

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΕ
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΟ ΣΕ
ΔΙΑΜΟΡΦΩΜΕΝΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ**

ΚΑΠΡΙΝΗΣ Α. ΣΤΕΛΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΕΟΓΛΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΕΠΙΚ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της γενικότερης έρευνας και παρασκευής σύνθετων υλικών, που έχουν ως στόχο την κάλυψη ειδικών τεχνολογικών και βιολογικών εφαρμογών.

Η μελέτη και οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής, της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου, Επικ. Καθηγητή Πέογλο Βασίλειο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια της εργασίας. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της τριμελούς επιτροπής Πίσση Πολύκαρπο και Κυρίτση Απόστολο για την συνδρομή και τις παρατηρήσεις τους.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τα μέλη της Ομάδας Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ και, ιδιαίτερα, τον Παναγιώτη Κλώνο για την άψογη συνεργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|---|----|
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 9 |
| 2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ..... | 11 |
| 2.1. Πολυμερή..... | 11 |
| 2.2. Σύνθετα υλικά με μήτρα κάποιο πολυμερές..... | 14 |
| 2.3. Νανοσύνθετα..... | 14 |
| 2.3.1. Ιδιότητες..... | 15 |
| 2.3.2. Εγκλείσματα των σύνθετων..... | 15 |
| 2.3.3. Παρασκευή. Τεχνική Λύματος – Πηκτής (Sol – Gel)..... | 16 |
| 2.4. Η υαλώδης μετάπτωση..... | 16 |
| 2.5. Μερικά σημεία της θεωρίας διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών..... | 19 |
| 2.5.1. Διηλεκτρική πόλωση..... | 20 |
| 2.5.2. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών..... | 20 |
| 2.5.3. Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο..... | 22 |
| 2.5.4. Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)..... | 23 |
| 2.5.5. Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης..... | 26 |
| 2.5.6. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης..... | 27 |
| 2.6. Μηχανισμοί αποκατάστασης..... | 28 |
| 2.6.1. Μηχανισμός α..... | 28 |
| 2.6.2. Δευτερεύοντες μηχανισμοί..... | 30 |
| 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ..... | 33 |
| 3.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – DSC..... | 33 |
| 3.1. Μέθοδος..... | 33 |
| 3.1.2. Πειραματική διάταξη..... | 37 |
| 3.2. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC..... | 38 |
| 3.2.1. Μέθοδος..... | 38 |
| 3.2.2. Πειραματική διάταξη..... | 41 |
| 3.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)..... | 43 |
| 3.3.1. Μέθοδος..... | 43 |
| 3.3.2. Πειραματική διάταξη..... | 46 |
| 3.3.3. Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS..... | 47 |
| 4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ..... | 49 |
| 4.1. Διαδικασία παρασκευής..... | 49 |
| 4.2. Δοκίμια μετρήσεων | 50 |
| 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ..... | 51 |
| 5.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – DSC..... | 51 |
| 5.2. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC..... | 61 |
| 5.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου – DRS..... | 64 |
| 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ..... | 79 |
| ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ..... | 80 |

| | |
|--------------------------------|----|
| A. Παράθεση μετρήσεων DRS..... | 80 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... | 87 |
| ABSTRACT..... | 89 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 91 |

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη των αλλαγών φάσης και της μοριακής δυναμικής πολυμερούς προσροφημένο σε νανοσωματίδια οξειδίων. Μελετάται το πολυμερές πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol – PEG), μοριακού βάρους 35kDa και 4kDa, προσροφημένο σε νανοσωματίδια σύνθετου οξειδίου ενεργού άνθρακα – αλουμίνας – πυριτίας – τιτανίας (cAST). Επίσης, μελετώνται το καθαρό πολυμερές PEG 35kDa και 4kDa, αλλά και τα σύνθετα οξείδια cAST, AST.

Οι πειραματικές μέθοδοι που εφαρμόστηκαν είναι: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).

2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

2.1. Πολυμερή

Πολυμερή ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα, τα *μονομερή*, που ενώνονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας τις λεγόμενες *πολυμερικές αλυσίδες*. Στην περίπτωση που η πολυμερική αλυσίδα απαρτίζεται από περισσότερα των δέκα μονομερών, χρησιμοποιείται ο όρος *μακρομόριο* (macromolecule) [1, 2, 3].

Οι δεσμοί που συγκρατούν τα μονομερή μεταξύ τους είναι ομοιοπολικοί και καθορίζουν τη θερμική και χημική σταθερότητα του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες, με τη σειρά τους, συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς *δυνάμεις τύπου Van der Waals* ή *δεσμούς υδρογόνου*. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ιξώδες, ελαστικότητα, διαλυτότητα κ.ά.).

Οι βασικές μέθοδοι πολυμερισμού είναι δύο:

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

Γενικά υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των πολυμερών. Αν ληφθεί υπόψη η ικανότητά τους να διαχέονται εύκολα ή δύσκολα σε διάλυμα, διακρίνονται σε *κρυσταλλοειδή* ή *κολλοειδή* αντίστοιχα. Ανάλογα με το αν αποτελούνται από ένα, δύο ή τρία είδη δομικών μονάδων, χωρίζονται αντίστοιχα σε *ομοπολυμερή*, *συμπολυμερή* ή *τριπολυμερή*. Μπορούν επίσης να υπάρχουν και *πολυμερικά μίγματα*.

Τα συμπολυμερή (copolymers) διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες:

- *Τυχαία* ή *στατιστικά* (random or statistical copolymers), στα οποία οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του μακρομορίου.
- *Εναλλασσόμενα συμπολυμερή* (alternating copolymers), στα οποία οι δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα, στο μακρομόριο.
- *Συσταδικά* ή *αδρομερή* (block polymers), στα οποία τα γραμμικά μακρομόρια αποτελούνται από εναλλασσόμενες συστάδες ή blocks συμπολυμερών.
- *Ενοφθαλισμένα* ή *εμβολιασμένα συμπολυμερή* (graft copolymers), όταν κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς “ενοφθαλμίζονται”, ως διακλαδώσεις, συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς.
- *Πολυμερικά μίγματα* (polymer blends). Αποτελούνται από διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες, χωρίς αυτές να συνδέονται μεταξύ τους με χημικό τρόπο.

Άλλη μια ιδιότητα των μακρομορίων είναι να σχηματίζουν εκτός από γραμμικές αλυσίδες και αλυσίδες με *διακλαδωμένα μόρια*, που μπορούν να είναι τόσο πολύπλοκα ώστε να αλλάζουν αρκετά τις φυσικές τους ιδιότητες. Μπορούν να σχηματίζουν *πολυμερικά δίκτυα*, απλά ή πιο σύνθετα (π.χ. IPNs). Το σημείο-δεσμός διακλάδωσης των πολυμερικών αλυσίδων ονομάζεται *σταυροδεσμός* (crosslink).

Από την άποψη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς τα πολυμερή κατατάσσονται σε:

- *Θερμοπλαστικά*. Είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερικά υλικά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς και έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατό να μορφοποιηθούν. Τέτοια είναι το πολυστυρένιο, το PVC, το πολυαιθυλένιο κ.ά.
- *Θερμοσκληρυνόμενα*. Είναι πολυμερή που έχουν παρασκευασθεί με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Οι πολυμερικές του αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα (network) και με την αύξηση της θερμοκρασίας δρύνουν. Επίσης εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες. Τέτοια υλικά είναι ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξικές ρητίνες κ.ά.
- *Ελαστικά*. Όπως στα θερμοσκληρυνόμενα έτσι και στα ελαστικά σχηματίζονται πολυμερικά δίκτυα. Έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με αποτέλεσμα στη θερμοκρασία δωματίου να βρίσκονται, στη θερμοκρασία δωματίου, στην ελαστική φάση.

Είναι επίσης δυνατό, τα πολυμερή υλικά, να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν έχουν τη δυνατότητα να κρυσταλλωθούν ή όχι. Τα πολυμερή που έχουν αυτήν τη δυνατότητα ονομάζονται *κρυσταλλικά*, ενώ αυτά που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ονομάζονται *άμορφα*. Στην περίπτωση που σε ένα πολυμερές μπορούν να συνυπάρξουν και άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές, τότε το υλικό ονομάζεται ημικρυσταλλικό (semicrystalline).

Με την κρυστάλλωση (crystallization) αναπτύσσεται ή αυξάνει η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση μπορεί να γίνει από τήγμα πολυμερούς κατά την απόψυξή του, από πυκνό ή αραιό διάλυμα πολυμερούς κατά την εξάτμιση του διαλύτη, καθώς και κατά τη διάρκεια κάποιας διεργασίας επί του πολυμερούς. Όταν η κρυστάλλωση γίνεται από ένα τήγμα πολυμερούς, τα επιμέρους φυλλίδια των αναδιπλωμένων αλυσίδων γίνονται πυκνότερα και αναπτύσσονται σφαιρόμορφες περιοχές, οι σφαιρουλίτες (spherulites). Αυτοί αναπτύσσονται σε τρεις διαστάσεις έως ότου έλθουν σε επαφή με γειτονικούς σφαιρουλίτες. Ο σφαιρουλίτης αποτελεί την κύρια μορφή, με την οποία κρυσταλλώνονται τα συνθετικά πολυμερή, από ψύξη τήγματος ή από ψύξη σχετικώς πυκνού διαλύματος πολυμερούς (δηλ. περιεκτικότητας 1% ή μεγαλύτερης σε πολυμερές). Οι σφαιρουλίτες δεν είναι μονοκρύσταλλοι, αλλά πολυκρυσταλλικές σφαιρόμορφες περιοχές, με διάμετρο 0,1 μm -1 cm ή και μεγαλύτερη. Εάν υπάρχει

υψηλή συγκέντρωση πυρήνων κρυστάλλωσης, τότε αναπτύσσεται δομή λεπτών κρυστάλλων και το υλικό θα είναι σχετικά διαφανές. Αντίθετα, αν υπάρχει μικρός αριθμός πυρήνων κρυστάλλωσης τότε αναπτύσσονται περισσότερο ακανόνιστες δομές και το υλικό θα είναι αδιαφανές. Γενικά πάντως, τα κρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζονται ως αδιαφανή υλικά, αφού το υλικό είναι ανομοιογενές με συνέπεια την παρεμπόδιση της διάδοσης του φωτός. Από την άλλη πλευρά, τα περισσότερα άμορφα πολυμερή είναι διαφανή. Όταν η κρυστάλλωση των πολυμερών γίνεται από αραιό διάλυμα (δηλ. συγκέντρωσης μικρότερης από 1% σε πολυμερές), τότε δε σχηματίζονται σφαιρουλίτες, αλλά *μονοκρύσταλλοι*. Αυτοί έχουν τη μορφή πλακιδίων (platelets). Πέραν από τις δύο αυτές κατηγορίες, η κρυσταλλική φάση δύναται να έχει τη μορφή ινωδών κρυστάλλων (fibrillar crystals), οι οποίοι γενικά παρουσιάζουν σημαντική ανάπτυξη κατά τον ένα άξονα και διακρίνονται σε *ταινίες*, *διακρυσταλλικά ινίδια* και *μικροινίδια*.

Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε ένα ευρέως διαδεδομένο πολυμερές, το οποίο εμφανίζει κρυστάλλωση. Η παράμετρος που χαρακτηρίζει αυτήν την διαδικασία είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c . Παράλληλα, εμφανίζει και μια μετάπτωση κεφαλαιώδους σημασίας για τη θερμομηχανική συμπεριφορά των πολυμερών. Αυτή ονομάζεται *υαλώδης μετάπτωση* ή *υαλώδης μετάβαση* (glass transition) και είναι χαρακτηριστική ένδειξη της ύπαρξης άμορφων περιοχών. Το χαρακτηριστικό μέγεθος αυτής της διαδικασίας είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , κάτω από την οποία τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Η υαλώδης μετάβαση παρουσιάζεται αναλυτικά, σε επόμενη παράγραφο.

Οι ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται από τη μικροδομή τους και ιδίως από τα χαρακτηριστικά των αλυσίδων, τις οποίες απαρτίζουν τα μακρομόριά τους. Κύρια χαρακτηριστικά είναι η κατανομή των μοριακών βαρών, η τακτικότητα και οι διαμορφώσεις των αλυσίδων.

Όσον αφορά τα μοριακά βάρη, αυτά είναι κατανεμημένα με διάφορους τρόπους και χαρακτηρίζονται από τις μέσες τιμές τους. Ως *τακτικότητα* των πολυμερών ονομάζεται η ιδιότητα των αλυσίδων να διατάσσονται με διαφορετικούς τρόπους, όταν υπάρχει διαφορετικός προσανατολισμός των διαδοχικών δομικών τους μονάδων. Τέλος, οι διαμορφώσεις των αλυσίδων στο χώρο, που σχετίζονται με την κατάσταση των πολυμερών καθώς και την ικανότητα των ατόμων ή ομάδα ατόμων να περιστρέφονται σε διάφορες θέσεις γύρω από κύριους ατομικούς δεσμούς, διακρίνονται στις εξής δύο κατηγορίες:

- *Διαμορφώσεις μεγάλης κλίμακας*, που αφορούν την κατάσταση του πολυμερούς (στερεό, τήγμα ή διάλυμα). Έτσι είναι δυνατόν να προκύπτει μακρομόριο που να έχει το σχήμα έλικας, διπλωμένων αλυσίδων ή ακόμα και τεθλασμένης γραμμής (στο επίπεδο).
- *Διαμορφώσεις μικρής κλίμακας*, που είναι αποτέλεσμα των περιστροφικών κινήσεων των πλευρικών ομάδων, γύρω από απλούς δεσμούς των ατόμων άνθρακα της κύριας αλυσίδας. Οι περιστροφές αυτές δε σχετίζονται με την κατάσταση του πολυμερούς.

2.2. Σύνθετα υλικά με μήτρα κάποιο πολυμερές

Στην πορεία της εξέλιξης των υλικών και των αυξημένων απαιτήσεων σε ολόένα και πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, δημιουργήθηκε η ανάγκη για βελτίωση ή συνδυασμό ορισμένων (επιθυμητών) ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα, οι βιοϊατρικές εφαρμογές των πολυμερικών υλικών οδήγησαν στην ανάπτυξη τεχνικών, που έχουν ως σκοπό την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Προς αυτήν την κατεύθυνση οδηγεί και η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών, η μήτρα των οποίων είναι κάποιο πολυμερές (composite materials).

Σε ένα σύνθετο υλικό συνυπάρχουν δύο ή και περισσότερα είδη υλικών (δύο ή περισσότερες φάσεις), όπως π.χ. πολυμερική μήτρα (συνεχή φάση) με κεραμικό έγκλεισμα (ασυνεχής ή διεσπαρμένη φάση). Ένας τέτοιος συνδυασμός είναι δυνατό να προσφέρει νέες επιθυμητές ιδιότητες, ενώ ταυτόχρονα να διατηρεί κάποιες από τις υπάρχουσες φυσικές ιδιότητες των πρωτογενών υλικών. Είναι επίσης δυνατόν, να επιλέγονται ή να απορρίπτονται ιδιότητες μέσω της κατευθυνόμενης μεταβολής των αναλογιών ή του τρόπου σύνδεσης των διαφορετικών υλικών.

2.3. Νανοσύνθετα

Μία ειδική περίπτωση των σύνθετων υλικών είναι τα *νανοσύνθετα*. Σε αυτά τα υλικά το χαρακτηριστικό είναι, ότι οι διαστάσεις των εγκλεισμένων σωματιδίων είναι της τάξης των 10^{-9} m, δηλαδή του νανομέτρου. Το ειδικό αυτό γνώρισμα, βελτιώνει ακόμη περισσότερο τις επιθυμητές ιδιότητες (κυρίως μηχανική αντοχή, χημική και θερμική σταθερότητα). Παρουσιάζουν οπτική διαφάνεια, ενώ απαιτούν μικρότερες ποσότητες εγκλεισμάτων συγκριτικά με τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Μία από τις τεχνικές με τις οποίες διασπείρονται τα νανοεγκλείσματα είναι η *τεχνική λύματος – πηκτής (Sol-Gel)*. Αυτή χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με μεθόδους πολυμερισμού, για την παραγωγή νανοσύνθετων υλικών, επιτυγχάνοντας πολύ καλή διασπορά των νανოსωματιδίων, συγκριτικά με τεχνικές απλής ανάμιξης [2, 4, 5].

2.3.1. Ιδιότητες

Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών είναι τροποποιημένες. Η τροποποίηση οφείλεται σε δύο κύριες αιτίες:

1. *Το μέγεθος των εγκλεισμάτων.* Όταν οι διαστάσεις των εγκλεισμάτων είναι μικρότερες των 10^2 nm, αναμένεται η παρουσία φαινομένων που αναφέρονται στην τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων των νανοεγκλεισμάτων, ως προς τις αντίστοιχες μακροσκοπικές ιδιότητες. Αυτά ονομάζονται *φαινόμενα μεγέθους ή κλίμακας (size effects)*.
2. *Την τροποποίηση των εσωτερικών διεπιφανειών μήτρας-εγκλείσματος.* Σε αυτές τις διεπιφάνειες προκαλούνται αλλαγές στις πολυμερικές αλυσίδες, όπως, για παράδειγμα, μεταβολή στην πυκνότητα της αλυσίδας, στην κινητικότητά της, καθώς επίσης και θερμοδυναμικές μεταβολές (αλλαγές φάσης).

2.3.2. Εγκλείσματα των σύνθετων

Έχοντας ως σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του, διασπείρονται μέσα στο πολυμερές υλικό διαφορετικής φύσης, τα εγκλείσματα. Μπορεί να έχουν τη μορφή κόκκων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Οι σημαντικότερες κατηγορίες εγκλεισμάτων είναι:

- *Αιθάλη και Πυριτία.* Χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά μέσα σε ελαστομερή. Αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια (διαστάσεων 10-90 nm) και συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20-200 σωματιδίων).
- *Κεραμικά νανοσωματίδια με τεχνικές Sol-Gel (Πυριτία, Αλουμίνα, Τιτανία, Ζιρκονία).* Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάζονται, επί τόπου στην πολυμερική μήτρα, τα κεραμικά σωματίδια.
- *Φυλλόμορφοι πηλοί.* Είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά και αποτελούνται από φύλλα πάχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες με κατιόντα Na^+ στα διάκενά τους. Χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά αφού τροποποιηθούν, ώστε οι στοιβές να διαχωριστούν σε μεμονωμένα στρώματα. Οι φυλλόμορφοι πηλοί συμβάλλουν, λόγω του μικρού πάχους και της μεγάλης τους επιφάνειας, στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού.
- *Νανოსωλήνες 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 μια σφαιρική δομή (διαμέτρου μερικών nm), ενώ το POSS έχει τη μορφή κύβου με άτομα πυριτίου στις κορυφές και άτομα οξυγόνου στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται αντίστοιχα σε εφαρμογές οπτοηλεκτρονικής και βελτίωσης της μηχανικής αντοχής.

2.3.3. Παρασκευή. Τεχνική Λύματος-Πηκτής (Sol-Gel)

Μία από τις μεθόδους παρασκευής νανοσύνθετων υλικών, με κεραμικά εγκλείσματα, είναι αυτή που βασίζεται στην *τεχνική λύματος πηκτής ή ζελατινοποίησης διαλύματος*. Η μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης για την παρασκευή κεραμικών υλικών και γυαλιών. Σε σχέση με άλλες μεθόδους παρασκευής είναι πιο ήπια, από χημικής άποψης, φιλικότερη προς το περιβάλλον και διεξάγεται σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας δημιουργείται ένα *κολλοειδές διάλυμα (Sol)*, από τα μικρά σωματίδια των πρώτων υλών, τα οποία αιωρούνται σε ένα υγρό. Για να αποτραπεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων, φορτίζονται ηλεκτρικά, ώστε να απωθούνται μεταξύ τους. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλη ουσία (π.χ. κάποιο οξύ) που προστίθεται στο διάλυμα. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες, αρκετά σωματίδια αλληλεπιδρούν χημικά ή ηλεκτροστατικά και σχηματίζουν ένα *συνεχές τρισδιάστατο πλέγμα*, που ονομάζεται ζελατίνη (Gel). Τα υπόλοιπα σωματίδια ενώνονται, σε μεγάλα διακριτά συσσωματώματα, καθιζάνουν και αφαιρούνται σχετικά εύκολα από τον πυθμένα του δοχείου. Έτσι δημιουργείται μια “υγρή” ζελατίνη που, ενδιάμεσα του πλέγματος των συνδεδεμένων σωματιδίων, περιέχει *πόρους*, με διάλυμα. Αυτό με την πάροδο του χρόνου συμπυκνώνεται και η ζελατίνη σταδιακά σκληραίνει. Με τον τρόπο αυτό, παρασκευάζεται είτε ένα συμπαγές κεραμικό υλικό, είτε μικρά σωματίδια, σε μορφή σκόνης. Η διαδικασία μπορεί να εφαρμοσθεί σε συνδυασμό με μεθόδους πολυμερισμού, για την παρεμβολή των κεραμικών σωματιδίων και την τελική παρασκευή σύνθετου υλικού.

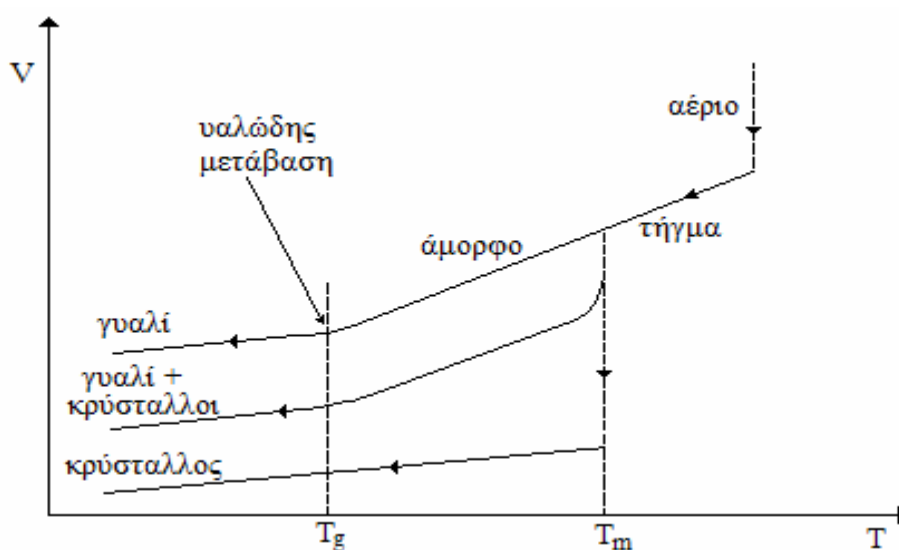
Η μέθοδος Sol-Gel προσφέρει μεγάλα πλεονεκτήματα όπως: η πολύ καλή διασπορά και η δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους και της μορφολογίας των εγκλεισμάτων.

2.4. Η υαλώδης μετάπτωση

Στην άμορφη κατάσταση της ύλης συναντάται μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά, η *υαλώδης μετάπτωση ή υαλώδης μετάβαση* (glass transition). Κατά τη μετάβαση αυτή παρατηρείται ότι το υλικό, καθώς θερμαίνεται σε μια συγκεκριμένη τιμή της θερμοκρασίας, μεταβαίνει από την *άκαμπτη (υαλώδη) φάση* στην *κομμωδή φάση*, στην οποία γίνεται πιο εύκαμπτο και μηχανικά πιο εύπλαστο.

Η χαρακτηριστική αυτή τιμή της θερμοκρασίας ονομάζεται *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης*, T_g [1, 2, 6].

Σε στενή περιοχή γύρω από την T_g αυτό που συμβαίνει είναι ότι μερικές ιδιότητες των άμορφων υλικών, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπιεστότητας και ειδικής θερμότητας υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία, πιο ομαλά. (Σχ. 2.1) 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 μια *φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης*.

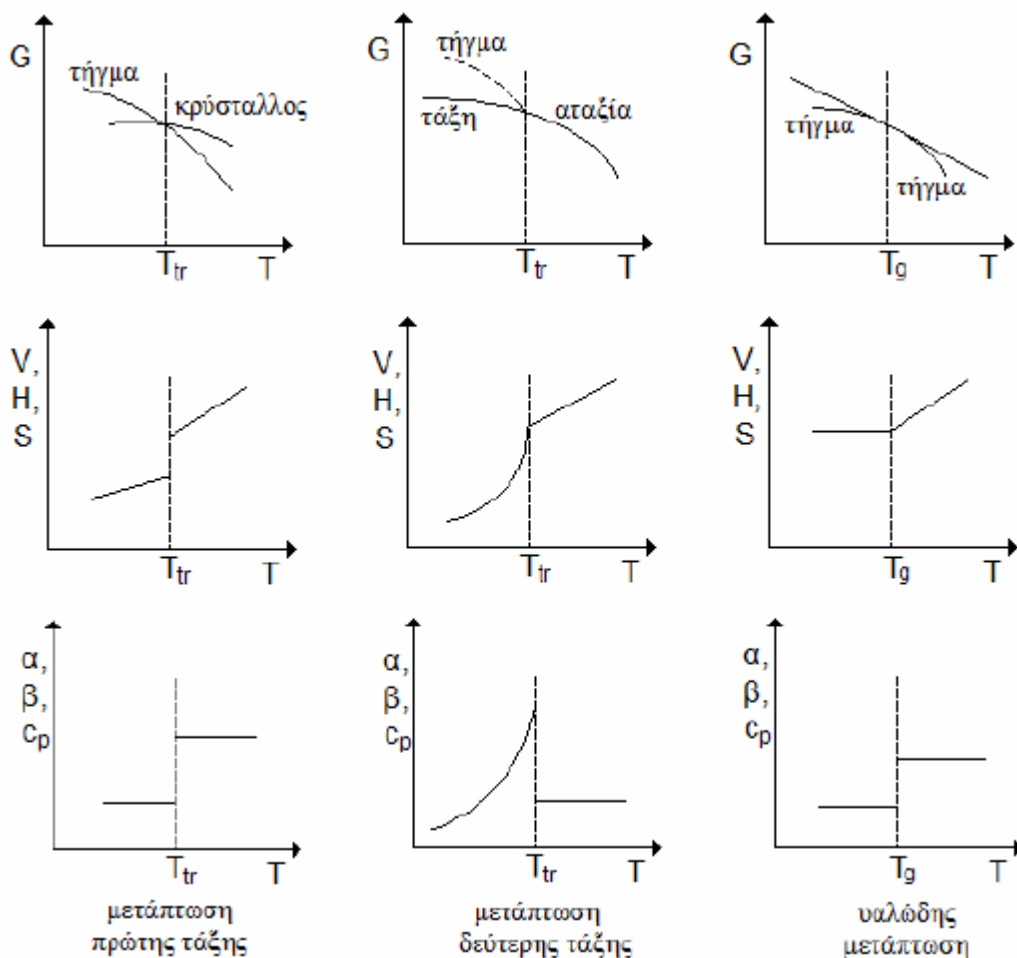


Σχήμα 2.1 Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ένα πολυμερές

Η υαλώδης μετάβαση μπορεί επίσης να χαρακτηριστεί ως *κινητικό φαινόμενο*, διότι κατά την ψύξη του υγρού και της μετάβασής του στην υαλώδη φάση, οι πολυμερικές αλυσίδες αδρανοποιούνται και τελικά “παγώνουν” σε μια άτακτη δομή. Αυτό συμβαίνει διότι η πολυπλοκότητα των μορίων και ο μεγάλος ρυθμός ψύξης δεν επιτρέπουν στα μόρια να τοποθετηθούν 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 κομμώδους 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. Είναι δηλαδή, ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς, ο χώρος ανάμεσα στις μακροαλυσίδες που μπορεί να ανακατανέμεται, χωρίς τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του πολυμερούς, προς την κατεύθυνση της αποκατάστασης της θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Σχήμα 2.2 Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις φάσης, πρώτης και δεύτερης τάξης και η υαλώδης μετάπτωση. G : Ελεύθερη ενθαλία, V : Όγκος, H : Ενθαλία, S : Εντροπία, α : Συντελεστής θερμικής διαστολής, β : Συμπίεστότητα και c_p : Ειδική θερμότητα. T_{tr} σημειώνεται γενικά η θερμοκρασία στην οποία συντελείται μετάπτωση φάσεων [1].

Σύμφωνα με τις παραπάνω θεωρίες έχουν αναπτυχθεί και μοντέλα που προβλέπουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς. Μπορεί, για παράδειγμα, να περιγραφεί η εξάρτηση της T_g από τη μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους \bar{M} του πολυμερούς, από την απλή εξίσωση Fox:

$$T_g = T_\infty - \frac{K}{M} \quad (2.1)$$

όπου T_∞ είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμερές απείρου μήκους, μοριακού βάρους \bar{M} και K σταθερά χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές.

Στην περίπτωση ανάμειξης πολυμερών που είναι συμβατά (δηλαδή που έχουν την ικανότητα ανάπτυξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων) και άρα αναμίξιμα, που το καθένα ξεχωριστά χαρακτηρίζεται από τη δική του T_g , παρατηρείται πειραματικά ότι το μίγμα έχει μια τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αναμιξιμότητα των πολυμερών καθορίζεται θερμοδυναμικά από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Πιο συγκεκριμένα, η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης ΔG_m εξασφαλίζει την αναμιξιμότητα των πολυμερών. Δίνεται η σχέση:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.2)$$

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

Για μίγματα αναμιξιμων πολυμερών έχουν προταθεί κάποιες εμπειρικές εξισώσεις, που περιγράφουν την μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του μίγματος, ως συνάρτηση της κατά βάρους περιεκτικότητας w και της T_g .

Αναφέρονται οι πιο χαρακτηριστικές εξισώσεις:

- Αθροιστικός κανόνας: $T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$
- Εξίσωση Fox: $\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$
- Εξίσωση Gordon-Taylor: $T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$, k φαινομεν. παράμετρος
- Εξίσωση Couchman: $\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g1} + k w_2 \ln T_{g2}}{w_1 + k w_2}$, k φαινομεν. παράμ
- Εξίσωση Kwei: $T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2$, q παράμ. αλληλεπ.

2.5. Μερικά σημεία της θεωρίας διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών

Διηλεκτρικά ή μονωτές ονομάζονται τα υλικά, στα οποία οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να κινηθούν μόνο στην κλίμακα χώρου των ενδοατομικών αποστάσεων. Οι φορείς αυτοί είναι ιόντα και ηλεκτρόνια. Σε αντίθεση με τα

μέταλλα, όπου υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, στα διηλεκτρικά υλικά είναι σχεδόν κολλημένα σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Έτσι, ένας μονωτής, ενώ επιτρέπει την “διέλευση” του ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον όγκο του, δεν επιτρέπει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, εφόσον δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι φορείς (δηλ. 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 τα υπάρχοντα μόνιμα δίπολα του υλικού είτε θα επάγει νέα. Οι βασικοί τρόποι, με τους οποίους μπορεί να αλλάξει η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου σε ένα μόριο του διηλεκτρικού, είναι είτε η παραμόρφωσή του μορίου αυτού, είτε η περιστροφή του [6, 7, 8, 2].

2.5.1. Διηλεκτρική πόλωση

Όταν σε ένα διηλεκτρικό υλικό εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αυτό θα ασκήσει σε κάθε ένα φορτισμένο σωματίδιο του υλικού μια δύναμη, της οποίας η κατεύθυνση θα είναι τέτοια, που θα ωθήσει το σωματίδιο να κινηθεί στη διεύθυνση του ίδιου του πεδίου, ή αλλιώς να τα ανακατανείμει.

Ένα ηλεκτρικό δίπολο είναι ο συνδυασμός δύο αντίθετων φορτίων, έστω $+q$ και $-q$. Τότε αν θεωρηθεί \vec{d} το διάνυσμα της απόστασης των δύο φορτίων, η διπολική ροπή του είναι:

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

Όλα τα σωματίδια, δεν έχουν την ίδια ικανότητα να κινηθούν, αλλά η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού, ανά μονάδα όγκου, θα είναι το διανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών, δηλαδή:

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

2.5.2. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

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

- *Διπολική ή πόλωση προσανατολισμού, P_o* , που οφείλεται στα μόνιμα μοριακά δίπολα (πολικά μόρια) τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνση του, εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Όμοια συμπεριφορά προσανατολισμού εμφανίζουν, υπό την επίδραση του πεδίου, και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα. Η πόλωση προσανατολισμού είναι η πλέον σημαντική συνεισφορά στην μοριακή πόλωση. Επίσης, η τάση για προσανατολισμό των δίπολων εξαρτάται σημαντικά από τη θερμική τους κίνηση. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο προσανατολισμός είναι δυσκολότερος. Ο μηχανισμός

διπολικής πόλωσης χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους από 10^{-12} s.

- *Ηλεκτρονική πόλωση, P_e* , που είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους των ατόμων ή μορίων, λόγω της παρουσίας του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα του ατόμου. Η παραπάνω διαδικασία χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης 10^{-15} s.
- *Ατομική ή ιοντική πόλωση, P_a* , που οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους ιοντικούς κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ιόντων (διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας) μεταξύ τους. Όταν τοποθετηθεί, εντός ηλεκτρικού πεδίου, ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς, τότε θα παρατηρηθεί μια σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης της διαδικασίας είναι της τάξης 10^{-14} - 10^{-12} s.
- *Πόλωση φορτίων χώρου*. Στα διηλεκτρικά υλικά είναι δυνατό να υπάρχει και μικρός αριθμός ενδογενών ελεύθερων φορτίων, τα οποία ονομάζονται φορτία χώρου. Αν το διηλεκτρικό βρεθεί ανάμεσα στους σπλισμούς πυκνωτή, τα ελεύθερα αυτά φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού, με κατεύθυνση προς τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Γενικά, πόλωση φορτίων χώρου ονομάζεται η πόλωση που οφείλεται σε μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας. Οι χρόνοι αποκατάστασης της διαδικασίας είναι μεγαλύτεροι των 10^{-3} s.
- *Πόλωση ενδοεπιφάνειας (Maxwell-Wagner-Sillars)*. Τα ενδογενή ελεύθερα φορτία μπορούν επίσης να περιοριστούν και σε περιοχές στο εσωτερικό μη ομογενών υλικών, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του υλικού. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι: ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές, διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Ο χρόνος αποκατάστασης κυμαίνεται μεταξύ 10^{-2} και 10^{-3} s.

Στα πολυμερή υλικά υπάρχει μεγάλος αριθμός ελεύθερων φορτίων χώρου, στη δομή τους. Αυτά δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής τους και μετακινούνται εντός του υλικού, υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Εάν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο \vec{E}_0 , που εφαρμόζεται στο υλικό είναι στατικό, τότε προκύπτει ένα νέο πεδίο \vec{E} μέσα στο υλικό, τέτοιο ώστε:

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

όπου \vec{E}' είναι το πεδίο που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο, με συνάρτηση ηλεκτρικής επιδεκτικότητας χ_s , τότε η ολική πόλωση του υλικού θα είναι:

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

Εάν τώρα ορισθεί το βοηθητικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης, προκύπτει:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} \quad \text{και} \quad \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E}$$

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

2.5.3. Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Υπό την επίδραση ενός στατικού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση του υλικού αποκτά μια κορεσμένη τιμή και δεν αλλάζει. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετάται η απόκριση ενός υλικού όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Ανάλογα με τη συχνότητα και το χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού πόλωσης, αυτός μπορεί να ακολουθήσει ή όχι το πεδίο. Η συνολική πόλωση όμως του υλικού δε μπορεί να το ακολουθήσει. Λέγεται λοιπόν, ότι η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, γεγονός που οφείλεται σε απώλειες ενέργειας, με τη μορφή κυρίως θερμότητας.

Σε μιγαδική μορφή το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο γράφεται ως:

$$\vec{E}^*(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.7)$$

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

$$\vec{D}^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \Rightarrow \vec{D}^*(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.8)$$

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:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.9)$$

Το πραγματικό μέρος, $\epsilon'(\omega)$, της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ακολουθεί το πεδίο και 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 στατική διηλεκτρική σταθερά (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η ϵ_∞ διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό

μέρος, $\varepsilon''(\omega)$, καθυστερεί έναντι του πεδίου 90 μοίρες και σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει και η αγωγιμότητα συνεχούς (dc-αγωγιμότητα).

Το μέγεθος $\varepsilon''(\omega)/\varepsilon'(\omega)$, ορίζεται 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*:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (2.10)$$

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

$$Q = \tan \delta \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon'' E_0^2 \omega}{2} \right) \quad (2.11)$$

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

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

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) \vec{E}(\omega)$$

Επίσης ισχύουν: $\frac{df}{dt} = -\frac{d\Phi}{dt}$ και $\chi^*(\omega) = \int_0^{\infty} e^{-i\omega t} f(t) dt$ (2.12)

Οι συναρτήσεις απόκρισης και αποκατάστασης περιγράφονται από πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην κλίμακα του χρόνου, ενώ η διηλεκτρική επιδεκτικότητα από πειράματα δυναμικής στην κλίμακα συχνοτήτων. Από τις μεθόδους αυτές μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα, σχετικά με τη δομή της ύλης, συγκρίνοντας την πειραματική κλίμακα χρόνου ($1/\omega$) με τις διάφορες κλίμακες χρόνου αποκατάστασης τ , που χαρακτηρίζουν τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς του συστήματος [4, 6].

2.5.4. Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)

Η σύνδεση των πειραματικά παρατηρημένων μεγεθών ε' , ε'' και τ με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται μέσω διαφόρων φαινομενολογικών μοντέλων. Θεωρούνται οι εξής 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 υπάρχει ένα είδος δίπολων, που βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Τότε σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, ο ρυθμός με τον οποίο φτάνει η πόλωση στην τιμή κόρου $\vec{P}_s = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}_0$, είναι ανάλογος της απόστασης από την ισορροπία ($P_s - P(t)$) και δίνεται από τη σχέση:

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

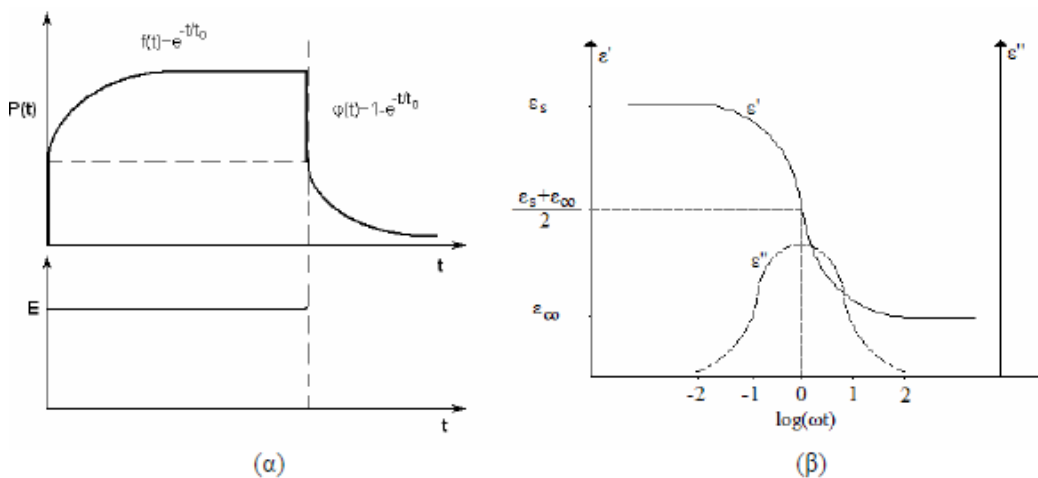
όπου P_s είναι η πόλωση κόρου ή της κατάστασης ισορροπίας και τ είναι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής κόρου, έπειτα από την απότομη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Προκύπτει τελικά, ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς, ότι η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\epsilon_s}{1 + i\omega\tau} \quad (2.14)$$

Στην περίπτωση που υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης με $\tau_2 \ll \tau$, τότε $\vec{P}_\infty = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \vec{E}_0$, όπου η ϵ_∞ αντιστοιχεί στον πολύ γρήγορο μηχανισμό (σχεδόν ακαριαίο). Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

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

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



Σχήμα 2.3 (α) Πόλωση $P(t)$ υλικού, για αργό και γρήγορο μηχανισμό(-ούς) αποκατάστασης, ως προς το διεγείρον απότομο ηλεκτρικό πεδίο E . (β) Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς αντίστοιχα.

Στο Σχ. 2.3(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού, σε λογαριθμική κλίμακα.

Παρατηρείται μέγιστο στη συνάρτηση ϵ'' , στη συχνότητα $\omega_{max}=1/\tau$, όπου:

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

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

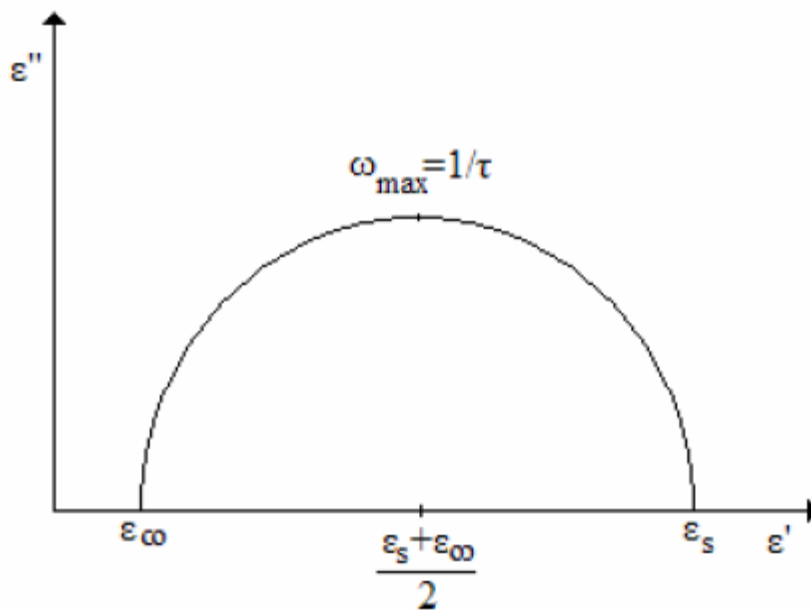
Παρατηρείται ακόμα ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του ϵ' , το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_{max} δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση.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

Μπορεί να γίνει μια ακόμα συσχέτιση μεταξύ των ϵ' και ϵ'' . Αυτή επιτυγχάνεται μέσω των σχέσεων *Kramers-Kronig*:

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

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

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln \omega) \quad (2.18)$$



Σχήμα 2.4 Διάγραμμα Cole-Cole

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

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

που παριστάνει κύκλο στο επίπεδο $(\varepsilon', \varepsilon'')$, με κέντρο το σημείο $((\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2, 0)$ και ακτίνα $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$ και ονομάζεται διάγραμμα *Cole-Cole*.

Για συστήματα που επιβεβαιώνουν τη θεωρία *Debye*, τα διαγράμματα *Cole-Cole* είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα ε' , όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα [6].

2.5.5. Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Στην πραγματικότητα, δεν ακολουθούν όλα τα συστήματα τις εξισώσεις *Debye*. Αυτό συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στα περισσότερα υγρά και στερεά, όπως τα πολυμερή, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες, ενώ οι κορυφές των απωλειών είναι πιο πλατιές.

Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις:

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

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

όπου τ_0 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και α μια παράμετρος με τιμές $0 \leq \alpha < 1$. Για $\alpha=0$, η σχέση είναι ίδια με την εξίσωση *Debye*, ενώ η απόκλιση εξαρτάται από τη γωνία $\alpha\pi/2$.

- Εξίσωση *Cole-Davidson (C-D)*:

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

όπου β είναι μια παράμετρος με τιμές $0 \leq \beta < 1$. 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)*:

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

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. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των μορίων και συνεπώς η ικανότητα τους να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, περιγράφονται από τις εξισώσεις:

- *Arrhenius*:
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right) \quad (2.23)$$

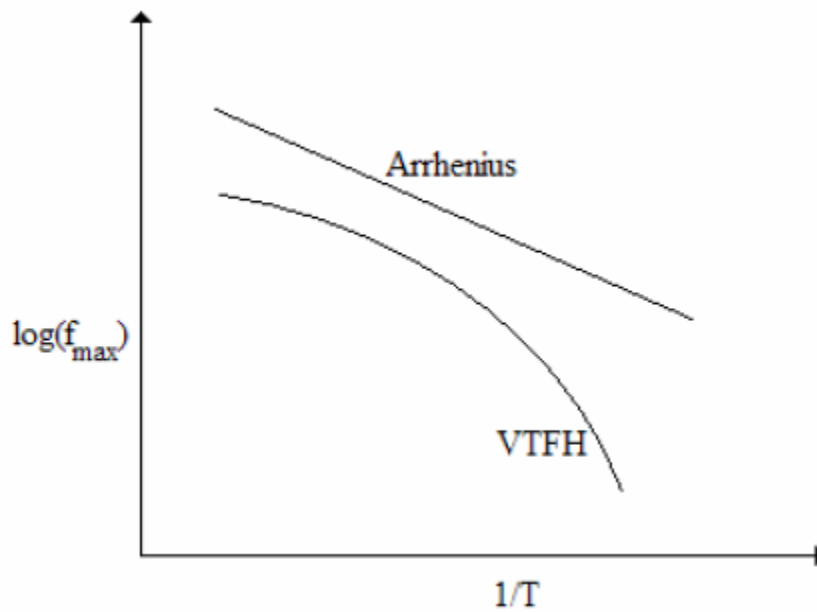
όπου E_α είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός δίπολου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_α και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας και k είναι η σταθερά του *Boltzmann*.

- *Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH)*:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.24)$$

όπου B είναι μια φαινομενολογική παράμετρος και T_0 η λεγόμενη θερμοκρασία *Vogel*, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς, που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των δίπολων, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά.

Συνήθως τα πειραματικά αποτελέσματα, για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται σε διαγράμματα του $\log(f_{max})$ vs. $1/T$, όπου f_{max} είναι το $1/2\pi\tau$. Οι δύο συναρτήσεις παίρνουν τότε τη μορφή που φαίνεται στο Σχ. 2.5, το οποίο ονομάζεται Διάγραμμα Arrhenius.



Σχήμα 2.5 Διάγραμμα Arrhenius

2.6. Μηχανισμοί αποκατάστασης

Η αποκατάσταση ενός πολυμερούς που υποβάλλεται σε κάποια εξωτερική διέγερση, επιτυγχάνεται με μοριακές κινήσεις. Οι κινήσεις αυτές προσδιορίζονται από την καταγραφή των *συναρτήσεων αποκατάστασης* $f(t)$ και *επιδεκτικότητας* $\chi(\omega)$, του υλικού. Σε ένα υλικό μπορεί να συνυπάρχουν μοριακές κινήσεις σε διαφορετικές κλίμακες και αντίστοιχα διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης. Έτσι η συνάρτηση αποκατάστασης προέρχεται από τη συνεισφορά όλων των μοριακών κινήσεων [2, 5, 6, 9].

2.6.1. Μηχανισμός α

Η πλέον ουσιώδης διαδικασία των πολυμερών είναι η υαλώδης μετάβαση. Οπότε, το βασικό ερώτημα είναι: Με ποιες μοριακές κινήσεις σχετίζεται αυτή η μετάβαση; Ποιο συγκεκριμένα, το ερώτημα που τίθεται είναι, σε ποιες κινήσεις αντιστοιχεί ο χρόνος αποκατάστασης τ (δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται μετά τη διέγερση ώστε η τιμή του χαρακτηριστικού μεγέθους του υλικού να έρθει στην τιμή ισορροπίας), ο οποίος όταν ξεπεράσει τον πειραματικό χρόνο τ_{exp} (δηλαδή το χρόνο που διατίθεται στο υλικό ώστε να αποκατασταθεί), το υλικό συμπεριφέρεται ως υαλώδες.

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

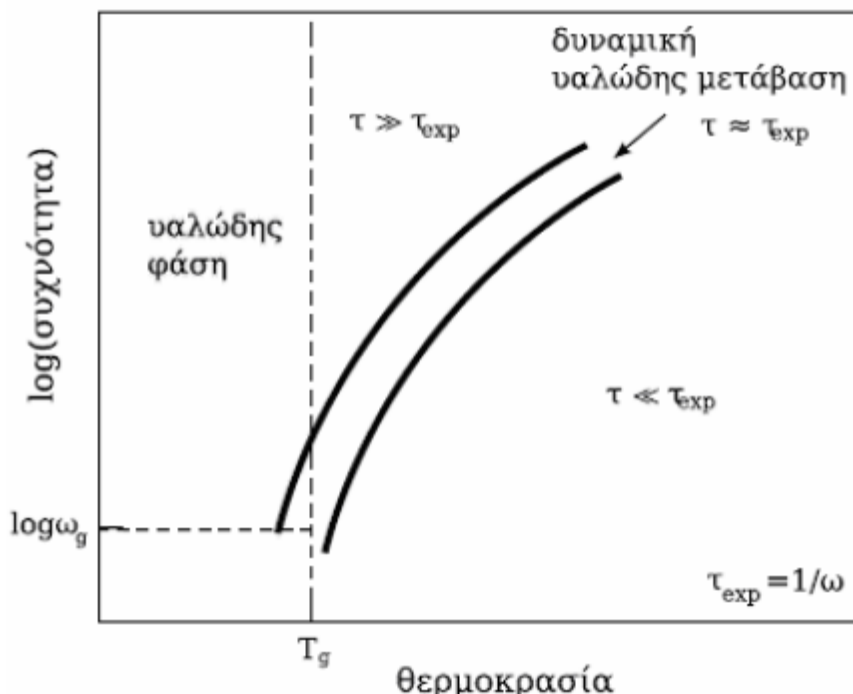
είναι της τάξης του ενός έως μερικών νανομέτρων. Ο αντίστοιχος μηχανισμός μοριακής κινητικότητας ονομάζεται *μηχανισμός α* ή *κύριος μηχανισμός*. Εάν σε μια σταθερή θερμοκρασία και συνεπώς με σταθερό χρόνο αποκατάστασης τ του υλικού, μεταβληθεί σταδιακά η χρονική κλίμακα της μέτρησης από $\tau_{exp} \gg \tau_\alpha$ σε $\tau_{exp} \ll \tau_\alpha$, παρουσιάζεται το “πάγωμα” της κινητικότητας του υλικού με παρόμοιο τρόπο, όπως σε ένα πείραμα ψύξης, μέσα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η μεταβολή αυτή μπορεί να επιτευχθεί αλλάζοντας τη συχνότητα ω μιας εφαρμοζόμενης περιοδικής διαταραχής, στο υλικό. Η ζώνη όπου $\tau_{exp} = 1/\omega = \tau(T)$, ορίζει στο επίπεδο (ω, T) , το όριο μεταξύ της περιοχής, όπου το υλικό προλαβαίνει να αποκατασταθεί κατά το χρονικό διάστημα της μέτρησης και της περιοχής, όπου οι μοριακές κινήσεις δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τη διαταραχή που επιβάλλεται. Για το λόγο αυτό ο μηχανισμός α ονομάζεται και *δυναμική υαλώδης μετάβαση*.

Η συνάρτηση αποκατάστασης $\phi_\alpha(t)$, η οποία χαρακτηρίζει το μηχανισμό α είναι μη εκθετική. Για πολλά υλικά η αποκατάσταση περιγράφεται καλά από ένα εκθετικό κλασματικής δύναμης:

$$\phi_\alpha(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta_{κινω}}} \quad (2.25)$$

που ονομάζεται συνάρτηση *Kohlrausch-Williams-Watts*.

Για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες-συχνότητες, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης για τον κύριο μηχανισμό περιγράφεται από την προαναφερθείσα εξίσωση *Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)*.



Σχήμα 2.6 Δυναμική υαλώδους μετάβασης. Η περιοχή μεταξύ των έντονων γραμμών αντιστοιχεί στο χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού α , ενώ η απόστασή τους αντιπροσωπεύει το εύρος του μηχανισμού [5].

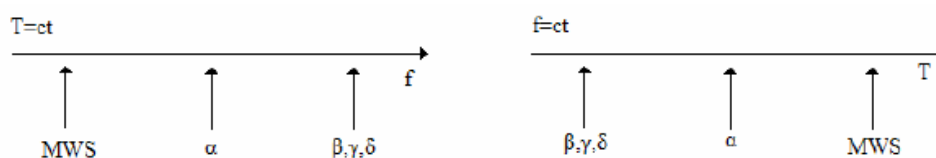
Η εξίσωση *VTF* είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την εξίσωση *Williams-Landel-Ferry (WLF)*, η οποία βρίσκει σημαντική εφαρμογή στην περιγραφή του χρόνου αποκατάστασης και του ιξώδους των πολυμερών. Η εξίσωση *WLF* έχει τη μορφή:

$$\log \frac{\tau}{\tau(T_{ref})} = \frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}} \quad (2.26)$$

όπου T_{ref} είναι μια θερμοκρασία αναφοράς και c_1, c_2 σταθερές, που συνδέονται με τις σταθερές της εξισώσεως *VTF*.

2.6.2. Δευτερεύοντες μηχανισμοί

Οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης, που εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αποτελούν τους λεγόμενους *δευτερεύοντες μηχανισμούς αποκατάστασης*. Αυτοί αναφέρονται ως μηχανισμοί β, γ, δ κατά σειρά εμφάνισης από το μηχανισμό α καθώς η θερμοκρασία ελαττώνεται για ισόχρονα πειράματα ή καθώς η συχνότητα αυξάνει σε ισόθερμα πειράματα.



Σχήμα 2.7 Θέσεις των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε φάσμα συχνοτήτων (ισόθερμα) και φάσμα θερμοκρασιών (ισόχρονα).

Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί οφείλονται σε τοπικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων. Οι τοπικές κινήσεις κινήσεις αφορούν:

- Περιστροφές πλευρικών ομάδων ή
- Κινήσεις τμημάτων της κύριας αλυσίδας

Στα πολυμερή, οι κινήσεις των τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας με σειρές αρκετών μεθυλενίων, για παράδειγμα, περιλαμβάνουν περιστροφή των τμημάτων γύρω από δύο συγγραμμικούς δεσμούς *C-C*, που ονομάζεται *περιστροφή στροφαλοφόρου άξονα* (crankshaft motion). Η παραπάνω εικόνα των τοπικών κινήσεων και ο συσχετισμός τους με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς αποκατάστασης έχει υποστηριχθεί από τη διηλεκτρική μελέτη πολλών πολυμερικών συστημάτων.

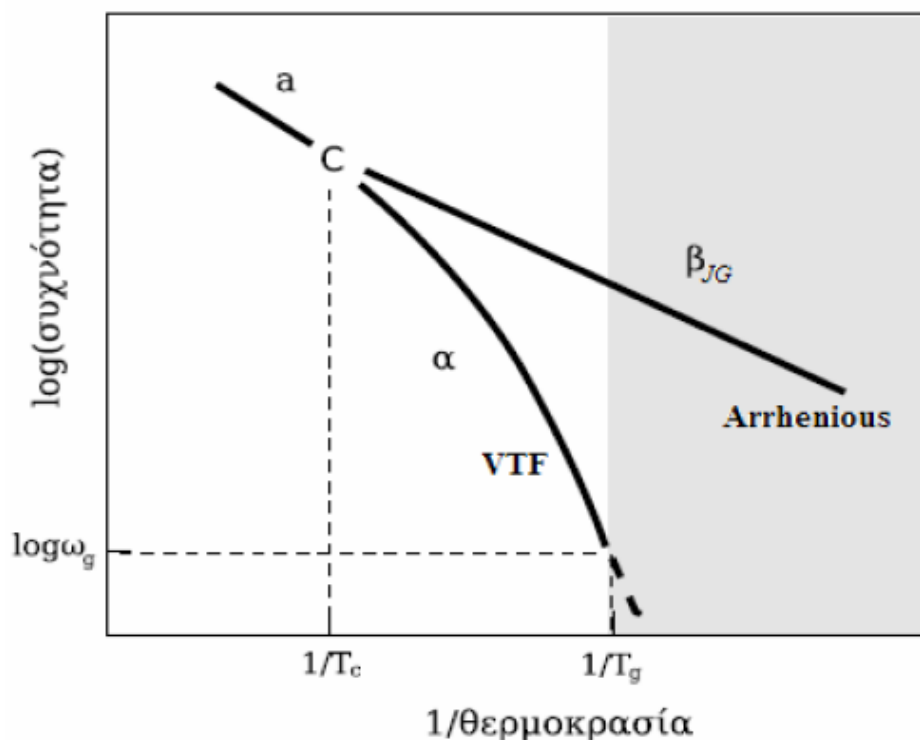
Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της υαλώδους μετάβασης, οι τοπικές αυτές κινήσεις πραγματοποιούνται σε περιβάλλον, που εξελίσσεται πολύ πιο αργά. Οι αντίστοιχοι χρόνοι αποκατάστασης, που σχετίζονται με τις μεταβολές των διπόλων μεταξύ γειτονικών καταστάσεων, όπου η ενέργεια παρουσιάζει ελάχιστο, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με το νόμο *Arrhenius*. Στη σχέση 2.23 ο προεκθετικός παράγοντας τ_0 (10^{-12} - 10^{-14} s) εκφράζει τη μεταβολή της εντροπίας, εξαιτίας της κίνησης των ομάδων των ατόμων μεταξύ διεγερμένης και μη

διεγερμένης κατάστασης, ενώ E_α είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης σχετίζεται με την κλίση της $\log\tau=f(1/T)$, ενώ εξαρτάται από τους φραγμούς δυναμικού για τις περιστροφικές κινήσεις και από το περιβάλλον των διπόλων. Τυπικές τιμές της E_α είναι 20-50 kJ/mol.

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

Μηχανισμός Goldstein-Johari, β_{JG}

Ο μηχανισμός *Goldstein-Johari* είναι ένας μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως δευτερεύων, διότι αντιστοιχεί σε κινήσεις μικρής κλίμακας. Η θερμοκρασιακή του συμπεριφορά περιγράφεται από την εξίσωση *Arrhenius*. Η διαφορά του από τους γνήσιους τοπικούς μηχανισμούς ενδομοριακής φύσεως, είναι ότι φαίνεται να σχετίζεται με το μηχανισμό α , δηλαδή με την υαλώδη μετάβαση.



Σχήμα 2.8 Τυπικό διάγραμμα Arrhenius, για υγρά και πολυμερή [5]

Πιο συγκεκριμένα, ο μηχανισμός β_{IG} πλησιάζει το μηχανισμό α σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ σε κάποια κρίσιμη τιμή, οι δύο μηχανισμοί συγχωνεύονται. Στο σημείο αυτό ο μηχανισμός α αλλάζει θερμοκρασιακή συμπεριφορά. Φαίνεται λοιπόν ότι πρόκειται για κάποιο μη συνεργασιακό μηχανισμό, στον οποίον όμως συμμετέχουν όλα τα τμήματα του μορίου. Για το λόγο αυτό, χαρακτηρίζεται ως *τοπικός μηχανισμός διαμοριακής φύσης* [5].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

3.1.1. Μέθοδος

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας, όπως για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης [8].

Έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, χαρακτηρίζονται από τα εξής γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

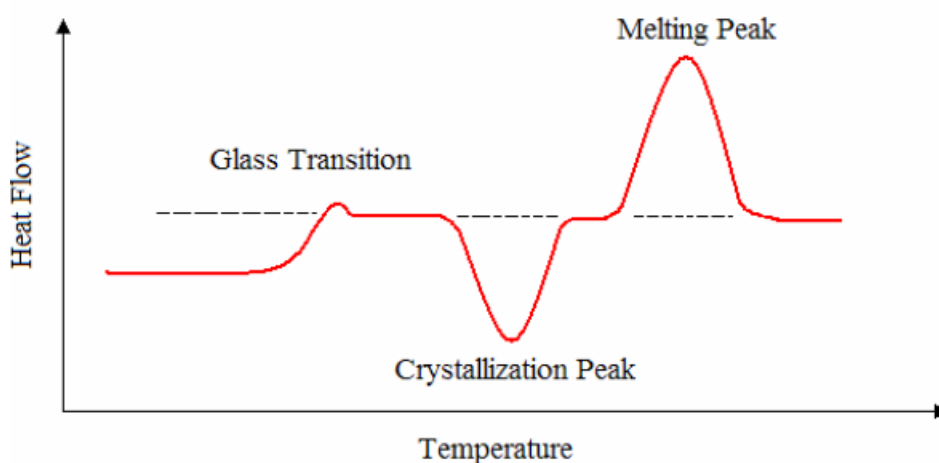
- Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούν και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση- ψύξη, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό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

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

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

Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή ψύξη, σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το *διαφορικό θερμιδόμετρο* έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα πολυμερούς και το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

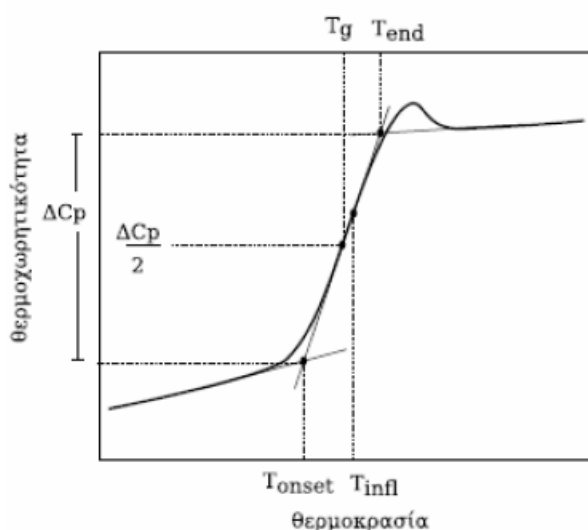
Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια, με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του, ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροή θερμότητας, που απαιτεί ο υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικά, από τη διάταξη DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.1 Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας.

Στο Σχ. 3.1 παρουσιάζεται ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται με μια διάταξη DSC, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος, για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υπό μελέτη δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται

στην ίδια θερμοκρασία. Αυξανόμενη της θερμοκρασίας πρώτα προσεγγίζεται η περιοχή της *υαλώδους μετάβασης*. Πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό, ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. 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 Δc_p . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος Δc_p .



Σχήμα 3.2 Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού της T_g [5]

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

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (c_s - c_l) \frac{dT_l}{dt} - R c_s \frac{d^2 q}{dt^2} \quad (3.1)$$

όπου c_s και c_l οι θερμοχωρητικότητες και T_s και T_l οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντίστοιχα. Ο παράγοντας R είναι η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό μελέτη δείγμα και του περιβάλλοντος.

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

$$X_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,100\% crystal}} \quad (3.2)$$

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

Στα ημικρυσταλλικά υλικά και στα νανοσύνθετα συνηθίζεται να ανάγουμε τα ποσοτικά αποτελέσματα της κάθε διαδικασίας στο τμήμα του υλικού στο οποίο οφείλονται. Έτσι, κανονικοποιούμε τα διάφορα μεγέθη $\Delta H_{c,norm}$, $\Delta c_{p,norm}$, X_{imm} [10]. Ως ενθαλπία τήξης του 100 % κρυσταλλικού πολυμερούς χρησιμοποιήθηκε η τιμή 215.6 J/g [11]. Οι σχέσεις που χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό των μεγεθών που μας ενδιαφέρουν είναι:

$$\begin{aligned} X_c &= \frac{\Delta H_{c,DSC}}{X_{PEG} \Delta H_{100\% CRYST}} = \frac{\Delta H_{c,norm}}{\Delta H_{100\% CRYST}} = \frac{\Delta H_{c,norm}}{215,6(J/g)} \\ \Delta c_{p,norm} &= \frac{\Delta c_{p,DSC}}{X_{PEG} \cdot X_{AmorphousPEG}} = \frac{\Delta c_{p,DSC}}{(1-X_{filler})(1-X_c)} \\ X_{imm,AMORPHOUS} &= 1 - \frac{\Delta c_{p,norm}^{ncp}}{\Delta c_{p,norm}^{PEG}} \\ X_{imm,POLYMER} &= \left(1 - \frac{\Delta c_{p,norm}^{ncp}}{\Delta c_{p,norm}^{PEG}} \right) \cdot (1 - X_c) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Τα σφάλματα είναι: $\delta(\Delta H)=5$ J/g, $\delta(\Delta c_p)=0.010$ J/g°C

3.1.2. Πειραματική διάταξη



Πειραματική διάταξη DSC

Η πειραματική διάταξη DSC αποτελείται από:

- Συσκευή DSC (φούρνος μέτρησης, λογισμικό)
- Δοχείο Dewar υγρού αζώτου N_2
- Δοχείο αερίου αζώτου N_2 υψηλής καθαρότητας

3.2. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)

3.2.1. Μέθοδος

Η Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (*Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC*) είναι μια ιδιαίτερη τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, που χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με τη *διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)*, για τον πληρέστερο διηλεκτρικό χαρακτηρισμό ενός υλικού [6, 7, 8, 12].

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο στάδια. Αρχικώς το υλικό πολώνεται, δηλαδή τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή. Εφαρμόζεται σε αυτούς μια επιθυμητή συνεχής τάση V_p , για χρονικό διάστημα t_p , στη θερμοκρασία πόλωσης T_p . Οι συνθήκες αυτές επιλέγονται έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός στην πόλωση, δηλαδή ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης $\tau(T_p)$, των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού).

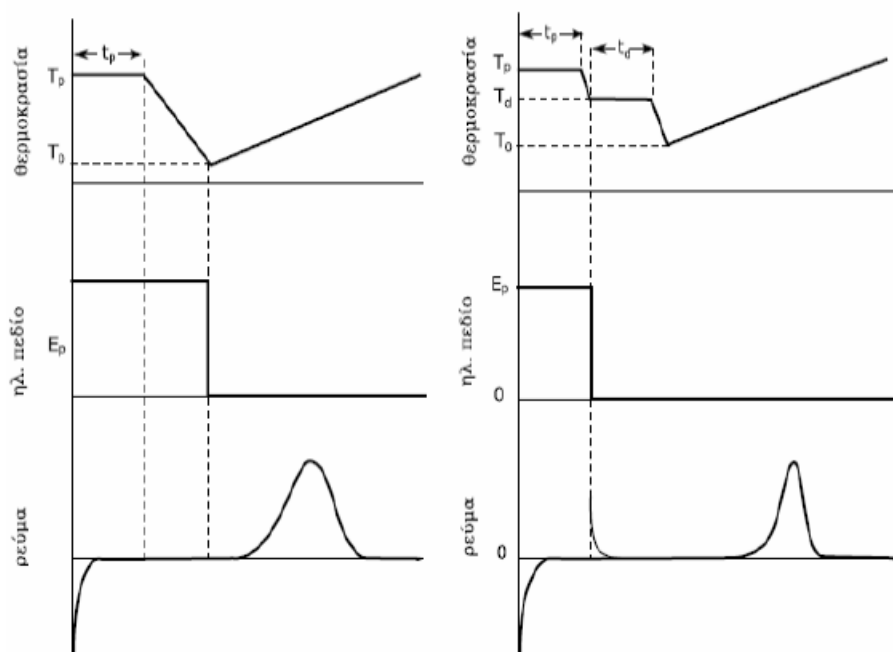
Στη συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται, με το πεδίο να είναι ακόμη σε εφαρμογή, έως ότου φτάσει σε μια επιθυμητή ελάχιστη θερμοκρασία T_0 . Η θερμοκρασία αυτή επιλέγεται πολύ χαμηλή, ώστε ο χρόνος αποκατάστασης $\tau(T_0)$ ακόμη και του πιο αργού μηχανισμού να είναι πολύ μεγάλος. Έτσι, μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό παραμένει πολωμένο. Έπειτα, οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται μέσω ευαίσθητου ηλεκτρόμετρου και το υλικό θερμαίνεται υπό σταθερό ρυθμό b .

Με την προσφορά θερμότητας στο υλικό ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μειώνεται. Όταν γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, το υλικό ξεκινά να αποπολώνεται σταδιακά. Η αποπόλωση έχει ως 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. Οι κυριότερες πληροφορίες που εξάγονται από ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι:

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

Κατά την παύση της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην αποπόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού. Στα υλικά με μόνιμα δίπολα, ο αποπροσανατολισμός και η τυχαία ανακατανομή των πολικών ομάδων του υλικού είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός καταστροφής της υπάρχουσας πόλωσης. Είναι θερμικά ενεργή διαδικασία και είναι δυνατό να επισπευσθεί μέσω της θέρμανσης του υλικού.



Σχήμα 3.3 Μεταβολή της θερμοκρασίας του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του παρατηρούμενου θερμορεύματος αποπόλωσης κατά τη διάρκεια πειράματος TSDC (αριστερά) και πειράματος επιλεκτικής πόλωσης (δεξιά) [6].

Εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς, τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως εμφανίζουν και μηχανισμούς φορτίων χώρου. Πρόκειται για φορτία ομογενώς αποθηκευμένα μέσα στο υλικό, κυρίως κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατά τη θέρμανση του υλικού καθίστανται πιο ευκίνητα και ουδετεροποιούνται, είτε στα ηλεκτρόδια, είτε μέσα στο διηλεκτρικό, μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα αντίθετα φορτία. Σε υψηλές θερμοκρασίες η κίνηση των φορτίων χώρου συνοδεύεται και από έναν άλλο μηχανισμό, ο οποίος οδηγεί στην εκφόρτιση τους, την επανασύνδεση με φορείς που παράγονται θερμικά, ομοιόμορφα μέσα στο δοκίμιο, όταν ουδέτερες οντότητες διαχωρίζονται σε θετικά και αρνητικά φορτία. Ο δεύτερος αυτός μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την αγωγιμότητα του υλικού, που μπορεί να είναι *ηλεκτρονική* ή *ιοντική*. Η ισχυρή εξάρτηση της πόλωσης φορτίων χώρου από τις πειραματικές συνθήκες (πεδίο, θερμοκρασία και χρόνο), ο τύπος των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις του δοκιμίου και το ίδιο το υλικό είναι οι βασικοί παράγοντες που βοηθούν στη διάκριση της από την διπολική πόλωση.

Σε υλικά που είναι μη ομογενή (ή γενικά έχουν μικρό βαθμό ομογένειας) συσσωρεύονται φορτία στις διαχωριστικές επιφάνειες των περιοχών, διαφορετικών

φάσεων. Οι περιοχές αυτές μπορεί να είναι άμορφες, με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, ή κρυσταλλικές, με μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Η συσσώρευση φορτίων σε αυτές τις διαχωριστικές επιφάνειες, ονομάζεται *ενδοεπιφανειακή πόλωση* ή τύπου *Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)*. Η πολικότητα και η αγωγιμότητα, που χαρακτηρίζουν τις φάσεις του υλικού, επιδρούν καταλυτικά στην ενδοεπιφανειακή πόλωση.

Κατά το στάδιο της αποπόλωσης και αν υποθεθεί ότι ο μηχανισμός είναι τύπου *Debye*, η πυκνότητα του ρεύματος που προκαλείται από την αποπόλωση του μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (3.4)$$

Στην περίπτωση που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου *Arrhenius*, τότε είναι:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.5)$$

όπου E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής αποπόλωσης δίνεται από την σχέση:

$$i. \quad T_m = \sqrt{\frac{bE}{k\tau(T_m)}}, \quad \text{εάν ο χρόνος αποκατάστασης περιγράφεται από την}$$

εξίσωση Arrhenius ή

$$ii. \quad T_m = T_0 + \sqrt{\frac{bB}{\tau(T_m)}}, \quad \text{εάν ο χρόνος αποκατάστασης ακολουθεί την εξίσωση}$$

VTF.

Επειδή η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία αντιστοιχεί η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης, είναι σχετικά στενή, είναι δύσκολο να διακριθούν πειραματικά οι διαφορετικές εξαρτήσεις των χρόνων αποκατάστασης. Για το λόγο αυτό τις περισσότερες φορές εφαρμόζεται η Εξίσωση (3.5) ακόμα και στην περίπτωση που είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά του μηχανισμού δεν είναι τύπου *Arrhenius*. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης E , που λαμβάνονται τότε, δεν θα πρέπει να θεωρούνται πραγματικές ή αντιπροσωπευτικές, παρά μόνον ως ενεργές τιμές.

Σε σχέση με την πρόβλεψη της Εξίσωσης (3.4), το μέσο εύρος των πειραματικών θερμογραμμάτων είναι συνήθως μεγαλύτερο και η μορφή των θερμογραμμάτων πλησιάζει περισσότερο προς τη συμμετρική, επειδή η αποκατάσταση των διπόλων δεν είναι πραγματικά τύπου *Debye*. Για την περιγραφή των πειραματικών κορυφών μπορεί να θεωρηθεί ότι τα δίπολα χαρακτηρίζονται από μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Αν, για παράδειγμα, θεωρηθεί η σχέση *Arrhenius*, μπορεί να υπάρχει κατανομή είτε στον προεκθετικό παράγοντα, είτε στην ενέργεια ενεργοποίησης. Επεκτείνοντας την Εξίσωση (3.5), αν ληφθούν υπόψη τέτοιες

κατανομές, τότε σε πολλές περιπτώσεις τα πειραματικά θερμογράμματα αναπαράγονται ικανοποιητικά.

Η συνεισφορά μιας κορυφής θερμορευμάτων αποπόλωσης στη στατική διηλεκτρική σταθερά, προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta\varepsilon = \frac{P_c(T_p)}{\varepsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\varepsilon_0 E_p S} = \frac{1}{b\varepsilon_0 E_p S} \int I(T') dT' \quad (3.6)$$

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

3.2.2. Πειραματική διάταξη



Πειραματική διάταξη TSDC

Η πειραματική διάταξη TSDC αποτελείται από:

- Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων
- Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεόμενο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης
- Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Ως τέτοιο χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol
- Δοχείο Dewar υγρού αζώτου
- Αντλία κενού

3.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

3.3.1. Μέθοδος

Η διηλεκτρική σταθερά (Εξίσωση 2.9) είναι το μέγεθος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Για το λόγο αυτό, στις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους μετρώνται τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Σε όλες σχεδόν τις μεθόδους το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε ένα κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα, προκύπτουν τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις, είναι από 10^{-5} - 10^{-4} Hz μέχρι $2 - 4 \times 10^{10}$ Hz. Η μεγάλη αυτή περιοχή συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί με μια μόνο πειραματική τεχνική. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε τεχνικές: *εναλλασσόμενου πεδίου* (μεταβλητή συχνότητα) και *τεχνικές στην περιοχή του χρόνου* [8, 13].

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

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

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 τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.7)$$

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

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή μια αρμονικά μεταβαλλόμενη ηλεκτρική τάση, της μορφής: $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)]$ (3.8)

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

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) \cdot V^*(\omega, t) \quad (3.9)$$

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

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

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (3.10)$$

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

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.11)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά $\phi < \pi/2$, 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 $\phi + \delta = \pi/2$. Η εφαπτομένη της γωνίας δ ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im } C^*}{\text{Re } C^*} \quad (3.12)$$

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

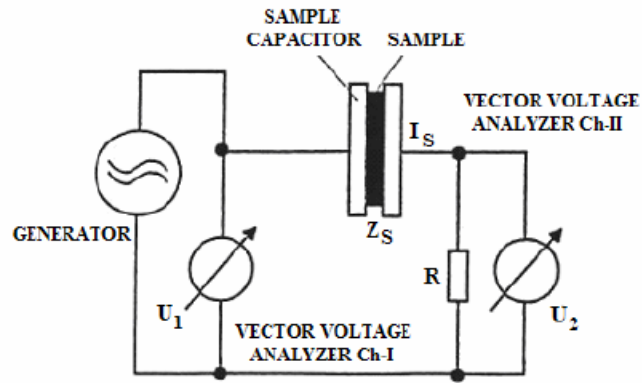
$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (3.13)$$

για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει: $C^*(\omega) = \epsilon^*(\omega) C_0$

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

Στο Σχ. 3.4 περιγράφεται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA), όπου μια γεννήτρια παρέχει την εναλλασσόμενη τάση $U_1(\omega)$. Αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Η αντίσταση R μετασχηματίζει το ρεύμα $I_s(\omega)$, που διαρρέει το δοκίμιο, σε μια τάση $U_2(\omega)$. Τα πλάτη και οι φάσεις των τάσεων $U_1(\omega)$ και $U_2(\omega)$ μετρώνται μέσω κατάλληλων βολτόμετρων. Τότε, η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου, $Z_s(\omega)$, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R \left(\frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad (3.14)$$



Σχήμα 3.4 Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA)

3.3.2. Πειραματική διάταξη



Πειραματική διάταξη DRS

Η πειραματική διάταξη DRS αποτελείται από:

- Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA)
- Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro
- Κυψελίδα μέτρησης
- Δοχείο Dewar αζώτου
- Αντλία κενού

3.3.3. Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS

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

Όταν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου *Arrhenius*, προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{\text{ισ}} = \frac{1}{2\pi} \frac{bW}{kT_m^2} \quad (3.15)$$

όπου $\omega_{\text{ισ}}\tau = 2\pi f_{\text{ισ}} = 1$.

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

$$f_{\text{ισ}} = \frac{bB}{2\pi (T_m - T_0)^2} \quad (3.16)$$

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

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

4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας μελετήθηκαν νανοσύνθετα υβριδικά υλικά, βασισμένα στο ημικρυσταλλικό Πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol – PEG), μοριακού βάρους 35kDa και 4kDa. Κατά την παρασκευή των υλικών, το πολυμερές προσροφήθηκε κυρίως στην επιφάνεια, αλλά και στους πόρους, νανοσωματιδίων Άνθρακα (carbon – C), Αλουμίνας (alumina – Al_2O_3), Πυριτίας (silica – SiO_2) και Τιτανίας (titania – TiO_2). Το σύνθετο οξειδίο αποτελείται από το σύστημα AST1 (89% wt. Al_2O_3 , 10% wt. SiO_2 , 1% wt. TiO_2 , $S=99\text{ m}^2/\text{g}$) και ενεργό άνθρακα (activated carbon), ($S=1400\text{ m}^2/\text{g}$). Το συνολικό νανοσύνθετο C/AST1 αποτελείται από 10% wt. C και 90% wt. AST1 ($S_{ncp}=500-600\text{ m}^2/\text{g}$). Ο άνθρακας παρασκευάστηκε από το MAST Carbon Technology Ltd., Guilford, UK και τα υπόλοιπα υλικά παρασκευάστηκαν και συνδυάστηκαν με τον άνθρακα στο Institute Of Surface Chemistry, Kiev, Ukraine.

4.1. Διαδικασία παρασκευής

Τα υβριδικά υλικά παρασκευάστηκαν μέσω ανάμειξης προπαρασκευασμένων κόνεων οξειδίων με υδάτινα και κολλοειδή διαλύματα, σε συγκεκριμένες αναλογίες και αυστηρώς ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας [14].

Η επιφάνεια των οξειδίων τροποποιήθηκε χημικά, με σκοπό να δημιουργηθούν ενεργές ομάδες (functionalization), οι οποίες θα οδηγήσουν σε αλληλεπίδραση του οξειδίου με τα υπόλοιπα υγρά μέσα (διαλύματα). Τελικός στόχος είναι η βελτίωση μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων του προϊόντος. Οι βασικές συνιστώσες της ανάμειξης είναι: κολλοειδή διαλύματα (πολυμερές), υδατωμένα νανοοξείδια και ουσίες υδατοαναστολείς. Για την επίτευξη συγκεκριμένης σύστασης και αλληλεπιδράσεων οργανικής-ανόργανης φάσης, είναι κρίσιμη η επιλογή των ποσοτήτων του νερού, των διαλυμάτων και οι συνθήκες μεταχείρισης (treatment) του συστήματος, ιδίως ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία. Είναι οι ουσιαστικότεροι παράγοντες επιρροής, στην επίτευξη της επιθυμητής επιφανειακής πυκνότητας πλευρικών υδροξυλίων (βασικοί φορείς αλληλεπίδρασης με το πολυμερές και το νερό), μεταφοράς μάζας και τακτοποίησης των σωματιδίων σε δευτερεύουσες τοπικές δομές. Οι παραπάνω παράγοντες επηρεάζουν, ομοίως, τα χαρακτηριστικά του προσροφημένου πολυμερούς, όπως για παράδειγμα ο αριθμός και το πάχος των στρωμάτων πολυμερούς, που αναπτύσσεται πάνω στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων, το ποσοστό του πολυμερούς, που εγκλείεται εντός των πόρων (των οξειδίων) και το ποσοστό του πολυμερούς που περιορίζεται σημαντικά (μέχρις ακινητοποίησης) από τα νανοσωματίδια [15, 16].

4.2. Δοκίμια μετρήσεων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1 – Δοκίμια μετρήσεων

| α/α | Sample | X_{poly} (wt) | X_{filler} (wt) |
|------------|---------------|---------------------------------------|---|
| 1 | PEG35000 | 1.00 | 0.00 |
| 2 | PEG90/CAST10 | 0.90 | 0.10 |
| 3 | PEG80/CAST20 | 0.80 | 0.20 |
| 4 | PEG60/CAST40 | 0.60 | 0.40 |
| 5 | PEG40/CAST60 | 0.40 | 0.60 |
| 6 | PEG20/CAST80 | 0.20 | 0.80 |
| 7 | PEG10/CAST90 | 0.10 | 0.90 |
| 8 | PEG4000 | 1.00 | 0.00 |
| 9 | PEG90/CAST10 | 0.90 | 0.10 |
| 10 | PEG80/CAST20 | 0.80 | 0.20 |
| 11 | PEG60/CAST40 | 0.60 | 0.40 |
| 12 | PEG40/CAST60 | 0.40 | 0.60 |
| 13 | PEG20/CAST80 | 0.20 | 0.80 |
| 14 | PEG10/CAST90 | 0.10 | 0.90 |
| filler | | | |
| 15 | initial AST1 | 0.00 | 1.00 |
| 16 | initial cAST1 | 0.00 | 1.00 |

Όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε μετρήσεις DSC, υπό μορφή σκόνης εντός ειδικής αλουμινένιας σφραγισμένης κυψελίδας. Όμως για την επίτευξη αξιόπιστων και επαναλήψιμων διηλεκτρικών μετρήσεων (TSDC, DRS) κρίθηκε σκόπιμο, οι σκόνες αυτές να μορφοποιηθούν σε παστίλιες (pellets), κυλινδρικού σχήματος. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ειδική πρέσα χειρός και κυψελίδα μορφοποίησης της εταιρείας Perkin Elmer. Οι σκόνες πιέστηκαν εντός της κυψελίδας για περίπου 1 λεπτό, υπό φορτίο 10 tons/cm². Τελικά, κατασκευάστηκαν παστίλιες διαμέτρου 13 mm και πάχους περί του 1 mm.

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ – ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

5.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – DSC

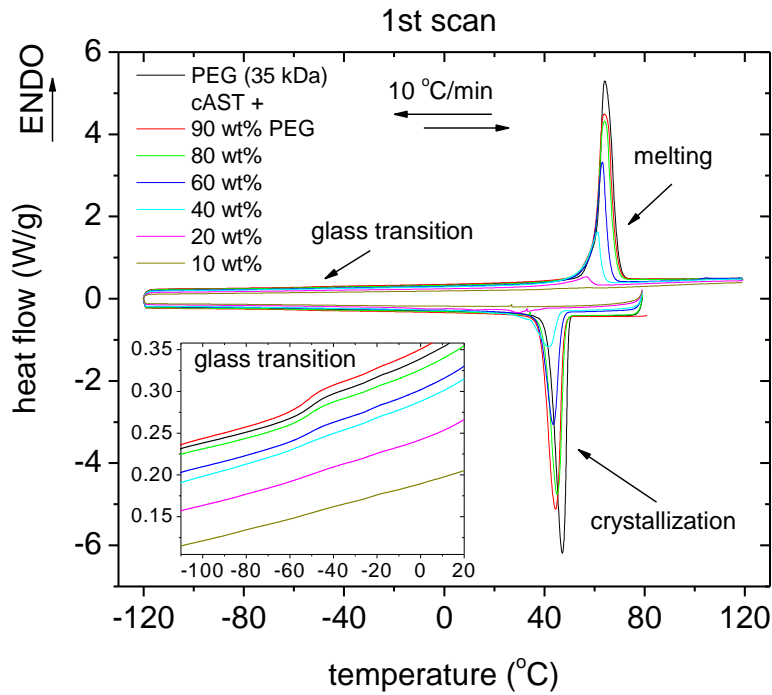
Κάποιες θερμικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν σε ατμόσφαιρα καθαρού αερίου αζώτου, σε θερμοκρασίες από $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ χρησιμοποιώντας το πειραματικό όργανο DSC TA Q200 series. Δείγματα μάζας περίπου 8 mg κλείστηκαν σε ειδικά αλουμινένια δοχεία Tzero. Οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης επιλέχθηκαν να είναι $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Στοχεύοντας να περιορίσουμε το βαθμό κρυσταλλικότητας των δειγμάτων, μετρήσεις έγιναν και με γρήγορη ψύξη (quenching). Για αυτές τις μετρήσεις, ο ρυθμός ψύξης δεν ήταν σταθερός, αλλά στην περιοχή θερμοκρασίας κρυστάλλωσης ($0\text{ }^{\circ}\text{C} - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), ήταν περίπου $74\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Πριν να καταγραφούν οι θερμικοί κύκλοι (thermal scans, 1st, 2nd, quenching), τα δείγματα θερμάνθηκαν στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ώστε να αναιρεθεί η θερμική ιστορία τους, καθώς η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PEG είναι κοντά στη θερμοκρασία δωματίου [17].

- i. **1st scan** – $80\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -120\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min ισόθερμη παραμονή στους $80\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- ii. **2nd scan** – $120\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -120\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min ισόθερμη παραμονή στους $120\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- iii. **Quenching** – $100\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow -105\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 min ισόθερμη παραμονή στους $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

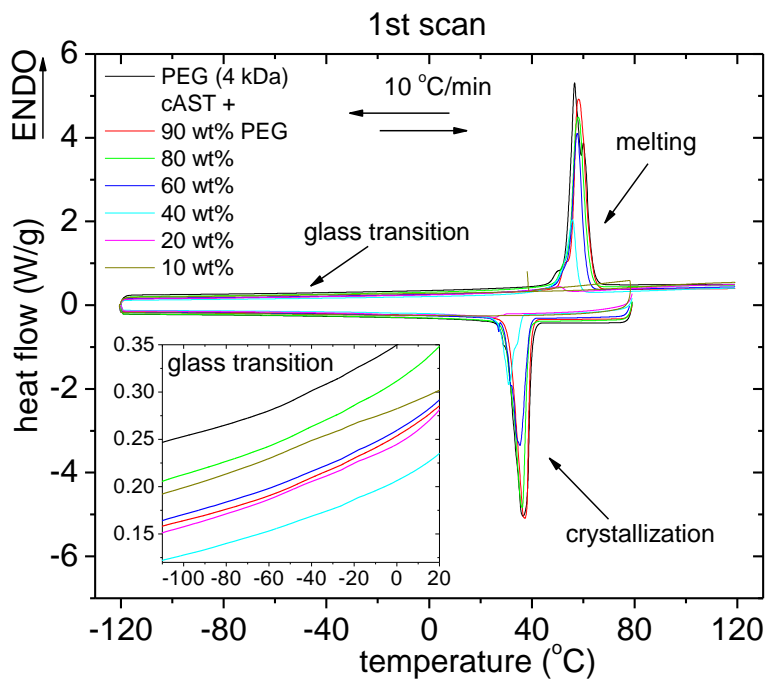
Στα Σχ. 5.1, 5.2 παρουσιάζονται οι μετρήσεις DSC scan1 για όλα τα υλικά. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $30\text{ }^{\circ}\text{C} - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται κατά την ψύξη η κορυφή κρυστάλλωσης ως εξώθερμη κορυφή. Εμφανίζεται μια κορυφή κρυστάλλωσης ανά δοκίμιο. Στη θερμοκρασιακή περιοχή $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ κατά την ψύξη και θέρμανση εμφανίζεται το βήμα της υαλώδους μετάβασης. Αυτή η θερμική διεργασία δεν παρατηρείται σε δοκίμια με περίσσεια εγκλείσματος. Τέλος, κατά τη θέρμανση παρατηρείται η κορυφή τήξης, η οποία είναι ενδόθερμη.

Στα Σχ. 5.3, 5.4 παρουσιάζονται οι μετρήσεις DSC scan2. Παρατηρούνται οι ίδιες θερμικές διεργασίες.

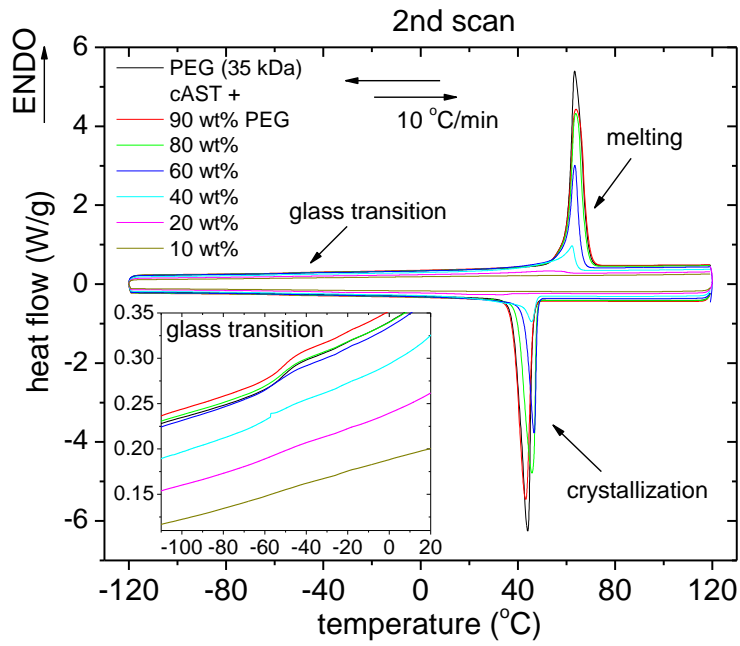
Στα Σχ. 5.5, 5.6 παρουσιάζονται οι μετρήσεις DSC quenching. Παρατηρούνται κορυφές κρυστάλλωσης με μεγαλύτερο εμβαδόν για κάθε δοκίμιο σε σχέση με τις μετρήσεις με κανονική ψύξη. Επίσης, παρατηρούνται κορυφές τήξης με μικρότερο εμβαδόν.



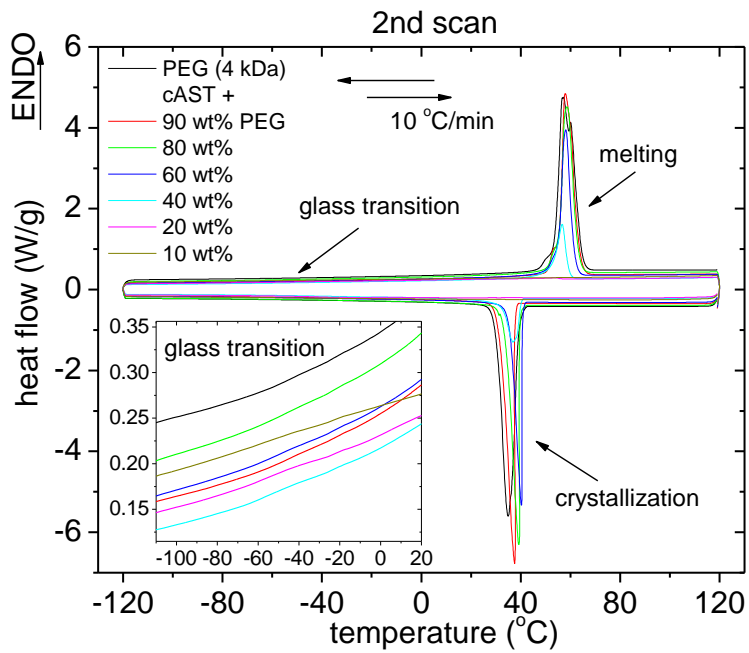
Σχήμα 5.1 Θερμόγραμμα πρώτου κύκλου μέτρησης DSC για PEG 35kDa. Στο ένθετο παρουσιάζεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η θερμοκρασιακή περιοχή της υαλώδους μετάβασης, κατά τη θέρμανση



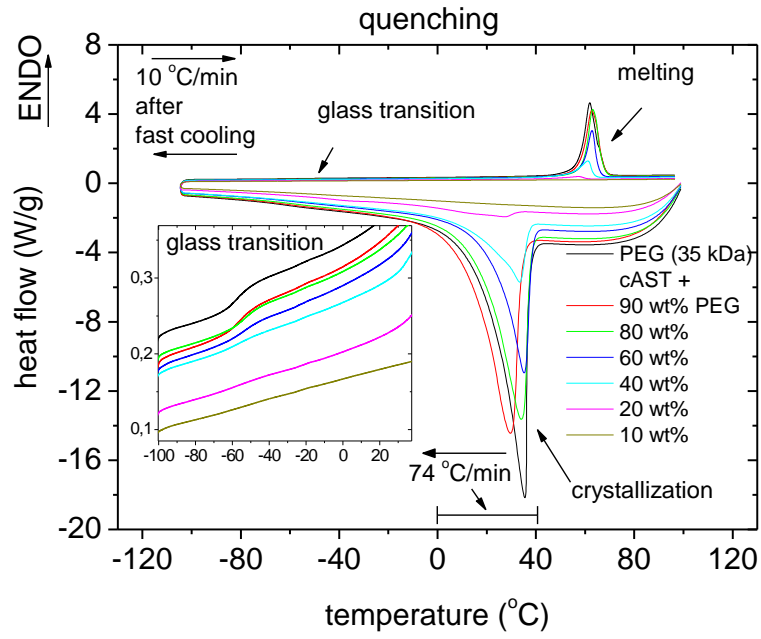
Σχήμα 5.2 Θερμόγραμμα πρώτου κύκλου μέτρησης DSC για PEG 4kDa



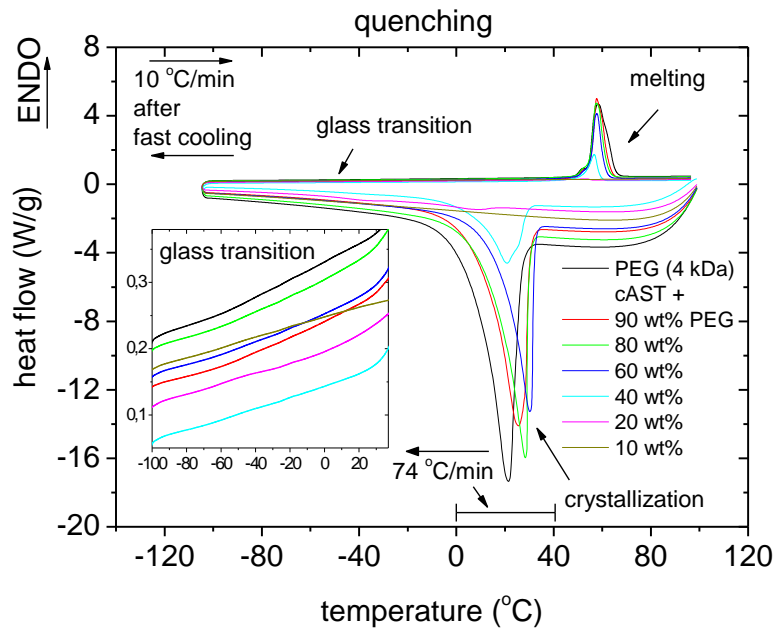
Σχήμα 5.3 Θερμόγραμμα δεύτερου κύκλου μέτρησης DSC για PEG 35kDa



Σχήμα 5.4 Θερμόγραμμα δεύτερου κύκλου μέτρησης DSC για PEG 4kDa



Σχήμα 5.5 Θερμόγραμμα γρήγορης ψύξης DSC για PEG 35kDa



Σχήμα 5.6 Θερμόγραμμα γρήγορης ψύξης DSC για PEG 4kDa

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ποσοτικοποιήθηκαν και συγκεντρώθηκαν στους πίνακες που ακολουθούν

ΠΙΝΑΚΑΣ 2 – DSC μετρήσεις 1^{ου} κύκλου

| α/α | x_{poly} | x_{filler} | T_{on} (°C) | T_{end} (°C) | T_g (°C) | Δc_p (J/g°C) | $\Delta c_{p,norm}$ (J/g°C) | x_{im} | T_{m1} (°C) | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{m,norm}$ (J/gPEEG) | $x_{c,melt}$ | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | $\Delta H_{c,n}$ (J/gPEEG) | $x_{c,cryst}$ |
|-----------------|------------|--------------|------------------|-------------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|----------|------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|---------------|
| 35000 | 1 | 0 | -57 | -45 | -51 | 0,156 | 1,26 | 0,00 | 64 | 196 | 196 | 0,91 | 47 | 189 | 189 | 0,88 |
| | 0,9 | 0,1 | -56 | -47 | -51 | 0,127 | 1,09 | 0,14 | 64 | 172 | 191 | 0,89 | 44 | 169 | 188 | 0,87 |
| | 0,8 | 0,2 | -57 | -46 | -52 | 0,131 | 1,15 | 0,09 | 64 | 153 | 191 | 0,89 | 45 | 148 | 185 | 0,86 |
| | 0,6 | 0,4 | -61 | -46 | -53 | 0,145 | 1,03 | 0,19 | 63 | 94 | 157 | 0,73 | 44 | 99 | 165 | 0,77 |
| | 0,4 | 0,6 | -61 | -47 | -54 | 0,094 | 0,49 | 0,61 | 61 | 52 | 130 | 0,60 | 41 | 45 | 113 | 0,52 |
| | 0,2 | 0,8 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 53 | 6 | 30 | 0,14 | - | 0 | 0 | 0,00 |
| 4000 | 1 | 0 | -51 | -42 | -46 | 0,068 | 0,65 | 0,00 | 60 | 201 | 201 | 0,93 | 37 | 193 | 193 | 0,90 |
| | 0,9 | 0,1 | -51 | -42 | -47 | 0,061 | 0,36 | 0,44 | 58 | 153 | 170 | 0,79 | 37 | 158 | 176 | 0,81 |
| | 0,8 | 0,2 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 60 | 155 | 194 | 0,90 | 36 | 141 | 176 | 0,82 |
| | 0,6 | 0,4 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 58 | 98 | 163 | 0,76 | 35 | 105 | 175 | 0,81 |
| | 0,4 | 0,6 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 57 | 43 | 108 | 0,50 | 31 | 52 | 130 | 0,60 |
| | 0,2 | 0,8 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 50 | 0 | 0 | 0,00 | 25 | 15 | 75 | 0,35 |
| | 0,1 | 0,9 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | - | 0 | 0 | 0,00 | - | 0 | 0 | 0,00 |

ΠΙΝΑΚΑΣ 3 – DSC μετρήσεις 2^{ου} κύκλου

| α/α | x_{poly} | x_{filler} | T_{on} (°C) | T_{end} (°C) | T_g (°C) | Δc_p (J/g°C) | $\Delta c_{p,norm}$ (J/g°C) | x_{im} | T_{m1} (°C) | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{m,norm}$ (J/gPEEG) | $x_{c,melt}$ | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | $\Delta H_{c,n}$ (J/gPEEG) | $x_{c,cryst}$ |
|-----------------|------------|--------------|------------------|-------------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|----------|------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|---------------|
| 35000 | 1 | 0 | -57 | -45 | -51 | 0,156 | 0,97 | 0,00 | 64 | 196 | 196 | 0,91 | 44 | 181 | 181 | 0,84 |
| | 0,9 | 0,1 | -56 | -47 | -51 | 0,127 | 0,91 | 0,06 | 64 | 172 | 191 | 0,89 | 43 | 164 | 182 | 0,85 |
| | 0,8 | 0,2 | -56 | -46 | -51 | 0,115 | 0,76 | 0,21 | 64 | 153 | 191 | 0,89 | 46 | 140 | 175 | 0,81 |
| | 0,6 | 0,4 | - | -45 | -51 | 0,103 | 0,52 | 0,46 | 63 | 104 | 173 | 0,80 | 47 | 87 | 145 | 0,67 |
| | 0,4 | 0,6 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 62 | 33 | 83 | 0,38 | 46 | 28 | 70 | 0,32 |
| | 0,2 | 0,8 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 57 | 12 | 60 | 0,28 | 28 | 0 | 0 | 0,00 |
| 4000 | 1 | 0 | -51 | -42 | -46 | 0,068 | 0,65 | 0,00 | 57/60 | 203 | 203 | 0,94 | 35 | 193 | 193 | 0,90 |
| | 0,9 | 0,1 | -51 | -42 | -47 | 0,061 | 0,36 | 0,44 | 58 | 153 | 170 | 0,79 | 37 | 158 | 176 | 0,81 |
| | 0,8 | 0,2 | - | - | -54 | 0 | 0,00 | 1,00 | 60 | 155 | 194 | 0,90 | 39 | 127 | 159 | 0,74 |
| | 0,6 | 0,4 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 58 | 107 | 178 | 0,83 | 40 | 99 | 165 | 0,77 |
| | 0,4 | 0,6 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 56 | 56 | 140 | 0,65 | 37 | 41 | 103 | 0,48 |
| | 0,2 | 0,8 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | 54 | 0 | 0 | 0,00 | 16 | 1 | 5 | 0,02 |
| | 0,1 | 0,9 | - | - | - | 0 | 0,00 | 1,00 | - | 0 | 0 | 0,00 | - | 0 | 0 | 0,00 |

ΠΙΝΑΚΑΣ 4 – DSC μετρήσεις γρήγορης ψυξής (quenching)

| ω/α | x_{poly} | x_{filler} | T_{on} (°C) | T_{end} (°C) | T_g (°C) | Δc_p (J/g°C) | $\Delta c_{p,norm}$ (J/g°C) | x_{im} | T_{m1} (°C) | ΔH_m (J/g) | $\Delta H_{m,norm}$ (J/gPEEG) | $x_{c,melt}$ | T_c (°C) | ΔH_c (J/g) | $\Delta H_{c,n}$ (J/gPEEG) | $x_{c,cryst}$ |
|-----------------|------------|--------------|------------------|-------------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|----------|------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------|---------------|-----------------------|-------------------------------|---------------|
| 35000 | 1 | 0 | -64 | -50 | -57 | 0,220 | 0,98 | 0,00 | 62 | 172 | 172 | 0,80 | 36 | 167 | 167 | 0,77 |
| | 0,9 | 0,1 | -62 | -49 | -55 | 0,201 | 0,96 | 0,02 | 63 | 159 | 177 | 0,82 | 34 | 149 | 166 | 0,77 |
| | 0,8 | 0,2 | -59 | -46 | -53 | 0,171 | 0,87 | 0,12 | 63 | 139 | 174 | 0,81 | 34 | 130 | 163 | 0,75 |
| | 0,6 | 0,4 | -61 | -46 | -54 | 0,158 | 0,78 | 0,20 | 63 | 88 | 147 | 0,68 | 39 | 86 | 143 | 0,66 |
| | 0,4 | 0,6 | -64 | -48 | -56 | 0,117 | 0,57 | 0,42 | 61 | 46 | 115 | 0,53 | 33 | 42 | 105 | 0,49 |
| | 0,2 | 0,8 | -67 | -46 | -56 | 0,115 | 0,68 | 0,30 | 57 | 11 | 55 | 0,26 | 27 | 7 | 35 | 0,16 |
| 4000 | 1 | 0 | -56 | -40 | -48 | 0,140 | 0,82 | 0,00 | 58 | 193 | 193 | 0,90 | 21 | 179 | 179 | 0,83 |
| | 0,9 | 0,1 | -57 | -42 | -49 | 0,104 | 0,56 | 0,32 | 58 | 164 | 182 | 0,85 | 25 | 15 | 171 | 0,79 |
| | 0,8 | 0,2 | -58 | -40 | -49 | 0,127 | 0,77 | 0,07 | 56 | 147 | 184 | 0,85 | 28 | 137 | 171 | 0,79 |
| | 0,6 | 0,4 | -58 | -42 | -50 | 0,102 | 0,81 | 0,02 | 58 | 112 | 187 | 0,87 | 30 | 102 | 170 | 0,79 |
| | 0,4 | 0,6 | -64 | -49 | -57 | 0,081 | 0,42 | 0,49 | 57 | 50 | 125 | 0,58 | 21 | 45 | 113 | 0,52 |
| | 0,2 | 0,8 | -68 | -55 | -62 | 0,081 | 0,43 | 0,48 | 53 | 7 | 35 | 0,16 | 7 | 3 | 15 | 0,07 |
| | 0,1 | 0,9 | -65 | -46 | -55 | 0,060 | 0,60 | 0,27 | - | 0 | 0 | 0,00 | - | 0 | 0 | 0,00 |

Κρυσταλλικότητα. Η προσθήκη εγκλείσματος μειώνει τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c . Αυτό, οφείλεται στο γεγονός ότι τα νανοσωματίδια, πιθανόν έχουν καταλάβει θέσεις πυρήνων κρυστάλλωσης. Επίσης, η μείωση της ευκινησίας στην επιφάνεια τους δεν επιτρέπει την διαμόρφωση κρυσταλλικής δομής [18]. Πιο εύκολη κρυστάλλωση παρατηρείται στο μεγάλο μοριακό βάρος (35kDa). Για το μοριακό βάρος 4kDa έχουμε δύσκολο πακετάρισμα των αλυσίδων και στη γρήγορη ψύξη (quenching) έχουμε λιγότερους κρυστάλλους στις μικρές περιεκτικότητες εγκλείσματος. Στη διαδικασία quenching δημιουργούνται περισσότεροι, αλλά μικρότεροι κρύσταλλοι [18]. Γενικά, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας x_c μειώνεται, όμως στις περιεκτικότητες 80% wt., 90% wt. εγκλείσματος στη διαδικασία quenching, η κρυσταλλικότητα είναι ενισχυμένη Σχ. 5.7(1),(2). Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι κρύσταλλοι αναπτύσσονται μακριά από τα νανοσωματίδια [18]. Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε παρόμοια συστήματα PEG [19,20] και PDMS [21], όπου υπήρχαν ισχυροί δεσμοί μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Η συμπεριφορά αυτή αν και τυπική δεν είναι ο γενικός κανόνας. Εξαιρεση αποτελούν για παράδειγμα, τα νανოსύνθετα νανωσωλήνων άνθρακα (CNT) [22].

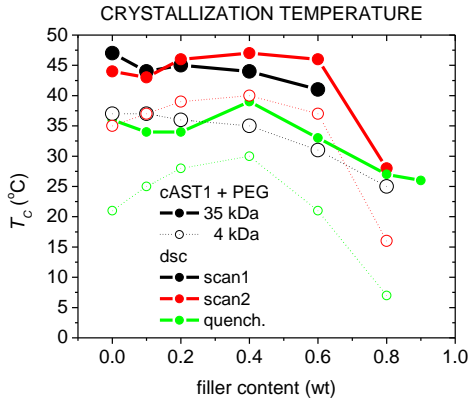
Τήξη κρυσταλλικότητας. Παρατηρείται μεταξύ 50 °C και 64 °C. Η προσθήκη του σύνθετου οξειδίου μειώνει την θερμοκρασία τήξης T_m . Έχουμε χειρότερη ποιότητα κρυστάλλων ή αλλιώς λιγότερο καλή κρυσταλλική δομή. Η θερμοκρασία τήξης για το μοριακό βάρος 4kDa είναι χαμηλότερη. Αυτό, δείχνει χειρότερη ποιότητα κρυστάλλων Σχ. 5.7(3).

Υαλώδης μετάβαση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το PEG35kDa δεν παρουσιάζει σημαντικές αυξομειώσεις με την προσθήκη εγκλείσματος. Για το PEG4kDa, παρατηρείται μεταξύ -54 °C και -46 °C. Η πτώση της T_g είναι πιο έντονη. Πιο εύκολη υαλώδης μετάβαση και ίσως χειρότερη ποιότητα γυαλιού. Με την τεχνική quenching η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρατηρείται μεταξύ -57 °C και -52 °C για το PEG35kDa και μεταξύ -62 °C και -48 °C για το PEG4kDa. Το εύρος της T_g αυξάνεται όσο προσθέτουμε έγκλεισμα. Παρατηρείται αύξηση ανομοιογένειας του γυαλιού και επιρροή αλληλεπιδράσεων πολυμερούς – εγκλείσματος στην κινητικότητα των αλυσίδων. (άμορφου) Σχ. 5.7(4),(5).

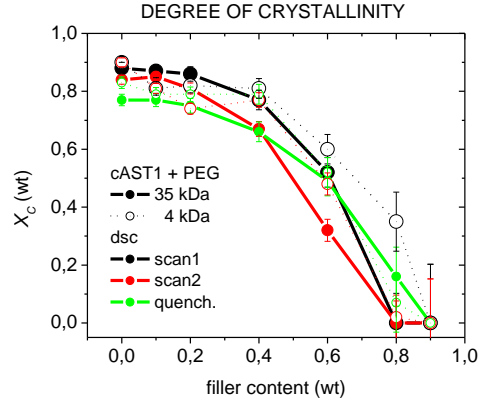
Ακίνητοποιημένο πολυμερές. Η προσθήκη νανοσωματιδίων περιορίζει την κινητικότητα του πολυμερούς. Ενδεικτικά, κανονικοποιώντας το Δc_p ως προς την περιεκτικότητα σε μη κρυσταλλωμένο πολυμερές, παρατηρούμε ότι, η τιμή αυτή μειώνεται με την προσθήκη εγκλείσματος (πίνακες 2, 3, 4). Γενικά στο νανოსύνθετο υλικό, υπάρχουν νανοσωματίδια σύνθετου οξειδίου, κρύσταλλοι πολυμερούς, ελεύθερο πολυμερές (mobile amorphous) και ακίνητοποιημένο πολυμερές (rigid amorphous polymer RAF_{filler} και RAF_{cryst}) [10,18,23]. Με την τεχνική quenching όμως, το ποσοστό του ακίνητοποιημένου άμορφου πολυμερούς είναι λιγότερο. Στις περιεκτικότητες 80% wt., 90% wt. εγκλείσματος ίσως έχουμε διαχωρισμό φάσης

πολυμερούς – οξειδίου. Δυστυχώς, δεν έχουμε μετρήσεις μορφολογίας Σχ. 5.7(6),(7),(8).

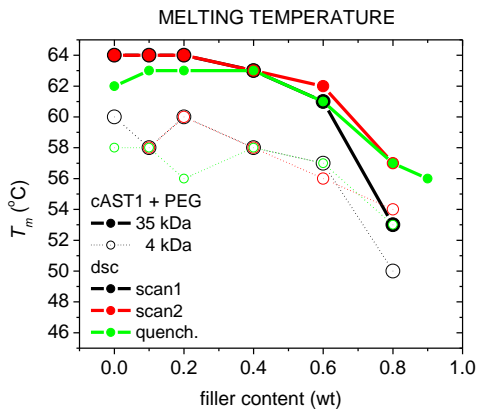
Από τα αποτελέσματα κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα σύστασης των υλικών, κανονικοποιημένα ως προς το 100% της μάζας του υλικού και παρουσιάζονται στο Σχ. 5.8. Οι υπολογισμοί των ποσοστών κρυσταλλικότητας, άμορφου και ακινητοποιημένου πολυμερούς, έγιναν μέσω κύκλου μέτρησης υψηλής θερμοκρασίας. Το περιβάλλον μέτρησης είναι αδρανές (ροή υγρού και αερίου αζώτου). Για τους παραπάνω λόγους στα δοκίμια δεν αναφέρεται η παρουσία νερού. Γνωρίζοντας ότι κατά τη διαδικασία παρασκευής των υλικών προστίθεται ένα κολοειδές διάλυμα (πολυμερές), εντός υδατικού διαλύματος διάσπαρτων ανόργανων νανοσωματιδίων, είναι λογικό κάποιος να συμπεράνει ότι αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε πολυμερές, αυτό που πρέπει να συμβαίνει είναι ότι: Αρχικά, το πολυμερές καλύπτει την επιφάνεια των οξειδίων και συνεπώς ακινητοποιείται ή περιορίζεται σημαντικά (πρώτο στρώμα – δέσμιο πολυμερές). Αφού καλυφθούν οι επιφάνειες των νανοσωματιδίων, το πολυμερές αναπτύσσεται επάνω στο αρχικό στρώμα, οπότε σταδιακά αναμένεται να αυξάνει και η ικανότητά του να κινείται. Παρατηρείται γενικά ότι στην περίπτωση PEG 35kDa, εκτός των ακραίων περιπτώσεων προσθήκης εγκλείσματος, το ποσοστό του πολυμερούς που συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση (mobile amorphous 10 – 22% δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές. Φαίνεται να υπάρχει ένας κορεσμός του συστήματος, ως προς το ευκίνητο άμορφο πολυμερικό τμήμα. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με παλιότερες εργασίες [10, 19, 21] και προδίδει έναν τύπο αυτοοργάνωσης του πολυμερούς και συνεχούς χωρικής μετάβασης της κινητικότητας του υλικού μεταξύ των διάφορων φάσεων του (crystal, mobile, immobilized).



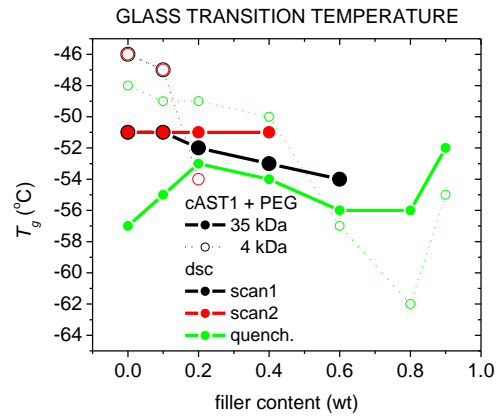
(1)



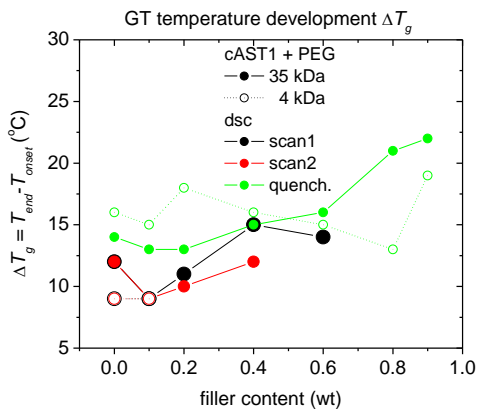
(2)



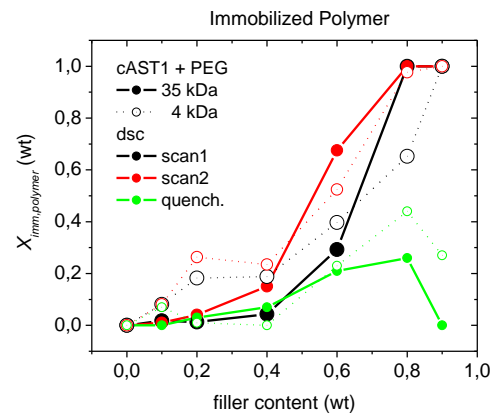
(3)



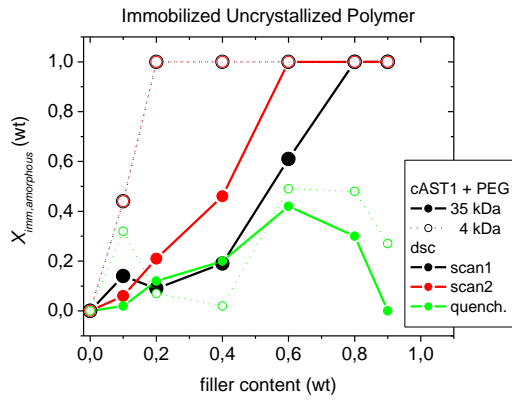
(4)



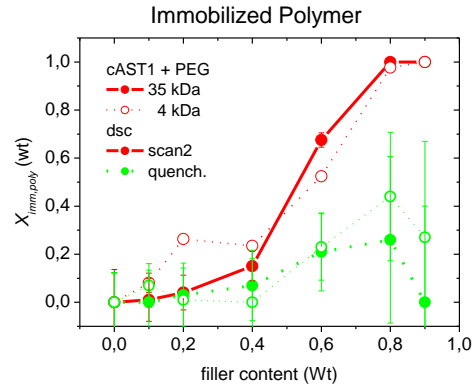
(5)



(6)

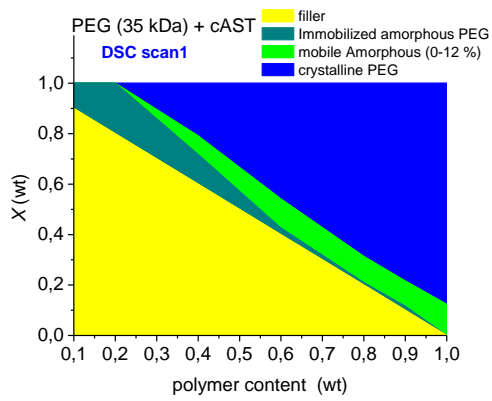


(7)

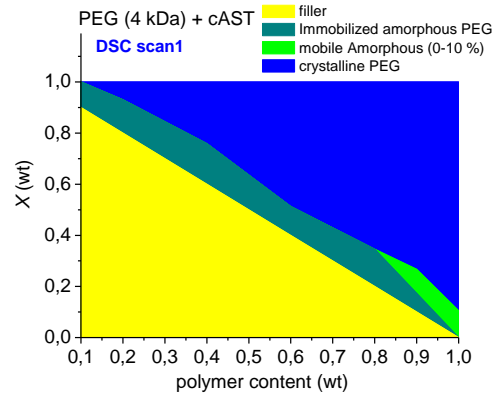


(8)

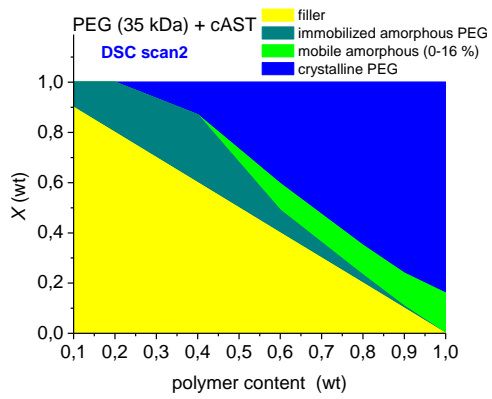
Σχήμα 5.7 Μεταβολή βασικών παρατηρήσιμων και υπολογισθέντων μεγεθών, των μετρήσεων DSC, ως προς τη σύσταση του νανοςύνθετου υλικού: (1) θερμοκρασία κρυστάλλωσης, (2) βαθμός κρυσταλλικότητας, (3) θερμοκρασία τήξης, (4) θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, (5) εύρος θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, (6) ακινητοποιημένο πολυμερές, (7) ακινητοποιημένο άμορφο πολυμερές, (8) ακινητοποιημένο πολυμερές με σφάλματα



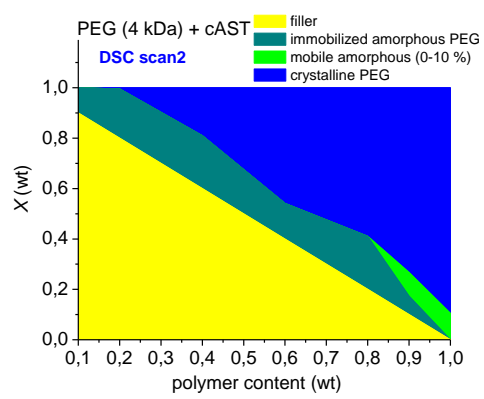
(1)



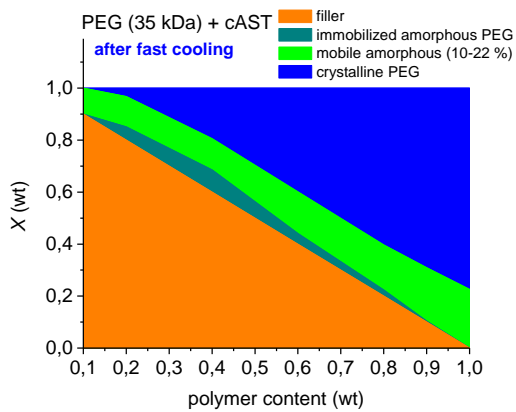
(2)



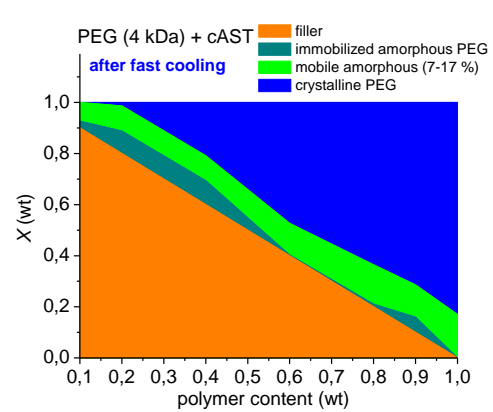
(3)



(4)



(5)

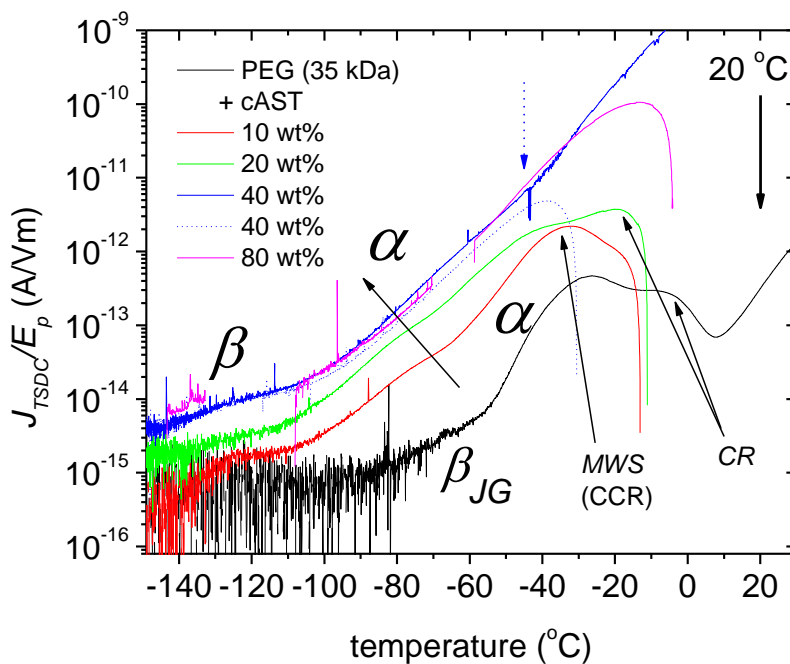


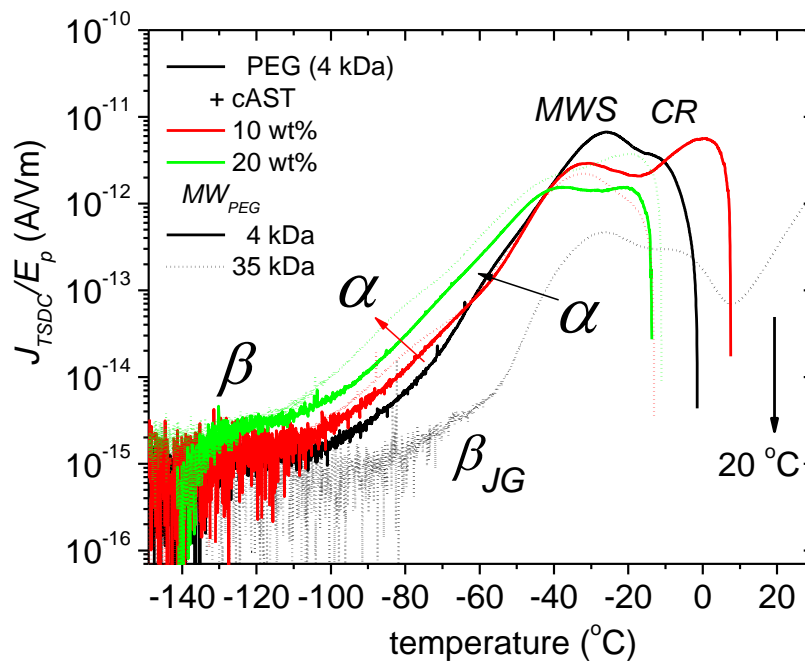
(6)

Σχήμα 5.8 Ποσοστιαία κ.β. σύσταση του νανოსύνθετου υλικού: (1) PEG (35kDa) + cAST , 1st scan, (2) PEG (4kDa) + cAST , 1st scan, (3) PEG (35kDa) + cAST , 2nd scan, (4) PEG (4kDa) + cAST , 2nd scan, (5) PEG (35kDa) + cAST, γρήγορη ψύξη, (6) PEG (4kDa) + cAST, γρήγορη ψύξη.

5.2. Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC

Η τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης είναι μια ειδική τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, που χαρακτηρίζεται από υψηλή ευαισθησία και μεγάλη αναλυτική ικανότητα που απορρέει από το εύρος χαμηλών συχνοτήτων (10^{-4} - 10^{-2} Hz). Με αυτήν την τεχνική, το δείγμα εισάγεται μεταξύ ορειχάλκινων πλακών πυκνωτή, ο οποίος τοποθετείται σε κελί δείγματος Novocontrol TSDC και πολώνεται από ένα ηλεκτροστατικό πεδίο E_p ($\sim 100\text{V/mm}$), σε θερμοκρασία πόλωσης $T_p=20^\circ\text{C}$ για χρόνο $t_p=5$ min. Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν, επίσης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης. Με το πεδίο να εξακολουθεί να εφαρμόζεται, το δείγμα ψύχεται στους -150°C (ρυθμός ψύξης -10°C/min , με ροή αζώτου), θερμοκρασία αρκετά χαμηλή για την αποφυγή αποπόλωσης από θερμική ενέργεια. Έπειτα, βραχυκυκλώνεται και θερμαίνεται έως τους 30°C με σταθερό ρυθμό $b=3^\circ\text{C/min}$. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας επιτεύχθηκε με τη βοήθεια ενός Novocontrol Quattro cryosystem. Ένα ρεύμα αποπόλωσης δημιουργήθηκε κατά τη θέρμανση και μετρήθηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με ένα ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο Keithley 617. Οι μετρήσεις TSDC έγιναν σε λεπτά κυλινδρικά δισκία διαμέτρου 13mm , $\sim 1\text{mm}$ πάχους και $0,8 - 2,0\text{ g/cm}^3$ πυκνότητας. Ο σχηματισμός των δισκίων επιτεύχθηκε με τη συμπίεση της σκόνης σε μια κυψελίδα πίεσης PerkinElmer στις 10^4 atm . Πριν από τις μετρήσεις, τα δισκία είχαν σταθεροποιηθεί σε συνθήκες περιβάλλοντος. Μετρήσεις έγιναν, επίσης, σε δείγματα που ξηράθηκαν σε περιβάλλον P_2O_5 .





Σχήμα 5.9 Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης για PEG 35 kDa και PEG 4 kDa. Καθαρά και με προσμίξεις.

Μηχανισμός β. Εμφανίζεται μεταξύ $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το καθαρό PEG35000 και για τα PEG35k90/cAST10, PEG35k80/cAST20, PEG35k60/cAST40. Για το καθαρό PEG4000 εμφανίζεται στους $-128\text{ }^{\circ}\text{C}$ και για το PEG4k80/cAST20 στους $-118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ο μηχανισμός αυτός, οφείλεται σε νερό.

Μηχανισμός β_{JG} . Έχουμε αυτόν το μηχανισμό για το καθαρό PEG35000 στους $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Μηχανισμός α. Εμφανίζεται στους $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το καθαρό PEG35000, το PEG35k90/cAST10, το PEG35k80/cAST20, και το PEG35k60/cAST40 αντίστοιχα. Επίσης, στους $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-53\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-61\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το καθαρό PEG4000, το PEG4k90/cAST10 και το PEG4k80/cAST20 αντίστοιχα. Αυτός ο μηχανισμός, σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση.

Μηχανισμός MWS (ή αλλιώς Conductivity Currents Relaxation, CCR). Παρατηρείται στους $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ για PEG35000, PEG35k90/cAST10, PEG35k80/cAST20. Παρατηρείται στους $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ για PEG4000, PEG4k90/cAST10, PEG4k80/cAST20.

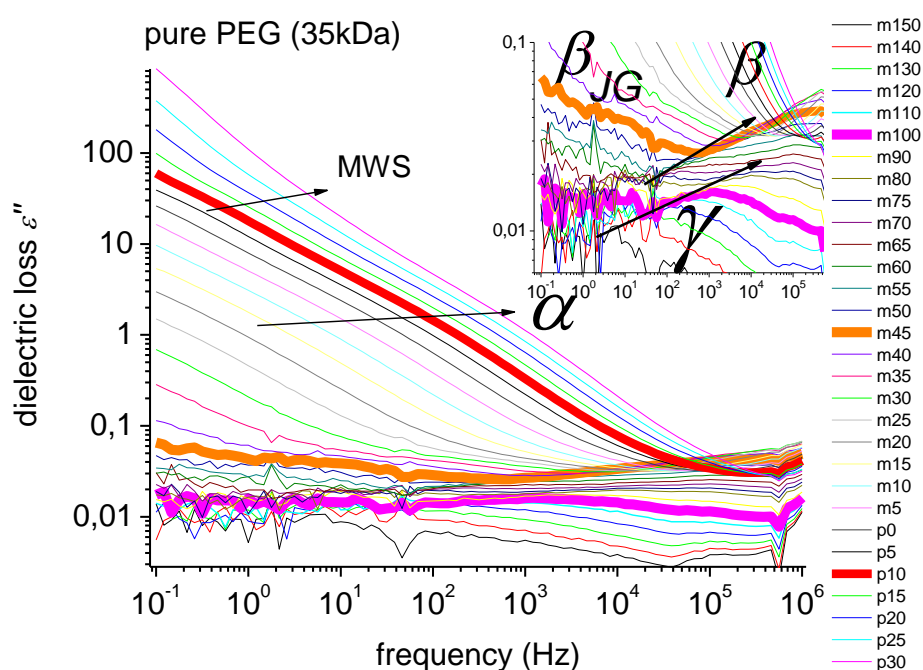
Μηχανισμός CR (Conductivity Relaxation). Παρατηρείται στους $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ για PEG35000, PEG35k80/cAST20, PEG35k20/cAST80. Παρατηρείται στους $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ για PEG4000, PEG4k90/cAST10, PEG4k80/cAST20.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5 – Θερμοκρασίες των μηχανισμών β , β_{JG} , α , MWS, CR

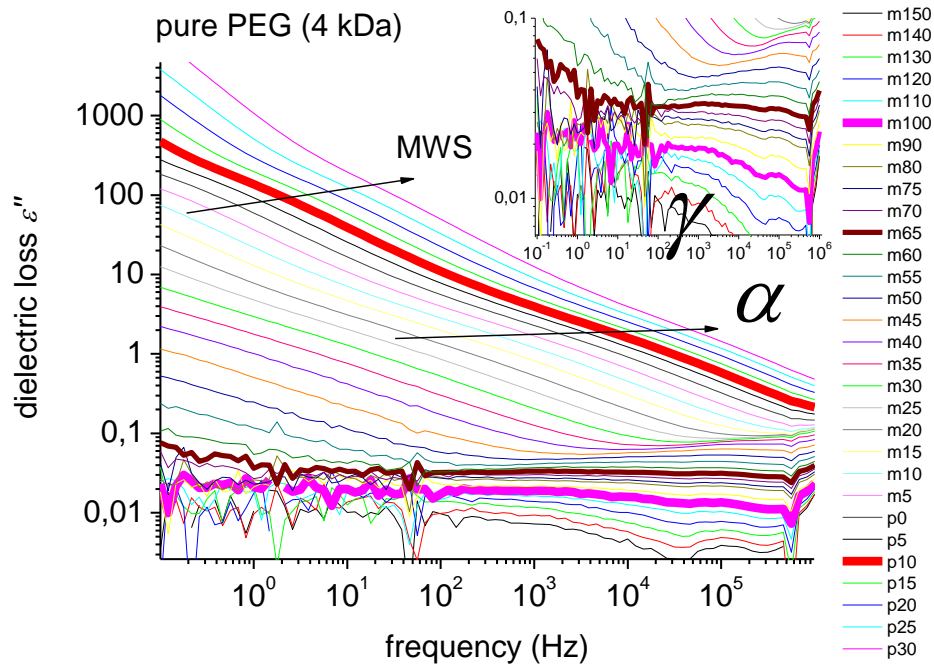
| α/α | Δοκίμιο | X_{poly} | X_{filler} | T_{β} (°C) | $T_{\beta,JG}$ (°C) | T_{α} (°C) | T_{MWS} (°C) | T_{CR} (°C) |
|-----------------|--------------|------------|--------------|---------------------|------------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 1 | PEG 35000 | 1 | 0 | -121 | -66 | -40 | -27 | -7 |
| 2 | PEG90/CAST10 | 0.9 | 0.1 | -123 | - | -69 | -32 | - |
| 3 | PEG80/CAST20 | 0.8 | 0.2 | -120 | - | -73 | -35 | -19 |
| 4 | PEG60/CAST40 | 0.6 | 0.4 | -122 | - | -60 | - | - |
| 5 | PEG40/CAST60 | 0.4 | 0.6 | - | - | - | - | - |
| 6 | PEG20/CAST80 | 0.2 | 0.8 | - | - | - | - | -14 |
| 7 | PEG10/CAST90 | 0.1 | 0.9 | - | - | - | - | - |
| 8 | PEG 4000 | 1 | 0 | -128 | - | -52 | -26 | -13 |
| 9 | PEG90/CAST10 | 0.9 | 0.1 | - | - | -53 | -31 | 1 |
| 10 | PEG80/CAST20 | 0.8 | 0.2 | -118 | - | -61 | -37 | -21 |
| 11 | PEG60/CAST40 | 0.6 | 0.4 | - | - | - | - | - |
| 12 | PEG40/CAST60 | 0.4 | 0.6 | - | - | - | - | - |
| 13 | PEG20/CAST80 | 0.2 | 0.8 | - | - | - | - | - |
| 14 | PEG10/CAST90 | 0.1 | 0.9 | - | - | - | - | - |

5.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου - DRS

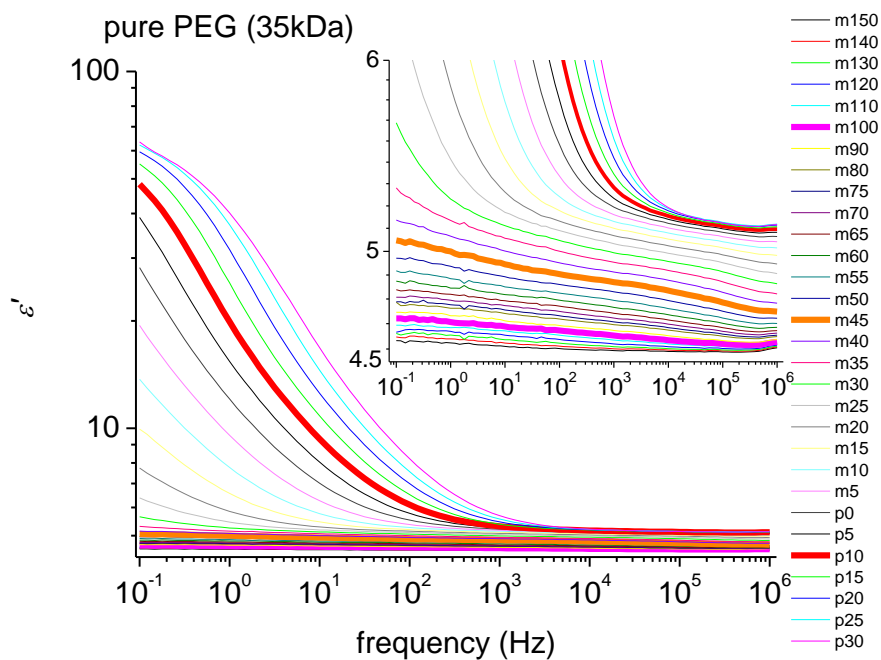
Για της μετρήσεις, το δείγμα τοποθετήθηκε ανάμεσα σε μεταλλικές πλάκες πυκνωτή και του εφαρμόσθηκε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε ένα κελί δείγματος Novocontrol. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, καταγράφηκε ισόθερμα ως συνάρτηση της συχνότητας σε εύρος 10^{-1} έως 10^6 Hz, σε θερμοκρασίες -150 °C έως 30 °C (σε ατμόσφαιρα αζώτου), με βήμα 5 °C και 10 °C χρησιμοποιώντας το Novocontrol Alpha analyzer. Η θερμοκρασία ρυθμίζεται με ακρίβεια 0.5 °C με το Novocontrol Quatro cryosystem.



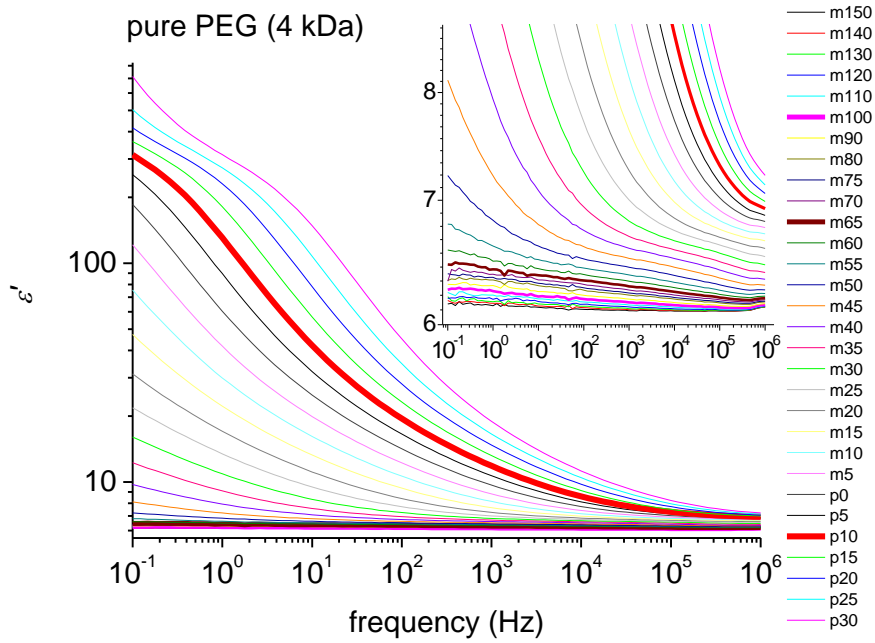
Σχήμα 5.10 Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , για καθαρό PEG 35kDa, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150 °C έως 30 °C.



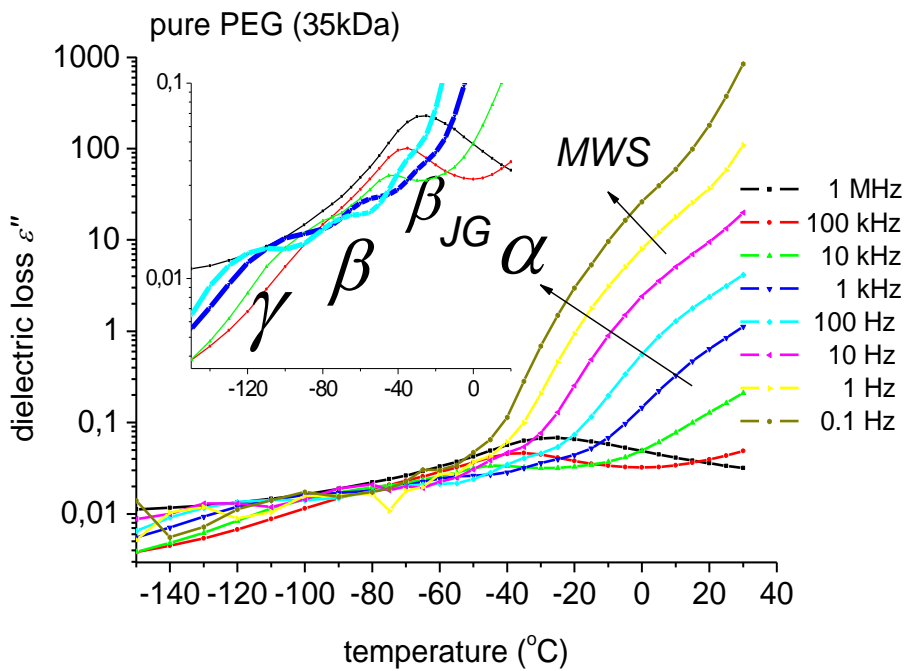
Σχήμα 5.11 Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , για καθαρό PEG 4kDa, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C έως 30°C .



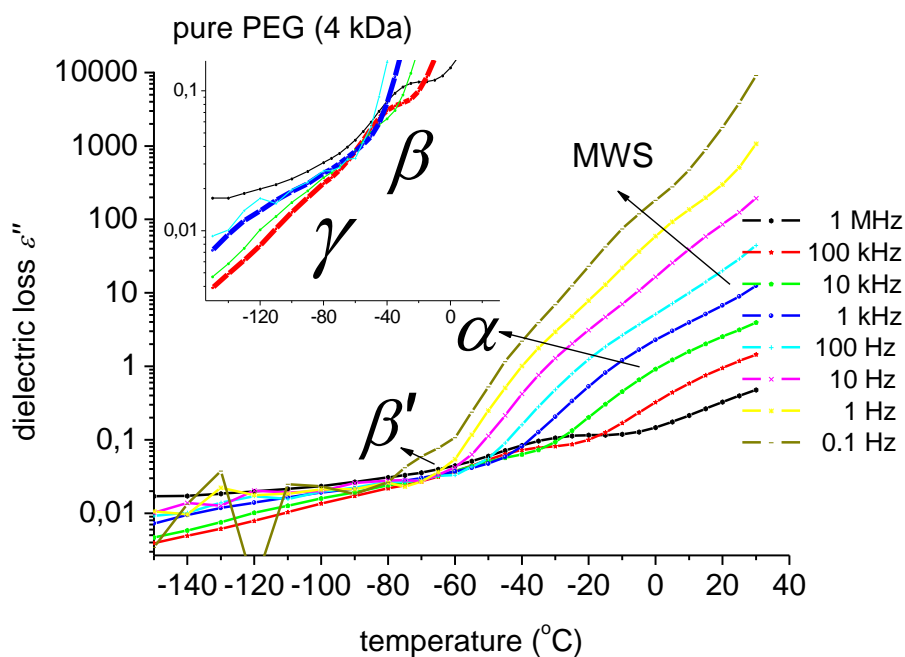
Σχήμα 5.12 Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , για καθαρό PEG 35kDa, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C έως 30°C .



Σχήμα 5.13 Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , για καθαρό PEG 4kDa, συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C έως 30°C .



Σχήμα 5.14 Ισόχρονο διάγραμμα (σταθερή συχνότητα) για καθαρό PEG 35kDa.



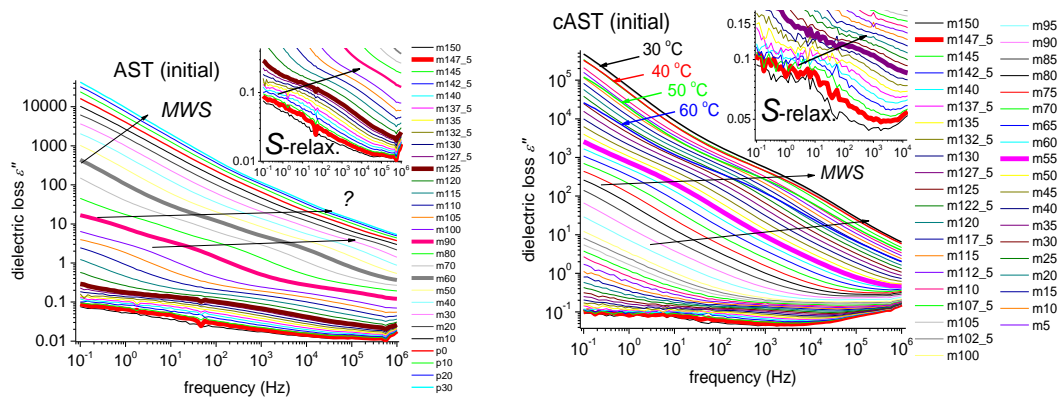
Σχήμα 5.15 Ισόχρονο διάγραμμα (σταθερή συχνότητα) για καθαρό PEG 4kDa.

Στα Σχ. 5.10, 5.11 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξέλιξη της μεταβολής του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ'' , συναρτήσεως της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου για καθαρό PEG 35kDa και καθαρό PEG 4kDa αντίστοιχα. Η φυσική σημασία αυτού του μεγέθους είναι ότι αντιστοιχεί στο ποσοστό της ενέργειας, που προσφέρεται στο σύστημα, το οποίο “αξιοποιείται” για να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης, μικρής και μεγάλης κλίμακας, κατά τη διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μια επόμενη. Επειδή η μέτρηση αφορά ηλεκτρική διέγερση-αποδιέγερση, οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας αντικατοπτρίζονται στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης, των φορέων ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό το κομμάτι της ενέργειας τελικά χάνεται από το σύστημα, ως θερμότητα. Στο καθαρό πολυμερές PEG 35kDa και 4kDa παρατηρούνται οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης β , β_G , α και MWS . Σε χαμηλές θερμοκρασίες $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ο μηχανισμός γ , ο οποίος οφείλεται μόνο στην παρουσία πολυμερούς. Σε περίσσεια οξειδίου δεν παρατηρείται.

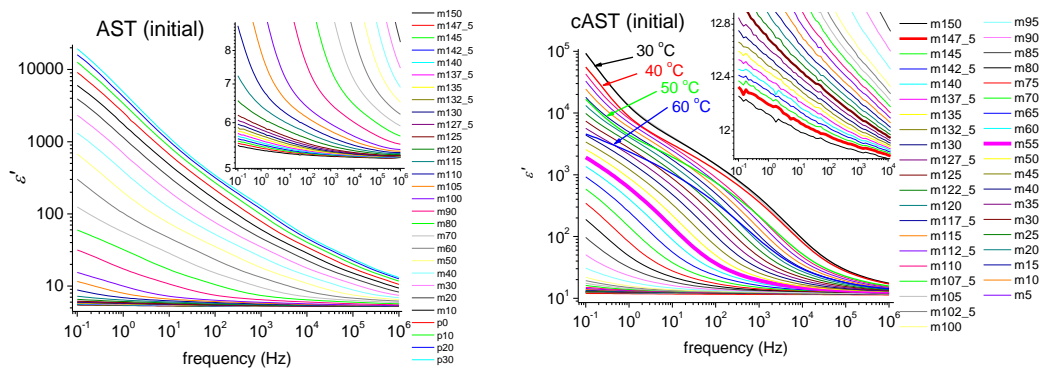
Στα Σχ. 5.12, 5.13 παρουσιάζεται η μεταβολή του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' , για καθαρό PEG 35kDa, 4kDa συναρτήσεως της συχνότητας του διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου.

Τέλος, στα Σχ. 5.14, 5.15 παρουσιάζονται ισόχρονα διαγράμματα για καθαρό PEG 35kDa και καθαρό 4kDa αντίστοιχα. Τα ισόχρονα διαγράμματα κατασκευάζονται

από τα αντίστοιχα ισόθερμα διαγράμματα, για συγκεκριμένες συχνότητες δείχνοντας την σχέση του ϵ'' συναρτήσει της θερμοκρασίας.



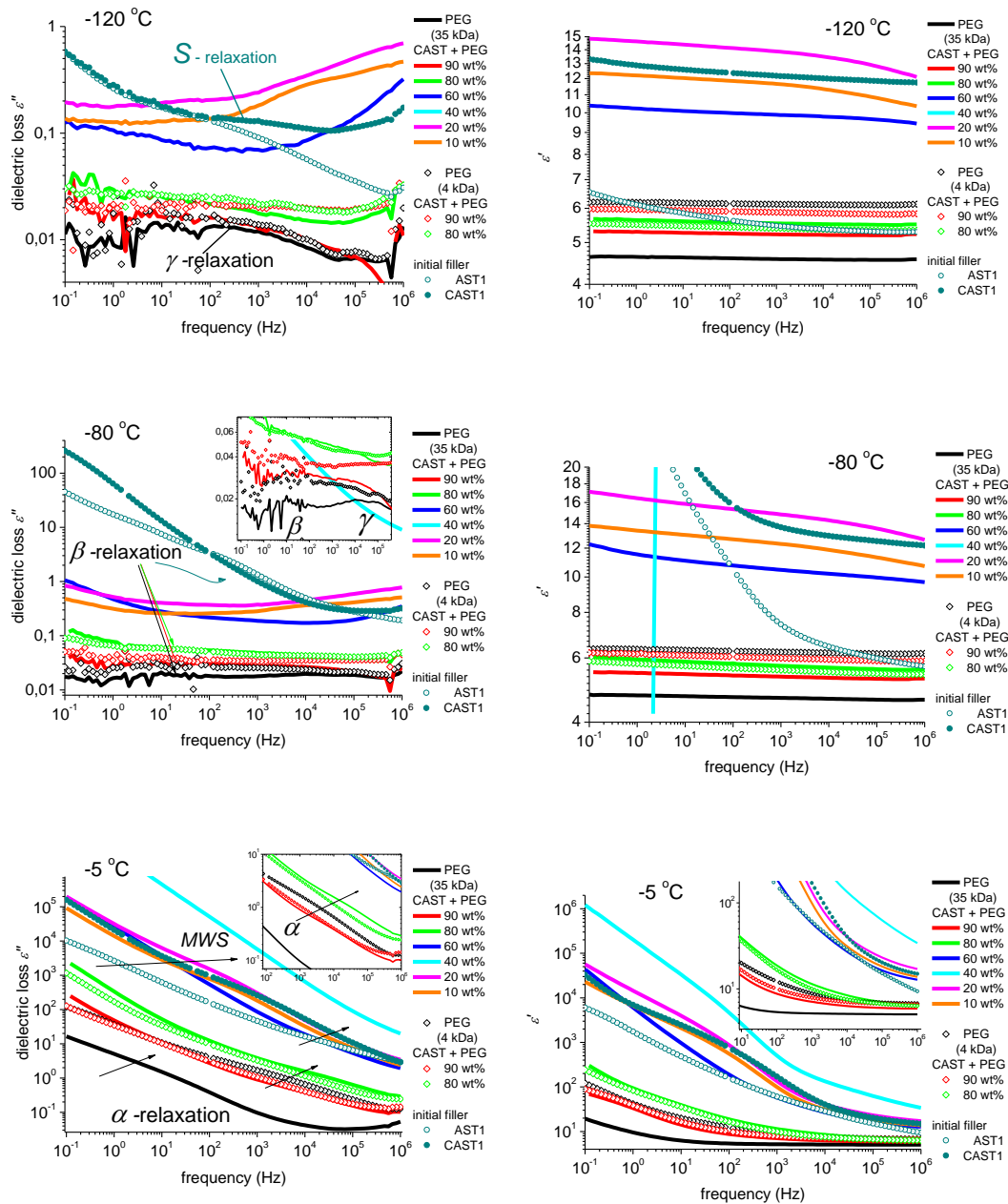
Σχήμα 5.16 Ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για AST και cAST



Σχήμα 5.17 Ισόθερμες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' , για AST και cAST

Στο Σχ. 5.16 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' , για τα σύνθετα οξείδια AST και cAST. Στο σύνθετο οξείδιο AST παρατηρείται ο μηχανισμός *s* σε χαμηλές θερμοκρασίες και ο μηχανισμός *MWS*. Το ίδιο ισχύει και για το cAST.

Στο Σχ. 5.17 παρουσιάζονται οι ισόθερμες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό ϵ' , για τα σύνθετα οξείδια AST και cAST. Παρατηρείται ότι η προσθήκη άνθρακα στο σύνθετο οξείδιο ενισχύει την αγωγιμότητα.



Σχήμα 5.18 Συγκριτικές ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' και της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' για PEG 35kDa, PEG4kDa, PEG35k/cAST, PEG4k/cAST, AST και cAST. Σε θερμοκρασίες $-120\text{ }^\circ\text{C}$, $-80\text{ }^\circ\text{C}$, $-5\text{ }^\circ\text{C}$

Με την προσθήκη εγκλείσματος, παρατηρείται η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' . Ιδιαίτερα στην περιεκτικότητα 60% wt. εγκλείσματος παρατηρείται απότομη αύξηση Σχ. 5.18, 5.19.

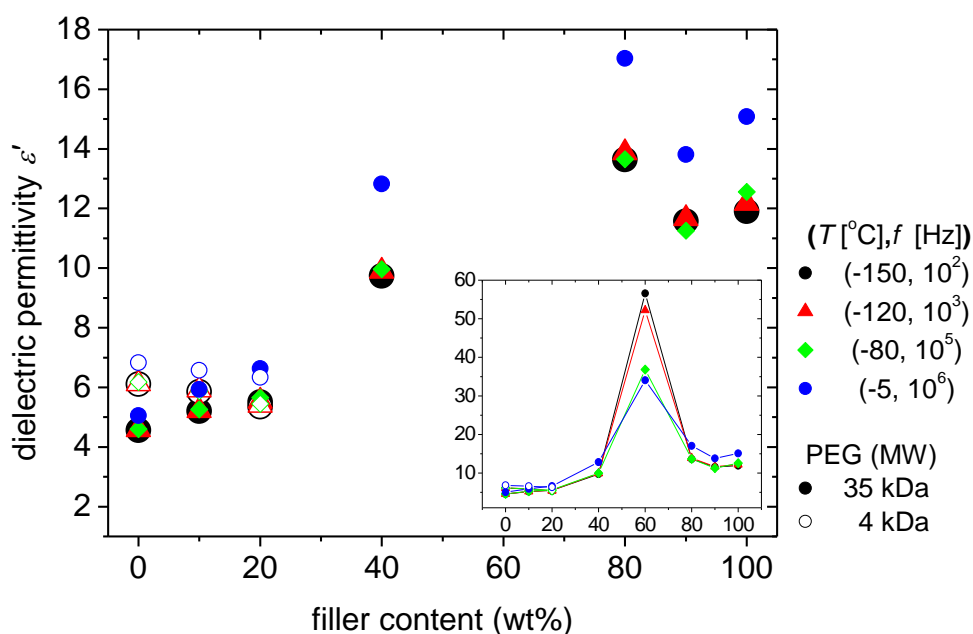
$-120\text{ }^\circ\text{C}$: Παρατηρείται ο μηχανισμός γ στο πολυμερές με ισχύ 0,01 σε συχνότητα περίπου 100 Hz. Επίσης, παρατηρείται ο μηχανισμός s στο cAST1 με μεγάλη ισχύ. Στην περίπτωση νανοςύνθετων, έχουμε υπέρθεση των μηχανισμών s και γ . Σε υψηλές συχνότητες για περιεκτικότητες 60% wt., 20% wt., 10% wt. πολυμερούς, υπάρχει ισχυρό σήμα, το οποίο δεν γνωρίζουμε από πού προέρχεται Σχ. 5.18.

-80 °C : Ο μηχανισμός γ μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες και εμφανίζεται ο μηχανισμός β , ο οποίος σχετίζεται με το νερό. Ο μηχανισμός που παρατηρείται στο filler οφείλεται σε φαινόμενα αγωγιμότητας Σχ. 5.18.

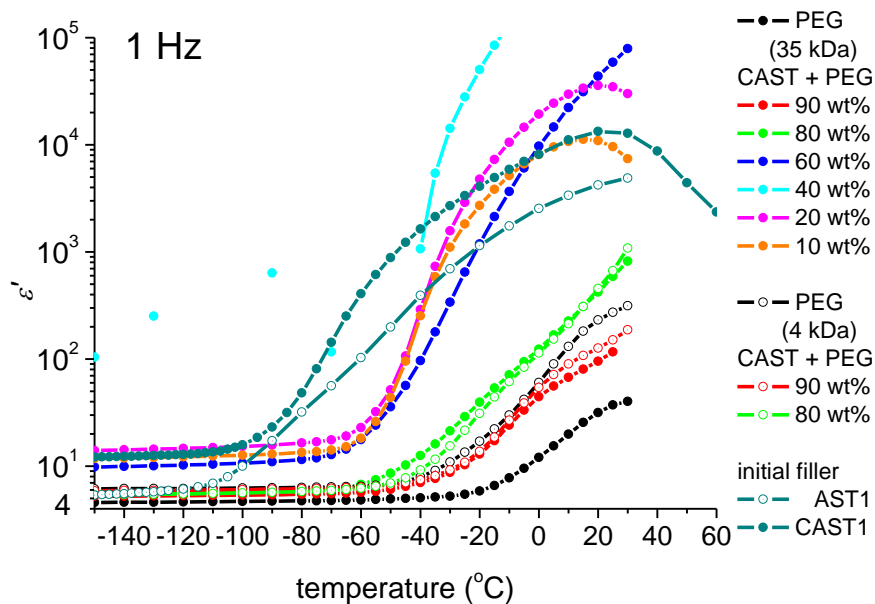
-5 °C : Έχουμε τον μηχανισμό α με ισχύ 1. Ο μηχανισμός σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση. Με προσθήκη εγκλείσματος μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες Σχ. 5.18.

ϵ' vs $X_{filler}(T,f)$

| (T,f) | -150 °C 10 ² Hz | | -120 °C 10 ³ Hz | | -80 °C 10 ⁵ Hz | | -5 °C 10 ⁶ Hz | |
|--------------|----------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| filler (wt%) | ϵ' 35 kDa | ϵ' 4 kDa | ϵ' 35 kDa | ϵ' 4 kDa | ϵ' 35 kDa | ϵ' 4 kDa | ϵ' 35 kDa | ϵ' 4 kDa |
| 0 | 4,56 | 6,11 | 4,58 | 6,12 | 4,60 | 6,18 | 5,05 | 6,82 |
| 10 | 5,20 | 5,85 | 5,22 | 5,91 | 5,26 | 5,87 | 5,93 | 6,57 |
| 20 | 5,51 | 5,35 | 5,54 | 5,40 | 5,65 | 5,44 | 6,63 | 6,34 |
| 40 | 9,74 | - | 9,89 | - | 9,97 | - | 12,83 | - |
| 60 | 56,58 | - | 52,20 | - | 36,83 | - | 34,06 | - |
| 80 | 13,64 | - | 13,87 | - | 13,66 | - | 17,04 | - |
| 90 | 11,57 | - | 11,66 | - | 11,26 | - | 13,81 | - |
| 100 | 11,91 | - | 12,18 | - | 12,56 | - | 15,09 | - |



Σχήμα 5.19 Διάγραμμα ϵ' vs ποσοστό εγκλείσματος για PEG 35kDa και 4kDa στους -150 °C με συχνότητα 10² Hz, στους -120 °C με συχνότητα 10³ Hz, στους -80 °C με συχνότητα 10⁵ Hz και στους -5 °C με συχνότητα 10⁶ Hz



Σχήμα 5.20 Ισόχρονες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' για PEG 35kDa, PEG4kDa, PEG35k/cAST, PEG4k/cAST, AST και cAST. Σε συχνότητα 1Hz.

Στο Σχ. 5.20 παρουσιάζονται οι ισόχρονες καμπύλες για το ϵ' . Παρατηρείται ότι παραμένει σταθερό και απότομα αυξάνεται. Η αύξηση αρχίζει σε χαμηλές θερμοκρασίες για τα σύνθετα οξείδια και σε υψηλότερες για τα καθαρά πολυμερή PEG. Για τα νανοσύνθετα συμβαίνει σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες.

Διαγράμματα Arrhenius

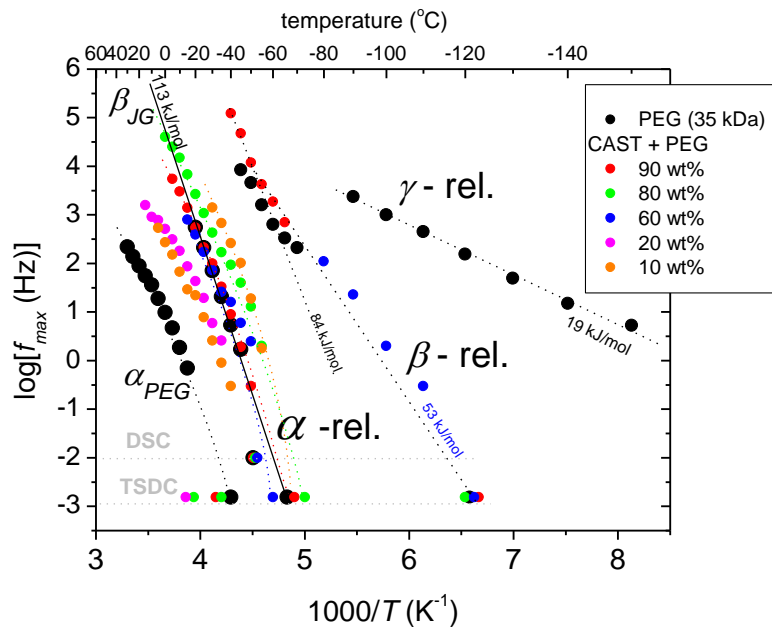
Παρατηρώντας τα διαγράμματα Arrhenius, ο μηχανισμός γ είναι τοπικός μηχανισμός με ενέργεια ενεργοποίησης 19 kJ/mol. Τα σημεία του, για το μοριακό βάρος 4kDa, τείνουν στην περιοχή του μηχανισμού β . Ο μηχανισμός β είναι τοπικός μηχανισμός που σχετίζεται με το νερό. Έχει ενέργεια ενεργοποίησης 53 kJ/mol. Παρατηρείται μια αύξηση της κλίσης του μηχανισμού και αυτή η αλλαγή κλίσης, φαίνεται να συμπίπτει με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Γενικά, η βιβλιογραφία συμφωνεί με παλιότερες μετρήσεις [23, 24, 25, 26] Σχ. 5.21, 5.22, 5.27

Ο μηχανισμός α είναι συνεργασιακός μηχανισμός μεταξύ γειτονικών αλυσίδων. Στο μοριακό βάρος 4kDa δεν μεταβάλλεται. Σχ. 5.21, 5.22

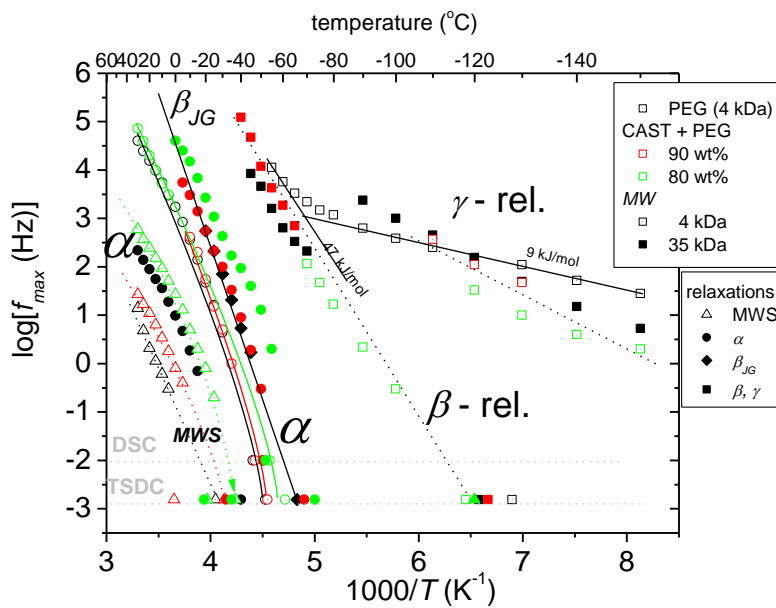
Ο μηχανισμός MWS είναι συνεργασιακός διεπιφανειακής πόλωσης και ισχυρότερος από τον α . Οφείλεται σε αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – εγκλείσματος και αλληλεπιδράσεις άμορφου πολυμερούς – κρυσταλλωμένου πολυμερούς κυρίως επειδή διέπεται από την εξίσωση VTF.

Όσον αφορά τα σύνθετα οξείδια AST, cAST, για το πρώτο παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί και για το δεύτερο δύο μηχανισμοί Σχ. 5.22.

Τέλος, με υδάτωση 75% ο μηχανισμός β ενισχύεται και ο μηχανισμός α πλαστικοποιείται στους -50 °C. Σχ. 5.27.

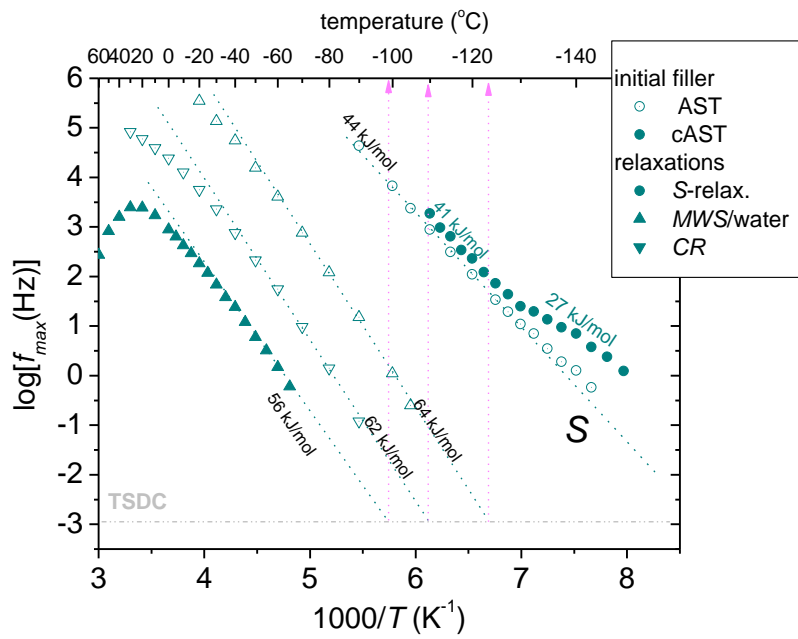


(1)

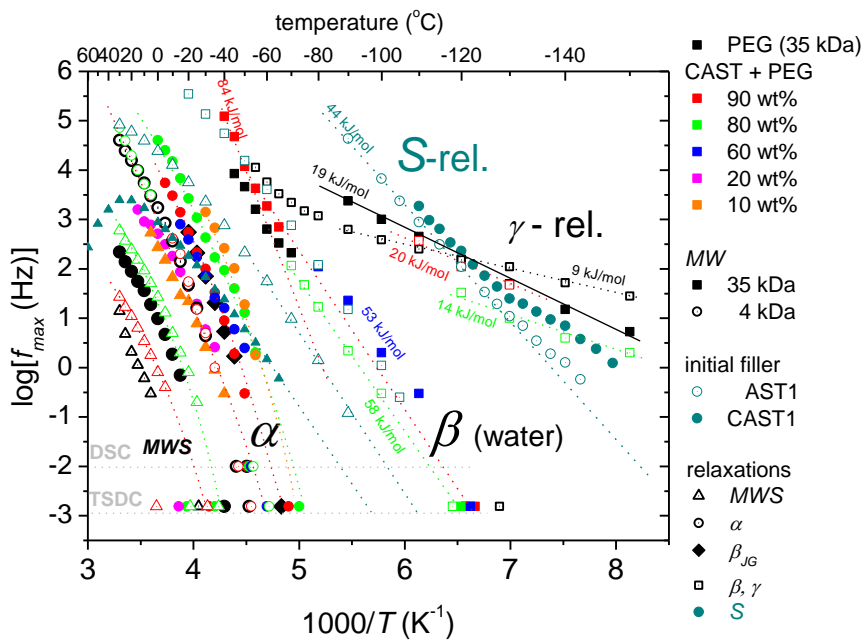


(2)

Σχήμα 5.21 Διαγράμματα Arrhenius για (1) PEG 35kDa, CAST/PEG35k, (2) PEG 4kDa, CAST/PEG4k



(1)



(2)

Σχήμα 5.22 Διαγράμματα Arrhenius για (1) AST, cAST και (2) συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα

Ορισμένες ιδιότητες υδάτωσης

Εκθέτοντας τα δείγματα σε ατμόσφαιρα υδρατμών σε σφραγισμένα δοχεία, η σχετική υγρασία $rh\%$ επιτεύχθηκε με τα κατάλληλα διαλύματα αλάτων σε αποσταγμένο νερό. Τα δείγματα εκτέθηκαν για 5-6 ημέρες σε σχετική υγρασία 0.02 (πεντοξείδιο του φωσφόρου P_2O_5), 0.40 (περιβάλλον) και 0.75. Η ισορροπία καθορίστηκε μέσω της καταγραφής του βάρους του δείγματος. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μια ζυγαριά Melder-Toledo με ευαισθησία 10^{-5} g. Τα βάρη αφού ισορρόπησαν σε ατμόσφαιρα P_2O_5 , θεωρήθηκαν ως ξηρά βάρη.

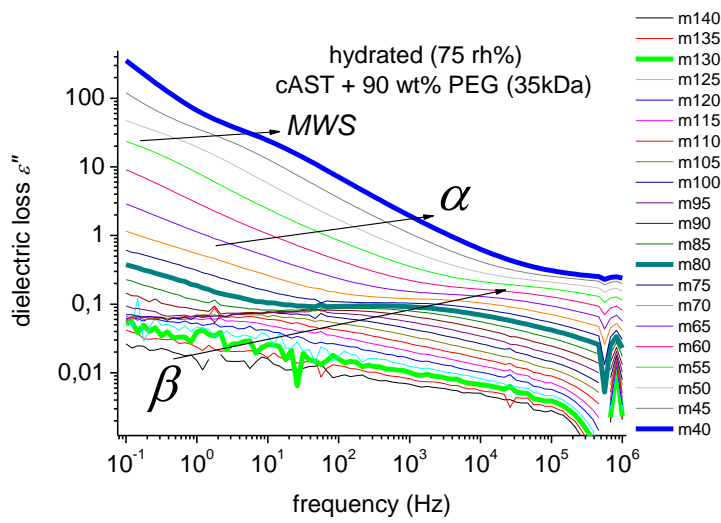
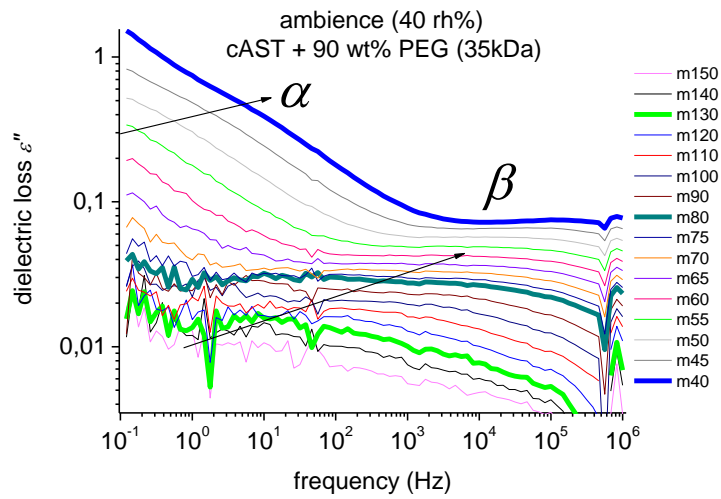
ΠΙΝΑΚΑΣ 6 – Δοκίμια με διάφορες υδατώσεις

| α/α | Sample | $h_{ambient}$ | h |
|------------|---------------|---------------------------------|-----------------------|
| | | 40 rh% | 75 rh% |
| | | (wt) | (wt) |
| 1 | PEG35000 | 0.005 | 0.024 |
| 2 | PEG90/CAST10 | 0.002 | 0.026 |
| 8 | PEG4000 | 0.009 | 0.020 |
| 15 | initial AST1 | 0.020 | 0.060 |
| 16 | initial cAST1 | 0.030 | 0.079 |

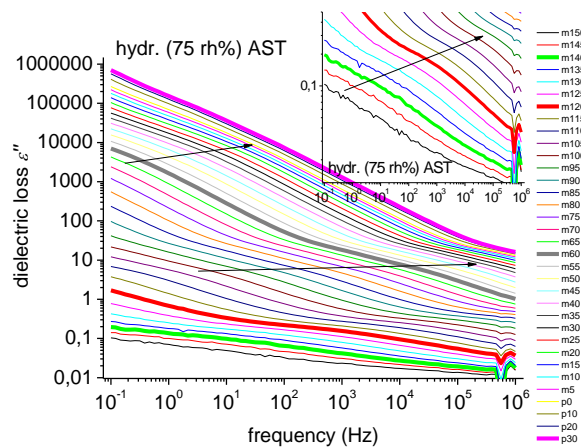
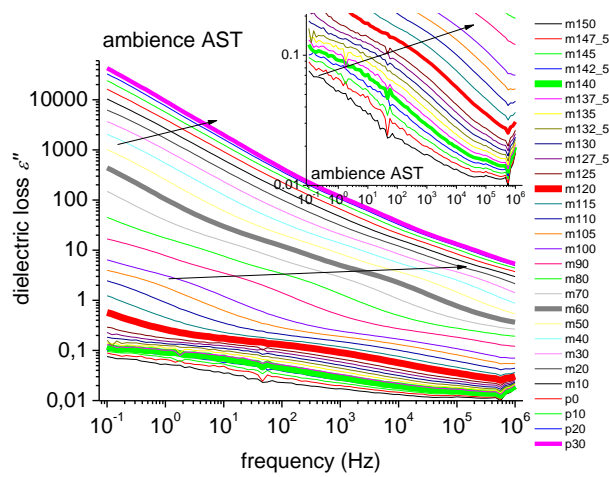
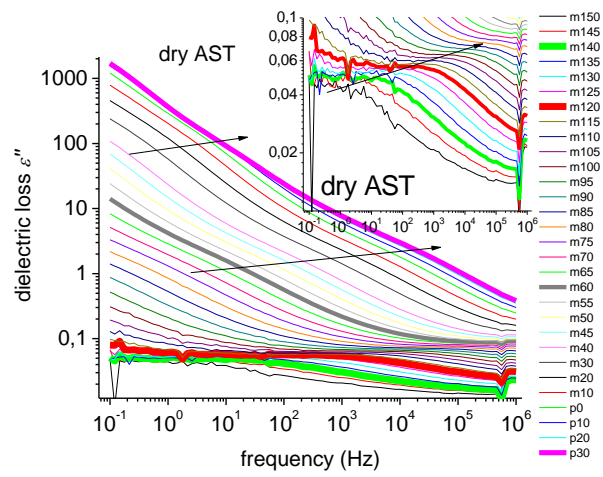
Στο Σχ. 5.23 παρουσιάζονται διαγράμματα DRS για PEG 35k90/cAST10 με υδάτωση 40%, 75%. Με την αύξηση της υδάτωσης παρατηρείται αύξηση των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' για όλους τους μηχανισμούς. Το ίδιο ισχύει για το AST στο Σχ. 5.24.

Στο Σχ. 5.25 παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα ϵ' , ϵ'' στους -100°C και -50°C . Και τα δύο μεγέθη αυξάνονται όσο αυξάνεται η υδάτωση. Επίσης, συγκρίνοντας τις θερμοκρασίες -100°C και -50°C τα μεγέθη ϵ' , ϵ'' είναι μεγαλύτερα στην υψηλότερη θερμοκρασία.

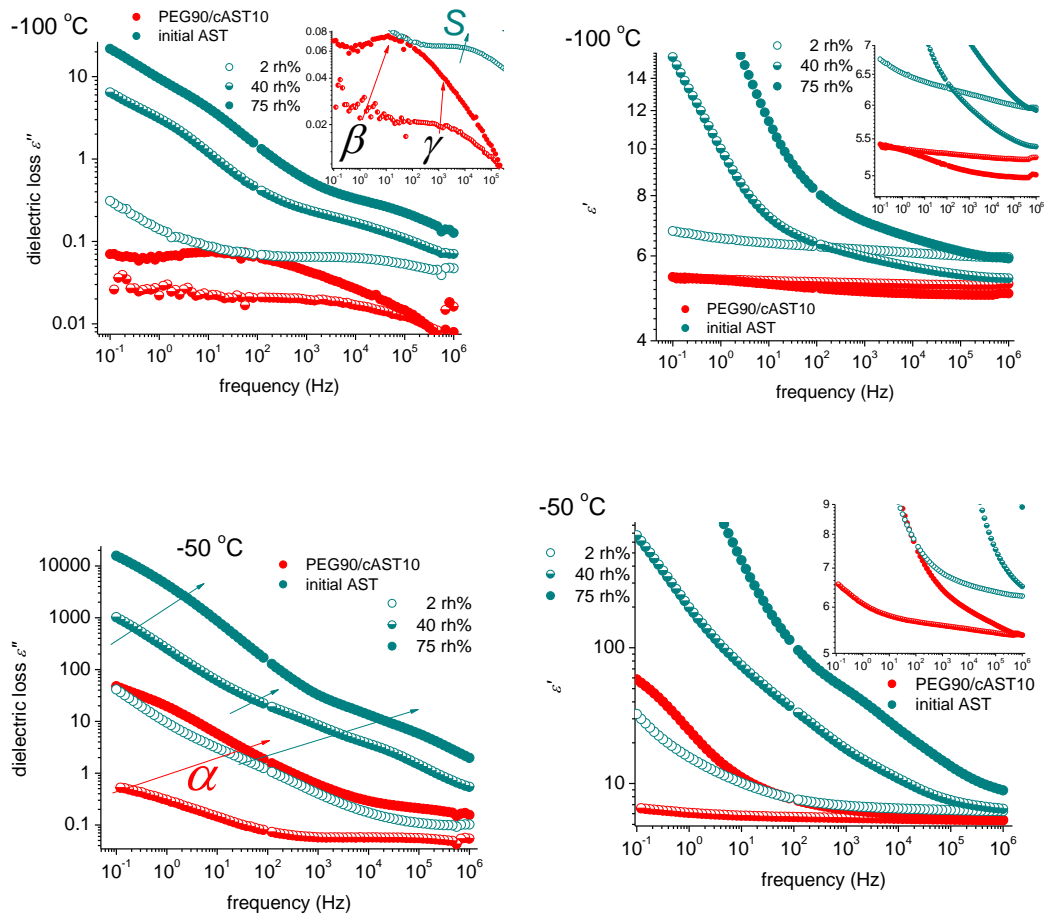
Στο Σχ. 5.26 παρουσιάζονται συγκριτικά ισόχρονα διαγράμματα ϵ' , ϵ'' για 1 kHz και 1 MHz.



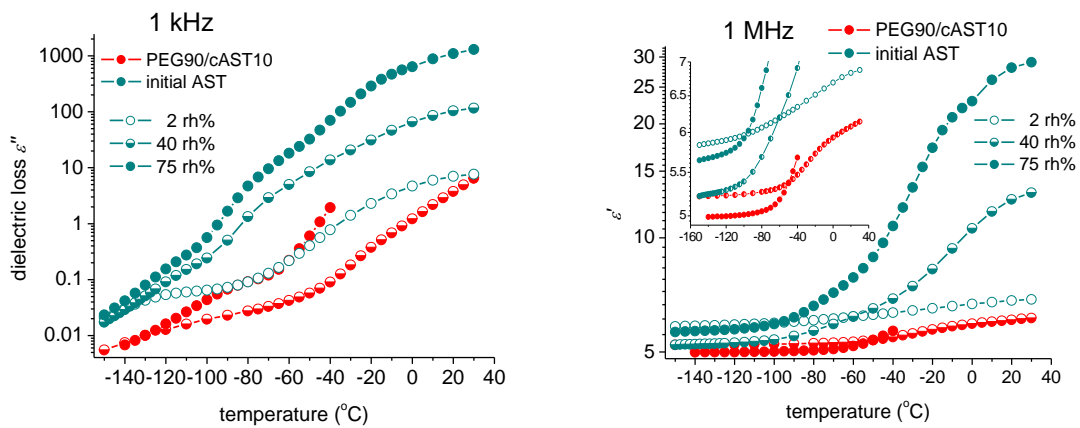
Σχήμα 5.23 Διαγράμματα DRS για PEG35k90/cAST10 με υδάτωση 40%, 75%



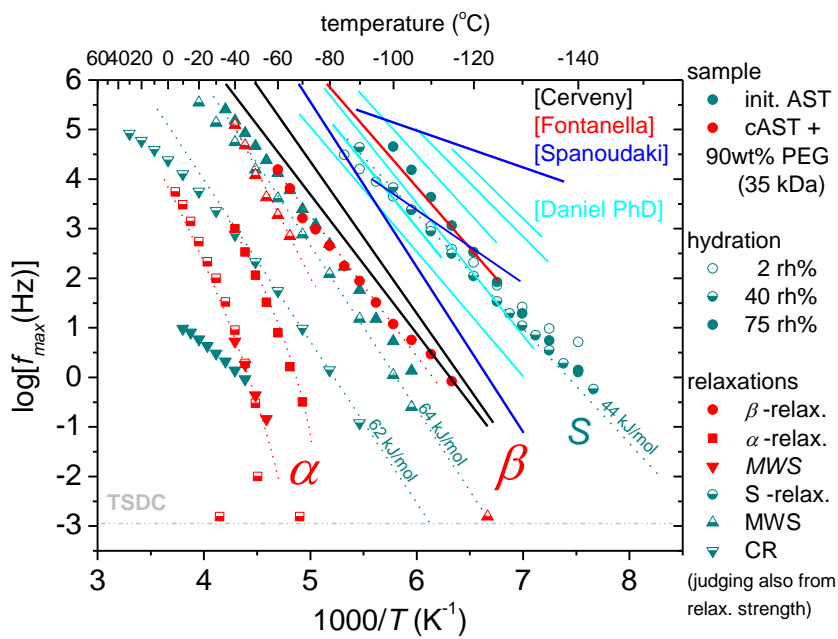
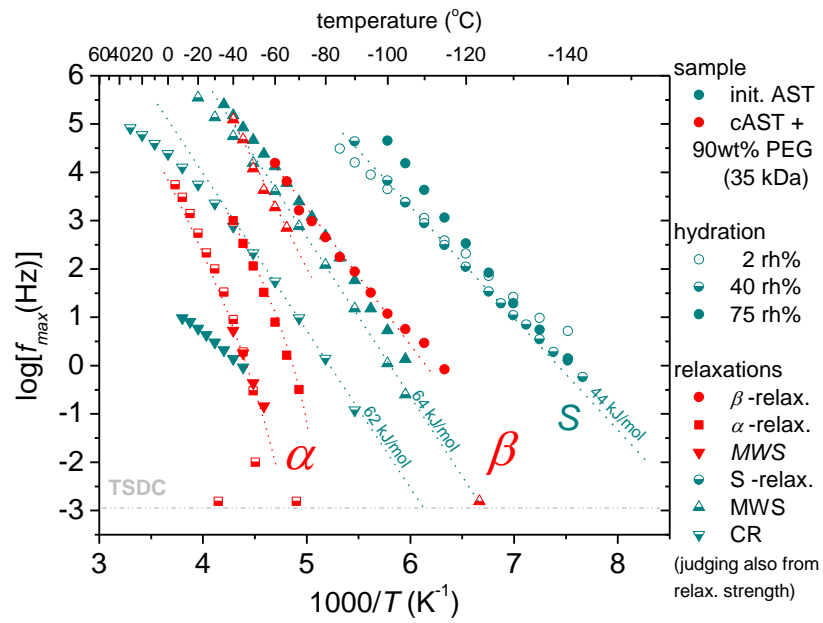
Σχήμα 5.24 Διαγράμματα DRS για ξηρό AST και με υδάτωση 40%, 75%



Σχήμα 5.25 Συγκριτικά διαγράμματα ϵ' , ϵ'' στους -100°C και -50°C



Σχήμα 5.26 Συγκριτικά ισόχρονα διαγράμματα ϵ' , ϵ'' για 1 kHz και 1 MHz



Σχήμα 5.27 Διαγράμματα Arrhenius σχετικά με υδάτωση [23, 24, 25 ,26]

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

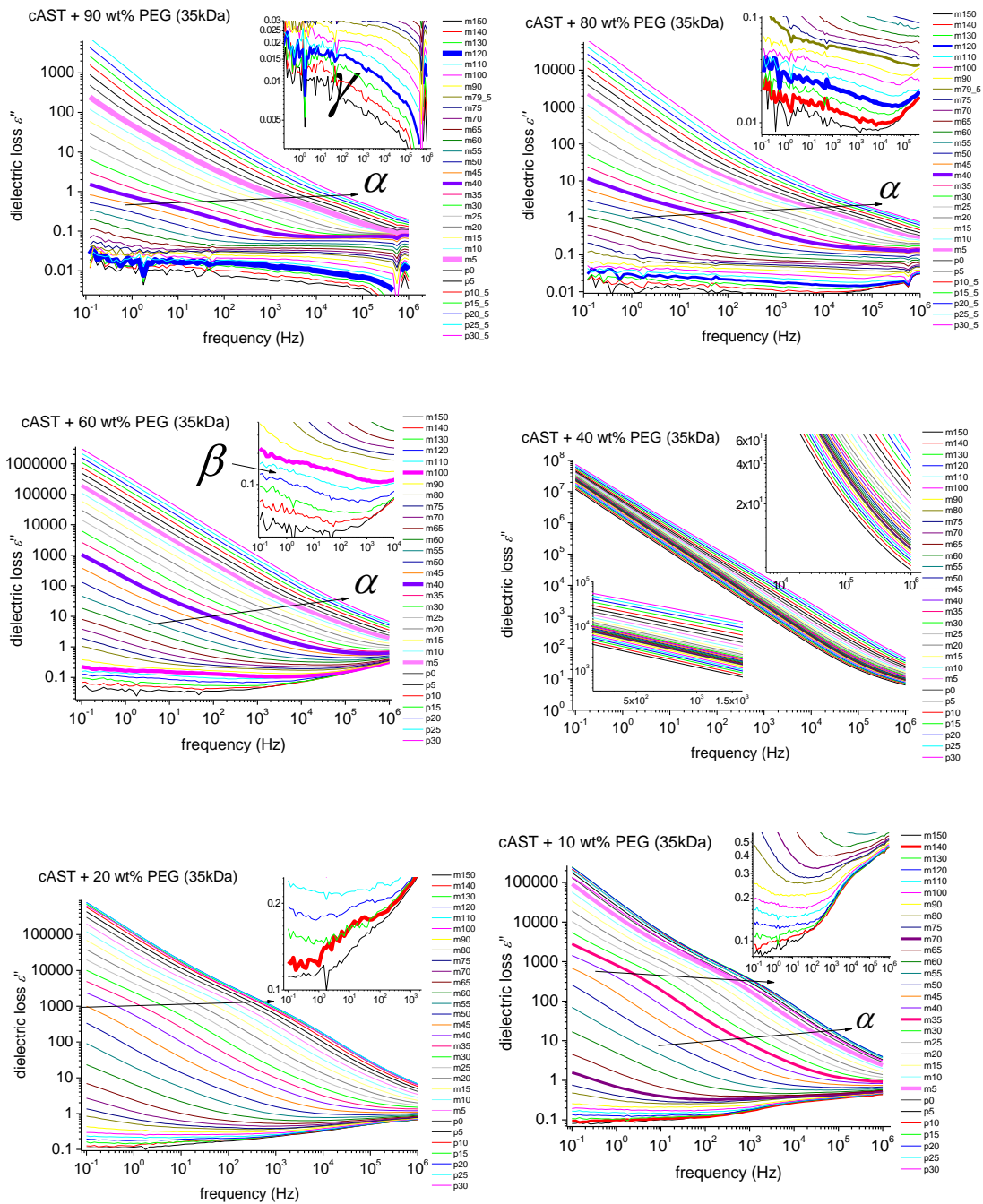
Τα νανοσύνθετα υλικά πολυαιθυλενογλυκόλης, προσροφημένης στην επιφάνεια σύνθετου οξειδίου (cAST), χαρακτηρίζονται από υαλώδη μετάπτωση, κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας. Πρόκειται για υδρόφιλα συστήματα που παρουσιάζουν όμοιους σύνθετους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης και μοριακής κινητικότητας.

Από τη διαδικασία θερμιδομετρικής σάρωσης, προκύπτει ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων επηρεάζει τη μοριακή κινητικότητα, δυσχεραίνοντας την κρυστάλλωση, διευκολύνοντας την υαλώδη μετάβαση και την τήξη. Το ποσοστό του πολυμερούς που συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση δεν επηρεάζεται σημαντικά από την προσθήκη εγκλείσματος. Επίσης, προκύπτει ότι ίσως έχουμε αλλαγή μορφολογίας στις περιεκτικότητες 80% wt., 90% wt. εγκλείσματος.

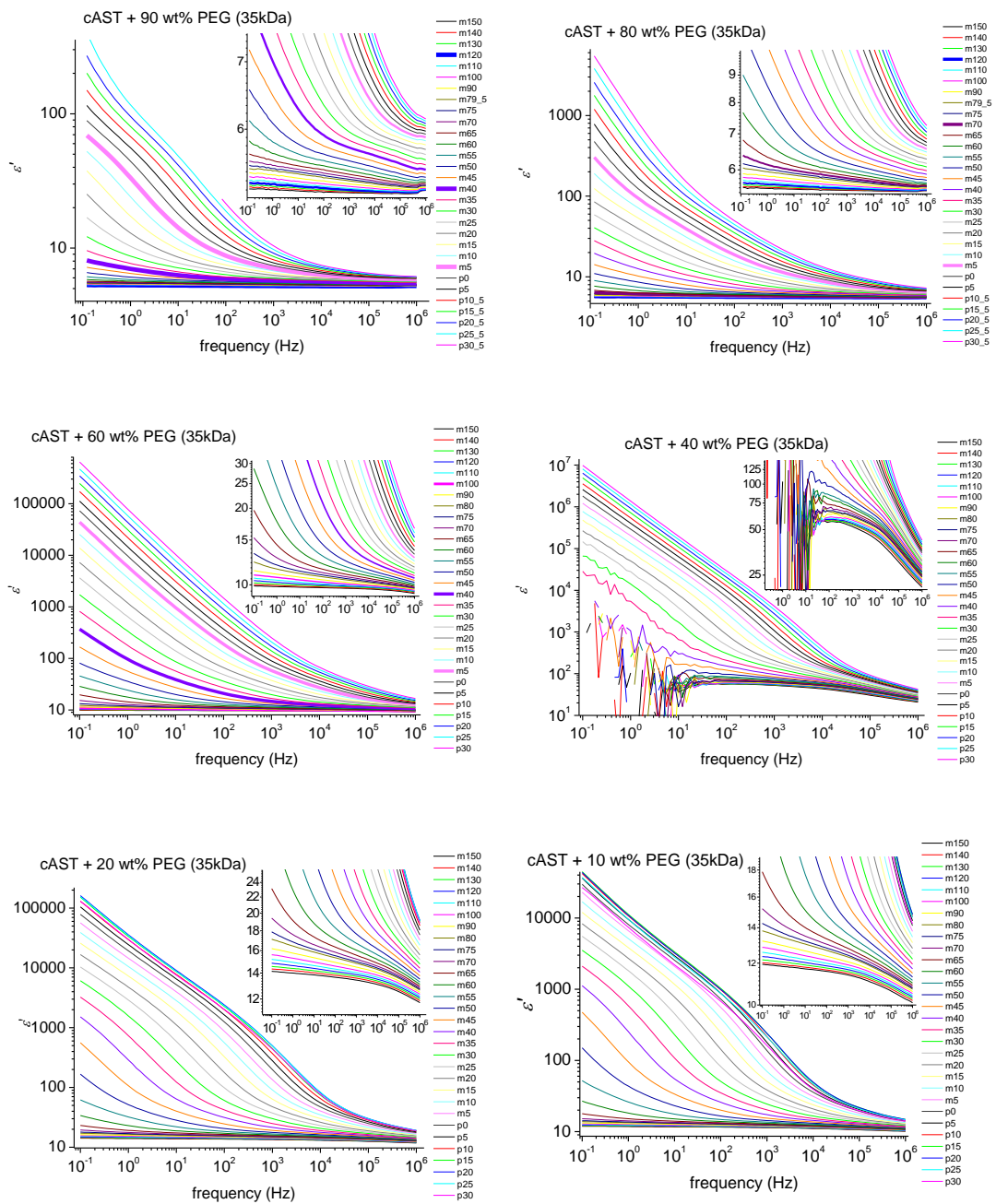
Από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, προκύπτουν τα εξής: Με την προσθήκη εγκλείσματος αυξάνεται η διηλεκτρική σταθερά ϵ' . Όσον αφορά τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς αποκατάστασης, στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ο μηχανισμός γ , ο οποίος οφείλεται στο πολυμερές και ο μηχανισμός s που παρατηρείται στο σύνθετο οξείδιο και οφείλεται σε φαινόμενα αγωγιμότητας. Στην περίπτωση νανοσυνθέτων έχουμε υπέρθεση των μηχανισμών s και γ . Στις υψηλές υδατώσεις παρατηρείται η ενίσχυση του μηχανισμού β και η πλαστικοποίηση του α .

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

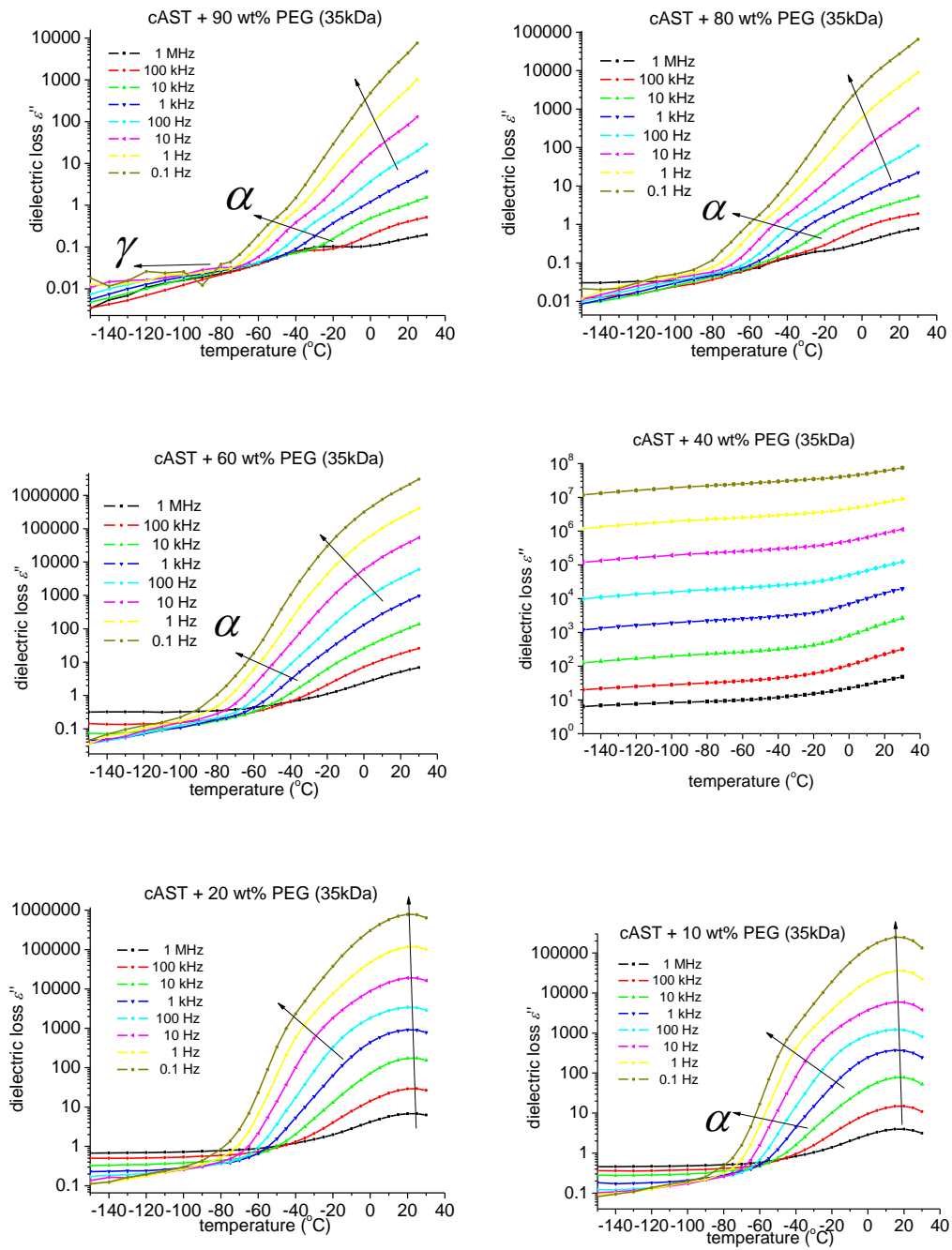
A. Παράθεση μετρήσεων DRS



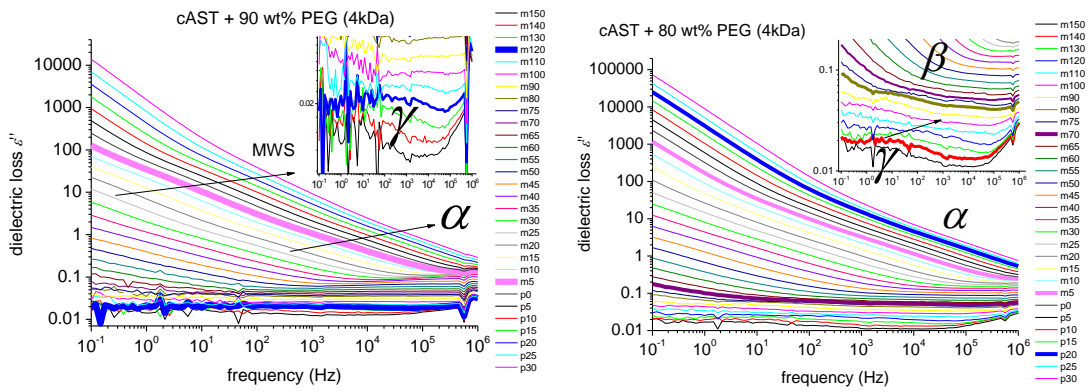
Σχήμα A.1 Ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για PEG35k/cAST



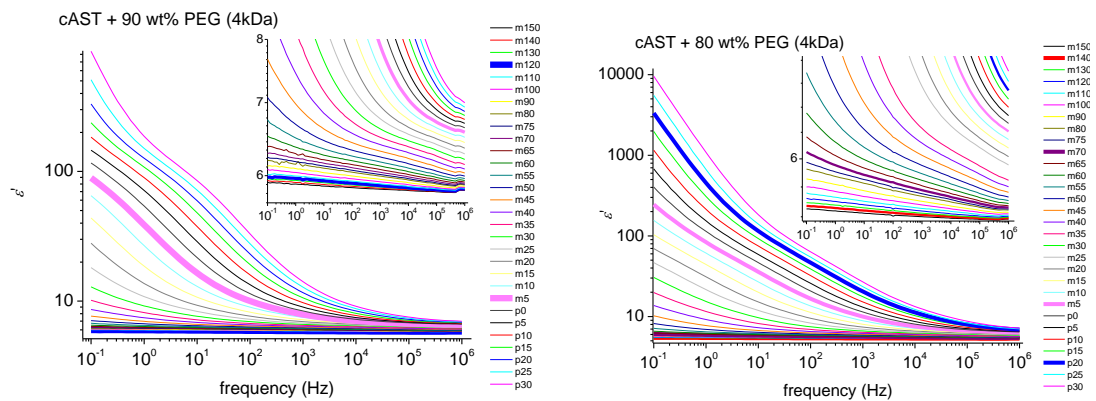
Σχήμα A.2 Ισόθερμες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ'' , για PEG35k/cAST



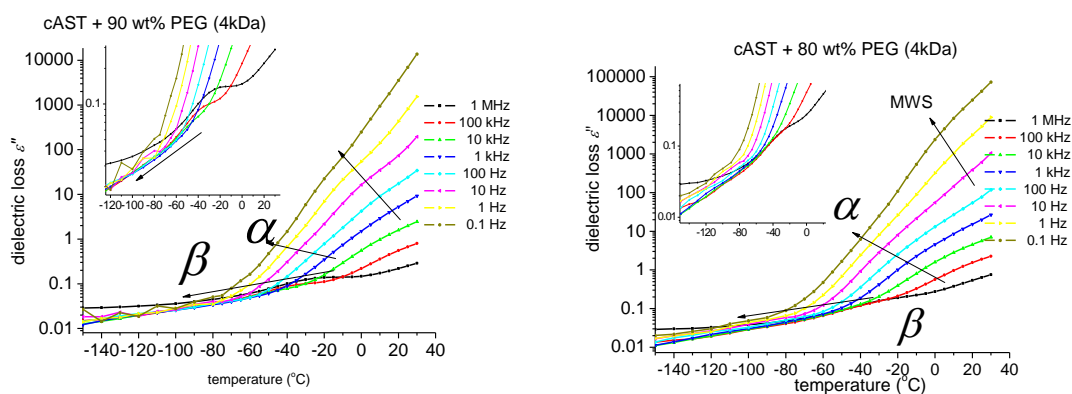
Σχήμα Α.3 Ισόχρονες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για PEG35k/cAST



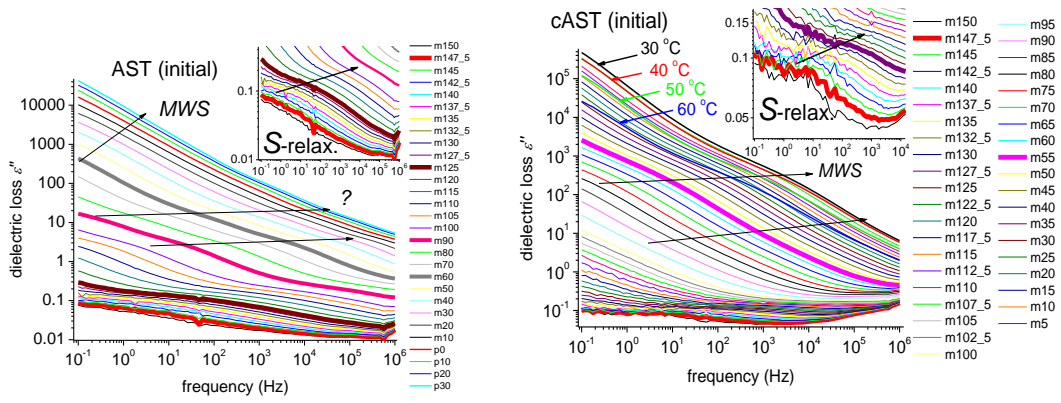
Σχήμα A.4 Ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για PEG4k/cAST



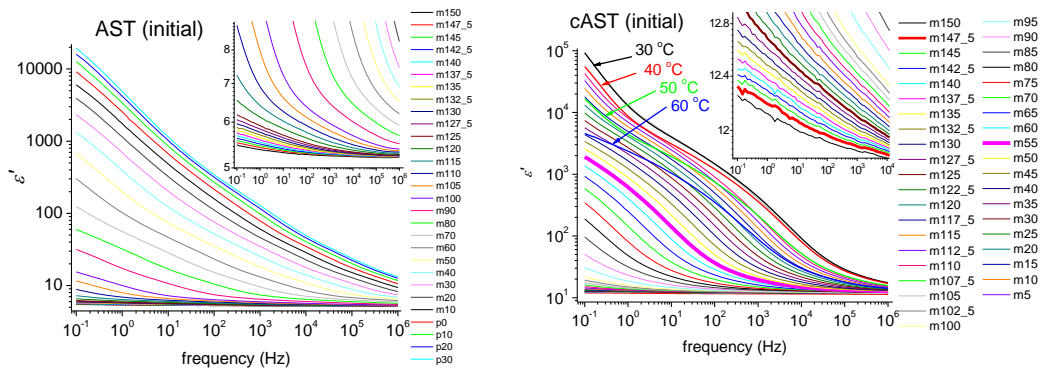
Σχήμα A.5 Ισόθερμες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' , για PEG4k/cAST



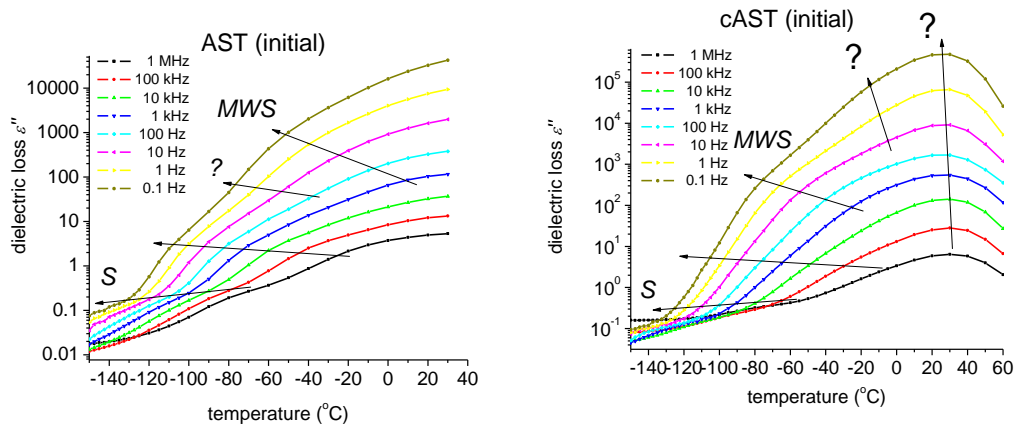
Σχήμα A.6 Ισόχρονες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για PEG4k/cAST



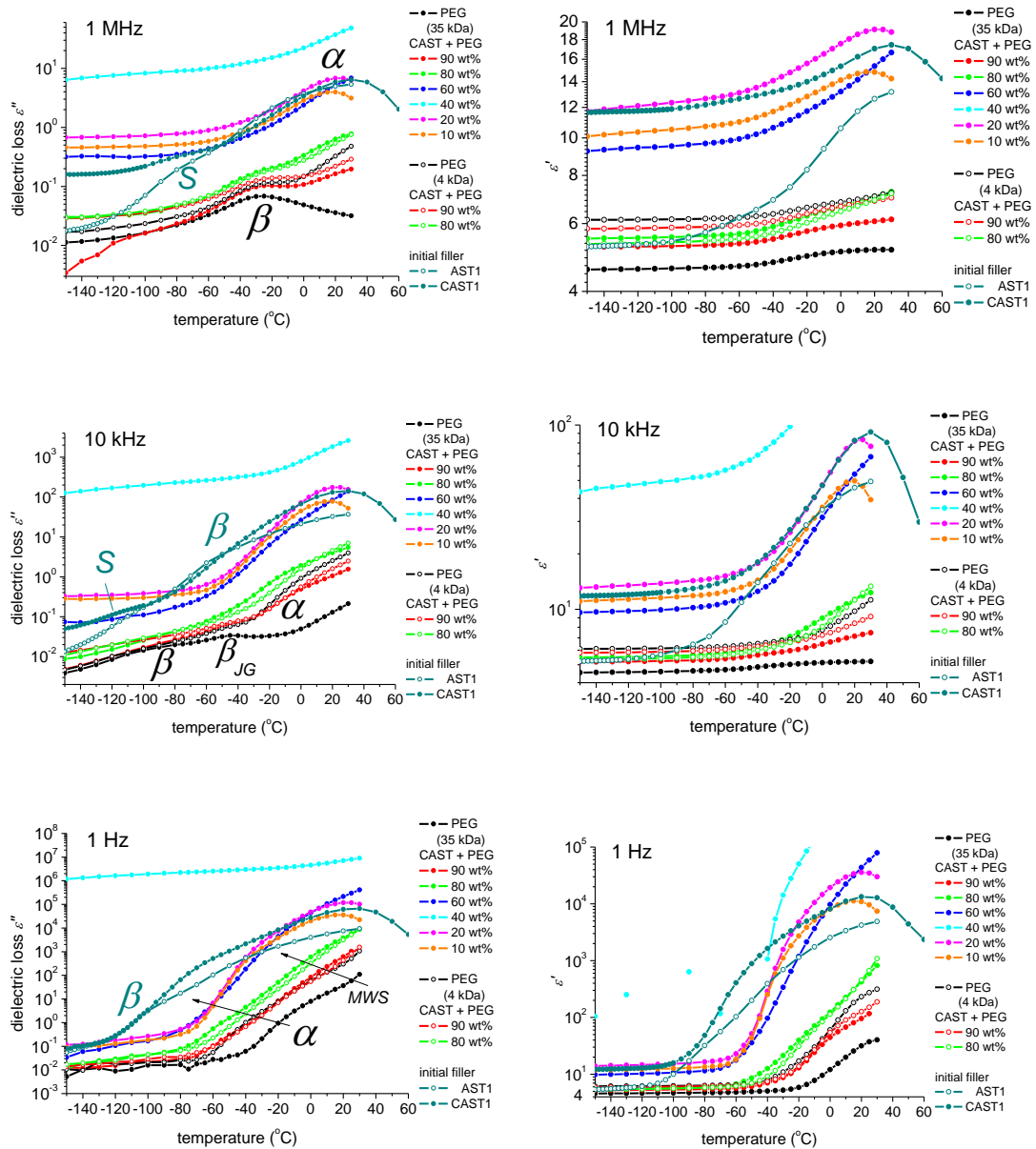
Σχήμα A.7 Ισόθερμες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για AST και cAST



Σχήμα A.8 Ισόθερμες καμπύλες της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' , για AST και cAST



Σχήμα A.9 Ισόχρονες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' , για AST και cAST



Σχήμα A.10 Συγκριτικές ισόχρονες καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' και της ενέργειας που αποθηκεύει το διηλεκτρικό, ϵ' για PEG35kDa, PEG4kDa, PEG35k/cAST, PEG4k/cAST, AST και cAST. Σε συχνότητες 1 MHz, 10 kHz, 1Hz

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι θερμικές μεταβάσεις (υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας), οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης (μικρής και μεγάλης κλίμακας) και γενικότερα η επιρροή στη μοριακή κινητικότητα της σύστασης νανοσύνθετων υλικών, πολυμερούς προσροφημένου σε νανοσωματίδια οξειδίων. Βασικός στόχος είναι η επιλογή των κατάλληλων υλικών, ως προς τα συστατικά στοιχεία και τη μέθοδο παρασκευής τους, για συγκεκριμένες βιομηχανικές και βιοϊατρικές εφαρμογές.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δοκίμια σύνθετων υλικών, πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) μοριακού βάρους 35kDa και 4kDa προσροφημένης στη δραστικοποιημένη επιφάνεια και τους πόρους σύνθετου οξειδίου ενεργού άνθρακα – αλουμίνας – πυριτίας – τιτανίας (cAST). Οι ποσοστιαίες κ.β. περιεκτικότητες PEG/cAST ήταν: 100/0, 90/10, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 10/90. Επίσης, μελετήθηκαν τα σύνθετα οξείδια cAST και AST ξεχωριστά. Εφαρμόστηκαν οι εξής τεχνικές: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) (-120 °C έως 120 °C, 1^{ος} κύκλος, 2^{ος} κύκλος, Quenching), Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) (-150 °C έως 30 °C, με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10 °C/min και 3 °C/min, αντίστοιχα) και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) (ισόθερμη καταγραφή της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ για διεγείρων πεδίο 10^{-1} - 10^6 Hz, σε θερμοκρασίες -150 °C έως 30 °C), σε δοκίμια που είχαν ισορροπήσει σε συνθήκες περιβάλλοντος, δοκίμια που είχαν ξηρανθεί σε γυάλινους υγραντήρες περιβάλλοντος πεντοξειδίου του φωσφόρου και δοκίμια σε υψηλή υγρασία.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και κάποια υπολογισθέντα κρίσιμα μεγέθη παρατέθηκαν σε συγκριτικά διαγράμματα. Σε συνδυασμό με αντίστοιχες προϋπάρχουσες μετρήσεις, εξήχθησαν χρήσιμα συμπεράσματα για την επιρροή στη μοριακή κινητικότητα, τη σύσταση και τη διαδικασία παρασκευής των σύνθετων αυτών συστημάτων.

Πιο συγκεκριμένα, το πολυμερές παρουσιάζει μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας ο οποίος περιορίζεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σταθερή στο μοριακό βάρος 35kDa, ενώ η υαλώδης μετάβαση διευκολύνεται με προσθήκη εγκλείσματος στο 4kDa. Ένα μεγάλο ποσοστό του μη κρυσταλλικού πολυμερούς ακινητοποιείται, κυρίως λόγω της αλληλεπίδρασης του με τις επιφάνειες των οξειδίων, αλλά και εντός των πόρων των κεραμικών συσσωματωμάτων ή ακόμα και μεταξύ των πυκνών κρυσταλλικών περιοχών του πολυμερούς. Ωστόσο, το ποσοστό του άμορφου πολυμερούς, στο νανοσύνθετο, δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με την προσθήκη εγκλείσματος ή πολυμερούς. Η εικόνα των δευτερευόντων μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι σύνθετη και είναι αποτέλεσμα της ποικιλίας των δευτερογενών τοπικών μοριακών δομών, που αναμένεται να υπάρχουν. Τα υλικά παρουσιάζουν ομοιομορφία, ως προς τον κύριο μηχανισμό και την αποκατάσταση

των φαινομένων αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των πιο υδρόφιλων συστημάτων, οι μηχανισμοί αυτοί πλαστικοποιούνται ισχυρά και ταυτόχρονα ενισχύονται, λόγω της παρουσίας του νερού.

ABSTRACT

The present work deals with the thermal transitions (glass transition, crystallization and melting events), the dielectric relaxation mechanisms (main and secondary) and the influence of the material's composition, on the molecular mobility of systems, in which the polymer is sorbed onto fumed oxide nanoparticles. The main aim is the choice of suitable materials, of their constitutive elements and structure, for industrial and biomedical applications.

The nanocomposite materials, which were studied, are based on polyethylene glycol (PEG 35kDa, 4kDa), sorbed onto the chemically functionalized surfaces and inside the porous of fumed oxides: active carbon, alumina, silica, titania (cAST). The PEG/oxide weight ratios varied between 100/0 and 10/90. Also, the oxides cAST and AST were studied separately. Three experimental techniques employed, in order to study the systems: Differential Scanning Calorimetry (DSC) (-120 °C to 120 °C, 1st scan, 2nd scan, Quenching), Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) (-150 °C to 30 °C, with cooling and heating rates of 10 °C/min and 3 °C/min respectively) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) (isothermal recording of the complex dielectric permittivity, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, responding to 10^{-1} - 10^6 Hz alternate electric field, for temperatures between -150 °C and 30 °C). The dielectric measurements were carried out on samples, which had equilibrated in ambient conditions, on dried samples, as well as on samples exposed on high humidity.

Measurements and some critical calculated quantities were presented in comparative diagrams. In combination with respective previous measurements, useful conclusions were extracted, with regard to the influence of the material's composition and the preparation procedure to the molecular mobility.

Polyethylene glycol seems to have a rather large crystallinity degree, which gets restricted by the addition of nanoparticles. Glass transition temperature remains constant in molecular weight 35kDa, while glass transition is facilitated with the addition of nanoparticles in 4kDa. A rather big part of the non crystalline polymer is immobilized, mainly due to its strong interactions with the oxide surfaces, but also inside the porous of the ceramic clusters or between the condensed crystalline regions. However, the amount ratio of amorphous polymer, in the nanocomposite, does not seem to be affiliated to the adding of the organic or inorganic component. The view of secondary dielectric relaxation mechanisms is complex, resulting from the variety of the expected secondary molecular structures. Materials show a similarity, in respect to the main relaxation and conductivity effects mechanisms. In the case of more hydrophilic systems, these relaxations mechanisms get strongly plasticized and intensified, due to water presence.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000
- [2] Sperling L.H., *Introduction to polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006
- [3] Σιμιτζής Χρ. Ιωάννης, *Πολυμερή*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- [4] Πίσσης Π., Ράπτης Κ., *Κεραμικά – Διηλεκτρικά*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003
- [5] Φραγκιαδάκης Δ., *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2006
- [6] Σταθόπουλος Α., *Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2005
- [7] Πέογλος Β., Ράπτης Ι., Χριστοδουλίδης Κ., *Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- [8] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- [9] Κυρίτσης Χ. Απόστολος, *Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς Πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1994
- [10] Wurm A, Ismail M, Kretschmar B, Pospiech D, Schick C. *Macromolecules* 43, 1480-7, 2010
- [11] R.H Beaumont, B. Clegg, G.Gee, J.B.M Herbert, D.J. Marks, R.C. Roberts and D. Sims. *Heat Capacities of Propylene Oxide and of some Polymers of Ethylene and Propylene Oxides* *Polymer* 7, 401-407, 1966
- [12] P.Brauhlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, 204-213
- [13] Πίσσης Π., *Φυσική των διηλεκτρικών υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 1992
- [14] V.M. Gun'ko, V.M. Bogatyrev, V.V Turov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, L.V. Petrus, G.R. Yurchenko, O.I. Oranska, V.A Pokrovsky, *Powder Technology* 164, 153-167, 2006
- [15] V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, E.F. Voronin, E.V. Goncharuk, L.S Andriyko, N.V. Guzenko, L.V. Nosach, W. Janusz, *Journal of Colloid Interface Science* 300, 20-32, 2006
- [16] E.F Voronin, V.M Gun'ko, N.V Guzenko, E.M Pakhlov, L.V. Nosach, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba., M.L. Malysheva, M.V. Borysenko, A.A. Chuiko, *Journal of Colloid and Interface Science* 279, 326-340, 2004
- [17] Sorai M, editor. *Comprehensive handbook of calorimetry and thermal analysis*. West Sussex, Wiley, 2004
- [18] Gedde U.W. *Polymer physics*, Chapman and Hall, London, 1995

- [19] P. Klonos, P. Pissis, V.M. Gun'ko, A. Kyritsis, N.V. Guzenko, E.M. Pakhlov, V.I. Zarko, W. Janusz, J. Skubiszewska-Zieba, R. Leboda. *Interaction of poly(ethylene glycol) with fumed silica and alumina/silica/titania*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 360, 220-31, 2010
- [20] Κλώνος Α.Παναγιώτης, *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2009
- [21] P. Klonos, A. Panagopoulou, L. Bokobza, A. Kyritsis, V. Peoglos, P. Pissis, *Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)* Polymer 51, 5490-5499, 2010
- [22] E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, C. Stergiou, J. Pionteck, et al. J Polym Sci Part B Polym Phys 47, 764-74, 2009
- [23] Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L. Polymer 46, 6001-8, 2005
- [24] J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, C.A. Edmondson and J.F. Lomax. *Water – associated dielectric relaxation in oxide nanoparticles*, J.Phys D: Appl. Phys 42, 2009
- [25] A. Spanoudaki, B. Albela, L. Bonneviot and M. Peyrard. *The dynamics of water in nanoporous silica studied by dielectric spectroscopy*, Eur. Phys. J. E 17 21-27, 2005
- [26] S.E. Pagnotta, S. Cervený, A. Alegria, J. Colmenero. *Dielectric relaxations in ribose and deoxyribose supercooled water solutions*, Journal of Chemical Physics, 131, 085102, 2009

