



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Δ.Π.Μ.Σ: “ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ POLY-L-LACTIC ACID/GRAPHENE OXIDE»**

ΓΙΑΝΝΟΥΛΙΔΗΣ ΗΛΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΠΟΛΥΚΑΡΠΟΣ ΠΙΣΣΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της γενικότερης έρευνας στην περιοχή των νανοσύνθετων υλικών, τα οποία μελετώνται χάρη στις βελτιωμένες ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν με την παρουσία διαφόρων νανοσωματιδίων και τη χρησιμοποίησή τους σε τομείς σύγχρονης τεχνολογίας και βιολογικών εφαρμογών.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται διάφορα νανοσύνθετα με πολυμερική μήτρα πολυλακτικό οξύ (PLA) και έγκλεισμα φύλλα οξειδίου του γραφενίου. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν στο τμήμα χημικών μηχανικών του πολυτεχνείου της Θεσσαλονίκης. Για τη μελέτη τους χρησιμοποιήθηκαν τεχνικές, όπως η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), τα θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC), η φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (DRS), η περίθλαση ακτίνων X (XRD) και μετρήσεις υδάτωσης. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του τομέα φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή, κύριο Πολύκαρπο Πίσση, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να δουλέψω στην ομάδα του και για τις παρατηρήσεις του κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Παναγιώτη Κλώνο για το χρόνο που αφιέρωσε αλλά και για τις γνώσεις που μου μετέδωσε, οι οποίες ήταν πραγματικά πολύτιμες για την ολοκλήρωση της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη, καθηγητές, μεταδιδακτορικούς ερευνητές, υποψήφιους διδάκτορες, μεταπτυχιακούς φοιτητές, που με δέχτηκαν εγκάρδια στην ομάδα, καθώς και για το ευχάριστο και συνεργατικό κλίμα που επικρατούσε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας.

Περιεχόμενα

σελ.

1.Στοιχεία θεωρίας.....	6
1.1 Πολυμερή.....	6
1.1.1 Ομοπολυμερή και Συμπολυμερή.....	6
1.1.2 Μοριακή αρχιτεκτονική.....	7
1.1.3 Θερμικές ιδιότητες.....	8
1.2. Καταστάσεις πολυμερικών υλικών.....	9
1.2.1 Άμορφα πολυμερή.....	9
1.2.2 Κρυστάλλωση.....	9
1.2.3 Υαλώδης μετάβαση.....	10
1.3 Σύνθετα και νανοσύνθετα.....	12
1.3.1 Εισαγωγή.....	12
1.3.2 Βελτίωση ιδιοτήτων.....	14
1.3.3 Είδη εγκλεισμάτων.....	15
1.4 Το πολύ-λακτικό οξύ και το γραφένιο.....	15
1.4.1 Το πολύ-λακτικό οξύ.....	16
1.4.2 Το γραφένιο.....	18
1.5 Θεωρία διηλεκτρικών.....	18
1.5.1 Πόλωση.....	20
1.5.2 Συστήματα με έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, εξισώσεις Debye.....	22
1.5.3 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης, εμπειρικές εξισώσεις..	23
1.5.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.....	24
1.5.5 Το φαινόμενο Maxwell-Wagner.....	26
2.Τεχνικές χαρακτηρισμού.....	26
2.1 Εισαγωγή.....	26
2.2 DSC.....	29
2.3 TSDC.....	31
2.3.1 Πειραματική διάταξη TSDC.....	31

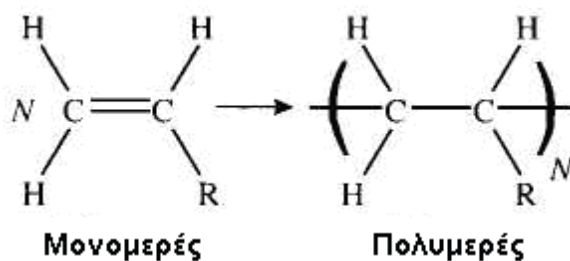
2.4 DRS.....	32
2.4.1 Πειραματική διάταξη DRS.....	33
2.5 XRD.....	34
2.6 DDI.....	36
3. Παρασκευή και κωδικοποίηση.....	38
3.1 Παρασκευή δοκιμίων.....	38
3.2 Κωδικοποίηση των δοκιμίων.....	38
4. Αποτελέσματα μετρήσεων.....	40
4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων θερμιδομετρίας (DSC).....	40
4.1.1 Το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης με σταθερό ρυθμό.....	40
4.1.2 Το πρωτόκολλο της ανόπτησης κρυσταλλικότητας.....	43
4.1.3 Το πρωτόκολλο της απότομης ψύξης.....	47
4.1.4 Συμπεράσματα απο της μετρήσεις DSC.....	51
4.2 Αποτελέσματα θερμορευμάτων αποπόλωσης.....	52
4.2.1 Το πρωτόκολλο απλής ψύξης-θέρμανσης.....	52
4.2.2 Επιβεβαίωση του μηχανισμού πόλωσης ηλεκτροδίων.....	54
4.2.3 Δεύτερη μέτρηση του δοκιμίου PLA25GO-ORG.....	56
4.3 Αποτελέσματα απο τη φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης.....	57
4.3.1 Αποτελέσματα απο απλή ψύξη-θέρμανση.....	58
4.3.2 Διαγράμματα Arrhenious.....	61
4.3.3 Συμπεράσματα απο διηλεκτρικές μεετρήσεις.....	65
4.4 Αποτελέσματα απο ισόθερμη δυναμική εκρόφηση νερού.....	65
Παράρτημα.....	68
Περίληψη.....	80
Abstract.....	82
Βιβλιογραφία.....	84

1.ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1.1 Πολυμερή

Η λέξη «πολυμερές», η οποία χρησιμοποιείται διεθνώς, είναι ελληνική και σημαίνει αυτό που αποτελείται από πολλά μέρη. Σύμφωνα με τον βασικό ορισμό της IUPAC, πολυμερές είναι μια ουσία που αποτελείται από μόρια τα οποία χαρακτηρίζονται πολλαπλή επανάληψη ενός ή περισσότερων ειδών ατόμων, το οποίο ονομάζεται *μονομερές* και συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αν ένα πολυμερές αποτελείται από λιγα μονομερή ονομάζεται *ολιγομερές*. Η διαδικασία για να πάμε από το μονομερές στο πολυμερές ονομάζεται *πολυμερισμός*. Ο αριθμός των μονομερών σε μια πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται *βαθμός πολυμερισμού*, μέγεθος το οποίο είναι πολύ σημαντικό καθώς πολλές ιδιότητες όπως η μηχανική αντοχή, το ιξώδες και άλλα καθορίζονται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς.[1]

Τα πολυμερή μπορούμε να τα χωρίσουμε σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα είδη ατόμων που έχουν, με την μοριακή αρχιτεκτονική τους, με τις θερμικές τους ιδιότητες και τις μεταπτώσεις που μπορεί να παρουσιάζουν.



Εικόνα 1.1 Πολυμερισμός βινυλικών μονομερών [2]

1.1.1. Ομοπολυμερή και Συμπολυμερή

Ανάλογα λοιπόν με τα είδη των ατόμων που έχει η πολυμερική αλυσίδα, τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε *ομοπολυμερή* και *συμπολυμερή*. Τα ομοπολυμερή αποτελούνται από ένα είδος ατόμων ενώ τα συμπολυμερή από δύο ή περισσότερα είδη ατόμων. Τα συμπολυμερή με τη σειρά τους μπορούν να χωριστούν και αυτά σε 5 είδη:

- Συμπολυμερή κατά συστάδες (block copolymers) είναι αυτά στα οποία στην πολυμερική αλυσίδα εναλλάσσονται συστάδες διαφορετικών ατόμων.

- Εμβολιασμένα συμπολυμερή (graft copolymers) είναι αυτά στα οποία κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ενώνονται διακλαδώσεις άλλου είδους ατόμων.
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers) είναι αυτά που κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας εναλλάσσονται διαφορετικού είδους άτομα.
- Στατιστικά συμπολυμερή (statistical copolymers) είναι αυτά όπου η εναλλαγή των διαφορετικού είδους ατόμων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας γίνεται με στατιστικό (τυχαίο) τρόπο.
- Πολυμερικά μίγματα (polymer blends) αποτελούνται από διαφορετικές πολυμερικές αλυσίδες χωρίς να ενώνονται μεταξύ τους. [1]

Παρακάτω παρουσιάζονται τα προαναφερθέντα:

1. -A-
2. -A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A-A-
3. -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-
4. -A-A-A-B-A-B-B-B-B-A-B-A-B-A-A-B-B-B-A-B-A-B-A-A-B-B-
5. -A-
 -B-B-B-B B-B-B-B-B-



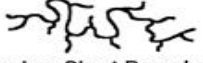
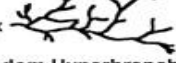

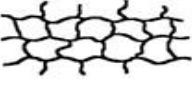

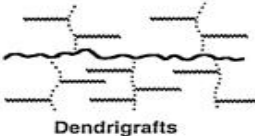

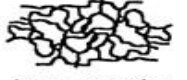
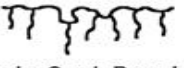
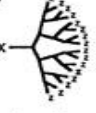
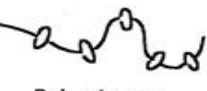

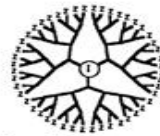
Εικόνα 1.2 (1)ομοπολυμερές, (2) συμπολυμερές κατά συστάδες, (3) εναλλασσόμενο συμπολυμερές, (4) στατιστικό συμπολυμερές, (5) εμβολιασμένο συμπολυμερές

1.1.2. Μοριακή αρχιτεκτονική

Οι πολυμερικές αλυσίδες δεν είναι πάντα ευθύγραμμες αλλά παρουσιάζονται με διάφορες γεωμετρίες και διάφορες αρχιτεκτονικές. Οι πιο γνωστές είναι οι παρακάτω:

- Γραμμική (linear)
- Μικρών διακλαδώσεων (short-chain branched)
- Μεγάλων διακλαδώσεων (long-chain branched)
- Δομή 'σκάλας' (ladder)
- Διακλαδώσεις 'αστεριού' (star-branched)
- Δίκτυο (network)
- Δενδριμερή (dendrimer polymers)

- Υπερδιακλωμένα (hyperbranched polymers) [1]

<i>Linear</i>	<i>Cross-Linked</i>	<i>Branched</i>	<i>Dendritic</i>
 Flexible Coil	 Lightly Cross-Linked	 Random Short Branches	(a)  Random Hyperbranched
 Rigid Rod	 Densely Cross-Linked	 Random Long Branches	(b)  Dendrigrafts
 Cyclic (Closed Linear)	 Interpenetrating Networks	 Regular Comb-Branched	(c)  Dendrons
 Polyrotaxane		 Regular Star-Branched	 Dendrimers

Εικόνα 1.3 Διάφορα παραδείγματα διαφορετικών αρχιτεκτονικών [3]

1.1.3. Θερμικές ιδιότητες

Ανάλογα με τις θερμικές ιδιότητες τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε 3 κύριες κατηγορίες τα *θερμοπλαστικά*, τα *θερμοσκληρυνόμενα* και τα *ελαστικά*.

- *Θερμοπλαστικά* είναι τα πολυμερή τα οποία με την αύξηση της θερμοκρασίας αποκτούν μια πλαστικότητα και μια ευκολία στο να τροποποιηθούν. Οι δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων είναι πολύ ασθενείς.
- *Θερμοσκληρυνόμενα* είναι τα πολυμερή όπου κατά την πρώτη τους θέρμανση και ανάμειξη των συστατικών τους προκαλείται πολυμερισμός και σκλήρυνση κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά δημιουργούν ένα δίκτυο (network) με αποτέλεσμα να έχουν μεγάλη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και στους διαλύτες.
- *Ελαστικά* είναι υλικά που σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται στην ελαστική φάση δηλαδή έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. [4]

1.2 Καταστάσεις των πολυμερικών υλικών

Τα πολυμερικά υλικά χωρίζονται σε άμορφα, κρυσταλλικά και ημικρυσταλλικά. Στα άμορφα επικρατεί μια τυχαιότητα (“αταξία”) στην κατανομή των πολυμερικών αλυσίδων και δεν παρατηρείται μια περιοδική δομή. Στα κρυσταλλικά αντιθέτως παρατηρείται σε όλο τους το μέγεθος μια περιοδικότητα και οι πολυμερικές αλυσίδες είναι τακτοποιημένες σε συγκεκριμένες δομές (κρυστάλλους). Να πούμε ότι δεν υπάρχουν πολυμερή που να είναι 100% κρυσταλλικά. Τέλος στα ημικρυσταλλικά πολυμερή συνυπάρχουν δυο φάσεις. Υπάρχουν δηλαδή περιοχές με κρυστάλλους και περιοχές με άμορφο υλικό.

1.2.1 Άμορφα Πολυμερή

Τα άμορφα πολυμερή είναι αυτά που όπως προείπαμε δεν παρουσιάζουν κάποια δομή. Αυτό οφείλεται είτε σε αδυναμία του ίδιου του πολυμερούς να κρυσταλλωθεί είτε να μην υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες για να το κάνει π.χ. μετά απο γρήγορη ψύξη (quenching), όπου οι πολυμερικές αλυσίδες δεν έχουν τον χρόνο να τακτοποιηθούν. Αν και η άμορφη κατάσταση δεν έχει τόσο ενδιαφέρον απο πλευράς ιδιοτήτων, το ενδιαφέρον ξεκινά στις ιδιότητες που προκύπτουν λόγω των αλλαγών όπως η κρυστάλλωση, η υαλώδης μετάβαση και η τήξη. Αυτές είναι οι τρεις σημαντικότερες μεταβάσεις και ο κύριος παράγοντας που τις προκαλεί είναι η θερμοκρασία. Στις διηλεκτρικές μετρήσεις υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί που τους ονομάζουμε χαλαρώσεις (relaxations) και ωφείλονται σε τυχόν πλευρικές ομάδες της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.

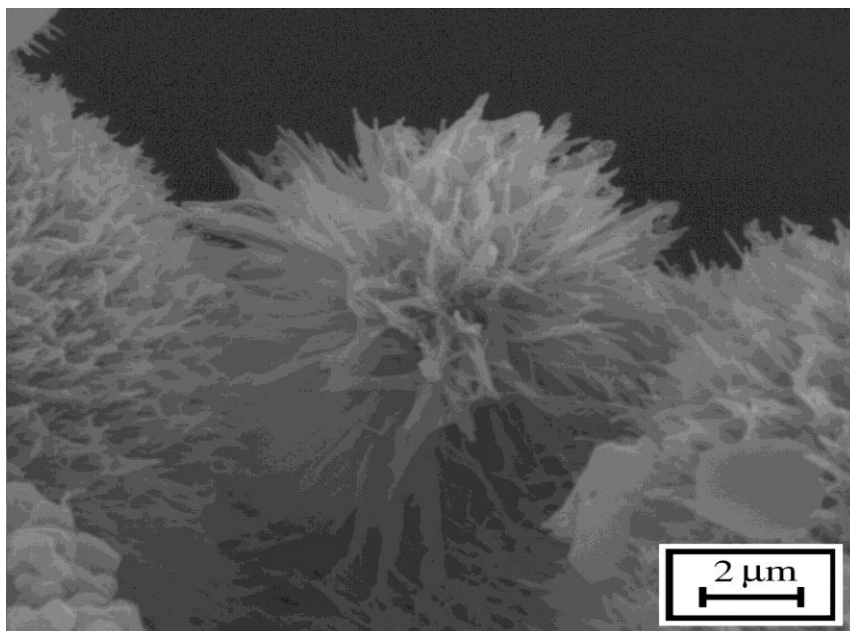
1.2.2 Κρυστάλλωση

Όπως είπαμε και παραπάνω κάποια πολυμερή έχουν την δυνατότητα και αποκτούν μια περιοδική δομή. Η κρυστάλλωση ενός πολυμερούς δεν είναι μια διαδικασία που γίνεται αυτόματα, αλλά χρειάζεται κάποιος χρόνος ώστε να δημιουργηθούν κάποιες πρώτες δομές οι λεγόμενοι πυρήνες κρυστάλλωσης. Όταν αυτοί δημιουργηθούν γύρω τους αναπτύσσεται ο κρύσταλλος και το υλικό αποβάλλει ενέργεια. Η πιο συνηθισμένη δομή είναι οι σφαιρουλίτες, δηλαδή ακτινική ανάπτυξη του κρυστάλλου γύρω απο ένα σημείο. Υπάρχουν βέβαια και άλλες δομές όπως η trans crystallinity

όπου έχουμε τακτοποίηση των αλυσίδων σε “φύλλα”. Για να δούμε πόσο έχει κρυσταλλωθεί ένα πολυμερές ορίζουμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας X_C ο οποίος έχει διάφορους τρόπους να υπολογισθεί. Ένας απλός ορισμός είναι:

$$X_C = \Delta H_C / \Delta H_{C100\%}$$

δηλαδή το πηλίκο της ενέργειας που απέδωσε στο περιβάλλον το υλικό κατά την κρυστάλλωση δια το ποσό ενέργειας που θα απέδιδε στο περιβάλλον αν κρυσταλλωνόταν 100%. Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το βαθμό κρυσταλλικότητας είναι ο ρυθμός αλλαγής της θερμοκρασίας. Τέλος, να τονίσουμε ότι κρυστάλλωση μπορεί να συμβεί σε ένα υλικό και κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, δηλαδή δίνοντας του ενέργεια. Στη περίπτωση αυτή η διαδικασία ονομάζεται “ψυχρή κρυστάλλωση”.

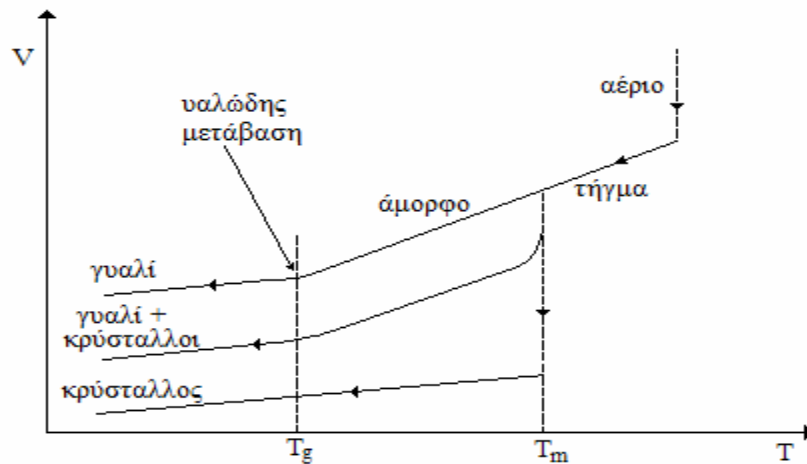


Εικόνα 1.4: Δομή σφαιρουλίτη (εικόνα SEM) [5]

1.2.3 Υαλώδης μετάβαση

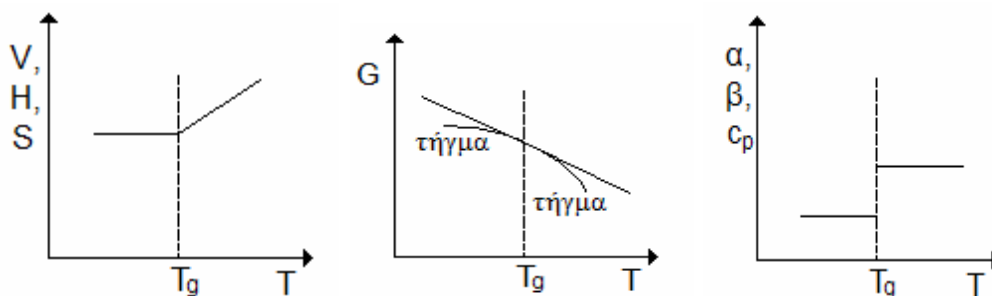
Η υαλώδης μετάβαση αναφέρεται στην αλλαγή που γίνεται στο υλικό από γυαλί (υαλώδες) σε ελαστικό και εύκαπτο. Η υαλώδης μετάβαση πραγματοποιείται στο άμορφο μέρος του υλικού και οφείλεται στη κινητικότητα που αποκτούν οι πολυμερικές αλυσίδες κάνοντας το υλικό πιο ελαστικό. Η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g η οποία δεν είναι πάντα σταθερή (εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης) και γι' αυτό το λόγο συνήθως

μιλάμε για θερμοκρασιακή περιοχή υαλώδους μετάβασης. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται παραστατικά η διαδικασία της υαλώδους μετάβασης. Μας λέει με λίγα λόγια ότι ψύχοντας ένα αέριο δημιουργείται τήγμα και έπειτα υπάρχουν 3 δυνατές επιλογές εκ των οποίων η μια είναι η υαλώδης μετάβαση η άλλη είναι η ημικρυσταλλικότητα και η άλλη είναι η κρυσταλλικότητα.



Εικόνα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση της υαλώδους μετάβασης. Η αλλαγή του ειδικού όγκου με την θερμοκρασία.[4]

Παράγοντες που επηρεάζουν την T_g είναι το μοριακό βάρος η γεωμετρία της πολυμερικής αλυσίδας και η μοριακή αρχιτεκτονική. Εκτός όμως από την αλλαγή στην κινητικότητα παρατηρούμε και θερμοδυναμικές αλλαγές καθώς και αλλαγές στο συντελεστή θερμικής διαστολής στη συμπίεστότητα και στην ειδική θερμότητα. Οι μεταβολές αυτές φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 1.6: Οι μεταβολές συναρτήσει της θερμοκρασίας του όγκου (V), της ενθαλπίας (H), της εντροπίας (S), της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs (G), του συντελεστή θερμικής διαστολής (α), του συντελεστή συμπίεστότητας (β) και της ειδικής θερμότητας (c_p).[6]

Θεωρίες για την εξήγηση της υαλώδους μετάβασης υπάρχουν πολλές. Κυριότερες είναι οι θεωρίες ελεύθερου όγκου σύμφωνα με τις οποίες ο χώρος ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες ανακατανέμεται χωρίς αλλαγή στην εσωτερική ενέργεια ώστε να επιτευχθεί θερμοδυναμική ισοροπία. Άλλες θεωρίες είναι οι κινητικές θεωρίες που βασίζονται στην συνεργασιμότητα των αλυσίδων στην επίτευξη της ισοροπίας.[6]

1.3 Σύνθετα-Νανοσύνθετα υλικά

1.3.1 Εισαγωγή

Σύνθετο υλικό μπορούμε να ορίσουμε το υλικό εκείνο που αποτελείται από δυο ή περισσότερες διακριτές φάσεις. Για να χαρακτηριστεί όμως ένα υλικό ως σύνθετο πρέπει να πληρούνται και οι τρεις ακόλουθες συνθήκες:

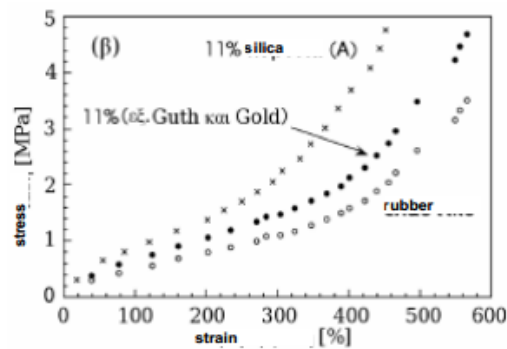
1. Διαφορετικές ιδιότητες των δυο φάσεων.
2. Επάρκεια και από τις δυο φάσεις.
3. Εξ'αρχής κατασκευή του σύνθετου υλικού ως τέτοιου.

Τα σύνθετα λοιπόν υλικά αποτελούνται από μια συνεχή φάση που ονομάζεται “μήτρα” και μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερική ή κεραμική και τη διασκορπισμένη φάση η οποία ονομάζεται “έγκλεισμα”. Με την παρασκευή σύνθετων υλικών επιδιώκει κανείς να σχεδιάσει νέα υλικά με συνδυασμό των ιδιοτήτων των δυο φάσεων ή καινούργιες εντελώς ιδιότητες που είναι το αποτέλεσμα της συνέργειας των δύο φάσεων. Στην περίπτωση τώρα που το έγκλεισμα έχει διαστάσεις 1-100 nm τότε περνάμε στην περιοχή των νανοσύνθετων.[7] Στη παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με υλικά που έχουν σαν μήτρα πολυμερές (PLA) και σαν έγκλεισμα νανοσωματίδια από οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide).

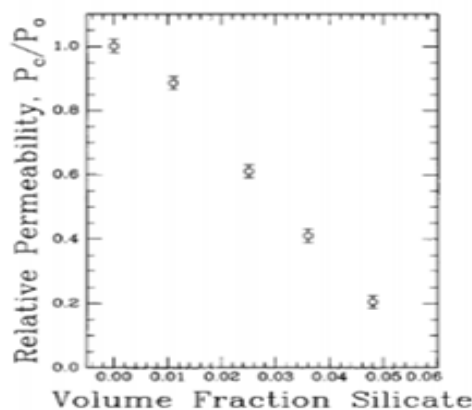
1.3.2 Βελτίωση ιδιοτήτων

Η ερώτηση που γεννιέται είναι γιατί να φτιάχνουμε σύνθετα υλικά; Η απάντηση είναι για να βελτιώνουμε διάφορες ιδιότητες όπως οι μηχανικές, οι ιδιότητες φραγμού στην υγρασία, την αγωγιμότητα, τις οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, τη θερμική αντοχή και άλλες. Στα νανοσύνθετα υλικά δεν υπάρχει τρόπος εκ των προτέρων να υπολογίσουμε την επίδραση που θα έχει ένα έγκλεισμα σε μια μήτρα. Παρακάτω

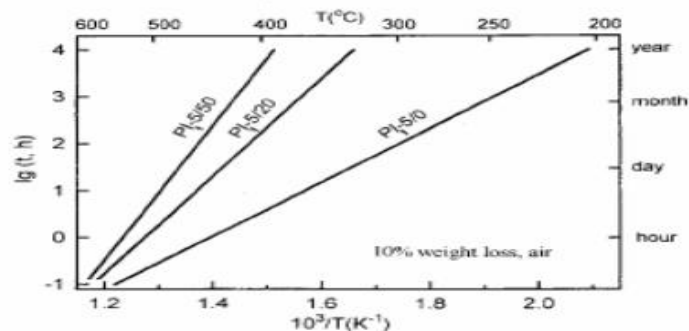
φαίνονται διαγράμματα που μας δείχνουν τη βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων, ιδιοτήτων φραγμού, θερμικής αντοχής και αγωγιμότητας.



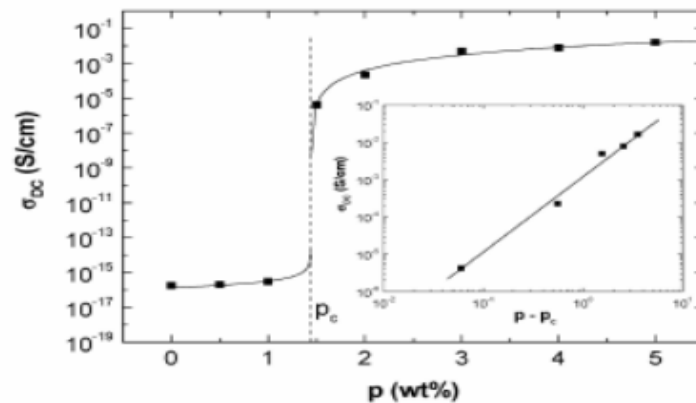
Εικόνα 1.7: Παρατηρούμε την αύξηση της μηχανικής αντοχής του φυσικού ελαστικού με την προσθήκη 11% πυρίτιας. Η ενδιάμεση καμπύλη μας δείχνει την θεωρητική πρόβλεψη της εξίσωσης Guth και Gold για τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Η διαφορά οφείλεται σε φαινόμενα διεπιφανείων.[7]



Εικόνα 1.8 : Παρατηρούμε τη μείωση της σχετικής διαχυτότητας με μόλις 5% κατ'όγκο προσθήκη εγκλείσματος. Οι ιδιότητες φραγμού του υλικού αυξήθηκαν.[7]



Εικόνα 1.9 : Παρατηρούμε ότι με προσθήκη εγκλείσματος αυξάνεται πολύ η θερμική αντοχή του υλικού. Το συγκεκριμένο διάγραμμα αναφέρεται σε πολύ-ιμίδιο με έγκλεισμα πυρίτιας.



Εικόνα 1.10 : Παρατηρούμε την αύξηση της DC αγωγιμότητας σε συνάρτηση με το κατά βάρος ποσοστό εγκλείσματος. Το διάγραμμα αναφέρεται polycarbonate με έγκλεισμα MWCNTs.[7]

1.3.3 Είδη εγκλεισμάτων

Τα εγκλείσματα που χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα μπορεί να είναι είτε σφαιρικά είτε ινώδη είτε κοκκώδη και να έχουν τουλάχιστον μια διάσταση της τάξης των μερικών nm. Τα σημαντικότερα εγκλείσματα είναι τα παρακάτω:

- Αιθάλη και πυριτία, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά σε ελαστομερή, αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια διαστάσεων 10-90 nm τα οποία συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές 20-200 σωματιδίων.
- Κεραμικά νανοσωματίδια τα οποία παρασκευάζονται απευθείας στην πολυμερική μήτρα με τεχνικές sol-gel όπως είναι η πυριτία, η αλουμίνα, η τιτανία, η ζirkονία κ.α. Η τεχνική sol-gel έχει τα πλεονεκτήματα ότι μπορεί να γίνει σε θερμοκρασία δωματίου και πετυχαίνει καλή διασπορά των εγκλεισμάτων.
- Μεταλλικά νανοσωματίδια τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της αγωγιμότητας της μήτρας. Λόγω της υψηλής δραστηριότητας των μετάλλων τα μεταλλικά νανοσωματίδια έχουν μικρό χρόνο ζωής και γι'αυτό απαιτούνται ιδιαίτερες μέθοδοι κατασκευής.
- Φυλλόμορφοι πυλοί οι οποίοι αποτελούνται από ένα μεγάλο αριθμό στοιβαγμένων στρωμάτων παχους 1 nm, που διατάσσονται σε στοιβάδες, έχοντας ανάμεσα στα στρώματα κατιόντα νατρίου. Προκειμένου να

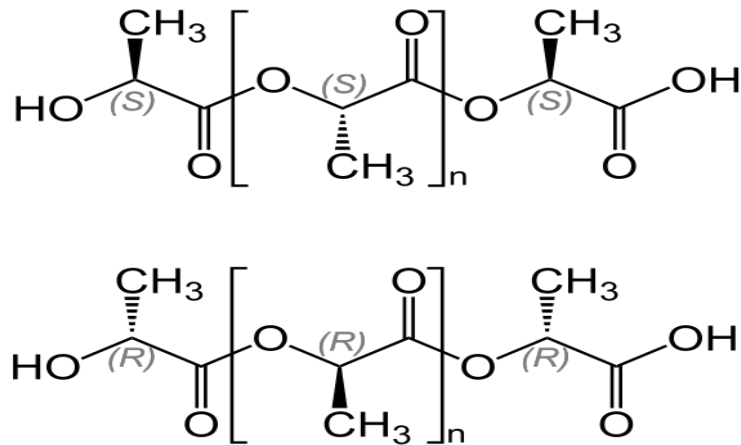
χρησιμοποιηθούν στα νανοσύνθετα υλικά είναι επιθυμητός ο διαχωρισμός των στρωμάτων με τροποποίηση, ώστε το πολυμερές να μπορεί να εισχωρήσει ανάμεσα στα στρώματα.

- Νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, προέρχονται από ένα φύλλο γραφίτη το οποίο αν τυλιχτεί φτιάχνει έναν κούφιο σωλήνα. Οι σωλήνες αυτοί έχουν διάμετρο μερικά nm και χρησιμοποιούνται γιατί έχουν πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Φουλερένια και POSS. Το φουλερένιο αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα τα οποία σχηματίζουν μια σφαιρική δομή διαμέτρου μερικών nm, ενώ το POSS έχει δομή κύβου με άτομα πυριτίου στις κορυφές και οξυγόνου στα μέσα των ακμών. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές οπτικοηλεκτρονικής και βελτίωσης μηχανικών ιδιοτήτων.[4]

1.4 Το πολύ-λακτικό οξύ και το γραφένιο

1.4.1 Το πολύ-γαλακτικό οξύ (PLA)

Το πολυλακτικό οξύ είναι ένας θερμοπλαστικός αλειφατικός πολυεστέρας που προέρχεται από ανανεώσιμους πόρους. Το όνομα πολυλακτικό οξύ δεν συμφωνεί απολύτως με την ονομασία κατά IUPAC καθώς δεν είναι οξύ αλλά ένας εστέρας. Μπορεί να είναι βιοδιασπώμενο κάτω από ορισμένες συνθήκες και είναι δύσκολο να ανακυκλωθεί. Έχει κρυσταλλικότητα περίπου 37%, θερμοκρασιακή περιοχή υαλώδους μετάβασης 60-65 °C, σημείο τήξης μεταξύ 173-178°C και μέτρο ελαστικότητας μεταξύ 2.7-16 GPa. Το πολύ-γαλακτικό οξύ έχει παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες με το PETE αλλά έχει σημαντικά μικρότερη αντοχή κάτω από συνεχώς υψηλή θερμοκρασία. Το πολύ-γαλακτικό οξύ χρησιμοποιείται σαν υλικό συσκευασίας καθώς κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι βιοδιασπώμενο, σαν ιατρικό εμφύτευμα αλλά το σώμα το διασπά μέσα σε χρονικό διάστημα 6 μηνών ως και 2 ετών, καθώς και σε άλλες εφαρμογές. Ο χημικός τύπος του πολύ-γαλακτικού οξέος φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:[8]



Εικόνα 1.11 : Η χημική αναπαράσταση του πολύ-γαλακτικού οξέος.[8]

1.4.2 Το γραφένιο και το οξείδιο του γραφενίου

Αν θέλαμε να δώσουμε ένα σύντομο ορισμό στο γραφένιο θα λέγαμε το εξής:
«Το γραφένιο είναι επίπεδα απο μονοστρωματικά άτομα άνθρακα καλά συσκευασμένα σε ένα διδιάστατο πλέγμα κυψελών , και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι τυλιγμένο σε φουλερένια,σε νανοσωλήνες άνθρακα ή στοιβαγμένο στον γραφίτη.»

Το γραφένιο λοιπόν είναι ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο γραφίτη. Ανακαλύφθηκε το 2004 στο πανεπιστήμιο του Manchester απο τους Andre Geim και Kostya Novoselov οι οποίοι το 2010 τιμήθηκαν με το βραβείο νόμπελ για αυτή τους την ανακάλυψη.

Όσο αναφορά τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες είναι εντελώς διαφορετικό απο τα περισσότερα τρισδιάστατα υλικά. Το γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή ένας ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Η κατανόηση της ηλεκτρονικής δομής του γραφενίου είναι σημείο εκκίνησης για την εξεύρεση των ζωνών του γραφίτη.

Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη αδιαφάνεια για μια μόνο ατομική στρώση. Αυτό είναι συνέπεια της ασυνήθιστης χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονικής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου το οποίο αναδुकνει ηλεκτρόνια και οπές κωνικής ζώνης που συναντιούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac που ποιοτικά είναι διαφορετικό απο τις πιο κοινές τετραγωνικές συμπαγείς ζώνες.

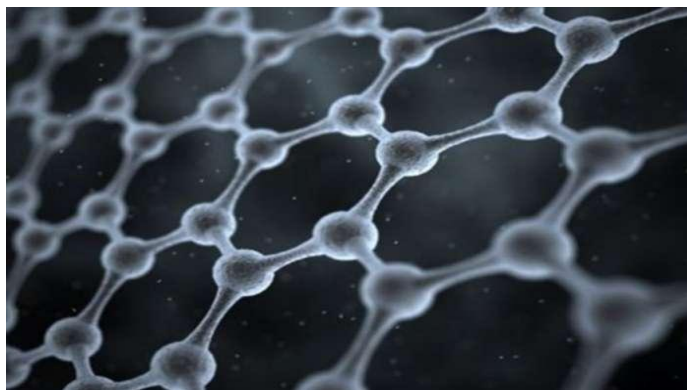
Σε θερμοκρασία δωματίου η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε πρόσφατα να είναι μεταξύ $(4.84 \pm 0.44) \times 10^3$ έως $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Οι

μετρήσεις αυτές, που πραγματοποιούνται απο τεχνική μη οπτικής επαφής, είναι μεγαλύτερες απο εκείνες που μετρώνται για νανοσωλήνες άνθρακα ή διαμάντι. Μπορεί να αποδειχθεί με τη χρήση του νόμου των Wiedemann-Franz, ότι η θερμική αγωγιμότητα κυριαρχείται απο φωνόνια. Η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισότροπη.

Το 2009, το γραφένιο εμφανίζεται ως το ισχυρότερο υλικό που έχει ποτέ δοκιμαστεί. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 200 φορές μεγαλύτερη απο το ατσάλι. Ωστόσο, η διαδικασία του διαχωρισμού του απο τον γραφίτη, όπου παρατηρείται φυσικά, θα απαιτήσει κάποια τεχνολογική ανάπτυξης πριν να είναι εμπορικά διαθέσιμη. Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου. Τα φύλλα γραφενίου, τοποθετήθηκαν σε κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου όταν μια άκρη του AFM μέτρησε τις μηχανικές ιδιότητες του. Η σταθερά ελαστικότητας του ήταν σταθερή στο εύρος 1-5 N/m και το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν 0,5 TPa, η οποία διαφέρει απο εκείνη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ ισχυρό και άκαμπτο. Αυτές οι εγγενείς ιδιότητες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε αξιοποίηση του γραφενίου σε εφαρμογές NEMS, όπως αισθητήρες πίεσης, και ηχεία.

Το γραφένιο σήμερα χρησιμοποιείται ως έγκλεισμα σε διάφορα πολυμερή φτιάχνοντας νανοςύνθετα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες. Ακόμα χρησιμοποιείται για την κατασκευή εύκαπτων οθονών και κυκλωμάτων καθώς είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού.

Τέλος, μερικά στοιχεία για το οξείδιο του γραφενίου,(που είναι και το έγκλεισμα στα δοκίμια της παρούσας εργασίας). Με τη διασπορά οξειδωμένου και χημικά κατεργασμένου γραφίτη σε νερό, και χρησιμοποιώντας τεχνικές κατασκευής χαρτιού, οι μονοστρωματικές νιφάδες σχηματίζουν ένα μονό φύλλο με πολύ ισχυρούς δεσμούς. Αυτά τα φύλλα, που ονομάζονται χαρτί οξειδίου του γραφενίου έχει μέτρο εφελκυσμού 32 GPa. Η περίεργη χημική ιδιότητα του οξειδίου του γραφίτη έχει σχέση με λειτουργικές ομάδες που συνδέονται με τα φύλλα γραφενίου. Μπορούν ακόμα να μεταβάλουν αισθητά τον δρόμο πολυμερισμού τους και παρόμοιων χημικών διεργασιών. Νιφάδες οξειδίου του γραφενίου σε πολυμερή δείχνουν επίσης αυξημένες φωτοαγώγιμες ιδιότητες. [8]



Εικόνα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση της δομής του γραφενίου. Φαίνεται το εξαγωνικό πλέγμα του όπου στις κορυφές του εξαγώνου υπάρχουν άτομα άνθρακα.[8]

1.5 Θεωρία Διηλεκτρικών

Στη παράγραφο αυτή θα αναφερθούμε περιληπτικά σε μερικά βασικά στοιχεία των διηλεκτρικών τα οποία είναι χρήσιμα για τις μεθόδους TSDC και DRS που θα μιλήσουμε παρακάτω.

Διηλεκτρικό ή μονωτής είναι το υλικό το οποίο αφήνει από την μια το ηλεκτρικό πεδίο να περάσει από μέσα του αλλά δεν μπορεί να δημιουργηθεί ηλεκτρικό ρεύμα καθώς οι φορείς (ηλεκτρόνια) είναι δεσμευμένα στα άτομα σε αντίθεση με τους αγωγούς όπου υπάρχει μια «θάλασσα» ελεύθερων φορέων που μπορούν να δημιουργήσουν ηλεκτρικό ρεύμα.

1.5.1 Πόλωση

Τι θα συμβεί όταν ένα ουδέτερο άτομο τοποθετηθεί μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο E ; Η εύκολη απάντηση είναι τίποτα αφού το άτομο είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Αυτό δεν είναι όμως σωστό καθώς ένα άτομο αποτελείται από δυο περιοχές, μια αρνητικά φορτισμένη που είναι το ηλεκτρονιακό νέφος και μια θετικά τον πυρήνα, οι οποίες η καθεμία επηρεάζεται από το ηλεκτρικό πεδίο. Αν το πεδίο είναι πολύ ισχυρό μπορεί ακόμα και να ιονίσει το άτομο, αν όμως έχουμε ένα πεδίο μέτριας έντασης αποκαθίσταται μια ισορροπία όπου ο πυρήνας παύει πια να βρίσκεται στο κέντρο του ηλεκτρονιακού νέφους και έτσι στο άτομο εμφανίζεται διπολική ροπή. Αν το πεδίο δεν είναι πολύ ισχυρό τότε με καλή προσέγγιση έχουμε:

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (\text{εξ.1.1})$$

όπου p η πολώση, α είναι ένας συντελεστής που ονομάζεται ατομική πολωσιμότητα και εξαρτάται από τις λεπτομέρειες της δομής του κάθε ατόμου και E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ατομική πολωσιμότητα έχει διαστάσεις όγκου και εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή μορίων του διηλεκτρικού. Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης περιγράφονται παρακάτω:[9]

1. Πόλωση προσανατολισμού. Αναφέρεται στον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων που φέρει το υλικό, όταν εφαρμοστεί σε αυτό εξωτερικό πεδίο. Όταν δεν υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο τα δίπολα είναι τυχαία προσανατολισμένα. Η πόλωση γίνεται δυσκολότερη όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή.
2. Ηλεκτρονική πόλωση. Οφείλεται στο σπάσιμο της σφαιρικής συμμετρίας του ατόμου λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Ο πυρήνας παύει να βρίσκεται πια στο κέντρο του ηλεκτρονιακού νέφους με αποτέλεσμα να εμφανίζεται διπολική ροπή.
3. Ιοντική πόλωση. Οφείλεται στην μετατόπιση του μήκους των ιοντικών δεσμών, λόγω εφαρμογής του πεδίου. Αυτό το είδος της πόλωσης εμφανίζεται μόνο σε υλικά που υπάρχουν ιοντικοί δεσμοί.
4. Πόλωση φορτίων χώρου. Οι ελεύθεροι φορείς φορτίου του υλικού που ονομάζονται φορτία χώρου λόγω του ηλεκτρικού πεδίου μετατοπίζονται όλοι κατά μήκος του υλικού δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο.
5. Πόλωση ενδοεπιφάνειας. Οφείλεται σε φορτία που παγιδεύονται σε περιοχές διαφορετικών φάσεων του υλικού τα οποία δημιουργούν περιοχές αντίθετου φορτίου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μεγάλα δίπολα. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) και η μελέτη του μας δίνει σημαντικές πληροφορίες για την δομή του υλικού.[6]

Ας θεωρήσουμε ένα υλικό μέσα σε ένα στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο μέσα στο υλικό θα είναι $E = E_o + E'$ όπου E' το πεδίο που οφείλεται στην πόλωση του υλικού. Αν το υλικό είναι ισότροπο τότε η επαγόμενη πόλωση θα έχει την διεύθυνση του πεδίου. $P = \chi_s E$ όπου χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Για την ηλεκτρική μετατόπιση D θα ισχύει :

$$\mathbf{D} = \epsilon_o \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{εξ.1.2})$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_o (1 + \chi_s) \mathbf{E} \quad (\text{εξ.1.3})$$

$$\mathbf{P} = \epsilon_o (\epsilon_s - 1) \mathbf{E} \quad (\text{εξ.1.4})$$

όπου ϵ_s η σχετική η σχετική διηλεκτρική σταθερά και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Στη τελευταία σχέση έχουμε μια σύνδεση ενός μακροσκοπικού μεγέθους (ϵ_s) και ενός που έχει να κάνει με την μοριακή δομή του υλικού (P).

Αν τώρα τοποθετήσουμε ένα υλικό σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο η πόλωση δεν θα είναι πια σταθερή. Το πεδίο θα αλλάζει προσανατολισμό με κάποια συχνότητα και η πόλωση αναγκαστικά θα ακολουθεί αυτήν την εναλλαγή. Όμως τα δίπολα δεν μπορούν να επακολουθήσουν ακαριαία την εναλλαγή αλλά χρειάζονται κάποιο χρόνο ώστε να φτάσουν πάλι στην νέα κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το υλικό από την μοριακή δομή αλλά και από την θερμοκρασία. Η πόλωση λοιπόν ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση με αποτέλεσμα να έχουμε απώλειες ενέργειας. Τα παραπάνω μπορούν να περιγραφούν με την μιγαδική σχετική διηλεκτρική συνάρτηση:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (\text{εξ.1.5})$$

όπου το πραγματικό μέρος αντιστοιχεί στην ενέργεια που αποθηκεύει το υλικό και το φανταστικό αντιστοιχεί στις απώλειες. Το πηλίκο τους δηλαδή $\epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega) = \tan\delta$ ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών. Οι δυο διηλεκτρικές συναρτήσεις ϵ' και ϵ'' δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά σχετίζονται μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig.[10]

1.5.2 Συστήματα μ'έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, Εξισώσεις Debye

Όταν έχουμε ένα υλικό μέσα σε εναλλασσόμενο πεδίο, όπως στην περίπτωση που περιγράψαμε πιο πάνω, η πιο απλή υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για την μεταβολή της πόλωσης σε σχέση με τον χρόνο είναι η εξής:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (\text{εξ.1.6})$$

όπου P_s είναι η πόλωση σε κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ο χρόνος που χρειάζεται μετά την απομάκρυνση του πεδίου για να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας της. Η παραπάνω σχέση εκφράζει ότι η πόλωση τείνει στην τιμή ισορροπίας P_s με ρυθμό ανάλογο της αποστασης από την ισορροπία. Η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα των συνεισφορών της πόλωσης προσανατολισμού (διπολικής) P_s , της ατομικής P_{at} και της ηλεκτρονικής $P_{ηλ}$ (θεωρούμε ότι δεν υπάρχει πόλωση φορτίων

χώρου). Επίσης θεωρούμε ότι στις συχνότητες που εξετάζουμε η ατομική και η ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν χωρίς καθυστέρηση το πεδίο, ενώ μόνο η διπολική ροπή καθυστερεί. Απο την θεωρία προκύπτει ότι :

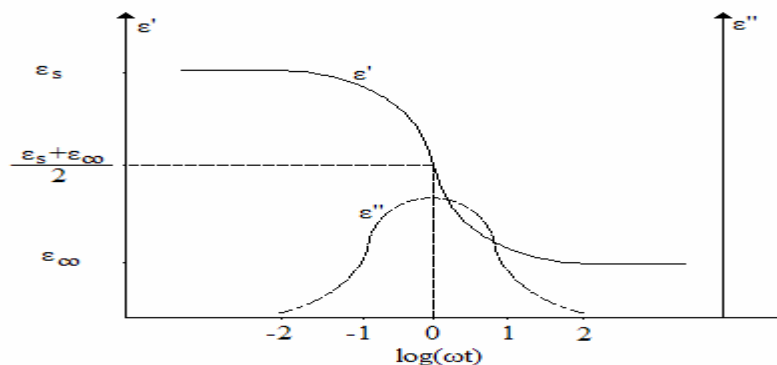
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{εξ.1.7})$$

όπου ε_∞ η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ μεγάλες συχνότητες δηλαδή αυτή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση. Το $\Delta\varepsilon$ είναι η συνεισφορά του συγκεκριμένου μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά ε_s .

Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{εξ.1.8})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (\text{εξ.1.9})$$



Εικόνα 1.13 : Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για έναν μηχανισμό Debye.[4]

Όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13 σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή $\omega = 1/\tau$ παρατηρούμε:

- Μια κορυφή στο ε'' . Αυτό συμβαίνει γιατί στην περιοχή αυτή μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας, επειδή οι συχνότητες ω και $1/\tau$ γίνονται συγκρίσιμες. Το μέγιστο της κορυφής βρίσκεται στην συχνότητα $\omega_{max} = 1/\tau$.
- Ένα σκαλοπάτι στο ε' . Αυτό οφείλεται στο ότι σε συχνότητες πολύ μικρότερες από ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του

πεδίου ενώ σε πολύ μεγαλύτερες δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν το πεδίο και δεν κινούνται, άρα δεν συμμετέχουν στην πόλωση. Έτσι σε μικρές συχνότητες είναι $\epsilon' = \epsilon_s$ ενώ σε μεγάλες $\epsilon' = \epsilon_\infty$. Η ποσότητα $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ είναι αναλογία του εμβαδού κάτω από την κορυφή του $\epsilon''(\omega)$ και συχνά αναφέρεται ως η διηλεκτρική ισχύς του μηχανισμού.[10]

1.5.3 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης, Εμπειρικές εξισώσεις.

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

Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά αναφέρονται παρακάτω. Η πρώτη εμπειρική εξίσωση προτάθηκε από τους K.S.Cole και R.H.Cole και έχει την μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{εξ.1.10})$$

όπου τ_0 ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και α μια παράμετρος με τιμές $0 \leq \alpha \leq 1$. Η παραπάνω σχέση για $\alpha=0$ είναι ίδια με την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης είναι συμμετρική γύρω από το τ_0 .

Οι R.H.Cole και D.W.Davinson πρότειναν την εξίσωση:

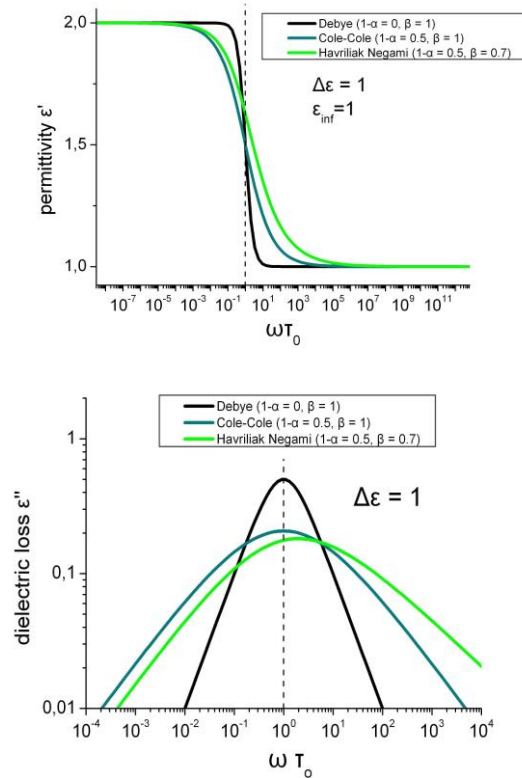
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (\text{εξ.1.11})$$

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

Μια πιο γενική εξίσωση είναι αυτή των Havriliak και Negami (η οποία έχει χρησιμοποιηθεί και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης εργασίας) που έχει τη μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (\text{εξ.1.12})$$

όπου $0 \leq \alpha \leq 1$ και $0 \leq (1 - \alpha)\beta \leq 1$. Απο την παραπάνω εξίσωση για $\beta=1$ παίρνουμε την συνάρτηση Cole-Cole , για $\alpha=0$ την Cole-Davinson και για $\beta=1$ και $\alpha=0$ την Debye. Οι παράμετροι α και β καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με έναν μηχανισμό Debye.[10]



Εικόνα 1.14 : Σύγκριση των τριών μοντέλων σε διαγράμματα ϵ' και ϵ'' σε συνάρτηση με τον παράγοντα ωt_0 . [11]

1.5.4 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες αλλά γενικά μειώνεται με την θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία του υλικού τα μόρια έχουν περισσότερη κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Δύο παρατηρούμενες σχέσεις που συνδέουν την θερμοκρασία με τον χρόνο αποκατάστασης είναι οι Arrhenious και Vogel-Tamman-Fulcher-Hesse (VTFH).

Η σχέση Arrhenious είναι

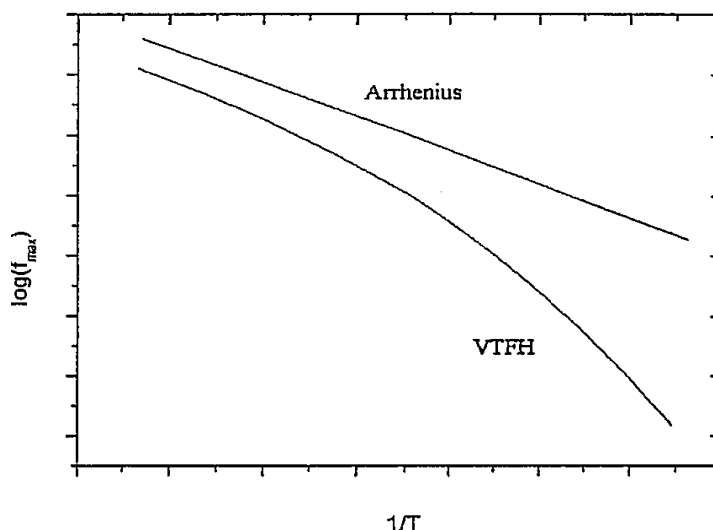
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{kT}\right) \quad (\text{εξ.1.13})$$

όπου W είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας και k η σταθερά του Boltzmann. Η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά μόνο με το πεδίο.

Η σχέση VTFH έχει την μορφή

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (\text{εξ.1.14})$$

όπου B , τ_0 και T_0 είναι παράμετροι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις διπόλων όπως με την υαλώδη μετάβαση.[10]



Εικόνα 1.15 : Σχηματική αναπαράσταση των συναρτήσεων Arrhenius και VTFH .[10]

1.5.5 Το φαινόμενο Maxwell-Wagner

Πολλά υλικά με πρακτική και τεχνολογική σημασία είναι ανομοιογενή, με την έννοια ότι αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και ηλεκτρική αγωγιμότητα, π.χ. πολυμερή με μακροσκοπικές προσμίξεις, πολυμερή υλικά εν μέρει κρυσταλλώμενα και εν μέρει άμορφα κ.α. Διηλεκτρικές μετρήσεις σε τέτοια υλικά δείχνουν την ύπαρξη μιας επιπλέον διηλεκτρικής αποκατάστασης η οποία οφείλεται στην ενδοεπιφανειακή πόλωση. Η περιοχή που παρατηρείται είναι ανάμεσα στις περιοχές που παρατηρούνται απώλειες λόγω αγωγιμότητας και λόγω

διπολικού προσανατολισμού. Η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού είναι αυτή της αγωγιμότητας της πιο αγωγίμης από τις δύο περιοχές και ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται από συνεχή κατανομή των χρόνων αποκατάστασης.

Μια ποιοτική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι τα φορτία κινούνται μέσα στις πιο αγωγίμες περιοχές και παγιδεύονται στις διεπιφάνειες μεταξύ αγωγίμων και μη αγωγίων. Δημιουργούνται έτσι μεγάλα δίπολα που συνεισφέρουν στην πόλωση του υλικού και ακολουθούν το εναλλασσόμενο πεδίο.[10]

2.Τεχνικές χαρακτηρισμού

2.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετάται η μοριακή δυναμική και οι ιδιότητες ενός νανοσύνθετου υλικού. Η μήτρα που έχει χρησιμοποιηθεί είναι πολυλακτικό οξύ, το οποίο είναι πολυμερές, ενώ ως έγκλεισμα οξείδιο του γραφενίου και οργανικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου. Στη διάρκεια των μετρήσεων χρησιμοποιήσαμε συνολικά 5 πειραματικές τεχνικές.

1. DSC (Differential scanning calorimetry)
2. TSDC (Thermally stimulated depolarization currents)
3. DRS (Dielectric relaxation spectroscopy)
4. XRD (X-rays diffraction)
5. DDI (Dynamic desorption isothermal)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικότερα στοιχεία της κάθε μεθόδου.

2.2 DSC

Η μέθοδος DSC είναι μια από τις πολλές μεθόδους θερμικής ανάλυσης. Μπορούμε να μελετήσουμε διάφορες μεταβολές και αλλαγές φάσης που συμβαίνουν στο υλικό σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Άλλες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι:

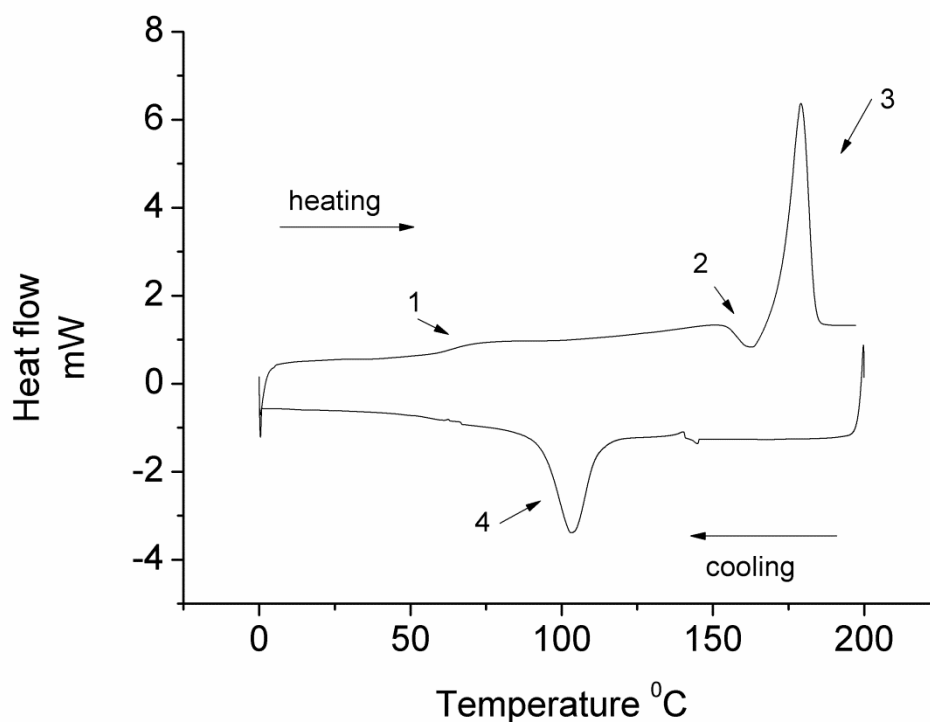
- DTA(Differential thermal analysis) στην οποία μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δοκιμίου και ενός δοκιμίου αναφοράς.
- TG (Thermogravimetry) όπου μετράται η μεταβολή στην μάζα σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.
- TMA (Thermomechanical analysis) όπου μελετάται η μεταβολή στις διαστάσεις του δοκιμίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.
- DMA (Dynamical mechanical analysis) όπου μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες (όπως το μετρό αποθήκευσης η εφαπτόμενη απωλειών κ.α.) σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.[10]

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Q200 της TA(Thermal Analysis) η οποία φαίνεται παρακάτω.



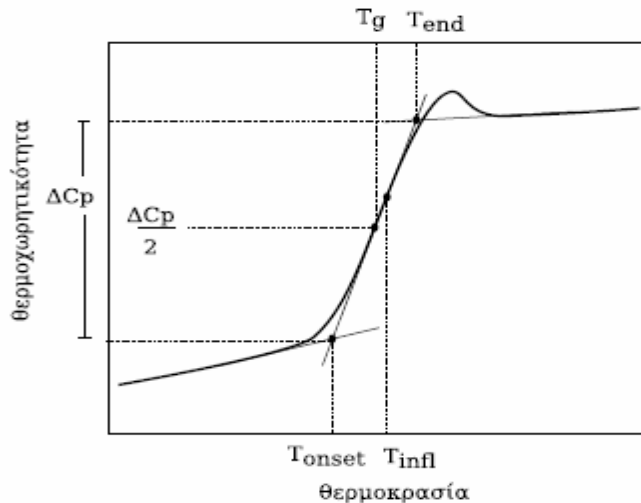
Εικόνα 2.1: Το θερμιδόμετρο Q200 της TA μαζί με τη συσκευή που ελέγχει τη ροή υγρού αζώτου (LNCS) η οποία φαίνεται στιβαρότερα της εικόνας.[6]

Η συσκευή περιέχει 2 καψίδια, ένα αναφοράς και ένα όπου τοποθετούμε το δοκίμιο μας. Τα καψίδια είναι από αλουμίνιο (T_{zero} aluminum) ώστε να αντέχουν τις υψηλές θερμοκρασίες ενώ δείγμα από το υλικό μας έχει κοπεί σε κομμάτια με μάζα περίπου 3.5-4 mg. Μέσα στον θάλαμο όπου είναι τα καψίδια υπάρχει ροή αζώτου που βοηθάει ώστε να έχουμε ξηρό περιβάλλον. Η ροή είναι 25ml/min. Η βασική αρχή λειτουργίας της συσκευής είναι ότι τα δυο καψίδια είναι με πολύ καλή ακρίβεια στην ίδια θερμοκρασία. Αν για παράδειγμα είμαστε σε θερμοκρασία όπου συμβεί μια μεταβολή στο υλικό που απαιτεί θερμότητα η συσκευή θα πρέπει να δώσει περισσότερη ενέργεια στο δοκίμιο μας ώστε να το διατηρήσει στην ίδια θερμοκρασία με το δοκίμιο αναφοράς. Η συσκευή μετράει ακριβώς αυτή την διαφορά ενέργειας και την καταγράφει σε διάγραμμα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας. Το αντίθετο συμβαίνει στη περίπτωση όπου έχουμε μια διεργασία στο υλικό όπου αποβάλλει θερμότητα. Παρακάτω φαίνεται μια τυπική εικόνα από τη μέθοδο DSC.



Εικόνα 2.2: Διάγραμμα ροής θερμότητας-θερμοκρασίας το οποίο έγινε με το ORIGIN 8. Το διάγραμμα είναι απο το δείγμα PLA+0.5%wt graphene oxide organic modified.

Η περιοχή 1 που φαίνεται στο σχήμα αντιστοιχεί στον α-μηχανισμό της υαλώδους μετάβασης και απεικονίζεται ως μια αλλαγή στην κλίση και είναι ένα ενδόθερμο γεγονός. Στη συνέχεια παρατηρούμε την περιοχή 2 κοντά στους 170 °C όπου συμβαίνει ένα εξώθερμο γεγονός, το υλικό αποβάλλει ενέργεια και κρυσταλλώνεται. Όταν έχουμε κρυστάλλωση κατά την θέρμανση του υλικού έχει επικρατήσει ο όρος «ψυχρή κρυστάλλωση». Έπειτα στην περιοχή 3 βλέπουμε μια μεγάλη ενδόθερμη κορυφή η οποία αντιστοιχεί στην τήξη του υλικού κοντά στους 180°C. Τέλος στην περιοχή 4 ψύχοντας το υλικό παρατηρούμε λίγο πάνω απο τους 100 °C ένα ακόμα εξώθερμο γεγονός το οποίο αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες αποβάλλουν θερμότητα στην προσπάθεια τους να τακτοποιηθούν σε κρυστάλλους. Ακόμα απο ένα τέτοιο διάγραμμα μπορούμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία τήξης ή την ενθαλπία κρυστάλλωσης υπολογίζοντας το εμβαδό κάτω ή πάνω απο τις κορυφές και την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για την οποία υπάρχουν διάφορες συμβάσεις για τον υπολογισμό της. Μια απο αυτές φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2.3: Υαλώδης μετάβαση. Ένας τρόπος προσδιορισμού της T_g . [4]

Με κανονικοποίηση του άξονα της ροής θερμότητας μπορούμε μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης και ψύξης να τον μετατρέψουμε σε άξονα θερμοχωρητικότητας C_p . Στη συνέχεια ορίζουμε ως θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εκείνη την θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ήμισυ του σκαλοπατιού του C_p .

2.3 TSDC

Η τεχνική των θερμικώς διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης είναι μια διηλεκτρική τεχνική που μαζί με τη φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (DRS) βοηθάει στον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό του υλικού.

Η διαδικασία που ακολουθείται για μια μέτρηση TSDC είναι η εξής: Αρχικά τοποθετούμε το δείγμα μας σε ένα πυκνωτή που σχηματίζεται από δυο επίχρυσους ορειχάλκινους κυκλικούς οπλισμούς. Εν συνεχεία το πολώνουμε με τάση V_p για χρόνο t_p σε θερμοκρασία T_p . Οι συνθήκες πόλωσης επιλέγονται έτσι ώστε ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο των μηχανισμών μοριακής αποκατάστασης ώστε να μπορούμε να φτάσουμε σε κατάσταση κορεσμού όπου η πόλωση να βρίσκεται σε ισοροπία με το ηλεκτρικό πεδίο. Έπειτα κατεβάζουμε χαμηλά την θερμοκρασία ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των μηχανισμών να γίνει πολύ μεγάλος, έτσι ώστε όταν αφαιρέσουμε το πεδίο τα δίπολα να παραμείνουν πολωμένα. Να τονίσουμε ότι κατά την διάρκεια της ψύξης δεν αφαιρούμε το πεδίο από το υλικό. Τέλος αυξάνουμε σταδιακά την θερμοκρασία μικραίνοντας έτσι τον

χρόνο αποκατάστασης των διαφόρων μηχανισμών του υλικού. Όταν ο χρόνος αυτός γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος το υλικό αποπολώνεται σταδιακά με αποτέλεσμα επαγόμενα φορτία που είχαν συσσωρευθεί στους οπλισμούς του πυκνωτή για να αντισταθμίσουν το φορτίο λόγω της πόλωσης που είχε δημιουργηθεί να απελευθερώνονται δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταγράφει η συσκευή μας.[2]

Το τελικό αποτέλεσμα που πέρνουμε από μια TSDC είναι ένα διάγραμμα που στον κατακόρυφο άξονα του έχει το ρεύμα αποπόλωσης και στον οριζόντιο την θερμοκρασία. Οι σημαντικότερες πληροφορίες που μπορούμε να πάρουμε από ένα διάγραμμα TSDC είναι οι εξής:

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

Για την πυκνότητα του ρεύματος αποπόλωσης ισχύει γενικά η σχέση,

$$J(T) = - \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left[- \frac{1}{b} \int_0^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right] \quad (\text{εξ.2.1})$$

όπου P_0 η πόλωση κορεσμού. Στη περίπτωση που θεωρήσουμε ότι ο χρόνος αποκατάστασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ακολουθεί Arrhenious μορφή

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}} \quad (\text{εξ.2.2})$$

τότε η σχέση για το ρεύμα αποπόλωσης είναι η παρακάτω,

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[- \frac{E_a}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (\text{εξ.2.3})$$

Με την μέθοδο TSDC όμως δεν μπορούμε να ξέρουμε με ακρίβεια αν ο μηχανισμός ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenious ή VTF. Όσο αναφορά το μέγιστο των κορυφών στο θερμόγραμμα, αυτές αντιστοιχούν σε κάποιον μηχανισμό η καθεμία, όπου όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος αποκατάστασης του μηχανισμού σε τόσο μεγαλύτερη θερμοκρασία εμφανίζεται η κορυφή. Μάλιστα οι κορυφές υπολογίζονται θεωρητικά από τη σχέση

$$T_m = \sqrt{\frac{bE_a\tau(T_m)}{k}} \quad (\text{εξ.2.4})$$

Τέλος από το εμβαδό των καμπυλών στο θερμόγραμμα αποπόλωσης μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ κάθε μηχανισμού. Η θεωρητική σχέση που μας δίνει το $\Delta\epsilon$ είναι η εξής

$$\Delta\varepsilon = \frac{P_s(T_p)}{\varepsilon_0 E_p} = \frac{\int_{T_0}^T I(T') dT'}{b \varepsilon_0 E_p A} \quad (\text{εξ.2.5})$$

Η παραπάνω εξίσωση έχει εξαχθεί με την προϋπόθεση ότι η ψύξη του δοκιμίου είναι ακαριαία.

Εν γένει πάντως οι παραπάνω θεωρητικοί υπολογισμοί αποκλίνουν διότι οι χρόνοι αποκατάστασης των διαφόρων μηχανισμών ακολουθούν κάποια κατανομή.[4]

2.3.1 Πειραματική διάταξη TSDC

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ και παρακάτω παρουσιάζονται οι πειραματικές διατάξεις.



(α)



(β)

Εικόνα 2.4 : (α) Ολόκληρη η πειραματική διάταξη TSDC[6] (β) η κυψελίδα όπου τοποθετείται ο πυκνωτής με το δοκίμιο για μέτρηση.[12]

Στην αριστερή εικόνα απεικονίζεται ολόκληρη η διάταξη η οποία αποτελείται

1. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο.

2. Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεδεμένο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
3. Σύστημα έλεγχου της θερμοκρασίας. Ως τέτοιο χρησιμοποιήθηκε το QUATRO της Novocontrol.
4. Dewar υγρού αζώτου.
5. Αντλία κενού.

Στην δεξιά εικόνα απεικονίζεται η κυψελίδα μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής μαζί με το δοκίμιο προς μέτρηση. Αύτη η διάταξη αποτελείται απο:

1. Συνδέσεις καλωδίων BNC και καλώδιο θερμοαντίστασεως PT100
2. Οδηγό θερμοαντίστασης
3. Θερμοαντίσταση
4. Ρυθμιστή θέσης κάτω οπλισμού

2.4 DRS

Η μέθοδος DRS είναι και αυτή μια μέθοδος διηλεκτρικού χαρακτηρισμού των διάφορων υλικών. Στη συγκεκριμένη μέθοδο τοποθετούμε το υλικό ανάμεσα σε 2 ηλεκτρόδια ώστε να δημιουργηθεί ένας πυκνωτής τον οποίο τοποθετούμε μέσα στην κυψελίδα του DRS και αποτελεί μέρος ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Έπειτα, εφαρμόζουμε εναλλασόμενη τάση $V(\omega)$ και μελετάται την διηλεκτρική απόκριση του υλικού. Οι συχνότητες που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία ήταν 10^{-1} - 10^6 Hz με 12 τιμές ανά τάξη μεγέθους. Επίσης η σάρωση συχνοτήτων έγινε για διάφορες θερμοκρασίες.

Η μέθοδος DRS στηρίζεται στη εξής διαδικασία. Εφαρμόζοντας το εναλλασόμενο πεδίο μπορούμε να μετρήσουμε την σύνθετη χωρητικότητα $C^*(\omega)$ (με γέφυρα ή αναλυτή αποκρίσης συχνότητας) και απο εκεί υπολογίζεται η σύνθετη αντίσταση του κυκλώματος μέσω της σχέσης:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (\text{εξ.2.6})$$

όπου ω η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού $\epsilon^*(\omega)$ υπολογίζεται τότε ως

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{C^*}{C_0} \quad (\text{εξ.2.7})$$

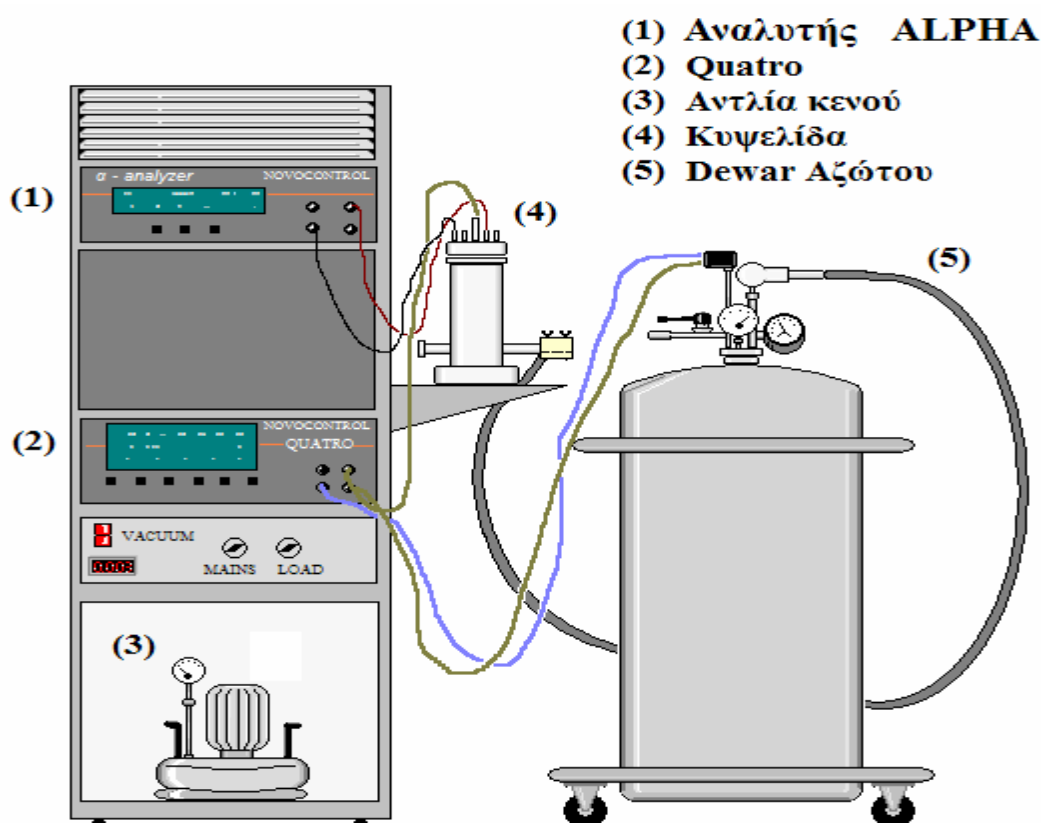
όπου C_0 η χωρητικότητα του κενού πυκνωτή. Η ϵ^* είναι ο πιο κοινός φορμαλισμός για να περιγράψει κανείς ηλεκτρικά και διηλεκτρικά φαινόμενα χαλάρωσης.[13]

2.4.1 Πειραματική διάταξη DRS

Οι μετρήσεις DRS έγιναν στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ.

Η πειραματική διάταξη φαίνεται στη παρακάτω εικόνα και αποτελείται από:

1. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
2. Ως μονάδα του αναλυτή αποκρίσης συχνότητας, χρησιμοποιήθηκε ο Alpha analyzer της Novocontrol με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από $10\text{m}\Omega - 100\text{M}\Omega$ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$
3. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της Novocontrol.
4. Dewar υγρού αζώτου.
5. Αντλία κενού.



Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης DRS με τα επιμέρους τμήματά της.[4]

2.5 XRD

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X έχει εν γένει πολλές εφαρμογές. Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των κρυστάλλων στα δείγματα μας.

Οι ακτίνες X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας στην επιφάνεια ενός μετάλλου(στόχου) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την αποσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπανίσια ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες X).

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες X έχουν μήκη κύματος που συνήθως κυμαίνονται μεταξύ 0,1-10 Å, επομένως είναι πολύ δύσκολο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση. Ο Von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση των φυσικών κρυστάλλων ως φράγματα για την περίθλαση, αφού η διάταξη των ατόμων είναι της τάξης του Å. Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για να υπάρχει ενισχυτική συμβολή μέγιστης έντασης βρέθηκε από τους W.H. και W.L.Bragg (πατέρα και γιό) και είναι η εξής:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{εξ.2.8})$$

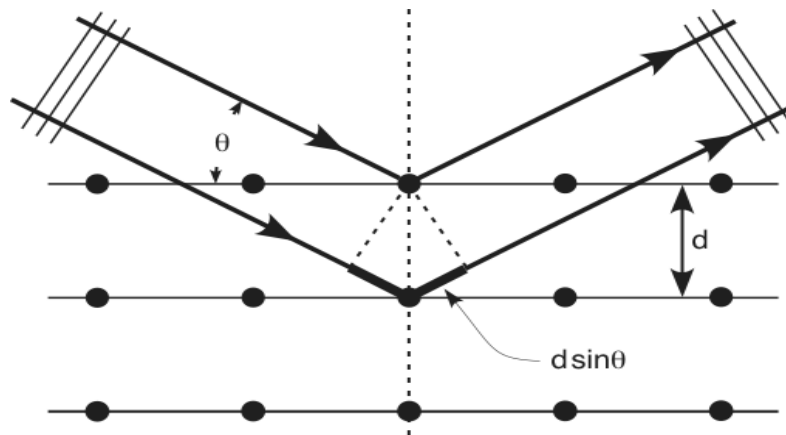
όπου

d : η αποσταση ανάμεσα στα πλεγματικά επίπεδα.

θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

n : κάποιος ακέραιος

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X.

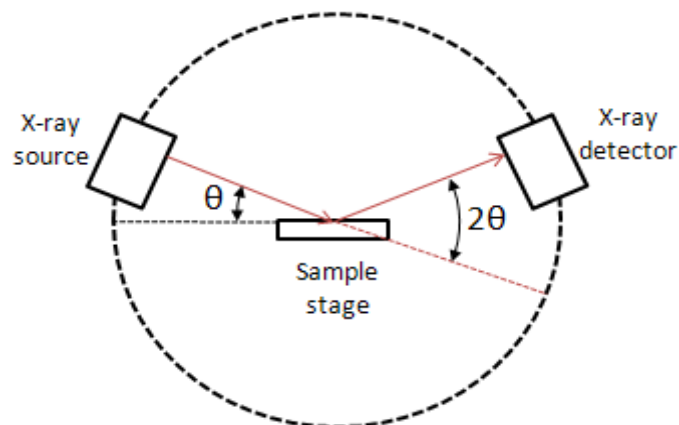


Εικόνα 2.6: Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλογραφικών επιπέδων και η σχέση του Bragg.[15]

Σε μια μέτρηση XRD ο ερευνητής μπορεί να προσδιορίζει το μήκος κύματος και την γωνία θ . Υπάρχουν 2 μέθοδοι κρυσταλλογραφίας που χρησιμοποιούνται.

- Κρατάμε το θ σταθερό και μεταβάλλουμε το λ (μέθοδος Laue)
- Κρατάμε το λ σταθερό και μεταβάλλουμε το θ (μέθοδος κόνεως , μέθοδος περιστροφής).

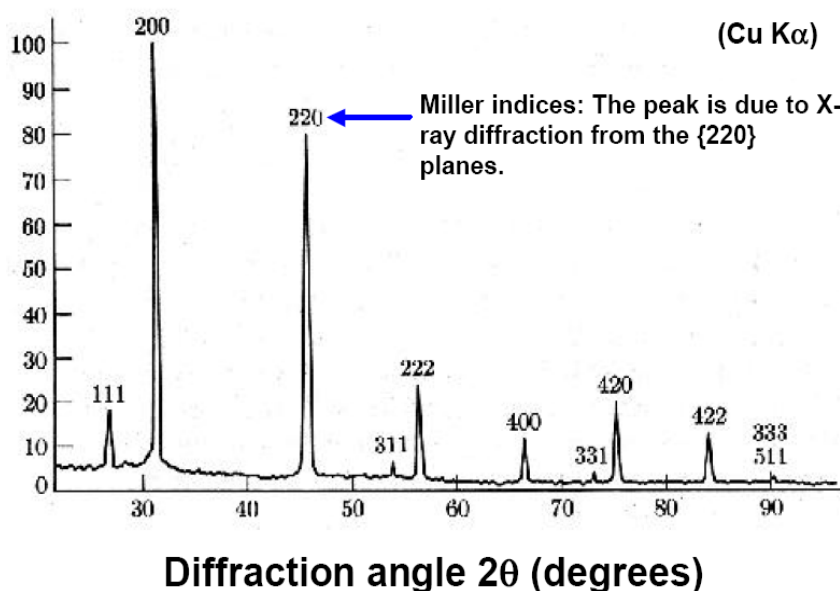
Εμείς χρησιμοποιήσαμε την μέθοδο περιστροφής η οποία φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου περιστροφής σε μέτρηση XRD. Η πηγή είναι σταθερή και ο ανιχνευτής περιστρέφεται γωνία 2θ . [14]

Η τελική εικόνα που παίρνουμε απο μια μέτρηση XRD είναι ένα διάγραμμα έντασης- 2θ όπου εκεί που εμφανίζονται κορυφές ικανοποιείται η σχέση του Bragg. Ένα υλικό το οποίο είναι πολυκρυσταλλικό θα εμφανίζει πολλές κορυφές καθώς θα υπάρχουν

πολλές κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις που θα ισχύει η σχέση του Bragg. Ένα παράδειγμα τέτοιου φάσματος είναι το παρακάτω.[14]



Εικόνα 2.8: Παράδειγμα Φάσματος XRD όπου κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε διαφορετικό κρυσταλλογραφικό επίπεδο του οποίου οι δείκτες Miller φαίνονται.[14]

Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στο περιθλασιόμετρο της ομάδας διηλεκτρικής φασματοσκοπίας της σχολής ΕΜΦΕ του ΕΜΠ.

2.6 DDI

Τέλος, μας ενδιέφερε να διαπιστώσουμε τις ιδιότητες φραγμού του υλικού στην υγρασία, μετρώντας τον συντελεστή διάχυσης, και για το αν είναι κατάλληλο για υλικό συσκευασίας.

Για τον σκοπό αυτό τοποθετήσαμε τα δείγματα σε μια γυάλα και με κατάλληλο διάλυμα φτιάξαμε σχετική υγρασία 98%. Αφήσαμε τα δείγματα εκεί για μια εβδομάδα περίπου ώστε να ισορροπήσουν με το περιβάλλον και να απορροφήσουν όσο περισσότερο νερό γίνεται. Στην συνέχεια τα βγάλαμε και τα τοποθετήσαμε ένα – ένα σε μια ηλεκτρονική ζυγαριά η οποία ήταν συνδεδεμένη με υπολογιστή και με κατάλληλο πρόγραμμα μετρούσαμε κάθε δευτερόλεπτο τη μάζα του δοκιμίου. Με

αυτά τα δεδομένα και γνωρίζοντας την μάζα του δοκιμίου πριν το τοποθετήσουμε στην γυάλα υπολογίσαμε τον συντελεστή διάχυσης μέσω της σχέσης:

$$\frac{(\Delta m)_t}{(\Delta m)_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{l^2}} \quad (\text{εξ.2.9})$$

όπου $(\Delta m)_t$ είναι η μεταβολή της μάζας σε σχέση με την αρχική κάθε χρονική στιγμή και $(\Delta m)_\infty$ είναι η μεταβολή της μάζας από την αρχική με την μάζα μετά από άπειρο θεωρητικά χρόνο.

3.Παρασκευή δειγμάτων και κωδικοποίηση

3.1 Παρασκευή δειγμάτων

Τα δείγματα πολύ-λεκτικού οξέος με έγκλεισμα οξειδίου του γραφενίου και οργανικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκαν απο την Ζωή Τερζοπούλου, υποψήφια διδάκτορα, στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμίων είναι η εξής:

Αρχικά έγινε η διασπορά κατάλληλης ποσότητας οξειδίου του γραφενίου (GO) και οργανικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (GO- org) με χρήση υπερήχων σε N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, σε συγκέντρωση 1 mg/ml για μια ώρα. Το αιώρημα αναμίχθηκε με διάλυμα πολύ(L-γαλακτικού οξέος) σε χλωροφόρμιο και ακολούθησε ισχυρή ανάδευση και επίδραση υπερήχων για μίση ώρα. Μετά την εξάτμιση των διαλυτών παραλήφθηκαν νανοσωματίδια μερικώς επικαλυμμένα με το πολυμερές. Ακολούθησε διάλυση με ισχυρή ανάδευση των δυο υλικών για 2 ώρες σε χλωροφόρμιο με κάθετο ψυκτήρα επαναροής, ώστε να επιτευχθεί καλή διασπορά των νανοπρόσθετων στη πολυμερική μήτρα. Η εξάτμιση του διαλύτη έγινε υπό ανάδευση και ξήρανση με θερμοπρέσσα σε θερμοκρασία δωματίου και παραλήφθηκαν φιλμ των νανოსύνθετων υλικών. Τα υλικά που παρασκευάστηκαν ήταν PLLA/GO 0.5,1,2.5% wt και PLLA/GO 0.5,1,2.5% wt. Επίσης διαλύθηκε καθαρό PLLA σε χλωροφόρμιο και παραλήφθηκε φιλμ μετά την εξάτμιση του.

3.2 Κωδικοποίηση δοκιμίων

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η κωδικοποίηση των δοκιμίων έτσι όπως θα παρουσιάζονται στην συνέχεια της εργασίας σε όλα τα διαγράμματα.

Δοκίμιο	Κωδικοποίηση
Poly-lactic acid neat	PLA neat
Poly-lactic acid+0.5%wt graphene oxide	PLA05go
Poly-lactic acid+0.5%wt modified graphene oxide	PLA05go-org
Poly-lactic acid+1.0%wt graphene oxide	PLA10go
Poly-lactic acid+1.0%wt modified graphene oxide	PLA10go-org
Poly-lactic acid+2.5%wt graphene oxide	PLA25go
Poly-lactic acid+2.5 wt% graphene oxide modified	PLA25go-org

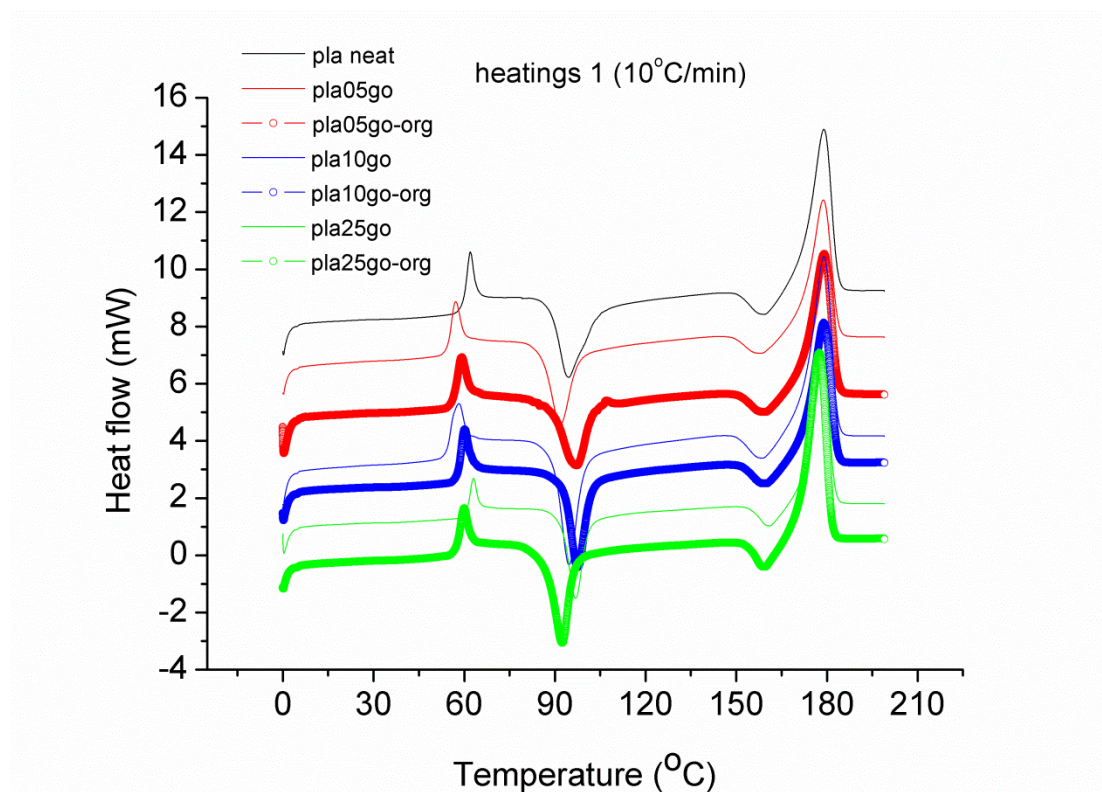
4.Αποτελέσματα Μετρήσεων

4.1 Αποτελέσματα μετρήσεων θερμοδομετρίας (DSC)

Στη θερμοδομετρία πραγματοποιήθηκαν 3 διαφορετικά πρωτοκόλλα μετρήσεων. Το πρώτο της απλής ψύξης-θέρμανσης με σταθερό ρυθμό, το δεύτερο ήταν με ανόπτηση (annealing) κρυσταλλικότητας και το τρίτο ήταν το πρωτόκολλο της απότομης ψύξης (quenching). Απο τις μετρήσεις αυτές προέκυψαν αποτελέσματα για την αλληλεπίδραση πολυμερούς εγκλείσματος καθώς και στοιχεία που αφορούν τον θερμικό χαρακτηρισμό του υλικού.

4.1.1 Πρωτόκολλο απλής ψύξης-θέρμανσης με σταθερό ρυθμό.

Τα δείγματα φτιάχθηκαν με θερμοπρέσσα και έπειτα τοποθετήθηκαν στο περιβάλλον, άρα το πολυμερές βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση. Αρχικά πήραμε τα δείγματα και τα θερμάναμε με 10 °C/min μέχρι τους 200 °C ώστε να τους αναιρέσουμε την θερμική τους “ιστορία”.



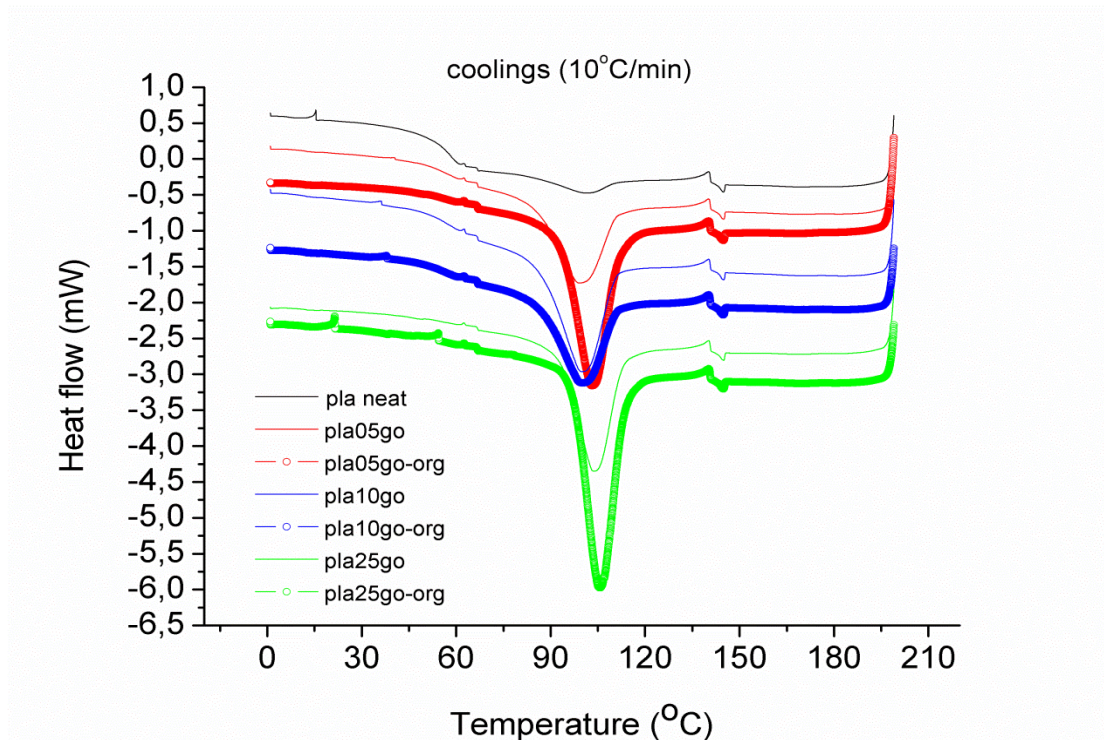
Διάγραμμα 4.1: Η πρώτη θέρμανση του PLA και των νανοσυνθέτων του απο τους 0-200°C.

Αρχικά απο αυτή τη πρώτη θέρμανση παρατηρούμε ένα έντονο “σκουφάκι” πάνω στην υαλώδη μετάβαση η οποία παρατηρείται στη θερμοκρασιακή περιοχή των 54-61°C. Το “σκουφάκι” αυτό οφείλεται στη φυσική γήρανση του υλικού. Είναι γνωστό εδώ και αρκετά χρόνια ότι τα άμορφα υλικά δεν βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες απο την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Ως σταθεροποιημένα υγρά έχουν υψηλότερη εντροπία, όγκο κ.α. απο ότι έχουν στην κατάσταση ισορροπίας. Διαφορετικές μελέτες έχουν δείξει ότι κάτω απο την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης η μοριακή κινητικότητα δεν είναι μηδέν άλλα υπάρχει μια σταδιακή και βαθμιαία προσέγγιση στην ισορροπία. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φυσική γήρανση και αλλάζει αρκετές απο τις ιδιότητες του υλικού.

Στην πραγματικότητα η φυσική γήρανση είναι μια συνέχεια της υαλοποίησης σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Επομένως θα επηρεάζει όλες εκείνες τις ιδιότητες που εξαρτώνται απο την θερμοκρασία και υφίστανται δραματικές αλλαγές στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Κατά την διάρκεια της γήρανσης το υλικό υαλοποιείται, γίνεται πιο δύσκαμπτο και εύθραυστο, και μειώνονται σταδιακά οι τάσεις ερπυσμού, χαλάρωσης καθώς και οι διηλεκτρικές σταθερές.[16]

Στην συνέχεια παρατηρούμε μια εξώθερμη κορυφή στους 90°C η οποία αντιστοιχεί στην ψυχρή κρυστάλλωση. Μια ακόμα ψυχρή κρυστάλλωση παρατηρείται και στους 160 °C. Τέλος στους 178-180°C παρατηρούμε μια ενδόθερμη κορυφή που αντιστοιχεί στην τήξη της κρυσταλλικότητας.

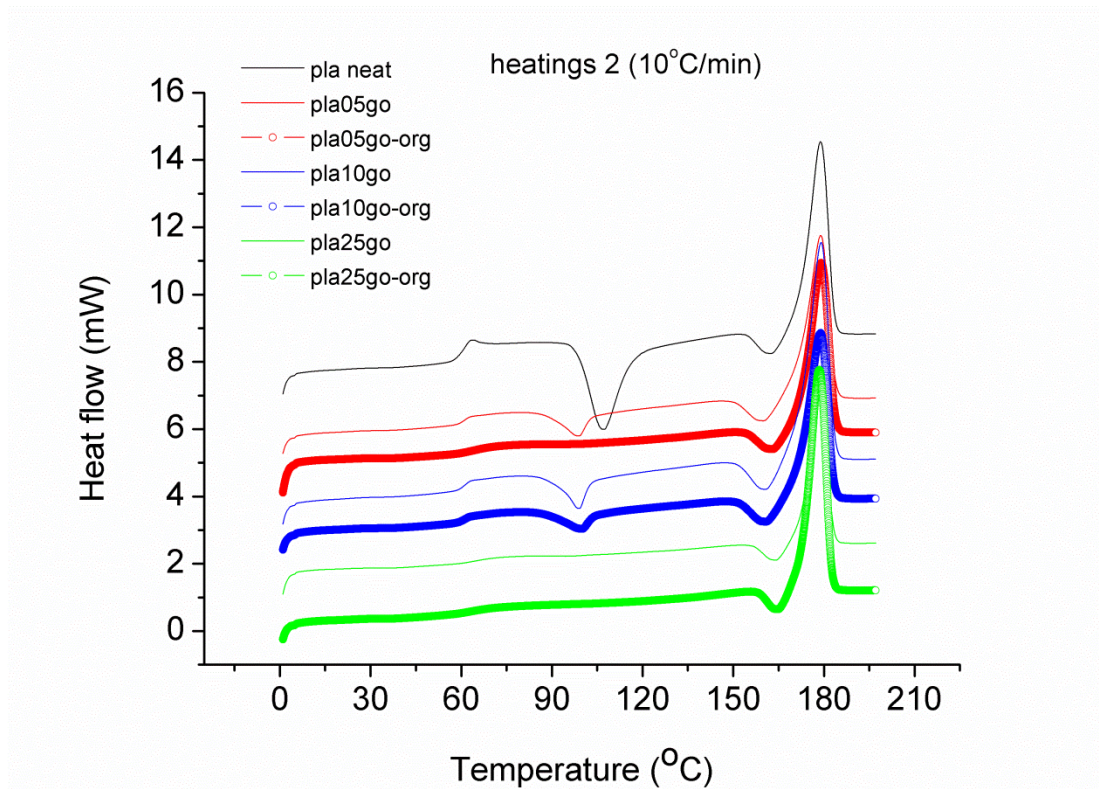
Μετά την πρώτη θέρμανση ακολούθησε η ψύξη απο τους 200°C στους 0°C πάλι με σταθερό ρυθμό 10°C/min.



Διάγραμμα 4.2: Η ψύξη του PLA και των νανοσυνθέτων του απο τους 200°C στους 0°C. Έντονη κρυστάλλωση στα νανοςύνθετα.

Στη διάρκεια της ψύξης παρατηρούμε ότι έχουμε κρυστάλλωση των δειγμάτων. Το κυριότερο συμπέρασμα είναι ότι το έγκλεισμα ενισχύει την κρυστάλλωση και μάλιστα όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα τόσο μεγαλύτερο το ποσοστό κρυσταλλικότητας (θα φανεί και στον πίνακα 2 στο τέλος). Ακόμα τα δείγματα με οργανική τροποποίηση παρουσιάζουν μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα σε σχέση με τα μη τροποποιημένα (θα φανεί και στον πίνακα 2 στο τέλος). Το καθαρό PLA έχει πολύ χαμηλά ποσοστά κρυσταλλικότητας (~6-7%, πίνακας 2).

Τέλος ξαναθερμάναμε τα δείγματα απο τους 0°C στους 200°C έχοντας τώρα αναιρέσει την θερμική τους “ιστορία” και έχοντας κρυσταλλωμένο ένα ποσοστό απο την ψύξη. Το αποτέλεσμα της δεύτερης θέρμανσης φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.

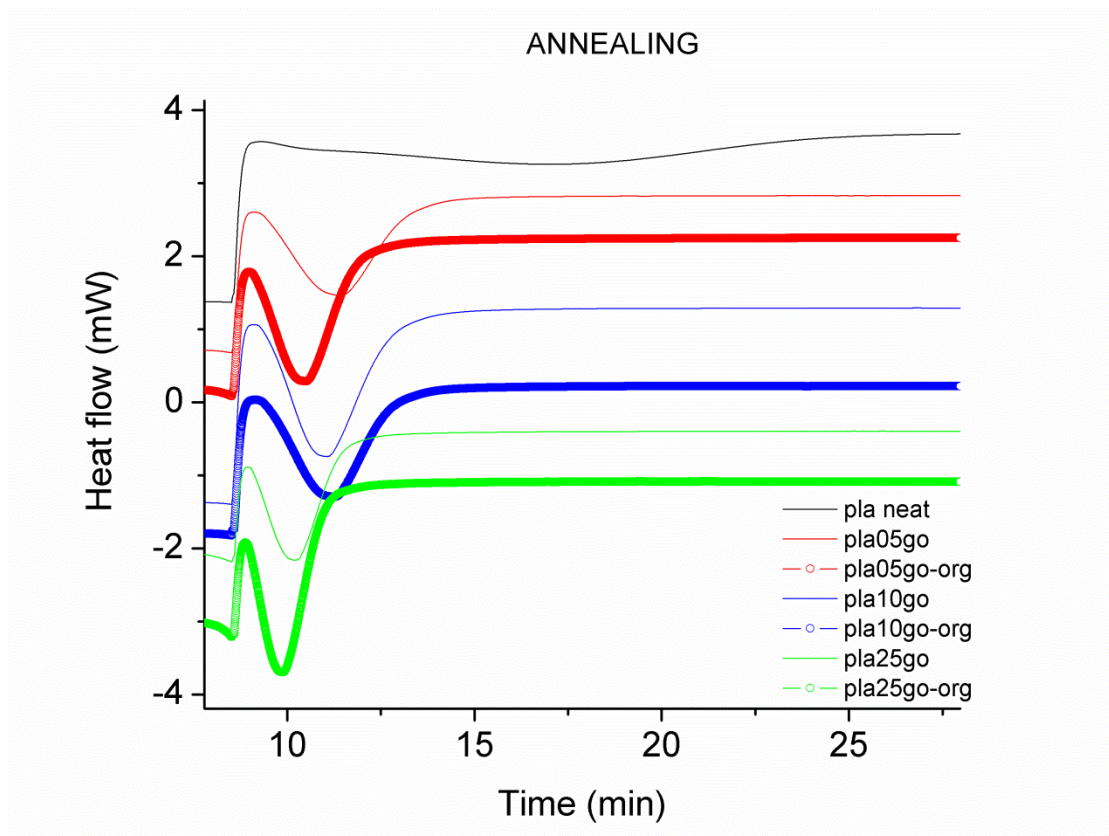


Διάγραμμα 4.3 : Οι δευτέρες θερμάνσεις του PLA και των νανοσυνθέτων του απο τους 0-200°C.

Στην διάρκεια της δεύτερης θέρμανσης (10°C/min) παρατηρούμε ότι το “σκουφάκι” που υπήρχε πάνω απο την ναλώδη μετάβαση έχει εξαφανιστεί. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (T_g) αυξήθηκε λίγο και βρίσκεται στην περιοχή των 60-66 °C. Το καθαρό PLA εμφάνισε εντονότερη ψυχρή κρυστάλλωση σε σχέση με τα νανοσύνθετα καθώς εκείνα είχαν κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη. Η κορυφή τήξης δεν έχει μετατοπιστεί σε σχέση με την πρώτη θέρμανση.

4.1.2 Πρωτόκολλο ανόπτησης κρυσταλλικότητας

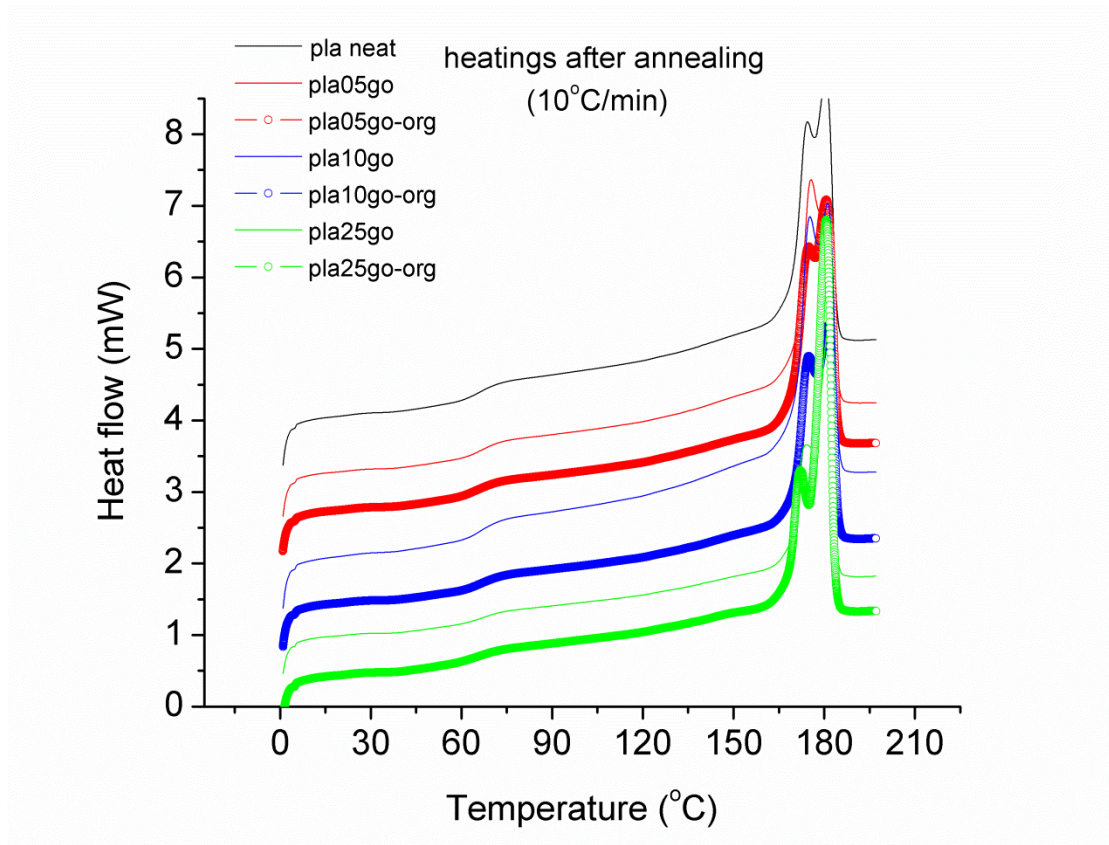
Στο συγκεκριμένο πρωτόκολλο θερμάναμε τα δείγματα στους 200 °C και στην συνέχεια κατά την διάρκεια της ψύξης τα αφήσαμε ισόθερμα στους 115 °C για 25min. Με τη διαδικασία αυτή δώσαμε χρόνο στο υλικό να “ταχτοποιηθεί” και να σχηματίσει όσους περισσότερους κρυστάλλους μπορεί. Στην συνέχεια συνεχίσαμε την ψύξη μέχρι τους 0 °C και μετά ακολούθησε θέρμανση μέχρι τους 200 °C με ρυθμό 10 °C/min. Το διάγραμμα που ακολουθεί μας δείχνει πως εξελίσσεται η ροή θερμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη διάρκεια της ανόπτησης.



Διάγραμμα 4.4: Η εξέλιξη της ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τον χρόνο κατά τη διάρκεια της ανόπτησης.

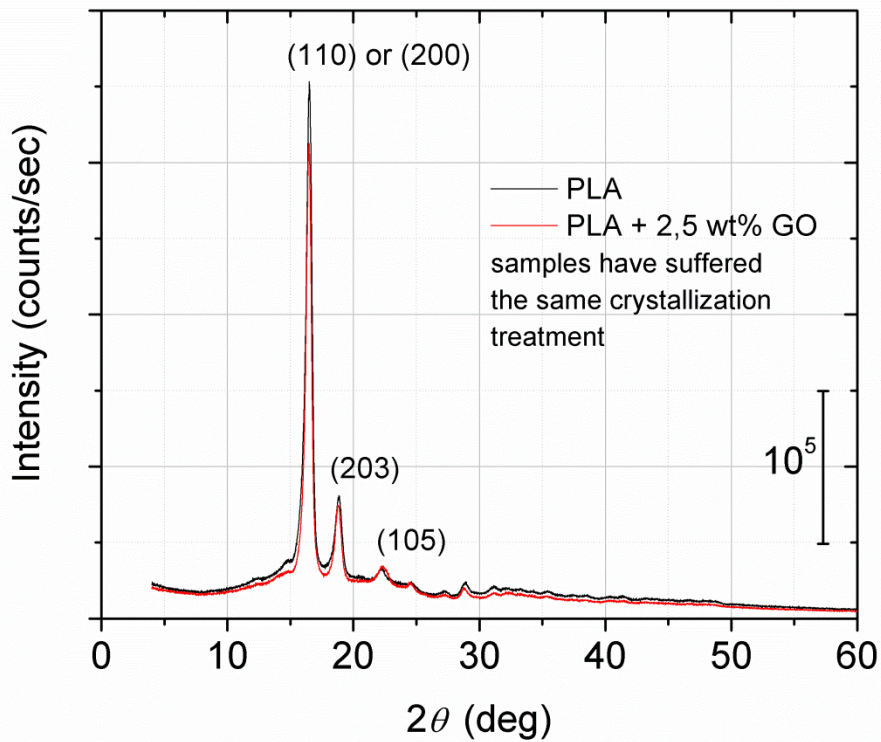
Απο το συγκεκριμένο διάγραμμα φαίνεται ότι η κρυστάλλωση έχει ολοκληρωθεί στο χρόνο που δώσαμε στο υλικό. Επίσης παρατηρούμε ότι το έγκλεισμα εκτός από την ενίσχυση της κρυστάλλωσης προκαλεί και την επιτάχυνση της καθώς η κρυστάλλωση φαίνεται να ολοκληρώνεται σε λιγότερο χρόνο. Μια ακόμα παρατήρηση σε αυτό το διάγραμμα είναι ότι τα δείγματα με το οργανικώς τροποποιημένο έγκλεισμα φαίνεται να επιταχύνουν την κρυστάλλωση περισσότερο σε σχέση με τα δείγματα με το μη τροποποιημένο έγκλεισμα. Εξάιρεση σε αυτό φαίνεται να είναι τα δείγματα με 1 wt% περιεκτικότητα (μπλε γραμμές, διάγραμμα 4.4).

Στη συνέχεια θερμάναμε τα δείγματα μέχρι τους 200 °C και τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.

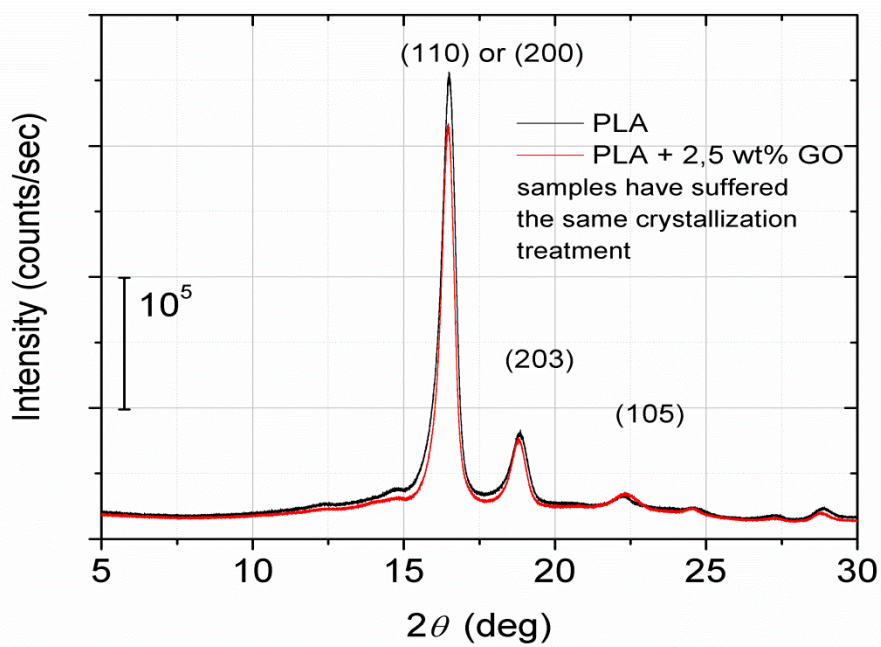


Διάγραμμα 4.5: Η θέρμανση των δειγμάτων μετά απο ανόπτηση κρυσταλλικότητας.

Τα συμπεράσματα που εξάγουμε απο το διάγραμμα είναι ότι δεν είχαμε ιδιαίτερη μεταβολή στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g η οποία κυμαίνεται μεταξύ 65-68 °C, η ψυχρή κρυστάλλωση έχει εξαφανιστεί καθώς δώσαμε χρόνο στο υλικό να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη και τέλος παρατηρούμε 2 μικρές κορυφές στην κύρια κορυφή της τήξης. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε κρυστάλλωση και στη συνέχεια τήξη είτε σε κάποιο τοπικό κρύσταλλο γύρω απο το έγκλεισμα. Η δεύτερη υπόθεση μας όμως μάλλον δεν ισχύει καθώς 2 κορυφές έχουμε και στο σκέτο πολυμερές όπου δεν υπάρχει έγκλεισμα. Μια άλλη υπόθεση που μπορεί να κάνει κανείς είναι το υλικό να σχηματίζει 2 ειδών κρυστάλλους όπου το ένα να τήκεται σε λίγο χαμηλότερη θερμοκρασία απο το άλλο. Για να έχουμε μια καλύτερη άποψη για το συγκεκριμένο ζήτημα πραγματοποιήσαμε μετρήσεις περίθλασης ακτινών X (XRD) σε 2 απο τα δείγματα μας, το PLA neat και το PLA25GO. Οι εικόνες που πήραμε απο το περιθλασιόμετρο είναι οι εξής:



Εικόνα 4.6 : Το αποτέλεσμα απο το XRD για 2 απο τα δείγματα.



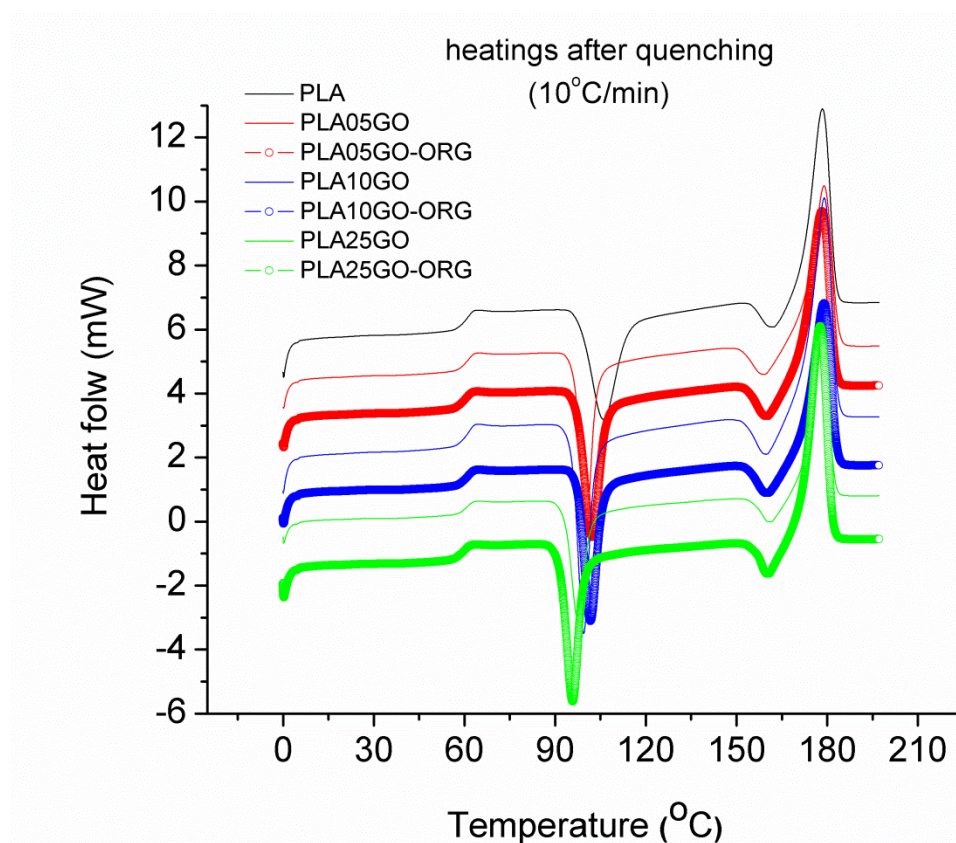
Διάγραμμα 4.7: Αποτέλεσμα δεύτερης μέτρησης XRD σε άλλο εύρος γωνίας 2θ.

Τα αποτελέσματα μας συμφωνούν με τη σχετική βιβλιογραφία [17], όπου παρατηρούνται και εκεί κορυφές στις ίδιες γωνίες και το συμπέρασμα που βγαίνει

είναι ότι στο υλικό δεν σχηματίζονται δυο διαφορετικά είδη κρυστάλλων άλλα ένα είδος με διαφορετικές κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις (δείκτες Miller). Άρα η πιο πιθανή εξήγηση για τις δυο κορυφές είναι ότι συμβαίνει τήξη και ανακρυστάλλωση.

4.1.3 Το πρωτόκολλο της αποτομής ψύξης (quenching).

Τελευταίο πρωτόκολλο ήταν αυτό της απότομης ψύξης. Στη συγκεκριμένη μέτρηση θερμάναμε τα δείγματα στους 200 °C στη συνέχεια τα ψύξαμε πολύ απότομα (~40 °C/min) και στην συνέχεια τα θερμάναμε με σταθερό ρυθμό 10 °C/min. Απο τη συγκεκριμένη μέτρηση ενδιαφέρον παρουσιάζει η θέρμανση μετά την αποτομή ψύξη όπου φαίνεται παρακάτω



Διάγραμμα 4.8: Θέρμανση των δοκιμίων μετά απο απότομη ψύξη.

Η συγκεκριμένη μέτρηση μπορούμε να πούμε ότι είναι ίδια με τη πρώτη θέρμανση καθώς και εκεί τα δείγματα έχουν προέλθει απο απότομη ψύξη βγαίνοντας απο την θερμοπρέσσα όπου φτιάχτηκαν, στο περιβάλλον. Το σκουφάκι πάνω στην υαλώδη μετάβαση δεν υπάρχει. Αυτό είναι άλλη μια επιβεβαίωση ότι προέρχεται απο την φυσική γύραση του υλικού. Παρατηρούμε ότι η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίστηκε

καθώς το υλικό δεν πρόλαβε να κρυσταλλωθεί καθόλου κατά την ψύξη. Ένα άλλο συμπέρασμα που βγαίνει είναι ότι το έγκλεισμα βοηθάει την κρυστάλλωση καθώς η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης στα νανοσύνθετα είναι σε χαμηλότερη θερμοκρασία από ότι στο καθαρό πολυμερές.

Εκτός από τα ποιοτικά συμπεράσματα που βγαίνουν από τα διαγράμματα έχουν γίνει και αριθμητικοί υπολογισμοί όπως, η ενθαλπία τήξης (ΔH_m), η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c), η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης (ΔH_{cc}), η μεταβολή στη θερμοχωρητικότητα (ΔC_p) κατά το βήμα της υαλώδους μετάβασης και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Η μεταβολή στην θερμοχωρητικότητα έχει κανονικοποιηθεί σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta C_p = \frac{\Delta C_p(DSC)}{X_{polymer}*(1-X_{crystallization})}$$

ενώ ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να υπολογιστεί με δυο τρόπους, είτε από την θέρμανση είτε από τη ψύξη.

$$X_{cr(cool)} = \frac{\Delta H_{cr}(dsc)}{X_{poly}*\Delta H_{100\%cr polymer}}$$

$$X_{cr(heat)} = \frac{\Delta H_{melt}(dsc) - \Delta H_{cc1}(dsc) - \Delta H_{cc2}(dsc)}{X_{poly}*\Delta H_{100\%cryst}}$$

Τα αριθμητικά αποτελέσματα φαίνονται στους παρακάτω πίνακες:

1 st scan													
sample	X _{poly}	X _{filler}	ΔT_g	T _g	ΔC_p	$\Delta C_{p,n}$	T _c	ΔH_c	$\Delta H_{c,n}$	ΔH_{cc1}	ΔH_{cc2}	ΔH_m	X _{c(cool)}
	wt	wt	°C	°C	J/gC	J/gC	J/gC	J/g	J/g	J/g	J/g	J/g	wt
PLAneat	1	0	0	60	0,79	0,83	-	-	-	49	9	63	0,05
PLA05go	0,995	0,005	1	54	1,041	1,08	-	-	-	46	8	57	0,03
PLA10go	0,99	0,01	1	54	0,97	0,98	-	-	-	49	9	58	0,00
PLA25go	0,975	0,025	0	61	0,693	0,73	-	-	-	53	10	65	0,02
PLA05go- org	0,995	0,005	1	57	0,808	0,87	-	-	-	44	8	58	0,06
PLA10go-org	0,99	0,01	0	58	0,829	0,88	-	-	-	47	9	60	0,04
PLA25go-org	0,975	0,025	1	58	0,748	0,85	-	-	-	53	10	72	0,10

Πίνακας 4.1: Αριθμητικά αποτελέσματα από το πρώτο scan θέρμανσης.

2 st scan														
sample	X _{poly}	X _{filler}	ΔT _g	T _g	ΔC _p	ΔC _{p,n}	T _c	ΔH _c	ΔH _{c,n}	X _c	ΔH _{cc1}	ΔH _{cc2}	ΔH _m	X _{c(cool)}
	wt	wt	°C	°C	J/gC	J/gC	J/gC	J/g	J/g		J/g	J/g	J/g	wt
PLAneat	1	0	4	60	0,768	0,83	101	6	6	0,06	48	5	60	0,07
PLA05go	0,995	0,005	4	61	0,334	0,55	99	33	33,17	0,36	14	8	58	0,38
PLA10go	0,99	0,01	4	61	0,3	0,48	100	30	30,30	0,33	15	10	59	0,36
PLA25go	0,975	0,025	13	66	0,323	0,78	104	48	49,23	0,54	2	6	62	0,58
PLA05go-org	0,995	0,005	12	65	0,264	0,52	103	46	46,23	0,50	3	7	56	0,49
PLA10go-org	0,99	0,01	5	60	0,364	0,65	100	34	34,34	0,37	12	9	62	0,44
PLA25go-org	0,975	0,025	12	63	0,181	0,55	106	55	56,41	0,62	0	7	69	0,66

Πίνακας 4.2 : Αριθμητικά αποτελέσματα απο το δεύτερο scan θέρμανσης.

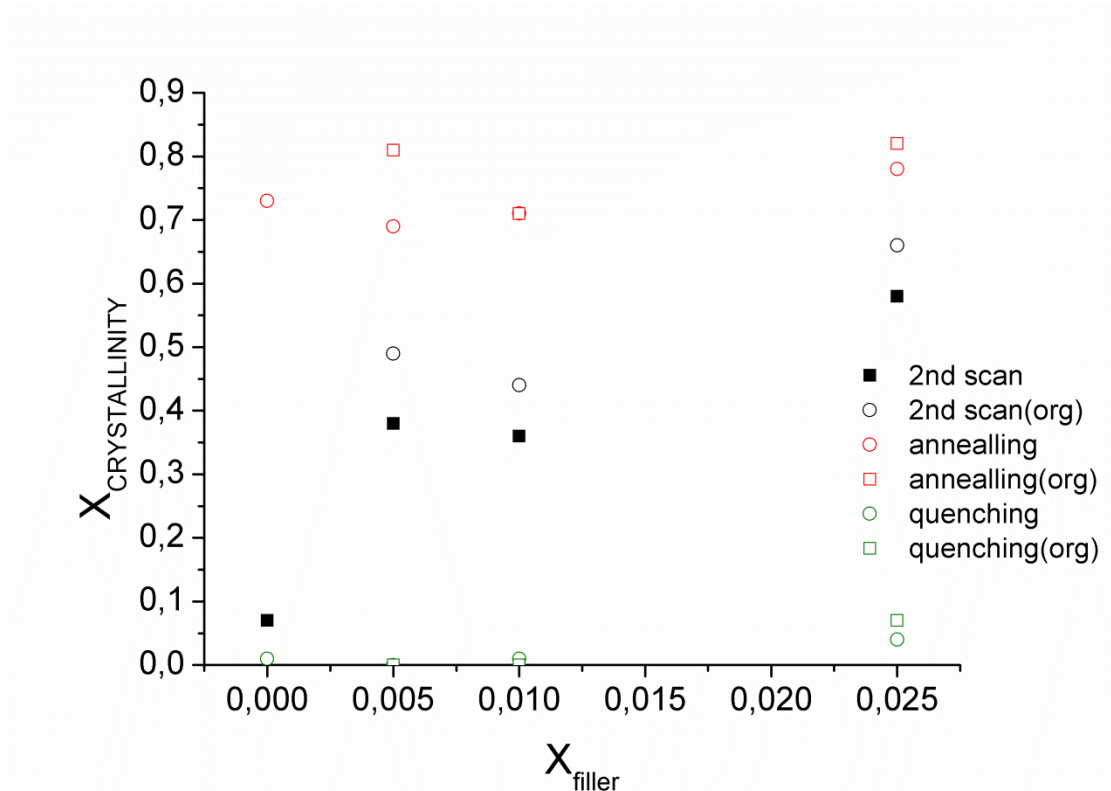
annealing													
sample	X _{poly}	X _{filler}	ΔT _g	T _g	ΔC _p	ΔC _{p,n}	T _c	ΔH _c	ΔH _{c,n}	ΔH _{cc1}	ΔH _{cc2}	ΔH _m	X _{c(cool)}
	wt	wt	°C	°C	J/gC	J/gC	J/gC	J/g	J/g	J/g	J/g	J/g	wt
PLAneat	1	0	12	66	0,267	0,98	-	68	68	0	0	68	0,73
PLA05go	0,995	0,005	12	67	0,259	0,83	-	64	64,32	0	0	64	0,69
PLA10go	0,99	0,01	11	67	0,262	0,92	-	66	66,67	0	0	66	0,71
PLA25go	0,975	0,025	11	68	0,205	0,95	-	71	72,82	0	0	71	0,78
PLA05go-org	0,995	0,005	11	66	0,151	0,78	-	75	75,38	0	0	75	0,81
PLA10go-org	0,99	0,01	12	67	0,238	0,84	-	66	66,67	0	0	66	0,71
PLA25go-org	0,975	0,025	14	65	0,21	1,21	-	75	76,92	0	0	75	0,82

Πίνακας 4.3 : Αριθμητικά αποτελέσματα απο το πρωτόκολλο της ανόπτησης (annealing).

Quenchin g													
sample	X _{poly}	X _{filler}	ΔT _g	T _g	ΔC _p	Δc _{p,n}	T _c	ΔH _c	ΔH _{c,n}	ΔH _{cc1}	ΔH _{cc2}	ΔH _m	X _{c(cool)}
	wt	wt	°C	°C	J/gC	J/gC	°C	J/g	J/g	J/g	J/g	J/g	wt
PLAneat	1	0	5	60	0,842	0,85	-	-	-	51	8	60	0,01
PLA05go	0,99	0,005	4	61	0,786	0,77	-	-	-	50	11	59	-0,02
PLA10go	0,99	0,01	5	61	0,848	0,87	-	-	-	51	11	63	0,01
PLA25go	0,97	0,025	5	61	0,819	0,88	-	-	-	55	10	69	0,04
PLA05go-org	0,99	0,005	6	60	0,856	0,84	-	-	-	56	10	64	-0,02
PLA10go-org	0,99	0,01	5	60	0,832	0,80	-	-	-	54	12	61	-0,05
PLA25go-org	0,97	0,025	5	59	0,812	0,89	-	-	-	56	12	74	0,07

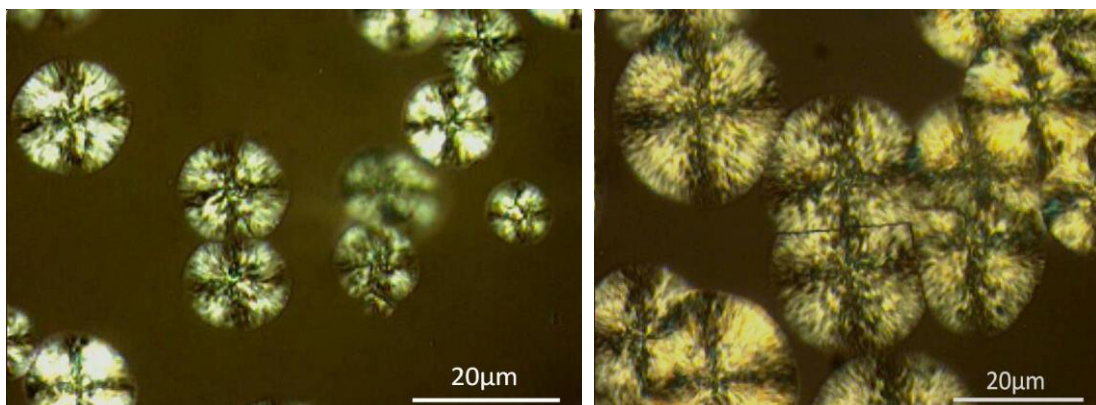
Πίνακας 4.4 : Αριθμητικά αποτελέσματα απο το πρωτόκολλο της αποτομής ψύξης (quenching).

Για να δούμε πως εξελίσσεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του ποσοστού εγκλείσματος παρατηρούμε το παρακάτω διάγραμμα.

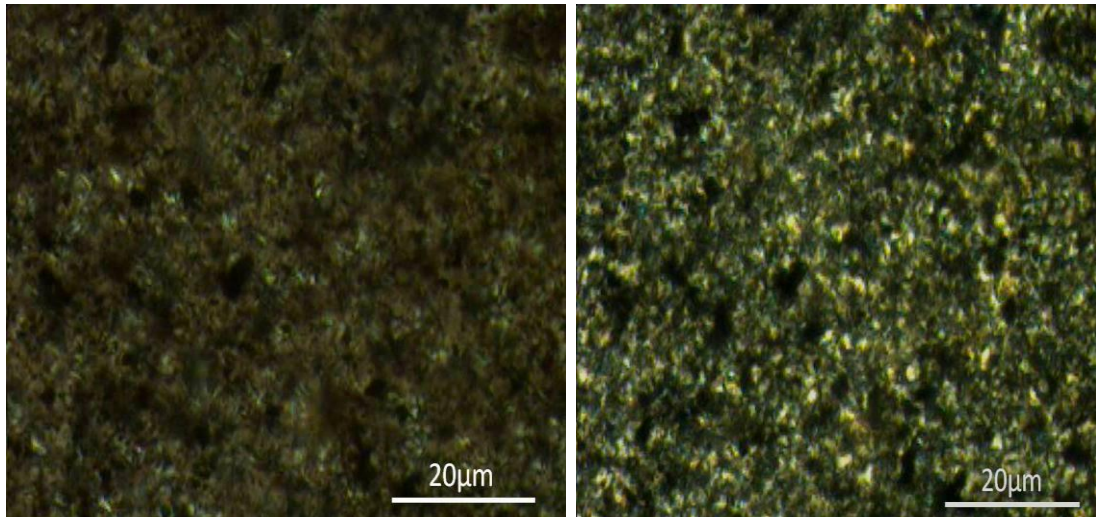


Διάγραμμα 4.9 : Ποσοστό κρυσταλλικότητας σε συναρτήσει με το ποσοστό εγκλείσματος για τα διάφορα πρωτόκολλα.

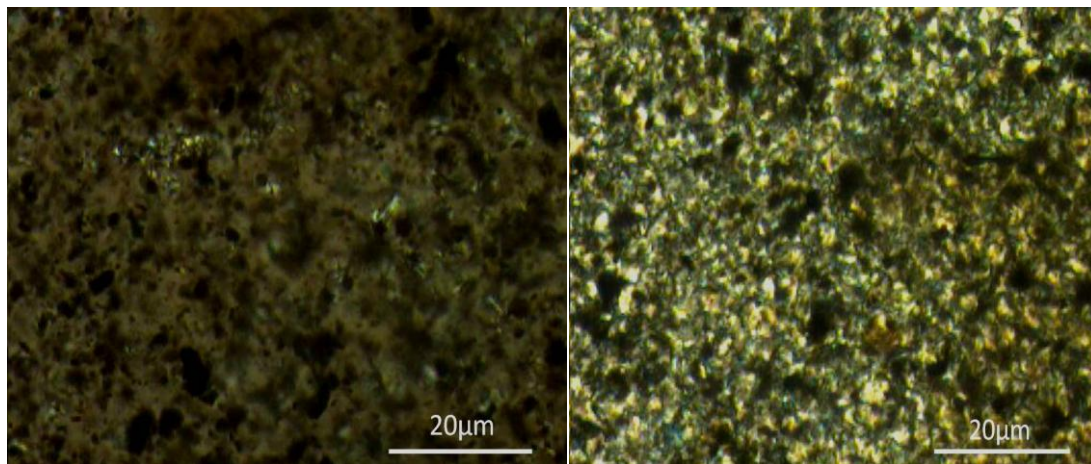
Τέλος πάρθηκαν και κάποιες φωτογραφίες απο πολωτικό μικροσκόπιο κατά την διάρκεια ανόπτησης κρυσταλλικότητας στους 125 °C για το καθαρό πολυμερές, για το πολυμερές με 0,5%wt graphene oxide και για το πολυμερές με 0,5% wt graphene oxide organic modified. Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνεται πως το έγκλεισμα αυξάνει την κρυσταλλικότητα.



Εικόνα 4.1: Καθαρό PLA κατά την διάρκεια ανόπτησης στους 125 °C.



Εικόνα 4.2: PLA05go κατά την διάρκεια ανόπτησης στους 125 °C.



Εικόνα 4.3 : PLA05go-org κατά την διάρκεια ανόπτησης στους 125 °C.

4.1.4 Συμπεράσματα απο τις μετρήσεις DSC

1. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας αυξάνεται με την αύξηση του εγκλείσματος. Μάλιστα στα δοκίμια με οργανική τροποποίηση του εγκλείσματος παρατηρούνται μεγαλύτερα ποσοστά σε σχέση με τα ατροποποίητα.
2. Το έγκλεισμα επιταχύνει την κρυστάλλωση.
3. Στο πρωτόκολλο της ανόπτησης κρυσταλλικότητας παρατηρείται αύξηση της T_g που οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων κρυστάλλων που δυσχαιρένουν την κινητικότητα των αλυσίδων της άμορφης περιοχής με αποτέλεσμα να χρειάζονται περισσότερη ενέργεια οι πολυμερικές αλυσίδες.
4. Δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συστηματικό συμπέρασμα για το $\Delta C_{p,n}$ κατά το βήμα της υαλώδους μετάβασης και χρειάζεται περαιτέρω μελέτη.

4.2 Αποτελέσματα θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC)

Στη συγκεκριμένη μέθοδο έγιναν μετρήσεις με το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης αλλά και κάποιες μετρήσεις έπειτα απο ανόπτηση κρυσταλλικότητας. Ακόμα πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις με διαφορετική θερμοκρασία πόλωσης.

4.2.1 Το πρωτόκολλο απλής ψύξης-θέρμανσης.

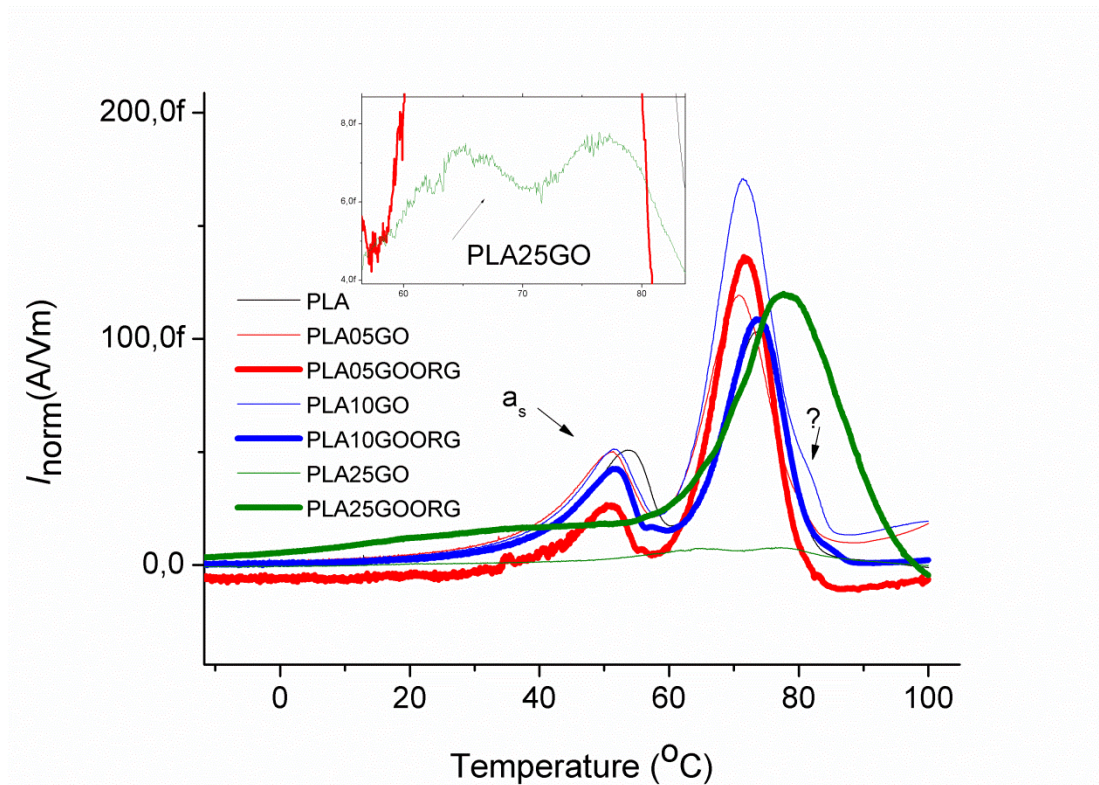
Στις συγκεκριμένες μετρήσεις είχαμε το πολυμερές μέσα στα δοκίμια σχετικά άμορφα. Οι συνθήκες του πειράματος είναι οι εξής:

- Θερμοκρασία πόλωσης $T_p = 70 \text{ }^\circ\text{C}$
- Χρονική διάρκεια πόλωσης $t_p = 5\text{min}$
- Τάση πόλωσης $V_p = 100\text{V}$
- Ρυθμός θέρμανσης $b = 3 \text{ }^\circ\text{C/min}$
- Θερμοκρασιακό εύρος: $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ εως $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Στα παρακάτω διαγράμματα το ρεύμα που υπάρχει στον κατακόρυφο άξονα έχει κανονικοποιηθεί ως προς το ηλεκτρικό πεδίο ώστε τα αποτελέσματα να είναι μεταξύ τους συγκρίσιμα. Οι αιτίες που επηρεάζουν το πεδίο μέσα στο υλικό και είναι αναγκαία η κανονικοποίηση είναι το πάχος του υλικού, η μεταβολή στη τάση πόλωσης και η αλλαγή στο εμβαδόν των ηλεκτροδίων.

$$\text{Η κανονικοποίηση γίνεται μέσω του μεγέθους } \sigma_{\text{trans}} = \frac{J}{E_p} = \frac{\frac{I}{S}}{\frac{V_p}{l}} = \frac{I \cdot l}{V_p \cdot S} \text{ .[4]}$$

Ακολουθεί το συγκριτικό διάγραμμα για όλα τα δοκίμια όπως προέκυψε απο το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης με τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν.



Διάγραμμα 4.10: Διαγράμματα θερμορευμάτων αποπόλωσης για το PLA και τα νανοσύνθετα του κατά τη θέρμανση κατόπιν πρωτοκόλου απλής ψύξης. Στο “παράθυρο” φαίνεται το δοκίμιο PLA25GO-ORG.

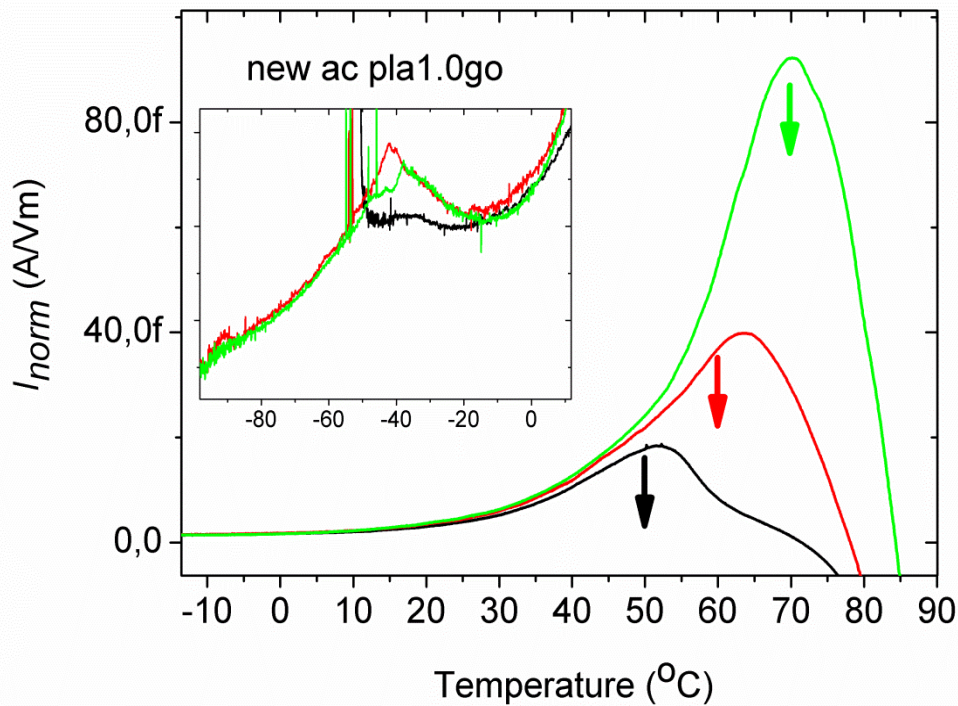
Σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν παρατηρήθηκε κάποιος μηχανισμός και γι' αυτό παρουσιάζεται μόνο το θερμοκρασιακό παράθυρο από τους 0°C και πάνω. Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζονται δυο μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση καθώς οι αλυσίδες αποκτούν μεγάλη κινητικότητα και τα δίπολα που είχαν πολωθεί, αποπολώνονται. Έτσι τα φορτία που είχαν δεσμευθεί για να αντισταθμίσουν την πόλωση τώρα ελευθερώνονται και μας δίνουν ένα ρεύμα αποπόλωσης. Ένα ακόμα κριτήριο για να πούμε ότι όντως η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση είναι η θερμοκρασία που εμφανίζεται η οποία βρίσκεται πολύ κοντά στην T_g έτσι όπως την βρήκαμε από τη μέθοδο DSC. Στη συνέχεια παρατηρούμε έναν εντονότερο μηχανισμό ο οποίος εμφανίζεται περίπου στους 70 °C δηλαδή στην θερμοκρασία που πολώσαμε. Αναζητώντας στην βιβλιογραφία για την προέλευση του συγκεκριμένου μηχανισμού, είχαμε ενδείξεις ότι αντιστοιχεί στον μηχανισμό “normal mode” [18], ο οποίος οφείλεται σε κίνηση μεγαλύτερων διπόλων της κύριας πολυμερικής αλυσίδας. Από την παρατήρηση όμως ότι η δεύτερη κορυφή εμφανιζόταν στη θερμοκρασία που πολώσαμε αποφασίσαμε να διεξάγουμε και ένα πείραμα όπου αλλάζαμε την

θερμοκρασία πόλωσης T_p για να δούμε αν η δεύτερη κορυφή ακολουθούσε την θερμοκρασία πόλωσης, άρα θα μιλούσαμε για τον μηχανισμό ο οποίος οφείλεται σε πόλωση ηλεκτροδίων. Το αποτέλεσμα του πειράματος αυτού θα παρουσιαστεί λίγο παρακάτω.

Άλλες παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν είναι ότι τα δοκίμια PLA05GO και PLA10GO έχουν υψηλότερο σήμα από τα αντίστοιχα PLA05GO-ORG και PLA10GO-ORG το οποίο ίσως οφείλεται στο μεγαλύτερο βαθμό κρυσταλλικότητας που έχουν τα δεύτερα κατά την ψύξη με αποτέλεσμα να περιορίζουν οι κρύσταλλοι την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και κατά συνέπεια και την ισχύ του α μηχανισμού. Ακόμα το δοκίμιο PLA25GO μας έδωσε πολύ χαμηλό σήμα το οποίο φαίνεται σε μεγέθυνση στο “παράθυρο” του διαγράμματος. Φαίνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση να έχει μετατοπιστεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες γεγονός που ίσως οφείλεται στον υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας του συγκεκριμένου δοκιμίου με αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να πραγματοποιηθεί η υαλώδης μετάβαση. Τέλος το δοκίμιο PLA25GO-ORG παρουσίασε μια περίεργη συμπεριφορά σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς δεν εμφανίζεται ευδιάκριτα η πρώτη κορυφή, όπως σε όλα τα άλλα δοκίμια, έτσι αποφασίσαμε να το ξαναμετρήσουμε. Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης θα φανεί παρακάτω.

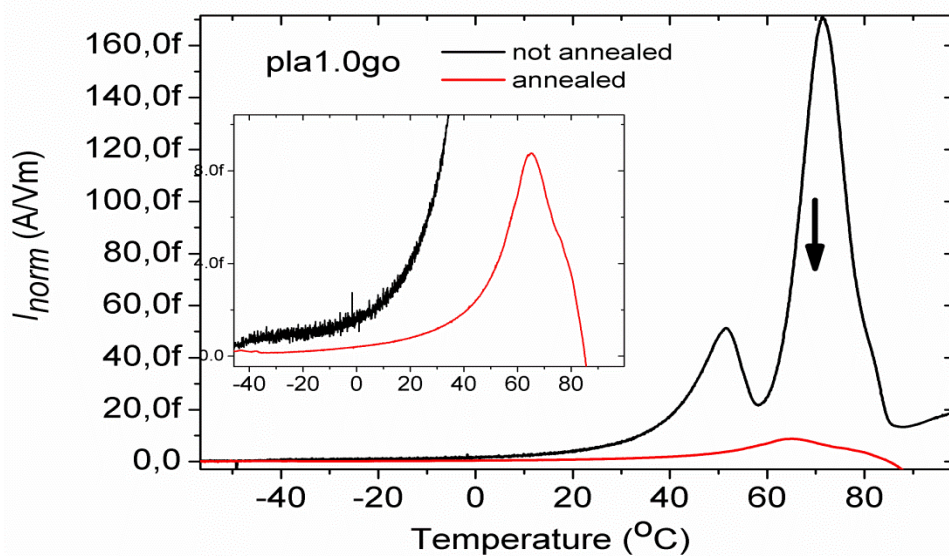
4.2.2 Επιβεβαίωση του μηχανισμού πόλωσης ηλεκτροδίων.

Όπως είπαμε και στην προηγούμενη ενότητα υπήρξε η υποψία ότι η δεύτερη κορυφή επειδή εμφανίστηκε στην θερμοκρασία που είχαμε πολώσει το υλικό μήπως αυτός ο μηχανισμός έχει να κάνει με το φαινόμενο της πόλωσης ηλεκτροδίων. Για να επιβεβαιώσουμε αυτή την υποψία πήραμε το δοκίμιο PLA10GO του κάναμε ανόπτηση κρυσταλλικότητας για να βγάλουμε από το πείραμα την επίδραση διαφορετικής κρυσταλλικότητας και πολώσαμε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 70 °C, 60 °C, 50 °C. Στη συνέχεια ψύξαμε το δείγμα στους -150 °C και μετά ακολούθησε θέρμανση με σταθερό ρυθμό 3 °C /min. Το αποτέλεσμα που πήραμε επιβεβαίωσε τις αρχικές μας υποψίες καθώς η κορυφή του μηχανισμού τελικά φαίνεται να ακολουθεί την θερμοκρασία πόλωσης. Οι πειραματικές μετρήσεις φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα 4.11:



Διάγραμμα 4.11: Το αποτέλεσμα του πειράματος με διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης για το δοκίμιο PLA10GO. Τα βελάκια δείχνουν την T_p . Στο παράθυρο φαίνεται μια κορυφή που εμφανίστηκε στους -50° C.

Αν τώρα συγκρίνουμε την πρώτη μέτρηση του PLA10GO που ήταν περισσότερο άμορφο με την δεύτερη μέτρηση που ήταν περισσότερο πολυμερές κρυσταλλωμένο, για την ίδια T_p , πέρνουμε το παρακάτω διάγραμμα.

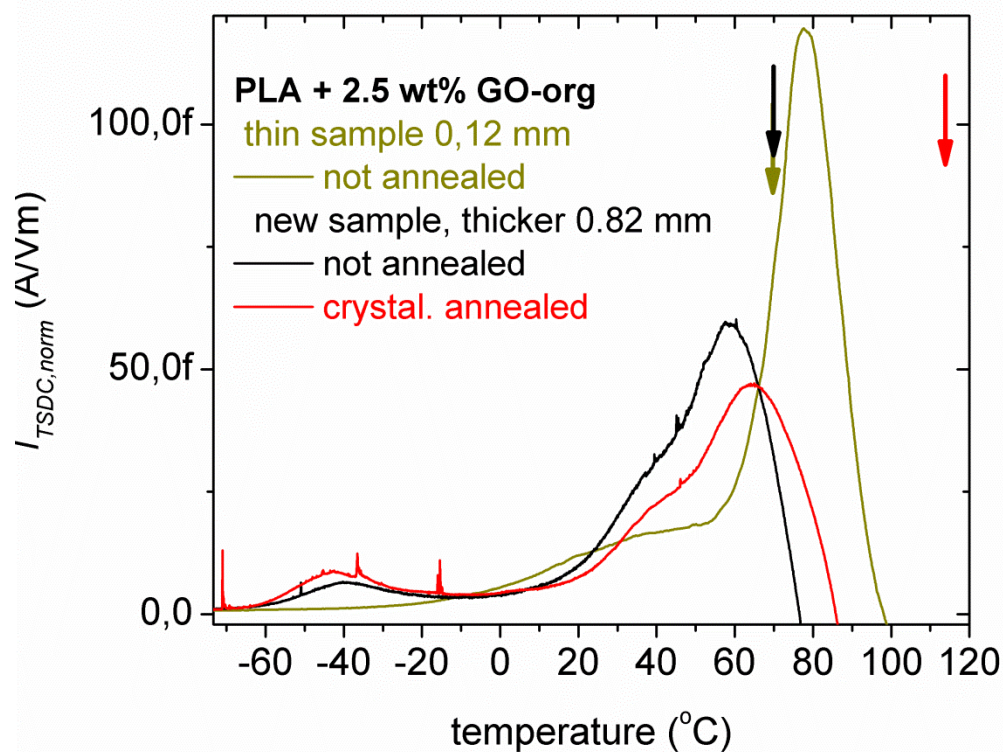


Διάγραμμα 4.12: Θερμορεύματα αποπόλωσης για το PLA10GO όταν είναι περισσότερο πολυμερές άμορφο και όταν είναι περισσότερο πολυμερές κρυσταλλωμένο.

Παρατηρούμε ότι όταν το δοκίμιο είχε κρυσταλλωθεί και μετά πολώθηκε η κορυφή που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση έχει εξαφανιστεί, γεγονός που λογικά οφείλεται στο ότι όταν πολώσαμε η άμορφη περιοχή ήταν λίγη καθώς το συγκεκριμένο υλικό παρουσιάζει ποσοστό κρυστάλλωσης 71%. Ακόμα και η κορυφή του μηχανισμού που οφείλεται στο φαινόμενο πόλωσης ηλεκτροδίων έχει εξασθενήσει δραματικά.

4.2.3 Δεύτερη μέτρηση του δοκιμίου PLA25GO-ORG

Όπως παρατηρήσαμε στην πρώτη μέτρηση το δοκίμιο PLA25GO-ORG παρουσίασε περίεργη συμπεριφορά(διάγραμμα 4.10) και γι'αυτό έγιναν και άλλες μετρήσεις με ένα καινούργιο δοκίμιο πιο πάχυ. Το πάχος δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα καθώς έχει γίνει η κατάλληλη κανονικοποίηση. Έτσι λοιπόν πραγματοποιήσαμε την ίδια διαδικασία με την πρώτη μέτρηση δηλαδή με σχετικά άμορφο το δείγμα και μια ακόμα μέτρηση αφού είχαμε κάνει ανόπτηση στο υλικό. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.13: Συμπληρωματικές μετρήσεις για το δοκίμιο PLA25GO-ORG.

Στις καινούργιες μετρήσεις με το παχύ δοκίμιο παρατηρήθηκε μια κορυφή κοντά στους -40°C η οποία δεν είχε παρατηρηθεί σε καμία απο τις προηγούμενες μετρήσεις. Ακόμα παρατηρούμε ότι το σήμα που πήραμε έπεσε αισθητά, ειδικά στη περίπτωση που το υλικό είναι περισσότερο κρυσταλλωμένο, γεγονός αναμενόμενο καθώς οι κρύσταλλοι μειώνουν την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Επίσης διακρίνεται και άλλος ένας μηχανισμός σαν “γόνατο” πριν την μεγάλη κορυφή. Ίσως το “γόνατο” αυτό να οφείλεται στον α -μηχανισμό του οποίου η κορύφη έχει μπει μέσα στην μεγάλη κορυφή. Τέλος και οι 2 μηχανισμοί μετατοπίστηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, έγιναν δηλαδή γρηγορότεροι.

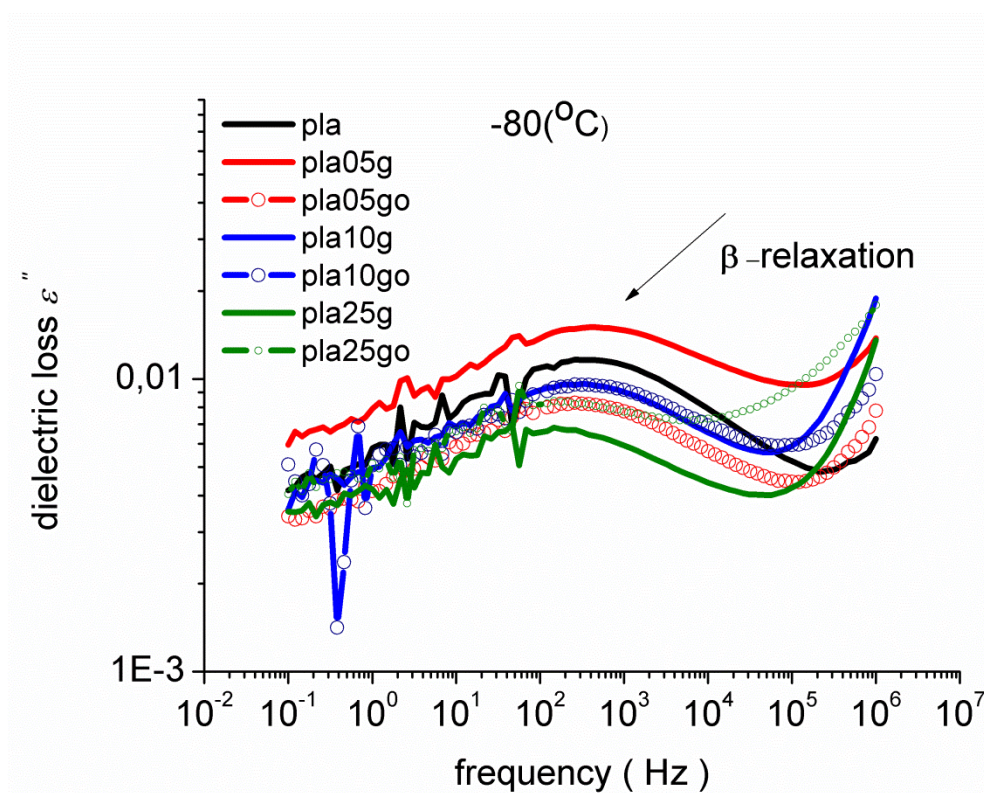
4.3 Αποτελέσματα απο τη φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (DRS)

Για να έχουμε πιο πλήρη εικόνα για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό του συγκεκριμένου νανοσύνθετου υλικού πραγματοποιήσαμε και μετρήσεις με την μέθοδο DRS. Στη συγκεκριμένη μέθοδο τοποθετούμε το δοκίμιο πάλι μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, στη συνέχεια το ψύχουμε στους -150°C και ανεβάζουμε την θερμοκρασία με βήματα των 10°C μέχρι τους 30°C και έπειτα με βήματα των 5°C γιατί θέλουμε να έχουμε περισσότερη λεπτομέρεια απο εκεί και πέρα. Σε κάθε θερμοκρασία εφαρμόζουμε στο δείγμα ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σαρώνοντας περιοχή συχνοτήτων 10^{-1} Hz έως 10^6 Hz . Για κάθε θερμοκρασία παίρνουμε 12 σημεία ανάμεσα στις συχνότητες που προαναφέρθηκαν. Απο αυτή την μέτρηση μελετάμε την διηλεκτρική απόκριση του υλικού με τη βοήθεια των ϵ'' και ϵ' συναρτήσεων της συχνότητας για κάθε θερμοκρασία. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με απλή ψύξη-θέρμανση αλλά και μετρήσεις 2 δοκιμίων μετά απο ανόπτηση κρυσταλλικότητας, καθώς θέλαμε να δούμε αλλαγές στη διηλεκτρική απόκριση του υλικού εξαιτίας της κρυστάλλωσης.

Στο κύριο μέρος της εργασίας θα παρατεθούν και θα σχολιαστούν αποτελέσματα και παρατηρήσεις που έχουν συγκριτικό χαρακτήρα μεταξύ των δοκιμίων. Εκτεταμένα διαγράμματα του ϵ'' και ϵ' θα παρουσιαστούν στο παράρτημα της εργασίας μαζί με διαγράμματα της αγωγιμότητας για κάθε δοκίμιο.

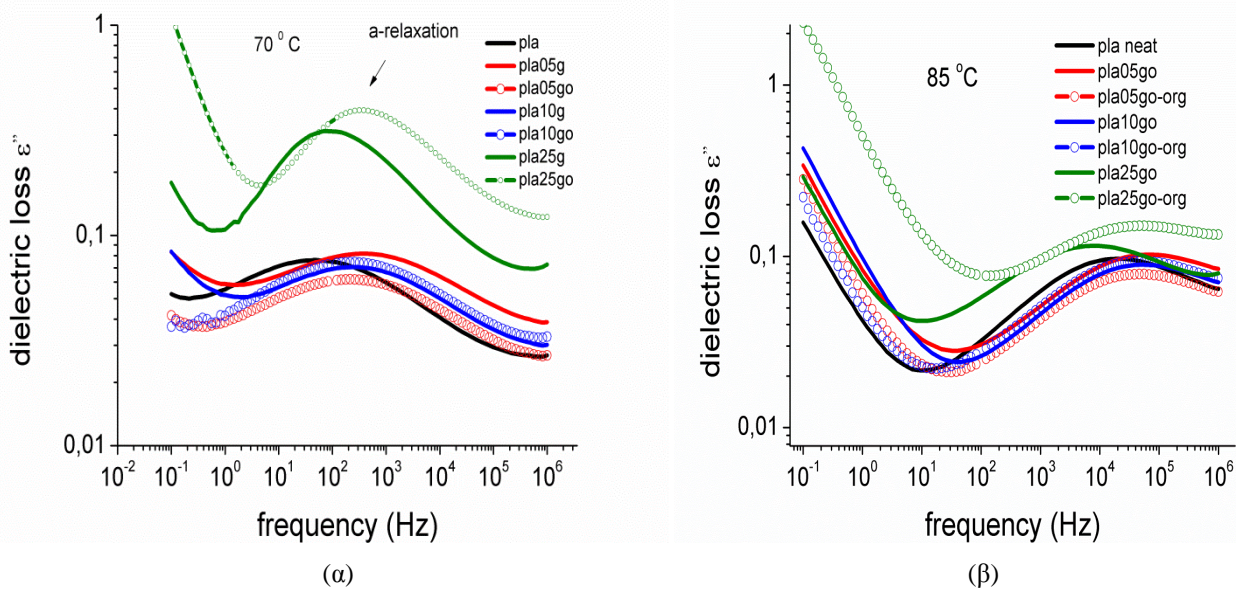
4.3.1 Αποτελεσματα απο απλή ψύξη-θέρμανση

Αρχικά παρατηρήσαμε 2 μηχανισμούς έναν δευτερεύοντα μηχανισμό, τον β και έναν κύριο μηχανισμό τον α ο οποίος αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση. Ακόμα σε υψηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται και αγωγιμότητα. Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι 2 μηχανισμοί για όλα τα δοκίμια.



Διάγραμμα 4.14: Ο β -μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης σε θερμοκρασία -80°C .

Η κορυφή του μηχανισμού δεν δείχνει να επηρεάζεται απο την παρουσία εγκλείσματος με εξαίρεση τα δοκίμια με ποσοστό 2.5 wt% (πράσινο χρώμα), όπου φαίνεται η κορυφή του β -μηχανισμού να είναι μετατοπισμένη σε χαμηλότερες συχνότητες, δηλαδή γίνεται πιο αργός.

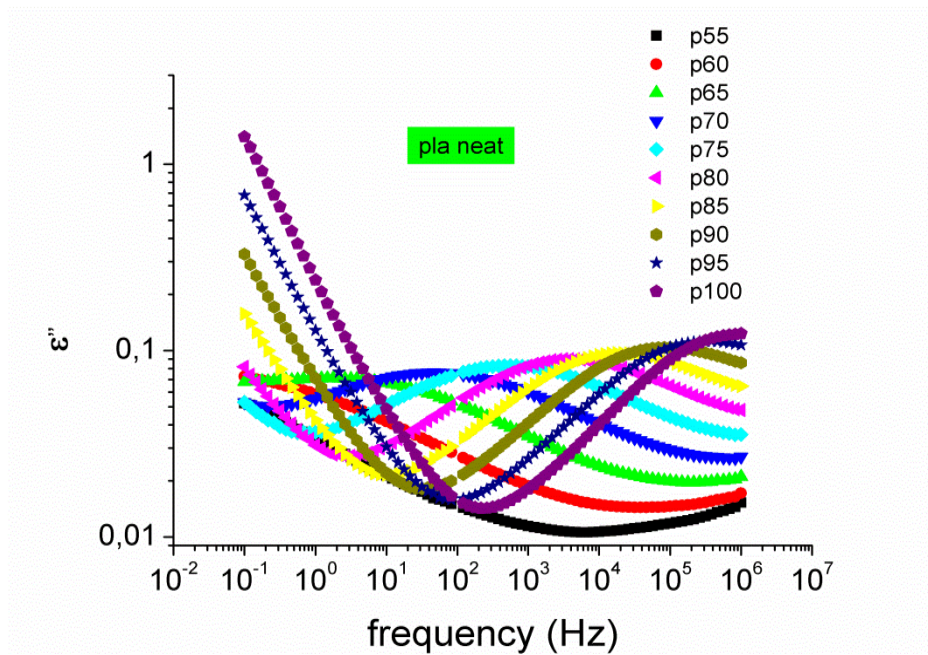


Διαγράμματα 4.15: (α) Φαίνεται ο α μηχανισμός στους 70 °C, (β) Ο α μηχανισμός στους 85 °C.

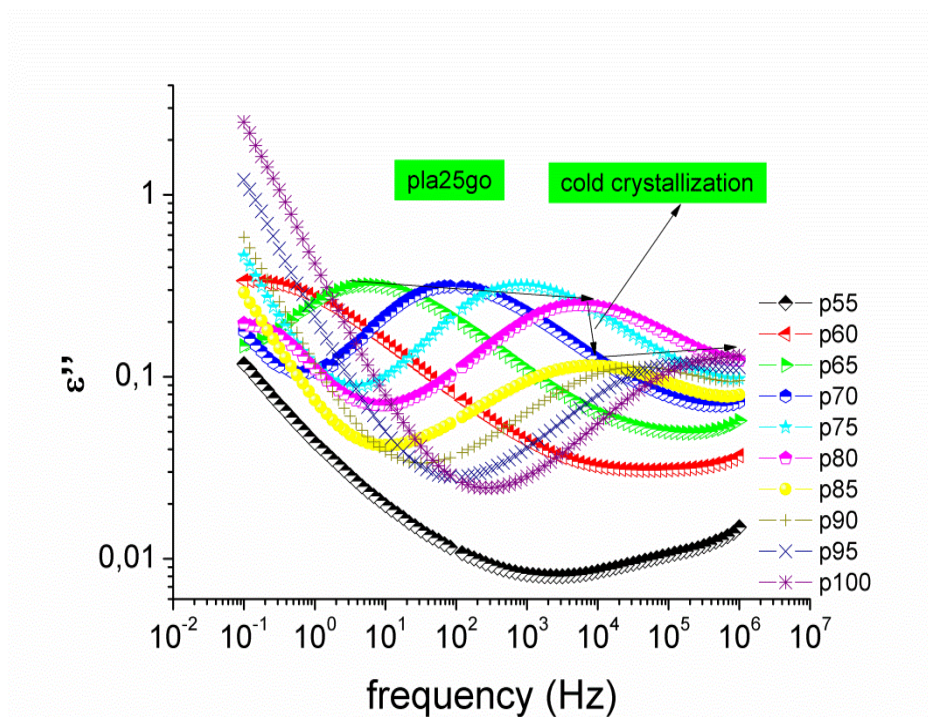
Απο τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι το έγκλεισμα έχει μεταφέρει την κορυφή του μηχανισμού σε υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με το καθαρό πολυμερές και στα δυο διαγράμματα, αποτέλεσμα σύμφωνο και με τη μέθοδο TSDC (διαγραμμα 4.10). Ακόμα βλέπουμε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας η κορυφή μεταφέρεται σε υψηλότερες συχνότητες, το οποίο οφείλεται στη μεγαλύτερη κινητικότητα που έχουν οι πολυμερικές αλυσίδες και κατ'επέκταση τα δίπολα. Η αύξηση της κινητικότητας των δίπολων έχει ως συνέπεια να μπορούν να “παρακολουθήσουν” τη γρηγορότερη εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, αν συγκρίνουμε τα δείγματα με περιεκτικότητα 2.5% wt βλέπουμε ότι το σήμα που παίρνουμε στους 85 °C (διάγραμμα 4.15β) είναι χαμηλότερο από ότι στους 70 °C (διάγραμμα 4.15α). Αυτό ίσως οφείλεται στην ψυχρή κρυστάλλωση που συμβαίνει στη περιοχή των 85 °C. Τέλος, στα διάγραμμα παρατηρούμαι φαινόμενα αγωγιμότητας τα οποία σε υψηλότερες θερμοκρασίες γίνονται εντονότερα (βλ.παράρτημα).

Μια ακόμα επιβεβαίωση ότι η ψυχρή κρυστάλλωση που παρουσιάζει το υλικό επηρεάζει τον α-μηχανισμό των δοκιμίων με 2.5 wt% περιεκτικότητα είναι η εξής. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται ο α-μηχανισμός για το καθαρό πολυμερές και για τα δυο δοκίμια με 2.5 wt% περιεκτικότητα σε έγκλεισμα για διάφορες θερμοκρασίες. Στα δοκίμια με αυτή τη περιεκτικότητα σε έγκλεισμα φαίνεται η πτώση της κορυφής του μηχανισμού (διαγράμματα 4.17,4.18) στη θερμοκρασία των

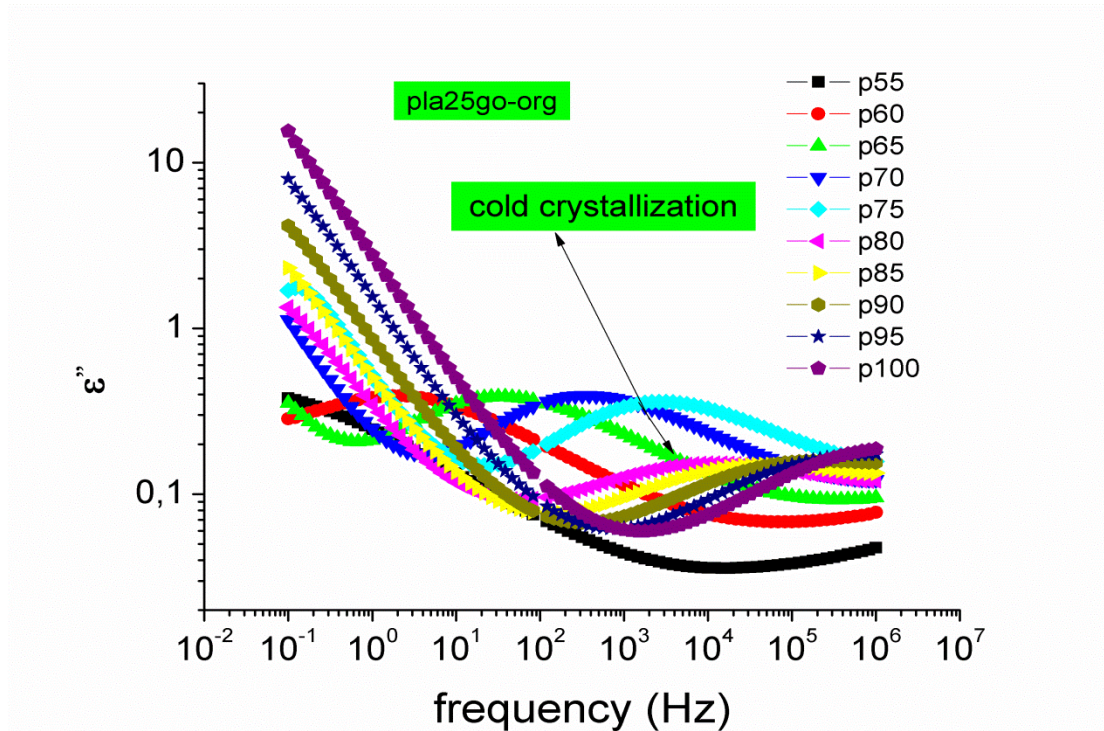
85 °C ενώ στο καθαρό πολυμερές (αλλα και στις άλλες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα) η κορυφή μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με την ίδια “ένταση”.



Διάγραμμα 4.16: Ο α -μηχανισμός για το PLA neat σε διάφορες θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 4.17: Ο α -μηχανισμός για το PLA25GO σε διάφορες θερμοκρασίες.



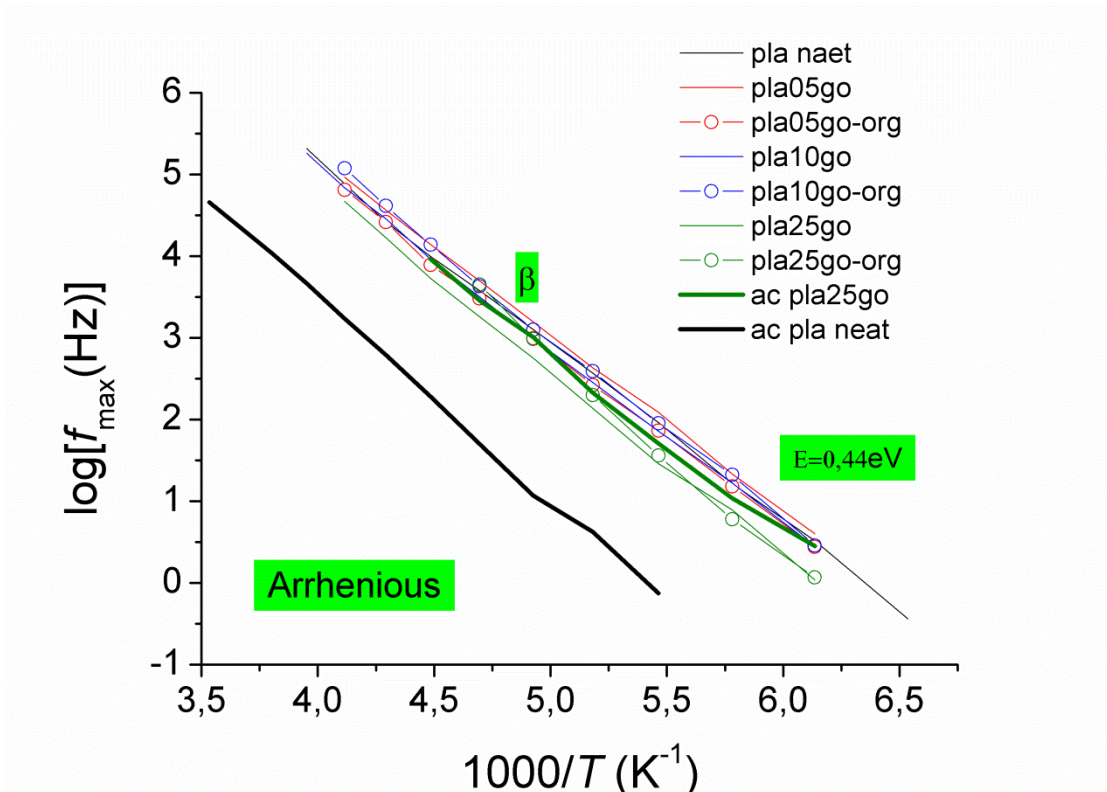
Διάγραμμα 4.18: Ο α-μηχανισμός για το PLA25GO-ORG σε διάφορες θερμοκρασίες.

4.3.2 Διαγράμματα Arrhenious

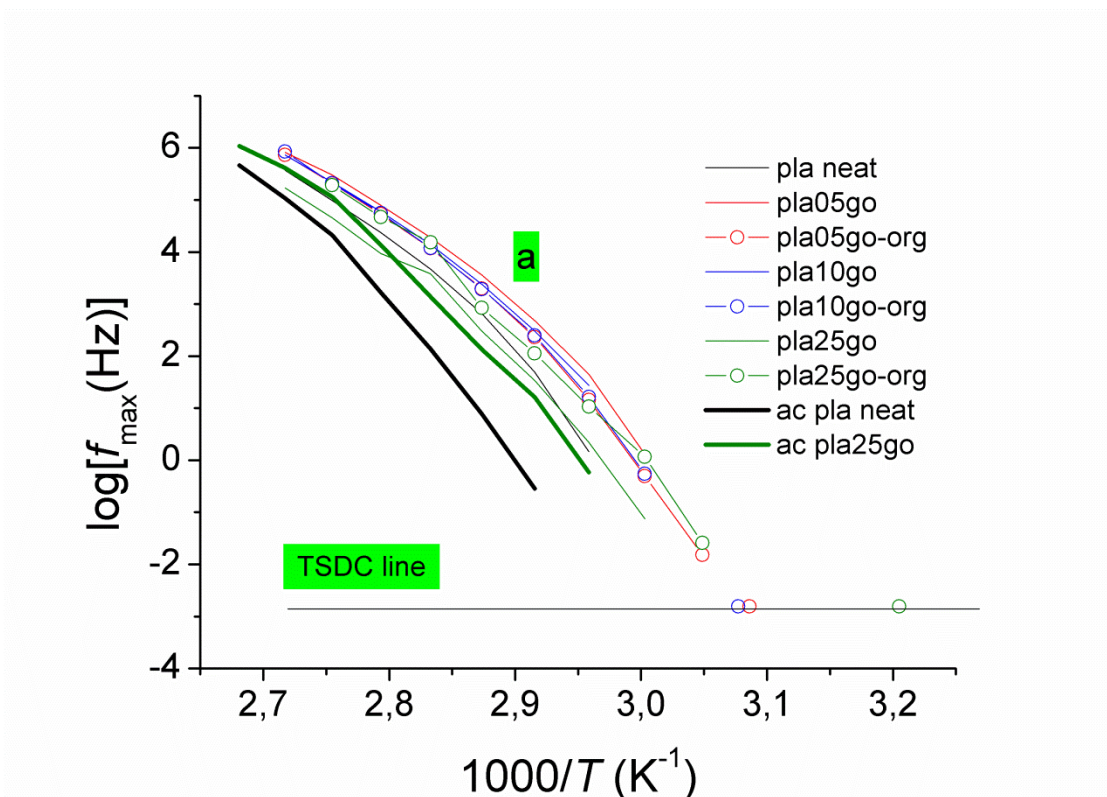
Στη συνέχεια κάναμε ανάλυση των αποτελεσμάτων. Προσαρμόσαμε (fitting) την εμπειρική σχέση Havriliak-Negami

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^{\beta}} \quad (\text{εξ.1.12})$$

στα πειραματικά μας αποτελέσματα. Η προσαρμογή έγινε με το πρόγραμμα “Graphity” του Dr.Δανιήλ Φραγκιαδάκη.[19] Απο την ανάλυση προέκυψε το διάγραμμα Arrhenious για τον β μηχανισμό και η καμπύλη VTF για τον α-μηχανισμό. Στα διαγράμματα που φαίνονται παρακάτω έχουν προστεθεί και οι καμπύλες απο τις μετρήσεις μετά ανόπτηση κρυσταλλικότητας που πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια PLAneat και PLA25GO. Ακόμα μέσα απο την ανάλυση προέκυψε και η διηλεκτρική ισχύς Δε των μηχανισμών σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.



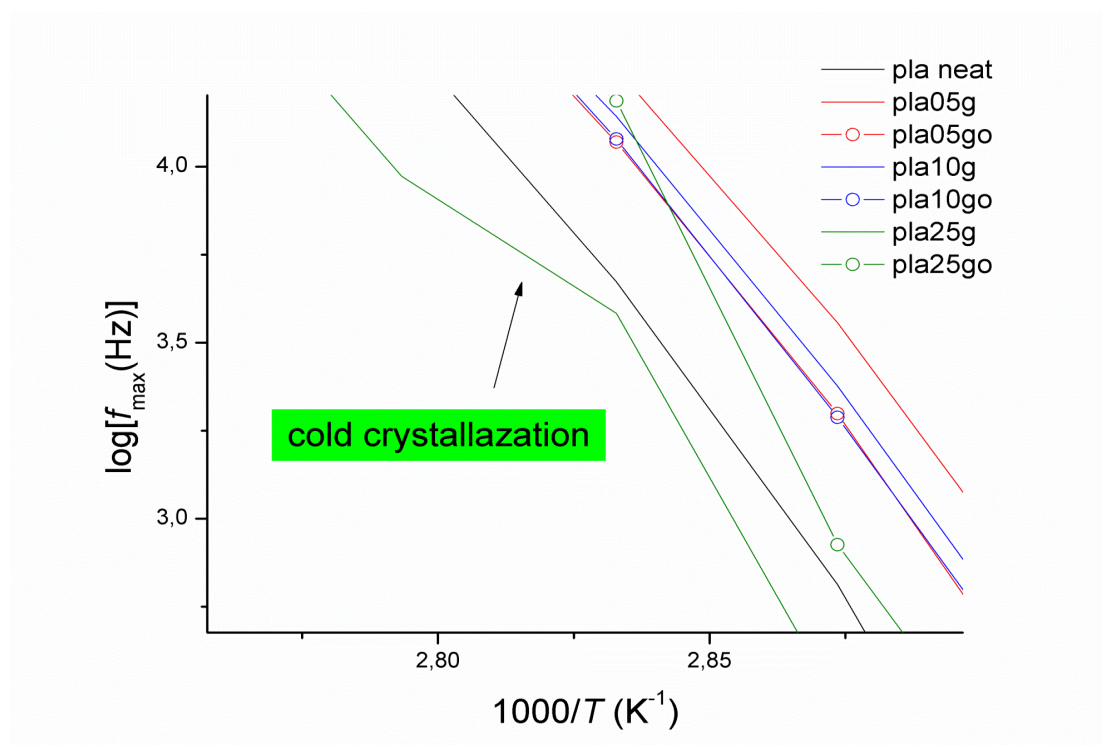
Διάγραμμα 4.19: Διάγραμμα Arrhenious



Διάγραμμα 4.20: Καμπύλες VTF για τον α -μηχανισμό.

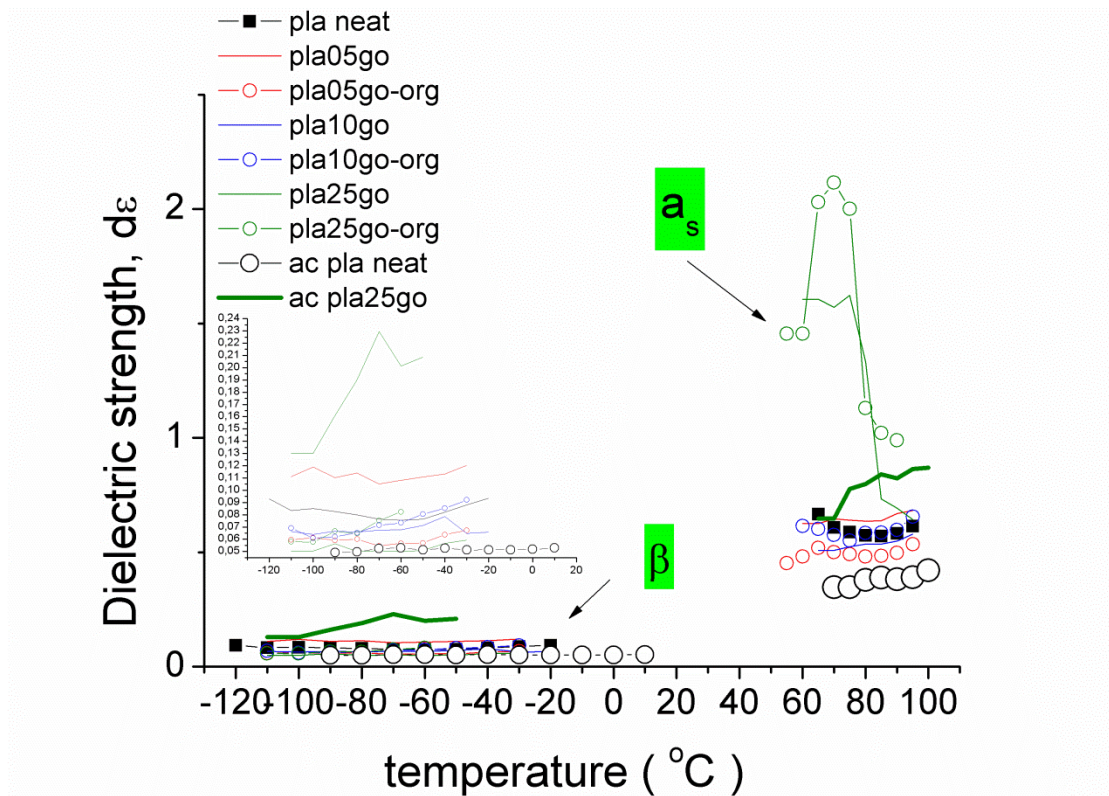
Απο τα παραπάνω διαγράμματα το έγκλεισμα δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά ούτε τον δευτερεύοντα μηχανισμό β ούτε τον κύριο μηχανισμό α που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση. Όταν όμως έχει προηγηθεί ανόπτηση κρυσταλλικότητας το δοκίμιο PLA_{heat} επηρεάζεται πολύ. Συγκεκριμένα και οι δυο μηχανισμοί γίνονται πιο αργοί.

Μια ακόμα παρατήρηση αφορά την αλλαγή της κλίσης στο διαγραμμα 4.20 στα δοκίμια PLA25GO και PLA25GO-ORG (πρασινες γραμμες). Αυτή η αλλαγή κλίσης είναι άλλη μια αποδείξη της επίδρασης της ψυχρής κρυστάλλωσης στα παραπάνω δοκίμια. Η συγκεκριμένη παρατήρηση φαίνεται καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα.



Διάγραμμα 4.21: Η επίδραση της ψυχρής κρυστάλλωσης στον α -μηχανισμό των δοκιμίων PLA25GO και PLA25GO-ORG

Τέλος μέσα απο την ανάλυση των αποτελεσμάτων προέκυψε και η διηλεκτρική ισχύς του β και του α -μηχανισμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα είναι το εξής:



Διάγραμμα 4.22: Συγκριτικό διάγραμμα της διηλεκτρικής ισχύς σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Στο “παράθυρο” φαίνεται με περισσότερη λεπτομέρεια ο β-μηχανισμός.

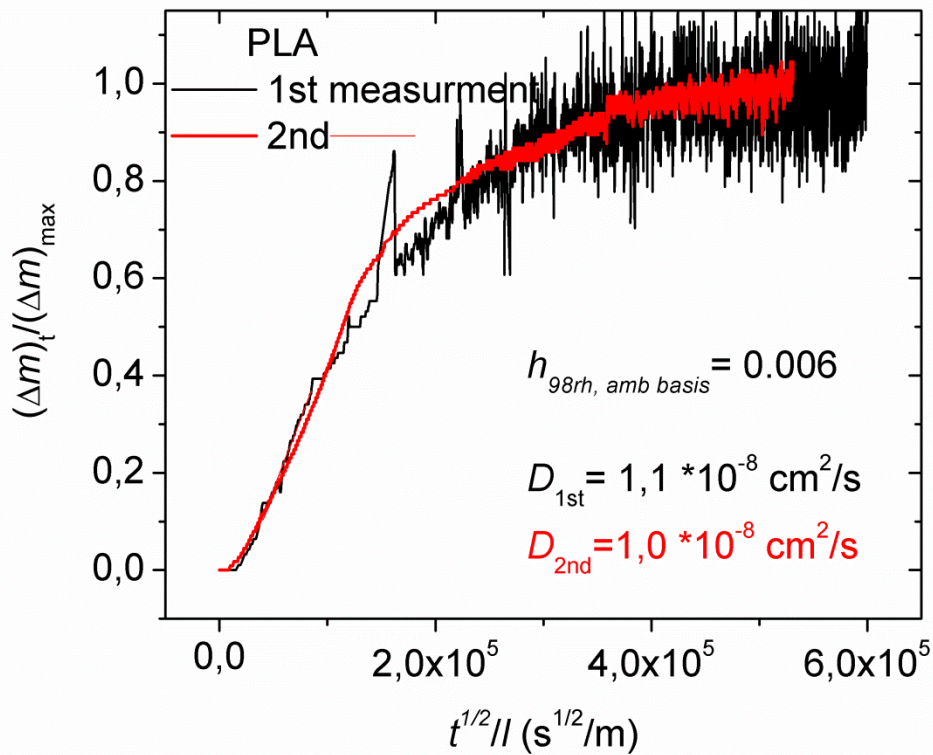
Απο το παραπάνω διάγραμμα δεν φαίνεται κάποια συστηματικότητα όσο αναφορά την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα και τη διηλεκτρική ισχύ ούτε για τον β αλλά ούτε και για τον α-μηχανισμό. Όσο αναφορά τον α-μηχανισμό, τα δοκίμια PLA25GO και PLA25GO-ORG φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη διηλεκτρική ισχύ η οποία όμως μειώνεται στην περιοχή των 80°C εξαιτίας της ψυχρής κρυστάλλωσης. Τέλος για τα δοκίμια που μετρήθηκαν έπειτα απο ανόπτηση κρυσταλλικότητας, φαίνεται για το καθαρό πολυμερές πτώση της διηλεκτρικής ισχύς και για τους δύο μηχανισμούς σε σχέση με το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης, γεγονός που οφείλεται στον περιορισμό της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων απο τους κρυστάλλους, ενώ για το PLA25GO παρατηρείται αύξηση της διηλεκτρικής ισχύς σε σχέση με το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης για τον β-μηχανισμό αλλά και αύξηση συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ για τον α-μηχανισμό παρατηρείται πτώση της διηλεκτρικής ισχύς σε σχέση με το πρωτόκολλο της απλής ψύξης-θέρμανσης ενώ φαίνεται αύξηση συναρτήσει της θερμοκρασίας.

4.3.3 Συμπεράσματα απο διηλεκτρικές μετρήσεις

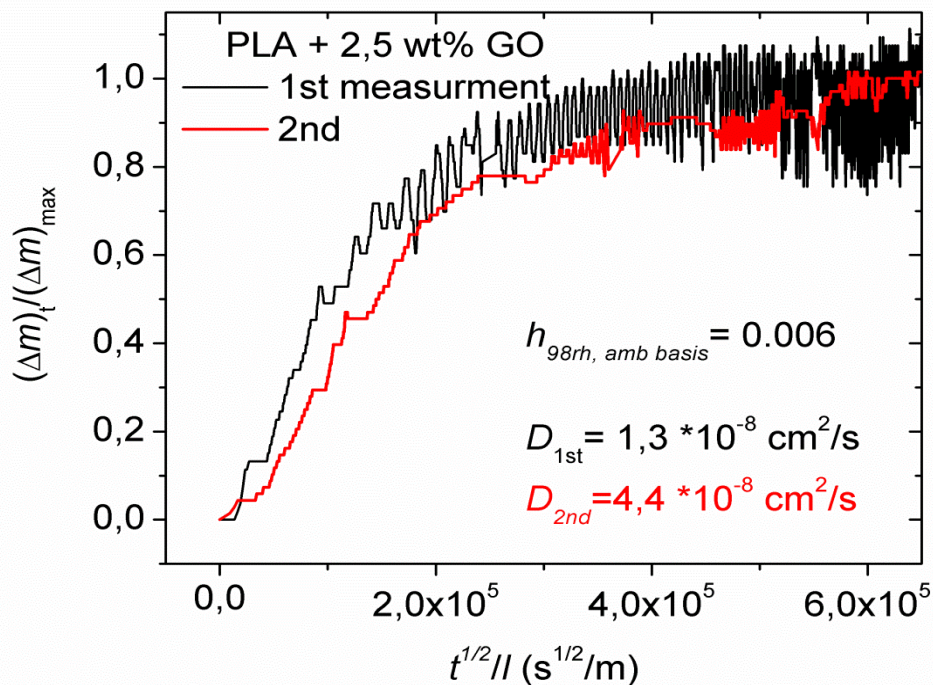
- Ο α -μηχανισμός γίνεται γρηγορότερος στα νανοσύνθετα (διάγραμμα 4.15).
- Ισχυρή επίδραση της ψυχρής κρυστάλλωσης στα δοκίμια με 2.5 wt% εγκλείσμα (διαγράμματα 4.16-4.18,4.21).
- Ισχυρη επίδραση της κρυσταλλικότητας στο καθαρό πολυμερές και για τους 2 μηχανισμούς (διαγράμματα 4.19-4.20).
- Φαινόμενα αγωγιμότητας σε όλα τα δοκίμια σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Χαμηλές τιμές αγωγιμότητας σε όλα τα δοκίμια ($\sim 10^{-10}$), (βλ.παράρτημα).

4.4 Αποτελέσματα απο τη μέθοδο ισόθερμης δυναμικής εκρόφησης (DDI)

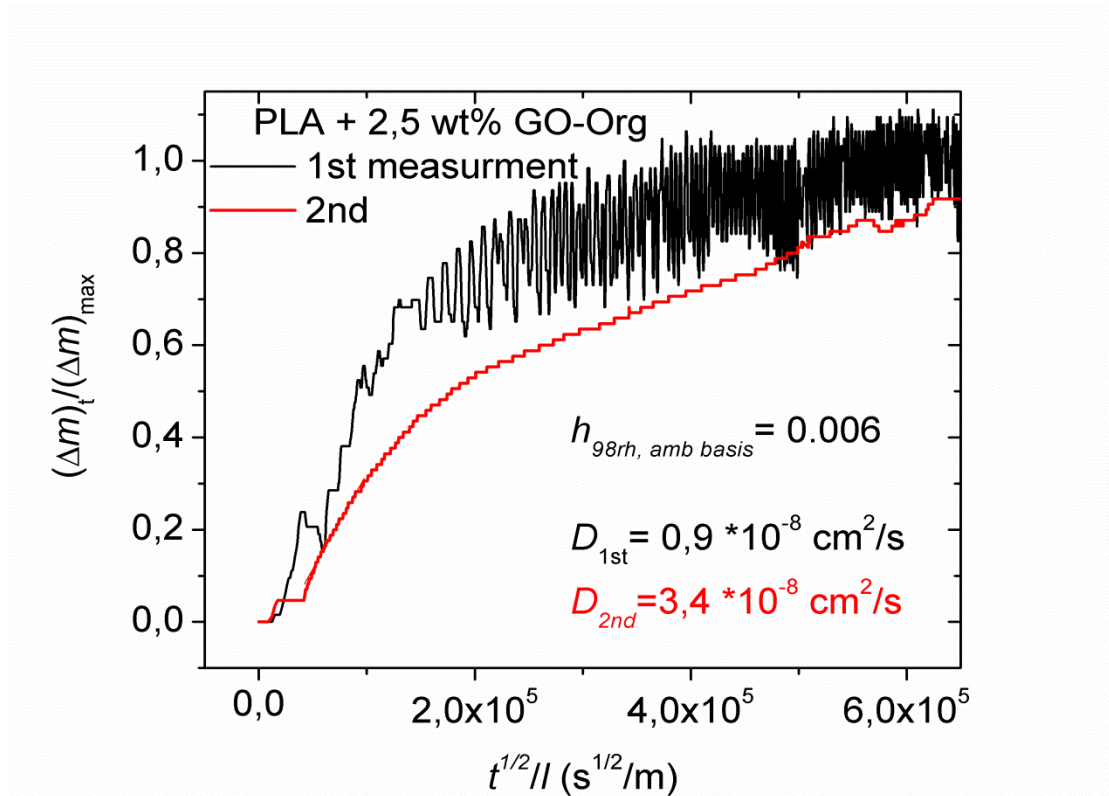
Στη συγκεκριμένη μέθοδο μας ενδιέφερε να υπολογίσουμε τον συντελεστή διάχυσης των δοκιμίων και να διαπιστώσουμε αν το εγκλείσμα επηρεάζει την διάχυση του νερού μέσα απο τα νανοσύνθετα. Για το σκοπό αυτό τοποθετήσαμε τρία απο τα δοκίμια, το PLAneat, το PLA25GO και το PLA25GO-ORG, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% και τους δώσαμε αρκετό χρόνο (~ 1 βδομάδα) ώστε να ισοροπήσουν. Στη συνέχεια τα βγάσαμε απο την υγρασία και τα τοποθετούσαμε στην ζυγαρία και μετρούσαμε τη μάζα τους ανα δευτερόλεπτο καθώς αυτά προσπαθούσαν να ισοροπήσουν με το περιβάλλον, αποβάλλοντας το νερό. Για καλύτερη στατιστική η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε 2 φορές. Απο τις μετρήσεις αυτές και με την βοήθεια της εξίσωσης 2.9 υπολογίσαμε τον συντελεστή διάχυσης. Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων παρουσιάζονται παρακάτω.



Διάγραμμα 4.23 : Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης με τη βοήθεια της εξ.2.9 για το καθαρό PLA.



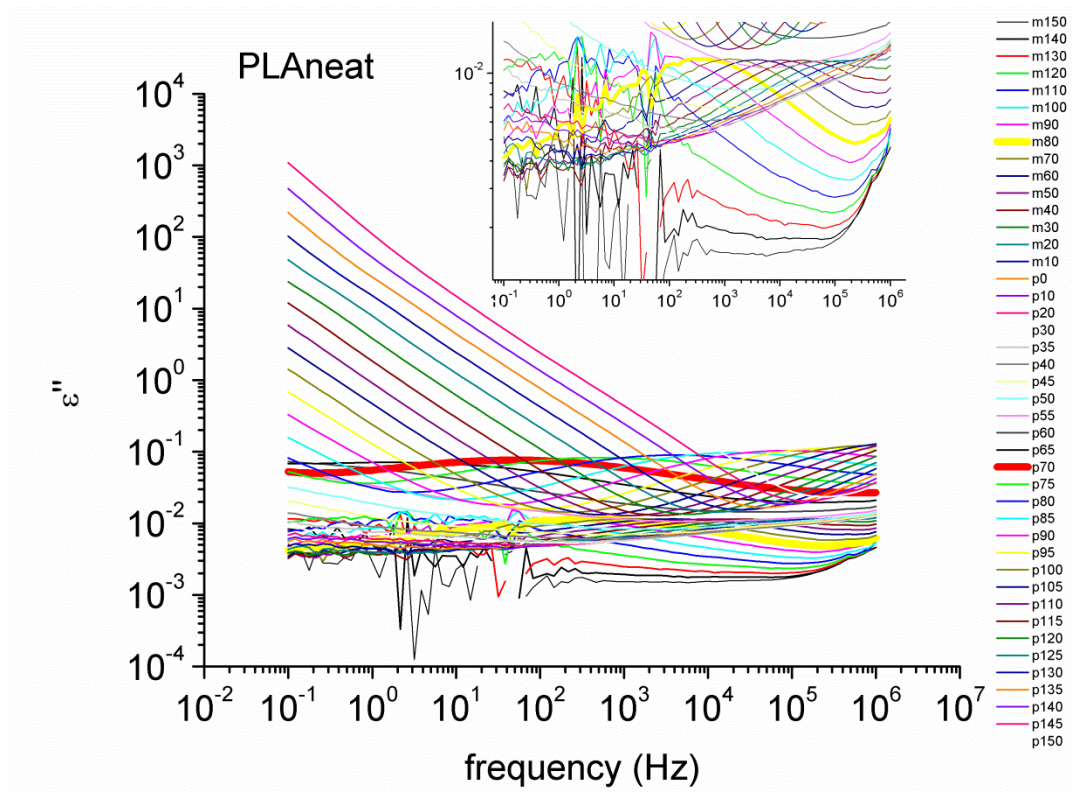
Διάγραμμα 4.24: Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης με τη βοήθεια της εξ.2.9 για το PLA25GO.

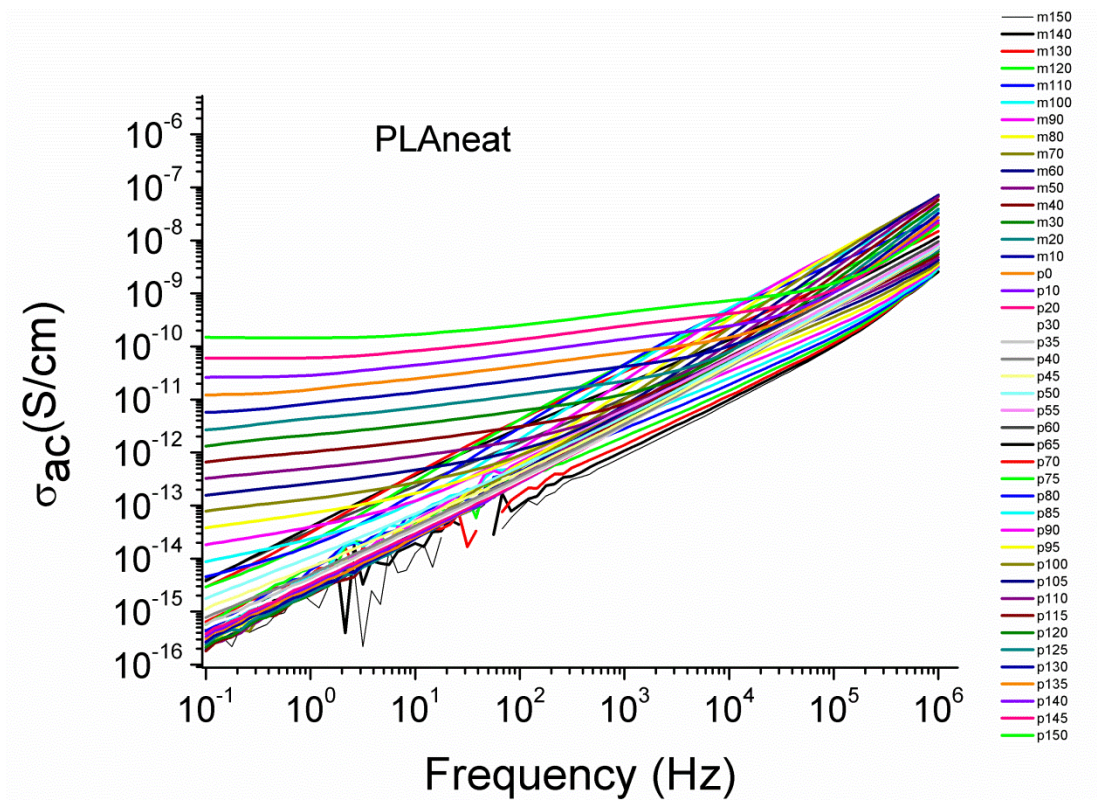
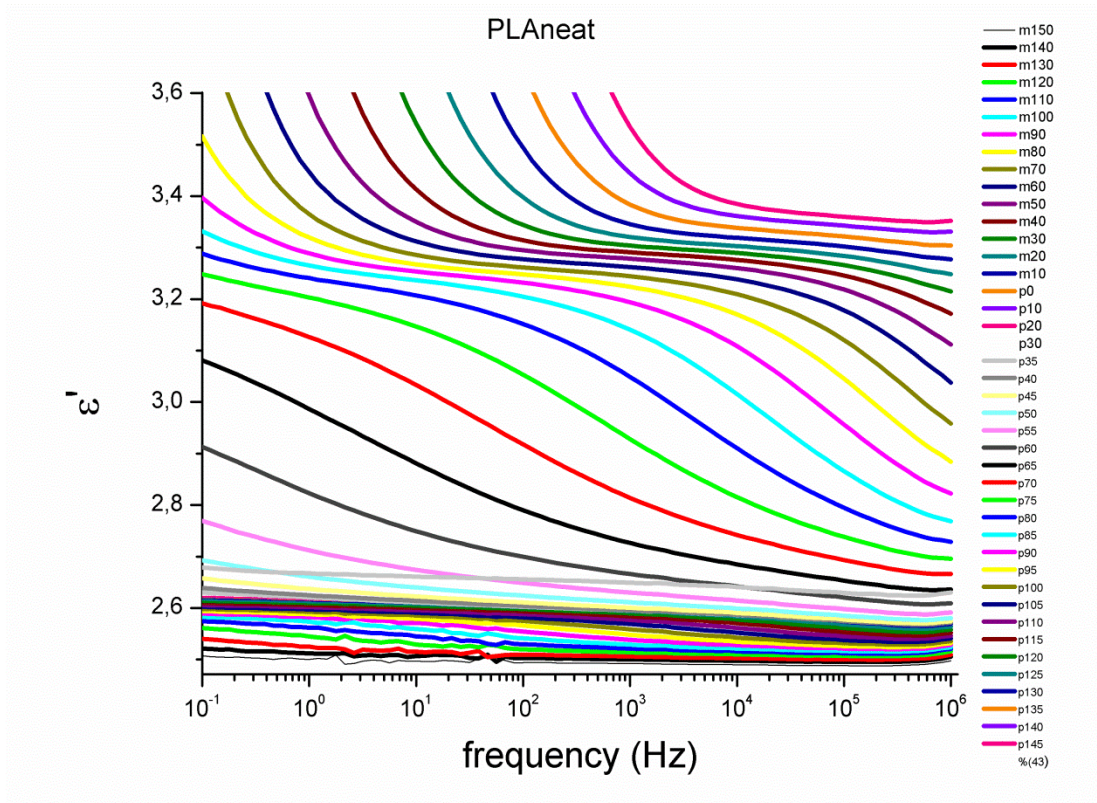


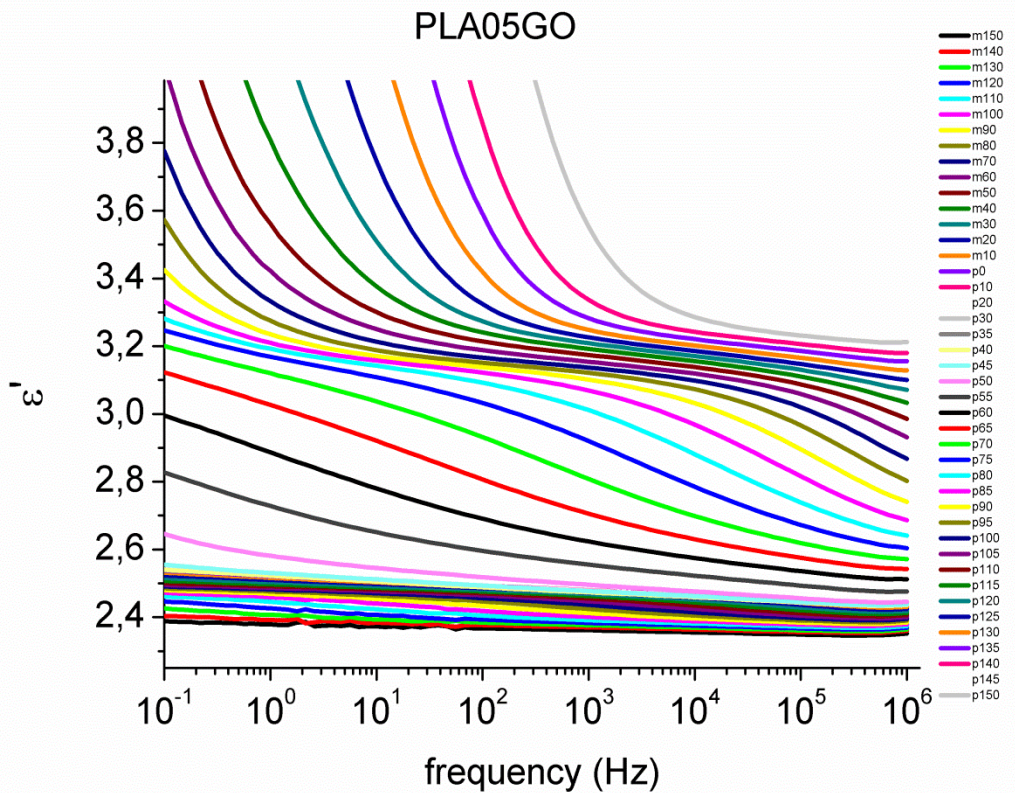
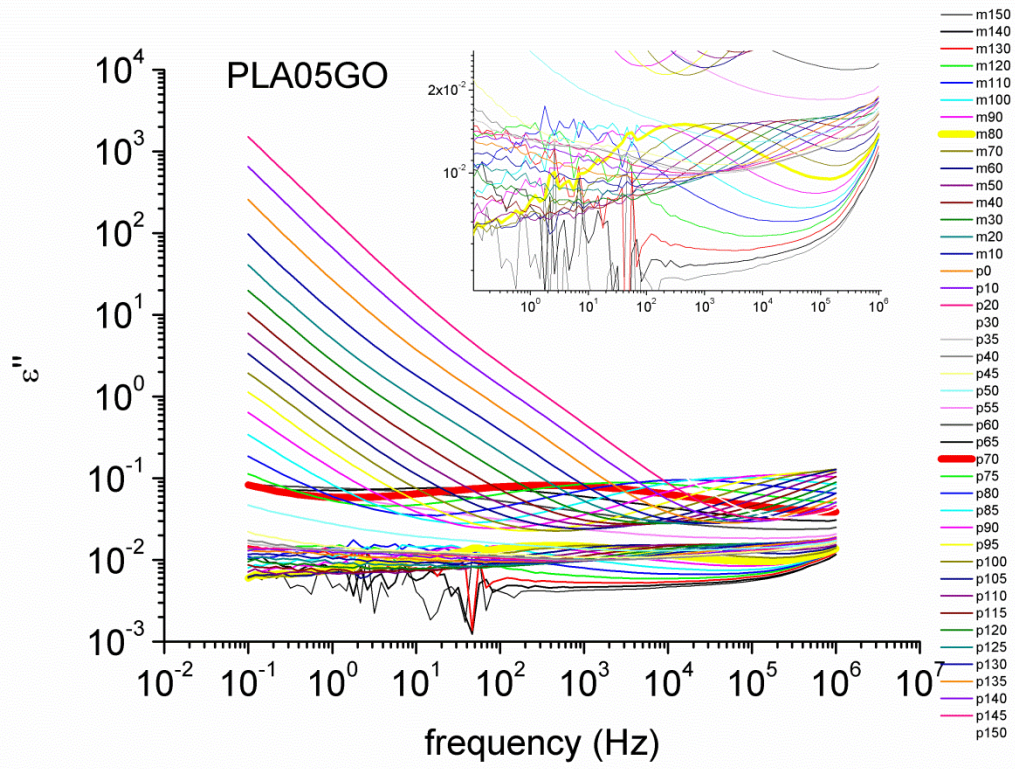
Διάγραμμα 4.25: Υπολογισμός του συντελεστή διάχυσης με τη βοήθεια της εξίσωσης 2.9 για το PLA25GO-ORG

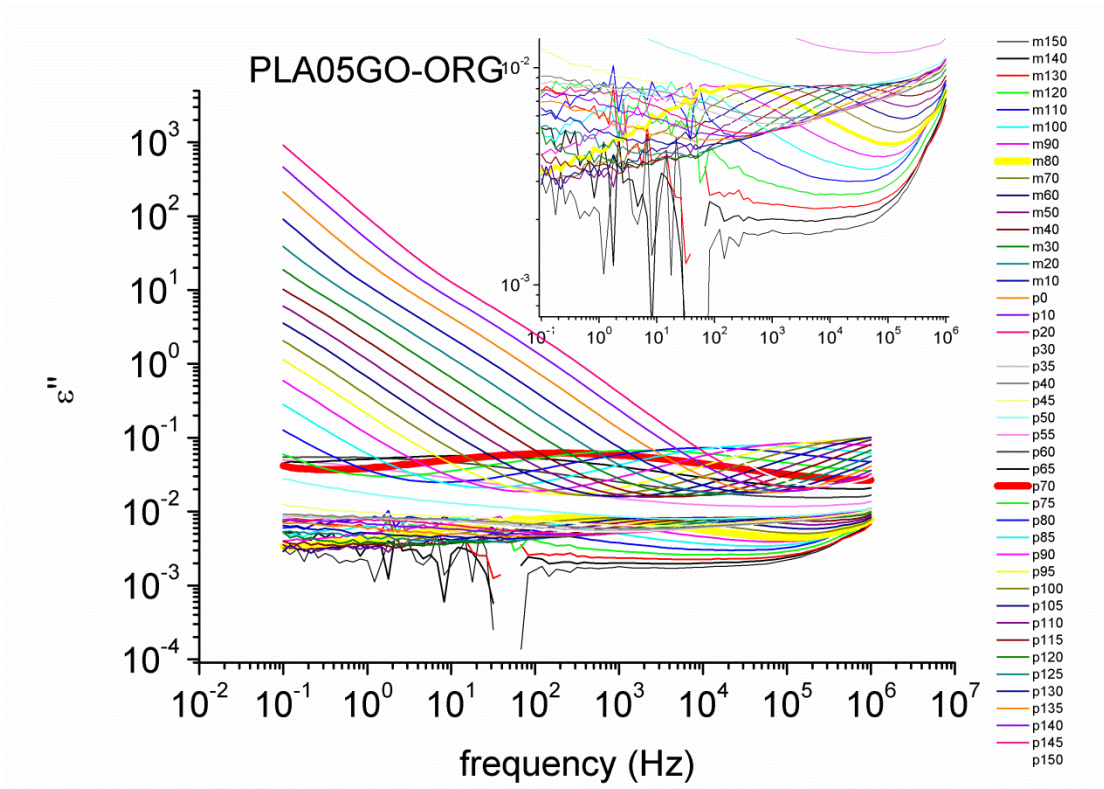
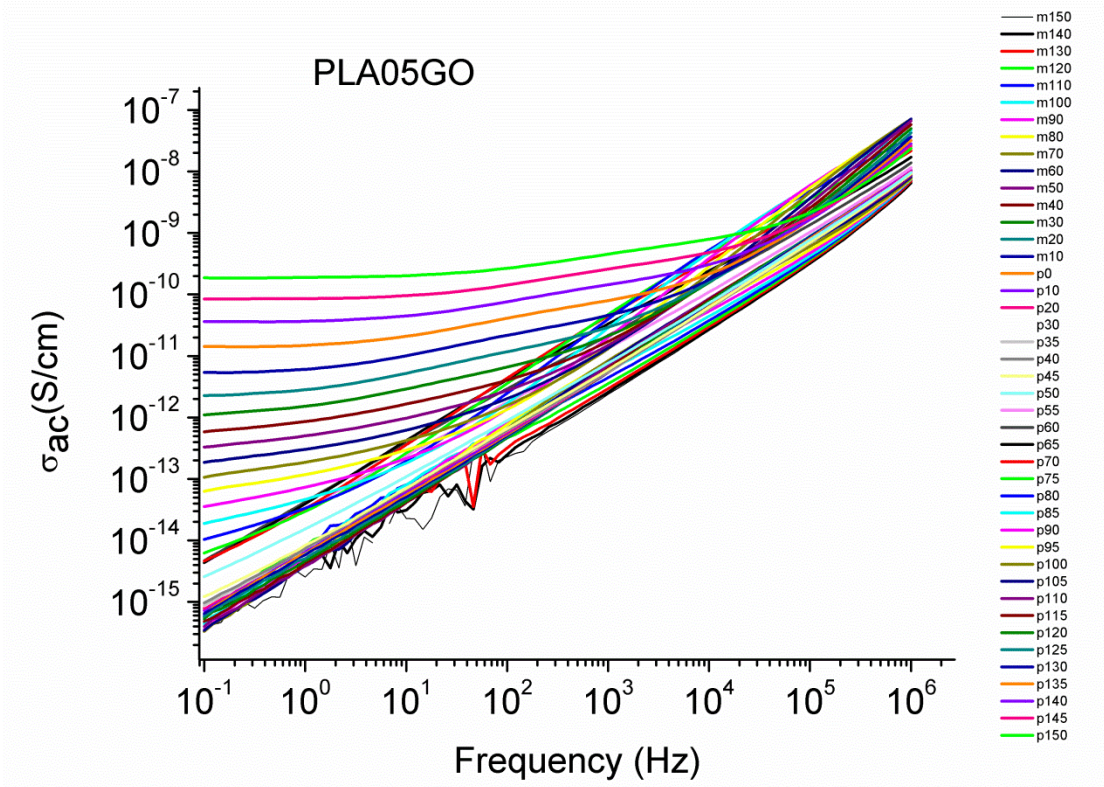
Απο τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει για το καθαρό πολυμερές αλλά και τα νανοσύνθετα πολύ μικρή απορρόφηση νερού της τάξης του 6%. Ακόμα παρατηρούμε παρόμοιο συντελεστή διάχυσης και στα 3 δοκίμια κατά την πρώτη μέτρηση ενώ αυξάνεται στα νανοσύνθετα κατά την δεύτερη μέτρηση. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις δεν φαίνεται να προκύπτει κάποιο συστηματικό αποτέλεσμα για τον συντελεστή διάχυσης. Λόγω του πολύ μικρού πάχους των δοκιμίων θα ήταν χρήσιμο περαιτέρω μελέτη των υδατώσεων με παχύτερα δοκίμια στο μέλλον για ασφαλέστερα συμπεράσματα.

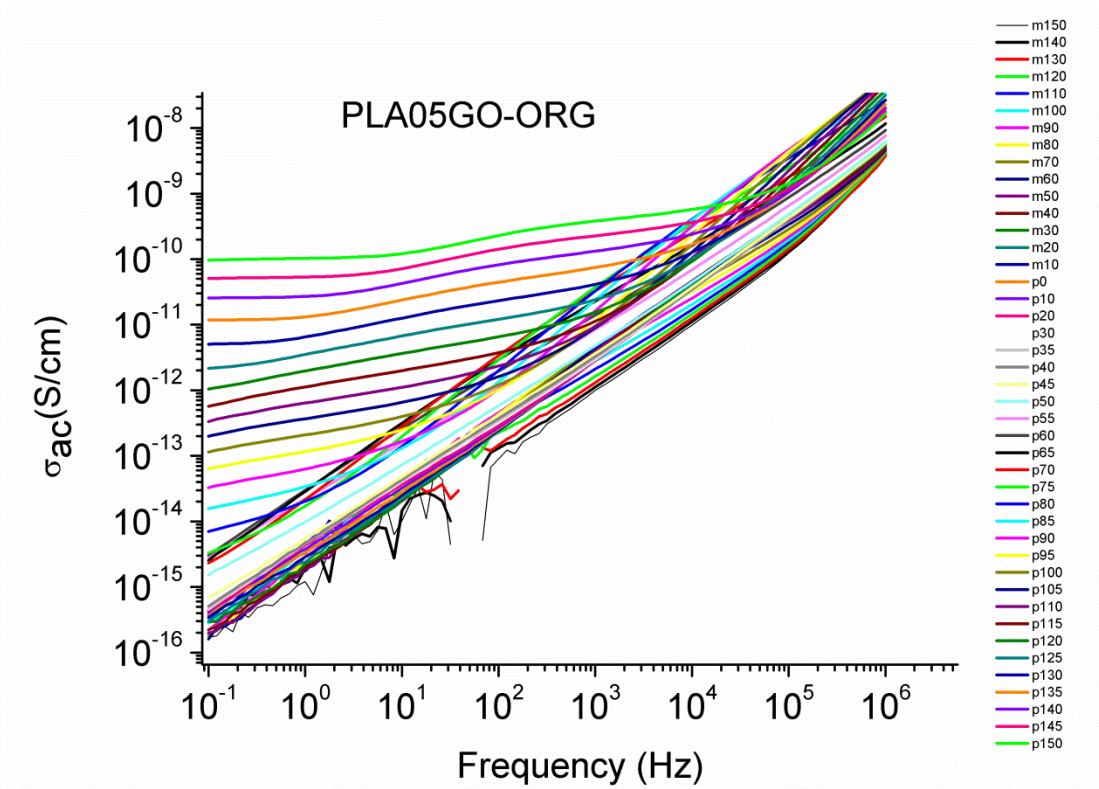
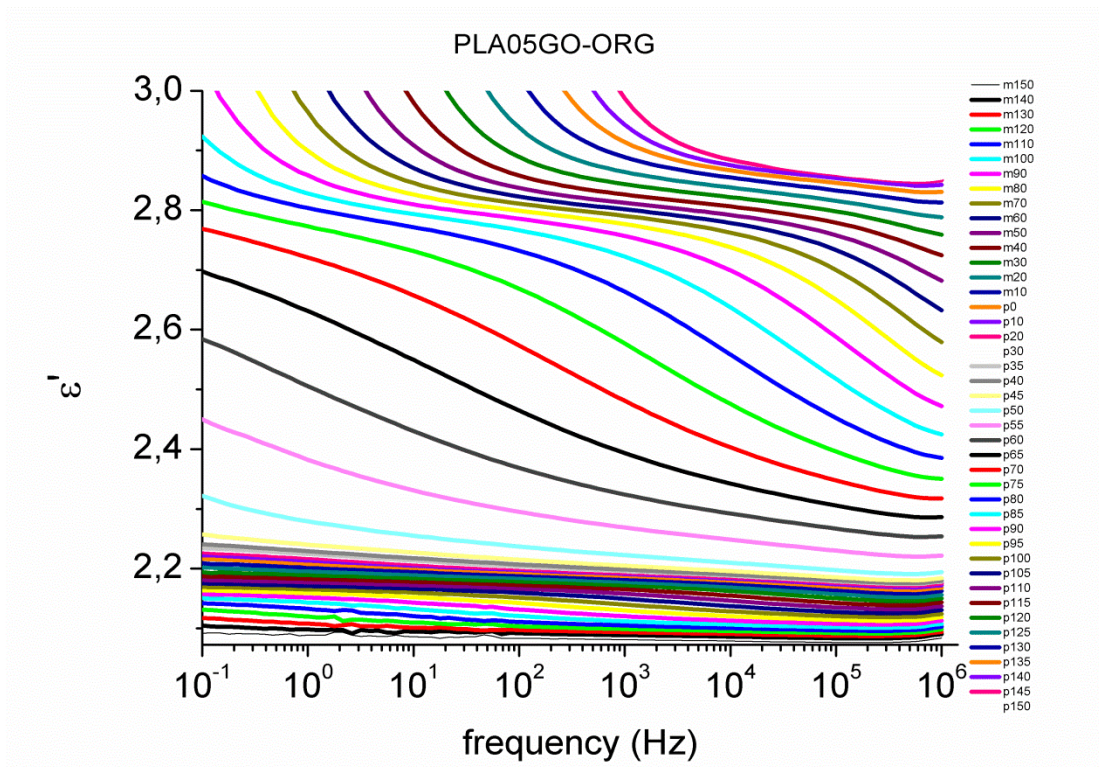
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

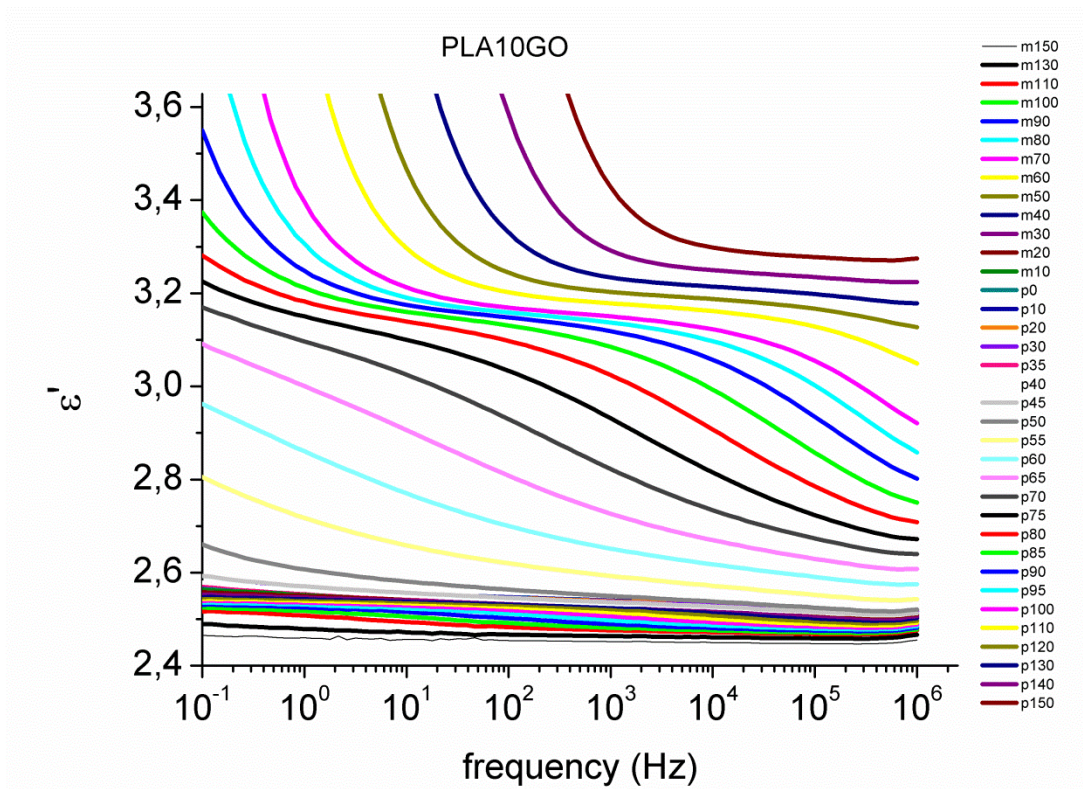
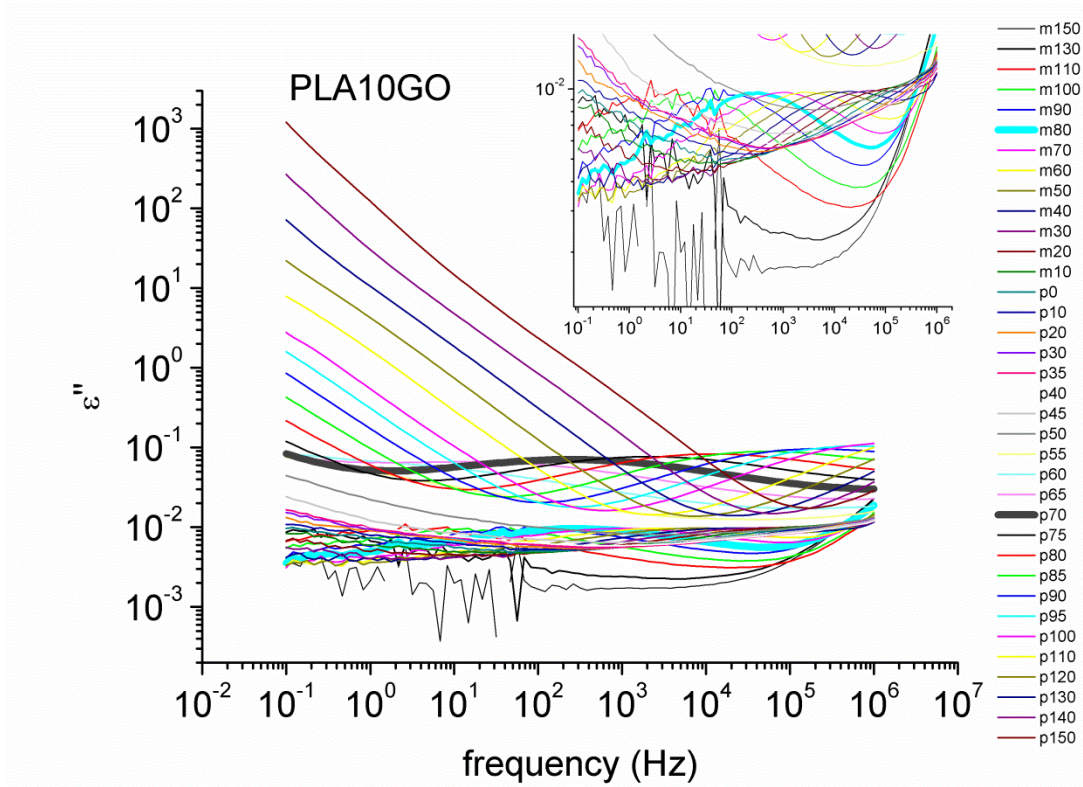


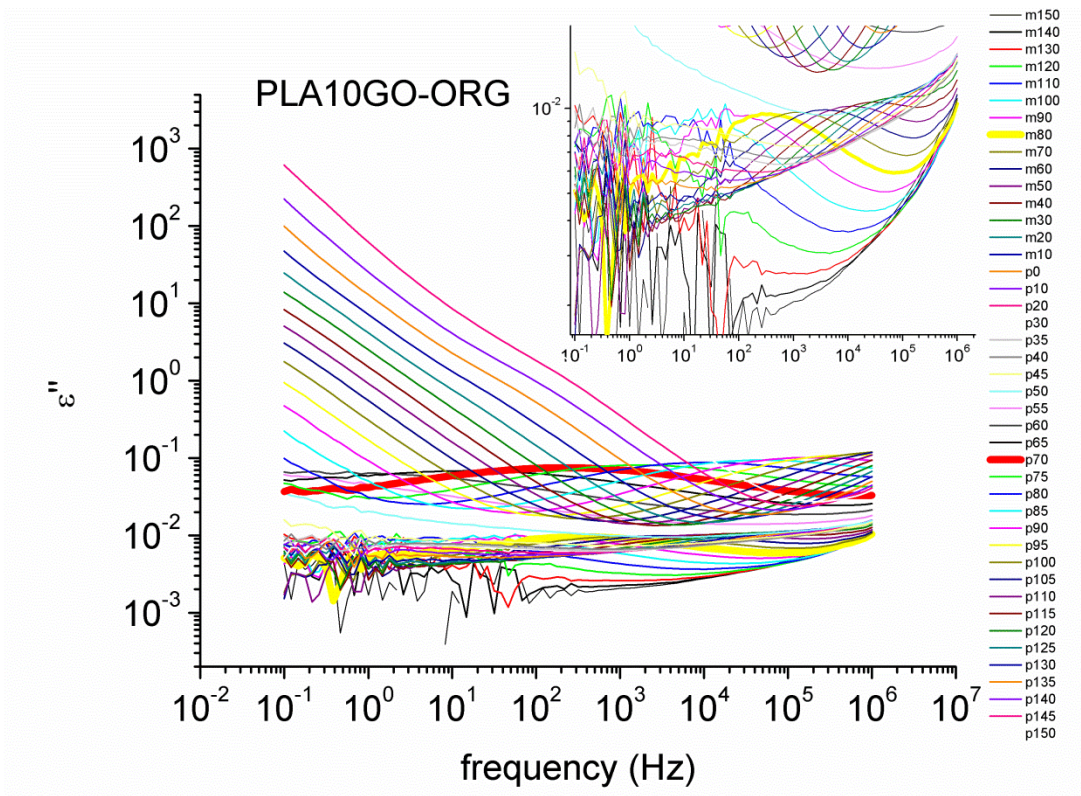
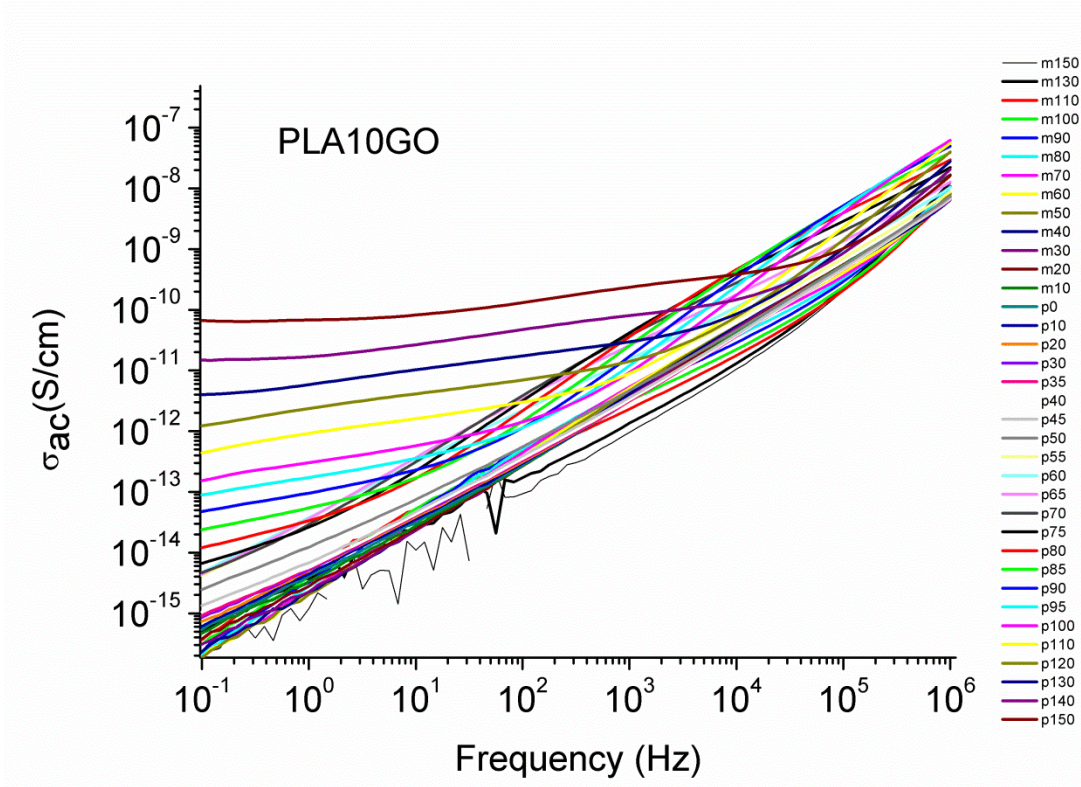


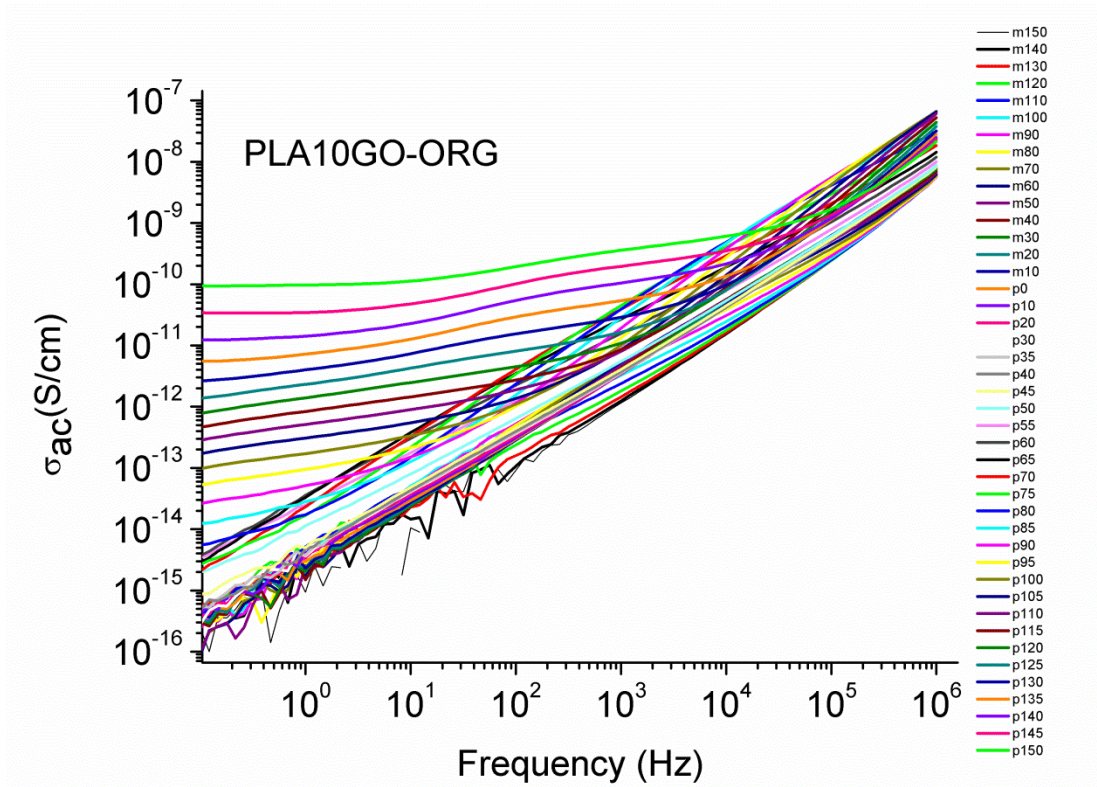
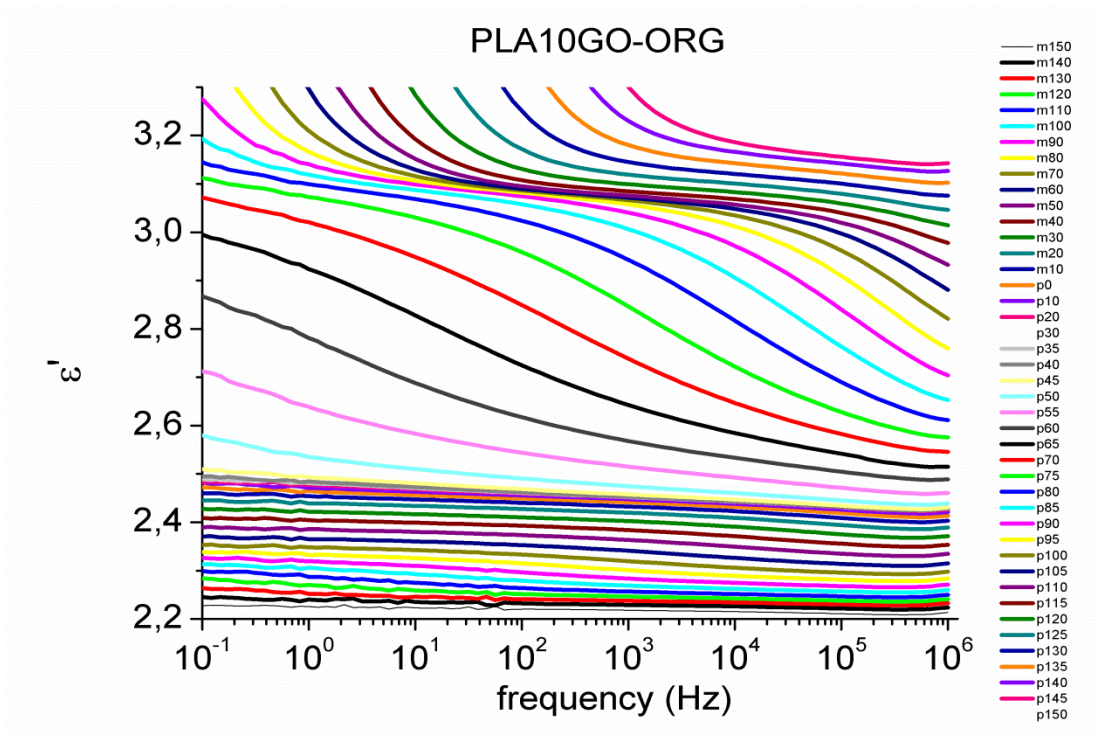


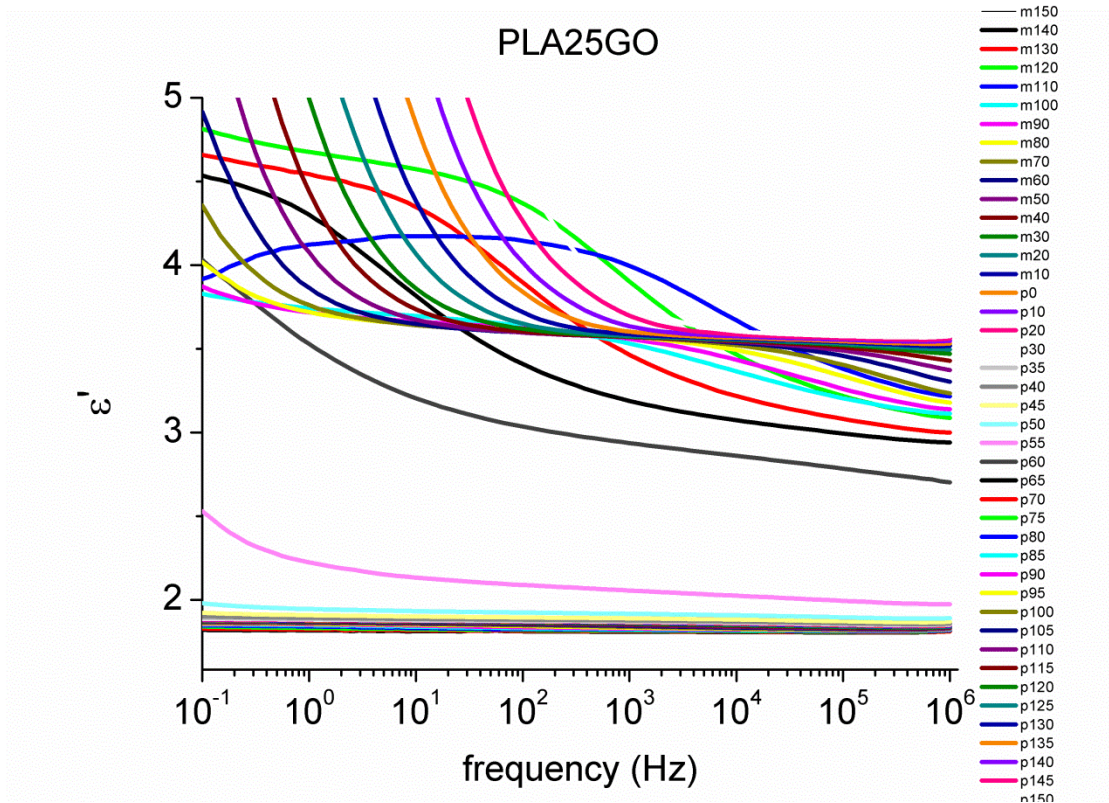
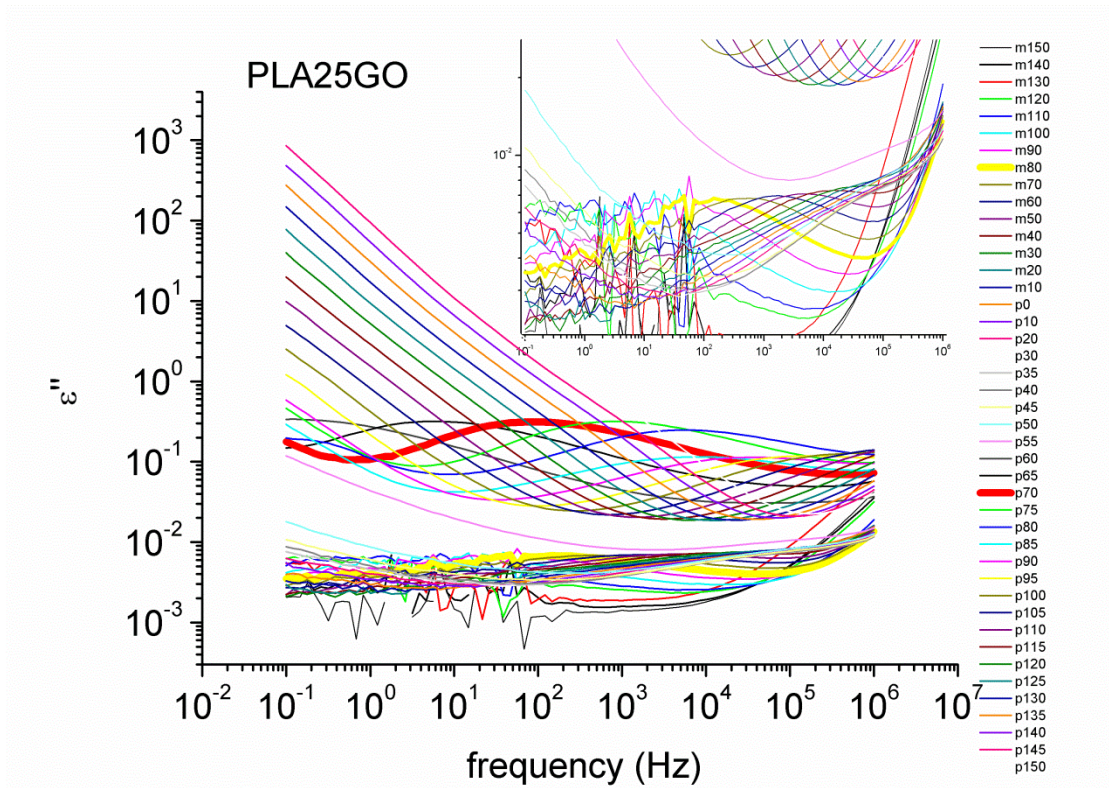


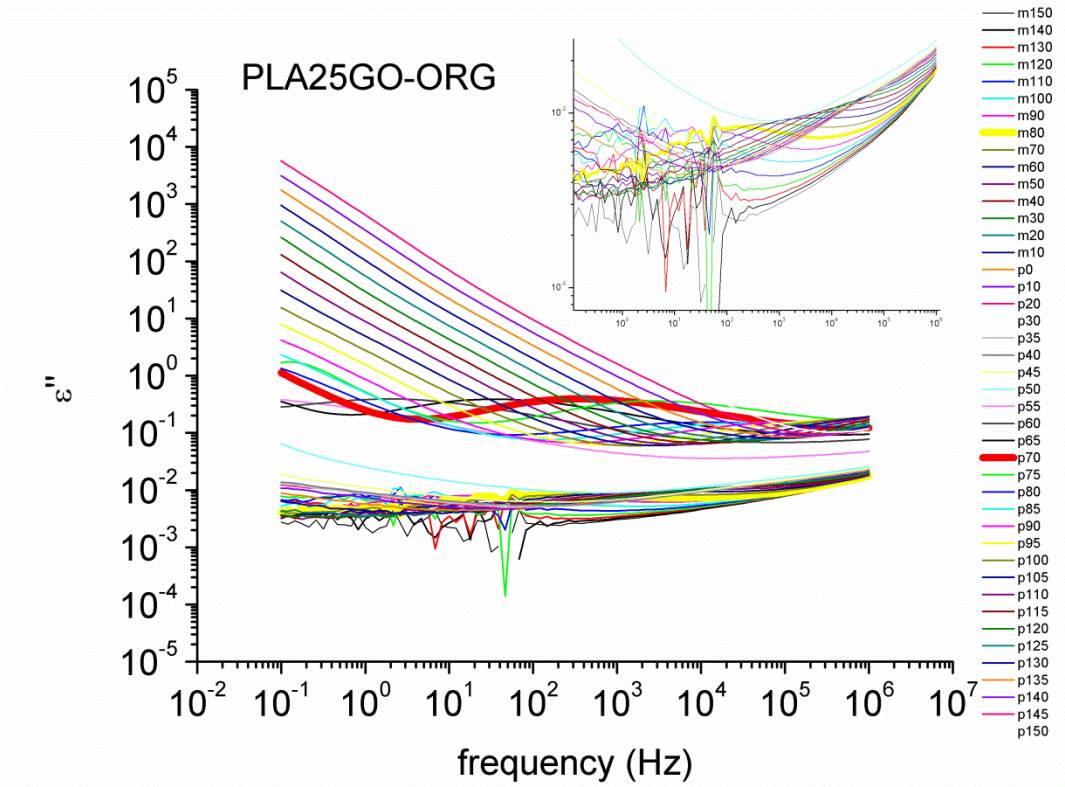
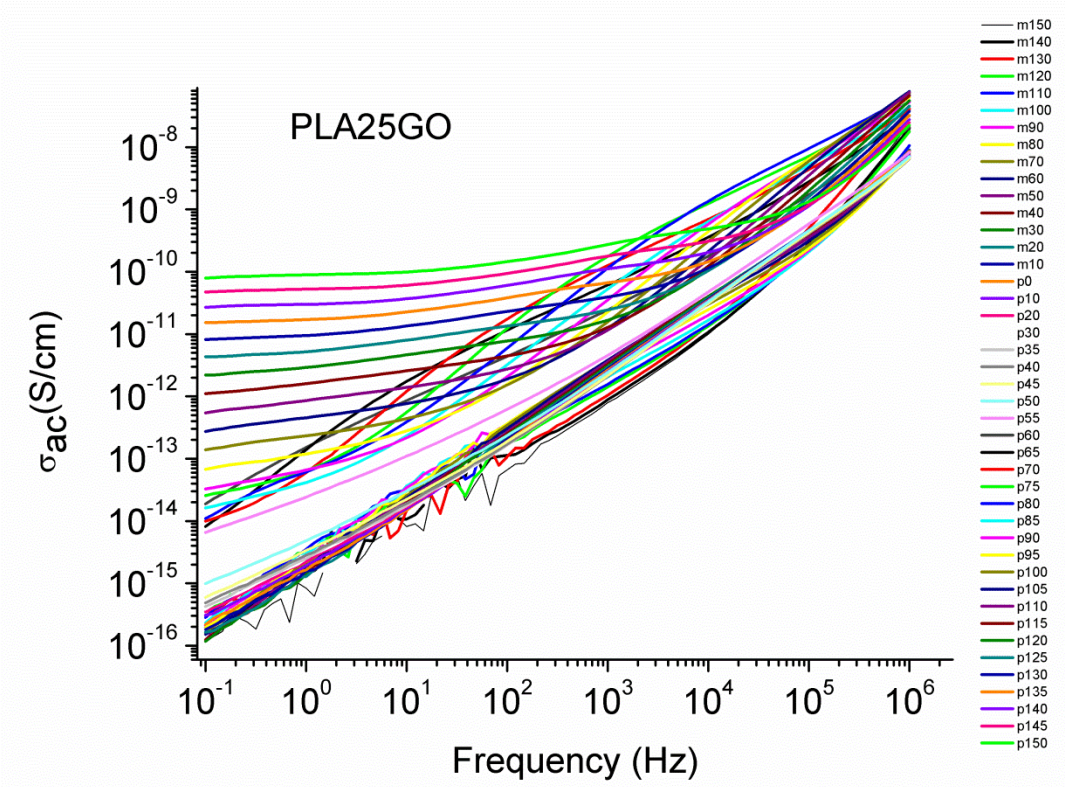


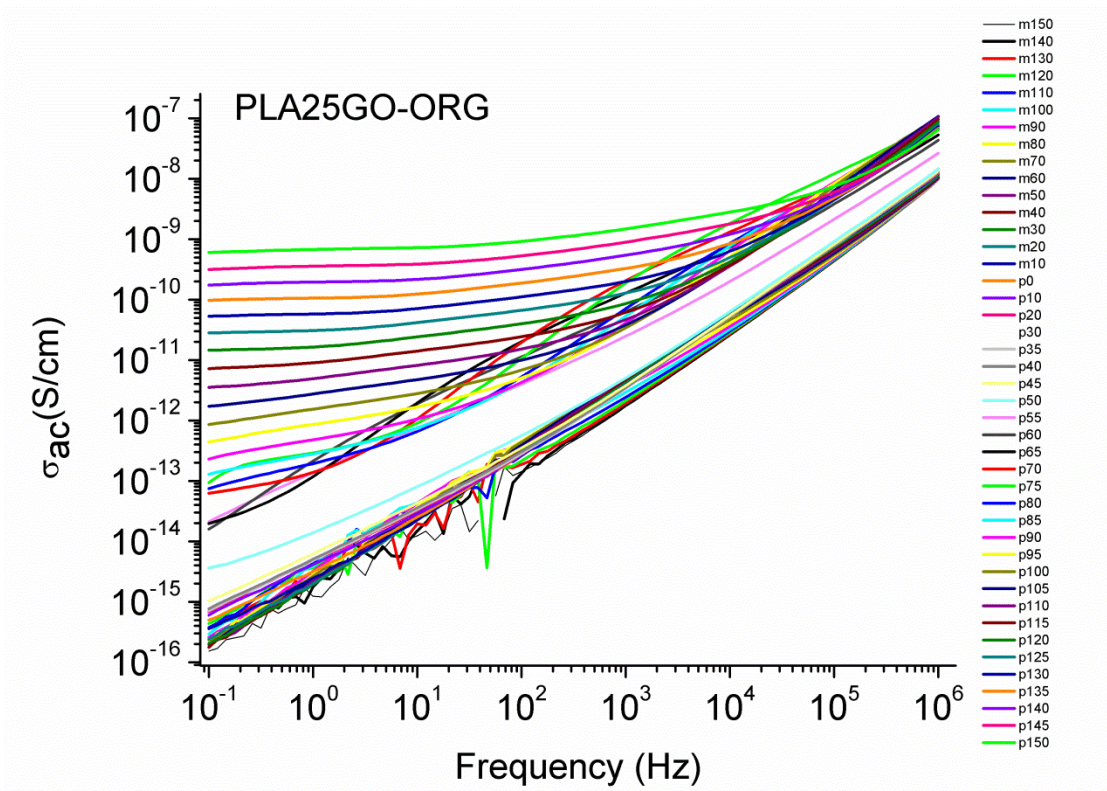
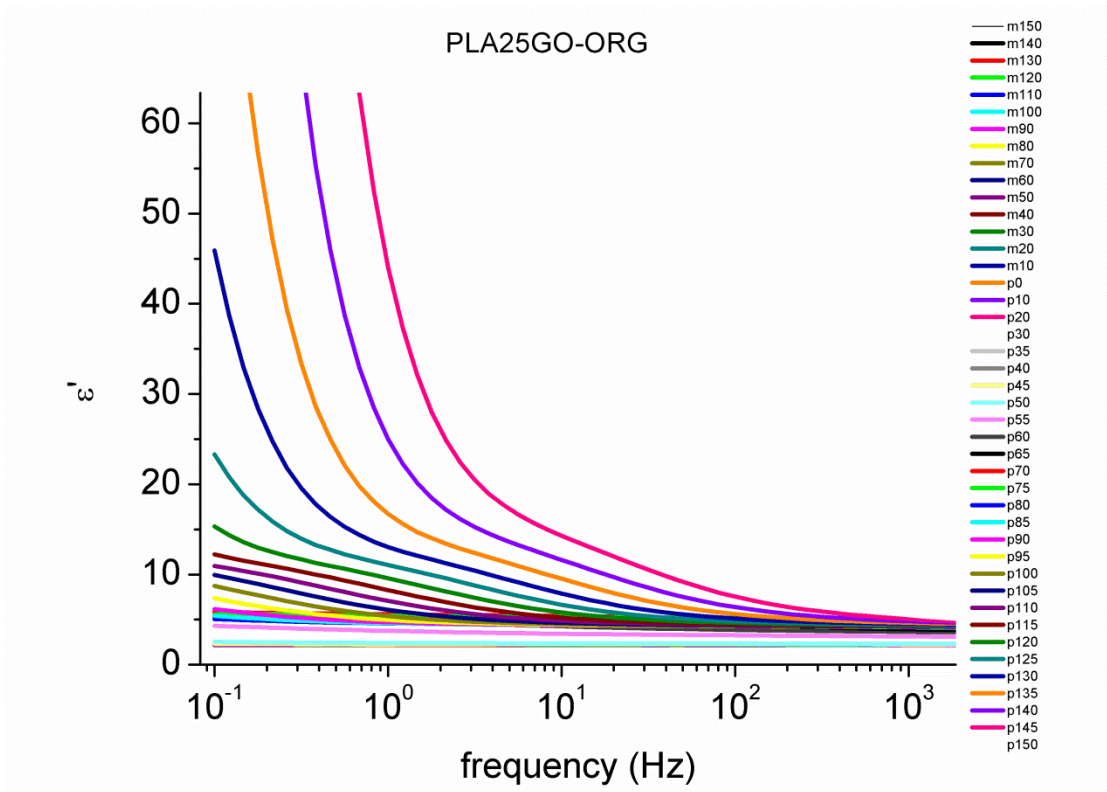












Περίληψη

Στη παρούσα εργασία μελετώνται οι φυσικές ιδιότητες του PLA (Poly-lactic acid) και οι αλληλεπιδράσεις του με τα νανοσωματίδια οξειδίου του γραφενίου. Το PLA είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές το οποίο είναι και βιοσυμβατό. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοδομετρίας, διηλεκτρικές μετρήσεις και μετρήσεις εκρόφησης νερού. Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του γενικότερου ενδιαφέροντος για την περιοχή των νανοςύνθετων υλικών.

Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν 7 δοκίμια, ένα με καθαρό πολυμερές, 3 με 0,5 wt%, 1 wt%, 2.5 wt% graphene oxide και 3 με 0,5 wt%, 1 wt%, 2.5 wt% graphene oxide organic modified. Αρχικά έγιναν μετρήσεις θερμοδομετρίας με τη μέθοδο DSC από όπου έγιναν υπολογισμοί για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , για τα ποσοστά κρυσταλλικότητας και για την τήξη της κρυσταλλικότητας. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με διάφορα πρωτόκολλα και εξήχθησαν συμπεράσματα για την επίδραση πολυμερούς εγκλείσματος. Στην συνέχεια έγιναν διηλεκτρικές μετρήσεις με τις μεθόδους των θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και την μέθοδο της διηλεκτρικής αποκατάστασης (DRS). Στην μέθοδο TSDC οι μετρήσεις που έγιναν κυρίως είχαν θερμοκρασιακό εύρος από $-150 - +100^\circ\text{C}$ και με ρυθμό θέρμανσης $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Στην μέθοδο DRS έγιναν μετρήσεις στο “παράθυρο” συχνοτήτων $10^{-1} - 10^6$ και θερμοκρασιακό εύρος $-150 - +150^\circ\text{C}$. Ωστόσο και για τις 2 μεθόδους έγιναν κάποιες μετρήσεις έπειτα από ανόπτηση κρυσταλλικότητας. Τέλος, έλαβαν χώρα και κάποιες μετρήσεις με την μέθοδο της ισόθερμης δυναμικής εκρόφησης (DDI). Στην συγκεκριμένη μέθοδο τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που μπορούν να προκύψουν είναι η αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας στα νανοςύνθετα ($>70\%$) καθώς και η επιτάχυνση της κρυσταλλικότητας. Τα ποσοστά κρυσταλλικότητας είναι μεγαλύτερα στα δοκίμια με οργανική τροποποίηση. Ακόμα παρατήρουμε επίδραση των εγκλεισμάτων στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης, καθώς και στη διηλεκτρική ισχύ των μηχανισμών αυτών. Τέλος, για την αλληλεπίδραση του εγκλείσματος με το νερό δεν εξήχθη κάποιο συστηματικό αποτέλεσμα αν και φαίνεται αύξηση του συντελεστή διάχυσης με την αύξηση του εγκλείσματος. Προτείνονται νέες μετρήσεις με παχύτερα δοκίμια για ασφαλέστερο συμπέρασμα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν πολύ ενδιαφέροντα. Όμως, λόγω έλλειψης μελέτης του οξειδίου του γραφενίου ως εγκλείσμα σε διάφορες πολυμερικές μήτρες, υπάρχει ανάγκη περαιτέρω μελέτης του συγκεκριμένου εγκλείσματος.

Abstract

In this project, physical properties of PLA (poly-lactic acid) are studied, as well as the interactions with graphene oxide nanoparticles. PLA is a semicrystalline polymer which is also biocompatible. Measurements of calorimetry, dielectric and desorption of water were carried out. This project was accomplished in the context of general interest in nanocomposite materials.

More specifically 7 samples were used, 1 neat polymer, 3 with 0.5 wt%, 1 wt%, 2.5 wt% graphene oxide and 3 with 0.5 wt%, 1 wt%, 2.5 wt% graphene oxide organic modified. At the beginning, calorimetry measurements were conducted using the DSC method and as a result we calculated the glass transition temperature T_g , the percentages of crystallization and the melting temperature. Measurements with various protocols were conducted and conclusions were exported for polymer-filler interaction. Afterwards dielectric measurements were executed using the TSDC and dielectric relaxation spectroscopy (DRS) methods. In TSDC method the range of the temperature was -150-100 °C and the heating rate was 3 °C/min. In DRS method the frequency range was 10^{-1} - 10^6 and the temperature range was -150 - +150 °C. However, measurements were conducted after crystallization annealing for both methods. Finally, measurements took place, exploiting the dynamic desorption isothermal (DDI) method. In this specific method, the specimens were placed in environment with 98% relative humidity (RH).

The main conclusion, which can be extracted is an increase to the percentage of crystallization in nanocomposites (>70%) as well as an acceleration of crystallization. The percentage of crystallization is greater in samples with organic modification. In addition, we observe the effect of fillers in dielectric relaxation, as well as dielectric strength of mechanisms. In the end no systematic result were exported for the affection of filler with water, however, an increase of diffusion coefficient is occurred while we increase the amount of filler. New measurements with thicker samples are proposed for safer inferences.

The results were very interesting. Though, due to lack of studying of graphene oxide as a filler in various polymer matrixes, it is necessary to focus more in the study of this specific filler.

Βιβλιογραφία

- [1]. Gedde W., *Polymer Physics*, Chapman & Hall, 1995
- [2]. Μαρουλάς Π., *Μελέτη Σχέσης Δομής – Ιδιοτήτων σε Νανοδομημένα Πολυμερικά Υλικά Προηγμένων Τεχνολογιών*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2005
- [3]. Διαθέσιμη στο δικτυακό τόπο <http://www.mmi.org/spdendrimers.html>
- [4]. Κλώνος Π., *Μοριακή Δυναμική και Αλλαγές Φάσης σε Πολυμερή Προσοροφημένα σε Νανοσωματίδια Οξειδίων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα 2009
- [5]. Διαθέσιμη στο δικτυακό τόπο <http://eurjmin.geoscienceworld.org>
- [6]. Νταπέι Τ., *Αλλαγές Φάσης και Μοριακή Δυναμική σε Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη Προσοροφημένη σε Νανοσωματίδια Τιτανίας*, Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2012
- [7]. Πίσσης Π., *Σημειώσεις Μεταπτυχιακού μαθήματος «Οργανικά Νανουλικά»*, ΔΠΜΣ «Μικροσωματίδια και Νανοδιατάξεις».
- [8]. Διαθέσιμο στο δικτυακό τόπο http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [9]. Griffiths J., *Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική Τομος Ι*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Σεπτέμβριος 1996
- [10]. Πίσσης Π.-Παπαδημητρίου Δ., *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
- [11]. Μαλάμου Α., *Μελέτη Ιδιοτήτων Πολυουρεθανών με Φυλλόμορμους Πυλούς*, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2010
- [12]. Μαρουλάς Π., *Ανάπτυξη και Μελέτη της Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων Υβριδικών και Νανοσύνθετων Υλικών με Βαση Κυανικούς Έστερες*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2009
- [13]. Λογκάκης Ε., *Σύνθεση Νανοπολυμερικών Υλικών και οι Ηλεκτρικές και Θερμομηχανικές τους Ιδιότητες*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2009
- [14]. Στεργιουδης Γ., *Ακτίνες Χ (XRD)*, ΑΠΘ, 2007-2008
- [15]. Διαθέσιμη στο δικτυακό τόπο <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2011/03/xrd.html>
- [16]. Βαρελάς Β., *Σύγκριση αλλουμινίου και χάλυβα ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες σε χρήση τους ως ηλιακά κάτοπτρα, και μελέτη γήρανσης δοκιμίων πολυαιθυλαινίου*, Μεταπτυχιακή εργασία, Ιούλιος 2011
- [17]. T.Tabi, I.E. Sajo, F.Szabo, A.S.Luyts, J.G.Kovacs, *Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing*, Express Polymer Letters, June 2010

[18]. Jindong R., Osamu U., Keiichiro A., *Dielectric and Viscoelastic Studies of Segmental and Normal Mode Relaxations in Undiluted Poly(d,l-lactic acid)*, *Macromolecules*, 2003

[19]. Διαθέσιμο στο διακτυακό τόπο <http://grafitylabs.com/>