

## Μελέτη της δυναμικής σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης/πυριτίας με διηλεκτρικές τεχνικές

### Περίληψη

Θερμοπλαστικές πολυουρεθάνες βασισμένες σε poly(Ethylene Oxide) (PEO) με εγκλείσματα νανοσωματίδια πυριτίας παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν. Μελετήθηκαν τρεις σειρές δοκιμών με διαφορετικό μοριακό βάρος μαλακής φάσης (2, 4 και 8 kg/mol) και σταθερό ποσοστό σκληρής φάσης. Η περιεκτικότητα της πυριτίας άλλαζε συστηματικά από 0 έως 20 wt%, ενώ χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια με μέγεθος 25, 75 και 240 nm.

Έγινε χρήση διαφόρων τεχνικών για τη μελέτη της δομής, της μορφολογίας, των θερμικών μεταβάσεων και της μηχανικής συμπεριφοράς των δοκιμών. Στην παρούσα εργασία δόθηκε έμφαση στη μοριακή δυναμική η οποία μελετήθηκε λεπτομερώς μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου σε εύρος συχνοτήτων  $10^{-1}$  έως  $10^6$  Hz. Επίσης η θερμοκρασία των μετρήσεων κυμαινόταν συστηματικά στην περιοχή -150 έως 20 °C.

Ως αποτέλεσμα κατεγράφησαν και αναλύθηκαν δευτερεύοντες μηχανισμοί σε χαμηλές θερμοκρασίες/υψηλές συχνότητες, ο  $\alpha$  μηχανισμός που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση (δυναμική υαλώδη μετάβαση) και μηχανισμοί που σχετίζονται με την αγωγιμότητα σε υψηλές θερμοκρασίες/χαμηλές συχνότητες. Δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί, οι  $\gamma$  και  $\beta$  σε σειρά αυξανόμενης θερμοκρασίας/μειούμενης συχνότητας, ταυτοποιήθηκαν και, σε συμφωνία με προηγούμενες δημοσιεύσεις, αποδόθηκαν στο οξείδιο του εθυλενίου και κινήσεις των πολικών καρβοξυλικών ομάδων. Ειδικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση του  $\alpha$  μηχανισμού, ο οποίος ήταν μερικώς κρυμμένος από φαινόμενα αγωγιμότητας, λόγω υψηλής (ιοντικής) αγωγιμότητας των δειγμάτων προερχόμενης από το PEO της μαλακής φάσης: παρουσίαση των δεδομένων σε ισόχρονα διαγράμματα, μια τεχνική παραγωγής και ανάλυση μέσω διαφορετικών φορμαλισμών, συμπεριλαμβανομένου του ηλεκτρικού μέτρου. Συνδυαστικά διαγράμματα του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, της αγωγιμότητας AC και του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου απεδείχθησαν πολύ χρήσιμα σε υψηλές θερμοκρασίες για την ταυτοποίηση μηχανισμών σχετικών με την αγωγιμότητα: έναν διεπιφανειακό μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) σχετιζόμενο με το διαχωρισμό μικροφάσεων στην μήτρα πολυουρεθάνης και έναν μηχανισμό αγωγιμότητας σχετιζόμενο με τη μετάβαση από αγωγιμότητα συνεχούς σε αγωγιμότητα AC και την πόλωση ηλεκτροδίων. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο μηχανισμός MWS καθώς παρέχει πληροφορίες για το διαχωρισμό μικροφάσεων και πιθανή επιρροή του εγκλείσματος σε αυτόν.

Τα αποτελέσματα δείχνουν μία ξεκάθαρη μετατόπιση του  $\alpha$ -μηχανισμού προς χαμηλότερες συχνότητες, το οποίο υποδηλώνει μείωση της τμηματικής δυναμικής στα νανοσύνθετα και μείωση της αγωγιμότητας με την αύξηση του εγκλείσματος (επίσης με αύξηση του μοριακού βάρους της μαλακής φάσης). Αυτά τα αποτελέσματα προδίδουν την παρουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας/εγκλείσματος, η οποία προκαλεί μία συνολική μείωση στην μοριακή κινητικότητα στα νανοσύνθετα.