



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
Τομέας Φυσικής

Διπλωματική Εργασία
Μοριακή δυναμική και υαλώδης μετάβαση σε νανοσύνθετα
πολυμεθυλικού μεθακρυλεστέρα και πυριτίας

ΒΛΑΧΟΔΗΜΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΠΟΛΥΚΑΡΠΟΣ ΠΙΣΣΗΣ

Αθήνα 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας σε συνεργασία με εργαστήρια του εξωτερικού, στα πλαίσια της γενικότερης έρευνας και παρασκευής σύνθετων υλικών, που έχουν ως στόχο την κάλυψη ειδικών τεχνολογικών και βιολογικών εφαρμογών. Η τριμελής επιτροπή αποτελείται από τον καθηγητή κ. Πολύκαρπο Πίσση, τον επίκουρο καθηγητή κ. Βασίλειο Πέογλο και τον επίκουρο καθηγητή κ. Απόστολο Κυρίτση.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της επίδρασης, κατά την προσθήκη ανόργανων νανοεγκλεισμάτων πυριτίας, στις θερμικές μεταβάσεις και την μοριακή δυναμική του πολυμερούς πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA). Η μελέτη έγινε με την εφαρμογή θερμικών και διηλεκτρικών τεχνικών. Βασικός στόχος της παρασκευής των σειρών υλικών της εργασίας καθίσταται η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς. Τα υλικά προορίζονται να χρησιμοποιηθούν σε οπτικές εφαρμογές, κυρίως λόγω της οπτικής διαφάνειας του PMMA.

Η εργασία αυτή εντάσσεται στο γενικότερο επιστημονικό έργο της ομάδας του καθηγητή κυρίου Πολύκαρπου Πίσση και του επίκουρο καθηγητή κύριο Απόστολο Κυρίτση σε συνεργασία με την ερευνητική ομάδα της Δόκτωρος Doris Pospiech, από το ινστιτούτο έρευνας πολυμερών της Δρέσδης, της Γερμανίας (Institute für Polymerforschung (IPF) Dresden e.v.), στο οποίο παρασκευάστηκαν τα υλικά.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πολύκαρπο Πίσση για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω αυτήν τη διπλωματική εργασία καθώς επίσης και την εμπιστοσύνη με την οποία με περιέβαλε κατά την διάρκεια τέλεσής της. Η συμπαράσταση, οι πολύτιμες συμβουλές και η καθοδήγηση σε όλη την διάρκεια της διεξαγωγής της εργασίας υπήρξαν καθοριστικά στοιχεία στην ολοκλήρωσή της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κύριο Βασίλειο Πέογλο, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής ομάδας για τη συνεισφορά του.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να εκφράσω ένα μεγάλο ευχαριστώ, από τα βάθη της καρδιάς, στον επίκουρο καθηγητή κύριο Απόστολο Κυρίτση για τις καθοριστικές σημασίας συμβουλές και παρατηρήσεις, επί της πειραματικής διαδικασίας καθώς και κατά την επεξεργασία και ερμηνεία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη στον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Παναγιώτη Κλώνο, για την βοήθεια που μου προσέφερε καθόλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας, των πειραματικών μετρήσεων και επεξεργασίας αυτών, σχετικά με την επιστήμη των υλικών και τις πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν από την κατασκευή των υλικών έως την μελέτη τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	5
2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ	7
2.1 Ιστορική αναδρομή	7
2.2 Θεωρία πολυμερών	8
2.3 Διαχωρισμός πολυμερών	8
2.3.1 Διαχωρισμός βάσει της θερμικής συμπεριφοράς	9
2.3.2 Διαχωρισμός με βάση θερμομηχανικές ιδιότητες	10
2.3.3 Διαχωρισμός βάσει της κρυσταλλικότητας τους	10
2.4 Σύνθετα υλικά	11
2.5 Πολυμερικές μήτρες για Νανοσύνθετα υλικά	11
2.6 Εγκλείσματα	12
2.7 Υαλώδης μετάπτωση	13
2.8 Διηλεκτρική πόλωση	14
2.8.1 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών	14
2.8.2 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο	16
2.8.3 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης Debye	17
2.8.4 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης	20
2.8.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης	20
2.9 Μηχανισμοί αποκατάστασης	21
2.9.1 Μηχανισμός α	22
2.9.2 Δευτερεύοντες Μηχανισμοί αποκατάστασης	22
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	25
3.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS)	25
3.1.1 Μέθοδος	25
3.1.2 Πειραματική διάταξη	27
3. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC	28
3.2.1 Μέθοδος	28
3.2.2 Πειραματική διάταξη	29
3.3 Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS	31
3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – DSC	31
3.4.1 Μέθοδος	31

3.4.2	Λειτουργία της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης	32
3.4.3	Πειραματική διάταξη.....	35
4.	ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	37
4.1	Διαδικασία παρασκευής υλικών.....	37
4.2	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ.....	38
5.	Πειραματικές μετρήσεις-Επεξεργασία.....	41
5.1	Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης – DSC.....	41
5.2	Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC.....	47
5.3	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου –DRS	51
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
7.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	73

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται μελέτη της επίδρασης της προσθήκης νανοεγκλεισμάτων πυριτίας (silica) (SiO_2) στις θερμικές μεταβάσεις και την μοριακή δυναμική του πολυμερούς πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA). Απώτερος στόχος κατά την μελέτη των σειρών υλικών καθίσταται η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς, με στόχο την χρήση του σε ειδικές τεχνολογικές εφαρμογές όπως, για παράδειγμα, σε οπτικές διατάξεις. Αυτό επιτυγχάνεται με την κατάλληλη, κάθε φορά, επιλογή της δομής του υλικού, της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα πυριτίας και την τεχνική παρασκευής του.

Ειδικότερα μελετήθηκαν μια σειρά νανοσύνθετων υλικών βασισμένων στον εμπορικό πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA), μοριακού βάρους 48.600 gr/mol. Τα νανοσύνθετα υλικά PMMA/silica έχουν παρασκευασθεί στο Ινστιτούτο Έρευνας των Πολυμερών, στη Δρέσδη της Γερμανίας (Leibniz-Institute für Polymerforschung (IPF), Dresden e.v.).

Η προσθήκη κεραμικών νανοεγκλεισμάτων πυριτίας (SiO_2) πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία παρασκευής Λύματος Πήκτης (Sol Gel) (40°C) με τρεις παραλλαγές: I, II και III. Στο τελικό στάδιο της παρασκευής τους, τα υλικά υπέστησαν τη διαδικασία της θερμικής ανόπτωσης (annealing) σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι διαδικασίες θα αναλυθούν αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Η εργασία διαρθρώνεται ως εξής: Αρχικά παραθέτουμε μια σύντομη ιστορική αναδρομή από την εισαγωγή των πολυμερών στη ζωή μας, αλλά και στην επιστήμη, την κατασκευή σύνθετων πολυμερών αλλά και την εξέλιξη στο χρόνο ως ξεχωριστή επιστήμη των πολυμερών υλικών, αλλά και την ανάπτυξη σύνθετων πολυμερών με τις επιθυμητές και ιδιαίτερα χρήσιμες σε πολλούς τομείς της ζωής μας αλλά και βιομηχανίας, ιδιότητες αυτών. Στη συνέχεια, αναπτύσσονται βασικά στοιχεία της θεωρίας των πολυμερών και της δομής τους, που βοηθούν τον αναγνώστη στην καλύτερη κατανόηση της εργασίας. Αναπτύσσονται οι βασικές θεωρίες και νόμοι που διέπουν την επιστήμη των πολυμερών υλικών. Μελετώνται αναλυτικά οι μηχανισμοί πόλωσης των διηλεκτρικών υλικών, όπως επίσης οι μηχανισμοί αποκατάστασης τους, που αποτελούν και βασικό στοιχείο της εργασίας. Ακολουθεί η αναλυτική περιγραφή των πειραματικών διατάξεων που πραγματοποιήθηκαν, οι μετρήσεις, καθώς και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

Χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS), της τεχνικής των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης – DSC, μέσω των διατάξεων

που βρίσκονται στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις, ο τρόπος παρασκευής τους και η χημική επεξεργασία στην οποία έχουν υποβληθεί. Ακολούθως έχουμε την αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων και την επεξεργασία τους, μέσω κατάλληλων υπολογισμών και διαγραμμάτων. Τέλος, εκθέτουμε τα γενικά συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας.

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

2.1. Ιστορική αναδρομή

Ετυμολογικά, η σύνθετη λέξη πολυμερές προκύπτει από τη λέξη "πολύ" και τη λέξη "μέρος". Πολυμερές, δηλαδή, είναι αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Αμέσως τίθεται το ερώτημα: πώς συνδέονται μεταξύ τους αυτά τα πολλά μέρη. Το ερώτημα αυτό απασχόλησε την επιστημονική κοινότητα επί ένα περίπου αιώνα και πήρε την τελική του απάντηση μόλις την δεκαετία του 1920. Αρχικά, το 1811 Henri Braconnot έκανε την πρωτοποριακή εργασία στις παράγωγες ενώσεις κυτταρίνης, ίσως η πιο πρόωρη σημαντική εργασία στην επιστήμη των πολυμερών. Το πολυμερές σώμα πλάσθηκε το 1833, από τον Jöns Jakob Berzelius. Η ανάπτυξη στη θείωση αργότερα στο δέκατο ένατο αιώνα που βελτίωσε τη διάρκεια ζωής του φυσικού πολυμερούς ελαστικού δηλώνοντας το πρώτο ημισυνθετικό (semi-synthetic) πολυμερές σώμα. Το 1907, ο Leo Baekeland δημιούργησε το πρώτο απολύτως συνθετικό πολυμερές υλικό, Bakelite, από την αντίδραση φαινόλης και φορμαλδεΐδης, σε συνθήκες ελεγχόμενες θερμοκρασίας και πίεσης [1].

Παρά τις σημαντικές προόδους στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των πολυμερών υλικώς, μια σωστή κατανόηση της μοριακής δομής δεν προέκυψε μέχρι τη δεκαετία του '20. Πριν από αυτό, οι επιστήμονες θεωρούσαν ότι τα πολυμερή υλικά ήταν συστάδες των μικρών μορίων (αποκαλούμενων ως κολλοειδή), χωρίς καθορισμένα μοριακά βάρη, που διατηρούν τη συνοχή από μια άγνωστη δύναμη, μια έννοια γνωστή ως θεωρία ένωσης. Το 1922, ο Hermann Staudinger πρότεινε την άποψη ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές σειρές ατόμων, που διατηρούν τη συνοχή τους μέσω ομοπολικών δεσμών, μια ιδέα που δεν κέρδισε την ευρεία αποδοχή κατά τη διάρκεια μιας δεκαετίας, για την οποία στον Staudinger απονεμήθηκε τελικά το Βραβείο Νόμπελ. Από την εργασία του Wallace Carothers, στη δεκαετία του '20, καταδεικνύεται επίσης ότι τα πολυμερή θα μπορούσαν να συντεθούν, λογικά, από τα ιδρυτικά μονομερή τους. Μια σημαντική συμβολή στη συνθετική πολυμερή επιστήμη έγινε από τον ιταλό φαρμακοποιό Giulio Natta και το γερμανό φαρμακοποιό Karl Ziegler, ο οποίος κέρδισε Βραβείο Νόμπελ το 1963, για την ανάπτυξη του καταλύτη ziegler-Natta. Στη σύγχρονη εποχή, συνθετικά πολυμερή υλικά όπως το Νάυλον, το πολυαιθυλένιο, το Τεφλόν, και η σιλικόνη έχει αποτελέσει τη βάση για την ανάπτυξη της πολυμερικής βιομηχανίας. Τα περισσότερα εμπορικά πολυμερή είναι σήμερα εξ' ολοκλήρου συνθετικά και παράγονται σε μεγάλες ποσότητες.

Τα συνθετικά πολυμερή βρίσκουν σήμερα την εφαρμογή σχεδόν σε κάθε βιομηχανία και τομέα της ζωής. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως ως κόλλες και λιπαντικά, καθώς επίσης και δομικά συστατικά για τα προϊόντα που κυμαίνονται από τα παιδικά παιχνίδια, έως τα αεροσκάφη. Τα πολυμερή έχουν υιοθετηθεί σε ποικίλες βιοϊατρικές εφαρμογές, που κυμαίνονται από τις εμφυτεύσιμες συσκευές, έως ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων. Πολυμερή υλικά όπως ο μεθακρυλεστέρας για την εφαρμογή ευρημάτων όπως επίσης φωτοσυνθετικά υλικά χρησιμοποιούμενα ως ημιαγωγοί και κατασκευή -Κ διηλεκτρικών για τη χρήση σε υψηλής απόδοσης μικροεπεξεργαστές. Πρόσφατα, τα πολυμερή υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης στην ανάπτυξη των εύκαμπτων υποστρωμάτων στις ηλεκτρονικές διατάξεις επιστρώσεων.

2.2. Θεωρία πολυμερών

Πολυμερή ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια δομούνται από την πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων, τα μονομερή, σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο τις πολυμερικές αλυσίδες. Το μέγεθος των αλυσίδων είναι τόσο μεγάλο, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων. Στην περίπτωση που η πολυμερική αλυσίδα απαρτίζεται από περισσότερα των δέκα μονομερών, χρησιμοποιείται ο όρος *μακρομόριο* [2,5].

Μεταξύ των μονομερών, που αποτελούν την πολυμερική αλυσίδα, αναπτύσσονται ομοιοπολικοί δεσμοί, των οποίων η ισχύς εξασφαλίζει ιδιότητες που δεν μεταβάλλονται εύκολα, όπως η θερμική και χημική σταθερότητα του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες, με τη σειρά τους, συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή, μερικές φορές, παρατηρείται και η ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ιξώδες, ελαστικότητα, διαλυτότητα κ.ά.). Οι βασικές μέθοδοι πολυμερισμού είναι δύο:

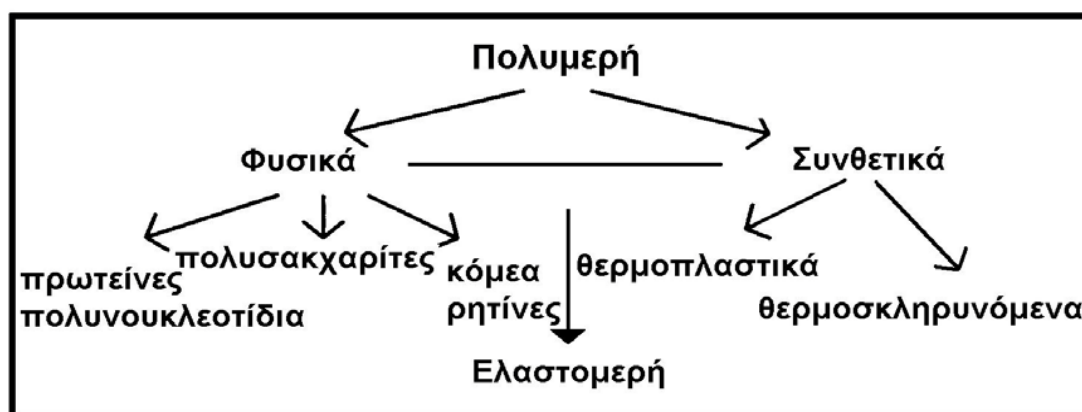
- Ο σταδιακός πολυμερισμός (γραμμικός και μη γραμμικός)
- Ο αλυσωτός πολυμερισμός (ή πολυμερισμός ελευθέρων ριζών)

2.3. Διαχωρισμός Πολυμερών

Γενικά, τα πολυμερή μπορούν να κατανεμηθούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τα κριτήρια που θα επιχειρήσουμε το διαχωρισμό αυτό. Αν ληφθεί υπόψη η ικανότητά τους να διαχέονται εύκολα ή δύσκολα σε διάλυμα, διακρίνονται σε κρυσταλλοειδή ή κολλοειδή, αντίστοιχα. Όταν χρησιμοποιείται ένα είδος μονομερούς για την παραγωγή του πολυμερούς ή, ακριβέστερα, όταν το πολυμερές αποτελείται από ένα είδος δομικών μονάδων, τότε ονομάζεται ομοπολυμερές. Όταν το *μακρομόριο* αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων, τότε ονομάζεται *συμπολυμερές*. Όταν τα είδη των δομικών μονάδων είναι τρία, τότε το πολυμερές ονομάζεται *τριπολυμερές*. Τα συμπολυμερή (copolymers) διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- Τυχαία ή στατιστικά (random or statistical copolymers), στα οποία οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του μακρομορίου.
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers), στα οποία, στο μικρομόριο οι δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα.
- Συσταδικά ή αδρομερή (block copolymers), στα οποία τα γραμμικά μακρομόρια αποτελούνται από εναλλασσόμενες συστάδες συμπολυμερών: (ή blocks).
- Ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers), όπου κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς “οφθαλμίζονται”, ως διακλαδώσεις, συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς. Υπάρχει και η κατηγορία των Πολυμερικών μιγμάτων (polymer blends), οι οποίες αποτελούνται από διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες, δίχως αυτές να συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς.

2.3.1. Διαχωρισμός βάσει της θερμικής συμπεριφοράς



Σχήμα 1.1. Πρωτογενής κατάταξη πολυμερών

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των πολυμερικών υλικών είναι με βάση την μηχανική απόκρισή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Διακρίνονται στα φυσικά πολυμερή, που έχουν, κατά κανόνα, περισσότερο πολύπλοκες δομές από τα συνθετικά πολυμερή. Τα ελαστομερή μπορεί να είναι τόσο φυσικά όσο και συνθετικά και έτσι κατατάσσονται ως κοινή υποομάδα.

- *Θερμοπλαστικά Πολυμερή:* Είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερικά υλικά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς. Ένα θερμοπλαστικό πολυμερές γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο όταν θερμανθεί πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία. Ψυχόμενο, το θερμοπλαστικό γίνεται πάλι σκληρό και δύσκαμπτο. Οι διαδικασίες αυτές είναι πλήρως αντιστρεπτές και μπορούν να επαναληφθούν (π.χ. πολυουρεθάνες).
- *Θερμοσκληρυνόμενα.* Είναι πολυμερή που έχουν παρασκευασθεί με αύξηση της θερμοκρασίας, ξεπερνώντας μια κρίσιμη θερμοκρασία γίνονται μόνιμως σκληρά,

ενώ στη θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Οι πολυμερικές τους αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα (network) και με την αύξηση της θερμοκρασίας δε ρέουν. Επίσης, εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες. Τέτοια υλικά είναι ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξικές ρητίνες κ.α.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους παραπάνω λόγους η μορφοποίηση τους λαμβάνει χώρα στα αρχικά στάδια της θέρμανσης.

- *Ελαστικά.* Όπως στα θερμοσκληραινόμενα έτσι και στα ελαστικά, σχηματίζονται πολυμερικά στη θερμοκρασία δωματίου δίκτυα. Έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με αποτέλεσμα, να βρίσκονται, στην ελαστική φάση.

2.3.2. Διαχωρισμός με βάση θερμομηχανικές ιδιότητες

- Πολυμερή ευρείας κατανάλωσης (commodity polymers) όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυστρένιο, το πολυ(βινυλο/ χλωρίδιο), ABS.
- Μηχανολογικά πολυμερή (engineering thermoplastics), όπως τα πολυαμίδια πολύ(φαινυλενοξειδίο).
Οι μηχανικές ιδιότητες των υλικών αυτών είναι πολύ ανώτερες από τις αντίστοιχες των πολυμερών ευρείας κατανάλωσης.
- Πολυμερή υψηλής απόδοσης, όπως τα πολυιμίδια, η πολύ(αιθερο κετόνη).τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή και οι πολύ(αιθερο/σουλφόνες). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες αλλά και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

2.3.3. Διαχωρισμός βάσει την κρυσταλλικότητά τους

Οι ιδιότητες των πολυμερών σε στερεά κατάσταση εξαρτώνται κυρίως από τις δυνάμεις που εξασκούνται μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων. Οι δυνάμεις αυτές είναι συνήθως δυνάμεις Van den Waals και ενίοτε οδηγούν στη δημιουργία κρυσταλλικών τμημάτων, που ονομάζονται κρυσταλλίτες. Έτσι, τα πολυμερή, με βάση την περιεκτικότητά τους σε κρυσταλλίτες διακρίνονται σε: *κρυσταλλικά, άμορφα* και *ημικρυσταλλικά*. Τα πολυμερή που έχουν την δυνατότητα να κρυσταλωθούν και να παρουσιάζουν ένα μεγάλο ποσοστό κρυσταλλιτών και, ως εκ τούτου, εμφανίζουν μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας ονομάζονται κρυσταλλικά πολυμερή, ενώ ως *άμορφα* εκείνα τα οποία δεν περιέχουν κρυσταλλίτες δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα. Ένα παράδειγμα κρυσταλλικού πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο, ενώ παράδειγμα άμορφου πολυμερούς είναι το φιλμ πολυστερενίου. Τέλος, τα πολυμερή στα οποία συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά πολυμερή. Ένα τέτοιο πολυμερές είναι το πολυαιθυλένιο.

Τα άμορφα πολυμερή δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης, αλλά εμφανίζουν μία μετάπτωση μεγάλης σημασίας για τη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών. Η μετάπτωση αυτή ονομάζεται υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση (glass transition), ενώ η θερμοκρασία στην οποία συντελείται ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_g τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά, υαλώδη υλικά, με διαστατική σταθερότητα (solid like). Στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ελαστικό χαρακτήρα του υλικού έως ότου αρχίσει να ρέει [3,5-6].

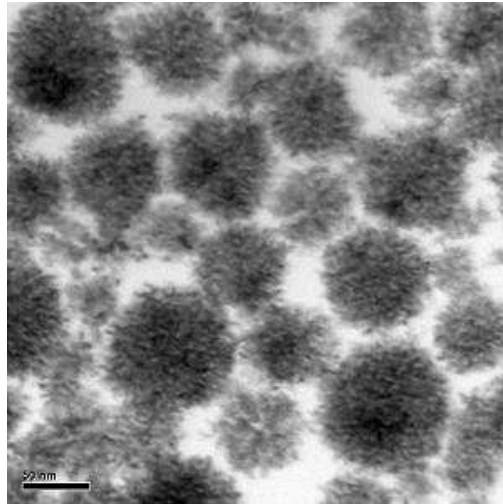
2.4. Σύνθετα υλικά

Οι ολοένα αυξανόμενες απαιτήσεις της τεχνολογίας οδήγησαν την επιστήμη των πολυμερικών υλικών, στη δημιουργία υλικών με συνδυασμό επιθυμητών ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών, που τα έως τότε γνωστά υλικά δεν πληρούσαν.

Τέτοια υλικά είναι τα σύνθετα υλικά, που αποτελούν συνδυασμό δύο ή περισσότερων πολυμερικών υλικών (δύο η περισσότερων φάσεων) με κεραμικά ή μεταλλικά υλικά, όπως π.χ πολυμερική μήτρα με κεραμικά εγκλείσματα σε συνεχή ή διασπαρμένη μορφή. Ένας τέτοιος συνδυασμός είναι δυνατόν να διατηρεί κάποιες από τις υπάρχουσες ιδιότητες των υλικών και παράλληλα να προσφέρει νέες επιθυμητές ιδιότητες. Μέσω της κατευθυνόμενης μεταβολής των αναλογιών ή του τρόπου σύνδεσης των διαφόρων υλικών, επιλέγονται ή απορρίπτονται κάποιες ιδιότητες.

Νανοςύνθετα υλικά

- Μια νέα κατηγορία υλικών είναι τα νανοςύνθετα υλικά που ήταν μια φυσική εξέλιξη που οδηγήθηκε η επιστήμη στην προσπάθεια να δημιουργηθούν και να δοθούν στην χρήση σύνθετα υλικά με πολύ μικρού μεγέθους εγκλείσματα της τάξης των 10^{-9} nm, δηλαδή τάξης νανομέτρου. Μερικές κατηγορίες νανοςύνθετων υλικών είναι τα ισοδιαστατικά (isodimensional), νανοςύνθετα με επιμήκη δομή και πολυστρωματικά. Παρουσιάζονται έτσι οφέλη στην μηχανική αντοχή, στη χημική και θερμική σταθερότητα και παρουσιάζουν οπτική διαφάνεια και μικρότερες ποσότητες εγκλεισμάτων σε σχέση με πριν



Σχήμα 2.2. Μοριακή απεικόνιση νανοσύνθετου υλικού

2.5. Πολυμερικές μήτρες για Νανοσύνθετα υλικά

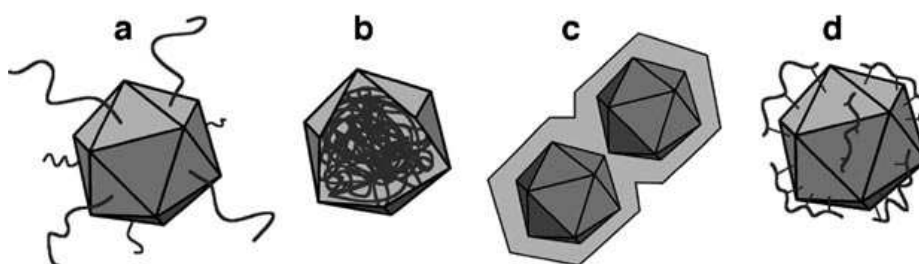
Απαραίτητη προϋπόθεση για την κατασκευή ενός συνθέτου υλικού υψηλών προδιαγραφών είναι η σωστή επιλογή της μήτρας. Η μήτρα, γενικά πρέπει να έχει την ικανότητα να διεισδύει ανάμεσα στα εγκλείσματα, συνάπτοντας μηχανικές αλληλεπιδράσεις ή και δημιουργώντας χημικούς δεσμούς, ενώ ταυτόχρονα, πρέπει να μπορεί να πολυμερίζεται σε χαμηλές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας. Ωστόσο, εκτός από τον χημικό δεσμό, καμία άλλη χημική αντίδραση δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα μεταξύ της μήτρας και του εγκλείσματος, η οποία θα μπορούσε να προκαλέσει αλλοιώσεις χημικές τόσο στην μήτρα όσο και στα εγκλείσματα, τόσο κατά την διάρκεια παρασκευής όσο και κατά την διάρκεια χρήσης του. Αναγκαία προϋπόθεση, επίσης, είναι η πολυμερική μήτρα να μην προκαλεί κακώσεις στα εγκλείσματα. Γίνεται επομένως κατανοητό ότι η μήτρα είναι εκείνη που καθορίζει σε μεγάλο ποσοστό την συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Τα κύρια πλεονεκτήματα των πολυμερικών μητρών αναφέρονται στην ευκολία τροποποίησης και το χαμηλό τους κόστος. Ενώ, κύρια μειονεκτήματά τους αποτελούν η κακή συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες, ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής, η ευαισθησία τους στο φως, υγρασία και διάφορα χημικά, καθώς και η σχετικά γρήγορη γήρανσή τους.

2.6. Εγκλείσματα

Έχοντας ως σκοπό τη βελτίωση, κυρίως, των μηχανικών ιδιοτήτων ενός πολυμερού, διασπείρουμε μέσα του υλικά διαφορετικής φύσεως, τα οποία ονομάζουμε *εγκλείσματα*. Τα εγκλείσματα αυτά μπορεί να έχουν τη μορφή κόκκων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες νανοεγκλεισμάτων είναι:

- Αιθάλη και Πυριτία. Χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε ελαστομερή. Αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (10 - 90nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων).

- Κεραμικά νανοσωματίδια με τεχνικές Sol-Gel (Πυριτία, Αλουμίνα, Τιτανία, Ζιρκονία). Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται, επί τόπου, στην πολυμερική μήτρα, τα κεραμικά σωματίδια.
- Φυλλόμορφοι πηλοί. Είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά και αποτελούνται από λεπτά φύλλα πάχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα Na^+ στα διάκενά τους. Χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά αφού τροποποιηθούν, ώστε οι στοιβές να διαχωρισθούν σε μεμονωμένα στρώματα. Οι φυλλόμορφοι πηλοί συμβάλλουν, λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης τους επιφάνειας, στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού.
- Νανοσωλήνες Άνθρακα. Είναι λεπτοί σωλήνες διαμέτρου μερικών nm και μήκους 1 - 10- μm . Εφαρμόζονται υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες, διότι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Φουλερένια και POSS. Το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που σχηματίζουν μία σφαιρική δομή (διαμέτρου ~nm), ενώ το POSS έχει τη μορφή κύβου, με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται, αντίστοιχα, σε εφαρμογές της οπτοηλεκτρονικής και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής [4].



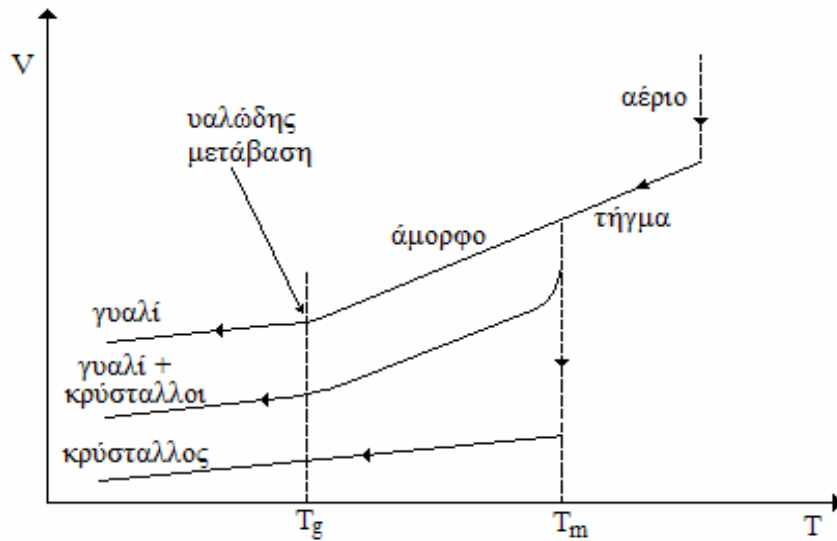
2.3. Διάφοροι τρόποι με τους οποίους τα πολυμερή υλικά έχουν συνδυαστεί με εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα

2.7. Υαλώδης μετάπτωση

Υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση (glass transition) είναι μια θερμοδυναμική συμπεριφορά στην άμορφη κατάσταση της ύλης. Σημείο υαλώδους μετάβασης ή θερμοκρασία $T_{g\gamma}$ ενός μη κρυσταλλικού υλικού είναι η κρίσιμη θερμοκρασία στην οποία το υλικό αλλάζει συμπεριφορά. Για όλα τα άμορφα υλικά, όπως γυαλιά, οργανικά πολυμερή ή ακόμα και μέταλλα, η T_g είναι η κρίσιμη θερμοκρασία που χωρίζει την υαλώδη (άκαμπτη) από την ελαστική συμπεριφορά του υλικού, όπου γίνεται πιο εύκαμπτο και μηχανικά πιο εύπλαστο [1,4,5].

Σε στενή περιοχή γύρω από την T_g αυτό που συμβαίνει είναι ότι μερικές ιδιότητες των άμορφων υλικών, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπίεστικότητας και ειδικής θερμότητας υφίστανται μία απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία, πιο ομαλά (Σχήμα 2.5). Για τους παραπάνω λόγους, θα φαινόταν λογικό, η διεργασία αυτή να θεωρηθεί μετάβαση φάσης δευτέρης τάξης. Κάτι τέτοιο

όμως δεν είναι ακριβές. Έτσι, η υαλώδης μετάβαση είναι μία φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης.



Σχήμα 2.4. Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ένα πολυμερές.

Κατά την ψύξη του υγρού, όπου πραγματοποιείται η υπέρψυξη του (supercooled liquid) και κατόπιν μεταβαίνει στην υαλώδη φάση, οι πολυμερικές αλυσίδες αδρανοποιούνται και παγώνουν σε άτακτη δομή, λόγω της πολυπλοκότητας των μορίων και του μεγάλου ρυθμού ψύξης, με αποτέλεσμα να μην επιτυγχάνεται θερμοδυναμική ισορροπία καθώς δεν επιτρέπουν στα μόρια να διευθετηθούν με τρόπο ώστε να επέλθει η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs.

2.8. Ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών. Διηλεκτρική πόλωση

Όταν σε ένα υλικό εφαρμοσθεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, τότε αυτό θα ασκήσει σε κάθε φορτισμένο σωματίδιο του υλικού μία δύναμη, της οποίας η κατεύθυνση θα είναι τέτοια, που θα ωθήσει το σωματίδιο να κινηθεί στη διεύθυνση πεδίου.

Ένα ηλεκτρικό δίπολο είναι συνδυασμός δύο αντίρροπων φορτίων, έστω $+q$ και $-q$. Τότε αν θεωρήσουμε \vec{d} το διάνυσμα απόστασης, λέμε τότε ότι για το δίπολο αυτό, η διπολική ροπή είναι:

$$p = q \vec{d}. \quad (2.1)$$

Δεν έχουν όλα τα σωματίδια, την ίδια ικανότητα να κινηθούν. Επομένως η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού, ανά μονάδα όγκου, είναι διανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών:

$$\vec{P} = \sum \vec{p}. \quad (2.2)$$

2.8.1. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί [4,5] :

- Διπολική ή πόλωση προσανατολισμού, P_o , που οφείλεται στα μόνιμα μοριακά δίπολα (πολικά μόρια), δηλαδή να εμφανίζεται διπολική ροπή απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνσή του, εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Όμοια συμπεριφορά προσανατολισμού εμφανίζουν και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού είναι η πλέον σημαντική συνεισφορά στην μοριακή πολωσιμότητα. Επίσης, η τάση για προσανατολισμό των διπόλων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμική τους κίνηση. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο προσανατολισμός είναι δυσκολότερος. Ο μηχανισμός διπολικής πόλωσης χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους των 10^{-12} s.
- Ηλεκτρονική πόλωση, P_e , που είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους λόγω της παρουσίας του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, που είναι οι παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων. Η παραπάνω διαδικασία χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης $\sim 10^{-15}$ s.
- Ατομική ή ιοντική πόλωση, P_a , που οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ιόντων (διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας) μεταξύ τους. Όταν τοποθετήσουμε, εντός ηλεκτρικού πεδίου, ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς, θα παρατηρήσουμε μία σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης της διαδικασίας αυτής είναι $\sim 10^{-14}$ - 10^{-12} s.
- Πόλωση φορτίων χώρου. Στα διηλεκτρικά υλικά είναι δυνατό να υπάρχει και μικρός αριθμός ενδογενών ελεύθερων φορτίων, τα οποία ονομάζονται φορτία χώρου. Εάν το διηλεκτρικό βρεθεί ανάμεσα στους οπλισμούς πυκνωτή, τα ελεύθερα αυτά φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού, με κατεύθυνση προς τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Γενικά, πόλωση φορτίων χώρου ονομάζεται η πόλωση που οφείλεται σε μετακίνηση φορτίων λόγω ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Οι χρόνοι αποκατάστασης της διαδικασίας αυτής είναι μεγαλύτεροι των 10^3 s.
- Πόλωση ενδοεπιφάνειας (Maxwell-Wagner-Sillars). Τα ενδογενή ελεύθερα φορτία μπορούν, επίσης, να περιοριστούν και σε περιοχές στο εσωτερικό μη ομογενών υλικών, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του υλικού. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι: ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους

συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Ο χρόνος αποκατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 10^{-12} κα 10^3 s. Στα πολυμερή υλικά υπάρχει μεγάλος αριθμός ελευθέρων φορτίων χώρου, στη δομή τους. Αυτά δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της παρασκευής τους και μετακινούνται εντός του υλικού, υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Εάν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \vec{E}_0 , που εφαρμόζεται στο υλικό, είναι στατικό, τότε προκύπτει ένα νέο πεδίο \vec{E} μέσα στο υλικό:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}' \quad (2.3)$$

όπου E' είναι το πεδίο που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο, με συνάρτηση ηλεκτρικής επιδεκτικότητας χ , τότε η ολική πόλωση του υλικού είναι:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.4)$$

Εάν τώρα ορίσουμε το βοηθητικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης \vec{D} προκύπτει:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad \text{και} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E} \quad (2.5\alpha, \beta)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ_s ονομάζεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά [5,6].

2.8.2. Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Υπό την επίδραση ενός συνεχούς εξωτερικού πεδίου η πόλωση του υλικού έχει μία κορεσμένη τιμή. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετούμε την απόκριση ενός υλικού, όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο αυτό μεταβάλλεται με το χρόνο. Ανάλογα με τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης ενός μηχανισμού πόλωσης, **αυτός μπορεί να ακολουθήσει να ή να καθυστερεί έναντι του πεδίου**. Η συνολική πόλωση όμως του υλικού σίγουρα δε μπορεί να το ακολουθήσει. Λέμε λοιπόν ότι η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, γεγονός που συνδέεται με απώλειες ενέργειας. Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι μιγαδικό και έχει μορφή:

$$\vec{E}^*(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.6)$$

Έτσι, το διανυσματικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης είναι επίσης χρονοεξαρτώμενο και ίσο με:

$$\vec{D}^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \Rightarrow \vec{D}^*(t) = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.7)$$

όπου η διαφορά φάσης δ εκφράζει τη γωνιακή καθυστέρηση της πόλωσης ως προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η διηλεκτρική συνάρτηση είναι επίσης μιγαδική.

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.8)$$

Το πραγματικό μέρος, $\epsilon'(\omega)$, της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και λαμβάνει δύο χαρακτηριστικές τιμές, ϵ_s και ϵ_∞ , για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η ϵ_s καλείται στατιστική διηλεκτρική σταθερά (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η ϵ_∞ διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό μέρος, $\epsilon''(\omega)$, σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει και η dc-αγωγιμότητα. Μπορούμε να ορίσουμε το μέγεθος $\epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$ ως εφαπτομένη απωλειών:

Σημ.: Τα ϵ' και ϵ'' δεν είναι ενέργειες!!

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}. \quad (2.9)$$

Η τιμή της μέσης, χρονικά, ηλεκτρικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα είναι:

$$Q = \tan\delta \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon'' E_0^2 \omega}{2} \right) \quad (2.10)$$

Όπου E_0 είναι το πλάτος του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Για την εύρεση της διηλεκτρικής συνάρτησης μελετάται ο τρόπος, με τον οποίο το σύστημα αντιδρά στην εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Για μικρά εφαρμοζόμενα πεδία η μεταβολή του συστήματος, από την κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, είναι γραμμική. Η διαδικασία της διηλεκτρικής αποκατάστασης περιγράφεται από τις εξής συναρτήσεις:

- Τη συνάρτηση απόκρισης, $f(t)$, η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη εφαρμογή του ηλεκτρικού παλμού απειροστής διάρκειας.
- Τη συνάρτηση αποκατάστασης, $\Phi(t)$, η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου.
- Τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα, $\chi^*(\omega)$, που συσχετίζεται με την πόλωση που εμφανίζεται στο υλικό με την εφαρμογή αρμονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου:

$$\underline{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi^*(\omega) \underline{E}(\omega) \quad (2.11)$$

Επίσης ισχύουν: $f(t) = -\frac{d\Phi}{dt}$ και $\chi^*(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} f(t) dt$

Οι συναρτήσεις απόκρισης και αποκατάστασης περιγράφονται από πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην κλίμακα του χρόνου, ενώ η διηλεκτρική επιδεκτικότητα από πειράματα δυναμικής στην κλίμακα των συχνοτήτων. Από τις μεθόδους αυτές μπορούμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή της ύλης, συγκρίνοντας την πειραματική κλίμακα χρόνου ($1/\omega$) με τις διάφορες

κλίμακες χρόνου τ , αποκατάστασης, που χαρακτηρίζουν τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς του συστήματος [3, 5].

2.8.3. Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)

Η σύνδεση των πειραματικώς παρατηρήσιμων μεγεθών ϵ' , ϵ'' και τ με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται μέσω διαφόρων φαινομενολογικών μοντέλων. Αν θεωρήσουμε τις εξής παραδοχές:

i. Το προς μελέτη υλικό μας είναι ομογενές και ισότροπο, δηλαδή τα μεγέθη ϵ και χ είναι βαθμωτά.

ii. Το διηλεκτρικό είναι γραμμικό, όπου ισχύει η αρχή της υπέρθεσης και

iii. Υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός αποκατάστασης, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης. Για να συμβαίνει αυτό στο υλικό πρέπει να υπάρχουν μόνο ενός είδους δίπολα, που βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Τότε σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, ο ρυθμός με τον οποίο φθάνει η πόλωση στην τιμή ισορροπίας $\underline{P}_\infty = \epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\underline{E}_0$ είναι ανάλογος της " απόστασης " από την ισορροπία ($P_s - P_t$) και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (2.12)$$

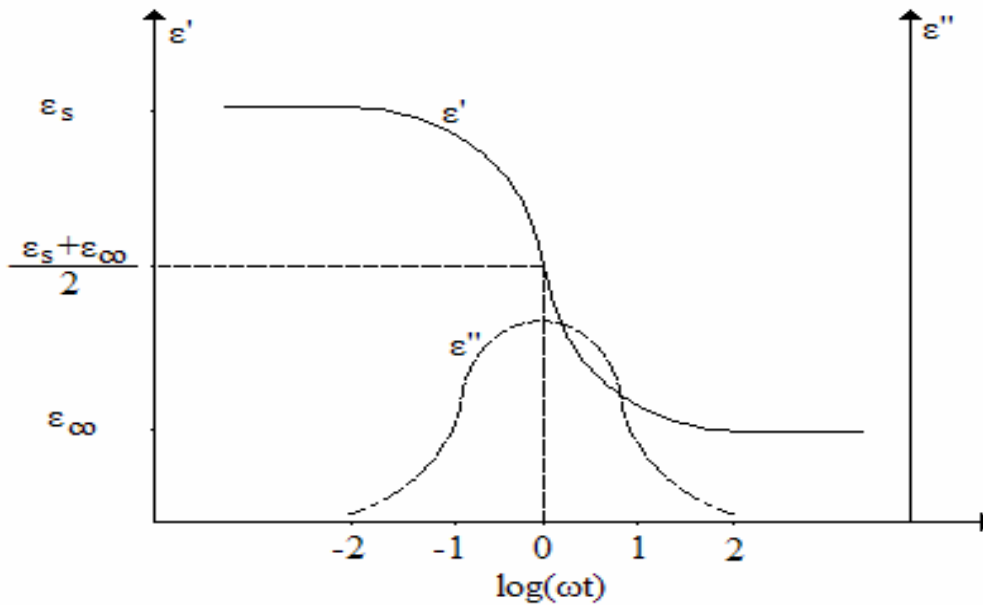
όπου P_s είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τα είναι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται ώστε να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας, έπειτα από την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Προκύπτει τελικά, ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς και ενώ ισχύουν οι παραπάνω παραδοχές, ότι η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.13)$$

Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.14)$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (2.15)$$



Σχήμα 2.5 Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, για ένα μηχανισμό Debye.

Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού, σε λογαριθμική κλίμακα.

Παρατηρούμε μέγιστο στην τιμή των διηλεκτρικών απωλειών στη συχνότητα $\omega_{\max}=1/\tau$, όπου:

$$\epsilon''(\omega_{\max}) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \quad \text{και} \quad \epsilon'(\omega_{\max}) = \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2} \quad (2.16\alpha, \beta)$$

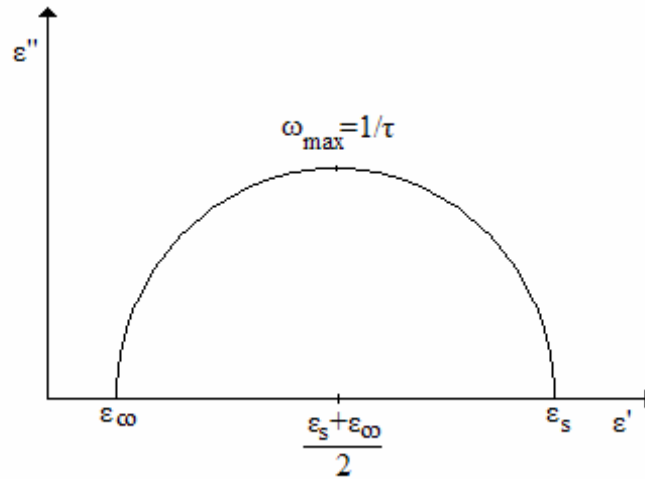
οπότε από την τιμή του μεγίστου μπορούμε, κάθε φορά, να υπολογίζουμε το χρόνο αποκατάστασης κάθε μηχανισμού.

Παρατηρούμε ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του ϵ' , το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{\max} , τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_{\max} δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση. Μία ακόμα συσχέτιση που μπορεί να γίνει μεταξύ των ϵ' και ϵ'' , είναι οι σχέσεις Kramers-Kronig:

$$\epsilon'(f) - \epsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u \epsilon''(u)}{u^2 - f^2} du \quad \text{και} \quad \epsilon''(f) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'(u) - \epsilon_{\infty}}{u^2 - f^2} du \quad (2.17\alpha, \beta)$$

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, καλείται ισχύς του μηχανισμού αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο (dielectric strength) και είναι ίσο με το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του ϵ'' , σύμφωνα με την εξίσωση :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon''(\omega) d(\ln \omega). \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.6 Διάγραμμα Cole-Cole

Αν τώρα απαλείψουμε από τις εξισώσεις Debye τον παράγοντα $\omega\tau$, προκύπτει η εξίσωση :

$$\left(\varepsilon'(\omega) - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon''(\omega))^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (2.19)$$

που παριστάνει κύκλο στο επίπεδο $(\varepsilon', \varepsilon'')$, με κέντρο το σημείο $(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0)$ και

ακτίνα $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ και ονομάζεται διάγραμμα Cole-Cole.

Για συστήματα που επιβεβαιώνουν τη θεωρία Debye, τα διαγράμματα Cole-Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα ε' , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα [3,5].

2.8.4. Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Στην πραγματικότητα δεν ακολουθούν όλα τα υλικά τις εξισώσεις Debye. Αυτό συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στα περισσότερα υγρά και στερεά, όπως τα πολυμερή, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες, ενώ οι κορυφές της ε'' πιο πλατιές. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Όπως :

➤ Εξίσωση Cole-Cole (C-C) που έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}} \quad (2.20)$$

όπου T_0 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και a μία παράμετρος με τιμές $0 \leq a < 1$. Για $a=0$, η σχέση είναι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται απ'τη γωνία απ/2. **ορισμός**

➤ Εξίσωση Cole-Davidson (C-D):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.21)$$

όπου β είναι μία παράμετρος με τιμές $0 \leq \beta \leq 1$. Για $\beta=1$ προκύπτει και πάλι η εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν είναι συμμετρική γύρω από τον τ_0 και η παράμετρος β καθορίζει το σχήμα.

➤ Εξίσωση Havriliak-Negami (H-N):

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}]^\beta} \quad (2.22)$$

όπου $0 \leq a < 1$ και $0 < (1-a)\beta \leq 1$. Για $\beta=1$ προκύπτει η εξίσωση Cole-Cole, για $a=0$ η εξίσωση Cole-Davidson, για $(a=0, \beta=1)$, η Debye. Οι παράμετροι a και β καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.

2.8.5. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση και μάλιστα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ερμηνεία είναι απλή, αν σκεφτούμε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας του υλικού η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ικανότητά τους να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη θερμοκρασία, περιγράφονται από τις εξισώσεις:

❖ Arrhenius:

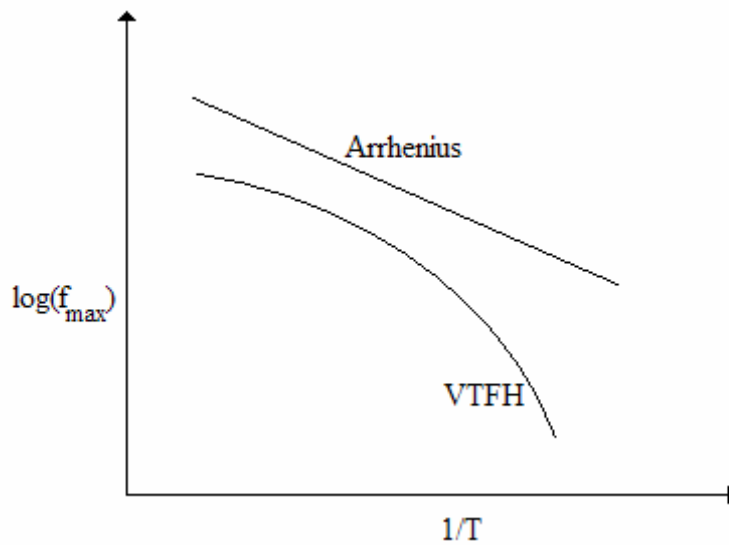
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.23)$$

Όπου, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_a και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας k η σταθερά του Boltzmann.

❖ Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{B - B_0}\right) \quad (2.24)$$

όπου B είναι μία φαινομενολογική παράμετρος και T_0 η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, όπως και ο τ_0 . Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς, που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά.



2.7 Διάγραμμα Arrhenius

Συνήθως τα πειραματικά αποτελέσματα, για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται σε διαγράμματα του $\log(f_{max})$ συναρτήσει $1/T$, όπου f_{max} είναι το $1/2\pi\tau$. Οι δύο συναρτήσεις παίρνουν τότε τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 2.7.

2.9. Μηχανισμοί αποκατάστασης

Ένα πολυμερές που υποβάλλεται σε εξωτερικές διεγέρσεις, επιτυγχάνει να φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας μέσω μοριακών κινήσεων. Γι' αυτό τον λόγο προχωρούμε στην καταγραφή των συναρτήσεων αποκατάστασης $f(t)$ και επιδεκτικότητας $\chi(\omega)$ του υλικού. Η συνάρτηση αποκατάστασης προέρχεται από την αλληλεπίδραση και συνεισφορά όλων των μοριακών κινήσεων, λόγω του μεγάλου εύρους και των διαφορετικών κλιμάκων των μοριακών κινήσεων που συνυπάρχουν και, αντιστοίχως με αυτές, υπάρχουν και διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης [3,5-7].

2.9.1. Μηχανισμός α

Στα πολυμερή υλικά η κύρια διαδικασία που προσπαθούμε να μελετήσουμε και να ερμηνεύσουμε είναι η υαλώδης μετάβαση, με ποιες μοριακές κινήσεις σχετίζεται αυτή η μετάβαση, καθώς επίσης και σε ποιες κινήσεις αντιστοιχεί ο χρόνος αποκατάστασης τ (δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται μετά τη διέγερση ώστε η τιμή του χαρακτηριστικού μεγέθους του υλικού έρθει στην τιμή ισορροπίας), ο οποίος όταν ξεπεράσει τον πειραματικό χρόνο τ_{exp} $\tau = \tau_0 \exp(\frac{B}{T - T_0})$ (δηλαδή το χρόνο που

διατίθεται στο υλικό ώστε να αποκατασταθεί), το υλικό συμπεριφέρεται ως υαλώδες.

Έχει βρεθεί ότι οι μοριακές κινήσεις που αντιστοιχούν στην υαλώδη μετάβαση είναι συνεργασιακές κινήσεις, κατά τις οποίες ένα πλήθος μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κινείται ταυτόχρονα. Η χωρική κλίμακα των κινήσεων αυτών είναι της τάξης του ενός έως μερικών νανομέτρων. Ονομάζουμε τον

αντίστοιχο αυτό μηχανισμό μοριακής κινητικότητας μηχανισμό α ή κύριο μηχανισμό. Εάν σε μία σταθερή θερμοκρασία και συνεπώς με σταθερό χρόνο αποκατάστασης τ του υλικού, μεταβάλλουμε σταδιακά τη χρονική κλίμακα της μέτρησης, από $\tau_{\text{exp}} \gg \tau_{\alpha}$ σε $\tau_{\text{exp}} \ll \tau_{\alpha}$, παρουσιάζεται το πάγωμα της κινητικότητας του υλικού με παρόμοιο τρόπο, όπως σε ένα πείραμα ψύξης, μέσα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η μεταβολή αυτή μπορεί να επιτευχθεί αλλάζοντας τη συχνότητα ω μίας εφαρμοζόμενης περιοδικής διαταραχής, στο υλικό. Το σημείο όπου $\tau_{\text{exp}} = 1/\omega \approx \tau(T)$, ορίζει στο επίπεδο (ω, T) , το όριο μεταξύ της περιοχής όπου το υλικό προλαβαίνει να αποκατασταθεί κατά το χρονικό διάστημα της μέτρησης και της περιοχής, όπου οι μοριακές κινήσεις δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τη διαταραχή που επιβάλλεται. Για το λόγο αυτό ο μηχανισμός α ονομάζεται και δυναμική υαλώδης μετάβαση.

Γενικά η συνάρτηση αποκατάστασης είναι μη εκθετική. Μια συνάρτηση αποκατάστασης που περιγράφει υλικά είναι η συνάρτηση Kohlrausch-Williams-Watts

$$\Phi_{\alpha}(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}_{kww}} \quad (2.25)$$

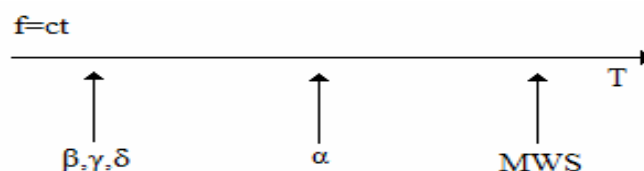
2.9.2. Δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης

Εκτός του κύριου μηχανισμού α , υπάρχει και μια άλλη κατηγορία μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης, τους οποίους ονομάζουμε δευτερεύοντες.

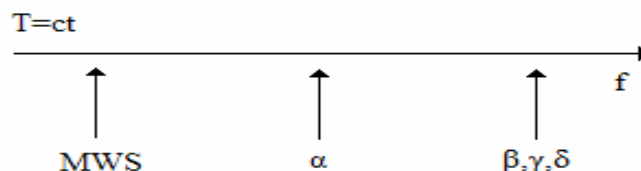
Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί προκαλούνται από τις τοπικές κινήσεις μικρής κλίμακας (2-5 Å) των πολυμερικών αλυσίδων όπως :

- Περιστροφές πλευρικών ομάδων
- Κινήσεις τμημάτων της κύριας αλυσίδας

Οι δευτερεύοντες αυτοί μηχανισμοί εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η ονομασία των μηχανισμών αυτών καθορίζεται κάθε φορά από την σειρά εμφάνισης. Για παράδειγμα, στις περιπτώσεις των ισόχρονων πειραμάτων και, καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται, οι θέσεις των μηχανισμών προηγούνται του κύριου μηχανισμού α (Σχήμα 2.8), ενώ αντιθέτως, στην περίπτωση των ισόθερμων πειραμάτων, καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι δευτερεύοντες μηχανισμοί έπονται του κύριου μηχανισμού (Σχημα2.9).



Σχήμα 2.8 Θέσεις των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε φάσμα θερμοκρασιών (ισόχρονα)



Σχήμα 2.9 Θέσεις των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε φάσμα συχνοτήτων (ισόθερμα)

Από την διηλεκτρική μελέτη πολλών πολυμερικών συστημάτων έχει αποδειχθεί και θεμελιωθεί η σχέση των τοπικών κινήσεων με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς αποκατάστασης. Στα πολυμερή, οι κινήσεις των τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας με σειρές αρκετών μεθυλενίων, για παράδειγμα, περιλαμβάνουν περιστροφή των τμημάτων γύρω από δύο συγγραμμικούς δεσμούς C - C, που ονομάζεται περιστροφή στροφαλοφόρου άξονα (crankshaft motion).

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης, οι χρόνοι αποκατάστασης που σχετίζονται με τις μεταβολές των δίπολων μεταξύ γειτονικών καταστάσεων περιγράφεται από τον νόμο Arrhenius, όπου η ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο καθώς και οι τοπικές κινήσεις πραγματοποιούνται σε περιβάλλον που μεταβάλλεται πιο αργά.

Στον νόμο του Arrhenius ο προεκθετικός παράγοντας τ_0 (10^{-12} - 10^{-14} s) εκφράζει τη μεταβολή της εντροπίας, εξαιτίας της κίνησης των ομάδων των ατόμων μεταξύ διηγεμένης και μη διηγεμένης κατάστασης, ενώ E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης σχετίζεται με την κλίση της $\log \tau = f(1/T)$, ενώ εξαρτάται από τους φραγμούς δυναμικού για τις περιστροφικές κινήσεις και από το περιβάλλον των διπόλων. Τυπικές τιμές της E είναι 20-50 kJ/mol.

Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης (β , γ , δ), στο πεδίο των συχνοτήτων καταγράφονται ως συμμετρικές κορυφές μεγάλου εύρους. Το εύρος αυτό περιγράφεται μέσω της ύπαρξης κατανομών, τόσο στην ενέργεια ενεργοποίησης όσο και στον προεκθετικό παράγοντα της εξίσωσης Arrhenius, εξαιτίας της κατανομής τους, στο μοριακό περιβάλλον, εντός του οποίου πραγματοποιούνται οι περιστροφές των διπόλων. Το εύρος ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και γενικώς, για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή με δίπολα στενά συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα, όσον αφορά το διηλεκτρικό μέτρο, ισχύει $\Delta \epsilon_\beta \ll \Delta \epsilon_\alpha$. Το $\Delta \epsilon_\beta$ γενικώς αυξάνει με τη θερμοκρασία.

3. Πειραματικές διατάξεις και μέθοδοι

3.1. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS)

3.1.1. Μέθοδος

Η διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού καθορίζεται μέσω υπολογισμού της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (3.1)$$

Για τον λόγο αυτό, στις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους μετρώνται τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Σ' όλες σχεδόν τις μεθόδους το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σ' έναν κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λ.π.), προκύπτουν τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις, είναι από 10^5 – 10^4 Hz έως 2 – 4×10^{10} Hz. Η μεγάλη αυτή περιοχή συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί με μία μόνο πειραματική τεχνική. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε τεχνικές: εναλλασσομένου πεδίου (μεταβλητή συχνότητα) και τεχνικές στην περιοχή του χρόνου [8,12].

Στη συγκεκριμένη μελέτη εφαρμόζεται η διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS), στην περιοχή συχνοτήτων 10^1 – 10^6 Hz και χρησιμοποιούνται οι εξής διατάξεις: γέφυρα διηλεκτρικών μετρήσεων και αναλυτής απόκρισης συχνότητας (frequency response analyzer, FRA).

Γενικώς, στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιούνται με τεχνικές εναλλασσομένου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 10 MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή, στον οποίον εφαρμόζεται μικρού πλάτους (1V) ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος.

Όταν εφαρμοσθεί, στον πυκνωτή, μια εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$, τότε αυτός διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I^*(\omega)$. Η *εμπέδηση* ή *σύνθετη αντίσταση* $Z^*(\omega)$ ορίζεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (3.2)$$

όπου $Y^*(\omega)$ είναι η σύνθετη αγωγιμότητα.

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή μία αρμονικώς μεταβαλλόμενη ηλεκτρική τάση, της μορφής:

$$V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)] \quad (3.3)$$

τότε το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια, λόγω της διέγερσης, είναι:

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) \cdot V^*(\omega, t) \quad (3.4)$$

όπου $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ είναι η *σύνθετη χωρητικότητα*, η οποία στην περίπτωση πυκνωτή με τέλει μονωτικό υλικό ή κενό ανάμεσα στους οπλισμούς του είναι το πραγματικό μέγεθος $C''(\omega) = C_0$.

Η ένταση του ρεύματος $I^*(\omega, t)$, που διέρχεται από το κλειστό κύκλωμα, δίνεται από τη σχέση:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (3.5)$$

Όταν είναι $C^*(\omega) = C_0$, τότε το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά $\pi/2$ και η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.6)$$

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

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im } C^*}{\text{Re } C^*}. \quad (3.7)$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

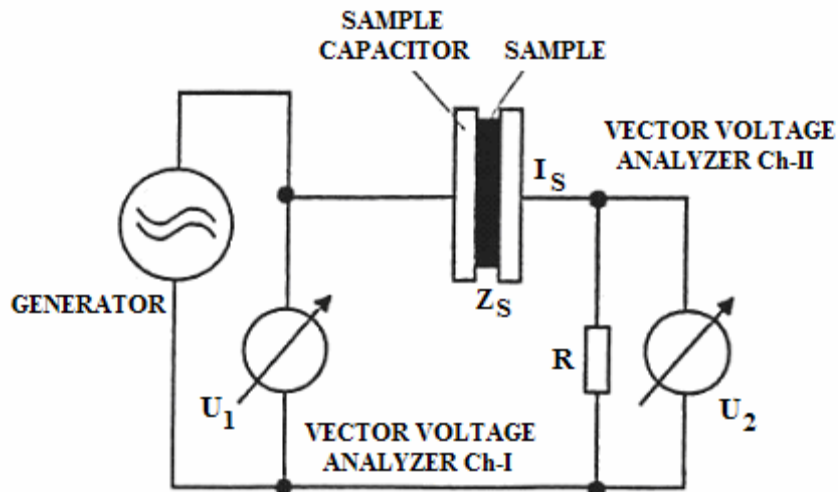
$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{I\omega C^*(\omega)} \quad (3.8)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει: $C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0$

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις φαίνεται ότι η μέτρηση της $Z^*(\omega)$, επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και ακολούθως της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού.

Στο Σχ. 3.1 απεικονίζεται ο *αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA)*, όπου μία γεννήτρια παρέχει την εναλλασσόμενη τάση $U_1(\omega)$. Αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Η αντίσταση R μετασχηματίζει το ρεύμα $I_S(\omega)$, που διαρρέει το δοκίμιο, σε μια τάση $U_2(\omega)$. Τα πλάτη και οι φάσεις των τάσεων $U_1(\omega)$ και $U_2(\omega)$ μετρώνται μέσω κατάλληλων βολτομέτρων. Τότε, η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου, $Z_s(\omega)$, υπολογίζεται από τη σχέση :

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R\left(\frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1\right) \quad (3.9)$$

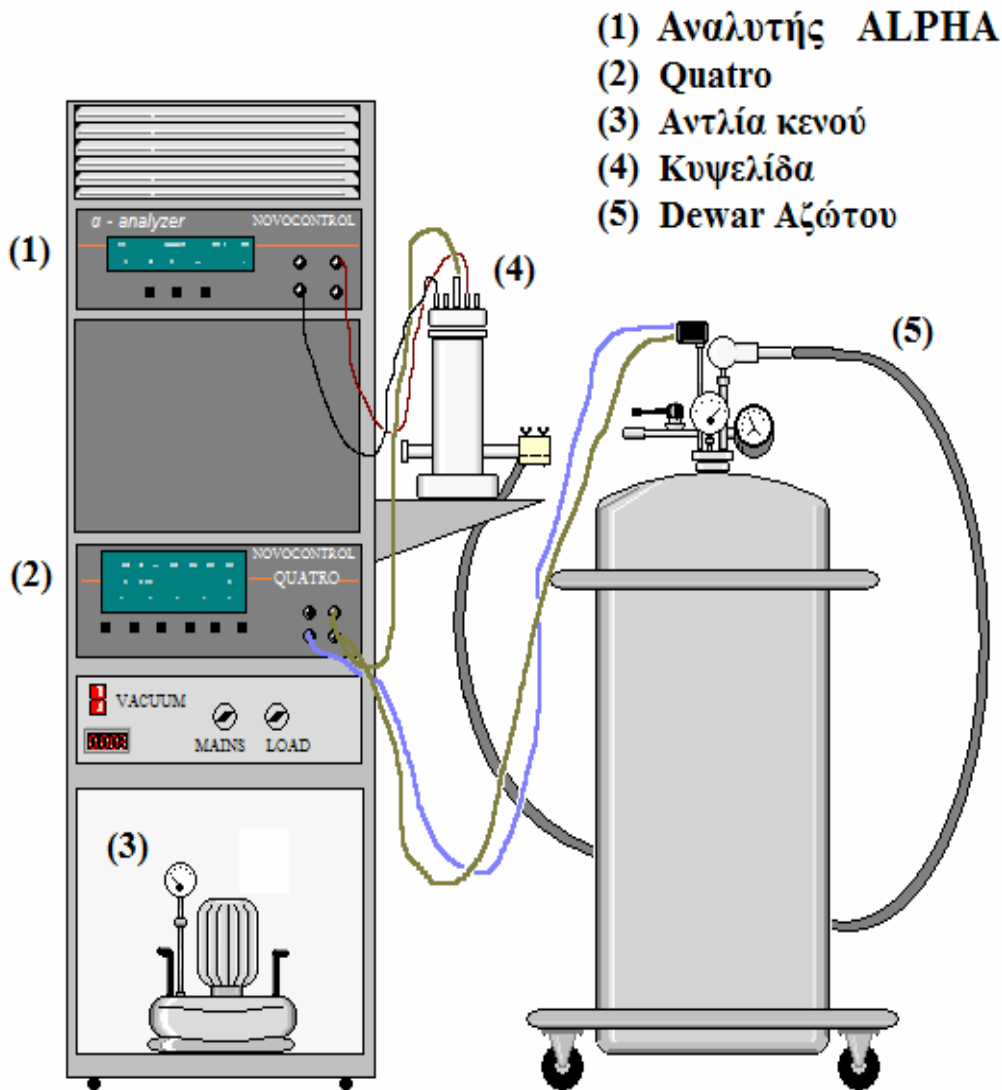


Σχήμα 3.1 Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA) [10].

3.1.2. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη DRS του εργαστηρίου (Σχ. 3.9) περιλαμβάνει:

- i. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (/οπλισμών).
- ii. Ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιήθηκε ο *Alphaanalyzer* της Novocontrol, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10 mΩ-100 MΩ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$ ($10^{-2} - 10^6$ Hz).
- iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, της Novocontrol.
- iv. Dewar υγρού αζώτου.
- v. Αντλία κενού.



Σχήμα 3.1 Πειραματική διάταξη DRS.

3.2 Θερμορεύματα Αποπόλωσης TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Current)

3.2.1. Μέθοδος

Η τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) είναι μία τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό ενός υλικού[5,9,11-12]. Αρχικά, στη μέθοδο TSDC το δοκίμιο τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή, όπου και εφαρμόζεται μια επιθυμητή και κατάλληλα επιλεγμένη συνεχής τάση V_p , ή συνεχές ηλεκτρικό πεδίο E_p , για χρονικό διάστημα T_p , και πολώνεται ηλεκτρικά σε σταθερή θερμοκρασία με T_p . Στη διαδικασία αυτή θέλουμε ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης $\tau(T_p)$, των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας, και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού). Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται, με το πεδίο να είναι ακόμη σε εφαρμογή, έως ότου φτάσει σε μια επιθυμητή ελάχιστη θερμοκρασία T_0 . Η

θερμοκρασία αυτή επιλέγεται πολύ χαμηλή, έτσι ώστε και πάλι ο χρόνος αποκατάστασης $\tau(T_0)$ να είναι πολύ μεγάλος. Έτσι, με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση του διηλεκτρικού υλικού παραμένει αμετάβλητη όπως και το φορτίο των οπλισμών του πυκνωτή. Τέλος, οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται μέσω ενός πολύ ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου, το οποίο μετρά ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ ο πυκνωτής που φέρει το δείγμα θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό θέρμανσης $b = dT/dt$. Με την θέρμανση του πυκνωτή, ο χρόνος αποκατάστασης των δίπολων μειώνεται και όταν γίνει συγκρίσιμος με τον χρόνο του πειράματος, η πόλωση του υλικού αρχίζει να μειώνεται, σαν αποτέλεσμα της έναρξης μοριακών κινήσεων στο εσωτερικό του υλικού. Έτσι απελευθερώνονται τα επαγόμενα φορτία από τα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα.

Η καταγραφή των δεδομένων της μεθόδου γίνεται μέσω της καταγραφής ενός διαγράμματος του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, διάγραμμα το οποίο καλείται θερμόγραμμα αποπόλωσης.

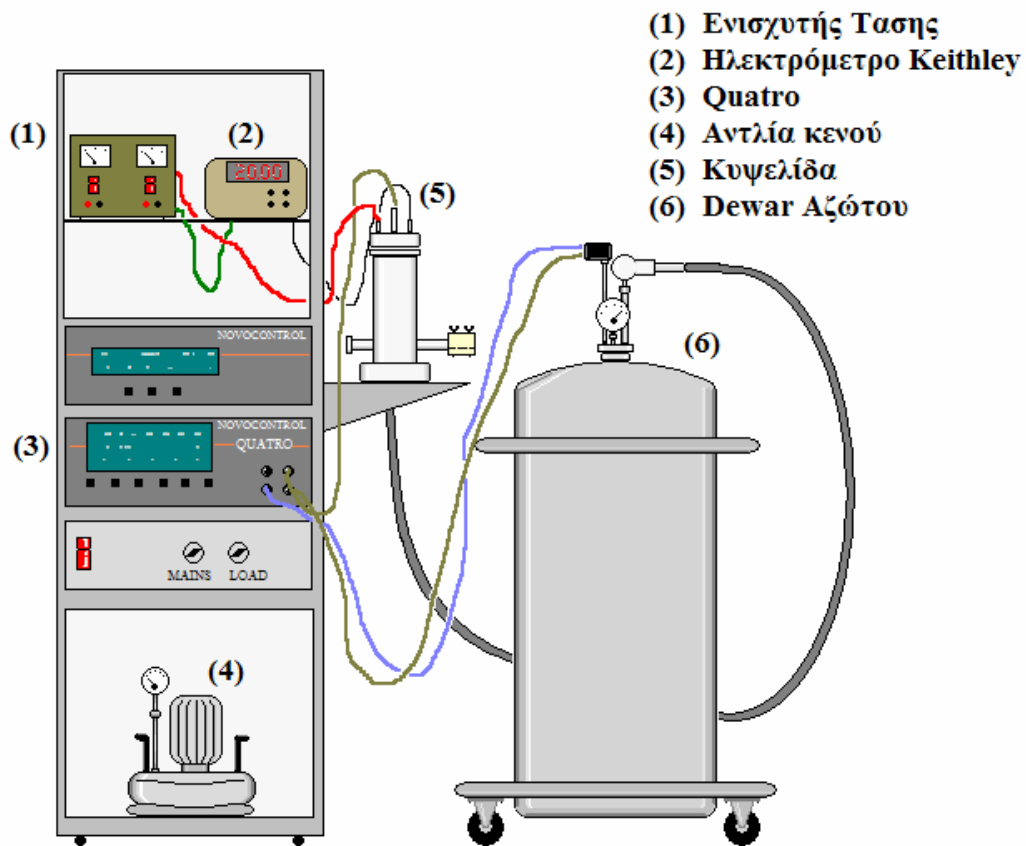
Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αντιστοιχούν δηλαδή σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι κυριότερες πληροφορίες που εξάγονται από ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι:

- Οι θερμοκρασίες μεγίστου T_m του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά (ένταση του μηχανισμού) ϵ' .
- Πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.

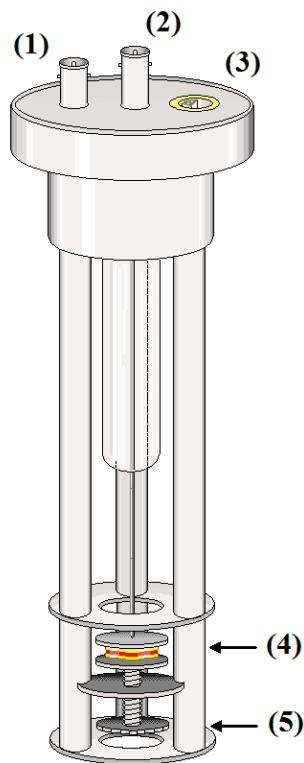
3.2.2. Πειραματική διάταξη

Οι μετρήσεις TSDC πραγματοποιήθηκαν στην αντίστοιχη διάταξη (Σχήμα 3.2) του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής. Η διάταξη περιλαμβάνει:

- i. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων /οπλισμών.) (Σχήμα 3.5).
- ii. Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεδεμένο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
- iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Ως τέτοιο χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol Σχήμα (3.2).



Σχήμα 3.2 Πειραματική διάταξη TSDC.



Σχήμα 3.3 Κυψελίδα μέτρησης TSDC: (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης, (2) Θέση ηλεκτρομέτρου, (3) υποδοχή θερμοζεύγους, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, (4) θέση τοποθέτησης δοκιμίου, (5) κοιλίας σύσφιξης.

3.3. Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS

Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, σε σταθερή θερμοκρασία και μεταβλητή συχνότητα, ένας μηχανισμός εκδηλώνεται σε τόσο υψηλότερες συχνότητες, όσο πιο μικρός είναι ο αντίστοιχός του χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στις ισόχρονες μετρήσεις (σταθερή συχνότητα) ο μηχανισμός εμφανίζεται σε τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες όσο πιο αργός είναι, δηλαδή όταν έχει μεγάλο χρόνο διηλεκτρικής αποκατάστασης. Συχνά αποδίδεται μια ισοδύναμη συχνότητα στη μέθοδο TSDC, ως η συχνότητα στην οποία θα εμφανιζόταν μέγιστο στις διηλεκτρικές απώλειες, σε ένα ισόθερμο πείραμα, για θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία μέγιστου των TSDC. Όταν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου Arrhenius, προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{i\sigma} = \frac{1}{2\pi} \frac{bW}{kT_M^2}, \quad (3.10)$$

$$\text{όπου : } \omega_{i\sigma\tau} = 2\pi f_{i\sigma\tau} = 1$$

Ενώ για θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τύπου VTF, προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{i\sigma} = \frac{bB}{2\pi(T_m - T_0)^2}. \quad (3.11)$$

Για τυπικές τιμές των παραμέτρων, έχει υπολογισθεί ότι: $f_{i\sigma} = 10^{-4} - 10^{-2}$ Hz. Συχνά χρησιμοποιείται, ως ισοδύναμη συχνότητα, η τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100 sec, δηλαδή $f_{i\sigma} = 1.6$ mHz.

Σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, η μέθοδος TSDC υπερέχει, ως προς την ευαισθησία και τη διακριτική ικανότητα. Η ευαισθησία της μεθόδου επιτυγχάνεται με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα, τα οποία ανιχνεύουν πολύ ασθενή ηλεκτρικά σήματα, σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοκρασία, όπου διεξάγεται το πείραμα. Η μεγάλη διακριτική ικανότητα οφείλεται στη μικρή ισοδύναμη συχνότητα που χαρακτηρίζει τη μέθοδο. Το μέσο εύρος των μηχανισμών αποκατάστασης ελαττώνεται με τη μείωση της συχνότητας ω , με την οποία μελετώνται. Έτσι με τη μέθοδο TSDC επιτυγχάνεται διαχωρισμός διαφόρων μηχανισμών, στη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου, οι οποίοι αλληλο-καλύπτονται στα κλασικά πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας [14].

3.4 . Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

3.4.1. Μέθοδος

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάσουν απότομες μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών

και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης [13]. Έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, χαρακτηρίζονται από τα εξής γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

- Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούν και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ή βηματικά).
- Οι ρυθμοί θέρμανσης που μπορούν να επιτευχθούν είναι περίπου 0.3-320 K/min.
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου (~ 0.1-10 mg).
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται και μπορεί να μεταβληθεί εύκολα.
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μίας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες.

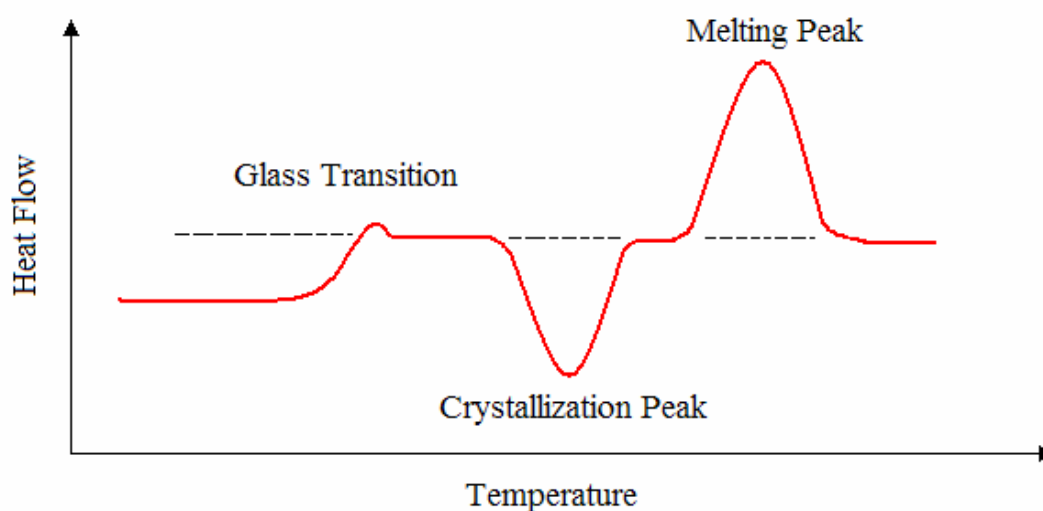
Το βασικό μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν *μακροσκοπικά μεγέθη*, σε αντιδιαστολή με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος της *Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης* (Differential Scanning Calorimetry - DSC).

3.4.2. Λειτουργία της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

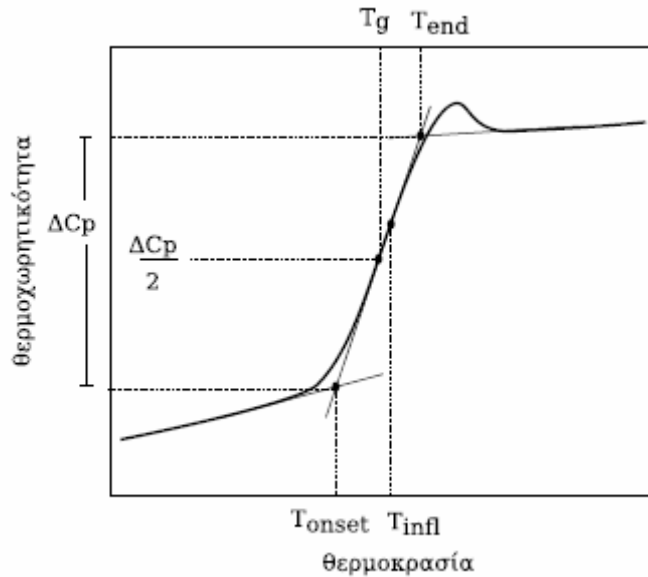
Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα κατά τη θέρμανση ή ψύξη, σε μία επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια, με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού

θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του, ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροή θερμότητας, που απαιτεί ο υποδοχέας με το δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικώς από τη διάταξη DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.4 Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας.

Από μια συσκευή DSC λαμβάνουμε ένα θερμόγραμμα (Σχήμα 3.4), η οποία συσκευή είναι βασισμένο στην αντιστάθμιση ισχύος για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Το δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης προσεγγίζεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Για να επιτευχθεί η διατήρηση της θερμοκρασίας ίδια με αυτή του υλικού αναφοράς, απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό, λόγω της ενδόθερμης διαδικασίας που λαμβάνει χώρα. Στη συνέχεια κανονικοποιούμε τον άξονα ροής ισχύος και έτσι μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας c_p . Η μεταβολή (σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη Δc_p . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος Δc_p .



Σχήμα 3.5. Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού της T_g [7].

Το πολυμερές *κρυσταλλώνεται* (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (*εξώθερμη διαδικασία*). Στην περίπτωση αυτή η ροή θερμότητας στο υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c . Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται η *τήξη κρυσταλλικότητας* (melting), η οποία είναι μία *ενδόθερμη διαδικασία* και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης ΔH_m . Η εξίσωση που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3.12)$$

όπου C_s και C_r οι θερμοχωρητικότητες και T_s και T_r οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντιστοίχως. Ο παράγοντας R είναι η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό δείγμα και του περιβάλλοντος.

Επίσης, εάν είναι γνωστή η τιμή ΔH_m του 100% κρυσταλλικού υλικού, τότε μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του *βαθμού κρυσταλλικότητας* του πολυμερούς:

$$X_c = \frac{\Delta H_{m, polymer}}{\Delta H_{m, 100\% crystal}} \quad (3.13)$$

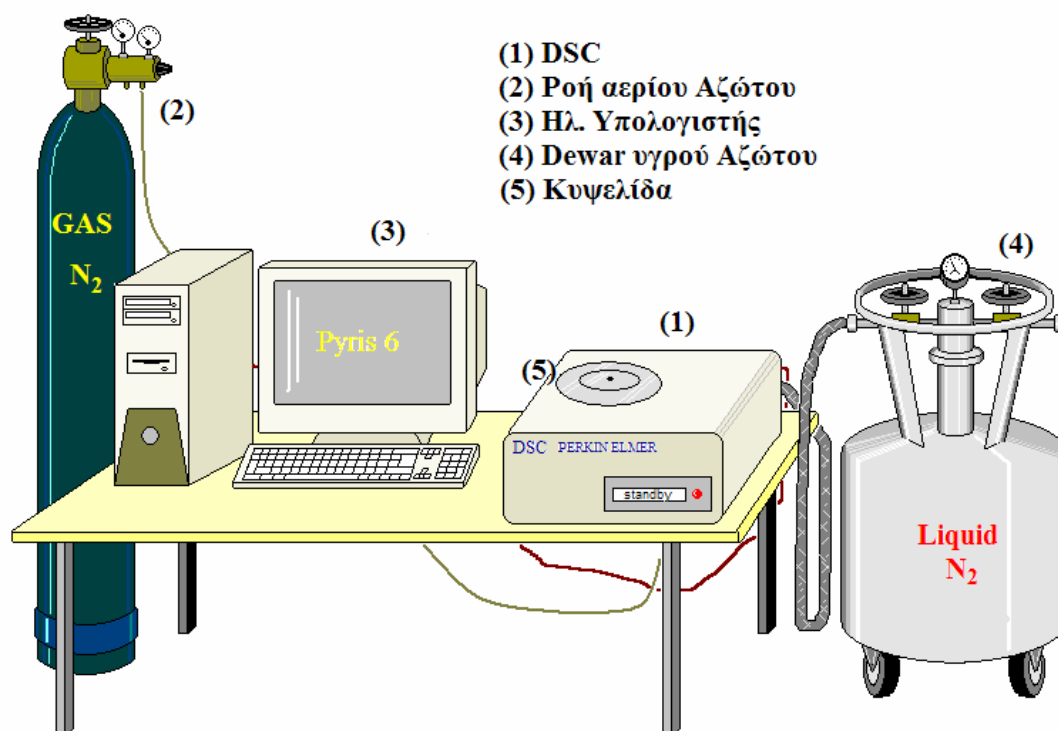
Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μικρή μάζα των δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση DSC, συνεπάγεται γρήγορη απόκριση των υλικών στις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που επιτρέπει την παραδοχή ότι τα δύο δοκίμια βρίσκονται κάθε στιγμή στην ίδια θερμοκρασία.

3.4.3. Πειραματική διάταξη

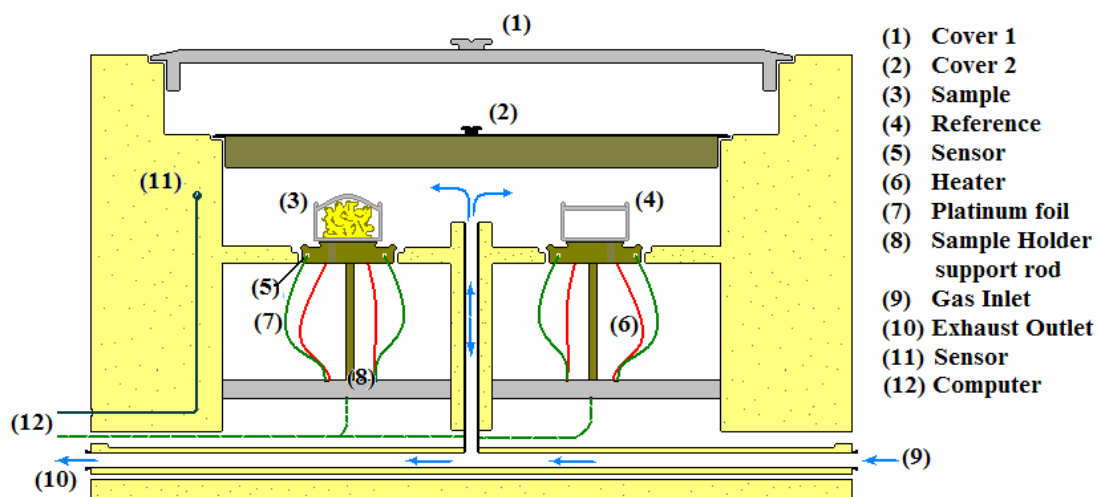
i. Συσκευή Pyris 6 DSC, της εταιρίας Perkin Elmer. Αυτή περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου (Cr-10%, Ni-90%) και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια $\pm 2\%$. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι -120 έως 450°C και η μέγιστη διαφορική θερμική ισχύς, που δύναται να παρέχει, είναι $\pm 250 \text{ mW}$.

ii. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (Pyris Software for Windows), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί, ότι η συγκεκριμένη διάταξη προσφέρεται ιδιαίτερος για ισόθερμες μετρήσεις και μετρήσεις ταχείας ψύξης, στις οποίες αξιοποιούνται οι διαδικασίες quenching και annealing.

iii. Παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου. Αυτές χρησιμοποιούνται για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμίων.



Σχήμα 3.6 Πειραματική διάταξη DSC



Σχήμα 3.7 Κοψελίδα μέτρησης DSC

4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν μια σειρά νανοσύνθετων υλικών, βασισμένων στον πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA), μοριακού βάρους 48.600 gr/mol. Κατά την Παρασκευή των υλικών, εισήχθησαν και διασπάρθηκαν καλά στην πολυμερική μήτρα κεραμικά νανοσωματίδια Πυριτίας (silica – SiO₂). Τα συγκεκριμένα υλικά παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο έρευνας των πολυμερών στη Δρέσδη της Γερμανίας (Leibniz-Institut für Polymerforschung, (IPF) Dresden e.v.). Παρασκευάστηκαν και μορφοποιήθηκαν από την ερευνητική ομάδα της Dr. Doris Pospiech [13-14].

Κεραμικά νανοσωματίδια με τεχνικές λύματος-πήκτης. Στις αρχές της δεκαετίας του 1980 αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος για την Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών, βασιζόμενη στην μέθοδο του λύματος πήκτη (Sol-Gel) [2,4,14]. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή (μακροσκοπικών) κεραμικών και γυαλιών και προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις παραδοσιακές τεχνικές παρασκευής των υλικών αυτών, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που πραγματοποιείται. Με την εφαρμογή της τεχνικής αυτής επιτυγχάνεται η άμεση παρασκευή και καλή διασπορά στην πολυμερική μήτρα των νανοσωματιδίων (πυριτία, αλουμίνιο, τιτανία, ζirkόνια).

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά με πολυμερική μήτρα δίκτυο πολυδιμεθυλοσιλοξανίου, αλλά επεκτάθηκε και σε άλλα ελαστομερή και θερμοπλαστικά. Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η πολύ καλή διασπορά των σωματιδίων που επιτυγχάνεται, καθώς, επίσης, και η ευελιξία που προσφέρει. Μεταβάλλοντας τις συνθήκες της αντίδρασης κατά την οποία παράγονται τα εγκλείσματα (θερμοκρασία, PH, υγρασία), μπορεί να ρυθμιστεί το μέγεθος των σωματιδίων και η μορφολογία του υλικού [7,12].

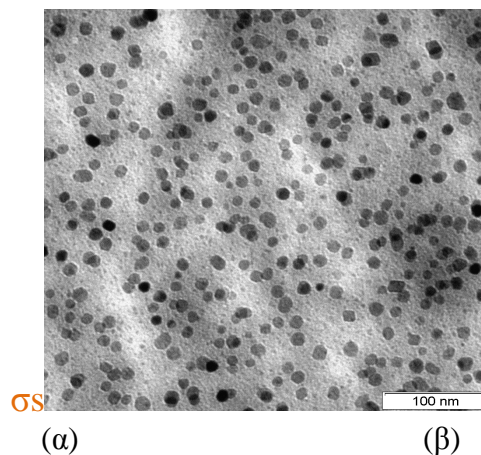
4.1. Διαδικασία παρασκευής υλικών

Τα δοκίμια μας έχουν παρασκευαστεί με την μέθοδο του αλυσωτού πολυμερισμού ή ελευθέρων ριζών (radical polymerization) και πρόκειται για το εμπορικό PMMA, μοριακού βάρους 48.600 gr/mol που είναι ατακτικό. Στη συνέχεια στην μήτρα PMMA εισάγονται εγκλείσματα πυριτίας (silica – SiO₂). Μέσω της διαδικασίας Sol-Gel, με τρεις παραλλαγές: I,II,III που περιγράφονται ακολούθως. Τα υλικά, επίσης, τα έχουμε υποβάλει στη διαδικασία και θερμικής ανόπτυσης (annealing).

Στόχος μας είναι η μελέτη της επίδρασης της πυριτίας και της μεθόδου παρασκευής στη μοριακή κινητικότητα (υαλώδης μετάβαση) και στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης του πολυμερούς, καθώς και η γενικότερη επίδραση των εγκλεισμάτων στη δομή και τις ιδιότητες του πολυμερούς [5, 7, 12].

Πίνακας της σειράς υλικών που μελετήθηκαν

PMMA
PMMA_I
PMMA_II_80 °C
PMMA_II_140 °C
PMMA_III
PMMA_III 11,1%
PMMA_III I_14,7%
PMMA_II_14,7%_140 °C
PMMA_ 22,3%
PMMA_ 22,4%
PMMA_II_34,3%_80 °C
PMMA_II_34,3%_140 °C
PMMA_III_34,3%



Σχήμα 4.1 Εικόνες TEM Μικροσκοπική ανάλυση του PMMA_III 11,1% α) 100 μm β) 100nm [14]

4.2. Τεχνικές Παρασκευής

1ος τρόπος

1. Αντίδραση Sol Gel (40 °C)
2. Αφαίρεση του THF με χρήση ροτοβάπορα
3. Ξήρανση στους 40 °C υπό κενό για 6 h
4. Θέρμανση στους 80 °C υπό κενό για 4x24 h (96h)-(αφαίρεση THF)
5. Παρασκευή λεπτών φιλμ με χρήση θερμοπρέσας.

2ος τρόπος

1. Αντίδραση Sol Gel (40 °C)
2. Αφαίρεση του THF με χρήση ροτοβάροπα
3. Θέρμανση στους 80 °C υπό κενό για 4x24h (αφαίρεση THF)
4. Δημιουργία διαλύματος με διαλύτη THF (2η φορά)
5. Αφαίρεση του THF με χρήση ροτοβάροπα
6. Ξήρανση στους 40 °C υπό κενό για 6 h
7. Παρασκευή των λεπτών φίλμ με χρήση θερμοπρέσας

3ος τρόπος

1. Αντίδραση Sol Gel (40 °C)
2. Αφαίρεση THF με χρήση περιστροφικού ξηραντήρα
3. Ξήρανση στους 40 °C υπό κενό για 6 h
4. Παρασκευή των λεπτών φίλμ με χρήση θερμοπρέσας

5. Πειραματικές μετρήσεις-Επεξεργασία

5.1 Μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης – DSC

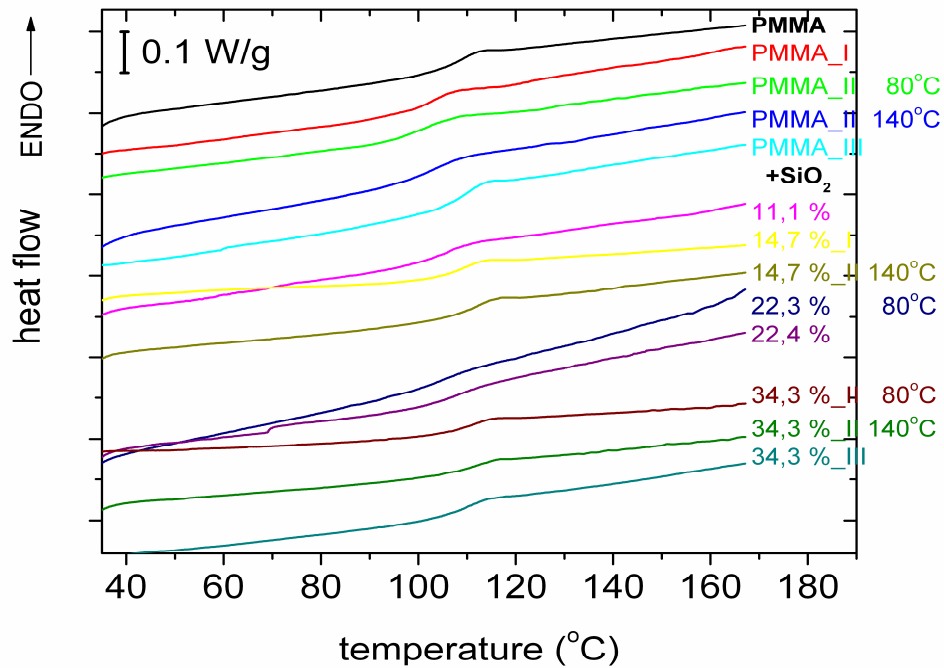
Η διαδικασία που ακολουθήσαμε στα υλικά μας περιλαμβάνει δύο κύκλους μέτρησης. Στον πρώτο κύκλο μέτρησης, που περιλαμβάνει την θέρμανση από την θερμοκρασία περιβάλλοντος ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) έως της θερμοκρασία $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, με ρυθμό θέρμανσης $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ανά λεπτό και, στη συνέχεια, την ψύξη στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ρυθμό ψύξης $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ανά λεπτό, όπου επιτυγχάνεται η αναίρεση της θερμικής ιστορίας των υλικών. Ακολούθως έχουμε το δεύτερο κύκλο μετρήσεων των υλικών που περιλαμβάνει την επανάληψη της παραπάνω διαδικασίας, έως τη θερμοκρασία $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα συγκριτικά θερμογράμματα (Σχήμα 5.1).

Διαπιστώνουμε λοιπόν αρχικά ότι σε όλα τα υλικά, παρατηρείται υαλώδης μετάβαση. Με τη βοήθεια του προγράμματος Pyris 6, κατεγράφησαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στα προηγούμενα (Σχήμα 3.5). Επίσης, υπολογίσθηκαν οι τιμές για το βήμα ειδικής θερμότητας της υαλώδους μετάβασης Δc_p . Τα αποτελέσματα που καταγράφονται αναλυτικά στον ΠΙΝΑΚΑ I. Στο διάγραμμα DSC1 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα για όλα τα υλικά που μετρήθηκαν, για το καθαρό εμπορικό PMMA, PMMA που έχει υποστεί διαδικασίες I, II, III, annealing στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ και στα υλικά που έχουμε εισάγει εγκλείσματα πυριτίας SiO_2 σε περιεκτικότητες 11,1% , 14,7% , 22,3% ,22,4%, και 34,3%. Στο διάγραμμα (Σχήμα 5.1) παρατηρείται μια αποτύπωση, από τους $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $170\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρατηρούμε ότι τα φαινόμενα υαλώδους μετάβασης συμβαίνουν στην περιοχή θερμοκρασιών από $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

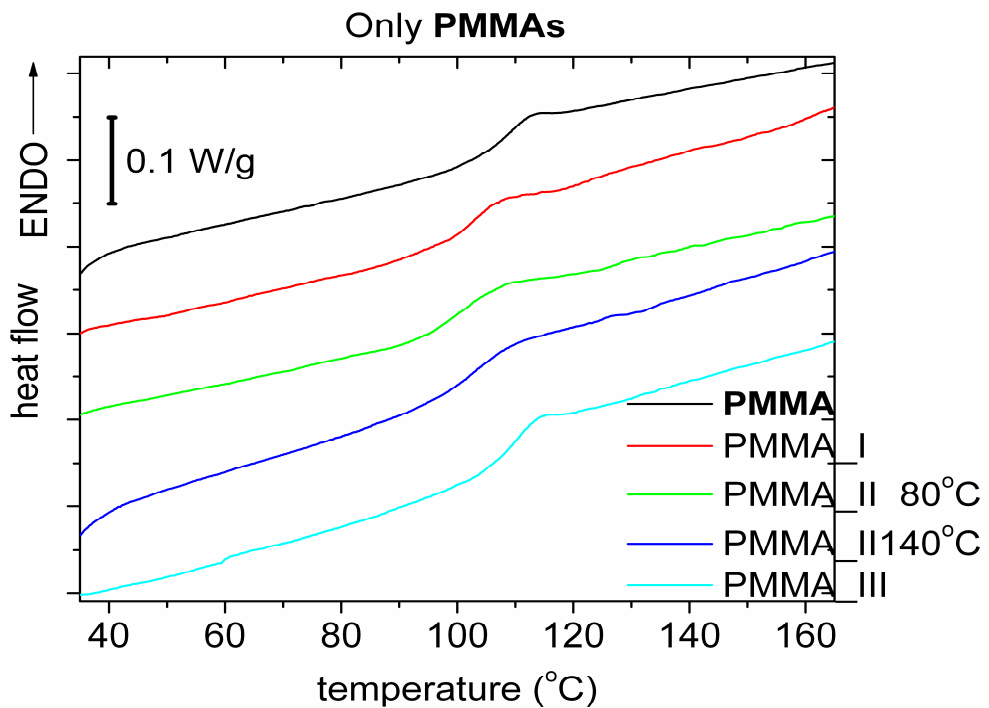
Στο σχήμα 5.2 έχουμε το συγκριτικό θερμογράμμα για το καθαρό PMMA, καθώς επίσης και για το PMMA που έχει υποστεί χημεία I, II, III και annealing στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ αλλά δεν έχουμε προσμίξεις πυριτίας SiO_2 . Η υαλώδης μετάβαση παρατηρείται στην περιοχή $100\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ένα στοιχείο που εξάγουμε από την μελέτη του διαγράμματος είναι ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης χαμηλώνει, εκτός του εμπορικού PMMA όταν αυτό υπόκειται σε χημική επεξεργασία I, II, ενώ ανεβαίνει στην περίπτωση της διαδικασίας III. Δηλαδή παρατηρείται μια επιτάχυνση εμφάνισης του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης.

Στο Σχήμα 5.3 έχουμε το συγκριτικό θερμογράμμα για το PMMA και το PMMA που έχουμε εισάγει πυριτία SiO_2 σε περιεκτικότητες 11,1% , 14,7% , 22,3%, και 34,3%. Η προσθήκη εγκλείσματος φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη

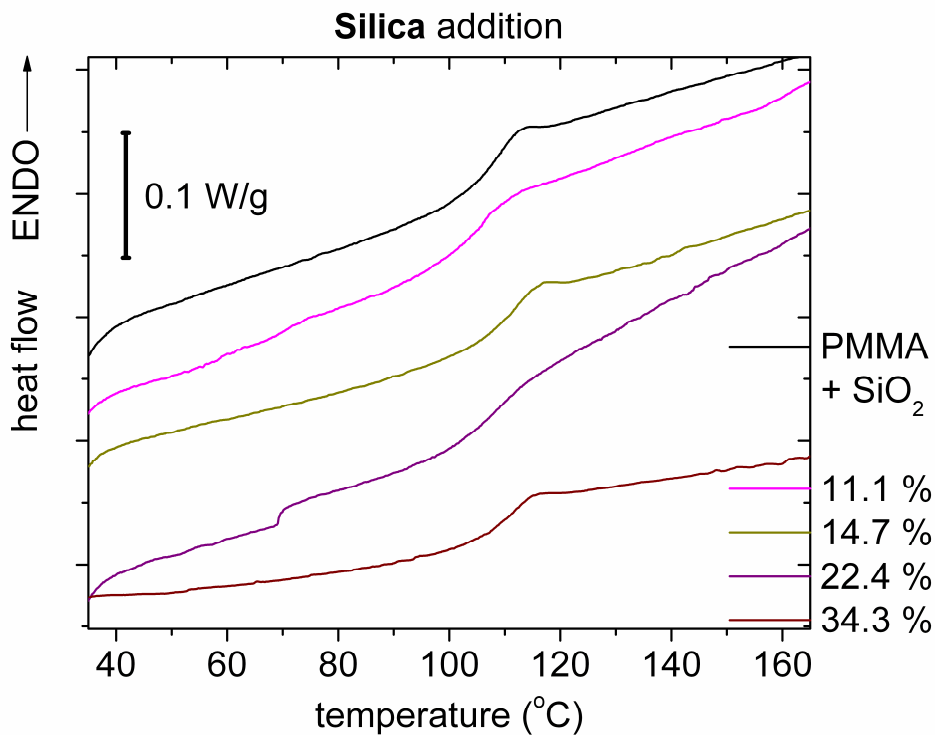
μορφή υαλώδους μετάβασης στα θερμογράμματα DSC, όπως θα παρατηρήσουμε και στον Πίνακα 5.1 όπου παρατηρείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.



Σχήμα 5.1 Συγκριτικό θερμογράμμα των μετρήσεων όλων των υλικών που μελετήθηκαν

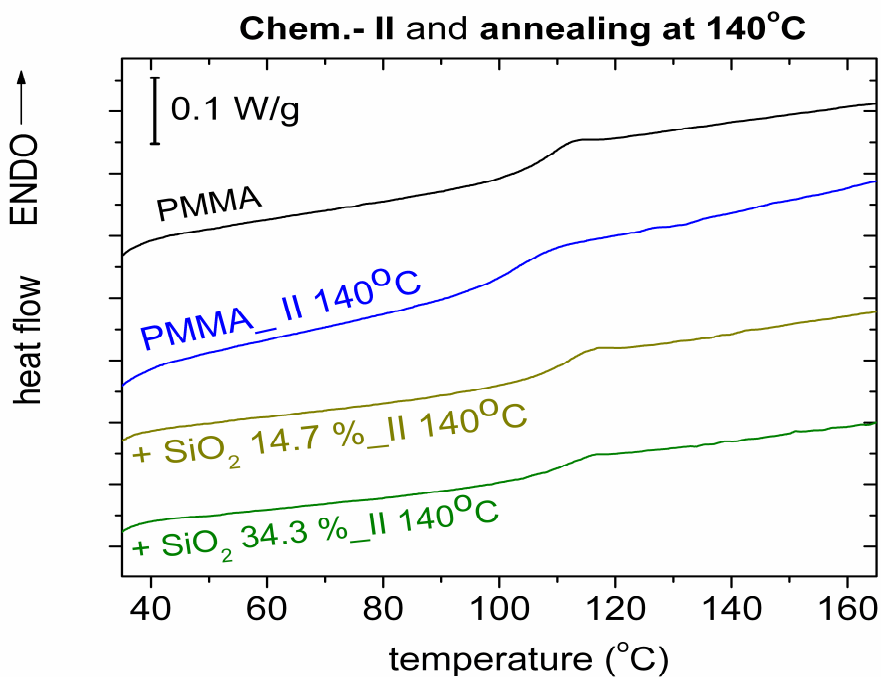


Σχήμα 5.2 Συγκριτικό θερμογράμμα DSC για PMMA χωρίς προσμίξεις SiO₂, αλλά και PMMA που έχει υποστεί χημεία I,II,III και annealing στους 80 °C και 140 °C



Σχήμα 5.3 Συγκριτικό θερμόγραμμα για PMMA χωρίς προσμίξεις SiO₂, και προσμίξεις 11,1%,14,7% , 22,4 %και 34,3 % SiO₂

Στη συνέχεια παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3 ένα συγκριτικό θερμόγραμμα DSC4 των : καθαρού PMMA, PMMA που έχει υποστεί annealing στους 140 °C και χημεία II, με διάφορες περιεκτικότητες πυριτίας.



Σχήμα 5.4 Συγκριτικό θερμόγραμμα καθαρού PMMA ,με PMMA με annealing στους 140 οC και περιεκτικότητες 14,7 % και 34,3 % σε SiO₂

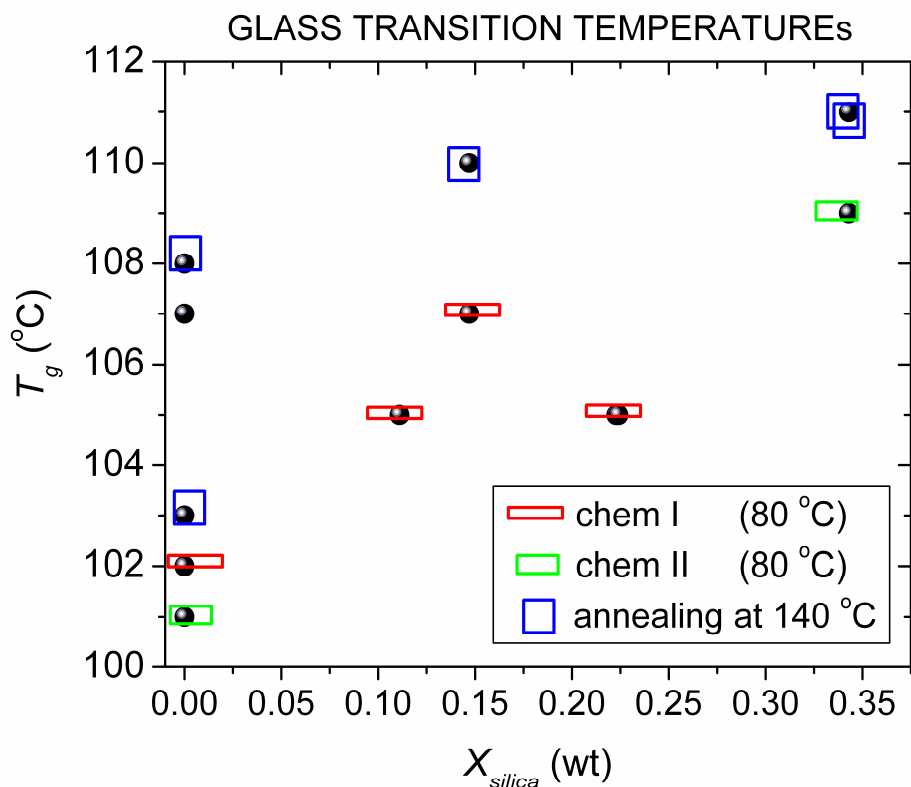
Ακολουθώς έχουμε τον πίνακα με τα χαρακτηριστικά των υλικών, όπως η περιεκτικότητα του πολυμερούς σε πυριτία SiO₂ και μεγέθη και χαρακτηριστικά των υλικών που μετρήθηκαν: θερμοκρασία έναρξης της υαλώδους μετάβασης, η θερμοκρασία ολοκλήρωσης του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης, η μεταβολή στην ειδική θερμότητα καθώς και η κανονικοποιημένη μεταβολή της ειδικής θερμότητας, δηλαδή όταν την υπολογίζουμε μόνο ως προς την κατά βάρος περιεκτικότητα (w.t) σε πολυμερές [14].

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι
ΒΑΣΙΚΑ ΕΞΑΧΘΕΝΤΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΟΥ DSC

(⁰ C)	X _{si} lica	X _{poly}	T _{on} (⁰ C)	T _{end} (⁰ C)	ΔT (⁰ C)	T _g (⁰ C)	ΔC _p (J/g ⁰ C)	ΔC _{p,norm} (J/g ⁰ C)
PMMA	0	1	104	111	7	107	0.242	0.242
PMMA_I	0	1	99	106	7	102	0.24	0.24
PMMA_II_80 ⁰ C	0	1	96	106	10	101	0.288	0.288
PMMA_II_140 ⁰ C	0	1	97	108	11	103	0.282	0.282
PMMA_III	0	1	105	112	7	108	0.307	0.307
11,1%	0.1 11	0.889	101	109	8	105	0.287	0.32283
I_14,7%	0.1 47	0.853	105	111	6	107	0.245	0.28722
II_14,7%_140 ⁰ C	0.1 47	0.853	108	114	6	110	0.203	0.23798
22,3%	0.2 23	0.777	101	109	8	105	0.13	0.16731
22,4%	0.2 24	0.776	102	113	11	105	0.217	0.27964
II_34,3%_80 ⁰ C	0.3 43	0.657	105	114	9	109	0.211	0.32116
II_34,3%_140 ⁰ C	0.3 43	0.657	107	116	9	111	0.166	0.25266
III_34,3%	0.3 43	0.657	106	114	8	111	0.242	0.36834

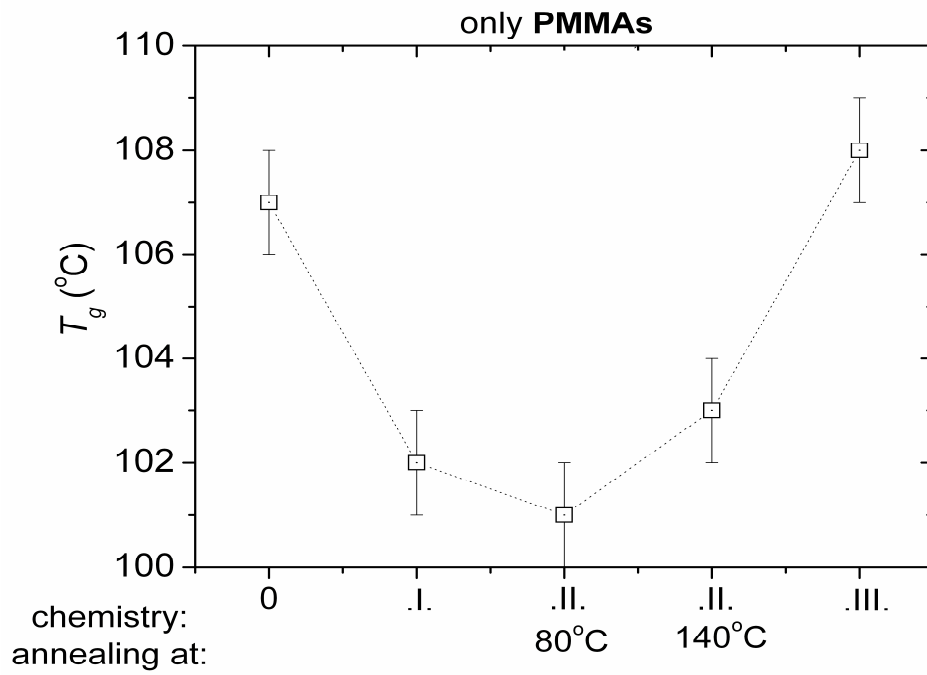
Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες της υαλώδους μετάβασης T_g για τα υλικά που έχουμε υποβάλλει σε χημεία I, II, και annealing στους 80⁰C και 140⁰C. Μια αρχική παρατήρηση που κάνουμε είναι ότι τα υλικά που έχουν υποστεί την χημεία I και II, εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης καθώς η περιεκτικότητα σε πυριτία αυξάνει. Η προσθήκη εγκλείσματος οδηγεί, γενικά, σε αύξηση της T_g. Τα δοκίμια που έχουν υποστεί annealing στους 140⁰C έχουν 2-6⁰C υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Μια πιθανή εξήγηση που μπορεί να δοθεί είναι ότι με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας

annealing στους 140 °C, έχει εξατμιστεί εναπομένον διαλύτης που πιθανόν δρα ως πλαστικοποιητής που επιταχύνει την υαλώδη μετάβαση [3,5].



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g , σε σχέση με την χημεία που έχουν υποστεί και την θερμοκρασία annealing

Στο Σχήμα 5.6 έχουμε το διάγραμμα που απεικονίζεται η σχέση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g με την χημεία και την θερμοκρασία annealing, όπου παρατηρούμε πάλι ότι μετά την υποβολή του πολυμερούς σε annealing στους 140 °C, αυξάνει η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, πράγμα που μπορεί να εξηγηθεί από την πιθανή εξάτμιση του διαλύτη στην υψηλότερη θερμοκρασία. Στον Πίνακα παρουσιάζεται η εξάρτηση της κανονικοποιημένης μεταβολής της ειδικής θερμότητας με την περιεκτικότητα πυριτίας των πολυμερών. Η μεταβολή σε αυτό το μέγεθος είναι μη συστηματική και δεν είναι ασφαλής η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



Σχήμα 5.6 Διάγραμμα θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης T_g με υλικά με χημεία .I,II,III και annealing στους 140 °C

5.2 Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης

Οι μετρήσεις με την τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης στο εμπορικό PMMA καθώς και τις διάφορες παραλλαγές του, πραγματοποιήθηκαν στην αντίστοιχη διάταξη TSDC του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής. Οι συνθήκες μέτρησης ήταν σύμφωνες με το πρωτόκολλο λειτουργίας του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας και καθορίζονταν από τις εξής παραμέτρους :

- 1) Θερμοκρασία πόλωσης, $T_p = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για όλα τα υλικά. Λίγο υψηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όπως αυτή καταγράφηκε από τις μετρήσεις θερμιδομετρίας.
- 2) Η τάση πόλωσης, V_p , αρχικώς ήταν 100V
- 3) Χρόνος πόλωσης, t_p , σύμφωνα με το πρωτόκολλο του εργαστηρίου διατηρήθηκε σταθερός στα 5 λεπτά.
- 4) Ρυθμός ψύξης: $dT/dt = -10\text{ d/s}$.
- 5) Ρυθμός θέρμανσης: $b = 3\text{ d/s}$.
- 6) Θερμοκρασίες αποπόλωσης: από 150 έως 130 $^{\circ}\text{C}$.

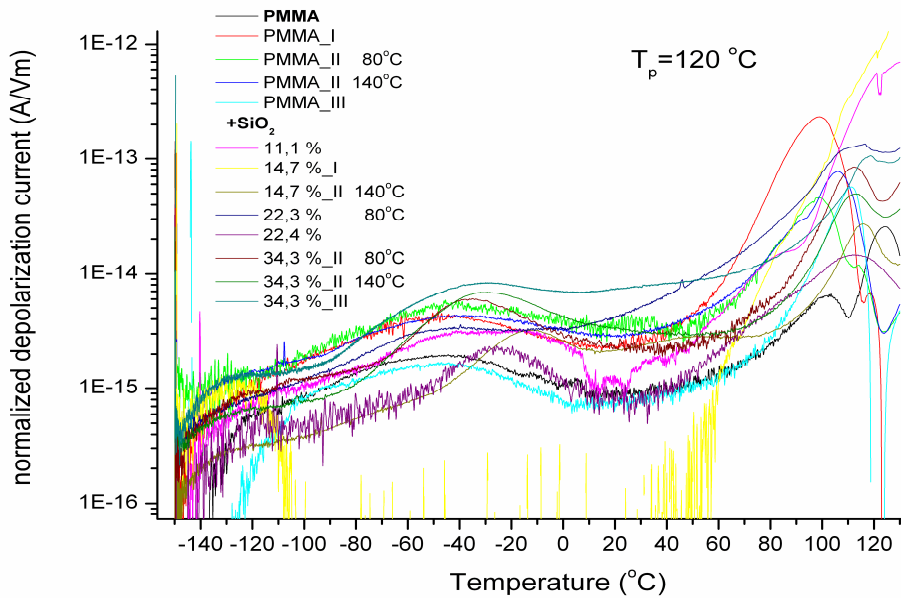
Οι μετρήσεις ελήφθησαν στο θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 130 $^{\circ}\text{C}$, όπου εντοπίζονται συνήθως τρεις μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης. Έτσι παίρνουμε τα διαγράμματα όπου φαίνεται η σχέση του κανονικοποιημένου ρεύματος αποπόλωσης ως προς το ηλεκτρικό πεδίο του πυκνωτή και της θερμοκρασίας .

Στο Σχήμα 5.7 έχουμε το συγκριτικό θερμόγραμμα αποπόλωσης για όλα τα υλικά στο εύρος θερμοκρασιών -150 έως 130 $^{\circ}\text{C}$. Αρχικά παρατηρούμε τους δευτερεύοντες μηχανισμούς, που εκφράζουν την τοπική αποκατάσταση τμημάτων μικρής κλίμακας της πολυμερικής αλυσίδας ή περιστροφικές κινήσεις των πλευρικών της ομάδων.

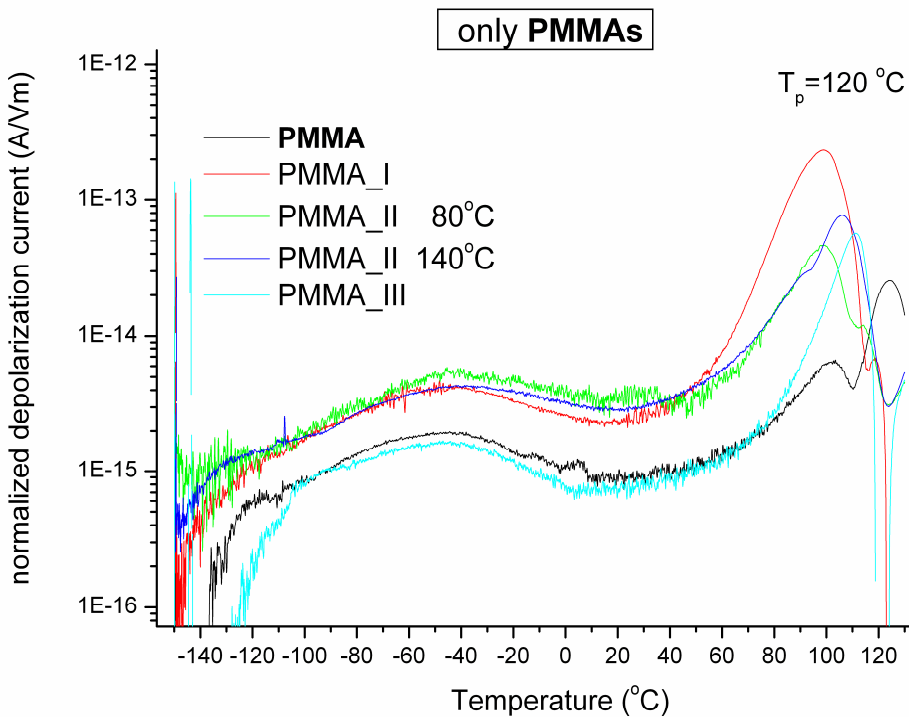
Στην περιοχή -130 με -110 $^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ο μηχανισμός γ . Στην περιοχή -70 με 0 $^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ο μηχανισμός β . Η προέλευση αυτών θα συζητηθεί παρακάτω στην ενότητα 5.3. Στην περιοχή θερμοκρασιών 90 με 120 $^{\circ}\text{C}$ παρατηρούνται οι κορυφές που αντιστοιχούν στον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης ή μηχανισμό α που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς [3,7]. Ο μηχανισμός αυτός εκφράζει την αποκατάσταση (επανατακτοποίηση) τμημάτων μεγάλης κλίμακας των πολυμερικών αλυσίδων. Πρόκειται για την συνεργασιακή κίνηση των αλυσίδων καθώς, το υλικό θερμαινόμενο, μεταβαίνει από την άκαμπτη υαλώδη φάση του στην ελαστική κομμωδή [1]. Η ισχυρή άνοδος του ρεύματος αποπόλωσης άνοδος σε μεγάλες θερμοκρασίες, σχετίζεται πιθανώς με φαινόμενα πρωτονιακής αγωγιμότητας που οφείλονται στην μεγάλη κινητικότητα των μακρομορίων [12].

Φαινόμενα που εντείνονται με την παρουσία νερού και επηρεάζουν άμεσα την ένταση και την θερμοκρασία αποκατάστασης του μηχανισμού α . Η αγωγιμότητα είναι δυνατό να ενισχυθεί (ως προς την ένταση) ή και να υπερκαλύψει τον μηχανισμό α .

Στο Σχήμα 5.8 έχουμε ένα συγκριτικό θερμόγραμμα του εμπορικού PMMA, PMMA χωρίς προσμίξεις, που το έχουμε υποβάλει σε χημεία I,II,III και σε annealing στους 80 και 140 °C. Δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές μεταξύ τους εκτός από το PMMA I.

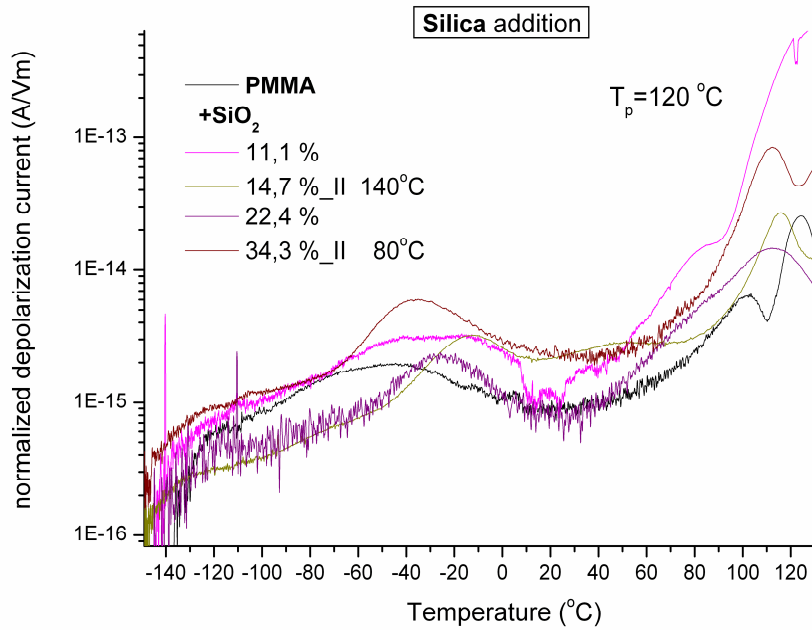


Σχήμα 5.7. Συγκριτικό θερμόγραμμα αποπόλωσης όλων των υλικών που μετρήθηκαν

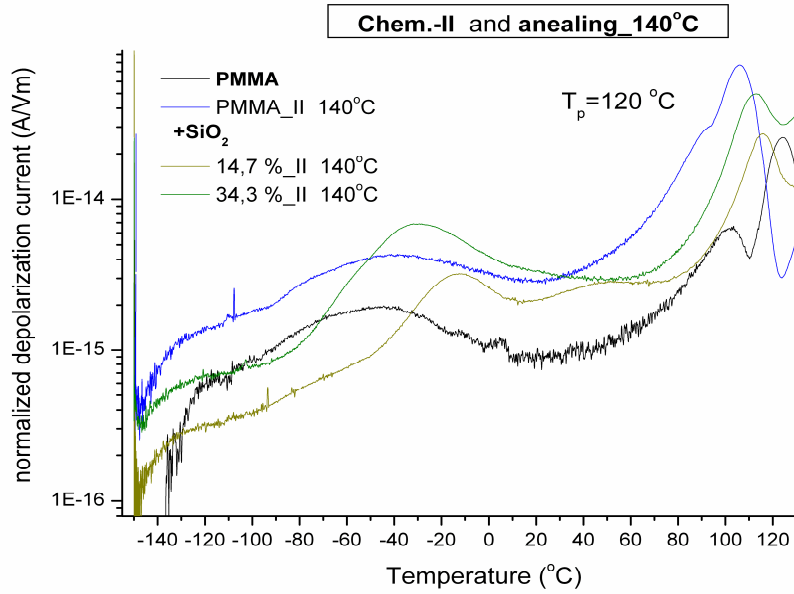


Σχήμα 5.8 Συγκριτικό θερμόγραμμα αποπόλωσης των PMMA χωρίς προσμίξεις SiO₂

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό θερμόγραμμα του εμπορικού PMMA και PMMA με προσμίξεις πυριτίας SiO₂. Παρατηρούμε ότι στις μεγάλες περιεκτικότητες πυριτίας αυξάνει η ένταση του μηχανισμού β (-80 έως 0 °C και γίνεται πιο διακριτός. Το ίδιο γίνεται αντιληπτό και για τον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης α.



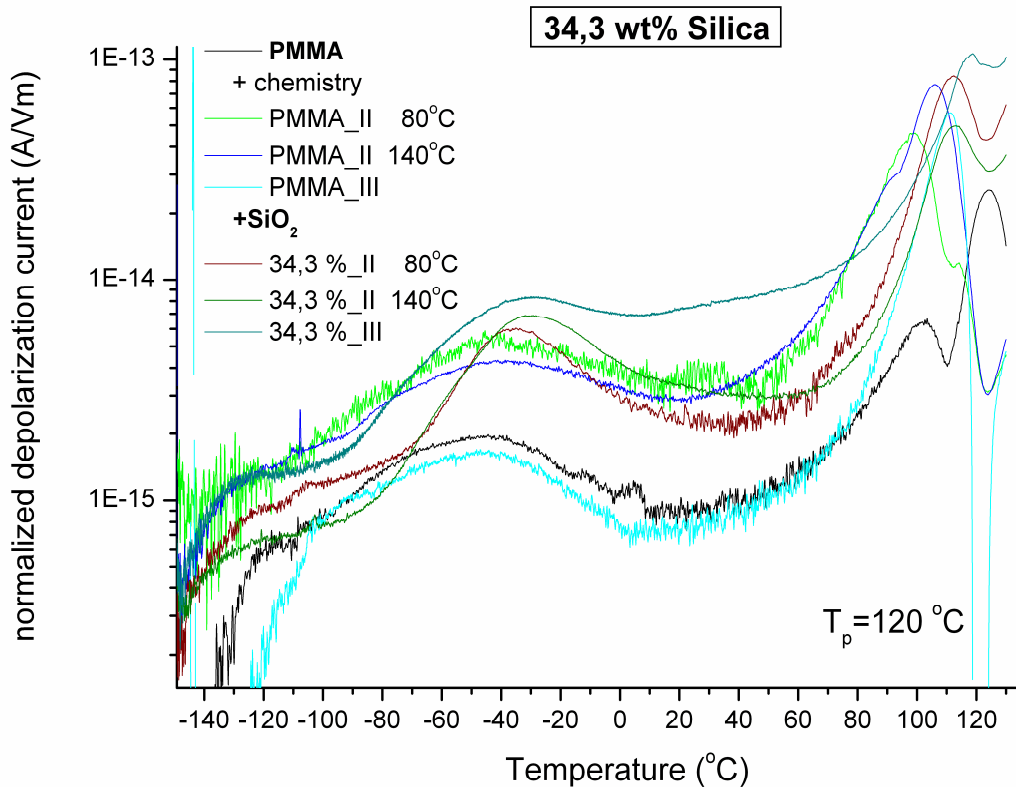
Σχήμα 5.9 Συγκριτικό θερμόγραμμα αποπόλωσης PMMA, με PMMA διαφόρων περιεκτικότητων SiO₂



Σχήμα 5.10 Συγκριτικό θερμόγραμμα καθαρού PMMA με PMMA που έχει υποστεί χημεία II και annealing στους 140 °C

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται το συγκριτικό θερμόγραμμα μεταξύ του καθαρού PMMA και αυτού που έχει υποστεί χημεία και annealing στους 140 °C. Παρατηρούμε ότι, πάλι, σε υψηλές περιεκτικότητες αυξάνει η ένταση και η θερμοκρασία μεγίστου του μηχανισμού β .

Στο συγκριτικό θερμόγραμμα του Σχήματος 5.11, μεταξύ του καθαρού PMMA και του πολυμερούς που το έχουμε υποβάλει σε χημεία II ,III και annealing στους 80 και 140 °C,καθώς επίσης και του PMMA με 34,3 % περιεκτικότητα σε πυριτία.



Σχήμα 5.11 Συγκριτικό θερμόγραμμα για PMMA με χημεία I,II, annealing και περιεκτικότητα 34,3 % SiO₂ 80 και 140 °C .

Από την μελέτη του Σχήματος 5.11 συμπεραίνουμε ότι καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα της πυριτίας SiO₂ αυξάνει η ένταση του μηχανισμού αποκατάστασης β. Το ίδιο παρατηρείται καθώς αυξάνει η θερμοκρασία annealing, πιθανά λόγω εξάτμισης του διαλύτη.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι περιεκτικότητες του πολυμερών, της πυριτίας κάθε πολυμερούς ,τις θερμοκρασίες που έχουμε εκτιμήσει ότι πραγματοποιούνται οι μηχανισμοί αποκατάστασης α , β και γ , καθώς και το μέγεθος Δε, που χαρακτηρίζει την συνεισφορά της κορυφής των α θερμορευμάτων αποπόλωσης στη στατική διηλεκτρική σταθερά και υπολογίζεται από τη σχέση

$$\Delta\epsilon = \frac{P_e(T_p)}{\epsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\epsilon_0 E_p S} = \frac{1}{b\epsilon_0 E_p S} \int I(T') dT' . \quad (5.1)$$

όπου Q είναι το φορτίο αποπόλωσης, το οποίο είναι ανάλογο του εμβαδού του μηχανισμού. Το εμβαδόν αυτό προκύπτει από απλή ολοκλήρωση του θερμογράμματος , S είναι το εμβαδόν του διηλεκτρικού και E_p το πεδίο πόλωσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙ ΒΑΣΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΘΟΟΥ TSDC

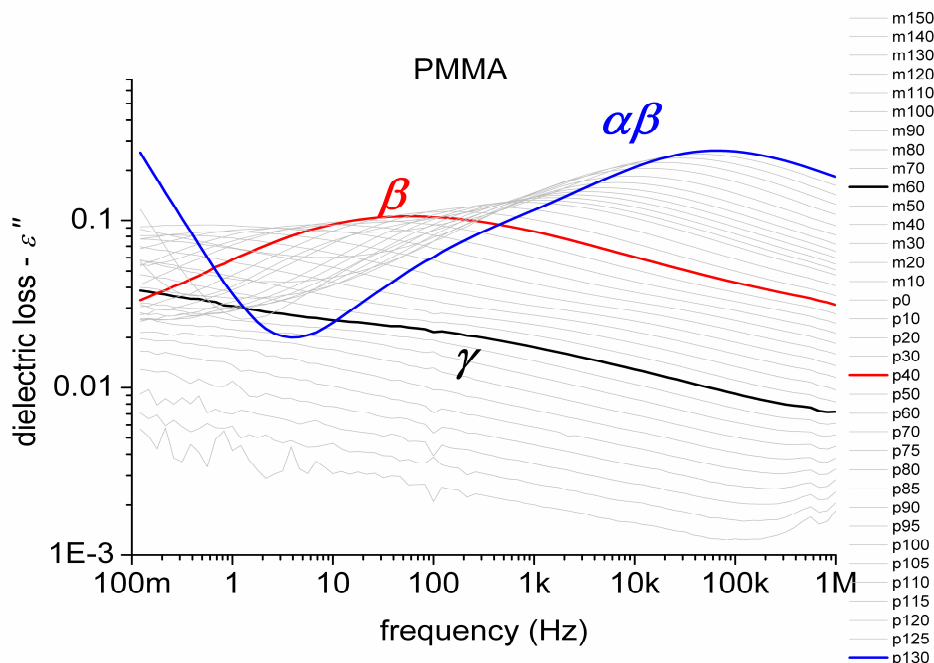
sample	code name	X_{silica}	X_{poly}	T_{γ} (°C)	T_{β} (°C)	T_{α} (°C)	Area (xE-10)	$\Delta\epsilon_a$	$\Delta\epsilon_{a,norm}$
PMMA	PMMA	0	1	-117	-45	101	-	-	-
PMMA_I_80	FN39bI	0	1	-	-48	99	7.28	4.66	4.66
PMMA_II_80	FN39bII80	0	1	-	-44	98	1.47	1.47	1.47
PMMA_II_140	FN39bII140	0	1	-	-38	106	2.15	2.15	2.15
PMMA_III_140	FN39bIII	0	1	-	-46	111	0.54	0.40	0.40
I_11,1%_80	FN192	0.111	0.889	-	-42	89	-	-	-
I_14,7%_I_80	FN37I	0.147	0.853	-125	-	111	-	-	-
II_14,7%_140	FN37II140	0.147	0.853	-122	-11	115	0.56	0.56	0.66
I_22,3%_80	FN880	0.223	0.777	-	-	-	-	-	-
I_22,4%_80	FN15	0.224	0.776	-	-30	111	1.28	0.82	1.06
II_34,3%_80	FN36II80	0.343	0.657	-	-36	112	1.83	1.83	2.79
II_34,3%_140	FN36II140	0.343	0.657	-	-29	113	1.33	1.33	2.02
III_34,3%_140	FN36III	0.343	0.657	-123	-29	118	2.55	1.87	2.85

Οι τιμές του θερμοκρασιακού μεγίστου του μηχανισμού α (T_{α}), η σχέση ως προς την χημική διαδικασία και την προσθήκη εγκλεισματος συμφωνούν με τις αντίστοιχες μεταβολές της θερμομετρικής θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης T_g λαμβάνοντας υπόψη την διαφορετική ισοδύναμη συχνότητα των δύο τεχνικών [7,12].

5.3. Τεχνική Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσομένου Πεδίου DRS

Πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις των δοκιμίων με τη μέθοδο της διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσομένου Πεδίου. Τα δοκίμια αρχικά ψύχθηκαν σε θερμοκρασία -150 °C και διεγέρθηκαν ισόθερμα με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου διαφόρων συχνοτήτων, από 0,1Hz έως 1 MHz. Η ψύξη πραγματοποιήθηκε με ρυθμό όπως και στις μετρήσεις TSDC, με σκοπό την επίτευξη συγκρίσιμης θερμικής μεταχείρισης. Καταγράφηκαν οι τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' , που αντιστοιχεί στο μέρος της ενέργειας που αποθηκεύεται στο πολυμερές, και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, που εκφράζει το ποσοστό της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα και το οποίο αξιοποιείται για να πραγματοποιηθούν οι κινήσεις αποκατάστασης μικρής και μεγάλης κλίμακας κατά την διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (προ της διεγέρσεως) σε μια επόμενη. Οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας γίνονται αντιληπτοί στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης της ηλεκτρικής πόλωσης. Αυτό το κομμάτι της

ενέργειας τελικώς χάνεται από το σύστημα και μετατρέπεται σε θερμότητα. Επίσης καταγράφεται από το λογισμικό του DRS η επαπτόμενη των διηλεκτρικών απωλειών, $\tan\delta$.



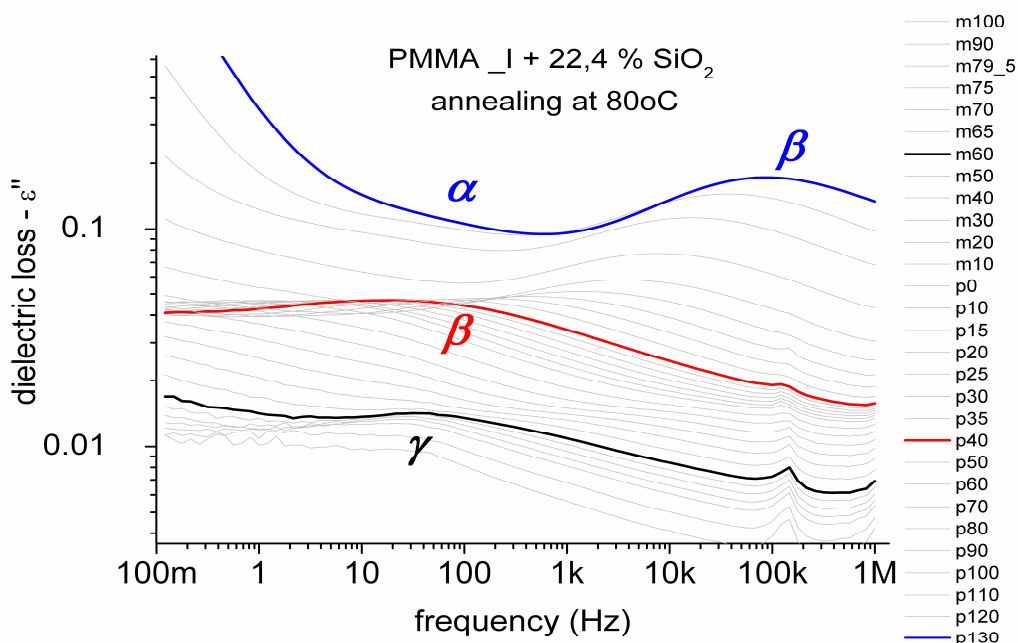
Σχήμα 5.12 Τυπικό Φάσμα DRS για το καθαρό PMMA

Στο Σχήμα 5.12 δίνεται ένα Τυπικό Φάσμα DRS όπου απεικονίζεται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς στην περιοχή 0,1 Hz έως 1 MHz, για θερμοκρασίες από -150 έως 130 °C, για το καθαρό PMMA. Στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες γίνονται αντιληπτοί οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης. Συγκεκριμένα, για θερμοκρασίες από -90 έως -70 °C μπορούμε να παρατηρήσουμε τον μηχανισμό αποκατάστασης γ , που οφείλεται στην περιστροφή τμήματος της πλευρικής ομάδας. Πιο συγκεκριμένα θεωρείται ότι οφείλεται στην περιστροφή της πλευρικής ομάδας CO-CH₃ γύρω από την κεντρική αλυσίδα του συνολικού μορίου ή στην περιστροφή της πλευρικής ομάδας CH₃, ομοίως, γύρω από τον χημικό δεσμό οξυγόνου που το συνδέει με την κύρια αλυσίδα [6,15]. Γενικά, πάντως, αξίζει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία ο γ μηχανισμός στο PMMA αναμένεται πάντα κάπως αδύναμος, καθώς η πλευρική ομάδα που τον παράγει είναι μικρής διπολικής ροπής. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, παρατηρούμε τον μηχανισμό αποκατάστασης β που εισέρχεται στους 0°C και παραμένει έως τους 40 °C.

Ο μηχανισμός αποκατάστασης β προκαλείται από την περιστροφή της πλευρικής ομάδας γύρω από τον δεσμό. Η πιο πιθανή προέλευσή του είναι η περιστροφή της πλευρικής COO-CH₃ γύρω από τον δεσμό υδρογόνου που την συνδέει με την κύρια αλυσίδα.

Ένα άλλο ιδιαίτερο φαινόμενο που παρατηρείται στο PMMA είναι ότι στις υψηλές θερμοκρασίες συμβαίνει μια συγχώνευση (merge) των α και β μηχανισμών σε έναν σύνθετο $\alpha\beta$ μηχανισμό, όπως ονομάζεται [6,15]. Παρατηρούμε ότι ο β μηχανισμός έχει πολύ μεγαλύτερη ένταση από τον α , γεγονός που οφείλεται στο ότι το μόριο COO-CH₃ που “γεννά” τον β μηχανισμό, φέρει ένα ισχυρότατο δίπολο, οπότε το υλικό ηρεμεί κυρίως μέσω του β μηχανισμού. Η συγχώνευση του α και του β μηχανισμού στις υψηλές θερμοκρασίες δείχνει ότι ίσως ο β μηχανισμός είναι σε κάποιο ποσοστό συνεργατικός.

Έχει επίσης αναφερθεί ότι η ενεργοποίηση αυτού του μηχανισμού δρα ως προάγγελος ή ακόμα ως εκκινήτης της αποκατάστασης του μηχανισμού α [16,17]. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι στην περιοχή των μικρών συχνοτήτων και των μεγάλων θερμοκρασιών παρουσιάζονται έντονα φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας, όπως σχολιάστηκε στα αποτελέσματα TSDC [18].

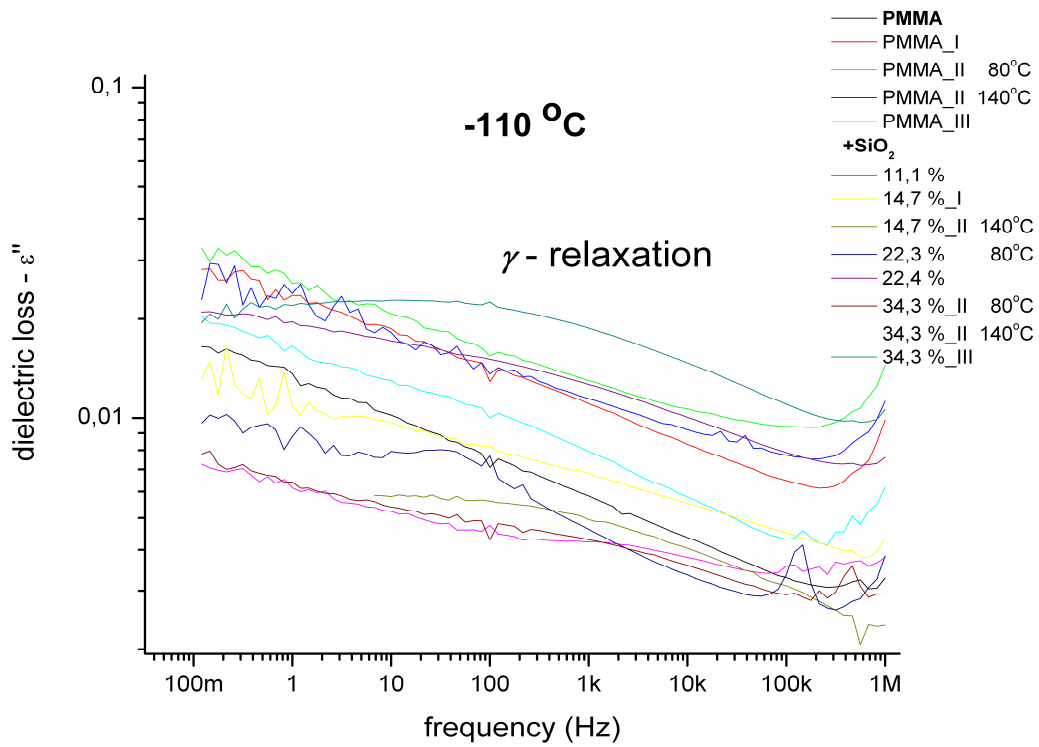


Σχήμα 5.13 Τυπικό Φάσμα DRS για το PMMA_I 22,4% SiO₂ 80 °C

Στο Σχήμα 5.13 έχουμε το τυπικό φάσμα DRS για το PMMA, 22,4% περιεκτικότητας σε SiO₂, που έχει υποστεί χημεία I και annealing στους 80 °C. Παρατηρούμε, αρχικά, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τον δευτερεύοντα μηχανισμό γ . Ο μηχανισμός γ γίνεται αντιληπτός από την θερμοκρασία -110 έως -30 °C. Ακολούθως γίνεται εμφανής ο μηχανισμός β ο οποίος εισέρχεται περίπου στους 20 °C και διατηρείται έως τους 40 °C.

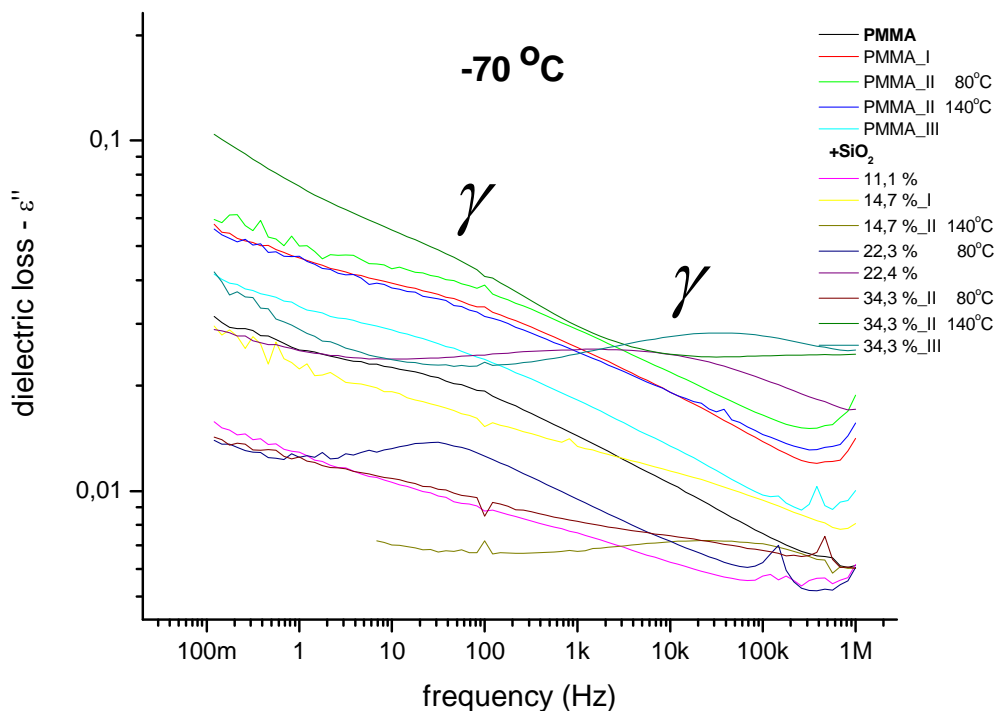
Στις υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζεται ο κύριος μηχανισμός αποκατάστασης α , ο οποίος παρατηρείται στην περιοχή θερμοκρασιών από 100 έως 140 °C. Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι τον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης ακολουθεί ένας δευτερεύον μηχανισμός, σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες και μεγαλύτερες συχνότητες.

Στην συνέχεια θα προχωρήσουμε στη σύγκριση των αποτελεσμάτων για τα διάφορα δείγματα της σειράς αυτής.



Σχήμα 5.14 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\varepsilon''(f)$ στους -110°C

Στο Σχήμα 5.14, παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα για όλα τα υλικά που μελετήσαμε στην περιοχή -110°C , που είναι και η περιοχή εμφάνισης του μηχανισμού γ .

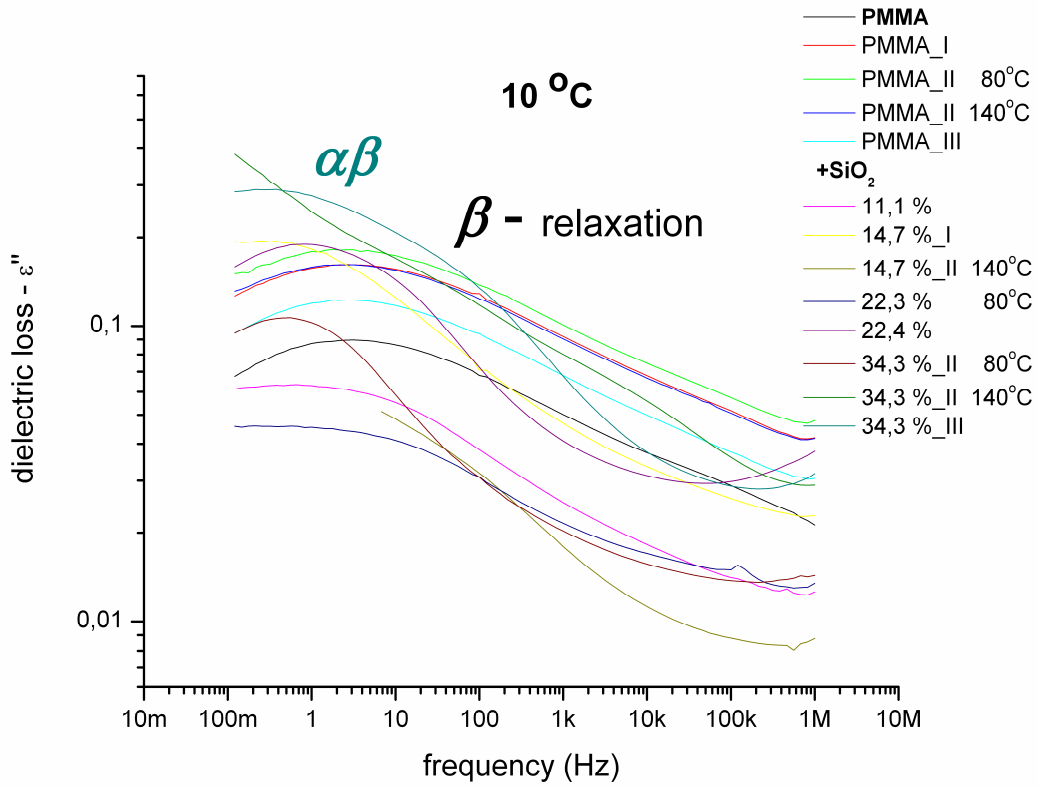


Σχήμα 5.15 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\varepsilon''(f)$ στους -70°C

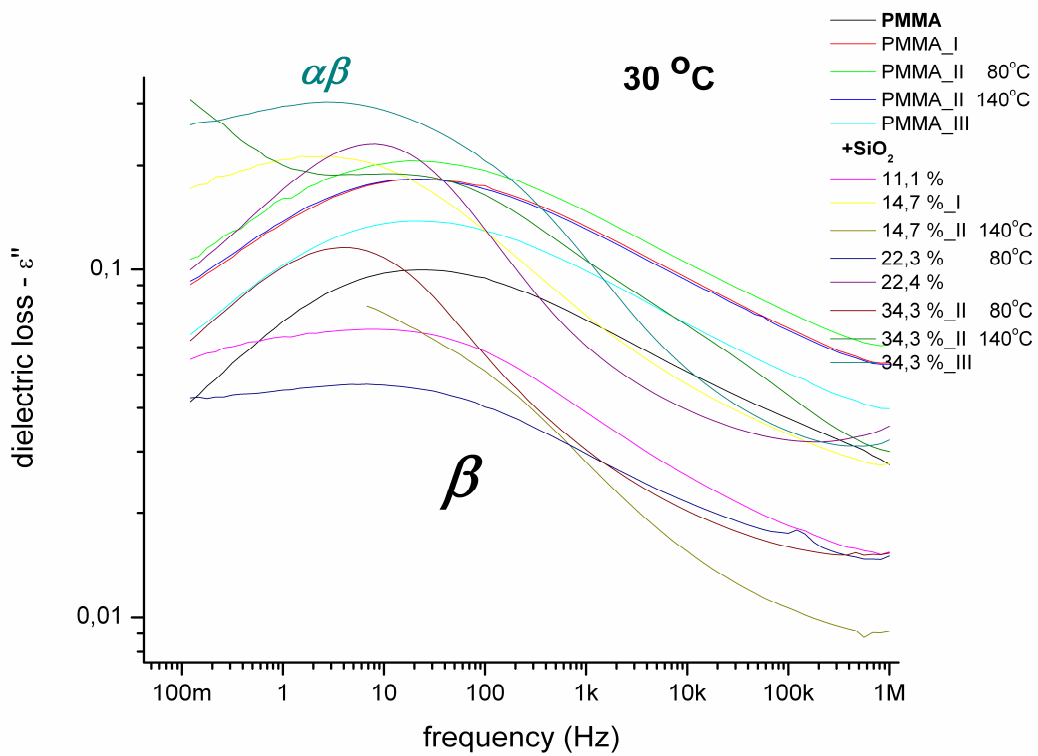
Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα για τα υλικά μας στους -70°C όπου παρατηρούμε ότι εισέρχεται και ο μηχανισμός αποκατάστασης γ . Ο μηχανισμός έχει παρόμοια συμπεριφορά για όλα τα υλικά με εξαίρεση τη μεγάλη περιεκτικότητα σε εγκλείσματα που έχει επιταχυνθεί κατά 2-3 τάξεις συχνοτήτων.

Στο Σχήμα 5.16 έχουμε το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα σε θερμοκρασία 10°C , όπου εμφανίζεται ο σύνθετος μηχανισμός $\alpha\beta$ για το πολυμερές με περιεκτικότητα 34,3 % SiO_2 και έχει υποστεί χημεία III. Επίσης, για τα υπόλοιπα υλικά είναι εμφανής ο μηχανισμός αποκατάστασης β , για τον οποίο δεν παρατηρούνται διαφορές ανάμεσα τους.

Το ίδιο παρατηρούμε και στο συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα του Σχήματος 5.17, σε θερμοκρασία 30°C , όπου συνεχίζουν να συμπίπτουν οι μηχανισμοί α και β για το πολυμερές με 34,3 % SiO_2 και έχει που υποστεί χημεία III.

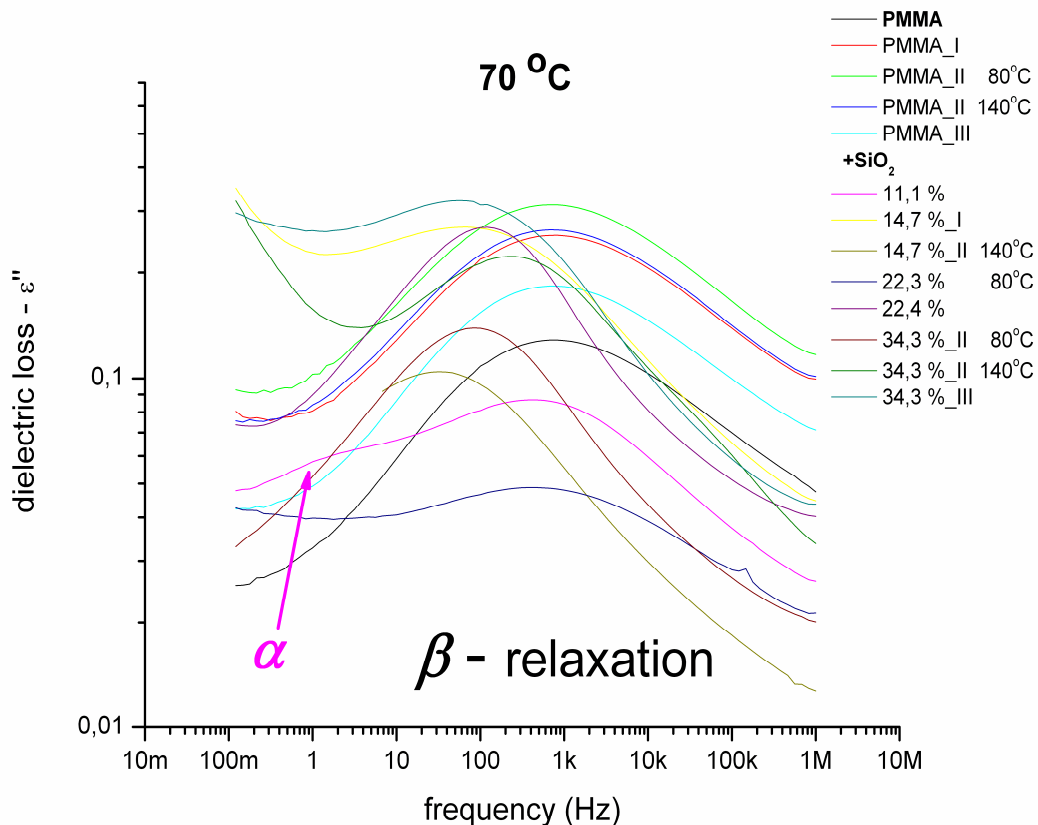


Σχήμα 5.16 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\epsilon''(f)$ στους 10°C



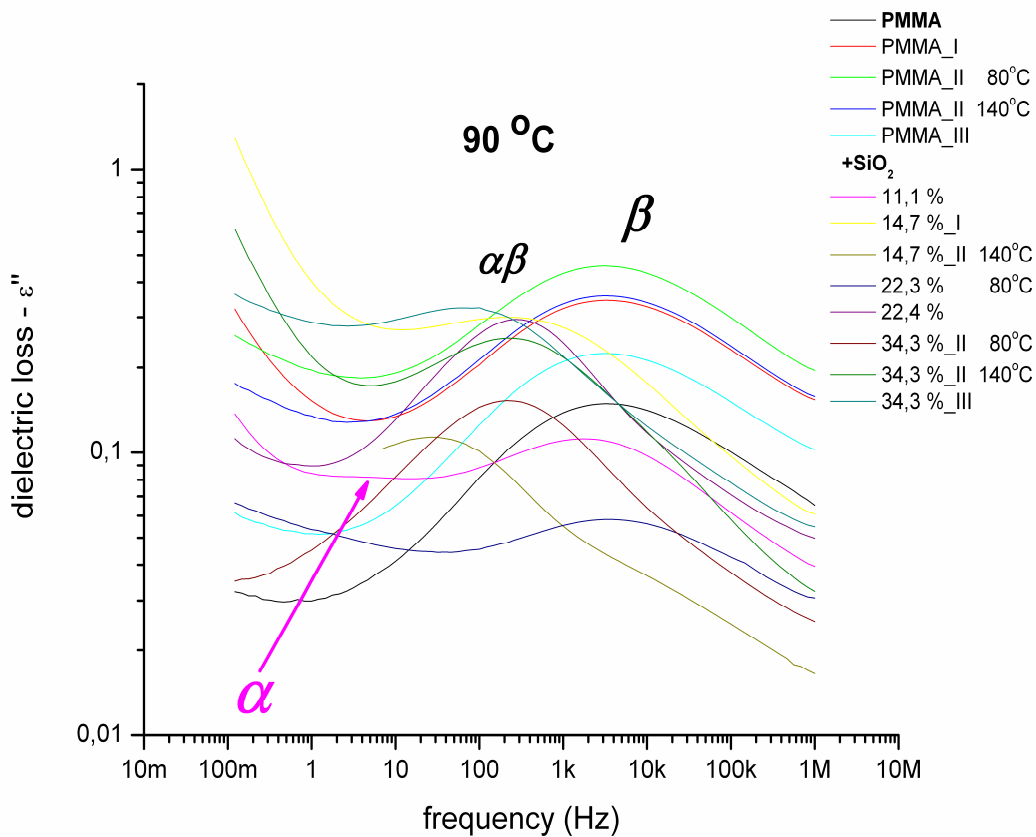
Σχήμα 5.17 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\epsilon''(f)$ στους 30°C

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 5.18 παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα σε θερμοκρασία 70 °C. Είναι ορατός ο κύριος μηχανισμός αποκατάστασης α για το υλικό με προσμίξεις 11,1 % SiO₂. Επίσης, εμφανίζονται καθαρά οι μηχανισμοί β των υλικών όπου παρατηρούμε ότι για τα πολυμερή χωρίς προσμίξεις SiO₂ ο μηχανισμός β είναι πιο γρήγορος από τα πολυμερή με προσμίξεις SiO₂. Η παρατήρηση συμφωνεί με τα αποτελέσματα TSDC (Σχήματα 5.9 και 5.10). Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση 34,3 % περιεκτικότητας σε SiO₂, ο μηχανισμός α έχει διαχωριστεί από τον β και καταγράφεται σε χαμηλότερες συχνότητες. Αντίστοιχα, σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε όρους TSDC και DSC.



Σχήμα 5.18 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\varepsilon''(f)$ στους 70 °C

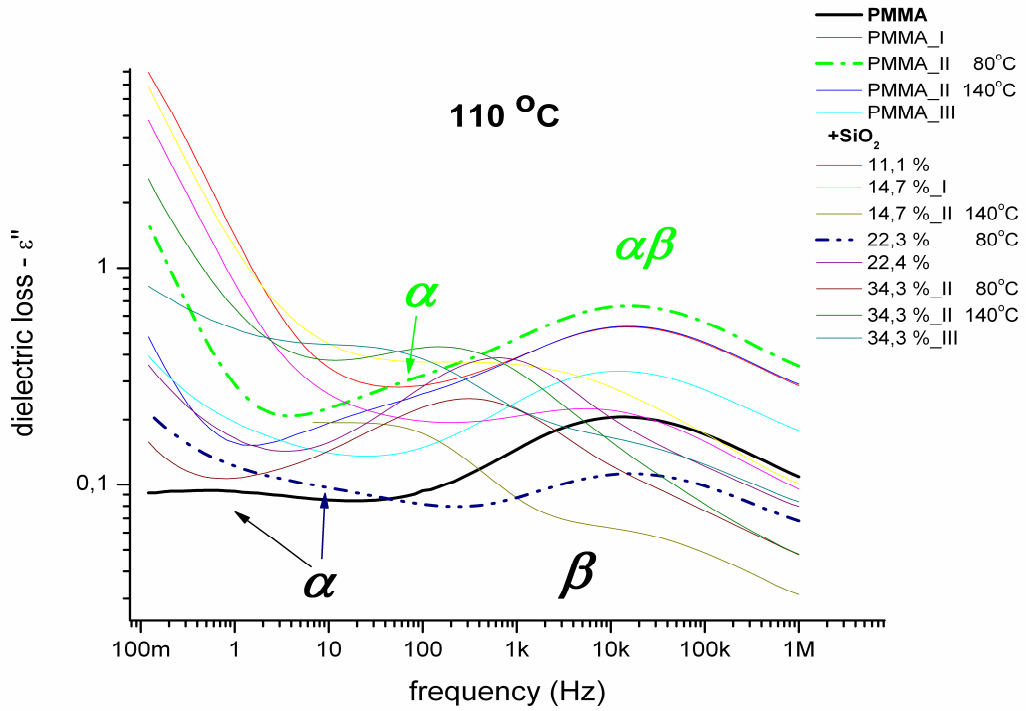
Στο συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα του Σχήματος 5.19, για τη θερμοκρασία 90 °C παρατηρούμε, όπως και προηγουμένως, τον μηχανισμό α για το υλικό με προσμίξεις 11,1 % SiO₂, ενώ για τα όλα τα πολυμερή παρατηρούμε να συγχωνεύονται μετά τον μηχανισμό β , οι μηχανισμοί αποκατάστασης α και β στον σύνθετο μηχανισμό $\alpha\beta$. Ο διαχωρισμός του μηχανισμού α από τον β , για μεγάλες περιεκτικότητες είναι εντονότερος σε αυτό το σχήμα.



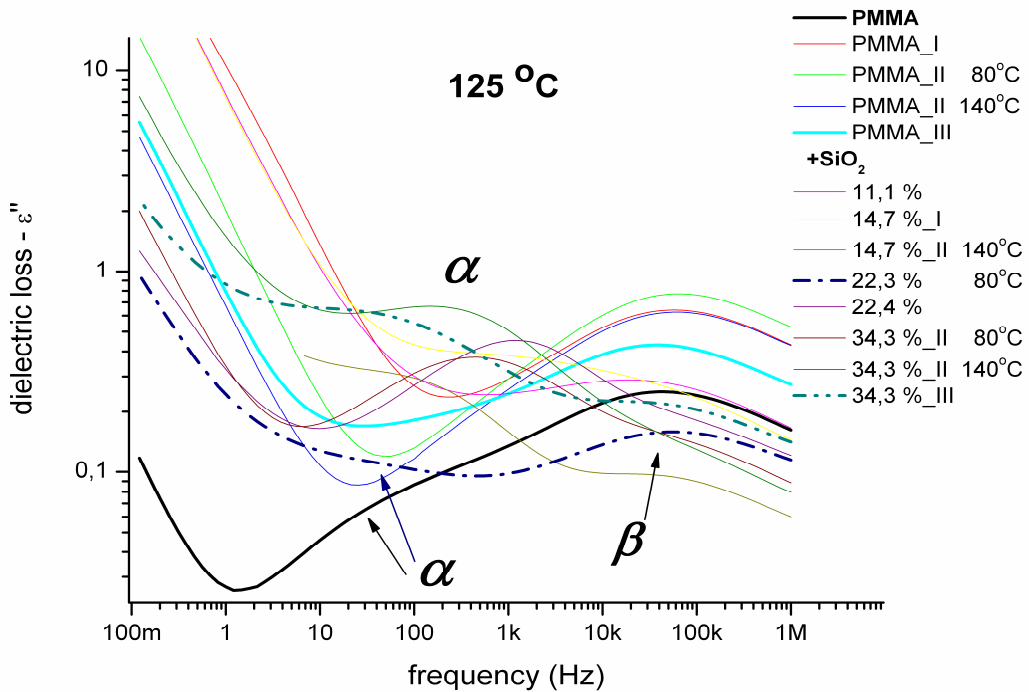
Σχήμα 5.19 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\epsilon''(f)$ στους 90 °C

Στο Σχήμα 5.20 παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα στη θερμοκρασία 110 °C, που, όπως αναμενόταν, είναι η περιοχή όπου γίνεται ορατός ο κύριος μηχανισμός αποκατάστασης, ενώ για το πολυμερές PMMA II 80 °C, προηγείται ο μηχανισμός $\alpha\beta$. Για τον μηχανισμό β δεν παρατηρούνται διαφοροποιήσεις μεταξύ των υλικών, πλην αυτών που αναφέρθηκαν στην ενότητα 5.2 των TSDC.

Ίδια είναι και τα συμπεράσματα από το σχήμα όπου παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα στη θερμοκρασία 125 °C, με εμφανείς τους μηχανισμούς α και β των υλικών και τον κύριο μηχανισμό α του καθαρού PMMA να είναι μικρότερης έντασης από τα άλλα πολυμερή.

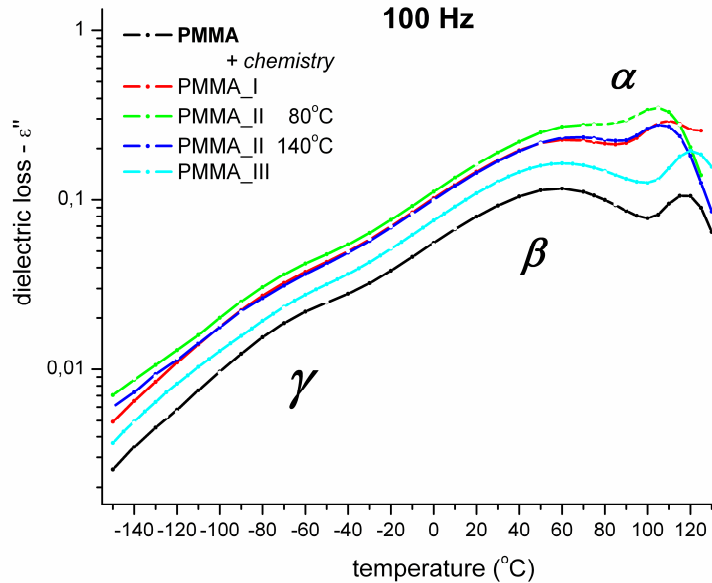


Σχήμα 5.20 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\epsilon''(f)$ στους 110 °C



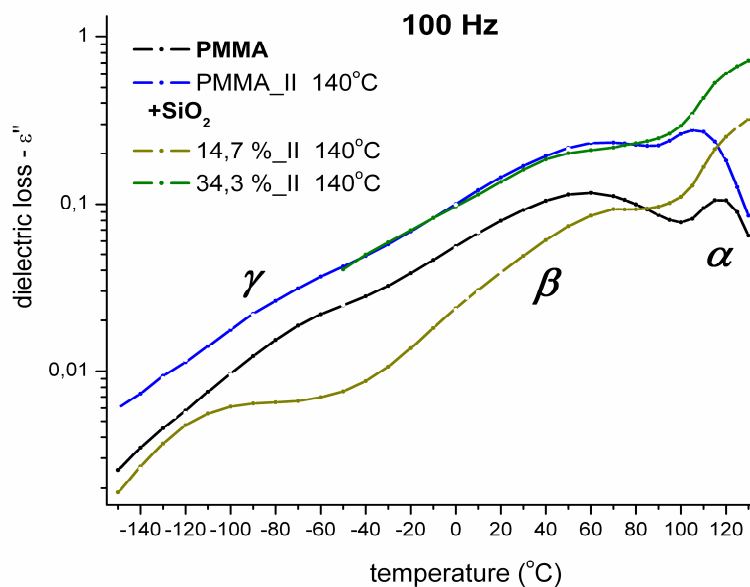
Σχήμα 5.21 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα $\epsilon''(f)$ στους 125 °C

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα ισόχρονα συγκριτικά διαγράμματα DRS του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς με την θερμοκρασία για τις συχνότητες 100 kHz, 100 Hz και 100 mHz. Η κατηγοριοποίηση των υλικών είναι ανάλογη της αντίστοιχης των TSDC μετρήσεων



Σχήμα 5.22 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100Hz

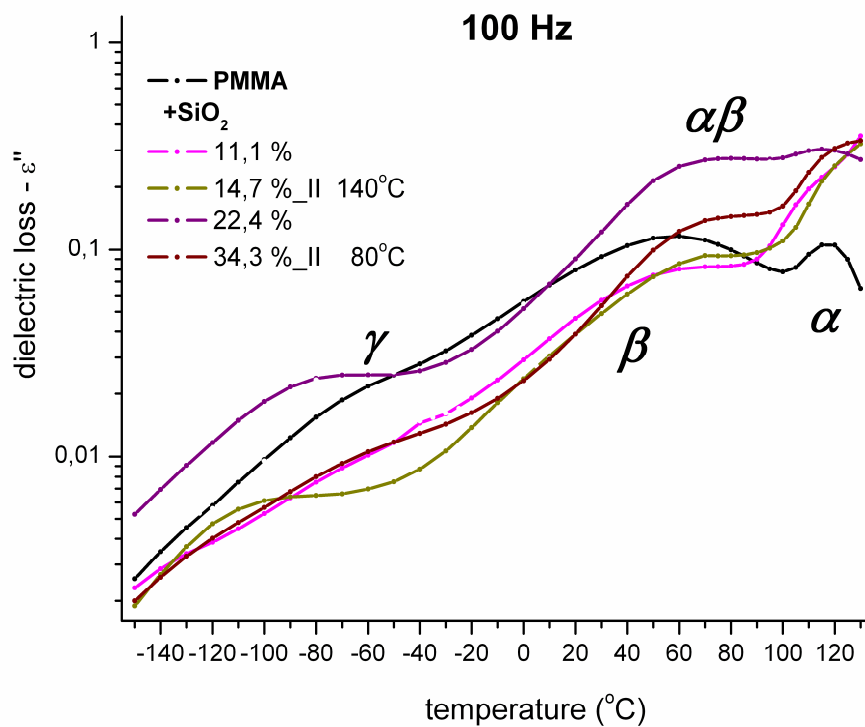
Στο Σχήμα 5.22 παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στη συχνότητα των 100 Hz για τα πολυμερή χωρίς προσμίξεις SiO₂. Στο διάγραμμα είναι εμφανείς και οι 3 μηχανισμοί αποκατάστασης του υλικού χωρίς να παρατηρούνται διαφοροποιήσεις ανάμεσα στα υλικά. Στο Σχήμα 5.23 γίνονται και πάλι πλήρως αντιληπτοί και οι τρεις μηχανισμοί αποκατάστασης των υλικών



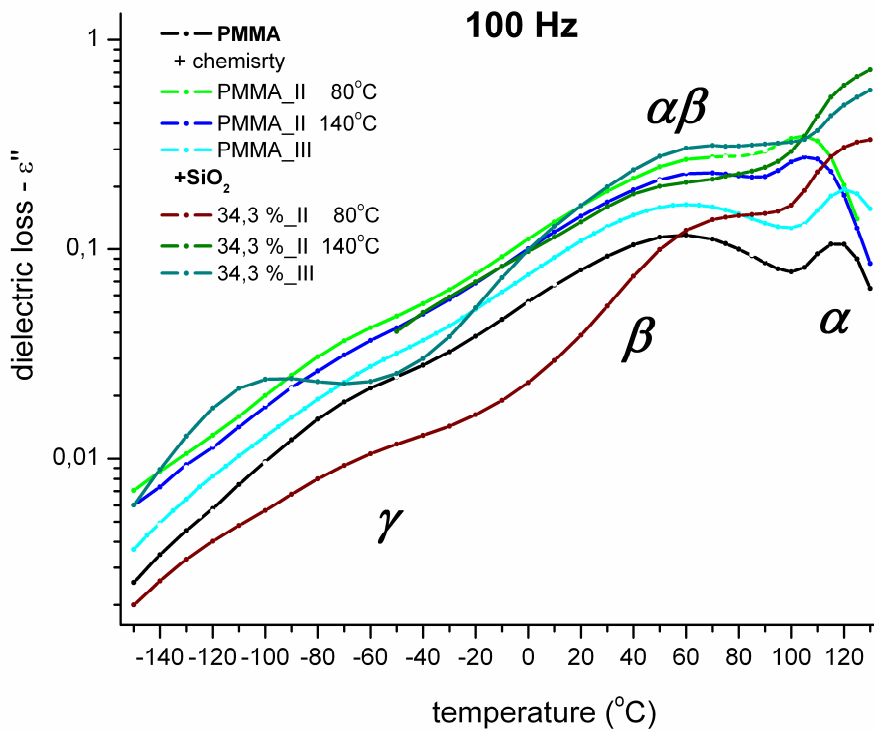
Σχήμα 5.23 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100Hz

Στο Σχήμα 5.23 παρουσιάζεται το συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα για το καθαρό PMMA και τα πολυμερή με προσμίξεις SiO₂ στα 100 Hz, όπου και εδώ φαίνονται οι 3 μηχανισμοί αποκατάστασης, καθώς επίσης παρατηρούμε ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες οι μηχανισμοί α και β δρουν συνεργατικά, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η ένταση του μηχανισμού αποκατάστασης α παρατηρούμε ότι αυξάνει στα πολυμερή που έχει προστεθεί SiO₂ και έχουν υποστεί χημεία και annealing. Στους υπόλοιπους μηχανισμούς δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα υλικά μας.

Όμοια είναι και τα συμπεράσματα που εξάγονται από την μελέτη του συγκριτικού ισόχρονου διαγράμματος του Σχήματος 5.25 στα 100 Hz.



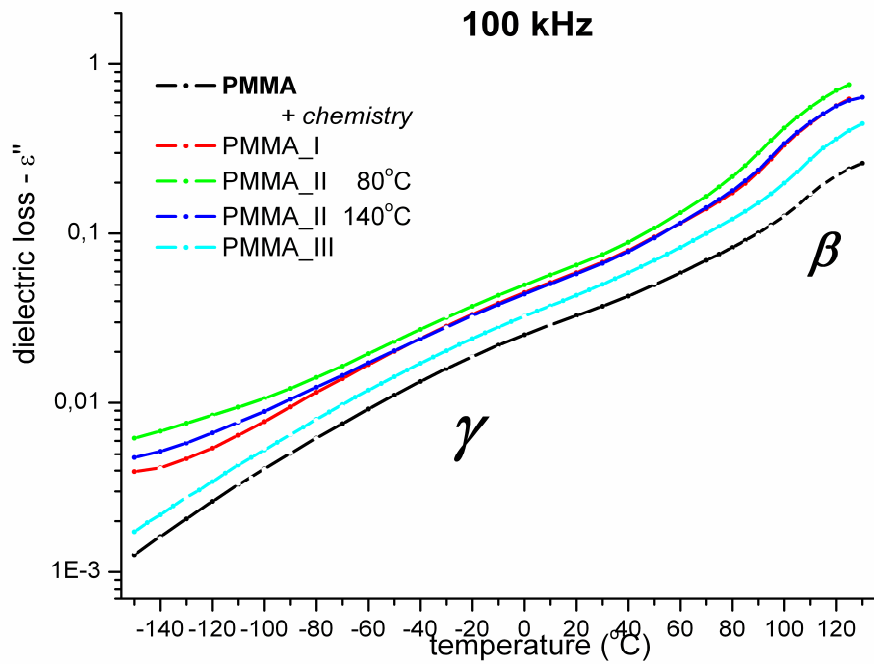
Σχήμα 5.24 Συγκριτικό Ισόχρονο Διάγραμμα στα 100Hz



Σχήμα 5.25 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100Hz

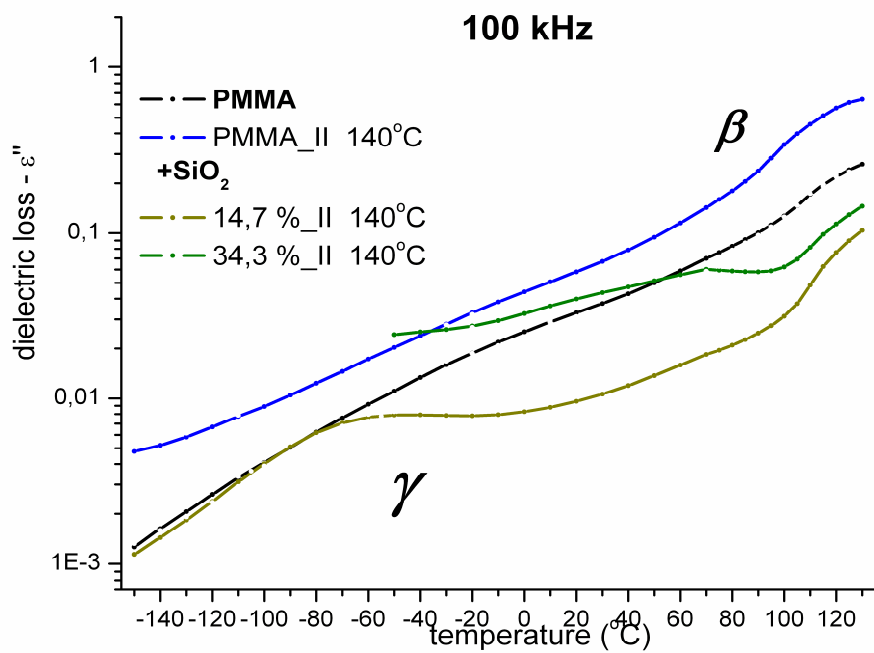
Ακολούθως παρουσιάζονται ισόχρονα συγκριτικά διαγράμματα για μεγαλύτερη συχνότητα και συγκεκριμένα για συχνότητα 100 kHz.

Στο ισόχρονο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.26, για τα πολυμερή χωρίς προσμίξεις SiO₂ παρατηρούνται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης α και β . Η απουσία του κύριου μηχανισμού α σε αυτή τη μεγαλύτερη συχνότητα εξηγείται, καθώς όπως και ο μηχανισμός α οφείλεται στην κίνηση μεγάλων διπόλων τα οποία δεν ακολουθούν τις μεγάλες συχνότητες, σε αντίθεση με τους μηχανισμούς β και γ που οφείλονται σε κινήσεις μικρότερων διπόλων και ανταποκρίνονται σε μεγάλες συχνότητες όπως και στη συγκεκριμένη περίπτωση.

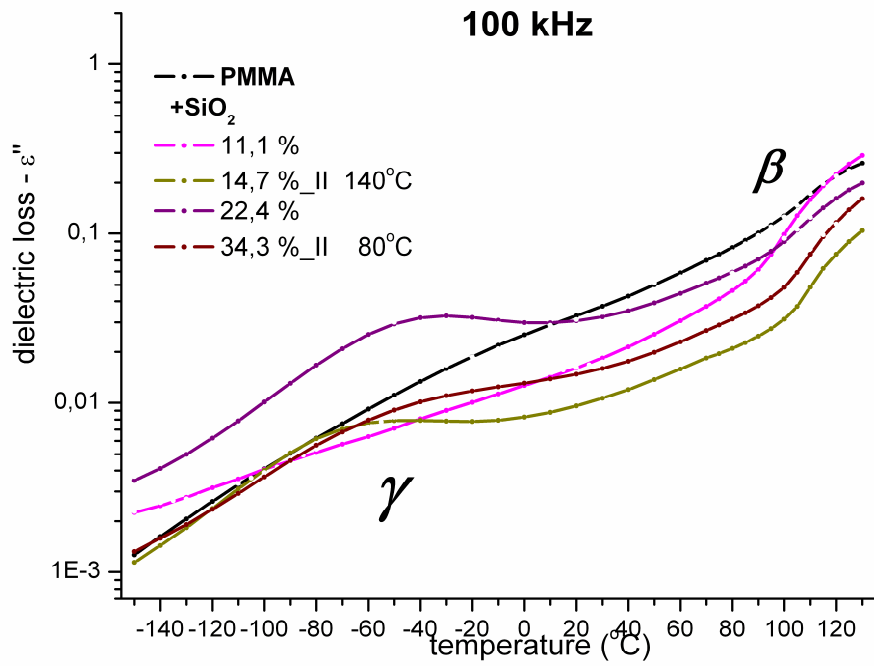


Σχήμα 5.26 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 kHz

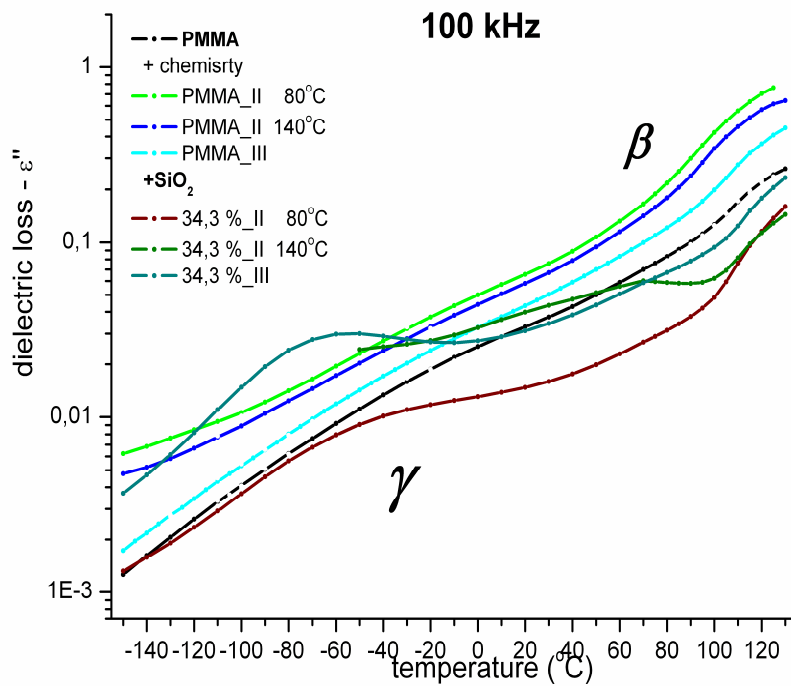
Τα παραπάνω συμπεράσματα εξάγονται και από την μελέτη των ακολούθων ισόχρονων διαγραμμάτων για την συχνότητα των 100 kHz.



Σχήμα 5.27 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 kHz



Σχήμα 5.28 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 kHz

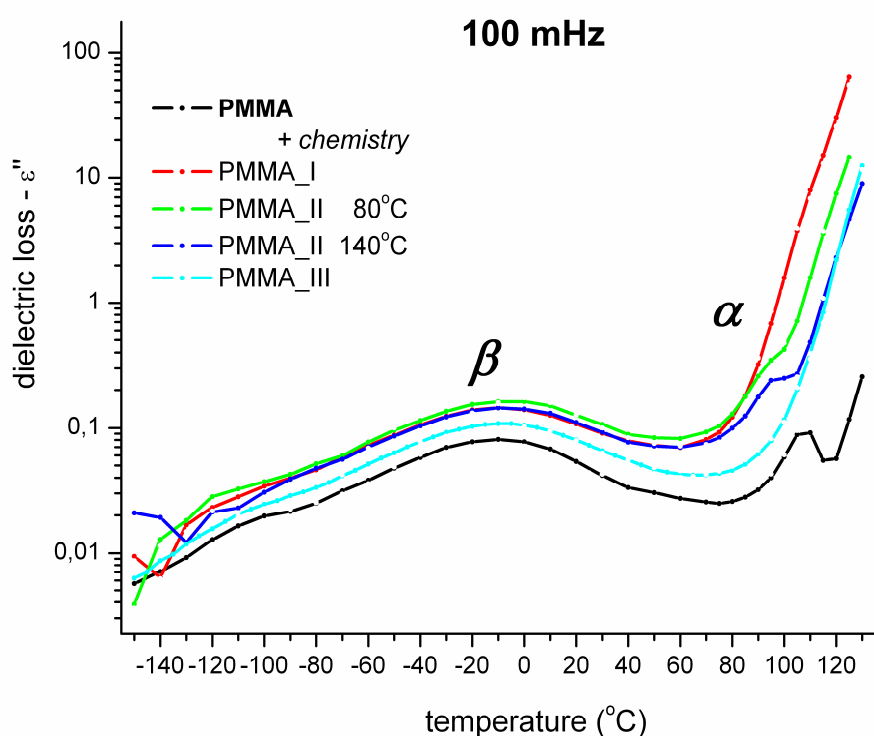


Σχήμα 5.29 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 kHz

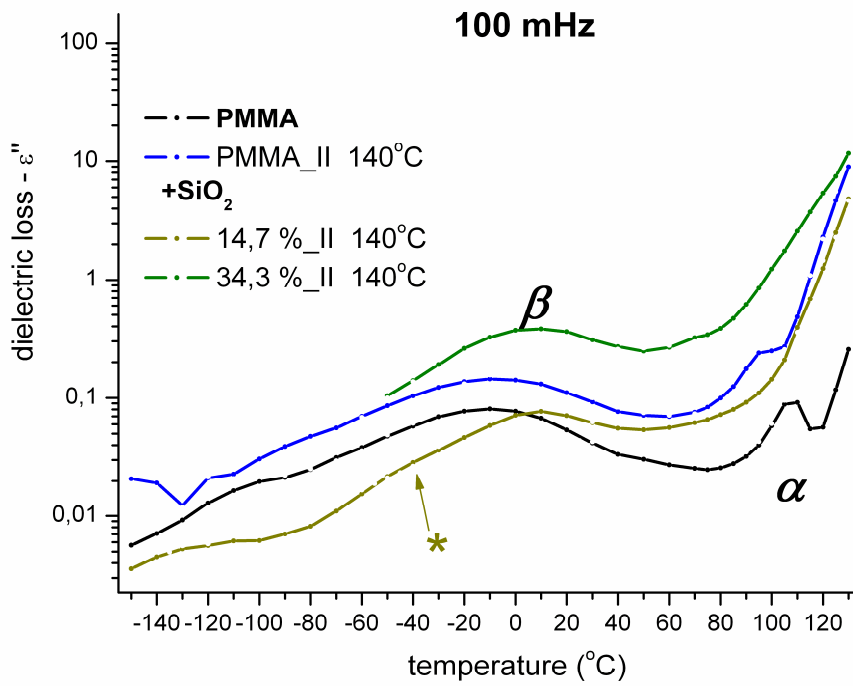
Τέλος, παρουσιάζονται τα συγκριτικά ισόχρονα διαγράμματα για μικρότερες συχνότητες και συγκεκριμένα για 100 mHz. Στο Σχήμα 5.30 έχουμε το ισόχρονο συγκριτικό διάγραμμα για τα υλικά χωρίς προσμίξεις SiO₂, όπου είναι εμφανείς οι μηχανισμοί αποκατάστασης β και α.

Στο Σχήμα 5.31 έχουμε το ισόχρονο συγκριτικό διάγραμμα μεταξύ του καθαρού PMMA και πολυμερών που έχουν υποστεί διαδικασία annealing στους 140 °C, χημεία II, με περιεκτικότητες 14,7 και 34,3 % σε SiO₂. Είναι διακριτοί οι μηχανισμοί α και β, ενώ απουσιάζει ξανά ο γ. Ο κύριος μηχανισμός α είναι σαφώς πιο ισχυρός στα άλλα πολυμερή από το καθαρό PMMA.

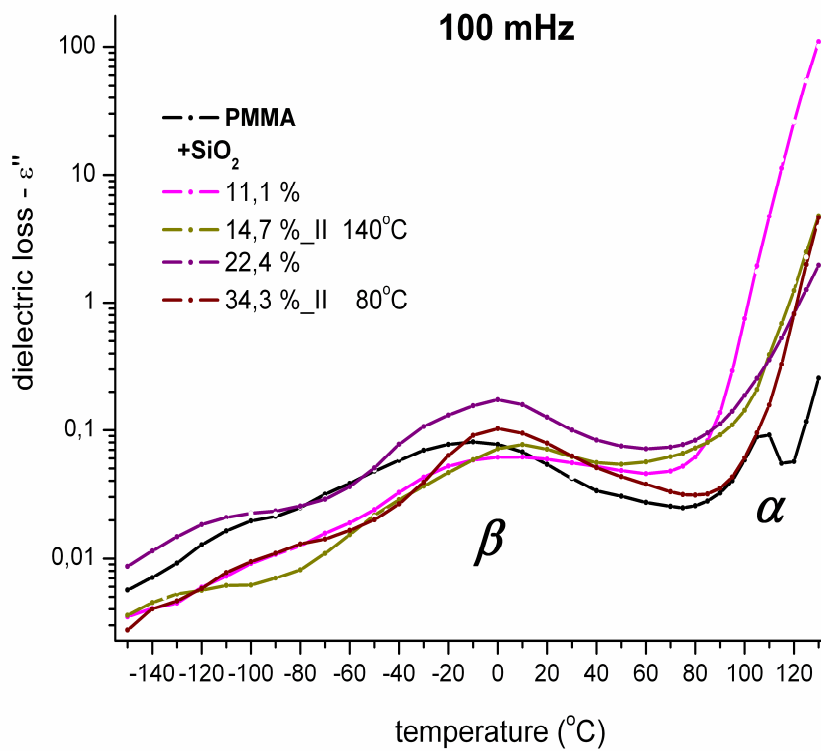
Τα ίδια συμπεράσματα εξάγονται και από την μελέτη των συγκριτικών ισόχρονων διαγραμμάτων (Σχήμα 5.32 και Σχήμα 5.33).



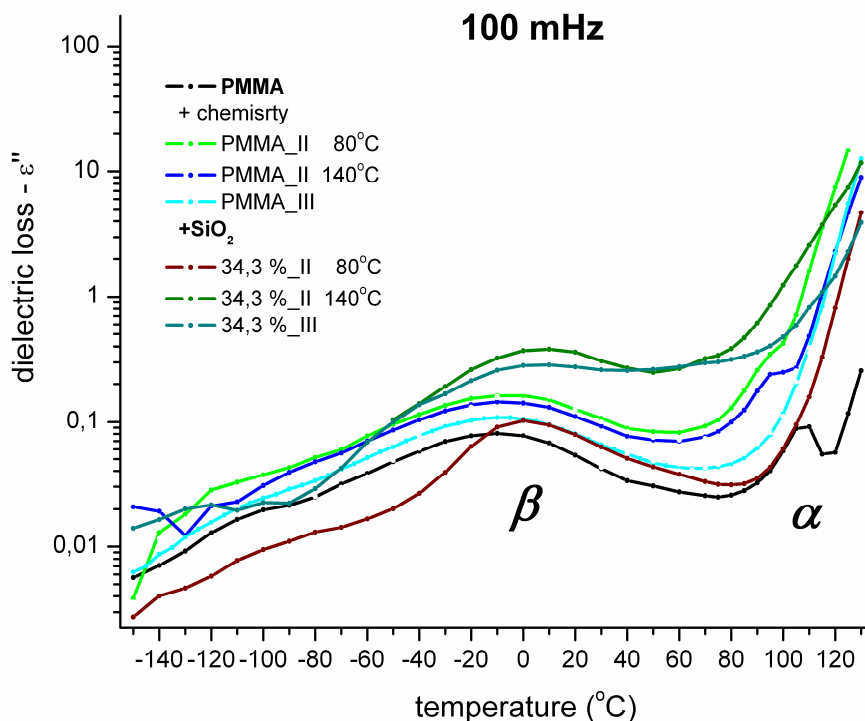
Σχήμα 5.30 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 mHz



Σχήμα 5.31 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 mHz

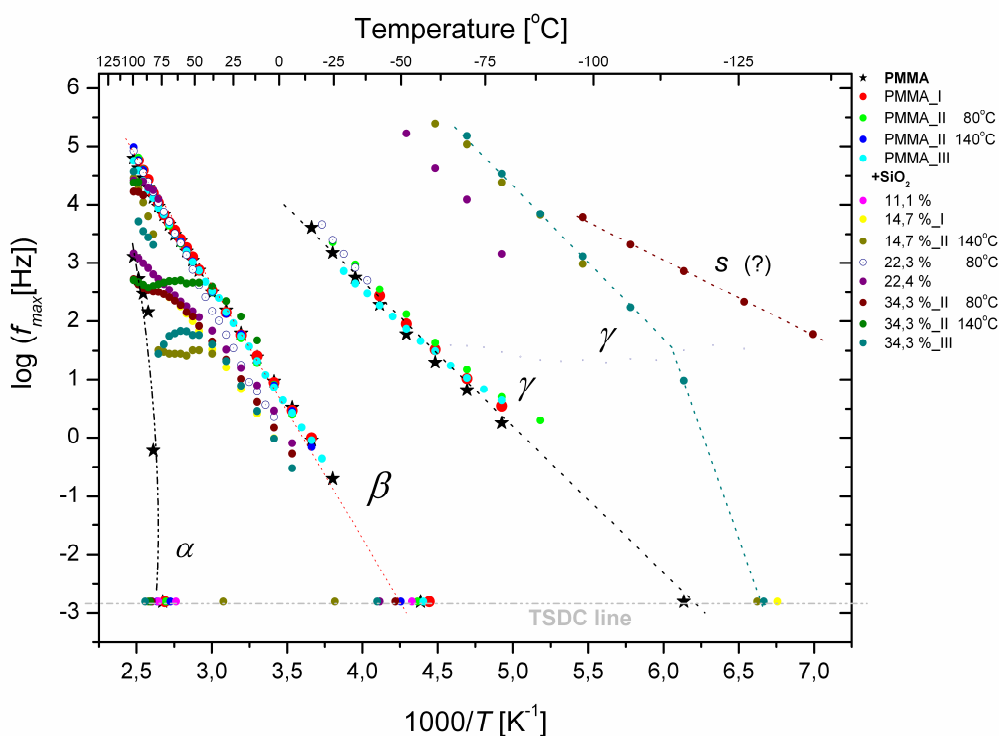


Σχήμα 5.32 Συγκριτικό ισόχρονο διάγραμμα στα 100 mHz



Σχήμα 5.33 Συγκριτικό Ισόχρονο Διάγραμμα στα 100 mHz

Στην συνέχεια θα εξεταστεί το διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 5.34), που προέκυψε από την ανάλυση των δειγμάτων της σειράς αυτής. Το διάγραμμα Arrhenius είναι ένα διάγραμμα στο οποίο αναπαριστάται ο λογάριθμος της συχνότητας συναρτήσει του λόγου $1000/T$ (η θερμοκρασία είναι σε βαθμούς Kelvin). Τα σημεία προκύπτουν διαβάζοντας την συχνότητα στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών στις ισόθερμες καμπύλες (και κατ' αντιστοιχία την θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο των απωλειών στις ισόχρονες καμπύλες). Το μεγάλο πλεονέκτημα αυτού του τρόπου απεικόνισης είναι το γεγονός ότι συνδυάζει δεδομένα από ισόχρονα και ισόθερμα διαγράμματα. Επίσης, η επιλογή ο άξονας των τετημένων να είναι της μορφής $1000/T$, σε βαθμούς Kelvin, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της ενέργειας ενεργοποίησης των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή μία εκτίμηση της ενέργειας που απαιτείται για να προκληθεί η μοριακή κίνηση που αντιστοιχεί στον εκάστοτε μηχανισμό. Είναι δυνατό επομένως να γίνει μία εκτίμηση και του προεκθετικού παράγοντα του.

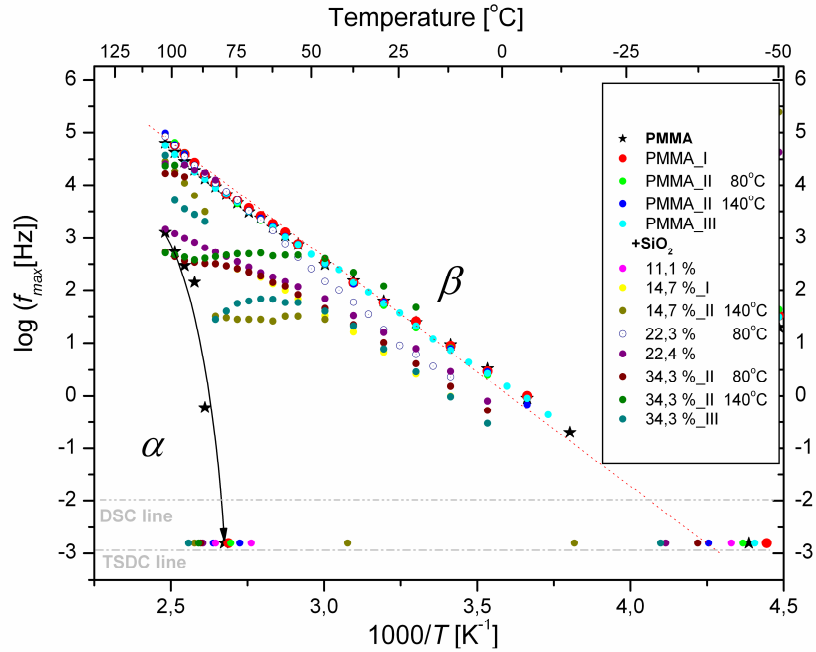


Σχήμα 5.34 Συγκριτικά διαγράμματα Arrhenious για τον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης για τους δευτερεύοντες μηχανισμούς, γ και β όλων των δοκιμίων.

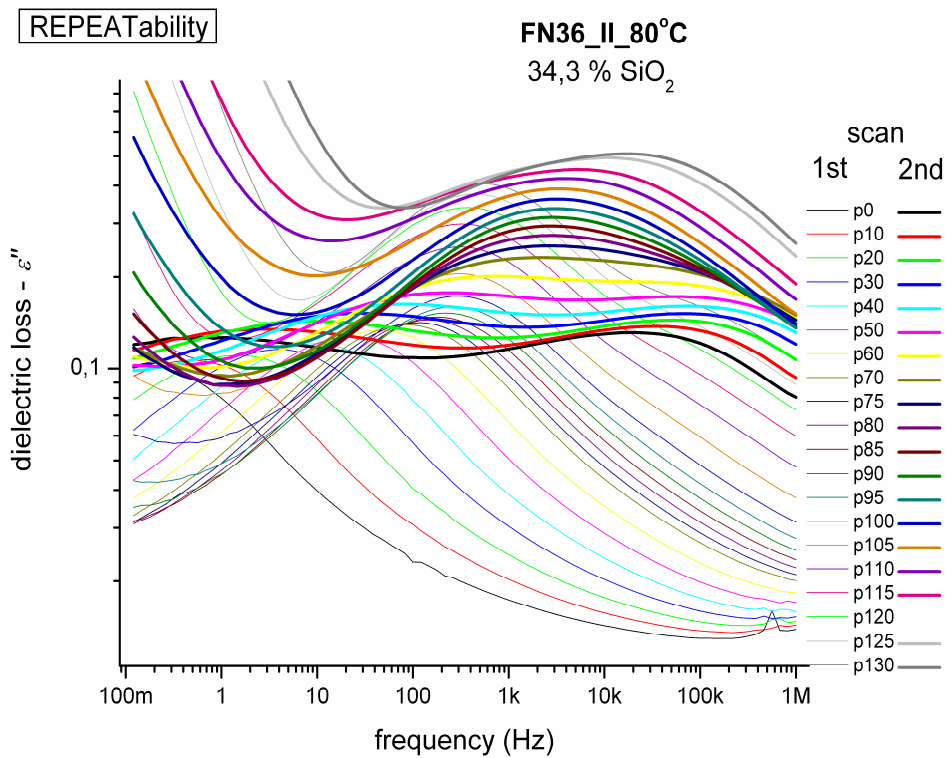
Στο ολικό διάγραμμα Arrhenius (Σχήμα 5.34), το διάγραμμα είναι συγκριτικό και φέρει σημεία για όλα τα δείγματα, τα οποία μελετήθηκαν στην εργασία μας. Παρατηρούμε ότι γίνονται αντιληπτοί και απεικονίζονται όλοι οι καταγραφέντες μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης, α , β και γ . Καθώς και τον παράξενο μηχανισμό "s", ο οποίος φαίνεται να είναι αντίστοιχος παλιών διηλεκτρικών μετρήσεων [7] και αντιστοιχεί σε κινήσεις των ακραίων ομάδων -Si-OH (silanol endgroups της πυριτίας).

Για τον μηχανισμό αποκατάστασης γ εντοπίζεται μια μετατόπιση προς τις μικρότερες θερμοκρασίες μετά τη μεγάλη προσθήκη SiO₂ στο PMMA. Εξετάζοντας στην συνέχεια τον β μηχανισμό, φαίνεται ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά ανάμεσα στα δείγματα, συμπέρασμα που επίσης συμφωνεί με τα προηγούμενα.

Στο δεύτερο συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius εστιάζουμε στην περιοχή των μηχανισμών α και β (στο οποίο φαίνεται και η παράξενη συμπεριφορά των 3 τελευταίων δοκιμίων. Τέτοια συμπεριφορά είναι ενδειξη ότι πιθανόν κάτι μεταβάλλεται στη χημική σύσταση του υλικού μας κατά τη μέτρηση [πχ. αποβολή διαλύτη κατά τη μέτρηση, αποβολή νερού ή γενικώς κάποια δομική μεταβολή που οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας).



Σχήμα 5.35 Διάγραμμα Arrhenius εστιασμένο στην περιοχή των μηχανισμών α και β



Σχήμα 5.36 Διάγραμμα για το PMMA_II_80 °C 34,6 % SiO₂

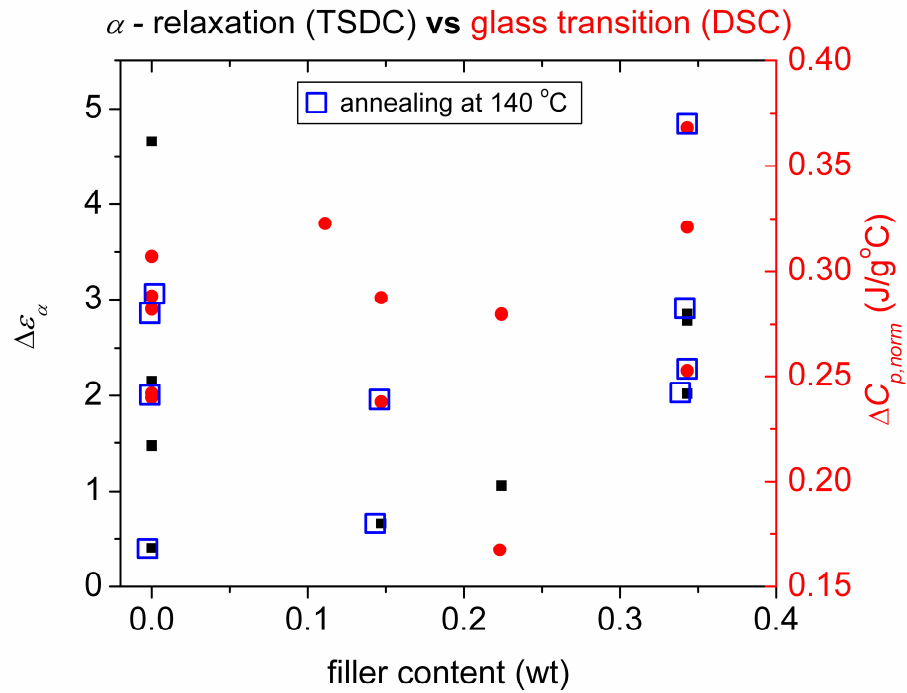
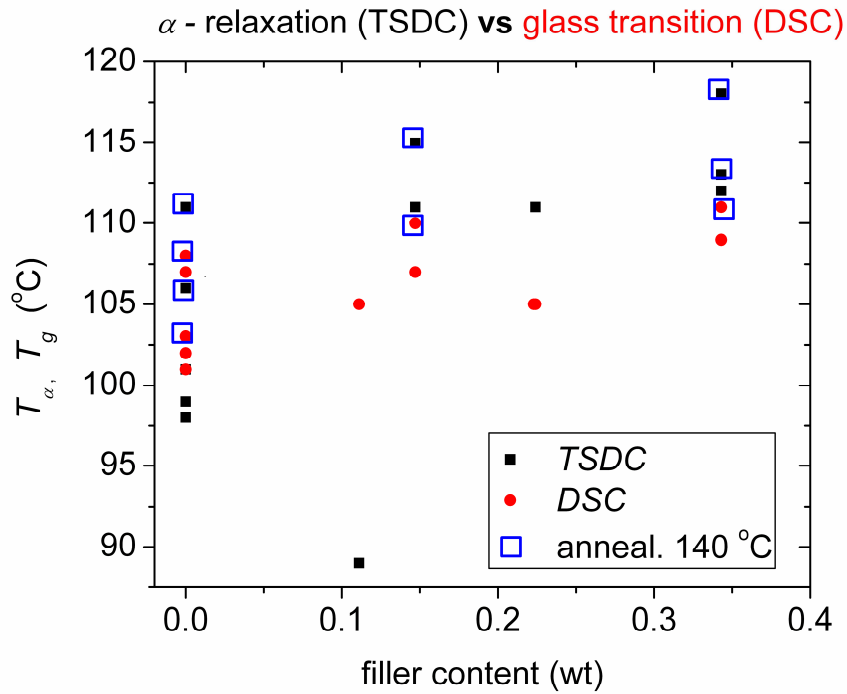
Για να ελέγξουμε λοιπόν, αν έχουν γίνει αλλαγές στο υλικό μας, ξαναμετρήσαμε ένα από αυτά τα 3 μέσα στη συσκευή DRS, και πήραμε την τελευταία μας μέτρηση [Repeatability DRS measurement] η οποία έδειξε ότι πράγματι, κάτι έχει αλλάξει (Σχήμα 5.36).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

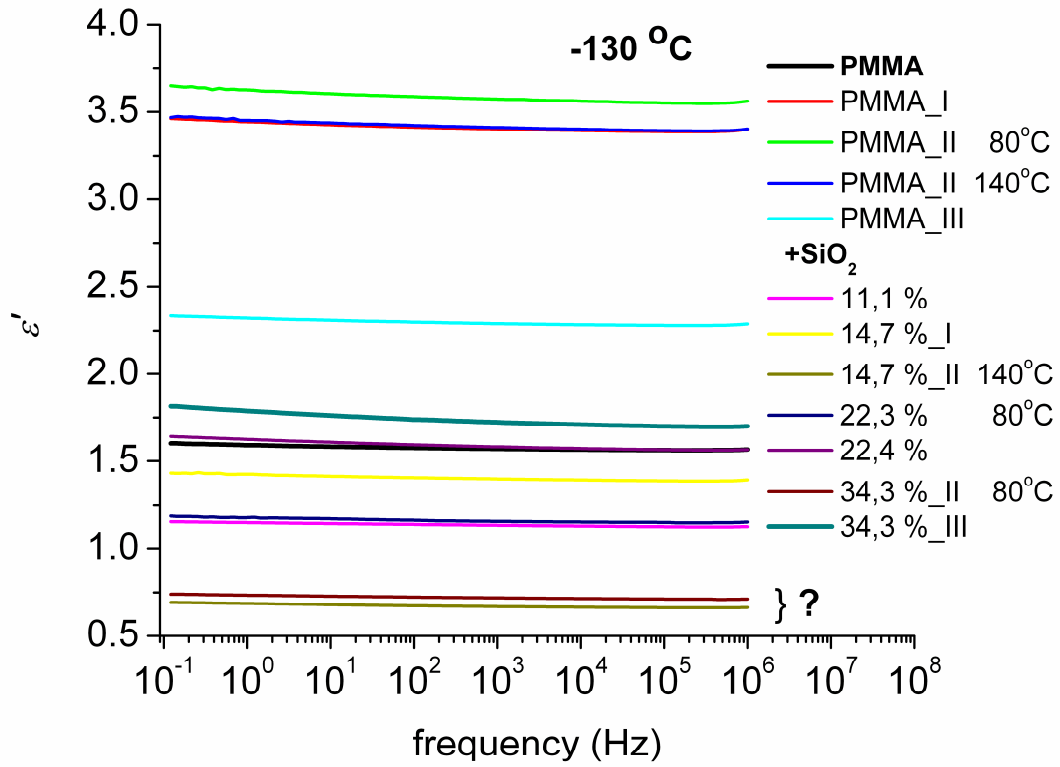
Συμπερασματικά, μετά το τέλος της διπλωματικής εργασίας έχουμε να σημειώσουμε τα εξής : Παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης με την αύξηση της περιεκτικότητας SiO_2 , καθώς επίσης έχουμε και αύξηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης στα υλικά που έχουμε υποβάλει σε annealing στους 140°C , γεγονός που μπορούμε να ερμηνεύσουμε ως μια πιθανή παραμονή διαλύτη ή υγρασίας στις χαμηλότερες θερμοκρασίες annealing. Επίσης, παρατηρείται ότι ο μηχανισμός β για υλικά με μεγαλύτερες περιεκτικότητες ενισχύεται (αυξάνει η ένταση του) και καταγράφεται σε λίγο πιο μεγάλες θερμοκρασίες. Ακολούθως συμπεραίνουμε ότι σε μεγάλες περιεκτικότητες εγκλείσματος φαίνεται διαχωρισμός του α από τον β μηχανισμό. Ο μηχανισμός έχει παρόμοια συμπεριφορά για όλα τα υλικά, με εξαίρεση τη μεγάλη περιεκτικότητα σε εγκλείσματα που έχει επιταχυνθεί κατά 2-3 τάξεις συχνότητων. Τέλος η θερμοκρασιακή θέση του μηχανισμού α (υαλώδης μετάβαση) συμφωνεί με τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC για την υαλώδη μετάβαση.

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

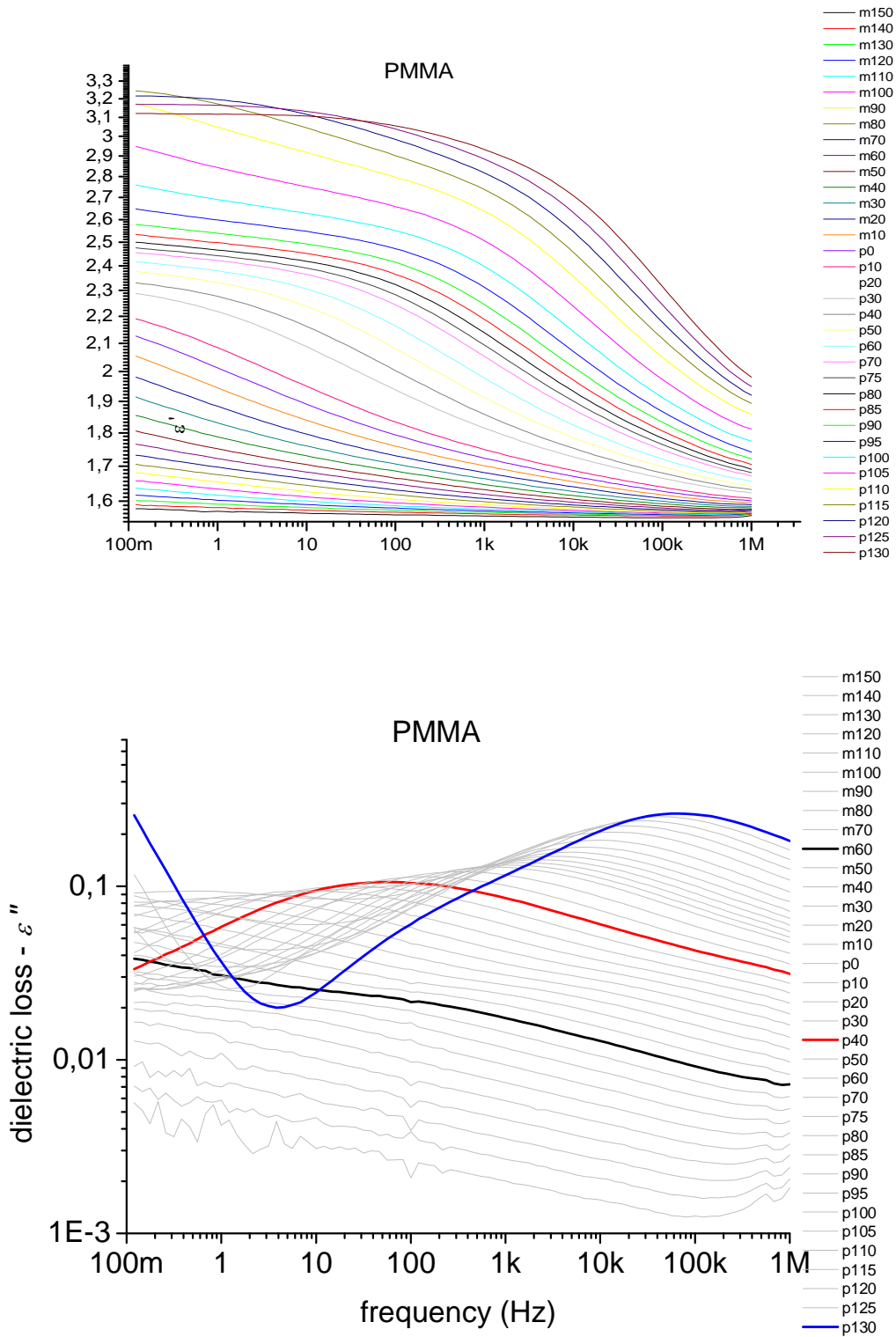
Α. Σύγκριση αποτελεσμάτων TSDC DSC

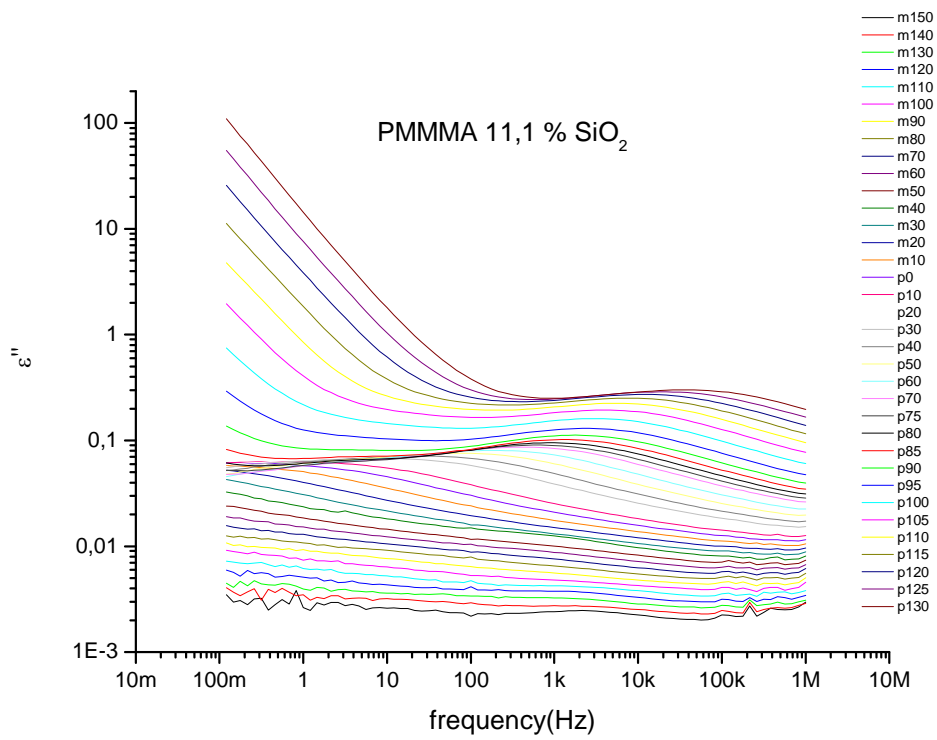
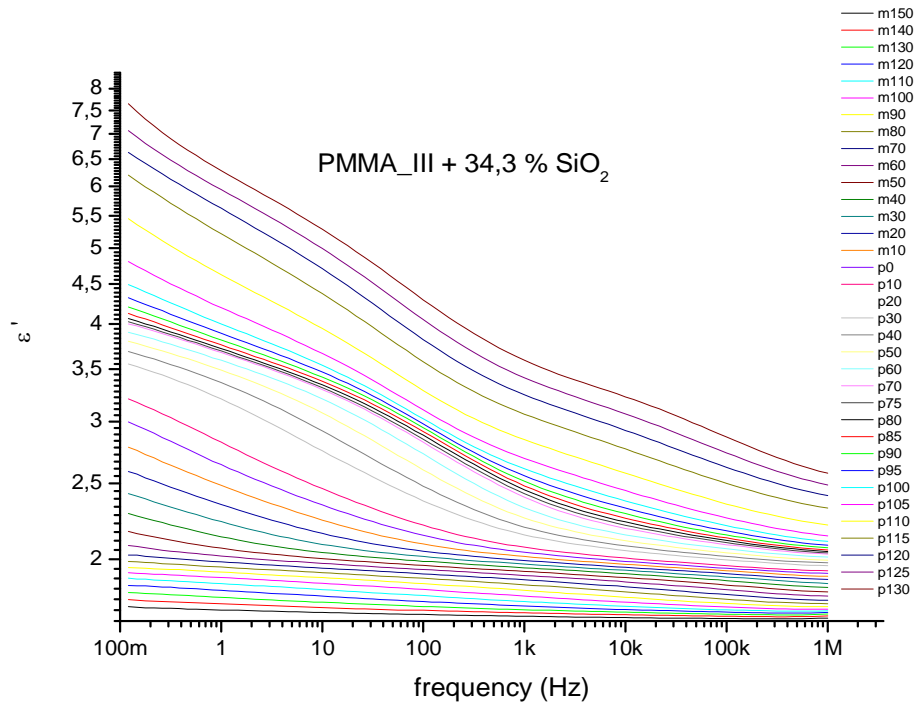


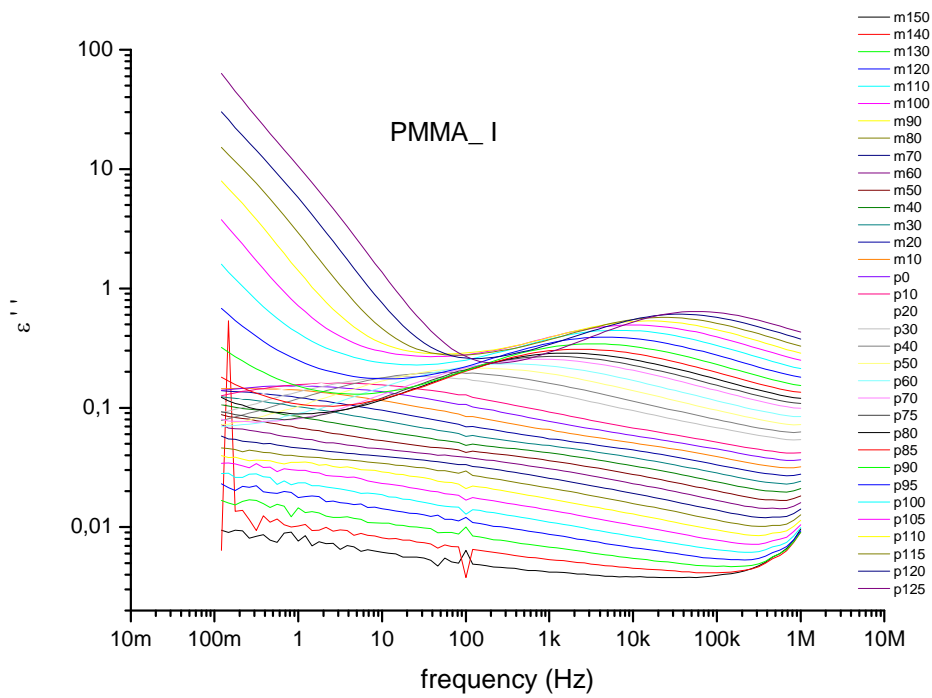
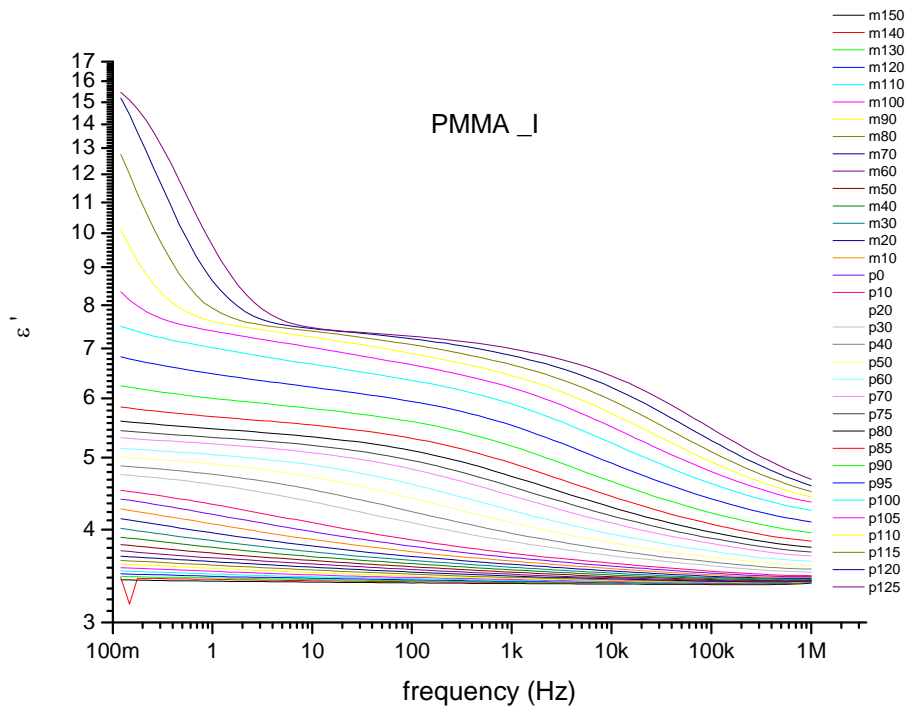
B. Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σε χαμηλή θερμοκρασία

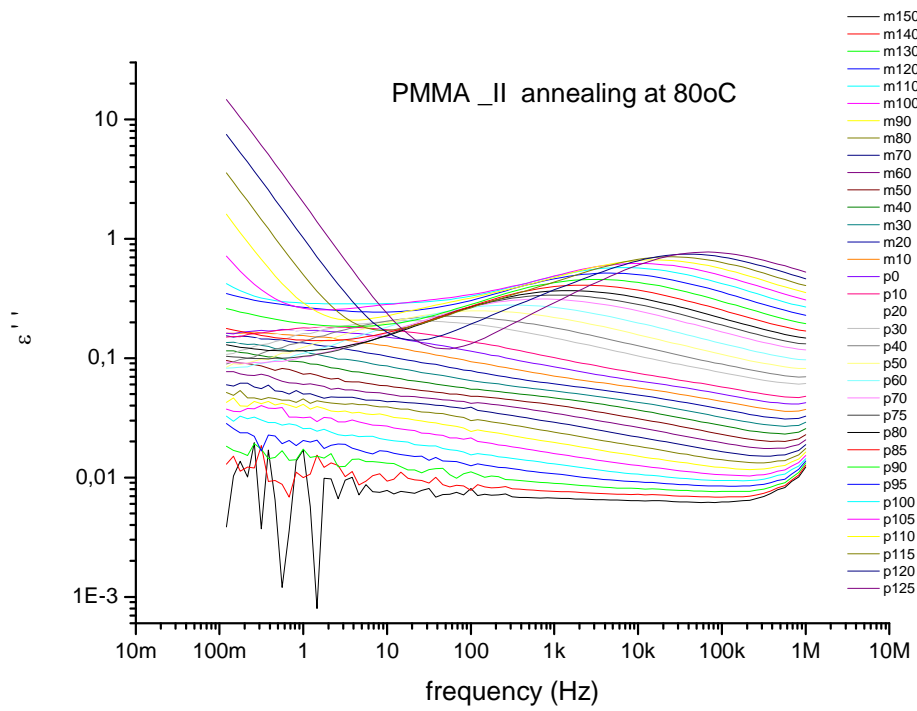
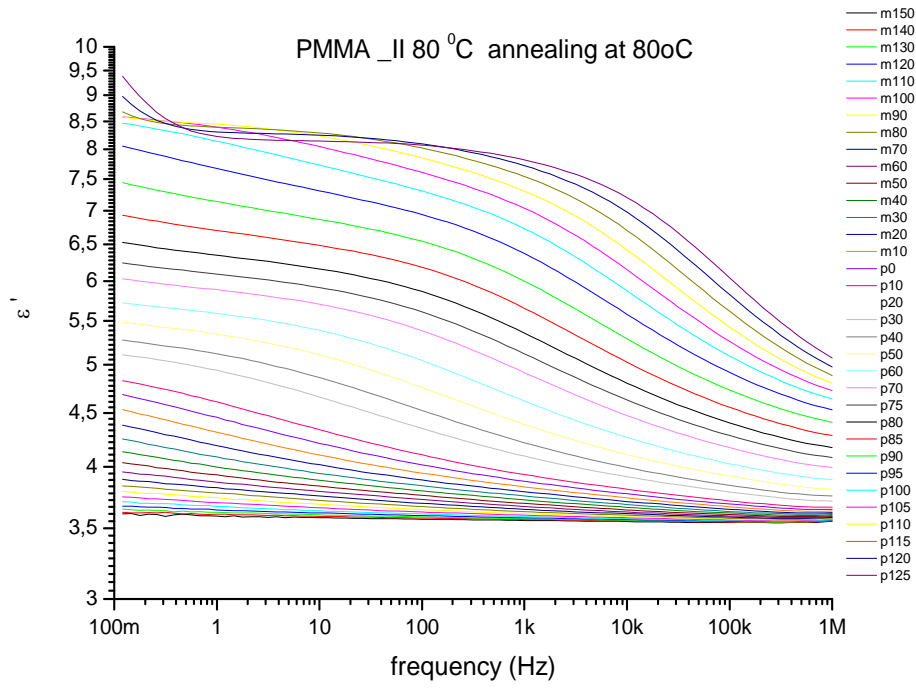


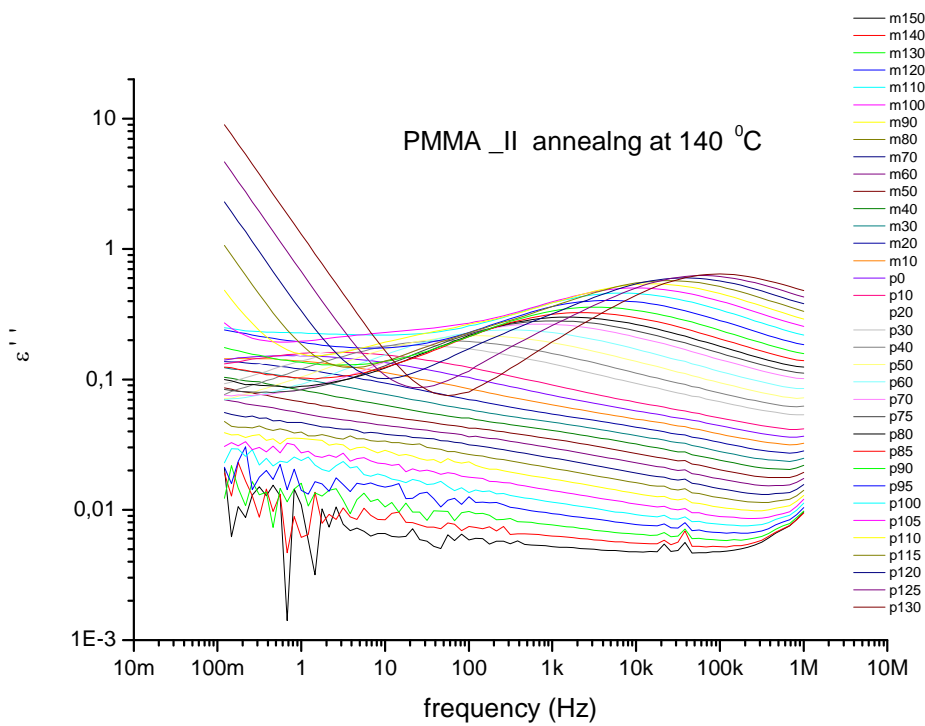
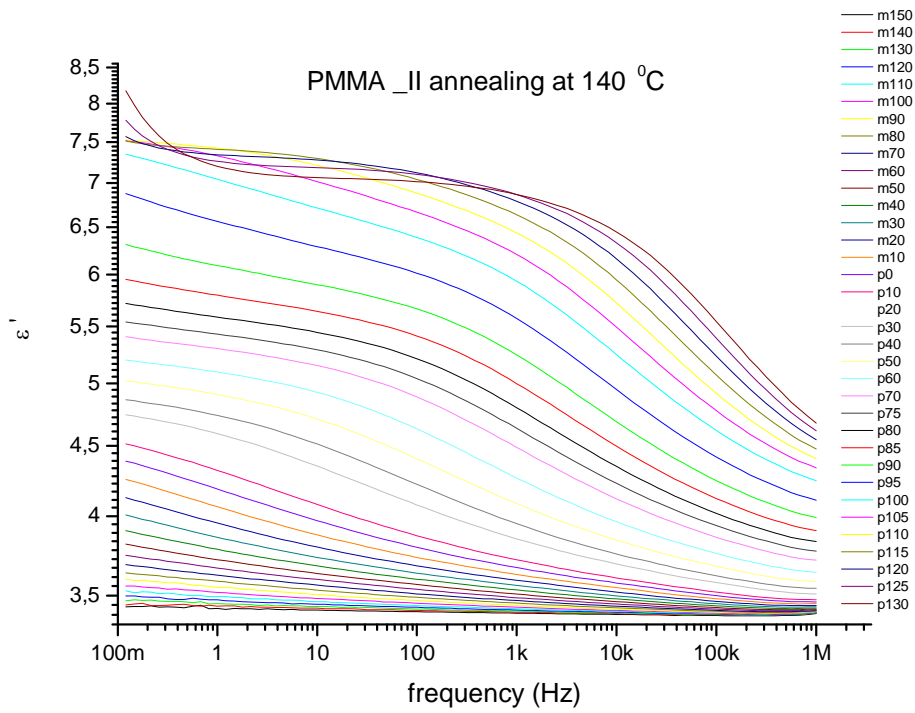
Γ. Παράθεση όλων των μετρήσεων DRS

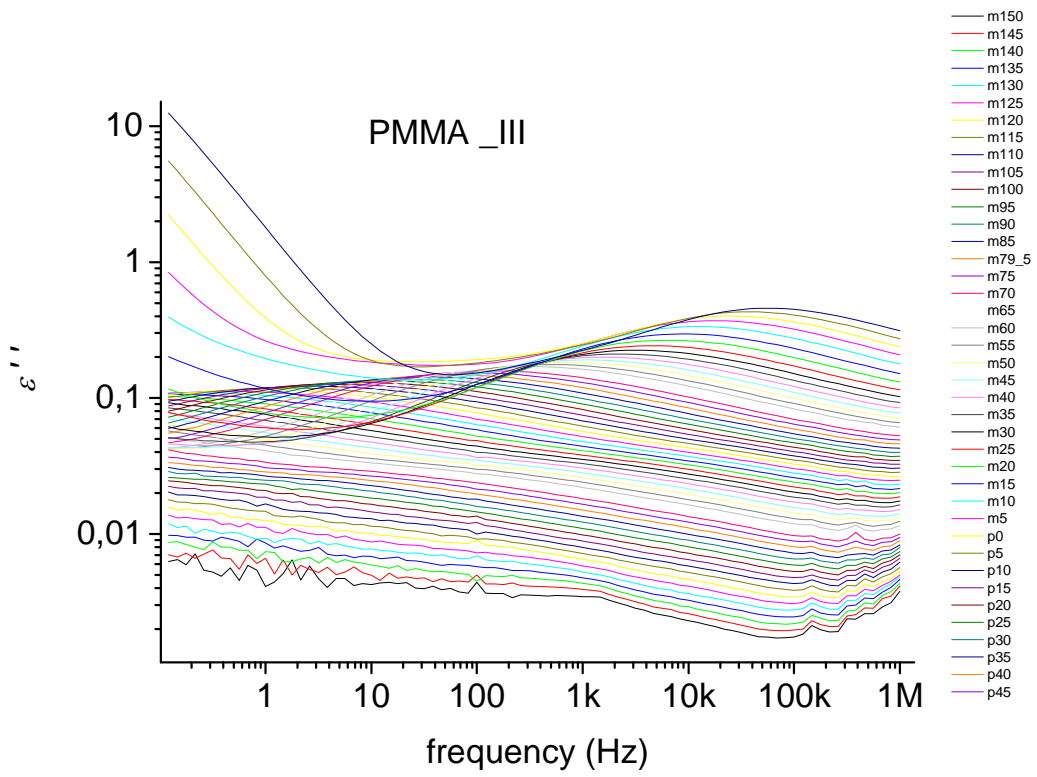
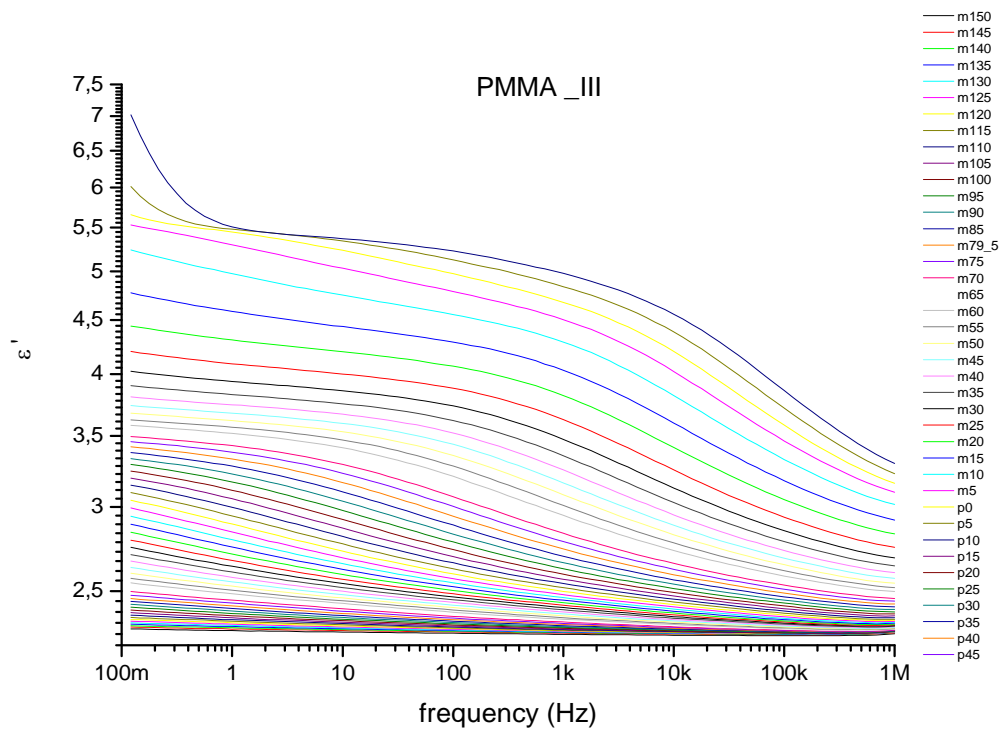


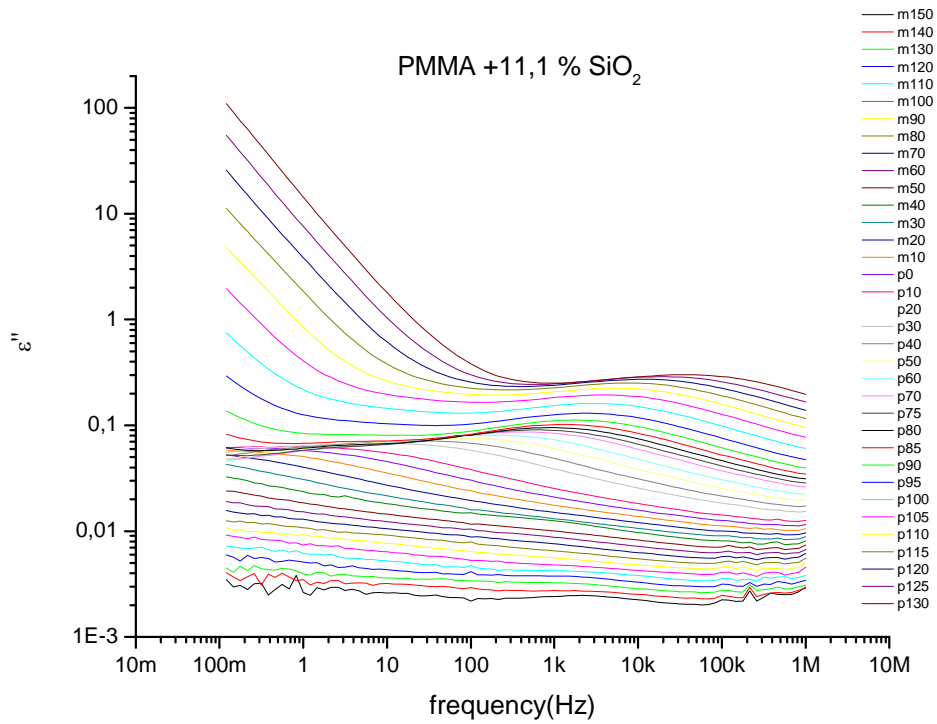
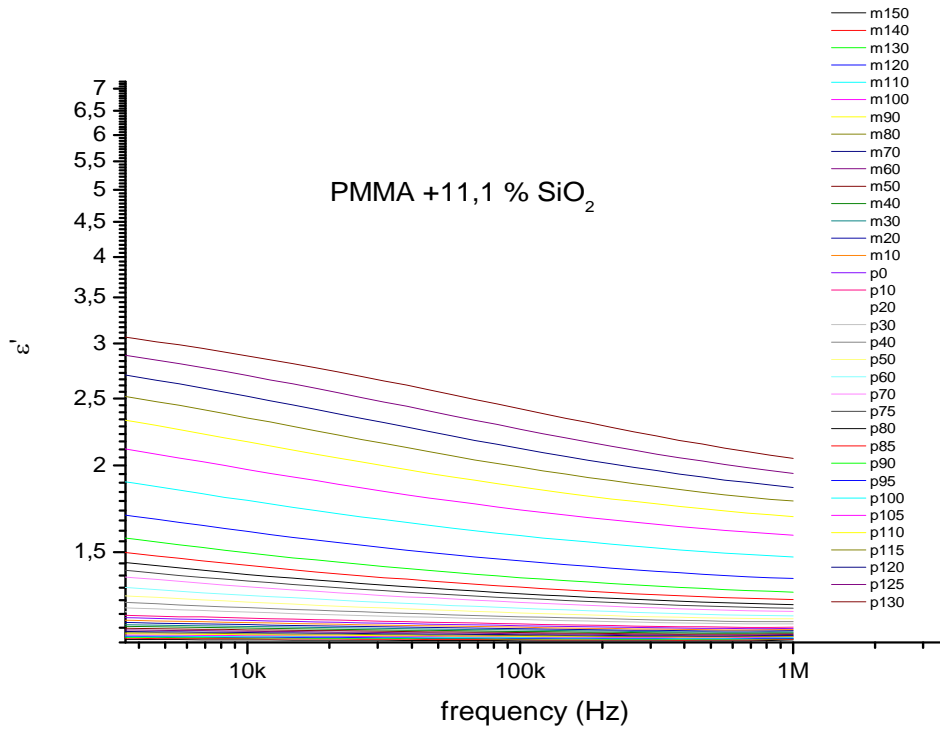


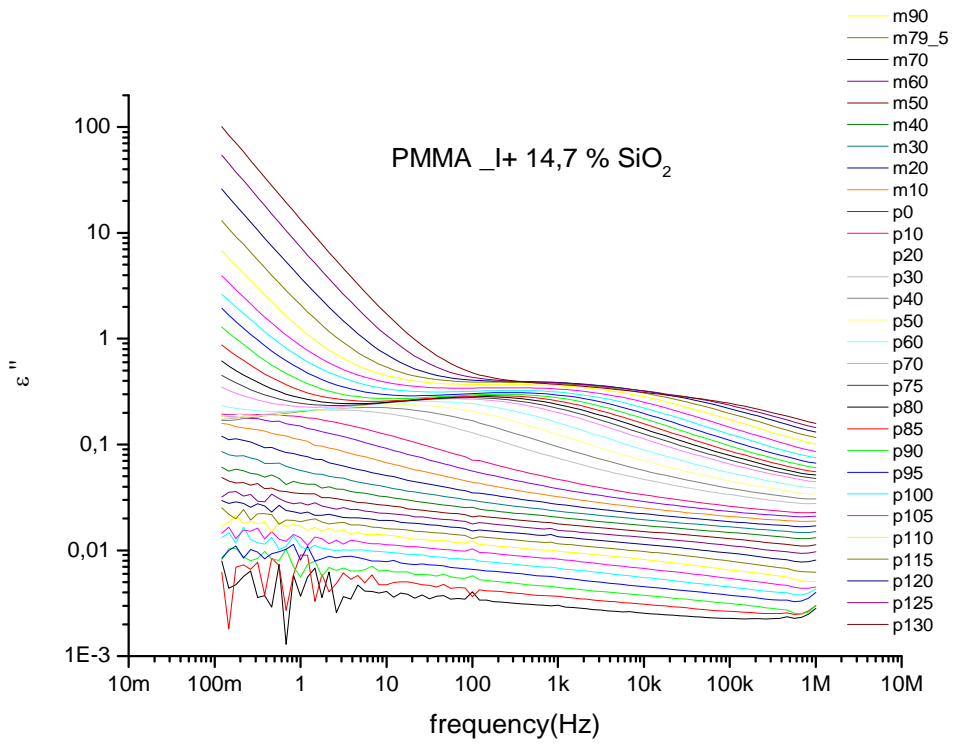
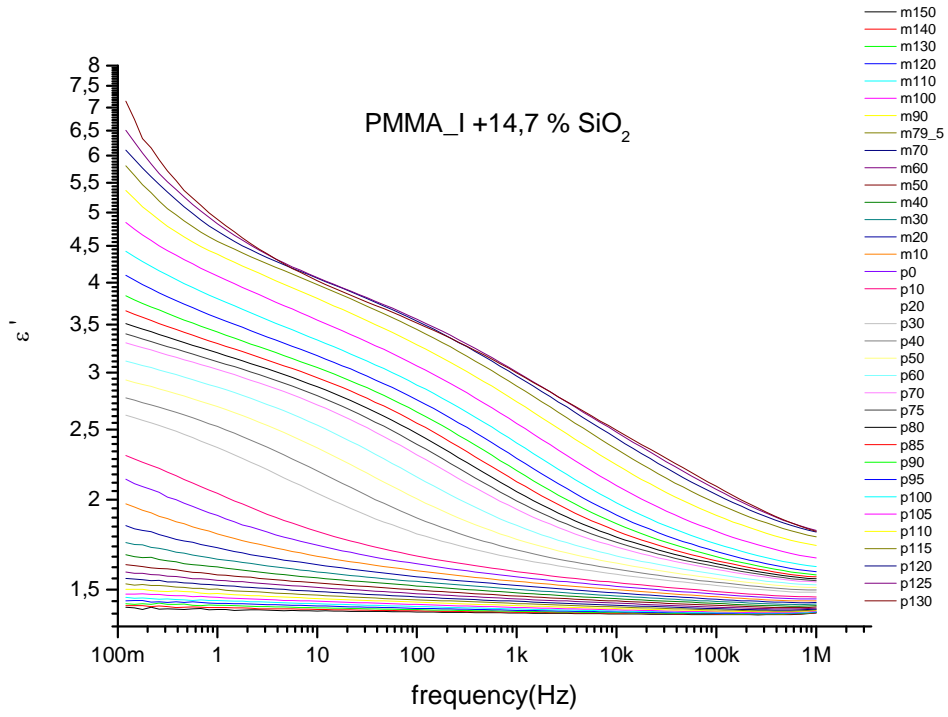


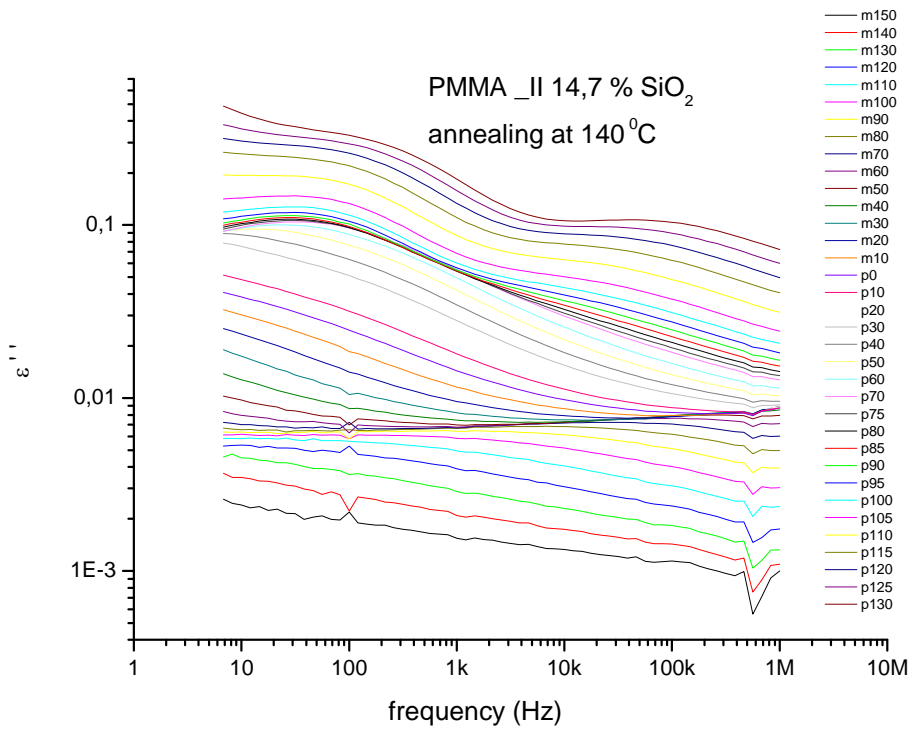
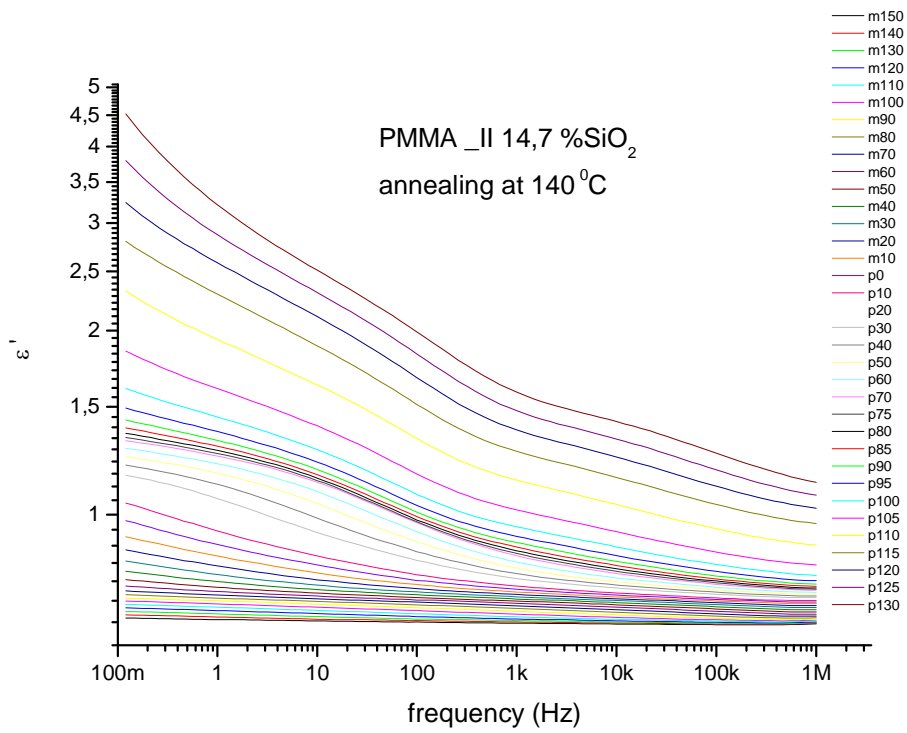


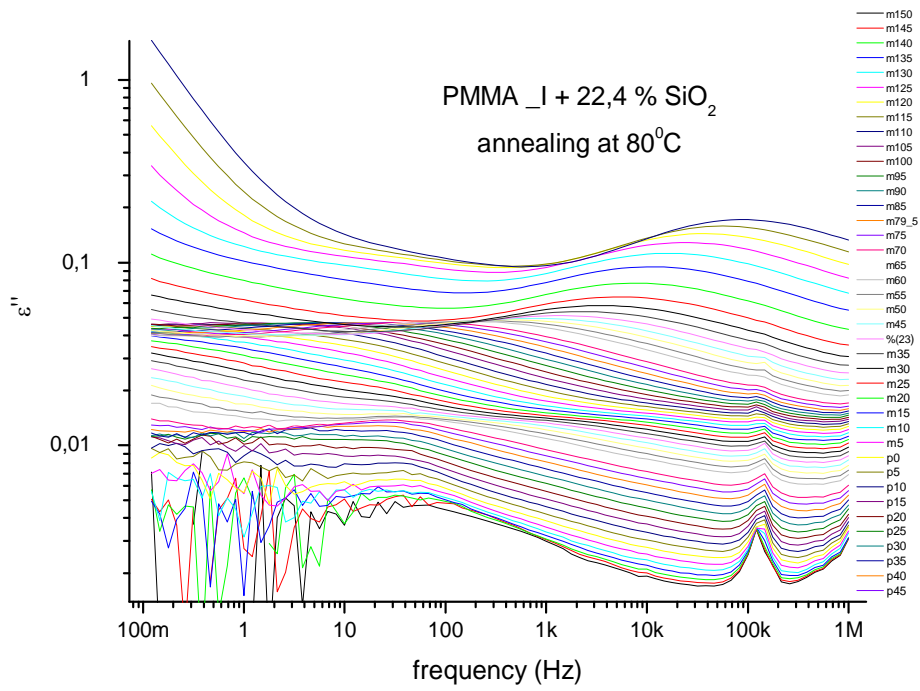
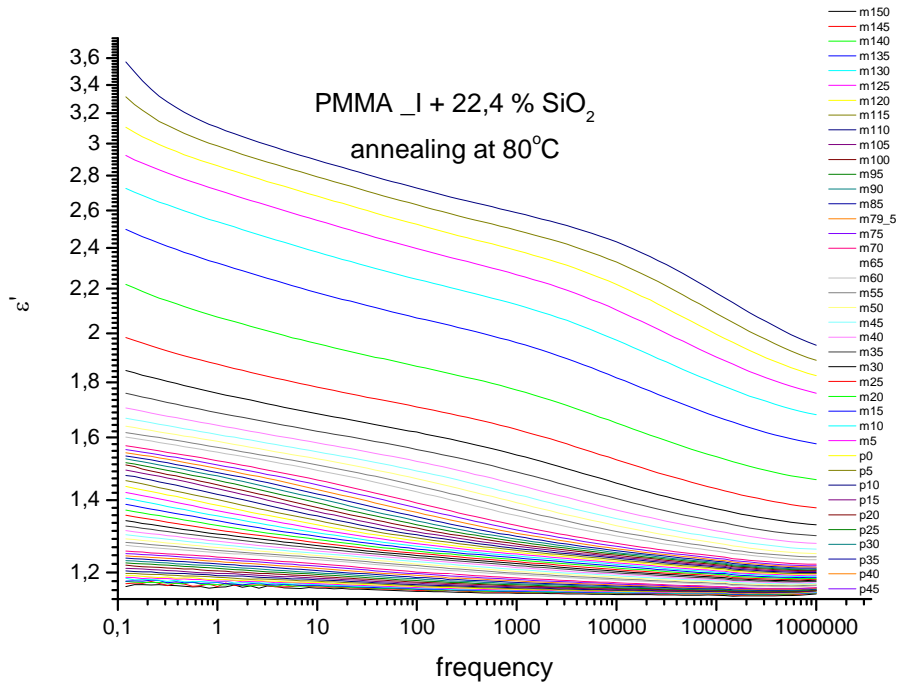


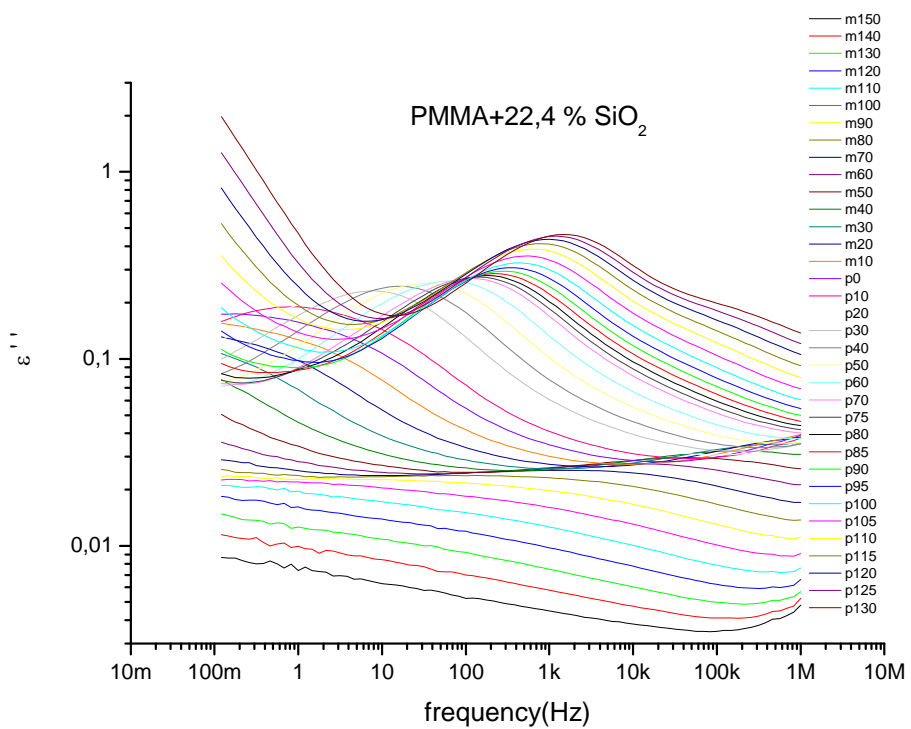
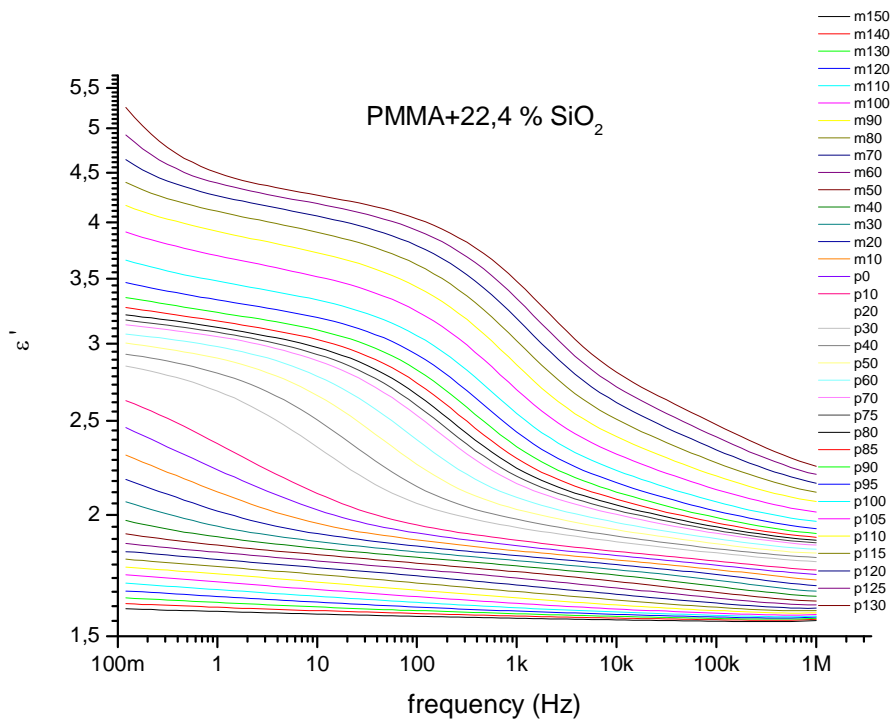


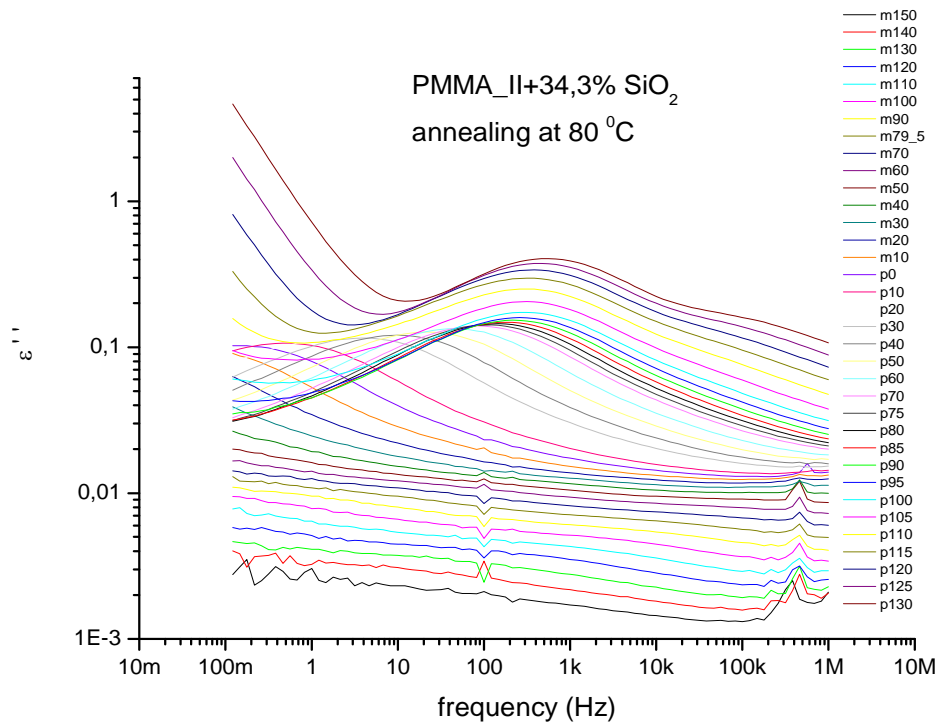
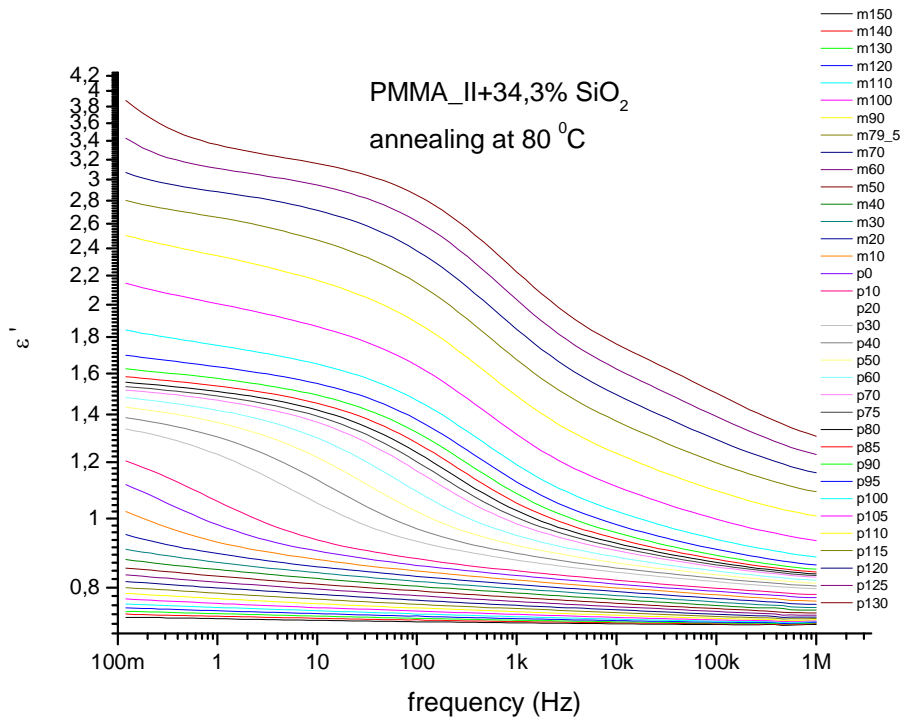


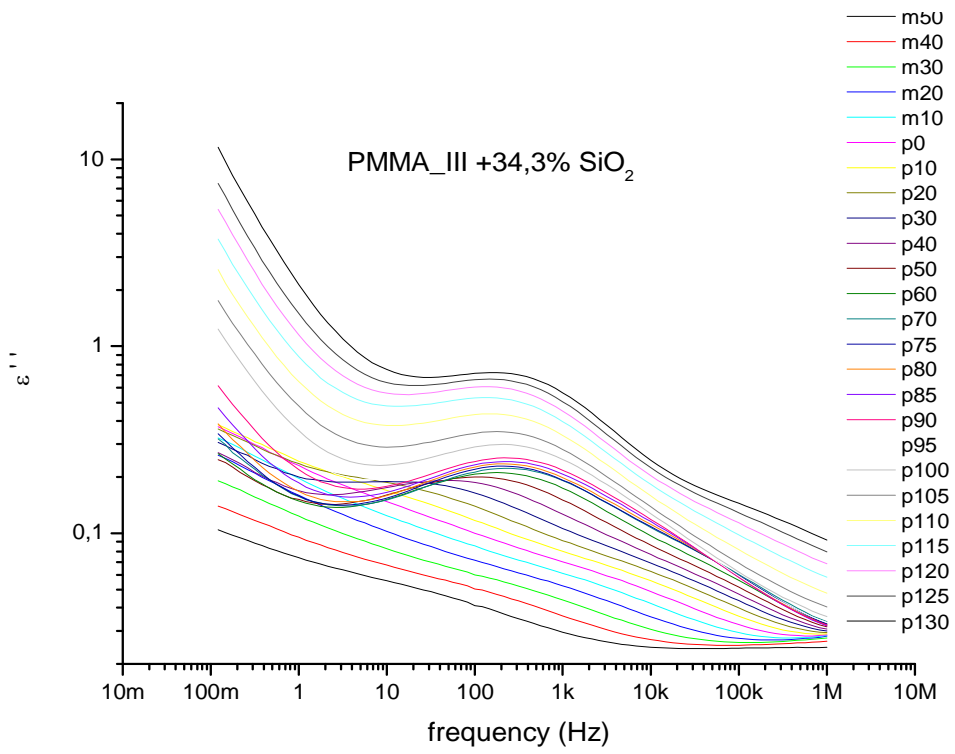
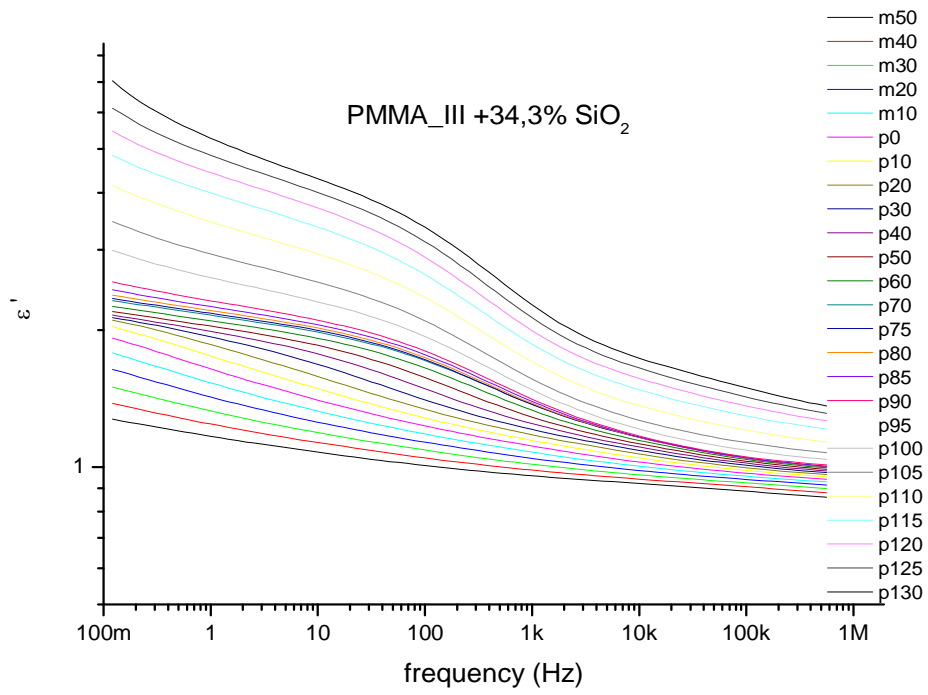


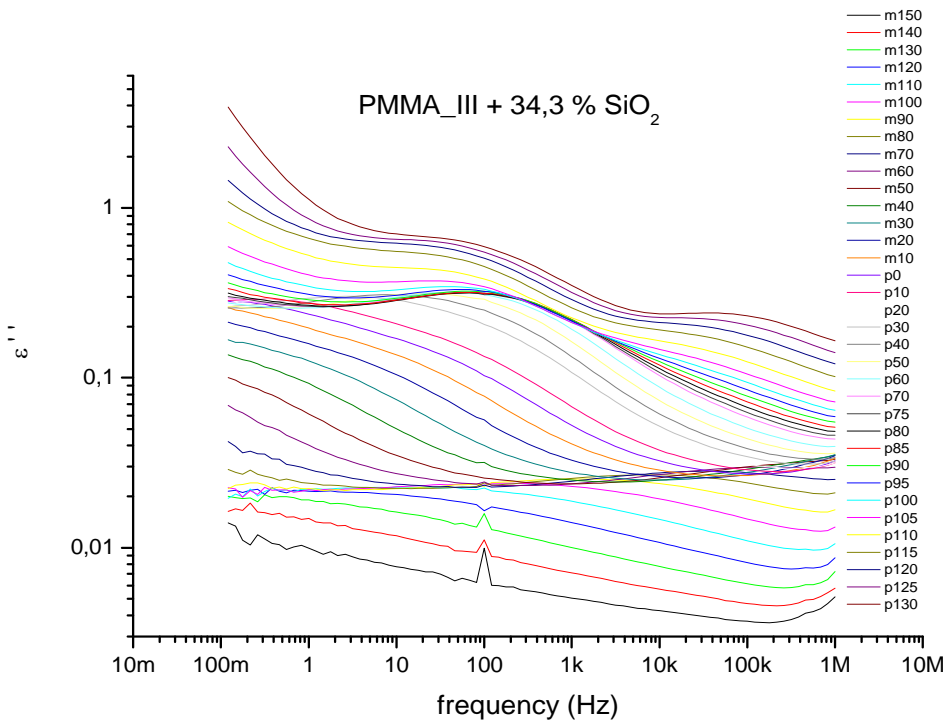
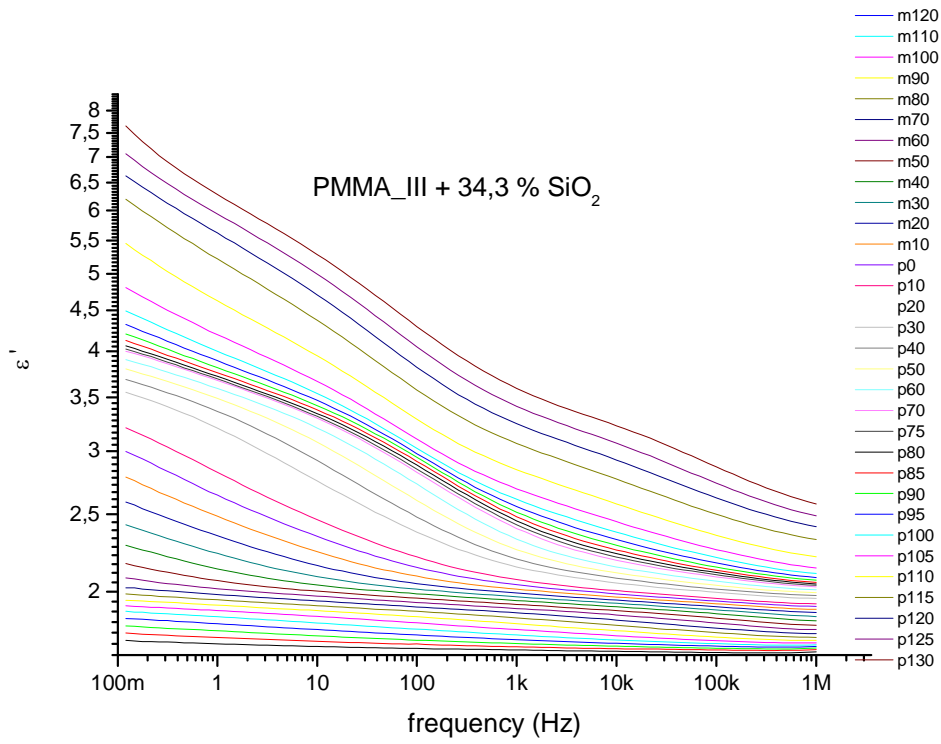












9. Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας **μελέτη της επίδρασης των ανόργανων νανοεγκλεισμάτων πυριτίας (silica, SiO₂)** όπως και η διαφορετική διαδικασία παρασκευής της πολυμερικής μήτρας του πολυμεθυλικού μεθακρυλεστέρα (PMMA). Σκοπός είναι η επιλογή της κατάλληλης σύστασης και μεθόδου παρασκευής των υλικών, για ειδικές τεχνολογικές εφαρμογές (πχ. οπτικές διατάξεις). Στην εργασία μελετώνται οι θερμικές μεταβάσεις, μέσω της καταγραφής και μελέτης του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς και των μηχανισμών της διηλεκτρικής αποκατάστασης μικρής και μεγάλης κλίμακας (τοπικής και συνεργασιακής φύσεως μοριακή κινητικότητα, αντιστοίχως).

Συνολικά μελετήθηκαν 13 δοκίμια καθαρού πολυμερούς και νανοσύνθετών του PMMA με 11,1 %, 14, 7 %, 22,3 %, 22,4 % και 34,3 % κατά βάρος (κ.β.) περιεκτικότητας σε πυριτία. Τα νανοσωματίδια πυριτίας αναπτύχθηκαν στην πολυμερική μήτρα με την τεχνική Λύματος-Πήκτης (Sol-Gel). Η διαδικασία παρασκευής των νανοσυνθέτων πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικές παραλλαγές, αναφορικά με τους κύκλους προσθήκης του διαλύτη και ξήρανσης των δοκιμίων. Με σκοπό την πληρέστερη σύγκριση πολυμερούς-νανοσυνθέτων ως προς τη διεργασία παρασκευής, συνολικά 3 δοκίμια καθαρού PMMA έχουν υποστεί τις ίδιες ακριβώς θερμοχημικές-διεργασίες, χωρίς όμως την παρουσία της ουσίας-εκκινητή της διαδικασίας Sol-Gel. Τα υλικά έχουν υποβληθεί και σε διαδικασία θερμικής ανόπτησης (annealing), σε θερμοκρασίες 80 °C ή 140 °C.

Τα παραχθέντα υλικά μορφοποιήθηκαν σε λεπτά φιλμ (δοκίμια πάχους ~50 μm) με τη χρήση θερμοπρέσσας. Για τη μελέτη των υλικών εφαρμόστηκαν οι ακόλουθες πειραματικές τεχνικές: (α) διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC, μεταξύ 30 °C και 170 °C με ρυθμούς θέρμανσης και ψύξης 10 K/min), (β) τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (thermally stimulated depolarization currents, TSDC, μεταξύ -150 °C έως 130 °C με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10 K/min και 3 K/min αντιστοίχως και (γ) διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσομένου πεδίου (dielectric relaxation spectroscopy, DRS, ισόθερμη καταγραφή της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f,T)=\epsilon'-i\cdot\epsilon''$ κατά τη θέρμανση από -150 °C έως 130 °C, υπό εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο συχνοτήτων μεταξύ 10⁻¹ Hz και 10⁶ Hz. Πριν τις διηλεκτρικές μετρήσεις τα δοκίμια είχαν ισοροπήσει εντός γυάλινου ξηραντήρα σε περιβάλλον πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅, σχετική υγρασία ~2 rh%).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται σε ομαδοποιημένα συγκριτικά διαγράμματα και πίνακες. Τα νανοσύνθετα συστήματα PMMA/silica εμφανίζουν μοναδικό σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης στη θερμοχωρητικότητα τους κατά τη θέρμανση και ψύξη. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , του καθαρού εμπορικού PMMA καταγράφηκε στους 102 °C. Στις περιπτώσεις που το καθαρό πολυμερές υφίσταται όμοια χημική και θερμική μεταχείριση με τα νανοσύνθετα, η T_g αυξάνει έως τους 108 °C. Η προσθήκη νανοεγκλεισμάτων πυριτίας αυξάνει την T_g κατά 1 έως 7 °C. Σε συμφωνία μεταξύ της θερμιδομετρίας (βήμα υαλώδους μετάβασης) και των διηλεκτρικών τεχνικών (κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης α), φαίνεται ότι η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων περιορίζεται, πιθανόν λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων τους με την επιφάνεια των νανοσωματιδίων (δεσμοί υδρογόνου). Σε μεγάλες περιεκτικότητες νανοσωματιδίων, ο μηχανισμός α, σχετιζόμενος με την υαλώδη μετάβαση, φαίνεται να διαχωρίζεται καλύτερα από τον ισχυρό δευτερεύοντα μηχανισμό β, μεταναστεύοντας ισοχρόνως σε υψηλότερες θερμοκρασίες (TSDC) και ισοθέρμως σε χαμηλότερες συχνότητες

(DRS). Αν και είναι μηχανισμός που αντικατοπτρίζει την τοπική μοριακή κίνηση της πλευρικής ομάδας του PMMA, ο β μηχανισμός θεωρείται ότι παρακολουθεί εν μέρει και τη συνεργασιακή δυναμική (την υαλώδη μετάβαση), λόγω του μεγάλου μεγέθους της πλευρικής ομάδας (αντιστοίχως μεγάλο δίπολο για τη διηλεκτρική φασματοσκοπία). Στις υψηλότερες περιεκτικότητες σε νανοσωματίδια, ο μηχανισμός β ενισχύεται σημαντικά και καταγράφεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες συχνότητες, γεγονός που συμφωνεί με τους παραπάνω ισχυρισμούς. Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στην καθαρά τοπική κίνηση μικρής κλίμακας, που αντιπροσωπεύει ο μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης γ , ο οποίος επιταχύνεται στα ίδια δοκίμια.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, στα δοκίμια που έχουν υποστεί περισσότερους κύκλους προσθήκης διαλυτών ή/και ηπιότερη ξήρανση ή/και ανόπτηση σε χαμηλότερη θερμοκρασία η T_g είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δοκίμια. Επίσης, στην παραπάνω περίπτωση δοκιμίων οι καταγραφόμενες τιμές και τα φαινόμενα αγωγιμότητας είναι ενισχυμένα. Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν ότι πιθανόν υπάρχουν παραμένουσες ποσότητες διαλύτη ή νερού ή ατελής χημικές διεργασίες στα παραχθέντα υλικά. Το συμπέρασμα αυτό έρχονται να επιβεβαιώσουν οι διηλεκτρικές μετρήσεις, κατά τις οποίες παρατηρήθηκαν μη επαναλήψιμες διεργασίες στις θερμοκρασιακά υψηλές περιοχές μετρήσεων, πιθανόν λόγω εξαέρωσης διαλύτη/νερού ή άλλων χημικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα στο υλικό.

Η συγκεκριμένη εργασία βοηθά στην κατανόηση της επιρροής της παρουσίας των νανοσωματιδίων και του τρόπου παρασκευής των υλικών, με τρόπο που να συμπληρώνουν σημαντικά άλλες μεθόδους χαρακτηρισμού (π.χ. SEM, TGA, FTIR). Επόμενο στάδιο της έρευνας είναι μελέτη παρόμοιου συστήματος PMMA με επιφανειακά τροποποιημένα νανοσωματίδια πυριτίας ή η τροποποίηση της ίδιας της πολυμερικής μήτρας.

10. Abstract

The present work deals with the study of the effects of inorganic silica (SiO_2) nanoparticles and the different preparation procedures on a polymer matrix such as polymethylmethacrylate (PMMA). The general purpose is the choice of the suitable

composition and material preparation procedures for special technological application (e.g. optical devices). In this work, we studied the thermal transitions, mainly by recording the glass transition of the polymer, and the short and long scale dielectric relaxation mechanisms (topic and segmental molecular mobility respectively).

Totally 13 samples of pure polymer and its nanocomposites with 11,1 %, 14,7 %, 22,3 %, 22,4 % και 34,3 % (w.t.) SiO₂ were studied. The silica nanoparticles were generated and inserted in the polymer matrix employing the Sol-Gel technique. The preparation procedures of the nanocomposites varied between three versions, in respect to the cycles of: addition of solvents and drying. Aiming on the better comparison between the unfilled and filled polymer for different preparation procedures, 3 more unfilled PMMA samples have suffered the same thermochemical treatments but without the presence of the silica initiator substance of the Sol-Gel. The materials have also been annealed at 80 °C or 140 °C.

The produced materials were formed as thin films (thickness ~50 μm) by using a thermalpress. For the study of these materials we employed the following experimental techniques: (a) differential scanning calorimetry (DSC) between 30 °C and 170 °C at 10 K/min for cooling and heating, (b) thermally stimulated depolarization currents technique (TSDC) between -150 °C and 130 °C at 10 K/min and 3 K/min for cooling and heating respectively and (c) dielectric relaxation spectroscopy (DRS) isothermal recordings of the complex dielectric permittivity $\epsilon^*(f,T) = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$, during heating from -150 °C up to 130 °C, responding to 10⁻¹-10⁶ Hz alternate electric field. The dielectric measurements were carried out on samples, which had equilibrated inside glass desiccators over phosphor pentoxide (P₂O₅, ~2 rh%).

The results of our measurements are presented using comparative diagrams and tables. PMMA/silica nanocomposites show a single glass transition step during heating and cooling. The glass transition temperature, T_g , of pure commercial PMMA was recorded at 102 °C. In the cases of samples where the unfilled polymer has suffered similar thermochemical treatment as the nanocomposites the T_g was increased to 108 °C at maximum. The nanofiller addition resulted in an increase of T_g by 1 to 7 °C. In agreement of calorimetry (glass transition step) with the dielectric measurements (main dielectric relaxation mechanism α) it seems that the mobility of the polymer chains is confined, possibly due to their strong interactions close to silica surfaces (hydrogen bonding). At high silica loadings, α relaxation, related to the glass transition, seems to get separated from the strong secondary β relaxation, immigrating isochronally to higher temperatures (in TSDC) and isothermally to lower frequencies (in DRS). Although β relaxation mirrors the topic molecular mobility of the side PMMA group, is thought to partially follow the segmental dynamics (glass transition) as well, mainly because of the large size of this side group (equally large dipole for dielectric spectroscopy). At the highest filler loadings, β relaxation becomes stronger and is recorded at higher temperatures and lower frequencies, comparing to lower filler loadings. This fact supplements the statements described above. The opposite behaviour is observed for the local and short scale molecular mobility represented by γ relaxation mechanism, which becomes faster at the same samples.

According to our results, the glass transition temperature is, in general, lower for the samples which have suffered more cycles of solvent addition or/and milder drying

processes or/and annealing at lower temperature, comparing to the other samples. Additionally, the conductivity values and phenomena are stronger on the samples described above. These results would suggest that some amounts of solvents or/and water have possibly remained or some chemical procedures have not been completed in the finally produced samples. Further dielectric measurements, during which we recorded non-repeatable events in the high temperatures range, come to enhance the above suggestion. It is possible that at as temperature increases either some part of remaining solvent or water gets evaporated or/and chemical reactions get place in the materials.

This work helps significantly on the understanding of the effects imposed from presence of the nanoparticles and the preparation method of PMMA nanocomposites, supplementing previous characterization results (e.g. SEM, TGA, FTIR). The next step of this work would be the study of similar PMMA systems with surface functionalized silica nanoparticles or modification of the polymer matrix.

Βιβλιογραφία

- [1] Παναγιώτου Κ., Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος,

Θεσσαλονίκη 2000

- [2] Πίσσης Π., Ράπτης Κ., Κεραμικά – Διηλεκτρικά, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
- [3] Κυρίτσης Χ. Απόστολος, Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς Πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1994
- [4] Sperling L. H., Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006
- [5] Κλώνος Παναγιώτης Μετρήσεις ενυδάτωσης και μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετες πολυμερικές υδροπήκτες ,Διπλωματική Εργασία . Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2007
- [6] Κυριάκος Κωνσταντίνος, Μελέτη μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα/πυριτίας με τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2009.
- [7] Φραγκιαδακης Δανιήλ, Πειραματική Μελέτη της σχέσης δομής ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα υλικά. Διδακτορική Διατριβή. Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο, Πολυτεχνείο, 2006.
- [8] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- [9] Πέογλος Β., Ράπτης Ι., Χριστοδουλίδης Κ., Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- [1] Πίσσης Π., Φυσική των διηλεκτρικών υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1992
- [11] Σταθόπουλος Α., Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2005
- [12] P. Brauenlich, Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer-Verlag, 204- 213, 1979.
- [13] J.E. Mark. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. Polym. Eng. Sci., 36, 2905-2920, 1996.
- [14] Näther Franziskus, Diplomarbeit Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten Polymer/Silica-Hybriden 22.09.2009 Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden Studiengang Chemieingenieurwesen, 2009.
- [15] Mario Beiner, Relaxation in Poly(alkyl methacrylate)s: Crossover Region and

Nanophase Separation Fachbereich Physik, Universität Halle, D-06099
Halle/Saale, Germany, 2001.

- [16] Beiner M, Ngai KL. *Macromolecules*, 38:7033-42, 2005.
- [17] Mijovic J, Zhang H. *Macromolecules*, 36:1279-1288, 2003.
- [18] Kremer F, Schöenhals A, editors. *Broadband dielectric spectroscopy*. Berlin: Springer; 2002.