



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ**  
**ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**

Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μελέτη θερμικών και διηλεκτρικών/ηλεκτρικών ιδιοτήτων  
νανοσύνθετων πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου-νανοσωλήνων  
άνθρακα

Σοβατζόγλου Σπυρίδων

Επιβλέπων καθηγητής: Πολύκαρπος Πίσσης Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα 2012



# ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έλαβε μέρος στην ομάδα της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής, στην σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ. Η τριμελής επιτροπή απαρτιζόταν από τους Π. Πίσσης, Καθηγητής, Απ. Κυρίτση, Επίκουρος Καθηγητής και Ε. Κοντού, Καθηγήτρια. Αντικείμενο της Διπλωματικής ήταν η μελέτη θερμικών και διηλεκτρικών/ηλεκτρικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων PVDF-νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων και για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Πίσση για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την παρούσα μελέτη στο Εργαστήριο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, καθώς επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κυρία Σωτηρία Κρυπωτού, της οποίας η καθοδήγηση σε θεωρητικό και πρακτικό επίπεδο ήταν καθοριστικής σημασίας κατά την εκπόνηση της μελέτης. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω τον κύριο Κυρίτση για τις πολύ σημαντικές υποδείξεις που μου έκανε και ακολούθως όλη την ομάδα της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την κυρία Omastona από το πανεπιστήμιο της Σλοβακίας, για τα υλικά που μου έδωσε την ευκαιρία να θέσω υπό μελέτη.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ.....	7
1. Σύνθετα-Νανοσύνθετα Υλικά.....	7
2. Πολυμερικά Νανοσύνθετα Υλικά.....	8
3. Πολυμερή.....	8
4. PVDF polyvinylidene-fluoride.....	10
5. Νανοεγκλείσματα.....	12
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	14
1. DSC - Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	14
i. Θερμοδυναμικές Μεταβάσεις .....	14
ii. Αρχή λειτουργίας .....	14
iii. Υπό εξέταση μεγέθη.....	15
iv. Πειραματική διάταξη.....	17
2. DRS - Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.....	18
i. Στοιχεία Θεωρίας.....	18
ii. Αρχή λειτουργίας.....	19
iii. Μοριακή Κινητικότητα - Αγωγιμότητα.....	19
iv. Πειραματική Διάταξη.....	23
4. ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	24
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	27
1. Υλικά.....	27
2. Θερμικός χαρακτηρισμός (DSC).....	28
3. Διηλεκτρικός/ηλεκτρικός χαρακτηρισμός (DRS).....	37
4. Κατώφλι Διαφυγής.....	55
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
7. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	60
8. ABSTRACT.....	62
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	64

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας έχουν προσελκύσει το ιδιαίτερο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, τόσο σε επίπεδο βασικής έρευνας όσο και σε σχέση με την τεχνολογική αξιοποίηση αυτών, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που δύναται να προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας, (π.χ. θερμικές, ηλεκτρικές, διηλεκτρικές). Νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά ονομάζονται εκείνα στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως έγκλεισμα κάποιο σωματίδιο το οποίο έχει τουλάχιστον μια διάσταση στην περιοχή των νανομέτρων. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί ότι η βελτίωση των ιδιοτήτων επιτυγχάνεται με πολύ μικρές περιεκτικότητες σε εγκλείσματα, σε αντίθεση με τα μακρό-σύνθετα, όπου ο συμβιβασμός μεταξύ προηγμένων ιδιοτήτων και εύκολης μορφοποίησης, ή ακόμα και της υποβάθμισης κάποιων άλλων ιδιοτήτων, ήταν αναπόφευκτος. Η αιτία που κατά γενική ομολογία κάνει τα νανοσύνθετα υλικά να ξεχωρίζουν, σε σχέση με τα παραδοσιακά σύνθετα, είναι η εξαιρετικά μεγάλη κοινή επιφάνεια μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος (διεπιφάνεια).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αντικείμενο είναι ο θερμικός και διηλεκτρικός/ηλεκτρισμός χαρακτηρισμός του πολυβινυλιδενο(δι)φθοριδίου [PVDF] με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων [MWCNT's] με τις τεχνικές Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης [DSC] και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου [DRS]. Σκοπός είναι η μελέτη των θερμοδυναμικών μεταβάσεων που παρουσιάζουν τα εν λόγω υλικά, η μελέτη της απόκρισης τους υπό την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου κυκλικής συχνότητας  $\omega$ , καθώς και η πειραματική μέτρηση του κατωφλίου διαφυγής [percolation threshold] της αγωγιμότητας,

Ειδικότερα, όσον αφορά τον θερμικό χαρακτηρισμό, μελετώνται οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις τήξη κρυσταλλιτών, κρυστάλλωση και υαλώδης μετάπτωση και εξάγονται συμπεράσματα για τον βαθμό κρυσταλλικότητας των υλικών, την συνεισφορά της υαλώδους μετάπτωσης στην θερμοχωρητικότητα των δοκιμών αλλά και για την επίδραση των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας.

Όσον αφορά τον διηλεκτρικό/ηλεκτρικό χαρακτηρισμό, αναλύεται η σχέση που παρουσιάζουν η διηλεκτρική συνάρτηση και η αγωγιμότητα με την περιεκτικότητα των δοκιμών σε νανοεγκλείσματα και ειδικά η τελευταία εξετάζεται παράλληλα με το κατώφλι διαφυγής.

Εποπτικά, η εργασία διαμορφώνεται ως εξής: καταρχήν παρουσιάζονται η δομή και οι ιδιότητες των επιμέρους συστατικών των υλικών, δηλαδή της πολυμερικής μήτρας και των εγκλεισμάτων. Έπειτα, αναλύονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν, ως προς την αρχή λειτουργίας τους και ως προς τα μεγέθη που εξετάζουν. Στην συνέχεια, γίνεται μια σημαντική αναφορά στην θεωρία του κατωφλίου διαφυγής με αναφορά σε θεωρητικά μοντέλα και τις κατάλληλες εξισώσεις, πριν παρουσιαστούν και αναλυθούν τα πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, παρουσιάζονται σε συνεπτυγμένη μορφή τα αποτελέσματα, αλλά και οι βιβλιογραφικές αναφορές.



## 2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

### 2.1 ΣΥΝΘΕΤΑ-ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Σύνθετα αποκαλούνται εκείνα τα υλικά τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους. Πιο γενικά ως σύνθετα αναγνωρίζονται υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις. Κατά κύριο λόγο το τελικό προϊόν παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από τις επιμέρους φάσεις του. Το ένα από τα συστατικά μέρη καλείται ως μήτρα και είναι η συνεχής φάση του σύνθετου και το άλλο είναι το συστατικό ενίσχυσης, η διακριτή φάση, το έγκλεισμα. Τα εγκλείσματα μπορεί να έχουν την μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή τρισδιάστατου πλέγματος. Όταν μια από τις διαστάσεις του εγκλείσματος ενός σύνθετου είναι της κλίμακας των νανομέτρων (nm), τότε το σύνθετο αποκαλείται νανοσύνθετο[1].

Τα νανοσύνθετα έχουν διαφορετικές ιδιότητες από ότι τα αντίστοιχα σύνθετα. Οι ιδιότητες των υλικών μπορεί να διαφέρουν στην νανοκλίμακα για δύο κυρίως λόγους: Πρώτον, τα νανοϋλικά έχουν σχετικά μεγαλύτερη ενεργό επιφάνεια σε σύγκριση με την ίδια μάζα υλικού μεγαλύτερου όμως σχήματος. Αυτό μπορεί να κάνει τα υλικά περισσότερο χημικά ενεργά, σε αντίθεση με τα απλά σύνθετα που μπορεί να είναι αδρανή, και επιδρά στην αντοχή ή στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Δεύτερον, τα κβαντικά φαινόμενα μπορεί να αρχίσουν να υπερέχουν στην συμπεριφορά της ύλης στη νανοκλίμακα επηρεάζοντας την οπτική, ηλεκτρική και μαγνητική συμπεριφορά των υλικών.

#### ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

Η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων στην εκάστοτε μήτρα δεν είναι πάντα επιτυχημένη κι αυτό οφείλεται κυρίως στην κακή διασπορά τους σε αυτήν, αλλά και σε άλλους παράγοντες όπως η μη καλή προσαρμογή τους στην μήτρα ή ο μη ιδανικός αξονικός λόγος των νανოსωλήνων[2]. Ως εκ τούτου έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων προκειμένου να επιτευχθεί καλή διασπορά, όπως οι εξής:

- **Μέσω διαλύματος:**  
Με χρήση διαλύτη, που είναι και διαλύτης του πολυμερούς, διασπείρονται τα εγκλείσματα. Αφού το έγκλεισμα μπει στις πολυμερικές αλυσίδες εξατμίζουμε το διαλύτη και έχουμε ως αποτέλεσμα το νανοσύνθετο.
- **Ανάμειξη τήγματος:**

Το έγκλεισμα αναμειγνύεται με το πολυμερές σε θερμοκρασία όπου το πολυμερές είναι μαλακό. Σε αυτή την περίπτωση αποφεύγεται η χρήση διαλύτη.

- **Πολυμερισμός επί τόπου (in situ):**

Το μονομερές αναμειγνύεται με το έγκλεισμα προστίθεται ο κατάλληλος καταλύτης οπότε αρχίζει η διαδικασία πολυμερισμού.

## 2.2 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά προκύπτουν από τον συνδυασμό μιας πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα των οποίων η μια τουλάχιστον διάστασή τους είναι της τάξης των νανομέτρων. Ως νανοεγκλείσματα σε πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιούνται τρισδιάστατα νανοσωματίδια, δισδιάστατα νανόφυλλα και μονοδιάστατα νανοσύρματα. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων γίνεται για την βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερικών μητρών. Τα νανοσωματίδια επηρεάζουν τις μηχανικές, διηλεκτρικές, οπτικές θερμοχημικές κ.α. ιδιότητες των πολυμερών και μπορούν μάλιστα να τα καταστήσουν ενεργά διηλεκτρικά. Πολλά νανοσύνθετα πολυμερή εμφανίζουν πιεζοηλεκτρικό, σιδηροηλεκτρικό, πυροηλεκτρικό χαρακτήρα κλπ.

Παράμετροι οι οποίες καθορίζουν την τελική μορφή και τις ιδιότητες του σύνθετου είναι μεταξύ άλλων η φύση και το μέγεθος των νανοσωματιδίων, η κατανομή μοριακών βαρών του πολυμερούς καθώς και οι συνθήκες παρασκευής.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να επιφέρει σημαντικές και επιθυμητές αλλαγές και σε ηλεκτρικά-διηλεκτρικά χαρακτηριστικά (αγωγιμότητα, διηλεκτρική σταθερά) και σε θερμοχημικά-θερμομηχανικά (μεταπτώσεις φάσεων, πυροηλεκτρισμός)[1].

Είδη νανοεγκλεισμάτων που χρησιμοποιούνται είναι:

1. Φυλλόμορφοι οργανικοί πηλοί μοντμοριλλονίτη (MMT)
2. Νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nano Fibers – CNF's)
3. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes - CNT's)
4. Μεταλλικά νανοσωματίδια

## 2.3 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ετυμολογικά πολυμερές ονομάζεται ένα αντικείμενο το οποίο συντίθεται από περισσότερα του ενός μέρη. Στην ορολογία της επιστήμης των πολυμερών, εννοείται η πολλαπλή περιοδική δομή ενός και του αυτού μέρους, το οποίο ονομάζεται μονομερές. Βέβαια υπάρχουν και τα συμπολυμερή, με παραπάνω από μια «δομικές μονάδες». Το μονομερές αναφέρεται και ως η δομική μονάδα, το οποίο επαναλαμβάνεται για να σχηματιστεί το πολυμερές μακροσκοπικά. Για αυτό

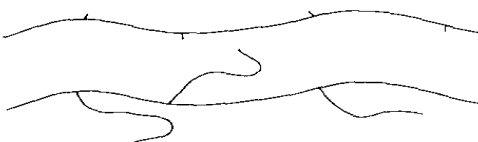


αναφέρονται και ως μακρομόρια. Οι διάφορες μοριακές αναπαραστάσεις των πολυμερικών αλυσίδων είναι οι εξής: Διαμόρφωση γραμμικής αλυσίδας, διαμόρφωση μακροαλύσεων με προσδεσμεμένες πλευρικές αλυσίδες κατά μήκος της κύριας και διαμορφώσεις με πιο πολύπλοκη γεωμετρία. Όσον αφορά τις δομές με πολύπλοκη γεωμετρία, οι κυριότερες είναι οι: Διακλάδωση σκάλας και διακλάδωση αστεριού. Όλα αυτά φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.

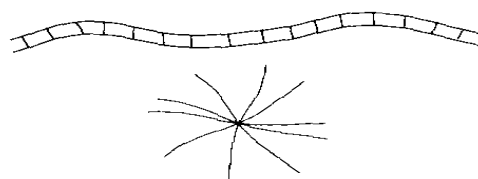
Διαμόρφωση γραμμικής αλυσίδας



Η διαμόρφωση των μακροαλύσεων μπορεί να περιέχει πλευρικές αλυσίδες κατά μήκος της κύριας αλυσίδας



Η μακρομοριακή αλυσίδα μπορεί να έχει πιο πολύπλοκη γεωμετρία, όπως διακλάδωση σκάλας ή διακλάδωση αστεριού



Διακλαδωμένα πολυμερή

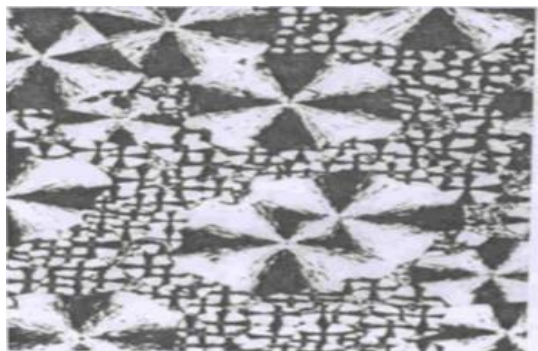


**Εικόνα 1:** Δομές και διακλαδώσεις πολυμερικών αλυσίδων

Εκτός των συνθετικών πολυμερών, υπάρχει και η κατηγορία των φυσικών πολυμερών όπως είναι προφανώς και οι πρωτεΐνες. Τα συνθετικά πολυμερή χωρίζονται σε τρεις υποκατηγορίες: στα ελαστομερή, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα. Ένα θερμοπλαστικό πολυμερές γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο όταν θερμανθεί πάνω από μια χαρακτηριστική θερμοκρασία, όταν ψυχθεί γίνεται και πάλι σκληρό και δύσκαμπτο, ενώ όταν ξαναθερμανθεί ξαναγίνεται μαλακό και ευκατέργαστο. Αντίθετα, ένα θερμοσκληρυνόμενο υλικό καθίσταται μόνιμως σκληρό όταν θερμαίνεται πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. Ψυχόμενο το θερμοσκληρυνόμενο υλικό ή εκ νέου θερμαινόμενο δεν μαλακώνει. Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά μορφοποιούνται κατά την πρώτη τους θέρμανση. Αντίθετα, τα θερμοπλαστικά υλικά μπορούν να μορφοποιηθούν κάθε φορά που θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία.

Τα πολυμερή στην στερεά τους κατάσταση μπορεί να είναι πλήρως άμορφα ή ημικρυσταλλικά. Με την γήρανση ο χώρος των άμορφων περιοχών μπορεί να περιοριστεί σημαντικά. Ημικρυσταλλικά ονομάζονται αυτά τα πολυμερή στα οποία συνυπάρχουν άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές. Η διαδικασία κρυστάλλωσης από το τήγμα τους καλείται σφαιρουλιτική ανάπτυξη. Οι σφαιρουλίτες είναι σφαίρες σε μικροσκοπική κλίμακα αποτελούμενες από φυλλίδια (lamellae) τα οποία κοντά στον πυρήνα είναι σχεδόν παράλληλα μεταξύ τους. Από τα λεγόμενα κέντρα

εμπυρήνωσης οι σφαιρουλίτες αναπτύσσονται ακτινικά κατά την κρυστάλλωση του πολυμερούς μέχρις ότου τα μέτωπα των γειτονικών σφαιρουλιτών συναντηθούν.



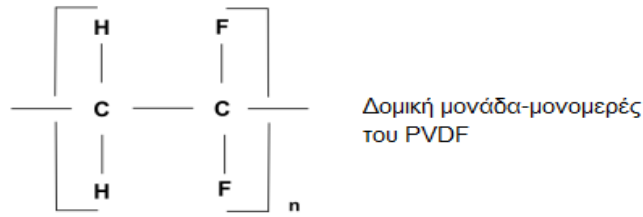
- Κέντρα εμπυρήνωσης και σφαιρουλιτικής ανάπτυξης

Εικόνα 2: Κέντρα εμπυρήνωσης και σφαιρουλίτες

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή παρατηρούνται η τήξη και η κρυστάλλωση των κρυσταλλιτών, καθώς και η υαλώδης μετάβαση. Ειδικά η τελευταία είναι αρκετά σημαντική για την θερμομηχανική συμπεριφορά τους. Η θερμοκρασία στην οποία συντελείται το φαινόμενο καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και συμβολίζεται ως  $T_g$ . Κάτω από την  $T_g$  τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της  $T_g$  το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά. Επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον ελαστικό χαρακτήρα του υλικού μέχρι την ρευστοποίηση του. Για αυτό, αλλά και για άλλες συμπεριφορές στους, τα πολυμερή είναι *ιξωδοελαστικά υλικά*.

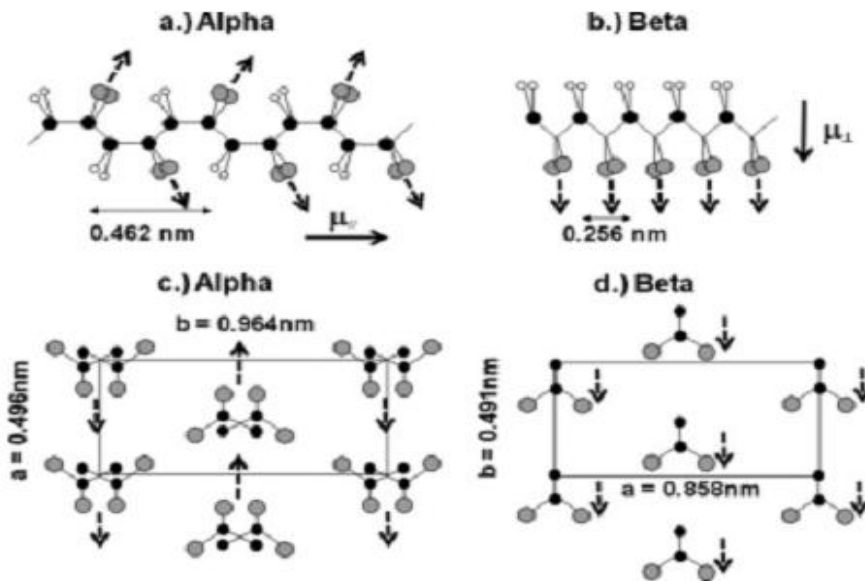
## 2.4 PVDF Polyvinylidene-fluoride

Το πολυβινυλιδενοδιφθορίδιο (PVDF) είναι ένα σιδηροηλεκτρικό, ημικρυσταλλικό θερμοπλαστικό πολυμερές, μεγάλης χημικής σταθερότητας, με ασυνήθιστες ηλεκτρικές, διηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες ικανοποιούν ένα πολύ μεγάλο εύρος επιστημονικών και τεχνολογικών εφαρμογών. Το PVDF παράγεται από τον πολυμερισμό του 1,1-διφλωρο-αιθένιου. Εμφανίζει σημαντικές πυροηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες. Το PVDF είναι χαρακτηριστικό για την σκληρότητά του, την σταθερότητα και τα ξεχωριστά μηχανικά του πλεονεκτήματα και είναι αρκετά ανθεκτικό σε ακραίες θερμικές και χημικές συνθήκες. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το μονομερές του.



**Εικόνα 3:** Δομική μονάδα – Μονομερές του πολυβινυλιδενο(δι)φθοριδίου, PVDF.

Το PVDF μπορεί να κρυσταλλωθεί σε πέντε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (α, β, γ, δ και ε), οι οποίες μπορούν να είναι μόνες ή σε σύνθεση (παρουσιάζει πολυμορφισμό). Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι οι φάσεις α, β και γ. Η α φάση του PVDF είναι μη πολική, ενώ η β και η γ φάση του είναι πολική. Χαρακτηριστική είναι η παρακάτω εικόνα. Στα δύο πρώτα σχήματα δείχνει τον προσανατολισμό και την διαμόρφωση των μακρομορίων στην α και την β φάση του PVDF, και στα δύο επόμενα φαίνονται οι μοναδιαίες κυψελίδες στην α και στην β φάση. Τα βέλη δείχνουν την κατεύθυνση των διπόλων. Το Υδρογόνο απεικονίζεται με άσπρους κύκλους, το Φθόριο με γκρι και ο Άνθρακας με μαύρους κύκλους.



**Εικόνα 4:** (a,b) προσανατολισμός και διαμόρφωση των μακρομορίων στην α και την β φάση του PVDF – (c,d) Μοναδιαίες κυψελίδες στην α και στην β φάση του PDVF.

Η β-πολική φάση του PVDF παρουσιάζει την υψηλότερη πόλωση λόγω του δικτύου διπόλων, η οποία πιστεύεται ότι είναι στενά συνδεδεμένη με τις πυροηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές εφαρμογές του PVDF, αλλά και με την ιοντική αγωγιμότητα στο PVDF[3]. Η β-φάση μπορεί να προκύψει από εφελκυσμό του δοκιμίου, ο οποίος εφελκυσμός εκτός από την αλλαγή που επιφέρει στην κρυσταλλική του δομή, προκαλεί και αλλαγή στην διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην μήτρα και επομένως και αλλαγή στο αγωγήμο δίκτυο που αυτά σχηματίζουν μέσα στην πολυμερική μήτρα[4].

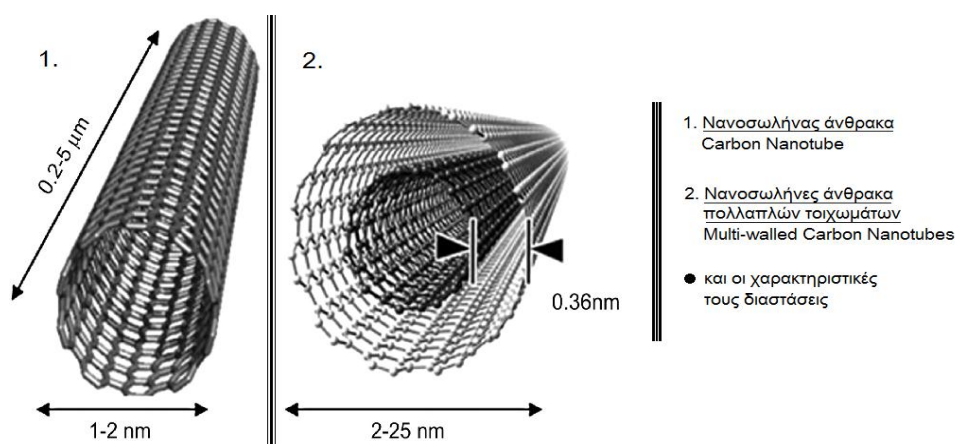
Η εισαγωγή συγκεκριμένων πρόσθετων στην πολυμερική μήτρα αυξάνει την αγωγιμότητα της κατά μερικές τάξεις μεγέθους, όταν το κλάσμα του όγκου προσεγγίζει το κατώφλι αγωγιμότητας (βλ. κεφάλαιο 3). Επιπλέον, η εισαγωγή των νανοεγκλεισμάτων επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλικότητα της πολυμερικής μήτρας, π.χ. την κρυστάλλωση, την θερμοκρασία τήξης, το μέγεθος των κρυσταλλιτών και τον μετασχηματισμό των διάφορων κρυσταλλικών φάσεων.

Για τα δοκίμια PVDF με νανοεγκλείσματα η ποικιλία των ηλεκτρικών ιδιοτήτων δεν προκαλείται μονάχα και άμεσα από την εισαγωγή των νανοεγκλεισμάτων, αλλά επηρεάζεται και από την πολύπλοκη διαδικασία κρυστάλλωσης της μήτρας PVDF, η οποία εμμέσως διαμορφώνεται και από τα πρόσθετα [5],[6].

## 2.5 CNT's Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανοςωλήνες άνθρακα είναι σωλήνες διαμέτρου της τάξης των νανομέτρων(nm). Χρησιμοποιούνται ως εγκλείσματα σε πολυμερικές μήτρες, καθώς παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες (οι νανοςωλήνες μπορούν να είναι αγωγιμοί ή ημιαγωγιμοί).

Η δομή του νανοςωλήνα σχηματίζεται αν τυλιχθεί ένα φύλλο γραφενίου έτσι ώστε να σχηματίσει έναν κυλινδρικό σωλήνα στα άκρα του οποίου είναι προσαρτημένα μόρια φουλερινών (Εικόνα 6). Οι νανοςωλήνες άνθρακα εκτός από την απλή μορφή τους, όπου έχουν διαμέτρους 1-3nm, απαντούν και σε μορφή πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT's), έχοντας εδώ πολλούς νανοςωλήνες μαζί όπου ο ένας περικλείει τον άλλον που οδηγούν σε διαμέτρους από 3 έως 50 nm. Τυπικό μήκος για τους νανοςωλήνες άνθρακα είναι τα 3-50  $\mu\text{m}$ , διαστάσεις οι οποίες μαζί με τις τιμές για την διάμετρο συντάσσουν πολύ υψηλές τιμές για τον αξονικό λόγο ( $>10^3$ ) γεγονός που τους καθιστά ιδανικό έγκλεισμα για νανοσύνθετα υλικά.



**Εικόνα 5:** Γεωμετρική άποψη των νανοςωλήνων (1) και των νανοςωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων(2).

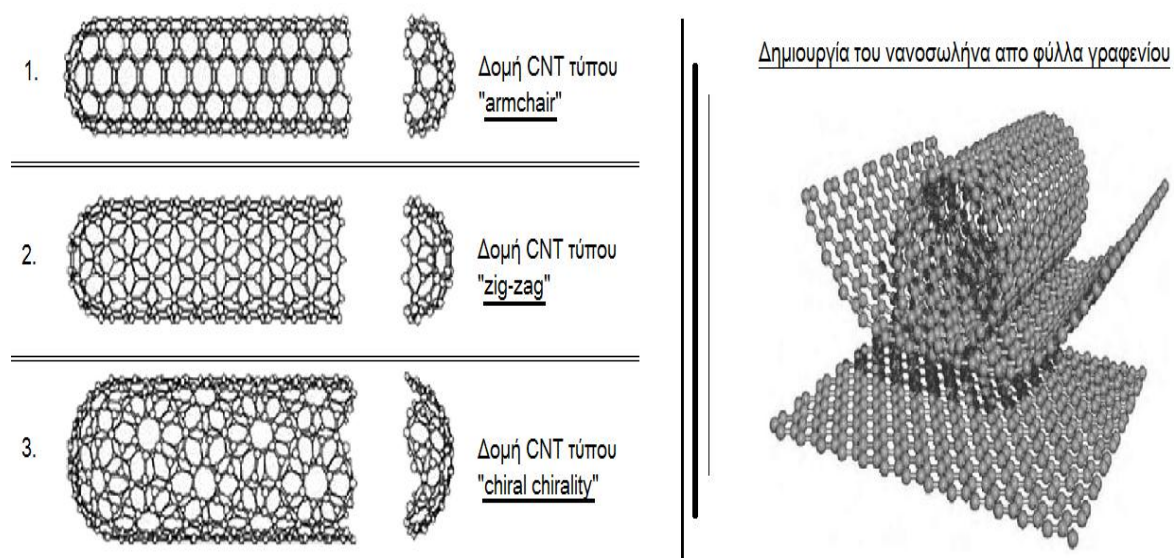
Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα. Ξεχωρίζουν οι εξής: *εξάχνωση υπό υψηλή θερμοκρασία*-όπου χρησιμοποιείται είτε εκκένωση τόξου είτε θερμική αποδόμηση με laser- και *χημική εναπόθεση ατμών*(CVD-chemical vapor deposition). Στις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών, οι MWCNT's παράγονται από την εξάχνωση καθαρού άνθρακα. Η σύνθεση SWCNT απαιτεί την παρουσία ενός μεταλλικού καταλύτη. Η προσέγγιση της χημικής εναπόθεσης ατμών προϋποθέτει την ύπαρξη καταλυτών και για τους δύο τύπους νανοσωλήνων.

Τόσο η ποιότητα όσο και η απόδοση (κλάσμα μάζας νανοσωλήνων προς την συνολική μάζα των προϊόντων) εξαρτώνται από την τεχνική παρασκευής, καθώς και από τις επιβαλλόμενες συνθήκες (θερμοκρασία, πίεση, καταλύτης, υπόστρωμα, κλπ.).

Τα πλεονεκτήματα των νανοσωλήνων άνθρακα, και γενικά των εγκλεισμάτων βασισμένων στο γραφένιο, είναι τα εξής:

- Πολύ μεγάλη ενδογενής αγωγιμότητα
- Υψηλά επίπεδα χημικής καθαρότητας
- Υψηλή συμβατότητα με τις πολυμερικές μήτρες, που δεν χειροτερεύει την ευκαμψία των πολυμερικών μήτρων
- Υψηλός αξονικός λόγος, ο οποίος χαμηλώνει σημαντικά το κατώφλι διαφυγής της αγωγιμότητας.

Στο σχήμα 6, φαίνονται οι διάφορες δομές που μπορεί να εμφανίσουν τα CNT, όπως επίσης και η διαδικασία δημιουργίας των νανοσωλήνων άνθρακα με τύλιγμα αυτού από φύλλα γραφενίου[7].



**Εικόνα 6:** Δομές CNT – Δημιουργία CNT.

## 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 3.1 DSC – Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ανήκει στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη των μεταβάσεων φάσης σε διάφορους τύπους υλικών, κεραμικά, πολυμερή, σύνθετα πολυμερή, ενεργά διηλεκτρικά, κλπ.

#### i) Θερμοδυναμικές Μεταβάσεις

Οι μεταπτώσεις φάσης εξηγούν θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών και οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται με την διαφορική θερμιδομετρία είναι οι εξής :

- ❖ Τήξη κρυστάλλων
- ❖ Κρυσταλλικές μεταπτώσεις 1<sup>ης</sup> τάξης
- ❖ Υαλώδεις μεταπτώσεις

Η τήξη και η κρυστάλλωση αποτελούν θερμοδυναμικές αλλαγές φάσης 1<sup>ης</sup> τάξης.

Φάση ονομάζεται ένα τμήμα της ύλης, ομοιογενές σε όλη την έκτασή του τόσο από άποψη χημικής σύστασης όσο και φυσικής κατάστασης.

Όσον αφορά την υαλώδη μετάβαση, σε στενή περιοχή θερμοκρασιών γύρω από μια χαρακτηριστική τιμή  $T_g$ , μερικές ιδιότητες των υλικών όπως **ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής** υφίστανται απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως **όγκος, ενθαλπία, εντροπία αλλάζουν βαθμιαία**. Η υαλώδης μετάβαση είναι κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης 2<sup>ας</sup> τάξης. Το σύστημα στην υαλώδη φάση δεν βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ως εκ τούτου, η ενθαλπία μειώνεται με τον χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της  $T_g$ . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας, ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στην δομή και στις ιδιότητες χαρακτηρίζονται από τους όρους δομική χαλάρωση και φυσική γήρανση.

#### ii) Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στην μέτρηση της διαφοράς στην ροή θερμότητας προς ένα δείγμα αναφοράς και προς το υπό χαρακτηρισμό δείγμα, συναρτήσει της θερμοκρασίας όταν το όλο σύστημα υπόκειται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης.

Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων το οποίο υπόκειται στο θερμοκρασιακό εύρος που του επιβάλλουμε. Οι δύο κυψελίδες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοιόμορφα με σταθερό ελεγχόμενο



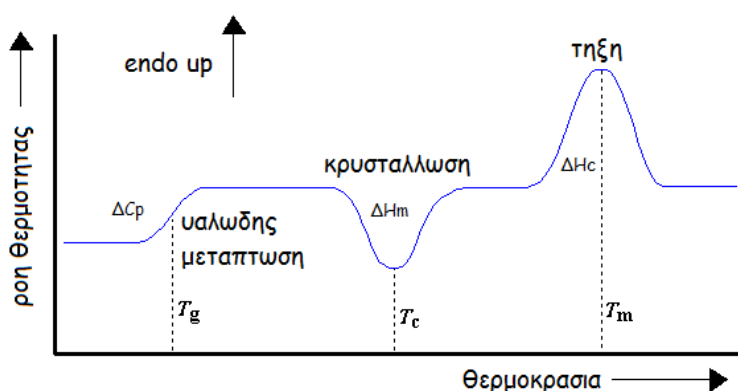
ρυθμό. Ο ρυθμός ψύξης ή θέρμανσης ελέγχεται μέσω υπολογιστή και λαμβάνονται θερμογράμματα ψύξης και θέρμανσης.

Στην πρώτη κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς-καψίδιο αναφοράς, ενώ στην άλλη το υλικό-δείγμα. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας η διαφορά της θερμοκρασίας των δύο καψιδίων παραμένει μηδέν ενώ η θερμοκρασία τους αυξομειώνεται ακολουθώντας τον εκάστοτε ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης. Μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) σε δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσης, περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό ώστε η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτήν του δείγματος αναφοράς. Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και την κυψελίδα αναφοράς μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά την μετατροπή των διάφορων φάσεων. Στην συνέχεια καταγράφεται η ροή θερμότητας συναρτήσει του χρόνου (ή της θερμοκρασίας), για εξώθερμα ή ενδόθερμα φυσικοχημικά φαινόμενα.

### iii) Υπό Εξέταση Μεγέθη

Ένα πρότυπο γράφημα που παρουσιάζει τις μεταβάσεις που παρατηρούνται σε ένα διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας που καταγράφεται με την τεχνική DSC είναι το ακόλουθο:



Εικόνα 7: Θερμογράμμα καταγεγραμμένο με την τεχνική DSC.

Στην εικόνα 7 παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές διαφορετικές περιοχές όπου φαίνονται αυξομειώσεις στην ροή θερμότητας, κορυφές και βήματα. Αυτά αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις φάσεων του εξεταζόμενου υλικού, που μπορεί να είναι οι προαναφερθείσες. Η υαλώδης μετάβαση παρατηρείται ως αύξηση της ροής

θερμότητας υπό τη μορφή βήματος. Από την ανάλυσή του προκύπτουν οι τιμές για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) και τη συνεισφορά της στη θερμοχωρητικότητα  $\Delta C_p$ . Η τήξη και η κρυστάλλωση παρατηρούνται ως ενδόθερμη και ως εξώθερμη κορυφή, αντίστοιχα. Από τις κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης μπορούν να υπολογισθούν οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης  $T_m$  και  $T_c$  αντίστοιχα, καθώς και η ενθαλπία για κάθε μία  $\Delta H_m$  και  $\Delta H_c$ , αντίστοιχα.

Το  $\Delta C_p$  αντιστοιχεί στην μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας που επέρχεται κατά την υαλώδη μετάβαση. Προκύπτει από το παρατηρούμενο βήμα στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης.

Με ολοκλήρωση της διαφοράς παρεχόμενης ισχύος, στο γράφημα ροής θερμότητας-χρόνου, λαμβάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_m$  και η ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$ , ανάλογα σε ποια περιοχή επιλέγουμε την ολοκλήρωση.

Ένα πολύ σημαντικό μέγεθος που υπολογίζεται με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας μέσω της σχέσης :

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

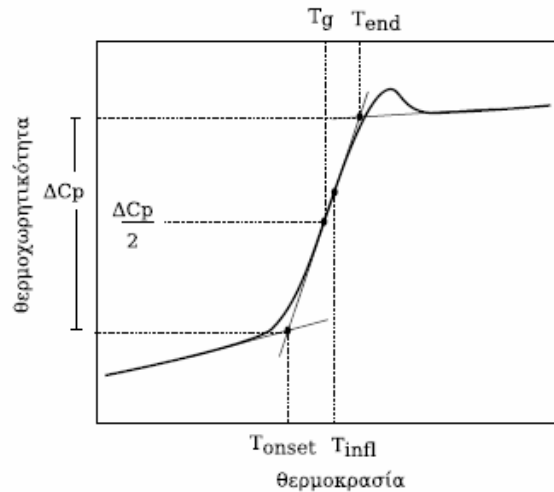
όπου  $\Delta H_{100\%}$  η ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού.

Όταν μιλάμε για τήξη κρυστάλλων ή κρυστάλλωση, εννοούμε μια περιοχή τήξης, αντίστοιχα κρυστάλλωσης παρά μια συγκεκριμένη τιμή θερμοκρασίας κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι συγκεκριμένες θερμοδυναμικές μεταπτώσεις. Οι θερμοκρασίες  $T_m$  και  $T_c$  αντιπροσωπεύουν την εκάστοτε περιοχή ως «μέση» τιμή.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  είναι η αντιπροσωπευτική θερμοκρασία της περιοχής υαλώδους μετάβασης.

Στην εικόνα 8 παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της διαφοράς της ειδικής θερμοχωρητικότητας μέσω της μεθόδου μέσου ύψους από ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για ένα πολυμερές. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος, μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας. Η μεταβολή (βήμα υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη  $\Delta C_p$ . Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta C_p$ , ενώ η  $\Delta C_p$  υπολογίζεται ως το βήμα στο θερμόγραμμα κατά την διαδικασία αυτήν[8].



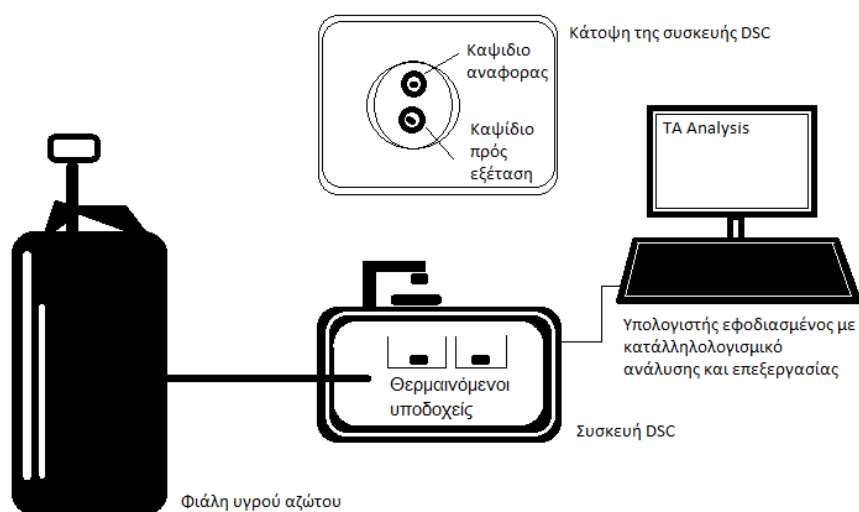


**Εικόνα 8:** Διαδικασία υπολογισμού  $T_g$  και  $\Delta c_p$  – Μέθοδος μέσου ύψους.

iv) Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- ❖ Συσκευή DSC (Θερμιδόμετρο Q200, TA Instruments)
- ❖ Καψίδιο αναφοράς
- ❖ Καψίδιο προς εξέταση
- ❖ Φιάλη υγρού αζώτου
- ❖ Υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (TA Analysis)



**Εικόνα 9:** Πειραματική διάταξη Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

### 3.2 DRS – Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου

Η τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (DRS) είναι μια ισχυρή τεχνική που επιτρέπει την μελέτη τόσο των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, όσο και των τοπικών και συνεργασιακών μηχανισμών μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών υλικών, στην υγρή και στην στερεά φάση.

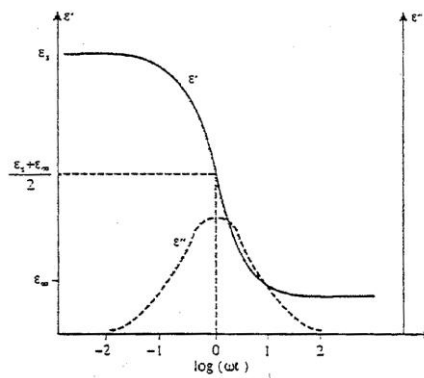
#### i) Στοιχεία Θεωρίας

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες εκφράζονται εν γένει με την μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση:

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

όπου το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης εκφράζει το μέτρο της αποθήκευσης, ενώ το φανταστικό μέρος εκφράζει το μέτρο απωλειών, που αποδίδεται κυρίως σε μετατροπή σε θερμότητα. Το  $\varepsilon^*$  εκφράζει την σύνδεση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου με την πόλωση και περιγράφει την διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Στην διηλεκτρική φασματοσκοπία, το  $\varepsilon^*$  εκφράζει μια μορφή ενδοτικότητας. Η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να γραφεί ως άθροισμα της συνεισφοράς της πόλωσης προσανατολισμού  $P_0$  (διπολική), της ατομικής  $P_{ατ}$  και της ηλεκτρονικής  $P_{ηλ}$ . Η ατομική και η ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν χωρίς καθυστέρηση το πεδίο. Μόνο η διπολική καθυστερεί. Οι  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Kramers - Kronig.

Ποιοτικά, το  $\varepsilon'$  αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν, ανάλογα με το ποιοι μηχανισμοί συμμετέχουν στην πόλωση. Από την άλλη, περιμένουμε το  $\varepsilon''$  να μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, οπότε κι έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας λόγω του συγκεκριμένου μηχανισμού και μετατροπή της σε θερμότητα.



Εικόνα 10: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης –  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ .

Κάποιες πρώτες σχέσεις που συνδέουν μακροσκοπικά μεγέθη ( $\epsilon_s$ ) με μοριακά μεγέθη (P),

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

ii.  $D = \epsilon_0 E + P$

iii.  $P = \chi_s E$

P: πόλωση // D: Ηλεκτρική μετατόπιση //  $\chi_s$ : ηλεκτρική επιδεκτικότητα //  $\epsilon_0$ : διηλεκτρική σταθερά του κενού //  $\epsilon_s$ : σχετική διηλεκτρική σταθερά.

### ii) Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής DRS είναι η εξής: στην τεχνική DRS, το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο κυκλικά μεταλλικά ηλεκτρόδια ώστε να σχηματιστεί ένας πυκνωτής. Έπειτα ο πυκνωτής τοποθετείται σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος, στην οποία κυψελίδα εφαρμόζονται ως είσοδοι η ροή ατμών υγρού αζώτου για την ρύθμιση του επιθυμητού εύρους θερμοκρασιών και η εφαρμογή στο δοκίμιο ημιτονοειδούς τάσης.

Όταν ένα υλικό βρεθεί εντός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση του υλικού πρέπει να το ακολουθεί λόγω των δυνάμεων που τείνουν να μετακινήσουν τα δίπολα. Δεν μπορεί να ακολουθεί όμως ακαριαία, αλλά για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία.

### iii) Μοριακή Κινητικότητα - Αγωγιμότητα

Ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης και εξαρτάται από τον μηχανισμό της κίνησης, την μοριακή δομή και τη θερμοκρασία. Γενικά, μειώνεται με την θερμοκρασία. Η αύξηση της T επακολουθείται από αύξηση της  $E_k$  στα μόρια, με αποτέλεσμα αυτά να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι, ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται.

Η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, με άμεση συνέπεια την απώλεια ενέργεια. Η παρακολούθηση του εξωτερικού εναλλασσόμενου πεδίου από το υλικό εξαρτάται από την μοριακή δομή του, από τον μηχανισμό της κίνησης των φορτισμένων σωματιδίων του και από την θερμοκρασία.

Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορεί να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί:

1. Η ηλεκτρονική πόλωση
2. Η ατομική ιοντική πόλωση
3. Η πόλωση προσανατολισμού
4. Η πόλωση φορτίων χώρου

Η προκύπτουσα πόλωση-από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου και επομένως τον αναπροσανατολισμό των μόνιμων δίπολων- η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε από την διηλεκτρική σταθερά είτε από την αγωγιμότητα, χαρακτηρίζει τη διακύμανση και την χρονική εξάρτηση της πυκνότητας φορτίου.

Η τεχνική DRS μας παρέχει την δυνατότητα να μελετήσουμε την απόκριση του εκάστοτε δοκιμίου σε μια διέγερση σε μεγάλη περιοχή συχνοτήτων. Οι συχνότητες του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου κυμαίνονται από  $10^{-1}$  μέχρι  $10^6$  Hz, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος περιλαμβάνει τιμές της θερμοκρασίας από 123 έως 723 βαθμούς της κλίμακας Kelvin. Για συχνότητες μεγαλύτερες των 1-10MHz, τα καλώδια που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρικές συνδέσεις συνεισφέρουν σημαντικά στην σύνθετη αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος, για αυτό η γεωμετρία του παρακάτω σχήματος χρησιμοποιείται μόνο για συχνότητες μικρότερες των 10MHz.



**Εικόνα 11:** Δημιουργία πυκνωτή από το δοκίμιο και δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια – τεχνική DRS.

Μελετάται έτσι η «απόκριση» στην εφαρμογή του πεδίου, η οποία μέσω κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης και επεξεργασίας των πρωτογενών δεδομένων (WinDeta) παρουσιάζει γραφικά στην οθόνη του υπολογιστή την εξάρτηση της επιθυμητής παραμέτρου-διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα κλπ.- με την συχνότητα ή με την θερμοκρασία. Η μετρούμενη σύνθετη εμπέδηση  $Z^*$  αξιολογείται και μετατρέπεται στην σύνθετη διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon^*$  ή στην σύνθετη αγωγιμότητα  $\sigma^*$ . Εφαρμόζοντας στο σύστημα ημιτονοειδής τάση  $V^*$ , η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση και η σύνθετη αγωγιμότητα  $Y^*$  ορίζονται από την σχέση:

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

Με την εφαρμογή της  $V^*$  εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης φορτίο

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

όπου  $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$ , η σύνθετη χωρητικότητα. Το ρεύμα που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα είναι:  $I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega * C^*(\omega) * V^*(\omega, t)$ . Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το

ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\phi < \pi/2$ , αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία  $\delta$ , έτσι ώστε:  $\phi + \delta = \pi/2$ .

Η γωνία  $\delta$  ονομάζεται και γωνία απωλειών και η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$  δίνεται από την σχέση:

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im}C^*}{\text{Re}C^*}$$

Για ομογενές διηλεκτρικό, ισχύει:  $C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) * C_0$  ή αλλιώς:  $\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0}$ .

Έτσι, η μέτρηση της αντίστασης  $Z^*$  (ή της  $Y^*$ ) επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και εν συνεχεία της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά συνδέει το ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας που εφαρμόζεται στο δοκίμιο με την απόκριση του υλικού, την πόλωση, τον προσανατολισμό δηλαδή των πολικών μορίων του διηλεκτρικού. Το φαινόμενο της πόλωσης των διηλεκτρικών περιγράφεται ποσοτικά σε μακροσκοπικό επίπεδο από ένα διάνυσμα που ονομάζεται πόλωση και συμβολίζεται με  $\vec{P}$  και για γραμμικά διηλεκτρικά είναι ίση με:

$$\vec{P} = \chi_e * \varepsilon_0 * \vec{E}$$

Μια άλλη σημαντική παράμετρος στην θεωρία των διηλεκτρικών είναι η σύνθετη αγωγιμότητα  $\sigma^*$  της οποίας το πραγματικό μέρος είναι ίσο με :

$$\sigma^{1r} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon^{1i}$$

όπου  $\varepsilon_0$  : η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ενώ:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$$

με το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας.

Στην διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon^*$ , εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο υλικό λόγω της μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο  $\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 * \omega}$ . Οπότε:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\mu}''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 * \omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\varepsilon_0 * \omega}$$

όπου  $\varepsilon_{\mu}''$  η συνεισφορά από μηχανισμούς πόλωσης.

Σε κάθε υλικό, κατατάσσουμε τα φορτία σε 3 κατηγορίες:

- Τα ελεύθερα φορτία (συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς dc)

- Τα ημιελεύθερα φορτία
- Τα δέσμια φορτία (συνεισφέρουν στην πόλωση προσανατολισμού)

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά την διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται έτσι μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου  $\sigma(\omega)$ , που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων[8].

Με την τεχνική DRS παρακολουθείται η διαδικασία μοριακής κινητικότητας αλλά και οι μηχανισμοί αποκατάστασης και αγωγιμότητας σε ένα υλικό. Η μοριακή κινητικότητα, ειδικά ο μηχανισμός  $\alpha$ , που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση του υλικού, τροποποιείται σημαντικά όταν αλλάζει ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς. Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και με την ταχύτητα σάρωσης που χαρακτηρίζουν την διηλεκτρική φασματοσκοπία, έχει αναδείξει την διηλεκτρική φασματοσκοπία σε σημαντική μέθοδο για την μελέτη των μηχανισμών κρυστάλλωσης στα πολυμερή. Από τέτοιες μετρήσεις, προκύπτει μετά από βαθμονόμηση και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς  $\chi_c$ . Άλλωστε, η εν λόγω τεχνική είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Είναι δυνατόν να παρακολουθήσει συνεργασιακές διαδικασίες και ως αποτέλεσμα παρέχει μια σύνδεση μεταξύ της μοριακής κινητικότητας και των μακροσκοπικών διαδικασιών που χαρακτηρίζουν τις κύριες ιδιότητες του δοκιμίου, ειδικά την ιξωδοελαστική και ρεολογική συμπεριφορά. Τα πολυμερή άλλωστε είναι ιξωδοελαστικά υλικά εν γένει. Ως εκ τούτου μελετάται η σχέση μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού. Σχέση δομής-ιδιοτήτων εν γένει.

Καθότι ευαίσθητη τεχνική, είναι εξίσου σημαντική για μετρήσεις πολυμερών και σύνθετων πολυμερών με εγκλείσματα, όπως εν προκειμένω τα νανοεγκλείσματα MWCNT's στην πολυμερική μήτρα του PVDF, τόσο για την μελέτη της διηλεκτρικής όσο και της αγωγικής συμπεριφοράς τους. Ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να σταθεροποιήσει την τιμή της διηλεκτρικής του συνάρτησης ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης. Η πιο γενική εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης είναι η εξίσωση Havriliak - Negami:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta}$$

όπου τα  $\alpha$  και  $\beta$  περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής και  $\varepsilon_{\infty}$  είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, αυτή δηλαδή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας μεγίστου (αντίστροφο χρόνου αποκατάστασης) περιγράφεται είτε από την εξίσωση Arrhenius στην περίπτωση θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών:

$$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{E_{act}}{kT}}$$

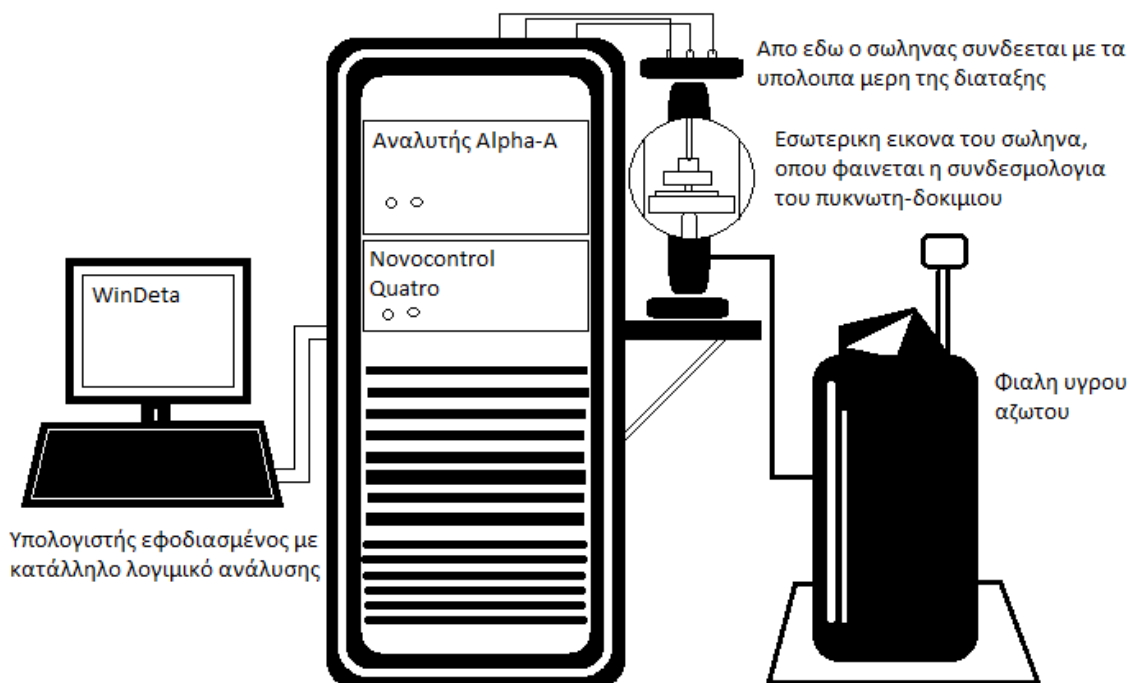
Είτε από την εξίσωση VTFH στην περίπτωση συνεργασιακών μηχανισμών:

$$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{B}{T-T_0}}$$

iv) Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Έναν κυλινδρικό σωλήνα, μέσα στον οποίον τοποθετείται ο πυκνωτής που προέκυψε όπως περιγράφηκε νωρίτερα
2. Ένα Dewar υγρού αζώτου, η οποία μαζί με το σύστημα
3. Novocontrol Quatro διαχειρίζονται την ψύξη και εν γένει την θερμοκρασία που εφαρμόζεται εντός του κυλινδρικού σωλήνα
4. Ένας αναλυτής Alpha-A συνδεδεμένος με τον πυκνωτή



Εικόνα 12: Πειραματική διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).

## 4. ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (PERCOLATION THRESHOLD)

Όταν τα νανοεγκλείσματα δημιουργούν ένα αγώγιμο δίκτυο μέσα στο σύνθετο, επέρχονται δραματικές αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες των σύνθετων, ειδικά όταν η διαφορά μεταξύ των ιδιοτήτων των φάσεων των συστατικών είναι μεγάλη. Γενικά οι ιδιότητες των σύνθετων εμφανίζουν μια σχέση αναλογίας της μορφής:

$$\text{Properties} \sim |f - f_c|^{\pm e} \quad (4.1)$$

όπου το  $e$  είναι διαφορετική παράμετρος για την εξέταση των διαφόρων ιδιοτήτων. Η συνεισφορά των εγκλεισμάτων στην μήτρα παίζει βασικό ρόλο για την κατανόηση του percolation threshold  $f_c$ , το οποίο επηρεάζεται κυρίως από γεωμετρικές παραμέτρους όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η αναλογία μήκους, το σχήμα και ο προσανατολισμός. Για παράδειγμα, για μεταλλικά νανοεγκλείσματα, καθώς το σχήμα αλλάζει από σφαιρικό σε ελλειψοειδές η τιμή του  $f_c$  μειώνεται κατά ένα μεγάλο ποσοστό διότι τα ελλειψοειδή εγκλείσματα συνδέονται μεταξύ τους πιο εύκολα[9].

Για να ισχύουν οι προαναφερθείσες ιδιότητες, βέβαια, πρέπει να έχει προηγηθεί όσο το δυνατόν καλύτερη παρασκευή των σύνθετων δοκιμίων, εννοώντας καλή διασπορά και προσανατολισμός των εγκλεισμάτων στην μήτρα. Η ομοιογενής διασπορά των CNT's στην πολυμερική μήτρα είναι κριτικής σημασίας για την προετοιμασία του νανοσύνθετου.

Τα αγώγιμα σωματίδια, βέβαια, συνδέονται όχι μόνο γεωμετρικά αλλά και ηλεκτρικά μέσω tunneling. Αυτό που συνεισφέρει είναι το tunneling μεταξύ γειτονικών σωματιδίων, καθώς η συνεισφορά του tunneling μεταξύ όλων των άλλων μη-κοντινών γειτόνων είναι αμελητέα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων κοντά στο κατώφλι διαφυγής (percolation threshold) κυριαρχείται από το tunneling των  $e^-$  μεταξύ γειτονικών CNT's.

Επιπλέον της επίδρασης αυτών των γεωμετρικών παραγόντων των εγκλεισμάτων, η  $f_c$  μπορεί να επηρεαστεί από ένα πλήθος χαρακτηριστικών της μήτρας όπως το ιξώδες και ο βαθμός πόλωσης.

Κοντά στο  $f_c$  οι ιδιότητες των σύνθετων αλλάζουν σημαντικά. Ως εκ τούτου, οι επιθυμητές ιδιότητες των σύνθετων μπορούν να επιτευχθούν κυρίως ελέγχοντας την  $f_c$ .



Όσον αφορά την συμπεριφορά του σύνθετου ως προς την αγωγιμότητα, όταν εγκλείσματα με υψηλή αγωγιμότητα  $\sigma_2$  ενσωματώνονται σε μια μήτρα με χαμηλή αγωγιμότητα  $\sigma_1$ , παρατηρείται μια απότομη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σύνθετου όταν το κλάσμα του όγκου  $f$  των εγκλεισμάτων πλησιάζει το  $f_c$ . Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του σύνθετου κοντά στο  $f_c$  περιγράφεται ως εξής:

$$\sigma_c \sim \sigma_1^*(f_c - f)^t \quad (4.2)$$

Όταν η  $f$  υπερβαίνει την  $f_c$ , τα αγώγιμα νανοεγκλείσματα δημιουργούν έναν συνεχή αγώγιμο δρόμο διαμέσου της μήτρας. Έτσι η  $\sigma_c$  προσδιορίζεται κυρίως από την  $\sigma_1$  των αγώγιμων εγκλεισμάτων και ακολουθεί τον νόμο:

Για  $f < f_c$ , η απομόνωση των εγκλεισμάτων από την μήτρα εμποδίζει την δημιουργία ενός δικτύου διαφυγής. Η  $\sigma_c$  διέπεται από τις στενές αποστάσεις μεταξύ των γειτονικών νανοεγκλεισμάτων. Όταν η  $f$  προσεγγίζει την  $f_c$  από κάτω, η αγωγιμότητα του σύνθετου περιγράφεται από την σχέση:

$$\sigma_c \sim \sigma_2^*(f_c - f)^s \quad (4.3)$$

όπου ο παράγοντας  $s$  εξαρτάται από την διαστατικότητα του δοκιμίου, παίρνοντας τιμές 1.1 – 1.3 για διάσταση  $d = 2$  και τιμές 0.7 – 1.0 για διάσταση  $d = 3$ .

Όταν το  $f$  προσεγγίζει ακριβώς το  $f_c$ , η  $\sigma_c$  του σύνθετου προκύπτει από την εξίσωση:

$$\sigma_c \sim \sigma_2^u * \sigma_1^{1-u} \quad (4.4)$$

όπου το  $u$  είναι ίσο με:  $u = t/(t+s)$

Στα σύνθετα, όταν το percolation προσεγγίζεται από κάτω, η διηλεκτρική σταθερά  $k$  του σύνθετου αποκλίνει ως εξής:

$$k \sim k_m |f - f_c|^{-s} \quad (4.5)$$

όπου  $k_m$  η διηλεκτρική σταθερά της μονωτικής μήτρας και  $s$  μια παράμετρος που προσδιορίζεται πειραματικά.

### Δίκτυο «Μικροπυκνωτών»

Η φυσική εξήγηση για αυτού του είδους την συμπεριφορά της διηλεκτρικής σταθεράς κοντά στο percolation είναι η παρουσία ενός «δικτύου μικροπυκνωτών». Κάθε ένας από τους μικροπυκνωτές σχηματίζεται από τα γειτονικά αγώγιμα σωματίδια-εγκλείσματα και ένα πολύ λεπτό στρώμα διηλεκτρικού μεταξύ τους και κάθε ένας από αυτούς συνεισφέρει μια ασυνήθιστα μεγάλη χωρητικότητα. Τότε, η

μεγάλη χωρητικότητα που δημιουργείται από όλους τους μικροπυκνωτές μπορεί να συσχετιστεί με δεδομένη αύξηση της έντασης του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου, όταν τα αγώγιμα εγκλείσματα βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο, κοντά στο  $f_c$ . Η δεδομένη αύξηση έντασης του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου προωθεί την μετανάστευση και συσσώρευση των φορέων φορτίου στις διεπιφάνειες εγκλεισμάτων-μήτρας. Λόγω διαφορετικών χρόνων χαλάρωσης των δύο φάσεων, τα παραγόμενα φορτία συσσωρεύονται στις διεπιφάνειες μέχρι τα γειτονικά αγώγιμα εγκλείσματα να πλησιάσουν το ένα το άλλο και τα φορτία να χαλαρώσουν, είτε μέσω tunneling είτε μέσω άμεσης επαφής των γειτονικών εγκλεισμάτων. Αυτή η διεπιφανειακή πόλωση, γνωστή και ως επίδραση Maxwell-Wagner, είναι υπεύθυνη για την ενίσχυση της διηλεκτρικής σταθεράς παρατηρούμενη σε χαμηλές συχνότητες[9].

# 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## 5.1 ΥΛΙΚΑ

### *Παρασκευή υλικών*

Τα υλικά παρασκευάστηκαν με ανάμειξη στο τήγμα με ρυθμό περιστροφής 50rpm στην θερμοκρασία των 220 °C για δεκαπέντε λεπτά.

Πλάκες πάχους 1mm παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της θερμής συμπίεσης του μίγματος των πρωτογενών συστατικών, χρησιμοποιώντας εργαστηριακή υδραυλική πρέσα SRA 100 (Fontijne, Netherlands) με πίεση 2.4 MPa, στους 190°C για 6 λεπτά (τα πρώτα δύο λεπτά χωρίς πίεση, τα επόμενα δύο λεπτά με πίεση μερικών Pa και τα τελευταία δύο λεπτά με πίεση 2.4 MPa).

Τα υλικά παρασκευάστηκαν από την κυρία Maria Omastova στο Πανεπιστήμιο της Σλοβακίας.

### *Δοκίμια*

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν αποτελούνται από πολυμερική μήτρα πολυβινυλιδενοδιφθοριδίου (PVDF) με περιεκτικότητες σε εγκλείσματα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων 0, 0.5, 1, 1.25, 1.75, 3, 6 και 8wt%. Στην συνέχεια θα αναφέρονται ως ακολούθως:

- **PVDF**
- **PVDF + MWCNT's 0.5wt%**
- **PVDF + MWCNT's 1wt%**
- **PVDF + MWCNT's 1.25wt%**
- **PVDF + MWCNT's 1.75wt%**
- **PVDF + MWCNT's 3wt%**
- **PVDF + MWCNT's 6wt%**
- **PVDF + MWCNT's 8wt%**

## 5.2 ΘΕΡΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Οι θερμικές ιδιότητες όλων των δοκιμών μελετήθηκαν με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις θερμικές σαρώσεις σε τρεις διαφορετικές περιοχές θερμοκρασιών:

1<sup>ος</sup> Θερμική Σάρωση: **40°C μέχρι 200°**

2<sup>η</sup> Θερμική σάρωση: **200°C μέχρι -100°C**

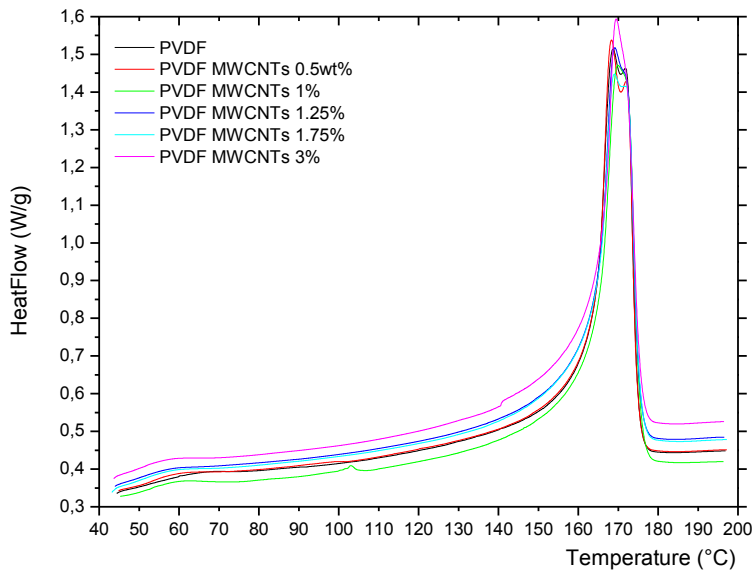
3<sup>η</sup> Θερμική σάρωση: **-100°C μέχρι 200°C**

Ο ρυθμός αλλαγής της θερμοκρασίας ήταν 10°C/min για κάθε μία από τις τρεις θερμικές σαρώσεις.

Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου (HeatFlow (W/g)) για κάθε μία από τις θερμικές σαρώσεις και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ανάλυσης των δεδομένων.

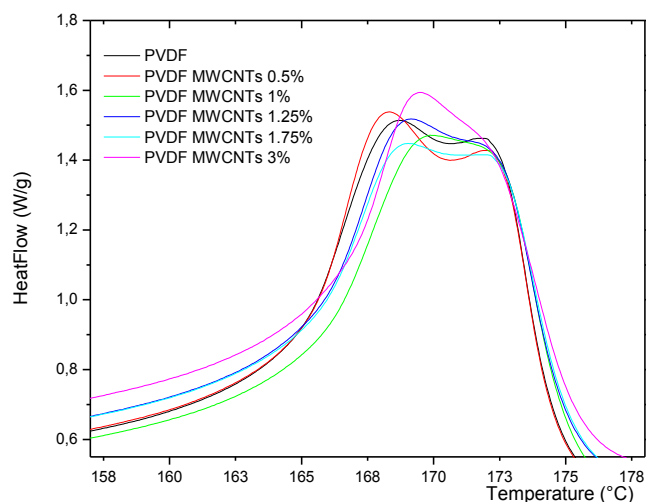
### 1<sup>η</sup> Θερμική Σάρωση

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για την πρώτη θερμική σάρωση που πραγματοποιήθηκε για όλα τα υπό μελέτη δοκίμια. Κατά την πρώτη θερμική σάρωση παρατηρείται τόσο για το καθαρό όσο και για τα νανοσύνθετα μία έντονη ενδόθερμη κορυφή στους 170°C, που αντιστοιχεί στην τήξη κρυσταλλιτών. Στο διάγραμμα παρατηρείται και μία μικρότερης έντασης ενδόθερμη κορυφή κοντά στους +50°C περίπου για όλα τα δοκίμια.



**Σχήμα 1:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1<sup>η</sup> Θερμική σάρωση.

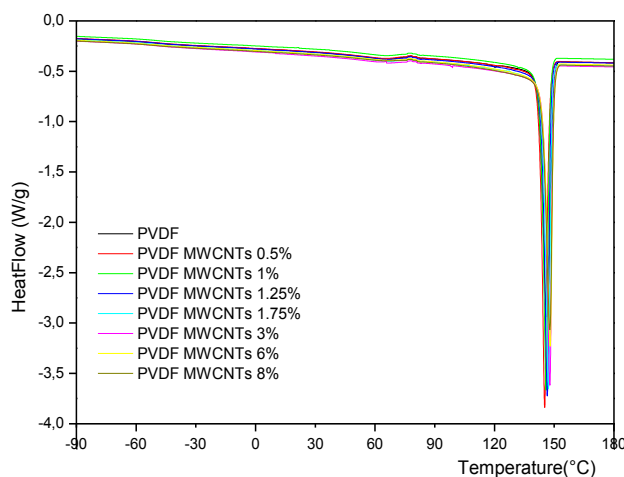
*Κορυφή τήξης:* Στο Σχήμα 2, απεικονίζεται μόνο η περιοχή θερμοκρασιών γύρω από την κορυφή τήξης. Σε όλα τα υλικά η καμπύλη παρουσιάζει σύνθετη δομή που αποτελείται από δύο κορυφές που διαφέρουν ως προς την απόσταση μεταξύ τους. Η κορυφή που παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται στην ίδια θέση ανεξάρτητα από το ποσοστό νανοσωληνών, ενώ αυτή που παρατηρείται σε χαμηλότερες αλλάζει με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα χωρίς ωστόσο να ακολουθεί κάποια συστηματική συμπεριφορά με το ποσοστό εγκλείσματος. Το εύρος της κορυφής δεν παρουσιάζει διαφορές μεταξύ των υλικών. Η εξήγηση για την ύπαρξη των δύο κορυφών μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους. Πρώτον, κατά την διαδικασία της τήξης, ενδέχεται να πραγματοποιείται τήξη, επανακρυστάλλωση και εκ νέου τήξη των κρυσταλλιτών. Δεύτερον, είναι η πιθανή η ύπαρξη δύο ή περισσότερων διαφορετικού τύπου κρυσταλλιτών (πολυμορφισμός). Τρίτον, φυσική γήρανση και/ή χαλάρωση του άμορφου τμήματος της πολυμερικής μήτρας. Τέταρτον, διαφορετικά μοριακά βάρη, κλπ.[10]



**Σχήμα 2:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1<sup>η</sup> Θερμική σάρωση στην περιοχή της κορυφής τήξης.

## 2<sup>η</sup> Θερμική Σάρωση

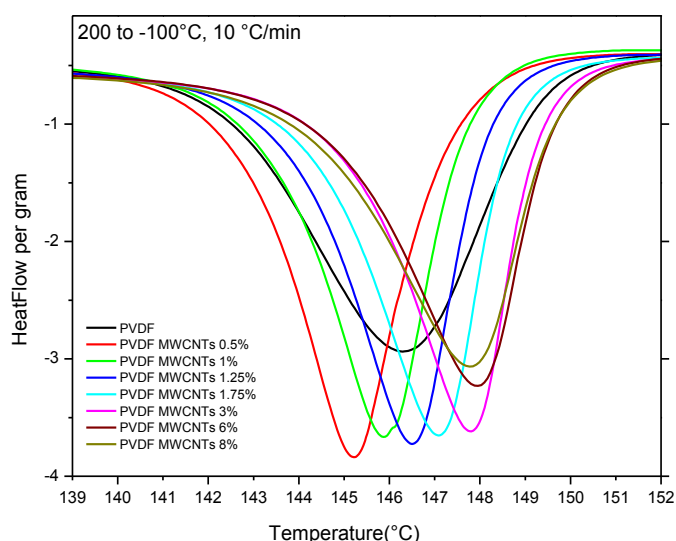
Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται η δεύτερη θερμική σάρωση για όλα τα δοκίμια που μελετήθηκαν. Παρατηρείται μια έντονη εξώθερμη κορυφή στους 150°C που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  του πολυμερούς. Επιπλέον αυτής, στους 65°C περίπου, φαίνεται μια δεύτερη, πολύ μικρότερης έντασης, εξώθερμη κορυφή.



**Σχήμα 3:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 2<sup>η</sup> Θερμική σάρωση.

**Κορυφή κρυστάλλωσης:** Η περιοχή κρυστάλλωσης για το κάθε δοκίμιο φαίνεται στο σχήμα 4. Η κορυφή βρίσκεται σε διαφορετική θέση ανάλογα με την περιεκτικότητα του υλικού σε νανοσωληνές άνθρακα. Για τα υλικά με περιεκτικότητα σε

νανοσωλήνες άνθρακα μικρότερη από 1.25wt% η κορυφή κρυστάλλωσης παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτή του καθαρού PVDF, δηλώνοντας επιβράδυνση της κρυστάλλωσης, ενώ τα υλικά με περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 1.25wt% παρουσιάζουν κορυφή κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για αυτές τις περιεκτικότητες, οι νανοσωλήνες προκαλούν επιτάχυνση της κρυστάλλωσης, λειτουργώντας ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Η κορυφή κρυστάλλωσης εκτείνεται σε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών ανάλογα με την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα και παρουσιάζεται ξεκάθαρη αλλαγή συμπεριφοράς μετά το  $p_c$ . Αυτό είναι ένα πρώτο σημάδι της αλλαγής συμπεριφοράς που παρουσιάζουν τα δοκίμια πριν και μετά το  $p_c$ , καθώς ανεβαίνουμε σε περιεκτικότητες νανοεγκλεισμάτων.



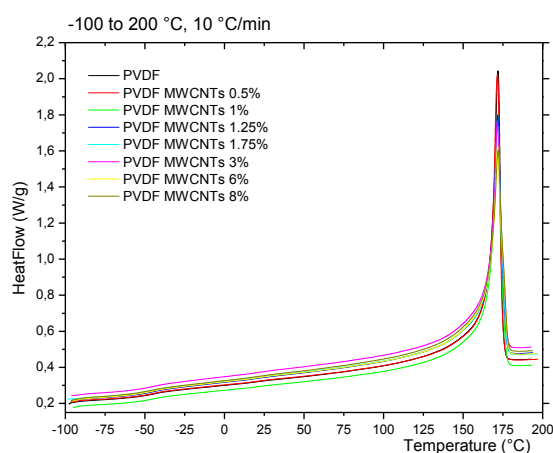
Σχήμα 4: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 2<sup>η</sup> Θερμική σάρωση στην περιοχή της θερμοκρασίας τήξης  $T_c$ .

### 3<sup>η</sup> Θερμική Σάρωση

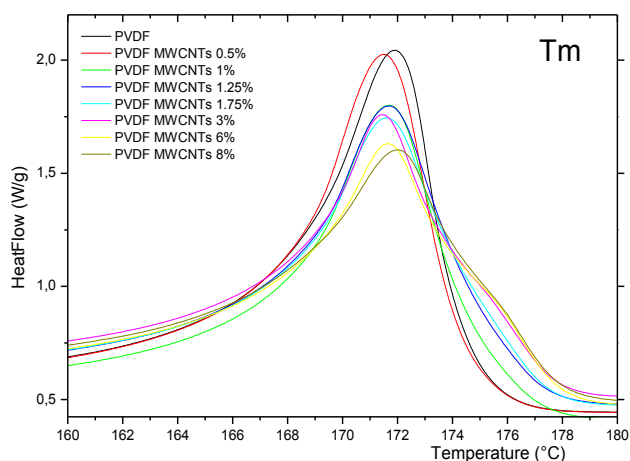
Στο σχήμα 5 παρουσιάζεται η 3<sup>η</sup> θερμική σάρωση για όλα τα δοκίμια. Παρατηρούνται δύο θερμοδυναμικές μεταβάσεις, μια ενδόθερμη κορυφή γύρω από τους 170°C που αντιστοιχεί σε τήξη κρυσταλλιτών και μια βηματική αλλαγή στην περιοχή θερμοκρασιών γύρω από τους -45°C.

Αντίστοιχα με το σχήμα 2 από την 1<sup>η</sup> θερμική σάρωση, στο σχήμα 6 απεικονίζονται οι διαφορετικές καμπύλες για το κάθε δοκίμιο κατά την δεύτερη θέρμανσή τους. Διακρίνεται μόνο μια κορυφή τήξης για το κάθε δοκίμιο, σε αντίθεση με το σχήμα 2. Η κορυφή στην περιοχή τήξης των κρυσταλλιτών εμφανίζεται σε διαφορετική θερμοκρασία και είναι διαφορετικής έντασης για το κάθε δοκίμιο. Αξιοσημείωτη είναι η μορφή της καμπύλης. Για ποσοστά μεγαλύτερα από 1wt% παρατηρείται μία επιπλέον συνεισφορά σε υψηλότερες θερμοκρασίες της κορυφής. Η συνεισφορά

αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού εγκλεισμάτων και αποκτά τη μορφή ώμου για περιεκτικότητες 3, 6 και 8wt%. Η ύπαρξη της συνεισφοράς σε υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη κρυσταλλινών είτε καλύτερης ποιότητας ή/και μεγαλύτερου μεγέθους, είτε διαφορετικού είδους. Άλλωστε, έχει παρατηρηθεί ότι με εισαγωγή νανοεγκλεισμάτων βασισμένων στον άνθρακα, επηρεάζεται η κρυσταλλικότητα της πολυμερικής μήτρας εν γένει και πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται επίδραση στην κρυσταλλικότητα, στην θερμοκρασία τήξης κρυσταλλινών, στο μέγεθος των κρυσταλλινών και στον μετασχηματισμό των κρυσταλλικών φάσεων. Η εισαγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να επιφέρει σχηματισμό β τύπου κρυσταλλινών στο PVDF [5][10].



**Σχήμα 5:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 2<sup>η</sup> Θερμική σάρωση.

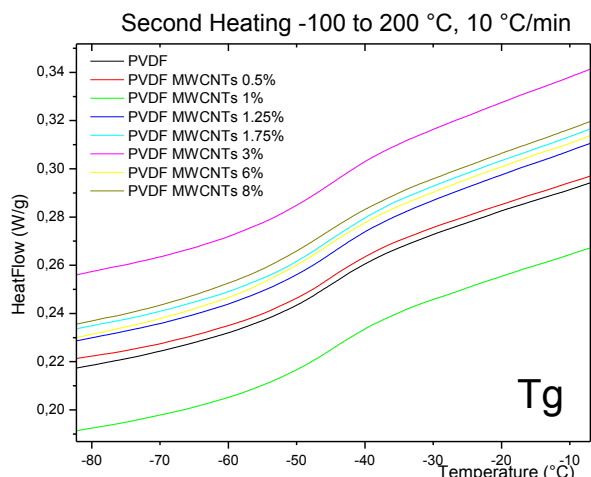


**Σχήμα 6:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 3<sup>η</sup> Θερμική σάρωση, στην περιοχή της θερμοκρασίας τήξης των κρυσταλλινών.

**Γαλώδης μετάβαση:** Η βηματική αλλαγή στο θερμόγραμμα αντιστοιχεί στην αλάνη μετάπτωση που υφίστανται τα υλικά. Στο σχήμα 7 φαίνεται η περιοχή της



υαλώδους μετάβασης, όπου μπορεί να παρατηρήσει κανείς για όλα τα δοκίμια ένα καλά σχηματισμένο βήμα.

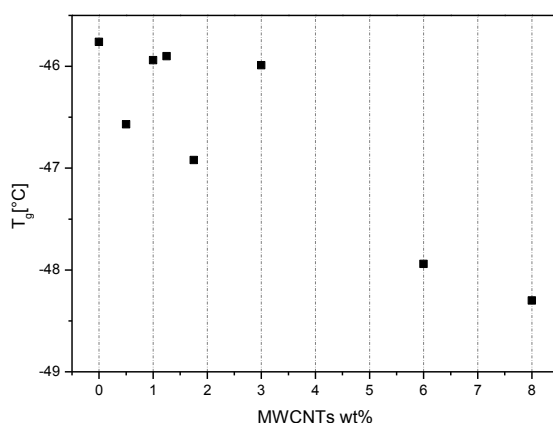


**Σχήμα 7:** Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας για την 3<sup>η</sup> Θερμική σάρωση, στην περιοχή της θερμοκρασίας Υαλώδους μετάβασης.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των θερμογραμμάτων για όλα τα δοκίμια.

### Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , παρουσιάζεται ως συνάρτηση της περιεκτικότητας των υλικών σε νανοσωλήνες στο σχήμα 8. Η  $T_g$  υπολογίστηκε με την μέθοδο του μέσου ύψους από το βήμα που παρατηρείται στο θερμογράμμα του κάθε δοκιμίου στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης (βλ. Κεφάλαιο 2).



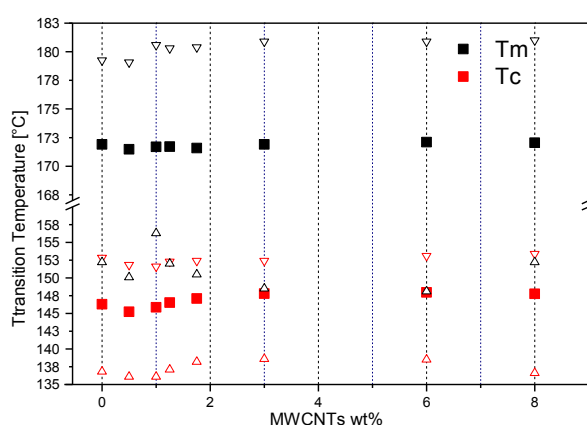
**Σχήμα 8:** Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Ως γενική τάση στην συμπεριφορά παρατηρείται μια μείωση στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με αύξηση της περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων στα υλικά, ωστόσο στα όρια του σφάλματος υπολογισμού της.

### Θερμοκρασίες τήξης/κρυστάλλωσης:

Στο σχήμα 9 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες τήξης ( $T_m$ ), που καταγράφονται κατά την δεύτερη θέρμανση (με μαύρο χρώμα), και κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), που καταγράφονται κατά την ψύξη (με κόκκινο χρώμα) για όλα τα δοκίμια. Στο διάγραμμα συμπεριλαμβάνονται και οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης των αντίστοιχων περιοχών τήξης και κρυστάλλωσης ως κενά σύμβολα (αντίστοιχα μαύρο και κόκκινο). Οι κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν μετρώντας την θερμοκρασία στο σημείο μέγιστης τιμής της ροής θερμότητας στο αντίστοιχο θερμόγραμμα. Τόσο οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης όσο και οι θερμοκρασίες έναρξης και λήξης των αντίστοιχων μεγεθών μεταβάλλονται με την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα με όλες τις καμπύλες να παρουσιάζουν ένα βύθισμα για περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα κάτω από 1.25% και έπειτα μια μικρή αύξηση μέχρι το PVDF MWCNT's 8wt%.

Οι τιμές των  $T_m$  και  $T_c$  διαφέρουν κατά  $30^\circ\text{C}$  ανεξάρτητα από την περιεκτικότητα των υλικών σε νανοσωλήνες. Η κορυφή τήξης καλύπτει διπλάσιο θερμοκρασιακό εύρος σε σχέση με την κορυφή κρυστάλλωσης, ενώ άξια σχολιασμού είναι η έντονη σχέση (παρόμοιες τιμές) των θερμοκρασιών εκκίνησης της περιοχής τήξης και των θερμοκρασιών εκκίνησης της περιοχής κρυστάλλωσης.

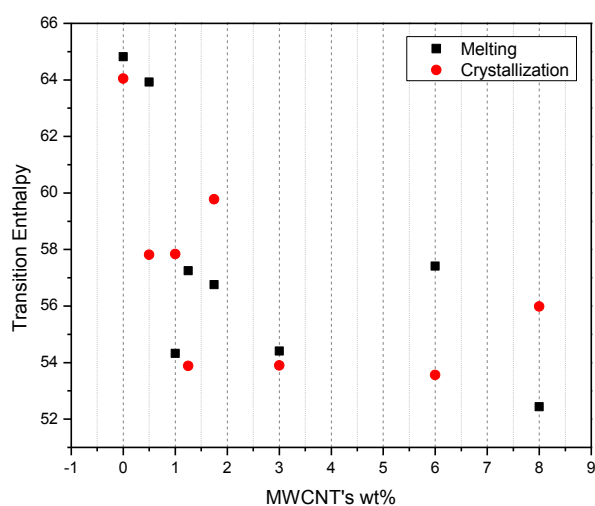


**Σχήμα 9:** θερμοκρασίες μεταβάσεων  $T_m$  (μαύρα) και  $T_c$  (κόκκινα) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα. Με ανοιχτά σύμβολα αναπαριστώνται οι θερμοκρασίες έναρξης και ολοκλήρωσης των αντίστοιχων κορυφών.

### Ενθαλπία τήξης/Ενθαλπία κρυστάλλωσης:

Στο σχήμα 10 παρουσιάζονται οι ενθαλπίες τήξης,  $\Delta H_m$ , και κρυστάλλωσης,  $\Delta H_c$ , όπως υπολογίστηκαν από τις κορυφές τήξης (δεύτερη θέρμανση) και

κρυστάλλωσης (ψύξης), αντίστοιχα. Οι ενθαλπίες τήξης και κρυστάλλωσης υπολογίστηκαν από το λογισμικό TA Analysis με ολοκλήρωση του χώρου μεταξύ της καμπύλης του θερμογράμματος στην περιοχή των κορυφών και της οριζόντιας ευθείας που ορίζεται από την θερμοκρασία εκκίνησης της εκάστοτε περιοχής και της λήξης της, του υποβάθρου δηλαδή του θερμογράμματος στην αντίστοιχη περιοχή. Τα μεγέθη που παρουσιάζονται είναι κανονικοποιημένα ως προς το ποσοστό του πολυμερούς. Αν και οι διαφορές δεν είναι αρκετά μεγάλες, παρατηρείται μια γενική τάση μείωσης στα νανοσύνθετα σε σχέση με το καθαρό PVDF. Η ενθαλπία τήξης δεν συμπίπτει με την ενθαλπία κρυστάλλωσης για τα περισσότερα υλικά. Ωστόσο, δεν παρατηρείται συστηματική σχέση μεταξύ τους, για κάποια υλικά η ενθαλπία τήξης είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία κρυστάλλωσης ενώ σε άλλα συμβαίνει το αντίθετο.



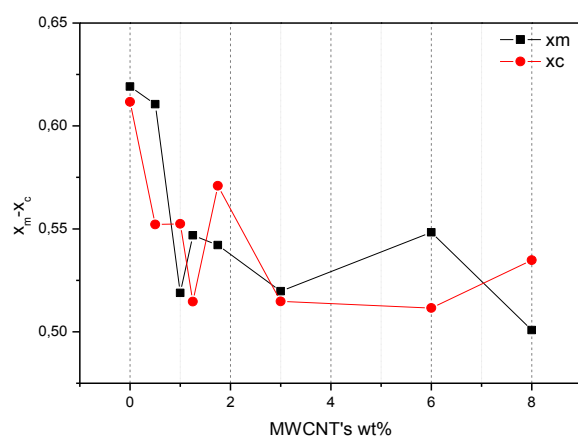
**Σχήμα 10:** Ενθαλπίες τήξης  $\Delta H_m$  ( $3^{ou}$  Θερμικού κύκλου) και κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα.

### Βαθμός κρυσταλλικότητας:

Ο υπολογισμός των βαθμών κρυσταλλικότητας  $\chi_c$  και  $\chi_m$  έγινε διαιρώντας τις τιμές  $\Delta H_m$  και  $\Delta H_c$  για το κάθε δοκίμιο με την ενθαλπία τήξης του τέλειου κρυστάλλου για το PVDF  $\Delta H_{\%}$  η οποία είναι ίση με 104.7 J/g[6].

Στο σχήμα 11 παρουσιάζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας, όπως υπολογίστηκε από την τήξη και από την κρυστάλλωση  $\chi_c$  και  $\chi_m$ , αντίστοιχα. Όπως αναμενόταν φυσικά από την σχέση που τα συνδέει, έχει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του σχήματος 10, δηλαδή μια μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας στα νανοσύνθετα σε σχέση με το καθαρό. Η κρυσταλλικότητα μεταβάλλεται από 62% (καθαρό) σε 55-50% στα νανοσύνθετα. Αυτό που δεν αναμενόταν θεωρητικά, είναι η μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας με την εισαγωγή των νανοεγκλεισμάτων, αλλά όπως έχει

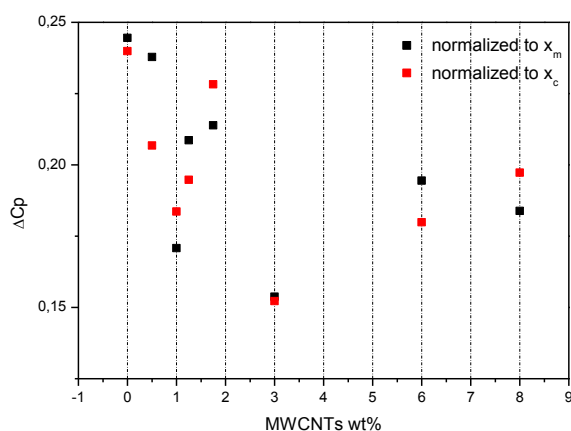
παρατηρηθεί σε άλλες εργασίες [5], η κρυσταλλικότητα μειωνόταν με τον μετασχηματισμό από α σε β κρυσταλλικές φάσεις του υλικού.



**Σχήμα 11:** Βαθμοί κρυσταλλικότητας  $\chi_m$  και  $\chi_c$  συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα.

### *Συνεισφορά υαλώδους μετάβασης στην Θερμοχωρητικότητα:*

Στο Σχήμα 12, απεικονίζεται η συνεισφορά της υαλώδους μετάβασης στην θερμοχωρητικότητα  $\Delta C_p$  ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες άνθρακα. Το  $\Delta C_p$  υπολογίστηκε με την μέθοδο του μέσου ύψους στα θερμογράμματα του κάθε δοκίμιο. Οι τιμές είναι κανονικοποιημένες ως προς το ποσοστό του άμορφου πολυμερούς. Τα σημεία με μαύρο χρώμα στο διάγραμμα αναφέρονται στην κανονικοποίηση του  $\Delta C_p$  ως προς τον βαθμό κρυσταλλικότητας υπολογισμένο από την τήξη, ενώ τα σημεία με κόκκινο χρώμα, αναφέρονται στην κανονικοποίηση του  $\Delta C_p$  ως προς τον βαθμό κρυσταλλικότητας υπολογισμένο από την κρυστάλλωση. Η γενική τάση είναι μια μείωση στην θερμοχωρητικότητα καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα.



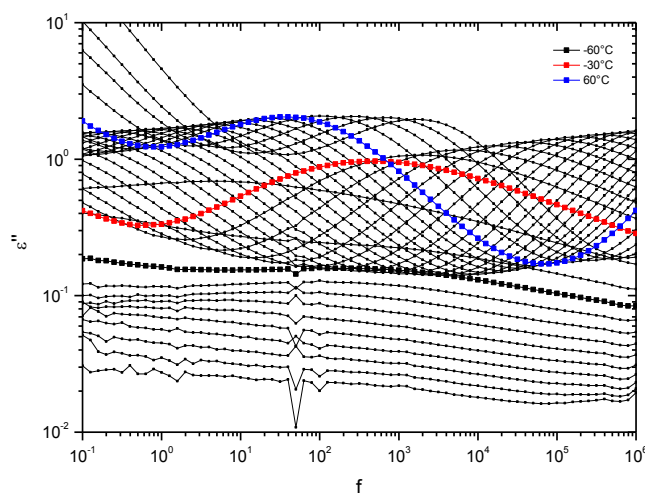
**Σχήμα 12:** Μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας κατά την υαλώδη μετάβαση συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα.

## 5.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ/ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

Όλα τα δοκίμια μελετήθηκαν με την τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου για την εξέταση της απόκρισής τους στην εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Εφαρμόσαμε στα δοκίμια εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο με συχνότητες από  $10^{-1}$  έως  $10^6$  Hz και σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $100^{\circ}\text{C}$ . Πρώτα από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-40^{\circ}\text{C}$  ανά  $10^{\circ}\text{C}$ , έπειτα από τους  $-40^{\circ}\text{C}$  έως τους  $20^{\circ}\text{C}$  ανά  $5^{\circ}\text{C}$  και τέλος από τους  $20^{\circ}\text{C}$  έως τους  $100^{\circ}\text{C}$  ανά  $10^{\circ}\text{C}$ .

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα γίνει πρώτα για τα δοκίμια με περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα μικρότερο από 1.25%, τα οποία παρουσιάζουν μονωτική συμπεριφορά στο περιβάλλον κι έπειτα για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα 1.25% και άνω αυτού του ποσοστού, τα οποία παρουσιάζουν αγώγιμη συμπεριφορά.

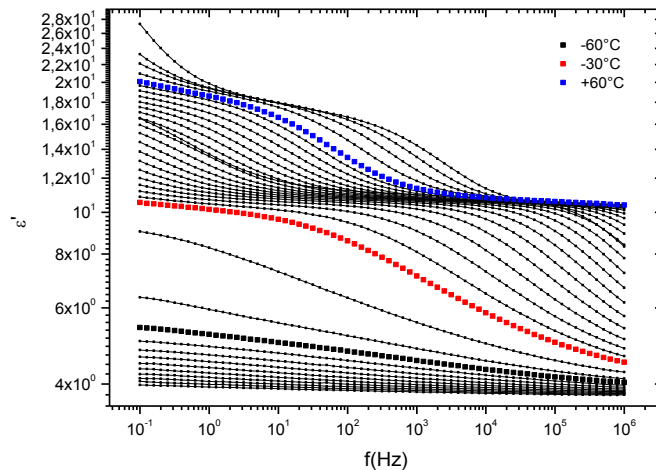
### **PVDF MWCNT's <1.25wt%**



**Σχήμα 13:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας για το καθαρό PVDF.

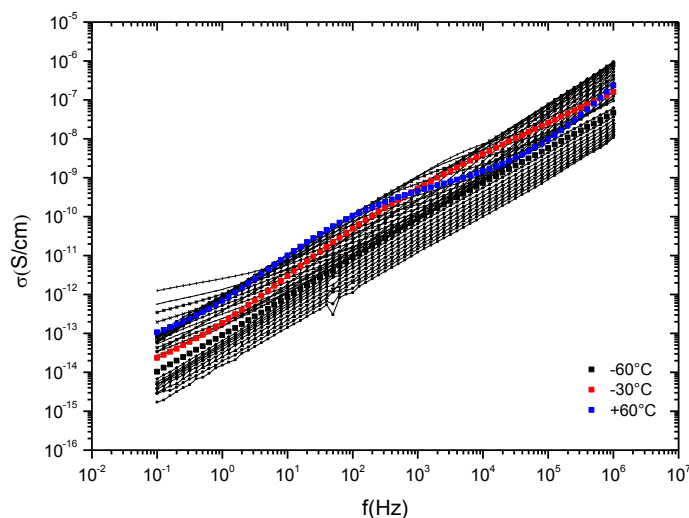
Στα σχήματα 13-15 αναπαριστώνται τα διαγράμματα του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , του πραγματικού μέρους,  $\epsilon'$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας  $\sigma'$  συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο PVDF χωρίς νανοεγκλείσματα. Στο Σχήμα 13 φαίνεται η σχέση του  $\epsilon''$  με την συχνότητα, για όλες τις θερμοκρασίες. Σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, παρατηρώ τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας που παρουσιάζουν τα δοκίμια, τους  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\alpha_c$ . Ο μηχανισμός  $\beta$  φαίνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο μηχανισμός  $\alpha$  απεικονίζεται στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες και ο  $\alpha_c$  φαίνεται στις υψηλές θερμοκρασίες[11]. Ο μηχανισμός αποκατάστασης  $\beta$  αφορά τοπικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων, ο  $\alpha$  προκαλείται από συνεργασιακές κινήσεις στην άμορφη περιοχή κατά τις οποίες ένας πλήθος μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κινείται ταυτόχρονα

και σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση και ο  $\alpha_c$  σχετίζεται με την μοριακή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων στην κρυσταλλική περιοχή λόγω προσανατολισμού των διπόλων. Η εμφάνιση του τελευταίου μηχανισμού  $\alpha_c$  είναι άμεση συνέπεια της ανάπτυξης κρυσταλλικών φάσεων στο δοκίμιο. Τονίζονται τρεις διαφορετικές καμπύλες οι οποίες αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες  $-60^\circ\text{C}$  με μαύρο χρώμα,  $-30^\circ\text{C}$  με κόκκινο χρώμα και  $+60^\circ\text{C}$  με μπλε για τις οποίες οι αντίστοιχες κορυφές φαίνονται ολόκληρες στην περιοχή συχνοτήτων του πειράματος. Φαίνεται επίσης στο σχήμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, η τιμή της συχνότητας που αντιστοιχεί στην κορυφή της κάθε καμπύλης αυξάνεται.



**Σχήμα 14:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας για το καθαρό PVDF.

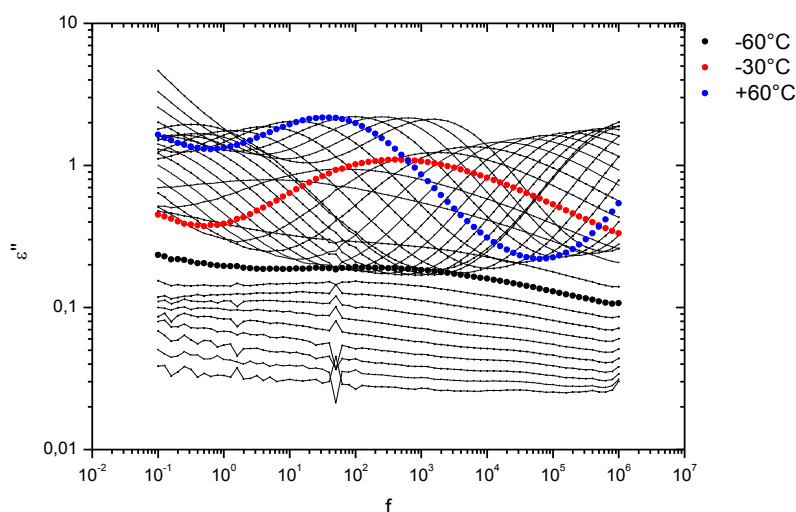
Στο Σχήμα 14, αναπαριστάται η σχέση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , συναρτήσει της συχνότητας. Διακρίνεται στις περιοχές των μηχανισμών αύξηση του  $\epsilon'$  υπό τη μορφή βήματος.



**Σχήμα 15:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF.

Στο σχήμα 15 παρατηρείται κυρίως ac αγωγιμότητα, εκτός από μια περιοχή στις χαμηλές συχνότητες όπου για θερμοκρασίες άνω των 60°C αρχίζει να παρουσιάζεται dc αγωγιμότητα.

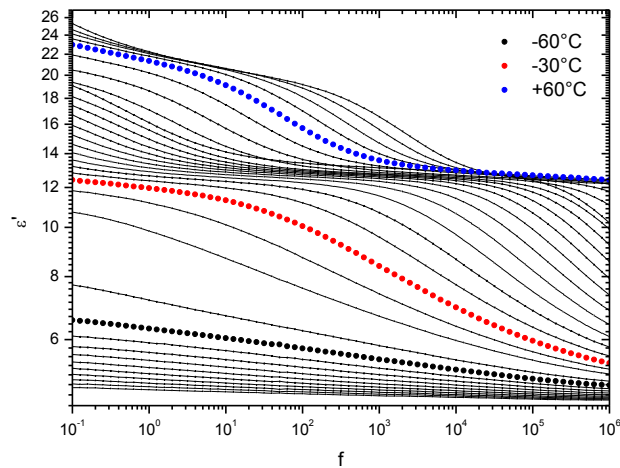
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα μεγέθη  $\epsilon''$ ,  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 0.5wt%.



**Σχήμα 16:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 0.5wt%.

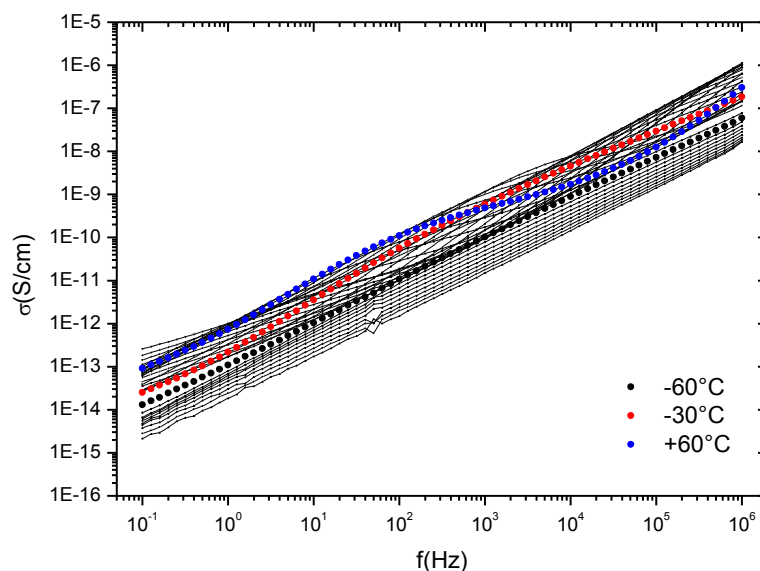
Στο Σχήμα 16 παρατηρείται η σχέση του  $\epsilon''$  με την συχνότητα, για όλες τις θερμοκρασίες. Παρατηρούνται τρεις χαρακτηριστικές καμπύλες, για τις οποίες ο αντίστοιχος μηχανισμός μοριακής κινητικότητας φαίνεται ολόκληρος μέσα στο παράθυρο του σχήματος. Οι θερμοκρασίες που αντιστοιχούν στις τρεις τονισμένες διαφορετικές καμπύλες είναι οι -60°C με μαύρο χρώμα, -30°C με κόκκινο χρώμα και +60°C με μπλε.

Στο σχήμα 17 παρατηρείται η σχέση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$ , συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες. Φαίνεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, η μείωση του  $\epsilon'$  κατά μήκος της κάθε καμπύλης αυξάνεται, όπως παρατηρήθηκε και στο προηγούμενο δοκίμιο.



**Σχήμα 17:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 0.5%.

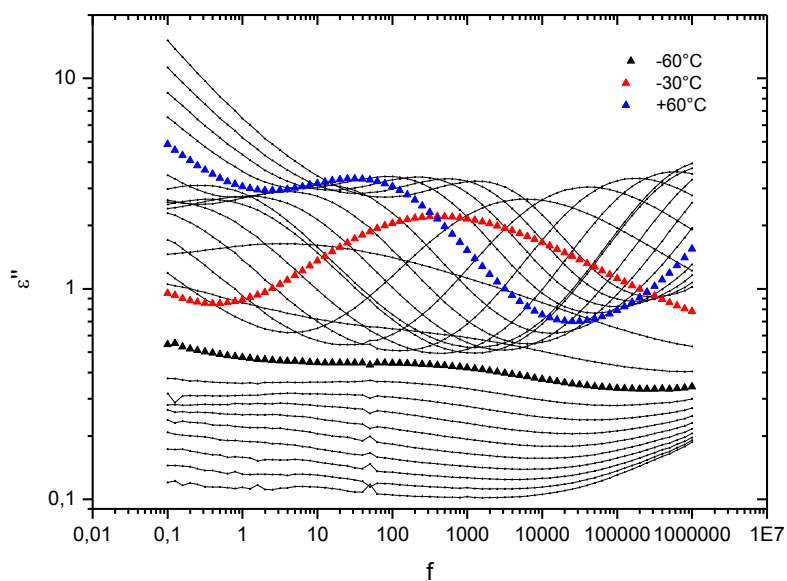
Στο Σχήμα 18 φαίνεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας με την εφαρμοζόμενη συχνότητα για όλες τις θερμοκρασίες. Η αγωγιμότητα στους  $-60^\circ\text{C}$  βρίσκεται χαμηλότερα των άλλων δύο χαρακτηριστικών θερμοκρασιών. Παρατηρείται παντού ac αγωγιμότητα, εκτός από μια μικρή περιοχή στις μικρές συχνότητες, όπου εμφανίζεται, όχι πολύ έντονα, dc αγωγιμότητα.



**Σχήμα 18:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 0.5%.

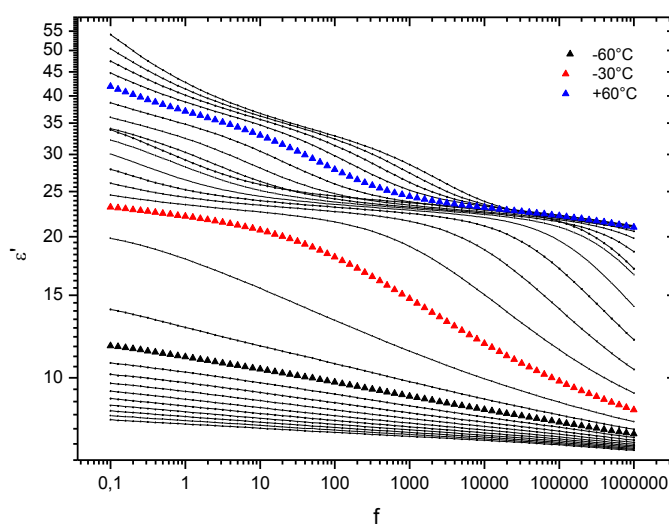
Τέλος, για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1% παρουσιάζονται τα σχήματα 19-21 με τις  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  και αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες.





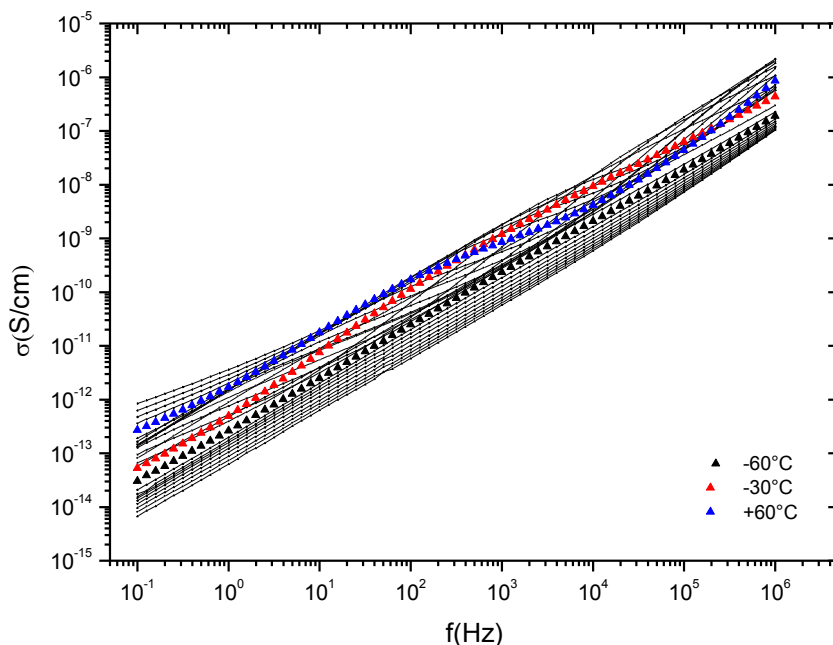
**Σχήμα 19:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 1wt%.

Στο σχήμα 19 φαίνονται οι τρεις διαφορετικοί μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας που παρατηρήθηκαν τόσο στο καθαρό PVDF όσο και στο νανοσύνθετο με 0.5% νανοσωλήνες άνθρακα, που έχουν ήδη παρουσιασθεί. Τονίζονται με διαφορετικά χρώματα, όπως έχει γίνει μέχρι τώρα και για τα προηγούμενα υλικά, οι θερμοκρασίες στις οποίες οι μηχανισμοί παρατηρούνται ολόκληροι στο παράθυρο συχνοτήτων του πειράματος (-60°C, -30°C και +60°C).



**Σχήμα 20:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 1%.

Στο Σχήμα 20, απεικονίζεται το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$ , συναρτήσει της συχνότητας  $f$  για όλες τις θερμοκρασίες. Το βήμα στο  $\epsilon'$  που παρατηρείται στην περιοχή του καθ μηχανισμού είναι ευδιάκριτο και για τους τρεις.

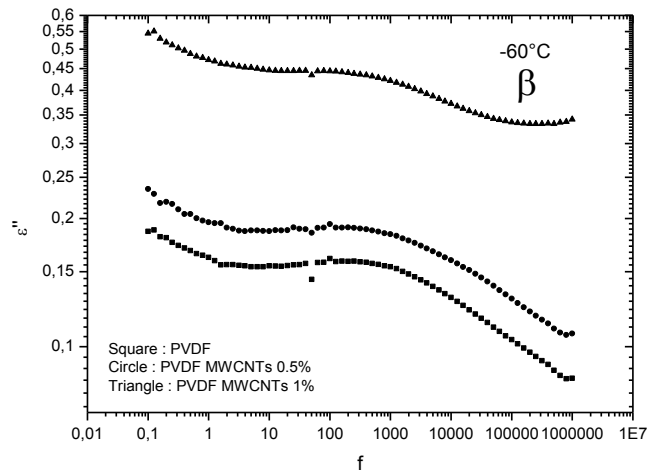


**Σχήμα 21:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για το PVDF MWCNT's 1%.

Και για το δοκίμιο με 1% νανοεγκλείσματα η αγωγιμότητα μεταβάλλεται με τη συχνότητα (ακ αγωγιμότητα). Αλλαγή της συμπεριφοράς παρατηρείται στις χαμηλές συχνότητες για θερμοκρασίες άνω των  $+60^\circ\text{C}$ .

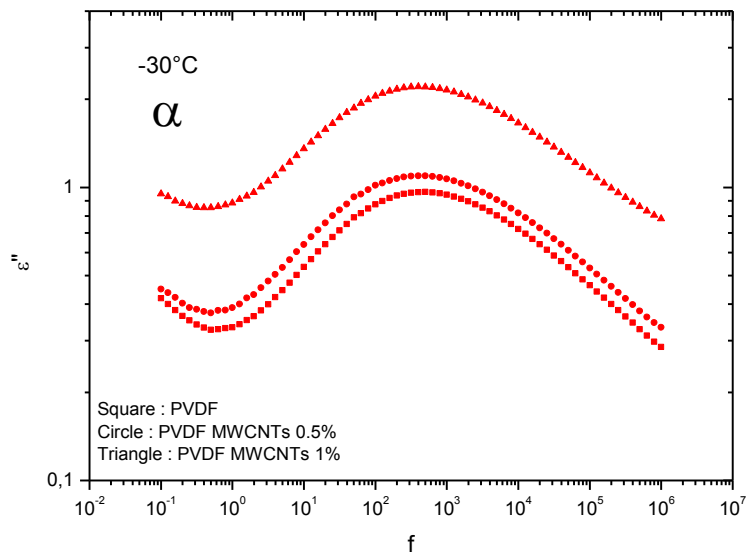
Συγκριτικά για τα τρία υλικά, παρατίθενται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις τρεις θερμοκρασίες,  $-60^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  και  $+60^\circ\text{C}$  όπου παρατηρούνται οι τρεις μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας.

Στο σχήμα 22 παρατηρείται ότι με αύξηση στην περιεκτικότητα του δοκιμίου σε εγκλείσματα η ένταση του μηχανισμού αυξάνεται αναλογικά για όλες τις συχνότητες, ενώ η κορυφή μετατίθεται ελαφρώς προς χαμηλότερες συχνότητες, για ποσοστό 1%.

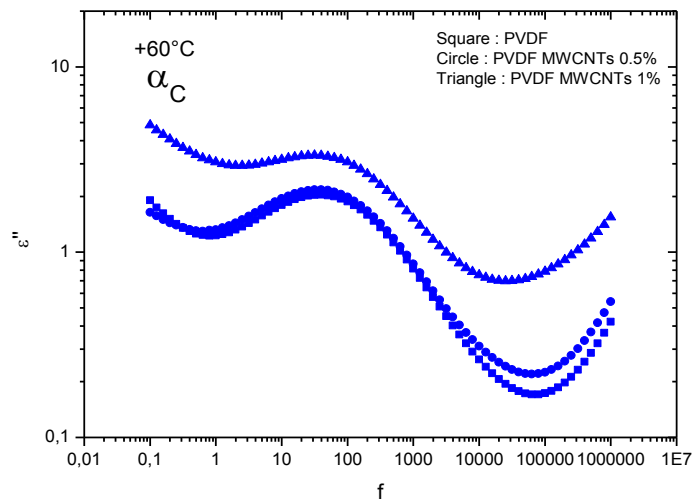


**Σχήμα 22:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας στους  $-60^{\circ}\text{C}$  για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt% και PVDF MWCNT's 1wt%. Μηχανισμός  $\beta$ .

Η αύξηση του  $\epsilon''$  με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες παρατηρείται και για τους άλλους δύο μηχανισμούς, όπως μπορεί να δει κανείς στα σχήματα 23 και 24.

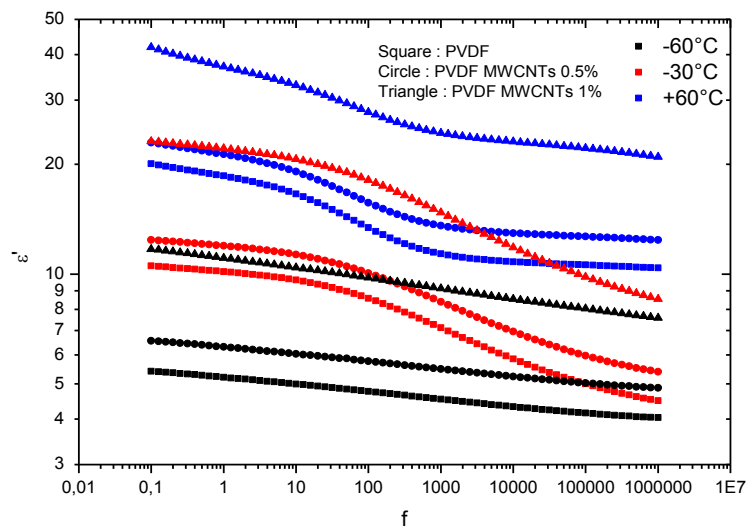


**Σχήμα 23:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας στους  $-30^{\circ}\text{C}$  για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt% και PVDF MWCNT's 1wt%. Μηχανισμός  $\alpha$ .



**Σχήμα 24:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας στους +60°C για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt% και PVDF MWCNT's 1wt%. Μηχανισμός  $\alpha_C$ .

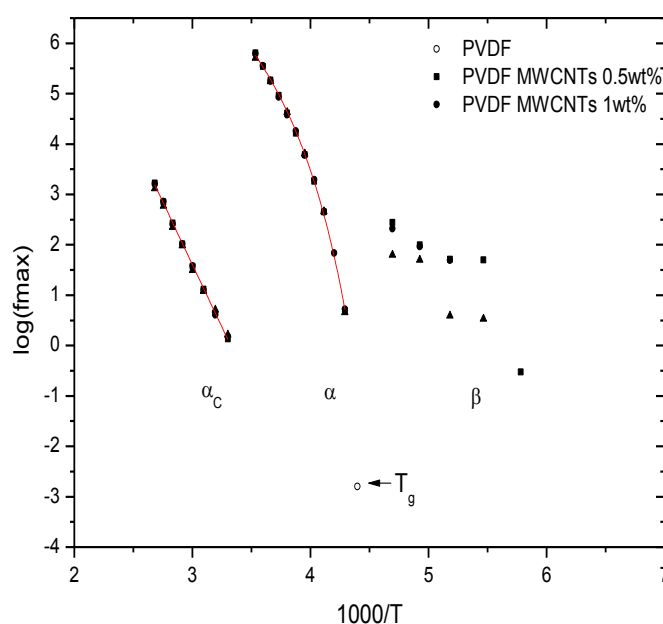
Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται και για τα τρία δοκίμια το  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας στις τρεις περιοχές όπου παρατηρούνται οι μηχανισμοί. Στο σχήμα μπορεί να παρατηρήσει κανείς την αύξηση του  $\epsilon'$  αλλά και της συνεισφοράς του κάθε μηχανισμού (ύψος βήματος) με αύξηση της περιεκτικότητας.



**Σχήμα 25:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας στους -60°C, -30°C και +60°C για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt% και PVDF MWCNT's 1wt%.

### Ανάλυση αποτελεσμάτων

Στο σχήμα 26 παρουσιάζεται το διάγραμμα του λογαρίθμου της συχνότητας μεγίστου που προκύπτει από το διάβασμα των κορυφών στα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για τα τρία δοκίμια (διάγραμμα Arrhenius). Σύμφωνα με την μορφή που παρουσιάζει ο κάθε μηχανισμός (γραμμική - μη γραμμική) εξάγεται ότι ο μηχανισμός  $\alpha$  παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH και ο μηχανισμός  $\alpha_c$  παρουσιάζει συμπεριφορά Arrhenius. Αυτού του είδους η συμπεριφορά που εμφανίζει κάθε μηχανισμός αποκατάστασης βρίσκεται σε συμφωνία και με παλαιότερες μελέτες [12] και παράλληλα, επιβεβαιώνεται και η σχέση του μηχανισμού μοριακής κινητικότητας  $\alpha$  με την υαλώδη μετάπτωση. Το τελευταίο προκύπτει από την «συμφωνία» της μέτρησης για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  (από την θερμιδομετρία) με την καμπύλη που περιγράφει τον μηχανισμό  $\alpha$ . Φαίνεται ότι αν προεκταθεί η κόκκινη καμπύλη που προσαρμόζει τον μηχανισμό  $\alpha$ , συναντάει το σημείο που αντιστοιχεί στην  $T_g$ .



**Σχήμα 26:** Διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt% και PVDF MWCNT's 1wt%.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων στο διάγραμμα 26, προέκυψαν τα εξής:

Μηχανισμός  $\alpha$  Συμπεριφορά VTFH δηλαδή σχέση της μορφής:

$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{B}{T-T_0}}$ , η οποία μετετράπη για τις ανάγκες της διερεύνησης στην σχέση:

$y = A - \frac{0.43 * B * x}{1000 - C * x}$ , όπου  $A = \log(f_0)$ , B, είναι η 'ψευδοενέργεια' ενεργοποίησης και C, η θερμοκρασία Vogel.

Και με την βοήθεια του λογισμικού ORIGIN εξήχθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

$A = 9,500 \Rightarrow f_0 = 10^{9.5} \text{ Hz}$	$B = 757,2$	$C = 159,9 \Rightarrow T_0 = 159,9^\circ\text{C}$
---	-------------	---

Μηχανισμός β Συμπεριφορά Arrhenius δηλαδή σχέση της μορφής:

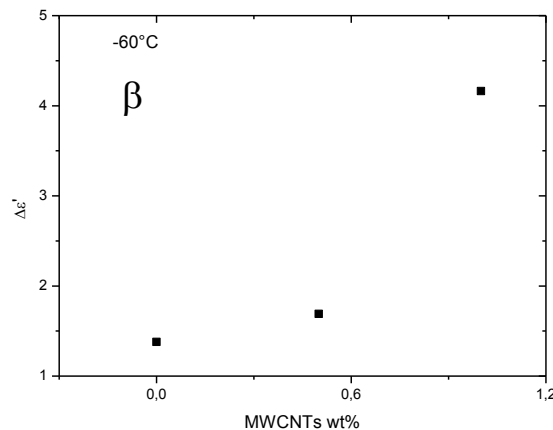
$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{E_{act}}{kT}}$  η οποία μετετράπη για τις ανάγκες της διερεύνησης στην σχέση:

$y = a + b * x$ , όπου  $a = \log(f_0)$  και  $b = 0,43 / (1000 * k_B) * E_{act}$  ή  $E_{act} = b * 0,1983 \text{ eV}$ .

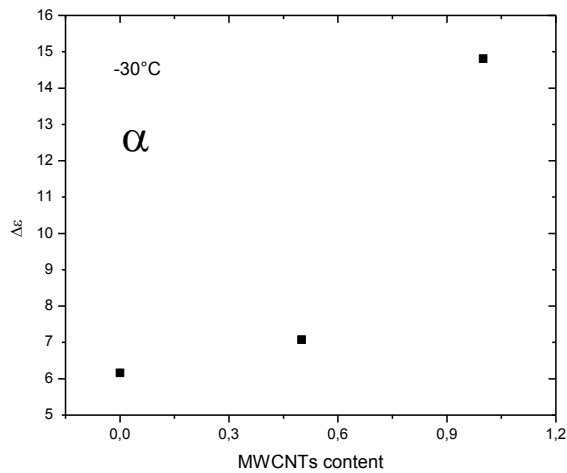
Και με την βοήθεια του λογισμικού ORIGIN εξήχθησαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

$a = 16,482 \Rightarrow f_0 = 10^{16.5} \text{ Hz}$	$b = -4,958 \Rightarrow E_{act} = 0,983 \text{ eV}$
---	---

Οι διαφορές στο πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης που αναφέρθηκαν προηγουμένως, παρουσιάζονται ποσοτικά στα διαγράμματα 27 έως 29, όπου φαίνεται η διαφορά στο βήμα του  $\epsilon'$  ( $\Delta\epsilon'$ ) για τις θερμοκρασίες  $-60^\circ\text{C}$ ,  $-30^\circ\text{C}$  και  $+60^\circ\text{C}$ , όπου παρατηρούνται οι μηχανισμοί  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\alpha_c$ , αντίστοιχα. Ο υπολογισμός των διαφορών των  $\epsilon'$  έγινε αφαιρώντας την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς στην αρχή του βήματος που παρατηρείται στα αντίστοιχα σχήματα (Σχήματα 14,17 και 20) από την τιμή αυτής στο τέλος του βήματος.

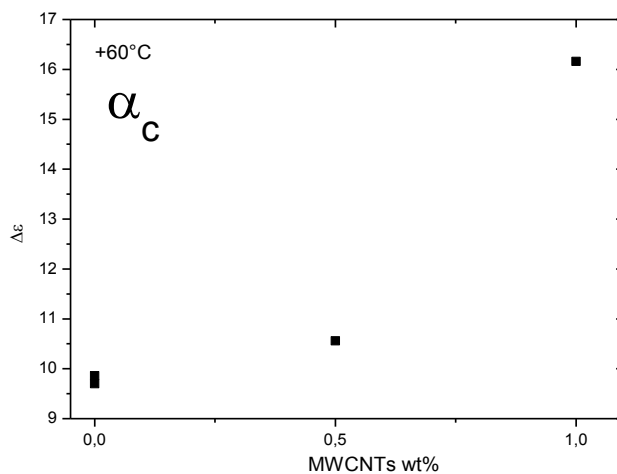


**Σχήμα 27:**  $\Delta\epsilon'$  συναρτήσει της περιεκτικότητας στους  $-60^\circ\text{C}$ -Μηχανισμός  $\alpha$ .



**Σχήμα 28:** Δε' συναρτήσεως της περιεκτικότητας στους 360°C-Μηχανισμός β.

Παρατηρείται και για τους τρεις μηχανισμούς ότι το Δε αυξάνει καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των υλικών σε νανοεγκλείσματα. Η συνεισφορά και των τριών μηχανισμών αυξάνεται κατά έναν παράγοντα 1,2 με την προσθήκη 0,5% νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ η προσθήκη 1% προκαλεί διαφορετική αύξηση για καθέναν από τους μηχανισμούς (κατά έναν παράγοντα 3 για τον β, 2,5 για τον α και 1,5 για τον αc).



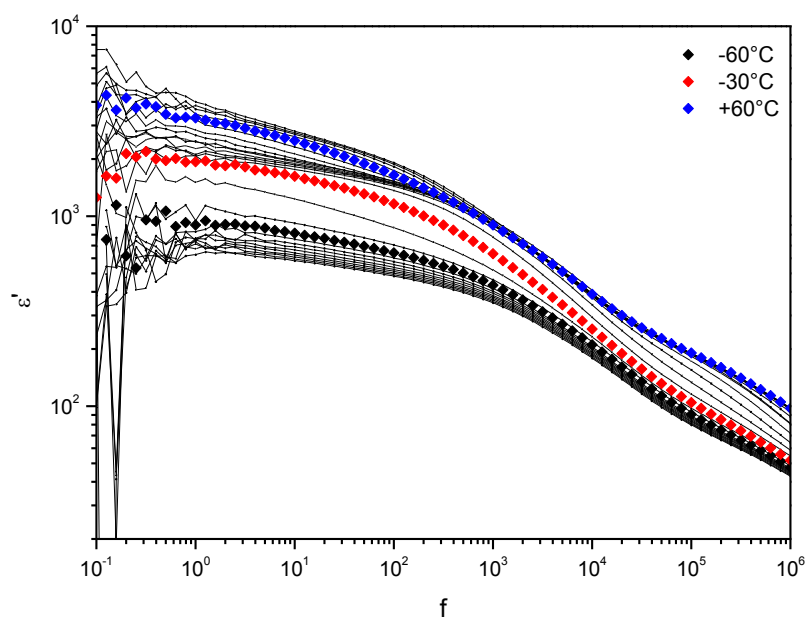
**Σχήμα 29:** Δε' συναρτήσεως της περιεκτικότητας στους +60°C-Μηχανισμός αc.

## PVDF MWCNT's $\geq 1.25\text{wt}\%$

### PVDF MWCNT's 1.25wt%

Στα σχήματα 28 έως 30 παρουσιάζονται τα μεγέθη του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%

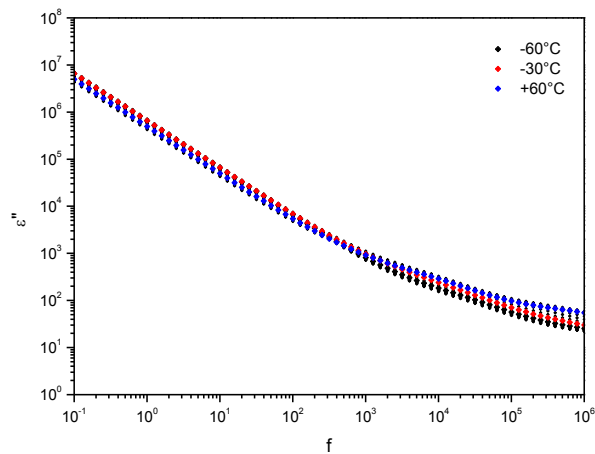
Στο σχήμα 30 παρουσιάζεται το  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας. Το  $\epsilon'$  παρουσιάζει πολύ υψηλές τιμές (τρεις τάξεις μεγέθους σε σχέση με τα υλικά με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα κάτω του 1.25wt%), ενώ η μεταβολή του σε όλες τις θερμοκρασίες είναι της τάξης του 1000. Το μέτρο της αποθήκευσης ενέργειας στους 60°C είναι μεγαλύτερο από ότι στις άλλες δύο θερμοκρασίες. Οι μεγάλες τιμές του  $\epsilon'$  οφείλονται σε συσσώρευση φορτίου στις διεπιφάνειες εγκλεισμάτων/μήτρας (φαινόμενο Maxwell-Wagner) γιατί δεν δικαιολογούνται μόνο από διπολικούς μηχανισμούς τόσο μεγάλες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς.



**Σχήμα 30:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%.

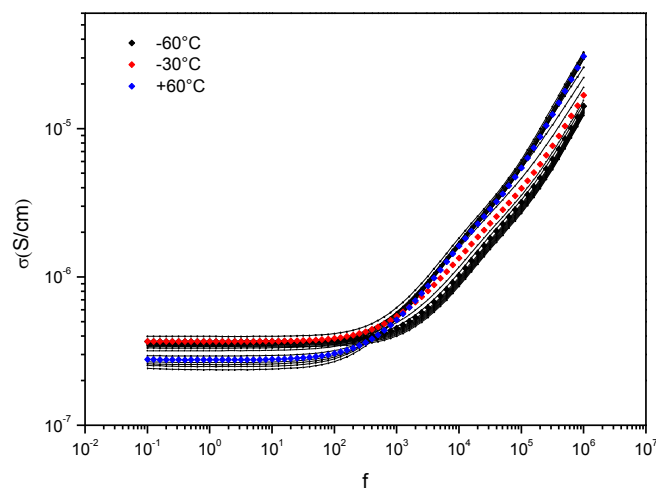
Παρατηρείται στο σχήμα 31 το  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες. Στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται γραμμική αύξηση του  $\epsilon''$  με τη συχνότητα υποδηλώνοντας την ύπαρξη συνεχούς αγωγιμότητας στην περιοχή αυτή (σχέση  $\epsilon''$  με αγωγιμότητα, βλ. Κεφάλαιο 2).





**Σχήμα 31:** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%.

Στο σχήμα της αγωγιμότητας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt% (σχήμα 32), παρατηρείται -για όλες τις θερμοκρασίες- ένα 'πλατό' στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Ξεκινάει λοιπόν το δοκίμιο να εμφανίζει αγωγιμότητα dc στις χαμηλές συχνότητες, πράγμα που μας υποδεικνύει ότι από άποψη περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα βρισκόμαστε στην περιοχή του κατωφλιού αγωγιμότητας (βλ. Κεφάλαιο 4).

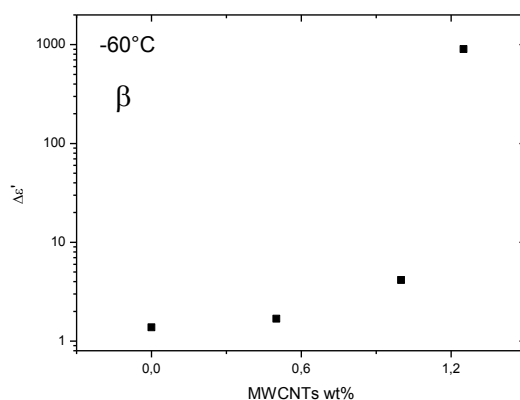


**Σχήμα 32:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%.

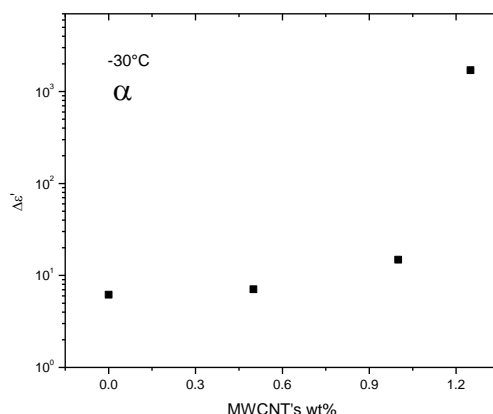
Από τις μετρήσεις για την αγωγιμότητα για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt% παρατηρείται επίσης, σε συμφωνία με την βιβλιογραφία, ότι η εισαγωγή των εγκλεισμάτων επηρεάζει έντονα την αγωγιμότητα της μήτρας (κατά πολλές τάξεις μεγέθους) όταν η περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα πλησιάζει το percolation threshold,  $f_c$  [5]. Αυτή η δραματική αύξηση στην αγωγιμότητα υποδεικνύει την

επίδραση του αγώγιμου δικτύου που έχει ήδη σχηματιστεί σε αυτήν την περιεκτικότητα (βλ. Κεφάλαιο 4).

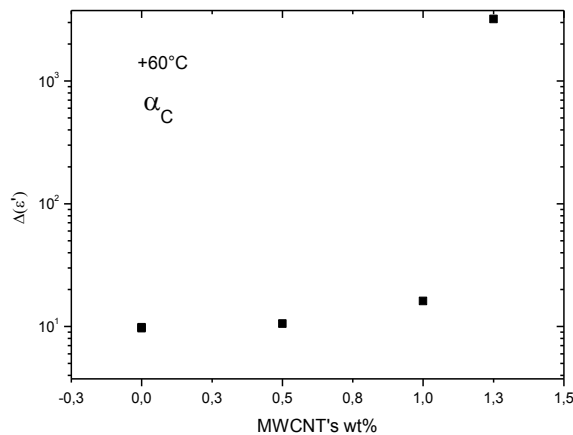
Το μέγεθος του βήματος που παρατηρείται στο σχήμα 30, απεικονίζεται ποσοτικά στα σχήματα 33 έως 35, όπου συγκρίνεται το  $\Delta\epsilon'$  για τα υλικά με περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα κάτω του 1.25wt% (σχήματα 27 έως 29) για τους τρεις μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας που παρατηρήθηκαν. Η διαφορά που φαίνεται για το τελευταίο σημείο των σχημάτων είναι πολύ μεγάλη, δύο τάξεις μεγέθους περίπου. Είναι πολύ σημαντική αυτή η αύξηση και μπορεί να εξηγηθεί από την ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου λόγω του δικτύου μικροπυκνωτών και πιο συγκεκριμένα λόγω της επίδρασης Maxwell-Wagner που εξηγεί τις τόσο μεγάλες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς στις μικρές συχνότητες (βλ. Κεφάλαιο 4).



**Σχήμα 33:**  $\Delta\epsilon'$  συναρτήσεως της περιεκτικότητας για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt%, PVDF MWCNT's 1wt% και PVDF MWCNT's 1.25wt%. Μηχανισμός β.



**Σχήμα 34:**  $\Delta\epsilon'$  συναρτήσεως της περιεκτικότητας για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt%, PVDF MWCNT's 1wt% και PVDF MWCNT's 1.25wt%. Μηχανισμός α.



**Σχήμα 35:** Δε' συναρτήσεως της περιεκτικότητας για τα δοκίμια PVDF, PVDF MWCNT's 0.5wt%, PVDF MWCNT's 1wt% και PVDF MWCNT's 1.25wt%. Μηχανισμός α<sub>c</sub>.

### Αγωγιμότητα

#### Διάγραμμα Arrhenius:

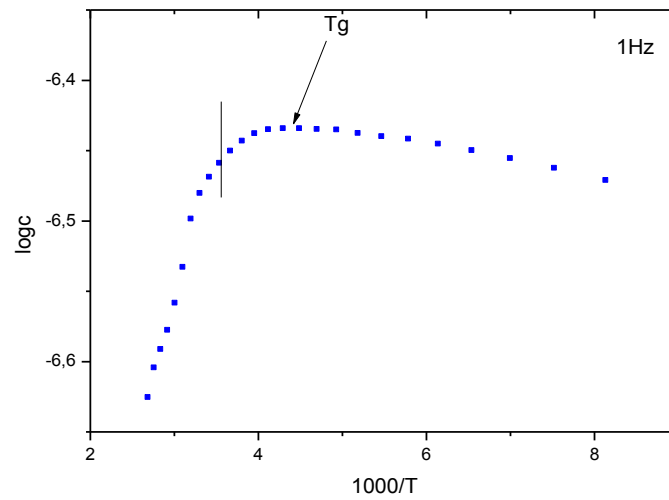
Στο σχήμα 36 απεικονίζεται η σχέση του λογαρίθμου της αγωγιμότητας συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας στην συχνότητα 1Hz, για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%, ενώ στο σχήμα 37 φαίνεται η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε. Στην αρχή της καμπύλης του διαγράμματος 36 (χαμηλές θερμοκρασίες), παρατηρείται μια μικρή κλίση, όπως φαίνεται και στην μικρή τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης στην περιοχή αυτή ( $E_{act}$ ) και η αγωγιμότητα αυξάνει καθώς αυξάνει η θερμοκρασία. Η συμπεριφορά αυτή ξεκινάει να αλλάζει έντονα κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και στην θερμοκρασία περιβάλλοντος η κλίση (αρνητική τώρα) παρουσιάζει μια έντονη αύξηση, όπου τώρα όμως η αγωγιμότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Η αγωγιμότητα παρουσιάζει μια μεγάλη μείωση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό εξηγείται ίσως, γνωρίζοντας ότι με την παροχή θερμικής ενέργειας στο υλικό, διαταράσσεται το αγώγιμο δίκτυο που πάει να δημιουργήσει το κατώφλι διαφυγής και έτσι σταματούν να συνδέονται τα εγκλείσματα, είτε γεωμετρικά είτε μέσω tunneling.

#### Ανάλυση αποτελεσμάτων

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του μηχανισμού μοριακής κινητικότητας που εμφανίζει το δοκίμιο, γνωρίζοντας ότι η κλίση στην αντίστοιχη ευθεία είναι ίση με:

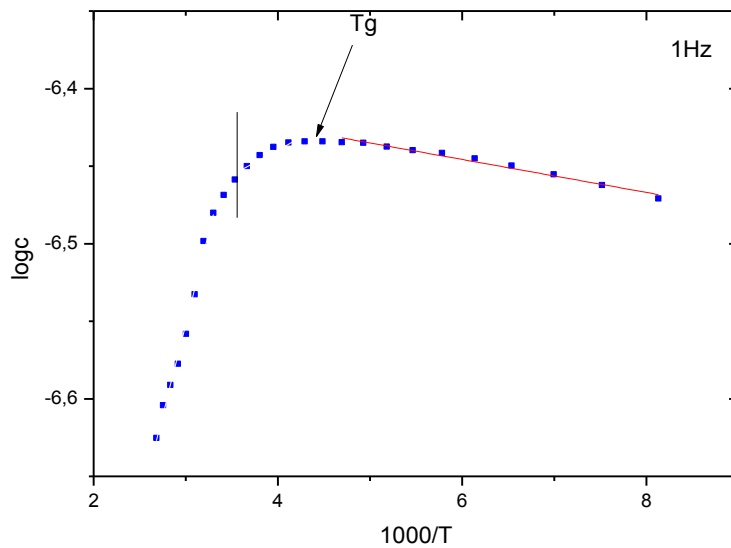
$$\beta = \frac{0.43 * E_{act}}{1000 * k_B}$$

όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann. Οι μεταβολές στο σχήμα είναι αρκετά μικρές, κάτι που φαίνεται και στις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προκύπτουν.



**Σχήμα 36:** Διάγραμμα Arrhenius για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt%.

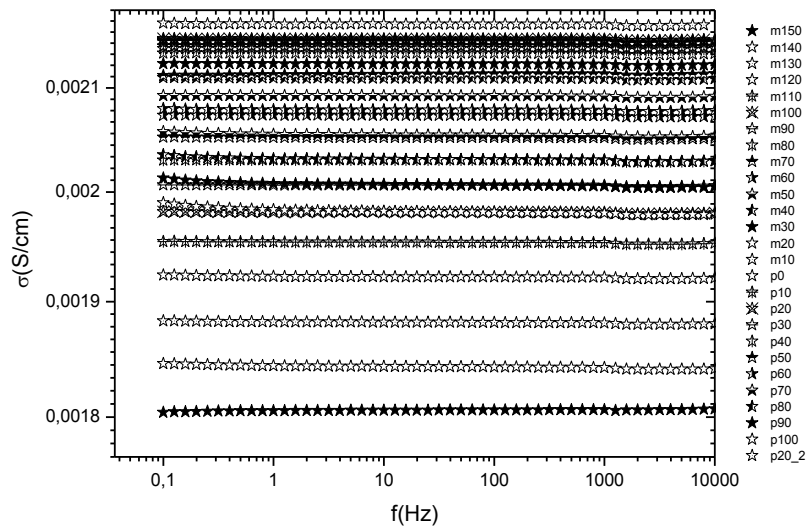
Άρα προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης:  $E_{act} = 2,108 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$



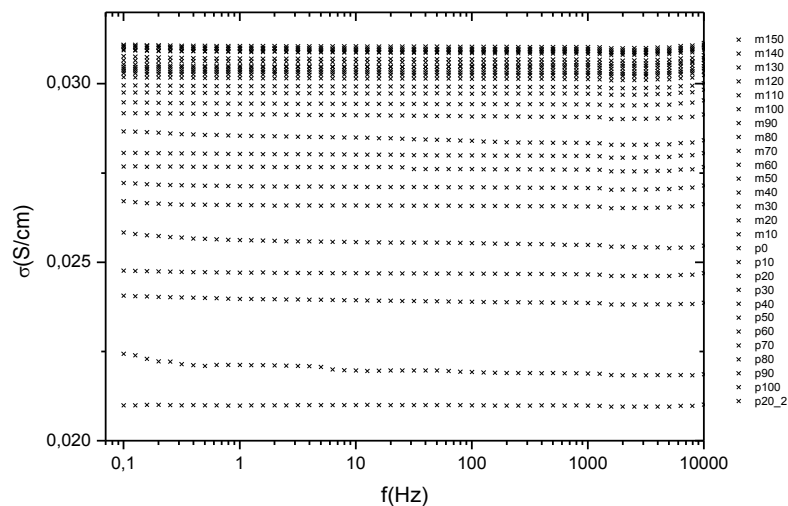
**Σχήμα 37:** Διάγραμμα Arrhenius για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.25wt% με σχεδιασμένες τις ευθείες από το Origin για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης  $E_{act}$ .

### PVDF MWCNT's 1.75wt% / PVDF MWCNT'S 3wt%

Στα διαγράμματα 35 και 36 απεικονίζεται η αγωγιμότητα που εμφανίζουν τα υλικά PVDF MWCNT's 1.75% και PVDF MWCNT's 3%. Πλέον, για όλες τις ισόθερμες καμπύλες παρατηρείται dc αγωγιμότητα, σταθερή για όλες τις τιμές του  $f$ .



**Σχήμα 38:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες του πειράματος και για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.75wt%.



**Σχήμα 39:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις θερμοκρασίες του πειράματος και για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 3wt%.

Η αγωγιμότητα στα δοκίμια PVDF MWCNT's 1.75% και PVDF MWCNT's 3% είναι αυξημένη κατά πολλές τάξεις μεγέθους σε σχέση με τα υλικά με περιεκτικότητες σε

νανοεγκλείσματα κάτω από το percolation, αλλά και αυξημένη (κατά λίγες τάξεις μεγέθους) σε σύγκριση με το PVDF MWCNT's 1.25wt%.

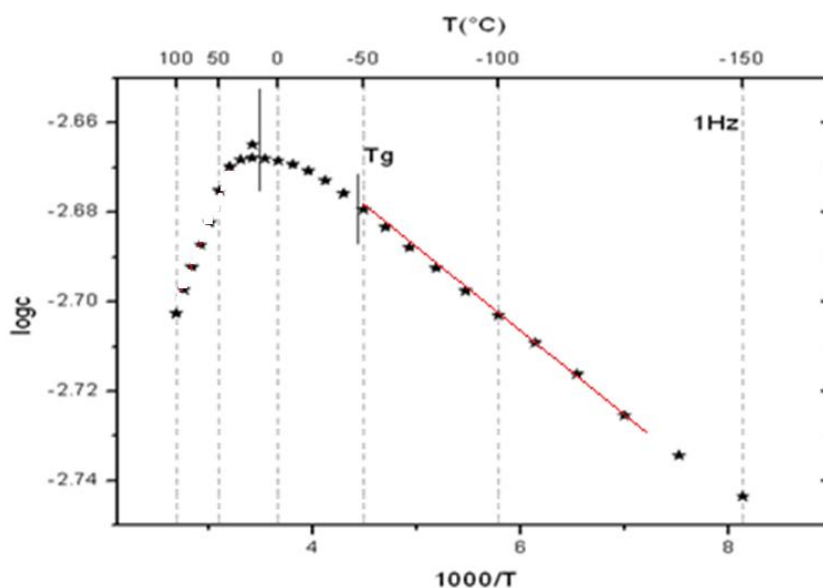
#### Διάγραμμα Arrhenius:

Στα διαγράμματα 38 και 39 απεικονίζεται η σχέση του λογαρίθμου της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας στην συχνότητα 1Hz, για τα δοκίμια PVDF MWCNT's 1.75wt% και 3wt% αντίστοιχα καθώς και η γραφική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε σε αυτά.

#### Ανάλυση αποτελεσμάτων

Το αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός των ενεργειών ενεργοποίησης,  $E_{act}$ , στις διάφορες περιοχές θερμοκρασιών, όπου η αγωγιμότητα παρουσιάζει διαφορετική θερμοκρασιακή συμπεριφορά, από τη σχέση:

$$E_{act} = \frac{1000 * k_B * \beta}{0.43}$$
 όπου  $\beta$  η κλίση της ευθείας και  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann.



**Σχήμα 40:** Λογάριθμος της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 1.75wt%.

Άρα προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης για το δοκίμιο με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα 1.75wt%:

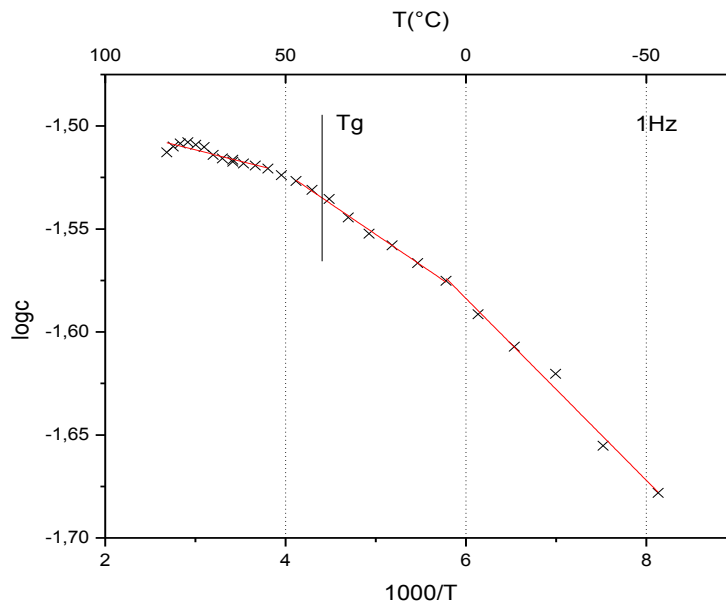
$$E_{act} = 3,565 * 10^{-3} \text{ eV}$$

Και δύο ενέργειες ενεργοποίησης για το δοκίμιο με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα 3wt%:

$$E_{act} = +8,755 * 10^{-3} eV$$

$$E_{act} = +5,903 * 10^{-3} eV$$

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης προκύπτουν αρκετά μικρές, κάτι που φαίνεται και στα σχήματα 40 και 41, όπου οι διαφορές στο  $\log(\sigma)$  είναι αρκετά μικρές.



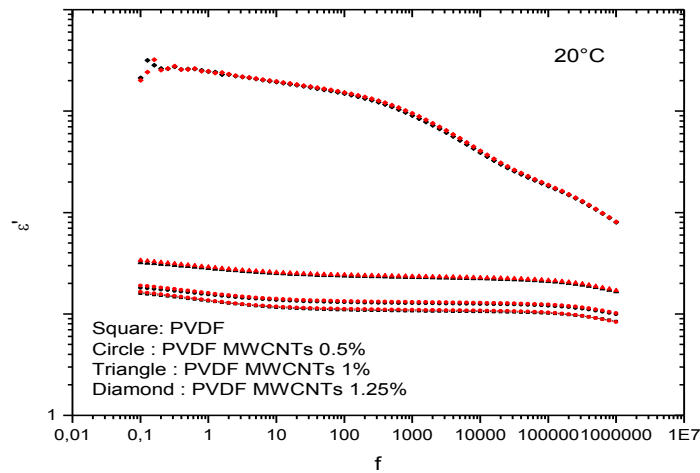
**Σχήμα 41:** Λογάριθμος της αγωγιμότητας συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για το δοκίμιο PVDF MWCNT's 3wt%.

Στο διάγραμμα 41, φαίνεται ότι (σε αντίθεση με το αντίστοιχο για το PVDF MWCNT's 1.25wt%) η αγωγιμότητα δεν μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας, πράγμα που εξηγείται από το γεγονός ότι πλέον, η πυκνή κατανομή των εγκλεισμάτων στην μήτρα δεν επιτρέπει μεγάλη διαταραχή στο σχηματισμένο αγωγίμο δίκτυο.

## 5.4 Κατώφλι Διαφυγής (Percolation Threshold)

Το κατώφλι αγωγιμότητας υπολογίστηκε με δύο τρόπους. Πρώτον, υπολογίστηκε από το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, για τα δοκίμια στα οποία αυτό καταγράφεται και δεύτερον από την αγωγιμότητα στα δοκίμια που παρουσιάζουν αγωγίμη συμπεριφορά.

Στο σχήμα 42 παρουσιάζεται το  $\epsilon'$  συναρτήσει της συχνότητας στους 20°C για τα δοκίμια για τα οποία μετράται το  $\epsilon'$  (0, 0.5, 1, και 1,25%).



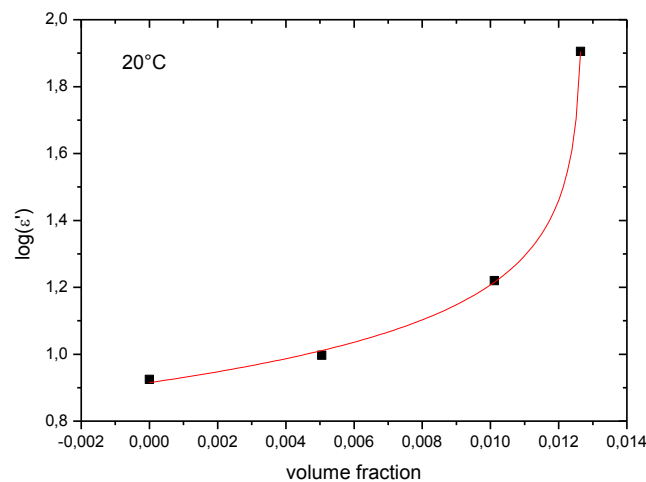
**Σχήμα 42:** Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας στους 20°C για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα μέχρι και 1.25wt%.

Από τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στο σχήμα 42 (τιμή στο 1MHz) προέκυψε το διάγραμμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 43. Στο σχήμα 43 παρουσιάζεται η εξάρτηση του  $\epsilon'$  από την περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα στους 20°C.

Προσαρμόζοντας την εξίσωση διαφυγής που περιγράφει την εξάρτηση του  $\epsilon'$  από την περιεκτικότητα (σχέση (4.5)) στα σημεία του διαγράμματος τροποποιημένη όπως φαίνεται παρακάτω εξήχθησαν οι παράμετροι της σχέσης.

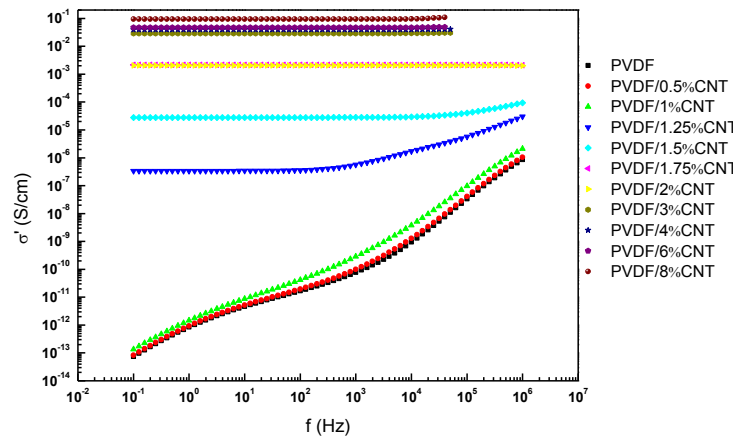
$$\log \epsilon' = \log \epsilon_0 - s * (p - p_c)$$

$\text{Log}(\epsilon_0) = 0,0905 \Rightarrow \epsilon_0 = 1,095$	$s = 0,19$	$p_c = 0,012$
--	------------	---------------



**Σχήμα 43:** Λογάριθμος της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα στους 20°C.



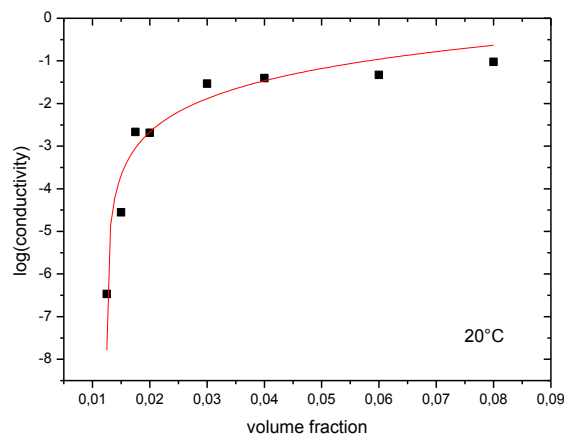


**Σχήμα 44:** Αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας στους 20°C για όλα τα δοκίμια.

Αντίστοιχα, στο σχήμα 44 παρουσιάζεται η αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας στους 20°C για όλα τα δοκίμια και στο σχήμα 45 παρουσιάζεται ο λογάριθμος της αγωγιμότητας (δεδομένα σχήματος 44 στο 1Hz) συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα για την ίδια θερμοκρασία. Στο διάγραμμα του σχήματος 45 φαίνεται η προσαρμογή της εξίσωσης διαφυγής για την αγωγιμότητα (σχέση (4.2)) στην ακόλουθη μορφή:  $\log(\sigma) = \log(\sigma_0) + t * (p - p_c)$

Οι παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή παρουσιάζονται παρακάτω:

$\sigma_0 = 73,28 \frac{S}{cm}$	$t = 0,927$	$p_c = 0,012$
---------------------------------	-------------	---------------



**Σχήμα 45:** Λογάριθμος της αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα στους 20°C.

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε, προέκυψε η ίδια τιμή για το κατώφλι αγωγιμότητας ίση με  $p_c = 1.20\%$ .



## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Για τα υλικά με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα μικρότερη από 1.25%, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης προκύπτει μικρότερη αυτής του καθαρού PVDF. Αυτό υποδεικνύει επιβράδυνση της κρυστάλλωσης και η εμπυρήνωση γίνεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα υλικά με περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα από το 1.25% και πάνω, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης προκύπτει μεγαλύτερη της αντίστοιχης του καθαρού PVDF. Για αυτές τις περιεκτικότητες, οι νανοσωλήνες προκαλούν επιτάχυνση της κρυστάλλωσης, λειτουργώντας ως πυρήνες κρυστάλλωσης. Η θερμοκρασία τήξης των κρυσταλλιτών είναι ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα στα υλικά. Για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα πάνω από 1% και σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την κύρια κορυφή, παρατηρείται συνεισφορά στην τήξη. Αυτή η συνεισφορά αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού και είναι πιο έντονη στα δοκίμια με περιεκτικότητες 3, 6 και 8%. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην τήξη κρυσταλλιτών καλύτερης ποιότητας ή μεγαλύτερου μεγέθους, είτε σε διαφορετικού τύπου κρυσταλλίτες. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μειώνεται στα νανοσύνθετα σε σχέση με το καθαρό από 62% σε 52% περίπου. Γενικά, στα νανοσύνθετα, παρατηρείται μια μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα. Ωστόσο, παρατηρείται αρκετή διασπορά των τιμών.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, καθώς και η συνεισφορά της υαλώδους μετάβασης στην θερμοχωρητικότητα είναι ανεξάρτητες του ποσοστού των νανοσωλήνων. Εξάιρεση αποτελούν τα υλικά με περιεκτικότητα 6 και 8%, τα οποία παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μικρότερη αυτής του καθαρού PVDF κατά 2°C.

### ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το καθαρό PVDF παρουσιάζει τρεις μηχανισμούς αποκατάστασης,  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\alpha_c$ , σε συμφωνία με την βιβλιογραφία. Οι ίδιοι μηχανισμοί παρατηρούνται και στα υλικά με περιεκτικότητες 0.5 και 1wt%. Οι μηχανισμοί παρατηρούνται στην ίδια θέση, ανεξάρτητα από το ποσοστό των νανοσωλήνων. Η ένταση των μηχανισμών αυξάνεται με αύξησή της. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού των νανοσωλήνων και η αύξηση αποδίδεται σε ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Το  $\epsilon'$  αλλάζει περίπου κατά τρεις τάξεις μεγέθους, σε κάθε μηχανισμό, στο 1.25%. Τέλος, η τιμή που υπολογίζεται για το κατώφλι αγωγιμότητας από την διηλεκτρική σταθερά, για την μια περίπτωση (από τα υλικά κάτω του percolation) και από την αγωγιμότητα, για την άλλη περίπτωση (από τα υλικά πάνω από το percolation), προκύπτει η ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

## 7. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κατά την διάρκεια της παρούσας διπλωματικής μελέτης, μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες, οι διηλεκτρικές/ηλεκτρικές ιδιότητες, αλλά και το κατώφλι διαφυγής των νανοσύνθετων PVDF - νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων, με τις τεχνικές DSC και DRS. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις που παρουσιάζει το PVDF και τα σύνθετα PVDF-MWCNT's, αλλά και η επίδραση που έχουν οι νανοσωλήνες στις θερμικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας του PVDF, όπως η θερμοχωρητικότητα και ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Επίσης, από διηλεκτρικής σκοπιάς, μελετήθηκε η μοριακή κινητικότητα και η αγωγιμότητα του PVDF, των σύνθετων PVDF-MWCNT's, όπως επίσης και η επίδραση των νανοσωλήνων στους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας και στην αγωγιμότητα.

Για τον θερμικό χαρακτηρισμό, εφαρμόσθηκαν τρεις θερμικές σαρώσεις στα υλικά, δύο θερμάνσεις και μια ψύξη. Κατά την πρώτη θέρμανση, το υλικό εμφάνισε μια διπλή κορυφή τήξης, κάτι που σύμφωνα και με την βιβλιογραφία παραπέμπει σε διαδικασία τήξης, επανακρυστάλλωσης και εκ νέου τήξης. Κατά την ψύξη, παρατηρήθηκε ότι τα δοκίμια με περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα κάτω του 1.25wt%, εμφάνισαν κορυφή κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το καθαρό PVDF, ενώ τα δοκίμια με περιεκτικότητες σε νανοεγκλείσματα άνω του 1.25wt%, εμφάνισαν κορυφή κρυστάλλωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτό. Αυτό δείχνει ίσως ότι οι νανοσωλήνες παίζουν τον ρόλο είτε της καταστολής της εμπυρήνωσης, είτε της υποβοήθησης της διαδικασίας εμπυρήνωσης, ανάλογα της περιεκτικότητας του δοκιμίου σε αυτούς. Κατά την δεύτερη θέρμανση, για τα δοκίμια με περιεκτικότητα σε νανοεγκλείσματα πάνω από 1% και σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την κύρια κορυφή, παρατηρείται συνεισφορά στην τήξη. Αυτή η συνεισφορά αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού και είναι πιο έντονη στα δοκίμια με περιεκτικότητες 3, 6 και 8%. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην τήξη κρυσταλλινών καλύτερης ποιότητας ή μεγαλύτερου μεγέθους, είτε σε διαφορετικού τύπου Κρυσταλλίτες. Όσον αφορά τον βαθμό κρυσταλλικότητας, αυτός μειώνεται στα νανοσύνθετα σε σχέση με το καθαρό από 62% σε 52% περίπου. Γενικά, στα νανοσύνθετα, παρατηρείται μια μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας με αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα. Ωστόσο, παρατηρείται αρκετή διασπορά των τιμών. Τέλος, για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και για την συνεισφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, παρατηρείται ότι αυτές είναι ανεξάρτητες του ποσοστού των νανοσωλήνων. Εξάιρεση αποτελούν τα υλικά με περιεκτικότητα 6 και 8%, τα οποία παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μικρότερη αυτής του καθαρού PVDF κατά 2°C.

Για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό, εφαρμόστηκε εναλλασσόμενη τάση στα υλικά με εύρος συχνοτήτων 0.1 έως  $10^6$  Hz. Βρήκαμε ότι το καθαρό PVDF παρουσιάζει τρεις μηχανισμούς αποκατάστασης,  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\alpha_c$ , σε συμφωνία με την βιβλιογραφία. Οι ίδιοι μηχανισμοί παρατηρούνται και στα υλικά με περιεκτικότητες 0.5 και 1wt%. Οι μηχανισμοί παρατηρούνται στην ίδια θέση, ανεξάρτητα απο το ποσοστό των νανοσωλήνων. Μόνο η ένταση των μηχανισμών αυξάνεται με αύξησή της. Έπειτα, παρατηρήθηκε ότι το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αυξάνεται με αύξηση του ποσοστού των νανοσωλήνων και η αύξηση αποδίδεται σε ενίσχυση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Το  $\epsilon'$  αλλάζει περίπου κατά τρεις τάξεις μεγέθους, σε κάθε μηχανισμό, στο 1.25%. Τέλος, η τιμή που υπολογίζεται για το κατώφλι αγωγιμότητας απο την διηλεκτρική σταθερά, για την μια περίπτωση (από τα υλικά κάτω του percolation) και απο την αγωγιμότητα, για την άλλη περίπτωση (από τα υλικά πάνω απο το percolation), προκύπτει η ίδια και στις δύο περιπτώσεις.

## 8. ABSTRACT

During this work not only thermal and dielectric / electrical properties,, but also the percolation threshold of nanocomposites PVDF - multiwall carbon nanotubes were studied, with the techniques DSC and DRS. Specifically the thermodynamic transitions of PVDF and composites PVDF-MWCNT's, and also the influence of the nanotubes in the thermal properties of the polymer matrix of PVDF, such as the heat capacity and the degree of crystallinity were studied. Also, molecular mobility and conductivity of the PVDF, and the composite PVDF-MWCNT's, as well as the effect of the nanotubes on the mechanisms of molecular mobility and conductivity were investigated.

During thermal characterization, three thermal scans, two heatings and a cooling took place during the first heating a double melting peak appears, which according to the literature refers to melting, recrystallization and second melting. Upon cooling, for the samples with levels in nanofillers below 1.25wt%, it was observed a crystallization peak at temperature lower than the one for the pure PVDF, while the materials with percentage of nanofillers greater than 1.25wt%, showed crystallization peak at higher temperature than the one for the pure PVDF. This indicates that the nanotubes could play the role of either the suppression of nucleation or the facilitation of the nucleation process, as a function of their content. During the second heating, for the materials with nanotubes content over 1%, a melting contribution is observed at temperatures higher than the temperature of the crystallization peak. This contribution increases as a function of the increasing rate and is more intense in samples with contents 3, 6 and 8%. This may be due either to melting crystallites higher quality or larger size, or a different type. As regards the degree of crystallinity, it is reduced in nanocomposites compared to the pure PVDF from 62% to 52%. Generally, in the nanocomposites, it is observed a decrease in the degree of crystallinity with increasing content to nanofillers. However, there is enough dispersion of the values. Finally, the glass transition temperature and the contribution of the glass transition temperature, it is observed that these are independent of the content to nanofillers. Exception is made for materials containing 6 to 8%, which exhibit a glass transition temperature below the one of pure PVDF by 2 ° C.

For dielectric characterization, it was applied an alternating voltage to the materials with frequency range from 0.1 to 10<sup>6</sup> Hz. It was found that pure PVDF presents three mechanisms of rehabilitation, a, b and AC, in agreement with the literature. The same mechanisms are observed in materials with contents to nanotubes 0.5 and 1wt%. The mechanisms are observed in the same position, regardless of the percentage of nanotubes to the polymeric matrix. Only the intensity of mechanisms increases. Then, it was observed that the real part of the dielectric function increases

with increase of the content to nanotubes and the increase is attributed to amplification of the local electric field.  $E'$  changes to about three orders of magnitude in each mechanism, to 1.25%. Finally, the value calculated for the percolation threshold from the dielectric constant for the first case (from the materials with content to nanotubes below percolation) and from the conductivity, for the other case (the materials with content to nanotubes above the percolation), shows the same and in both cases.

## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ε. Κοντού/Σημειώσεις για πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά
2. Xingyi Huang, Pingkai Jiang, Choung Kim, Fei Liu, Yi Yin/ Influence of aspect ratio of carbon nanotubes on crystalline phases and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)/ European Polymer Journal/2009
3. Rinaldo Gregorio Jr. /Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  Crystalline Phases of Poly (vinylidene fluoride) Films Prepared at Different Conditions/ Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)) /7-6-2005
4. Chih -Wen Tang, Bin Li, Lili Sun, Brooks Lively, Wei-Hong Zhong/The effects of nanofillers, stretching and recrystallization on microstructure, phase transformation and dielectric properties in PVDF/nanocomposites
5. Li-Li Sun, Bin Li, Yan Zhao, Wei-Hong ng/([www.elsevier.com](http://www.elsevier.com))/Suppression of AC conductivity by crystalline transformation in PVDF/CNF composites/2009
6. K. Nagakawa, Y. Ishida/I.Polym.Sci.Phys.Edn.11, p.2153( $\Delta H\%$ )/1973
7. Στέφανου Α. Κουτσουμπή/Διπλωματική εργασία
8. Εμμανουήλ Λογκάκη/Διδακτορική διατριβή
9. C.- W. Nan, Y. Shen, Jing Ma/Annual Reviews.com/Naval Research Laboratory/30-5-2012/Physical properties of composites near percolation
10. Xue-Gang Tang, Meng Hou, Lei Ge, Jin Zou, Rowan Truss, Wei Yang, Ming-Bo Yang, Zhong-Hua Zhu, Rui-Ying Bao/The Preparation, Structure and Properties of



Poly(vinylidene fluoride)/Multiwall Carbon Nanotubes  
Nanocomposites/[www.wileyonlinelibrary.com](http://www.wileyonlinelibrary.com)/2-2-2012

11. Amelia Linares, Aurora Nogales, Alejandro Sanz, Tiberio A. Ezquera, Marco Pieruzzini/ Restricted dynamics in oriented semicrystalline polymers: Poly(vinylidene fluoride)/ PHYSICAL REVIEW E 82, 031802/ 2010
12. Jovan Mijovic, Jo-Wing Sy, and T. K. Kwei /Reorientational Dynamics of Dipoles in Poly(vinylidene fluoride)/ Poly(methyl methacrylate) (PVDF/PMMA) Blends by Dielectric Spectroscopy /Macromolecules-ACS Publications/1997