

Περίληψη

Οι πολυουρεθάνες είναι συμπολυμερή αποτελούμενα από τα λεγόμενα εύκαμπτα (μαλακά) τμήματα, συνήθως μία μακροδιόλη, και τα δύσκαμπτα (σκληρά) τμήματα. Τα σκληρά τμήματα επιδεικνύουν τάση προς συσσωμάτωση, δημιουργώντας στο τελικό υλικό μια μορφολογία σκληρών περιοχών στο εσωτερικό μιας μαλακής φάσης (διαχωρισμός μικροφάσεων). Οι πολυεδρικές ολιγομερικές σιλσεσχιοζάνες (σωματίδια POSS) είναι η μικρότερη δυνατή μορφή της πυριτίας και η χημική τους δομή εξυπηρετεί την χημική ενσωμάτωση στις πολυμερικές αλυσίδες (νανοδομικές μονάδες). Αυτή η διατριβή εκπονήθηκε με κύριο στόχο να μελετηθούν οι φυσικές ιδιότητες της πολυουρεθάνης, όταν στα σκληρά τμήματά της προσδένονται, χημικά, σωματίδια POSS. Για το σκοπό αυτό μελετήθηκαν συστηματικά οι μηχανισμοί με τους οποίους επιδρούν τα σωματίδια POSS στην μοριακή κινητικότητα, το διαχωρισμό μικροφάσεων και στην κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης.

Μελετήθηκαν τρεις πολυουρεθάνες με διαφοροποίηση στο μοριακό βάρος των σκληρών και μαλακών τμημάτων και νανοσύνθετα αυτών με POSS ενσωματωμένα στην πολυμερική αλυσίδα με δύο είδη δεσμών (ουρεθανικό - ουρικό). Επειδή τα πλέον ενδιαφέροντα φαινόμενα στις πολυουρεθάνες εκδηλώνονται στις λεγόμενες μαλακές περιοχές, μελετήθηκαν, για σύγκριση, και οι μακροδιόλες που χρησιμοποιήθηκαν ως εύκαμπτα (μαλακά) τμήματα.

Η πολυουρεθάνη που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα είναι ένας κοινός εκπρόσωπος του είδους με πολυτετραμεθυλεν-εθερο-γλυκόλη (PTMEG), ως μαλακά τμήματα, και αλληλουχία μεθυλικού δισοκυάνιου (MDI)- βουτανοδιόλης, ως σκληρά τμήματα. Τρεις μήτρες χρησιμοποιήθηκαν, όλες με αναλογία μάζας σκληρών μαλακών τμημάτων 1:1, με διαφοροποίηση στο μοριακό βάρος των μαλακών τμημάτων (1000, 1400 και 2000). Η σταθερή 1:1 αναλογία μαζών μεταξύ σκληρών και μαλακών τμημάτων σημαίνει ότι και τα μέσα μοριακά βάρη των σκληρών τμημάτων θα πρέπει να παίρνουν τις ίδιες τιμές.

Σωματίδια POSS με δύο υδροξύλια στον έναν από τους 8 υποκαταστάτες (PHIPOSS) ενσωματώθηκαν στην πολυουρεθανική αλυσίδα με ουρεθανικό δεσμό, υποκαθιστώντας μέρος της βουτανοδιόλης, προς σχηματισμό νανοσυνθέτων με περιεκτικότητες ως 10 wt% σε νανοσωματίδια. Μελετήθηκαν επίσης συστήματα με νανοσωματίδια POSS με δύο αμινομάδες σε έναν υποκαταστάτη (DIAPOSS), τα οποία ενσωματώθηκαν με ουρικό δεσμό με περιεκτικότητα ως 6 wt% σε νανοσωματίδια. Η παρασκευή των δοκιμών έγινε από το εργαστήριο πολυμερών του Πολυτεχνείου της Κρακοβίας.

Η μορφολογία των δοκιμών μελετήθηκε με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η θερμική υαλώδης μετάβαση και η κρυσταλλικότητα της μαλακής φάσης μελετήθηκαν με συμβατική διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Πρόσθετη πληροφορία για τα παραπάνω αλλά και για το διαχωρισμό μικροφάσεων, και σε ένα βαθμό για τη θερμική σταθερότητα, εξήχθη από πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμόρφωση θερμοκρασίας (MDSC). Η μοριακή κινητικότητα (δυναμική υαλώδης μετάβαση και τοπικοί μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης) μελετήθηκαν λεπτομερώς με δύο διηλεκτρικές τεχνικές, τα θερμικώς διεγερόμενα ρεύματα αποπόλωσης (TSDC) και τη διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS).

Μορφολογία. Όπως προέκυψε από τη μελέτη της μορφολογίας, τα υλικά που μελετήθηκαν είναι πορώδη. Το μεγαλύτερο μέρος του υλικού οργανώνεται σε σφαιρικές δομές μεγάλης

κλίμακας (μερικά μm). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, οι σφαιρικές δομές έχουν έναν δενδροειδή σκαλετό από σκληρά τμήματα πάνω στον οποίο αναπτύσσεται η μαλακή φάση. Διαπιστώθηκε ότι οι σφαιρικές δομές έχουν μεγαλύτερη διάμετρο στα υλικά με τμήματα μικρού μοριακού βάρους, πιθανότατα λόγω της μεγαλύτερης ευκινησίας των μικρών σκληρών τμημάτων. Η προσθήκη νανοσωματιδίων με PHIPOSS περιορίζει την έκταση αυτών των δομών. Η προσθήκη DIAPOSS περιορίζει τις δομές στα υλικά με μικρά τμήματα ($\text{MB}=1000$) ενώ τις ενισχύει στα υλικά με μεγάλα μοριακά βάρη τμημάτων ($\text{MB}=2000$).

Τα νανοσωματίδια δείχνουν τάσεις κρυστάλλωσης, μεγαλύτερη όταν ενσωματώνονται σε υλικά με τμήματα μικρού μοριακού βάρους. Τα συσσωματώματα-κρύσταλλοι εμφανίζονται κυρίως στο εσωτερικό των πόρων σε μορφολογίες που διαφέρουν σημαντικά ανάμεσα στους δύο τρόπους πρόσδεσης στην πολυμερική αλυσίδα.

Τοπικοί μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας. Δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας παρατηρούνται, με διηλεκτρικές μεθόδους, σε όλα τα υλικά που μελετήθηκαν.

Ο μηχανισμός γ είναι εκδήλωση της κίνησης τύπου στροφαλοφόρου άξονα των μεθυλενίων της κύριας αλυσίδας. Για όλα τα υλικά είχε συμπεριφορά Arrhenius, τυπική των δευτερευόντων μηχανισμών με προεκθετικό παράγοντα, στην περιοχή συχνοτήτων-θερμοκρασιών που μελετήσαμε, $f_0 \approx 10^{15} \text{Hz}$ και ενέργεια ενεργοποίησης $E_{act} \approx 0,4 \text{eV}$.

Ο μηχανισμός β στις πολυουρεθάνες και τα υβριδικά υλικά είναι εκδήλωση της κίνησης των καρβονυλίων του ουρεθανικού δεσμού με προσδεμένα μόρια νερού, ενώ στις μακροδιόλες προκαλείται από την κίνηση των τερματικών ομάδων ($-\text{OH}$). Για όλες τις πολυουρεθάνες και τα νανοςύνθετα, ο μηχανισμός β εμφανίζεται στα θερμορεύματα περί τους -120°C ενώ έχει συμπεριφορά Arrhenius με προεκθετικό παράγοντα, στην περιοχή συχνοτήτων-θερμοκρασιών που μελετήσαμε, $f_0 \approx 10^{16,5} \text{Hz}$ και ενέργεια ενεργοποίησης $E_{act} \approx 0,6 \text{eV}$. Στις μακροδιόλες διαπιστώθηκε ασθενής επιβράδυνση της μοριακής δυναμικής με αύξηση του μοριακού βάρους όπως προέκυψε από την μετατόπιση της κορυφής θερμορευμάτων κατά λίγους K προς υψηλότερες θερμοκρασίες (στην περιοχή και πάλι των -120°C)

Υαλώδης μετάβαση. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των καθαρών μακροδιολών, όπως παρατηρήθηκε από τις δύο θερμομετρικές τεχνικές και τα θερμορεύματα, δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά σε αυτή την περιοχή μοριακών βαρών, έχοντας τιμές περί τους -80°C . Αυτό δεν συμβαίνει για την υαλώδη μετάβαση της μαλακής φάσης των πολυουρεθάνων. Η πολυουρεθάνη με μακρά ($\text{MB}=2000$) τμήματα έχει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) ελάχιστα μεγαλύτερη από τη μακροδιόλη, ενδεικτικό του ότι τα τμήματα του PTMEG είναι καλώς διαχωρισμένα από τα σκληρά τμήματα. Αντίθετα, όταν μικραίνουν τα τμήματα των δύο συνιστωσών, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αυξάνει σημαντικά (κατά περίπου 30°C για μοριακό βάρος 1000). Αυτό συμβαίνει διότι με μικρότερα τμήματα αναμένεται μεγαλύτερος βαθμός αναμειξιμότητας και άρα αλληλεπίδραση μεταξύ τμημάτων. Μεγαλύτερη ποσότητα σκληρών τμημάτων αναμένεται να είναι διαλελυμένη στη μαλακή φάση και να συμμετέχει στην υαλώδη μετάβαση, επιβραδύνοντάς την.

Η μοριακή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων επιβραδύνεται ασθενώς με την προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS, όπως προκύπτει από την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά λίγους $^\circ\text{C}$ σε σχέση με τις μήτρες. Η επιβράδυνση αυτή της κινητικότητας μπορεί να προκύπτει είτε από άμεση αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με τα νανοσωματίδια είτε λόγω της αλλαγής στη μικρομορφολογία, δηλαδή μεγαλύτερο βαθμό αναμειξιμότητας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS) εκτός από τον κύριο μηχανισμό α που σχετίζεται με την δυναμική υαλώδη μετάβαση, υπέδειξε την ύπαρξη ενός μηχανισμού α' με δυναμική πιο αργή από τον α . Ο α' αποδόθηκε σε επιβράδυνση της δυναμικής υαλώδους μετάβασης των αλυσίδων που βρίσκονται κοντά σε σκληρά συσσωματώματα και κρυσταλλίτες των μαλακών τμημάτων (όπου αυτοί παρατηρήθηκαν). Από τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής, δεν στοιχειοθετείται μεταβολή της δυναμικής του α' ούτε με το μοριακό βάρος της μαλακής φάσης ούτε με το ποσοστό PHIPOSS στο τελικό υλικό. Η δυναμική του μηχανισμού

α φαίνεται να ακολουθεί τις μεταβολές που παρατηρήθηκαν με τη θερμιδομετρία και τα θερμορεύματα. Γίνεται σημαντικά πιο αργός με μείωση του μοριακού βάρους των τμημάτων της αλυσίδας και σε μικρότερο βαθμό επιβραδύνεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS.

Η ενσωμάτωση των DIAPOSS προκαλεί σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στα υλικά με μικρά τμήματα (κατά 15 °C για περιεκτικότητα 4 wt%), ωστόσο η διηλεκτρική φασματοσκοπία υποδεικνύει ότι αυτό δεν είναι αποτέλεσμα επιβράδυνσης του κύριου μηχανισμού α, αλλά της ενίσχυσης του μηχανισμού α'. Στα υλικά με μεγάλα τμήματα παρατηρείται ακόμα και ένδειξη μικρής μείωσης της T_g (κατά 1 – 2 °C) λόγω ενίσχυσης του διαχωρισμού μικροφάσεων.

Κρυσταλλικότητα μαλακής φάσης. Όλες οι μακροδιόλες παρουσιάζουν κρυσταλλικότητα της τάξης του 45-50 %, όπως προέκυψε από τη θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας. Οι κρυσταλλικές δομές είναι πιο σταθερές και ομογενείς στις μακροδιόλες με μεγάλα μοριακά βάρη. Η κρυσταλλικότητα της μακροδιόλης στην πολυουρεθάνη εκδηλώνεται μόνο όταν η μακροδιόλη έχει αρκούντως μεγάλο μέγεθος ώστε να μπορεί να αναδιπλωθεί. Αυτό παρατηρήθηκε μόνο για την πολυουρεθάνη με μοριακό βάρος μαλακών τμημάτων 2000. Επιπλέον η κρυστάλλωση παρατηρήθηκε μόνο κατά την θέρμανση του υλικού (ψυχρή κρυστάλλωση), ενδεικτικό ότι το στάδιο της πυρήνωσης απαιτεί ψύξη του υλικού κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων PHIPOSS (με ουρεθανικό δεσμό) περιορίζει σημαντικά το φαινόμενο (κατά ≈ 70 % για περιεκτικότητα 8 %), πιθανότατα λόγω της δυσχέρειας που προκαλεί στο διαχωρισμό μικροφάσεων. Αντίθετα, τα νανοσωματίδια DIAPOSS (ενσωμάτωση με ουρικό δεσμό) ενισχύουν την κρυστάλλωση ως αποτέλεσμα του καλύτερου διαχωρισμού μικροφάσεων. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου, μέσω της αναπαράστασης διηλεκτρικών χαρτών που προτείνεται σε αυτή την εργασία, υπέδειξε την εμφάνιση ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης, στην πολυουρεθάνη με μοριακό βάρος τμημάτων 2000, όμοιου με τον μηχανισμό α της καθαρής μακροδιόλης. Αυτό υποδεικνύει την ανάπτυξη περιοχών καθαρών σε μακροδιόλη, οι οποίες εν τέλει δίνουν την ψυχρή κρυστάλλωση που αναφέρθηκε προηγουμένως.

Διαχωρισμός μικροφάσεων. Η θερμιδομετρία με διαμόρφωση θερμοκρασίας υπέδειξε ότι το θερμοκρασιακό εύρος της υαλώδους μετάβασης είναι συστηματικά μεγαλύτερο με μείωση του μοριακού βάρους των τμημάτων. Για υλικά με μικρό μοριακό βάρος τμημάτων (1000) παρατηρήθηκε σημαντική αύξησή του με προσθήκη PHIPOSS. Η μεταβολή ήταν σαφώς μικρότερη για τις μήτρες με ενδιάμεσο και μεγάλο μοριακό βάρος τμημάτων (1400 και 2000 αντίστοιχα). Το εύρος της υαλώδους μετάβασης είναι ενδεικτικό της ετερογένειας της μαλακής φάσης. Υπό αυτή την έννοια το αποτέλεσμα είναι συμβατό με την υπόθεσή μας ότι τα μικρά σκληρά τμήματα αναμειγνύονται πιο εύκολα με τη μαλακή φάση. Η προσθήκη PHIPOSS φαίνεται λοιπόν να αλλάζει δραστικά τη μικρομορφολογία μόνο στα υλικά με μικρό μοριακό βάρος.

Οι παρατηρήσεις έρχονται σε συμφωνία και με το εύρος του μηχανισμού α όπως προέκυψε από την διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.

Στα θερμορεύματα, ο μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) προκαλείται από απόπλωση φορτίων παγιδευμένων στις διεπιφάνειες μεταξύ σκληρών και μαλακών περιοχών (διεπιφανειακή πόλωση). Η θερμοκρασιακή διαφορά του μηχανισμού α και του μηχανισμού MWS είναι ακόμα ένα μέτρο των αποστάσεων των διεπιφανειών στα υλικά και, επομένως, του βαθμού διαχωρισμού. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την εικόνα που προέκυψε από τη μελέτη του εύρους της υαλώδους μετάβασης.

Η μελέτη των ενδόθερμων κορυφών ανάμειξης φάσεων (αποδιοργάνωσης των σκληρών δομών) σε μεγάλες θερμοκρασίες (50-250 °C) με τη μέθοδο MDSC υπέδειξε ότι τα μεγάλα σκληρά τμήματα έχουν μεγαλύτερη τάση προς συσσωμάτωση έναντι των μικρών και δημιουργούν πιο σταθερές δομές. Η προσθήκη PHIPOSS περιορίζει την εκδήλωση του διαχωρισμού μικροφάσεων.

Η ενσωμάτωση των DIAPOSS φαίνεται να διευρύνει τη θερμοκή υαλώδη μετάβαση των υλικών με μικρά και ενδιάμεσα τμήματα, ωστόσο αυτό είναι αποτέλεσμα μάλλον της ενίσχυ-

σης του μηχανισμού α' , και όχι της αλλαγής της μικρομορφολογίας, όπως προκύπτει από τα άλλα δύο κριτήρια (θερμοκρασιακή απόσταση των κορυφών α και MWS στα θερμορεύματα και εύρος κορυφής α στη διηλεκτρική φασματοσκοπία). Στα υλικά με τμήματα μεγάλου μοριακού βάρους μόνο μικρή διεύρυνση παρατηρείται. Οι σκληρές δομές φαίνονται επίσης να γίνονται πιο σταθερές στις μήτρες με μεγάλα και ενδιάμεσα τμήματα.

Θερμική σταθερότητα. Τα πειράματα MDSC σε υψηλές θερμοκρασίες, πάνω από 250 °C, επιβεβαίωσαν την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των υλικών με προσθήκη PHIPOSS που έχει παρατηρηθεί σε παράλληλη εργασία με θερμοβαρυτική ανάλυση. Τα σωματίδια DIAPOSS δεν έχουν αντίστοιχη επίδραση.

Από τα ως άνω συνάγεται ότι ενώ τα σωματίδια έχουν σημαντική ανασταλτική δράση στην ανάπτυξη σφαιρικών δομών μεγάλης κλίμακας, εντούτοις η επίδρασή τους στη μοριακή κινητικότητα είναι μάλλον περιορισμένη. Η μικρή επιβράδυνση της μοριακής κινητικότητας που παρατηρείται είναι συνδυασμένο αποτέλεσμα της επίδρασης των νανοσωματιδίων στη μικρομορφολογία (διαχωρισμός μικροφάσεων στη νανοκλίμακα) αλλά και της άμεσης αλληλεπίδρασής τους με τις πολυμερικές αλυσίδες. Στην περίπτωση πρόσδεσης των νανοσωματιδίων με ουρεθανικό δεσμό (PHIPOSS), ο πρώτος παράγοντας είναι κυρίαρχος στα υλικά με μικρό μοριακό βάρος ενώ ο δεύτερος γίνεται ισχυρότερος με την αύξηση αυτού του μοριακού βάρους. Όταν τα POSS προσδένονται στην αλυσίδα με ουρικό δεσμό, η επίδραση στη μορφολογία φαίνεται να είναι πιο καθοριστική σε όλα τα υλικά.