



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):**

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ  
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ  
ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΙΩΑΝΝΗ Α. ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ**

Πτυχιούχου Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

**Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ**

Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2012**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):**

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ  
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ  
ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ ΠΡΟΣΘΕΤΟ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΤΙΤΑΝΙΚΟΥ ΒΑΡΙΟΥ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΙΩΑΝΝΗ Α. ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ**

Πτυχιούχου Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2012**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή αυτή εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα) στα πλαίσια των σπουδών του τρίτου τετραμήνου των μεταπτυχιακών σπουδών μου (Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών-ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ).

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και ειδικότερα:

-προς τον Επίκουρο Καθηγητή κ.Λ.Ζουμπουλάκη της σχολής των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την ανάθεση του συγκεκριμένου επιστημονικού θέματος καθώς και για τη πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Επίσης, για την υπόδειξη του περιεχομένου αλλά και της κατάλληλης βιβλιογραφίας, για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας (παραγωγή πολυεστέρα, παραγωγή σύνθετων υλικών, μηχανικές μετρήσεις) και των χαρακτηρισμών XRD, FTIR και DSC και τέλος για τις πολύτιμες συμβουλές του.

-προς τον Επίκουρο Καθηγητή κ.Γ.Χ.Ψαρρά του Τμήματος Επιστήμης Υλικών της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Πατρών, για τη πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση του καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας. Επίσης για τις συμβουλές του κατά την διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων-BDS και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης-DSC, του BDS χαρακτηρισμού, καθώς και για τη διάθεση της πρώτης ύλης του τιτανικού βαρίου ( $\text{BaTiO}_3$ ).

-προς τον Αντιπρύτανη του Πανεπιστημίου Πατρών και Καθηγητή του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ.Χρ.Κροντηρά, για τη διάθεση του μηχανήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας BDS από το εργαστήριο του, καθώς και προς την Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Φυσικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Πατρών κ.Στ.Γεωργά και τον κ.Ν.Ξανθόπουλο για την βοήθειά τους κατά την διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων.

-προς τον Επίκουρο Καθηγητή κ.Η.Χατζηθεοδωρίδη, από την σχολή Μεταλλειολόγων-Μεταλλουργών του ΕΜΠ, για την διάθεση του μηχανήματος FTIR από το εργαστήριο του.

-προς τον κ.Γ.Μήτση, Υ.Δ. της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθεια του στο στάδιο της σύνθεσης του πολυεστέρα MA6AA4 καθώς και της επεξεργασίας των κινητικών παραμέτρων αυτής.

-προς την Σ.Καραγιοβανάκη, Υ.Δ. της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και φίλη μου, για τη βοήθειά της στην αξιολόγηση των FTIR μετρήσεων, μέσω υπόδειξης κατάλληλης βιβλιογραφίας

-προς το υπόλοιπο προσωπικό της εργαστηριακής μονάδας για τη βοήθειά τους

-προς τον δρ.Ε.Καρούτσο (μέλος ΕΤΕΠ του Τμήματος Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Πατρών), για τη διεξαγωγή των DSC μετρήσεων.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2012

Ασημακόπουλος Α.Ιωάννης

Πτυχιούχος Επιστήμης Υλικών-Πανεπιστημίου Πατρών

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ:**

Τα τελευταία χρόνια, μια νέα γενιά σύνθετων υλικών έχει προσελκύσει το παγκόσμιο επιστημονικό ενδιαφέρον. Πιο συγκεκριμένα, αφορά τη μελέτη και κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα κεραμικών υλικών στη νανο-κλίμακα. Αυτού του είδους τα σύνθετα υλικά, έχουν μία σειρά από ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να βρουν εφαρμογή σε πολλούς τεχνολογικούς κλάδους και σε διάφορες χρήσεις, όπως αισθητήρες θερμοκρασίας, υλικά ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης και ηλεκτρικούς διακόπτες χρονικής καθυστέρησης στην μικροηλεκτρονική είναι μερικές από τις διάφορες χρήσεις τους. Βάσει αυτού του γεγονότος δικαιολογείται και η βαρύτητα που έχει δοθεί στην έρευνα τέτοιων υλικών. Όσο για την επιλογή της νανο-κλίμακας (σωματίδια μικρότερα των 100nm), αυτό έχει να κάνει με το ότι οποιοδήποτε υλικό σε κλίμακα νανο- διαθέτει μοναδικές ιδιότητες και συνήθως αρκετά διαφορετικές και ελκυστικές σε σχέση με μεγαλύτερες διαστάσεις, ανάλογα βέβαια και την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το εκάστοτε υλικό, λόγω της μεγάλης διεπιφάνειας που δημιουργείται και των φαινομένων που σχετίζονται με αυτήν.

Τα κεραμικά εγκλείσματα μπορούν να έχουν και άλλες ιδιότητες, όπως για παράδειγμα να είναι πιεζοκρυσταλλοί, να εμφανίζουν το σιδηροηλεκτρικό φαινόμενο ή το πυροηλεκτρικό φαινόμενο, ιδιότητες οι οποίες προσδίδουν επιπλέον δυνατότητες και λειτουργική συμπεριφορά στο σύνθετο υλικό, ανοίγοντας νέους ορίζοντες στη χρήση τέτοιων προηγμένων σύνθετων και ταυτοχρόνως 'ευφυών συστημάτων'.

Στη παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία, παρήχθησαν σύνθετα υλικά πολυεστερικής πολυμερικής μήτρας (τόσο εργαστηριακής προέλευσης όσο και εμπορικής) με πρόσθετο νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου από 3%-20% w/w. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκαν οι συγκεκριμένες επιμέρους φάσεις για τη δημιουργία των σύνθετων υλικών είναι ότι στο παρελθόν δεν έχει παρασκευαστεί και μελετηθεί ο συγκεκριμένος τύπος σύνθετων υλικών (πολυεστερας-τιτανικό βάριο).

Σκοπός λοιπόν της Μεταπτυχιακής Εργασίας είναι η παρασκευή των προαναφερθέντων σύνθετων υλικών και η μελέτη όχι μόνο των μηχανικών και διηλεκτρικών τους ιδιοτήτων αλλά και ο χαρακτηρισμός της δομής τους. Τα παραχθέντα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μειούμενες μηχανικές αντοχές σε κάμψη και διάτμηση αυξανόμενου του ποσοστού του προσθέτου σε BaTiO<sub>3</sub>. Επίσης τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστερά επέδειξαν καθαρά ψαθυρή συμπεριφορά σε αντίθεση με τα δοκίμια εργαστηριακού πολυεστερά τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως ελαστομερή, κάτι το οποίον είναι χρήσιμο για πιθανές εφαρμογές τέτοιων σύνθετων υλικών (πχ. σε καλώδια). Όσο για τις διηλεκτρικές ιδιότητες, για εύρος συχνοτήτων από 10<sup>-1</sup>-10<sup>6</sup>Hz και για εύρος θερμοκρασιών -100 °C έως 160°C, εμφανίστηκαν τόσο η α- όσο και οι β- και γ-χαλαρώσεις καθώς και η διεπιφανειακή πόλωση. Σχετικά με την αγωγιμότητα εναλλασσομένου τα σύνθετα υλικά, κατατάσσονται για μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών στους μονωτές καθώς και στην κατηγορία των

ημιαγωγών ευρέος χάσματος, με χαρακτηριστικές τιμές  $10^{-15} \text{ S/cm} < \sigma < 10^{-6} \text{ S/cm}$ . Εξαιτίας όμως των νανο-σωματιδίων  $\text{BaTiO}_3$  τα σύνθετα υλικά, εάν είχαν ενεργοποιηθεί κατάλληλα θα μπορούσαν να επιδείξουν πιεζοηλεκτρικές, σιδηροηλεκτρικές και πυροηλεκτρικές ιδιότητες. Ενώ με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της δομής των νανο-σύνθετων υλικών, εξετάστηκαν το είδος του πλέγματος, η τοπογραφία, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης καθώς και η διασπορά των νανο-σωματιδίων στην εκάστοτε πολυμερική μήτρα. Τέλος, με τη χρήση των μεθόδων-τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν, επετεύχθη ακριβής ταυτοποίηση μήτρας και νανο-σωματιδίων.

## **ABSTRACT:**

The last years, a new generation of composite materials has attracted world's scientific interest. More specifically this interest leads to the study and manufacture of ceramic-polymer composites including ferroelectric crystal particles in the nano-scale. This type of composite materials, have a lot of interesting electric properties, which can find application in a lot of technological sectors and in various uses, such as sensors of temperature, electromagnetic interference (EMI) shielding and electrostatic dissipation (ESD) of charges, time delay electrical switches are some of the various uses in microelectronics. Based on this fact, the tendency to promote the investigation of such materials is justified. As far as the selection of nano-scale, this has to do with the fact that whichever material in nano-scale (particles less than 100nm), has unique properties and commonly quite different and attractive, in comparison with a material in bigger scale dimensions, such as bulk materials, this occurs due to large interface and the phenomena that are related with it. Of course this selection process depends on the specific case and the specific application, where the material should be operative.

The ceramic inclusions might possess other additional interesting properties, as for example they could be piezo- and/or ferro-electric crystals or might exhibit pyro-electric behaviour. Such properties can lend additional possibilities and functional behavior in the composite material's performance, opening thus new horizons in the use of such advanced composite and simultaneously 'smart systems'.

In this Master Thesis, development of composite materials with polyester polymer matrix (not only commercial type of polyester, but also laboratory type of polyester) with additional barium titanate nano-particles (nano-inclusions) took place. The contents of barium titanate in the composites, ranged from 3% to 20% w/w. The reason why these types of individual phases were selected for the development of the composite materials is due to no existence of such development or study concerning these materials (polyester-barium titanate) in the past.

The aim of this Master Thesis is to develop this type of composite materials and study not only their mechanical and dielectric properties but also their structure. The composite specimens have the following characteristics: their mechanical strengths reduced, with the increase of BaTiO<sub>3</sub> content. Specifically, the specimens with commercial polyester as polymer matrix exhibit clearly brittle behavior, in comparison with the behavior of laboratory polyester specimens. These specimens exhibit completely different behaviour that characterizes elastomer materials, property which is very useful in some applications (eg. cables). The dielectric measurements took place under the following conditions: frequency range between 10<sup>-1</sup>-10<sup>6</sup>Hz and temperature range between -100°C and 160°C. In this range of the previous parameters relaxation phenomena of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -relaxation and interfacial polarization became evident. Concerning the measured a.c. conductivity values of the specimens, these materials belong to insulators category for a long range of frequencies and temperatures but also in large energy gap semi-conductors category, with values between 10<sup>-15</sup> S/cm <  $\sigma$  < 10<sup>-6</sup> S/cm. Due to the existence of BaTiO<sub>3</sub> nano-particles

these composite materials could exhibit piezoelectrical, ferroelectrical and pyroelectrical properties, provided that an activation procedure is preceded. Whereas with the study of the nano-composites' structure a lot of information came to surface. For instance some of this information has to do with the type of the grid, the topography, the glass transition temperature and the dispersion of nano-particles in each polymer matrix. Finally, using such methods-techniques accurate matrix and nano-particles identification is achieved.



## **ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iii
ABSTRACT.....	v

### **-----ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-----**

#### **Κεφάλαιο 1: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

1.1 Γενικά.....	1
1.2 Ταξινόμηση .....	1
1.3 Μορφολογία.....	3
1.4 Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας (ΣΥΠΜ).....	4
1.4.1 Γενικά για τα ΣΥΠΜ.....	4
1.4.2 Πολυμερή ως μήτρα.....	5
1.4.3 Πολυεστερικές Ρητίνες.....	5
➤ Γενικά.....	5
➤ Σύνθεση Πολυεστερικών Ρητίνων- Είδος Πολυμερισμού.....	6
➤ Τεχνική Πολυμερισμού.....	8
1.4.4 Ακόρεστοι Πολυεστέρες.....	9
➤ Σημασία Ακόρεστων Πολυεστέρων.....	9
➤ Σκλήρυνση Ακόρεστων Πολυεστέρων.....	10
➤ Μέθοδοι ελέγχου της πορείας της αντίδρασης σκληρύνσεως.....	13

➤ Επίδραση της Συστάσεως ακόρεστου πολυεστέρα στις τελικές ιδιότητες.....	14
➤ Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ακόρεστων πολυεστέρων.....	15
➤ Εφαρμογές Ακόρεστων Πολυεστέρων.....	16
1.4.5 Κινητική Σταδιακού Πολυμερισμού, απουσία καταλύτη.....	18
1.5 Νανοσύνθετα Υλικά (nano-composite materials).....	20
1.6 Ευφυή Υλικά (smart materials).....	21
➤ Γενικά.....	21
➤ Λειτουργικά Υλικά (functional materials).....	23
1.7 Υβριδικά Σύνθετα Υλικά .....	24
1.8 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών.....	25

## **Κεφάλαιο 2: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

2.1 Διηλεκτρικά Υλικά.....	27
2.2 Ηλεκτρικά Μεγέθη-Νόμος του Gauss - Ηλεκτρική Διαπερατότητα.....	27
2.3 Πόλωση και Πολωσιμότητα.....	31
2.4 Συμπεριφορά διηλεκτρικής διαπερατότητας παρουσία εναλλασσόμενου πεδίου (AC), Συντελεστής Διασποράς και Παράγοντας Απωλειών κατά Debye.....	34
2.5 Διηλεκτρικές Ιδιότητες Πολυμερών.....	41
2.6 Μηχανισμός Πόλωσης Διηλεκτρικού.....	45
2.7 Φαινόμενα α- και β-Χαλάρωσης.....	46
2.7.1 Γενικά.....	46
2.7.2 Δυναμική της Υαλώδους Μετάβασης (α-χαλάρωση).....	48

2.7.3 Σχέση μεταξύ α- και β-χαλάρωσης/ η (αβ)-χαλάρωση.....	50
2.8 Νανοδιηλεκτρικά.....	51

### **Κεφάλαιο 3: ΕΝΕΡΓΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ**

3.1 Γενικά.....	53
3.2 Πιεζοηλεκτρικά Υλικά.....	53
3.2.1 Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο.....	53
3.2.2 Μελέτη Πιεζοηλεκτρικού Φαινομένου.....	56
3.3 Σιδηροηλεκτρικά Υλικά.....	58
3.3.1 Σιδηροηλεκτρικό Φαινόμενο.....	58
3.3.2 Σιδηροηλεκτρικές περιοχές και βρόγχος υστέρησης.....	59
3.3.3 Αλλαγή φάσης- Θερμοκρασία Curie $T_c$ .....	61
3.3.4 Ιδιότητες σιδηροηλεκτρικών υλικών.....	62
3.3.5 Εφαρμογές σιδηροηλεκτρικών υλικών.....	63
➤ Πυκνωτές.....	63
➤ Σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένα.....	64
➤ Σιδηροηλεκτρικές μνήμες.....	65
➤ Ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές.....	66
3.4 Πυροηλεκτρικά Υλικά.....	67
➤ Εφαρμογές πυροηλεκτρικών υλικών.....	68
3.5 Τιτανικό Βάριο ( $BaTiO_3$ ).....	68

### **Κεφάλαιο 4: ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....**

-----ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ-----

**Κεφάλαιο 5: ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ**

5.1	Πρώτες Ύλες .....	76
5.2	Σύνθεση Ακόρεστου Πολυεστέρα ΜΑ6ΑΑ4.....	77
5.2.1	Διάταξη και Απαιτούμενα Όργανα .....	77
5.2.2	Απαιτούμενα Αντιδραστήρια.....	81
5.2.3	Πειραματική Διαδικασία.....	84
5.3	Προσδιορισμός του Αριθμού Οξέος (Α.Ο.).....	91
5.4	Προσδιορισμός της Έκτασης της Πολυεστεροποίησης.....	94
	➤ Με βάση τον Α.Ο. ....	94
	➤ Με βάση το παραγόμενο νερό.....	97
	➤ Σύγκριση της υπολογισμένης τιμής του βαθμού μετατροπής (p) μέσω των δύο μεθόδων.....	99
5.5	Προσδιορισμός της Κινητικής του Πολυμερισμού (Κινητική της Πολυσυμπυκνώσεως).....	99
	➤ Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες-Κινητική επεξεργασία του πολυμερισμού.....	102
	➤ Υπολογισμός Ενέργειας Ενεργοποίησης και Παράγοντα Συχνότητας, βάσει της εξίσωσης Arrhenius.....	106
	➤ Σχόλια-Παρατηρήσεις αναφορικά με τις κινητικές παραμέτρους του ΜΑ6ΑΑ4 πολυεστέρα.....	108

## **Κεφάλαιο 6: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

6.1 Ανάμειξη ΜΑ6ΑΑ4 ακόρεστου πολυεστέρα.....	109
6.2 Πρώτες ύλες σκλήρυνσης, ακόρεστων πολυεστέρων.....	111
6.3 Κατασκευή Δοκιμίων, μέσω ταυτόχρονης σκλήρυνσης και μορφοποίησης.....	112
6.4 Σχόλια-Παρατηρήσεις αναφορικά με την κατασκευή των δοκιμίων.....	119

## **Κεφάλαιο 7: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ**

<b>7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) με σύστημα Ηλεκτρονικού Μικροαναλυτή Στοιχείων (EDAX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).....</b>	<b>122</b>
7.1.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	122
7.1.2 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	126
7.1.3 Εικόνες SEM.....	127
7.1.4 Μετρήσεις EDAX.....	131
7.1.5 Σχολιασμός εικόνων SEM-Συμπεράσματα.....	133
7.1.6 Σχολιασμός μετρήσεων EDAX-Συμπεράσματα.....	137
<b>7.2 Περίθλαση Ακτίνων Χ (XRD: X-Ray Diffraction).....</b>	<b>139</b>
7.2.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	139
7.2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	141
7.2.3 Ακτινογραφήματα XRD.....	143
7.2.4 Ερμηνεία ακτινογραφημάτων-Συμπεράσματα.....	150

<b>7.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy)</b> .....	156
7.3.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	156
7.3.2 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	158
7.3.3 Φάσματα Υπερύθρου.....	160
7.3.4 Ερμηνεία φασμάτων-Συμπεράσματα.....	164
7.3.5 Ποσοτική ανάλυση από τα συγκριτικά φάσματα.....	173
<b>7.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC: Differential Scanning Calorimetry)</b> .....	177
7.4.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	177
7.4.2 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	180
7.4.3 Θερμογραφήματα DSC.....	181
7.4.4 Συγκριτικά διαγράμματα, περιοχής υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ).....	184
7.4.5 Ερμηνεία θερμογραφημάτων, διαγραμμάτων $T_g$ - Συμπεράσματα.....	185

## **Κεφάλαιο 8: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

8.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	189
8.2 Περιγραφή Μηχανικών Μετρήσεων.....	195
8.3 Αντοχή σε Διάτμηση (Αντοχή σε Ψαλιδισμό).....	197
8.4 Αντοχή σε Κάμψη.....	199
8.5 Αποτελέσματα και Σχολιασμός Μηχανικών Μετρήσεων.....	200
8.5.1 Αντοχή σε Διάτμηση.....	200
8.5.2 Παρατηρήσεις-Σχόλια.....	203

8.5.3 Αντοχή σε Κάμψη.....	204
8.5.4 Παρατηρήσεις-Σχόλια.....	205

## **Κεφάλαιο 9: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

### **Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (Μέθοδος BDS: Broadband Dielectric Spectroscopy)**

9.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο.....	208
➤ Γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N (Alpha-N frequency response analyzer).....	209
➤ Κυψελίδα διηλεκτρικών μετρήσεων.....	209
➤ Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας.....	210
➤ Σύστημα καταγραφής και ανάλυσης πειραματικών δεδομένων.....	211
9.2 Φορμαλισμός Ηλεκτρικής Διαπερατότητας.....	211
9.3 Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου.....	213
9.4 Φορμαλισμός Διηλεκτρικής Ειδικής Αγωγιμότητας.....	214
9.5 Προετοιμασία Δειγμάτων.....	214
9.6 Διαγράμματα BDS.....	214
9.7 Σχολιασμός διαγραμμάτων-Συμπεράσματα.....	223
9.8 Συγκριτικά διαγράμματα BDS.....	229
9.9 Σχολιασμός συγκριτικών διαγραμμάτων-Συμπεράσματα.....	231

## **Κεφάλαιο 10: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-**

### **ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ.....237**

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....239**

**Παράρτημα.....a-g**

***ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ.....***





## Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

# **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ**

## **1.1 Γενικά**

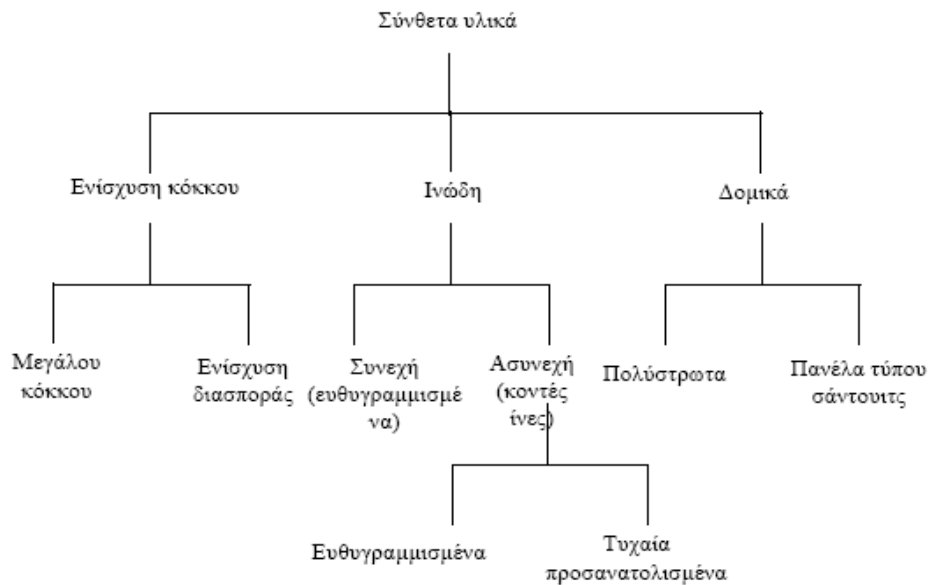
Πολλές από τις σημερινές τεχνολογίες απαιτούν υλικά με ασυνήθιστους συνδυασμούς ιδιοτήτων, οι οποίοι δεν μπορούν να ικανοποιηθούν από τα συμβατικά κράματα μετάλλων, τα κεραμικά και τα πολυμερή υλικά. Ο συνδυασμός και το εύρος των ιδιοτήτων των υλικών έχουν επεκταθεί και ακόμη επεκτείνονται με την εξέλιξη των σύνθετων υλικών.

Γενικά, όταν αναφερόμαστε σε ένα σύνθετο υλικό θεωρούμε κάθε πολυφασικό υλικό, το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Σύμφωνα με αυτή την αρχή της συνδυασμένης δράσης, καλύτεροι συνδυασμοί ιδιοτήτων διαμορφώνονται με τον επιλεκτικό συνδυασμό δύο ή και περισσότερων διακριτών υλικών.

Ένα σύνθετο υλικό λοιπόν είναι ένα πολυφασικό υλικό, το οποίο παρασκευάζεται τεχνητά σε αντίθεση με εκείνα τα οποία συναντώνται στη φύση ή σχηματίζονται με φυσικό τρόπο. Οι συνιστώσες φάσεις πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται με μια διακριτή επιφάνεια. Συνήθως η μία από τις συνιστώσες φάσεις ονομάζεται φάση ενίσχυσης, διότι είναι εκείνη που δύναται να φέρει τα εξασκούμενα φορτία. Η άλλη φάση που παίζει το ρόλο του μέσου μεταφοράς ονομάζεται, μήτρα. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διασπαρμένης φάσης. Η γεωμετρία της διασπαρμένης φάσης σημαίνει το σχήμα των κόκκων και το μέγεθος των κόκκων, την κατανομή και τον προσανατολισμό τους [1], [2].

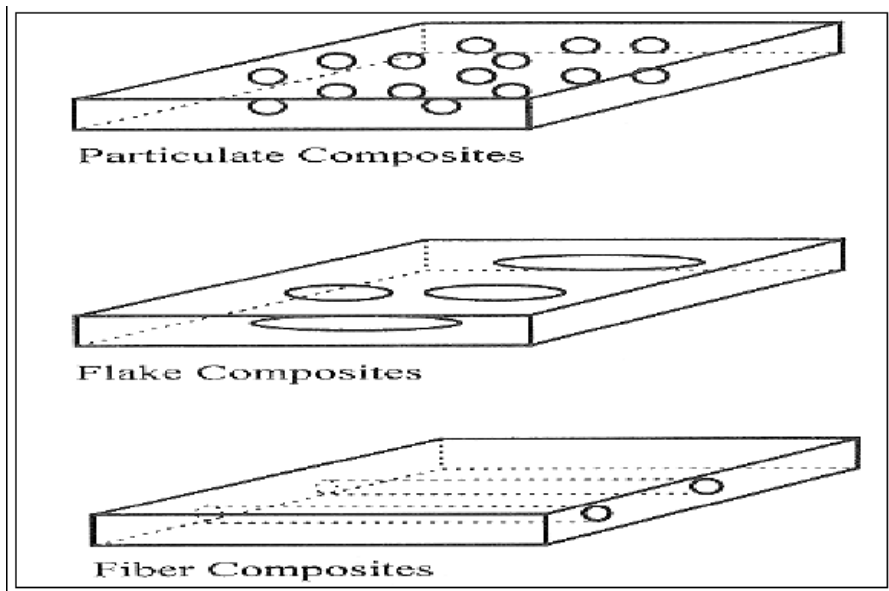
## **1.2 Ταξινόμηση**

Τα περισσότερα σύνθετα υλικά έχουν δημιουργηθεί για να βελτιωθούν οι συνδυασμοί των μηχανικών χαρακτηριστικών των υλικών όπως η δυσκαμψία, η δυσθραυστότητα, αλλά και η αντοχή τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Ένα απλός τρόπος για την ταξινόμηση των συνθέτων υλικών είναι ο χωρισμός σε τρεις κατηγορίες με βάση τη μορφολογία του τύπου ενίσχυσης: *ενίσχυση κόκκων*, *ενίσχυση ινών* και *δομικά σύνθετα υλικά*. Επίσης, δύο τουλάχιστον υποκατηγορίες υπάρχουν για το καθένα από αυτά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2.1.



**Σχήμα 1.2.1:** Ταξινόμηση Σύνθετων Υλικών [1]

Η διασπαρμένη φάση (ενίσχυσης) για τα κοκκώδη σύνθετα υλικά είναι η ίδια σε όλους τους άξονες (δηλαδή, οι διαστάσεις των κόκκων είναι περίπου οι ίδιες για όλες τις διευθύνσεις). Για τα ινώδη σύνθετα υλικά, η διασπαρμένη φάση έχει τη γεωμετρία της ίνας (δηλαδή, ο λόγος μήκους της ίνας προς τη διάμετρο της είναι μεγάλος) [2].



**Σχήμα 1.2.2:** Ταξινόμηση βάση σχήματος μέσου ενίσχυσης [2]

Ένα άλλο είδος ταξινόμησης βασίζεται στο είδος της χρησιμοποιούμενης μήτρας, σε αντίθεση με τα παραπάνω όπου η ταξινόμηση βασιζόταν στο υλικό ενίσχυσης. Ανάλογα με τη φύση του μητρικού υλικού διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες :

- i) Μεταλλικής μήτρας (ΣΥΜΜ)
- ii) Πολυμερικής μήτρας (ΣΥΠΜ)
- iii) Κεραμικής μήτρας (ΣΥΚΜ).

### 1.3 Μορφολογία

Το μεγαλύτερο κατ' όγκο ποσοστό των σύνθετων συστημάτων το αποτελούν οι μήτρες και η λειτουργία που επιτελούν είναι να περιβάλλουν τα εγκλείσματα και να μεταφέρουν τις εφαρμοζόμενες τάσεις στο πληρωτικό μέσο, επωμιζόμενες μόνο ένα μικρό μέρος αυτών. Ο ρόλος της μήτρας δεν είναι να αντέχει σε μεγάλες τιμές τάσεων, αλλά να προστατεύει το πληρωτικό μέσο από επιβλαβείς για αυτό περιβαλλοντικές συνθήκες και να μεταβιβάζει σε αυτό τις ασκούμενες στο υλικό τάσεις. Οι μήτρες μπορεί να είναι μεταλλικής, πολυμερικής αλλά και κεραμικής φύσης και η επιλογή του τύπου της μήτρας εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το υλικό, αλλά και από οικονομικές παραμέτρους [3].

Τα σύνθετα υλικά εμπεριέχουν εγκλείσματα τα οποία σύμφωνα με τη γεωμετρία τους κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες : ίνες, σωματίδια-σκόνης, νιφάδες, λεπτά φύλλα.

Οι ίνες αποτελούν το συνηθέστερο πληρωτικό μέσο των πολυμερικών μητρών, λόγω των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι ίνες μπορεί να είναι από γυαλί, κεραμικές, μεταλλικές ή οργανικές. Οι παράγοντες που οφείλουν οι ίνες την ενισχυμένη μηχανική τους συμπεριφορά είναι κυρίως δύο: η απουσία ατελειών από τη δομή τους και η υψηλή κρυσταλλικότητά τους. Ο βαθμός ενίσχυσης τον οποίο συνεισφέρουν οι ίνες στο σύνθετο εξαρτάται από τις μηχανικές τους ιδιότητες, το ποσοστό συμμετοχής τους, τον προσανατολισμό τους (κοντές ίνες διατεταγμένες τυχαία, ίνες σε μία κατεύθυνση και ίνες που σχηματίζουν πλέγμα) και το φορτίο που μεταφέρεται μεταξύ ίνας και μήτρας μέσω της διεπιφάνειας ίνας/μήτρας. Οι ίνες επιλέγονται για τις μηχανικές τους ιδιότητες, για την αντοχή και την δυσκαμψία τους και την συμβατότητά τους με τη μήτρα. Η υψηλή συμβατότητα, δηλαδή η καλή πρόσφυση, με την ίνα παρέχει στο υλικό μεγάλη αντοχή στη διεπιφάνεια και έτσι επιτρέπει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ ίνας/μήτρας. Οι διαφορετικοί συνδυασμοί ίνας/μήτρας στα πολυμερικά σύνθετα υλικά, οδηγούν σε συστήματα με ένα μεγάλο εύρος μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων. Το σύνθετο θα εμφανίζει το μέγιστο των ιδιοτήτων του προς τη διεύθυνση προσανατολισμού των ινών και αυτό γιατί οι ίνες δεν εμφανίζουν ισοτροπική συμπεριφορά, καθώς σε διευθύνσεις κάθετες του κύριου άξονά τους εμφανίζουν ασθενείς μηχανικές ιδιότητες. Η συμπεριφορά αυτή αξιοποιείται με σύνθεση υλικών τα οποία φέρουν στρώματα ινών προσανατολισμένα προς διάφορες διευθύνσεις με συνέπεια την εμφάνιση ενισχυμένου μέτρου ελαστικότητας, τάσης διαρροής κλπ. προς τις κατευθύνσεις που έχουν προσανατολισθεί οι ίνες [4].

## 1.4 Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας (ΣΥΠΜ)

### 1.4.1 Γενικά για τα ΣΥΠΜ

Τα σύνθετα υλικά πολυμερούς μήτρας (ΣΥΠΜ) αποτελούνται από ένα πολυμερές ως μήτρα και ίνες ή σωματίδια ως το μέσον ενίσχυσης. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών συνθέτων υλικών, λόγω των ιδιοτήτων τους σε θερμοκρασία δωματίου, την ευκολία παραγωγής, και το κόστος.

Οι διάφορες ταξινομήσεις των ΣΥΠΜ κατατάσσονται σύμφωνα με τον τύπο της ενίσχυσης (π.χ. γυαλί, άνθρακας, και αραμίδιο), μαζί με τις εφαρμογές τους και τις διάφορες πολυμερείς ρητίνες που χρησιμοποιούνται. Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας κάποιων ΣΥΠΜ, όπου η φάση ενίσχυσης έχει τη μορφή ίνας.

**Πίνακας 1.4.1.1:** Πίνακας ΣΥΠΜ, με ενίσχυση ινών [2]

Υλικό (μορφή ινών)	Πυκνότητα [gr/cm <sup>3</sup> ]	Εφελκυστική Αντοχή [GPa]	Ειδική Αντοχή [GPa]	Μέτρο Ελαστικότητας [GPa]	Ειδικό Μέτρο Ελαστικότητας [GPa]
Οξείδιο του Αλουμινίου	3,95	1,38	0,35	379	96
Αραμίδιο (Kevlar 49)	1,44	3,6-4,1	2,5-2,85	131	91
Άνθρακας	1,78-2,15	1,5-4,8	0,70-2,70	228-724	106-407
Γυαλί τύπου E	2,58	3,45	1,34	72,5	28,1
Βόριο	2,57	3,6	1,40	400	156
Καρβίδιο του Πυριτίου	3,0	3,9	1,30	400	156

Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες και λιγότερο ακριβές πολυμερείς ρητίνες είναι οι πολυεστέρες και βινυλεστέρες. Αυτά τα μητρικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως για σύνθετα υλικά ενισχυμένα με υαλονήματα. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πιο ακριβές και εκτός τις εμπορικές εφαρμογές που έχουν, χρησιμοποιούνται ευρέως και σε ΣΥΠΜ για αεροναυπηγικές εφαρμογές. Έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή στην υγρασία από τους πολυεστέρες και τους βινυλεστέρες.

Για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται οι πολυϊμιδικές ρητίνες. Το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο για συνεχή χρήση αυτών των ρητινών είναι

περίπου οι 230°C (450°F). Τέλος οι θερμοπλαστικές ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε μελλοντικές αεροναυπηγικές εφαρμογές. Σε αυτά τα υλικά συγκαταλέγονται η πολυαιθερική αιθερική κετόνη (PEEK), το πολυφαινυλο-σουλφίδιο (PPS), και το πολυαιθερικόιμίδιο (PEI) [1].

#### 1.4.2 Πολυμερή ως μήτρα

Είναι γεγονός ότι τα πολυμερή είναι τα πλέον κατάλληλα υλικά-σαν φέροντα υλικά- για το ρόλο της μήτρας. Συγκεκριμένα έχουν τον εξής ρόλο:

α) Προστατεύουν την επιφάνεια των νανοσωματιδίων ή των ινών, από τις εξωτερικές επιδράσεις

β) Αποτελούν το μέσο, μέσω του οποίου μεταφέρονται τα εξωτερικά φορτία στη φάση ενίσχυσης

γ) Συνεισφέρουν στην αντοχή (και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες.

δ) Προστατεύουν από την υγρασία και τα διαβρωτικά υγρά

Υπάρχουν έξι βασικοί τύποι πολυμερών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μήτρες. Αυτές είναι τα εποξειδικά, τα φαινολικά, οι πολυεστέρες, οι σιλικόνες, τα πολυϊμίδια και τα θερμοπλαστικά πολυμερή. Κάθε τύπος έχει ένα εύρος ιδιοτήτων. Όλα είναι οργανικές ενώσεις εκτός από τις σιλικόνες.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής του σύνθετου υλικού, πρώτα γίνεται ο πολυμερισμός για την παραγωγή της μήτρας, μετά συνδυάζεται με τη φάση ενίσχυσης και τέλος σκληραίνεται με τη προσθήκη σκληρυντών ή καταλυτών [5].

#### 1.4.3 Πολυεστερικές Ρητίνες

##### ➤ Γενικά

Με τον όρο πολυεστέρες εννοούμε τις πολυμερικές ενώσεις, οι οποίες περιέχουν στη δομή της βασικής αλυσίδας τους την εστερική ομάδα (-COO-). Διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τους **θερμοπλαστικούς πολυεστέρες** (thermoplastic polyesters) και τους **θερμοσκληρυνόμενους πολυεστέρες** (thermosetting polyesters), οι οποίοι παρόλο που ανήκουν στην ίδια ομάδα πολυμερών, διαφέρουν μεταξύ τους τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές τους ιδιότητες, και κατ'επέκταση στις εφαρμογές τους [6], [7].

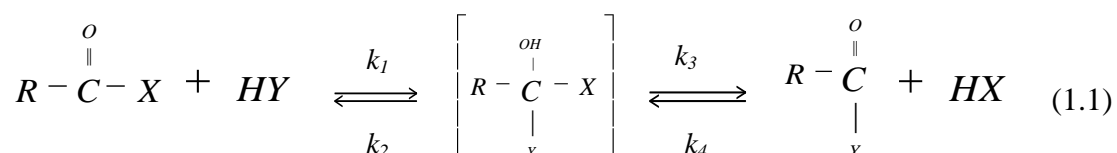
i) Θερμοπλαστικοί πολυεστέρες: Η κατηγορία αυτή των πολυεστέρων περιλαμβάνει πολυμερή, τα οποία είναι γραμμικά, κορεσμένα και ευδιάλυτα. Ανάλογα με τον βαθμό πολυμερισμού και τα μονομερή από τα οποία

παράγονται μπορεί να είναι από ιξώδη υγρά έως και στερεά, τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να είναι άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες βρίσκουν εφαρμογές στη παραγωγή πολυεστερικών ινών, επικαλυπτικών, βαφών κ.ά. [6], [8]. Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες κατηγοριοποιούνται σε: (α) Αλειφατικούς πολυεστέρες (aliphatic polyesters), αυτοί που παράγονται από αλειφατικά μονομερή (διβασικά οξέα και γλυκόλες), (β) Μερικώς αρωματικούς πολυεστέρες (partly aromatic polyesters), αυτοί που παράγονται από αλειφατικές γλυκόλες και αρωματικά διβασικά οξέα ή αρωματικούς εστέρες και (γ) Αρωματικούς πολυεστέρες (aromatic polyesters), οι οποίοι έχουν όλους τους εστερικούς δεσμούς ενωμένους με αρωματικούς δακτυλίους [6], [8], [9], [10], [11].

- ii) Θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες: χωρίζονται στις εξής κατηγορίες: (α) Αλκυδικές ρητίνες (alkyds), ονομασία που προέρχεται από τα μονομερή που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τους, δηλαδή το «al» από το alcohol (αλκοόλη) και το «cid» από το acid (οξύ). Παράγονται ως προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης (τριδραστική αλκοόλη) και διδραστικών οξέων (ή παραγώγων τους), (β) Ακόρεστοι πολυεστέρες (unsaturated polyesters), όπου χαρακτηριστικό αυτών είναι η ύπαρξη ακόρεστων δεσμών (διπλών δεσμών) στη δομή της βασικής τους αλυσίδας, γεγονός από το οποίο προήλθε και η ονομασία τους. Λόγω της ύπαρξης αυτών των ακόρεστων δεσμών έχουν την ικανότητα να πραγματοποιούν αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή και έτσι να σχηματίζουν διασταυρώσεις πλέγματος. Η κυριότερη εφαρμογή τους είναι σαν μήτρα για την παραγωγή σύνθετων υλικών με ίνες υάλου ή άλλων μέσω ενίσχυσης [7].

### ➤ Σύνθεση Πολυεστερικών Ρητινών-Είδος πολυμερισμού

Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις πολυσυμπυκνώσεως για την σύνθεση γραμμικών μακρομορίων είναι η αντίδραση διδραστικών παραγώγων του ανθρακικού οξέος με διόλες (οπότε παράγονται πολυεστέρες) ή με διαμίνες (οπότε παράγονται πολυαμίδια). Σε αυτές τις περιπτώσεις οι δραστικές ομάδες αντιδρούν κατά ένα πυρηνόφιλο μηχανισμό υποκαταστάσεως, βάσει του γενικού σχήματος:



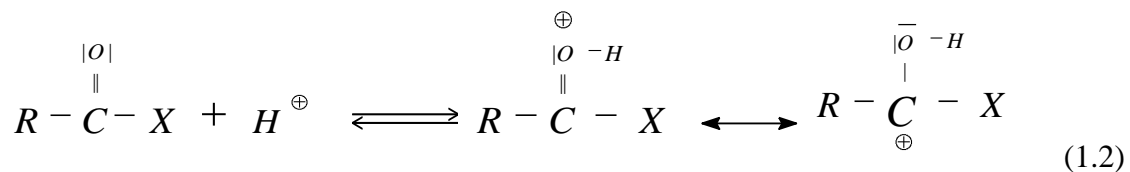
όπου  $X = -OH, -OR, -OCOR, -Cl$  και  $Y = -OR', -NH R'$

(εάν π.χ.  $R'=H$ , τότε  $Y=OH, -NH_2$  δηλαδή το αντίστοιχο μονομερές θα είναι διόλη, διαμίνη)

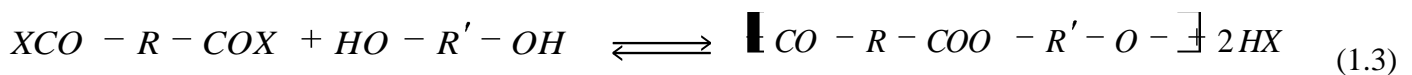


(Σημειώνεται ότι τα αντίστοιχα μονομερή στην προηγούμενη σχηματική αντίδραση θα έχουν δύο δραστικές ομάδες X και δύο δραστικές ομάδες Y στο μόριο τους)

Στις περισσότερες περιπτώσεις η αντίδραση με  $k_1$  προσδιορίζει την ταχύτητα της συνολικής αντιδράσεως. Η θέση ισορροπίας επηρεάζεται από κατάλυση με οξέα, διότι με προσθήκη πρωτονίων ή οξέων κατά Lewis στο άτομο οξυγόνου δημιουργείται ένα μεσομερές καρβέ-νιο-οξόνιο-κατιόν, το οποίο ως ισχυρό οξύ αντιδρά ευκολότερα με την πυρηνόφιλη βάση που χρησιμοποιείται.



Για την σύνθεση πολυεστέρων μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα παράγωγα του ανθρακικού οξέος, π.χ. πέραν των καθ'αυτό δικαρβοξυλικών οξέων χρησιμοποιούνται και εστέρες, ανυδρίτες και χλωρίδια των δικαρβοξυλικών οξέων.

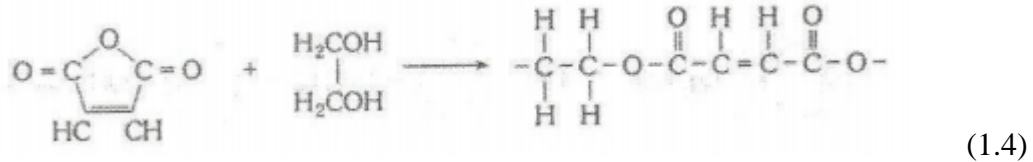


Στην περίπτωση μη ευνοϊκής θέσεως ισορροπίας, δηλαδή για μικρή σταθερά ισορροπίας πρέπει συνεχώς να απομακρύνεται το παραγόμενο παραπροϊόν HX (που συνήθως είναι νερό ή αλκοόλη, απομακρυνόμενα με απόσταξη).

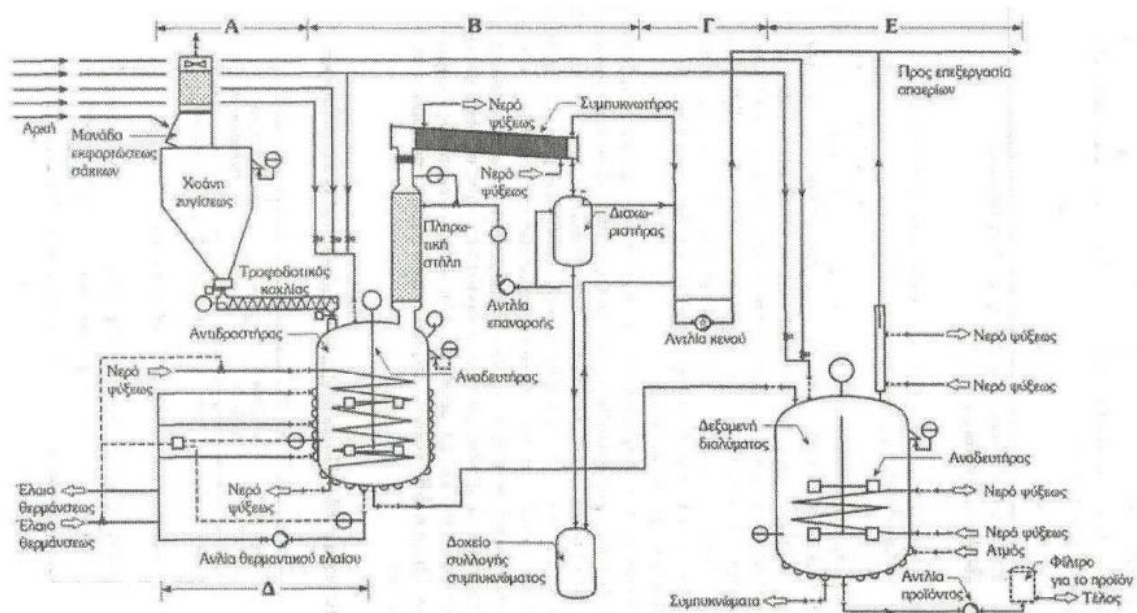
Σπουδαία παραδείγματα συνθέσεως πολυεστέρων είναι το πολύ (τερεφθαλικό αιθυλένιο), οι ακόρεστοι πολυεστέρες, οι αλκυδικές ρητίνες και τα πολυανθρακικά.

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται με αντίδραση στοιχειομετρικών ποσοτήτων ακόρεστων οξέων ή ανυδριτών τους με γλυκόλες, χωρίς ή με παρουσία ισχυρά όξινου καταλύτη (π.χ. τολουολιοσουλφονικό οξύ) σε θερμοκρασίες στους 200°C ή και περισσότερο υψηλά, με ανάδευση και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας (π.χ. οξυγόνου). Το παραγόμενο νερό απομακρύνεται με κατάλληλη κυκλοφοριακή απόσταξη, ενώ στο τέλος της αντιδράσεως εφαρμόζεται κενό προς πλήρη απομάκρυνσή του.

Ως παράδειγμα αναφέρεται ο ακόρεστος πολυεστέρας που παράγεται από πολυσυμπύκνωση μαλεϊκού ανυδρίτη με αιθυλενογλυκόλη:



Η σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα γίνεται στην εφαρμογή προς παραγωγή του τελικού αντικειμένου με αλυσωτό πολυμερισμό μηχανισμού ελευθέρων ριζών των διπλών δεσμών C=C της αλυσίδας του μακρομορίου. Δεδομένου όμως ότι ο εμπορικός πολυεστέρας φαίνεται διαλυμένος σε κάποιο βινυλικό μονομερές (κατά κανόνα στυρένιο), γι' αυτό κατά την σκλήρυνση γίνεται συμπολυμερισμός των διπλών δεσμών C=C του ακόρεστου πολυεστέρα και του διπλού δεσμού του βινυλικού μονομερούς. Ο ακόρεστος πολυεστέρας χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενισχυμένων πλαστικών με ίνες υάλου (fibrous-glass-reinforced plastics), ως επικαλυπτικό κλπ. [12].



**Σχήμα 1.4.3.1:** Διάγραμμα Ροής μιας βιομηχανικής παραγωγής πολυεστερικών ρητινών: (Α) Δοσομετρικές συσκευές, (Β) Συσκευή πολυμερισμού, (Γ) Συσκευή κενού, (Δ) Δευτερεύον κύκλωμα θερμάνσεως, (Ε) Συσκευή αραίωσης και διηθήσεως [12]

### ➤ Τεχνική Πολυμερισμού

Η τεχνική που ακολουθείται για την παρασκευή των πολυεστέρων είναι η **τεχνική πολυμερισμού μάζας (bulk)**. Για τη πραγματοποίηση αυτής της τεχνικής στο σύστημα πολυμερισμού, χρησιμοποιούνται αμιγές (καθαρό) μονομερές και μόνο τα απαραίτητα μέσα για την πορεία και ρύθμιση της αντιδράσεως. Το μονομερές μπορεί να πολυμερισθεί ως υγρό που είναι η συνηθισμένη περίπτωση (συμπεριλαμβανομένου και του τήγματος κάποιου αρχικά κατά την τροφοδοσία στερεού μονομερούς) ή ως

αέριο, ενώ ο πολυμερισμός σε στερεό μονομερές δεν παρουσιάζει βιομηχανικό ενδιαφέρον τουλάχιστον μέχρι σήμερα.

Το παραγόμενο πολυμερές μπορεί: Α) να παραμείνει στο διάλυμα: α) διάλυμα πολυμερούς σε μονομερές για μη πλήρη μετατροπή, όπως για τις περιπτώσεις στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλίου ή β) τήγμα πολυμερούς, όπως για τις περιπτώσεις πολυεστέρων και πολυαμιδίων ή Β) να καταβυθίζεται: π.χ. ως αιώρημα πολυμερούς σε μονομερές για μη πλήρη μετατροπή εφόσον το πολυμερές είναι αδιάλυτο στο μονομερές του, όπως για τις περιπτώσεις του ακρυλονιτριλίου και χλωριούχου βινυλίου. Η περίπτωση Β, μπορεί να εμφανιστεί σε αλυσωτό πολυμερισμό (μηχανισμός ελευθέρων ριζών), όπου όμως δεν ακολουθείται η κινητική πολυμερισμού με ιδανικές συνθήκες [13].

Η τεχνική πολυμερισμού μάζας, εφαρμόζεται ιδιαίτερα όταν ο θερμοτονισμός του πολυμερισμού (μεταβολή της ενέργειας, η οποία παρατηρείται άμεσα σαν αποτέλεσμα μίας αντίδρασης και ισοδυναμεί με την ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται και προέρχεται από τη λύση ή το σχηματισμό δεσμών) είναι χαμηλός (δηλαδή όταν δεν πρόκειται για έντονα εξώθερμες αντιδράσεις) ή σε πολυμερισμούς, στους οποίους επιτυγχάνεται μία μεγάλη μετατροπή, ενώ το μίγμα αντιδράσεως εξακολουθεί να έχει ένα αρκετά χαμηλό ιξώδες [13], [14].

Κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής πολυμερισμού μάζας έναντι των άλλων τεχνικών (τεχνική πολυμερισμού διαλύματος, τεχνική πολυμερισμού αιωρήματος, τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος) είναι η παραγωγή καθαρού πολυμερούς χωρίς ιδιαίτερες ρυπάνσεις από άλλες ουσίες (που χρειάζεται μόνο να απομακρυνθεί το πολυμερές από το μονομερές που δεν αντέδρασε) και οι σχετικά απλές εγκαταστάσεις που απαιτούνται για την διεξαγωγή της. Η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί σε περιπτώσεις σταδιακού πολυμερισμού, καθώς επίσης και αλυσωτού πολυμερισμού [13].

#### 1.4.4 Ακόρεστοι Πολυεστέρες

##### ➤ Σημασία Ακόρεστων Πολυεστέρων

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες έχουν ευρεία εφαρμογή και αποτελούν την βασικότερη ίσως ρητίνη (πολυμερική μήτρα) της βιομηχανίας ενισχυμένων πολυμερών. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη συμβατική τεχνολογία για την κατασκευή δεξαμενών, θαλάσσιων σκαφών κλπ. Σε τεχνολογικά προηγμένες χώρες (π.χ. Γερμανία) περίπου το 70% της συνολικής παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων χρησιμοποιείται για την παραγωγή σύνθετων υλικών. Δευτερεύουσες εφαρμογές των ακόρεστων πολυεστέρων αποτελούν οι τομείς των συγκολλητικών, των επικαλυπτικών, των συνθετικών λίθων, του συνθετικού μπετόν, της κατασκευής κουμπιών κλπ. Στην Ελλάδα η συνολική παραγωγή ακόρεστων πολυεστέρων είναι της τάξης των 1000 τόννων ετησίως.

Στην περιοχή των ενισχυμένων πολυμερών, τους ακόρεστους πολυεστέρες ανταγωνίζονται κυρίως οι εποξειδικές ρητίνες και δευτερευόντως άλλες ρητίνες (όπως φαινολικές, μελαμίνες, σιλικόνες, ακρυλικές κλπ.). Οι εποξειδικές ρητίνες μειονεκτούν από οικονομικής απόψεως, καθόσον είναι ακριβότερες από τις πολυεστερικές ρητίνες, έτσι ώστε η εφαρμογή των εποξειδικών ρητίνων περιορίζεται σε ορισμένες κατασκευές υψηλών απαιτήσεων.

Αν και οι ακόρεστοι πολυεστέρες είναι απλά προϊόντα αντιδράσεως ακόρεστων δικαρβοξυλικών οξέων με διόλες, υπάρχει μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων. Αυτό οφείλεται στη μεγάλη δυνατότητα παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων με ποικιλία δομών, ανάλογα με το είδος και την αναλογία των χρησιμοποιούμενων πρώτων υλών (ακόρεστα δικαρβοξυλικά οξέα ή ανυδρίτες, κορεσμένα δικαρβοξυλικά οξέα, ανυδρίτες, διόλη κλπ.). Η **παραγωγή** των ακόρεστων πολυεστέρων γίνεται ως σταδιακός πολυμερισμός (περίπτωση πολυσυμπυκνώσεως). Αντίθετα, η **σκλήρυνση** τους, κατά την οποία δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος ή σταυροδεσμοί, γίνεται ως αλυσωτός πολυμερισμός (περίπτωση μηχανισμού ελευθέρων ριζών) στους διπλούς δεσμούς που προέρχονται από το ακόρεστο οξύ ή ανυδρίτη του, καθώς και στους διπλούς δεσμούς κάποιου μονομερούς (συνήθως στυρενίου), στο οποίον έχει διαλυθεί ο ακόρεστος πολυεστέρας μετά την κυρίως παραγωγή του. Κατά την σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα δεν εκλύονται πτητικές ουσίες, σε αντίθεση προς τη σκλήρυνση π.χ. ρητινών φορμαλδεΐδης.

Πέραν των συνηθισμένων απαιτήσεων π.χ. για καλές μηχανικές ιδιότητες των τελικών σκληρυμένων αντικειμένων, συχνά διατυπώνονται και περισσότερο εξειδικευμένες απαιτήσεις, όπως π.χ. για μειωμένη αναφλεξιμότητα, αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία κλπ. που αντιμετωπίζονται άλλοτε με χρήση ειδικών πρόσθετων ουσιών (π.χ. αντιπυρικά μέσα) ή άλλοτε με κατάλληλη τροποποίηση της δομής του πολυεστέρα επιλέγοντας κατάλληλα είδη και αναλογίες πρώτων υλών. Για παράδειγμα, η χρησιμοποίηση κορεσμένου οξέος (όπως αδιπικού οξέος) σε μεγάλη αναλογία καθιστά το τελικό προϊόν πλέον εύκαμπτο σε σχέση με το άλλο που προέρχεται από χρησιμοποίηση π.χ. φθαλικού ανυδρίτη.

Τα τελικά αντικείμενα που κατασκευάζονται από ακόρεστο πολυεστέρα ενισχυμένο π.χ. με ίνες υάλου παρουσιάζουν αυξημένη ειδική αντοχή (δηλαδή λόγο αντοχής/πυκνότητας) ως προς άλλα υλικά (π.χ. **πολυεστέρας ενισχυμένος με ίνες υάλου**: πυκνότητα  $\rho=1,7\text{gr/cm}^3$ , αντοχή σε εφελκυσμό  $\sigma=3,45\cdot 10^8\text{N/m}^2 = 345\text{ MPa}$ , μέτρο ελαστικότητας  $E=1,93\cdot 10^{10}\text{N/m}^2 = 19,3\text{ GPa}$ , ειδική αντοχή  $\epsilon.α.=2,03\cdot 10^8\text{ m}$ , ενώ οι αντίστοιχες τιμές για **χάλυβα** είναι :  $\rho=7,8\text{ gr/cm}^3$ ,  $\sigma=8,62\cdot 10^8\text{N/m}^2 = 862\text{ MPa}$ ,  $E=2,0\cdot 10^{11}\text{N/m}^2 = 200\text{ GPa}$ ,  $\epsilon.α.=1,11\cdot 10^8\text{ m}$ ). (όπου  $1\text{Pa}=1\text{N/m}^2$ ,  $1\text{M}=10^6$ ,  $1\text{G}=10^9$ ) [15], [16].

### ➤ Σκλήρυνση Ακόρεστων Πολυεστέρων

Η **σκλήρυνση** είναι αντίδραση πολυμερισμού, κατά την οποία αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος, εφόσον αυτή έχει προχωρήσει επαρκώς. Για να μπορούν να

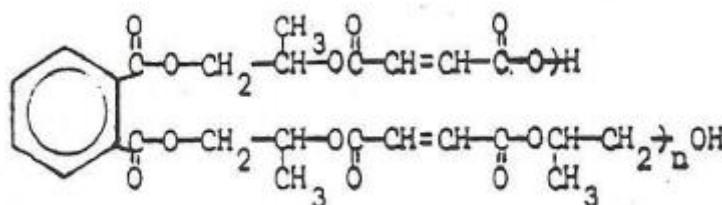
αναπτυχθούν διασταυρώσεις πλέγματος πρέπει η μέση δραστηριότητα του συστήματος να είναι μεγαλύτερη από δύο. Στην περίπτωση του ακόρεστου πολυεστέρα, στις θέσεις των διπλών δεσμών του μακρομορίου θα αναπτυχθούν διασταυρώσεις πλέγματος όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η αντίδραση σκληρύνσεως μπορεί να διεξαχθεί με διάφορους τρόπους ανάλογα με την συγκεκριμένη εφαρμογή. Έτσι, όταν γίνεται μορφοποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα σε πρέσσα η σκλήρυνση γίνεται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 100°C, ενώ όταν γίνεται επίστρωση ή επικάλυψη κάποιου αντικειμένου η σκλήρυνση γίνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος και μάλιστα όταν πρόκειται για επικαλύψεις μεγάλων επιφανειών.

Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος διεγέρτης για σκληρύνσεις υψηλών θερμοκρασιών που διαρκούν περίπου 5 min, είναι το βενζοϋλοϋπεροξειδίο. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, το βενζοϋλοϋπεροξειδίο μπορεί να δράσει μόνο με την παρουσία ενός ορισμένου καταλύτη, π.χ. διμεθυλανιλίνης (τριτοταγής αμίνη). Για σκληρύνσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιείται ή το υπεροξειδίο της μεθυλοαιθυλοκετόνης ή το υπεροξειδίο της κυκλοπεντανόνης σε συνδιασμό με ένωση κοβαλτίου, π.χ. ναφθενικού, οκτανικού ή με μορφή σάπωνος διαλυτού σε οργανικούς διαλύτες. Τα υπεροξειδία αποτελούν τους **διεγέρτες** του πολυμερισμού (σκληρύνσεως) που συχνά στην πράξη ονομάζονται «καταλύτες» (γεγονός όχι σύμφωνο με την κλασική έννοια «καταλύτης», καθόσον οι ουσίες αυτές καταναλώνονται κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, ενώ ο καταλύτης όχι). Οι ενώσεις του κοβαλτίου χαρακτηρίζονται ως **επιταχυντές** καθόσον επιταχύνουν την διάσπαση του διεγέρτη [15], [16].

Γενικά για την σκλήρυνση των πολυεστέρων μέσω αλυσωτού πολυμερισμού και μηχανισμού ελευθέρων ριζών, σχηματίζονται ρίζες με ομολυτική διάσπαση ατομικών δεσμών. Για αυτόν τον λόγο ο συνηθέστερος τρόπος διεγέρσεως είναι μέσω κατάλληλων ουσιών (*διεγέρτες*), που όπως αναφέρθηκε συχνά ονομάζονται *λανθασμένα* και *καταλύτες*. Καθώς επίσης και *σκληρυντές* (χρησιμοποιούνται όταν θέλουμε να σκληρυνθεί μία υγρή ρητίνη προς μία στερεή μάζα, όπως στην περίπτωση των πολυεστέρων). Τέλος, συχνά χρησιμοποιούνται και *επιταχυντές* (*accelerators*), δηλαδή ουσίες που επιταχύνουν την διάσπαση του διεγέρτη [12]. Όσο για τις χημικές ουσίες οι οποίες μπορούν να αντιδρούν με ένα ποσοστό ελευθέρων ριζών και να δίνουν ενώσεις οι οποίες δεν προκαλούν πολυμερισμό των μονομερών, ονομάζονται *επιβραδυντές-αναστολείς* (*retarders*) της αντιδράσεως πολυμερισμού. Κατά την περίοδο της μερικής δεσμεύσεως από τον επιβραδυντή των ελευθέρων ριζών, η αντίδραση πολυμερισμού προχωρεί βραδέως (περίοδος επιβραδύνσεως) λόγω της ελαττώσεως της συγκεντρώσεως των ελευθέρων ριζών στο χώρο του πολυμερισμού. Εάν μία ουσία αντιδρά πολύ σύντομα με τις ελεύθερες ρίζες, αμέσως μόλις αυτές δημιουργούνται, και προκαλεί πλήρη δέσμευση αυτών, δεν λαμβάνει χώρα πολυμερισμός. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται *παρεμποδιστές* (*inhibitors*) της αντιδράσεως πολυμερισμού. Μετά την κατανάλωση του παρεμποδιστή, και εφόσον παραμένει ακόμη μία ποσότητα ουσίας η οποία δίνει ελεύθερες ρίζες, η αντίδραση πολυμερισμού αρχίζει και πάλι να λαμβάνει χώρα. Με βάση λοιπόν αυτά, μπορούμε να πούμε ότι η προσθήκη ορισμένων ουσιών

στην αρχή της αντιδράσεως πολυμερισμού (σύνθεσης ή σκλήρυνσης), σκοπό έχει να αποσπάσει τις ελεύθερες ρίζες από την κύρια αποστολή τους, δηλαδή την διάνοιξη του διπλού δεσμού των μονομερών [17].

Η αντίδραση σκληρύνσεως δεν έχει ακόμη αποσαφηνισθεί πλήρως, λόγω κυρίως της δυσδιαλυτότητας των σκληρυμένων προϊόντων, πράγμα που εμποδίζει την εφαρμογή μεθόδων που βασίζονται σε διαλυτά δείγματα. Πάντως, πρόκειται για **συμπολυμερισμό** του μονομερούς (π.χ. στυρενίου) με τον ακόρεστο πολυεστέρα. Η δομή ενός τυπικού ακόρεστου πολυεστέρα και το σχηματιζόμενο πλέγμα κατά την σκλήρυνσή του παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.4.1. Το πολυμερές αυτό αποτελείται από δομικές μονάδες φουμαρικού οξέος, φθαλικού ανυδρίτη και προπυλενογλυκόλης. Το μοριακό βάρος της ρητίνης κυμαίνεται μεταξύ 1000 έως 3000.



**Σχήμα 1.4.4.1:** Πλέγμα τυπικού ακόρεστου πολυεστέρα, μετά την σκλήρυνσή του

Κατά την σκλήρυνση εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικά φαινόμενα: το ζελάρισμα και η υαλοποίηση.

Το **ζελάρισμα**, αντιστοιχεί σε εκείνο το κρίσιμο σημείο της αντιδράσεως, όπου αρχίζει ο σχηματισμός διακλαδωμένων μορίων με άπειρο μοριακό βάρος. Δηλαδή λίγο πριν από αυτό το σημείο το μοριακό βάρος της ρητίνης είναι πεπερασμένο, ενώ λίγο μετά αυτό αυξάνει συνεχώς. Μακροσκοπικά το ζελάρισμα αντιστοιχεί σε απότομη αύξηση του ιξώδους πράγμα που δυσκολεύει την δυνατότητα κατεργασίας της ρητίνης. Ρεολογικά, ο χρόνος ζελαρίσματος (pot life) μπορεί να ορισθεί ως εκείνος ο χρόνος που απαιτείται για να πάρει μία ορισμένη τιμή το ιξώδες της ρητίνης.

Η **υαλοποίηση**, αντιστοιχεί στο σχηματισμό ενός υαλώδους στερεού λόγω της πάρα πέρα πορείας σχηματισμού πλέγματος. Σε μία δεδομένη θερμοκρασία, ένα πλέγμα έχει την δυνατότητα να συμπεριφέρεται ως ελαστομερές εάν τα σημεία των διακλαδώσεων είναι εύκαμπτα, Εάν η θερμοκρασία ελαττωθεί ή η αντίδραση προχωρήσει περισσότερο, τότε θα σχηματισθεί μία υαλώδης μάζα. Συνήθως η υαλοποίηση προκαλεί επιβράδυνση της αντιδράσεως. Η μελέτη της πορείας σκληρύνσεως είναι επιβεβλημένη ιδιαίτερα στην περίπτωση των συγκολλητικών ή επικαλυπτικών.

Προκειμένου για την συσχέτιση των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα που αντιδρούν κατά την πορεία της αντιδράσεως έχει διαπιστωθεί (από ιωδομετρικές αναλύσεις) ότι:

- η μάζα ζελάρει, όταν έχουν αντιδράσει οι διπλοί δεσμοί κατά 35-40%
- η συστολή όγκου εμφανίζεται, όταν οι διπλοί δεσμοί έχουν αντιδράσει κατά 40-60%
- η πρώτη σκλήρυνση εμφανίζεται, όταν έχουν αντιδράσει το 80% των διπλών δεσμών, χωρίς ακόμη να έχουν αναπτυχθεί πλήρως οι ιδιότητες της σκληρυμένης ρητίνης
- το άριστο σημείο για τις ιδιότητες της σκληρυμένης ρητίνης είναι για 92-95% διπλούς δεσμούς που έχουν αντιδράσει
- η αντίδραση σκληρύνσεως είναι πρακτικά αδύνατον να προχωρήσει πάρα πέρα, έτσι ώστε παραμένει μικρό ποσοστόν διπλών δεσμών. Σε αυτό οφείλεται το κιτρίνισμα των σκληρυμένων προϊόντων με την πάροδο του χρόνου. Με την επίδραση δηλαδή του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στους διπλούς δεσμούς, που έχουν απομείνει, σχηματίζονται υπεροξειδία.

Επίσης έχει διαπιστωθεί ότι κατά τον συμπολυμερισμό του στυρενίου με τον ακόρεστο πολυεστέρα αναλογούν 1,5 έως 2 μόρια στυρενίου ανά μονάδα φουμαρικού οξέος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις αυτός ο αριθμός μπορεί να φτάσει και τα 3 μόρια στυρενίου. Για συνήθεις περιπτώσεις ρητινών ακόρεστου πολυεστέρα δεν έχουν διαπιστωθεί δομικές μονάδες πολυστυρενίου (δηλαδή δεν σχηματίζονται μακρομόρια πολυστυρενίου).

Πέραν της σκληρύνσεως μπορεί να επακολουθήσει **μετασκλήρυνση** ενός σκληρυμένου πολυεστερικού προϊόντος σε θερμοκρασία δωματίου για μερικές εβδομάδες ή συνήθως σε υψηλότερες θερμοκρασίες (π.χ. 60-80°C) για μερικές ώρες. Αντίδραση μετασκλήρυνσεως μπορεί να συμβεί μόνον όταν υπάρχουν ελεύθερες ρίζες που θα διεγείρουν τον πολυμερισμό. Αυτές ή υπάρχουν στο προϊόν ή δημιουργούνται με την επίδραση του φωτός και προκαλούν την μετασκλήρυνση και κατόπιν το κιτρίνισμα του προϊόντος. Οι ελεύθερες ρίζες γενικά είναι ασταθείς και ενώνονται ή με μόρια επιδεχόμενα πολυμερισμό (π.χ. το στυρένιο που έχει εναπομείνει) ή με το οξυγόνο του αέρα, δηλαδή υπάρχουν αντιδράσεις δημιουργίας ελεύθερων ριζών και αντιδράσεις καταστροφής τους [15], [16].

### ➤ Μέθοδοι ελέγχου της πορείας της αντίδρασης σκληρύνσεως

Ο έλεγχος αυτός είναι απαραίτητος για κάθε περίπτωση εφαρμογής, όπου απαιτείται ποιοτικός έλεγχος για τον βαθμό σκληρύνσεως της ρητίνης (πολυεστερικής,

εποξειδικής κλπ.). Οι μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί διακρίνονται σε φυσικές ή χημικές.

Στην πράξη, οι **φυσικές μέθοδοι** χρησιμοποιούνται ευρύτατα και πλεονεκτούν έναντι των χημικών από απόψεως ευχέρειας προσδιορισμού. Τέτοιες μέθοδοι είναι:

- έλεγχος της θερμοκρασιακής πορείας σκληρύνσεως ενός δείγματος
- έλεγχος της πορείας ιξώδους
- DTA
- DSC
- Θερμιδομετρικές μέθοδοι υπέρυθρης φασματοσκοπίας
- Ηλεκτρομετρικές μέθοδοι
- Παρακολούθηση θερμικών ιδιοτήτων της σκληρυμένης ρητίνης
- κλπ.

Οι **χημικές μέθοδοι** συνίσταται κυρίως στον προσδιορισμό του ποσοστού ελεύθερου στυρενίου στο τελικό προϊόν [15], [16].

#### ➤ Επίδραση τη συστάσεως ακόρεστου πολυεστέρα στις τελικές ιδιότητες

Έχει διαπιστωθεί, ότι με κανονικές συνθήκες σκληρύνσεως απαιτούνται περίπου δύο μόρια στυρενίου για κάθε διπλό δεσμό του ακόρεστου πολυεστέρα. Έτσι, στο τελικό προϊόν είναι δυνατόν να έχει δεσμευθεί μέχρι και 99% του στυρενίου (μετά την μετασκήρυνση), οπότε αναμένονται οι βέλτιστες ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Εάν η αναλογία των διπλών δεσμών του στυρενίου ελαττωθεί στο ήμισυ, τότε θα αντιδράσει μόνο το 75% των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα, ενώ θα καταναλωθεί όλη η ποσότητα του στυρενίου. Εάν η αναλογία αυτή ξεπεράσει το 2:1, τότε δεν αυξάνεται το ποσοστό των διπλών δεσμών που αντιδρούν, αλλά αυξάνεται το ποσοστό του στυρενίου που μένει αδρανές. Επειδή οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από τον βαθμό σκληρύνσεως, θα εξαρτώνται αυτές προφανώς και από την περιεκτικότητα της ρητίνης σε στυρένιο.

Έτσι για τις κυριότερες ιδιότητες του τελικού προϊόντος ισχύουν τα πάρα κάτω γενικά συμπεράσματα:

*Μέτρο ακαμψίας:* ελαττώνεται με αυξανόμενη περιεκτικότητα της ρητίνης σε στυρένιο λόγω της πλαστικότητας που επιφέρουν οι μεγαλύτερες γέφυρες από τα ενωμένα μόρια στυρενίου. Όταν η περιεκτικότητα σε στυρένιο ελατώνεται, τότε το μέτρο ακαμψίας αυξάνει καθώς και το πλέγμα γίνεται πυκνότερο.

*Αντοχή σε κάμψη:* αυξάνει με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο μέχρις ότου η τελευταία φθάσει το 70% και πάνω από αυτό το ποσοστό, η αντοχή σε κάμψη παραμένει σταθερή.



*Μέτρο ελαστικότητας* (εφελκυσμού): κυμαίνεται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε στυρένιο, ενώ σε μεγάλες περιεκτικότητες σε στυρένιο (π.χ. 85%) πλησιάζει αυτό του πολυστυρενίου.

*Αντοχή σε εφελκυσμό και ειδική επιμήκυνση*: είναι ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα της ρητίνης σε στυρένιο.

*Αντοχή σε θλίψη*: ελαττώνεται με την περιεκτικότητα σε στυρένιο, όπως και η *σκληρότητα σε σφαίρα*.

*Αντοχή σε κρούση*: αυξάνει με την αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο, κυρίως για σκληρές ρητίνες (δηλαδή για ρητίνες που περιέχουν μικρό μόνον ποσοστό κορεσμένου οξέος, όπως αδιπικού οξέος).

*Συστολή όγκου*: αυξάνει σχεδόν γραμμικά με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο.

*Αντοχή σε χημικά μέσα*: αυξάνει με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο (το οποίο είναι μη πολικό), εφόσον οι υπόλοιποι παράγοντες που την επηρεάζουν παραμένουν σταθεροί.

*Δείκτης Διάθλασης*: αυξάνει με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο.

*Διηλεκτρική σταθερά και συντελεστής διηλεκτρικών απωλειών*: αυξάνονται με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε στυρένιο.

*Κιτρίνισμα*: είναι ανεξάρτητο από την περιεκτικότητα της ρητίνης σε στυρένιο αλλά επηρεάζεται κυρίως από τον βαθμό σκληρύνσεως [15], [16].

### ➤ Πλεονεκτήματα-μειονεκτήματα ακόρεστων πολυεστέρων

Στη βιομηχανία ακόρεστος πολυεστέρας ονομάζεται το διάλυμα του προϊόντος πολυεστεροποίησης με κατάλληλο ακόρεστο οργανικό διαλύτη (πχ. στυρένιο). Το τελευταίο εκτός από το ρόλο του διαλύτη, είναι το μονομερές εκείνο που θα αντιδράσει με τον πολυεστέρα προς παραγωγή σκληρού και άκαμπτου προϊόντος με διασταυρώσεις πλέγματος στην αλυσίδα του μορίου του. Το τελικό αυτό προϊόν είναι γνωστό ως πολυεστερική ρητίνη [18].

Τα πλεονεκτήματα των πολυεστερικών ρητινών είναι η χαμηλή τους πυκνότητα, η καλή αντοχή στη διάβρωση, η ευκολία χειρισμού τους, η ταχεία σκλήρυνση χωρίς πτητικά παραπροϊόντα, το ανοιχτό χρώμα, και γενικά οι καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το κυριότερο τους όμως πλεονέκτημα είναι το πολύ χαμηλό κόστος σε σχέση με τις άλλες ανταγωνιστικές ρητίνες (φαινολικές, εποξειδικές). Βέβαια, υπάρχουν και μειονεκτήματα, τα οποία εμποδίζουν τη χρησιμοποίησή τους σε ορισμένους τομείς, όπως η μικρή αντοχή τους σε υψηλές θερμοκρασίες (όριο θερμοκρασίας χρησιμοποίησεως 100°C) , η σημαντική συστολή τους κατά τη σκλήρυνση και η

πρόκληση προβλημάτων υγείας. Γίνεται μεγάλη προσπάθεια να μειωθούν στο ελάχιστο αυτά τα μειονεκτήματα με χρησιμοποίηση κατάλληλων μονομερών παραγωγής του πολυεστέρα και ακόρεστου διαλύτη, καθώς και των αντίστοιχων αναλογιών αυτών, όπως και η χρησιμοποίηση διάφορων πρόσθετων [19], [20], [21], [22], [23].

Σήμερα ένα μεγάλο κομμάτι της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων απορροφάται στον τομέα των ενισχυμένων πολυμερών. Στη Γερμανία για παράδειγμα, το 70% της συνολικής παραγωγής πολυεστέρων χρησιμοποιείται στον τομέα αυτό. Η ενίσχυση των πολυεστέρων γίνεται ως επί το πλείστον με ίνες γυαλιού (fiber glass). Οι ενισχυμένοι πολυεστέρες παρουσιάζουν τα παρακάτω γενικά πλεονεκτήματα [8]:

- Αυξημένος λόγος αντοχής/βάρους σε βαθμό που μπορεί να εξοικονομηθεί πάνω από το 50% σε βάρος, όταν ο ενισχυμένος πολυεστέρας υποκαθιστά το χάλυβα και πάνω από 30% στην υποκατάσταση του αλουμινίου.
- Καλή ελαστικότητα. Χαρακτηριστικά, η αντοχή σε κρούση συγκρίνεται με επιτυχία με την αντίστοιχη του χάλυβα και του αλουμινίου.
- Γενικά καλή αντοχή σε προσβολή από νερό, άλατα, ασθενή οξέα, και οργανικούς διαλύτες [23].
- Η ευκολία στη χύτευση παρέχει τη δυνατότητα κατασκευής κάθε σχήματος και με σταθερότητα διαστάσεων.
- Καλές φυσικές ιδιότητες (χαμηλή μετάδοση θερμότητας, διαφάνεια) και ηλεκτρικές ιδιότητες (διηλεκτρικά).

Αξίζει να σημειωθεί ότι με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων κατάλληλων υλικών (πρόσθετα), οι ακόρεστοι πολυεστέρες μπορούν να ικανοποιήσουν εξειδικευμένες απαιτήσεις, όπως μειωμένη αναφλεξιμότητα, αντοχή στη διάβρωση και σταθερότητα στην επίδραση του φωτός και των καιρικών συνθηκών [8].

#### ➤ Εφαρμογές ακόρεστων πολυεστέρων

Οι τομείς που βρίσκουν εφαρμογή οι πολυεστερικές ρητίνες είναι:

- Βιομηχανία μέσων μεταφοράς (Σχήμα 1.4.4.2). Κατασκευάζονται βάρκες και σκάφη αναψυχής καθώς και αυτοκίνητα. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην αεροπορία, εκτός από την κατασκευή διάφορων εξαρτημάτων των αεροπλάνων, μία εφαρμογή είναι η κατασκευή των επικαλυμμάτων των ραντάρ των αεροπλάνων (radomes), λόγω των πολύ καλών διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

- Βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών (Σχήμα 1.4.4.3). Λόγω της πολύ καλής ηλεκτρικής αντίστασης τους χρησιμοποιούνται ως μονωτικά σε κεραίες τηλεοράσεων, σε καλώδια, σε ολοκληρωμένα κυκλώματα κ.ά.
- Διάφορους κλάδους της βιομηχανίας, όπως στην κατασκευή σωληνώσεων, δεξαμενών, εξαρτημάτων ανάρτησης, καλούπια κ.ά. [8].



**Σχήμα 1.4.4.2:** Εφαρμογές πολυεστέρων στη βιομηχανία των μέσων μεταφοράς



**Σχήμα 1.4.4.3:** Εφαρμογές πολυεστέρων στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών υπολογιστών

- Κατασκευή κτιρίων και μόνωση ταρατσών. Οι διαφανείς πολυεστερικές ρητίνες έχουν αντικαταστήσει το γυαλί στα παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκηπίων ακόμα και εργοστασίων. Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαχωριστικά μέσα στα σπίτια, στην κατασκευή τεντών και πατωμάτων.
- Βιομηχανία προϊόντων συσκευασίας και σε καθημερινά καταναλωτικά προϊόντα όπως έπιπλα, καρέκλες, καλάμια ψαρέματος, σκάλες πισινών κ.ά.
- Προστασία υλικών, όπου βρίσκουν ευρεία εφαρμογή όχι ως σύνθετα υλικά αλλά ως απλές ρητίνες. Χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά, έχοντας ως πλεονέκτημα την μη-χρήση διαλύτη και την μη-παραγωγή παραπροϊόντων. Η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα είναι αποτέλεσμα της καλής αντοχής στη διάβρωση από το περιβάλλον αλλά και της πολύ καλής εξωτερικής εμφάνισής τους. Ακόμα χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές, κόλλες και λιπαντικά [7], [8], [24].

### 1.4.5 Κινητική Σταδιακού πολυμερισμού, απουσία καταλύτη

Έστω η περίπτωση σταδιακού πολυμερισμού, απουσία καταλύτη, μεταξύ ενός δικαρβοξυλικού οξέος και μίας γλυκόλης (διόλης) προς παραγωγή πολυεστέρα. Γενικά μία αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού είναι μία αντίδραση ισορροπίας:



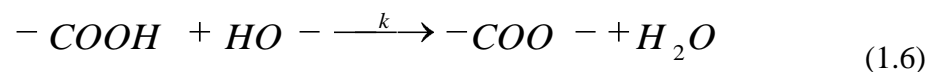
Ο ρυθμός (ή η ταχύτητα) της κανονικής αντιδράσεως είναι:  $r = k \cdot |A| \cdot |B|$  όπου  $k$  είναι η σταθερά της ταχύτητα και  $|A|$ ,  $|B|$  είναι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων A, B.

Ο ρυθμός (ή η ταχύτητα) της αντιστρόφου αντιδράσεως είναι:  $r' = k' \cdot |\Gamma| \cdot |\Delta|$ , όπου  $k'$  είναι η σταθερά της ταχύτητας αυτής της αντιδράσεως και  $|\Gamma|$ ,  $|\Delta|$  οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων  $\Gamma$ ,  $\Delta$ .

Όταν το μίγμα της αντιδράσεως ευρίσκεται μακριά από τη θέση ισορροπίας, τότε η αντίστροφη αντίδραση είναι αμελητέα. Γι' αυτό οι μεταβολές της συγκέντρωσης των αντιδρώντων σωμάτων οφείλονται μόνο στην πρόοδο της κανονικής αντίδρασης.

Μία αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού μπορεί να γίνει παρουσία ή απουσία καταλύτη. Βάσει των θεμελιακών θεωρητικών εργασιών του Flory στην κινητική αυτών των αντιδράσεων γίνεται η παραδοχή ότι τα επί μέρους στάδια της αντιδράσεως μπορούν να θεωρηθούν ως αντιδράσεις μεταξύ των δραστικών ομάδων και ότι η δραστικότητα αυτών των ομάδων δεν επηρεάζεται από το μέγεθος του μορίου (δηλαδή από το βαθμό πολυμερισμού). Αυτές οι παραδοχές έχουν πιστοποιηθεί ως ορθές από πολυάριθμα πειραματικά αποτελέσματα.

Ειδικά, για την περίπτωση σταδιακού πολυμερισμού, χωρίς καταλύτη, η αντίδραση που λαμβάνει χώρα, μεταξύ των δραστικών ομάδων είναι η εξής:



Από τη Χημεία των μικρού μοριακού βάρους ενώσεων είναι γνωστό, ότι η ταχύτητα αντίστοιχων αντιδράσεων εστεροποίησης που καταλύονται με ιόντα υδρογόνου (δηλαδή κάποιο οξύ) είναι ανάλογη της συγκεντρώσεως της αλκοόλης, του οξέος και του καταλύτη K. Κατ' αναλογία με αυτό η ταχύτητα της πολυσυμπυκνώσεως, μπορεί να εκφραστεί ως:

$$-\frac{d|COOH|}{dt} = -\frac{d|OH|}{dt} = k \cdot |K| \cdot |COOH| \cdot |OH| \quad (1.7)$$

Δεδομένου ότι εξετάζεται η περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται καταλύτης, το ρόλο αυτού θεωρείται ότι αναλαμβάνει ένα δεύτερο καρβοξύλιο, που δρα σαν καταλύτης, οπότε βάσει της προηγούμενης σχέσεως θα είναι:

$$-\frac{d|COOH|}{dt} = -\frac{d|OH|}{dt} = k \cdot |COOH|^2 \cdot |OH| \quad (1.8)$$

Εφ'όσον χρησιμοποιούνται στοιχειομετρικές αναλογίες θα είναι:

$$|COOH| = |OH| \equiv C_a \quad (1.9)$$

οπότε η Σχέση 1.8, γίνεται:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k \cdot C_a^3 \quad (1.10)$$

Λαμβάνοντας υπόψη τις οριακές συνθήκες για χρόνο  $t=0 \rightarrow C_a=C_{a0}$  (αρχική συγκέντρωση) και  $t=t \rightarrow C_a$ , η επίλυση της σχέσης 1.10, οδηγεί τελικά στη σχέση:

$$k \cdot t = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{1}{C_a^2} - \frac{1}{C_{a0}^2} \right] \quad (1.11)$$

Εάν τα πειραματικά δεδομένα από την χρονική παρακολούθηση της μεταβολής της συγκέντρωσης  $C_a$  (π.χ. των COOH) μεταφερθούν σε άξονες με τετμημένη  $t$  και τεταγμένη  $\frac{1}{2}[(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ , τότε προκύπτει ευθεία με κλίση τη σταθερά ταχύτητας  $k$  [13].

Τονίζεται ότι η σταθερά ταχύτητας  $k$ , αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία και προκύπτει από αντίστοιχες ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης μίας δραστικής ομάδας [25], [26].

Επίσης ισχύει:

$$\overline{X_n} = \sqrt{2k \cdot t \cdot C_{a0}^2 + 1} \quad (1.12)$$

Από αυτή συμπεραίνεται ότι ο βαθμός πολυμερισμού είναι ουσιαστικά ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου αντιδράσεως, γεγονός που επιβεβαιώνεται και πειραματικά, με εξαίρεση τα αρχικά στάδια της αντίδρασης [25], [26].

## 1.5 Νανοσύνθετα Υλικά (nano-composite materials)

Νανοσύνθετα υλικά είναι τα υλικά, όπου η ενισχυτική φάση είναι της κλίμακας των nm (<100nm) σε μια τουλάχιστον από τις διαστάσεις της. Τέτοια υλικά είναι τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα στρωματικά άλατα πυριτίου, και τα δενδριμερή τα οποία τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον [27]. Το επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ικανότητα ελέγχου των ιδιοτήτων τους μέσω της δυνατότητας μεταβολής της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλεισμάτων, το βαθμό διασποράς, το ογκομετρικό κλάσμα, το σχήμα και το μέγεθος της ενισχυτικής φάσης [28].

Ένας συναρπαστικός τομέας της σύγχρονης έρευνας είναι αυτός των νανοσυνθέτων υλικών. Αυτό που ξεχωρίζει τα νανοσύνθετα από τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά είναι το μικρό μέγεθος των εγκλεισμάτων. Το μικρό μέγεθος συνεπάγεται ότι τα σωματίδια δεν δημιουργούν μεγάλες συγκεντρώσεις μηχανικών τάσεων και επομένως η ολκιμότητα του πολυμερούς δεν μειώνεται σημαντικά. Ακόμα απόρροια του μεγέθους της ενισχυτικής φάσης είναι οι μοναδικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Στα νανο-σύνθετα δημιουργείται μια μεγάλη διεπιφάνεια λόγω των μικρών ενισχυτών. Η διεπιφάνεια είναι αυτή που καθορίζει το βαθμό αλληλεπίδρασης μεταξύ του ενισχυτικού μέσου και του πολυμερούς και με αυτόν τον τρόπο καθορίζονται οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του συστήματος [27].

Τα σύνθετα υλικά αναπτύχθηκαν κυρίως ως δομικά υλικά, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα πλαστικά, που αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του '60. Στη συνέχεια, δόθηκε έμφαση στη βελτίωση της μηχανικής και της θερμικής τους αντοχής, με αποτέλεσμα άλλες φυσικές ιδιότητες ή λειτουργικές συμπεριφορές εν μέρει να αγνοηθούν. Εντούτοις, η εμφάνιση της νανοτεχνολογίας έχει αλλάξει ριζικά την κατάσταση και έχει ανοίξει νέες προοπτικές στην αξιοποίηση των νανοσύνθετων ως λειτουργικών υλικών και όχι απλά ως δομικών υλικών, μέσω της εκμετάλλευσης των οπτικών, ηλεκτρικών, ηλεκτρονικών, μαγνητικών, χημικών και βιολογικών λειτουργιών τους [27]. Παραδείγματα των νανοσύνθετων και των σύνθετων υλικών σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, περιλαμβάνουν δομικές και μηχανικές εφαρμογές υλικών, ηλεκτρονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές και ακόμη εφαρμογές στην οπτική και την οπτικοηλεκτρονική, τους καταλύτες, τις μεμβράνες διήθησης, τη βιο-νανοτεχνολογία.

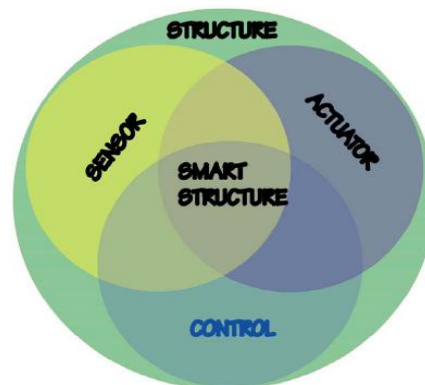
Ο λόγος για τον οποίο τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι τόσο ελκυστικά, ειδικότερα για μηχανικές εφαρμογές, οφείλεται κυρίως στο ότι η μηχανική

απόδοση της ενίσχυσης σε νανοκλίμακα ( $10^{-9}$  m) υπερέρχει σημαντικά της ενίσχυσης σε μικροκλίμακα ( $10^{-6}$ m) [29].

## 1.6 Ευφυή Υλικά (smart materials)

### ➤ Γενικά

Με τον όρο ευφυή υλικά, αναφερόμαστε σε συστήματα υλικών που έχουν τις εξής ιδιότητες: μεταβάλλουν τη συμπεριφορά τους ή ορισμένα χαρακτηριστικά τους, δηλαδή, το σχήμα τους, την ιδιοσυχνότητα τους, το συντελεστή απόσβεσης δονήσεων κτλ, με δεδομένο και ελεγχόμενο τρόπο, εξ' αιτίας μιας εξωτερικής διέγερσης. Στα ευφυή συστήματα, δεν είναι οι τιμές των διάφορων ιδιοτήτων που παίζουν τον πρωταρχικό ρόλο, αλλά οι ενέργειες και οι λειτουργίες που αυτά μπορούν να επιτελέσουν. Η επιλογή και χρήση τέτοιων υλικών γίνεται με βάση τις ιδιότητές τους και την προσδοκώμενη συμπεριφορά της κατασκευής τους. Ένα ολοκληρωμένο ευφύες υλικό αποτελείται από τα εξής μέρη: τα δομικά στοιχεία, τις διατάξεις ενεργοποίησης, τις διατάξεις αίσθησης και τέλος τις διατάξεις ελέγχου. Συνοπτικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι η φιλοσοφία ανάπτυξης και συμπεριφοράς των ευφύων συστημάτων μιμείται τα έμβια συστήματα [30].

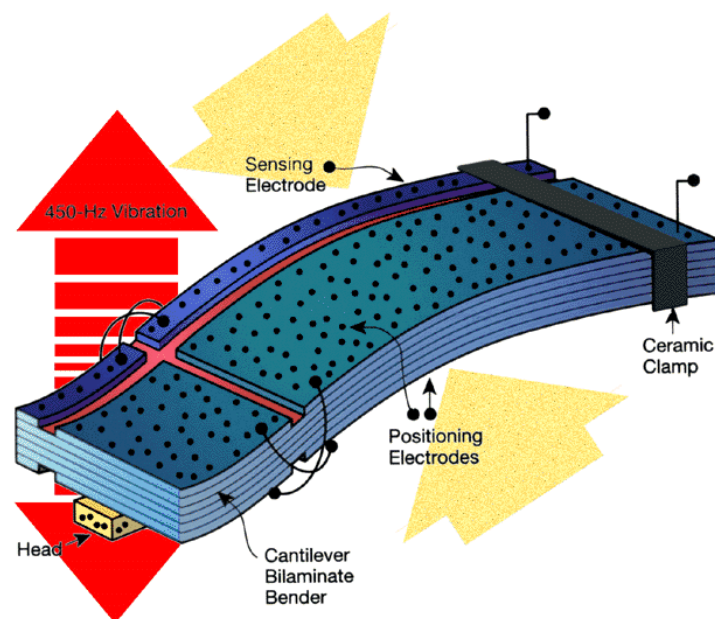


**Σχήμα 1.6.1:** «Εξυπνο» σύστημα. Το σημείο τομής των τριών κύκλων ορίζει την ύπαρξη των ευφύων υλικών [31]

Η σύγχρονη γενιά από ευφυή υλικά και ευφυείς δομές, ενσωματώνουν ένα ή περισσότερα από τα παρακάτω χαρακτηριστικά:

1. *Αισθητήρες* (sensors), οι οποίοι είναι είτε ενσωματωμένοι μέσα στη δομή του υλικού είτε είναι συνδεδεμένοι στην επιφάνεια του υλικού. Διαφορετικά, η διαδικασία της αίσθησης μπορεί να πραγματοποιηθεί από ένα λειτουργικό υλικό, το οποίο για παράδειγμα μετράει την ένταση της διέγερσης που σχετίζεται με την άσκησης τάσης ή με κάποιο ηλεκτρικό, θερμικό, σχετιζόμενο με πρόσπτωση ακτινοβολίας ή χημικό φαινόμενο. Ένα τέτοιο λειτουργικό υλικό μπορεί, σε μερικές περιπτώσεις ταυτοχρόνως, να είναι και δομικό υλικό.

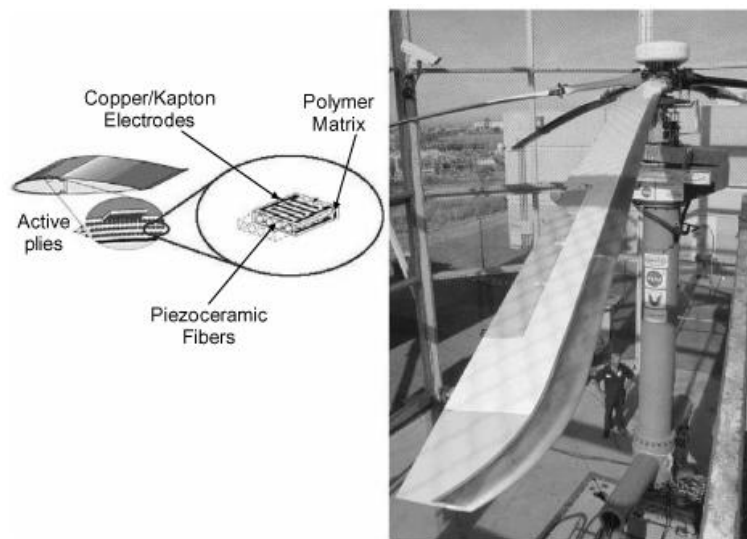
2. *Ενεργοποιητές* (actuators), οι οποίοι εμπεριέχονται μέσα στη δομή του υλικού ή είναι συνδεδεμένοι στην επιφάνεια του υλικού. Αυτοί οι ενεργοποιητές τυπικά διεγείρονται από ένα εξωτερικό ερέθισμα, όπως για παράδειγμα ένα ηλεκτρικό σήμα το οποίο είτε μπορεί να προκαλέσει κάποια είδους αλλαγή σε κάποιο γεωμετρικό χαρακτηριστικό του υλικού, είτε κάποια αλλαγή της ακαμψίας ή κάποια αλλαγή της ενέργειας που να προκαλέσει διάχυση, πάντα με ελεγχόμενο τρόπο. Διαφορετικά, ο ρόλος του ενεργοποιητή είναι αυτόνομος και άμεσος μέσα σε ένα υβριδικό υλικό, όπου εκεί είναι ταυτόχρονα δομικό και λειτουργικό υλικό.
3. *Δυνατότητες ελέγχου*, (control capabilities), οι οποίες επιτρέπουν στο υλικό να συμπεριφέρεται και να αντιδράει σε εξωτερικά ερεθίσματα, σύμφωνα πάντα με κάποια προκαθορισμένη λειτουργική σχέση ή έναν αλγόριθμο ελέγχου. Αυτές οι δυνατότητες ελέγχου, συχνά περιλαμβάνουν μία ή περισσότερες μικρο-διαδικασίες καθώς και συνδέσμους μεταφοράς πληροφοριών, τα οποία βασίζονται στη χρησιμοποίηση κάποιας αυτοματοποιημένης θεωρίας ελέγχου [32].



**Σχήμα 1.6.2:** Παράδειγμα ευφυούς υλικού, το οποίο περιέχει αισθητήρες (ηλεκτρόδια), ενεργοποιητές (κεφαλή) και δυνατότητες ελέγχου και μεταφοράς της πληροφορίας (καλώδια μεταφοράς του ηλεκτρικού σήματος) [33]

Υλικά με τα παραπάνω χαρακτηριστικά, ορίζονται «ευφυή» (smart), όπου η ερμηνεία αυτού του όρου έχει να κάνει με νοητική επαγρύπνιση και εγρήγορση της αντίληψης που επιδεικνύουν, ενώ παράλληλα πραγματοποιούν ευφυείς υπολογισμούς λόγω της προκαθορισμένης επινοητικότητας, για την οποία έχουν κατασκευαστεί να λειτουργούν. Η αντίδραση αυτών των υλικών είναι ταχεία, αποτελεσματική και εξειδικευμένη μιας και αποτελεί συνέπεια αφού έχει προηγηθεί κάποια χαρακτηριστική μεταβολή μιας χαρακτηριστικής ιδιότητας του υλικού [32].





**Σχήμα 1.6.3:** Παράδειγμα ευφυούς υλικού, το οποίο περιέχει αισθητήρες (ηλεκτρόδια), ενεργοποιητές (ενεργά φύλλα) και δυνατότητες ελέγχου και μεταφοράς της πληροφορίας (ίνες πιεζοηλεκτρικού-κεραμικού) [34]

### ➤ Λειτουργικά Υλικά (functional materials)

Με τον όρο λειτουργικά υλικά αναφερόμαστε σε υλικά που έχουν την ικανότητα να εκτελούν ορισμένες λειτουργίες όταν δεχθούν μία διέγερση από το περιβάλλον ή ένα σήμα ελέγχου. Η διαφορά αυτών των υλικών από μία κοινή ρυθμιστική διάταξη είναι ότι το λειτουργικό υλικό διατηρεί την ίδια λειτουργική ικανότητα ακόμα και όταν ο όγκος του υποδιαιρείται. Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες λειτουργικών υλικών:

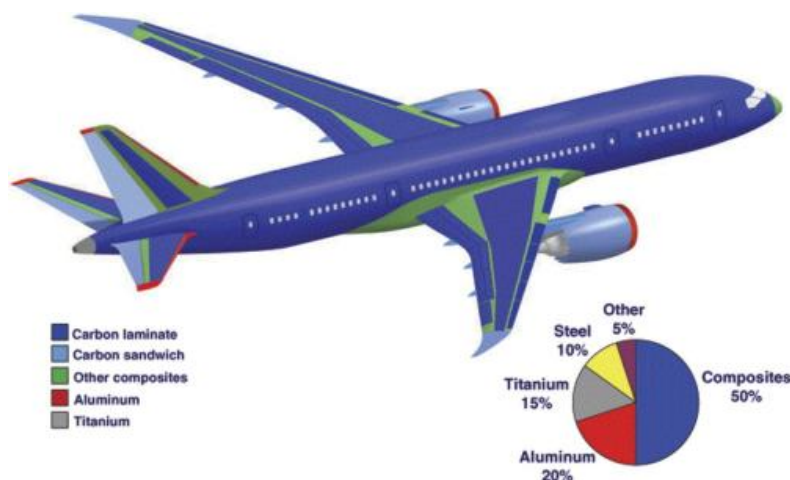
- i) Ενεργά λειτουργικά υλικά θεωρούνται όσα μπορούν να μετατρέπουν την ενέργεια από το ένα είδος σε ένα άλλο. Τέτοιου είδους υλικά είναι τα υλικά που παρουσιάζουν φαινόμενα όπως: ο πιεζοηλεκτρισμός, η μαγνητοσυστολή, η ηλεκτροσυστολή και το φαινόμενο μνήμης σχήματος. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στα ευφυή συστήματα. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι και το κεραμικό τιτανικό βάριο,  $\text{BaTiO}_3$ , το οποίο θα χρησιμοποιηθεί στην πραγματοποίηση των πειραμάτων, στο πειραματικό μέρος, με τη μορφή νανοσωματιδίων.
- ii) Τα Παθητικά λειτουργικά υλικά παρουσιάζουν σημεία ακροτάτων σε τουλάχιστον μία φυσική ιδιότητα η οποία αξιοποιείται σε περιορισμένο αριθμό εφαρμογών [30].

Τα λειτουργικά υλικά είναι σαφώς διαφορετικά από τα δομικά υλικά, καθώς οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους είναι ευαίσθητες σε μια αλλαγή του περιβάλλοντος,

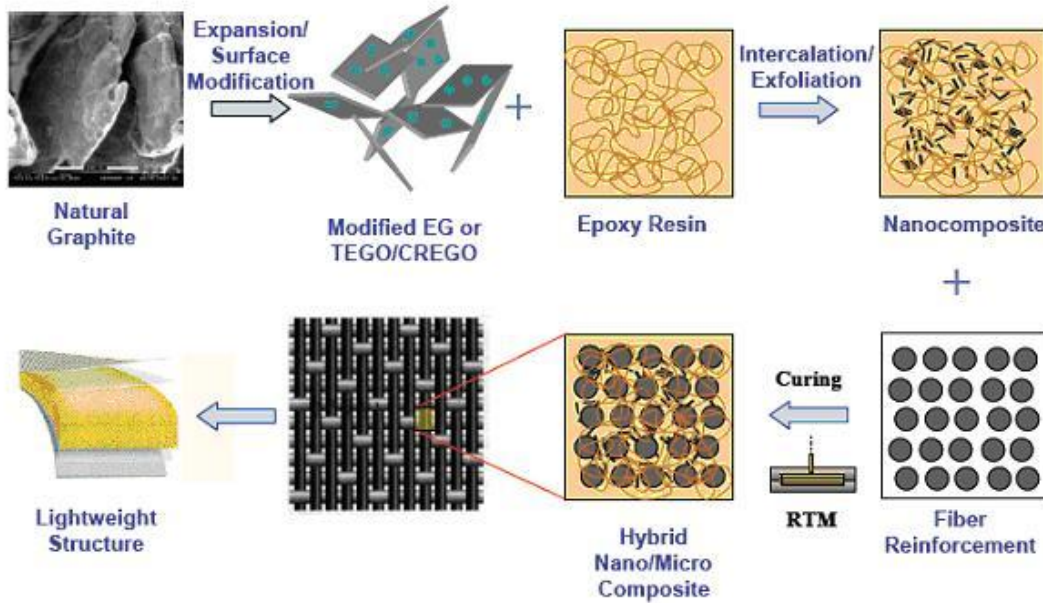
όπως η θερμοκρασία, η πίεση, το ηλεκτρικό πεδίο, το μαγνητικό πεδίο, το οπτικό μήκος κύματος, προσροφημένα μόρια αερίου και η τιμή του pH. Τα λειτουργικά υλικά που χρησιμοποιούν εγγενή χαρακτηριστικά και λειτουργίες των υλικών τους για να επιτύχουν μια έξυπνη ενέργεια. Τα λειτουργικά υλικά καλύπτουν ένα ευρύτερο φάσμα υλικών, σε σχέση με τα ευφυή υλικά που προαναφέρθηκαν. Εκτός των υλικών που έχουν μία ευφυή δομή, λειτουργικά υλικά είναι και οποιαδήποτε υλικά έχουν μία λειτουργική ιδιότητα, όπως το φερροηλεκτρικό  $\text{BaTiO}_3$ , το μαγνητικό πεδίο που ανιχνεύει ο αισθητήρας  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , ο αισθητήρας επιφανειακών ακουστικών κυμάτων από  $\text{LiNbO}_3$ , ο αισθητήρας πετρελαίου από Pd-ντοπαρισμένου με  $\text{SnO}_2$ , ο ημιαγωγίμος ανιχνευτής φωτός ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdTe}$ ), τα πιεζοηλεκτρικά υψηλής θερμοκρασίας από  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , τα γρήγορα ιόντα του αγωγού  $\text{Y}_2(\text{Sn}_y\text{Ti}_{1-y})_2\text{O}_7$ , η αναστρέψιμη αλλαγή χρώματος που προκαλεί η ηλεκτρική τάση στο  $\text{WO}_3$ , υπεραγωγοί υψηλής θερμοκρασίας κλπ. Τα λειτουργικά υλικά καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα οργανικών και ανόργανων υλικών. Τα τελευταία χρόνια, οι τεχνικές για επιταξιακή ανάπτυξη κρυστάλλων, έδωσαν τη δυνατότητα να αναπτυχθούν τα οξειδία μετάλλων και λεπτές ταινίες σε υποστρώματα πυριτίου, και αυτό είναι το πρώτο βήμα για την ενσωμάτωση λειτουργικών υλικών με συστήματα λογικής. Μεγάλο ενδιαφέρον παρατηρείται στην αναζήτηση νέων τρόπων για την κατασκευή υλικών και στη συνέχεια κατανόηση της σχέσης μεταξύ των δομών και των ιδιοτήτων [35].

## 1.7 Υβριδικά Σύνθετα Υλικά

Τα υβριδικά σύνθετα υλικά (hybrid composites) αντιπροσωπεύουν την νεότερη υπό ανάπτυξη κατηγορία σύνθετων υλικών. Αυτή η κατηγορία καλύπτει τόσο την υβριδοποίηση ενός σύνθετου υλικού με άλλα υλικά (ή άλλα σύνθετα υλικά ή βασικά μη ενιχυμένα υλικά), καθώς και σύνθετα υλικά χρησιμοποιώντας πολλαπλές ενισχύσεις. Πέραν αυτών, αυτή η κατηγορία καλύπτει την χρήση πολλαπλών υλικών (τουλάχιστον ένα από τα οποία είναι ένα σύνθετο υλικό) για κατασκευαστικές εφαρμογές και τις πολλαπλές χρήσεις και πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών [12].



**Σχήμα 1.7.1:** Παράδειγμα εφαρμογής, με πληθώρα σύνθετων και υβριδοποιημένων σύνθετων υλικών [36]

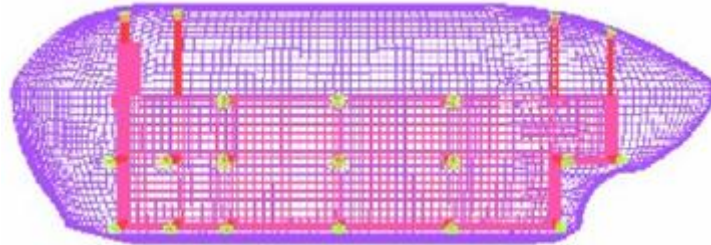


**Σχήμα 1.7.2:** Παράδειγμα εφαρμογής σύνθετου υβριδικού συστήματος, αποτελούμενο από πολυμερική μήτρα, τμήματα νανο-γραφίτη και ίνες υάλου [37]

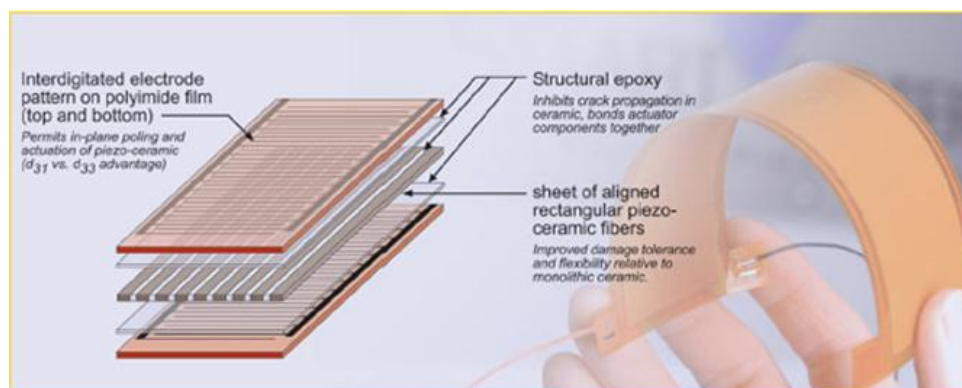
## 1.8 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών

Είναι γνωστό ότι τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο εύρος εφαρμογών, κυρίως λόγω των ειδικά σχεδιασμένων ιδιοτήτων τους. Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης αρκετά, στην αεροναυπηγική, στην αεροδιαστημική, στον αθλητικό εξοπλισμό, στη κατασκευή διαφόρων δοχείων και εξαρτημάτων. Σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών γυαλιού χρησιμοποιούνται κυρίως στη σωληνουργία, τη ναυπηγική και την αυτοκινητοβιομηχανία. Σύνθετα με αραμιδικές ίνες έχουν εισαχθεί τα τελευταία χρόνια στην αυτοκινητοβιομηχανία, τα είδη αναψυχής, για βαλλιστική προστασία, στην κατασκευή σχοινιών, ως υποκατάστατο του αμιάντου σε πολλές από τις εφαρμογές του όπως και αλλού. Τέλος, σύνθετα υλικά με αγωγή εγκλείσματα χρησιμοποιούνται σε διατάξεις ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, θωράκισης από ραδιοσυχνότητες, στην ηλεκτροστατική διάχυση ηλεκτρικών φορτίων, στη μικροηλεκτρονική για αντιδιαβρωτική προστασία και αλλού [1], [2], [38], [39], [40].

Όσον αφορά τις εφαρμογές των σύνθετων ευφύων συστημάτων ένα παράδειγμα είναι η ηλεκτρική απόκριση αγώγιμων σύνθετων μήτρας EPDM (μονομερές αιθυλοπροπυλο-διένιο) με αγωγή εγκλείσματα TiC (καρβίδιο του τιτανίου). Με βάση τις ιδιότητες του διπλού αρνητικού και θετικού θερμοκρασιακού συντελεστή αγωγιμότητας (NTCC/negative temperature coefficient of conductivity, PTCC/positive temperature coefficient of conductivity, αντίστοιχα), τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές, όπως διακόπτες χωρίς κινούμενα ή περιστρεφόμενα μέρη, διακόπτες μνήμης, αυτοελεγχόμενες θερμαντήρες (heaters), ρυθμιστές ή αισθητήρες ρεύματος, στην ηλεκτρομαγνητική θωράκιση κ.α. [41].



**Σχήμα 1.8.1:** Παράδειγμα εφαρμογής σύνθετου υβριδικού ευφυούς συστήματος, για την περίπτωση δεξαμενών σκάφους, το οποίο έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να αντιστέκεται στα συνήθη εφαρμοζόμενα φορτία και τάσεις που ασκούνται εξαιτίας ανεξάρτητης μεταβολής συγκεκριμένων χαρακτηριστικών του [42]



**Σχήμα 1.8.2:** Παράδειγμα εφαρμογής ινώδους σύνθετου υβριδικού ευφυούς συστήματος, για την περίπτωση ανίχνευσης υπερήχων, το οποίο έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να ανιχνεύει (πιεζοκρύσταλλος) και να μεταφέρει (ηλεκτρόδια) την πληροφορία με υψηλή ποιότητα και αξιοπιστία, λόγω της δομής του, που του προσδίδει χαμηλή ακουστική αντίσταση (acoustic impedance) και υψηλό συντελεστή σύζευξης (coupling factor), ενώ παράλληλα έχει και αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες λόγω της 1-3 ενίσχυσης με ίνες [43]

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1 Διηλεκτρικά Υλικά

Τα διηλεκτρικά υλικά είναι ηλεκτρικοί μονωτές (μη μεταλλικά/αγώγιμα υλικά) και επιδεικνύουν ή μπορούν να διαμορφωθούν ώστε να επιδεικνύουν δομή ηλεκτρικού διπόλου, δηλαδή να υφίσταται διαχωρισμός των θετικά και αρνητικά φορτισμένων οντοτήτων τους σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Συχνά οι όροι διηλεκτρικά και μονωτές χρησιμοποιούνται ως απολύτως ισοδύναμοι αν και πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι ο όρος διηλεκτρικά υλικά είναι ευρύτερος του όρου μονωτές. Σε κάθε περίπτωση, τα διηλεκτρικά είναι υλικά με πολύ μεγάλη ηλεκτρική αντίσταση και με ενεργειακό χάσμα ζωνών (η απαγορευμένη ζώνη μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας) που υπερβαίνει τα 3eV. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι αν ένα τέτοιο υλικό βρεθεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, δεν παρατηρείται διέλευση ρεύματος, η οποία να οφείλεται σε ηλεκτρόνια που μεταπήδησαν από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού υλικού. Ένα διηλεκτρικό είναι ένα ηλεκτρικό μονωτικό υλικό που μπορεί να παρουσιάζει δομή με ηλεκτρικά δίπολα (απομακρύνονται μεταξύ τους το αρνητικό και θετικό φορτίο, έτσι ώστε το κέντρο βάρους τους να διαφοροποιείται) [44]. Χαρακτηριστικά παραδείγματα διηλεκτρικών υλικών αποτελούν το καουτσούκ, το γυαλί, η πορσελάνη τα πλαστικά κλπ. Τα υλικά που αναφέρονται ως διηλεκτρικά ταξινομούνται σε δύο βασικές κατηγορίες:

- Τα *πολικά διηλεκτρικά*, είναι διηλεκτρικά των οποίων τα μόρια παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή, καθώς τα κέντρα βάρους των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν. Το HCl και το CO αποτελούν δύο χαρακτηριστικά παραδείγματα πολικών μορίων.
- Τα *μη πολικά διηλεκτρικά*, είναι διηλεκτρικά των οποίων τα μόρια δεν παρουσιάζουν μόνιμη διπολική ροπή, καθώς τα κέντρα βάρους των θετικών και αρνητικών φορτίων τους συμπίπτουν. Μόρια τα οποία είναι συμμετρικά διευθετημένα στο χώρο και παρουσιάζουν κέντρο συμμετρίας είναι μη πολικά μόρια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το CH<sub>4</sub> [1], [45].

### 2.2 Ηλεκτρικά Μεγέθη-Νόμος του Gauss-Ηλεκτρική Διαπερατότητα

Γενικά, η ύλη συμπεριφέρεται διαφορετικά σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, δηλαδή εφαρμόζοντας μία ηλεκτρική τάση  $V$  (σε volt) μερικά υλικά άγουν το ηλεκτρικό ηλεκτρικό ρεύμα  $I$  (σε ampere, A), ενώ άλλα αντιστέκονται σε αυτήν την ροή. Η **ηλεκτρική αντίσταση** (electric resistance)  $R=V/I$ , μετράται σε ohm ( $\Omega=V \cdot A^{-1}$ ) και η **ηλεκτρική αγωγιμότητα** (electric conductance)  $G=1/R$  μετράται σε Siemens

( $S=1/\Omega=A/V$ ). Επειδή η τελευταία είναι το αντίστροφο της αντιστάσεως, συχνά αυτή (η ηλεκτρική αγωγιμότητα) δίδεται σε μονάδες  $\text{mho}=\text{ohm}^{-1}$ .

Η **ειδική αντίσταση όγκου**  $\rho$  [resistivity, specific (volume) resistivity], ορίζεται ως η αντίσταση  $R$  μεταξύ δύο αντιθέτων πλευρών ενός κύβου του υλικού με μήκος  $L$  κάθε πλευράς και είναι ανάλογη της διατομής  $A=L^2$  του υλικού και αντιστρόφως ανάλογη του μήκους  $L$ , δηλαδή  $\rho=R\cdot L^2/L$  (σε  $\Omega\cdot\text{cm}$ ). Η έννοια «ειδική» αναφέρεται στην εξάρτηση της  $\rho$  από το υλικό.

Ως **ειδική αγωγιμότητα**  $\sigma$  [(specific) conductivity, (specific) conductance], ορίζεται το αντίστροφο της ειδικής αντιστάσεως  $\rho$  (η  $\sigma$  μετράται σε  $S\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

Η ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Κατά συνέπεια η  $R$  είναι μία αντίσταση του μετρούμενου συστήματος και όχι αυτού καθαυτού του υλικού (δηλαδή της φύσεως του υλικού) και έτσι η **ηλεκτρική επιφανειακή αντίσταση** (electric surface resistance) ή ειδική επιφανειακή αντίσταση (specific surface resistivity) δεν μπορεί να μετατραπεί στην ειδική ογκική αντίσταση  $\rho$ . Επισημαίνεται η αποφυγή συγχύσεως μεταξύ αντιστάσεως και επιφανειακής αντιστάσεως δεδομένου ότι συχνά και η δεύτερη συμβολίζεται με  $R$ .

Με βάση την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας  $\sigma$  τα υλικά κατατάσσονται σε **ηλεκτρικούς μονωτές** (electric insulators) ( $\sigma=10^{-22}$ - $10^{-14}$  S/cm), **ημιαγωγούς** (semiconductors) ( $\sigma=10^{-9}$ - $10^{-2}$  S/cm), **αγωγούς** (conductors) ( $\sigma>10^3$  S/cm) και **υπεραγωγούς** ( $\sigma\approx 10^{20}$  S/cm). (Σημειώνεται ότι τα όρια των ημιαγωγών διαφέρουν στη διεθνή βιβλιογραφία) [12], [45].

Ειδικά τώρα για τα διηλεκτρικά υλικά, χρήσιμα είναι και τα παρακάτω μεγέθη:

- Ηλεκτρική Διπολική Ροπή (electrical dipole moment-torque):

Η ηλεκτρική διπολική ροπή  $\mu$ , μιας κατανομής φορτίων ορίζεται ως το διάνυσμα που ξεκινά από το κέντρο του αρνητικού φορτίου, προς το κέντρο του θετικού φορτίου και έχει μέτρο  $q\cdot r$ , όπου  $q$  είναι το μέγεθος του θετικού ή αρνητικού φορτίου και  $r$  η απόσταση των δύο κέντρων:

$$\mu=qr \quad (2.1)$$

- Ολική Διπολική Ροπή (total dipole moment-torque):

Τα άτομα ή τα ιόντα ενός στερεού παρουσιάζουν, για κάποιο λόγο, μια διπολική ροπή, τότε η ολική διπολική ροπή του δείγματος θα είναι:

$$M=\sum qr \quad (2.2)$$

➤ Πόλωση (polarization):

Η πόλωση  $P$  σε ένα στερεό εκφράζει την διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου, ως εξής:

$$P = M/V \quad (2.3)$$

Η πόλωση έχει τις ίδιες διαστάσεις και στην πραγματικότητα είναι ισοδύναμη με την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου  $\sigma$ . Η πόλωση είναι μία εντατική ποσότητα, ενώ η ολική διπολική ροπή είναι μία εκτατική ποσότητα.

➤ Ηλεκτρικό Πεδίο (electrical field):

Το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  ορίζεται από την δύναμη που εξασκείται στη μονάδα δοκιμαστικού φορτίου και έχει τις ίδιες μονάδες με την πόλωση:

$$E = F/q \quad (2.4)$$

➤ Ηλεκτρική Μετατόπιση (electric displacement):

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (2.5)$$

Όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

➤ Διηλεκτρική Σταθερά (dielectric constant):

$$\chi = \frac{D - \epsilon_0 E}{\epsilon_0 E} \quad (2.6)$$

όπου  $\chi$  είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα, η οποία μετρά το ποσό της πόλωσης που παράγει ένα ορισμένο πεδίο [30], [46].

➤ Νόμος του Gauss (Gauss law):

Είναι γνωστό ότι μεταξύ των σπλισμών ενός πυκνωτή που φέρει σταθερό φορτίο  $q$  και δεν είναι συνδεδεμένος με ηλεκτρική πηγή, επικρατεί ομογενές πεδίο, έστω, εντάσεως  $E_0$ . Αν ανάμεσα στους σπλισμούς του πυκνωτή τοποθετηθεί διηλεκτρικό υλικό, τότε θα διαχωριστεί το κέντρο των θετικών φορτίων από το κέντρο των αρνητικών, ως αποτέλεσμα του προσανατολισμού των μορίων στη διεύθυνση του πεδίου και συνεπώς της πόλωσης του. Το διηλεκτρικό υλικό παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερο, ενώ θετικά φορτία συσσωρεύονται στη μια πλευρά της επιφάνειας του και τα αρνητικά στην άλλη. Μέσα στο διηλεκτρικό δεν εμφανίζεται περίσσεια φορτίου σε κανένα στοιχειώδη όγκο. Εφ' όσον το διηλεκτρικό υλικό παραμένει ουδέτερο, το θετικό εξ' επαγωγής επιφανειακό φορτίο θα είναι ίσο με το αρνητικό εξ' επαγωγής επιφανειακό φορτίο. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διαδικασία αυτή τα ηλεκτρόνια του διηλεκτρικού μετακινούνται από τις θεμελιώδεις θέσεις τους σε αποστάσεις πολύ μικρότερες από ατομικές διαμέτρους. Προφανώς δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου σε μακροσκοπικές αποστάσεις, όπως συμβαίνει μέσα σε ένα αγωγό.

Τα εξ' επαγωγής ηλεκτρικά επιφανειακά φορτία εμφανίζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε το ηλεκτρικό πεδίο  $E_1$  που αναπτύσσεται από αυτά να αντιτίθεται στο εξωτερικό πεδίο  $E_0$  αλλά να είναι μικρότερου μέτρου. Συμπερασματικά όταν διηλεκτρικό υλικό τοποθετηθεί μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, τότε εμφανίζονται εξ' επαγωγής επιφανειακά φορτία που τείνουν να αποδυναμώσουν το αρχικό πεδίο στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Ο λόγος των δύο πεδίων, του αρχικού  $E_0$  και του τελικού  $E$ , όπου  $E=E_0-E_1$  λέγεται διηλεκτρική διαπερατότητα του μέσου ή διηλεκτρική σταθερά [30].

$$\varepsilon = E_0 / E_1 \tag{2.7}$$

Για την περίπτωση πυκνωτή χωρίς διηλεκτρικό ο νόμος του Gauss γράφεται:

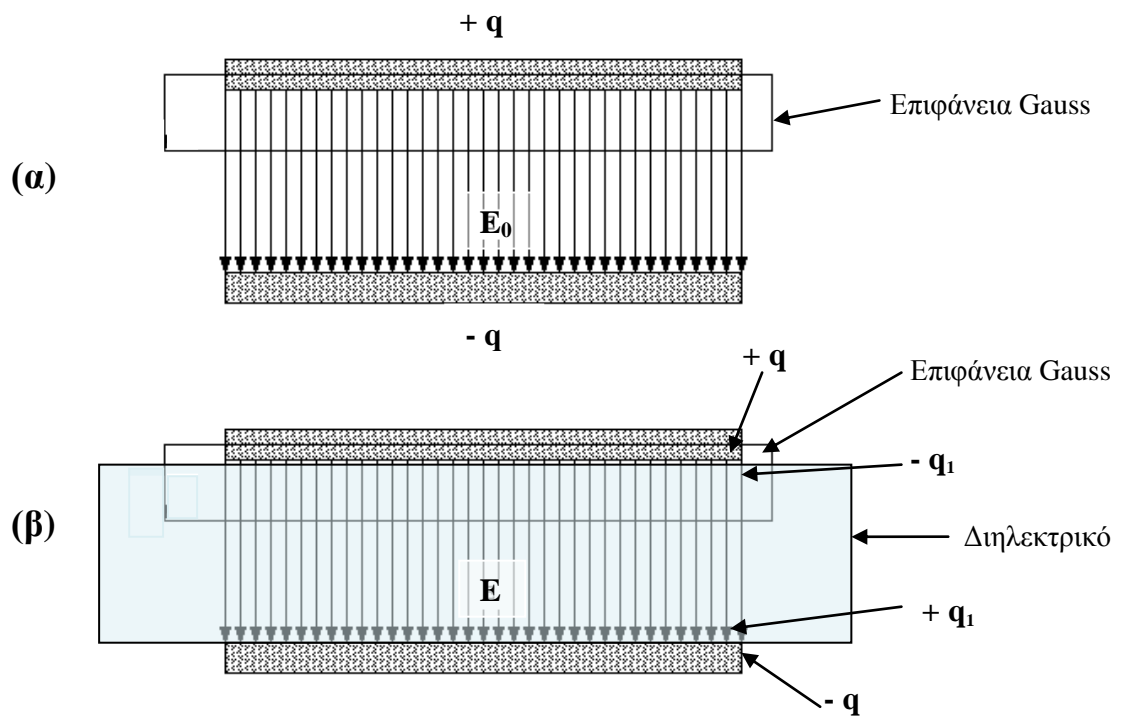
$$\varepsilon_0 \oint \vec{E}_0 \cdot d\vec{S} = \varepsilon_0 E_0 S = q \tag{2.8}$$

Όπου  $q$  είναι το φορτίο στους οπλισμούς του πυκνωτή.

Παρουσία διηλεκτρικού υλικού, διηλεκτρικής σταθεράς  $\varepsilon$ , ο νόμος Gauss γράφεται:

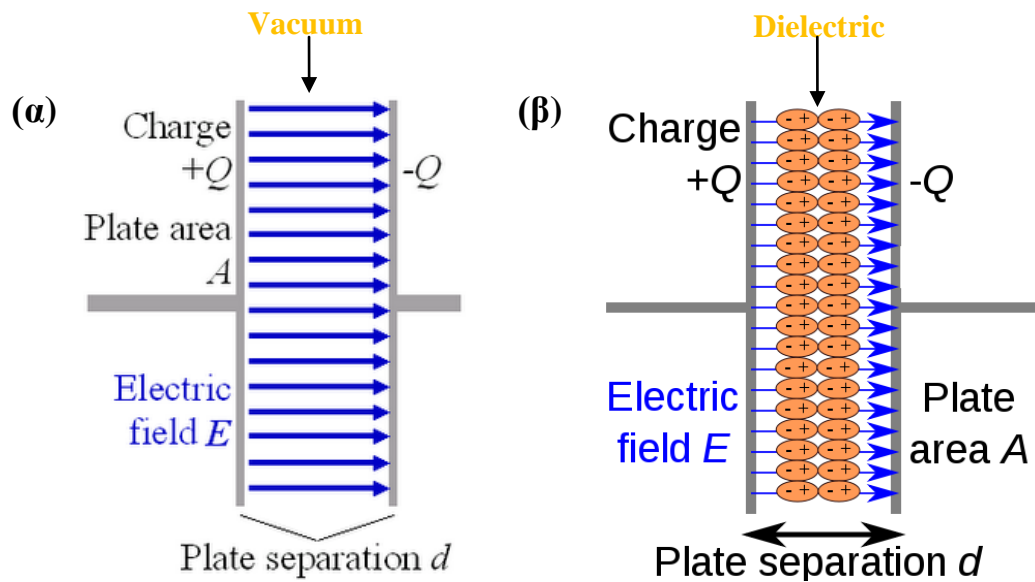
$$\varepsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \varepsilon_0 E S = q - q_1 \tag{2.9}$$

Όπου  $q_1$  είναι το εξ' επαγωγής επιφανειακό φορτίο, που έχει πρόσημο αντίθετο του ελεύθερου φορτίου  $q$ . Το  $q_1 - q$  είναι το συνολικό φορτίο μέσα στην επιφάνεια Gauss.



**Σχήμα 2.2.1:** Πυκνωτής με επίπεδους και παράλληλους οπλισμούς α) απουσία, β) παρουσία διηλεκτρικού





**Σχήμα 2.2.2:** Διαχωρισμός φορτίων στους παράλληλους οπλισμούς ενός πυκνωτή, λόγω εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, προκαλεί τη δημιουργία εσωτερικού ηλεκτρικού πεδίου .  
 α) Εάν δεν υπάρχει διηλεκτρικό υλικό ενδιάμεσα, τότε η χωρητικότητα είναι  $C_0 = \epsilon_0 \cdot (A/d)$   
 β) Εάν υπάρχει ενδιάμεσα διηλεκτρικό υλικό (πορτοκαλί δίπολα), τότε το επαγόμενο ηλεκτρικό πεδίο μειώνεται και αυξάνεται η χωρητικότητα του πυκνωτή σε  $C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (A/d)$  [47], [48]

Σε πιο γενική μορφή ο νόμος Gauss για διηλεκτρικό μπορεί επίσης να γραφτεί και ως εξής:

$$\epsilon_0 \oint \epsilon \vec{E} d\vec{S} = q \tag{2.10}$$

➤ Ηλεκτρική Διαπερατότητα (electric permittivity):

Η ηλεκτρική διαπερατότητα (επιτρεπτότητα) είναι χαρακτηριστική ιδιότητα καθενός διηλεκτρικού και εκφράζει την ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να πολώνεται. Η ηλεκτρική διαπερατότητα είναι ένα αδιάστατο μέγεθος. Η σχέση της οποίας είναι η εξής :

$$\epsilon = C/C_0 \tag{2.11}$$

όπου  $C, C_0$  είναι η χωρητικότητα με διηλεκτρικό υλικό και με το κενό αντίστοιχα.

### 2.3 Πόλωση-Πολωσιμότητα

➤ Πόλωση (polarization, polarisation):

Αν υποθέσουμε ότι σε ένα διηλεκτρικό υπάρχουν  $n$  δίπολα ανά μονάδα όγκου και ότι κάθε ένα από αυτά έχει διπολική ροπή  $\mu$ . Η πόλωση του υλικού θα είναι το διανυσματικό άθροισμα των διπολικών ροπών:

$$\vec{P} = \left\langle \sum \vec{\mu}_i \right\rangle \quad (2.12)$$

Σε ένα ισότροπο υλικό και απουσία εξωτερικού πεδίου το άθροισμα της παραπάνω εξίσωσης είναι μηδέν, εφόσον τα δίπολα είναι τυχαία διευθετημένα. Με την εφαρμογή όμως ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα τείνουν να ευθυγραμμιστούν με τη διεύθυνση του πεδίου. Ακόμη το ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί «διαχωρισμό» θετικών και αρνητικών φορτίων με συνέπεια να εμφανίζονται επαγόμενα δίπολα στο υλικό δημιουργώντας μία νέα συνιστώσα  $m_{\text{επαγ}}$  διπολικής ροπής, που προστίθεται στην προϋπάρχουσα [30] :

$$\vec{m}_i = \vec{\mu}_i + \vec{m}_{i, \text{επαγ}} \quad (2.13)$$

Οπότε αρκεί μία από τις δύο συνεισφορές για να είναι το  $m_i \neq 0$ . Αν το διηλεκτρικό αποτελείται από  $n$  όμοια μόρια των οποίων η διπολική ροπή είναι  $m$ , τότε η πόλωση του υλικού θα είναι:

$$\vec{P} = \left\langle \sum_{i=1}^n m_i \right\rangle \quad (2.14)$$

➤ Πολωσιμότητα (polarizability):

Μία σημαντική μικροσκοπική ηλεκτρική παράμετρος είναι η πολωσιμότητα (ή συντελεστής πόλωσης) η οποία έχει διαστάσεις όγκου και εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή μορίων του διηλεκτρικού υλικού. Ορίζεται ως εξής:

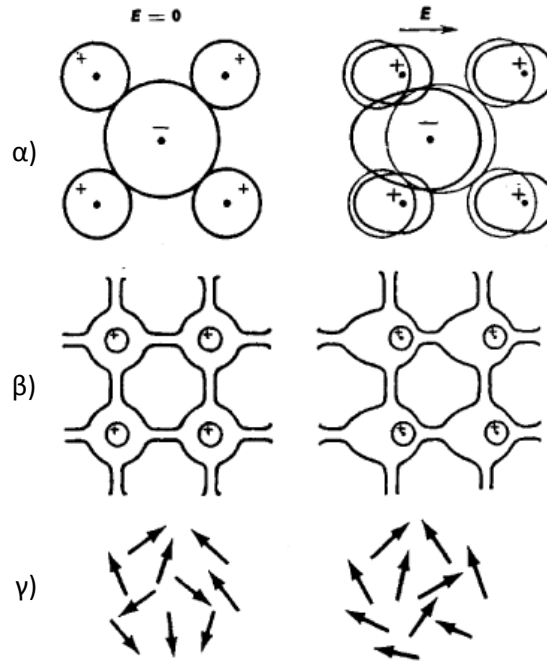
$$a = m/E \quad (2.15)$$

Ενώ για τα πολυατομικά υλικά, ισχύει:  $a_i = m_i/E_i$  (2.16)

όπου ο δείκτης  $i$  αναφέρεται σε διαφορετικά είδη διπόλων.

Ανάλογα με την προέλευση του  $a$ , υπάρχουν δύο είδη πολωσιμότητας: 1) η πολωσιμότητα παραμόρφωσης και 2) η πολωσιμότητα προσανατολισμού. Η πολωσιμότητα παραμόρφωσης, διακρίνεται στην ηλεκτρονική και στην ιοντική-ατομική [30].

1α) Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα,  $a_e$ , επάγεται σε όλα τα άτομα και προκύπτει από τη μετατόπιση του κέντρου του αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονιακού νέφους σε σχέση με τον θετικό πυρήνα του ατόμου, λόγω του πεδίου. Δηλαδή είναι η συνεισφορά στη διπολική ροπή από την παραμόρφωση των ηλεκτρονικών φλοιών.



**Σχήμα 2.3.1:** Μηχανισμοί-Είδη πόλωσης διηλεκτρικού απουσία και παρουσία πεδίου, ανάλογα με το είδος πολωσιμότητας [(α) ηλεκτρονική πόλωση ιοντικών κρυστάλλων, (β) ατομική-ιοντική πόλωση ομοιοπολικών κρυστάλλων, (γ) πολωσιμότητα προσανατολισμού πολικών διηλεκτρικών] [49]

1β) Η ατομική-ιοντική πολωσιμότητα,  $a_a$ , δημιουργείται όταν σε ένα σύνολο μορίων, το εφαρμοζόμενο πεδίο επενεργεί ώστε να μετατοπίζονται τα άτομα ή τα ιόντα από τις θέσεις ισορροπίας τους, προκαλώντας έτσι την ατομική ή ιοντική πόλωση. Πρόκειται δηλαδή για την συνεισφορά στη διπολική ροπή από την παραμόρφωση των μορίων λόγω πεδίου.

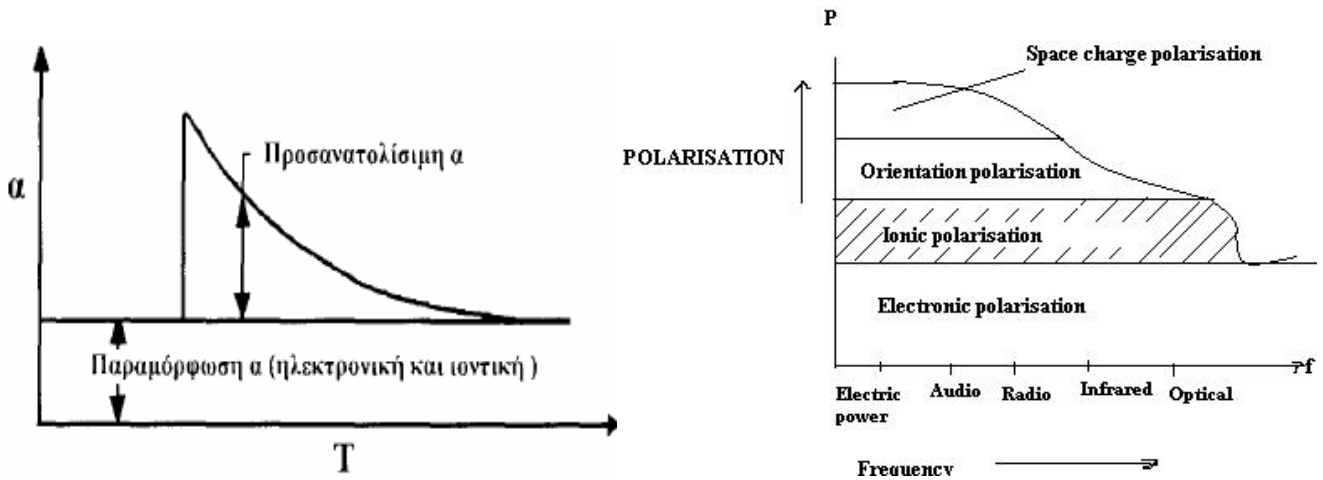
2) Η πολωσιμότητα προσανατολισμού,  $a_d$ , προκύπτει από την περιστροφή των μόνιμων διπολικών ροπών στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Είναι δηλαδή η συνεισφορά στη διπολική ροπή από τον προσανατολισμό των διπόλων.

Η προκύπτουσα συνολική πολωσιμότητα δίνεται από το άθροισμά των επιμέρους συνιστωσών [50]:

$$a = a_e + a_a + a_d \tag{2.17}$$

Δύο είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά ενός πολικού στερεού: i) η θερμοκρασία, που αποτελεί το μέτρο της αταξίας στην κίνηση των

μόνιμων διπόλων, και ii) η αλληλεπίδραση των μορίων ως αποτέλεσμα της πυκνής δόμησης των στερεών.



Σχήμα 2.3.2: Πολωσιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας [46], Πόλωση συναρτήσει της συχνότητας [51]

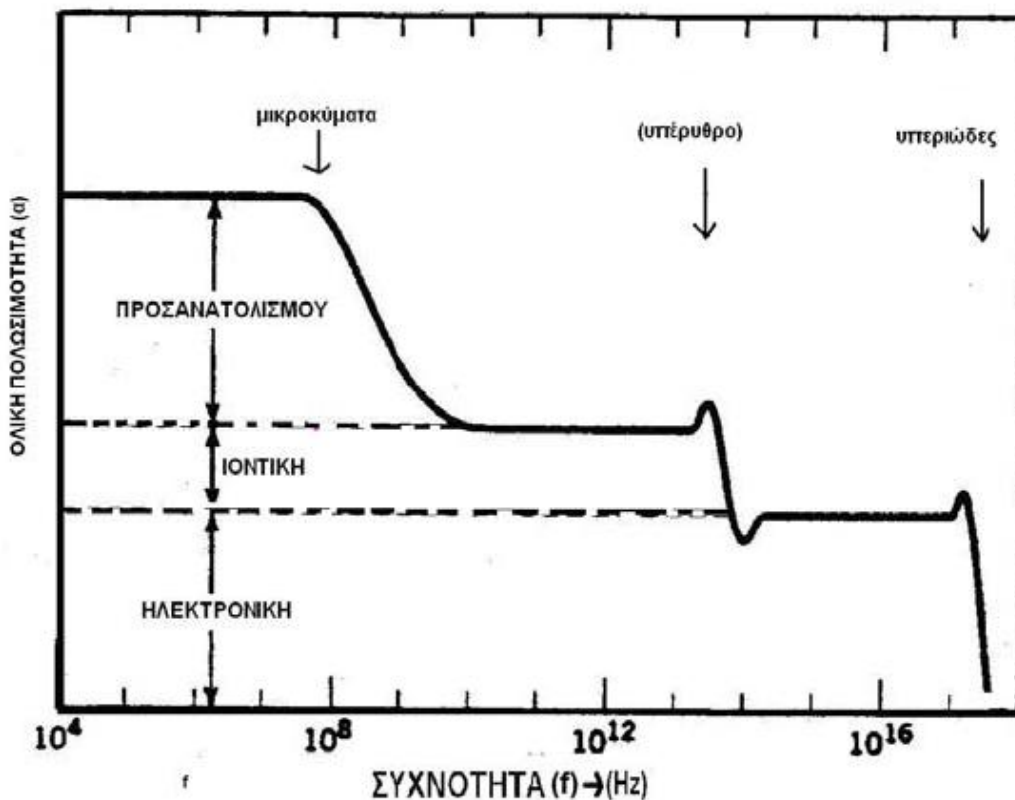
## 2.4 Συμπεριφορά διηλεκτρικής διαπερατότητας παρουσία εναλλασσόμενου πεδίου (AC), Συντελεστής Διασποράς και Παράγοντας Απωλειών κατά Debye

Στην περίπτωση κατά την οποία σε ένα διηλεκτρικό υλικό εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, η εξάρτηση της πολωσιμότητας  $\alpha$  από τη συχνότητα  $f$  είναι πολύπλοκη. Παρατηρούμε στο Σχήμα 2.4.1 την εμφάνιση και των τριών ειδών πολωσιμότητας, σε διαφορετικές περιοχές συχνοτήτων. Υπάρχουν ωστόσο και υλικά που παρουσιάζουν μόνο δύο περιοχές (δηλαδή μόνο δύο είδη πόλωσης).

Οι τύποι της πολωσιμότητας εμφανίζουν διαφορετική απόκριση η κάθε μια σε σχέση με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Όταν η συχνότητα του πεδίου είναι μικρή, όλοι οι τύποι πόλωσης προλαβαίνουν και αποκτούν την τιμή που θα είχαν αν το πεδίο ήταν συνεχές. Καθώς όμως η συχνότητα αυξάνει, η πόλωση δεν έχει τον απαιτούμενο χρόνο να αποκτήσει τη μέγιστη τιμή της.

Η ηλεκτρική συμπεριφορά ενός διηλεκτρικού υλικού που βρίσκεται μέσα σε εναλλασσόμενο πεδίο εξαρτάται από το πλάτος και τη συχνότητα του πεδίου καθώς επίσης και από τη θερμοκρασία και τη μοριακή δομή του υλικού. Όταν η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου είναι χρονικά μεταβαλλόμενη τα μεγέθη της πόλωσης, της πολωσιμότητας και της διηλεκτρικής διαπερατότητας εμφανίζουν εξάρτηση από το χρόνο (η οποία μπορεί να εκφραστεί ως εξάρτηση από τη συχνότητα μεταβολής του ηλεκτρικού πεδίου). Η διεργασία του προσανατολισμού των μοριακών διπόλων, σε σχέση με την πόλωση που προκαλείται από φαινόμενα παραμόρφωσης είναι σχετικά αργή. Όταν τα δίπολα του διηλεκτρικού υλικού έχουν αρκετό χρόνο, από τη στιγμή της εφαρμογής του πεδίου, για να προσανατολιστούν στη διεύθυνση του, τότε επιτυγχάνεται η μέγιστη πόλωση του υλικού. Σε αυτή την τιμή της πόλωσης αντιστοιχεί και η μέγιστη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς που καλείται στατική διηλεκτρική σταθερά ή στατική τιμή της διαπερατότητας  $\epsilon_s$ .

Αμέσως μετά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, στα δίπολα δεν δίνεται αρκετός χρόνος για να προσανατολιστούν στη διεύθυνση του, τότε η διηλεκτρική σταθερά παίρνει μια χαμηλή τιμή που αναφέρεται ως  $\epsilon_\infty$  και οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά σε φαινόμενα παραμόρφωσης (πλωσιμότητα παραμόρφωσης). Η πόλωση που παράγεται σε συνθήκες εναλλασσόμενου πεδίου εναλλάσσει την κατεύθυνση της. Όταν η συχνότητα είναι αρκετά υψηλή λόγω της αδράνειας των διπόλων η πόλωση θα εμφανίζει καθυστέρηση στον προσανατολισμό της προς τη διεύθυνση του πεδίου. Επομένως το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D$  θα εμφανίζει μια γωνιακή διαφορά φάσεως  $\delta$  σε σχέση με το  $E$ .



Σχήμα 2.4.1: Πολωσιμότητα συναρτήσει της συχνότητας [46]

Τα διανύσματα της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D$  και του πεδίου  $E$  στη μιγαδική τους μορφή δίνονται από τις σχέσεις:

$$\vec{D} = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.18)$$

$$\text{και} \quad \vec{E} = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

όπου  $D_0$  και  $E_0$  τα πλάτη των διανυσμάτων  $D$  και  $E$  αντίστοιχα. Με  $\omega$  συμβολίζουμε την κυκλική συχνότητα του πεδίου και  $t$  το χρόνο. Τα δύο παραπάνω μεγέθη σχετίζονται μεταξύ τους, με τη σχέση:

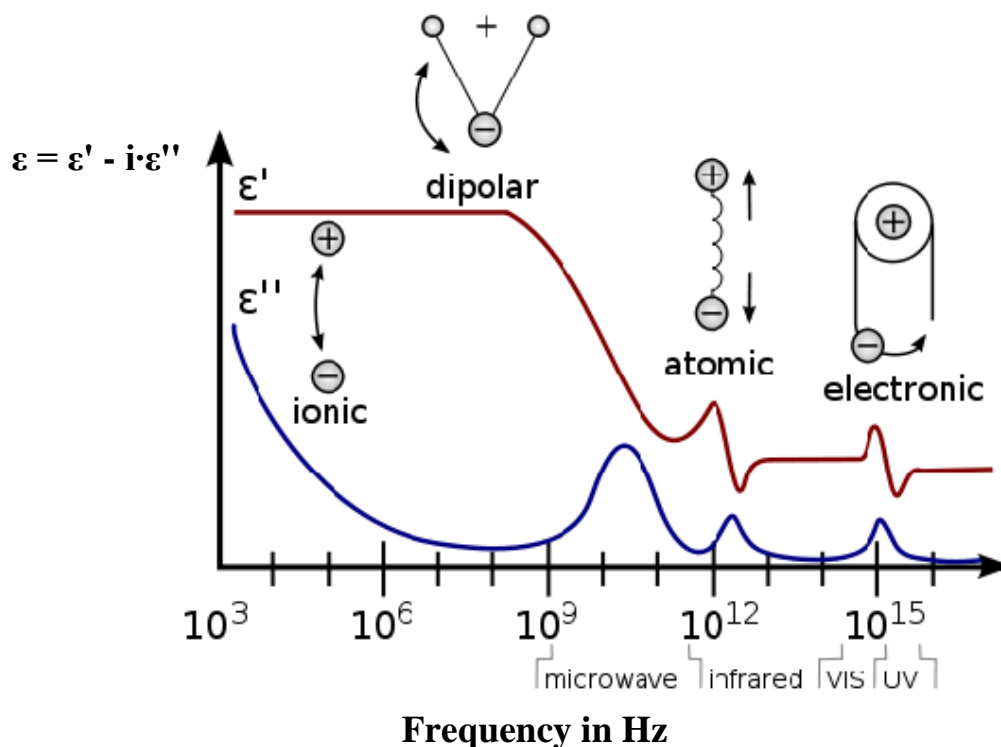
$$D_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon_0 \epsilon^* E_0 e^{i(\omega t)} \tag{2.20}$$

Η ποσότητα  $\epsilon^*$  είναι η **μυγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα**, η οποία ορίζεται ως εξής:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \tag{2.21}$$

Όπου  $\epsilon'$  το **πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας** το οποίο ονομάζεται και **σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα**, το  $\epsilon'$  εκφράζει την ικανότητα του διηλεκτρικού να πολώνεται και σχετίζεται με τη χωρητικότητα ή με άλλα λόγια εκφράζει την αύξηση της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στη διάταξη αυτή, ενώ το  $\epsilon''$  είναι το **φανταστικό μέρος** που ονομάζεται **παράγοντας απωλειών** ή **δείκτης απωλειών** ή αλλιώς **διηλεκτρικές απώλειες του υλικού** και εκφράζει την κατανάλωση ενέργειας στο διηλεκτρικό [3], [12], [30].

Παρόμοια συμπεριφορά με την πολωσιμότητα παρουσιάζουν και το πραγματικό και φανταστικό μέρος τη ηλεκτρικής διαπερατότητας σε όλο το φάσμα συχνοτήτων (Σχήμα 2.4.2). Μόνο που το πραγματικό μέρος εμφανίζει, χαρακτηριστικού τύπου «σκαλοπάτια» (σημείο καμπής), ενώ το φανταστικό χαρακτηριστικού τύπου κορυφές-μέγιστα, όπου σε κάθε χαρακτηριστικό σημείο φαίνεται και η αιτία της πολωσιμότητας [52].



**Σχήμα 2.4.2:** Πραγματικό και φανταστικό μέρος ηλεκτρικής διαπερατότητας για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Ποικίλα είδη πολωσιμότητας, πραγματοποιούνται ανάλογα τη συχνότητα, με παράλληλη εμφάνιση φαινομένων χαλάρωσης: ιοντική χαλάρωση και χαλάρωση διπόλου, καθώς και ατομικός και ηλεκτρονικός συντονισμός σε υψηλότερες συχνότητες [52]

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το **πραγματικό** (dielectric permittivity) και το **φανταστικό** (dielectric loss) **μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας** είναι:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (2.22) \quad \text{και} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (2.23)$$

συνεπώς προκύπτει ότι:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (2.24)$$

η σχέση αυτή ορίζει το **συντελεστή διασποράς** ή **παράγων διηλεκτρικής καταναλώσεως** (dielectric dissipation factor) ή **παράγων ισχύος** (power factor) ή **απώλεια εφαπομένης** (loss tangent) ή την **εφαπτόμενη των απωλειών του διηλεκτρικού υλικού**,  $\tan \delta$ . Η φυσική σημασία του παραπάνω όρου μπορεί να αποδοθεί ως ο λόγος της δαπανούμενης ενέργειας προς την αποθηκευόμενη ενέργεια ανά κύκλο φόρτισης. Η γωνία απωλειών, αποτελεί ένα δείκτη για την επιλογή ενός διηλεκτρικού υλικού. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της γωνίας απωλειών τόσο το υλικό έχει καλύτερη διηλεκτρική συμπεριφορά [3], [12], [30].

Αν εξετάσουμε την περίπτωση όπου το ηλεκτρικό πεδίο εμφανίζει ημιτονοειδή εξάρτηση από το χρόνο, τότε η προκαλούμενη πόλωση θα εναλλάσσει την κατεύθυνση της ανάλογα με τη φορά του πεδίου. Όπως αναφέραμε παραπάνω παρατηρείται μια διαφορά φάσης μεταξύ της έντασης και της ηλεκτρικής μετατόπισης. Η εξάρτηση των διανυσμάτων της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D$  και του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  από το χρόνο, σε ένα διηλεκτρικό μέσο, περιγράφεται από την παρακάτω διαφορική εξίσωση:

$$\tau \frac{d\vec{D}(t)}{dt} + \vec{D}(t) = \tau \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \varepsilon_0 \varepsilon_s \vec{E}(t) \quad (2.25)$$

όπου  $\tau$  είναι ο χρόνος χαλάρωσης του διηλεκτρικού υλικού υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου και  $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty$  οι τιμές της ηλεκτρικής διαπερατότητας όταν  $t \rightarrow 0$  και  $t \rightarrow \infty$  αντίστοιχα. Ως **χρόνος χαλάρωσης**  $\tau$ , ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το υλικό σε κατάσταση ισορροπίας. Στην περίπτωση πόλωσης διηλεκτρικού υλικού ο χρόνος χαλάρωσης (relaxation time) μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της έντασης της αλληλεπίδρασης μεταξύ διπόλων και συστήματος.

Θεωρούμε ότι το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι της μορφής  $E(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}$ , το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης θα είναι της μορφής  $D(t) = D_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}$ . Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις των  $E(t)$  και  $D(t)$  στην παραπάνω εξίσωση προκύπτει:

$$\frac{D(t)}{\varepsilon_0 E(t)} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty (i\omega \tau)}{1 + i\omega \tau} \quad (2.26)$$

Με χρήση της εξίσωσης:

$$\epsilon^* = \frac{D(t)}{\epsilon_0 E(t)} \quad (2.27)$$

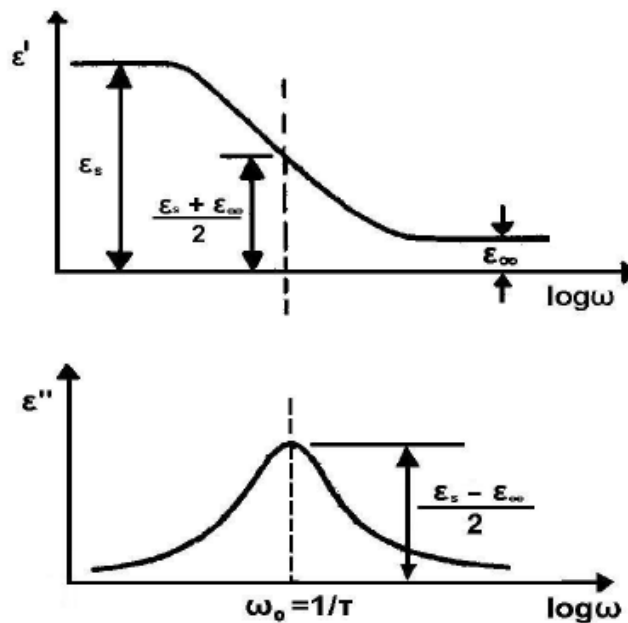
και αναδιατάσσοντας τους όρους καταλήγουμε στην εξίσωση διασποράς του Debye:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.28)$$

Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.29) \quad \text{και} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.30)$$

Οι γραφικές παραστάσεις των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσεων του  $\log(\omega)$  δίνονται στη συνέχεια:



**Σχήμα 2.4.3:** Οι καμπύλες των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσεων του  $\log(\omega)$  [30]

Από τη γραφική παράσταση  $\epsilon''=f(\omega)$  παρατηρούμε ότι το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών εμφανίζεται στη συχνότητα  $\omega_0 = 1/\tau$  και είναι ίσο με :

$$\epsilon''_{\omega_0} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \quad (2.31)$$

ενώ στην ίδια συχνότητα το  $\epsilon'$  είναι:



$$\varepsilon'_{\omega_0} = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (2.32)$$

Η θεωρία Debye περιγράφει μια διεργασία χαλάρωσης που χαρακτηρίζεται από ένα μόνο χρόνο χαλάρωσης και ισχύει για αέρια και για πολύ αραιά πολικά υγρά. Όμως στην στερεά κατάσταση, λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων και των μορίων εμφανίζονται περισσότεροι του ενός χρόνοι χαλάρωσης και η θεωρία Debye συμπληρώνεται από τις θεωρήσεις Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami που προϋποθέτουν συμμετρική, μη συμμετρική και υπέρθεση συμμετρικής και μη συμμετρικής κατανομής των χρόνων χαλάρωσης [53]. Η έκφραση της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας για κάθε μια θεώρηση που αναφέρθηκε προηγουμένως, καθώς και της θεωρίας Debye δίνονται στις σχέσεις που ακολουθούν [54]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{Debye})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{Cole-Cole})$$

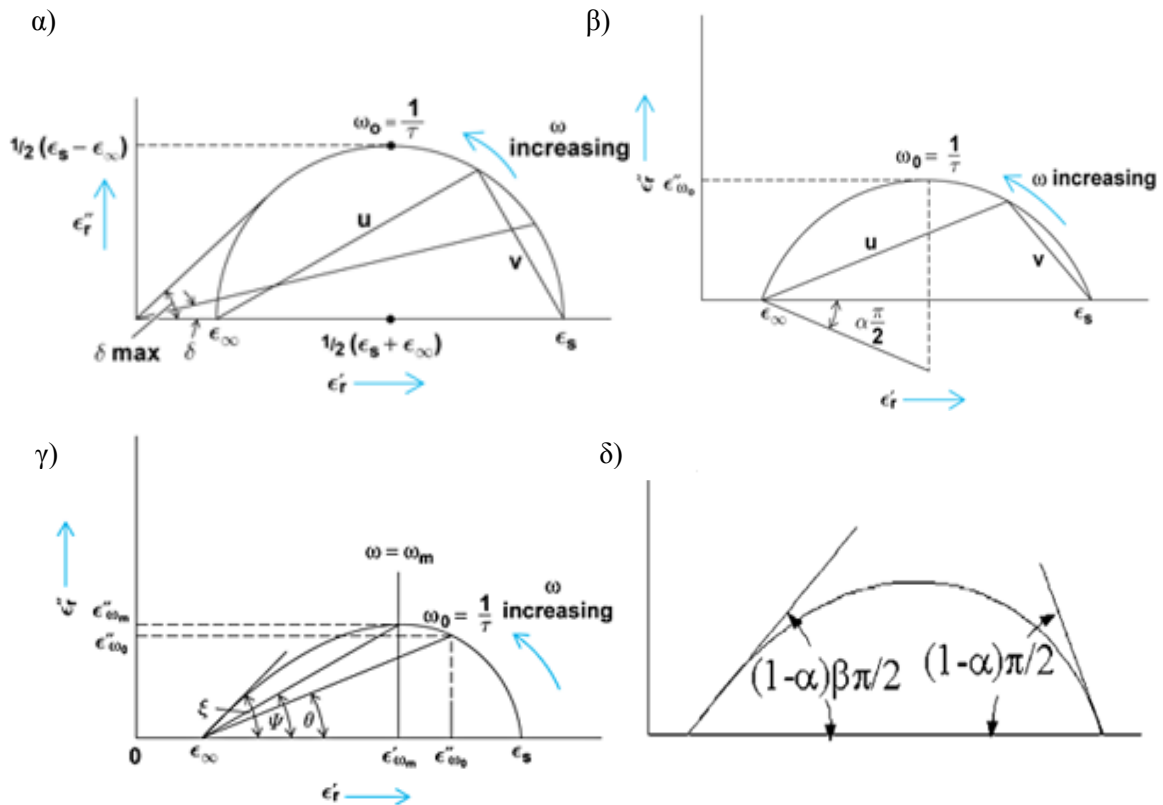
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau^\gamma} \quad (\text{Cole-Davidson})$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha} \gamma} \quad (\text{Havriliak-Negami})$$

(σχέσεις 2.33-2.36)

όπου,  $\alpha, \gamma$ , σταθερές [54].

Μία ακόμα μέθοδος αναπαράστασης των καμπυλών των  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$ , συναρτήσει της συχνότητας πεδίου  $\omega$ , δίνεται από τη γραφική παράσταση του πρώτου ως προς το δεύτερο, δηλαδή  $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ . Τα γραφήματα αυτά αναφέρονται ως **διαγράμματα Argand** καθώς και ως **διαγράμματα Cole-Cole** (Σχήμα 2.4.4).



**Σχήμα 2.4.4:** Διαγράμματα: α) Debye, β) Cole-Cole, γ) Cole-Davidson [55], δ) Havriliak-Negami [56]

Κατά τη θεώρηση Debye τα σημεία ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) βρίσκονται επάνω σε ημικόκλιο με κέντρο στον άξονα του  $\epsilon'$  και τον τέμνουν στα σημεία  $\epsilon' = \epsilon_s$  και  $\epsilon' = \epsilon_\infty$ . Η θεώρηση Cole–Cole περιγράφει μια διεργασία που έχει συμμετρική κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Το Cole-Cole διάγραμμα της διεργασίας δίνει κύκλο με το κέντρο του να είναι μετατοπισμένο κάτω από τον άξονα  $\epsilon'$ . Αντίθετα, η θεώρηση Cole-Davidson περιγράφει μια διεργασία όπου η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης είναι μη-συμμετρική και τα σημεία ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) βρίσκονται επάνω σε ένα πεπλατυσμένο ημικόκλιο που το κέντρο του είναι μετατοπισμένο κάτω από τον άξονα  $\epsilon'$ . Τέλος, η θεώρηση Havriliak–Negami περιγράφει μια διεργασία στην οποία έχουμε υπέρθεση συμμετρικής και μη συμμετρικής κατανομής χρόνων χαλάρωσης, με τα σημεία ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) να βρίσκονται επάνω σε ένα παραμορφωμένο ημικόκλιο [53].

Στη συνέχεια, παρατίθεται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας όπως προκύπτει από κάθε θεώρηση. Γεγονός είναι ότι σε όλες τις παρακάτω θεωρήσεις η προσέγγιση Debye προκύπτει ως οριακή περίπτωση [57], [58]:

Cole-Cole:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \left[ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{a\pi}{2}\right)}$$

όπου  $0 \leq \alpha < 1$ ,  $a=0$  για τη διεργασία Debye

(σχέσεις 2.37, 2.38)

Cole-Davidson:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \Phi)^\gamma \cos \gamma\Phi$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \Phi)^\gamma \sin \gamma\Phi$$

(σχέσεις 2.39, 2.40)

όπου  $\tan \Phi = \omega\tau$  και  $\omega_{\max} \tau = \tan \left[ \frac{1}{(\gamma+1)} \frac{\pi}{2} \right]$  όπου  $\Phi, \gamma$  σταθερές και  $0 < \gamma \leq 1$ ,  $\gamma=1$  για τη διεργασία Debye.

Havriliak-Negami:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\cos \gamma\Phi)}{\left[ 1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{a\pi}{2} \right]^{\frac{\gamma}{2}}}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\sin \gamma\Phi)}{\left[ 1 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{a\pi}{2} \right]^{\frac{\gamma}{2}}}$$

(σχέσεις 2.41, 2.42)

όπου,  $\tan\Phi = \omega\tau$  με  $\Phi, a, \gamma$  σταθερές και  $a=0$  όπως και  $\gamma=1$  για τη διεργασία Debye [54].

## 2.5 Διηλεκτρικές ιδιότητες Πολυμερών

Τα πλαστικά συμπεριφέρονται διαφορετικά στα ηλεκτρικά πεδία. Τα **μέταλλα** έχουν πολλά ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου τους, τα οποία με εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου κινούνται και μάλιστα συμμετέχοντας γύρω από όλους τους πυρήνες. Έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  των μετάλλων δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την χημική φύση των μετάλλων (π.χ.  $\sigma_{Ag}=590.000$  S/cm,  $\sigma_{Al}=330.000$  S/cm,  $\sigma_{Fe}=100.000$  S/cm).

Προκειμένου για μη ιοντικά (δηλαδή μη διστάμενα σε ιόντα) πολυμερή, τα ηλεκτρόνια τους είναι ισχυρά συνδεδεμένα με τον πυρήνα του ατόμου τους. Τα ζεύγη ηλεκτρονίων των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ δύο ατόμων δεν κατανέμονται ισοδύναμα σε αυτά τα άτομα, δηλαδή πλησιάζουν περισσότερο το ένα άτομο έναντι του άλλου. Το **μόνιμο δίπολο** που προκύπτει, εάν εφαρμοσθεί ένα ηλεκτρικό πεδίο προσανατολίζεται στη διεύθυνση του πεδίου. Σε ορισμένες ομάδες ατόμων, ηλεκτρόνια (δηλαδή αρνητικά φορτισμένα σωματίδια) μετακινούνται στην αντίθετη διεύθυνση, από αυτή των θετικά φορτισμένων πυρήνων των ατόμων, δίνοντας έτσι **δίπολα εξ'επαγωγής**. Η **πολικότητα** είναι δύσκολο να προσδιοριστεί κατ'ευθείαν. Συνήθως αυτή μετράται από τον λόγο χωρητικοτήτων ενός πυκνωτή στο κενό και στο δοκίμιο, δηλαδή έτσι προσδιορίζεται η **σχετική διαπερατότητα**  $\epsilon_r$  (relative permittivity) του δοκιμίου ή η αποκαλούμενη **διηλεκτρική σταθερά** (dielectric constant). Η τιμή της  $\epsilon_r$  είναι χαμηλή για μη πολικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο), υψηλότερη για πολυμερή με ομάδες που μπορούν να υποστούν πολικότητα (π.χ. πολυστυρένιο) και ακόμη υψηλότερη για πολικά πολυμερή (π.χ. πολυαμίδια ξηρά, δηλαδή χωρίς υγρασία).

Η  $\epsilon_r$  των **μη πολικών πολυμερών** ελαττώνεται με αυξανόμενη θερμοκρασία. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούν σε διαστολή του όγκου, οπότε αυξάνει η απόσταση μεταξύ των ατόμων με συνέπεια να ελαττώνονται οι δυνάμεις διασποράς. Η  $\epsilon_r$  των **πολικών πολυμερών** όμως αυξάνει με αυξανόμενη θερμοκρασία, διότι τα δίπολα αποκτούν μεγαλύτερη κινητικότητα, ιδιαίτερα πάνω από την υαλώδη θερμοκρασία  $T_g$  του πολυμερούς. Η πλαστικοποίηση αυξάνει την κινητικότητα των διπόλων. Η  $\epsilon_r$  αυξάνει επίσης με αυξανόμενη ποσότητα νερού (π.χ. που προέρχεται από υγρασία) στο πλαστικό (καθόσον η  $\epsilon_r$  του νερού είναι  $\epsilon_r=81$ ). Ακόμη η  $\epsilon_r$  αυξάνει με αυξανόμενη κινητικότητα των τμημάτων τη αλυσίδας του μακρομορίου ( $\epsilon_r=13$  για το cis-1.4-πολυϊσοπρένιο, ενώ  $\epsilon_r=3-8$  για πλαστικά). Έτσι πλαστικά τροποποιημένα με ελαστικό έχουν υψηλότερη τιμή  $\epsilon_r$  σύμφωνα με τον κανόνα της αναμείξεως (δηλαδή βάσει της συγκεντρώσεως/λόγου τους). Στον Πίνακα 2.5.1, παρουσιάζονται οι τιμές των ηλεκτρικών ιδιοτήτων διάφορων πολυμερών.

**Πίνακας 2.5.1:** Ηλεκτρικές Ιδιότητες Πολυμερών [12]

Πολυμερές	$\Delta w$ [%]	$\rho$ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	$R$ [ $\Omega$ ]	$\epsilon_r$	$\tan\delta$	$S$ [ $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ ]	$v$ [V]
PTFE	0	$10^{18}$		2,15	0,0001	40	>600
PE	0,05	$10^{17}$	$10^{13}$	2,3	0,0007	70	600
PS	0,1	$10^{18}$	$10^{15}$	2,5	0,0002	140	500
ABS		$10^{15}$	$10^{13}$	3,2	0,02	15	600
PVC	<1,8	$10^{15}$	$10^{13}$	<3,7	0,015	<50	<600
PA 6.ξηρό	0	$10^{15}$		3,7	0,03	<150	600
PA 6.θερμοστατισμένο		$10^{12}$		7	0,3	80	600

Όπου:

$\Delta w$ : προσρόφηση νερού σε 50% σχετική υγρασία	$\rho$ : ειδική αντίσταση	S: διηλεκτρική αντοχή
$\epsilon_r$ : διηλεκτρική σταθερά (ή σχετική διαπερατότητα)	R: ηλεκτρική αντίσταση	$u$ : αντίσταση ανιχνεύσεως
	$\tan\delta$ : διηλεκτρική εφαπτομένη απωλειών	

Μικρής εντάσεως ηλεκτρικά πεδία προκαλούν ένα προσανατολισμό των διπόλων του διηλεκτρικού υλικού (που τοποθετείται ανάμεσα από τις δύο πλάκες του πυκνωτή). Υψηλότερης εντάσεως πεδία απομακρύνουν ηλεκτρόνια από μερικά άτομα και έτσι προκύπτουν **ιόντα**. Αυτά τα ιόντα είναι εκείνα που **άγουν** ηλεκτρικά στα διηλεκτρικά πολυμερή και **όχι τα ηλεκτρόνια**, τα οποία άγουν ηλεκτρικά στα μέταλλα.

Με βάση λοιπόν την παραπάνω παρατήρηση, ισχύουν τα εξής για τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών: Η ειδική αντίσταση ελαττώνεται με αυξανόμενη ποσότητα πολικών ομάδων και κινητικότητα των τμημάτων της αλυσίδας του μακρομορίου. Η τιμή της  $\rho$  διηλεκτρικών πολυμερών ελαττώνεται με αυξανόμενη τιμή της  $\epsilon_r$  και τελικά σταθεροποιείται για  $\epsilon_r > 8$  (Πίνακας 2.5.1). Επίσης η  $\rho$  ελαττώνεται με την θερμοκρασία, ενώ στα μέταλλα αυξάνει.

Από την άλλη μεριά, η ηλεκτρική επιφανειακή αντίσταση R εξαρτάται από πολύ περισσότερους παράγοντες σε σχέση με την ειδική αντίσταση  $\rho$ . Ειδική σημασία έχει η **υγρασία**, καθώς οδηγεί σε σημαντικές ιοντικές αγωγιμότητες, εάν υπάρχουν μικρά ποσά επιφανειακών ακαθαρσιών. Έτσι ως αριθμητικές τιμές (διότι πρόκειται για δύο διαφορετικά φυσικά μεγέθη) οι αντιστάσεις R είναι συχνά 2 έως 3 τάξεις μεγέθους χαμηλότερες από τις ειδικές αντιστάσεις  $\rho$ . Εξωτερικοί παράγοντες (πέραν της υγρασίας), όπως η θερμοκρασία, αλλά και πρόσθετες ουσίες που ενδεχομένως υπάρχουν στη μορφοποιημένη μάζα του πολυμερούς (όπως πλαστικοποιητές) επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες.

Προκειμένου για την **διηλεκτρική απώλεια** (dielectric loss) αυτή οφείλεται σε απώλεια ηλεκτρικής ενέργειας με μετατροπή σε θερμική ενέργεια. Εάν εφαρμοσθεί ένα εναλλασσόμενο ρεύμα (alternating current), τα **δίπολα** προσπαθούν να ακολουθήσουν την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Ο απαιτούμενος χρόνος εξομαλύνσεως αντιστοιχεί στο χρόνο προσανατολισμού των ομάδων και των μορίων. Όσο ταχύτερη είναι η μεταβολή, τόσο μεγαλύτερη είναι η υστέρηση προσανατολισμού ως προς το πεδίο και τόσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτρική ενέργεια που καταναλώνεται (από μετατροπή σε θερμική ενέργεια). Ο λόγος της απώλειας ισχύος προς την συνολική ισχύ εξόδου ισοδυναμεί με τη Σχέση 2.24, όπου ορίζεται το  $\tan\delta$ .

Το γινόμενο  $\epsilon \cdot \tan\delta$  ονομάζεται **παράγων απώλειας** (loss factor). Πολυμερή (όπως π.χ. το PVC) με υψηλό παράγοντα απώλειας μπορούν να θερμανθούν και έτσι να συγκολληθούν κάτω από πεδία υψηλών συχνοτήτων. Πολυμερή (όπως π.χ. PE, PS) με χαμηλό παράγοντα απώλειας αποτελούν εξαιρετικούς μονωτές για αγωγούς υψηλών

συχνοτήτων. Η φανταστική και η πραγματική διαπερατότητα, εξαρτώνται από την συχνότητα του εναλλασσόμενου ρεύματος. Το  $\epsilon''$ , στα πολυμερή προκαλείται από την διάσπαση πολικών ομάδων που είναι στο ίδιο πολυμερές ή έχουν εισαχθεί σε αυτό ορισμένες ακαθαρσίες. Μεταπτώσεις και χαλαρώσεις (θα αναλυθούν σε επόμενη παράγραφο) καταναλώνουν ενέργεια και έτσι παρατηρούνται τα σημεία καμπής και τα μέγιστα στα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας. Αυτές οι πολικές ομάδες πρέπει να είναι ιοντικής φύσεως, επειδή η ηλεκτρική αγωγομότητα συνήθων πλαστικών αυξάνει έντονα με την θερμοκρασία, ενώ η ηλεκτρονική αγωγομότητα μεταβάλλεται πολύ λιγότερο με την θερμοκρασία. Θερμότητα προκαλείται από την  $\epsilon''$ . Η χαμηλή θερμική αγωγομότητα των πλαστικών δεν επιτρέπει την διασκόρπιση (μεταφορά) θερμότητας και έτσι η θερμοκρασία του δοκιμίου αυξάνει. Κατά συνέπεια, η ιοντική ηλεκτρική αγωγομότητα, αυξάνει έντονα μέχρις ότου συμβεί τελικά μία απότομη μεταβολή/διαρροή (breakdown arc-through). Η αντίσταση έναντι μιας τέτοιας διαρροής μετράται με την **διηλεκτρική αντοχή ή διηλεκτρική ισχύς S** (dielectric strength) του πλαστικού (Πίνακας 2.5.1).

Η **αντίσταση ανιχνεύσεως** (tracking resistance) είναι δύσκολο να μετρηθεί λόγω των χαμηλών τιμών της επιφανειακής αντιστάσεως. Για αυτό το λόγο αυτή προσδιορίζεται μέσω πρότυπων μεθόδων που π.χ. προσδιορίζουν την μέγιστη τάση που μπορεί να εφαρμοσθεί στο δοκίμιο χωρίς να προκληθεί αλλοίωση/ανίχνευση σε αυτό το δοκίμιο, όταν ταυτόχρονα προστίθεται ορισμένη ποσότητα υδατικού διαλύματος  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται ότι έχει καλή αντίσταση ανιχνεύσεως, εάν κατά την αποικοδόμησή του σχηματίζει πτητικά προϊόντα αποσυνθέσεως και όχι άνθρακα, όπως π.χ. ο σχηματισμός μονομερούς (μεθακρυλικού μεθυλίου) κατά τον σχηματισμό του PMMA.

Μεγάλη σημασία, όχι μόνον θεωρητική, αλλά και πρακτική, έχει η **ηλεκτροστατική φόρτιση** (electrostatic charging) των πολυμερών. Ο **στατικός ηλεκτρισμός** (static electricity) προέρχεται από μία περίσσεια ή έλλειψη ηλεκτρονίων πάνω σε μία μονωτική ή μη γειωμένη επιφάνεια. Αυτός μπορεί να δημιουργηθεί με τριβή δύο επιφανειών μεταξύ τους (τριβοηλεκτρική φόρτιση) ή με επαφή μιας επιφάνειας με ιονισμένο αέρα. Έτσι κατά την τριβή δύο μη-αγωγών, που έχουν επιφανειακή αντίσταση τουλάχιστον  $10^7$  έως  $10^8 \Omega$ , οι οριακές επιφάνειες τους φορτίζονται διαφορετικά ηλεκτροστατικά με μεταφορά ηλεκτρονίων. Η ύλη γενικά, φορτίζεται ηλεκτροστατικά, εάν η ηλεκτρική αγωγομότητα της είναι μικρότερη από περίπου  $10^{-8} \text{ S/cm}$  και η σχετική υγρασία χαμηλότερη από 70%. Όλα τα συνήθη πολυμερή μπορούν να φορτισθούν ηλεκτροστατικά, πράγμα που οφείλεται στην υψηλή επιφανειακή αντίσταση τους (Πίνακας 2.5.1). Έτσι η ηλεκτροστατική φόρτιση μπορεί να εμφανιστεί με επαφή υπό τριβή επιφανειών πολυμερούς με άλλο πολυμερές ή άλλο μη αγωγό, καθώς επίσης με ρεύμα αέρα. Οι αρνητικές συνέπειες αυτού του φαινομένου είναι η έλξη σκόνης, η εμφάνιση σπινθήρων και το κόλλημα μεταξύ λεπτών φύλλων, γεγονός τα οποία είναι δυσάρεστα κατά την επεξεργασία και τη χρήση των πολυμερών. Έτσι π.χ. σε επικίνδυνους για έκρηξη χώρους πρέπει να προσεχθεί ότι δάπεδα από πολυμερή (PVC) μπορούν να προκαλέσουν τη φόρτιση των διερχομένων

προσώπων και κατά συνέπεια να σχηματισθούν σπινθήρες κατά την επαφή τους με γειωμένα αντικείμενα.

Η ηλεκτροστατική φόρτιση μπορεί να αντιμετωπιστεί με ενσωμάτωση αγώγιμων προσθέτων (όπως carbon black, σκόνη μετάλλων) μέσα στο πλαστικό, γεγονός που χαρακτηρίζεται ως χρησιμοποίηση εσωτερικών αντιστατικών μέσων (internal antistatics). Τα εξωτερικά αντιστατικά μέσα (external antistatics), ελαττώνουν την επιφανειακή τάση αυξάνοντας την πολικότητα της επιφάνειας με χρησιμοποίηση πρόσθετων που απορροφούν υγρασία ή με ελάττωση της τριβής με λιπαντικά ή με επικάλυψη του υλικού με PTFE. Τα εξωτερικά αντιστατικά μέσα φθείρονται και πρέπει να ανανεώνονται κατά ορισμένα χρονικά διαστήματα. Η προσθήκη των αντιστατικών μέσων (ιδιαίτερα των εσωτερικών) γίνεται κατά την επεξεργασία τροποποίησης και μορφοποίησης του πολυμερούς. Η αποφυγή της επιφανειακής φορτίσεως μπορεί επίσης να γίνει με ιονισμό του αέρα, ενέργεια που μερικές φορές επιχειρείται σε βιομηχανικές μονάδες [12].

## 2.6 Μηχανισμός Πόλωσης Διηλεκτρικού

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στην επιφάνεια των παράλληλων βάσεων ενός πυκνωτή που περιέχει ένα διηλεκτρικό, τα ατομικά και τα μοριακά φορτία στο διηλεκτρικό μετακινούνται από την θέση ισορροπίας τους, οπότε λέμε ότι το υλικό πολώθηκε. Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί πόλωσης στα πολυμερικά υλικά που μελετώνται με διηλεκτρική φασματοσκοπία [54], [59], [60]:

- 1) πόλωση λόγω μετατόπισης φορτίου,
- 2) πόλωση λόγω προσανατολισμού των μόνιμων διπόλων.

Η μετακίνηση φορτίων αυξάνει την αγωγιμότητα. Η μετρούμενη αγωγιμότητα περιλαμβάνει συνεισφορές από εξωγενή φορτία (πχ. ιονισμένες προσμίξεις) και ενδογενή μετακινούμενα φορτία (πχ. πρωτόνια μεταφέρονται μεταξύ των δεσμών υδρογόνου). Η εξωγενής αγωγιμότητα κοινώς θεωρείται ότι είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους σύμφωνα με το μοντέλο ιξώδους για την μεταφορά φορτίου (νόμος του Stokes), υπονοώντας υλικά υψηλού ιξώδους πρέπει να φέρουν μηδενική αντίσταση, που ποτέ δεν συμβαίνει. Αυτό σημαίνει ότι η προέλευση της αγωγιμότητας σε ευρέως διασταυρωμένα πολυμερικά δίκτυα θα μπορούσε να εντοπιστεί έστω εν μέρει, στα ενδογενή μετατοπιζόμενα φορτία, των οποίων η ύπαρξη στα στερεά καταγράφεται στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, ενώ η εξωγενής αγωγιμότητα μειώνεται ως αποτέλεσμα της αύξησης του ιξώδους, η ενδογενής αγωγιμότητα μπορεί να ακολουθήσει ένα πιο σύνθετο πρότυπο, και ως εκ τούτου η επιδεικνυόμενη τάση της ολικά (μετρούμενης) αγωγιμότητας θα εξαρτάται από πιο μηχανισμό (ενδογενή ή εξωγενή) κυριαρχεί στην απόκριση. Ως άμεση συνέπεια αυτής της συνεργασίας μεταξύ ενδογενούς και εξωγενούς συνεισφοράς, η μετρούμενη τιμή μπορεί να παρουσιάζει διαφορετική τάση, όπως επιβεβαιώνεται και αλλού.

Όταν υλικά που παρουσιάζουν μόνιμα δίπολα τοποθετούνται σε ηλεκτρικό πεδίο, προσανατολισμός των διπόλων ή πόλωση των διπόλων παράγεται ως αποτέλεσμα της ευθυγράμμισης των διπόλων με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Ο προσανατολισμός των μόνιμων διπόλων περιλαμβάνει συνεταιριστική κίνηση μοριακών τμημάτων σε παχύρρευστο μέσο με κατάλληλες χρονικές κλίμακες από την διηλεκτρική φασματοσκοπία. Η χρονο-εξαρτώμενη απώλεια του προσανατολισμού των διπόλων κατά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου καλείται διπολική χαλάρωση.

Υπάρχουν δύο πρόσθετες πτυχές της προκαλούμενης πόλωσης που κάποιος θα έπρεπε να αναγνωρίσει και να υπολογίσει για την ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το πρώτο είναι η πόλωση των ηλεκτροδίων, που προκύπτει από την συσσώρευση ιόντων στην επιφάνεια πολυμερούς - ηλεκτροδίου. Η δεύτερη πτυχή είναι η πόλωση λόγω της δημιουργίας φορτίων στην επιφάνεια (ή ακριβώς κάτω από την επιφάνεια) μεταξύ των συστατικών του ετερογενούς συστήματος. Αυτή η πόλωση είναι γνωστή ως διεπιφανειακή φορτίου χώρου ή πόλωση Maxwell/ Wanger/ Sillars [60].

## 2.7 Φαινόμενα α- και β-Χαλάρωσης

### 2.7.1 Γενικά

Το φαινόμενο της α-χαλάρωσης συσχετίζεται με την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στα διαγράμματα διηλεκτρικών μετρήσεων εμφανίζεται σε τιμές χαμηλών συχνοτήτων. Ενώ αντίθετα, η διηλεκτρική β-χαλάρωση των αμόρφων πολυμερών προκύπτει από τις εντοπισμένες περιστροφικές διακυμάνσεις των διανυσμάτων του διπόλου [59],[60].

Μία προσέγγιση της β-χαλάρωσης έγινε από τους Goldstein και Johari. Ισχυρίστηκαν ότι η β-χαλάρωση είναι ένα γενικό χαρακτηριστικό της υαλώδους μετάβασης και της άμορφης κατάστασης. Συνεπώς τέτοιες διεργασίες όπως η β-χαλάρωση, θα μπορούσαν να παρατηρηθούν εκτός από πολυμερικά συστήματα και σε μία μεγάλη κατηγορία «υαλοποιήσιμων» υλικών όπως χαμηλού μοριακού βάρους υαλοποιημένα υγρά και άκαμπτα μοριακά γυαλιά. Επίσης σε πολυμερή στα οποία τα δίπολα έχουν συνδεθεί σταθερά στην κυρίως αλυσίδα η διηλεκτρική β-χαλάρωση ήταν ήδη γνωστή πριν ο Goldstein και ο Johari την παρατηρήσουν για συστήματα χαμηλού μοριακού βάρους. Πρόσφατα η συζήτηση για την β-χαλάρωση επανήλθε γιατί πιστεύεται ότι έρευνα αυτής της διαδικασίας μπορεί να βοηθήσει στην κατανόηση της φύσης της δυναμικής της υαλώδους μετάβασης, που είναι ένα άλυτο πρόβλημα για την φυσική συμπυκνωμένης ύλης. Ως γενικό συμπέρασμα κάποιος μπορεί να ισχυριστεί ότι η β-χαλάρωση μπορεί να είναι ενδομοριακής φύσης χαλάρωση [54].

Γενικά σαν χρόνο χαλάρωσης, ορίζουμε τον χρόνο που χρειάζεται ένα δίπολο για να προσανατολιστεί με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Ο χρόνος χαλάρωσης, είναι ένα μέγεθος που χρησιμοποιείται ευρέως στις διηλεκτρικές μετρήσεις και εξαρτάται από το υλικό και την θερμοκρασία της μέτρησης. Έτσι ενδεικτικά παρακάτω θα δοθεί η σχέση υπολογισμού του για την β-χαλάρωση. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση



του ρυθμού χαλάρωσης (relaxation rate),  $f_{p\beta}$  της β-χαλάρωσης μπορεί να περιγραφεί γενικά από την σχέση του Arrhenious:

$$f_{p\beta} = f_{\infty\beta} \cdot \exp \left[ \frac{-E_a}{k_B T} \right] \quad (2.43)$$

όπου  $f_{\infty\beta}$  ο προεκθετικός συντελεστής. Για εντοπισμένες κινητικές διεργασίες το  $f_{\infty\beta}$  λαμβάνει τιμές μεταξύ  $10^{12}$  με  $10^{13}$  Hz. Η ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  εξαρτάται και από τα εσωτερικά περιστροφικά φράγματα και από το περιβάλλον της κινούμενης μονάδας. Η επιρροή του μοριακού περιβάλλοντος, παίζει επίσης ρόλο σε σχέση με την ακαμψία-κινητικότητα της μήτρας, όπως συμβαίνει πιο έντονα στα ακρυλικά πολυμερή. Τυπικές τιμές της  $E_a$  είναι 20 έως 50 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Μία ακόμα παράμετρος η οποία υπολογίζεται σε πειράματα διηλεκτρικών μετρήσεων είναι η **διηλεκτρική ισχύς**,  $\Delta\epsilon$  (dielectric strength). Για τα περισσότερα πολυμερή τύπου-β (πολυμερή όπου ένα δίπολο είναι σταθερά προσδεμένο στην κύρια αλυσίδα), χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα poly-carbons (πολυκαρβονικά), τα poly(vinyl chloride)s (πολυ-βινυλοχλωρίδια), τα poly(propylene glycol)s (πολύ(προπυλένιο γλυκόλη)) ή τα poly(chloroprene)s (πολύ(χλωροπρένια)). Γενικά, ισχύει για τη διηλεκτρική ισχύ της β-χαλάρωσης ότι:  $\Delta\epsilon_\beta \ll \Delta\epsilon_\alpha$ , όπου  $\Delta\epsilon_\alpha$  είναι η διηλεκτρική ισχύς της α-χαλάρωσης. Αυτό είναι αληθές και για ημί-άκαμπτες πολυμερικές δομές, όπως τα poly(ethylen terephthalate) ή poly(ethylen 2-,6-naphthalene dicarboxylate) τα οποία κρυσταλλώνονται. Για μερικά πολυμερή που περιέχουν εύκαμπτες πλευρικές ομάδες, όπως poly(methacrylate)s ή υψηλότερα poly(n-alkyl acrylate)s παρατηρείται  $\Delta\epsilon_\beta \leq \Delta\epsilon_\alpha$ . Εξαιρέσεις είναι τα poly(n-alkyl methacrylate)s όπου ισχύει:  $\Delta\epsilon_\beta > \Delta\epsilon_\alpha$ . Ο λόγος αυτής της συμπεριφοράς είναι άγνωστος έως τώρα. Επειδή η κύρια διπολική ροπή εντοπίζεται σε πλευρικές ομάδες, έτσι μόνο μικρές διακυμάνσεις της μπορούν να συνεισφέρουν επιτυχώς στις διηλεκτρικές απώλειες. Ωστόσο υπάρχουν μερικές αποδείξεις από NMR μετρήσεις όπου η κίνηση της κύριας και της πλευρικής αλυσίδας συνδέονται. Πρόσφατες συζητήσεις για τις ιδιότητες χαλάρωσης του poly(n-alkyl methacrylate) μπορούν να βρεθούν οπουδήποτε.

Ενδεικτικά παρακάτω δίνεται ο τύπος της  $\Delta\epsilon_\beta$ , η οποία αυξάνει με την θερμοκρασία (παρομοίως ορίζεται και η διηλεκτρική ισχύς της α-χαλάρωσης). Σύμφωνα με την θεωρία Onsanger/ Kirkwood/ Frohlich, ισχύει:

$$\Delta\epsilon \sim F_{\text{Onsanger}} \cdot g \cdot \frac{\mu^2}{k_B T} \cdot \frac{N_p}{V} \quad (2.44)$$

(εσωτερικό πεδίο ή παράγων Onsanger:  $F_{\text{Onsanger}} \approx 1$ ), αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό υποθέτοντας ότι είτε ο αριθμός των συμβαλλόμενων διπόλων ή η γωνιακή επέκταση της διακύμανσης αυξάνουν με την θερμοκρασία. Για τα υπόλοιπα σύμβολα ισχύει:  $\mu$ : μόνιμη διπολική ροπή,  $N_p$ : αριθμός συνεβαλλόμενων διπόλων,  $k_B$ : σταθερά Boltzmann και  $V$ : όγκος. Η πρόταση ότι ο παράγων συσχέτισης Kirkwood/ Frohlich:  $g = g_{\text{intra}} + g_{\text{inter}}$  (όπου για συμπαγή πολυμερή το  $g$  είναι το άθροισμα των δια- και

ενδομοριακών συνεισφορών) αυξάνει με την θερμοκρασία είναι απίθανο για την β-χαλάρωση, γιατί για τον αναπροσανατολισμό μεγάλων τμημάτων του διανύσματος μοριακού διπολού, το οποίο είναι απαραίτητο για την αλλαγή του  $g$ , δεν είναι δυνατό να συμβεί, τουλάχιστον κάτω από το  $T_g$  [54].

### 2.7.2 Δυναμική της Υαλώδους Μετάβασης (α-χαλάρωση)

Η κατανόηση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης της α-χαλάρωσης, η οποία συνδέεται με τη υαλώδη μετάβαση, είναι ένα πραγματικό πρόβλημα για την φυσική συμπεκνωμένης ύλης. Οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν πως για τα πολυμερή η υαλώδης μετάβαση αντιστοιχεί σε τμηματική κίνηση. Δομικές αλλαγές, οδηγούν σε περιστροφικές διακυμάνσεις ενός διπόλου γύρω από την αλυσίδα στην οποία έχει επικαθίσει κάθετα (άκαμπτα). Αυτό υποστηρίζεται από μια συσχέτιση του διηλεκτρικού χρόνου χαλάρωσης σε αραιό διάλυμα με το  $T_g$ . Επιπλέον μοντέλα τα οποία σχεδιάστηκαν για την τμηματική κίνηση σε απομονωμένες αλυσίδες θα πρέπει να εφαρμόζονται και στην πυκνή κατάσταση. Ωστόσο σε συμπαγή πολυμερή μία τμηματική δοκιμή κυμαίνεται μέσα σε ένα πυκνό περιβάλλον γύρω από τα τμήματα άλλων αλυσίδων. Ως εκ τούτου, εκτός από την ενδομοριακή συνέργεια, εισάγεται και διαμοριακή [60].

Ο ρυθμός χαλάρωσης ( $f_{pa}$ ) για την α-χαλάρωση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και δεν μπορεί να παραμετροποιηθεί από τον νόμο του Arrhenius (όπως η β-χαλάρωση). Περιοχές πολύ κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση Voger/ Fulcher/ Tammann/ Hesse (VFT):

$$\log (f_{pa}) = \log (f_{\infty a}) - \frac{A}{T - T_0} \quad (2.45)$$

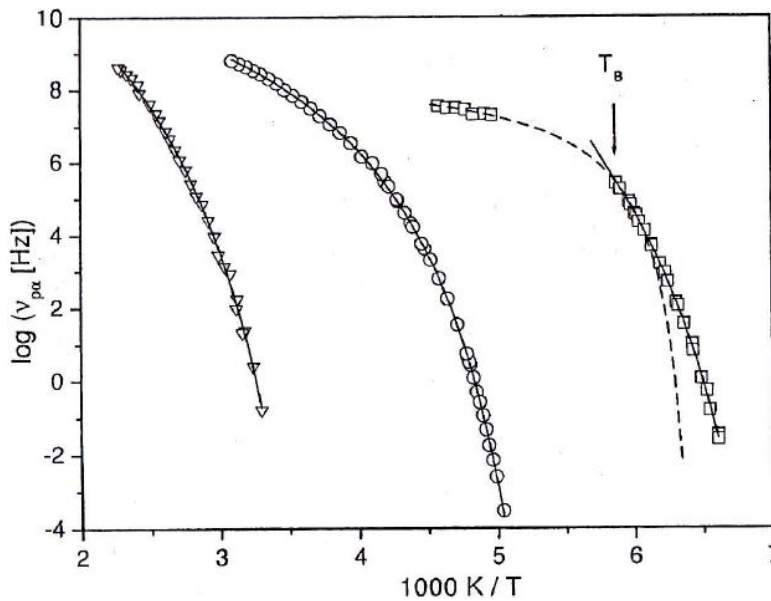
όπου  $\log(f_{\infty a})$  ( $f_{\infty a}=10^{10} - 10^{12}$  Hz) και  $A$  σταθερές. Το  $T_0$  είναι η λεγόμενη ιδανική υαλώδης μετάβαση ή θερμοκρασία Voger, η οποία βρέθηκε να είναι κάτω των  $30^\circ$  με  $70^\circ\text{K}$  κάτω του  $T_g$ . Εμπειρικά έχει δειχθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αντιστοιχεί στον ρυθμό χαλάρωσης από  $10^{12}$  μέχρι  $10^{13}$  Hz. Επιπλέον η διηλεκτρική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g^{\text{diel}}$  μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση:  $T_g^{\text{diel}}=T(f_{pa}\approx 10^{-3}-10^{-2}$  Hz). Η μορφή της παραπάνω εξίσωσης, η επονομαζόμενη συνάρτηση VFT, φαίνεται στο Σχήμα 2.7.2.1 (παρακάτω σχολιάζεται το διάγραμμα) [54], [61].

Η ενέργεια ενεργοποίησης όπως φαίνεται και από τη παραπάνω σχέση είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη. Όμως αυτή η προφανής ενέργεια ενεργοποίησης κοντά στην υαλώδη μετάβαση είναι πολύ μεγαλύτερη από την ενέργεια ενός C-C δεσμού. Αυτό ίσως αντανακλά την συνέργεια των υποκείμενων μοριακών κινήσεων.

Μια ανάλογη αντιπροσώπευση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ρυθμού χαλάρωσης της α-χαλάρωσης είναι η σχέση Williams/ Landel/ Ferry (WLF) [54], [60]:

$$\log \frac{f_{pa}}{f_{pa,ref}} = - \frac{C_1 (T - T_{Ref})}{C_2 + T - T_{Ref}} \quad (2.46)$$

όπου  $T_{Ref}$  είναι η θερμοκρασία αναφοράς και  $f_{pa}(T_{Ref})$  είναι ο ρυθμός χαλάρωσης σε αυτήν την θερμοκρασία,  $C_1$  και  $C_2=T_{Ref}-T_0$  αποκαλούνται WLF παράμετροι. Έχει υποστηριχθεί ότι αυτοί οι παράμετροι πρέπει να έχουν συγκεκριμένες τιμές ανεξάρτητες του υλικού για  $T_{Ref}=T_g$ . Οι σχέσεις (2.45) και (2.46) είναι μαθηματικά ισοδύναμες.



**Σχήμα 2.7.2.1:** Ρυθμοί χαλάρωσης της α-χαλάρωσης PDMS (τετράγωνα), PPG (κύκλοι) και PVAC (τρίγωνα). Οι γραμμές έχουν προσαρμοστεί με εφαρμογή της συνάρτησης VFT. Η διακεκομμένη γραμμή είναι μία προσαρμογή της εξίσωσης VFT στα δεδομένα υψηλών θερμοκρασιών του PDMS [54]

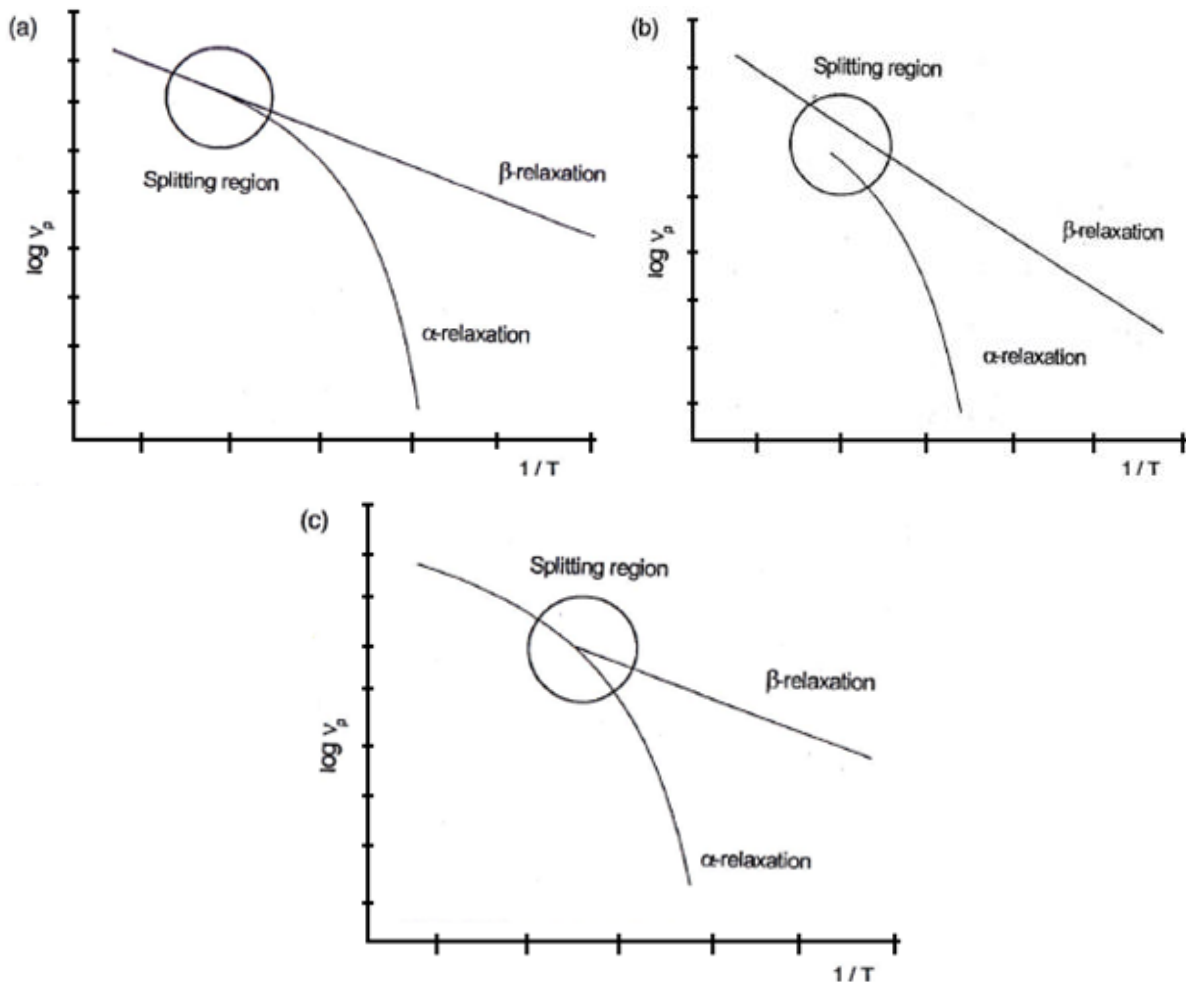
Στο Σχήμα 2.7.2.1, απεικονίζεται η εφαρμογή της εξίσωσης VFT (2.45) για τα δεδομένα των poly(vinyl acetate) (PVAC), poly(propylene glykol) (PPG), και poly(dimethyl siloxane) (PDMS). Σε θερμοκρασίες κοντά στο  $T_g$  τα δεδομένα μπορούν να περιγραφούν καλά από την συνάρτηση VFT. Για σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες ( $T=T_g+80^\circ \dots 100^\circ K$ ) παρατηρούνται αποκλίσεις. Αυτές οι αποκλίσεις είναι πιο έντονες στο PDMS, το οποίο είναι γνωστό ως πιο εύθραυστο υαλοποιημένο σύστημα από το PPG. Με μία παράγωγη τεχνική θα μπορούσε ναδειχθεί ότι δεδομένα υψηλών θερμοκρασιών μπορούν να προσεγγιστούν από ένα δεύτερο νόμο VFT με υψηλότερο  $T_g$  από το PPG. Μία χαρακτηριστική, θερμοκρασία  $T_B$  μπορεί να καθοριστεί από την διχοτόμηση των δύο νόμων VFT, όπου  $T_B \approx y \times T_g$  (όπου  $y=1,2-1,3$ ).

Σε σχέση με την θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης της α-χαλάρωσης δεν υπάρχει καμία ουσιαστική διαφορά μεταξύ πολυμερών και μικρών

μοριακών υαλοποιημένων υγρών. Αυτό υποδεικνύει ότι τα (ουσιώδη) διεπόμενα φαινόμενα, υπεύθυνα για την δυναμική υαλώδη μετάβαση, πρέπει να είναι τα ίδια και για τις δύο κατηγορίες υλικών [54].

### 2.7.3 Σχέση μεταξύ α- και β- χαλάρωσης/ η (αβ)-χαλάρωση

Επειδή το  $\log f_{pa}$  αυξάνει πιο γρήγορα με αύξηση της θερμοκρασίας από το  $\log f_{pb}$ , οι διεργασίες α- και β-χαλάρωσης συγχωνεύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, και σχηματίζεται η αποκαλούμενη (αβ) ή αβ-χαλάρωση. Σε πρόσφατες δημοσιεύσεις για την υαλώδη μετάβαση αυτή η διεργασία ονομάστηκε διεργασία Williams, γιατί ήταν ο πρώτος που την σχολίασε ως ξεχωριστή διεργασία. Με άλλα λόγια με μείωση της θερμοκρασίας η α- και η β-διεργασία ξεχωρίζουν μεταξύ τους σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος, το οποίο ονομάστηκε *εύρος διαχωρισμού S* από τον Donoth και τους συνεργάτες του. Το Σχήμα 2.7.3.1, δίνει τρία διαφορετικά σενάρια για το διαχωρισμό:



**Σχήμα 2.7.3.1:** Τρία διαφορετικά σενάρια για την διαχωρισμό της α- και β-χαλάρωσης: **α)** συγχώνευση της α- και β-χαλάρωσης όπου η (αβ)-διεργασία έχει την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης όπως η χαμηλής θερμοκρασίας β-χαλάρωσης, **β)** διαχωρισμός της έναρξης της α-χαλάρωσης, **γ)** διαχωρισμός της α- και β-χαλάρωσης όπου η υψηλής θερμοκρασίας διεργασία θεωρείται προϋπόθεση της β-διεργασίας [54]

1) Οι Goldstein και Johari πρότειναν την συγχώνευση της  $\alpha$ - και  $\beta$ - χαλάρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες όπου το  $\log f_{p(\alpha\beta)}$  έπρεπε να έχει μία θερμοκρασιακή εξάρτηση σαν του Arrhenius, με την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης με την χαμηλής θερμοκρασίας  $\beta$ -διεργασία (Σχήμα 2.7.3.1.α). Υπάρχουν πειράματα που υποστηρίζουν αυτή την εικόνα, όμως πρόσφατες διηλεκτρικές έρευνες έδειξαν ότι το  $\log f_{p(\alpha\beta)}$  δεν μπορεί να περιγραφεί γενικά από τον νόμο του Arrhenius, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες συγκρίσιμες με το  $T_g$ .

2) Από θεωρητική προσέγγιση της υαλώδους μετάβασης, δύο ξεχωριστές ενάρξεις της  $\alpha$ -χαλάρωσης (Σχήμα 2.7.3.1.β) προβλέφθηκε και βρέθηκε για το poly(n-butyl methacrylate) και άλλα poly(n-alkyl methacrylate)s. Επίσης για μία σειρά poly(n-butyl methacrylate-stat-styrene) με ποικίλλουσα σύνθεση βρέθηκε μία ξεχωριστή έναρξη της δυναμικής υαλώδους μετάβασης. Χαρακτηρίζεται από τη (διαχωριστική) θερμοκρασία  $T_S$ , για την οποία η προεκτεινόμενη θερμοκρασιακή εξάρτηση  $\Delta\epsilon_a$  εξαφανίζεται, π.χ.  $\Delta\epsilon_a(T_S)\approx 0$ . Φασματοσκοπία με παράλληλη θέρμανση (thermal heat) επίσης δείχνει ότι το 'χαλαρωμένο' τμήμα της θερμικής χωρητικότητας για την υαλώδη μετάβαση  $\Delta c_p$ , εξαφανίζεται για  $T=T_S$ . Ακόμη και τώρα είναι ένα ανοικτό ερώτημα εάν αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική για πολυμερή με ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες. Ωστόσο πρόσφατα παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά για σύνθετα μοντέλα χαμηλού μοριακού βάρους. Επίσης για μείγμα νερού με ολιγομερές poly(ethylene glycol), μία ξεχωριστή έναρξη της  $\alpha$ -χαλάρωσης με  $\Delta\epsilon_a(T_S)\approx 0$  παρατηρήθηκε πρόσφατα.

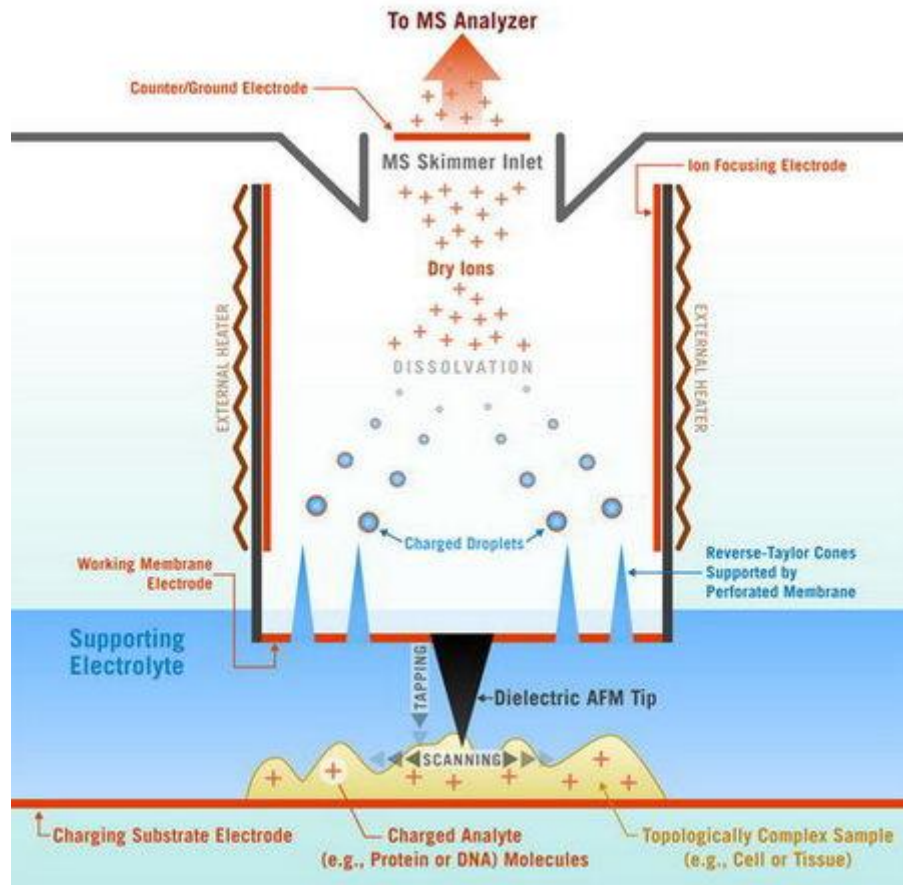
3) Ένας συνδυασμός αναμένεται, σύμφωνα με το (Σχήμα 2.7.3.1.γ), εάν η θερμοκρασία της  $\alpha$ -χαλάρωσης (ή  $\alpha$ -διεργασίας) σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι μία προϋπόθεση για την  $\beta$ -χαλάρωση. Αυτό το σενάριο βρέθηκε να ισχύει για πολλά υλικά, περιλαμβάνοντας υλικά χαμηλού μοριακού βάρους, υαλοποιημένα υγρά και άμορφα πολυμερή. Θα μπορούσε να σημειωθεί ότι πάλι η θερμοκρασία διαχωρισμού  $T_S$  συμπίπτει με τη θερμοκρασία  $T_B$ , που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης της  $\alpha$ -χαλάρωσης αλλάζει. Επιπλέον η θερμοκρασιακή εξάρτηση της διηλεκτρικής ισχύος δείχνει επίσης μία αλλαγή σε αυτή τη θερμοκρασία. Επιπλέον, εκτός από την θερμοκρασία Vogel  $T_0$ , το  $T_B$  θα πρέπει να θεωρείται μία χαρακτηριστική θερμοκρασία για την δυναμική υαλώδη μετάβαση [54], [62].

## 2.8 Νανοδιηλεκτρικά

Τα νανο-δομημένα υλικά έχουν πολύ μεγάλη επιστημονική και τεχνολογική σημασία που αναγνωρίζεται διεθνώς, κυρίως λόγω των εν'δυνάμει εφαρμογών τους. Αυτές βασίζονται στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες, στη θερμομηχανική συμπεριφορά τους, στην επιβράδυνση της καύσης κλπ. Ο όρος «νανοδιηλεκτρικά» είναι σχετικά νέος και συσχετίζει τα διηλεκτρικά με την νανοτεχνολογία [28], [63], [64].

Η βασική επίδραση της νανο-ενισχυτικής φάσης σχετίζεται με τη μεταβολή του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας. Στην περίπτωση σύνθετων υλικών με νανο-εγκλείσματα η διάταξη μπορεί να προσομοιωθεί ως ένα διασπαρμένο

δίκτυο νανο-πυκνωτών [65], καθότι οι πυκνωτές αποτελούν διατάξεις αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας. Η φόρτιση και εκφόρτιση των νανο-διηλεκτρικών εγκλεισμάτων μπορεί να ορίσει μία διαδικασία αποθήκευσης ενέργειας στη νανο-κλίμακα εισάγοντας ένα νέο τύπο νανο-διατάξεων [66].



**Σχήμα 2.8.1:** Εφαρμογή νανο-διηλεκτρικών στον εξάρτημα του προβόλου, του μικροσκοπίου AFM (Atomic Force Microscopy), όπου ανάλογα με την τοπογραφία της επιφάνειας του υλικού κινείται ο πρόβος κατά μήκος του κάθετου άξονα, αυτή η κίνηση μεταφράζεται σε διαφορά δυναμικού μέσω ενός νανο-πιεζοκρυστάλλου [67]

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΕΝΕΡΓΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ**

### **3.1 Γενικά**

Ως ενεργά διηλεκτρικά υλικά αναφέρονται **ημιαγωγοί ευρέος χάσματος** και **μονωτές**, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να πολώνονται χωρίς το αίτιο να είναι η παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου (πιεζοηλεκτρικά, σιδηροηλεκτρικά, πυροηλεκτρικά υλικά). Το αίτιο αυτό μπορεί να είναι π.χ. η εφαρμογή μηχανικής τάσης (πιεζοηλεκτρικά υλικά), η ομοιόμορφη θέρμανση ή ψύξη του υλικού (πυροηλεκτρικά υλικά). Τα ενεργά διηλεκτρικά υλικά μπορούν να είναι ανόργανα ή οργανικά.

Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται μονοκρυσταλλικά και πολυκρυσταλλικά κεραμικά υλικά. Στα οργανικά κυριαρχούν τα πολυμερή. Τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν αυξημένο ενδιαφέρον σύνθετα και νανοσύνθετα ενεργά διηλεκτρικά με πολυμερική μήτρα και κεραμικά εγκλείσματα, λόγω της διαρκούς ανάπτυξης της μικρο- και νανο-τεχνολογίας. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογή σε αισθητήρες και ενεργοποιητές, καθώς και σε διατάξεις μνήμης [68].

### **3.2 Πιεζοκρυσταλλικά Υλικά**

#### **3.2.1 Πιεζοηλεκτρικό Φαινόμενο**

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά αποτελούν μια κατηγορία υλικών, όπου η ηλεκτρική πόλωση μπορεί να προκληθεί με μηχανική τάση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται πιεζοηλεκτρισμός και ανακαλύφθηκε το 1880 από τους αδελφούς Pierre και Jacques Curie, έπειτα από παρατήρηση ορισμένων μη συμμετρικών κρυστάλλων, όπως ο χαλαζίας και το άλας Rochelle, τα οποία όταν συμπιέζονται μηχανικά σε ορισμένη κατεύθυνση αναπτύσσουν διαφορά δυναμικού.

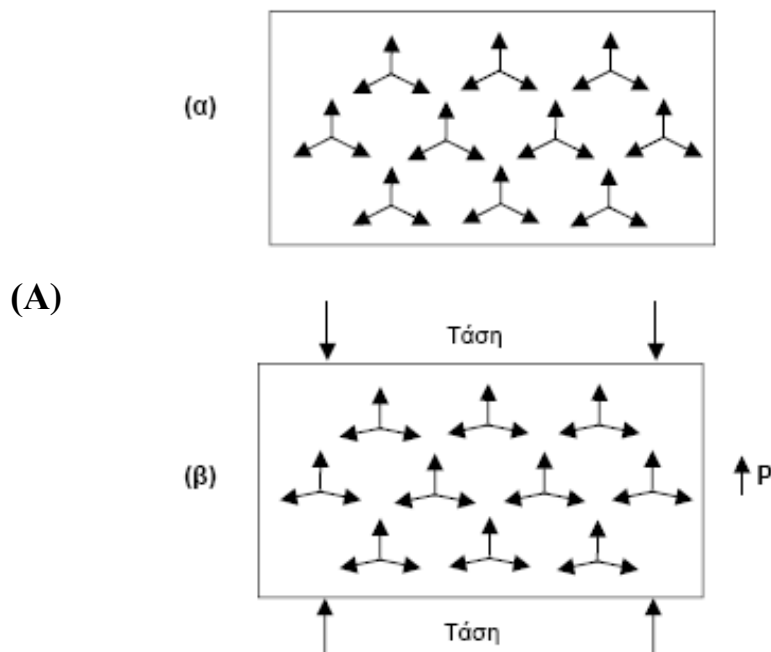
Το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού παρατηρείται μόνο σε μονωτικά υλικά και εκδηλώνεται με την εμφάνιση ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες ενός μονοκρυστάλλου, που υπόκειται σε μηχανική παραμόρφωση. Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά έχουν δύο μοναδικές ιδιότητες που είναι αλληλένδετες. Όταν ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό παραμορφώνεται, εκπέμπει μια μικρή αλλά μετρήσιμη ηλεκτρική εκκένωση. Εναλλακτικά, όταν ηλεκτρικό ρεύμα περνά μέσα από ένα πιεζοηλεκτρικό υλικό που βιώνει μια σημαντική αύξηση του μεγέθους (μέχρι και μια αλλαγή στο 4% σε όγκο). Η φύση του εμπλεκόμενου μοριακού μηχανισμού θεωρείται απλή, η εφαρμογή μηχανικής τάσεως προκαλεί διαχωρισμό του «κέντρου βάρους» των θετικών και αρνητικών φορτίων, δημιουργώντας διπολική ροπή. Στην πραγματικότητα η εμφάνιση του φαινομένου εξαρτάται από την συμμετρία των κατανομών των θετικών και αρνητικών ιόντων (Σχήμα 3.2.1.1.A). Με αυτήν την έννοια το φαινόμενο εμφανίζεται μόνο στους κρυστάλλους που δεν εμφανίζουν κέντρο συμμετρίας. Για τους κρυστάλλους με κέντρο συμμετρίας δεν υπάρχει συνδιασμός ομογενών τάσεων που να προκαλεί τον

απαραίτητο διαχωρισμό των «κέντρων βαρύτητας» των φορτίων, ώστε να εμφανισθεί το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού. Οι κρύσταλλοι με βάση την συμμετρία τους διαιρούνται σε 32 κατηγορίες (τάξεις). Από αυτές οι 20 εμφανίζουν πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλή συμμετρία [30].

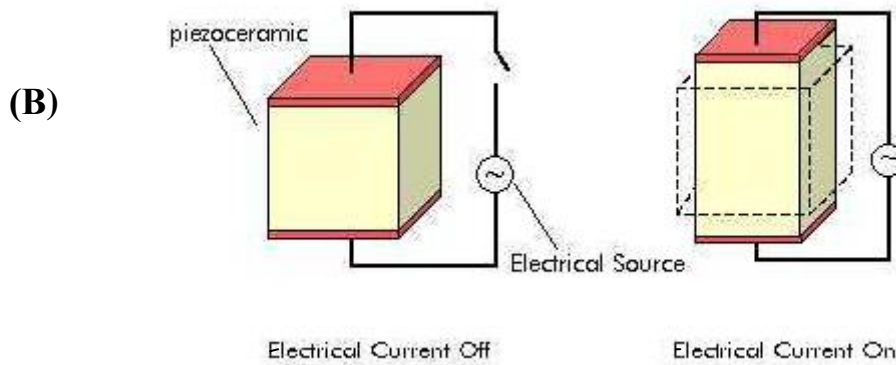
Το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται με δύο τρόπους:

i) Όταν το αίτιο είναι η εφαρμογή μηχανικής τάσης στο υλικό και το αποτέλεσμα είναι η πόλωση του υλικού, ονομάζεται *ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο*. Δηλαδή, κατά το ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο η επίδραση εξωτερικής δύναμης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικών φορτίων στις επιφάνειες του μονοκρυστάλλου, ο οποίος υφίσταται τη μηχανική παραμόρφωση. Αυτό συμβαίνει διότι η εφαρμογή μηχανικής τάσης προκαλεί διαχωρισμό του «κέντρου βάρους» των θετικών και αρνητικών ιόντων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής. Κρύσταλλοι οι οποίοι εμφανίζουν κέντρο συμμετρίας δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο του πιεζοηλεκτρισμού καθώς δεν μπορούν να διαχωρίσουν τα «κέντρα βάρους» των φορτίων τους. Με βάση τη συμμετρία, στη φύση απαντώνται 32 κατηγορίες (τάξεις) κρυστάλλων. Από αυτές οι 20 είναι μη-κεντροσυμμετρικές και εμφανίζουν πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά, καθώς χαρακτηρίζονται από χαμηλή συμμετρία [69].

ii) Όταν το αίτιο είναι η ηλεκτρική πόλωση του υλικού λόγω εφαρμογής ηλεκτρικού πεδίου και το αποτέλεσμα η εμφάνιση μηχανικής παραμόρφωσης, τότε το φαινόμενο αυτό καλείται *αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο*.





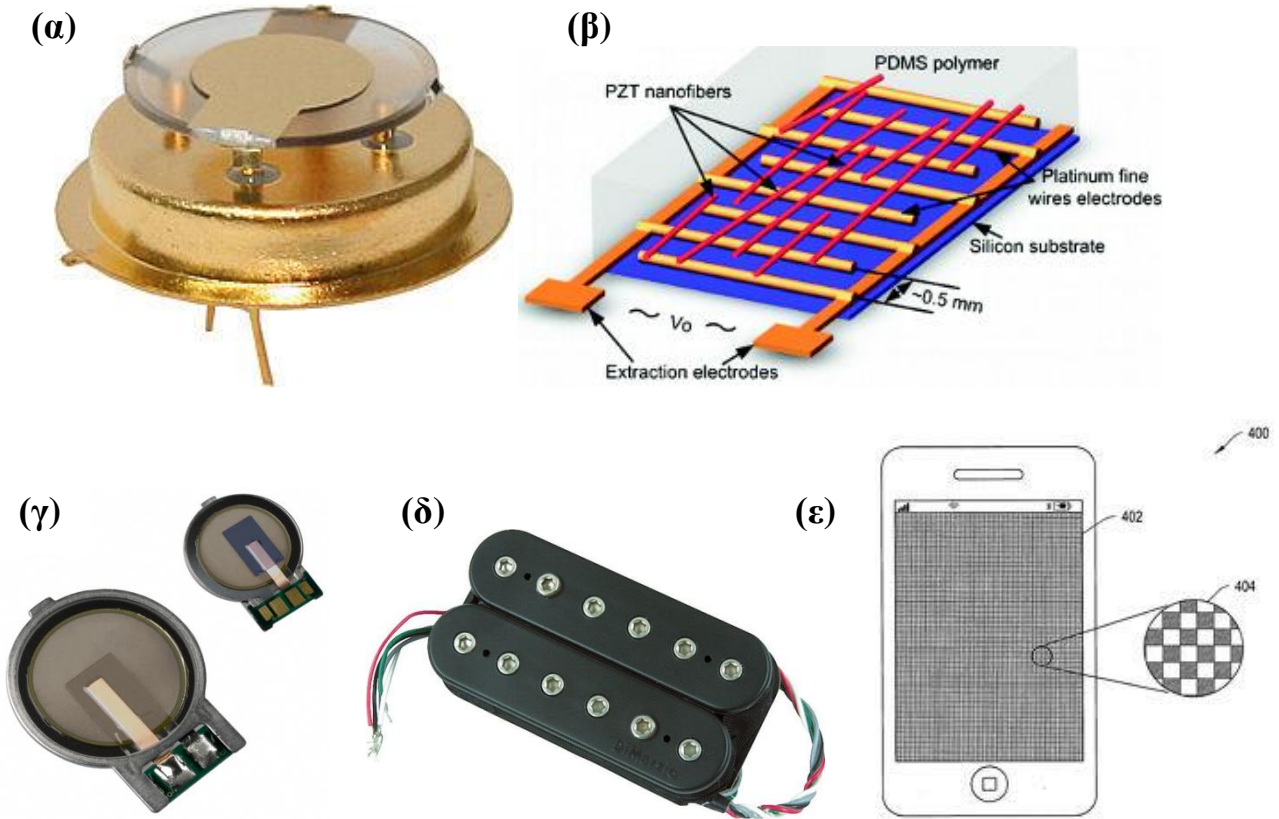


**Σχήμα 3.2.1.1.:** Σχηματική απεικόνιση πιεζοηλεκτρικού φαινομένου: (A) Μικροσκοπικά: (α) Ο κρύσταλλος που δεν έχει υποστεί μηχανική τάση έχει συνολικά μηδενική διπολική ροπή. Τα βέλη αναπαριστούν διπολικές ροπές. Το άθροισμα των τριών διπολικών ροπών είναι μηδέν. (β) Όταν ο κρύσταλλος υποστεί μηχανική τάση αναπτύσσει μια πόλωση στην κατεύθυνση που υποδεικνύεται. Το άθροισμα των τριών διπολικών ροπών παύει να είναι μηδέν [70]  
(B) Μακροσκοπικά: όπου όταν διαπεράσει ηλεκτρικό ρεύμα διαμέσω του κυκλώματος, αλλάζουν οι διαστάσεις-μέγεθος του υλικού [71]

Ένας κρύσταλλος μπορεί να είναι πιεζοηλεκτρικός χωρίς να είναι σιδηροηλεκτρικός. Θα δούμε στη συνέχεια, ότι σιδηροηλεκτρικοί είναι οι κρύσταλλοι που μπορούν να εμφανίζουν ηλεκτρική διπολική ροπή ακόμα και απουσία εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου. Το πιο διαδεδομένο πιεζοηλεκτρικό υλικό είναι ο χαλαζίας ( $\text{SiO}_2$ ), ορυκτό που συναντάται σε τεράστιες ποσότητες στη φύση και με χαμηλό κόστος. Άλλα παραδείγματα πιεζοηλεκτρικών υλικών είναι το οξειδίο του ψευδαργύρου ( $\text{ZnO}$ ), ο τιτανικό άλας μολύβου-ζirkονίου (lead zirconate titanate, PZT) κ.α. Το *ευθύ πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο* αξιοποιείται τεχνολογικά σε αισθητήρες δύναμης, πίεσης, ταλάντωσης και επιτάχυνσης, ενώ το αντίστροφο φαινόμενο αποτελεί τη βάση ενεργοποιητών και διατάξεων μετατόπισης [68], [72].

Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως ως αισθητήρες σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Συχνά χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της σύνθεσης των ρευστών, της πυκνότητας των υγρών, του ιξώδους των υγρών ή της δύναμη που ασκείται σε κάποιο σημείο. Ένα παράδειγμα ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού στην καθημερινή ζωή είναι ο αισθητήρας του αερόσακου του αυτοκινήτου [71]. Το υλικό «αισθάνεται» το μέτρο της δύναμης μιας αλληλεπίδρασης που έχει δράσει πάνω στο αυτοκίνητο και εν'συνεχεία στέλνει το κατάλληλο ηλεκτρικό σήμα το οποίο ενεργοποιεί το άνοιγμα του αερόσακου. Όπως έχει ήδη γίνει κατανοητό οι κύριες εφαρμογές των πιεζοηλεκτρικών υλικών εστιάζονται στους διάφορους τύπους αισθητήρων. Παραδείγματα πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων φαίνονται στο Σχήμα 3.2.1.2, όπου παρατείνονται εικόνες από την εφαρμογή του ευθέως και του αντίστροφου πιεζοηλεκτρικού φαινομένου. Στο Σχήμα 3.2.1.2.δ, φαίνεται η εφαρμογή των πιεζοηλεκτρικών υλικών στο ηλεκτρονικό κύκλωμα ηλεκτρικής κιθάρας, όπου τα ακουστικά κύματα δημιουργούν μηχανικές παραμορφώσεις στα αντιχεία από πιεζοηλεκτρικό υλικό και αυτό εν'συνεχεία μετατρέπεται σε ανάλογο ηλεκτρικό σήμα. Μία ακόμη χαρακτηριστική εφαρμογή που βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα κινητά τηλέφωνα είναι αυτή που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2.1.2.ε, όπου κάτω από το

πληκτρολόγιο αφής ουσιαστικά υπάρχουν πιεζοηλεκτρικοί αισθητήρες οι οποίοι μετατρέπουν την ελάχιστη μηχανική παραμόρφωση που ασκούμε σε αυτούς, μέσω της ελαστικής πολυμερικής επιφάνειας, σε ανάλογο ηλεκτρικό σήμα.



**Σχήμα 3.2.1.2:** Εφαρμογές σε αισθητήρες πιεζοηλεκτρικών υλικών [73]: α) από χαλαζία, β) από ίνες τιτανικού άλατος του μολύβδου και ζirkονίου, PZT (lead zirconate titanate),  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  για  $0 \leq x \leq 1$ , σε αισθητήρα ελέγχου της ακεραιότητας της δομής ενός υλικού, γ) μορφή αισθητήρων ηλεκτρονικού κυκλώματος, δ) σε ηλεκτρικές κιθάρες, ε) σύστημα πιεζοηλεκτρικών αισθητήρων σε κινητό τηλέφωνο, με πληκτρολόγιο αφής

### 3.2.2 Μελέτη Πιεζοηλεκτρικού Φαινομένου

Οι βασικοί παράγοντες που σχετίζονται με το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι η ηλεκτρική πόλωση  $P$  και η μηχανική τάση  $T$  ή ισοδύναμα το ηλεκτρικό πεδίο  $E$  και η μηχανική παραμόρφωση  $S$ . Ο **πιεζοηλεκτρικός συντελεστής (d)** ορίζεται από τη σχέση [74]:

$$d = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \quad (3.1)$$

όπου ο δείκτης  $E$ , υποδηλώνει ότι το πεδίο διατηρείται σταθερό ενώ ο δείκτης  $T$  ότι η μηχανική τάση διατηρείται σταθερή.

Ο πιεζοηλεκτρικός συντελεστής εκφράζει τη μεταβολή της ηλεκτρικής πόλωσης συναρτήσει της μηχανικής τάσης υπό την επίδραση σταθερού ηλεκτρικού πεδίου ή ισοδύναμα τη μεταβολή της παραμόρφωσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου υπό την επίδραση σταθερής μηχανικής τάσης.

Έστω ότι  $T_j$  η εφαρμοζόμενη μηχανική τάση στη διεύθυνση  $j$  του κρυστάλλου και  $P_i$  η επαγόμενη πόλωση στη διεύθυνση  $i$ . Τα μεγέθη αυτά, συνδέονται γραμμικά με τη σχέση:

$$P_i = d_{ij} T_j \quad (3.2)$$

Ομοίως η επαγόμενη παραμόρφωση  $S_j$ , στη διεύθυνση  $j$ , συνδέεται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $E_i$ , στη διεύθυνση  $i$ , με τη σχέση:

$$S_j = d_{ij} E_i \quad (3.3)$$

Αξίζει να σημειωθεί ότι η μηχανική τάση  $T_j$  και η παραμόρφωση  $S_j$  σε ένα υλικό, σχετίζονται μέσω του νόμου του Hooke (στην ελαστική περιοχή) από τη σχέση:

$$T_j = c_{ij} S_j \quad (3.4)$$

όπου  $c_{ij}$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των πιεζοηλεκτρικών υλικών είναι η δυνατότητά τους να μετατρέπουν ηλεκτρική ενέργεια σε μηχανική και το αντίστροφο. Η ικανότητα αυτή εκφράζεται με τον **συντελεστή σύζευξης ( $k^2$ )**, ο οποίος ορίζεται ως εξής [30], [68]:

---

ή

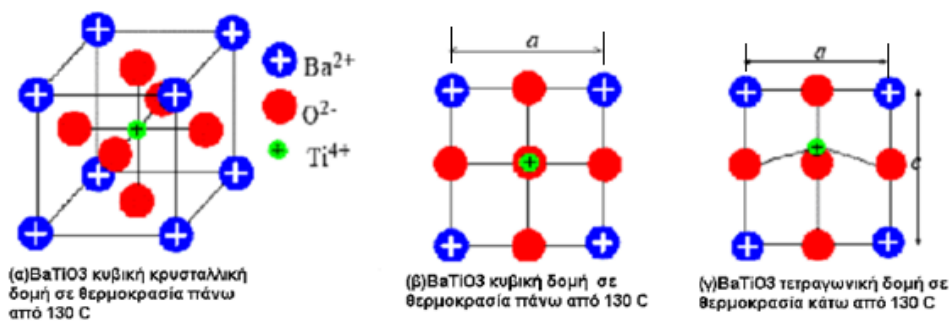
---

(σχέσεις 3.5, 3.6)

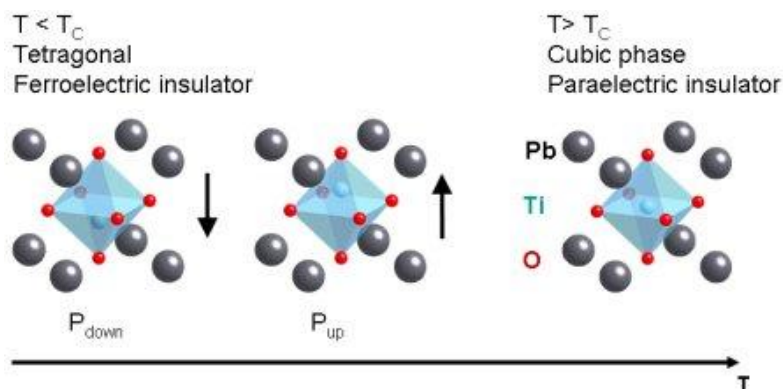
### 3.3 Σιδηροηλεκτρικά Υλικά

#### 3.3.1 Σιδηροηλεκτρικό Φαινόμενο

Υπάρχουν υλικά που σε μικροσκοπικό επίπεδο εμφανίζουν περιοχές (domains), οι οποίες παρουσιάζουν αυθόρμητη πόλωση, απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η αυθόρμητη πόλωση αυτών των περιοχών διαφέρει ως προς τον προσανατολισμό και συνολικά η πόλωση του υλικού είναι μηδέν. Τα υλικά αυτά ονομάζονται σιδηροηλεκτρικά (ΣΥ), ένα τέτοιο υλικό είναι το τιτανικό βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ ). Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά παρουσιάζουν μετάβαση από μία μη συμμετρική δομή (σιδηροηλεκτρική φάση) σε μία συμμετρική δομή (παραηλεκτρική φάση) σε μία κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$  (θερμοκρασία Curie). Στο Σχήμα 3.3.1.1 απεικονίζεται η μετακίνηση των ιόντων κατά την μετάβαση από το κυβικό στο τετραγωνικό πλέγμα  $\text{BaTiO}_3$ . Η μετάβαση παρατηρείται κατά την ψύξη των κρυστάλλων από θερμοκρασία μεγαλύτερη της κρίσιμης  $T_c=120^\circ\text{C}$ . Στην θερμοκρασία μετάβασης τα δίπολα «παγώνουν» σχηματίζοντας την χαμηλής θερμοκρασίας τετραγωνική σιδηροηλεκτρική φάση [50]. Σιδηροηλεκτρικό υλικά επίσης είναι και το τιτανικό οξείδιο του μολύβδου  $\text{PbTiO}_3$  (Σχήμα 3.3.1.2), το νιοβικό οξείδιο του καλίου  $\text{KNbO}_3$ , το τιτανικό άλας μολύβδου-ζirkονίου ντοπαρισμένο με λανθάνιο PLZT, το νιοβικό άλας μαγνησίου-μολύβδου PMN, το νιοβικό άλας ψευδαργύρου-μολύβδου PZN, το  $\text{K}_2\text{SR}_4(\text{NbO}_3)_{10}$ , το νιοβικό άλας βαρίου-στροντίου SBN κλπ.



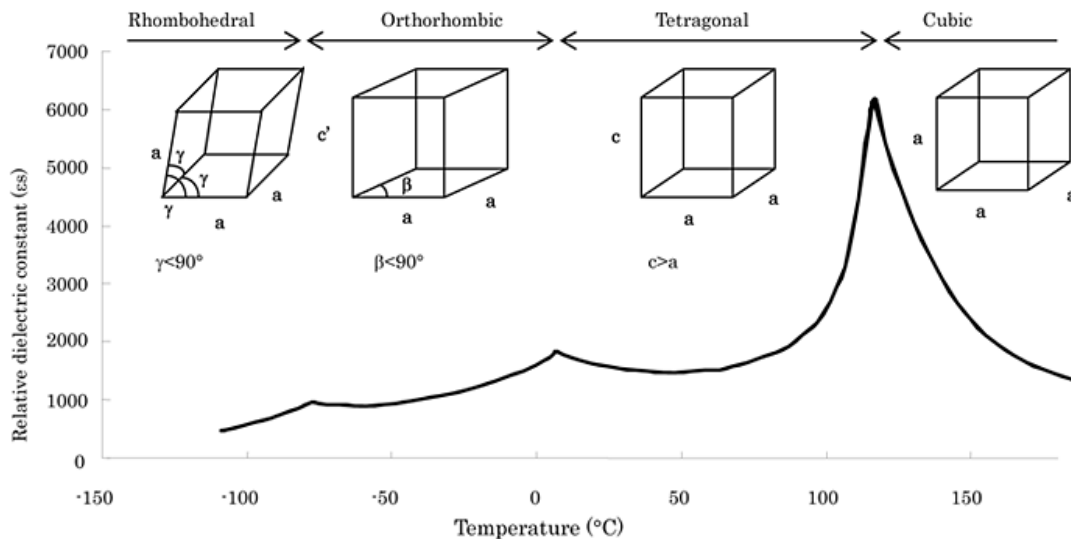
Σχήμα 3.3.1.1: Σχηματική απεικόνιση της σιδηροηλεκτρικής μετάβασης φάσης του  $\text{BaTiO}_3$  [50]



Σχήμα 3.3.1.2: Σχηματική απεικόνιση της σιδηροηλεκτρικής μετάβασης φάσης του  $\text{PbTiO}_3$  [75]

Παρόλο που τα ΣΥ δεν περιέχουν καθόλου σίδηρο, το όνομά τους οφείλεται στις ομοιότητες που παρουσιάζει η συμπεριφορά τους με αυτή των σιδηρομαγνητικών υλικών, επίσης εκτός από σιδηροηλεκτρικά υλικά εναλλακτικά ονομάζονται και φερροηλεκτρικά υλικά. Όλα τα σιδηροηλεκτρικά υλικά είναι και πιεζοηλεκτρικά. Στη σιδηροηλεκτρική κατάσταση το κέντρο των θετικών φορτίων δε συμπίπτει με αυτό των αρνητικών.

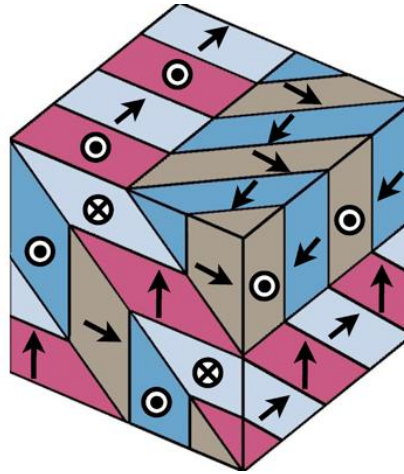
Η γραφική παράσταση της ηλεκτρικής πόλωσης  $P$  συναρτήσεως του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  δίνει ένα βρόγχο υστέρησης. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των ΣΥ παρουσιάζουν ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία, και σε κάποια θερμοκρασία (θερμοκρασία Curie,  $T_c$ ) παρουσιάζουν αλλαγή φάσης από τη σιδηροηλεκτρική στην παραηλεκτρική [30].



**Σχήμα 3.3.1.3:** Αλλαγή φάσης του  $\text{BaTiO}_3$ , ανάλογα με τη θερμοκρασία, όπως απεικονίζεται στη μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς [76]

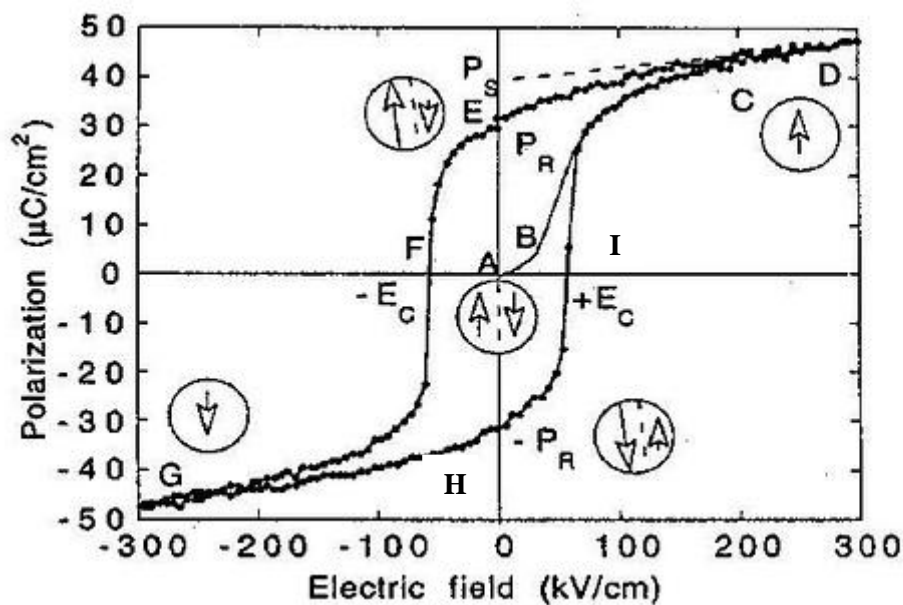
### 3.3.2 Σιδηροηλεκτρικές περιοχές και βρόγχος υστέρησης

Ο σιδηροηλεκτρικός κρύσταλλος αποτελείται από περιοχές (domains) σε κάθε μια από τις οποίες η ηλεκτρική πόλωση  $P$  δεν έχει τον ίδιο προσανατολισμό. Οι διαφορετικές καταστάσεις προσανατολισμού εμφανίζονται σε περιοχές του κρυστάλλου, που εμφανίζουν ομογενή αυθόρμητη πόλωση, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Στις περιοχές αυτές η αυθόρμητη πόλωση έχει διαφορετικές διευθύνσεις με αποτέλεσμα η συνολική πόλωση του υλικού, χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, να είναι μηδέν. Η αυθόρμητη πόλωση εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία, καθώς ο προσανατολισμός των ατομικών διπολικών ροπών μεταβάλλεται κατά τη θέρμανση (διαστολή) ή την ψύξη (συστολή) του κρυστάλλου.



**Σχήμα 3.3.2.1:** Σιδηροηλεκτρικές περιοχές (domains), κάθε μια από τις οποίες παρουσιάζει ομογενή αυθόρμητη πόλωση [77]

Τα όρια των περιοχών αλλάζουν μέγεθος και σχήμα καθώς η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλεται. Οι διαχωριστικές επιφάνειες μεταξύ των σιδηροηλεκτρικών περιοχών ονομάζονται σιδηροηλεκτρικά τοιχώματα. Ο λόγος της παρουσίας πολλών σιδηροηλεκτρικών περιοχών είναι η ελαχιστοποίηση της ηλεκτροστατικής ενέργειας του πεδίου αποπόλωσης. Το πεδίο αποπόλωσης οφείλεται στα επιφανειακά φορτία που αναπτύσσονται λόγω πόλωσης.



**Σχήμα 3.3.2.2:** Βρόγχος Υστέρησης σιδηροηλεκτρικού υλικού [78]

Συγκεκριμένα στο Σχήμα 3.3.2.2, παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη της πόλωσης σιδηροηλεκτρικού υλικού. Σε αυτό φαίνεται η εξάρτηση της ηλεκτρικής πόλωσης  $P$  του σιδηροηλεκτρικού υλικού από τα εξωτερικά εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία  $E$ . Για μικρές τιμές του  $E$  η σχέση  $P=f(E)$  είναι γραμμική, λόγω των συνήθων μηχανισμών πόλωσης που παρατηρούνται σε όλα τα διηλεκτρικά (τιμήμα AB). Η

αύξηση του πεδίου  $E$  οδηγεί σε αύξηση της πόλωσης  $P$  στο εσωτερικό του υλικού. Η σχέση παύει να είναι γραμμική (τμήμα BC) και φτάνει σε κορεσμό (τμήμα CD). Στη συνέχεια με μείωση της τιμής του  $E$  και αλλαγής της διεύθυνσής του, η πόλωση  $P$  ακολουθεί την διαδρομή (CDEFGHI) του βρόχου υστέρησης του Σχήματος 3.3.2.2. Το  $P_S$  αναπαριστά την πόλωση κόρου, ενώ το τμήμα AE την παραμένουσα πόλωση (για  $E=0$ ). Το σημείο που η πόλωση μηδενίζεται (OF) καλείται συνεκτικό πεδίο (πεδίο αποπόλωσης). Η καμπύλη ABCD λαμβάνεται μόνο για υλικό που δεν έχει πολωθεί ή έχει χάσει την παραμένουσα πόλωση π.χ. λόγω θέρμανσης σε θερμοκρασία μεγαλύτερης της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης (κρίσιμη θερμοκρασία).

Τα σιδηροηλεκτρικά υλικά διακρίνονται σε μαλακά και σκληρά ανάλογα με το εμβαδόν του βρόχου και την τιμή του συνεκτικού πεδίου. Το εμβαδόν του βρόχου υστέρησης αποτελεί μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών του υλικού [68], [79].

### 3.3.3 Αλλαγή φάσης- Θερμοκρασία Curie $T_c$

Όταν ένας σιδηροηλεκτρικός κρύσταλλος θερμανθεί πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται θερμοκρασία Curie  $T_c$ , μεταπίπτει από τη σιδηροηλεκτρική κατάσταση στην παραηλεκτρική (το αντίστροφο φαινόμενο μπορεί να παρατηρηθεί με την ψύξη του υλικού). Το υλικό στη νέα του κρυσταλλική φάση παρουσιάζει συμμετρία και δεν εμφανίζει αυθόρμητη πόλωση. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, απουσία πεδίου, το υλικό μεταπίπτει στην αρχική του κατάσταση και γίνεται σιδηροηλεκτρικό. Η συνολική πόλωση του υλικού, που προκύπτει με την άθροιση των αυθόρμητων πολώσεων όλων των περιοχών είναι μηδέν. Η επιβολή πόλωσης (poling) στον κρύσταλλο, επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου κατά την ψύξη του και ενώ βρίσκεται σε θερμοκρασία  $T > T_c$ . Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει εξαναγκασμένη πόλωση κατά τη διεύθυνση του πεδίου σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Με την αφαίρεση του πεδίου, σε θερμοκρασία δωματίου, η επιτευχθείσα πόλωση παραμένει.

Οι αλλαγές φάσης που παρουσιάζονται στα σιδηροηλεκτρικά υλικά, σχετίζονται με αλλαγές στη συμμετρία του κρυστάλλου και τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Αποτέλεσμα των αλλαγών αυτών είναι να δημιουργούνται απότομες μεταβολές (μέγιστα και ελάχιστα) διαφόρων μεγεθών που χαρακτηρίζουν τη θερμική, μηχανική, διηλεκτρική, οπτική συμπεριφορά του υλικού. Οι αλλαγές φάσης ανιχνεύονται με διάφορες μεθόδους που βασίζονται σ' αυτές τις μεταβολές της π.χ. μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας DSC.

Μια άλλη μέθοδος ανίχνευσης των αλλαγών φάσης στηρίζεται στην καταγραφή του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ) συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Η διαπερατότητα ( $\epsilon'$ ) αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας και παρουσιάζει μέγιστο στη θερμοκρασία  $T_c$ . Για  $T > T_c$  η εξάρτηση  $\epsilon' = f(T)$  δίνεται από το νόμο Curie-Weiss [70]:

$$\varepsilon'(T) = \frac{C}{T - T_0} \quad (3.7)$$

όπου  $C$ , η σταθερά Curie και  $T_0$  η θερμοκρασία Curie-Weiss.

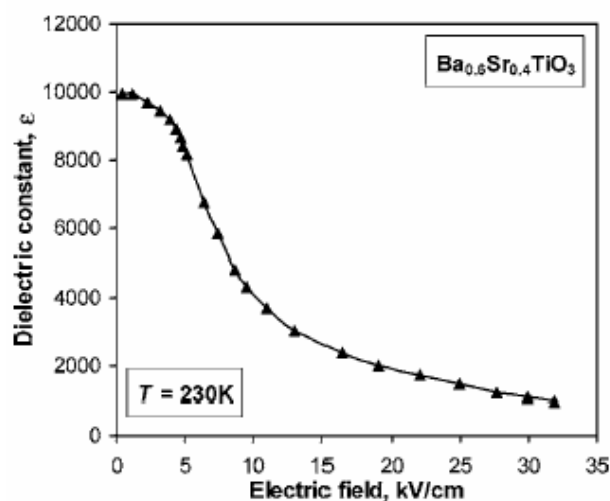
### 3.3.4 Ιδιότητες σιδηροηλεκτρικών υλικών

Τα φερροηλεκτρικά υλικά αποτελούν χαρακτηριστικό παράδειγμα ανομοιογενών διηλεκτρικών και παρουσιάζουν αρκετές σημαντικές ιδιότητες οι οποίες έχουν μεγάλη εφαρμογή κυρίως σε μικροκυματικές διατάξεις. Για έναν μικροκυματικό μηχανικό, το κύριο χαρακτηριστικό που κάνει τα φερροηλεκτρικά υλικά ελκυστικά σε αυτόν είναι η ισχυρή εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτό το χαρακτηριστικό περιγράφεται συχνά ως **μεταβλητότητα (n)** και ορίζεται ως ο λόγος της διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού σε μηδενικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ως προς τη διηλεκτρική σταθερά σε κάποιο μη μηδενικό εφαρμοζόμενο πεδίο, όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση (3.8). Η **σχετική μεταβλητότητα ( $n_r$ )** ορίζεται από τη σχέση (3.9):

$$n = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(E_0)} \quad (3.8)$$

$$n_r = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E_0)}{\varepsilon(0)} = 1 - \frac{1}{n} \quad (3.9)$$

Ένα παράδειγμα εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς από το ηλεκτρικό πεδίο για το φερροηλεκτρικό υλικό  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.3.4.1.



**Σχήμα 3.3.4.1:** Τυπική εξάρτηση από το πεδίο της διηλεκτρικής σταθεράς για το μεταβλητό φερροηλεκτρικό υλικό  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$  [80]



Οι διηλεκτρικές απώλειες μέσα στο φερροηλεκτρικό υλικό δεν είναι τόσο μικρές όσες στα κοινά μικροκυματικά διηλεκτρικά υλικά και αποτελεί ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του υλικού, το οποίο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά τη σχεδίαση. Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η διηλεκτρική σταθερά τόσο υψηλότερη είναι και η μεταβλητότητα, οι απώλειες και η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της διηλεκτρικής σταθεράς, ένα γεγονός το οποίο παρατηρείται για πολλά διαφορετικά υλικά [80], [81].

### 3.3.5 Εφαρμογές σιδηροηλεκτρικών υλικών

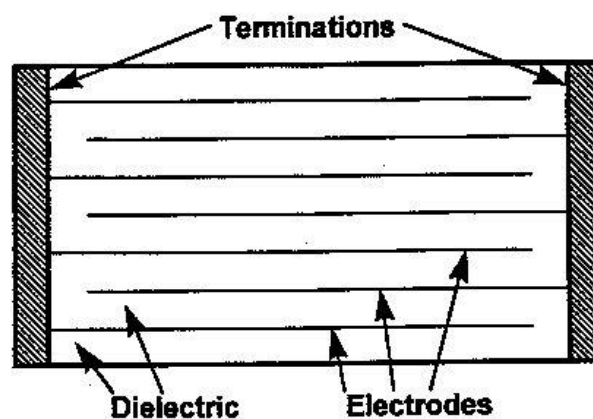
#### ➤ Πυκνωτές

Ένας πυκνωτής αποτελείται από ένα διηλεκτρικό υλικό το οποίο τοποθετείται ενδιάμεσα από δύο οπλισμούς-ηλεκτρόδια σε δομή sandwich. Η ολική χωρητικότητα αυτής της συσκευής δίνεται από την σχέση:

$$C = \varepsilon_o \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (3.10)$$

όπου C η χωρητικότητα,  $\varepsilon_o$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $\varepsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά (διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού), d η απόσταση μεταξύ των οπλισμών και A το εμβαδόν του κάθε οπλισμού [45].

Για να έχουμε μια υψηλή ογκομετρική απόδοση (χωρητικότητα ανά μονάδα όγκου) το διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των ηλεκτροδίων θα πρέπει να έχει μια μεγάλη διηλεκτρική σταθερά, μεγάλο εμβαδόν και ένα μικρό πάχος. Κεραμικά όπως το  $\text{BaTiO}_3$  έχουν δομή τύπου περοβσκίτη και έχουν υψηλές τιμές διηλεκτρικής σταθεράς μέχρι και 15.000 σε σύγκριση με 5 ή 10 για τα κοινά κεραμικά και πολυμερή υλικά. Οι υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς, κεραμικοί πυκνωτές τύπου-BaTiO<sub>3</sub> είναι εύκολο να κατασκευαστούν, για αυτό το λόγο καταλαμβάνουν το 50% της αγοράς των κεραμικών πυκνωτών.



Σχήμα 3.3.5.1: Σχηματική διάταξη ενός τυπικού MLC πυκνωτή [72]

Η ογκομετρική απόδοση μπορεί να ενισχυθεί περαιτέρω με τη χρήση πολλαπλών στρωμάτων κεραμικών (MLC: multilayer ceramic capacitors) πυκνωτών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα. 3.3.5.1, η MLC δομή πυκνωτή αποτελείται από

εναλλασσόμενα στρώματα διηλεκτρικού και ηλεκτροδίων. Κάθε μεμονωμένο στρώμα διηλεκτρικού συμβάλλει στη χωρητικότητα του MLC πυκνωτή, αρκεί τα ηλεκτρόδιά τους να είναι συνδεδεμένα εν' παραλλήλω. Λόγω αυτού η εξίσωση για τη χωρητικότητα μετατρέπεται:

$$C = n \cdot \epsilon_o \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (3.11)$$

όπου  $n$  ο αριθμός των στρωμάτων των ηλεκτροδίων. Η πρόοδος της τεχνολογίας χύτευσης ταινίας-στρώματος, έδωσε τη δυνατότητα να κατασκευαστούν διηλεκτρικά στρώματα με πάχος μικρότερο των 20  $\mu\text{m}$ . Αυτό, σε συνδυασμό με τη χρήση ενός υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς κεραμικού, όπως το  $\text{BaTiO}_3$ , επιτρέπει την επίτευξη μεγάλων τιμών χωρητικότητας σε σχετικά μικρού όγκου συσκευές πυκνωτή. Πολλές καλές κριτικές έχουν γραφτεί για την κατάσταση της τεχνολογίας των MLC-πυκνωτών και τις τεχνικές προκλήσεις που αντιμετωπίζει [72], [82], [83], [84], [85].

Οι MLC πυκνωτές παρασκευάζονται με τη μέθοδο χύτευσης ταινίας (tape casting process). Αρχικά δημιουργείται ένας πολτός με κατάλληλο σύστημα συνδετικού/διαλύτη και της σκόνης του διηλεκτρικού κεραμικού. Στη συνέχεια ακολουθεί η διαδικασία χύτευσης ταινίας. Ένα μελάνι που αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο (Pd, Ag-Pd, κ.λπ.) και οργανικές ουσίες τυπώνεται στα φύλλα διηλεκτρικού και στη συνέχεια εκατοντάδες φύλλα στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο. Μια χαμηλή πίεση εφαρμόζεται σε θερμοκρασία μεταξύ 50 και 70°C, ώστε να συνδέσει τα φύλλα. Αυτά τα φύλλα πέρνουν τη μορφή κύβου, σχηματίζοντας έναν συμπαγή MLC-πυκνωτή. Η αφαίρεση του συνδετικού υλικού επιτυγχάνεται με αργή θέρμανση σε θερμοκρασία περίπου 300-400°C. Ο πυκνωτής MLC σε υψηλή θερμοκρασία είναι πορώδης, ανάλογα με τον τύπο του κεραμικού. Μετά την τοποθέτηση στις απολήξεις των εσωτερικών ηλεκτροδίων των MLC-πυκνωτών, ο πυκνωτής τοποθετείται στο ηλεκτρονικό υπόστρωμα με συγκόλληση [72].

### ➤ Σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια

Σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια (thin films) έχουν προσελκύσει την προσοχή για εφαρμογές σε πολλές ηλεκτρονικές και ηλεκτρο-οπτικές συσκευές. Μερικά από τα σημαντικότερα σιδηροηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λεπτών υμενίων, περιλαμβάνουν υλικά δομής περοβσκίτη: όπως  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  και το  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ . Επίσης κάποια υλικά που είναι υπό μελέτη δεν έχουν δομή περοβσκίτη και περιλαμβάνουν: το  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  και το  $(\text{Pb},\text{Ba})\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Στις εφαρμογές των σιδηροηλεκτρικών λεπτών υμενίων, αξιοποιούνται οι μοναδικές ιδιότητες των διηλεκτρικών όπως: πιεζοηλεκτρισμού, πυροηλεκτρισμού, και ηλεκτρο-οπτικών ιδιοτήτων των σιδηροηλεκτρικών υλικών. Μερικές από τις πιο σημαντικές ηλεκτρονικές εφαρμογές των σιδηροηλεκτρικών λεπτών υμενίων περιλαμβάνουν μη-ασταθής μνήμες (nonvolatile memories), πυκνωτές λεπτών υμενίων, πυρο-ηλεκτρικούς αισθητήρες, καθώς και υποστρώματα επιφανειακών ακουστικών κυμάτων (surface acoustic wave: SAW). Οι ηλεκτρο-οπτικές συσκευές που βρίσκονται υπό μελέτη περιλαμβάνουν οπτικούς κυματοδηγούς, οπτικές μνήμες και οθόνες από

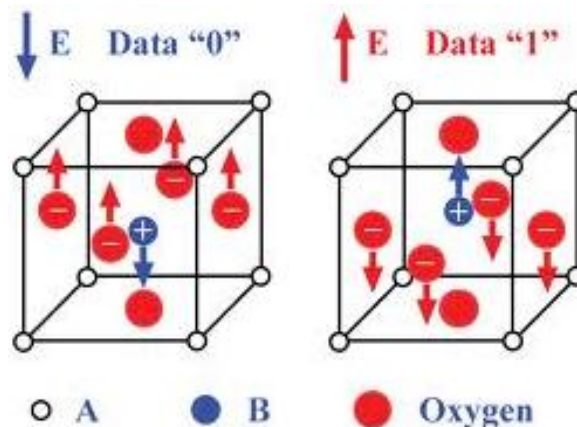
σιδηροηλεκτρικά υλικά [72]. Ευρεία εφαρμογή του τιτανικού βαρίου, γίνεται σε τέτοιου είδους εφαρμογές [86].

### ➤ Σιδηροηλεκτρικές μνήμες

Μνήμες ημιαγωγών, όπως δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (dynamic random access memories: DRAM) και στατικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (static random access memories: SRAM) κυριαρχούν σήμερα στην αγορά. Ωστόσο, το μειονέκτημα αυτών είναι ότι είναι ασταθής, δηλαδή η αποθηκευμένη πληροφορία χάνεται όταν η πηγή αποθήκευσης κλείσει. Η μη ασταθής μνήμες είναι διαθέσιμες αυτή τη στιγμή στην αγορά και αποτελούνται από συμπληρωματικά μεταλλικά οξειδία ημιαγωγών (complementary metal oxide semiconductors: CMOS) με εφεδρική μπαταρία και ηλεκτρικά αποσβέσιμες μνήμες μόνο για ανάγνωση (electrically erasable read only memories: EEPROM). Αυτές οι μη ασταθής μνήμες είναι πολύ ακριβές. Τα κύρια πλεονεκτήματα που προσφέρουν οι σιδηροηλεκτρικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (ferroelectric random access memories: FRAM) περιλαμβάνουν: μη ασταθής μνήμες και συμβατότητα με CMOS-μνήμες και GaAs κυκλώματα, καθώς επίσης και μνήμες υψηλής ταχύτητας (30ns χρόνος κύκλου για ανάγνωση / διαγραφή / επανεγγραφή) και υψηλής πυκνότητας (4μm, το μέγεθος των 2 κυψελίδων) [72].

Όπως έχει ήδη περιγραφεί, τα σιδηροηλεκτρικά υλικά πολώνονται αυθόρμητα με ψύξη κάτω από την  $T_C$ . Το μέγεθος και η κατεύθυνση της πόλωσης μπορεί να αντιστραφεί με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η FRAM που κατασκευάζεται από σιδηροηλεκτρικά λεπτά υμένια, κάνει χρήση αυτού του φαινομένου για την αποθήκευση δεδομένων.

Τα δεδομένα αποθηκεύονται λόγω τοπικής πολώσεως, μέσω αλλαγής της κατεύθυνσης της πόλωσης στις μικροσκοπικές περιοχές (domains) των σιδηροηλεκτρικών λεπτών υμενίων. Οι FRAM's είναι μη ασταθής, επειδή η πόλωση παραμένει στην ίδια κατάσταση-κατεύθυνση, ακόμα και όταν η τάση έχει αφαιρεθεί (αφού όπως έχει επεξηγηθεί τα φερροηλεκτρικά υλικά έχουν μια μη-γραμμική καμπύλη υστέρησης). Η σκληρότητα της ακτινοβολίας (radiation hardness) που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μία FRAM επιτρέπει τη χρήση των συσκευών που περιέχουν αυτές τις μνήμες σε σκληρά περιβάλλοντα, όπως το διάστημα [87], [88], [89], [90].

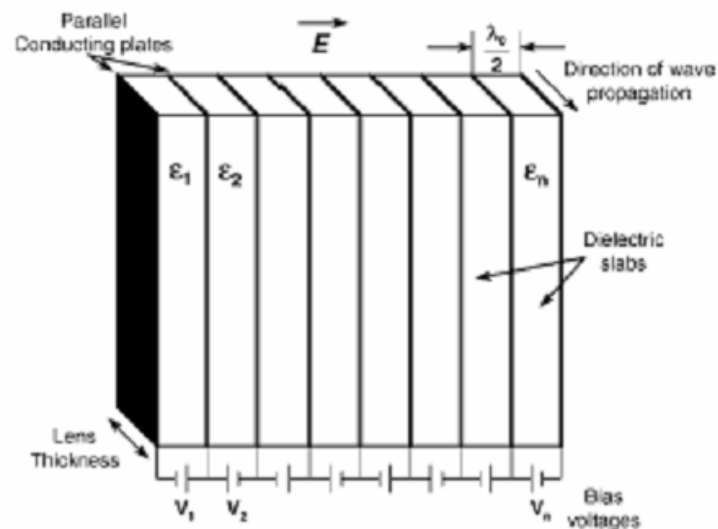


**Σχήμα 3.3.5.2:** Σχηματική αναπαράσταση των δύο καταστάσεων πόλωσης της μοναδιαίας κυψελίδας του  $\text{BaTiO}_3$ , που αντιστοιχούν στις δύο καταστάσεις («0» και «1») αποθήκευσης δεδομένων του δυαδικού συστήματος, σε σχέση με την κατεύθυνση της πόλωσης του  $\text{Ti}^{4+}$  [91]

### ➤ Ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές

Οι απαιτήσεις για τη χρήση σιδηροηλεκτρικών λεπτών υμενίων για ηλεκτρο-οπτικές εφαρμογές περιλαμβάνουν οπτικά διαφανείς μεμβράνες με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Η ηλεκτρο-οπτικές συσκευές λεπτών υμενίων είναι δύο ειδών: Εκείνη κατά την οποία η διάδοση του φωτός είναι κατά μήκος του επιπέδου της ταινίας (οπτικών κυματοδηγών-optical waveguides) και η άλλη στην οποία το φως περνά μέσα από την ταινία (optical memory and displays) [72].

Επίσης σιδηροηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται σε μικροκυματικές διατάξεις. Δύο τέτοιες διατάξεις είναι οι εξής: α) Η χρήση τους ως κεραίες φακών (lens antennas) [92]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.5.3, η κεραία φακού είναι μια στοιβία από φερροηλεκτρικές πλάκες, καθεμία από τις οποίες είναι συνδεδεμένη με ένα ηλεκτρόδιο. Η διηλεκτρική σταθερά σε κάθε πλάκα (slab) ελέγχεται από μεταβαλλόμενο dc ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται εξωτερικά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, μια ηλεκτρομαγνητική δέσμη να μπορεί να αλλάζει κατεύθυνση περνώντας μέσα από την κεραία [81], [93].



**Σχήμα 3.3.5.3:** Βασικός σχηματισμός για φερροηλεκτρικούς φακούς [92]

β) Η χρήση τους σε Microwave ferroelectric phase shifters, τα οποία είναι τα πιο ευρέως διαδεδομένα φερροηλεκτρικά μεταβλητά στοιχεία. Η χρησιμότητα τους πηγάζει από τον ρόλο που θα μπορούσαν να παίξουν σε μια διάταξη στοιχειοκεραιών (phased array antennas). Μια κεραία σε διάταξη στοιχειοκεραιών (phased array antennas) αποτελείται από χιλιάδες στοιχεία που ακτινοβολούν τα οποία ελέγχονται από χιλιάδες phase shifters. Τα phase shifters χρησιμοποιούνται για να μετατρέπουν και να ελέγχουν το πλάτος και την γωνία της δέσμης ραντάρ που κατευθύνεται [81]. Πρόσφατα παρουσιάστηκε μια προσομοίωση σε επίπεδο συστήματος για την εφαρμογή τέτοιων διατάξεων σε προσαρμοζόμενες κεραίες (adaptive antennas) [94].

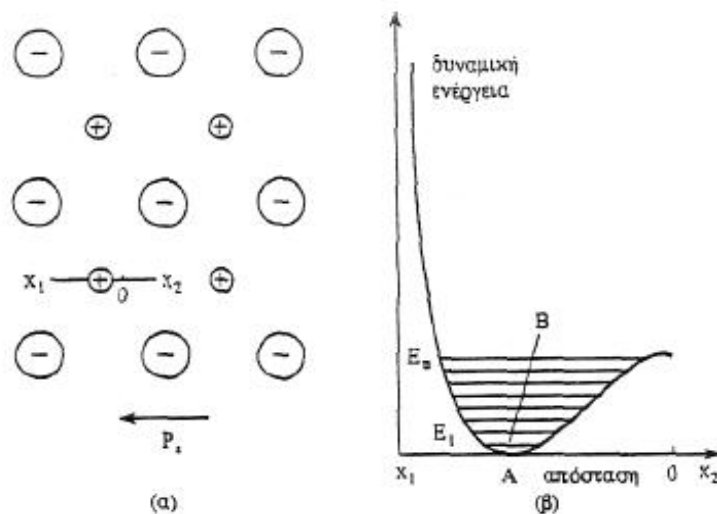
### 3.4 Πυροηλεκτρικά Υλικά

Το *πυροηλεκτρικό φαινόμενο* αναφέρεται στην ηλεκτρική πόλωση  $P$ , που εμφανίζει ένα διηλεκτρικό ως αποτέλεσμα της ομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης του σε όλο τον όγκο του. Τα υλικά που παρουσιάζουν αυτό το φαινόμενο ονομάζονται πυροηλεκτρικά. Το αντίστροφο του πυροηλεκτρικού φαινομένου παρατηρείται σε όλα τα πυροηλεκτρικά υλικά και χαρακτηρίζεται σαν *ηλεκτροθερμικό φαινόμενο*. Όλα τα πυροηλεκτρικά υλικά είναι και πιεζοηλεκτρικά.

Ο πυροηλεκτρικός συντελεστής  $p$ , ορίζεται από τη μεταβολή της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D$  (Σχέση 2.5), συναρτήσει της θερμοκρασίας ως εξής:

$$p = \frac{\partial D}{\partial T} \tag{3.12}$$

Σε κατάσταση ισορροπίας ο κρύσταλλος εμφανίζεται «ουδέτερος», καθώς τα επιφανειακά φορτία εξουδετερώνονται από τα ελεύθερα φορτία της ατμόσφαιρας. Το πυροηλεκτρικό φαινόμενο παρατηρείται σε μονοκρυστάλλους, κεραμικά και πολυμερή. Στο Σχήμα 3.4.1.α απεικονίζεται ένα διδιάστατο κρυσταλλικό πλέγμα ανιόντων και κατιόντων. Τα κατιόντα εμφανίζονται μετατοπισμένα ως προς το κέντρο βάρους της μοναδιαίας κυψελίδας, με συνέπεια την εμφάνιση ηλεκτρικής διπολικής ροπής και αυθόρμητης πόλωσης κατά μήκος της ευθείας  $(x_1-x_2)$ . Το Σχήμα 3.4.1.β δείχνει τη δυναμική ενέργεια του κατιόντος κατά μήκος της ευθείας  $(x_1-x_2)$ . Η ασύμμετρη μορφή της καμπύλης είναι η αιτία εμφάνισης του πυροηλεκτρικού φαινομένου. Αυτό διότι, η αύξηση της θερμοκρασίας του κρυσταλλικού πλέγματος και η διέγερση του κατιόντος έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της ενεργειακής του στάθμης (από  $E_1$  σε  $E_n$ ) και την αλλαγή της μέσης θέσης ισορροπίας του κατιόντος στο πλέγμα κατά μήκος της γραμμής AB. Η ασυμμετρία αυτή στο διαχωρισμό των κατανομών θετικών και αρνητικών ιόντων ευθύνεται για την αύξηση της διπολικής ροπής με την θερμοκρασία.

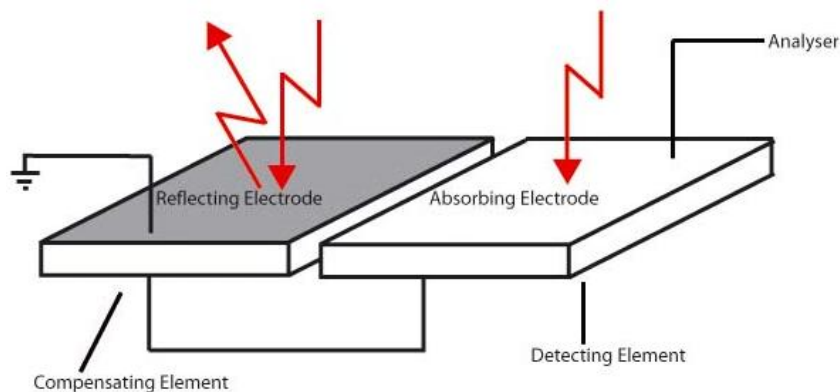


Σχήμα 3.4.1: Πυροηλεκτρικό Φαινόμενο σε ατομική κλίμακα [68]

Πυροηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως στην κατασκευή διατάξεων ανίχνευσης και μέτρησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Το κύριο πλεονέκτημα διατάξεων πυροηλεκτρικών υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Οι εφαρμογές τους είναι σε συστήματα πυρασφάλειας, σε διατάξεις θερμικής απεικόνισης (π.χ. I-R ή θερμικής ακτινοβολίας του ανθρώπινου σώματος) κ.ά. [68].

### ➤ Εφαρμογές πυροηλεκτρικών υλικών

Οι πυροηλεκτρικές διατάξεις βρίσκουν εφαρμογές σε ποικίλες συσκευές αισθητήρων. Μία από τις πλέον διαδεδομένες χρήσεις τους σχετίζεται με την ανίχνευση ακτινοβολίας (π.χ. IR ή θερμικής ακτινοβολίας του ανθρώπινου σώματος). Η αρχή λειτουργίας αυτών των διατάξεων φαίνεται στο Σχήμα 3.4.2, όπου η προσπίπτουσα ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του κρυστάλλου, που συνεπάγεται την ανάπτυξη φορτίων στις επιφάνειες του πυροηλεκτρικού υλικού. Βραχυκυκλώνοντας εξωτερικά τις επιφάνειες του υλικού καταγράφεται ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο είναι απόρροια της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και τελικά λειτουργεί ως ανιχνευτής της [30].

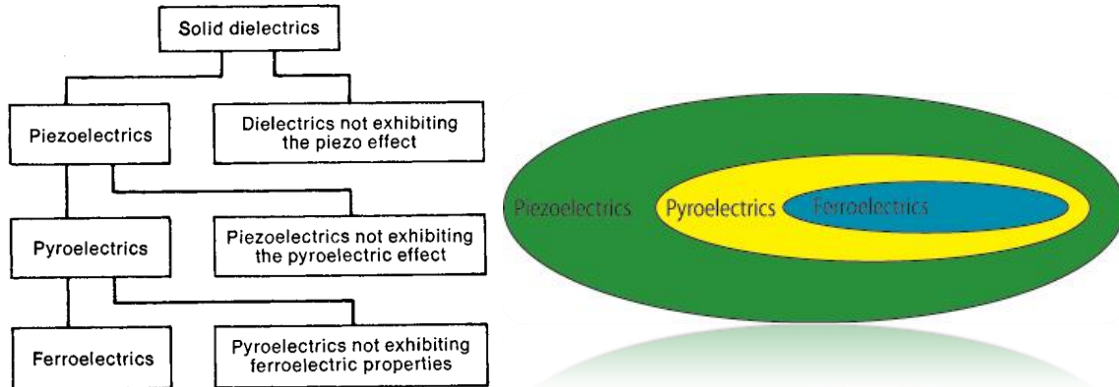


**Σχήμα 3.4.2:** Απλοποιημένη διάταξη ανίχνευσης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, που βασίζεται το πυροηλεκτρικό υλικό. Για την μείωση του θορύβου της μέτρησης χρησιμοποιείται και ένα δεύτερο πυροηλεκτρικό ηλεκτρόδιο αναφοράς με ανακλαστικά επιφάνεια [95]

## 3.5 Τιτανικό Βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ )

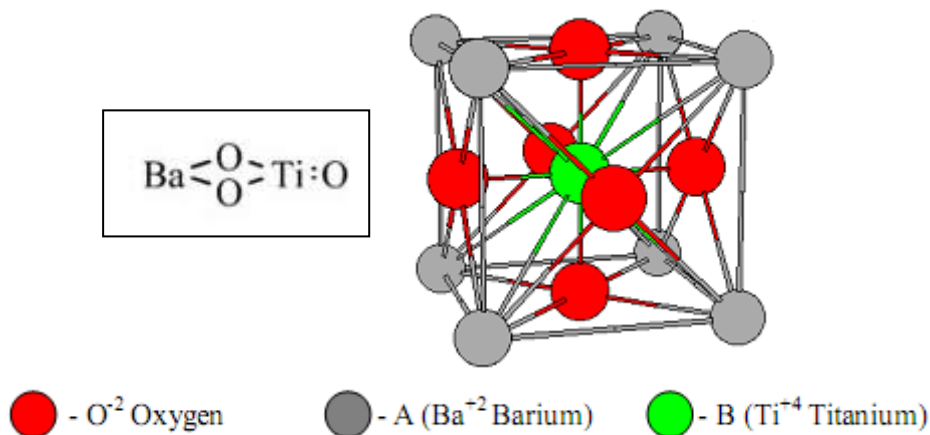
Η ανόργανη χημική ένωση του τιτανικού βαρίου, χαρακτηρίζεται από τον χημικό τύπο  $\text{BaTiO}_3$ . Η μοναδιαία κυψελίδα του τιτανικού βαρίου, εμφανίζει και τα τρία είδη φαινομένων των ενεργών διηλεκτρικών, δηλαδή το τιτανικό βάριο είναι και πιεζοκρυστάλλος και σιδηροηλεκτρικό (φερροηλεκτρικό) καθώς και πυροηλεκτρικό υλικό. Οι σιδηροηλεκτρικές του ιδιότητες ανακαλύφθηκαν τυχαία, όπως και πολλών άλλων σιδηροηλεκτρικών υλικών, πάνω σε έρευνες για την κατασκευή πυκνωτών με χρήση διηλεκτρικού υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (για λόγους που έχουν ήδη

εξηγηθεί). Ο λόγος της εκτεταμένης έρευνας γύρω από το  $TiO_2$  και τις ενώσεις του, ήταν το γεγονός ότι μέχρι τότε το οξείδιο του τιτανίου ήταν το υλικό με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική σταθερά [96].



Σχήμα 3.5.1: Διάγραμμα κατηγοριών στερεών διηλεκτρικών [97], [98]

Το τιτανικό βάριο, παρασκευάζεται μέσω του οξειδίου του τιτανίου  $TiO_2$  και κάποιου ακόμα αντιδρώντος, από το οποίο προσλαμβάνεται το στοιχείο βάριο. Δύο πιθανές περιπτώσεις είναι είτε μέσω της ένωσης του ανθρακικού βαρίου ( $BaCO_3$ ) [99], είτε μέσω του οξειδίου του βαρίου ( $BaO$ ) [100].

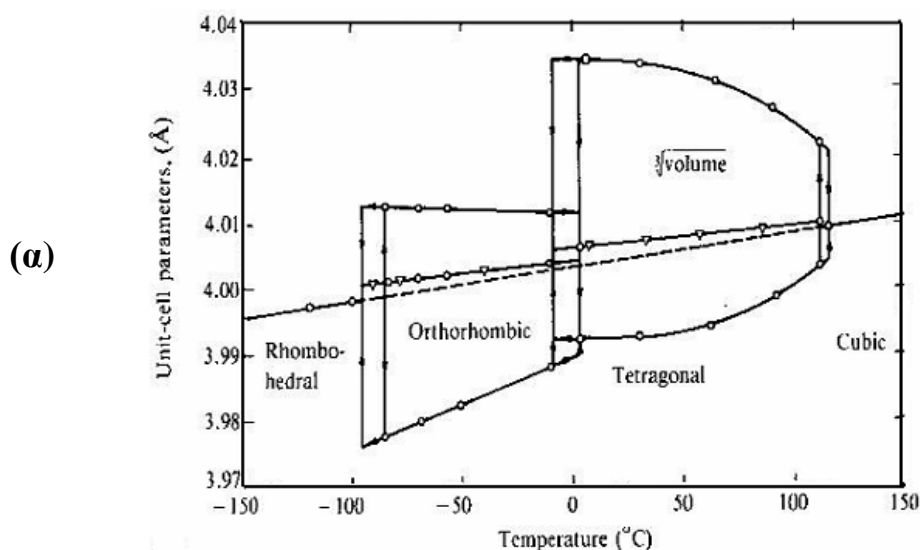


Σχήμα 3.5.2: Δομή μοναδιαίας κυψελίδας τιτανικού βαρίου (δομή περοβσκίτη) και συντακτικός τύπος τιτανικού βαρίου [101]

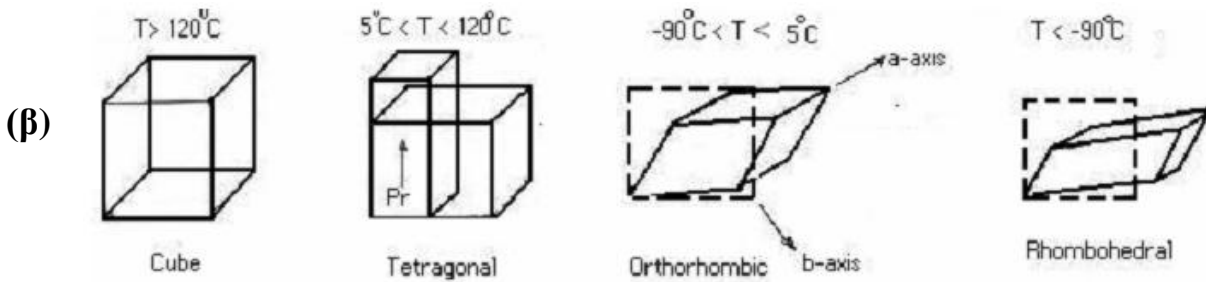
Το τιτανικό βάριο έχει δομή μοναδιαίας κυψελίδας περοβσκίτη  $CaTiO_3$  (perovskite), με γενικό χημικό τύπο  $ABO_3$ , όπου το A είναι ανιόν και B κατιόν και το O το οξυγόνο (Σχήμα 3.5.2). Τα άτομα O, σχηματίζουν ανιονικά οκτάεδρα (octahedron) τις κορυφές των οποίων καταλαμβάνουν τα ανιόντα, ενώ τα άτομα B βρίσκονται στο κέντρο κάθε μοναδιαίας κυψελίδας με απλή κυβική συμμετρία (simple cubic). Τα άτομα A, τα οποία χαρακτηρίζονται και αυτά από απλή κυβική συμμετρία, καταλαμβάνουν τις κορυφές του κύβου της μοναδιαίας κυψελίδας [101], [102], [103]. Τα κατιόντα A και B, έχουν διαφορετικό μέγεθος, με μεγαλύτερο το κατιόν A. Διαφορετικά, θα μπορούσε να περιγραφεί η μοναδιαία κυψελίδα ως μία παραλλαγή εδροκεντρωμένου κυβικού συστήματος (face centered cubic, fcc), μιας και το κατιόν A

και το ανιόν O, δημιουργούν μία δομή ομοιάζουσα στην fcc, ενώ το κατιόν B καταλαμβάνει τις οκταεδρικές θέσεις της fcc δομής [101].

Στο τιτανικό βάριο, το οποίο έχει την παραπάνω δομή περοβσκίτη, λαμβάνουν χώρα μία σειρά από μεταβάσεις φάσεων από το ένα κρυσταλλικό σύστημα με μία συγκεκριμένη συμμετρία μοναδιαίας κυψελίδας σε άλλο, ανάλογα με τη θερμοκρασία που έχει επιτευχθεί κατά την κατασκευή του (Σχήμα 3.3.1.3 και 3.5.3). Αυτές οι διαφορετικές συμμετρίες του τιτανικού βαρίου, χαρακτηρίζονται και από διαφορετικές ιδιότητες, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 3.3.1.3, ότι κάθε συμμετρία πλέγματος οδηγεί σε διαφορετική τιμή πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ). Η αλλαγή συμμετρίας συνεπάγεται, εκτός των άλλων και μεταβολή των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας του τιτανικού βαρίου (Σχήμα 3.5.3.α). Αυτές οι αλλαγές σχετίζονται με την παραμόρφωση των  $\text{TiO}_6$  οκτάεδρων, καθώς η θερμοκρασία πέφτει από την υψηλής θερμοκρασίας κυβική δομή [101], [104]. Στα Σχήματα 3.3.1.3 και 3.5.3, φαίνεται ότι πάνω από τους  $120^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία Curie τιτανικού βαρίου) η δομή του είναι κυβική (παραηλεκτρική συμμετρική φάση) και ο κρύσταλλος είναι ισότροπος. Σε αυτήν την περίπτωση τα άτομα του Ti βρίσκονται όλα στο κέντρο των συζευγμένων οκταέδρων του κρυστάλλου [105]. Αν όμως εφαρμόσουμε ηλεκτρικό πεδίο και προκληθεί μετατόπιση των ατόμων Ti, τότε δημιουργείται μία παραμορφωμένη και άρα διαφορετική δομή στην οποία υπάρχουν ηλεκτρικά δίπολα (σιδηροηλεκτρική μη-συμμετρική φάση, που αντιστοιχεί στο τετραγωνικό πλέγμα). Έτσι, λοιπόν σε θερμοκρασία κάτω των  $120^\circ\text{C}$  επικρατεί η τετραγωνική φάση, που συνεπάγεται την αλλαγή συμμετρίας των O του οκτάεδρου, από κυβική σε τετραγωνική δομή, δομή η οποία δημιουργεί μόνιμο ηλεκτρικό δίπολο. Είναι λοιπόν προφανές ότι καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, μικροσκοπικά παρατηρείται αλλαγή στις κρυσταλλογραφικές διαστάσεις η οποία οφείλεται στη στρέβλωση-παραμόρφωση των οκταέδρων O. Μακροσκοπικά, αυτή η παραμόρφωση ως συζευγμένο φαινόμενο παραμόρφωσης όλων των κυψελίδων οδηγεί σε μία πολύ μεγάλη τιμή αυθόρμητης πόλωσης (spontaneous polarization) και άρα σε μία μεγάλη τιμή πραγματικού μέρους ηλεκτρικής διαπερατότητας (διηλεκτρικής σταθεράς) [101].

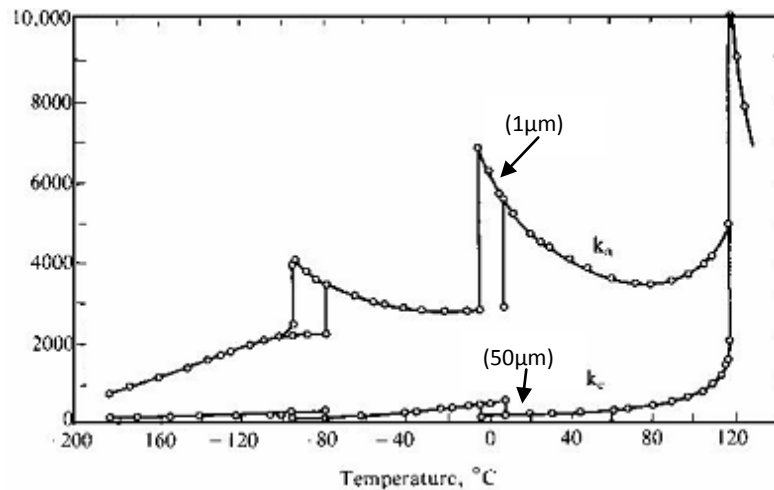






**Σχήμα 3.5.3:** (α), (β) Πλεγματικές παράμετροι του τιτανικού βαρίου, συναρτήσει της θερμοκρασίας [105]

Παραμένον ηλεκτρικό πεδίο, όμως εκτός της περίπτωσης της αλλαγής συμμετρίας σε έναν κρύσταλλο τιτανικού βαρίου (σιδηροηλεκτρικό υλικό), μπορεί να επιτευχθεί και με τον παρακάτω τρόπο: Μετά την σύντηξη (κατασκευή του κρυστάλλου), τα δίπολα είναι άτακτα κατανομημένα. Αν θερμανθεί πάλι το υλικό και εφαρμοστεί σε αυτό ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο, τα δίπολα προσανατολίζονται και παραμένουν σε αυτή τη θέση και μετά από την ψύξη. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ένα παραμένον ηλεκτρικό πεδίο, εξαιτίας του φαινομένου της υστέρησης των σιδηροηλεκτρικών υλικών (Σχήμα 3.3.2.2). Αν αυξηθεί η ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου η πόλωση στην ψυχρή κατάσταση (τετραγωνική συμμετρία), αυξάνεται μέχρι ένα όριο κορεσμού. Πάνω από τη σιδηροηλεκτρική θερμοκρασία Curie, η τάξη των διπόλων καταρρέει και το υλικό συμπεριφέρεται σαν μη-πολικός κρύσταλλος [106].



**Σχήμα 3.5.4:** Συμπεριφορά της διηλεκτρικής σταθεράς του τιτανικού βαρίου μέχρι τους 120°C, για μέγεθος κόκκου 1μm και για μέγεθος κόκκου 50μm [101]

Οι μετρήσεις του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$ ), όπου παλιότερα συνηθιζόταν να ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά και να συμβολίζεται με  $K$  (για αυτό το λόγο άλλωστε διηλεκτρικά με υψηλή τιμή  $\epsilon'$  έχουν παραμείνει να ονομάζονται «high  $K$ -materials») σε κεραμικό  $\text{BaTiO}_3$  υψηλής καθαρότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, δείχνουν ότι η  $\epsilon'$  εξαρτάται πολύ από το μέγεθος κόκκου της σιδηροηλεκτρικής κατάστασης (δομή κυψελίδας), ενώ είναι σχεδόν ανεξάρτητη

από το μέγεθος κόκκου της παραηλεκτρικής φάσης (Σχήμα 3.5.4). Στη σιδηροηλεκτρική ορθορομβική και ρομβοεδρική φάση, η  $\epsilon'$  μειώνεται γρήγορα με την μείωση της θερμοκρασίας όταν το μέγεθος κόκκου είναι μικρότερο από 3 $\mu\text{m}$ . Παρατηρείται επίσης ότι η θερμοκρασία Curie  $T_c$  μειώνεται πολύ λίγο, όταν τα δύο σημεία μετάβασης από τη μία φάση στην άλλη, μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δεδομένου ότι μειώνεται το μέγεθος κόκκου [107].

Γίνεται λοιπόν ξεκάθαρο ότι το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας  $\epsilon'$ , εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α) θερμοκρασία, β) συχνότητα εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, γ) ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, δ) μέγεθος κόκκου (grain size), ε) αν είναι μονοκρυσταλλός ή πολυκρυσταλλός. Εξαιτίας της παραμόρφωσης των οκτάεδρων που αναφέρθηκαν παραπάνω επιτυγχάνεται ακαριαία πόλωση, με αποτέλεσμα να έχουμε μία απότομη αύξηση του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (Σχήμα 3.5.4) όπου παράλληλα φαίνεται η ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το μέγεθος του κόκκου [101], [105].

**Πίνακας 3.5.1:** Ιδιότητες τιτανικού βαρίου [101], [108], [109],[110]

<b>Χημικός Τύπος</b>	BaTiO <sub>3</sub>
<b>Δομή μοναδιαίας κυψελίδας</b>	δομή περοβσκίτη
<b>Μοριακό Βάρος</b>	233,192 gr/mol
<b>Μορφή</b>	λευκοί κρύσταλλοι
<b>Πυκνότητα</b>	6,02 gr/cm <sup>3</sup>
<b>Σημείο τήξης</b>	1625°C
<b>Διαλυτότητα σε νερό</b>	Αδιάλυτο
<b>Διαλυτότητα</b>	ελαφρά διαλυτό σε αραιά ανόργανα οξέα, διαλυτό σε πυκνό θειϊκό οξύ και υδροφθορικό οξύ
<b>Ενεργειακό Χάσμα (E<sub>g</sub>)</b>	3,2 eV (300K)
<b>Μέτρο Young</b>	67 GPa
<b>Σκληρότητα</b>	5 (κλίμακα Moh)
<b>Θερμοκρασία Curie (T<sub>c</sub>)</b>	120°C
<b>Διηλεκτρική σταθερά</b>	1250-10000 (20-120°C, για συχνότητα 1kHz)

Αναφορικά με τις εφαρμογές του τιτανικού βαρίου, αυτές έχουν ήδη σχολιαστεί στις παραγράφους 1.6-1.8, 2.8 καθώς και σε όλο το 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο, αφού το τιτανικό βάριο ανήκει σε αυτές τις κατηγορίες υλικών.



**Σχήμα 3.5.5:** Σκόνη καθαρού τιτανικού βαρίου και εφαρμογή του σε πυκνωτές BaTiO<sub>3</sub>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**

Το τιτανικό βάριο, όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι ένα πολύ χρήσιμο διηλεκτρικό υλικό, το οποίο συναντάται σε πληθώρα εφαρμογών. Ο λόγος για τον οποίο επιλέγεται για την εκάστοτε εφαρμογή έχει να κάνει με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του (πιεζοηλεκτρισμός, σιδηροηλεκτρισμός, πυροηλεκτρισμός), καθώς και την υψηλή τιμή πραγματικού μέρους ηλεκτρικής διαπερατότητας, ιδιότητες οι οποίες καθορίζουν και χαρακτηρίζουν το πολύπλευρο αυτό υλικό. Από την άλλη μεριά, οι πολυεστερικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μήτρες για την κατασκευή σύνθετων υλικών που βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία μέσω μεταφοράς, στην ναυπηγική, στην κατασκευή τμημάτων κτιρίων, στην ηλεκτρονική βιομηχανία, στην ένδυση καθώς και σε πολλά προϊόντα καθημερινής χρήσης. Η γνώση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, όταν πρόκειται για εφαρμογές σχετικές με την ηλεκτρονική βιομηχανία (πχ. μήτρες ολοκληρωμένων κυκλωμάτων πυριτίου, μόνωση καλωδίων υψηλών συχνοτήτων, κατασκευή επικαλυμμάτων των ραντάρ των αεροπλάνων κλπ.) είναι απαραίτητη.

Σκοπός λοιπόν της συγκεκριμένης εργασίας είναι να ερευνηθεί τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες σύνθετων υλικών αποτελούμενων από πολυμερική μήτρα πολυεστέρα (δύο είδη πολυεστέρα: εμπορικό και εργαστηριακό) και νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου, συνδιασμός υλικών τα οποία κατασκευάζονται με τη μορφή σύνθετων υλικών για πρώτη φορά. Μία τέτοια σύνθεση υλικού, δύναται να χρησιμοποιηθεί σε οποιαδήποτε ηλεκτρονική εφαρμογή η οποία μπορεί να εκμεταλλευτεί κάποια από τις ιδιότητες αυτού του σύνθετου υλικού. Μία τέτοια ιδιότητα που φαίνεται ως αρκετά ελκυστική, είναι η ελαστομερική ιδιότητα που επέδειξαν μόνο τα σύνθετα υλικά, με μήτρα εργαστηριακού πολυεστέρα. Αποτέλεσμα το οποίο αποδεικνύει και τον λόγο χρήσης δύο ειδών πολυεστερικής μήτρας.

Αρχικά, η μεταπτυχιακή εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση-πολυμερισμό πολυεστέρα εργαστηριακής προέλευσης. Ο εργαστηριακός ακόρεστος πολυεστέρας που θα παρασκευαστεί έχει ως πρώτες ύλες τα δικαρβοξυλικά οξέα μαλεϊκό και αδιπικό οξύ σε γραμμομοριακή αναλογία 60% και 40% αντίστοιχα, καθώς και από τη διόλη αιθυλενογλυκόλη σε αναλογία 110%. Ακολουθεί ο προσδιορισμός της έκτασης της πολυεστεροποίησης και η μελέτη της κινητικής της αντίδρασης (υπολογισμός κινητικών μεγεθών που σχετίζονται με την σύνθεση του εργαστηριακού πολυεστέρα, όπως ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$  και παράγοντας συχνότητας  $k_0$ ) μέσω του παραγόμενου νερού κατά την διάρκεια της πολυεστεροποίησης, καθώς και ο υπολογισμός του Αριθμού Οξέος.

Στην συνέχεια, αναφέρεται στην προετοιμασία των μιγμάτων και έπειτα στην ταυτόχρονη μορφοποίηση και σκλήρυνση των δοκιμίων. Κατά τη προετοιμασία των μιγμάτων οι πολυεστέρες αναμιγνύονται με στυρένιο ως βινυλικό μονομερές, σε ποσοστό 30% w/w, όπως γίνεται και στη βιομηχανία. Όσον αφορά το στάδιο της ταυτόχρονης μορφοποίησης και σκλήρυνσης του μίγματος ακόρεστου πολυεστέρα-

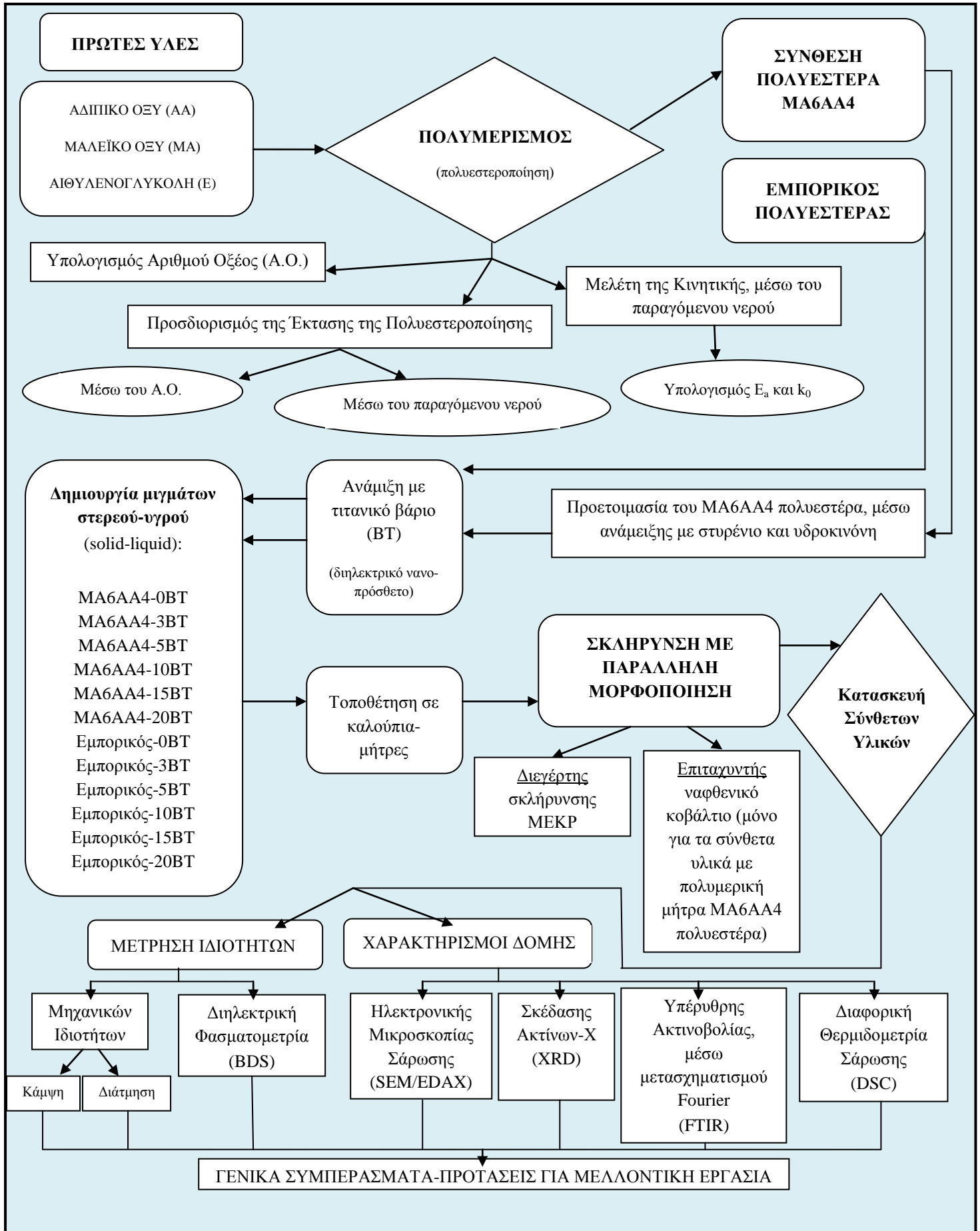
στυρενίου-τιτανικού βαρίου, χρησιμοποιείται κατάλληλο σύστημα σκληρυντή-διεγέρτη και επιταχυντή (υπεροξειδίο της μεθυλο-αιθυλο-κετόνης και ναφθενικό κοβάλτιο αντίστοιχα).

Αφού λοιπόν κατασκευαστούν τα σύνθετα υλικά, ακολουθεί ο χαρακτηρισμός της δομής τους με τις εξής μεθόδους: i) Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) με σύστημα Ηλεκτρονικού Μικροαναλυτή Στοιχείων (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDAX), ii) Σκέδαση Ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD), iii) Φασματοσκοπία Υπερύθρου, με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy, FTIR) και με την iv) Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

Εκτός από την μελέτη της δομής των δοκιμίων σύνθετων υλικών, τα δοκίμια υποβάλλονται σε μηχανικές και διηλεκτρικές μετρήσεις. Στις μηχανικές μετρήσεις, υπολογίζονται οι μέγιστες αντοχές του εκάστοτε δοκιμίου σε διάτμηση και κάμψη, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσω της μεθόδου τριών σημείων. Όσο για τις διηλεκτρικές μετρήσεις, χρησιμοποιείται η μέθοδος Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας BDS (Broadband Dielectric Spectroscopy), στην οποία, στα δείγματα εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο συχνοτήτων μεταξύ  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz, σε εύρος θερμοκρασιών από  $-100$  έως  $160^{\circ}\text{C}$ . Από τα διαγράμματα που προκύπτουν, προσδιορίζονται οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες χαλάρωσης, για το κάθε είδος δοκιμίου, ανάλογα με την περιεκτικότητα του σε τιτανικό βάριο και ανάλογα το είδος της πολυμερικής μήτρας (εμπορικός ή εργαστηριακός πολυεστέρας) σε συνάρτηση πάντα με την αντίστοιχη τιμή ηλεκτρικού πεδίου και θερμοκρασίας.

Από την μελέτη της δομής και των μηχανικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων των συγκεκριμένων σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου, πρόκειται να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα, έτσι ώστε να εντοπιστούν οι ασφαλείς περιοχές πιθανής χρησιμοποίησης τους σε διάφορες εφαρμογές από τη σκοπιά της μηχανικής καταπόνησης, των θερμοκρασιακών μεταβολών και της διηλεκτρικής συμπεριφοράς τους.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια, παρουσιάζεται συνοπτικά στο ακόλουθο διάγραμμα ροής (Σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Διάγραμμα Ροής εργασίας

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΚΟΡΕΣΤΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ**

### **5.1 Πρώτες Ύλες**

Για την κατασκευή των σύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα πολυεστέρα και μέσο ενισχύσεως νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες:

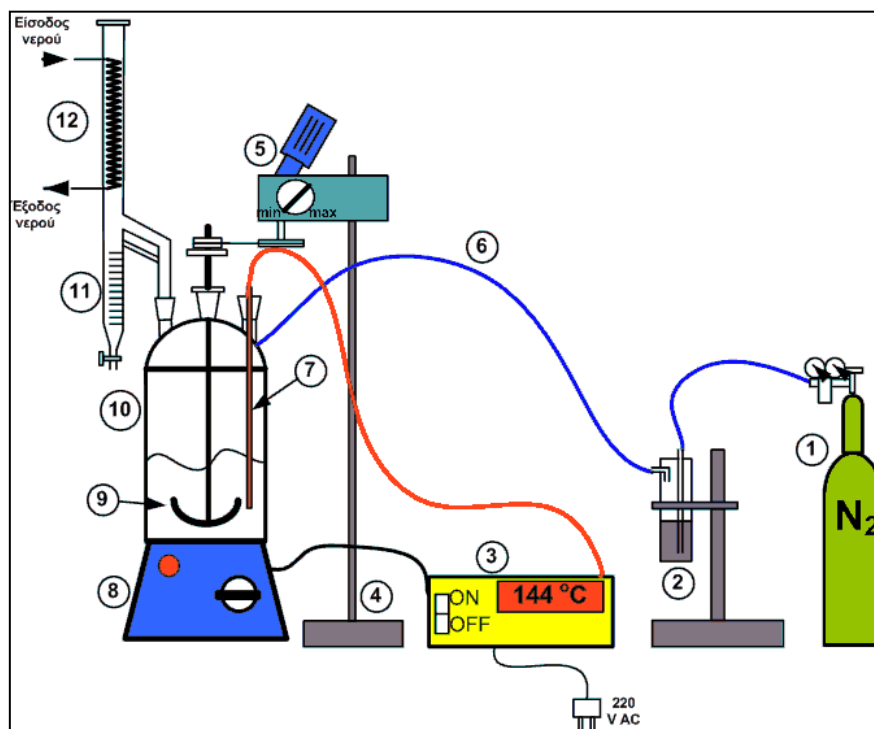
- **Ρητίνη Πολυεστέρα:** Χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ρητινών πολυεστέρα. Ο πρώτος τύπος πολυεστέρα, είναι ένας εμπορικός πολυεστέρας (Neotex PE-6/TC) άγνωστης σύνθεσης, ο οποίος είναι θιξοτροπικός πολυεστέρας και περιέχει επιταχυντή και στυρένιο. Ο δεύτερος τύπος πολυεστέρα, είναι ίδιας κατασκευής (εργαστηριακός) με σύνθεση MA6AA4, δηλαδή οι πρώτες ύλες του είναι το μαλεϊκό οξύ με περιεκτικότητα 60% mol/mol (γραμμομοριακή αναλογία) και το αδιπικό οξύ με περιεκτικότητα 40% mol/mol (λεπτομέρειες για την παρασκευή του συγκεκριμένου τύπου πολυεστέρα θα δοθούν σε επόμενες παραγράφους 5.2.1 και 5.2.4).
- **Επιταχυντής:** Χρησιμοποιήθηκε το ναφθενικό κοβάλτιο σε ποσοστό 1% v/w της ποσότητας του πολυεστέρα. Ο επιταχυντής χρησιμοποιήθηκε μόνο κατά τη σκλήρυνση του MA6AA4 πολυεστέρα, διότι ο εμπορικός πολυεστέρας περιείχε επιταχυντή.
- **Διεγέρτης της σκλήρυνσης (σκληρυντής):** Χρησιμοποιήθηκε το υπεροξειδίο της μέθυλο-αίθυλο-κετόνης, MEKP (Neotex PE-6/TC, με σύσταση MEKP 50), και για τους δύο τύπους πολυεστέρα σε ποσοστό 3% v/w της ποσότητας του πολυεστέρα.
- **Υδροκινόνη (αναστολέας-επιβραδυντής) και Στυρένιο:** Χρησιμοποιήθηκαν για τη προετοιμασία του MA6AA4 πολυεστέρα μετά από τη παραγωγή του, ώστε να είναι έτοιμος για σκλήρυνση. Το μοριακό βάρος της υδροκινόνης (Sigma Chemical Company, No H-9003) είναι 110,1 gr/mol με χημικό τύπο  $C_6H_6O_2$ . Ενώ το μοριακό βάρος του στυρενίου (Fluka, 85960, 2,5L) είναι 104,15 gr/mol με χημικό τύπο  $C_8H_8$  και έχει καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%.
- **Νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου:** Τα νανοσωματίδια του τιτανικού βαρίου (Sigma Aldrich, 467634) που χρησιμοποιήθηκαν χαρακτηρίζονται από: μοριακό

βάρος 233,19 gr/mol, με μεγέθη κόκκων μικρότερα των 100nm, πυκνότητας 6,08 gr/mL στους 25°C, με καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%, με διηλεκτρική σταθερά 150 και με χημικό τύπο BaTiO<sub>3</sub> [109]. Τα νανοσωματίδια έχουν το ρόλο του ενισχυτικού μέσου στο σύνθετο υλικό και ακόμα βάση αυτών μιας και είναι σε μορφή μεταλλικής πούδρας κυβικής πολυκρυσταλλικής δομής, βασίστηκαν οι μετρήσεις στα διηλεκτρικά [70].

## 5.2 Σύνθεση Ακόρεστου Πολυεστέρα MA6AA4

### 5.2.1 Διάταξη και Απαιτούμενα Όργανα

Για την σύνθεση του ακόρεστου πολυεστέρα τύπου MA6AA4 χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.2.1.1 και ονομάζεται διάταξη πολυεστεροποίησης, μέσω της οποίας πραγματοποιείται η παραγωγή πολυεστερικής ρητίνης με τη μέθοδο της απόσταξης με ανακυκλοφορία (απομάκρυνση ύδατος από το μίγμα μέσω της παρακάτω διάταξης).



**Σχήμα 5.2.1.1:** Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης πολυεστεροποίησης, μέσω της μεθόδου της απόσταξης με ανακυκλοφορία

- |    |                                |    |                        |
|----|--------------------------------|----|------------------------|
| 1. | Φιάλη Αζώτου (N <sub>2</sub> ) | 3. | Ρυθμιστής θερμοκρασίας |
| 2. | Πλυντρίδα<br>Πυρογαλλόλης      | 4. | Βάση στήριξης          |
|    |                                | 5. | Κινητήρας              |



- |    |                              |     |                       |
|----|------------------------------|-----|-----------------------|
| 6. | Διοχέτευση Αζώτου            | 9.  | Μηχανικός Αναδευτήρας |
| 7. | Θερμοστοιχείο                | 10. | Αντιδραστήρας         |
| 8. | Ηλεκτρικός Μανδύας θέρμανσης | 11. | Προχοίδα              |
|    |                              | 12. | Αποστακτήρας          |

Σύμφωνα με τη μέθοδο της αποστάξεως με ανακυκλοφορία, επιτυγχάνεται πολυεστεροποίηση, ενώ παράλληλα μπορεί να παρακολουθείται η κινητική της αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και ο προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής της αντίδρασης. Η παρακολούθηση της κινητικής της αντίδρασης και ο προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής (τα οποία θα σχολιαστούν λεπτομερώς στη συνέχεια), δύναται να πραγματοποιηθούν μέσω των μορίων του νερού, που παράγεται από τη συμπύκνωση των αντιδρώντων (όπου συμπύκνωση στην περίπτωση της εστεροποίησης συνεπάγεται την παραγωγή μορίων νερού). Ένας ακόμα τρόπος υπολογισμού του βαθμού πολυμερισμού, εκτός από τα χαρακτηριστικά του απομακρυσμένου νερού, συνδέεται με τον αριθμό οξέος (Α.Ο.) του τελικού προϊόντος, ο οποίος μάλιστα είναι και πιο αξιόπιστος (ομοίως θα σχολιαστεί λεπτομερώς σε επόμενη παράγραφο).



**Σχήμα 5.2.1.2:** Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης, μέσω της μεθόδου της απόσταξης με ανακυκλοφορία που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του πολυεστέρα MA6AA4

Η διάταξη (Σχήματα 5.2.1.3.α-δ) που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από έναν υάλινο αντιδραστήρα χωρητικότητας δύο λίτρων, μέσα στον οποίο τοποθετήθηκαν τα αντιδραστήρια. Το καπάκι του αντιδραστήρα είχε τέσσερις υποδοχές. Η μία υποδοχή συνδεόταν με την παροχή αδρανούς αερίου, όπου η πορεία του αζώτου το οποίο ελευθερωνόταν από την φιάλη δεν ήταν απευθείας, αλλά πρώτα περνούσε μέσα από την πλυντρίδα της πυρογαλλόλης. Σκοπός αυτού του ενδιάμεσου βήματος και αποφυγή της απευθείας εισροής του αζώτου στον αντιδραστήρα, είναι το γεγονός ότι το άζωτο της φιάλης έχει καθαρότητα σε ποσοστό 99,5%, όμως για την παραγωγή του πολυεστέρα χρειάζεται μεγαλύτερο ποσοστό καθαρότητας. Αυτό επιτυγχάνεται, μέσω της πλυντρίδας πυρογαλλόλης, η οποία δεσμεύει μόρια οξυγόνου (O<sub>2</sub>), με απώτερο σκοπό την αποφυγή ανεπιθύμητων οξειδώσεων, στις οποίες οφείλεται το ανεπιθύμητο πρόωρο ζελάρισμα μέσα στο υλικό. Αν δεν τοποθετηθεί η πλυντρίδα της πυρογαλλόλης, όπως έχει παρατηρηθεί σε προγενέστερες πειραματικές εργασίες, προς το τέλος της αντίδρασης πολυμερισμού και σε υψηλές θερμοκρασίες (>180 °C) αρχίζει η διέγερση της αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού με αποτέλεσμα την πρόωρη σκλήρυνση της πολυμεριζόμενης μάζας [111].

Η πορεία του αερίου αζώτου δεν περιορίζεται στο πέρασμα από την πλυντρίδα πυρογαλλόλης, αλλά πριν εισαχθεί στο περιβάλλον του αντιδραστήρα περνάει από άλλο ένα δοχείο το οποίο είναι άδειο από πυρογαλλόλη, αλλά χρησιμεύει ώστε να αποφευχθεί η είσοδος σταγονιδίων πυρογαλλόλης στη ροή του αζώτου και στη συνέχεια στον αντιδραστήρα. Κάτι τέτοιο θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί αν δεν χρησιμοποιούσαμε το δεύτερο δοχείο, διότι όταν εισέρχεται το άζωτο μέσα από την πλυντρίδα δημιουργεί έντονη παραγωγή φυσαλίδων. Όσο για την ατμόσφαιρα αζώτου μέσα στον αντιδραστήρα, προτιμάται διότι μετατρέπει την ατμόσφαιρα που επικρατεί μέσα στον αντιδραστήρα σε αδρανή και άρα κατάλληλη για τον σωστό πολυμερισμό (χωρίς ανεπιθύμητες οξειδώσεις).

Από το δεύτερο στόμιο του αντιδραστήρα, εισέρχεται το θερμοστοιχείο το οποίο είναι συνδεδεμένο με τον ρυθμιστή θερμοκρασίας. Το θερμοστοιχείο δεν εισέρχεται άμεσα μέσα στο μίγμα του αντιδραστήρα, αλλά η πρόσβασή του είναι μέσα από ένα υάλινο περίβλημα, που το απομονώνει από το περιβάλλον του πολυμερισμού. Ενώ από το τρίτο στόμιο επιτυγχάνεται η σύνδεση με τη παγίδα, στην οποία εισέρχεται το εξατμιζόμενο νερό μαζί με κάποια ποσότητα αιθυλενογλυκόλης (εξηγείται σε άλλη παράγραφο), όπου μέσα από ένα σύστημα δύο ψυκτών συμπυκνώνονται και υγροποιούνται. Έχοντας λοιπόν, μετατραπεί σε υγρό εξαιτίας της διάταξης συλλέγονται σε μια προχοϊδα, από όπου απομακρύνονται και συμμετέχουν στις μετέπειτα μετρήσεις για την πορεία του πολυμερισμού. Όλοι οι παραπάνω σύνδεσμοι μεταξύ των υάλινων υποδοχών και στομιών, στεγανοποιούνταν μέσω σιλικόνης (GE, Bayer Silicones, Baysilone Paste 35 gr) την οποία είχαμε αλείψει σε όλα τα μέρη τα οποία πρόκειται να έρχονταν σε επαφή. Απώτερος σκοπός ήταν να μονώσουμε και να μετατρέψουμε το περιβάλλον του αντιδραστήρα σε ένα κλειστό και μονωμένο περιβάλλον, το οποίο δεν θα είχε καμία επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.



**Σχήμα 5.2.1.3:** Εξαρτήματα πειραματικής διάταξης πολυεστεροποίησης που χρησιμοποιήθηκαν για τη παρασκευή του πολυεστέρα MA6AA4: (α) καπάκι αντιδραστήρα με τις τέσσερις υποδοχές, (β) συμπυκνωτής υδρατμών και αιθυλενογλυκόλης, μαζί με προχοϊδα, (γ) ρυθμιστής θερμοκρασίας, (δ) πλυντρίδα πυρογαλλόλης

Εκτός από τα τρία στόμια υπάρχει μία ακόμα υποδοχή στο καπάκι του αντιδραστήρα από την οποία εισέρχεται μέσα στο μίγμα των αντιδραστηρίων ένας αναδευτήρας από Teflon, ο οποίος έχει πτερύγια στο κάτω άκρο του. Η άκρη του αναδευτήρα που εξέρχεται από την απάνω μεριά, συνδέεται με ένα λάστιχο, το οποίο συνδέεται επίσης και με έναν κινητήρα, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την παροχή της κινητικής ενέργειας. Κατά αυτόν τον τρόπο το λάστιχο λειτουργεί ως μεταδότης της κινητικής ενέργειας στον αναδευτήρα, ο οποίος στη συνέχεια τίθεται σε λειτουργία. Όταν λοιπόν, τοποθετηθούν τα παραπάνω εξαρτήματα στον αντιδραστήρα, τότε αυτός σφραγίζεται με το καπάκι με τα στόμια με έναν μεταλλικό ιμάντα, που έχει το ρόλο του σφιγκτήρα. Ο κινητήρας προγραμματίζεται να έχει μία χαμηλή λειτουργία, έτσι ώστε να μην δημιουργείται έντονη ανάδευση, σκοπός είναι απλά να υπάρχει μία επαφή όλων

των πρώτων υλών μεταξύ τους. Από τη στιγμή που έχουν γίνει οι παραπάνω ενέργειες μέσω του θερμοστοιχείου ορίζουμε το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του μανδύα και άρα της θερμοκρασίας πολυμερισμού.

Η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη και αποτελείται από δύο επιμέρους αντιδράσεις:

- **Σχηματισμός μονοεστέρα**, που συμβαίνει στο θερμοκρασιακό διάστημα 100-150°C, και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας.
- **Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης**, που συμβαίνει πάνω από τους 160°C. Επειδή το μοριακό βάρος του παραγόμενου πολυεστέρα εξαρτάται από την έκταση αυτής της αντίδρασης, αυξάνεται αρκετά η θερμοκρασία (έως περίπου τους 200°C), με ιδιαίτερη προσοχή όμως γιατί σε υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει όπως έχει ήδη αναφερθεί ο κίνδυνος ζελαρίσματος, δηλαδή η δημιουργία πρόωρων διασταυρώσεων πλέγματος και η ανεπιθύμητη αύξηση του ιξώδους του προϊόντος [112].

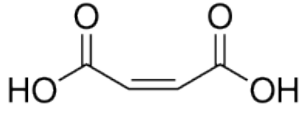
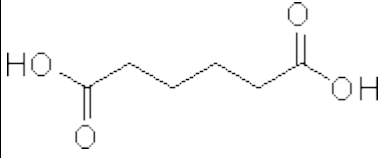
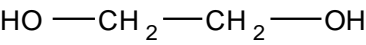
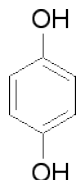
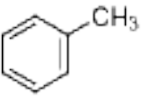
### 5.2.2 Απαιτούμενα Αντιδραστήρια

Για τη διεξαγωγή της πολυσυμπύκνωσης και τη παρασκευή πολυεστέρα τύπου ΜΑ6ΑΑ4, τροφοδοτούμε τον αντιδραστήρα με τα εξής αντιδραστήρια:

- **Μαλεϊκό οξύ** (Merck, 8.003801000, 1kg), σε ποσότητα 425,6 gr. Το μαλεϊκό οξύ έχει τα εξής χαρακτηριστικά: καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%, χημικό τύπο C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, και μοριακό βάρος 116,07 gr/mol.
- **Αδιπικό οξύ** (Fluka, 02130, 1kg), σε ποσότητα 357,2 gr. Το αδιπικό οξύ έχει τα εξής χαρακτηριστικά: καθαρότητα μεγαλύτερη του 99%, χημικό τύπο C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, και μοριακό βάρος 146,14 gr/mol.
- **Αιθυλενογλυκόλη** (Fluka, 03750, 2,5L), σε ποσότητα 417,2 gr. Η αιθυλενογλυκόλη έχει τα εξής χαρακτηριστικά: καθαρότητα μεγαλύτερη του 99,5%, χημικό τύπο C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, και μοριακό βάρος 62,07 gr/mol.
- **Υδροκινόνη** (Sigma Chemical Company, No H-9003), σε ποσότητα 55,32 mg (το οποίο αντιστοιχεί σε 0,013% w/w επί του ακόρεστου μονομερούς σε mg) [113]. Η υδροκινόνη έχει τα εξής χαρακτηριστικά: χημικό τύπο C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, και μοριακό βάρος 110,1 gr/mol.
- **Τολουένιο** (Merck, 1.08325.2500, 2,5L), σε ποσότητα 42 ml μέσα στον αντιδραστήρα (το οποίο αντιστοιχεί σε 3,5% επί του συνόλου στον αντιδραστήρα σε ml), και 17ml στη παγίδα (επεξηγείται παρακάτω ο λόγος πρόσθεσής του και στη παγίδα). Το τολουένιο έχει τα εξής

χαρακτηριστικά: χημικό τύπο  $C_6H_5CH_3$ , και μοριακό βάρος 92,14 gr/mol.

**Πίνακας 5.2.3.1:** Συγκεντρωτικός πίνακας με τα αντιδραστήρια και τους χημικούς και συντακτικούς τους τύπους που χρησιμοποιήθηκαν στον αντιδραστήρα, για τη παρασκευή του πολυεστέρα MA6AA4 [109]

1	<b>Μαλεικό οξύ</b> cis-Butenedioic acid, Toxilic acid, MA)	$C_4H_4O_4$ HOOCCH=CHCOOH	
2	<b>Αδιπικό οξύ</b> (Hexanedioic acid, Adipic acid, AA)	$C_6H_{10}O_4$ HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	
3	<b>Αιθυλενογλυκόλη</b> (1,2-Ethanediol, ethylene glycol, AG)	$C_2H_6O_2$ HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	
4	<b>Υδροκινόνη</b> (1,4-Benzenediol, 1,4-Dihydroxybenzene, hydroquinone, HQ)	$C_6H_6O_2$ $C_6H_4-1,4-(OH)_2$	
5	<b>Τολουένιο</b> (toluene)	$C_7H_8$ $C_6H_5CH_3$	

Γενικά για τη παραγωγή πολυεστερικών ρητινών γενικής χρήσεως, στην πράξη χρησιμοποιούνται το μαλεικό οξύ (συνήθως με τη μορφή ανυδρίτη, δηλαδή με ένα μόριο νερού λιγότερο) ή το trans ισομερές του, δηλαδή το φουμαρικό οξύ (το οποίο δεν σχηματίζει ανυδρίτη) [114]. Το φουμαρικό οξύ έχει την τάση να δίνει ανοιχτόχρωμα προϊόντα, ρητίνες με καλύτερη θερμική αντίσταση και είναι λιγότερο διαβρωτικό από τον μελεϊκό ανυδρίτη, για αυτό προτιμάται περισσότερο από αυτόν [115]. Κανένα άλλο ακόρεστο οξύ δεν χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό στην βιομηχανία, διότι αφενός το

κόστος τους είναι υψηλό και αφετέρου δεν προκύπτουν σημαντικά πλεονεκτήματα από τη χρησιμοποίησή τους. Το **μαλεϊκό οξύ** που χρησιμοποιείται ως κύριο αντιδραστήριο στην παρασκευή του εργαστηριακού πολυεστέρα, ανήκει στην κατηγορία των ακόρεστων δικαρβοξυλικών οξέων, δηλαδή εμφανίζει διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα που περιλαμβάνονται στην αλειφατική μοριακή δομή, η οποία περιέχει δύο ρίζες καρβοξυλίου. Η παρουσία των ακόρεστων διπλών δεσμών ευθύνεται για την υψηλή δραστηριότητα και ακαμψία του ακόρεστου πολυεστέρα. Όσο περισσότερους ακόρεστους δεσμούς περιέχουν και όσο μεγαλύτερη ποσότητα αυτών χρησιμοποιούμε για την παραγωγή των πολυεστέρων, τόσο πιο σκληρή και άκαμπτη γίνεται η τελική ρητίνη, λόγω των πυκνών διασταυρώσεων πλέγματος που δημιουργούνται μετά την σκλήρυνση με το βινυλικό μονομερές (στυρένιο) [8], [9].

Το **αδιπικό οξύ** που είναι το δεύτερο κύριο αντιδραστήριο για την παραγωγή του εργαστηριακού πολυεστέρα, ανήκει στα κορεσμένα δικαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα (η άλλη κατηγορία κορεσμένων δικαρβοξυλικών οξέων είναι τα κορεσμένα αρωματικά δικαρβοξυλικά οξέα). Σε αυτήν την κατηγορία οξέων οι ομάδες καρβοξυλίου συμμετέχουν σε μία αλειφατική δομή χωρίς παρουσία διπλών δεσμών, χρησιμοποιούνται δε για να ρυθμίσουν την δραστηριότητα της ρητίνης εισάγοντας μεγαλύτερου μήκους αλυσίδες ανάμεσα στα σημεία διασταυρώσεως, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα πλέγματος που σχηματίζεται κατά την σκλήρυνση. Οι ρητίνες που παράγονται με βάση αυτά τα οξέα έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος και είναι πιο ευλύγιστες και εύκαμπτες, το αδιπικό οξύ είναι ο κυριότερος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας. Άλλα κορεσμένα οξέα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σε μικρότερο βαθμό είναι το γλουταρικό οξύ, το σορβικό οξύ κ.ά. [115].

Η **αιθυλενογλυκόλη** είναι μία διδραστική αλκοόλη (γλυκόλη). Οι διδραστικές αλκοόλες αποτελούνται από αλειφατικές αλυσίδες που περιέχουν δύο ομάδες υδροξυλίου (-OH) και αντιδρούν με τα δύο καρβοξύλια των διοξέων και σχηματίζουν έτσι τις εστερικές ομάδες (όπως θα αναλυθεί παρακάτω). Αξίζει να σημειωθεί ότι η 1,2 προπυλενογλυκόλη και η αιθυλενογλυκόλη είναι οι κυριότεροι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας. Σήμερα προτιμούνται οι ρητίνες που παράγονται με βάση την προπυλενογλυκόλη καθώς παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες και είναι περισσότερο διαλυτές στο στυρένιο (βινυλικό μονομερές) [116]. Αν στόχος είναι η αυξημένη ευκαμψία της παραγόμενης ρητίνης, χρησιμοποιείται η διαιθυλενογλυκόλη. Τέλος, για την αύξηση της ακαμψίας της ρητίνης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόρεστες αλκοόλες, όπως η αλλυλική αλκοόλη [8], [114].

Εκτός από τα παραπάνω κύρια αντιδραστήρια-πρώτες ύλες για την σύνθεση του πολυεστέρα MA6AA4, απαραίτητες για την κατεύθυνση και τον έλεγχο της αντίδρασης είναι (οι ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τον εκάστοτε σκοπό είναι υπογραμμισμένες):

- **Μέσο αζεοτροπικής απόσταξης:** Χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό αζεοτροπικού μίγματος με το παραγόμενο νερό, με σκοπό την απομάκρυνση του τελευταίου. Με αυτόν τον τρόπο, ελαχιστοποιείται η διάβρωση του πολυεστέρα

από τα ίχνη του νερού που μπορεί να περιέχονται μέσα στο μίγμα και επίσης επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού του προϊόντος. Επιπλέον ισχύει ότι η χρήση του μαλεϊκού οξέος ή του ανυδρίτη του, έχει το πλεονέκτημα της διάλυσης των παραγόμενων διαβρωτικών όξινων ατμών. Συνήθως για αυτό το σκοπό, χρησιμοποιούνται κυκλικοί υδρογονάνθρακες όπως το τολουένιο και το ξυλένιο.

- **Αέριο για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας:** Χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του οξυγόνου από το αντιδρών μίγμα, έτσι ώστε να εμποδιστεί η οξείδωση και αποχρωματισμός του πολυεστέρα. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο ή διοξείδιο του άνθρακα.
- **Καταλύτης:** Χρησιμοποιείται για να ωθήσει την αντίδραση πολυμερισμού προς την ολοκλήρωση της, εμποδίζοντας την αντίστροφη αντίδραση. Όμως, η απομάκρυνση του στο τέλος της πολυεστεροποίησης παρουσιάζει δυσκολίες, για αυτό σπάνια χρησιμοποιείται (για αυτόν τον λόγο δεν έχει χρησιμοποιηθεί και στην σύνθεση του MA6AA4 πολυεστέρα). Ο πιο δημοφιλής καταλύτης για αυτές τις αντιδράσεις είναι το p-τολουολισουλφονικό οξύ [8].
- **Αναστολέας αλυσωτού πολυμερισμού.** Αυτή η ένωση προστίθεται προληπτικά, σε πολύ μικρές ποσότητες για να εμποδίσει πιθανές πρόωρες διασταυρώσεις πλέγματος και κατά συνέπεια ανεπιθύμητη αύξηση του ιξώδους, με αποτέλεσμα να μην είναι εφικτή η ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Πολύ γνωστοί αντιπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι η υδροκινόνη και τα παράγωγα της πυροκατεχίνης [8], [9].
- **Πρόσθετα.** Ειδικά πρόσθετα μπορούν να εισαχθούν στη φάση παραγωγής στο σύστημα της ρητίνης, για ειδικούς λόγους (δεν έχουν εισαχθεί πρόσθετα στον MA6AA4 πολυεστέρα). Έτσι για μείωση του ιξώδους προσθέτονται πλαστικοποιητές, όπως ο φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP). Επίσης για την αύξηση του όγκου και τη μείωση του κόστους προστίθενται πληρωτικά υλικά. Επιπλέον μπορούν να προστεθούν αντιοξειδωτικά μέσα, όπως ο φωσφορικός τριφαινυλεστέρας, μέσα ρυθμίσεως του συντελεστή επιφανειακής τάσης της ρητίνης, καθώς επίσης και UV-σταθεροποιητές που είναι ιδιαίτερα σημαντικοί για εξωτερικές εφαρμογές, όπως είναι οι βενζοτριαζόλες [114].

### 5.2.3 Πειραματική διαδικασία

Για την παρασκευή του πολυεστέρα με σύνθεση MA6AA4, τοποθετούμε τα παραπάνω αντιδραστήρια διαδοχικά μέσα στον αντιδραστήρα της πειραματικής διάταξης για την πραγματοποίηση της πολυεστεροποίησης, μέσω της μεθόδου της απόσταξης με ανακυκλοφορία (όπως έχει αναφερθεί και στις προηγούμενες παραγράφους). Αυτό πραγματοποιήθηκε αφού πρώτα μετρήθηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό η ακριβής ποσότητα του κάθε αντιδραστήριου.

Τα βήματα λοιπόν, που ακολουθήθηκαν είναι τα εξής: Αφού τροφοδοτήσαμε τον αντιδραστήρα με τις αντίστοιχες περιεκτικότητες από το εκάστοτε αντιδραστήριο και την διαχωριστική στήλη της παγίδας με τολουένιο, τοποθετήσαμε το καπάκι συνοδευόμενο από τα εξαρτήματα του κάθε στομίου (αναδευτήρα, σωλήνας παροχής αζώτου, σωλήνας σύνδεσης με το σύστημα της παγίδας, θερμοστοιχείο). Έπειτα ανοίξαμε την συνεχή παροχή νερού, η οποία κυκλοφορούσε μέσα από την παγίδα και είχε ως στόχο την ψύξη και υγροποίηση των υδρατμών νερού όταν αυτοί θα άρχιζαν να παράγονται, λόγω της εστεροποίησης (και άρα του πολυμερισμού).

**Πίνακας 5.2.4.1:** Γραμμομοριακές αναλογίες πρώτων υλών επί τοις εκατό ( % mol/mol) για την παραγωγή του πολυεστέρα MA6AA4  
(η συγκεκριμένη αναλογία αναφέρεται στην τροφοδοσία-feed ratio)

<i>Κωδικός πολυεστέρα</i>	<i>% mol διοξέων / συνολικά mol</i>		<i>% mol Διόλης / συνολικά mol</i>
	<i>Αδιπικό οξύ (AA)</i>	<i>Μαλεϊκό οξύ (MA)</i>	<i>Αιθυλενογλυκόλη (E)</i>
<b>MA6AA4</b>	40	60	110

Η γραμμομοριακή αναλογία της κάθε κύριας πρώτης ύλης είναι αυτή που φαίνεται και στον Πίνακα 5.2.4.1 (και εκφράζεται σε gr ή ml ανάλογα τη φυσική κατάσταση της κάθε μίας), όπου το μαλεϊκό οξύ είναι 60% mol/mol (στερεό σε μορφή σκόνης), το αδιπικό οξύ 40% mol/mol (στερεό σε μορφή σκόνης) και η αιθυλενογλυκόλη (υγρή μορφή). Κατά την εστεροποίηση, έχουμε τουλάχιστον την αντίδραση μεταξύ ενός υδροξυλίου (-OH) της αλκοόλης (αιθυλενογλυκόλη) με ένα υδρογόνο (-H) προερχόμενο από το καρβοξύλιο (-COOH) του οξέος και αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός μορίου νερού [117]. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως, ο πολυμερισμός που λαμβάνει χώρα έχει να κάνει με μία διόλη (περιέχει δύο υδροξυλομάδες) και με δύο διοξέα (το κάθε διοξύ έχει από δύο ομάδες καρβοξυλίου). Αποτέλεσμα αυτής της αντίδρασης είναι η πραγματοποίηση του πολυμερισμού (μέσω πολυεστεροποίησης), μέσω σταδιακής ανάπτυξης και πιο συγκεκριμένα, μέσω του μηχανισμού της πολυσυμπύκνωσης [117].

Αυτό σημαίνει ότι κάθε δεσμός μεταξύ ενός μορίου αιθυλενογλυκόλης και ενός εκ των δύο οξέων σε μία από τις δύο ενεργές θέσεις του κάθε μορίου, λαμβάνει χώρα ανεξάρτητα από τους άλλους. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται ως προϊόν ακόρεστος πολυεστέρας (περίπτωση πολυεστέρα MA6AA4), ο οποίος έχει διπλούς δεσμούς. Αυτοί οι διπλοί δεσμοί, μέσω της κατάλληλης ενεργοποίησης ανοίγουν κατά την σκλήρυνση



του πολυεστέρα και έχουμε τελικά την δημιουργία σταυροδεσμών και πλέγματος (όπως θα αναφερθεί στο κεφάλαιο της σκλήρυνσης των δοκιμίων).

Από τον Πίνακα 5.2.4.1, παρατηρούμε ότι η γραμμομοριακή αναλογία οξέων και αλκοόλης είναι 1:1. Όσο για την αρχική τοποθέτηση 110% και όχι 100% σε αιθυλενογλυκόλη, εξηγείται από το γεγονός ότι έχουμε απώλεια αλκοόλης μαζί με το εξατμιζόμενο νερό διαμέσου της παγίδας. Με βάση λοιπόν τις γραμμομοριακές αναλογίες το σύνολο των τριών κύριων πρώτων υλών πρέπει να είναι 1200 gr, υπολογίζουμε την ποσότητα του κάθε συστατικού (Πίνακας 5.2.4.2).

**Πίνακας 5.2.4.2:** Πίνακας πρώτων υλών για την παρασκευή πολυεστέρα MA6AA4

Κωδικός πολυεστέρα	Αδιπικό οξύ (AA)		Μαλεϊκό οξύ (MA)		Αιθυλενο- Γλυκόλη (E)		Τολουένιο (T)	Υδροκινόνη (HQ)
	mol	g	mol	g	mol	g	ml	mg
	MA6AA4	2,44	357,2	3,67	425,6	6,72	417,2	42

Ο ρόλος του τολουενίου είναι αφού σχηματίσει μίγμα (αζεοτροπικό, άρα το μίγμα τολουενίου και νερού δεν μπορεί να διαχωριστεί μέσω αποστάξεως) με το σχηματιζόμενο νερό, να μετατραπεί σε υδρατμούς (μίγμα τολουενίου και νερού) και να παρασυρθεί εκτός του αντιδραστήρα (δηλαδή μέσα στην παγίδα). Από την παγίδα θα απομακρυνθεί το παραγόμενο νερό μέσω του στομίου της προχοΐδας. Εκτός, όμως από την ποσότητα τολουενίου που τροφοδοτούμε τον αντιδραστήρα (42ml), τοποθετούμε και μία ποσότητα του μέσα στην παγίδα (17 ml). Όμως, όπως προαναφέρθηκε μαζί με το νερό που παράγεται και εξατμίζεται από τον αντιδραστήρα, στην παγίδα μεταφέρεται και κάποια ποσότητα τολουενίου. Στη συνέχεια, αυτό το νερό μαζί με το τολουένιο θα διέρχεται μέσα από τον συμπυκνωτή και υγροποιείται. Ως υγρό πια, αποστραγγίζει στην προχοΐδα η οποία είναι μέρος της παγίδας. Μέσα όμως στην προχοΐδα, έχει τοποθετηθεί η επιπλέον ποσότητα τολουενίου. Πέφτοντας λοιπόν, μέσα στο τολουένιο της προχοΐδας το μίγμα νερού και τολουενίου, το νερό κατευθύνεται προς το κάτω μέρος της προχοΐδας, λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας και το τολουένιο μαζεύεται στο επάνω μέρος της προχοΐδας. Διαμέσου μίας οπής στο επάνω μέρος της προχοΐδας, όση περισσότερη ποσότητα των 17 ml τολουενίου μαζεύεται ξαναεισέρχεται στον αντιδραστήρα, με αυτόν τον τρόπο η ποσότητα του τολουενίου μένει πάντα σταθερή μέσα στον αντιδραστήρα. Από την άλλη το νερό που συσσωρεύεται, απομακρύνεται και ακολουθούν μετρήσεις του δείκτη διάθλασης.

Όσο για την υδροκινόνη, είναι ο αναστολέας της αντίδρασης πολυμερισμού, δηλαδή εξαιτίας αυτής δεν επιτρέπεται η πρόωρη σκλήρυνση και το πρόωρο ζελάρισμα του μίγματος μέσα στον αντιδραστήρα. Τέλος, ο ρόλος του κάθε οξέος στη δημιουργία του πολυεστέρα είναι διαφορετικός, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

Αναφορικά με το ρόλο των δύο οξέων, εκτός του ότι μαζί με την αιθυλενογλυκόλη αποτελούν τα κύρια αντιδραστήρια που δίνουν τον πολυεστέρα, θα μπορούσε να εξηγηθεί πιο λεπτομερώς η επίδραση του κάθε οξέος στο τελικό προϊόν. Συγκεκριμένα, η επιλογή του αδιπικού οξέος, εξηγείται από το γεγονός ότι σε αυτό οφείλεται η αύξηση του μήκους του μακρομορίου και όχι τόσο οι αυξημένες σε ποσοστό διασταυρώσεις πλέγματος. Ενώ ο ρόλος του μαλεϊκού οξέος είναι άλλος, σε αυτό οφείλεται κατά την σκλήρυνση το μεγάλο ποσοστό διασταυρώσεων πλέγματος και όχι τόσο η αυξημένη τάση για αύξηση του μήκους του μακρομορίου κατά τον πολυμερισμό. Ο συνδυασμός πάντως αυτών των δύο οξέων, όπως αποδείχτηκε, ήταν αρκετά επιτυχής αναφορικά με τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος, σχετικά με τις αναμενόμενες ιδιότητες που θα ήταν προτιμητέο να έχει το σύνθετο υλικό για τις εφαρμογές που μπορεί να χρησιμοποιηθεί (διηλεκτρικές εφαρμογές).

Η μέθοδος της αποστάξεως με ανακυκλοφορία, έχει να κάνει με την τελική απομόνωση του προϊόντος-πολυεστέρα (προϊόν πολυμερισμού) σε μορφή υγρού μίγματος και την καθόλη την διάρκεια της αντίδρασης απομόνωση του παραγόμενου νερού (πιο σωστά αζεοτροπικού μίγματος νερού-τολουενίου). Κατά τη διάρκεια της μεθόδου αυτής θερμαίνουμε το μίγμα των πρώτων υλών και σχηματίζονται ατμοί μέχρι τη θερμοκρασία όπου πια δεν παράγεται άλλο νερό, οπότε ο πολυμερισμός έχει φτάσει σε σημείο κορεσμού.

Όταν όλη η παραπάνω διάταξη έχει στηθεί, το επόμενο βήμα για την έναρξη του πειράματος είναι το άνοιγμα του ρυθμιστή θερμοκρασίας, ο οποίος παρέχει μέσω του συνδεδεμένου μανδύα την απαιτούμενη ενέργεια με τη μορφή θερμότητας στον αντιδραστήρα. Αποτέλεσμα αυτής της παροχής θερμότητας είναι η σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα και άρα και του μίγματος με τις πρώτες ύλες.

Μέχρι τη χρονική στιγμή που άρχισε να παράγεται νερό, μετρήσεις παίρνονταν ανά 5min (πρώτο στάδιο μετρήσεων). Οι μετρήσεις που παίρναμε καθόλη τη διάρκεια του πειράματος ήταν: η θερμοκρασία σε βαθμούς Κελσίου, ο χρόνος σε ώρες, λεπτά και δευτερόλεπτα, η ποσότητα του παραχθέντος νερού (ml) και ο συντελεστής διάθλασης. Ο συντελεστής διάθλασης, μετριόταν μέσω του διαθλασίμετρου (Σχήμα 5.2.4.1), και προερχόταν από την εκάστοτε ποσότητα παραχθέντος νερού. Το νερό όταν παραγόταν στον αντιδραστήρα, οδηγούνταν μέσω της διάταξης σε μορφή ατμού μέσα στο συμπυκνωτή, μέσα στον οποίο υγροποιούνταν και συλλεγόταν στο κάτω μέρος της προχοϊδας. Στη συνέχεια από εκεί ανά περίπου ογκομετρούμενη ποσότητα 5ml απομακρυνόταν και οδηγούνταν στο διαθλασίμετρο, όπου υπολογιζόταν ο χαρακτηριστικός δείκτης διάθλασης.



**Σχήμα 5.2.4.1:** Διαθλασίμετρο

Μέχρι περίπου τους 110 °C, (συγκεκριμένα στους 109 °C) και για αντίστοιχο χρόνο 1h και 20 min, δεν είχε παραχθεί καθόλου νερό οπότε δεν είχε ακόμα αρχίσει ο πολυμερισμός μέσω εστεροποίησης. Σε αυτό τον χρονικό σημείο άρχισε να παρατηρείται το φαινόμενο της εφυδρώσεως, δηλαδή εξατμίσεις πτητικών ουσιών και υγροποίησή τους στα τοιχώματά του αντιδραστήρα. Το φαινόμενο αυτό είναι ανεπιθύμητο, για αυτό το λόγο ο αντιδραστήρας καθώς και όλα τα υάλινα στόμια καλύφθηκαν με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να μειώσουμε την πιθανότητα εμφάνισης φαινομένου εφυδρώσεως, μέσω διατήρησης ενιαίας τιμής θερμοκρασίας σε όλα τα σημεία του αντιδραστήρα. Επίσης εκτός της διατήρησης της ενιαίας τιμής θερμοκρασίας ένας ακόμα λόγος είναι ότι όσο αυξάνει η τιμή της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα, αναλογικά αυξάνει και το ποσοστό των απωλειών θερμότητας, κάτι το οποίο μπορεί να αποφευχθεί με τον παραπάνω τρόπο. Έτσι όλη η μάζα του αντιδραστήρα θα έχει μία ενιαία θερμοκρασία και όσο νερό θα παράγεται θα απομακρύνεται.

Από τη χρονική στιγμή που άρχισε να παράγεται νερό (1h και 37 min, στους 116 °C) και μετά (δεύτερο στάδιο μετρήσεων), οι μετρήσεις που παίρναμε έπαψαν να είναι ανά 5 min, τώρα πια χρειάζονταν να είναι ανά 5ml παραγόμενου νερού και πλέον η αύξηση της θερμοκρασίας είχε γίνει αρκετά πιο αργή από το πρώτο στάδιο μετρήσεων που η αύξηση της ήταν αρκετά πιο γρήγορη (όπως φαίνεται και στον Πίνακα 5.2.4.3). Αυτό το σημείο καθορίζει και τη χρονική στιγμή που πλέον αρχίζει να τίθεται σε λειτουργία και η μέθοδος της απόσταξης με ανακυκλοφορία, μέσω της κυκλοφορίας του νερού. Στο δεύτερο στάδιο μετρήσεων (οριοθετείται μετά την έναρξη παραγωγής νερού), η αύξηση της θερμοκρασίας είχε πια φτάσει στο σημείο του 1°/min.

Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι η αύξηση της θερμοκρασίας πρέπει να είναι ομαλή και σχετικά όσο περισσότερο αργή και ελεγχόμενη γίνεται. Ο λόγος της αργής θέρμανσης είναι ότι πρέπει να μην παρεμβαίνουμε εμείς εξωτερικά (μέσω

αύξησης του ρυθμού θέρμανσης) στη δυναμική του πολυμερισμού. Έτσι με αργή θέρμανση επιτυγχάνεται η ολοκλήρωση των αντιδράσεων πολυμερισμού σε κάθε θερμοκρασία, οπότε έχουμε και καλύτερο αποτέλεσμα όσο αφορά τη τελική δομή του υλικού που πρόκειται να παρασκευαστεί. Επίσης επιθυμούμε να έχουμε ελεγχόμενη θέρμανση, διότι απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσουν εκτινάξεις και παρασύρσεις στερεών και υγρών αντιδρώντων ή να προκαλέσουν ανωμαλίες κατά την έναρξη της παραγωγής νερού [113].

**Πίνακας 5.2.4.3:** Πίνακας πειραματικών μετρήσεων πρώτου σταδίου (πριν την έναρξη παραγωγής νερού)

T (°C)	T (K)	t (min)
25	298	0
26	299	5
33	306	10,3
40	313	15,5
45	318	20
51	324	25
57	330	30
63	336	35,1
67	340	40
73	346	45,2
78	351	51
83	356	55
86	359	61
90	363	65
97	370	70
103	376	75
109	382	80
113	386	85
116	389	90
116	389	95

Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να επεξηγηθεί η ορθή έννοια του όρου «παραχθέν νερό». Μέχρι τώρα χρησιμοποιείται καταχρηστικά ο όρος «παραχθέν νερό», στη πραγματικότητα με τον όρο αυτό εννοούμε τη ποσότητα εξατμιζόμενου νερού (το οποίο αρχικά έχει παραχθεί λόγω εστεροποίησης, στη συνέχεια εξατμίστηκε και τέλος υγροποιήθηκε στο συμπυκνωτή και συλλέχθηκε στο κατώτατο μέρος της προχοϊδας από όπου και απομακρύνθηκε) συν την ποσότητα εξατμιζόμενης αιθυλενογλυκόλης (η οποία εξατμίστηκε λόγω υψηλής θερμοκρασίας. Αυτός είναι και ο λόγος που αρχικά στον αντιδραστήρα, η ποσότητα της αιθυλενογλυκόλης υπολογίζεται σε γραμμομοριακή

αναλογία 110%. Αν δεν είχαμε ταυτόχρονη απομάκρυνση κάποιας ποσότητας αιθυλενογλυκόλης τότε θα υπολογιζόταν η ποσότητά της ως 100%, όπως και του κάθε οξέος, μιας και πρακτικά στη τελική δομή του πολυεστέρα η αναλογία οξέων-αλκοόλης είναι 1:1 (μεταφραζόμενη σε αριθμό δεσμών μεταξύ καρβονυλομάδας και υδροξυλομάδας). Επειδή, όμως αυτό δεν ισχύει μιας και η αιθυλενογλυκόλη εξατμίζεται μερικώς, τελικά λαμβάνεται το παραπάνω μέτρο.

Γενικά οι πρώτες σταγόνες νερού αρχίζουν να παράγονται γύρω στους 110 °C - 130°C (στη περίπτωση μας στους 116 °C), κάτι που εξαρτάται από το είδος του πολυεστέρα. Μετά από την εμφάνιση της πρώτης ποσότητας νερού, λαμβάνεται η πρώτη σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων των παραγόμενων ml νερού (117 °C). Κατά τη διάρκεια των ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων παίρνονταν μετρήσεις περίπου κάθε 0,5-1ml (δηλαδή πυκνές μετρήσεις με πολύ μικρή διαφορά μεταξύ τους αναφορικά με τα δημιουργούμενα ml νερού). Ακολούθως αυξάνεται η θερμοκρασία κατά 10-15°C περίπου όπου πραγματοποιείται η δεύτερη σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων (127 °C). Παράλληλα, σε κάθε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση λαμβανόταν δείγμα του πολυεστέρα από τον αντιδραστήρα, με σκοπό στη συνέχεια να πραγματοποιηθούν τιτλοδοτήσεις. Με απώτερο σκοπό, τελικά να υπολογιστεί ο αριθμός οξέος (Α.Ο.), και μέσω αυτού να εξαχθούν τα κατάλληλα συμπεράσματα για την πορεία της αντίδρασης (όπως θα αναλυθεί σε επόμενη παράγραφο).

Η ίδια διαδικασία ακολουθείται περίπου μέχρι τους 200°C (184°C), όπου λαμβάνεται η τελευταία σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων. Σημειώνεται ότι τα όρια των θερμοκρασιών όπου λαμβάνεται η πρώτη και η τελευταία σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων αποκλίνουν λίγο από πείραμα σε πείραμα αφού χρησιμοποιείται διαφορετική σύσταση ακόρεστου πολυεστέρα (όπως για παράδειγμα πολλές συστάσεις πολυεστέρων εκτός των οξέων χρησιμοποιούνται και ανυδρίτες). Οι ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις που λαμβάνονται πρέπει να είναι τουλάχιστον 5, έτσι ώστε να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα, στη συγκεκριμένη παρασκευή πάρθηκαν 6 ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις (117 °C, 127 °C, 140 °C, 150 °C, 160°C, 171 °C). Σε επόμενη παράγραφο, μέσω των ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων θα οδηγηθούμε σε συμπεράσματα για την κινητική της αντίδρασης πολυμερισμού (ενέργεια ενεργοποίησης  $E_a$ , παράγοντας συχνότητας  $k_0$ ).

Το πείραμα έχει λήξει, όταν σταματά να παράγεται πλέον νερό (οπότε έχει σταματήσει και η πραγματοποίηση περαιτέρω πολυμερισμού), διακόπτεται η θέρμανση, η ανάδευση και η λειτουργία του ψυκτήρα και ο παραγόμενος πολυεστέρας αφήνεται να ψυχθεί, αφού απομακρυνθεί το αλουμινοχαρτο, που έχει χρησιμοποιηθεί για τη θερμική μόνωση του αντιδραστήρα. Η διακοπή δημιουργίας νέων μορίων νερού, σχετίζεται με το γεγονός ότι πλέον δεν υπάρχουν εναπομείναντα ελεύθερα καρβονύλια και υδροξυλομάδες έτσι ώστε να αντιδράσουν μεταξύ τους και να συνεχιστεί ο πολυμερισμός. Αυτό έχει να κάνει είτε διότι σε κάποια σημεία της μάζας του δημιουργημένου μίγματος μπορεί όντως να έχουν «αφανιστεί» τα καρβονύλια και τα υδροξύλια, είτε λόγω δυσκολίας «συνάντησης» των εναπομεινάντων καρβονυλίων και υδροξυλομάδων μεταξύ τους λόγω σχηματισμού του μίγματος και της τρισδιάστατης σχετικά πυκνής δομής αποτελούμενης από μακρομόρια.

Γενικά, κατά τον σχηματισμό πολυεστέρων το χρονικό διάστημα από την έναρξη της θέρμανσης μέχρι τη στιγμή που διακόπτεται η θέρμανση, αφού έχει ολοκληρωθεί όλο το προβλεπόμενο θερμικό πρόγραμμα, κυμαίνεται από 6 - 12 ώρες. Ο συγκεκριμένος τύπος πολυεστέρα (MA6AA4), χρειάστηκε μέχρι πια να σταματήσει η παραγωγή νερού 6h και 17min, και η θερμοκρασία που είχε επιτευχθεί μέχρι αυτό το σημείο ήταν 184 °C. Στο σημείο αυτό μπορεί να γίνει έλεγχος της έκτασης και του ποσοστού πολυμερισμού της αντίδρασης, βάσει του Αριθμού Οξέος (A.O.)-Acid Number (A.N.).

### 5.3 Προσδιορισμός του Αριθμού Οξέος (A.O.)

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας του πολυμερισμού, λαμβάνονταν δείγματα πολυεστέρα, σε κάθε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση. Τα δείγματα αυτά στη συνέχεια τιτλοδοτήθηκαν. Εκτός των έξι δειγμάτων που προήλθαν από τις αντίστοιχες ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις, πάρθηκε άλλο ένα δείγμα πολυεστέρα MA6AA4 στο τέλος του πολυμερισμού.



**Σχήμα 5.3.1:** Τιτλοδότηση με διάλυμα μεθανόλης-KOH, μέσω προχοΐδας

Από τα δείγματα των έξι ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων, τα οποία αντιστοιχούν σε διαφορετικές φάσεις του πολυμερισμού, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την πρόοδο του πολυμερισμού στην εκάστοτε χρονική στιγμή. Έτσι όσο υψηλότερες είναι οι τιμές του υπολογιζόμενου Αριθμού Οξέος (AO), μέσω των τιτλοδοτήσεων, τόσο λιγότερο ποσοστό μαλεϊκού και αδιπικού οξέος έχει

αντιδράσει με μόρια αιθυλενογλυκόλης προς σχηματισμό μακρομορίων. Επιθυμητό, λοιπόν είναι να έχουμε, χαμηλές τελικές τιμές ΑΟ.

Γενικά, από τη θεωρία περιμένουμε αρχικά να έχουμε υψηλές τιμές αριθμού οξέος, και καθώς περνάει ο χρόνος και άρα μεγαλώνει και ο βαθμός πολυμερισμού, οι τιμές του αριθμού οξέος μειώνονται, κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε και στη περίπτωση του παρασκευασμένου MA6AA4 πολυεστέρα (Πίνακας 5.3.1). Οι τιμές λοιπόν, του ΑΟ που προκύπτουν από τις έξι ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις έχουν απλά ενδεικτικό χαρακτήρα. Η σημαντική μέτρηση ΑΟ που παίζει καθοριστικό ρόλο στους μετέπειτα υπολογισμούς της κινητικής του πολυμερισμού είναι η τιμή του ΑΟ που προκύπτει από το δείγμα που έχει παρθεί όταν έχει ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός. Στη συγκεκριμένη περίπτωση στους 184°C, που είναι και η τελική και υψηλότερη θερμοκρασία του πολυμερισμού.

Αυτή η τιμή του ΑΟ, που προέρχεται από την υψηλότερη θερμοκρασία, είναι και η σημαντικότερη διότι είναι η τιμή του ΑΟ που τελικά χαρακτηρίζει και τον παρασκευασμένο MA6AA4 πολυεστέρα. Σύμφωνα, λοιπόν, με τη θεωρία αυτή η τιμή του ΑΟ (δηλαδή η τελική-χαρακτηριστική τιμή) πρέπει να είναι πάντα χαμηλότερη από το 50, αλλιώς ο πολυεστέρας που παρασκευάστηκε δεν είναι θεωρητικά αποδεκτός και πρέπει να συνεχιστεί ο πολυμερισμός (μέσω πολυεστεροποίησης) μέχρι να επιτευχθεί τιμή κάτω του 50 [113]. Στον MA6AA4 πολυεστέρα που παρασκευάστηκε, ο ΑΟ που υπολογίστηκε στους 184°C, ήταν 44 οπότε είναι μία αποδεκτή τιμή. Οπότε, διακόπτουμε τη διαδικασία της πολυεστεροποίησης, και ο πολυεστέρας αφήνεται να ψυχθεί αργά, συλλέγεται και αποθηκεύεται σε γυάλινο δοχείο.

Η διαδικασία που χρειάστηκε να γίνει προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι τιτλοδοτήσεις και να υπολογιστεί η τιμή του ΑΟ είναι η εξής: αρχικά με ένα αυτοσχέδιο μακρύ κουταλάκι, το οποίο εισερχόταν μέσα στον αντιδραστήρα από το στόμιο εισροής του αζώτου, παίρναμε δείγμα πολυεστέρα (περίπου ποσότητα 2–4gr από τον παραγόμενο πολυεστέρα). Έπειτα το τοποθετούσαμε σε κωνική φιάλη, της οποίας το βάρος είχε μετρηθεί πριν και μετά την τοποθέτηση του πολυεστέρα, έτσι ώστε να γνωρίζουμε το βάρος του δείγματος πολυεστέρα. Σε κάθε κωνική φιάλη προστίθεται 10mL διαλύματος τολουολίου/μεθανόλης σε αναλογία 1:2 v/v. Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση με παράλληλη ήπια θέρμανση για αρκετή ώρα, μέχρι να διαλυθεί στο διάλυμα τολουολίου/μεθανόλης η πιο παχύρρευστη φάση του πολυεστέρα. Κατόπιν αφού προηγηθεί ψύξη του εκάστοτε μίγματος μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται περίπου 10 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και μετά ακολουθεί η τιτλοδότηση με αλκοολικό διάλυμα μεθανόλης-KOH 0,5N (το μοριακό βάρος καυστικού καλίου είναι 56,11 gr/mol). Η εξουδετέρωση θεωρείται πως έχει ολοκληρωθεί από τη στιγμή που αλλάζει το χρώμα του διαλύματος από διάφανο σε μωβ. Ο Α.Ο. δηλώνει πόσα mg KOH ανά 1 g ακόρεστου πολυεστέρα καταναλώθηκαν και υπολογίζεται για κάθε περίπτωση πολυεστέρα από τον εξής τύπο [15], [16], [113], [118]:

$$A.O. = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot 0,5 \cdot f \cdot 56,11}{\text{βάρους}_{\text{ακόρεστου πολυεστερα}} \text{ εστ. έρα}} \quad (5.1)$$

Όπου f: συντελεστής διορθώσεως διαλύματος KOH,  $f=1,197$

$V_{\text{KOH}}$  (ml): όγκος του διαλύματος καυστικού καλίου που χρειάστηκε για τη εξουδετέρωση



**Σχήμα 5.3.2:** Κωνικές φιάλες με τα έξι δείγματα των ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων πριν και μετά τη τιτλοδότησή τους

Στον Πίνακα 5.3.1, που ακολουθεί παρουσιάζονται τα έξι δείγματα των ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων καθώς και το τελευταίο χαρακτηριστικό δείγμα πολυεστέρα, το βάρος του κάθε δείγματος, η θερμοκρασία λήψης του κάθε δείγματος, ο όγκος KOH και ο αριθμός οξέος.

**Πίνακας 5.3.1:** Πίνακας υπολογισμού του ΑΟ για κάθε δείγμα τιτλοδότησης

Βάρος Δείγματος (gr)	$V_{\text{KOH}}$ (ml)	Θερμοκρασία Λήψης Δείγματος ( $^{\circ}\text{C}$ )	A.O. (mg KOH/gr πολυεστέρα)
1	6,7	117	225
2	11,8	127	198
1,3	6,75	140	174
1,4	5	150	120
1,1	3,36	160	103
1	2,2	171	74
<b>2,3</b>	<b>3</b>	<b>184</b>	<b>44</b>

Τελικά, λοιπόν έχει παρασκευαστεί πολυεστέρας MA6AA4 με τον εξής χαρακτηριστικό αριθμό οξέος (ΑΟ):



**Πίνακας 5.3.2:** Πίνακας υπολογισμού του ΑΟ για το τελικό δείγμα τιτλοδότησης

Κωδικός πολυεστέρα	Α.Ο. (mg KOH/gr πολυεστέρα)
MA6AA4	44

## 5.4 Προσδιορισμός της Έκτασης της Πολυεστεροποίησης

Υπάρχουν δύο τρόποι υπολογισμού του βαθμού μετατροπής ( $p$ ) του πολυμερισμού. Ο πρώτος τρόπος υπολογισμού είναι μέσω του αριθμού οξέος που υπολογίστηκε προηγουμένως (Α.Ο.) και ο δεύτερος είναι μέσω της ποσότητας νερού που παράχθηκε κατά τον πολυμερισμό. Αφού υπολογιστεί ο βαθμός μετατροπής ( $p$ ), από την κάθε μέθοδο μετά θα συγκριθούν, και προφανώς είναι επιθυμητό να βρεθεί όσο μικρότερη δύναται να είναι η απόκλιση μεταξύ τους.

### ❖ Με βάση τον Α.Ο.

Για τον υπολογισμό του ποσοστού επί τοις % του βαθμού μετατροπής ( $p$ ), στο οποίο έχει προχωρήσει η αντίδραση βάσει του Α.Ο., χρησιμοποιούνται οι παρακάτω εξισώσεις [7], [13], [25], [26]:

$$\overline{M}_n = \frac{56.000}{A.O.} \quad (5.2)$$

Όπου  $\overline{M}_n$  : Μέσο μοριακό βάρος του ακόρεστου πολυεστέρα. Προκύπτει λοιπόν, ότι το μέσο μοριακό βάρος του πολυεστέρα MA6AA4 είναι  $M_n = 1278$ , το οποίο πάντα στρογγυλοποιείται προς την κοντινότερη εκατοντάδα μιας και πρόκειται για ένα στατιστικό στοιχείο του πολυμερισμού και όχι για έναν ακριβή αριθμό, οπότε  $M_n = 1300$ .

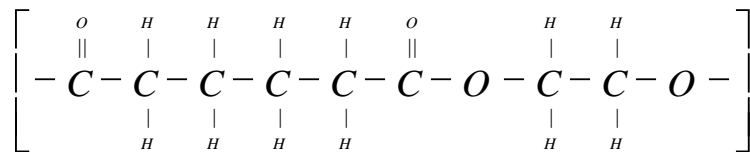
$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_\Delta} \quad (5.3)$$

Όπου  $\overline{X}_n$  : Μέσος βαθμός πολυμερισμού του ακόρεστου πολυεστέρα και

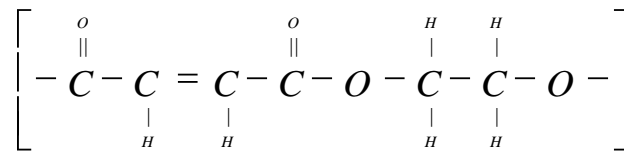
$m_\Delta$  : Μοριακό βάρος της μέσης δομικής μονάδας.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους της μέσης δομικής μονάδας ( $m_\Delta$ ) πρέπει να γραφεί το επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο για κάθε πολυεστέρα. Το

επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο είναι αυτό που η επανάληψη του, μας δίνει το μακρομόριο του πολυμερούς. Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα προκύπτει ως εξής: Επειδή η γραμμομοριακή αναλογία διόλης (αιθυλενογλυκόλης) και οξέος είναι 1:1 σημαίνει ότι ένα μόριο αιθυλενογλυκόλης συνδέεται με ένα μόριο οξέος. Η στοιχειώδης αυτή δομική μονάδα θα επαναληφθεί τόσες φορές όση και η γραμμομοριακή αναλογία του κάθε συστατικού. Τα σχήματα που ακολουθούν αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες:

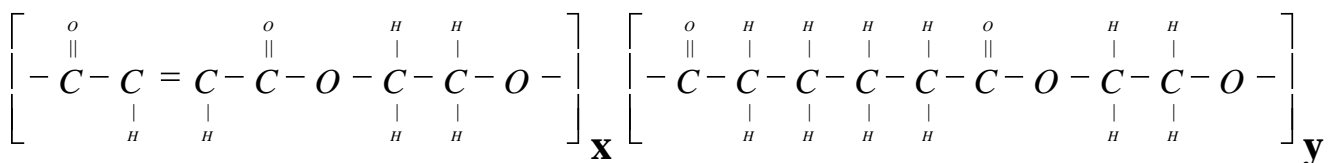


**Σχήμα 5.4.1:** Δομική μονάδα αδιπικού οξέος – αιθυλενογλυκόλης



**Σχήμα 5.4.2:** Δομική μονάδα μαλεϊκού οξέος – αιθυλενογλυκόλης

Οι παραπάνω δομικές μονάδες κανονικά αν είχαν τον ίδιο βαθμό δραστηριότητας, θα ενώνονταν σύμφωνα με την γραμμομοριακή αναλογία για να σχηματίσουν την επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του ακόρεστου πολυεστέρα. Έτσι για τον πολυεστέρα MA6AA4, θα είχαμε 6 μονάδες μαλεϊκού οξέος – αιθυλενογλυκόλης (x=6) με 4 μονάδες αδιπικού οξέος – αιθυλενογλυκόλης (y=4) όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 5.4.3, όχι βέβαια κατ’ ανάγκη με την ίδια αλληλουχία δομικών μονάδων. Όμως επειδή δεν έχουν τον ίδιο βαθμό δραστηριότητας, δεν θα ισχύει αυτό. Σε παρόμοιες περιπτώσεις αναφέρεται ότι οι αναλογίες αυτές (x=6 και y=4) σχετίζονται με την τροφοδοσία του αντιδραστήρα (feed back) (Πίνακας 5.2.4.1). Στο τέλος όμως του πολυμερισμού δεν ισχύει το ίδιο και για να καθοριστούν χρειάζονται περαιτέρω θερμοδυναμικές και κινητικές μελέτες.



**Σχήμα 5.4.3:** Μέση δομική μονάδα, για τον πολυεστέρα MA6AA4

Το μοριακό βάρος της παραπάνω δομικής μονάδας είναι 1540 g/mol (με βάση τη τροφοδοσία του αντιδραστήρα). Επειδή όμως συγκροτείται από 10 μοριακές μονάδες, το μοριακό βάρος της μέσης δομικής μονάδας είναι ίσο με 154 g/mol.

Προκύπτει, λοιπόν ότι ο μέσος βαθμός πολυμερισμού του ακόρεστου πολυεστέρα MA6AA4 είναι:  $X_n=8,304$  (Σχέση 5.3).

Το ποσοστό του βαθμού μετατροπής  $p$  επί τοις % στο οποίο έχει προχωρήσει η αντίδραση, που υπολογίζεται βάσει του Α.Ο. θεωρείται πολύ αξιόπιστο και υπολογίζεται από την **εξίσωση Carothers** (σχέση 5.4) [13], [25], [26], [119]. Να σημειωθεί ότι χαμηλός αριθμός οξέος σημαίνει και μεγαλύτερη μετατροπή. Στον Πίνακα 5.4.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα παραπάνω στοιχεία και η % μετατροπή για τον πολυεστέρα MA6AA4.

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1-p} \Rightarrow p = 1 - \frac{1}{\overline{X}_n} \quad (5.4)$$

$$p = \left( 1 - \frac{1}{\overline{X}_n} \right) \cdot 100 \% \quad (5.5)$$

όπου  $p$ : βαθμός μετατροπής ή επί τοις % μετατροπή. Υπολογίζεται έτσι ότι ο βαθμός μετατροπής του πολυμερισμού (έκταση πολυεστεροποίησης) του πολυεστέρα MA6AA4 ανέρχεται σε  $p=88\%$ .

**Πίνακας 5.4.1:** Μοριακό βάρος πολυεστέρα MA6AA4 και επί τοις % μετατροπή ( $p$ ), με βάση τον Α.Ο.

<i>Κωδικός Πολυεστέρα</i>	<i>Αριθμός Οξέος (Α.Ο.)</i>	$\overline{M}_n$	$m_A$	$\overline{X}_n$	$p$ %
MA6AA4	44	1278→1300	154	8,3	88

**Με βάση το παραγόμενο νερό**

Ο βαθμός μετατροπής  $p$ , εναλλακτικά υπολογίζεται με βάση τη σχέση [7], [13], [25], [26]:

$$p = \frac{N_o - N_t}{N_o} \Rightarrow p = 1 - \frac{N_t}{N_o} \Rightarrow 1 - p = \frac{N_t}{N_o} \quad (5.6)$$

Όπου  $N_o$  : αριθμός των μορίων του μονομερούς κατά την έναρξη της αντίδρασης, δηλαδή σε χρόνο  $t=0$ .

$N_t$  : αριθμός των μορίων του μονομερούς σε χρόνο  $t$ .

Το  $N_o$  εκφράζει τον αριθμό των μορίων της δραστικής ομάδας ή των δραστικών ομάδων που συμμετέχουν στον πολυμερισμό, και ισοδυναμεί με τα mol των δραστικών ομάδων (του μαλεϊκού οξέος-MA και του αδιπικού οξέος-AA) που τοποθετήθηκαν μέσα στον αντιδραστήρα στην αρχή του πολυμερισμού. Επειδή τα μονομερή είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και επειδή δεν υπάρχουν παράπλευρες αντιδράσεις σχηματισμού άλλων προϊόντων παρά μόνο νερού, αναμένουμε ότι αυτά τα mol θα παράξουν ίσα mol νερού στο τέλος της πολυεστεροποίησης και για πλήρη μετατροπή ( $p=1$ ) των αντιδρώντων. Οπότε αναλογικά, ένα μόριο καρβοξυλίου που έχει αντιδράσει, αντιστοιχεί σε ένα μόριο σχηματιζόμενου νερού, λόγω γραμμομοριακής αναλογίας.

Αντίστοιχα το  $N_t$  ισοδυναμεί με τα mol της δραστικής ομάδας ή των δραστικών ομάδων που δεν αντέδρασαν στον χρόνο  $t$  και ουσιαστικά αντιπροσωπεύουν τα υπολειπόμενα mol νερού που δεν σχηματίστηκαν.

Στη συγκεκριμένη εργασία τα  $N_o$  και  $N_t$  είναι ίσα με τα moles των ομάδων -COOH κατά την έναρξη και το τέλος της πολυεστεροποίησης και υπολογίζονται ως εξής:

$$N_o = (n_{MA} \cdot 2) + (n_{AA} \cdot 2) \quad (5.7)$$

Όπου  $n_{MA}$  : moles μαλεϊκού οξέος, για χρόνο  $t=0$

$n_{AA}$  : moles αδιπικού οξέος, για χρόνο  $t=0$

Ενώ το (·2), δικαιολογείται από το γεγονός ότι το κάθε διοξύ, περιέχει δύο ομάδες καρβοξυλίου, οπότε κάθε μόριο οξέος (μαλεϊκού ή αδιπικού), μπορεί να συμμετέχει στον πολυμερισμό προσφέροντας δύο δραστικές ομάδες. Για τη περίπτωση λοιπόν, του πολυεστέρα MA6AA4, προκύπτει ότι το  $N_0=12,22 \text{ mol}$ .

Όσο για τον αριθμό των μορίων του μονομερούς σε χρόνο  $t$ , ισχύει η εξής σχέση:

$$N_t = N_o - n_{H_2O} \quad (5.8)$$

Όπου  $n_{H_2O}$  : moles νερού που έχουν παραχθεί, σε χρόνο  $t$

Από τη παραπάνω σχέση και ύστερα από υπολογισμούς μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Origin Pro 8, προκύπτει ότι:

$$N_t=12,22\text{mol}-11,32\text{mol}=0,9 \text{ mol}$$

Ύστερα δύναται να υπολογιστεί ο μέσος βαθμός πολυμερισμού  $\overline{X}_n$ , μέσω της **εξίσωσης Carothers** (Σχέση 5.9), αφού πρώτα έχει υπολογιστεί ο βαθμός μετατροπής ( $p$ ) και ισούται με 92% από τη Σχέση 5.6 [13], [25], [26], [119]:

$$\overline{X}_n = \frac{1}{1 - p} \quad (5.9)$$

Ενώ το μοριακό βάρος της μέσης δομικής μονάδας ( $m_\Delta$ ), υπολογίζεται όπως και προηγουμένως. Οπότε το μέσο μοριακό βάρος  $\overline{M}_n$  του ακόρεστου πολυεστέρα MA6AA4 ισούται με 1900, έχοντας χρησιμοποιήσει την επόμενη σχέση.

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{m_\Delta} \quad (5.10)$$

**Πίνακας 5.4.2:** Μοριακό βάρος και επί τοις % μετατροπή ( $p$ ), με βάση το παραχθέν νερό

<b>Κωδικός Πολυεστέρα</b>	<b><math>p</math> %</b>	<b><math>\overline{X}_n</math></b>	<b><math>m_\Delta</math></b>	<b><math>\overline{M}_n</math></b>
MA6AA4	92	12,5	154	1925→1900

### ❖ Σύγκριση της υπολογισμένης τιμής του βαθμού μετατροπής (p), μέσω των δύο μεθόδων

Έχοντας λοιπόν υπολογίσει τον βαθμό μετατροπής (p), μέσω των μεθόδων του αριθμού οξέος A.O. (p=88%) και του παραγόμενου νερού (p=92%), μπορούμε να υπολογίσουμε την τυπική απόκλιση ρ (στατιστικό μέγεθος) μεταξύ των δύο τιμών με τον εξής τύπο [120]:

$$\rho = \frac{\left| \rho_{\text{θεωρητικ } \delta} - \rho_{\text{πειραματικ } \delta} \right|}{\rho_{\text{θεωρητικ } \delta}} \cdot 100 \% = \frac{\left| \rho_{\text{A.O.}} - \rho_{\text{H}_2\text{O}} \right|}{\rho_{\text{A.O.}}} \cdot 100 \% \quad (5.11)$$

Όπου προκύπτει ότι η τυπική απόκλιση είναι 4,5%, που είναι μία αποδεκτή τιμή, μιας και αποκλίσεις κάτω του 5% (εύρος τιμών του p έως 5%) θεωρούνται αποδεκτές. Για τον παραπάνω υπολογισμό έχει θεωρηθεί η τιμή της μετατροπής  $\rho_{\text{A.O.}}$ , ως θεωρητική στη Σχέση 5.11 μιας και η τιμή αυτή θεωρείται ως πιο ακριβής και αξιόπιστη σε σχέση με την τιμή της μετατροπής που προέρχεται από το παραγόμενο νερό (για αυτό και η τιμή  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  θεωρείται ως η πειραματική τιμή του αντίστοιχου τύπου).

Η μικρότερη ακρίβεια της υπολογισμένης τιμής της μετατροπής p από τη μέθοδο του παραγόμενου νερού, οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα λάθους-σφάλματος στην απόκτηση των μετρήσεων που οδηγούν στον υπολογισμό της μετατροπής, λόγω των πολλαπλών αφαιμάξεων-απομακρύνσεων ποσοτήτων νερού.

Ένα ακόμα στατιστικό μέγεθος που μπορεί να υπολογιστεί είναι η μέση τιμή των δύο υπολογισμένων τιμών μετατροπής,

$$\bar{p} = \frac{p_{\text{A.O.}} + p_{\text{H}_2\text{O}}}{2} \quad (5.12)$$

Όπου η μέση τιμή της μετατροπής ισούται με 90%, μια αρκετά ικανοποιητική τιμή βαθμού μετατροπής, μιας και πλησιάζει αρκετά το 100% (πρακτικά μη εφικτό).

## 5.5 Προσδιορισμός της Κινητικής του Πολυμερισμού (Κινητική της Πολυσυμπυκνώσεως)

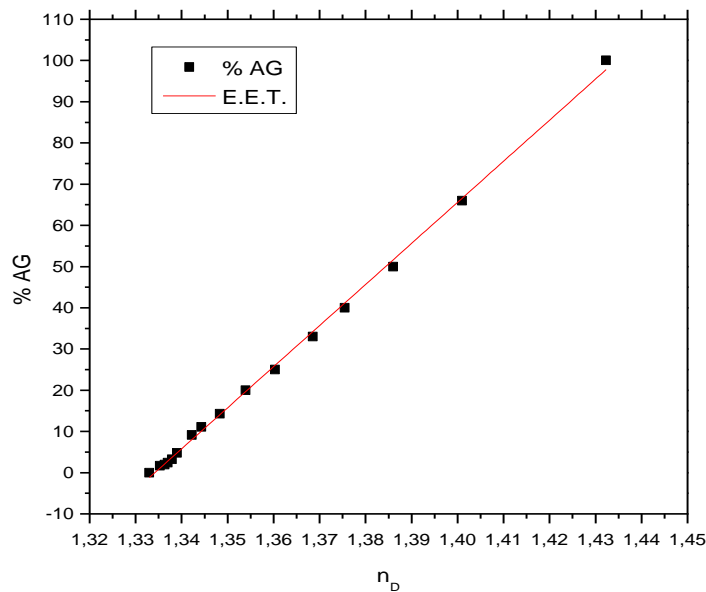
Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος, κατά την πολυεστεροποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα μία μικρή ποσότητα γλυκόλης (αιθυλενογλυκόλη) διαφεύγει με τους υδρατμούς και στη συνέχεια συμπυκνώνεται και απομακρύνεται μαζί με την

ποσότητα του νερού. Σε αυτή την περίπτωση η ποσότητα του νερού πρέπει να διορθωθεί μετρώντας το δείκτη διάθλασης του απομακρυνόμενου νερού και προσδιορίζοντας από την καμπύλη βαθμονόμησης την ποσότητα της γλυκόλης που διαφεύγει μαζί με αυτό [7], [13], [25], [26], [113].

Για να γίνει αυτή η διόρθωση και να κατασκευαστεί η καμπύλη βαθμονόμησης μετρήθηκε ο δείκτης διάθλασης ( $n_D$ ) διαλυμάτων νερού με διαφορετική συγκέντρωση σε αιθυλενογλυκόλη. Στον Πίνακα 5.5.1 παρουσιάζονται οι μετρήσεις που έγιναν ενώ στο Σχήμα 5.5.1 παριστάνεται η καμπύλη βαθμονόμησης [7], [113].

**Πίνακας 5.5.1:** Μετρήσεις του δείκτη διάθλασης διαλυμάτων αιθυλενογλυκόλης σε απιονισμένο νερό [7]

$n_D$	% v/v Αιθυλενογλυκόλης (E)
1,3330	0,00
1,3353	1,64
1,3363	1,96
1,3370	2,44
1,3379	3,23
1,3390	4,76
1,3422	9,10
1,3443	11,11
1,3483	14,29
1,3539	20,00
1,3603	25,00
1,3685	33,00
1,3755	40,00
1,3860	50,00
1,4010	66,00
1,4323	100,00



**Σχήμα 5.5.1:** Ευθεία ελαχίστων τετραγώνων-E.E.T. (βέλτιστη ευθεία) του δείκτη διάθλασης διαλύματος απιονισμένου νερού συναρτήσει της επί τοις % αιθυλενογλυκόλης

Η παραπάνω βαθμονόμηση, προκύπτει μέσω του υπολογισμού της βέλτιστης ευθείας μεταξύ των πειραματικών σημείων, δηλαδή της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων (E.E.T.) [120]. Η εξίσωση λοιπόν, που αντιστοιχεί στο παραπάνω γράφημα είναι η εξής:

$$y = 996,81 \cdot x - 1329,9 \quad (5.13)$$

Με βάση λοιπόν, αυτή την εξίσωση βαθμονόμησης, γίνονται οι διορθώσεις αναφορικά με τη σωστή ποσότητα παραχθέντος νερού σε κάθε χρονική στιγμή. Η διαδικασία της διόρθωσης οφείλεται στο γεγονός, όπως έχει ήδη αναφερθεί, ότι εκτός της ποσότητας του παραχθέντος νερού μαζί εξατμίζεται και κάποια ποσότητα της αιθυλενογλυκόλης. Αυτή η ποσότητα πρέπει να αφαιρεθεί, αλλιώς θα οδηγήσει σε λανθασμένους υπολογισμούς των κινητικών μεγεθών της κινητικής του πολυμερισμού. Για αυτό τον λόγο θα χρησιμοποιήσουμε τη παραπάνω εξίσωση, όπου η τεταγμένη αντιστοιχεί στο εκάστοτε ποσοστό αιθυλενογλυκόλης, το οποίο εμπεριέχεται στην αντίστοιχη ποσότητα του εξατμιζόμενου νερού. Η τεταγμένη όμως, αντιστοιχεί στο δείκτη διάθλασης, έτσι δικαιολογείται το γεγονός, όπως αναφέρθηκε και στη παράγραφο της Πειραματικής Διαδικασίας, ότι έγιναν και μετρήσεις του δείκτη διάθλασης από το διαθλασίμετρο για κάθε ποσότητα παραχθέντος νερού.

Οι αρχικές τιμές των πειραματικών μετρήσεων, όπου ακόμα δεν είχε αρχίσει η παραγωγή του νερού, βρίσκονται στον Πίνακα 5.2.4.1. Προφανώς, οι πειραματικές τιμές είναι πολλές και δεν μπορούν να παρατεθούν όλες, μιας και η διαδικασία



παρασκευής πολυεστέρα MA6AA4, διήρκησε αρκετές ώρες, οπότε ο τελικός αριθμός των μετρήσεων ήταν πολύ μεγάλος. Για αυτό το λόγο στο Παράρτημα, θα παρατεθούν οι πειραματικές τιμές μόνο της εκάστοτε ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, οι οποίες αποτελούν συγκεκριμένη δειγματοληψία από τις μετρήσεις.

❖ **Ισοθερμοκρασιακές καμπύλες-Κινητική Επεξεργασία του Πολυμερισμού:**

Με βάση λοιπόν, τις πειραματικές μετρήσεις από την χρονική παρακολούθηση της παραγωγής του νερού και άρα μεταβολής της συγκέντρωσης των καρβοξυλίων (-COOH) μέσω κατάλληλης επεξεργασία των μετρήσεων αυτών, με τη βοήθεια υπολογισμού συγκεκριμένων μεγεθών καθώς και τη χρήση αναδρομικών τύπων, σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις για την κάθε σειρά ισοθερμοκρασιακών μετρήσεων ξεχωριστά.

Η κάθε γραφική παράσταση έχει για τετμημένη το χρόνο και για τεταγμένη τον όρο:  $0,5 \cdot [C_a^{-2} - C_{a0}^{-2}]$ , αφού στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν δεν χρησιμοποιήθηκε καταλύτης (το αντίστοιχο θεωρητικό υπόβαθρο έχει αναφερθεί στο Θεωρητικό Μέρος στην παράγραφο 1.4.5). Η ανάλυση αυτή έγινε με βάση την εξίσωση [7], [13], [25], [26]:

$$k \cdot t = \frac{1}{2} \cdot \left[ \frac{1}{C_a^2} - \frac{1}{C_{a_0}^2} \right] \quad (5.14)$$

Η γραφική παράσταση που προκύπτει είναι ευθεία με κλίση την σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης,  $k$ . Τονίζεται ότι η σταθερά ταχύτητας ( $k$ ) αναφέρεται σε ορισμένη θερμοκρασία και προκύπτει από αντίστοιχες ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης μιας δραστικής ομάδας [π.χ. συγκέντρωση καρβοξυλίων, -COOH, στη συγκεκριμένη περίπτωση (πολυεστέρας MA6AA4), ισοδυναμεί με τη συγκέντρωση παραχθέντος νερού, εξαιτίας της παρακάτω γραμμομοριακής αναλογίας].



Στη συνέχεια παρατίθενται κάποια από τα μεγέθη που χρειάστηκε να υπολογιστούν έτσι ώστε τελικά να είναι δυνατός ο υπολογισμός του παράγοντα  $0,5 \cdot [C_a^{-2} - C_{a0}^{-2}]$ , για την κάθε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση αλλά και για κάθε χρονική στιγμή.

Ως  $X_0$  (ml), ορίζεται η ποσότητα του παραχθέντος νερού, πριν την εκάστοτε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση. Για την πρώτη ισοθερμοκρασιακή μέτρηση,  $X_0=4,5$ ml κ.ο.κ.

Ως  $X'$  (ml), ορίζεται η ποσότητα του νερού που παράγεται εντός χρόνου  $t$ , μέσα στην ισοθερμοκρασιακή μέτρηση, όπου  $X$  γενικά η ποσότητα καθαρού παραχθέντος νερού σε χρονική στιγμή  $t$ . Το  $X'$  δίνεται από τον τύπο:

$$X' = X - X_0 \quad (5.16)$$

Οπότε τα moles του παραγόμενου νερού  $y$ , για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, δίνονται από τη σχέση:

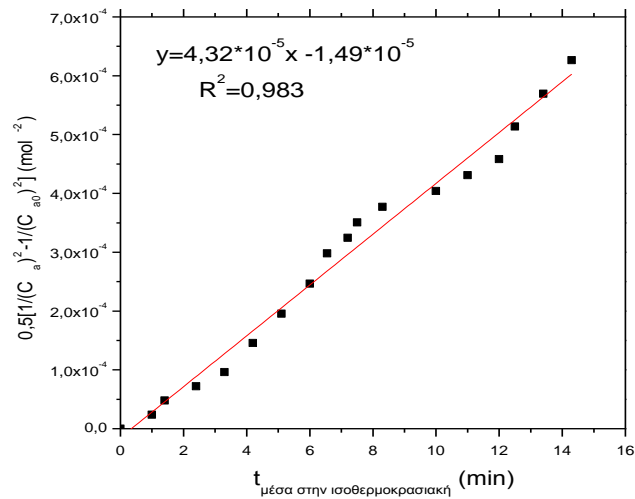
$$y = \frac{X'}{18} \quad (5.17)$$

Η αρχική συγκέντρωση  $C_{a0}$  (mol) της ενεργής ομάδας [COOH], προκύπτει εάν σε δεδομένη θερμοκρασία  $T$  (τη θερμοκρασία της ισοθερμοκρασιακής) από τα moles εναπομείναντος [COOH] αφαιρέσουμε τα moles καθαρού νερού για  $t=0$  (όπου  $t=0$  θεωρούμε για τον υπολογισμό των ισοθερμοκρασιακών καμπυλών, την αρχή κάθε ισοθερμοκρασιακής μέτρησης). Έτσι για την 1<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση το  $C_{a0}=10,48$ mol, για την 2<sup>η</sup>  $C_{a0}=7,44$ mol κ.ο.κ., όπου όπως αναμενόταν παρατηρείται μία μείωση του  $C_{a0}$ , αφού η ποσότητα καρβοξυλίων μειώνεται και τη θέση της παίρνει η νεοσχηματισμένη ποσότητα νερού.

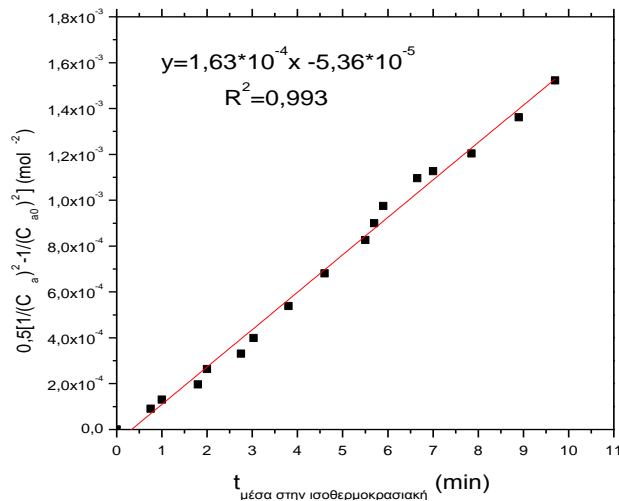
Στη συνέχεια με βάση το  $C_{a0}$ , υπολογίζουμε την ποσότητα του  $C_a$ , το οποίο αντιστοιχεί στην ποσότητα [COOH] σε χρονική στιγμή  $t$ . Το  $C_a$  υπολογίζεται βάση της ποσότητας  $X'$  και δίνεται από τον εξής τύπο:

$$C_a = C_{a_0} - y \quad (5.18)$$

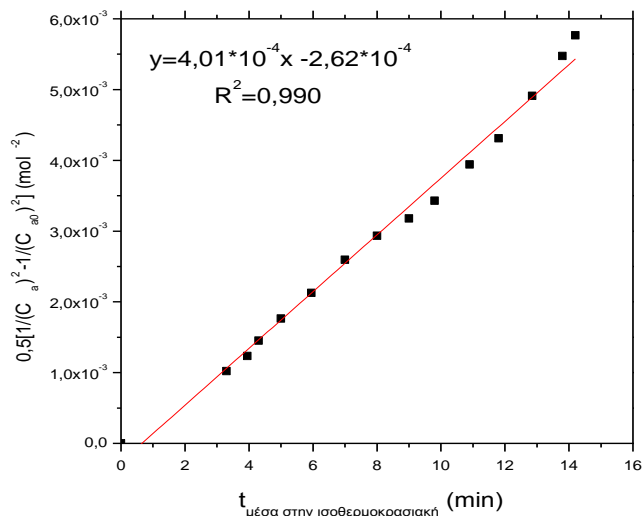
Με βάση λοιπόν, τους παραπάνω τύπους (στο Παράρτημα παρατίθενται οι αντίστοιχοι Πίνακες), μπορούν να κατασκευαστούν τα γραφήματα που παριστάνονται οι κινητικές πολυεστεροποίησης του πολυεστέρα MA6AA4 για την κάθε θερμοκρασία όπου λήφθηκαν ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις (Σχήματα 5.5.2 μέχρι και 5.5.7).



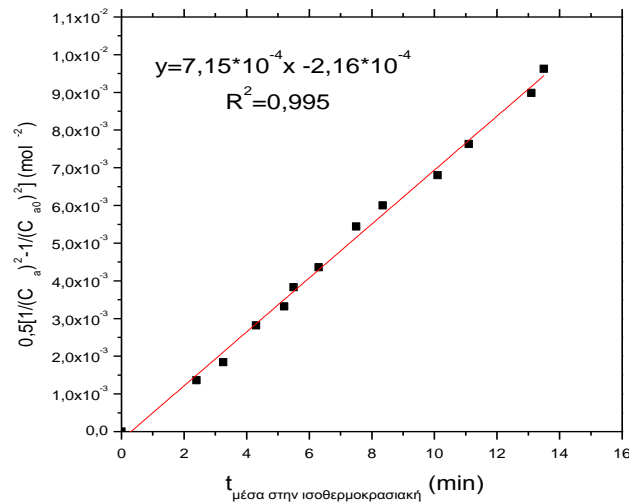
**Σχήμα 5.5.2:** Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 117°C (390,15K)-1<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση



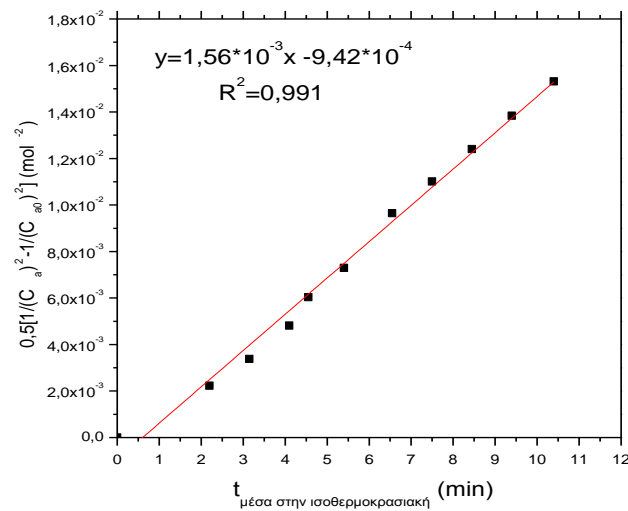
**Σχήμα 5.5.3:** Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 127°C (400,15K)-2<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση



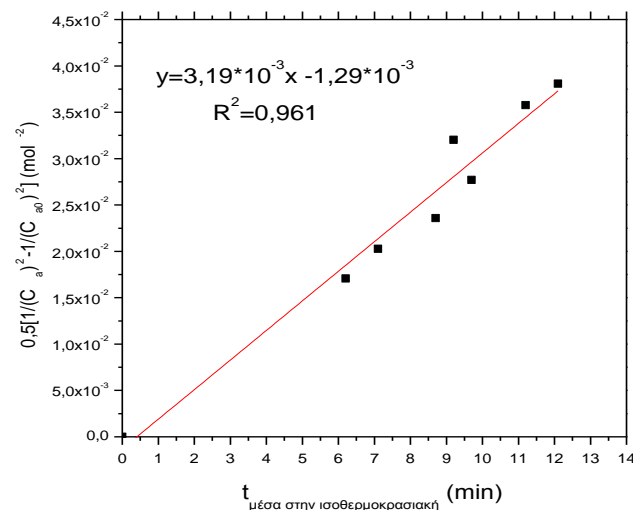
**Σχήμα 5.5.4:** Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 140°C (413,15K)-3<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση



Σχήμα 5.5.5: Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 150°C (423,15K)-4<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση



Σχήμα 5.5.6: Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 160°C (433,15K)-5<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση



Σχήμα 5.5.7: Κινητική πολυεστεροποίησης: πολυεστέρα MA6AA4, σε θερμοκρασία 171°C (444,15K)-6<sup>η</sup> ισοθερμοκρασιακή μέτρηση

❖ **Υπολογισμός ενέργειας ενεργοποίησης και παράγοντα συχνότητας, βάσει της εξίσωσης Arrhenius:**

Από τα παραπάνω διαγράμματα, μέσω του υπολογισμού της κλίσης κάθε διαγράμματος, προκύπτουν έξι τιμές που αντιστοιχούν στη σταθερά ταχύτητας  $k$ , για την αντίδραση πολυμερισμού σε κάθε μία από τις έξι ισοθερμοκρασιακές μετρήσεις. Για τον υπολογισμό του παράγοντα συχνότητας  $k_0$  και της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Arrhenius [13]:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5.19)$$

Όπου  $R=1,987 \cdot 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grad}^{-1}$

Οι υπολογισμένες τιμές της σταθεράς ταχύτητας  $k$ , για την κάθε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση δίνονται στον Πίνακα 5.5.2.

**Πίνακας 5.5.2:** Πίνακας τιμών σταθεράς ταχύτητας  $k$ , για την κάθε ισοθερμοκρασιακή μέτρηση

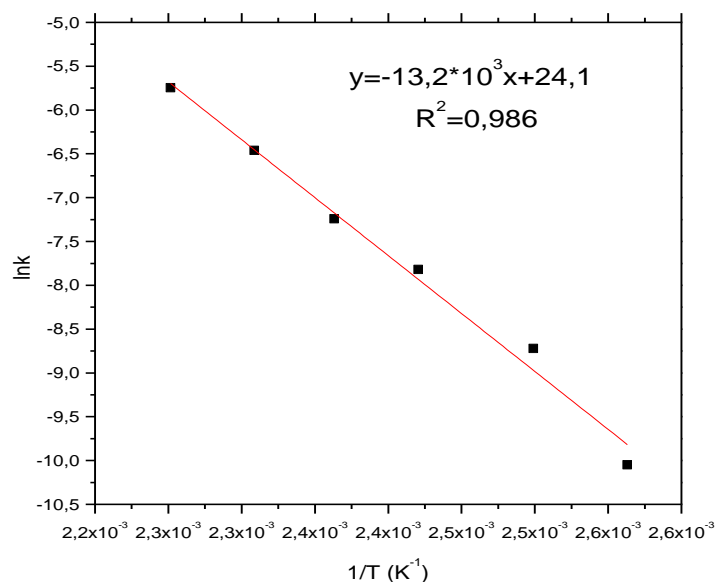
T (°C)	T (K)	k (mol <sup>-2</sup> /min)	R <sup>2</sup>
117	390,15	$4,32 \cdot 10^{-5}$	0,983
127	400,15	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,993
140	413,15	$4,01 \cdot 10^{-4}$	0,990
150	423,15	$7,15 \cdot 10^{-4}$	0,995
160	433,15	$1,56 \cdot 10^{-3}$	0,991
171	444,15	$3,19 \cdot 10^{-3}$	0,961

Στη συνέχεια για να υπολογιστούν ο παράγοντας συχνότητας  $k_0$  και η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_a$  μέσω της εξίσωσης Arrhenius, θα χρειαστεί να υπολογιστούν οι τιμές της αντίστροφης θερμοκρασίας σε  $K^{-1}$  και ο νεπερίος λογάριθμος των τιμών της εκάστοτε σταθεράς ταχύτητας.

**Πίνακας 5.5.3:** Πίνακας μεταβλητών τιμών σχέσης Arrhenius για τον πολυεστέρα MA6AA4

T (°C)	T (K)	T <sup>-1</sup> (10 <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )	lnk
117	390,15	2,56	-10,049
127	400,15	2,50	-8,720
140	413,15	2,42	-7,821
150	423,15	2,36	-7,242
160	433,15	2,31	-6,462
171	444,15	2,25	-5,747

Βάσει λοιπόν των τιμών του Πίνακα 5.5.3, με άξονες  $\ln k$  και  $1/T$ , κατασκευάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τον πολυεστέρα MA6AA4. Από την κλίση της ευθείας που δημιουργείται (Σχήμα 5.5.8), προκύπτει η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ), ενώ από την αποτέμνουσα (τομή της ευθείας με τον άξονα  $y$ ) προκύπτει ο παράγοντας συχνότητας ( $k_0$ ).



**Σχήμα 5.5.8:** Σχέση Arrhenius για την παραγωγή του πολυεστέρα MA6AA4

Η παραπάνω ευθεία με προκύπτουσα εξίσωση:  $y = -13,2 \cdot 10^3 x + 24,1$ , αντιστοιχεί στην εξίσωση:  $\ln k = -13,2 \cdot 10^3 \cdot (1/T) + 24,1$  (5.20)

Όμως από την εξίσωση Arrhenius ισχύει το εξής:  $k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$   $\Leftrightarrow$   
 $\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$   $\Leftrightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$  (5.21)

Από τις σχέσεις λοιπόν 5.20 και 5.21, προκύπτει ότι:

- Η κλίση του διαγράμματος Arrhenius, ισοδυναμεί με την τιμή:  $-\frac{E_a}{R}$
- Η αποτέμνουσα του διαγράμματος Arrhenius, ισοδυναμεί με την τιμή:  $\ln k_0$

Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις μπορεί να κατασκευαστεί ο παρακάτω πίνακας που περιέχει τις τιμές των κινητικών παραμέτρων πολυεστεροποίησης ( $E_a$  και  $k_0$ ) για τον πολυεστέρα MA6AA4. Επίσης φαίνεται και ο συντελεστής συσχέτισης (ή

συντελεστής προσαρμογής)  $R^2$ , της ευθείας Arrhenius που προέκυψε μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων.

**Πίνακας 5.5.4:** Κινητικές παράμετροι πολυεστεροποίησης πολυεστέρα MA6AA4

Κωδικός Πολυεστέρα	$E_a$		$k_0$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
	(Kcal/mol)	(kJ/mol)		
MA6AA4	26,27	110,09	$2,92\cdot 10^{10}$	0,986

❖ **Σχόλια-Παρατηρήσεις αναφορικά με τις κινητικές παραμέτρους του MA6AA4 πολυεστέρα:**

Όλες οι κινητικές παράμετροι του πολυεστέρα MA6AA4 οι οποίες σχετίζονται με την παραγωγή του (πολυεστεροποίηση), βρίσκονται συγκεντρωμένες στον Πίνακα 5.5.4. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με αντίστοιχες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης, παράγοντα συχνότητας και συντελεστή συσχέτισης που προέρχονται από σχετική βιβλιογραφία [7], [121] παρατηρείται ότι υπάρχει μία σύγκλιση αναφορικά με το εύρος των τιμών που αναμένεται να βρίσκονται τα παραπάνω μεγέθη. Οπότε αυτό είναι μία ένδειξη ότι τόσο ο πολυμερισμός όσο και οι κινητική μελέτη έγιναν με επιτυχία.

Όσον αφορά την ύπαρξη και τον υπολογισμό του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ), αυτός είναι ένα στατιστικό μέγεθος το οποίο μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο θεωρητικό μοντέλο. Όπως μπορεί πολύ εύκολα να παρατηρηθεί τόσο στο Σχήμα 5.5.8 του διαγράμματος Arrhenius, όσο και στα Σχήματα 5.5.2-5.5.7 των κινητικών πολυεστεροποίησης ο συντελεστής συσχέτισης πλησιάζει κατά πολύ την μονάδα, η οποία αποτελεί και την θεωρητική τιμή του. Το γεγονός αυτό είναι απόδειξη της καλής προσαρμογής των πειραματικών τιμών.

Γενικά βάση της βιβλιογραφίας [7], [121], παρατηρείται η εξής τάση: εάν στη σύσταση του πολυεστέρα δεν υπάρχει αδιπικό οξύ, τότε οι τιμές ενέργειας ενεργοποίησης είναι μεγαλύτερες.





## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ-ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

### **6.1 Ανάμειξη MA6AA4 ακόρεστου πολυεστέρα**

Για τη κατασκευή των δοκιμίων/σύνθετων υλικών μήτρας πολυεστέρα με νανοσωματίδια τιτανικού βαρίου, πρέπει αφού πρώτα επιτευχθεί η κατάλληλη ανάμειξη, να σκληρυνθεί η μάζα του πολυεστέρα. Αναφορικά με την ανάμειξη, το μίγμα που δημιουργείται είναι μίγμα υγρού/στερεού (liquid/solid), αφού ο πολυεστέρας βρίσκεται σε υγρή μορφή ενώ τα νανοσωματίδια του τιτανικού βαρίου σε στερεή μορφή και πιο συγκεκριμένα σε μορφή πούδρας (λεπτόκοκκης σκόνης). Όσο για τη σκλήρυνση αυτή θα σχολιαστεί στη συνέχεια, πρώτα όμως πρέπει να αναφερθεί η προετοιμασία του πολυεστέρα MA6AA4 που προηγείται της σκληρύνσεως.

Σε αντίθεση με τον εμπορικό πολυεστέρα, ο οποίος μετά από την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας σκληρυντή είναι έτοιμος για σκλήρυνση οπότε και χρήση, ο παραχθέν πολυεστέρας MA6AA4 χρειάζεται μία συγκεκριμένου τύπου προετοιμασία μέσω αναμείξεως πριν την διαδικασία της σκλήρυνσης.

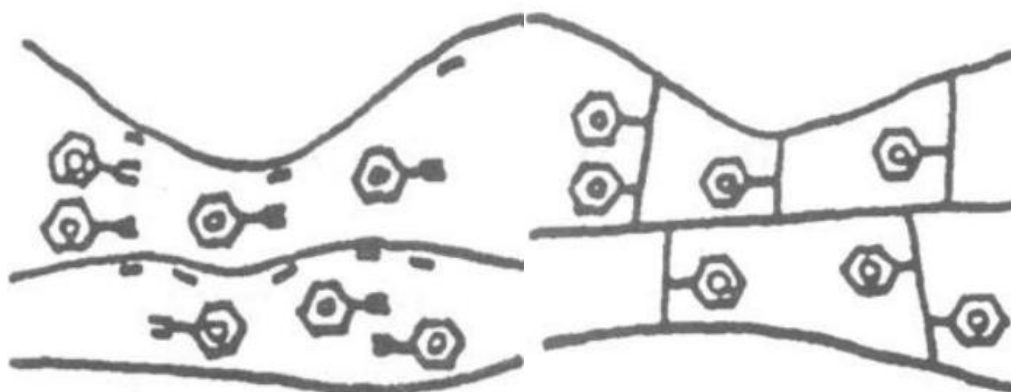
Μέσω της διαδικασίας του πολυμερισμού, παρασκευάστηκαν τελικά 967gr πολυεστέρα σύνθεσης MA6AA4. Στο Σχήμα 6.1.1, βλέπουμε την αρχική και την τελική μορφή του πολυεστέρα MA6AA4, παρατηρείται ότι ενώ αρχικά το μίγμα των αντιδρώντων ήταν αδιάφανο και άσπρο, τελικά μετά το περάς του πολυμερισμού ο παραχθέν πολυεστέρας μετατράπηκε σε διαφανή.



**Σχήμα 6.1.1:** Μορφή πολυεστέρα MA6AA4: στην έναρξη και στο τέλος της διαδικασίας του πολυμερισμού

Έπειτα, η ποσότητα του πολυεστέρα MA6AA4 τοποθετήθηκε σε τέσσερα δοχεία αποθήκευσης. Σε αυτό το στάδιο ο πολυεστέρας δεν δύναται να σκληρυνθεί, για αυτό το λόγο ακολουθεί η εξής διαδικασία. Αρχικά, επιλέγουμε ένα δοχείο αποθήκευσης του οποίου το βάρος το είχαμε μετρήσει όταν ήταν άδειο και μετά την πρόσθεση του πολυεστέρα. Ενδεικτικά, το δοχείο που χρησιμοποιήθηκε για τη κατασκευή των δοκιμίων, περιείχε 262,2gr πολυεστέρα MA6AA4.

Στο δοχείο λοιπόν, αρχικά προσθέτουμε στυρένιο σε ποσοστό 30% w/w, οπότε προστίθενται 78,66 gr και στη συνέχεια υδροκινόνη σε ποσοστό 0,03% της ποσότητας του στυρενίου, δηλαδή 0,0236 gr [121]. Ο αιτία της παραπάνω προσθήκης έγκειται στο γεγονός ότι: Στο μεν στυρένιο, οφείλεται η δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος (σταυροδεσμών) μεταξύ των μακρομορίων του πολυεστέρα και άρα μακροσκοπικά μετά την προσθήκη του σκληρυντή, λαμβάνει χώρα η σκλήρυνση του υλικού. Έτσι τα σκληρυμένα δοκίμια αποκτούν δομή πλέγματος (περίπτωση αλυσωτού πολυμερισμού), όπου τα μακρομόρια του αρχικού ακόρεστου πολυεστέρα συνδέονται μέσω των διπλών δεσμών τους με δομικές μονάδες στυρενίου, μέσω συμπολυμερισμού με μηχανισμό ελευθέρων ριζών (Σχήμα 6.1.2) [122].



**Σχήμα 6.1.2:** Δομή μακρο-μορίων πριν και μετά την σκλήρυνση

Ενώ στην δε υδροκινόνη, οφείλεται το γεγονός της διατήρησης της υγρής σύστασης του πολυεστέρα, λόγω της εμπόδισης της διαδικασίας της σκλήρυνσης. Η υδροκινόνη, είναι ένας επιβραδυντής-αναστολέας, και η χρήση της έχει σκοπό την διατήρηση του πολυεστέρα σε δοχεία αποθήκευσης για περίπου έξι μήνες, σε ρευστή μορφή έτσι ώστε αυτό το διάστημα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς να σκληρύνει μέσα στο δοχείο αποθήκευσης, λόγω του στυρενίου. Συγκεκριμένα, η υδροκινόνη εμποδίζει την διαδικασία της σκλήρυνσης, παρεμβαίνοντας στον ίδιο τον πολυμερισμό, που πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Η υδροκινόνη λοιπόν, δεσμεύει πιθανές ρίζες έναρξης της διαδικασίας του πολυμερισμού και έτσι αποφεύγεται η ανεπιθύμητη σκλήρυνση.



**Σχήμα 6.1.3:** Διάταξη ανάμειξης πολυεστέρα MA6AA4

Αφού λοιπόν έχει γίνει η προσθήκη του στυρενίου και της υδροκινόνης, εφαρμόζουμε στο δοχείο αποθήκευσης ένα καπάκι με δύο υποδοχές. Από τη πρώτη υποδοχή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.1.3, τοποθετούμε το θερμοστοιχείο (ψηφιακός μετρητής της θερμοκρασίας), και από τη δεύτερη υποδοχή τοποθετούμε τον αναδευτήρα, ο οποίος συνδέεται με ειδικό κινητήρα (μοτέρ). Όλη αυτή η διάταξη βρίσκεται επάνω σε έναν ηλεκτρικό θερμομαντήρα.

Ακολούθως, εφαρμόζεται θερμοκρασία 50°C, μέσω του θερμομαντήρα. Σκοπός της αύξησης της θερμοκρασίας είναι η μείωση ακόμα περισσότερο του ιξώδους του πολυεστέρα, έτσι ώστε να μπορέσουν τα μόρια στυρενίου και υδροκινόνης να διασπαρθούν σε όλη τη μάζα του πολυεστέρα. Εκτός από τη θερμοκρασία, εφαρμόζουμε και ήπια ανάδευση, μέσω του αναδευτήρα. Η χρονική διάρκεια αυτής της ενέργειας, έχει να κάνει με την απόκτηση ομοιογένειας. Μιας και όπως φαίνεται και στο διπλανό σχήμα, όταν προστέθηκαν στον πολυεστέρα το στυρένιο και η

υδροκινόνη, αμέσως δημιουργήθηκαν δύο φάσεις. Όπου η μία φάση ήταν στο ανώτερο σημείο και αποτελούνταν από το υγρό στυρένιο καθώς και τους κόκκους στερεής υδροκινόνης, ενώ η άλλη ήταν η πιο παχύρρευστη φάση του πολυεστέρα MA6AA4 στο κάτω μέρος του δοχείου. Προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπεράσει την τιμή των 60°C, γιατί τότε θα εξατμιστεί όλη η ποσότητα του στυρενίου που έχει προστεθεί. Στο συγκεκριμένο πείραμα, η θερμοκρασία έφτασε μέχρι τους 38 °C και μετά επιτεύχθηκε ομοιογένεια του μίγματος. Έτσι λοιπόν σε αυτό το στάδιο ο πολυεστέρας MA6AA4, είναι πια έτοιμος για χρήση-σκλήρυνση όπως ήταν εξ' αρχής ο εμπορικός πολυεστέρας.

## 6.2 Πρώτες ύλες σκλήρυνσης, ακόρεστων πολυεστέρων

Οι πρώτες ύλες, τα απαραίτητα συστατικά για να πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση ενός ακόρεστου πολυεστέρα είναι οι εξής:

- Ο **διαλυμένος πολυεστέρας**, προϊόν ανάμιξης του ακόρεστου οργανικού διαλύτη (στυρένιο) και του παραγόμενου πολυμερούς από το στάδιο της πολυεστεροποίησης.
- Το **σύστημα διέγερσης**, το οποίο αποτελείται από τις εξής δύο ουσίες:
  - Τον *διεγέρτη*, ο οποίος είναι μια οργανική ένωση, η οποία διασπώμενη δίνει ελεύθερες ρίζες για την αντίδραση αλυσωτού πολυμερισμού. Ευρέως χρησιμοποιούμενοι διεγέρτες είναι το βενζοϋλουπεροξειδίο, το υπεροξειδίο της μέθυλο-αίθυλο-κετόνης, το υπεροξειδίο της κυκλοπεντανόνης και άλλα υπεροξειδία.
  - Τον *επιταχυντή*, όπου συνήθως είναι κάποιο μέταλλο μετάπτωσης που (μέσω οξειδοαναγωγικής δράσης) επιταχύνουν τη διάσπαση του διεγέρτη. Συνήθως χρησιμοποιούνται ενώσεις του κοβαλτίου, όπως το ναφθενικό κοβάλτιο.
- **Ειδικές πρώτες ύλες-πρόσθετα**, τα οποία είναι αδρανή υλικά που χρησιμοποιούνται είτε για τη μείωση του κόστους της ρητίνης, είτε για τη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων της, όπως μείωση συστολής του όγκου, αύξηση της ακαμψίας, βελτίωση της εμφάνισης, ρύθμιση του χρώματος, μείωση του εξώθερμου, αυξημένη αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα, μείωση της αναφλεξιμότητας κ.ά. [7]. Στην κατηγορία των πρόσθετων για την βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων (διηλεκτρικών), ανήκουν τα νανο-σωματίδια του τιτανικού βαρίου.

### 6.3 Κατασκευή δοκιμίων, μέσω ταυτόχρονης σκλήρυνσης και μορφοποίησης

Για την κατασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε κλειστό καλούπι μορφοποίησης (Σχήμα 6.3.1), το οποίο αποτελούνταν από: την μήτρα η οποία ήταν από ανοξειδωτο χάλυβα (Σχήμα 6.3.1.α) και από τα καπάκια τα οποία ήταν από μόλυβδο (Σχήμα 6.3.1β). Η διαδικασία που ακολουθούνταν για την κατασκευή των δοκιμίων αποτελούνταν από τα παρακάτω στάδια. Αρχικά, καθαρίζονταν με προσοχή η μήτρα και τα καπάκια με ακετόνη, για τυχόν ακαθαρσίες. Στη συνέχεια, και αφού η μήτρα είχε τοποθετηθεί επάνω στο ένα καπάκι Pb, τα μέρη του καλουπιού που πρόκειται να έρχονταν σε επαφή με το μίγμα υγρού/στερεού, αλείφονταν προσεχτικά με ένα πινέλο με πολυ(βινυλική αλκοόλη) PVA (σε υγρή μορφή) και ακολούθως το μίγμα προς σκλήρυνση χυνόταν στην εσοχή (Σχήμα 6.3.1γ). Έπειτα, αφού τοποθετούσαμε και το άλλο καπάκι, το οποίο και αυτό είχε αλειφτεί με PVA (ως αντικολλητικό μέσο, έντονο πράσινο χρώμα), ολόκληρη η μήτρα εισερχόταν σε ειδική θερμοπρέσσα (Carver) (Σχήμα 6.3.1δ), με σκοπό την σκλήρυνση του εκάστοτε δοκιμίου. Με αυτόν τον τρόπο τοποθετούνται όλες οι περιπτώσεις μιγμάτων για τη κατασκευή όλων των δοκιμίων.



**Σχήμα 6.3.1:** Βήματα κατασκευής σύνθετων υλικών, μέσω των κλειστών καλουπιών: α) μήτρα από ανοξείδωτο χάλυβα, β) καπάκια μήτρας από μολύβδο, γ) στιγμιότυπο μίγματος στερεού/υγρού μέσα στην εσοχή της μήτρας, η οποία πριν έχει αλειφτεί με πολύ(βινυλική αλκοόλη), πριν πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση, δ) στιγμιότυπο μήτρας τοποθετημένης στη θερμοπρέσσα, πριν την άσκηση πίεσης και θερμοκρασίας με σκοπό την σκλήρυνση του δοκιμίου

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την κατασκευή των σύνθετων υλικών αποτελούνταν από δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, αφού η μήτρα είχε τοποθετηθεί στη θερμοπρέσσα, εφαρμόζαμε θερμοκρασία  $60^{\circ}\text{C}$  και μηδενική πίεση για χρόνο 15min, μέσω των δύο πλακών της θερμοπρέσσας, τα οποία εφάρμοζαν μέσω άμεσης επαφής με το επάνω και το κάτω καπάκι του μολύβδου. Κατά το δεύτερο στάδιο της σκλήρυνσης, εφαρμόζαμε πάλι θερμοκρασία  $60^{\circ}\text{C}$ , όμως αυτή τη φορά με πίεση 8 μετρικών τόνων (8,5MPa), για χρόνο 15min. Ύστερα τα σκληρυμένα πλέον δοκίμια, απομακρύνονταν με ιδιαίτερη προσοχή από τη μήτρα, ώστε να μείνουν ακέραια και να μην θραυστούν. Το τελικό προϊόν της σκλήρυνσης είναι σύνθετο υλικό πολυμερικής θερμοσκληρυνόμενης μήτρας με πρόσθετο νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου.



**Σχήμα 6.3.2:** Η θερμοπρέσα Carver, που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δοκιμίων

Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάστηκαν 48 δοκίμια σύνθετου υλικού πολυεστέρα με νανοσωματίδια τιτανικού βαρίου, με συστάσεις που βρίσκονται στον Πίνακα 6.3.1. Για την κάθε μία περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο που θέλαμε να κατασκευαστεί δοκίμιο, κατασκευάζονταν δύο φαρδιά δοκίμια και δύο στενά, οπότε για το κάθε ποσοστό σε τιτανικό βάριο είχαμε τέσσερα δοκίμια. Σκοπός της κατασκευής τεσσάρων δοκιμίων από το εκάστοτε ποσοστό σε τιτανικό βάριο είναι το γεγονός των μηχανικών μετρήσεων όπως θα φανεί σε επόμενη παράγραφο (τα φαρδιά δοκίμια προορίζονταν για δοκιμή διάτμησης, ενώ τα στενά δοκίμια για δοκιμή κάμψης). Από αυτά τα 48 δοκίμια, στα 24 έχει χρησιμοποιηθεί ο εμπορικός πολυεστέρας ενώ στα υπόλοιπα 24 ο πολυεστέρας MA6AA4. Συνολικά επιλέχτηκε να κατασκευαστούν έξι περιεκτικότητες σε τιτανικό βάριο για την κάθε περίπτωση πολυεστέρα, με μέγιστη το 20% w/w, μιας και από παλαιότερες εργασίες έχει αποδειχτεί ότι σε με μεγαλύτερες περιεκτικότητες δεν επιτυγχάνεται καλή ομοιογένεια με αποτέλεσμα να δημιουργούνται κυψελίδες και υψηλό πορώδες στη μάζα της πολυμερικής μήτρας [123], [124].

**Πίνακας 6.3.1:** Περιεκτικότητες συστατικών κάθε δοκιμίου που παρασκευάστηκε

	Περιεκτικότητα επί τοις % w/w σε BaTiO <sub>3</sub>	Περιεκτικότητα επί τοις % w/w σε πολυεστέρα	Περιεκτικότητα επί τοις % v/w σε MEKP	Περιεκτικότητα επί τοις % v/w σε ναφθενικό κοβάλτιο
<b>Δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα</b>	0	100	3	-
	3	97	3	-
	5	95	3	-
	10	90	3	-
	15	85	3	-
	20	80	3	-
<b>Δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα</b>	0	100	3	1
	3	97	3	1
	5	95	3	1
	10	90	3	1
	15	85	3	1
	20	80	3	1

Όπως γίνεται φανερό και από τον παραπάνω πίνακα, ο σκληρυντής (καταχρηστικά χρησιμοποιείται και ο όρος «καταλύτης» του πολυμερισμού, αν και ο όρος δεν είναι σωστός) που χρησιμοποιείται είναι το υπεροξειδίο της μέθυλο-αίθυλο-κετόνης (MEKP), της εταιρίας Neotex. Το ποσοστό σε σκληρυντή για την περίπτωση του πολυεστέρα, για την περίπτωση χρήσης του MEKP, είναι πάντα 1% v/w της ποσότητας του πολυεστέρα. Αυτός ο σκληρυντής, χρησιμοποιήθηκε για την σκλήρυνση των δοκιμίων και των δύο τύπων πολυεστέρα (εμπορικού και MA6AA4).

Σε αντίθεση με το MEKP (ροζ χρώματος), το ναφθενικό κοβάλτιο (μωβ χρώματος) χρησιμοποιήθηκε μόνο στην περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα. Το ναφθενικό κοβάλτιο, αποτελεί τον επιταχυντή του πολυμερισμού. Στον εμπορικό πολυεστέρα δεν χρειάστηκε να προστεθεί, διότι περιείχε επιταχυντή, άγνωστου τύπου. Τα ποσοστά του ναφθενικού κοβαλτίου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1% v/w της ποσότητας του πολυεστέρα.

Έχει ήδη αναφερθεί το γεγονός ότι ο τύπος του πολυμερισμού που λαμβάνει χώρα κατά την σκλήρυνση του πολυμερούς (και συνεπώς και του σύνθετου υλικού) είναι ο αλυσωτός πολυμερισμός μέσω μηχανισμού ελευθέρων ριζών. Ο ρόλος του στυρενίου και της υδροκινόνης έχει εξεξηγηθεί λεπτομερώς παραπάνω. Επιγραμματικά εξαιτίας του στυρενίου, το οποίο συμπολυμερίζεται με τις δομικές μονάδες μαλεϊκού οξέος-αιθυλενογλυκόλης και αδιπικού οξέος-αιθυλενογλυκόλης, δημιουργούνται σταυροδεσμοί και το υλικό σκληραίνει σε ποσοστό περίπου 95% [15], [16], [25]. Ενώ εξαιτίας της υδροκινόνης, αυξάνεται ο χρόνος διατήρησης του πολυεστέρα πριν την εφαρμογή του (περίπτωση επιθυμητής σκλήρυνσης), λόγω δέσμευσης των παραγόμενων ελεύθερων ριζών.

Αυτό λοιπόν, είναι το σημείο που δρουν ο επιταχυντής (ναφθενικό κοβάλτιο) και ο σκληρυντής (ΜΕΚΡ) στον πολυεστέρα, από τη στιγμή που προστεθούν, αφού μέχρι αυτό το στάδιο περιέχει μόνο στυρένιο και υδροκινόνη (είναι λοιπόν σε κατάσταση που δύναται να ξεκινήσει ο αλυσωτός πολυμερισμός-διαδικασία σκλήρυνσης, όμως εμποδίζεται από την υδροκινόνη).

Σε αυτό το σημείο διαφαίνεται ο ρόλος της πρόσθεσης του ναφθενικού κοβαλτίου και του ΜΕΚΡ. Χωρίς να είναι απόλυτα γνωστός ο μηχανισμός που πραγματοποιείται η αντίδραση, αρχίζουν να δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες και να καταναλώνονται τα μόρια της υδροκινόνης (κυρίως λόγω της προσθήκης σκληρυντή). Έτσι λοιπόν, οι πρώτες ελεύθερες ρίζες που δημιουργούνται καταναλώνουν την ποσότητα της περιεχόμενης υδροκινόνης («θυσιάζονται»). Αφού καταναλωθεί ολόκληρη η ποσότητα της υδροκινόνης, οι συνεχώς παραγόμενες ελεύθερες ρίζες ξεκινούν να ανοίγουν τους διπλούς δεσμούς της δομικής μονάδας μαλεϊκού οξέος-αιθυλενογλυκόλης καθώς και τους διπλούς δεσμούς του στυρενίου. Με αυτόν τον τρόπο πρέπει να προχωράει ο αλυσωτός πολυμερισμός (απλός δεσμός μεταξύ πρώην μορίων στυρενίου και δομικής μονάδας μαλεϊκού οξέος-αιθυλενογλυκόλης). Τελικά, σκληραίνει το κάθε δοκίμιο, φτάνοντας σε κορεσμό δημιουργίας γεφυρών στυρενίου μεταξύ των μακρομορίων. Η λήξη της περαιτέρω σκλήρυνσης, επέρχεται όταν έχει πολυμεριστεί σχεδόν όλη η ποσότητα του στυρενίου. Προφανώς, θα υπάρχουν και κάποια μόρια στυρενίου τα οποία θα έχουν εγκλωβιστεί σε σημεία του τρισδιάστατου πλέγματος, χωρίς να έχουν καταφέρει να προσεγγιστούν από ελεύθερες ρίζες (μόρια στα οποία οφείλεται σε βάθος χρόνου το φαινόμενο της μετασκλήρυνσης-postcuring).

Όσο για την προετοιμασία του κάθε μίγματος στερεού/υγρού, ακολουθήθηκαν τα εξής βήματα τα οποία λάμβαναν χώρα μέσα στον απαγωγό (μιας και η οσμή που εκλύουν οι πολυεστέρες είναι ερεθιστική): Αρχικά, τοποθετήθηκε ποσότητα του πολυεστέρα (πράσινο χρώμα για τον εμπορικό, Σχήμα 6.3.3-δεξιά, και διάφανο για τον ΜΑ6ΑΑ4 πολυεστέρα Σχήμα 6.3.3-αριστερά) σε ποτήρι ζέσεως. Στη συνέχεια μετρήθηκε η απαιτούμενη ποσότητα σε ειδικό ζυγό (περίπου 35gr για κάθε ποσοστό σε τιτανικό βάριο) και τοποθετήθηκε σε δεύτερο ποτήρι ζέσεως των 100ml. Σε αυτό το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε προζυγισμένη ποσότητα τιτανικού βαρίου, ανάλογη της περιεκτικότητας του κάθε δοκιμίου, μέσω σπαθίδας (στα Σχήματα 6.3.3 και 6.3.4, παρατηρείται και η έντονη αλλαγή του χρώματος και των δύο πολυεστέρων σε άσπρο εξαιτίας της προσθήκης της άσπρης σκόνης τιτανικού βαρίου). Έπειτα προστέθηκε σκληρυντής (ΜΕΚΡ), μέσω σιφωνίου των 5ml και με τη βοήθεια rouar (για ποσότητα 35gr πολυεστέρα, χρειαζόνταν 1,05ml ΜΕΚΡ). Ενώ για την περίπτωση του πολυεστέρα ΜΑ6ΑΑ4, εκτός των παραπάνω προστέθηκε και ναφθενικό κοβάλτιο, μέσω σιφωνίου των 0,2ml και με τη βοήθεια πάλι rouar (όπου για ποσότητα 35gr πολυεστέρα ΜΑ6ΑΑ4, χρειαζόνταν 0,35ml ναφθενικού κοβαλτίου). Από τη στιγμή λοιπόν που είχαν τοποθετηθεί οι παραπάνω ουσίες μέσα στο ποτήρι ζέσεως στη συνέχεια με τη βοήθεια υάλινου μοχλού ανάδευσης, ανακατευόταν το κάθε μίγμα για τόσο χρονικό διάστημα μέχρι να επιτευχθεί ομοιογένεια και να εμφανιστεί το φαινόμενο του ζελαρίσματος (για τους πολυεστέρες ο χρόνος ζελαρίσματος ανέρχεται σε 20min).



Το φαινόμενο του ζελαρίσματος, έχει να κάνει με το γεγονός ότι η σκλήρυνση έχει προχωρήσει σε ποσοστό 35-40% του συνόλου των διπλών δεσμών [15], [16], [25]. Μακροσκοπικά το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό λόγω της σημαντικής αύξησης του ιξώδους. Σε αυτό το σημείο, το μίγμα άρχιζε πια να ήταν αρκετά παχύρευστο. Αυτή λοιπόν, είναι η χρονική στιγμή που το τοποθετούσαμε στις εσοχές της κάθε μήτρας, η οποίες πιο πριν όπως και τα καπάκια είχαν αλειφτεί με PVA.

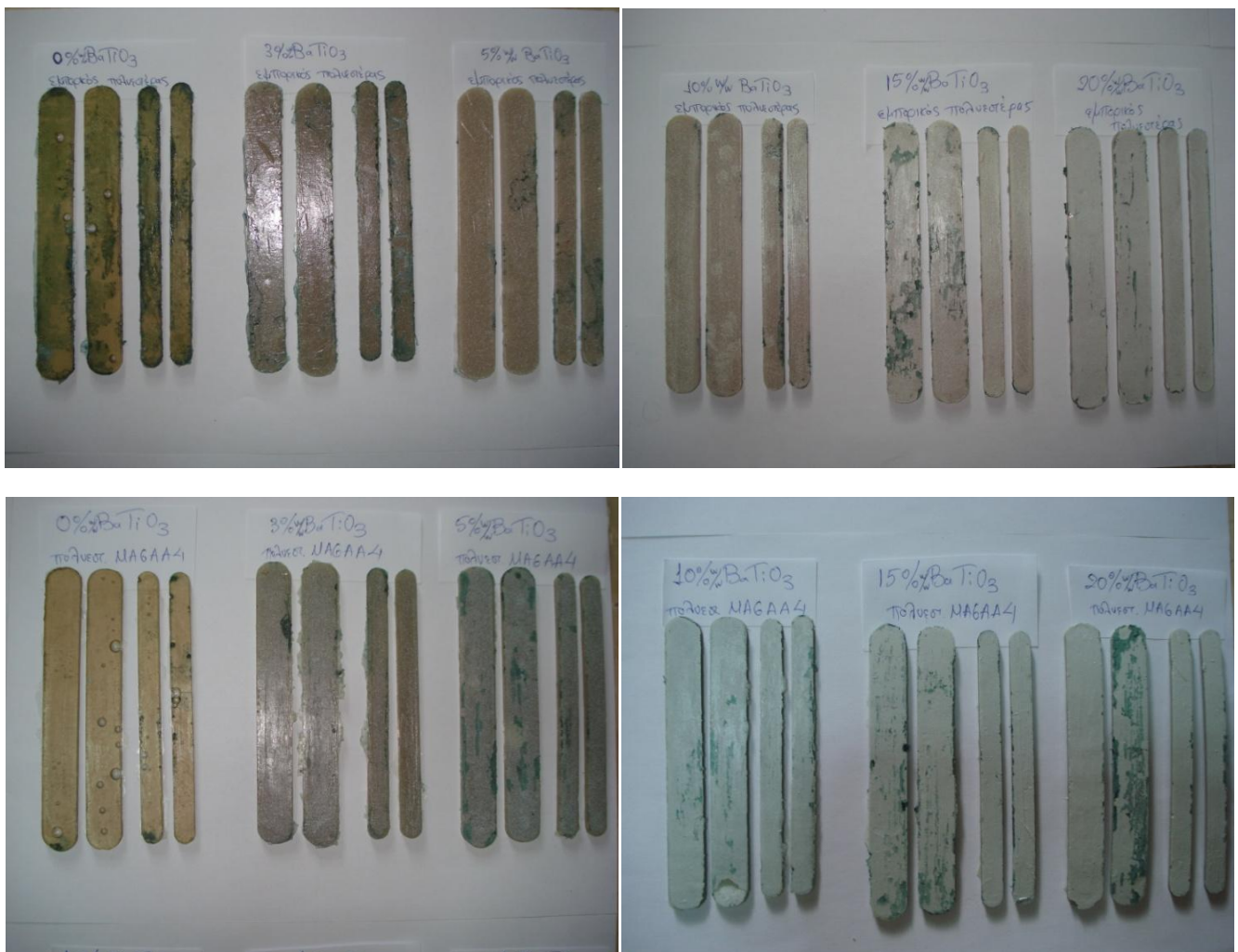


**Σχήμα 6.3.3:** Ποτήρι ζέσεως με καθαρό εμπορικό πολυεστέρα και MEKP (δεξιά) και μίγματος στερεού/υγρού αποτελούμενο από υγρό εμπορικό πολυεστέρα και στερεό με μορφή νανο-σωματιδίων τιτανικού βαρίου με περιεκτικότητα 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (αριστερά) έτοιμο προς τοποθέτηση στη μήτρα για μετέπειτα σκλήρυνση



**Σχήμα 6.3.4:** Ποτήρι ζέσεως με πολυεστέρα MA6AA4, ναφθενικό κοβάλτιο και MEKP (αριστερά) και μίγματος στερεού/υγρού αποτελούμενο από υγρό πολυεστέρα MA6AA4-ναφθενικό κοβάλτιο-MEKP και στερεό με μορφή νανο-σωματιδίων τιτανικού βαρίου με περιεκτικότητα 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> έτοιμο προς τοποθέτηση στη μήτρα για μετέπειτα σκλήρυνση (δεξιά)

Η τελική μορφή των δοκιμίων φαίνεται στο Σχήμα 6.3.5. Όπου στη πρώτη σειρά βρίσκονται τα δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα, ενώ στη δεύτερη σειρά τα δοκίμια του πολυεστέρα MA6AA4. Ενώ το ποσοστό σε τιτανικό βάριο αυξάνει από αριστερά προς τα δεξιά. Οπότε αριστερότερα από όλα τα δοκίμια και στις δύο σειρές βρίσκεται το δοκίμιο 0% w/w σε τιτανικό βάριο, δηλαδή το σκέτο πολυμερές, χωρίς περιεχόμενο τιτανικό βάριο. Από τη δεξιότερη μεριά βρίσκονται τα δοκίμια με περιεκτικότητα 20% w/w σε τιτανικό βάριο. Κάτι πράσινα στίγματα που είναι διακριτά σε μερικά δοκίμια, οφείλονται στην αντικολλητική στρώση PVA, που επιστρώθηκε πριν από τη σκλήρυνση στα μέρη της μήτρας, οπότε μετά την απομάκρυνση από αυτήν σε κάποια σημεία αναπόφευκτα επικάθισε μικρή ποσότητα PVA.



**Σχήμα 6.3.5:** Κατασκευασμένα δοκίμια σύνθετου υλικού νανο-σωματιδίων τιτανικού βαρίου με πολυμερική μήτρα εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα

Τα καλούπια-μήτρες (οπότε και τα δοκίμια, Σχήμα 6.3.5) που φαίνονται στο Σχήμα 6.3.1, έχουν τις παρακάτω διαστάσεις: Η φαρδιά εσοχή που προορίζεται για την κατασκευή του πιο φαρδιού δοκιμίου έχει μήκος 13,5cm, πλάτος 17mm και πάχος 3mm. Ενώ η στενή εσοχή που προορίζεται για την κατασκευή του πιο στενού δοκιμίου έχει μήκος 13cm, πλάτος 10mm και ίδιο πάχος 3mm.

## 6.4 Σχόλια-Παρατηρήσεις αναφορικά με τη κατασκευή των δοκιμίων

Για τα δοκίμια των σύνθετων υλικών που κατασκευάστηκαν μετά τη διαδικασία της σκλήρυνσης μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις: Η πιο σημαντική παρατήρηση, σχετικά με τη μορφολογία των δοκιμίων, έχει να κάνει με το γεγονός ότι τα μεν δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα είναι αρκετά σκληρά και άκαμπτα (κάτι το οποίο θα επιβεβαιωθεί στη συνέχεια με τις μηχανικές μετρήσεις, όπου αυτά τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν ως ψαθυρά), ενώ τα δοκίμια του πολυεστέρα MA6AA4 χαρακτηρίζονται από ολκιμότητα και ελαστικότητα (παρατήρηση η οποία πάλι θα επιβεβαιωθεί από τις μηχανικές μετρήσεις, τα δοκίμια θα χαρακτηριστούν όχι μόνο ως υλικά με αρκετή ελαστικότητα, αλλά ως ελαστομερή).

Αναφορικά με τη μορφολογία των δοκιμίων, παρατηρείται ότι όσο αυξάνει το ποσοστό σε τιτανικό βάριο, τα δοκίμια είναι όλο και πιο άσπρα. Κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο, αφού η σκόνη του τιτανικού βαρίου είναι άσπρη, οπότε αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε αυτήν αυξάνεται και η ομοιότητα με τα χαρακτηριστικά της σκόνης (χρώμα).

Επίσης είναι αξιοσημείωτο το ότι αν και θα αναμενόταν με αύξηση του ποσοστού σε τιτανικό βάριο να αυξάνεται το πορώδες (δημιουργία μικρο- ή μακρο-κυψελών) (θα σχολιαστεί στη παράγραφο με τις εικόνες του SEM), όπως συμβαίνει σε άλλα σύνθετα υλικά παρόμοιας σύνθεσης (περίπτωση μήτρας από πολυμερές φαινόλης-φορμαλδεύδης (νεολάκη)) [123], [124], αυτό δεν συμβαίνει στα συγκεκριμένα δοκίμια, κάτι το οποίο είναι αρκετά θετικό. Αυτή η ιδιότητα είναι ένα χαρακτηριστικό που χρειάζεται να έχει ένα υλικό προκειμένου να είναι λειτουργικό και αξιοποιήσιμο, άρα υπερτερεί έναντι σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας νεολάκης με πρόσθετο νανοσωματιδίων τιτανικού βαρίου. Το παράδοξο είναι ότι όχι μόνο δεν αυξάνεται το πορώδες (με αυξανόμενο ποσοστό σε τιτανικό βάριο), αλλά μειώνεται, μέχρι εξάλειψης, το αρχικά ελάχιστο πορώδες που έχει η μήτρα (δοκίμια με 0% w/w σε τιτανικό βάριο) πριν την εισαγωγή του τιτανικού βαρίου. Αυτό πιθανότατα έχει να κάνει λόγω της καλής πρόσφυσης και συνέργιας της επιφάνειας των νανοσωματιδίων του τιτανικού βαρίου με το περιβάλλον της πολυεστερικής μήτρας και για τις δύο περιπτώσεις πολυεστέρα. Οπότε τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο είναι τα πιο συμπαγή και συνεκτικά δοκίμια (η τάση αύξησης του φαινομένου είναι αυξητική από το δοκίμιο 0% μέχρι το δοκίμιο 20% και για τους δύο πολυεστέρες). Αυτή η παρατήρηση βέβαια θα έπρεπε να αποδειχτεί και από την μελέτη DSC και τις μηχανικές

και διηλεκτρικές μετρήσεις κάτι το οποίο δεν έγινε. Αντίθετα μετά από τις παραπάνω μελέτες αποδείχτηκε ότι όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα των σύνθετων υλικών σε τιτανικό βάριο τόσο μειώνονταν οι μηχανικές αντοχές καθώς και η θερμοκρασιακή αντοχή των δοκιμίων. Οπότε οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι μειωνόταν τελικά και η συνάφεια μεταξύ νανο-σωματιδίων και πολυμερικών αλυσίδων.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.1.2, τα μόρια στυρενίου λειτουργούν σαν «συνδετικοί κρίκοι» (σαν «γέφυρες»), μεταξύ των δομικών μονάδων μαλεϊκού οξέος-αιθυλενογλυκόλης διαφορετικών μακρομοριακών αλυσίδων. Η αιτία βέβαια της δημιουργίας δεσμών μεταξύ ενός μορίου στυρενίου (ως «γεφυρωτικό μόριο») και δύο μορίων οξέων (από τις προαναφερθείσες δομικές μονάδες) είναι οι ελεύθερες ρίζες που έχουν δημιουργηθεί. Αυτός είναι και ο τρόπος που δομείται το τρισδιάστατο πλέγμα των σταυροδεσμών.

Μία ακόμα παρατήρηση που θα μπορούσε να γίνει, και η οποία σχετίζεται με το στυρένιο, είναι το γεγονός ότι όπως έχει ήδη αναφερθεί το στυρένιο κατά την διαδικασία της σκλήρυνσης αντιδράει με τα μόρια των οξέων σε ποσοστό 90-95%. Από τα υπόλοιπα εναπομείναντα μόρια στυρενίου (5%), τα οποία έχουν εγκλωβιστεί σε διάφορα σημεία μέσα στη μάζα του σύνθετου υλικού, κάποια ελευθερώνονται κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης μέσω ατμών. Για αυτό το λόγο όταν τα δοκίμια βρίσκονταν στη θερμοπρέσσα, υπήρχε μία χαρακτηριστική οσμή στον αέρα, οφειλόμενη σε αυτά τα μόρια του στυρενίου που λόγω αύξησης της θερμοκρασίας εξατμίστηκαν. Γενικά πάντως, θεωρείται ως πλεονέκτημα το γεγονός ότι κατά την σκλήρυνση των πολυεστέρων, δεν εκλύεται μεγάλη ποσότητα πτητικών ουσιών, σε αντίθεση με την σκλήρυνση άλλων ρητινών, όπως φαινόλης-φορμαλδεΰδης [15], [16], [25], [114], [123], [124].

Όσο για την αύξηση της θερμοκρασίας, αυτή δεν πραγματοποιείται μόνο εξαιτίας του εξωτερικού αιτίου (ηλεκτρικά από τη θερμοπρέσσα), αλλά και εξαιτίας του ίδιου του υλικού που σκληραίνει. Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο πολυμερισμός, είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο, οπότε παράγεται ενέργεια, η οποία ελευθερώνεται στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας. Το ίδιο συνέβαινε και κατά τον σταδιακό πολυμερισμό που έλαβε χώρα κατά το στάδιο της εστεροποίησης όπου παράχθηκε ο πολυεστέρας MA6AA4. Η διαφορά όμως έγκειται στο γεγονός ότι ενώ στον σταδιακό πολυμερισμό της κατασκευής του πολυεστέρα MA6AA4, θέλαμε να μην επέμβουμε στη κανονική δυναμική του πολυμερισμού και να τον αφήσουμε να εξελιχθεί ομαλά χωρίς δική μας εξωτερική παρεμβολή με απώτερο σκοπό τη δημιουργία πολυεστέρα με τις βέλτιστες ιδιότητες, δηλαδή με το μέγιστο δυνατό αριθμό σχηματιζόμενων μακρομορίων (αυτό επιτεύχθηκε με το να μην ανεβάζουμε τη θερμοκρασία γρήγορα, αλλά να περιμένουμε σε κάθε τιμή θερμοκρασίας να κορεστεί η διαδικασία της δημιουργίας μακρομορίων) (αυθόρμητη διαδικασία). Ενώ κατά τη διαδικασία της σκλήρυνσης που έλαβε χώρα αλυσωτός πολυμερισμός, επεμβήκαμε ορίζοντας το συγκεκριμένο πρόγραμμα θερμοκρασίας και πίεσης, με σκοπό να έχουμε καλύτερες τελικές ιδιότητες (μη αυθόρμητη διαδικασία), από ότι αν σκληραίνε το σύνθετο υλικό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς άσκηση εξωτερικής πίεσης. Σε ειδικές

εφαρμογές που απαιτούν χαμηλές θερμοκρασίες, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την σκλήρυνση του πολυεστέρα, θεωρείται ως ένα σημαντικό μειονέκτημα, μιας και η αύξηση της θερμοκρασίας από την σκλήρυνση, ανάλογα την περίπτωση κάθε φορά, μπορεί να φτάσει και τους 250°C [7].

Όσο για τον ρόλο της πίεσης και της θερμοκρασίας, όπου μέσω αυτών παρεμβαίνουμε στις τελικές ιδιότητες, βελτιώνοντας αυτές είναι ο εξής: Μέσω της πίεσης, καταφέρνουμε να αυξήσουμε την πυκνότητα του δημιουργούμενου υλικού και ακόμα βοηθάει στην καλύτερη απόδοση της σκλήρυνσης. Από τη άλλη η θερμοκρασία, δίνει και αυτή καλύτερη απόδοση στην σκλήρυνση, με αποτέλεσμα να αντιδρούν όλο και περισσότερα μόρια στυρενίου με μόρια οξέων, λόγω της αυξημένης κινητικής ενέργειας που τελικά προσλαμβάνουν από το θερμαινόμενο περιβάλλον [121].

Επίσης δεν ακολούθησε μετέπειτα διαδικασία μετασκλήρυνσης για τα κατασκευασμένα δοκίμια. Για την επίτευξη αυτής της διαδικασίας χρειάζονται αρκετές ημέρες σε ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Βέβαια είναι κάτι το οποίο αναπόφευκτα θα συμβεί σε βάθος χρόνου υπό την επίδραση διάφορων περιβαλλοντικών παραγόντων (πχ. ηλιακή ενέργεια κλπ.).

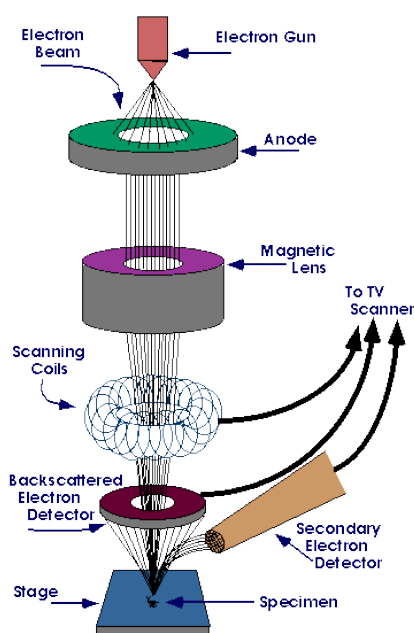
Τέλος, ένα ακόμα σημείο που αξίζει να σημειωθεί είναι το γεγονός της συστολής του όγκου των δοκιμίων, που πραγματοποιείται κατά την σκλήρυνση, εξαιτίας του πολυεστέρα. Γενικά ισχύει ότι κατά την σκλήρυνση των πολυεστέρων, παρατηρείται συστολή του όγκου, περίπου σε 8% κατ'όγκον [15], [16], [25], [114]. Αυτό είναι ένα μειονέκτημα που σε κάποιες εφαρμογές δημιουργεί σοβαρά προβλήματα. Στα συγκεκριμένα σύνθετα δοκίμια η μείωση του όγκου ήταν πολύ μικρή έως ασήμαντη, μιας και δεν έγινε έντονα αισθητή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΟΜΗΣ

### 7.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy) με σύστημα Ηλεκτρονικού Μικροαναλυτή Στοιχείων (EDAX, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

#### 7.1.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Σχήμα 7.1.1.1), αποτελεί ένα από τα πιο ευέλικτα όργανα ανάλυσης της μικροδομής μεγάλης ποικιλίας στερεών υλικών. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ μιας προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων και του προς εξέταση δείγματος. Η αλληλεπίδραση αυτή αποκαλύπτει πλήθος πληροφοριών σχετικά με το σημείο πρόσπτωσης του δείγματος, οι οποίες ανιχνεύονται από μία σειρά αισθητήρων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα του SEM σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής (π.χ. οπτική μικροσκοπία), είναι η εξαιρετική ανάλυση που παρέχει που φτάνει συχνά μέχρι και τα 1-5nm. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι η αίσθηση τρισδιάστατης παρουσίασης της εικόνας που είναι αποτέλεσμα του μεγάλου βάθους πεδίου που παρέχει η μέθοδος όπως επίσης και του φαινομένου σκίασης που παρέχουν τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons) και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons) [125].



Σχήμα 7.1.1.1: α) Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, SEM [126],  
β) Εργαστηριακή Διάταξη SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελείται από τα ακόλουθα υποσυστήματα-οργανολογία (Σχήμα 7.1.1.1(α)):

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης ηλεκτρονίων που επιτρέπει την δημιουργία συνεκτικής δέσμης και σάρωσης της πάνω στο δείγμα
- Σύστημα πληροφοριών το οποίο περιλαμβάνει τους αισθητήρες που δέχονται τα διάφορα σήματα που εκλύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα, καθώς και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση, παρουσίαση, καταγραφή αποτελεσμάτων)
- Σύστημα κενού που διατηρεί τα διάφορα υποσυστήματα της στήλης στο αντίστοιχο κενό [125].

Γενικά με τον όρο μικροσκόπηση, εννοείται η τέχνη και η επιστήμη της παρατήρησης αντικειμένων τόσο μικρών, που τα πεπερασμένα όρια των δυνατοτήτων του ανθρώπινου οφθαλμού δεν του επιτρέπουν να δει. Η εξερεύνηση του μικρόκοσμου είναι ταυτισμένη με τη συνεχή ανάπτυξη και τελειοποίηση εργαλείων - μηχανικών μέσων όπως το οπτικό και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, τα οποία ξεπέρασαν την περιορισμένη διακριτική ικανότητα του γυμνού οφθαλμού.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία εκμεταλλεύεται την κυματική φύση των ταχέων κινουμένων ηλεκτρονίων. Έτσι, ενώ το ορατό φως καλύπτει περιοχή μηκών κύματος από 4000 έως 7000 Angstroms, τα ηλεκτρόνια επιταχυνόμενα σε 10000 keV έχουν ένα μήκος κύματος 9,12 Angstroms. Τα οπτικά μικροσκόπια έχουν περιορισμένη ανάλυση εξαιτίας της διάθλασης του φωτός σε μεγεθύνσεις περίπου 1000 διαμέτρων και πάνω. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, μέχρι τώρα, μπορούν να φτάσουν σε μεγεθύνσεις περίπου  $10^6$  διαμέτρων. Εν τούτοις, η ανάλυση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης περιορίζεται σήμερα σε περίπου 25 Angstroms για ποικίλους λόγους [127].

Όταν η δέσμη ηλεκτρονίων έρχεται σε επαφή με το δείγμα λαμβάνει χώρα μία σειρά αλληλεπιδράσεων. Τα αποτελέσματα αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι αυτά που αποκαλύπτουν σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά τη σύσταση, την τοπογραφία, το ηλεκτρικό δυναμικό και τυχόν σχηματιζόμενα τοπικά μαγνητικά πεδία στο δείγμα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) αυτές που οφείλονται σε ελαστικές σκεδάσεις και β) αυτές που οφείλονται σε μη ελαστικές σκεδάσεις.

#### α) Ελαστικές σκεδάσεις

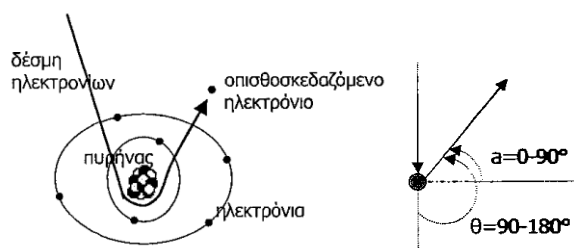
Κατά τις ελαστικές σκεδάσεις αλλάζει η τροχιά των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων χωρίς να μεταβάλλεται η κινητική τους ενέργεια. Αποτέλεσμα αυτού του φυσικοχημικού

φαινομένου είναι η παραγωγή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (backscattered electrons), τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή εικόνας στο SEM.

### Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered electrons)

#### *Παραγωγή*

Όταν ένα ηλεκτρόνιο προσπέσει απευθείας πάνω σε ένα άτομο του δείγματος που βρίσκεται στην πορεία του και προκαλείται αλλαγή της τροχιάς του χωρίς μεταβολή της κινητικής του ενέργειας τότε πρόκειται για ελαστική σκέδαση. Όταν η νέα τροχιά του ηλεκτρονίου σχηματίζει γωνία  $\theta=90-180^\circ$  τότε τα ηλεκτρόνια αυτά καλούνται οπισθοσκεδαζόμενα. Στην κατηγορία όμως αυτή ανήκουν και ηλεκτρόνια τα οποία αν και σκεδάζονται σε  $\theta < 90^\circ$ , μέσω συνδυαζόμενων φαινομένων καταφέρνουν να διαφεύγουν από το δείγμα.



**Σχήμα 7.1.1.2:** Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

#### *Χρησιμότητα*

Η υψηλή ενέργεια των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων επιτρέπει την εισχώρησή τους σε μεγάλο βάθος (μέχρι 450 nm) διαπερνώντας οποιαδήποτε επιφανειακή πρόσμιξη ή ακαθαρσία. Έτσι, η παραγωγή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων μεταβάλλεται άμεσα και μόνο με τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Αυτή η διαφορά στα ποσοστά παραγωγής έχει σαν αποτέλεσμα τα στοιχεία με υψηλότερο ατομικό αριθμό να εμφανίζονται φωτεινότερα από αυτά με χαμηλότερο ατομικό αριθμό. Αυτή η αλληλεπίδραση χρησιμοποιείται ώστε να διαφοροποιήσει τα μέρη του δείγματος που έχουν διαφορετικό μέσο ατομικό αριθμό. Έτσι, λαμβανόμενα σήματα ανταποκρίνονται στη χημική σύσταση, το χημικό κοντράστ, τοπογραφικές διαφορές του δείγματος κτλ.

#### β) Μη ελαστικές σκεδάσεις

Κατά τις μη ελαστικές σκεδάσεις μέρος της κινητικής ενέργειας των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων μεταφέρεται στα άτομα του δείγματος προκαλώντας: 1) παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων, 2) παραγωγή Auger ηλεκτρονίων, 3) παραγωγή ακτίνων X

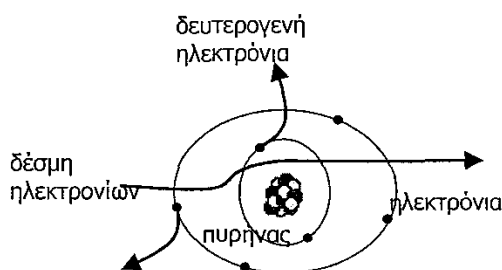


χαρακτηριστικού μήκους κύματος, 4) παραγωγή φωτονίων υπό μορφή ακτινοβολίας UV, IR, ορατού φωτός (καθοδοφωταύγεια), 5) δημιουργία ζευγών ελεύθερων ηλεκτρονίων - οπών σε ημιαγωγούς και μονωτές, 6) ταλάντωση κρυσταλλικών πλεγμάτων, παραγωγή φωνονίων (phonons) και 7) ηλεκτρονικές ταλαντώσεις σε μέταλλα, παραγωγή πλασμονίων (plasmons).

### Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons)

#### *Παραγωγή*

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται κυρίως ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ της δέσμης ηλεκτρονίων και των χαλαρά συνδεδεμένων ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας των μετάλλων ή των εξωτερικών ηλεκτρονίων σθένους στους ημιαγωγούς και τους μονωτές. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές προκαλούν μία ελαφριά μείωση της ενέργειας και αλλαγή της τροχιάς των προσπιπτόντων ηλεκτρονίων καθώς και τον ιονισμό ηλεκτρονίων ατόμων του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια αυτά εκδιώκονται από το δείγμα με αρκετά χαμηλή κινητική ενέργεια ( $\sim 5\text{eV}$ ) και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια. Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να προκαλέσει την παραγωγή αρκετών δευτερογενών ηλεκτρονίων. Σημαντικό είναι και το βάθος στο οποίο παράγονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια, το οποίο φθάνει μόλις τα 10nm σε αντίθεση με τα οπισθοσκεδαζόμενα τα οποία παράγονται σε αρκετά μεγαλύτερο βάθος (μέχρι 450nm).



**Σχήμα 7.1.1.3:** Δευτερογενή Ηλεκτρόνια

#### *Χρησιμότητα*

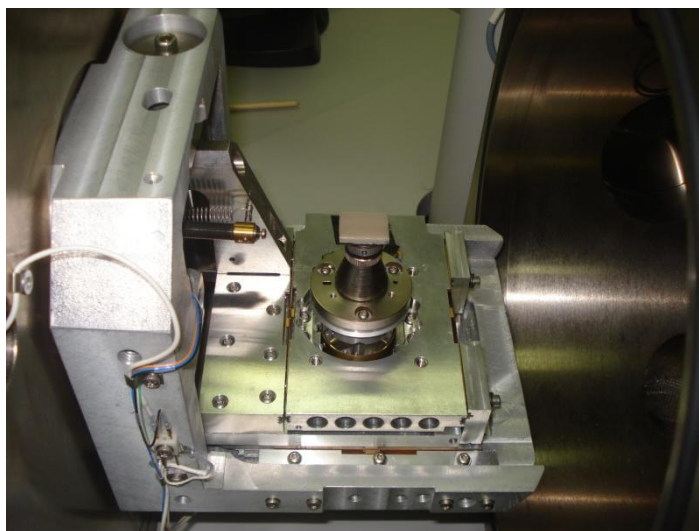
Η παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων σχετίζεται άμεσα με την τοπογραφία του δείγματος. Λόγω της χαμηλής ενέργειάς τους, 5eV, μόνο δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια (<10nm) μπορούν να εκδιωχθούν και να ανιχνευτούν. Αυτό θα αποτελούσε από μόνο του εμπόδιο για τη βαθύτερη και ουσιαστική χημική ανάλυση ενός δείγματος μόνο με τη βοήθεια των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Παρόλα αυτά δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι η συλλογή των δευτερογενών ηλεκτρονίων δεν προσφέρει επιπρόσθετες πληροφορίες, όσον αφορά στην γενικότερη εικόνα που παρουσιάζει το δείγμα με βάση τη σύστασή του. Είναι σημαντική η

εξάρτηση του συντελεστή δευτερογενών ηλεκτρονίων από τη φύση των μοριακών δεσμών, την ύπαρξη τυχόν ιχνοστοιχείων στο δείγμα και από ατέλειες που παρουσιάζει η κρυσταλλική δομή του δείγματος. Για τους παραπάνω λόγους τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι κατάλληλα για διαπίστωση επιφανειακών ακαθαρσιών, προσμίξεων και άλλων μικρολεπτομερειών που συμπληρώνουν τις βασικές μας γνώσεις για τη σύνθεση του δείγματος [127].

### 7.1.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

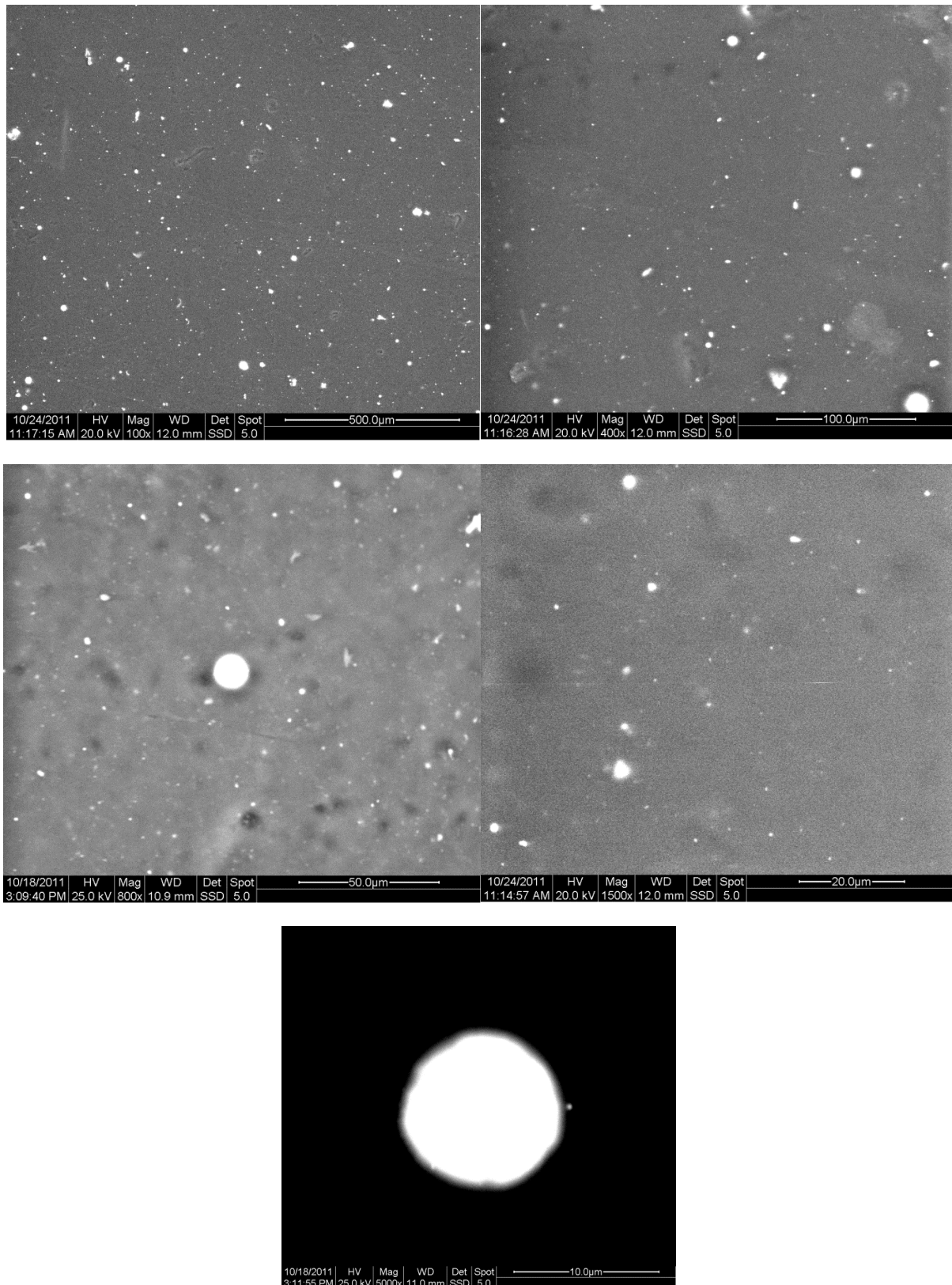
Τα δείγματα πριν τοποθετηθούν στην ειδική υποδοχή (Σχήμα 7.1.2.1) του μηχανήματος SEM, δεν χρειάζονται καμία ιδιαίτερη προετοιμασία. Εκτός του ότι πρέπει να κοπεί ένα κομμάτι μικρού σχήματος ώστε να χωράει στην υποδοχή. Ύστερα, τοποθετείται αγώγιμη κολλητική ταινία από την μία μεριά, για να στερεοποιηθεί στον υποδοχέα και αφού τοποθετηθεί στη συνέχεια επάνω στα εξαρτήματα της βάσης και βιδωθεί γερά είναι έτοιμο προς μέτρηση. Αυτό είναι άλλο ένα πλεονέκτημα της μεθόδου, το πόσο γρήγορα μπορεί να ετοιμαστεί το κάθε δείγμα για να μετρηθεί.

Βέβαια, στη συγκεκριμένη περίπτωση δειγμάτων για να είχαμε ακόμη καλύτερη ποιότητα εικόνων, θα μπορούσε να προηγηθεί ένα στάδιο επιχρυσώσης στην επιφάνεια των δοκιμίων. Αυτή η προεργασία εφαρμόζεται σε περιπτώσεις μονωτικών υλικών (μη αγώγιμων υλικών), όχι μόνο για να προσδώσει αγωγιμότητα σε αυτά, αλλά μιας και είναι μία τεχνική «σκίασης». Με τον όρο «σκίαση», εννοούμε ότι αυξάνει την αντίθεση (contrast), οπότε έτσι το οπτικό αποτέλεσμα είναι πολύ καλύτερο και με περισσότερες λεπτομέρειες [25]. Οπότε όταν έχει προηγηθεί επιχρυσώση, μπορούμε μιας και έχουμε πολύ καλύτερη δυνατότητα ευκρίνειας να πάρουμε εικόνες αρκετά μεγάλων μεγεθύνσεων. Ενώ τώρα που δεν εφαρμόσαμε το στάδιο της επιμετάλλωσης με χρυσό, οι μεγεθύνσεις δεν μπορούσαν να είναι μεγαλύτερες του x5000. Όμως οι πληροφορίες που θέλαμε να πάρουμε από τις εικόνες SEM, προκύπτουν και από τα μη-επιχρυσωμένα δοκίμια.

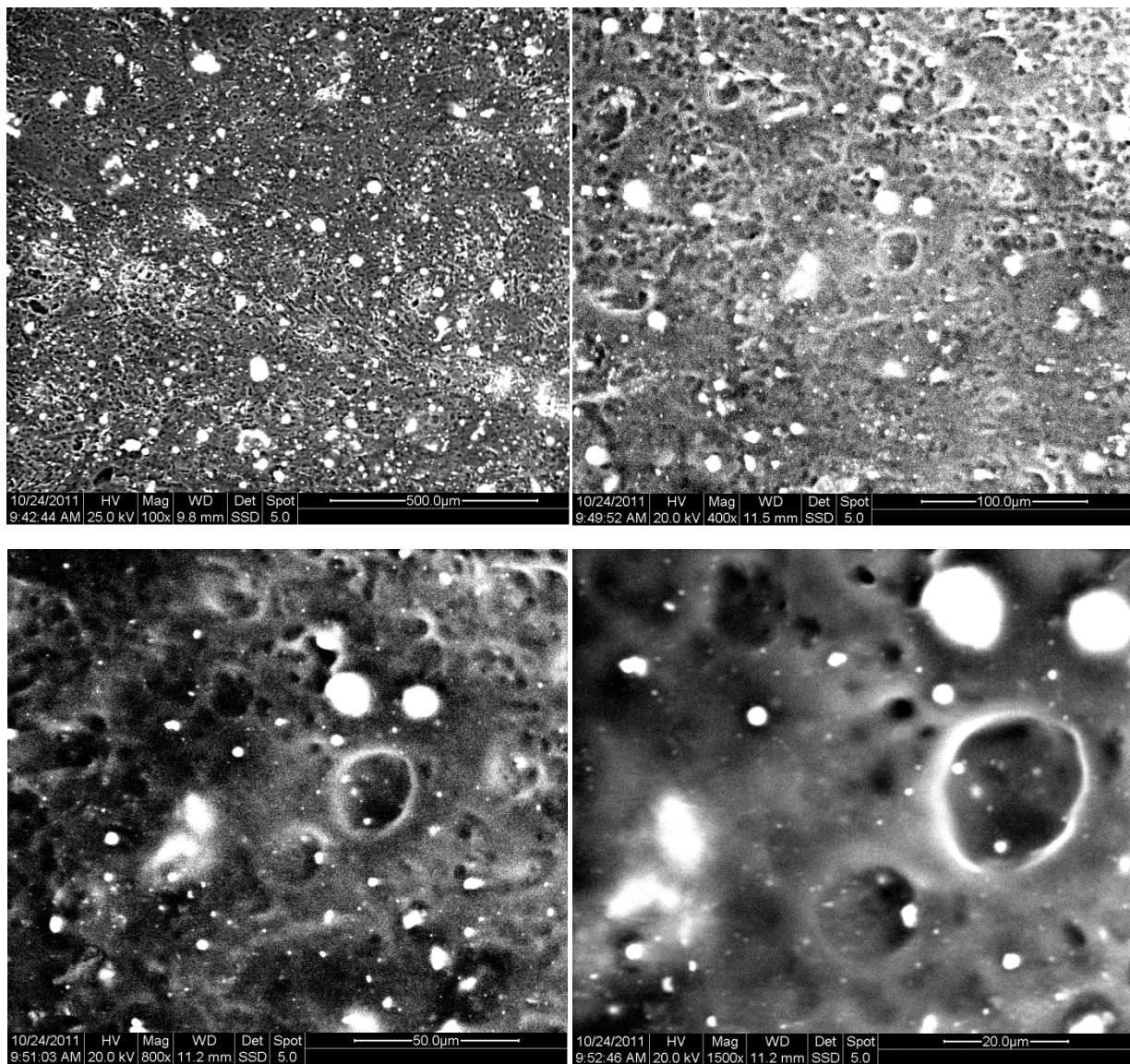


**Σχήμα 7.1.2.1:** Τοποθέτηση δοκιμίου με πολυμερική μήτρα MA6AA4, στη διάταξη SEM

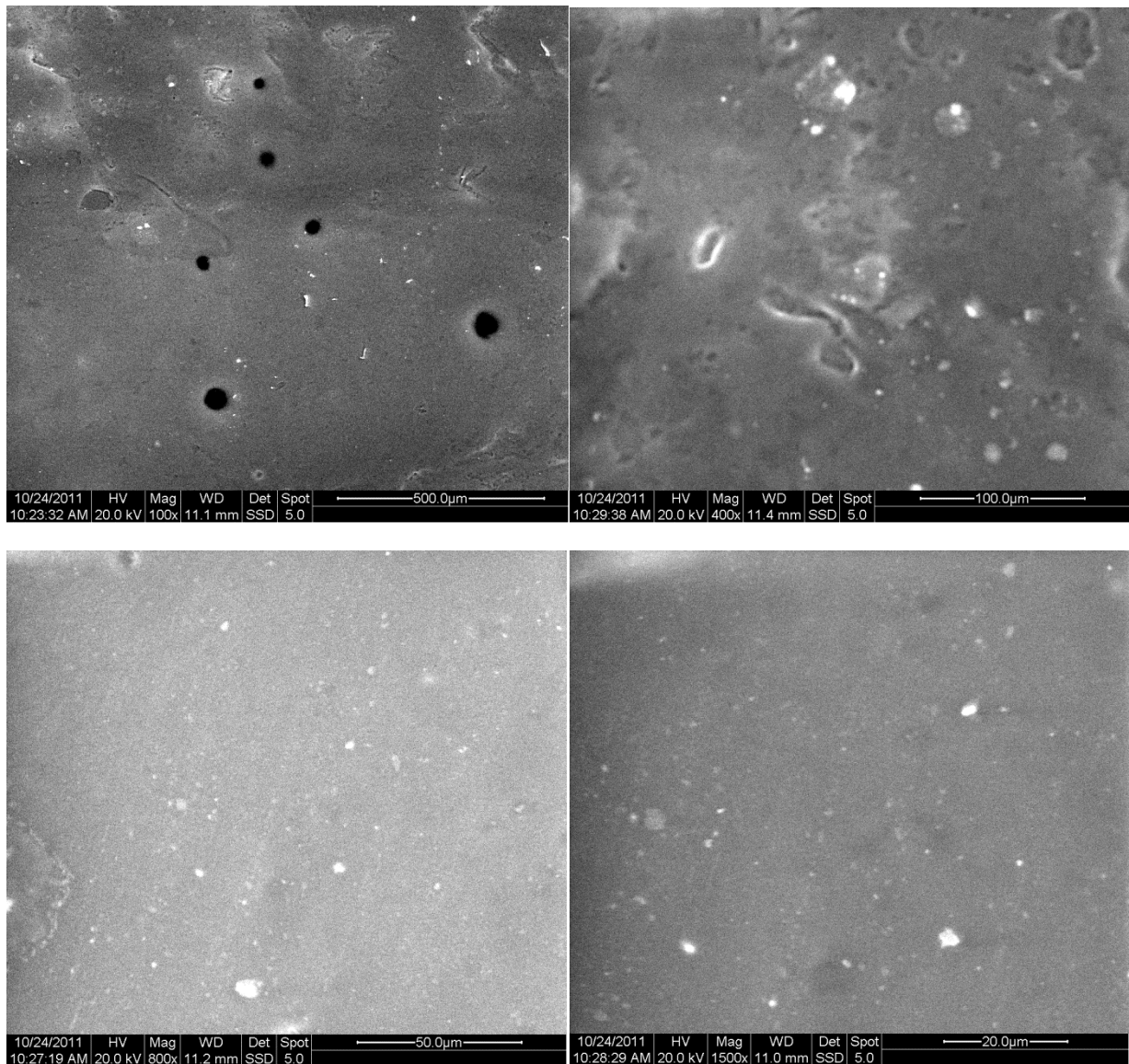
## 7.1.3 Εικόνες SEM



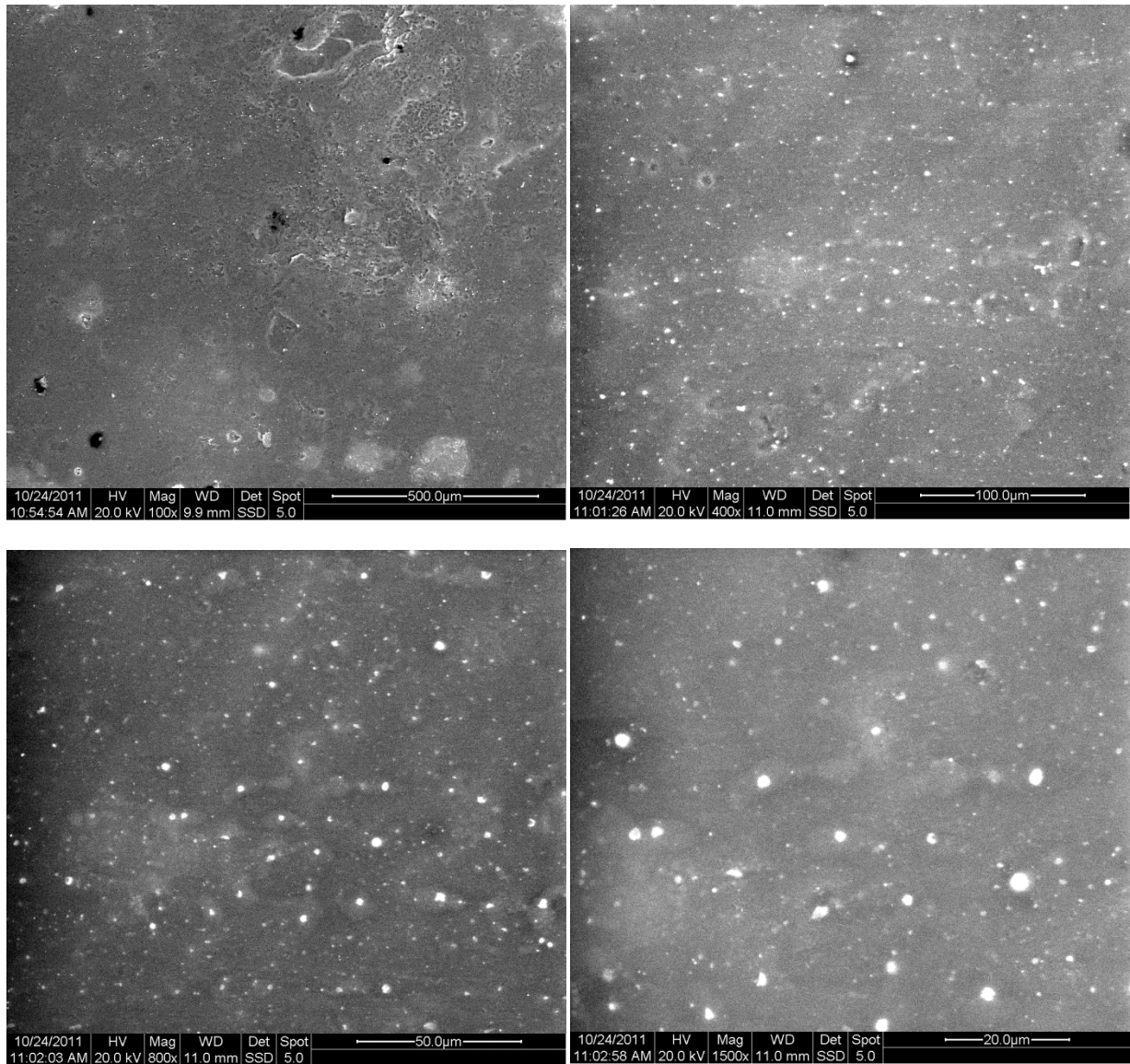
**Σχήμα 7.1.3.1:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε μεγεθύνσεις x100, x400, x800, x1500, x5000 για το δοκίμιο του εμπορικού πολυεστέρα με περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο 5% w/w



**Σχήμα 7.1.3.2:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε μεγεθύνσεις x100, x400, x800, x1500, για το δοκίμιο του εμπορικού πολυεστέρα με περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο 20% w/w



**Σχήμα 7.1.3.3:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε μεγεθύνσεις x100, x400, x800, x1500, για το δοκίμιο του MA6AA4 πολυεστέρα με περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο 5% w/w

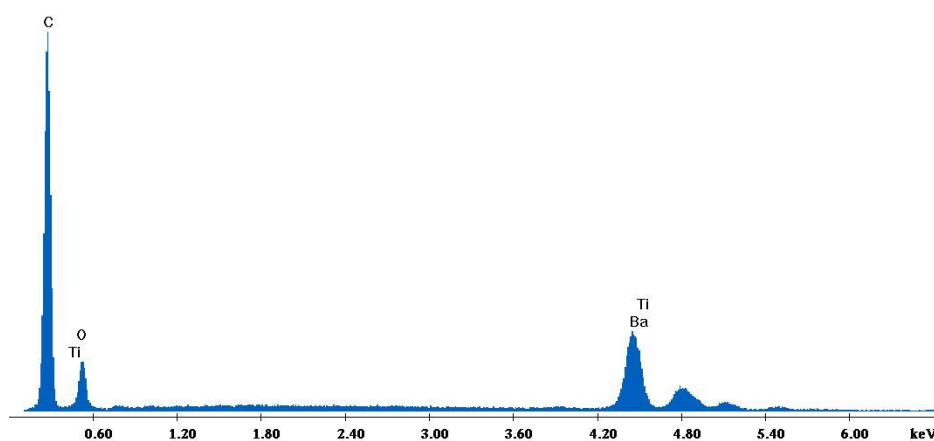


**Σχήμα 7.1.3.4:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), σε μεγεθύνσεις x100, x400, x800, x1500, για το δοκίμιο του MA6AA4 πολυεστέρα με περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο 20% w/w

## 7.1.4 Μετρήσεις EDAX

**Πίνακας 7.1.4.1:** Μετρήσεις EDAX, για το δοκίμιο με πολυμερική μήτρα εμπορικού πολυεστέρα και περιεκτικότητα 5% w/w σε τιτανικό βάριο

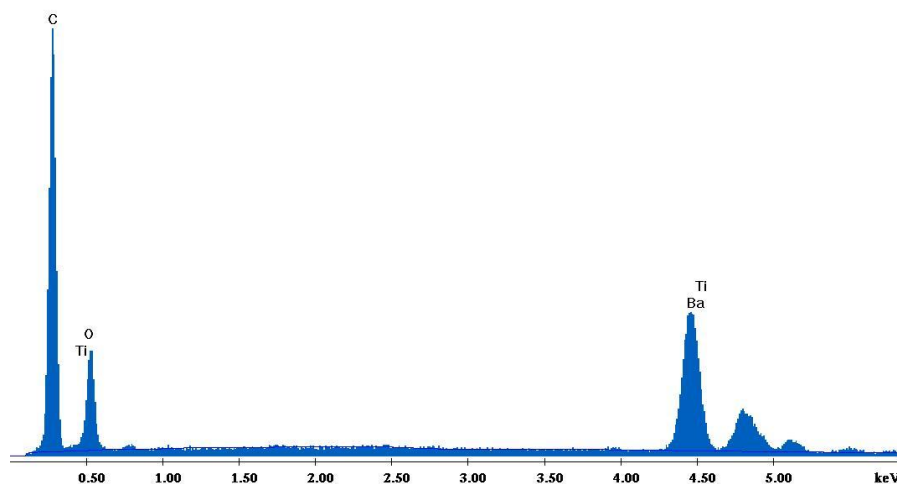
Χημικό Στοιχείο	C(K)	O(K)	Ba(L)	Ti(L)	Σύνολο
Ποσοστό επί τοις %	48,10	8,66	35,41	7,83	100.00



**Σχήμα 7.1.4.1:** Σύσταση κόκκου BaTiO<sub>3</sub> (δοκίμιο: εμπορικής μήτρας, με 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>)

**Πίνακας 7.1.4.2:** Μετρήσεις EDAX, για το δοκίμιο με πολυμερική μήτρα εμπορικού πολυεστέρα και περιεκτικότητα 20% w/w σε τιτανικό βάριο

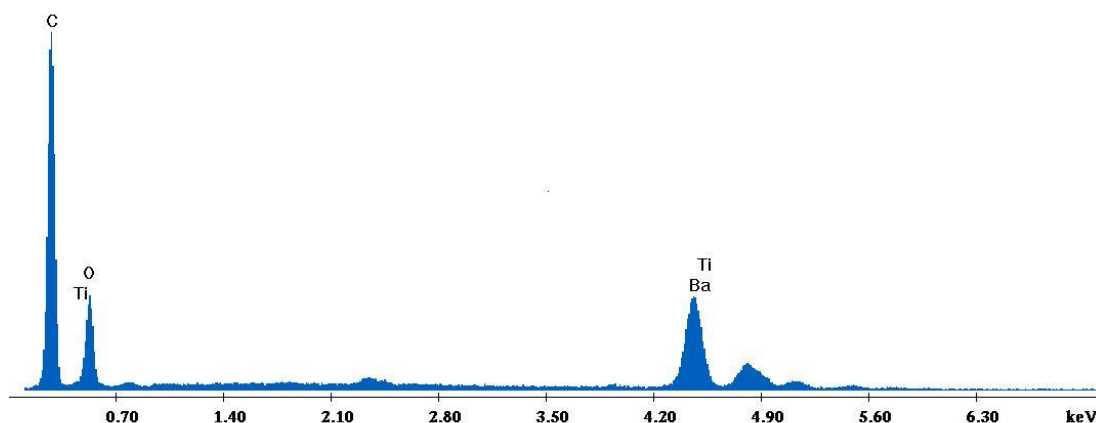
Χημικό Στοιχείο	C(K)	O(K)	Ba(L)	Ti(L)	Σύνολο
Ποσοστό επί τοις %	36,81	12,98	40,48	9,73	100.00



**Σχήμα 7.1.4.2:** Σύσταση κόκκου BaTiO<sub>3</sub> (δοκίμιο: εμπορικής μήτρας, με 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>)

**Πίνακας 7.1.4.3:** Μετρήσεις EDAX, για το δοκίμιο με πολυμερική μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα και περιεκτικότητα 5% w/w σε τιτανικό βάριο

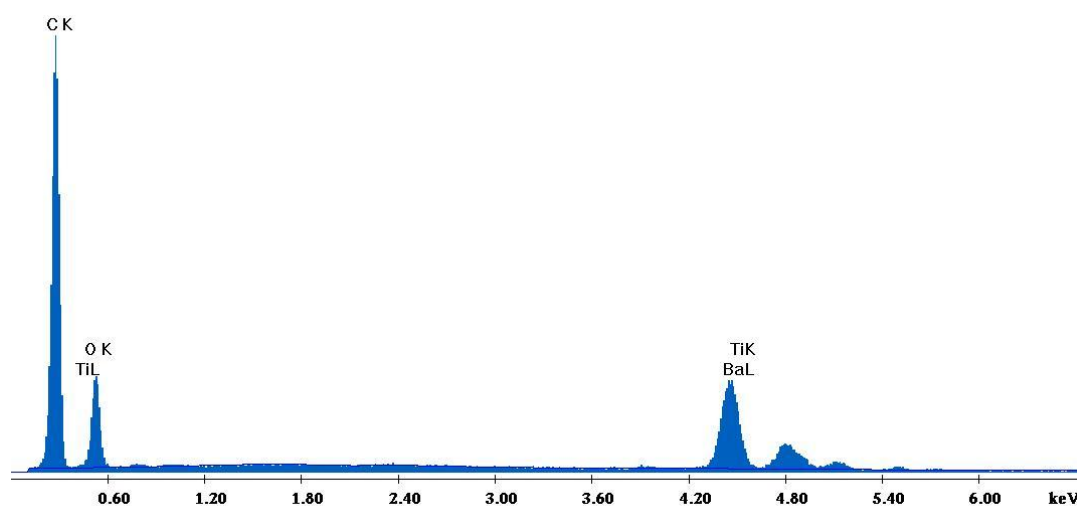
Χημικό Στοιχείο	C(K)	O(K)	Ba(L)	Ti(L)	Σύνολο
Ποσοστό επί τοις %	39,72	15,70	33,55	11,03	100.00



**Σχήμα 7.1.4.3:** Σύσταση κόκκου BaTiO<sub>3</sub> (δοκίμιο: MA6AA4 μήτρας, με 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>)

**Πίνακας 7.1.4.4:** Μετρήσεις EDAX, για το δοκίμιο με πολυμερική μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα και περιεκτικότητα 20% w/w σε τιτανικό βάριο

Χημικό Στοιχείο	C(K)	O(K)	Ba(L)	Ti(L)	Σύνολο
Ποσοστό επί τοις %	43,58	15,60	31,87	8,95	100.00



**Σχήμα 7.1.4.4:** Σύσταση κόκκου BaTiO<sub>3</sub> (δοκίμιο: MA6AA4 μήτρας, με 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>)



### 7.1.5 Σχολιασμός εικόνων SEM-Συμπεράσματα

Όπως φαίνεται και από τις παραπάνω εικόνες SEM, πάρθηκαν οι εικόνες των δοκιμίων με 5% w/w και 20% w/w σε τιτανικό βάριο και από τα δύο είδη πολυεστέρων, οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές για δοκίμια με χαμηλό και υψηλό ποσοστό σε τιτανικό βάριο. Στόχος ήταν μέσω των εικόνων SEM, να «δούμε» πως είναι η κατανομή-διασπορά των σωματιδίων του τιτανικού βαρίου στην εκάστοτε πολυμερική μήτρα, για να αποφανθούμε εάν πρόκειται για ομοιογενές υλικό ή όχι. Επίσης μπορεί να υπολογιστούν τα εύρη των συσσωματωμάτων των σωματιδίων του τιτανικού βαρίου που είχαν δημιουργηθεί κατά τη διαδικασία της κατασκευής και σκλήρυνσης των σύνθετων υλικών. Καθώς και όποια άλλα χαρακτηριστικά προέκυπταν και θα είχαν ενδιαφέρον σχετικά με το υλικό (σχήμα σφαιριδίων, γενική μορφολογία επιφάνειας κλπ). Ένα ακόμα χαρακτηριστικό των εικόνων SEM είναι το γεγονός ότι η πληροφορία που μεταφέρουν αντιστοιχεί σε ένα πολύ μικρό σημείο του δοκιμίου, για αυτό το λόγο θεωρούμε ότι αυτή η περιοχή που «φωτογραφίζουμε», αντιστοιχεί σε ένα χαρακτηριστικό σημείο του δοκιμίου (ανίχνευση τοπικού χαρακτήρα). Τέλος, μέσω των μετρήσεων EDAX (Element Dispersive X-Ray Analysis), θα επιτευχθεί στη συνέχεια μία μελέτη της ποσότητας του κάθε χημικού στοιχείου στο εκάστοτε σημείο (σύσταση του δοκιμίου), με σκοπό τον ποιοτικό έλεγχο του υλικού.

Οι εικόνες SEM, ελήφθησαν μέσω του μηχανήματος FEI, QUANTA, EDAX, σε τάση από 20-25kV. Ενώ το τιτανικό βάριο, άρχισε να γίνεται διακριτό στην οθόνη για μεγέθυνση x100.

Σύμφωνα με τις εικόνες των τεσσάρων δοκιμίων, σχετικά με την διασπορά μπορεί να σχολιαστεί το γεγονός ότι για όλα τα δοκίμια είναι αρκετά ικανοποιητική. Δηλαδή τα δοκίμια είναι ομοιογενή σε όλα τα σημεία όπου μελετήθηκαν, κάτι το οποίο είναι αποτέλεσμα αποτελεσματικής ανάμειξης καθώς και διατήρησης αυτής κατά το στάδιο της σκλήρυνσης και στερεοποίησης των δοκιμίων.

Σαν γενική παρατήρηση, πρέπει να αναφερθεί ότι σύμφωνα με τις εικόνες, ένα δείγμα σύνθετου υλικού αυτής της σύστασης (πολυεστέρας-τιτανικό βάριο), έχει την εξής εικόνα: Ο πολυεστέρας αντιστοιχεί στο σκουρόχρωμο φόντο, στο οποίο διαφαίνεται και η μορφολογία της επιφάνειας του υλικού. Ενώ το τιτανικό βάριο, αντιστοιχεί στα άσπρα σφαιρίδια που διακρίνονται στις εικόνες, όπου το σχήμα τους είναι πάντα σφαιρικό, χωρίς αποκλίσεις.

Αναφορικά με τη μορφολογία της επιφάνειας των δύο ειδών δοκιμίων (ανάλογα με το είδος του πολυεστέρα), μπορούν να γίνουν οι εξής επισημάνσεις: Το δοκίμιο με 5% w/w σε τιτανικό βάριο (εμπορικός πολυεστέρας), αποτελείται από μία αρκετά επίπεδη επιφάνεια, με πολύ μικρού εύρους και αριθμού αυλακώσεις. Σε αντίθεση το δοκίμιο 20% w/w σε τιτανικό βάριο, έχει πιο έντονες αυλακώσεις, οι οποίες όμως είναι επιφανειακές και δεν διαπερνούν την μάζα του δοκιμίου. Οι αιτία δημιουργίας αυτών των αυλακώσεων πολύ μικρού βάθους, είναι η χρήση της πολύ-βινυλικής-αλκοόλης (PVA), ως αντικολλητικής ουσίας. Διότι εξαιτίας της πίεσης που ασκήθηκε και του

είδους των καλουπιών (κλειστού τύπου καλούπια) δεν υπήρχε διέξοδος του PVA, οπότε μιας και εγκλωβίστηκε αναγκαστικά δημιούργησε αυτού του είδους τις μικρές αλλά επιφανειακές αυλακώσεις.

Όσο για την μορφολογία των δοκιμίων του MA6AA4 πολυεστέρα, για το δοκίμιο με 5% w/w σε τιτανικό βάριο, ισχύει ότι τώρα υπάρχουν δύο είδη αλλοιώσεων της ομαλότητας της επιφάνειας. Η πρώτη είναι οι αυλακώσεις πολύ μικρού βάθους και όπως και πριν οφείλονται στο PVA. Το δεύτερο είδος όμως είναι τρύπες με αισθητά μεγαλύτερο βάθος από τις αυλακώσεις, όπου δεν γίνεται διακριτό εάν διαπερνούν όλη τη μάζα του δοκιμίου ή σε κάποιο βάθος τελικά σταματούν. Το σίγουρο είναι ότι αυτό το πορώδες, δεν επηρεάζει καταστροφικά την μηχανική συμπεριφορά του υλικού, μιας και όπως φάνηκε από τις μηχανικές μετρήσεις τα δοκίμια του MA6AA4 πολυεστέρα, παρουσιάζουν ελαστομερική συμπεριφορά και δεν αστοχούν στην κάμψη. Ενώ εάν είχαμε αυλακώσεις ή τρύπες που διαπερνούσαν όλη τη μάζα του υλικού, θα δρούσαν ως σημεία έναρξης ρωγμής και στη συνέχεια λόγω συγκέντρωσης τάσεων θα κατέληγαν τελικά σε αστοχία του υλικού εξαιτίας της διάδοσής τους [1], κάτι το οποίο δεν συνέβη. Αυτού του είδους οι τρύπες ίσως να οφείλονται στην εξάτμιση κάποιων μη-συμπολυμερισμένων μορίων στυρενίου, τα οποία κατά την έξοδο τους από τη μάζα του υλικού σχημάτισαν αυτές τις τρύπες. Μία ακόμα παρατήρηση είναι ότι το δοκίμιο με 20% w/w σε τιτανικό βάριο δεν παρουσιάζει διαφοροποίηση στον αριθμό και το ποσοστό των τρυπών, αντίθετα εμφανίζει την ίδια εικόνα με το δοκίμιο με 5% w/w σε τιτανικό βάριο. Το ίδιο ισχύει και για τον αριθμό και το ποσοστό των αυλακώσεων, σε αντίθεση με τα δύο δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα, τα οποία διέφεραν μεταξύ τους.

Τέλος, σχετικά με τη μορφολογία των δοκιμίων υπάρχει και μία ομοιότητα σχετικά με το τιτανικό βάριο. Αυτή έγκειται στο προφανές γεγονός ότι η παρουσία του τιτανικού βαρίου είναι πολύ έντονη στα δύο δοκίμια με 20% w/w σε τιτανικό βάριο σε σχέση με αυτά με 5% w/w σε τιτανικό βάριο.

Ένα ακόμα σημαντικό θέμα, σε σχέση με το τιτανικό βάριο, το οποίο μπορεί να φανεί μέσω των εικόνων SEM, είναι το φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Αν και χρησιμοποιούνται σωματίδια τιτανικού βαρίου στην κλίμακα των nano ( $10^{-9}$  m), παρόλα αυτά λόγω αυτού του φαινομένου που λαμβάνει χώρα τελικά εκτός των νανο-σωματιδίων δημιουργούνται και μικρο-σωματίδια (micro,  $10^{-6}$  m) τιτανικού βαρίου, τα οποία πάλι δημιουργούν σφαιρικού σχήματος συσσωματώματα (agglomerates). Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση είναι ότι φαίνεται πως με την αύξηση του ποσοστού σε τιτανικό βάριο, αυξάνεται και η τάση προς συσσωμάτωση των κόκκων του τιτανικού βαρίου.

Για αυτό το λόγο υπολογίζουμε, μέσω της κλίμακας, τη διάμετρο αντιπροσωπευτικού αριθμού σωματιδίων τιτανικού βαρίου σε κάθε εικόνα, και ξέρουμε έτσι τι εύρη διαμέτρων έχουμε στο κάθε δοκίμιο (θεωρώντας ότι το σημείο που πάρθηκε η φωτογραφία είναι αντιπροσωπευτικό όλης της επιφάνειας του δοκιμίου). Στον Πίνακα 7.1.5.1, φαίνονται τα εύρη διαμέτρου των σωματιδίων του τιτανικού βαρίου για το καθένα από τα τέσσερα δοκίμια που εξετάστηκαν.

**Πίνακας 7.1.5.1:** Εύρη διαμέτρων σωματιδίων τιτανικού βαρίου

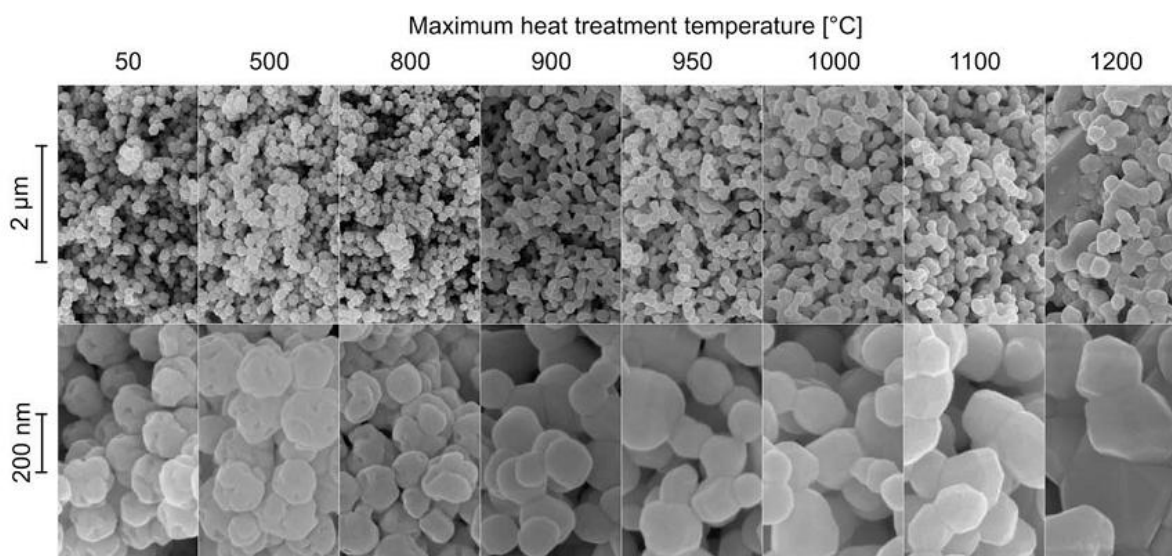
A/A	1	2	3	4
<b>Ποσοστό σε τιτανικό βάριο w/w</b>	5	20	5	20
<b>Είδος πολυμερικής μήτρας</b>	Εμπορικός πολυεστέρας	Εμπορικός πολυεστέρας	MA6AA4 πολυεστέρας	MA6AA4 πολυεστέρας
<b>Εύρος διαμέτρου σωματιδίων τιτανικού βαρίου</b>	<100 nm-39.600 nm	<100 nm-15.263 nm	<100 nm-3.333 nm	<100 nm-3.448 nm

Τα συμπεράσματα λοιπόν που προκύπτουν από τη μελέτη του Πίνακα 7.1.5.1 είναι αρκετά ενδιαφέροντα. Πρώτα από όλα πρέπει όμως να επεξηγηθεί το γεγονός ότι σαν ελάχιστη τιμή διαμέτρου των σφαιριδίων έχει τοποθετηθεί ο αριθμός των 100nm και κάτω για όλα τα δοκίμια. Αυτό οφείλεται στο ότι το φύλλο ταυτότητας του υλικού από την Sigma Aldrich, δίνεται το μέγεθος των σφαιριδίων ως μικρότερα των 100nm. Σχετικά με τον πολυεστέρα MA6AA4, παρατηρούμε μία σχεδόν ίδια κατανομή της διαμέτρου των σφαιριδίων του τιτανικού βαρίου, αλλά και αρκετά μικρότερες μέγιστες διαμέτρους συσσωματώσεων σε σχέση με τον εμπορικό πολυεστέρα. Σε αντίθεση, ο εμπορικός πολυεστέρας παρουσιάζει επίσης μία σημαντική διαφορά κατανομής από το δοκίμιο με 5% w/w και 20% w/w σε τιτανικό βάριο. Αυτό ίσως να οφείλεται στην υφή (ιξώδες) και σύσταση του πολυεστέρα ή σε καλύτερο ποσοστό ανάμειξης από το ένα δοκίμιο στο άλλο, κατά το στάδιο της ανάμειξης του πολυεστέρα με τη σκόνη τιτανικού βαρίου.

Η πιο σημαντική διαφορά πάντως σχετικά με τη κατανομή της διαμέτρου των σωματιδίων του τιτανικού βαρίου, εμφανίζεται μεταξύ των δύο ειδών πολυμερικής μήτρας και όχι ανάλογα του ποσοστού σε τιτανικό βάριο. Αυτό προφανώς εκτός από την καλύτερη ανάμειξη των πρώτων υλών για την περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα, έχει να κάνει και με τη σύσταση και υφή του. Οδηγούμαστε λοιπόν, στο συμπέρασμα, εάν υποθέσουμε ότι η διαδικασία της ανάμειξης ήταν ακριβώς η ίδια και για τους δύο πολυεστέρες, στο ότι με τον MA6AA4 πολυεστέρα παίρνουμε καλύτερες κατανομές σφαιριδίων τιτανικού βαρίου. Όταν λέμε καλύτερες κατανομές για την περίπτωση των συγκεκριμένων σύνθετων υλικών, εννοούμε με την μικρότερη επιρροή του φαινομένου της συσσωμάτωσης και άρα μικρότερες διαμέτρους (πιο κοντά στα 100nm).

Όπως έχει αναφερθεί και στην παράγραφο του Θεωρητικού Υποβάθρου, τα ηλεκτρόνια που τελικά συνεισφέρουν στην δημιουργία των εικόνων SEM είναι δύο ειδών: τα οπισθοσκεδαζόμενα και τα δευτερογενή. Οι εικόνες των παραπάνω σχημάτων προέρχονται όλες από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, μιας και αυτά σύμφωνα με τη θεωρία μεταφέρουν και το μεγαλύτερο ποσοστό πληροφορίας αφού καταφέρνουν να φτάσουν σε μεγαλύτερο βάθος σε σχέση με τα δευτερογενή. Για αυτόν τον λόγο σε συνδυασμό με το γεγονός της χαμηλής αγωγιμότητας των δοκιμίων οι εικόνες που πάρθηκαν από τα δευτερογενή αλλά και από το συνδυασμό των εικόνων από τα δύο είδη ηλεκτρονίων ήταν αισθητά πιο θολές. Σε αυτό το σημείο (όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω) θα βοηθούσε η επιμετάλλωση με χρυσό της μίας επιφάνειας του δείγματος. Με αυτόν τον τρόπο όχι μόνο περισσότερα ηλεκτρόνια θα οπισθοσκεδάζονταν αλλά θα παράγονταν και περισσότερα δευτερογενή ηλεκτρόνια λόγω των ηλεκτρονίων της επιφανειακής αγωγιμότητας που θα πρόσδιδαν στην επιφάνεια τα άτομα χρυσού (Au) και οι εικόνες δεν θα ήταν θολές αλλά πολύ καλής ποιότητας.

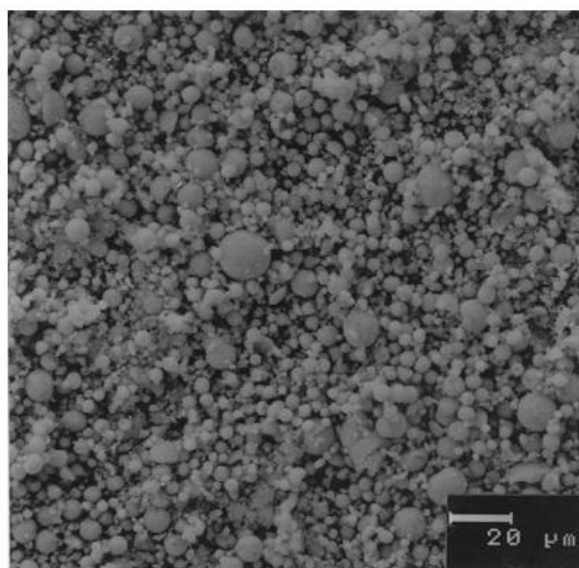
Σε σχέση με την διεθνή βιβλιογραφία, αναφορικά με το σχήμα και τη μορφολογία των σφαιριδίων του τιτανικού βαρίου, μπορούν να γίνουν τα εξής σχόλια: Το σχήμα των σφαιριδίων, εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη μέγιστη θερμοκρασία που τελικά θα επιτευχθεί, μέσω της διαδικασίας της σκλήρυνσης των δοκιμίων [128]. Αυτό φαίνεται και στο Σχήμα 7.1.5.1, όπου ενώ μέχρι τους 900°C, διατηρείται το καθαρά σφαιρικό σχήμα με μικρά βαθουλώματα στην επιφάνεια των σφαιρών, από αυτό το σημείο και πάνω αρχίζουν να σχηματίζονται «λαιμοί» μεταξύ των σφαιριδίων, κάτι το οποίο σχετίζεται με το φαινόμενο της διάχυσης [128], [129].



**Σχήμα 7.1.5.1:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), από κόκκους τιτανικού βαρίου συναρτήσεως της θερμοκρασίας σκλήρυνσης του σύνθετου υλικού [128]

Αυτό το φαινόμενο που οπτικά φαίνεται ως συσσωμάτωμα, λαμβάνει χώρα σε όλα τα είδη ανόργανων ενώσεων (κεραμικά), όπως είναι το τιτανικό βάριο, και ονομάζεται πυρροσυσσωμάτωση [129], [130]. Γεγονός είναι πως η διασπορά των νανοσωματιδίων καθώς και το ποσοστό της συσσωμάτωσης είναι δύο σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τα διεπιφανειακά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα [28]. Αυτό το φαινόμενο (πυρροσυσσωμάτωση) για το τιτανικό βάριο συμβαίνει για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 900°C, όπου από εκεί και πέρα εμφανίζονται και σημαντικές αλλαγές στο σχήμα, το χρώμα καθώς και στη πυκνότητα των κόκκων τιτανικού βαρίου [128], [129]. Επίσης παρατηρείται αλλαγή της αγωγιμότητας των σφαιριδίων όπου από μονωτές που είναι μετατρέπονται σε ημιαγωγούς τύπου-n [129].

Τόσο από τις εικόνες των δοκιμών των πολυεστέρων με το τιτανικό βάριο (Σχήματα 7.1.3.1-7.1.3.4), όσο και από τις εικόνες του Σχήματος 7.1.5.1, γίνεται ξεκάθαρο ότι το σχήμα των νανο-σφαιριδίων του τιτανικού βαρίου για θερμοκρασίες σκλήρυνσης μέχρι τους 900 °C είναι σφαιρικό. Στο Σχήμα 7.1.5.2, που ακολουθεί φαίνεται μία πολύ καθαρή εικόνα των σφαιριδίων, από δοκίμιο το οποίο έχει προφανώς επιχρυσωθεί (γίνεται αμέσως αισθητή η διαφορά της ποιότητας της εικόνας μέσω επιχρύσωσης ή όχι του δοκιμίου).



**Σχήμα 7.1.5.2:** Εικόνες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), από κόκκους τιτανικού βαρίου [131]

### 7.1.6 Σχολιασμός μετρήσεων EDAX-Συμπεράσματα

Γενικά με τη μέθοδο EDAX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) ή αλλιώς EDS (Energy Dispersive Spectrometry), ανιχνεύονται-ταυτοποιούνται χημικά στοιχεία της επιφάνειας του δοκιμίου.

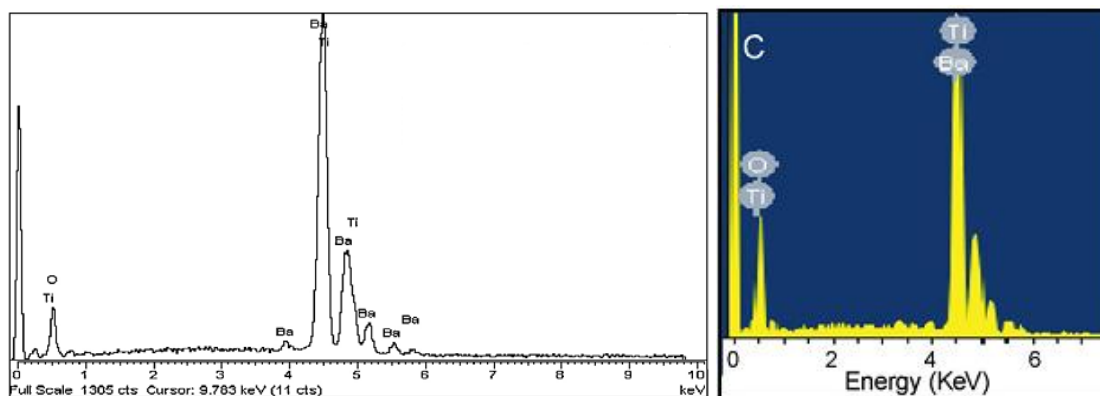
Σαν πρώτο σχόλιο το οποίο πρέπει να γίνει σχετικά με τη μελέτη της σύστασης των δοκιμών μέσω του EDAX, είναι ότι όλες οι μετρήσεις έχουν προκύψει όχι από

σάρωση (scanning) μίας ευρείας περιοχής του εκάστοτε δοκιμίου, αλλά από μελέτη σύστασης συγκεκριμένου σημείου (spot). Όσο για την επιλογή αυτού του σημείου, όλες τις φορές είχε να κάνει με την άσπρη σφαίρα που αντιστοιχεί, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο τιτανικό βάριο (Σχήμα 7.1.3.1, για μεγέθυνση x5000).

Παρατηρώντας λοιπόν, όλες τις μετρήσεις EDAX από το κάθε δοκίμιο, συμπεραίνουμε ότι σε όλα τα δοκίμια σημαντικό ποσοστό αντιστοιχεί στο χημικό στοιχείο του άνθρακα (C), μιας και υπάρχει η πολυμερική μήτρα η οποία είναι οργανικό πολυμερές (δηλαδή υπάρχει σε πολύ μεγάλο ποσοστό άνθρακα). Επίσης όπως αναφέρεται και στην παράγραφο με το Σχολιασμό των μετρήσεων FTIR, άνθρακας πολλές φορές μπορεί να ανιχνευτεί σε κάποιο ποσοστό μέσα στη σκόνη του τιτανικού βαρίου, ως υπολείμματα από το ανθρακικό βάριο ( $\text{BaCO}_3$ ) τα οποία δεν αντέδρασαν προς σχηματισμό τιτανικού βαρίου. Το ποσοστό του άνθρακα στη μελέτη σύστασης σημείου κυμαίνεται περίπου από 36-48%. Ακολουθεί το βάριο (Ba) με ποσοστό που κυμαίνεται περίπου από 31-40%, το οξυγόνο (O) από 8-15% και το τιτάνιο (Ti) από 7-11%. Αυτά τα τρία στοιχεία είναι και τα αναμενόμενα βάση του χημικού τύπου του τιτανικού βαρίου ( $\text{BaTiO}_3$ ), βέβαια αυτά τα εκατοστιαία ποσοστά δεν αντιστοιχούν στην πραγματική στοιχειομετρία της ένωσης, διότι έχει να κάνει με το σημείο που έγινε η ποσοτική αυτή ανάλυση.

Κάτι το οποίο αξίζει να σημειωθεί ακόμα είναι το γεγονός ότι για τα στοιχεία βάριο και τιτάνιο η ανίχνευσή τους δεν έγινε από ηλεκτρόνια της K στιβάδας όπως στον άνθρακα και το οξυγόνο, αλλά από ηλεκτρόνια της L στιβάδας. Αυτό οφείλεται στο ότι αυτά τα δύο στοιχεία έχουν μεγάλους ατομικούς αριθμούς (A.A.(C)=6, A.A.(O)=8, ενώ A.A.(Ba)=56, A.A.(Ti)=22) [132], οπότε και αρκετές κατειλημμένες στιβάδες με ηλεκτρόνια. Έτσι είναι πολύ πιο εύκολο, λόγω πιο ασθενών δυνάμεων έλξης των πιο εξωτερικά ευρισκόμενων ηλεκτρονίων, να απομακρυνθούν ηλεκτρόνια από αυτές τις στιβάδες σε σχέση με αυτές που βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα του στοιχείου.

Σύμφωνα και με την διεθνή βιβλιογραφία το τιτανικό βάριο, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις ανιχνεύεται ακριβώς με αυτή τη μορφή διαγραμμάτων EDAX όπως στα Σχήματα 7.1.4.1-7.1.4.4 από τις μετρήσεις των δοκιμίων πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου. Δηλαδή το βάριο και το τιτάνιο ανιχνεύονται μέσω ηλεκτρονίων της στιβάδας L, ενώ το οξυγόνο και ο άνθρακας μέσω της στιβάδας K. Παρατηρώντας λοιπόν τα διαγράμματα EDAX του Σχήματος 7.1.6.1 [133], [134], τα οποία προέρχονται από άλλες παρόμοιες μελέτες EDAX σκόνης τιτανικού βαρίου, παρατηρούμε ότι έχουν την ίδια μορφή (το ίδιο αποτύπωμα EDAX).

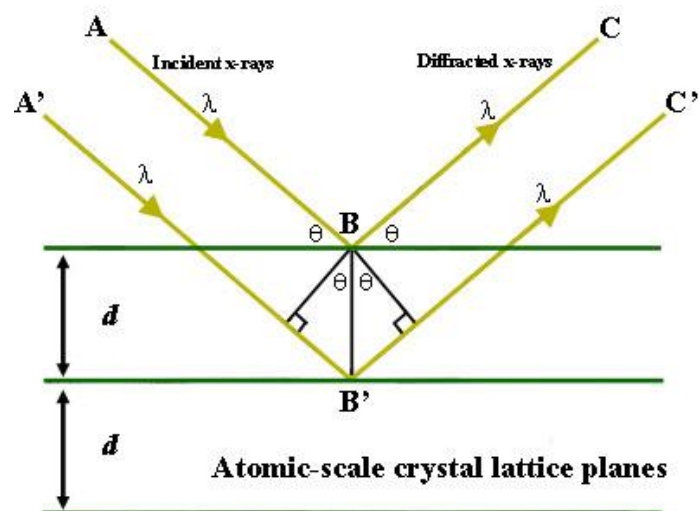


**Σχήμα 7.1.6.1:** Εικόνες μελέτης της σύστασης μέσω EDAX, από κόκκους τιτανικού βαρίου [133], [134]

## 7.2 Περίθλαση Ακτίνων X (XRD: X-Ray Diffraction)

### 7.2.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Οι ακτίνες-X είναι μία μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία έχει υψηλές τιμές ενέργειας και μικρά μήκη κύματος. Το μήκος κύματος των ακτίνων-X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών κυψελίδων των κρυστάλλων, δηλαδή των αποστάσεων μεταξύ ατόμων στα στερεά [1], [125]. Όταν μία δέσμη ακτίνων-X πέφτει πάνω σε έναν κρύσταλλο εισχωρεί σε ένα στερεό υλικό και ένα τμήμα αυτής της δέσμης θα σκεδαστεί προς όλες τις διευθύνσεις από τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν σε κάθε άτομο ή ιόν που βρίσκεται στην πορεία της [1]. Αυτό ουσιαστικά πραγματοποιείται αφού η προσπίπτουσα δέσμη διεγείρει τα άτομα του υλικού προς εκπομπή σύμφωνης ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Τα κύματα που εκπέμπονται συμβάλλουν μεταξύ τους εκλεκτικά μόνο προς ορισμένες διευθύνσεις. Το φαινόμενο αυτό καλείται περίθλαση των ακτίνων-X από κρύσταλλο και ανάγεται στο πρόβλημα της αλληλεπίδρασης ακτίνων-X και ύλης [135].



Σχήμα 7.2.1.1: Περίθλαση ακτίνων-X, από επίπεδα ατόμων [136]

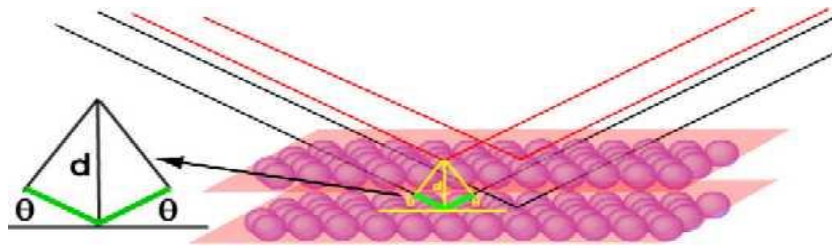
Η απλοποιητική προσέγγιση του Bragg, βασίζεται στην υπόθεση ότι τα στρώματα ατόμων συνιστούν κρυσταλλικά επίπεδα που συμπεριφέρονται ως ημιδιαφανή κάτοπτρα στην ακτινοβολία X (Σχήματα 7.2.1.1 και 7.2.1.2): κάποιες από τις «ακτίνες» που προσπίπτουν σε ένα κρυσταλλικό ανακλώνται ενώ οι υπόλοιπες διέρχονται μέσω του επιπέδου αυτού για να ανακλασθούν από τα επόμενα, διαδοχικά παράλληλα επίπεδα. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg, μια οικογένεια πλεγματικών επιπέδων  $hkl$  με διαχωριστική απόσταση  $d$  (Σχήμα 7.2.1.1), που δέχεται μονοχρωματική ακτινοβολία υπό ορισμένη γωνία  $\theta$ , θα δίνει εποικοδομητική συμβολή όταν:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (7.2.1)$$

Αυτό σημαίνει, πως η «διαφορά πορείας» [ $2d\sin(\theta)$ ] μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα  $hkl$  πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο ( $n$ ) του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) της ακτινοβολίας. Γενικά, ισχύει ότι όσο μικρότερη είναι η απόσταση  $d$ , τόσο μεγαλύτερη είναι η παρατηρούμενη γωνία ανάκλασης  $\theta$ . Συνεπώς οι περιθλάσεις από επίπεδα με σχετικά μεγάλους δείκτες Miller αντιστοιχούν σε σχετικά μεγάλες γωνίες ανάκλασης κατά Bragg, γιατί υφίστανται σε πυκνότερη διάταξη παραλληλίας. Η τιμή του  $n$  καθορίζει την τάξη της περίθλασης (για  $n=1$  είναι περίθλαση πρώτης τάξης, για  $n=2$  δεύτερης τάξης κ.ο.κ. [137]).

Για δεδομένη ομάδα πλεγματοειδών επιπέδων, η σχετική ένταση (δηλαδή η ισχύς ακτινοβολίας) των δεσμών περίθλασης που αντιστοιχούν στις διάφορες τάξεις  $n$  καθορίζεται προφανώς από τις χαρακτηριστικές αποστάσεις και γωνίες της κρυσταλλικής δομής, δηλαδή από τη διάταξη των δομικών μονάδων βάσης σε κάθε πλεγματοειδές σημείο του κρυστάλλου. Τέλος, όπως συμπεραίνεται και από την εξίσωση (λόγω του πεδίου τιμών της συνάρτησης του ημιτόνου), φαινόμενα περίθλασης παρατηρούνται γενικά μόνο για μήκη κύματος, για τα οποία ισχύει η παρακάτω ανισότητα [137]:

$$\lambda \leq 2 \cdot d \quad (7.2.2)$$



**Σχήμα 7.2.1.2:** Απεικόνιση επιπέδων ατόμων που συμβαίνει το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X [138]

Όσο για την αρχή λειτουργίας, συνοπτικά θα μπορούσε να αναφερθεί ότι είναι μια σύγχρονη τεχνική κρυσταλλικής μελέτης, η απόκριση της οποίας καταγράφεται από κινούμενο ανιχνευτή ως σειρά «φασματικών» κορυφών σε διάγραμμα έντασης της ακτινοβολίας ανάκλασης συναρτήσει της γωνίας Bragg. Το περιθλασίμετρο είναι ένα ηλεκτρομηχανικό σύστημα σάρωσης, στο οποίο η περιθλώμενη δέσμη παρακολουθείται ηλεκτρονικά από ανιχνευτή ακτινοβολίας. Με τη συγκλίνουσα ακτινοβολία X που χρησιμοποιείται επιτυγχάνεται υψηλή φασματική ανάλυση. Η εστίαση μιας δέσμης ακτίνων X δεν μπορεί βέβαια να επιτευχθεί με το ανάλογο ενός οπτικού φακού εστίασης, και πρακτικά καθίσταται δυνατή με την κατάλληλη

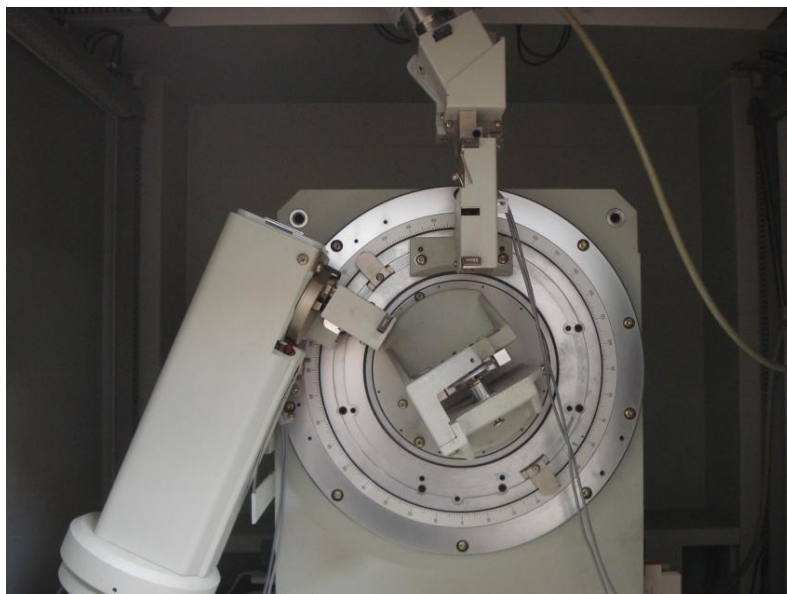


γεωμετρική διευθέτηση της πηγής, του δείγματος και του ανιχνευτή. Για το σκοπό αυτό, ο ανιχνευτής και το δείγμα περιστρέφονται προς την ίδια κατεύθυνση με γωνιακή ταχύτητα  $2\theta^\circ/\text{min}$  και  $\theta^\circ/\text{min}$  αντίστοιχα (Σχήμα 7.2.2.1) [137].

Η βασικότερη χρήση της μεθόδου είναι: α) η ποιοτική ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων ή συστατικών στα υπό εξέταση υλικά [25]. Έτσι, ενώ οι περισσότερες χημικές μέθοδοι ανάλυσης παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τα στοιχεία που υπάρχουν στο δείγμα, η περιθλασιμετρία είναι διαφορετική και ίσως μοναδική στο ότι δείχνει ποιες κρυσταλλικές ενώσεις ή φάσεις είναι παρούσες, χωρίς όμως να δίνει άμεσα πληροφορίες για τη χημική τους σύσταση, β) επιπλέον μέσω της περιθλασιμετρίας μπορεί να προσδιοριστεί η ποσότητα μιας συγκεκριμένης κρυσταλλικής φάσης σε ένα μίγμα αλλά και ο προσδιορισμός του ποσοστού της άμορφης φάσης σε αυτά. Αυτή η δυνατότητα πραγματοποιείται με αρκετά μεγάλη ακρίβεια αν τηρηθεί ορθά η σχετική διαδικασία μέτρησης, η οποία απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων διαγραμμάτων βαθμονόμησης έντασης-ποσοτικής σύστασης [25], [137].

### 7.2.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα φάσματα ακτίνων X, που παρατίθενται στη συνέχεια, προέρχονται από τη σκέτη-καθαρή σκόνη τιτανικού βαρίου, από τα δύο δοκίμια με εμπορικό και MA6AA4 πολυεστέρα (δηλαδή από τα δοκίμια 0% w/w-δύο διαφορετικά είδη πολυεστέρων) καθώς και από τα δοκίμια με 5% w/w και 20% w/w σε τιτανικό βάριο.

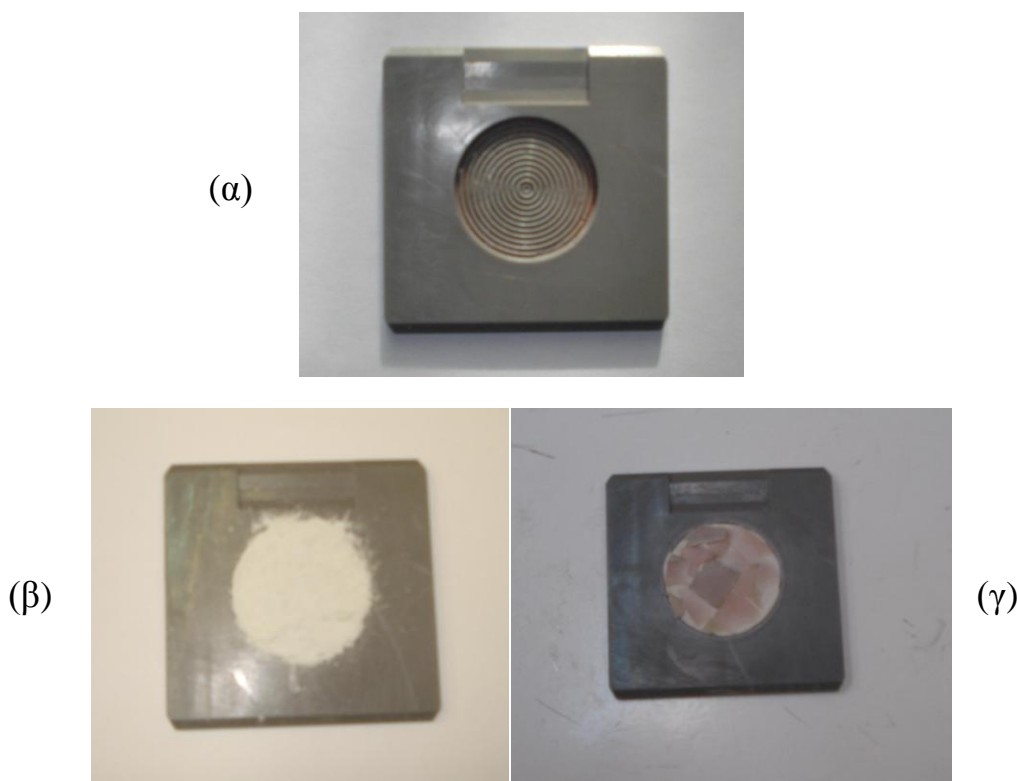


**Σχήμα 7.2.2.1:** Σημείο τοποθέτησης δειγματοφορέα του μηχανήματος XRD μετρήσεων, όπου διακρίνεται ο βραχίονας της πηγής και του ανιχνευτή των ακτίνων-X

Η διαδικασία την οποία ακολουθήσαμε πριν τη τοποθέτηση των δοκιμίων στο μηχάνημα XRD, διαφοροποιούνταν ανάλογα με το είδος του πολυεστέρα. Για τον εμπορικό πολυεστέρα, αρχικά λειοτριβήθηκε, σε γουδί από πορσελάνη, ποσότητα ικανή να γεμίσει την εσοχή του δειγματοφορέα η οποία είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκη (Σχήμα 7.2.2.2.α). Στη συνέχεια, αφού πρώτα ο δειγματοφορέας καθαριστεί λεπτομερώς με ακετόνη, τοποθετείται ειδικό υλικό στην εσοχή του δειγματοφορέα έτσι ώστε να συγκρατεί τη σκόνη. Με αυτόν λοιπόν τον τρόπο, τοποθετείτε η σκόνη του εκάστοτε δοκιμίου, με πάχος επίστρωσης που να μην υπερβαίνει το πάχος του δειγματοφορέα (Σχήμα 7.2.2.2.β). Τέλος, ακολουθεί η τοποθέτηση του δειγματοφορέα με πολύ προσοχή στην ειδική υποδοχή του μηχανήματος XRD (Σχήμα 7.2.2.1).

Σε αντίθεση με τα δείγματα του εμπορικού πολυεστέρα, τα δείγματα του πολυεστέρα MA6AA4, δεν μπορούσαν να λειοτριβηθούν λόγω της ελαστομερικής τους φύσης και μορφολογίας. Για αυτό το λόγο σε αυτήν την περίπτωση τα βήματα προετοιμασίας των δειγμάτων ήταν τα ίδια με πριν εκτός της μορφής του δείγματος. Έτσι τα δείγματα του MA6AA4 πολυεστέρα, κόπηκαν σε πολύ λεπτές φέτες υλικού και μετά στερεώθηκαν στον δειγματοφορέα πάλι μέσω του υλικού που χρησιμοποιήθηκε και προηγουμένως. Οι φέτες ήταν τόσο λεπτές, όσο να μην υπερβαίνουν πάλι τα πάχος του δειγματοφορέα (Σχήμα 7.2.2.2.γ).

Οι παράμετροι και οι συνιστώσες της κάθε μέτρησης καθώς και η παρακολούθηση της πορείας του πειράματος, πραγματοποιούνταν μέσω ειδικού λογισμικού (XRD Commander).



**Σχήμα 7.2.2.2:** α) κενός δειγματοφορέας XRD, β) δειγματοφορέας XRD με δείγμα εμπορικού πολυεστέρα, γ) δειγματοφορέας XRD με δείγμα πολυεστέρα MA6AA4

Το μηχάνημα XRD που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις είναι το μοντέλο D5000 X-RAY DIFRACTOMETER της εταιρίας SIEMENS. Το συγκεκριμένο μηχάνημα χρησιμοποιεί πηγή που εκπέμπει μονοχρωματική δέσμη προερχόμενη από τον Cu, και πιο συγκεκριμένα από την δέσμη μήκους κύματος,  $\lambda_{CuK\alpha}=1,5406$  . Όσο για το ρυθμό σάρωσης (scanning rate), ισχύει ότι το βήμα (step) είναι  $0,0020^\circ$  και ο αντίστοιχος χρόνος βήματος είναι 1sec. Επίσης σε όλα τα φάσματα που βρίσκονται στη συνέχεια, σαν έναρξη έχουν οριστεί οι  $5^\circ$  ενώ σαν λήξη της μέτρησης οι  $120^\circ$ .

### 7.2.3 Ακτινογραφήματα XRD

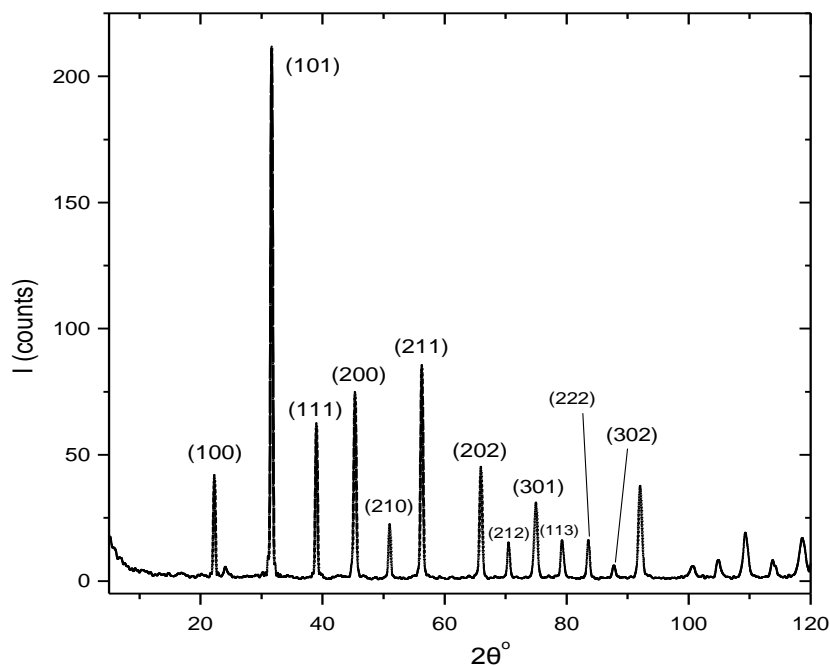
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, παρακάτω βρίσκονται τα σχηματιζόμενα ακτινογραφήματα-φάσματα που προκύπτουν από την ακτινοβολήση των δειγμάτων με ακτίνες, οι οποίες έχουν μήκος κύματος χαρακτηριστικό των ακτίνων X (εύρος μηκών κύματος: 0,01nm-10nm, δηλαδή εύρος ενεργειών: 120eV-120keV) [139]. Στο Σχήμα 7.2.3.1, βρίσκεται το ακτινογράφημα της σκόνης του σκέτου τιτανικού βαρίου. Πάνω στο ακτινογράφημα έχουν σημειωθεί οι δείκτες Miller (h,k,l), της κάθε κορυφής, και οφείλονται στο αντίστοιχο κρυσταλλικό επίπεδο που προκάλεσε την εκάστοτε απόκριση που φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα με τη μορφή οξείας κορυφής.

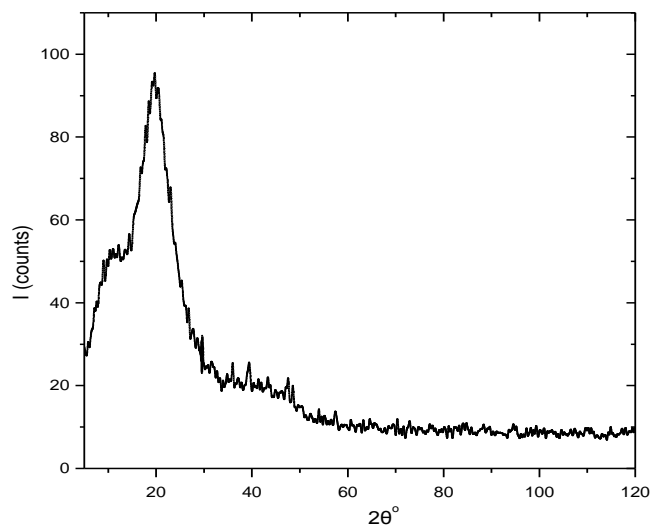
Στον Πίνακα 7.2.3.1, ο οποίος προέρχεται από τιτανικό βάριο τετραγωνικού κρυσταλλικού πλέγματος, αναγράφονται οι δείκτες Miller των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (έχουν προκύψει από ακτινοβολήση του δείγματος από ακτίνες-X, για εύρος γωνιών  $2\theta$ :  $5^\circ$ - $90^\circ$ ). Παρατηρούμε ότι σε σχέση με το τιτανικό βάριο που έχει χρησιμοποιηθεί στα δοκίμιά μας το οποίο έχει κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα (για εύρος γωνιών  $2\theta$ :  $5^\circ$ - $90^\circ$ ), δεν υπάρχουν διαφορές σχετικά με τα επίπεδα τα οποία «δίνουν» κορυφές, ούτε με τη σχετική ένταση μεταξύ τους. Οι διαφορές που παρατηρούνται έχουν να κάνουν με την ένταση της απόκρισης. Έτσι για παράδειγμα, ενώ στο τετραγωνικό τιτανικό βάριο η μέγιστη κορυφή οφείλεται στο επίπεδο (101) με ένταση 100counts, στο κυβικό τιτανικό βάριο πάλι η μέγιστη κορυφή οφείλεται στο επίπεδο (101), όμως τώρα η ένταση είναι διαφοροποιημένη και ανέρχεται στα 212counts. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο ότι το ίδιο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (101) έχει διαφορετικό αριθμό ατόμων από το τετραγωνικό στο κυβικό σύστημα. Οπότε αφού το κυβικό έχει ένα άτομο παραπάνω σε αυτό το επίπεδο έτσι εξηγείται το γεγονός της μεγαλύτερης τιμής έντασης στα φάσματα XRD. Η μόνη διαφορά στους δείκτες Miller είναι το επίπεδο (002) του τετραγωνικού τιτανικού βαρίου, που στο κυβικό τιτανικό βάριο η ίδια κορυφή αντιστοιχεί στο (200), ο λόγος θα εξηγηθεί παρακάτω στη παράγραφο «Ερμηνεία ακτινογραφήματων-Συμπεράσματα».

**Πίνακας 7.2.3.1:** Κρυσταλλογραφικές παράμετροι τετραγωνικού τιτανικού βαρίου μέχρι τις  $90^\circ$  [140]

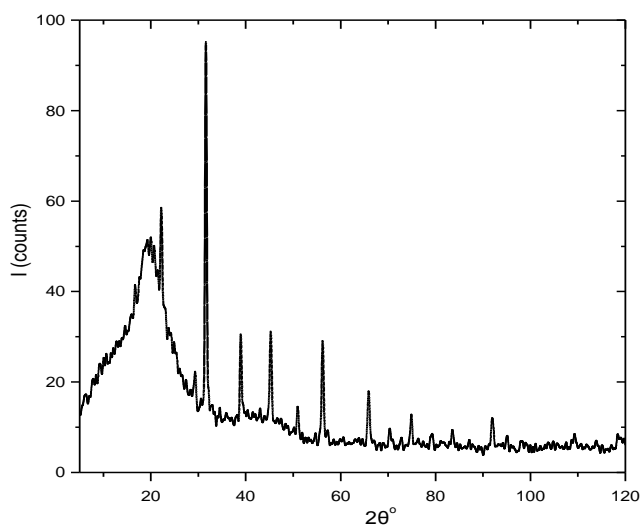
$d_{hkl}$	$I_p$ (counts)	Δείκτες Miller		
		<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
0,3996	21	1	0	0
0,2840	100	1	0	1
0,2318	33	1	1	1
0,2015	11	0	0	2
0,2000	26	2	0	0
0,1788	14	2	1	0
0,1635	31	2	1	1
0,1419	17	2	0	2
0,1338	08	2	1	2
0,1266	14	3	0	1
0,1214	09	1	1	3
0,1159	08	2	2	2
0,1112	05	3	0	2

Στα Σχήματα 7.2.3.1-7.2.3.4 και 7.2.3.7-7.2.3.9, βρίσκονται τα ακτινογραφήματα των δοκιμίων 0%, 5%, 20% w/w σε τιτανικό βάριο για τα δοκίμια του εμπορικού και του MA6AA4 πολυεστέρα. Ενώ τα συγκριτικά ακτινογραφήματα (Σχήματα 7.2.3.5-6, 7.2.3.10-11 και 7.2.3.12-14) παρατίθενται για λόγους σύγκρισης τόσο μεταξύ των δύο πολυεστέρων όσο και μεταξύ του κάθε δοκιμίου ανάλογα με το ποσοστό σε τιτανικό βάριο.

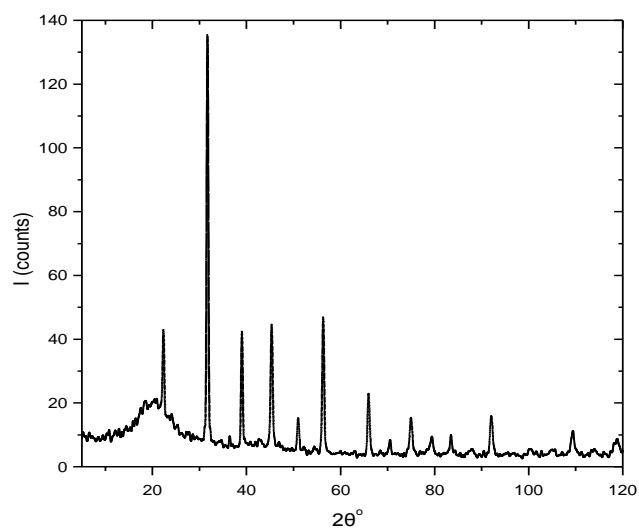
**Σχήμα 7.2.3.1:** Ακτινογράφημα XRD: σκόνης καθαρού  $BaTiO_3$  (κυβικού κρυσταλλικού πλέγματος)



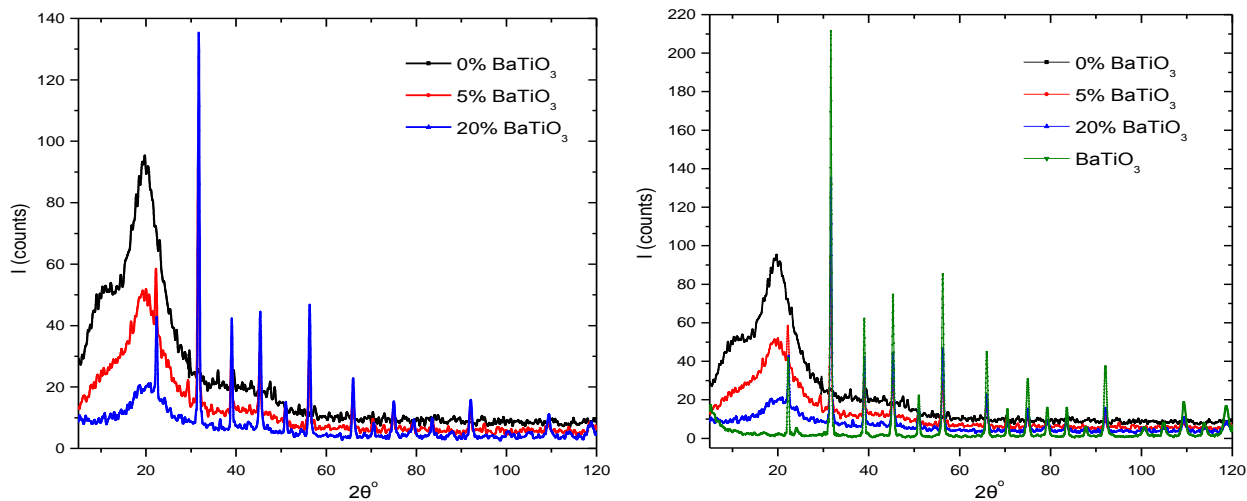
**Σχήμα 7.2.3.2:** Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 0% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (εμπορικός πολυεστέρας)



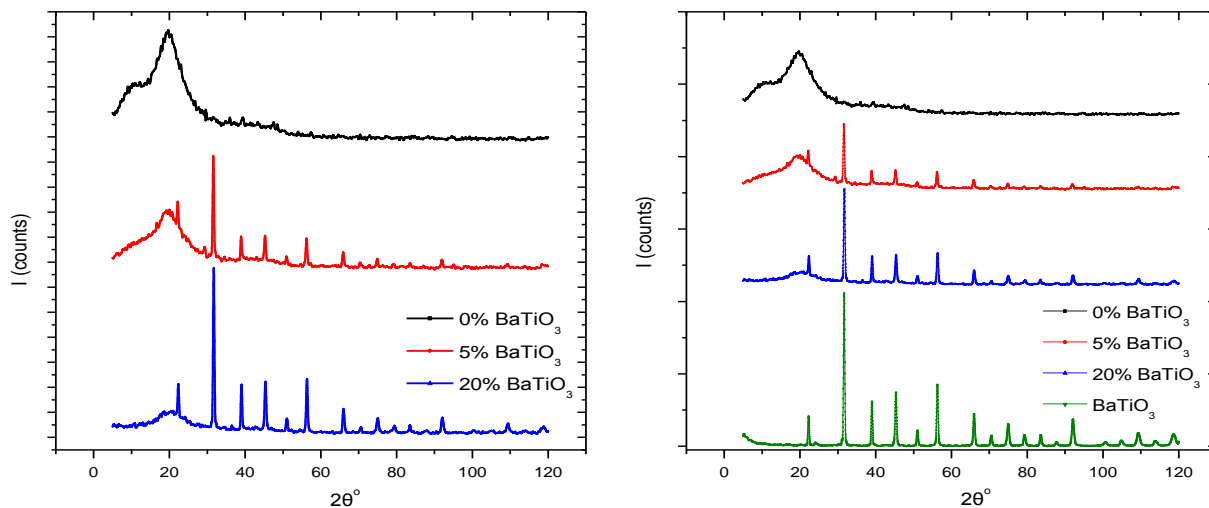
**Σχήμα 7.2.3.3:** Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (εμπορικός πολυεστέρας)



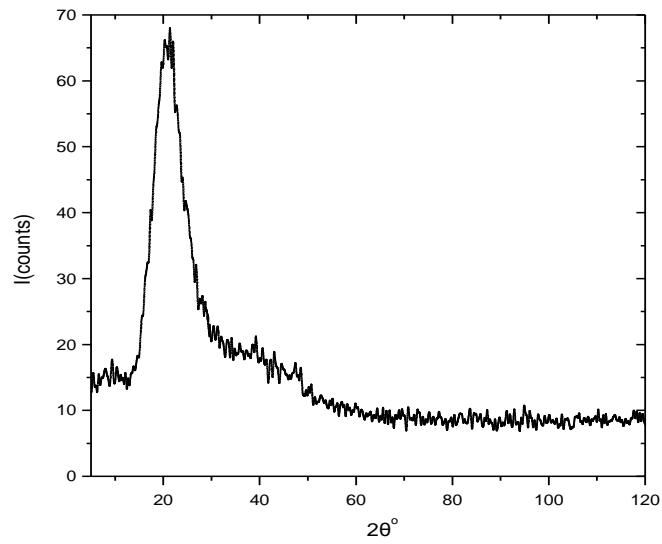
**Σχήμα 7.2.3.4:** Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (εμπορικός πολυεστέρας)



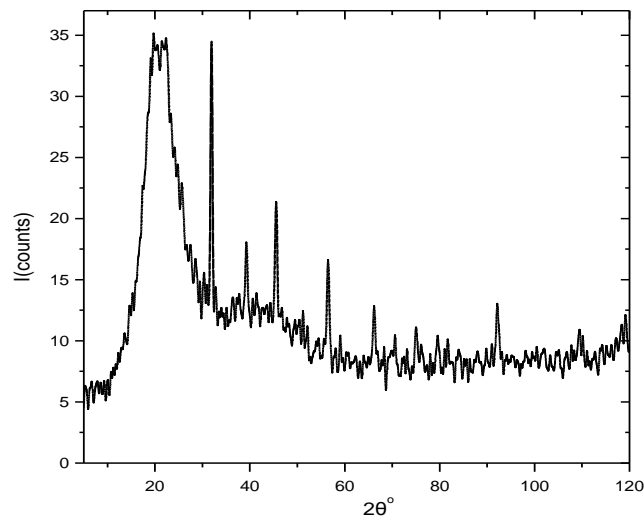
**Σχήμα 7.2.3.5:** Συγκριτικά ακτινογραφήματα XRD, αναφορικά με την ένταση των κορυφών για τα δοκίμια 0%, 5%, 20%, 100% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (περίπτωση εμπορικού πολυεστέρα)



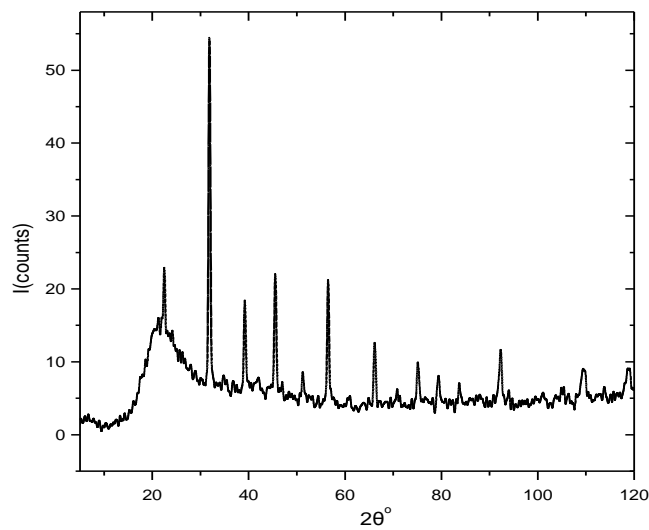
**Σχήμα 7.2.3.6:** Συγκριτικά ακτινογραφήματα XRD, αναφορικά με τη θέση των κορυφών για τα δοκίμια 0%, 5%, 20%, 100% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (περίπτωση εμπορικού πολυεστέρα)



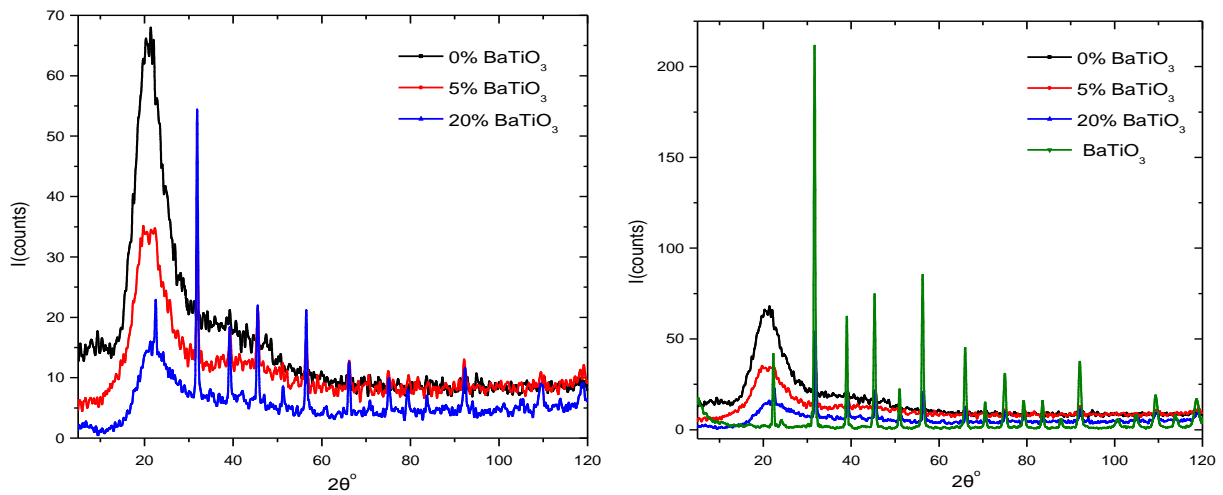
Σχήμα 7.2.3.7: Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 0% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (πολυεστέρας MA6AA4)



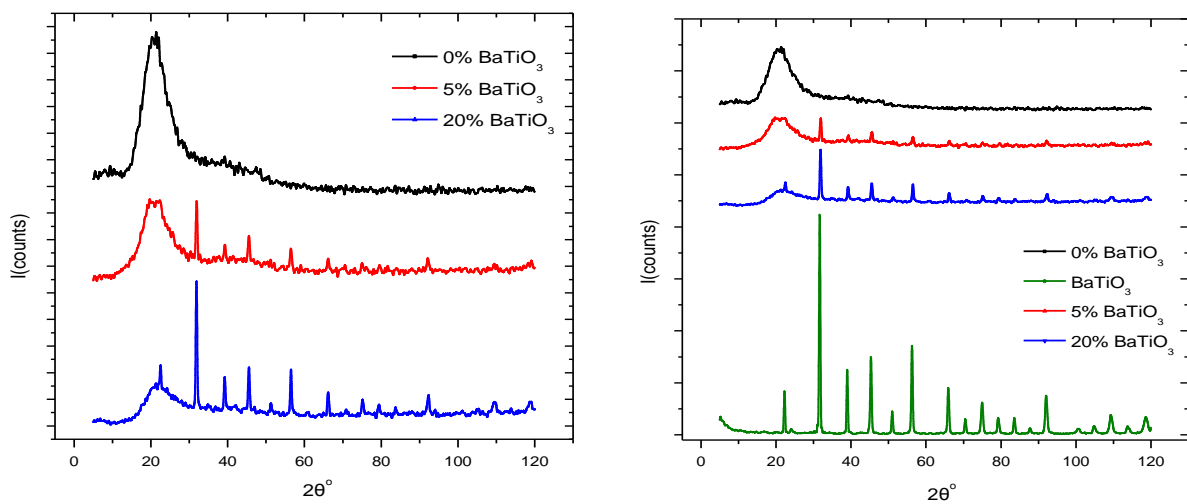
Σχήμα 7.2.3.8: Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (πολυεστέρας MA6AA4)



Σχήμα 7.2.3.9: Ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (πολυεστέρας MA6AA4)

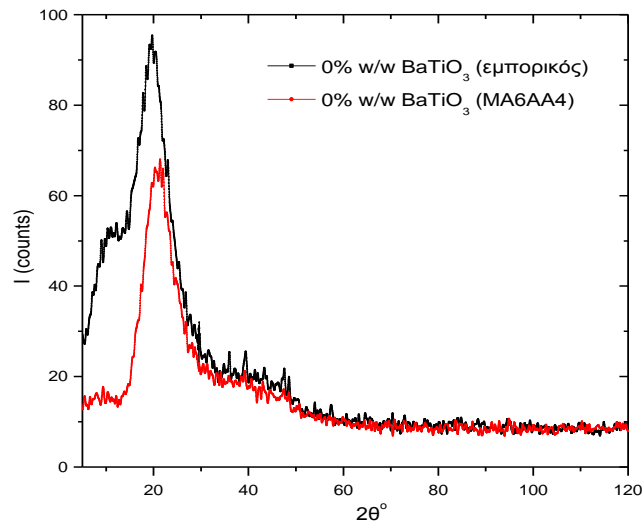


**Σχήμα 7.2.3.10:** Συγκριτικά ακτινογραφήματα XRD, αναφορικά με την ένταση των κορυφών για τα δοκίμια 0%, 5%, 20%, 100% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (περίπτωση πολυεστέρα MA6AA4)

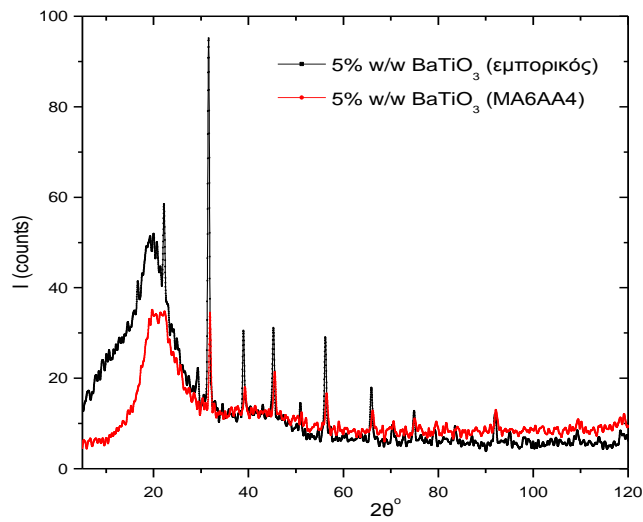


**Σχήμα 7.2.3.11:** Συγκριτικά ακτινογραφήματα XRD, αναφορικά με τη θέση των κορυφών για τα δοκίμια 0%, 5%, 20%, 100% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (περίπτωση πολυεστέρα MA6AA4)

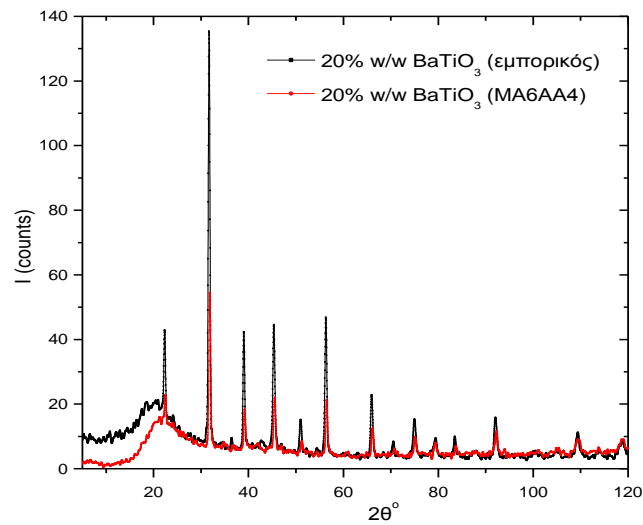




Σχήμα 7.2.3.12: Συγκριτικό ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 0% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>



Σχήμα 7.2.3.13: Συγκριτικό ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>



Σχήμα 7.2.3.14: Συγκριτικό ακτινογράφημα XRD: δοκιμίου 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub>

#### 7.2.4 Ερμηνεία ακτινογραφημάτων-Συμπεράσματα

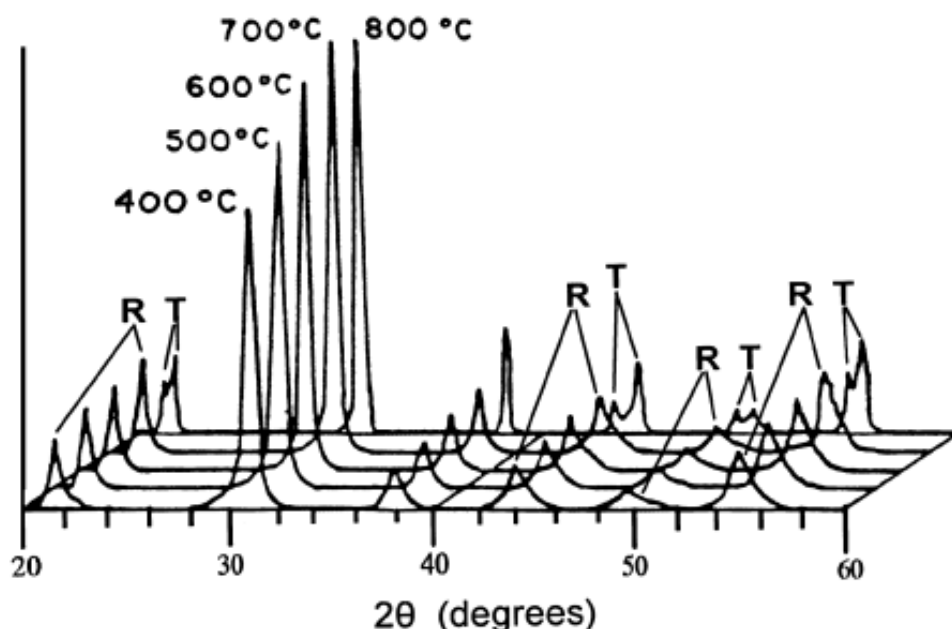
Κάποια γενικά συμπεράσματα/σχόλια που θα μπορούσαν να γίνουν που αφορούν και τα δύο είδη πολυεστέρων έχουν να κάνουν με τη μορφή των ακτινογραφημάτων που οφείλεται στην κρυσταλλική και στην άμορφη φάση. Έτσι στο Σχήμα 7.2.3.1, που αντιστοιχεί στο διάγραμμα του καθαρού τιτανικού βαρίου, μπορεί να σχολιαστεί το γεγονός ότι παρατηρούνται αρκετές οξείες και στενές κορυφές. Αυτή είναι μία χαρακτηριστική εικόνα ακτινογραφήματος XRD, το οποίο προέρχεται από κρυσταλλικό υλικό, όπως το τιτανικό βάριο το οποίο είναι οξειδίο μετάλλων. Σε αντίθεση τα Σχήματα 7.2.3.2 και 7.2.3.7, που προέρχονται αντίστοιχα από τον καθαρό εμπορικό πολυεστέρα και τον καθαρό MA6AA4 πολυεστέρα (δοκίμια 0% w/w σε τιτανικό βάριο), είναι χαρακτηριστικές περιπτώσεις άμορφου υλικού, αφού παρατηρείται μία ευρεία κορυφή για χαμηλές τιμές γωνίας 2θ. Γεγονός το οποίο είναι πραγματικότητα, αφού ως γνωστόν η μορφολογία ενός πλέγματος πολυμερούς χαρακτηρίζεται από έλλειψη περιοδικότητας και συμμετρίας (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) και αυτό στα φάσματα XRD μεταφράζεται σε αυτήν την μοναδική κορυφή σχήματος ευρείας καμπάνας. Οπότε τα τρία αυτά ακτινογραφήματα, είναι και τα αναμενόμενα αναφορικά με το είδος του υλικού κάθε φορά.

Αναμενόμενη όμως είναι και η τάση που παρουσιάζουν τα ακτινογραφήματα XRD των δοκιμίων 5% w/w και 20% w/w σε τιτανικό βάριο για το κάθε είδος πολυεστέρα (Σχήματα 7.2.3.3-4 και 7.2.3.8-9). Έτσι παρατηρείται η εξής συμπεριφορά: Όσο χαμηλότερο είναι το ποσοστό (περιεκτικότητα) του σύνθετου υλικού σε πρόσθετο (νανοσωματίδια τιτανικού βαρίου), τόσο πιο ασθενής και μικρής έντασης είναι η κάθε κορυφή που σχηματίζεται και αντίθετα τόσο πιο έντονη είναι η μοναδική κορυφή της άμορφης φάσης της πολυμερούς μήτρας (περίπτωση δοκιμίων 5% w/w σε τιτανικό βάριο). Από την άλλη όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό σε κρυσταλλικό πρόσθετο, τόσο πιο έντονη και μεγαλύτερης έντασης είναι η κάθε σχηματιζόμενη κορυφή και αντίστοιχα τόσο χαμηλότερης έντασης είναι η ένταση της κορυφής της πολυμερικής μήτρας (περίπτωση δοκιμίων 20% w/w σε τιτανικό βάριο). Αυτή είναι η χαρακτηριστική απόκριση σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με πρόσθετο οποιαδήποτε μορφής αλλά με κρυσταλλική δομή.

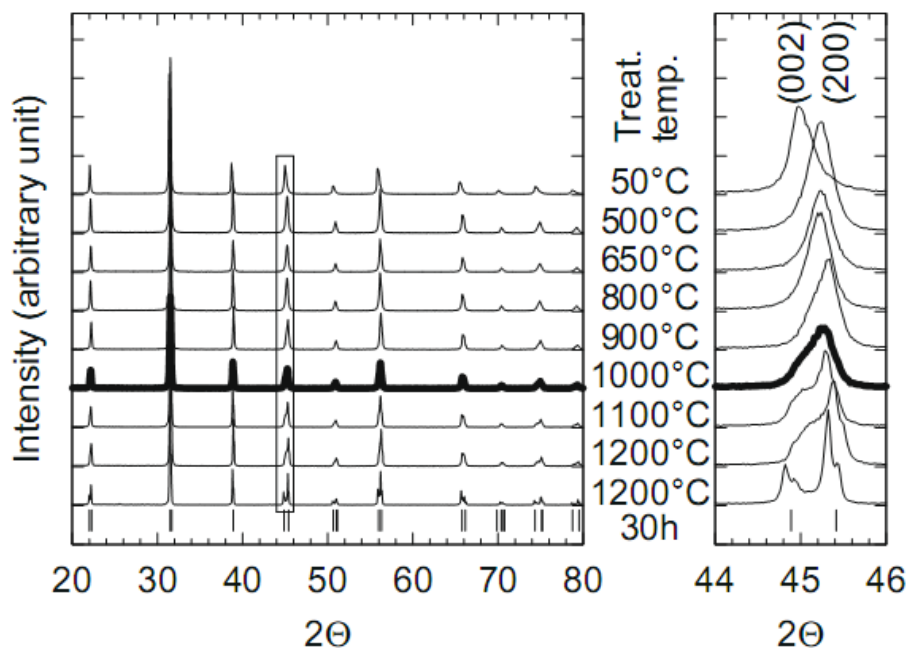
Από τα συγκριτικά ακτινογραφήματα των Σχημάτων 7.2.3.5 και 7.2.3.10, μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την ένταση των κορυφών, συγκριτικά με το αυξανόμενο ποσοστό σε τιτανικό βάριο τόσο για τον εμπορικό πολυεστέρα όσο και για τον MA6AA4 πολυεστέρα. Σε αυτά τα ακτινογραφήματα, γίνεται πιο εύκολα διακριτή η παρατήρηση που έγινε προηγουμένως. Ότι δηλαδή στα δοκίμια με σκέτο πολυμερές, εμφανίζεται μία κορυφή με μεγάλο εύρος για χαμηλές τιμές γωνιών 2θ, και υπάρχει παντελής απουσία κορυφών κρυσταλλικής φάσης. Αυτές εμφανίζονται σε αποκλειστικότητα στο δείγμα του σκέτου τιτανικού βαρίου. Όσο για τα δοκίμια 5% w/w και 20% w/w σε τιτανικό βάριο, εμφανίζεται ακριβώς η αναμενόμενη συμπεριφορά σχετικά με τις εντάσεις των κορυφών. Έτσι τα δύο δοκίμια με ποσοστό 5% w/w σε τιτανικό βάριο (εμπορικός και MA6AA4 πολυεστέρας), αν και

εμφανίζονται οι κορυφές του τιτανικού βαρίου, αυτές χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές έντασης. Σε αντίθεση, εμφανίζονται πιο έντονα οι δύο κορυφές της άμορφης φάσης, που βέβαια είναι πιο ασθενής από την περίπτωση των δοκιμίων με 0% w/w σε τιτανικό βάριο. Σε αναλογία με αυτά ισχύουν και οι αντίστοιχες παρατηρήσεις για τα δύο δοκίμια με 20% w/w σε τιτανικό βάριο, σε αυτά είναι πιο έντονες οι κορυφές του τιτανικού βαρίου και αρκετά πιο ασθενείς οι δύο κορυφές της άμορφης φάσης. Πάλι βέβαια, οι κορυφές του τιτανικού βαρίου που εμφανίζονται είναι πιο ασθενείς συγκριτικά με το δοκίμιο από σκέτο τιτανικό βάριο.

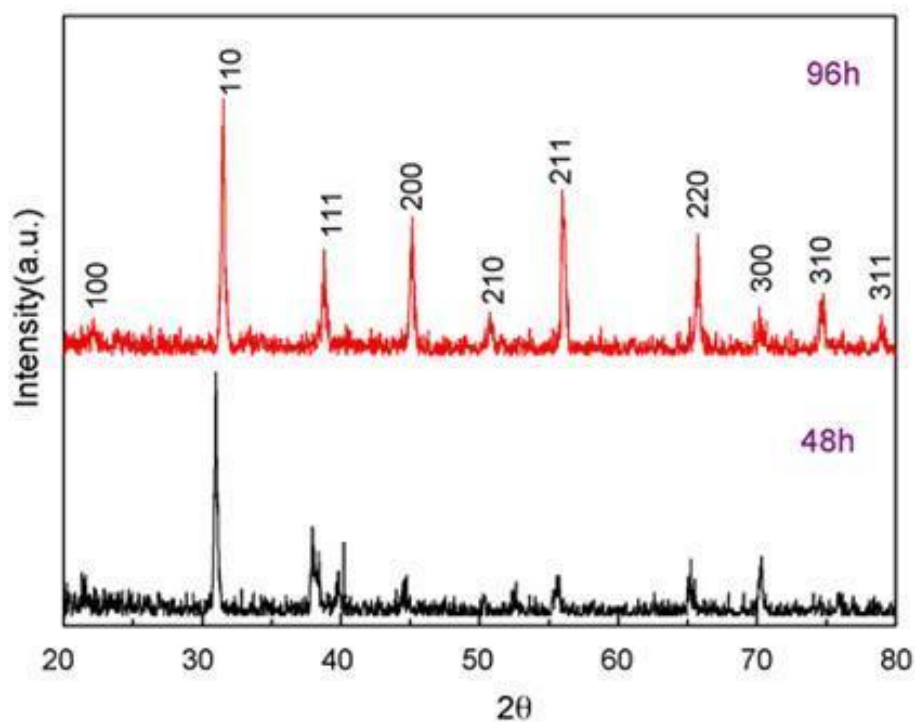
Από τα συγκριτικά ακτινογραφήματα 7.2.3.6 και 7.2.3.11, μπορεί απλά να σχολιαστεί το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε μετατόπιση των μεγίστων των σχηματιζόμενων κορυφών, μιας και όπως θα φανεί στη συνέχεια όλα τα δοκίμια ακολούθησαν την ίδια διαδικασία σκλήρυνσης (θερμοκρασία και χρόνος), καθώς και όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό το φαινόμενο της «μετατόπισης του μεγίστου των σχηματιζόμενων κορυφών σε μετρήσεις XRD», για υλικά της ίδιας σύνθεσης, προς χαμηλότερες ή υψηλότερες τιμές γωνιών  $2\theta$ , συνήθως από ότι παρατηρήθηκε οφείλεται σε τρεις πιθανές αιτίες. Πρώτον, είτε αν γίνουν μετρήσεις XRD, του ίδιου υλικού (όμοιας σύνθεσης), σε διάφορες θερμοκρασίες (Σχήμα 7.2.4.1) [141], [142], [143]. Δεύτερον, αν γίνουν μετρήσεις XRD, σε δοκίμια του ίδιου υλικού (όμοιας σύνθεσης), που έχουν προκύψει από διαφορετικές θερμοκρασίες σκλήρυνσης (Σχήμα 7.2.4.2) [128], [144], [145]. Τρίτον, αν γίνουν μετρήσεις XRD, σε δοκίμια του ίδιου υλικού (όμοιας σύνθεσης), που όμως έχει διαρκέσει διαφορετικό χρόνο η διαδικασία της σκλήρυνσης (Σχήμα 7.2.4.3) [133].



**Σχήμα 7.2.4.1:** Ακτινογραφήματα XRD, υλικού ίδιας σύνθεσης, που πραγματοποιήθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες [143]



**Σχήμα 7.2.4.2:** Ακτινογραφήματα XRD, υλικού ίδιας σύνθεσης, που πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια του υλικού που είχαν σκληρυνθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες [128]



**Σχήμα 7.2.4.3:** Ακτινογραφήματα XRD, υλικού ίδιας σύνθεσης, που πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια του υλικού που είχαν σκληρυνθεί σε διαφορετικές χρόνους [133]

Συγκριτικά, μεταξύ τους τα ακτινογραφήματα του εμπορικού πολυεστέρα με τα ακτινογραφήματα του MA6AA4 πολυεστέρα (Σχήματα 7.2.3.12-14), διαφέρουν στο γεγονός ότι η ένταση των κορυφών του εμπορικού πολυεστέρα είναι αρκετά μεγαλύτερη. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η ένταση του μεγίστου της άμορφης κορυφής για το δοκίμιο του 0% w/w σε τιτανικό βάριο για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα ανέρχεται στα 95,4counts, ενώ για τον πολυεστέρα MA6AA4 ανέρχεται μόλις στα 68,0counts. Το ίδιο παρατηρείται και για τις κορυφές του τιτανικού βαρίου, έτσι για το δοκίμιο με ποσοστό 20% w/w σε τιτανικό βάριο, για τον εμπορικό πολυεστέρα η ένταση της κορυφής που αντιστοιχεί στο κρυσταλλογραφικό επίπεδο (101) ανέρχεται στα 135,4counts, ενώ για τον MA6AA4 πολυεστέρα μόλις στα 54,4counts. Η πιο πιθανή εξήγηση για αυτή τη σημαντική διαφορά στην ισχύ των σχηματιζόμενων κορυφών, έχει μάλλον να κάνει με τη μορφή του δείγματος μέσα στον δειγματοφορέα του XRD. Αποδεικνύεται με αυτόν τον τρόπο ότι η πιο κατάλληλη μορφή δείγματος για εξέταση μέσω ακτίνων-X, είναι η σκόνη και όχι οι φέτες (ακόμα και αν είναι πολύ λεπτές).

Εκτός όμως από τη παραπάνω σημαντική διαφορά στο μέγεθος της έντασης, διαφορά παρατηρείται και λόγω μετατόπισης των κορυφών σε σχέση με τη γωνία  $2\theta$ . Αναφορικά με τις γωνίες  $2\theta$  που σχετίζονται με το τιτανικό βάριο αποδεικνύεται πως για την περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα μετατοπίζονται ακριβώς κατά  $0,16^\circ$  προς μεγαλύτερες γωνίες για όλες τις σχηματιζόμενες κορυφές, σε σχέση με τις αντίστοιχες του εμπορικού πολυεστέρα. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι για την περίπτωση του δοκιμίου 20% w/w σε τιτανικό βάριο η γωνία  $2\theta$  εμφάνισης της κορυφής του (101) επιπέδου ισούται με  $31,7^\circ$  για τον εμπορικό πολυεστέρα και για  $31,86^\circ$  για τον MA6AA4 πολυεστέρα.

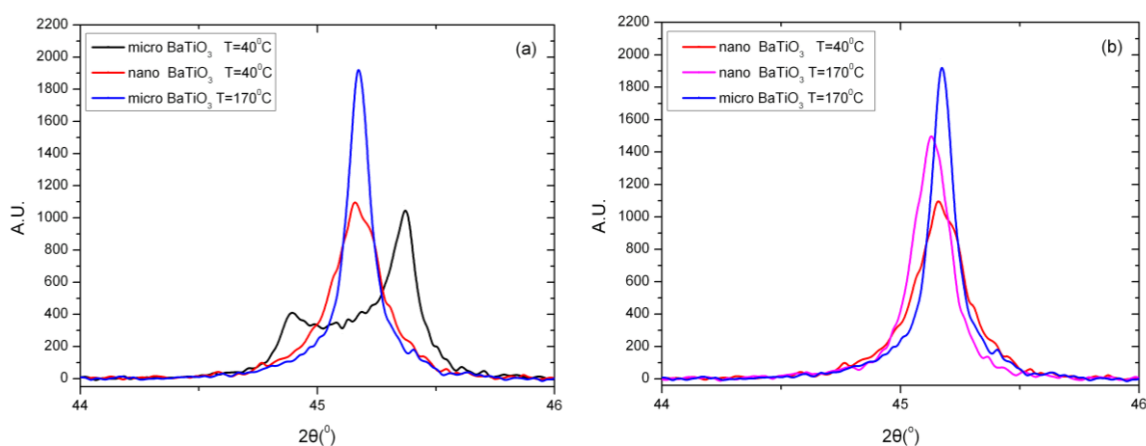
Όσον αφορά τη γωνία  $2\theta$  εμφάνισης του μεγίστου της σχηματιζόμενης κορυφής που σχετίζεται με την άμορφη φάση, για τον εμπορικό πολυεστέρα είναι για  $2\theta=19,72^\circ$ , ενώ για τον πολυεστέρα MA6AA4 για  $2\theta=21,4^\circ$ . Η γωνία  $2\theta$  εμφάνισης της κορυφής για το κάθε είδος πολυεστέρα μένει σταθερή για όλα τα ποσοστά σε τιτανικό βάριο αν πρόκειται για το ίδιο είδος πολυεστέρα, όμως αλλάζει σημαντικά όταν πρόκειται για πολυεστέρα διαφορετικής σύστασης. Οπότε οδηγούμαστε στο συμπέρασμα, ότι η σύσταση του πολυεστέρα παίζει σημαντικό ρόλο στη γωνία εμφάνισης του μοναδικού μεγίστου της κορυφής.

Συμπέρασμα των δύο παραπάνω παρατηρήσεων είναι ότι οι ακτίνες-X, μέσω της περιθλασιμετρίας θα μπορούσαν να αποτελούν μία αποτελεσματική μέθοδο διαχωρισμού και ταυτοποίησης τόσο της σύστασης της πολυεστερικής πολυμερικής μήτρας (ανάλογα με τη γωνία που παρατηρείται το μοναδικό μέγιστο), όσο και του διαχωρισμού και ταυτοποίησης δοκιμίων σύνθετων υλικών με διάφορα ποσοστά σε νανο-πρόσθετο (ανάλογα με την ένταση της κορυφής της πολυμερικής μήτρας και τις εντάσεις των κορυφών της κρυσταλλικής φάσης).

Ένα ακόμη σημαντικό σημείο το οποίο θα έπρεπε να σχολιαστεί είναι η ιδιαίτερη συμπεριφορά του  $\text{BaTiO}_3$  για  $2\theta=42-46^\circ$ . Σε αυτό το εύρος γωνιών παρατηρείται η εξής διαφορά ανάλογα με τη δομή του:

Το  $\text{BaTiO}_3$  είναι ένα πολύ σημαντικό τεχνολογικά σιδηροηλεκτρικό υλικό στην βιομηχανία των ηλεκτροκεραμικών. Παρουσιάζει πολυμορφικότητα ως προς τη δομή του και σε μία κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_C \sim 120-130^\circ\text{C}$ ) υφίσταται αλλαγή κρυσταλλικής δομής μεταβαίνοντας από την μη-συμμετρική πολική τετραγωνική δομή (σιδηροηλεκτρική φάση) στην συμμετρική κυβική μη-πολική δομή (παραηλεκτρική φάση). Η μετάβαση αυτή ανιχνεύεται με ακτίνες-X. Με δεδομένο πως η λειτουργική συμπεριφορά του  $\text{BaTiO}_3$  και των σύνθετων του βασίζεται σε αυτήν τη μετάβαση, εξετάστηκαν φάσματα XRD, σε διάφορες θερμοκρασίες, τόσο στα μικρο- όσο και στα νανο-σωματίδια  $\text{BaTiO}_3$ . Στα ακτινογραφήματα του Σχήματος 7.2.4.4, δίνονται φάσματα ακτίνων-X για τα μικρο και νανο-σωματίδια  $\text{BaTiO}_3$  στις θερμοκρασίες των  $40^\circ\text{C}$  και  $170^\circ\text{C}$ .

Η επιλογή του θερμοκρασιακού εύρους μελέτης γίνεται έτσι ώστε να περιλαμβάνει την κρίσιμη θερμοκρασία Curie. Για τον προσδιορισμό του είδους της δομής αναλύονται οι κορυφές των ακτινογραφημάτων XRD στα διαστήματα γωνιών  $44^\circ-46^\circ$  [140], [146], [147]. Το XRD φάσμα του μικρο- $\text{BaTiO}_3$  σε θερμοκρασία  $40^\circ\text{C}$  ( $T < T_C$ ) μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτύπωμα της καθαρά τετραγωνικής δομής, ενώ το XRD φάσμα σε θερμοκρασία  $170^\circ\text{C}$  ( $T > T_C$ ) μπορεί να θεωρηθεί ως το αποτύπωμα της καθαρά κυβικής δομής, Σχήμα 7.2.4.4. Από την άλλη μεριά, όπως ήδη αναφέρθηκε, η σιδηροηλεκτρική ή μη συμπεριφορά των νανოსωματιδίων είναι ένα ανοιχτό θέμα στην πρόσφατη διεθνή βιβλιογραφία [140], [146-152].



**Σχήμα 7.2.4.4:** Συγκριτικά ακτινογραφήματα XRD μικρο και νάνο-σωματιδίων  $\text{BaTiO}_3$  [153]

Ένα 100% τετραγωνικό πλέγμα  $\text{BaTiO}_3$  δίνει δύο χωριστές κορυφές στο εύρος  $44^\circ-46^\circ$  για τη γωνία  $2\theta$ , που αντιστοιχούν στις ανακλάσεις [002] και [200] [148], [152]. Σε αντίθεση ένα πλήρως κυβικό πλέγμα δίνει μία μόνο κορυφή στο ίδιο εύρος γωνιών

$2\theta$  [140], [147], [151]. Οποιαδήποτε «μικτή δομή», δηλαδή συνύπαρξη κυβικών και τετραγωνικών κρυσταλλικών περιοχών θα δώσει μία «ενδιάμεση» κορυφή που η μορφή της θα καθορίζεται από τα ποσοστά συμμετοχής της κάθε δομής [140], [147], [151].

Στο Σχήμα 7.2.4.4.α παρουσιάζονται τα φάσματα που αντιστοιχούν στην καθαρά τετραγωνική δομή στους  $40^\circ\text{C}$  και στην καθαρά κυβική δομή στους  $170^\circ\text{C}$  των μικροσωματιδίων  $\text{BaTiO}_3$ . Στην περίπτωση των νανοσωματιδίων καταγράφεται μια πεπλατυσμένη και μη συμμετρική κορυφή, που θα μπορούσε να χαρακτηριστεί διπλή, ενδιάμεσα των δύο κορυφών της τετραγωνικής δομής, υποδηλώνοντας ότι συνυπάρχουν η τετραγωνική και η κυβική δομή. Στο Σχήμα 7.2.4.4.β παρατηρείται ότι η κορυφή των νανοσωματιδίων στους  $170^\circ\text{C}$  γίνεται πιο στενή και συμμετρική, προσομοιάζοντας στο αποτύπωμα της καθαρά κυβικής δομής [109], [153].

Αυτός είναι και ο λόγος που στον Πίνακα 7.2.3.1, δεν υπάρχουν κρυσταλλογραφικοί δείκτες ( $h=2, k=0, l=0$ ), διότι δεν προκαλείται φαινόμενο περίθλασης από το κρυσταλλογραφικό επίπεδο (200), αλλά του (002). Εξαιτίας του ίδιου φαινομένου πάλι στο Σχήμα 7.2.4.2, παρατηρούμε τις αλλαγές της μορφής της σχηματιζόμενης ή των σχηματιζόμενων κορυφών.

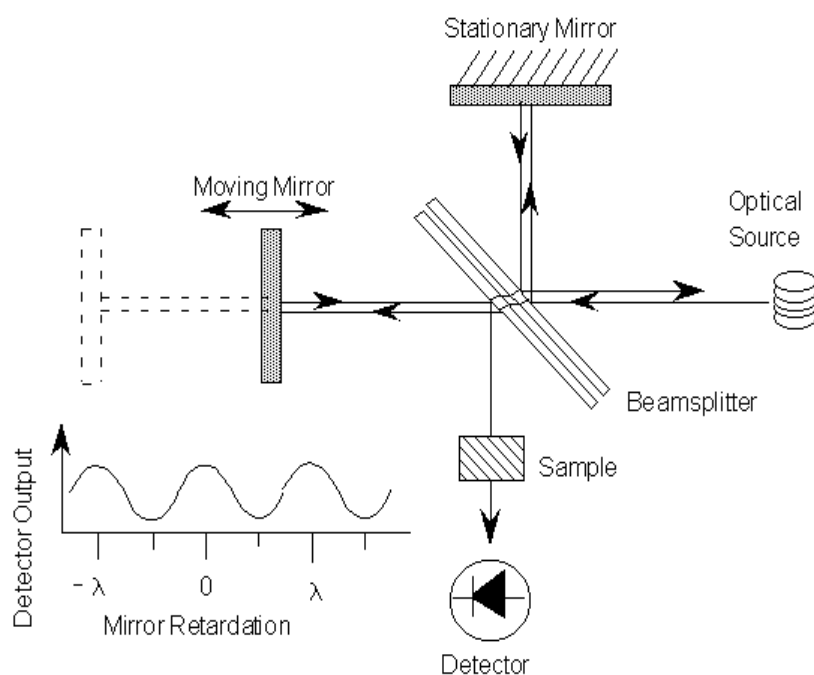
## 7.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy)

### 7.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η απορρόφηση ενός κβάντα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μπορεί να προκαλέσει την δονητική διέγερση ενός μορίου από την βασική-θεμελιώδη σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση. Αυτό αποτελεί την βασική αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας υπερύθρου (εύρος μηκών κύματος: 0,78-1000 $\mu\text{m}$  και εύρος κυματάρηθμου: 12.800-10 $\text{cm}^{-1}$ ), η οποία πρωτοεμφανίστηκε κατά το τέλος του 19<sup>ου</sup> αιώνα με αρχές του 20<sup>ου</sup> και σήμερα αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χημικής ανάλυσης. Η ανάλυση των κβάντα που απορροφούνται από μια πολυατομική ένωση μπορεί να δώσει πληροφορίες για το είδος της δόνησης (Σχήμα 7.3.1.2) και κατά συνέπεια για την χημική σύσταση και γεωμετρία καθώς και για την πιστοποίηση της καθαρότητας των ενώσεων [25], [154], [155].

Η ανάπτυξη της οργανολογίας της τεχνικής τα τελευταία 25 χρόνια, ιδιαίτερα μετά και την εφαρμογή του μετασχηματισμού Fourier έκανε εφικτή την μελέτη διάφορων συστημάτων. Σήμερα έχει αναπτυχθεί τόσο πολύ αυτή η τεχνική ώστε να είναι εφικτή η σάρωση του δείγματος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (< 5s) και να καταγράφονται φάσματα απαλλαγμένα από θόρυβο για μικρή ποσότητα δείγματος [132].

Η περιοχή εφαρμογών της φασματοσκοπίας υπερύθρου έχει επεκταθεί σημαντικότερα τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της ανάπτυξης της φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier [154].



Σχήμα 7.3.1.1: Οπτική διάταξη συμβολομέτρου Michelson [156]



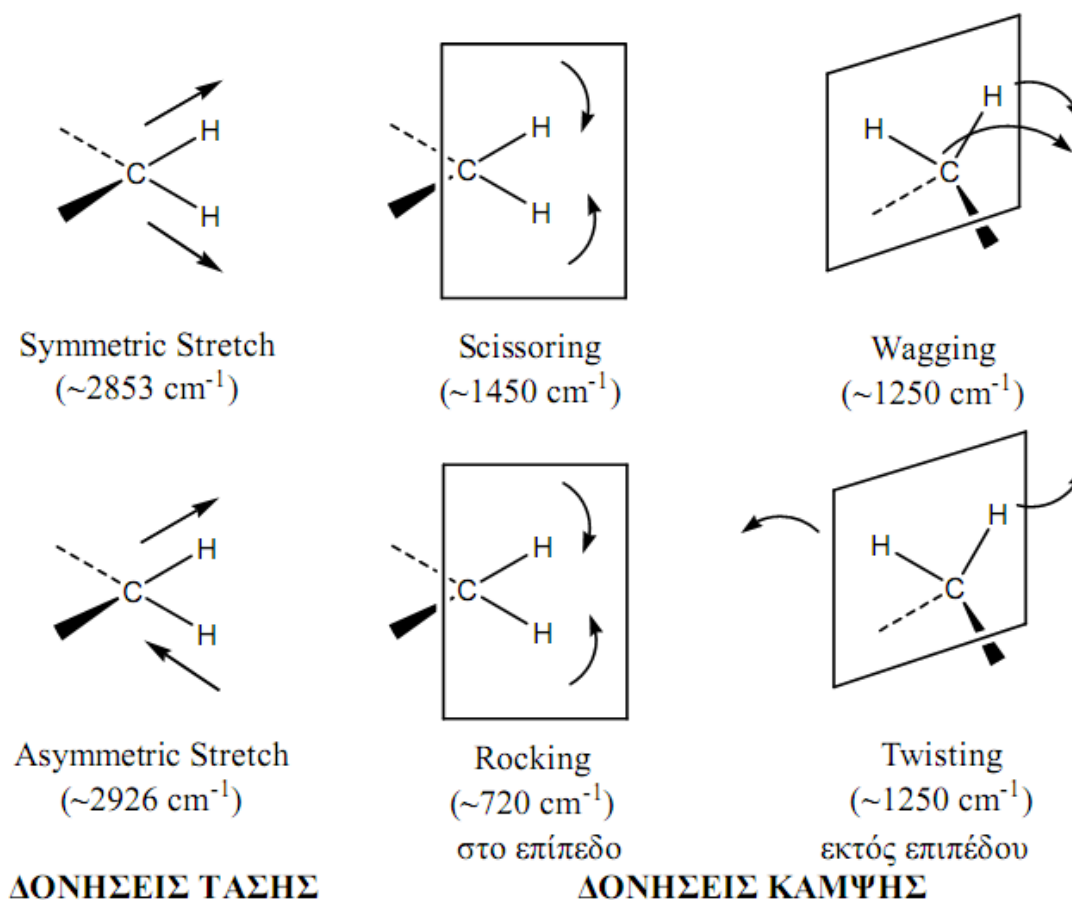
Στην συνήθη φασματοσκοπία υπερύθρου (dispersive IR spectroscopy), η πολυχρωματική ακτινοβολία της πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτορα (πρίσμα ή φράγμα) και ανιχνεύεται κατά συχνότητες  $\nu + \Delta\nu$ , όπου το  $\Delta\nu$  καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτομέτρου. Αντίθετα, στην φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) το συμβολόμετρο Michelson, γνωστό ήδη από τα τέλη του περασμένου αιώνα, αποτελεί την καρδιά της τεχνικής. Το συμβολόμετρο Michelson απαρτίζεται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, εκ των οποίων το ένα είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης (beam splitter) που παρεμβάλλεται μεταξύ των σε γωνία  $45^\circ$  (Σχήμα 7.3.1.1) [157].

Η φασματοσκοπία FTIR με διαπερατότητα (T) αποτελεί την πιο συνηθισμένη τεχνική από τις φασματοσκοπίες υπερύθρου. Στην φασματοσκοπία FTIR με διαπερατότητα, δέσμη υπέρυθρης ακτινοβολίας διαπερνά το δείγμα με αποτέλεσμα μέρος της ακτινοβολίας να απορροφάται από τα μόρια του δείγματος ενώ η ακτινοβολία η οποία δεν έχει απορροφηθεί φτάνει τελικά στον ανιχνευτή. Τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής και ανάκλασης υπερύθρου των διαφόρων ουσιών μπορούν να ερμηνευθούν ότι οφείλονται σε μια ποικιλία ενεργειακών μεταβολών. Οι μεταβολές αυτές είναι αποτέλεσμα μεταπτώσεων των μορίων από μία δονητική ή μία περιστροφική ενεργειακή κατάσταση σε μία άλλη [154]. Η υπέρυθρη ακτινοβολία δεν διαθέτει αρκετή ενέργεια για να προκαλέσει τα είδη των ηλεκτρονιακών μεταπτώσεων, που συμβαίνουν στην περίπτωση της υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας καθώς και των ακτίνων-X. Η απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας περιορίζεται στα μόρια στα οποία παρουσιάζονται μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων [154].

Στην περιοχή υπερύθρου, του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) συμβαίνουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπερύθρου [155]. Υπάρχουν δύο βασικές μορφές δονήσεων (Σχήμα 7.3.1.2): (α) δονήσεις έκτασης (stretching) και (β) δονήσεις κάμψης (bending). Η δόνηση έκτασης, χαρακτηρίζεται από μία συνεχή μεταβολή των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους. Η δόνηση κάμψης, χαρακτηρίζεται από αλλαγή στη γωνία μεταξύ δύο δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών, και διαχωρίζονται μεταξύ τους ανάλογα αν το μόριο: i)σειείται-πάλλεται (wagging), ii)κλυδωνίζεται-λικνίζεται (rocking), iii)στρεβλώνεται-συστρέφεται (twisting), ή έχει iv)ψαλιδωτή κίνηση (scissoring) [154].

Στην τεχνική αυτή τα στερεά δείγματα μελετώνται υπό μορφή δισκίων με αποτέλεσμα η ένταση της μετρούμενης ακτινοβολίας να εξαρτάται από το πάχος του δείγματος. Μεγάλου πάχους δείγματα απορροφούν μεγάλο ποσοστό ακτινοβολίας με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η λήψη φάσματος. Αντίθετα, πολύ λεπτά δείγματα παρουσιάζουν πολύ μικρές απορροφήσεις με αποτέλεσμα να μην ανιχνεύονται οι διαφορές από το όργανο. Επομένως, θα πρέπει να βρεθεί ποιο είναι το

κατάλληλο πάχος για το εξεταζόμενο δείγμα έτσι ώστε να περνά ικανοποιητική ποσότητα ακτινοβολίας διαμέσου αυτού [154].



**Σχήμα 7.3.1.2:** Δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή [155]

### 7.3.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων υπέρυθρου, πρέπει να κατασκευαστούν ειδικά δισκία (πελέτες) βρωμιούχου καλίου μαζί με πολύ μικρή ποσότητα από το κάθε δείγμα που πρόκειται να παρθεί το φάσμα του. Φάσματα πάρθηκαν από όλα τα δείγματα των δύο ειδών πολυεστέρα, καθώς και από τη καθαρή σκόνη τιτανικού βαρίου και την καθαρή σκόνη καρβιδίου του πυριτίου (θα εξηγηθεί στη συνέχεια ο λόγος).

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την κατασκευή των δισκίων ήταν τα εξής: Τα δισκία αποτελούνταν κυρίως από βρωμιούχο κάλιο (KBr, potassium bromide, 60090, 100gr, Fluka) με μοριακό αριθμό 119,01 gr/mol και καθαρότητα  $\geq 99,5\%$ . Το βρωμιούχο κάλιο πριν λειοτριβηθεί σε ειδικό γουδί από αχάτη, μαζί με ελάχιστη

ποσότητα του εκάστοτε δοκιμίου, έπρεπε να ξηρανθεί. Αυτό το στάδιο είναι αναγκαίο, διότι το βρωμιούχο κάλιο είναι μία πολύ υγροσκοπική ένωση και απορροφά υδρατμούς από την ατμόσφαιρα, κάτι το οποίο είναι ανεπιθύμητο για τις μετρήσεις FTIR, διότι προκαλεί επιπλέον θόρυβο στα φάσματα υπερύθρου. Για αυτόν λοιπόν τον λόγο, ποσότητα βρωμιούχου καλίου πάνω σε ύαλο ωρολογίου τοποθετήθηκε μέσα στον ηλεκτρικό ξηραντήρα (Jouan), για περίπου 1h στους 110°C.

Αφού λοιπόν η σκόνη του βρωμιούχου καλίου είχε ξηρανθεί, ακολούθησε η λειοτρίβισή της μαζί με την ποσότητα από το κάθε δοκίμιο, με σκοπό να δημιουργηθεί ένα πολύ λεπτόκοκκο μίγμα σκόνης KBr-δοκιμίου. Αυτή η ποσότητα εν'συνεχεία, μέσω των εξαρτημάτων που φαίνονται στο Σχήμα 7.3.2.1 και της μηχανικής πρέσας (Σχήμα 7.3.2.2), κατέληξε σε μορφή δισκίου, κατάλληλο προς μετρήσεις FTIR.



**Σχήμα 7.3.2.1:** Εξαρτήματα κατασκευής δισκίων



**Σχήμα 7.3.2.2:** Μηχανική πρέσα κατασκευής δισκίων

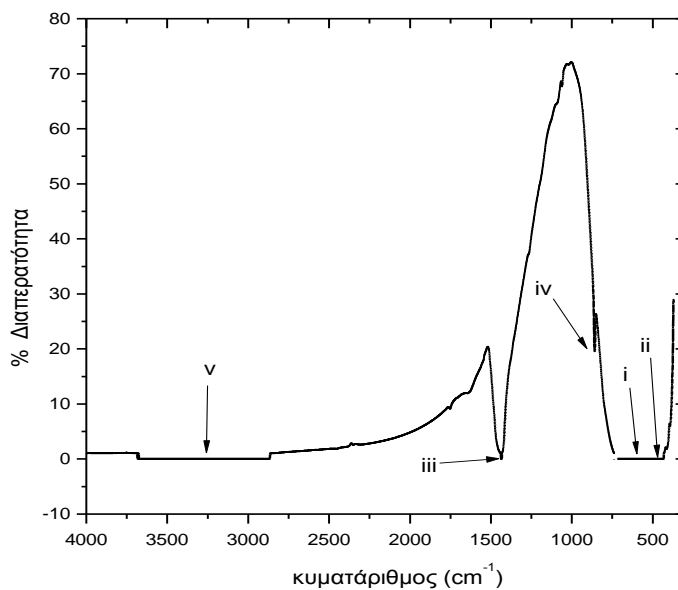
Τα εξαρτήματα, πριν την τοποθέτηση της σκόνης, είχαν καθαριστεί με ακετόνη. Μέσω της μηχανικής πρέσας, ασκούσαμε δύναμη 14tn και περιμέναμε μέχρι να πέσει στους 7tn, όπου μετά αφαιρούσαμε την πίεση μιας και το δισκίο είχε κατασκευαστεί και απλώς το απομακρύνουμε με προσοχή ώστε να μην σπάσει από τα εξαρτήματα. Από τη στιγμή αυτή μέχρι την ώρα της μέτρησης, για να μην απορροφήσει υγρασία το δείγμα, τοποθετούνταν σε υάλινο ξηραντήρα. Στη βάση του ξηραντήρα, πριν είχε τοποθετηθεί silica gel (Merck, 1.01925.1000 1kg), το οποίο προσροφούσε τα μόρια νερού του περιβάλλοντος του ξηραντήρα. Το αποτέλεσμα ήταν να διατηρούνται τα κατασκευασμένα δισκία σε περιβάλλον που απουσιάζει η υγρασία. Με αυτόν τον τρόπο κατασκευάστηκαν τα δισκία από όλα τα δοκίμια. Επίσης κατασκευάστηκε ένα δισκίο με καθαρό βρωμιούχο κάλιο, το οποίο θα το χρησιμοποιούσαμε ως υπόβαθρο (background) και το φάσμα του οποίου θα αφαιρούνταν από όλα τα φάσματα.

### 7.3.3 Φάσματα Υπερύθρου

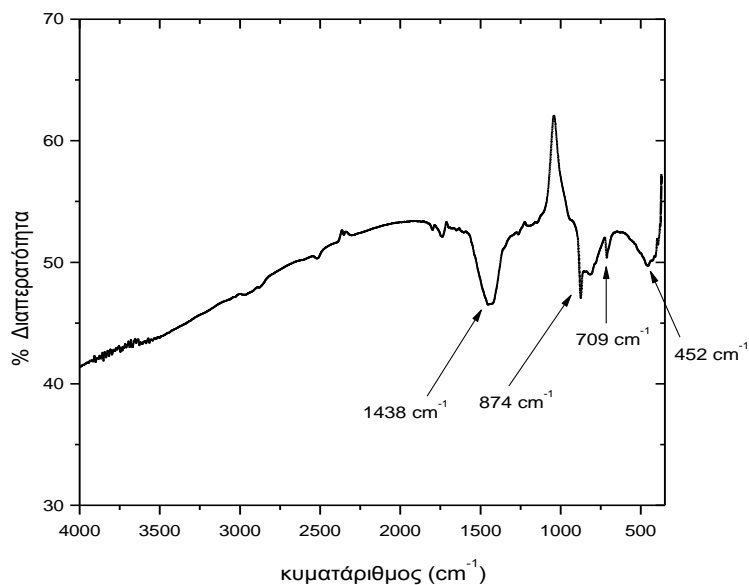
Για όλα τα κατασκευασμένα με τον παραπάνω τρόπο πολύ λεπτά δισκία, στη συνέχεια μέσω του φασματογράφου υπερύθρου (Perkin Elmer FT-IR Spectrum GM) (Σχήμα 7.3.3.1) λήφθηκαν μετρήσεις διαπερατότητας (transmittance) συναρτήσει του κυματάρθρου ( , σε  $\text{cm}^{-1}$ ) στην περιοχή της μέσης (middle) υπέρυθρης ακτινοβολίας ( $4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$ ) [154]. Στη συνέχεια, μέσω επεξεργασίας των μετρήσεων με ειδικό υπολογιστικό πρόγραμμα (Origin Pro 8), καταλήγουμε στα παρακάτω φάσματα υπερύθρου.



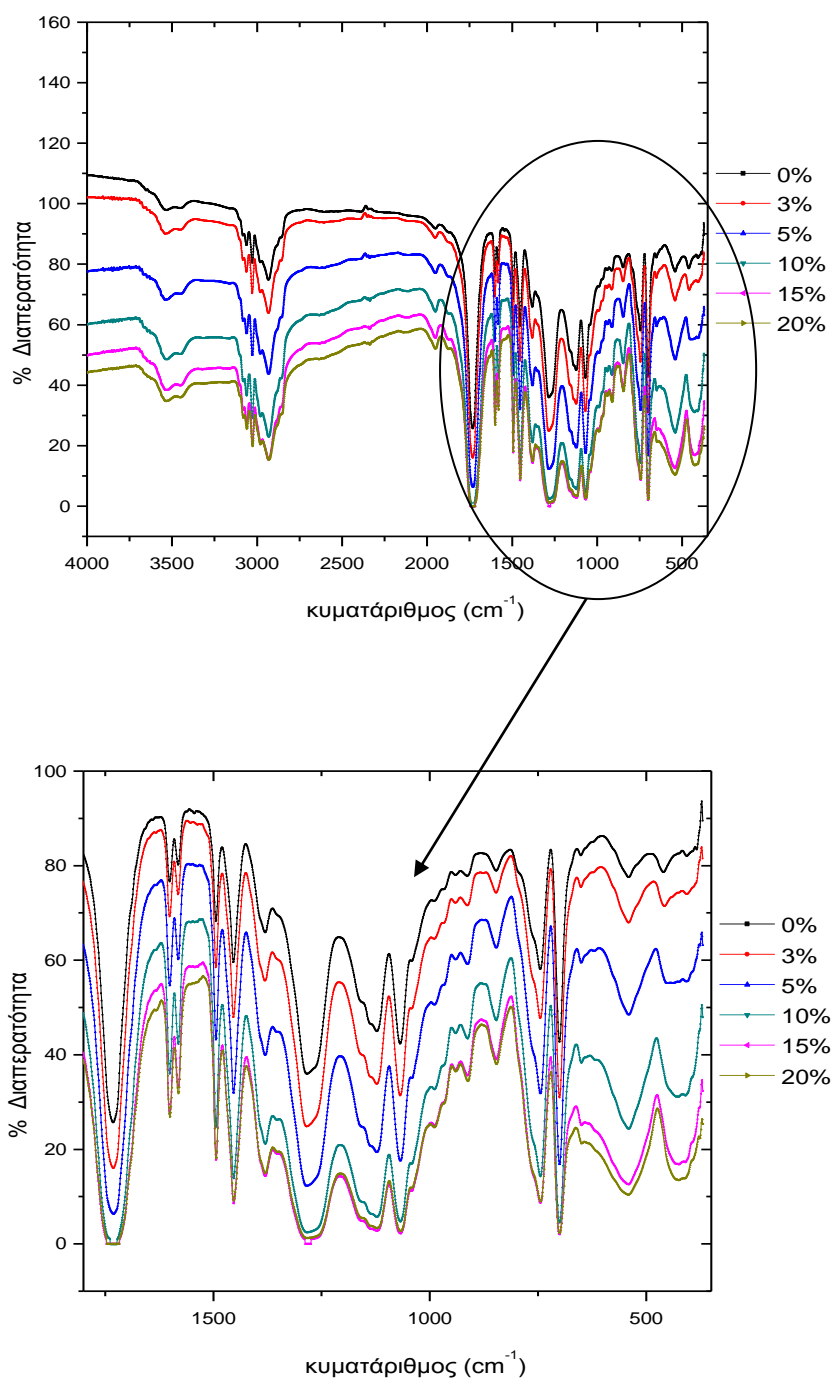
**Σχήμα 7.3.3.1:** Συσκευή FTIR



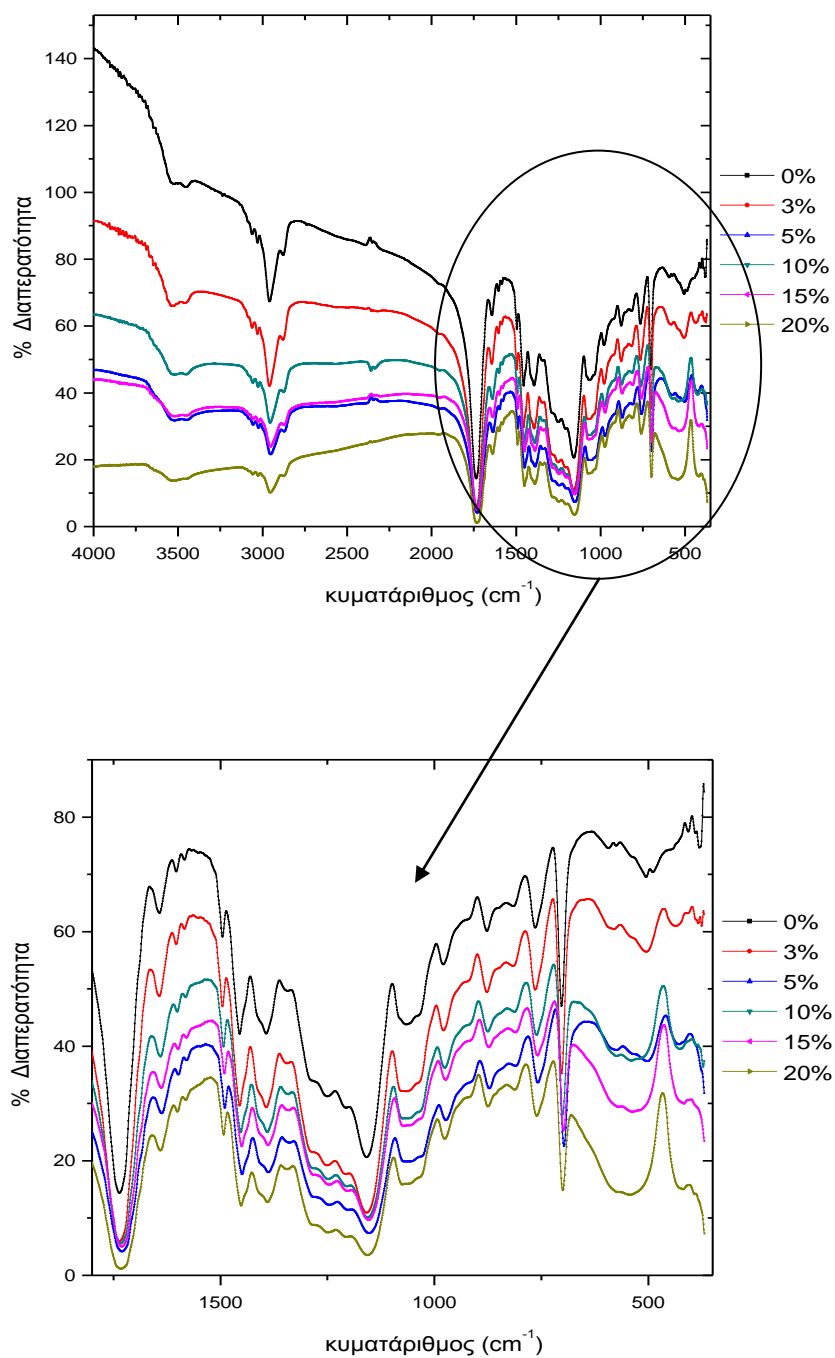
**Σχήμα 7.3.3.2:** Φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσει του κυματάρηθου, για το καθαρό τιτανικό βάριο ( $\text{BaTiO}_3$ )



**Σχήμα 7.3.3.3:** Φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσει του κυματάρηθου, για το καθαρό καρβίδιο του πυριτίου ( $\text{SiC}$ )



**Σχήμα 7.3.3.4:** Συγκριτικό φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσεως του κυματάριθμου, για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα: α) για εύρος κυματάριθμου  $4000-350\text{cm}^{-1}$ , β) για εύρος κυματάριθμου  $1800-350\text{cm}^{-1}$



**Σχήμα 7.3.3.5:** Συγκριτικό φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσει του κυματάριθμου, για την περίπτωση του πολυεστέρα MA6AA4: α) για εύρος κυματάριθμου  $4000\text{-}350\text{cm}^{-1}$ , β) για εύρος κυματάριθμου  $1800\text{-}350\text{cm}^{-1}$

### 7.3.4 Ερμηνεία φασμάτων-Συμπεράσματα

Αρχικά, πρέπει να σχολιαστεί το γεγονός γιατί παίρνουμε φάσμα καρβιδίου του πυριτίου (SiC), αφού δεν περιέχεται σε κανένα δοκίμιο λόγω κατασκευής. Ο λόγος έγκυται στο γεγονός ότι τα δοκίμια τρίφθηκαν με υαλόχαρτο καρβιδίου του πυριτίου (Smirdex, 350, dural silicon carbide) για να απομακρύνουμε ελάχιστη ποσότητα από αυτά, οπότε είναι πιθανόν κάποιες κορυφές του καρβιδίου του πυριτίου να εμφανιστούν σε κάποια από τα φάσματα υπερύθρου. Πάντως δινόταν προσοχή ώστε τουλάχιστον στην πλειοψηφία των δισκίων να μην υπήρχαν καθόλου τρίμματα καρβιδίου του πυριτίου, κάτι το οποίο δεν ήταν ακατόρθωτο μιας και τοποθετούνταν πολλοί λίγοι κόκκοι υλικού για την κατασκευή των δισκίων. Οπότε ήταν εφικτό να μην πέφτουν οι σκούροι και μεγαλύτεροι κόκκοι του καρβιδίου του πυριτίου, αλλά μόνο οι άσπροι και μικρότεροι κόκκοι που αποτελούσαν τρίμματα του υλικού.

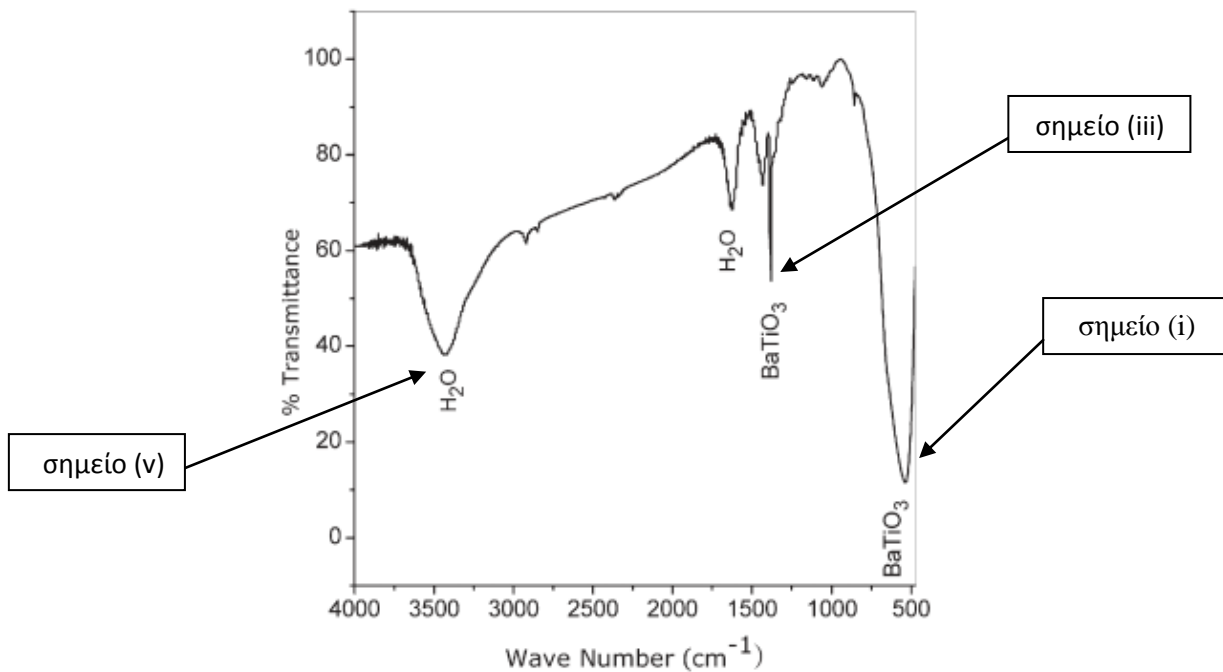
Αναφορικά, με το φάσμα υπερύθρου του τιτανικού βαρίου ( $BaTiO_3$ ), παρατηρούνται πέντε χαρακτηριστικές περιοχές (i,ii,iii,iv,v) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.3.3.2. Η περιοχή i, αντιστοιχεί σε κορυφή με εύρος κυματάριθμου  $530-700\text{cm}^{-1}$  (συνήθως  $560-580\text{cm}^{-1}$ ), που αποτελεί την πιο σημαντική κορυφή (ή αλλιώς κοιλάδα, μιας και έχουμε να κάνουμε με διαπερατότητα,  $\Gamma$  και όχι απορροφητικότητα,  $A$ ) του τιτανικού βαρίου. Αυτή η κορυφή οφείλεται στη δόνηση του δεσμού μεταξύ του τιτανίου και του οξυγόνου (δεσμός Ti-O) [158], [159], [160], [161]. Η περιοχή ii, αντιστοιχεί σε κορυφή περίπου για  $450\text{cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στις δονήσεις των δεσμών μεταξύ των ατόμων μετάλλου και των ατόμων του οξυγόνου (δεσμοί: Ti-O και Ba-O) [158], [160], [162]. Και οι δύο προαναφερθείσες χαρακτηριστικές κορυφές δεν φαίνονται ξεκάθαρα στο φάσμα, διότι εκ' φύσεως είναι δύσκολη η διάκρισή τους [162]. Παρόλα αυτά στο φάσμα, είναι διακριτό το γεγονός ότι έχει αρχίσει να σχηματίζεται μία ευρεία κορυφή από τα  $993\text{cm}^{-1}$  μέχρι τα  $370\text{cm}^{-1}$ , όμως δεν φαίνεται ο διαχωρισμός τελικά στις δύο προαναφερθείσες κορυφές και τα μέγιστα της κάθε κορυφής λόγω της φύσης των δεσμών και του συγκεκριμένου οργάνου. Αντί αυτού σχηματίζεται ένα πλατώ, που εμπεριέχει αυτές τις δύο χαρακτηριστικές κορυφές. Η περιοχή iii, αντιστοιχεί σε τιμή κυματάριθμου ίση με  $1434\text{cm}^{-1}$  και οφείλεται στις προσμίξεις ανθρακικών ιόντων (δεσμός C-O) [158], οι οποίες προκύπτουν από την διαδικασία παρασκευής του τιτανικού βαρίου, του οποίου η αντίδραση είναι η εξής:



Η περιοχή iv, αντιστοιχεί σε κυματάριθμο με τιμή ίση με  $859\text{cm}^{-1}$  και οφείλεται στους δεσμούς μεταξύ βαρίου, τιτανίου και οξυγόνου (δεσμοί: Ba-Ti-O) [163]. Τέλος, η περιοχή v, αντιστοιχεί σε μία μπάντα τιμών κυματάριθμου με τιμές από  $3670-2870\text{cm}^{-1}$ , όπου όπως και στην περίπτωση των δύο κύριων κορυφών που δεν διακρίνονται

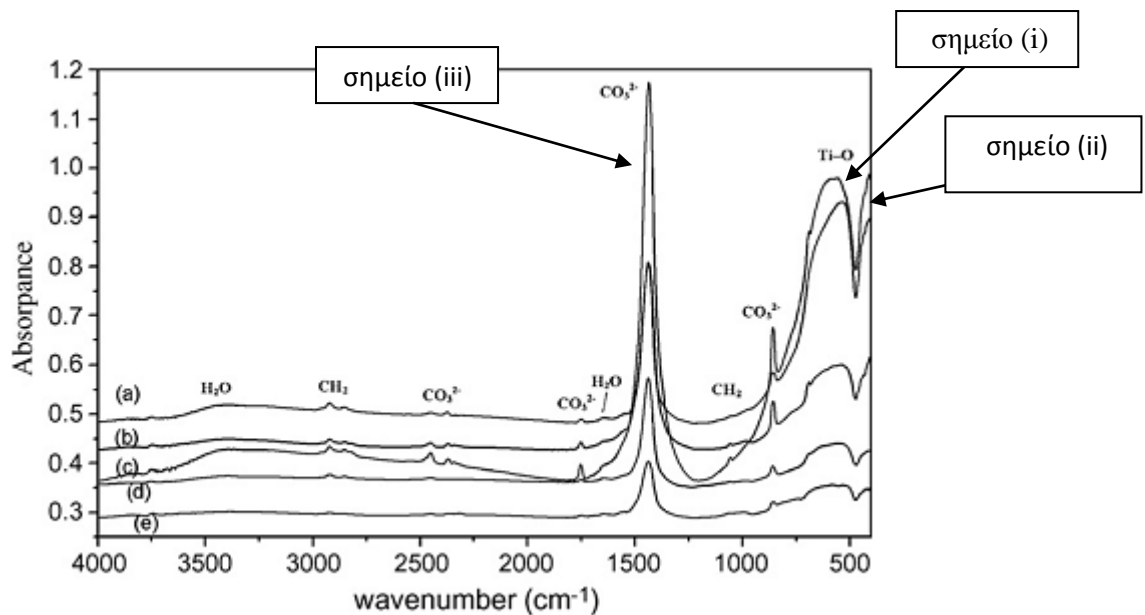


ξεκάθαρα (σημεία i, ii). Σε αυτήν την περίπτωση το σχηματιζόμενο πλατώ έχει να κάνει με απορροφούμενη υγρασία από το δισκίο, λόγω του βρωμιούχου καλίου [160], [164].



**Σχήμα 7.3.4.1:** Φάσμα διαπερατότητας FTIR, νανοσκόνης-τιτανικού βαρίου [164]

Το φάσμα FTIR του Σχήματος 7.3.4.1, αφορά νανο-σκόνη τιτανικού βαρίου, και σε αυτό εξηγούνται οι αιτίες δημιουργίας κάποιων εκ των κορυφών που έχουν σχολιαστεί παραπάνω. Φαίνονται καθαρά οι κορυφές των περιοχών: i, iii, και v.



**Σχήμα 7.3.4.2:** α) Φάσμα απορρόφησης FTIR, νανοσκόνης-τιτανικού βαρίου [160]

Το φάσμα FTIR του Σχήματος 7.3.4.2 η καμπύλη (α), αφορά νανο-σκόνη τιτανικού βαρίου, και σε αυτό επεξηγούνται οι αιτίες δημιουργίας κάποιων εκ των κορυφών που έχουν σχολιαστεί παραπάνω. Σε αυτό φαίνονται ξεκάθαρα οι δύσκολα διακρίσιμες κορυφές των περιοχών i και ii.

Σχετικά, με το φάσμα υπέρυθρου του καρβιδίου του πυριτίου (SiC), οι κυματάριθμοι που εμφανίζονται οι βασικές κορυφές είναι στα  $1438\text{cm}^{-1}$ ,  $874\text{cm}^{-1}$ ,  $709\text{cm}^{-1}$  και  $452\text{cm}^{-1}$  (Σχήμα 7.3.3.3). Όπου η πρώτη κορυφή ( $1438\text{cm}^{-1}$ ), συμπίπτει με την κορυφή της περιοχής iii του τιτανικού βαρίου. Ομοίως, η δεύτερη κορυφή ( $874\text{cm}^{-1}$ ), συμπίπτει με την κορυφή της περιοχής iv του τιτανικού βαρίου. Η τρίτη κορυφή ( $709\text{cm}^{-1}$ ), δεν συμπίπτει με καμμία άλλη κορυφή του τιτανικού βαρίου, παρόλα αυτά είναι πολύ μικρή και δύσκολα διακρίσιμη, διότι συμπίπτει με χαρακτηριστική κορυφή που παρουσιάζουν οι πολυεστέρες (C-H, δόνηση παραμόρφωσης). Η τέταρτη κορυφή ( $452\text{cm}^{-1}$ ), συμπίπτει με την κορυφή της περιοχής ii, οπότε δεν είναι διακρίσιμη. Συμπερασματικά, λοιπόν, ακόμα και να υπάρχει επιρροή από το καρβίδιο του πυριτίου, στα παραπάνω φάσματα υπέρυθρου, αυτή δεν θα είναι εύκολα διακρίσιμη και διαχωρίσιμη από τις χαρακτηριστικές κορυφές του τιτανικού βαρίου και του πολυεστέρα. Λόγω λοιπόν, αυτού του γεγονότος αλλά και ότι αν είχε πέσει καρβίδιο του πυριτίου αυτό θα είχε γίνει σε πολύ λίγα δισκία, αφού δινόταν ιδιαίτερη προσοχή για να αποφευχθεί αυτό, δεν θα σχολιαστεί περαιτέρω η επιρροή του, μιας και εξαιτίας των παραπάνω κρίνεται αμελητέα.

Σχετικά με τα φάσματα των δοκιμών από τα δύο είδη σύνθετων υλικών, και τα δύο χαρακτηρίζονται από επιτυχή και ακριβή ταυτοποίηση της ύπαρξης πολυεστέρα, ως πολυμερική μήτρα. Αυτό το γεγονός, οφείλεται στην ύπαρξη των βασικών κορυφών απορρόφησης των πολυεστέρων στο εκάστοτε φάσμα υπέρυθρου. Το βασικό χαρακτηριστικό αποτύπωμα των πολυεστέρων μετά την πρόσπτωση σε αυτά υπέρυθρης ακτινοβολίας, αποτελεί μία σειρά από κορυφές στο εύρος κυματάριθμου  $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ . Γεγονός το οποίο έλαβε χώρα και στα δύο είδη πολυεστέρων με μεγάλη επιτυχία (Πίνακας 7.3.4.1), οπότε οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η υπέρυθρη ακτινοβολία, μέσω του μετασχηματισμού Fourier, είναι μία αποτελεσματική μέθοδος ταυτοποίησης του συγκεκριμένου τύπου σύνθετων υλικών (πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου). Σε αντίθεση με άλλα σύνθετα υλικά του ίδιου τύπου με νανο-πρόσθετο τιτανικό βάριο (πολυμερική μήτρα νεολάκης-τιτανικού βαρίου), όπου κάτι τέτοιο είναι αδύνατο [123], [124].

Όπως έχει αναφερθεί και στην παράγραφο του Θεωρητικού Υποβάθρου, ένα όργανο φασματοφωτομετρίας στην υπέρυθρη περιοχή μετράει το φάσμα δονήσεως των ατόμων που απαρτίζουν τα μόρια που περιέχονται εντός του δείγματος, εξαιτίας της διελεύσεως διαμέσου του δείγματος υπέρυθρης ακτινοβολίας και καταγραφής των μηκών κύματος στα οποία γίνεται διαπερατό το υλικό και του ποσοστού διαπερατότητας. Οι πληροφορίες που παίρνουμε σχετίζονται με τη ποιότητα και τη ποσότητα του κάθε συστατικού. Ένα φάσμα αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα για κάθε μόριο και χαρακτηρίζει ένα δείγμα σχετικά με τη σύσταση, τη καθαρότητα και τη συγκέντρωσή του.

**Πίνακας 7.3.4.1:** Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος υπερύθρου των δύο πολυεστέρων  
βιβλιογραφία [\*]: [7], [121], [154], [155], [165], [166], [167], [168], [169], [170], [171], [172]

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματάριθμος απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> ) από βιβλιογραφία [*]	Κυματάριθμος εμφάνισης κορυφής (cm <sup>-1</sup> )	
		Είδος πολυμερικής μήτρας σύνθετου υλικού	
		Εμπορικός πολυεστέρας	MA6AA4 πολυεστέρας
<b>-OH</b> δόνηση τάσης	3600-3200	3534 w/br 3443 w/br	3540 w/br 3459 w/br
<b>C-H</b> δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου	3024	3029 w/sh	3029 w/sh
<b>&gt;CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub></b> δόνηση τάσης, αλειφατικά τμήματα	2980-2950	2980 w/sh 2934 m/sh	2958 m/sh
<b>&gt;CH<sub>2</sub></b> δόνηση τάσης, κυκλικά και γραμμικά τμήματα	2890-2850	2980 w/sh	2878 w/sh
<b>&gt;C=O</b> δόνηση τάσης	1736-1726	1731 s/sh	1736 s/sh
<b>C=C</b> δόνηση τάσης στον αρωματικό δακτύλιο	1600,1580,1500	1600 m/sh, 1581 m/sh, 1494 m/sh	1603 w/sh, - , 1495 w/sh
<b>C-C</b> δόνηση τάσης του αρωματικού δακτυλίου	1480-1400	1453 s/sh	1456 m/sh
<b>CH<sub>3</sub></b> συμμετρική δόνηση κάμψης	1390-1370	1381 w/sh	1393 m/sh
<b>C<sub>sp3</sub>-O</b> (εστέρας)	1330-1200	1283 s/br	1250 w/br
<b>C<sub>sp3</sub>-O</b> (αλκοόλη)	1200-1100	1122 m/br	1162 m/sh
<b>C-H</b> δονήσεις «in plane»	1080-1036	1068 m/sh	1077 m/br
<b>C=C</b> διπλός δεσμός ακόρεστου πολυεστέρα	982	990 w/br	978 w/sh
<b>C=C</b> διπλός δεσμός στυρενίου	912	913 w/br	-
<b>C-H</b> δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» 1 ή 2 μεμονομένων H στον αρωματικό δακτύλιο	876-815	847 m/br	877 w/sh 814 w/br
<b>C-H</b> δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	750	745 s/sh	764 m/sh
<b>C-H</b> δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	700, 666	700 s/sh 649 w/br	703 s/sh

### Επεξήγηση συμβόλων:

#### 1) Σχετικά με το σχήμα της κορυφής:

- sh: όταν η κορυφή είναι οξεία (sharp)
- br: όταν η κορυφή είναι ευρεία (broad)

#### 2) Σχετικά με το μέγεθος της κορυφής:

- s: όταν η κορυφή είναι πολύ μεγάλης έντασης (strong)
- m: όταν η κορυφή είναι σχετικά μέτριας έντασης (medium)
- w: όταν η κορυφή είναι μικρής έντασης (weak)

Όπως αναφέρεται και στο Πίνακα 7.3.4.1, στο πεδίο της χαρακτηριστικής ομάδας, καθορίζεται το είδος της δόνησης για το κάθε είδος δεσμού. Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας προκαλεί μεταβολές εκτάσεως (stretching) ή κάμψεως (bending) των δεσμών. Η έκταση αντιστοιχεί σε *μεταβολή της συχνότητας* δόνησης των ατόμων A και B κατά μήκος του δεσμού A-B. Η κάμψη, αντιστοιχεί στη *κίνηση των ατόμων A και B* εκτός του άξονα του δεσμού. Η έκταση απαιτεί μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, σε σύγκριση με τη κάμψη, εξαιτίας αυτού η διαπερατότητα έκτασης εμφανίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος από αυτά της κάμψης [173], [174], [175], [176].

Όταν το είδος της δόνησης χαρακτηρίζεται ως «in plane», σημαίνει ότι η δόνηση λαμβάνει χώρα στο επίπεδο του δεσμού. Ενώ όταν χαρακτηρίζεται ως «out of plane», σημαίνει ότι η δόνηση γίνεται εκτός επιπέδου του δεσμού [155].

Στον παραπάνω πίνακα, αναφέρονται όλες οι κορυφές που παρατηρούνται στα δύο είδη των σύνθετων υλικών (ανάλογα με τη μήτρα), οι οποίες φαίνονται στα Σχήματα 7.3.3.4 και 7.3.3.5 και αποτελούν τις βασικές κορυφές των πολυεστέρων. Αναγράφονται επίσης και τα αναμενόμενα εύρη κυματάριθμου σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καθώς και τα παρατηρήσιμα. Οι μικρές αποκλίσεις, μπορεί να οφείλονται σε αρκετούς λόγους όπως: η περιεχόμενη υγρασία, το είδος του εκάστοτε οργάνου μέτρησης, το πάχος του εκάστοτε δισκίου, την ποσότητα βρωμιούχου καλίου, την ποσότητα του υλικού, καθώς επίσης και στην ύπαρξη του τιτανικού βαρίου. Σε αυτές τις αιτίες, οφείλονται και οι μετακινήσεις των φασμάτων προς μεγαλύτερες ή μικρότερες τιμές διαπερατότητας στα φάσματα υπέρυθρου.

Οι χαρακτηριστικές ομάδες που αποτελούν το δακτυλικό αποτύπωμα των πολυεστέρων, μέσω των φασμάτων υπέρυθρου είναι οι εξής:

- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $3600-3200\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, της υδροξυλομάδας (-OH).

- Οι κορυφές που εμφανίζονται για κυματάρηθμο  $3024\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου (C-H).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $2980\text{-}2950\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, αλειφατικών τμημάτων ( $>\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $2890\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, κυκλικών και γραμμικών τμημάτων δεσμού άνθρακα-υδρογόνου ( $>\text{CH}_2$ ).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1736\text{-}1726\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, της εστερομάδας ( $>\text{C}=\text{O}$ ). Αυτές οι κορυφές για την περίπτωση του κάθε πολυεστέρα αποτελούν και τις *πιο σημαντικές* και *πιο έντονες* κορυφές.
- Οι κορυφές που εμφανίζονται για κυματάρηθμους  $1600\text{cm}^{-1}$ ,  $1580\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου (C=C).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1480\text{-}1400\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του απλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου (C-C).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1390\text{-}1370\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, της μεθυλενομάδας ( $-\text{CH}_2$ ).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1330\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του δεσμού μεταξύ υβριδισμένου  $\text{sp}^3$  άνθρακα-ατόμου οξυγόνου του πολυεστέρα ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ ).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1200\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του δεσμού μεταξύ υβριδισμένου  $\text{sp}^3$  άνθρακα-ατόμου οξυγόνου της αλκοόλης ( $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-O}$ ).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $1080\text{-}1036\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την «in plane» δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου (C-H).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται για κυματάρηθμους  $982\text{cm}^{-1}$  και  $912\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση, οπότε και ύπαρξη μέσα στο υλικό, του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα του πολυεστέρα και του στυρενίου αντίστοιχα (C=C).

- Οι κορυφές που εμφανίζονται στην περιοχή  $876-815\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» ενός ή δύο μεμονωμένων υδρογόνων στον αρωματικό δακτύλιο (C-H).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται για κυματάρθμο  $750\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» τριών ή τεσσάρων γειτονικών υδρογόνων στον αρωματικό δακτύλιο (C-H).
- Οι κορυφές που εμφανίζονται για κυματάρθμους  $700\text{cm}^{-1}$  και  $666\text{cm}^{-1}$ , υποδηλώνουν την δόνηση παραμόρφωσης «out of plane» πέντε γειτονικών υδρογόνων στον αρωματικό δακτύλιο (C-H).

Μία ιδιαιτερότητα που παρουσιάζουν τα φάσματα με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα, είναι η ύπαρξη μιας κορυφής με κυματάρθμο  $1950\text{cm}^{-1}$ , η οποία οφείλεται στην υγρασία (δόνηση του δεσμού  $-\text{OH}$ ) ή στο απορροφημένο διοξείδιο του άνθρακα (δόνηση του δεσμού C-O). Μία ακόμα παρατήρηση που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι αν και τα δύο είδη πολυεστέρα (εμπορικός και MA6AA4), δίνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι κορυφές μεταξύ τους παρουσιάζουν μικρή απόκλιση, αυτό οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των δύο πολυεστέρων. Μιας και ο MA6AA4 πολυεστέρας περιέχει μαλεϊκό οξύ και αδιπικό οξύ στη συγκεκριμένη αναλογία, ενώ ο εμπορικός είναι τελείως άγνωστος και διαφορετικής σύστασης.

Σχετικά με το κάθε δοκίμιο (ανάλογα με την περιεκτικότητα του σε τιτανικό βάριο), δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις στους κυματάρθμους που παρατηρούνται οι κορυφές και για τα δύο είδη πολυεστέρων. Οπότε για όλα τα δοκίμια, ανάλογα το είδος του πολυεστέρα, ισχύουν οι κυματάρθμοι που αναφέρονται στον Πίνακα 7.3.4.1.

Οι πιο έντονες κορυφές (κορυφές με την μεγαλύτερη ένταση), και για τα δύο είδη πολυεστέρων είναι: α) η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση τάσης της εστερικής ομάδας ( $>\text{C}=\text{O}$ ), β) η κορυφή που οφείλεται στη δόνηση του δεσμού μεταξύ υβριδισμένου  $\text{sp}^3$  άνθρακα-ατόμου οξυγόνου του πολυεστέρα ( $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}$ ), γ) η κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις αλειφατικών τμημάτων ( $>\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) και δ) η κορυφή που οφείλεται στις δονήσεις «out of plane» τριών, τεσσάρων ή και πέντε γειτονικών υδρογόνων στον αρωματικό δακτύλιο. Κορυφές οι οποίες ήταν αναμενόμενο να είναι και οι πιο έντονες λόγω της γενικής σύστασης των πολυεστέρων.

Στη συνέχεια, παρατίθεται ο Πίνακας 7.3.4.2, στον οποίο αναφέρονται οι κορυφές του φάσματος υπερύθρου του καθαρού τιτανικού βαρίου, καθώς και οι κορυφές που σχηματίζονται στα φάσματα υπερύθρου των σύνθετων υλικών και οφείλονται στο τιτανικό βάριο.

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, σε αυτού του είδους τις κορυφές υπάρχει διαφοροποίηση τόσο της έντασης και του εύρους της κορυφής, όσο και του κυματάρθμου που αυτές δημιουργούνται, από δοκίμιο σε δοκίμιο. Οδηγούμαστε

λοιπόν στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό του τιτανικού βαρίου, επηρεάζει τα παραπάνω χαρακτηριστικά.

Όσο για τη επεξήγηση των συμβόλων, ισχύει ότι και στον προηγούμενο πίνακα, μόνο που τώρα, εμφανίζεται άλλο ένα σύμβολο. Αυτό είναι το pl, που προέρχεται από την λέξη plateau (πλατώ), μιας και στο φάσμα του καθαρού τιτανικού βαρίου σχηματίζονται δύο πλατώ.

**Πίνακας 7.3.4.2:** Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος υπερύθρου, καθαρού τιτανικού βαρίου καθώς και σύνθετων υλικών μήτρας εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα βιβλιογραφία [\*]: [158], [159], [160], [161], [162], [163], [164], [177]

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματάριθος απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> ) από βιβλιογραφία [*]	Κυματάριθος εμφάνισης κορυφής (cm <sup>-1</sup> )		
		Καθαρό BaTiO <sub>3</sub>	Είδος πολυμερικής μήτρας σύνθετου υλικού	
			Εμπορικός πολυεστέρας	MA6AA4 πολυεστέρας
<b>Ba-O, Ti-O</b> δόνηση τάσης	405-450 m/sh	432-727 pl	458 w/br (3%, 5% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 431 m/br (10-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )	432 w/br (3%, 5% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 428 m/br (10-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )
<b>Ti-O</b> δόνηση τάσης	530-700 s/sh	432-727 pl	541 w/br (3%, 5% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 541 m/br (10-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )	504 w/br (3%, 5% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 504 m/br (10-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )
<b>Ba-O, Ti-O</b> δόνηση τάσης	852-860 w/sh	857 w/sh	847 w/sh (3% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 847 m/sh (5-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )	–
<b>C-O</b> δόνηση τάσης	1440-1444 m/sh	1433 m/sh	1453 s/sh (3-20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )	1455 m/sh (3% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 1450 w/sh (5% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 1453 w/sh (10% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 1451 w/sh (15% w/w BaTiO <sub>3</sub> ) 1452 w/sh (20% w/w BaTiO <sub>3</sub> )
<b>-OH</b> δόνηση τάσης	3389-3433 m/br	2866-3674 pl	–	–

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω στο μέρος με τον σχολιασμό του φάσματος του καθαρού τιτανικού βαρίου, στο πρώτο πλατώ, περιλαμβάνονται οι περιοχές *i* και *ii*. Οι οποίες είναι πολύ δύσκολα διακρίσιμες στα φάσματα και σπανίως εμφανίζονται ως καθαρά σχηματιζόμενες κορυφές [162]. Έτσι λοιπόν, στο φάσμα του καθαρού τιτανικού βαρίου δεν σχηματίστηκαν, αλλά μέσω του πλατώ δόθηκε η ένδειξη της ύπαρξης των δύο αυτών κορυφών. Σε αντίθεση όμως με το καθαρό τιτανικό βάριο, στα σύνθετα υλικά οι δύο αυτές κορυφές εμφανίστηκαν. Έτσι για την περιοχή *i* (530-570cm<sup>-1</sup>), όπως φαίνεται και στον Πίνακα 7.3.4.2, υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των δοκιμίων. Το ίδιο ισχύει και για τις περιοχές *ii*, *iii*, *iv*. Η βασική λοιπόν παρατήρηση σχετικά με αυτό το φαινόμενο είναι ότι όσο αυξάνει το

ποσοστό σε τιτανικό βάριο, παράλληλα αυξάνει και η ένταση της κάθε κορυφής που οφείλεται στην παρουσία του. Διότι οι υπόλοιπες κορυφές που χαρακτηρίζουν τους πολυεστέρες μένουν απολύτως ανεπηρέαστες από την παρουσία του τιτανικού βαρίου.

Υπάρχουν βέβαια και κάποιες κορυφές των πολυεστέρων που δεν μένουν καθόλου ανεπηρέαστες από την ύπαρξη του τιτανικού βαρίου, αντιθέτως διαφέρει κατά πολύ η ένταση της κάθε κορυφής (το ύψος της κάθε κορυφής). Αυτές οι κορυφές των πολυεστέρων ουσιαστικά δεν αλλάζουν τα χαρακτηριστικά τους (όπως και οι υπόλοιπες κορυφές των πολυεστέρων), όμως τελικά οι έχουν μία νέα παραμορφωμένη μορφή εξαιτίας της αλληλεπικάλυψης τους με τις κορυφές που σχηματίζονται λόγω της ύπαρξης του τιτανικού βαρίου μέσα στα δοκίμια. Το φαινόμενο αυτό της αλληλεπίδρασης των δύο ανεξάρτητων κορυφών και τελικά της δημιουργίας κορυφών με διαφορετικά χαρακτηριστικά, καλείται «φαινόμενο υπερκάλυψης» («overlapping phenomenon») και είναι ανόλογο του φαινομένου της υπέρθεσης των κυμάτων, όπου το κάθε κύμα συμβάλλει με το άλλο αν βρεθούν ταυτόχρονα στο ίδιο σημείο χωρίς όμως να επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του άλλου κύματος.

Το φαινόμενο της υπερκάλυψης σε κάποιες περιπτώσεις οδηγεί σε αδυναμία ταυτοποίησης των περιεχόμενων συστατικών. Όταν για παράδειγμα μία μικρής έντασης και μικρού εύρους κορυφή υπερκαλύπτεται από μία ευρεία και μεγάλης έντασης κορυφή, τότε είναι αδύνατο να ταυτοποιηθεί η ύπαρξη του μέσα στο σύνθετο υλικό. Οπότε τέτοιου είδους σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα, η οποία πάντα δίνει φάσματα υπέρυθρου με πολλές κορυφές, αν οι κορυφές που οφείλονται στο έγκλεισμα υπερκαλύπτονται τότε υπάρχει αδυναμία ταυτοποίησης μέσω FTIR (τέτοια περίπτωση είναι τα σύνθετα υλικά τιτανικού βαρίου-νεολάκης [123], [124]). Σε αυτές τις περιπτώσεις, αφού η συγκεκριμένη μέθοδος ταυτοποίησης δεν ενδείκνυται για αυτό το είδος σύνθετου υλικού, χρησιμοποιούνται άλλες μέθοδοι ταυτοποίησης που εμφανίζουν μεγαλύτερη επιτυχία στη ταυτοποίηση του (όπως το XRD που είναι πιο ακριβής και αξιόπιστη τεχνική ταυτοποίησης).

Πάντως για τη συγκεκριμένη σύσταση σύνθετου υλικού, η μέθοδος FTIR είναι επιτυχής μιας και οι κορυφές του τιτανικού βαρίου μπορεί σε μεγάλο βαθμό να υπερκαλύπτονται από τις κορυφές των πολυεστέρων, όμως τα χαρακτηριστικά της υπερκάλυψης είναι τέτοια που επιτρέπουν την ταυτοποίηση του.

Πιο λεπτομερώς, η πρώτη κορυφή (σύμφωνα με τον Πίνακα 7.3.4.2) του τιτανικού βαρίου, εμφανίζει το φαινόμενο της υπερκάλυψης με μία από τις μη-χαρακτηριστικές (αφού είναι εκτός του εύρους  $4000\text{cm}^{-1}$ - $600\text{cm}^{-1}$ ) κορυφές του πολυεστέρα. Το ίδιο ισχύει και για την δεύτερη κορυφή. Φαινόμενο υπερκάλυψης, εμφανίζεται και για την τρίτη κορυφή, μόνο που τώρα η κορυφή του πολυεστέρα που συμμετέχει στο φαινόμενο είναι μία από τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυεστέρα (στον MA6AA4 δεν εμφανίζεται καθόλου η κορυφή που οφείλεται στο τιτανικό βάριο). Αυτή είναι η κορυφή λόγω δόνησης του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου «out of plane» ενός ή δύο μεμονομένων υδρογόνων από τον αρωματικό δακτύλιο. Τέλος η τέταρτη κορυφή, μιας και η πέμπτη δεν επηρέασε καθόλου τα σχηματιζόμενα φάσματα,



εμφανίζει το φαινόμενο με την κορυφή λόγω δόνησης του δεσμού άνθρακα-άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου. Αυτή η κορυφή είναι και η πιο εύκολα διακρίσιμη και σχεδόν πάντα παρούσα στα φάσματα υπερύθρου του τιτανικού βαρίου, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες.

Με βάση λοιπόν όλα όσα έχουν προηγηθεί, μιας και έχουν ανιχνευτεί και χαρακτηριστεί όλες οι κορυφές που σχηματίζονται σε όλο το φάσμα συχνοτήτων, μπορούμε να πούμε με ακρίβεια ότι οι πολυεστέρες επιδουκνύουν συμβατότητα με το τιτανικό βάριο. Αυτό σημαίνει ότι δεν δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ τους (χημική συνάφεια), διότι αν είχε πραγματοποιηθεί κάτι τέτοιο θα είχαμε το σχηματισμό μίας χαρακτηριστικής κορυφής η οποία θα οφειλόταν στη δόνηση δεσμού μεταξύ ενός στοιχείου του πολυεστέρα και του τιτανικού βαρίου, κάτι το οποίο δεν έγινε.

### 7.3.5 Ποσοτική ανάλυση από τα συγκριτικά φάσματα

Σχετικά τώρα με αυτές τις κορυφές του πολυεστέρα που παρουσιάζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις από δοκίμιο σε δοκίμιο, λόγω της ύπαρξης του τιτανικού βαρίου, μπορούν να γίνουν κάποιοι ποσοτικοί υπολογισμοί αναφορικά με τα μεταβλητά χαρακτηριστικά των κορυφών. Το κύριο από αυτά τα μεταβλητά χαρακτηριστικά είναι η ένταση της κορυφής. Η ένταση μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω της μέτρησης του ύψους της κάθε κορυφής. Το ύψος της κάθε κορυφής οριοθετείται ως η απόσταση από το μέγιστο σημείο της κορυφής μέχρι το σημείο τομής της παράλληλη προς τον άξονα  $y'y$  με το μέσο της ευθείας που ενώνει τα δύο σημεία καμπής της βάσης της κορυφής.

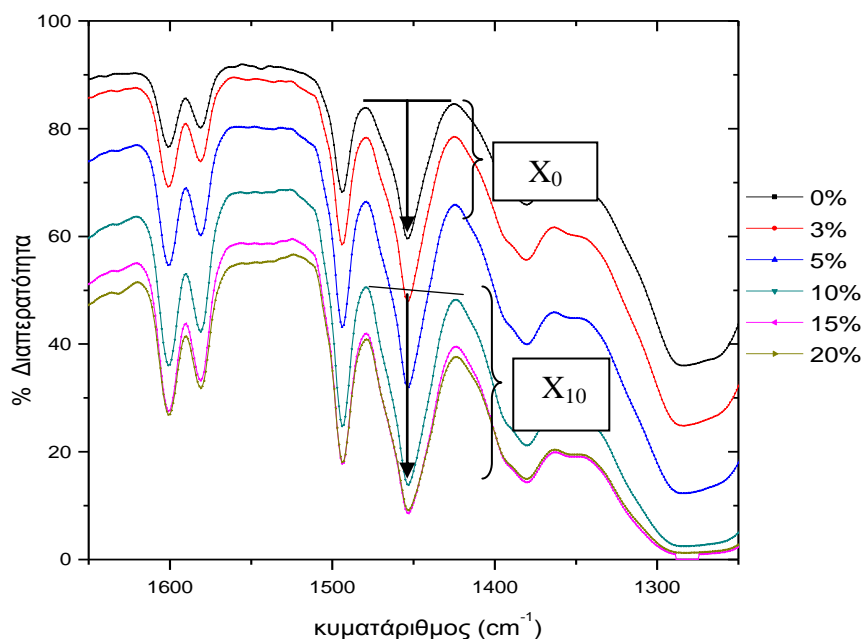
Αν και το ύψος είναι ένα σχετικό μέγεθος που εξαρτάται από αρκετούς μεταβλητούς παράγοντες όπως έχει ήδη αναφερθεί (πάχος δισκίου, ποσότητα υλικού, ποσότητα KBr, μηχανήμα FTIR κ.λπ.), παρόλα αυτά η σχετική διαφορά που οφείλεται στη ύπαρξη του τιτανικού βαρίου υπάρχει και φαίνεται ξεκάθαρα (όπως θα αναλυθεί και στη συνέχεια, Πίνακας 7.3.5.1). Αυτός είναι και ο σκοπός για τον οποίο γίνονται αυτές οι μετρήσεις, δηλαδή ο έλεγχος της επιρροής του ποσοστού σε τιτανικό βάριο του κάθε δοκιμίου σε σχέση με το ύψος των αντίστοιχων κορυφών που οφείλονται στο τιτανικό βάριο.

Σχετικά με τον υπολογισμό του ύψους κάθε κορυφής, πρέπει πρώτα να χαραχθεί μία γραμμή, η λεγόμενη *baseline*, η οποία όπως αναφέρθηκε και παραπάνω συνδέει τα δύο σημεία που αντιστοιχούν στη έναρξη και τη λήξη της καμπύλης που δίνει την αντίστοιχη κορυφή. Η συγκεκριμένη μέθοδος ονομάζεται «μέθοδος της γραμμής βάσης» [154]. Αυτό απεικονίζεται στο Σχήμα 7.3.5.1, το οποίο προέρχεται από το συγκριτικό διάγραμμα του εμπορικού πολυεστέρα και συγκεκριμένα για την κορυφή που οφείλεται στο τιτανικό βάριο με κυματάρημο  $1453\text{cm}^{-1}$ .

Τα φάσματα αυτά καθώς και οι συγκεκριμένοι υπολογισμοί, σκοπό έχουν να τονίσουν την διαφορά της έντασης της κάθε κορυφής, συναρτήσει της περιεκτικότητας επί τοις εκατό κατά βάρος του τιτανικού βαρίου σε κάθε δοκίμιο. Έτσι λοιπόν, εποπτικά

και στο Σχήμα 7.3.5.1, γίνεται εύκολα διακρίσιμη η σημαντική διαφορά ύψους για το δοκίμιο με 0% w/w με ύψος  $X_0$  και του δοκιμίου με 10% w/w σε τιτανικό βάριο, το οποίο έχει ύψος  $X_{10}$ , σημαντικά μεγαλύτερο από το  $X_0$ .

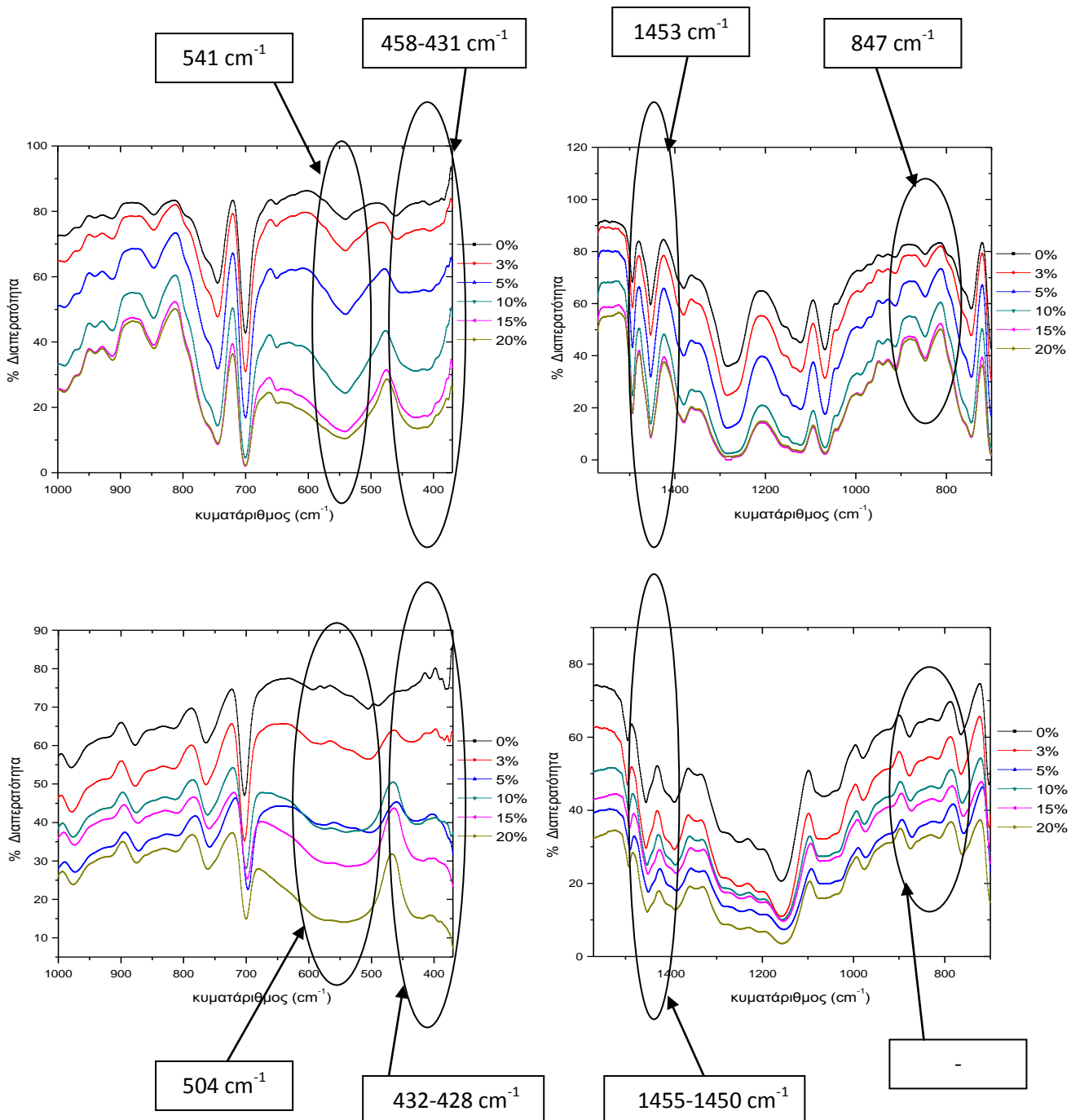
Πρέπει να σημειωθεί το γεγονός ότι συνήθως οι υπολογισμοί του ύψους κάθε κορυφής γίνονται σε φάσματα απορρόφησης συναρτήσεως του κυματάριθμου, παρόλα αυτά μπορούν να γίνουν και σε φάσματα διαπερατότητας. Έτσι για λόγους εύκολης κατανόησης και συνοχής με τα προηγούμενα στο Σχήμα 7.3.5.1 φαίνεται ο υπολογισμός σε διάγραμμα διαπερατότητας συναρτήσεως του κυματάριθμου.



**Σχήμα 7.3.5.1:** Συγκριτικό φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσεως του κυματάριθμου, για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα, όπου φαίνεται ο τρόπος υπολογισμού του ύψους ( $X_i$ ), ενδεικτικά για την κορυφή με κυματάριθμο  $1453\text{cm}^{-1}$

Με βάση λοιπόν αυτά, υπολογίζονται τα ύψη της κάθε κορυφής, η οποία οφείλεται στην ύπαρξη του τιτανικού βαρίου μέσα στα σύνθετα υλικά. Τα ύψη μετρούνται σε μονάδες [cm]. Οι επιλογή των μονάδων μέτρησης του ύψους είναι καθαρά αυθαίρετη και σχετική, διότι έχει να κάνει με την κλίμακα κάθε φορά που παρατηρεί κάποιος το διάγραμμα. Αυτό όμως είναι κάτι που δεν παίζει καθόλου καθοριστικό ρόλο μιας και το ύψος μετριέται μόνο και μόνο και συγκριτικούς λόγους οπότε δεν μας ενδιαφέρει τι μονάδες έχει. Οι υπολογισμένες τιμές βρίσκονται στον Πίνακα 7.3.5.1, ενώ οι χαρακτηριστικές κορυφές που οφείλονται στο τιτανικό βάριο για το κάθε είδος πολυεστέρα φαίνονται στο Σχήμα 7.3.5.2, όπου το ύψος της εκάστοτε κορυφής (ο δείκτης  $i$  καθορίζει το ποσοστό σε τιτανικό βάριο και ο εκθέτης  $k$  το κυματάριθμο της κορυφής).

Συγκρίνοντας, λοιπόν, τις τιμές του ύψους (Πίνακας 7.3.5.1) για την κάθε κορυφή συμπεραίνουμε τα εξής: Για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα και για ποσοστά από 0-10% w/w σε τιτανικό βάριο, παρατηρείται σε όλες της κορυφές μία σημαντική αύξηση του ύψους της κορυφής όσο πηγαίνουμε προς μεγαλύτερα ποσοστά σε τιτανικό βάριο. Από 15% w/w σε τιτανικό βάριο και πάνω όμως παρατηρείται



**Σχήμα 7.3.5.2:** Συγκριτικό φάσμα διαπερατότητας επί τοις % συναρτήσεϊ του κυματάριθμου, για την περίπτωση του εμπορικού (δύο πρώτα φάσματα) και του MA6AA4 (δύο παρακάτω φάσματα) πολυεστέρα, όπου φαίνονται οι κορυφές που οφείλονται στην ύπαρξη τιτανικού βαρίου στα σύνθετα υλικά

μία τάση σταθεροποίησης του ύψους της κορυφής και σταματάει να ισχύει πια η τάση αύξησης του ύψους της κορυφής με αυξανόμενο ποσοστό. Η ίδια τάση περίπου εμφανίζεται και για την περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα. Εξαίρεση σε αυτή η συμπεριφορά παρουσιάζει η κορυφή του πολυεστέρα MA6AA4 με εύρος κυματάρηθμου  $1455-1450\text{cm}^{-1}$ , όπου σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται μία σταθερή τιμή του ύψους της κορυφής ανεξαρτήτως του ποσοστού σε τιτανικό βάριο.

**Πίνακας 7.3.5.1:** Ύψος-Ένταση κορυφών απορρόφησης οφειλόμενες στην ύπαρξη του τιτανικού βαρίου μέσα στα σύνθετα υλικά, για τα δύο είδη πολυμερικής μήτρας

Είδος πολυμερικής μήτρας	Ποσοστό σε BaTiO <sub>3</sub> [% w/w], i	Ύψος-Ένταση κορυφών ( ) [cm]						
		Κορυφή 458-431cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 541 cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 847 cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 1453 cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 432-428cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 504cm <sup>-1</sup>	Κορυφή 1455-1450cm <sup>-1</sup>
εμπορικός πολυεστέρας	0	0,25	0,3	0,4	2,8	–	–	–
	3	0,5	1,3	0,7	3,4	–	–	–
	5	1,0	2,0	1,0	3,8	–	–	–
	10	1,8	2,0	1,2	4,0	–	–	–
	15	1,9	2,0	1,3	4,0	–	–	–
	20	1,9	2,0	1,3	4,0	–	–	–
MA6AA4 πολυεστέρας	0	–	–	–	–	0,1	0,2	2,0
	3	–	–	–	–	0,4	0,9	2,1
	5	–	–	–	–	0,6	0,9	1,6
	10	–	–	–	–	0,9	1,6	1,9
	15	–	–	–	–	1,0	2,0	1,7
	20	–	–	–	–	1,2	2,2	1,7

## 7.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC: Differential Scanning Calorimetry)

### 7.4.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

«Θερμική Ανάλυση» είναι μία ομάδα τεχνικών, με την οποία καταγράφεται μία ιδιότητα του δείγματος έναντι του χρόνου ή της θερμοκρασίας, ενώ η θερμοκρασία του δείγματος εντός μίας ορισμένης ατμόσφαιρας μεταβάλλεται προγραμματισμένα [178].

Με την θερμική ανάλυση (thermal analysis), μετρώνται ειδικές φυσικές και χημικές ιδιότητες ενός υλικού ως συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τέτοιες ιδιότητες είναι η ενθαλπία, η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής θερμικής αγωγής. Επίσης με επιμέρους μεθόδους μπορούν να ερευνηθούν χημικές αντιδράσεις (π.χ. θερμική αποσύνθεση) και μεταβολές/μεταπτώσεις φάσεων μέσω προσδιορισμού διαγραμμάτων φάσεων. Τα περισσότερα στερεά υλικά είναι θερμικώς ενεργά, έτσι ώστε να μπορούν να εξετασθούν αποτελεσματικά με μεθόδους θερμικής ανάλυσης [178].

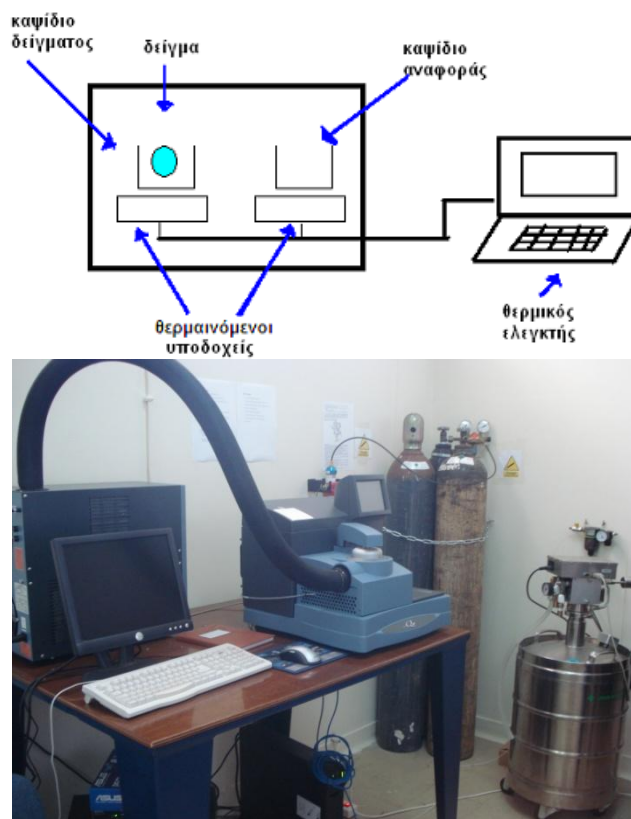
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), είναι μια εξελιγμένη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή παρέχει τη δυνατότητα μελέτης των θερμικών μεταβάσεων και φαινομένων, που συντελούνται στα υλικά, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου, μέσω της μέτρησης της ροής θερμότητας σε ένα δείγμα, το οποίο βρίσκεται σε ένα ελεγχόμενο, ως προς τη θερμοκρασία, περιβάλλον και ενός δείγματος με το υλικό αναφοράς [25].

Η τεχνική αυτή είναι απαραίτητη για όσους ασχολούνται με τα πολυμερή, και όχι μόνο, καθώς μπορεί να ανιχνεύει μια σειρά παραμέτρων όπως η υαλώδης μετάβαση, το σημείο τήξεως, η κρυστάλλωση, ο πολυμερισμός, η οξειδωση και η υποβάθμιση, το ποσοστό της κρυσταλλικής και της άμορφης περιοχής στα ημικρυσταλλικά πολυμερή και αποτίμηση του βαθμού σκλήρυνσης της ρητίνης. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνονται οι μικρές ποσότητες από τα εξεταζόμενα υλικά που απαιτούνται και το ότι το πείραμα γίνεται σχετικά γρήγορα [119], [179], [180].

Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο το όργανο συγκεντρώνει τα δεδομένα της ροής θερμότητας, η οργανολογία DSC έχει αναπτυχθεί σε δύο τύπους: αυτόν της μέτρησης ροής θερμότητας και αυτόν της αντιστάθμισης ισχύος [181].

Μια τυπική διάταξη DSC αποτελείται από την κύρια μονάδα, στην οποία βρίσκεται ο θάλαμος μετρήσεων καθώς και το σύστημά θέρμανσης-ψύξης. Ο θάλαμος μετρήσεων αποτελείται από δύο υποδοχείς, πάνω στους οποίους τοποθετούμε δύο καψίδια από αλουμίνιο: το ένα φέρει το υπό εξέταση υλικό ενώ το άλλο είναι κενό. Τα καψίδια σφραγίζονται σε ειδική πρέσα. Οι υποδοχείς αποτελούν μέρος μιας βάσης από αλουμίνιο η οποία περιέχει ένα θερμαντήρα και τον αισθητήρα της θερμοκρασίας. Η βάση έρχεται σε επαφή με υγρό άζωτο. Τα καψίδια επηρεάζουν την ποιοτική εμφάνιση του θερμογραφήματος, χωρίς όμως να αλλάζει το εμβαδό

της επιφάνειας κορυφής. Για να βελτιωθεί το θερμογράφημα χρειάζεται να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στο δείγμα και στη βάση του καψιδίου. Η μονάδα ελέγχου προγραμματίζει το θερμοκρασιακό εύρος σάρωσης της μέτρησης και ελέγχει το ρυθμό θέρμανσης-ψύξης με υπολογιστή, ώστε οι θερμοκρασίες και στις δύο κυψελίδες να είναι ίδιες. Ο ρυθμός θέρμανσης είναι συνήθως 10 με 20°C/min. Η μονάδα ελέγχου πρέπει να εξασφαλίσει τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης των καψιδίων [119].

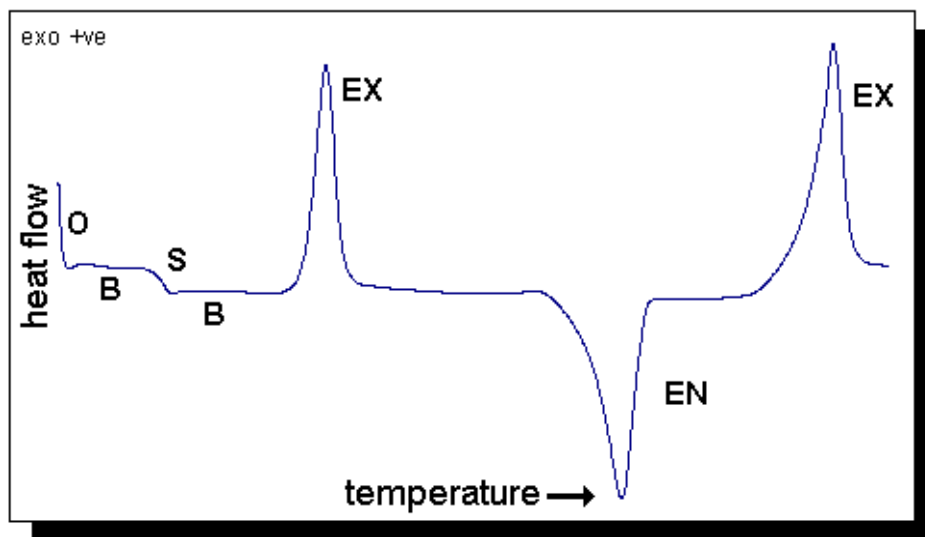


Σχήμα 7.4.1.1: Διάταξη DSC

Επειδή οι δύο κυψελίδες περιέχουν διαφορετικό υλικό, το θερμαντικό στοιχείο που αντιστοιχεί στην κυψελίδα του δείγματος μεταβάλλει τη ροή θερμότητας  $\Phi_1 = \Delta H_1 / \Delta t$  προς το δείγμα προκειμένου αυτό να έχει συνεχώς την ίδια θερμοκρασία με την κυψελίδα αναφοράς. Οι διαφορές των τιμών ροής θερμότητας  $\Delta\Phi$  μεταξύ της κυψελίδας-δείγματος και της κυψελίδας αναφοράς ( $\Phi_1$  και  $\Phi_2$  αντίστοιχα) μετρώνται με τη βοήθεια ευαίσθητων θερμιδομέτρων. Τελικά, καταγράφεται η ροή θερμότητας  $\Delta\Phi$  ως συνάρτηση του χρόνου. Τα δείγματα που μελετώνται με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορεί να είναι και πτητικά ή να προκαλούν με τη θέρμανση έκλυση πτητικών προϊόντων. Στην περίπτωση αυτή, τα δείγματα τοποθετούνται σε αεροστεγώς κλειστά ειδικά καψίδια. Στα περισσότερα όργανα του εμπορίου οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται εκτείνονται

από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέχρι τους 600°C. Στις περιπτώσεις που επιθυμούμε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το περιβάλλον, χρησιμοποιούμε ειδικά ψυκτικά που συνήθως έχουν την ικανότητα ψύξης μέχρι τους -100 °C. Η διαφορά στην ενέργεια που απαιτείται για την διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος αναφοράς και του δείγματος προς εξέταση είναι ανάλογη με τη θερμική ενέργεια, η οποία απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού (ανάλογα εάν είναι ενδόθερμο ή εξώθερμο το φαινόμενο που τον προκαλεί) [125].

Στη συνέχεια, φαίνεται ένα χαρακτηριστικό θερμογράφημα DSC, όπου στον άξονα των τετμημένων βρίσκεται η θερμοκρασία και στον άξονα των τεταγμένων η ροή θερμότητας. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα οι κορυφές που σχηματίζονται προς τα πάνω αντιστοιχούν σε εξώθερμα φαινόμενα (π.χ. κρυστάλλωση), ενώ η κορυφή που σχηματίζεται προς τα κάτω αντιστοιχεί σε ενδόθερμα φαινόμενα (π.χ. τήξη). Ακόμα στην έναρξη της μελέτης (O:offset) παρατηρείται μία πολύ μεγάλη κλίση, αυτή αντιστοιχεί σε ένα αντιστάθμισμα λόγω της διαφορετικής θερμικής χωρητικότητας του καψιδίου που περιέχει το υλικό και του ίδιου του υλικού με το καψίδιο αναφοράς και του περιεχομένου του. Στη συνέχεια, η καμπύλη αποκτάει σταθερή κλίση (B: baseline signal), κάτι το οποίο υποδεικνύει την παντελή έλλειψη χαρακτηριστικών φυσικών και χημικών μεταπτώσεων και σχετίζεται με τη θερμική χωρητικότητα του υλικού. Τέλος, μεταβολή κλίσης «τύπου σκαλοπατιού» (S: step change) της καμπύλης, σχετίζεται με διαφορά στη θερμική χωρητικότητα η οποία ακολουθείται από μία χαρακτηριστική διαφορά στην τιμή της ενθαλπίας (π.χ. θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χαρακτηριστική θερμοκρασία των άμορφων πολυμερών) [125], [179], [182].



Σχήμα 7.4.1.2: Χαρακτηριστικό θερμογράφημα DSC [182]

Στον Πίνακα 7.4.1.1, βρίσκονται μερικές πιθανές αιτίες-διαδικασίες-φαινόμενα, τα οποία δίνουν ενθαλπικές κορυφές [125], [182].

**Πίνακας 7.4.1.1:** Πίνακας ενδόθερμων-εξώθερμων φαινομένων, τα οποία ταυτοποιούνται μέσω DSC [125], [178], [179], [182]

Διαδικασία-Φαινόμενο	Ενδόθερμη	Εξώθερμη
Μετάβαση Στερεάς Κατάστασης	*	*
Κρυστάλλωση		*
Τήξη	*	
Εξάτμιση-Εξαέρωση	*	
Εξάχνωση	*	
Προσρόφηση		*
Εκρόφηση	*	
Ξήρανση	*	
Αποσύνθεση	*	*
Αντίδραση Στερεού-Στερεού	*	*
Αντίδραση Στερεού-Υγρού	*	*
Αντίδραση Στερεού-Αερίου	*	*
Σκλήρυνση		*
Πολυμερισμός		*
Αντίδραση Κατάλυσης		*

#### 7.4.2 Προετοιμασία Δειγμάτων

Η θερμική μελέτη των δειγμάτων μέσω της τεχνικής της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), έγινε με τη χρήση της συσκευής DSC Q200. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την μελέτη του εκάστοτε δείγματος ήταν το εξής: i) θέρμανση από τους 0°C μέχρι τους 200°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, ii) ισόθερμη για 1 min στους 200°C και iii) ψύξη μέχρι τους 0°C (μέσω ροής αζώτου), με ρυθμό ψύξης 10°C/min. Αυτή η θερμική κατεργασία που επιλέξαμε να υποστούν τα υπό μελέτη δείγματα για να χαρακτηρισθούν οι θερμικές μεταβάσεις που παρουσιάζονται, προγραμματίστηκε με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού (QSeries, Q200-2039, TA Universal Analysis 2000).

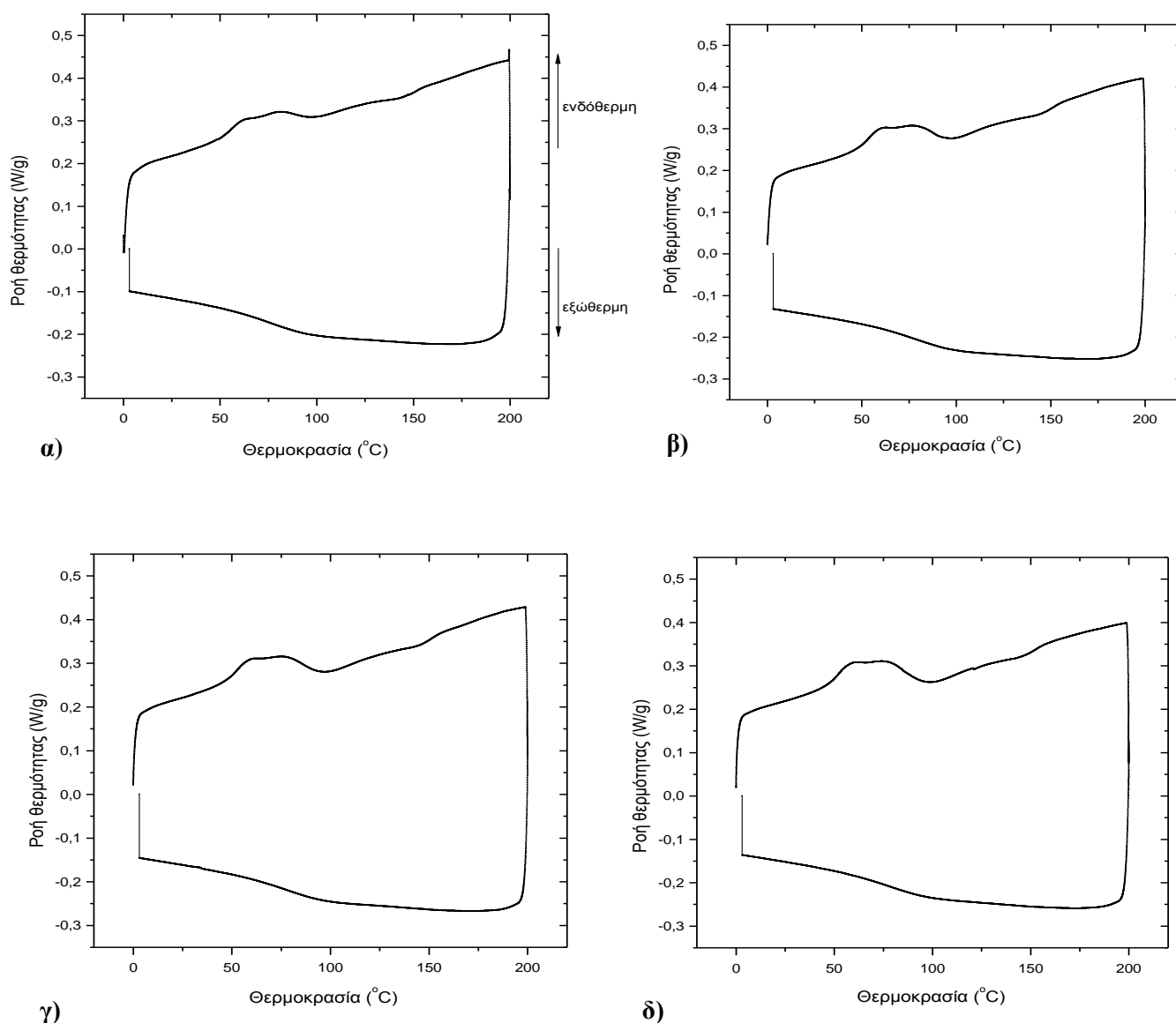
**Πίνακας 7.4.2.1:** Πίνακας βάρους δειγμάτων

Περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο [% w/w]	Βάρος δειγμάτων με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα [mg]	Βάρος δειγμάτων με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα [mg]
0	4,2	6,1
3	5,6	6,1
5	5,8	7,3
10	6,9	8,1
15	5,7	6,5
20	8,8	7,1

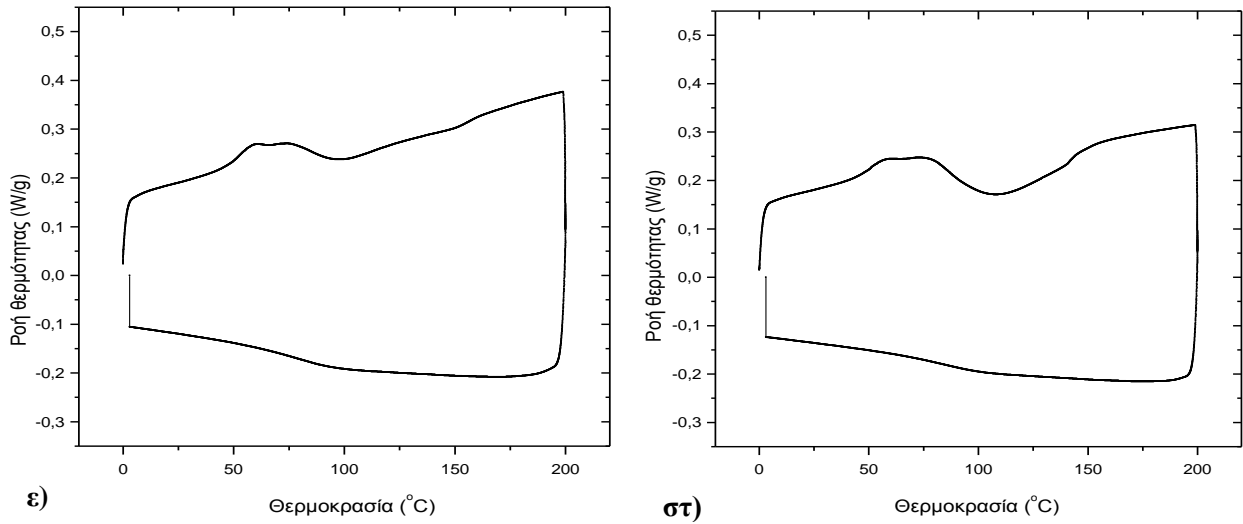


Η προετοιμασία των δειγμάτων που θα τοποθετούνταν στην μία κυψελίδα (στην άλλη κυψελίδα δεν τοποθετούσαμε τίποτα, είχε το ρόλο της αναφοράς), σχετιζόταν με την αποκοπή μικρού μέρους δείγματος (από 1-10mg) [180], με ειδικό κοπτικό εργαλείο. Στην συνέχεια ακολουθούσε η ζύγισή τους σε ζυγό ακριβείας, και τέλος ακολουθούσε το σφράγισμα των κυψελίδων (Tzero Pan) από καπάκι (Tzero Lid) αλουμινίου, οι οποίες εμπεριείχαν την ποσότητα του δείγματος, μέσω ειδικής πρέσσας. Στον Πίνακα 7.4.2.1, βρίσκονται οι μετρήσεις του βάρους του κάθε δείγματος.

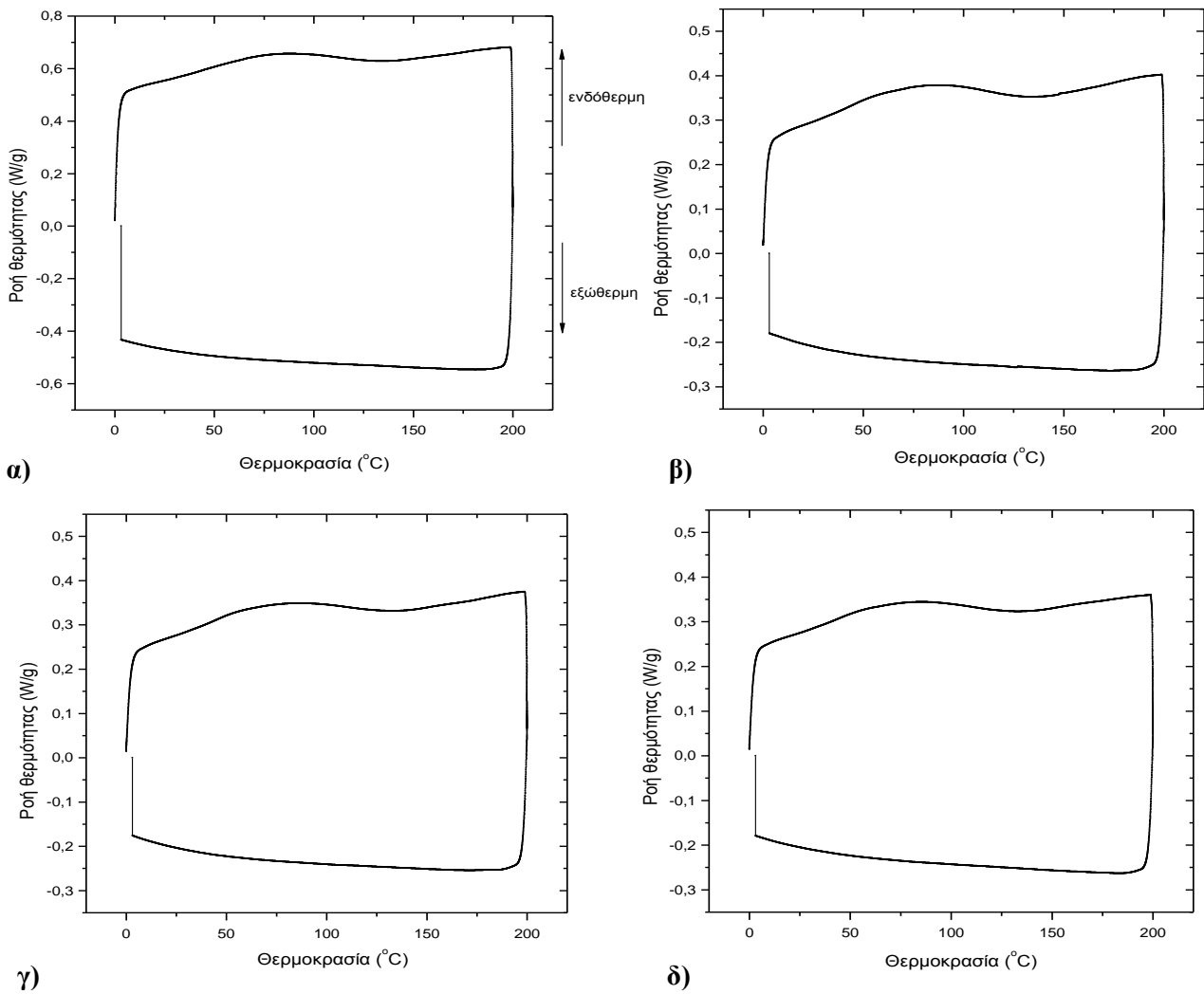
### 7.4.3 Θερμογραφήματα DSC



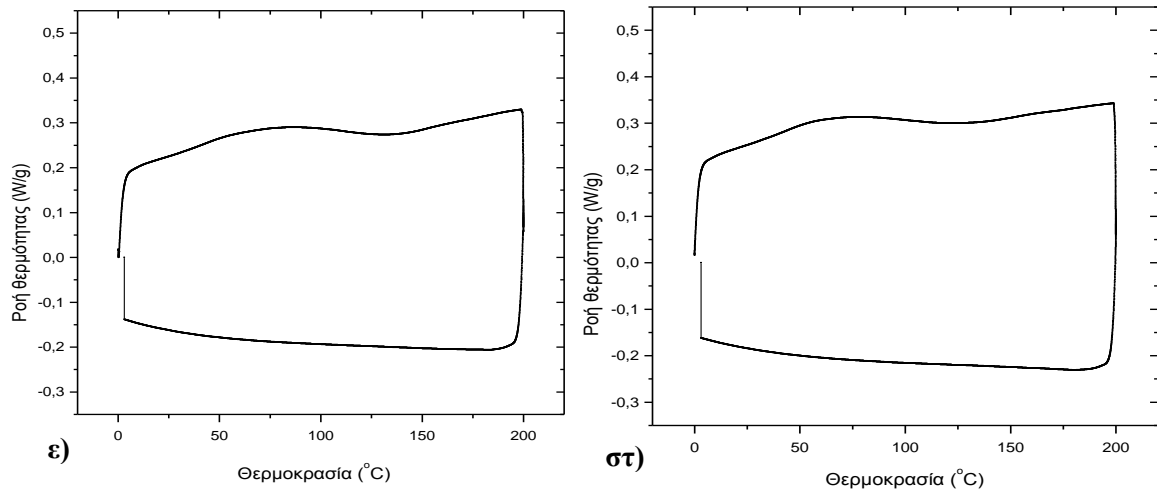
**Σχήμα 7.4.3.1:** Θερμογραφήματα DSC, δειγμάτων σύνθετου υλικού εμπορικής πολυεστερικής μήτρας με νανο-πρόσθετο BaTiO<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες: α) 0% w/w, β) 3% w/w, γ) 5% w/w, δ) 10% w/w



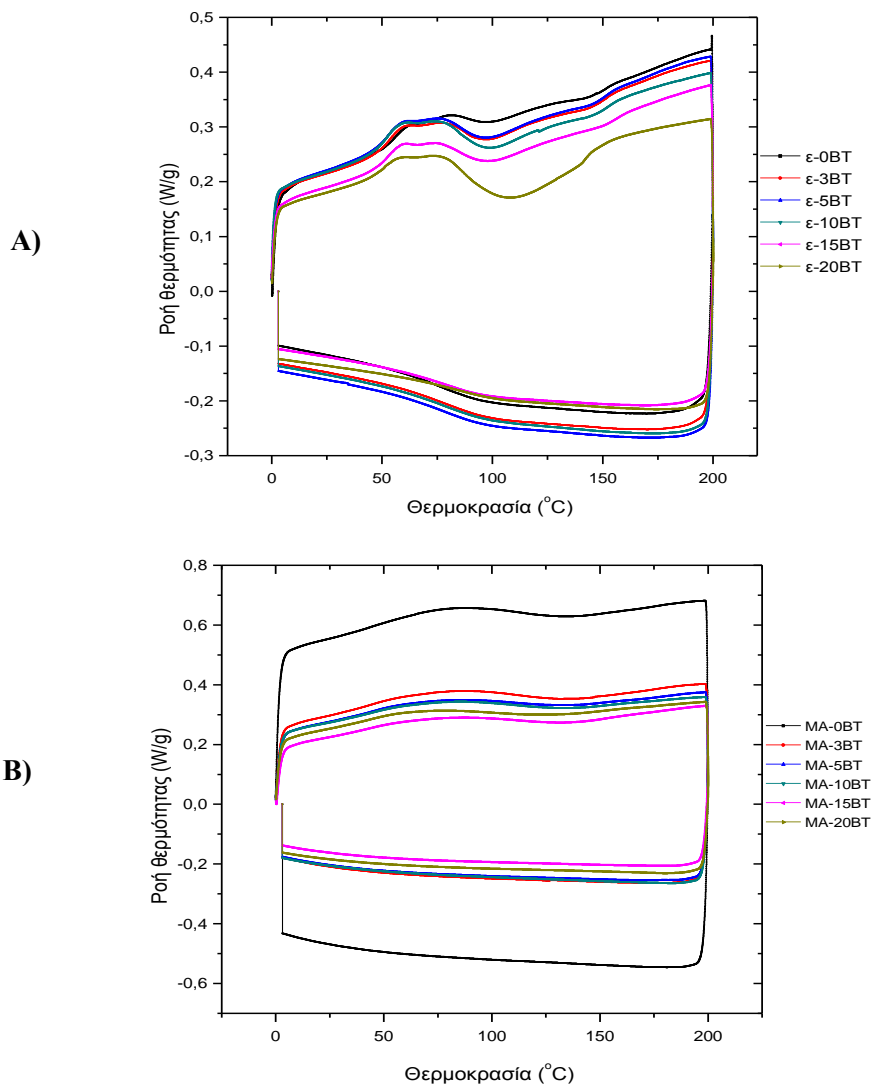
**Σχήμα 7.4.3.2:** Θερμογραφήματα DSC, δειγμάτων σύνθετου υλικού εμπορικής πολυεστερικής μήτρας με νανο-πρόσθετο BaTiO<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες: ε) 15% w/w, στ) 20% w/w



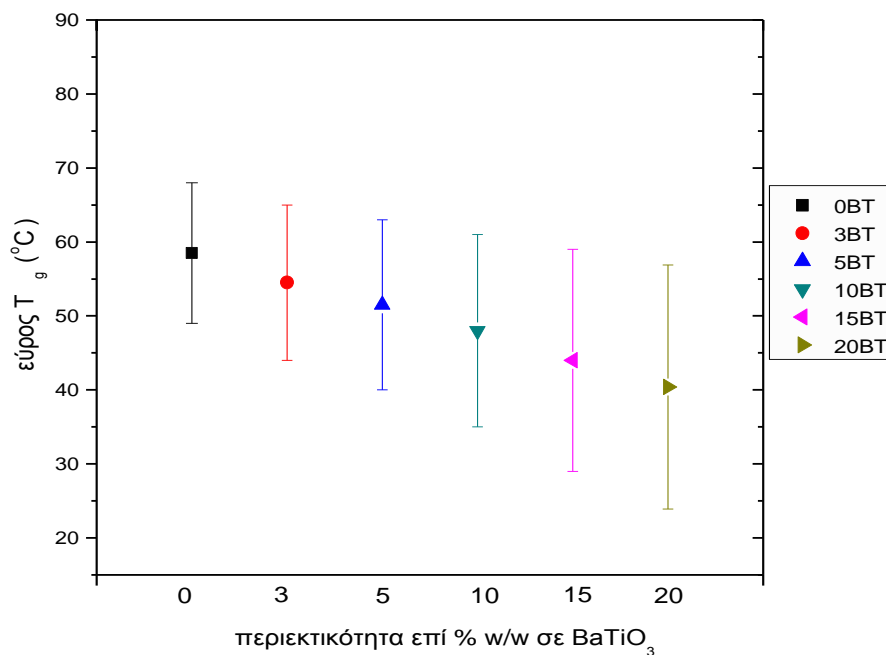
**Σχήμα 7.4.3.3:** Θερμογραφήματα DSC, δειγμάτων σύνθετου υλικού MA6AA4 πολυεστερικής μήτρας με νανο-πρόσθετο BaTiO<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες: α) 0% w/w, β) 3% w/w, γ) 5% w/w, δ) 10% w/w



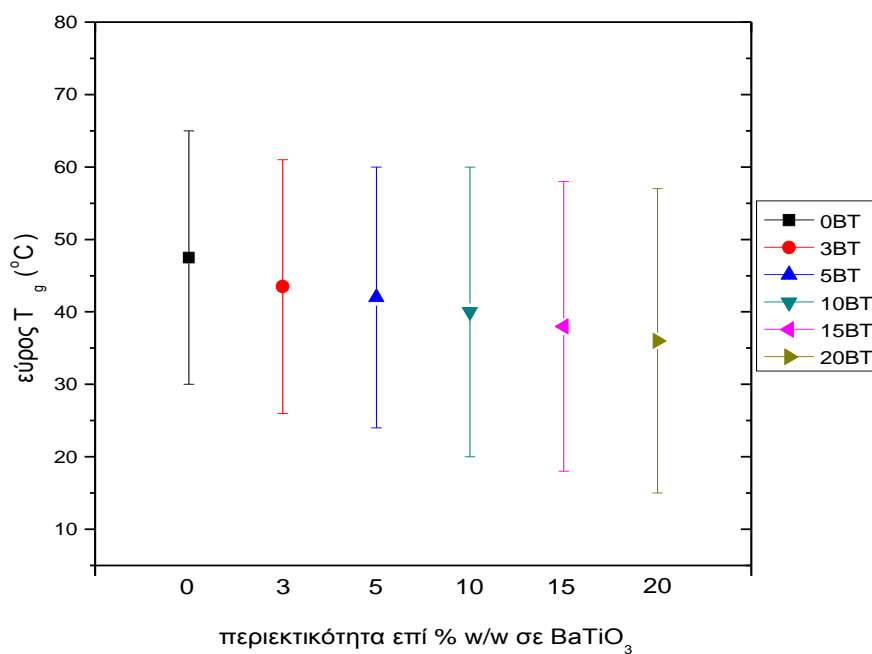
**Σχήμα 7.4.3.4:** Θερμογραφήματα DSC, δειγμάτων σύνθετου υλικού MA6AA4 πολυεστερικής μήτρας με nano-πρόσθετο BaTiO<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες: ε) 15% w/w, στ) 20% w/w



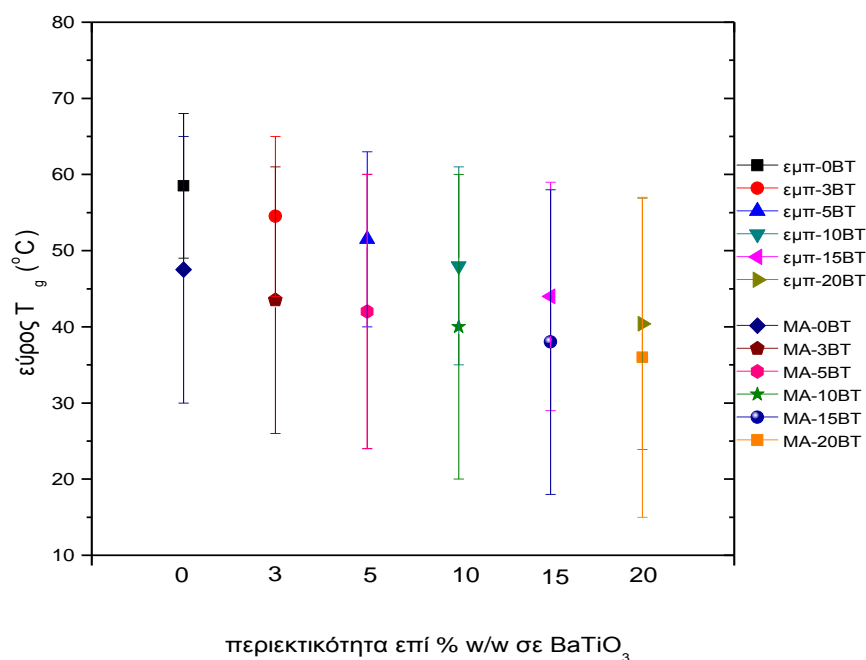
**Σχήμα 7.4.3.5:** Συγκριτικά θερμογραφήματα DSC, δειγμάτων σύνθετου υλικού εμπορικής (A) και MA6AA4 (B) πολυεστερικής μήτρας με nano-πρόσθετο BaTiO<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες: α) 0% w/w, β) 3% w/w, γ) 5% w/w, δ) 10% w/w, ε) 15% w/w, στ) 20% w/w

7.4.4 Συγκριτικά διαγράμματα, περιοχής ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ )

**Σχήμα 7.4.4.1:** Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακού εύρους περιοχής ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), συναρτήσει της περιεκτικότητας σε BaTiO<sub>3</sub>, για τα δοκίμια με πολυμερική μήτρα εμπορικού πολυεστέρα



**Σχήμα 7.4.4.2:** Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακού εύρους περιοχής ναλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), συναρτήσει της περιεκτικότητας σε BaTiO<sub>3</sub>, για τα δοκίμια με πολυμερική μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα



**Σχήμα 7.4.4.3:** Συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακού εύρους περιοχής υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), συναρτήσει της περιεκτικότητας σε  $BaTiO_3$ , για τα δοκίμια με πολυμερική μήτρα εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα

#### 7.4.5 Ερμηνεία θερμογραφημάτων, διαγραμμάτων $T_g$ - Συμπεράσματα

Μέσω της μελέτης DSC, σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό της σκλήρυνσης του κάθε δοκιμίου, καθώς και να ελεγχθεί η πορεία της σκλήρυνσης των δοκιμίων, μέσω υπολογισμών διάφορων κινητικών μεγεθών. Στα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά αυτό που ενδιαφέρει περισσότερο σχετικά με τα θερμογραφήματα DSC είναι η εξέταση της συμπεριφοράς-τάσης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), σε σχέση με το αυξανόμενο ποσοστό σε νανο-πρόσθετο τιτανικού βαρίου. Μέσω της μελέτης της συμπεριφοράς του  $T_g$  μπορούμε να οδηγηθούμε σε συμπεράσματα για το είδος της πρόσφυσης μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και προσθέτου (νανο-σωματίδια τιτανικού βαρίου).

Παρατηρώντας τα θερμογραφήματα των Σχημάτων 7.4.3.3-7.4.3.5, συμπεραίνουμε ότι και για τα δύο είδη πολυεστέρων, ισχύει η εξής τάση: όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο έχει το δοκίμιο, τόσο μικρότερη είναι η τιμή της παρατηρούμενης θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Αυτό οφείλεται στο ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο, τα περισσότερα νανο-σωματίδια που βρίσκονται ενδιάμεσα των πολυμερικών αλυσίδων, συνεισφέρουν στην ελάττωση της πρόσφυσης-συνάφειας μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων λόγω των νανο-σωματιδίων τιτανικού βαρίου. Αφού λοιπόν μειώνεται η πρόσφυση μεταξύ τους, το σύνθετο παρουσιάζει χαμηλότερη τιμή υαλώδους μετάπτωσης. Δηλαδή το σύνθετο υλικό έχει μικρότερη θερμοκρασιακή αντοχή σε σχέση με την πολυμερική μήτρα. Βέβαια η μείωση του  $T_g$  δεν είναι πάρα πολύ μεγάλη, κυμαίνεται περίπου στους  $5^\circ\text{C}$  για

τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα και 4°C για τα δοκίμια του MA6AA4 πολυεστέρα, οπότε συμπεραίνουμε ότι ναι μεν υπάρχει μία μείωση της πρόσφυσης μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της ύπαρξης των νανο-σωματιδίων όμως αυτή η μείωση δεν είναι πολύ μεγάλου μεγέθους. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις μηχανικές μετρήσεις μιας και τις μέγιστες αντοχές σε διάτμηση και κάμψη παρουσιάζουν οι πολυμερικές μήτρες, συγκριτικά με τα σύνθετα υλικά αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε τιτανικό βάριο. Τα συμπεράσματα για την συμπεριφορά του  $T_g$  σε σχέση με το ποσοστό του τιτανικού βαρίου, μέσω της μεθόδου DSC αποτελούν μία ισχυρή ένδειξη για το είδος της πρόσφυσης, το ίδιο θέμα για τον ακριβή τύπο της πρόσφυσης θα συζητηθεί στη συνέχεια μέσω των διηλεκτρικών μετρήσεων και συγκεκριμένα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου ( $M''$ ).

Η παρατηρούμενη μείωση του  $T_g$  με παράλληλη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο, οφείλεται στην αύξηση του ελεύθερου όγκου και στη παρατηρούμενη μείωση των διαμοριακών δυνάμεων (ελάττωση της συνάφειας μεταξύ σωματιδίων και πολυμερικών μακρομορίων). Στις διεπιφάνειες δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, οπότε εμποδίζονται οι κινήσεις των αλυσίδων σε τέτοια σημεία λόγω της ύπαρξης των σωματιδίων. Δεν υπάρχει δηλαδή κίνηση του μακρομορίου, παρατηρείται εμπόδιο στο πακετάρισμα των αλυσίδων σε αυτά τα σημεία, οπότε μειώνεται το  $T_g$ .

Συγκεκριμένα, στα θερμογραφήματα με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα (αλλά και στα θερμογραφήματα MA6AA4 πολυεστέρα σε πολύ μικρότερο βαθμό) παρατηρείται αρχικά το σημείο καμψής με μορφή «γονάτου-σκαλοπατιού» που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Στη συνέχεια, ακολουθεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μία εξώθερμη καμπύλη, η οποία οφείλεται στην σκλήρυνση του δείγματος. Τέλος, κατά την απόψυξη εμφανίζεται πάλι το σημείο καμψής που υποδηλώνει την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως, όμως τώρα σε λίγο πιο μεγαλύτερες θερμοκρασίας σε σχέση με αυτήν της θέρμανσης. Αυτό οφείλεται στο ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος μέχρι τους 200°C, επιτυγχάνεται αύξηση του αριθμού των σταυροδεσμών, πραγματοποιείται δηλαδή μετα-σκλήρυνση (post-curing) στο δοκίμιο, άρα το υλικό γίνεται πιο ανθεκτικό σε σχέση με το αρχικό δείγμα το οποίο είχε υποστεί μόνο σκλήρυνση (curing).

Σύμφωνα με τις περισσότερες περιπτώσεις της βιβλιογραφίας η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, συνηθίζεται να υπολογίζεται από το «σκαλοπάτι» της απόψυξης και όχι από αυτό της θέρμανσης (κάτι το οποίο προφανώς είναι μία σύμβαση και γίνεται για συγκριτικούς λόγους). Αυτό εκτός από συγκριτικούς λόγους, γίνεται διότι κατά την απόψυξη έχουμε ξεφύγει πια από εξώθερμα λόγω ελλειπών σκληρύνσεων που πιθανότητα επηρεάζουν και την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δεν είναι μία συγκεκριμένη τιμή θερμοκρασίας, αλλά αντιστοιχεί σε ένα εύρος θερμοκρασιών το οποίο μπορεί να κυμαίνεται από 30-35°C [13]. Ο υπολογισμός του εύρους της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ορίζεται ως οι τιμές των θερμοκρασιών που περικλείονται από τα δύο σημεία καμψής στην αρχή και στο τέλος του «σκαλοπατιού», με εύρος μέχρι 30-35°C,

γύρω από τις τιμές του μέσου του σκαλοπατιού (Πίνακας 7.4.5.1). Επίσης στον Πίνακα σημειώνονται και τα μέσα του εκάστοτε εύρους, τιμή που θα μπορούσε να θεωρηθεί ως χαρακτηριστική για το κάθε δοκίμιο. Από τις τιμές του Πίνακα, προκύπτει ότι οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δειγμάτων του εμπορικού πολυεστέρα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του MA6AA4 πολυεστέρα. Γενικά, σύμφωνα με την βιβλιογραφία οι τιμές του  $T_g$  για τους πολυεστέρες κυμαίνονται γύρω στους  $45^\circ\text{C}$  [183], [184]. Η τιμή της κλίσης, αντιστοιχεί στην ειδική θερμότητα ( $C_p$ ), οπότε όταν έχουμε αλλαγή της κλίσης, δηλαδή της  $C_p$ , με αυτή την μορφή τότε αυτό είναι ένδειξη ότι εκεί βρίσκεται η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως.

**Πίνακας 7.4.5.1:** Πίνακας θερμοκρασιών υαλώδους μεταπτώσεως ( $T_g$ )

Περιεκτικότητα σε $\text{BaTiO}_3$ (% w/w)	Εύρος Θερμοκρασίας Υαλώδους Μετάπτωσης, σύνθετων υλικών με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα [ $^\circ\text{C}$ ]	Μέσον εύρους-Χαρακτηριστική τιμή θερμοκρασίας Υαλώδους Μετάπτωσης (σύνθετα με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα) [ $^\circ\text{C}$ ]	Εύρος Θερμοκρασίας Υαλώδους Μετάπτωσης, σύνθετων υλικών με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα [ $^\circ\text{C}$ ]	Μέσον εύρους-Χαρακτηριστική τιμή θερμοκρασίας Υαλώδους Μετάπτωσης (σύνθετα με μήτρα εργαστηριακού πολυεστέρα) [ $^\circ\text{C}$ ]
0	49-68	59	30-65	48
3	44-65	55	26-61	44
5	40-63	52	24-60	42
10	35-61	48	20-60	40
15	29-59	44	18-58	38
20	24-57	41	15-57	36

Στο ίδιο συμπέρασμα, δηλαδή της μείωσης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με το αυξανόμενο ποσοστό σε τιτανικό βάριο, οδηγούμαστε και από τη δεύτερη σειρά συγκριτικών διαγραμμάτων όπου απεικονίζεται η περιοχή θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης συναρτήσει της περιεκτικότητας του κάθε δοκιμίου σε τιτανικό βάριο. Σε αυτά τα διαγράμματα (Σχήματα 7.4.4.1-7.4.4.2) είναι πιο εμφανές εποπτικά, το γεγονός της μείωσης της περιοχής του  $T_g$ . Επίσης μπορεί να σχολιαστεί το γεγονός (Σχήμα 7.4.4.3), ότι ο βαθμός μείωσης του  $T_g$  είναι αισθητά μεγαλύτερος στα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα από τα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα. Παρόλα αυτά και στον MA6AA4 πολυεστέρα παρατηρείται μείωση του  $T_g$ . Επίσης και στους δύο πολυεστέρες φαίνεται η μείωση του  $T_g$ , να γίνεται με σταθερό αναλογικό τρόπο, όπου η κλίση για την περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα είναι μικρότερη, δηλαδή υπάρχει μία πιο ομαλή μείωση των τιμών του  $T_g$ . Επίσης θα πρέπει να ξεκαθαριστεί το γεγονός ότι στα διαγράμματα, 7.4.4.1-7.4.4.3, οι γραμμές που υπάρχουν πάνω και κάτω από το κάθε σημείο, σκοπό έχουν να δείξουν το εύρος στο οποίο κυμαίνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το κάθε δοκίμιο.

Δεν αποτελούν δηλαδή ένδειξη σφάλματος (error bars) για την κάθε περίπτωση, αντίθετα καθορίζουν το εύρος του  $T_g$ .

Σχετικά με την καμπύλη του εξώθερμου της σκλήρυνσης, αυτό εμφανίζεται μόνο στην περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα (Σχήματα 7.4.3.1-2 και 7.4.3.5.A). Αυτή η καμπύλη οφείλεται στην ελλειμματική σκλήρυνση των δοκιμίων εμπορικού πολυεστέρα. Σε αντίθεση τα δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα, δεν παρουσιάζουν καμπύλη εξώθερμου (αμελητέου βάθους καμπύλη). Αυτό έχει να κάνει με το γεγονός ότι ο MA6AA4 πολυεστέρας είναι πολυεστέρας ο οποίος παρασκευάζεται εργαστηριακά και έχει μελετηθεί πλήρως σχετικά με τη ποσότητα σκληρυντή (ΜΕΚΡ) και επιταχυντή (ναφθενικό κοβάλτιο), οπότε προστίθενται οι σωστές αναλογίες αυτών που οδηγούν στην βέλτιστη δυνατή σκλήρυνση των δοκιμίων. Σε αντίθεση, η σύσταση του εμπορικού πολυεστέρα είναι πλήρως άγνωστη και δεν μπορεί να υπολογιστεί η βέλτιστη ποσότητα σκληρυντή που χρειάζεται να προστεθεί για να έχουμε την μέγιστη δυνατή σκλήρυνση των δοκιμίων. Αυτός λοιπόν, είναι ο λόγος για τον οποίο τα δείγματα με πολυμερική μήτρα εμπορικού πολυεστέρα, παρουσιάζουν σημαντικό βάθος καμπύλες σκλήρυνσης. Το εμβαδόν που περικλείεται ενδιάμεσα από την καμπύλη και της ευθείας που διέρχεται από τα δύο σημεία καμπής στη βάση της καμπύλης, ισούται με την ενέργεια που εκλύεται κατά την σκλήρυνση ( $\Delta H_{σκλήρυνσης}$ ). Έτσι λοιπόν το εμβαδόν αυτό είναι ένα μέτρο του ποσοστού της σκλήρυνσης που έχουμε επιτύχει. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει το εμβαδόν αυτό, τόσο μικρότερο ποσοστό σταυροδεσμών έχουμε στο υλικό μας. Σε σχέση με τα θερμογραφήματα παρατηρούμε ότι όσο αυξάνει το ποσοστό σε τιτανικό βάριο, αυξάνεται και το εμβαδόν του εξώθερμου της σκλήρυνσης (με πολύ μικρή βέβαια διαφορά, αλλά αισθητή). Ενώ τα δοκίμια από τον MA6AA4 πολυεστέρα είναι όλα πλήρως σκληρυμένα.

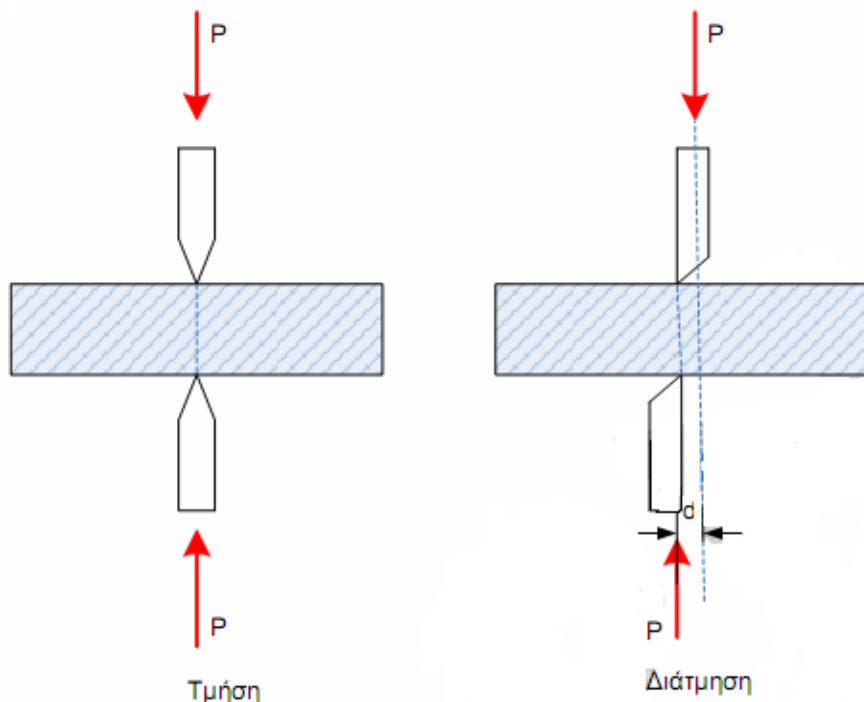
Όσο για τη θερμοκρασία που παρατηρείται το συγκεκριμένο εξώθερμο (γύρω στους 120°C), αυτό σχετίζεται με τη θερμοκρασία Curie του τιτανικού βαρίου [185]. Σε αυτή την θερμοκρασία παρατηρείται η αλλαγή φάσης από την τετραγωνική δομή (που έχει το πλέγμα του τιτανικού βαρίου για θερμοκρασίες κάτω των 120°C) σε κυβική δομή (που έχει το πλέγμα του τιτανικού βαρίου για θερμοκρασίες πάνω των 120°C). Οπότε το σημείο δεν είναι τυχαίο, σε αυτό το σημείο καταναλώνεται περισσότερη ενέργεια, λόγω και αυτής της μεταβολής. Αυτός είναι και ο λόγος που όσο αυξάνει η περιεκτικότητα του δοκιμίου σε τιτανικό βάριο, μεγαλώνει και το ποσό της ενέργειας του εξώθερμου. Έτσι τα δύο δοκίμια (εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα) με ποσοστό 20% w/w σε τιτανικό βάριο, παρουσιάζουν και τις μεγαλύτερες τιμές ενέργειας εξώθερμου. Αυτό είναι λογικό, διότι όσο περισσότερο τιτανικό βάριο υπάρχει μέσα στο δοκίμιο, τόσο περισσότερη ενέργεια χρειάζεται για να επιτευχθεί η αλλαγή φάσης.



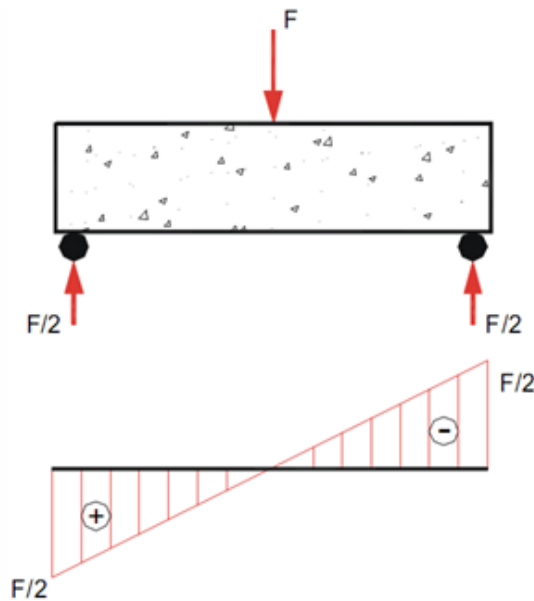
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

### 8.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Στην κυριολεξία, όταν λέμε ότι έχουμε καταπόνηση σε τμήση, εννοούμε ότι ενεργεί μόνο τέμνουσα δύναμη στο υλικό και δεν αναπτύσσεται ροπή κάμψης, όταν η δράση και η αντίδραση ενεργούν πάνω στο ίδιο επίπεδο, όπως περίπου συμβαίνει και στα δύο σκέλη του ψαλιδιού (που έχουν μικρή απόσταση μεταξύ τους). Εκεί δηλαδή, η ροπή κάμψης είναι περίπου μηδέν. Ενώ όταν έχουμε καταπόνηση σε διάτμηση, εννοούμε ότι εκτός της τέμνουσας δύναμης, αναπτύσσεται και μια ροπή κάμψης λόγω της απόστασης  $d$  μεταξύ των φορέων της δύναμης και της αντίδρασης. Πρέπει να τονιστεί ότι η τμήση δεν μπορεί να εμφανιστεί στην πράξη, διότι μαζί με την τέμνουσα δύναμη, πάντοτε αναπτύσσεται καμπτική ροπή. Έτσι στην πραγματικότητα τελικά συνίσταται μόνο η καταπόνηση σε διάτμηση, όπου συνυπάρχουν μόνο καμπτική δύναμη και ροπή. Προκειμένου να απλουστευτούν οι σχετικοί υπολογισμοί, θεωρούμε τη ροπή κάμψης αμελητέα και εξετάζουμε τη διάτμηση σαν απλή τμήση. Έτσι η διάτμηση και η τμήση εξετάζονται από κοινού σαν τμήση [25], [186].

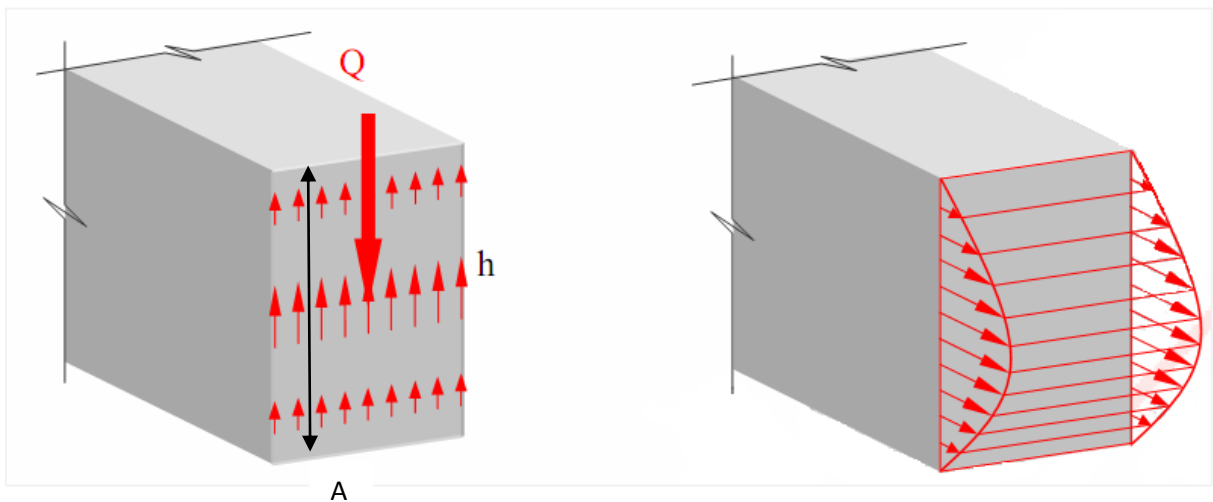


Σχήμα 8.1.1: Διαφορά τμήσης ( $d=0$ ) και διάτμησης ( $d \neq 0$ )



**Σχήμα 8.1.2:** α) Όψη καμπτόμενης δοκού, λόγω διάτμησης, β) Διάγραμμα τεμνουσών δυνάμεων

Στην αμφιέρειστη δοκό, έστω ορθογωνικής διατομής  $b \times h$ , με τη στατική μορφή του Σχήματος 8.1.2.α, το διάγραμμα των τεμνουσών δυνάμεων είναι, κατά τα γνωστά, όπως στο Σχήμα 8.1.3.



**Σχήμα 8.1.3:** Όψη καμπτόμενης δοκού, λόγω διάτμησης (διατμητικές τάσεις) (Θέση I),  
**Σχήμα 8.1.4:** Όψη καμπτόμενης δοκού, λόγω διάτμησης (προσέγγιση με ορθές τάσεις)

Στη Θέση I, λόγω της τέμνουσας δύναμης  $Q$ , η διατομή θα ολισθήσει (σα να κόβεται μ' ένα αόρατο μαχαίρι) ως προς τη γειτονική της. Στην επιφάνεια A θα αναπτυχθούν συνεπίπεδες διατμητικές τάσεις, που θα είναι μεγαλύτερες, καθώς πλησιάζουν στον ουδέτερο άξονα (Σχήμα 8.1.3). Για να τις μελετήσουμε, αν και

είναι συνεπίπεδες με τη διατομή, θα τις συμβολίζουμε κάθετες σ' αυτή, σα να ήταν ορθές (Σχήμα 8.1.4) [25], [186].

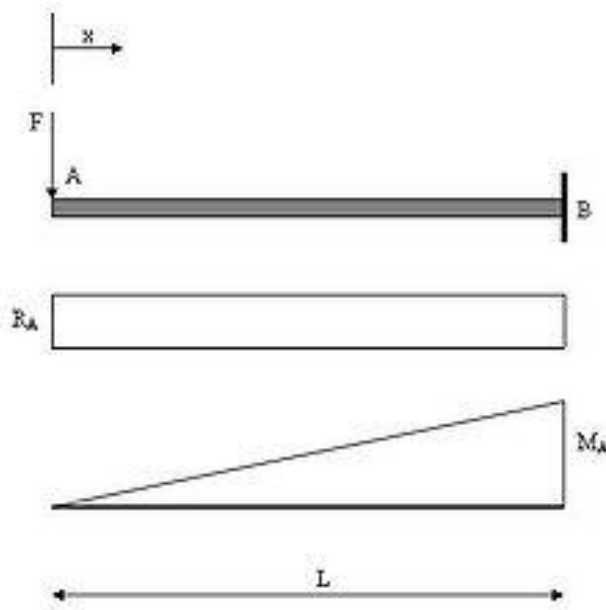
Η μέγιστη διατμητική τάση εμφανίζεται στο μέσον (ουδέτερη γραμμή). Ισχύει ο τύπος:

$$\tau = \frac{3 \cdot Q}{2 \cdot b \cdot h} \quad (8.1)$$

και ονομάζουμε πλέον μέση αναπτυσσόμενη διατμητική τάση την

$$\tau_{\mu} = \frac{Q}{F} = \frac{Q}{b \cdot h} \quad (8.2)$$

Κάμψη καλούμε την καταπόνηση η οποία προέρχεται από επίδραση ροπής κάμψης πάνω σε ένα στερεό σώμα. Η ροπή κάμψης μπορεί να προέρχεται είτε από την επενέργεια μιας διατμητικής δύναμης όπως δείχνουν τα Σχήματα 8.1.5 και 8.1.7 είτε από την επενέργεια μιας συγκεντρωμένης ροπής κάμψης όπως δείχνει το Σχήμα 8.1.8. Θα πρέπει εδώ να αναφερθεί η διαφορά μεταξύ κάμψης και λυγισμού μιας και υπάρχει συνήθως σύγχυση μεταξύ των δύο αυτών διαφορετικών καταστάσεων. Η κύρια διαφορά μεταξύ κάμψης και λυγισμού είναι πως η μεν κάμψη προκαλείται από διατμητικά φορτία, ο δε λυγισμός από ορθά φορτία. Ένα παράδειγμα λυγισμού δείχνει το Σχήμα 8.1.9 [25], [186], [187].



**Σχήμα 8.1.5:** Διάγραμμα διατμητικής δύναμης  $R_A$  και ροπής κάμψης  $M_A$

Αναλυτικότερα στο Σχήμα 8.1.5 έχουμε μια πρόβολο δοκό η οποία φορτίζεται στο ελεύθερο άκρο της από μια δύναμη  $F$ . Ως γνωστόν η ροπή που αναπτύσσεται είναι ίση με τη δύναμη  $F$  επί την εκάστοτε απόσταση  $x$  από το ελεύθερο άκρο της. Έτσι η ροπή κάμψης που αναπτύσσεται έχει την κατανομή που παρουσιάζεται στο Σχήμα 8.1.5, όπου παίρνει τη μέγιστη τιμή της στο πακτωμένο άκρο στα δεξιά. Το Σχήμα 8.1.10 δείχνει την παραμορφωμένη κατάσταση όπου μπορούμε να διακρίνουμε πως οι πάνω ίνες της δοκού εφελκύνονται ενώ οι κάτω θλίβονται [25], [186], [187].

Οι ορθές τάσεις που αναπτύσσονται στη δοκό δίνονται από τη σχέση (Σχήμα 8.1.6) [187]:

$$\sigma = \frac{M \cdot y}{I_z} \tag{8.3}$$

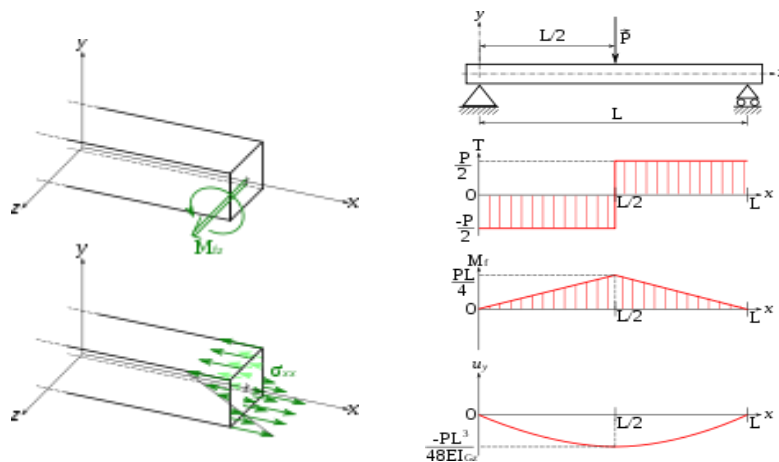
Στη σχέση αυτή έχουμε:

- $M$ : ροπή κάμψης στο σημείο  $x$
- $I_z$ : δευτεροβάθμια ροπή αδράνειας ως προς τον άξονα της κάμψης, ουδέτερο άξονα διατομής (Σχήμα 8.1.6 άξονας  $z$ )
- $y$ : απόσταση από το μέσον της δοκού

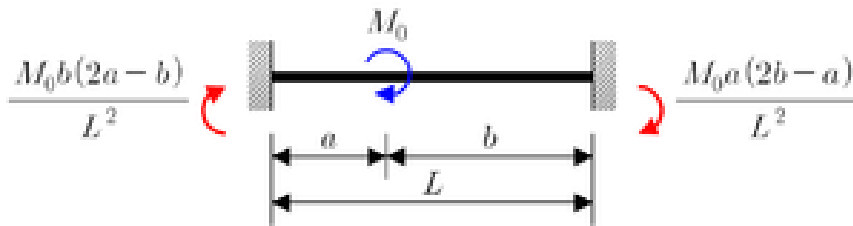
Θα ήταν χρήσιμο να αναφερθεί κλείνοντας πως η μέγιστη τάση  $\sigma_{max}$  που ισούται με

$$\frac{M_{max} \cdot y_{max}}{I} \tag{8.4}$$

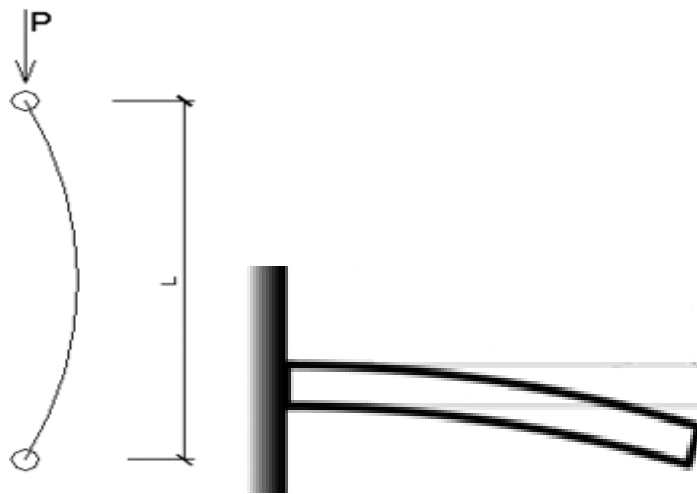
δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το όριο διαρροής μειωμένο κατά τον συντελεστή ασφαλείας ώστε να μην υπάρχει αστοχία.



Σχήμα 8.1.6 και 8.1.7: α) Κατανομή ορθών τάσεων σε διατομή, β) Διάγραμμα διατμητικής δύναμης  $R_A$  και ροπής κάμψης  $M_A$  αμφιέριστης δοκού



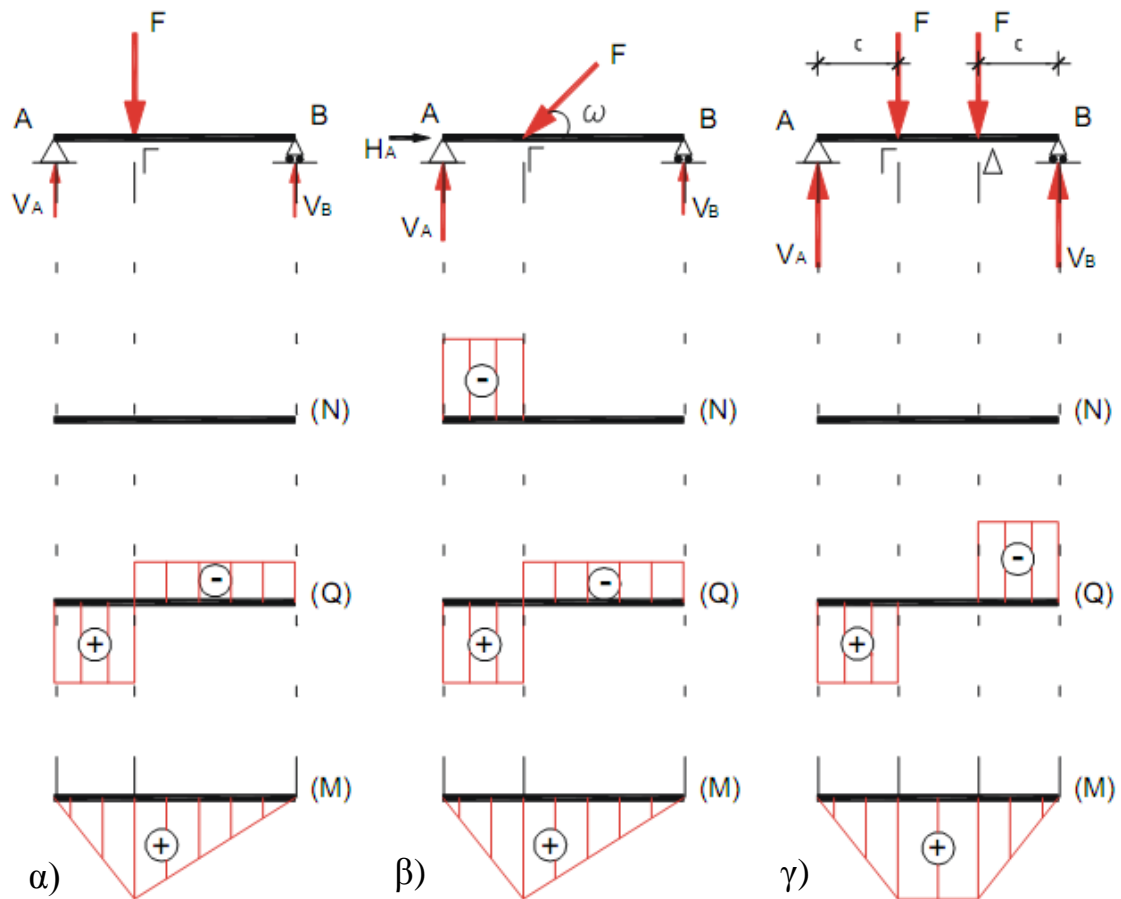
**Σχήμα 8.1.8:** Ροπή κάμψης προερχόμενη από επενέργεια συγκεντρωμένης ροπής κάμψης



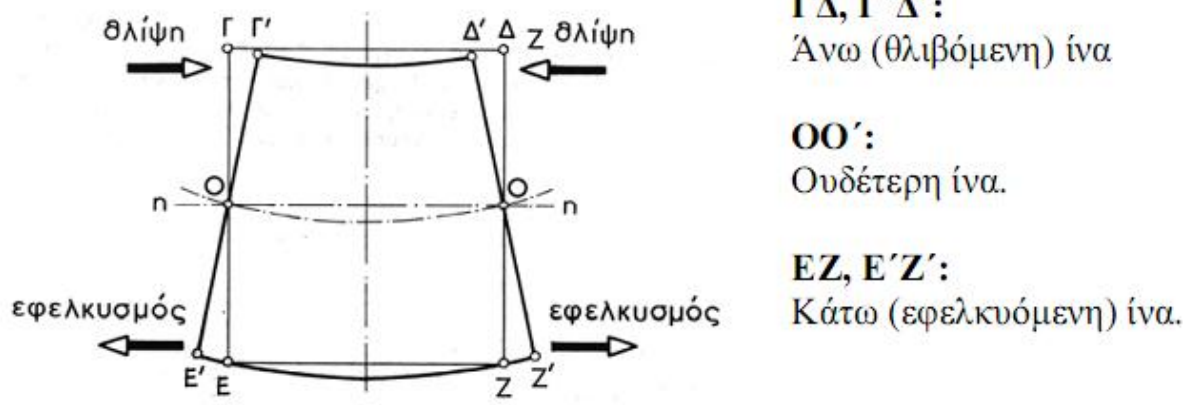
**Σχήμα 8.1.9 και 8.1.10:** α) Κάμψη προερχόμενη από επενέργεια ορθών φορτίων (περίπτωση λυγισμού), β) Παραμορφωμένη κατάσταση δοκού όπου οι πάνω ίνες εφελκύνονται ενώ οι κάτω θλίβονται

### Μορφές κάμψης

- ◆ Η *γενική κάμψη* (ή κάμψη), κατά την οποία εμφανίζεται στο φορέα (π.χ. δοκό) καμπτική ροπή ( $M$ ) και τέμνουσα δύναμη ( $Q$ ) (Σχήμα 8.1.11.α).
- ◆ Η *σύνθετη κάμψη*, κατά την οποία αναπτύσσεται και αξονική δύναμη ( $N$ ) ή και στρεπτική ροπή ( $M_t$ ) (Σχήμα 8.1.11.β).
- ◆ Η *απλή κάμψη*, κατά την οποία σε ένα τμήμα του φορέα ή σε όλο το μήκος του αναπτύσσεται μόνο καμπτική ροπή ( $M \neq 0, M_t = N = Q = 0$ ) (Σχήμα 8.1.11.γ, τμήμα ΓΔ) [25], [186].



Σχήμα 8.1.11: Μορφές κάμψης και διαγράμματα καμπτόμενης δοκού

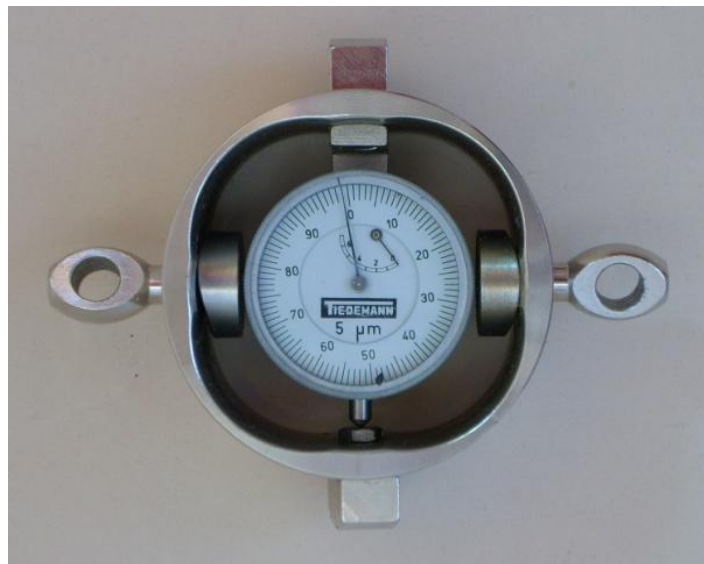


Σχήμα 8.1.12: Θλιβόμενη και εφελκυσόμενη ίνα κατά την κάμψη

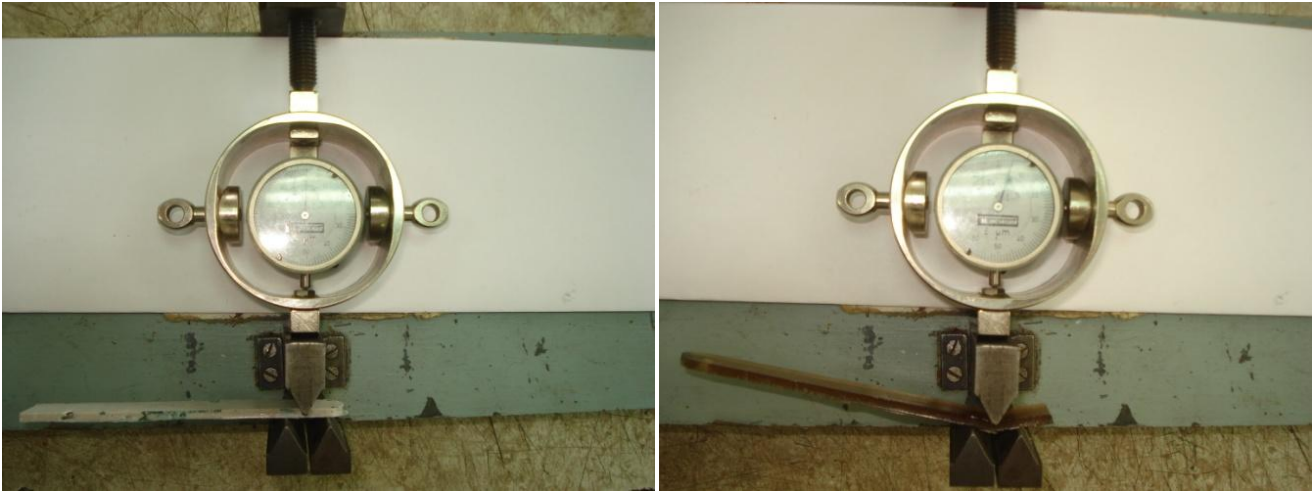
Στο Σχήμα 8.1.11 το θετικό πρόσημο (+) σημαίνει ότι το  $y$  είναι κάτω από την ουδέτερη γραμμή και άρα η τάση είναι εφελκυστική ενώ το αρνητικό πρόσημο (-) σημαίνει ότι το  $y$  είναι πάνω από την ουδέτερη γραμμή και συνεπώς θλιπτική [25], [186].

## 8.2 Περιγραφή Μηχανικών Μετρήσεων

Μετρήθηκε η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, όλων των δοκιμίων (έξι περιπτώσεων δοκιμίων με διαφορετική περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο με εμπορικό πολυεστέρα και έξι περιπτώσεων δοκιμίων με διαφορετική περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο με MA6AA4 πολυεστέρα) και οι πειραματικές τιμές των μετρήσεων βρίσκονται στους παρακάτω πίνακες. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν χειροκίνητη, και χρησιμοποιούσε τη μέθοδο τριών σημείων στήριξης, τόσο για την αντοχή σε κάμψη, όσο και για την αντοχή σε διάτμηση (η συσκευή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα). Η μόνη διαφορά ήταν, ότι απλώς στη διάτμηση η απόσταση των δύο ακραίων σημείων στήριξης μειωνόταν σε 10mm, ενώ για τη κάμψη αυξανόταν σε 100mm. Επίσης για την αντοχή σε διάτμηση χρησιμοποιήθηκαν τα φαρδιά δοκίμια (πλάτος 17mm), ενώ για την αντοχή σε κάμψη χρησιμοποιήθηκαν τα στενά δοκίμια (πλάτος 10mm).



Σχήμα 8.2.1: Μηχάνημα μέτρησης του βέλους κάμψης (βελόμετρο)



**Σχήμα 8.2.2:** Μηχανικές μετρήσεις αντοχής σε διάτμηση: (α) σε δείγμα εμπορικού πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου, (β) σε δείγμα MA6AA4 πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου



**Σχήμα 8.2.3:** Μηχανικές μετρήσεις αντοχής σε κάμψη: (α) σε δείγμα εμπορικού πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου, (β) σε δείγμα MA6AA4 πολυεστέρα-τιτανικού βαρίου



### 8.3 Αντοχή σε Διάτμηση (Αντοχή σε Ψαλιδισμό)

Για την αντοχή σε διάτμηση ή αλλιώς αντοχή σε ψαλιδισμό, ισχύει ο παρακάτω τύπος [5], [124]:

$$\tau_b = 0,75 * \frac{P_{\max}}{b * d} \quad (8.5)$$

όπου: (b) : πλάτος δοκιμίου=17mm

(d) : μέσο πάχος δοκιμίου=2,82mm (φαρδύ δοκίμιο), το οποίο μετρήθηκε μέσω μικρομέτρου τύπου NSK Japan Micrometer, με σφάλμα  $\pm 0,001\text{mm}$

( $P_{\max}$ ): η μέγιστη δύναμη που μπορεί να αντέξει το εκάστοτε δοκίμιο πριν από την αστοχία του

και το ( $\tau_b$ ) μετριέται σε ( $\text{Kp/mm}^2$ ). Για να μετατρέψουμε, λοιπόν, τη Σχέση 8.5 σε μονάδες S.I., χρησιμοποιούμε τον εξής τύπο υπολογισμού της αντοχής σε διάτμηση:

$$\tau_b = 0,016 * P_{\max} \quad (8.6)$$

Όσο για τη μέγιστη δύναμη  $P_{\max}$ , ισχύει ο εξής εμπειρικός τύπος, ο οποίος δίνεται από τους κατασκευαστές του οργάνου:

$$P_{\max} = \frac{500 (N) * x(\mu m)}{31,1(\mu m)} \quad (8.7)$$

Όπου το (x), αντιστοιχεί στο εκάστοτε βέλος κάμψης και μετριέται σε μονάδες ( $\mu\text{m}$ ). Με βάση, λοιπόν, αυτούς τους τύπους και τα πειραματικά δεδομένα που βρίσκονται στους παρακάτω πίνακες, υπολογίζονται πρώτα η μέγιστη τιμή της δύναμης,  $P_{\max}$  (σε μονάδες Newton, (N)) και μετά η αντίστοιχη αντοχή σε διάτμηση,  $\tau_b$  (σε μονάδες, MPa), μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Origin Pro 8.0 [188], [189].

**Πίνακας 8.3.1:** Πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε διάτμηση για τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα –τιτανικού βαρίου

Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x[ $\mu$ m]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης $P_{max}$ (N)	Αντοχή σε Διάτμηση $\tau_b$ [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Διάτμηση $\pm$ [MPa]	Τυπική Απόκλιση [MPa]
Δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	14,5	233,1	3,730	0,274	0,104
		15,2	244,4	3,910		
		15,2	244,4	3,910		
	3	14,0	225,1	3,601	0,256	0,026
		14,2	228,3	3,653		
		14,1	226,7	3,627		
	5	10,2	164,0	2,624	0,194	0,089
		10,8	173,6	2,778		
		10,8	173,6	2,778		
	10	7,5	120,6	1,929	0,158	0,363
		8,0	128,6	2,058		
		6,0	96,5	1,543		
		8,8	141,5	2,264		
		5,4	86,8	1,389		
	15	8,2	131,8	2,109	0,148	0,030
		8,2	131,8	2,109		
		8,0	128,6	2,058		
	20	7,8	125,4	2,006	0,140	0,239
		5,8	93,2	1,492		
		7,6	122,2	1,955		
6,2		99,7	1,595			
6,1		98,1	1,569			

**Πίνακας 8.3.2:** Πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε διάτμηση για τα δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα – τιτανικού βαρίου

Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x[μm]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης P <sub>max</sub> (N)	Αντοχή σε Διάτμηση τ <sub>b</sub> [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Διάτμηση ± [MPa]	Τυπική Απόκλιση [MPa]
Δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	7,0	112,5	1,800	0,140	0,107
		7,2	115,8	1,852		
		7,8	125,4	2,006		
	3	6,8	109,3	1,749	0,126	0,0364
		7,0	112,5	1,801		
	5	7,2	115,8	1,852	0,130	0,136
		6,2	99,7	1,595		
		6,4	102,9	1,646		
	10	5,8	93,2	1,492	0,122	0,182
		6,8	109,3	1,749		
	15	6,0	96,5	1,543	0,121	0,090
		6,4	102,9	1,646		
		6,7	107,7	1,723		
	20	6,2	99,7	1,595	0,112	0
		6,2	99,7	1,595		

## 8.4 Αντοχή σε Κάμψη

Για την αντοχή σε κάμψη, ισχύει ο παρακάτω τύπος [5], [124]:

$$\sigma_b = \frac{3 P_{\max} * l_s}{2 b * d^2} \quad (8.8)$$

όπου: ( $l_s$ ): απόσταση δύο ακραίων σημείων-ενεργό μήκος δοκιμίου=100mm

(b) : πλάτος δοκιμίου=10mm

(d) : μέσο πάχος δοκιμίου=2,93mm ± 0,001mm (στενό δοκίμιο)

(P<sub>max</sub>): η μέγιστη δύναμη που μπορεί να αντέξει το εκάστοτε δοκίμιο πριν από την αστοχία του

και το ( $\sigma_b$ ) μετριέται σε (Kp/mm<sup>2</sup>). Μετά από τους κατάλληλους μετασχηματισμούς για να φέρουμε την Σχέση 8.8 σε μονάδες S.I., καταλήγουμε στον εξής τύπο, ο οποίος δίνει την αντοχή σε κάμψη σε (MPa):

$$\sigma_b = 1,75 * P_{\max} \quad (8.9)$$

Όσο για το  $P_{\max}$  ισχύει πάλι ο ίδιος εμπειρικός τύπος (8.7). Με την ίδια λογική όπως και πριν κατασκευάζονται πάλι οι παρακάτω πίνακες [188], [189].

**Πίνακας 8.4.1:** Πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε κάμψη για τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα –τιτανικού βαρίου

Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x[μm]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης $P_{\max}$ (N)	Αντοχή σε Κάμψη $\sigma_b$ [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Κάμψη $\pm$ [MPa]	Τυπική Απόκλιση [MPa]
Δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	1,2	19,3	33,762	2,363	7,958
		0,8	12,9	22,508		
	3	1,1	17,7	30,949	2,166	5,968
		0,8	12,9	22,508		
	5	0,9	14,5	25,322	1,772	9,947
		0,4	6,4	11,254		
	10	0,9	14,5	25,322	1,772	0
		0,9	14,5	25,322		
	15	0,8	12,9	22,508	1,576	1,989
		0,7	11,3	19,695		
	20	0,7	11,3	19,695	1,379	9,947
		0,2	3,2	5,627		

## 8.5 Αποτελέσματα και Σχολιασμός Μηχανικών Μετρήσεων

### 8.5.1 Αντοχή σε Διάτμηση

Για το συγκεκριμένο είδος μηχανικών μετρήσεων, ο τρόπος παρουσίασης των αποτελεσμάτων βασίζεται στην επιλογή για κάθε είδος δοκιμίου του μέγιστου βέλους κάμψης και όχι της μέσης τιμής. Επίσης η υπολογισμένη τιμή σφάλματος της συγκεκριμένης μεθόδου υπολογίζεται ως το 7% της μέγιστης τιμής της εκάστοτε αντοχής (σε διάτμηση ή σε κάμψη). Έτσι λοιπόν, παρασκευάζονται οι παρακάτω πίνακες, όπου με βάση τα στοιχεία αυτών και χρησιμοποιώντας πάλι το υπολογιστικό πρόγραμμα Origin Pro 8.0, κατασκευάζονται τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα σε μορφή ιστογράμματος. Με αποτέλεσμα να έχουμε τρία ιστογράμματα σχετικά με την αντοχή σε διάτμηση: ένα για τα έξι δοκίμια σύνθετων υλικών με εμπορικό πολυεστέρα και τιτανικό βάριο, ένα άλλο για τα άλλα έξι δοκίμια με πολυεστέρα MA6AA4 και τιτανικό βάριο και τέλος ένα συγκριτικό που περιέχει τις αντοχές σε διάτμηση όλων

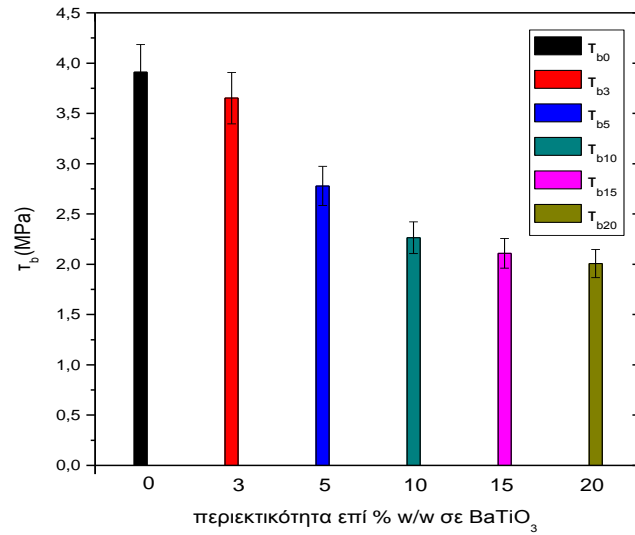
των δοκιμίων. Τέτοιου είδους ιστογράμματα συσχετίζουν την αντοχή σε διάτμηση για κάθε δοκίμιο ανάλογα με το ποσοστό σε τιτανικό βάριο.

**Πίνακας 8.5.1.1:** Τελικός πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε διάτμηση, για τα έξι δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα και τιτανικού βαρίου

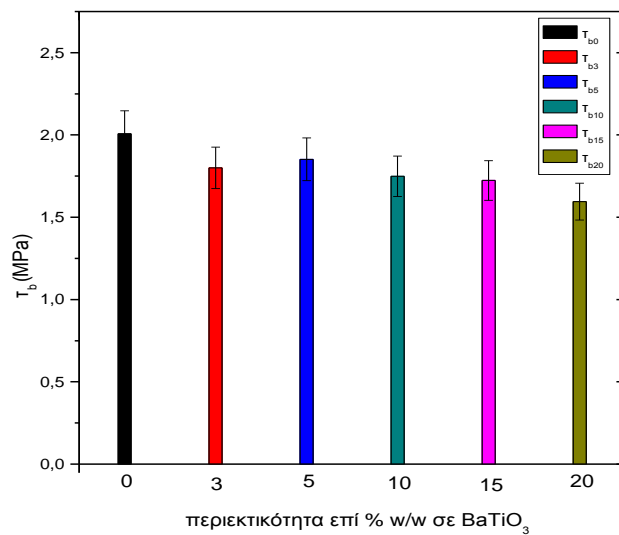
Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x [μm]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης P <sub>max</sub> (N)	Αντοχή σε Διάτμηση τ <sub>b</sub> [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Διάτμηση ± [MPa]
Δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	15,2	244,4	3,910	0,274
	3	14,2	228,3	3,653	0,256
	5	10,8	173,6	2,778	0,194
	10	8,8	141,5	2,264	0,158
	15	8,2	131,8	2,109	0,148
	20	7,8	125,4	2,006	0,140

**Πίνακας 8.5.1.2:** Τελικός πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε διάτμηση, για τα έξι δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα και τιτανικού βαρίου

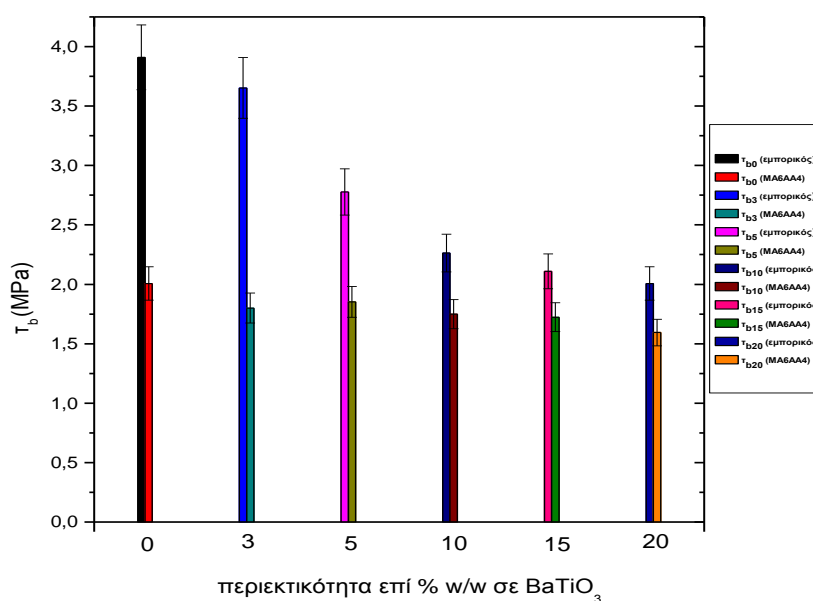
Είδος Δοκιμίου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x [μm]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης P <sub>max</sub> (N)	Αντοχή σε Διάτμηση τ <sub>b</sub> [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Διάτμηση ± [MPa]
Δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	7,8	125,4	2,006	0,140
	3	7,0	112,5	1,801	0,126
	5	7,2	115,8	1,852	0,130
	10	6,8	109,3	1,749	0,122
	15	6,7	107,7	1,723	0,121
	20	6,2	99,7	1,595	0,112



**Σχήμα 8.5.1.1:** Συγκριτικό ιστόγραμμα αντοχής σε διάτμηση ανά δοκίμιο, για την περίπτωση των δοκιμίων του εμπορικού πολυεστέρα με το τιτανικό βάριο



**Σχήμα 8.5.1.2:** Συγκριτικό ιστόγραμμα αντοχής σε διάτμηση ανά δοκίμιο, για την περίπτωση των δοκιμίων του MA6AA4 πολυεστέρα με το τιτανικό βάριο



**Σχήμα 8.5.1.3:** Συγκριτικό ιστόγραμμα αντοχής σε διάτμηση ανά δοκίμιο, για την περίπτωση όλων των δοκιμίων του εμπορικού και του MA6AA4 πολυεστέρα με το τιτανικό βάριο

### 8.5.2 Παρατηρήσεις-Σχόλια

Παρατηρώντας τα παραπάνω ιστογράμματα, είμαστε σε θέση να συγκρίνουμε τις αντοχές σε διάτμηση (ψαλιδισμό) των διάφορων δοκιμίων μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία φθίνουσα τάση της αντοχής σε διάτμηση σε σχέση με την αύξουσα περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο των δοκιμίων. Αυτή η συμπεριφορά (δηλαδή η φθίνουσα τάση της αντοχής σε διάτμηση συναρτήσει του αυξανόμενου ποσοστού σε τιτανικό βάριο), φαίνεται να είναι πιο έντονη στα δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα. Επίσης παρατηρείται μία σταθεροποίηση της αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια περιεκτικότητας 10%, 15% και 20% w/w σε τιτανικό βάριο, γύρω στα 2,1 MPa. Σε αντίθεση, τα δοκίμια του MA6AA4 πολυεστέρα, δεν επηρεάζονται τόσο έντονα από την αύξηση της περιεκτικότητας σε τιτανικό βάριο. Για αυτό το λόγο άλλωστε, παρουσιάζουν μία σε γενικό βαθμό σταθερή τιμή της αντοχής σε διάτμηση, γύρω στα 1,8MPa. Πάντως και σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται μία ασθενής πτώση της τιμής της αντοχής σε διάτμηση των δοκιμίων αυξανόμενου του ποσοστού σε τιτανικό βάριο. Σε καμία περίπτωση όμως, δεν συγκρίνεται η πτώση της αντοχής σε διάτμηση των δοκιμίων του εμπορικού πολυεστέρα και των δοκιμίων του MA6AA4 πολυεστέρα, μιας και στην πρώτη περίπτωση είναι πολύ πιο έντονη, ενώ στην δεύτερη περίπτωση είναι πολύ πιο ασθενής.

Σημαντική διαφορά της αντοχής σε διάτμηση του εμπορικού πολυεστέρα με την αντοχή σε κάμψη του εμπορικού πολυεστέρα (Σχήμα 8.5.3.1), είναι ότι η αντοχή σε διάτμηση δεν παρουσιάζει και τόσο μεγάλη μείωση από δοκίμιο σε δοκίμιο, καθώς

αυξάνεται το ποσοστό σε τιτανικό βάριο. Έχουμε δηλαδή μικρότερο ποσοστό μείωσης συγκριτικά με την κάμψη. Επίσης γεγονός είναι ότι οι αντοχή σε κάμψη, παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερες τιμές συγκριτικά με την αντοχή σε διάτμηση (περίπτωση εμπορικού πολυεστέρα).

Αναφορικά με τον είδος της τελικής αστοχίας των δοκιμίων υπήρχαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο περιπτώσεων του πολυεστέρα. Στην περίπτωση των έξι δοκιμίων του εμπορικού πολυεστέρα, η θραύση που παρατηρήθηκε ήταν καθαρά ψαθυρή, δηλαδή ήταν απότομη και ακαριαία. Μάλιστα, όσο αύξανε το ποσοστό σε τιτανικό βάριο η θραύση ήταν ελαφρά πιο ψαθυρή σε σχέση με αυτή του προηγούμενου δοκιμίου το οποίο είχε χαμηλότερη συγκέντρωση σε τιτανικό βάριο. Σε αντίθεση με αυτά, η συμπεριφορά κατά την θραύση από διάτμηση των έξι δοκιμίων από MA6AA4 πολυεστέρα, ήταν τελείως διαφορετική (όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.2.2.β). Τα δοκίμια με πολυεστέρα MA6AA4, τα χαρακτήριζε μία ελαστικού τύπου θραύση (όλκιμα) μιας και παραμορφώνονταν αρκετά πριν τη τελική τους αστοχία. Η μορφή της παραμόρφωσης που αποκτούσαν τα δοκίμια πριν από την αστοχία τους ήταν σχετική και ανάλογη της δύναμης που ασκούσαν στο εκάστοτε δοκίμιο τα τρία σημεία στήριξης. Για αυτό το λόγο τα δοκίμια με πολυεστέρα MA6AA4, πριν από την αστοχία τους αποκτούσαν μία μορφή σαν να λύγιζαν στο σημείο μέγιστης ασκούμενης δύναμης. Κάτι το οποίο είναι λογικό και αναμενόμενο για ένα ελαστομερές πολυμερές, όπως τελικά αποδείχτηκε η περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα μετά και από τα πειράματα αντοχής σε κάμψη, τα οποία σχολιάζονται στη συνέχεια.

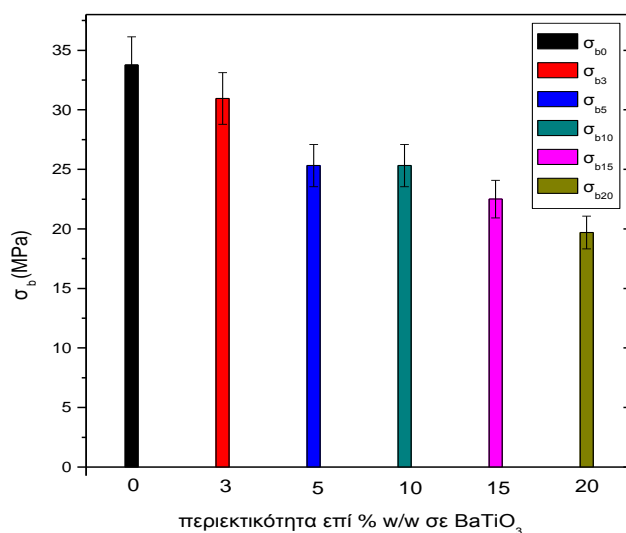
### 8.5.3 Αντοχή σε Κάμψη

Με την ίδια λογική όπως και πριν κατασκευάζεται ο παρακάτω πίνακας, και στη συνέχεια παρατίθεται το ιστόγραμμα της αντοχής σε κάμψη για τα έξι δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα συναρτήσει του ποσοστού σε τιτανικό βάριο. Στην περίπτωση της κάμψης δεν παρατηρήθηκε αστοχία κανενός από τα δοκίμια του MA6AA4 πολυεστέρα, οπότε δεν υπάρχουν μετρήσεις και σχετικό ιστόγραμμα για την περίπτωση αυτού του πολυεστέρα, γεγονός που θα σχολιαστεί στη παράγραφο 8.5.4.



**Πίνακας 8.5.3.1:** Τελικός πίνακας πειραματικών μετρήσεων σε κάμψη, για τα έξι δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα και τιτανικού βαρίου

Είδος Δοκίμιου	Ποσοστό σε Τιτανικό Βάριο [% w/w]	Βέλος Κάμψης x [ $\mu\text{m}$ ]	Μέγιστη Τιμή Δύναμης $P_{\text{max}}$ (N)	Αντοχή σε Κάμψη $\sigma_b$ [MPa]	Σφάλμα Αντοχής σε Κάμψη $\pm$ [MPa]
Δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα/ τιτανικού βαρίου	0	1,2	19,3	33,762	2,363
	3	1,1	17,7	30,949	2,166
	5	0,9	14,5	25,321	1,772
	10	0,9	14,5	25,322	1,772
	15	0,8	12,9	22,508	1,576
	20	0,7	11,3	19,695	1,376



**Σχήμα 8.5.3.1:** Συγκριτικό ιστόγραμμα αντοχής σε κάμψη ανά δοκίμιο, για την περίπτωση των δοκιμίων του εμπορικού πολυεστέρα με το τιτανικό βάριο

#### 8.5.4 Παρατηρήσεις-Σχόλια

Από το παραπάνω ιστόγραμμα συμπεραίνουμε ότι η αντοχή σε κάμψη, για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα, μειώνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό σε τιτανικό βάριο. Έτσι το δοκίμιο με περιεκτικότητα 20% w/w σε τιτανικό βάριο παρουσιάζει την ελάχιστη τιμή αντοχής σε κάμψη. Ακόμα παρατηρούμε όπως και στην περίπτωση της διάτμησης, μία σχετική σταθεροποίηση της τιμής της αντοχής σε κάμψη

για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 5%, 10%, 15% και 20% w/w σε τιτανικό βάριο, γύρω στα 23 MPa. Με βάση, λοιπόν, αυτά τα δεδομένα που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις της αντοχής σε διάτμηση και κάμψη (για τα δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα), οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το τιτανικό βάριο οφείλεται για την πτώση της αντοχής των δοκιμίων. Όπου όμως για περιεκτικότητες περίπου από 5% μέχρι 20% w/w παρατηρείται μία σχετική σταθεροποίηση της εκάστοτε αντοχής, συνεπώς εμφανίζεται κάποιου τύπου «κορεσμός» στην μείωση των τιμών της αντοχής και σχετική σταθεροποίησή τους σε κάποιο σχετικά μικρό εύρος τιμών.

Επίσης μία ακόμα σημαντική παρατήρηση είναι το γεγονός ότι κατά τη τελική αστοχία όλων των δοκιμίων του εμπορικού πολυεστέρα και στην περίπτωση της δοκιμής σε κάμψη, παρατηρήθηκε ψαθυρή θραύση. Δεν είχαμε δηλαδή φαινόμενα εμφάνισης λαιμών. Αντίθετα η θραύση ήταν απότομη και στιγμιαία. Επίσης σε αυτήν την περίπτωση (κάμψη), τα δοκίμια δεν χωρίστηκαν απλά σε δύο μέρη όπως στην περίπτωση της διάτμησης, αλλά σε περισσότερα κομμάτια.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 8.4.1, μπορεί να σχολιαστεί το γεγονός ότι στην περίπτωση της κάμψης για τα δοκίμια του εμπορικού πολυεστέρα, η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι σχετικά μεγάλη και αρκετά μεγάλη σε σύγκριση με την τυπική απόκλιση για την περίπτωση της δοκιμής σε διάτμηση για τη περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα. Αυτό οφείλεται στο ότι για την δοκιμή της κάμψης είναι περιορισμένος ο αριθμός των πειραματικών μετρήσεων που μπορούν να ληφθούν, αφού το κάθε δοκίμιο σπάει στη μέση λόγω της απόστασης των δύο σημείων στήριξης της μεθόδου. Αυτός είναι και ο λόγος που για κάθε είδος δοκιμίου υπάρχουν μόνο δύο μετρήσεις, μιας και για το κάθε ποσοστό σε τιτανικό βάριο κατασκευάστηκαν τέσσερα δοκίμια. Τα δύο ήταν τα φαρδιά που προορίζονταν για την διάτμηση και τα άλλα δύο ήταν στενά που προορίζονταν για την κάμψη. Ενώ ο αριθμός των μετρήσεων για την διάτμηση μπορεί να είναι αρκετά μεγαλύτερος, αφού το κάθε δοκίμιο από τα δύο φαρδιά μπορεί να σπάσει σε πολλά κομμάτια, μιας και δεν υπάρχει ο περιορισμός της μεγάλης απόστασης μεταξύ των δύο σημείων στήριξης. Έτσι λοιπόν, μιας και το πλήθος των πειραματικών μετρήσεων είναι περιορισμένο, αν αυτές οι δύο τιμές απέχουν μεταξύ τους τότε η τιμή της τυπικής απόκλισης είναι μεγαλύτερη, όπως στην περίπτωση του δοκιμίου με περιεκτικότητα 20% w/w σε τιτανικό βάριο στην δοκιμή της κάμψης. Παρόλα αυτά οι πειραματικές τιμές είναι αρκετά αξιόπιστες, διότι δεν απέχουν αρκετά μεταξύ τους σχεδόν για όλα τα δοκίμια και επίσης παρόλη την σχετική απόκλιση καταφέρνουν να διατηρήσουν μία σταθερή μειούμενη τάση της μέγιστης αντοχής καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο.

Ακόμα κάτι που αξίζει να σημειωθεί, όπως έχει προαναφερθεί και στις παρατηρήσεις της διάτμησης, είναι το γεγονός ότι οι τιμές της αντοχής σε κάμψη είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες αντοχές σε διάτμηση (περίπτωση εμπορικού πολυεστέρα). Οπότε το συγκεκριμένο σύνθετο υλικό είναι πιο ανθεκτικό στη κάμψη, παρά στη διάτμηση. Κάτι το οποίο όπως θα φανεί και στη συνέχεια, ισχύει και για τον MA6AA4 πολυεστέρα.

Σχετικά με την περίπτωση των δοκιμών του MA6AA4 πολυεστέρα, αναφορικά με την δοκιμή της κάμψης, δεν παρατηρήθηκε το φαινόμενο της αστοχίας για κανένα δοκίμιο με οποιαδήποτε περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο (Σχήμα 8.2.3.β). Αυτό έχει ως συνέπεια, σε συνδυασμό και με τα συμπεράσματα από τη δοκιμή σε διάτμηση, να μας οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι ο πολυεστέρας MA6AA4, έχει ελαστομερικές ιδιότητες. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αστοχία δεν επήλθε, ούτε όταν μετά την απομάκρυνσή του από τα σημεία στήριξης της συσκευής, έγινε προσπάθεια να θραυτεί ασκώντας του μεγάλη τάση με τα χέρια. Το μόνο που καταφέραμε ήταν να ακουμπήσει το ένα άκρο του με το άλλο και μετά να επανέλθει στο αρχικό του σχήμα. Αυτή του η ιδιότητα σε συνδυασμό με τις διηλεκτρικές ιδιότητες που αποκτάει μέσω της πρόσθεσης του τιτανικού βαρίου, καθιστά το συγκεκριμένο σύνθετο υλικό ιδανικό για εφαρμογές όπως σε καλώδια ή σε άλλου τύπου συσκευές όπου απαιτείται μερική ελαστικότητα. Πόσο μάλλον εάν μια κατασκευή έχει μία σχετικά μεγάλη τιμή πάχους της συγκεκριμένης σύνθεσης σύνθετου υλικού (και όχι μόνο περίπου 3mm), αυτό συνεπάγεται ότι ακόμα και στη διάτμηση θα έχει αυξημένες αντοχές, οπότε αμέσως η πιθανότητα να αποτελεί μια ρεαλιστική λύση ως μελλοντικό χρηστικό υλικό να είναι πιθανή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9: ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

### Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (Μέθοδος BDS: Broadband Dielectric Spectroscopy)

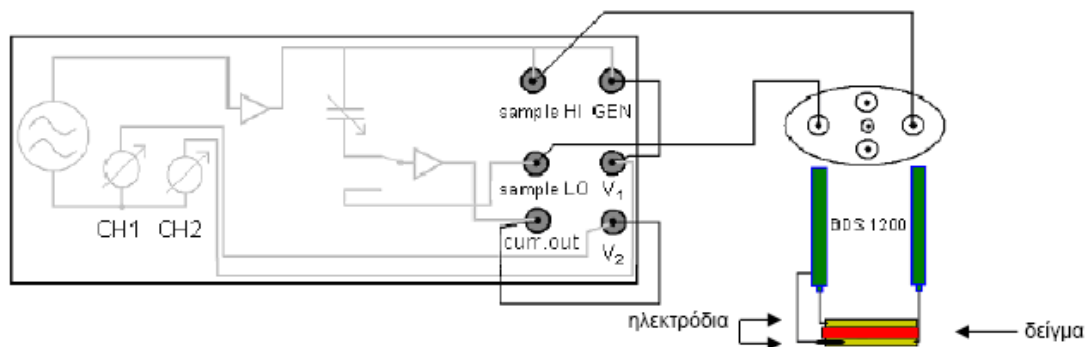
#### 9.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας επιτρέπει τη μελέτη της εξάρτησης του πραγματικού ( $\epsilon'$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon''$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ηλεκτρικής διαπερατότητας) από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και τη θερμοκρασία. Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικών με τις διαδικασίες χαλάρωσης στα διάφορα υλικά.

Η σχετικά απλή προετοιμασία δείγματος καθώς και η χρήση δοκιμίων διαφόρων μεγεθών και σχημάτων καθιστά την τεχνική αυτή ανώτερη συγκριτικά με της φυσικοχημικές μεθόδους. Τα μεγέθη τα οποία μπορούν να μετρηθούν με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας, η εμπέδηση (ή σύνθετη αντίσταση), η ειδική αγωγιμότητα, το ηλεκτρικό μέτρο κ.α. Οι μετρήσεις αυτές λαμβάνονται συναρτήσει της συχνότητας, της εφαρμοζόμενης τάσης και της θερμοκρασίας.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ανίχνευση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διπόλων και εντοπισμένων φορτίων μέσα σε ένα υλικό και προσδιορίζει την κινητική τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Για το λόγο αυτό η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό μη αγώγιμων ή ημιαγώγιμων υλικών.

Οι εφαρμογές της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας αφορούν τον ποιοτικό έλεγχο φαρμάκων και το χαρακτηρισμό βιολογικών συστημάτων, διεπιφανειών, τροφών κ.ά. Στη διάταξη το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή με το δείγμα σε ρόλο διηλεκτρικού. Στο Σχήμα 9.1.1 απεικονίζεται ο πυκνωτής στον οποίο εφαρμόζεται αρμονική τάση  $V_0$  συχνότητας  $\omega$ , η οποία προκαλεί την εμφάνιση στο δείγμα ρεύματος  $I_0$  της ίδιας συχνότητας.



**Σχήμα 9.1.1:** Πειραματική Διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας-Γέφυρα εναλλασσομένου Alpha-N

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε κάποιο ορισμένο εύρος συχνοτήτων, κάνουμε χρήση της γέφυρας εναλλασσόμενου Alpha-N (*Alpha-N frequency response analyzer*) της εταιρείας Novocontrol. Όλα τα δείγματα υποβάλλονται σε ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων. Ορίζουμε το εύρος των θερμοκρασιών, στο οποίο εξετάζουμε τα δείγματα, και το θερμοκρασιακό βήμα. Η θερμοκρασία ελέγχεται από το σύστημα Quatro με ακρίβεια  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Ο έλεγχος και η αποθήκευση των δεδομένων γίνεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τη διάταξη. Στη συνέχεια αναλύονται τα κύρια μέρη της πειραματικής διάταξης. Η παραπάνω μέθοδος την οποία χρησιμοποιούμε, καλείται BDS (Broadband Dielectric Spectroscopy).

➤ Γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N (Alpha-N frequency response analyzer):

Η γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N της Novocontrol επιτρέπει τη μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς υλικών σε συχνότητες από  $3 \cdot 10^{-5}\text{Hz}$  μέχρι  $4 \cdot 10^7\text{Hz}$  και συνιστάται για υλικά με μικρές διηλεκτρικές απώλειες σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Οι πρωτογενείς μετρήσεις του Alpha-N είναι η εφαρμοζόμενη τάση  $V_0$ , το ρεύμα  $I_0$  και η μεταξύ τους διαφορά φάσης. Από τις πρωτογενείς μετρήσεις υπολογίζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπέδησης, της διηλεκτρικής σταθεράς, του ηλεκτρικού μέτρου και η αγωγιμότητα.

Συγκεκριμένα ο Alpha-N (Σχήμα 9.1.1) αποτελείται από μια γεννήτρια εναλλασσόμενης τάσης και δύο κανάλια. Η γεννήτρια παρέχει τάση  $V_{\text{rms}}$  μεταξύ 0 έως 3 V (στις μετρήσεις που πήραμε το  $V_{\text{rms}}$  ήταν 1V). Στο Σχήμα 9.1.1, οι υποδοχές sample  $H_1$  και sample  $L_0$  που φαίνονται, είναι συνδεδεμένες με τη γεννήτρια και χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή της τάσης στο πάνω και κάτω ηλεκτρόδιο του δείγματος. Στην υποδοχή  $V_1$  (κανάλι 1) μετριέται η τάση που εφαρμόζεται στο δείγμα. Η υποδοχή  $V_2$  (κανάλι 2) μετράει την απόκριση του δείγματος. Οι συνδέσεις πραγματοποιούνται με καλώδια BNC τα οποία δεν επηρεάζουν την χωρητική συμπεριφορά του δείγματος λόγω εξωτερικών ηλεκτρομαγνητικών σημάτων.

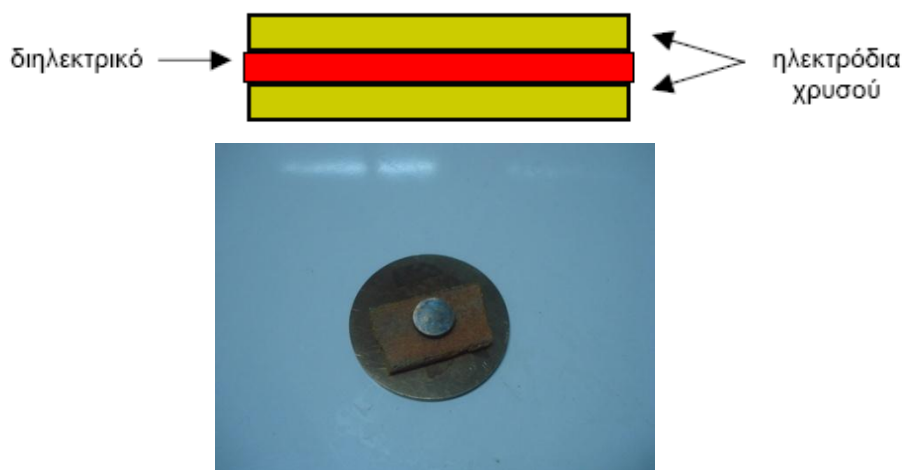
➤ Κυψελίδα διηλεκτρικών μετρήσεων:

Η κυψελίδα διηλεκτρικών μετρήσεων (Σχήμα 9.1.2) είναι τοποθετημένη μέσα σε κρυστάτη για τον άμεσο έλεγχο της θερμοκρασίας του δείγματος. Ο αισθητήρας της θερμοκρασίας βρίσκεται στο κάτω ηλεκτρόδιο της κυψελίδας. Μέσα στην κυψελίδα είναι τοποθετημένος ο πυκνωτής, ο οποίος αποτελείται από μια διάταξη με το δείγμα τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού (Σχήμα 9.1.3).



**Σχήμα 9.1.2:** Κυψελίδα BDS 1200

Η διάταξη αυτή είναι σε δομή sandwich (μέταλλο-διηλεκτρικό-μέταλλο) όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.1.3. Η εταιρεία Novocontrol παρέχει ηλεκτρόδια σε διάφορες διαμέτρους από 10mm ως 40mm (στις μετρήσεις μας έχει χρησιμοποιηθεί αυτό με διάμετρο 10mm).



**Σχήμα 9.1.3:** Ηλεκτρόδια χρυσού με ενδιάμεσα τοποθετημένο το δείγμα-διηλεκτρικό. Η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων καθορίζεται από το πάχος των δειγμάτων

➤ Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας:

Μια από τις βασικές παραμέτρους των μετρήσεων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι η θερμοκρασία. Η επιλογή διαφορετικών τιμών θερμοκρασίας δίνει τη δυνατότητα καταγραφής και ανίχνευσης διάφορων διεργασιών χαλάρωσης, υπολογισμού ενεργειών ενεργοποίησης καθώς και άλλων φαινομένων. Η θερμοκρασία μπορεί να ελέγχεται με ακρίβεια  $\pm 0.1$  °C.

Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στις περιοχές θερμοκρασιών όπου εμφανίζεται μετατροπή φάσης στο δείγμα, καθώς το φαινόμενο μπορεί να καταγραφεί λεπτομερώς. Στην πειραματική διάταξη η θερμοκρασία ελέγχεται από το σύστημα Quatro της

Novocontrol (Σχήμα 9.1.4) με εύρος θερμοκρασιών από τους -150 έως τους 400 °C. Το σύστημα της Novocontrol ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή σε συνδυασμό με τις συσκευές της πειραματική διάταξης.



**Σχήμα 9.1.4:** Σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quattro της Novocontrol

➤ Σύστημα καταγραφής και ανάλυσης πειραματικών δεδομένων:

Ο έλεγχος και η επεξεργασία των μετρήσεων γίνονται με χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή εφοδιασμένου με κατάλληλο λογισμικό. Τα προγράμματα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι το WinDETA και το WinFIT (στις μετρήσεις χρησιμοποιήσαμε το WinDETA V5.66). Η χρήση του προγράμματος WinDETA επιτρέπει τον έλεγχο της διάταξης, την επεξεργασία των διηλεκτρικών μετρήσεων καθώς και τη διδιάστατη ή τρισδιάστατη γραφική τους απεικόνιση. Το πρόγραμμα WinFIT παρέχει τη δυνατότητα περαιτέρω επεξεργασίας-ανάλυσης των αποτελεσμάτων με χρήση μη γραμμικών μεθόδων προσομοίωσης των διεργασιών χαλάρωσης.

## 9.2 Φορμαλισμός Ηλεκτρικής Διαπερατότητας

Όταν εφαρμοστεί τάση  $V^*(t)$  στα άκρα ενός πυκνωτή χωρίς δείγμα (ιδανικός πυκνωτής, χωρητικότητας  $C_0$ ) θα διέλθει μέσω αυτού ρεύμα έντασης  $I^*(t)$  τέτοιο ώστε:

$$Q^* = C_0 \cdot V^*(t) \quad (9.1)$$

$$I^*(t) = \frac{dQ^*(t)}{dt} \quad (9.2)$$

Για αρμονικά μεταβαλλόμενη τάση  $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)]$ , όπου  $\text{Re}[\ ]$  δηλώνει το πραγματικό μέρος, το ρεύμα θα προηγείται της τάσης κατά  $\pi/2$ :

$I^*(\omega) = \text{Re}[i\omega t \cdot V_m \cdot \exp(i\omega t)]$ , όπου  $\omega$  είναι η κυκλική συχνότητα,  $\omega = 2\pi f$ . Η σύνθετη αντίσταση (εμπέδηση) είναι:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} = \frac{1}{Y^*(\omega)} \quad (9.3)$$

όπου  $Y^*(\omega)$ , είναι η σύνθετη αγωγιμότητα:

$$Y^*(\omega) = G(\omega) - i \cdot X'(\omega) \quad (9.4)$$

και η επιδεκτικότητα ισούται:

$$X'(\omega) = \omega \cdot C = \frac{1}{\chi} \quad (9.5)$$

Αν υπάρχει διηλεκτρικό ενδιαμέσα από τους σπλισμούς, τότε υπάρχει απόκλιση από τον παραπάνω τύπο στου οποίου την περίπτωση δεν υπήρχαν απώλειες ενέργειας. Η απόκλιση αυτή δίνεται από το μέγεθος:

$$\tan \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (9.6)$$

όπου για ομογενές διηλεκτρικό, ισχύουν:

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) \cdot C_0 \quad (9.7) \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (9.8)$$

όπου από τον ορισμό της σύνθετης αγωγιμότητας, προκύπτει:

$$C^*(\omega) = \frac{Y^*(\omega)}{i\omega} = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (9.9)$$

άρα,

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega \cdot C_0 \cdot Z^*(\omega)} = \frac{C}{C_0} - i \cdot \frac{G}{\omega C_0} \quad (9.10)$$



όπου η σύνθετη αγωγιμότητα ( $G$ ) δίνεται από τον τύπο:

$$G = \frac{1}{R} \quad (9.11)$$

από όπου φαίνεται ότι η μέτρηση του  $Z^*(\omega)$  μας επιτρέπει τον προσδιορισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού. Έτσι σε όλα τα πειράματα η μετρούμενη ποσότητα είναι η σύνθετη αντίσταση.

Η σύνθετη αντίσταση του πυκνωτή με το δείγμα προκύπτει με μέτρηση είτε στην περιοχή χρόνου, είτε στην περιοχή της συχνότητας. Για μετρήσεις στην περιοχή χρόνου εφαρμόζεται στο δείγμα ένας μικρής χρονικής διάρκειας παλμός τάσης (ή βήμα τάσης) και μετριέται το ρεύμα απόκρισης συναρτήσει του χρόνου. Η σύνθετη αντίσταση  $Z(f)$  υπολογίζεται με διακριτό μετασχηματισμό Fourier του χρονικά εξαρτώμενου ρεύματος [190].

### 9.3 Φορμαλισμός Ηλεκτρικού Μέτρου

Ως ηλεκτρικό μέτρο, ορίζεται η αντίστροφη ποσότητα της μιγαδικής ηλεκτρικής διαπερατότητας, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \cdot \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (9.12)$$

όπου  $M'$  και  $M''$ , το πραγματικό και φανταστικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας και του ηλεκτρικού μέτρου αντίστοιχα. Ο όρος αρχικά προτάθηκε από τους McCrum, Read και Williams [191] και εφαρμόστηκε συστηματικά από τον Makedo [192] για τη μελέτη φαινομένων ηλεκτρικής χαλάρωσης σε υαλώδεις ιοντικούς αγωγούς. Φαινόμενα τέτοιας μορφής συνήθιζαν να περιγράφονται με όρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας, όμως στην περίπτωση εξέτασης συστημάτων με κάποια μορφή αγωγιμότητας κάτι τέτοιο δημιουργεί προβλήματα όπως για παράδειγμα οι υψηλές τιμές της ηλεκτρικής διαπερατότητας και του παράγοντα απωλειών που εμφανίζονται σε χαμηλές συχνότητες και παρεμποδίζουν τη διερεύνηση των διεργασιών χαλάρωσης [193]. Ο φορμαλισμός του ηλεκτρικού μέτρου έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη μέθοδος ανάλυσης της διηλεκτρικής συμπεριφοράς σύνθετων συστημάτων με αγωγή ή ημιαγωγή στοιχεία, καθώς απαλείφει την συνεισφορά της πόλωσης ηλεκτροδίων [39], [40].

## 9.4 Φορμαλισμός Διηλεκτρικής Ειδικής Αγωγιμότητας

Ο όρος  $\omega\epsilon_0\epsilon''$ , αναφέρεται ως διηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα ή αγωγιμότητα εναλλασσομένου πεδίου και ορίζεται, ως εξής [190],

$$\sigma = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad (9.13)$$

Η αγωγιμότητα εναλλασσομένου δεν πρέπει να συγχέεται με την αγωγιμότητα συνεχούς, είναι μέγεθος εξαρτώμενο από την συχνότητα και περιέχει όλες τις διεργασίες κατανάλωσης ενέργειας [30].

## 9.5 Προετοιμασία Δειγμάτων

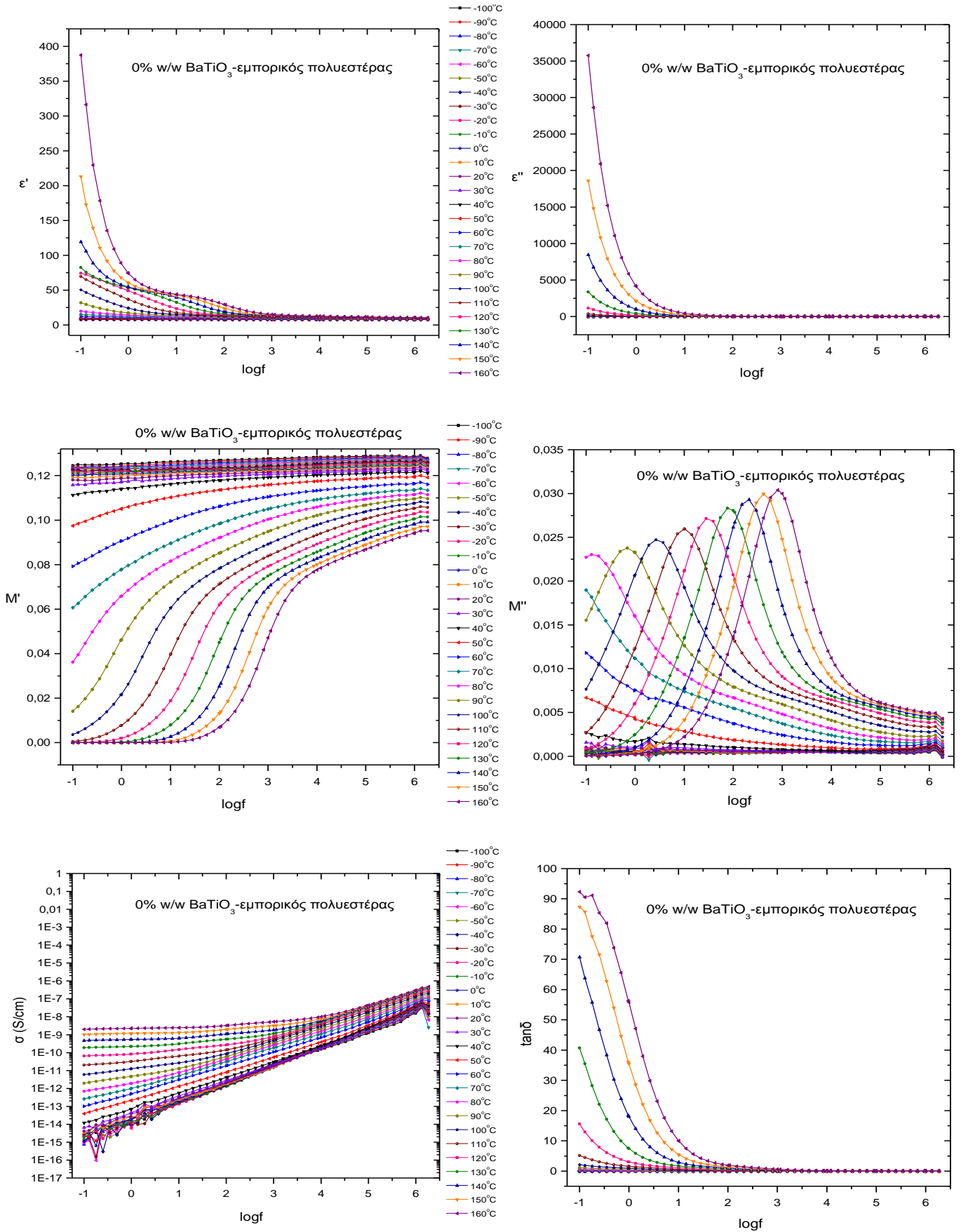
Για την πραγματοποίηση διηλεκτρικών μετρήσεων με μεγαλύτερη ακρίβεια θα πρέπει η επιφάνεια των δειγμάτων να είναι όσο το δυνατόν επίπεδη. Στα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά, δεν υπήρχε πρόβλημα μη επίπεδης επιφάνειας, οπότε δεν χρειάστηκε να προηγηθεί κάποιο στάδιο λείανσης τη επιφάνειάς τους.

Αυτό γίνεται όταν στην επιφάνεια του προς μελέτη υλικού υπάρχουν εξογκώματα και κοιλότητες, μέσα στις οποίες εγκλείεται αέρας ο οποίος οδηγεί σε λανθασμένες μετρήσεις (πχ. μειωμένες τιμές μετρούμενου πραγματικού μέρους ηλεκτρικής διαπερατότητας). Μία όσο το δυνατόν πιο λεία επιφάνεια δοκιμίου, οδηγεί σχεδόν σε απόλυτη επαφή τα δύο ηλεκτρόδια με τις επιφάνειες του υλικού. Οπότε έτσι μειώνεται μία σημαντική παράμετρος σφαλμάτων.

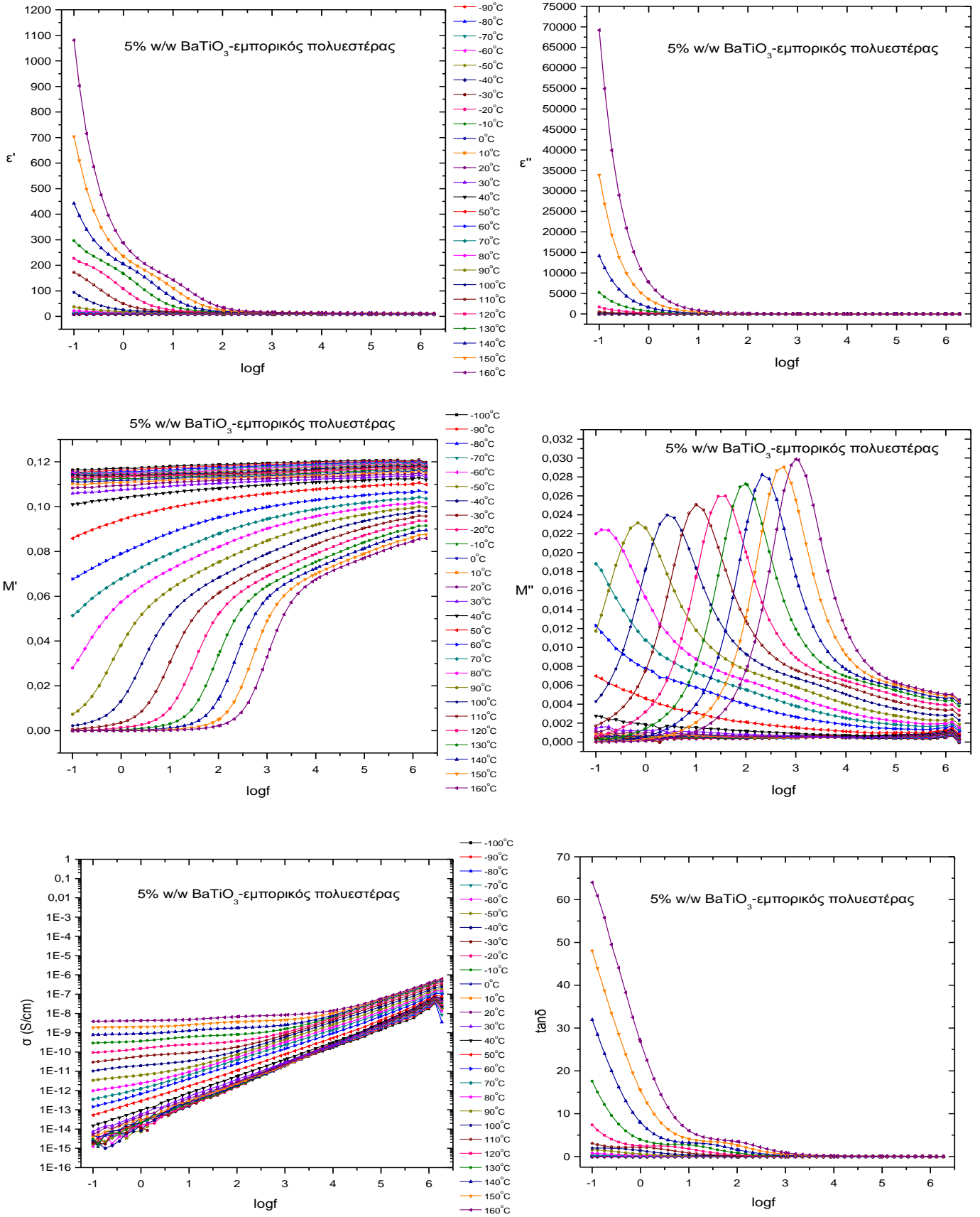
## 9.6 Διαγράμματα BDS

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η διηλεκτρική απόκριση όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν, με όρους των φορμαλισμών ηλεκτρικής διαπερατότητας, ηλεκτρικού μέτρου και αγωγιμότητας εναλλασσομένου πεδίου.

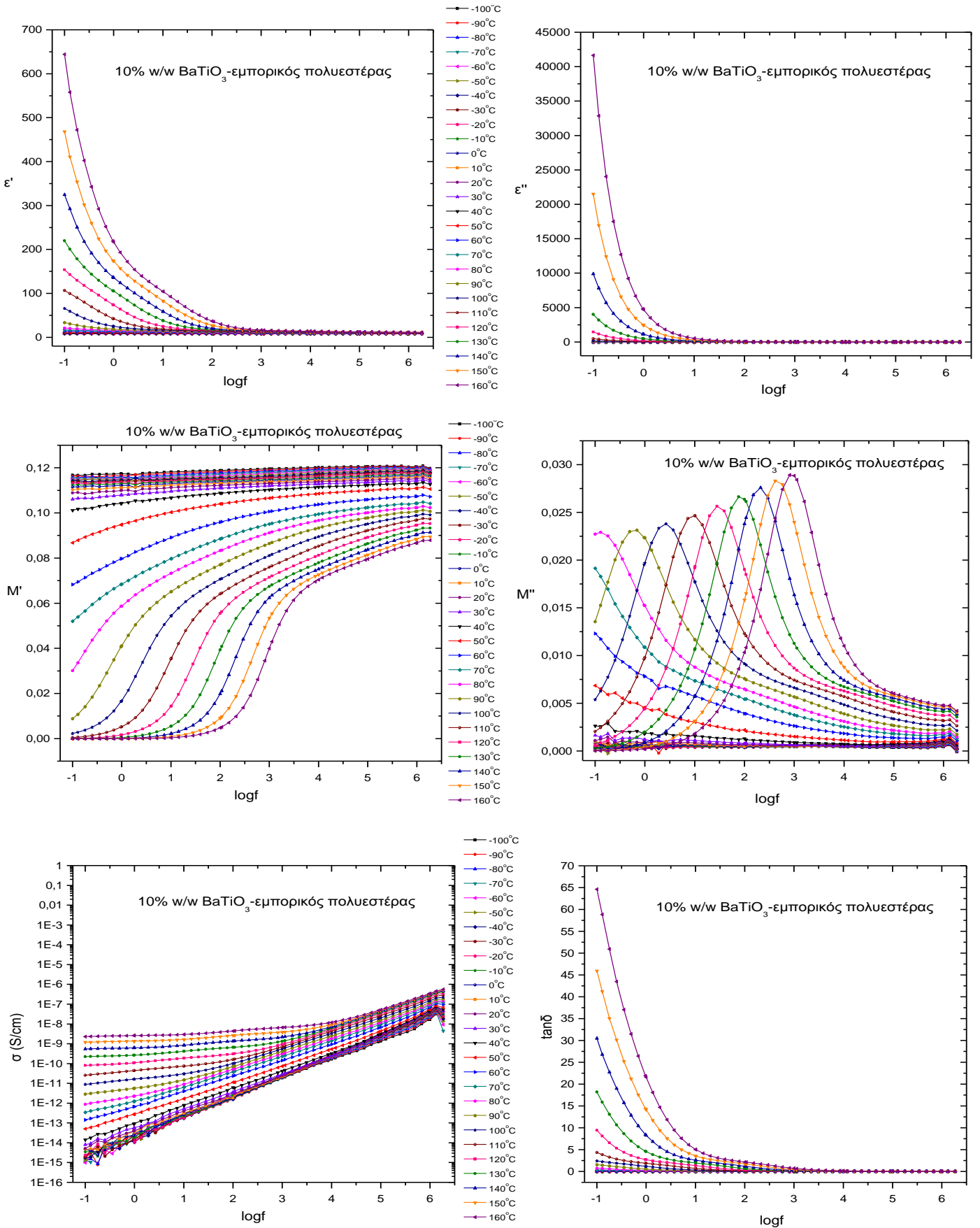
Συγκεκριμένα για κάθε είδος σύνθετου υλικού (εμπορική και MA6AA4 πολυεστερική μήτρα) δίνονται τα διαγράμματα  $\epsilon' = f(\log(f))$ ,  $\epsilon'' = f(\log(f))$ ,  $M' = f(\log(f))$ ,  $M'' = f(\log(f))$ ,  $\sigma_{a.c.} = f(\log(f))$  και  $\tan(\delta) = f(\log(f))$  για θερμοκρασίες από -100 έως 160°C και εύρος συχνοτήτων από  $10^{-1}$  έως  $10^6$  Hz, για τα αντιπροσωπευτικά δοκίμια με 0%, 5%, 10%, 20% w/w περιεκτικότητας σε BaTiO<sub>3</sub>.



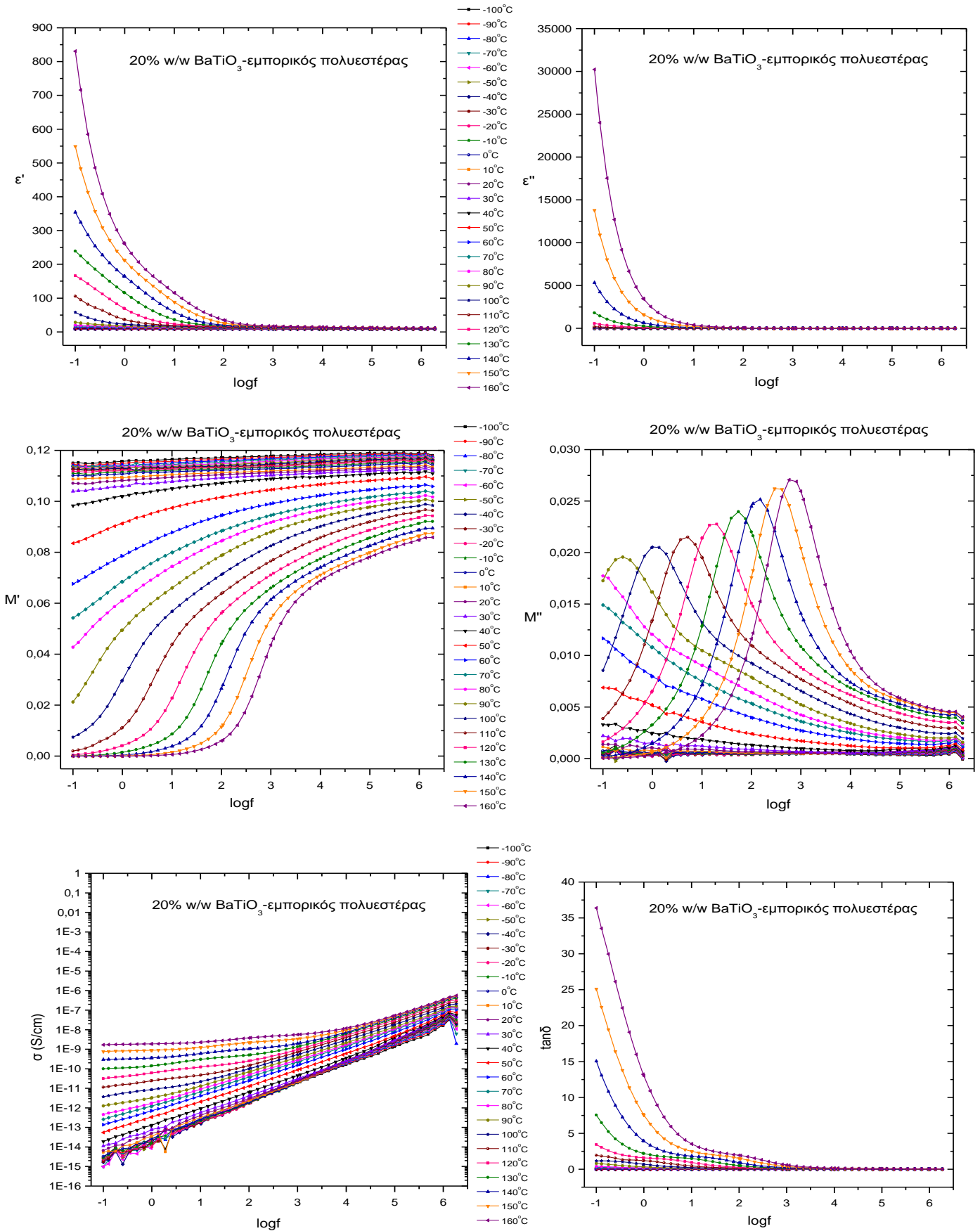
**Σχήμα 9.6.1:** Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 0% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και εμπορικό πολυεστέρα



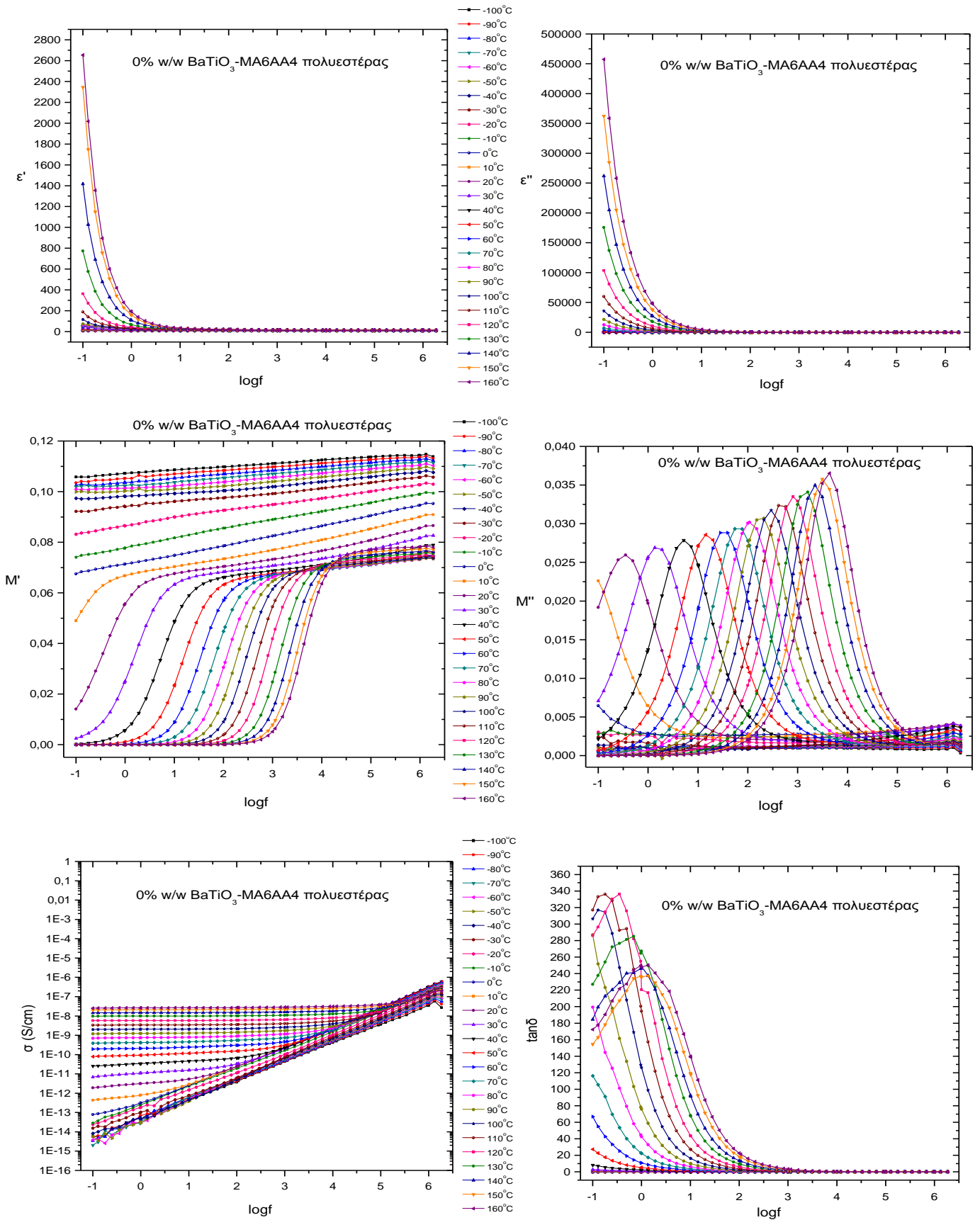
Σχήμα 9.6.2: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και εμπορικό πολυεστέρα



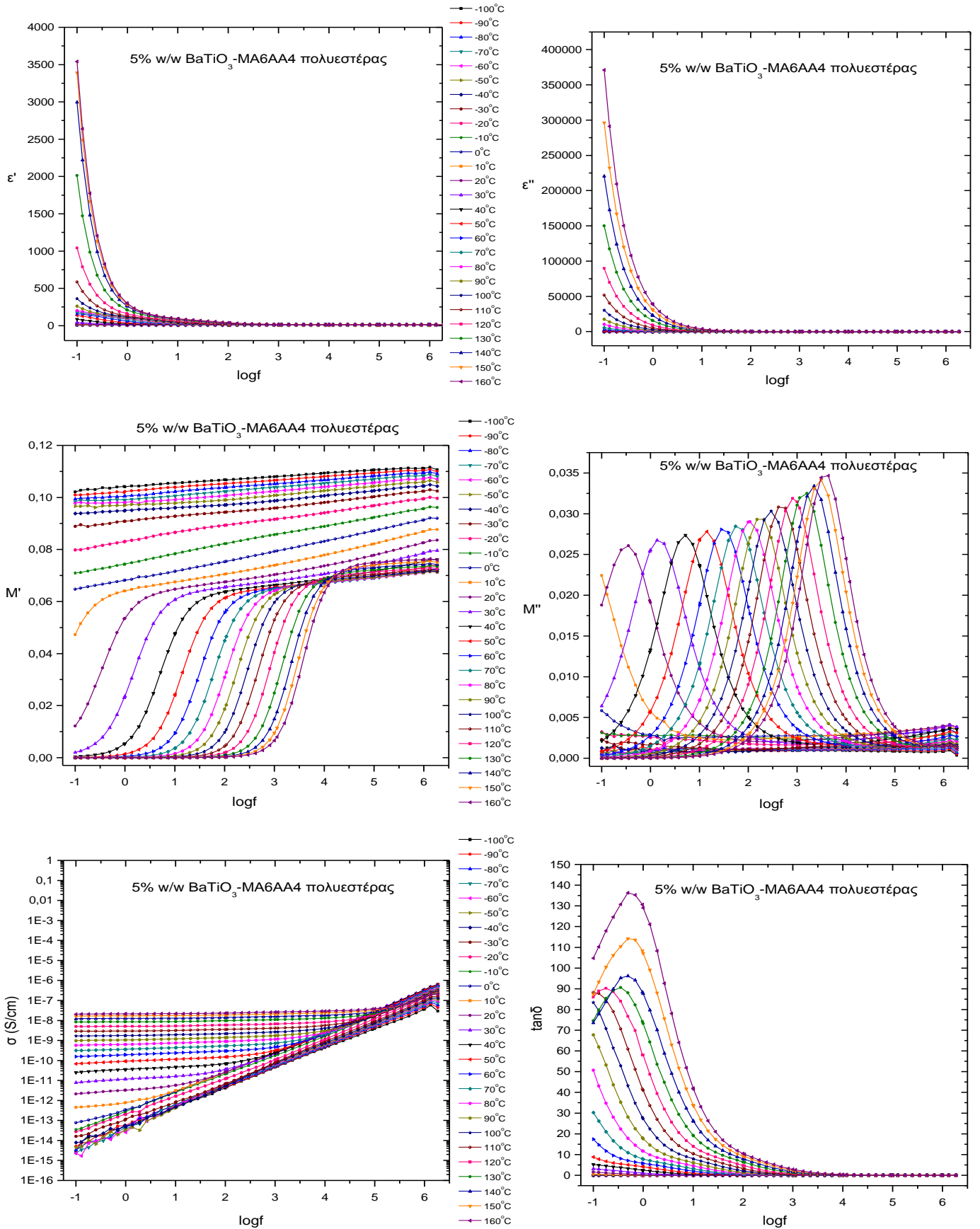
Σχήμα 9.6.3: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 10% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και εμπορικό πολυεστέρα



Σχήμα 9.6.4: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και εμπορικό πολυεστέρα

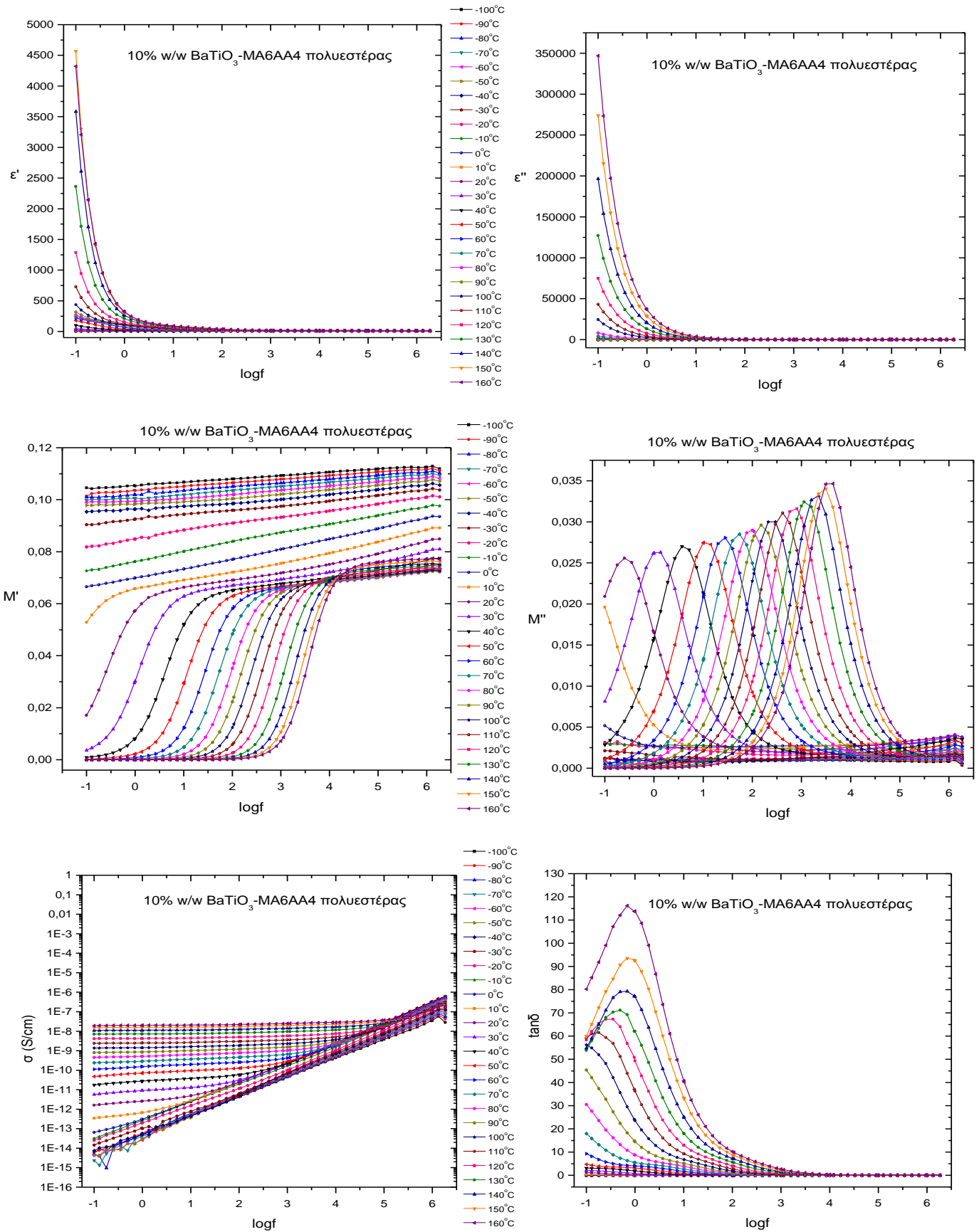


**Σχήμα 9.6.5:** Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 0% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και MA6AA4 πολυεστέρα

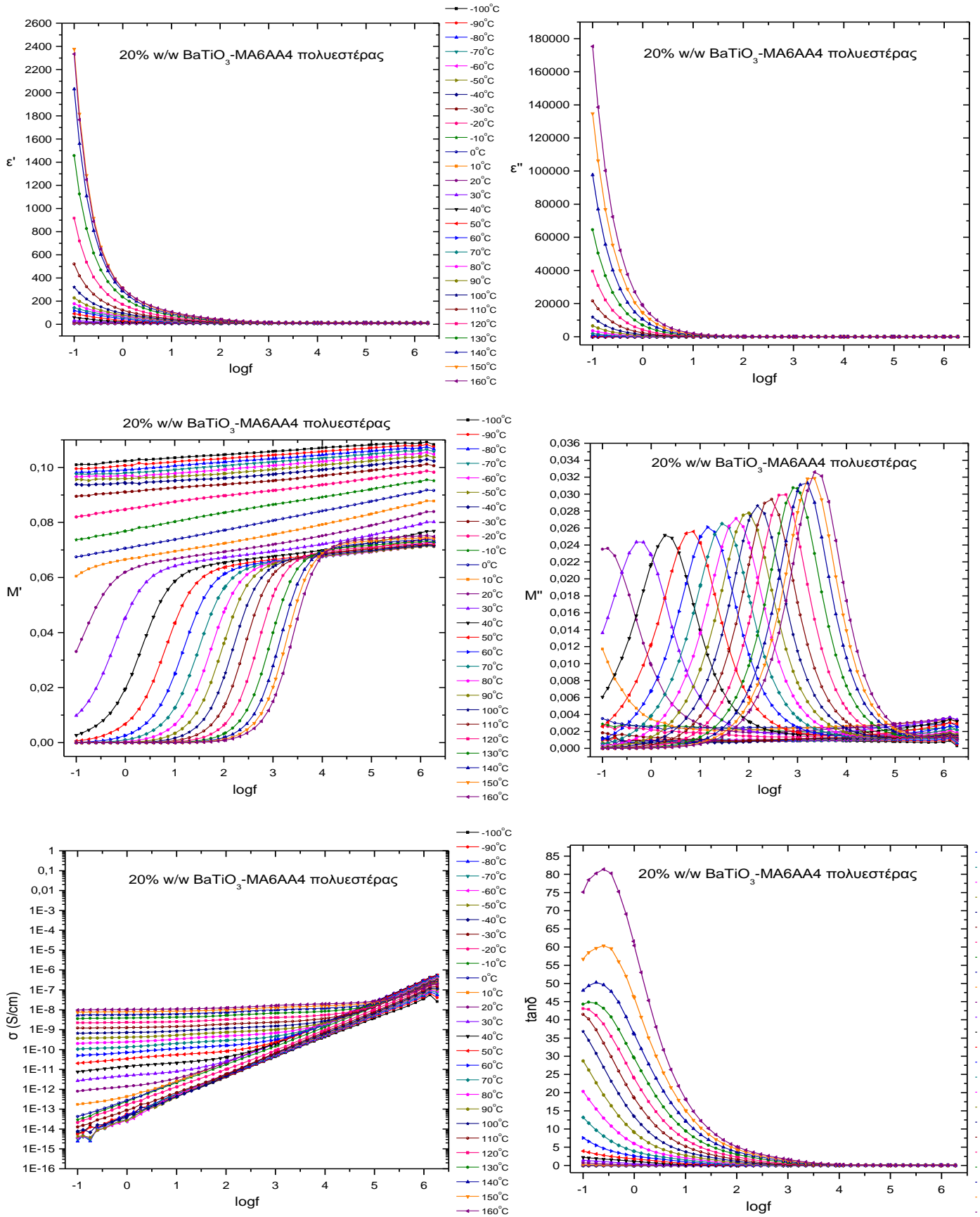


Σχήμα 9.6.6: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 5% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και MA6AA4 πολυεστέρα





Σχήμα 9.6.7: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 10% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και MA6AA4 πολυεστέρα



Σχήμα 9.6.8: Καμπύλες  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $M'$ ,  $M''$ ,  $\sigma_{ac}$  και  $\tan\delta$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας  $f$  σε διάφορες θερμοκρασίες, για το σύνθετο με περιεκτικότητα 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> και MA6AA4 πολυεστέρα

## 9.7 Σχολιασμός διαγραμμάτων-Συμπεράσματα

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις, σχετικά με το κάθε είδος διαγράμματος, με το κάθε είδος πολυμερικής μήτρας καθώς και με βάση το αυξανόμενο ποσοστό σε τιτανικό βάριο.

### Διαγράμματα $\epsilon = f(\log f)$ :

Αρχικά, λοιπόν στα διαγράμματα του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας ( $\epsilon'$  συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας, παρατηρούνται μέγιστα της τιμής του  $\epsilon'$  για χαμηλές συχνότητες και ιδιαίτερα για υψηλές θερμοκρασίες και για τα δύο είδη πολυεστέρων. Με αύξηση της συχνότητας παρατηρείται απότομη μείωση του  $\epsilon'$  για τον MA6AA4 πολυεστέρα (μειώνεται δηλαδή η τιμή της πόλωσης που έχει επιτευχθεί), ενώ μία πιο ομαλή μείωση εξαιτίας της δημιουργίας ενός σκαλοπατιού (κορυφής) σε υψηλότερες συχνότητες από την κύρια κορυφή για τον εμπορικό πολυεστέρα. Το γεγονός της μεγαλύτερης τιμής του  $\epsilon'$  σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με χαμηλότερες θερμοκρασίες έγκειται στο γεγονός ότι σε υψηλές θερμοκρασίες προσφέρεται μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας, οπότε περισσότερα δίπολα καταφέρνουν να προσανατολιστούν με το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζουμε και άρα να παρατηρείται μεγαλύτερη τιμή πόλωσης του υλικού. Ενώ για ενδιάμεσες και υψηλές συχνότητες αυτό δεν είναι εφικτό λόγω της πολύ γρήγορης πια εναλλαγής της φοράς του πεδίου, οπότε τα σχηματιζόμενα δίπολα δεν καταφέρνουν να ακολουθήσουν αυτές τις εναλλαγές.

Σχετικά με την αύξηση του ποσοστού σε  $\text{BaTiO}_3$  από δοκίμιο σε δοκίμιο, παρατηρείται ακριβώς η ίδια εικόνα των διαγραμμάτων  $\epsilon'$ , μόνο που συμβαίνει μία αύξηση της τιμής του εξαιτίας προφανώς της περισσότερης ποσότητας  $\text{BaTiO}_3$ . Η πιο ευδιάκριτη διαφορά στην τιμή του  $\epsilon'$  παρατηρείται μεταξύ της σκέτης πολυμερικής μήτρας για την κάθε περίπτωση και των δοκιμίων με πρόσθετο τιτανικού βαρίου, μιας και αυτό ( $\text{BaTiO}_3$ ) είναι ο λόγος της αύξησης της τιμής του. Για τα διαγράμματα του  $\epsilon'$  του εμπορικού πολυεστέρα (παρόλα αυτά υπάρχει και στον MA6AA4 πολυεστέρα, αλλά είναι πιο δύσκολα διακρίσιμη), με την αύξηση του ποσοστού σε  $\text{BaTiO}_3$ , αυξάνεται επίσης και το εύρος της μικρής σχηματιζόμενης κορυφής που εμφανίζεται σε λίγο μεγαλύτερες συχνότητες παράλληλα με την κύρια κορυφή.

**Πίνακας 9.7.1:** Μέγιστες τιμές πραγματικού μέρους ηλεκτρικής διαπερατότητας για δοκίμια εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα (θερμοκρασία 160°C), για χαμηλές συχνότητες

Περιεκτικότητα επί τοις εκατό κατά βάρος σε $\text{BaTiO}_3$	Μέγιστη τιμή $\epsilon'$ (εμπορικός πολυεστέρας)	Μέγιστη τιμή $\epsilon'$ (MA6AA4 πολυεστέρας)
0	380	2690
5	1100	3550
10	650	4600
20	840	2390

Η μεγάλη χαρακτηριστική κορυφή και η μικρότερη που γίνεται πιο εύκολα διακριτή στην περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα για λίγο μεγαλύτερες συχνότητες οφείλονται στην διεπιφανειακή πόλωση σε συνδυασμό με την α-χαλάρωση αντίστοιχα. Αυτό ισχύει διότι, η διεργασία της διεπιφανειακής πόλωσης είναι πιο αργή από την α-χαλάρωση, δηλαδή χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης και αναμένεται να καταγραφεί στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και στις υψηλές θερμοκρασίες (χαμηλότερων συχνοτήτων από αυτών της α-χαλάρωσης).

Μία ακόμα διαφορά μεταξύ των δύο ειδών πολυεστερική μήτρας, είναι το γεγονός του μεγέθους των τιμών του  $\epsilon$ , όπου ο εμπορικός πολυεστέρας παρουσιάζει πολύ χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τον MA6AA4 (Πίνακας 9.7.1). Ενδεικτικά, οι μέγιστες τιμές του  $\epsilon$  για τον εμπορικό πολυεστέρα κυμαίνονται από περίπου 400-1100 (δοκίμια 0%, 5%), ενώ για τον MA6AA4 από περίπου 2700-4600 (δοκίμια 0%, 5%, 10%) για θερμοκρασία 160°C (παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες). Μπορεί λοιπόν να σχολιαστεί το γεγονός ότι για τον εμπορικό πολυεστέρα η τιμή του  $\epsilon$  αυξάνεται μόνο μέχρι το δοκίμιο 5%. Ενώ τα δοκίμια 10% και 20%, να μην παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές  $\epsilon$  σε σχέση με τη σκέτη πολυεστερική μήτρα όμως οι τιμές τους είναι χαμηλότερες του 5%, που παρουσιάζει την μέγιστη τιμή  $\epsilon$  (Πίνακας 9.7.1). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τον MA6AA4 πολυεστέρα, μόνο που σε αυτόν η αύξηση της τιμής του  $\epsilon$ , λαμβάνει χώρα μέχρι το δοκίμιο με περιεκτικότητα 10% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (Πίνακας 9.7.1).

#### Διαγράμματα $\epsilon = f(\log f)$ :

Τα διαγράμματα του  $\epsilon$  παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με τα διαγράμματα του  $\epsilon$ . Όμως οι τιμές του  $\epsilon$  έχουν αρκετά πιο υψηλές τιμές από αυτές του  $\epsilon$ , κάτι το οποίο δεν θα έπρεπε να συμβαίνει λόγω του ότι το  $\epsilon$  είναι ένα μέτρο των απωλειών (φανταστικό μέρος) και άρα θα έπρεπε να αποτελεί ένα ποσοστό του  $\epsilon$ . Αυτό δεν συμβαίνει, κυρίως λόγω ενός παρασιτικού φαινομένου που λαμβάνει χώρα και καλείται «Πόλωση Ηλεκτροδίων».

Γενικά ισχύει ότι οι υψηλές τιμές των  $\epsilon$  και  $\epsilon$  στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών, οφείλονται σε έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω τρόπους:

- Αυξημένη ειδική αγωγιμότητα του δοκιμίου
- Διεπιφανειακή Πόλωση. Η **διεπιφανειακή πόλωση** (Interfacial Polarization) ή **φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars** (MWS) [194], [195], [196] εμφανίζεται σε ετερογενή συστήματα δύο ή περισσότερων φάσεων. Το φαινόμενο MWS οφείλεται στη συσσώρευση ευκίνητων φορτίων στις διεπιφάνειες εντός του συνθέτου υλικού, όπου οι φάσεις έχουν διαφορετικές ιδιότητες (π.χ. ηλεκτρική αγωγιμότητα). Η κατανομή των φορτίων εξαρτάται από τη γεωμετρία του ενισχυτικού μέσου. Κατά τη συσσώρευσή τους στη διεπιφάνεια τα φορτία σχηματίζουν ηλεκτρικά δίπολα μεγάλου μεγέθους που με τη σειρά τους ακολουθούν την κίνηση του πεδίου. Το φαινόμενο γίνεται αντιληπτό σε

ετερογενή συστήματα, στα οποία παρατηρούνται διηλεκτρικές απώλειες οι οποίες δεν οφείλονται σε φαινόμενα πόλωσης προσανατολισμού μόνιμων διπόλων αλλά ούτε και σε πόλωση παραμόρφωσης. Η εμφάνιση του φαινόμενου της διεπιφανειακής πόλωσης σχετίζεται με: 1) Τις συνθήκες που επικρατούν στο υλικό, τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου και τη θερμοκρασία, 2) το σχήμα και το μέγεθος του πληρωτικού μέσου, 3) το είδος του ενισχυτικού μέσου και 4) το είδος της μήτρας [197].

- Πόλωση Ηλεκτροδίων. Ένα σοβαρό πρόβλημα των διηλεκτρικών μετρήσεων είναι η συσσώρευση φορτίων χώρου στην περιοχή των ηλεκτροδίων, στην διεπιφάνεια δοκιμίου-ηλεκτροδίου. Η συσσώρευση φορτίων χώρου στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίων-διηλεκτρικού έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δίπολων, τα οποία συνεισφέρουν στην πόλωση του διηλεκτρικού [198]. Η πόλωση των ηλεκτροδίων είναι ένα παρασιτικό φαινόμενο, το οποίο εμποδίζει την καταγραφή των άλλων διεργασιών χαλάρωσης.

Για τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά μικρή επιρροή έχει η πρώτη αιτία και αυτό είναι εμφανές εάν παρατηρήσουμε τα διαγράμματα  $\sigma=f(\log(f))$ , όπου παρατηρούνται χαμηλές τιμές αγωγιμότητας εναλλασσομένου (θα σχολιαστεί στη συνέχεια). Η προέλευση αυτής της αγωγιμότητας έγκειται σε ιόντα της πολυμερικής μήτρας (ιοντική αγωγιμότητα). Η διεπιφανειακή πόλωση (δεύτερη αιτία) μπορεί να οφείλεται σε δύο παράγοντες: πρώτον στην ύπαρξη πλαστικοποιητών ή άλλων προσμίξεων και δεύτερον στην ετερογένεια μεταξύ νανοσωματιδίων  $BaTiO_3$  και πολυμερικής μήτρας (δύο είδη πολυεστέρων). Όσο για τη τρίτη αιτία, αυτή είναι ένα παρασιτικό φαινόμενο που είναι αποδεδειγμένο ότι δεν λαμβάνεται υπόψη στη περίπτωση των διαγραμμάτων  $M'=f(\log(f))$  και  $M''=f(\log(f))$  [39], [193], [199]. Οπότε συμπεραίνουμε ότι για τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά συνυπάρχει το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης καθώς και το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων.

Μία σημαντική διαφορά για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα είναι ότι τώρα δεν διαφαίνεται καμία κορυφή-σκαλοπάτι, όπως διακρινόταν στα διαγράμματα του  $\epsilon$ . Αυτό δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχει, απλώς δεν διακρίνεται όπως και στην περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα (τόσο για τα  $\epsilon$  διαγράμματα όσο και για τα  $\epsilon'$ ), λόγω ύπαρξης φαινομένων υπέρθεσης μεταξύ των χαρακτηριστικών φαινομένων χαλάρωσης.

**Πίνακας 9.7.2:** Μέγιστες τιμές φανταστικού μέρους ηλεκτρικής διαπερατότητας για δοκίμια εμπορικού και MA6AA4 πολυεστέρα (θερμοκρασία 160°C), για χαμηλές συχνότητες

Περιεκτικότητα επί τοις εκατό κατά βάρος σε $BaTiO_3$	Μέγιστη τιμή $\epsilon$ (εμπορικός πολυεστέρας)	Μέγιστη τιμή $\epsilon$ (MA6AA4 πολυεστέρας)
0	36000	460000
5	69000	370500
10	42000	350000
20	30500	170500

Ο τρόπος με τον οποίο αυξάνονται οι τιμές του  $\epsilon$  είναι ανάλογος με αυτόν του  $\epsilon$  για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα. Οι τιμές του  $\epsilon$  αυξάνονται μέχρι το δοκίμιο 5%, που παρουσιάζει και την μέγιστη τιμή και μετά παρουσιάζουν πτώση σε αντιστοιχία με το  $\epsilon$  (Πίνακας 9.7.2).

Αντίθετα για τον MA6AA4 πολυεστέρα, παρατηρείται μία ιδιαίτερη συμπεριφορά, ανεξάρτητη με το  $\epsilon$ , όπου οι τιμές του  $\epsilon$  μειώνονται συνεχώς από το δοκίμιο 0% μέχρι το δοκίμιο 20% (Πίνακας 9.7.2). Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σε όλα τα δοκίμια MA6AA4 παρατηρείται επίδραση της πόλωσης ηλεκτροδίων, όμως αυτή μειώνεται με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε BaTiO<sub>3</sub>. Κάτι το οποίο είναι σίγουρα θετικό σε περίπτωση χρήσης του υλικού, διότι αυτό σημαίνει ότι όσο περισσότερο BaTiO<sub>3</sub> περιέχουν τα σύνθετα υλικά της συγκεκριμένης σύνθεσης, τόσο λιγότερες απώλειες θα υπάρχουν. Με βάση λοιπόν αυτήν την παρατήρηση, συμπεραίνουμε ότι το δοκίμιο 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (και για τα δύο είδη πολυεστερικής μήτρας) μπορεί να έχει τη χαμηλότερη τιμή του  $\epsilon$ , όμως έχει και την χαμηλότερη τιμή απωλειών ( $\epsilon$ ), οπότε δεν αποκλείεται η χρήση του σε ειδικές εφαρμογές όπου ενδιαφέρει μία χαμηλή τιμή  $\epsilon$  (χαμηλή τιμή απωλειών).

Γενικό συμπέρασμα, μετά την μελέτη τόσο των διαγραμμάτων  $\epsilon$  όσο και των  $\epsilon$  εξαιτίας των φαινομένων που αναφέρθηκαν προηγουμένως, είναι ότι τα συγκεκριμένα διαγράμματα δεν μπορούν να αποτελέσουν χαρακτηριστική ιδιότητα για τα δοκίμια, οπότε δεν μπορούν να εξαχθούν και ακριβή συμπεράσματα για τη διηλεκτρική ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας με βάση τα διαγράμματα αυτά. Παρόλα αυτά είναι μία ένδειξη της ικανότητας αυτής, ότι δηλαδή με αύξηση του ποσοστού σε BaTiO<sub>3</sub> αυξάνεται και το μέτρο του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (δηλαδή αυξάνεται η ικανότητα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας). Αυτό που δεν μπορεί να εξακριβωθεί, λόγω παρασιτικών φαινομένων, είναι οι ακριβείς τιμές του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας για το κάθε δοκίμιο καθώς και η αντίστοιχη αύξηση αυτής. Μία περαιτέρω μελέτη των διαγραμμάτων του  $\epsilon$  στην περιοχή των πολύ υψηλών συχνοτήτων και χαμηλών θερμοκρασιών ίσως να βοηθούσε πάνω σε αυτό το θέμα, διότι σε αυτήν την περιοχή δεν θα υπήρχε αυξημένη κινητικότητα των διπόλων λόγω μεγάλου ποσού παρεχόμενης ενέργειας (οπότε θα ήταν πολύ μικρή και η επιρροή των παρασιτικών φαινομένων).

#### Διαγράμματα $M = f(\log f)$ :

Τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου, παρουσιάζουν την χαρακτηριστική μορφή «τύπου σκαλοπατιού-γονάτου» (step like transition) η οποία σχηματίζεται [39], [193]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα διαγράμματα αυτά είναι απαλλαγμένα από το παρασιτικό φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, οπότε οδηγούν και σε πιο ασφαλή συμπεράσματα.

Επίσης χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι παρατηρείται μία μετακίνηση του «γονάτου-σκαλοπατιού» προς υψηλότερες συχνότητες καθώς αυξάνει η θερμοκρασία για κάθε ένα δοκίμιο με συγκεκριμένη περιεκτικότητα σε BaTiO<sub>3</sub> συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας. Το φαινόμενο αυτό ισχύει και για τους δύο τύπους πολυεστερικής μήτρας. Επίσης ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται αυτή η

μετακίνηση είναι μειούμενος και όχι σταθερός καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Αυτός ο συνδυασμός οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το γόνατο αυτό οφείλεται σε *α-χαλάρωση*. Αυτό είναι ένδειξη ότι ακολουθείται **συμπεριφορά VFT** που χαρακτηρίζεται από την εξίσωση (2.45) των Voger/Fulcher/Tammann/Hesse. Αν ο ρυθμός μετακίνησης του γονάτου προς μεγαλύτερες συχνότητες γινόταν με σταθερό ρυθμό τότε αυτό θα ήταν ένδειξη ότι δεν έχουμε συμπεριφορά VFT, αλλά **συμπεριφορά Arrhenius**, η οποία χαρακτηρίζεται από την σχέση (2.43), κάτι το οποίο δεν ισχύει. Ο ρυθμός αυτών των δύο χαρακτηριστικών συμπεριφορών είναι διαφορετικός, διότι τα φαινόμενα που σχετίζονται με την κάθε περίπτωση, χαρακτηρίζονται από διαφορετική δυναμική (διαφορετικός μηχανισμός).

Όταν έχουμε συμπεριφορά VFT, αυτό σημαίνει ότι το γόνατο (ή η κορυφή για την περίπτωση των  $M$  διαγραμμάτων) οφείλεται στην *α-χαλάρωση*. Ενώ αν έχουμε συμπεριφορά Arrhenius, αυτό σημαίνει ότι το γόνατο οφείλεται σε  $\beta$ - ή  $\gamma$ -χαλάρωση ή πιο πιθανώς σε διεπιφανειακή πόλωση-φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars. Στις συγκεκριμένες περιπτώσεις αφού έχουμε VFT συμπεριφορά πρόκειται για *α-χαλάρωση*.

Σε συνδυασμό, όμως και με το συμπέρασμα που οδηγηθήκαμε από τα διαγράμματα  $\epsilon$ , ότι δηλαδή υπάρχει υπέρθεση *α-χαλάρωσης* με διεπιφανειακή πόλωση, άρα στα διαγράμματα  $M$  και  $M'$ , το γόνατο και η κορυφή αντίστοιχα, οφείλονται όχι μόνο σε *α-χαλάρωση* αλλά σε υπέρθεση *α-χαλάρωσης* με διεπιφανειακή πόλωση, μιας και για τον συγκεκριμένο τύπο σύνθετων υλικών τα δύο φαινόμενα αυτά συμπίπτουν.

#### Διαγράμματα $M = f(\log f)$ :

Τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου είναι τα πιο σημαντικά διότι συνήθως είναι αυτά στα οποία γίνεται πιο εύκολα διακριτή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της *α-χαλάρωσης* (δηλαδή της κίνησης μεγάλων τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας) και έχει την χαρακτηριστική μορφή «τύπου κορυφής», όπου η κορυφή αντιστοιχεί στο μέσον του εύρους θερμοκρασιών που ορίζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Επίσης σε αυτά τα διαγράμματα είναι πιο εύκολα διακριτή (σε σχέση με τα διαγράμματα  $M'$ ) η εύρεση της συμπεριφοράς που ακολουθεί (VFT ή Arrhenius) η σχηματιζόμενη κορυφή και ο αντίστοιχος ρυθμός μετακίνησής της προς υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας.

Πιο συγκεκριμένα, η *α-χαλάρωση* είναι μια διεργασία η οποία σχετίζεται με την μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση της πολυμερικής μήτρας [200], [201]. Η μετάβαση αυτή χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$ . Για θερμοκρασία  $T_g > T$ , η πολυμερική μήτρα είναι στην υαλώδη κατάσταση, ενώ για  $T_g < T$  είναι στην ελαστομερική-ιξωδοελαστική κατάσταση (rubbery) [13]. Η *α-χαλάρωση* συνδέεται με την επαναδιευθέτηση μεγάλων τμημάτων της κύριας πολυμερικής αλυσίδας κατά την προσέγγιση της νέας κατάστασης ισορροπίας και εξαρτάται από τη θερμοκρασία (ανιχνεύεται στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών).

Εκτός όμως από την αργή διεργασία (περιοχή χαμηλών συχνοτήτων) που αποδίδεται στην μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση της μήτρας (α-χαλάρωση), υπάρχουν και πιο γρήγορες διεργασίες (περιοχή μεσαίων και υψηλών συχνοτήτων) που αποδίδονται στην κίνηση πλευρικών πολικών ομάδων της κύριας αλυσίδας (β-χαλάρωση) ή μικρών ελαφριών μορίων τα οποία είναι προσκολλημένα στην κύρια πολυμερική αλυσίδα (γ-χαλάρωση). Η γ-χαλάρωση συγκριτικά με την α- και β-χαλάρωση είναι πιο γρήγορη διαδικασία (περιοχή υψηλών συχνοτήτων), λόγω του ότι χρειάζονται πολύ μικρότερα ποσά ενέργειας για να ενεργοποιήσουν την κίνηση των μικρών μορίων, σε σχέση για παράδειγμα με το ποσό ενέργειας που χρειάζεται για να κινήσει κάποιο τμήμα της μακριάς πολυμερικής αλυσίδας (α-χαλάρωση). Η β- και γ-χαλάρωση αναφέρονται γενικά ως τοπικές κινήσεις (local motions), μεγαλύτερων ή μικρότερων πλευρικών μορίων του μακρομορίου αντίστοιχα.

Όσο για την πιο καθαρή εμφάνιση της κάθε κορυφής σε αντιστοιχία με το είδος της εκάστοτε χαλάρωσης, αυτό θα γίνει πιο εύκολα διακριτό από τα συγκριτικά διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια. Μιας και από τα παραπάνω διαγράμματα λόγω υπερκάλυψης-υπέρθεσης των εκάστοτε κορυφών είναι πιο δύσκολη η διάκριση μεταξύ τους.

Οπότε το κύριο συμπέρασμα στο οποίο οδηγούμαστε από τα διαγράμματα του Μ είναι ότι στη μεγάλη κορυφή που σχηματίζεται εμπεριέχονται η α-χαλάρωση με τη διεπιφανειακή πόλωση και για τα δύο είδη πολυεστέρων. Όπου αυτή η κορυφή, οφείλει το σχετικά μεγάλο εύρος της στην υπέρθεση διεπιφανειακής πόλωσης (μικρότερες συχνότητες σε σχέση με τις συχνότητες εμφάνισης της α-χαλάρωσης) και α-χαλάρωσης.

#### Διαγράμματα $\sigma = f(\log f)$ :

Τα διαγράμματα της αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ρεύματος συναρτήσει του λογάριθμου της συχνότητας, παρουσιάζουν μία ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και τη συχνότητα, παρά από το ποσοστό σε τιτανικό βάριο και για τα δύο είδη πολυεστερικής μήτρας. Η εξάρτηση από την θερμοκρασία απαλείφεται για υψηλές τιμές συχνοτήτων. Αυτού του είδους η συμπεριφορά αποδίδεται στο **μηχανισμό αγωγής φορτίου «Τυχαίων Αλμάτων»** («Hopping Conductivity»), σύμφωνα με τον οποίο παρατηρείται μεταφορά φορτίου εξαιτίας ηλεκτρονίων, πρωτονίων (πχ. κατιόντα υδρογόνου,  $H^+$ ) και ιόντων [202].

Παρατηρούμε λοιπόν ότι για χαμηλές έως μεσαίες τιμές συχνότητες και για υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχει μία σταθερή τιμή αγωγιμότητας, όπου όμως χάνεται στις υψηλότερες συχνότητες και ακολουθεί μία εκθετική αύξηση. Η συμπεριφορά της εναλλασσόμενης αγωγιμότητας ( $\sigma_{a.c.}$ ) εκφράζεται σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων από τον εξής νόμο: **«Παγκόσμιος νόμος της Εναλλασσόμενης Ειδικής Αγωγιμότητας»** (a.c. Universal Relaxation Law) [203]. Σύμφωνα με τον οποίο στις χαμηλές και μεσαίες συχνότητες και υψηλές τιμές θερμοκρασιών παρατηρείται μία σχεδόν σταθερή τιμή της αγωγιμότητας, ενώ για υψηλές συχνότητες παρατηρείται μία εκθετική συμπεριφορά.



Η αγωγιμότητα για τα σύνθετα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα κυμαίνεται από  $10^{-15}$ - $10^{-6}$  S/cm, ομοίως για τα σύνθετα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα από  $10^{-15}$ - $10^{-6}$  S/cm. Αυτές οι τιμές αγωγιμότητας κατατάσσουν τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά στην κατηγορία των «ημιαγωγών ευρέος χάσματος», οι οποίοι οριοθετούνται για τιμές αγωγιμότητας  $10^{-9}$ - $10^2$  S/cm και χαρακτηρίζουν τιμές αγωγιμότητας ενεργών διηλεκτρικών υλικών όπως του τιτανικού βαρίου και των σύνθετων υλικών του. Εκτός από ημιαγωγία υλικά ευρέος χάσματος, τα συγκεκριμένα υλικά επίσης χαρακτηρίζονται για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων ως μονωτές (τιμές αγωγιμότητας μικρότερες των  $10^{-7}$  S/cm, κατηγορία η οποία περιλαμβάνει και την υποκατηγορία των ενεργών διηλεκτρικών). Συγκεκριμένα για τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα για συχνότητες κάτω των  $10^4$  Hz και θερμοκρασίες κάτω των  $150^\circ\text{C}$ , τα υλικά χαρακτηρίζονται ως μονωτές, ενώ για μεγαλύτερες τιμές συχνότητας και θερμοκρασίας ως ημιαγωγοί ευρέος χάσματος. Ενώ τα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα, χαρακτηρίζονται ως μονωτές σε μικρότερο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων, συγκεκριμένα για συχνότητες κάτω των  $10^5$  Hz και θερμοκρασίες κάτω των  $90^\circ\text{C}$ , ενώ για μεγαλύτερες τιμές συχνότητας και θερμοκρασίας ως ημιαγωγοί ευρέος χάσματος.

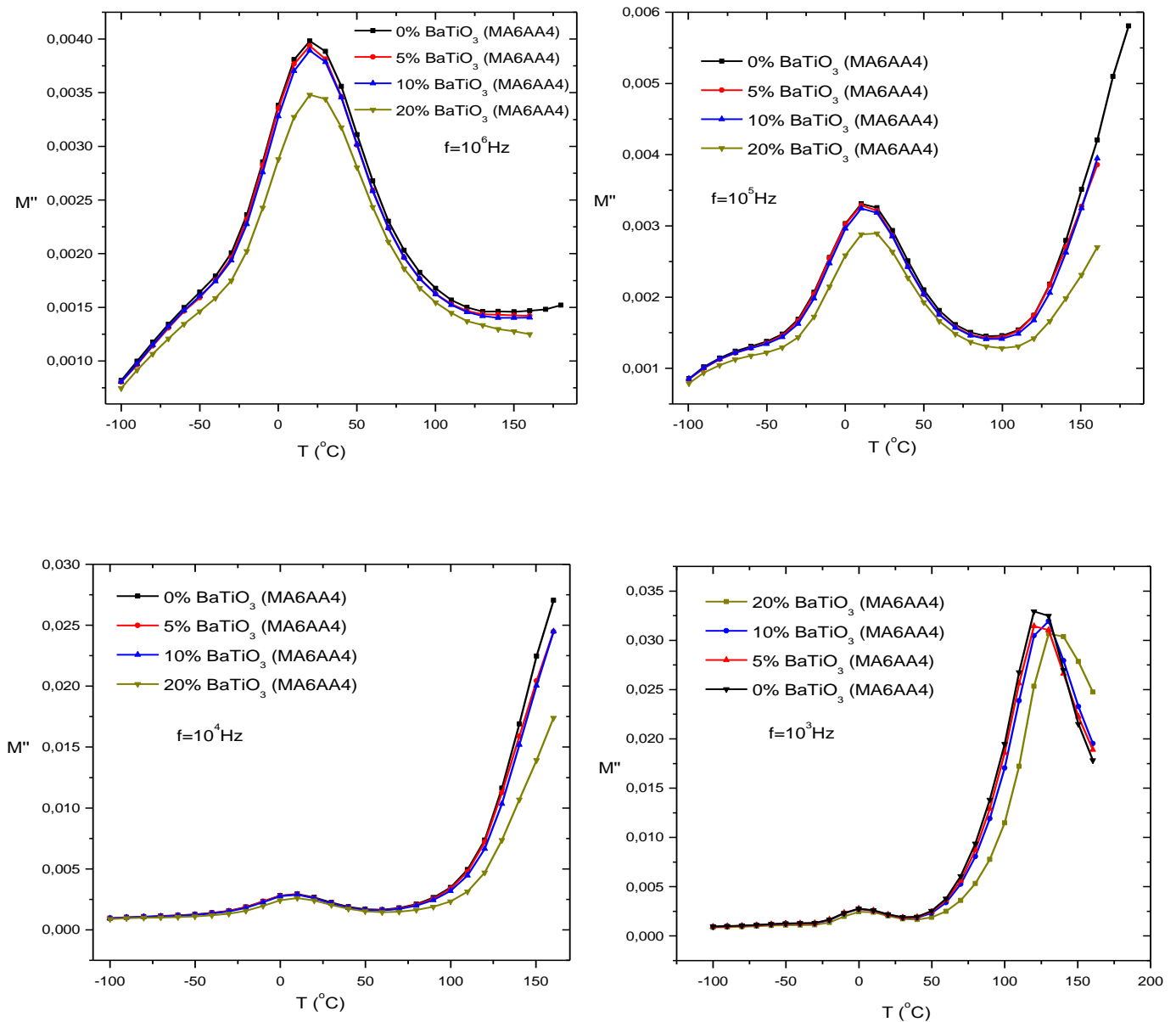
#### Διαγράμματα $\tan\delta = f(\log f)$ :

Τα διαγράμματα του  $\tan\delta$ , αν και συνήθως έχουν την ίδια ακριβώς μορφή με αυτή του  $\epsilon''$ , σε αυτή την περίπτωση δεν ισχύει κάτι τέτοιο κυρίως για την περίπτωση των δοκιμίων με MA6AA4 πολυεστέρα (ενώ στην περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα τα διαγράμματα του  $\tan\delta$  μοιάζουν αρκετά με του  $\epsilon''$ ) κάτι το οποίο τελικά είναι πολύ χρήσιμο. Ο λόγος του ότι είναι αρκετά χρήσιμα είναι διότι σχηματίζονται ευρείες κορυφές, γεγονός το οποίο μας επιβεβαιώνει την ύπαρξη υπέρθεσης του φαινομένου της διεπιφανειακής πόλωσης με την  $\alpha$ -χαλάρωση. Αυτό γίνεται πιο εύκολα διακριτό για τα δοκίμια MA6AA4 πολυεστέρα με την μορφή αρκετά ευρείας κορυφής, ενώ για τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα με τη μορφή σκαλοπατιού-κορυφής.

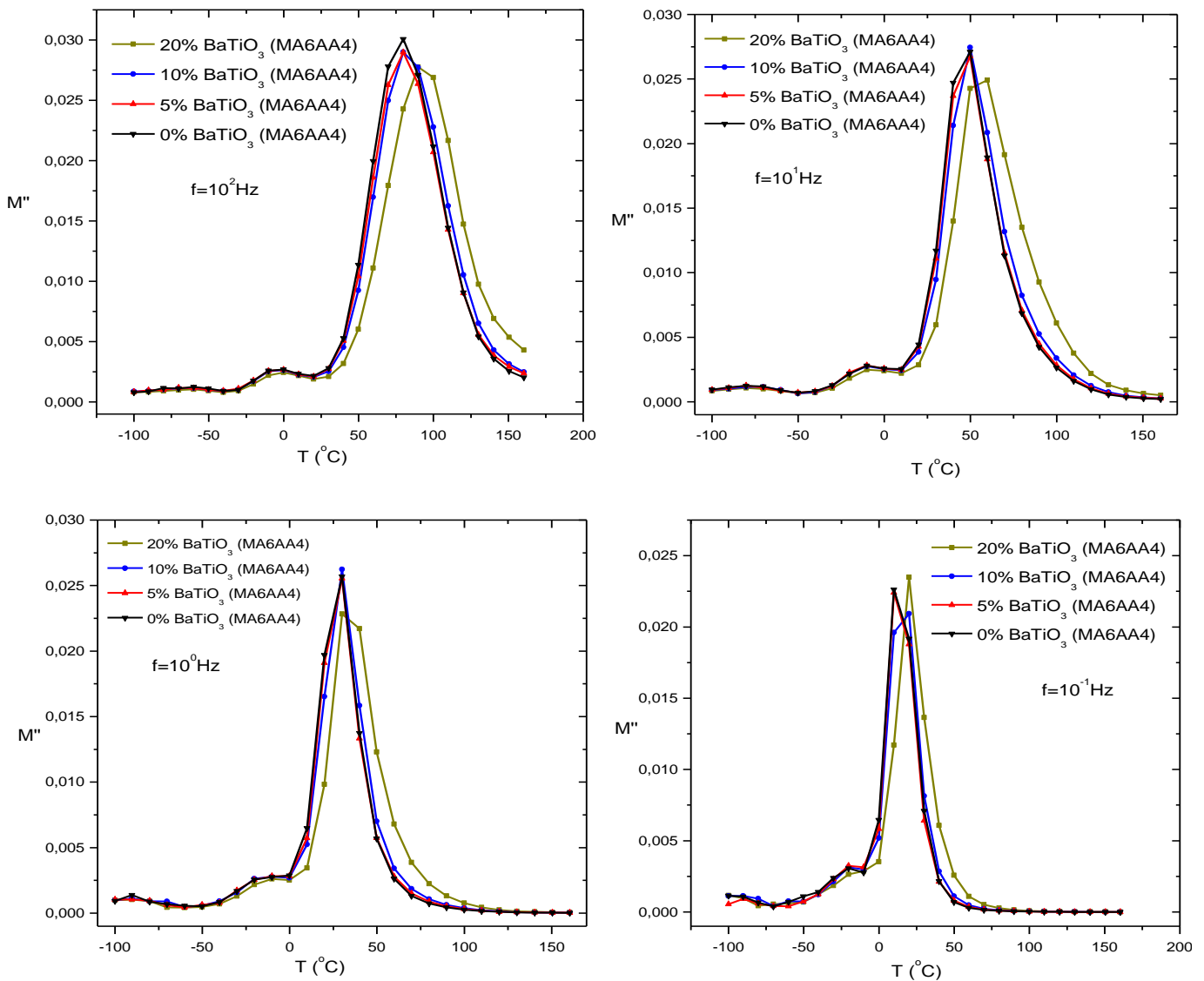
## 9.8 Συγκριτικά Διαγράμματα BDS

Ως συγκριτικά διαγράμματα παρατίθενται στη συνέχεια τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει της θερμοκρασίας,  $M''=f(T)$ , για οχτώ διαφορετικές σταθερές τιμές συχνότητας ( $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1}$  Hz). Το θερμοκρασιακό εύρος κυμαίνεται από  $-100^\circ\text{C}$  έως  $160^\circ\text{C}$ , για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια  $\text{BaTiO}_3$  0% w/w, 5% w/w, 10% w/w και 20% w/w και πολυμερική μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα. Τα ίδια δοκίμια για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα υπό τις ίδιες συνθήκες παρατίθενται στο Παράρτημα (σελίδα d στο Σχήμα 1).

Επίσης στο Παράρτημα (σελίδες e-g στα Σχήματα 2 και 3) βρίσκονται τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου,  $M' = f(T)$ , για τις ίδιες τιμές συχνότητας, και για τα δύο είδη πολυεστέρων.



**Σχήμα 9.8.1:** Συγκριτικά διαγράμματα  $M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του σύνθετου σε  $\text{BaTiO}_3$  για τα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα, για συχνότητες  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$  και  $10^3 \text{ Hz}$



**Σχήμα 9.8.2:** Συγκριτικά διαγράμματα  $M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του σύνθετου σε  $\text{BaTiO}_3$  για τα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα, για συχνότητες  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1}$  Hz

## 9.9 Σχολιασμός συγκριτικών διαγραμμάτων-Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω διαγράμματα μπορεί να φανούν αρκετά ξεκάθαρα τα χαρακτηριστικά σημεία (θερμοκρασίας και συχνότητας) που εμφανίζεται το κάθε είδος χαλάρωσης, οπότε είναι και πιο εύκολη η ταυτοποίησή τους. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε η περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα, διότι μιας και λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της υπέρθεσης τόσο μεταξύ διεπιφανειακής χαλάρωσης και  $\alpha$ -χαλάρωσης, όσο και μεταξύ  $\beta$ -χαλάρωσης και  $\gamma$ -χαλάρωσης, στα δοκίμια με MA6AA4 σε σύγκριση με τον εμπορικό πολυεστέρα είναι σχετικά πιο εύκολα διακριτές οι διαφορές μεταξύ τους.

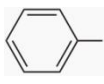
Ένας σημαντικός λόγος που υπάρχει αυτή η διαφορά μεταξύ MA6AA4 και του εμπορικού πολυεστέρα (όπως φάνηκε και από τις DSC μετρήσεις), είναι το γεγονός ότι ο MA6AA4 πολυεστέρας παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ). Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης όμως όπως έχει προαναφερθεί σχετίζεται με την α-χαλάρωση, αφού όμως η α-χαλάρωση συμπίπτει με την διεπιφανειακή πόλωση υπάρχει δυσκολία στον διαχωρισμό μεταξύ τους. Για αυτόν τον λόγο επειδή ο πολυεστέρας MA6AA4 έχει χαμηλότερες τιμές εύρους θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης είναι πιο εύκολο να ανιχνευθεί διότι δεν συμπίπτει ακριβώς το σημείο της κορυφής (διαγράμματα  $M''=f(T)$ ) όπως συμβαίνει για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα, με την διεπιφανειακή πόλωση. Ότι αναφερθεί στη συνέχεια σχετικά με την περίπτωση του MA6AA4 πολυεστέρα λοιπόν, ισχύει και για τον εμπορικό πολυεστέρα, τα αντίστοιχα διαγράμματα βρίσκονται στο Παράρτημα, το μόνο που αλλάζει είναι οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες που σχετίζονται με το κάθε είδος χαλάρωσης.

Στο πρώτο διάγραμμα  $M''=f(T)$  του Σχήματος 9.8.1 στο οποίο η τιμή της συχνότητας είναι  $10^6$  Hz (δηλαδή υψηλή τιμή συχνότητας), η κορυφή που σχηματίζεται αποδίδεται σε υπέρθεση β- και γ-χαλάρωσης. Σε τόσο υψηλές συχνότητες θα χρειαζόμασταν πολύ μεγάλες τιμές θερμοκρασίας για να φανεί η α- ή η διεπιφανειακή χαλάρωση (μεγαλύτερες των  $160^\circ\text{C}$ ). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η ενέργεια ενεργοποίησης αυτών των διεργασιών είναι αρκετά μεγαλύτερη από της β- και γ-χαλάρωσης (χρειάζονται μεγαλύτερα ποσά ενέργειας η οποία δίνεται με τη μορφή θερμότητας για να κινηθούν τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων του πλέγματος των σύνθετων υλικών).

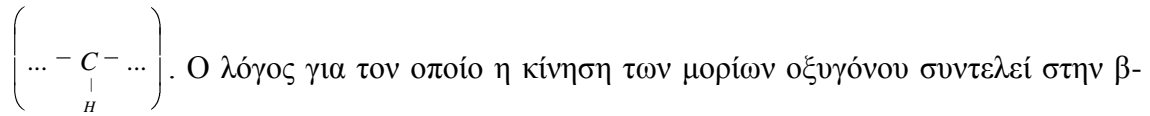
Για τον MA6AA4 πολυεστέρα του οποίου γνωρίζουμε την τελική δομή του πλέγματος μιας και είναι ίδιας κατασκευής (σε αντίθεση με τον εμπορικό που η τελική δομή του είναι άγνωστη και δεν μπορούμε να αποφανθούμε ακριβώς για την προέλευση των β- και γ-χαλαρώσεων), η β-χαλάρωση οφείλεται σε τοπικές κινήσεις των πλευρικών ομάδων του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, στα άτομα του άνθρακα της κύριας μακρομοριακής αλυσίδας προσδένονται σε διάφορα σημεία άτομα οξυγόνου με

διπλό δεσμό  $\left( \dots - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} - \dots \right)$ . Η κίνηση αυτών των ατόμων γύρω από το άτομο του

άνθρακα λόγω επιβολής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και θερμοκρασίας, προκαλεί την β-χαλάρωση. Η γ-χαλάρωση σχετίζεται με τοπικές κινήσεις μικρότερων μορίων, που χρειάζονται δηλαδή με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης (μικρότερη και από την αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης της β-χαλάρωσης). Έτσι για τον πολυεστέρα MA6AA4 η γ-χαλάρωση, οφείλεται κυρίως στην κίνηση:

i) μορίων φαινυλίου τα οποία προσδένονται σε άτομα άνθρακα με απλό δεσμό  
 χημικός τύπος:  $\text{C}_6\text{H}_5-$  και συντακτικός τύπος:  το οποίο προέρχεται από τα μόρια στυρενίου ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ ) τα οποία αποτελούν τις «γέφυρες» μεταξύ των μακρομορίων της μέσης δομικής μονάδας (Σχήμα 5.4.3, Κεφάλαιο 5) στην σκληρυμένη

δομή του σύνθετου υλικού με τελική μορφή όπως αυτή που φαίνεται στο Σχήμα 6.1.2.β του Κεφαλαίου 6 και δευτερευόντως στην κίνηση ii) ατόμων υδρογόνου, τα οποία προσδένονται στην κύρια πολυμερική αλυσίδα με τα άτομα άνθρακα με απλό δεσμό



Ο λόγος για τον οποίο η κίνηση των μορίων οξυγόνου συντελεί στην β-χαλάρωση και άρα χρειάζονται μεγαλύτερα ποσά ενέργειας (σε αντίθεση με τα μόρια φαινυλίων και τα άτομα υδρογόνου) είναι το γεγονός ότι ο διπλός δεσμός είναι πιο ισχυρός σε σύγκριση με τον απλό δεσμό, με τον οποίο προσδένονται τα αντίστοιχα άτομα/μόρια στην κάθε περίπτωση με τα άτομα άνθρακα.

Με βάση λοιπόν την παραπάνω επεξήγηση η κορυφή που σχηματίζεται για συχνότητα  $10^6$  Hz, αποτελεί υπέρθεση β- και γ-χαλάρωσης. Αφού λοιπόν η β-χαλάρωση, χρειάζεται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας (μεγαλύτερη τιμή θερμοκρασίας εμφάνισης) από την γ-χαλάρωση, άρα το μέγιστο της κορυφής αντιστοιχεί στη β-χαλάρωση (περίπου στους  $20-35^\circ\text{C}$ ), ενώ η γ-χαλάρωση ανιχνεύεται για θερμοκρασίες περίπου στους  $-10$  έως  $0^\circ\text{C}$ .

Καθώς μειώνεται η τιμή της συχνότητας ( $10^5$  Hz), παρατηρείται μία μικρού εύρους μετατόπιση της κορυφής που οφείλεται στην υπέρθεση β- και γ-χαλάρωσης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς και η έναρξη εμφάνισης της κορυφής που οφείλεται στην α-χαλάρωση. Η ίδια περίπου εικόνα φαίνεται και για συχνότητα  $10^4$  Hz.

Η κορυφή αυτή γίνεται πιο καθαρή για ακόμα μικρότερη συχνότητα ( $10^3$  Hz), όπου πλέον φαίνεται ξεκάθαρα η σχηματιζόμενη κορυφή. Επαληθεύεται πάλι η παρατήρηση που έχει ήδη αναφερθεί με βάση την προηγούμενη σειρά διαγραμμάτων (συναρτήσεως του λογάριθμου της συχνότητας), ότι δηλαδή η α-χαλάρωση συμπίπτει με την διεπιφανειακή πόλωση. Αυτό συμβαίνει διότι η κορυφή που σχηματίζεται είναι αρκετά ευρεία και όχι οξεία όπως θα ήταν εάν δεν υπήρχε υπέρθεση.

Κάτι που αξίζει να σημειωθεί για αυτή την κορυφή σε αντίθεση με την κορυφή της β- και γ-χαλάρωσης είναι το ότι η ένταση αυτής της κορυφής (α-χαλάρωσης και διεπιφανειακής πόλωσης) χαρακτηρίζεται από πολύ μεγαλύτερη τιμή. Αυτό είναι προφανές και αναμενόμενο διότι τόσο η α-χαλάρωση όσο και η διεπιφανειακή πόλωση χρειάζονται πολύ μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να κινηθούν τα πολύ μεγαλύτερα δίπολα, συγκριτικά με τα πολύ μικρότερα δίπολα ενός μόνο δεσμού (περίπτωση β- και γ-χαλάρωσης). Τα δίπολα σε αυτές τις περιπτώσεις (α-χαλάρωση και διεπιφανειακή πόλωση) αποτελούνται από σχετικά μεγάλα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας, στην οποία περιλαμβάνονται όχι μόνο ένας αλλά πολλοί δεσμοί.

Στην κορυφή αυτήν η α-χαλάρωση ανιχνεύεται για χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με τις θερμοκρασίες που ανιχνεύεται η διεπιφανειακή πόλωση. Αυτό συμβαίνει διότι αφού η διεπιφανειακή πόλωση, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης, άρα χρειάζεται και μεγαλύτερα ποσά ενέργειας, δηλαδή μεγαλύτερο ποσό προσφερόμενης θερμότητας οπότε εμφανίζεται και στις υψηλότερες

τιμές θερμοκρασίας. Ενδεικτικά για συχνότητα  $10^3$  Hz, η α-χαλάρωση εμφανίζεται περίπου από 100-120°C, ενώ η διεπιφανειακή πόλωση περίπου από 120-135°C.

Όσο για τις συχνότητες  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1}$  Hz (Σχήμα 9.8.2) η εικόνα που παρατηρείται είναι ακριβώς η ίδια σε σχέση με το διάγραμμα για συχνότητα  $10^3$  Hz. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι η μετατόπιση όλων των κορυφών προς χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς μειώνεται η τιμή της εξωτερικά επιβαλλόμενης συχνότητας. Για το συγκεκριμένο εύρος δηλαδή θερμοκρασιών και συχνοτήτων έχουμε την εμφάνιση όλων των χαρακτηριστικών κορυφών των αντίστοιχων χαλαρώσεων στο παράθυρο τιμών.

Το γεγονός της μετατόπισης της κορυφής προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, παράλληλα με το γεγονός του μη σταθερού ρυθμού μετατόπισης της κορυφής της α-χαλάρωσης για το κάθε δοκίμιο με συγκεκριμένη περιεκτικότητα BaTiO<sub>3</sub> ξεχωριστά, μας οδηγεί επίσης στο αναμενόμενο συμπέρασμα της VFT συμπεριφοράς καθώς και στην επαλήθευση των συμπερασμάτων.

Αναφορικά για το εκάστοτε δοκίμιο σε σχέση με την επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε BaTiO<sub>3</sub>, δεν έχουν γίνει περαιτέρω σχόλια, διότι σε αυτή την κατηγορία διαγραμμάτων δεν φαίνεται να παρουσιάζουν αξιοσημείωτες διαφορές στην μορφή της σχηματιζόμενης κορυφής. Ιδιαιτερότητα παρουσιάζει μόνο το δοκίμιο με περιεκτικότητα 20% w/w σε BaTiO<sub>3</sub> (και για τα δύο είδη πολυεστερικής μήτρας), μόνο για την περίπτωση των διαγραμμάτων  $M''=f(T)$ . Αυτό συνάδει με τα όσα έχουν ήδη σχολιαστεί στην προηγούμενη σειρά διαγραμμάτων (συναρτήσεως του λογαρίθμου της συχνότητας), όπου έχει ήδη αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο δοκίμιο ανεξαρτήτως είδους πολυεστερικής μήτρας (δηλαδή για περιεκτικότητα 20% w/w), χαρακτηρίζεται από χαμηλότερες τιμές απωλειών σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια που έχουν χαμηλότερες τιμές περιεκτικότητας σε BaTiO<sub>3</sub>. Μία πιθανή λοιπόν ερμηνεία που θα μπορούσε να εξηγήσει τη διαφορετική συμπεριφορά αυτού του δοκιμίου είναι ότι ίσως να υπάρχει μία οριακή τιμή στην περιεκτικότητα του σύνθετου σε νανο-έγκλεισμα πάνω από την οποία μειώνεται αρκετά η επίδραση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Οπότε το δοκίμιο παρουσιάζει μειωμένες απώλειες σε σχέση με τα άλλα.

Η παραπάνω είναι η πιο πιθανή εξήγηση διότι τα υπόλοιπα σενάρια αυτής της διαφορετικής συμπεριφοράς αποκλείονται από τις άλλες μετρήσεις-χαρακτηρισμούς. Ένα τέτοιο σενάριο ήταν ότι η διαφοροποίηση αυτή θα μπορούσε να είναι ένδειξη ότι αυξάνεται το  $T_g$ , κάτι το οποίο δεν ισχύει σύμφωνα με τις DSC μετρήσεις (το δοκίμιο με 20% σε BaTiO<sub>3</sub> είχε την μικρότερη τιμή). Άλλο ένα σενάριο θα μπορούσε να σχετίζεται με το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε BaTiO<sub>3</sub> έχει το δοκίμιο τόσο αυξάνεται και το μέγεθος των παρατηρούμενων συσσωματωμάτων (και άρα τόσο μικρότερες είναι οι τιμές του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας), κάτι το οποίο δεν ισχύει σύμφωνα με τις τιμές του Πίνακα 7.1.5.1, μέσω των εικόνων SEM. Συνεπώς, η πιο πιθανή ερμηνεία είναι η μειωμένη πόλωση ηλεκτροδίων παράλληλα με αυξημένη διεπιφανειακή πόλωση λόγω μεγαλύτερου ποσοστού ετερογένειας μέσα στη μάζα του σύνθετου υλικού.

Τα ίδια σχόλια μπορούν να γίνουν και για τα διαγράμματα του  $M''=f(T)$  (Παράρτημα, Σχήμα 1, σελίδες d-e), για την περίπτωση του εμπορικού πολυεστέρα, μόνο που σε αυτήν την περίπτωση σχηματίζεται μία πολύ μεγάλη κορυφή, η οποία αποτελεί υπέρθεση τόσο α-χαλάρωσης και διεπιφανειακής πόλωσης όσο και β- και γ-χαλάρωσης. Παρόλα αυτά η ταυτοποίηση της κάθε κορυφής δεν είναι δύσκολη μίας και μπορεί να σχηματίζεται μόνο μία μεγάλη ευρεία κορυφή όμως ξεχωρίζουν με τη μορφή μεγίστων ή σκαλοπατιών με διαφορετική τιμή κλίσης τα διάφορα είδη χαλάρωσης.

Στο Παράρτημα (Σχήματα 2 και 3, σελίδες e-g) παρατίθενται επίσης και τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου,  $M'=f(T)$ , και για τα δύο είδη πολυεστέρων. Μέσω των διαγραμμάτων αυτών μπορούν να γίνουν ακριβώς τα ίδια σχόλια και παρατηρήσεις με αυτά των διαγραμμάτων  $M''=f(T)$ , καθώς και οι χαρακτηριστικές τιμές χαλαρώσεων για την εκάστοτε συχνότητα είναι ακριβώς οι ίδιες με βάση τα δύο είδη διαγραμμάτων. Το αρνητικό αυτών των διαγραμμάτων σε αντίθεση με τα διαγράμματα  $M''=f(T)$ , είναι ότι οι χαρακτηριστικές τιμές χαλαρώσεων αντιστοιχούν σε γόνατα-σκαλοπάτια (σε αντίθεση με τις κορυφές των διαγραμμάτων  $M''=f(T)$ ). Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός των υπερθέσεων, των θερμοκρασιών εμφάνισης, των αντίστοιχων φαινομένων οδηγεί σε πολύ δύσκολη την εξακρίβωση της κάθε χαλάρωσης. Σε άλλου τύπου υλικά, που δεν παρουσιάζονται υπερθέσεις, θα μπορούσε να γίνει η εξακρίβωση και από τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους.

Δύο ακόμα παρατηρήσεις θα μπορούσαν να γίνουν για τα συγκεκριμένα δοκίμια. Πρώτον, το γεγονός της μικρής αλλά αισθητής αλλαγής χρώματος των δειγμάτων των δοκιμίων μετά τα πέρας των διηλεκτρικών μετρήσεων (κιτρίνισμα), σχετίζεται με την δημιουργία υπεροξειδίων. Τα υπεροξειδία σχηματίζονται στους διπλούς δεσμούς (για τον MA6AA4 πολυεστέρα, αυτοί υπάρχουν στη δομική μονάδα μαλεϊκού οξέος-αιθυλενογλυκόλης) οι οποίοι δεν έχουν αντιδράσει και έχουν παγιδευτεί μέσα στη δομή του πολυμερούς. Αυτό είναι το «*φαινόμενο της γήρανσης πολυμερών*», το οποίο συμβαίνει υπό φυσιολογικές συνθήκες στα περισσότερα πολυμερή με την πάροδο του χρόνου από την επίδραση περιβαλλοντικών παραγόντων. Τέτοιοι παράγοντες είναι η ηλιακή ενέργεια και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Η ηλιακή ενέργεια, δίνει το κατάλληλο ποσό ενέργειας και μόρια ατμοσφαιρικού οξυγόνου διεισδύουν στο τρισδιάστατο πολυμερικό πλέγμα και σχηματίζουν τα υπεροξειδία.

Δεύτερον, η ύπαρξη του «*φαινομένου της μετασκλήρυνσης*» (post-curing), που λαμβάνει χώρα. Αυτό γίνεται (όπως με τον ίδιο τρόπο παρατηρήθηκε και μετά από τις DSC μετρήσεις), εξαιτίας του γεγονότος, ότι λόγω του ότι αυξάνουμε τη θερμοκρασία σε μεγάλες τιμές (της τάξης των 160°C), οπότε αφού προσφέρεται μεγάλο ποσό ενέργειας (με τη μορφή θερμότητας), πραγματοποιούνται επιπλέον σταυροδεσμοί. Αυτό γίνεται διότι αφού αυξάνει η θερμοκρασία, συνεπάγεται ότι αυξάνεται και η κινητικότητα των μορίων, οπότε είναι πιο εύκολο να έρθουν σε επαφή μόρια της βασικής δομικής μονάδας των πολυεστέρων με άλλα παγιδευμένα μόρια στυρενίου και να δημιουργήσουν δεσμό. Ο λόγος που αυτό δεν είχε επιτευχθεί στη θερμοκρασία σκλήρυνσης, είναι διότι η θερμοκρασία που σκληρύνθηκαν τα δοκίμια (θερμοκρασία 60°C) είναι αρκετά πιο χαμηλή οπότε όταν σχηματίστηκε το τρισδιάστατο πλέγμα,

προφανώς κάποια μόρια που θα μπορούσαν να ενωθούν σχηματίζοντας σταυροδεσμούς, αυτό δεν έγινε λόγω περιορισμένης κινητικότητας και αποκλεισμού τους σε σημεία μέσα στο πλέγμα.

Αυτά τα δύο φαινόμενα έλαβαν χώρα ταυτοχρόνως κατά τη διάρκεια των DSC καθώς και των διηλεκτρικών μετρήσεων BDS, για αυτό άλλωστε και παρατηρήθηκαν σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, μιας και κανονικά αυτά τα φαινόμενα συμβαίνουν σε βάθος χρόνου υπό την επίδραση των προαναφερθέντων παραγόντων.

Τέλος, μία ακόμα παρατήρηση που θα μπορούσε να αναφερθεί σχετίζεται με την ποσότητα του στυρενίου στα σκληρυμένα δοκίμια. Από προηγούμενες μελέτες, έχει παρατηρηθεί ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε στυρένιο κατά δέκα ποσοστιαίες μονάδες, οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (θερμοκρασία που παρατηρείται η α-χαλάρωση) καθώς και των υπόλοιπων χαρακτηριστικών θερμοκρασιών όπου συμβαίνουν χαλαρώσεις (β-, γ-χαλαρώσεις κλπ.), κατά περίπου 20°C προς μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασιών [62]. Υπό συνήθεις συνθήκες η περιεκτικότητα του στυρενίου που χρησιμοποιείται για την σκλήρυνση των πολυεστερικών ρητινών είναι 30% v/w, αν λοιπόν αυτή αυξηθεί σε 40% v/w, τότε συμβαίνει το παραπάνω φαινόμενο. Η εξήγηση για αυτό είναι ότι αφού τα μόρια στυρενίου λειτουργούν σαν γέφυρες μεταξύ των βασικών δομικών μορίων του πολυεστέρα (με αποτέλεσμα να έχουμε τη δημιουργία σταυροδεσμών-crosslinking), αν αυξήσουμε τα μόρια στυρενίου τότε θα δημιουργηθούν περισσότεροι σταυροδεσμοί και το υλικό θα αποκτήσει με αυτόν τον τρόπο μία πιο άκαμπτη δομή (λόγω πιο άκαμπτου πλέγματος). Με άλλα λόγια θα μπορούσε να ειπωθεί ότι εμμέσως, ωθούμε να πραγματοποιηθεί κάποιου είδους μετασκήρυνση στο υλικό, χωρίς να έχουν επιδράσει σε αυτό περιβαλλοντικοί παράγοντες, αλλά μέσω της διαδικασίας της πιο αποτελεσματικής σκλήρυνσης.



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10: ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Σε αυτή την μεταπτυχιακή εργασία παρασκευάστηκαν δύο τύποι δοκιμίων σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με νανο-σωματίδια  $BaTiO_3$  ως πρόσθετο έγκλεισμα. Όλα τα δοκίμια ως πολυμερική μήτρα είχαν πολυεστερική ρητίνη, η οποία είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Στην πρώτη κατηγορία ο πολυεστέρας που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικός, ενώ στην δεύτερη περίπτωση εργαστηριακός. Παρασκευάστηκαν δοκίμια με περιεκτικότητες από 0% έως 20% w/w σε τιτανικό βάριο.

Τα παρασκευασθέντα δοκίμια μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές και τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα σχετικά με τις μηχανικές τους ιδιότητες τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μετρήσεις διάτμησης και κάμψης με τη μέθοδο των τριών σημείων. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων οδήγησαν στα εξής συμπεράσματα: η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα είναι περίπου η διπλάσια από την αντίστοιχη με μήτρα εργαστηριακού πολυεστέρα (MA6AA4) για το κάθε δοκίμιο με ίδια περιεκτικότητα σε τιτανικό βάριο (οι μετρούμενες τιμές σε διάτμηση για τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα κυμαίνονταν από 2,25-4MPa, ενώ οι ίδιες τιμές για την περίπτωση των δοκιμίων με μήτρα εργαστηριακού πολυεστέρα κυμαίνονταν από 1,25-2MPa). Όσο για την αντοχή σε κάμψη αυτή τελικά μετρήθηκε μόνο από τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα, μίας και τα δοκίμια με μήτρα εργαστηριακού πολυεστέρα δεν αστόχησαν εξαιτίας της ελαστομερικής συμπεριφοράς που επέδειξαν (οι μετρούμενες τιμές σε κάμψη για τα δοκίμια εμπορικού πολυεστέρα κυμαίνονταν από 25-35MPa), χαρακτηριστικό το οποίο είναι πολύ χρήσιμο για εφαρμογές σύνθετων υλικών τέτοιου τύπου. Σχετικά με τις διηλεκτρικές μετρήσεις αν και παρατηρήθηκαν οι τρεις κύριοι τύποι χαλαρώσεως ενός πολυμερούς ( $\alpha$ -,  $\beta$ - και  $\gamma$ -) καθώς και η διεπιφανειακή πόλωση, η διάκριση μεταξύ τους ήταν σχετικά πολύπλοκη εξαιτίας του γεγονότος της υπέρθεσης της  $\alpha$ -χαλάρωσης με την διεπιφανειακή πόλωση και της  $\beta$ - με την  $\gamma$ -χαλάρωση. Παρόλα αυτά η διάκριση έγινε δυνατή μέσω των διαγραμμάτων του ηλεκτρικού μέτρου τόσο συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας, όσο και συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εκτός των παραπάνω φαινομένων που έγιναν διακριτά από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, δεν έλειψε το παρασιτικό φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων το οποίο έλαβε χώρα σε μεγάλο βαθμό.

Εκτός της μέτρησης των μηχανικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων, έγινε και χαρακτηρισμός της δομής των σύνθετων υλικών μέσω των εξής τεχνικών-μεθόδων: ηλεκτρονική μικροσκοπία με σύστημα ηλεκτρονικού μικροαναλυτή στοιχείων (SEM/EDAX), φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), σκέδαση με ακτίνες-X (XRD) και διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Μέσω αυτών των τεχνικών μελετήθηκαν με επιτυχία: i) η τοπογραφία (αρκετά επίπεδη επιφάνεια με μικρό αριθμό αυλακώσεων λόγω της αντικολλητική ουσίας που

χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των δοκιμίων από τα καλούπια μορφοποίησης), ii) η διασπορά (ικανοποιητική διασπορά) των νανο-σωματιδίων του τιτανικού βαρίου μέσα στην πολυμερική μήτρα, iii) υπολογίσθηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για το κάθε δοκίμιο ξεχωριστά (το θερμοκρασιακό εύρος για τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα κυμαινόταν μεταξύ των 49-57°C ενώ για τα δοκίμια με μήτρα εργαστηριακού από 30-57°C), iv) ανιχνεύθηκαν και ταυτοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικοί δεσμοί που υπάρχουν τόσο στην πολυεστερική πολυμερική μήτρα όσο και μεταξύ των ατόμων του τιτανικού βαρίου, v) εξακριβώθηκε το είδος του πλέγματος για το τιτανικό βάριο (κυβικό κρυσταλλικό πλέγμα) και vi) διακρίθηκαν τα διάφορα δοκίμια μεταξύ τους σε σχέση με το ποσοστό του καθενός σε τιτανικό βάριο.

Μία μελλοντική εργασία, θα μπορούσε να σχετίζεται με τη χρήση και άλλων ειδών πολυεστέρα, δηλαδή με άλλη σύσταση σε πρώτες ύλες ή και με τελείως διαφορετικές πρώτες ύλες, μιας και υπάρχει αρκετά μεγάλη ποικιλία σε αυτές για την περίπτωση παρασκευής πολυεστέρων. Εκτός αυτού θα μπορούσε να χρησιμοποιηθούν και άλλα είδη θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών καθώς και θερμοπλαστικών. Επίσης, θα ήταν αρκετά ενδιαφέρον αν χρησιμοποιούνταν διαφορετικά είδη νανο-σωματιδίων με διηλεκτρικές ιδιότητες ή και μείξη με δύο διαφορετικές διηλεκτρικές σκόνες νανο- ή και μικρο-σωματιδίων. Τέλος, ένα ακόμα σημείο το οποίο θα μπορούσε να ερευνηθεί είναι η χρήση πρόσθετου διαφορετικού τύπου δηλαδή όχι μόνο σε μορφή σωματιδίων αλλά σε μορφή ινών ή και η χρήση πρόσθετων διάφορων ειδών συγχρόνως. Το σίγουρο είναι ότι υλικά τέτοιου είδους, δεν θέτουν πολλούς περιορισμούς ως προς τους ορίζοντες της έρευνας κάτι το οποίο βέβαια σχετίζεται και με το εύρος των εφαρμογών τους, μέσα από τις οποίες συνεχώς θέτονται νέοι στόχοι και επιδιώξεις.



**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:**

- [1] W.D. Callister JR, “Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών”, 5<sup>η</sup> έκδοση, Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2004, σελ.87-92, 240-246, 636-640.
- [2] Κ.Γαλιώτης, “Σημειώσεις-Διαφάνειες μαθήματος Επιστήμη Υλικών ΙΙΙ”, Πάτρα, 2010, σελ.3-7, 58, 61, 72.
- [3] Ε. Μανωλακάκη, «Ηλεκτρικές ιδιότητες σύνθετων πολυμερικών υλικών με αγώγιμα κοκκώδη πρόσθετα», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2001.
- [4] D.Hull and T.D.Clyne, “An Introduction to Composite Materials”, Cambridge Solid State Science Series’, 1996, pp.1-8, 39-59, 60-72.
- [5] Α.Θ. Ζουμπουλάκης, «Ενισχυμένα Πολυμερή με ίνες άνθρακος σε σύστημα ρητίνης νεολάκης-ινών άνθρακο», Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1980.
- [6] R.W. Campbell, “Encyclopedia of Materials: Science and Technology”, 2001, pp.7171-7172.
- [7] Γ.Δ. Μήτση, «Ακόρεστοι Πολυεστέρες με βάση τον Μαλεϊκό Ανυδρίτη. Σύνθεση-Σκλήρυνση-Χαρακτηρισμός με: Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (DS) και Δυναμική Μηχανική και Θερμική Ανάλυση (DMTA)», Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2008.
- [8] Bjorksten Research Laboratories Inc., “Polyesters and their applications”, Chapman & Hall, Limited, 1956, pp.1-72, 140, 174-194, 199-224.
- [9] Εμμ.Μ. Καμπούρης, “Τεχνολογία Πολυμερών”, Τόμος ΙΙ, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1980, σελ.9-49, 247-253, 418-421.
- [10] Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, third edition, volume 18, John Wiley & Sons, USA, 1982, pp.549-594.
- [11] Miguel Arroyo, in “Handbook of Thermoplastics”, edited by Olagoke Olabisi, Marcal Dekker Inc., New York, 1997, pp.417-447.

- [12] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011, σελ.161-165, 216-217, 231, 346, 558, 562.
- [13] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Πολυμερή*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1994, σελ.82-86, 144-152, 216-217.
- [14] Α. Ξενίδης, “*Σημειώσεις-Διαφάνειες μαθήματος Μεταλλουργία Σιδήρου-Χυτοσιδήρου. Θεωρία και Τεχνολογία. Θερμοδυναμική Αντιδράσεων Αναγωγής*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011.
- [15] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Εργαστηριακές Ασκήσεις μαθήματος Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2008, σελ.13-20.
- [16] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Εργαστηριακές Ασκήσεις μαθήματος Ενόργανες και Μη Καταστρεπτικές Μέθοδοι Εξέτασης των Υλικών-Εφαρμογές στο Εργαστήριο*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2005, σελ.119-128.
- [17] Αν.Δ. Ντόντος, “*Συνθετικά Μακρομόρια. Βασική Θεώρηση*”, Κωσταράκη, Αθήνα, 2006, σελ.71-73.
- [18] Fred W. Billmeyer Jr., “*Textbook of polymer science*”, second edition, J. Wiley & Sons, New York, 1971, pp.106-110, 475-478.
- [19] A. Blaga, “*CBD-159. Thermosetting plastics*”, IRC Institute for Research on Construction, 1974.
- [20] B.T. Astrom, “*Manufacturing of polymer composites*”, Chapman & Hall, UK, 1997, pp.77-80.
- [21] B.K. Kandola, A.R. Horrocks, P. Myler, D. Blair, “*The effect of intumescent on the burning behavior of polyester-resin-containing composites*”, Composites: Part A 33 (6), 2002, 805-817.
- [22] S.Y. Tawfik, J.N. Assad, M.W. Sabaa, “*Effect of polyester backbone structure on the cured products properties*”, Polymer Testing, 2003, 22 (7), 747-759.
- [23] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2002, σελ.80-81.
- [24] Γ. Παπανικολάου, Δ. Μουζάκης, “*Σύνθετα Υλικά*”, Κλειδάριθμος, Αθήνα, 2007, σελ.13-27, 53-56.

- [25] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010, σελ.Α2/2-Α2/17, Α2/20-Α2/39, Α5/13-Α5/43, Α11/1-Α11/24, Α13/3-Α13/14, Α13/19-Α13/64, Α14/1-Α14/4, Α15/2-Α15/69.
- [26] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Επιστήμη Πολυμερών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1994, σελ.105-107, 110, 117-123, 142-150, 183-187, 288-289.
- [27] T. Tanaka, G.C Montanari, R Mülhaupt, “*Polymer Nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future application*”, Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11 (5), 763-784.
- [28] Τ. Πατσίδης, «*Νανο-Διηλεκτρικά Εποξειδικής Ρητίνης-BaTiO<sub>3</sub>: Ανάπτυξη, Ηλεκτρική Απόκριση και Λειτουργικότητα*», Μεταπτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2009.
- [29] H. Daniel Wagner and Richard Vaia, “*Nanocomposites: issues at the interface*”, Materials Today, 2004, 7 (11), 38-42.
- [30] Γ.Χ.Ψαρράς, “*Ευφυή Υλικά*”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Πατρών, Πάτρα, 2009, σελ.12-22, 28, 41-51, 52-53, 55-63, 64-68, 104-109.
- [31] M. G. Bader, “*The Composites Market*”, In Comprehensive Composite Materials Handbook, 6.01, Elsevier Science Ltd., 2000.
- [32] M.V. Gandhi, B.S. Thompson, “*Smart Materials and Structures*”, Chapman & Hall, USA, 1992, pp.42-43.
- [33] R. Newnham, “*Structure Property Relations in Smart Materials*”, in Prior Burstein and Maddin Lecture Series, University of Pennsylvania, 1998, από τη σελίδα του Διαδικτύου: [http://www.lrsm.upenn.edu/events/past\\_lectures.html](http://www.lrsm.upenn.edu/events/past_lectures.html)
- [34] F.A.C. Viana, V. Steffen Jr., “*Multimodal vibration damping through piezoelectric patches and optimal resonant shunt circuits*”, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2006, 28 (3), 293-310.
- [35] Z.L. Wang, Z.C. Kang, “*Functional and Smart Materials. Structural Evolution and Structure Analysis*”, Plenum Publishing Corp., New York, 1998.
- [36] The Boeing Company, από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.reinforcedplastics.com/view/4550/duelling-with-composites/>

- [37] R.R. Mc Cormic School of Engineering and Applied Science, “*Hybrid Nano/Micro Composites*”, Composite Materials Program, Theoretical and Applied Mechanics, Northwestern University, 2011.
- [38] H.D.Young, ‘*Πανεπιστημιακή Φυσική*’, Τόμος Β, Παπαζήση, Αθήνα, 1994.
- [39] G. C. Psarras, E. Manolakaki, G. M. Tsangaris, “*Dielectric Dispersion and ac Conductivity in – Iron Particles Loaded – Polymer Composites*”, Journal of Composites, 2003, Part A 34 (12), 1187-1198.
- [40] G. C. Psarras, E. Manolakaki, G. M. Tsangaris, “*Electrical Relaxations In Polymeric Particulate Composites Of Epoxy Resin and Metal Particles*”, Journal of Composites, 2002, Part A 33 (3), 375-384.
- [41] Farid El-Tantawy, “*New Double Negative and Positive Temperature Coefficients of Conductive EPDM Rubber TiC Ceramic Composites*”, European Polymer Journal, 2002, 38, 567-577.
- [42] Εικόνα από το “*Development of Copposite Flooded Fairing for the SAUVIM Project*”, University of Hawaii, από τη σελίδα του Διαδικτύου:  
<http://www.eng.hawaii.edu/~nejhad/fairing.html>
- [43] JEC Composites Magazine, “*Piezo-composite materials*”, 2007, #36, από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.jeccomposites.com/news/composites-news/piezo-composite-materials-electrically-inducing-or-detecting-motion>
- [44] Σημειώσεις μαθήματος “*Material Science and Engineering*”, University of Virginia, USA, chapter 19, Electrical Properties.
- [45] R.A. Serway, “*Physics for Scientists and Engineers*”, Λ.Κ. Ρεσβάνη, 3<sup>η</sup> Έκδοση, Τόμος II, 1990, σελ.86-107.
- [46] R.A. Levy, “*Αρχές της Φυσικής Στερεάς Καταστάσεως*”, Γ.Α. Πνευματικού, Αθήνα, 1974.
- [47] “*Capacitors*”, εικόνα από το Διαδίκτυο:  
[http://hscphysicsem.blogspot.com/2009\\_05\\_01\\_archive.html](http://hscphysicsem.blogspot.com/2009_05_01_archive.html)
- [48] “*Capacitor with Dielectric*”, από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια «Wikipedia»:  
[http://en.wikipedia.org/wiki/File:Capacitor\\_schematic\\_with\\_dielectric.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Capacitor_schematic_with_dielectric.svg)

- [49] Εικόνα από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια “Free Dictionary”:  
<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Dielectrics>
- [50] S.O. Kasap, “Principles of electronic materials and devices”, second edition, Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2002, σελ.732-778.
- [51] Σχήμα από το Διαδίκτυο: <http://mediatoget.blogspot.com/2011/08/frequency-and-temperature-dependence-in.html>
- [52] “Dielectric Permittivity”, από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια «Wikipedia»:  
<http://en.wikipedia.org/wiki/Permittivity>
- [53] J.P. Runt and J. J. Fitzgerald, “Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, Fundamentals and Applications”, American Chemical Society, Washington DC, 1997.
- [54] P. Hedvig, “Dielectric Spectroscopy of Polymers”, Adam Hilger Ltd, Bristol, 1977, pp.31-63, 141, 342-347, 350.
- [55] J.H. Calderwood, “Permittivity”, in encyclopedia of Access Science, McGraw Hill Companies, 2008, από τη σελίδα του Διαδυκτίου: <http://www.accessscience.com>
- [56] K. Asami, “Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy”, Progress in Polymer Science, 2002, 27 (8), 1617-1659.
- [57] C.J.F. Böttcher, “Theory of Electrical Polarization”, Elsevier, Amsterdam, 1973, 145.
- [58] A.K. Jonscher, “Physics of thin films”, 1980, 11, 205-317.
- [59] F.Kremer, A.Schönhals, “Broadband Dielectric Spectroscopy”, Springer, Berlin, 2002, pp.1-3, 242-246, 251-255, 350-352.
- [60] M.T.Shaw, W.J. MacKnight, “Introduction to Polymer Viscoelasticity”, Wiley-Interscience, third edition, New Jersey, 2005, pp.119-124, 227-229.
- [61] S.Havriliak, Jr./S.J.Havriliak, “Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, Analysis-Interpretation-and Applications to Polymers”, Hanser Publishers, Ohio, pp.100.
- [62] Ι. Ασημακόπουλος, Μ. Αρφάνης, “Διηλεκτρική Θερμική Ανάλυση (DETA), Εφαρμογή για Θερμικές Μεταπτώσεις/Χαλαρώσεις Πολυμερών”, πειραματική εργασία στα πλαίσια του μαθήματος «Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011.



- [63] E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, “*Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*”, Composites Science and Technology, 2001, 61, 1899-1912.
- [64] J. Karger-Kocsis, C.M. Wu, “*Thermoset Rubber/Layered silicate Nanocomposites. Status and future trends*”, Polymer Engineering and Science, 2004, 44(6), 1083-1093.
- [65] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, “*Experimental trends in polymer nanocomposites-a review*”, Materials Science & Engineering A, 2005, 393, 1-11.
- [66] M.F. Frechette, M. Trudeau, H.D. Alamdari, Boily S., 2001, “*Introductory remarkson nanodielectrics*”, in ‘IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Kitchener, Ontario, Canada, 92-99
- [67] Σχήμα από το Διαδίκτυο, από το *Georgia Institute of Technology* (2006):  
<http://www.physorg.com/news72969002.html>
- [68] Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης, “*Κεραμικά-Διηλεκτρικά*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2003.
- [69] A. Safari, B. Jadidian, and E. K. Akdogan, “*Piezoelectric Composites for Transducer Applications*”, Comprehensive Composite Materials, Elsevier Publishing Co, USA, 2002, pp.533-561.
- [70] C. Kittel, “*Introduction to Solid State Physics*”, John Wiley, 7<sup>th</sup> edition, 1996.
- [71] Σχήμα από το Διαδίκτυο:  
[http://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma\\_mems/smrt.html](http://webdocs.cs.ualberta.ca/~database/MEMS/sma_mems/smrt.html)
- [72] A.Safari, Rajesh K. Panda, and Victor F. Janas, “*Ferroelectric Ceramics: Processing, Properties & Applications*”, Department of Ceramic Science and Engineering, Rutgers University, Piscataway NJ 08855, USA.
- [73] Εικόνα του “*Tele and Radio Research Institute, ITR, Warsaw*”, *Piezoelectronics*, από το Διαδίκτυο: <http://www.itr.org.pl/en/activities/it-systems-and-devices/piezoelectronics/>
- [74] D. Damjanovic, “*Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*”, Rep. Prog. Phys., 1998, 61, 1267-1324.
- [75] C.H. Ahn, K. Rabe, and J.M. Triscone, “*Ferroelectricity at the nanoscale: Local polarization in thin films and heterostructures*”, Science, 2004, 303 (5657), 488-491.

- [76] Διάγραμμα από το Διαδίκτυο: [www.murata.com](http://www.murata.com)
- [77] N. T. Tsou, P. R. Potnis, and J. E. Huber , “*Laminate domain patterns in a ferroelectric single crystal*”, Phys. Rev. B, 2011, 83 (18), 184120.
- [78] D. Damjanovic, “*Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*”, Rep. Prog. Phys., 1998, 61, 1267–1324.
- [79] Π. Πίσσης, “*Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1992.
- [80] A.K. Tagantsev, V.O. Sherman, K.F. Astafiev, J. Venkatesh and N. Setter, “*Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications*”, Journal of Electroceramics, 2003, 11, 5–66.
- [81] Γ.Κ. Αυδίκου, «*Ηλεκτρομαγνητική Ανάλυση και Σχεδίαση Οπτικών Φραγμάτων για Πολυπλεξία Πολλαπλών Μηκών Κύματος*», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2006.
- [82] R. C. Buchanan, “*Ceramic Materials for Electronics - Processing, Properties and Applications*”, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [83] L. M. Levinson, “*Electronic Ceramics - Properties, Devices and Applications*”, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [84] H. J. Hagemann, D. Hennings and R. Wernicke, “*Ceramic Multilayer Capacitors*”, Philips Tech. Rev., 1983/84, 41 (3), 89-98.
- [85] J. H. Adair, D. A. Anderson, G. O. Dayton, and T. R. Shrout, “*A review of the processing of electroceramics with an emphasis on multilayer capacitor formulation*”, J. Matl. Ed., 1987, 9 (I), 71.
- [86] T. Ohno, D. Suzuki, H. Suzuki, T. Ida, “*Size Effect for Barium Titanate Nanoparticles*”, Kona Powder Particle, 2004, 22 (1800), 195-201.
- [87] J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Paris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh, W. F. Oliver, “*Switching kinetics of lead zirconate titanate submicrom thin-film memories*”, J. Appl. Phys., 1988, 64 (2), 787-792.
- [88] J. F. Scott, C. A. Arango, H. B. Meadows, L. D. McMillan, A. Shawabkeh, “*Radiation effects on ferroelectric thin-film memories: Retention failure mechanisms*”, J. Appl. Phys., 1989, 66, 1444-1453

- [89] D. Bondurant, and F. Gnadinger, "*Ferroelectrics for Nonvolatile RAMs*", IEEE Spectrum, 1989, 26 (7), 30-33
- [90] J. F. Scott, and C. A. Arango, "*Ferroelectric Memories*", Science, 1989, 246 (4936), 1400-1405.
- [91] K.H. Xue, J. Celinska, and C.A. Paz de Araujo, "*Low temperature preparation of ferroelectric bismuth titanate thin films*", Appl. Phys. Lett., 2009, 95 (5), 052908.
- [92] J. B. L. Rao, P.D. Patel, V. Krichevsky, "*Voltage-Controlled Ferroelectric Lens Phased Arrays*", IEEE Trans. Antennas Propagat., 1999, 47 (3), 458-468.
- [93] F.D. Flaviis, N.G. Alexopoulos, O.M. Stafsudd, "*Planar microwave integrated phase-shifter design with high purity ferroelectric material*", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., 1997, 45, 963-969.
- [94] N. Athanasopoulos, R. Makri, M. Gargalakos, N.K. Uzunoglu, 2005, "*Validation of mm-wave Ferroelectric Element System for an 8 Marconi- Franklin type Element Phased Array Antenna*", AP-S/URSI IEEE Conference-Antennas and Propagation Symposium, Washington D.C. USA, pp.7-8.
- [95] TLP Library, University of Cambridge, "*Pyroelectric Materials, Infrared Detection*", 2004-2011, από τη σελίδα του Διαδικτύου:  
<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pyroelectricity/infrared.php>
- [96] M.E.Lines and A.M.Glass, "*Principles and applications of ferroelectrics and related materials*", Oxford University Press, Oxford, 2001, ch.16, pp.559-603.
- [97] Εικόνα από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια "*Free Dictionary*":  
<http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Pyroelectrics>
- [98] TLP Library, University of Cambridge, "*Spontaneously polarised piezoelectrics (on the atomic scale)*", 2004-2011, από τη σελίδα του Διαδικτύου:  
[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/piezoelectrics/spontaneous\\_polar.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/piezoelectrics/spontaneous_polar.php)
- [99] H.C. Pant, M.K. Patra, Aditya Verma, S.R. Vadera, N. Kumar, "*Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites*", Acta Materialia, 2006, 54, 3163-3169.
- [100] J. Padilla, D. Vanderbilt, "*Ab initio study of BaTiO<sub>3</sub> surfaces*", Phys. Rev. B, 1997, 56 (3), 1625-1631.

- [101] Hsiao-Lin, Wang, “*Structure and Dielectric Properties of Perovskite -Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>)*”, Submitted in Partial Fulfillment of Course Requirement for MatE 115, Instructor: Prof. G. Selvaduray, San Jose State University, 2002.
- [102] Ε. Τζιμπίλη, «*Ανάπτυξη Καταλυτών Pd/περοβσκίτη, για Οχήματα Φυσικού Αερίου*», Διδακτορική Διατριβή, Πολυτεχνική Σχολή Θεσσαλονίκης-Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2008.
- [103] A. Reller, T. Williams, “*Perovskites – chemical chameleons*”, Chem. In Britain, 1989, 25 (12), 1227-1230.
- [104] L. L. Hench, L. K. West, “*Principles of Electronic Ceramics*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990, pp.244-247.
- [105] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann, “*Introduction to Ceramics*”, Wiley, 1976, pp.926-927.
- [106] Γ. Πατερμαράκης, Σημειώσεις εργαστηρίου: «*Τεχνολογία Υλικών*» του μαθήματος Ηλεκτρολογία, Γενικό Τμήμα Φυσικής Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, Αθήνα, 2011.
- [107] K. Kinoshita, A. Yamaji, “*Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics*”, Journal of Applied Physics, 2009, 47 (1), 371-373.
- [108] K. Suzuki, K. Kijima, “*Optical Band Gap of Barium Titanate Nanoparticles Prepared by RF-plasma Chemical Vapor Deposition*”, Jpn. J. Appl. Phys., 2005, 44, 2081–2082.
- [109] [www.sigma-aldrich.com](http://www.sigma-aldrich.com)
- [110] “*Relative Permittivity*”, από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια «*Wikipedia*»: [http://en.wikipedia.org/wiki/Relative\\_permittivity](http://en.wikipedia.org/wiki/Relative_permittivity)
- [111] Ε. Μανωλόπουλος, “*Θερμικές Μεταπτώσεις και Χαλαρώσεις Σκληρυμένων Ακόρεστων Πολυεστέρων μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας*”, Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2005.
- [112] M. Malik, V. Choudhary, I.K. Varma, “*Rev. Macromol. Chem. Phys.*”, C40, (2&3), 2000, pp.139-165.
- [113] Δ. Τριάντου, «*Κινητική Παραγωγής και Σκλήρυνσης Ακόρεστων Πολυεστέρων και Αναφλεξιμότητα τους*», Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2001.

- [114] J.A. Brydson, “*Plastics Materials*”, Newness-Butterworths, 5<sup>th</sup> edn, London, 1979, pp.569-582.
- [115] Κ. Σάνδρης, “*Οργανική Χημεία*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τόμος Β, 2<sup>η</sup> έκδοση, Αθήνα, 1985, σελ.153-155.
- [116] S. Bjorksten, “*Unsaturated Polyesters and their Applications*”, Reinhold Pub. Corp., New York, 1956, pp.23-26, 47.
- [117] J.Mc.Murry, “*Οργανική Χημεία-Τόμος II*”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 5<sup>η</sup> έκδοση, 2006, σελ.1004-1008, 1022-1026.
- [118] I. Pomakis, I. Simitzis, “*A new method to control the polyesterification process, Prospects of application in the production plants*”, Die Angewandte Macromoleculare Chemie, 1981, 99 (1) , 145-170.
- [119] Κ. Παναγιώτου, “*Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*”, Πήγασος, 3<sup>η</sup> έκδοση, Θεσσαλονίκη, 2006, σελ.49-51, 294-299.
- [120] Σ. Μπασκούτας, “*Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικής I, Μηχανική*”, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2005, Πάτρα, σελ.5-29.
- [121] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis, “*Review of the research results concerning the synthesis, curing, structure and properties of unsaturated polyesters*”, Current Trends in Polymer Science, 2003, 8, 107-125.
- [122] J. Simitzis, D. Triantou, S. Soulis, G. Tsangaris, L. Zoumpoulakis, E. Manolopoulos, “*Influence of Backbone Rigidity on the Curing and the Dielectric Relaxations of Unsaturated Polyesters*”, Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120 (4), 1984-1993.
- [123] I. Asimakopoulos, L. Zoumpoulakis, G.C. Psarras, “*Development and Characterization of a Novolac Resin/BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Composite System*”, Journal of Applied Polymer Science, in press.
- [124] Ι. Ασημακόπουλος, «*Σύνθεση και Διηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας-Νανοσωματιδίων Τιτανικού Βαρίου*», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2010.
- [125] Α. Μοροπούλου, “*Χαρακτηρισμός, Έλεγχος Ποιότητας, Διάγνωση Φθοράς και Συντήρηση Δομικών Υλικών, Μεθοδολογία Ενόργανων & Μη Καταστρεπτικών Τεχνικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010, σελ.178-184, 237-239, 271-302.

- [126] J. Schweitzer, “*Scanning Electron Microscope*”, Purdue University, Radiological and Environmental Management, από τη σελίδα του Διαδικτύου:  
<http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [127] Γ.Χ. Ψαρράς, “*Εργαστηριακές Ασκήσεις μαθήματος: Επιστήμη των Υλικών Ι*”, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2010, σελ.4-13.
- [128] B. Schumacher, H. Geßwein, J. Haußelt, Th. Hanemann, “*Temperature treatment of nano-scaled barium titanate filler to improve the dielectric properties of high-k polymer based composites*”, *Microelectronic Engineering*, 2010, 87, 1978-1983.
- [129] M.M.V. Petrovic, J.D. Bobic, T. Ramos, J. Banys, B.D. Stojanovic, “*Antimony doping effect on barium titanate structure and electrical properties*”, *Ceramics International*, 2011, 37, 2669-2677.
- [130] Α. Τσετσέκου, “*Τεχνολογικά Υλικά: Κεραμικά*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011, σελ.55-59.
- [131] P. Duran, J. Tartaj, C. Moure, “*Sintering behaviour and microstructural evolution of agglomerated spherical particles of high-purity barium titanate*”, *Ceramics International*, 2003, 29, 419-425.
- [132] D.D. Ebbing, S.D. Gammon, “*Γενική Χημεία*”, Τραυλός, Αθήνα, 2002, σελ.381-383.
- [133] Xiaoshan He, Chenguo Hu, Yi Xi, BuyongWan, Chuanhui Xia, “*Electroless deposition of BaTiO<sub>3</sub> nanocubes for electrochemical sensing*”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2009, 137, 62-66.
- [134] G. Ciofani, S. Danti, S. Moscatoc, L. Albertazzi, D. D’Alessandro, D. Dinucci, F. Chiellini, M. Petrini, A. Mencassi, “*Preparation of stable dispersion of barium titanate nanoparticles: Potential applications in biomedicine*”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 76, 535-543.
- [135] Αν.Χ. Στεργίου, “*Μέθοδοι Κρυσταλλοδομής. Από τον Laue στον Rietveld*”, Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2002, σελ.24-35.
- [136] G.N. Eby, “*Principles of Environmental Geochemistry*”, Brooks/Cole-Thomson Learning, Philadelphia, 2004, p. 212-214.
- [137] Μ.Σ. Μπουρουσιάν, “*Χημεία Στερεάς Κατάστασης*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010, σελ.283-294.

- [138] Εικόνα από τις παραδόσεις του The Thomas Group, του Oxford University με θεματολογία “*Simple Solids and Diffraction*”, μέσω της σελίδας του Διαδικτύου: <http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/liqsolns/solids/solids.html>
- [139] Εικόνα από τις το τμήμα Physics & Astronomy του Georgia State University με θεματολογία “*Hyperphysics-Electromagnetic Spectrum*”, μέσω της σελίδας του Διαδικτύου: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/ems3.html>
- [140] T.K. Mandal, “*Characterization of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> nanopowders prepared with a new soft chemistry route*”, Materials Letters, 2007, 61, 850-854.
- [141] K. Van Werde, G. Vanhoyland, R. Nouwen, M.K. Van Bael, L.C. Van Poucke, “*The use of TGA-MS, TGA-FTIR, HT-XRD and HT-DRIFT for the preparation and characterization of PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>*”, Thermochemica Acta, 2002, 392–393, 29–35.
- [142] W.S. Cho, “*Structural Evolution and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized from Polymeric Precursor*”, J. Phys. Chem Solids, 1998, 59 (5), 659-666.
- [143] M.A. Zaghete, J.A. Varela, M. Cilense, C.O. Paiva-Santos, W.C. Lasa, E. Longo, “*The effect of isostructural seeding on the microstructure and piezoelectric properties of PZT ceramics*”, Ceramics International, 1999, 25, 239-244.
- [144] V. Vinothinia, P. Singh, M. Balasubramanian, “*Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method*”, Ceramics Internatioanl, 2006, 32, 99-103.
- [145] A. Ries, A.Z. Simoes, M. Cilense, M.A. Zaghete, J.A. Varela, “*Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method*”, Materials Characterization, 2003, 50, 217-221.
- [146] M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald, “*Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO<sub>3</sub>*”, J. Ame. Chem. Soc., 2008, 130, 6955-6963.
- [147] F. Baeten, B. Derks, W. Coppins, E. van Kleef, “*Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry*”, J. Eur. Cer. Soc., 2006, 26, 589-592.
- [148] Z.M. Dang, H.P. Xu, H.Y. Wang, Applied Physics Letters, 2007, 81, 4814.
- [149] S. Ram, A. Jana, T. K. Kundu., “*Ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> phase of orthorhombic crystal structure contained in nanoparticles*”, J. Appl. Phys., 2007, 102, 054107.

- [150] E. Tuncer, I. Sauers, D. Randy James, R. Ellis Alvin, M. Paranthaman Parans, Aytug Tolga, Sathyamurthy Srivatsan, L. Karren More, Li Jing and Goyal Amit, “*Electrical properties of epoxy resin based nano-composites*”, Nanotechnology, 2007, 18 (2), 025703.
- [151] H. Xu, L. Gao, “*Tetragonal Nanocrystalline Barium Titanate Powder: Preparation, Characterization, and Dielectric Properties*”, Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86 (1), 203-205.
- [152] Park Myung-Beom, Cho Nam-Hee, Kim Chung-Don, Lee Sang-Kyun, “*Phase Transition and Physical Characteristics of Nanograined BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Synthesized from Surface-Coated Nanopowders*”, Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87 (3), 510-512.
- [153] Α. Χ. Πατσίδης, Γ. Χ. Ψαρράς, “*Διηλεκτρική συμπεριφορά και λειτουργικότητα σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας-πολυκρυσταλλικού BaTiO<sub>3</sub>*”, 2009, Προφορική Παρουσίαση, 7<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, Ελλάδα, σελ.22.
- [154] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, “*Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*”, Κωσταράκης, Αθήνα, 2005, 5<sup>η</sup> έκδοση, σελ.447-450, 480, 482-484, 486.
- [155] Αθ. Βαλαβανίδης, “*Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στη Οργανική Χημεία*”, Σύγχρονα Θέματα, Αθήνα, 2008, 2<sup>η</sup> έκδοση, σελ.33-50, 51-76, 77-95.
- [156] S. D. Collins, A. P. Wallace, R. L. Smith, J. M. Sirota, and C. González, “*MicroPhotonics Systems Implementation*”, 1999, Digest of Transducer '99, The 10<sup>th</sup> International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Sendai, Japan, Vol.I, pp.124-127.
- [157] Ε.Δ. Βανίδης, “*Επαλληλία Κυμάτων. Συμφωνία και Συμβολή του Φωτός*”, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη, 2006, σελ.152-180.
- [158] H.C. Pant, M.K. Patra, Aditya Verma, S.R. Vadera, N. Kumar, “*Study of the dielectric properties of barium titanate-polymer composites*”, Acta Materialia, 2006, 54, 3163-3169.
- [159] Chang-Rong Yu, Da-Ming Wu, Ying Liu, Hui Qiao, Zhong-Zhen Yu, Aravind Dasari, Xu-Sheng Du, Yiu-Wing Mai, “*Electrical and dielectric properties of polypropylene nanocomposites based on carbon nanotubes and barium titanate nanoparticles*”, Composites Science and Technology, 2011, 71, 1706-1712.



- [160] A.G.A. Darwisha, Y. Badrb, M. El Shaarawyc, N.M.H. Shashc, I.K. Battishaa, “*Influence of the Nd<sup>3+</sup> ions content on the FTIR and the visible up-conversion luminescence properties of nano-structure BaTiO<sub>3</sub>, prepared by sol-gel technique*”, Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489, 451-455.
- [161] Supin Tangwiwat, Steven J. Milne, “*Barium titanate sols prepared by a diol-based sol-gel route*”, Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351, 976-980.
- [162] Sushmita Ghosh, Subrata Dasgupta, Amarnath Sen, Himadri Sekhar Maiti, “*Synthesis of barium titanate nanopowder by a soft chemical process*”, Materials Letters, 2007, 61, 538-541.
- [163] Ging H. Hsiue, LiW.Chu, IN.Lin, “*Optimized phosphate ester structure for the dispersion of nano-sized barium titanate in proper non-aqueous media*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 294, 212-220.
- [164] C.N. Georgea, J.K. Thomasb, H.P. Kumar, M.K. Sureshb, V.R. Kumar, P.R.S. Wariar, R. Josed, J. Koshya, “*Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process*”, Materials Characterization, 2009, 60, 322-326.
- [165] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis, “*DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters*”, Polymer International, 2002, 51, 308-318.
- [166] J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, S. Soulis, “*Effect of composition and polyesterification catalysts on the optical properties of cured polyesters*”, Polymer International, 2002, 51, 297-307.
- [167] J.Mc. Murry, “*Οργανική Χημεία*”, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, Τόμος I, 6<sup>η</sup> έκδοση, 2007, σελ.540-545.
- [168] Δ.Κ. Αραβανή, «*Σταθερότητα έναντι της UV-ακτινβολίας Μορφοποιημένων Ακόρεστων Πολυεστέρων*», Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011.
- [169] Ayman M. Atta, Ibrahim F. Nassar, Hamed M. Bedawy, “*Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel*”, Reactive & Functional Polymers, 2007, 67, 617-626.
- [170] Mustafa Abdallh, Emaad Bakir, Emad Yousif, “*Study the electrical conductivity of crosslinked polyester doped with different metal salts*”, Journal of Saudi Chemical Society, 2011, in press.
- [171] Li-Ling Cho, “*Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy*”, Forensic Science Journal, 2007, 6 (1), 55-62.

- [172] Shantilal L. Oswal, Ashesh K. Pandya, “*Synthesis and Characterization of Linear Aromatic Polyester-amides from Diacid Chlorides and Aminophenols*”, Iranian Polymer Journal, 2004, 13 (3), 205-212.
- [173] Γ.Κ.Παρισάκη, “*Φυσικάί μέθοδοι χημικής αναλύσεως: Εργαστηριακές Ασκήσεις*”, Οργανισμός Εκδόσεως Διδακτικών Βιβλίων, Αθήνα, 1984.
- [174] Dudley H. Williams, Ian Fleming, “*Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*”, Thieme, Stuttgart, 1971.
- [175] D.O. Hummel, Fr.K. Scholl, “*Infrared analysis of polymers resins and additives. An atlas*”, Wiley-Interscience, 1969, vol.II.
- [176] Κ.Χ. Σάνδρης, “*Φάσματα απορροφήσεως των οργανικών ενώσεων*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1976.
- [177] Sea-Fue Wang, Yuh-Ruey Wang, Kuo-Chung Cheng, Yu-Ping Hsiao, “*Characteristics of polyimide/barium titanate composite films*”, Ceramics International, 2009, 35, 265–268.
- [178] Ι.Χρ. Σμιτζής, “*Θερμοαναλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011, σελ.167-188.
- [179] Κ. Γαλιώτης, “*Εργαστηριακές Ασκήσεις Επιστήμης Υλικών ΙΙΙ*”, Παναπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2009, σελ.43-54.
- [180] Α. Μοροπούλου, “*Σημειώσεις Ασκήσεων του εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2000, σελ.3-13.
- [181] Mark J. Parker, “*Test methods for physical properties, in Comprehensive composite materials*”, chapter 5.09, 2000.
- [182] Από τη σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.anasys.co.uk/library/dsc2.htm> από το “*anasys: thermal method consultancy, in association with Loughborough Materials Characterisation Centre*”.
- [183] R. Mafi , S.M. Mirabedini, M.M. Attar , S. Moradian, “*Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA)*”, Progress in Organic Coatings, 2005, 54, 164–169.
- [184] Yeng-Fong Shih, Ru-Jong Jeng, Kuo-Min Wei, “*Carbon black containing interpenetrating polymer networks based on unsaturated polyester/epoxy III: thermal and pyrolysis analysis*”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, 70, 129-141.

- [185] F. Baeten, B. Derks, W. Coppens, E. Kleef, “*Barium titanate characterization by differential scanning calorimetry*”, Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26, 589–592.
- [186] Δ.Ε. Μανωλάκος, “*Σημειώσεις μαθήματος: Κατεργασίες Υλικών Ι*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2010, σελ.1.1-1.8, 14.1-14.21.
- [187] “*Κάμψη*”, από την διαδικτυακή εγκυκλοπαίδεια «*Wikipedia*»:  
<http://el.wikipedia.org/wiki/Κάμψη>
- [188] H. J. Orthmann, H. J. Mair, “*Die Prüfung thermoplastischer Kunststoffe*”, Carl Hanser Verlag München, München, 1971.
- [189] A.Bürger, “*Kohlenstoffasen-Verstärker Polymere und deren Ehernischer, Abbaw bis zu Khlenstoff/Kohlenstoff-Verbund-werkstoffen*”, Dissertation, 1973.
- [190] Ι.Χρ. Σιμιτζής, “*Προχωρημένες Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών*”, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011, σελ.Α14/29-Α14/35.
- [191] N.G.Mc Grum, B.E. Read, G. Williams, “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*”, J. Wiley, London, 1967, pp.108-111.
- [192] P.B.Makedo, C.T. Moynihan, R. Bose, “*The role of Ionic Diffusion in Polarization in Vitreous Ionic Conductors*”, Phys Chem Glasses, 1972, 13, 171-179.
- [193] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras, N. Kouloumbi, “*Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems*”, Journal of Material Science, 1998, 33, 2027-2037.
- [194] J. C Maxwell, “*Electricity and Magnetism*”, Vol 1, Clarendon, Oxford, 1892, pp.452.
- [195] R.W. Sillars, “*The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes*”, J. Inst. Elect. Eng., 1937, 80, 378–94.
- [196] R. W. Wagner, “*Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen*”, Arch. Electrotech., 1914, 2, 371.
- [197] G. Perrier, A Bergeret, “*Polystyrene-glass Bead Composites: Maxwell-Wagner-Sillars Relaxation and Percolation*”, Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1997, 35, 1349-1359.
- [198] JR. MacDonald, “*Impedance spectroscopy*”, New York, Wiley, 1987.

- [199] G. A. Kontos, A. L. Soulintzis, P. K. Karahaliou, G. C. Psarras, S. N. Georga, C. A. Krontiras, M. N. Pisanias, "*Electrical relaxation dynamics in TiO<sub>2</sub>-polymer matrix composites*", Express Polymer Letters, 2007, 1 (12), 781-789.
- [200] U. W. Gedde, "*Polymer Physics*", Chapman and Hall, London, 1995.
- [201] J. P. Runt, J. J. Fitzgerald, "*Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*", Fundamentals and Applications, American Chemical Society, Washington DC, 1997.
- [202] G.C. Psarras, "*Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites*", Composites Part A-Applied Science, 2006, 37, 1545-1553.
- [203] A. K. Jonscher, "*Universal relaxation law*", Chelsea Dielectrics Press, London, Chapter 5, 1992.

**Παράρτημα:****Πίνακας 1:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.2, της 1<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 117°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-5</sup> moles <sup>-2</sup> )
117	390,15	0	31,31	0	10,48	10,48	0
117	390,15	1	31,80	0,027	10,48	10,45	2,378
117	390,15	1,4	32,29	0,054	10,48	10,42	4,775
117	390,15	2,4	32,78	0,081	10,48	10,39	7,189
117	390,15	3,3	33,27	0,109	10,48	10,37	9,624
117	390,15	4,2	34,25	0,163	10,48	10,31	14,55
117	390,15	5,1	35,23	0,218	10,48	10,26	19,55
117	390,15	6	36,22	0,272	10,48	10,20	24,64
117	390,15	6,55	37,20	0,327	10,48	10,15	29,81
117	390,15	7,2	37,69	0,354	10,48	10,12	32,42
117	390,15	7,5	38,18	0,381	10,48	10,09	35,06
117	390,15	8,3	38,67	0,409	10,48	10,07	37,72
117	390,15	10	39,16	0,436	10,48	10,04	40,40
117	390,15	11	39,65	0,463	10,48	10,01	43,10
117	390,15	12	40,14	0,490	10,48	9,98	45,82
117	390,15	12,5	41,12	0,545	10,48	9,93	51,34
117	390,15	13,4	42,10	0,599	10,48	9,88	56,95
117	390,15	14,3	43,09	0,654	10,48	9,82	62,65

**Πίνακας 2:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.3, της 2<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 127°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-4</sup> moles <sup>-2</sup> )
127	400,15	0	85,24	0	7,48	7,48	0
127	400,15	0,75	85,92	0,037	7,48	7,44	0,908
127	400,15	1	86,21	0,053	7,48	7,43	1,301
127	400,15	1,8	86,69	0,080	7,48	7,40	1,963
127	400,15	2	87,18	0,107	7,48	7,37	2,631
127	400,15	2,75	87,67	0,134	7,48	7,34	3,308
127	400,15	3,03	88,15	0,161	7,48	7,32	3,991
127	400,15	3,8	89,12	0,215	7,48	7,26	5,382
127	400,15	4,6	90,09	0,269	7,48	7,21	6,803
127	400,15	5,5	91,07	0,323	7,48	7,16	8,257
127	400,15	5,7	91,55	0,350	7,48	7,13	8,996
127	400,15	5,9	92,04	0,377	7,48	7,10	9,744
127	400,15	6,65	92,82	0,421	7,48	7,06	11,00
127	400,15	7	93,01	0,431	7,48	7,05	11,30
127	400,15	7,85	93,50	0,458	7,48	7,02	12,00
127	400,15	8,9	94,47	0,512	7,48	6,97	13,60
127	400,15	9,7	95,44	0,566	7,48	6,91	15,20

**Πίνακας 3:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.4, της 3<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 140°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-3</sup> moles <sup>-2</sup> )
140	413,15	0	127,37	0	5,14	5,14	0
140	413,15	3,3	129,77	0,133	5,14	5,01	1,02
140	413,15	3,95	130,25	0,160	5,14	4,98	1,24
140	413,15	4,3	130,73	0,186	5,14	4,95	1,45
140	413,15	5	131,41	0,224	5,14	4,91	1,76
140	413,15	5,95	132,18	0,267	5,14	4,87	2,13
140	413,15	7	133,14	0,320	5,14	4,82	2,60
140	413,15	8	133,81	0,357	5,14	4,78	2,93
140	413,15	9	134,29	0,384	5,14	4,75	3,18
140	413,15	9,8	134,77	0,411	5,14	4,73	3,43
140	413,15	10,9	135,74	0,464	5,14	4,67	3,94
140	413,15	11,8	136,41	0,502	5,14	4,64	4,31
140	413,15	12,85	137,47	0,560	5,14	4,58	4,91
140	413,15	13,8	138,43	0,614	5,14	4,52	5,47
140	413,15	14,2	138,91	0,641	5,14	4,50	5,76

**Πίνακας 4:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.5, της 4<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 150°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-3</sup> moles <sup>-2</sup> )
150	423,15	0	150,27	0	3,87	3,87	0
150	423,15	2,4	151,65	0,076	3,87	3,79	1,36
150	423,15	3,25	152,11	0,102	3,87	3,76	1,84
150	423,15	4,3	153,03	0,153	3,87	3,71	2,81
150	423,15	5,2	153,50	0,179	3,87	3,69	3,32
150	423,15	5,5	153,96	0,204	3,87	3,66	3,83
150	423,15	6,3	154,42	0,230	3,87	3,64	4,36
150	423,15	7,5	155,34	0,281	3,87	3,58	5,44
150	423,15	8,35	155,80	0,307	3,87	3,56	6,0
150	423,15	10,1	156,45	0,343	3,87	3,52	6,8
150	423,15	11,1	157,09	0,378	3,87	3,49	7,63
150	423,15	13,1	158,10	0,435	3,87	3,43	8,99
150	423,15	13,5	158,57	0,460	3,87	3,41	9,63

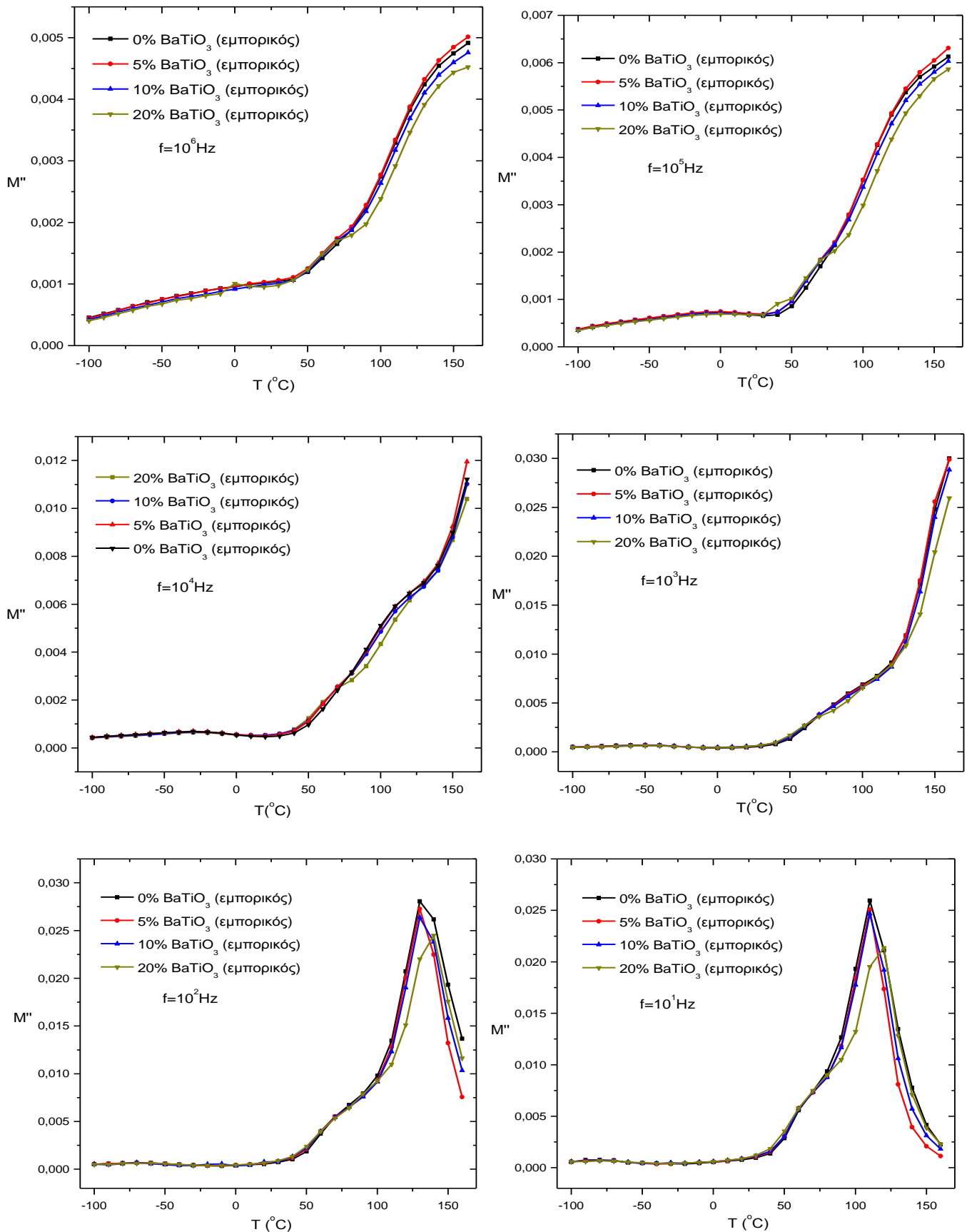
**Πίνακας 5:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.6, της 5<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 160°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-3</sup> moles <sup>-2</sup> )
160	433,15	0	169,45	0	2,80	2,80	0
160	433,15	2,2	170,31	0,047	2,80	2,75	2,22
160	433,15	3,15	170,74	0,071	2,80	2,73	3,38
160	433,15	4,1	171,26	0,101	2,80	2,70	4,81
160	433,15	4,55	171,69	0,124	2,80	2,68	6,03
160	433,15	5,4	172,12	0,148	2,80	2,65	7,29
160	433,15	6,55	172,90	0,191	2,80	2,61	9,65
160	433,15	7,5	173,33	0,215	2,80	2,59	11,01
160	433,15	8,45	173,76	0,239	2,80	2,56	12,40
160	433,15	9,4	174,19	0,263	2,80	2,54	13,84
160	433,15	10,4	174,62	0,287	2,80	2,51	15,32

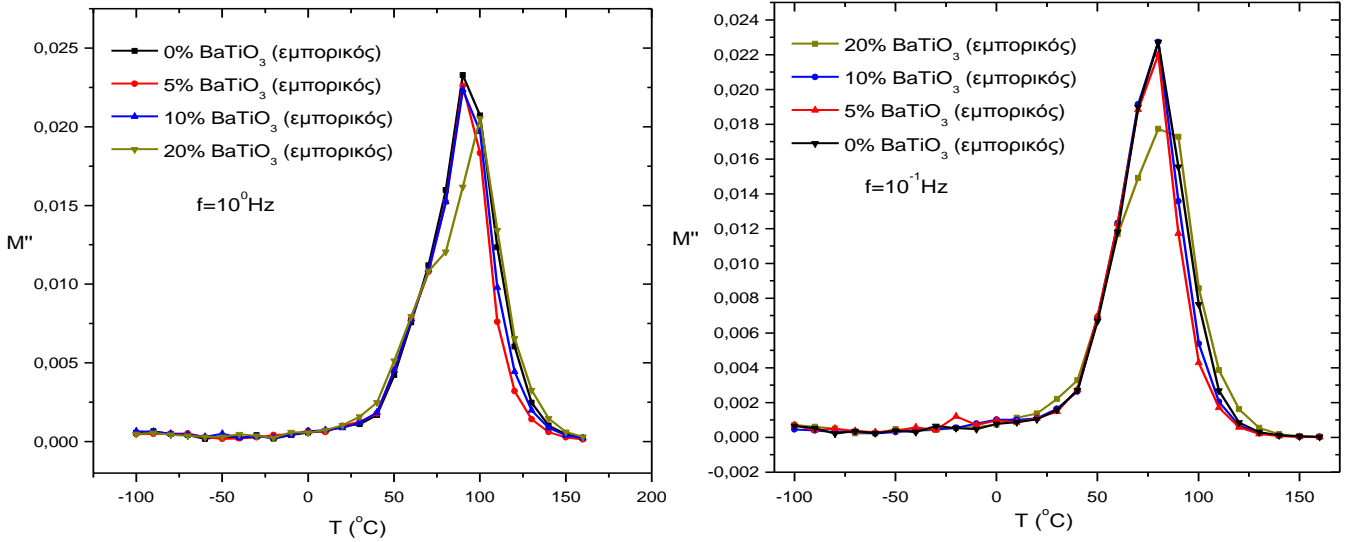
**Πίνακας 6:** Πίνακας μεγεθών που σχετίζονται με το Σχήμα 5.5.7, της 6<sup>ης</sup> ισοθερμοκρασιακής μέτρησης, 171°C

T (°C)	T (K)	t (min)	X (ml H <sub>2</sub> O)	Y (moles H <sub>2</sub> O)	C <sub>a0</sub> (moles)	C <sub>a</sub> (moles)	$0,5 \cdot [(1/C_a)^2 - (1/C_{a0})^2]$ (10 <sup>-3</sup> moles <sup>-2</sup> )
171	444,15	0	183,14	0	2,04	2,04	0
171	444,15	6,2	185,52	0,132	2,04	1,91	17,07
171	444,15	7,1	185,91	0,154	2,04	1,89	20,27
171	444,15	8,7	186,31	0,176	2,04	1,86	23,58
171	444,15	9,7	186,78	0,202	2,04	1,84	27,71
171	444,15	9,2	187,26	0,228	2,04	1,81	32,02
171	444,15	11,2	187,66	0,250	2,04	1,79	35,76
171	444,15	12,1	187,89	0,264	2,04	1,78	38,07

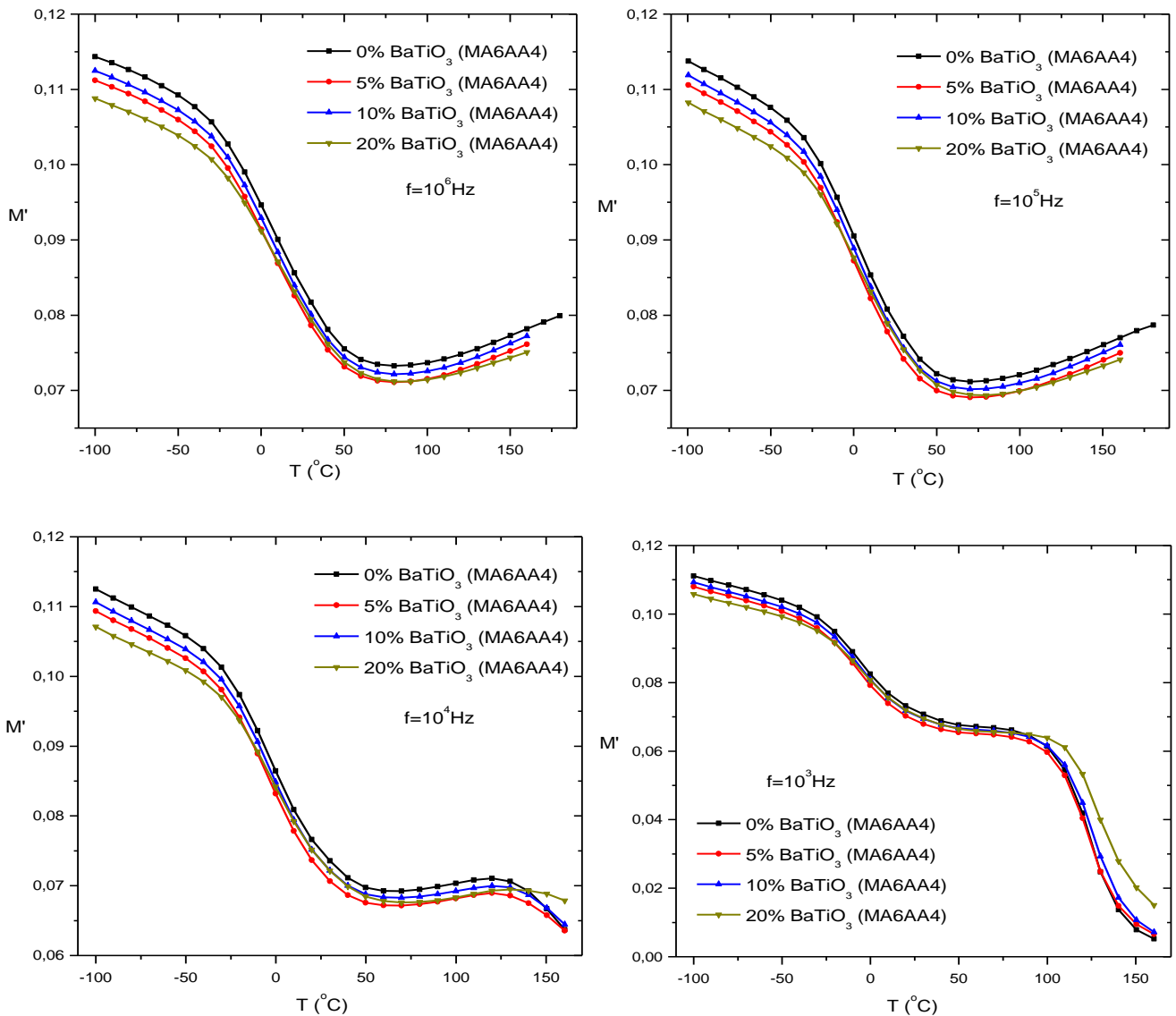
**Σχήμα 1:** Συγκριτικά διαγράμματα  $M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του σύνθετου σε  $BaTiO_3$  για τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα, για συχνότητες  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1}$  Hz

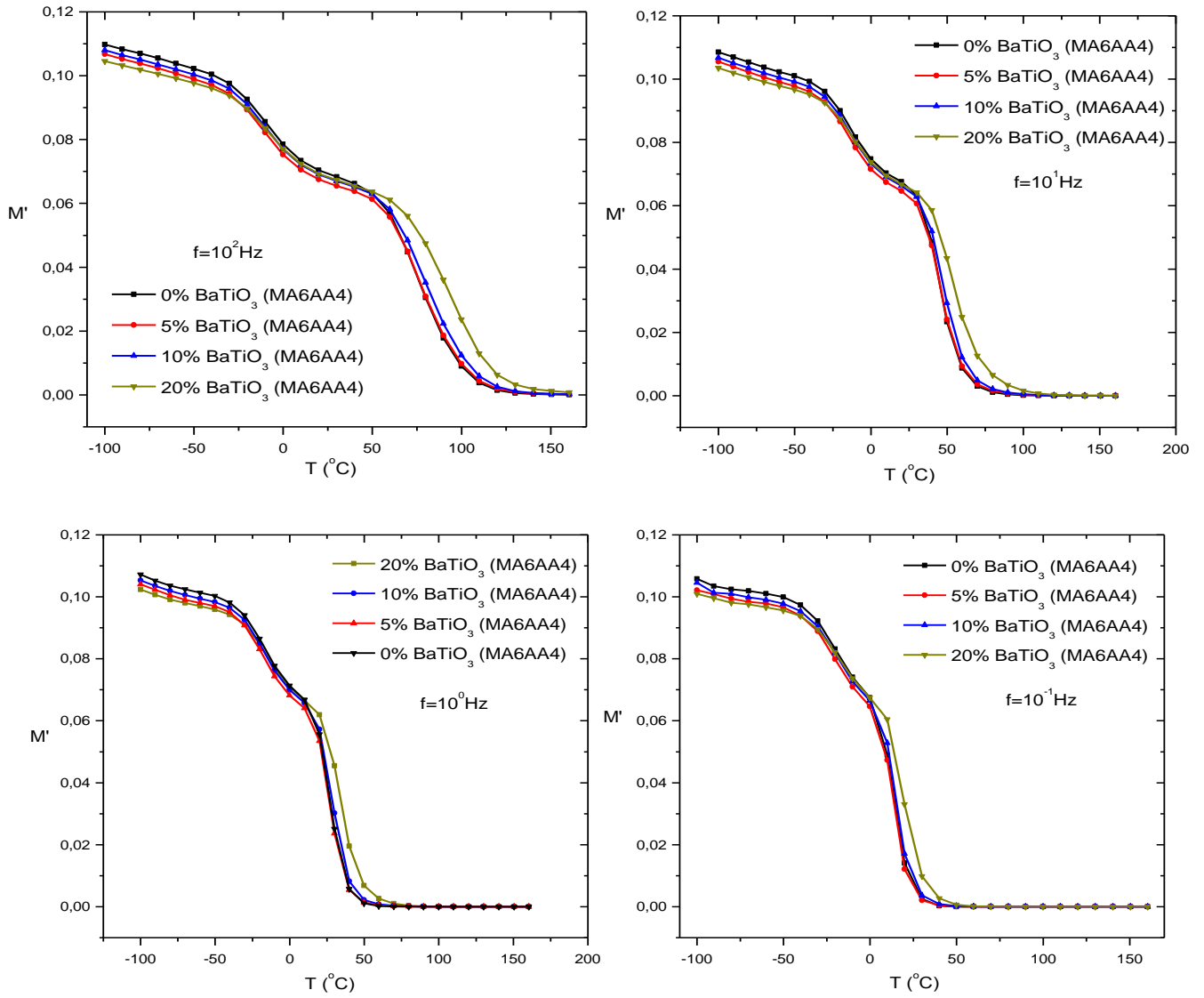




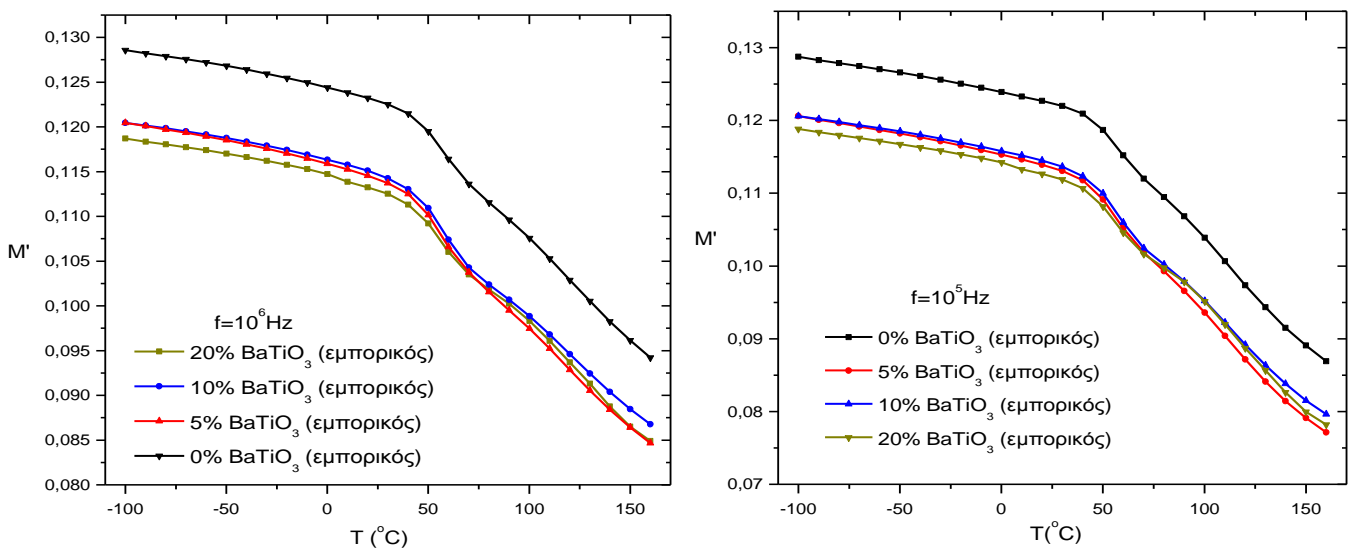


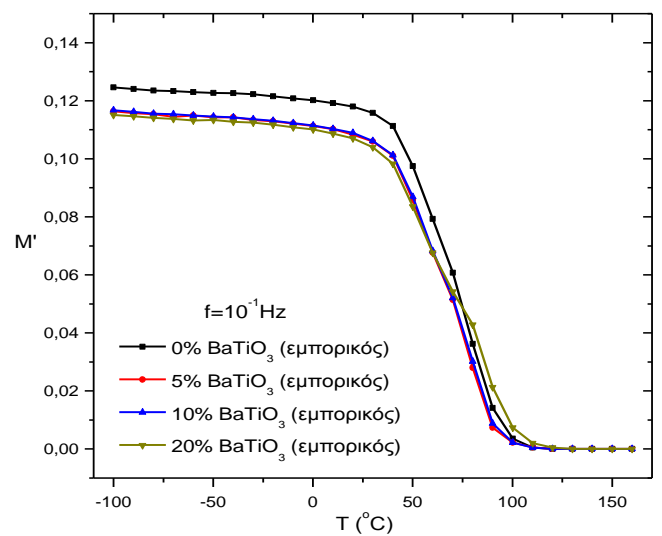
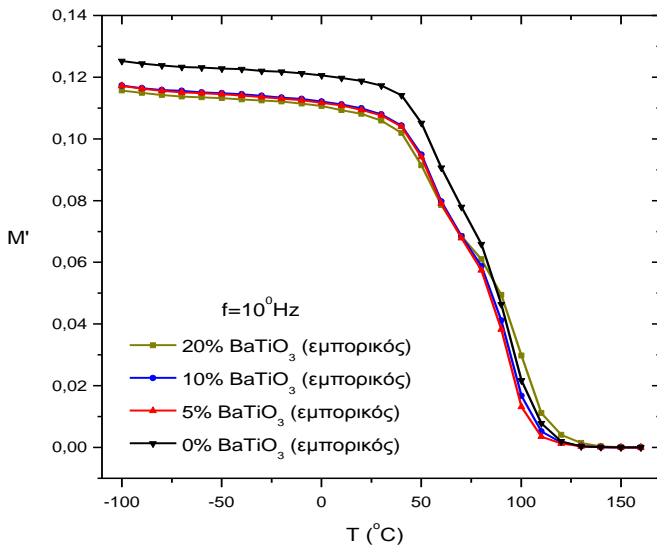
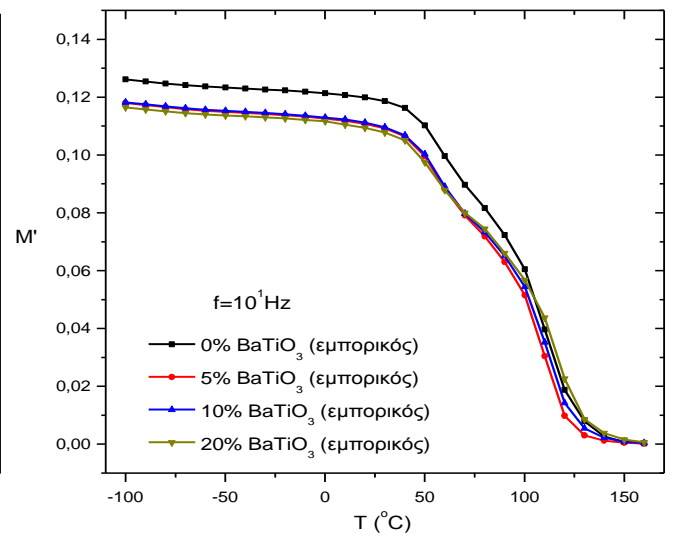
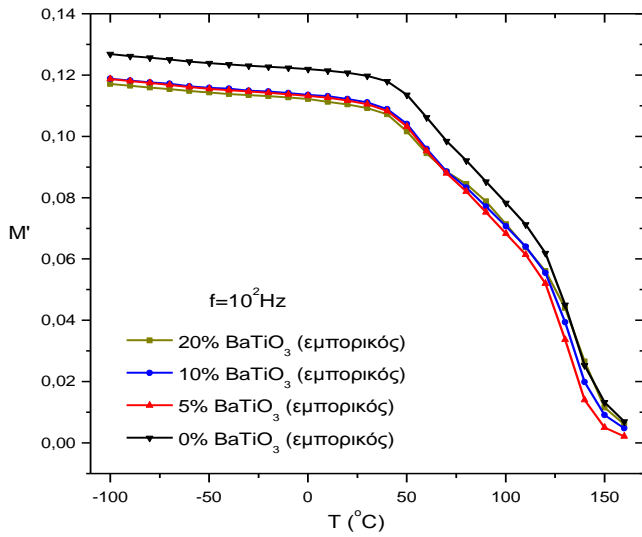
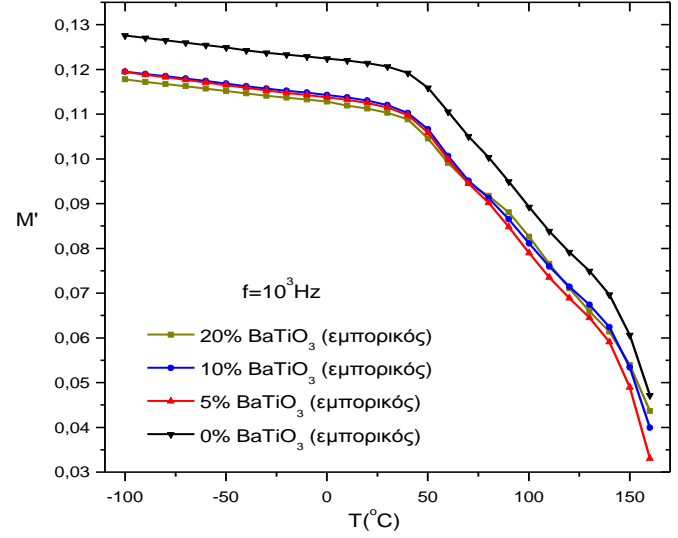
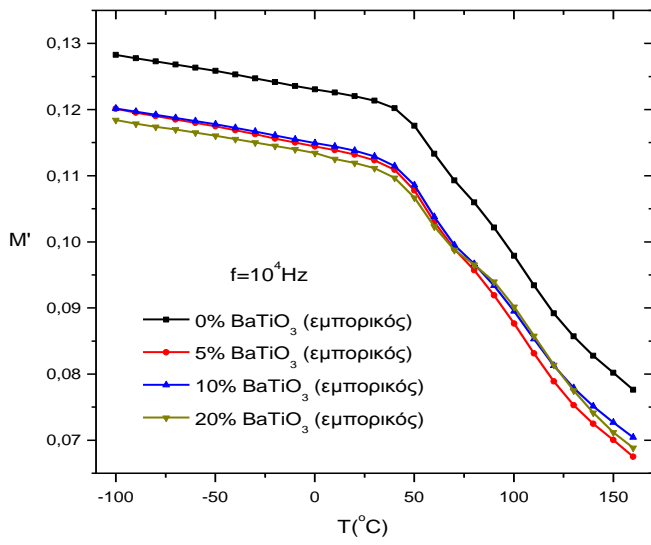
**Σχήμα 2:** Συγκριτικά διαγράμματα  $M''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του σύνθετου σε  $\text{BaTiO}_3$  για τα δοκίμια με μήτρα MA6AA4 πολυεστέρα, για συχνότητες  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1} \text{ Hz}$





**Σχήμα 3:** Συγκριτικά διαγράμματα  $M'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας του σύνθετου σε  $\text{BaTiO}_3$  για τα δοκίμια με μήτρα εμπορικού πολυεστέρα, για συχνότητες  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$ ,  $10^2$ ,  $10^1$ ,  $10^0$  και  $10^{-1}$  Hz





## Βιογραφικό Σημείωμα

### Ιωάννης Α. Ασημακόπουλος

---

#### **Σπουδές:**

2006-2010 Πτυχίο στην Επιστήμη των Υλικών (πρόγραμμα τετραετούς φοίτησης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών (Π.Π.), Ελλάδα (Βαθμός Πτυχίου=8.57 χαρακτηρισμός: άριστα)

2010-2012 Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (Ε.Μ.Π.), Ελλάδα

#### **Εργαστηριακή Εμπειρία-Έρευνα:**

2009-2010 Διπλωματική Εργασία με θέμα «Σύνθεση και Διηλεκτρική Απόκριση Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας-Νανοδομημένων Τιτανικού Βαρίου», την οποία παρουσίασα σε τριμελή εξεταστική επιτροπή και βαθμολογήθηκε με άριστα δέκα (10)

Οκτώβριος 2010 Συμμετοχή στο 8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών, που έλαβε χώρα στην Χερσόνησο, Κρήτη, Ελλάδα, με παρουσίαση poster με θέμα «Development and Characterization of a Novolac resin/BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Composite System»

Μάιος 2011 Πειραματική εργασία με τίτλο «Διηλεκτρική Θερμική Ανάλυση (Dielectric Thermal Analysis (DETA)-Εφαρμογή σε Θερμικές Μεταπτώσεις/Χαλαρώσεις Πολυμερών»

Νοέμβριος 2011 Αποδοχή δημοσίευσης εργασίας με τίτλο «Development and Characterization of a Novolac Resin/BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Composite System» σε επιστημονικό περιοδικό με κριτές (Journal of Applied Polymer Science), DOI 10.1002/app.36518

2011-2012 Μεταπτυχιακή Εργασία με θέμα «Κατασκευή και Μέτρηση Ιδιοτήτων Σύνθετων Υλικών Πολυεστερικής Μήτρας με πρόσθετο Νανοδομημένων Τιτανικού Βαρίου»

## **Συνέδρια, Σεμινάρια και Δραστηριότητες:**

Νοέμβριος 2006 Παρακολούθηση «6<sup>ο</sup> Πανελλήνιου Συνεδρίου Πολυμερών», που πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα, Ελλάδα

Απρίλιος 2008 Παρακολούθηση σεμιναρίου με τίτλο «Έρευνα, από τη θεωρία στην πράξη: Εκπαίδευση, διέξοδοι και προοπτικές» που διοργανώθηκε από το σύλλογο “Board of European Students of Technology” και πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα, Ελλάδα

Οκτώβριος 2008 Παρακολούθηση «7<sup>ο</sup> Πανελλήνιου Συνεδρίου Πολυμερών», που πραγματοποιήθηκε στα Ιωάννινα, Ελλάδα

Νοέμβριος 2008 Παρακολούθηση «3<sup>ης</sup> Διημερίδας της Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών», που πραγματοποιήθηκε στην Αθήνα, Ελλάδα

Μάρτιος 2009 Παρακολούθηση «10<sup>ο</sup> Συνεδρίου Ιατρικής Χημείας. Σχεδιασμός και Ανάπτυξη Φαρμακευτικών Προϊόντων», που πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα, Ελλάδα

Ιούνιος 2009 Παρακολούθηση «7<sup>ο</sup> Πανελλήνιου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής», που πραγματοποιήθηκε στην Πάτρα, Ελλάδα

Οκτώβριος 2010 Συμμετοχή στο «8<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Συνέδριο Πολυμερών», που πραγματοποιήθηκε στην Κρήτη, Ελλάδα, με παρουσίαση poster με τίτλο «Development and Characterization of a Novolac resin/ BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Composite System»

Ιούλιος 2011 Συμμετοχή στις θεματικές περιοχές «Προηγμένα υλικά, μικρο-νανοτεχνολογία και διατάξεις» και «Περιβάλλον-Ενέργεια-Ασφάλεια» στα πλαίσια του Θερινού Σχολείου το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος».

## **Ξένες γλώσσες και Ηλεκτρονικοί Υπολογιστές:**

Αγγλικά First Certificate in English (Cambridge)

Γερμανικά Zertifikat Deutsch (Goethe Institut)

Computers I.G.C.S.E. (Cambridge)