



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ
ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΗΜΙ-ΑΛΛΗΛΟΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΩΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΜΑΤΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Π. ΠΙΣΣΗΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ
ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΗΜΙ-ΑΛΛΗΛΟΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΩΝ
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΚΤΥΩΝ ΜΕ
ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΛΥΟΥΡΕΘΑΝΗ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΤΑΜΑΤΟΠΟΥΛΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Π. ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

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

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

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2012

Στη μνήμη του πατέρα μου

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Το πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής διεξήχθη στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π. με θέμα: ‘Η επίδραση του νερού στην θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά ημί-αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων με βάση την πολυουρεθάνη’.

Ο επιβλέπων καθηγητής στην συγκεκριμένη εργασία ήταν ο Καθηγητής Πολύκαρπος Πίσσης, τον οποίο θέλω να ευχαριστήσω θερμά για την ευκαιρία που μου έδωσε με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για την πολύτιμη βοήθεια και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη την διάρκεια αυτής της προσπάθειας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω, ανεξαιρέτως, σε όλο το προσωπικό και τα μέλη του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, για την συνεργασία και το άψογο κλίμα συνεργασίας. Ιδιαίτερως θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Παναγιώτη Μαρουλά για την σημαντική βοήθειά του σε ένα δύσκολο στάδιο της εργασίας.

Δεν θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη Κλώνο για την ουσιαστική βοήθεια που μου προσέφερε σε όλα τα στάδια της διαδικασίας αυτής και για την προθυμία του να λύσει κάθε μου απορία.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στην οικογένειά μου και τους φίλους μου που στέκονται πάντα δίπλα μου και με παροτρύνουν για το καλύτερο.

Κωνσταντίνα Σταματοπούλου

Αθήνα 2012

Περιεχόμενα

1.Εισαγωγή.....	1
2. Στοιχεία θεωρίας.....	2
2.1. Πολυμερή.....	2
2.1.1 Αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα	5
2.2. Βασικές θερμικές μεταπτώσεις πολυμερών	8
2.2.1 Κρυστάλλωση πολυμερών	9
2.2.2 Υαλώδης μετάπτωση	10
2.3. Πολυμερικά νανοσύνθετα	12
2.4 Το νερό στα πολυμερή	14
2.4.1 Η οργάνωση νερού μέσα στα πολυμερή	14
2.4.2 Πολυμερικές υδροπηκτές	16
2.5 Αλληλεπίδραση ηλεκτρικού πεδίου και ύλης	17
2.5.1 Πόλωση	17
2.5.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών	18
2.5.3 Η ύλη σε συνεχές και σε εναλλασσόμενο πεδίο	19
2.5.4 Συστήματα με ένα μόνο χρόνο αποκατάστασης, Εξισώσεις Debye	20
2.5.5 Συστήματα με κατανομή χρόνων αποκατάστασης, εμπειρικές εξισώσεις	22
2.5.6 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης	23
2.5.7 Αγωγιμότητα	24
2.5.8 Διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων	25
3.Πειραματικές μέθοδοι και διατάξεις	27
3.1 Ισόθερμη υδάτωση – ESI	27
3.1.1 Μέθοδος	27
3.1.2 Πειραματική διάταξη	29
3.2 Εμβάπτιση σε νερό – Immersion	29
3.3 Μέθοδος ισόθερμης ρόφησης και εκρόφησης νερού (DSI-DDI) - Πειράματα διά- χυσης νερού	30
3.3.1 Μέθοδος	31
3.3.2 Πειραματική διάταξη	31
3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	31
3.4.1 Μέθοδος	31
3.4.2 Πειραματική διάταξη	33

3.5	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC)	33
3.5.1	Μέθοδος	33
3.5.2	Πειραματική διάταξη	35
3.6	Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου	37
3.6.1	Μέθοδος	37
3.6.2	Πειραματική διάταξη	38
4.	Υλικά μελέτης	39
4.1	Διαδικασία παρασκευής	39
4.2	Μελετούμενα υλικά-Κωδικοποίηση ονομάτων	41
5.	Αποτελέσματα-Συζήτηση αποτελεσμάτων	42
5.1	Ισόθερμη Υδάτωση- ESI	42
5.2	Εμβάπτιση σε νερό- Immersion	47
5.3	Μέθοδος ισόθερμης ρόφησης και εκρόφησης νερού (DSI-DDI)	49
5.4	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	53
5.5	Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC)	56
5.6	Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)	65
6.	Συμπεράσματα	81
	Παράρτημα Α. TSDC: Συγκριτικά διαγράμματα ανά δοκίμιο	84
	Παράρτημα Β. DRS: Μετρήσεις ε' και ε'' για όλα τα υλικά και τις υδατώσεις	86
	Παράρτημα Γ. Διαγράμματα Arrhenius ανά δοκίμιο	101
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	104
	ABSTRACT.....	106
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	107
	ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	111

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αφορά την μελέτη θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε ημι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (Interpenetrating Polymer Networks-IPNs) πολυουρεθάνης (PU) και πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) (PHEMA).

Οι πολυουρεθάνες είναι πολυμερή που προέρχονται από την αντίδραση μιας δισοκυανικής ένωσης με μία πολυόλη. Η μεγάλη ποικιλία χημικών δομών που έχει επιτευχθεί στην συγκεκριμένη κατηγορία πολυμερών, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλης ποικιλίας χημικών ιδιοτήτων. Οι πολυουρεθάνες χαρακτηρίζονται ως ένα ενδογενώς διφασικό σύστημα που αποτελείται από μια εύκαμπτη συνιστώσα (μαλακή φάση), υπεύθυνη για την ελαστικότητά τους, και μια άκαμπτη συνιστώσα (σκληρή φάση), υπεύθυνη για την αντοχή τους. Αποτέλεσμα της συνύπαρξης των μαλακών και των σκληρών φάσεων, είναι οι ιδιαίτερες ιδιότητες που παρουσιάζει το συγκεκριμένο πολυμερές. Οι πολυουρεθάνες επιδεικνύουν εξαιρετική ανθεκτικότητα και αντοχή στην φθορά σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Ακόμα διατηρούν τις καλές μηχανικές ιδιότητές τους σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Επιπλέον η πολυουρεθάνη χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική συμβατότητα με το αίμα και τους ιστούς [1]. Η αύξηση της βιοσυμβατότητας της πολυουρεθάνης αποτελεί τον τελευταίο καιρό αντικείμενο πολλών ερευνών.

Από την άλλη μεριά ο πολύ(υδροξυαιθυλικός μεθακρυλεστέρας) αποτελεί ένα πολυμερές ιδιαίτερα δημοφιλές σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Μερικές μόνο από αυτές τις εφαρμογές είναι οι φακοί επαφής και τα συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων [1]. Η βασική ιδιότητα του PHEMA, από την οποία εξαρτάται η συμπεριφορά του συγκεκριμένου πολυμερούς, είναι η υδροφιλικότητά του. Ο συνδυασμός των δύο αυτών πολυμερών σε ένα ημι-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό σύστημα στο οποίο η πολυουρεθάνη θα αποτελεί το διασταυρωμένο πολυμερές μέσα στο οποίο παρεμβάλλονται γραμμικές αλυσίδες PHEMA, αναμένεται να συνδυάσει τις ιδιότητές τους.

Στο εν λόγω πολυμερικό σύστημα εισάγονται νανοσωματίδια πυριτίας με διαφορετικές τροποποιήσεις. Η δημιουργία νανοσυνθέτων αποσκοπεί στην βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών ή στην απόδοση νέων ιδιοτήτων. Η μελέτη των αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται ανάμεσα στο έγκλεισμα και τα μακρομόρια μπορεί να βοηθήσει στον προσδιορισμό της σχέσης δομής και ιδιοτήτων.

Η εργασία έχει την εξής διάρθρωση: Αρχικώς παρατίθενται τα βασικά στοιχεία θεωρίας, που θα βοηθήσουν τον αναγνώστη να κατανοήσει τη δομή των υλικών και την αλληλεπίδρασή τους με κάποιες εξωτερικές μεταβολές στο περιβάλλον τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα υλικά που μελετώνται και μία σύντομη περιγραφή των διαδικασιών παρασκευής τους. Κατόπιν περιγράφονται οι πειραματικές μέθοδοι, οι οποίες εφαρμόστηκαν. Αυτές είναι η *Ισόθερμη υδάτωση* (ESI), η *Εμβάπτιση σε νερό* (Immersion), η *Ισόθερμη ρόφηση και εκρόφηση νερού* (DSI-DDI), η *Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης* (DSC), η *Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης* (TSDC)

και η *Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου* (DRS). Ακολουθεί η παρουσίαση και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων, που επιτυγχάνονται μέσω κατάλληλων διαγραμμάτων και υπολογισμών. Τελικώς αναλύονται τα γενικά συμπεράσματα της όλης επεξεργασίας, συγκρίνονται με σχετικά αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία και παρουσιάζονται οι προοπτικές για περαιτέρω μελέτες, που θα δώσουν πληρέστερη εικόνα των ιδιοτήτων, των συγκεκριμένων υλικών.

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

2.1 Πολυμερή

Πολυμερές καλείται η ουσία που δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων και τα οποία είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητές τους να μην αλλάζουν με προσθήκη ή αφαίρεση μιας ή λίγων δομικών μονάδων [2,3,4].

Τα πολυμερή με βάση την προέλευσή τους διακρίνονται σε *φυσικά* και *συνθετικά*. Τα φυσικά πολυμερή (όπως για παράδειγμα το φυσικό ελαστικό, το μετάξι, η κερατίνη) μπορούν, μετά από ορισμένες διεργασίες, να αξιοποιηθούν. Η παραγωγή των σύνθετων πολυμερών βασίζεται σε πρώτες ύλες που προέρχονται από το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο καθώς επίσης από τον ορυκτό άνθρακα και το ξύλο. Από αυτές τις πρώτες ύλες προέρχονται τα μονομερή τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στην αντίδραση πολυμερισμού για την παραγωγή των πολυμερών.

Πολυμερισμός είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση όπου ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή) ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις (πολυμερή). Απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορέσουν τα μονομερή να δώσουν αντίδραση πολυμερισμού είναι να έχουν δραστηριότητα, δηλαδή αριθμό ικανών προς αντίδραση θέσεων, τουλάχιστον δύο.

Ανάλογα με το μηχανισμό που ακολουθούν οι αντιδράσεις πολυμερισμού μπορούν να διαχωριστούν σε:

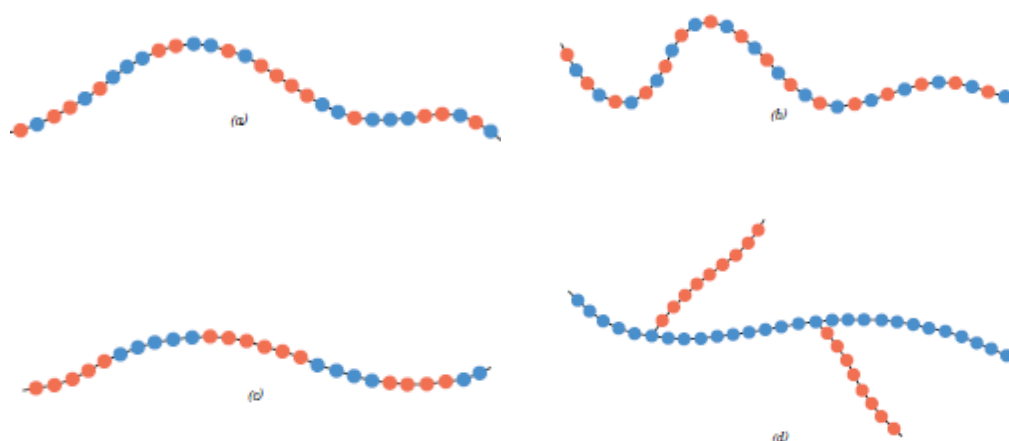
- *Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (step-growth polymerization)*, στις οποίες γίνεται σταδιακή αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών υπάρχουν στο μίγμα της αντίδρασης, ανεξάρτητα από το μέγεθός τους (μονομερών, ολιγομερών ή και μεγαλύτερου μεγέθους αλυσίδες)
- *Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (chain polymerization)*, στις οποίες η μακρομοριακή αλυσίδα αναπτύσσεται με την ταχύτερη προσθήκη μονομερών πάνω σε ένα δραστικό κέντρο, το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα ή ιόν ή σύμπλοκος ένωση.

Στην περίπτωση του γραμμικού σταδιακού πολυμερισμού τα μονομερή είναι διαδραστικά και το πολυμερές που λαμβάνεται είναι γραμμικό. Στην περίπτωση που ένα ή περισσότερα μονομερή με δραστηριότητα μεγαλύτερη του δύο είναι παρόντα σε ένα σύστημα πολυμερισμού διδραστικών μονομερών, το πολυμερές που προκύπτει είναι διακλαδωμένο (branched). Όταν μεταξύ των μονομερών που συμμετέχουν σε ένα σταδιακό πολυμερισμό υπάρχουν και μονομερή με δραστηριότητα μεγαλύτερη του δύο, είναι δυνατή η δημιουργία τρισδιάστατου δικτύου άπειρης μάζας (network) ή ηχητώματος (gel). Το σημείο στο οποίο ενώνονται τρεις ή περισσότερες αλυσίδες

(ανάλογα με τον αριθμό των δραστικών ομάδων του μονομερούς) ονομάζεται σημείο διακλάδωσης ή σταυροδεσμός ή κόμβος του δικτύου.

Όταν πολυμερίζονται συγχρόνως δύο ή περισσότερα είδη μονομερών, το μακρομόριο που προκύπτει ονομάζεται **συμπολυμερές** [3]. Ανάλογα με την διάταξη των διαφορετικών δομικών μονάδων στην μακροαλυσίδα, τα συμπολυμερή κατατάσσονται στις ακόλουθες ομάδες:

- *Τυχαία ή στατιστικά (random or statistical copolymers)*, στα οποία οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του μακρομορίου.
- *Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers)*, στα οποία οι δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα, στο μακρομόριο.
- *Συσταδικά ή αδρομερή (block copolymers)*, στα οποία τα γραμμικά μακρομόρια αποτελούνται από εναλλασσόμενες συστάδες ή blocks συμπολυμερών.
- *Ενοφθαλμισμένα ή εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers)*, όταν κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς 'ενοφθαλμίζονται', ως διακλαδώσεις, συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση (a) τυχαίου, (b) εναλλασσόμενου, (c) συσταδικού και (d) ενοφθαλμισμένου συμπολυμερούς [3].

Ακόμη μια σημαντική κατηγορία των πολυμερών αποτελούν τα **πολυμερικά μείγματα** (polymer blends). Τα πολυμερικά μείγματα αποτελούνται από διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες, χωρίς αυτές να συνδέονται μεταξύ τους με χημικό τρόπο. Μια πιο σύνθετη μορφή ενός συστήματος πολυμερών αποτελούν τα **αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (IPNs)** τα οποία αποτελούνται από ένα διασταυρωμένο πολυμερές μέσα στο οποίο έχει διεισδύσει ένα δεύτερο πολυμερές σε μορφή δικτύου ή γραμμικό. Η σύνθεση των IPNs, η οποία αφορά και την παρούσα εργασία, αναπτύσσεται αναλυτικότερα παρακάτω.

Με βάση την θερμοδυναμική τους συμπεριφορά τα πολυμερή ταξινομούνται σε[5]:

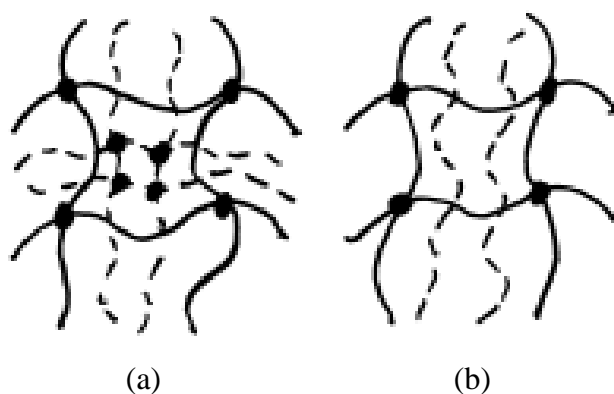
- *Θερμοπλαστικά (thermoplastics)*: Είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης, τα θερμοπλαστικά πολυμερή τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόριά τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.
- *Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings ή thermosetting resins)*: Είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι επομένως μη επαναλήψιμη. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες.
- *Ελαστομερή (Elastomers)*: Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά όταν παύσει να ασκείται η εφελκούμενη δύναμη. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις που όμως δεν είναι εκτεταμένες. Κατά τον εφελκισμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα μεταξύ των σημείων συνδέσεως των μπορούν να ολισθήσουν και να εκταθούν. Συνολικά όμως οι αλυσίδες συγκρατούνται με αυτές τις διασταυρώσεις των κυρίων δεσμών και δεν μπορούν να απομακρύνονται μεταξύ τους. Οι διασταυρώσεις αυτές δηλαδή, παίζουν το ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν καμία μόνιμη πλαστική μεταβολή της μορφής του υλικού αλλά, όταν παύσει να εξασκείται η εξωτερική δύναμη, φροντίζουν να λάβει πάλι το υλικό την αρχική του μορφή, καθώς τα τμήματα των αλυσίδων λόγω της θερμικής κινήσεως λαμβάνουν την αρχική τους περιπλεγμένη θέση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα αλλά διαποτίζονται από διαλύτες.

2.1.1 Αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (IPNs)

Τα αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (*interpenetrating polymer network, IPN*), ορίζονται ως ένας συνδυασμός δύο πολυμερών σε μορφή δικτύου, ένα τουλάχιστον από τα οποία έχει συντεθεί ή/και διασταυρωθεί κατά την παρουσία του άλλου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένας τύπος αλληλοδιείσδυσης μεταξύ των μακρομορίων που συνθέτουν το σύστημα αυτό [6,7]. Ένα αλληλοδιαπλεκόμενο δίκτυο πολυμερών διαφέρει από τους υπόλοιπους συνδυασμούς πολυμερών, όπως τα μείγματα πολυμερών (*polymer blends*), τα αδρομερή πολυμερή (*blocks*) και τα εμβολιασμένα συμπολυμερή (*grafts*) σε δύο βασικά σημεία: 1^ο) ένα IPN διογκώνεται, αλλά δεν διαλύεται μέσα σε ένα διαλύτη και 2^ο) ο ερπυσμός και η ροή

καταστέλλονται [6]. Πλέον είναι γνωστό ότι τα περισσότερα IPNs δεν αλληλοδιεισδύονται σε μοριακό επίπεδο, παρόλα αυτά είναι δυνατό να σχηματίζουν μικρές φάσεις μεγέθους μόλις 10 νανομέτρων. Πολλά IPNs παρουσιάζουν διπλή συνέχεια φάσεων (dual phase continuity), πράγμα που σημαίνει ότι δύο ή περισσότερα πολυμερή σχηματίζουν φάσεις οι οποίες είναι συνεχείς σε μακροσκοπικό επίπεδο [7].

Δύο τύποι αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων μπορούν να σχηματισθούν με βάση την δημιουργία πλέγματος ή όχι των πολυμερών που συμμετέχουν. Ως πλήρως αλληλοδιαπλεκόμενο δίκτυο (full-IPN) χαρακτηρίζεται εκείνο το σύστημα όπου και τα δύο πολυμερή έχουν αναπτύξει διασταυρώσεις πλέγματος, ενώ στην περίπτωση όπου μόνο το ένα από τα δύο πολυμερή έχει την μορφή δικτύου, το σύστημα χαρακτηρίζεται ως ημι-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό δίκτυο (semi-IPNs) [8].



Σχήμα 2.2: Σχηματική αναπαράσταση (a) πλήρους αλληλοδιαπλεκόμενου πολυμερικού δικτύου και (b) ημι-αλληλοδιαπλεκόμενου πολυμερικού δικτύου [6].

Η σύνθεση των IPNs αποτελεί ένα τρόπο να μειωθεί ο βαθμός διαχωρισμού φάσεων μεταξύ δύο πολυμερών που σε άλλη περίπτωση είναι μεταξύ τους μη αναμείξιμα. Τα συστήματα αυτά έχουν μελετηθεί με την βοήθεια πολλών μεθόδων και έχει διαπιστωθεί ότι τα IPNs παρουσιάζουν μια περισσότερο συγκεχυμένη μικροετερογενή μορφολογία με περιοχές εμπλουτισμένες από τμήματα του ενός συστατικού, και διεπιφανειακές περιοχές, όπου εμφανίζεται η αλληλοδιείσδυση των πολυμερικών δικτύων. Επομένως, καθίσταται απαραίτητη η χρήση τεχνικών που μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την πολύπλοκη αυτή μορφολογία [9].

Οι ιδιότητες των IPN καθορίζονται από την κινητική του σχηματισμού του αναπτυσσόμενου δικτύου και από την θερμοδυναμική της ανάμειξης των πολυμερών που συμμετέχουν. Σημαντικοί παράγοντες για τον καθορισμό των ιδιοτήτων των IPN είναι επίσης η συμβατότητα των μακρομορίων, η συνολική χημική σύνθεση, η μέθοδος της σύνθεσης, η πυκνότητα των διασταυρώσεων πλέγματος στα πολυμερικά

δίκτυα, η κρυσταλλικότητα, καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [10,11].

Η σύνθεση των IPNs γίνεται συνήθως σε θερμοδυναμικά ασταθείς συνθήκες. Η διαδικασία αυτή ξεκινά από μία κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας ενός μίγματος μονομερών ή ενός πολυμερικού δικτύου που διογκώνεται μέσα σε ένα δεύτερο μονομερές. Κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, λαμβάνει χώρα μια έντονη μείωση της εντροπίας του συστήματος. Επιπρόσθετη μείωση της εντροπίας επιφέρει η διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων, χωρίς όμως να επηρεάζεται σημαντικά η εσωτερική τους ενέργεια [12]. Το αποτέλεσμα είναι η ενέργεια Gibbs κατά την ανάμειξη των δύο πολυμερών να αλλάζει. Η ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση 2.1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m + T \cdot \Delta S_m \quad (\text{Σχέση 2.1})$$

όπου ΔH_m και ΔS_m είναι η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα.

Η ενέργεια Gibbs εξαρτάται από την ενθαλπία και την εντροπία της ανάμειξης. Αν η εντροπία μειωθεί αρκετά ώστε η ενέργεια Gibbs γίνει θετική, το αποτέλεσμα είναι ο διαχωρισμός φάσεων του συστήματος [12].

Στην περίπτωση ισχυρά ασυμβίβαστων πολυμερών, η θερμοδυναμική οδηγεί σε διαχωρισμό φάσεων, ο οποίος είναι τόσο έντονος που εμφανίζεται προτού η διαδικασία της κινητικής να μπορέσει να τον αποτρέψει, με αποτέλεσμα η αναμειξιμότητα των φάσεων να λαμβάνει μέρος σε μικρή κλίμακα. Εάν τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται είναι περισσότερο συμβατά, δεν δημιουργείται σχεδόν καθόλου διαχωρισμός φάσεων, που σε αυτή την περίπτωση ελέγχεται επαρκώς από την μόνιμη εμπλοκή των πολυμερικών αλυσίδων. Ανάμεσα στις δύο αυτές ακραίες περιπτώσεις, το αποτέλεσμα είναι μια ενδιάμεση και περισσότερο πολύπλοκη συμπεριφορά [10]. Ελέγχοντας την κινητική τόσο της αντίδρασης πολυμερισμού όσο και του διαχωρισμού φάσεων σε μικρο-κλίμακα, είναι δυνατή η παρασκευή IPN με καλή διασπορά φάσεων η οποία θα καλύπτει ένα εύρος από μερικές δεκάδες νανόμετρα μέχρι μερικά μικρόμετρα και θα οδηγήσει στην παρασκευή υλικών με διαφορετικούς βαθμούς διαχωρισμού των πολυμερών [12].

➤ IPNs πολυουρεθάνης – πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα)

Η πολυουρεθάνη ανήκει στα πολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές που συνδέονται με την επαφή με αίμα και την αναδόμηση οργάνων. Παρόλο που η πολυουρεθάνη είναι σχετικά βιοσυμβατό υλικό, είναι γνωστό ότι τείνει να βιοαποικοδομείται, να υποβαθμίζεται σε μηχανικές καταπονήσεις και να εμφανίζει επιφανειακές ρωγματώσεις. Επίκεντρο πολλών προσπαθειών αποτελεί τον τελευταίο καιρό η βελτίωση της βιοσυμβατότητας των πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως ιατρικά εμφυτεύματα. Μια από τις πιο σημαντικές προσεγγίσεις που έχουν μελετηθεί ώστε να βελτιωθεί η βιοσυμβατότητα, αλλά ταυτόχρονα οι μηχανικές ιδιότητες και η αντίσταση στην αποδόμηση είναι η δημιουργία αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών δικτύων [13].

Ένα εξαιρετικά δημοφιλές πολυμερές στον τομέα των βιοιατρικών εφαρμογών αποτελεί ο πολυ(υδροξυαιθυλικός μεθακρυλεστέρας) (PHEMA). Το PHEMA είναι γνωστό ως ένα πολυμερές με καλή βιοσυμβατότητα που χαρακτηρίζεται από αδράνεια και σταθερότητα σε διαφορές τιμές pH, θερμοκρασίας και τονικότητας. Μερικά μόνο παραδείγματα αποτελούν η χρήση του σε φακούς επαφής, εμφυτεύματα και συστήματα χορήγησης φαρμάκων. Η ποσότητα του νερού που προσροφάται από το PHEMA είναι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει την συμπεριφορά του υλικού κατά την χρήση, καθιστώντας ασταθείς τις ιδιότητές του [14]. Η εισαγωγή του PHEMA σε ένα ημί-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό δίκτυο παρέχει την δυνατότητα δημιουργίας σύνθετων υλικών τα οποία αφενός διατηρούν την βιοσυμβατότητα του PHEMA ενώ ταυτόχρονα η σταθερότητα και οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται [13].

2.2 Βασικές θερμικές μεταπτώσεις των πολυμερών

Οι ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους συναντώνται σε τρεις καταστάσεις και η μετάπτωση από την μια κατάσταση στην άλλη είναι απότομη και συνοδεύεται από θερμοδυναμική ισορροπία. Οι μεταβολές στις καταστάσεις που συνοδεύουν τα σημεία ζέσεως και τήξεως, είναι κλασσικά παραδείγματα μεταπτώσεων πρώτης τάξης. Στις περιπτώσεις αυτές μια κύρια θερμοδυναμική μεταβλητή, παρουσιάζει μία απότομη μεταβολή στην τιμή της, όταν η θερμοκρασία αποκτά την τιμή του σημείου μεταπτώσεως. Παράλληλα, η πρώτη παράγωγος της μεταβλητής ως προς τη θερμοκρασία λαμβάνει τιμή που τείνει στο άπειρο. Στις μεταπτώσεις δευτέρας τάξεως δεν παρατηρούνται απότομες μεταβολές της τιμής της μεταβλητής. Αντίθετα, στο σημείο μεταπτώσεως, παρουσιάζεται ένα άλμα στη μεταβολή της τιμής της πρώτης παραγώγου της μεταβλητής, ως προς τη θερμοκρασία. Τα πολυμερή υλικά δεν συναντώνται σε αέρια κατάσταση. Οι δυνατές καταστάσεις είναι η υγρή και η στερεά, άμορφη ή ημικρυσταλλική [15].

Όταν παρακολουθείται σε ένα διάγραμμα η μεταβολή του ειδικού όγκου κατά την ψύξη τήγματος πολυμερούς, τότε θα ξεχωρίσουν οι εξής δυνατότητες:

1) Το πολυμερές είναι ολοκρυσταλλικό (θεωρητική περίπτωση)

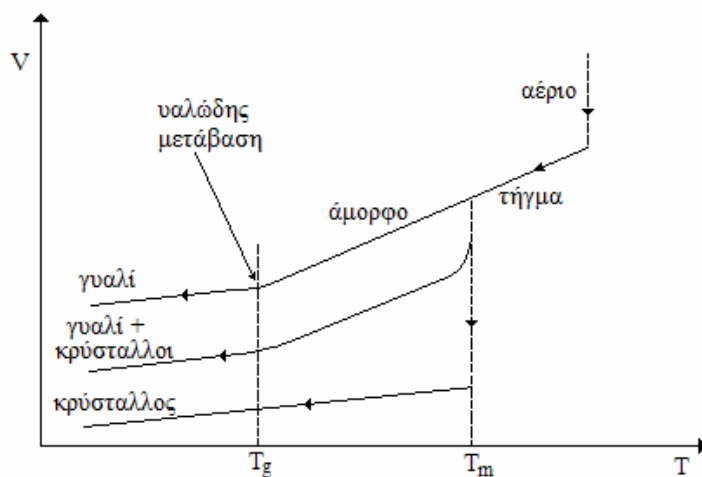
Όταν η θερμοκρασία του τήγματος φθάσει στο σημείο τήξεως του κρυστάλλου (T_m), τότε παρατηρείται μία απότομη μεταβολή στην τιμή του ειδικού όγκου που ολοκληρώνεται όταν γίνει πλήρης η μετάπτωση από την υγρή στη στερεά κρυσταλλική κατάσταση.

2) Το πολυμερές είναι άμορφο

Στην περίπτωση αυτή ακολουθείται μια ομαλή μεταβολή στην τιμή του ειδικού όγκου και στην συνέχεια μια μεταβολή στην κλίση της καμπύλης. Στο σημείο στο οποίο παρατηρείται η κλίση χαρακτηρίζεται σαν σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

3) Το πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό

Στα αρχικά στάδια η καμπύλη ακολουθεί την ίδια πορεία με εκείνη των ολοκρυσταλλικών πολυμερών. Η μεταβολή στο σημείο τήξεως ολοκληρώνεται, όταν κρυσταλλωθεί η κρυσταλλώσιμη μάζα του υλικού. Περαιτέρω ταπείνωση της θερμοκρασίας παρουσιάζει την τυπική συμπεριφορά των άμορφων υλικών (επικρατεί η συμπεριφορά του άμορφου τμήματος της μάζας του πολυμερούς) και παρατηρείται η εμφάνιση του σημείου υαλώδους μεταπτώσεως.



Σχήμα 2.3: Η μεταβολή του σχετικού όγκου με την θερμοκρασία σε ένα πολυμερές [16].

2.2.1 Κρυσταλλικότητα πολυμερών

Η κρυσταλλικότητα των πολυμερών αφορά την διευθέτηση των μοριακών αλυσίδων έτσι ώστε να σχηματίσουν μια οργανωμένη διάταξη στις τρεις διαστάσεις του χώρου. Η κρυστάλλωση μπορεί να γίνει από τήγμα πολυμερούς με ψύξη, από πυκνό ή αραιό διάλυμα πολυμερούς με απομάκρυνση του διαλύτη καθώς και κατά τη διάρκεια κάποιας διεργασίας επί του πολυμερούς.

Η εμφάνιση κρυσταλλικότητας επηρεάζεται από τις εξής παραμέτρους:

- **Κανονικότητα χημικής δομής:** Η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας δεν ευνοείται στα πολυμερή που αποτελούνται από χημικά σύνθετες δομές, ή που περιέχουν υποκαταστάτες με μεγάλες διαφορές στο μέγεθός τους.
- **Κανονικότητα διάταξης ή σχηματισμού:** Στα ισοτακτικά και συνδυοτακτικά πολυμερή ευνοείται η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας σε αντίθεση με την περίπτωση των ατακτικών πολυμερών. Στα εναλλασσόμενα συμπολυμερή υπάρχει κάποια τάση για κρυστάλλωση ενώ τα ενοφθαλισμένα συμπολυμερή είναι συνήθως άμορφα.
- **Μοριακές αλληλεπιδράσεις:** Η ανάπτυξη ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ομάδων των πολυμερικών αλυσίδων (δυνάμεις Van der Waals, πολικές δυνάμεις, δεσμοί υδρογόνου) βοηθούν στην ανάπτυξη κρυσταλλικότητας.

- *Διακλαδώσεις*: Τυχαία κατανεμημένες και μικρού μήκους διακλαδώσεις δημιουργούν τοπική διαταραχή στο κρυσταλλικό πλέγμα και οδηγούν στην εμφάνιση μικρότερου βαθμού κρυσταλλικότητας ή στην πλήρη εξαφάνισή της [4].

Η κρυστάλλωση των πολυμερών πραγματοποιείται στην περιοχή θερμοκρασιών που περιορίζεται μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g και της θερμοκρασίας τήξης T_m . Η κρυστάλλωση ενός τήγματος πολυμερούς λαμβάνει χώρα με την διαδικασία πυρήνωσης (nucleation) κατά την οποία δημιουργούνται κέντρα κρυστάλλωσης. Στην συνέχεια οι πυρήνες αυτοί αναπτύσσονται μέσω της απόκτησης τάξης και ευθυγράμμισης πρόσθετων τμημάτων μοριακών αλυσίδων (crystal growth) [4].

Η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας έχει άμεση επίδραση στις ιδιότητες ενός πολυμερούς. Καταρχάς, το σημείο τήξεως μεταβάλλεται συναρτήσει του μεγέθους και της ομοιομορφίας των κρυστάλλων. Μεταβολή δέχονται και οι μηχανικές ιδιότητες, καθώς η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της δυσκαμψίας, δηλαδή του μέτρου ελαστικότητας. Ακόμα η εμφάνιση κρυσταλλικότητας οδηγεί σε μείωση της διαπερατότητας των πολυμερών από αέρια και τα καθιστά ανθεκτικότερα στην επίδραση διαλυτών. Τέλος επηρεάζεται και η οπτική διαύγεια διότι στα κρυσταλλικά πολυμερή η ανομοιογένεια του υλικού συνεπάγεται την παρεμπόδιση της διόδου του φωτός. Τα άμορφα υλικά είναι συνήθως διαφανή λόγω ομοιογένειας και ισότροπης συμπεριφοράς [15].

2.2.2 Υαλώδης μετάπτωση

Η υαλώδης μετάπτωση παρουσιάζεται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή και συμβαίνει λόγω του περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων μοριακών αλυσίδων όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Κάτω από το σημείο τήξης τα πολυμερή παρουσιάζουν δύο καταστάσεις: στην πλέον χαμηλότερη θερμοκρασία οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν ακίνητες (υαλώδης κατάσταση) και μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται (κινήσεις Brown), ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική κατάσταση) [4].

Η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές υφίσταται τη μετάβαση από την ιξωδοελαστική στην άκαμπτη υαλώδη κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g . Στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης παρατηρείται μια δραματική αλλαγή στις ιδιότητες του πολυμερούς. Σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_g παρατηρείται απότομη αύξηση της ακαμψίας του άμορφου πολυμερούς. Επίσης μερικές ιδιότητες όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής υφίστανται απότομη αλλαγή ενώ άλλες όπως ο όγκος, η ενθαλπία, η εντροπία αλλάζουν βαθμιαία. Για τους παραπάνω λόγους, θα φαινόταν λογικό, η διεργασία αυτή να θεωρηθεί μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι ακριβές. Έτσι η υαλώδης μετάβαση είναι μία φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης.

Η υαλώδης μετάβαση μπορεί επίσης να χαρακτηριστεί ως κινητικό φαινόμενο, διότι κατά την ψύξη του υγρού, όπου λαμβάνει χώρα η υπέρψυξη του (supercooled liquid) και κατόπιν μετάβασή του στην υαλώδη φάση, οι πολυμερικές αλυσίδες αδρανοποιούνται και τελικά 'παγώνουν' σε μία άτακτη δομή. Αυτό συμβαίνει διότι η πολυπλοκότητα των μορίων και ο μεγάλος ρυθμός ψύξης δεν επιτρέπουν στα μόρια να διευθετηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να επέλθει η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs, δηλαδή η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η διπλή μορφή της υαλώδους μετάπτωσης (θερμοδυναμικό-κινητικό φαινόμενο) οδήγησε στην ανάπτυξη διαφορετικών θεωριών για την περιγραφή του φαινομένου. Υπάρχουν οι *θεωρίες των κανονικών τρόπων*, όπου τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων θεωρούνται σκληρά στοιχεία που μπορούν να κινούνται με διάφορους τρόπους και σε συνδυασμό με τα γειτονικά τους να δημιουργούν ένα συνολικό μηχανισμό διάχυσης των μακρομορίων (χαρακτηριστικό της κινητικής της ελαστικής κατάστασης).

Άλλες είναι οι *θεωρίες ελεύθερου όγκου*, σύμφωνα με τις οποίες μέσα στον όγκο του πολυμερούς παρεμβάλλονται κενοί χώροι, μέσα στους οποίους μπορούν να μετατοπίζονται τμήματα των μακρομορίων, επιτυγχάνοντας έτσι την αυτοδιάχυσή τους. Ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς είναι δηλαδή ο χώρος ανάμεσα στις μακροαλυσίδες που μπορεί να ανακατανέμεται, χωρίς μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του πολυμερούς, προς την κατεύθυνση της αποκατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δεν είναι σταθερή για κάθε πολυμερές, αλλά μεταβάλλεται συναρτησίως όλων εκείνων των παραγόντων που επηρεάζουν την περιστολή της κινητικότητας των τμημάτων αλύσου οριακού μεγέθους (της τάξεως των 50 ατόμων άνθρακα). Η ευκαμψία των αλυσίδων, οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις καθώς η φύση και ο όγκος των πλευρικών ομάδων των μονομερών, επηρεάζουν το σημείο υαλώδους μετάπτωσης.

Η ύπαρξη ελεύθερου όγκου μεταξύ των αλυσίδων διευκολύνει την κίνηση των τμημάτων τους και κατά συνέπεια υποβιβάζει την T_g . Μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μπορεί ακόμη να επιφέρει η αύξηση της δυσκαμψίας των αλυσίδων και η εισαγωγή των διαλυτών και των πλαστικοποιητών. Αντίστοιχα η αύξηση της T_g μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ογκωδών πλευρικών ομάδων, στα πολικά πλευρικά άτομα ή στους διπλούς δεσμούς και τις αρωματικές ομάδες των αλυσίδων που έχουν την τάση να προκαλούν ακαμψία στο μοριακό σκελετό [16].

Στην περίπτωση **ανάμειξης πολυμερών** που είναι συμβατά (δηλαδή που έχουν την ικανότητα ανάπτυξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων) και άρα αναμείξιμα, που το καθένα ξεχωριστά χαρακτηρίζεται από τη δική του T_g , παρατηρείται πειραματικώς ότι το μείγμα έχει μία τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αναμειξιμότητα των πολυμερών καθορίζεται θερμοδυναμικά από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Πιο συγκεκριμένα, η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης ΔG_m εξασφαλίζει την αναμειξιμότητα των πολυμερών.

Για μίγματα αναμειξιμων πολυμερών έχουν προταθεί κάποιες εμπειρικές εξισώσεις, που περιγράφουν τη μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης

του μίγματος, ως συνάρτηση της κατά βάρους περιεκτικότητας w και της T_g , του κάθε πολυμερούς [16].

Αναφέρονται οι πιο χαρακτηριστικές εξισώσεις:

$$\text{Αθροιστικός κανόνας: } T_g = w_1 \cdot T_{g1} + w_2 \cdot T_{g2} \quad (\text{Σχέση 2.2 a})$$

$$\text{Εξίσωση Fox: } \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{Σχέση 2.2 b})$$

$$\text{Εξίσωση Gordon-Taylor: } T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} \quad (k: \text{φαινομενική παράμετρος}) \quad (\text{Σχέση 2.2 c})$$

$$\text{Εξίσωση Couchman: } \ln T_g = \frac{w_1 \cdot \ln T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot \ln T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} \quad (k: \text{φαινομενική παράμετρος}) \quad (\text{Σχέση 2.2 d})$$

$$\text{Εξίσωση Kwei: } T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} + q \cdot w_1 \cdot w_2 \quad (q: \text{παράμετρος αλληλεπίδρασης})$$

(Σχέση 2.2 e)

2.3 Εισαγωγή στα πολυμερικά νανοσύνθετα

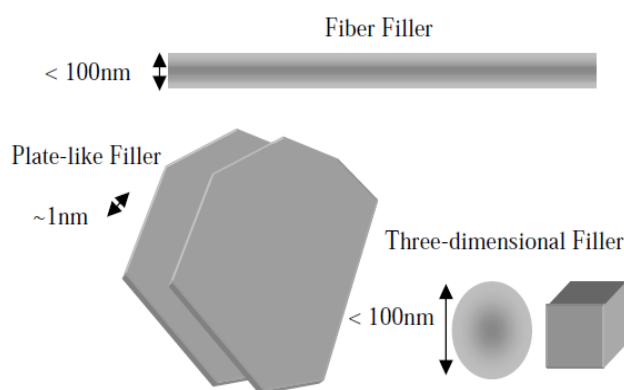
Τα πολυμερικά σύνθετα αποτελούν μια σημαντική κατηγορία εμπορικών υλικών που βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές. Υλικά με συνεργιστικές ιδιότητες επιλέγονται για την δημιουργία συνθέτων με τις επιθυμητές ανάλογα με την εφαρμογή ιδιότητες. Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, η βελτίωση των ιδιοτήτων των συνθέτων, με τα παραδοσιακά μέσα ενίσχυσης σε κλίμακα μικρομέτρων, έχουν φτάσει στον μέγιστο δυνατό βαθμό. Η περαιτέρω βελτίωση δεν είναι δυνατή σε αυτήν την κλίμακα εξαιτίας του συγκερασμού των ιδιοτήτων. Η δυσκαμψία ανταλλάσσεται με την αντοχή, ή η αντοχή αποκτάται σε βάρος της οπτικής διαύγειας. Επιπλέον, μακροσκοπικά ελαττώματα που οφείλονται στην δημιουργία περιοχών υψηλού ή χαμηλού κλάσματος όγκου του εγκλείσματος συχνά οδηγούν σε αστοχία. Ευκαιρία για την βελτιστοποίηση των συνθέτων με μέσο ενίσχυσης σε επίπεδο μικροκλίμακας, αποτελεί η δημιουργία συνθέτων με μέσο ενίσχυσης σε επίπεδο νανοκλίμακας, στα οποία έστω και μια από τις διαστάσεις του εγκλείσματος είναι μικρότερη των 100 nm [17].

Μελετώντας τα νανοσύνθετα, γεννάται το εξής ερώτημα: γιατί τα μέσα ενίσχυσης σε επίπεδο νανοκλίμακας προσφέρουν τόσο μοναδικές ιδιότητες στα σύνθετα που δημιουργούν, σε σχέση με τα πληρωτικά υλικά μικροκλίμακας. Η περισσότερη εμφανής διαφορά είναι εκείνη του μεγέθους. Τα μικρών διαστάσεων νανοσωματίδια δεν σκεδάζουν σημαντικά το φως και έτσι είναι δυνατή η δημιουργία συνθέτων με ενισχυμένες ηλεκτρικές ή μηχανικές ιδιότητες που διατηρούν όμως την οπτική τους διαύγεια. Ακόμη το μικρό μέγεθος των σωματιδίων συνεπάγεται την

αποφυγή συγκέντρωσης τάσεων και ως εκ τούτου δεν επηρεάζεται η ελατότητα του πολυμερούς. Η ίδια αντίληψη ισχύει και για την ηλεκτρική αντοχή των νανοσυνθέτων. Το μικρό μέγεθος των νανοϋλικών πληρώσεως μπορεί ακόμη να οδηγήσει σε μοναδικές ιδιότητες των ίδιων των σωματιδίων.

Πέραν της επιρροής του μεγέθους των σωματιδίων του μέσου ενίσχυσης στις ιδιότητες του συνθέτου, οι νανοδιαστάσεις των μέσων ενίσχυσης οδηγούν σε εξαιρετικά σημαντική αύξηση της διεπιφάνειας. Η διεπιφάνεια ελέγχει το βαθμό της ανάπτυξης των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στο μέσο ενίσχυσης και στην πολυμερική μήτρα και έτσι μπορούν να καθοριστούν οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Ως εκ τούτου, η μεγαλύτερη ενδεχομένως πρόκληση στην δημιουργία πολυμερικών νανοσυνθέτων είναι η γνώση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας. Όπως ορίζεται στα παραδοσιακά σύνθετα, την διεπιφανειακή περιοχή συνιστά η περιοχή εκείνη του συνθέτου που ξεκινά στο σημείο όπου οι ιδιότητες του εγκλείσματος διαφοροποιούνται από εκείνες του συνόλου του και τελειώνει στο σημείο της μήτρας στο οποίο οι ιδιότητες ταυτίζονται με εκείνες της μάζας του πολυμερούς. Η συγκεκριμένη περιοχή, της οποίας το πάχος κυμαίνεται μεταξύ 2 και 50 nm, μπορεί να χαρακτηρίζεται από διαφορετική χημεία, διαφορετική κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και διαφορετική κρυσταλλικότητα [17].

Η γεωμετρία του εγκλείσματος ποικίλει. Ο συνήθης διαχωρισμός γίνεται σε τρεις κατηγορίες: σε σχήμα ίνας ή σωλήνα, σε σχήμα δίσκου ή τρισδιάστατα νανοσωματίδια.



Σχήμα 2.4: Μέσα ενίσχυσης νανοκλίμακας [17].

Οι κυριότερες κατηγορίες μέσων ενίσχυσης σε νανοκλίμακα είναι [16]:

- *Αιθάλη και Πυριτία.* Χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε ελαστομερή. Αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές των 20-200 σωματιδίων.
- *Κεραμικά νανοσωματίδια* με τεχνικές Sol-Gel (Πυριτία, Αλούμινα, Τιτανία, Ζιρκονία). Με την μέθοδο αυτή τα κεραμικά σωματίδια ενσωματώνονται επί τόπου στην πολυμερική μήτρα.

- *Φυλλόμορφοι πηλοί.* Είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά και αποτελούνται από φύλλα πάχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα Na^+ στα διάκενά τους. Χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά αφού τροποποιηθούν, ώστε οι στοιβάδες να διαχωριστούν σε μεμονωμένα στρώματα. Οι φυλλόμορφοι πηλοί συμβάλλουν, λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης επιφάνειας, στην βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού.
- *Νανοσωλήνες άνθρακα.* Είναι σωλήνες διαμέτρου της τάξης του nm και μήκους 3-50 μm . Εφαρμόζονται υπό μορφή εγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες, διότι παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- *Φουλερένια και POSS.* Το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που σχηματίζουν μία σφαιρική δομή (διαμέτρου μερικών νανομέτρων), ενώ το POSS έχει μορφή κύβου με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχα σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής.

2.4 Το νερό στα πολυμερή

Το νερό είναι μία χημική ένωση, ιδιαίτερα σημαντική τόσο για την έμβια όσο και για την άβια ύλη, η οποία αποτελείται από ένα πολύ μικρό σε όγκο και μάζα μόριο. Οι ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό εκτεταμένων δικτύων δεσμών υδρογόνου οι οποίοι σπάνε και ξανασχηματίζονται ασταμάτητα.

Παρόλο που η διαδικασία απορόφησης νερού γίνεται με διαφορετικούς τρόπους, όλα τα πολυμερή απορροφούν νερό, σε μεγάλες ή μικρές ποσότητες. Η προσρόφηση νερού ευνοείται από τον μικρό όγκο του μορίου του, που επιτρέπει την εισαγωγή του σε πολύ μικρές κοιλότητες οι οποίες υπάρχουν εξαρχής στη δομή των πολυμερών. Η διάχυση του νερού μέσα σε ένα πολυμερικό υλικό επηρεάζεται από την μικροδομή του πολυμερούς, την πολικότητα των τμημάτων του, την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας, το πυκνό πακετάρισμα των αλυσίδων, την ευκαμνία που παρουσιάζουν τα μακρομόρια, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, την πυκνότητα σταυροδεσμών, τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αλυσίδες και το βαθμό διακλάδωσης του πολυμερούς [18,19].

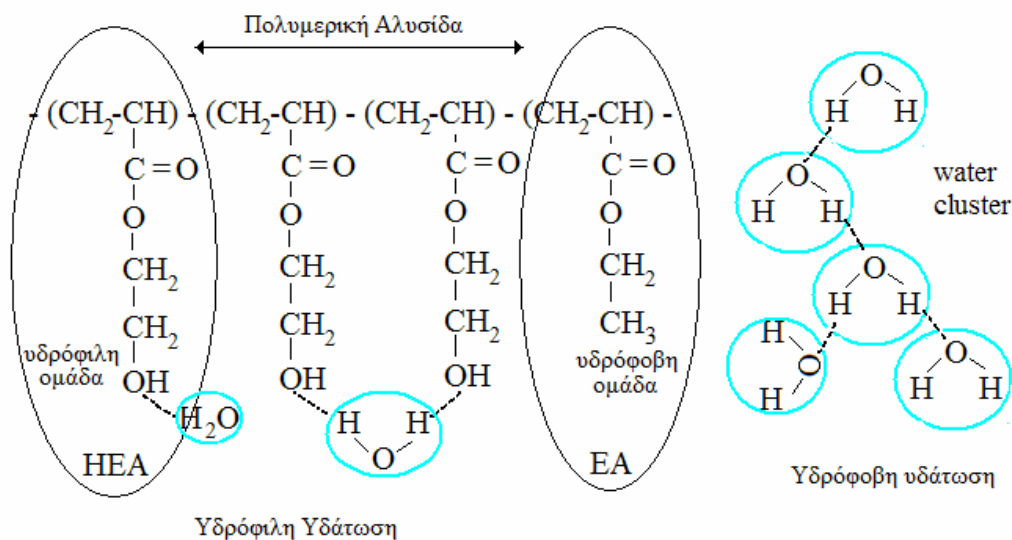
2.4.1 Η οργάνωση νερού μέσα στα πολυμερή

Οι πολικές ομάδες που βρίσκονται σε ένα μακρομόριο αποτελούν τις θέσεις δέσμευσης του νερού. Επομένως είναι προφανές ότι όσο περισσότερες πολικές ομάδες έχει ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να απορροφά νερό. Παρόλα αυτά, οι μεταβολές που επιφέρει η υδάτωση δεν εξαρτώνται μόνο από τη συγκέντρωση του απορροφημένου νερού αλλά και από τον τρόπο που τα μόρια αυτά

οργανώνονται μέσα στο πολυμερές. Τα μόρια του νερού μπορούν να σχηματίζουν αφενός δεσμούς υδρογόνου με τις πολικές ομάδες των μακρομορίων, αφετέρου με άλλα μόρια νερού. Έτσι διακρίνονται δύο τύποι υδάτωσης των πολυμερών, η υδρόφιλη και η υδρόφοβη.

- *Υδρόφιλη υδάτωση* χαρακτηρίζεται η υδάτωση κατά την οποία τα μόρια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με κάποια πολική ομάδα της αλυσίδας του πολυμερούς, ενώ,
- *Υδρόφοβη υδάτωση* χαρακτηρίζεται η περίπτωση όπου είτε απουσιάζουν οι πολικές ομάδες, είτε έχουν καταληφθεί ήδη από μόρια νερού, οδηγώντας σε ανάπτυξη δεσμών ανάμεσα στα μόρια του πολυμερούς. Τα μόρια του νερού, μη μπορώντας να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το πολυμερές, αναδιατάσσονται και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα γειτονικά μόρια νερού [18].

Οι αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταβάλλουν την κινητικότητα του συστήματος. Γενικά η κινητικότητα των μορίων νερού κυμαίνεται μεταξύ δύο οριακών καταστάσεων: αυτής των δέσμιων μορίων, που συγκρατούνται ισχυρά από το πολυμερές, και αυτής των ελεύθερων μορίων, τα οποία δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον του πολυμερούς και έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα, όπως και στο νερό όγκου [2].



Σχήμα 2.5: Υδρόφιλη και υδρόφοβη υδάτωση συμπολυμερούς $P(HEA-co-EA)$ [16].

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού ανάμεσα σε αυτές τις καταστάσεις διαφοροποιούνται. Οι Higuchi et al. [20] πρότειναν ότι το νερό που προσροφάται από ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε τρεις φάσεις: (i) μη-κρυσταλλώσιμο δεσμευμένο νερό (non-freezable bound water), (ii) κρυσταλλώσιμο δεσμευμένο νερό (freezable bound water) και (iii) ελεύθερο νερό (free water). Το μη κρυσταλλώσιμο δεσμευμένο νερό που προσροφάται από τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνεται ακόμη και όταν το υλικό ψυχθεί στους -100°C . Το κρυσταλλώσιμο νερό κρυσταλλώνεται σε

θερμοκρασία χαμηλότερη των 0°C, ενώ το ελεύθερο νερό κρυσταλλώνεται ακριβώς στους 0 °C. Αυτή η ανορθόδοξη συμπεριφορά του νερού στα πολυμερικά υλικά μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της τριχοειδούς συμπύκνωσης, της συγκράτησης συσσωματωμάτων νερού από τις πολυμερικές αλυσίδες, ή τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού με τις πολικές ομάδες του υδρόφιλου πολυμερούς είτε απευθείας είτε μέσω άλλων μορίων νερού [20].

Το νερό που εισάγεται μέσα σε ένα πολυμερές δρα ως *πλαστικοποιητής*, δηλαδή ως ένα μέσο το οποίο αυξάνει την ευλυγισία των μακρομορίων καθιστώντας τα περισσότερο εύπλαστα. Οι μακροσκοπικές αυτές μεταβολές οφείλονται στο γεγονός ότι ένας πλαστικοποιητής μπορεί να μειώσει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, την κρυσταλλικότητα ή την θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς [2].

Το φαινόμενο της πλαστικοποίησης λόγω υδάτωσης μπορεί να εξηγηθεί στηριζόμενοι στις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται με την εισαγωγή του νερού. Η ικανότητα του νερού να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με συγκεκριμένες ομάδες του πολυμερούς, συνεπάγεται την απομάκρυνση των αλυσίδων καθώς οι προϋπάρχοντες φυσικοί δεσμοί διασπώνται, αυξάνοντας έτσι την ευκινησία των μακρομορίων. Παράλληλα, τα μόρια του νερού έχουν μικρότερο μοριακό βάρος από το πολυμερές, μειώνοντας κατ' επέκταση το μέσο μοριακό βάρος του συστήματος και αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο, διευκολύνοντας τις κινήσεις των αλυσίδων στο χώρο [18].

2.4.2 Πολυμερικές υδροπηκτές

Οι πολυμερικές υδροπηκτές είναι υδρόφιλα διασταυρωμένα πολυμερή τα οποία απορροφούν και να συγκρατούν μεγάλες ποσότητες νερού, όταν βρεθούν σε ένα υδατικό περιβάλλον, διατηρώντας ταυτόχρονα τη ακεραιότητά τους [18].

Για την διερεύνηση της επίδρασης του νερού στις υδροπηκτές, μπορούν να ακολουθηθούν δύο διαφορετικές προσεγγίσεις. Η πρώτη βασίζεται στην ταξινόμηση του προσροφημένου από το πολυμερές νερού, σε διαφορετικές κατηγορίες. Τα μόρια του νερού μπορούν, αναλόγως την πειραματική τεχνική που χρησιμοποιείται, να ταξινομηθούν σε κρυσταλλώσιμο και μη-κρυσταλλώσιμο νερό, ευκίνητο, δυσκίνητο και συσσωματώματα νερού, ελεύθερο και δεσμευμένο νερό. Οι ιδιότητες του νερού διαφέρουν ανάλογα την κατηγορία του νερού, καθώς καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-νερού, από τον γεωμετρικό περιορισμό του νερού μέσα στους πόρους των υδροπηκτωμάτων και από την επίδραση του νερού στις ιδιότητες της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας. Αντίθετα στην δεύτερη προσέγγιση δεν χρησιμοποιείται η έννοια της ταξινόμησης του νερού σε κατηγορίες. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται, επεξεργάζονται και εξηγούνται με βάση τα διαγράμματα φάσεων και των μηχανισμών χημικής ανταλλαγής ανάμεσα στα πρωτόνια του νερού και σε εκείνα των υδροξυλίων των πολυμερικών αλυσίδων [21].

Κύριοι εκπρόσωποι της οικογένειας των υδροπηκτών είναι οι πολυεστέρες του ακρυλικού και μεθακρυλικού οξέως (poly(hydroxyethyl acrylate – PHEA και

poly(hydroxyethyl methacrylate) – PHEMA). Τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν τοξικότητα και είναι βιοσυμβατά και για τους λόγους αυτούς βρίσκουν ποικίλες βιοιατρικές εφαρμογές.

Η παρουσία υγρασίας μέσα σε μία πολυμερική υδροπηκτική, διευκολύνει την διέλευση του οξυγόνου διαμέσου των μεμβρανών που παρασκευάζονται από τέτοια υλικά, καθιστώντας τα κατάλληλα για εφαρμογές όπως είναι οι φακοί επαφής. Επιπλέον χρειάζεται να επιτευχθούν ιδιότητες όπως είναι οι καλές μηχανικές αντοχές, η οπτική διαύγεια, η χημική και η θερμική σταθερότητα και η βιοσυμβατότητα.

Οι υδροπηκτές μπορούν ακόμη να χρησιμοποιηθούν ως συστήματα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, όπου η φαρμακευτική ουσία εισάγεται σε ένα ξηρό υαλώδες πολυμερές, το οποίο μετά την έκθεσή του στο νερό διογκώνεται και επιτρέπει την διάχυση από τα ενεργά τμήματα κατά τρόπο που ελέγχονται από το ρυθμό διάχυσης του νερού και σε μικρότερο βαθμό, από την μοριακή κινητικότητα [22].

2.5 Αλληλεπίδραση ηλεκτρικού πεδίου και ύλης

Η αλληλεπίδραση της ύλης με το ηλεκτρικό πεδίο αφορά τα φορτία που βρίσκονται στο εσωτερικό ενός υλικού. Τα φορτία αυτά μπορεί να είναι ελεύθερα, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να μετατοπισθεί σημαντικά, σε όλο τον όγκο του υλικού δίνοντας έτσι ένα ηλεκτρικό ρεύμα αγωγιμότητας. Τα ελεύθερα φορτία που διανύουν μεγάλες αποστάσεις μέσα στο υλικό, μπορούν να δώσουν πληροφορίες για την μορφολογία του.

Σε αντίθετη περίπτωση όταν δηλαδή τα φορτία είναι δέσμια και τους επιτρέπονται μόνο μικρές σχετικές μεταξύν του κινήσεις, το αποτέλεσμα είναι η ανομοιομορφία της πυκνότητας φορτίου, δηλαδή η εμφάνιση πόλωσης στο υλικό. Τα υλικά αυτά καλούνται ως διηλεκτρικά ή μονωτές καθώς σε αυτά οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να κινηθούν μόνο στην κλίμακα χώρου των ενδοατομικών αποστάσεων. Ένας μονωτής ενώ επιτρέπει την 'διέλευση' του ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον όγκο του, εντούτοις δεν επιτρέπει την έλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, εφόσον δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι φορείς (δηλαδή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια). Στα υλικά αυτά όμως, είναι δυνατή η επίτευξη της μεταβολής της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας, μέσω της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είτε θα προσανατολίσει προς μία κατεύθυνση τα υπάρχοντα μόνιμα δίπολα του υλικού είτε θα επάγει νέα [23,24,25].

2.5.1 Πόλωση

Με τον όρο ηλεκτρικό δίπολο εννοούμε ένα σύστημα που αποτελείται από δύο ίσα και αντίθετα σημειακά φορτία (+ q , - q) που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d . Η

ηλεκτρική διπολική ροπή (p), αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό μέγεθος ενός διπόλου και δίνεται από την σχέση:

$$\vec{p} = q \cdot \vec{d} \quad (\text{Σχέση 2.3})$$

Η διπολική ροπή είναι ένα διάνυσμα που κατευθύνεται από το αρνητικό στο θετικό φορτίο. Με την παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, ασκείται σε κάθε ηλεκτρικό δίπολο μια δύναμη με κατεύθυνση τέτοια ώστε να αναγκάσει το ηλεκτρικό δίπολο να προσανατολισθεί σύμφωνα με το εφαρμοζόμενο πεδίο. Η διαδικασία ευθυγράμμισης ονομάζεται *πόλωση*.

Η ικανότητα κίνησης δεν είναι ίδια για όλα τα δίπολα, παρόλα αυτά η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού, ανά μονάδα όγκου, δίνεται από το διανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών.

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i \quad (\text{Σχέση 2.4})$$

2.5.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Η πόλωση προκύπτει από την ανομοιογένεια της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου στο χώρο. Σε ένα στερεό υλικό, υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση μπορεί να αναπτυχθεί με τους εξής μηχανισμούς [25]:

- *Επαγόμενα δίπολα*: Τα δίπολα αυτά δημιουργούνται από το ηλεκτρικό πεδίο και υφίστανται μόνο όσο διαρκεί η επίδρασή του. Τα επαγόμενα δίπολα είναι δύο ειδών, τα ηλεκτρονικά και τα ιοντικά.
 - *Ηλεκτρονιακή πόλωση*: είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και από την ισχύ των ελκτικών δυνάμεων των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα.
 - *Ιοντική πόλωση*: οφείλεται στην μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στην μετατόπιση ιόντων διαφορετικής ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ τους.
- *Μόνιμα δίπολα*: Τα δίπολα αυτά υπάρχουν λόγω της ανακατανομής φορτίου πάνω στο μόριο. Χωρίς την ύπαρξη προνομιάς θέσης αναμένεται να είναι κατανεμημένα στατιστικά στο χώρο, οπότε και οι διπολικές τους ροπές θα δίνουν άθροισμα 0. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, αναμένεται να προσανατολισθούν μερικώς με αυτό.
- *Πόλωση φορτίου χώρου-διεπιφανειών*: Πρόκειται στην πραγματικότητα για επαγόμενα δίπολα αλλά λόγω των βασικών διαφορών τους με τα ιοντικά και ηλεκτρονιακά, κατατάσσονται σε ξεχωριστή κατηγορία. Οι ελεύθεροι φορείς φορτίου που μπορούν να κινούνται ελεύθερα στο χώρο του υλικού υπό την επίδραση πεδίου, μπορούν να παγιδευτούν στις διεπιφάνειες με διαφορετική αγωγιμότητα και ως εκ τούτου να δημιουργήσουν μεγάλα, τόσο σε μέγεθος όσο και σε διπολική ροπή, δίπολα.
 - *Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars*: Η παγίδευση γίνεται σε διεπιφάνειες εξαιτίας της ανομοιογένειας του υλικού. Τέτοιες περιοχές

ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή διαχωριστικές επιφάνειες των δύο φάσεων. Η μελέτη του μηχανισμού αυτού μπορεί, παράλληλα με την μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, να δώσει πληροφορίες για την μορφολογία του υλικού.

- *Πόλωση ηλεκτροδίων*: Οι φορείς φορτίου παγιδεύονται στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή του πεδίου. Η πόλωση αυτή δεν δίνει πληροφορίες και αποτελεί πρόβλημα στην διηλεκτρική φασματοσκοπία.

2.5.3 Η ύλη σε συνεχές και σε εναλλασσόμενο πεδίο

Για τη μελέτη της απόκρισης της ύλης στην εφαρμογή συνεχούς ηλεκτρικού πεδίου (DC) θεωρείται ότι το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \vec{E}_0 που εφαρμόζεται, είναι στατικό. Το πεδίο που δημιουργείται τότε μέσα στο υλικό είναι τότε:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}' \quad (\text{Σχέση 2.5})$$

όπου \vec{E}' είναι το πεδίο που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού.

Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο, η επαγόμενη πόλωση του υλικού θα είναι:

$$\vec{P} = \chi_s \vec{E}' \quad (\text{Σχέση 2.6})$$

όπου χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα.

Η ηλεκτρική μετατόπιση D δίνεται από τις σχέσεις:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} \quad (\text{Σχέση 2.7})$$

και

$$\vec{P} = \epsilon_0 (-1) \vec{E} \quad (\text{Σχέση 2.8})$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και

ϵ_s η σχετική διηλεκτρική σταθερά.

Αν στο υλικό εφαρμοσθεί συνεχές ηλεκτρικό πεδίο τότε πολώνεται κατά την εισαγωγή του στο πεδίο και η πόλωσή του παραμένει αμετάβλητη. Στην περίπτωση αυτή το πεδίο μεταβάλλεται με το χρόνο και γενικά η πόλωση θα πρέπει να το ακολουθεί. Δεν είναι όμως δυνατό να το ακολουθεί ακαριαία καθώς ο προσανατολισμός των διπόλων και η μετακίνηση των φορτίων απαιτεί την μεσολάβηση ενός χρονικού διαστήματος μέχρι το σύστημα να ισορροπήσει. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από τον μηχανισμό κίνησης, τη μοριακή δομή και την θερμοκρασία. Επομένως, η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση και συνεπώς συνοδεύεται με απώλεια ενέργειας.

Σε μιγαδική μορφή το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\vec{E}^*(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Σχέση 2.9})$$

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

$$\vec{D}^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \Rightarrow \vec{D}^*(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (\text{Σχέση 2.10})$$

όπου η διαφορά φάσης δ εκφράζει την αδράνεια της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού ως προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Τότε η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση θα είναι, της μορφής:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (\text{Σχέση 2.11})$$

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

Μπορεί τώρα να ορισθεί το μέγεθος $\varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$ ως το πηλίκο της ενέργειας που δαπανάται ανά κύκλο, και γίνεται θερμότητα, προς την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό. Το μέγεθος αυτό ονομάζεται *εφαπτομένη απωλειών* $\tan\delta$ και υπολογίζεται βάση του τύπου:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{Σχέση 2.12})$$

2.5.4 Συστήματα με ένα μόνο χρόνο αποκατάστασης, Εξισώσεις Debye

Όταν έχουμε ένα υλικό σε εναλλασσόμενο πεδίο, τότε η πιο απλή υπόθεση που μπορεί να γίνει για την μεταβολή της πόλωσης με το χρόνο είναι η σχέση [23]:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (\text{Σχέση 2.13})$$

όπου P_s είναι η πόλωση κόρου ή της κατάστασης ισορροπίας και

τ είναι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται ώστε να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής κόρου, έπειτα από την απότομη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου.

Η παραπάνω σχέση εκφράζει ότι η πόλωση τείνει στην τιμή ισορροπίας P_s με ρυθμό ανάλογο της απόστασης από την ισορροπία.

Στην περίπτωση αυτή θεωρούνται οι παρακάτω παραδοχές:

- i) Το προς μελέτη υλικό είναι *ομογενές και ισότροπο*, δηλαδή τα μεγέθη ε και χ είναι βαθμωτά.
- ii) Το διηλεκτρικό είναι *γραμμικό*, οπότε ισχύει η αρχή της υπέρθεσης και
- iii) Υπάρχει *μόνο ένας μηχανισμός αποκατάστασης*, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης (τ). Για να συμβαίνει αυτό πρέπει να υπάρχουν μόνο ενός είδους δίπολα, που βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραδοχές αυτές προκύπτει, μέσω θεωρητικών υπολογισμών, ότι η διηλεκτρική σταθερά παίρνει την μορφή:

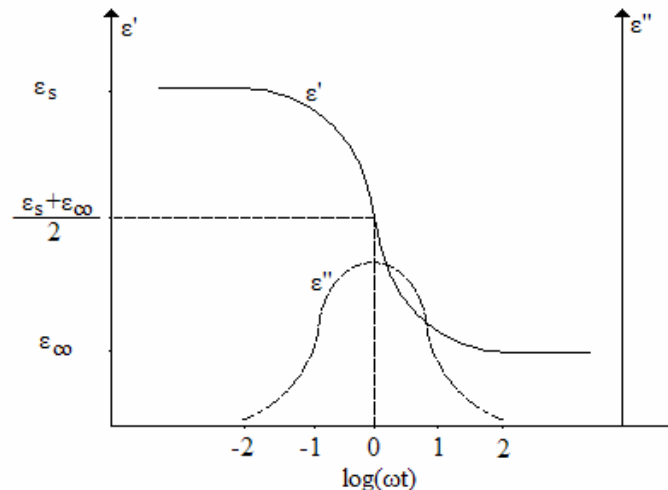
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_0} \quad (\text{Σχέση 2.14})$$

όπου ϵ_∞ η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ μεγάλες συχνότητες δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση.

Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος προκύπτουν οι εξισώσεις Debye

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

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (\text{Σχέση 2.16})$$



Σχήμα 2.6: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για ένα μηχανισμό Debye [23].

Μελετώντας το παραπάνω σχήμα παρατηρείται μια κορυφή για το ϵ'' το μέγιστο της οποίας βρίσκεται στην συχνότητα $\omega_{max} = 1/\tau\alpha$, όπου

$$\epsilon''(\omega_{max}) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \quad \text{και} \quad \epsilon'(\omega_{max}) = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \quad (\text{Σχέση 2.17})$$

οπότε από την τιμή μέγιστου μπορεί να υπολογίζεται ο χρόνος αποκατάστασης κάθε μηχανισμού.

Παρατηρείται ακόμα ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του ϵ' , το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_{max} δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση. Η πτώση αυτή ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση ή απώλεια διηλεκτρικής σταθεράς. Έτσι σε μικρές συχνότητες είναι $\epsilon' = \epsilon_s$, ενώ σε μεγάλες συχνότητες είναι $\epsilon' = \epsilon_\infty$.

Οι δύο διηλεκτρικές σταθερές ϵ' και ϵ'' δεν είναι ανεξάρτητες, αλλά συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Kramers-Kronig [16], σύμφωνα με τις οποίες :

$$\epsilon'(f) - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \epsilon''(u)}{u^2 - f^2} du \quad \text{και} \quad \epsilon''(f) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(u) - \epsilon_\infty}{u^2 - f^2} du \quad (\text{Σχέση 2.18})$$

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, δηλαδή στα άκρα της ζώνης απορρόφησης, καλείται *ισχύς του μηχανισμού*

αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο (dielectric strength) και είναι ίσο με εμβαδό της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του ϵ'' , σύμφωνα με την εξίσωση:

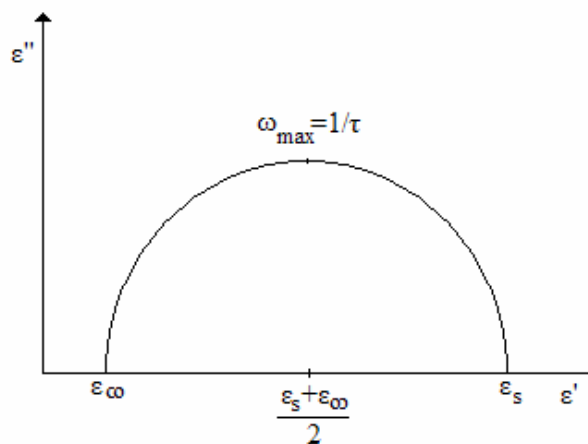
$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (\text{Σχέση 2.19})$$

Αν απαλειφθεί από τις εξισώσεις Debye ο παράγοντας $\omega\tau$, προκύπτει η εξίσωση:

$$\left(\epsilon'(\omega) - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon''(\omega))^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (\text{Σχέση 2.20})$$

που παριστάνει κύκλο στο επίπεδο (ϵ', ϵ'') με κέντρο $(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0)$ και ακτίνα $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ και είναι γνωστό ως διάγραμμα Cole-Cole.

Στα συστήματα η θεωρία Debye επιβεβαιώνεται, τα διαγράμματα Cole-Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα ϵ' , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα Cole-Cole [16].

2.5.5 Συστήματα με κατανομή χρόνων αποκατάστασης, εμπειρικές εξισώσεις

Στην πράξη λίγα υλικά συμπεριφέρονται σύμφωνα με τις εξισώσεις Debye, αλλά συνήθως οι κορυφές που προκύπτουν πειραματικά για τους μηχανισμούς είναι περισσότερο πλατιές και ενδεχομένως ασύμμετρες [23]. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί, αν θεωρήσουμε ότι ο μηχανισμός δεν έχει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης αλλά περιγράφεται από μία κατανομή χρόνων αποκατάστασης.

Για να περιγραφούν τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Μερικές από τις οποίες αναφέρονται παρακάτω:

- Εξίσωση Cole-Cole (C-C)

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-a}} \quad (\text{Σχέση 2.21})$$

όπου τ_0 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και a μία παράμετρος με τιμές $0 \leq a < 1$.

Για $\alpha=0$, η σχέση είναι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται από τη γωνία $\alpha\pi/2$. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης είναι συμμετρική γύρω από την τ_0 .

- Εξίσωση Cole-Davidson (C-D)

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

όπου β είναι μία παράμετρος με τιμές $0 \leq \beta \leq 1$.

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

- Εξίσωση Havriliak-Negami (H-N)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (\text{Σχέση 2.23})$$

όπου $0 \leq \alpha < 1$ και $0 < (1-\alpha)\beta \leq 1$.

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

2.5.6 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση και μάλιστα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της θερμοκρασίας ενός υλικού, συνεπάγεται αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων του, με αποτέλεσμα να διευκολύνεται ο προσανατολισμός τους με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Δύο είναι οι παρατηρούμενες σχέσεις του χρόνου αποκατάστασης με την θερμοκρασία [16,23,24]:

- Η σχέση Arrhenius

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (\text{Σχέση 2.24})$$

όπου E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού,

τ_0 : προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_a και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας και

k : η σταθερά του Boltzmann.

- Η σχέση Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH)

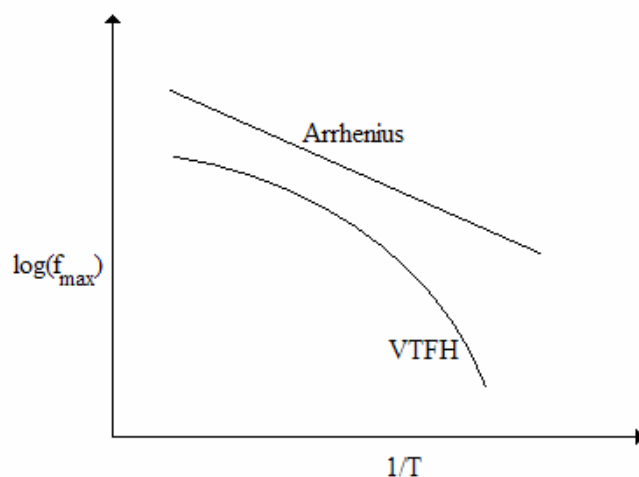
$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad (\text{Σχέση 2.25})$$

όπου B : μία φαινομενολογική παράμετρος

T_0 : η θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται.

Οι παραπάνω παράμετροι, όπως και ο προεκθετικός παράγοντας τ_0 είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας. Η σχέση *VTFH* χαρακτηρίζει μηχανισμούς, που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά.

Συνήθως τα πειραματικά αποτελέσματα, της εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται σε διαγράμματα του $\log(f_{max})$ συναρτήσει του $1/T$, όπου f_{max} είναι το $1/2\pi\tau$. Στα λεγόμενα διαγράμματα Arrhenius οι δύο εξισώσεις παριστάνονται γραφικά όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα Arrhenius [23].

2.5.7 Αγωγιμότητα

Στην διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon^*(\omega)$ εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης, συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, που εμφανίζονται στο υλικό λόγω μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα (όταν πρόκειται για αγωγιμότητα συνεχούς, *dc* αγωγιμότητα) συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο $\sigma_0/\epsilon_0\omega$. Η αγωγιμότητα σ_0 ονομάζεται και *dc* αγωγιμότητα και σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά της μηδενίζεται [23].

Στην πράξη ο τύπος που χρησιμοποιείται για την συνεισφορά της αγωγιμότητας στο ϵ'' έχει την γενική μορφή $\sigma_0/\epsilon_0\omega^s$ με $0 < s \leq 1$.

Επομένως η διηλεκτρική σταθερά ϵ'' γράφεται:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{\mu}(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (\text{Σχέση 2.26})$$

όπου $\epsilon''_{\mu}(\omega)$ η συνεισφορά από μηχανισμούς πόλωσης.

Σε κάθε υλικό, τα φορτία μπορούν διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

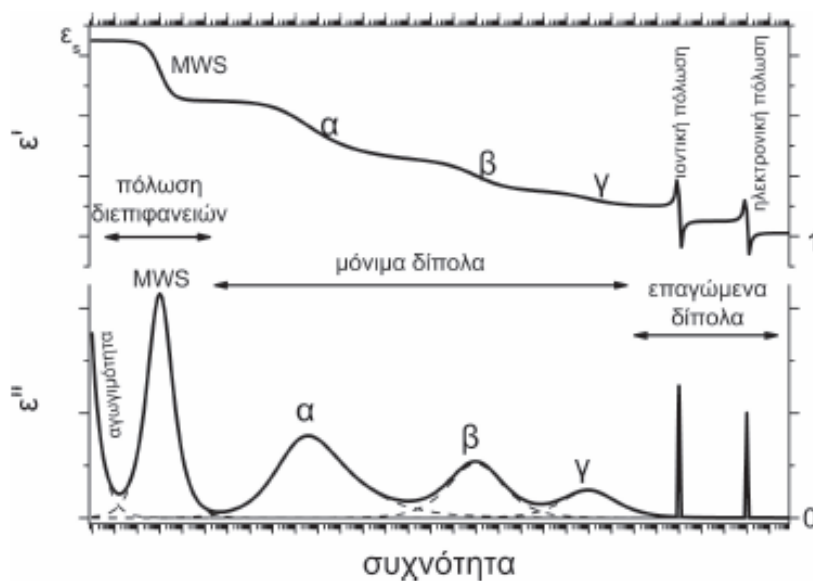
- Τα ελεύθερα φορτία, που μπορούν να κινηθούν μακροσκοπικά κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς (σ_{dc}).

- Τα ημιελεύθερα φορτία που η κίνησή τους στην δημιουργία πόλωσης και σε στατιστικές ($\omega=0$) ή ημιστατιστικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην αγωγιμότητα συνεχούς.
- Τα δέσμια φορτία που συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού.

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά την διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται έτσι μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

2.5.8 Διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων

Λαμβάνοντας υπόψη όσα αναφέρθηκαν παραπάνω συμπεραίνεται ότι η συνολική συμπεριφορά του υλικού εξαρτάται από τα είδη των διπόλων και των ελεύθερων φορέων που φέρει. Στην διηλεκτρική σταθερά συνεισφέρουν όλα τα είδη των διπόλων, το φαινόμενο όμως θα εκδηλώνεται από μια ορισμένη συχνότητα και κάτω. Οι συνεισφορές αυτές ονομάζονται μηχανισμοί. Ο μηχανισμός που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση καλείται κύριος μηχανισμός α , ενώ οι υπόλοιποι μηχανισμοί που αντιστοιχούν σε κινήσεις μικρών διπόλων, τοπικού χαρακτήρα, ονομάζονται με γράμματα του ελληνικού αλφαβήτου με σειρά φθίνοντος χρόνου αποκατάστασης. Σε πολύ υψηλές συχνότητες συναντώνται οι συνεισφορές των επαγόμενων διπόλων. Σε μικρότερες κατά κανόνα συχνότητες από τους διπολικούς μηχανισμούς εμφανίζεται ο μηχανισμός Maxwell Wagner Sillars (MWS) που σχετίζεται με την παγίδευση φορέων στις διεπιφανειακές περιοχές διαφορετικής αγωγιμότητας σε ετερογενή υλικά. Σε ακόμη χαμηλότερες συχνότητες κυριαρχεί η κίνηση φορέων αγωγιμότητας.



Σχήμα 2.9: Αναπαράσταση της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης ενός υλικού στο πεδίο της συχνότητας [25].

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την μοριακή κινητική με αποτέλεσμα την μείωση των χρόνων αποκατάστασης και την αύξηση της συχνότητας στις οποίες εμφανίζονται οι μηχανισμοί. Ο βαθμός της αύξησης αυτής εξαρτάται από την ενέργεια ενεργοποίησης (όταν αφορά τοπικούς μηχανισμούς) ή από τις κινητικές παραμέτρους της εξίσωσης VTF (στην περίπτωση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης). Επομένως η μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων σε διάφορες θερμοκρασίες συμβάλλει στην παρακολούθηση της μοριακής κινητικής ενός υλικού, όσο αυτή εκδηλώνεται μέσω των φορτίων που αλληλεπιδρούν με το ηλεκτρικό πεδίο [25].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Ισόθερμη υδάτωση – ESI

3.1.1 Μέθοδος

Με την μέθοδο της ισόθερμης υδάτωσης (Equilibrium Sorption Isotherms, ESI) μελετάται η υδροφιλικότητα ενός υλικού σε διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας. Η μέθοδος στηρίζεται στην καταγραφή ενός μεγέθους, (όπως η κατά βάρος συγκέντρωση, η κατ' όγκο συγκέντρωση ή ο αριθμός γραμμομορίων) που εκφράζει την ποσότητα του απορροφημένου νερού σε κάποιο υλικό ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης των ατμών του νερού που περιβάλλουν το υλικό, δηλαδή της σχετικής υγρασίας (relative humidity- RH) ή ενεργότητας του νερού [18,26].

Η κατά βάρος υδάτωση ενός υλικού μπορεί να υπολογιστεί με βάση την σχέση:

$$h = \frac{m_{water}}{m_{dry}} \quad (\text{Σχέση 3.1})$$

όπου m_{dry} είναι η μάζα του ξηρού δοκιμίου και m_{water} η μάζα του απορροφημένου νερού που υπολογίζεται αν από τη μάζα του υδατωμένου υλικού αφαιρεθεί η m_{dry} .

Τα μοντέλα ισόθερμης υδάτωσης που έχουν προταθεί προβλέπουν την ποσότητα του νερού που απορροφάται από τα υλικά για συγκεκριμένη σχετική πίεση ατμών λαμβάνοντας υπόψη συχνά και μοντέλα δομής του υλικού. Δεν υπάρχει κάποιο μοντέλο που να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα για όλες τις τιμές σχετικής υγρασίας, ούτε σαφώς και για όλα τα υλικά.

Η πιο απλή σχέση που έχει προταθεί για τις καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης, και που ισχύει για πολλά πολυμερή σε χαμηλές τιμές RH , είναι ο νόμος του Henry, σύμφωνα με τον οποίο η ποσότητα του νερού που απορροφάται είναι ανάλογη της τάσης των ατμών του νερού.

$$h = k_D \cdot a \quad (\text{Σχέση 3.2})$$

όπου k_D είναι μια σταθερά και

a η μερική πίεση των ατμών του νερού ($a = P/P_0$), με P συμβολίζεται η πίεση των ατμών του νερού.

Η καμπύλη υδάτωσης που προκύπτει είναι μια ευθεία γραμμή. Στο νόμο του Henry περιλαμβάνει την παραδοχή σύμφωνα με την οποία η διασπορά των μορίων του νερού στο πολυμερές είναι ομογενής.

Σε μεγάλες υδατώσεις $a > 0,5$ τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, απόκλιση από την γραμμικότητα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων του νερού και του πολυμερούς, αλλά και μεταξύ των μορίων του νερού.

Στο μοντέλο Flory-Huggins η υδάτωση θεωρείται μια τυχαία ανάμειξη πολυμερούς και νερού. Στο μοντέλο αυτό λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία

συσσωματωμάτων νερού (μη τυχαία ανάμιξη). Ακόμη έχουν προταθεί τα μοντέλα των Zimm και Lunberg που ασχολούνται με την δημιουργία συσσωματωμάτων νερού κατά την υδάτωση για μεγάλες τιμές του a .

Έτσι, ο νόμος του Henry παίρνει συχνά την μορφή:

$$\frac{1}{h_H} = \frac{k_1}{a} \quad (\text{Σχέση 3.3})$$

όπου h_H είναι η υδάτωση που ακολουθεί το νόμο του Henry.

Η καμπύλη της σχέσης αυτής είναι όμως γραμμική και για τα πειραματικά δεδομένα που δεν ακολουθούν την σχέση 3.2. Τα πειραματικά δεδομένα τότε περιγράφονται από την εμπειρική εξίσωση:

$$\frac{1}{h} = \frac{k_1}{a} - k_2 \quad (\text{Σχέση 3.4})$$

όπου ο όρος k_2 μεταβάλλεται ανάλογα με το ρυθμό υδάτωσης και είναι αυτός που διαφοροποιεί τις σχέσεις 3.3 και 3.4.

Ορίζεται ακόμη, ως βοηθητικό μέγεθος, ο αριθμός Ne , που είναι ένα μέτρο των επιπλέον μορίων νερού που απορροφά το πολυμερές, σε μεγάλες τιμές σχετικής υγρασίας, και υπολογίζεται ως εξής:

$$Ne = \frac{h}{h_H} = \frac{k_1}{k_1 - k_2 a} = 1 + k_2 h \quad (\text{Σχέση 3.5})$$

Ο αριθμός Ne εκφράζει την απόκλιση της απορροφημένης ποσότητας νερού λόγω μη τυχαίας ανάμιξης του πολυμερούς και του νερού.

Η απόκλιση από την γραμμικότητα για μεγάλες τιμές των μερικών πιέσεων των ατμών αλλά και η διαφορά κλίσης της καμπύλης ισόθερμης υδάτωσης σε χαμηλή τάση ατμών μπορεί να εξηγηθεί από την σχέση *BET*. Το μοντέλο αυτό ανήκει σε εκείνα που θεωρούν θέσεις υδάτωσης στο πολυμερές, όπου συνδέονται τα πρώτα μόρια νερού που απορροφούνται. Τα επόμενα μόρια νερού συνδέονται με τα ήδη υπάρχοντα, σχηματίζοντας διάφορα επίπεδα, με θερμοδυναμικές παραμέτρους για αυτά ίδιες με αυτές του νερού σε υγρή κατάσταση, αλλά διαφορετικές με εκείνες που ισχύουν στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης. Μια έκφραση της εξίσωσης που προκύπτει περιγράφεται από την σχέση 3.6:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{Ca}{(1-a)(1-a+Ca)} \quad (\text{Σχέση 3.6})$$

όπου n είναι ο αριθμός των μορίων του νερού που απορροφούνται ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα,

n_m ο αριθμός των θέσεων απορρόφησης ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα πολυμερούς (εκφράζει της θέσεις πρωτογενούς υδάτωσης) και

C μία σταθερά που εκφράζει το λόγο των σταθερών σύνδεσης των μορίων νερού σε πρωτογενή υδάτωση προς αυτές που συνδέονται με τα μόρια νερού που έχουν τα χαρακτηριστικά νερού σε υγρή κατάσταση.

Πρακτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων υδάτωσης εκφράζονται καλύτερα μέσω της σχέσης Guggenheim-Anderson-de Boer (*GAB*), η οποία απορρέει από την σχέση *BET*. Σύμφωνα με την *GAB*:

$$h(a) = h_m \frac{c \cdot f \cdot a}{(1-fa)[1+(c-1)fa]} \quad (\text{Σχέση 3.7})$$

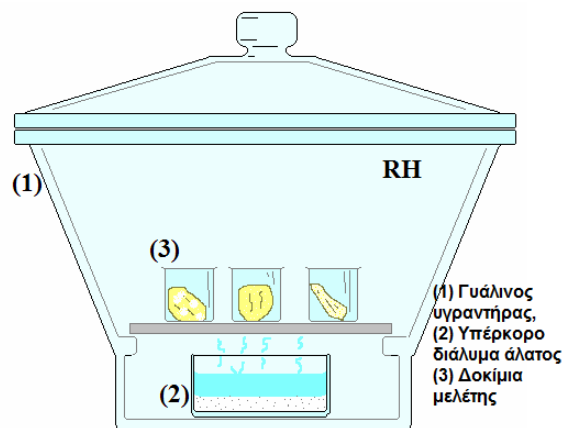
όπου h_m είναι η υδάτωση πρώτου επιπέδου και

f είναι η σταθερά που εκφράζει την αναλογία των χημικών δυναμικών των μορίων νερού στο δεύτερο και τα διαδοχικά επίπεδα υδάτωσης (ημιδέσμιο νερό) προς αυτό των υπολοίπων μορίων νερού (συσσωματώματα).

Η εξίσωση περιγράφει καλώς συστήματα σχετικής υγρασίας έως και 98%.

3.1.2 Πειραματική διάταξη

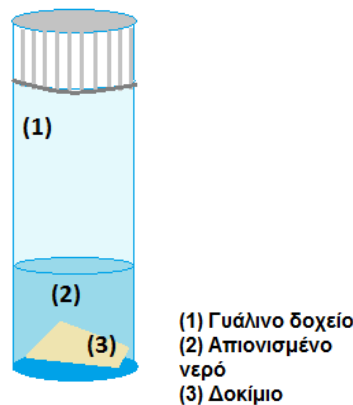
Η μεταβολή της υδάτωσης επιτυγχάνεται με τοποθέτηση των υλικών σε ξηραντήρες με ελεγχόμενη σχετική υγρασία, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η σχετική υγρασία στους ξηραντήρες καθορίζεται με την παρουσία συγκεκριμένων υδατικών διαλυμάτων αλάτων.



Σχήμα 3.1: Πειραματική διάταξη ESI.

3.2 Εμβάπτιση σε νερό – Immersion

Τα υλικά παραμένουν μέσα σε απιονισμένο νερό και κατόπιν υπολογίζεται το ποσοστό του προσροφημένου νερού σύμφωνα με την σχέση (3.1). Τα μοντέλα που προτάθηκαν παραπάνω δεν ισχύουν σε αυτήν την περίπτωση καθώς αναφέρονται στην μέθοδο ισορροπίας σε υδρατμούς.



Σχήμα 3.2: Διάταξη πειραμάτων immersion.

3.3 Μέθοδος ισόθερμης ρόφησης και εκρόφησης νερού (DSI-DDI)-Πειράματα διάχυσης νερού

3.3.1 Μέθοδος

Το μόριο του νερού είναι μικρότερο σε σχέση με τις επαναλαμβανόμενες μονάδες των περισσοτέρων πολυμερών. Έτσι κατά την επαφή νερού με πολυμερικά υλικά η ανάμειξή τους γίνεται με μηχανισμούς διάχυσης του νερού και όχι με μεταφορά μάζας από το ένα συστατικό στο άλλο. Για την κίνηση των μορίων του νερού από την μια θέση στην άλλη μέσα στο πολυμερές αρκούν οι τοπικές κινήσεις μίας ή δύο επαναλαμβανόμενων μονάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Οι περισσότεροι ερευνητές που ασχολούνται με την προσρόφηση ή την εκρόφηση νερού από τα πολυμερή, εξετάζουν το φαινόμενο ως μια διαδικασία διάχυσης που περιγράφεται από τους νόμους του Fick, με σταθερό τον συντελεστή διάχυσης [18,26]. Ο συντελεστής διάχυσης D , υπολογίζεται για τον προσδιορισμό της κινητικότητας του νερού μέσα σε ένα πολυμερές.

Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Fick για διάχυση σε μία διάσταση ισχύει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (\text{Σχέση 3.8})$$

όπου c είναι η συγκέντρωση του νερού μέσα στο πολυμερές,

x είναι η απόσταση και

t είναι ο χρόνος.

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης του Fick, με βάση την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης D , είναι η εξής:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{l^2}} \quad (\text{Σχέση 3.9})$$

όπου $(\Delta m)_t$ είναι η μεταβολή της μάζας του νερού (αύξηση ή μείωση) σε χρόνο t ,

$(\Delta m)_\infty$ η αντίστοιχη οριακή τιμή (αντιστοίχως μέγιστη ή ελάχιστη) στην ισορροπία και

l είναι το πάχος του δοκιμίου.

Η χρήση της παραπάνω σχέσης γίνεται ακολουθώντας ορισμένες παραδοχές:

- 1) η διάχυση πραγματοποιείται προς μια διεύθυνση διαμέσου μίας επιφάνειας,
- 2) το πάχος του δοκιμίου είναι σταθερό, κατά τη διαδικασία διάχυσης του νερού.

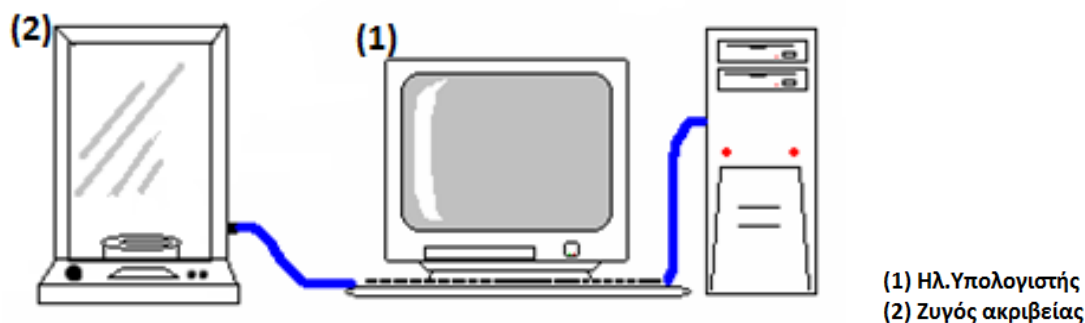
Από το ευθύγραμμο τμήμα της γραφικής παράστασης της μεταβολής του λόγου $(\Delta m)_t / (\Delta m)_\infty$ με την ποσότητα \sqrt{t}/l προκύπτει ότι η κλίση α ισούται με:

$$\alpha = \frac{4\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad \text{οπότε} \quad D = \frac{\alpha^2 \pi}{16} \quad (\text{Σχέση 3.10})$$

Παρόλο που ο υπολογισμός αυτό εμπεριέχει σφάλμα, καθώς προέρχεται από την εκτίμηση της κλίσης μιας ευθείας, εντούτοις τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά.

3.3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει έναν υπολογιστή, συνδεδεμένο με ένα ζυγό ακριβείας Metter Toledo με ακρίβεια 10^{-5} g. Στον ζυγό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, αφήνονται τα δοκίμια από την ξηρή κατάσταση και από την πλήρη υδάτωση, ώστε να ισορροπήσουν μέχρι την υγρασία περιβάλλοντος. Έτσι καταγράφονται οι τιμές που αντιστοιχούν στην ρόφηση και την εκρόφηση του νερού μέσα στο υλικό και υπολογίζονται οι συντελεστές διάχυσης.



Σχήμα 3.3: Διάταξη για την ισόθερμη ρόφηση και εκρόφηση νερού.

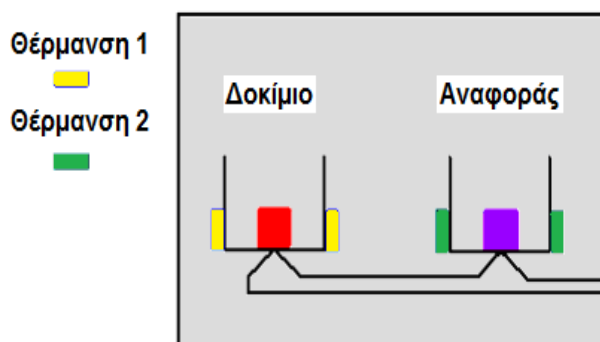
3.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

3.4.1 Μέθοδος

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) ανήκει στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης στις οποίες μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Κατά την ανάλυση με διαφορική θερμιδομετρική σάρωσης το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και το θερμικό περιεχόμενο που απαιτείται για να κρατηθούν το δείγμα και η αναφορά στην ίδια θερμοκρασία. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων [23,27].

Η διάταξη DSC ‘σαρώνει’ μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται και ψύχεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου (ή άλλου αδρανούς αερίου) και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο και σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς

μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμοκού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καμινιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Τα δύο καμινίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καμινίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καμινίδιο αναφοράς [27].



Σχήμα 3.4: Θερμοζυγοί της συσκευής DSC.

Σε ένα πείραμα DSC μετράται ακριβώς το πόσο περισσότερη θερμότητα q/t απαιτεί ο υποδοχέας που περιέχει το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που παίρνουμε από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς την θερμοκρασία. Στη συνέχεια, μπορεί να υπολογιστεί το ποσό θερμότητας, που απορροφάται από το δείγμα, αφού πρώτα οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή. Έτσι μπορούν να προκύψουν οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στο μέγιστο ρυθμό κρυστάλλωσης και τήξης καθώς και οι ενθαλπίες κατά την εκδήλωση του κάθε φαινομένου. Αν είναι γνωστή και η τιμή της μεταβολής της ενθαλπίας, ΔH_m , του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, τότε μπορεί υπολογισθεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς, με βάση την σχέση:

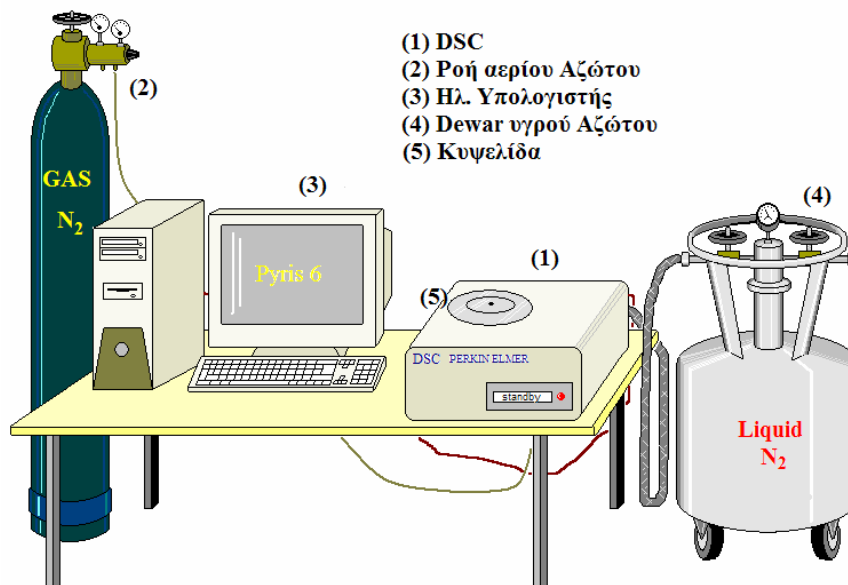
$$x_c = \frac{\Delta H_{m, polymer}}{\Delta H_{m, 100\% crystal}} \quad (\text{Σχέση 3.11})$$

Μια σημαντική, για τα πολυμερή, πληροφορία που προκύπτει μέσω της DSC ανάλυσης, είναι ο προσδιορισμός της περιοχής υαλώδους μετάβασης. Η υαλώδης μετάβαση είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος, μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας, C_p . Η μεταβολή (σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας ΔC_p . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔC_p .

3.4.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη, του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, αποτελείται από:

- i. Τη συσκευή Pyris 6 DSC, της εταιρίας Perkin Elmer. Αυτή περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου (Cr-10%, Ni-90%) και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια $\pm 2\%$. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι -120 έως 450 °C και η μέγιστη θερμική ισχύς, που δύναται να παρέχει, είναι ± 250 mW.
- ii. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (Pyris Software for Windows), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- iii. Παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου. Αυτές χρησιμοποιούνται για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμίων.



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη DCS.

3.5 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC)

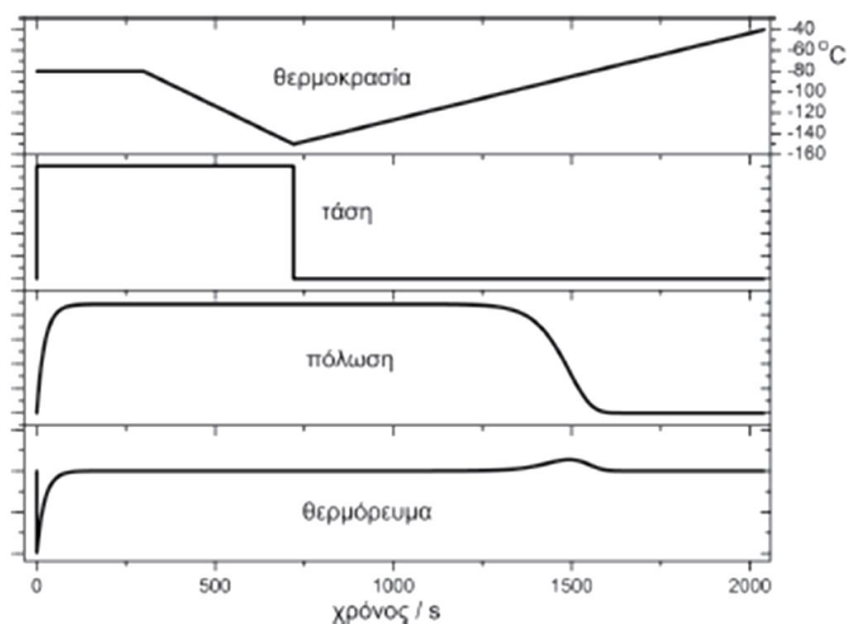
3.5.1 Μέθοδος

Η τεχνική των θερμικώς διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) ανήκει στις διηλεκτρικές μεθόδους ανάλυσης που σε συνδυασμό με την διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου βοηθά στον πληρέστερο χαρακτηρισμό ενός υλικού [23,25,26].

Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής συγκαταλέγεται καταρχάς η μεγάλη διακριτική ικανότητα που παρουσιάζει, λόγω του ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι

της τάξης των mHz, δηλαδή συχνότητα που επιτυγχάνεται δύσκολα στις συμβατικές τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου. Ένα επιπλέον σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι η διέγερση με το ηλεκτρικό πεδίο συμβαίνει σε διαφορετική χρονική περίοδο από την καταγραφή της απόκρισης μέσω του θερμορεύματος αποπόλωσης. Έτσι δεν επηρεάζεται, θεωρητικά, από τα φαινόμενα ωμικής αγωγιμότητας, τα οποία αποτελούν συνηθισμένο πρόβλημα στις μεθόδους εναλλασσόμενου πεδίου.

Το υλικό τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και θερμαίνεται ή ψύχεται σε μια θερμοκρασία που επιλέγεται έτσι ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των μηχανισμών που μελετώνται να είναι της τάξης των λεπτών ή μικρότερος. Τότε εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των μερικών kV/mm για χρόνο πόλωσης t_p πολύ μεγαλύτερο από τον χρόνο αποκατάστασης των μηχανισμών. Στην συνέχεια, και ενώ η εφαρμογή του πεδίου παραμένει, ο πυκνωτής ψύχεται με σταθερό ρυθμό σε μια θερμοκρασία αρκετά χαμηλή ώστε οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων να είναι μεγαλύτεροι από την κλίμακα χρόνου του πειράματος. Τότε το πεδίο αφαιρείται, αφήνοντας την πόλωση πρακτικά παγωμένη. Ακολουθεί η βραχυκύκλωση του πυκνωτή μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου και κατόπιν θέρμανση με ένα σταθερό ρυθμό b .



Σχήμα 3.6: Πείραμα TSDC όπως προέκυψε από προσομοίωση σε υπολογιστή για έναν μηχανισμό τύπου Arrhenius με ενέργεια ενεργοποίησης $0,58eV$ και προεκθετικό παράγοντα $10^{13}Hz$ με θερμοκρασία πόλωσης $-80^{\circ}C$ [25].

Με την προσφορά θερμότητας οι χρόνοι αποκατάστασης των διπόλων μειώνονται. Όταν ο χρόνος αποκατάστασης γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, το υλικό ξεκινά να αποπολώνεται, σταδιακά. Η αποπόλωση έχει σαν αποτέλεσμα να απελευθερώνονται από τους οπλισμούς του πυκνωτή τα φορτία που είχαν αναπτυχθεί, για την εξισορρόπηση της πόλωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα.

Η καταγραφή των άμεσων πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται με ένα διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, που ονομάζεται θερμόγραμμα αποπόλωσης. Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αντιστοιχούν δηλαδή σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Για έναν μηχανισμό με απλό χρόνο αποκατάστασης (δηλαδή για μηχανισμούς τύπου Debye) η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την σχέση:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \cdot \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (\text{Σχέση 3.12})$$

όπου $\tau(T)$ η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.

Ακόμη οι κορυφές του θερμορεύματος που αντιστοιχούν σε μηχανισμό τύπου Arrhenius, θα έχουν μέγιστο στην θερμοκρασία:

$$T_m = \sqrt{\frac{bE_{act}}{k\tau(T_m)}} \quad (\text{Σχέση 3.13})$$

ενώ αυτές που αντιστοιχούν σε μηχανισμό τύπου VTF έχουν μέγιστο στην θερμοκρασία:

$$T_m = T_0 + \sqrt{\frac{bB}{k\tau(T_m)}} \quad (\text{Σχέση 3.14})$$

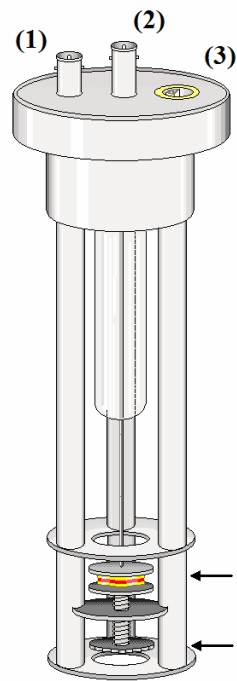
Από αυτές τις εξισώσεις μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος αποκατάστασης στην θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής. Η αντίστοιχη συχνότητα ονομάζεται ισοδύναμη συχνότητα του TSDC και αντιστοιχεί στην συχνότητα εκείνη που το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασία της κορυφής. Για τυπικές τιμές των παραμέτρων της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης των μηχανισμών και των παραμέτρων του πειράματος, προκύπτει ότι ο χρόνος αυτός είναι της τάξης των 100 s και η ισοδύναμη συχνότητα $f = 2\pi/\tau \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ [28].

3.5.2 Πειραματική διάταξη

Οι μετρήσεις με την τεχνική TSDC πραγματοποιήθηκαν στην αντίστοιχη διάταξη του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, Ε.Μ.Π.

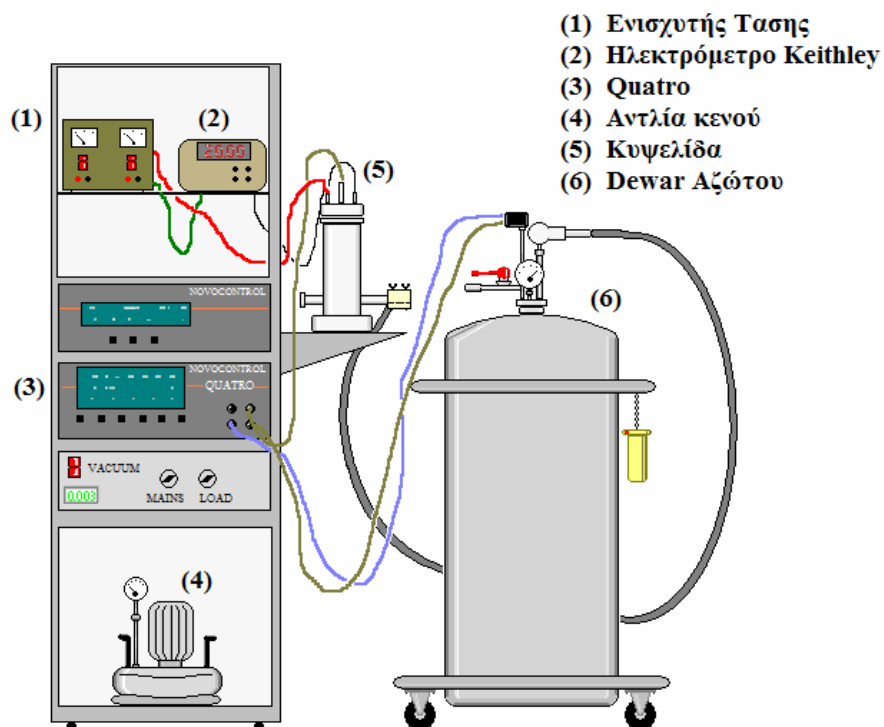
Η διάταξη περιλαμβάνει:

- i. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (οπλισμών).
- ii. Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεόμενο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
- iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol.
- iv. Dewar υγρού αζώτου.
- v. Αντλία κενού.



- (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης
- (2) Θέση ηλεκτρομέτρου
- (3) Υποδοχή θερμοζεύγους, για τον έλεγχο της θερμοκρασίας
- (4) θέση τοποθέτησης δοκιμίου
- (5) κοχλίας σύσφιξης.

Σχήμα 3.7: Κυψελίδα TSDC.



- (1) Ενισχυτής Τάσης
- (2) Ηλεκτρόμετρο Keithley
- (3) Quattro
- (4) Αντλία κενού
- (5) Κυψελίδα
- (6) Dewar Αζώτου

Σχήμα 3.8: Πειραματική διάταξη TSDC.

3.6 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου

3.6.1 Μέθοδος

Στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 1-10 MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας ένα πυκνωτή, στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα. Σε άλλο κανάλι της διάταξης καταγράφεται ταυτόχρονα το ρεύμα στο κύκλωμα και μετράται το πλάτος αυτού και η διαφορά φάσης του με την τάση [23,25,26].

Όταν εφαρμοστεί στον πυκνωτή μια εναλλασσόμενη τάση $V^*(\omega)$ και αυτός διαρρέεται από ρεύμα έντασης $I^*(\omega)$, τότε η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση $Z^*(\omega)$ ορίζεται από την σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{Σχέση 3.15})$$

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

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

$$V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)] \quad (\text{Σχέση 3.16})$$

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

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) \cdot V^*(\omega, t) \quad (\text{Σχέση 3.17})$$

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

Γενικά το ρεύμα $I^*(\omega, t)$ που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα δίνεται από την σχέση:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (\text{Σχέση 3.18})$$

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

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (\text{Σχέση 3.19})$$

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

$$\tan\delta = \frac{\text{Im } C^*}{\text{Re } C^*} \quad (\text{Σχέση 3.20})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση θα ισούται:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (\text{Σχέση 3.21})$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει:

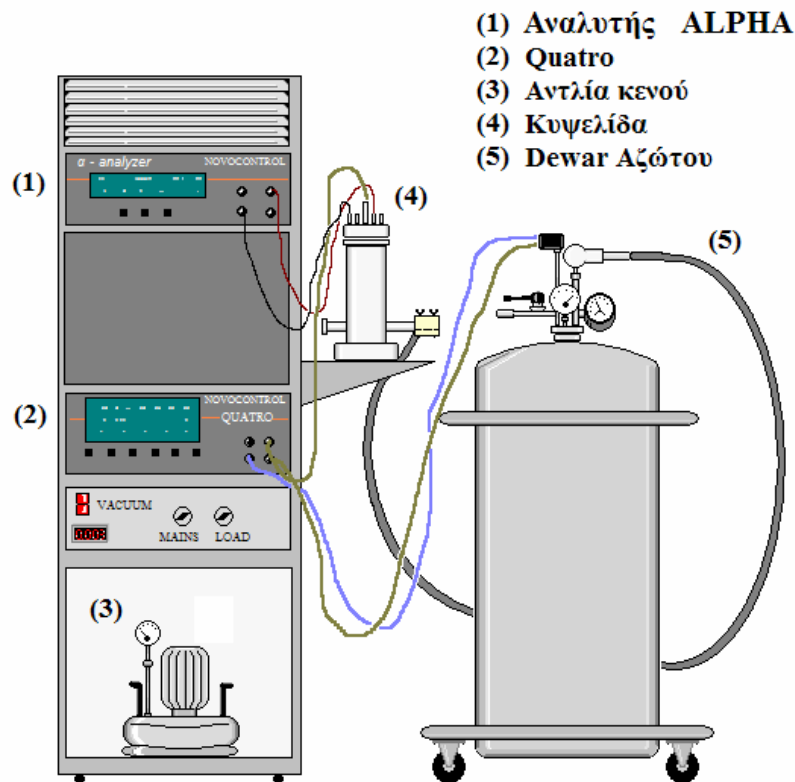
$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_0.$$

(Σχέση 3.22)

3.6.2 Πειραματική διάταξη

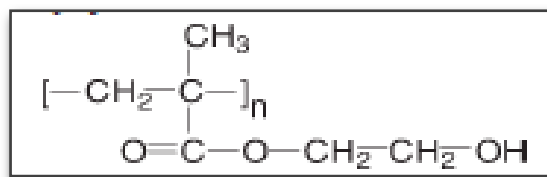
Η πειραματική διάταξη DRS του εργαστηρίου (Σχήμα 3.9) περιλαμβάνει:

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



Σχήμα 3.9: Πειραματική διάταξη DRS.

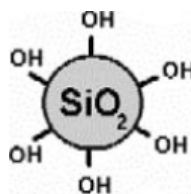
μετασκληρύνθηκαν για 2 ώρες στους 100 °C και έπειτα παρέμειναν για 36 ώρες στους 80°C και σε πίεση ίση με 10⁻⁵ Pa.



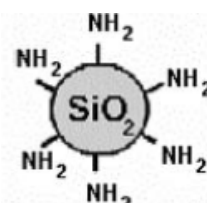
Τα νανοσωματίδια πυριτίας τύπου A-300 (καθαρότητας 99,87%, που προμηθεύτηκαν από πιλοτική μονάδα του Ινστιτούτου Επιφανειακής Χημείας στο Kalush της Ουκρανίας) θερμάνθηκαν, προτού χρησιμοποιηθούν, στους 450 °C για 4 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθούν τα υπολείμματα HCl, καθώς και άλλων προσροφημένων ενώσεων. Η διάμετρος των σωματιδίων ποικίλει μεταξύ 6 και 15 nm, όπως υπολογίστηκε από τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης και εκρόφησης αζώτου.

Όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια πυριτίας με διαφορετική επιφανειακή τροποποίηση, πιο συγκεκριμένα:

- i) Χωρίς ειδική τροποποίηση της επιφάνειάς τους, δηλαδή στην αρχική μορφή με τις ομάδες σιλανόλης (-OH επικάλυψη)

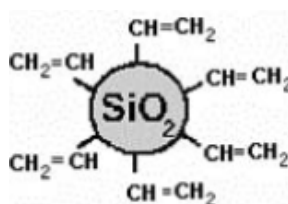


- ii) Τροποποιημένα με ομάδες 3-αμινοπροπυλομεθυλοπυριτίου (3-aminopropylmethylsilyl groups) (-NH₂ επικάλυψη).



- iii) Τροποποιημένα με ομάδες 3-μεθακρυλοπροπυλοπυριτίου (3-methacrylopropylsilyl) (-CH=CH₂ επικάλυψη).

Στο εξής θα αναφέρεται ως τροποποίηση K₂.



4.2 Μελετούμενα υλικά-Κωδικοποίηση ονομάτων

Προέκυψαν τελικά οκτώ δοκίμια προς μελέτη τα οποία παρατίθενται στον πίνακα 4.1. Με σκοπό τη διευκόλυνση, στην παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων, σε διαγράμματα και πίνακες, και εξαιτίας του μεγάλου αριθμού δοκιμίων καθώς και του μήκους των αντιστοιχών ονομάτων, τα ονόματα των δοκιμίων έχουν κωδικοποιηθεί όπως φαίνεται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 4.1: Δοκίμια μελέτης με τις αντίστοιχες κωδικές ονομασίες.

ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ		
1	PU	PU
2	PU 83% - PHEMA 17%	PPneat
3	PU 83% - PHEMA 17% + 0,25% SiO₂	PP025S
4	PU 83% - PHEMA 17% + 3,0% SiO₂	PP300S
5	PU 83% - PHEMA 17% + 0,25% SiO₂+CH=CH₂	PP025K
6	PU 83% - PHEMA 17% + 3,0% SiO₂+CH=CH₂	PP300K
7	PU 83% - PHEMA 17% + 0,25% SiO₂+NH₂	PP025N
8	PU 83% - PHEMA 17% + 3,0% SiO₂+NH₂	PP300N

Τα πάχη των δοκιμίων κυμαίνονται από 0,40 έως 0,70 mm. Υπόψη ελήφθη το γεγονός ότι η παρουσία διαφορετικά τροποποιημένων επικαλύψεων της επιφάνειας της πυριτίας οδηγεί σε επιλεκτική ομοιοπολική σύνδεση μεταξύ της μήτρας και των νανοσωματιδίων, καθώς και σε διαφορετικές διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Η ιδέα αυτή βασίστηκε στο γεγονός ότι οι υψηλής δραστηριότητας ισοκυανικές ομάδες της προσθήκης του τριμεθυλικού προπανίου και του δισοκυανικού τολουενίου, μπορούν να αντιδράσουν με τις ομάδες σιλανόλης και τις αμινομάδες της επιφάνειας της πυριτίας κατά την διαδικασία σύνθεσης του δικτύου της πολυουρεθάνης, ενώ οι αιθυλενικές ομάδες της επιφάνειας της πυριτίας συμμετέχουν στην αντίδραση συμπολυμερισμού με το μεθακρυλικό υδροξυαιθύλιο (HEMA). Ταυτόχρονα, τέτοια ζεύγη όπως τα PHEMA/αμίνη, PHEMA/σιλανόλη ή PU/αιθυλενικές ομάδες δύναται να σχηματίσουν μόνο δεσμούς υδρογόνου στις διεπιφάνειές τους [29].

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Ισόθερμη υδάτωση-ESI

Η μέθοδος της ισόθερμης υδάτωσης πραγματοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό του νερού που προσροφούν τα IPNs PU-PHEMA και η αμιγής πολυουρεθάνη σε διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας (relative humidity-*RH* 0.02, 0.09, 0.19, 0.33, 0.43, 0.54, 0.64, 0.75, 0.85, 0.95 και 0.98) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν διαδοχικά σε υγραντήρα, με συγκεκριμένη υγρασία, όπου και παρέμεναν για επτά ημέρες τουλάχιστον ώστε, πριν ζυγιστούν, να έχουν ισορροπήσει.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι συγκεκριμένες συνθήκες σχετικής υγρασίας, παρασκευάστηκαν διαλύματα αλάτων, σύμφωνα με πίνακα που προκύπτει από την βιβλιογραφία [30], για θερμοκρασία περίπου τους 25 °C. Τα διαλύματα αυτά τοποθετήθηκαν μαζί με τα δοκίμια μέσα στους υγραντήρες. Στον παρακάτω πίνακα είναι καταγεγραμμένα τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5.1: Άλατα που χρησιμοποιήθηκαν για την επίτευξη συγκεκριμένης σχετικής υγρασίας, σε θερμοκρασία 25°C [30].

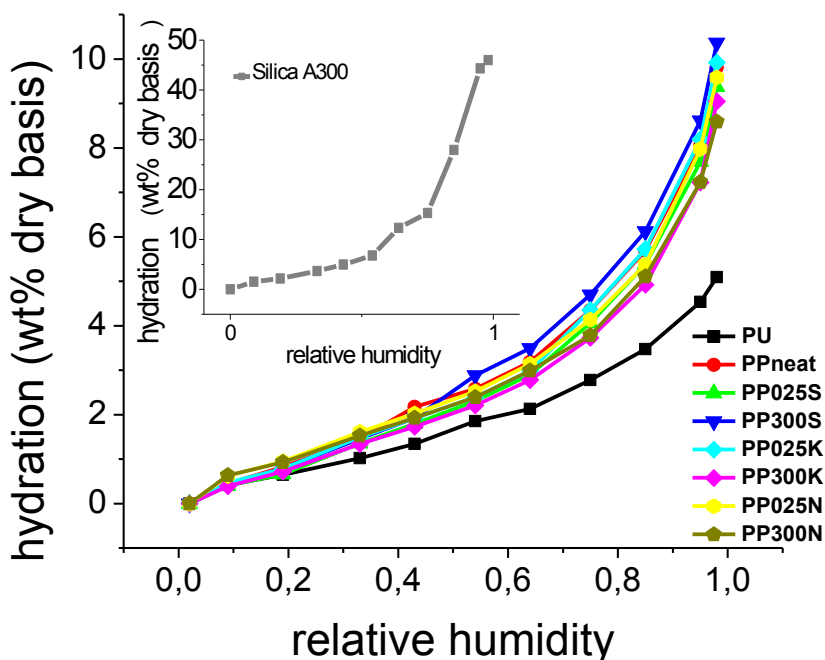
0.02	P2O5 (phosphorus pentoxide)
0.09	KOH (potassium hydroxide)
0.19	CaBr ₂ (calsium bromide)
0.33	MgCl ₂ (magnesium chloride)
0.43	K ₂ CO ₃ (potassium carbonate)
0.54	MgN ₂ O ₆ (magnesium nitrateflexadydrate)
0.64	CoCl ₂ (cobaltious chloride)
0.75	NaCl (sodium cloride)
0.85	KCl (potassium cloride)
0.95	KNO ₃ (potassium nitrate)
0.98	K ₂ SO ₄ (potassium sulfate)

Στην συνέχεια υπολογίστηκε η υδάτωση κάθε δοκιμίου για τις διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας ως εξής:

$$h = \frac{m_{water}}{m_{hydrated, sample}} = \frac{m_{hydrated, sample} - m_{dry, sample}}{m_{hydrated, sample}} \quad (\text{Σχέση 5.1})$$

όπου ως $m_{dry, sample}$ θεωρήθηκε η μάζα που καταμετρήθηκε μετά από παραμονή στο πεντοξείδιο του φωσφόρου.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (σχήμα 5.1) φαίνονται οι καμπύλες υδάτωσης που προέκυψαν για όλα τα δοκίμια και η αντίστοιχη καμπύλη για την πυριτία A300 χωρίς τροποποίηση (επικάλυψη με ομάδες -OH). Παρακάτω βρίσκεται ο πίνακας 5.2 όπου παρατίθενται τα αποτελέσματα της υδάτωσης κάθε δοκιμίου.



Σχήμα 5.1: Καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης.

Παρατηρώντας τις παραπάνω καμπύλες είναι εμφανή, σε όλα τα IPNs, μία απότομη αύξηση της υδάτωσης σε τιμές σχετικής υγρασίας μεγαλύτερες του 0.5-0.6, γεγονός που αντικατοπτρίζει την ολοκλήρωση του πρώτου επιπέδου υδάτωσης και τον σχηματισμού συσσωματωμάτων νερού (clusters) γύρω από τα αρχικά σημεία υδάτωσης. Στην περίπτωση της πολουρεθάνης το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο, λόγω της μειωμένης υδροφιλικότητας του πολυμερούς. Μεγάλη υδροφιλικότητα παρουσιάζει η ίδια η πυριτία που η τιμή της υδάτωσης σε RH 0.98, ξεπερνά το 45% κατά βάρος. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην παρουσία των ακραίων υδρόφιλων υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του εγκλείσματος (Si-OH). Στα νανοσωματίδια πυριτίας που έχουν τροποποιηθεί ώστε να καλύπτονται επιφανειακά από ομάδες $-NH_2$ και $-CH=CH_2$ αναμένεται μείωση στην τάση προσρόφησης νερού.

Ακόμα, από το παραπάνω διάγραμμα είναι εμφανές ότι ενώ στην καθαρή πολουρεθάνη το ποσοστό υδάτωσης φτάνει, σε κατάσταση μέγιστης υδάτωσης, το 5% κ.β. περίπου, με την εισαγωγή μόλις 17% του υδρόφιλου πολυμερούς, το νερό που προσροφά το σύστημα σχεδόν διπλασιάζεται. Από την βιβλιογραφία έχει βρεθεί ότι στην πλήρη υδάτωση το καθαρό PHEMA απορροφά περίπου 32% κ.β. νερό στους 25 °C σε συνθήκες πλήρους υδάτωσης [31]. Χρησιμοποιώντας την τιμή αυτή, καθώς και εκείνη που προέκυψε πειραματικά για την αμιγή πολουρεθάνη (στην πλήρη υδάτωση) μπορεί σύμφωνα με τον κανόνα του Fox να υπολογιστεί το ποσοστό υγρασίας που αναμένεται στην περίπτωση που η υδάτωση των IPNs θεωρηθεί μια

απλή ανάμειξη των μορίων νερού και των πολυμερών του συστήματος στις αντίστοιχες, φυσικά, περιεκτικότητες.

Από τον υπολογισμό αυτό προκύπτει ότι το αναμενόμενο, με βάση το σκεπτικό που αναφέρθηκε, ποσοστό υδάτωσης ανέρχεται στο 9,7 % κ.β. Η τιμή αυτή είναι πολύ κοντά με εκείνη που προέκυψε πειραματικά για τα ήμι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα, γεγονός που υποδεικνύει ότι το καθένα από τα δύο πολυμερή που συνιστούν τα IPNs προσροφά την ίδια ποσότητα νερού με εκείνη που θα προσροφούσε ανεξάρτητα από την παρουσία του άλλου. Δηλαδή, το σύστημα PU-PHEMA διατηρεί την υδροφιλικότητά του. Το αποτέλεσμα αυτό αποτελεί ένδειξη ότι στα IPN επικρατεί διαχωρισμός φάσεων, καθώς η ανάπτυξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο μακρομορίων αναμένεται να επηρεάσει την συνολική υδάτωση του πολυμερικού δικτύου.

Πίνακας 5.2: Πίνακας αποτελεσμάτων της υδάτωσης ($h_{drybasis}$, %) στα διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας.

	PU	PPneat	PP025S	PP300S	PP025K	PP300K	PP025N	PP300N
0,09	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,6	0,6
0,19	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	1,0	0,9
0,33	1,0	1,5	1,4	1,5	1,5	1,3	1,6	1,5
0,43	1,3	2,2	1,8	1,9	1,9	1,7	2,0	1,9
0,54	1,9	2,6	2,3	2,9	2,4	2,2	2,5	2,4
0,64	2,1	3,2	2,9	3,5	3,0	2,8	3,1	3,0
0,75	2,8	4,3	4,1	4,7	4,4	3,7	4,1	3,8
0,85	3,5	5,7	5,4	6,1	5,7	4,9	5,4	5,1
0,95	4,5	8,1	7,7	8,6	8,2	7,2	8,0	7,2
0,98	5,1	9,8	9,4	10,4	9,9	9,0	9,6	8,6

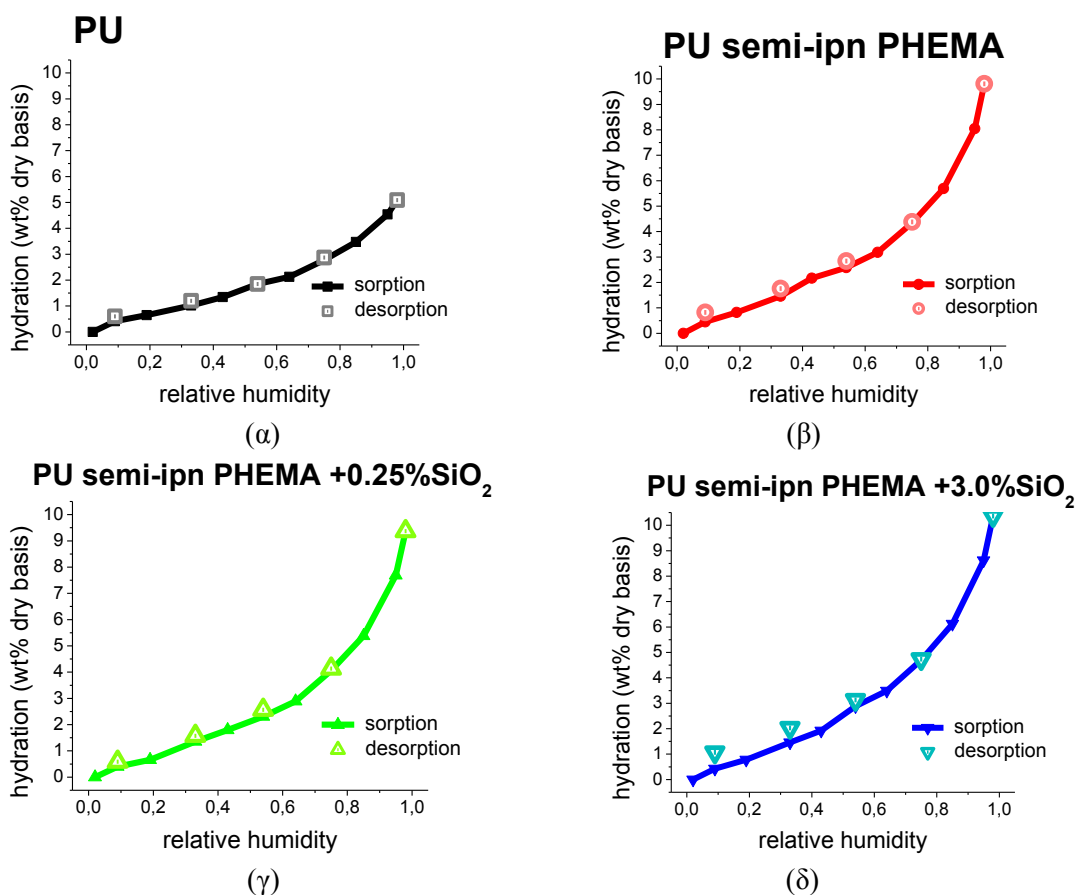
Με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση του νανοεγκλείσματος στα δοκίμια, γίνεται στην συνέχεια σύγκριση μεταξύ των IPNs. Το ποσό του εγκλείσματος είναι αρκετά μικρό, οπότε είναι αναμενόμενο και οι μεταβολές που προκαλούν να είναι εξίσου μικρές. Αρχικά, παρατηρείται ότι για σχετικές υγρασίες μεγαλύτερες του 0.43 (τιμή πολύ κοντά στην υγρασία περιβάλλοντος) το δοκίμιο που περιέχει 3% μη τροποποιημένη πυριτία (PP300S) παρουσιάζει αύξηση στο ποσοστό υδάτωσης και αποτελεί εκείνο το υλικό που έχει προσροφήσει το περισσότερο νερό. Αντιπαραβάλλοντας την καμπύλη υδάτωσης της καθαρής πυριτίας φαίνεται η απότομη αύξηση της προσρόφησης νερού από το έγκλεισμα στις τιμές RH μεγαλύτερες του 0.5, συμβάλλοντας στην υδάτωση και του συγκεκριμένου δοκιμίου.

Επιπλέον, συγκρίνοντας τα υλικά στα οποία περιεχόταν νανοσωματίδια πυριτίας με την τροποποίηση K_2 μπορεί παρατηρηθεί μείωση του ποσοστού υδάτωσης με αύξηση του περιεχομένου του εγκλείσματος. Οι αιθυλενικές ομάδες στην επιφάνεια

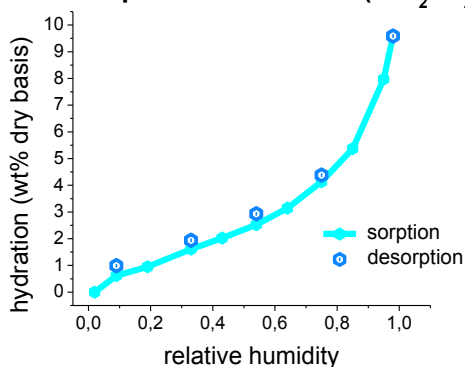
του εγκλείσματος φέρονται να συμμετέχουν στην αντίδραση της σύνθεσης του PHEMA [29]. Στην περίπτωση που το εγκλείσμα βρίσκεται σε ποσοστό 0,25% η επίδρασή του στην υδάτωση δεν είναι σημαντική. Φαίνεται ότι το ποσοστό υδάτωσης στο 0.98 RH σχεδόν συμπίπτει με εκείνο του IPN χωρίς εγκλείσμα. Όμως με την αύξηση του ποσού της τροποποιημένης πυριτίας και με την συμμετοχή της στην σύνθεση του PHEMA, ενδεχομένως κάποιες θέσεις υδάτωσης του υδρόφιλου πολυμερούς να δεσμεύονται, με συνέπεια την μείωση του προσροφόμενου, από το υλικό, νερού.

Στην δέσμευση ορισμένων θέσεων υδάτωσης, λόγω ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου, μπορεί να αποδοθεί και η μείωση του ποσοστού απορρόφησης νερού (σε σχέση με το αμιγές IPN) στην περίπτωση της επικάλυψης των νανοσωματιδίων με αμινομάδες. Οι ίδιες οι ομάδες δεν συμβάλλουν στην υδάτωση και μάλιστα παρατηρείται ακόμη μεγαλύτερη μείωση στο δοκίμιο με περιεχόμενο εγκλείσματος ίσο με 3% κ.β.

Την υδάτωση των υλικών ακολούθησε η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή η αφυδάτωση. Τα δοκίμια τοποθετούνταν σε υγραντήρες συνεχώς μειούμενης σχετικής υγρασίας (RH 0.75, 0.54, 0.33, 0.09) και με τον ίδιο τρόπο μετράται η μάζα τους και υπολογίζεται το ποσοστό υδάτωσης των υλικών. Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα ανά δοκίμιο όπου φαίνεται η καμπύλη που προέκυψε κατά την υδάτωση και με σημεία οι τιμές κατά την αφυδάτωση.

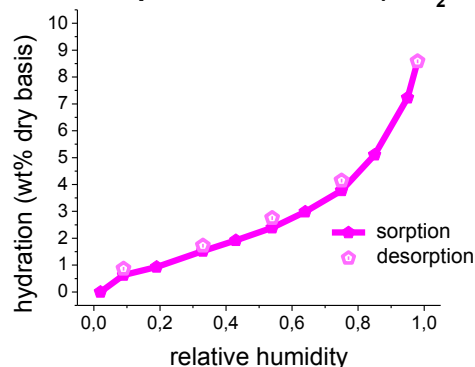


PU semi-ipn PHEMA +0.25%(SiO₂+K₂)



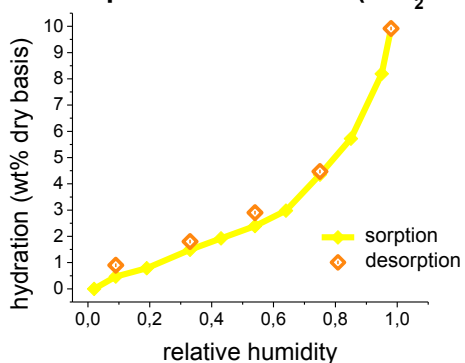
(ε)

PU semi-ipn PHEMA +3.0%(SiO₂+K₂)



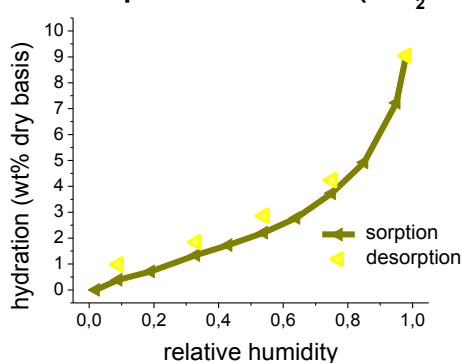
(στ)

PU semi-ipn PHEMA +0.25%(SiO₂+NH₂)



(ζ)

PU semi-ipn PHEMA +3.0%(SiO₂+NH₂)



(η)

Σχήμα 5.2: Διαγράμματα για την υδάτωση και την αφυδάτωση κάθε δοκιμίου.

Η εμφάνιση υστέρησης κατά την υδάτωση και την αφυδάτωση στα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης, συνηγορεί στην διαταραχή του δικτύου δεσμών υδρογόνου στο πολυμερές με την παρουσία του νερού [18]. Από τα διαγράμματα που φαίνονται παραπάνω είναι εμφανές ότι η πλειοψηφία των δοκιμίων παρουσιάζει μικρή υστέρηση. Η εισαγωγή του νερού μέσα σε ένα πολυμερικό σύστημα προκαλεί διόγκωση, με αποτέλεσμα θέσεις υδάτωσης οι οποίες δεν είναι αρχικά προσβάσιμες από τα μόρια του νερού, να καταλαμβάνονται από αυτά όσο η διαδικασία της υδάτωσης προχωράει. Κατά την έξοδο του νερού από το υλικό, τα μόρια που απομακρύνονται πρώτα, είναι εκείνα που συνδέονται με άλλα μόρια νερού, ενώ εκείνα που είναι δεσμευμένα με το πολυμερές καθυστερούν [18].

Στο δοκίμιο PP300S τα φαινόμενα υστέρησης φαίνεται να είναι περισσότερο έντονο στις χαμηλές τιμές σχετικής υγρασίας. Τα αιτία της υστέρησης πρέπει να αναζητηθούν στην επίδραση των νανοσωματιδίων. Στην περίπτωση της μη τροποποιημένης πυριτίας, οι λόγοι της υστέρησης οφείλονται στο ίδιο το έγκλεισμα, του οποίου η υδροφιλικότητα συμβάλλει στην υδάτωση. Το νερό που προσροφάται είναι αφενός περισσότερο και αφετέρου η έξοδός του από το υλικό καθίσταται δυσκολότερη, λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης με τα υδροξύλια της πυριτίας.

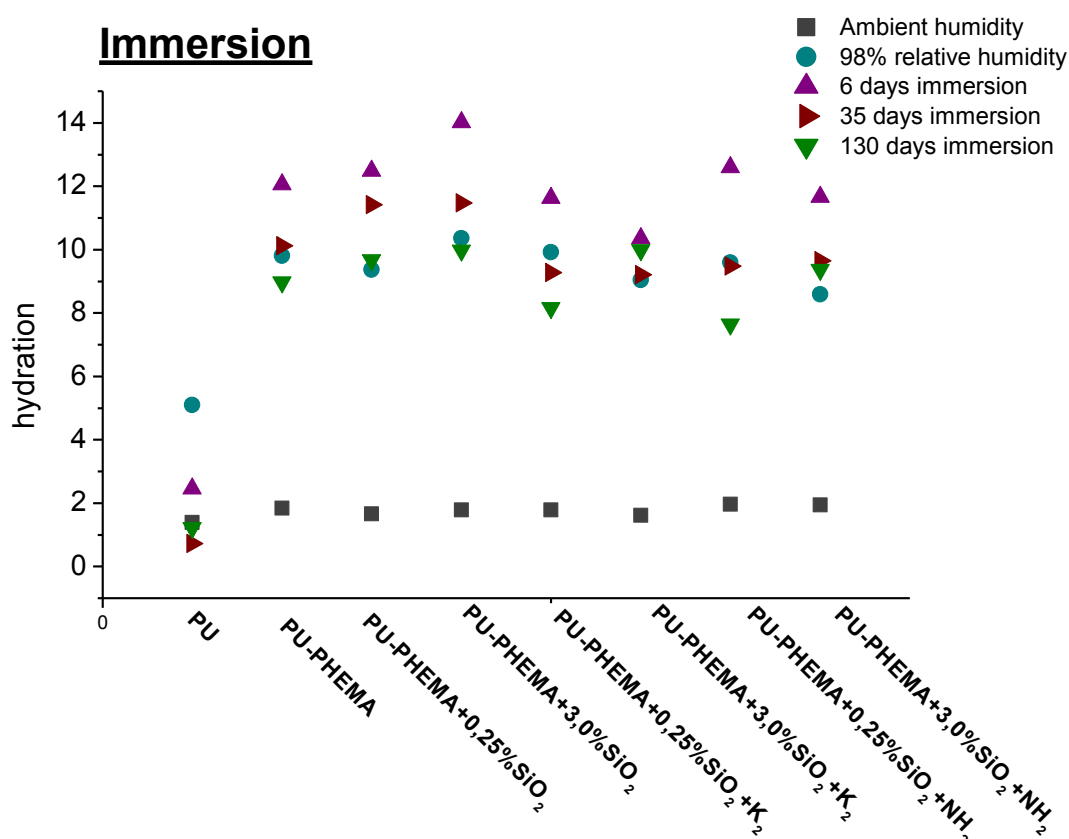
5.2 Εμβάπτιση σε νερό –Immersion

Όλα τα δοκίμια εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα υδατωμένα υλικά ζυγίστηκαν μετά από 6, 35 και 130 ημέρες και το ποσοστό υδάτωσης υπολογίστηκε σύμφωνα με την σχέση 5.1.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν και γίνεται σύγκριση με την τιμή υδάτωσης που έχει υπολογιστεί, για κάθε δοκίμιο, στη μέγιστη υδάτωση (0.98 RH) και στην υγρασία περιβάλλοντος.

Η πρώτη παρατήρηση που γίνεται εδώ αφορά την συμπεριφορά της πολυουρεθάνης. Φαίνεται ότι μετά από 6 μέρες μέσα στο νερό το δοκίμιο παρουσιάζει μια τιμή μειωμένη κατά πολύ σε σχέση με εκείνη που είχε υπολογιστεί στις συνθήκες πλήρους υδάτωσης με υδρατμούς. Μετά από παραμονή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα η υδάτωση της πολυουρεθάνης παρουσιάζεται ακόμα μικρότερη. Το φαινόμενο σημαίνει απώλεια μάζας που πιθανότατα οφείλεται στην υδρόλυση του πολυμερούς. Η υδρόλυση της PU αφορά την αντίδραση του ουρεθανικού δεσμού με το νερό με συνέπεια τα μακρομόρια να σπάνε και το πολυμερές να υποβαθμίζεται.

Με την εισαγωγή του PHEMA είναι εμφανές ότι η εικόνα αυτή αλλάζει. Η υδάτωση των δοκιμίων μετά από 6 ημέρες παραμονής μέσα στο νερό είναι αυξημένη κατά 2% περίπου σε σχέση με την τιμή που υπολογίστηκε για 0.98 RH.



Σχήμα 5.3: Υδατώσεις δοκιμίων σε immersion μετά από 6, 35 και 130 ημέρες. Σύγκριση με τις τιμές ESI για 0.98 RH και με την υγρασία περιβάλλοντος.

Η αύξηση του προσροφόμενου νερού ανάμεσα στις δύο αυτές καταστάσεις είναι κάτι αξιοπερίεργο, καθώς, τόσο σε περιβάλλον κορεσμένων υδρατμών, όσο και στο νερό υγρής μορφής η δραστηριότητα του νερού είναι η ίδια. Παρόλα αυτά η απορρόφησή του διαφέρει. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως το παράδοξο του Schroeder (Schroeder's paradox) [32] και η προέλευσή του δεν έχει ακόμα πλήρως διαλευκανθεί. Οι διαφορές που παρατηρούνται μπορούν να αποδοθούν σε μετασταθείς καταστάσεις, επιδράσεις που αφορούν την θερμική προϊστορία του υλικού και σε διαφορετικές διαδικασίες προσρόφησης νερού στην υγρή και την αέρια φάση. Η τελευταία αιτία περιλαμβάνει την προσπέλαση της διεπιφανειακής αντίστασης που παρουσιάζουν τα υλικά, και η οποία εξαρτάται από την μορφολογία τους. Αυτές οι διεπιφανειακές επιδράσεις μπορεί να γίνουν σημαντικές και προκύπτουν από διαφορετική επιφανειακή μορφολογία ανάμεσα στο υγρό και τον ατμό που έρχεται σε επαφή με το υλικό, εξαιτίας ανομοιοτήτων της επιφανειακής τους ενέργειας.

Στις 35 ημέρες immersion, η τιμή που υπολογίζεται για την υδάτωση εμφανίζεται μικρότερη, και μειώνεται ακόμα περισσότερο στις 135 ημέρες, δείχνοντας ότι το φαινόμενο της υδρόλυσης της πολυουρεθάνης εμφανίζεται και στα IPN με πιο αργό, όμως, ρυθμό. Το γεγονός ότι η υδρόλυση της PU καθυστερεί όταν μέσα στο πλέγμα του πολυμερούς παρεμβληθεί το PHEMA, αποτελεί ένδειξη ότι η εισαγωγή του PHEMA μέσα στο πολυμερικό πλέγμα της πολυουρεθάνης προστατεύει ορισμένα τμήματά της, επομένως υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πολυμερών, πράγμα που ίσως σημαίνει ότι ο διαχωρισμός φάσης που αναφέρθηκε προηγουμένως δεν είναι πλήρης. Οι Karabanova, Boiteux et al. [12] μελέτησαν την αναμειξιμότητα IPNs πολυουρεθάνης και πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) σε ποικίλες αναλογίες και κατέληξαν ότι τα υλικά αυτά είναι συστήματα δύο φάσεων με ημιτελή διαχωρισμό. Η μια φάση αποτελείται από μέρος της πολυουρεθάνης που μένει ανεπηρέαστο από το δεύτερο πολυμερές, ενώ η άλλη φάση περιλαμβάνει το PHEMA αναμειγμένο με αλυσίδες PU.

Επιπλέον, εξετάζοντας την επίδραση του εγκλείσματος κατά την εμβάπτιση των δοκιμίων στο νερό μπορούν να γίνουν οι εξής παρατηρήσεις. Στις 6 πρώτες μέρες immersion, ακολουθείται η ίδια τάση απορρόφησης νερού, που είχε διαπιστωθεί και στο πείραμα ισόθερμης υδάτωσης. Δηλαδή, το PP300S είναι το υλικό που προσροφά το περισσότερο νερό, λόγω της υδροφιλικότητας της μη τροποποιημένης πυριτίας, ενώ στα νανοσωματίδια με τις τροποποιήσεις K_2 και NH_2 , αύξηση του περιεχομένου τους επιφέρει μείωση στο ποσοστό του απορροφόμενου νερού, για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως (5.1 παράγραφος).

Με αύξηση του χρόνου παραμονής των IPNs μέσα στο νερό, όπου εμφανίζεται το φαινόμενο της υδρόλυσης της PU μπορεί να γίνει μια σημαντική παρατήρηση. Η ύπαρξη τάσης μείωσης της υδρόλυσης στα δοκίμια που περιέχουν 3% κ.β. νανοέγκλεισμα. Το αποτέλεσμα αυτό ισχύει και για τις τρεις τροποποιήσεις και μάλιστα σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή υδάτωσης των PP300S, PP300K και PP300N, στις 135 ημέρες είναι μεγαλύτερη από εκείνη που αντιστοιχεί στο αμιγές IPN. Συμπεραίνεται επομένως ότι το έγκλεισμα αποτελεί ακόμα ένα παράγοντα που

συντελεί στην καθυστέρηση της υδρόλυσης της PU, καθώς προστατεύει τα μέρη εκείνα του πολυμερούς που αλληλεπιδρούν με τα νανοσωματίδια.

Μακροσκοπικά η υδρόλυση της πολυουρεθάνης¹ διαπιστώθηκε λόγω θόλωσης του απιονισμένου νερού στα φιαλίδια που είχαν τοποθετηθεί τα δείγματα των πολυμερών. Το νερό είναι περισσότερο θολό στην περίπτωση της PU σε σχέση με τα IPN, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



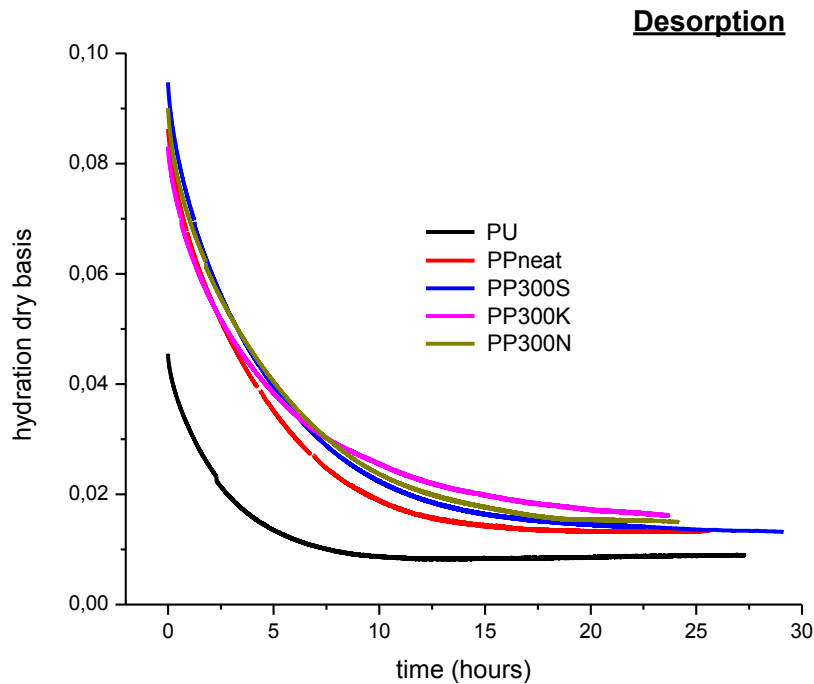
Εικόνα 5.1: Φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν στην μέθοδο *immersion*. Αριστερά βρίσκεται η καθαρή PU με εμφανή θόλωση του νερού.

5.3 Μέθοδος ισόθερμης ρόφησης και εκρόφησης νερού (DSI-DDI)

Η μέθοδος της δυναμικής ισόθερμης εκρόφησης νερού (*Dynamic water Desorption Isotherms-DDI*) χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να εκτιμηθεί η κινητικότητα του νερού μέσα στα αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά συστήματα. Τα υλικά είχαν προηγουμένως αφεθεί σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 0.98, για 7 ημέρες ώστε να έχουν ισορροπήσει. Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει την καταγραφή της συνεχώς μειούμενης μάζας των δοκιμίων, συναρτήσει του χρόνου, μέχρι τα υλικά να φτάσουν σε υγρασία περιβάλλοντος. Το πείραμα διεξάγεται σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C και ολοκληρώνεται όταν η μάζα των δοκιμίων ισορροπήσει.

Η μέθοδος DDI εφαρμόστηκε στην καθαρή πολυουρεθάνη, το αμιγές IPN PU-PHEMA και στα IPNs που περιέχουν έγκλεισμα περιεκτικότητας 3%. Στο διάγραμμα 5.3 παρουσιάζεται η μείωση της υδάτωσης των δοκιμίων σε σχέση με το χρόνο.

¹ Για να διαπιστωθεί η υδρόλυση της PU πραγματοποιήθηκε ένα ακόμη πείραμα που βασίζεται στην μέθοδο της εκχύλισης Soxhlet. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται για τον βαθμό μετατροπής μιας αντίδρασης πολυμερισμού. Ζυγισμένα δοκίμια των υλικών μελέτης τοποθετήθηκαν σε διηθητικό χαρτί και έπειτα από μια ορισμένη διαδικασία πλύσεων με νερό, ξηράθηκαν και ζυγίστηκαν ξανά. Η μείωση της μάζας των δοκιμίων και ο χρωματισμός του νερού στο τέλος των πλύσεων συνηγορεί στην υδρόλυση της πολυουρεθάνης.



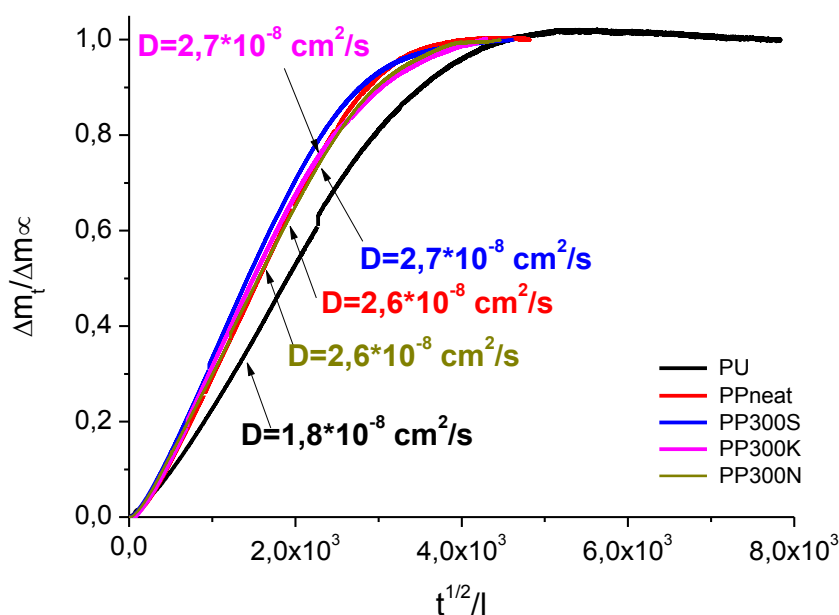
Σχήμα 5.4: Υδάτωση των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου, όπως προσδιορίστηκε από την μέθοδο DDI.

Παρατηρώντας το διάγραμμα 5.4 δίνεται η εντύπωση ότι το δοκίμιο της καθαρής πολυουρεθάνης είναι εκείνο που χάνει πιο γρήγορα το απορροφημένο νερό και επομένως αναμένεται να έχει το μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης. Ένας τέτοιος ισχυρισμός όμως είναι λανθασμένος γιατί δεν συνυπολογίζει το πάχος κάθε δοκιμίου. Σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά το υμένιο της PU έχει το μικρότερο πάχος με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαδρομή που διανύουν τα μόρια του νερού μέχρι να εξέλθουν από το υλικό και να ισορροπεί πιο γρήγορα.

Προκειμένου να δοθεί μία σαφής εικόνα του ρυθμού διάχυσης του νερού από τα εξεταζόμενα υλικά υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης D θεωρώντας ότι η εκρόφηση νερού από το πολυμερικό σύστημα ακολουθεί Φικιανή συμπεριφορά. Βασιζόμενοι στον δεύτερο νόμο του Fick, που έχει αναλυθεί στην παράγραφο 3.3.1., προκύπτουν από τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα οι κανονικοποιημένες καμπύλες DDI (σχήμα 5.5) που παριστάνουν την μεταβολή του λόγου $(\Delta m)_t / (\Delta m)_\infty$ συναρτήσει της ποσότητας \sqrt{t}/l . Από το γραμμικό τμήμα των γραφικών παραστάσεων, που περιορίζεται κατά προσέγγιση ανάμεσα στις τιμές 0.2 και το 0.6 του κάθετου άξονα, υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης D του νερού για κάθε δοκίμιο. Τα τιμές αυτές καταγράφονται στο σχήμα 5.5.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των υπολογισμών που έγιναν με την βοήθεια της εξίσωσης 3.9 είναι εμφανές ότι τον χαμηλότερο συντελεστή διάχυσης παρουσιάζει η καθαρή πολυουρεθάνη με τιμή $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, ενώ σε όλα τα IPNs η τιμές είναι μεγαλύτερες, στην ίδια όμως τάξη μεγέθους, γεγονός που δεν προκαλεί εντύπωση εφόσον η PU αποτελεί το πολυμερές που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό (83%).

Σημειώνεται ακόμα ότι δεν παρατηρούνται ουσιαστικές διαφορές με βάση την παρουσία του εγκλείσματος ή την τροποποίηση του.



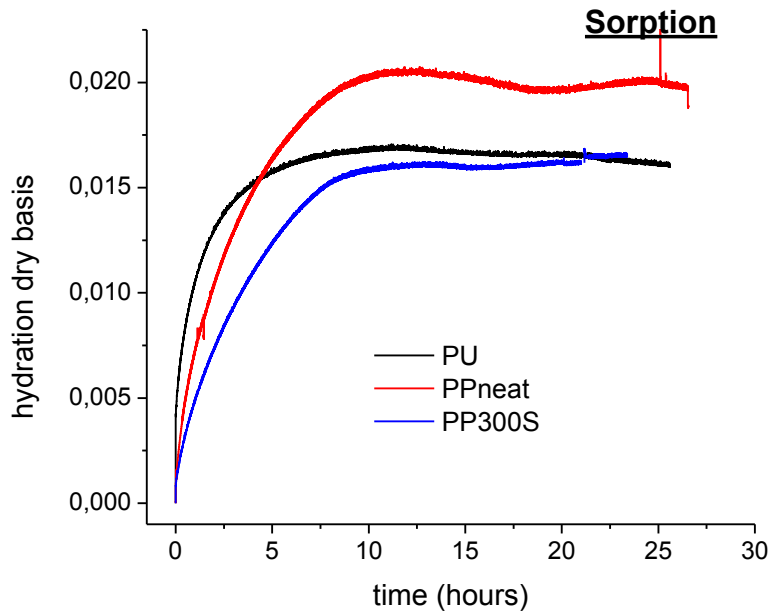
Σχήμα 5.5: Κανονικοποιημένες καμπύλες DDI με βάση το νόμο του Fick.

Εφόσον το PHEMA ανήκει στα υδρόφιλα πολυμερή, εισαγωγή του στο πλέγμα της πολυουρεθάνης συμβάλει στην αύξηση της προσρόφησης νερού. Η ύπαρξη περισσότερων μορίων ελεύθερου νερού φαίνεται ότι ευνοεί την κυκλοφορία του μέσα στα IPNs σε σχέση με την αμιγή PU, με αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή διάχυσης. Επιπλέον, σε μελέτες που αφορούν την διάχυση του νερού στο PHEMA [14] έχει σημειωθεί ότι οι υδροξυλομάδες (-OH) ενώ μπορούν να δεσμεύσουν τα μόρια του νερού, δεν είναι τόσο ισχυρές ώστε να εμποδίσουν την διαδικασία της διάχυσης, με αποτέλεσμα το νερό να κυκλοφορεί με μεγαλύτερη ευκολία στα IPNs. Αντίθετα στην πολυουρεθάνη, θέση υδάτωσης αποτελούν τα οξυγόνα των ισοκυανικών ομάδων.

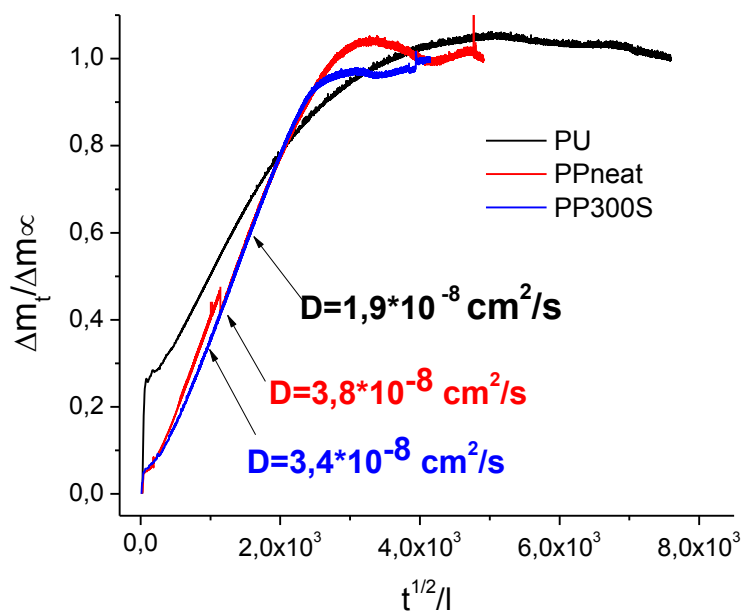
Ακόμα έγινε προσπάθεια προσδιορισμού του συντελεστή διάχυσης μέσω μετάβασης από την ξηρή κατάσταση σε υγρασία περιβάλλοντος, με την αποκαλούμενη μέθοδο της δυναμικής ισόθερμης ρόφησης νερού (*Dynamic water Sorption Isotherms-DSI*). Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε στα δοκίμια PU, PPneat και PP300S. Τα υλικά αυτά αφήθηκαν για μια εβδομάδα σε ξηραντήρα σε συνθήκες 0.02 σχετικής υγρασίας (με διάλυμα P₂O₅) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι ίδια με προηγουμένως.

Στα διαγράμματα που βρίσκονται παρακάτω, παρουσιάζονται αρχικά οι μετρήσεις της αυξανόμενης υδάτωσης συναρτήσει του χρόνου και κατόπιν οι κανονικοποιημένες, με βάση το νόμο του Fick, καμπύλες DSI, απ' όπου υπολογίζονται οι συντελεστές διάχυσης.

Παρατηρώντας τους συντελεστές διάχυσης που υπολογίστηκαν με την μέθοδο DSI φαίνεται ότι στην περίπτωση της καθαρής πολυουρεθάνης η τιμή που υπολογίστηκε με αυτό το πείραμα συμπίπτει σχεδόν με εκείνη που υπολογίστηκε μέσω DDI. Στα IPNs οι συντελεστές διάχυσης έχουν μεγαλύτερες τιμές, συγκριτικά με την εκρόφιση. Παρόλα αυτά η τάση είναι η ίδια με προηγουμένως, δηλαδή η παρεμβολή του PHEMA μέσα στο πλέγμα της PU, έχει ως αποτέλεσμα την διευκόλυνση της κίνησης των μορίων νερού μέσα στο πολυμερικό σύστημα, που αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα με αύξηση της τιμής του D των υλικών αυτών.



Σχήμα 5.6: Υδάτωση των δοκιμίων συναρτήσει του χρόνου, όπως προσδιορίστηκε από την μέθοδο DSI.



Σχήμα 5.7: Κανονικοποιημένες καμπύλες DSI με βάση το νόμο του Fick.

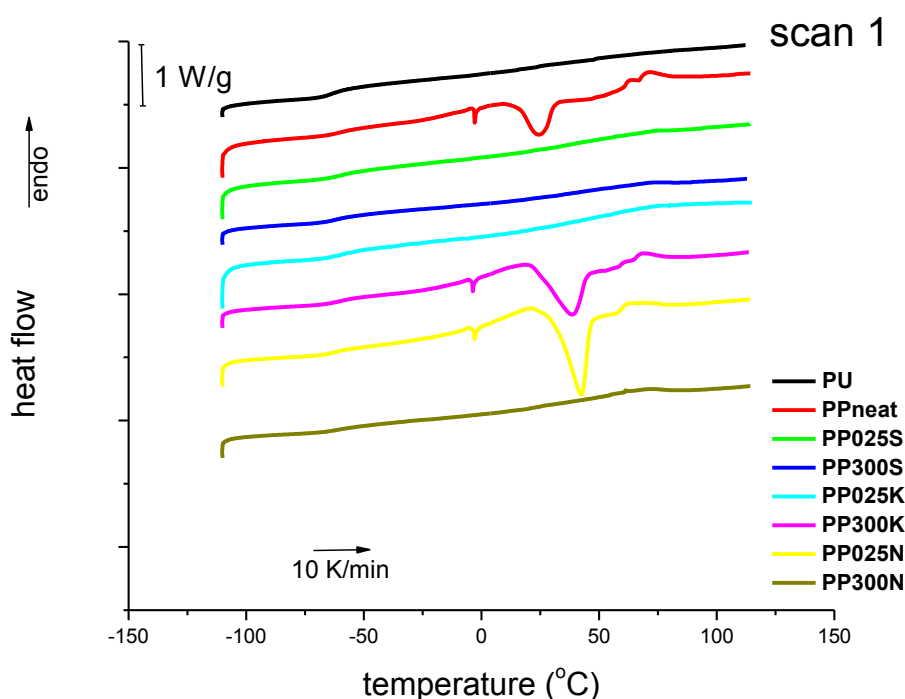
5.4 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να προσδιοριστούν οι υαλώδης μεταβάσεις των πολυμερών και οι τυχόν μεταβολές αυτών σε καθένα από τα υλικά. Τα δεδομένα που προκύπτουν από αυτή την ανάλυση δύναται να δώσουν πληροφορίες σχετικά με το βαθμό αναμειξιμότητας των δύο πολυμερών που απαρτίζουν το εξεταζόμενο σύστημα.

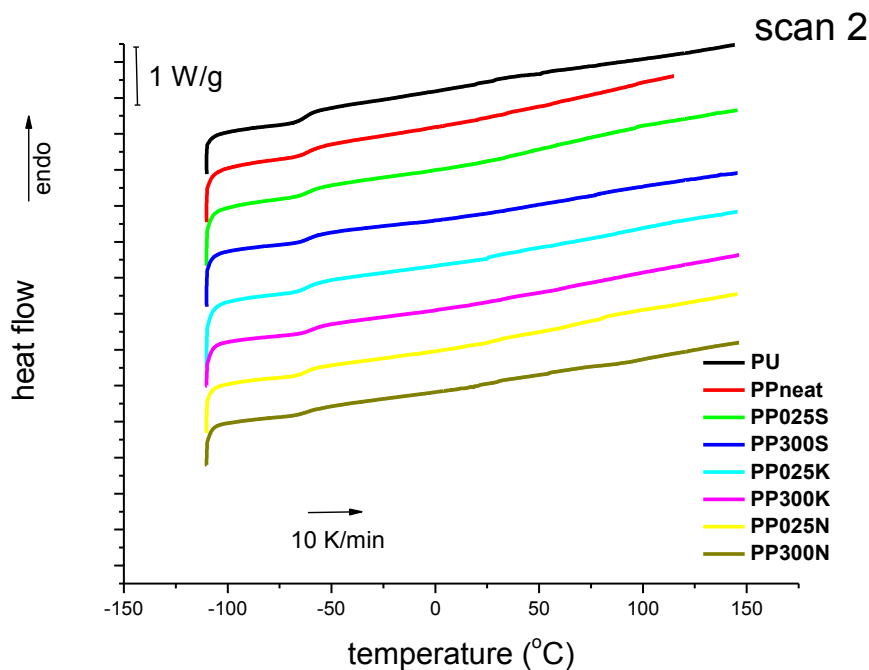
Σε όλα τα δοκίμια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Στον πρώτο κύκλο μέτρησης το υλικό ψύχεται από τους 20 °C στους -110 °C με ρυθμό 20 °C ανά λεπτό. Στην θερμοκρασία αυτή παραμένει για 5 λεπτά και κατόπιν θερμαίνεται μέχρι τους 120 °C με ρυθμό 10 °C/min. Για να εξασφαλισθεί η απομάκρυνση όλης της ποσότητας νερού που περιέχεται στο πολυμερές, προγραμματίστηκε η παραμονή στους 120 °C για 2 λεπτά. Ο δεύτερος κύκλος μετρήσεων περιλαμβάνει και πάλι ψύξη μέχρι τους -110 °C με τον ίδιο ρυθμό και αφού το υλικό παραμείνει εκεί για 5 λεπτά ακολουθεί η θέρμανσή του στους 150 °C αυξάνοντας την θερμοκρασία του κατά 10 °C το λεπτό.

Με τη βοήθεια του προγράμματος Pyris 6, υπολογίστηκε το βήμα ειδικής θερμότητας της υαλώδους μετάβασης ΔC_p και κατεγράφησαν οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης που αφορούν το φαινόμενο αυτό. Το T_g υπολογίστηκε ως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ήμισυ του σκαλοπατιού ΔC_p .

Στα σχήματα 5.8 και 5.9 απεικονίζονται τα θερμόγραμμα που προέκυψαν κατά τον πρώτο κύκλο και δεύτερο κύκλο μετρήσεων DSC αντίστοιχα.



Σχήμα 5.8: Θερμόγραμμα πρώτου κύκλου DSC.



Σχήμα 5.9: Θερμόγραμμα δεύτερου κύκλου DCS.

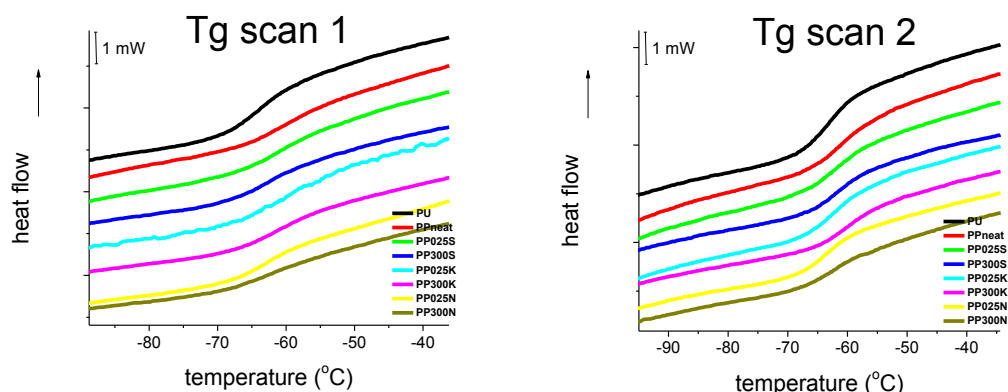
Στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται πρώτα ένα σκαλοπάτι που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς. Ακόμα, παρατηρώντας τον πρώτο κύκλο μετρήσεων είναι αξιοπρόσεκτα τα φαινόμενα που καταγράφονται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 0 °C στα δοκίμια PPneat, PP300K και PP025N.

Το γεγονός ότι οι κορυφές που σχηματίζονται εξαφανίζονται στον δεύτερο κύκλο μετρήσεων ενδεχομένως σημαίνει ότι τα φαινόμενα αυτά σχετίζονται με την ύπαρξη μορίων νερού μέσα στο πολυμερές. Τα μόρια αυτά πιθανόν εξατμίζονται πλήρως μετά την παραμονή του υλικού στους 120 °C που είχε προγραμματιστεί μεταξύ των δύο σαρώσεων. Μία θεωρία που ίσως να ισχύει εδώ είναι η τήξη του μη δεσμευμένου νερού, που σχηματίζει μια ασθενή κορυφή κοντά στους 0 °C. Στην συνέχεια συμμετέχει στην υδρόλυση του πολυμερούς σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, δίνοντας μια ευρεία εξώθερμη κορυφή. Η υδρόλυση της πολυουρεθάνης διαπιστώθηκε μέσω δια διαδικασίας εμβάπτισης των δοκιμίων σε νερό για μεγάλο χρονικό διάστημα (παράγραφος 5.2). Η απουσία αυτής της συμπεριφοράς στον δεύτερο κύκλο ενδεχομένως οφείλεται στην απομάκρυνση του νερού και την ολοκλήρωση της υδρόλυσης.

Οι Karabanova et al.[13] που μελέτησαν την ίδια μήτρα PU-PHEMA παρατήρησαν στο πείραμα της θερμιδομετρίας, ορισμένα ενδόθερμα φαινόμενα στην θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 50 και 150 °C, τα οποία αποδίδουν στην αλληλοεπικάλυψη δύο δράσεων: την υαλώδη μετάβαση του πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα), και την ενδόθερμη εκρόφηση νερού. Στην εν λόγω μελέτη τα φαινόμενα αυτά δεν έκαναν την εμφάνισή τους στις επόμενες σαρώσεις, αποκαλύπτοντας έτσι την υαλώδη μετάβαση του υδρόφιλου PHEMA.

Αντίθετα, στην προκειμένη περίπτωση, η ανάγνωση μιας δεύτερη υαλώδους μετάπτωσης δεν ήταν δυνατή. Παρόλο που στις υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται αλλαγές κλίσης σε ορισμένα υλικά, οι μεταβολές αυτές είναι ιδιαίτερα διευρυμένες

και ασαφής, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια η ύπαρξη μιας επιπλέον ναλώδους μεταπτώσεως.



Σχήμα 5.10: Θερμοκρασιακή περιοχή ναλώδους μετάπτωσης κατά τον 1^ο και 2^ο κύκλο.

Πίνακας 5.3: Βασικά αποτελέσματα της μεθόδου DSC.

<u>scan 1</u>	T_g ($^{\circ}C$)	T_{onset} ($^{\circ}C$)	ΔT ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J/g^{\circ}C$)	ΔC_p normalized with polymer ($J/g^{\circ}C$)	ΔC_p normalized with PU ($J/g^{\circ}C$)
PU	-58	-62	9	0,345	0,345	0,345
PPneat	-57	-62	10	0,192	0,192	0,231
PP025S	-57	-61	9	0,233	0,234	0,282
PP300S	-58	-62	10	0,219	0,226	0,282
PP025K	-57	-63	9	0,222	0,223	0,269
PP300K	-58	-62	9	0,201	0,207	0,259
PP025N	-61	-64	8	0,159	0,159	0,193
PP300N	-58	-64	15	0,193	0,199	0,249
<u>scan 2</u>	T_g ($^{\circ}C$)	T_{onset} ($^{\circ}C$)	ΔT ($^{\circ}C$)	ΔC_p ($J/g^{\circ}C$)	ΔC_p normalized with polymer ($J/g^{\circ}C$)	ΔC_p normalized with PU ($J/g^{\circ}C$)
PU	-60	-64	9	0,330	0,330	0,330
PPneat	-58	-64	12	0,280	0,280	0,337
PP025S	-59	-64	9	0,209	0,210	0,253
PP300S	-59	-62	7	0,212	0,219	0,273
PP025K	-60	-64	8	0,274	0,275	0,332
PP300K	-59	-62	7	0,200	0,206	0,258
PP025N	-62	-64	6	0,174	0,174	0,211
PP300N	-60	-65	10	0,2	0,206	0,258

Η μέτρηση της υαλώδους μετάπτωσης αποτελεί κριτήριο για την αναμειξιμότητα δύο πολυμερών. Γενικά τα πολυμερικά μείγματα που παρουσιάζουν μια ενιαία υαλώδη μετάπτωση μπορούν να χαρακτηρισθούν ως πλήρως αναμίξιμα, ενώ η περίπτωση που οι T_g των συστατικών του μείγματος δεν μεταβάλλονται υποδηλώνει την δημιουργία διαφορετικών φάσεων [33]. Στα αλληλοδιαπλεκόμενα και ήμι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι ένα τυπικό φαινόμενο [34].

Για την πρόβλεψη της κοινής T_g του εξεταζόμενου συστήματος, χρησιμοποιήθηκε ο αθροιστικός κανόνας (σχέση 2.2.a), σύμφωνα με τον οποίο: $T_g = w_{PU} \cdot T_{g,pu} + w_{PHEMA} \cdot T_{g,PHEMA}$. Όπου w_{PU} και w_{PHEMA} , 0,83 και 0,17 αντίστοιχα. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για την PU υπολογίστηκε κατά μέσο όρο στους -59°C ενώ για το καθαρό PHEMA στην βιβλιογραφία [35] δίνεται ότι $T_g=101^\circ\text{C}$. Οπότε προκύπτει ότι σε περίπτωση πλήρους ανάμειξης η κοινή υαλώδης μετάπτωση θα εμφανιζόταν κατά προσέγγιση στους -32°C .

Εξετάζοντας τα διαγράμματα και τον πίνακα που προηγήθηκαν φαίνεται ότι η υαλώδης μετάβαση που υπολογίστηκε στην αμιγή πολυουρεθάνη στους -58 και -60°C αντίστοιχα για τις δύο σαρώσεις, παραμένει, ως προς της θέση της, πρακτικά αμετάβλητη από την εισαγωγή του δεύτερου πολυμερούς. Το αποτέλεσμα αυτό ενισχύει την εικόνα που θέλει την δημιουργία διαφορετικών φάσεων μέσα στο ημι-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό δίκτυο. Σε περίπτωση που ήταν δυνατό να εντοπιστεί η T_g του PHEMA, και να διαπιστωθεί αν μεταβάλλεται ή όχι, η μορφολογία του IPN θα μπορούσε να γίνει περισσότερο ξεκάθαρη. Ωστόσο, με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο πείραμα αυτό, μπορεί να υποστηριχθεί ότι τουλάχιστον κάποιο μέρος της πολυουρεθάνης δεν αλληλεπιδρά με το PHEMA και δημιουργεί μια δική του φάση μέσα στο υλικό. Όσον αφορά την επίδραση των νανοσωματιδίων δεν παρατηρείται η ύπαρξη συστηματικότητας που θα μπορούσε να ερμηνεύσει τα αποτελέσματα.

5.5 Θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC)

Με την τεχνική αυτή μετρήθηκαν όλα τα IPNs καθώς και η καθαρή πολυουρεθάνη. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις μεταβολές που προκαλεί στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης, αρχικά η εισαγωγή του PHEMA και στην συνέχεια του νανοέγκλεισματος. Μια επιπλέον παράμετρος προς εξέταση είναι η επίδραση του νερού στην διηλεκτρική συμπεριφορά του πολυμερικού συστήματος. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις των δοκιμίων έγιναν σε τρεις υδατώσεις: 1) σε ξηρή κατάσταση (P_2O_5 , RH 0,02%), 2) σε υγρασία περιβάλλοντος (RH 40%) και 3) σε κατάσταση πλήρους υδάτωσης (K_2S , RH 98%).

Πριν την έναρξη κάθε μέτρησης καταμετρήθηκε η μάζα και το πάχος όλων των δοκιμίων.

Οι συνθήκες μέτρησης ήταν σύμφωνες με το πρωτόκολλο λειτουργίας του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, που καθοριζόταν από τις εξής παραμέτρους:

- 1) *Θερμοκρασία πόλωσης, T_p* , ορίστηκε σταθερή και ίση με 90 °C, για τα ξηρά δοκίμια και για εκείνα που βρισκόταν σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ για τα υδατωμένα δοκίμια η πόλωση έγινε στους 0 °C.
- 2) *Η τάση πόλωσης, V_p* , ορίστηκε στα 200 V.
- 3) *Χρόνος πόλωσης, t_p* , σύμφωνα με το πρωτόκολλο του εργαστηρίου διατηρήθηκε σταθερός στα 5 λεπτά.
- 4) *Ρυθμός ψύξης: $dT/dt=10$ °C/s.*
- 5) *Ρυθμός θέρμανσης: $b=3$ °C/s.*
- 6) *Θερμοκρασίες αποπόλωσης: -150 έως 110 °C.*

Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι για να είναι ορθή η σύγκριση των εξαγομένων μετρήσεων έπρεπε να γίνει κάποια κανονικοποίηση της έντασης του ρεύματος αποπόλωσης ως προς το ηλεκτρικό πεδίο εντός του πυκνωτή, εξαιτίας των:

- 1) Μεταβολή της τάσης πόλωσης, V_p , που είναι ανάλογη του ρεύματος αποπόλωσης.
- 2) Διαφορά του πάχους των δοκιμίων, που συνεπάγεται και μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου εντός του υλικού.
- 3) Μεταβολή της επιφάνειας (διαμέτρου) των ηλεκτροδίων, που χρησιμοποιήθηκαν και που επίσης επηρεάζουν την τιμή του πεδίου.

Ένας καλός τρόπος για να παρουσιαστούν, με συγκρίσιμο τρόπο, τα αποτελέσματα είναι με τη βοήθεια του μεγέθους της μεταβατικής αγωγιμότητας, σ_{trans} , που ορίζεται ως εξής:

$$\sigma_{trans} = \frac{J}{E_p} \quad (\text{Σχέση 5.2})$$

όπου J είναι η πυκνότητα ρεύματος αποπόλωσης και

E_p είναι το ηλεκτρικό πεδίο πόλωσης.

Για τα μεγέθη J , E_p ισχύουν οι σχέσεις:

$$J = \frac{I}{S} \quad (A/m^2) \quad E_p = \frac{V_p}{l} \quad (V/m) \quad (\text{Σχέση 5.3})$$

όπου I είναι η ένταση του ρεύματος αποπόλωσης,

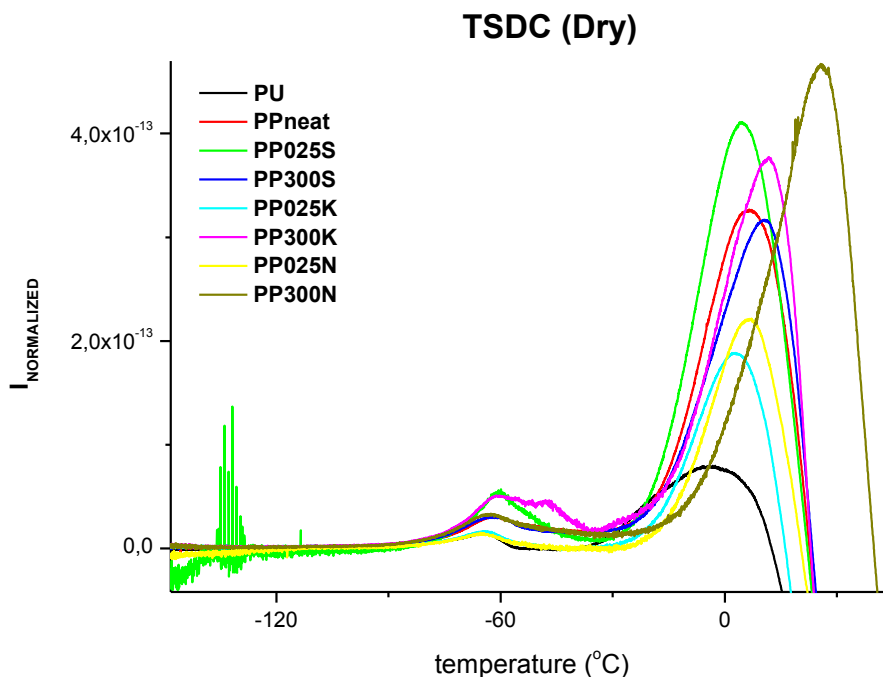
S το εμβαδό διατομής του πυκνωτή και

l το πάχος του δοκιμίου (διηλεκτρικού) ή αλλιώς η απόσταση των οπλισμών του πυκνωτή.

Οπότε η σχέση (5.3) γίνεται:

$$\sigma_{trans} = \frac{J}{E_p} = \frac{I/S}{V_p/l} = \frac{I \cdot l}{V_p \cdot S} \quad (A/V \cdot m)^4 \quad (\text{Σχέση 5.4})$$

Ακολουθούν τα θερμογράμματα που προέκυψαν για όλα τα δοκίμια ανά υδάτωση. Αρχικά παρουσιάζονται τα θερμογράμματα που προέκυψαν στην περίπτωση που τα υλικά είχαν παραμείνει σε **περιβάλλον σχετικής υγρασίας 0,02% (P₂O₅)**, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ξηρά δοκίμια.



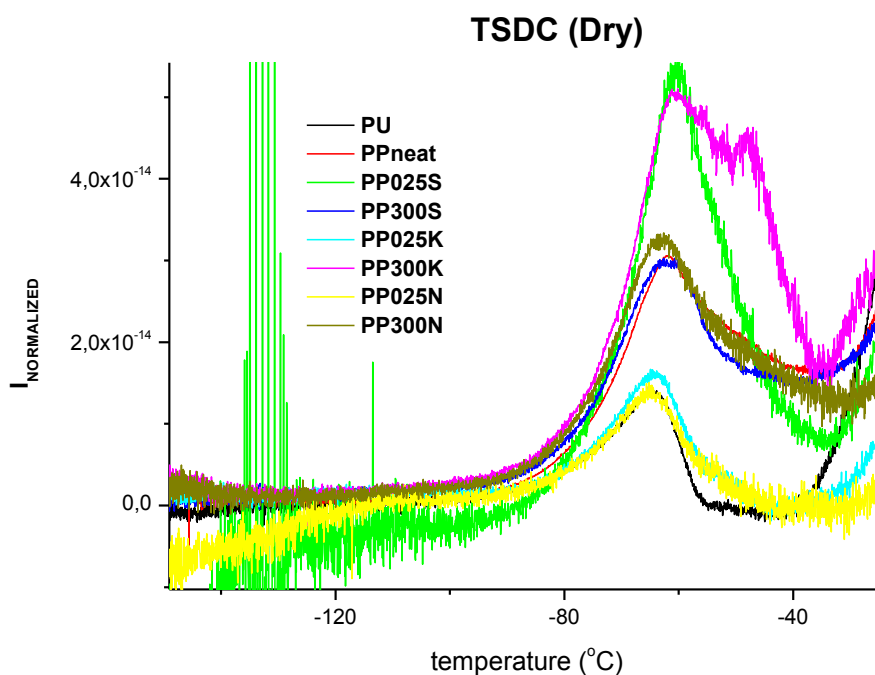
Σχήμα 5.11: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε ξηρή κατάσταση - μηχανισμός MWS.

Εξετάζοντας το σχήμα 5.11 φαίνονται για όλα τα δοκίμια ισχυροί μηχανισμοί που αντιστοιχούν στην διηλεκτρική αποκατάσταση Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Οι κορυφές των μηχανισμών MWS εντοπίζονται σε θερμοκρασιακό εύρος από $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η αποκατάσταση αυτή οφείλεται σε φορτία που μπορούν να κινηθούν μεταξύ περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας και δημιουργούν ‘μεγάλα δίπολα’, που συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού. Ο μηχανισμός MWS αναφέρεται και ως διηλεκτρική αποκατάσταση ενδοεπιφανειακής πόλωσης.

Στην αμιγή πολυουρεθάνη ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στην παγίδευση φορτίων μεταξύ των μαλακών (soft segments) και των σκληρών (hard segments) περιοχών του πολυμερούς. Οι μαλακές περιοχές συνήθως σχηματίζονται από εύκαμπτες μακροδιόλες, ενώ οι σκληρές περιοχές σχηματίζονται από την αντίδραση μίας άκαμπτης δισοκυανικής ένωσης με μόρια διόλης ή διαμίνης. Οι δύο φάσεις είναι θερμοδυναμικώς μη αναμειζιμες, σχηματίζοντας έτσι ένα υλικό με σύνθετη μορφολογία που αποτελείται από περιοχές μικρό-κλίμακας που είναι πλούσιες σε μαλακές ή σκληρές περιοχές [25,34,36].

Με την εισαγωγή του πολύ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) μέσα στην πολυουρεθάνη, παρατηρείται ενίσχυση του MWS μηχανισμού και μετατόπισή του σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το PHEMA συνδέεται στις σκληρές περιοχές της πολυουρεθάνης [29] και ξηρό έχει συγκρίσιμη αγωγιμότητα με την PU. Η εισαγωγή του επιφέρει αύξηση των διεπιφανειακών περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας, οπότε αυξάνεται η ένταση του μηχανισμού. Ταυτόχρονα, λόγω χαμηλότερης αγωγιμότητας, απαιτείται να δοθεί περισσότερη ενέργεια στο σύστημα, επιφέροντας μετατόπιση του μηχανισμού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

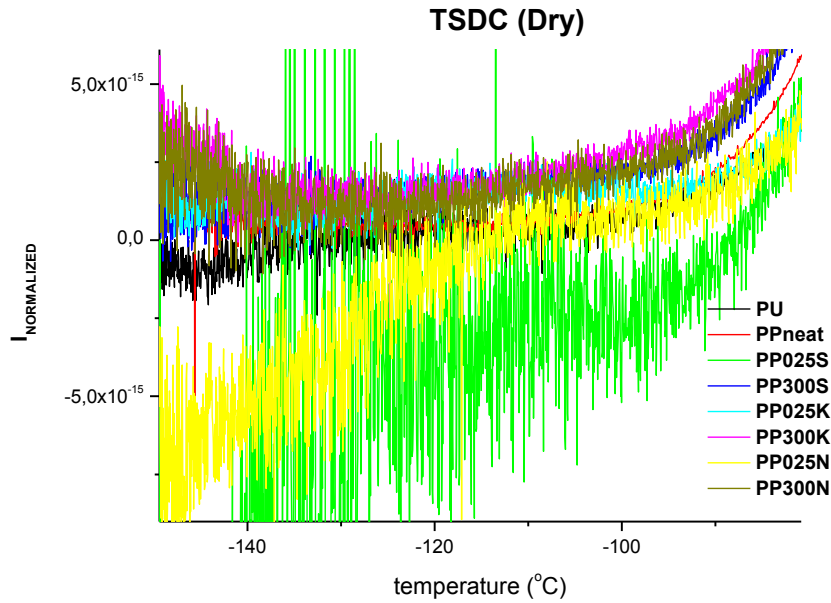
Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εντοπίζεται ο α μηχανισμός της πολυουρεθάνης, που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση του πολυμερούς. Ο μηχανισμός αυτός εκφράζει την αποκατάσταση τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας και αναφέρεται σε κινήσεις μεγάλης κλίμακας, πράγμα που δικαιολογεί την αύξηση της έντασης του ρεύματος κατά μία ή και δύο τάξεις μεγέθους, σε σχέση με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς. Η κορυφή του μηχανισμού αυτού εμφανίζεται στους $-62\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$) για όλα τα υλικά.



Σχήμα 5.12: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε ξηρή κατάσταση. Κύρια αποκατάσταση πολυουρεθάνης.

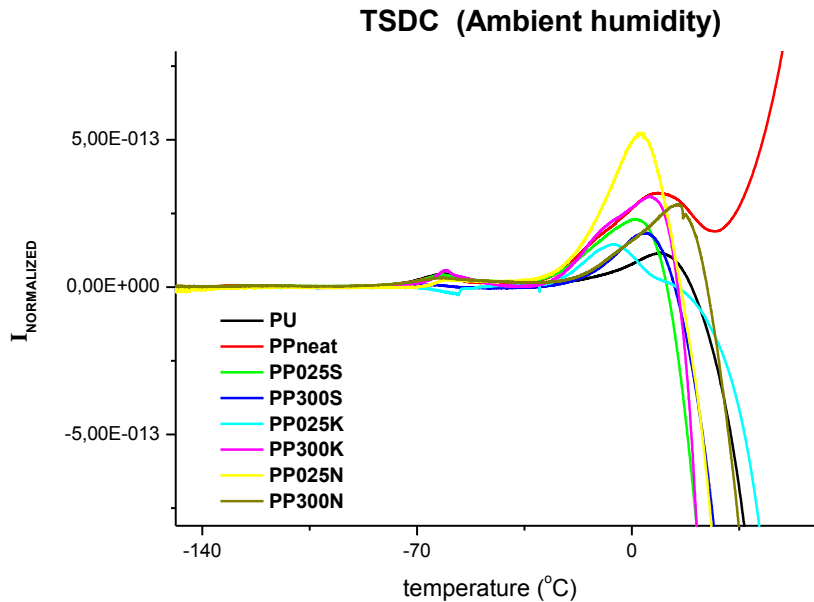
Η κύρια αποκατάσταση της πολυουρεθάνης ακολουθείται, στα περισσότερα δοκίμια, από μια δεύτερη συνεισφορά η οποία χαρακτηρίστηκε ως μηχανισμός α' . Η 'καμπούρα' που δημιουργείται στις κορυφές έχει παρατηρηθεί και σε άλλα συστήματα με βάση την πολυουρεθάνη και εκτιμάται ότι οφείλεται σε καθυστερημένη δυναμική των σκληρών περιοχών της πολυουρεθάνης [36].

Σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες εντοπίζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί. Στα ξηρά δοκίμια παρατηρείται η ύπαρξη μιας πολύ ασθενούς και διευρυμένης κορυφής στους $-140\text{ }^\circ\text{C}$ περίπου. Στην συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή ένας μηχανισμός εκτιμάται με σφάλμα και η μειωμένη ένταση του συγκεκριμένου μηχανισμού αυξάνει την αβεβαιότητα θέσης της κορυφής του. Με βάση την βιβλιογραφία ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στην περιστροφή των υδροξυαιθυλομάδων ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) του PHEMA, και χαρακτηρίζεται ως γ μηχανισμός του υδρόφιλου πολυμερούς [38,39,40]. Η εκτίμηση της θερμοκρασίας μεγίστου σε όλα τα δοκίμια παρατίθενται στον πίνακα 5.4α. Αντίστοιχος μηχανισμός έχει παρατηρηθεί και στο poly(hydroxyethyl acrylate) – PHEA [41].



Σχήμα 5.13: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε ξηρή κατάσταση. Δευτερεύοντες μηχανισμοί.

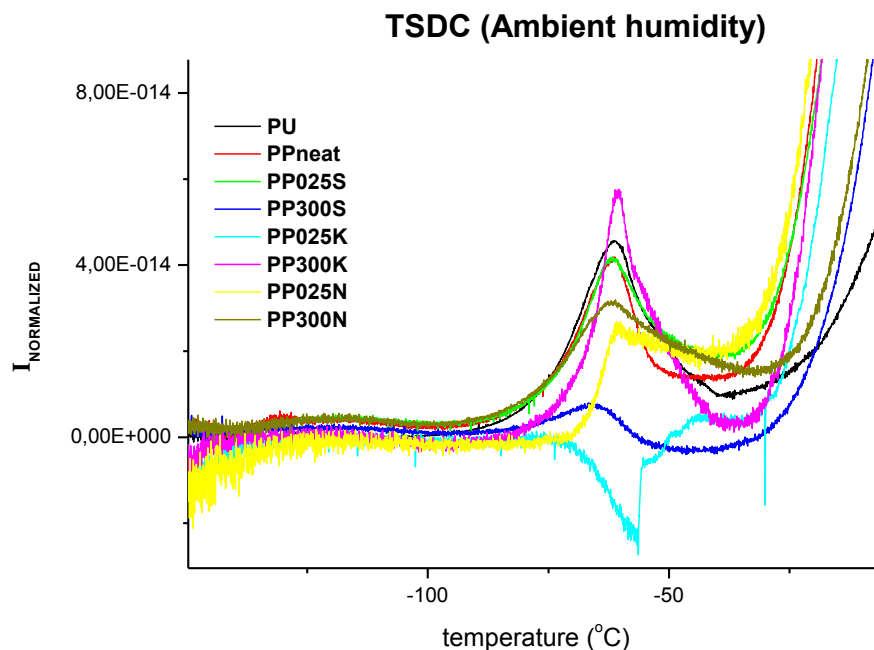
Διατηρώντας το ίδιο πρωτόκολλο μετρήσεων, η διαδικασία επαναλήφθηκε για τα δοκίμια σε υγρασία περιβάλλοντος ($RH \sim 40\%$). Από τις μετρήσεις των ισόθερων υδατώσεων φαίνεται ότι στις συνθήκες αυτές η υγρασία του υλικού έχει αυξηθεί κατά 1% περίπου από την αμιγή PU στα IPNs (παράγραφος 5.1).



Σχήμα 5.14: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε υγρασία περιβάλλοντος. Μηχανισμός MWS.

Η κορυφή του MWS μηχανισμού της PU μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε όλα τα IPNs παρατηρείται μια τάση μετατόπισης των κορυφών του MWS μηχανισμού σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή

μπορεί να εξηγηθεί σκεπτόμενοι ότι η ύπαρξη του νερού αυξάνει την αγωγιμότητα του PHEMA, επομένως και όλου του συστήματος, διευκολύνοντας έτσι τον συγκεκριμένο μηχανισμό αποκατάστασης. Ομοίως με την ξηρή κατάσταση, η ένταση όλων των κορυφών είναι σαφώς ενισχυμένη σε σχέση με την καθαρή PU.



Σχήμα 5.15: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε υγρασία περιβάλλοντος. Κύρια αποκατάσταση της PU.

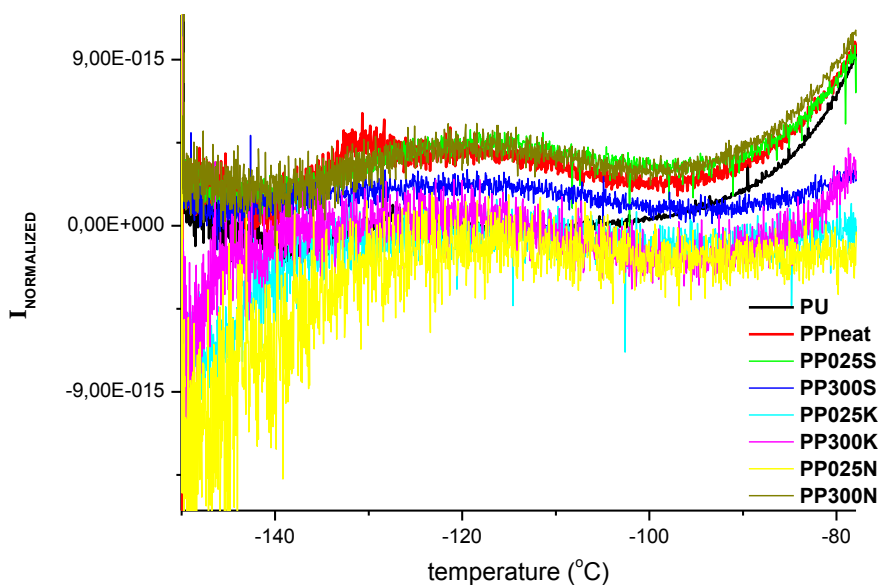
Όσον αφορά την κύρια αποκατάσταση της πολυουρεθάνης, δεν παρατηρείται μεταβολή αυτής με την ύπαρξη νερού μέσα στο υλικό. Η θέση του μηχανισμού εντοπίζεται στις ίδιες θερμοκρασίες, ενώ και εδώ ακολουθείται από μια δεύτερη συνεισφορά, τον μηχανισμό α' .

Διαφορές σε σχέση με την ξηρή κατάσταση παρατηρούνται στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπως φαίνεται και στο σχήμα 5.16. Εξετάζοντας αρχικά την αμιγή πολυουρεθάνη παρατηρείται η ύπαρξη μιας κορυφής που εκτιμάται κατά προσέγγιση στους -128 °C και χαρακτηρίζεται ως β μηχανισμός της PU. Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται στις κινήσεις των πολικών καρβονυλομάδων στις οποίες έχουν προσαρτηθεί μόρια νερού [25,34,37]. Η συγκεκριμένη αποκατάσταση δεν ήταν εμφανής στο ξηρό δοκίμιο λόγω της απουσίας του νερού.

Παρατηρώντας το IPN χωρίς έγκλεισμα διακρίνονται δύο μηχανισμοί. Στους -130 °C φαίνεται ο γ μηχανισμός του PHEMA, ενώ η ύπαρξη μορίων νερού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μίας δεύτερης, ελαφρώς ισχυρότερης αποκατάστασης που εντοπίζεται στους -118 °C περίπου και χαρακτηρίζεται ως β_{sw} μηχανισμός του PHEMA. Η β_{sw} αποκατάσταση αντιστοιχεί σε κινήσεις που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις μορίων νερού με πλευρικές ομάδες του πολυμερούς [38,39,40]. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί του PHEMA είναι ελαφρώς ισχυρότεροι σε ένταση καλύπτοντας την γ χαλάρωση της πολυουρεθάνης. Σε όλα τα νανοσύνθετα IPNs

παρατηρείται ότι γ και ο β_{sw} μηχανισμός του PHEMA παρουσιάζουν μια κοινή διευρυμένη κορυφή, που αποτελείται από την συνεισφορά και των δύο μηχανισμών.

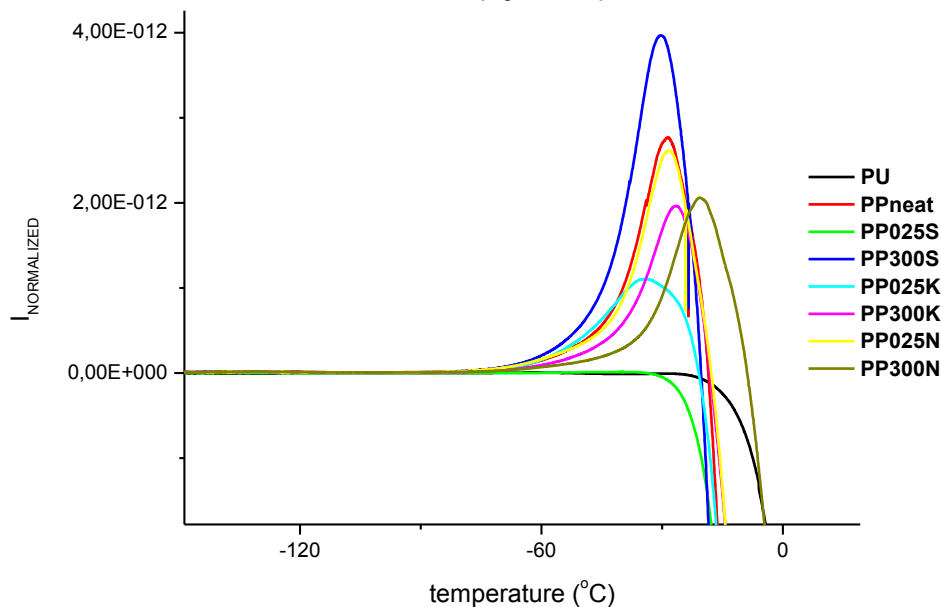
TSDC (Ambient humidity)



Σχήμα 5.16: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs σε υγρασία περιβάλλοντος. Δευτερεύοντες μηχανισμοί.

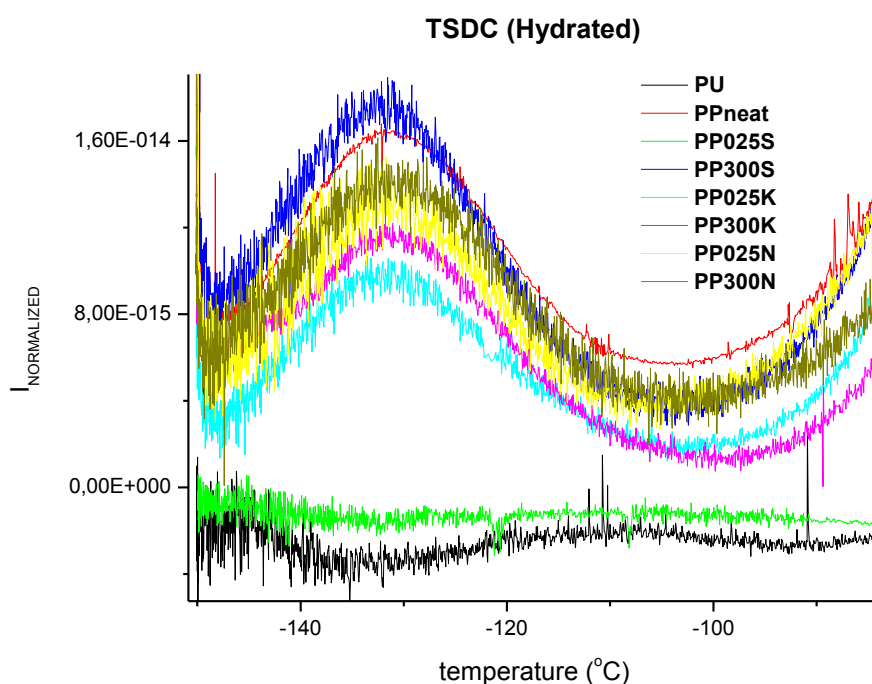
Τέλος τα δοκίμια παρέμειναν μέχρι να ισορροπήσουν σε **περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%** (διάλυμα K_2S) και μετρήθηκαν ξανά, ορίζοντας την θερμοκρασία πόλωσης στην περίπτωση αυτή στους 0 °C.

TSDC (Hydrated)



Σχήμα 5.17: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs στην πλήρη υδάτωση-Μηχανισμός MWS.

Το ποσοστό υδάτωσης στα IPNs σε σχέση με την πολυουρεθάνη είναι διπλάσιο στις συνθήκες αυτές (παράγραφος 5.1). Το χαρακτηριστικό εδώ είναι η έντονη ενίσχυση των φαινομένων αγωγιμότητας, τα οποία ξεκινούν από τους $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ καλύπτοντας την κύρια αποκατάσταση της πολυουρεθάνης. Στις χαμηλές θερμοκρασίες, η εισαγωγή των μορίων του νερού στο πολυμερικό σύστημα συνεπάγεται σημαντική ενίσχυση για την β_{sw} χαλάρωση η οποία σχετίζεται με το νερό. Ο μηχανισμός αυτός είναι σαφώς ισχυρότερος και μετατοπισμένος σε μικρότερες θερμοκρασίες (πλαστικοποίηση).



Σχήμα 5.18: Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για την αμιγή PU και τα IPNs στην πλήρη υδάτωση. Δευτερεύοντες μηχανισμοί.

Στο διάγραμμα 5.18 παρατηρείται ότι το θερμογράμμα της καθαρής πολυουρεθάνης βρίσκεται στις αρνητικές τιμές του άξονα του κανονικοποιημένου ρεύματος. Σε τέτοιες περιπτώσεις ενδέχεται οι μηχανισμοί να παρουσιάζονται με ανεστραμμένη καμπυλότητα. Δηλαδή στην συγκεκριμένη περίπτωση εκτιμάται ότι η β_{PU} χαλάρωση λαμβάνει χώρα, κατά προσέγγιση, σε θερμοκρασιακό εύρος από $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ με θερμοκρασία μεγίστου τους $-133\text{ }^{\circ}\text{C}$. Δηλαδή, ο μηχανισμός β_{PU} με αύξηση του περιεχόμενου νερού, πλαστικοποιείται και επομένως μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέθοδο TSDC μπορούν να παρουσιαστούν με βάση επίπεδα υδάτωσης του κάθε δοκιμίου. Τα συγκριτικά αυτά διαγράμματα βρίσκονται στο παράρτημα Α.

Τέλος, παρατίθεται ο πίνακας θερμοκρασιών για τους μηχανισμούς που ανιχνεύτηκαν με την παραπάνω μέθοδο.

Πίνακας 5.4: Θερμοκρασίες μεγίστου των παρατηρήσιμων μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης της μεθόδου TSDC (α) σε ξηρή κατάσταση, (β) σε υγρασία περιβάλλοντος και (γ) σε μέγιστη υδάτωση.

(α) Dry						
T_{relax} ($^{\circ}C$)						
	γ (PHEMA)	β (PU)	β_{sw} (PHEMA)	α (PU)	α'	MWS
PU				-65	-56	-5
PPneat	-136			-62	-49	6
PP025S	-137			-61		4
PP300S	-140			-62	-52	10
PP025K	-140			-64	-55	3
PP300K	-142			-61	-48	12
PP025N	-135			-65	-52	7
PP300N	-140			-63	-48	26

(β) Ambient						
T_{relax} ($^{\circ}C$)						
	γ (PHEMA)	β (PU)	β_{sw} (PHEMA)	α (PU)	α'	MWS
PU		-128		-62	-51	9
PPneat	-130		-118	-62	-53	9
PP025S			-118	-62	-51	1
PP300S			-124	-66		4
PP025K			-121	-56		14
PP300K			-124	-61	-54	6
PP025N			-120	-61	-52	3
PP300N			-119	-62	-47	15

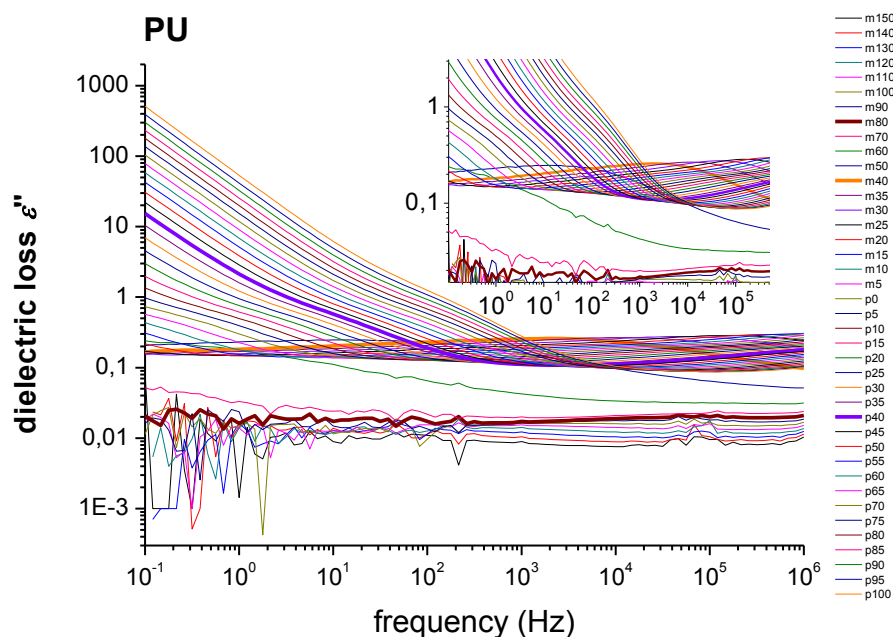
(γ) Hydrated						
T_{relax} ($^{\circ}C$)						
	γ (PHEMA)	β (PU)	β_{sw} (PHEMA)	α (PU)	α'	MWS
PU		-133		-62		-29
PPneat			-132			-29
PP025S			-109			-40
PP300S			-132			-30
PP025K			-132			-34
PP300K			-131			-27
PP025N			-132			-29
PP300N			-131			-21

5.6 Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)

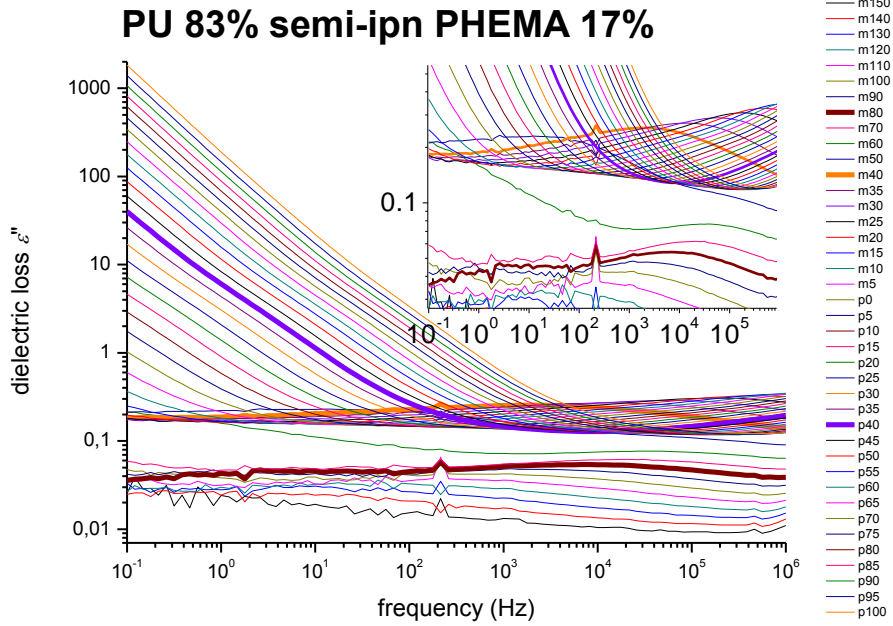
Η τεχνική DRS εφαρμόστηκε σε όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν, σε υγρασία περιβάλλοντος και στις δύο ακραίες συνθήκες σχετικής υγρασίας, δηλαδή την μέγιστη υδάτωση (RH 0.98) και την ξηρή κατάσταση (RH 0.02). Αρχικά έγινε ψύξη των δοκιμίων μέχρι τους -150 °C και στην συνέχεια διεγέρθηκαν ισόθερμα μέσω εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, διαφορετικών συχνοτήτων από 1 MHz έως 0,1 Hz. Καταγράφηκαν οι τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ' και ϵ'' αντίστοιχα) και το μέτρο της αγωγιμότητας ac του διηλεκτρικού κατά την αποδιέγερση. Το λογισμικό της μέτρησης υπολογίζει αυτομάτως την εφαπτομένη διηλεκτρικών απωλειών $\tan\delta$.

Στην αναπαράσταση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ϵ'' , οι μηχανισμοί συναρτήσει της συχνότητας παρουσιάζονται ως κορυφές. Η φυσική σημασία αυτού του μεγέθους είναι ότι αντιστοιχεί στο ποσό της ενέργειας που χάνεται από το σύστημα, σε μορφή θερμότητας, και χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης κατά την διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μία θερμοδυναμική κατάσταση σε μία επόμενη (μέτρο διηλεκτρικών απωλειών). Στην περίπτωση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' , ως προς τη συχνότητα, οι μηχανισμοί παρουσιάζονται ως φθίνοντα βήματα και το μέγεθος αυτό σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό (σχήμα 2.9).

Στα σχήματα 5.19 και 5.20 που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μετρήσεις του $\epsilon''(f)$ για την καθαρή πολουρεθάνη και για το IPN χωρίς έγκλεισμα. Οι μετρήσεις των υπόλοιπων δοκιμίων σε υγρασία περιβάλλοντος, καθώς και οι μετρήσεις όλων των ξηρών και των υδατωμένων υλικών παρατίθενται στο παράρτημα Β.

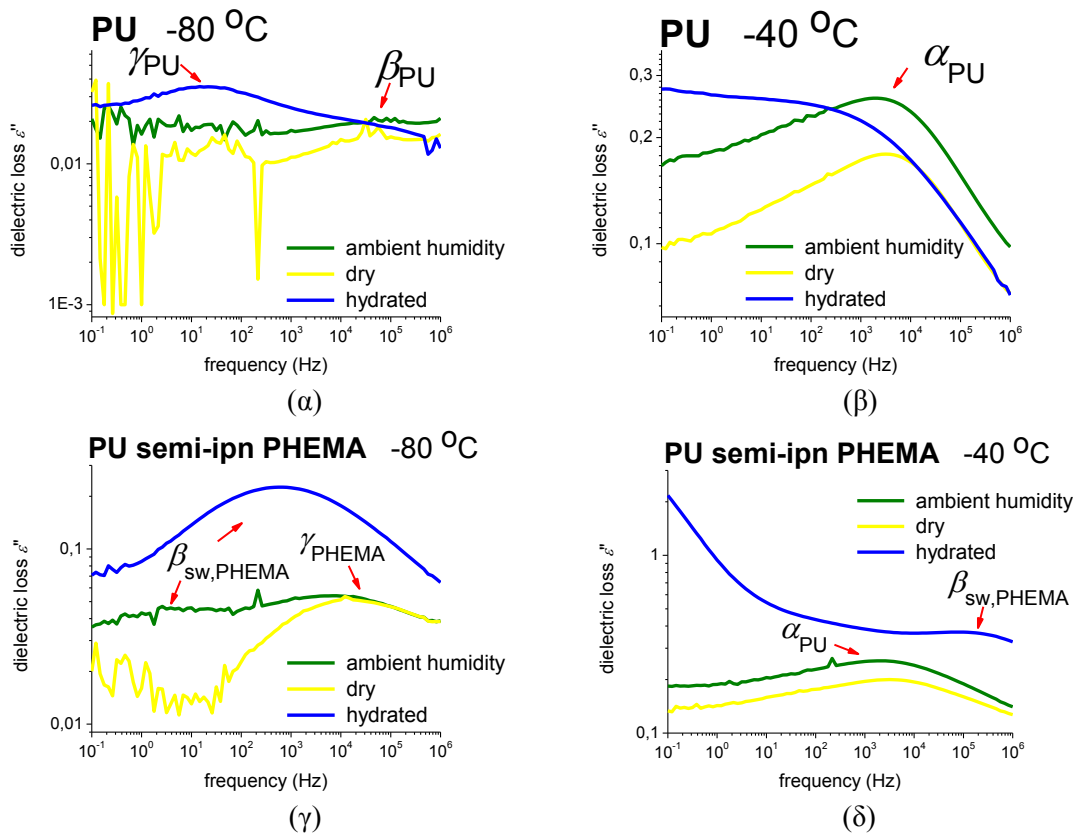


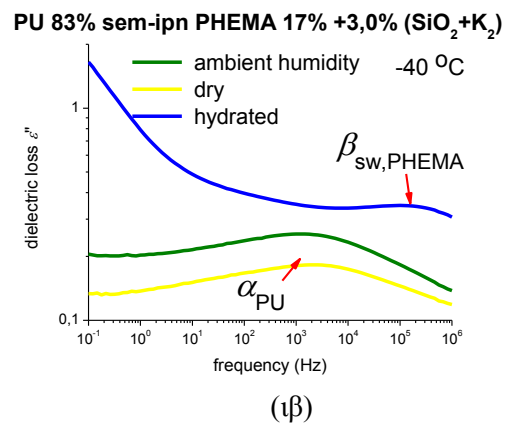
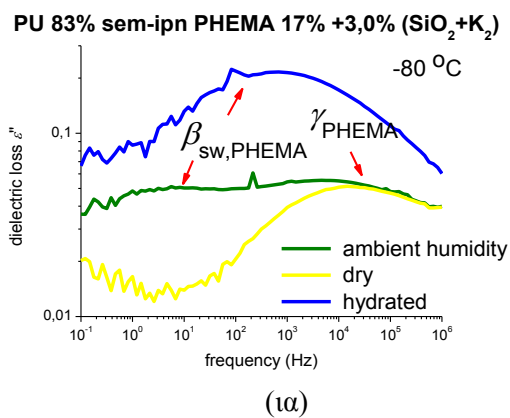
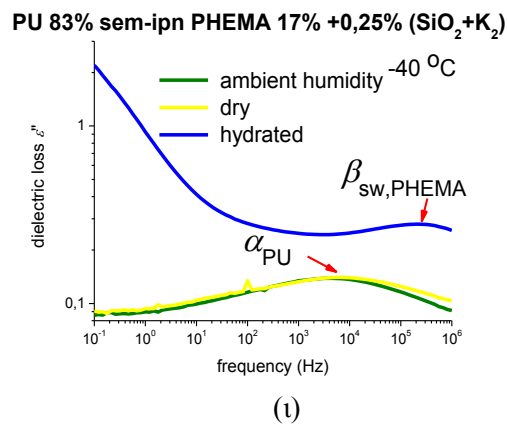
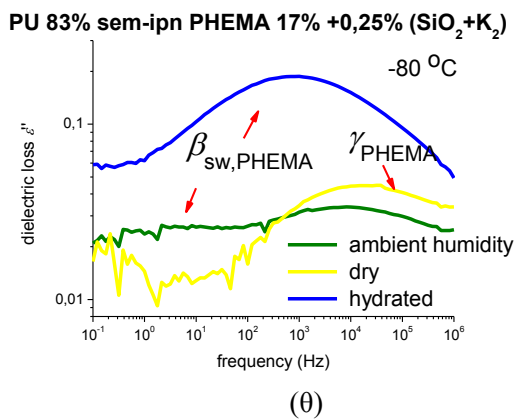
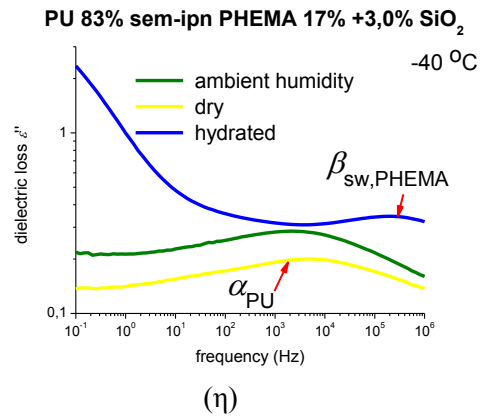
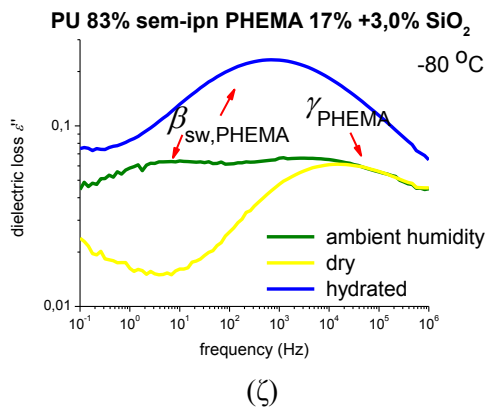
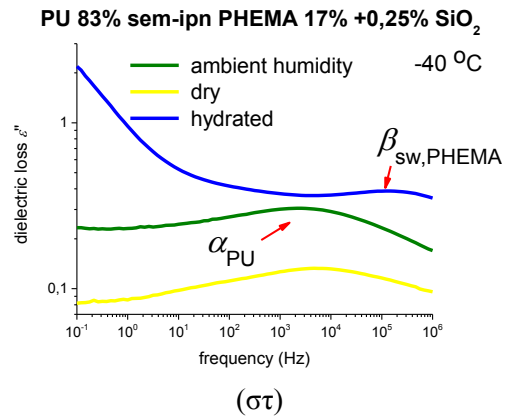
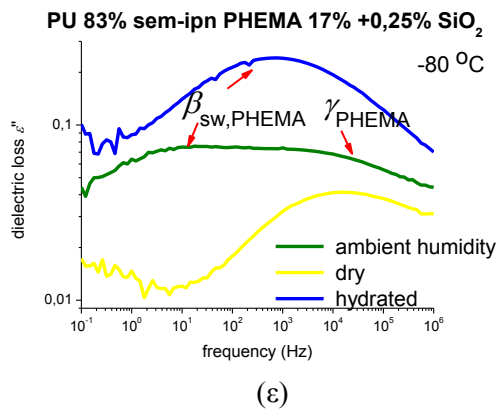
Σχήμα 5.19: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , για το δοκίμιο PU, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150 έως 100 °C.

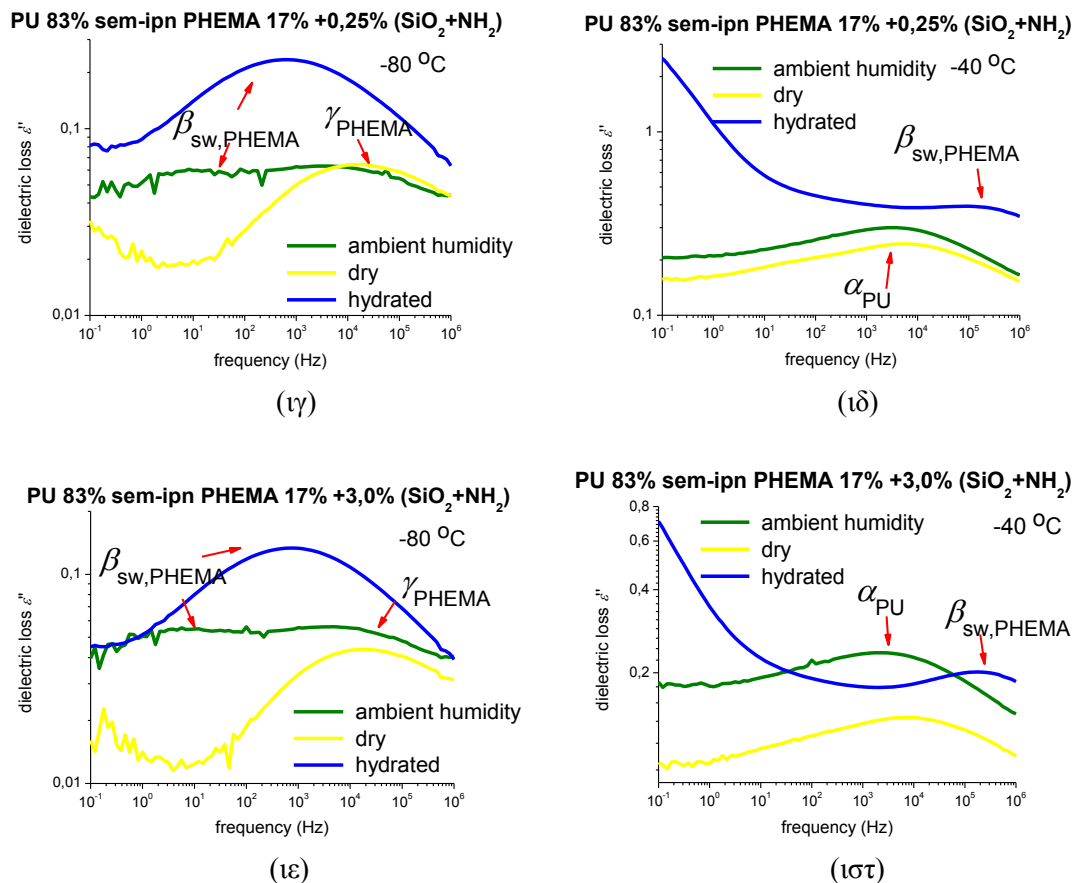


Σχήμα 5.20: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , για το δοκίμιο *PPneat*, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150 έως 100°C .

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ανά υδάτωση και ανά δοκίμιο, όπου φαίνονται οι μηχανισμοί αποκατάστασης των δύο πολυμερών.







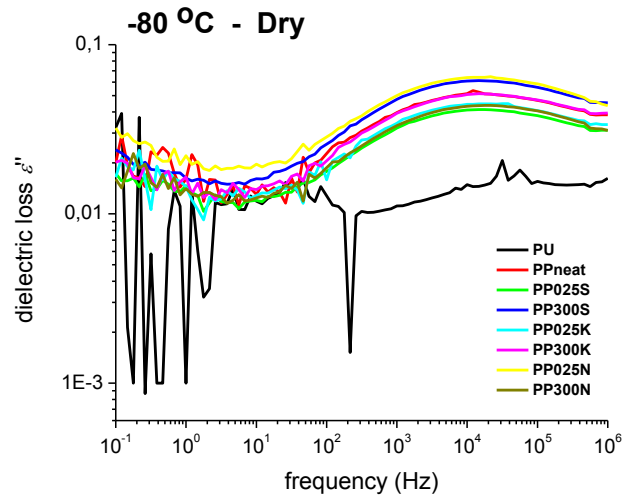
Σχήμα 5.21: Συγκριτικά διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για τις τρεις υδατώσεις, ανά δοκίμιο. Στα διαγράμματα (α),(γ),(ε),(η),(θ),(ια),(ιγ),(ιε) παρουσιάζονται οι μηχανισμοί στους -80°C , στα διαγράμματα (β),(δ),(στ),(ζ),(ι),(ιβ),(ιδ),(ιστ) οι μηχανισμοί στους -40°C .

Οι βασικές διαφορές στους μηχανισμούς εντοπίζεται ανάμεσα στην καθαρή πολυουρεθάνη και στο ημι-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό δίκτυο. Ενώ, όλα τα IPNs ακολουθούν την ίδια συμπεριφορά. Παρακάτω αναλύονται οι χαλαρώσεις που διαπιστώθηκαν μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου.

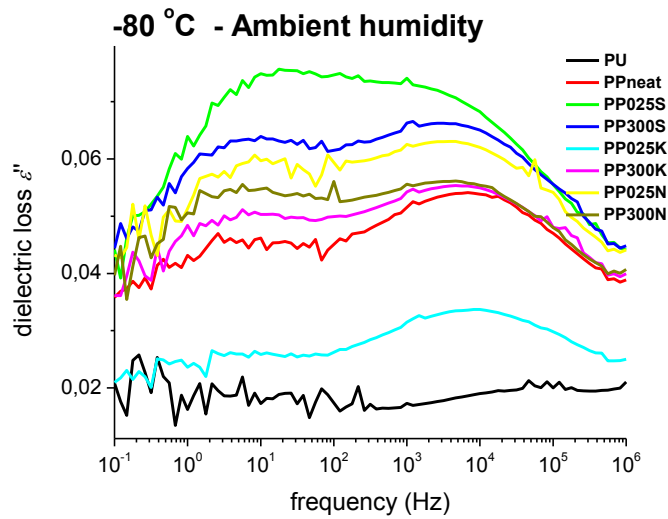
➤ γ μηχανισμός PU: σε χαμηλές θερμοκρασίες (-100 έως -80°C) και μεγάλες συχνότητες βρίσκεται ο γ μηχανισμός της πολυουρεθάνης. Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται από την βιβλιογραφία [25,34] στην κίνηση τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων ($-\text{CH}_2-$) κατά μήκος της αλυσίδας των μαλακών τμημάτων. Ο μηχανισμός γ δεν παρατηρήθηκε στις μετρήσεις TSDC καθώς στην ισοδύναμη συχνότητα της συγκεκριμένης μεθόδου (περίπου 10^{-3} Hz) [28] θα περιμέναμε να παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες κάτω από τα όρια της πειραματικής διάταξης. Η αύξηση της υγρασίας του πολυμερικού συστήματος από ξηρό σε υγρασία περιβάλλοντος δεν φαίνεται να επηρεάζει τον μηχανισμό γ ούτε ως προς τη θέση του ούτε ως προς την έντασή του.

- β μηχανισμός PU: Στις ίδιες περίπου θερμοκρασίες με τον γ (-110 έως -80 °C), αλλά σε χαμηλότερες συχνότητες, εμφανίζεται ο μηχανισμός β . Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται στις κινήσεις πολικών καρβονυλίων με προσδεδεμένα μόρια νερού [25,34]. Ο μηχανισμός β είχε εντοπιστεί και στην μέθοδο θερμορευμάτων αποπόλωσης στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η εξάρτηση του συγκεκριμένου μηχανισμού από το νερό φαίνεται να είναι έντονη, καθώς ενισχύεται σημαντικά με την αύξηση της υδάτωσης, με μικρή μετατόπιση προς υψηλότερες συχνότητες. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι το νερό λειτουργεί ως ιχνηθέτης των διπόλων που σχετίζονται με την αποκατάσταση αυτή [25].
- α μηχανισμός PU: Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (σε εύρος -50 έως -20 °C) εμφανίζεται ο μηχανισμός α που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση και είναι ορατός στους -40 °C στην περιοχή των KHz. Η υαλώδης μετάβαση αποτελεί κινητικό φαινόμενο μεγάλης κλίμακας, επομένως η σημαντική απόκλιση στις τιμές των διηλεκτρικών απωλειών δικαιολογείται λόγω της μεγάλης ενέργειας που πρέπει να δοθεί για την τακτοποίηση των αλυσίδων. Ο μηχανισμός α δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την αύξηση της περιεκτικότητας του προσροφημένου νερού. Στην πλήρη υδάτωση, το νερό που υπάρχει μέσα στο υλικό ενισχύει τα φαινόμενα αγωγιμότητας τείνουν να καλύψουν την κορυφή του α μηχανισμού ο οποίος δεν μπορεί να εντοπισθεί, τόσο στην καθαρή PU, όσο και στα IPNs. Η εμφάνιση ‘καμπούρας’ στην πλευρά των υψηλών συχνοτήτων, στα περισσότερα δοκίμια δίπλα στον α μηχανισμό χαρακτηρίζεται ως α' . Αυτός ο μηχανισμός, όπως προαναφέρθηκε, σχετίζεται με την καθυστερημένη δυναμική των σκληρών περιοχών της πολουρεθάνης [37].
- γ μηχανισμός PHEMA: ο γ μηχανισμός του PHEMA φαίνεται σε όλα τα IPNs στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η γ χαλάρωση έχει σχετισθεί με την περιστροφή, τύπου στροφαλοφόρου άξονα, των πλευρικών ομάδων $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ [38,19,40]. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί του PHEMA είναι ισχυρότεροι, καλύπτοντας έτσι τους αντίστοιχους της πολουρεθάνης. Η αύξηση της υδάτωσης φαίνεται ότι δεν επηρεάζει την γ χαλάρωση ούτε ως προς την ένταση, ούτε ως προς τη θέση του μηχανισμού.
- β_{sw} μηχανισμός PHEMA: Ο β_{sw} μηχανισμός οφείλεται στις κινήσεις που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις μορίων νερού με πλευρικές ομάδες του πολυμερούς [38,19,40]. Στην ξηρή κατάσταση λόγω απουσίας του νερού, ο μηχανισμός αυτός είναι ανύπαρκτος. Στην υγρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται ως μία πιο αργή χαλάρωση δίπλα στην γ , ενώ στην πλήρη υδάτωση ο β_{sw} μηχανισμός ενισχύεται σημαντικά και πλαστικοποιείται καλύπτοντας έτσι τον γ μηχανισμό. Στην πλήρη υδάτωση ο β_{sw} μηχανισμός φαίνεται ακόμα και σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των -40 °C.
- α μηχανισμός PHEMA: Ο α μηχανισμός του υδρόφιλου πολυμερούς αναμένεται να εμφανιστεί σε θετικές θερμοκρασίες. Τα φαινόμενα αγωγιμότητας καλύπτουν την περιοχή πιθανής εμφάνισης του συγκεκριμένου μηχανισμού, καθώς ξεκινούν από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ακόμα και στην ξηρή κατάσταση.

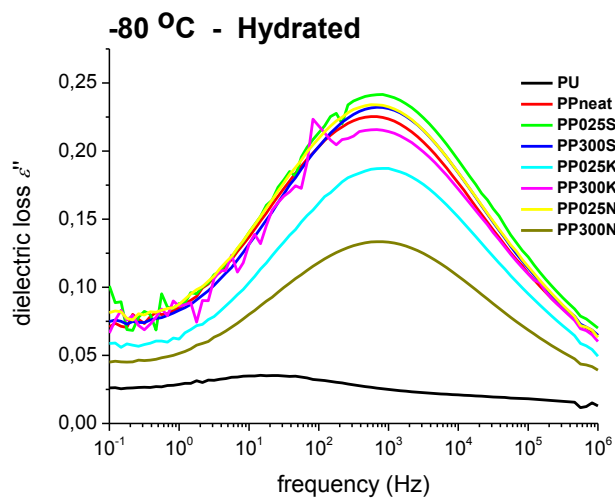
Παρακάτω φαίνονται διαγράμματα $\varepsilon''(f)$ όπου γίνεται σύγκριση ανάμεσα στα δοκίμια για δεδομένη υδάτωση στους -80 °C και στους -40 °C.



(α)

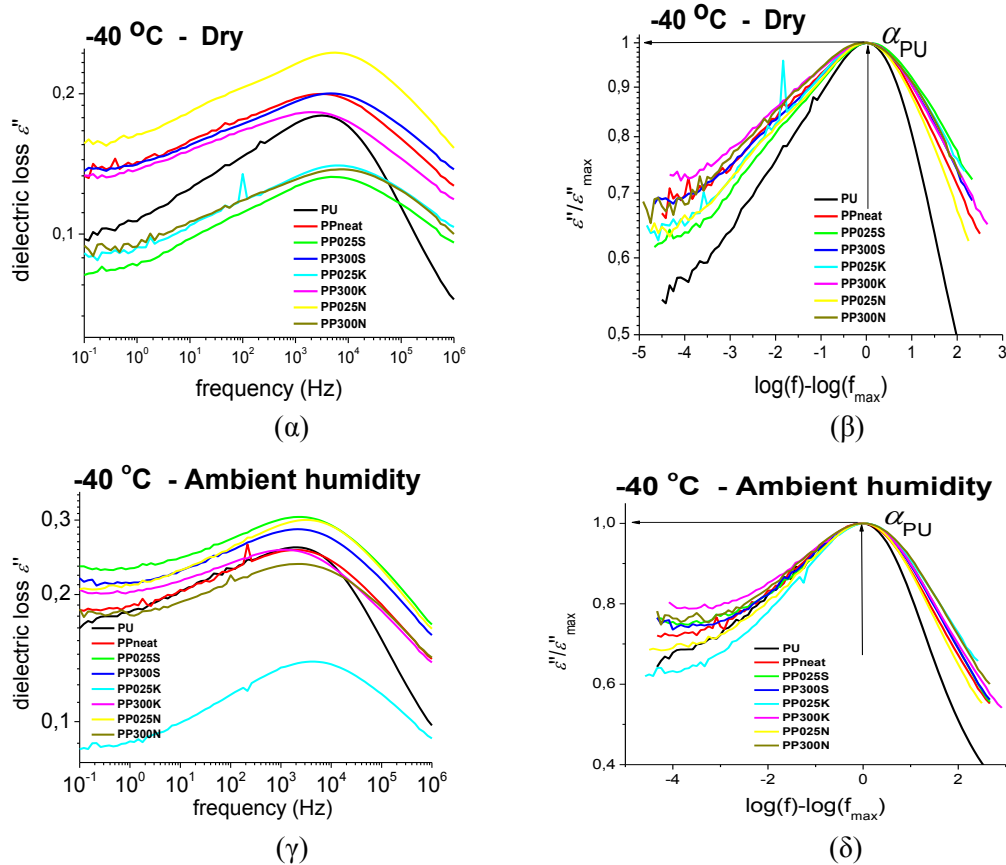


(β)



(γ)

Σχήμα 5.22: Διαγράμματα του φανταστικού μέρους τις διηλεκτρικής συνάρτησης στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τους δευτερεύοντες μηχανισμούς για (α) την ξηρή κατάσταση, (β) την υγρασία περιβάλλοντος και (γ) την υδατωμένη κατάσταση.



Σχήμα 5.23: Διαγράμματα του φανταστικού μέρους τις διηλεκτρικής συνάρτησης για τον κύριο μηχανισμό της πολυουρεθάνης στους $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (α) για την ξηρή κατάσταση και (β) στην υγρασία περιβάλλοντος με τις αντίστοιχες κανονικοποιημένες καμπύλες (γ) και (δ).

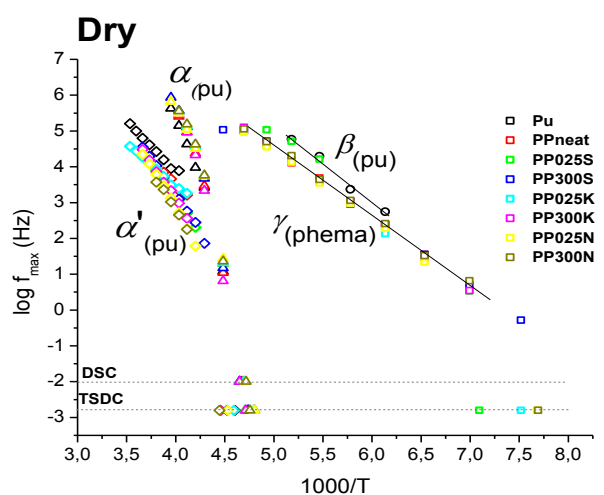
Στις χαμηλές θερμοκρασίες φαίνονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί του PHEMA και της PU που προαναφέρθηκαν (σχήμα 5.22). Στα IPN οι κορυφές των ίδια φύσεως μηχανισμών εντοπίζονται στην ίδια περίπου συχνότητα για ίδια υδάτωση. Διαφοροποίηση παρατηρείται μόνο στο PP300N που στην μέγιστη υδάτωση παρουσιάζει έναν σχετικά αποδυναμωμένο β_{sw} μηχανισμό². Το αποτέλεσμα αυτό δεν προκαλεί εντύπωση αναλογιζόμενοι το γεγονός ότι αποτελεί το δοκίμιο με την λιγότερη προσρόφηση νερού.

Στο σχήμα 5.23 συγκρίνονται οι καμπύλες του α μηχανισμού ο οποίος μένει αμετακίνητος σε όλα τα δοκίμια. Το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για την υαλώδη μετάβαση που προσδιορίστηκε μέσω της θερμοδομετρίας, συνηγορώντας στην ύπαρξη διαχωρισμού φάσεων του πολυμερικού συστήματος. Οι καμπύλες στην συνέχεια κανονικοποιούνται ως προς το σχήμα τους, ώστε να έρθουν στην ίδια θέση μεγίστου συχνότητας και έντασης. Από το σχήμα που προκύπτει φαίνεται στην ξηρή κατάσταση, αύξηση του εύρους των συχνοτήτων

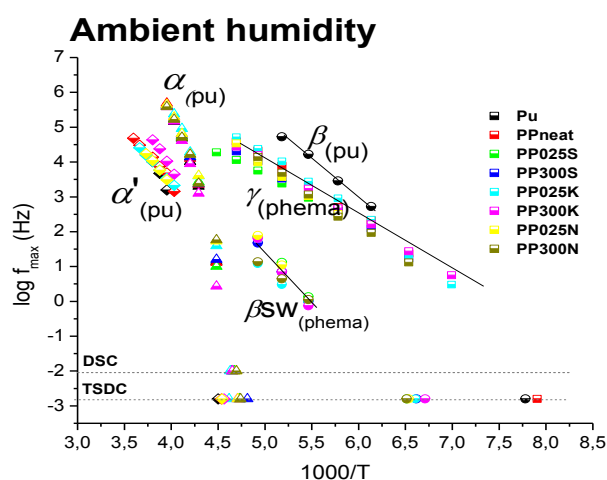
² Μειωμένης έντασης παρουσιάζεται η καμπύλη της μέτρησης του δοκιμίου PP025K, όμως στην περίπτωση έχει μετατοπισθεί το υπόβαθρο της μέτρησης. Αν η καμπύλη αυτή βρισκόταν στην ίδια βάση με τις υπόλοιπες μετρήσεις, θα ταυτιζόταν μαζί τους ως προς την ένταση. Δεν συμβαίνει, παρόλα αυτά, το ίδιο με το δοκίμιο PP300N.

αποκατάστασης των διπόλων από την PU στα IPNs. Η αύξηση αυτή δείχνει ότι με την εισαγωγή του PHEMA η ανομοιογένεια του συστήματος αυξάνεται καθώς είτε ο αριθμός των διπόλων που αποκαθίσταται είναι μεγαλύτερος, είτε έχει αλλάξει η κινητική των ίδιων διπόλων λόγω αλληλεπιδράσεων με το δεύτερο πολυμερές. Στην περίπτωση που τα δοκίμια βρίσκονται σε υγρασία περιβάλλοντος, η συμπεριφορά είναι ίδια αν και οι διαφορές, μεταξύ PU και IPNs, εμφανίζονται λιγότερο έντονες.

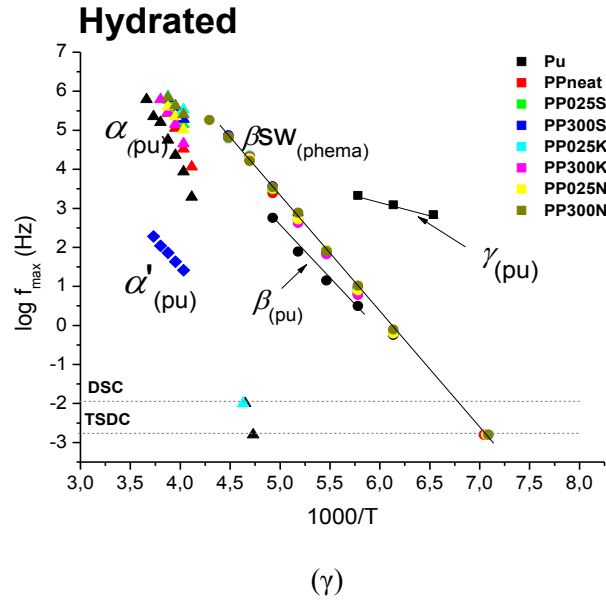
Καταγράφοντας την μέγιστη συχνότητα εμφάνισης ενός μηχανισμού σε κάθε θερμοκρασία, κατασκευάζονται τα **διαγράμματα Arrhenius**, και εκτιμάται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης ενός μηχανισμού (σχήματα 5.24). Στο ίδιο διάγραμμα έχουν απεικονιστεί οι θερμοκρασίες των θερμορευμάτων αποπόλωσης στην ισοδύναμη συχνότητα $1,6 \cdot 10^{-3}$ Hz [28] καθώς και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που προσδιορίστηκε από την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης σε ισοδύναμη συχνότητα 10^{-2} Hz [42]. Τα διαγράμματα Arrhenius που παρατίθενται αφορούν τους μηχανισμούς που εμφανίζονται ανά υδάτωση. Ενδεικτικά παρατίθεται στο σχήμα 5.25 το διάγραμμα Arrhenius για το PP300S. Τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα υπόλοιπα δοκίμια βρίσκονται στο παράστημα Γ.



(α)



(β)



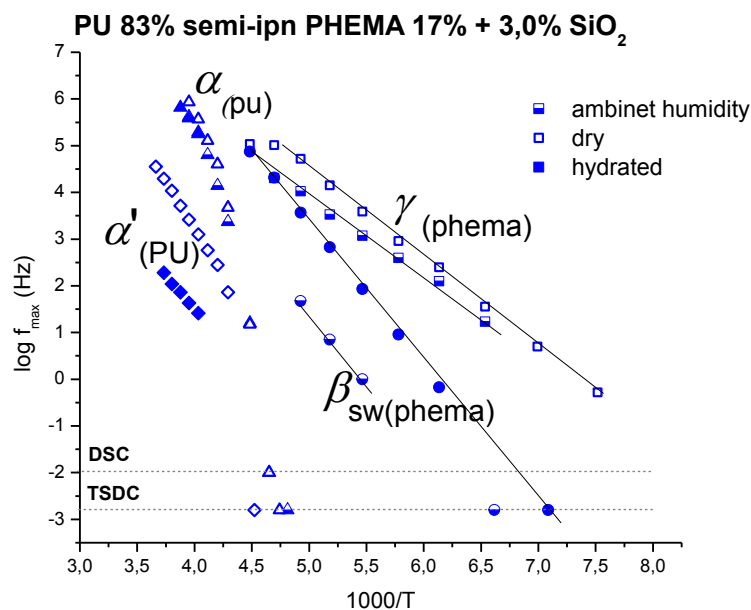
Σχήμα 5.24: Συγκριτικά διαγράμματα Arrhenious όλων των δοκιμίων(α) στην ξηρή κατάσταση, (β) σε υγρασία περιβάλλοντος και (γ) στην πλήρη υδάτωση. Τα σημεία προέκυψαν από τις ισόθερμες καμπύλες ϵ'' , ενώ έχουν προστεθεί και τα 'αντίστοιχα' σημεία TSDC και DSC.

Ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης της PU, μηχανισμός α , αλλά και ο α' αναφέρονται σε συνεργασιακές κινήσεις και χαρακτηρίζονται από την συμπεριφορά που περιγράφεται με την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (σχέση 2.25). Παρόμοια συμπεριφορά στις πολυουρεθάνες έχει καταγραφεί σε προηγούμενες μελέτες [43].

Η εξίσωση Arrhenius (σχέση 2.24) που αφορά μηχανισμούς τοπικού χαρακτήρα προσαρμόστηκε ικανοποιητικά στα δεδομένα του γ και β_{sw} μηχανισμών του PHEMA. Ακόμα υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης του β (PU) μηχανισμού. Στον συγκεκριμένο μηχανισμό τα σημεία στα διαγράμματα Arrhenius ήταν σχετικά λίγα και ο μηχανισμός ήταν εμφανής μόνο στην αμιγή PU. Οι αντίστοιχες για κάθε μηχανισμό ενέργειες ενεργοποίησης, που καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα συμφωνούν ικανοποιητικά με τιμές που έχουν βρεθεί στην βιβλιογραφία [34,38].

Πίνακας 5.5: Ενέργειες ενεργοποίησης των δευτερευόντων μηχανισμών με βάση τα διαγράμματα Arrhenius.

	E_{act} (KJ/mol)		
	Dry	Ambient	Hydrated
β μηχανισμός PU	42	41	47
γ μηχανισμός PHEMA	38	32	-
β_{sw} μηχανισμός PHEMA	-	55	57

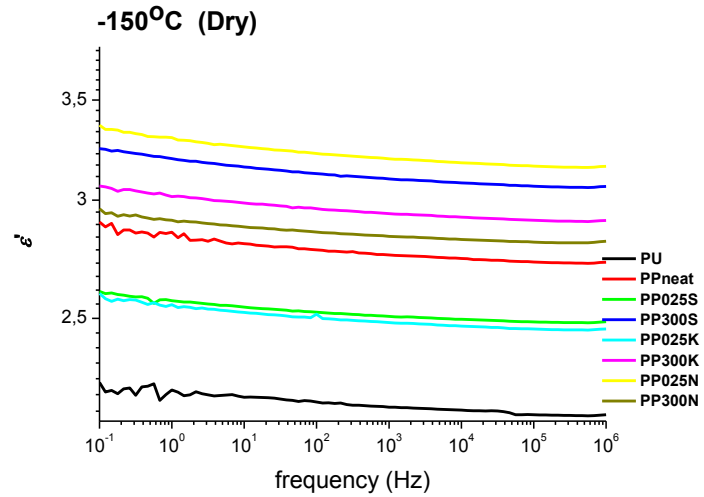


Σχήμα 5.25: Διάγραμμα Arrhenius για το δοκίμιο PP300S. Τα σημεία προέκυψαν από τις ισόθερμες καμπύλες ϵ'' , ενώ έχουν προστεθεί και τα 'αντίστοιχα' σημεία TSDC και DSC.

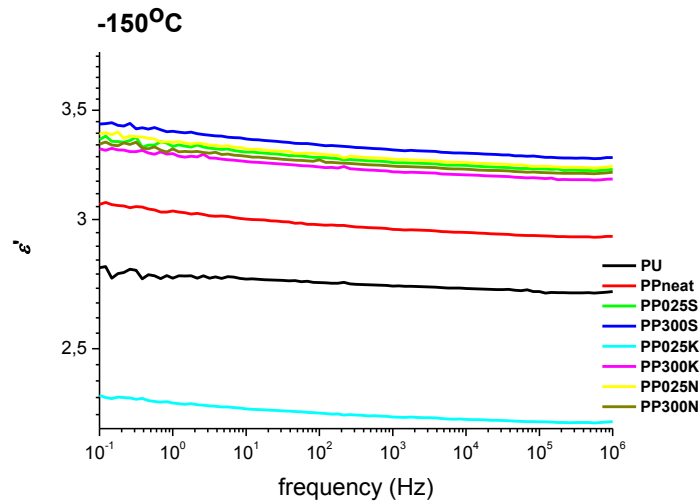
Στο σχήμα 5.25 όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius του IPN με 3% πυριτία χωρίς τροποποίηση, παρατηρείται ότι με αύξηση της υδάτωσης ο β_{sw} (PHEMA) μηχανισμός μετακινείται παράλληλα προς χαμηλότερες θερμοκρασίες/υψηλότερες συχνότητες. Η παράλληλη μετατόπιση ενός μηχανισμού αυξανόμενης της υγρασίας είναι αποτέλεσμα της πλαστικοποίησής του και αποτελεί χαρακτηριστική συμπεριφορά μηχανισμών που επηρεάζονται από το νερό. Παρόμοια συμπεριφορά είχε προκύψει από την μελέτη PHEA-PEA [21].

Ο υπολογισμός της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμίων μπορεί να εκτιμηθεί βάση της τιμής του **πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης**. Κατά σύμβαση, για την παρούσα εργασία, η τιμή καταγράφηκε στην χαμηλότερη συχνότητα (0,1 Hz) και θερμοκρασία (-150 °C) που μελετήθηκαν τα υλικά, ώστε στις συνθήκες αυτές να μην έχει ενεργοποιηθεί οποιοσδήποτε μηχανισμός που θα μπορούσε να επηρεάζει την λαμβάνουσα τιμή.

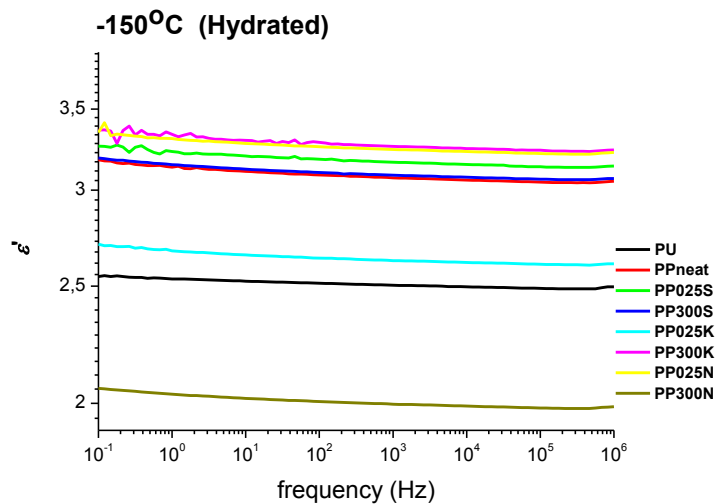
Αρχικά παρουσιάζεται το διάγραμμα που αφορά τα ξηρά δοκίμια (σχήμα 5.26 α), όπου φαίνεται ότι την χαμηλότερη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς έχει η PU, ενώ οι τιμές αυξάνονται σε όλα τα IPNs. Στην υγρασία περιβάλλοντος και την υδατωμένη κατάσταση υπάρχει γενικώς τάση αύξησης των τιμών ϵ' (σχήμα 5.26 β,γ), συμπεριφορά που μπορεί να εξηγηθεί σκεπτόμενοι ότι η ύπαρξη μορίων νερού συνεισφέρει και μετατοπίζει τις καμπύλες σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές. Δυστυχώς, η έλλειψη συστηματικότητας μεταξύ των δοκιμίων δεν επιτρέπει την εξαγωγή κάποιου άλλου συμπεράσματος.



(α)



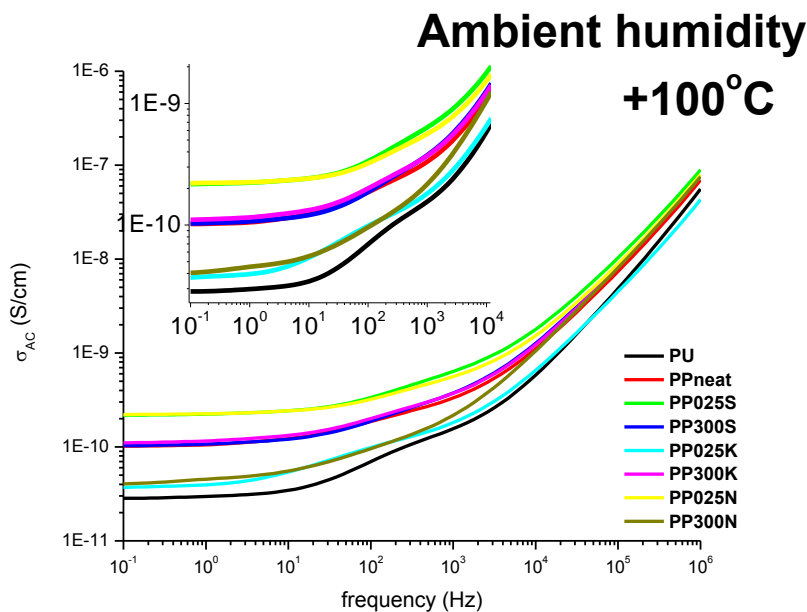
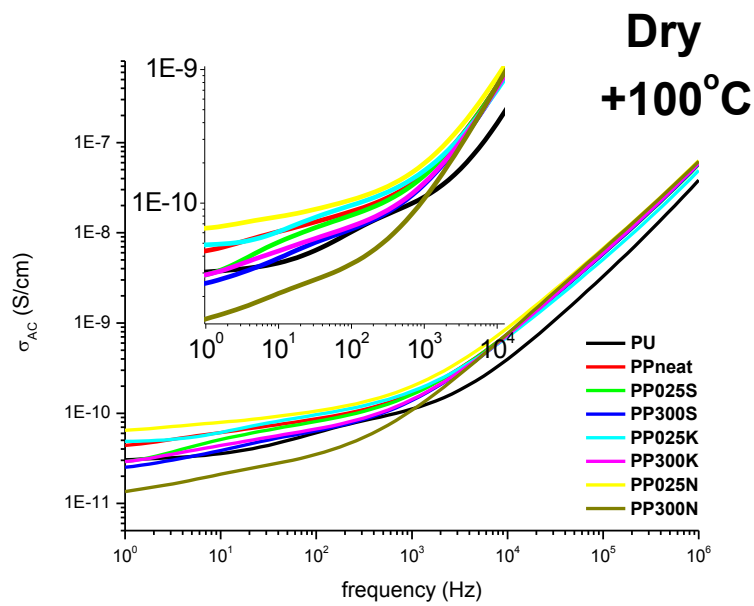
(β)

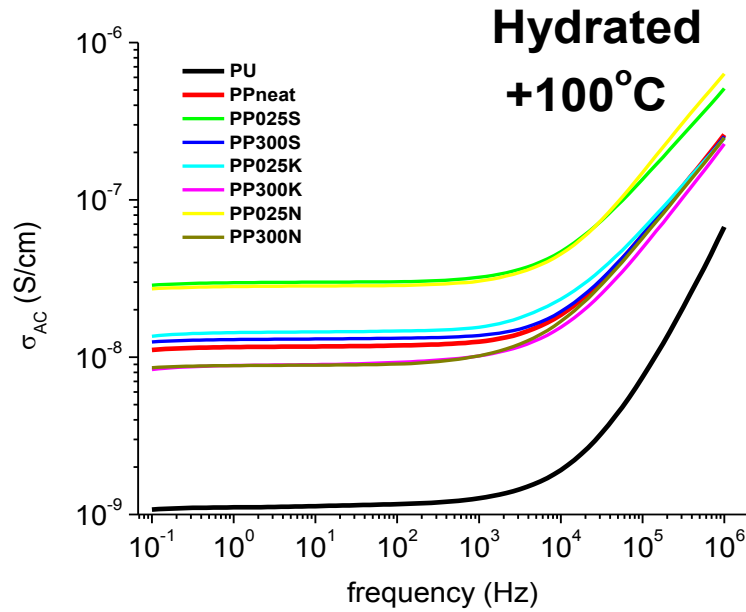


(γ)

Σχήμα 5.26: Συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμών του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής σταθεράς, συναρτήσει της συχνότητας (α) στην ξηρή κατάσταση, (β) σε υγρασία περιβάλλοντος και (γ) σε κατάσταση μέγιστης υδάτωσης.

Τα υδρόφιλα πολυμερή επιδεικνύουν υψηλές τιμές πρωτονιακής αγωγιμότητας, συγκριτικά με την αντίστοιχη ξηρή πολυμερική μήτρα [44]. Σε δεδομένη σταθερή θερμοκρασία η αγωγιμότητα αυξάνεται, αυξανόμενης της περιεκτικότητας του πολυμερούς σε νερό. Η αύξηση ενδεχομένως προέρχεται από την αύξηση της συγκέντρωσης φορέων φορτίου είτε από την επιτάχυνση της μοριακής κινητικής [44]. Στα διαγράμματα που ακολουθούν (σχήμα 5.25) παριστάνεται η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου στο φάσμα συχνοτήτων που μελετήθηκε το πολυμερικό σύστημα. Οι τιμές της αγωγιμότητας συνεχούς φαίνονται στον πίνακα 5.5.





(γ)

Σχήμα 5.27: Συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμίων της αγωγιμότητας, συναρτήσει της συχνότητας (α) στην ξηρή κατάσταση, (β) σε υγρασία περιβάλλοντος και (γ) σε κατάσταση μέγιστης υδάτωσης.

Πίνακας 5.5: Τιμές αγωγιμότητας συνεχούς στους 25 °C και στους 100 °C (α) στην ξηρή κατάσταση, (β) σε υγρασία περιβάλλοντος και (γ) σε κατάσταση μέγιστης υδάτωσης.

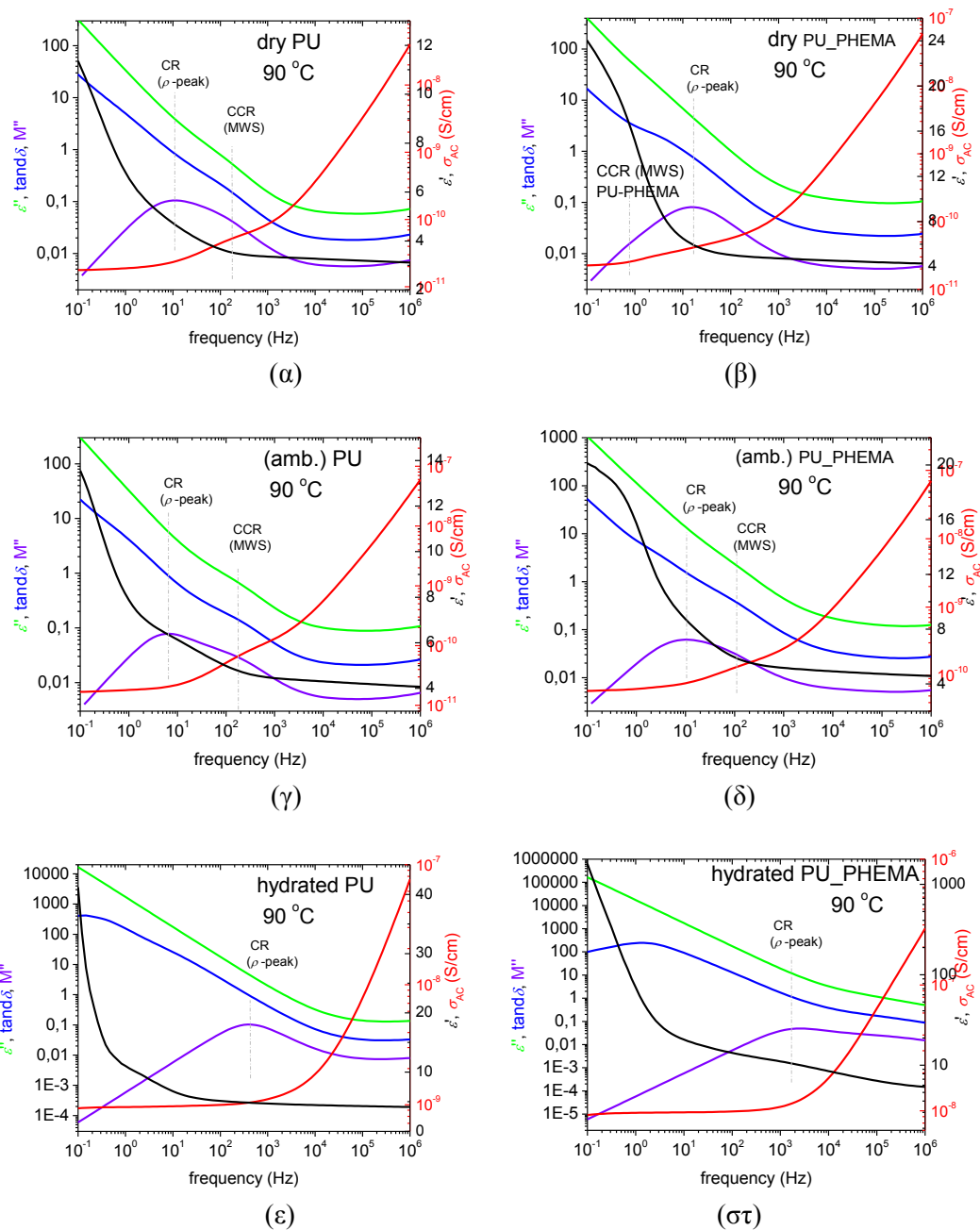
(α) Dry		
	σ_{ac} (S/cm)	
	25°C ($\times 10^{-13}$)	100°C ($\times 10^{-11}$)
PU	4	3
PPneat	3	4
PP025S	1	3
PP300S	2	2
PP025K	2	5
PP300K	2	3
PP025N	3	6
PP300N	0,5	1

(β) Ambient		
	σ_{ac} (S/cm)	
	25°C ($\times 10^{-13}$)	100°C ($\times 10^{-11}$)
PU	3	3
PPneat	6	10
PP025S	10	20
PP300S	6	10
PP025K	3	4
PP300K	5	10
PP025N	10	20
PP300N	2	4

	(γ) Hydrated σ_{ac} (S/cm)	
	25°C ($\times 10^{-10}$)	100°C ($\times 10^{-8}$)
PU	0,2	0,1
PPneat	5	1
PP025S	9	3
PP300S	4	1
PP025K	5	1
PP300K	3	0,8
PP025N	7	3
PP300N	0,7	0,9

Στην ξηρή κατάσταση οι τιμές της αγωγιμότητας για όλα τα δοκίμια είναι συγκρίσιμες, συμπεριφορά αναμενόμενη εφόσον η αγωγιμότητα του ξηρού PHEMA είναι συγκρίσιμη με αυτή της PU. Στην υγρασία περιβάλλοντος οι διαφορές ανάμεσα στην καθαρή πολυουρεθάνη και τα IPNs αμβλύνονται. Στην υγρασία περιβάλλοντος υπάρχει τάση αύξησης των τιμών αγωγιμότητας στα αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά συστήματα. Παρόλα αυτά οι διαφορές ανάμεσα στα IPNs και την καθαρή PU δεν είναι έντονες αφού η περιεκτικότητα νερού σε αυτή την υδάτωση είναι χαμηλή και συγκρίσιμη (περίπου 2%), όπως διαπιστώθηκε μέσω ESI (σχήμα 5.1). Στις μετρήσεις που έγιναν στην μέγιστη υδάτωση οι διαφορές ανάμεσα στην PU και τα IPNs αμβλύνονται ενώ ταυτόχρονα οι τιμές της αγωγιμότητας αυξάνονται κατά δύο με τρεις τάξεις μεγέθους σε όλα τα υλικά, συγκριτικά με τις προηγούμενες υδατώσεις. Το νερό φαίνεται να αυξάνει την αγωγιμότητα ακόμα και στους 100 °C όπως φαίνεται και στον πίνακα 5.5. Ακόμη με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι σε όλες τις καταστάσεις υδάτωσης, υπάρχει μια τάση μείωσης της αγωγιμότητας με αύξηση του περιεχομένου των νανοσωματιδίων. Ίσως τα νανοσωματίδια δρουν ως εμπόδια στην κίνηση των ιόντων μέσα στον όγκο του υλικού ή ακόμα περιορίζουν τους αγωγίμους δρόμους. Ωστόσο έχει παρατηρηθεί η προσθήκη αμινομάδων σε πολυσακχαρίτες αυξάνει την αγωγιμότητα[45].

Τέλος, για διερευνητικούς λόγους και με σκοπό να κατανοηθεί η μορφολογία του συστήματος εξετάζεται, η μοριακή και η ιοντική κινητικότητα στα μελετούμενα συστήματα σε μεγάλη θερμοκρασία. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν σε μεγάλη θερμοκρασία (90 °C) τα συγκριτικά διαγράμματα του ϵ' , του ϵ'' , της εφαπτομένης απωλειών $\tan\delta$, του M'' και της αγωγιμότητας.



Σχήμα 5.28: Συγκριτικά διαγράμματα ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$, M'' και σ_{ac} για την πολυουρεθάνη στα διαγράμματα (α), (γ) και (ε) και για το IPN PU-PHEMA στα διαγράμματα (β), (δ) και (σ) στις τρεις υδατώσεις.

Στις μεγάλες θερμοκρασίες εμφανίζονται δύο φαινόμενα που σχετίζονται με την αγωγιμότητα. Πρόκειται για τον μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) ή αλλιώς Conductivity Current Relaxation (CCR) και την διαδικασία χαλάρωσης αγωγιμότητας, Conductivity Relaxation (CR). Η χαλάρωση αγωγιμότητας εμφανίζεται στο φάσμα του M'' της αναπαράστασης του ηλεκτρικού μέτρου (Modulus, M^*) ως μια κορυφή στην συχνότητα, όπου παρατηρείται αλλαγή

συμπεριφοράς της αγωγιμότητας από ‘πλατώ’ σε εκθετική άνοδο (αγωγιμότητα εναλλασσομένου) [46].

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται ότι στην ξηρή πολυουρεθάνη καταγράφονται δύο μηχανισμοί. Ο ένας είναι ο MWS_{PU-PU} , που έχει διαπιστωθεί και στην ανάλυση TSDC και σχετίζεται με την μετακίνηση φορτίων που έχουν παγιδευτεί στις διεπιφάνειες μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών της πολυουρεθάνης [25,34,36]. Σε χαμηλότερες συχνότητες η κορυφή του M'' προσδιορίζει την χαλάρωση αγωγιμότητας CR.

Μεταβαίνοντας στο ξηρό IPN φαίνεται η ύπαρξη ενός μηχανισμού τύπου MWS σε συχνότητες μικρότερες του CR. Η θέση του μηχανισμού αυτού και το γεγονός ότι η μέτρηση αφορά την ξηρή κατάσταση, όπου τα μακρομόρια που απαρτίζουν το πολυμερικό σύστημα έχουν συγκρίσιμες αγωγιμότητες, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι αφορά την αποπαγίδευση φορτίων από τις διεπιφάνειες πολυουρεθάνης και PHEMA. Στις άλλες δύο καταστάσεις υδάτωσης ο $MWS_{PU-PHEMA}$ δεν είναι ορατός λόγω αύξησης της αγωγιμότητας του συνολικά του υλικού.

Μια σημαντική παρατήρηση που γίνεται εδώ είναι ότι ο MWS_{PU-PU} εξασθενεί εμφανώς συγκρίνοντας τα διαγράμματα της καθαρής PU και του IPN. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η εισαγωγή του υδρόφιλου πολυμερούς μέσα στο πλέγμα της πολυουρεθάνης εξομαλύνει τον διαχωρισμό μικροφάσεων σκληρών και μαλακών περιοχών της PU και αποτελεί ένδειξη αλληλεπίδρασης των δύο πολυμερών που υπονοεί ότι το PHEMA πιθανώς δεν δημιουργεί μια ξεχωριστή φάση, αλλά αναμειγνύεται με ορισμένα τμήματα της πολυουρεθάνης.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη των ημι-αλληλοδιαπλεκόμενων πολυμερικών πλεγμάτων πολυουρεθάνης και πολύ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) αφορά καταρχάς τον προσδιορισμό και την αξιολόγηση των μεταβολών που επιφέρει η εισαγωγή του PHEMA στο πλέγμα της πολυουρεθάνης και στην συνέχεια εκείνη των νανοσωματιδίων πυριτίας. Παράλληλα ένα σημαντικό ζήτημα αποτελεί η επίδραση του νερού στην συμπεριφορά του πολυμερικού συστήματος.

Το πρώτο βήμα για τον προσδιορισμό της επίδρασης του νερού, είναι να βρεθεί το ποσό υγρασίας που προσροφά κάθε δοκίμιο. Όπως διαπιστώθηκε μέσα από μετρήσεις ισόθερμης υδάτωσης σε ισορροπία (ESI) το ποσοστό του απορροφημένου νερού διπλασιάζεται στα IPNs συγκριτικά με την αμιγή PU. Στις μετρήσεις που έγιναν με εμβάπτιση των δοκιμίων στο νερό (immersion) ήταν εμφανές ότι το PHEMA καθυστερεί σημαντικά την υδρόλυση της πολυουρεθάνης.

Στην συνέχεια, για τον προσδιορισμό της κινητικότητας του νερού χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ισόθερμης ρόφησης (DSI) και εκρόφησης νερού (DDI), από όπου υπολογίστηκαν και οι συντελεστές διάχυσης του νερού μέσα σε κάθε υλικό. Στις δύο αυτές διαδικασίες διαπιστώθηκε αύξηση του συντελεστή διάχυσης των IPNs σε σχέση με την PU, συμπεριφορά που αποδίδεται στην ύπαρξη περισσότερων μορίων ελεύθερου νερού μέσα στα δοκίμια που περιέχουν PHEMA, συνεπάγοντας την ευκολότερη κυκλοφορία αυτού μέσα στα υλικά.

Με την χρήση δύο διηλεκτρικών μεθόδων (TSDC, DRS) μελετήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες της πολυουρεθάνης και των IPNs PU-PHEMA. Με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση του νερού στους διηλεκτρικούς μηχανισμούς των πολυμερών, οι μετρήσεις που έγιναν σε ξηρή κατάσταση (RH 0,02) επαναλήφθηκαν σε υγρασία περιβάλλοντος ($RH \sim 0,40$) και στην κατάσταση μέγιστης υδάτωσης (RH 0,98).

Στην ξηρή πολυουρεθάνη ανιχνεύτηκαν, μέσω TSDC μετρήσεων, τρεις μηχανισμοί: η μηχανισμός α στους -63 °C (± 2 °C). Ο μηχανισμός αυτός σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση και ακολουθείται από μια δεύτερη συνεισφορά τον α' μηχανισμό στους -51 °C (± 5 °C) και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (-5 °C για την PU) εντοπίζεται ο MWS μηχανισμός. Στις μετρήσεις της πολυουρεθάνης σε υγρασία περιβάλλοντος και μέγιστης υδάτωσης, προστέθηκε ακόμα ένας δευτερεύον μηχανισμός στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο β μηχανισμός της PU. Εξετάζοντας τα ημι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα καταγράφονται στην ξηρή κατάσταση τέσσερις μηχανισμοί, εκ των οποίων οι τρεις αφορούν το πολυμερές που βρίσκεται σε περίσσεια (α_{PU} , α'_{PU} , MWS_{PU}) ενώ εμφανίζεται ένας επιπλέον μηχανισμός στους -137 °C (± 5 °C) που αποδίδεται στον γ μηχανισμό του πολύ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα). Όταν στο σύστημα εισέρχεται νερό εμφανίζεται ένας ακόμα μηχανισμός του PHEMA ο β_{sw} , ο οποίος σε υγρασία περιβάλλοντος εμφανίζεται στους -121 °C (± 3 °C) ενώ στην πλήρη υδάτωση ενισχύεται σημαντικά και μετατοπίζεται κατά μέσο όρο 8 °C προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η κύρια

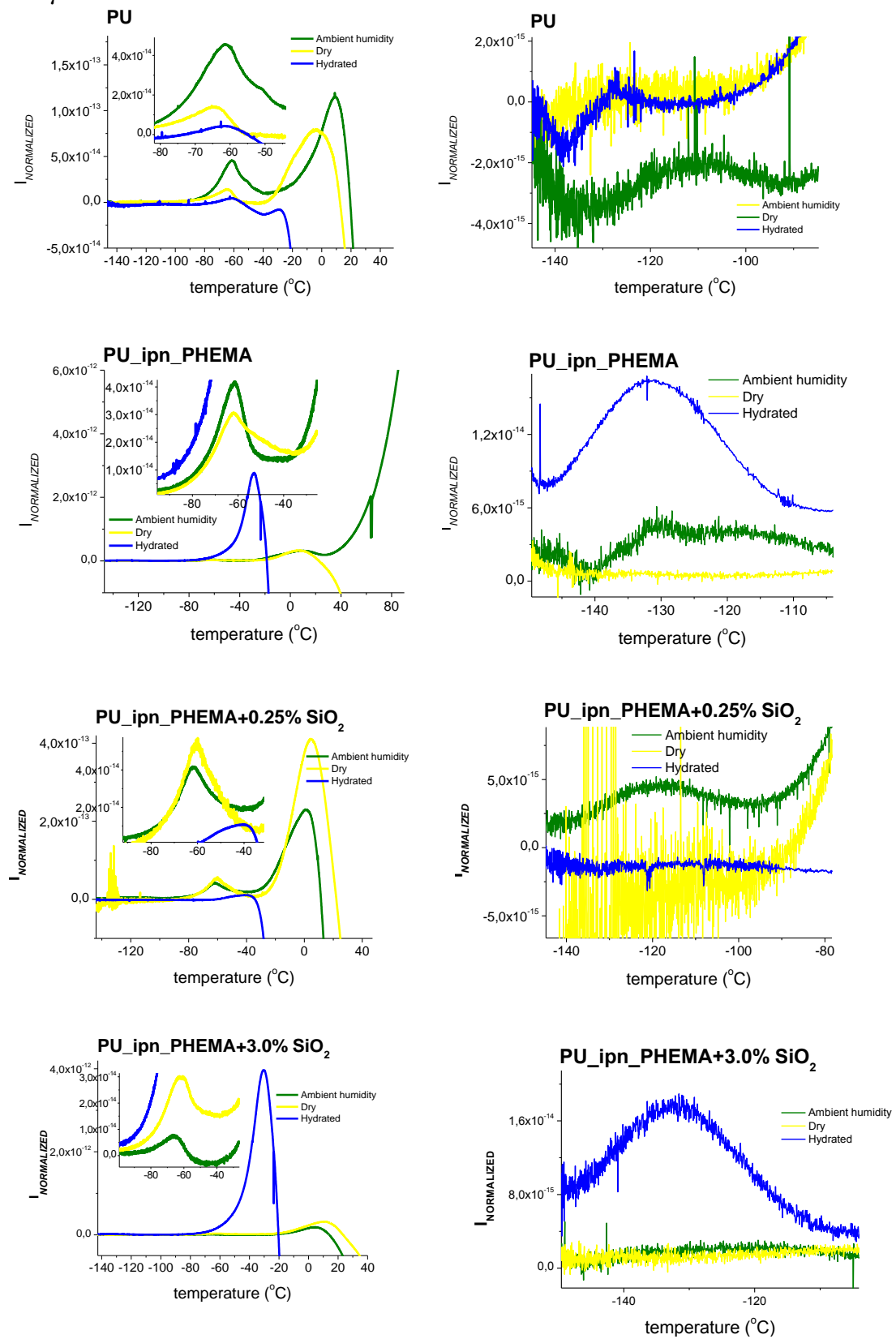
αποκατάσταση του PHEMA δεν εντοπίστηκε διότι καλύπτεται από τα φαινόμενα αγωγιμότητας, τα οποία στα υδατωμένα δοκίμια είναι τόσο έντονα που καλύπτουν ακόμα και τον μηχανισμό α_{PU} . Με την μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιήθηκε σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών οι προαναφερθέντες μηχανισμοί επιβεβαιώθηκαν και αποκαλύφθηκε ακόμα και ο γ μηχανισμός της πολυουρεθάνης. Επιπλέον από την κανονικοποίηση των ισόθερων καμπυλών του DRS, συμπεραίνεται ότι η εισαγωγή του υδρόφιλου πολυμερούς αυξάνει την ανομοιογένεια των διπόλων που αποκαθίστανται στο εύρος συχνοτήτων του α μηχανισμού. Ακόμα, στην αναπαράσταση των αγωγιμοτήτων σε εναλλασσόμενο πεδίο, παρατηρείται ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό στο πολυμερικό σύστημα, οι διαφορές ανάμεσα στην καθαρή πολυουρεθάνη και τα IPNs αμβλύνονται.

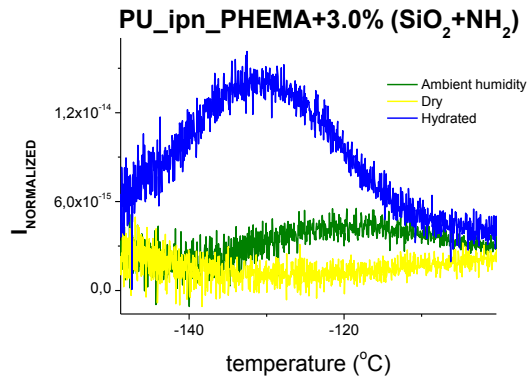
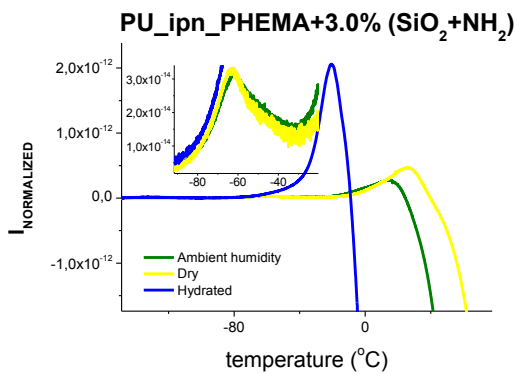
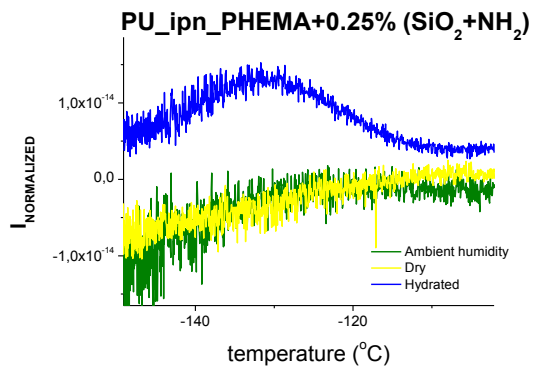
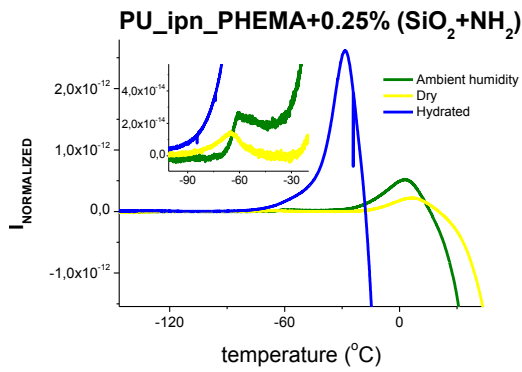
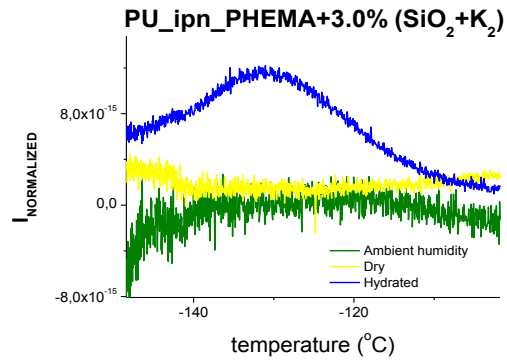
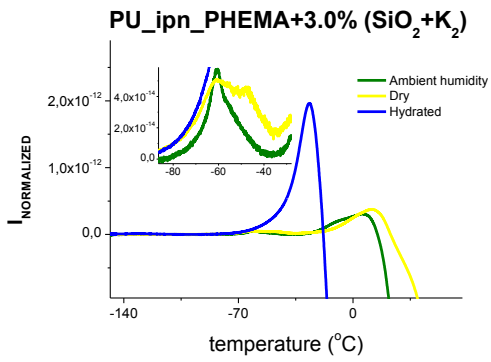
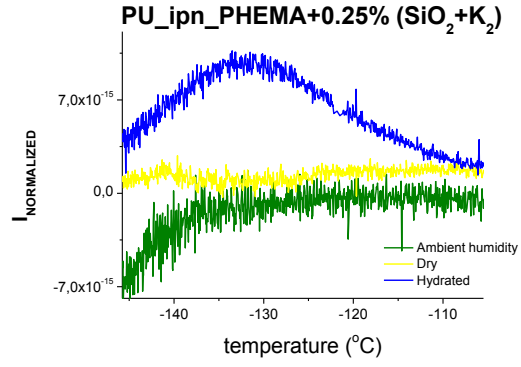
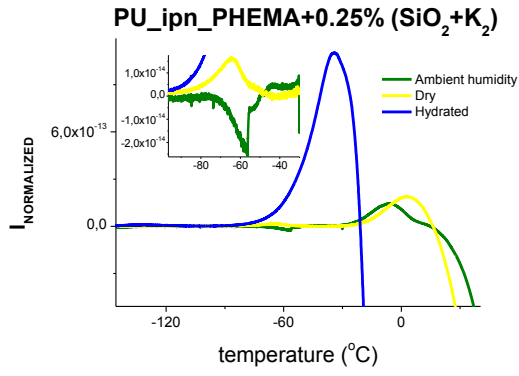
Ένα σημαντικό ζήτημα που προκύπτει από την μελέτη αυτών των υλικών είναι να δοθεί μία εικόνα της μορφολογίας που διαμορφώνεται μέσα στο ημι-αλληλοδιαπλεκόμενο πολυμερικό σύστημα. Στην καθαρή πολυουρεθάνη επικρατεί διαχωρισμός μικροφάσεων ανάμεσα στις μαλακές και τις σκληρές περιοχές του πολυμερούς και το ερώτημα που τίθεται εδώ είναι αν με την εισαγωγή του PHEMA δημιουργείται ξεχωριστή φάση του υδρόφιλου πολυμερούς ή αν υφίσταται ανάμειξη ανάμεσα στα δύο πολυμερή. Η χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) αποσκοπεί στο να βοηθήσει στον προσδιορισμό της αναμειξιμότητας των πολυμερών του συστήματος. Ακόμα, προκειμένου να δοθούν οι απαντήσεις που θα βοηθήσουν στον προσδιορισμό της μορφολογίας εξετάζεται η συμπεριφορά του νερού και των ιόντων μέσα στο IPN. Τα αποτελέσματα δεν είναι, δυστυχώς, μονοσήμαντα. Υπάρχουν ενδείξεις που συνηγορούν στην δημιουργία διαφορετικών φάσεων μέσα στο IPN και άλλες ενδείξεις που δείχνουν ότι σε κάποιο επίπεδο υπάρχει ανάμειξη.

Με την μέθοδο DSC καταγράφηκε μια μόνο υαλώδης μετάβαση, εκείνη της πολυουρεθάνης που παραμένει ανεπηρέαστη σε όλα τα δοκίμια, δείχνοντας ότι η PU ή τουλάχιστον ένα μέρος αυτής δημιουργεί δική του φάση και δεν επηρεάζεται από την εισαγωγή του δεύτερου πολυμερούς. Το γεγονός όμως ότι δεν προσδιορίστηκε δεύτερη T_g δεν αποκλείει το ενδεχόμενο μερικής ανάμειξης με κάποιο άλλο τμήμα της PU, που θα επιβεβαιωνόταν με την μετακίνηση της υαλώδους μετάπτωσης του PHEMA. Μία επιπλέον ένδειξη για διαχωρισμό φάσεων είναι το γεγονός ότι στο πείραμα ESI διαπιστώθηκε πως το καθένα από τα δύο πολυμερή προσροφά την ίδια ποσότητα νερού ανεξάρτητα από την παρουσία του άλλου. Όμως η έλλειψη αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε PU και PHEMA που υπονοείται εδώ, ακυρώνεται στο πείραμα του immersion όπου φαίνεται ξεκάθαρα ότι η εισαγωγή του PHEMA, στο πολυμερικό πλέγμα του πλεονάζοντος πολυμερούς συνεπάγεται αναστολή της υδρόλυσής του. Ακόμη, με την μελέτη της μοριακής και ιοντικής αγωγιμότητας σε μεγάλη θερμοκρασία, βρέθηκε ότι ο MWS μηχανισμός που αφορά τις περιοχές (διεπιφάνειες) διαφορετικής αγωγιμότητας της πολυουρεθάνης, εξομαλύνεται στα IPNs, δείχνοντας ότι οι αλυσίδες του PHEMA συνδέονται σε τμήματα της πολυουρεθάνης και 'γεφυρώνουν' τις διαφορές αγωγιμότητας.

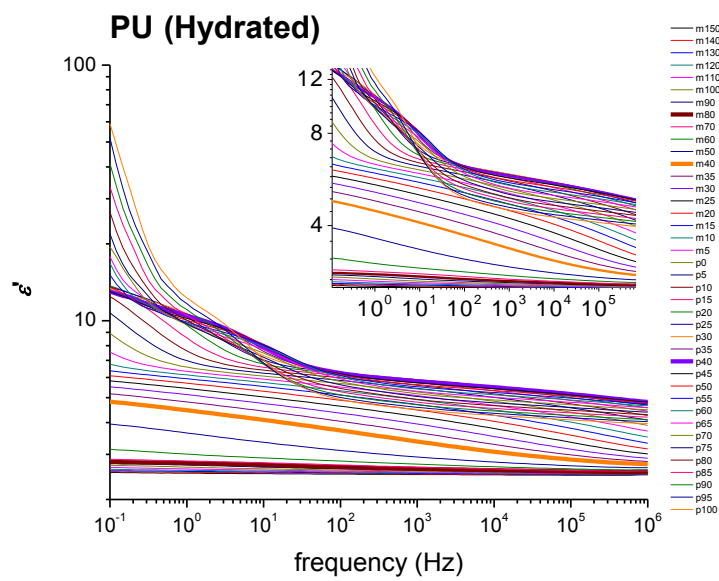
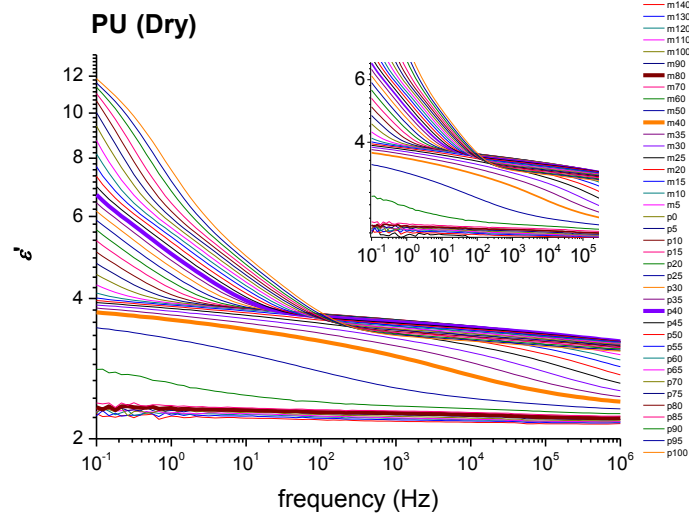
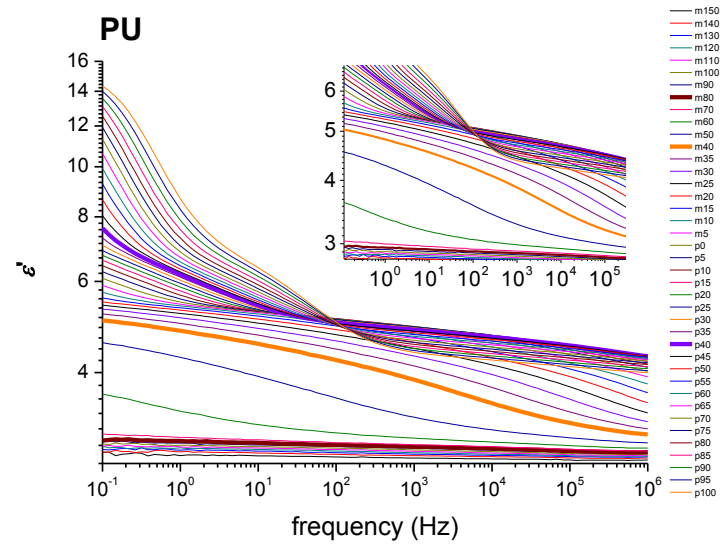
Τέλος, όσον αφορά την επίδραση των νανοσωματίδιων πυριτίας, στο πείραμα ισόθερμης υδάτωσης διαπιστώθηκε ότι η υδροφιλικότητα της μη τροποποιημένης πυριτίας συμβάλλει στην υδάτωση. Αντίθετα, η κατάληψη θέσεων υδάτωσης, λόγω ανάπτυξης δεσμών από τις ομάδες που καλύπτουν επιφανειακά τα τροποποιημένα σωματίδια (K_2 και NH_2) συνεπάγεται μείωση του προσροφόμενου νερού. Σημαντικό, επίσης, είναι το γεγονός ότι ανεξαρτήτως της επιφανειακής επικάλυψης του εγκλείσματος, η αύξηση της περιεκτικότητας αναστέλλει την υδρόλυση. Ωστόσο κατά την μελέτη των διηλεκτρικών μεθόδων δεν διαπιστώθηκαν συστηματικές μεταβολές σε σχέση με την περιεκτικότητα ή το είδος του εγκλείσματος. Στο μέλλον θα παρουσίαζε ενδιαφέρον η μελέτη υλικών ίδια μήτρας με μεγαλύτερη ποικιλία στο ποσοστό του περιεχόμενου εγκλείσματος.

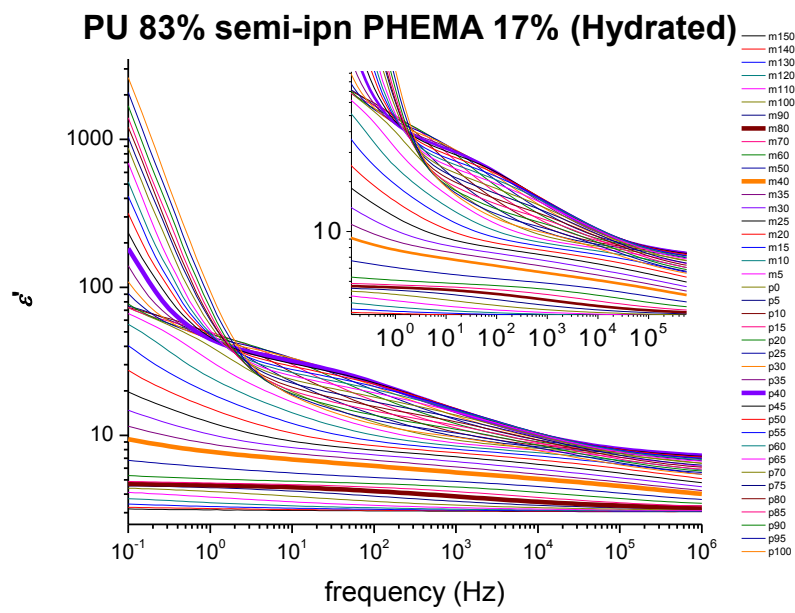
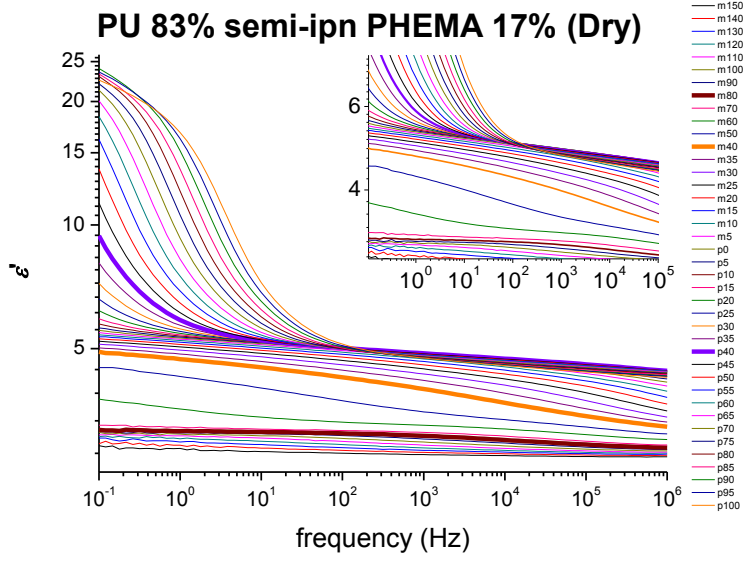
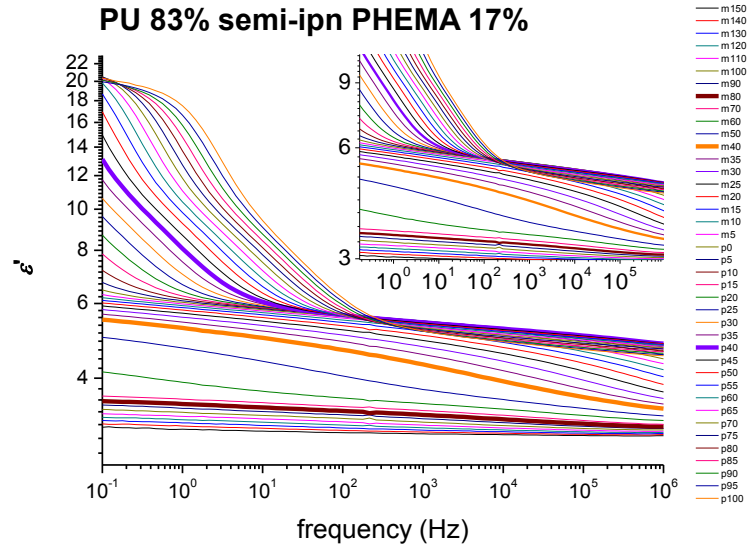
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: TSDC – Συγκριτικά διαγράμματα με βάση την υδάτωση κάθε δοκιμίου.

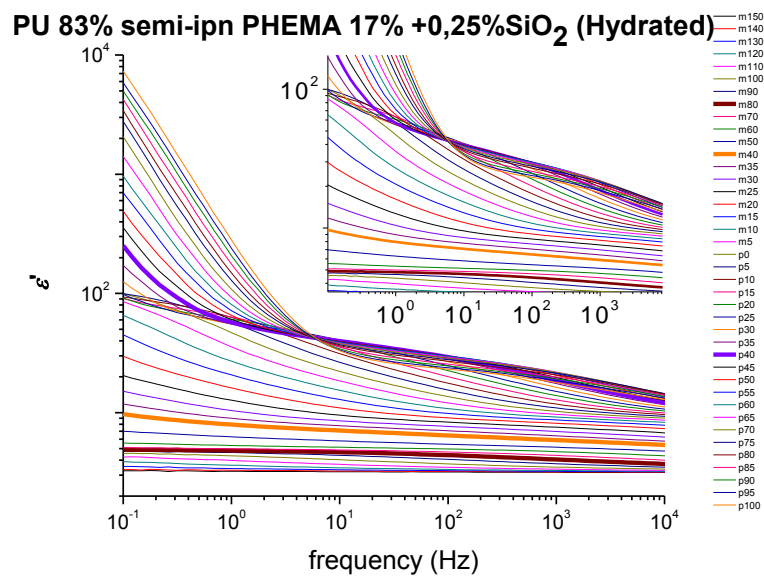
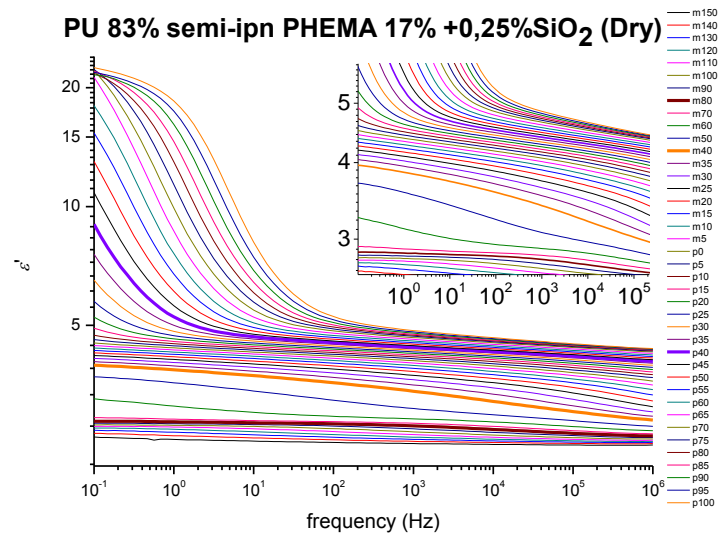
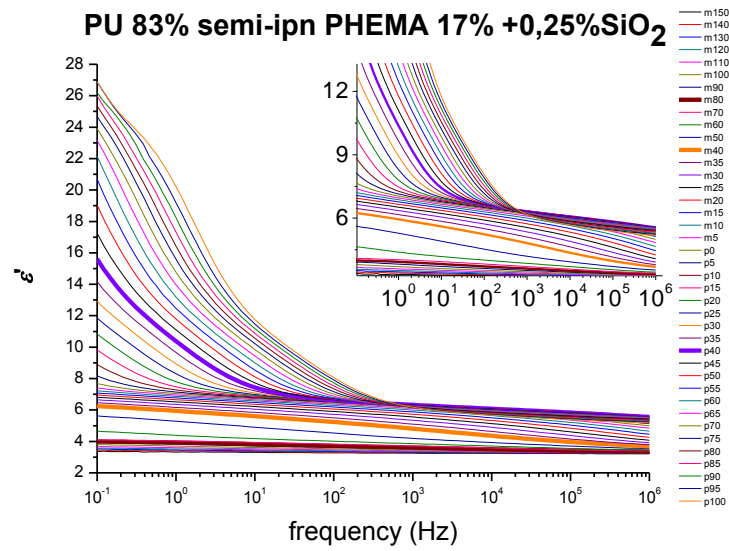


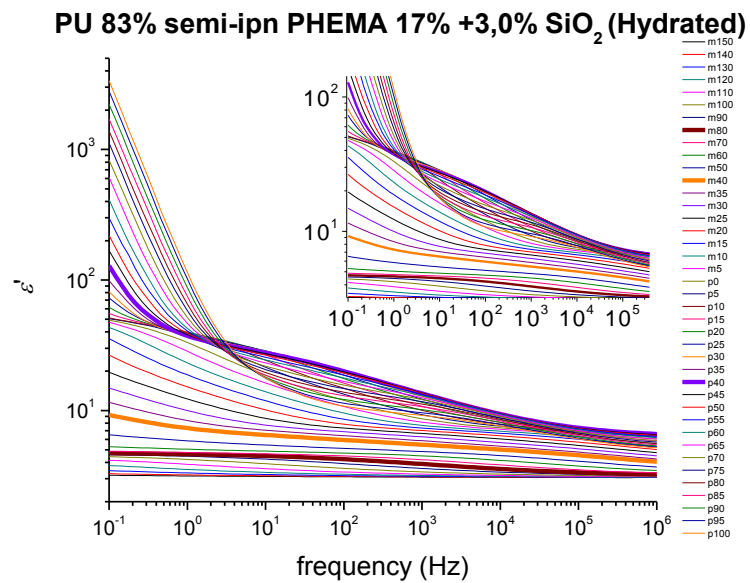
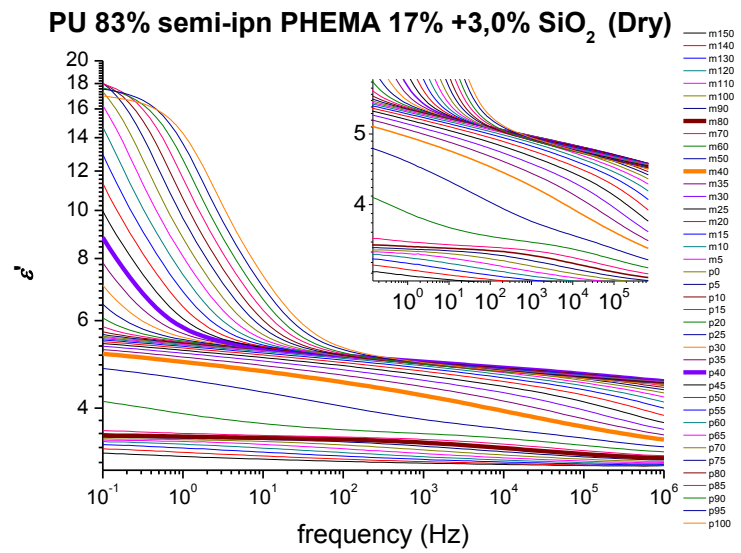
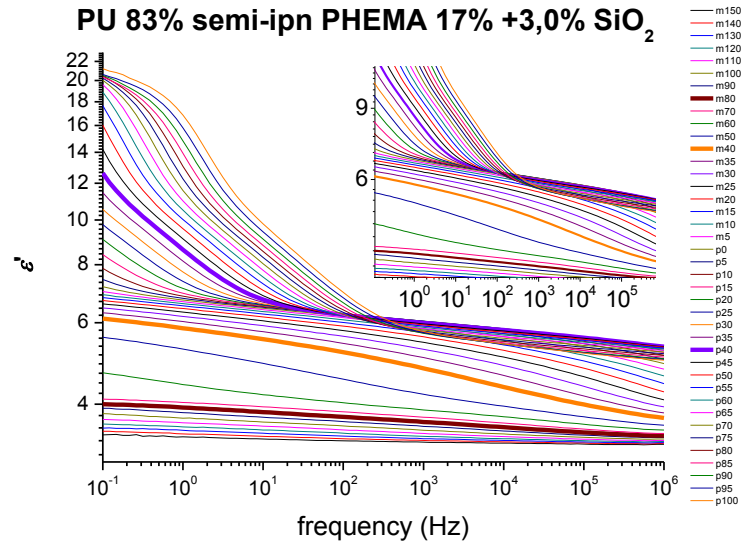


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: DRS-Μετρήσεις ϵ' και ϵ'' για όλα τα υλικά και τις υδατώσεις.

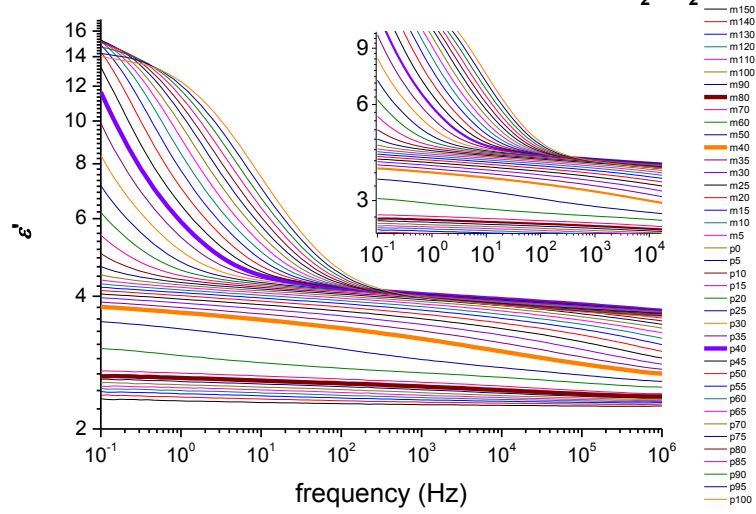




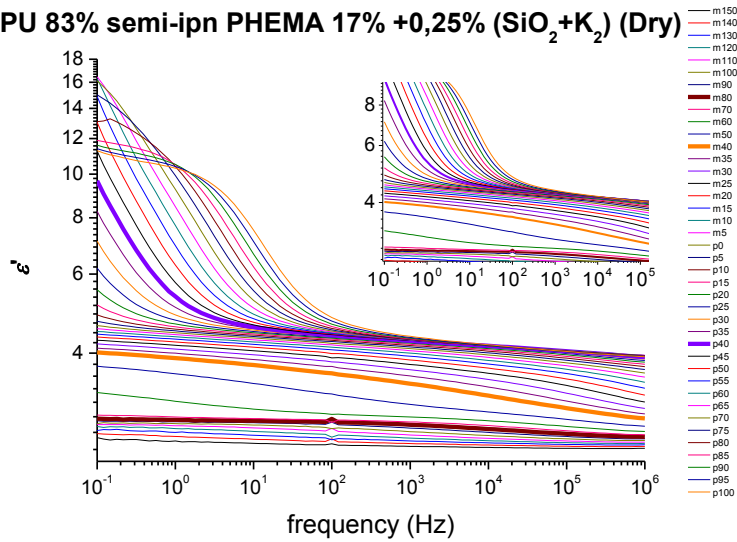




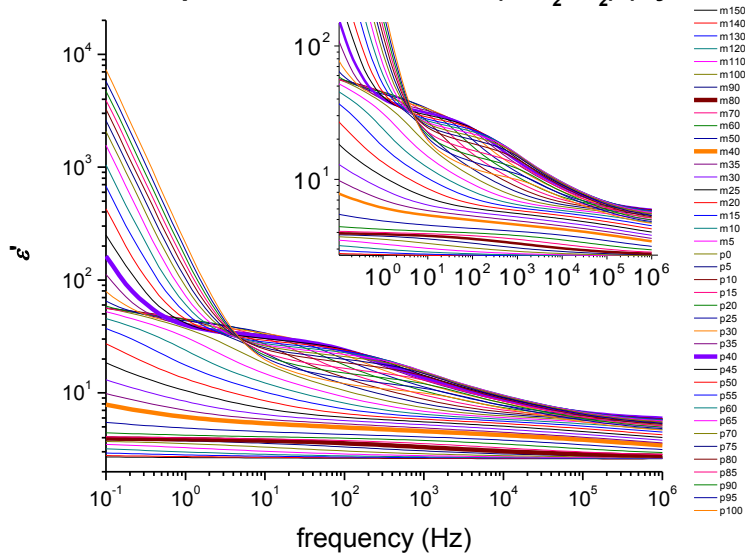
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+K₂)

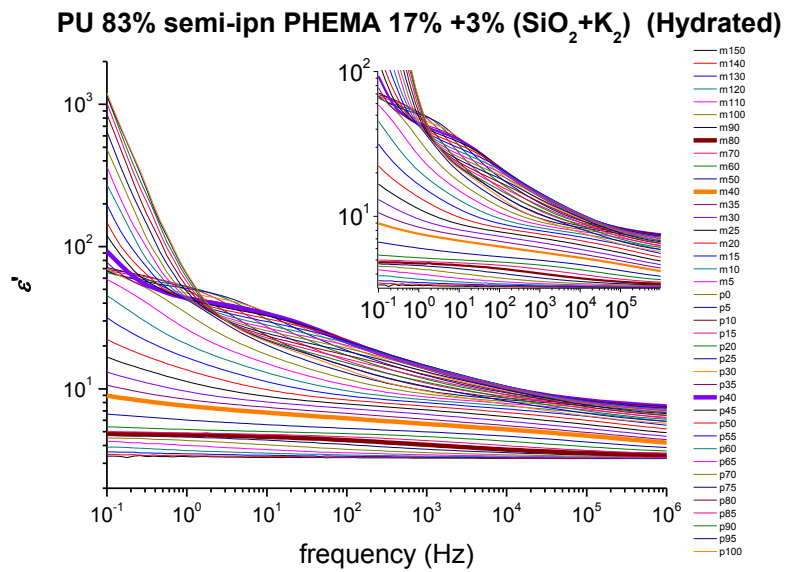
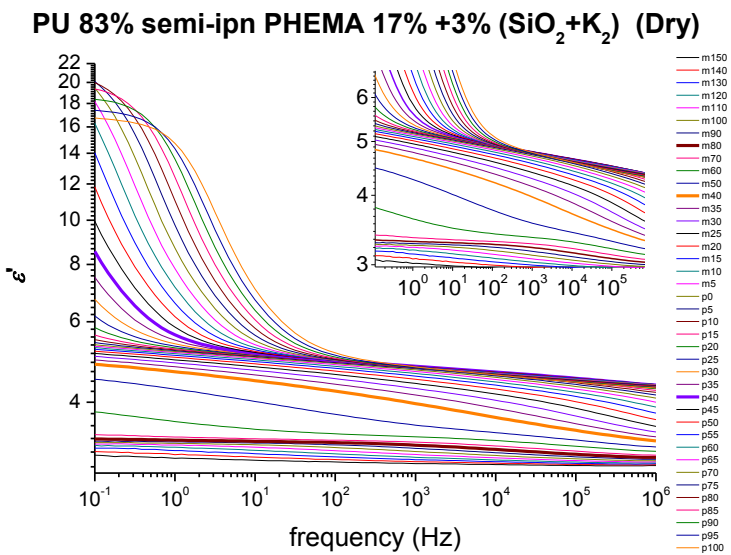
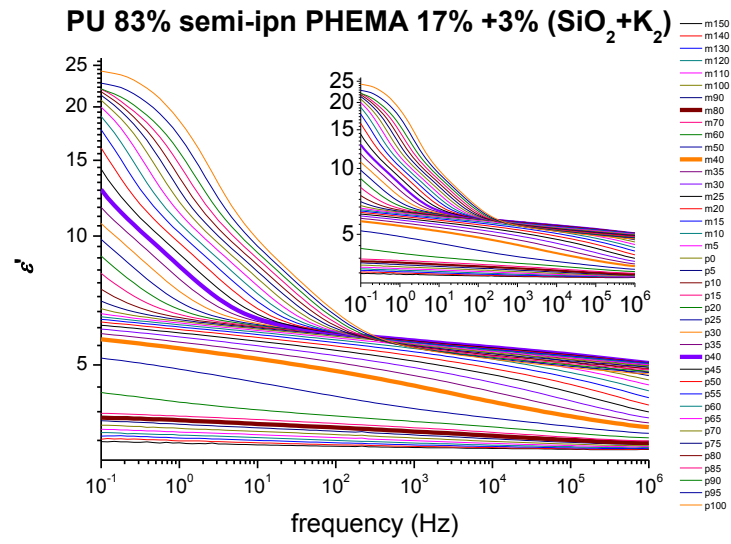


PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+K₂) (Dry)

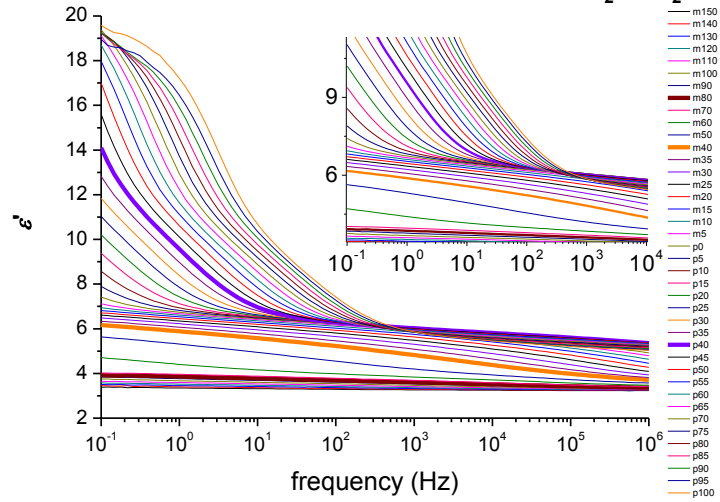


PU 83% semi-ipn PHEMA 17%+0,25% (SiO₂+K₂) (Hydrated)

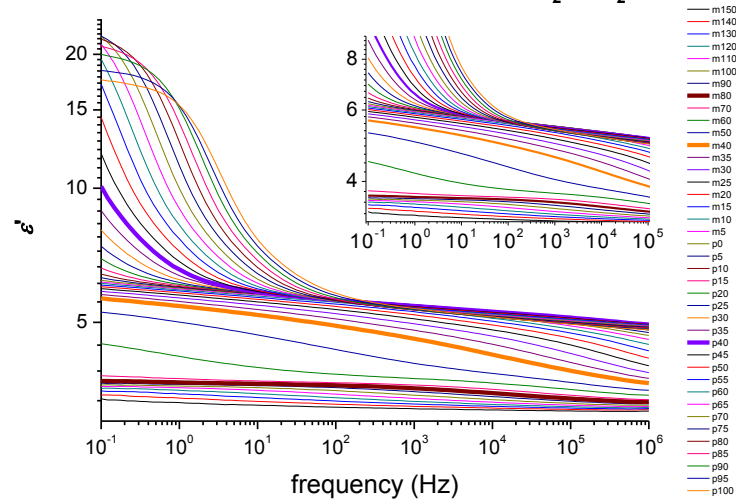




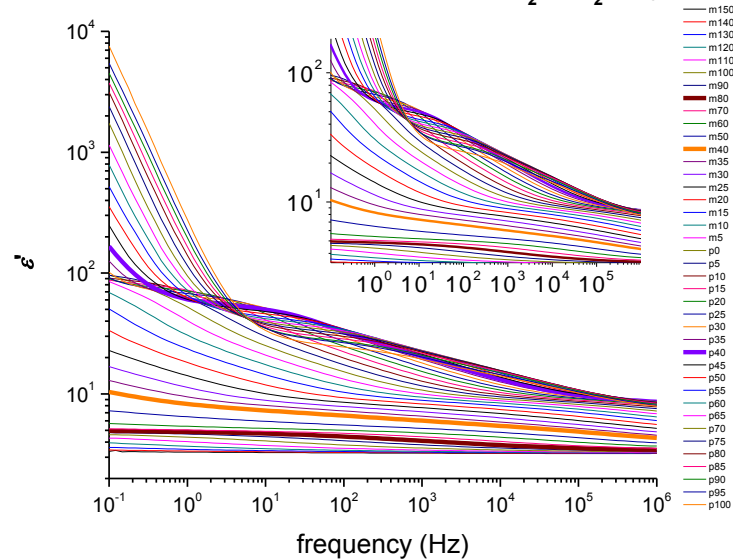
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+NH₂)



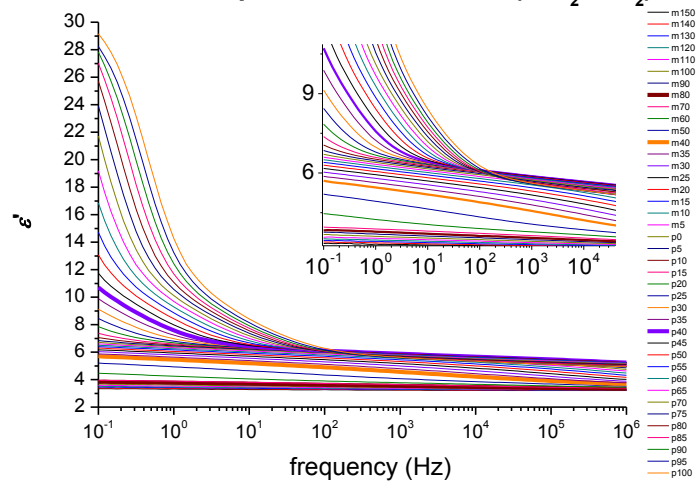
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+NH₂) (Dry)



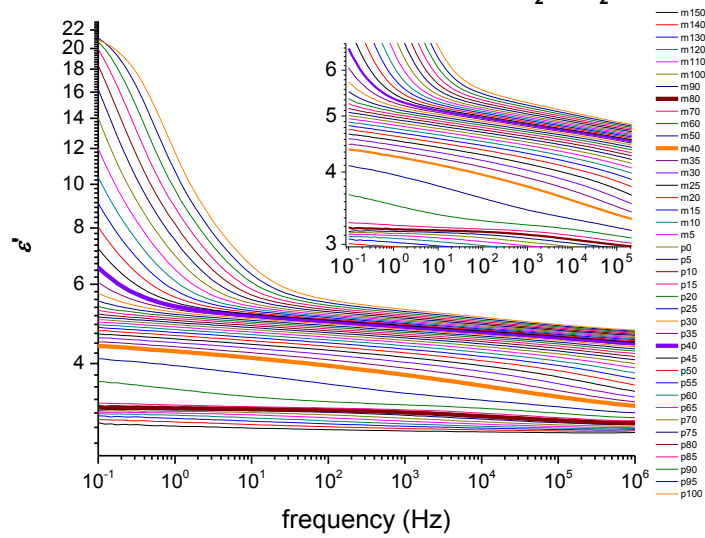
PU 83% semi-ipn PHEMA 17%+0,25%(SiO₂+NH₂) (Hydrated)



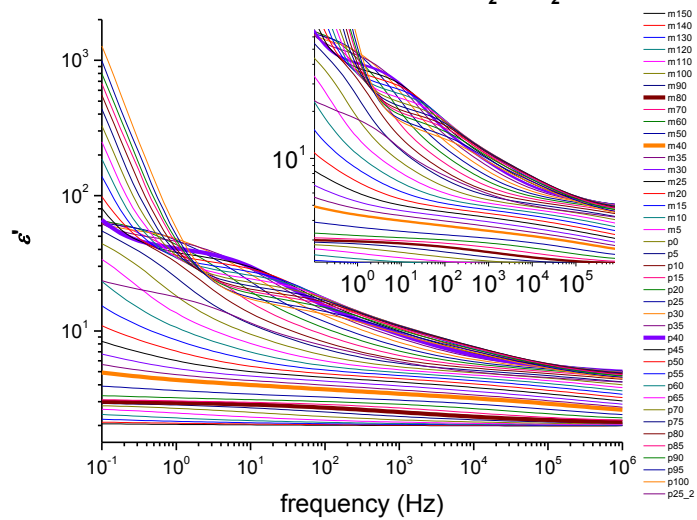
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+NH₂)

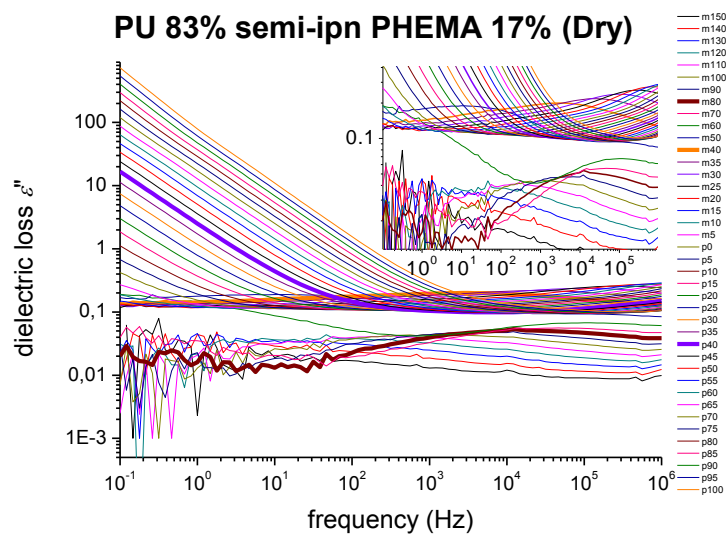
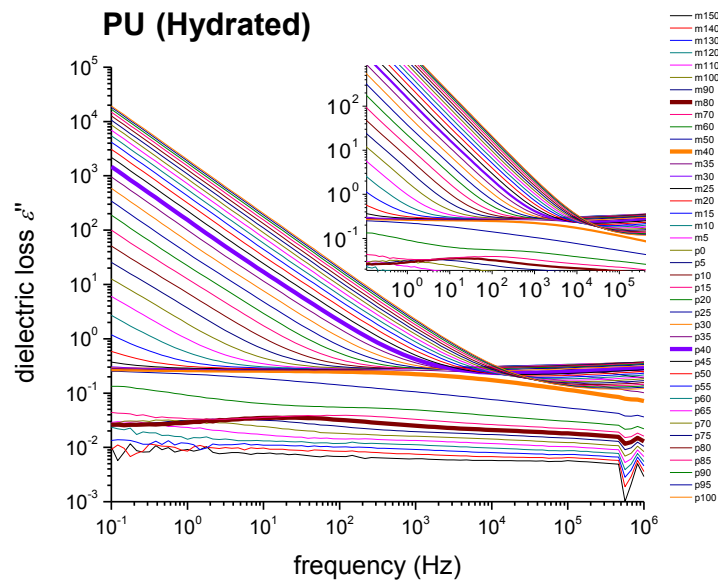
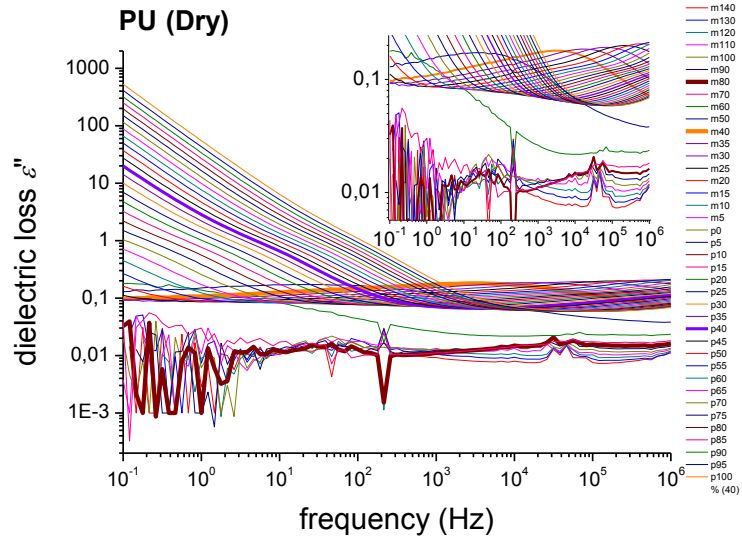


PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+NH₂) (Dry)

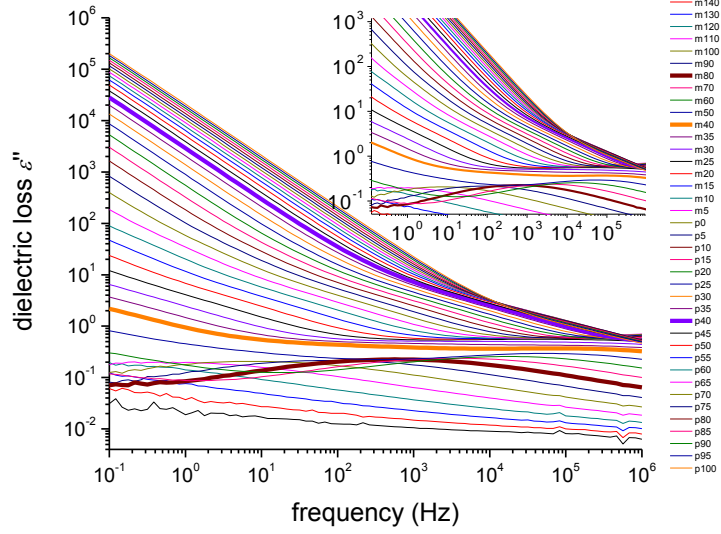


PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3%(SiO₂+NH₂)(Hydrated)

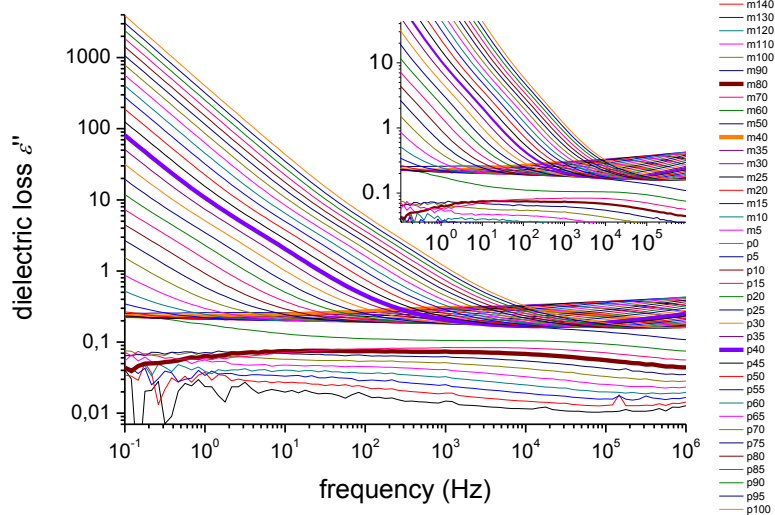




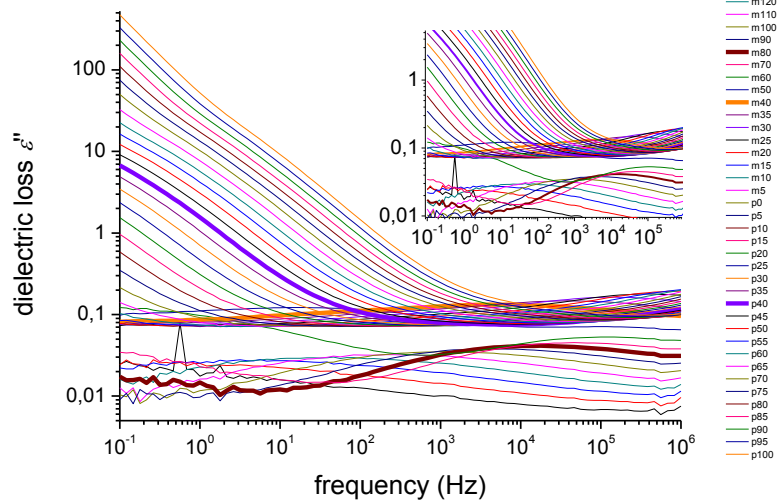
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% (Hydrated)



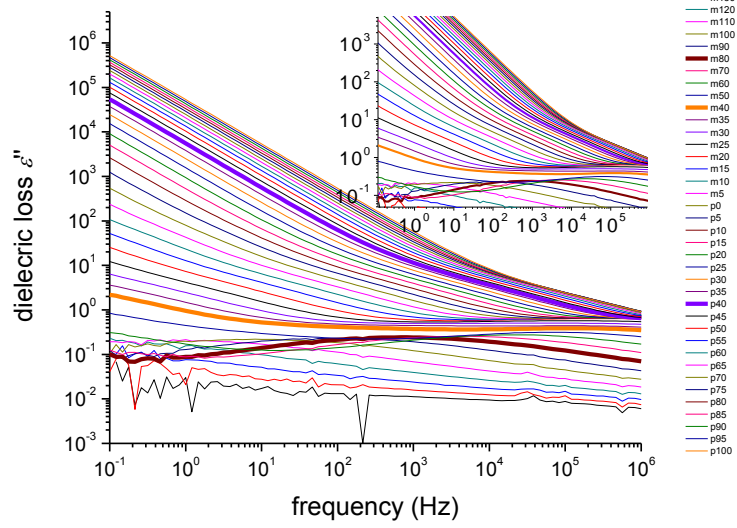
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25%SiO₂



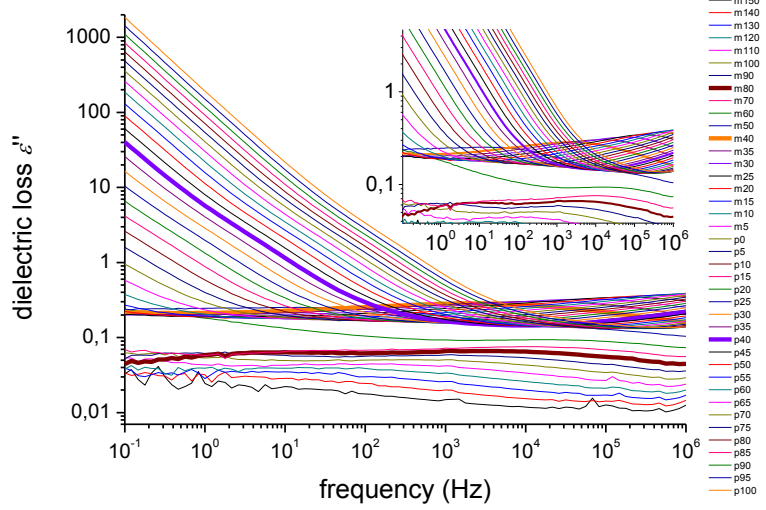
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25%SiO₂ (Dry)



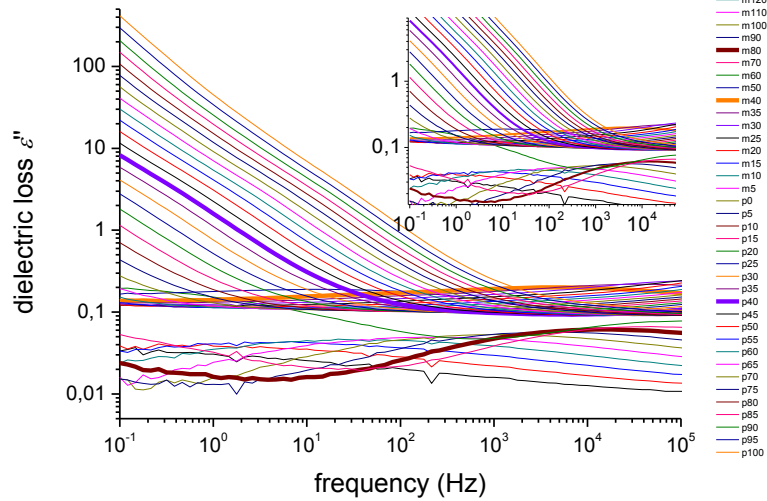
PU 83% semi-ipn PHEMA 17%+0,25%SiO₂ (Hydrated)



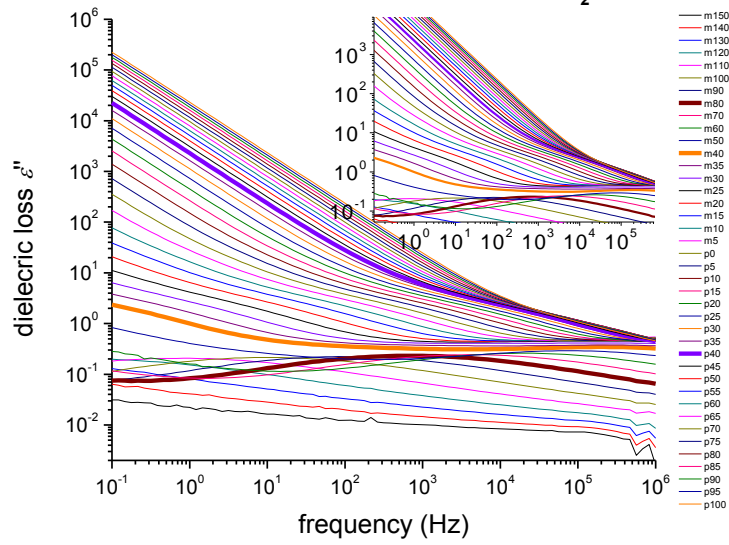
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3,0% SiO₂



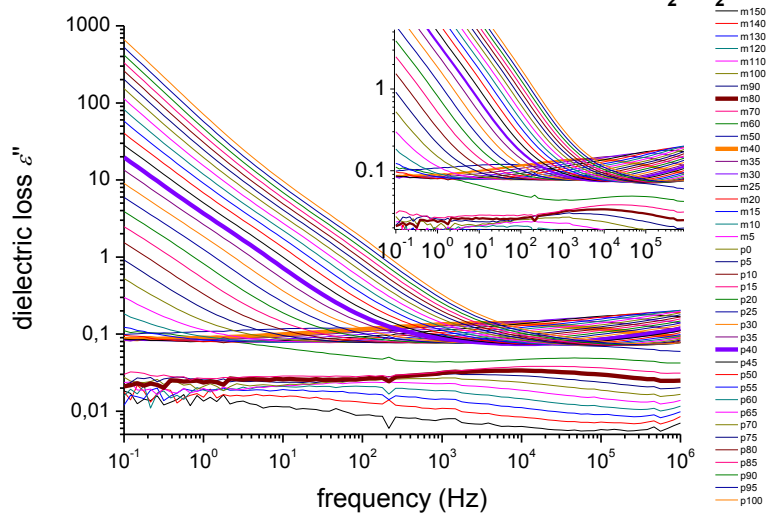
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3,0% SiO₂ (Dry)



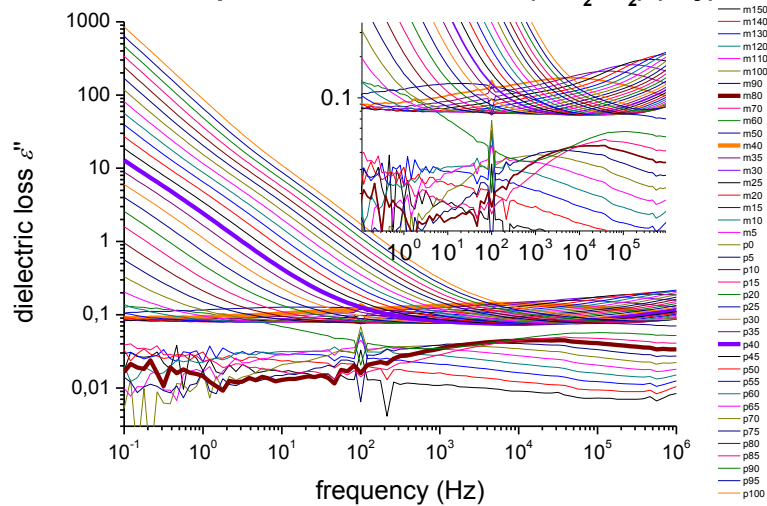
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3,0% SiO₂ (Hydrated)



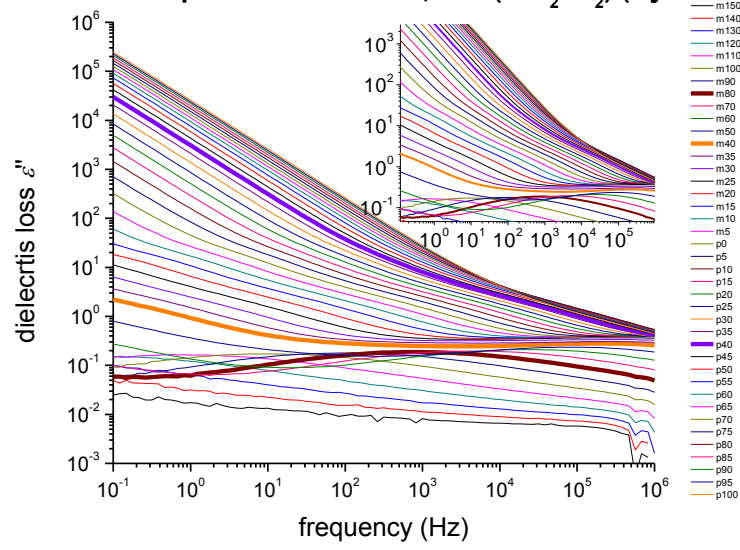
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+K₂)



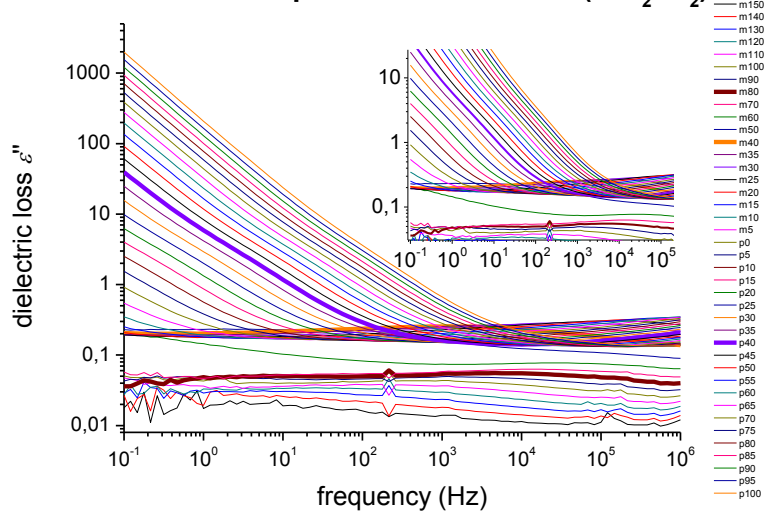
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+K₂) (Dry)



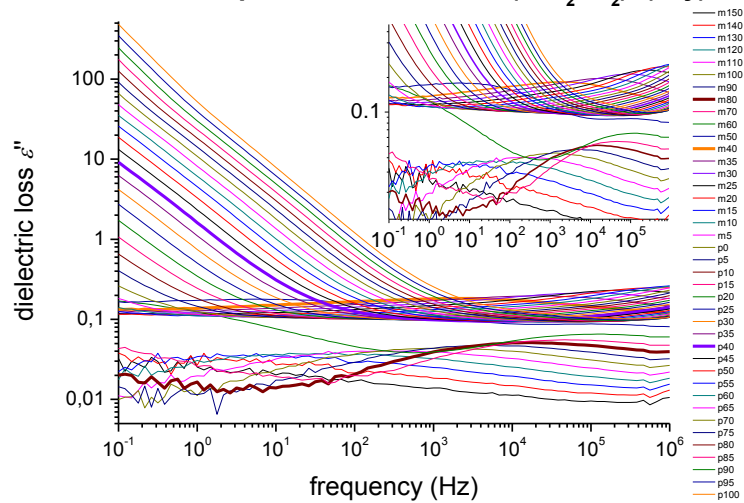
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+K₂) (Hydrated)



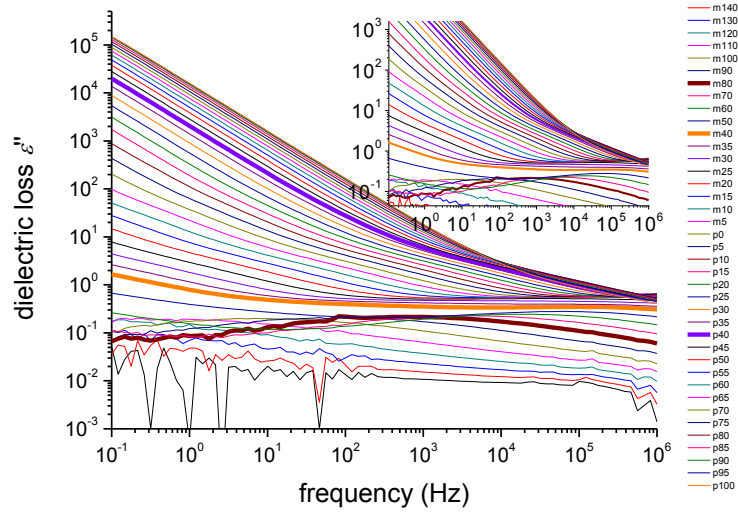
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+K₂)



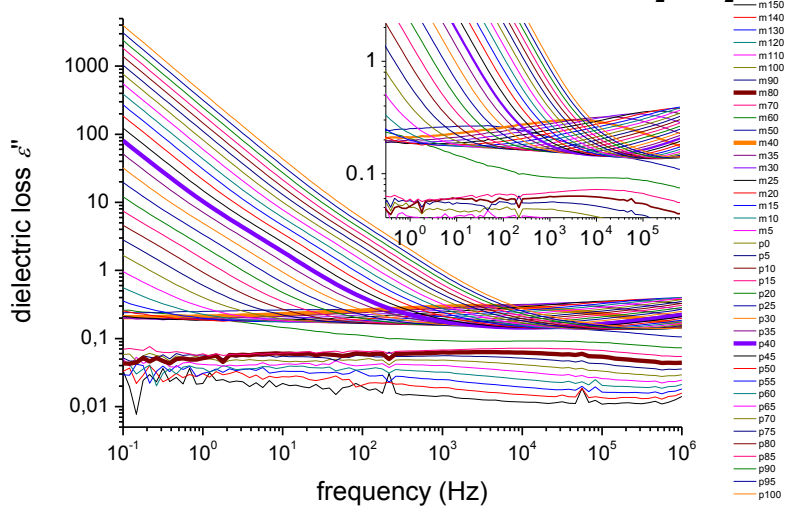
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+K₂) (Dry)



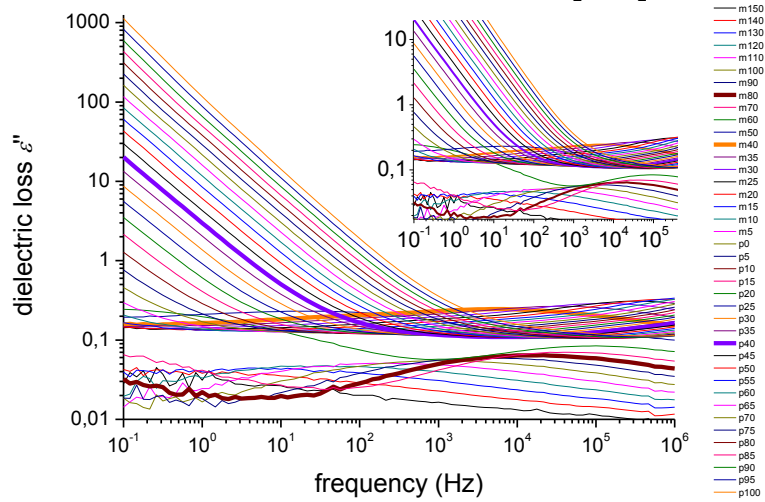
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+K₂) (Hydrated)



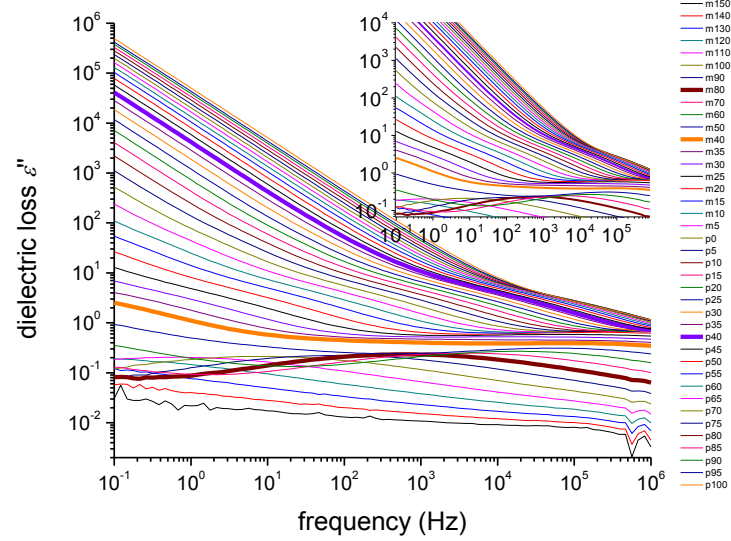
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+NH₂)



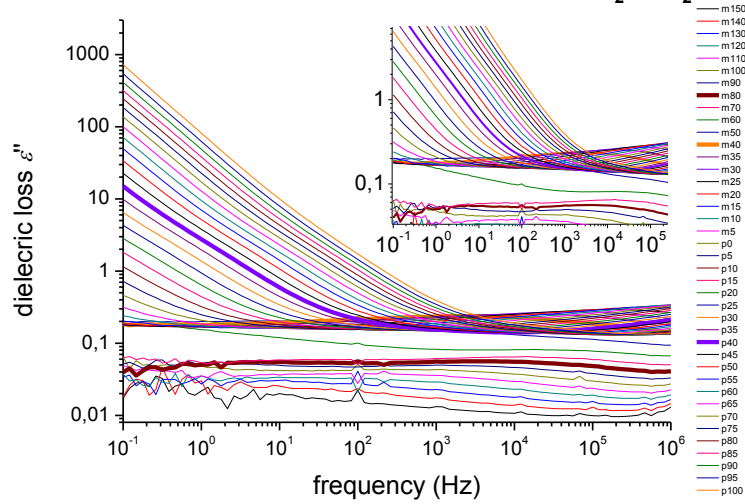
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +0,25% (SiO₂+NH₂) (Dry)



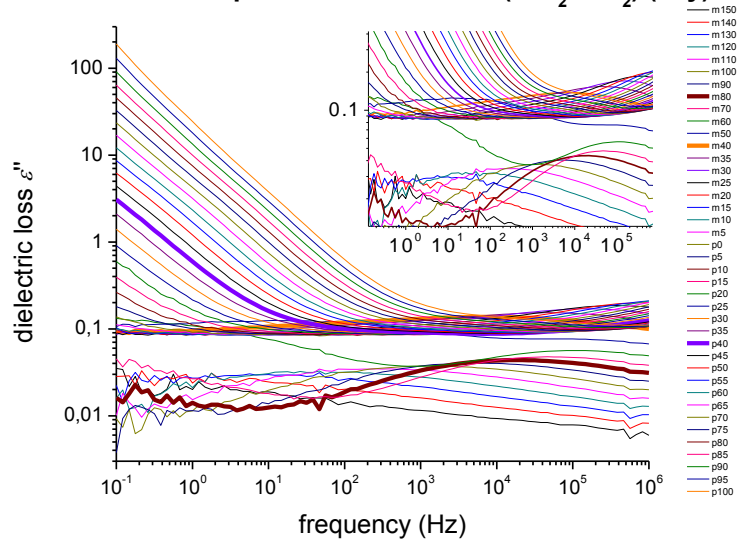
PU 83% semi-ipn PHEMA 17%+0,25%(SiO₂+NH₂) (Hydrated)



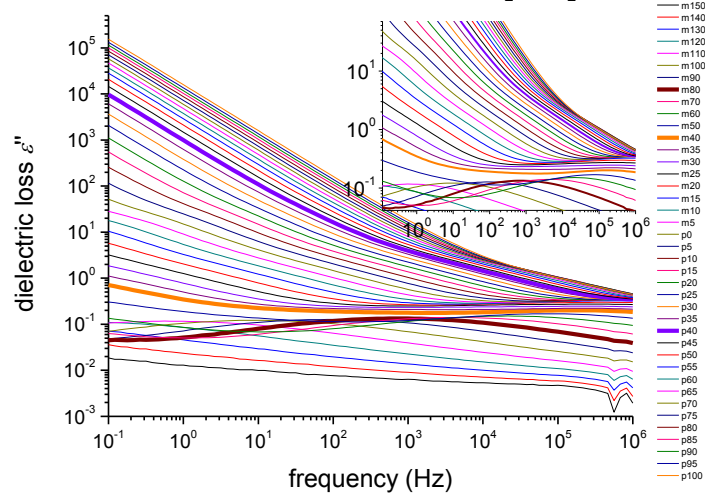
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+NH₂)



PU 83% semi-ipn PHEMA 17% +3% (SiO₂+NH₂) (Dry)

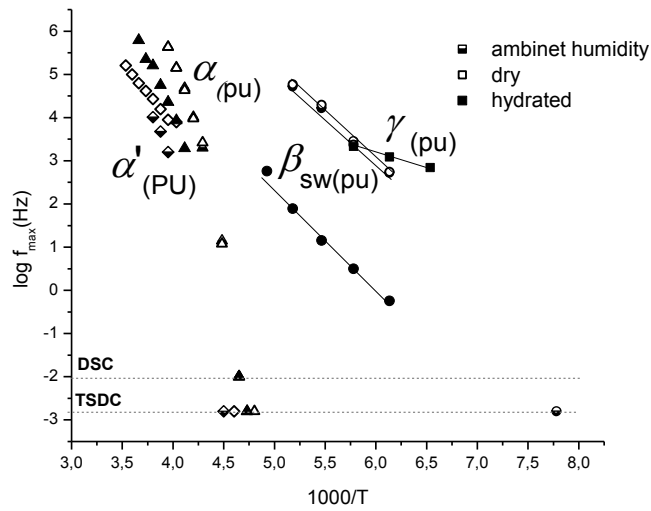


PU 83% semi-ipn PHEMA 17%+3%(SiO₂+NH₂)(Hydrated)

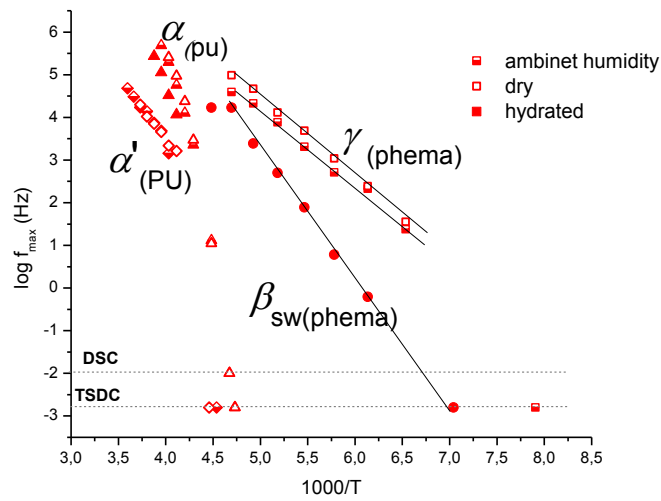


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: Διαγράμματα Arrhenius ανά δοκίμιο.

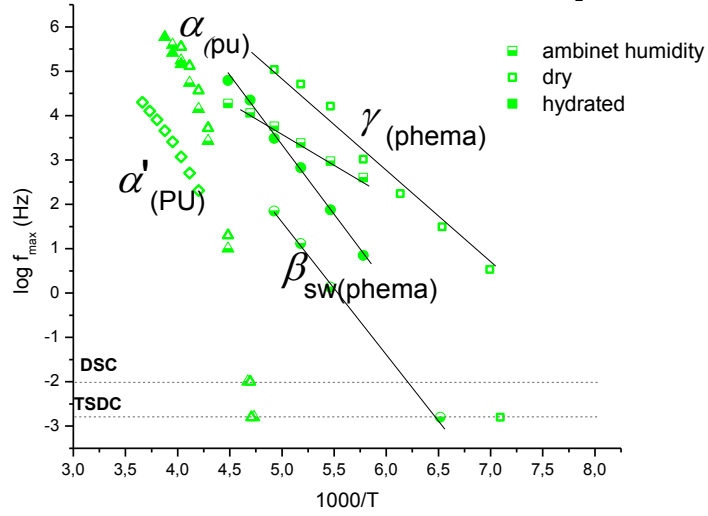
PU



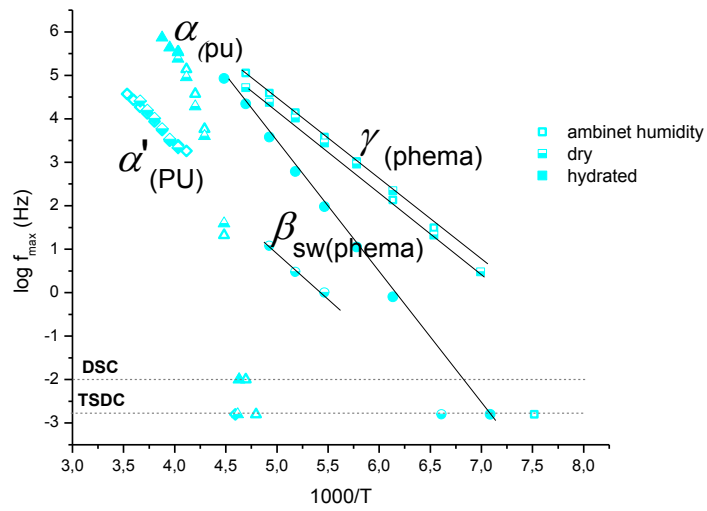
PU 83% semi-ipn PHEMA 17%



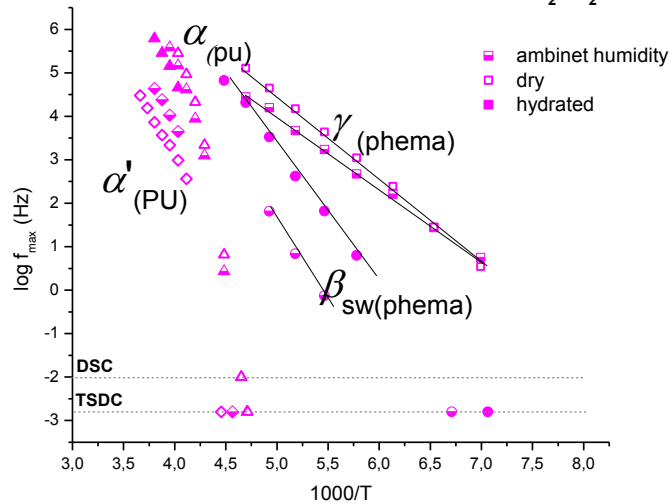
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% + 0,25% SiO₂



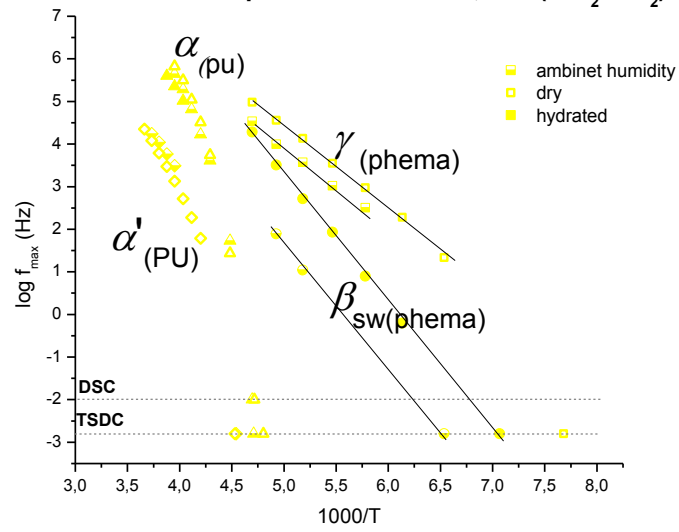
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% + 0,25% (SiO₂+K₂)



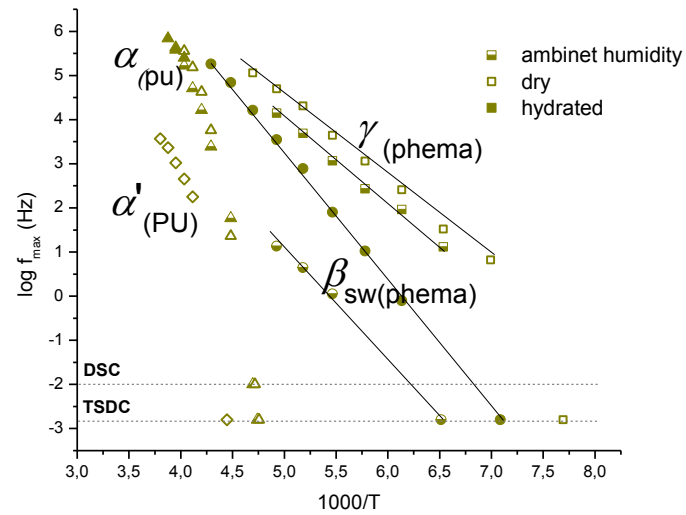
PU 83% semi-ipn PHEMA 17% + 3,0% (SiO₂+K₂)



PU 83% semi-ipn PHEMA 17% + 0,25% (SiO₂+NH₂)



PU 83% semi-ipn PHEMA 17% + 3,0% (SiO₂+NH₂)



ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν ημι-αλληλοδιαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (semi-IPNs) που βασίζονται στην σύνθεση πολυουρεθάνης (PU), σε μορφή πλέγματος, μέσα στο οποίο παρεμβάλλονται αλυσίδες πολυ(υδροξυαιθυλικού μεθακρυλεστέρα) (PHEMA) σε ποσοστό 17% καθώς και νανοσωματίδια πυριτίας. Επιφανειακώς τροποποιημένα ανόργανα νανοεγκλείσματα πυριτίας διασπάρθηκαν στην πολυμερική μήτρα σε περιεκτικότητες 0,25 κ.β.% και 3,00 κ.β.%. Η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με επικάλυψη τους από ομάδες -OH, -NH₂ και -CH=CH₂. Ο χημικός υβριδισμός των δύο πολυμερών του συστήματος φέρεται να πραγματοποιείται μέσω της αντίδρασης των υδροξυλίων του PHEMA με κάποιες ελεύθερες ισοκυανικές ομάδες της PU.

Δεδομένου ότι το PHEMA αποτελεί υδρόφιλο πολυμερές είναι αναγκαίο να μελετηθούν οι μηχανισμοί υδάτωσης στα semi-IPNs. Με τις μεθόδους της ισόθερμης υδάτωσης σε ισορροπία (Equilibrium Sorption Isotherms - ESI), της εμβάπτισης σε νερό (Immersion) και της δυναμικής ισόθερμης υδάτωσης-αφυδάτωσης (Dynamic Sorption-Desorption Isotherms - DSI, DDI) μελετήθηκε η ποσότητα αλλά και η κινητική που νερού που προσροφάται από τα δοκίμια σε διάφορες τιμές σχετικής υγρασίας και διαπιστώθηκε ότι παρά το μικρό ποσοστό εισαγωγής του PHEMA, η ποσότητα του νερού στην μέγιστη υδάτωση των semi-IPNs σχεδόν διπλασιάζεται σε σχέση με την αμιγή πολυουρεθάνη. Με την βοήθεια της μεθόδου αυτής είναι δυνατό να ληφθούν πληροφορίες που σχετίζονται με τις αλληλεπιδράσεις των συνιστωσών του πολύπλοκου αυτού συστήματος.

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC, -100 °C έως 150 °C) χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές μεταπτώσεις των πολυμερών, συγκεκριμένα η υαλώδης μετάβαση. Τα γραφήματα δείχνουν την υαλώδη μετάπτωση της πολυουρεθάνης η οποία παραμένει πρακτικά αμετάβλητη παρά την εισαγωγή του γραμμικού μακρομορίου, οδηγώντας σε μια εικόνα που υποδηλώνει διαχωρισμό μικροφάσεων, καθώς ένα μέρος της πολυουρεθάνης παραμένει ανεπηρέαστο ενώ ένα άλλο αναμειγνύεται με της αλυσίδες του πολυ(μεθακρυλικού υδροξυαιθυλίου).

Περαιτέρω διερεύνηση πραγματοποιήθηκε με την χρήση δύο μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC, -150°C έως 110°C) και η διηλεκτρική

φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS, -150°C έως 110°C , 10^{-1} - 10^6 Hz). Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι το ποσοστό υγρασίας των IPNs αποτελεί καθοριστικό παράγοντα στην συμπεριφορά του συστήματος αυτού, και προκειμένου να διαπιστωθεί η επιρροή του νερού στους μηχανισμούς αποκατάστασης, οι διηλεκτρικές μετρήσεις των δοκιμών πραγματοποιήθηκαν στις εξής τρεις συνθήκες: σε υγρασία περιβάλλοντος (σχετική υγρασία $\sim 0,40$ rh), στη σχεδόν πλήρη υδάτωση (0,98 rh) καθώς και σε απουσία υγρασίας (0,02 rh, περιβάλλον P_2O_5). Μέσω των τεχνικών αυτών αποκαλύφθηκαν οι δευτερεύοντες μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης (β_{sw} και γ) του PHEMA, που καλύπτουν τους αντίστοιχους της πολυουρεθάνης, ο κύριος μηχανισμός αποκατάστασης (α_{PU}) της PU καθώς και οι μηχανισμοί αγωγιμότητας οι οποίοι δύναται να δώσουν απαντήσεις που αφορούν ερωτήματα της μορφολογίας του αλληλοδιαπλεκόμενου δικτύου.

ABSTRACT

The present work deals with the study of dielectric properties and molecular dynamics in semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane. Semi-IPNs were prepared from a polyurethane (PU) network and linear poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) in the weight ratio of 83:17. Silica nanoparticles, differing by the state of their surface, were introduced on the amounts of 0,25 or 3,0 wt %. The silica nanoparticles were used functionalized by $-OH$, $-CH=CH_2$ or $-NH_2$ groups.

PHEMA is a hydrophilic polymer and thus it is necessary to determine the effect of water content in the studied materials. Hydration properties of PU/PHEMA semi-IPNs were investigated by Equilibrium Water Sorption Isotherms (ESI) method, Immersion and Dynamic Water Desorption Isotherms (DSI). It was found that despite the low concentration of PHEMA, hydration of semi-IPNs is doubled compared to that of pure polyurethane. With these methods it is possible to obtain information related to the interactions between the components of this complex system.

Molecular dynamics and interfacial relaxation phenomena in polymer nanocomposite materials were studied through Differential Scanning Calorimetry (DSC, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$), Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC, -150°C to 110°C) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS, -150°C to 110°C , 10^1 - 10^6 Hz). The dielectric properties were performed in a wide range of frequencies and temperatures with the goal to establish the relation between the relaxation and the structure.

In order to determine water effects on dielectric properties, measurements were made in three conditions : dry (0,02 rh), ambient humidity ($\sim 0,40$ rh) and hydrated (0,98 rh). For semi-IPNs two secondary relaxations were detected, which attributed to β_{sw} and γ relaxation of PHEMA, overlapping the respective secondary relaxation of PU. At higher temperatures, main relaxation of PU was observed. Furthermore, the conductivity phenomena were studied, in order to provide answers to questions concerning the morphology of interpenetrating polymer networks.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J.E.Mark, *'Polymer Data Handbook'*, Oxford University Press (1999)
- [2] Sperling L.H., *'Introduction to physical polymer science'*, John Wiley & Sons. Inc., Hoboken, New Jersey (2006)
- [3] W.C.Calister, D.G.Pethwisch, *'Materials Science and Engineering. An Introduction'*, 8th Edition, John Wiley & Sons. Inc (2010)
- [4] Π.Α. Ταραντίλη, *'Σημειώσεις του Μαθήματος: Μηχανική πολυμερών'*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2006)
- [5] Ι.Χ.Σιμητζής, *'Πολυμερή'*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2004)
- [6] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, *'Interpenetrating Polymer Networks'*, Copyright John Wiley & Sons
- [7] D.Klempner, *'Interpenetrating Polymer Networks'*, Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington DC (1994)
- [8] M.Akay, S.N.Rolling, *'Polyurathane-poly(methyl methacrylate) interpenetrating polymer networks'*, Polymer, vol.34, No 9, pp. 1865-1873 (1993)
- [9] D.J.Hourston, M.Songa, F.-U.Schafera, H.M.Pollockb, A.Hammiche, *'Modulated-temperature differential scanning calorimetry: 15.Crosslinking in polyurethane-poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks'*, Polymer, vol. 40, pp. 4769-4775 (1999)
- [10] A.Kanapitsas, P.Pissis, L.Karabanova, L.Sergeeva, L.Apekis, *'Broadband dielectric relaxation spectroscopy in interpenetrating polymer networks of polyurethane-copolymer of butyl methacrylate and dimethacrylate triethylene glycol'*, Polymer Gels and Networks, vol. 6, pp. 83-102 (1998)
- [11] D.J.Hourston and F.U.Schafer, *'Poly(ether urethane)/poly(ethyl methacrylate) interpenetrating polymer networks: morphology phase continuity and mechanical properties as a function of composition'* Polymer, vol. 37, No 16, pp. 3521-3530 (1996)
- [12] L.V. Karabanova, G. Boiteux, O. Gain, G. Seytre, L. M Sergeeva and E.D.Lutsyk, *'Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate)'*, Polymer International, vol. 53, pp. 2051-2058 (2004)
- [13] I. V. Karabanova, I. M. Sergeeva, V. Svyatyna, N. Yakushev, I. M. Egorova, V. A. Ryzhov, A. Bershtein, *'Heterogeneity of Glass Transition Dynamics in Polyurethane-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer*

- Networks*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 45, pp. 963–975 (2007)
- [14] Yi-Ming Sun and Hong-Ling Lee, '*Sorption/desorption properties of water vapour in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) 1. Experimental and preliminary analysis*', Polymer, vol. 37, No 17, pp. 3915-3919 (1996)
- [15] Ε.Μ.Καμπούρης, Κ.Δ. Παπασπυρίδης, '*Τεχνολογία πολυμερών (Δομή- Ιδιότητες Πολυμερών)*', Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (1998)
- [16] Π.Α. Κλώνος, '*Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων*', Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα (2009)
- [17] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, '*Nanocomposite Science and Technology*', WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA (2003)
- [18] Α.Κυρίτσης, '*Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς πολυμερών και συστημάτων πολυμερών-νερού*', Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (1994)
- [19] D.J.T. Hill, M. Chowdhury, P.Y.Ghi, N.G. Moss, A.K.Whittaker, '*Water Diffusion in Methacrylate Based Copolymer Hydrogels of 2-Hydroxyethyl Methacrylate*', Macromol. Symp., vol. 207, pp. 111-123 (2004)
- [20] Z.H.Ping, Q.T.Nguyen, S.M.Chen, J.Q.Zhou, Y.D.Ding, '*States of water in different hydrophilic polymers-DSC and FTIR studies*', Polymer, vol.42, pp. 8461-8467 (2001)
- [21] A. Kyritsis, A. Spanoudaki, C. Pandis, L. Hartmann, R. Pelster, N. Shinyashiki, J.C. Rodriguez Hernandez, J.L. Gomez Ribelles, M. Monleón Pradas, P. Pissis, '*Water and polymer dynamics in poly(hydroxyl ethyl acrylate-co-ethyl acrylate) copolymer hydrogels*' , European Polymer Journal, vol. 47, pp. 2391-2402 (2011)
- [22] R.M. Hodge, G.P.Simon, M.R.Whittaker, D.J.T. Hill, A.K. Whittaker, '*Free Volume and Water Uptake in a Copolymer Hydrogel Series*', Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, vol. 36, pp. 463-471 (1998)
- [23] Δ.Παπαδημητρίου, Π.Πίσσης, '*Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*', Ε.Μ.Π., Αθήνα (2002)
- [24] F.Kremer, A.Schonhals, '*Broadband dielectric spectroscopy*', Springer (2003)
- [25] Κ.Ραφτόπουλος, '*Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά*', Διδακτορική διατριβή, Αθήνα (2011)
- [26] Π.Κλώνος, '*Μετρήσεις ενυδάτωσης και μοριακής κινητικότητας σε νανოსύνθετες πολυμερικές υδροπηκτές*', Διπλωματική εργασία, Αθήνα (2007)

- [27] Α. Παππά, ‘Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας’, Αθήνα (2004)
- [28] P. Brauenlick, ‘*Thermally stimulated relaxation in solids*’, Berlin: Springer (1979)
- [29] V.A Bershtein, V.M. Gun’Ko, L.V. Karabanova, T.E. Sukhanova, P.N. Yakunhev, L.M. Egorova, O.B. Glievyy, E.D. Lutsyk, E.M. Pakhlov, A.A. Turova, V.I. Zarko and M.E. Vylegzhanina, ‘*Hybrid Polyurethane-Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Semi-IPN-Silica Nanocomposites: Interfacial Interactions and Glass Transition Dynamics*’, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, vol. 49, pp. 18-23 (2010)
- [30] L. Greenspan, ‘*Journal of Research of the National Bureau of Standards*’ (1977), 81A, No 89
- [31] L. V. Karabanova, A. W. Lloyd, S. V. Mikhalovsky, M. Helias, G. J. Phillips, S. F. Rose, L. Mikhalovska, G. Boiteux, L. M. Sergeeva, E. D. Lutsyk, A. Svyatyna, ‘*Polyurethane/poly(hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks for biomedical applications*’, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 17, pp. 1283–1296 (2006)
- [32] A. Kusoglu, M.A. Modestino, A. Hexemer, R.A. Segalman, and A.Z. Weber, ‘*Subsecond Morphological Changes in Nafion during Water Uptake Detected by Small-Angle X-ray Scattering*’, ACS Macro Lett., No 1, pp. 33–36 (2012)
- [33] D.M. Leisz, L.W. Kleiner and P.G. Gertenbach, ‘*Prediction of the glass transition temperature for compatible polymer blends of varying compositions*’, Thermochimica Acta, vol. 35, pp. 51-58 (1980)
- [34] A. Kanapitsas, P. Pissis, ‘*Dielectric relaxation spectroscopy in crosslinked polyurethanes based on polymer polyols*’, European Polymer Journal, vol. 36, pp. 1241-1250 (2000)
- [35] K. Mohamed, F. Moussy, J.P. Harmon, ‘*Dielectric analyses of a series of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-2,3-dihydroxypropyl methacrylate) copolymers*’, Polymer, vol. 47, pp. 3856-3865 (2006)
- [36] K.N. Raftopoulos, B. Janowski, L. Apekis, K. Pielichowski, P. Pissis, ‘*Molecular mobility and crystallinity in polytetramethylene ether glycol in the bulk and as soft component in polyurethanes*’, European Polymer Journal, vol. 47, issue 11, pp. 2120-2133 (2011)
- [37] G. Georgoussis, A. Kanapitsas, P. Pissis, Yu.V. Savelyev, V. Ya. Veselov, E.G. Privalko, ‘*Structure - property relationships in segmented*

- polyurethanes with metal chelates in the main chain*', European Polymer Journal, vol.36, pp.1113-1126 (2000)
- [38] L.V. Karabanova, G. Boiteux, G. Seytre, I. Stevenson, O. Gain, C. Hakme, E.D. Lutsyk, A. Svyatyna, '*Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(2-hydroxyethyl methacrylate): Dielectric study of relaxation behavior*', Journal of Non-Crystalline Solids, vol.355, pp.1453–1460 (2009)
- [39] K.Mohomed, T.G.Gerasimov, F.Moussy, J.P.Harmon, '*A broad spectrum analysis of the dielectric properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)*', Polymer, vol.26, pp.3847-3855 (2005)
- [40] Huan Xu, J.K.Vij, V.J.McBrierty, '*Wide-band dielectric spectroscopy of hydrated poly(hydroxyethyl methacrylate)*', Polymer, vol.53, No 2, pp.227-234 (1994)
- [41] A.Kyritsis, P.Pissis, J.L.Gomez Ribelles, M. Monleon Pradas, '*Depolarization Thermocurrent Studies in Poly(hydroxyethyl Acrylate)/Water Hydrogels*', Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, vol.32, pp. 1001-1008 (1994)
- [42] A.S. Vatalis, A. Kanapitsas, C.G.Delides, and P.Pissis., '*Relaxation phenomena and morphology in polymer blends based on polyurethanes investigated by various thermal analysis techniques*', Thermochemica Acta, vol. 372, pp. 33-38 (2001)
- [43] K.N. Raftopoulos, Ch. Pandis, L. Apekis, P. Pissis, B. Janowski, K. Pielichowski, J. Jaczewska, '*Polyurethane–POSS hybrids: Molecular dynamics studies*' Polymer, vol. 51, pp. 709–718 (2010)
- [44] P.Pissis, A.Kyritsis, '*Electrical conductivity studies in hydrogels*', Solid State Ionics, vol. 97, pp.105-113 (1997)
- [45] M.A. Kobaisi, P. Murugaraj, D. E. Mainwaring, '*Origin and Influence of Water-Induced Chain Relaxation Phenomena in Chitosan Biopolymers*', Journal of polymer science, Part B: Polymer physics, vol. 50, pp.403–414 (2012)
- [46] G. Georgoussis, A. Kanapitsas, P. Pissis, Yu.V. Savelyev, V.Ya. Veselov, E.G. Privalko, '*Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain*', European Polymer Journal, vol. 36, pp. 1113-1126 (2000)

