



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Θερμικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Ημιφθοριωμένου
Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα και Νανοσωλήνων Άνθρακα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ Δ. ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

**Θερμικές και Ηλεκτρικές Ιδιότητες Νανოსύνθετων Ημιφθοριωμένου
Μεθακρυλικού Μεθυλεστέρα και Νανοςωλήνων Άνθρακα**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ Δ. ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ

Επιβλέπων: Πολύκαρπος Πίσσης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 22^η Οκτωβρίου 2012.

(Υπογραφή)

.....
Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Κωνσταντίνος Ράπτης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

(Υπογραφή)

.....
Απόστολος Κυρίτσης
Επ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2012

(Υπογραφή)

.....

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ Δ. ΜΙΜΗΓΙΑΝΝΗ

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

© 2012 – All rights reserved

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Πολύκαρπο Πίσση για την καθοδήγηση, το χρόνο και την ευκαιρία που μου προσέφερε να δουλέψω στο εργαστήριο. Ακόμα να ευχαριστήσω τη Δρ. Σωτηρία Κρυπωτού που επέβλεψε όλη την εργασία, καθοδηγώντας και συμβουλευόντας με σε κάθε βήμα. Ευχαριστώ τον Κώστα Ραυτόπουλο για τη βοήθεια που μου προσέφερε στην κατανόηση μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε σε ένα στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, όπως επίσης και τον Δρ. Χρήστο Πανδή, που είχε επιμεληθεί την επιμετάλλωση κάποιων από τα δοκίμια που μετρήθηκαν. Επίσης να ευχαριστήσω τον Παναγιώτη Κλώνο για τη βοήθεια που μου προσέφερε στην εγκατάσταση λογισμικού απαραίτητου για τη διεκπεραίωση της εργασίας αλλά και όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για το φιλικό κλίμα συνεργασίας. Εν τέλει, να ευχαριστήσω τη συνάδελφο Καρανικολάου Μαρία, για τις καίριες παρατηρήσεις και επισημάνσεις της.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	1
1. Αγωγή Νανოსύνθετα Πολυμερικά Υλικά.....	4
1.1 Εισαγωγή-Ορισμός σύνθετων.....	4
1.1.1 Έννοιες ενδιάμεσης φάσης-διεπιφάνειας.....	4
1.2 Πού διαφοροποιούνται τα νανοσύνθετα από τα συμβατικά σύνθετα.....	4
1.3 Είδη νανοεγκλεισμάτων και ιδιότητες που βελτιώνουν.....	5
1.3.1 Διασπορά νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα.....	5
1.4 Μέθοδοι παρασκευής πολυμερών/νανοσύνθετων υλικών.....	6
1.5 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	6
1.5.1 Νανοσωλήνες ενός τοιχώματος.....	7
1.5.1.1 Ηλεκτρική συμπεριφορά των SWCNT.....	8
1.5.2 Νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων- Russian Doll Model Parchment model.....	9
1.6 Υλικά μήτρας- Μονοφασική και πολυφασική μήτρα- Εισαγωγή φθορίων.....	9
1.7 Πολυμερή.....	9
1.8 Εφαρμοζόμενα μοντέλα/θεωρίες σε αγωγή νανοσύνθετα υλικά.....	12
1.8.1 Θεωρία διαφυγής.....	12
1.8.2 Θεωρία αποκλειόμενου όγκου.....	14
1.8.3 Μοντέλα θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας..	15
1.8.3.1 Μεταβλητού μεγέθους άλματα (Variable Range Hopping, VRH)-hopping.....	15
1.8.3.2 Φαινόμενο σήραγγας μέσα από υποκείμενα σε θερμικές διακυμάνσεις φράγματα δυναμικού(FIT)-tunneling.....	16
2. Πειραματικές Τεχνικές.....	18
2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	18
2.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Αντιστάθμιση Ισχύος.....	18
2.1.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Ροής Θερμότητας.....	18
2.1.3 Φαινόμενα valόδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και τήξης.....	19
2.2 Διαμορφωμένη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	22
2.3 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης.....	24
3. Αποτελέσματα.....	26
3.1 Υλικά-Παρασκευή δοκιμίων.....	26
3.2 Θερμικές Ιδιότητες.....	27
3.2.1 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs.....	27
3.2.2 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(21/79mol%)/MWCNTs.....	32
3.2.3 Σύγκριση P(MMA/sfMA)(80/20)/MWCNTs- P(MMA/sfMA)(21/79)/MWCNTs.....	37
3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	39
3.3.1 Υπολογισμός του κατωφλίου αγωγιμότητας.....	39
3.3.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση αγωγιμότητας.....	41
3.3.2.1 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs.....	41
3.3.2.2 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(21/79mol%)/MWCNTs.....	47

<i>Συμπεράσματα</i>	54
<i>Περίληψη</i>	56
<i>Abstract</i>	58
<i>Βιβλιογραφία</i>	60

Εισαγωγή

Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας έχουν προσελκύσει τις τελευταίες δύο δεκαετίες το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και σε σχέση με την τεχνολογική αξιοποίηση αυτών, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που δύνανται να προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας (π.χ. μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές ιδιότητες, κ.α).

Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα, στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως έγκλεισμα κάποιο σωματίδιο που έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με πολύ μικρές περιεκτικότητες σε εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα μακροσύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης, ή ακόμα και της υποβάθμισης κάποιων άλλων ιδιοτήτων ήταν αναπόφευκτος. Η αιτία που κατά γενική ομολογία κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν, σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα, είναι η εξαιρετικά μεγάλη διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος.

Η εργασία περιλαμβάνει το θερμικό και ηλεκτρικό χαρακτηρισμό νανοσύνθετων υλικών με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και μήτρα τυχαίο συμπολυμερές που αποτελείται από μονομερή μεθακρυλικού μεθυλεστέρα και μεθυλεστέρα με ημιφθοριωμένη πλευρική αλυσίδα, που συνίσταται από υδρογονάνθρακες και φθοριοάνθρακες (με αριθμό υδρογόνων και φθορίων H8F2). Θα μετρηθούν δύο σειρές δοκιμίων με μήτρες που διαφέρουν ως προς το ποσοστό των ημιφθοριωμένων μονομερών. Η μία σειρά έχει αναλογία μονομερών MMA/sfMA, 20/80% mol/mol, ενώ η άλλη σειρά, MMA/sfMA, 79/21% mol/mol, ποσοστά αντίστροφα.

Τα ημιφθοριωμένα υλικά παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Παρουσιάζουν γενικά μικρή διηλεκτρική σταθερά, καθώς το φθόριο, δεσμεύει το ηλεκτρικό φορτίο, λόγω της μεγάλης του ηλεκτραρνητικότητας και καθιστά το υλικό στο οποίο εισάγονται, λιγότερο πολώσιμο. Όταν ημιφθοριωμένες αλυσίδες με κατάλληλο αριθμό υδρογονανθράκων και φθοριοανθράκων προστίθενται στην κύρια αλυσίδα ενός πολυμερούς ως πλευρικές αλυσίδες, παρατηρείται διαχωρισμός μεταξύ των κύριων και των πλευρικών αλυσίδων, σχηματίζοντας μία διατεταγμένη δομή στρώματος (layer) στην οποία η κύρια αλυσίδα και τα στρώματα των πλευρικών εναλλάσσονται. Τόσο ο διαχωρισμός μεταξύ τη κύριας και της πλευρικής αλυσίδας, όσο και ο διαχωρισμός των υδρογονανθράκων και φθοριοανθράκων σε μία τέτοια πλευρική αλυσίδα, οδηγούν στη δημιουργία υγροκρυσταλλικών δομών υψηλής τάξης οργάνωσης. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη μελέτη της σχέσης δομής ιδιοτήτων των δοκιμίων και πως αυτές αλλάζουν όσο αλλάζει η περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα, το ποσοστό των ημιφθοριωμένων μονομερών και το μήκος της πλευρικής αλυσίδας. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν από το Γερμανικό ερευνητικό κέντρο Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. από την ερευνητική ομάδα της δόκτορος Doris Pospiech, ενώ όλες οι μετρήσεις που παρουσιάζονται στα πλαίσια της εργασίας έγιναν στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Δομή της εργασίας

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται γενικά εισαγωγικά στοιχεία για τα σύνθετα και τα νανοσύνθετα υλικά, τις πολυμερικές μήτρες και τα πιθανά εγκλείσματά τους. Περιγράφονται οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα και έπειτα πως οι νανοσωλήνες βελτιώνουν τις ιδιότητες της μήτρας στην οποία εισάγονται. Έπειτα δίδονται βασικές

έννοιες για τα πολυμερή και πως οι ιδιότητες τους βελτιώνονται με την προσθήκη φθορίων και νανοσωλήνων. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται συνοπτικά η θεωρία διαφυγής, που αποτελεί ένα μοντέλο για να περιγράψει κανείς τη μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση ενός σύνθετου υλικού, όταν η περιεκτικότητα των αγώγιμων εγκλεισμάτων του, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα, υπερβεί μια κρίσιμη τιμή (κατώφλι διαφυγής). Τότε σχηματίζεται η πρώτη αγώγιμη οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό. Τέλος παρουσιάζονται τα μοντέλα που αξιοποιήθηκαν ώστε να προσομοιωθεί η συμπεριφορά της αγωγιμότητας των υλικών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι κυριότερες πειραματικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των υλικών (διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, διαμορφωμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου).

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η τεχνική παρασκευής των δοκιμίων και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μελέτη τους. Με τη μέθοδο της θερμικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης σταθερού και μεταβαλλόμενου ρυθμού (DSC, MDSC) παρατηρήθηκαν τα φαινόμενα μεταβάσεων, μεταξύ αυτών της υαλώδους μετάβασης και της τήξης, που δίνουν σημαντική πληροφορία για τις θερμικές ιδιότητες των υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα και φθόρια, σε σχέση με αυτές του καθαρού υλικού. Στο ίδιο κεφάλαιο, παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (DRS). Η τεχνική αυτή παρέχει το πλεονέκτημα υπολογισμού του κατωφλίου διαφυγής που και συγκρίνεται με αυτό του καθαρού υλικού. Μελετήθηκε πως οι νανοσωλήνες άνθρακα και οι διαφορετικές περιεκτικότητες σε φθόρια επηρέασαν την αγωγιμότητα των υλικών και διερευνήθηκε ο μηχανισμός που περιγράφει βέλτιστα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας και των δύο σειρών δοκιμίων.

Η διπλωματική εργασία συνεχίζεται με τα γενικά συμπεράσματα και ολοκληρώνεται με την περίληψη και τη βιβλιογραφία.

1. Αγωγή Νανοςύνθετα Πολυμερικά Υλικά

1.1 Εισαγωγή-Ορισμός σύνθετων

Ένα σύνθετο υλικό, αναφέρεται στο συνδυασμό (solid combination) δύο συνιστωσών. Ενός καθαρού υλικού που ορίζεται ως μήτρα (bulk matrix) και φάσεων που έχουν διαστάσεις τάξεως μικρομέτρων (εγκλείσματα, fillers). Η μήτρα και τα εγκλείσματα διαφέρουν σε ιδιότητες εξαιτίας της διαφορετικής δομής και της χημικής τους σύστασης.

1.1.1 Έννοιες ενδιάμεσης φάσης-διεπιφάνειας

Η ερμηνεία της ενίσχυσης που παρέχουν τα εγκλείσματα, συνδέεται με τη δημιουργία μίας ενδιάμεσης φάσης μεταξύ της μήτρας και του εγκλείσματος. [1] Αυτή η ενδιάμεση φάση έχει καταλυτική σημασία μιας και είναι η δίοδος επικοινωνίας μεταξύ του εγκλείσματος και της μήτρας. Για παράδειγμα, όσο καλή και εάν είναι η μηχανική αντοχή του εγκλείσματος, εάν δε μεταφερθούν σωστά μέσω της μεσοφάσης οι δυνάμεις από τη μήτρα στο εγκλείσμα, η βελτίωση της μηχανικής αντοχής στο σύνθετο υλικό δε θα είναι αισθητή. Η μεσοφάση είναι το αποτέλεσμα της κοινής επιφάνειας μήτρας και εγκλείσματος που ορίζεται ως διεπιφάνεια (interface). Εκτός από τη βελτίωση των ιδιοτήτων της μήτρας, συχνά επιδιώκεται ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο φάσεων που αναμείχθηκαν αρχικά ή ακόμα και η εμφάνιση νέων, οι οποίες δεν προϋπάρχουν σε καμία από τις δύο συνιστώσες, ως αποτέλεσμα της συνέργειας αυτών. Μία περίπτωση στην οποία θεωρείται σημαντικός ο συνδυασμός των ιδιοτήτων μήτρας εγκλεισμάτων είναι τα αγωγή σύνθετα πολυμερικά υλικά, με κύρια επιδίωξη την αύξηση της αγωγιμότητας.

Η αγωγιμότητα, επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης κάποιου αγωγίμου εγκλείσματος, σε περιεκτικότητα κατάλληλη, ώστε να σχηματιστεί μία αγωγή οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό [1]. Η κρίσιμη αυτή περιεκτικότητα, στην οποία πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονωτική φάση, που χαρακτηρίζει το πολυμερές, στην αγωγή, ονομάζεται κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold, p_c). Σε περίπτωση που τα υλικά είναι ήδη αγωγή, οι νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνουν τα επίπεδα της αγωγιμότητας.

Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους η οποία καθορίζει την τιμή του p_c , είναι ο αξονικός λόγος (λόγος του μήκους (l) προς τη διάμετρο (d), l/d) του χρησιμοποιούμενου εγκλείσματος [1]. Πιο συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του l/d , τόσο χαμηλότερο αναμένεται να προκύψει το κατώφλι διαφυγής, σύμφωνα με τη θεωρία του αποκλειόμενου όγκου. Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν την αγωγιμότητα είναι η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων, το είδος αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος καθώς και η δομή και η κρυσταλλικότητα του υλικού.

1.2 Πού διαφοροποιούνται τα νανοςύνθετα από τα συμβατικά σύνθετα

Τα νανοςύνθετα υλικά διαφοροποιούνται ιδιαίτερα από τα συμβατικά σύνθετα, μιας και έχουν εξαιρετικά μεγάλες διεπιφάνειες [1]. Αυτό συμβαίνει καθώς από τη στιγμή που τα νανοσωματίδια είναι διάστασης νανομέτρων, μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας τους σε σχέση με αυτή των σωματιδίων (που έχουν δύο έως και έξι τάξεις μεγέθους διάσταση μεγαλύτερη), έρχεται σε επαφή με τη μήτρα. Μέτρο της διεπιφάνειας αποτελεί ο λόγος επιφάνειας (A) του εγκλείσματος προς τον όγκο (V) που αυτό καταλαμβάνει. Η μείωση μιας χαρακτηριστικής διάστασης των εγκλεισμάτων από την κλίμακα μικρομέτρων σε κλίμακα νανομέτρων, ισοδυναμεί με αύξηση του A/V , και συνεπώς της διεπιφάνειας, κατά ένα παράγοντα 1000. Το μεγάλο πηλίκο επιφάνειας/όγκου των νανοεγκλεισμάτων έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής και την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας και της θερμικής σταθερότητας (δύο από τα βασικά μειονεκτήματα των πολυμερικών υλικών, όπως αναφέρονται παρακάτω). Επίσης, συνδυασμός του υψηλού αξονικού λόγου αυτών των εγκλεισμάτων με τις εξαιρετικές

ηλεκτρικές τους ιδιότητες εγγυάται την παρασκευή νανοσύνθετων με πολύ χαμηλά κατώφλια διαφυγής. Η βελτίωση στις μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες της μήτρας που επιφέρουν τα εγκλείσματα τάξεως νανομέτρων, τα έχουν τοποθετήσει στο επίκεντρο πολλών ερευνών επιστημονικού και βιομηχανικού χαρακτήρα.

1.3 Είδη νανοεγκλεισμάτων και ιδιότητες που βελτιώνουν

Η προσθήκη των νανοεγκλεισμάτων γίνεται με τη μορφή νανοσφαιριδίων, νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes), νανοράβδων, φυλλόμορφων οργανοπηλών μοντμοριλλονίτη (MMT), νανοϊνών άνθρακα (carbon nano fibers) και συνεχώς οι μορφές υπό τις οποίες προστίθενται τα εγκλείσματα αυξάνονται. Για τους πηλούς είναι γνωστό ότι βελτιώνουν την αντοχή σε πύρο, τις ιδιότητες του πλέγματος, τη σκληρότητα στα φιλμ και τις μηχανικές ιδιότητες (παραδείγματος χάρη το μέτρο ελαστικότητας). Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι αγωγία πρόσθετα, τα οποία είναι θερμικώς σταθερά όταν προστεθούν μέσα σε μηχανικές ρητίνες για ηλεκτρονικές και ιατρικές εφαρμογές και επίσης καθιστούν ακόμα και ένα μονωτικό υλικό, αγωγίμο. Έχει διαπιστωθεί επίσης [2], ότι η επίδραση των εγκλεισμάτων, μεγαλώνει το εύρος της υαλώδους μετάπτωσης, όπως επίσης και αυξάνει την τιμή της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάπτωσης.

1.3.1 Διασπορά νανοεγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα

Η προσθήκη νανοεγκλεισμάτων σε μία μήτρα μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού της. Η φύση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς καθώς και οι συνθήκες παρασκευής αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για τις τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Έχει διαπιστωθεί ότι η διασπορά νανοσωματιδίων σε ποσότητες πολύ μικρότερες από αυτές σε συμβατικά νανοσύνθετα υλικά μπορεί να οδηγήσει σε ταυτόχρονη αύξηση τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και της ανθεκτικότητας, αντίθετα με το τι συμβαίνει σε ενίσχυση με σωματίδια διαστάσεων $> 1 \mu\text{m}$. Η διασπορά νανοσωματιδίων σε ένα πολυμερές επηρεάζει μία πολύ σημαντική ιδιότητα των πολυμερών, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ο έλεγχος της T_g μέσω της ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων στο πολυμερές μπορεί να οδηγήσει στη διεύρυνση της θερμοκρασιακής περιοχής χρήσης του πολυμερούς [2]. Εκτός από τις μακροσκοπικές θερμομηχανικές, οπτικές, ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων επηρεάζει και την επεξεργασιμότητα του πολυμερούς, δηλαδή τη συμπεριφορά του στη διαδικασία μορφοποίησης, από την κατάσταση τήγματος μέχρι την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα έχει διαπιστωθεί η μείωση του ιξώδους τηγμάτων πολυστυρενίου μεγάλου μοριακού βάρους με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων. Αυτό αποδίδεται στην εκλεκτική προσρόφηση αλυσίδων μεγάλου μοριακού βάρους στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Η ποιότητα της διασποράς των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα, αποτελεί κομβικό σημείο για τις ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού. Τα νανοσωματίδια έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα, ιδιαίτερα όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και της πολυμερικής μήτρας δεν ευνοούνται [2]. Για το λόγο αυτό, πολλά υλικά χαρακτηρίζονται νανοσύνθετα, ενώ στην πραγματικότητα περιέχουν μεγάλα συσσωματώματα νανοσωματιδίων που συμπεριφέρονται ως εγκλείσματα διαστάσεων της τάξης μικρομέτρου. Η κατάσταση της διασποράς εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον τρόπο παρασκευής του υλικού. Για την επίτευξη μιας ομοιογενούς διασποράς και την αποφυγή ή την ελαχιστοποίηση των φαινομένων συσσωμάτωσης, τροποποιείται η επιφάνεια των νανοσωματιδίων, ώστε να καταστούν φιλικά προς την πολυμερική μήτρα. Σε περίπτωση ανισότροπων σωματιδίων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, το θέμα της διασποράς γίνεται περισσότερο περίπλοκο, επειδή μπορεί να οδηγήσει στην εμφάνιση ανισότροπων φάσεων και ανισοτροπία στη μακροσκοπική συμπεριφορά. Η διασπορά των

νανοσωματιδίων στο πολυμερές γίνεται είτε σε μορφή τήγματος, είτε σε μορφή διαλύματος.

1.4 Μέθοδοι παρασκευής πολυμερών/νανοσύνθετων υλικών

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών, είναι ο πολυμερισμός επί τόπου (in situ polymerization), η ανάμιξη διαλύματος (solution blending), η ανάμιξη τήγματος (melt compounding).

Η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων στην εκάστοτε μήτρα δεν είναι πάντα επιτυχημένη κι αυτό οφείλεται στην κακή διασπορά τους σε αυτήν. Ως εκ τούτου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων προκειμένου να επιτευχθεί καλή διασπορά, όπως οι εξής [3]:

- **Μέσω διαλύματος:**
Με χρήση διαλύτη, που είναι και διαλύτης του πολυμερούς, διασπείρονται τα εγκλείσματα. Αφού το έγκλεισμα μπει στις πολυμερικές αλυσίδες εξατμίζουμε το διαλύτη και έχουμε ως αποτέλεσμα το νανοσύνθετο.
- **Ανάμιξη τήγματος:**
Το έγκλεισμα αναμειγνύεται με το πολυμερές σε θερμοκρασία όπου το πολυμερές είναι μαλακό. Σε αυτή την περίπτωση αποφεύγεται η χρήση διαλύτη.
- **Πολυμερισμός επί τόπου (in situ):**
Το μονομερές αναμειγνύεται με το έγκλεισμα προστίθεται ο κατάλληλος καταλύτης οπότε αρχίζει η διαδικασία πολυμερισμού.

1.5 Νανοσωλήνες άνθρακα

Πρόκειται για αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα (allotropes of carbon) με κυλινδρική δομή κλίμακας νανομέτρων. Έχουν κατασκευαστεί με αναλογία μήκους προς διάμετρο μέχρι και 132.000.000 : 1, αναλογία σημαντικά μεγαλύτερη από κάθε άλλο υλικό. Αυτά τα κυλινδρικά ανθρακικά μόρια έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες, που έχουν εφαρμογή σε τομείς της νανοτεχνολογίας, των ηλεκτρονικών, της οπτικής και άλλων πεδίων της επιστήμης των υλικών [1]. Ειδικότερα, λόγω της εξαιρετικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας και λόγω των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι νανοσωλήνες άνθρακα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές εφαρμογές ως προσθετικά στοιχεία (additives) σε πολλά δομικά υλικά.

Η επιστήμη της εφαρμοσμένης κβαντικής χημείας και πιο ειδικά το πεδίο των υβριδικών τροχιακών, περιγράφει με το βέλτιστο τρόπο τον υβριδισμό στους νανοσωλήνες άνθρακα. Όπως και στο γραφίτη, ο υβριδισμός που παρουσιάζεται στα τροχιακά των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν είναι sp^2 .

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, ανήκουν στην οικογένεια των φουλερίνων (fullerene) [4]. Οι φουλερίνες είναι μοριακές μορφές του άνθρακα, για την ακρίβεια μοριακοί κρύσταλλοι, τις πλεγματικές θέσεις των οποίων δεν καταλαμβάνουν άτομα, αλλά τρισδιάστατα σφαιρικά και κούφια μόρια που σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα. Κάθε άτομο του άνθρακα συνδέεται με άλλα τρία άτομα άνθρακα μέσω ομοιοπολικών δεσμών, ώστε να σχηματίζονται κανονικά πολύγωνα στην επιφάνεια μίας σφαίρας. Η πλέον γνωστή φουλερίνα ανακαλύφθηκε το 1985 και είναι γνωστή με το σύμβολο C_{60} . Έχει σφαιρικό μόριο, το οποίο συνίσταται από εξήντα άτομα άνθρακα και περιέχει είκοσι κανονικά εξάγωνα και δώδεκα κανονικά πεντάγωνα, τα οποία είναι διατεταγμένα με τέτοιο τρόπο, ώστε να τα πεντάγωνα να μην έχουν κοινή πλευρά. Η συνοχή του

κρυστάλλου επιτυγχάνεται μέσω δεσμών Van Der Waals, μεταξύ των μορίων C_{60} . Έχουν ανακαλυφθεί και άλλες φουλερίνες, όπως η C_{70} .

Το όνομα των νανοσωλήνων, προέρχεται από τη μακριά και κοίλη δομή τους, με τα τοιχώματα τους να σχηματίζονται από περιτυλιγμένα φύλλα άνθρακα, που συνιστούν το γραφένιο. (graphene) Αυτά τα επίπεδα φύλλα, [2] τυλίγονται στο χώρο υπό συγκεκριμένες και διακριτές γωνίες και ο συνδυασμός της γωνίας κύλισης με τη διάμετρο καθορίζει και τις ιδιότητες των νανοσωλήνων.

Βασική κατηγοριοποίηση τους είναι αυτή που τους διαχωρίζει σε νανοσωλήνες ενός τοιχώματος (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNTs) και πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs).

1.5.1 Νανοσωλήνες ενός τοιχώματος

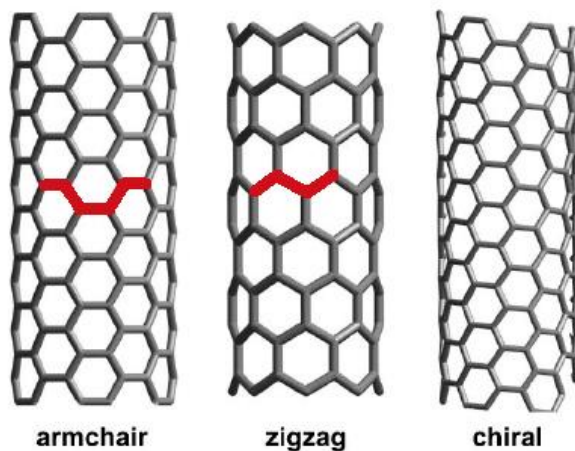
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος, έχουν διάμετρο κοντά στο ένα nm και το μήκος του κυλίνδρου είναι πολλά εκατομμύρια φορές μεγαλύτερο, μιας και αρχικά αναφέρθηκε ότι η αναλογία μήκους προς διάμετρο είναι $132.000.000 : 1$. Η δομή ενός SWCNT μπορεί να γίνει αντιληπτή εάν θεωρήσουμε τα επίπεδα φύλλα γραφενίου περιτυλιγμένα σε έναν ενιαίο κύλινδρο [5]. Ο τρόπος με τον οποίο περιτυλίγεται το φύλλο γραφενίου, περιγράφεται με ένα διάνυσμα, πάνω στο γραφικό πλέγμα, με διεύθυνση όμοια με αυτή της περιτύλιξης. Έτσι ορίζεται το χειραϊκό διάνυσμα (chiral vector) δίπλωσης που περιγράφει την περιτύλιξη του φύλλου του γραφενίου για να σχηματιστεί ο νανοσωλήνας:

$$C_h = na_1 + ma_2 = (m, n)$$

Οι συντεταγμένες αυτού του διανύσματος είναι το άθροισμα του γραμμικού συνδυασμού των διανυσμάτων a_1 και a_2 , που είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφενίου (βλ σχήμα 1.1). Ως χειραϊκή γωνία (chiral angle) ορίζεται η γωνία τύλιξης των φύλλων του γραφενίου και ισχύει:

$$\cos\theta = \frac{C_h a_1}{|C_h||a_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

Η μέγιστη τιμή της χειραϊκής γωνίας είναι 30° και η ελάχιστη 0° . Για γωνίες $0^\circ < \theta < 30^\circ$ οι νανοσωλήνες που προκύπτουν ονομάζονται χειραϊκοί (chiral). Για χειραϊκή γωνία $\theta=0^\circ$ ή αλλιώς για $m=0$, οι νανοσωλήνες είναι της μορφής «zigzag». Για χειραϊκή γωνία $\theta=30^\circ$ ή αλλιώς για $n=m$, οι νανοσωλήνες είναι της μορφής «armchair»



Σχήμα 1.1: Οι τρεις δυνατές μορφές που μπορούν να λάβουν οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, ανάλογα με τη μεταβολή της χειραϊκής γωνίας. (αριστερά δομή «armchair», στο κέντρο δομή «zigzag», δεξιά χειραϊκή δομή)

Η διάμετρος (d) του ιδανικού νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να υπολογιστεί γνωρίζοντας τους δείκτες n, m , από τη σχέση:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

και το μήκος της περιφέρειας του σωλήνα (L) υπολογίζεται από τη σχέση:

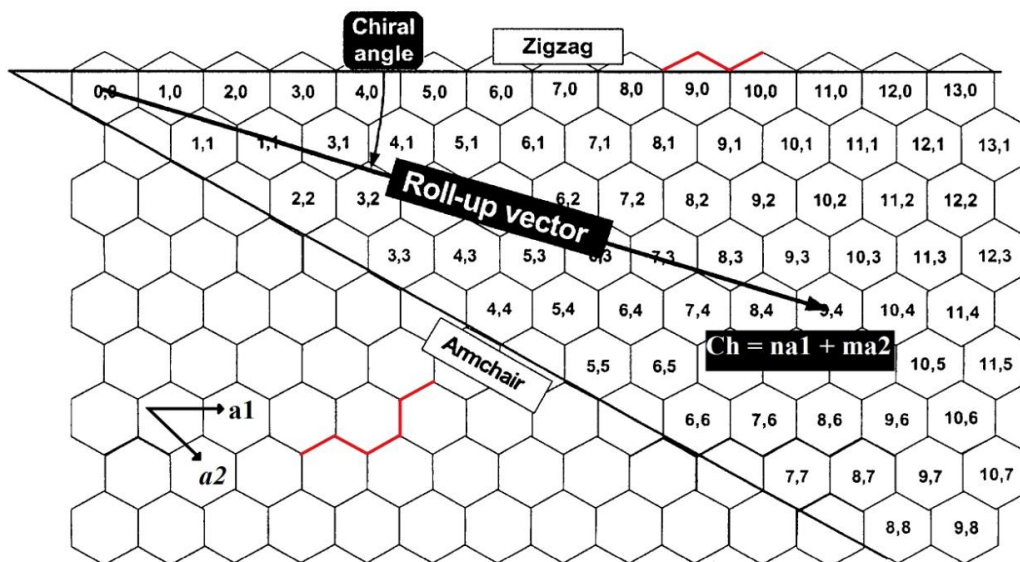
$$L = \pi d$$

όπου $a = 0.246\text{nm}$ (σταθερά)

1.5.1.1 Ηλεκτρική συμπεριφορά των SWCNT

Οι SWCNTs είναι μια σημαντική κατηγορία νανοσωλήνων επειδή οι περισσότερες από τις ιδιότητες τους μεταβάλλονται αισθητά με αλλαγή στους δείκτες n,m. Πιο συγκεκριμένα, το ενεργειακό τους διάκενο μπορεί να ποικίλει από 0 έως και 2eV και η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα να παρουσιάζει είτε μεταλλική είτε ημιαγωγική συμπεριφορά [5]

Σύμφωνα με προσομοιώσεις που έχουν λάβει χώρα για ένα δοσμένο ζεύγος (n,m), εάν $n=m$ («armchair» μορφή), τότε ο νανοσωλήνας είναι αγωγίμος (έχει μεταλλικό χαρακτήρα). Εάν η διαφορά n-m είναι πολλαπλάσιο του 3 τότε ο σωλήνας είναι ένας ημιαγωγός χαμηλής ισχύος μιας και παρουσιάζει πολύ μικρό ενεργειακό διάκενο. Τα εναπομείναντα ζεύγη με διαφορά n-m, είναι ημιαγωγοί. Παραδείγματος χάρη, στο σχήμα 1.2, για τα ζεύγη (1,1), (2,2), (3,3) κ.ο.κ, η συμπεριφορά του νανοσωλήνα είναι μεταλλική. Αντίστοιχα για τα ζεύγη (6,4) και (9,1) η συμπεριφορά του νανοσωλήνα είναι ημιαγωγική. Ωστόσο, εξαιτίας της ύπαρξης φαινομένων καμπυλότητας, λόγω της πολύ μικρής διαμέτρου των νανοσωλήνων, ο παραπάνω κανόνας διέπεται από εξαιρέσεις. Έτσι ενώ για το ζεύγος (5,0) είναι θεωρητικά αναμενόμενη ημιαγωγική συμπεριφορά, οι υπολογισμοί απεφάνθησαν μεταλλική συμπεριφορά. Εφαρμογές στις οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι στη μικροηλεκτρονική, με διάμετρο της τάξης ενός νανομέτρου, ως αγωγοί (τρανζίστορ FET).



Σχήμα 1.2: Το διάνυσμα C_h (Roll-up vector) ονομάζεται χειραϊκό διάνυσμα διπλώσης και περιγράφει την περιτύλιξη του επιπέδου φύλλου του γραφενίου για να σχηματιστεί ο νανοσωλήνας ενός τοιχώματος (SWCNTs). Οι συντεταγμένες αυτού του διανύσματος είναι ο γραμμικός συνδυασμός των διανυσμάτων a_1 και a_2 , που είναι τα θεμελιώδη διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος του γραφενίου. Για $m=0$ ($\theta=0^\circ$), προκύπτει η μορφή «zigzag», ενώ για $n=m$ ($\theta=30^\circ$), προκύπτει η μορφή «armchair».

1.5.2 Νανοσωλήνες πολλαπλών τοιχωμάτων- Russian Doll Model- Parchment model

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, αποτελούνται από πολλαπλά περιτυλιγμένα στρώματα γραφενίου. Αυτά τα περιτυλιγμένα στρώματα είναι επί της ουσίας ομόκεντροι κύλινδροι. Υπάρχουν δύο μοντέλα που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις δομές αυτών των νανοσωλήνων. Σύμφωνα με το «Russian Doll» μοντέλο, φύλλα γραφενίου έχουν τακτοποιηθεί σε ομόκεντρους κυλίνδρους. Παραδείγματος χάρι, ένας (0,8) SWCNT μέσα σε έναν μεγαλύτερο (0,17) νανοσωλήνα άνθρακα. Σύμφωνα με το «Parchment» μοντέλο, ένα φύλλο γραφενίου έχει περιτυλιχτεί γύρω από τον εαυτό του, θυμίζοντας σαν δομή αυτή μιας περγαμηνής. Η ενδιάμεση απόσταση μεταξύ των πολλαπλών τοιχωμάτων προσεγγίζει σε τιμή αυτή που έχουν τα φύλλα γραφενίου μεταξύ τους στο γραφίτη και είναι περίπου ίση με 3,4 Å. Το Russian Doll μοντέλο, [5] παρατηρείται πιο συχνά.

1.6 Υλικά μήτρας- Μονοφασική και πολυφασική μήτρα- Εισαγωγή φθορίων

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για τη μήτρα είναι κεραμικά και πολυμερή. Η μήτρα μπορεί να είναι μονοφασική ή πολυφασική. Μονοφασική μήτρα ορίζεται ως η μήτρα της οποίας η σύσταση χαρακτηρίζεται από ένα υλικό. Πολυφασική μήτρα ορίζεται ως η μήτρα το περιεχόμενο της οποίας συνίσταται από περισσότερες από μία φάσεις.

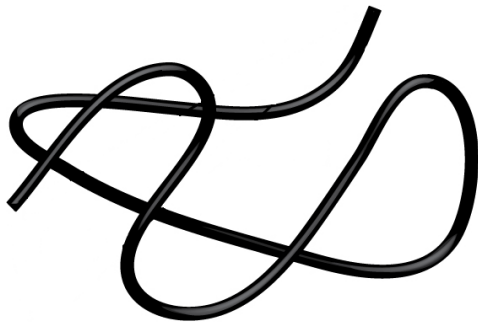
Τα φθοριωμένα υλικά παρουσιάζουν γενικά μικρή διηλεκτρική σταθερά, καθώς το φθόριο, δεσμεύει το ηλεκτρικό φορτίο, λόγω της μεγάλης του ηλεκτραρνητικότητας και καθιστά το υλικό στο οποίο εισάγονται, λιγότερο πολώσιμο [4,6].

1.7 Πολυμερή

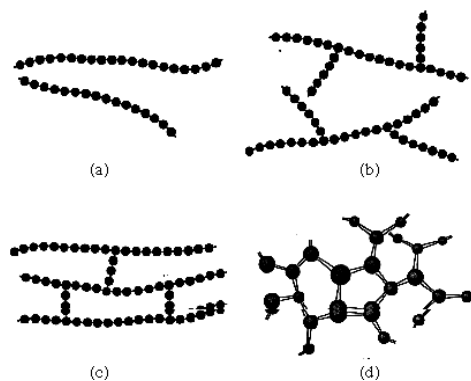
Οργανικά πολυμερή (organic polymers) είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές ανερχόμενες τεχνολογίες. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα των εφαρμογών, όπως στην ιατρική και στην επικοινωνία. Η επιστήμη των υλικών (materials science), μελετά τη δομή και τις ιδιότητες των υλικών, μεταξύ αυτών και των πολυμερών, προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι σχέσεις μεταξύ της διαδικασίας παρασκευής και των τελικών φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων. Τα πολυμερή παρουσιάζουν πλεονεκτήματα έναντι των άλλων υλικών, όπως κεραμικά και μέταλλα, διότι έχουν χαμηλό κόστος επεξεργασίας, χαμηλό βάρος και ιδιότητες, όπως διαφάνεια, σκληρότητα, αντοχή σε εφελκυσμό και μέτρο ελαστικότητας. Τα σημαντικότερα μειονεκτήματα τους είναι η μικρή τους θερμική αγωγιμότητα, ο μεγάλος συντελεστής θερμικής διαστολής, η μη σταθερότητα τους σε υψηλές θερμοκρασίες και η μικρή ανθεκτικότητα τους στην επίδραση του χρόνου και του περιβάλλοντος.

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια (macromolecules) που σχηματίζονται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες (structure units). Τέτοιες δομικές μονάδες είναι μικρά μόρια ή μονομερή (monomers), που κατανέμονται κατά μήκος μίας πολυμερικής αλυσίδας (chain) [3]. Στην πραγματικότητα, κατά μήκος της αλυσίδας υπάρχουν και trans και gauche διαμορφώσεις, οπότε η συνολική διαμόρφωση του μακρομορίου είναι ένα είδος συμπαγούς τυχαίου σπειρώματος (polymer radius of gyration) (βλ. σχήμα 1.3). Η διαδικασία κατά την οποία τα μονομερή αντιδρούν σε μία χημική αντίδραση ώστε να σχηματίσουν είτε πολυμερικές αλυσίδες, είτε τρισδιάστατα πολυμερικά δίκτυα (Interpenetrating polymer network) ονομάζεται πολυμερισμός. Η επανάληψη των μονομερών μονάδων μπορεί να είναι σε μορφή γραμμική (linear), σε μορφή διακλάδωσης (branched), σταυροδεσμών (cross linked) ή σε διασυνδεδεμένη μορφή τέτοια ώστε να σχηματίζεται ένα πολυμερικό δίκτυο τριών διαστάσεων. (interconnected to form three dimensional network) (βλ. σχήμα 1.4). Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι ομοιοπολικοί, ενώ οι δεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, είναι Van Der Waals και δεσμοί υδρογόνου. Εάν τα πολυμερή αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων,

λέγονται ομοπολυμερή (homopolymers) και εάν αποτελούνται από δύο είδη δομικών μονάδων, συμπολυμερή (copolymers). Εν γένει, όταν τα πολυμερή, συνίσταντο από παραπάνω από ένα είδος δομικών μονάδων, λέγονται ετεροπολυμερή (heteropolymers).

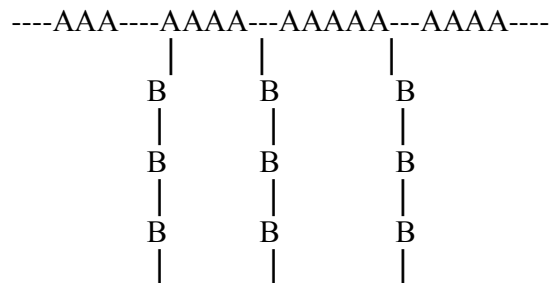


Σχήμα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση του τυχαίου σπειρώματος των μακρομορίων



Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση (α) γραμμικής (β) διακλαδωμένης (γ) σταυροδεμένης (δ) τρισδιάστατης δικτυωτής δομής μορίων

Τα συμπολυμερή χωρίζονται σε τυχαία συμπολυμερή (random) ή στατιστικά (statistical) συμπολυμερή όταν η επανάληψη των δομικών μονάδων A και B είναι τυχαία, εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating) όταν οι δομικές μονάδες A και B εναλλάσσονται διαδοχικά, στα κατά συστάδες συμπολυμερή (block) όταν αποτελούνται από 2,3 ή και περισσότερες συστάδες δομικών μονάδων : ---AAAABBBBAAAA--- και στα εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft) όταν η κύρια αλυσίδα αποτελείται από τη μία δομική μονάδα και οι κλάδοι από την άλλη δομική μονάδα:



Οι τρεις βασικές κατηγορίες πολυμερών είναι τα θερμοπλαστικά (thermoplastics), τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosets) και τα ελαστικά (rubbers, elastomers) [3]. Τα θερμοπλαστικά κατατάσσονται στα πιο κοινά πολυμερή και συνήθως αναφέρονται ως πλαστικά (plastics). Πρόκειται για γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερικά υλικά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν με ασθενείς δεσμούς. Τα θερμοπλαστικά γίνονται μαλακότερα όταν θερμαίνονται (και κατά περίπτωση υγροποιούνται) και μεταβαίνουν σε άκαμπτη φάση όπου και σκληρύνονται, όταν ψύχονται. -διαδικασίες που είναι πλήρως αντιστρεπτές. Τα υλικά αυτά συνήθως μπορούν να κατεργαστούν με παράλληλη εφαρμογή θερμότητας και πίεσης. Σε μοριακό επίπεδο, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία οι δευτερογενείς διαμοριακές δυνάμεις μειώνονται (λόγω αυξημένης διαμοριακής κίνησης), έτσι ώστε η σχετική κίνηση μεταξύ γειτονικών αλυσίδων να μειώνεται όταν εφαρμόζεται μία τάση. Μη αντιστρεπτή υποβάθμιση συμβαίνει όταν η θερμοκρασία ενός τμήματος αυξηθεί σε τέτοιο βαθμό ώστε οι μοριακές κινήσεις να είναι αρκετά βίαιες και να σπάσουν οι πρωτεύοντες ομοιοπολικοί δεσμοί. Επιπλέον, τα θερμοπλαστικά είναι σχετικώς μαλακά

και όλκιμα. Τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή, καθώς και εκείνα που έχουν διακλαδωμένες δομές, με ευέλικτες αλυσίδες είναι θερμοπλαστικά. Πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ελαστικά και ευλύγιστα.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή γίνονται μόνιμα σκληρά όταν εφαρμόζεται σε αυτά μία τάση και δεν μαλακώνουν εάν επακολουθήσει θέρμανση. Κατά την αρχική θερμική επεξεργασία δημιουργούνται ομοιοπολικοί δεσμοί διασταυρώσεων μεταξύ γειτονικών μοριακών αλυσίδων. Αυτοί οι δεσμοί προσδένουν τις αλυσίδες μεταξύ τους ώστε να αντιστέκονται στις δονητικές και περιστροφικές κινήσεις των αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η δημιουργία διασταυρώσεων πραγματοποιείται συνήθως σε μεγάλη έκταση, ώστε να διασταυρώνεται το δέκα έως 50% των ομάδων μονομερών. Μόνο η θέρμανση σε εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες θα προκαλέσει καταπόνηση αυτών των δεσμών διασταυρώσεων (σταυροδεσμών) και υποβάθμιση του πολυμερούς. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι γενικώς σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο εύθραυστα από τα θερμοπλαστικά και έχουν καλύτερη σταθερότητα στις διαστάσεις τους. Τα περισσότερα διασταυρωμένα και δικτυωμένα πολυμερή στα οποία περιλαμβάνεται το βουλκανισμένο καουτσούκ, τα εποξειδικά, τα φαινολικά και κάποιες πολυεστερικές ρητίνες είναι θερμοσκληρυνόμενα.

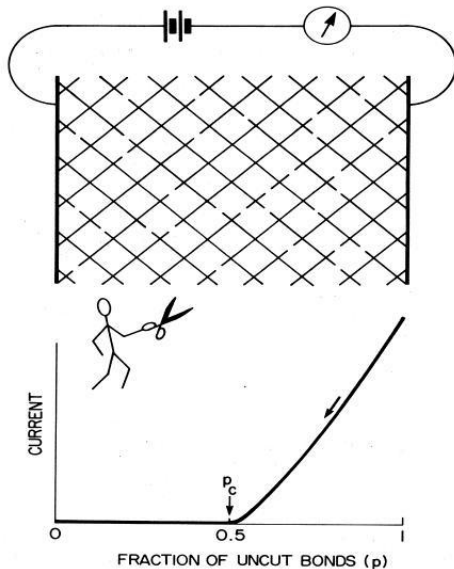
Για να είναι ένα πολυμερές ελαστομερικό δεν πρέπει να κρυσταλλώνεται εύκολα. Τα ελαστομερικά υλικά είναι άμορφα με μοριακές αλυσίδες που φυσικά συστρέφονται και είναι έκκεντρες απουσία τάσης. Οι περιστροφές των δεσμών των αλυσίδων πρέπει να είναι σχετικά ελεύθερες ώστε οι περιελιγμένες αλυσίδες να ανταποκρίνονται άμεσα σε μια εφαρμοζόμενη τάση. Για να επιδεικνύουν τα ελαστομερή σχετικά μεγάλες ελαστικές παραμορφώσεις η έναρξη της πλαστικής παραμόρφωσης πρέπει να εμφανίζεται με καθυστέρηση. Ο περιορισμός της κίνησης μιας αλυσίδας σε σχέση με τη διπλανή της μέσω δεσμών διασταύρωσης επιτυγχάνει αυτόν τον σκοπό. Οι διασταυρώσεις λειτουργούν ως σημεία αγκίστρωσης μεταξύ των αλυσίδων και αποτρέπουν την ολίσθησή τους. Η δημιουργία διασταυρώσεων σε πολλά ελαστομερή πραγματοποιείται με μία επεξεργασία που ονομάζεται βουλκανισμός. Τελικά, το ελαστομερές πρέπει να είναι πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία επικρατεί η ελαστόμορφη συμπεριφορά είναι η T_g , η οποία είναι μεταξύ -50 και -90°C για τα περισσότερα ελαστομερή. Σε θερμοκρασίες, χαμηλότερες της T_g ένα ελαστομερές γίνεται ψαθυρό. Η κινητήρια δύναμη της ελαστικής παραμόρφωσης είναι μία θερμοδυναμική παράμετρος που ονομάζεται εντροπία και η οποία είναι το μέτρο της αταξίας μέσα σε ένα σύστημα. Η εντροπία αυξάνεται με την αύξηση της αταξίας. Καθώς ένα ελαστομερές υφίσταται τάση και οι αλυσίδες τακτοποιούνται και γίνονται πιο ευθύγραμμες το σύστημα γίνεται πιο τακτικό. Από αυτήν την κατάσταση η εντροπία αυξάνεται εάν οι αλυσίδες επιστρέψουν στο αρχικό τους έκκεντρο και περιελιγμένο περίγραμμα. Προκύπτουν δυο ενδιαφέροντα φαινόμενα, από το εντροπικό αυτό φαινόμενο. Πρώτο, όταν ένα ελαστομερές ελκύεται, υφίσταται αύξηση της θερμοκρασίας του και δεύτερο το μέτρο ελαστικότητας του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, συμπεριφορά αντίθετη από αυτή που διαπιστώνεται σε άλλα υλικά.

Επίσης, άλλη μία διάκριση των πολυμερών είναι αυτή σε μονοφασικά (singlephase polymers) και πολυφασικά (multiphase polymers). Στα μονοφασικά πολυμερή, δεν υπάρχει διακριτή δομή δεύτερης φάσης, ούτε παρουσιάζεται κάποια αλλαγή στη χημική σύσταση. Έτσι, τα ομοπολυμερή και τα τυχαία συμπολυμερή είναι μονοφασικά, ακόμα και εάν είναι ημικρυσταλλικά, που παρουσιάζουν και άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Επίσης, μίγματα πολυμερών τα οποία έχουν αναμειχθεί καλά, μπορούν να παράγουν μονοφασικό υλικό. Παραδείγματα μονοφασικών θερμοπλαστικών είναι το PE, PA, POM, PS, (που είναι κρυσταλλικά) και το poly(vinyl acetate) και το PMMA (που είναι άμορφα). Παραδείγματα μονοφασικών θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι οι φαινόλες και οι ακόρεστοι πολυεστέρες [7].

1.8 Εφαρμοζόμενα μοντέλα/θεωρίες σε αγώγιμα νανοσύνθετα υλικά

18.1 Θεωρία διαφυγής

Ο πιο απλός τρόπος για να γίνει κατανοητή η θεωρία διαφυγής και τι είδους φαινόμενα αυτή περιγράφει, είναι μέσω ενός απλοϊκού παραδείγματος. Στο σχήμα 1.5 απεικονίζεται ένα τετραγωνικό πλέγμα [1]. Κάθε θέση (site) του πλέγματος, συνδέεται με τις πλησιέστερες γειτονικές θέσεις με ένα αγώγιμο σύρμα, ή αλλιώς δεσμό (bond), σχηματίζοντας κατά αυτόν τον τρόπο το εικονιζόμενο δίκτυο συρμάτων. Το όλο δίκτυο συνδέεται με μία πηγή συνεχούς τάσης και το ρεύμα που διαρρέει το κύκλωμα καταγράφεται από ένα αμπερόμετρο. Ας υποθέσουμε ότι αρχίζουμε να αποκόπτουμε σταδιακά με τυχαίο τρόπο τους δεσμούς του δικτύου. Μια τέτοια ενέργεια θα προκαλέσει τη σταδιακή μείωση του ρεύματος που καταγράφεται από το αμπερόμετρο, καθώς όλο και λιγότερες θα είναι οι διαδρομές που θα κλείνουν από τη μία στην άλλη άκρη το κύκλωμα. Μάλιστα από ένα κρίσιμο αριθμό κομμένων δεσμών και μετά, το κύκλωμα θα πάψει να διαρρέεται από ρεύμα, καθώς πλέον δε θα υπάρχει ούτε μια αγώγιμη διαδρομή μεταξύ των δύο παράλληλων πλακών.

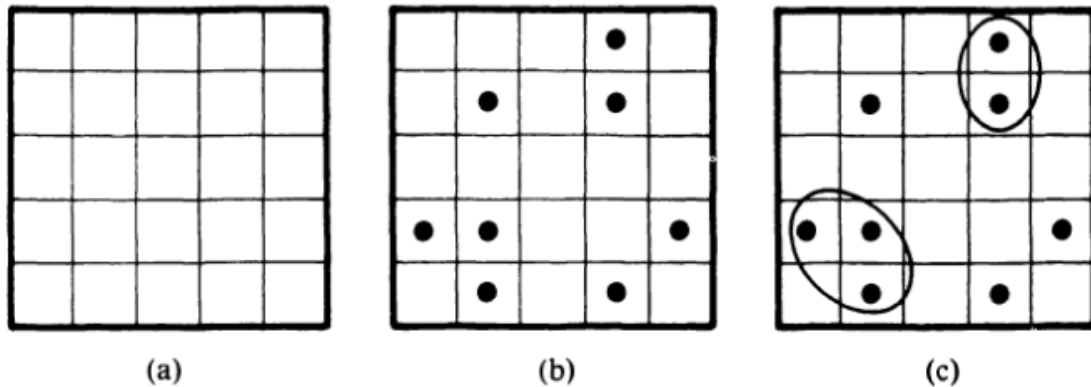


Σχήμα 1.5: Τετραγωνικό πλέγμα με τυχαία αποκομμένους δεσμούς σαν ένα παράδειγμα θεωρίας διαφυγής

Τέτοιου είδους φαινόμενα, όπου παρατηρείται μια απότομη μεταβολή φάσης πραγματεύεται η θεωρία διαφυγής (percolation theory). Η χρησιμότητα της στη μελέτη και ερμηνεία φαινομένων με αντίστοιχα χαρακτηριστικά (απότομη μεταβολή μιας ιδιότητας από μία κρίσιμη τιμή και μετά) εκτείνεται σε όλο το φάσμα των φυσικών επιστημών.

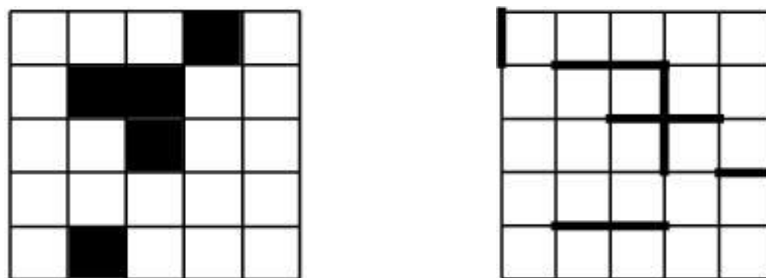
Για να προχωρήσουμε στην περιγραφή της θεωρίας διαφυγής είναι απαραίτητο πρώτα να εισαχθούν κάποιες βασικές έννοιες. Ας θεωρήσουμε λοιπόν ένα σύνολο άπειρων σημείων ($S = \{s_1, s_2, \dots\}$) στον ευκλείδειο χώρο διάστασης d , τα οποία στο εξής θα αναφέρονται ως θέσεις, ενώ το σύνολο, δίκτυο. Η ευθεία που συνδέει δύο γειτονικές θέσεις s_i και s_j ονομάζεται δεσμός (bond), $b(s_i, s_j)$ με τους $b(s_i, s_j)$ και $b(s_j, s_k)$ να καλούνται διαδοχικοί δεσμοί. Επίσης, ως κανονικά δίκτυα, ορίζονται αυτά που προκύπτουν από την επανάληψη μιας δομικής μονάδας. Συνδεκτικότητα είναι το πλήθος των πλησιέστερων γειτονικών θέσεων της κάθε θέσης. Το κάθε σημείο (site) του πλέγματος μπορεί να είναι

κατειλημμένο με πιθανότητα p και μη κατειλημμένο με πιθανότητα $1-p$. Η πιθανότητα p ένα σημείο να είναι κατειλημμένο είναι ανεξάρτητη από αυτή των γειτόνων του.



Σχήμα 1.6: Κάθε σημείο (site) του πλέγματος μπορεί να είναι κατειλημμένο με πιθανότητα p (αντιστοιχεί σε μία τιμή 0) και μη κατειλημμένο με πιθανότητα $1-p$ (αντιστοιχεί σε μια τιμή 1). Η πιθανότητα p ένα σημείο να είναι κατειλημμένο είναι ανεξάρτητη από αυτή των γειτόνων του.

Η κατάσταση κάθε θέσης μπορεί να περιγραφεί από έναν αριθμό, ο οποίος παίρνει την τιμή 0 ή 1, ανάλογα με το εάν η θέση είναι κατειλημμένη ή μη. Η διαφυγή προσομοιώνεται με την εμφάνιση ενός άπειρου συσσωματώματος (cluster), που είναι υποσύνολο του S και αποτελεί συστάδα θέσεων που όλα τα στοιχεία βρίσκονται στην ίδια κατάσταση, ή 0 ή 1, και το καθένα από αυτά συνδέεται με τα υπόλοιπα μέσω διαδοχικών δεσμών χωρίς να παρεμβάλλονται θέσεις με διαφορετική κατάσταση. Συσσωμάτωμα με στοιχεία που βρίσκονται στην κατάσταση 0, τα ορίζουμε ως $C_S(0)$ (σχήμα 1.6, κυκλωμένα κουτιά στο (c)), ενώ συσσωμάτωμα με στοιχεία που βρίσκονται στην κατάσταση 1, τα ορίζουμε ως $C_S(1)$. Για συστάδες $C_S(0)$, με πεπερασμένο αριθμό μελών, έχω μικρή τιμή για το p . Η τιμή p_{cs} πάνω από την οποία σχηματίζεται μία συστάδα $C_S(0)$, με άπειρο αριθμό μελών ονομάζεται κατώφλι διαφυγής ή διαγωγιμότητας θέσης (site percolation threshold, p_{cs}) και εξαρτάται από τη διαστατικότητα του συστήματος και τη συνδετικότητα των θέσεων. Ακριβώς ανάλογα ορίζεται και το κατώφλι διαφυγής ή διαγωγιμότητας δεσμού (bond percolation threshold, p_{cb}). Ισχύει ότι $p_{cs} < p_{cb}$.



Σχήμα 1.7: Αριστερά: συστάδα $C_S(0)$, με πεπερασμένο αριθμό μελών τέτοιο ώστε $p < p_{cs}$. Δεξιά: Αριθμός ευθειών που συνδέουν δύο γειτονικές θέσεις, (αριθμών δεσμών) τέτοιος ώστε $p < p_{cb}$.

Η περιοχή όπου $|p - p_c| \ll 1$ ονομάζεται κρίσιμη περιοχή. Παρουσιάζεται εξάρτηση κάποιων μακροσκοπικών ιδιοτήτων του υλικού, όπως η αγωγιμότητα, του τύπου:

$$\sigma \sim (p - p_c)^t$$

όπου p είναι η κατ' όγκον περιεκτικότητα της αγωγίμης φάσης και p_c η κρίσιμη κατ' όγκον περιεκτικότητα όπου σχηματίζεται η πρώτη αγωγίμη οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό και συνεπώς παρατηρείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγίμη φάση.

1.8.2 Θεωρία αποκλειόμενου όγκου

Ο θεωρητικός υπολογισμός του κατωφλίου διαφυγής σύνθετων υλικών που αποτελούνται από μονωτική μήτρα (συνήθως κάποιο πολυμερές) και από αγωγίμα εγκλείσματα ποικίλων σχημάτων, προσεγγίζεται πολύ καλά βάσει της θεωρίας αποκλειόμενου όγκου [1].

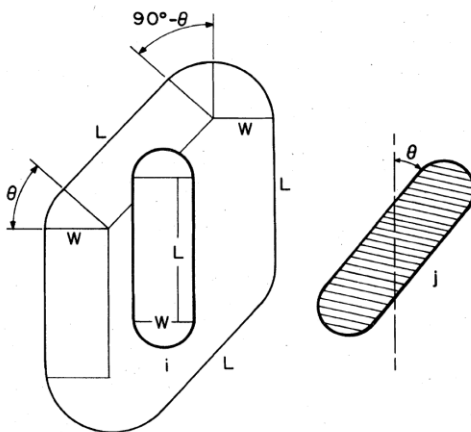
Αποκλειόμενος όγκος είναι εκείνος ο χώρος γύρω από ένα αντικείμενο, μέσα στον οποίο το κέντρο ενός άλλου όμοιου αντικειμένου δεν επιτρέπεται να εισχωρήσει. Στη συνέχεια γίνεται η εφαρμογή της θεωρίας αποκλειόμενου όγκου για την περίπτωση κυλίνδρων μήκους L και διαμέτρου W , οι οποίοι τερματίζονται από δύο ημισφαίρια ακτίνας $W/2$ (σχήμα 1.8). Η γεωμετρία αυτή επιλέχθηκε καθώς μοιάζει αρκετά με αυτή των νανοσωλήνων, όπως περιγράφηκαν σε προηγούμενη ενότητα. Η μέση τιμή του αποκλειόμενου όγκου για τυχαίως προσανατολισμένους κυλίνδρους, δίνεται από την ακόλουθη σχέση

$$\langle V_e \rangle = \frac{4\pi}{3} W^3 + 2\pi W^2 L + \frac{\pi}{2} W L^2$$

Η τιμή του κατωφλίου διαφυγής συνδέεται με τον αποκλειόμενο όγκο μέσω της ακόλουθης έκφρασης:

$$\varphi_c = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle V}{V_e}\right) = 1 - \exp\left(-\frac{\langle V_{ex} \rangle \left[\left(\frac{\pi}{4}\right) W^2 L + \left(\frac{\pi}{6}\right) W^3\right]}{\left[\left(\frac{4\pi}{3}\right) W^3 + 2\pi W^2 L + \left(\frac{\pi}{2}\right) L^2 W\right]}\right)$$

όπου $\langle V_{ex} \rangle$ είναι η μέση τιμή του συνολικού αποκλειόμενου όγκου και V ο όγκος του κυλίνδρου. Με τη βοήθεια προσομοιώσεων μπορούν να εξαχθούν οι τιμές του $\langle V_{ex} \rangle$ για διάφορες γεωμετρικές εγκλείσμάτων. Προκύπτει τελικά ότι το κατώφλι διαφυγής φ_c καθορίζεται από το σχήμα και τις χαρακτηριστικές διαστάσεις των εγκλείσμάτων και ειδικότερα από τον αξονικό λόγο. Ο αξονικός λόγος ορίζεται ως το πηλίκο του μήκους προς τη διάμετρο του εγκλείσματος.



Σχήμα 1.8: Δύο γειτονικοί κύλινδροι μήκους L , διαμέτρου W , που τερματίζονται από δύο ημισφαίρια ακτίνας $W/2$. Η μεταξύ τους γωνία είναι ίση με θ .

Πρέπει να σημειωθεί ότι η θεωρία αποκλειόμενου όγκου, δε λαμβάνει υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των αγώγιμων σωματιδίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι καθοριστικές όσον αναφορά το επίπεδο της διασποράς των εγκλεισμάτων στη μήτρα και ενδέχεται να τροποποιήσουν το κατώφλι διαφυγής.

1.8.3 Μοντέλα θερμοκρασιακής εξάρτησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Η μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας αποτελεί τη συνηθέστερη μέθοδο για τη διερεύνηση του μηχανισμού αγωγιμότητας [1]. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται περιληπτικά, τα πιο διαδεδομένα μοντέλα που περιγράφουν την εξάρτηση της αγωγιμότητας συνεχούς από τη θερμοκρασία. Τέτοιου είδους περιγραφές έχουν βρει εφαρμογές σε αγώγιμα σύνθετα υλικά με την αγώγιμη φάση να είναι είτε κάποιο ενδογενώς αγώγιμο πολυμερές, είτε κάποιο αγώγιμο έγκλεισμα .

Η πιο γενική έκφραση για την αγωγιμότητα συνεχούς σε αγωγούς είναι:

$$\sigma_{dc} = e n \mu$$

όπου n ο αριθμός των φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια) ανά μονάδα όγκου, e το φορτίο του ηλεκτρονίου και μ η ευκινησία των φορέων.

1.8.3.1 Μεταβλητού μεγέθους άλματα (Variable Range Hopping, VRH)-hopping

Το μοντέλο αυτό διατυπώθηκε το 1969 από τους Mott και Davis και αναπτύχθηκε αρχικά για να περιγράψει άμορφους ημιαγωγούς. Σύμφωνα με αυτό τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται μέσω θερμικά διεγερμένων αλμάτων μεταξύ εντοπισμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων οι οποίες βρίσκονται κοντά στην ενέργεια Fermi. Η ύπαρξη αυτών των τυχαία κατανεμημένων καταστάσεων οφείλεται στη δομική αταξία του συστήματος. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας $\sigma(T)$, δίνεται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\sigma = K_0 T^{\frac{1}{2}} \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right]$$

$$K_0 = 0.39 \left[- \left(\frac{N(E_F)}{ak} \right)^{1/2} \right] v_0 e^2$$

$$T_0 = \frac{\lambda \alpha^3}{kN(E_F)}$$

όπου $\gamma = 1/(1+d)$, με d τον αριθμό των διαστάσεων που πραγματοποιείται η μεταπήδηση ενός φορέα φορτίου, T_0 , η χαρακτηριστική θερμοκρασία του Mott (σχετίζεται με το βαθμό εντοπισμού των ηλεκτρονιακών καταστάσεων), $N(E_F)$, η πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια Fermi, λ μια αδιάστατη σταθερά, k η σταθερά Boltzmann, e το φορτίο του ηλεκτρονίου, v_0 η συχνότητα των φωνονίων ($\sim 10^3$ Hz) και α^{-1} το μήκος εντοπισμού των καταστάσεων (τυπικά 1-10 Å, ανάλογα με το σύστημα). Ο υπολογισμός των παραπάνω ποσοτήτων επιτρέπει στη συνέχεια τον προσδιορισμό της μέσης απόστασης αλμάτων (R) και της ενέργειας ενεργοποίησης (W) σύμφωνα με τις σχέσεις:

$$R = \left[\frac{9}{8a\pi N(E_F)kT} \right]^{1/4}$$

$$W = \frac{3}{4\pi N(E_F)R^3}$$

Οι φορείς φορτίου διαδίδονται μέσω αλμάτων πάνω από τις ατέλειες της συζυγικής αλυσίδας. Όταν τα άλματα παρουσιάζονται μόνο κατά μήκος των αλυσίδων, τότε το d , παίρνει την τιμή 1, ενώ στην περίπτωση που οι φορείς μεταπηδούν από τη μία αλυσίδα στην άλλη, το d γίνεται ίσο με 3.

1.8.3.2 Φαινόμενο σήραγγας μέσα από υποκείμενα σε θερμικές διακυμάνσεις φράγματα δυναμικού (FIT)-tunneling

Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε από τον Sheng για να περιγράψει μια ποικιλία υλικών τα οποία χαρακτηρίζονται από δομική αταξία. Κοινή συνισταμένη όλων των συστημάτων είναι ότι τα περισσότερα από τα ηλεκτρόνια που συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα είναι ελεύθερα να κινούνται σε μεγάλες αποστάσεις. Σε τέτοιου είδους συστήματα η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ηλεκτρονική μεταφορά μεταξύ αγωγίων νησίδων, παρά από άλματα φορέων μεταξύ εντοπισμένων καταστάσεων. Σύμφωνα με το μοντέλο FIT, η μεταφορά των φορέων φορτίου μεταξύ αγωγίων νησίδων, οι οποίες χωρίζονται με μονωτικό στρώμα (π.χ. κάποιο πολυμερές) πραγματοποιείται εξαιτίας του φαινομένου σήραγγας, μέσα από φράγμα δυναμικού το οποίο υπόκεινται διακυμάνσεις [1].

Ας υποθέσουμε λοιπόν δύο αγωγίμες νησίδες οι οποίες χωρίζονται από ένα λεπτό μονωτικό στρώμα. Προφανώς επειδή η πιθανότητα για να μεταφερθεί ένα ηλεκτρόνιο, μέσω του φαινομένου σήραγγας, από τη μία νησίδα στην άλλη, είναι πολύ μεγαλύτερη από στα σημεία που η απόσταση είναι ελάχιστη, αναμένεται ότι πρακτικά όλο το φαινόμενο, λαμβάνει χώρα σε αυτήν την πολύ μικρή περιοχή του χώρου. Η απαραίτητη φυσική πίσω από το περιγραφόμενο μοντέλο περιέχεται στην παρατήρηση ότι αφού τα ηλεκτρόνια τείνουν να μεταφερθούν μέσω του φαινομένου σήραγγας, μεταξύ των αγωγίων περιοχών στα σημεία της πλησιέστερης προσέγγισης αυτών, οι περιοχές όπου και πραγματοποιείται η μεταφορά είναι συνήθως πολύ μικρές σε μέγεθος και συνεπώς υπόκεινται σε μεγάλες θερμικά διεγερόμενες διακυμάνσεις τάσης κατά μήκος τους.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας θεωρώντας φραγμούς δυναμικού παραβολικού σχήματος, δίνεται από την έκφραση

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right)$$

όπου T_0 , μπορεί να θεωρηθεί η θερμοκρασία πάνω από την οποία οι επιπτώσεις των διακυμάνσεων δυναμικού γίνονται σημαντικές. Για θερμοκρασίες πολύ μικρότερες της T_0 η παραπάνω σχέση γίνεται θερμοκρασιακά ανεξάρτητη, οπότε και η αγωγιμότητα, δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όσο η θερμοκρασία T τείνει να γίνει ίση με την T_0 , τόσο το ύψος των φραγμών δυναμικού που βλέπουν τα ηλεκτρόνια μειώνεται εξαιτίας των διακυμάνσεων του δυναμικού. Η παράμετρος T_1 μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της απαιτούμενης ενέργειας ώστε το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το μονωτικό κενό που χωρίζει τις αγωγίμες νησίδες.

Προκειμένου να ελεγχθεί ποιό από τα μοντέλα (FIT, VRH) περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζεται στις καμπύλες του λογαρίθμου της αγωγιμότητας ($\log\sigma$) ως συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας επί 1000 ($1000/T$) η ακόλουθη εξίσωση:

$$y = C - 0.43 \left(\frac{C_1 x}{1000 + C_0 x} \right)^s$$

- Η παραπάνω σχέση για $s=1$ (σταθερή τιμή) και C_1, C_0, C μεταβλητές, υποπίπτει στο μοντέλο FIT. Το C_1 ταυτίζεται με την T_1 και το C_0 ταυτίζεται με την T_0 .
- Θέτοντας στη γενική εξίσωση $C_0=0, s=0,5/0,33/0,25$ (σταθερές τιμές) και C, C_1 μεταβλητές υποπίπτει στο VRH σε μία, δύο και τρεις διαστάσεις αντίστοιχα. Το C_1 ταυτίζεται με την T_0 .

Εναλλακτικά, το μοντέλο VRH μπορεί να ελεγχθεί μέσω της γραμμικοποίησης της σχέσης. Από τη γραμμικοποίηση της γενικής σχέσης για το VRH, προκύπτει ένα διάγραμμα με άξονα y , την ποσότητα $\log(\sigma T^{\frac{1}{2}})$ και άξονα x την ποσότητα $T^{-\gamma}$. Όταν η πειραματική καμπύλη σε έναν τέτοιο μετασχηματισμό είναι ευθεία συνεπάγεται ότι τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται από το μοντέλο VRH. Για $\gamma = \frac{1}{2}$ προκύπτει ο γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε μία διάσταση, για $\gamma = \frac{1}{3}$ ο γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε δύο διαστάσεις και για $\gamma = \frac{1}{4}$ ο γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις. Η θερμοκρασία T_0 , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$T_0 = \left(\frac{\text{slope}}{0,434} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

όπου slope η κλίση της ευθείας που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα [1].

Ο ακριβής μηχανισμός, μέσω του οποίου εκδηλώνεται η αγωγιμότητα σε σύνθετα πολυμερικής μήτρας, με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα, δεν έχει αποσαφηνιστεί ακόμα. Σε μία πρώτη προσέγγιση κανείς θα περίμενε η συμπεριφορά της αγωγιμότητας να είναι ταυτόσημη με εκείνη του αγωγίμου δικτύου, μεταθέτοντας κατά αυτό τον τρόπο τη μελέτη σε ένα σύμπλεγμα συγκροτούμενο από νανοσωλήνες άνθρακα, χωρίς την παρουσία του πολυμερούς. Η προσθήκη όμως του πολυμερούς για την παραγωγή των νανοςύνθετων δοκιμίων, τροποποιεί τα παραπάνω δεδομένα. Έτσι παράγοντες όπως η αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων καθώς και η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, πρέπει να ληφθεί υπόψιν. Πιο συγκεκριμένα, οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μήτρας εγκλεισμάτων ή η ανάπτυξη κρυσταλλικότητας γύρω από τα τοιχώματα των νανοσωλήνων, έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονωτικού στρώματος από πολυμερές. Το στρώμα αυτό, εμποδίζοντας την απευθείας επαφή των CNT, λειτουργεί ως φράγμα δυναμικού στη διαπήδηση των φορέων από τον ένα νανοσωλήνα στον άλλο. Ως αποτέλεσμα η αγωγιμότητα επιτυγχάνεται μέσω του κβαντικού φαινομένου σήραγγας (tunneling), στο οποίο το ύψος του πηγαδιού δυναμικού μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέτοιου είδους συμπεριφορά, περιγράφεται από το μοντέλο FIT [1].

2. Πειραματικές Τεχνικές

Οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το θερμικό και ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υπό μελέτη πολυμερικών υλικών, είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η Διαμορφωμένη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (MDSC) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσομένου (DRS).

2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) είναι μία μέθοδος που συνίσταται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας ανάμεσα στο υπό μελέτη δοκίμιο και σε ένα δοκίμιο αναφοράς, καθώς αυτά ακολουθούν το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η πιο κοινή πρακτική για το πρόγραμμα είναι η θέρμανση ή ψύξη με σταθερό ρυθμό. Τα δοκίμια τοποθετούνται κατά κανόνα σε θερμοαγωγίμα καψίδια, φτιαγμένα από υλικό που δεν παρουσιάζει μεταβάσεις στην περιοχή των θερμοκρασιών που θα μελετηθούν και είναι συνήθως το αλουμίνιο. Τα καψίδια είναι σε επαφή με μια ψυχρή δεξαμενή και κατάλληλο σύστημα θέρμανσης που ρυθμίζει τη θερμοκρασία. Για να πραγματοποιηθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, θερμότητα μεταφέρεται από το σύστημα ψύξης θέρμανσης προς τα δύο δοκίμια. Η διαφορά των ροών θερμότητας προς τα δύο δοκίμια είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων [8]. Ανάλογα με τη μορφή του συστήματος ψύξης θέρμανσης και τον τρόπο με τον οποίο μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας, διακρίνουμε τα θερμιδόμετρα σε αντιστάθμισης ισχύος και ροής θερμότητας.

2.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Αντιστάθμιση Ισχύος – *Power Compensated Differential Scanning Calorimetry*

Η DSC αξιοποιεί την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (*power compensation scanning calorimetry*). Με αυτήν την τεχνική, το δοκίμιο μελέτης και της αναφοράς, τοποθετούνται σε διαφορετικούς δειγματοφορείς με κοινή βάση η οποία βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με ένα ψυκτικό σύστημα [8]. Κάθε δειγματοφορέας είναι εξοπλισμένος με θερμόμετρο και θερμαντήρα. Τα δοκίμια θερμαίνονται με το προκαθορισμένο θερμικό πρόγραμμα, το οποίο είναι στην πιο κοινή πρακτική θέρμανση ή ψύξη με σταθερό ρυθμό. Αν λόγω μιας μετάβασης του δείγματος, η διαφορά της θερμοκρασίας των δύο δοκιμίων υπερβεί ένα κατώφλι, τότε οι θερμαντήρες αναπροσαρμόζουν την παροχή ισχύος, έτσι ώστε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα να διατηρηθεί. Η διαφορά στην ισχύ των θερμαντήρων, καταγράφεται ως συνάρτηση το χρόνου, ή της θερμοκρασίας. Η διαφορά στην ισχύ είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων.

2.1.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Ροής Θερμότητας – *Heat Flux Differential Scanning Calorimetry*

Σε αυτή τη διαμόρφωση, οι δειγματοφορείς βρίσκονται σε κοινό φούρνο ο οποίος είναι εξοπλισμένος με θερμόμετρο και θερμαντήρα και βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με ένα ψυκτικό σύστημα [8]. Οι δύο δειγματοφορείς είναι εξοπλισμένοι με θερμόμετρα και σε καλή θερμική επαφή με το φούρνο. Ο φούρνος θερμαίνεται με το προκαθορισμένο πρόγραμμα θερμοκρασίας και μετράται η διαφορά θερμοκρασίας του υπό μελέτη δείγματος και του δείγματος αναφοράς.

2.1.3 Φαινόμενα υαλώδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και τήξης

Από τη διάταξη DSC λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία, στο οποίο και παρατηρούνται οι μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα. Πριν παραθέσουμε το διάγραμμα που δείχνει τις μεταβάσεις θα αναφερθούν κάποια βασικά θεωρητικά στοιχεία για κάθε μία μετάβαση.

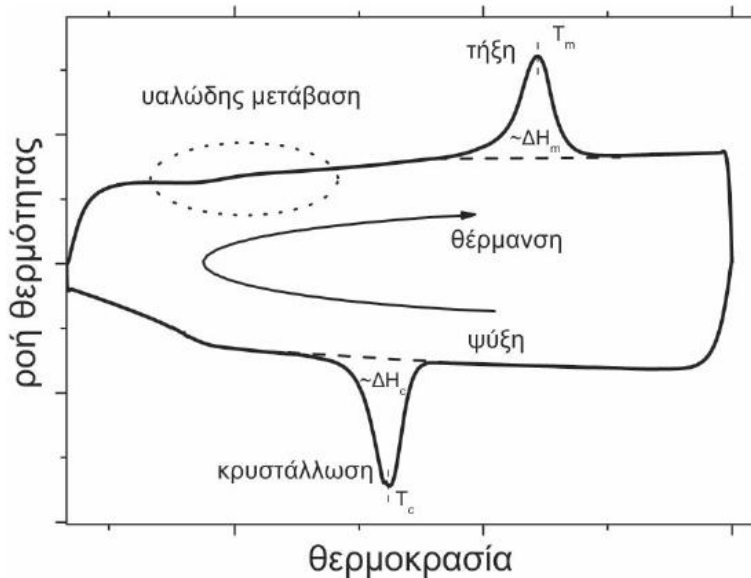
Υαλώδης μετάβαση

Η υαλώδης μετάβαση (glass transition) εμφανίζεται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή. Είναι μετάβαση παρατηρήσιμη και κατά τη θέρμανση και κατά την ψύξη. Κατά την ψύξη συμβαίνει λόγω περιορισμού της κίνησης μεγάλων τμημάτων μοριακών αλυσίδων όταν μειώνεται η θερμοκρασία τους και emπίπτουν από το υγρό τήγμα σε συμπαγή στερεά, διατηρώντας ταυτόχρονα την άτακτη δομή τους. Έτσι το υλικό μεταβαίνει από μία άμορφη φάση, σε μία πιο ελαστόμορφη (υαλώδη, δερματώδη) και τελικά σε μία άκαμπτη. Κατά τη θέρμανση συμβαίνει μιας και η ενέργεια που παρέχεται στις αλυσίδες λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας αυξάνει τη μοριακή τους κινητικότητα, οπότε και δίνει τη δυνατότητα μεταφορικών και περιστροφικών κινήσεων στα μόρια (που κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , είναι παγωμένα), έχοντας ως αποτέλεσμα αυτές οι κινήσεις να υπερισχύουν των διαμοριακών δεσμών και έτσι το υλικό από εκεί που σταδιακά γινόταν πιο ελαστόμορφο να μεταβεί πλέον σε υγρή φάση [8]. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , αντιπροσωπεύει την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία η υαλώδης μετάπτωση λαμβάνει χώρα. Δεδομένου ότι η T_g αποτελεί ένα από τα καθοριστικά μεγέθη που διαμορφώνουν το βαθμό αταξίας και τις ιδιότητες του υλικού, όσο μεγαλύτερο είναι το εύρος της, τόσο πιο δυνατή καθίστατο η παρασκευή μιας ποικιλίας άμορφων φάσεων του ίδιου υλικού. Από αυτό γίνεται κατανοητό πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μπορεί να ποικίλει. Παράγοντες που επηρεάζουν τη T_g είναι η ύπαρξη πλευρικών ομάδων (side chains) στην κύρια αλυσίδα, ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης (heating/cooling rate), το μοριακό βάρος (molecular weight) της μοριακής αλυσίδας, η φυσική γήρανση (aging) του πολυμερούς, μιας και αυτά τα υλικά (πολυμερή) θεωρούνται «ζωντανά», η ύπαρξη εγκλεισμάτων (fillers), το ποσοστό ύπαρξης υγρασίας και οι δεσμοί υδρογόνου [9] (Hydrogen Bonding).

Τήξη και κρυστάλλωση

Η κρυστάλλωση (crystallization) είναι μία διαδικασία με την οποία δημιουργείται μια προσανατολισμένη (δηλαδή κρυσταλλική) στερεά φάση κατά την ψύξη ενός υγρού τήγματος που έχει τυχαία μοριακή δομή. Λαμβάνει χώρα με τη διαδικασία της πυρήνωσης και ανάπτυξης πυρήνων. Καθώς ψύχονται τα πολυμερή σχηματίζονται πυρήνες στα σημεία που μικρές περιοχές των διαπλεγμένων και τυχαίων μορίων αποκτούν τάξη και ευθυγραμμίζονται κατά την έννοια των στρώσεων από αναδιπλώσεις αλυσίδων. Σε θερμοκρασίες άνω της θερμοκρασίας τήξης, οι πυρήνες αυτοί είναι ασταθείς λόγω των θερμικών δονήσεων των ατόμων και τείνουν να διαρρήξουν τις τακτικές μοριακές διαμορφώσεις. Ως συνέπεια της εμφάνισης πυρήνων και κατά τη διάρκεια του σταδίου της ανάπτυξης κρυστάλλων, οι πυρήνες αναπτύσσονται μέσω της συνεχούς απόκτησης τάξης και ευθυγράμμισης πρόσθετων τμημάτων μοριακών αλυσίδων [9]. Η τήξη (melting) ενός πολυμερούς κρυστάλλου από την άλλη, αντιστοιχεί στο μετασχηματισμό ενός στερεού υλικού, που έχει την τακτική δομή των ευθυγραμμισμένων μοριακών αλυσίδων που αναφέρθηκε πριν προς ένα παχύρευστο υγρό, που η δομή είναι πολύ τυχαία. Όσο παχύτερη είναι η φυλλώδης δομή τόσο υψηλότερη είναι θερμοκρασία τήξης. Συνεπώς η τήξη είναι one-step-process ενώ η κρυστάλλωση συμπεριλαμβάνει δύο στάδια, την πυρήνωση και την ανάπτυξη των κρυσταλλικών περιοχών. Οποιαδήποτε διεργασία που καθιστά πιο εύκολη την τακτοποίηση των μορίων, αυξάνει τη θερμοκρασία τήξης.

Παρατήρηση κορυφών κρυστάλλωσης, τήξης και υαλώδους μετάβασης σε θερμογράμματα. Κατά τη θέρμανση οι δυνατές θερμικές διεργασίες που μπορούν να παρατηρηθούν είναι η υαλώδης μετάβαση και η τήξη, ενώ κατά την ψύξη δυνατές διεργασίες είναι η υαλώδης μετάβαση και η κρυστάλλωση (βλ. σχήμα 2.1). Οι τιμές των θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης, υπολογίζονται κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας (ΔH) των μεταβάσεων τήξης και κρυστάλλωσης.



Σχήμα 2.1: Τυπικό θερμοδιάγραμμα με τις μεταβάσεις, όπως λαμβάνονται από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η παρατηρούμενη απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας, που παρατηρείται αρχικά στο θερμοδιάγραμμα, οφείλεται προφανώς στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Η εξίσωση της ροής θερμότητας σε μία μέτρηση DSC δίνεται από τον τύπο:

$$\left(\frac{dH}{dt}\right) = C_p \left(\frac{dT}{dt}\right) + \text{Thermal events}$$

Όπου $\left(\frac{dH}{dt}\right)$, η συνολική ροή θερμότητας που μετράται από το θερμιδομετρητή (J/min)

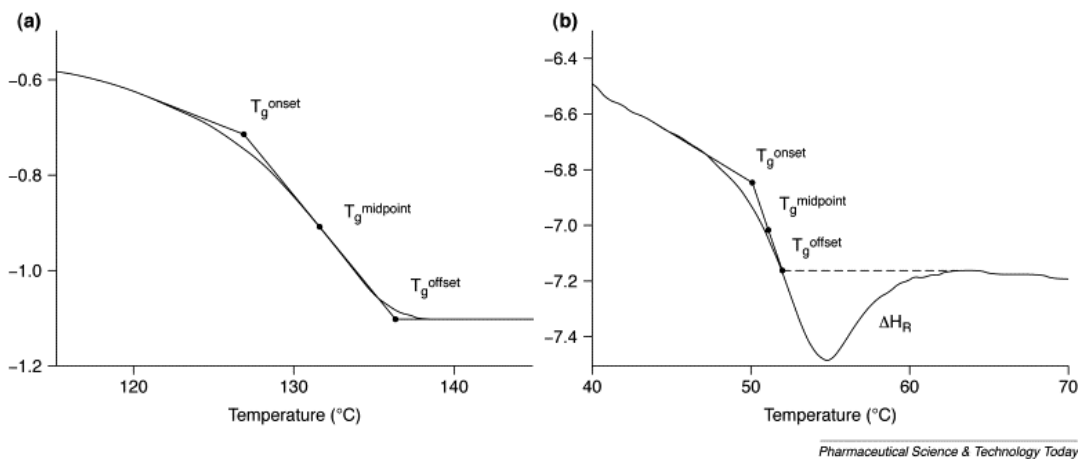
$\left(\frac{dT}{dt}\right)$, υποκείμενος ρυθμός θέρμανσης ($^{\circ}C/min$)

C_p , η ειδική θερμοχωρητικότητα ($J/g^{\circ}C$)

Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, συντελείται ακριβώς μία τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Η μεταβολή, επί της ουσίας δεν είναι απότομη, αλλά συντελείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος, μέσω του χρησιμοποιούμενου ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας, C_p . Ως ειδική θερμοχωρητικότητα ορίζεται η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία ενός γραμμαρίου υλικού, κατά ένα Kelvin. Η ειδική θερμοχωρητικότητα οφείλεται στη μοριακή κίνηση ενός υλικού και έχει μονάδες J/gK .

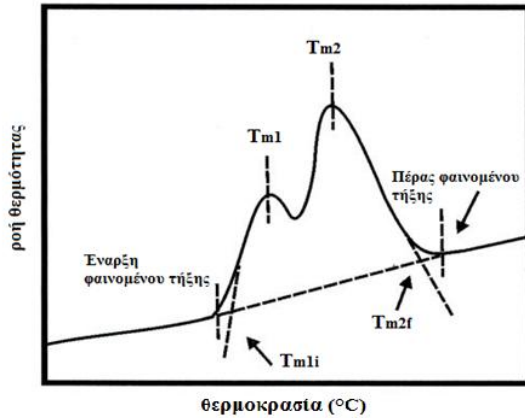
Παράγοντες που επηρεάζουν την ειδική θερμοχωρητικότητα είναι το ποσοστό άμορφης φάσης στο υλικό, η γήρανση, οι πλευρικές αλυσίδες και η κύρια αλυσίδα του πολυμερούς. Η θερμοχωρητικότητα στα άμορφα υλικά είναι μεγαλύτερη από τη θερμοχωρητικότητα στα κρυσταλλικά. Η ύπαρξη άμορφων περιοχών αυξάνει την ειδική θερμοχωρητικότητα. Αυτό συμβαίνει μιας και τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από τάξη οπότε και από λιγότερους βαθμούς ελευθερίας στην κίνηση των μορίων.

Η πρώτη μεταβολή που παρατηρείται στο θερμοδιάγραμμα του σχήματος 2.1, (σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης), δίνει την αντίστοιχη ΔC_p . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογισθεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά την υαλώδη μετάβαση ο συντελεστής θερμικής διαστολής (coefficient of thermal expansion), η εντροπία (entropy) και η ειδική θερμοχωρητικότητα αυξάνονται, ενώ το μέτρο ελαστικότητας (modulus) μειώνεται. Υπάρχουν διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό της T_g . Η T_g σε αυτή την εργασία υπολογίστηκε ως η θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί στο μέσο ύψος της μεταβολής της ροής θερμότητας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2.

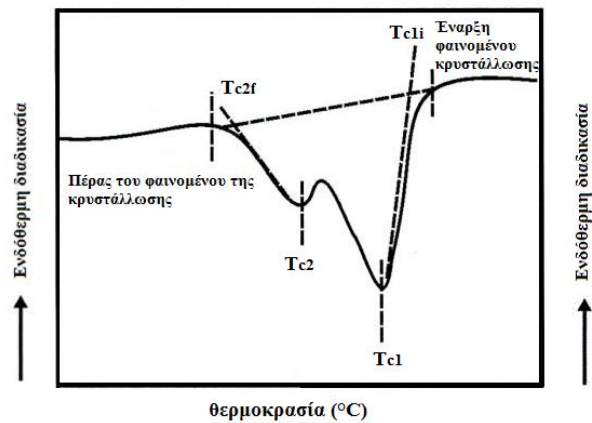


Σχήμα 2.2: Αναπαράσταση του σκαλοπατιού της υαλώδους μετάβασης καθώς και του τρόπου υπολογισμού της T_g . Αριστερά παρατηρείται η δομική χαλάρωση που ακολουθεί μετά το πέρας της υαλώδους μετάβασης

Η τήξη και η κρυστάλλωση είναι θερμοδυναμικές μεταβάσεις πρώτης τάξης. Η τήξη είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, (κορυφή προς τα πάνω κατά σύμβαση) ενώ η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη (κορυφή προς τα κάτω κατά σύμβαση). Ένα πραγματικό δείγμα πολυμερούς δεν παρουσιάζει ένα σημείο τήξης, αλλά μία περιοχή θερμοκρασιών τήξης (Σχήμα 2.3). Αυτό σημαίνει πως το φαινόμενο της τήξης έχει μία αρχική θερμοκρασία T_{mi} (initial), η οποία και ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η πρώτη απόκλιση από την γραμμή αναφοράς του δείγματος και μία τελική θερμοκρασία T_{mf} (final), η οποία και ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία επανεμφανίζεται η γραμμικότητα της πειραματικής καμπύλης, που συμφωνεί με τη γραμμή αναφοράς του δείγματος. Η θερμοκρασία έναρξης αναφέρεται και ως θερμοκρασία εκκίνησης (onset temperature). Όμως υπολογιστικά, ως θερμοκρασία εκκίνησης της τήξης, λαμβάνεται το σημείο τομής της εφαπτομένης που φέρεται στη θέση της μέγιστης κλίσης, στην αύξουσα πλευρά της κορυφής, με την προέκταση της γραμμής αναφοράς. Αντίστοιχα, η θερμοκρασία περάτωσης της τήξης ορίζεται από το σημείο τομής της εφαπτομένης που φέρεται στη θέση της μέγιστης κλίσης, στην πίπτουσα πλευρά της κορυφής, με την προέκταση της γραμμής αναφοράς.



Σχήμα 2.3: Αναπαράσταση των κορυφών της τήξης, σε περίπτωση που είναι πολλαπλή η κορυφή.



Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση των κορυφών της κρυστάλλωσης, σε περίπτωση που είναι πολλαπλή η κορυφή.

Ακριβώς τα ίδια ισχύουν και στην περίπτωση της κρυστάλλωσης (Σχήμα 2.4).

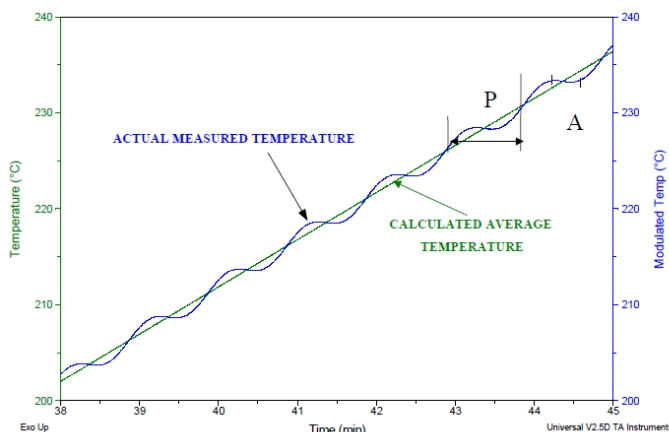
2.2 Διαμορφωμένη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης- Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC)

Η συνολική ροή της θερμότητας σε πειράματα που διεξάγονται με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (υπό την ευρεία έννοια) συντίθεται από δύο τμήματα. Το ένα τμήμα σχετίζεται με μεταβολές της θερμοχωρητικότητας, ενώ το άλλο τμήμα περιγράφει φαινόμενα που εξαρτώνται από το χρόνο και η συνολική ροή θερμότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = C_p \left(\frac{dT}{dt}\right) + f(T, t)$$

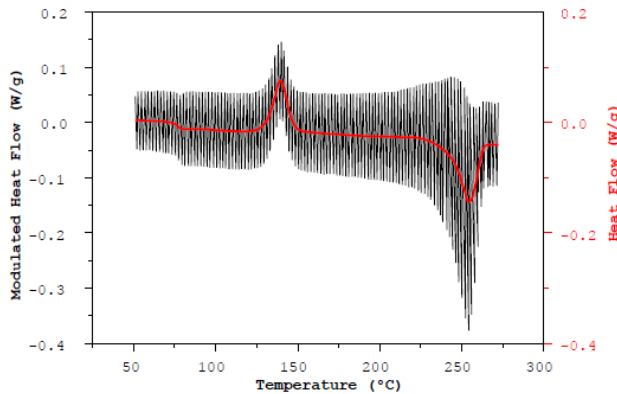
όπου ο όρος $C_p \left(\frac{dT}{dt}\right)$ εκφράζει τα θερμικά γεγονότα που οφείλονται στη μεταβολή θερμοχωρητικότητας, ενώ το νέο μέγεθος $f(T, t) = \frac{dq(T, t)}{dt}$ εκφράζει τις κινητικώς ελεγχόμενες διεργασίες που εξαρτώνται από το χρόνο, σε μία σταθερή θερμοκρασία

Σε αυτήν την τεχνική στη γραμμική θέρμανση ή ψύξη του υλικού υπερτίθεται μία ημιτονοειδής διαμόρφωση [8,10]. Πιο αναλυτικά, ο ρυθμός με τον οποίο πραγματοποιείται η θέρμανση σε πειράματα με την τεχνική DSC είναι σταθερός, ενώ στην τεχνική MDSC επιβάλλεται στο δοκίμιο ένας μεταβαλλόμενος ημιτονοειδής ρυθμός, ο οποίος έχει ως μέση τιμή το σταθερό ρυθμό που θα αντιστοιχούσε σε μια DSC μέτρηση. Ο διαχωρισμός των φαινομένων έγκειται στο κατά πόσο τα φαινόμενα ακολουθούν ή όχι την αλλαγή του ρυθμού θέρμανσης



Διάγραμμα 2.5: Θερμοκρασία συναρτήσει του χρόνου για τις δύο διαφορετικές τεχνικές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Με την πράσινη γραμμή, φαίνεται ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης που επιβάλλεται στο δοκίμιο κατά τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC, ενώ με τη μπλε γραμμή, φαίνεται ο σταθερά μεταβαλλόμενος, γύρω από μία μέση τιμή, ρυθμός, που επιβάλλεται στο δοκίμιο κατά τη διαμορφωμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, MDSC.

Συνεπώς γίνεται κατανοητό πως η ολική ροή της θερμότητας που καταγράφεται σε ένα πείραμα με την τεχνική MDSC είναι απολύτως ισοδύναμη με αυτή που προκύπτει από ένα συμβατικό πείραμα DSC, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ίσο με τη μέση τιμή του σταθερά μεταβαλλόμενου ρυθμού του MDSC. Ο υπολογισμός της συνολικής ροής θερμότητας συνίσταται στο μετασχηματισμό Fourier της μετρούμενης ροής θερμότητας. Έτσι το μετασχηματιζόμενο σήμα που προκύπτει, αποτελεί το μέσο όρο των τιμών του μετρούμενου (average of modulated heat flow signal, βλ. σχήμα 2.6).



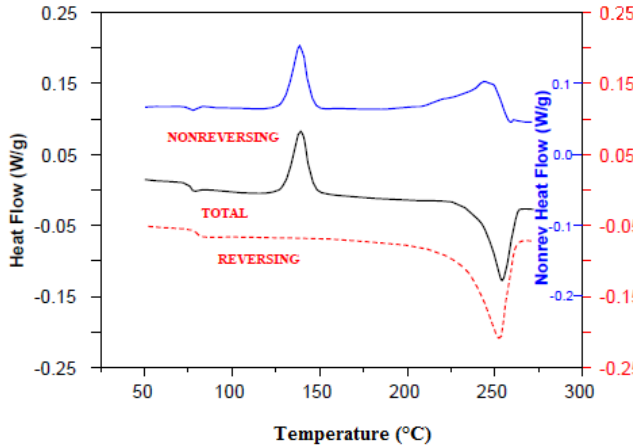
Σχήμα 2.6: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως μετράται κατά τη διαμορφωμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Με το μαύρο αναπαρίστατο η μετρούμενη ροή θερμότητας και με το κόκκινο χρώμα ο μετασχηματισμός Fourier του μετρούμενου αυτού σήματος.

Η αντιστρεπτή συνιστώσα επηρεάζεται από φαινόμενα τα οποία είναι αντιστρεπτά στην περίοδο διαμόρφωσης και εξαρτώνται από τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης. Τέτοιου είδους φαινόμενα σχετίζονται με την ειδική θερμότητα του υλικού, όπως αυτή προκύπτει από ταλαντωτικές και μεγάλης κλίμακας κινήσεις των δομικών στοιχείων του υλικού αλλά και αντιστρεπτές αλλαγές φάσεις. Τέτοιου είδους μεταβολή είναι η υαλώδης μετάβαση.

Στη μη αντιστρεπτή συνιστώσα, συμμετέχουν φαινόμενα μη αντιστρεπτά στην περίοδο της διαμόρφωσης, που δεν εξαρτώνται από το ρυθμό θέρμανσης, είναι δηλαδή κινητικά. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως ακόμα και όταν ο ρυθμός θέρμανσης μηδενιστεί, τα φαινόμενα εξελίσσονται. Συνεπώς αφού είναι ανεξάρτητα του ρυθμού θέρμανσης, ο μοναδικός παράγοντας που τα επηρεάζει είναι ο χρόνος. Τέτοια είναι για παράδειγμα οι κρυσταλλώσεις των πολυμερών, ανοπτήσεις, χημικές αντιδράσεις και η χαλάρωση εντροπίας που συνοδεύει την υαλώδη μετάβαση. Ο κινητικός χαρακτήρας της κρυστάλλωσης, φαίνεται από το ότι όσο πιο πολύς χρόνος δίδεται στο να δημιουργηθούν πυρήνες κρυστάλλωσης, τόσο πιο μεγάλης έντασης θα είναι και η κρυστάλλωση. Η μη αντιστρεπτή συνιστώσα, υπολογίζεται από την αφαίρεση της αντιστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας, από την συνολική ροή θερμότητας

Η τήξη των πολυμερών, φαίνεται να έχει συνεισφορά και στις δύο συνιστώσες. Οι αλυσίδες που τήκονται κοντά ή πάνω σε έναν κρυσταλλίτη, με απειροστά μικρή ψύξη αναμένεται να ανακρυσταλλωθούν πάνω του συμμετέχοντας έτσι στο αντιστρεπτό σήμα. Αντίθετα, οι κρυσταλλικοί πυρήνες που τήκονται εντελώς, δε μπορούν να ανακρυσταλλωθούν αμέσως οπότε συμμετέχουν στο μη αντιστρεπτό σήμα

Το σχήμα 2.7 αναπαριστά την εικόνα ενός τυπικού θερμοδιαγράμματος που λαμβάνεται από μία μέτρηση MDSC. Με το μαύρο χρώμα αναπαρίσταται η ολική ροή θερμότητας (total heat flow), με την κόκκινη γραμμή το αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας (reversing heat flow) και με τη μπλε γραμμή το μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας (non reversing heat flow).



Σχήμα 2.7: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το συνολικό, αντιστρεπτό και μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας, όπως λαμβάνεται από μία μέτρηση MDSC. Με το μαύρο χρώμα αναπαρίσταται η ολική ροή θερμότητας (total heat flow), με την κόκκινη γραμμή το αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας (reversing heat flow) και με τη μπλε γραμμή, το μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας (non reversing heat flow)

Συνεπώς, ενώ η DSC μπορεί να μετρήσει μόνο το άθροισμα των δύο τμημάτων (αντίστοιχα η συνολική ροή θερμότητας στο σχήμα 2.7), η MDSC τα διαχωρίζει.

2.3 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης

Διηλεκτρικές μέθοδοι είναι αυτές που μελετούν το υλικό μέσω της αλληλεπίδρασης τους με το ηλεκτρικό πεδίο [8]. Στην εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της φασματοσκοπίας διηλεκτρικής αποκατάστασης (*Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS*).

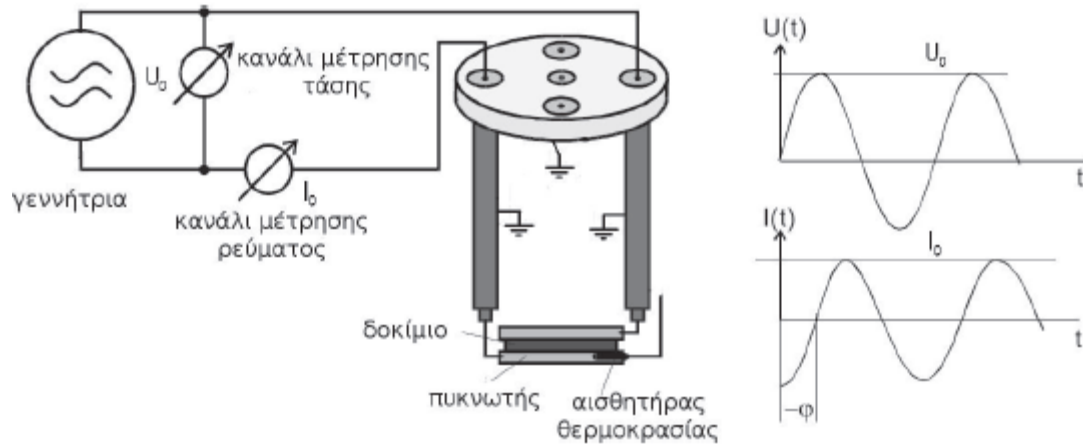
Η φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι στην πραγματικότητα μια οικογένεια μεθόδων που μετρούν τη σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση ως συνάρτηση της συχνότητας, καλύπτοντας συμπληρωματικά ένα φάσμα από 10^{-5} - 10^7 Hz. Θα περιοριστούμε στην αρχή λειτουργίας του αναλυτή απόκρισης συχνότητας, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη μας.

Στον αναλυτή απόκρισης συχνότητας μια εναλλασσόμενη τάση με πλάτος μερικών V, εφαρμόζεται στους οπλισμούς πυκνωτή παράλληλων επίπεδων οπλισμών ανάμεσα στους οποίους και σε επαφή με αυτούς τοποθετείται το υπό μελέτη υλικό (σχήμα 2.8, αριστερά). Σε άλλο κανάλι της διάταξης καταγράφεται ταυτόχρονα το ρεύμα στο κύκλωμα και μετράται το πλάτος αυτού και η διαφορά φάσης του με την τάση (σχήμα 2.8 δεξιά). Αν η εφαρμοζόμενη τάση είναι

$$V(t) = R(\tilde{V}e^{i\omega t}),$$

η απόκριση στο ρεύμα θα είναι της μορφής

$$I(t) = \frac{dD}{dt} = R(\tilde{I}e^{i\omega t + \varphi})$$



Σχήμα 2.8: Αρχή της μέτρησης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με αναλυτή συχνότητας

Δηλαδή το ρεύμα προπορεύεται κατά γωνία φ . Είναι κατά συνέπεια λοιπόν δυνατόν να μετρηθεί η σύνθετη αντίσταση

$$Z^*(\omega) = \frac{\tilde{V} e^{i\omega\tau}}{\tilde{I} e^{i\omega\tau + \varphi}} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} e^{-i\varphi}$$

ή η σύνθετη μακροσκοπική αγωγιμότητα

$$Y^*(\omega) = \frac{\tilde{I} e^{i\omega\tau + \varphi}}{\tilde{V} e^{i\omega\tau}} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}} e^{i\varphi}$$

Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού $\varepsilon^*(\omega)$ και η σύνθετη ειδική αγωγιμότητα του $\sigma^*(\omega)$, θα δίνονται από τις σχέσεις

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0}$$

όπου $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$, είναι η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή και

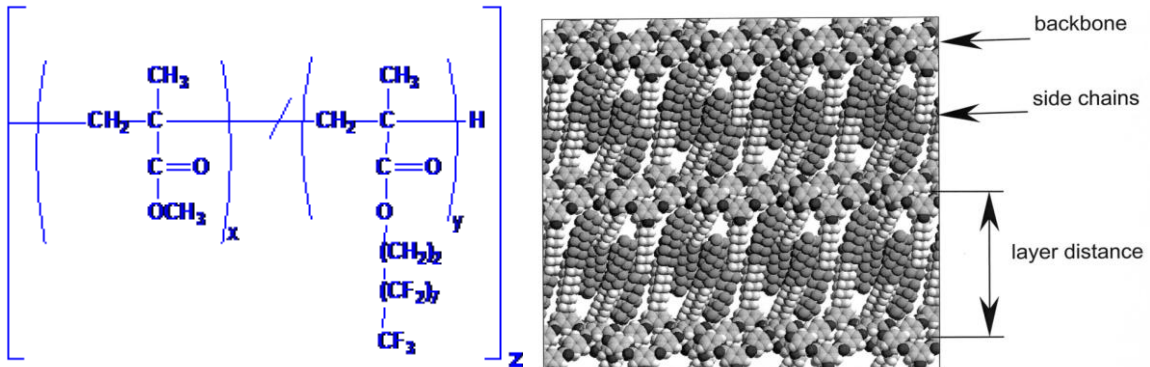
$$\sigma^*(\omega) = Y^*(\omega) \frac{d}{A}$$

Πρέπει να τονίσουμε ότι η μέτρηση DRS, από τη φύση της δε μπορεί να διαχωρίσει φαινόμενα που σχετίζονται με ρεύμα μετατόπισης (προσανατολισμός ή επαγωγή διπόλων) ή με ρεύμα αγωγιμότητας (ελεύθεροι φορείς). Για αυτό το λόγο, οι φορμαλισμοί $\varepsilon^*(\omega)$, $\sigma^*(\omega)$, που μετρούνται με αυτόν τον τρόπο περιέχουν την ίδια πληροφορία και μπορούν να χρησιμοποιηθούν αμφότεροι για περιγραφή τόσο της πόλωσης όσο και της κίνησης φορέων [8]. Ωστόσο, στην πράξη ανάλογα με το φαινόμενο που μελετάμε χρησιμοποιείται και ο κατάλληλος φορμαλισμός.

3. Πειραματικό μέρος-Αποτελέσματα

3.1 Υλικά-Παρασκευή δοκιμίων

Τα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι νανოსύνθετα πολυμερικά υλικά με μήτρα τυχαίο συμπολυμερές που αποτελείται από μονομέρη μεθυλικού μεθακρυλεστέρα (Methyl methacrylate, MMA) και μεθακρυλεστέρα με ημιφθοριωμένη πλευρική αλυσίδα, που αποτελείται από υδρογονάνθρακες και φθοριοάνθρακες, (semifluorinated side chain methacrylate, sfMA) και εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα. Η χημική δομή της πολυμερικής μήτρας φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1: Αριστερά: Χημικός τύπος του συμπολυμερούς της μήτρας. Παρατηρείται το μονομέρες MMA και το μονομέρες sfMA. Δεξιά: Ο διαχωρισμός των κύριων από τις πλευρικές αλυσίδες όπως παρατηρείται σε ένα μονομέρες sfMA.

Στις ημιφθοριωμένες πλευρικές αλυσίδες παρατηρείται διαχωρισμός μεταξύ του τμήματος των υδρογονανθράκων και του τμήματος των φθοριοανθράκων. Ανάλογα με τον αριθμό των υδρογονανθράκων και των φθοριοανθράκων οι αλυσίδες τακτοποιούνται σχηματίζοντας κρυσταλλικές δομές ή/και υγροκρυσταλλικές [11-13]. Όταν ημιφθοριωμένες αλυσίδες με κατάλληλο αριθμό υδρογονανθράκων και φθοριοανθράκων προστίθενται στην κύρια αλυσίδα ενός πολυμερούς ως πλευρικές αλυσίδες παρατηρείται διαχωρισμός μεταξύ των κύριων και των πλευρικών αλυσίδων [11-16]. Στο σχήμα 3.1, φαίνεται η δομή πολυμερούς με ημιφθοριωμένες πλευρικές αλυσίδες (10 υδρογονάνθρακες και 10 φθοριοάνθρακες). Σε αυτή την εικόνα παρατηρείται τόσο ο διαχωρισμός μεταξύ των κύριων και των πλευρικών αλυσίδων όσο και η οργάνωση των πλευρικών αλυσίδων σε υγροκρυσταλλική δομή [11].

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν δύο σειρές δοκιμίων. Στη μία σειρά δοκιμίων, η μήτρα είναι τυχαίο συμπολυμερές με αναλογία μονομερών MMA/μονομερών sfMA (80/20) και στην άλλη τυχαίο συμπολυμερές με αναλογία μονομερών MMA/μονομερών sfMA (21/79), ποσοστά δηλαδή σχεδόν αντίστροφα.

Η πρώτη σειρά αποτελείται από τρία διαφορετικά δοκίμια με 0,25%, 0,5% και 1% κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ η δεύτερη σειρά από οκτώ δοκίμια εκ των οποίων το ένα είναι το καθαρό και τα υπόλοιπα έχουν 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 2, 5 και 10% κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα. Για λόγους συντομίας η πρώτη σειρά θα αναφέρεται ως P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs και η δεύτερη σειρά P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+MWCNTs.

Προκειμένου να μελετηθούν οι θερμικές ιδιότητες των υλικών χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης τόσο με σταθερό και όσο και με μεταβαλλόμενο ρυθμό. Για τη μελέτη της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

Παρασκευή δοκιμίων

Η μέθοδος παρασκευής των νανοσύνθετων της παρούσας εργασίας προκειμένου να επιτευχθεί καλή διασπορά είναι μέσω διαλύματος. Οι νανοσωλήνες άνθρακα, τύπου Nanocyl 3150, διασπάρθηκαν στο διαλύτη του πολυμερούς (καθαρό χλωροφόρμιο) δημιουργώντας ένα αιώρημα και η διασπορά τους επιτυγχάνεται με χρήση υπερήχων. Στη συνέχεια, το πολυμερές υπό μορφή διαλύματος, προσετέθη στο αιώρημα και η ανάδευση συνεχίστηκε ώστε οι πολυμερικές αλυσίδες να εισχωρήσουν μεταξύ των νανοσωλήνων. Το μίγμα του αιωρήματος και του πολυμερούς τοποθετήθηκαν σε μία φόρμα από τεφλόν και έπειτα από την παραμονή του μίγματος στη φόρμα αυτή για μία νύχτα, ο διαλύτης εξατμίστηκε. Η μορφοποίηση των δοκιμίων σε μορφή φιλμ πραγματοποιήθηκε με χύτευση. Τα φιλμ ξεράθηκαν για δύο ώρες στους 60°C σε κλίβανο κενού.

3.2 Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με την τεχνική διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Για όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με σταθερό ρυθμό, ενώ για επιλεγμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ρυθμό προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η συμπεριφορά τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων ανά σειρά δοκιμίων. Η ενότητα ολοκληρώνεται με τη σύγκριση των δύο σειρών.

Τα δοκίμια και των δύο ειδών μέτρησης, ήταν κομμάτια υλικού μάζας 6-10mg εγκλεισμένα σε αλουμινένια καψίδια του εκάστοτε παρασκευαστή της πειραματικής διάταξης.

Στη συμβατική διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με σταθερό ρυθμό, για τη σειρά P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θέρμανσης και ψύξης, στη συσκευή Q20, με ρυθμό 20°C/min, ενώ για τη σειρά P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+MWCNTs πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θέρμανσης και ψύξης στη συσκευή Q200 με ρυθμό 10°C/min. Η ψύξη γινόταν με ροή υγρού άζωτου, ενώ ροή 50 mL/min αερίου άζωτου υψηλής καθαρότητας διοχετεύονταν στο περιβάλλον των δοκιμίων για την αποφυγή οξειδωσης του φούρνου ή των υλικών, και συμπύκνωσης υγρασίας, που θα δημιουργούσαν προβλήματα στη ροή της θερμότητας. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων καθώς και η επεξεργασία τους έγινε με το εμπορικό πρόγραμμα της ίδιας εταιρίας, το οποίο συνοδεύει η συσκευή.

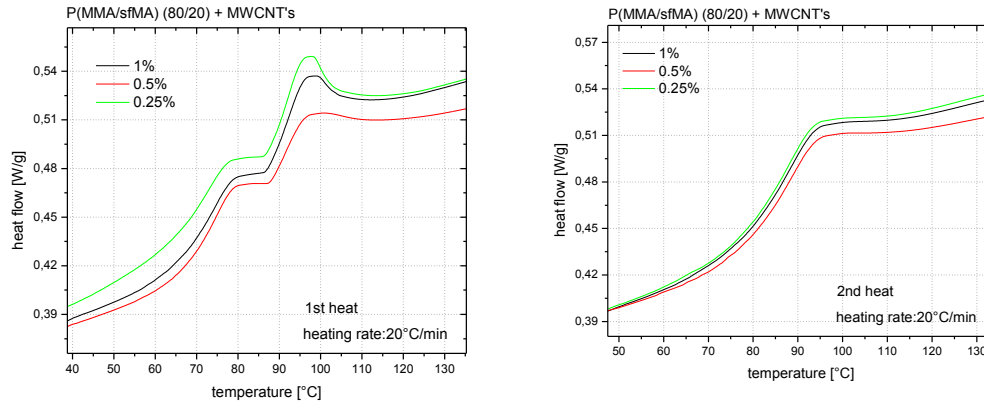
Για τη διαμορφωμένη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με μεταβαλλόμενο ρυθμό και στις δύο σειρές δοκιμίων, οι μετρήσεις θέρμανσης και ψύξης πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή Q200 κατασκευής Thermal Analysis(TA), με ρυθμό 3°C/min. Πρόκειται για θερμιδόμετρο τύπου ροής θερμότητας. Η ψύξη γινόταν με υγρό άζωτο που διοχετευόταν από τη μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας LNCS κατασκευής της ίδιας εταιρίας.

3.2.1 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs

Μετρήσεις με σταθερό ρυθμό (DSC)

Για όλα τα δοκίμια της πρώτης σειράς πραγματοποιήθηκαν τρεις σαρώσεις. Αρχικά θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία των 30 μέχρι τους 150°C. Έπειτα υπέστησαν ψύξη και μετά την ολοκλήρωση της, μία δεύτερη θέρμανση, σε ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, με τον ίδιο ρυθμό 20°C/min.

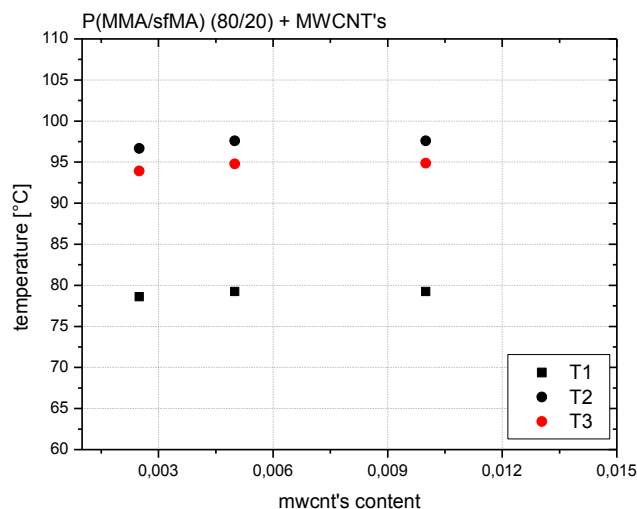
Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου, κανονικοποιημένη ως προς το πολυμερές, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα υλικά της πρώτης σειράς κατά την πρώτη θέρμανση (αριστερά) και κατά την δεύτερη θέρμανση (δεξιά).



Σχήμα 3.2. Ροή θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για θέρμανση από τους 30°C έως τους 150°C, για τη σειρά P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται η πρώτη θέρμανση που δεξιά η δεύτερη θέρμανση. Και οι δύο θερμάνσεις, πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min.

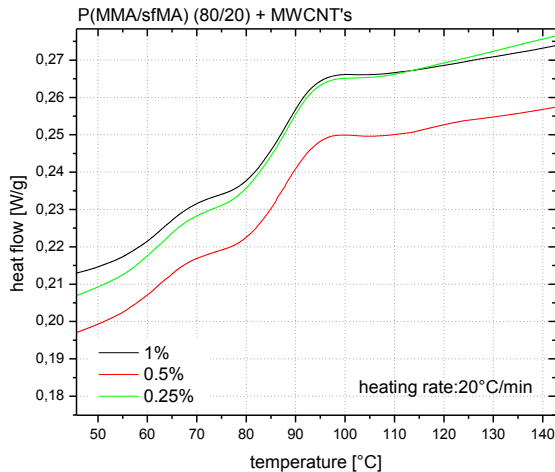
Στην πρώτη θέρμανση η εικόνα που λαμβάνεται είναι σύνθετη. Παρατηρείται μία μεταβολή στη ροή θερμότητας υπό τη μορφή βήματος πάνω στην οποία υπερτίθενται δύο ενδόθερμες κορυφές. Στη δεύτερη θέρμανση η εικόνα απλοποιείται. Η ροή θερμότητας αυξάνεται υπό τη μορφή βήματος, το οποίο ολοκληρώνεται με μία μικρής έντασης ενδόθερμη κορυφή. Στην ανάλυση και συζήτηση που θα ακολουθήσει παρακάτω οι κορυφές που παρατηρούνται κατά την πρώτη θέρμανση θα αναφέρονται ως T1 και T2, ενώ αυτή που παρατηρείται στη δεύτερη θέρμανση θα αναφέρεται ως T3.

Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες των κορυφών, όπως διαβάστηκαν από τα διαγράμματα του σχήματος 3.2, ως συνάρτηση του ποσοστού των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι κορυφές T1 και T2 παρατηρούνται στους 78-79°C και 96-98°C, αντίστοιχα. Η κορυφή T3 παρατηρείται λίγους βαθμούς χαμηλότερα από την κορυφή T2 στους 94-95°C. Και οι τρεις κορυφές μετατοπίζονται κατά 1-2°C με αύξηση του ποσοστού των νανοσωλήνων.



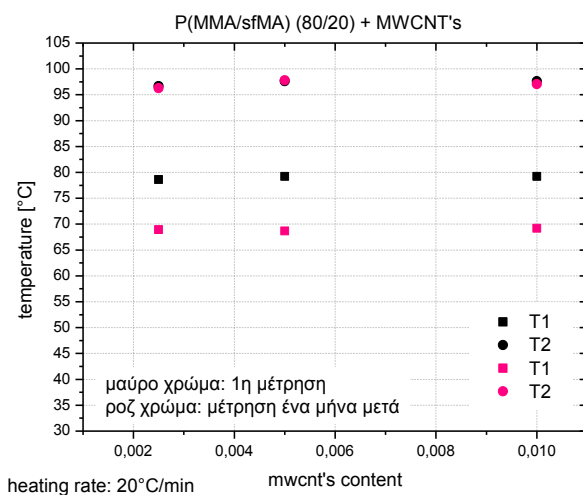
Σχήμα 3.3. Θερμοκρασία κορυφών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, για θέρμανση από τους 30°C έως τους 150°C, που προκύπτουν από τη θερμική σύρση με σταθερό ρυθμό 20°C/min στη σειρά δοκιμίων P(MMA/sfMA)(80/20 mol/mol)+MWCNTs.

Η κορυφή T1 η οποία εμφανίζεται κατά την πρώτη θέρμανση εξαφανίζεται κατά τη δεύτερη. Αυτό οδήγησε σε σκέψεις πως αυτή η κορυφή οφείλεται στη θερμική προϊστορία του υλικού. Προκειμένου να διερευνηθεί η προέλευση της κορυφής T1 πραγματοποιήθηκε θέρμανση σε εύρος 30 έως 150°C, στα ίδια δοκίμια ένα μήνα μετά την τελευταία φορά που μετρήθηκαν, με ρυθμό 20°C/min. Η εικόνα που λαμβάνεται φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για θέρμανση από τους 30°C έως τους 150°C, για τη σειρά P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs, ένα μήνα μετά την αρχική τους μέτρηση, με ρυθμό 20°C/min

Παρατηρείται ποιοτικά η ίδια εικόνα, με εκείνη που ελήφθη ύστερα από την πρωταρχική μέτρηση. Η κορυφή που παρατηρήθηκε κατά την πρωταρχική θέρμανση επανεμφανίζεται μετά από την παραμονή του δοκιμίου σε συνθήκες περιβάλλοντος για ένα μήνα. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται οι τιμές της θερμοκρασίας για τις κορυφές T1 και T2 συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα για τις δύο διαφορετικές χρονικά μετρήσεις.



Σχήμα 3.5: Θερμοκρασία κορυφών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, που προκύπτουν από τη θερμική σάρωση σε εύρος 30 έως 150°C, με ρυθμό 20°C/min, στη σειρά δοκιμίων P(MMA/sfMA)(80/20 mol/mol)+MWCNTs. Γίνεται σύγκριση ανάμεσα στις τιμές που προέκυψαν από την αρχική τους μέτρηση και στις τιμές ένα μήνα μετά από αυτή

Η κορυφή T2 εμφανίζεται και στις δύο μετρήσεις στις ίδιες θερμοκρασίες, ενώ η κορυφή T1 εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (κατά 10°C) κατά τη θέρμανση του δοκιμίου ένα μήνα μετά. Μετρήσεις ακτίνων X ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

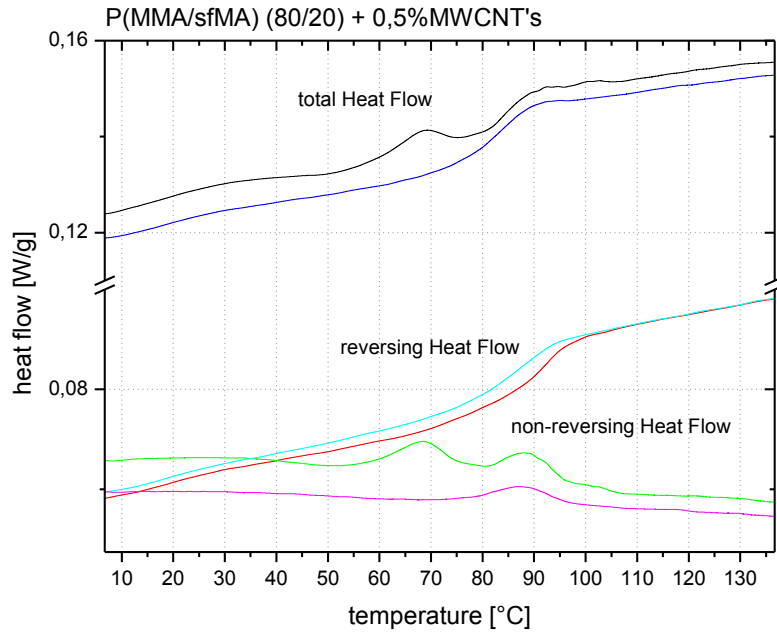
(σταθερός ρυθμός $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) που πραγματοποιήθηκαν σε συμπολυμερή δύο συστάδων P(MMA/sfMA) έδειξαν ότι οι ημιφθοριωμένες αλυσίδες οργανώνονται σε δομές οι οποίες καταστρέφονται στους $70-75^{\circ}\text{C}$ [15,17] και ξαναδημιουργούνται κατά την ψύξη στους 65°C [15]. Επομένως, η κορυφή T1 αποδίδεται στην αποδιοργάνωση (τήξη) των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων, οι οποίες είναι δυνατό να τακτοποιηθούν μόνο κατά την παραμονή του δοκιμίου επί μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον, ενώ δεν είναι δυνατό να συμβεί κάτι τέτοιο κατά την ψύξη του δοκιμίου. Το γεγονός ότι η κορυφή T1 εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά τη μέτρηση ένα μήνα μετά σε σχέση με την πρωταρχική αποδίδεται στον διαφορετικό χρόνο παραμονής του δοκιμίου σε συνθήκες περιβάλλοντος. Όσο μικρότερο χρονικό διάστημα αφεθούν τα δοκίμια στο περιβάλλον τόσο μικρότερης τάξης θα είναι η οργάνωση των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων που θα επιτευχθεί και άρα πιο χαμηλές οι θερμοκρασίες στις οποίες θα παρατηρηθεί η αποδιοργάνωσή τους. Η κορυφή T2 είναι λιγότερο ευαίσθητη στο χρόνο. Η θέση της κορυφής δεν επηρεάζεται από την παραμονή του δοκιμίου σε συνθήκες περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα ωστόσο η έντασή της αυξάνεται. Η συμπεριφορά της κορυφής T2 με το χρόνο και το γεγονός ότι εμφανίζεται στην ολοκλήρωση του βήματος που παρατηρείται στη ροή θερμότητας και αποδίδεται στην υαλώδη μετάβαση του υλικού μας οδηγεί στο να αποδώσουμε την κορυφή αυτή στη δομική χαλάρωση του υλικού. Η υαλώδης κατάσταση που δημιουργείται κατά την ψύξη του υλικού βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Όταν το υλικό αφεθεί σε θερμοκρασίες κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για αρκετό χρόνο πλησιάζει περισσότερο στην ισορροπία. Όταν το υλικό θερμαίνεται χαλαρώνει αποδίδοντας την ενέργεια υπό μορφή εξώθερμης κορυφής σε ένα διάγραμμα ροής θερμότητας.

Λόγω της σύνθετης μορφής που παρουσιάζουν τα θερμοδιαγράμματα δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Προκειμένου λοιπόν να παρατηρήσουμε το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης αλλά και να μελετήσουμε περαιτέρω τη φύση των κορυφών που παρατηρήθηκαν πραγματοποιήσαμε μετρήσεις με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με μεταβαλλόμενο ρυθμό. Με τη μέθοδο αυτή όπως έχει ήδη αναφερθεί στο θεωρητικό μέρος είναι δυνατό να διαχωριστούν φαινόμενα που σχετίζονται με τη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας (υαλώδη μετάβαση) και κινητικά φαινόμενα (τήξη, κρυστάλλωση, δομική χαλάρωση).

Μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ρυθμό (MDSC)

Πραγματοποιήθηκαν κι εδώ τρεις σαρώσεις. Αρχικά η θερμοκρασία των δειγμάτων μετέβη από τους 30°C στους -100°C . Από εκείνη τη θερμοκρασία και μετά, ξεκίνησε η πρώτη θέρμανση με μεταβαλλόμενο ρυθμό από τους -100 στους 150°C . Έπειτα ακολούθησε μία ψύξη και μία δεύτερη θέρμανση, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, με τον ίδιο σταθερά μεταβαλλόμενο ρυθμό $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους 1°C και περιόδου 60s.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το δοκίμιο με περιεκτικότητα κατά βάρος σε νανοσωλήνες άνθρακα 0,5%, κατά τις δύο θερμικές σαρώσεις του. Η εικόνα του δοκιμίου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6 είναι ποιοτικά αντιπροσωπευτική και των τριών δοκιμίων της σειράς. Οι ποσοτικές διαφορές μεταξύ των δοκιμίων της σειράς καταγράφονται σε διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια.



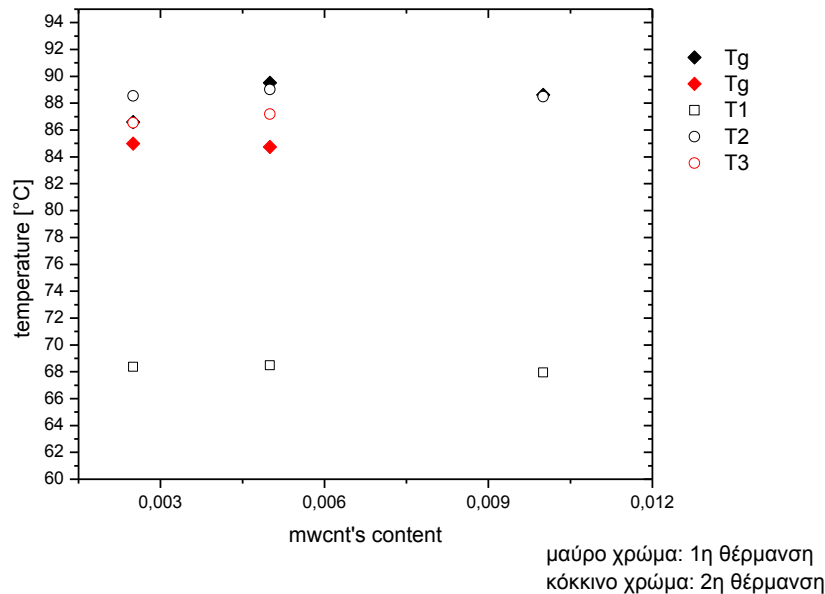
Σχήμα 3.6: Ροή θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για θέρμανση από τους -100°C έως τους 150°C , με ρυθμό θέρμανσης $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους 1°C και περιόδου 60s , για τη σειρά δοκιμών με P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs. Ξεκινώντας από πάνω προς τα κάτω, οι δύο πρώτες καμπύλες, εκφράζουν τη συνολική ροή θερμότητας, οι δυο επόμενες το αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας και οι τελευταίες δύο, το μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας.

Με τη μαύρη και τη μπλε γραμμή, παρατηρείται το φάσμα της συνολικής ροής θερμότητας (total heat flow) για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα. Το φάσμα της συνολικής ροής ταυτίζεται με αυτό που θα κατέγραφε κανείς αν πραγματοποιούσε τη μέτρηση με σταθερό ρυθμό ίσο με αυτό που έχει επιλεγεί ως μέσος ρυθμός σε ένα πείραμα μεταβαλλόμενου ρυθμού (στην περίπτωση μας $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Με την κόκκινη και τη γαλάζια γραμμή παρατηρείται το φάσμα της αναστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας (reversing heat flow) για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα. Τέλος, με την πράσινη και τη ροζ γραμμή παρατηρείται το φάσμα της μη-αναστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα.

Το φάσμα της συνολικής ροής θερμότητας έχει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με αυτό που λάβαμε κατά τις αντίστοιχες θερμάνσεις πραγματοποιώντας τις μετρήσεις με σταθερό ρυθμό. Ωστόσο, οι κορυφές παρατηρούνται σε μικρότερες θερμοκρασίες (10°C για την T1 και 5°C για την T2). Οι διαφορές που παρατηρούνται στις θερμοκρασίες των κορυφών είναι αναμενόμενες λόγω του διαφορετικού ρυθμού των δύο πειραμάτων. Στην περίπτωση των πειραμάτων με σταθερό ρυθμό χρησιμοποιήθηκε ρυθμός θέρμανσης $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ενώ σε αυτά με μεταβαλλόμενο ρυθμό χρησιμοποιήθηκε ρυθμός θέρμανσης $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ [9,11]. Η αύξηση του ρυθμού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο της θερμοκρασίας τήξης (κορυφή T1) όσο και της δομικής χαλάρωσης (T2 και T3).

Η σύνθετη εικόνα που παρατηρείται στο διάγραμμα της συνολικής ροής θερμότητας αναλύεται σε ένα βήμα στην αντιστρεπτή συνιστώσα, και σε δύο και μία ενδόθερμες κορυφές κατά την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα στην μη-αντιστρεπτή συνιστώσα. Το βήμα που παρατηρείται στην αντιστρεπτή συνιστώσα αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση, ενώ οι κορυφές που παρατηρούνται στην μη-αντιστρεπτή συνιστώσα

αντιστοιχεί στις κορυφές της τήξης και στην δομική χαλάρωση (κινητικά φαινόμενα). Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g), και οι θερμοκρασίες των κορυφών T1, T2 και T3 συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα. Η T_g υπολογίστηκε από το βήμα που παρατηρείται στην αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας ως η θερμοκρασία η οποία αντιστοιχεί στο μέσο ύψος της μεταβολής της ροής θερμότητας. Οι T1, T2 και T3 διαβάστηκαν από τις αντίστοιχες κορυφές.



Σχήμα 3.7: Κορυφές T1, T2, T3 και θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα για τη σειρά $P(MMA/sfMA)(80/20 \text{ mol/mol})+MWCNTs$, για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, από τους -100 έως τους 150°C , με ρυθμό $3^\circ\text{C}/\text{min}$., στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους 1°C και περιόδου 60s. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υπολογίζεται από την αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας, ενώ οι κορυφές από τη μη αντιστρεπτή συνιστώσα.

Παρατηρούμε ότι η T_g που παρατηρείται κατά την δεύτερη θέρμανση (85°C) είναι κατά μερικούς βαθμούς μικρότερη από αυτήν που παρατηρείται κατά την πρώτη ($86-90^\circ\text{C}$), ενώ δεν μεταβάλλεται με την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Η κορυφή T3 (κατά την δεύτερη θέρμανση) παρατηρείται στους 87°C κατά μερικούς βαθμούς χαμηλότερη από την T2 (κατά την πρώτη θέρμανση), η οποία παρατηρείται στους 89°C . Οι κορυφές T2 και T3 παρακολουθούν τις μεταβολές που παρατηρούνται στην T_g και ως εκ τούτου οι κορυφές T2 και T3 αποδίδονται στη δομική χαλάρωση των υλικών. Τέλος, η κορυφή T1 παρατηρείται μόνο κατά την πρώτη θέρμανση στους 68°C . Όπως και στην περίπτωση της T_g δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στις θέσεις των κορυφών με την περιεκτικότητα των υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα.

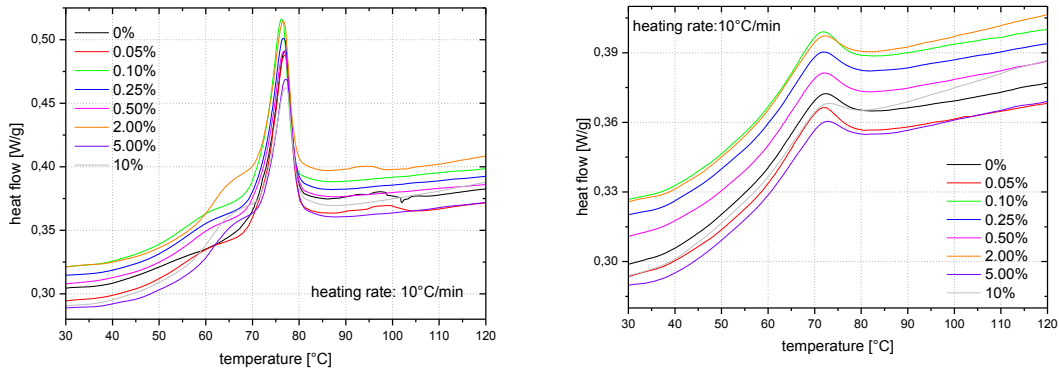
3.2.2 Νανοςύνθετα $P(MMA/sfMA)(21/79\text{mol}\%)/MWCNTs$

Μετρήσεις με σταθερό ρυθμό (DSC)

Για όλα τα δοκίμια και της δεύτερης σειράς πραγματοποιήθηκαν τρεις σαρώσεις. Αρχικά η θερμοκρασία τους μετέβη στους -100°C . Από εκείνη τη θερμοκρασία και μετά, ξεκινάει η

πρώτη τους θέρμανση μέχρι τους 150°C. Έπειτα ακολουθεί μία ψύξη και μία δεύτερη θέρμανση, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, με τον ίδιο ρυθμό, 10°C/min.

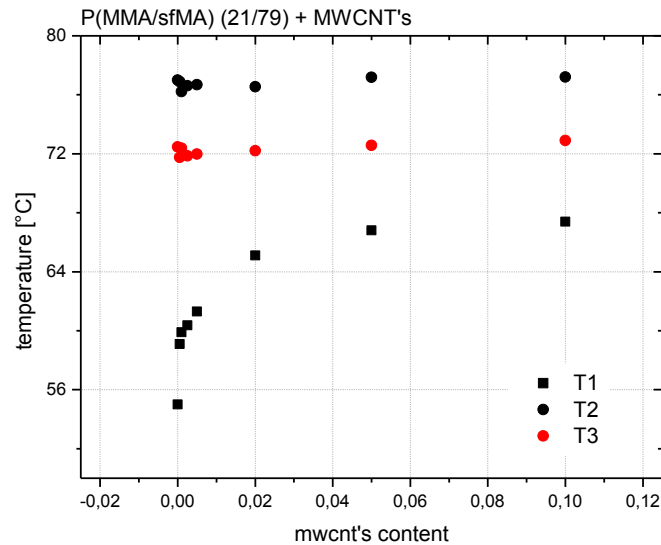
Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για όλα τα υλικά της σειράς για την πρώτη θερμική σάρωση ενώ δεξιά για τη δεύτερη θερμική σάρωση των δοκιμίων της σειράς.



Σχήμα 3.8: Ροή θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για θέρμανση από τους -100°C έως τους 150°C, για τη σειρά δοκιμίων με P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+MWCNTs Αριστερά παρατηρείται η πρώτη θέρμανση και δεξιά η δεύτερη θέρμανση. Στις δύο θερμάνσεις, ο ρυθμός είναι σταθερός στους 10°C/min

Όπως και στην περίπτωση των υλικών P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs που εξετάστηκαν παραπάνω η εικόνα κατά την πρώτη θέρμανση είναι σύνθετη. Παρατηρείται μία αύξηση της ροής θερμότητας υπό μορφή βήματος στην οποία προστίθενται δύο ενδόθερμες κορυφές. Στις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται μία συνεισφορά υπό μορφή ώμου ενώ σε υψηλότερες μια καλά σχηματισμένη κορυφή. Στο καθαρό δοκίμιο και στα δοκίμια με 0.05% και 2% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες παρατηρείται επιπλέον μία ενδόθερμη συνεισφορά στη θερμοκρασία των 95°C, η οποία όμως δεν εμφανίζεται συστηματικά και δεν σχολιάζεται. Κατά τη δεύτερη θέρμανση η εικόνα απλοποιείται και μπορούμε να διακρίνουμε μία αύξηση υπό μορφή βήματος και μία ενδόθερμη κορυφή στο πέρας του. Για την διευκόλυνση του αναγνώστη όπως και στην περίπτωση της προηγούμενης σειράς δοκιμίων θα αναφερόμαστε στις κορυφές που εμφανίζονται κατά την πρώτη θέρμανση ως T1 και T2 και σε αυτή που εμφανίζεται στη δεύτερη θέρμανση ως T3. Ωστόσο, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι η ονοματολογία είναι μόνο για διευκόλυνση και δεν σχετίζονται κατά ανάγκη με τη διαδικασία που περιγράφουν.

Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται οι τιμές θερμοκρασίας στις οποίες εντοπίζονται οι κορυφές όπως τις παρατηρούμε κατά την πρώτη (T₁ και T₂) και κατά τη δεύτερη θέρμανση (T₃), συναρτήσει της περιεκτικότητας των υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα.



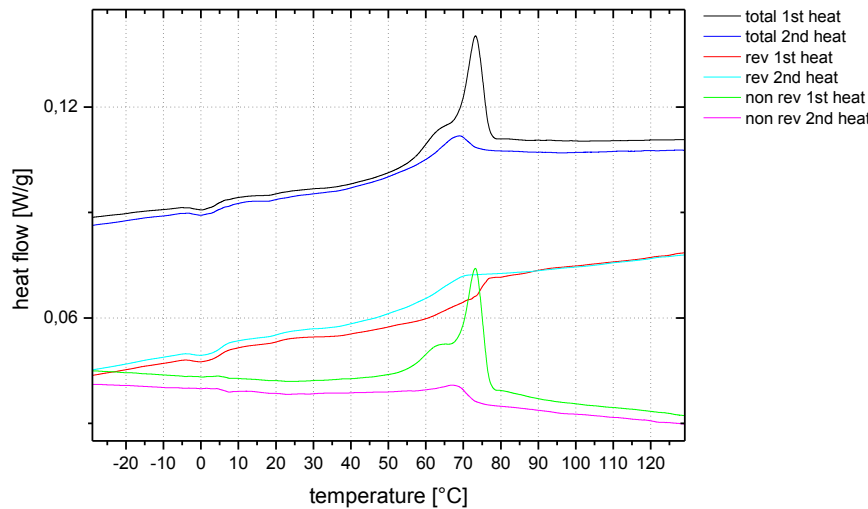
Σχήμα 3.9: Θερμοκρασία κορυφών συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, που προκύπτουν από τη θερμική σάρωση σε εύρος -100 έως 150°C , με σταθερό ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ στη σειρά δοκιμών $P(\text{MMA}/\text{sfMA})(21/79 \text{ mol/mol})+\text{MWCNTs}$.

Η κορυφή T1 μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ η κορυφή T2 δεν επηρεάζεται από την αλλαγή στην περιεκτικότητα των υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα και κυμαίνεται στους 76°C . Η κορυφή T3 κυμαίνεται στους 72°C και φαίνεται και εκείνη να μην επηρεάζεται από την αλλαγή στην περιεκτικότητα. Προκειμένου να αποσαφηνιστεί η φύση των ενδόθερων κορυφών T1, T2 και T3, και να μελετηθεί η υαλώδης μετάβαση πραγματοποιήθηκαν όπως και στην προηγούμενη σειρά δοκιμών μετρήσεις με την τεχνική διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με μεταβαλλόμενο ρυθμό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ρυθμό (MDSC)

Για όλα τα δοκίμια της δεύτερης σειράς πραγματοποιήθηκαν τρεις σαρώσεις. Αρχικά η θερμοκρασία των δειγμάτων μετέβη από τους 30°C στους -10°C . Από εκείνη τη θερμοκρασία και μετά, ξεκίνησε η πρώτη θέρμανση με μεταβαλλόμενο ρυθμό από τους -10 στους 150°C . Έπειτα ακολούθησε μία ψύξη και μία δεύτερη θέρμανση, στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, με τον ίδιο ρυθμό, $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους 1°C και περιόδου 60s.

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το δοκίμιο με περιεκτικότητα κατά βάρος σε νανοσωλήνες άνθρακα 0,25%, κατά τις δύο θερμικές του σαρώσεις. Η εικόνα του δοκιμίου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.10 είναι ποιοτικά αντιπροσωπευτική και των πέντε δοκιμίων της σειράς που μετρήθηκαν. Οι ποσοτικές διαφορές μεταξύ των δοκιμίων της σειράς καταγράφονται σε διαγράμματα που παρατίθενται στη συνέχεια.



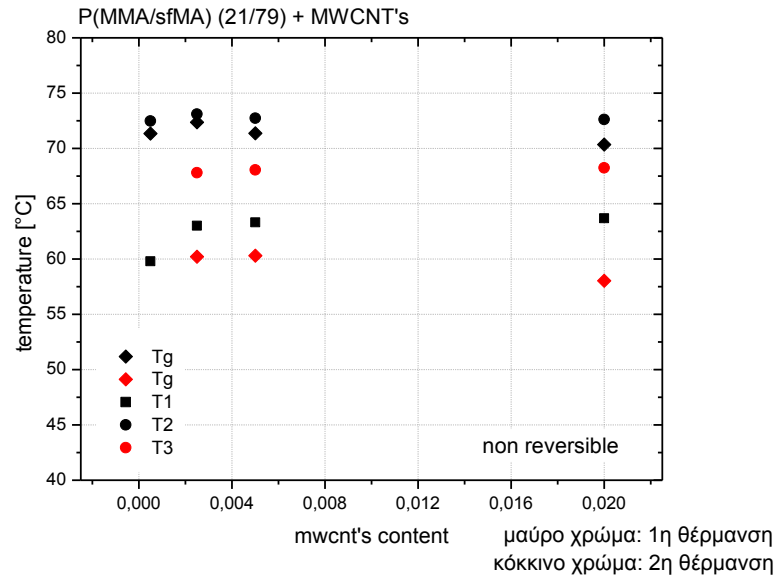
Σχήμα 3.10: Ροή θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για θέρμανση από τους -100°C έως τους 150°C , με ρυθμό θέρμανσης $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, και αυξομείωση της θερμοκρασίας κατά 1°C , για τη σειρά δοκιμών με $P(\text{MMA}/\text{sfMA})$ ($21/79 \text{ mol/mol}$)+ MWCNTs . Ξεκινώντας από πάνω προς τα κάτω, οι δύο πρώτες καμπύλες, εκφράζουν τη συνολική ροή θερμότητας, οι δυο επόμενες το αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας και οι τελευταίες δύο, το μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας.

Με τη μαύρη και τη μπλε γραμμή, παρατηρείται το φάσμα της συνολικής ροής θερμότητας (total heat flow) για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα. Το φάσμα της συνολικής ροής ταυτίζεται με αυτό που θα κατέγραφε κανείς αν πραγματοποιούσε τη μέτρηση με σταθερό ρυθμό ίσο με αυτό που έχει επιλεγεί ως μέσος ρυθμός σε ένα πείραμα μεταβαλλόμενου ρυθμού (στην περίπτωσή μας $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Με την κόκκινη και τη γαλάζια γραμμή παρατηρείται το φάσμα της αναστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας (reversing heat flow) για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα. Τέλος, με την πράσινη και τη ροζ γραμμή παρατηρείται το φάσμα της μη-αναστρεπτής συνιστώσας της ροής θερμότητας για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση, αντίστοιχα.

Στη συνολική ροή θερμότητας παρατηρείται, όπως και στην πρώτη σειρά, μία σύνθετη εικόνα. Κατά την πρώτη θέρμανση, παρατηρείται διπλή κορυφή και ένα μία αύξηση υπό τη μορφή βήματος στη ροή θερμότητας. Κατά τη δεύτερη θέρμανση, παρατηρείται το βήμα και μία μικρής έντασης κορυφή, μετά το πέρας του βήματος. Η εικόνα αυτή είναι αντίστοιχη της εικόνας που λάβαμε από την αντίστοιχη θέρμανση με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με σταθερό ρυθμό.

Στο αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας κατά την πρώτη θέρμανση παρατηρείται μία αύξηση υπό τη μορφή βήματος με επιπλέον συνεισφορές, οι οποίες ωστόσο δεν μπορούν να προσδιοριστούν. Στη δεύτερη θέρμανση, παρατηρείται το βήμα, που είναι μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Γενικά, η εικόνα της πρώτης θέρμανσης για το αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας για τη δεύτερη σειρά δοκιμών, είναι πιο σύνθετη σε σχέση με την εικόνα για την πρώτη σειρά δοκιμών. Στο μη αντιστρεπτό τμήμα της ροής θερμότητας, για την πρώτη θέρμανση, παρατηρείται μία διπλή κορυφή, ενώ στη δεύτερη θέρμανση, η εικόνα απλοποιείται και βλέπουμε μία μόνο κορυφή.

Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, T_g , καθώς και οι θερμοκρασίες των κορυφών T_1 , T_2 και T_3 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.11: Κορυφές T1, T2, T3 και θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα για τη σειρά P(MMA/sfMA)(21/79 mol/mol)+MWCNTs, για την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση από τους -10 έως τους 150°C, με ρυθμό 3°C/min., στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους 1°C και περιόδου 60s. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης υπολογίζεται από την αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας, ενώ οι κορυφές από τη μη αντιστρεπτή συνιστώσα.

Παρατηρούμε πως η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη δεύτερη θέρμανση κυμαίνεται στους 58 με 60°C, θερμοκρασίες χαμηλότερες, σε σχέση με την τιμή της για την πρώτη θέρμανση, που κυμαίνεται στους 70 με 73°C. Φαίνεται αρχικά μία αύξηση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα και στις δύο θερμάνσεις.

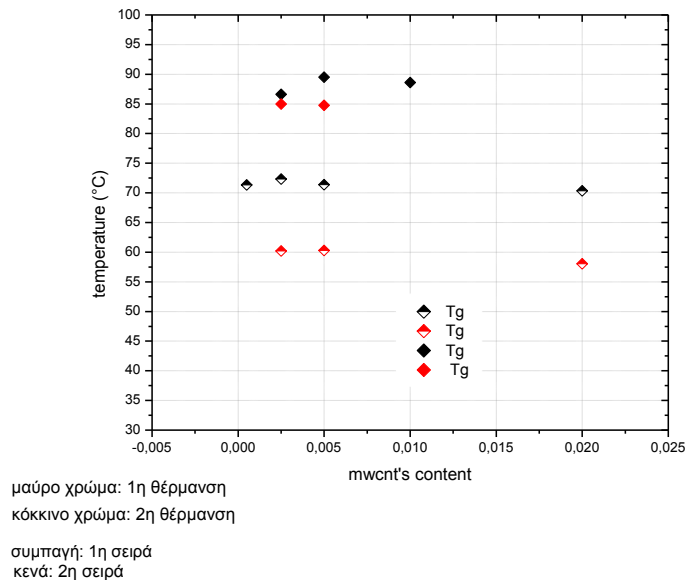
Η T1, κυμαίνεται στους 60 με 64°C, η T2 στους 72°C ενώ η T3, στους 68°C. Η κορυφή T1 φαίνεται να παρουσιάζει μια εξάρτηση από την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας, αυξάνεται και η τιμή της. Η κορυφές T2 και T3, φαίνεται πως δεν επηρεάζονται από τους νανοσωλήνες άνθρακα. Οι εξαρτήσεις των θερμοκρασιών των κορυφών από την περιεκτικότητα των υλικών σε νανοσωλήνες άνθρακα όπως καταγράφονται με τις μετρήσεις με μεταβαλλόμενο ρυθμό είναι ίδιες με αυτές που καταγράφονται με μετρήσεις με σταθερό ρυθμό. Ωστόσο, οι τιμές των θερμοκρασιών είναι μικρότερες στην περίπτωση των πειραμάτων με μεταβαλλόμενο ρυθμό λόγω του μικρότερου ρυθμού θέρμανσης (3°C/min έναντι 10°C/min).

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα και την συζήτηση που έχει προηγηθεί για τα δοκίμια P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs η κορυφή T1 αποδίδεται στην τήξη των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων που σχηματίστηκαν κατά την παραμονή του δοκιμίου σε συνθήκες περιβάλλοντος, ενώ η κορυφή T2 αποδίδεται στην τήξη των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων που δημιουργήθηκαν κατά την ψύξη και ενισχύθηκαν κατά την παραμονή τους σε συνθήκες περιβάλλοντος. Βεβαίως δεν μπορεί να αποκλεισθεί και η συνεισφορά στην κορυφή T2 της δομικής χαλάρωσης του υλικού. Η κορυφή T3 δεν ακολουθεί τη μεταβολή της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης και επιπλέον βρίσκεται στην περιοχή όπου με μετρήσεις ακτίνων X με τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε η αποδιοργάνωση των δομών που σχηματίζουν οι ημιφθοριωμένες

πλευρικές αλυσίδες και ως εκ τούτου αποδίδεται στην τήξη των δομών των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων που σχηματίστηκαν κατά την ψύξη [15,17]. Δεν αποκλείεται βέβαια και η συνεισφορά της δομικής χαλάρωσης του υλικού.

3.2.3 Σύγκριση $P(MMA/sfMA(80/20)/MWCNTs$ - $P(MMA/sfMA(21/79)/MWCNTs$

Στο Σχήμα 3.12 γίνεται σύγκριση μεταξύ των τιμών της υαλώδους μετάβασης όπως υπολογίζονται από την πρώτη και τη δεύτερη θέρμανση για τις δύο σειρές δοκιμίων, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα.



Σχήμα 3.12: Θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα για τις δύο σειρές δοκιμίων και για τις δύο θερμάνσεις με ρυθμό $3^{\circ}C/min.$, στον οποίο προστίθεται ημιτονοειδής μεταβολή πλάτους $1^{\circ}C$ και περιόδου 60s. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υπολογίζεται από την αντιστρεπτή συνιστώσα της ροής θερμότητας

Αυτό που συστηματικά παρατηρείται, είναι πως η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και για τις δύο σειρές, είναι μικρότερη κατά τη δεύτερη θέρμανση, σε σχέση με την πρώτη. Ωστόσο, η διαφορά θερμοκρασίας, για τις δύο θερμικές σαρώσεις, είναι μεγαλύτερη στη δεύτερη σειρά δοκιμίων σε σχέση με την πρώτη. Στη δεύτερη σειρά δοκιμίων, η διαφορά είναι της τάξης των $10^{\circ}C$, ενώ στην πρώτη της τάξεως των $5^{\circ}C$. Η διαφορά των $10^{\circ}C$ που παρατηρείται μεταξύ των δύο θερμικών σαρώσεων για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων αποδίδεται στην ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού πλευρικών αλυσίδων που παρουσιάζουν τάξη κατά την πρώτη θέρμανση και ως εκ τούτου θέτουν περιορισμούς στην κίνηση της κύριας αλυσίδας και αυξάνουν την υαλώδη μετάβαση του υλικού. Αυτό που επίσης παρατηρείται είναι πως οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, για την πρώτη σειρά δοκιμίων, που υπάρχει περίσσεια των μονομερών MMA, είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τις τιμές για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων, που υπάρχει περίσσεια των μονομερών sfMA. Μια εξήγηση για αυτό θα μπορούσε να είναι πως οι πλευρικές αλυσίδες, λόγω της κίνησης τους, αυξάνουν την κινητικότητα της κύριας αλυσίδας, αποτρέποντας την αυστηρή διάταξή της στο χώρο. Συνεπώς, αφού καθιστούν την κύρια αλυσίδα πιο ευκίνητη, μειώνουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Σύμφωνα λοιπόν με αυτό, περισσότερα μονομερή sfMA, μειώνουν περισσότερο τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, μιας και λειτουργούν ως πλαστικοποιητές.

Μελέτες που έχουν γίνει σε τυχαία συμπολυμερή με διαφορετικά ποσοστά μονομερών MMA και sfMA με πλευρική αλυσίδα που αποτελείται από 10 φθοριοάνθρακες και 10 υδρογονάνθρακες (F10H10) έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του ποσοστού των sfMA μέχρι ποσοστό 50% (από 120°C για το PMMA σε 56°C για το P(MA/sfMA(50/50mol%)) [υπό δημοσίευση]. Ενώ, για ποσοστά μεγαλύτερα από 50% δεν παρατηρείται υαλώδης μετάβαση [15]. Στην ίδια μελέτη η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για ποσοστό sfMA 20%, όπως αυτό που έχουμε στην πρώτη σειρά δοκιμών, υπολογίστηκε ίση με 70°C. Η υψηλότερη τιμή που μετράται για την υαλώδη μετάβαση στα υλικά που μελετώνται σε αυτή την εργασία (85°C) αποδίδεται στο μικρότερο μήκος της πλευρικής αλυσίδας (F8 H2 έναντι F10H10) [18].

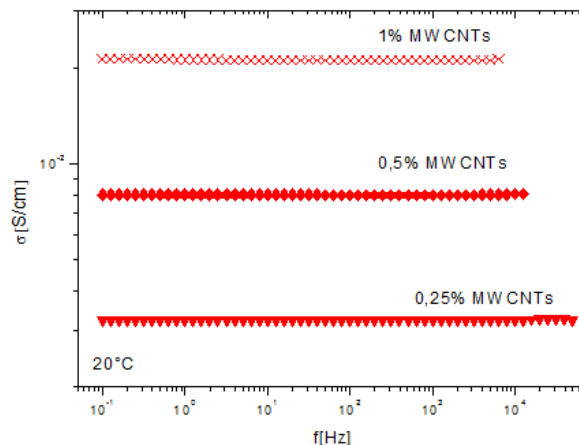
Σε σχέση με την δομή των πλευρικών αλυσίδων στα τυχαία συμπολυμερή με πλευρική αλυσίδα την F10H10 παρατηρείται ο σχηματισμός δομών για ποσοστά sfMA μεγαλύτερα από 25% [15]. Οι πλευρικές αλυσίδες σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζουν όχι μόνο κρυσταλλικές αλλά και υγροκρυσταλλικές δομές. Για ποσοστό sfMA 80% παρατηρείται μετάβαση από την κρυσταλλική στην υγροκρυσταλλική φάση στους 80°C και μετάβαση από την υγροκρυσταλλική στην υγρή στους 100°C. Το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε όμοια τάξη στα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία οφείλεται στον μικρότερο αριθμό υδρογονανθράκων που περιέχει η πλευρική αλυσίδα.

3.3 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Για τη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε εύρος θερμοκρασιών -150 έως 120°C στη σειρά P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs, ενώ σε εύρος -150 έως 60°C στη σειρά P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+MWCNTs. Τα δοκίμια της σειράς P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs είχαν πάχος $0,11-0,12\text{mm}$. Τα δοκίμια της σειράς P(MMA/sfMA) (71/29 mol/mol)+MWCNTs είχαν πάχος $0,3-0,4\text{mm}$. Για να επιτευχθεί καλή επαφή μεταξύ του δοκιμίου και του ηλεκτροδίου του πυκνωτή εναποτέθηκαν στα δοκίμια χρυσά ηλεκτρόδια κυκλικής διατομής με διάμετρο 12mm . Οι μετρήσεις με την τεχνική DRS πραγματοποιήθηκαν σε εύρος συχνοτήτων $10^{-1}-10^6\text{Hz}$, σε μία κυψελίδα δειγματοφορέα κατασκευής της εταιρείας Novocontrol. Η εφαρμογή τάσης, καταγραφής ρεύματος και ανάλυσης αυτών έγινε από τον αναλυτή Alpha, της ίδιας εταιρείας. Ο έλεγχος, η συλλογή δεδομένων και η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε διάφορους φορμαλισμούς έγιναν με εμπορικό λογισμικό της ίδιας εταιρείας (WinDETA)

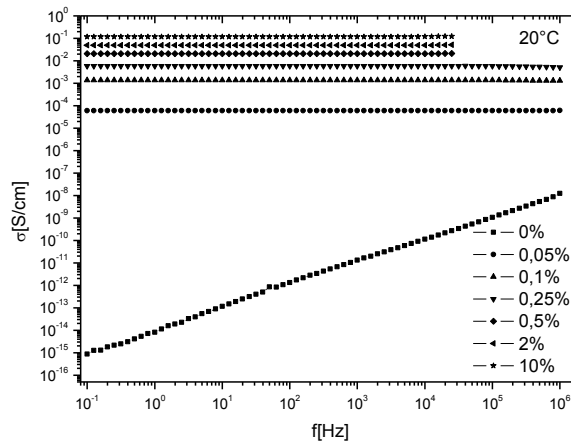
3.3.1 Υπολογισμός του κατωφλίου αγωγιμότητας.

Στο Σχήμα 3.13 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για όλα τα δοκίμια P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs στους 20°C .



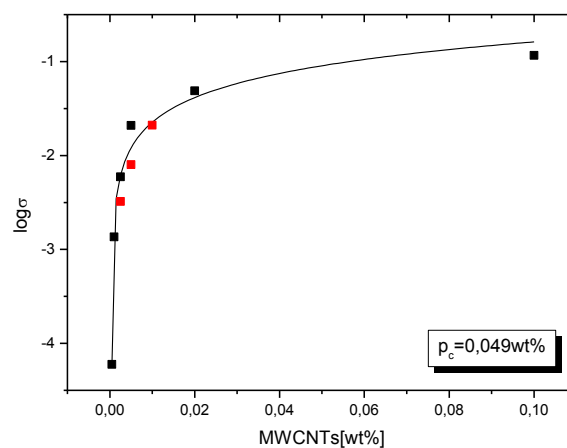
Σχήμα 3.13: Αγωγιμότητα σε συνάρτηση της συχνότητας στους 20°C για τη σειρά P(MMA/sfMA)(80/20 mol/mol)+MWCNT's.

Και για τα τρία υλικά που μελετήθηκαν η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της συχνότητας (αγωγιμότητα συνεχούς, dc) και αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού των νανοσωλήνων στα υλικά. Το αντίστοιχο διάγραμμα με αυτό του σχήματος 3.13 για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων με μήτρα το P(MMA/sfMA)(21/79mol%) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14. Η μήτρα των νανوسύνθετων αυτής της σειράς παρουσιάζει εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη συχνότητα (ac), ενώ τα νανوسύνθετα ήδη από περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα $0,05\%$ κατά βάρος χαρακτηρίζονται από αγωγιμότητες ανεξάρτητες της συχνότητας (dc), οι τιμές των οποίων αυξάνονται με αύξηση του ποσοστού των νανοσωλήνων.



Σχήμα 3.14: Αγωγιμότητα σε συνάρτηση της συχνότητας στους 20°C για τη σειρά *sfMA-co-MMA(71/29 mol/mol)/MWCNTs*, με διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα, που έχουν επισημανθεί στο διάγραμμα.

Η αγωγιμότητα των δοκιμίων και των δύο σειρών, επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης νανοσωλήνων άνθρακα, σε περιεκτικότητα κατάλληλη, ώστε να σχηματιστεί μία αγωγή οδός από άκρη σε άκρη στο υλικό. Λόγω του περιορισμένου αριθμού των υλικών στην πρώτη σειρά δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός του κατώφλι αγωγιμότητας. Το κατώφλι αγωγιμότητας υπολογίστηκε μόνο για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων. Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται ο λογάριθμος της αγωγιμότητας, όπως καταγράφεται από τα διαγράμματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 3.13 και 3.14 στη συχνότητα του 1Hz, ως συνάρτηση του κατά βάρους ποσοστού των νανοσωλήνων και για τις δύο σειρές δοκιμίων (με μαύρα σύμβολα για τα *P(MMA/sfMA)(21/79mol%)/MWCNTs* και με κόκκινα για τα *P(MMA/sfMA)*). Η γραμμή στο διάγραμμα του σχήματος 3.15 είναι η προσαρμογή της εξίσωσης διαφυγής στα πειραματικά δεδομένα για τη δεύτερη σειρά δοκιμίων.



Σχήμα 3.15: Λογάριθμος της αγωγιμότητας στους 20°C, σε συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα για τη σειρά δοκιμίων *sfMA-co-MMA(71/29 mol/mol)/MWCNTs* (μαύρα σύμβολα) και τη σειρά *PMMA-r-PsfMA-H2F8(80/20 mol/mol)/MWCNTs* (κόκκινα σύμβολα). Υπολογίστηκε ως κατώφλι αγωγιμότητας, η περιεκτικότητα των 0,049wt%.

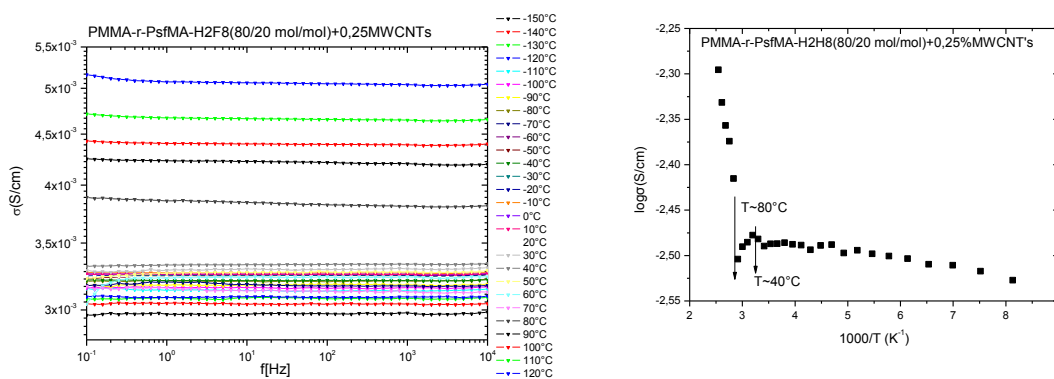
Το κατώφλι αγωγιμότητας υπολογίστηκε ίσο με 0,049% κατά βάρος και ο εκθέτης ίσος με 0,36. Τα νανοσύνθετα υλικά με μήτρα το P(MMA/sfMA)(21/79mol%) παρουσιάζουν πολύ χαμηλή τιμή για το κατώφλι αγωγιμότητας, ενώ χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας συγκρινόμενα με αυτά που έχουν ως μήτρα το P(MMA/sfMA)(80/20mol%). Η τιμή που έχει υπολογιστεί για νανοσύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα με PMMA ως μήτρα παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές για το κατώφλι αγωγιμότητας κατά μία τάξη μεγέθους [1]. Η χαμηλή τιμή του κατωφλίου αγωγιμότητας αποδίδεται στην καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων λόγω της προσθήκης των ημιφθοριωμένων πλευρικών αλυσίδων στο σύστημα.

3.3.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση αγωγιμότητας

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων της αγωγιμότητας σε διαφορετικές θερμοκρασίες προκειμένου να μελετηθεί ο μηχανισμός αγωγιμότητας. Παρουσιάζονται οι μετρήσεις της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες που μετρήθηκαν και το διάγραμμα του λογαρίθμου της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας (διάγραμμα Arrhenius) προκειμένου να παρατηρήσουμε τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας με τη συχνότητα και με τη θερμοκρασία, καθώς και τα αποτελέσματα της προσαρμογής των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας, ανά σειρά δοκιμίων και περιγράφηκαν στη θεωρία. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να επισημάνουμε ότι οι θερμικές ιδιότητες των δοκιμίων είναι αυτές που καταγράφονται με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης κατά την πρώτη θέρμανση μια και τα δοκίμια δεν έχουν υποστεί καμία θερμική επεξεργασία. Ωστόσο, θα πρέπει να λάβουμε υπόψη μας ότι ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλεται η θερμοκρασία στις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι αρκετά μικρότερος από αυτόν στην διαφορική θερμιδομετρία και αναμένονται αποκλίσεις. Είναι σημαντικό να αναφερθεί αυτό, μιας και θα γίνει σύγκριση των τιμών των θερμοκρασιών στις οποίες παρατηρούνται οι απότομες μεταβολές της αγωγιμότητας, με τις τιμές που έχουν επισημανθεί ότι συμβαίνουν φαινόμενα των μεταπτώσεων (υαλώδους μετάπτωσης, τήξεων) στις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας. Οπότε θα πρέπει να υπάρχει μία αντιστοιχία.

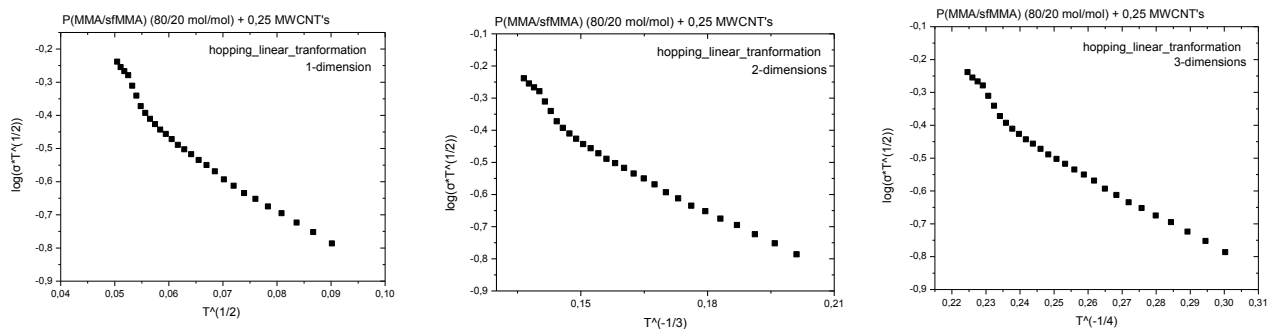
3.3.2.1 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(80/20mol%)/MWCNTs

Ξεκινά η παράθεση των αποτελεσμάτων με την σειρά P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+MWCNTs. Αριστερά, παρατίθεται το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση του δοκιμίου με 0,25% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα και δεξιά, το διάγραμμα Arrhenius, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 120°C.



Σχήμα 3.16: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο P(MMA/sfMA)(80/20 mol/mol)+0,25%MWCNT's. Φαίνεται το πλατό συχνότητας. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius. Και τα δύο διαγράμματα αντιστοιχούν σε θερμοκρασιακό εύρος -150°C έως 120°C

Παρατηρώντας ποιοτικά το αριστερό διάγραμμα, φαίνεται πως η αγωγιμότητα παραμένει σταθερή για όλες τις συχνότητες (πλατό, αγωγιμότητα συνεχούς, dc) και για όλες τις θερμοκρασίες. Στο δεξί διάγραμμα παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και η αγωγιμότητα, μέχρι τη θερμοκρασία των 80°C. Πριν από αυτή τη θερμοκρασία παρατηρείται μία σχετικά ομαλή συμπεριφορά στην αγωγιμότητα, που θα μπορούσε να θεωρηθεί γραμμική. Από τη θερμοκρασία των 80°C και μετά, η συμπεριφορά αλλάζει. Παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας και η αγωγιμότητα έχει συμπεριφορά Arrhenius. Περαιτέρω μελέτη της συμπεριφοράς της αγωγιμότητας έλαβε χώρα με την προσαρμογή των μοντέλων αγωγιμότητας που παρουσιάστηκαν στη θεωρία. Αρχικά θα παρατηρηθεί ποιοτικά, κατά πόσο ο γραμμικός μετασχηματισμός του VRH, περιγράφει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας και εν συνεχεία θα ελεγχθεί ποσοτικά, μέσω παραμέτρων.



Σχήμα 3.17: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+0,25% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Παρατηρείται πως ο μετασχηματισμός και στις τρεις διαστάσεις περιγράφει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας, μιας η πειραματική καμπύλη που προκύπτει είναι γραμμική. Η πειραματική καμπύλη στη μία διάσταση, είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή των άλλων διαστάσεων, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στην πρώτη διάσταση, περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα από τη θερμοκρασία των -150 μέχρι τη θερμοκρασία των 80°C.

Έπειτα, θα δούμε κατά πόσο επαληθεύεται ποσοτικά, η παραπάνω ποιοτική παρατήρηση, μέσω της μελέτης των παραμέτρων όπως προκύπτουν ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά δεδομένα για αυτό το δοκίμιο.

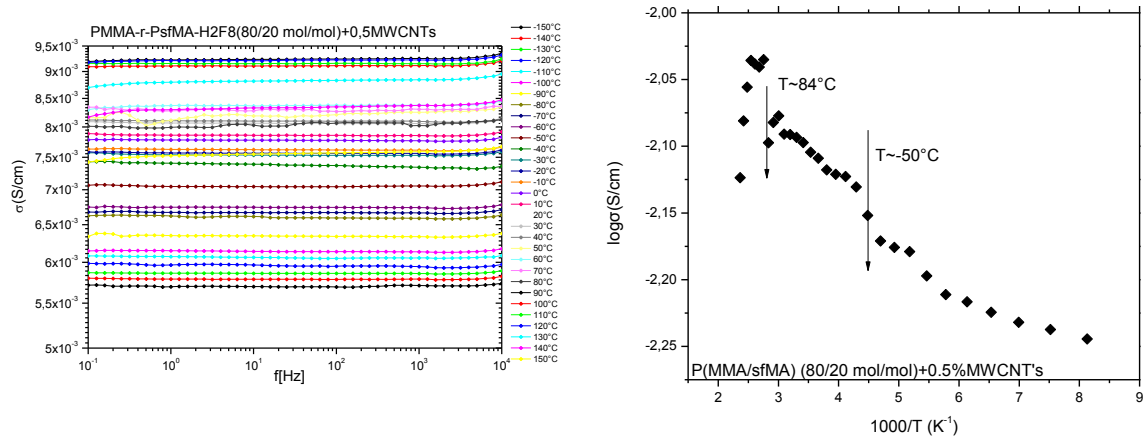
0,25%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-	-	-	-	-
VRH_1D	-2,3	0	7,56	0,5	0,92
VRH_2D	-2,3	0	4,7	0,33	0,91
VRH_3D	-2,2	0	4,3	0,25	0,90

Πίνακας 3.1: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκίμιου P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+0,25% MWCNTs

Παρατηρείται ότι η αγωγιμότητα, δε γίνεται να περιγραφεί από το tunneling, σε κανένα εύρος θερμοκρασιών. Όσο αναφορά το hopping, αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία των -150 μέχρι τη θερμοκρασία των 80°C, είναι αυτό σε 1 διάσταση, όχι όμως με τόσο ικανοποιητικές τιμές (οι τιμές που προκύπτουν για το C_1 είναι πολύ μικρές) και με μικρό παράγοντα σύγκλισης $R^2 = (0,92)$. Ενώ λοιπόν ο γραμμικός μετασχηματισμός δείχνει να περιγράφει

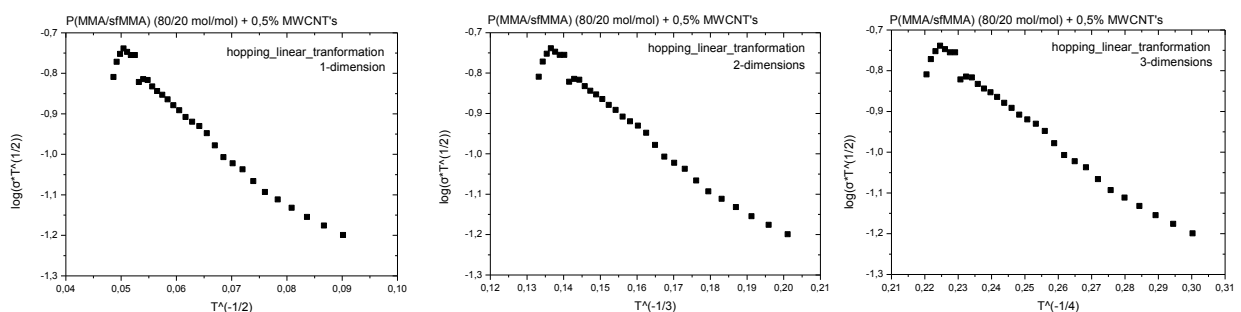
ικανοποιητικά τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας, οι παράμετροι του VRH, δε δίνουν αντίστοιχο αποτέλεσμα.

Εν συνεχεία, κατά ανάλογο τρόπο με πριν, αριστερά παρατίθεται το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσεως της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση του δοκιμίου με 0,5% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα και δεξιά, το διάγραμμα Arrhenius, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 150°C.



Σχήμα 3.18: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο $P(MMA/sfMA)(80/20 \text{ mol/mol})+0,5\%MWCNT$'s. Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius. Και τα δύο διαγράμματα αντιστοιχούν σε θερμοκρασιακό εύρος -150°C έως 150°C

Από το διάγραμμα δεξιά παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται και η αγωγιμότητα, μέχρι τη θερμοκρασία των 84°C. Μέχρι αυτή τη θερμοκρασία, παρατηρείται μία μη ομαλή συμπεριφορά στην αγωγιμότητα, η οποία στη θερμοκρασία των -50°C, αλλάζει πιο απότομα την τιμή της. Από τη θερμοκρασία των 84 βαθμών και μετά, η αγωγιμότητα φαίνεται να ακολουθεί πτωτική πορεία. Παρατηρώντας την αντίστοιχη θερμοκρασία των 150°C στα διαγράμματα MDSC, δεν παρατηρείται κάποια απότομη αλλαγή στις θερμικές ιδιότητες του υλικού. Την μεταβολή αυτή θα δικαιολογούσε αλλαγή του πυκνωτή λόγω της θερμικής του καταπόνησης. Κατά ανάλογο τρόπο με πριν, θα παρατηρήσουμε (αρχικά ποιοτικά και έπειτα ποσοτικά) ποιο μοντέλο και αν, μπορεί να περιγράψει την αγωγιμότητα και σε ποιο θερμοκρασιακό εύρος.



Σχήμα 3.19: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο $P(MMA/sfMA) (80/20 \text{ mol/mol})+0,25\% MWCNT$'s. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Η πειραματική καμπύλη για hopping στις τρεις διαστάσεις από τη θερμοκρασία των -150 μέχρι τη θερμοκρασία των 84°C είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή για τις άλλες

διαστάσεις, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στις τρεις διαστάσεις, περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

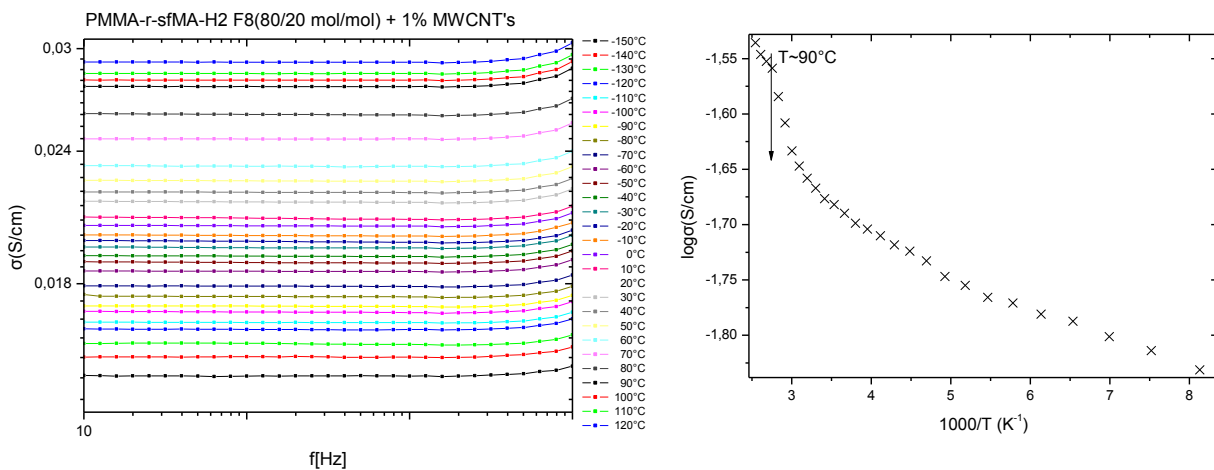
Ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα αυτού του δοκιμίου, λαμβάνεται ο εξής πίνακας:

0,5%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-	-	-	-	-
VRH_1D		0	66	0,5	0,93
VRH_2D		0	150	0,33	0,94
VRH_3D		0	451	0,25	0,94

Πίνακας 3.2: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκιμίου P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+0.5 % MWCNTs

Παρατηρείται και για αυτό το δοκίμιο η εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία δεν περιγράφεται από το tunneling σε κανένα εύρος θερμοκρασιών. Σε ότι αφορά το hopping, αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι αυτό σε 2 και σε 3 διαστάσεις, όχι όμως με τόσο ικανοποιητικό παράγοντα σύγκλισης (0,93-0,94), από τη θερμοκρασία των -150 μέχρι τη θερμοκρασία των 84°C . Παρατηρούμε λοιπόν, πως υπάρχει μία συμφωνία μεταξύ της ποιοτικής και της ποσοτικής παρατήρησης. Από τη θερμοκρασία των 84°C και μετά η αγωγιμότητα έχει πτωτική πορεία που δε μπορεί να περιγραφεί από κανένα μοντέλο.

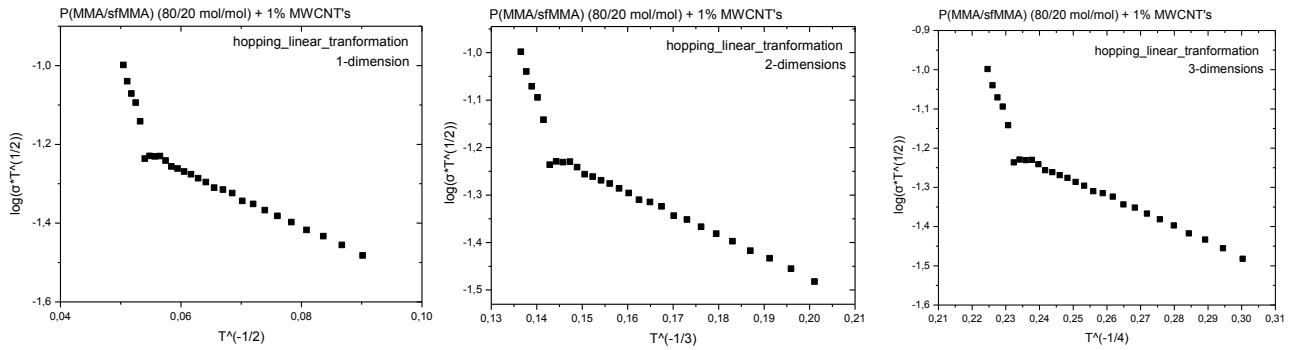
Εν τέλει, μελετάται η συμπεριφορά του δοκιμίου με 1%MWCNT's. Αριστερά, παρατίθεται το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση του δοκιμίου σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 120°C και δεξιά το αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius.



Σχήμα 3.20: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο PMMA-r-PsfMA-H2F8(80/20 mol/mol)+1 MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 120°C . Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius

Παρατηρώντας το δεξί διάγραμμα η αγωγιμότητα παρουσιάζει μεγαλύτερες μεταβολές με τη θερμοκρασία σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια, ενώ παρατηρείται αλλαγή της συμπεριφοράς της στους 90°C , που αντιστοιχεί στην T_g του συστήματος όπως βρέθηκε με την τεχνική MDSC. Η αγωγιμότητα παρουσιάζει μέχρι τους 90°C μία σχετικά ομαλή συμπεριφορά. Μετά τους 90°C η αγωγιμότητα παρουσιάζει συμπεριφορά Arrhenius.

Περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς γίνεται με τρόπο ανάλογο με πριν. Ο γραμμικός μετασχηματισμός δίνει τα εξής διαγράμματα:



Σχήμα 3.21: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+1% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Η πειραματική καμπύλη στις τρεις διαστάσεις από τη θερμοκρασία των -150 μέχρι τη θερμοκρασία των 90°C είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή για τις άλλες διαστάσεις, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στις τρεις διαστάσεις, περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.

Η καταγραφή των παραμέτρων από την προσαρμογή των δύο μοντέλων δίνει τον παρακάτω πίνακα.

1%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-1,3	253	422	1	0,9966
VRH_1D	-1,4	0	118	0,5	0,9918
VRH_2D	-1,2	0	335	0,33	0,9940
VRH_3D	-1,1	0	1238	0,25	0,9951

Πίνακας 3.3: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκιμίου P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+1% MWCNTs

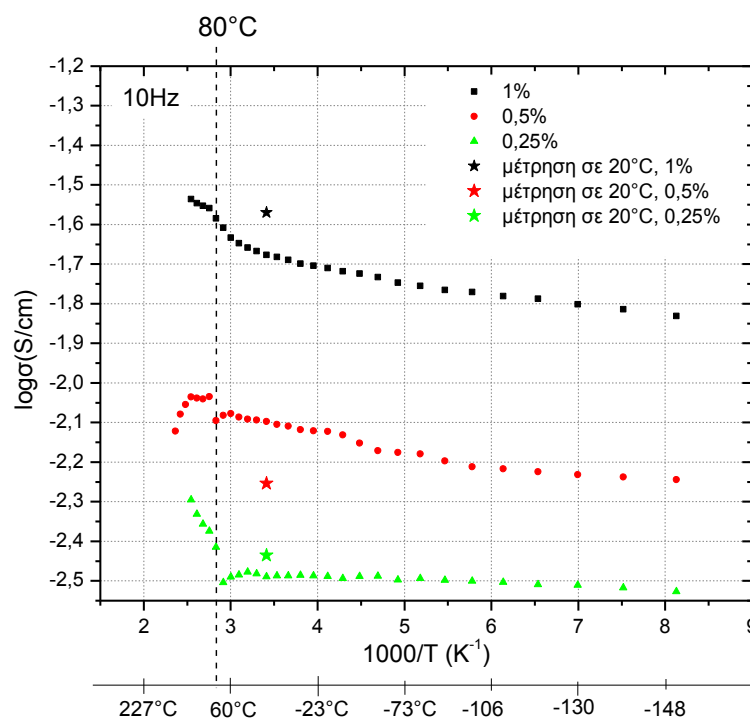
Εν αντιθέσει με τα άλλα δύο δοκίμια, παρατηρείται ότι το tunneling, περιγράφει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας αυτού του δοκιμίου, από τη θερμοκρασία των -150 έως τους 90°C , με ικανοποιητικό παράγοντα σύγκλισης (0,9966). Όσον αφορά το hopping, αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι αυτό σε 3 διαστάσεις, στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών που το περιέγραφε και το tunneling, όχι όμως με τον ίδιο παράγοντα σύγκλισης σε σχέση με αυτόν του tunneling (0,9951) Άρα φαίνεται πως οριακά, το μοντέλο tunneling περιγράφει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας αυτού του δοκιμίου, από τους -150 έως τους 90°C .

Συνοψίζοντας, στα δοκίμια με χαμηλή περιεκτικότητα (0,25% και 0,5%), το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τη συμπεριφορά, πριν την πρώτη απότομη μεταβολή στην αγωγιμότητα, είναι το VRH. Στο δοκίμιο με περιεκτικότητα 1% η συμπεριφορά της αγωγιμότητας περιγράφεται από το μοντέλο FIT μέχρι τους 90°C , ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες η συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι Arrhenius.

Σε αυτό το σημείο αφότου έγινε η ανάλυση των φασμάτων και ο εντοπισμός των κορυφών που λαμβάνονται από τα φάσματα αυτά, πρέπει να επισημανθεί το εξής. Οι απότομες μεταβολές στην αγωγιμότητα, για τα δοκίμια της P(MMA/sfMA) (80/20 mol/mol)+ % MWCNTs σειράς εντοπίζονται στους 80, και 84°C . Οι μετρήσεις DRS,

γίνονται με ρυθμό $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Συνεπώς η αντιστοίχιση των τιμών των κορυφών, θα γίνει με τις τιμές των θερμοκρασιών των κορυφών από τις μετρήσεις με modulated DSC, όπου κι εκεί ο ρυθμός της ροής θερμότητας είναι μικρός, της τάξεως των $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Σε αυτές τις θερμοκρασίες κοντά λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάβαση και η τήξη. Συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί πως οι απότομες αλλαγές στην αγωγιμότητα και η επερχόμενη αλλαγή στη συμπεριφορά της, οφείλονται σε αυτές μεταβάσεις του υλικού. Στο υλικό με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες 1% η αλλαγή συμπεριφοράς της αγωγιμότητας παρατηρείται στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Έπειτα, μπορούμε να συγκρίνουμε τα διαγράμματα Arrhenius και για τα τρία δοκίμια της σειράς. Έτσι, παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα που αναπαριστά το λογάριθμο της συχνότητας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε συχνότητα 10Hz και για τα τρία δοκίμια της σειράς



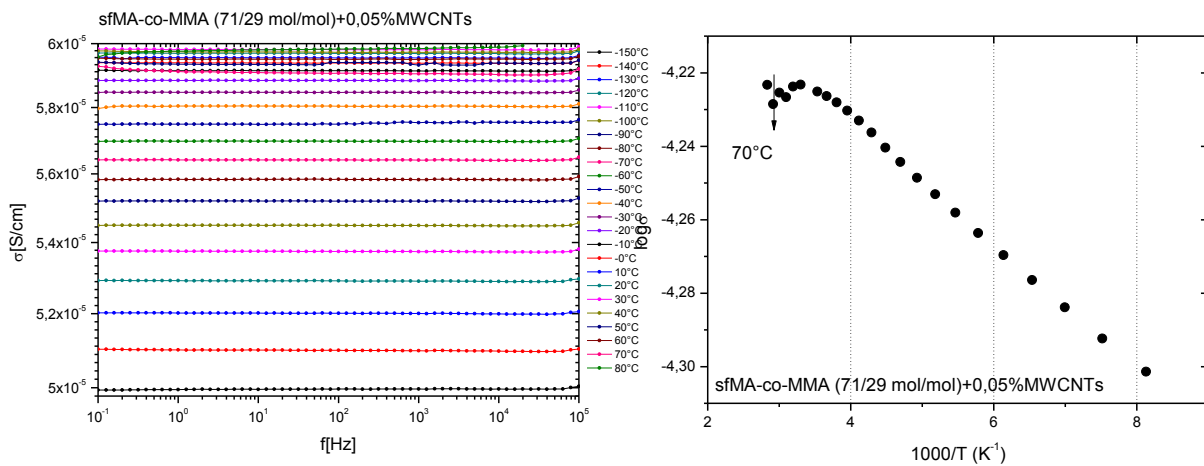
Σχήμα 3.22: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius για τα τρία δοκίμια της πρώτης σειράς. Με αστεράκι, επισημαίνονται οι τιμές της αγωγιμότητας όταν το δοκίμιο μετά τη μέτρηση μετέβη στους 20°C , θερμοκρασία δωματίου.

Φαίνεται ακριβώς η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην αγωγιμότητα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, τόσο αυξάνεται και η αγωγιμότητα, όπως επίσης και η κλίση της καμπύλης. Στο διάγραμμα συμπεριλαμβάνεται και η τιμή της αγωγιμότητας στους 20°C μετά την ολοκλήρωση της μέτρησης (αστέρια). Για τα δοκίμια με περιεκτικότητες 0,25% και 1% η τιμή της αγωγιμότητας, μετά το πέρας της πρώτης θερμικής σάρωσης, στους 20°C είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στους 20°C πριν την θερμική καταπόνηση του δοκιμίου. Η αλλαγή στην τιμή της αγωγιμότητας θα μπορούσε να συνδεθεί με την αλλαγή στη δομή του υλικού, που παρατηρείται μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης θέρμανσης με την τεχνική DSC. Για το δοκίμιο με περιεκτικότητα 0,50%, η τιμή της αγωγιμότητας, μετά το πέρας της πρώτης θερμικής σάρωσης είναι μικρότερη σε σχέση με την τιμή αγωγιμότητας

στους 20°C, κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου θέρμανσης. Ίσως αυτό συμβαίνει επειδή το υλικό άλλαξε δομή και σχήμα (ενδεχομένως έλιωσε) σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και κατά συνέπεια άλλαξε ο πυκνωτής που μετράται.

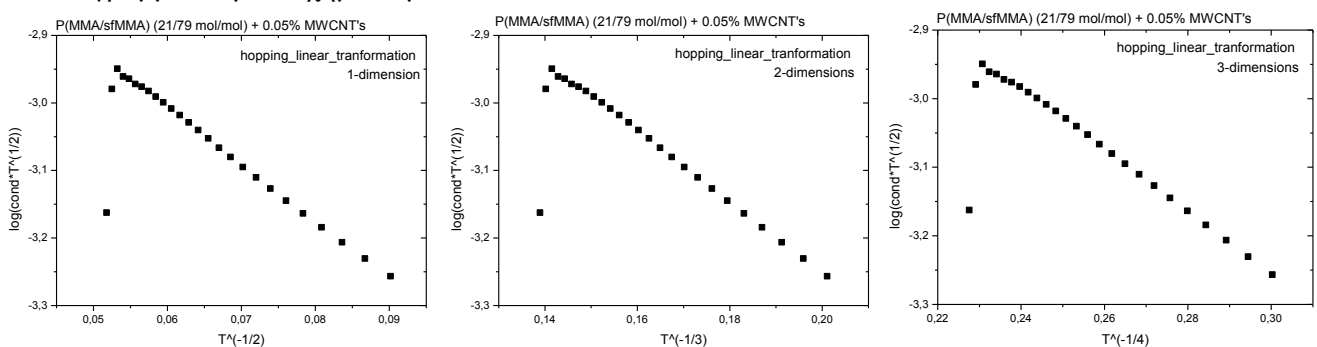
3.3.2.2 Νανοσύνθετα P(MMA/sfMA)(21/79mol%)/MWCNTs

Συνεχίζει η παράθεση των αποτελεσμάτων για την σειρά P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+MWCNTs. Αριστερά, παρατίθεται το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση του δοκιμίου με 0,05% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα και δεξιά, το διάγραμμα Arrhenius, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 80°C.



Σχήμα 3.23: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0,05% MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 80°C. Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius

Παρατηρώντας το δεξί διάγραμμα, φαίνεται πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο αυξάνεται και η αγωγιμότητα, μέχρι τη θερμοκρασία των 30°C, όπου αλλάζει η συμπεριφορά της αγωγιμότητας. Στη θερμοκρασία των 70°C, η τιμή της αγωγιμότητας παρουσιάζει δεύτερη μεταβολή. Μέχρι τη θερμοκρασία των 30°C, η αγωγιμότητα παρουσιάζει πολύ ομαλή και γραμμική συμπεριφορά. Μελέτη της συμπεριφοράς γίνεται κατά ανάλογο τρόπο με την προηγούμενη σειρά δοκιμίων, όπου προσαρμόστηκαν στα πειραματικά δεδομένα, τα μοντέλα αγωγιμότητας. Έτσι λαμβάνονται τα διαγράμματα του γραμμικού μετασχηματισμού:



Σχήμα 3.24: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0.05% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Η πειραματική καμπύλη στη μία διάσταση, στο εύρος θερμοκρασιών -150 έως 30°C , είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή στις δύο και τις τρεις διαστάσεις, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στην μία διάσταση περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα, σε αυτό το εύρος.

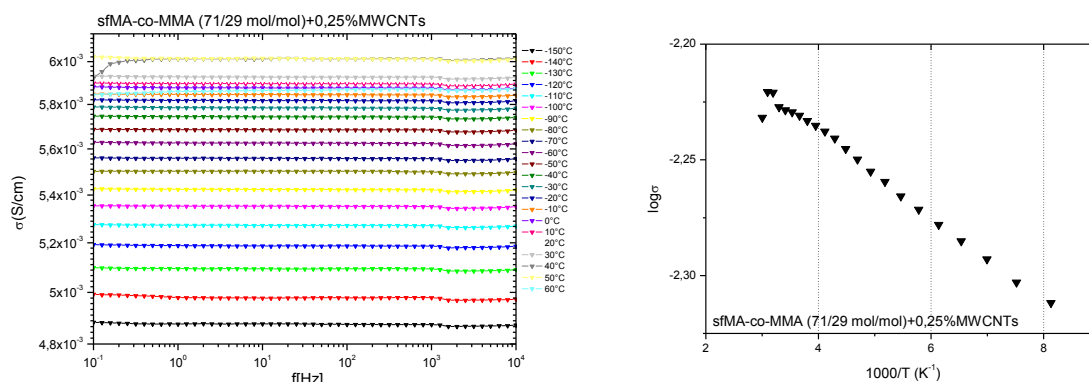
Παρακάτω ακολουθεί η ποσοτική παράθεση των παραμέτρων από FIT και VRH.

0,05%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-4,14	39	60	1	0,99995
VRH_1D	-4,1	0	38	0,5	0,99986
VRH_2D	-4,0	0	61	0,33	0,99934
VRH_3D	-3,9	0	119	0,25	0,99894

Πίνακας 3.4: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκιμίου $P(\text{MMA}/\text{sfMA})$ (21/79 mol/mol)+0,05% MWCNTs

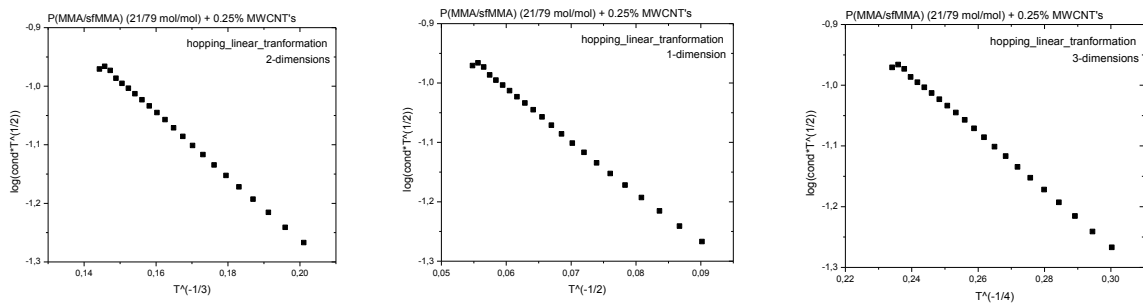
Παρατηρείται ότι το tunneling, περιγράφει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας αυτού του δοκιμίου, με πολύ ικανοποιητικό παράγοντα σύγκλισης (0,99995), από τους -150°C έως τους -40°C . Όσο αναφορά το hopping, αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι αυτό σε μία διάσταση, σε θερμοκρασιακό εύρος -150°C έως τους 40°C , με ικανοποιητικό παράγοντα σύγκλισης (0,99986). Υπάρχει συμφωνία της ποιοτικής και ποσοτικής παρατήρησης για το μοντέλο VRH.

Ανάλογη εικόνα με αυτή του δοκιμίου αυτού, παρουσιάζει και το δοκίμιο με ποσοστό 0,25% mwcnt's για το θερμοκρασιακό εύρος 150 έως 60°C .



Σχήμα 3.25 Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο $P(\text{MMA}/\text{sfMA})$ (21/79 mol/mol)+0,25% MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 60°C . Φαίνεται το πλατό συχνότητων. Δεξιά: Διάγραμμα ανωγιμότητας Arrhenius

Η πληροφορία που λαμβάνουμε από το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας και το διάγραμμα Arrhenius για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 30°C , όπως και στην περίπτωση του υλικού με 0,05%, η τιμές της αγωγιμότητας παρουσιάζουν διασπορά. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης τόσο του γραμμικού μετασχηματισμού (σχήμα 3.26), όσο και των παραμέτρων του FIT και του VRH (πίνακας 3.5), είναι ανάλογα με αυτή που έγινε στο δοκίμιο με 0,25% mwcnt's, με το FIT, να περιγράφει τη συμπεριφορά σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως -40°C , με παράγοντα σύγκλισης πολύ ικανοποιητικό, ίσο με 0,9997 και το VRH σε μία διάσταση, να περιγράφει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας, από τους -150 έως τους 40°C , με παράγοντα σύγκλισης 0,99976 (όπως παρατηρεί κανείς στον πίνακα).



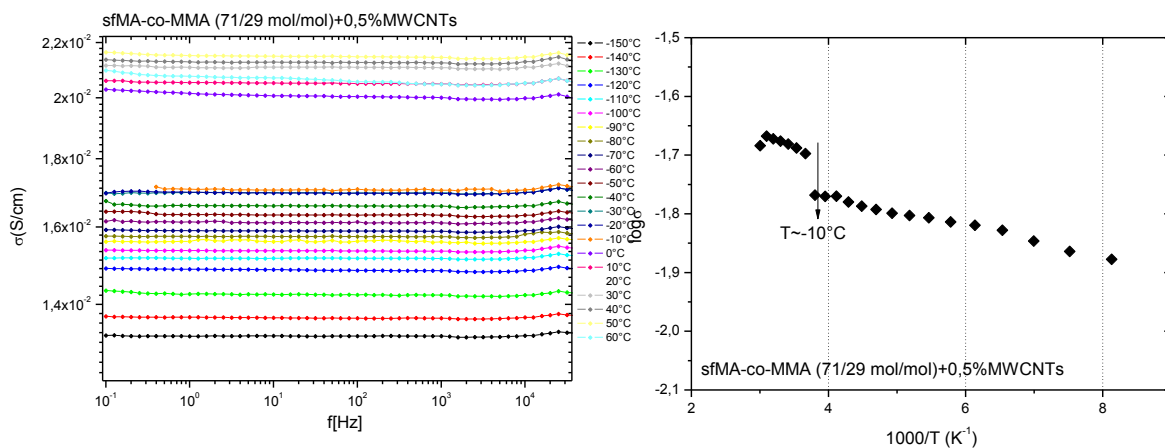
Σχήμα 3.26: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0.25% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Λαμβάνεται ο πίνακας τιμών των παραμέτρων για το δοκίμιο με 0,25% mwcnt's.

0,25%	C	C ₀	C ₁	s	R ²
FIT	-2,13	56	78	1	0,99977
VRH_1D	-2,06	0	45	0,5	0,99976
VRH_2D	-1,94	0	80	0,33	0,99960
VRH_3D	-1,83	0	192	0,25	0,99940

Πίνακας 3.5: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκιμίου P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0,25% MWCNTs

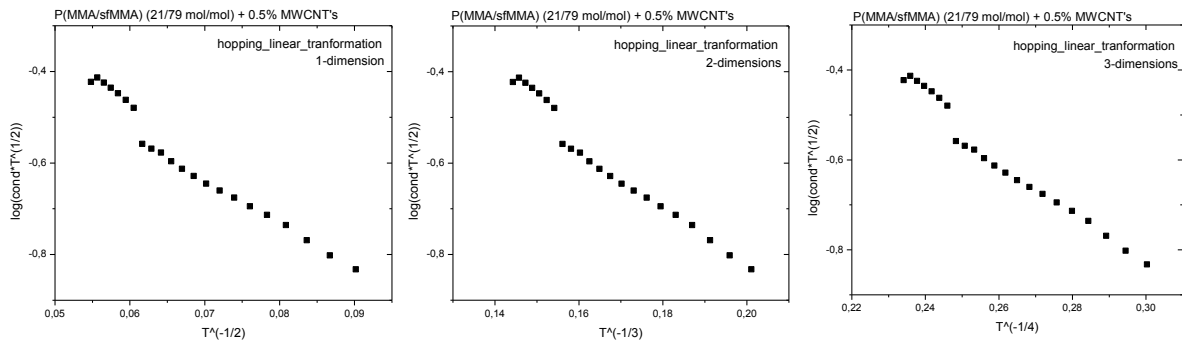
Η εικόνα του δοκιμίου με 0,5% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα, δεν είναι ανάλογη με την εικόνα των δύο προηγούμενων δοκιμίων. Έτσι, αριστερά, βλέπουμε το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση του δοκιμίου και δεξιά, το διάγραμμα Arrhenius, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 60°C.



Σχήμα 3.27 : Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0,5% MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 60°C. Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius

Παρατηρώντας το διάγραμμα δεξιά βλέπουμε μια σχετικά απότομη μεταβολή στην τιμή της αγωγιμότητας στη θερμοκρασία των -10°C. Μέχρι τη θερμοκρασία των -10°C η αγωγιμότητα παρουσιάζει μια συμπεριφορά, όχι τόσο ομαλή, η οποία μετά από αυτή τη θερμοκρασία φαίνεται να αλλάζει και να μοιάζει με Arrhenius, μέχρι τη θερμοκρασία των 60 βαθμών, που συντελείται άλλη μία μεταβολή στην τιμή της.

Ο γραμμικός μετασχηματισμός δίνει:



Σχήμα 3.28: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0.5% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Η πειραματική καμπύλη στη μία διάσταση, στο εύρος θερμοκρασιών -150 έως -10°C , είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή των άλλων δύο διαστάσεων, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στην μία διάσταση περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα, σε αυτό το εύρος.

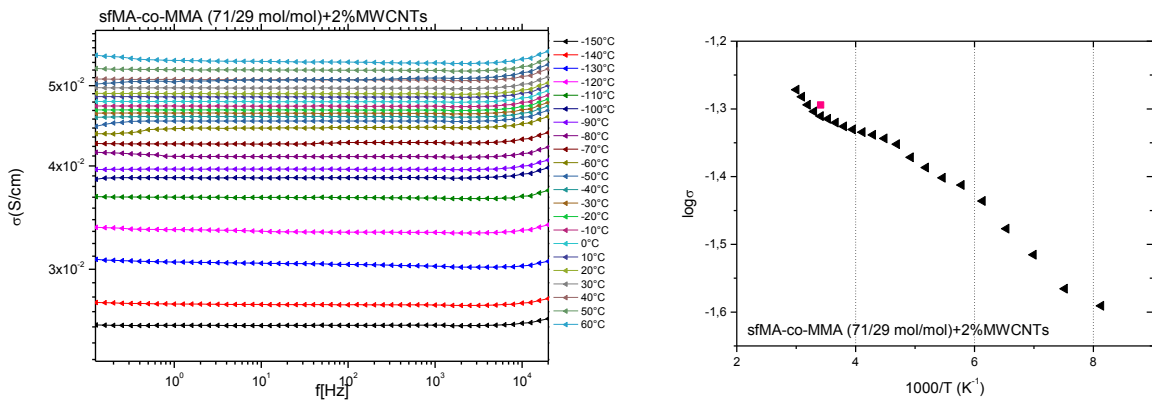
Οι τιμές των παραμέτρων όπως προκύπτουν την προσαρμογή του FIT και του VRH, παρατίθενται στον πίνακα παρακάτω:

0,5%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-	-	-	-	-
VRH_1D	-1,5	0	78	0,5	0,97576
VRH_2D	-1,4	0	182	0,33	0,97182
VRH_3D	-1,23	0	564	0,25	0,96980

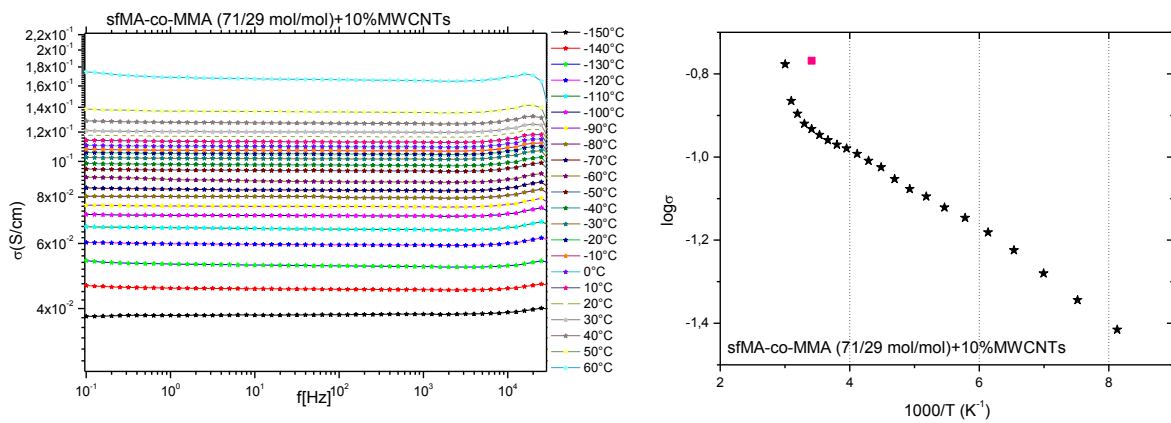
Πίνακας 3.6: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα του δοκιμίου P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+0,5% MWCNTs

Παρατηρείται ότι το tunneling, δε μπορεί να περιγράψει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας αυτού του δοκιμίου, σε κανένα θερμοκρασιακό εύρος. Όσο αναφορά το hopping, αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι αυτό σε μία διάσταση, με όχι τόσο ικανοποιητικό παράγοντα σύγκλισης, από τους -150 έως τους -10°C . Αποτέλεσμα που συμφωνεί με την ποιοτική ανάλυση του γραμμικού μετασχηματισμού.

Εν τέλει παρατίθενται τα διαγράμματα για το δοκίμιο με 2% και 10% περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα. Αριστερά, βλέπουμε το φάσμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας, που λαμβάνεται από τη θέρμανση των δοκιμίου με και δεξιά, το διάγραμμα Arrhenius, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 60°C .

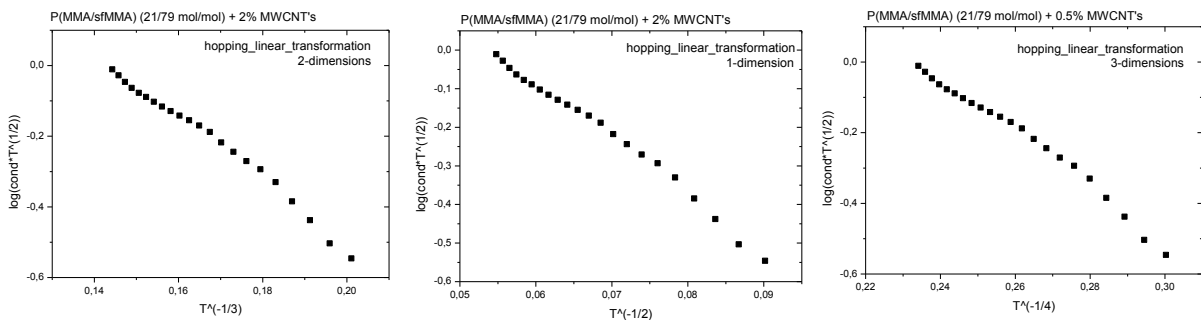


Σχήμα 3.29:: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+2% MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 60°C. Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius

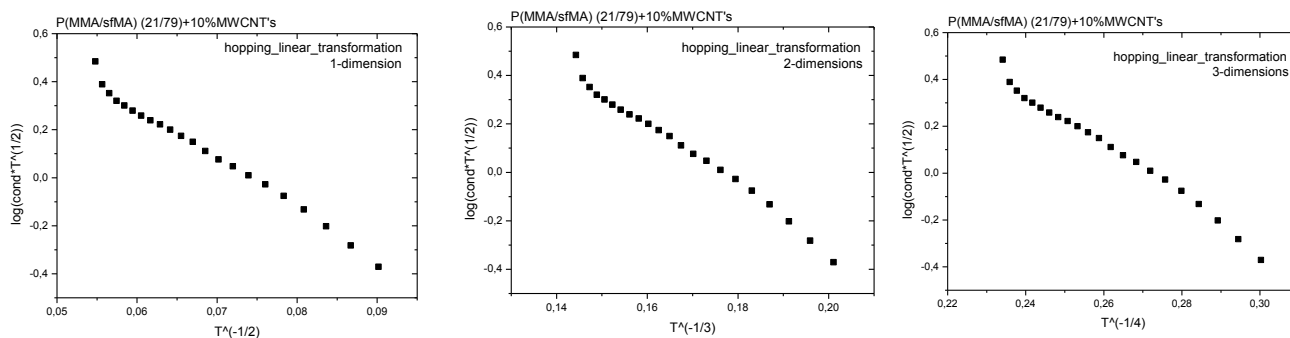


Σχήμα 3.30: Αριστερά: Αγωγιμότητα ως συνάρτηση της συχνότητας για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+10% MWCNT's για θερμοκρασίες από -150°C έως 60°C. Φαίνεται το πλατό συχνοτήτων. Δεξιά: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius

Παρατηρώντας το διάγραμμα δεξιά, δεν παρατηρείται συμπεριφορά ανάλογη της συμπεριφοράς των προηγούμενων δοκιμίων. Η καμπύλη της αγωγιμότητας φαίνεται να περιγράφεται από πολλές διαφορετικές κλίσεις και στα δύο δοκίμια.



Σχήμα 3.31: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+2% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.



Σχήμα 3.32: Γραμμικός μετασχηματισμός του hopping σε τρεις διαστάσεις, για το δοκίμιο P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+10% MWCNTs. Αριστερά παρατηρείται ο μετασχηματισμός σε μία διάσταση, στο κέντρο σε δύο διαστάσεις και δεξιά σε τρεις διαστάσεις.

Η πειραματική καμπύλη στη μία διάσταση, στο εύρος θερμοκρασιών -150 έως -70°C , είναι πιο γραμμική σε σχέση με αυτή των άλλων δύο διαστάσεων, οπότε και συνεπάγεται πως ο μετασχηματισμός στην πρώτη διάσταση περιγράφει καλύτερα την αγωγιμότητα, σε αυτό το εύρος και για τα δύο δοκίμια.

Παραθέτουμε τους πίνακες με τις τιμές από τις προσαρμογές των μοντέλων:

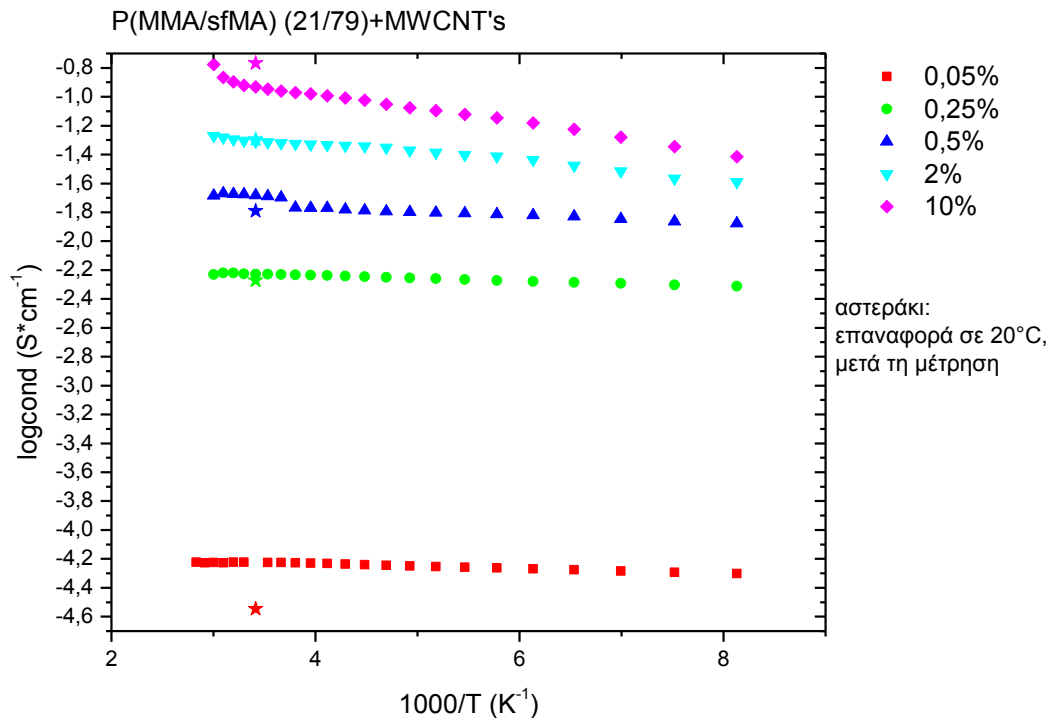
2%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-	-	-	-	-
VRH_1D	-0,57	0	697	0,5	0,98249
VRH_2D	-0,50	0	11087	0,33	0,97839
VRH_3D	-0,45	0	64564	0,25	0,98061
10%	C	C_0	C_1	s	R^2
FIT	-	-	-	-	-
VRH_1D	0,05	0	1569	0,5	0,98744
VRH_2D	0,10	0	18010	0,33	0,98464
VRH_3D	0,21	0	248401	0,25	0,98322

Πίνακας 3.7: Τιμές των παραμέτρων ύστερα από την προσαρμογή του μοντέλου VRH και FIT στα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών P(MMA/sfMA) (21/79 mol/mol)+2% και 10% MWCNTs

Παρατηρούμε πως σε κανένα από τα δύο δοκίμια, σε κανένα εύρος θερμοκρασιών το tunneling δε μπορεί να περιγράψει τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας. Από τη θερμοκρασία των -150 έως τους -70°C το μοντέλο VRH μπορεί να περιγράψει την αγωγιμότητα και των δύο δοκιμίων, κάτι που ως αποτέλεσμα συμφωνεί με αυτό του γραμμικού μετασχηματισμού. Από τη θερμοκρασία όμως των -70 έως τους 60°C όπου και περατώνεται η μέτρηση, η συμπεριφορά της αγωγιμότητας δε μπορεί να περιγραφεί με κάποιο από τα διαθέσιμα μοντέλα.

Συνοψίζοντας, στα δοκίμια της δεύτερης σειράς με χαμηλή περιεκτικότητα (0,05 και 0,25%), το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα τη συμπεριφορά πριν την πρώτη απότομη μεταβολή στην αγωγιμότητα είναι το FIT, ενώ στα δοκίμια με τις υψηλές περιεκτικότητες η συμπεριφορά της αγωγιμότητας είναι αρκετά πιο σύνθετη και φαίνεται πως το μοντέλο VRH μπορεί να εκφράσει τη συμπεριφορά της, μέχρι μία θερμοκρασία μόνο, και όχι τόσο ικανοποιητικά.

Έπειτα, μπορούμε να συγκρίνουμε τα διαγράμματα Arrhenius για τα δοκίμια της δεύτερης σειράς. Έτσι, παρακάτω παρατίθεται διάγραμμα που αναπαριστά το λογάριθμο της αγωγιμότητας, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σε συχνότητα 10Hz και για τα πέντε αυτά δοκίμια.



Σχήμα 3.33: Διάγραμμα αγωγιμότητας Arrhenius για τα πέντε δοκίμια της δεύτερης σειράς. Με αστεράκι, επισημαίνονται οι τιμές της αγωγιμότητας όταν το δοκίμιο μετά τη μέτρηση μετέβη στους 20°C, θερμοκρασία δωματίου.

Φαίνεται και σε αυτή τη σειρά, η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην αγωγιμότητα. Όσο αυξάνεται το ποσοστό της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα, αυξάνεται και η αγωγιμότητα, όπως επίσης και η κλίση της καμπύλης. Όσο για την τιμή της αγωγιμότητας, μετά το πέρας της πρώτης θερμικής σάρωσης, στους 20°C για τα δοκίμια με 2% και 10%, είναι μεγαλύτερη, σε σχέση με την αγωγιμότητα στους 20°C, κατά τη διάρκεια της πρώτης θέρμανσης, και μικρότερη στα δοκίμια με περιεκτικότητες 0,05, 0,25, 0,5% .

Συμπεράσματα

Συγκρίνοντας τις δύο σειρές δοκιμών διαπιστώθηκε ότι η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι μικρότερη στα δοκίμια της 2^{ης} σειράς όπου τα μονομερή sfMA είναι σε περίσσεια σε σχέση με τα δοκίμια της 1^{ης} σειράς όπου τα μονομερή MA είναι σε περίσσεια. Μελέτες που έχουν γίνει σε τυχαία συμπολυμερή με διαφορετικά ποσοστά μονομερών MMA και sfMA με πλευρική αλυσίδα που αποτελείται από 10 φθοριοάνθρακες και 10 υδρογονάνθρακες (F10H10) έχουν δείξει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται με αύξηση του ποσοστού των sfMA μέχρι ποσοστό 50% (από 120°C για το PMMA σε 56°C για το P(MA/sfMA(50/50mol%)). Μια εξήγηση για αυτό είναι ότι οι πλευρικές αλυσίδες λειτουργούν ως πλαστικοποιητές. Αυξάνουν τον ελεύθερο όγκο και μειώνουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού. Η μείωση είναι τόσο πιο έντονη όσο μεγαλύτερη είναι η πλευρική αλυσίδα. Η τιμή που μετράται για την υαλώδη μετάβαση στα υλικά με 20%sfMA είναι 85°C. Η τιμή που μετράται για την υαλώδη μετάβαση σε τυχαία συμπολυμερή με πλευρική αλυσίδα που αποτελείται από 10 φθοριοάνθρακες και 10 υδρογονάνθρακες (F10H10) για ίδιο ποσοστό υπολογίστηκε ίση με 70°C. Η υψηλότερη τιμή που μετράται για την υαλώδη μετάβαση στα υλικά που μελετώνται σε αυτή την εργασία (85°C) αποδίδεται στο μικρότερο μήκος της πλευρικής αλυσίδας (F8 H2 έναντι F10H10).

Επίσης, παρατηρείται συστηματικά και στις δύο σειρές δοκιμών ότι η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι μικρότερη κατά τη δεύτερη θέρμανση, σε σχέση με την πρώτη. Ωστόσο, η διαφορά θερμοκρασίας για τις δύο θερμικές σαρώσεις, είναι μεγαλύτερη στη δεύτερη σειρά δοκιμών σε σχέση με την πρώτη. Στη δεύτερη σειρά δοκιμών, η διαφορά είναι της τάξης των 10°C, ενώ στην πρώτη της τάξεως των 5°C. Η διαφορά των 10°C που παρατηρείται μεταξύ των δύο θερμικών σαρώσεων για τη δεύτερη σειρά δοκιμών αποδίδεται στην ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού πλευρικών αλυσίδων που παρουσιάζουν τάξη κατά την πρώτη θέρμανση και ως εκ τούτου θέτουν περιορισμούς στην κίνηση της κύριας αλυσίδας και αυξάνουν την υαλώδη μετάβαση του υλικού. Οι νανοσωλήνες άνθρακα δε φαίνεται να επηρεάζουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων, εκτός από τη θερμοκρασία της πρώτης τήξης, για τη 2^η σειρά δοκιμών, η τιμή της οποίας αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Στα υλικά με 20% sfMA οι πλευρικές αλυσίδες δημιουργούν δομές μόνο μετά από παραμονή σε συνθήκες περιβάλλοντος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για αυτά τα υλικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμοκρασία στην οποία μπορούν να οργανωθούν οι πλευρικές αλυσίδες οπότε δεν τους δίνεται αρκετή κινητικότητα για να το επιτύχουν. Για τα υλικά με ποσοστό 80% sfMA η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι κοντά στη θερμοκρασία οργάνωσης των αλυσίδων οπότε είναι δυνατή μια μικρής έκτασης οργάνωσή τους. Η παραμονή των υλικών σε συνθήκες περιβάλλοντος ενισχύει αυτή την οργάνωση.

Το κατώφλι αγωγιμότητας που υπολογίστηκε για τα νανοςύνθετα με μήτρα την P(MMA/sfMA)(80/20) παρουσιάζει μία αρκετά χαμηλή τιμή (0,049wt%) και είναι κατά μια τάξη μεγέθους χαμηλότερο σε σχέση με το κατώφλι αγωγιμότητας που είχε υπολογιστεί για το PMMA. Η μείωση του κατωφλίου αγωγιμότητας αποδίδεται στην

καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στη μήτρα του πολυμερούς λόγω της παρουσίας των ημιφθοριωμένων αλυσίδων. Επίσης, διαπιστώνεται πως οι τιμές της αγωγιμότητας για τα υλικά με περίσσεια σε sfMA, είναι υψηλότερες σε σχέση με αυτές για τα υλικά με περίσσεια σε MMA.

Σε σχέση με τη συμπεριφορά της αγωγιμότητας για την πρώτη σειρά με περίσσεια MMA, διαπιστώθηκε ότι για μικρά ποσοστά περιεκτικότητας (0.25% και 0.5%), σε νανοσωλήνες άνθρακα, δε μπορεί να περιγραφεί ούτε από το μοντέλο hopping ούτε από το FIT (tunneling). Αντίθετα, στο υλικό με περιεκτικότητα 1% σε νανοσωλήνες άνθρακα, η συμπεριφορά της αγωγιμότητας, μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο FIT που περιγράφει τη μεταφορά των φορτίων μέσω tunneling διαμέσου του πολυμερούς, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία για άλλα πολυμερικά νανοσύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα. Η αγωγιμότητα βρέθηκε να αλλάζει συμπεριφορά στις θερμοκρασιακές περιοχές τήξης και υαλώδους μετάβασης.

Όσον αφορά τη δεύτερη σειρά δοκιμών με περίσσεια sfMA, για χαμηλές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα, η συμπεριφορά της αγωγιμότητας περιγράφεται από το μοντέλο FIT (tunneling). Για υψηλές περιεκτικότητες (2, 10%) η συμπεριφορά των υλικών είναι πολύ σύνθετη και δε μπορεί να περιγραφεί από κάποιο μοντέλο.

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά συστήματα, τα οποία είχαν ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τυχαία συμπολυμερή με διαφορετικά ποσοστά σε μονομερή μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA) και μονομερή ημιφθοριωμένου μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (sfMA). Τόσο ο διαχωρισμός μεταξύ της κύριας και της πλευρικής αλυσίδας, όσο και ο διαχωρισμός των υδρογονανθράκων και φθοριοανθράκων σε μία τέτοια πλευρική αλυσίδα μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία υγροκρυσταλλικών δομών υψηλής τάξης οργάνωσης. Κύριο αντικείμενο μελέτης ήταν πως επηρεάζει το διαφορετικό ποσοστό των ημιφθοριωμένων μονομερών, το μήκος της ημιφθοριωμένης αλυσίδας και οι νανοσωλήνες άνθρακα τις ηλεκτρικές ιδιότητες της μήτρας των υλικών αλλά και τις θερμοκρασίες μεταπτώσεων.

Μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και των δύο σειρών των δοκιμίων. Η πρώτη σειρά αποτελείται από δοκίμια με περίσσεια μονομερών MMA, ενώ η δεύτερη από δοκίμια με περίσσεια μονομερών sfMA. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στις θερμοκρασίες των μεταβάσεων των υλικών, για τον υπολογισμό των οποίων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαμορφωμένης διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (MDSC), μέσω της οποίας έγινε δυνατός ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που ήταν αδύνατος με τη χρήση της συμβατικής τεχνικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Διαπιστώθηκε εν αρχή, ότι η προσθήκη των ημιφθοριωμένων μονομερών, μειώνει την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, σε σχέση με αυτή του καθαρού PMMA. Για συστήματα με μακρύτερη πλευρική αλυσίδα και περίσσεια μονομερών sfMA, δεν παρατηρείται υαλώδης μετάβαση, κάτι που όμως δεν ισχύει στο σύστημα με μικρότερη αλυσίδα όπου και μελετήθηκε. Οι νανοσωλήνες άνθρακα δε φαίνεται να επηρεάζουν τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων, εκτός από τη θερμοκρασία της πρώτης τήξης, για τη 2^η σειρά δοκιμίων, η τιμή της οποίας αυξάνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Σχετικά με την αγωγιμότητα, η τιμή της αυξάνεται συναρτήσει και της αύξησης της περιεκτικότητας και της αύξησης των ημιφθοριωμένων μονομερών. Το κατώφλι αγωγιμότητας είναι $p_c=0,049w\%$, τιμή πολύ χαμηλή, χαμηλότερη κατά μία τάξη μεγέθους σε σχέση με αυτή που προκύπτει για το καθαρό PMMA, κάτι που αποδίδεται στην καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα. Τέλος μελετήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας και έγινε η προσαρμογή μοντέλων, για να περιγραφεί η συμπεριφορά της αγωγιμότητας. Η συμπεριφορά της αγωγιμότητας στην πρώτη σειρά δοκιμίων, στα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε CNT και στη δεύτερη σειρά, στα υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε CNT, φαίνεται να μην περιγράφεται από κάποιο μοντέλο. Αντίθετα στην πρώτη σειρά δοκιμίων, στο υλικό με υψηλή περιεκτικότητα σε CNT και στη δεύτερη σειρά, στα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε CNT, φαίνεται η συμπεριφορά της αγωγιμότητας να μπορεί να περιγραφεί από το FIT.

Λέξεις κλειδιά

Ημιφθοριωμένη αλυσίδα, Νανοσωλήνες άνθρακα, Πολύ(μεθακρυλικός) μεθυλεστέρας, Κατώφλι αγωγιμότητας, Μοντέλα αγωγιμότητας

Abstract

In this diploma thesis, polymer nanocomposites with multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) as fillers were studied. The polymeric matrices used, were random copolymers with different percentages in methyl methacrylate monomers (PMMA) and in methyl methacrylate semifluorinated monomers (sfMA). Both the separation between the main and the side chain and also the separation of hydrocarbon and fluorocarbon in such a side chain, can lead to a high order liquid-crystal organization. The main object of this study was how the different proportion of semifluorinated monomers, the length of the semifluorinated chain and the carbon nanotubes content, affects the electrical properties and the temperatures at which transitions of the polymeric matrix take place.

The electrical and thermal properties of both series of materials were studied. The first series consists of materials with excess monomers MMA, while the second series consists of materials with excess monomers sfMA. The study focused on transition temperatures of the materials, the calculation of which took place with the technique of the modulated differential scanning calorimetry (MDSC), through which was possible to calculate the glass transition temperature, which was impossible with the conventional technique using differential scanning calorimetry (DSC). It was established in the beginning, that adding semifluorinated monomers, decreases the glass transition temperature of the material, compared to that of pure PMMA. For systems with longer side chain and excess monomer sfMA, there is no glass transition, which is not the case in the system with shorter chain that was actually studied. Although carbon nanotubes content doesn't seem to influence the transition temperatures, the value of the first melting temperature for the materials of the second series with excess monomer sfMA, increases as a function of carbon nanotubes content.

As far as the conductivity is concerned, its value increases as a function of increasing content of CNT and increasing semifluorinated monomers. The percolation threshold is $p_c = 0,049$ w%, which is a very low value, lower by one order of magnitude than that obtained for the pure PMMA, which is attributed to the good dispersion of carbon nanotubes. Finally, the temperature dependence of conductivity was studied and models were used in order to describe the behavior of the conductivity. The behavior of the conductivity in the first series, for the materials of low content of CNT and in the second series, for the materials with high content of CNT, cannot be described by any model. On the other hand, in the first series, for the material with high content of CNT and in the second series, for the materials with low content, the behavior of the conductivity can be described by the FIT.

Key words

Semifluorinated chain, Carbon nanotubes, Poly(methyl) methacrylate, Percolation threshold, Conductivity models

Βιβλιογραφία

- [1] Ε. Λογκάκης, «Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες», Διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2009
- [2] Σημειώσεις για το 8^ο εξάμηνο Φυσικού Εφαρμογών, «Πολυμερικά Νανοσύνθετα Υλικά»
- [3] Κ. Παναγιώτου, Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών, 3^η έκδοση, Θεσσαλονίκη 2006
- [4] Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης Σημειώσεις για το μάθημα «Κεραμικά Διηλεκτρικά»
- [5] Wikipedia
- [6] Sitaraman Krishnan, Young-JE Kwark, Christopher K. Ober, «Fluorinated Polymers: Liquid Crystalline Properties and Applications in Lithography Materials Science and Engineering», Cornell University, 310 Bard Hall, Ithaca, NY 14853, USA *Received 20 July 2004; Accepted 23 August 2004*
- [7] Linda C. Sawyer, David T. Grubb, Gregory F. Meyers, «Polymer Microscopy», third edition
- [8] Konstantinos Raftopoulos, «*Structure - properties relationships studies in nanostructured polymeric materials*», Doctorate Thesis, National Technical University of Athens, 2011 (in Greek)
- [9] William D. Callister Jr, *Materials Science and Engineering, an Introduction*, 4th edition CJ. Wiley and Sons, New York 1993
- [10] Bruce Cassel, Robert Packer, Modulated Temperature DSC and the DSC 8500: A step Up in Performance, PerkinElmer, Inc, Shelton, CT USA
- [11] A. Gottwald,¹ D. Pospiech,¹ D. Jehnichen,¹ L. Häußler,¹ P. Friedel,¹ J. Pionteck,¹ M. Stamm,¹ G. Floudas*, «Self-Assembly and Viscoelastic Properties of Semifluorinated Polyesters»
*Institut für Polymerforschung (IPF), Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany*² *University of Ioannina, Department of Physics, P.O. Box 1186, 451 10 Ioannina, and FO.R.T.H.-I.E.S.L., P.O. Box 1527, 711 10 Heraklion Crete, Greece*
- [12] Julius Tsuwi a,* , Lutz Hartmann a, Friedrich Kremer a, Doris Pospiech b, Dieter Jehnichen b, Liane Haußler b, «Molecular dynamics in semifluorinated side-chain polyesters as studied by broadband dielectric spectroscopy»
a Institute for Experimental Physics I, University of Leipzig, Linne'straße 5, 04103 Leipzig, Germany , b Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Germany
- [13] C. Viney a b , T. P. Russell a , L. E. Depero a & R. J. Twieg a, «Transitions to Liquid Crystalline Phases in a Semifluorinated Alkane»,

IBM Almaden Research Center, San Jose, California, 95120-6099, USA b Department of Materials Science and Engineering, University of Washington, Seattle, Washington, 98195, USA Version of record first published: 04 Oct 2006

[14] D. Jehnichen 1,* , D. Pospiech 1, L. Hausler 1, P. Friedel 1, S.S. Funari 2, J. Tsuwi 3, F. Kremer 3, «Microphase separation in semifluorinated polyesters»,
1Leibniz Institute of Polymer Research, Hohe Str. 6, D-01069 Dresden, Germany, 2HASYLAB at DESY Hamburg, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany, 3Institute for Exp. Physics I, University of Leipzig, Linnestr. 5, D-04103 Leipzig, Germany

[15] D. Jehnichen 1,* , D. Pospiech 1, P. Friedel 1, S. S. Funari 2, «Semifluorinated PMMA / PSFMA diblock copolymers with multiple phase separation»,
1 Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany
2 HASYLAB at DESY Hamburg, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Germany

[16] Jianguo Wang, Guoping Mao, Christopher K. Ober,* and Edward J. Kramer, « Liquid Crystalline, Semifluorinated Side Group Block Copolymers with Stable Low Energy Surfaces: Synthesis, Liquid Crystalline Structure, and Critical Surface Tension»
Department of Materials Science and Engineering, Cornell University, Ithaca, New York 14853-1501, Received September 24, 1996; Revised Manuscript Received January 21, 1997X

[17] M. Al-Hussein,†, ^ Y. Se're' ro,† O. Konovalov,‡ A. Mourran,§ M. Mo1 ller,§ and W. H. de Jeu*,†, «Nanoordering of Fluorinated Side-Chain Liquid Crystalline/Amorphous Diblock Copolymers»,
FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics, Kruislaan 407, 1098 SJ Amsterdam, The Netherlands; ID10B, European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble, France; and DWI, RWTH Aachen, Pauwelstrasse 8, 52074 Aachen, Germany Received May 10, 2005; Revised Manuscript Received August 29, 2005

[18] Koji Honda,† Masamichi Morita,† Hideyuki Otsuka,†,‡ and Atsushi Takahara*,†,‡, «Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films»
Department of Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan, and Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan Received February 24, 2005; Revised Manuscript Received April 30, 2005