



National Technical University of Athens
N.T.U.A.



Μεταπτυχιακή εργασία

Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής -
ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυουρεθάνης
και φυλλόμορφων πηλών

Μαλάμου Άννα

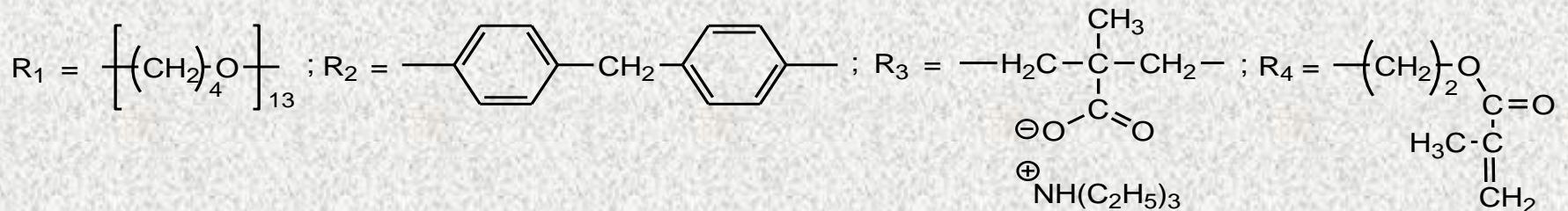
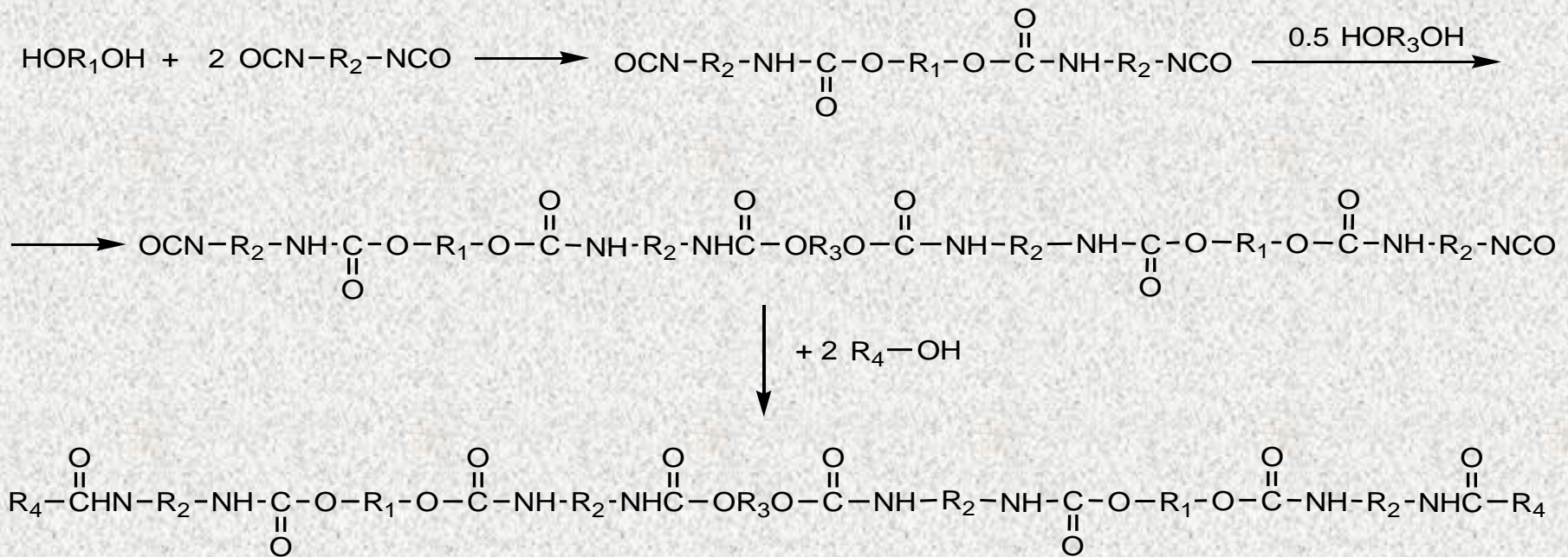
Επιβλέπων Καθηγητής: Πολύκαρπος Πίσσης

Νανοσύνθετα πολυουρεθάνης με έγκλεισμα φυλλόμορφους πηλούς

- Οι πολυουρεθάνες είναι πολυμερικά υλικά, προϊόντα συμπολυμερισμού δι-ισοκυανικών ενώσεων με δι-υδροξυ-ενώσεις που παρουσιάζουν μεγάλο εύρος φυσικών και χημικών ιδιοτήτων.
- Ο μοντμοριλλονίτης ανήκει στην οικογένεια των φυλλόμορφων πηλών. Αποτελείται από φύλλα μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται διάκενα (galleries), όπου βρίσκονται κατιόντα.
- Στα νανοσύνθετα υλικά με πολυουρεθάνες και φυλλόμορφους πηλούς παρατηρείται μεγάλη βελτίωση με μικρή ποσότητα εγκλείσματος (βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και θερμική σταθερότητα και καλύτερες ιδιότητες φραγμού).

Υλικά

- Μελετήθηκαν δύο σειρές νανοσυνθέτων υλικών τα οποία έχουν ως μήτρα το πολυμερές Ακρυλική Ολιγοουρεθάνη και ως έγκλεισμα φυλλόμορφους πηλούς, συγκεκριμένα μοντμοριλλονίτη.
- Η σύνθεση της ακρυλικής Ολιγοουρεθάνης πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια:

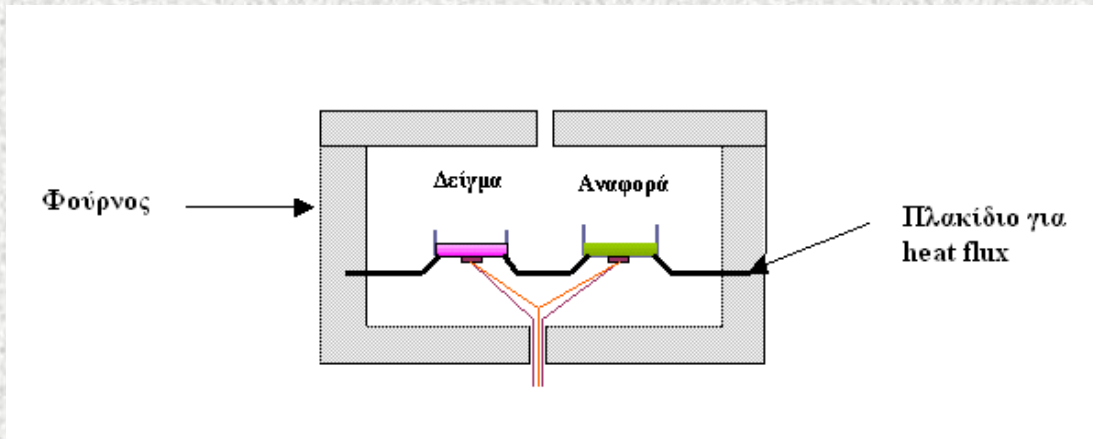


Υλικά

Αριθμός Δείγματος	Σύνθεση	Συγκέντρωση MMT	σ (Μρα)
1η σειρά δειγμάτων:			
Μελέτη Επίδρασης Μεθόδου Τροποποίησης Μοντμοριλλονίτη (MMT)			
5	3OUA	~	7,6
6	3OUA + MMT (HDTMAB)	2.50%	7,6
7	3OUA + MMT (2-DMAEMAC)	2.50%	7,4
9	3OUA + MMT (2.5)	2.50%	10,2
2η σειρά δειγμάτων:			
Μελέτη επίδρασης της συγκέντρωσης μοντμοριλλονίτη (MMT)			
5	3OUA	~	7,6
8	3OUA + MMT (1.5)	1.50%	8,7
9	3OUA + MMT (2.5)	2.50%	10,2
10	3OUA + MMT (3.5)	3.50%	12,2

Πειραματικές μέθοδοι

- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

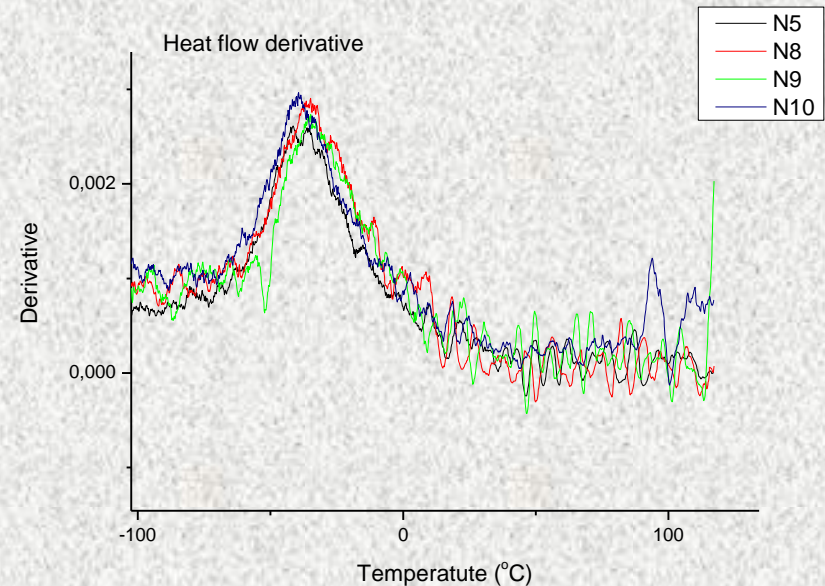
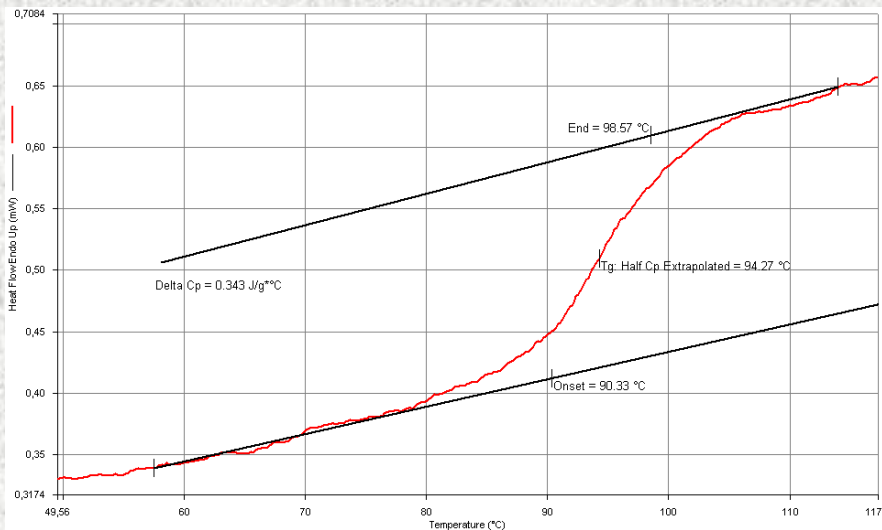


Συνολική εικόνα για τις θερμικές μεταβάσεις (π.χ. Υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση)

Πλεονεκτήματα

- Γρήγορος χαρακτηρισμός
- Μικρή ποσότητα δείγματος

- Μετράται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και ενός υλικού αναφοράς που δεν παρουσιάζει κάποια μετάβαση στο εύρος θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει.
- Μετατρέπεται η διαφορά θερμοκρασίας σε ροή θερμότητας.



Αρχές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

- Μοντέλο Debye: Ο ρυθμός με τον οποίο η πόλωση τείνει στην τιμή ισορροπίας της είναι ανάλογος της απομάκρυνσής της από την τιμή ισορροπίας
- Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης.

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad \text{Cole - Cole} \quad \hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad \text{Havriliak - Negami}$$

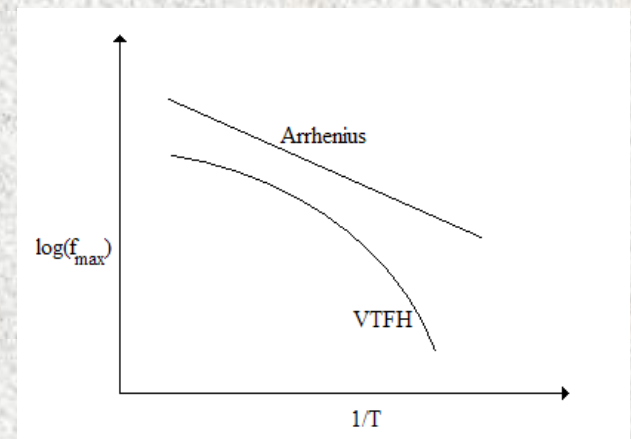
- Ο εκθέτης α είναι το μέτρο της διεύρυνσης σε σχέση με το μοντέλο Debye ($\alpha=0$ για Debye συμπεριφορά και $\alpha=1$ για πολύ ευρύ μηχανισμό).
- Ο εκθέτης β είναι το μέτρο της ασυμμετρίας σε σχέση με την Debye συμπεριφορά και είναι 1 για συμμετρικό μηχανισμό και 0 για μηχανισμό με ασύμμετρη συμπεριφορά.

Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

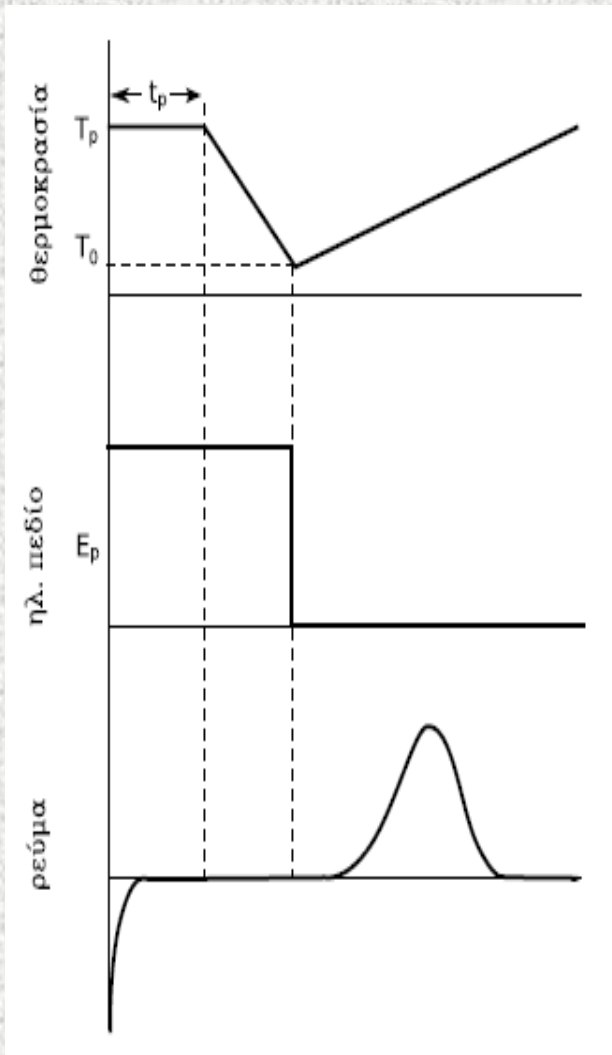
Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση – μειώνεται με την αύξηση της T.

$$f = f_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{Arrhenius})$$

$$f_{\max} = f_0 \exp\left[-\frac{A}{T - T_0}\right] \quad (\text{Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH)})$$



• Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC)

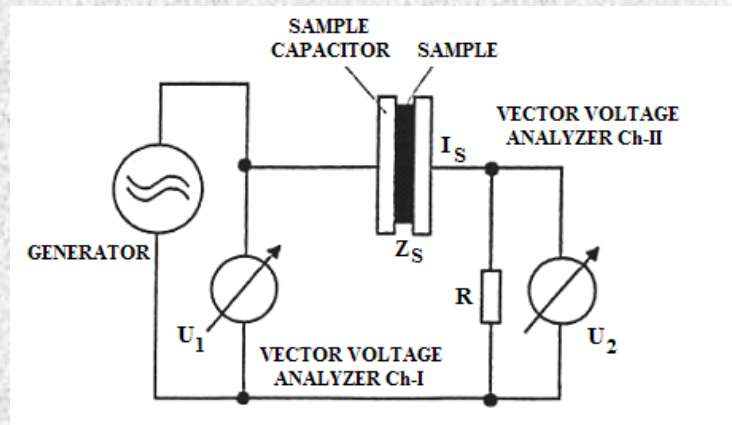


→ Παράγεται μία καμπύλη ρεύματος όπου παρατηρούνται μία ή περισσότερες κορυφές ρεύματος, που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Πλεονεκτήματα

- Γρήγορη καταγραφή
- Μεγάλη διακριτική ικανότητα
- Επηρεάζεται πολύ λιγότερο από φαινόμενα ωμικής αγωγιμότητας λόγω του ότι η διέγερση διαχωρίζεται από την απόκριση

- **Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS)**

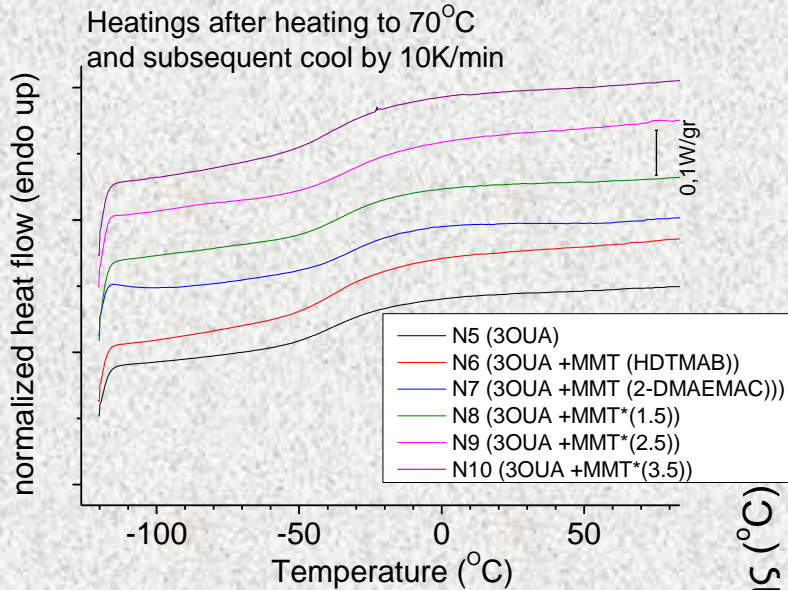


- Χρησιμοποιείται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας: Το δείγμα μπαίνει σε ένα πυκνωτή, εφαρμόζω εναλλασσόμενη τάση, μετράται το ρεύμα και υπολογίζεται η διηλεκτρική σταθερά.
- Η αποδόμηση του διηλεκτρικού φάσματος σε κάθε ξεχωριστή διαδικασία χαλάρωσης μας ενημερώνει σχετικά με το πλάτος και τους χαρακτηριστικούς χρόνους των μοριακών κινήσεων.

Υδατώσεις

- Η ποσότητα του νερού που έχει απορροφήσει ένα υλικό, σε ισορροπία με το περιβάλλον του, επηρεάζουν τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού.
- Γι' αυτό το λόγο μελετάμε φαινόμενα που σχετίζονται με την διείδυση νερού στον όγκο κάθε υλικού και κατόπιν υπολογίζουμε το συντελεστή διάχυσης των υλικών.

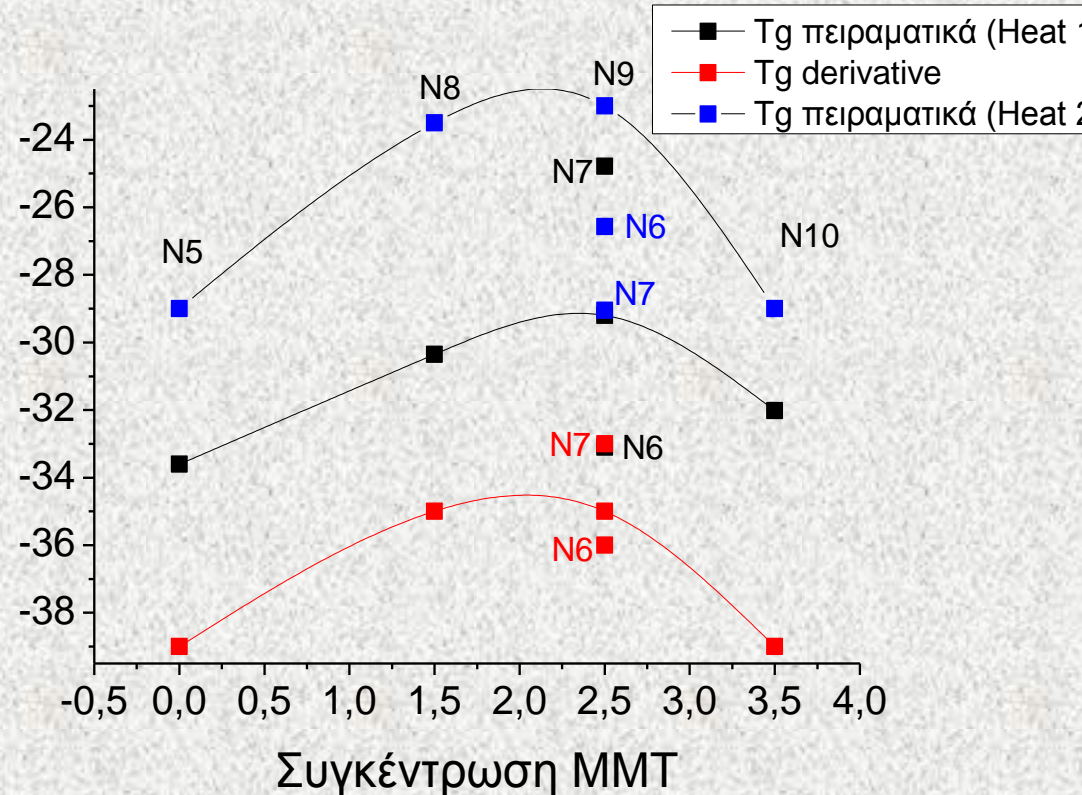
Πειραματικά αποτελέσματα DSC



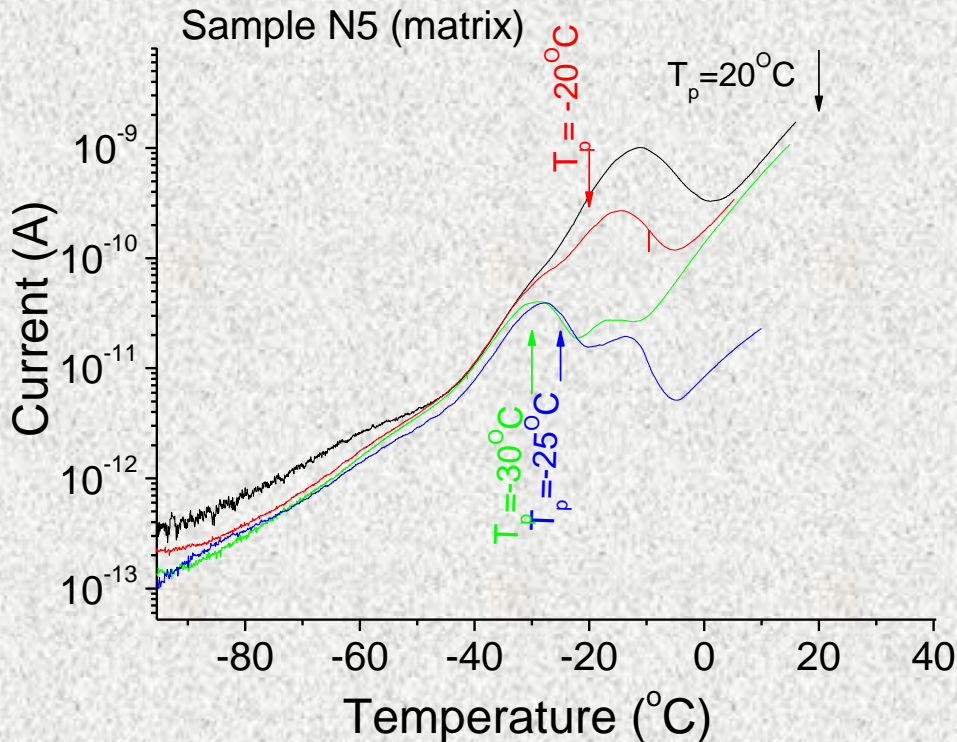
- Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν κύκλοι θέρμανσης και ψύξης με ρυθμό 10 K/min.
-
- 70 °C
30°C
120 °C
-120 °C
120 °C
-120 °C

- Παρατηρούμε μία απόκλιση στις τιμές της υαλώδους μετάβασης που υπολογίσαμε με τη μέθοδο μέσου βήματος C_p και με τη μέθοδο των παραγώγων.
- Αύξηση της T_g καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT στο 3.5% παρατηρούμε μείωση της T_g .

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης (°C)

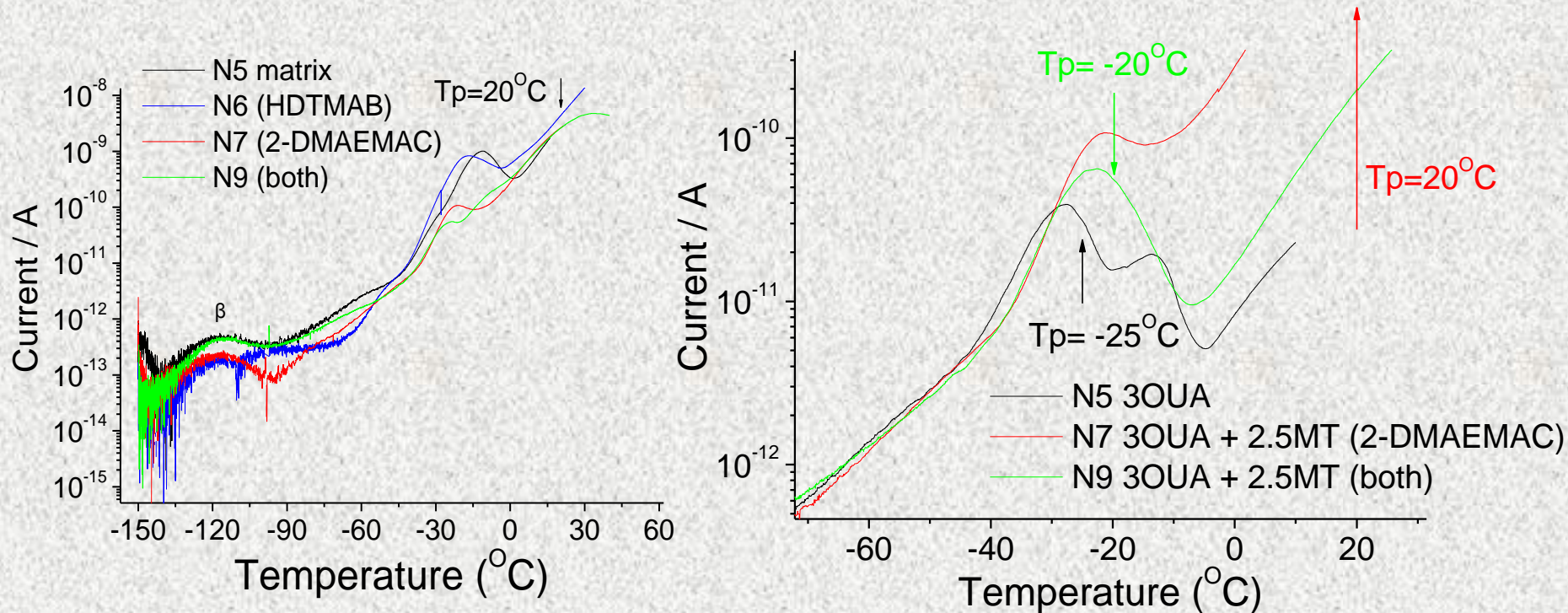


Αποτελέσματα μετρήσεων TSDC για το δείγμα N5 που είναι και η καθαρή μήτρα



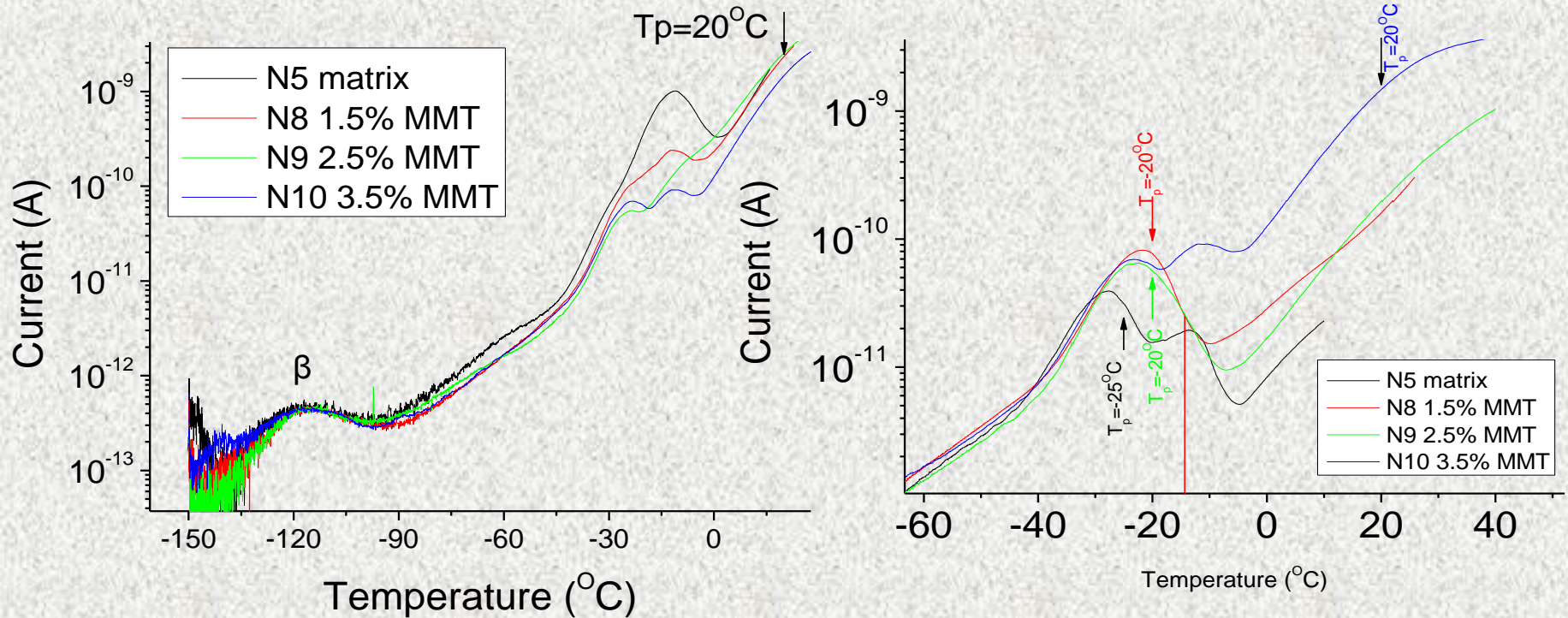
- Γύρω στους -25°C παρατηρούμε ένα είδος “γόνατου”, το οποίο υποθέτουμε πως είναι ο μηχανισμός α.
- Για κάθε δείγμα, επιλέγουμε θερμοκρασία πόλωσης, λίγο πάνω από τον ώμο που αναγνωρίζουμε ως μηχανισμό α.
- Επιλέγοντας χαμηλότερες θερμοκρασίες πόλωσης, ο χρόνος αποκατάστασης του Maxwell-Wagner-Sillars μεγαλώνει πολύ και ως εκ τούτου πολώνεται πολύ λιγότερο

Αποτελέσματα μετρήσεων TSDC για την ομάδα δειγμάτων με αλλαγή στη μέθοδο τροποποίησης του μοντοριλλονίτη



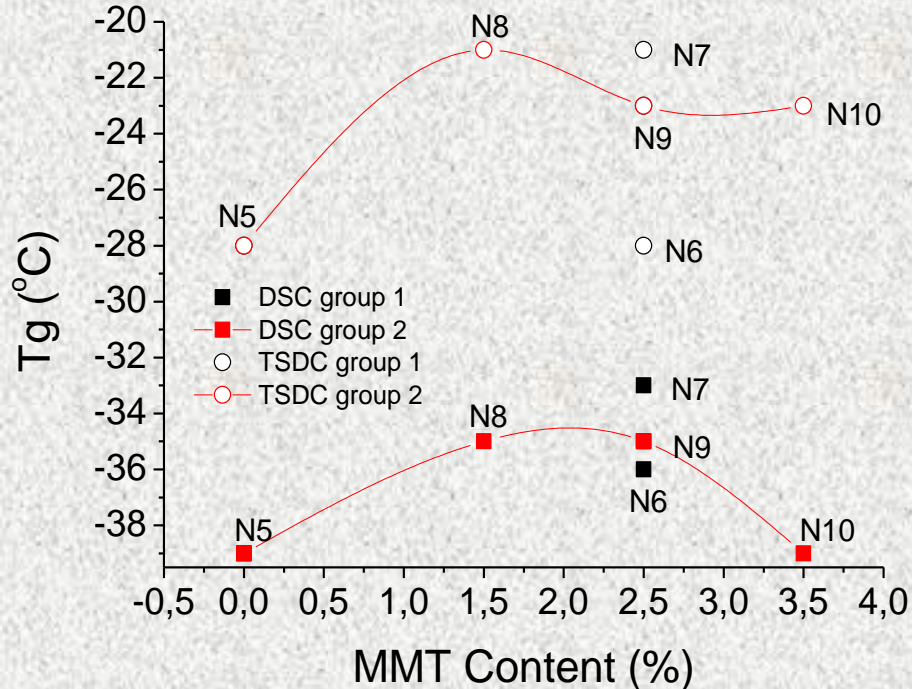
- Το δείγμα N6, παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με το δείγμα N5 δηλαδή παρουσία του τροποποιητή δεν επηρεάζει τη συμπεριφορά του δείγματος.
- Το δείγμα N7 έχει διαφορετική συμπεριφορά από τη μήτρα. Μπορούμε να θεωρήσουμε τον τροποποιητή ως πιο δραστικό.
- Το δείγμα N9 εμφανίζει μία ενδιάμεση συμπεριφορά. Δεν υπάρχει συνέργεια μεταξύ των δύο τροποποιητών.

Αποτελέσματα μετρήσεων TSDC για την ομάδα δειγμάτων με αλλαγή στη περιεκτικότητα του μοντμοριλλονίτη



- Το δείγμα N8 (MMT 1,5%) παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με το δείγμα N5.
- Στα δείγματα N9 και N10 η εικόνα δεν είναι τόσο ξεκάθαρη, όσο στην καθαρή μήτρα.
- Αυτό ίσως οφείλεται στην καταστροφή της μορφολογίας εξαιτίας της παρουσίας των φύλλων μοντμοριλλονίτη. Είναι πιθανό για παράδειγμα να καταστρέφεται ο διαχωρισμός μικροφάσεων (σκληρές και μαλακές περιοχές). Η εικόνα αυτή βέβαια, μπορεί να οφείλεται και σε αυξημένες τιμές της αγωγιμότητας.

Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με τη μέθοδο TSDC

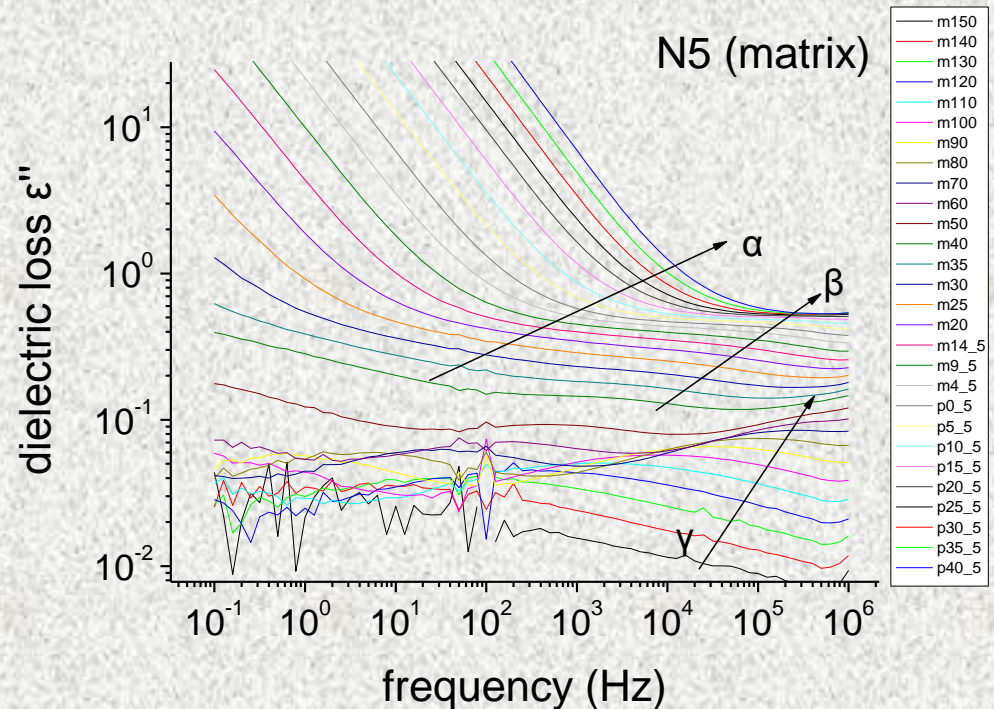
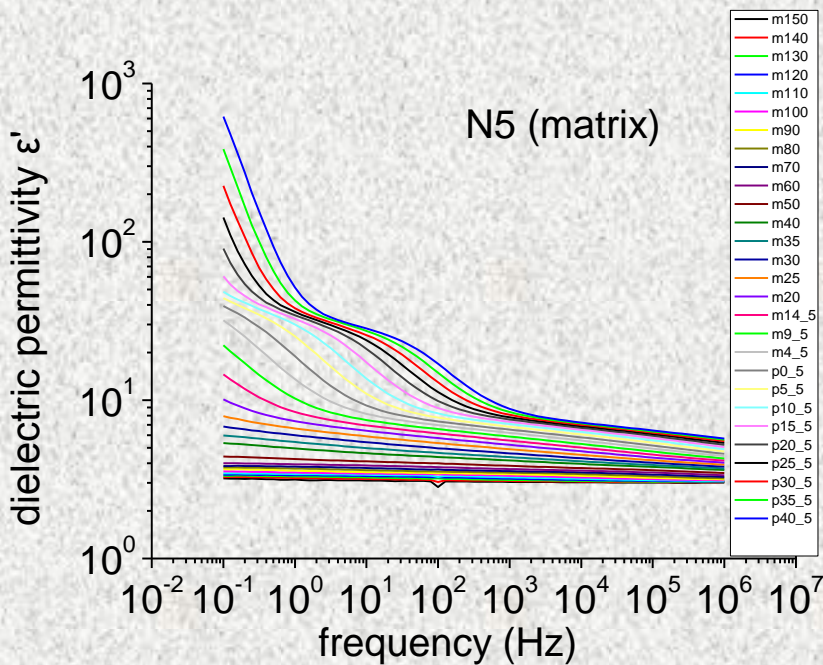


- Το δείγμα N7 με τον πιο δραστικό τροποποιητή εμφανίζει τη μεγαλύτερη T_g .
- Το δείγμα N6 έχει χαμηλότερη T_g , περίπου στα ίδια επίπεδα με την T_g της καθαρής μήτρας N5.
- Το δείγμα N9 έχει ενδιάμεση T_g σε σχέση με τα δείγματα N6 και N7.
- Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν και για τις δύο μεθόδους μέτρησης DSC και TSDC.
- Παρατηρούμε αύξηση της T_g καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT.
- Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT στο 3.5% παρατηρούμε μείωση της T_g .

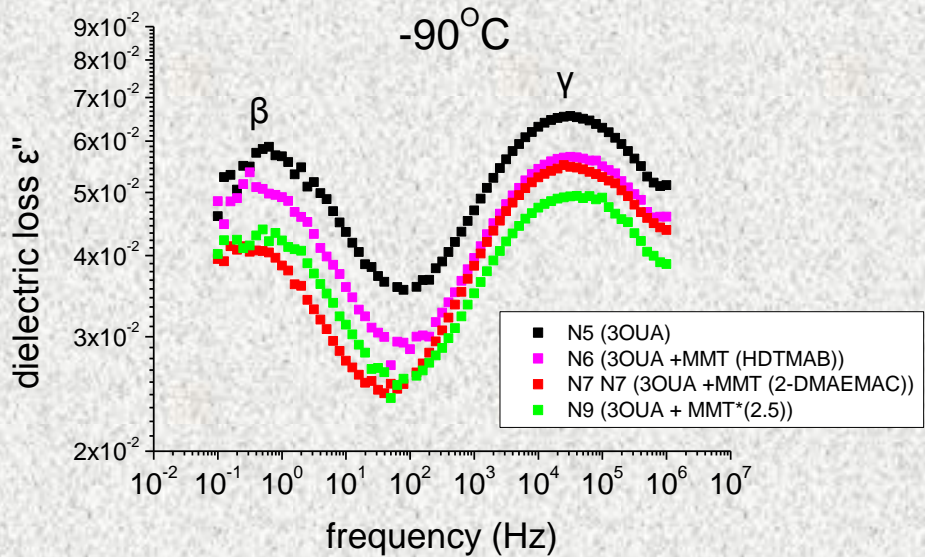
- Η θερμοκρασία στην οποία εντοπίζουμε την κορυφή που σχετίζεται με το μηχανισμό α, είναι ένα καλό μέτρο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).

Πειραματικά αποτελέσματα DRS

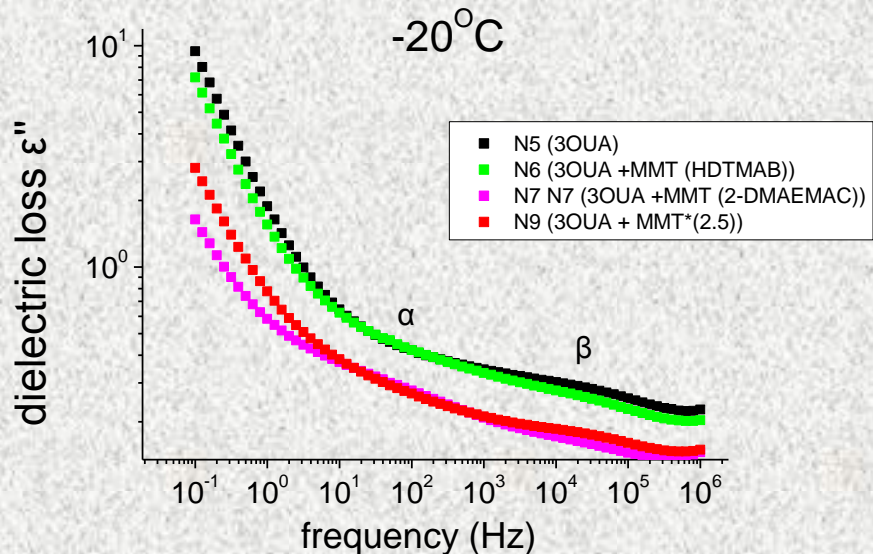
- Το κάθε δείγμα διεγείρεται ισόθερμα μέσω εναλλασσομένου ηλεκτρικού πεδίου διαφορετικών συχνοτήτων 1MHz έως 0.1Hz σε θερμοκρασίες από τους -150 °C έως τους -40 °C με βήμα 10K, και από τους -40 °C έως τους 40 °C με βήμα 5K.
- Καταγράφηκαν οι τιμές του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς.



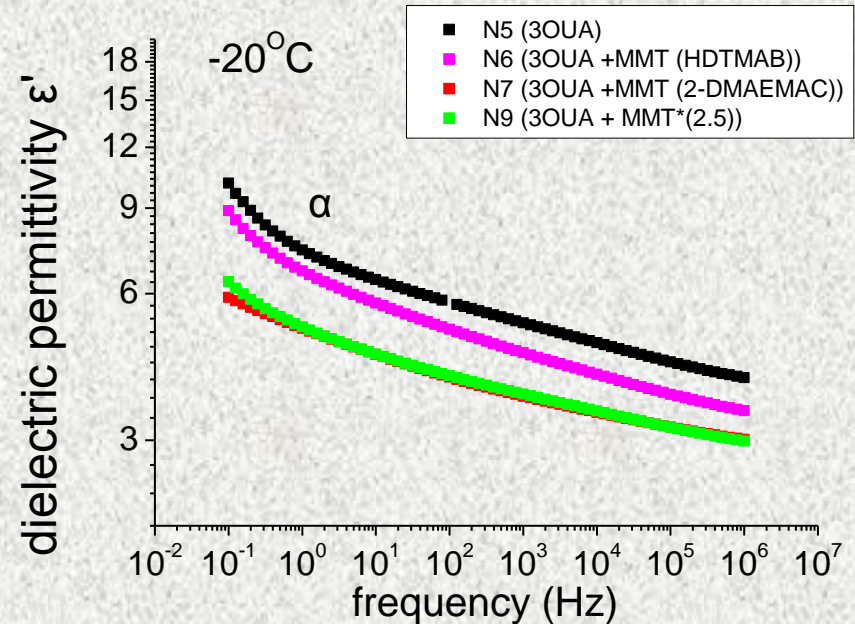
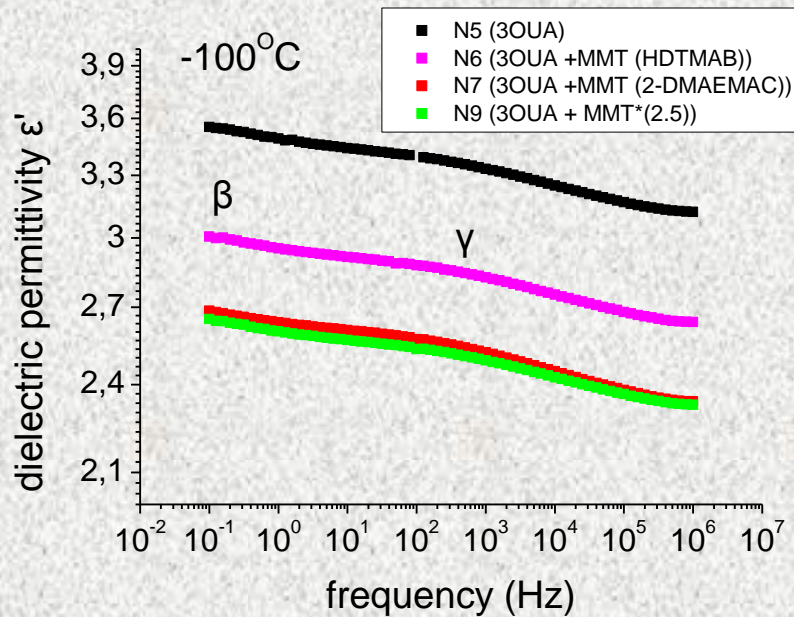
Διαγράμματα των διηλεκτρικών απωλειών για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην τροποποίηση MMT



- Φαίνονται καθαρά οι μηχανισμοί β και γ .
- Έχουμε μία εικόνα για το μηχανισμό α .
- Παρατηρούμε ότι οι μηχανισμοί είναι πιο ισχυροί για το δείγμα N5 που είναι η καθαρή μήτρα.



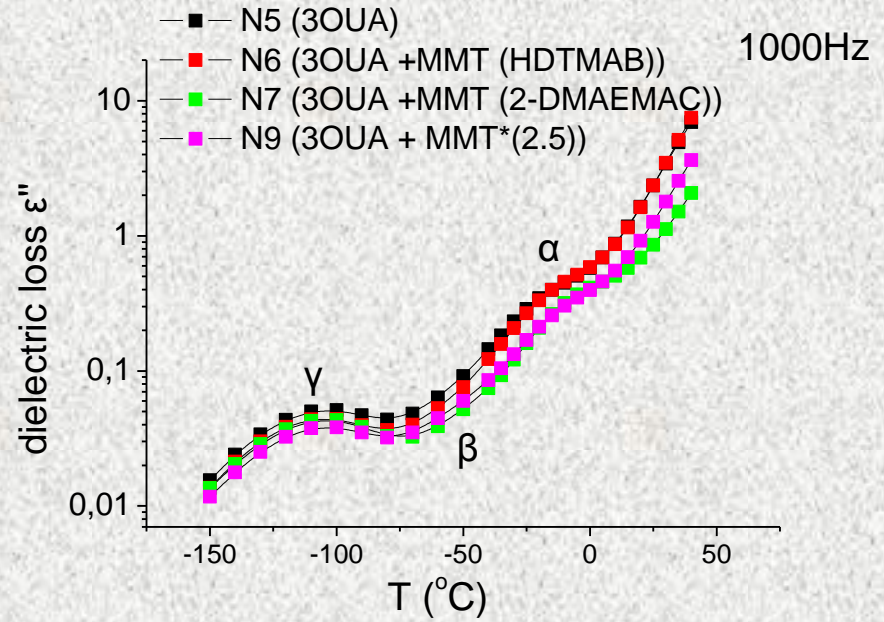
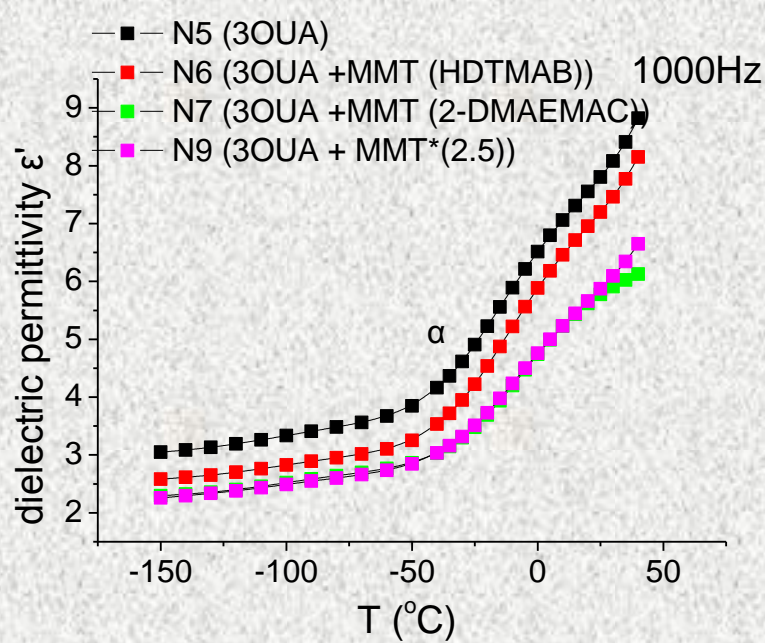
Διαγράμματα διηλεκτρικής διαπερατότητας για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στη μέθοδο τροποποίησης του μοντμοριλλονίτη



- Η κινητικότητα είναι μεγαλύτερη για το δείγμα N5, ενώ είναι μικρότερη για τα δείγματα N7 και N9.
- Ο περιορισμός της κινητικότητας που παρατηρούμε για το δείγμα N7 και N9, αναμένεται να οδηγήσει σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας δεν μεταβάλλεται, γεγονός που δε συμφωνεί με την αναμενόμενη, από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Γι' αυτό το σκοπό είναι απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση του ζητήματος με τη διενέργεια επακριβών μετρήσεων για το μέτρο ελαστικότητας.
- Για να εντοπίσουμε τη θέση του μηχανισμού α, καθώς και για να μελετήσουμε τους δευτερεύοντες μηχανισμούς χρησιμοποιούμε το μοντέλο Havriliak – Negami για να προσομοιώσουμε καθέναν από τους μηχανισμούς.

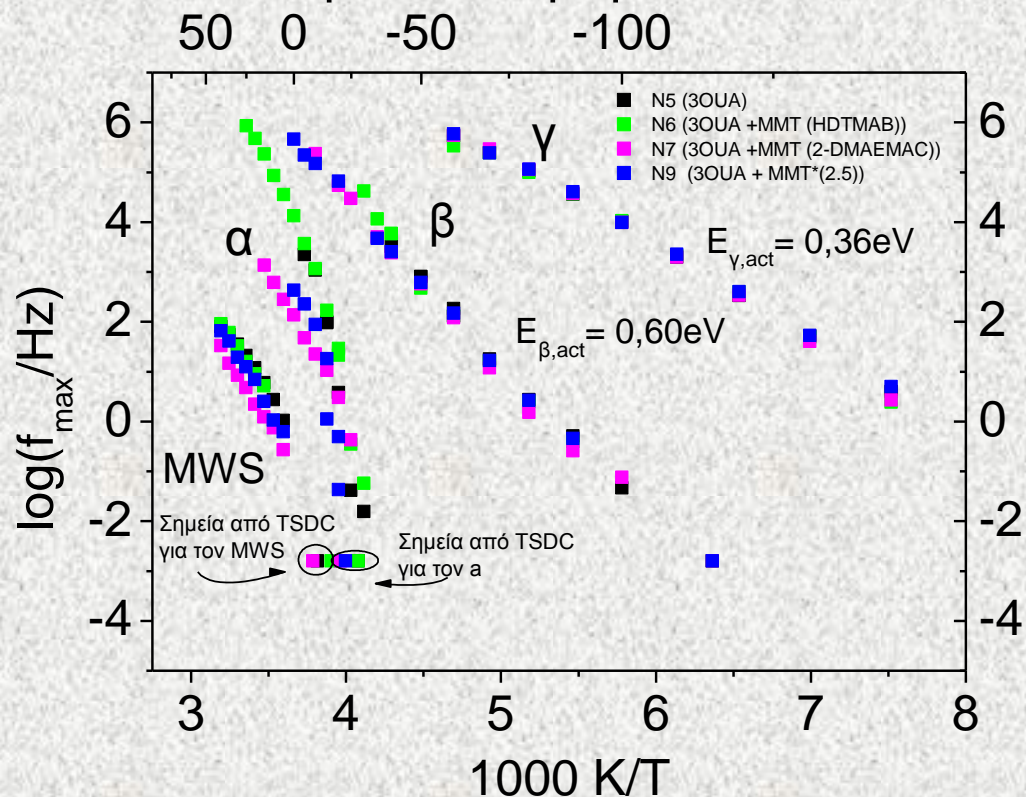
Αριθμός Δείγματος	σ (Mpa)
5	7,6
6	7,6
7	7,4
9	10,2

Ισόχρονα διαγράμματα για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην τροποποίηση MMT



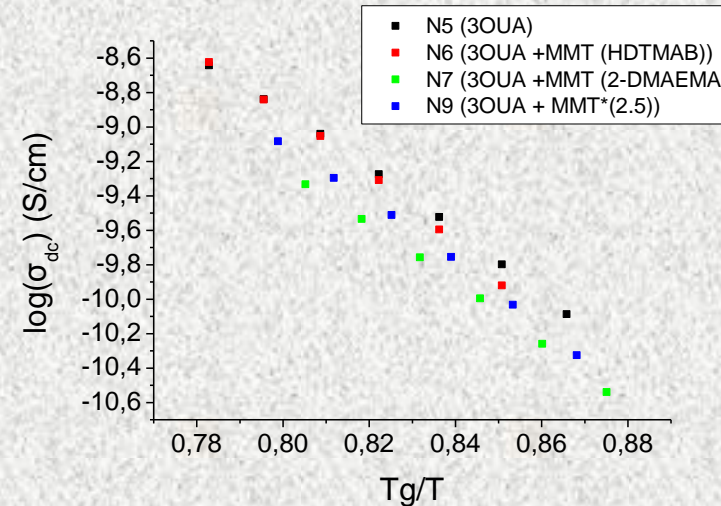
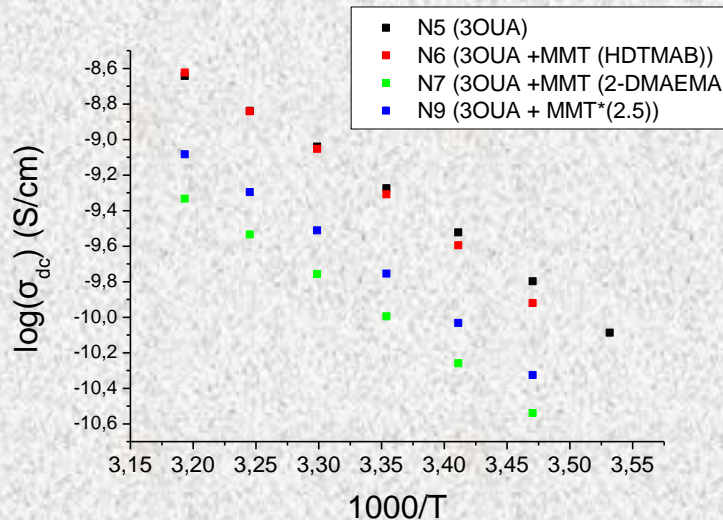
- Έχουμε μία συστηματική αύξηση, καθώς οι γραμμές για όλα τα δοκίμια είναι σχεδόν παράλληλες.
- Στις χαμηλές θερμοκρασίες, είναι δυνατό να παρατηρήσουμε δύο δευτερεύοντες μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης (μηχανισμός γ και ο μηχανισμός β τον ακολουθεί).
- Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η απότομη άνοδος όμως που παρατηρούμε, δεν είναι ο καθαρός μηχανισμός α αλλά είναι η υπέρθεση του μηχανισμού α και φαινομένων αγωγιμότητας.

Αποτελέσματα DRS για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην τροποποίηση MMT



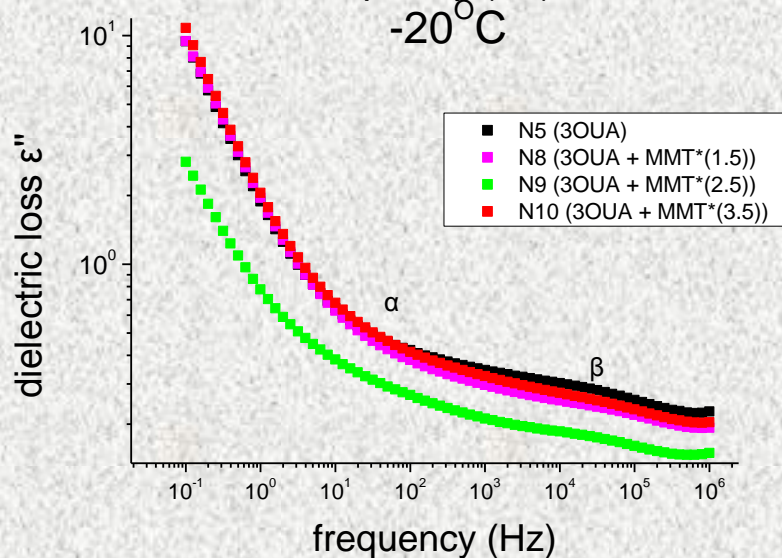
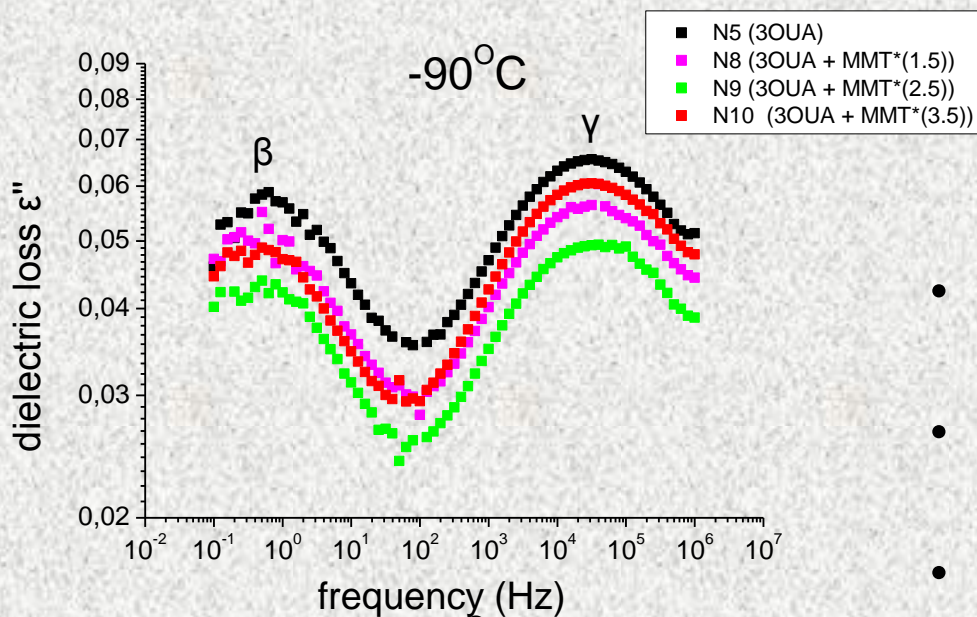
- Τα σημεία για το μηχανισμό α που αντιστοιχούν στο δείγμα N5 και στο δείγμα N6 με την ασθενή τροποποίηση, είναι πολύ κοντά.
- Τα σημεία για το μηχανισμό α που αντιστοιχούν στο δείγμα N7 και στο δείγμα N9, είναι μετατοπισμένα λίγο προς τα αριστερά, κάτι που είναι αναμενόμενο, λόγω της μικρότερης κινητικότητάς τους σε σχέση με τα δείγματα N5 και N6, που είχαμε διαπιστώσει.
- Αυτό μπορεί να οφείλεται σε κάποιο μηχανισμό, ο οποίος φαίνεται να υπάρχει (δεν είναι ξεκάθαρο) μεταξύ του β και του α και τον οποίο δεν λάβαμε υπόψη μας. Η παρουσία αυτού του μηχανισμού, ίσως να προκαλεί σημαντικές μεταβολές από δοκίμιο σε δοκίμιο.

Διαγράμματα της dc αγωγιμότητας



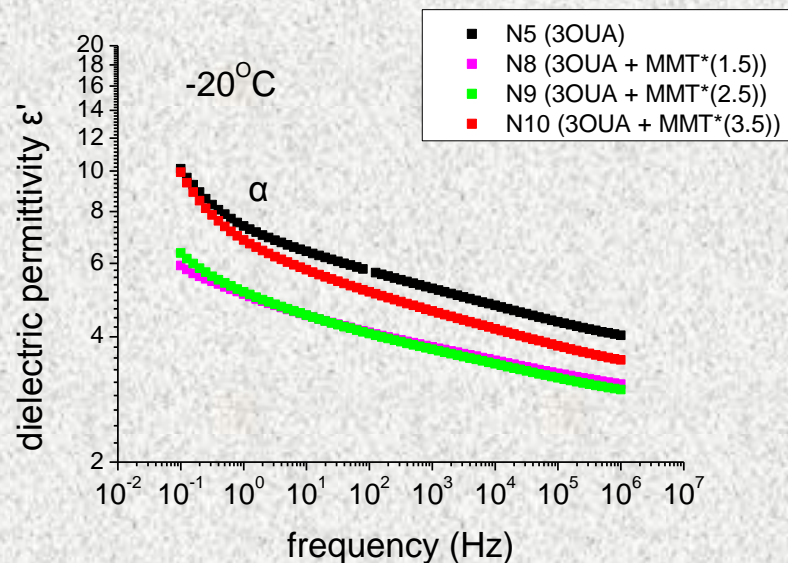
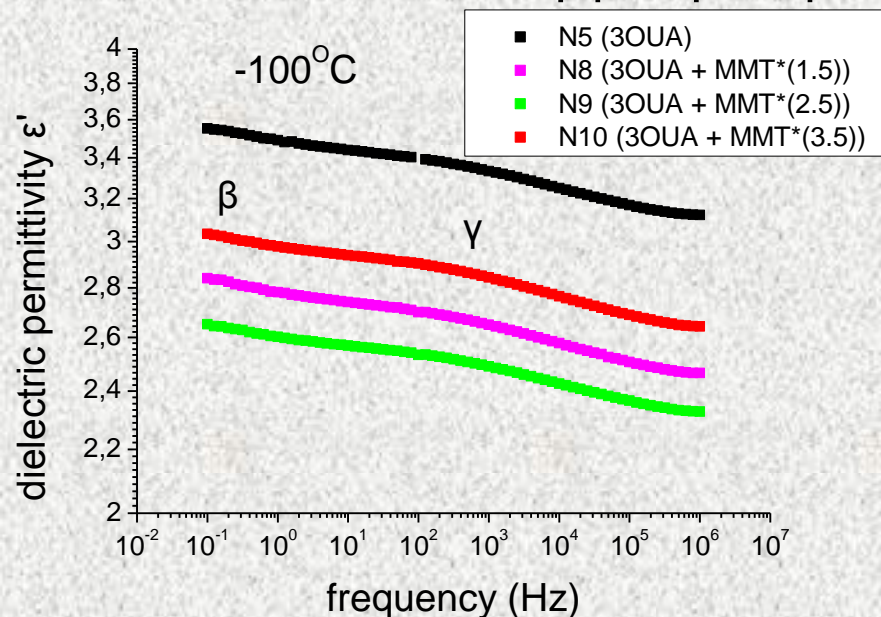
- Παρατηρούμε ότι το δείγμα N7, παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα στο διάγραμμα ενώ το δείγμα N9 παρουσιάζει ενδιάμεση αγωγιμότητα.
- Η αγωγιμότητα είναι το γινόμενο της κινητικότητας των φορέων και της συγκέντρωσης φορέων φορτίου. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι συγκρίσιμη με την κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων.
- Απεικονίζουμε την αγωγιμότητα που οφείλεται αποκλειστικά στην παρουσία φορέων.
- Οι φορείς φορτίου έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση και ως εκ τούτου δίνουν μεγαλύτερη τιμή στην αγωγιμότητα στα δείγματα N5 και N6.

Διαγράμματα των διηλεκτρικών απωλειών για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα μοντμοριλλονίτη



- Φαίνονται καθαρά οι μηχανισμοί β και γ.
- Έχουμε μία εικόνα για το μηχανισμό α.
- Οι μηχανισμοί είναι πιο ισχυροί για το δείγμα N5 που είναι η καθαρή μήτρα.

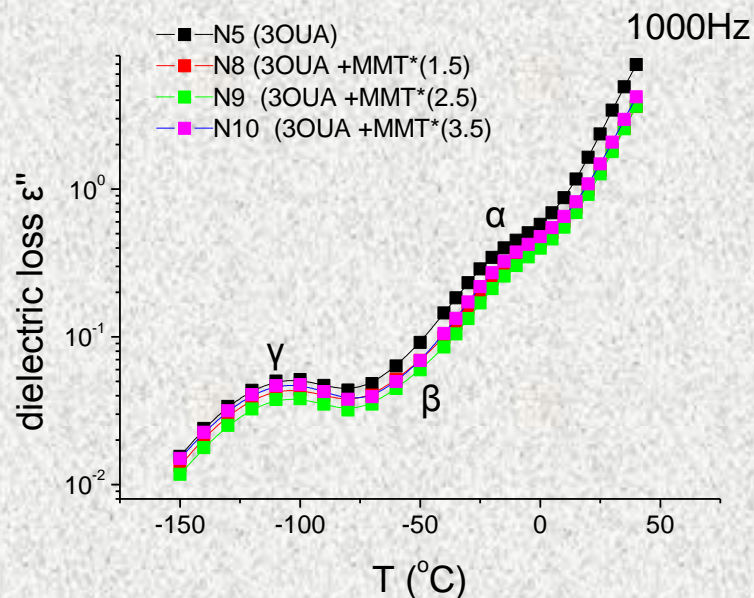
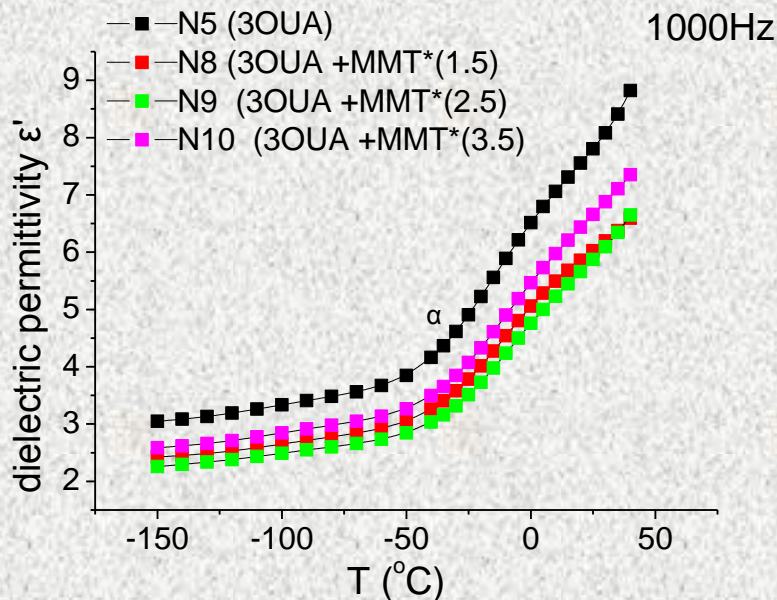
Διαγράμματα διηλεκτρικής διαπερατότητας για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα μοντμοριλλονίτη



- Η κινητικότητα είναι μεγαλύτερη για το δείγμα N5, ενώ μικρότερη είναι για τα δείγματα N9 (MMT 2,5%) και N10 (MMT 3,5%).
- Όσο αυξάνει η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (λόγω αύξησης της συγκέντρωσης MMT), δυσκολεύει η κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων και το υλικό γίνεται πιο άκαμπτο λόγω της παρουσίας των νανοσύνθετων. Ο περιορισμός της κινητικότητας που παρατηρούμε από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, για τα δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT, οδηγεί σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων.
- Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας σ . Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει καθώς αυξάνει η συγκέντρωση μοντμοριλλονίτη, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τα αποτελέσματα από τις διηλεκτρικές μετρήσεις.
- Για την ομάδα δειγμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα μοντμοριλλονίτη, έχουμε συστηματική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT.

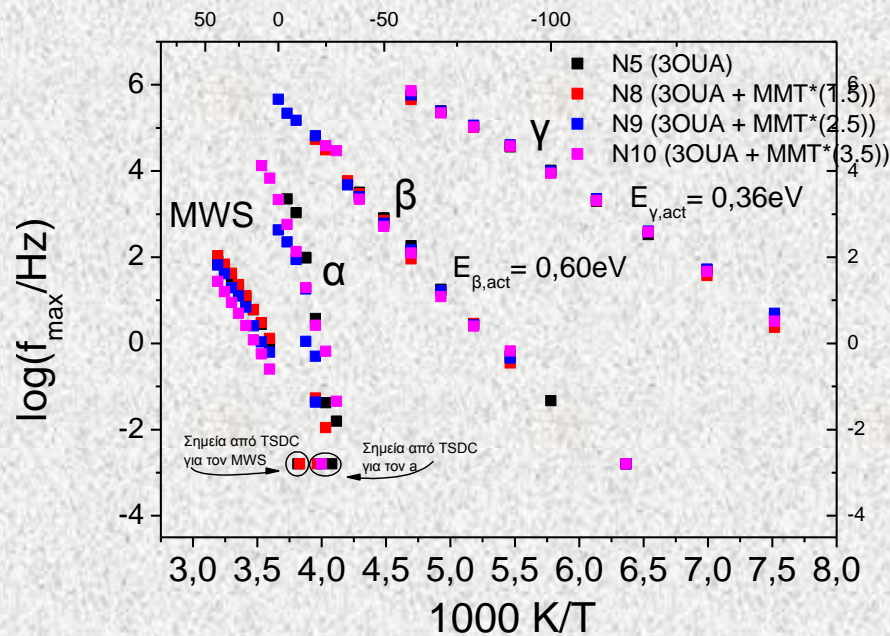
Αριθμός Δείγματος	σ (Mpa)
5	7,6
8	8,7
9	10,2
10	12,2

Ισόχρονα διαγράμματα για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα μοντμοριλλονίτη



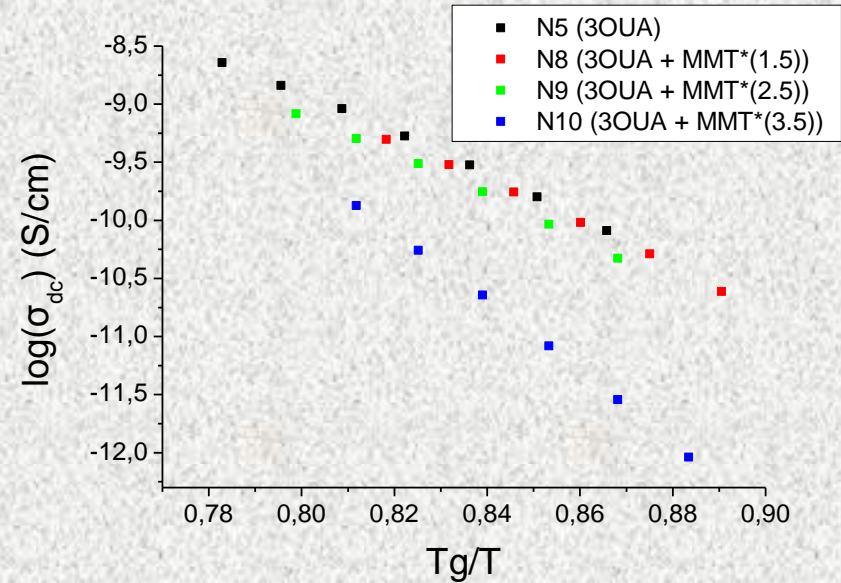
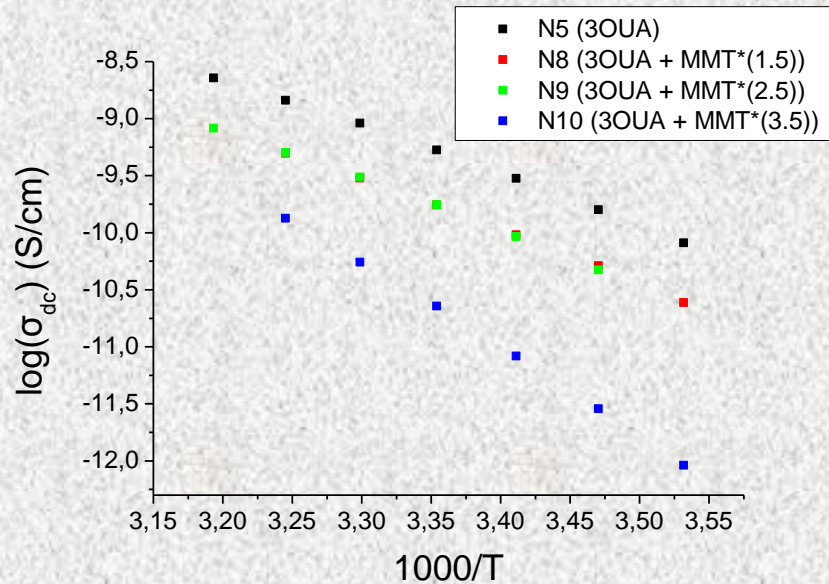
- Έχουμε μία συστηματική αύξηση, καθώς οι γραμμές για όλα τα δοκίμια είναι σχεδόν παράλληλες.
- Παρατηρούμε ότι για το δείγμα N9 (MMT 2.5%) έχουμε πιο δραστικό περιορισμό της κινητικότητας.

Αποτελέσματα DRS για τη σειρά δειγμάτων με αλλαγή στην περιεκτικότητα μοντοριλλονίτη



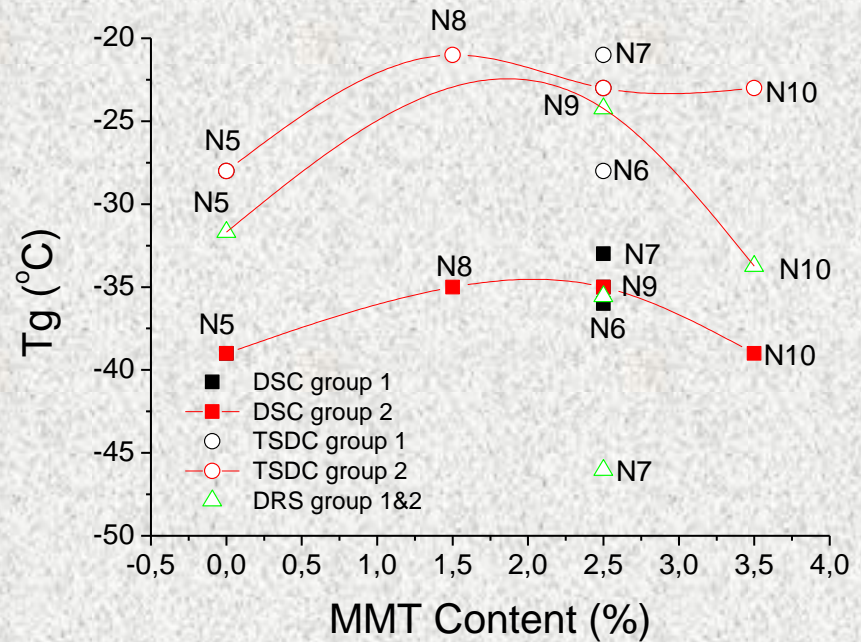
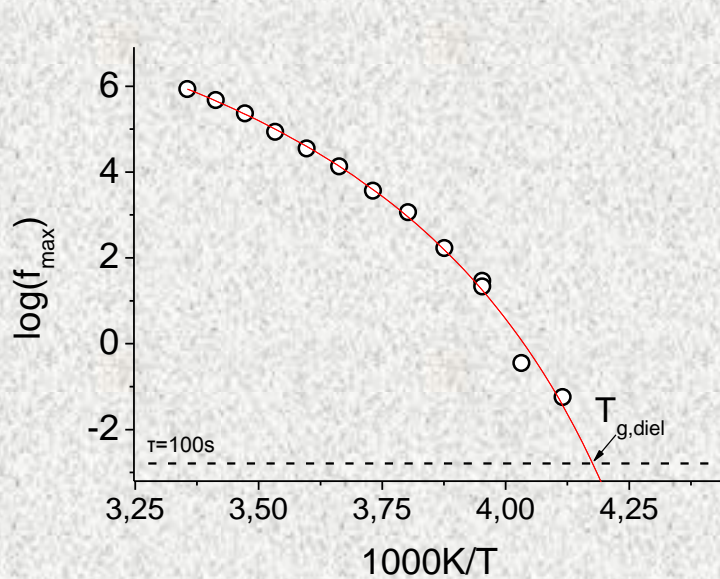
- Τα σημεία για το μηχανισμό α είναι πολύ κοντά για όλα τα δείγματα.
- Για τα δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT, ο μηχανισμός α μετακινείται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία, όπως και ήταν αναμενόμενο καθώς είχαμε εντοπίσει μικρότερη κινητικότητα για τα δείγματα N9 και N10.

Διαγράμματα της dc αγωγιμότητας



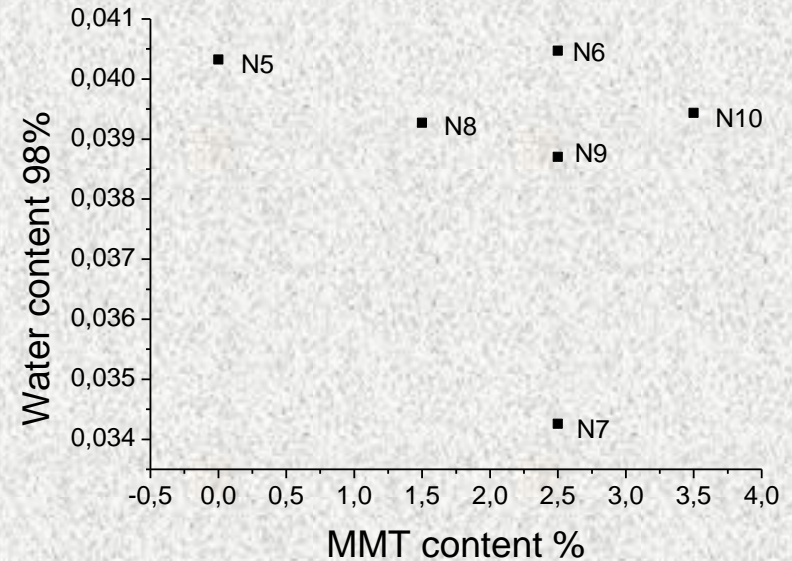
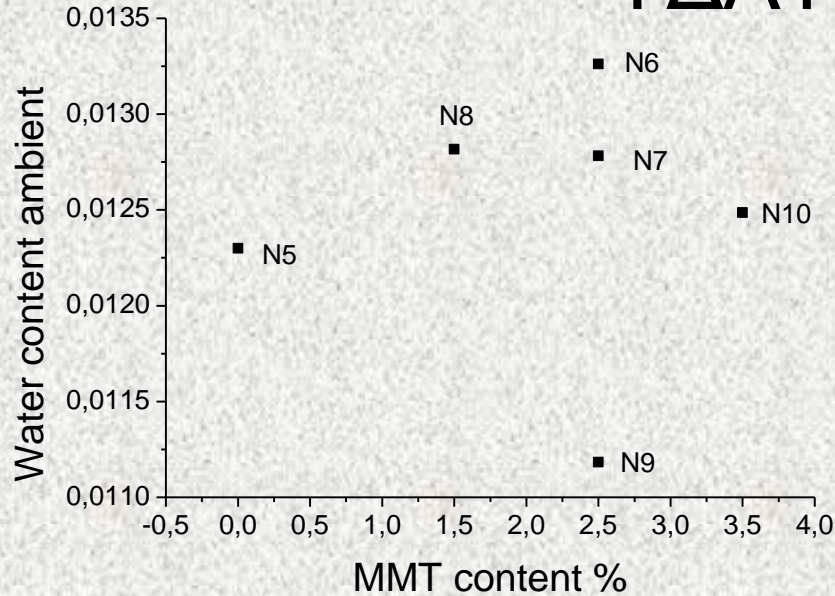
- Το δείγμα N10 με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT (3.5%) παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα, ενώ τα δείγματα N8 (1,5% MMT) και N9 (2,5% MMT) παρουσιάζουν ενδιάμεση αγωγιμότητα.
- Οι φορείς φορτίου επηρεάζουν περισσότερο την αγωγιμότητα στο δείγμα N10 με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT, ενώ στα άλλα δείγματα λιγότερο.
- Φαίνεται ότι η μοριακή κινητικότητα είναι καθοριστική για τα τρία πρώτα δοκίμια N5, N8 και N9, ενώ το δείγμα N10 παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά η οποία θέλει περαιτέρω διερεύνηση. Μία πιθανή ερμηνεία είναι η εξής: οι φορείς φορτίου ίσως κάνουν κινήσεις για να αποφύγουν τα φύλλα ή τα φύλλα υποβοηθούν την κίνηση των φορέων κρατώντας τον φορέα από τη μία πλευρά του φύλλου και απελευθερώνοντας έναν άλλο φορέα από την άλλη άκρη του φύλλου.

Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από τις μετρήσεις DRS



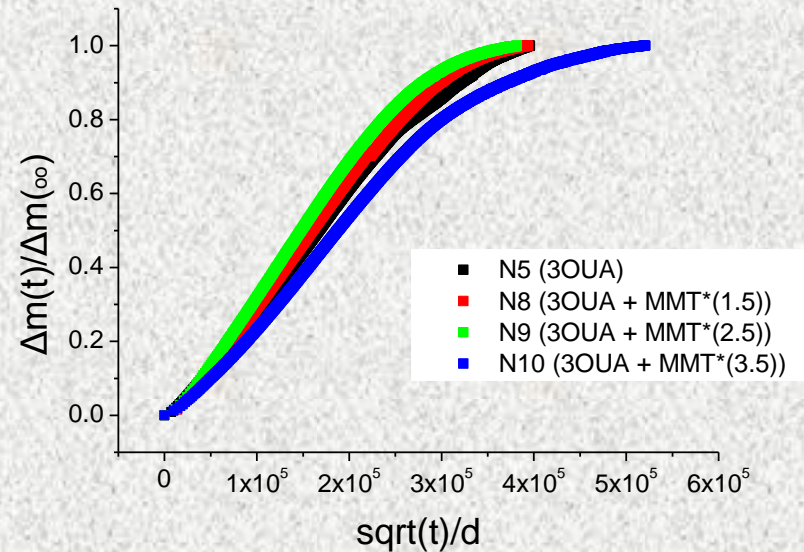
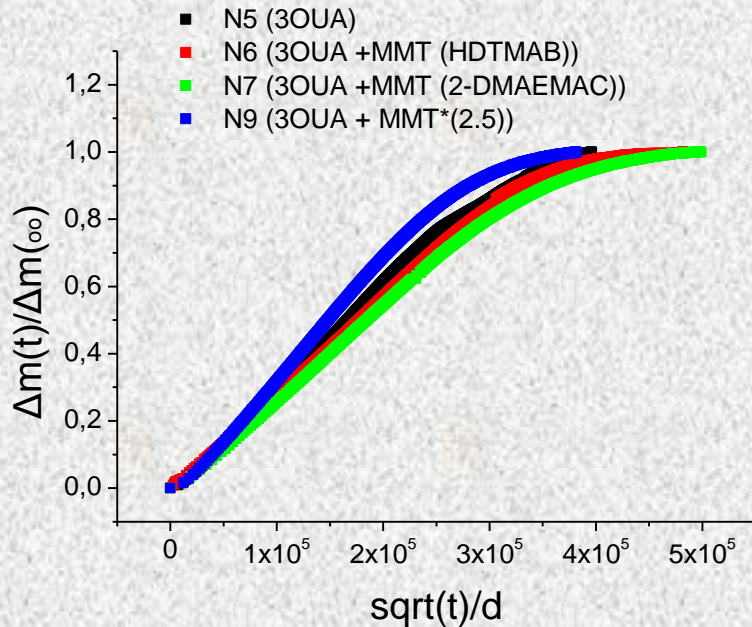
- Για να υπολογίσουμε τις τιμές της διηλεκτρικής θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, έγινε προσαρμογή (fitting), των σημείων που προέκυψαν για το μηχανισμό α, με τη βοήθεια της εξίσωσης Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VFTH).

ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ



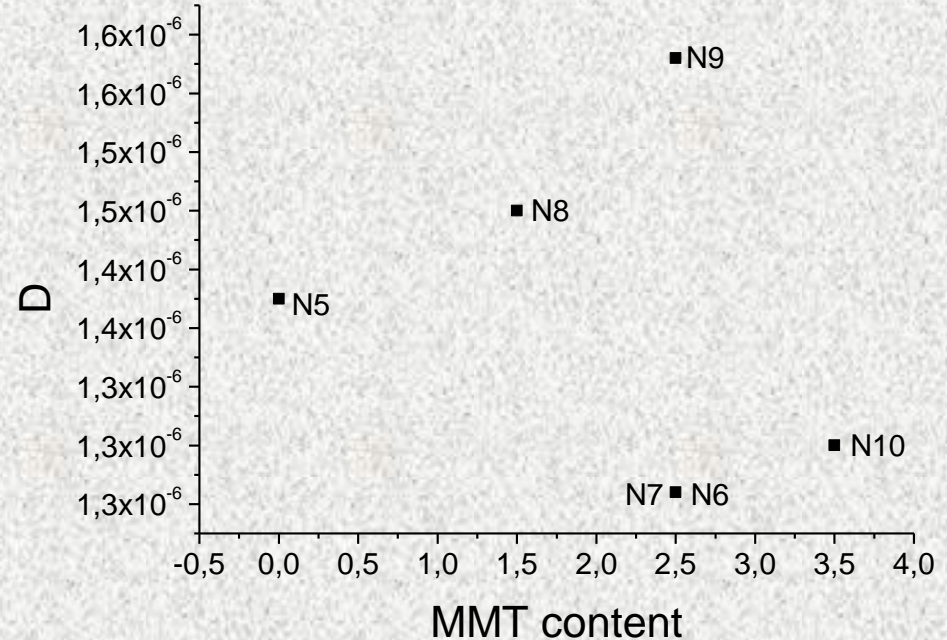
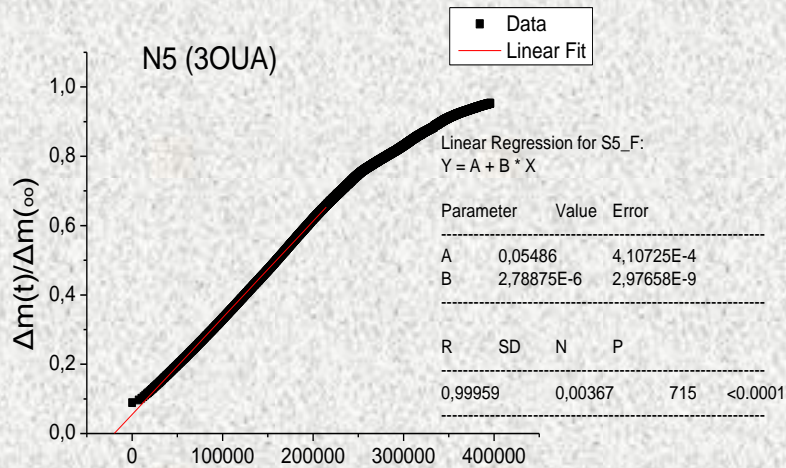
- Σκοπός των πειραμάτων υδάτωσης είναι η μέτρηση του νερού που απορροφάται από τα δείγματα σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος.
- Τα δείγματα τοποθετούνται σε περιβάλλον ισχυρά αφυδατικού μέσου (P_2O_5) και στη συνέχεια σε περιβάλλον υγρασίας 98% (διάλυμα Potassium Sulfate) και αφού επέλθει ισορροπία μετράται το βάρος τους.
- Από τις τιμές του βάρους υπολογίζουμε την περιεκτικότητα σε νερό υπό κανονικές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας περιβάλλοντος και την περιεκτικότητα σε νερό σε περιβάλλον υγρασίας 98%.
- Η περιεκτικότητα σε νερό δε μεταβάλλεται συστηματικά με τη συγκέντρωση μοντμοριλλονίτη.

Πειράματα εκρόφησης νερού



- Τα δείγματα τοποθετούνται σε περιβάλλον υγρασίας 98% μέχρι να φτάσουν σε ισορροπία με το περιβάλλον.
- Καταγράφεται η ένδειξη του βάρους σε τακτά χρονικά διαστήματα για αρκετά μεγάλη χρονική διάρκεια αφήνοντας το δείγμα να αποβάλει νερό.
- Από τα ανηγμένα διαγράμματα προσρόφησης και μέσω της διαδικασίας του fitting, υπολογίζεται από την κλίση του γραμμικού τμήματος την τιμή του συντελεστή διάχυσης.

Συντελεστής διάχυσης



$$\frac{\Delta m(t)}{\Delta m(\infty)} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{l^2}} \Rightarrow D = \kappa \lambda \text{ιση} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

- Παρατηρούμε σημαντικές μεταβολές στο συντελεστή διάχυσης.
- Τα δείγματα δεν έχουν την ίδια συμπεριφορά ούτε παρουσιάζουν κάποια συστηματικότητα. Θα περιμέναμε μικρό συντελεστή διάχυσης, όπου έχουμε μεγάλη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης κάτι όμως που δε συμβαίνει.
- Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά ενός δείγματος σε σχέση με την προσρόφηση νερού, είναι η ακαμψία του πολυμερούς, η οποία δημιουργεί δυσκολία στο νερό να προχωρήσει στο εσωτερικό του πολυμερούς και τα φύλλα των πηλών.
- Θα πρέπει να γίνουν μελέτες που θα μας δώσουν την ακριβή μορφολογία του κάθε δείγματος.

Συμπεράσματα

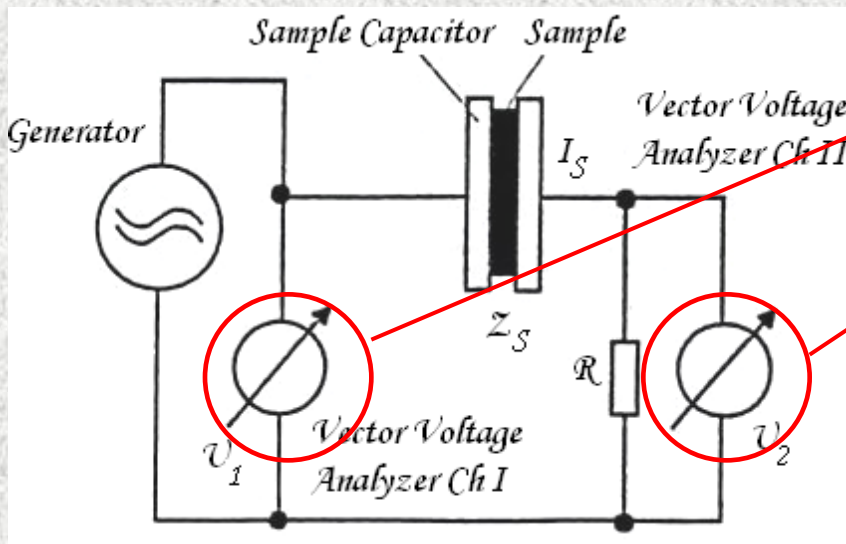
- Υπολογίστηκε η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με τις τρεις μεθόδους. Παρατηρήθηκε αύξηση της T_g για τον πιο ισχυρό τροποποιητή και μία αύξηση της T_g καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT.
- Από τις διηλεκτρικές μετρήσεις μελετήθηκαν οι διάφοροι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης.
- Για τη σειρά δειγμάτων με την αλλαγή στην τροποποίηση MMT διαπιστώθηκαν τα εξής:
 - Μεγαλύτερη κινητικότητα εμφανίζει η μήτρα, ενώ μικρότερη εμφανίζουν τα δείγματα με τον ισχυρό τροποποιητή και το συνδυασμό τροποποιητών.
 - Το δείγμα, που έχει τον πιο δραστικό τροποποιητή, παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα, ενώ το δείγμα που έχει το συνδυασμό των δύο τροποποιητών παρουσιάζει ενδιάμεση αγωγιμότητα.
 - Σε αυτά τα δείγματα, οι φορείς φορτίου έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση και ως εκ τούτου επηρεάζουν περισσότερο την αγωγιμότητα.

Συμπεράσματα

- Για τη σειρά δειγμάτων με την αλλαγή στη συγκέντρωση MMT διαπιστώθηκαν τα εξής:
 - Μεγαλύτερη κινητικότητα εμφανίζει η μήτρα, ενώ μικρότερη εμφανίζουν τα δείγματα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT.
 - Προκύπτει συστηματική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση MMT.
 - Το δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT (3.5%) παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα. Τα δείγματα με συγκεντρώσεις MMT 1,5% και 2,5% παρουσιάζουν ενδιάμεση αγωγιμότητα. Οι φορείς φορτίου επηρεάζουν περισσότερο την αγωγιμότητα στο δείγμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση MMT, ενώ στα άλλα δείγματα λιγότερο.
- Από τα πειράματα υδάτωσης διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε νερό δε μεταβάλλεται συστηματικά με τη συγκέντρωση μοντμοριλλονίτη.
- Παρατηρούμε σημαντικές μεταβολές στο συντελεστή διάχυσης. Τα δείγματα δεν έχουν την ίδια συμπεριφορά ούτε παρουσιάζουν κάποια συστηματικότητα.
- Θα ήταν αναμενόμενο να υπάρχει κάποια συσχέτιση του συντελεστή διάχυσης με τα αποτελέσματα που έχουμε για την αγωγιμότητα, αλλά δε βλέπουμε να υπάρχει κάποια σχέση μεταξύ των δύο μεγεθών.

Dielectric Relaxation Spectroscopy

Frequency Response Analyzer



$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V}{I} e^{i\delta} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0}$$