



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Θερμικός και ηλεκτρικός/διηλεκτρικός χαρακτηρισμός  
νανοσύνθετων πολύ(τερεφθαλικού  
αιθυλενίου)/νανοσωλήνων άνθρακα

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΙΑΖΙΤΖΟΓΛΟΥ  
ΜΙΧΑΗΛ

Επιβλέπων : Πίσης Πολύκαρπος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

Η σελίδα αυτή είναι σκόπιμα λευκή.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ  
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

Θερμικός και ηλεκτρικός/διηλεκτρικός χαρακτηρισμός  
νανοσύνθετων πολύ(τερεφθαλικού  
αιθυλενίου)/νανοσωλήνων άνθρακα

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΙΑΖΙΤΖΟΓΛΟΥ  
ΜΙΧΑΗΛ

Επιβλέπων : Πίσης Πολύκαρπος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29<sup>η</sup> Μαρτίου 2012.

(Υπογραφή)

.....

Πίσης Πολύκαρπος  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Κυρίσης Απόστολος  
Επίκ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....

Πέογλος Βασίλειος  
Επίκ.Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Μάρτιος 2012

(Υπογραφή)

.....

ΓΙΑΖΙΤΖΟΓΛΟΥ ΜΙΧΑΗΛ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π.

© 2012 – All rights reserved

# Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	7
Κεφάλαιο 1.....	9
ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	9
1.1  Γενικά.....	9
1.2  Χημική δομή.....	10
1.3  Θερμοδυναμική συμπεριφορά.....	13
1.4  Το PET.....	16
Κεφάλαιο 2.....	19
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	19
2.1  Σύνθετα υλικά.....	19
2.2  Νανοδομές άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα.....	21
2.3  Τεχνικές διασποράς σε πολυμερική μήτρα.....	24
2.4  Ιδιότητες νανοσύνθετων πολυμερούς με νανοσωλήνες άνθρακα.....	26
2.5  Θεωρία διαφυγής για την αγωγιμότητα.....	26
Κεφάλαιο 3.....	31
ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ.....	31
3.1  Γενικά.....	31
3.2  Θερμικές μέθοδοι και DSC.....	31
3.3  Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	37
3.4  Θερμορεύματα αποπόλωσης TSDC.....	43
Κεφάλαιο 4.....	49
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ PET ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ MWCNT.....	49
4.1  Ερευνητικός σκοπός.....	49
4.2  Προέλευση και παρασκευή δοκιμίων.....	51
4.3  Εργαστηριακές μετρήσεις.....	52
4.4  Σύνοψη και τελικά συμπεράσματα.....	70
Βιβλιογραφία.....	73
Περίληψη.....	77
Abstract.....	78



# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, κ. Πίσση Πολύκαρπο, για τη συνολική υποστήριξη και καθοδήγησή του. Υπήρξε άριστος καθηγητής, ορίζοντας με σαφείς και καίριες υποδείξεις την ερευνητική πορεία που θα μπορούσα να ακολουθήσω στο εργαστήριο. Στη συνέχεια, ως κύριος επιβλέπων έδειξε ενδιαφέρον για την εργασία μου, ήταν πάντα διαθέσιμος για τυχόν προβλήματα και απορίες που κατά διαστήματα προέκυπταν και μου επέτρεψε με πλήρη εμπιστοσύνη να εικμεταλλευτώ στο έπακρο τους εργαστηριακούς πόρους. Τον ευχαριστώ, επειδή μου έδωσε κάτι πολύ παραπάνω από την ευκαιρία να εκπονήσω μια διπλωματική εργασία.

Η συνεργασία μου με τον κ. Πανδή Χρήστο, διδάκτορα και πολύτιμο καθοδηγητή στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, αποτελεί μια ευτυχή συγκυρία. Η βοήθειά του, σε όλη τη διάρκεια της έρευνάς μου, ήταν καταλυτική. Θέλω να τον ευχαριστήσω θερμά για το χρόνο που μου αφιέρωσε και τις εμπειρίες που αποκόμισα από τη συνεργασία μας, ιδιαίτερα στο επίπεδο της εργαστηριακής έρευνας καθώς και για την υπομονή και τη διαρκή του παρουσία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες πηγαινούν σε όλα τα μέλη του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ με τα οποία είχα την τύχη να συνεργαστώ, καθώς καθ' όλη τη διάρκεια της έρευνάς μου, οι χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις τους με βοήθησαν να αναπροσαρμόσω τα δεδομένα μου, ενσωματώνοντας τη νέα γνώση. Ονομαστικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Πέογλο Βασίλειο που με έκανε να αγαπήσω την Πειραματική Φυσική πριν καν ασχοληθώ με αυτή και τον κ. Κυρίτση Απόστολο για τη συμβολή του στον άριστο συντονισμό του εργαστηρίου. Τη διδάκτορα Κριπτότου Σωτηρία που συνέβαλε με κρίσιμο τρόπο στην εργασία μου. Την ευχαριστώ ιδιαίτερα για την ειλικρίνεια και την εύστοχη κριτική της όσον αφορά στη μεθοδικότητα της παρουσίας της εργασίας μου, που εν τέλει με βοήθησαν να αποδώσω ένα πολύ καλύτερο αποτέλεσμα. Ευχαριστώ τον Κλόνο Παναγιώτη για τις εργαστηριακές τεχνικές που μου δίδαξε με υποδειγματικό τρόπο και τις συμβουλές του σε διάφορα στάδια των εργαστηριακών μετρήσεων. Τέλος ευχαριστώ την Παναγοπούλου Άννα και τον Σταθόπουλο Ανδρέα για την ουσιαστική και αμερόληπτη συνδρομή τους.





# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διπλωματική αυτή εργασία γίνεται στα πλαίσια του προγράμματος της σχολής εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών (ΣΕΜΦΕ) του εθνικού μετσόβειου πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ και υπεύθυνος καθηγητής ήταν ο καθ. Π. Πίσσης και επιβλέπων ο Δρ. Χ. Πανδής.

Σκοπός της έρευνας ήταν την περαιτέρω διερεύνηση των ευρημάτων των: “Logakis Em., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P.” στη δημοσίευση “Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites” στο European Polymer Journal.

Στην εργασία εκείνη, είχε γίνει χαρακτηρισμός νανοσύνθετων πολυμερών PET με εγκλείσματα πολυφλοϊϊκών νανοσωλήνων άνθρακα, κατά τον οποίο παρατηρήθηκε χαμηλό κατώφλι διαφυγής για την αγωγιμότητα. Τα δείγματα που είχαν χρησιμοποιηθεί ήταν παρασκευασμένα από την ερευνητική ομάδα της Δρ. Doris Pospiech στο Leibniz Institute of Polymer Research στη Δρέσδη της Γερμανίας με 3 διαφορετικές μεθόδους, in-situ πολυμερισμό, απευθείας εισαγωγή σε τήγμα (Direct Mixing – DM) και ανάμειξη σε τήγμα (melt blending) με χρήση προανμειγμένων κόκκων (masterbatch) από in-situ πολυμερισμό

Τα συμπεράσματα της δημοσίευσης ήταν ότι η μέθοδος του in-situ πολυμερισμού είναι η προτιμότερη για την παραγωγή αγώγιμων νανοπολυμερών PET/MWCNTs. Υπήρξε όμως άμεσο ενδιαφέρον για την μέθοδο melt blending, που φαίνεται να χρησιμοποιεί περιεκτικότητα νανοσωλήνων συγκρίσιμη με την in-situ, καθώς συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία καθώς και μεγαλύτερη ασφάλεια για την παραγωγή νανοπολυμερών σε βιομηχανική κλίμακα.

Για το σκοπό αυτό παρήχθησαν από το ίδιο εργαστήριο 4 δείγματα με την ίδια μέθοδο melt blending τα οποία μελετώνται σε αυτήν την διπλωματική εργασία με παρόμοιες μεθόδους με την αρχική δημοσίευση. Στην εργασία αυτή, γίνεται χαρακτηρισμός αυτών των δειγμάτων με χρήση διηλεκτρικών και θερμικών μεθόδων χαρακτηρισμού.

Η δομή του κειμένου έχει ως εξής. Στα πρώτα τρία κεφάλαια αναπτύσσονται διάφορα θέματα από την επιστήμη και τεχνολογία των υλικών που χρησιμοποιούνται στη συζήτηση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται θέματα φυσικής και χημείας των πολυμερών γενικά και συγκεκριμένα για το PET. Στο δεύτερο κεφάλαιο, δίνονται ορισμοί και πληροφορίες για τις ιδιότητες και τις μεθόδους με τις οποίες παρασκευάζονται τα νανოსύνθετα πολυμερή με νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και οι νανοσωλήνες καθαυτές. Στο τρίτο κεφάλαιο περιέχονται στοιχεία θεωρίας και περιγραφές των διατάξεων των μεθόδων χαρακτηρισμού υλικών που χρησιμοποιούνται στις εργαστηριακές μετρήσεις που έγιναν. Το τέταρτο κεφάλαιο περιέχει τις παραμέτρους, την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, την ανάλυσή τους και την σύνοψη των συμπερασμάτων της ερευνητικής αυτής εργασίας.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 1.1 Γενικά

**Πολυμερή** ονομάζονται υλικά που αποτελούνται από πολύ μεγάλα μόρια τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι δομικές αυτές μονάδες ονομάζονται **μονομερή** και ενωμένες σχηματίζουν μακρομόρια που ονομάζονται **πολυμερικές αλυσίδες**. Ο όρος περιλαμβάνει πολλές διαφορετικές κατηγορίες υλικών ανάλογα με τη σύνθεση, τη χημική δομή και την αρχιτεκτονική των αλυσίδων και τις θερμικές και μηχανικές ιδιότητές τους. Ανάλογα με το αν στα μόρια περιλαμβάνεται ο άνθρακας, τα πολυμερή χωρίζονται σε οργανικά και μη οργανικά και αν απαντώνται στη φύση ονομάζονται φυσικά, αλλιώς συνθετικά.<sup>[1][2]</sup>

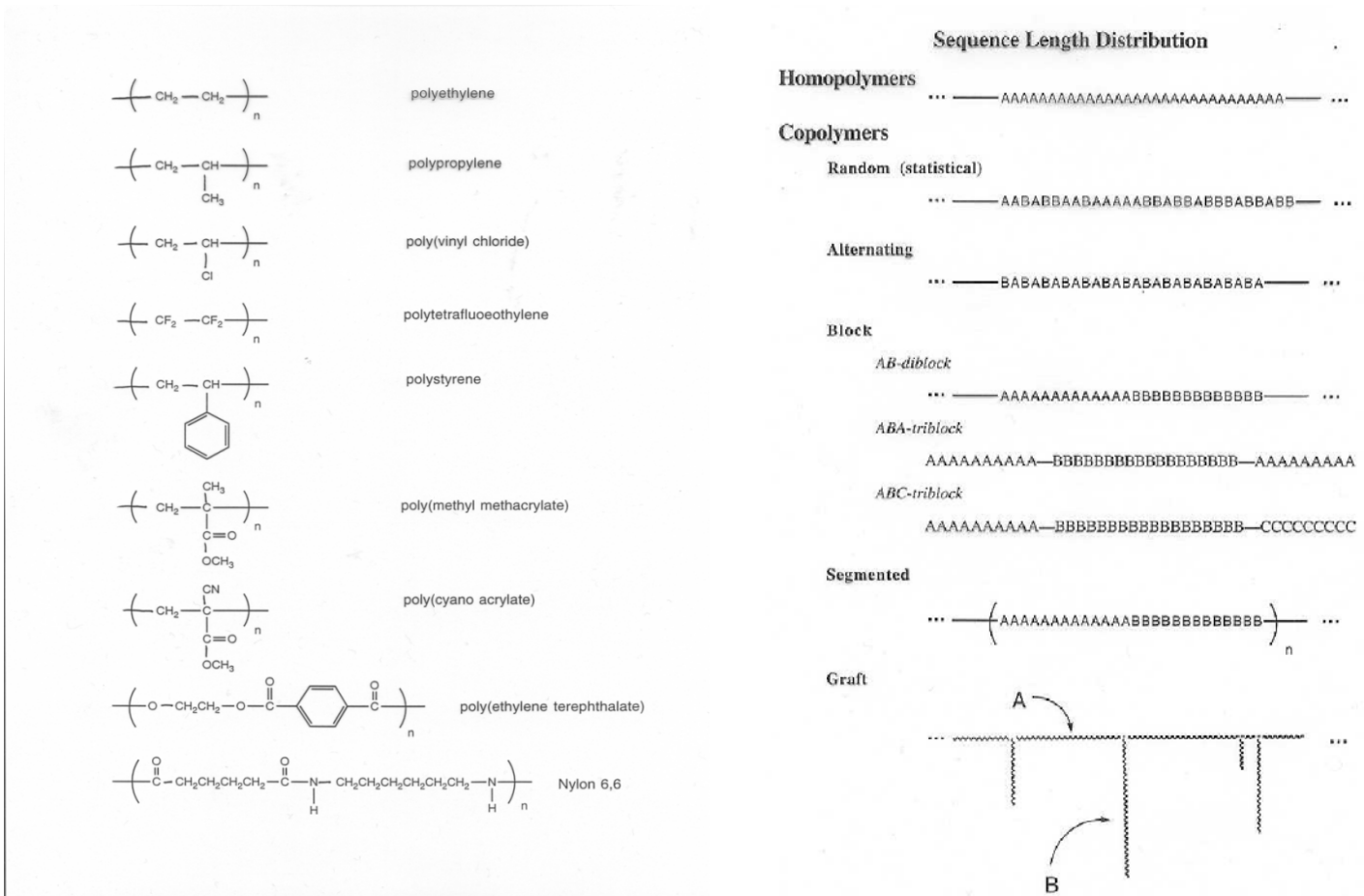
Τα **φυσικά πολυμερή** απαντώνται παντού στο περιβάλλον, αφού όλα τα δομικά στοιχεία της ζωής, όπως τα λιπίδια και οι πρωτεΐνες ανήκουν σε αυτά, και συνήθως προτιμάται ο όρος μακρομόρια για να τα περιγράψει. Αυτό επειδή ο όρος πολυμερές στην καθομιλουμένη, είναι σχεδόν συνώνυμο των συνθετικών οργανικών πολυμερών που παράγονται από το πετρέλαιο ή το καουτσούκ, δηλαδή των πλαστικών και των ελαστικών.

Τα **συνθετικά πολυμερή** είναι συνυφασμένα με τις έννοιες της τεχνολογίας, της προόδου και της μαζικής παραγωγής καθώς βρίσκουν αναρίθμητες εφαρμογές χάρη στο συνδυασμό χαμηλού βάρους, χαμηλού

κόστους, εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων, αντοχής και ευκολίας στην μορφοποίηση μέσω χύτευσης. Οι εφαρμογές αυτές εκτείνονται από τις πιο ακραίες και απαιτητικές που χρησιμοποιούν σύνθετα πολυμερή υψηλών προδιαγραφών, έως εφαρμογές στην καθημερινή ζωή π.χ. ως υλικά συσκευασίας.

## 1.2 Χημική δομή

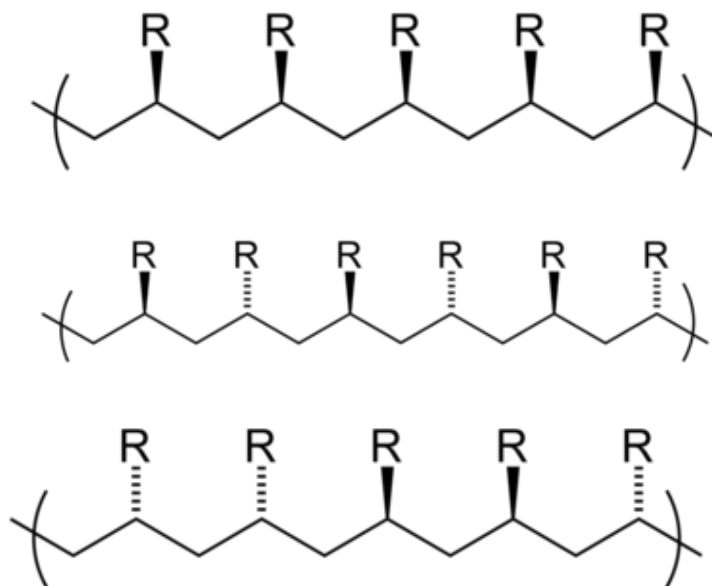
Ο μοριακός τύπος του μονομερούς μερικών διαδεδομένων πολυμερών φαίνονται στην εικόνα 1.1. **Ομοπολυμερή** λέγονται τα πολυμερή των οποίων οι αλυσίδες έχουν ένα μοναδικό μονομερές να επαναλαμβάνεται και **συμπολυμερή** αυτά που έχουν πάνω από ένα. Τα συμπολυμερή χωρίζονται σε υποκατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο κατανομής των μονομερών στην πολυμερική αλυσίδα. Παραδείγματα φαίνονται στην εικόνα 1.2.



Εικ. 1.1 και 1.2: Μερικά μονομερή, κατανομές μονομερών σε πολυμερικές αλυσίδες.

Τα μονομερή που φτιάχνουν τις πολυμερικές αλυσίδες παίρνουν διάφορες θέσεις στο χώρο. **Ισομέρεια** στη χημεία, ονομάζεται το φαινόμενο στο οποίο χημικές ενώσεις που έχουν ίδιο μοριακό τύπο, δηλαδή αποτελούνται από τα ίδια άτομα, διαφέρουν στις χημικές ή φυσικές ιδιότητές τους λόγω διαφορών στη διάταξη αυτών των ατόμων στο χώρο. Η διαφορετική διάταξη στο επίπεδο λέγεται **συντακτική ισομέρεια** και στο χώρο **στερεοϊσομέρεια**. Στερεοϊσομέρεια που προκαλείται μόνο από περιστροφές ανάμεσα σε μονούς μοριακούς δεσμούς ονομάζεται **διαμόρφωση** ή πιο σπάνια διαμορφωτική ισομέρεια. Οι πιθανές διαμορφώσεις καθορίζονται από την ενεργειακή σταθερότητά τους.<sup>[3]</sup>

Ανάλογα με τις διαμορφώσεις των μονομερών, η πολυμερική αλυσίδα αποκτά διαφορετική μορφή και ιδιότητες. Οι διαφορετικές διαμορφώσεις αυτές εκφράζονται στα πολυμερή από την **στερεοτακτική κανονικότητα**. Ένα πολυμερές μπορεί να είναι ισοτακτικό, συνδιατακτικό ή ατακτικό ανάλογα με τις θέσεις των υποκαταστατών των μονομερών στο χώρο που ορίζει ο άξονας της μοριακής αλυσίδας. Στην εικόνα 1.3 υπάρχουν οι 3 αυτές αναπαραστάσεις.<sup>[1][2][3]</sup>



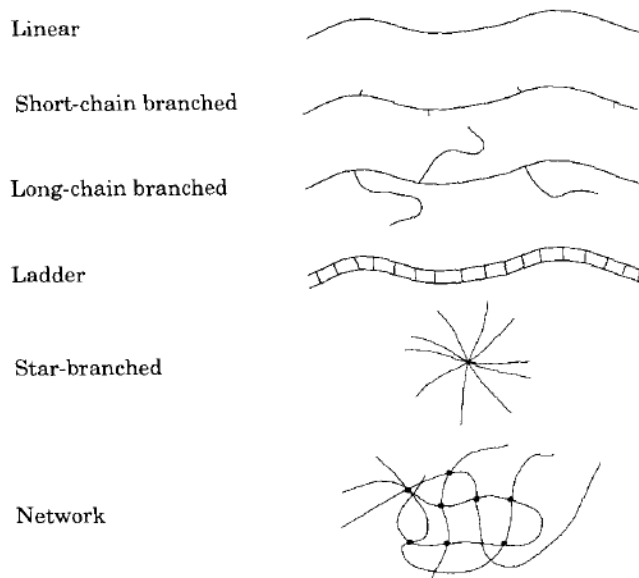
Εικ. 1.3: Με τη σειρά, ισοτακτικό, συνδιατακτικό και ατακτικό πολυμερές.

Το μήκος των αλυσίδων είναι ανάλογο με το μοριακό τους βάρος και καθορίζει πολλές από τις τελικές ιδιότητες του πολυμερούς. Παρατηρείται σημαντική αύξηση στο ιξώδες, το σημείο τήξης και στη μηχανική αντοχή, που κάνει τα πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη καλύτερα για ορισμένες εφαρμογές αλλά δυσκολεύει την κατεργασία τους. Επειδή είναι απίθανο να υπάρχουν ίδιες αλυσίδες στα σύνθετα πολυμερή, μιλάμε για **μέσο μοριακό βάρος** που δίνεται από τον παρακάτω τύπο που παίρνει το σταθμισμένο μέσο όρο του μοριακού βάρους όλων των μορίων που αποτελούν το πολυμερές :

$$M = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$$

Η εξίσωση Mark–Houwink  $[\eta] = KM^a$  συνδέει το μοριακό βάρος με το **ιξώδες** και δίνει έναν τρόπο μέτρησης του μοριακού βάρους. Το μέσο μοριακό βάρος ελέγχεται σε πολλά πολυμερή με διάφορες παραμέτρους κατά τον πολυμερισμό, για τον επιθυμητό καθορισμό των ιδιοτήτων του.<sup>[1]</sup>

Ανάλογα με τη **μοριακή αρχιτεκτονική** τους, τα πολυμερή μπορούν να καταταχθούν σε **γραμμικά, διακλαδισμένα και με σταυροδεσμούς**. Η εικόνα ενός πολυμερούς που θυμίζει μακαρονάδα, δηλαδή ένα σωρό από μπλεγμένες πολυμερικές αλυσίδες που μπορεί όμως κανείς να τις αφαιρέσει και να τις χωρίσει χωρίς αυτές να είναι ενωμένες μεταξύ τους, χαρακτηρίζει το πολυμερές ως γραμμικό. Στα διακλαδωμένα πολυμερή οι άκρες των μακροαλύσεων είναι ενωμένες και διακλαδώνονται, με αποτέλεσμα το κάθε μόριο να έχει πάνω από 2 άκρα. Στην εικόνα 1.4<sup>[2]</sup> φαίνονται διάφορες αναπαραστάσεις γραμμικών, διακλαδωμένων και πολυμερών με σταυροδεσμούς. Η διαφορά των διακλαδώσεων με τους σταυροδεσμούς είναι ότι οι σταυροδεσμοί υπονοούν τη σύνδεση των αλυσίδων των μορίων και σε άλλα σημεία εκτός από τις άκρες τους. Με αρκετούς σταυροδεσμούς όλες οι αλυσίδες μπορούν να ενωθούν και το πολυμερές να αποτελείται από ένα μονοκόμματο μόριο.<sup>[1][2]</sup>



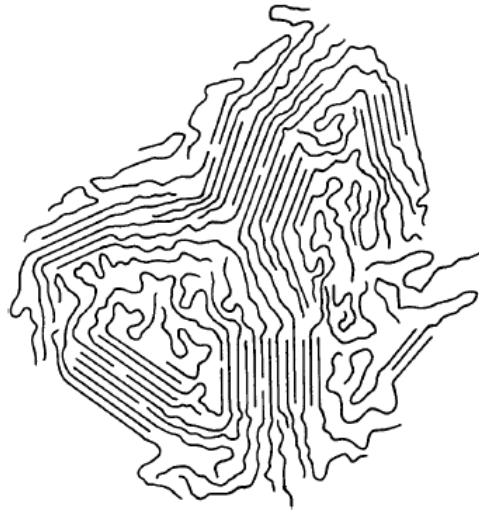
Εικ. 1.4: Μοριακή αρχιτεκτονική πολυμερικών αλυσίδων.

Οι σταυροδεσμοί και οι διακλαδώσεις μπορούν να μειώσουν σημαντικά την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς καθώς δυσκολεύουν το στοίβαγμα των αλυσίδων κατά την κρυστάλλωση του, όπως θα δούμε και αργότερα, καθώς και να μεταβάλλουν τη ρεολογία του. Τελείως γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή ονομάζονται **θερμοπλαστικά** και είναι εύηχτα, άρα επομένως μπορούν να μορφοποιηθούν. Στα **θερμοσκληραινόμενα** υπάρχουν σταυροδεσμοί που αυξάνουν την ακαμψία και τη μηχανική αντοχή και εμποδίζουν την τήξη. Τα πολυμερή αυτά κατά τη θέρμανση δεν λιώνουν και ούτε μπορούν να σχηματίσουν διαλύματα. Η διαδικασία κατασκευής των περισσότερων πλαστικών και ελαστικών έχει πρώτο βήμα τον πολυμερισμό ενός θερμοπλαστικού, μετά την τήξη του και μορφοποίηση σε καλούπι και στη συνέχεια την εισαγωγή σταυροδεσμών. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή διακλαδώσεων και σταυροδεσμών, ανάλογα με τον τύπο του πολυμερούς. Στα **ελαστομερή** γίνεται με την προσθήκη χημικών ουσιών όπως το θειάφι, διαδικασία που ονομάζεται **βουλκανισμός**, στις **ρητίνες** γίνεται κατά τον πολυμερισμό με την προσθήκη του σκληρυντή κτλ. <sup>[1][2]</sup>

### 1.3 Θερμοδυναμική συμπεριφορά

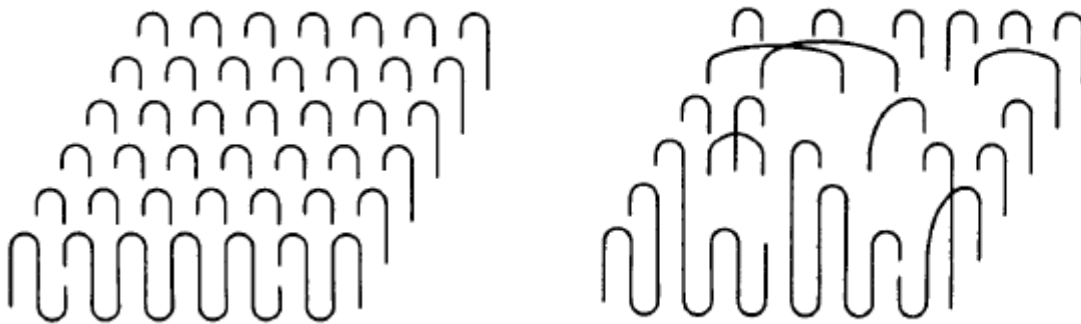
Καθώς ψύχεται ένα υγρό τμήμα πολυμερούς, οι μεταφορικές, περιστροφικές και δονητικές ενέργειες των μορίων του ελαττώνονται έως ότου γίνουν ουσιαστικά μηδενικές και οι αλυσίδες μπορούν να διπλωθούν και να ταξινομηθούν και να σχηματιστούν κρύσταλλοι. Τα στερεά πολυμερή διαφέρουν από τα υπόλοιπα στερεά στη μορφολογία τους στο ότι τα χαρακτηρίζουν ιδιότητες των **άμορφων** και **κρυσταλλικών** στερεών ταυτόχρονα. Τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνονται ολοκληρωτικά ακόμη και σε ιδανικές θερμοδυναμικές συνθήκες, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, με αποτέλεσμα τα τμήματα των αλυσίδων να συνεχίζουν να κινούνται. Στο ίδιο πολυμερές μπορεί να συνυπάρχουν αυτές οι 2 φάσεις σε διαφορετικές μικρο-περιοχές και τότε αυτό ονομάζεται **ημικρυσταλλικό** και ορίζεται το **ποσοστό κρυσταλλικότητας** ως το ποσοστό επί τοις εκατό κατά βάρος (%wt) των κρυσταλλικών περιοχών ως προς το συνολικό πολυμερές. Στα πολυμερή βρίσκει κανείς ποσοστά κρυσταλλικότητας από μηδέν, δηλαδή τελείως άμορφα, έως κρυσταλλικά σε πολύ μεγάλα ποσοστά, που όμως σχεδόν ποτέ δεν είναι απολύτως κρυσταλλικά.

Η διερεύνηση της φύσης της κρυσταλλικότητας στα πολυμερή έχει αρκετά μεγάλη ιστορία. Το πρώτο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτό του **θυσανωτού μικυλίου** (fringed-micelle theory) το οποίο αναπτύχθηκε τη δεκαετία του 1930 και περιγράφει μικρές και οργανωμένες κρυσταλλικές περιοχές που ονομάζονται **κρυσταλλίτες** που βρίσκονται εγκλωβισμένοι ανάμεσα στο υπόλοιπο άμορφο υλικό. Η κάθε πολυμερική αλυσίδα μπορεί να ανήκει σε διάφορους κρυσταλλίτες και τα τμήματα της κάθε αλυσίδας μεταξύ κρυσταλλιτών συνεισφέρουν στην άμορφη περιοχή. Μια απεικόνιση του μοντέλου αυτού φαίνεται στην εικόνα 1.5<sup>[2]</sup>.



Εικ. 1.5: Το μοντέλο του θυσανωτού μικριλίου.

Στο τέλος της δεκαετίας του 1950 μια διαφορετική θεωρία αναπτύχθηκε μετά την παρασκευή λεπτών φύλλων πολυμερούς από διαλύματα, πάχους 100 έως 10,000 Å°. Σε αυτά τα φύλλα φάνηκε από περίθλαση ακτίνων X ότι οι άξονες των πολυμερικών αλυσίδων ήταν παράλληλες στο πάχος του φύλλου. Αφού το μήκος αυτών των αλυσίδων είναι πολύ μεγαλύτερο από 100 Å° θεωρήθηκε πως αυτές διπλώνουν πολλές φορές και καταλήγουν να παραλληλίζουν τα τμήματα που τις αποτελούν. Το μοντέλο ονομάστηκε τελικά **μοντέλο αναδιπλούμενης αλυσίδας**. Στην εικόνα 1.6 <sup>[2]</sup> απεικονίζονται 2 πιθανοί τρόποι που επιτυγχάνεται αυτή η διάταξη. Σε αυτό το μοντέλο οι άμορφες περιοχές προέρχονται από τις ατέλειες κατά την κρυστάλλωση των πολυμερικών αλυσίδων που από το μοντέλο κέντρου εναλλαγής (switchboard model) φαίνεται ότι βρίσκονται περισσότερο στις επιφάνειες των κρυστάλλων ενώ από το μοντέλο παρακείμενης επανεισόδου (the adjacent-reentry model) τόσο από τις επιφάνειες όσο και μέσα στους κρυστάλλους.

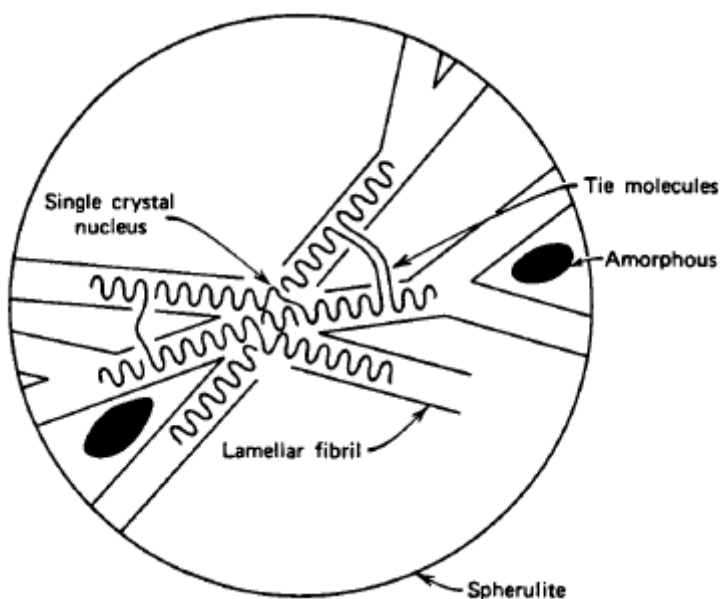


Εικ. 1.6. Μοντέλα αναδιπλούμενης αλυσίδας.



Τελικά οι κρύσταλλοι φαίνονται στο μικροσκόπιο σαν σφαιρικές δομές, ή **σφαιρουλίτες** (spherulites) που αναπτύσσονται γύρω από κέντρα που ονομάζονται πυρήνες κρυστάλλωσης, έως ότου συναντήσουν άλλους σφαιρουλίτες, εικόνα 1.7<sup>[2]</sup>. Αυτοί οι σφαιρουλίτες γεμίζουν όλο το χώρο σε ένα κρυσταλλικό πολυμερές και ανάλογα με τα μεγέθη τους και με την απουσία ατελειών, καθορίζουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Το μοντέλο του θυσανωτού μικυλίου πλέον έχει ξεπεραστεί<sup>[1]</sup>, αλλά πολλές φορές οι σφαιρουλίτες αναφέρονται ως κρυσταλλίτες.

Ανεξάρτητα από το ακριβές μοντέλο για τη δομή των κρυστάλλων, μας ενδιαφέρει ο μακροσκοπικός έλεγχος του τελικού ποσοστού σε κρυσταλλικότητα, αφού επηρεάζει τις θερμικές, μηχανικές, οπτικές και άλλες ιδιότητες των πολυμερών. Η κρυσταλλικότητα εξαρτάται από τις θερμοδυναμικές συνθήκες κατά την κρυστάλλωση και από τα δομικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Αυτά τα χαρακτηριστικά συμπεριλαμβάνουν την ευκολία με την οποία η μακροάλυσος μπορεί να διπλωθεί, την ευκαμψία των μορίων στο να πάρουν τις κατάλληλες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα και την ισχύ των δευτερευόντων ελκτικών δυνάμεων ανάμεσα στα παράλληλα τμήματα της αλυσίδας. Η παρουσία σταυροδεσμών δρα ανταγωνιστικά στην δημιουργία κρυστάλλων στα πολυμερή.



Εικ. 1.7: Σφαιρουλίτης.

Η κρυστάλλωση των πολυμερών γίνεται με θέρμανσή έως την τήξη τους και ύστερα με την ελεγχόμενη ψύξη τους, ενώ πραγματοποιείται γύρω από μια περιοχή θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία στην οποία ο ρυθμός δημιουργίας κρυστάλλων μεγιστοποιείται ονομάζεται **θερμοκρασία κρυστάλλωσης**,  $T_{\text{cryst}}$ . Ο ρυθμός ψύξης γενικά καθορίζει τον βαθμό κρυσταλλικότητας δίνοντας χρόνο στις αλυσίδες να διπλωθούν και να

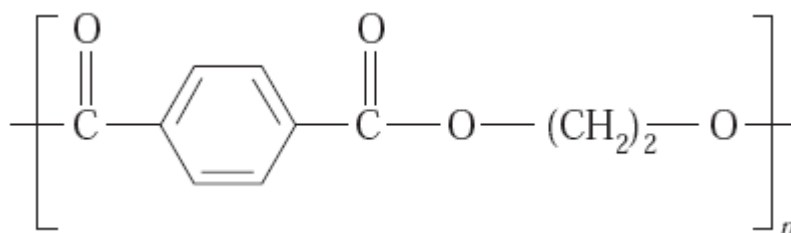
δημιουργήσουν τους κρυστάλλους. Στη γρήγορη ψύξη με **απόσβεση** (quenching) οι αλυσίδες δεν έχουν αρκετό χρόνο να αναδιπλωθούν και το ποσοστό κρυσταλλικότητας είναι πολύ μικρό (άμορφο πολυμερές), ενώ με πιο αργούς ρυθμούς, ειδικά κοντά στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η κρυσταλλικότητα μεγιστοποιείται.

Στα πολυμερή υπάρχουν άλλες 2 βασικές θερμοκρασίες θερμοδυναμικών μεταβάσεων, η **θερμοκρασία τήξης** των κρυστάλλων  $T_{melt}$  και η θερμοκρασία **υαλώδους μετάβασης**  $T_g$ . Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_{crist}$  είναι διαφορετική και πάντα χαμηλότερη από την θερμοκρασία τήξης  $T_{melt}$ . Γενικά στα υλικά όταν ο ρυθμός ψύξης του υλικού είναι πολύ ταχύς, δεν προλαβαίνουν να δημιουργηθούν κρύσταλλοι και το **υπερψυγμένο υγρό** (supercooled liquid) δημιουργεί ένα γυαλί. Η  $T_g$  είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία οι άμορφες περιοχές παίρνουν τα χαρακτηριστικά της **υαλώδους κατάστασης** που χαρακτηρίζεται από ευθραυστότητα, ακαμψία και ανελαστικότητα.

## 1.4 Το PET

Το **πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο)** - poly(ethylene terephthalate) – PET είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές στην οικογένεια των πολυεστέρων (polyesters) με μεγάλη σημασία στη βιομηχανία πλαστικών λόγω του χαμηλού κόστους με υψηλές επιδόσεις που συνδυάζει, όπως η ευκολία κατεργασίας, οι ιδιότητες φραγμού σε συνθετικές ουσίες και οι υψηλές θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης. Βρίσκει χρήση στην κατασκευή ινών, μεμβρανών, προστατευτικών μεμβρανών, μπουκαλιών, δοχείων φαγητού, πλαστικών εξαρτημάτων στην αυτοκινητοβιομηχανία, ηλεκτρονικών εξαρτημάτων κτλ. Το PET είναι το 3<sup>ο</sup> κατά ποσότητα παραγόμενο πολυμερές μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυπροπυλένιο, αποτελώντας το 18% της παγκόσμιας παραγωγής πολυμερών.<sup>[4][5]</sup>

Ο χημικός τύπος του μονομερούς είναι  $C_{10}H_8O_4$  και η δομή του φαίνεται στην εικόνα 1.8<sup>[5]</sup>:



Εικ. 1.8: Η χημική δομή του μονομερούς PET.

Οι δραστικές ομάδες που φαίνονται στο σχήμα είναι 2 καρβονύλια (carbonyl),  $C=O$ , στις άκρες ενός δακτυλίου βενζόλης (benzene ring) και μία αιθυλενογλυκόλη (ethylene glycol),  $C_2H_4O_2$ . Η σύνθεση του

μονομερούς γίνεται με την αντίδραση αιθυλενογλυκόλης και τερεφθαλικού οξέως με νερό ως υποπροϊόν, ή διμεθυλεστέρα του τερεφθαλικού οξέως με υποπροϊόν τη μεθανόλη. Το τελικό PET παράγεται με βηματικό πολυμερισμό αμέσως μετά από τις αντιδράσεις των μονομερών, με υποπροϊόν το νερό.<sup>[5]</sup>

Οι ιδιότητες του PET εξαρτώνται κυρίως από την κατευθυντικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Το άμορφο PET είναι διάφανο ενώ το ημικρυσταλλικό φαίνεται διάφανο (διάμετρος κρυσταλλιτών <500nm) ή άσπρο ανάλογα με το ποσοστό κρυσταλλικότητας που επηρεάζει το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Όπως είναι κοινό και σε άλλα πολυμερή, το εύρος θερμοκρασιών που παρατηρούνται διάφορα φαινόμενα όπως η υαλώδης μετάβαση, η τήξη και η κρυστάλλωση εξαρτώνται από το ποσοστό κρυσταλλικότητας του υλικού. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας στα πολυμερή εξαρτάται από την θερμική ιστορία τους και στην περίπτωση του PET μπορεί να καθοριστεί με σχετική ευκολία σε ποσοστά κρυσταλλικότητας μεταξύ 50% και σχεδόν 0%, με το πλήρως άμορφο PET να είναι πολύ δύσκολο, αν όχι αδύνατον, να παραχθεί μετά από ψύξη με απόσβεση σε υγρό άζωτο.<sup>[6][7]</sup>

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR spectroscopy) στο PET δίνει 3 διαφορετικά φάσματα ανάλογα με τις διαμορφώσεις των πολυμερικών αλυσίδων του, όπως αυτές εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα. Στο τελείως κρυσταλλικό PET (δομή φάσματος TC) οι trans-διαμορφώσεις αποτελούν την πλειοψηφία και οι αλυσίδες είναι σχεδόν μονοδιάστατες και διπλώνονται σε κρυστάλλους. Πιο συγκεκριμένα, η διαμόρφωση trans του πλήρως κρυσταλλικού, παρουσιάζεται στα τμήματα αιθυλενογλυκόλης από περιστροφή γύρω από το δεσμό άνθρακα (C-C) και στη γλυκόλη στον δεσμό άνθρακα – οξυγόνου (C-O). Ακόμη, οι δύο ομάδες καρβονυλίων (C=O) σε κάθε δακτύλιο βενζόλης είναι trans η μία ως προς την άλλη. Παρατηρείται και ένα μικρό ποσοστό διαμορφωτών gauche στις περιοχές διπλώσης των αλυσίδων.<sup>[11][12][14]</sup>

Στο άμορφο PET, υπάρχουν και trans και gauche διαμορφωτές σε διάφορα ποσοστά. Ενώ το πλήρως άμορφο PET θεωρείται ότι αποτελείται κυρίως από gauche (δομή G), έχει αναφερθεί μη-κρυσταλλικό PET αποτελούμενο από trans διαμορφωτές (δομή TX). Η τελευταία πρόκειται για μια ενδιάμεση άμορφη δομή, που συνυπάρχει με την προαναφερθείσα πλήρως ανοργάνωτη άμορφη δομή. Επομένως το PET μπορεί να περιγραφεί από ένα μοντέλο τριών δομικών φάσεων ανάλογα με τις διαμορφώσεις τους, την κρυσταλλική με πλειοψηφία TC trans διαμορφωτών, την ενδιάμεση με TX trans διαμορφωτών που δεν ανήκουν στην κρυσταλλική φάση και τέλος την άμορφη που αποτελείται από G gauche διαμορφωτές.<sup>[11][12][14]</sup>

Η διηλεκτρική συμπεριφορά του PET χαρακτηρίζεται από 4 μηχανισμούς χαλάρωσης, τον α και τους β<sub>1</sub>, β<sub>2</sub>, β<sub>3</sub>. Ο α προέρχεται από τις μικροσκοπικές κινήσεις Brown της κύριας αλύσου στην μη κρυσταλλική περιοχή και πρόκειται για την διηλεκτρική εκδήλωση της υαλώδους μετάβασης<sup>[13]</sup>. Οι μηχανισμοί β είναι ακόμα και σήμερα αντικείμενο έρευνας και έχουν προταθεί διάφορες εξηγήσεις. Ο β<sub>3</sub> δεν μελετάται πολύ συχνά καθώς εμφανίζεται σε θερμοκρασία που καθιστά τις μετρήσεις δύσκολες (-165°C) και έχει αποδοθεί στην περιστροφή των ομάδων αιθυλενίου (CH<sub>2</sub>). Ο β<sub>2</sub> (-105°C) σε πρόσφατες έρευνες<sup>[8][9]</sup> ερμηνεύεται πως συσχετίζεται με κινήσεις των ομάδων καρβονυλίου (C=O) και ο β<sub>1</sub> (-70°C) με κινήσεις των φαινυλικών δακτυλίων (της βενζόλης δηλαδή) του PET. Η συμπεριφορά των β μηχανισμών έχει βρεθεί ότι δεν επηρεάζεται από τη θερμική ιστορία του υλικού, αντίθετα με τον α.<sup>[6][7][10]</sup>



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

### 2.1 Σύνθετα υλικά

Σκοπός της **επιστήμης** των υλικών είναι η διερεύνηση της σχέσης των μικροσκοπικών με τις μακροσκοπικές ιδιότητες των υλικών για την παραγωγή γνώσης. Η **τεχνολογία** των υλικών με τη σειρά της, χρησιμοποιεί αυτή τη γνώση για τη δημιουργία καινούργιων υλικών ή για τη βελτίωση των ήδη υπαρχόντων, την ανάπτυξη τεχνογνωσίας. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες υλικών και μία από τις πιο γόνιμες για έρευνα και ανάπτυξη, ειδικά αυτή την περίοδο, είναι αυτή των σύνθετων υλικών.<sup>[15]</sup>

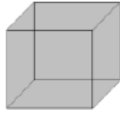


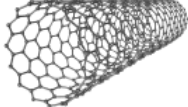
**Σύνθετα υλικά** ονομάζονται αυτά που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα συστατικά μέρη με διαφορετικές φυσικές ή χημικές ιδιότητες που μένουν μικροσκοπικά και μακροσκοπικά διαχωρισμένα στο τελικό σύνθετο υλικό. Τα συστατικά μέρη των σύνθετων υλικών χωρίζονται στις **μήτρες** και τα **εγκλείσματα**. Η μήτρα περιέχει και συγκρατεί τα εγκλείσματα ενώ ο ρόλος του εγκλείσματος είναι να ενισχύσει τις ιδιότητες της μήτρας. Για παράδειγμα, το ενισχυμένο σκυρόδεμα που είναι και το πιο διαδεδομένο σύνθετο υλικό, στην πιο απλή μορφή του αποτελείται από μήτρα τσιμέντου με ατσάλινες δοκούς για εγκλείσματα, δύο υλικά που ακόμα και στο τελικό προϊόν είναι διαχωρισμένα. Το τσιμέντο από μόνο του εξάλλου αποτελεί σύνθετο υλικό.

Το αποτέλεσμα της σύνθεσης των μερών είναι ότι το παραγόμενο υλικό συνδυάζει τα πλεονεκτήματα τους ενώ μειώνει τα μειονεκτήματα. Στο παράδειγμα με το μπετόν, το ατσάλι ενισχύει την αντοχή του τσιμέντου σε εφελκυσμό. Δεν μπορεί να κατασκευαστεί πολυκατοικία από σκέτο ατσάλι επειδή θα λυγίσει λόγω βάρους

η σιέτο τσιμέντο επειδή δεν θα αντέξει τον παραμικρό σεισμό και θα γεμίσει ρωγμές. Τα παραδείγματα σύνθετων υλικών δεν τελειώνουν ποτέ λόγω της εκτενής χρήσης τους σε εφαρμογές.

Ένα σωματίδιο που έχει μία τουλάχιστον διάστασή του στην τάξη των 100nm ή λιγότερο, ονομάζεται **νανοσωματίδιο**. Όταν σε ένα σύνθετο υλικό τα εγκλείσματα είναι νανοσωματίδια, το υλικό ονομάζεται **νανοσύνθετο**. Η ονομασία εξαρτάται και από τη μήτρα, για παράδειγμα έχουμε νανοσύνθετα πολυμερή, νανοσύνθετα κεραμικά κτλ. Στην εργασία αυτή εξετάζονται οι ιδιότητες του PET με πρόσθετες νανοσωλήνες άνθρακα, ένα **νανοσύνθετο πολυμερές**.

Ένα νανοσύνθετο υλικό υπερέχει από τα απλά σύνθετα υλικά κυρίως λόγω της πολύ μεγάλης **διεπιφάνειας** μεταξύ μήτρας και νανοσωματιδίων. Η διεπιφάνεια αυτή είναι το σύνορο αλληλεπίδρασης του εγκλείσματος και της μήτρας, επομένως είναι καθοριστικής σημασίας για τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Η δύναμη των χημικών δεσμών και το εμβαδό της διεπιφάνειας αυτής για παράδειγμα θα καθορίζουν τη μεταφορά των δυνάμεων από τη μήτρα στα εγκλείσματα όταν στο υλικό εφαρμόζονται μηχανικές τάσεις. Ο λόγος επιφάνειας προς όγκο των νανοσωματιδίων είναι ένα μέτρο αυτής της διεπιφάνειας. Στην εικόνα 2.1 βλέπει κανείς την υπεροχή αυτού του μέτρου για τα νανοσωματίδια άνθρακα. Η μεγάλη διεπιφάνεια σε συνδυασμό με το μικρό βάρος των νανοσωματιδίων οδηγεί στην δυνατότητα κατασκευής νανοσύνθετων υλικών με εντυπωσιακές δυνατότητες, χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα πολύ μικρές περιεκτικότητες νανοσωματιδίων.<sup>[16]</sup>

	1 cm <sup>3</sup> 	Ίνες Άνθρακα 	Τάλκης 	Νανοσωλήνες Άνθρακα 
Χαρακτηριστικό μέγεθος εγκλείσματος		10 μm	1 μm	10 nm
Περιεκτικότητα (%κό)		30	30	3
Αριθμός εγκλεισμάτων		~ 10 <sup>6</sup>	~ 10 <sup>10</sup>	~ 10 <sup>15</sup>
Διεπιφάνεια (m <sup>2</sup> )		~ 0.1	~ 1	~ 100
Αξονικός λόγος		~ 20	~100	>1000

Εικ. 2.1: Μέτρο διεπιφάνειας σε σχέση με τη γεωμετρία των νανοσωματιδίων άνθρακα.

## 2.2 Νανοδομές άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα

Ο άνθρακας όπως τον ξέρουμε στις βασικές του δομές υπάρχει στη φύση ως **γραφίτης**, **διαμάντι** και **άμορφος άνθρακας** (κάρβουνο, carbon blacks). Το 1985 σηματοδοτήθηκε από την ανακάλυψη μιας νέας δομής άνθρακα, του  $C_{60}$ . Η δομή αυτή αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τοποθετημένα σε ένα 20εδρο και θυμίζει μπάλα ποδοσφαίρου. Τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με μονούς και διπλούς δεσμούς και η τελική δομή είναι εξαιρετικά σταθερή και έχει διάμετρο περίπου ένα νανόμετρο. Η ανακάλυψη της δομής αυτής έγινε στο Rice University και οι επιστήμονες που εργάστηκαν πάνω σε αυτή τιμήθηκαν αργότερα με το βραβείο Nobel χημείας. Την ονόμασαν “buckminsterfullerene” από τον Richard Buckminster Fuller, έναν εφευρέτη, αρχιτέκτονα, συγγραφέα και πρόεδρο της Mensa μεταξύ άλλων, που έγινε ευρέως γνωστός για τη μαθηματική ανάλυση του γεωδαιτικού θόλου, μιας εντυπωσιακής αρχιτεκτονικής δομής που έγινε πολύ διάσημη και μοιάζει στο σχήμα με την δομή του  $C_{60}$ .<sup>[16]</sup>

Η έρευνα συνεχίστηκε πάνω στη νέα αυτή δομή του άνθρακα και τελικά προσέκυψε ότι υπάρχει μια ολόκληρη κατηγορία αλλότροπων με παρόμοια χαρακτηριστικά, που πήρε τη γενική ονομασία **φουλλερίνες** (fullerenes). Στις φουλλερίνες κατατάσσονται πλέον όλα τα μόρια άνθρακα που έχουν ένα κούφιο σχήμα και μπορούν να “δημιουργηθούν” από φύλλα γραφενίου. Το **γραφένιο** (graphene) είναι ένα επίπεδο φύλλο γραφίτη με πάχος ένα μόνο άτομο. Στις φουλλερίνες κατατάσσονται και άλλες σφαιρικές δομές με διαφορετικό αριθμό ατόμων από την  $C_{60}$  που γενικά ονομάζονται buckyballs, ελλειψοειδείς δομές, νανοσωλήνες άνθρακα κ.α. Όλες αυτές μπορούν να είναι πολυφλοϊϊκές ή μονοφλοϊϊκές, για παράδειγμα τα buckyballs μπορούν να είναι πολλά το ένα μέσα στο άλλο σαν τα φύλλα ενός κρεμμυδιού ή οι νανοσωλήνες επίσης η μία μέσα στην άλλη σαν ομόκεντρα καλώδια.

Το 1991 σηματοδεύτηκε από την παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα από τον Sumio Iijima στα εργαστήρια της NEC, αν και φαίνεται πως είχαν ανακαλυφθεί ξανά στο παρελθόν<sup>[17]</sup>, πριν καν ανακαλυφθούν οι φουλλερίνες. Η ανακάλυψη αυτή όμως είχε γίνει πρόωρα καθώς η ερευνητική κοινότητα δεν είχε την κατάλληλη εμπειρία για να αναγνωρίσει τις φοβερές δυνατότητές που έχει αυτό το ιδιαίτερο αλλότροπο του άνθρακα. Έτσι, τα εύσημα πάνε στον Iijima<sup>[18]</sup> για την δεύτερη ανακάλυψη των νανοσωλήνων καθώς και για την ανάπτυξη μεθόδων παραγωγής τους και την διάδοση του ερευνητικού ενδιαφέροντος για αυτές.

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα** είναι μακριές κυλινδρικές δομές ομοιοπολικά ενωμένων ατόμων άνθρακα των οποίων τα άκρα μπορεί να καταλήγουν σε ημισφαίρια φουλλερίνων. Τα δύο βασικά είδη τους είναι οι μονοφλοϊϊκοί και οι πολυφλοϊϊκοί νανοσωλήνες (singlewall, multiwall carbon nanotubes – SWCNTs/MWCNTs). Οι μονοφλοϊϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να θεωρηθούν τυλιγμένα φύλλα γραφενίου και οι πολυφλοϊϊκοί ως ομόκεντροι μονοφλοϊϊκοί νανοσωλήνες, που μπορούν να έχουν από 2 έως περίπου 30 φλοϊούς με απόσταση  $\sim 0.34\text{nm}$ , ίδια με την απόσταση των επιπέδων στον γραφίτη. Η διάμετρός τους ξεκινά από τα  $0.4\text{nm}$  με μέση τιμή τα  $1.2\text{-}1.3\text{nm}$  για τους μονοφλοϊϊκούς νανοσωλήνες και από  $4\text{-}50\text{nm}$  για τους πολυφλοϊϊκούς. Το μήκος τους είναι πολύ μεγαλύτερο και εξαρτάται από την διαδικασία παραγωγής τους, αλλά μια αντιπροσωπευτική τιμή είναι  $3\text{-}50\mu\text{m}$ , με μέγιστες τιμές στη βιβλιογραφία στην τάξη των  $\text{cm}$ .<sup>[19]</sup>

## 2.2.1 Ιδιότητες

### Μηχανικές

Στο γραφίτη τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με τον ισχυρό δεσμό  $sp^2$  που οδηγεί σε ακαμψία και μεγάλη αξονική αντοχή για τις νανοσωλήνες. Οι νανοσωλήνες είναι το πιο ανθεκτικό υλικό που έχει μετρηθεί, με μετρημένο μέτρο ελαστικότητας στον άξονα συμμετρίας 1.4TPa. Η μέγιστη επιμήκυνσή τους αναμένεται να είναι 20-30% η οποία σε συνδυασμό με την ακαμψία δίνει αντοχή σε εφελκυσμό πάνω από 100GPa, πολύ μεγαλύτερο από οποιοδήποτε άλλο υλικό, πχ. 100 φορές πάνω από του ατσαλιού.<sup>[26][27]</sup>

### Ηλεκτρικές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν **εξαιρετική αγωγιμότητα** που οφείλεται αφενός στην ύπαρξη του π-δεσμού και αφετέρου και σε μεγάλο βαθμό στον μονοδιάστατο χαρακτήρα τους. Οι νανοσωλήνες έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα μεταφοράς πυκνότητα φορτίου που έχει μετρηθεί σε υλικό ίση με  $4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, 1000 φορές μεγαλύτερη από το χαλκό. Η ηλεκτρική αντίσταση στα αγωγιμα υλικά οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων σε ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του υλικού. Στην περίπτωση κρυστάλλων σε 3 διαστάσεις τα ηλεκτρόνια μπορούν είτε να αλλάξουν πορεία μετά από κρούσεις, είτε να συγκρουστούν κατά μέτωπο (οπισθοσκέδαση – backscattering). Οι νανοσωλήνες άνθρακα ουσιαστικά έχουν μόνο 2 πιθανές κατευθύνσεις διάδοσης για τα ηλεκτρόνια, εμπρός και πίσω, γι'αυτό και αναφέρονται συχνά ως μονοδιάστατες δομές. Σε αυτήν την περίπτωση λοιπόν η μόνη κρούση που προκαλεί αντίσταση στο υλικό είναι η οπισθοσκέδαση η οποία όμως συμβαίνει πολύ πιο σπάνια. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **βαλλιστική σκέδαση**. Έτσι οι νανοσωλήνες εμφανίζουν πολύ μικρή αντίσταση και ταυτόχρονα τη μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου που έχει μετρηθεί ποτέ σε υλικό.<sup>[26][21]</sup>

### Θερμικές

Πριν τις νανοσωλήνες άνθρακα, ο καλύτερος αγωγός θερμότητας ήταν το διαμάντι. Οι νανοσωλήνες έχουν θερμική αγωγιμότητα τουλάχιστον διπλάσια του διαμαντιού. Έχει μετρηθεί για μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες θερμική αγωγιμότητα στον άξονα  $3500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Για σύγκριση, ο χαλκός έχει  $385 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Η ειδική θερμότητα και θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων εξαρτώνται κυρίως από φωνόνια, τα οποία επιδεικνύουν το ίδιο φαινόμενο βαλλιστικής σκέδασης που ενισχύει και τις ηλεκτρικές ιδιότητές τους.<sup>[19][21]</sup>



## 2.2.2 Μέθοδοι παραγωγής

Η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα έγινε με τη μέθοδο της **ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου** (arc discharge). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιούταν ήδη παλαιότερα για την παραγωγή φουλλερίνων. Πέραν αυτής της μεθόδου χρησιμοποιείται η μέθοδος **θερμικής αποδόμησης με laser** (laser-ablation synthesis) και της **χημικής εναπόθεσης ατμών** (chemical vapor deposition – CVD). Παρουσιάζονται μερικά βασικά χαρακτηριστικά αυτών των τριών μεθόδων.<sup>[19][21]</sup>

- Η μέθοδος ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου χρησιμοποιεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ δύο ηλεκτροδίων από γραφίτη, ανόδου και καθόδου, σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, συνήθως κάποιο αδρανές αέριο σε χαμηλή πίεση. Με την ηλεκτρική εκκένωση, γίνεται εξάχνωση του γραφίτη σε άτομα άνθρακα και παράγονται μονοφλοιϊκές και πολυφλοιϊκές νανοσωλήνες άνθρακα. Η μέθοδος του Iijima χρησιμοποίησε ατμόσφαιρα μεθανίου και αργού, ενώ στην κάθοδο υπήρχε και ένα μικρό κομμάτι σιδήρου. Τα 3 συστατικά ήταν απαραίτητα για τη δημιουργία μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων και πήρε πάνω από 2 χρόνια για τον Iijima να τις παράγει. Σε παραλλαγές της μεθόδου χρησιμοποιείται μια μίξη μετάλλων σε μορφή πούδρας σε ηλεκτρόδια με πολλές εσοχές και διαφορετικό περιβάλλον, πχ. με ήλιο και χωρίς μεθάνιο, διαφορετικές τάσεις στα ηλεκτρόδια κτλ.
- Παρόμοια, η θερμική αποδόμηση με laser χρησιμοποιεί μια δέσμη laser για την εξάχνωση στόχων από γραφίτη και μεταλλικό καταλύτη σε περιβάλλον αδρανούς αερίου σε υψηλή θερμοκρασία 1200°C και ελεγχόμενη πίεση. Οι νανοσωλήνες μεγαλώνουν σε μήκος μέχρις ότου να μαζευτούν πολλά άτομα καταλύτη στην ελεύθερη άκρη του νανοσωλήνα και στη συνέχεια είτε αποσυνδέονται ή καλύπτονται με άνθρακα και η κατάλυση διακόπτεται. Έτσι η νανοσωλήνα τερματίζει με κλείσιμο φουλλερίνης ή με σωματίδιο καταλύτη. Με αυτή την τεχνική αλλά και αυτή της ηλεκτρικής εκκένωσης παράγονται μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες σε αποδόσεις μεγαλύτερες του 70% οι οποίες όμως είναι περιπλεγμένοι με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η απομάκρυνση υποπροϊόντων όπως σωματίδια καταλύτη.
- Η χημική εναπόθεση ατμών είναι μάλλον η πιο προσοδοφόρα μέθοδος καθώς υπερτερεί των άλλων 2 στο ότι επιτρέπει ευκολότερη μαζική παραγωγή και ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων. Η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα υπόστρωμα και νανοσωματίδια καταλύτη, μέσα σε ένα θάλαμο αντίδρασης σε θερμοκρασίες 700-900°C στον οποίο ρέει μίγμα αερίων υδρογονάνθρακων που αποσυντίθεται και σχηματίζουν νανοσωλήνες στο υπόστρωμα. Χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες όπως ακετυλένιο, μεθάνιο ή αιθυλένιο, οι καταλύτες είναι νανοσωματίδια από μέταλλα όπως ο σίδηρος, κοβάλτιο ή νικέλιο και το υπόστρωμα είναι συνήθως σιλικόνη αλλά δεν περιορίζεται σε αυτήν στις διάφορες παραλλαγές της τεχνικής. Το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη επηρεάζει τη διάμετρο των νανοσωλήνων ενώ το υπόστρωμα (πχ. πορώδης σιλικόνη) μπορεί να κατευθύνει την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων, λόγω της διεπιφάνειας της αντίδρασης με τον καταλύτη και τις δυνάμεις van der Waals που εμφανίζονται μεταξύ των νανοσωλήνων. Η μέθοδος sol-gel χρησιμοποιεί ένα ειδικά χημικά καταγερασμένο υπόστρωμα σιλικόνης που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με νέα εναπόθεση καταλύτη

στην επιφάνειά του και να παράγει νανοσωλήνες υψηλής ευθυγράμμισης. Σε άλλες παραλλαγές το υπόστρωμα απουσιάζει και ο καταλύτης αντιδρά σε αέρια κατάσταση με τους υδρογονάνθρακες και με παρουσία υψηλών πιέσεων. Σε μερικές από αυτές τις μεθόδους επιτυγχάνεται υψηλή καθαρότητα και απόδοση στην παραγωγή με αυξημένο όμως κόστος.

Αυτές είναι οι 3 κυριότερες μέθοδοι παραγωγής αλλά καθώς υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζονται συνεχώς καινοτομίες και παραλλαγές. Αυτή τη στιγμή μόνο οι τεχνικές χημικής εναπόθεσης μπορούν να παράγουν νανοσωλήνες σε ποσότητες μεγαλύτερης κλίμακας από μερικά γραμμάρια. Επίσης καμία μέθοδος δεν ελέγχει εντελώς ποιοτικές παραμέτρους όπως η χειρομορφία, το μήκος, το πάχος και την καθαρότητα από καταλύτες ή υποπαραγωγά. Για την καθαρότητα ειδικά, είναι σχεδόν αδύνατον να αφαιρεθούν φουλλερίνες ή άμορφος άνθρακας από τη σκόνη νανοσωλήνων και επίσης πολύ δύσκολο να μετρηθεί το ποσοστό αυτών των ατελειών.<sup>[19][20]</sup> Υπάρχουν αριστετές εταιρίες που παράγουν και εμπορεύονται νανοσωλήνες άνθρακα για ερευνητικούς και εμπορικούς σκοπούς. Σημειώνουμε την ύπαρξη της Ελληνικής εταιρίας Nanothinx S.A. του ΙΤΕ/ΕΙΧΗΜΥΘ που κατέχει μια ανταγωνιστική πατέντα<sup>[23][24]</sup> για παραλλαγή της μεθόδου χημικής εναπόθεσης ατμών και κάνει παραγωγή και εμπόριο νανοσωλήνων άνθρακα.<sup>[22]</sup>

## 2.3 Τεχνικές διασποράς σε πολυμερική μήτρα

Από τη στιγμή της ανακάλυψης των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα υπήρξε ενδιαφέρον για την κατασκευή σύνθετων υλικών που να παρουσιάζουν αυτές τις ιδιότητες. Στην περίπτωση των νανοπολυμερών, υπάρχουν πολλά παραδείγματα βελτίωσης αγωγιμότητας, διηλεκτρικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων σε πολύ μεγάλο βαθμό και με μικρή σχετικά περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Θεωρητικές αναλύσεις δείχνουν ότι υπάρχει ακόμη μεγάλο περιθώριο βελτίωσης και η έρευνα στα νανοπολυμερή βρίσκει εμπόδια στα διάφορα προβλήματα στην σύνθεση, τον διαχωρισμό, την χημική καταργασία και τον χαρακτηρισμό των νανοσωλήνων, καθώς προκαλείται ασυμβατότητα αποτελεσμάτων λόγω των διαφορετικών παραμέτρους των νανοσωλήνων ανάλογα με την προέλευση τους. Σε αυτές τις εγγενώς δύσκολες ερευνητικές συνθήκες έρχονται να προστεθούν περαιτέρω δυσκολίες που αφορούν την καλή διασπορά, την ευθυγράμμιση και την αποφυγή συσσωματωμάτων στις νανοσωλήνες μέσα στο πολυμερές.

Για την ενσωμάτωση νανοσωλήνων σε πολυμερική μήτρα χρησιμοποιούνται κυρίως τρεις διαφορετικές τεχνικές και όμοια με τις τεχνικές σύνθεσης νανοσωλήνων, εφευρίσκονται συνεχώς νέες μέθοδοι. Οι τρεις αυτές μέθοδοι είναι ο **επί τόπου πολυμερισμός** (in situ polymerization), η **παρασκευή από διάλυμα** (solution processing) και η **ανάμειξη από τήγμα** (melt blending).<sup>[25]</sup>

- Πιο διαδεδομένη από τις υπόλοιπες, η παρασκευή από διάλυμα έχει 3 ουσιαστικά βήματα, πρώτον τη διασπορά των νανοσωλήνων σε έναν διαλύτη, δεύτερον την ανάμειξη με το πολυμερές και τέλος την απομάκρυνση του διαλύτη και την μορφοποίηση του τελικού σύνθετου. Δεν υπάρχει τέλειος διαλύτης για τις νανοσωλήνες άνθρακα και με απλή ανάδευση οι συσπειρώσεις είναι αναπόφευκτες. Υπάρχουν

τεχνικές όπως μαγνητική ανάδευση, η χρήση υπερήχων και η προσθήκη τασιενεργών ουσιών και συμβατοποιητών (compatibilizers and surfactants) για την καλύτερη διασπορά στον διαλύτη. Η χρήση υπερήχων είναι και η πιο διαδεδομένη με σημαντικό μειονέκτημα όμως την δημιουργία δομικών ατελειών στις νανοσωλήνες. Ανάλογες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για την αποφυγή επανασυσπειρώσεων κατά την απομάκρυνση του διαλύτη. Πολλά πολυμερή είναι αδιάλυτα, επομένως αυτή η μέθοδος δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αυτά.

- Στον επί τόπου πολυμερισμό, οι νανοσωλήνες πρώτα διασπείρονται στο μονομερές και στη συνέχεια γίνεται ο πολυμερισμός. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κατά κόρον σε εποξειδικές ρητίνες όπου γίνεται διασπορά στη ρητίνη με παρόμοιες μεθόδους όπως στην παρασκευή από διάλυμα, και στη συνέχεια προστίθεται το μέσο σιλήρυνσης. Η μέθοδος αυτή έχει πλεονέκτημα την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, κάτι που ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού.
- Η ανάμειξη από τήγμα, όπως εξηγεί και η ονομασία της, εισάγει τις νανοσωλήνες σε ένα τήγμα πολυμερούς και χρησιμοποιεί μηχανική ανάδευση για τη διασπορά τους. Οι νανοσωλήνες μπορούν να προστεθούν είτε ως μορφή σκόνης ή ως προανειγμένες σε πολυμερές. Η δεύτερη μέθοδος αναφέρεται ως masterbatch και είναι αυτή που εξετάζεται και στην παρούσα εργασία. Για την τήξη του πολυμερούς και την ανάδευση χρησιμοποιούνται μηχανικοί αναδευτήρες πολυμερών που είναι αριετά διαδεδομένοι στη βιομηχανία. Τέλος, είναι δυνατή και εδώ η χρήση τασιενεργών ουσιών και συμβατοποιητών (surfactants or compatibilizers) για την βελτίωση της διασποράς. Επομένως αυτή η μέθοδος χαρακτηρίζεται από ευκολία και δυνατότητα παραγωγής σε μεγάλη κλίμακα με χαμηλό κόστος. Επιπλέον, η μέθοδος επιτρέπει την ινοποίηση του τήγματος με αποτέλεσμα την δυνατότητα προσανατολισμού των νανοσωλήνων, κάτι που είναι θεμιτό για την ενίσχυση διαφόρων ιδιοτήτων του τελικού νανოსύνθετου. Μειονέκτημα της μεθόδου το υψηλό ιξώδες του τήγματος που δυσκολεύει την διασπορά και μπορεί να οδηγήσει και σε σπάσιμο των νανοσωλήνων.

Οι μεγαλύτερες προκλήσεις αυτή τη στιγμή στην βελτίωση των νανοπολυμερών, εκτός από τα προβλήματα στη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα, είναι ο έλεγχος της διασποράς, της συνάφειας και της κατευθυντικότητας τους μέσα στην πολυμερική μήτρα. Η χημική κατεργασία των νανοσωλήνων και του πολυμερούς είναι βασική προσέγγιση για την αντιμετώπιση αυτών των προκλήσεων.<sup>[19][20]</sup>

## 2.4 Ιδιότητες νανοσύνθετων πολυμερούς με νανοσωλήνες άνθρακα

Η υψηλή αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και το μεγάλο μέτρο διεπιφάνειας τους τις κάνει ιδανικές για κατασκευή **αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερών**. Ένα μίγμα αγώγιμων και μη αγώγιμων φάσεων γίνεται συνολικά αγώγιμο όταν η περιεκτικότητα της αγώγιμης φάσης ξεπεράσει ένα ποσοστό γνωστό ως κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold).<sup>[28][29]</sup> Η κρίσιμη αυτή περιεκτικότητα εξαρτάται από την πιθανότητα τα σωματίδια της αγώγιμης φάσης να έρθουν μεταξύ τους σε επαφή και να δημιουργήσουν αγώγιμες διαδρομές μέσα στην μη αγώγιμη μήτρα. Αγώγιμα σύνθετα πολυμερή με αιθάλη (carbon blacks) χρησιμοποιούσαν περιεκτικότητες της τάξης του 10-16% για να πετύχουν αγωγιμότητα. Με τις νανοσωλήνες άνθρακα έχουν αναφερθεί ποσοστά μικρότερα του 0.1% για το κατώφλι αγωγιμότητας.<sup>[26][30]</sup> Τα αγώγιμα πολυμερή βρίσκουν χρήσεις στην αντιστατική θωράκιση επιφανειών που επίσης παίζει ρόλο το βάρος, η αντοχή και το μικρό πάχος, όπως κελύφη αεροπλάνων ή δεξαμενών καυσίμων. Με μεγαλύτερες αγωγιμότητες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για θωράκιση από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές καθώς και ως ημιδιαφανείς αγωγοί. Η διασπορά παίζει τον βασικότερο ρόλο για την καλή αγωγιμότητα του τελικού νανοσύνθετου. Η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αγωγιμότητα καθώς μειώνονται οι μεταξύ τους επαφές, άρα και η πιθανότητα εμφάνισης αγώγιμων διαδρομών. Η χημική τροποποίηση, όπως αναφέρθηκε και πριν, μειώνει την εκδήλωση της αγωγιμότητας, ωστόσο, τα πλεονεκτήματα από τη βελτίωση της διασποράς συνήθως οδηγούν σε μεγαλύτερη συνολική αγωγιμότητα.<sup>[26]</sup>

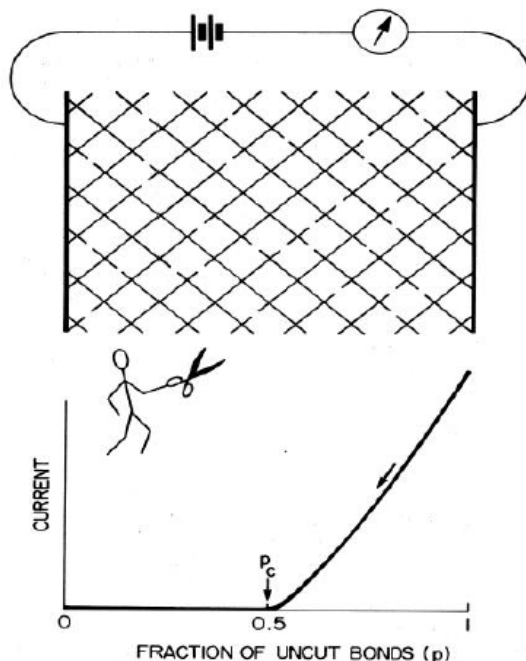
Παράλληλα με την αγωγιμότητα οι νανοσωλήνες άνθρακα δείχνουν ότι βελτιώνουν και τις **μηχανικές επιδόσεις** των νανοπολυμερών. Η νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να θεωρηθεί το απόλυτο ανθρακόνημα, όπως προκύπτει από τα χαρακτηριστικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Έχουν αναφερθεί σημαντικές βελτιώσεις στο μέτρο ελαστικότητας διαφόρων πολυμερών σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες καθώς και με τον τρόπο παρασκευής.<sup>[27]</sup>

## 2.5 Θεωρία διαφυγής για την αγωγιμότητα

Η θεωρία διαφυγής χρησιμοποιείται για την ερμηνεία και μελέτη φαινομένων, που χαρακτηρίζονται από τη μεταβολή μιας ποσότητας, που προκαλεί την απότομη αλλαγή μιας ιδιότητας, από ένα κρίσιμο σημείο και μετά. Η θεωρία αυτή έχει εφαρμογές σε όλο το φάσμα των φυσικών επιστημών, από τη μελέτη κοινωνικών δικτύων μέχρι τη ροή υγρών σε πορώδη υλικά.<sup>[29]</sup> Στη μελέτη της αγωγιμότητας σε νανοσύνθετα πολυμερή, αφορά την απότομη μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση μετά από μια κρίσιμη περιεκτικότητα σε εγκλείσματα.

Ένα απλό μοντέλο για να γίνει κατανοητή διαισθητικά η θεωρία διαφυγής είναι αυτό ενός τετραγωνικού δικτύου συρμάτων που ανήκουν σε ένα κλειστό κύκλωμα, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2. Κάθε **θέση** (site) του πλέγματος, δηλαδή κάθε σημείο τομής δύο συρμάτων, ενώνεται με τις γειτονικές θέσεις με ένα αγώγιμο

σύρμα, φτιάχνοντας **δεσμούς** (bonds) και σχηματίζεται έτσι ένα αγωγίμο δίκτυο (network). Όπως φαίνεται στο σχήμα, στα άκρα του αγωγίμου δικτύου υπάρχει σύνδεση με μια πηγή συνεχούς τάσης και ένα αμπερόμετρο. Ας υποθέσουμε τώρα ότι κάποιος ξεινά και κόβει τυχαίους δεσμούς του δικτύου. Καθώς θα μειώνονται οι αγωγίμες διαδρομές στο δίκτυο, η μετρούμενη τάση στο αμπερόμετρο θα μειώνεται έως ότου γίνει μηδενική. Αποδεικνύεται πως όταν κοπούν οι μισοί δεσμοί το δίκτυο παύει να είναι αγωγίμο, καθώς δεν υπάρχουν πλέον αγωγίμοι δρόμοι. Το κρίσιμο αυτό ποσοστό  $p=0.5$  των κομμένων προς τους συνολικούς δεσμούς και η απότομη αλλαγή στο φαινόμενο της αγωγιμότητας αποτελούν μια διαισθητική εισαγωγή στη θεωρία διαφυγής.

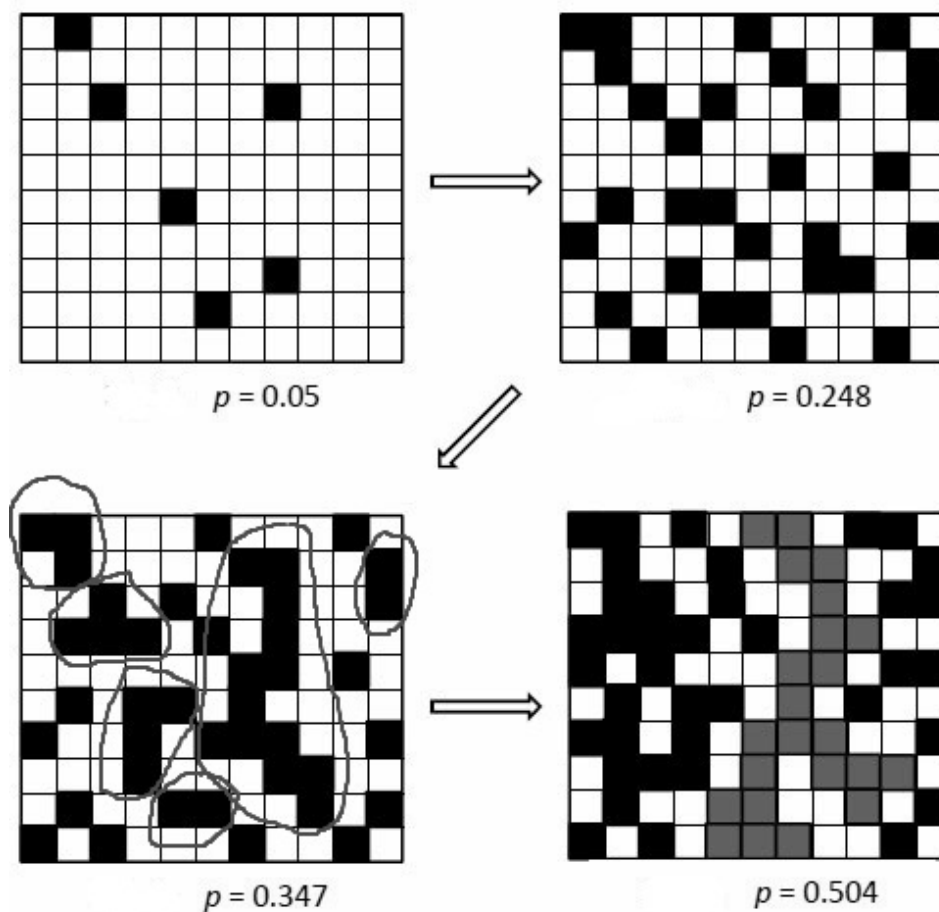


Εικ. 2.2: Μοντέλο κυκλώματος με δίκτυο σφιδμάτων.

Θεωρούμε ένα σύνολο άπειρων σημείων στον ευκλείδειο χώρο διάστασης  $d$ , τα οποία ονομάζονται **θέσεις**, και το σύνολό δίκτυο. Η ευθεία που συνδέει δύο θέσεις ονομάζεται **δεσμός**. Κανονικό δίκτυο ονομάζεται αυτό το οποίο προκύπτει από την επανάληψη μιας δομικής μονάδας, δηλαδή όλες οι θέσεις συνδέονται μεταξύ τους με παρόμοιο τρόπο. Ο αριθμός των πλησιέστερων θέσεων σε κάθε θέση ονομάζεται συνδετικότητα, άρα στα κανονικά δίκτυα η συνδετικότητα είναι ίση σε κάθε θέση. Η κάθε θέση έχει μια κατάσταση  $\omega_s$  που παίρνει τις τιμές 0 ή 1 ανάλογα με το αν είναι κατειλημμένη ή όχι. Συστάδα θέσεων (cluster) ονομάζεται ένα υποσύνολο του δικτύου που αποτελείται από στοιχεία στην ίδια κατάσταση χωρίς παρεμβολές στοιχείων σε άλλη κατάσταση, πχ. στο τρίτο τετράγωνο της εικόνας 2.3 κυκλώνονται οι συστάδες των μαύρων τετραγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους κάθετα ή διαγώνια.

Κάθε θέση θα έχει μια πιθανότητα  $p$  να πάρει την τιμή 0 και  $1-p$  για την τιμή 1. Για μικρή  $p$ , οι συστάδες θα έχουν πεπερασμένο αριθμό μελών. **Κατώφλι διαφυγής θέσης** (site percolation threshold)  $p_{cs}$  είναι η

ελάχιστη τιμή της πιθανότητας  $p$  για την οποία εμφανίζονται συστάδες με άπειρα μέλη και εξαρτάται από τη διαστατικότητα του συστήματος και τη συνδετικότητα των θέσεων. Ανάλογα ορίζεται και το **κατώφλι διαφυγής δεσμού** (bond percolation threshold)  $p_{cb}$ .



Εικ. 2.3: Απεικονίσεις ενός μοντέλου διαφυγής για διαφορετικές πιθανότητες κατάληψης θέσης. Παρατηρείστε ότι οι πρώτοι αγωγίμοι δρόμοι στην 4<sup>η</sup> εικόνα εμφανίζονται για  $p > 0.5$ .

Για πιθανότητες κοντά στο κατώφλι διαφυγής που ισχύει  $|p - p_c| \ll 1$ , οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των δικτύων υπακούουν νόμους δύναμης της απόστασης από το κατώφλι διαφυγής  $p - p_c$ . Η απόκλιση του μέσου μεγέθους  $s_{av}$  και του μέσου μήκους  $l_{av}$  των συστάδων προσεγγίζεται από τις σχέσεις:

$$s_{av} \sim (p_c - p)^{-\gamma}$$

$$l_{av} \sim (p_c - p)^{-\nu}$$

Σε δίκτυα αγώγιμων και μονωτικών φάσεων σε ετερογενή υλικά<sup>[29][39]</sup>, αντίστοιχη εξάρτηση παρουσιάζουν η αγωγιμότητα συνεχούς  $\sigma_{dc}$  και η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon'$ :

$$\sigma_{dc} \sim (p - p_c)^t$$

$$\epsilon' \sim (p_c - p)^{-s}$$

όπου  $p$  η περιεκτικότητα **κατά όγκο (%vol)**<sup>[29][39][28]</sup> της αγώγιμης φάσης και  $p_c$  η αντίστοιχη κρίσιμη τιμή της, στην οποία εμφανίζεται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος μέσα στο υλικό. Η περιεκτικότητα κατ'όγκο είναι ανάλογη της πιθανότητας κατάληψης των θέσεων στο γενικό μοντέλο της θεωρίας διαφυγής. Στην πράξη ο τύπος για την αγωγιμότητα χρησιμοποιείται σε αγώγιμα υλικά, ενώ ο τύπος για την διηλεκτρική σταθερά σε μονωτικά.





# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΥΛΙΚΩΝ

### 3.1 Γενικά

Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν μερικές από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους χαρακτηρισμού υλικών. Ακολουθεί μια περιγραφή της κάθε μεθόδου και του τρόπου λειτουργίας της, καθώς και μια εισαγωγή στην ανάλυση των δεδομένων τους. Τα μεγέθη που μελετά κανείς με χρήση αυτών των μεθόδων είναι αυτά που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

### 3.2 Θερμικές μέθοδοι και DSC

#### 3.2.1 Γενικά

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC) είναι μια τεχνική **θερμικής ανάλυσης**. Οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης μετρούν την συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Από το διάγραμμα που παράγει η μέτρηση μπορεί κάποιος να διακρίνει τις διάφορες μεταβολές και να μελετήσει τα χαρακτηριστικά τους. Η μορφή των μεταβολών μπορεί να είναι απότομη, όπως συμβαίνει στις αλλαγές φάσης, ή συνεχής, όπως με τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Από αυτά τα χαρακτηριστικά προκύπτουν στη συνέχεια τα διάφορα μεγέθη που χαρακτηρίζουν το υλικό, όπως η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, θερμοχωρητικότητες κτλ.

Οι βασικές τεχνικές και τα μεγέθη που μετρώνται σε αυτές, πάντα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας έχουν ως εξής :

- Η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA) στην οποία μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς
- Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC), στην οποία μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφά ή εκλύεται από το δοκίμιο, επομένως η ειδική θερμότητα του δοκιμίου
- Η θερμοβαρυντική ανάλυση (thermogravimetry, TG) , στην οποία μετράται η μεταβολή μάζας του δοκιμίου
- Η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA) στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου
- Η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical thermomechanical analysis, DTMA ή dynamical mechanical analysis, DMA) κατά την οποία μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου σε σταθερή συχνότητα φόρτισης

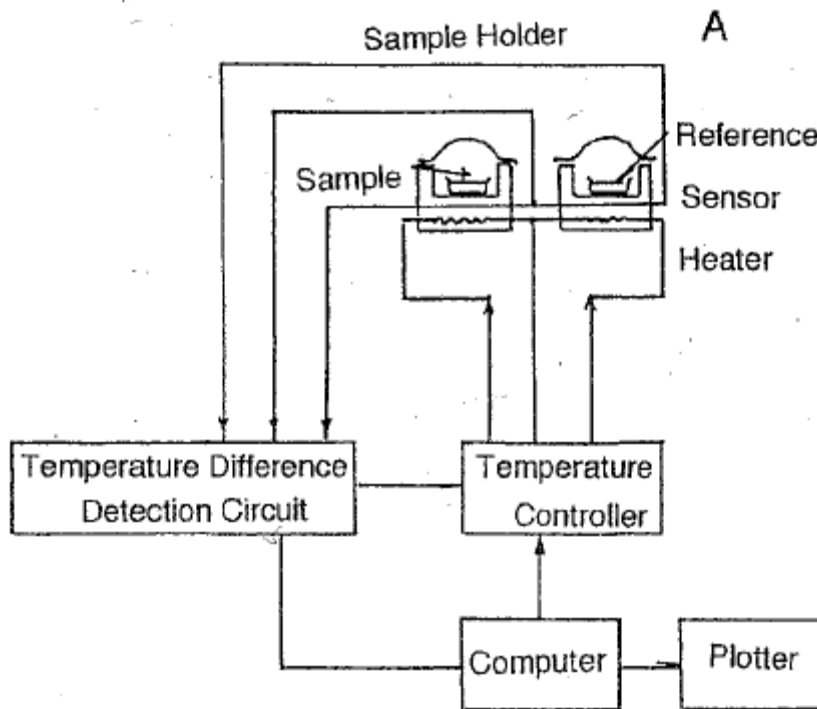
Μαζί με αυτές συμπεριλαμβάνονται μερικές φορές και τεχνικές θερμικά διεγερόμενης αποκατάστασης (thermally stimulated relaxation, TSR). Στην παρούσα εργασία θα αναπτύξουμε την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θα δείξουμε πως από τα γραφήματα που παράγει γίνεται η εξαγωγή δεδομένων. Με τον όρο DSC μπορεί κάποιος να εννοεί τη συγκεκριμένη μέθοδο που θα αναπτύξουμε στη συνέχεια (DSC αντιστάθμισης ισχύος), ή παραπλήσιες διατάξεις που παρέχουν πληροφορίες θερμιδομετρίου χαρακτήρα. Για τέτοιες διατάξεις, καθώς και για όλες τις υπόλοιπες τεχνικές θερμικής ανάλυσης μπορεί κάποιος να ανατρέξει στη βιβλιογραφία.<sup>[31][32]</sup>

### 3.2.2 Διάταξη

Η DSC αξιοποιεί την **αρχή αντιστάθμισης ισχύος** (power amplification) για να μετρήσει άμεσα τις διαφορές στη ροή της θερμότητας ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και ενός υπό μέτρηση δοκιμίου σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκονται. Για να εξηγήσουμε την αρχή αντιστάθμισης ισχύος, διευκολύνει να γίνει πρώτα η περιγραφή της διάταξης μιας τυπικής DSC. Μια τέτοια διάταξη φαίνεται στο σχήμα 3.1.<sup>[31]</sup>

Όπως φαίνεται και στο σχήμα η διάταξη αποτελείται από ένα φούρνο, θερμικά μονωμένο από το περιβάλλον, στον οποίο τοποθετούνται τα 2 δείγματα. Στο φούρνο ρέει συνέχεια ένα αδρανές αέριο (συνήθως άζωτο). Τα δείγματα εγκλείονται σε ειδικά δοχεία και τοποθετούνται το καθένα σε μια κυψελίδα που στη βάση της έχει ένα στοιχείο θέρμανσης και ένα θερμοστοιχείο. Τα θερμοστοιχεία στέλνουν ως σήμα τη θερμοκρασία από κάθε κυψελίδα στην είσοδο ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας ο οποίος ελέγχει και τις θερμοαντιστάσεις. Το σήμα εισόδου είναι επί της ουσίας η διαφορά  $\Delta T$  της θερμοκρασίας που έχουν τα 2 δείγματα. Ο προγραμματιστής ελέγχει τη διαφορά και αυξάνει ή μειώνει την ισχύ σε κάθε θερμοαντίσταση με σκοπό να ελαχιστοποιεί το  $\Delta T$ , συνήθως κάτω από  $0.01^\circ \text{K}$ , καθώς η θερμοκρασία  $T$  αυξάνεται. Στην ψύξη του υλικού που γίνεται συνήθως με ροή υγρού αζώτου γύρω από την κυψελίδα, οι θερμοαντιστάσεις αντισταθμίζουν την ψύξη έτσι ώστε αυτή να γίνεται με τον επιθυμητό ρυθμό. Η διαφορά στην παροχή ισχύος

λοιπόν, είναι ανάλογη της απορρόφησης ή έκλυσης θερμότητας από τα 2 δείγματα. Ο υπολογιστής της συσκευής είναι κανονικοποιημένος ως προς το δείγμα αναφοράς οπότε η έξοδος, δηλαδή η διαφορά στη ροή θερμότητας στα 2 δοκίμια, εξαρτάται μονάχα από τις ιδιότητες του υπό μέτρηση δοκιμίου. Η λειτουργία αντιστάθμισης ισχύος, λόγω της μεγάλης ευαισθησίας στη μέτρηση της προσφερόμενης ισχύος, επιτρέπει μετρήσεις πολύ μεγάλης ακριβείας.<sup>[31][32]</sup>



Εικ. 3.1: Διάταξη DSC.

### 3.2.3 Παράμετροι μέτρησης

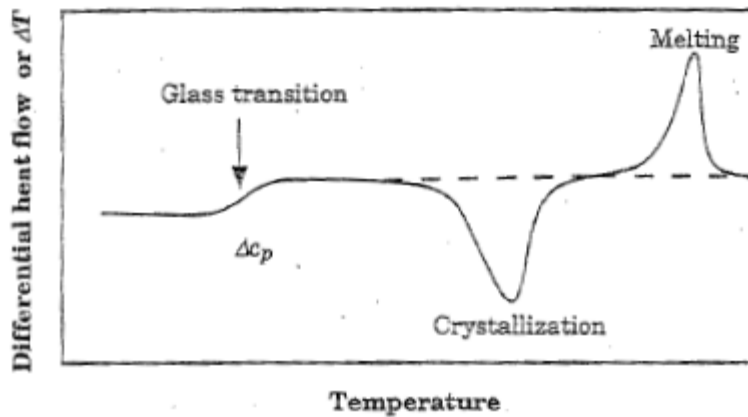
Σε μία μέτρηση DSC θέτονται κάποιοι παράμετροι στο πρόγραμμα του υπολογιστή της συσκευής. Αυτές οι παράμετροι παρουσιάζονται και αναλύονται παρακάτω<sup>[32]</sup>:

- Οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης. Ο ρυθμός καθορίζει και τον χρόνο διάρκειας της μέτρησης. Όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός (δηλαδή όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος μεταβολής της θερμοκρασίας), τόσο καλύτερη είναι η ανάλυση της μεθόδου, επειδή η θερμοκρασία στο δείγμα είναι περισσότερο ομοιόμορφη. Η ομοιομορφία αυτή ορίζεται από τη **βαθμίδα θερμοκρασίας** στο εσωτερικό του υλικού. Οι ρυθμοί αυτοί είναι σταθεροί έτσι ώστε να έχουμε γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο. Οι μέγιστοι και ελάχιστοι ρυθμοί εξαρτώνται από τη συσκευή και μπορούν να είναι μεταξύ 0.3-320<sup>o</sup>K/min, όπου ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50<sup>o</sup>K/min δεν είναι αξιόπιστοι για μετρήσεις, αλλά μπορεί να είναι χρήσιμοι για τον καθορισμό της θερμικής ιστορίας του δοκιμίου.
- Η μάζα του δοκιμίου. Η ζύγιση της μάζας πρέπει να γίνεται με ακρίβεια τουλάχιστον 0.2% πριν εισαχθεί ως παράμετρος στο πρόγραμμα. Τυπικές μάζες βρίσκονται στην περιοχή 0.1 - 10 mg. Όσο μικραίνει η μάζα τόσο ελαχιστοποιείται ο **χρόνος θερμικής απόκρισης** (thermal lag) λόγω της μικρής βαθμίδας θερμοκρασίας. Από την άλλη πλευρά, πολύ μικρές μάζες οδηγούν σε μικρή ευαισθησία στη μέτρηση.
- Το δοχείο του δοκιμίου. Τα δοκίμια τοποθετούνται μέσα σε ειδικών προδιαγραφών δοχεία και ύστερα τοποθετούνται στις βάσεις της κυψελίδας. Αυτά τα δοχεία είναι απαραίτητα κυρίως για να κρατούν το δοκίμιο σε σταθερή θέση όταν αυτό τήκεται και για να ελαχιστοποιούν την βαθμίδα θερμοκρασίας. Το υλικό των δοχείων είναι ένα μέταλλο υψηλής καθαρότητας που αντέχει τις θερμοκρασίες της συσκευής και δεν αντιδρά με το δοκίμιο (αλουμίνιο, χρυσός, πλατίνα κ.α.). Τα δοκίμια εγγιούνται στο δοχείο με μια ειδική συσκευή που συμπιέζει το δοχείο γύρω από το καπάκι του. Η έγγλιση αυτή γίνεται με τρόπο που το δοκίμιο να μπορεί να έρχεται σε επαφή με το αδρανές αέριο που κυκλοφορεί στην κυψελίδα. Το λογισμικό της συσκευής έχει επιλογές ανάλογα με τον τύπο του δοχείου καθώς τα δοχεία συνήθως παρέχονται από τον κατασκευαστή της συσκευής και είναι τυποποιημένα για τις μετρήσεις.
- Το αδρανές αέριο. Οι κυψελίδες πρέπει να εκτίθενται σε ένα αδρανές αέριο που ρέει συνέχεια κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Οι σημαντικότεροι λόγοι για την ύπαρξη του αερίου είναι η διατήρηση ομοιόμορφης θερμοκρασίας γύρω από το δοκίμιο, η απομάκρυνση διαφόρων ουσιών που εκλύονται από το δοκίμιο (πχ. υδρατμοί) και για την αποφυγή οξειδώσεων στο δοκίμιο αλλά και σε διάφορα στοιχεία της συσκευής. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο ή ήλιο, ανάλογα με τη θερμοκρασία που γίνεται η μέτρηση ή την επιθυμητή θερμική αγωγιμότητα του αερίου. Ο ρυθμός παροχής αερίου καθορίζεται από τη συσκευή.
- Η **θερμική ιστορία** του υλικού. Τα χαρακτηριστικά του κάθε δοκιμίου εξαρτώνται από τις προηγούμενες θερμικές κατεργασίες στις οποίες έχει υποβληθεί. Για να υπάρχει ομοιομορφία στις διάφορες μετρήσεις είναι χρήσιμο να καθοριστεί η θερμική ιστορία του υλικού με μια θέρμανση και ψύξη του υλικού πριν την μέτρηση του. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης θα εξαρτώνται από την κατάσταση στην οποία επιθυμούμε να βρίσκεται το υλικό πριν την μέτρηση του, πχ. ένα τήγμα

πολυμερούς που ψύχεται απότομα με απόσβεση (quenching) θα έχει μικρότερο ποσοστό κρυσταλλικότητας από ένα που ψύχεται πιο αργά. Οπότε οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης της προκαταρκτικής διαδικασίας είναι καθοριστικοί για το αποτέλεσμα της μέτρησης και πρέπει να επιλέγονται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υλικού που θέλει κάποιος να μετρήσει.

### 3.2.4 Το θερμογράμμα DSC

Ένα παράδειγμα θερμογράμματος μιας μέτρησης DSC φαίνεται στην εικόνα 3.2. Στον οριζόντιο άξονα έχουμε τη θερμοκρασία και στον κάθετο τη διαφορά στην παροχή θερμότητας. Αν είχαμε ένα δεύτερο ίδιο δοκίμιο αναφοράς στη θέση του δοκιμίου μέτρησης, το θερμογράμμα θα είχε το σχήμα μιας ευθείας γραμμής. Σε μία εξώθερμη αντίδραση το δοκίμιο μέτρησης θα εκλύσει θερμότητα και επομένως η συσκευή θα χρειαστεί να παρέχει μικρότερο ποσό θερμότητας για την αύξηση της θερμοκρασίας του. Αυτό θα αποτυπωθεί στο θερμογράμμα ως μια απόκλιση από την οριζόντια ευθεία και στη δημιουργία μιας κορυφής όπως και στην εικόνα. Όμοια μια ανάποδη κορυφή θα δημιουργηθεί από μια εξώθερμη αντίδραση. Όταν το υλικό μεταβεί από την ελαστική στην υαλώδη φάση ή αντίστροφα, ένα σκαλοπάτι όπως αυτό της εικόνας θα αποτυπωθεί στο θερμογράμμα. Κατά σύμβαση, οι ενδόθερμες διαδικασίες δημιουργούν καμπύλες 'προς τα πάνω' και οι εξώθερμες 'προς τα κάτω'.



Εικ. 3.2: Θερμογράμμα DSC με τις βασικές καμπύλες.

Σε αυτό το τυπικό διάγραμμα της ροής θερμότητας ενός πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας καταγράφονται η τήξη και η κρυστάλλωση του υλικού, αν υπάρχουν, ως ενδόθερμη και εξώθερμη κορυφή αντίστοιχα και η υαλώδης μετάβαση με τη μορφή του σκαλοπατιού.<sup>[31]</sup>

Από τις κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης λαμβάνεται εκτός από την αντίστοιχη θερμοκρασία  $T_m$  και  $T_c$  η **ενθαλπία τήξης**  $\Delta H_m$  ή **κρυστάλλωσης**  $\Delta H_c$  από το εμβαδό της αντίστοιχης κορυφής. Από την ενθαλπία

αυτή μπορεί να εκτιμηθεί ο **βαθμός κρυσταλλικότητας** του πολυμερούς διαιρώντας με την ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού υλικού:

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\% \chi_c}}$$

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, λόγω του εύρους του σκαλοπατιού που παρατηρείται, υπολογίζεται ανάλογα με τη σύμβαση που γίνεται σχετικά με τον τρόπο προσδιορισμού της. Ο συνηθέστερες από αυτές παρουσιάζονται στην εικόνα 3.3.<sup>[31]</sup>

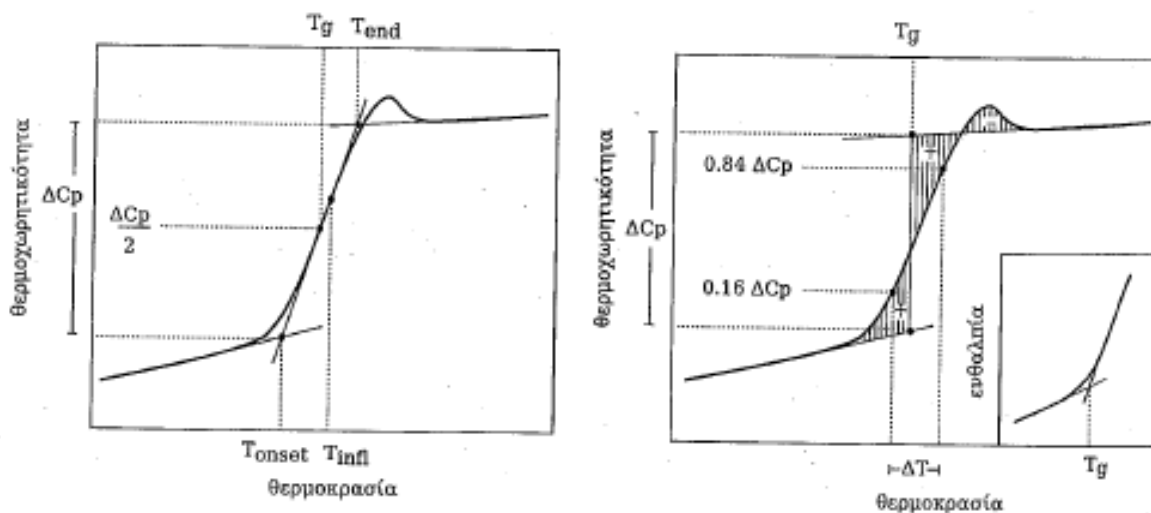
- Από τη **μισή μεταβολή της θερμοχωρητικότητας**: Σύμφωνα με την πιο συνηθισμένη μέθοδο για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, η θερμοκρασία  $T_g$  ορίζεται ως η θερμοκρασία όπου η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας ισούται με το μισό της συνολικής. Αρχικά φέρονται δύο εφαπτόμενες στην πειραματική καμπύλη στις περιοχές όπου αυτή είναι περίπου γραμμική, για θερμοκρασίες  $T < T_g$  και για  $T > T_g$ . Τα σημεία της τομής των δύο αυτών ευθειών με την εφαπτομένη στο σημείο καμπής, δίνουν τις θερμοκρασίες έναρξης  $T_{onset}$  και ολοκλήρωσης  $T_{end}$  της υαλώδους μετάβασης. Η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα κατά την υαλώδη μετάβαση,  $\Delta C_p$ , ορίζεται τότε ως η διαφορά στη θερμοχωρητικότητα στις 2 αυτές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης λαμβάνεται τότε ως η θερμοκρασία όπου η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας φτάνει στο μισό της συνολικής, δηλαδή

$$C_p(T_g) = C_p(T_{onset}) + \frac{\Delta C_p}{2}$$

- Από την **καμπύλη ενθαλπίας**: Η θερμοκρασία  $T_g$  μπορεί επίσης να οριστεί με βάση την καμπύλη ενθαλπίας του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας, η οποία μπορεί να υπολογιστεί με ολοκλήρωση των δεδομένων της θερμοχωρητικότητας. Η θερμοκρασία  $T_g$  λαμβάνεται στο σημείο όπου τέμνονται η προέκταση της καμπύλης της ενθαλπίας στην υαλώδη φάση ( $T < T_g$ ) και η προέκταση της καμπύλης ενθαλπίας στην ελαστική φάση, δηλαδή στην κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ( $T > T_g$ ). Η θερμοκρασία αυτή μπορεί να υπολογιστεί και κατευθείαν από τη θερμοχωρητικότητα, με βάση τη συνθήκη:

$$\int_{T_1}^{T_g} (C_p - C_{p,g}) dT + \int_{T_g}^{T_2} (C_p - C_{p,l}) dT = 0$$

όπου  $C_{p,g}(T)$  και  $C_{p,l}(T)$  είναι οι γραμμικές προεκτάσεις της θερμοχωρητικότητας στην υαλώδη και την ελαστική φάση αντίστοιχα. Η θερμοκρασία που ορίζεται με αυτόν τον τρόπο έχει το πλεονέκτημα ότι εξαρτάται μόνο από την κατάσταση στην οποία ήταν το υλικό, και όχι από το ρυθμό θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκε στη μέτρηση.



Εικ. 3.3: Σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης και μέτρηση της  $T_g$ .

### 3.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

#### 3.3.1 Γενικά

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (dielectric relaxation spectroscopy, DRS) είναι μία μέθοδος **διηλεκτρικής φασματοσκοπίας**. Οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται στην αλληλεπίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου με την επαγόμενη πόλωση στο υπό μέτρηση διηλεκτρικό. Όταν αυτό το πεδίο είναι εναλλασσόμενο, μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού όπως αυτές εκφράζονται από τη **μιγαδική διηλεκτρική σταθερά**.<sup>[31]</sup>

#### 3.3.2 Μηχανισμοί διηλεκτρικής χαλάρωσης σε εναλλασσόμενο πεδίο

Ένα υλικό αποτελείται μικροσκοπικά από φορτισμένα σωματίδια. Όταν τοποθετηθεί σε ένα **ηλεκτρικό πεδίο**, τα σωματίδια αυτά θα δεχτούν δυνάμεις από αυτό το πεδίο και θα τείνουν να μετατοπιστούν ανάλογα με την κατεύθυνση του πεδίου και την ελευθερία που έχουν για να κινηθούν. Οι τοπικές αυτές μετατοπίσεις

φορτίων δημιουργούν στο υλικό **ηλεκτρικά δίπολα** και η συνολική μετατόπιση εκφράζεται από το μέγεθος της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D = \epsilon_0 E + P$  όπου  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $E$  το πεδίο μέσα στο υλικό και  $P$  η επαγόμενη πόλωση. **Πόλωση** είναι το φαινόμενο όπου τα διάφορα δίπολα στο εσωτερικό του υλικού (τουλάχιστον στα ισότροπα υλικά) ευθυγραμμίζονται με την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Το μέτρο της πόλωσης δίνεται από τον τύπο  $P = \chi_s E$ , όπου  $\chi_s$ , η ηλεκτρική επιδεικτικότητα του υλικού.

Έχουμε λοιπόν:

$$D = \epsilon_0 E + P$$

$$D = \epsilon_0(1 + \chi_s)E = \epsilon_0 \epsilon_s E$$

$$P = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E$$

Αν το εξωτερικό πεδίο είναι **εναλλασσόμενο** η πόλωση δεν είναι σταθερή και ακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου με το χρόνο. Λόγω της καθυστέρησης της πόλωσης να ευθυγραμμιστεί υπάρχει μια απώλεια ενέργειας που εξαρτάται από την συχνότητα του πεδίου και τον μηχανισμό που παράγει την πόλωση. Επομένως διαισθητικά καταλαβαίνει κανείς πως αν ένα διηλεκτρικό υποβληθεί σε εναλλασσόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, από την ενέργεια που αποθηκεύεται και χάνεται από αυτό σε συνάρτηση με την συχνότητα του πεδίου μπορούν να μελετηθούν και οι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην πόλωσή του.

Αν το πεδίο λοιπόν έχει τη μορφή

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

θα έχουμε

$$D^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^* E^*(t)$$

με

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

το  $\epsilon^*(\omega)$ , που είναι η διηλεκτρική σταθερά, μπορεί επίσης να γραφεί ως:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό με την ενέργεια που μετατρέπεται σε θερμότητα. Η αγωγιμότητα του υλικού συνδέεται με την διηλεκτρική σταθερά με τη σχέση

$$\sigma'(\omega) = \epsilon_0 \omega \epsilon''(\omega)$$



Η πιο απλή υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για την πόλωση ενός υλικού σε εναλλασσόμενο πεδίο είναι η εξής:

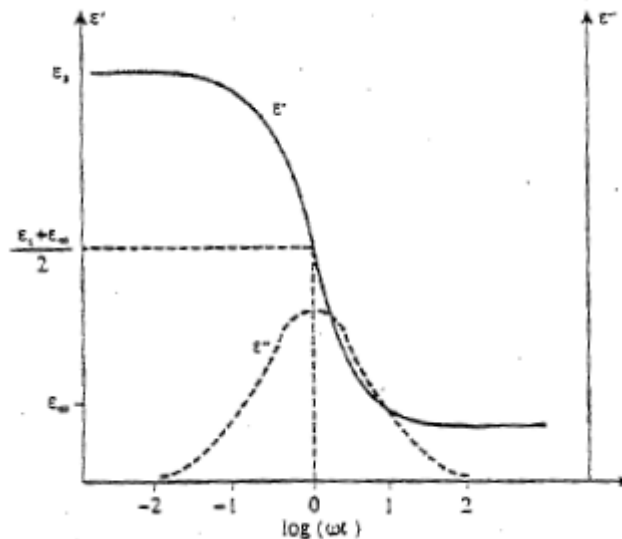
$$dP/dt = P_s - P(t)/\tau$$

$P_s$  είναι η πόλωση ισορροπίας και  $\tau$  ο **χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης**, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται για να μειωθεί η πόλωση στο  $1/e$  της  $P_s$  μετά την απομάκρυνση του πεδίου. Για την διηλεκτρική σταθερά θα έχουμε τις **εξισώσεις Debye**:

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

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

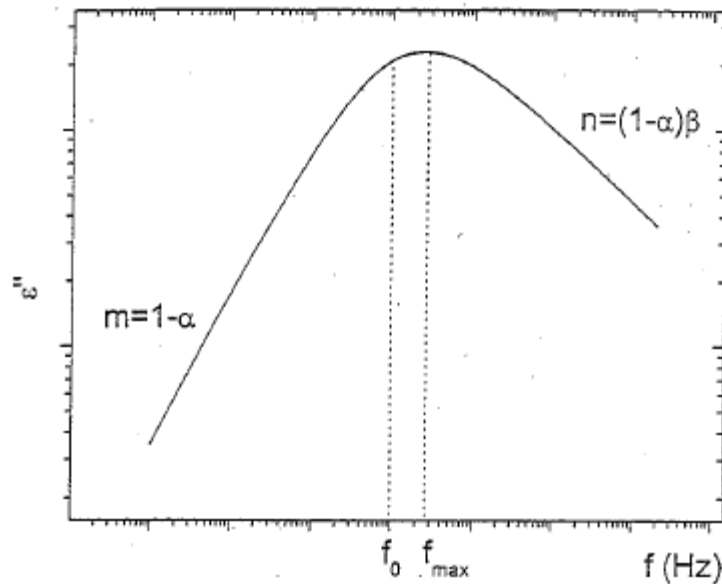
Το  $\epsilon_s$  είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά ενώ το  $\epsilon_{inf}$  η διηλεκτρική σταθερά για πολύ μεγάλες συχνότητες. Το σχήμα 3.4 δείχνει τη συμπεριφορά της διηλεκτρικής σταθεράς από τις σχέσεις Debye σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή  $\omega_{max}=1/\tau$ . Το πραγματικό μέρος που αντιστοιχεί στην ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό παρουσιάζει μια σιγμοειδή καμπύλη σκαλοπατιού ενώ το φανταστικό παρουσιάζει μια κορυφή στη συχνότητα  $\omega_{max}$ . Η διαφορά  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  λέγεται ένταση του μηχανισμού. Οι εξισώσεις Debye παρουσιάζουν ποιοτικά τη συμπεριφορά της διηλεκτρικής σταθεράς αλλά δεν περιγράφουν ικανοποιητικά τις πειραματικές μετρήσεις.



Ειχ. 3.4: Μηχανισμός Debye.

Στα άμορφα πολυμερή εμφανίζονται πλατείς και μη συμμετρικοί μηχανισμοί μηχανικής και διηλεκτρικής χαλάρωσης που συνήθως ονομάζονται μηχανισμοί α και β. Ο α σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς, ενώ ο β με τοπικές κινήσεις σε ολόκληρη ή σε συγκεκριμένα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας από τους συντονισμούς των διπόλων με το εναλλασσόμενο πεδίο. Η εξίσωση **Havriliak-Negami** <sup>[34]</sup> δίνει την καλύτερη εμπειρική περιγραφή της καμπύλης ε'' σε αυτούς τους μηχανισμούς:

$$\epsilon'' = \left\{ \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^a]^\beta} \right\}$$



Εικ. 3.5: Μηχανισμός Havriliak-Negami

Η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφεί ως υπέρθεση πολλών μηχανισμών Debye :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty}{\Delta\epsilon} = \int_{\tau_D=0}^{\infty} \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} g(\ln\tau_D) d\ln\tau_D$$

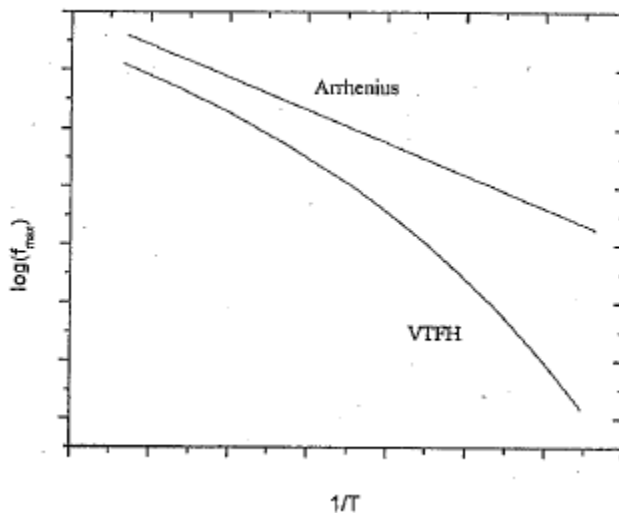
Ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, επομένως και οι κορυφές του  $\epsilon''$  θα εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συχνότητες. Η θερμοκρασία και ο χρόνος αποκατάστασης συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Arrhenius και **Vogel-Tamman-Fulcher-Hesse** (VTFH):

$$\tau = \tau_0 e^{E_{act}/kT}$$

είναι η σχέση **Arrhenius** όπου  $k$  η σταθερά Boltzmann και  $E_{act}$  η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, δηλαδή το φράγμα δυναμικού που πρέπει να ξεπεράσει το δίπολο για να κινηθεί.

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

είναι η **VTFH**. Η διαφορά μεταξύ των 2 εξισώσεων είναι ότι η σχέση Arrhenius αφορά μηχανισμούς που τα δίπολα αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο, ενώ στη VTFH αλληλεπιδρούν και μεταξύ τους. Τα πειραματικά αποτελέσματα, που μπορεί να είναι οι κορυφές του  $\epsilon''$  για παράδειγμα, παρουσιάζονται σε ένα **διάγραμμα Arrhenius** όπως φαίνεται στο σχήμα 3.6. Στον οριζόντιο άξονα έχουμε το  $1/T$  ενώ στον κάθετο το  $\log(f_{max})$  που είναι το  $\omega_{max}/2\pi = 1/2\pi\tau$ . Με αυτούς τους άξονες οι 2 σχέσεις παίρνουν τη μορφή του σχήματος, με την σχέση Arrhenius να είναι ευθεία γραμμή.



Εικ. 3.6: Διάγραμμα Arrhenius.

Ορισμένες φορές οι εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης της θερμοκρασίας είναι δύσκολο να διακριθεί πειραματικά ποια από τις 2 σχέσεις ακολουθεί. Έτσι πολλές φορές εφαρμόζεται η σχέση Arrhenius ακόμη και αν δεν έχει διευκρινιστεί η καταλληλότητά της. Οι τιμές που υπολογίζονται τότε για την ενέργεια ενεργοποίησης δεν είναι πραγματικές αλλά μόνο ενεργές (effective) τιμές.

### 3.3.3 Διάταξη

Στη μέθοδο που χρησιμοποιείται για να μετρηθεί η διηλεκτρική σταθερά, το μετρούμενο υλικό τοποθετείται μεταξύ 2 ηλεκτροδίων σχηματίζοντας έναν πυκνωτή. Στον πυκνωτή αυτόν εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη τάση ως διέγερση και με χρήση γέφυρας ή αναλυτή απόκρισης συχνότητας μετράται η απόκριση του συστήματος μέσω της σύνθετης αντίστασής του.<sup>[31]</sup> Ισχύει η σχέση

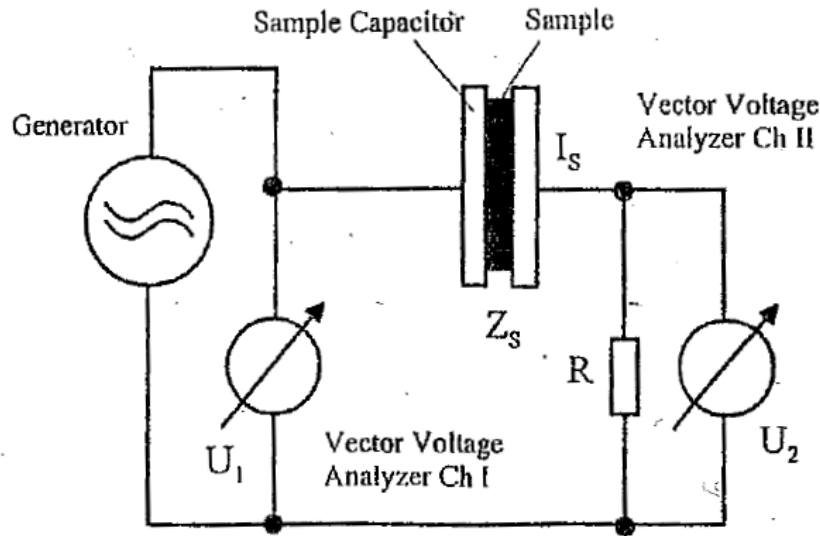
$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)}$$

όπου  $C^*$  η μιγαδική χωρητικότητα του πυκνωτή. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά τότε υπολογίζεται ως

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{C^*}{C_0}$$

όπου  $C_0$  η χωρητικότητα του πυκνωτή χωρίς το διηλεκτρικό ανάμεσα στους οπλισμούς. Στο σχήμα 3.7 φαίνεται μια αναπαράσταση ενός αναλυτή απόκρισης συχνότητας που χρησιμοποιεί μια διάταξη DRS. Η πραγματική διάταξη είναι αρκετά πιο πολύπλοκη και είναι ενδιαφέρον να ανατρέξει κανείς στη βιβλιογραφία για να δει μια πιο εκτενή παρουσίασή.

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας γίνονται είτε σε σταθερή θερμοκρασία και με μεταβλητή τη συχνότητα ή σε σταθερή συχνότητα και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία (ισόχρονη μέτρηση). Όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία είναι σύνηθες τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται ως υπέρθεση πολλών καμπυλών συχνότητας για να φαίνεται η μετατόπιση των μηχανισμών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μερικά από τα μεγέθη που συχνά μετρώνται είναι το φανταστικό και το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, το  $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$  που ονομάζεται εφαιπομένη των απωλειών, η αγωγιμότητα κ.α.



Εικ. 3.7: Μέτρηση DRS.

### 3.4 Θερμορεύματα αποπόλωσης TSDC

#### 3.4.1 Περιγραφή

Η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης είναι συμπληρωματική των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Το δοκίμιο, όμοια με τις μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου, τοποθετείται ανάμεσα σε 2 οπλισμούς ενός πυκνωτή και σε μια θερμοκρασία πόλωσης  $T_p$  εφαρμόζεται σταθερό ηλεκτρικό πεδίο  $E_p$  που διατηρείται για χρόνο  $t_p$ . Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται χωρίς να αφαιρεθεί το πεδίο έως μια θερμοκρασία  $T_0$ . Το πεδίο τότε αφαιρείται και το δοκίμιο αρχίζει να θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό  $b$ . Η μέθοδος μετρά την τάση  $J(T)$  που θα εμφανιστεί στο κύκλωμα συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη θέρμανση.<sup>[31][33]</sup>

Αυτό που συμβαίνει όταν εφαρμόζεται το  $E_p$  είναι η εμφάνιση διπόλων στο διηλεκτρικό. Τα δίπολα αυτά, όπως είδαμε, συνδέονται με τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας στο υλικό. Επομένως το ηλεκτρικό πεδίο μετά από χρόνο  $t_p$  που είναι μεγαλύτερος από το χρόνο αποκατάστασης των μηχανισμών, “κλειδώνει” τα μόρια σε θέσεις που εξαρτώνται από την πόλωση του υλικού. Η ψύξη στη θερμοκρασία  $T_0$  οδηγεί επίσης σε μεγάλους χρόνους αποκατάστασης με αποτέλεσμα η πόλωση στο υλικό να παραμένει με την αφαίρεση του πεδίου. Κατά τη θέρμανση, με την προσφορά θερμικής ενέργειας ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων σταδιακά μειώνεται και το υλικό σταδιακά αποπολώνεται. Η αποπόλωση απελευθερώνει τα φορτία που είχαν

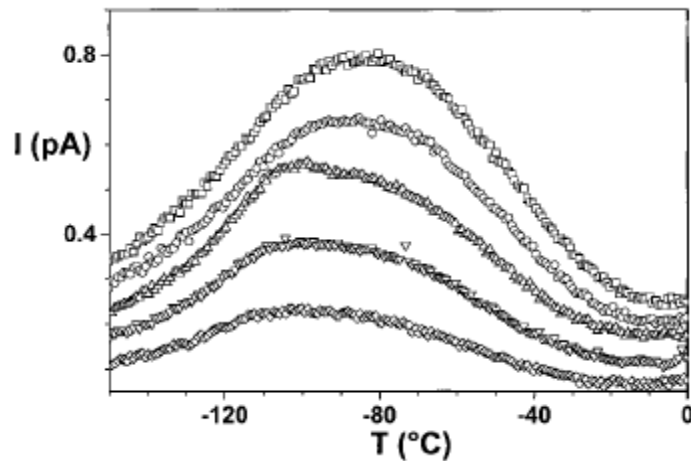
αναπτυχθεί στους οπλισμούς του πυκνωτή για την εξισορρόπηση του πεδίου από την πόλωση, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται τάση στο κύκλωμα.

### 3.4.2 Ανάλυση

Το διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας  $J(T)$  ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης, εικόνα 3.8. Οι κορυφές που εμφανίζονται σε ένα τέτοιο διάγραμμα αντιστοιχούν στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης του υλικού και δίνουν πληροφορίες για τη θερμοκρασία μεγίστου  $T_m$  του ρεύματος αποπόλωσης, για τη συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά  $\Delta\epsilon$  καθώς και πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης  $\tau(T)$ . Η συνεισφορά μιας κορυφής στη διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον τύπο :

$$\Delta\epsilon = \frac{P_s(T_p)}{\epsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\epsilon_0 E_p A} = \frac{1}{b\epsilon_0 E_p A} \int I(T') dT'$$

όπου  $b$  ο ρυθμός θέρμανσης,  $E_p$  το πεδίο πόλωσης,  $A$  το εμβαδό του διηλεκτρικού,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Το ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στον τύπο είναι ίσο με το φορτίο αποπόλωσης  $Q$ .



Εικ. 3.8: Διάγραμμα TSDC.

Θεωρώντας ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου Arrhenius, έχουμε για την τάση αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau_o} \exp \left[ -\frac{E_{act}}{kT} - \frac{1}{b\tau_o} \int_{T_o}^T \exp\left(\frac{E_{act}}{kT'}\right) dT' \right]$$

Η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής αποπόλωσης δίνεται από τη σχέση:

$$T_m = \sqrt{\frac{bE_{act}}{k_\tau(T_m)}}$$

για την περίπτωση που ο χρόνος αποκατάστασης περιγράφεται από τη σχέση Arrhenius και

$$T_m = T_o + \sqrt{\frac{bB}{\tau(T_m)}}$$

αν ο χρόνος αποκατάστασης περιγράφεται από την σχέση VTFH.

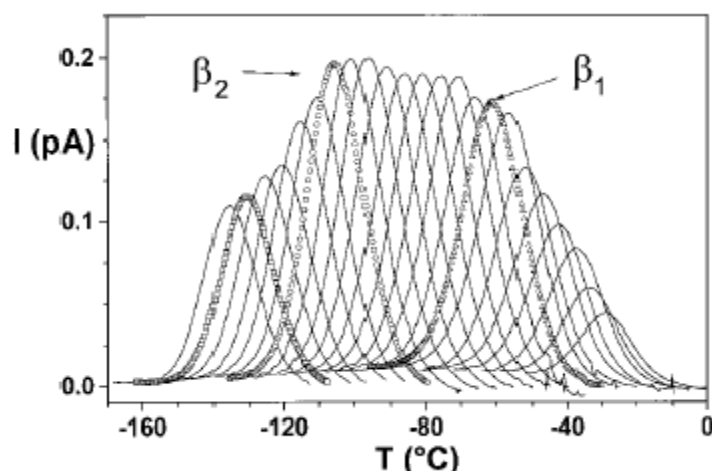
Από αυτές τις εξισώσεις μπορεί να υπολογιστεί η ισοδύναμη συχνότητα  $f_{eq}$  της μεθόδου των θερμορευμάτων αποπόλωσης με την διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου. Η ισοδυναμία σημαίνει ότι η  $f_{eq}$  είναι η συχνότητα στην οποία θα εμφανιζόταν μέγιστο στις διηλεκτρικές απώλειες στην ισόθερμη καμπύλη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία μεγίστου  $T_m$  της κορυφής. Για τυπικές τιμές των παραμέτρων έχει βρεθεί ότι  $f_{eq} = 10^{-4} - 10^{-2}$  Hz. Πολύ συχνά χρησιμοποιείται ως ισοδύναμη συχνότητα η συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100s, που δίνει  $f_{eq} = 1.6$  mHz. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι τα θερμορευμάτα αποπόλωσης αντιστοιχούν σε μέτρηση των διηλεκτρικών απωλειών ως συνάρτηση θερμοκρασίας σε μια σταθερή χαμηλή συχνότητα, και τα σημεία από τις κορυφές των μηχανισμών να χρησιμοποιηθούν στο ίδιο διάγραμμα Arrhenius με τα αντίστοιχα από τις μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου.

### 3.4.3 Τεχνικές ανάλυσης σύνθετων κορυφών από επιλεκτική πόλωση (thermal sampling TSDC)

Η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης προσφέρει πειραματικές τεχνικές με τις οποίες είναι δυνατόν να αναλυθεί μια σύνθετη κορυφή στις απλές συνιστώσες της και να μελετηθεί η κατανομή των ενεργειακών παραμέτρων. Αυτό επιτυγχάνεται με το να διεγερθεί κατά το στάδιο της πόλωσης, ένα κλάσμα μόνο των διπόλων που συνεισφέρουν στην πόλωση του διηλεκτρικού. Με τις καμπύλες που παράγονται, είναι δυνατόν να αναλυθεί καλύτερα ο κάθε μηχανισμός και να υπολογιστεί η ένταση  $\Delta\epsilon$ , δηλαδή η συνεισφορά

του καθενός στη στατική διηλεκτρική σταθερά. Από τις τεχνικές αυτές οι πιο σημαντικές είναι η σταδιακή αποπόλωση (partial heating) και η επιλεκτική πόλωση (thermal sampling).

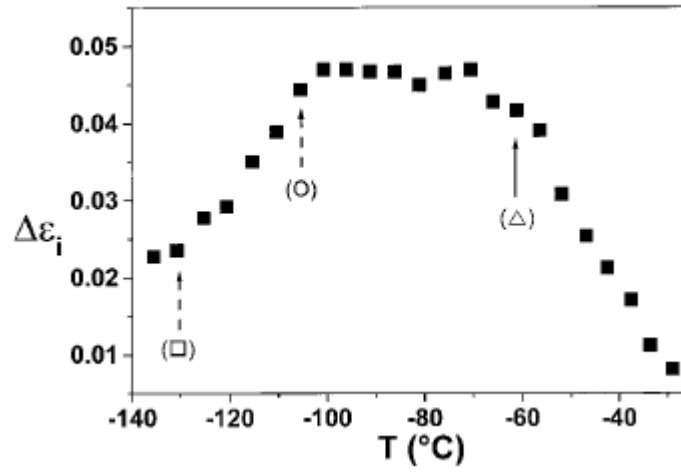
Η **επιλεκτική πόλωση** είναι μια παραλλαγή της μεθόδου των θερμορευμάτων αποπόλωσης. Γίνεται πόλωση σε μια θερμοκρασία  $T_p$ , για χρόνο  $t_p$ , ακολουθούμενη από αποπόλωση σε θερμοκρασία  $T_d$ , λίγους βαθμούς χαμηλότερα από την  $T_p$ , για χρόνο  $t_d$ , με σκοπό να μείνει πολωμένο μόνο ένα κλάσμα των διπόλων που αντιστοιχούν στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό παράθυρο. Στη συνέχεια το υλικό ψύχεται σε μια χαμηλή θερμοκρασία  $T_0$  και λαμβάνεται το ρεύμα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη θέρμανση με σταθερό ρυθμό. Ουσιαστικά δηλαδή μέθοδος ίδια με αυτή των θερμορευμάτων αποπόλωσης με μόνη διαφορά ότι η πόλωση γίνεται σε μικρά παράθυρα θερμοκρασίας και αντί για μια καμπύλη, παράγονται πολλές με αποτέλεσμα να παρουσιάζεται ένα διάγραμμα όπως το 3.9.



Εικ. 3.9: Διάγραμμα thermal sampling TSDC.

Οι καμπύλες αυτές μπορούν να αναλυθούν με τις εξισώσεις που παρουσιάσαμε για την μέθοδο TSDC. Από το εμβαδό της κάθε καμπύλης μπορεί να εξαχθεί η συνεισφορά της στην διηλεκτρική σταθερά  $\Delta\epsilon$ , με αποτέλεσμα την καλύτερη ανάλυση της συμπεριφοράς των κορυφών των μηχανισμών. Διάγραμμα των σημείων από αυτή τη σχέση φαίνεται στην εικόνα 3.10.





Εικ. 3.10: Συνεισφορές των καμπυλών επιλεκτικής πόλωσης της εικ.3.9 στη διηλεκτρική σταθερά.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟ ΡΕΤ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΜWCNT

### 4.1 Ερευνητικός σκοπός

Η διπλωματική αυτή εργασία αποτελεί συνέχεια της μελέτης που έχει παρουσιαστεί στη δημοσίευση “Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites” στο European Polymer Journal. <sup>[30]</sup> από τους : “Logakis Em., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P.”

Στην εργασία εκείνη, είχε γίνει χαρακτηρισμός νανοσύνθετων πολυμερών ΡΕΤ με εγκλείσματα πολυφλοϊικών νανοσωλήνων άνθρακα, κατά τον οποίο παρατηρήθηκε χαμηλό κατώφλι διαφυγής για την αγωγιμότητα. Τα δείγματα που είχαν χρησιμοποιηθεί ήταν παρασκευασμένα από την ερευνητική ομάδα της Δρ. Doris Pospiech στο Leibniz Insitute of Polymer Research στη Δρέσδη της Γερμανίας με 3 διαφορετικές μεθόδους, in-situ πολυμερισμό, απευθείας εισαγωγή σε τήγμα (Direct Mixing – DM) και ανάμειξη σε τήγμα (melt blending) με χρήση προανμειγμένων κόκκων (masterbatch) από in-situ πολυμερισμό. Αναλυτικά τα αποτελέσματα για το κατώφλι αγωγιμότητας παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1, δοκίμια προηγούμενης εργασίας<sup>[30]</sup>.

Sample Series	MWCNT type (Nanocyl)	MWCNT (wt.%)	$\sigma_{dc}$ (ac measurements) ( $S\ cm^{-1}$ )		$\rho_c$ (wt.%)
I-S	3150	0.00 (pure PET)	-	-	0.06
	3150	0.01	-	-	
	3150	0.05	$2.78 \times 10^{-10}$	-	
	3150	0.10	$6.89 \times 10^{-11}$	$1.85 \times 10^{-7}$	
			$2.07 \times 10^{-10}$	$7.80 \times 10^{-9}$	
	3150	0.20	$1.58 \times 10^{-6}$	$9.41 \times 10^{-10}$	
	3150	0.30	$3.26 \times 10^{-6}$	$7.92 \times 10^{-6}$	
	3150	0.40	$6.87 \times 10^{-6}$	$5.22 \times 10^{-6}$	
	3150	0.50	$6.63 \times 10^{-5}$	$9.41 \times 10^{-5}$	
	3150	1.50	$7.23 \times 10^{-4}$	$7.26 \times 10^{-4}$	
	3150	2.50	$2.83 \times 10^{-3}$	$4.11 \times 10^{-3}$	
	3153	0.10	-	-	
	3153	0.50	$1.40 \times 10^{-6}$	$1.30 \times 10^{-6}$	
DM	3150	0.01	-	-	0.10-0.20
	3150	0.05	-	-	
	3150	0.10	-	-	
	3150	0.20	$1.05 \times 10^{-8}$	$3.33 \times 10^{-10}$	
	3150	0.30	$1.85 \times 10^{-7}$	$1.11 \times 10^{-7}$	
	3150	0.40	$3.22 \times 10^{-6}$	$3.59 \times 10^{-6}$	
	3150	0.50	$3.05 \times 10^{-6}$	$5.40 \times 10^{-6}$	
MB	3150	0.05	-	-	0.05-0.10
	3150	0.10	$3.93 \times 10^{-10}$	-	
	3150	0.20	$7.20 \times 10^{-7}$	-	

Τα συμπεράσματα της δημοσίευσης ήταν ότι η μέθοδος του in-situ πολυμερισμού είναι η προτιμότερη για την παραγωγή αγώγιμων νανοπολυμερών PET/MWCNTs. Υπήρξε όμως άμεσο ενδιαφέρον για την μέθοδο melt blending, που φαίνεται να χρησιμοποιεί περιεκτικότητα νανοσωλήνων συγκρίσιμη με την in-situ, καθώς συνδυάζει ταχύτητα και ευκολία καθώς και μεγαλύτερη ασφάλεια για την παραγωγή νανοπολυμερών σε βιομηχανική κλίμακα.

Για το σκοπό αυτό παρήχθησαν από το ίδιο εργαστήριο 4 δείγματα με την ίδια μέθοδο melt blending τα οποία μελετώνται σε αυτήν την διπλωματική εργασία με παρόμοιες μεθόδους με την αρχική δημοσίευση. Τα 4 αυτά δείγματα συνοδεύτηκαν από ένα δείγμα του masterbatch και ένα ακόμη δείγμα του καθαρού PET που επίσης παρήχθησαν στο ίδιο εργαστήριο.

Στην εργασία αυτή, γίνεται χαρακτηρισμός των δειγμάτων με χρήση διηλεκτρικών και θερμικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Οι μετρήσεις είχαν απώτερο σκοπό την διερεύνηση της επιρροής των νανοσωλήνων άνθρακα στις θερμικές ιδιότητες, τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς χαλάρωσης και την αγωγιμότητα, καθώς και τον υπολογισμό του κατωφλιού διαφυγής για την αγωγιμότητα. Συνολικά οι μετρήσεις έγιναν με χρήση τεχνικών διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (DRS), θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και θερμικής δειγματοληψίας θερμορευμάτων αποπόλωσης (thermal sampling TSDC).

## 4.2 Προέλευση και παρασκευή δοκιμίων

Το πολυμερές PET συνετέθη με τη μέθοδο της πολυσυμπύκνωσης από μονομερή διμεθυλεστέρα τερεφθαλικού οξέως και αιθυλενογλυκόλης προέλευσης από την εταιρία Aldrich. Οι πολυφλοϊϊκές νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τη σειρά Nanocyl 3150 της ομώνυμης εταιρίας και παρήχθησαν με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) παρουσία καταλύτη Στη συνέχεια υπέστησαν κατεργασία καθαρισμού από τον καταλύτη και χημική τροποποίηση. Τα χαρακτηριστικά τους είναι μέση διάμετρος 9.5nm, μέσο μήκος μικρότερο του 1μm, καθαρότητα μεγαλύτερη του 95% και ποσοστά τροποποίησης  $-COOH$  και  $-NH_2$  μικρότερα του 4% και 0.5% αντίστοιχα. <sup>[30]</sup>

Το masterbatch αναμείχθηκε με το καθαρό PET με μηχανική ανάδευση τήγματος σε θάλαμο θερμοκρασίας 270°C με ταχύτητα περιστροφής 100rpm για 5min. Η τελική μορφοποίηση των δοκιμίων έγινε σε θερμοπρέσα με θερμοκρασία 260°C και πίεση 4000kg για 1min. Ο παρακάτω πίνακας 4.2 συνοψίζει τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων.

Πίνακας 4.2, χαρακτηριστικά των υπό μελέτη δοκιμίων.

Δείγμα	MWCNT (w%)	% Masterbatch	Πάχος (mm)	Όνομα στην παρουσίαση
PET-8	-	0%	0.393	PET
PET-8-Nano3150-02-IS	0.2	3.3%	0.422	PET/0.2%CNT
PET-8-Nano3150-01-IS	0.1	16.6%	0.412	PET/0.1%CNT
PET-8-Nano3150-005-IS	0.05	33.3%	0.444	PET/0.05%CNT
PET-8-Nano3150-001-IS	0.01	66.6%	0.400	PET/0.01%CNT
PET-CNT3150-Reaktor-1	0.3	100%	0.424	PET/0.3%CNT

## 4.3 Εργαστηριακές μετρήσεις

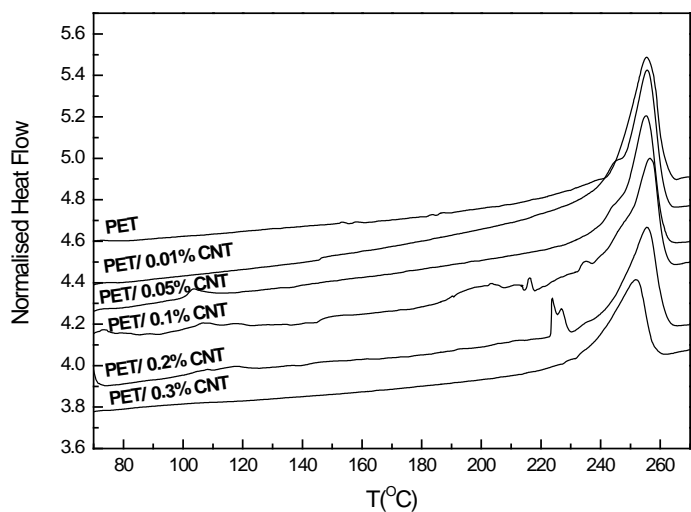
Όλες οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του τομέα φυσικής του ΕΜΠ. Επιβλέπων στο εργαστήριο ήταν ο Δρ. Πανδής Χρήστος και για την πραγματοποίηση των μετρήσεων καθώς και την ανάλυση των αποτελεσμάτων υπήρξε συμβολή από όλη την ομάδα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

### 4.3.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

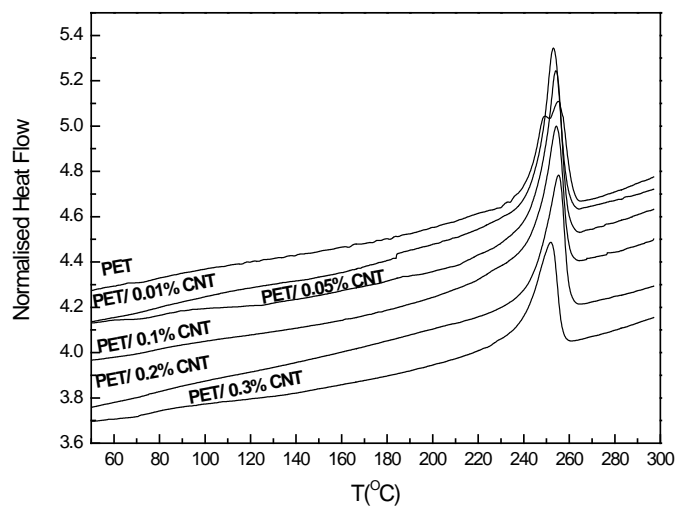
Οι μετρήσεις έγιναν σε διάταξη Perkin Elmer DSC σειράς Pyris 6. Σκοπός τους η ανάλυση της θερμικής συμπεριφοράς των δειγμάτων σε συνάρτηση με την περιεκτικότητά τους σε νανοσωλήνες. Έγινε χρήση αζώτου ως αδρανές αέριο και επίσης υγρό άζωτο χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ψύξης. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κομματάκια που αποκόπηκαν από τα αρχικά δείγματα με βάρος 4-6mg. Η ζύγιση των δειγμάτων έγινε σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας mettler toledo διακριτικής ικανότητας 10μg και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικά δοχεία DSC από αλουμίνιο υψηλής καθαρότητας. Τα δοχεία αυτά είναι τυποποιημένα και παρέχονται από την Perkin Elmer μαζί με τη συσκευή και η διάταξη DSC είναι βαθμονομημένη στο εργαστήριο για δείγμα αναφοράς ένα άδειο δοχείο δοκιμίου. Τα βάρη των δειγμάτων, τα μεγέθη τους και ο χειρισμός του μηχανήματος DSC, έγιναν με τις προδιαγραφές που ορίζει το εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για την εγγύηση καλών αποτελεσμάτων, με ελαχιστοποίηση των διαφορών σφαλμάτων (πχ. βαθμίδων θερμοκρασίας).

Έγιναν σύνολο 6 μετρήσεις, μια για κάθε δείγμα και με ίδιες παραμέτρους. Κάθε μέτρηση είχε 4 κύκλους, δύο θέρμανσης και δύο ψύξης. Η πρώτη θέρμανση και ψύξη έγιναν με σκοπό τον καθορισμό της θερμικής ιστορίας των δειγμάτων και τα θερμογράμματά τους δεν λήφθηκαν υπόψιν για την ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η πρώτη θέρμανση έγινε από τη θερμοκρασία δωματίου, 20°C έως 300°C, ακολούθησε η πρώτη ψύξη από 300°C έως 0°C, στη συνέχεια η δεύτερη θέρμανση από τους 0°C στους 300°C και τέλος η δεύτερη ψύξη από τους 300°C μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου ξανά. Ανάμεσα σε κάθε κύκλο τα δείγματα διατηρήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία για 2 λεπτά. Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης ήταν 10°C σταθεροί σε όλες τις μετρήσεις.

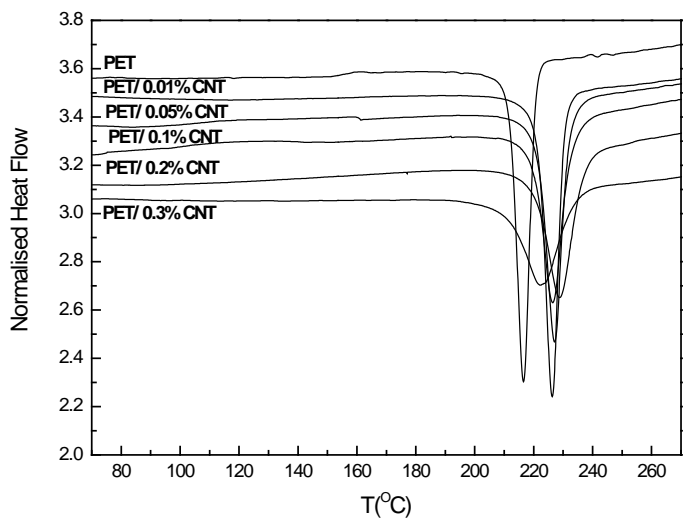
Παρουσιάζονται τα θερμογράμματα DSC στα σχήματα 4.1 έως 4.4., ενώ τα σχήματα 4.5 και 4.6 εστιάζουν στις κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης στο 2<sup>ο</sup> κύκλο μετρήσεων. Από τα διαγράμματα αυτά υπολογίστηκαν η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τα χαρακτηριστικά των κορυφών για κάθε δείγμα. Συνοπτικά τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στους πίνακες 4.3 και 4.4.



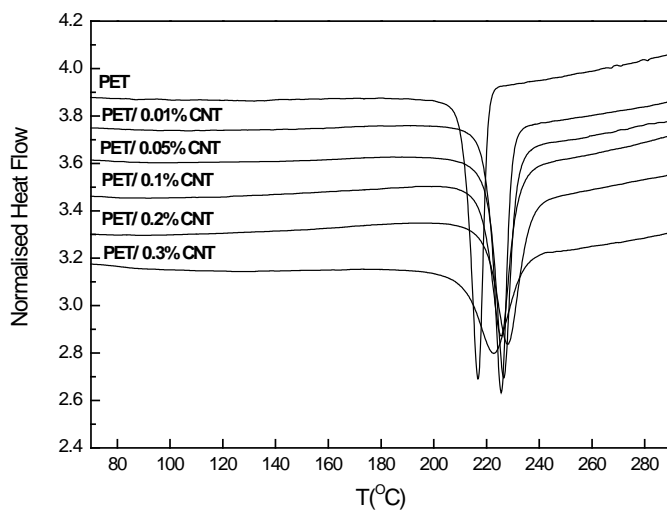
Εικ. 4.1: Θέρμανση, 1<sup>ος</sup> κύκλος.



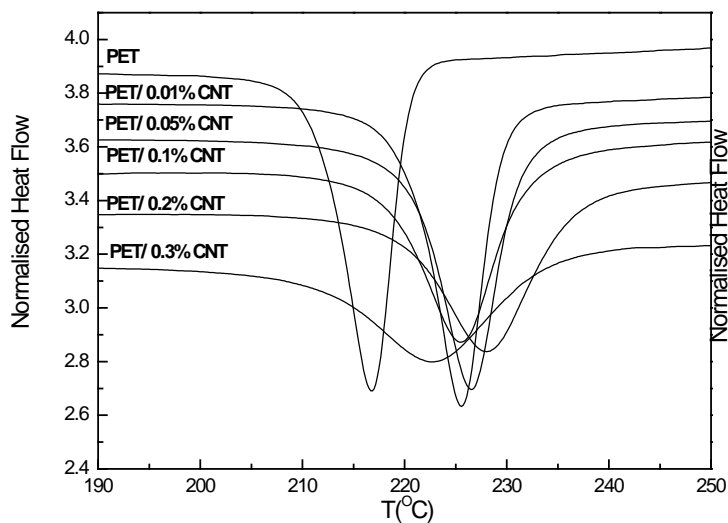
Εικ.4.2: Θέρμανση 2<sup>ος</sup> κύκλος.



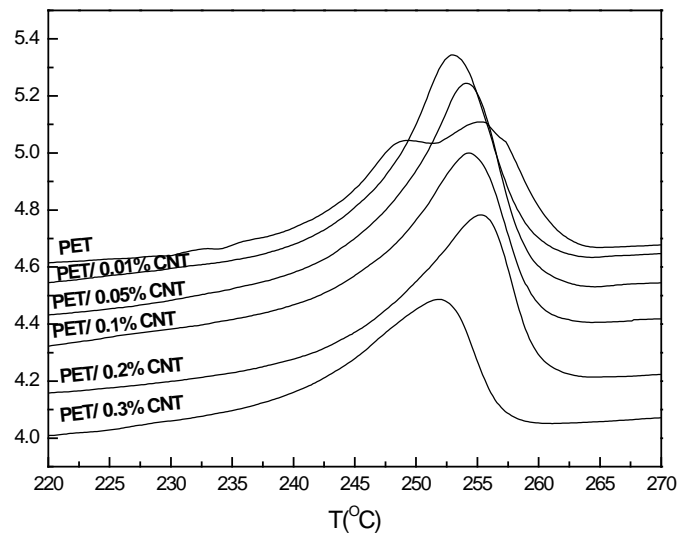
Εικ. 4.3: Ψύξη, 1<sup>ος</sup> κύκλος.



Εικ.4.4: Ψύξη, 2<sup>ος</sup> κύκλος.



Εικ. 4.5: Κρυστάλλωση, 2<sup>ος</sup> κύκλος ψύξης.



Εικ.4.6: Τήξη, 2<sup>ος</sup> κύκλος θέρμανσης.

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά μεγέθη θερμογραμμάτων 2<sup>ου</sup> κύκλου ψύξης.

Κρυστάλλωση

Δείγμα	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>end</sub> (°C)	ΔT (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH(J/g)	% Crystal.
PET	220	211	9	217	51	37
PET/0.01%CNT	230	220	10	226	49	35
PET/0.05%CNT	231	220	11	227	52	37
PET/0.1%CNT	232	217	15	226	46	33
PET/0.2%CNT	236	219	17	228	42	29
PET/0.3%CNT	234	211	23	223	40	29



Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά μεγέθη θερμογραμμάτων 2<sup>ου</sup> κύκλου θέρμανσης.

Δείγμα	Τήξη			Υαλώδους μετάβαση				
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>end</sub> (°C)	ΔT (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH(J/g)	% Crystal.	T <sub>g</sub> (°C)	ΔCp (J/g*°C)
PET	241	261	20	255	46	34	77	0.092
PET/0.01%CNT	246	259	13	253	50	36	79	0.054
PET/0.05%CNT	244	259	15	254	51	37	78	0.098
PET/0.1%CNT	245	260	15	254	50	36	80	0.067
PET/0.2%CNT	244	260	16	255	44	32	75	0.042
PET/0.3%CNT	238	257	19	252	38	28	71	0.038

Στους πίνακες φαίνονται τα μεγέθη T<sub>onset</sub>, T<sub>melt</sub>, T<sub>cryst</sub> και T<sub>end</sub> που αντιστοιχούν στο ξεκίνημα τις κορυφές και την κατάληξη των κορυφών τήξης και κρυστάλλωσης. Από τη διαφορά ΔT=T<sub>end</sub>-T<sub>onset</sub> βρέθηκαν η ενθαλπία αντίδρασης ΔH και το ποσοστό κρυσταλλικότητας Crystal% σύμφωνα με τους γνωστούς τύπους από την ανάλυση θερμογραμμάτων DSC στο κεφάλαιο 3. Χρησιμοποιήθηκε η τιμή ΔH<sub>0</sub> = 140J/g που είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία του PET. Η ανάλυση των θερμογραμμάτων έγινε με χρήση του προγράμματος Origin.

Η T<sub>g</sub>, δηλαδή η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης από το θερμογράμμα ψύξης δεν ήταν δυνατόν να μετρηθεί, επειδή εμφανίστηκε σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και το χαρακτηριστικό σκαλοπάτι του θερμογράμματος δεν ήταν ορατό. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας στο PET είναι γνωστό πως εξαρτάται από την θερμική ιστορία του υλικού. Πιθανώς θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστεί η συμπεριφορά της υαλώδους μετάβασης παρουσία νανοσωλήνων για διαφορετικές κρυσταλλικότητες, όπως αυτές μπορούν να ελεγχθούν από το ρυθμό θέρμανσης και ψύξης. Οι μετρήσεις αυτές δεν πραγματοποιήθηκαν καθώς ο πρωταρχικός σκοπός του εργαστηρίου του ΕΜΠ για τα δείγματα είναι οι διηλεκτρικές μετρήσεις. Επομένως τα συμπεράσματα για την T<sub>g</sub>, εξάγονται από τα δεδομένα του πίνακα 4.4.

## Ανάλυση θερμογραμμάτων DSC

Από τα διαγράμματα και τους πίνακες για την DSC προκύπτουν 4 κύριες παρατηρήσεις. Αρχικά, η  $T_{\text{cryst}}$  μεταβαίνει σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες με την προσθήκη ναοσωλήνων, αλλά στην περίπτωση του masterbatch η αύξηση είναι μικρότερη και η κορυφή κρυστάλλωσης έχει μεγαλύτερο πλάτος. Δεύτερον, το ποσοστό κρυσταλλικότητας φαίνεται ότι αυξάνεται κατά την προσθήκη ναοσωλήνων έως κάποια περιεκτικότητα πάνω από την οποία αρχίζει και φθίνει. Τρίτον, η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης επίσης αυξάνεται και μετά φθίνει. Τέλος, είναι ορατό ότι στις κορυφές τήξης, το καθαρό PET παρουσιάζει μια διπλή κορυφή. Οι παρατηρήσεις αυτές απαντώνται στη βιβλιογραφία και εξηγούνται στις επόμενες παραγράφους.

Υπάρχει μια τάση για αντιστροφή της μονοτονίας των μεγεθών που σχετίζονται με την κρυσταλλικότητα κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε ναοσωλήνες, με εξαίρεση την  $T_{\text{melt}}$  όπου δεν παρατηρείται μετατόπιση. Οι ναοσωλήνες άνθρακα φαίνεται ότι δρουν ως πυρήνες κρυστάλλωσης στο PET.<sup>[11][36]</sup> Αυτό εξηγεί την αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας και την μετατόπιση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης για τα δείγματα με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες. Η συμπεριφορά στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σηματοδοτεί την ύπαρξη μιας διαδικασίας, ανταγωνιστική στην δράση των ναοσωλήνων ως πυρήνες κρυστάλλωσης.

Οι ναοσωλήνες άνθρακα παίζουν τον ρόλο ετερογενών πυρήνων κρυστάλλωσης στο PET και άλλα πολυμερή<sup>[37]</sup>, ακόμη και σε ελάχιστες περιεκτικότητες λόγω της μεγάλης διεπιφάνειάς τους με το πολυμερές.<sup>[11][36][37]</sup> Στο PET, πιο συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η εισαγωγή τους ευνοεί τον σχηματισμό των trans και gauche κρυσταλλιτών που φαίνονται στη φασματοσκοπία υπερύθρου, με έναν μηχανισμό που ενισχύεται από την καλή διασπορά των ναοσωλήνων. Με άλλα λόγια, η εισαγωγή ναοσωλήνων έχει επιρροή και στο είδος των κρυσταλλιτών στο πολυμερές. Ο σχετικός πληθυσμός trans/gauche αυξάνεται με αυξανόμενη περιεκτικότητα άρα και ποσοστό κρυσταλλικότητας ακόμη και με μικρές περιεκτικότητες ναοσωλήνων.<sup>[11][12]</sup> Η ανταγωνιστική διαδικασία είναι ότι, στον in-situ πολυμερισμό οι ναοσωλήνες αντιδρούν με τις ομάδες καρβοξυλίων ή υδροξυλίων, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό διακλαδώσεων και σταυροδεσμών στο πολυμερές<sup>[36]</sup>, που δρουν ανταγωνιστικά στον σχηματισμό κρυσταλλιτών.<sup>[36][1][2]</sup>

Η διαφοροποίηση της  $T_{\text{cryst}}$  του masterbatch σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα με ναοσωλήνες είναι ένδειξη για την ύπαρξη σταυροδεσμών σε αυτό. Η υπόθεση μας εδώ είναι ότι η διαδικασία της ανάμειξης των τηγμάτων του καθαρού PET και masterbatch μειώνει την περιεκτικότητα σε σταυροδεσμούς, δηλαδή δεν δημιουργούνται νέοι σταυροδεσμοί με την απλή ανάμειξη. Έτσι, στις χαμηλές περιεκτικότητες 0.01% και 0.05% έχουμε απουσία σταυροδεσμών και έχουμε μονάχα διεπιφανειακή προσάρτηση πολυμερούς και ναοσωλήνων οι οποίοι παράλληλα δρουν και ως πυρήνες κρυστάλλωσης, ενώ στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες 0.1% και 0.2% η παρουσία των σταυροδεσμών είναι σημαντική και δρα ανταγωνιστικά, “καλύπτοντας” την αναμενόμενη αύξηση της κρυσταλλικότητας από τον μηχανισμό των πυρήνων κρυστάλλωσης.

Η υπόθεση αυτή φαίνεται να ερμηνεύει την παρόμοια εικόνα των αποτελεσμάτων για τα πλάτη των κορυφών κρυστάλλωσης, για την θέση της  $T_{\text{cryst}}$ , για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και το ποσοστό κρυσταλλικότητας.

Η διπλή κορυφή της καμπύλης τήξης για το καθαρό PET οφείλεται σε μία διαδικασία γνωστή ως “mrr – melting recrystallization remelting” όπου υπάρχει μερική τήξη κρυσταλλιτών, επανακρυστάλλωση και επανατήξη τους. Η απουσία διπλής κορυφής στα νανοσύνθετα δε σημαίνει απουσία της mrr, απλά υπάρχει υπέρθεση των 2 κορυφών. Αν δεν υπήρχε mrr η κορυφή θα φαινόταν πολύ πιο στενή<sup>[11][12]</sup>. Η mrr εμφανίζεται και σε άλλα πολυμερή όπως <sup>[11][39]</sup> και συνδέεται με την κατανομή κρυστάλλων με διαφορετικό πάχος και με την τήξη διαφορετικών κρυσταλλικών δομών. Αναφέρεται ότι η διαφορά στο σχήμα των κορυφών των νανοσύνθετων και του καθαρού PET, πιθανώς εξηγείται από την εισαγωγή TX - trans κορυφών στην κρυσταλλική δομή TC με την προσθήκη πολυφλοϊικών νανοσωλήνων, ακόμη και σε πολύ μικρές περιεκτικότητες της τάξης του 0.1% <sup>[11]</sup>, δηλαδή συνδέεται με την δράση των νανοσωλήνων ως πυρήνες κρυστάλλωσης.

### 4.3.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου DRS έγιναν σε έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας Novocontrol Alpha Analyzer σε συχνότητες  $10^{-2}$  -  $10^6$  Hz. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας έγινε με ένα σύστημα ψύξης-θέρμανσης Quatro Cryosystem επίσης της Novocontrol (Novocontrol, Hundsangen, Germany). Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε θρυμματισμό (sputtering) για την εναπόθεση χρυσών ηλεκτροδίων στα 2 άκρα τους για την καλή αγωγιμότητα στη διεπιφάνεια τους με τα ηλεκτρόδια από το κελί του πυκνωτή της διάταξης. Ο θρυμματισμός έγινε με χρήση ενός 550 Sputter Coater της EMS με τάση 25mA και χρόνο 3min. Το θεωρητικό πάχος των ηλεκτροδίων είναι 50nm και η διάμετρος τους 12mm. Οι μετρήσεις έγιναν για τον υπολογισμό του κατώφλι διαφυγής για την αγωγιμότητα και για τη διερεύνηση των διηλεκτρικών μηχανισμών του PET και την συμπεριφορά τους με την ύπαρξη περιεκτικότητας νανοσωλήνων.

#### Αποτελέσματα και ανάλυση.

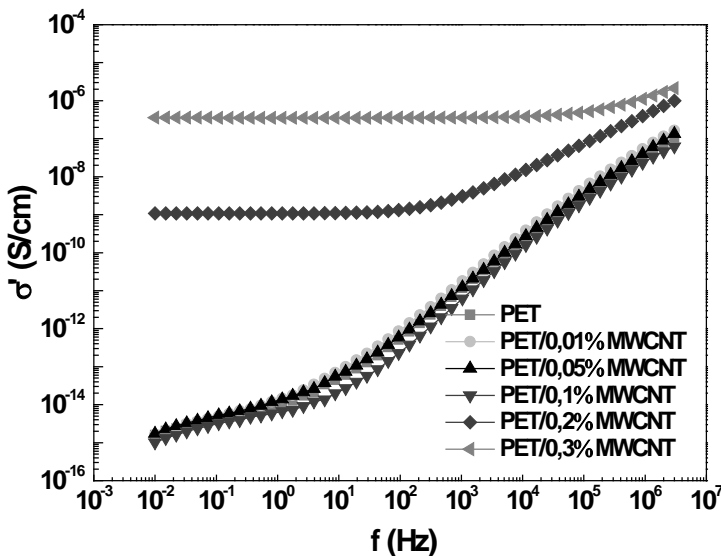
Στην εικόνα 4.7 φαίνεται το διάγραμμα και οι καμπύλες αγωγιμότητας για τα μη αγώγιμα δείγματα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες με εύρος συχνοτήτων  $10^{-2}$  -  $10^6$  Hz και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από την DC αγωγιμότητα φαίνεται ότι το κατώφλι διαφυγής αναμένεται ανάμεσα σε περιεκτικότητες 0.1% - 0.2%. Στο διάγραμμα 4.8 παρουσιάζονται οι καμπύλες της  $\epsilon'$  για το ίδιο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασία. Από τις τιμές για συχνότητα  $f=1\text{MHz}$ , υπολογίζεται το κατώφλι αγωγιμότητας με προσαρμογή στον τύπο της καμπύλης  $\epsilon'(\varphi) = A (\varphi_c - \varphi)^{-5}$ . Η συγκεκριμένη συχνότητα επιλέχθηκε καθώς σε αυτήν δεν φαίνονται διηλεκτρικοί μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην  $\epsilon'$ . Η προσαρμογή δίνει τιμές για το  $s=0.22$  και για το  $\varphi_c = 0.1\%$  κατ'όγκο και η αντίστοιχη καμπύλη φαίνεται

στην εικόνα 4.9 μαζί με τα σημεία. Για να βρεθεί το ποσοστό σε περιεκτικότητα κατά βάρος, χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

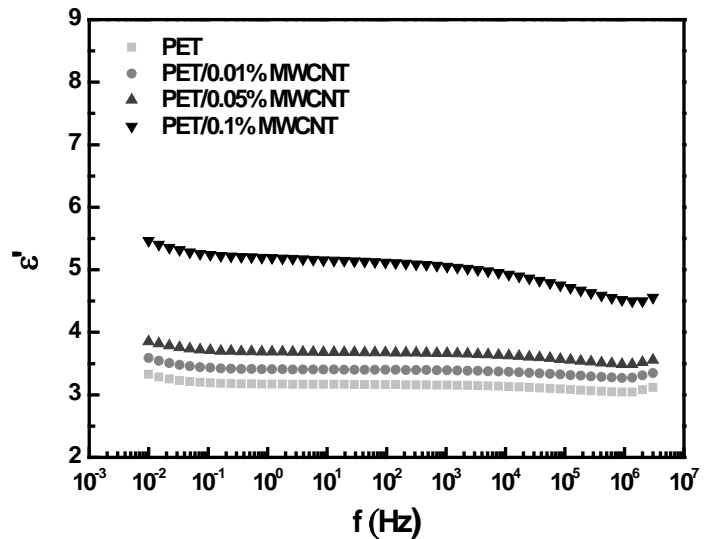
$$\varphi_c = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{cnt}}{\rho_{pet}} \left( \frac{1}{p_c} - 1 \right)}$$

όπου  $\varphi_c$  και  $p_c$  είναι οι κατά όγκο και κατά βάρος περιεκτικότητες,  $\rho_{cnt} = 1.75 \text{g/cm}^3$  και  $\rho_{pet} = 1.41 \text{g/cm}^3$  οι πυκνότητες των νανοσωλήνων άνθρακα<sup>[40]</sup> και του PET<sup>[5]</sup>. Δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός του κατωφλίου από τον τύπο που χρησιμοποιεί τιμές της αγωγιμότητας. Αυτό επειδή τα αγωγιμα δοκίμια ήταν μόνο αυτά με περιεκτικότητες 0.1% και 0.2%, αφού θα ήταν ανούσιο να χρησιμοποιήσουμε το masterbatch. Επομένως δεν είχαμε αρκετά σημεία για την προσαρμογή της καμπύλης.

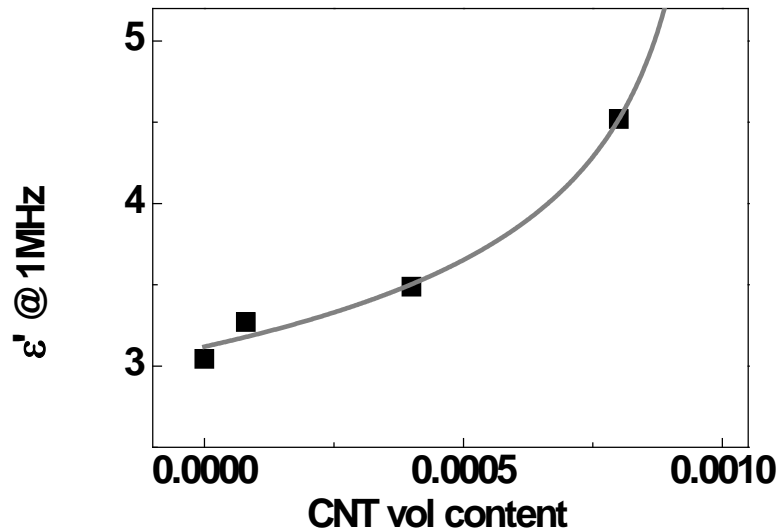
Επομένως το αντίστοιχο ποσοστό κατά βάρος είναι  $p_c = 0.125 \text{ wt}\%$ . Σε σύγκριση με τα δείγματα της προηγούμενης εργασίας, η τιμή αυτή για το κατώφλι διαφυγής ξεφεύγει των προσδοκιών και δεν ξεπερνά την μέθοδο πολυμερισμού in-situ, ξεπερνά όμως σε επίδοση την μέθοδο απευθείας ανάμειξης στο τήγμα. Δεδομένων των υπολοίπων πλεονεκτημάτων της μεθόδου, δεν παύει να αποτελεί υποψήφια για υιοθέτηση για τη μαζική παραγωγή νανοςύνθετων πολυμερών, ως μια μέθοδος που συνδυάζει ταχύτητα και ποιότητα.



Εικ. 4.7: Αγωγιμότητα.

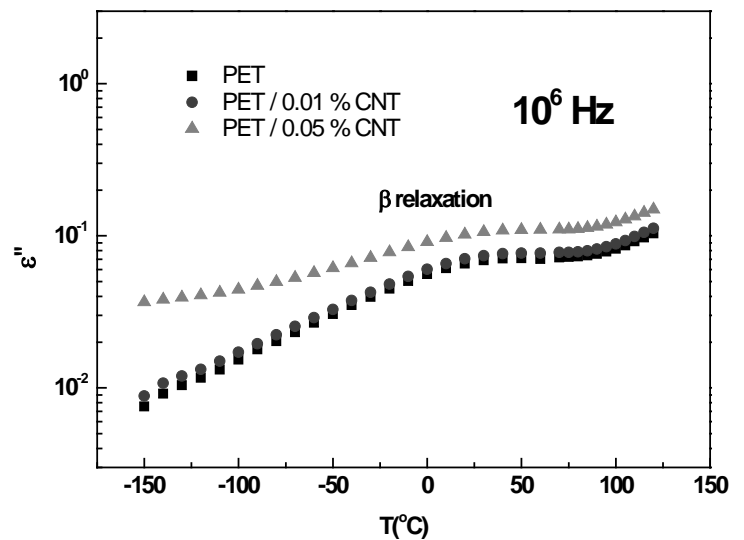
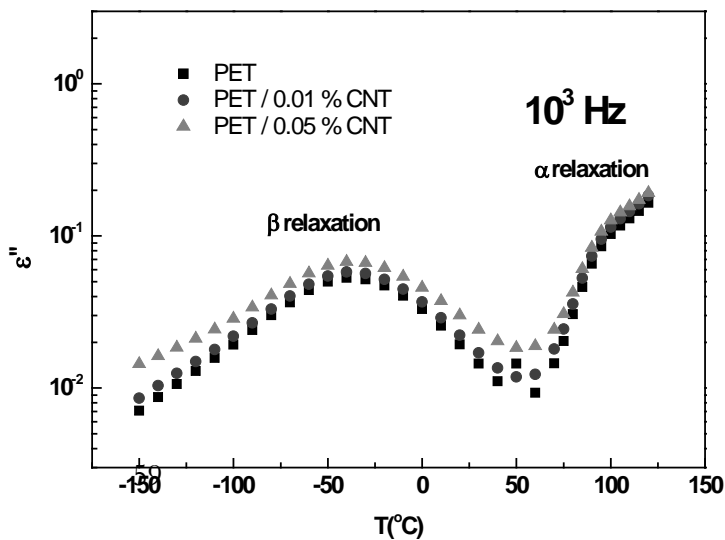


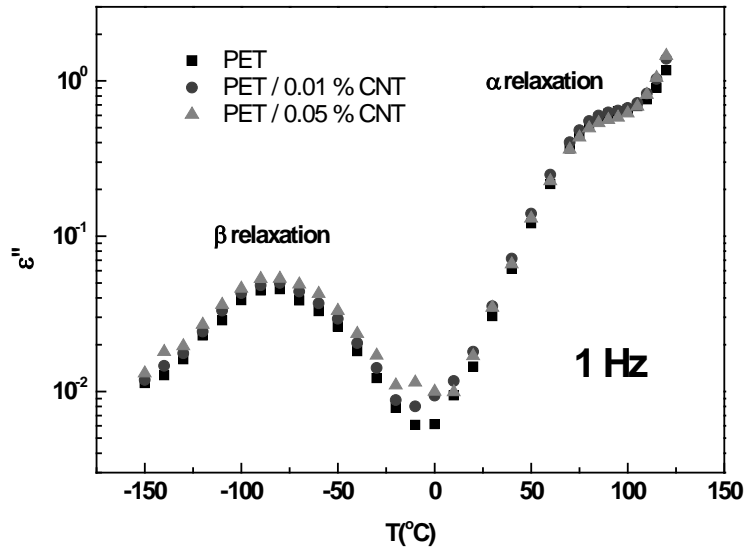
Εικ. 4.8:  $\epsilon''$ .



Εικ. 4.9: Προσαρμογή εκθετικής καμπύλης για το κατόφλι διαφυγής.

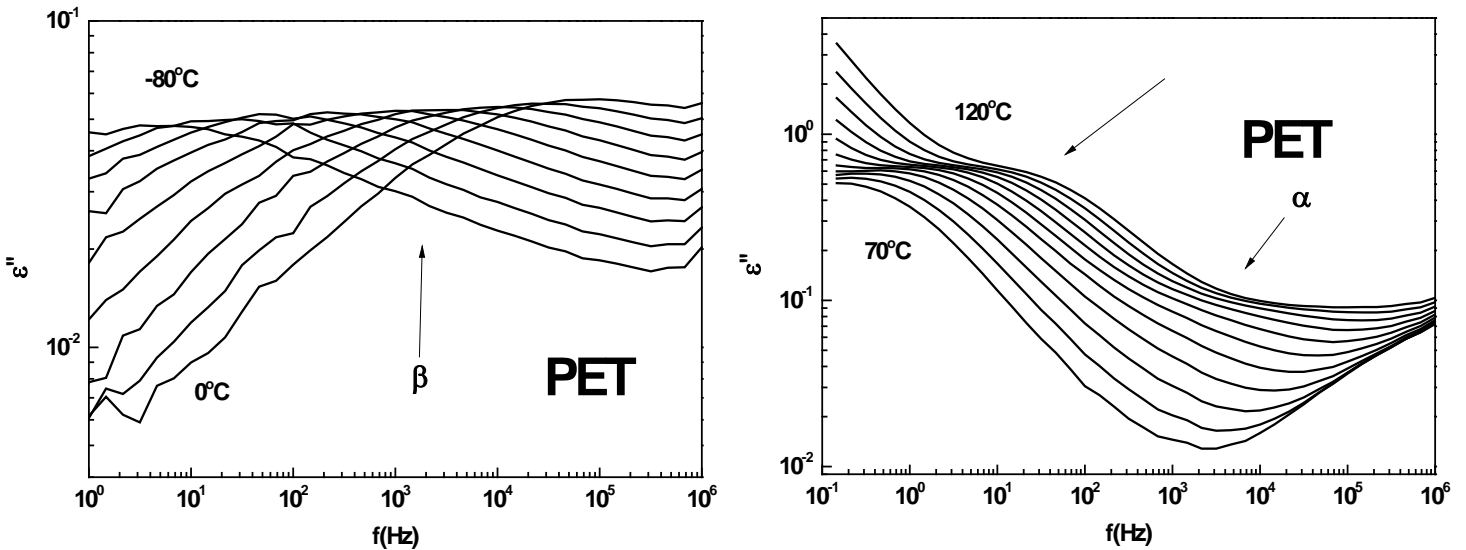
Ισόχρονες απεικονίσεις του  $\epsilon''$  για το καθαρό PET και τις 2 χαμηλότερες περιεκτικότητες παρουσιάζονται στα διαγράμματα 4.10 έως 4.12. Στα διαγράμματα σημειώνονται οι μηχανισμοί διηλεκτρικής χαλάρωσης και φαίνεται ότι η προσθήκη νανοσωλήνων δεν προκαλεί μετατόπιση της συχνότητας κορυφής τους. Παρατηρείται αύξηση του πλάτους των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες. Αυτό, μαζί με την σχεδόν σταθερή τιμή του  $\epsilon'$  για όλο το εύρος των συχνοτήτων ίσως να είναι ενδιαφέρον για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως πχ. για διηλεκτρικό σε πυκνωτές υψηλών προδιαγραφών. Οι κορυφές που εμφανίζονται είναι οι μηχανισμοί  $\alpha$  και  $\beta$  όπως φαίνεται στα διαγράμματα<sup>[7]</sup>. Παρατηρείται ότι οι κορυφές των μηχανισμών δεν μετατοπίζονται με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα, κάτι που περιμένουμε αφού ο μηχανισμός  $\beta$  οφείλεται σε τοπικούς μηχανισμούς χαλάρωσης (κεφάλαιο 1.4), ενώ είδαμε και από την DSC ότι το ποσοστό κρυσταλλικότητας δεν μεταβάλλεται σημαντικά στα μονωτικά δοκίμια, επομένως δεν περιμένουμε μετατόπιση της κορυφής του μηχανισμού  $\alpha$ .



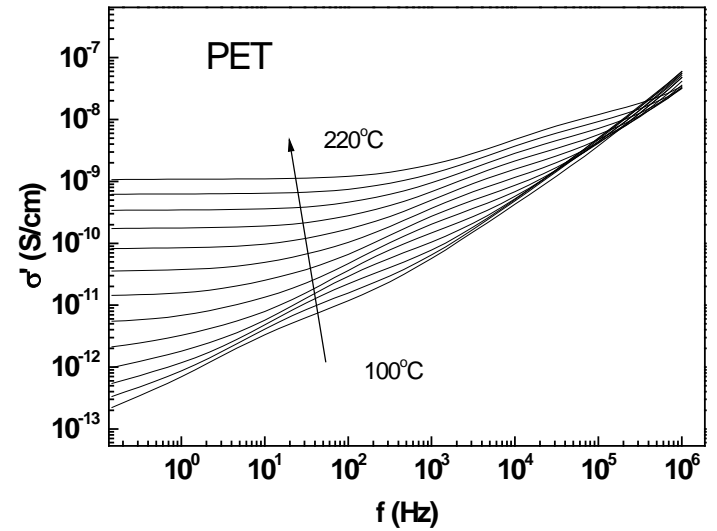
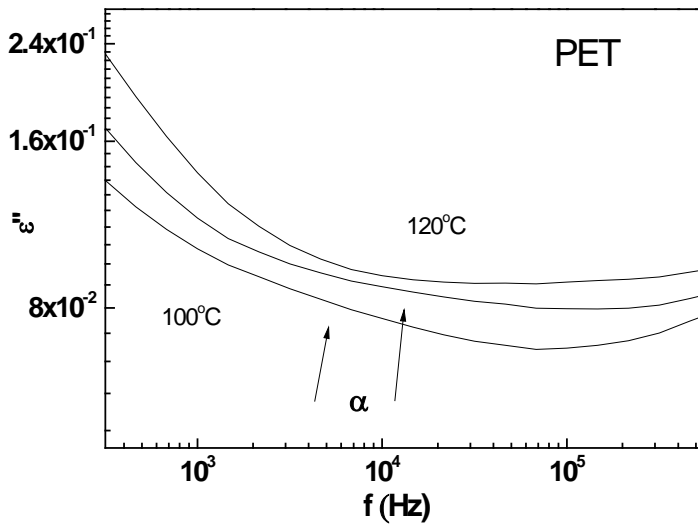


Εικ. 4.10-4.12: Ισόχρονες  $\epsilon''$  για συχνότητες 1,  $10^3$  και  $10^6$  Hz.

Στα διαγράμματα 4.13 έως 4.16 φαίνονται ισόθερμες καμπύλες στο φάσμα συχνοτήτων από  $10^{-1}$  έως  $10^6$ , σε θερμοκρασίες από  $-80^\circ\text{C}$  έως  $0^\circ\text{C}$  και  $70^\circ\text{C}$  έως  $120^\circ\text{C}$  για το  $\epsilon''$  και  $100^\circ\text{C}$  έως  $220^\circ\text{C}$  για το  $\epsilon'$  και το  $\sigma'$  για τα δοκίμια καθαρού PET. Στα δοκίμια με νανοσωλήνες πήραμε ταυτόσημες καμπύλες ελαφρά μετατοπισμένες σε μεγαλύτερες τιμές του  $\epsilon''$ , όμοια με τις ισόχρονες. Κορυφές από τις καμπύλες αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius, όπως θα δούμε αργότερα. Οι  $\alpha$  και  $\beta$  μηχανισμοί σημειώνονται στα διαγράμματα<sup>[7]</sup>, και σημειώνεται και η ύπαρξη μιας κορυφής που θεωρούμε ότι οφείλεται σε φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων στη μέτρηση.



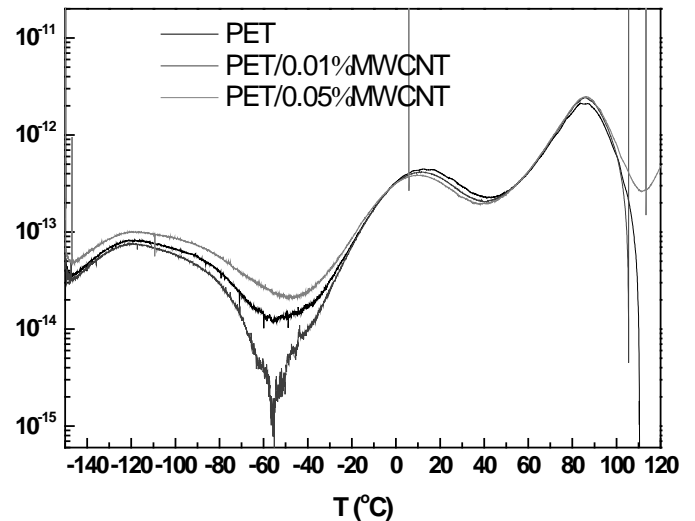
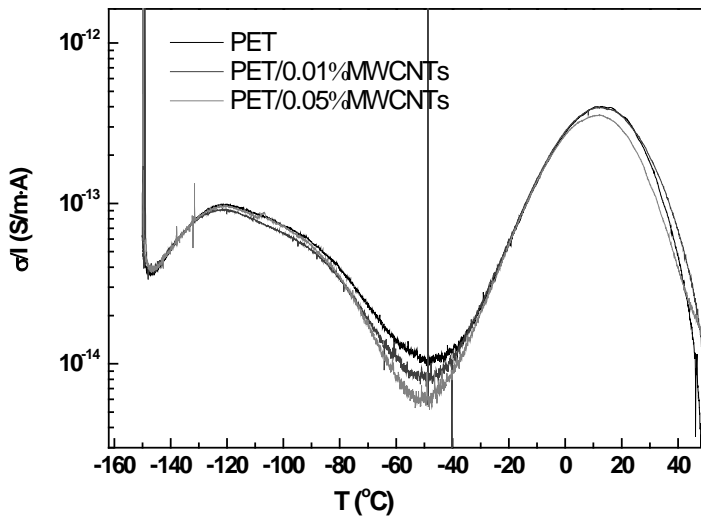
Εικ. 4.13-4.14: Ισόθερμες για το  $\epsilon''$  στο καθαρό PET. Μηχανισμοί  $\beta$ ,  $\alpha$  και κορυφές πόλωσης ηλεκτροδίων.



Εικ. 4.15-4.16: Ισόθερμες για τα  $\epsilon''$  και  $\sigma'$  στο καθαρό PET. Στην 4.15 φαίνεται πιο καθαρά ο μηχανισμός α.

### 4.3.3 Θερμορεύματα αποπόλωσης TSDC

Για την περαιτέρω διερεύνηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων του PET έγιναν μετρήσεις TSDC για τα δείγματα PET, PET/0.01%CNT και PET/0.05%. Οι μετρήσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) έγιναν με χρήση ηλεκτρομέτρου Keithley 617 σε κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας, όπως και στην DRS έγινε με ένα Novocontrol Quatro cryosystem. Έγιναν μετρήσεις σε 2 θερμοκρασίες πόλωσης,  $T_p = 20^\circ\text{C}$  και  $80^\circ\text{C}$  στα 100V για 5min και ψύξη έως τους  $-150^\circ\text{C}$  και θέρμανση  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Τα διαγράμματα 4.17 και 4.18 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Εικ. 4.17-4.18: Διαγράμματα TSDC για θερμοκρασίες πόλωσης  $T_p = 20^\circ\text{C}$  και  $80^\circ\text{C}$ .

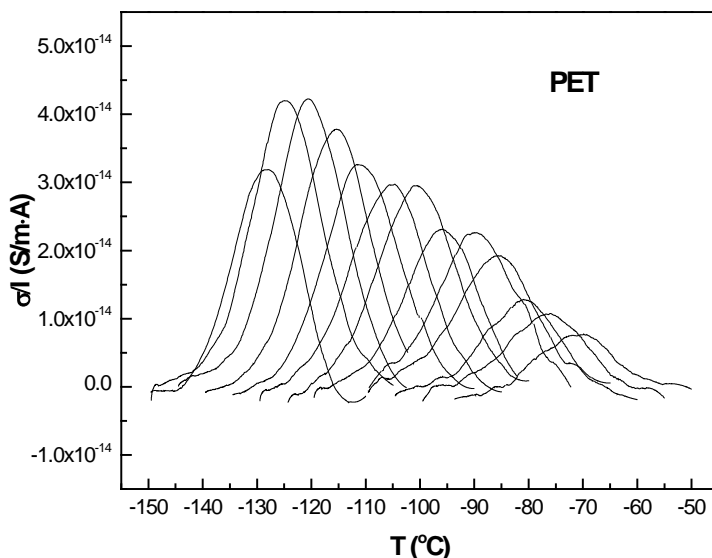
Υπάρχουν 3 βασικές παρατηρήσεις για τα αποτελέσματα της TSDC. Αρχικά, η μονή κορυφή του β μηχανισμού από τα ισόχρονα διαγράμματα του 1Hz της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εδώ, με μεγαλύτερη ανάλυση, παρουσιάζει μορφή σάγγατος που υπονοεί την ύπαρξη 2 κορυφών. Οι μετρήσεις thermal sampling TSDC που ακολούθησαν ξεχωρίζουν τους 2 μηχανισμούς.

Δεύτερον, όπως και στα αποτελέσματα της DRS, δεν παρατηρείται μετατόπιση της θερμοκρασίας κορυφής μεγίστου με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες.

Η τρίτη παρατήρηση αφορά την κορυφή στους 20°C που δεν παρατηρείται στην βιβλιογραφία<sup>[8]</sup>. Όπως θα δούμε και αργότερα στο διάγραμμα Arrhenius, η κορυφή αυτή σχετίζεται μάλλον με την υαλώδη μετάβαση. Ο τρίτος μηχανισμός με κορυφή στους 85°C οφείλεται στο ότι είχαμε πολώσει το υλικό κοντά σε αυτή τη θερμοκρασία. Παρόλα αυτά επειδή στη βιβλιογραφία η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται σε θερμοκρασία 74°C σε μετρήσεις TSDC<sup>[8]</sup>, περιμένουμε το διάγραμμα Arrhenius για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

#### 4.3.4 Θερμική δειγματοληψία TSDC

Οι μετρήσεις θερμικής δειγματοληψίας θερμορευμάτων αποπόλωσης έγιναν στην ίδια διάταξη με τις TSDC, καθώς το λογισμικό της επιτρέπει τέτοιες μετρήσεις. Η τάση πόλωσης και ο χρόνος παραμονής σε αυτή και ο ρυθμός θέρμανσης ήταν ίδιος με την TSDC, 5min στα 150V με 10°K/min.



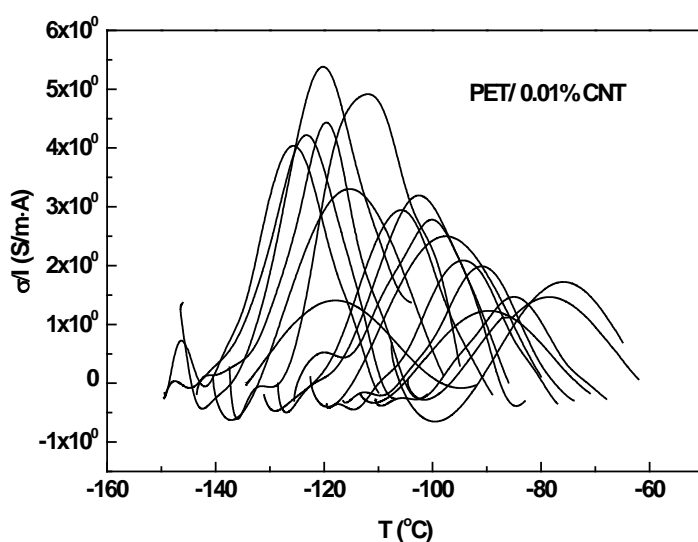
Εικ. 4.19 : Thermal sampling TSDC για το δείγμα καθαρού PET.

Η μέθοδος thermal sampling ουσιαστικά κάνει πολλές μετρήσεις TSDC με προοδευτικά αυξανόμενη θερμοκρασία πόλωσης. Υπήρξαν προβλήματα στις μετρήσεις σε 2 από τα 3 δείγματα που έγιναν συνολικά.



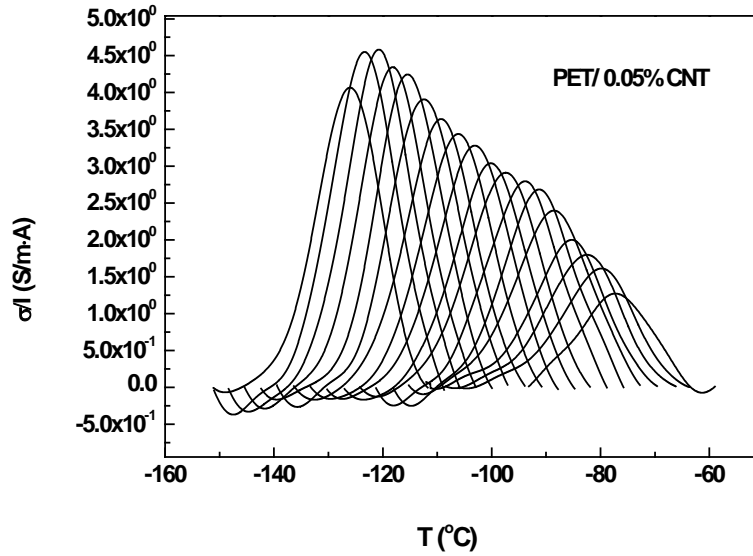
Συγκεκριμένα, η μέτρηση για το καθαρό PET διεκόπη λόγω σφάλματος στην εκτίμηση της επάρκειας του διαθέσιμου αζώτου στη δεξαμενή υγρού αζώτου που χρησιμοποιεί η διάταξη για την ψύξη του δείγματος. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αναγκαστική θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την συνέχεια της μέτρησης και αυτό με τη σειρά του αλλοίωσε τη θερμική ιστορία του υλικού και το τελικό διάγραμμα που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.19 δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή συμπερασμάτων, τουλάχιστον πέρα από ποιοτικά συμπεράσματα για τη φύση του β μηχανισμού.

Στη μέτρηση για το PET/0.01%CNT, χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερος αριθμός παραθύρων για να αυξηθεί η ανάλυση της μεθόδου. Το πρόβλημα αυτή τη φορά ήταν ότι η μέτρηση έλαβε μέρος κατά τη διάρκεια της ημέρας. Οι μετρήσεις TSDC έχουν τεράστια ευαισθησία ( $10^{-14}$  A) τυπικά μετρούν σήμα έντασης στα nA. Αυτό σημαίνει ότι οι παραμικρές παρεμβολές δημιουργούν σφάλματα στις μετρήσεις και μπορούν να προέρχονται από το ηλεκτρικό δίκτυο στο οποίο είναι συνδεδεμένη η διάταξη. Η μέτρησή μας έγινε μεσημέρι σε ημέρα με αρκετή ζέστη και ειμάζουμε ότι τα σφάλματα μεγιστοποιήθηκαν την ώρα του απογεύματος που τελειώνουν οι διαλέξεις και κλείνουν τα κλιματιστικά σε διάφορα αμφιθέατρα του ΕΜΠ. Το σίγουρο είναι ότι τα αποτελέσματα του PET/0.01%CNT δεν προσφέρονται για ανάλυση και εξαγωγή αποτελεσμάτων όπως φαίνεται και από την εικόνα 4.20.



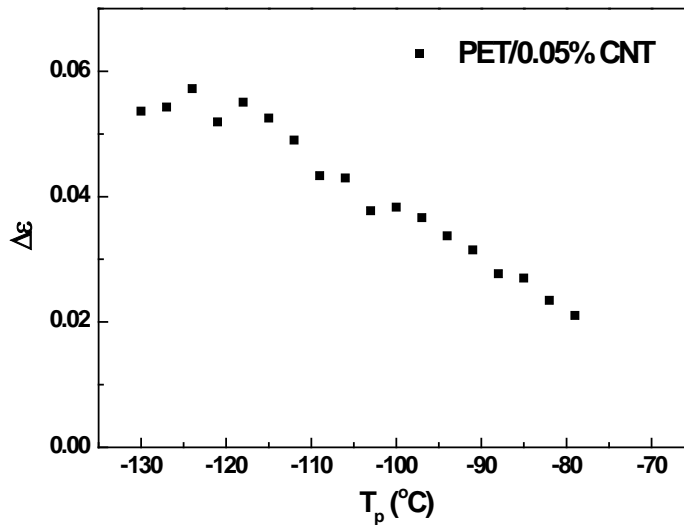
Εικ. 4.20 : Thermal sampling TSDC για το δείγμα PET/0.01%CNT.

Η τρίτη μέτρηση για το PET 0.05% έγινε κατά τη διάρκεια της νύχτας και χωρίς διακοπές. Το αποτέλεσμα παρατίθεται στο διάγραμμα 4.21, μετά από εφαρμογή φίλτρου μετασχηματισμού Fourier για το την ομαλοποίηση των καμπυλών. Οι καμπύλες είναι σε θερμοκρασίες από τους  $-130^{\circ}\text{C}$  έως  $-85^{\circ}\text{C}$  με παράθυρο  $3^{\circ}\text{C}$ .



Εικ. 4.21 : Thermal sampling TSDC για το δείγμα PET/0.05%CNT.

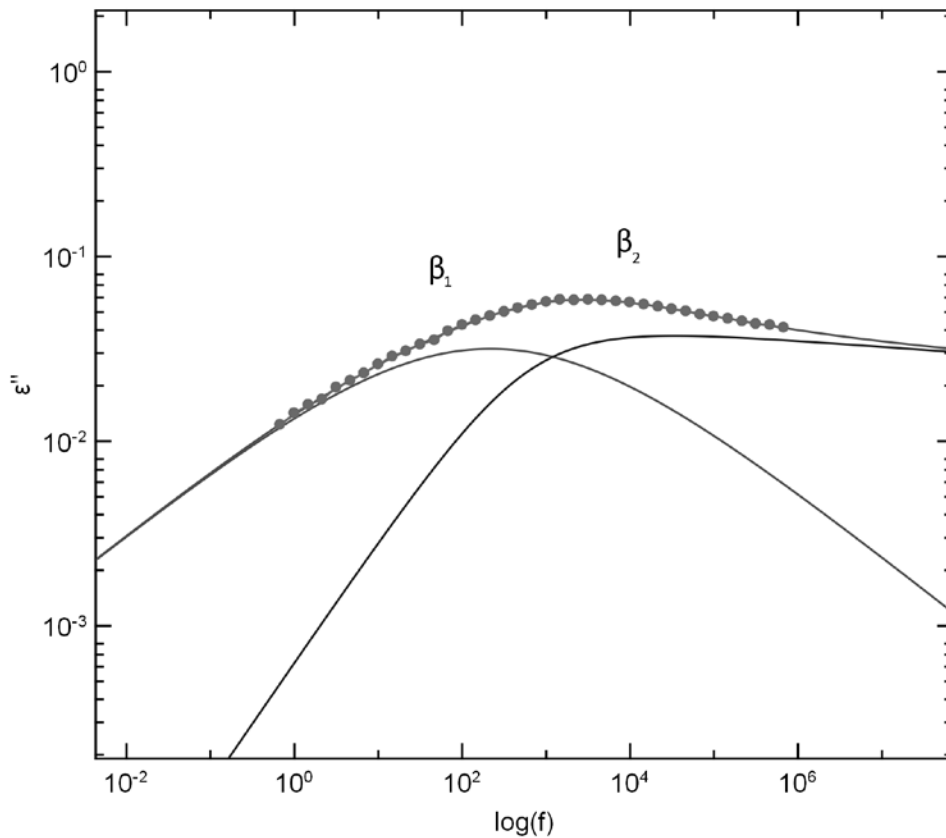
Οι πολύ όμορφες οπτικά καμπύλες διαλευκάνουν τον μηχανισμό β και αποκαλύπτουν 2 μηχανισμούς β1 και β2 σε θερμοκρασίες  $-120^{\circ}\text{C}$  και  $-90^{\circ}\text{C}$  αντίστοιχα. Από το εμβαδό των καμπυλών υπολογίστηκε η συνεισφορά τους στη στατική διηλεκτρική συνάρτηση  $\Delta\epsilon$ . Τα σημεία που προκύπτουν φαίνονται στο διάγραμμα 4.22, όπου βλέπουμε μια ασαφή εικόνα και δεν μπορούμε να εξάγουμε ακριβή συμπεράσματα.

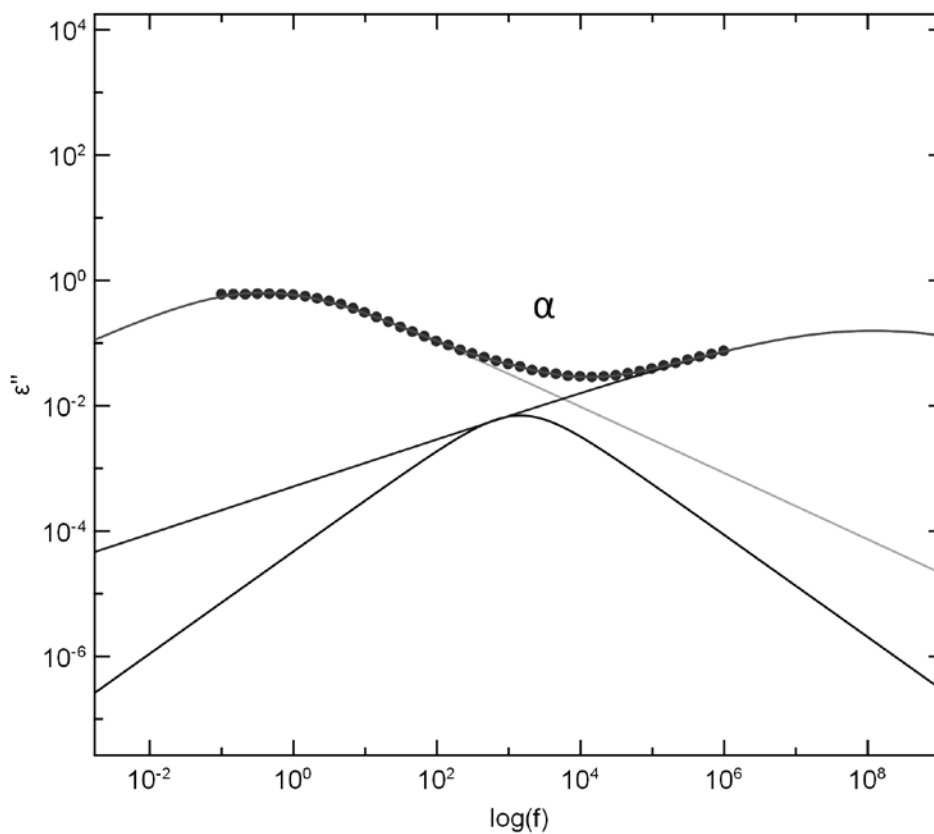


Εικ. 4.22 : Συνεισφορά των κορυφών του thermal sampling στο  $\Delta\epsilon$  για το δείγμα PET/0.05%CNT.

### 4.3.5 Διάγραμμα Arrhenius

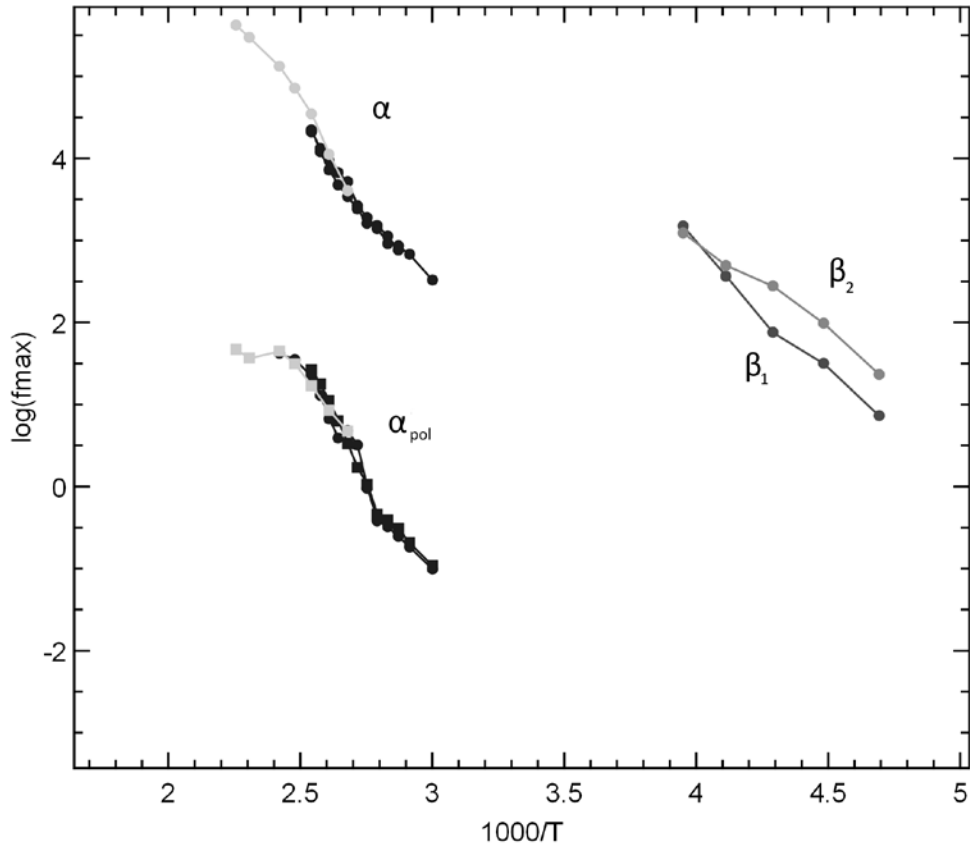
Το διάγραμμα Arrhenius έγινε με σκοπό την ταυτοποίηση και σύγκριση των μηχανισμών όπως αυτοί απεικονίζονται από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία και τα θερμορεύματα, καθώς και τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης των μηχανισμών. Τα σημεία από την TSDC βρίσκονται από τη θερμοκρασία κορυφής των καμπυλών, όπως αυτά φαίνονται στα διαγράμματα TSDC. Η μέθοδος TSDC έχει ισοδύναμη συχνότητα 1.6mHz. Για τον μηχανισμό β, χρησιμοποιήθηκαν οι κορυφές της thermal sampling TSDC για το PET/0.05%CNT. Τα σημεία από τις μετρήσεις DRS προήλθαν από τις ισόθερμες καμπύλες της ε' από τα δοκίμια PET, PET/0.01%CNT και PET/0.05%CNT. Για τα σημεία από τις μετρήσεις DRS, ήταν απαραίτητη η χρήση αριθμητικών τεχνικών προσαρμογής (fitting) οι οποίες έγιναν με το πρόγραμμα Graffity. Οι εικόνες 4.23 και 4.24 δείχνουν στιγμιότυπα του προγράμματος κατά τη διαδικασία προσαρμογής.





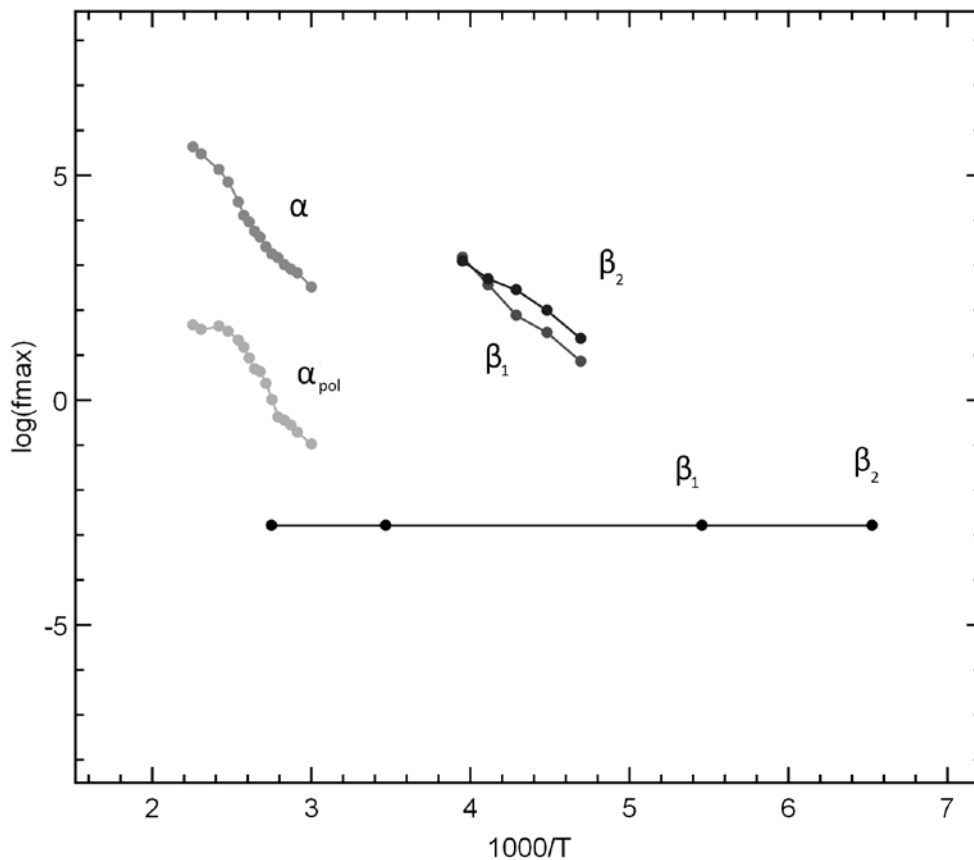
Εικ. 4.23, 4.24: προσαρμογή της Havriliak Negami στις ισόθερμες καμπύλες του  $\epsilon''$  από την DRS.

Στο Graffity χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Havriliak-Negami για την προσαρμογή στις καμπύλες  $\epsilon''$ . Για τον μηχανισμό  $\alpha$  χρησιμοποιήθηκαν 3 όροι HN που φαίνονται στην εικόνα 4.23. Ο πρώτος και ο τρίτος όρος είναι βοηθητικοί και χρησιμοποιήθηκαν για την καμπύλη που δεχτήκαμε ότι προκαλείται από την πόλωση των ηλεκτροδίων (θα αναφερόμαστε σε αυτήν ως  $\alpha_{\text{pol}}$ ) και στον μηχανισμό  $\beta$  που είναι ακόμη ορατός στις μεγάλες συχνότητες. Για τον διαχωρισμό των  $\beta_1$  και  $\beta_2$  (εικ. 4.24) χρησιμοποιήθηκαν 2 όροι HN. Από τη συχνότητα μεγίστου ( $f_{\text{max}}$  - Hz) στον κάθε μηχανισμό HN και την αντίστοιχη θερμοκρασία ( $T$  -  $^{\circ}\text{K}$ ) της ισόθερμης καμπύλης προέκυψε το διάγραμμα Arrhenius που φαίνεται στην εικόνα 4.25.



Εικ. 4.25 : Σημεία συχνότητας μεγίστου από την προσαρμογή της Havriliak-Negami στις καμπύλες του  $\epsilon''$ . Τα σημεία με ανοιχτό χρώμα στους  $\alpha$  και  $\alpha_{pol}$  είναι από το δοκίμιο PET στις μετρήσεις με υψηλές θερμοκρασίες.

Το διάγραμμα Arrhenius μαζί με τα σημεία από την TSDC φαίνεται στην εικόνα 4.26. Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα δεν προκαλεί μετατόπιση των κορυφών σε κανένα μηχανισμό σε μικρές περιεκτικότητες, όπως είδαμε. Γι'αυτό παίρνουμε στο ίδιο διάγραμμα σημεία από το δοκίμιο καθαρού PET και από τα δοκίμια με περιεκτικότητες 0.05% και 0.01%.



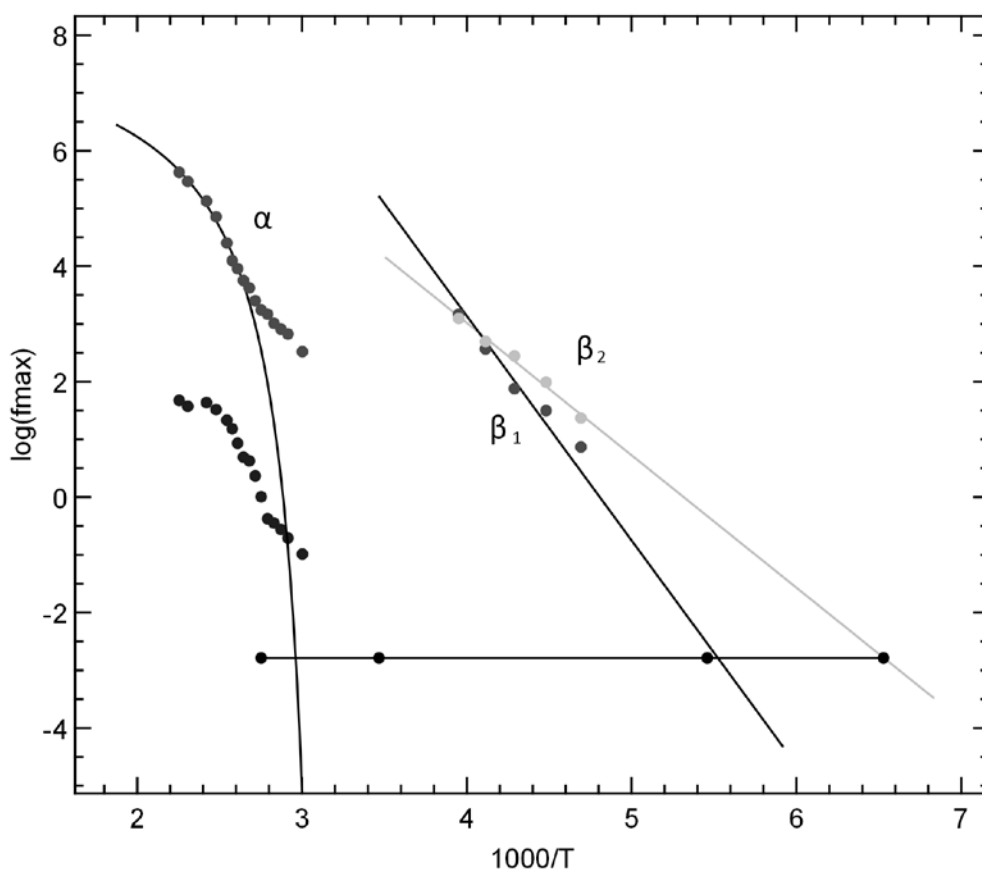
Εικ. 4.26 : Το διάγραμμα Arrhenius με όλα τα πειραματικά σημεία.

Χρησιμοποιώντας όλα τα σημεία από DRS και της TSDC στο ίδιο διάγραμμα Arrhenius δημιουργείται μια σύγκριση για τις καμπύλες των μηχανισμών. Είναι εύκολο να διακρίνει κανείς ότι οι  $\beta_1$  και  $\beta_2$  μηχανισμοί περιγράφονται από τη σχέση Arrhenius. Δεν είναι όμως έτσι για τους  $\alpha$  και  $\alpha_{pol}$  που από τη θέση των σημείων της TSDC περιμένουμε ότι είναι μηχανισμοί VTF. Εδώ δηλαδή δημιουργείται μια αμφιβολία για τη φύση των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha_{pol}$ . Ίσως οι αρχικές εκτιμήσεις για την αιτιολόγησή τους ως σφειλόμενους στην υαλώδη μετάβαση και πόλωση ηλεκτροδίων να είναι λανθασμένες. Μερικά σημεία της DRS κάνουν την προσέγγιση με VTF δύσκολη. Συγκεκριμένα, μόνο τα σημεία που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $100^\circ\text{C}$  ακολουθούν καμπύλη VTF που να καταλήγει στα αντίστοιχα σημεία της TSDC. Για σημεία που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες μικρότερες των  $100^\circ\text{C}$  είναι εμφανής η καμπή στις καμπύλες των  $\alpha$  και  $\alpha_{pol}$  στην εικόνα 4.26. Οι τελικές προσαρμογές φαίνεται στην εικόνα 4.27. Εδώ πήραμε μόνο μερικά σημεία από τις κορυφές για την υαλώδη μετάβαση όπως αυτή βρέθηκε στην διηλεκτρική φασματοσκοπία και είμαστε σύμφωνοι με τη βιβλιογραφία για την ταυτοποίησή της<sup>[7]</sup>. Η καμπύλη δεν διαλευκάνει τη σύγκριση με τους μηχανισμούς καθώς ανάλογα με τα σημεία που επιλέγονται για την προσαρμογή, αυτή συγκλίνει σε

διαφορετικά  $T_0$ , ή δε συγκλίνει καν αν πάρουμε όλα τα σημεία. Οι παράμετροι για τις καμπύλες του διαγράμματος φαίνονται στον πίνακα 4.5.

Σημειώνουμε ξανά ότι τα σημεία των μηχανισμών  $\alpha$  και  $\alpha_{\text{pol}}$  από την διηλεκτρική φασματοσκοπία θεωρούμε πως οφείλονται στην υαλώδη μετάβαση και σε φαινόμενα ηλεκτροδίων αντίστοιχα. Η κορυφή των  $20^\circ\text{C}$  της TSDC αποδίδεται στον μηχανισμό  $\alpha$  της υαλώδους μετάβασης, αλλά με κάποια αμφιβολία αφού ήταν αδύνατο να διασταυρώσουμε το συμπέρασμα αυτό με τη βιβλιογραφία. Το διάγραμμα Arrhenius δεν διαλευκάνει την αμφιβολία αυτή και η προσαρμογή της VTF γίνεται μόνο με τα μισά πειραματικά σημεία.

Από τις καμπύλες Arrhenius βρέθηκαν για συχνότητα 1Hz οι θερμοκρασίες για τις κορυφές  $\beta_1 = -65^\circ\text{C}$  και  $\beta_2 = -86^\circ\text{C}$  που είναι κοντά σε αυτές της βιβλιογραφίας<sup>[8][9]</sup>.



Εικ. 4.27 : Οι μηχανισμοί  $\beta_1$  και  $\beta_2$  ακολουθούν τη σχέση Arrhenius και ο  $\alpha$  την VTFH, αν απορρίψουμε μερικά πειραματικά σημεία.

Πίν. 4.5 : Χαρακτηριστικά των καμπυλών από την προσαρμογή με το *graftity* και ενέργειες ενεργοποίησης.

		A	$\beta_1$	$\beta_2$
Arrhenius	$\log(f_0)$		15.14	12.01
	$E_{act}$		0.61	0.45
VTFH	$\log(f_0)$	7.59		
	B	583.47		
	$T_0$	313.23		

## 4.4 Σύνοψη και τελικά συμπεράσματα

Μελετήθηκαν οι θερμικές, ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες σε μια σειρά ναοσύνθετων δοκιμίων παρασκευασμένων με μέθοδο melt-blending με ανάμειξη σε καθαρό PET, ενός masterbatch που προέκυψε από in-situ πολυμερισμό.

Η κρυστάλλωση και η τήξη των κρυσταλλικών περιοχών καθώς και η υαλώδης μετάβαση των άμορφων περιοχών μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη 2 αντίθετων διαδικασιών για την κορυφή κρυστάλλωσης που αποδόθηκε στην δράση των ναοσωλήνων άνθρακα ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης και στην δημιουργία σταυροδεσμών στο masterbatch που μειώνουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Επίσης στις καμπύλες τήξης παρατηρήθηκε το φαινόμενο τήξης - επανακρυστάλλωσης - επανατήξης του οποίου η συμπεριφορά με την περιεκτικότητα αποδόθηκε στην πιθανή επίδραση των ναοσωλήνων στη μορφή των κρυσταλλιτών στο πολυμερές.

Με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, μελετήθηκαν η αγωγιμότητα και το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης των δοκιμίων. Η ένταση των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  καθώς και η αγωγιμότητα αυξάνεται με προσθήκη ναοσωλήνων άνθρακα. Με προσαρμογή σε τύπο από τη θεωρία διαφυγής για το  $\epsilon'$  υπολογίστηκε το κατώφλι διαφυγής για την αγωγιμότητα σε  $p_c = 0.125\%$  κατά βάρος. Από τις ισόχρονες και ισόθερμες καμπύλες διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρατηρήθηκαν οι  $\alpha$  και  $\beta$  μηχανισμοί διηλεκτρικής χαλάρωσης του πολυμερούς και βρέθηκε ότι οι κορυφές τους δεν μετατοπίζονται με μικρές περιεκτικότητες ναοσωλήνων άνθρακα.

Οι μηχανισμοί  $\beta_1$  και  $\beta_2$  του PET μελετήθηκαν με λεπτομέρεια με τη μέθοδο TSDC και την τεχνική επιλεκτικής πόλωσης. Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών σε συνδυασμό με αυτά της διηλεκτρικής



φασματοσκοπίας δίνουν τα χαρακτηριστικά που αναφέρονται στον πίνακα 4.5 για τους μηχανισμούς β και τις ενέργειες ενεργοποίησής τους. Οι κορυφές τους για συχνότητα 1Hz είναι κοντά στις τιμές που δίνει η βιβλιογραφία.

Η κορυφή του μηχανισμού α όπως αυτή αποδόθηκε στα διαγράμματα της μεθόδου TSDC δεν συμφωνεί με τη βιβλιογραφία επειδή είναι μετατοπισμένος και δεν βρέθηκε αντίστοιχη έρευνα με παρόμοιες παραμέτρους TSDC. Από το διάγραμμα Arrhenius τα σημεία από τις ισόχρονες καμπύλες διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για το ε' δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ταυτοποίησή του.

### **Τελικά συμπεράσματα**

Οι νανοσωλήνες βελτιώνουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες του PET σε μικρές περιεκτικότητες. Το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς αυξάνεται, ενώ στο πραγματικό συγκεκριμένα δεν εμφανίζονται σημαντικοί μηχανισμοί σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διηλεκτρικό σε πυκνωτές για μικροηλεκτρονικές εφαρμογές με υψηλές συχνότητες πεδίου, και με μικρή προσθήκη νανοσωλήνων να έχουμε βελτίωση των επιδόσεων του χωρίς να αυξάνουμε την αγωγιμότητα και να μειώνουμε δηλαδή την αντοχή του πυκνωτή.

Η μέθοδος melt-blending εν τέλει μπορούμε να πούμε ότι προσφέρεται για την παραγωγή νανოსύνθετου PET με πολυφλοϊϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα. Προσφέρει χαμηλό κατώφλι αγωγιμότητας σε σύγκριση με άλλες μεθόδους και συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της καλής διασποράς από τη μέθοδο πολυμερισμού in-situ και της ευκολίας και χαμηλού κόστους της μεθόδου απευθείας ανάμειξης στο τήγμα.



# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. U.F.Gedde. *Polymer physics*. Springer, 1995.
2. G.Odian. *Principles of polymerization*. Wiley-Interscience, 2004.
3. J.McMurr. *Organic chemistry*. Thomson-Brooks/Cole. 2004.
4. F.Ullmann, Y.S.Yamamoto, F.T.Campbell, R.Pfefferkorn & J.F.Rounsaville. *ULLMAN'S Encyclopedia of industrial chemistry*. VCH, 1996.
5. J. E. Mark, *Polymer data handbook*. Oxford University Press, 1999.
6. N.M.Alves, J.F.Mano, E.Balaguer, J.M.Meseguer Duenas & J.L.Gomez Ribelles. *Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) : A DSC study*. *Polymer*, **43**, 4111, 2002.
7. E.Neagu, P.Pissis, L.Apekis & J.L. Gomez Ribelles. *Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 1551, 1997.
8. J.Menegotto, Ph.Demont & C.Lacabanne. *Secondary dielectric b-relaxation in amorphous poly(ethylene terephthalate): Combined thermally stimulated and isothermal depolarization current investigations*. *Polymer*, **42**, 4375, 2001.
9. A.R.Mackintosh & J.J.Liggat. *Dynamic mechanical analysis of poly(trimethylene terephthalate) - A comparison with poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2791, 2004.
10. G.C.Psarras, A.S.Beobide, G.A.Voyiatzis, P. K.Karahaliou, S.N.Georga, C.A.Krontiras & J.Sotiropoulos. *Dielectric and conductivity processes in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate) homopolymers and copolymers*. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **44**, 3078, 2006.
11. S.Tzavalas, D.E.Mouzakis, V.Drakonakis & V.G.Gregoriou. *Polyethylene terephthalate–multiwall nanotubes nanocomposites: Effect of nanotubes on the conformations, crystallinity and crystallization behavior of PET*. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **46**, 668, 2007.

12. S.Tzavalas, V.Drakonakis, D.E.Mouzakis, D.Fischer & V.G. Gregoriou. *Effect of carboxy-functionalized multiwall nanotubes (MWNT-COOH) on the crystallization and chain conformations of poly(ethylene terephthalate) PET in PET-MWNT nanocomposites*. *Macromolecules*, **39**, 9150, 2006.
13. K.Fukao & Y.Miyamoto. *Relaxation behavior of  $\alpha$ -process of poly(ethylene terephthalate) during crystallization process*. *J. Non-Cryst. Solids*, **212**, 131, 1997.
14. K.C.Cole, A.Ajji & É.Pellerin. *New insights into the development of ordered structure in poly(ethylene terephthalate). Results from external reflection infrared spectroscopy*. *Macromol. Symp.*, **184**, 1, 2002.
15. A.Kelly. *Composites in Context*. *Comp. Sci. and Tech.*, **23**, 171, 1985.
16. H.W.Kroto & J. R.Heath. *C(60): Buckminsterfullerene*. *Nature*, **318**, 162, 1985.
17. V.L.Kuznetsov & M.Monthieux. *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* *Carbon*, **44**, 1621, 2006.
18. S.Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, **354**, 56, 1991.
19. M.Moniruzzaman & K.I.Winey. *Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes*. *Macromolecules*, **39**, 5194, 2006.
20. J-H.Du, J.Bai & H-M.Cheng. *The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites*. *Express Pol. Let.*, **1**, 253, 2007.
21. R.Khare & S.Bose. *Carbon nanotube based composites- A review*. *J. Miner. & Mater. Char. & Eng.*, **4**, 31, 2005.
22. [www.nanothinx.com](http://www.nanothinx.com)
23. S.P.Mitri & S.Sotirchos. *Production of carbon nanotubes using cvd – study of the operating parameters*. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, 314, 2005.
24. S.F.Nitodas & T.K.Karachalios. *Low-cost production and applications of high purity carbon nanotubes*.
25. X.Xie, Y.Mai & X.Zhou. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. *Mater. Sci. & Engin.*, **49**, 89, 2005.
26. J.Robertson. *Realistic applications of CNTs*. *Materials Today*, **7**, 46, 2004.
27. J.N.Coleman, U.Khan & Y.K.Gun'ko. *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. *Adv. Materials*, **18**, 689, 2006.
28. Εμ.Λογκάκης. *Σύνθεση nano-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες*. *Διδακτορική Διατριβή*, ΕΜΠ, 2009.

29. D.Stauffer. *Introduction to percolation theory*. CRC Press, 1994.
30. E.Logakis, P.Pissis, D.Pospiech, A.Korwitz, B.Krause, U.Reuter & P.Potschke. *Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites*. Eur. Pol. J., **46**, 928, 2010.
31. Π.Πίσσης, Δ. Παπαδημητρίου. *Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*. ΕΜΠ, 2002.
32. J.D.Menczel, R.B.Prime & P.K.Gallacher. *Thermal analysis of polymers*. John Wiley & Sons, 2008.
33. Δ.Φραγκιαδάκης. *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*. Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2006.
34. S.Havriliak & S.Negami. *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*. Polymer, **8**, 161, 1967.
35. W.Kauzmann. *Dielectric relaxation as a chemical rate process*. Rev. Mod. Phys., **14**, 12, 1942.
36. G.Antoniadis, K.M.Paraskevopoulos, D.Bikiaris & K.Chrissafis. *Melt-crystallization mechanism of poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotubes prepared by in situ polymerization*. J. Polym. Sci. B Polym. Phys., **47**, 1452, 2009.
37. E.Logakis, Ch.Pandis, V.Peoglos, P.Pissis, J.Pionteck, P.Pötschke, M.Mičušik & M.Omastová. *Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites*. Polymer, **50**, 5103, 2009.
38. F.Cser, F.Rasoul, E.Kosior. *Modulated differential scanning calorimetry, the effect of experimental variables*. J. Therm. Anal. Calorim., **50**, 727, 1997.
39. D.J.Bergman & Y.Imry. *Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Material*. Phys. Rev. Lett., **39**, 1222, 1977.
40. M.S.P.Shaffer & A.H.Windle. *Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites*. Adv. Mater., **11**, 937, 1999.



## Περίληψη

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η περαιτέρω διερεύνηση των ευρημάτων των: “Logakis Em., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P.” στη δημοσίευση “Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites” στο European Polymer Journal.

Μελετήθηκαν δείγματα νανοσύνθετων πολυμερών PET με εγκλείσματα πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων αναμειγμένα με τη μέθοδο της ανάμειξη σε τήγμα (melt blending) με χρήση προαναμειγμένων κόκκων (masterbatch) από in-situ πολυμερισμό. Έγινε χαρακτηρισμός αυτών των δειγμάτων με χρήση διηλεκτρικών και θερμικών μεθόδων χαρακτηρισμού.

Στο κείμενο της εργασίας αυτής περιλαμβάνεται μια συνοπτική παρουσίαση του θεωρητικού υποβάθρου της τεχνολογίας νανοσύνθετων πολυμερών καθώς και μερικών μεθόδων χαρακτηρισμού υλικών. Επίσης, παρουσιάζονται λεπτομερώς οι παράμετροι και τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Τέλος παρατίθενται λεπτομερείς αναφορές στη βιβλιογραφία για τη θεωρία και τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η κρυστάλλωση και η τήξη των κρυσταλλικών περιοχών καθώς και η υαλώδης μετάβαση των άμορφων περιοχών μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Παρατηρήθηκε η ύπαρξη 2 αντίθετων διαδικασιών για την κορυφή κρυστάλλωσης που αποδόθηκε στην δράση των νανοσωλήνων άνθρακα ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης και στην δημιουργία σταυροδεσμών στο masterbatch που μειώνουν το ποσοστό κρυσταλλικότητας. Επίσης στις καμπύλες τήξης παρατηρήθηκε το φαινόμενο τήξης - επανακρυστάλλωσης - επανατήξης του οποίου η συμπεριφορά με την περιεκτικότητα αποδόθηκε στην πιθανή επίδραση των νανοσωλήνων στη μορφή των κρυσταλλιτών στο πολυμερές.

Με διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, μελετήθηκαν η αγωγιμότητα και το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης των δοκιμίων. Η ένταση των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  καθώς και η αγωγιμότητα αυξάνεται με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Με προσαρμογή σε τύπο από τη θεωρία διαφυγής για το  $\epsilon'$  υπολογίστηκε το κατώφλι διαφυγής για την αγωγιμότητα σε  $p_c = 0.125\%$  κατά βάρος. Από τις ισόχρονες και ισόθερμες καμπύλες διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρατηρήθηκαν οι  $\alpha$  και  $\beta$  μηχανισμοί διηλεκτρικής χαλάρωσης του πολυμερούς και βρέθηκε ότι οι κορυφές τους δεν μετατοπίζονται με μικρές περιεκτικότητες νανοσωλήνων άνθρακα.

Οι μηχανισμοί  $\beta_1$  και  $\beta_2$  του PET μελετήθηκαν με λεπτομέρεια με τη μέθοδο TSDC και την τεχνική επιλεκτικής πόλωσης. Τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών σε συνδυασμό με αυτά της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας δίνουν χαρακτηριστικά για τους μηχανισμούς χαλάρωσης και τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησής σε ένα διάγραμμα Arrhenius.

## Abstract

The purpose of this dissertation is to further explore the findings of: “Logakis Em., Pissis P., Pospiech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P.” in the paper “Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites” published at the European Polymer Journal.

We studied the properties of PET/multiwall carbon nanotubes polymer nanocomposites prepared with the method of melt blending with use of an in-situ polymerized masterbatch. The samples were studied using techniques of dielectric and thermal materials characterization.

This text begins with an introduction of the theoretical background relative to the science and technology of polymer nanocomposites as well as material characterization techniques. After that, the results and findings are presented and discussed. Finally, detailed references for both theory and results discussion are cited.

The crystallization and melting of crystalline areas of the samples, as well as the glass transition of their amorphous areas were examined with differential scanning calorimetry. We found 2 opposing processes for the crystallization peak, carbon nanotubes act as crystallization nuclei therefore increasing crystallinity and at the same time promote the creation of crosslinks in the polymer matrix. In the thermograms of melting the phenomenon of melting – recrystallization – remelting was observed and was discussed along the potential impact of nanotubes on the properties of crystalline areas in the polymer matrix.

We used dielectric relaxation spectroscopy to measure conductivity and the dielectric function for a wide frequency band. The intensity of  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  and the measure of conductivity were all found to increase with the increase of percentage of carbon nanotubes. With a fitting of data from  $\epsilon'$  in the corresponding formula derived from percolation theory, we found the percolation threshold to be  $p_c = 0.125\%$  wt. From the isochronous and isothermal plots of DRS we found that the peaks of the  $\alpha$  and  $\beta$  mechanisms of dielectric relaxation for PET do not move in the time or temperature domain with the addition of carbon nanotubes for the samples we examined.

Thermally stimulated discharge currents spectroscopy was utilized for the detailed examination of the  $\beta_1$  and  $\beta_2$  relaxation mechanisms. The results of this method along with those of DRS were included in an Arrhenius diagram from which further characteristics of all dielectric relaxation mechanisms were acquired.