



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΕΩΝ  
ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΜΗΤΡΑ  
ΗΜΙ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ ΚΑΙ  
ΝΑΝΟ-ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΠΥΡΙΤΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΟΔΩΡΑ ΚΑΤΣΙΚΑ**

Πτυχιούχος Τμήματος Επίσημης Των Υλικών

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, *Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

Ε. ΚΟΝΤΟΥ, *Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.*

Σ. ΒΟΥΓΙΟΥΚΑ, *Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.*

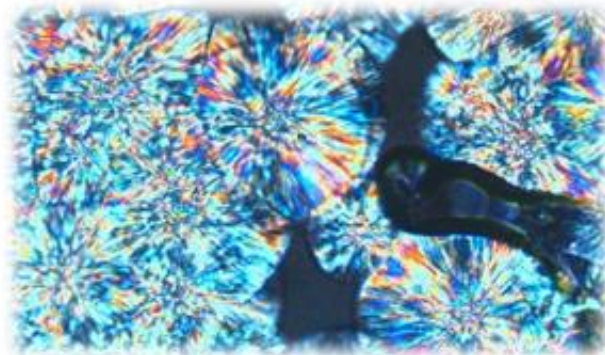
**ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2022**





ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΑΛΛΑΓΕΣ ΦΑΣΕΩΝ  
ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ  
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΜΗΤΡΑ  
ΗΜΙ-ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ ΚΑΙ  
ΝΑΝΟ-ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΠΥΡΙΤΙΑΣ**



ΘΕΟΔΩΡΑ ΚΑΤΣΙΚΑ  
Α.Μ. 51120014

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:**  
ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ  
*Καθηγητής Ε.Μ.Π.*

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2022



# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ABSTRACT.....	9
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	11
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	13
1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	13
1.1 ΦΑΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	15
1.1.1 ΑΜΟΡΦΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	15
1.1.2 ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	15
1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	19
1.2.1 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ.....	19
<b>Η υαλώδης μετάπτωση μέσα από την έννοια του ελεύθερου όγκου</b> .....	20
1.2.1.1 ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΥΑΛΩΔΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ.....	21
1.2.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΑΙ ΤΗΞΗ.....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	27
2 ΒΙΟΔΙΑΣΠΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	27
2.1 ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ (PLA).....	33
2.1.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΤΟΥ PLA.....	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	39
ΣΥΝΘΕΤΑ & ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	39
3.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	39
3.1.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	40
3.1.1.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ.....	41
3.1.2 ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	42
3.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	45
3.2.1 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ – ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	47
3.2.2 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	51
4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	51
4.1 ΝΑΝΟ–ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	51
4.2 ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΩΝ.....	53
4.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ.....	53
4.3.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ.....	54

4.3.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΔΙΠΟΛΟ.....	54
4.3.3 ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	55
4.3.4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΧΑΛΑΡΩΣΗ – ΧΑΛΑΡΩΣΗ DEBYE.....	57
4.3.4.1 ΘΕΩΡΙΑ ARRHENIUS – ΘΕΩΡΙΑ VTFH.....	60
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	63
5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	63
5.1 ΣΥΝΘΕΣΗ PLA/NANOΠΥΡΙΤΙΑ.....	63
5.1.1 Poly (D–L–lactic acid), PDLLA.....	63
5.1.2 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (SiO <sub>2</sub> ) Ή ΠΥΡΙΤΙΑ.....	65
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	67
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ DCS & DRS.....	67
6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ / Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	67
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ / Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS).....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.....	77
7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ DSC.....	77
7.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DCS.....	79
7.1.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΝΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $T_g$ , $\Delta C_{p,n}$ , $T_{cc}$ , $T_m$ , $\Delta H_{cc,n}$ ΑΠΟ ΤΟ DSC.....	83
7.1.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ DSC.....	87
7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC ΓΙΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (90°C) ΚΑΙ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (120°C).....	89
7.2.1 ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 120°C.....	89
7.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C.....	93
7.2.3 ΣΥΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ (90°C) ΚΑΙ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ (120°C).....	95
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8.....	97
8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ DRS.....	97
8.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DRS.....	99
8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 120°C.....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9.....	113
9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	114
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	116

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην επιστήμη των υλικών σημαντικό ρόλο έχει η ταξινόμηση των υλικών. Τα υλικά υπάγονται σε ποικίλες κατηγορίες ανάλογα με το είδος των ελάχιστων «δομικών λίθων» και του είδους των δεσμών τους.

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή γνώρισαν αλματώδη άνοδο μετά τον Β' παγκόσμιο πόλεμο και η παρουσία τους στην καθημερινή ζωή και την βιομηχανία είναι αναμφισβήτητη, καθώς είναι γνωστό ότι έχουν ως πλεονέκτημα το χαμηλό κόστος τους που ξεκίνησε τότε από την χαμηλή τιμή του πετρελαίου. Η εύκολη επεξεργασία των θερμοπλαστικών και οι πλεονεκτικές φυσικές ιδιότητες επιτρέπει την υψηλή παραγωγικότητα τους και την ευκαιρία για έρευνα από την χημική βιομηχανία.

Τα σύνθετα υλικά είναι μια σημαντική κατηγορία πολυμερών υλικών στην οποία είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε τις ιδιότητες, τόσο της πολυμερικής μήτρας, όσο και του ενισχυτικού υλικού το οποίο βοηθά στην παραγωγή ενός φθηνότερου προϊόντος ή στην βελτίωση των ιδιοτήτων τους και ιδιαίτερα αυτών των μηχανικών.

Ο σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός και η μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με νανοεγκλείσματα πυριτίας, SiO<sub>2</sub>. Το πολυ(γαλακτικό οξύ), PLA, αποτέλεσε τη μήτρα για την παραγωγή νανοσύνθετων υλικών με μέσο ενίσχυσης νανοσωματίδια πυριτίας.

Πιο συγκεκριμένα, στην εργασία μελετώνται έξι (6) νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα πυριτίας σε διάφορες περιεκτικότητες (2, 4, 6, 8, 10 wt%) και το καθαρό PLA, ως προς τις θερμικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Οι πειραματικές τεχνικές όπως, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS ή BDS) χρησιμοποιήθηκαν για τις θερμοδυναμικές αλλαγές φάσεων και την κατανόηση της μοριακής κινητικότητας αντίστοιχα.

Η βιβλιογραφία της διπλωματικής αυτής καλύπτει ένα ευρύ φάσμα θεμάτων στον τομέα της μοριακής φυσικής των πολυμερών, ξεκινώντας από μια επισκόπηση της έννοιας της νανοτεχνολογίας και των νανοδομημένων υλικών. Τα σύνθετα πολυμερή είναι συχνά η καλύτερη επιλογή για μεγάλη ποικιλία εφαρμογών στην βιομηχανία.





# ABSTRACT

In materials science, the classification of materials has an important role. Materials fall into several categories depending on the type of minimum "building blocks" and the type of their bonds.

Thermoplastic polymers have risen sharply since World War II and their presence in everyday life and industry is undeniable, as they are known to have the advantage of their low cost which started then from the low price of crude oil. The easy processing of thermoplastics materials and the advantageous physical properties allow their high productivity and the opportunity of chemical industries for research and development.

Composite materials are an important category of polymeric materials in which it is necessary to understand the properties of both the polymeric matrix and the reinforcing material which helps to produce a cheaper product or to improve their properties, especially those of the mechanical.

In the present text, we attempted to define the thermo-mechanical and dielectric properties of polystyrene (PLA)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. Poly Lactic Acid was the matrix of the production (PLA)/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, with filler fumed silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>).

More specifically, this thesis studies six (6) nanocomposites materials of polymeric matrix filled with silica in various contents (2, 4, 6, 8, 10 wt%), and also, the pure PLA, in terms of their thermal and dielectric properties. Experimental techniques such as Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS or BDS) were used to determine the thermodynamic phase changes and the understanding of molecular mobility, respectively.

The bibliography of this thesis covers a wide range of topics within the field of polymer physics, beginning with an overview of the concept of nanotechnology and nanostructured materials. Synthetic polymers are frequently the best, or indeed only, the choice for a wide variety of applications in industries.

**Λέξεις κλειδιά:** Νανοσύνθετα υλικά, Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, Κρυστάλλωση, Πυριτία, Διηλεκτρική διαπερατότητα, Μοριακή κινητικότητα

**Keywords:** Polymer nanocomposites; Glass transition temperature; Crystallization; Silica; Dielectric permeability; Molecular mobility



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης των μεταπτυχιακών σπουδών μου "Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών", στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ. Κυρίση Απόστολο.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζει γενικά στα νανοσύνθετα υλικά, τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας, αφού βελτιώνουν σημαντικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα φυσικής, της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών Και Φυσικών Επιστημών (ΣΕΜΦΕ) του ΕΜΠ.

Στο τέλος της προσπάθειας αυτής, η οποία σηματοδοτεί το τέλος των μεταπτυχιακών σπουδών μου, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας αλλά και επηρέασαν καταλυτικά στην μέχρι τώρα πορεία μου ως φοιτήτρια.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κυρίση Απόστολο, για την ανάθεση της εργασίας αυτής, και τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Κλώνο Παναγιώτη για τη καθοδήγηση του που υπήρξε πολύτιμη για μένα, καθώς οι συμβουλές του σε καίρια θέματα ήταν καθοριστικές για την ολοκλήρωση της εργασίας, αλλά παράλληλα λειτούργησαν και ως πηγή έμπνευσης για τη μετέπειτα πορεία μου.

Κλείνοντας τον πρόλογο, δεν θα παραλείψω να αναφέρω, την αμέριστη βοήθεια, την άψογη συνεργασία που μου αφιερώθηκε και τις πολλές εποικοδομητικές συζητήσεις και υποδείξεις μέχρι την ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους της εργασίας αυτής. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν για την σύνθεση των υλικών και για τα αποτελέσματα πειραματικών τεχνικών, όπως αυτών της Πολωτικής Μικροσκοπίας (PLM) και Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας (FTIR), που ήταν αδύνατον να διεξαχθούν στον εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.



# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

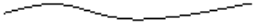


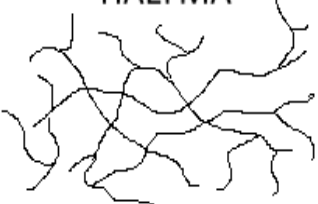
### 1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Ένα πολυμερές χαρακτηρίζεται ως ένα μόριο μεγάλους μεγέθους (*μακρομόριο*) που αποτελείται από επαναλαμβανόμενες (*δομικές*) μονάδες (πχ. το μονομερές αιθυλένιο  $CH_2 = CH_2 \rightarrow$  πολυαιθυλένιο  $\text{+}CH_2-CH_2\text{+}_n$ ). Μια ποικιλία υλικών στα πολυμερή, μπορεί να παραχθεί απλώς αλλάζοντας τους τύπους των μονομερών και τον τρόπο σύνδεσής τους. Ανάλογα με τη χημική δομή των μονομερών, τα πολυμερικά υλικά μπορεί να είναι πολύ μαλακά, ή μπορεί να είναι πολύ σκληρά. Νέοι τύποι πολυμερών, ηλεκτροαγώγιμα πολυμερή ή φωτοδραστικά πολυμερή έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται εκτενώς στις σύγχρονες τεχνολογίες.[1]

Τα πολυμερή με βάση την φυσική τους συμπεριφορά μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες' **1.** στα θερμοπλαστικά (*thermoplastics*) τα οποία αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης. Τα θερμοπλαστικά γίνονται μαλακότερα όταν θερμαίνονται (*και κατά περίπτωση υγροποιούνται*) και σκληραίνονται όταν ψύχονται. Το φαινόμενο αυτό είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή, με τα μόρια τους να είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα (πχ. *PDLLA*). Τα θερμοπλαστικά υλικά είναι σχετικώς μαλακά και όλκιμα. Στην δεύτερη κατηγορία, ανήκουν τα **2.** θερμοσκληρυνόμενα (*thermosetting resins*), όπου με την επίδραση θερμότητας ή πίεσης αρχικά μαλακώνουν και μορφοποιούνται, αλλά με περαιτέρω κατεργασία αποκτούν διασταυρωμένες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος ή μια πυκνή δικτυωτή δομή μετατρέποντας τα σε σκληρά στερεά. Τα μόρια συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να μην μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό είναι μη αντιστρεπτό. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δε μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες (πχ. *εποξυδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, βακελίτες, βουλκανισμένο καουτσούκ*). Τέλος, **3.** τα ελαστομερή (*rubbers*) ανήκουν στην τρίτη και

τελευταία κατηγορία των πολυμερών που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας ελαστομερούς, δηλαδή εφελκούμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε πρώτη φορά στο φυσικό καουτσούκ το οποίο είναι θερμοπλαστικό.

Από όλα τα υλικά, τα πολυμερή είναι ίσως αυτά με τη μεγαλύτερη ποικιλία ιδιοτήτων, όπως η ακαμψία, η ελαστικότητα (π.χ. στον τομέα των μεταφορικών μέσων) και η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. πολυμερικά υλικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θερμά τμήματα του κινητήρα του αυτοκινήτου) [2]. Επιπλέον, η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (π.χ. στην υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κλπ.) καθώς, η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα που αποτελούν σημαντικές περιοχές ιδιοτήτων (π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου). Τέλος, τα πολυμερή έχουν σημαντικές φαρμακολογικές ιδιότητες οι οποίες θα ανοίξουν νέους δρόμους στην καταπολέμηση ασθενειών, όπως για παράδειγμα την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου.

<p><b>ΓΡΑΜΜΙΚΟ</b></p>  <p><b>ΔΙΑΚΛΑΔΩΜΕΝΟ</b></p>  <p><b>ΔΙΚΤΥΟ</b></p> 	<p><i>Τα μόρια του έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).</i></p> <p><i>Τα μόρια του έχουν τη μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις (που δεν ανήκουν στη δομή του μονομερούς) και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου (συμπολυμερές αιθυλενίουεξενίου).</i></p> <p><i>Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου.</i></p>
<p><b>ΠΛΕΓΜΑ</b></p> 	<p><i>Τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξυδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσεται στις τρεις διαστάσεις του χώρου.</i></p> <p><i>Ο όρος πλέγμα χρησιμοποιείται συνήθως όταν τα άτομα των συνδέσεων είναι όμοια με εκείνα των αλυσίδων.</i></p>

**ΕΙΚΟΝΑ 1.a :** Οργάνωση Πολυμερικών Αλυσίδων.

## 1.1 ΦΑΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερικά υλικά χωρίζονται σε άμορφα (*amorphous*) και ημικρυσταλλικά (*semicrystalline*), καθώς δεν υπάρχουν 100% κρυσταλλικά (*crystalline*) πολυμερή. Για τα ημικρυσταλλικά το σπουδαιότερο είναι το σημείο τήξεως των κρυστάλλων, για τα άμορφα πολυμερή είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ).

### 1.1.1 ΑΜΟΡΦΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα άμορφα πολυμερή χαρακτηρίζονται από άτακτη και τυχαία τοποθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων. Τα πολυμερή τα οποία δεν περιέχουν κρυσταλλίτες (π.χ. το πολυστυρένιο, *PS*) χαρακτηρίζονται ως άμορφα πολυμερή. Οι φυσικές τους ιδιότητες διαφέρουν ανάλογα με τη θερμοκρασία ( $T$ ). Είναι σκληρά και εύθραυστα όταν βρίσκονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (*υαλώδης φάση*). Καθώς όμως η θερμοκρασία αυξάνεται, μέσω της υαλώδους μετάβασης, το πολυμερές μεταβαίνει στην ελαστική φάση (*rubbery state*). Τα άμορφα πολυμερή έχουν χαμηλή τάση στο "τύλιγμα" και κατά συνέπεια είναι κατάλληλα για χρήση περιβλήματος σε εξαρτήματα.

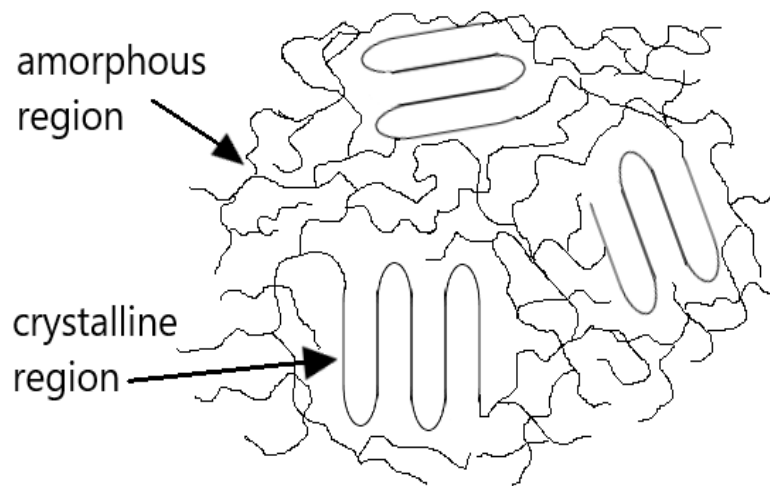
### 1.1.2 ΗΜΙΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Στα ημικρυσταλλικά (*semi-crystalline*) πολυμερή συνυπάρχουν δυο φάσεις, δηλαδή περιοχές με κρυστάλλους και περιοχές με άμορφο υλικό. Μεταξύ των κρυσταλλιτών οι μακρομοριακές αλυσίδες, ή τα τμήματά τους τα οποία δεν μετέχουν στο σχηματισμό των κρυσταλλιτών, τοποθετούνται στο χώρο τυχαία και αποτελούν την άμορφη φάση των ημικρυσταλλικών πολυμερών (το πολυαιθυλένιο, *PE*, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς). Η κρυσταλλική περιοχή των ημι-κρυσταλλικών είναι αυτή που δίνει στο υλικό την καλή σκληρότητα (*ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις*), και είναι υπεύθυνη για την αντοχή μηχανικών φορτίων ακόμα και πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σε ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές, οι μορφές που έχουν οι αναδιπλούμενες αλυσίδες σε μικροσκοπική κλίμακα είναι  $\sim 1 \text{ nm}$ , και σε μεγαλύτερη κλίμακα η λαμέλλα  $\sim 5 - 50 \text{ nm}$  και ο σφαιρουλίτης μεγαλύτερος από  $\sim 500 \text{ nm}$ .

Τα ημικρυσταλλικά εξαιτίας της σκληρής συμπεριφοράς τους είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για εξαρτήματα που υπόκεινται σε μηχανική φθορά και για ολίσθηση. Ορισμένες ιδιότητες των ημικρυσταλλικών υλικών είναι:

- Ημιδιαφάνεια ή αδιαφάνεια
- Καλή αντοχή στην κόπωση
- Τάση για σκληρότητα
- Καλή χημική αντοχή
- Καλά χαρακτηριστικά ολίσθησης
- Αντοχή στη φθορά
- Υαλώδης μετάβαση
- Βαθμός κρυσταλλικότητας

Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή υλικά πρέπει να εισάγουμε την έννοια του βαθμού κρυσταλλικότητας ή απλά κρυσταλλικότητας (*crystallinity*), που ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας των κρυστάλλων ενός πολυμερούς, προς τη συνολική του μάζα.[3] Τα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως αυτοενισχυόμενα πολυμερή, επειδή οι μηχανικές ιδιότητες των κρυσταλλικών μερών είναι διαφορετικές από εκείνες των μη κρυσταλλικών μερών. Συχνά αυτά σχηματίζουν αποτελεσματικά, μια μήτρα στην οποία οι κρύσταλλοι είναι ενσωματωμένοι.[4] Στην παρακάτω εικόνα αναπαρίσταται η μορφή ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς, με τα κενά που υπάρχουν ανάμεσα στις μπλεγμένες πολυμερικές αλυσίδες να αποτυπώνουν τον ελεύθερο όγκο του πολυμερούς (*free volume*).



**ΕΙΚΟΝΑ 1.1.2.a** : Σχηματική αναπαράσταση ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Φαίνονται οι άμορφες περιοχές και οι κρυσταλλικές περιοχές.



Based on	Definition
Specific volume ( $v$ )	$x_c = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$
Specific heat ( $c_p$ )	$x_c = \frac{c_p^a - c_p}{c_p^a - c_p^c}$
Specific enthalpy ( $h$ )	$x_c = \frac{h_a - h}{h_a - h_c}$
Specific enthalpy of fusion ( $\Delta h_m$ )	$x_c = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^c}$
Infrared mass extinction coefficient ( $\epsilon$ ) of characteristic vibrational mode	$x_c = \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_\lambda^{(c)}} = 1 - \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_\lambda^{(a)}}$
X-ray scattering intensity ( $I$ = area under selected peak)	$x_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \approx 1 - \frac{I_a}{I_{a,melt}}$
Nuclear magnetic resonance	$\frac{x_c}{1 - x_c} = \frac{\text{area of broad component}}{\text{area of narrow component}}$

**EIKONA 1.1.2.b** : Τρόποι προσδιορισμού της κρυσταλλικότητας ενός υλικού. [5]

Παρακάτω περιγράφονται μερικές από τις σημαντικές ιδιότητες ενός πολυμερούς:

1. Θερμοχωρητικότητα/Θερμοαγωγιμότητα: Ο βαθμός στον οποίο το πλαστικό ή το πολυμερές δρα ως μονωτής έναντι της ροής της θερμότητας.
2. Θερμική διαστολή: Ο βαθμός στον οποίο το πολυμερές διαστέλλεται ή συστέλλεται όταν θερμαίνεται ή ψύχεται. *(Η σιλικόνη χρησιμοποιείται συχνά για τη σφράγιση των γυάλινων παραθύρων στα πλαίσια τους επειδή έχει πολύ χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής).* Η θερμική διαστολή ασχολείται με το αν πολυμερές διαστέλλεται ή συστέλλεται κατά την ίδια ποσότητα προς όλες τις κατευθύνσεις. *(Τα πολυμερή είναι συνήθως ανισότροπα. Περιέχουν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς κατά μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς και πολύ ασθενέστερες δυνάμεις διασποράς μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων. Ως αποτέλεσμα, τα πολυμερή μπορούν να διαστέλλονται με διαφορετικές ποσότητες σε διαφορετικές κατευθύνσεις.)*
3. Κρυσταλλικότητα: Ο βαθμός στον οποίο οι αλυσίδες πολυμερούς είναι διατεταγμένες σε κανονική δομή αντί για τυχαίο τρόπο.
4. Διαπερατότητα: Η τάση ενός πολυμερούς να διέρχονται ξένα υλικά. *(Το PE χρησιμοποιείται για συσκευασία τροφίμων επειδή είναι 4000 φορές λιγότερο διαπερατό στο οξυγόνο από το PS).*
5. Συντελεστής ελαστικότητας: Η δύναμη που απαιτείται για να τεντώσει το πλαστικό προς μία κατεύθυνση.
6. Ελαστικότητα: Η ικανότητα του πλαστικού να αντιστέκεται στην τριβή και τη φθορά.
7. Δείκτης διάθλασης: Ο βαθμός στον οποίο το πλαστικό επηρεάζεται από το φως καθώς περνά μέσα από το πολυμερές.



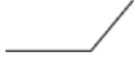



## 1.2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

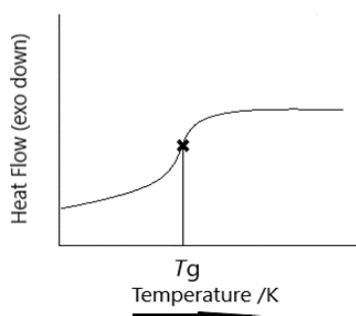
Οι τρεις σημαντικότερες μεταβάσεις, η τήξη και η κρυστάλλωση είναι πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις είναι δεύτερης τάξης μετάπτωση, και ο κυρίως παράγοντας που τις προκαλεί είναι η θερμοκρασία. Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν. Στις διηλεκτρικές μετρήσεις υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί που τους ονομάζουμε διηλεκτρικές χαλαρώσεις (*dielectric relaxations*) και οφείλονται σε τυχόν πλευρικές ομάδες της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.

### 1.2.1 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Τα άμορφα πολυμερή αλλά και τα ημικρυσταλλικά λόγω της αμόρφου περιοχής τους εμφανίζουν σημείο (ή περιοχή ή θερμοκρασία) υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  (*glass temperature* ή *glass transition temperature*). Στη παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται πως διαγράφεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) σ' ένα τυπικό θερμογράμμα DSC. Παρατηρείται μια αύξηση της θερμοχωρητικότητας ή της ροής της παρεχόμενης θερμότητας του δείγματος, με την μορφή ενός «σκαλοπατιού», κατά την διαδικασία της θέρμανσης, η οποία οφείλεται στην αύξηση της μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων.

QUALITY OF SAMPLE	PROCESS	THERMOGRAVIMETRY TG	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETER DSC (exo down)	THERMOMECHANICAL ANALYSIS TMA (expansion up)	DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS DMA E'tanδ
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Amorphous</li> <li>➤ Semicrystalline</li> </ul>	Glass transition (T <sub>g</sub> )				

**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.1.a :** Αποτύπωση της υαλώδους μετάβασης αμόρφου και ημικρυσταλλικού σε θερμογράμματα τεχνικής ανάλυσης.



**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.1.b :** Συμβατική αποτύπωση  $T_g$  σε διάγραμμα DSC.

Σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από το  $T_g$ , ( $T > T_g$ ) τα μόρια έχουν μεγάλη ελευθερία να κινούνται: οι αλυσίδες είναι ελεύθερες να λάβουν όλες τις διαμορφώσεις που επιτρέπονται από τις περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς. Σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από το  $T_g$  αλλά κάτω από τη θερμοκρασία τήξης των κρυσταλλινών το υλικό μπορεί να είναι ελαστικό εάν η κρυσταλλικότητα είναι χαμηλή.

Σε θερμοκρασίες πολύ κάτω από το  $T_g$ , ( $T < T_g$ ) των άμορφων περιοχών, το υλικό έχει ελαστικές ιδιότητες μικρής παραμόρφωσης που εξαρτώνται από τις ιδιότητες και των δύο συστατικών. Στην περιοχή κοντά στο  $T_g$ , οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες κυριαρχούν και πάλι, ακόμη και σε μικρές παραμορφώσεις και σχετικά σύντομους χρόνους.

#### Παράμετροι που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης:

1. Μοριακό βάρος, το  $T_g$  για μικρότερες αλυσίδες θα είναι χαμηλότερο από το  $T_g$  για μακριές αλυσίδες
2. Ευκαμψία πολυμερικής αλυσίδας
3. Ισχύς διαμοριακών δυνάμεων
4. Βαθμός δικτύωσης
5. Κρυσταλλικότητα
6. Τακτικότητα
7. Πίεση
8. Πλαστικοποιητές, εξασθενεί τη διαμοριακή δύναμη μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων με αποτέλεσμα να μειώνει την  $T_g$ .

### **Η υαλώδης μετάπτωση μέσα από την έννοια του ελεύθερου όγκου**

Η θεωρία της υαλώδους μετάβασης, συνήθως, εκφράζεται μέσω του ελεύθερου όγκου. Οι θεωρίες ελεύθερου όγκου της υαλώδους μετάβασης υποθέτουν ότι πρέπει να υπάρχει διαθέσιμος χώρος για μετακίνηση μοριακών τμημάτων, εάν πρόκειται να πραγματοποιηθούν μορφολογικές αλλαγές της κύριας αλυσίδας. Το συνολικό ποσό των δωρεάν. Ο ελεύθερος όγκος  $V_F$  σε θερμοκρασίες πάνω από το  $T_g$  του πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$V_F = V_F^* + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) (T - T_g)$$

Έπειτα από μαθηματικούς υπολογισμούς. Η σχέση που χρησιμοποιείται συνήθως ορίζεται με το κλάσμα του ελεύθερου όγκου,  $f$  ως εξής :

$$f = \frac{V_F}{V_F + V_0} \cong \frac{V_F}{V_0}$$

Ο χώρος ανά μονάδα όγκου του πολυμερούς ονομάζεται κλασματικός ελεύθερος όγκος  $V_f$ .

Όσο το σύστημα είναι υγρό, ο ελεύθερος όγκος των μεταξύ των μορίων είναι μεγάλος και τα διαχυτικά άλματα είναι εύκολα. Καθώς όμως η θερμοκρασία πέφτει, ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και τα διαχυτικά άλματα γίνονται πιο σπάνια και πιο δύσκολα. Μόλις το σύστημα φτάσει στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης τα μόρια είναι παγιδευμένα στις θέσεις τους λόγω έλλειψης ελεύθερου όγκου και πρακτικά αποκτά την συμπεριφορά στερεού. Η θεωρία αυτή επικαλείται τέσσερις βασικές παραδοχές: [6]

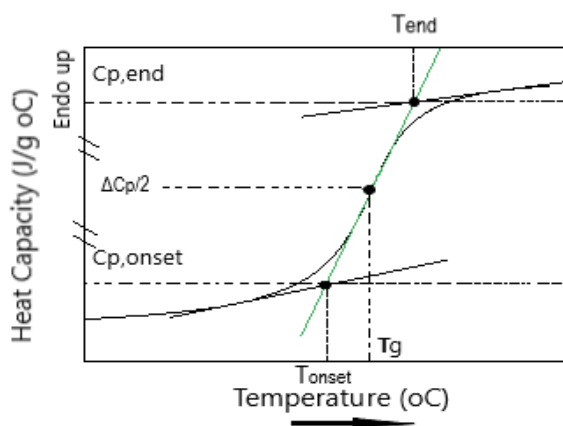
- Το κάθε μόριο μπορεί να συσχετιστεί με έναν τοπικό όγκο  $u$  μοριακού μεγέθους
- Μόλις ο τοπικός μοριακός όγκος  $u$  ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή  $u_c$ , η περίσσεια μπορεί να θεωρηθεί ελεύθερος όγκος.
- Μοριακή μεταφορά συμβαίνει μόνο όταν λόγω της ανακατανομής του ελεύθερου όγκου σχηματίζονται κενά μεγαλύτερα από μία κρίσιμη τιμή όγκου  $u^*$ , η οποία είναι ίση με την τιμή του μοριακού όγκου  $u_m$ .
- Δεν απαιτείται τοπικά ελεύθερη ενέργεια για την ανακατανομή του ελεύθερου όγκου.

### 1.2.1.1 ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΥΑΛΩΔΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ( $C_p$ ) και όγκο ( $C_V$ ) είναι μία εξαιρετικά σημαντική καταστατική συνάρτηση στην Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, επειδή απουσία χημικών αντιδράσεων ή μετασχηματισμών φάσεων, το πλάτος της καμπύλης DSC είναι ανάλογο της θερμοχωρητικότητας του δείγματος σε σταθερή πίεση. Η θερμοχωρητικότητα υποδηλώνει πόση θερμότητα χρειάζεται για να ανυψωθεί θερμοκρασία του δείγματος κατά  $1^\circ\text{C}$ . Η θερμοχωρητικότητα ( $C_p$ ) των πολυμερών είναι γενικά μεγάλη, λόγω των αυξημένων δονήσεων των ατόμων που συμμετέχουν στη μακρομοριακή αλυσίδα. Η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας καλείται ειδική θερμοχωρητικότητα.

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

Η τεχνική DSC προσδιορίζει πάντα το  $C_p$  καθώς είναι αδύνατο να διατηρηθούν τα δείγματα υπό σταθερό όγκο όταν αυξάνεται η θερμοκρασία. Το  $\Delta C_p$  είναι ένα μέτρο του κλάσματος του κινητού πολυμερούς, το οποίο συμβάλλει στη μετάπτωση υάλου.



**EIKONA 1.2.1.1.a :** Συμβατική αποτύπωση  $\Delta C_p$  σε διάγραμμα DSC.

## 1.2.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΑΙ ΤΗΞΗ

Τα δυο φαινόμενα αυτά εμφανίζονται στα κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά πολυμερή. Κατά την κρυστάλλωση μπορεί να εμφανιστεί η ψυχρή κρυστάλλωση κατά την θέρμανση ή η κρυστάλλωση τήγματος κατά την ψύξη. Η παράμετρος κρυσταλλικότητας της μήτρας και οι αλληλεπιδράσεις μήτρας εγκλείσματος επηρεάζουν τις ιδιότητες του νανοσύνθετου.

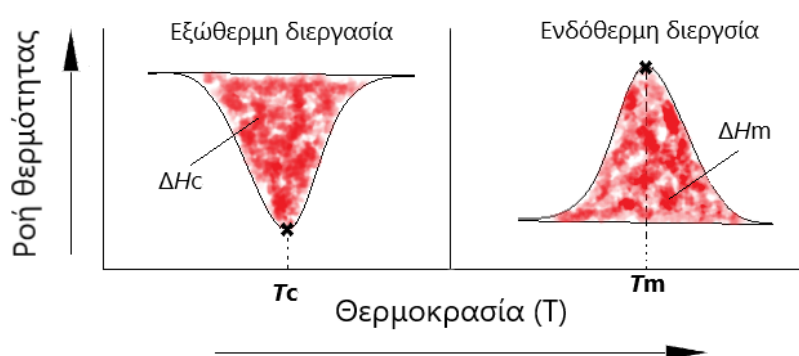
Όταν το υλικό θερμανθεί με κάποιο ρυθμό, τότε θα φτάσει σε μία θερμοκρασία  $T_{cc}$  (ψυχρή κρυστάλλωση), στην οποία θα έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια με αποτέλεσμα να μεταβεί από την άμορφη δομή του σε μια (ημι)κρυσταλλική. Κατά την ψυχρή κρυστάλλωση ένα ποσοστό του άμορφου ελαστικού πολυμερούς, που έχει υποστεί αλλαγή φάσης υαλώδης—ελαστικής φάσης, κρυσταλλώνεται. Κατά τη επικρατούσα θεωρία της κρυστάλλωσης των πολυμερών, αυτή εξελίσσεται σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: 1. πυρήνωση και 2. ανάπτυξη κρυστάλλων. Κάτω από ισοθερμικές συνθήκες, έχει προταθεί ένας αριθμός μοντέλων για την ποσοτική περιγραφή της εξέλιξης της κρυσταλλικότητας κατά την πρωτογενή κρυστάλλωση.[7]

Αν συνεχιστεί η θέρμανση του θερμοπλαστικού πολυμερούς μετά την κρυστάλλωση, θα προκύψει ακόμα μία θερμική μετάπτωση, η τήξη των κρυστάλλων του πολυμερούς. Η τήξη του πολυμερούς (που εμφανίζεται πολλές φορές σαν μια ευρεία ή διπλή κορυφή) αναφέρεται, ως εκ τούτου, τόσο στο ποσοστό πολυμερούς που είχε κρυσταλλωθεί σε μια προηγούμενη διαδικασία ψύξης, όσο και στο ποσοστό που υπέστη ψυχρή κρυστάλλωση.

Η πλειοψηφία των πραγματικών διεργασιών λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση, ειδικά για τα πολυμερή, καθώς τα στερεά και τα υγρά είναι κατ' ουσίαν ασυμπίεστα. Ο Gibbs εισήγαγε μία καινούργια καταστατική συνάρτηση την ενθαλπία,  $H$ .

$$H = U + pV$$

Η ενθαλπία είναι καταστατική συνάρτηση παρόμοια με την εσωτερική ενέργεια περιέχοντας μια διόρθωση από το έργο όγκου. Επειδή όμως η μεταβολή όγκου στα στερεά και υγρά με την θερμοκρασία είναι μικρή, είναι μικρή και η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και εσωτερικής ενέργειας.



**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.a :** Συμβατική αποτύπωση  $\Delta H_c$  και  $T_c$  σε διάγραμμα DSC. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (*cold crystallization*),  $T_{cc}$ , του πολυμερούς κατά την θέρμανση. Το εμβαδόν της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς και ίσο με την μεταβολή της ενθαλπίας,  $\Delta H_c$ , κατά την κρυστάλλωση. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της κορυφής αυτής λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  του πολυμερούς. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης, και άρα η μεταβολή της ενθαλπίας,  $\Delta H_m$ , κατά την τήξη, μπορεί να υπολογιστεί μετρώντας το εμβαδόν της κορυφής.

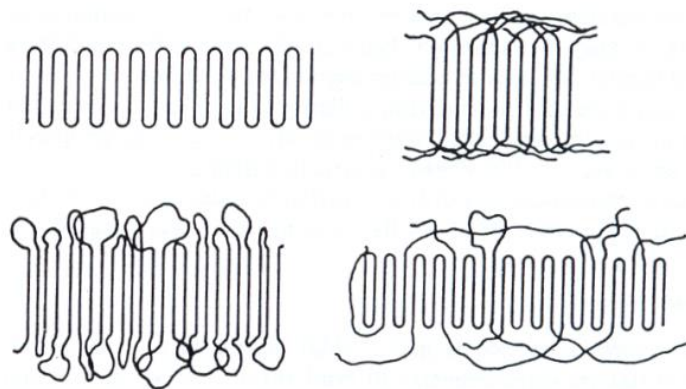
Σε ένα πείραμα DCS στην εξώθερμη διαδικασία ψυχρής κρυστάλλωσης εκλύεται θερμότητα, με αποτέλεσμα την αύξηση θερμοκρασίας του δοκιμίου πάνω από την προγραμματισθείσα τιμή. Στην ενδόθερμη διαδικασία της τήξης, αντίθετα, το δοκίμιο απορροφά θερμότητα από την κυψελίδα στην οποία περιέχεται, με αποτέλεσμα την καθυστέρηση της θερμοκρασίας της κυψελίδας ως προς την προγραμματισθείσα τιμή.

Τήξη είναι μια διαδικασία ενός σταδίου που ελέγχεται από τη θερμοδυναμική, ενώ η κρυστάλλωση είναι μια διαδικασία δύο σταδίων (*πυρήνωση και ανάπτυξη κρυστάλλων*), όπως ορίζεται κατά τη επικρατούσα θεωρία της κρυστάλλωσης των πολυμερών, της οποίας και τα δύο στάδια αντικατοπτρίζουν θερμοδυναμικό και κινητικό έλεγχο.

Κατά την διαδικασία της πυρήνωσης (*nucleation*) δημιουργούνται τα κέντρα κρυστάλλωσης και αύξησης των πυρήνων (*crystal growth*). Η πυρήνωση μπορεί να είναι ετερογενής ή ομογενής. **1.** Στην ετερογενή πυρήνωση οι πυρήνες μπορεί να είναι ξένα σώματα (*σκόνη, τάλκης, τοιχώματα δοχείου κλπ*). **2.** Στην ομογενή πυρήνωση, ο σχηματισμός των πυρήνων είναι αποτέλεσμα θερμικών διαταραχών του τήγματος κατά τις οποίες συμβαίνει αυθόρμητη συσπείρωση τμημάτων αλυσίδων του πολυμερούς. Οι συσπειρώσεις αυτές είναι αντιστρεπτές μέχρι ένα κρίσιμο μέγεθος, ενώ για μεγαλύτερο μέγεθος είναι αναντιστρεπτές και αρχίζει το στάδιο ανάπτυξης του κρυσταλλίτη.

Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από την  $T_m$ , οι πυρήνες αυτοί είναι ασταθείς λόγω των θερμικών δονήσεων των ατόμων που τείνουν να διαρρήξουν τις τακτικές μοριακές διαμορφώσεις. Με την εμφάνιση των πυρήνων και κατά το στάδιο της ανάπτυξης των κρυστάλλων, οι πυρήνες αναπτύσσονται μέσω της συνεχούς απόκτησης τάξης και ευθυγράμμισης πρόσθετων τμημάτων μοριακών αλυσίδων. Οι ρυθμοί πυρήνωσης επηρεάζουν την μορφολογία και την έκταση της κρυσταλλικής φάσης: κοντά στην  $T_m$  παρατηρείται βραδεία πυρήνωση και ταχύτατη ανάπτυξη. Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται ταχεία πυρήνωση και περιορισμένη ανάπτυξη.[8]

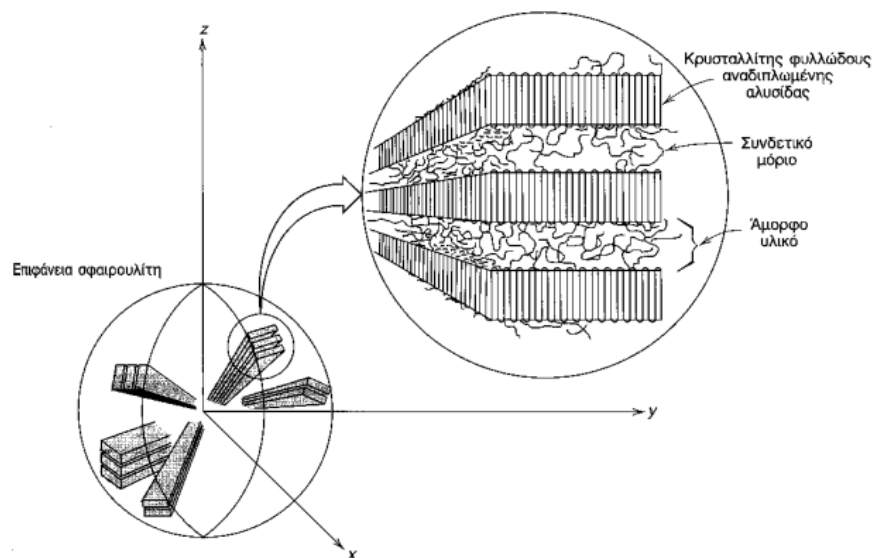
Η μελέτη των μονοκρυστάλλων έδειξε ότι τα μόρια διευθετούνται σε λεπτά επίπεδα φύλλων (*lamellae*), πάχους 10 έως 20 *nm* και μήκους της τάξης των 10  $\mu m$ , με τάξη όμοια με αυτή που προκύπτει από πολλαπλές αναδιπλώσεις της πολυμερικής αλυσίδας.



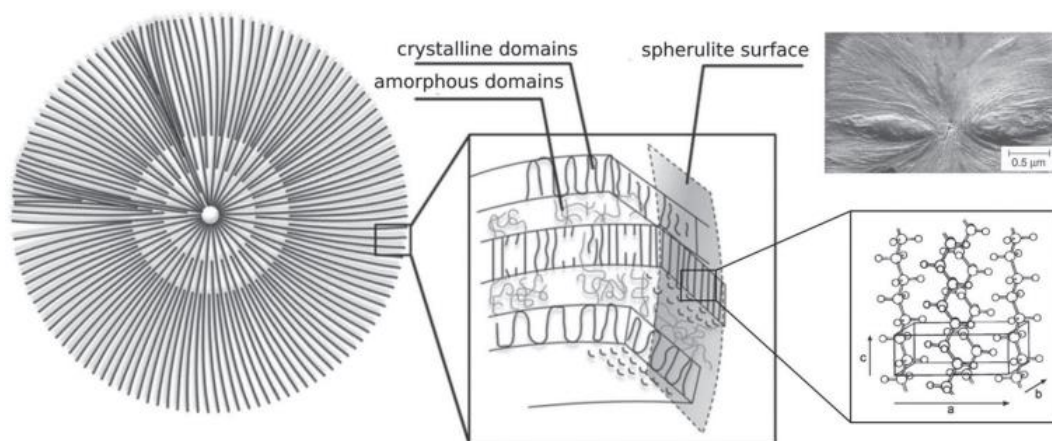
**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.b :** Σχηματική παράσταση του μοντέλου της αναδιπλωμένης αλυσίδας σε πολυμερικά φύλλα. [Σημειώσεις μαθήματος “μηχανική πολυμερών”, ΕΜΠ, Π.Α. Ταραντιλη, Σχολή χημικών μηχανικών].



Στη φυσική των πολυμερών, όταν η κρυστάλλωση γίνεται από τήγμα τα επιμέρους φύλλα γίνονται πυκνότερα και αναπτύσσονται σφαιρόμορφες περιοχές, οι σφαιρουλίτες (*spherulite*). Ο σφαιρουλίτης αποτελείται από συσσωμάτωμα φύλλων από αναδιπλωμένες αλυσίδες που μοιάζουν με κορδέλες, πάχους  $\sim 10\text{ nm}$ , που αναπτύσσονται ακτινικά από το κέντρο προς τα έξω, μέχρις ότου το μέτωπό του να έρθει σε επαφή με γειτονικούς σφαιρουλίτες. Γενικά, οι σφαιρουλίτες είναι διαφορετικού μεγέθους (διάμετρος από  $0.1\mu\text{m}$  μέχρι  $1\text{cm}$ ) και βαθμού τελειότητας.



**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.c :** Λεπτομερής δομή σφαιρουλίτη. Μέσα από το άμορφο υλικό μεταξύ των φύλλων από αναδιπλωμένες αλυσίδες περνούν συνδετικά μόρια που δρουν ως συνδετικοί κρίκοι μεταξύ των φύλλων.[8]



**ΕΙΚΟΝΑ 1.2.2.d :** Σχηματική απεικόνιση της δομής ενός σφαιρουλίτη ημικρυσταλλικού πολυμερούς με μεγέθυνση στην λαμέλλα (κρυσταλλική και άμορφη περιοχή), και περαιτέρω μεγέθυνση στην κρυσταλλική δομή των κρυσταλλικών περιοχών.[9]



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## 2 ΒΙΟΔΙΑΣΠΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα πλαστικά είναι υλικά που μολύνουν περισσότερο το περιβάλλον από κάθε άλλο υλικό καθώς παραμένουν στο περιβάλλον για εκατοντάδες χρόνια διότι οι μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο χώμα δεν μπορούν να διασπάσουν την πολυμερική αλυσίδα, η οποία αποτελείται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και δεν υπάρχει στη φύση. Έτσι, αρκετά χρόνια ερευνώνται τρόποι αντικατάστασης των κοινών πλαστικών με νέα, καινοτόμα υλικά που έχουν την ίδια λειτουργικότητα αλλά οφείλουν να είναι περισσότερο αποδεκτά από το περιβάλλον.

Η βιοαποικοδομησιμότητα είναι ουσιαστικά η αποσύνθεση, όπου ορισμένα προϊόντα και ουσίες διαλύονται και μετατρέπονται πλήρως σε  $H_2O$ ,  $CO_2$  και βιομάζα χάρη στη δράση ορισμένων βιολογικών οργανισμών (πχ. βακτήρια, μύκητες, φύκια). Ένα βιοαποικοδομήσιμο προϊόν είναι αυτό, όταν μπορεί να αποσυντεθεί από τη δράση του περιβάλλοντος και από τους βιολογικούς οργανισμούς που κατοικούν στα οικοσυστήματα.

Τα «περιβαλλοντικά διασπώμενα πολυμερή» χωρίζονται σε κατηγορίες ανάλογα με το μηχανισμό διάσπασής τους, οι οποίες είναι οι εξής:

- Βιοδιασπώμενα (*biodegradable*)
- Κομποστοποιήσιμα (*compostable*), πιστοποιημένο σύμφωνα με το EN13432 και βασίζεται σε ανανεώσιμους (biobased) ή/και μη ανανεώσιμους πόρους (fossil).
- Πολυμερή βιολογικής βάσης (*biobased*), παράγονται με βάση τις ανανεώσιμες πηγές.
- Υδρο-βιοδιασπώμενα (*hydrobiodegradable*)
- Φωτο-διασπώμενα (*photodegradable*)
- Φωτο-βιοδιασπώμενα (*photobiodegradable*)
- Βιοδιαβρώσιμα

Επιπλέον, μπορούμε να πούμε ότι, τα βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά (*biodegradable polymers*) είναι αυτά που κατασκευάζονται με διάφορες πρώτες ύλες που είναι πλήρως ανανεώσιμες και ο χρόνος αποικοδόμησης είναι πολύ μικρότερος από τα συμβατικά πλαστικά. Τα βιοαποδομήσιμα πολυμερή δεν ορίζονται ως προς την πρώτη ύλη τους. Αυτή η ιδιότητα δεν εξαρτάται από την προέλευση των πρώτων υλών, αλλά μόνο από τη χημική σύνθεση των πολυμερών.

Πλαστικά με βιολογική βάση (*Bio-based*) παράγονται με βάση τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Το επίκεντρο εδώ είναι η βάση των πρώτων υλών τους. Αντί να χρησιμοποιούν ορυκτό άνθρακα στην κατασκευή συμβατικών πλαστικών, τα *Biobased* πολυμερή χρησιμοποιούν άνθρακα από ανανεώσιμες πηγές όπως ζάχαρη, άμυλο, φυτικά έλαια ή κυτταρίνη στην παραγωγή. Το καλαμπόκι, οι πατάτες, τα δημητριακά, το ζαχαροκάλαμο και το ξύλο είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες. Τα πολυμερή βιολογικής βάσης (*Bio-based*) δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις βιοαποδομήσιμα και κομποστοποιήσιμα. [Ενημέρωση από European Bioplastic, Ιούνιος 2008].

Οι πιο συνηθής εφαρμογές που παρουσιάζουν υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης είναι: βιοδιασπώμενη ταινία (*Biodegradable mulch film*) που μπορεί να οργωθεί στο χωράφι μόλις χρησιμοποιηθεί, σακούλες κομποστοποίησης (*Compostable waste bags*) για τη συλλογή οργανικών απορριμμάτων και σακούλες μεταφοράς που μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως σακούλες οργανικών απορριμμάτων. Επιπλέον, για συσκευασίες τροφίμων (*Film packaging*), συσκευασίες φιλμ για τρόφιμα με μικρή διάρκεια ζωής, άκαμπτη συσκευασία (*Rigid packaging*) όπως δοχεία και μπουκάλια, ελαστικά με υλικά αμύλου ενσωματωμένα για τη μείωση της υστέρησης και της κατανάλωσης καυσίμου, δοχεία κ.λπ. [Ενημέρωση από στελέχη της εταιρίας Orbit polymers]

Η αυξανόμενη ζήτηση για βιοαποδομήσιμα υλικά στην παγκόσμια αγορά οδηγεί στην ευθύνη και την υποχρέωση των ερευνητών να αναπτύξουν προϊόντα με καλύτερες ιδιότητες σε σύγκριση με εκείνα των υπαρχόντων υλικών. Έτσι, για την παραγωγή νανোসύνθετων, η εισαγωγή νανοσωματιδίων σε βιοαποικοδομήσιμες πολυμερικές μήτρες είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές προσεγγίσεις για την ενίσχυση των αρχικών ιδιοτήτων των πολυμερών.

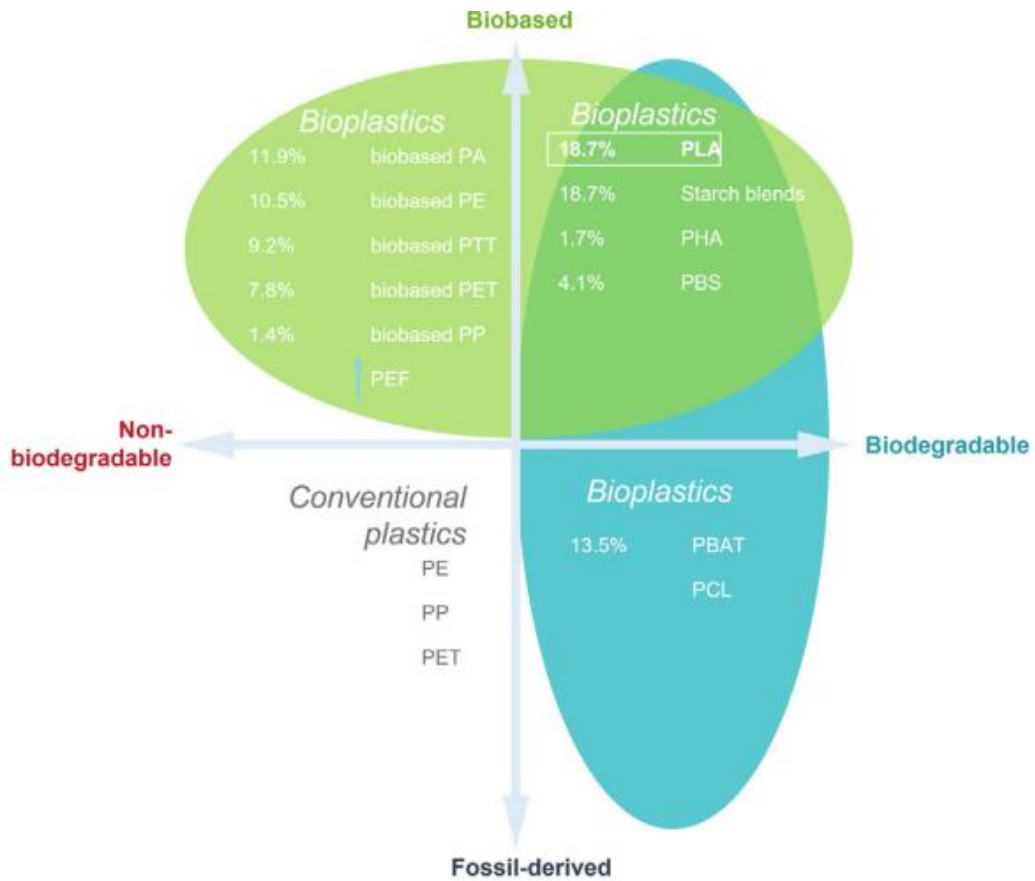
Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι βιοδιασπώμενων πλαστικών:

- Οξο-βιοδιασπώμενο
- Υδρο-βιοδιασπώμενο

Και στις δύο περιπτώσεις, η αποικοδόμηση ξεκινά με μια χημική διαδικασία (*οξειδωση και υδρόλυση αντίστοιχα*), ακολουθούμενη από μια βιολογική διαδικασία. Και οι δύο τύποι

εκπέμπουν  $CO_2$  καθώς αποικοδομούνται, αλλά τα υδρο-βιοδιασπώμενα πλαστικά μπορούν να εκπέμπουν μεθάνιο ( $CH_4$ ). Και τα δύο είδη βιοαποδομήσιμων πλαστικών είναι κομποστοποιήσιμα, αλλά μόνο τα οξο-βιοδιασπώμενα μπορούν να ανακυκλωθούν.  
[Ενημέρωση από στελέχη της εταιρίας Orbit polymers]

<b>Oxo-Biodegradable Plastic (OBP)</b>	<b>Hydro-Biodegradable Plastic (HBP)</b>
Κατασκευάζεται με την προσθήκη μικρής μερίδας ενώσεων λιπαρών οξέων συγκεκριμένων μετάλλων μετάπτωσης σε παραδοσιακά πλαστικά.	Κατασκευασμένο από βιολογικές πηγές όπως: καλαμπόκι, σιτάρι, ζαχαροκάλαμο, πηγές με βάση το πετρέλαιο ή ένα μείγμα των δύο.
Δεν ισχυρίζεται ότι πληροί τα πρότυπα κομποστοποίησης, αλλά για βιοδιασπασιμότητα. Σύμφωνα με: πρότυπο <b>ASTM D5988 &amp;</b> πρότυπο <b>ASTM D6954-04</b> που διεξάγονται από ανεξάρτητα εργαστήρια όπως το Smithers-RAPRA (ΗΠΑ/Η.Β.), Pyxis (Ηνωμένο Βασίλειο), και Arplus (Ισπανία).	Πληροί τα πρότυπα: <b>ASTM</b> (Η Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών με έδρα τις ΗΠΑ) D6400-04 και <b>EN</b> (European Standards) <b>13432</b> , που αναπτύχθηκε για κομποστοποίηση. Τα αναφερόμενα πρότυπα σχετίζονται με την απόδοση των πλαστικών σε μια εμπορικά διαχειριζόμενη εγκατάσταση κομποστοποίησης και δεν αποτελούν πρότυπα βιοαποικοδόμησης.
Ο άνθρακας OBP μετατρέπεται σε $CO_2$ σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.	Αποσυντίθεται και βιοαποικοδομείται πιο γρήγορα από το OBP.
<u>Αποικοδόμηση:</u> Υποβάλλονται σε χημική αποικοδόμηση, με υδρόλυση και οξειδωση αντίστοιχα. Αποδομείται με οξειδωτική σχάση αλυσίδας που καταλύεται από τα μεταλλικά άλατα, οδηγώντας στην παραγωγή μορίων μικρότερης αλυσίδας. Σε περιβάλλοντα που περιέχουν οξυγόνο, τα πλαστικά που περιέχουν πρόσθετα οξοαποικοδόμησης θα αποικοδομηθούν και θα κατακερματιστούν. Τα θραύσματα που είναι μικρότερα και έχουν μικρότερο μοριακό βάρος ευνοούν τη βιοαποδόμηση.	



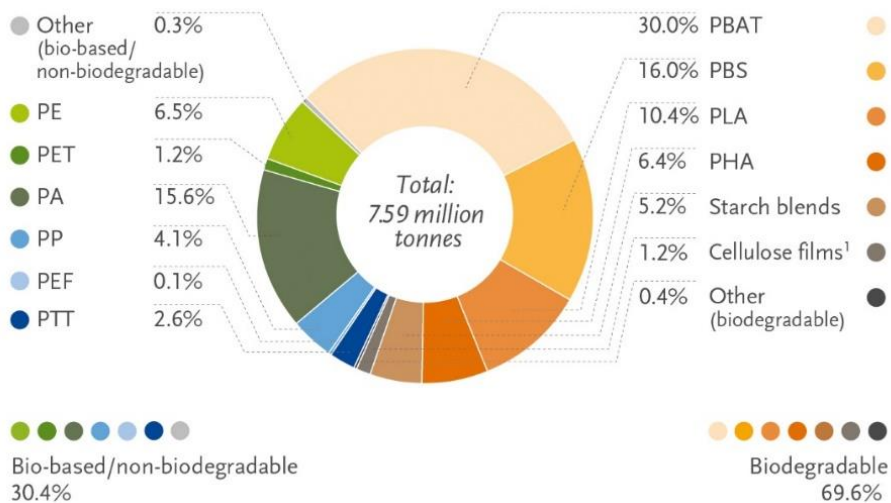
**ΕΙΚΟΝΑ 2.α :** Η κατηγοριοποίηση των βιοπλαστικών και των συμβατικών πλαστικών με τα παγκόσμια παραγωγική ικανότητα.

Σύμφωνα με τα πιο πρόσφατα δεδομένα αγοράς που συγκεντρώθηκαν από την European Bioplastics σε συνεργασία με το Nova-Institute, η παγκόσμια παραγωγική ικανότητα βιοπλαστικών πρόκειται να αυξηθεί από περίπου 2,42 M τόνους το 2021 σε περίπου 7,59 M τόνους το 2026. Ως εκ τούτου, το μερίδιο των βιοπλαστικών στο παγκόσμιο πλαστικό η παραγωγή θα παρακάμψει το όριο 2% για πρώτη φορά.

Τα βιολογικά, μη βιοαποδομήσιμα πλαστικά αποτελούν συνολικά περίπου το 36% (περισσότεροι από 865.000 τόνοι) της παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας βιοπλαστικών. Αυτά περιλαμβάνουν επίσης, διαλύματα σταγόνας όπως PE με βιολογική βάση (πολυαιθυλένιο) και PET (τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο) βιολογικής βάσης, καθώς και PA (πολυαμίδια) με βιολογική βάση. Το σχετικό μερίδιό τους προβλέπεται να μειωθεί περαιτέρω λίγο πάνω από 30% το 2026. Ωστόσο, σε απόλυτους αριθμούς οι παραγωγικές ικανότητες για πολυμερή βιολογικής βάσης θα εξακολουθήσουν να αυξάνονται τα επόμενα πέντε χρόνια σε περισσότερους από 2,3 M τόνους. Ενώ οι παραγωγικές ικανότητες για PET βιολογικής βάσης συνεχίζουν να μειώνονται, η εστίαση έχει μετατοπιστεί στην ανάπτυξη του PEF (φουρανοϊκού πολυαιθυλενίου), ενός νέου πολυμερούς που αναμένεται να εισέλθει στην

αγορά το 2023. Το PEF είναι συγκρίσιμο με το PET αλλά είναι 100% βιολογικής βάσης και λέγεται ότι διαθέτει ανώτερες ιδιότητες φραγμού και θερμότητας, καθιστώντας το ιδανικό υλικό για τη συσκευασία ποτών, τροφίμων και μη, προϊόντων.[10]

*Global production capacities of bioplastics 2026  
(by material type)*



<sup>1</sup> Regenerated cellulose films

Source: European Bioplastics, nova-Institute (2021)

More information: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) and [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

Τα βιοπλαστικά χρησιμοποιούνται σε έναν αυξανόμενο αριθμό αγορών, από συσκευασίες, προϊόντα εστίασης, ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης, αυτοκίνητα, γεωργία/κηπευτικά και παιχνίδια μέχρι κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και πολλά άλλα τμήματα. Η συσκευασία παραμένει το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς για βιοπλαστικά με 48% (1,15 M τόνοι) της συνολικής αγοράς βιοπλαστικών το 2021.





## 2.1 ΠΟΛΥΓΑΛΑΚΤΙΚΟ ΟΞΥ (PLA)

Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τα βιοαποδομήσιμα πολυμερή τα οποία χρησιμοποιούνται συχνά για στη συσκευασία (*packaging*), την ιατρική και άλλους τομείς. Συγκεκριμένα τα βιοαποικοδομήσιμα υλικά όπως το πολυγαλακτικό οξύ PLA (*Polylactic Acid*) προέρχεται από ανανεώσιμες γεωργικές πηγές και κατ' ακολουθία το PDLLA θεωρείται, ως ένα φιλικό προς το περιβάλλον θερμοπλαστικό που έχει προταθεί στην οδοντιατρική για αναγεννητικές διαδικασίες με τη μορφή μεμβρανών, βιδών και ακίδων. Το πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA) έχει συμβάλει σημαντικά στον τομέα των βιοπολυμερών: είναι βιοαποικοδομήσιμο/κομποστοποιήσιμο και βιοσυμβατό.

Με την προσθήκη D— ισομερών σε L— ισομερές ενός συστήματος πολυμερισμού PLA, οι αλυσίδες πολυμερών διευρύνονται και δεν μπορούν να συσκευαστούν τόσο σφιχτά όσο οι αλυσίδες πολυμερών PLLA. Το PDLLA χαρακτηρίζεται από βιομηχανικές, θερμικές, ρεολογικές και βιολογικές ιδιότητες που μπορούν να διαμορφωθούν με βάση τις διαφορετικές αναλογίες των L— και D— ισομερών που συνθέτουν τις διαφορετικές PDLLA μορφολογίες. Το D— ισομερές, πράγματι, χαρακτηρίζεται από πιο γρήγορη απορρόφηση και λιγότερο κρυσταλλική δομή, ενώ το L— ισομερές χαρακτηρίζεται από υψηλότερη κρυσταλλικότητα και λιγότερο γρήγορη απορρόφηση. Επίσης, η θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του L— ισομερούς. [11]

### ο ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Οι υλικές ιδιότητες του PLA το καθιστούν κατάλληλο για την κατασκευή πλαστικών φιλμ, φιαλών και βιοαποδομήσιμων ιατρικών συσκευών (*όπως βιδών, ακίδων, πλακών και ράβδων*) που έχουν σχεδιαστεί για βιοαποικοδόμηση εντός 6 έως 12 μηνών, ανάλογα με τον ακριβή τύπο του υλικού που χρησιμοποιείται. Αυτό σημαίνει ότι αυτά τα προϊόντα μπορούν σταδιακά να μεταφέρουν ένα φορτίο από μια δομή στήριξης PLA στο σώμα, καθώς θεραπεύεται. Χρησιμοποιείται επίσης ως πρώτη ύλη τρισδιάστατης εκτύπωσης για τρισδιάστατους εκτυπωτές (*3D Printing*) κατασκευής τηγμένων νημάτων. Το PLA είναι δημοφιλές για τρισδιάστατη εκτύπωση, καθώς μπορεί εύκολα να τριφτεί, να βαφτεί ή να υποβληθεί σε επεξεργασία. Είναι φιλικό προς τον χρήστη υλικό, λειτουργεί με χαμηλές θερμοκρασίες εξώθησης και δεν υπάρχει ανάγκη για θάλαμο εκτυπωτή ή ενισχυμένο ακροφύσιο. Το PLA, που δημιουργείται με Injection Moulding, Casting ή με Being Spun, χρησιμοποιείται επίσης, ως αποσυνθετικό υλικό συσκευασίας, για κύπελλα και σακούλες.

Χρησιμοποιείται για σακούλες κομποστοποίησης, συσκευασίες τροφίμων, επιτραπέζια σκεύη μιας χρήσης και χαλαρές συσκευασίες πλήρωσης. το PLA χρησιμοποιείται ως ύφασμα από ίνες ή μη υφαντό, για ταπετσαρίες, ρούχα μιας χρήσης, προϊόντα γυναικείας υγιεινής κ.α.

○ ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Το PLA παρέχει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλα υλικά. Το PLA είναι φιλικό προς το περιβάλλον και εύκολο στην 3D εκτύπωση ως υλικό συρρίκνωσης, καθώς συστέλλεται υπό τη θερμότητα. Είναι ασφαλές για χρήση σε εφαρμογές όπως δοχεία τροφίμων και ιατρικές συσκευές. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι το PLA συμπεριφέρεται καλύτερα από πολλά σκληρότερα πλαστικά και επίσης δεν απελευθερώνει αναθυμιάσεις ή άσχημες οσμές. Η αποθήκευση είναι εύκολη και μπορεί να παραχθεί σε ποικιλία χρωμάτων και ως βάση για μια σειρά σύνθετων υλικών με πρόσθετες ιδιότητες.

○ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ

Υπάρχουν, ωστόσο, ορισμένα μειονεκτήματα με τη χρήση του PLA, όπως η χαμηλή θερμική αντίσταση, η συγκριτικά χαμηλή αντοχή, ο αργός ρυθμός βιοδιάσπασης, καθώς και η μηχανική επεξεργασία μπορεί να είναι δύσκολη. Ωστόσο, πολλοί τύποι PLA έχουν χαμηλή θερμοκρασία μετάπτωσης γυαλιού, γεγονός που τους καθιστά ακατάλληλους για την κατασκευή πλαστικών ποτηριών που έχουν σχεδιαστεί για να συγκρατούν ζεστά υγρά.

○ ΟΙ ΓΕΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ PLA

<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>ΤΙΜΕΣ</b>
[12]Glass Transition ( $T_g$ )	45–60 °C
[12]Melting Temperature ( $T_m$ )	150–162 °C
[12]Tensile modulus ( $E$ )	0.35– 3.5 GPa
[12]Polymer Density ( $\rho$ )	1.21–1.25 g/cm <sup>3</sup>
[13]Tensile Strength, Ultimate ( $UTS$ )	0.160– 3000 MPa
[13]Flexural Strength ( $F$ )	0.170–159 MPa
Shrink Rate	0.37– 0.41% (0.0037 – 0.0041 $\frac{in}{in}$ )

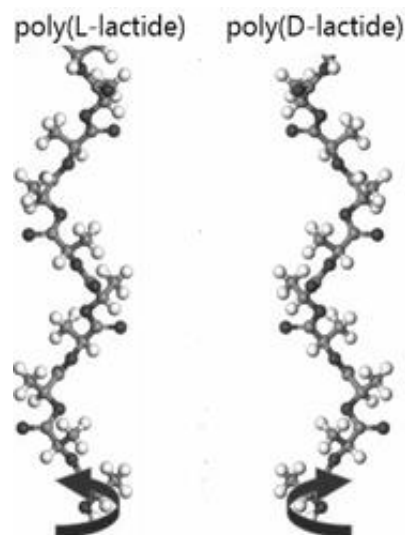
## ο ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ

Το PLA μπορεί να αποικοδομηθεί με υδρόλυση, θερμική αποικοδόμηση ή φωτοαποικοδόμηση. **1.** Με την υδρόλυση, το μοριακό βάρος μειώνεται με διάσπαση των εστερικών ομάδων της κύριας αλυσίδας. **2.** Με θερμική αποικοδόμηση, όπου η διαδικασία οδηγεί στην εμφάνιση διαφορετικών ενώσεων, όπως γραμμικά και κυκλικά ολιγομερή ή ελαφρύτερα μόρια με διαφορετικό λακτίδιο και  $M_w$ . **3.** Στη φωτοαποικοδόμηση, η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί υποβάθμιση, ιδιαίτερα όταν το PLA εκτίθεται στο ηλιακό φως.

### 2.1.1 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΟΡΦΙΣΜΟΣ ΤΟΥ PLA

Η παρουσία μονάδων L-γαλακτικού οξέος και D-γαλακτικού οξέος στην αλυσίδα του πολυμερούς καθιστά το PLA ένα τυχαίο συμπολυμερές και οι ιδιότητές του επηρεάζονται από το περιεχόμενο της κάθε υπομονάδας.[14] Το L-λακτίδιο δημιουργεί το πολυ(L-λακτίδιο) (PLLA), ενώ το D-λακτίδιο δημιουργεί το πολυ(D-λακτίδιο) (PDLA), το οποίο δημιουργεί αριστερόστροφη έλικα και την δεξιόστροφη έλικα, αντίστοιχα. **EIKONA 2.1.1.a**

Το PLA είναι γνωστό ότι κρυσταλλώνεται σε πολλές διαφορετικές κρυσταλλικές τροποποιήσεις μέσω διαφορετικών συνθηκών κρυστάλλωσης, συμπεριλαμβανομένων των μορφών  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και στερεοσύμπλεγμα (SC).



**EIKONA 2.1.1.a** : Οι χημικές δομές και οι σχέσεις PLLA και PDLA.[15]

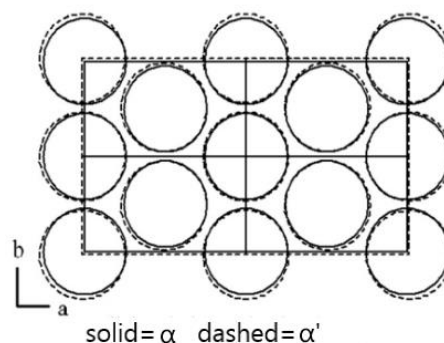
Η δομή  $\alpha$  του PLA αναπτύσσεται μέσω κρυστάλλωσης τήξης ή μέσω ψυχρής κρυστάλλωσης.[15] Στην διατεταγμένη  $\alpha$ -δομή οι αλυσίδες PLLA υιοθετούν μια

διαμόρφωση  $10_3$  και πακετάρονται σε μια ορθορομβική μοναδιαία κυψελίδα με  $a = 10,683 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,170 \text{ \AA}$ ,  $c$  (άξονας αλυσίδας)  $= 28,860 \text{ \AA}$ .

Ο σχηματισμός της μορφής  $\alpha'$  απαιτεί χαμηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) (κάτω από  $110^\circ\text{C}$ ), σε σύγκριση με τη μορφή  $\alpha$  ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ). Στην ψυχρή κρυστάλλωση η μορφή  $\alpha'$  έχει "χειρότερη" διευθέτηση από την μορφή  $\alpha$ . Η μορφή  $\alpha'$  έχει παρόμοια μοναδιαία κυψελίδα με τη μορφή  $\alpha$  αλλά παρουσιάζει μετατόπιση άξονα  $c$  στην κρυσταλλική κατάσταση. Έτσι, το κρυσταλλικό σύστημα ήταν πολύ μικρότερο από αυτό της δομής  $\alpha$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι, η μορφή  $\alpha'$  δεν ήταν απλώς η διαταραγμένη μορφή  $\alpha$ , αλλά μια ανεξάρτητη κρυσταλλική μορφή του PLLA (ή PDLA). [15] Η τροποποίηση  $\alpha'$  έχει άτακτη διαμόρφωση και χαλαρό τρόπο "πακεταρίσματος" αλυσίδας, ο οποίος ορίζει αυτήν την τροποποίηση κρυστάλλου ως μεσόφαση ή άτακτη διαμόρφωση κρύσταλλου (*condis*).

Με βάση τα αποτελέσματα βιβλιογραφίας, η κρυσταλλική δομή της  $\beta$  μορφής ήταν ακόμα ένα άλυτο πρόβλημα. Παρόλα αυτά έχει αποδειχθεί, ότι στη φάση  $\beta$  οι αλυσίδες PLLA υιοθετούν μια ελικοειδή διαμόρφωση  $3_1$ , για να προσαρμόσουν μια τριγωνική μοναδιαία κυψελίδα με  $a = b = 10,66 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,88 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ , με τυχαία προς τα πάνω-κάτω προσανατολισμό γειτονικών αλυσίδων.

Η μορφή  $\gamma$  ελήφθη με επιταξιακή κρυστάλλωση σε υπόστρωμα εξαμεθυλοβενζολίου.[15] Παρόμοια με τη  $\beta$ -μορφή, στους  $\gamma$ -κρύσταλλους, οι αλυσίδες PLA υιοθετούν μια  $3_1$  ελικοειδή διαμόρφωση, συσκευασμένες σε ορθορομβική κυψελίδα με  $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,25 \text{ \AA}$  και  $c$  (άξονας αλυσίδας)  $= 8,8 \text{ \AA}$ .



**ΕΙΚΟΝΑ 2.1.1.b** : Μοναδιαίες κυψελίδες των δομών  $\alpha$  και  $\alpha'$ . [16]

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, τα κρυσταλλικά χαρακτηριστικά των φάσεων  $\alpha$  και  $\alpha'$  είναι παρόμοια, επομένως είναι δύσκολο να διαφοροποιηθούν. Οι δομές  $\alpha'$  και  $\alpha$  είναι τα δύο πολύμορφα που αναπτύσσονται κατά την κρυστάλλωση τήξης ή ψυχρή

κρυστάλλωση, επομένως έχουν ιδιαίτερη σημασία για τη βιομηχανική επεξεργασία. Κάθε μία από τις πολυμορφικές φάσεις πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στην ανάλυση δεδομένων. Οι δύο τροποποιήσεις κρυστάλλων έχουν παρόμοιο τρόπο “πακεταρίσματος” αλυσίδας, αλλά διαφορετικό βαθμό τάξης, με τους  $\alpha'$ -κρυστάλλους να ταξινομούνται συχνά ως μεσόφαση με χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και ενθαλπία τήξης, και να επηρεάζουν, επίσης, τις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φραγμού του πολυμερούς.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΣΥΝΘΕΤΑ & ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

#### 3.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Ως σύνθετο ορίζεται ένα υλικό που προέρχεται από τον συνδυασμό δυο ή περισσότερων χημικά διαφορετικών υλικών και έχει καλύτερες ιδιότητες από τα αρχικά υλικά. Πιο συγκεκριμένα, τα σύνθετα είναι υλικά στα οποία ένα δεύτερο συστατικό με πολύ διαφορετικές ιδιότητες προστίθεται στο πολυμερές έτσι ώστε και τα δύο συστατικά να συμβάλλουν στις ιδιότητες του προϊόντος. Το δεύτερο συστατικό συχνά αυξάνει τη δύναμη ή την ακαμψία του προϊόντος και το ενισχύει. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι κατά κάποιο τρόπο τα ημικρυσταλλικά πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως αυτο-ενισχυτικά πολυμερή, επειδή οι μηχανικές ιδιότητες των κρυσταλλικών τμημάτων είναι διαφορετικές από αυτές των μη κρυσταλλικών μερών, οι οποίες συχνά σχηματίζουν αποτελεσματικά μια μήτρα στην οποία είναι ενσωματωμένοι οι κρύσταλλοι.[4]

Συνήθως τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις: την μήτρα που είναι το κύριο υλικό και την ενισχυτική φάση που είναι ένα υλικό σε μορφή ινών, σωματιδίων, λεπτών φύλλων, σκόνη και νιφάδες το οποίο είναι ενσωματωμένο στη μήτρα και είναι αυτό που βελτιστοποιεί τις ιδιότητες του υλικού της μήτρας. Η μήτρα μπορεί να είναι μονοφασική ή πολυφασική. Μονοφασική μήτρα ορίζεται ως η μήτρα της οποίας η σύσταση χαρακτηρίζεται από ένα υλικό. Πολυφασική μήτρα ορίζεται ως η μήτρα το περιεχόμενο της οποίας συνίσταται από περισσότερες από μία φάσεις. Συνήθως η ενισχυτική φάση είναι από γυαλί, άνθρακα, οργανικά μόρια, βόριο, κεραμικά/μεταλλικά υλικά, ενώ η μήτρα αποτελείται από πολυμερή, μέταλλα και κεραμικά υλικά. Συνθετικά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν όλα τα προηγμένα υλικά, όπως τα προηγμένα κράματα, κεραμικά, πολυμερή, ύαλοι, κ.α.

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν βάσει του είδους του υλικού της μήτρας, της γεωμετρίας και του μεγέθους της ενισχυτικής φάσης. Με βάση το υλικό της μήτρας διακρίνονται τα εξής είδη συνθέτων υλικών:[17]

- Πολυμερικής Μήτρας (*Polymer Matrix Composites – PMC*)
- Μεταλλικής Μήτρας (*Metal Matrix Composites – MMC*)
- Κεραμικής Μήτρας (*Ceramic Matrix Composites – CMC*)

Ανάλογα με την τάξη μεγέθους της φάσης ενίσχυσης τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:[17]

- Σε μικροσύνθετα, όπου η ασυνεχής φάση της ενίσχυσης είναι της τάξης μεγέθους του μικρομέτρου ( $1\mu m = 10^{-6}m$ ). Υλικά που ανήκουν σε αυτή τη κατηγορία είναι τα ενισχυμένα θερμοπλαστικά.
- Σε μακροσύνθετα, όπου η τάξη μεγέθους του εγκλείσματος ξεκινά από μερικά χιλιοστά ( $1mm = 10^{-3}m$ ) και φτάνει το μέτρο. Σε αυτή τη κατηγορία εμπίπτουν υλικά όπως, το ενισχυμένο σκυρόδεμα και ο γαλβανισμένος χάλυβας.

Τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών αφορούν τη μεγάλη αντοχή τους σε σχέση με τα απλά υλικά, την δυνατότητα μορφοποίησης τους σε διάφορα σχήματα, την αντοχή τους στην διάβρωση από τον αέρα και το νερό, και τη μεγάλη διάρκεια ζωής τους χωρίς να χάνουν τις ιδιότητες τους. Παρόλα αυτά, μπορούμε να θεωρήσουμε ως μειονέκτημα τους, την ανομοιογένεια, δηλαδή οι ιδιότητες τους να διαφέρουν από το ένα σημείο στο άλλο και η ανισοτροπία που επιδεικνύουν αναφορικά με την απόκριση τους σε εφαρμοζόμενες τάσεις σε διάφορες κατευθύνσεις. Ως αποτέλεσμα αυτών, πολλές φορές η απόκριση τους σε συνθήκες για τις οποίες δεν έχουν γίνει δοκιμές είναι απρόβλεπτες με συνέπεια να υπάρξουν σοβαρές καταστροφές.

### 3.1.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Τα πολυμερικά σύνθετα αποτελούνται από πολυμερική μήτρα ενώ το ενισχυτικό μέσο μπορεί να πάρει τη μορφή κόκκων, ινών κτλ. Η μήτρα αποτελεί το συνδετικό μέσο που περικλείει το πιο σημαντικό στοιχείο του συνθέτου υλικού, δηλαδή το μέσο ενίσχυσης, μεταφέροντας τα φορτία σε αυτό. Συνήθως, ως πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιούνται τα θερμοπλαστικά ή θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.



Τα σύνθετα υλικά θερμοπλαστικής μήτρας παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα έχουν μεγάλες ενέργειες θραύσης, γιατί έχουν διαθέσιμο ελεύθερο όγκο που απορροφά την ενέργεια που τελικώς συνδέεται με μετάδοση ρωγμής. Γενικά τα υλικά αυτής της κατηγορίας οφείλουν την αντοχή και την ακαμψία τους στις ιδιότητες των μονομερών, από τα οποία παρασκευάστηκαν, και στο μεγάλο μοριακό βάρος τους, και όχι στη δημιουργία ενός πλέγματος (*cross-linking*). Βασικό τους μειονέκτημα είναι ότι ο πολυμερισμός τους γίνεται με τη μορφοποίηση του τελικού προϊόντος, επιβάλλοντας αρκετούς περιορισμούς στη μορφή και πολυπλοκότητα του όπως και στη μέθοδο παρασκευής του.[18] Συνήθως χρησιμοποιούνται για μήτρες το πολυλακτικό οξύ (*PLA*), χαμηλής πυκνότητας πολυεθυλένιο (*LDPE*), και υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (*HDPE*).

### 3.1.1.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

Τα σύνθετα υλικά και ιδιαίτερα τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα, βρίσκουν συνεχώς όλο και περισσότερες εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή. Καλύπτουν, επίσης, ένα μεγάλο μέρος των εφαρμογών νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές, και έχουν μεταβάλλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης. Αυτό οφείλεται στις ελκυστικές τους ιδιότητες, οι οποίες μπορούν να ρυθμιστούν ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. Οι τομείς στους οποίους χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά είναι στη αεροδιαστημική τεχνολογία, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην ιατρική, στις ηλεκτρικές/ηλεκτρονικές εφαρμογές και στη χημική βιομηχανία. Παρακάτω αναλύονται ορισμένες από τις πιο σημαντικές εφαρμογές ή και μελλοντικές εφαρμογές των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας.[19]

Οι εφαρμογές στη ναυπηγική αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα τομέα όπου σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών υάλου έχουν αντικαταστήσει το ξύλο. Η χαμηλή πυκνότητα, η μεγάλη αντίσταση σε διάβρωση και η ευκολία παραγωγής ολόσωμων τμημάτων του σκάφους, με τη διαδικασία της χύτευσης σε καλούπια, είναι οι παράμετροι που οδήγησαν στη χρήση των υλικών στη ναυπηγική. [19]

Στις εφαρμογές στην αεροδιαστημική κρίνεται απαραίτητη η χρήση ελαφρών κατασκευαστικών υλικών. Στόχος είναι, είτε η αύξηση του ωφέλιμου φορτίου, είτε η μεταφορά του φορτίου με μειωμένο κόστος. Η τεχνολογία κατασκευής των διαστημόπλοιων αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα οικονομικού συμφέροντος από τη χρήση των ελαφρών συνθέτων υλικών, όπου το κόστος της εκτόξευσης συχνά ξεπερνά το κόστος του σχεδιασμού και της κατασκευής του διαστημόπλοιου. Έτσι, για την κατασκευή βασικών τμημάτων

διαστημοπλοίων και αεροσκαφών (*κεραίες σχήματος δίσκου, τα αυτόκλειστα για τα αέρια καύσης καθώς και την κατασκευή των κώνων*) χρησιμοποιούνται πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και ίνες Kevlar. [19]

Στις εφαρμογές στην ιατρική για τη σχεδίαση τεχνητών βιοσυμβατών μοσχευμάτων, που αντικαθιστούν ανθρώπινους ιστούς ή όργανα που παρουσιάζουν κάποια βλάβη, χρησιμοποιούνται νέα πολυμερή, κεραμικά και σύνθετα υλικά επιτρέποντας στους μηχανικούς τη χρήση αυτών των υλικών για ιατρικούς σκοπούς. Η ανάπτυξη της επιστήμης των πολυμερών και των σύνθετων υλικών έδωσε απαντήσεις στην αναζήτηση νέων βιοϋλικών, με αποτέλεσμα σήμερα να μπορούμε να μιλάμε για την κατασκευή τεχνητής καρδιάς, τεχνητών βαλβίδων, τεχνητού δέρματος με σκοπό την αντικατάσταση του φυσικού σε περιπτώσεις εγκαυμάτων, τεχνητών μελών του σώματος, κλπ. [19]

Στον τομέα της νανοηλεκτρονικής θα μπορούσε να παρασκευαστούν μελλοντικά κβαντικές τελείες ή και μικροκρύσταλλοι από φουλερένια, C60, καθώς έχουν παρασκευαστεί λεπτές μεμβράνες φουλερενίου που παρουσιάζουν την ηλεκτρική συμπεριφορά ημιαγωγών από το πυρίτιο. Τα φουλερένια έχουν μεγάλο ενδιαφέρον διότι παρουσιάζουν ασυνήθιστες ιδιότητες που προέρχονται από το σφαιρικό τους πλέγμα. Τέλος, για την κατασκευή ηλεκτρικά μονωμένων εξαρτημάτων πολύπλοκου σχήματος διεξάγεται ανάμειξη ενός είδους γυαλιού με πλαστική μήτρα. Τέτοια είδη είναι οι ηλεκτρικοί διακόπτες, οι ηλεκτρικοί διανομείς, οι υποδοχείς ηλεκτρικών λαμπτήρων κ.α.[19]

Ένα ακόμη βήμα για τα πολυλειτουργικά πολυμερή νανοσύνθετα είναι η ανάπτυξη συστημάτων τα οποία ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα. Τέτοια νανοσύνθετα έχουν ήδη περιγράψει με τρία διαφορετικά ερεθίσματα, το φως, το ηλεκτρικό πεδίο και τη θερμοκρασία. Τέλος, σημαντική εφαρμογή βρίσκει και στη δομική ενίσχυση όπου τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε στατικές εφαρμογές (*δομικές κατασκευές*). Η κατασκευή ορόφων από σύνθετα υλικά έχει ως αποτέλεσμα την οικονομία στο σχεδιασμό και την κατασκευή, λόγω του μικρού τους βάρους.[19]

### **3.1.2 ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ**

Κάθε συγκεκριμένο πολυμερές έχει χαρακτηριστικές ιδιότητες (*μηχανικές, φυσικές και χημικές*) όμως, πολλές φορές είναι απαραίτητο να τροποποιηθούν για ένα καλύτερο αποτέλεσμα, οπότε εισάγονται κάποιες ξένες ουσίες που ονομάζονται πρόσθετα (*additives*), με σκοπό την ενίσχυση ή διαφοροποίηση αυτών. Τυπικά πρόσθετα περιλαμβάνουν:

- πληρωτικά υλικά (*Fillers or Extenders*)
- πλαστικοποιητές (*Plasticizers*)
- σταθεροποιητές (*Stabilizers*)
- χρωστικές
- επιβραδυντικά ανάφλεξης[20]

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως πληρωτικά μέσα (*fillers*) σωματιδιακής υφής είναι η πυριτία, η άμμος, το γυαλί, ο τάλκης, η μίκα, το ανθρακικό ασβέστιο ακόμα και μερικά συνθετικά πολυμερή. Τα μεγέθη των σωματιδίων κυμαίνονται από 10 *nm* μέχρι και μακροσκοπικές διαστάσεις. Ο κλάδος στράφηκε αρχικά σ' αυτά τα υλικά για μείωση κόστους, αλλά σύντομα διαπιστώθηκε ότι προσδίδουν σημαντική αύξηση στην αντοχή, στην κρούση και βελτιώνουν την ακαμψία με σχετική μείωση της ελαστικότητας και αντοχής στον εφελκυσμό. Εκτός από τα πληρωτικά μέσα (*fillers*) που συμβάλλουν στην ενίσχυση του πολυμερούς, σημαντικό ρόλο έχουν και οι σταθεροποιητές πολυμερών (*stabilizers*), οι οποίοι προκειμένου να αποτραπεί η αποικοδόμηση των πολυμερών κατά την επεξεργασία ή τη χρήση, χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον μηχανισμό αποικοδόμησης του σχετικού πολυμερούς. Γενικά, οι σταθεροποιητές εμποδίζουν μια από τις στοιχειώδεις αντιδράσεις αποικοδόμησης των πλαστικών, συμβάλλοντας έτσι στη σταθεροποίησή τους. Επιπλέον, προστατεύουν από τη θερμική αποσύνθεση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας και μακροπρόθεσμα το τελικό προϊόν. Ενδιαφέρουν, επίσης, τον χρωματισμό (*σταθεροποιητές μολύβδου είναι ισχυρά λευκά πιγμέντα, που προσδίδουν αδιαφάνεια και επιδρούν σημαντικά στην απόδοση του χρωματισμού*). Στα περισσότερα πλαστικά χρησιμοποιούνται οι ίδιοι σταθεροποιητές πολυμερών, όπως το πολυπροπυλένιο (*PP*), το πολυαιθυλένιο (*PE*) και το ακρυλονιτρίλιο βουταδιένιο στυρένιο (*ABS*). Για παράδειγμα, οι σταθεροποιητές PVC έχουν σχεδιαστεί για να καθαρίζουν τα άτομα χλωρίου, καθώς και το υδροχλώριο που σχηματίζονται στη διαδικασία αποδόμησης. Οι πιο συνηθισμένοι σταθεροποιητές είναι τα άλατα μολύβδου, οργανοκασσιτέρου, καδμίου, κασσιτέρου κ.α. Τέλος, οι πλαστικοποιητές (*plasticizers*) προσδίδουν ευκαμψία (*flexibility*) στο προϊόν.



### 3.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Μερικά από τα συνθετικά πολυμερή ανακαλύφθηκαν κατά τη διάρκεια του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Το 1910, ο Pickles είχε προτείνει ότι το καουτσούκ αποτελείται από μόρια μακράς αλυσίδας, σε αντίθεση με την γενικότερα αποδεκτή θεωρία ότι αποτελείται από συσσωμάτωμα μικρών μορίων δακτυλίου. Ο Staudinger αναδιατύπωσε τη θεωρία των μορίων της αλυσίδας και εισήγαγε τη λέξη *Makromolekül* στην επιστημονική βιβλιογραφία το 1922. Στο Düsseldorf το 1926, ο Staudinger παρουσίασε αποτελέσματα, συμπεριλαμβανομένων των προσδιορισμών του για τις μοριακές μάζες, που οδήγησαν στη σταδιακή αποδοχή αυτής της ιδέας τα επόμενα χρόνια. Αυτό κατέστησε δυνατή μια πιο ορθολογική προσέγγιση για την ανάπτυξη πολυμερών υλικών. Το πρώτο συνθετικό πολυμερές, νιτρικό κυτταρίνης, προήλθε από φυσικά κυτταρινικά υλικά, όπως το βαμβάκι. Τα σύγχρονα συνθετικά πολυμερή αναπτύχθηκαν κατά τα χρόνια του μεσοπολέμου. Το 1930 στη Γερμανία, πραγματοποιήθηκε η πρώτη εμπορική κατασκευή πολυστυρενίου (*PS*). Το πρώτο εμπορικό φύλλο πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), «*Perspex*», παρήχθη από την ICI το 1936 και το πρώτο εμπορικό εργοστάσιο πολυαιθυλενίου (*PE*) ξεκίνησε την παραγωγή λίγο πριν την έναρξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Το 1928, ο Carothers άρχισε να μελετά τον πολυμερισμό συμπύκνωσης, ο οποίος οδηγεί σε δύο σημαντικές ομάδες πολυμερών, τους πολυεστέρες (*PS*) και τα πολυαμίδια (*PA*), ή νάιλον. Από τη δεκαετία του 1970 έως σήμερα, έχουν γίνει συνεχείς βελτιώσεις στις ιδιότητες των θερμοπλαστικών πολυμερών όπως το πολυαιθυλένιο (*PE*) με τον κατάλληλο προσανατολισμό και την κρυστάλλωση των μορίων, έτσι ώστε ακόμη και αυτά τα υλικά να μπορούν να ανταγωνιστούν τα πιο ακριβά πολυμερή υγρών κρυστάλλων (*είναι ένα υποσύνολο των θερμοπλαστικών*) στην ακαμψία τους. Δεν πρέπει, ωστόσο, να θεωρηθεί ότι η ανάπτυξη νέων πολυμερών έχει φτάσει στο τέλος της. Οι χημικοί των πολυμερών συνεχίζουν να αναπτύσσουν τόσο νέα πολυμερή όσο και νέες διαδικασίες πολυμερισμού.[4]

Η μεγάλη κατηγορία αυτή των υλικών που αποτελούν τα νανοσυνθετα έχουν τάξη μεγέθους της διεσπαρμένης φάσης από ένα νανόμετρο ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ) έως μερικά εκατοντάδες nm. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι ενίσχυσης στην κλίμακα του νανομέτρου είναι τα carbon black, τα σωματίδια πυριτιούχων ενώσεων (*silicas*), τα σωματίδια από πηλό (*clays*), οι νανο-ίνες άνθρακα (*carbon nanofibers*), καθώς και οι νανοσωλήνες άνθρακα (*carbon nanotubes*).

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφαλαίο, τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο φάσεις (*μήτρα και ενισχυτική φάση*). Τα νανοσυνθετα αποτελούν μια κατηγορία σύνθετων όπου μια ή και περισσότερες από τις διαστάσεις της ενισχυτικής φάσης βρίσκεται στην περιοχή των νανομέτρων (*nanometer*), που έχουν διαστάσεις μέχρι 100 nm (πχ. *φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, δενδριμερή*). Η επιλογή του κατάλληλου νανοεγκλείσματος εξαρτάται από τη χρήση για την οποία προορίζεται το κάθε υλικό και τις ιδιότητες που πρέπει να εμφανίζει. Μερικές από τις πιο δημοφιλείς κατηγορίες νανοεγκλεισμάτων είναι οι εξής: οι νανοϊνες άνθρακα (*CNF*), νανοσωλήνες άνθρακα (*CNT*), πολυεδρικά ολιγομερικά σιλσεσκιοξάνια (*POSS*), φυλλόμορφοι πηλοί, αιθάλη, πυριτία και κεραμικά νανοσωματίδια.

Το μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον των νανοσυνθετων πολυμερικων υλικών έγκειται στο ότι μπορούμε να μεταβάλουμε τη διεπιφάνεια μήτρας – εγκλεισμάτων, το σχήμα και το μέγεθος της ενισχυτικής φάσης ελέγχοντας έτσι τις ιδιότητες τους.

Επιπρόσθετα, το μικρό μέγεθος της ενισχυτικής φάσης συνεπάγεται ότι, οι αλληλεπιδράσεις στις διεπιφάνειες αυξάνονται σημαντικά και αυτό είναι σημαντικό στη βελτίωση των ιδιοτήτων του υλικού. Μια σημαντική παράμετρος για το χαρακτηρισμό της αποτελεσματικότητας της ενισχυτικής φάσης είναι ο λόγος της επιφάνειας (*A*) προς τον όγκο (*V*) της ενισχυτικής φάσης. Ο λόγος για τον οποίο τα νανοσυνθετα πολυμερικά υλικά είναι τόσο ελκυστικά, ειδικότερα για μηχανικές εφαρμογές, οφείλεται κατά κύριο λόγο στο ότι η μηχανική απόδοση της ενίσχυσης σε νανοκλίμακα υπερέρχει σημαντικά της ενίσχυσης σε μικροκλίμακα.

<b>ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΟΥ</b>	<b>ΤΥΠΟΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΟΥ</b>
Τρεις Διαστάσεις < 100nm	Νανοσωματίδια, κβαντικές κηλίδες/τελεία, μικροκαψούλες
Δυο Διαστάσεις < 100nm	Νανοσωλήνες, ίνες, κβαντικό νήμα
Μια Διάσταση < 100nm	Λεπτά υμένα, στρώματα

Ένα κλασσικό πρόβλημα που προκύπτει κατά τη σύνθεση των νανοσυνθετων είναι η διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Τα νανοσωματίδια, λόγω του πολύ μικρού μεγέθους και της αντίστοιχα μεγάλης επιφάνειας που διαθέτουν, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματωθούν σε μεγαλύτερες δομές. Τα εγκλείσματα που έχουν διαστάσεις νανο (*nm*), έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα μεγέθους μικρομέτρων (*μm*) και συνεπώς το σχηματιζόμενο σύνθετο να είναι ένα απλό παραδοσιακό σύνθετο. Η συσσωμάτωση αυτή έχει συνήθως αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του υλικού.

### 3.2.1 Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΗΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ – ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ

Η νανοτεχνολογία με την ταχεία πρόοδο είναι ένας πολλά υποσχόμενος κλάδος στον τομέα της επιστήμης, καθώς λειτουργεί με βάση το συνδυασμό διαφόρων επιστημών όπως αυτών της φυσικής, της βιολογίας, της χημείας, της μηχανικής και επιστήμης των υλικών. Η νανοτεχνολογία είναι ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με δομές ατόμων, μορίων με μία ή περισσότερες διαστάσεις, της τάξης νανομέτρων ( $1 - 100nm$ ). Στην κλίμακα αυτή οι δομές αυτές χαρακτηρίζονται εξολοκλήρου από διαφορετικές ιδιότητες (*ηλεκτρικές, οπτικές, θερμικές, μηχανικές, χημικές*) συγκριτικά με τις αντίστοιχες φυσικές ιδιότητες των στοιχείων αυτών σε μεγαλύτερη κλίμακα. Η τεχνολογία έχει δημιουργήσει μεγάλες προόδους στον τομέα της αγρό-τεχνολογίας, της βιοϊατρικής, της περιβαλλοντικής τεχνολογίας (*πράσινη τεχνολογία*), των βιομηχανικών τροφίμων.

Η νανοτεχνολογία πρόκειται να διαδραματίσει ολοένα και πιο σημαντικό ρόλο σε διάφορους τομείς, αντιμετωπίζοντας σημαντικά ζητήματα όπως η υγεία, η ενέργεια, και η ασφάλεια. Για παράδειγμα, στην ιατρική, η νανοτεχνολογία έχει ρόλο στην ανάπτυξη νέων, υψηλής ακρίβειας και ευαίσθητων διαγνωστικών συσκευών πρώιμου σταδίου, καθώς και στην παροχή νέων μεθοδολογιών για τη θεραπεία χρόνιων ή απειλητικών για τη ζωή ασθενειών (*πχ. ο διαβήτης, ο καρκίνος*) μέσω γονιδιακής θεραπείας ή χορήγησης φαρμάκων.

Η προέλευση της νανοτεχνολογίας μπορεί να εντοπιστεί σε μια ομιλία που δόθηκε από τον Richard Feynman, στις 29 Δεκεμβρίου 1959, στην ετήσια συνάντηση της American Physical Society στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας της Καλιφόρνια, ΗΠΑ, με θέμα «There is Plenty of Room at the Bottom». Επιπλέον, ο όρος «νανοτεχνολογία» εισήχθη από τον Norio Taniguchi στο πανεπιστήμιο του Τόκιο, σχεδόν 15 χρόνια μετά το 1974. Η ιδέα επεκτάθηκε από τον Eric Drexler στο MIT στις ΗΠΑ το 1986 μέσω του βιβλίου του «Engines of Creation: the Coming Era of Nanotechnology». Σε εύρος μεγέθους νανομέτρων ( $nm$ ), μικρή ποσότητα νανοπληρωτικών έχει μεγάλη επιφάνεια. Για παράδειγμα, ένα προϊόν νανοπηλού με εμβαδόν επιφάνειας  $750 m^2/gr$  (ισούται περίπου με μια περιοχή που αντιστοιχεί σε μια ισοδύναμη επιφάνεια που καταλαμβάνεται από 9 περίπου γήπεδα ποδοσφαίρου). Επομένως, η ομοιόμορφα κατανεμημένη μικρή ποσότητα νανοπληρωτικού μπορεί να επηρεάσει την αλυσίδα του πολυμερούς, την κίνηση και την αντίδρασή της σε εξωτερικές αντιδράσεις και φυσικούς παράγοντες. Εν τέλει, βελτιώνει την σκληρότητα του πολυμερούς, την μηχανική αντοχή, την αντοχή στη θερμότητα και τις χημικές ουσίες.[21]



**EIKONA 3.2.1.a** : Σχηματική απεικόνιση που δείχνει πώς η νανοτεχνολογία, τα νανοεργαλεία, τα νανοϋλικά και οι νανοσυσκευές επηρεάζουν τον κόσμο μας.[22]

Τα νανοϋλικά (*nanomaterials*) που έχουν παρασκευαστεί έως τώρα, έχουν σχεδιαστεί σε μοριακό επίπεδο, με μικρές διαστάσεις και με καινοφανείς ιδιότητες, τις οποίες δεν έχουν τα ίδια υλικά με μεγαλύτερες διαστάσεις. Νανοϋλικά (*nanomaterials*) ονομάζονται τα υλικά των οποίων οι δομικοί λίθοι ανήκουν στην τάξη του νανομέτρου (*nm*). Σε αυτά τα χαρακτηριστικά οφείλονται και οι ιδιαίτερες ιδιότητες τους, ιδιότητες κατά πολύ ανώτερες αυτών των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στη βιομηχανία. Λόγω του μεγάλου λόγου επιφάνεια/όγκο τα νανοϋλικά έχουν μεγάλη επιφανειακή ενέργεια και για αυτό καθίστανται ενεργειακά ασταθείς ή μετασταθείς δομές.

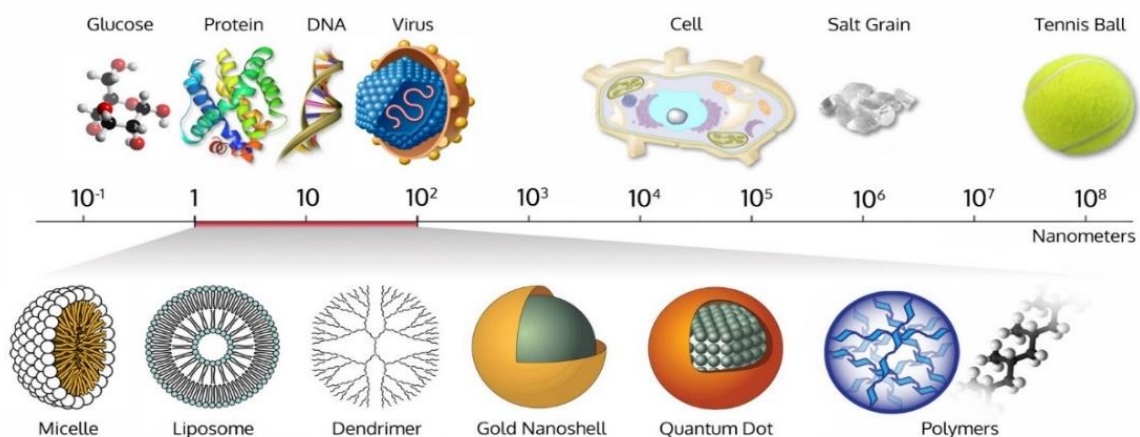
Οι δύο βασικές μέθοδοι παρασκευής των νανοϋλικών είναι, η Bottom-Up και η Top-down μέθοδος. Και οι δύο προσεγγίσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη βιομηχανία και φυσικά στις διαδικασίες της νανοτεχνολογίας. Η Bottom up μέθοδος έχει σκοπό τον συνδυασμό μικρότερων δομών, ώστε να δημιουργηθεί μία μεγάλη πολύπλοκη δομή (*μοριακές υπερδομές, επεξεργασία της κολλοειδούς γέλης (sol-gel processing), χημική εναπόθεση ατμών (CVD), επιταξία μοριακής δέσμης, εκτύπωση με ψεκασμό, μοριακή αυτοοργάνωση*). Η Top-down μέθοδος είναι η διαδικασία κατά την οποία από ένα υλικό μεγάλων διαστάσεων χρησιμοποιείται για να κατακερματιστεί σε μικρότερες δομές με τη βοήθεια κατάλληλων διεργασιών (*πχ. η λιθογραφία, ιοντική λείανση, εγχάραξη*). Οι δύο αυτές προσεγγίσεις έχουν ως κύριο σκοπό, τον έλεγχο του μεγέθους, της σύνθεσης και του σχήματος του υλικού ή της δομής που κατασκευάζεται. Υπάρχουν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και στις δύο προσεγγίσεις. Στην Bottom-Up τεχνική το πλεονέκτημα είναι ότι



παρέχει μια απλή, γρήγορη και χαμηλού κόστους μέθοδο για την παραγωγή νανοδομών, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν ευκαιρίες για την κατασκευή ενός ευρύτερου φάσματος λειτουργικών νανοδομικών υλικών με χημική σύνθεση. Τα πλεονεκτήματα της καλά καθιερωμένης Top-down τεχνικής είναι ο έλεγχος και η ακρίβεια που παρέχει κατά τη διαμόρφωση των επιφανειών μέσω λιθογραφίας, ωστόσο είναι και μια διαδικασία αναπαραγωγίμη.[22] Αντίθετα, τα μειονεκτήματα της Bottom-Up τεχνικής είναι η ευαισθησία σε ελαττώματα, και σε σύγκριση με τις μεθόδους αυτοσυναρμολόγησης είναι πιο ακριβό, ενώ στην Top-down τεχνική είναι πως η αυτοσυναρμολόγησης της περιορίζεται σε αρκετά απλά υλικά νανοδομής.

Στα νανοδομημένα υλικά ή αλλιώς νανοκρυσταλλικά υλικά (*nanocrystalline materials*) αναφερόμαστε στο μέγεθος ενός κρυσταλλίτη ή αλλιώς κόκκου (*grain*), ο οποίος αποτελείται από ένα μικρό αριθμό ατόμων. Συνέπεια αυτού, είναι ένα μεγάλο ποσοστό αυτών των ατόμων να βρίσκονται στην επιφάνεια του. Από άποψη φυσικής, αυτό κάνει τα φαινόμενα επιφάνειας (*φαινόμενα μεταφοράς μάζας, διαμόρφωση επιφανειακών ενεργειακών σταθμών κτλ.*) να παίζουν πρωταρχικό ρόλο στη μελέτη των νανοδομημένων υλικών. Οι βελτιωμένες ηλεκτρικές, οπτικές, φυσικές, χημικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες τους είναι το κίνητρο για την έρευνα που γίνεται πάνω σε αυτά.[23]

Τα νανοϋλικά και νανοτεχνολογία έχουν ήδη σημαντικό ρόλο στην καθημερινή μας ζωή καθώς έχουν σημαντική εμπορική χρήση. Ορισμένα παραδείγματα είναι σε καλλυντικά, αντηλιακά, χρώματα και βαφές προστασίας, σε προϊόντα υφαντουργίας, σε προϊόντα συσκευασίας τροφίμων, στην ηλεκτρονική, σε οικιακά προϊόντα ή καθημερινής χρήσεως (*υαλοπίνακες, εξοπλισμός αθλητισμού, ποδήλατα και αυτοκίνητα*) και σε είδη τροφίμων.



**EIKONA 3.2.1.b :** Κατάταξη σωματιδίων στη νανοκλίμακα. [24]

### 3.2.2 ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Ως διεπιφάνεια ορίζεται η επιφάνεια που σχηματίζεται από το κοινό σύνορο των εγκλεισμάτων και της μήτρας που είναι σε επαφή, και διατηρούν τη σύνδεση μεταξύ τους για να γίνει η μεταφορά φορτίου και εν γένει των ιδιοτήτων.

Μοντέλα που έχουν προταθεί για την περιγραφή της πρόσφυσης των εγκλεισμάτων με τη μήτρα είναι:

- Η ενδοδιάχυση (*interdiffusion*)

Στις ενδοεπιφάνειες παρατηρούνται διάφοροι τύποι διαδικασιών διάχυσης. Από αυτές, η ενδοδιάχυση περιγράφει μια διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται δεσμός μεταξύ δύο πολυμερικών επιφανειών από το μοριακό δίκτυο της μιας επιφάνειας σε αυτό της άλλης. Πιο απλά μόρια από τη μία φάση εισρέουν στο μοριακό δίκτυο της άλλης φάσης. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της ενδοδιάχυσης είναι ότι πρέπει να υφίσταται θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στα δύο συστατικά.

- Η ηλεκτροστατική έλξη (*electrostatic attraction*)

Σε επιφάνειες, οι οποίες φέρουν αντίθετα ηλεκτρικά φορτία, εμφανίζονται ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ αντίθετα φορτισμένων επιφανειών. Η ένταση αυτού του είδους των δεσμών εξαρτάται από την πυκνότητα φορτίου κάθε επιφάνειας. Γενικά, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις δε συνεισφέρουν σημαντικά στην ισχύ του δεσμού μήτρας-εγκλείσματος και είναι εύκολο να εξασθενήσουν με την παρουσία ενός ισχυρού πολικού διαλύτη, όπως το νερό, ο οποίος προκαλεί εκφόρτιση των επιφανειών. Παρόλα αυτά, η ηλεκτροστατική έλξη συμβάλλει με τον τρόπο της στη σύνδεση των συστατικών του σύνθετου.

- Ο χημικός δεσμός (*chemical bonding*)

Στις διεπιφάνειες λαμβάνουν χώρα διάφορες χημικές αλληλεπιδράσεις. Δεσμοί τέτοιου τύπου, που προκύπτουν από την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων παρατηρούνται κυρίως στα ινώδη σύνθετα υλικά. Ο δεσμός σχηματίζεται ανάμεσα σε μια χημική ομάδα της επιφάνειας της ίνας και σε μια αντίστοιχη συζυγή ομάδα στην επιφάνεια της μήτρας. Η ένταση αυτού του είδους των δεσμών εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των ομάδων που συμμετέχουν.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## 4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Συχνά οι όροι διηλεκτρικά υλικά και μονωτές χρησιμοποιούνται ως ταυτόσημοι, αν και ορισμένοι ερευνητές και επιστημονικές ομάδες σημειώνουν ότι ο όρος «διηλεκτρικά υλικά» (*dielectric materials*) είναι ευρύτερος του όρου «μονωτές» (*insulators*). Συνήθως, τα διηλεκτρικά υλικά δεν επιτρέπουν την αγωγή ρεύματος και έχουν χαρακτηριστική ιδιότητα την ηλεκτρική πόλωση (*διπολική*) σε ηλεκτρικό πεδίο ( $E$ ) με χαρακτηριστικά την διηλεκτρική σταθερά (*σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα*).

Τα διηλεκτρικά υλικά αποτελούνται από μόρια που συνίστανται από θετικά και αρνητικά φορτία (*ιόντα, πυρήνες, ηλεκτρόνια*). Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ασκεί δυνάμεις στα φορτία και δημιουργεί ηλεκτρικά δίπολα. Οι συνήθεις χρήσεις των βασικών διηλεκτρικών υλικών μπορεί να είναι σε πυκνωτές για αποθήκευση ενέργειας, σε φωτοευαίσθητα υλικά για αποθήκευση φορτίου, σε εκτυπωτές λέιζερ κ.α. Μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή ήχου, σε πιεζοηλεκτρικό σύστημα, σε αισθητήρα κεφαλής κλπ.

### 4.1 NANO—ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Ο όρος νανο-διηλεκτρικά συσχετίζει τα διηλεκτρικά υλικά με την νανοτεχνολογία. Η βασική επίδραση της νανο-ενισχυτικής φάσης σχετίζεται με τη μεταβολή του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας που σε συνθήκες συνεχούς πεδίου είναι γνωστή ως διηλεκτρική σταθερά. Στην περίπτωση συνθέτων υλικών με νανο-έγκλεισμα, η διάταξη μπορεί να προσομοιωθεί ως ένα διασπαρμένο δίκτυο νανο-πυκνωτών. Καθώς οι πυκνωτές αποτελούν διατάξεις αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, η φόρτιση και η εκφόρτιση των νανο-διηλεκτρικών εγκλεισμάτων μπορεί να ορίσει μια διαδικασία αποθήκευσης ενέργειας στη νανοκλίμακα εισάγοντας έναν νέο τύπο νανο-διατάξεων.

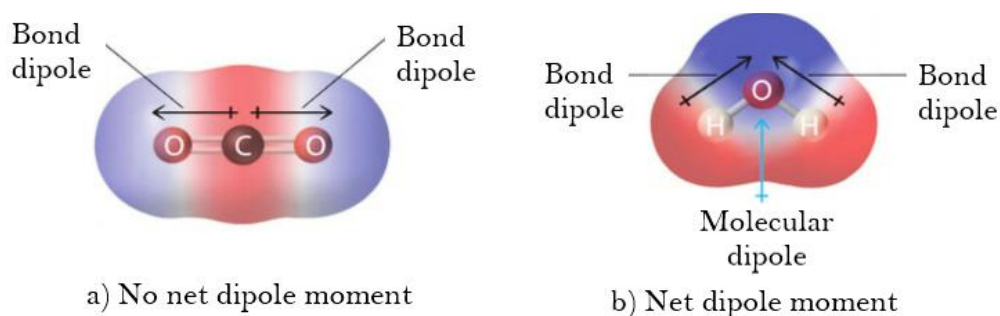
Τα νανοδιηλεκτρικά υλικά βρίσκουν εφαρμογές πάνω

- Στα ευφυή υλικά (*Smart materials*),
- Στη νανο-ηλεκτρονική (*Nanoelectronics*),
- Στην Πληροφορική (*Informatics*),
- Στις ηλεκτρικά ελεγχόμενες συσκευές (*Electrically controlled devices*),
- Στα συντονιζόμενα φίλτρα (*Tunable filters*),
- Στους δίοδους μεταβλητής χωρητικότητας (*Varactors*),
- Στους αυτόματους ρυθμιστές έντασης ρεύματος (*Self-current regulators*),
- Στα αυτο-θερμαινόμενα συστήματα (*Selfheating systems*),
- Στη μικρο-κυματική (*Microwave applications*),
- Στη ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (*Electromagnetic interference shielding*), και
- Στους διακόπτες μνήμης (*Memory switchers*)

## 4.2 ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΩΝ

Όταν ένα υλικό τοποθετηθεί στο εσωτερικό ενός ηλεκτρικού πεδίου ( $E$ ), τα φορτία στο εσωτερικό του διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε οι αντίθετες πλευρές του να εμφανίζουν ίσα θετικά και αρνητικά επιφανειακά φορτία. Το διηλεκτρικό παραμένει ουδέτερο και δεν παρατηρείται μακροσκοπική μετακίνηση φορτίου. Το φαινόμενο αυτό, είναι γνωστό ως πόλωση και αίρεται με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου. Τα διηλεκτρικά κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες τα Πολικά και Μη Πολικά.

Το σχήμα ενός μορίου (*molecule*) και η πολικότητα των δεσμών του καθορίζουν τη συνολική πολικότητα του μορίου αυτού. Εάν ένα σύνθετο μόριο είναι πολικό ή όχι, εξαρτάται από το εάν τα συνολικά κέντρα θετικών και αρνητικών φορτίων του επικαλύπτονται. Εάν αυτά τα κέντρα βρίσκονται στο ίδιο σημείο του χώρου, τότε το μόριο δεν έχει συνολική πολικότητα (και είναι μη πολικό). Εάν ένα μόριο είναι εντελώς συμμετρικό, τότε τα διανύσματα διπολικής ροπής σε κάθε μόριο θα αλληλοεξουδετερωθούν, καθιστώντας το μόριο μη πολικό. Ένα μόριο μπορεί να είναι πολικό μόνο εάν η δομή αυτού του μορίου δεν είναι συμμετρική.



**ΕΙΚΟΝΑ 4.2.a :** Κατανομές φορτίου  $CO_2$  και  $H_2O$ . Οι μπλε και κόκκινες χρωματιστές περιοχές είναι αντίστοιχα οι αρνητικές και θετικά. [25]

## 4.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ

Η επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τα υλικά αποτελεί θεμελιώδη σημασία στην επιστήμη. Η φασματοσκοπία αποτελεί μια διεργασία που μετρά και ερμηνεύει τα ηλεκτρομαγνητικά φάσματα συνάρτηση του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) ή της συχνότητας της ακτινοβολίας ( $f$ ). Είναι αυτή που μας δίνει πληροφορίες για τις μεταβάσεις των ατόμων αλλά και τις δονήσεις ή και περιστροφές των μορίων. Οι λειτουργίες των ατόμων σε πολύ χαμηλό φάσμα συχνοτήτων απαντώνται με την μελέτη κλασσικών φαινομένων όπως η ηλεκτρική πόλωση, αγωγιμότητα και άλλες ηλεκτρικές μεταβλητές.

### 4.3.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΕΤΑΤΟΠΙΣΗ

Στη θεωρία των κυμάτων, το φως αποτελείται από ηλεκτρομαγνητικά κύματα που διαδίδονται στο κενό. Υπάρχουν τέσσερις θεμελιώδεις ποσότητες στα ηλεκτρομαγνητικά κύματα: ηλεκτρικό πεδίο  $E$ , ηλεκτρική μετατόπιση  $D$ , μαγνητικό πεδίο  $H$  και μαγνητική επαγωγή  $B$ . Αυτές οι ποσότητες είναι διανύσματα. Στο σύστημα  $S.I.$ , η μονάδα μέτρησης ηλεκτρικού πεδίου είναι  $\frac{volt}{m}$ . Η μονάδα ηλεκτρικής μετατόπισης είναι  $\frac{coulomb}{m^2} = \frac{Newton}{V} \times m$ . Η μονάδα του μαγνητικού πεδίου είναι  $\frac{Ampere}{m} = \frac{newton}{V} \times s$ . Και η μονάδα μαγνητικής επαγωγής είναι  $tesla(T) = V \times \frac{sec}{m^2}$ . Σε ένα μέσο, η ηλεκτρική μετατόπιση σχετίζεται με το ηλεκτρικό πεδίο με την σχέση

$$D = \epsilon_0 \epsilon^* E$$

όπου  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \frac{Newton}{V^2}$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

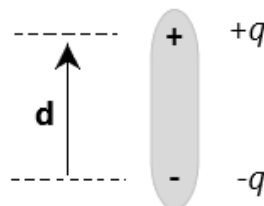
Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου  $E$  (σε  $\frac{Nt}{Cb}$  στο  $S.I.$ ) σχετίζεται με όλα τα υπάρχοντα φορτία, επαγόμενα και ελεύθερα.

### 4.3.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΔΙΠΟΛΟ

Δύο ίσα και αντίθετα σημειακά φορτία σε απόσταση  $d$  σχηματίζουν ένα ηλεκτρικό δίπολο, το οποίο είναι ένα διάνυσμα όπως φαίνεται στην παρακάτω σχέση.

$$\vec{p} = q\vec{d}, \vec{p} \text{ η ροπή ηλεκτρικού διπόλου.}$$

Τα δίπολα είναι προσανατολισμένα στο χώρο, που προσανατολίζονται από το διάνυσμα  $d$  το οποίο δείχνει από  $-q$  στο  $+q$ . **EIKONA 4.3.2.a**



**EIKONA 4.3.2.a**

Η συνολική διπολική ροπή κάθε μορίου είναι το άθροισμα της ηλεκτρονικής, ιοντικής, και της προσανατολισμού συνεισφοράς.

$$\vec{p} = [\alpha_e + \alpha_i + \alpha_o] \vec{E}_{loc} = a \vec{E}_{loc},$$

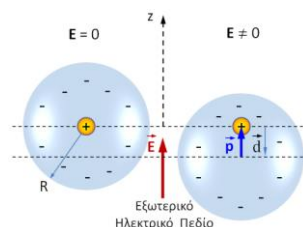
$a =$  Ολική Πολωσιμότητα ( $C \frac{m^2}{V} = F m^2$ ),  $\vec{E}_{loc} =$  τοπικό (*local*) ηλεκτρικό πεδίο,  $\alpha_e =$  Ηλεκτρονική Πολωσιμότητα ( $C \frac{m^2}{V}$ ),  $\alpha_i =$  Ιοντική πολωσιμότητα,  $\alpha_o =$  Πολωσιμότητα Προσανατολισμού.

### 4.3.3 ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η πόλωση εκφράζει τη διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου:  $\mathbf{P} = \frac{\vec{p}}{V}$ , όπου  $V$  ο όγκος του δείγματος. Η πόλωση  $\mathbf{P}$  σχετίζεται με τα επαγόμενα φορτία και μετράται σε  $\frac{Cb}{m^2}$  (S.I.). Η πόλωση δίνεται και από τη σχέση:  $P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E$ .

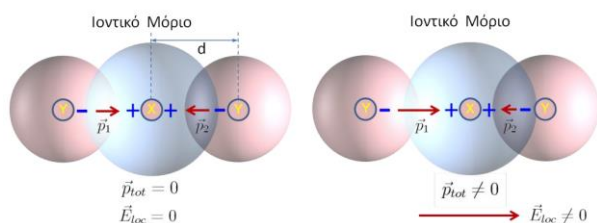
Μια σημαντική ιδιότητα των διηλεκτρικών είναι η πολωσιμότητα  $\alpha$ , που εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή των μορίων του υλικού. Η πολωσιμότητα  $\alpha$  στα άμορφα πολυμερή χωρίζεται σε τρεις συνιστώσες. Την πολωσιμότητα προσανατολισμού, την ηλεκτρονική πολωσιμότητα και την ιοντική πολωσιμότητα οι οποίες θα αναλυθούν παρακάτω.

Ηλεκτρονική Πόλωση (Electronic Polarization): Το ηλεκτρονικό νέφος κάθε ατόμου μετακινείται σχετικά με τον πυρήνα λόγω της επίδρασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.



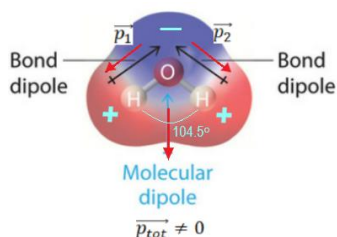
**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.3.a :** Απλοποιημένο ατομικό μοντέλο ηλεκτρονικής πόλωσης. [Σημειώσεις Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Β, Ηλίας Ν. Γλύτσης, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ].

Ιοντική Πόλωση (Ionic Polarization): Τα μόρια αποτελούνται από ιόντα (ανιόντα και κατιόντα) τα οποία μετακινούνται λόγω της επίδρασης εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Τότε τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα μετατοπίζονται από την θέση ισορροπίας τους υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου δημιουργώντας μια διπολική ροπή.



**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.3.b** : Απλοποιημένο ατομικό μοντέλο ιοντικής πόλωσης. [Σημειώσεις Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Β, Ηλίας Ν. Γλύτσης, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ].

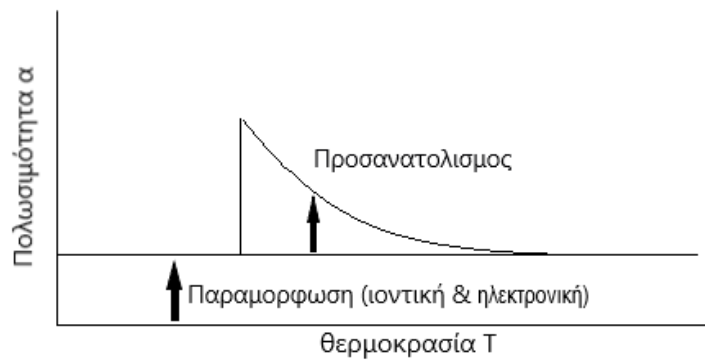
Πόλωση Προσανατολισμού (Orientation Polarization): Μερικά μόρια μπορεί να έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Συνήθως αυτές οι διπολικές ροπές είναι τυχαία προσανατολισμένες. Υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου προκαλείται μερικώς προσανατολισμός των διπολικών ροπών. Πιο συγκεκριμένα τα πολικά μόρια υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τείνουν να προσανατολίσουν την διπολική τους ροπή προς την διεύθυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.



**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.3.c** : Απλοποιημένο ατομικό μοντέλο πόλωσης προσανατολισμού. [Σημειώσεις Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Β, Ηλίας Ν. Γλύτσης, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών, ΕΜΠ].

Η ηλεκτρονική πόλωση και ιοντική πόλωση εντάσσονται σε κοινή κατηγορία γιατί χαρακτηρίζονται από σχετικές μετατοπίσεις – παραμορφώσεις, είτε μεταξύ ηλεκτρονίων και πυρήνων, είτε μεταξύ ιόντων, λόγω της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $E$ . Συμπερασματικά, η πολωσιμότητα εκφράζει την ικανότητα στο ποσό ευκολά ή δύσκολα μπορεί να πολωθεί ένα μόριο.





**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.3.d** : Πολωσιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

#### 4.3.4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΧΑΛΑΡΩΣΗ—ΧΑΛΑΡΩΣΗ DEBYE

Το φαινόμενο της χαλάρωσης, δηλαδή της καθυστέρησης του συστήματος να ακολουθήσει μία εξωτερικά εφαρμοζόμενη διέγερση μπορεί να παρατηρηθεί στην υαλώδη φάση του πολυμερούς με τη βοήθεια της εξάρτησης της διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου. Η διηλεκτρική χαλάρωση μελετάται για τη μείωση των απωλειών ενέργειας σε υλικά που χρησιμοποιούνται σε πρακτικά σημαντικούς τομείς μόνωσης και μηχανικής αντοχής. Μια ανάλυση της συσσώρευσης πόλωσης οδηγεί στις σημαντικές εξισώσεις Debye.

Στην πραγματικότητα οι πλευρικές ομάδες του πολυμερούς αργούν να ανταποκριθούν στην γρήγορη διέγερση που τους υπαγορεύει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο.

Σύμφωνα με την εξίσωση Debye, η διηλεκτρική συνάρτηση δίνεται από την έκφραση

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon'(\omega, T) - i \varepsilon''(\omega, T), \text{ όπου}$$

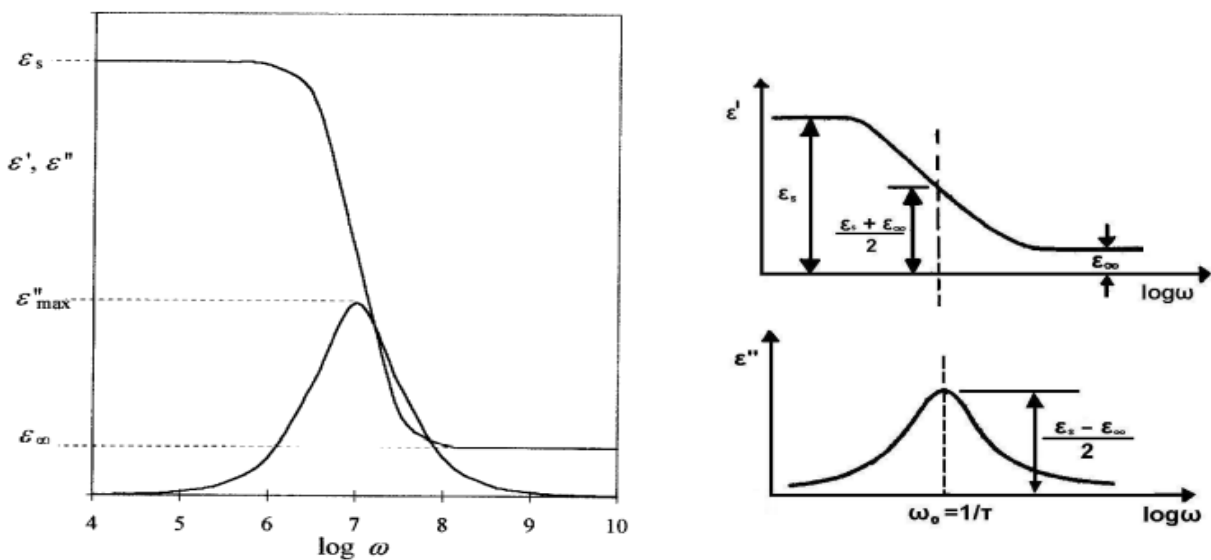
$$\bullet \quad \varepsilon'(\omega, T) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [1]$$

$$\bullet \quad \varepsilon''(\omega, T) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [2]$$

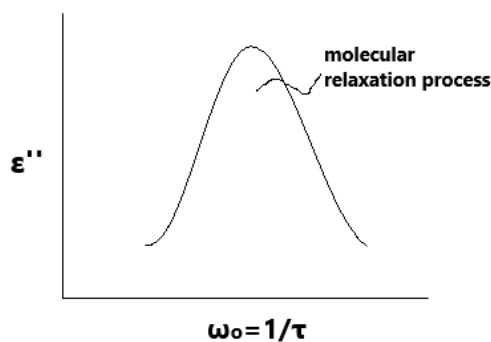
Οι εξισώσεις [1],[2] δίνουν το πραγματικό μέρος και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, αντίστοιχα. Το πραγματικό μέρος σχετίζεται με την αποθήκευση ενέργειας, και το φανταστικό με τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού. Το  $\varepsilon''$ , το φανταστικό μέρος της συνάρτησης, είναι ένα μέτρο της διασποράς ενέργειας ή της «απώλειας» ανά κύκλο. Οι όροι χαλαρή και μη χαλαρή διηλεκτρική σταθερά χρησιμοποιούνται για τις στατικές και της υψηλής συχνότητας τιμές  $\varepsilon_s$  και  $\varepsilon_{\infty}$ , αντίστοιχα.[4] Στην πραγματικότητα, το μέτρο της διηλεκτρικής χαλάρωσης προκύπτει από την απόλυτη διαφορά  $\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$ . [26]

- Η εξίσωση [1] για μικρές τιμές του  $\omega\tau$ , το πραγματικό μέρος  $\epsilon' \approx \epsilon_s$ , λόγω του τετραγώνου όρου στον παρονομαστή, όπως και το  $\epsilon''$  είναι επίσης μικρό για τον ίδιο λόγο. Όταν το  $\omega\tau = 0$ , παίρνουμε  $\epsilon'' = 0$ .
- Για πολύ μεγάλες τιμές του  $\omega\tau$ ,  $\epsilon' = \epsilon_\infty$  και  $\epsilon''$  είναι μικρό.
- Για ενδιάμεσες τιμές συχνοτήτων, το  $\epsilon''$  είναι ένα μέγιστο σε κάποια συγκεκριμένη τιμή του  $\omega\tau$ .

Οι γραφικές παραστάσεις των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει του  $\log(\omega)$  δίνονται στα σχήματα που ακολουθούν:



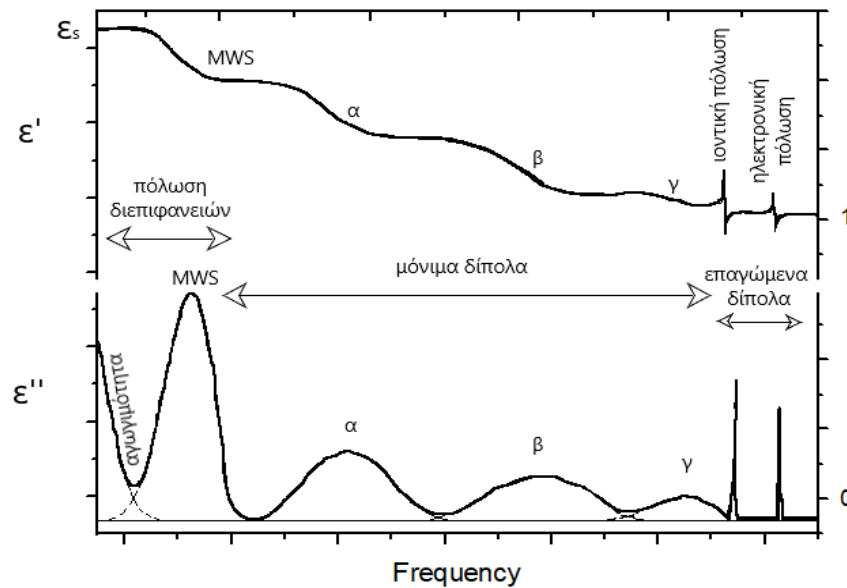
**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.4.a :** Οι παραλλαγές του  $\epsilon'$  και του  $\epsilon''$  με  $\omega$  για τα απλό Μοντέλο Debye.[4] [27]



**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.4.b :** Τυπικό σχήμα  $\epsilon''$  συναρτήσει με την συχνότητα, δείχνοντας ότι το  $\epsilon''$  εκφράζει την μοριακή κινητικότητα.

Οι εξισώσεις διασποράς του Debye περιγράφουν μία διεργασία ηλεκτρικής χαλάρωσης που χαρακτηρίζεται από ένα μοναδικό χρόνο χαλάρωσης. Σε ένα διηλεκτρικό μέσο και ιδιαίτερα σε ένα στερεό σώμα μπορούν να υφίστανται περισσότερα του ενός είδη

χαλάρωσης. Διεργασίες χαλάρωσης παρατηρούνται σε πολλά συστήματα υλικών, όπως οι ύαλοι, τα πολυμερή, τα κεραμικά, οι υγροί κρύσταλλοι, τα σύνθετα υλικά, υλικά με ανισοτροπία και υλικά με αταξία δομής (*disordered solids*).



**ΕΙΚΟΝΑ 4.3.4.c :** Αποτυπώνεται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης και τοποθετούνται στο φάσμα ποιοτικά οι μηχανισμοί χαλάρωσης και συντονισμού με τη σειρά που παρατηρούνται.

Παρακάτω ταυτίζονται οι μηχανισμοί χαλάρωσης με τα φαινόμενα της μοριακής κινητικής.

1. Ο μηχανισμός  $\alpha$  σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση.
2. Οι μηχανισμοί  $\beta, \gamma$  σχετίζονται με τις κινήσεις μικρών δίπολων, τοπικού χαρακτήρα.
3. Σε πολύ υψηλές συχνότητες έχουμε τις συνεισφορές των επαγόμενων δίπολων.
4. Σε μικρότερες συχνότητες από τους διπολικούς μηχανισμούς έχουμε τον μηχανισμό MWS (*Maxwell Wagner Sillars*), που σχετίζεται με την παγίδευση φορέων στις διεπιφάνειες περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας σε ετερογενή υλικά. [28]

Λόγω πειραματικών δυσκολιών, μόνο η διηλεκτρική φασματοσκοπία θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για τη μελέτη της δυναμικής περιστροφής των μορίων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για τον χαρακτηρισμό της κινητικότητας της πολυμερικής αλυσίδας στη διεπιφάνεια και την παροχή χρήσιμων πληροφοριών σχετικά με τη δυναμική του πολυμερούς στη διεπαφή.

#### 4.3.4.1 ΘΕΩΡΙΑ ARRHENIUS – ΘΕΩΡΙΑ VTFH

Η παράμετρος που επηρεάζει το χρόνο αποκατάστασης των διπόλων είναι η θερμοκρασία ( $T$ ). Αυξανόμενη της θερμοκρασίας του υλικού, αυξάνεται ταυτόχρονα και η κινητική ενέργεια των διπόλων. Αυτό τα κάνει πιο ευκίνητα και ευνοεί τον προσανατολισμό με το ηλεκτρικό πεδίο. Οπότε κινούνται ταχύτερα και ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πιο σύντομος.

Οι πιο συνήθεις μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας περιγράφονται από τις εκφράσεις Arrhenius και Vogel–Tammann–Fulcher–Hesse (VTFH):

##### ARRHENIUS

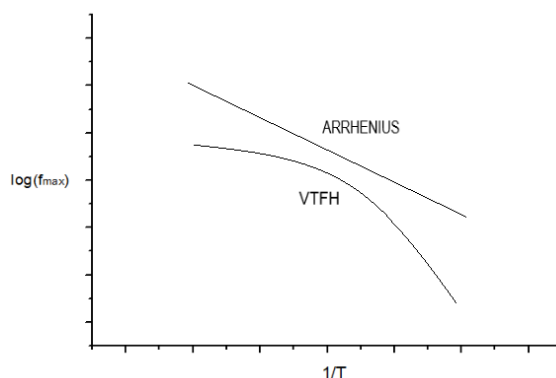
$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

όπου  $\tau_0$  ο προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και  $k$  η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση Arrhenius υποδηλώνει ότι τα δίπολα πρέπει να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας  $E_a$  για να κινηθούν. Η κίνηση τους είναι μη συνεργασιακή, δηλαδή αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο και όχι μεταξύ τους.

##### VOGEL-TAMMANN-FULCHER-HESSE

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{A}{T-T_0}}$$

όπου  $A$  μια φαινομενολογική παράμετρος και  $T_0$  η θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται άπειρος. Η εξίσωση VTFH περιγράφει μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων, όπως συμβαίνει πχ. κατά την υαλώδη μετάβαση.[29]



**EΙΚΟΝΑ 4.3.4.1.a** : Διάγραμμα Arrhenius και Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse.

Η κίνηση των διπόλων μπορεί να χαρακτηριστεί ως συνεργασιακή ή μη συνεργασιακή. Ο μη συνεργασιακός μηχανισμός (*Arrhenius*) δίνει μια ευθεία γραμμή με σταθερή κλίση, δηλαδή με σταθερή τιμή  $E_a$ , ενώ ο συνεργασιακός μηχανισμός (*VTFH*) των πολυμερικών αλυσίδων παρουσιάζει καμπύλη, ο οποίος δεν ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius των τοπικών κινήσεων.[29]



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### 5 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στα παρακάτω κεφάλαια θα γίνει αναφορά στα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, στην πειραματική διάταξη και στον τρόπο διεξαγωγής των μετρήσεων. Ως μήτρα στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ημι-κρυσταλλικός πολυεστέρας PLA και ως ενισχυτική φάση στα δοκίμια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το διοξείδιο του πυριτίου σε μορφή νανοσωματιδίων (*SiO<sub>2</sub> nanoparticles*).

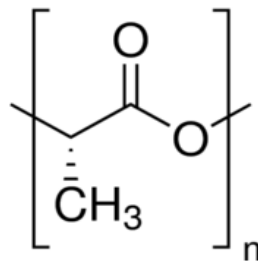
#### 5.1 ΣΥΝΘΕΣΗ PLA/ΝΑΝΟΠΥΡΙΤΙΑ

Μια σειρά από νανοσύνθετα φιλμ PLA/νανοπυριτίας διαφορετικών αναλογιών βάρους PLA:πυριτίου (2,4,6,8,10 %wt) παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο “solvent casting method”. Εν ολίγοις, η διασπορά τελικής συγκέντρωσης 10%w/v (3g του PLLA και νανοπυριτία/30 mL διαλύματος) σχηματίστηκε διαλύοντας πρώτα το PLA σε χλωροφόρμιο και στη συνέχεια με διασπορά της κατάλληλης ποσότητας νανοπυριτίας χρησιμοποιώντας έναν “sonicator probe”. Τα μίγματα αναδεύτηκαν συνεχώς για 2 ώρες σε απαγωγό και μετά χύθηκαν σε γυάλινο πιάτο. Τέλος, τα ληφθέντα φιλμ PLA/πυριτίου ξηράθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και, στη συνέχεια, για 8 ώρες υπό κενό για να επιτευχθεί η ολική εξάτμιση του διαλύτη. Η σύνθεση έγινε από το πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

##### 5.1.1 Poly (D–L–lactic acid), PDLLA

Πολυ(γαλακτικό οξύ), PLA είναι πολυμερές που λαμβάνεται από τον πολυμερισμό με άνοιγμα δακτυλίου του λακτιδίου (κυκλικό διμερές γαλακτικού οξέος) ως μονομερούς. Συνώνυμες ονομασίες για το πολυ(γαλακτικό οξύ): L–Lactide polymer, PLA, Poly(L–Lactic acid), PLA, Poly(L–Lactic acid), ( $CH_3O(C_6H_8O_4)_nH$ )[30]. Το λακτίδιο έχει 3 οπτικά ισομερή ως L–λακτίδιο, D–λακτίδιο και DL–λακτίδιο, τα πολυμερή που λαμβάνονται από το L–λακτίδιο, το D–λακτίδιο και το DL–λακτίδιο γράφονται εν συντομία ως PLLA, PDLA και PDLLA, αντίστοιχα. Οι χημικές ιδιότητες του L–λακτιδίου και του D–λακτιδίου είναι οι ίδιες,

ενώ οι στερικές δομές τους είναι διαφορετικές, το πολυμερές PLLA και το πολυμερές PDLA έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά. Από την άλλη πλευρά, το πολυμερές PDLLA έχει στερικά διαφορετική δομή με τα πολυμερή PLLA και PDLA, έτσι ώστε το πολυμερές να παρουσιάζει τα διαφορετικά χαρακτηριστικά με αυτά τα πολυμερή.[31]

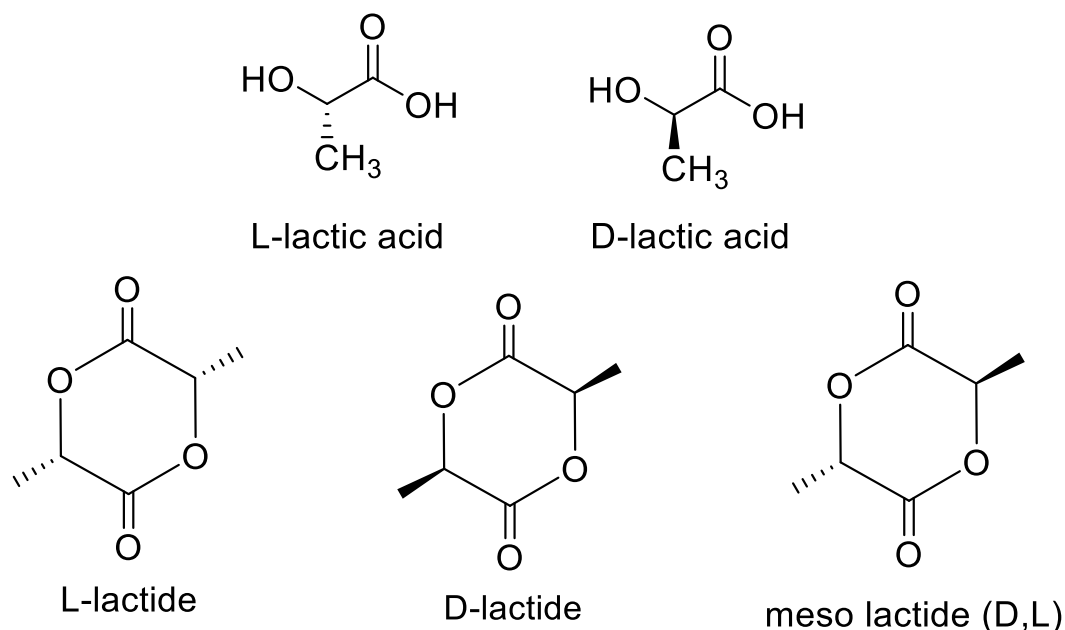


**ΕΙΚΟΝΑ 5.1.1.a** : Poly(L-Lactide).

Το πολυμερές PDLLA είναι άμορφο επειδή αποτελείται τυχαία από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες L-γαλακτικό οξύ και D-γαλακτικό οξύ. Επιπλέον, το πολυμερές δεν παρουσιάζει σημείο τήξης και έχει κατώτερες μηχανικές ιδιότητες από το PLLA, με αποτέλεσμα το πολυμερές αυτό να εφαρμόζεται κυρίως για επιστρώσεις.

Στο συγκεκριμένο πείραμα, το ενδιαφέρον μας στρέφεται σε ένα θερμοπλαστικό βιοδιασπώμενο πολυμερές, Πολυ(D-L-γαλακτικό οξύ), PDLLA με μοριακό βάρος  $M_w = 75 \text{ kg/mol}$  και με εμπορική ονομασία Ingeo™ Biopolymer 3052D, καθώς έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω του χαμηλού κόστους και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων. Το εμπορικό PDLLA 3052D (*Plastika Kritis S.A., Iraklion, Greece*) έχει ιξώδες  $\eta = 1.24 \frac{\text{dl}}{\text{g}}$  με ~ 96% L-γαλακτικό οξύ από ~ 4% D-γαλακτικό οξύ. Τα νανοσωματίδια SiO<sub>2</sub> είναι Aerosil®200, δηλαδή άμορφα άνυδρα κολλοειδή διοξείδια του πυριτίου υψηλής καθαρότητας[32] που έχουν ειδική επιφάνεια  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  και μέγεθος σωματιδίου  $15 \text{ nm}$  τα οποία παρέχονται από την εταιρία Evonik στο Essen της Γερμανία. Οι άλλοι διαλύτες και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής ποιότητας και αγοράστηκαν από τη Sigma Aldrich, ΗΠΑ.





**EIKONA 5.1.1.b** : Χημική δομή of L–lactic acid, D–lactic acid, L–lactide, D–lactide και mesolactide.[33]

### 5.1.2 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ ( $\text{SiO}_2$ ) Ή ΠΥΡΙΤΙΑ

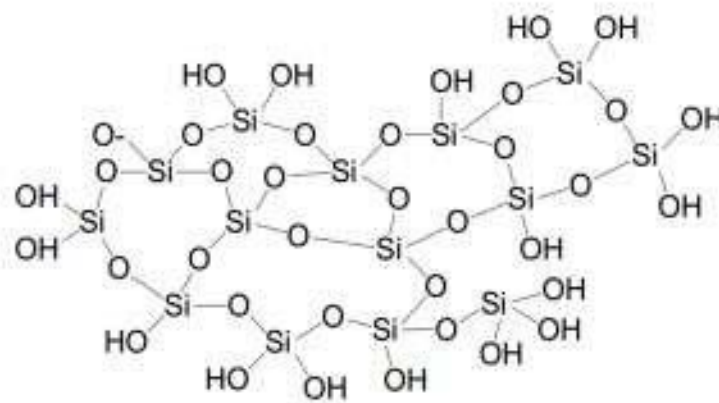
Το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), που συνήθως αναφέρεται ως πυριτία (*silica*), το οποίο μπορεί να υπάρχει στην άμορφη και κρυσταλλική δομή, βρέθηκε ότι είναι χρήσιμο πληρωτικό για τη βελτίωση της μηχανικής απόδοσης πολυμερών υλικών. Το πυρίτιο, ως πρόσθετο, χρησιμοποιείται σε επιστρώσεις, τρόφιμα και βιοϊατρικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, το πυρίτιο ως βιολογικά ασφαλές πρόσθετο μπορεί να ενσωματωθεί μαζί με νανοσωματίδια αργύρου για τη βελτίωση των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων και των διαβρωτικών ιδιοτήτων των βιοϋλικών. Τα άμορφα νανοσωματίδια πυριτίου εξήχθησαν από φυσικές πηγές. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράγοντας πυρήνωσης όταν προστίθεται σε θερμοπλαστικά πολυμερή σε πολύ μικρές ποσότητες, λόγω της μεγάλης επιφάνειάς τους.[34] Η πυριτία αποτελείται από σφαιρικά νανοσωματίδια (διαστάσεων 10 – 90 nm), τα οποία συσσωματώνονται σε μόνιμες μεγαλύτερες δομές (20 – 200 σωματιδίων).

Πρόκειται για ένα κεραμικό με τρισδιάστατο πλέγμα **EIKONA 5.1.2.a** στο οποίο τα τετράεδρα  $\text{SiO}_4^{4-}$  συνδέονται μεταξύ τους μέσω κοινών ατόμων οξυγόνου στις κορυφές των τετραέδρων (*corner-sharing tetrahedral*). Έτσι, τα άτομα του υλικού αποκτούν σταθερές ηλεκτρονικές δομές, γεγονός που συνεπάγεται και η σταθερότητα της χωρικής δομής του κεραμικού. Η πυριτία είναι πολυμορφικό κεραμικό και εμφανίζεται σε διάφορες κρυσταλλικές δομές, άλλα και σε άμορφη (*υαλώδη*) φάση. Όπως στην κρυσταλλική πυριτία, έτσι και στην

υαλώδη, η δομική μονάδα είναι το τετράεδρο  $SiO_4^{4+}$ . Η δομή της υαλώδους πυριτίας είναι τρισδιάστατη με τα τετράεδρα να συνδέονται μέσω κοινών κορυφών. Η τρισδιάστατη δομή της πυριτίας έχει μεγάλα διάκενα και κατιόντα άλλων μετάλλων μπορούν να καταλάβουν θέσεις σε αυτά τα διάκενα του υαλώδους πλέγματος. Η υαλώδης πυριτία είναι πορώδες υλικό[20].



**ΕΙΚΟΝΑ 5.1.2.a:** Μονομελές τετράεδρο (*Nesosilicates*) το απλό ιόν  $(SiO_4)^{4-}$ . [35]



**ΕΙΚΟΝΑ 5.1.2.b :** Γενική δομή του πυριτίας.[36]



**ΕΙΚΟΝΑ 5.1.2.c :** Πραγματική φωτογραφία Fumed Silica από το εργαστήριο της ΣΕΜΦΕ.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ DCS & DRS

Οι τεχνικές που περιγράφονται σε αυτό το κεφάλαιο είναι αυτές που έχουν ευρεία εφαρμογή στη φυσική των πολυμερών. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές που παρέχουν ακριβείς πληροφορίες σχετικά με τη μοριακή δομή των πολυμερών είναι απαραίτητα εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών. Στην πειραματική διαδικασία της διπλωματικής αυτής θα γίνει λεπτομερή ανάλυση στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης καθώς είναι απαραίτητες για την έρευνα πολυμερών και την ανάπτυξη νέων πολυμερικών συστημάτων. Η εφαρμογή των μεθόδων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), την οποία χρησιμοποιήσαμε και θα αναλύσουμε, έδωσε πλούσια δεδομένα για τις θερμοκρασίες, τις θερμότητες της μετάβασης και τη θερμική ικανότητα των διαφόρων φάσεων

#### 6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ / Differential Scanning Calorimetry (DSC)

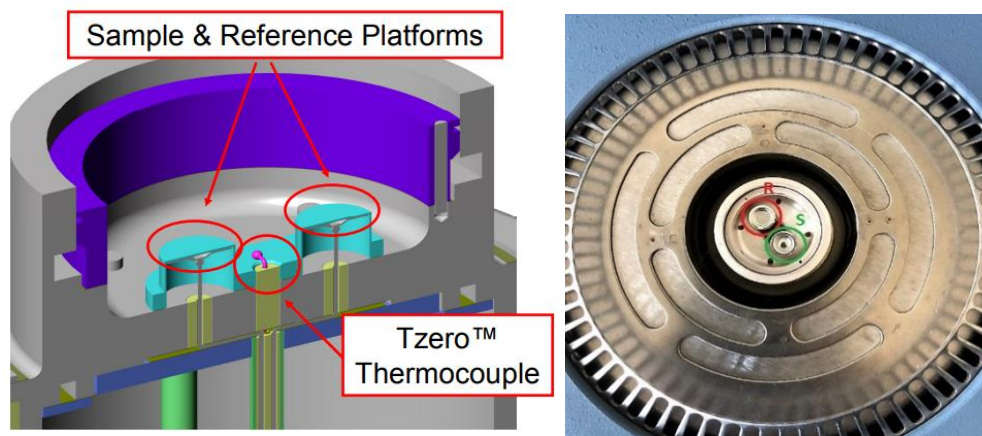
Η τεχνική αυτή του DSC είναι απαραίτητη για όσους ασχολούνται με τα πολυμερή καθώς ανιχνεύει μια σειρά από παραμέτρους όπως η υαλώδη μετάβαση, το σημείο τήξεως, κρυστάλλωσής κ.α. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του '60 και συνεχίζει μέχρι και σήμερα μια ανοδική πορεία για την βελτίωση της.

Το σύστημα αφορά τη σύγκριση του δείγματος με αδρανές σημείο αναφοράς κατά τη διάρκεια ενός προγράμματος θέρμανσης ή ψύξης. Απασχολεί δύο φούρνους, έναν για να θερμάνεις το υπό διερεύνηση δείγμα και το άλλο για να θερμάνεις ένα αδρανές υλικό αναφοράς (συνήθως χρυσό). Οι δύο φούρνοι θερμαίνονται χωριστά, αλλά συνδέονται με δύο βρόχους ελέγχου για να διασφαλιστεί ότι οι θερμοκρασίες και των δύο παραμένουν πανομοιότυπες μέσω ενός κύκλου θέρμανσης ή ψύξης. Ο ρυθμός θέρμανσης ή ψύξης για το καθένα είναι συνεχώς πανομοιότυπος. Αν και το DSC αποκαλύπτει την παρουσία μεταπτώσεων φάσης σε ένα υλικό ανιχνεύοντας την αλλαγή ενθαλπίας που σχετίζεται με κάθε μετάπτωση φάσης, δεν μπορεί να γίνει ακριβής αναγνώριση φάσης. Ωστόσο, το επίπεδο αλλαγής ενθαλπίας που εμπλέκεται στη μετάβαση φάσης παρέχει κάποια ένδειξη

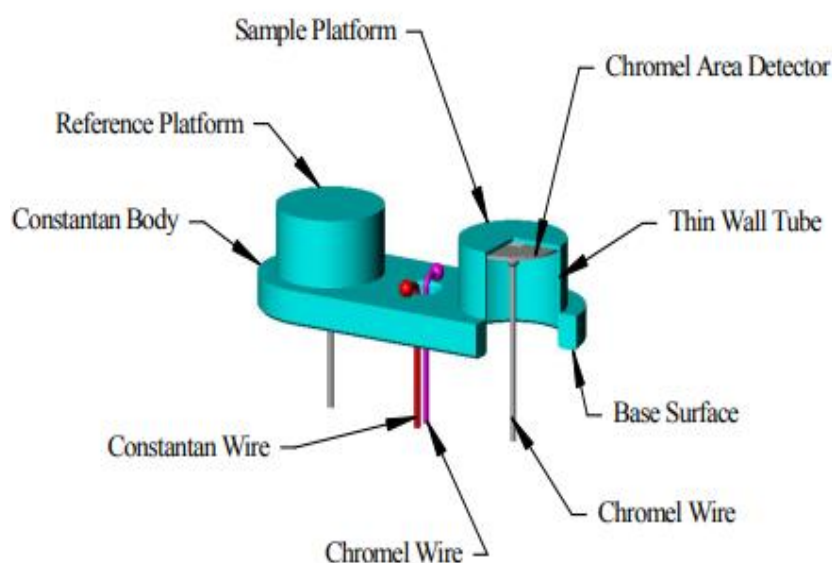
για τους τύπους της εμπλεκόμενης φάσης. Συνεπώς, το DSC χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με οπτική πολωτική μικροσκοπία για τον προσδιορισμό τελικών συμπερασμάτων επίδρασης νανοσωματιδίων ή και των τύπων μεσοφάσης που εμφανίζονται από ένα υλικό. Εάν η μετάβαση μεταξύ των μεσοφάσεων έχει χαθεί με την οπτική μικροσκοπία, τότε το DSC μπορεί να αποκαλύψει την παρουσία μιας μετάβασης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία ή αντίστροφα. Επιπλέον, η οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται για να εξετάσει το υλικό πολύ προσεκτικά ώστε να παράγει πληροφορίες σχετικά με τη δομή και για να διασφαλίσει ότι οι μεταβάσεις δεν έχουν χαθεί από το DSC[37]. Παρακάτω δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα DSC **ΣΧΗΜΑ 6.1.a**, που καλείται θερμογράφημα, δηλαδή διάγραμμα θερμοκρασίας–ροής θερμότητας. Με τον όρο μετάβαση ορίζουμε μια ασυνέχεια της πρώτης παραγώγου της ελεύθερης ενέργειας σε σχέση με τη θερμοκρασία, ή μια ασυνέχεια των εκτατικών ιδιοτήτων, όπως η ενθαλπία, η εντροπία ή ο όγκος μιας ουσίας. Η λανθάνουσα θερμότητα μιας μετάβασης πρώτης τάξης, λοιπόν, (π.χ. τήξη) προσδιορίζεται με την ολοκλήρωση της προσφοράς θερμότητας σε όλη τη διάρκεια του φαινομένου, από το εμβαδόν της καμπύλης τήξης.[38]

Μαθηματικοποιώντας το μοντέλο αυτό του DSC, η μονάδα μάζας οποιασδήποτε ουσίας θερμαίνεται αργά σε σταθερή πίεση με τέτοιο τρόπο ώστε ο ρυθμός παροχής ενέργειας  $Q$  είναι  $\frac{dQ}{dt}$  και ο ρυθμός ανόδου της θερμοκρασίας  $T$  είναι  $\frac{dT}{dt}$ , η ειδική θερμότητα της ουσίας σε σταθερή πίεση  $C_p$  δίνεται από την σχέση  $C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{dQ}{dt} \div \frac{dT}{dt}$ . Εάν υπάρχει μια μετάβαση όπως η τήξη, θα απαιτηθεί ενέργεια για την αλλαγή της φάσης χωρίς αλλαγή της θερμοκρασίας, έτσι ώστε, για σταθερά  $\frac{dT}{dt}$ , η τιμή του  $\frac{dQ}{dt}$  θα πρέπει να είναι άπειρη.

Αυτός ο τύπος πειράματος DSC μπορεί να δώσει τις τιμές τριών σημαντικών μεγεθών: **1.** την εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ειδικής θερμότητας  $C_p$ , **2.** τη θερμοκρασία οποιασδήποτε μετάπτωσης πρώτης τάξης και **3.** τη μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη διάρκεια της μετάβασης.



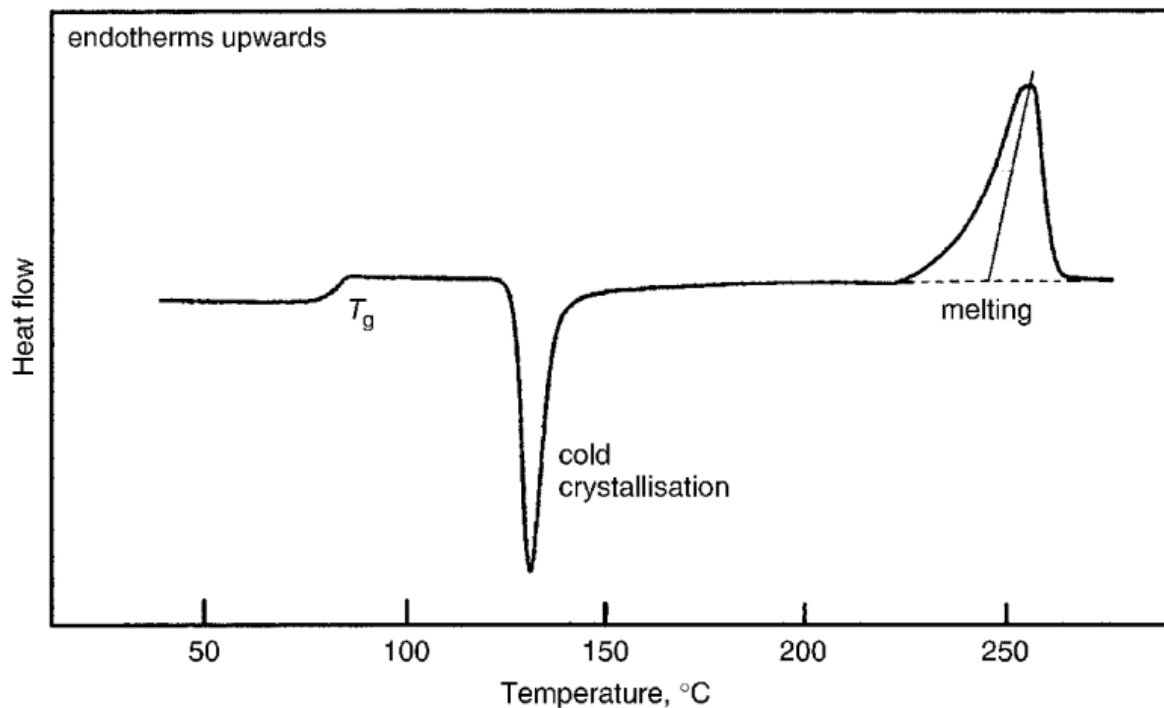
**ΕΙΚΟΝΑ 6.1.a :** Σχηματικό διάγραμμα συσκευής DSC. S είναι το υπό διερεύνηση δείγμα, R είναι το αδρανές υλικό αναφοράς και οι αισθητήρες είναι θερμόμετρα αντίστασης πλατίνας. Για τεχνικούς λόγους διατηρείται μικρή σταθερή διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και των τμημάτων των κατόχων αναφοράς.[4]



**ΕΙΚΟΝΑ 6.1.b :** Αναλυτικά μέρη υποδοχής δείγματος DSC.

Το **ΣΧΗΜΑ 6.1.a** απεικονίζει επίσης δύο άλλα χαρακτηριστικά του ίχνους DSC που παρατηρούνται συχνά για πολυμερή. Το ένα είναι μια σχετικά ξαφνική αλλαγή στην τιμή του  $C_p$ . Αυτό αντιστοιχεί στην απλούστερη περίπτωση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ , του πολυμερούς. Η ξαφνική αλλαγή  $\Delta C_p$  του  $C_p$ , εμφανίζεται στη περιοχή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , όπου μπορεί και να εκτιμηθεί. Το δεύτερο χαρακτηριστικό είναι μια αρνητική καμπύλη λόγω της κρυστάλλωσης ενός πολυμερούς που είχε προηγουμένως ψυχθεί επαρκώς από το τήγμα. Η θερμότητα εκπέμπεται από το δείγμα σε αυτή τη μετάβαση. Τέτοιες μεταβάσεις λέγεται ότι είναι εξώθερμες, ενώ μεταβάσεις όπως

η μετάπτωση τήξης  $T_m$ , κατά την οποία απορροφάται θερμότητα, είναι ενδοθερμες. Κατά την τήξη το πολυμερές θα απορροφήσει πολύ περισσότερη θερμότητα από αυτή του δείγματος αναφοράς (από την τεχνική DSC), προκειμένου να διατηρηθεί σταθερός ρυθμός θέρμανσης και για τα δύο υλικά. Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC σαν μία κορυφή, όπως φαίνεται στο **ΣΧΗΜΑ 6.1.a**.



**ΣΧΗΜΑ 6.1.a** : Ίχνος από το DSC για ένα δείγμα θερμοπλαστικού είχε προηγουμένως ψυχθεί πολύ γρήγορα. Κατά την θέρμανση υφίσταται υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη.

## 6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ / Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ένα εργαλείο χαρακτηρισμού για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των υλικών. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες μετρούν την απόκριση ενός συστήματος σε ένα εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο. Η φασματοσκοπία αυτή πραγματοποιείται γενικά σε συχνότητες από  $10^{-6}$  ως και  $10^{11}$  Hz, όμως σε αυτό το πείραμα η σάρωση πραγματοποιήθηκε σε εύρος  $10^{-1}$ –  $10^6$  Hz. Τα μετρούμενα μεγέθη είναι μεταξύ άλλων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ), το ηλεκτρικό μέτρο (M), η ηλεκτρική επιδεκτικότητα ( $\epsilon$ ), η επιπρεπτότητα κ.α. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ανίχνευση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διπόλων και εντοπισμένων φορτίων, μέσα σε ένα υλικό και προσδιορίζει την κινητική τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ευρέως φάσματος εφαρμόζεται κυρίως στην μελέτη της μοριακής δυναμικής υγρών, υγρών κρυστάλλων και πολυμερών, στην μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε ημιαγωγούς, οργανικούς κρυστάλλους, κεραμικά, σύνθετα υλικά κ.α. και στην αυτόματη καταγραφή/παρακολούθηση (σε *συνθήκες πραγματικού χρόνου*) χημικών αντιδράσεων ή διεργασιών πολυμερισμού. Ιδιαίτερης σημασίας έχει η μελέτη δομικών μεταβολών των υλικών όπως οι μεταβάσεις φάσεων και η διαδικασία κρυστάλλωσης, καθώς και η μελέτη μη-γραμμικών ηλεκτρικών και οπτικών φαινομένων που καταγράφονται με την τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.

Με την τεχνική αυτή είναι δυνατή η καταγραφή των μεταβολών στη ηλεκτρική συνάρτησης  $\epsilon^*(f, T)$ , η οποία περιγράφεται από την εξίσωση  $\epsilon^*(f, T) = \epsilon'(f, T) - i\epsilon''(f, T)$ , καθώς είναι δυνατόν να μετρηθεί το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, της αγωγιμότητας όπως και άλλα μεγέθη, ως συνάρτηση της συχνότητας, της εφαρμοζόμενης τάσης και της θερμοκρασίας. Οι μεταβολές αυτές της διαπερατότητας αντανακλούν τις διεργασίες μοριακής χαλάρωσης και φαινόμενα μεταφοράς σε ένα υλικό.

Η οργανολογία της μεθόδου περιλαμβάνει έναν πυκνωτή (διηλεκτρικό κελί) εντός του οποίου τοποθετείται το δοκίμιο, μία διάταξη που επιτρέπει τη μέτρηση της αντίστασης για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, μία διάταξη που επιτρέπει την επιβολή φυσικών παραμέτρων στο κελί και το δείγμα (θερμοκρασία, πίεση, τάση πόλωσης) και τέλος έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για έλεγχο της ροής των μετρήσεων και επεξεργασία των δεδομένων.

Στο συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το μηχάνημα Novocontrol BDS/DRS setup με αναλυτή απόκτησης συχνότητας (*FRA, Alpha Novocontrol*) συνδυαζόμενο με σύστημα ψύξης υγρού αζώτου.

Το πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας έναντι άλλων τεχνικών μελέτης μοριακής κινητικότητας, είναι η εξαιρετική ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου. Όταν ένα υλικό βρεθεί σε στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν κατά μήκος του πεδίου.

Το βασικό μέγεθος που μετρείται κατά τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (*Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS*), είναι η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση:

$$\varepsilon^*(f, T) = \varepsilon'(f, T) - i\varepsilon''(f, T)$$

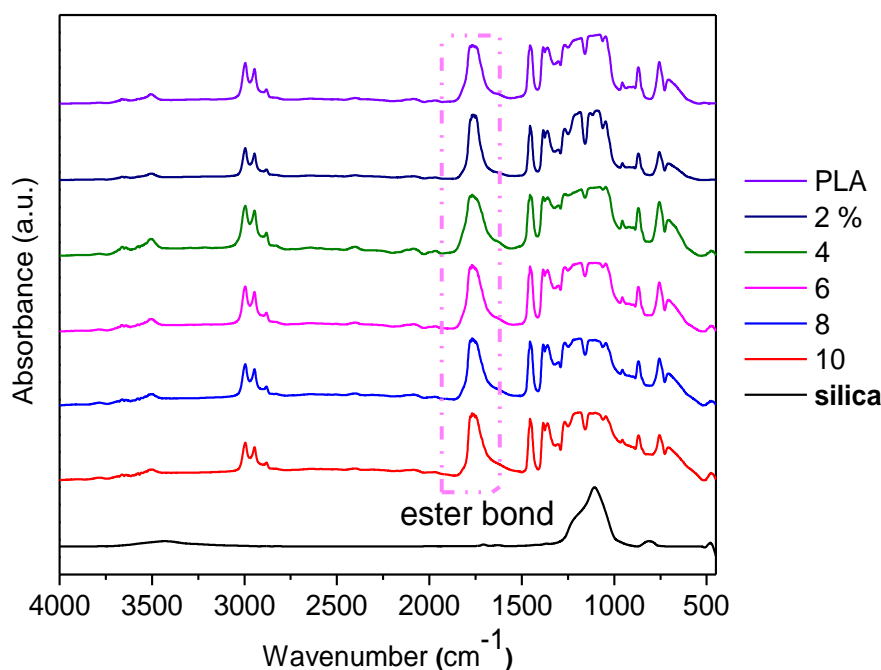
Το πραγματικό μέρος  $\varepsilon'$  (*διηλεκτρική επιτρεπτότητα*) της σχετικής διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό  $\varepsilon''$  (*λόγος απωλειών*) με την απώλεια ενέργειας. Σε γενικές γραμμές, η διηλεκτρική συνάρτηση εξαρτάται από τη συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγών του πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Έτσι, το  $\varepsilon'$  αυξάνει με την ποσότητα των διπόλων που προσανατολίστηκαν, ενώ το  $\varepsilon''$  παίρνει τη μέγιστη τιμή στην περιοχή συχνοτήτων που ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου. Σε εκείνη τη περιοχή συχνοτήτων, η απορρόφησή ενέργειας και η μετατροπή της σε θερμότητα γίνεται μέγιστη.



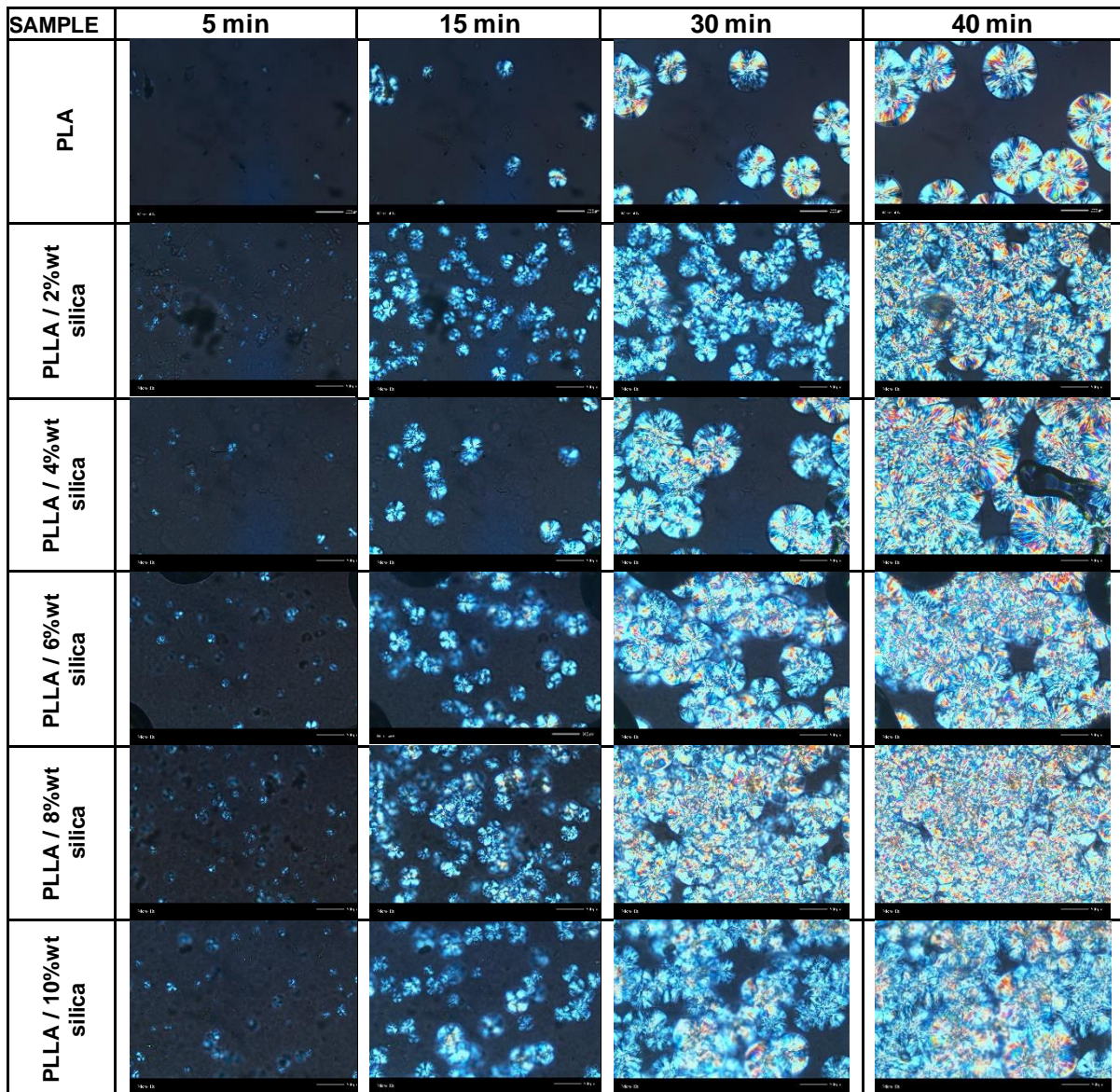
### 6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ FTIR & PLM

Για την συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν δυο επιπλέον σημαντικές πειραματικές τεχνικές που μας βοήθησαν να ερμηνεύσουμε περαιτέρω τα αποτελέσματά μας. Οι τεχνικές αυτές εφαρμόστηκαν και αναλυθήκαν από το πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (*FTIR*) χρησιμοποιεί συνήθως ανάλυση φασματοσκοπίας IR για ποιοτικό χαρακτηρισμό διαφορετικών λειτουργικών ομάδων. Ποσοτικές πληροφορίες για τις δομές του υλικού σε μοριακή κλίμακα μπορούν να παρέχονται από τα φάσματα FTIR. Η φασματοσκοπία FTIR είναι μια από τις καλύτερες μεθόδους χαρακτηρισμού για τον ποιοτικό προσδιορισμό της μοριακής δομής (π.χ. λειτουργικές ομάδες και δεσμούς) σύμφωνα με τις χαρακτηριστικές συχνότητες, καθώς και για τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε συστατικά του κυματηριθμούς.[39] Στο **ΣΧΗΜΑ 6.3.a** φαίνεται η φασματοσκοπία FTIR για το συγκεκριμένο πείραμα. Δεν θα γίνει περαιτέρω ανάλυση για την μέθοδο αυτή. Ακόμα μια μέθοδος για τον χαρακτηρισμό πολυμερών είναι το πολωτικό μικροσκόπιο (*PLM*), όπου ορισμένα πολυμερή όπως και στην συγκεκριμένη περίπτωση για το *PLA*, όταν παρασκευάζονται κατάλληλα σε λεπτές φέτες ή ως λεπτές μεμβράνες, παρουσιάζουν κυκλικά χαρακτηριστικά **EIKONA 6.3.a**.



**ΣΧΗΜΑ 6.3.a** : Συγκριτικά φάσματα FTIR για καθαρό PLLA και τα νανοσύνθετά του.



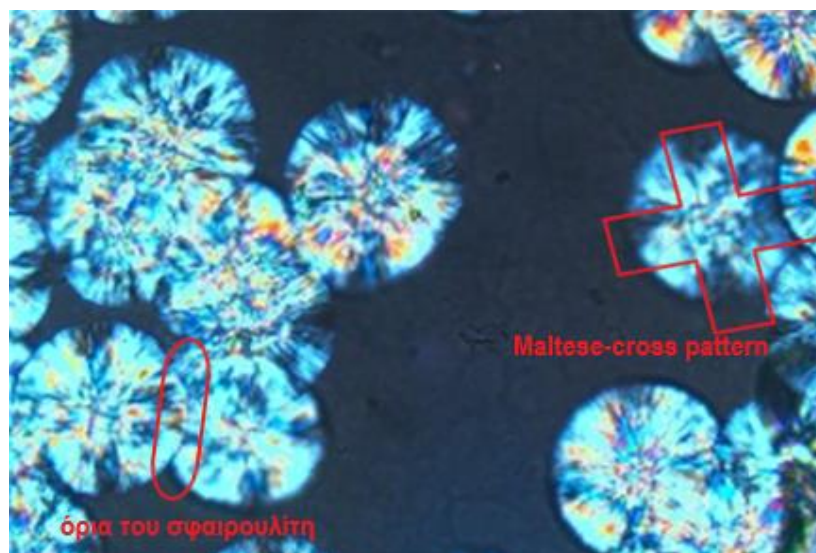
**ΕΙΚΟΝΑ 6.3.a** : Εικόνες από μικροσκόπιο πολωμένου φωτός (*PLM*) κατά τη χρονική εξέλιξη της ισόθερμης κρυστάλλωση όλων των δειγμάτων στους 120°C.

Στην **ΕΙΚΟΝΑ 6.3.a** φαίνονται οι μικρογραφίες όλων των δειγμάτων που εμφανίζονται κατά την ψυχρή κρυστάλλωσή τους από την άμορφη κατάσταση (*RT*), έως τους 120°C με θέρμανση και ισόθερμη παραμονή εκεί μέχρι την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης.

Φαίνεται ότι όλα τα νανοσυνθετα κρυσταλλώνονται πιο γρήγορα γεμίζοντας το δείγμα με κρυστάλλους σε σύγκριση με το καθαρό PLA, το οποίο είναι εντελώς αντίθετο με τις θερμοδομετρικές καταγραφές που θα αναλύσουμε παρακάτω. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να βγούμε στο συμπέρασμα, ότι στα νανοσυνθετα, τα πληρωτικά δρουν ως παράγοντες κρυστάλλωσης και κρύσταλλοι αναπτύσσονται γύρω από τα σωματίδια. Οπότε, υπάρχει μια σοβαρή απόκλιση μεταξύ θερμοδομετρίας και PLM.

Με την βοήθεια του PLM παρατηρήσαμε κυκλικά χαρακτηριστικά που φαίνονται στο παρακάτω σχήμα, τα οποία προκαλούνται από σφαιρικές δομές που ονομάζονται σφαιρουλίτες (ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό της μορφολογίας των πολυμερών), με εμφανή την Μαλτεζική σταυρωτή δομή (σταυρός της Μάλτας). Κάθε σφαιρουλίτης αποτελείται από ένα σύνολο κρυσταλλιτών διατεταγμένων με αρκετά περίπλοκο αλλά κανονικό τρόπο.

Παρακάτω θα χρησιμοποιήσουμε μια από τις φωτογραφίες από το PLM για να δείξουμε τα όρια του σφαιρουλίτη αλλά και την Μαλτεζική σταυρωτή δομή που παρουσιάζουν τα πολυμερή κατά την κρυστάλλωση.



**ΕΙΚΟΝΑ 6.3.b** : Ανάπτυξη σφαιρουλιτών.

Τα κρυσταλλικά συσσωματώματα μπορούν, φυσικά, να εξεταστούν με περισσότερες λεπτομέρειες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο παρέχει πολύ υψηλότερη ανάλυση από το οπτικό μικροσκόπιο. Οι σφαιρουλίτες παρατηρούνται συνήθως στο οπτικό μικροσκόπιο με το δείγμα μεταξύ διασταυρούμενων πολωτών. Το μέγεθος των σφαιρουλιτών που λαμβάνονται εξαρτάται από το χρόνο κρυστάλλωσης και από τον διαχωρισμό των πυρήνων από τους οποίους αναπτύσσονται.

Η ανάπτυξη των σφαιρουλιτών περιορίζεται από τη συνάντηση των ορίων του σφαιρουλίτη **ΕΙΚΟΝΑ 6.3.b**, η οποία οδηγεί σε μια ακανόνιστη τελική δομή. Πριν από αυτό οι σφαιρουλίτες είναι πράγματι σφαιρικοί (ή, σε πολύ λεπτές μεμβράνες, πιθανώς κυκλικές). Η πρώτη παρατήρηση είναι ότι ένας σφαιρίτης αποτελείται από ινίδια που αναπτύσσονται σε ακτινική κατεύθυνση και η δεύτερη είναι ότι κάθε σφαιρουλίτης παρουσιάζει ένα μοτίβο σταυρού της Μάλτας (*Maltese-cross pattern*) όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα.[4]



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

## 7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ DSC

Στο κεφάλαιο αυτό θα αναφερθεί η διαδικασία θερμικής μελέτης των δοκιμίων μέσω της τεχνικής DSC. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η “DSC Q200” της εταιρείας “TA Instruments” **EIKONA 7.a**. Η κάθε κυψελίδα που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μικρή ποσότητα δείγματος, εγκιβωτισμένη σε ένα δειγματοφορέα αλουμινίου (*Tzero Aluminum*) αφού πρώτα τα δείγματα ζυγίσθηκαν σε αναλυτικό ζυγό **EIKONA 7.a** πριν τον εγκιβωτισμό **ΠΙΝΑΚΑΣ 7.a**. Τα δείγματα που τοποθετήθηκαν στο δειγματοφορέα αλουμινίου σφραγίσθηκαν με καπάκι και χρήση ειδικής πρέσας **EIKONA 7.a**. Πριν από την έναρξη της μέτρησης, σημαντικός είναι ο έλεγχος της επάρκειας του υγρού αζώτου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την ψύξη του δείγματος, αλλά και το calibration της συσκευής μας. Τέλος, το δείγμα τοποθετείται στην διάταξη του DSC και ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- **1ος κύκλος θέρμανσης (1<sup>st</sup> HEAT)**: Με θέρμανση από τους  $-10^{\circ}\text{C}$  έως τους  $200^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- **1ος κύκλος ψύξης (1<sup>st</sup> COOL)**: Έπειτα με ψύξη από τους  $200^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-10^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό ψύξης  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,
- **2ος κύκλος θέρμανσης (2<sup>nd</sup> HEAT)**: Ξανά με θέρμανση από τους  $-10^{\circ}\text{C}$  έως τους  $200^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- **2ος κύκλος ψύξης (2<sup>nd</sup> COOL)**: Το επόμενο βήμα είναι η γρήγορη ψύξη από τους  $200^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-10^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $\sim 100^{\circ}\text{C}/\text{min}$  και τέλος,
- **3ος κύκλος θέρμανσης (3<sup>rd</sup> HEAT)**: Από τους  $-10^{\circ}\text{C}$  θέρμανση έως τους  $200^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Την ίδια διαδικασία ακολουθούν όλα τα δοκίμια (*PLA, PLA 2% SiO<sub>2</sub>, PLA 4% SiO<sub>2</sub>, PLA 6% SiO<sub>2</sub>, PLA 8% SiO<sub>2</sub>, PLA 10% SiO<sub>2</sub>*).



**ΕΙΚΟΝΑ 7.a :** DSC Q200 – Αναλυτικό ζυγό – Πρέσα[40], [41]

<b>ΔΟΚΙΜΙΟ</b>	<b>ΜΑΖΑ</b>
PLA <sub>neat</sub>	7.16 <i>mg</i>
PLA + 2% SiO <sub>2</sub>	8.38 <i>mg</i>
PLA + 4% SiO <sub>2</sub>	8.98 <i>mg</i>
PLA + 6% SiO <sub>2</sub>	6.72 <i>mg</i>
PLA + 8% SiO <sub>2</sub>	8.07 <i>mg</i>
PLA + 10% SiO <sub>2</sub>	5.28 <i>mg</i>

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.a**

## 7.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DCS

Στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.a** παρουσιάζεται το PLA χωρίς ποσοστό SiO<sub>2</sub> κατά την θέρμανση και ψύξη. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, οι ενδοθερμες μεταβάσεις είναι προς τα πάνω με κλίμακα (0.02 W/g) και οι εξώθερμες προς τα κάτω. Από το διάγραμμα μπορούμε να υπολογίσουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  και το εύρος του σκαλοπατιού. Το  $T_g$  είναι ένα μέτρο της κινητικότητας του πολυμερούς, ενώ το εύρος θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης,  $\Delta T_g = T_{end} - T_{onset}$ , σχετίζεται με την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης στη υαλώδη μετάβαση.

Η  $T_g$  του PLA αποτυπώνεται σαν σκαλοπάτι και κυμαίνεται μεταξύ 50°C και 60°C. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται από συντονισμένες μοριακές κινήσεις μεγάλης εμβέλειας και έντονες αλλαγές στα φυσικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Στο συγκεκριμένο αυτό εύρος θερμοκρασιών αυξάνεται απότομα η κινητικότητα των αλυσίδων με αποτέλεσμα αυτό να έχει δραματική επίδραση σε σημαντικές ιδιότητες, όπως ο ελεύθερος όγκος (*ο όγκος μεταξύ των αλυσίδων που τους προσδίδει ευκινησία*), η μηχανική συμπεριφορά τους (*τα κάνει πιο μαλακά ή «ελαστοειδή», rubbery*) και η επεξεργασιμότητα. Οπότε κάτω από την  $T_g$ , το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί (π.χ. είναι σκληρό και δύσκαμπτο) και άνω της  $T_g$ , το άμορφο στερεό πολυμερές, μετασχηματίζεται σε ελαστικό.

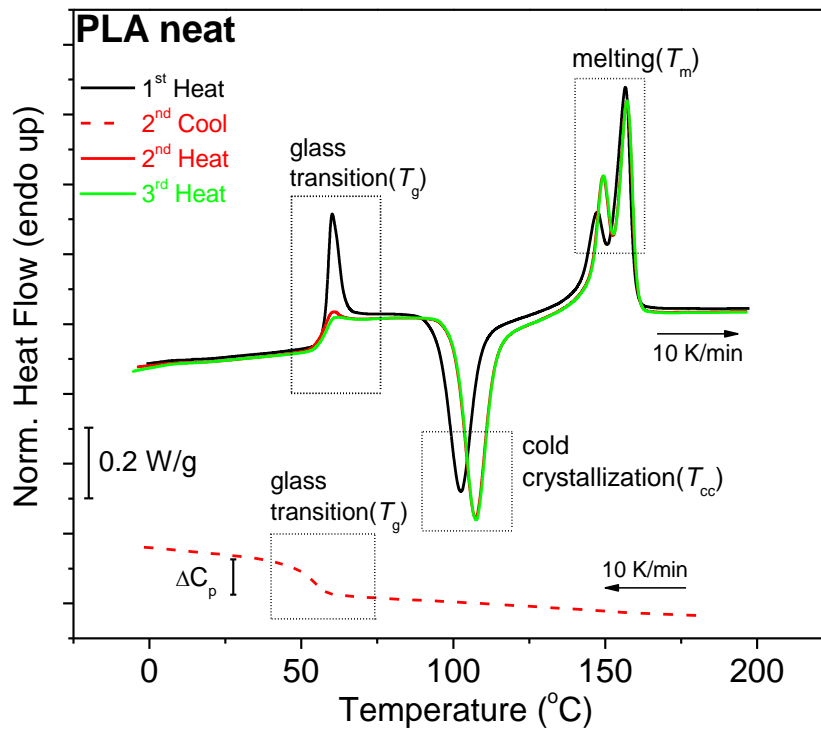
Πιο αναλυτικά, τα μόρια που αρχικά είναι σχετικά περιορισμένα στις θέσεις τους ( $T < T_g$ ), στη θερμοκρασία  $T_g$  αρχίζουν απότομα να υφίστανται σημαντική ενίσχυση στις περιστροφικές και μεταφορικές κινήσεις τους. Επιπλέον, κατά τον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> κύκλο θέρμανσης, το εύρος τους “σκαλοπατιού” γίνεται μεγαλύτερο με αυτό να σημαίνει την μεγαλύτερη ανομοιογένεια του δοκιμίου.

Κατά την ψύξη δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση του πολυμερούς παρα μόνο η υαλώδης μετάβαση κατά την οποία το υλικό γίνεται σκληρότερο. Αναμένεται όμως η δημιουργία πολλών πυρήνων κρυστάλλωσης (*nuclei*), λόγω ισχυρής υπέρψυξης.

Καθώς θερμαίνουμε περαιτέρω στο διάγραμμα αποτυπώνεται η ψυχρή κρυστάλλωση  $T_{cc}$ , που είναι μια εξώθερμη διαδικασία κατά την οποία οι αλυσίδες πακετάρονται γύρω από τους ήδη υπάρχοντες πυρήνες κρυστάλλωσης, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κρύσταλλοι.

Περίπου στους 149°C καταγράφεται η 1<sup>η</sup> καμπύλη τήξης  $T_{m1}$ , (*ενδόθερμη διαδικασία*), κατά την οποία το κρυσταλλικό υλικό λιώνει (*τήκεται*). Στην περίπτωση ημικρυσταλλικών πολυμερών όπως στο συγκεκριμένο πείραμα καταγράφεται μία ευρεία περιοχή τήξης. Ως

σημείο τήξης προσδιορίζεται το σημείο υψηλότερης θερμοκρασίας της ενδόθερμης κορυφής  $T_{m2}$ , καθώς σε αυτήν την θερμοκρασία τήκονται οι κύριοι κρύσταλλοι.

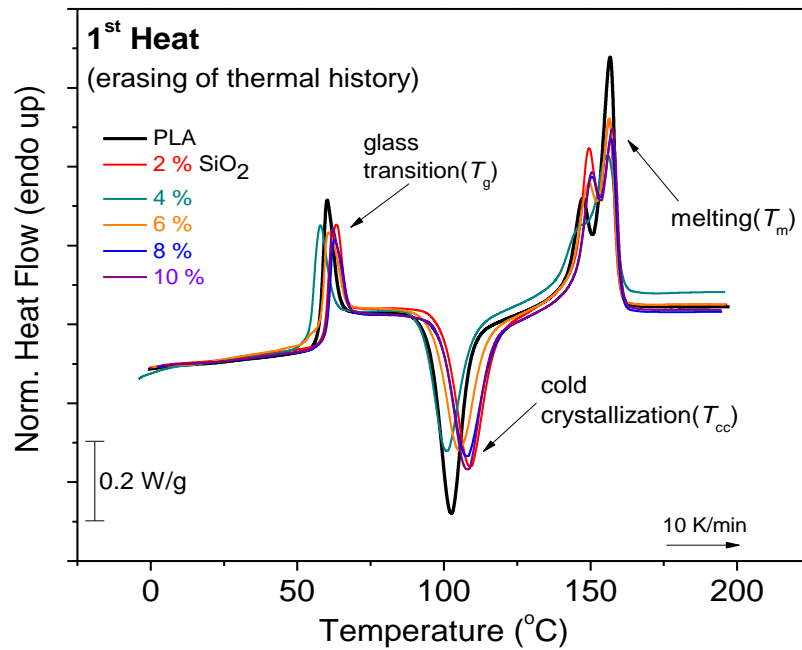


**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.a :** Θερμογράμμα DSC για το καθαρό PLA, οι καμπύλες είναι κανονικοποιημένες στη μάζα του δείγματος (W/g).

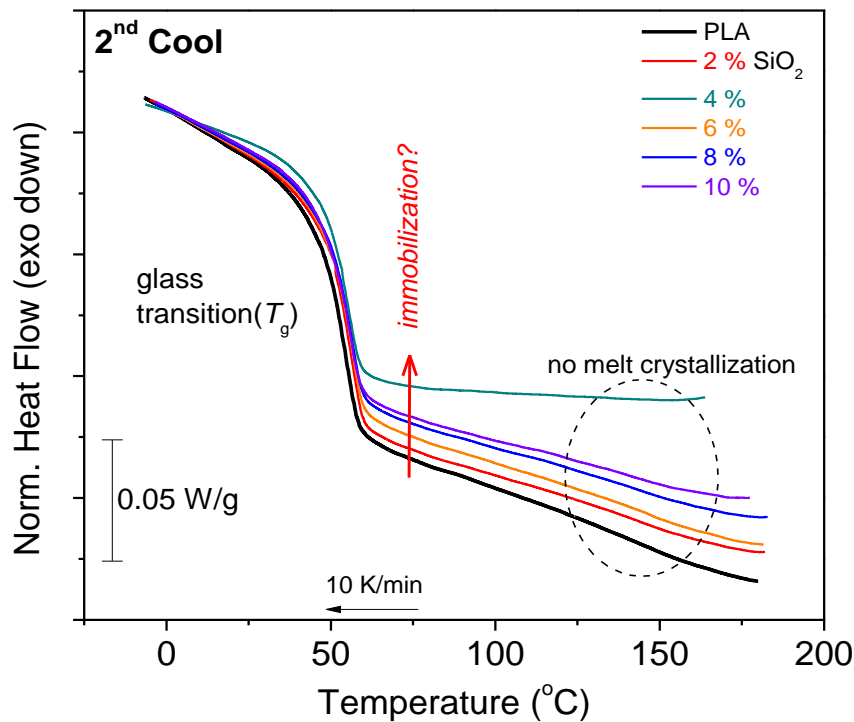
Στα **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ 7.1.b, 7.1.c, 7.1.d, 7.1.e** παρατηρούμε ότι η τιμή της  $T_g$  να αυξάνει οριακά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, με την προσθήκη πυριτίας, γεγονός που μαρτυρεί κάποιο περιορισμό της κινητικότητας. Η  $T_g$  στα νανοσυνθετα είναι υψηλότερη από αυτή του καθαρού PDLLA, με αποτέλεσμα να υπάρχουν κάποιοι περιορισμοί που επιβάλλονται στην κινητικότητα των αλυσίδων πολυμερών υποθέτοντας ότι με την προσθήκη νανοσωματιδίων πυριτίας δυσκολεύεται η κινητικότητα. Από μια άλλη οπτική, τα αποτελέσματα της αυξημένης  $T_g$  δείχνουν την μείωση του ελεύθερου όγκου. Επιπλέον, είναι πολύ πιθανό οι ομοιοπολικοί δεσμοί που αναπτύχθηκαν μεταξύ του PDLLA και των επιφανειακών ομάδων του  $\text{SiO}_2$  να έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός άκαμπτου πολυμερούς στρώματος (κέλυφος) γύρω από τα νανοσωματίδια (πυρήνας). Μετά τη μετάβαση, η  $C_p$  διατηρεί περίπου μία σταθερή τιμή. Κατά την ψύξη των δοκιμών φαίνεται το "ύψος" του σκαλοπατιού  $T_g$  να μειώνεται φαινόμενο το οποίο μας δείχνει τον πληθυσμό των αλυσίδων που συμμετέχουν στην υαλώδη μετάβαση, συμπεραίνοντας έτσι, ότι υφίσταται κάποια ακινητοποίηση με την προσθήκη πυριτίας.



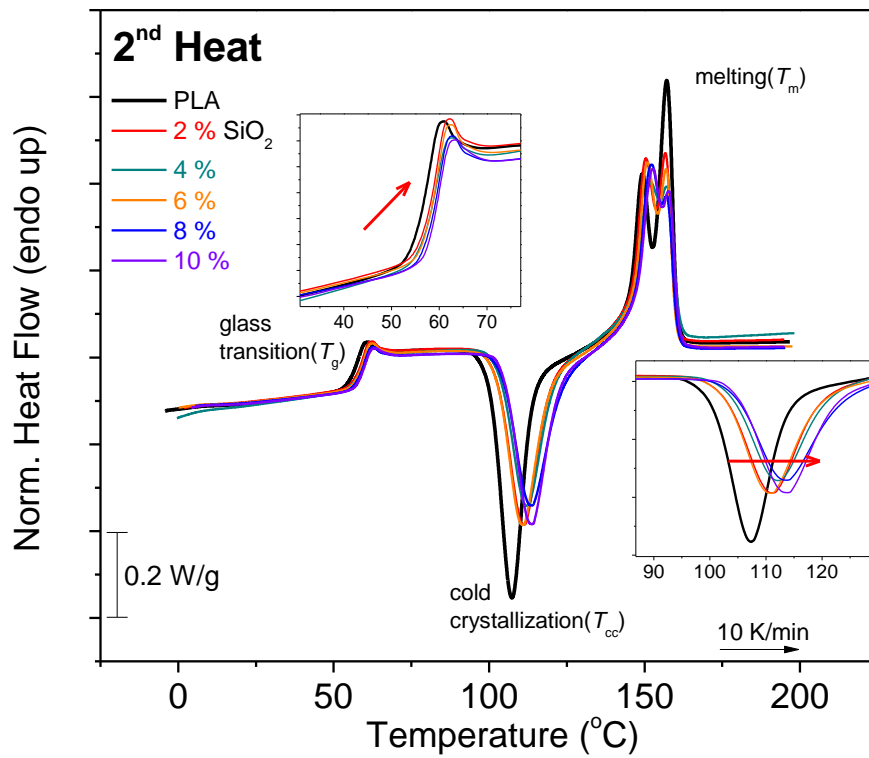
Η ψυχρή κρυστάλλωση  $T_{cc}$  με την προσθήκη περισσότερης  $SiO_2$  γίνεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ( $T$ ) οπότε απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την δημιουργία νέων πυρήνων κρυστάλλωσης ή κρυστάλλων, άρα τα νανοσωματίδια όσο περισσότερα είναι τόσο δυσκολεύουν την δημιουργία αυτή.



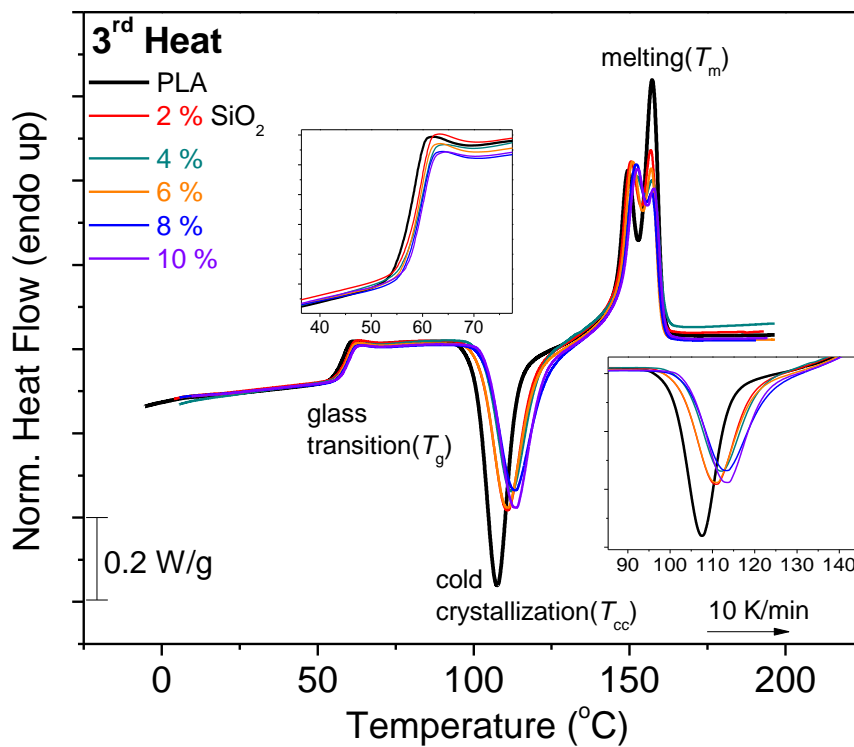
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.b :** Πρώτος κύκλος θέρμανσης των δοκιμίων.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.c :** Δεύτερος κύκλος ψύξης των δοκιμίων.



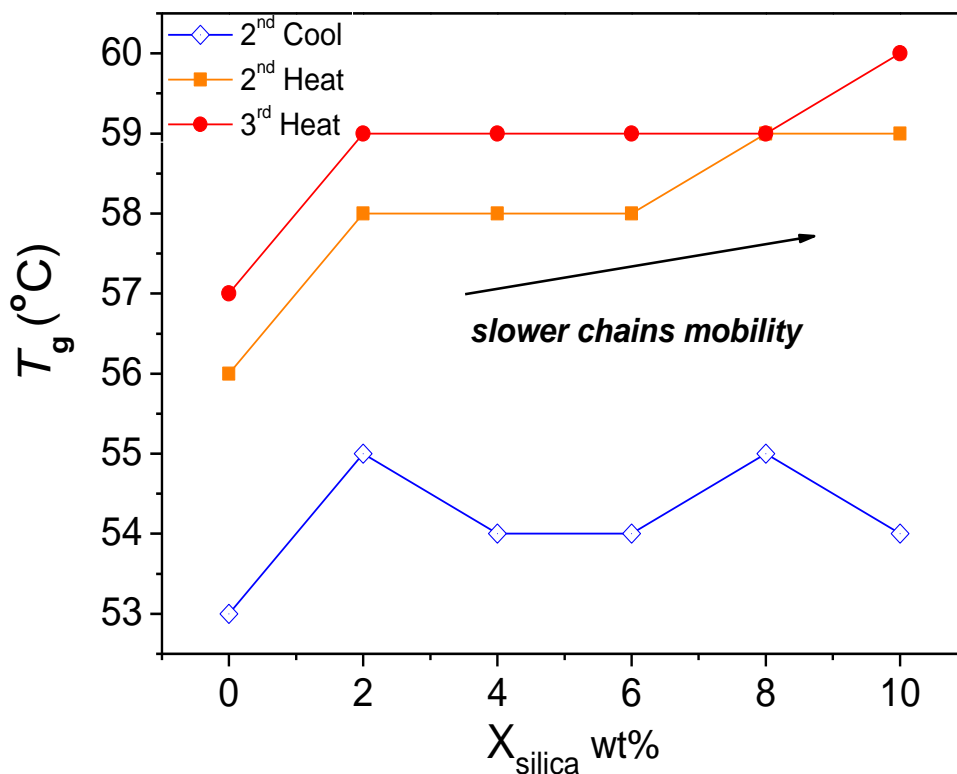
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.d :** Δεύτερος κύκλος θέρμανσης των δοκιμίων.



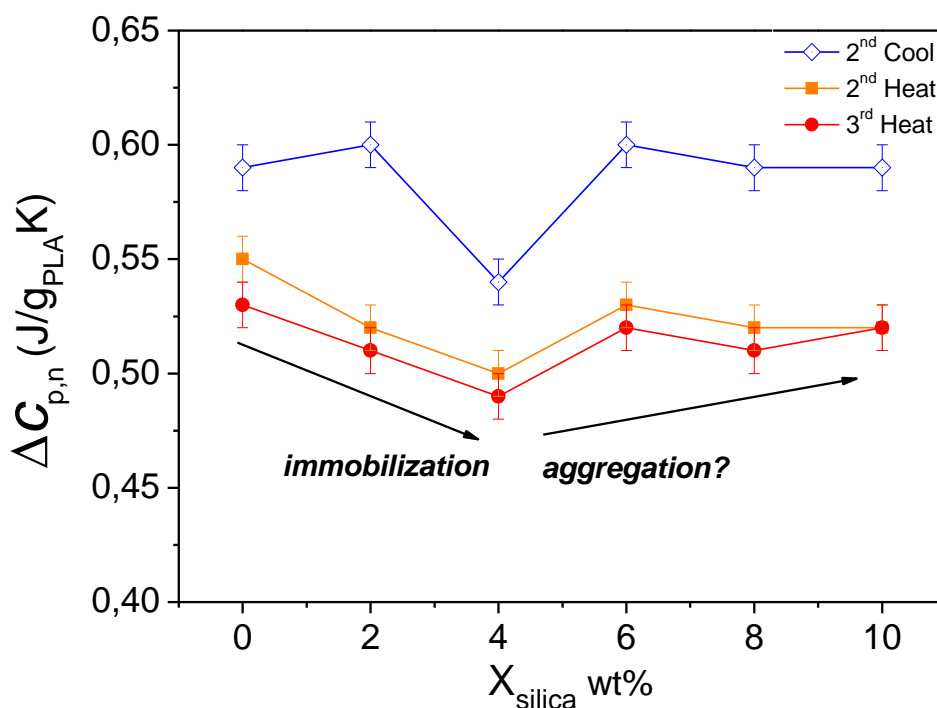
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.e :** Τρίτος κύκλος θέρμανσης των δοκιμίων.

### 7.1.1 ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΗΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ $T_g$ , $\Delta C_{p,n}$ , $T_{cc}$ , $T_m$ , $\Delta H_{cc,n}$ ΑΠΟ ΤΟ DSC

Όπως φαίνεται από το συγκριτικό διάγραμμα **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.a** παρακάτω η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  παρουσιάζει μια μικρή αύξηση για όλα τα νανοσύνθετα δοκίμια σε σχέση με το καθαρό PLA, οπότε υποθέτουμε ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων δυσκολεύουν την κινητικότητα των αλυσίδων, με αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερη ενέργεια το σύστημα να μεταβεί από την υαλώδη μετάβαση στην άμορφη. Έτσι οι πολυμερικές αλυσίδες κινούνται αργά. Παρόλα αυτά δεν παρατηρείται κάποια συστηματική αύξηση της  $T_g$  όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του εγκλεισματος.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.a :** Συγκριτικό διάγραμμα  $T_g$  συναρτήσει του %wt ποσοστού πυριτίας.

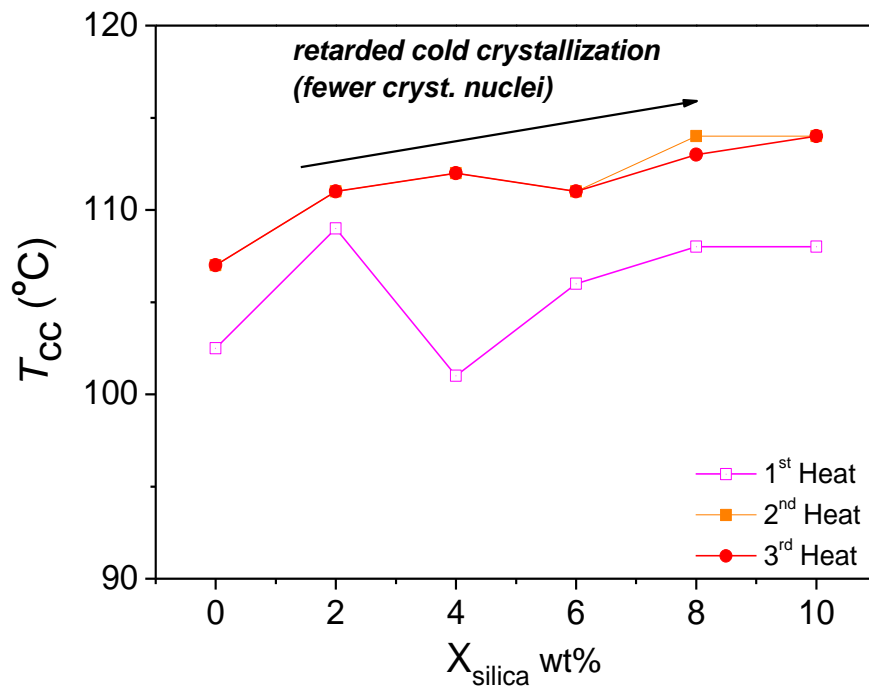


**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.b :** Συγκριτικό διάγραμμα  $\Delta C_p$  συναρτήσει του %wt ποσοστού πυριτίας.

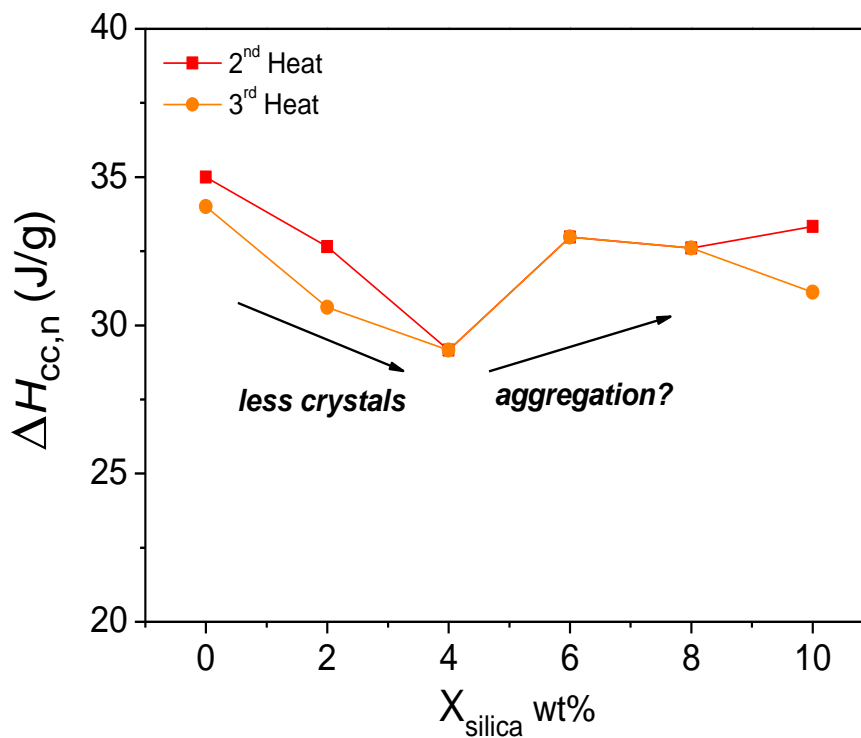
Αρκετά ενδιαφέροντα είναι τα αποτελέσματα για το  $\Delta C_p$  που φαίνονται παραπάνω στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.b**. Η ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση  $C_p$  είναι μία θεμελιώδης φυσική ιδιότητα ενός πολυμερούς και συσχετίζεται με τη μοριακή δομή και τη μορφολογία του πολυμερούς.

Η εντροπία είναι η καταστατική συνάρτηση που χαρακτηρίζει την αταξία του συστήματος. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι όσο αυξάνουμε την %wt SiO<sub>2</sub>, η  $\Delta C_p$  μειώνεται με εξαίρεση την περίπτωση του 4 %wt SiO<sub>2</sub> που φαίνεται ένα ελάχιστο. Αυτή η μη-μονοτονική συμπεριφορά του  $\Delta C_p$  είναι μία άλλη ένδειξη του διαφορετικού τύπου διαχωρισμού της πυριτίας μέσα στη πολυμερική μήτρα του PLA, συγκρινόμενο και με τα υπόλοιπα.

Η μείωση του  $\Delta C_p$  μέχρι 4 %wt δείχνει μια ακινητοποίηση του πολυμερούς. Μετά την απότομη καταστολή του  $\Delta C_p$  για 4 %wt SiO<sub>2</sub>, υπάρχει μια σταδιακή αύξηση του  $\Delta C_p$  με περαιτέρω πρόσθεση πληρωτικού. Μια πιθανή κοινή εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά είναι ότι, η ποιότητα της διασποράς νανοσωματιδίων στη μήτρα του πολυμερούς είναι καλύτερη σε χαμηλότερη ποσότητα πληρωτικού, ενώ η συσσωμάτωση νανοσωματιδίων πυριτίου συμβαίνει για μεγάλα φορτία πληρωτικών.[42]



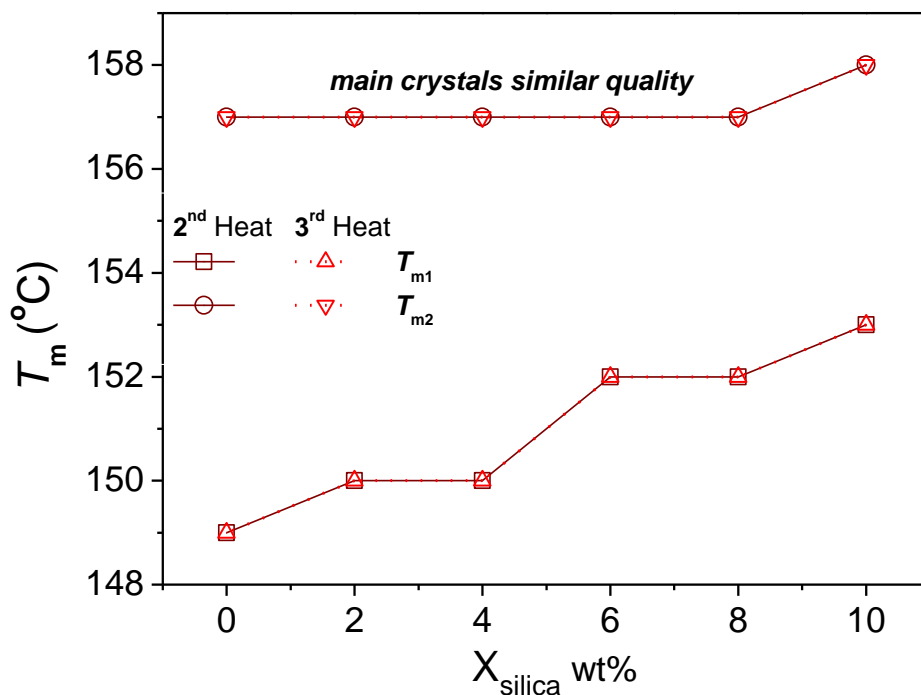
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.c : Συγκριτικό διάγραμμα  $T_{cc}$  συναρτήσει του %wt ποσοστού πυριτίας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.d : Συγκριτικό διάγραμμα  $\Delta H_{cc}$  συναρτήσει του %wt ποσοστού πυριτίας.

Όσον αφορά τη ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση, η ενθαλπία,  $\Delta H_{cc}$  ( $J/g$ ) μειώνεται κατά την αύξηση πλήρωσης σε πυριτία σε σχέση με το καθαρό PLA. Η ενθαλπία της ψυχρής κρυστάλλωσης παρέχει πληροφορίες για το ποσοστό των κρυστάλλων. Με τη αύξηση πυριτίας, η ενθαλπία μειώνεται, άρα αναμένουμε μικρότερο ποσοστό κρυσταλλικότητας (*μικρότερη %wt περιεκτικότητα σε κρυστάλλους*).

Στο 4 %wt πυριτίας, η  $\Delta H_{cc}$  έχει την μικρότερη τιμή και αυξάνει για μεγαλύτερα ποσοστά πυριτίας, πάλι, πιθανότατα λόγω συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.e** : Συγκριτικό διάγραμμα  $T_{m1}$  &  $T_{m2}$  συναρτήσει του %wt ποσοστού πυριτίας για τον 1ο & 2ο κύκλο θέρμανσης των δοκιμίων.

Σχετικά με τη θερμοκρασία τήξης  $T_m$ , δεν παρατηρούμε αξιοσημείωτες μεταβολές, αφού οποιαδήποτε αυξομείωση δεν ξεπερνά τους  $3^\circ C$ . Στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1.1.e**, η 2<sup>η</sup> κορυφή ( $T_{m2}$ ) αποτελούν, μάλλον, καλύτερης ποιότητας κρυσταλλίτες, αφού τήκονται δυσκολότερα, δηλαδή σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με αυτούς στην 1<sup>η</sup> κορυφή ( $T_{m1}$ ), όπου μάλλον δείχνει τους μετασταθείς κρύσταλλους. Η 2<sup>η</sup> κορυφή αποτελεί την κυρίως κορυφή του melting και κατά την προσθήκη πυριτίας δεν προκαλείται αύξηση του  $T_m$ , εκτός από το 10%wt silica. Το αποτέλεσμα πιθανόν μαρτυρεί ότι οι κύριοι κρύσταλλοι έχουν παρόμοια ποιότητα (πχ. πυκνότητα).

### 7.1.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ DSC

Όλα τα δοκίμια εξετάστηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης προκειμένου να προσδιοριστεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ ) της πολυμερικής μήτρας και άλλων φυσικών παραμέτρων. Παρακάτω φαίνονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες που περιέχουν όλα τα στοιχεία της κρυστάλλωσης, τήξης και υαλώδους μετάβασης για όλα τα δείγματα (τα  $\Delta C_p$ ,  $\Delta H_m$  και  $\Delta H_c$  έχουν κανονικοποιηθεί).

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας,  $CF$ , μπορεί να εκτιμηθεί από την παρακάτω εξίσωση, την μεταβολή ενθαλπίας κατά την ψυχρή κρυστάλλωση,  $\Delta H_{cc}$ , με τη θεωρητική τιμή για την μεταβολή της ενθαλπίας ενός πλήρως κρυσταλλικού PLA, που λαμβάνεται συνήθως ως  $93 \text{ J/g}$ , αφού πρώτα, το καταγεγραμμένο  $\Delta H_{cc}$  θα πρέπει να κανονικοποιηθεί ( $\Delta H_{cc,m}$ ) στη μάζα του πολυμερούς.

$$CF_{CC} = \frac{\Delta H_{CC,n}}{\Delta H_{100\%cryst.}^{PLA}}$$

	$X_{PLA}$	1 <sup>st</sup> HEAT
		$T_{cc} (\text{°C})$
PLA	1.00	103
2% SiO <sub>2</sub>	0.98	109
4% SiO <sub>2</sub>	0.96	101
6% SiO <sub>2</sub>	0.94	106
8% SiO <sub>2</sub>	0.92	108
10% SiO <sub>2</sub>	0.90	108

	$X_{PLA}$	2 <sup>nd</sup> COOL					
		$T_g (\text{°C})$	$\Delta C_p (\text{J/g}\cdot\text{K})$	$\Delta C_{p,n} (\text{J/g}\cdot\text{K})$	$T_c (\text{°C})$	$\Delta H_c (\text{J/g})$	$\Delta H_{c,n} (\text{J/g})$
PLA	1.00	53	0.59	0.59	—	0	0
2% SiO <sub>2</sub>	0.98	55	0.59	0.60	—	0	0
4% SiO <sub>2</sub>	0.96	54	0.57	0.54	—	0	0
6% SiO <sub>2</sub>	0.94	54	0.56	0.60	—	0	0
8% SiO <sub>2</sub>	0.92	55	0.54	0.59	—	0	0
10% SiO <sub>2</sub>	0.90	54	0.53	0.59	—	0	0

		2 <sup>nd</sup> HEAT							
	$X_{\text{PLA}}$	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g·K)	$\Delta C_{p,n}$ (J/g·K)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_{cc,n}$ (J/g)	$CF_{cc}$	$T_m$ (1st/2nd peak) (°C)
PLA	1.00	56	0.55	0.55	107	35	35	0.38	149 / 157
2% SiO <sub>2</sub>	0.98	58	0.51	0.52	111	32	33	0.35	150 / 157
4% SiO <sub>2</sub>	0.96	58	0.51	0.53	112	33	29	0.31	150 / 157
6% SiO <sub>2</sub>	0.94	58	0.50	0.53	111	31	33	0.35	151 / 157
8% SiO <sub>2</sub>	0.92	59	0.48	0.52	114	30	33	0.35	152 / 157
10% SiO <sub>2</sub>	0.90	59	0.47	0.52	114	30	33	0.35	153 / 158

		3 <sup>rd</sup> HEAT							
	$X_{\text{PLA}}$	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g·K)	$\Delta C_{p,n}$ (J/g·K)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_{cc,n}$ (J/g)	$CF_{cc}$	$T_m$ (1st/2nd peak) (°C)
PLA	1.00	57	0.53	0.53	107	34	34	0.37	149 / 157
2% SiO <sub>2</sub>	0.98	59	0.50	0.51	111	30	31	0.33	150 / 157
4% SiO <sub>2</sub>	0.96	59	0.49	0.49	112	33	29	0.31	150 / 157
6% SiO <sub>2</sub>	0.94	59	0.49	0.52	111	31	33	0.35	151 / 157
8% SiO <sub>2</sub>	0.92	59	0.47	0.51	113	30	33	0.35	152 / 157
10% SiO <sub>2</sub>	0.90	60	0.47	0.52	114	28	31	0.33	153 / 158



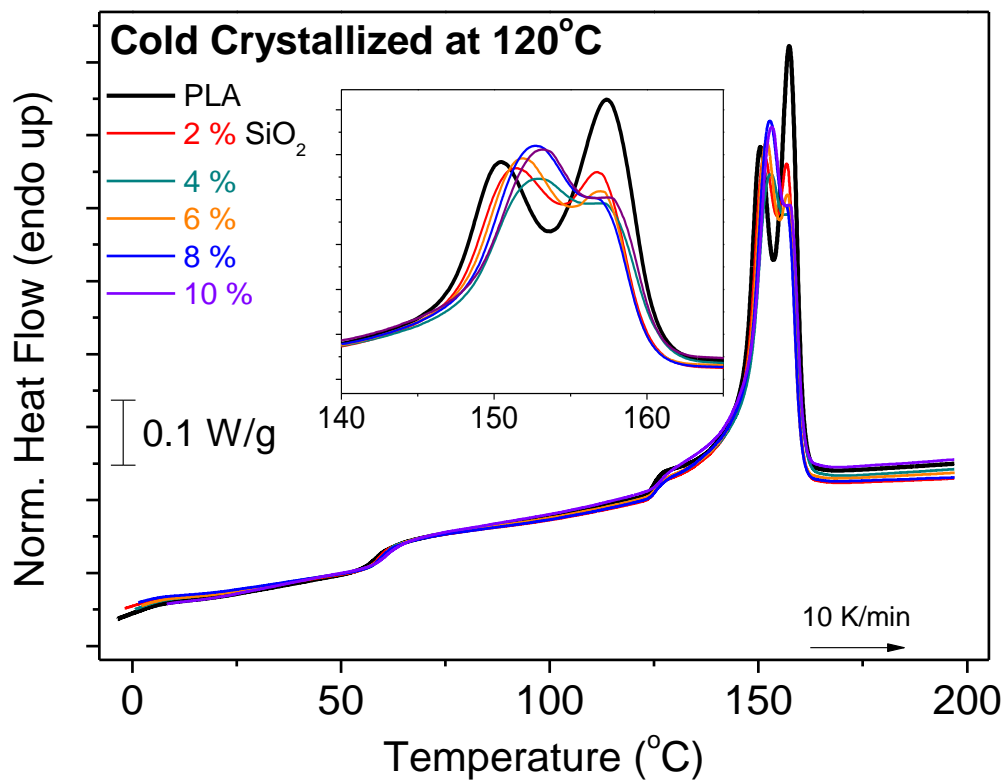
## 7.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC ΓΙΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (90°C) ΚΑΙ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ (120°C)

### 7.2.1 ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 120°C

Μια δεύτερη διαδικασία ακολουθήθηκε σε όλα τα δοκίμια ψύχοντας από τους 200°C στους -10°C με γρήγορο ρυθμό ώστε να δημιουργήσουμε πολλούς πυρήνες κρυστάλλωσης χωρίς αυτό να κρυσταλλωθεί, και έπειτα με θέρμανση έως στους 120°C με ρυθμό 10°C/min για λιγότερο από 1min, όπου έγινε ψυχρή κρυστάλλωση και άρα η δημιουργία κρυστάλλων. Έπειτα από τους 120°C ψύξαμε τα δοκίμια στους -10°C και με θέρμανση ξανά στους 200°C, ώστε να δούμε πως συμπεριφέρεται η  $T_g$  παρουσία κρυστάλλων και, τέλος, την τήξη των κρυστάλλων.

Όσον αφορά το βαθμό κρυσταλλικότητας, κυμαίνεται στις τιμές 39 – 43%, και υπάρχει μία τάση μείωσης του με την προσθήκη νανοπυριτίας. Το  $CF$  υπολογίζεται μέσω της ενθαλπίας τήξης και γράφεται  $CF_m$ .

$$CF_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%cryst}^{PLA}} \times 100\%$$

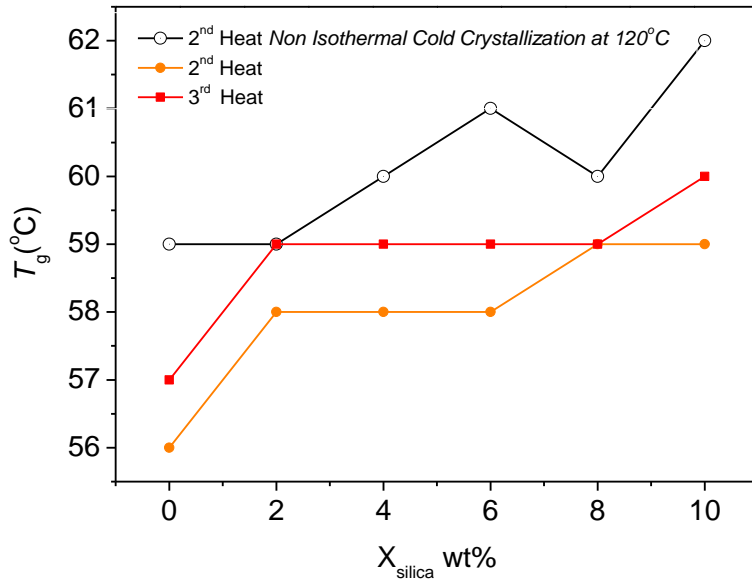


**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.1.a :** Κύκλος θέρμανσης των δοκιμίων μετά από ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C. (−10°C → 200°C).

	$T_g$	$\Delta C_p$	$\Delta H_{m,total}$	$CF_m$
PLA	59	0.23	40	0.43
2% SiO <sub>2</sub>	59	0.23	36	0.40
4% SiO <sub>2</sub>	60	0.24	33	0.37
6% SiO <sub>2</sub>	61	0.25	34	0.39
8% SiO <sub>2</sub>	60	0.26	35	0.41
10% SiO <sub>2</sub>	62	0.24	35	0.42

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2.1.a :** Συγκεντρωτικός πίνακας κατά την ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C για όλα τα δοκίμια.

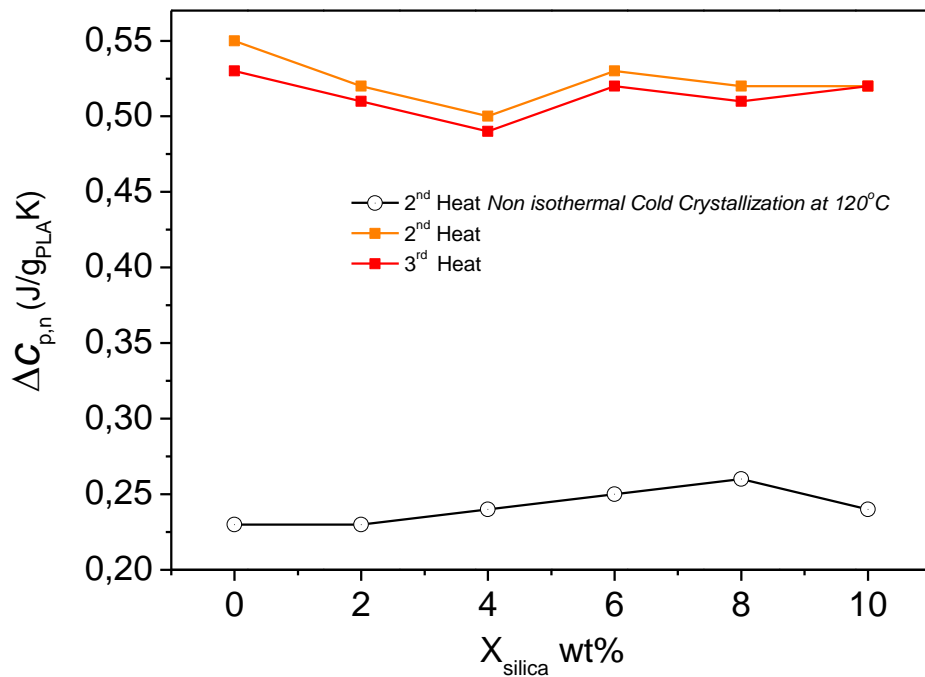
**Παρακάτω φαίνονται ορισμένα συγκριτικά διαγράμματα μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης στους 120°C με του δευτέρου και τρίτου κύκλου θέρμανσης.**



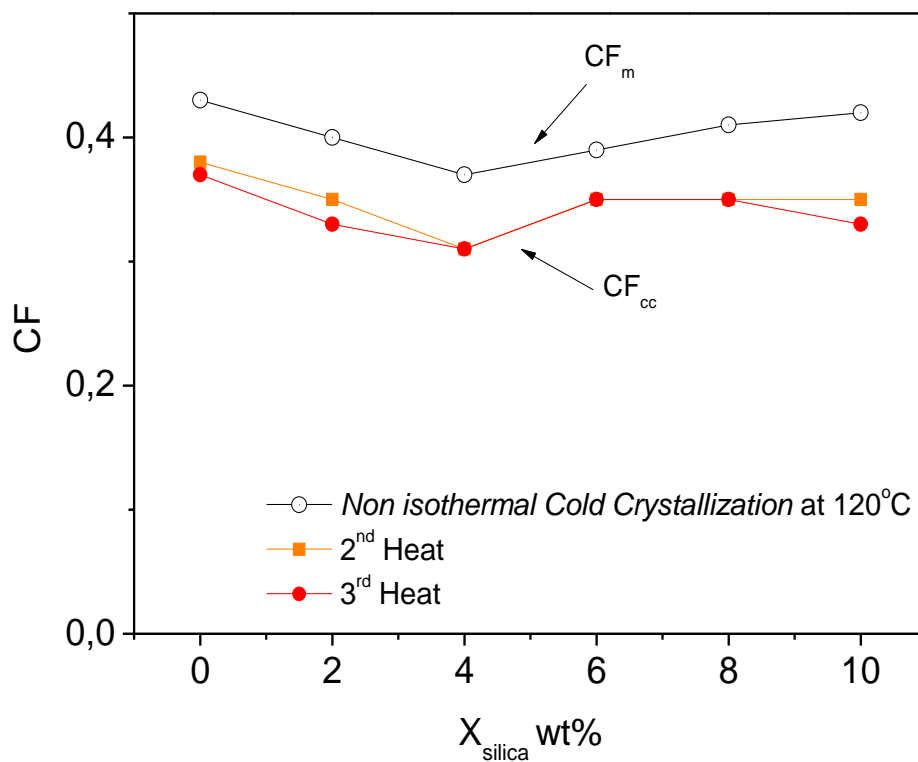
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.1.b :** Συγκριτικό διάγραμμα  $T_g$  των συνολικών δεδομένων DSC κατά την θέρμανση με την ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C.

Φαίνεται ότι η  $T_g$  αυξάνεται σημαντικά μετά την ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C γεγονός που δείχνει ότι με την ανάπτυξη περισσότερων κρυστάλλων και την προσθήκη πυριτίας ταυτόχρονα, το σύστημα χρειάζεται περισσότερη ενέργεια για να μεταβεί από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστική. Έτσι παρεμποδίζεται η διάχυση των αλυσίδων ή εμποδίζεται η κινητική των αλυσίδων με την ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C, καθώς οι κρύσταλλοι που είχαν αναπτυχθεί και η παρουσία των πληρωτικών λειτουργούν σαν "εμπόδιο" στην μετάβαση αυτή, με αποτέλεσμα το σύστημα να αλλάζει φάση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου αυτό καταγράφεται με την αύξηση της  $T_g$ .

Στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.c** φαίνεται με την προσθήκη κρυστάλλων στο σύστημα, το  $\Delta C_{p,n}$  να μειώνεται. Το  $\Delta C_{p,n}$  μας δείχνει το ποσοστό των κρυστάλλων. Με την σταδιακή αύξηση πληρωτικού φαίνεται η ακινητοποίηση του πολυμερούς (μέχρι το 4% πυριτίας) λόγω των αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται, οπότε με την προσθήκη περεταίρω κρυστάλλων, το σύστημα δυσκολεύεται ακόμα περισσότερο να μεταβεί από την υαλώδη κατάσταση στην άμορφη και υφίσταται μεγαλύτερη τακτικότητα στο σύστημα.



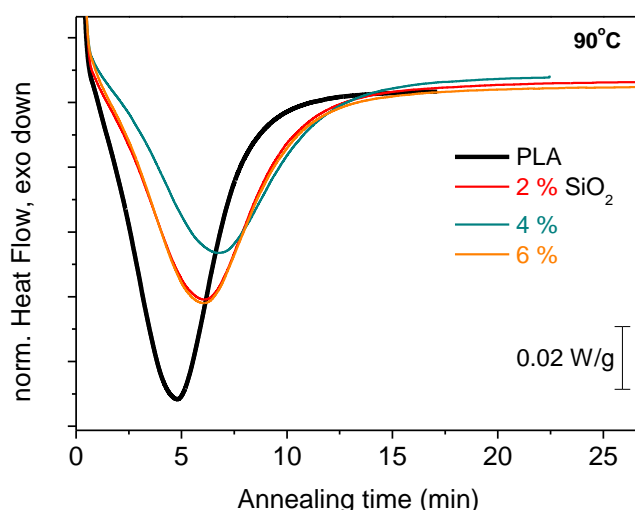
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.1.ε :** Συγκριτικό διάγραμμα  $\Delta C_{p,n}$  των συνολικών δεδομένων DSC με την ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C συναρτήσει με wt% πυριτίου.



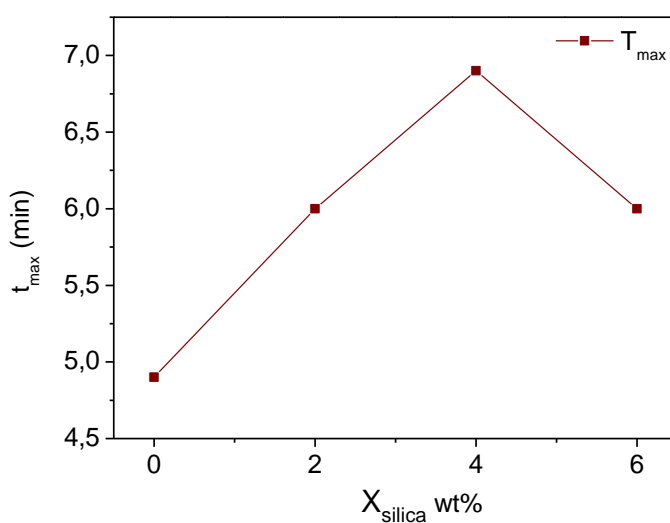
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.1.δ :** Συγκριτικό διάγραμμα  $CF$  των συνολικών δεδομένων DSC. Φαίνεται η ποσότητα του βαθμού κρυσταλλικότητας, με ψυχρή κρυστάλλωση ( $CF_{cc}$ ) και τήξης ( $CF_m$ ).

## 7.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΨΥΧΡΗ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C

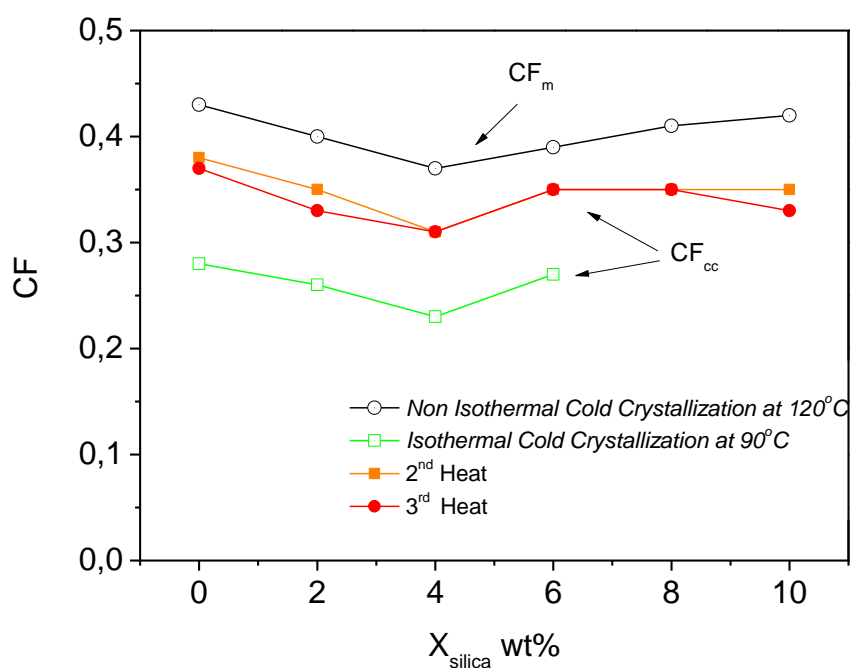
Μια άλλη διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα δοκίμια είναι η εξής: έγινε ψύξη από τους 200°C στους -10°C και έπειτα με θέρμανση έφτασε έως τους 90°C όπου το σύστημα έμεινε σε αυτή την θερμοκρασία (ισόθερμα) για κάποιο χρονικό διάστημα (~30min). Έπειτα από τους 90°C ψύξαμε τα δοκίμια στους -10°C και κατόπιν θερμάναμε ξανά στους 200°C με ρυθμό 10°C/min. Αύτη η διαδικασία ακολουθήθηκε για τα δοκίμια 2%, 4%, 6% wt silica.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.2.a :** Ρόη θερμότητας συναρτήσει του χρόνου κατά την ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση στους 90°C.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.2.b :** Ο μέγιστος χρόνος κρυστάλλωσης με την προσθήκη πυριτίας κατά την ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση στους 90°C.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.2.c :** Συγκριτικό διάγραμμα  $CF$  των συνολικών δεδομένων DSC. Φαίνεται η ποσότητα του βαθμού κρυσταλλικότητας, με ψυχρή κρυστάλλωση ( $CF_{cc}$ ) και τήξης ( $CF_m$ ).

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται στα νανοσυνθετα η κρυστάλλωση εξελίσσεται πιο αργά σε σχέση με το καθαρό PLA. Η κρυστάλλωση ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερους χρόνους με την προσθήκη πυριτίας με αποτέλεσμα να καθυστερεί η κρυστάλλωση. Η καθυστερημένη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση έρχεται σε συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα μας.

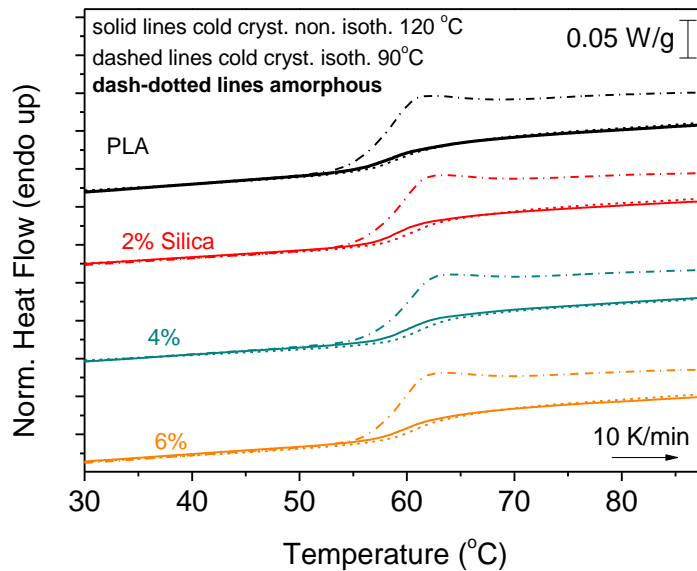
% Silica	$\Delta H_{cc,n}$ (J/g)	$t_{max}$ (min)	$CF_{cc}$
0	26	5	0.28
2	24	6	0.26
4	21	7	0.23
6	25	6	0.27

**ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2.2.a :** Δεδομένα της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης, ο μέγιστος χρόνος κρυστάλλωσης και το ποσοστό κρυσταλλικότητας με την προσθήκη πυριτίας κατά την ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση στους 90°C.

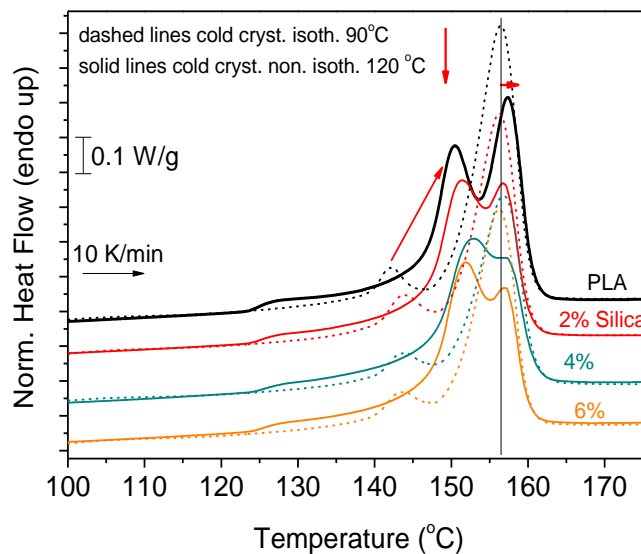
Αξίζει να σημειωθεί ότι η εξώθερμη ενθαλπία, όπως ορίζεται από τη συνολική εξώθερμη περιοχή, τείνει να μειώνεται με την προσθήκη των επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματιδίων SiO<sub>2</sub>.

### 7.2.3 ΣΥΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ (90°C) ΚΑΙ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ (120°C)

Παρακάτω φαίνονται ορισμένα συγκριτικά διαγράμματα της  $T_g$  κατόπιν μη ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης στους 120°C, ισόθερμης ψυχρής κρυστάλλωσης στους 90°C και ταυτόχρονης σύγκρισης στην άμορφη κατάσταση.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.3.a :** Συγκριτικά ίχνη DSC κατά τη ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C και 90°C για όλα τα δείγματα κατά τη διάρκεια στην περιοχή υαλώδους μετάβασης.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2.3.b :** Συγκριτικά ίχνη DSC κατά τη ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C και 90°C για όλα τα δείγματα εστιάζοντας στο εύρος των επιδράσεων τήξης και προ-τήξης.

Η κινητικότητα των αλυσίδων στους  $90^{\circ}\text{C}$  είναι μικρότερη από τους  $120^{\circ}\text{C}$  αρα μάλλον αυτό οδηγήθηκε σε χαμηλότερης ποιότητας πακετάρισμα (οι πιο αραιοί κρύσταλλοι ή αλλιώς λιγότεροι τέλειοι κρύσταλλοι). Οπότε οι λιγότερο τέλειοι κρύσταλλοι λιώνουν ευκολότερα και αυτό φαίνεται από την χαμηλότερη τιμή στην κορυφή  $T_{m1}$ . Στους κύριους κρύσταλλους δεν φαίνεται σημαντική μετατόπιση στην κορυφή  $T_{m2}$ .



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### 8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ DRS

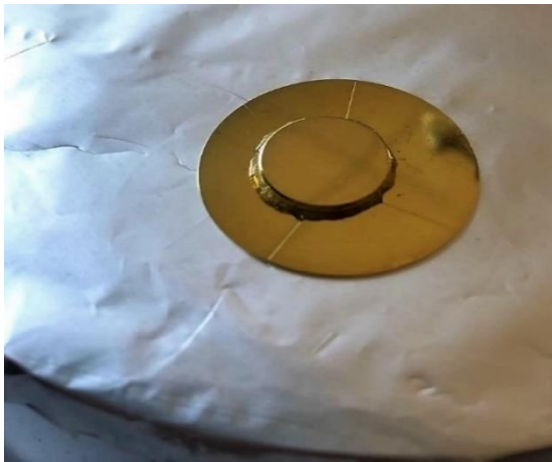
Για τον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των σύνθετων δοκιμίων και για την καταγραφή της σύνθετης διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon^*(f, T) = \epsilon'(f, T) - i\epsilon''(f, T)$  χρησιμοποιήσαμε την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε εύρος συχνοτήτων από  $10^{-1}Hz$  έως  $10^6Hz$  και σε περιοχή θερμοκρασιών από  $-150^{\circ}C$  έως  $120^{\circ}C$  με βήμα 5 ή 10 K. Η διάταξη είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση των δεδομένων. Αρχικά πριν τη διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων το δείγμα θερμαίνεται σε "hot plate" στους  $200^{\circ}C$  **EIKONA 8.a** και τοποθετείται αναμεσά σε ηλεκτρόδια χρυσού προσθέτοντας "silica spacers" **EIKONA 8.b** ώστε να μην δημιουργηθεί βραχυκύκλωμα στην διάταξη. Αφού θερμανθεί το υλικό, συμπιέζεται αναμεσά στα δυο ηλεκτρόδια **EIKONA 8.c** σχηματίζοντας ένα πυκνωτή και έπειτα τοποθετείται σε κυψελίδα **EIKONA 8.d**. Τέλος, η κυψελίδα ενσωματώνεται στον κρουστάτη και αρχίζει η μέτρηση.



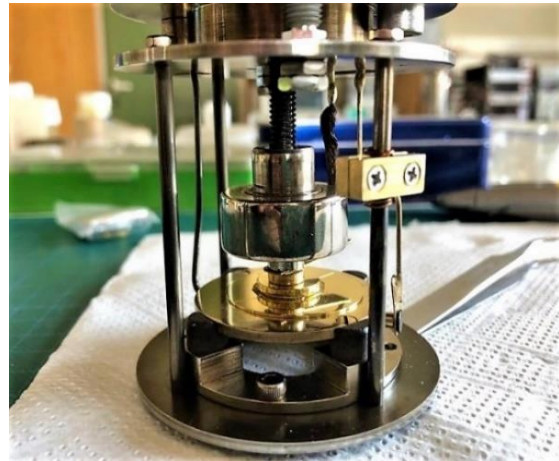
**EIKONA 8.a**



**EIKONA 8.b**



**ΕΙΚΟΝΑ 8.c**



**ΕΙΚΟΝΑ 8.d**

Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού σχηματίζοντας έτσι μια δομή μέταλλο-διηλεκτρικό-μέταλλο. Η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων καθορίζεται από το πάχος του δείγματος. Τα επιχρυσωμένα ηλεκτρόδια είναι διαμέτρου  $d = 14 \text{ mm}$  και η διάμετρος των "silicas spacers" είναι  $0,1 \text{ mm}$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι, πριν την εισαγωγή του δοκιμίου στην κυψελίδα, χρησιμοποιούμε το βολτόμετρο για τα δυο ηλεκτρόδια για την διαπίστωση της μη αγωγιμότητας. Σημαντικό ακόμα είναι, η επιφάνεια του πολυμερούς να είναι όσο το δυνατόν επίπεδη, ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη επαφή με τα ηλεκτρόδια χρυσού, η αποφυγή του αέρα, και η δημιουργία μιας ισαπέχουσας απόστασης σε όλο το υλικό.

Οπότε συμπερασματικά έγιναν τα εξής βήματα για όλα τα δοκίμια για τις μετρήσεις στο DRS:

1<sup>ο</sup> βήμα: θέρμανση από RT  $\rightarrow$  200°C

2<sup>ο</sup> βήμα: γρήγορη ψύξη από τους 200°C  $\rightarrow$  RT

3<sup>ο</sup> βήμα: ψύξη μέχρι τους -150 °C

4<sup>ο</sup> βήμα: θέρμανση από τους -150 °C  $\rightarrow$  120°C ανά 10 °C

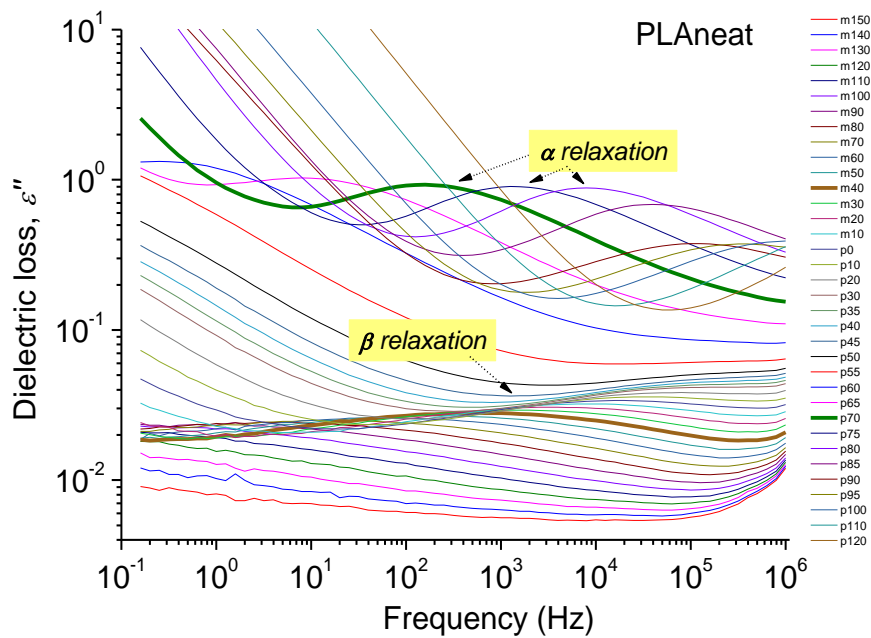
## 8.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ DRS

Παρακάτω στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και συγκριτικά διαγράμματα για το κάθε δοκίμιο.

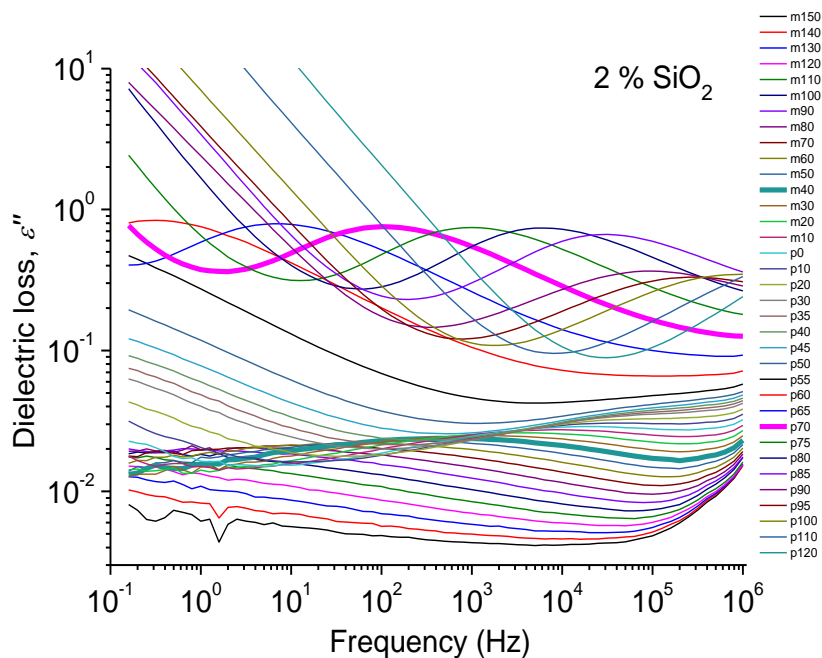
Στα **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ 8.1 a,b,c,d,e,f** φαίνεται η μεταβολή του φανταστικού μέρους διηλεκτρικής επιτρεπτότητας (*dielectric permittivity*), ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για κάθε θερμοκρασία από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $120^{\circ}\text{C}$ . Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, οι τιμές του  $\epsilon''$  είναι μεγάλες, αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη διάφορων διεργασιών (*φαινόμενα αγωγιμότητας, διεπιφανειακή πόλωση, πόλωση ηλεκτροδίου*). Επιπλέον, σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται ότι η  $\epsilon''$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας, οι κορυφές μετακινούνται σε υψηλότερες συχνότητες. Οι καμπύλες του φάσματος απωλειών ( $\epsilon''$ ) στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν κορυφές που αποκαλύπτουν την ύπαρξη δύο διεργασιών χαλάρωσης ( $\alpha$  – και  $\beta$  – χαλάρωση).

Σε συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών, το  $\epsilon''$  σχηματίζει κορυφές όπου αυξανόμενης της θερμοκρασίας η κορυφή μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης ή αλλιώς μοριακής κινητικότητας του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, οι ασθενείς κορυφές που καταγράφονται σε θερμοκρασίες από  $-110^{\circ}\text{C}$  έως  $+50^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχούν στον τοπικό μηχανισμό  $\beta$ -. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ( $T \geq T_g$ ) καταγράφεται πολύ ισχυρότερος μηχανισμός αποκατάστασης (*1-2 τάξης μεγέθους ισχυρότερος*). Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι ο μηχανισμός αυτός αντιστοιχεί στον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης ( $\alpha$ - μηχανισμός), δηλαδή το διηλεκτρικό αντίστοιχο της υαλώδους μετάβασης.

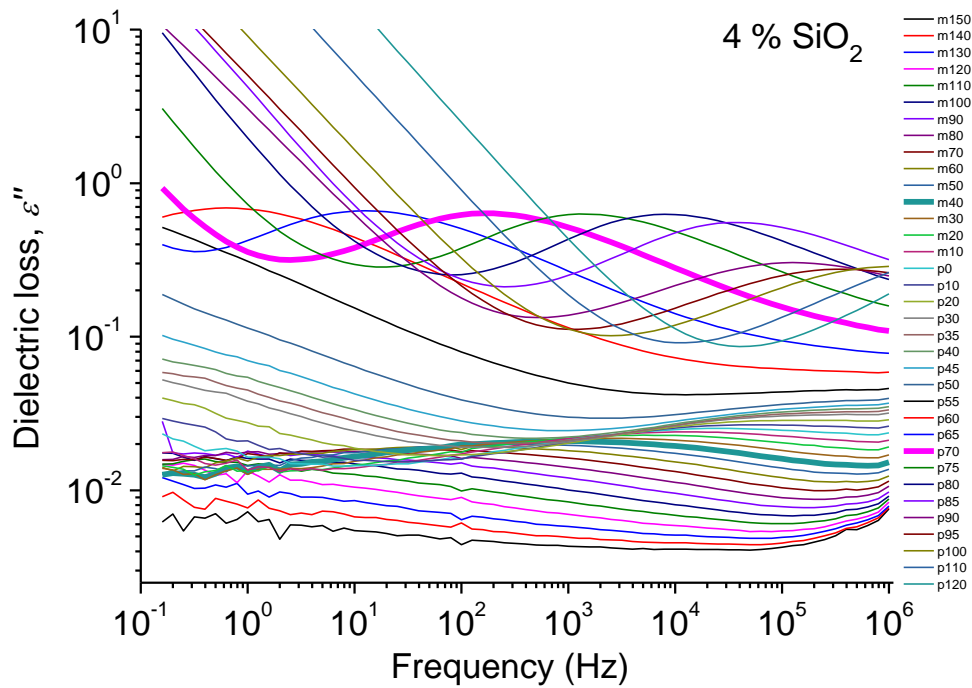
Στις πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες ( $T$ ) και προς την πλευρά των χαμηλότερων συχνοτήτων ( $f$ ) καταγράφεται σημαντική αύξηση της διηλεκτρικής απόκρισης. Τα φαινόμενα σε αυτή την περιοχή αντιστοιχούν σε φαινόμενα ιοντικής αγωγιμότητας.



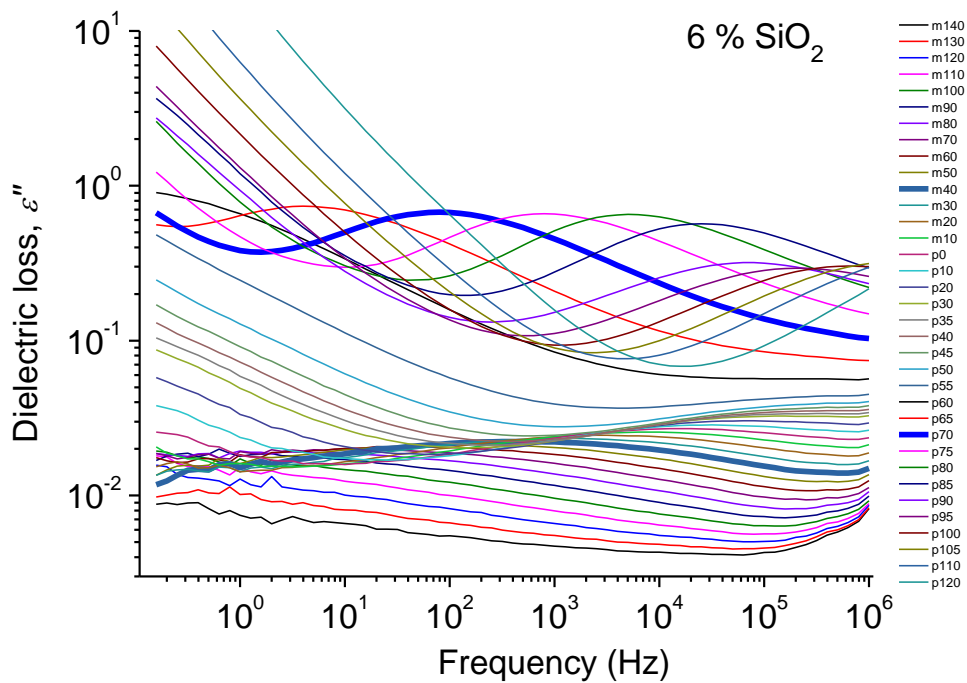
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.a :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας για το καθαρό PLA, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .



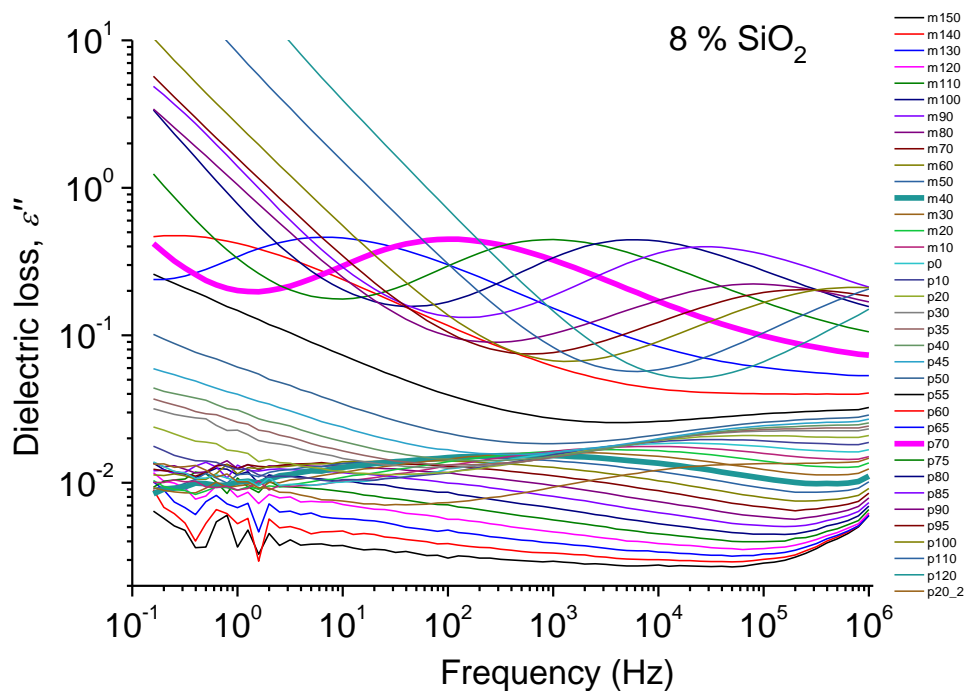
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.b :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας για το PLA με 2 % silica, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .



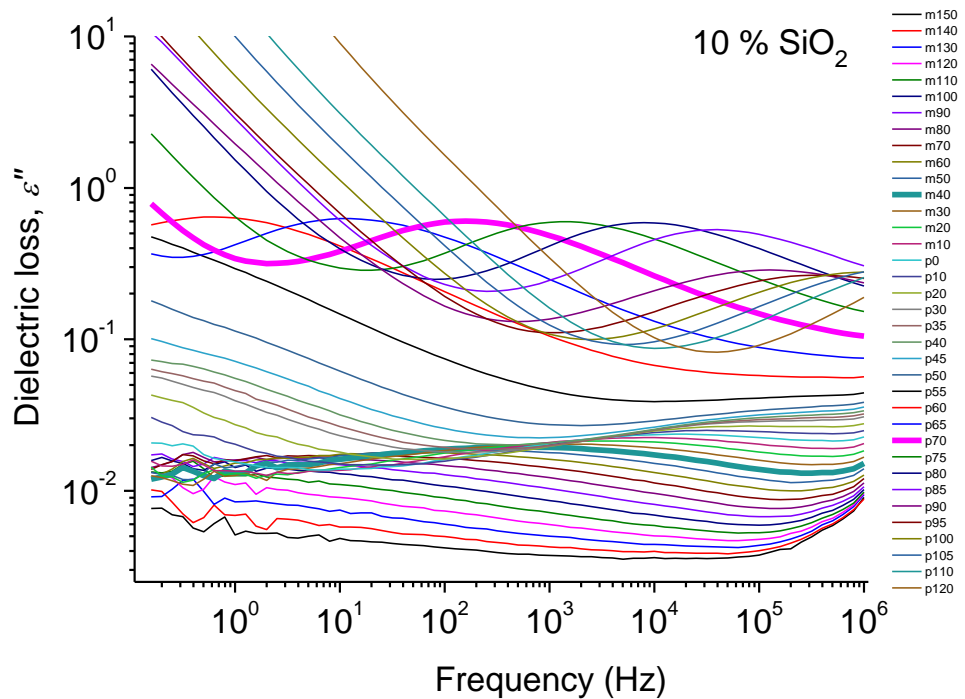
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.c :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας για το PLA με 4 % silica, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.d :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας για το PLA με 6 % silica, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .



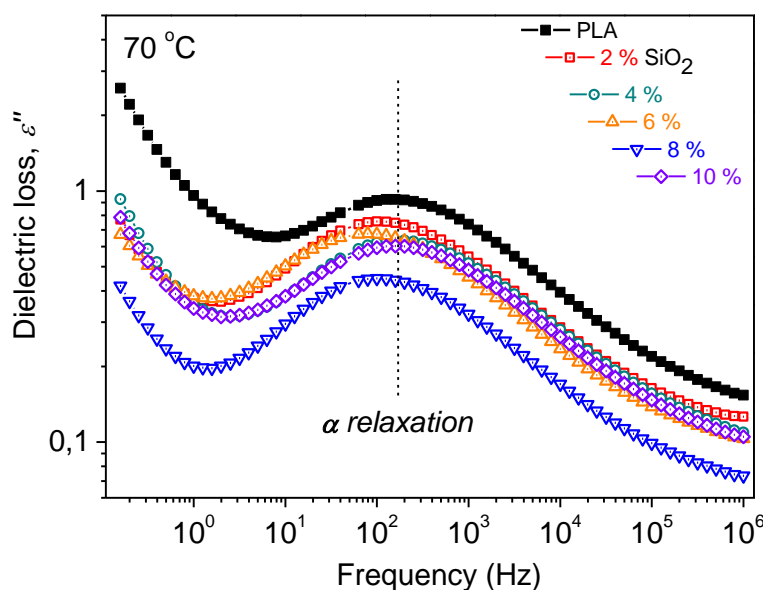
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.e :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για το PLA με 8 % silica, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.f :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για το PLA με 10 % silica, σε θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $120^{\circ}\text{C}$ .

Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή επιδεικνύουν **1.** ηλεκτρικές χαλαρώσεις που σχετίζονται με την μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστική φάση, **2.** τοπικές κινήσεις πολικών ομάδων, διεπιφανειακά φαινόμενα και **3.** διεργασίες κρυστάλλωσης. Οι διεργασίες χαλάρωσης, που καταγράφονται στα σύνθετα πολυμερικά υλικά, περιλαμβάνουν συνεισφορές τόσο από την πολυμερική μήτρα όσο και από την ενισχυτική φάση. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες διεργασίες στα άμορφα πολυμερή είναι οι διεργασίες της  $\alpha$ -,  $\beta$ - χαλάρωσης.

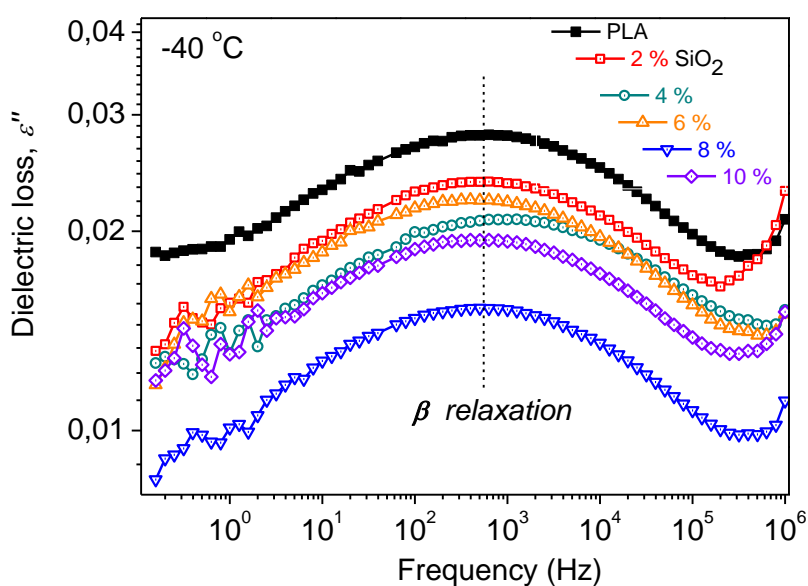
Η  $\alpha$ - χαλάρωση **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.g** σχετίζεται με την μετάβαση από την υαλώδη στην ελαστική φάση του αμόρφου μέρους του πολυμερούς και με την επαναδιευθέτηση μεγάλων τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων και είναι χαρακτηριστική για κάθε υλικό. Η  $T_g$  συνδέεται με μεγάλης έκτασης μεταβολές στην κινητικότητα τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Η υαλώδης μετάβαση είναι ένα συνεργατικό φαινόμενο που προέρχεται από Micro-Brownian κινήσεις μικρών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από το  $T_g$ , η πολυμερική μήτρα είναι σε ελαστική φάση (*rubbery*) και οι αλυσίδες χαρακτηρίζονται από αρκετή κινητικότητα (ένα είδος *microκίνησης Brown*), που επιτρέπει μεγάλης έκτασης επαναοργανώσεις της αλυσίδας στο εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Αυτές οι τοπικές κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας είναι πολύ σύνθετες και χαρακτηρίζονται από πολλούς βαθμούς ελευθερίας. Η  $\alpha$ - χαλάρωση χαρακτηρίζεται ως διηλεκτρικό ανάλογο της υαλώδους μετάβασης και δείχνει την δυναμική της υαλώδους μετάβασης.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.g** : Εξάρτηση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία  $T = 70^\circ\text{C}$  για τα διάφορα δοκίμια.

- Το καθαρό PLA έχει καλύτερη κινητικότητα στις πολυμερικές αλυσίδες (μεγαλύτερη τιμή  $\epsilon''$ ), ενώ με την προσθήκη silica κάποιες αλυσίδες δεν μπορούν συμμετέχουν στην κινητικότητα. Αυτό είναι άλλη μια ένδειξη αλληλεπίδρασης πολυμερούς εγκλείσματος.

Η  $\beta$ -χαλάρωση **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.h** είναι περισσότερο ευρεία στην κατανομή των απωλειών και λιγότερο έντονη. Αποδίδονται σε τοπικές κινήσεις ή επαναπροσανατολισμούς πλευρικών πολικών ομάδων ή μικρών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας αντίστοιχα. Η διεργασία αυτή καταγράφεται σε υψηλότερες συχνότητες (*frequency*) και χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με την  $\alpha$ -χαλάρωση.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.h** : Εξάρτηση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία  $T = -40^{\circ}\text{C}$  για τα διάφορα δοκίμια.

- Με την προσθήκη silicas μειώνεται το εμβαδόν του μηχανισμού με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διαεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, μεταξύ των καρβονύλιων του PLA ( $\text{C}=\text{O}$ ) και των υδροξύλια του πυριτίου ( $\text{-OH}$ ). Οπότε η ομάδα αυτή δεν θα συμμετέχει σαν δίπολο στον μηχανισμό με αποτέλεσμα να μειώνεται η διηλεκτρική της ισχύς (εμβαδόν της καμπύλης).



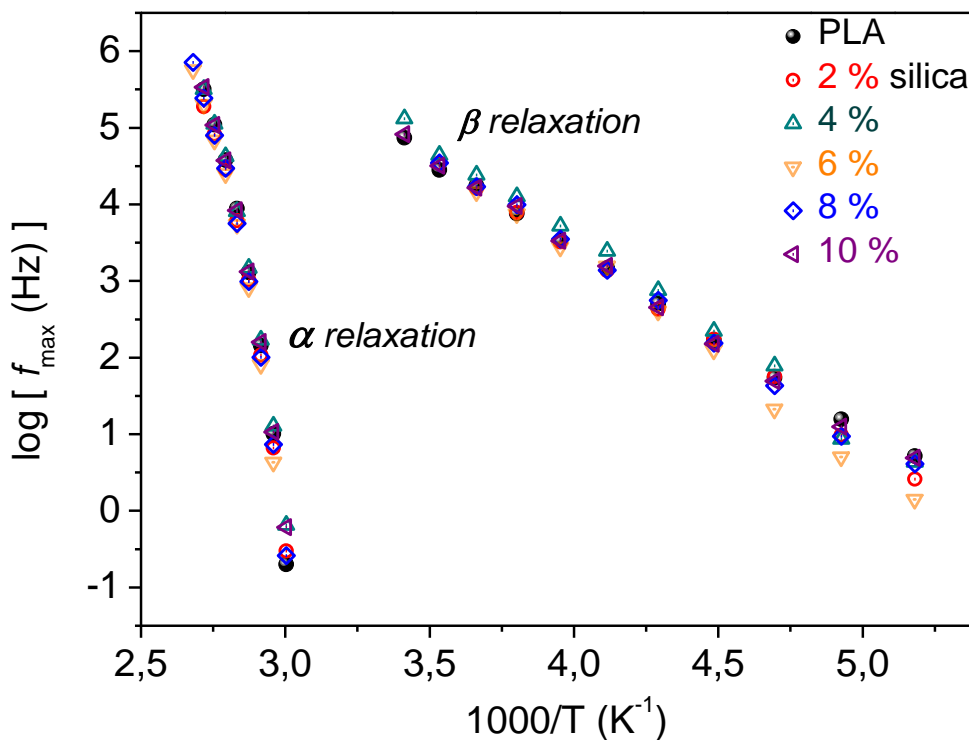
Για να μελετήσουμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της  $\alpha$ - και  $\beta$ - χαλάρωσης φτιάχνουμε τα διαγράμματα της συχνότητας εμφάνισης των μεγίστων του φανταστικού μέρους της ηλεκτρικής σταθεράς ( $f_{max}$ ) συναρτήσεως του αντίστροφου της θερμοκρασίας **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.i**.

Όπως φαίνεται και στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.j** για τη  $\beta$ - χαλάρωση, ο λογάριθμος της μέγιστης συχνότητας του κάθε δοκιμίου μεταβάλλεται γραμμικά με το αντίστροφο της θερμοκρασίας ( $\frac{1000}{T}$ ). Επομένως, η  $\beta$ - χαλάρωση παρουσιάζει συμπεριφορά τύπου Arrhenius:

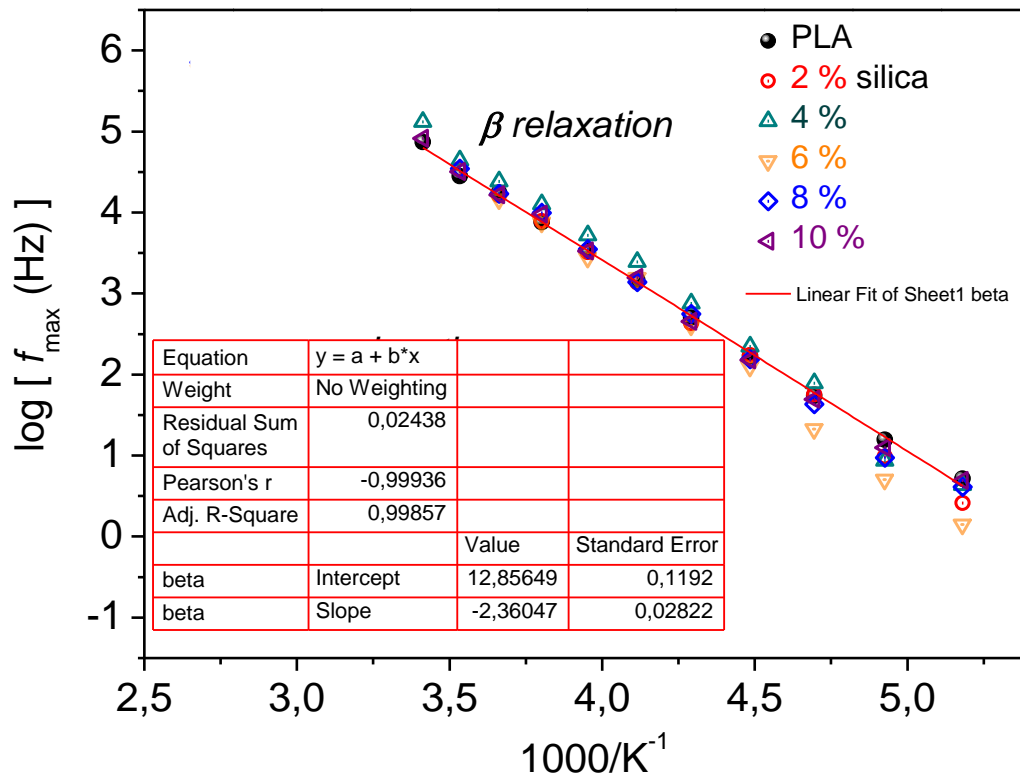
$$f_{max} = f_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}} [1]$$

όπου  $f_0$  είναι ένας προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_a$ ) της  $\beta$ - χαλάρωσης.

Ο  $\alpha$ - μηχανισμός είναι αντιπροσωπευτικός μιας συνεργασιακής κίνησης (segmental) (όχι τοπική), συνεπώς δεν υπακούει τον νομό Arrhenius.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.i** : Συγκριτικά διαγράμματα Arrhenius για τον κύριο και δευτερεύοντα μηχανισμό όλων των δοκιμών.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1.j**: Συγκριτικά διαγράμματα Arrhenius για τους κύριους και δευτερεύοντες μηχανισμούς όλων των δοκιμών και η ένδειξη της κλίσης της ευθείας γραμμής.

Ο  $\beta$ - μηχανισμός υπακούει στον νομό Arrhenius καθώς είναι ευθεία γραμμή της μορφής  $y = ax + b$ , ο οποίος καθορίζεται από τις τοπικές κινήσεις (*local*).

Με βάση την εξίσωση [1]  $f_{max} = f_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$  έχουμε

$$\log(f_{max}) = \log f_0 + \log\left(e^{-\frac{E_a}{k_B T}}\right) \Rightarrow$$

$$\log(f_{max}) = \log f_0 - \frac{E_a}{k_B T} \log(e) \Rightarrow$$

$$\log(f_{max}) = \log f_0 - \frac{E_a 1000}{k_B T 1000} \log(e) \Rightarrow$$

$$\log(f_{max}) = \log f_0 - \frac{E_a \log(e) 1000}{k_B 1000 T} \Rightarrow \log(f_{max}) = \log f_0 - \frac{E_a \log(e) 1000}{k_B 1000 T}$$

- $\log(f_{max}) = y$
- $\log f_0 = \beta$
- $-\frac{E_a \log(e)}{k_B 1000} = a$
- $\frac{1000}{T} = x$

$$-\frac{E_a \log(e)}{k_B 1000} = a \Rightarrow$$

$$-\frac{E_a \log(e)}{k_B 1000} = -2.36 \Rightarrow$$

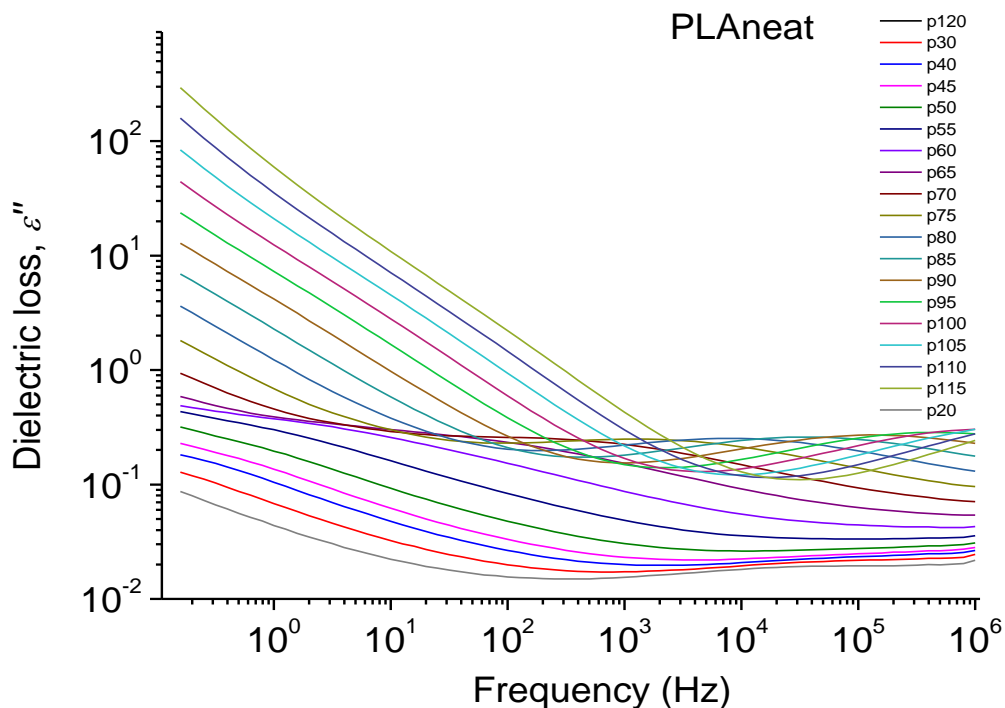
$$E_a 0.31 \times 10^{20} = 2.36 \Rightarrow E_a = 7.61 \times 10^{-20} = 4.74 \times 10^{19} \times 10^{-20} = 0.474 eV \sim 0.5 eV$$



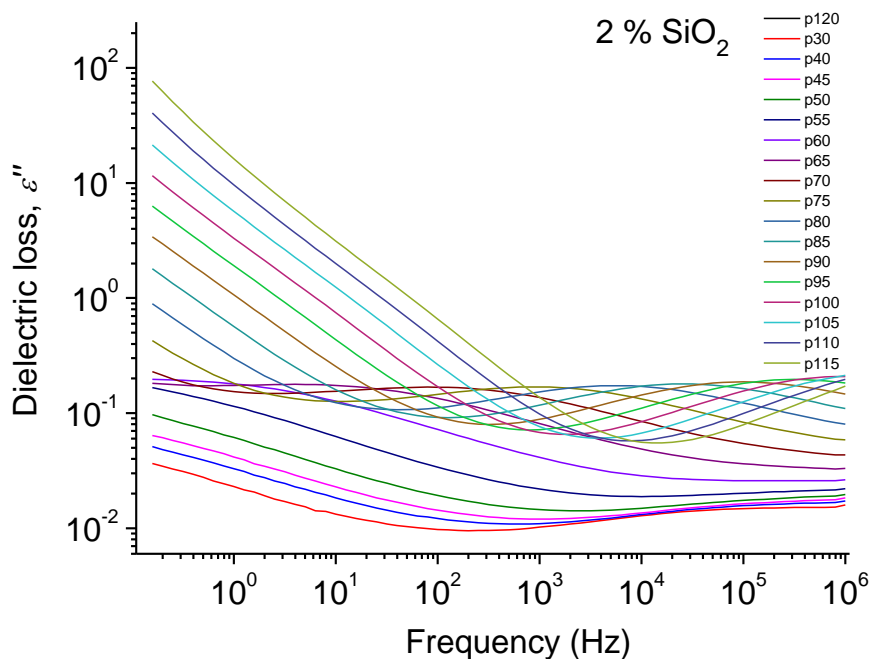
## 8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΨΥΧΡΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΟΥΣ 120°C

Στην περιοχή 100 – 120°C είχαμε παρατηρήσει να συμβαίνει ένα εξώθερμο γεγονός, την «ψυχρή κρυστάλλωση», δηλαδή όταν έχουμε κρυστάλλωση κατά την θέρμανση του υλικού, το υλικό αποβάλλει ενέργεια και κρυσταλλώνεται.

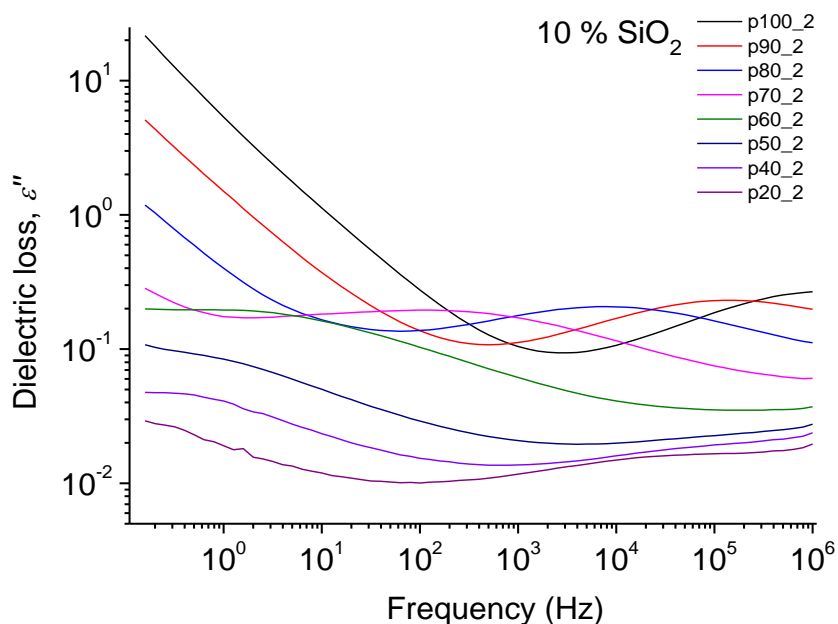
Θέλουμε να δούμε πως επηρεάζεται η  $T_g$  στα διηλεκτρικά. Οπότε κάναμε μη ισόθερμη ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C. Αρχικώς, φτάσαμε τα δείγματα σε θερμοκρασία κάτω από την  $T_g$  στους 30°C και θερμάναμε με τους κρύσταλλους να υπάρχουν, μέχρι τους 115°C, παρατηρώντας πως συμπεριφέρεται ο  $\alpha$ - μηχανισμός, για τα δοκίμια PLAneat, PLA+2%silicas, PLA+10%silicas. Φαίνεται ότι, καθώς θερμάναμε και αφού είχαμε κρυσταλλώσει το υλικό στους 120°C ο  $\alpha$ - μηχανισμός επηρεάζεται φανερά από τους ήδη υπάρχοντες κρύσταλλους.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.a :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσεως της συχνότητας για το καθαρό PLA, σε θερμοκρασίες από 30°C έως 115°C μετά από ψυχρή κρυστάλλωση στους 120°C.



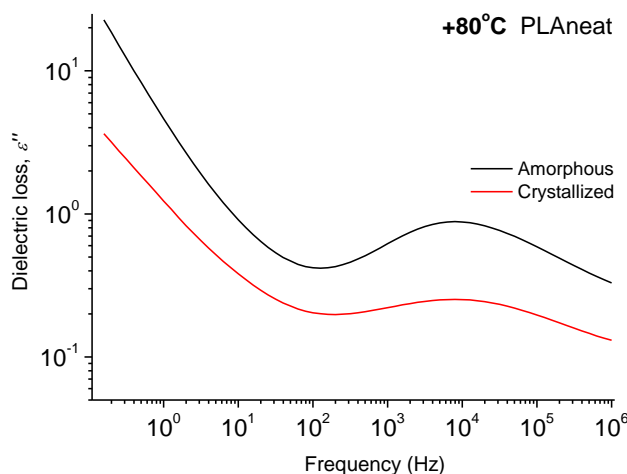
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.b :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για το PLA με 2% πυριτία, σε θερμοκρασίες από 30°C έως 115°C.



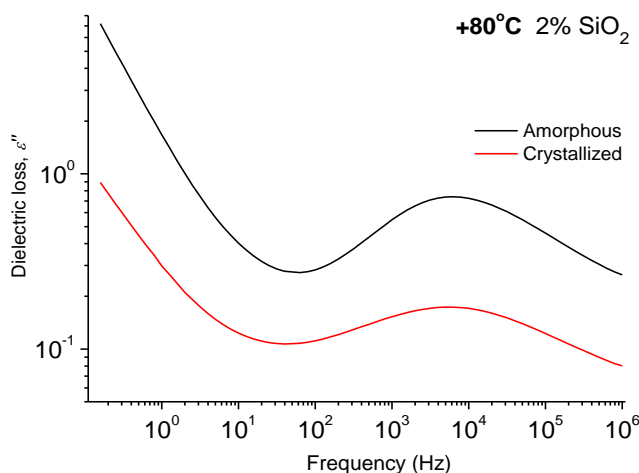
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.c :** Καμπύλες του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon''$ ) συναρτήσει της συχνότητας για το PLA με 10% πυριτία, σε θερμοκρασίες από +90°C έως +20°C.

Στο **ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.c** βλέπουμε τον  $\alpha$ - μηχανισμό να επηρεάζεται σημαντικά από τους ήδη υπάρχοντες κρύσταλλους, αυτή την φορά ψύχοντας το υλικό από τους +90°C έως +20°C.

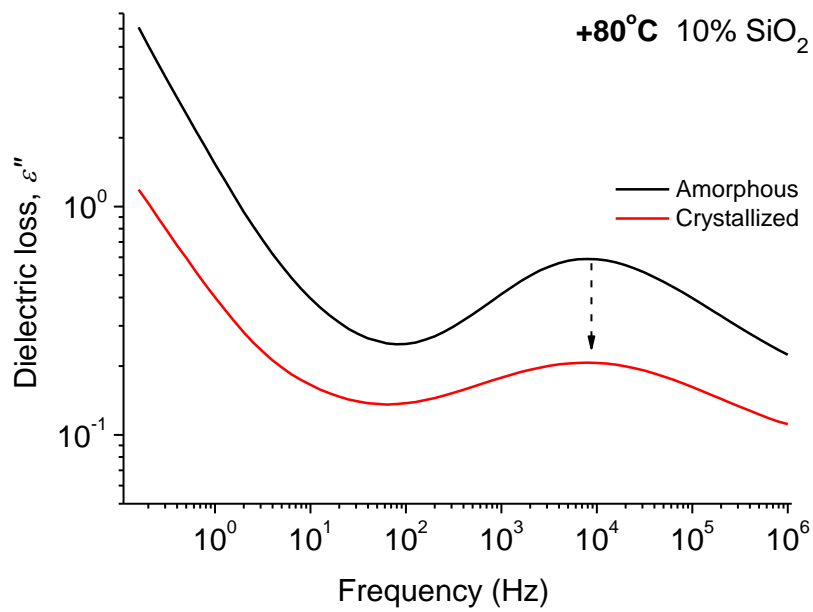
Παρακάτω φαίνονται τα συγκριτικά διαγράμματα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει της συχνότητας σε κρυσταλλικό και άμορφο πολυμερές σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία ( $80^{\circ}\text{C}$ ), ώστε να κατανοήσουμε την επίδραση των κρυστάλλων στην μοριακή κινητικότητα του πολυμερούς. Όπως φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα, η δημιουργία κρυστάλλων επηρεάζουν την διηλεκτρική επιτρεπτότητα μειώνοντας την τιμή της. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η μεταβολή του  $\alpha$  –μηχανισμού από την άμορφη στην ημικρυσταλλωμένη κατάσταση μειώνοντας την ισχύς. Παρόλα αυτά φαίνεται να μην επηρεάζεται η δυναμική τους, δηλαδή η κινητικότητα τους, καθώς τα μέγιστα των κορυφών βρίσκονται σχεδόν στις ίδιες συχνότητες. Τέλος, στο διάγραμμα Arrhenius φαίνεται ο  $\alpha$  –μηχανισμός για όλα τα δοκίμια με την υποβολή της ψυχρής κρυστάλλωσης στους  $120^{\circ}\text{C}$  να μην μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα να μην αλλάζει η συνεργασημοτητα τους.



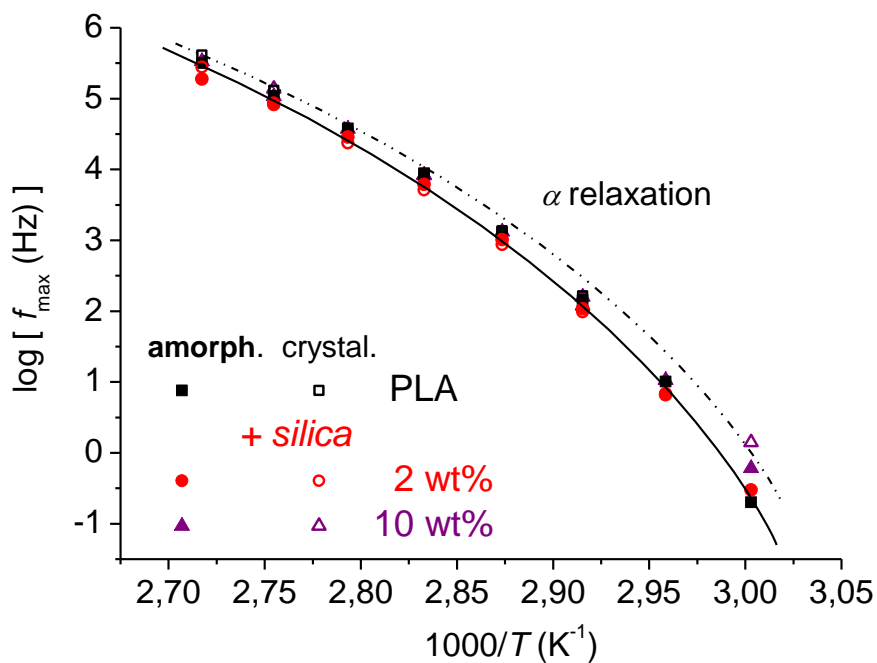
**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.d :** Συγκριτικό διάγραμμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει συχνότητας για το καθαρό PLA στους  $80^{\circ}\text{C}$ .



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.e :** Συγκριτικό διάγραμμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει συχνότητας για το PLA με 2% πυριτία.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.f :** Συγκριτικό διάγραμμα διηλεκτρικής επιτρεπτότητας συναρτήσει συχνότητας για το PLA με 10% πυριτιά.



**ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2.g :** Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius του  $\alpha$  – μηχανισμού για PLA<sub>neat</sub> και PLA με 2%wt silica και 10%wt silica.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

## 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα δοκίμια των νανοσυνθετων PLA ενισχυμένα με 2,4,6,8,10 wt% SiO<sub>2</sub> κατασκευάστηκαν με τη μέθοδο "solvent casting method" και μελετήθηκαν με βάση τις πειραματικές τεχνικές DSC (ή BDS) και DRS. Φαίνεται ότι αναπτύχθηκαν διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πληρωτικών και τους πολυμερούς, δηλαδή μεταξύ των επιφανειακών –OH και των –C=O στη ραχοκοκαλιά του PLA. Ο βαθμός αλληλεπίδρασης φάνηκε αρχικώς από την διαταραχή της δόνησης του εστερικού δεσμού στο FTIR και μέσω του σχηματισμού διαεπιφανειακών άκαμπτων άμορφων αλυσίδων από την πειραματική διαδικασία DSC και DRS.

Οι τεχνικές αυτές μας δείχνουν ότι κατά την θέρμανση ενός πολυμερούς άνω του  $T_g$  δημιουργείται αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων. Από το DSC ανιχνεύεται η  $T_g$ , που με την προσθήκη πυριτίας, συχνά χαρακτηρίζεται από μια ελαφριά μετατόπιση σε υψηλότερες θερμοκρασίες και μείωση του βήματος θερμοχωρητικότητας  $\Delta C_p$ .

Η διερεύνηση με την μέθοδο DSC, έδειξε ότι η προσθήκη πληρωτικών καταστέλλει τόσο τον ρυθμό όσο και τον βαθμό της κρυστάλλωσης αυτό σημαίνει ότι τα νανοσωματίδια πυριτίας δεν προσφέρουν πρόσθετες θέσεις κρυστάλλωσης. Άλλη μια σημαντική ένδειξη είναι ότι δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση κατά την ψύξη του πολυμερούς. Αυτό ίσως σχετίζεται άμεσα με την μικρή δυνατότητα πυρήνωσης του συγκεκριμένου PLA.

Είναι ενδιαφέρον ακόμα, ότι παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα από τις ενδείξεις του PLM δείχνουν την αντίθετη συμπεριφορά των πληρωτικών, καθώς φαίνεται να αναπτύσσονται περισσότεροι κρύσταλλοι στα νανοσυνθετα. Πιθανολογούμε λοιπόν, ότι ο ρόλος της πυριτίας στην κρυστάλλωση είναι πιο έμμεσος. Συγκεκριμένα, η ύπαρξη διαεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πυριτίας οδηγεί εμμέσως σε αύξηση του αριθμού ενεργών πυρήνων του PLA. Ο αριθμός αυτός φαίνεται να ήταν αρχικά, αρκετά μικρός στο καθαρό PLA. Το μοντέλο αυτό θα διερευνηθεί περαιτέρω.

Με την μέθοδο DRS μελετάται η συνεργασιακή δυναμική της πολυμερικής μήτρας. Ο  $\beta$ - μηχανισμός οφείλεται στον επαναπροσανατολισμό των μοριακών εστερικών ομάδων (τοπικών ομάδων) της κυρίας αλυσίδας. Στον  $\beta$ - μηχανισμό δεν καταγράφονται σοβαρές

εναλλαγές στο  $f_{max}$ , εκτός από την περίπτωση του PLA με 4% πυριτίας που παρουσιάζει ελαφρώς ταχύτερη συχνότητα. Οπότε με 4% πυριτίας η κορυφή είναι μετατοπισμένη σε υψηλότερες συχνότητες, δηλαδή γίνεται πιο γρήγορος ο μηχανισμός. Το βασικότερο αποτέλεσμα ως προς  $\beta$ - μηχανισμό είναι η συστηματική κατακρήμνιση του με την προσθήκη πυριτίας (*φαίνεται φανερά να μειώνεται η ισχύς*).

Παρόμοια αποτελέσματα καταγράφονται και για τον  $\alpha$ - μηχανισμό, δηλαδή φαίνεται σχεδόν ανεπηρέαστη η δυναμική, αλλά με έντονη ελάττωση της διηλεκτρικής ισχύος. Το τελευταίο αποτελεί ισχυρή ένδειξη της ύπαρξης διαεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς/εγκλείσματος.

Χάρη στις φυσικές, θερμικές, και μηχανικές τους ιδιότητες, το PLA/SiO<sub>2</sub> είναι πολλά υποσχόμενο νανοσύνθετο και αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω, όπως φαίνεται από την παρούσα εργασία ακόμα και από άποψη της βασικής έρευνας (*κρυστάλλωση, πυρήνωση, αλληλεπιδράσεις*). Ορισμένες εφαρμογές του είναι η χρησιμότητα του στην τρισδιάστατη εκτύπωση αλλά, θα χρειαστεί περισσότερη έρευνα σε αυτόν τον τομέα, καθώς η κύρια πρόκληση στις εφαρμογές τρισδιάστατης εκτύπωσης είναι η ενίσχυση της ευελιξίας, καθώς και ο έλεγχος του ιξώδους του PLA. [34] Τα σύνθετα υλικά PLA/SiO<sub>2</sub> αφήνουν ανοιχτό το ενδεχόμενο για μελλοντικές προοπτικές καθώς εμφανίζουν ορισμένα επίπεδα βιοδιασπασιμότητας. Απέχουν όμως πολύ από το να θεωρηθούν λύση για τη συσσώρευση πλαστικών απορριμμάτων.

Τέλος, είναι γνωστό ότι η κρυστάλλωση PLA είναι ένα βασικό ζήτημα κατά τη διάρκεια της μεγάλης παραγωγής της και πολλές προσπάθειες καταβάλλονται τόσο από τον ακαδημαϊκό χώρο όσο και από τη βιομηχανία για την αντιμετώπισή της. Από την συγκεκριμένη εργασία παρατηρήσαμε ότι η χρήση νανοσωματιδίων μπορεί να βοηθήσει στην καταβουληση μεταβολή της ημικρυσταλλικής μορφολογίας (*αριθμός, μέγεθος, κατανομή των κρυστάλλων*). Η παραπάνω δυνατότητα είναι σημαντική σε εφαρμογές που αφορούν κίνηση μικρών μορίων (*αισθητήρες, βιοσύνθεση*), και αγωγοί θερμότητας. [43], [44]

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] M. Doi, *Soft Matter Physics*. OUP Oxford, 2013.
- [2] Καϊρ, Αλέξανδρος Μπέικερ Α., “Κατασκευή και Χαρακτηρισμός Συνθέτου Υλικού με Μήτρα Πολυ(μεθακρυλικού μεθυλίου) και Πρόσθετο Σίδηρο και Οξειδία του,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, 2011.
- [3] Σ. Τεγόπουλος, “Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα νανოსύνθετων πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενίου και εγκλεισμάτων νανοσωλήνων άνθρακα,” Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2018.
- [4] D. I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. doi: 10.1017/CBO9780511801280.
- [5] K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, vol. 4th Edition. Elsevier, 2009.
- [6] Z. Brotzakis, G. Boulougouris, and D. Theodorou, *Computational study of the dynamics of glassy atactic polystyrene (Master Thesis/2012)*. 2016. doi: 10.13140/RG.2.1.5123.5443.
- [7] R. H. Hakim *et al.*, “PLA/SiO<sub>2</sub> composites: Influence of the filler modifications on the morphology, crystallization behavior, and mechanical properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/app.45367>.
- [8] Α. Ανδρέοπουλος and Π. Ταραντίλη, “Σύνθεσης και ανάπτυξης βιομηχανικών διαδικασιών εργαστήριο τεχνολογίας πολυμερών,” 2020.
- [9] C. Dingler, K. Dirnberger, and S. Ludwigs, “Semiconducting Polymer Spherulites-From Fundamentals to Polymer Electronics,” *Macromolecular Rapid Communications*, Nov. 2018, doi: 10.1002/marc.201800601.
- [10] European Bioplastics e.V., “Bioplastics market data.” <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [11] M. Annunziata, L. Nastro, G. Cecoro, and L. Guida, “The Use of Poly-D,L-lactic Acid (PDLLA) Devices for Bone Augmentation Techniques: A Systematic Review,” *Molecules*, vol. 22, no. 12, p. 2214, Dec. 2017, doi: 10.3390/molecules22122214.
- [12] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, “Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 367–392, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.06.012.
- [13] “Overview of materials for Polylactic Acid (PLA) Biopolymer,” *MatWeb*.
- [14] M. L. Di Lorenzo and R. Androsch, “Influence of  $\alpha'$ -/ $\alpha$ -crystal polymorphism on properties of poly(L-lactic acid):  $\alpha'$ -/ $\alpha$ -crystal polymorphism of PLLA,” *Polymer International*, vol. 68, no. 3, Mar. 2019, doi: 10.1002/pi.5707.
- [15] W. Zhou *et al.*, “Stoichiometry and Packing Structure of Poly(lactic acid) Stereocomplex as Revealed by Solid-State NMR and <sup>13</sup>C Isotope Labeling,” *ACS Macro Lett.*, 2018, doi: 10.1021/acsmacrolett.8b00297.
- [16] J. P. Kalish, K. Aou, X. Yang, and S. L. Hsu, “Spectroscopic and thermal analyses of  $\alpha'$  and  $\alpha$  crystalline forms of poly(l-lactic acid),” *Polymer*, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2010.12.042.
- [17] Α. Αργυρόπουλος, “Θερμομηχανικός χαρακτηρισμός και μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων με νανοσωματίδια υπό συνθήκες υγραθερμικής γήρανσης,” Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Πάτρα, 2017.
- [18] Ε. Καβελάκης, “Σύνθετα υλικά με θερμοπλαστική μήτρα-Χρήση καινούργιου και παλαιωμένου φύλλου κάλυψης θερμοκηπίων ως μήτρα συνθέτου υλικού,” ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, 2010.

- [19] Ε. Σενης, “Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας καρβιδίου του βορίου: ανάπτυξη, διηλεκτρική απόκριση και λειτουργική συμπεριφορά,” 2013.
- [20] Ι. Μαθιουδάκης, “Θερμομηχανική συμπεριφορά πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών,” Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, 2017.
- [21] F. Uddin, “Advancement in nanotechnology of polymers and fibers,” *International Dyer*, 2008.
- [22] P. Iqbal, J. A. Preece, and P. M. Mendes, “Nanotechnology: The ‘Top-Down’ and ‘Bottom-Up’ Approaches,” in *Supramolecular Chemistry*, P. A. Gale and J. W. Steed, Eds. 2012. doi: 10.1002/9780470661345.smc195.
- [23] Β. Χατζηιωαννίδης and Ι. Κεσσόπουλος, “Αναλυτική αναφορά στη νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές της,” Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Ηλεκτρολογίας, Καβάλα, 2008.
- [24] “Size-comparison-Bio-nanoparticles nanometer scale comparison nanoparticle size comparison nanotechnology chart ruler,” *Wich Research Lab*, 2017. <https://www.wichlab.com/nanometer-scale-comparison-nanoparticle-size-comparison-nanotechnology-chart-ruler-2/>
- [25] L. Delmar, “Dipole Moments,” *Chemistry, LibreTexts*, Oct. 02, 2013.
- [26] Ζ.-Φ. Π. Μπροτζάκης, “Μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς του ατακτικού πολυστυρενίου,” 2012.
- [27] Γ. Μαθιουδάκης, “Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και λειτουργική συμπεριφορά σύνθετων συστημάτων πολυμερικής μήτρας - νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύριου (ZnO) και καρβιδίου του τιτανίου (TiC),” 2013.
- [28] Κ. Ραυτόπουλος, “Μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά,” Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, 2011. doi: 10.12681/eadd/27700.
- [29] Μ. Π. Σούλη, “Μοριακή δυναμική θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών στυρενίου και ακρυλικών πολυμερών σε υδατικά διαλύματα,” Διπλωματική εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, Αθήνα, 2014.
- [30] “Merck | English.” <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en>
- [31] “BMG Inc. | BioDegmer® PDLLA,” *BMG*. [http://www.bmg-inc.com/en/prod\\_and\\_res/bio\\_degmer/pdlla.html](http://www.bmg-inc.com/en/prod_and_res/bio_degmer/pdlla.html)
- [32] “Evonik Industries - Specialty Chemicals - Productfinder.” <https://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?productId=43490&letter=A>
- [33] S. Singha and M. Hedenqvist, “A Review on Barrier Properties of Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites,” *Polymers*, May 2020, doi: 10.3390/polym12051095.
- [34] M. Kaseem, Z. Ur Rehman, S. Hossain, A. K. Singh, and B. Dikici, “A Review on Synthesis, Properties, and Applications of Polylactic Acid/Silica Composites,” *Polymers*, 2021, doi: 10.3390/polym13183036.
- [35] Χ. Φτίκος, “Παραδοσιακά Κεραμικά,” 2016.
- [36] Y. Utomo *et al.*, “Immobilization of *Zymomonas mobilis* in silica from the rice husk ash,” *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, doi: 10.1088/1755-1315/230/1/012097.
- [37] S. Singh, “Phase transitions in liquid crystals,” *Physics Reports*, 2000, doi: 10.1016/S0370-1573(99)00049-6.

- [38] Α. Θεοτόκη, “Μελέτη θερμικής σταθερότητας της ζιπρασιδόνης παρουσία και απουσία εκδόχων,” Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2012.
- [39] Y. Pakzad, M. Fathi, and M. Mozafari, “Characterization methodologies of functional polymers,” in *Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications*, Elsevier, 2019, pp. 359–381. doi: 10.1016/B978-0-12-816349-8.00017-5.
- [40] “Introducing The Dsc; Overview - TA Instruments DSC Q Series Getting Started Manual,” *ManualsLib*. <https://www.manualslib.com/manual/1617032/Ta-Instruments-Dsc-Q-Series.html>
- [41] “Αναλυτικοί Ζυγοί KERN,” *QControl*. <https://qcontrol.gr/shop/zygisi/ergastiriakoi-zygoi-kern/analytikoi-zygoi-kern/analytikoi-zygoi-kern/>
- [42] M. Nerantzaki *et al.*, “In situ prepared poly(DL-lactic acid)/silica nanocomposites: Study of molecular composition, thermal stability, glass transition and molecular dynamics,” *Thermochimica Acta*, 2018, doi: 10.1016/j.tca.2018.08.025.
- [43] P. A. Klonos, V. Peoglos, D. N. Bikiaris, and A. Kyritsis, “Rigid Amorphous Fraction and Thermal Diffusivity in Nanocomposites Based on Poly(l-lactic acid) Filled with Carbon Nanotubes and Graphene Oxide,” *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b11843.
- [44] P. A. Klonos, S. N. Tegopoulos, C. S. Koutsiara, E. Kontou, P. Pissis, and A. Kyritsis, “Effects of CNTs on thermal transitions, thermal diffusivity and electrical conductivity in nanocomposites: comparison between an amorphous and a semicrystalline polymer matrix,” *Soft Matter*, 2019, doi: 10.1039/C8SM02478B.

**Theodora Katsika**



📍 128, Oropou, Athens (Greece)

✉ [theodorakatsika@gmail.com](mailto:theodorakatsika@gmail.com)

☎ (+30) 6947746944

🌐 [LinkedIn](#)

☎ [Skype](#)

## **EDUCATION**

### **National Technical University of Athens (N.T.U.A)**

**Athens, Greece**

Advanced Master in Materials Science & Technology, School of Chemical Engineering

2020 – Today

**Thesis:** “Thermal Transitions and Molecular Mobility in Nanocomposites based on Poly(L - D- lactic acid) filled with Silica Nanoparticles” Supervisor: Prof. Apostolos Kyritsis

### **University of Patras (UoP)**

**Patras, Greece**

Bachelor of Science in Materials Science, School of Natural Sciences

2016 – 2020

**Thesis:** “Optical Characterization of Conventional and Non-Conventional Liquid Crystalline Materials”

Supervisor: Prof. Alexandros G. Vanakaras

Graduation grade: very good

## **PUBLICATIONS**

Journal Articles.....

- Evi Christodoulou, **Theodora C. Katsika**, Chrysanthi Papoulia, Konstantinos Chrissafis, Apostolos Kyritsis, Dimitrios N. Bikiaris “Thermal Transitions, Interfacial Interactions and Molecular Mobility in Nanocomposites based on Poly(L - D- lactic acid) and Fumed Silica Nanoparticles”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - In Progress (2022)
- **Theodora Katsika**, Michael Arkas, Ioannis Anastopoulos, Dimitrios A. Giannakoudakis, Ioannis Pashalidis, Eleni Nikoli, Rafael Panagiotopoulos, Anna Fotopoulou, Michail Vardavoulis, Marilina Douloudi "Catalytic Neutralization of Water Pollutants Mediated by Dendritic Polymers" <https://doi.org/10.3390/nano12030445> (2022)
- **T. Katsika**, M. Douloudi, E. Nikoli, M. Arkas "Dendritic Polymers as Promising Additives for the Manufacturing of Hybrid Organoceramic Nanocomposites with Ameliorated Properties Suitable for an Extensive Diversity of Applications", <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/1/19> (2020)
- **T. Katsika**, Marilina Douloudi, Eleni Nikoli, Michael Arkas “Dendritic Polymers for Water Resources Remediation” (2021), Elsevier
- **T. Katsika**, E. Nikoli, M. Douloudi, M. Arkas “Liquid Crystalline Behaviour of Quaternary Ammonium Salts” (Provisional Title) - A review - In Preparation

In Conference Proceedings.....

- Poster presenter in scientific conference "10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association", 2021, (A rare monoclinic mesophase organization)

### **RESEARCH EXPERIENCE**

#### **Member of research program**

**Athens, Greece**

Supported by Department of Physics, Dielectrics Group at N.T.U.A

2021 – Today

**Title/Subject:** Thermal Transitions, Interfacial Interactions and Molecular Mobility in Nanocomposites based on Poly(L - D- lactic acid) and Fumed Silica Nanoparticles.

#### **Member of research program**

**Athens, Greece**

Supported by National Centre for Scientific Research (NCSR) "Demokritos"

2020 – Today

**Title/Subject:** Composition, Characterization and Physical Properties of the Liquid Crystalline Behaviour of Quaternary Ammonium Salts.

### **WORK EXPERIENCE**

#### **Sales Executive position - OrbitPolymers Group**

**Athens, Greece**

2022

Responsibilities:

- Promoting and selling the company's products and services - "commodities and specialties" raw materials.
- Operational processes (core business processes), Knowledge of polymers markets.

**Aim:** promotion of products and services to clients and negotiation of contracts with the aim of maximizing profits.

#### **Member of Educational Program for primary school students**

**Athens, Greece**

Supported by BASF Hellas S.A. at National Centre for Scientific Research

2021 – 2022

Aim of Program:

- The explanation of basic concepts in Biology and other sciences through simple and entertainment actions.
- The bonding of student minds with chemistry using real laboratory tools.

### **CERTIFICATES OF ATTENDANCE (Scientific)**

Lectures. ....

**2021:** 12th International Conference on “Instrumental Methods of Analysis” (IMA-2021) organized by the Aristotle University of Thessaloniki and the National Technical University of Athens

**2021:** Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) — Synthesis, Functionalization, Applications.

**2021:** 10th International Conference of the Hellenic Crystallographic Association, National Center for Scientific Research (NCSR) "Demokritos".

**2019:** Summer school, 7th hellenic forum for science, technology and innovation. National Centre of Scientific Research "Demokritos" (Greece).

**2019:** “Cosmology and Technical Intelligence”, Manos Danezis

Congress. . . . .

**2012 & 2013:** Union of Greek Physicists.

## **COMPUTER & TECHNICAL SKILLS**

**PROGRAMMING LANGUAGES:** FORTAN

**MATH. TOOLS:** Mathematica

**GENERAL:** AUTOCAD 2D, Microsoft Office (Outlook, Word, Excel, PowerPoint, Skype), OriginPro8.5, Mercury, LaTeX, ChemBioDraw3D & ultra

**CHARACTERIZATION TECHNIQUES:** Polarising Optical Microscopy (AxionsKop2, Zeiss), Differential Scanning Calometry (DSC), Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS)

## **LANGUAGES**

**GREEK:** Native Speaker

**ENGLISH:** Certificate of Competency in English (B2, ECCE), Certificate of Proficiency in English (ECPE) (publications and presentations are in English)

**FRENCH:** B2 DELF, A1-A2 DELF

## **HOBBIES**

Amateur Painter, my visual work is based on the observation of the body and its parts, its kinesiology and forms of expression.

## **ACTIVITIES**

Swimmer, Volleyball player, Running track