

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή επικεντρώνεται στη μελέτη της πλαστικοποίησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των πολυμερικών δικτύων (πλεγμάτων) με βάση τον πολυ(ακρυλικό αιθυλεστέρα) (PEA), διογκωμένων σε μη – πολικούς διαλύτες (1,4-διμεθυλοβενζόλιο, μεθυλοβενζόλιο και αιθυλοβενζόλιο), της οργάνωσης των μορίων διαλύτη μέσα στην πολυμερική μήτρα και της μοριακής δυναμικής τέτοιων συστημάτων. Η μελέτη εστιάζεται σε μερικώς κρυσταλλωμένα και σε άμορφα μείγματα, μεταβάλλοντας το είδος του διαλύτη, καθώς και το βαθμό δικτύωσης στα πολυμερικά πλέγματα.

Η μελέτη των θερμικών μεταβάσεων στα διογκωμένα συστήματα πολυμερούς/διαλύτη πραγματοποιήθηκε με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Η μελέτη της μοριακής δυναμικής πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, τα Θερμικώς Διεγειρόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης (TSDC) και τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Αποκατάστασης (DRS).

Τα πειραματικά αποτελέσματα αυτών των συστημάτων έδειξαν ότι, η παρουσία διαλύτη μέσα στην πολυμερική μήτρα προκαλεί τον ίδιο βαθμό πλαστικοποίησης της υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς ανεξάρτητα από το βαθμό δικτύωσης και το είδος του μη πολικού διαλύτη. Στα μερικώς κρυσταλλωμένα μείγματα, η παρουσία μη κρυσταλλικής φάσης αποδίδεται κυρίως σε κινητικά φαινόμενα (εντροπικοί λόγοι) και όχι σε μοριακές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη (ενθαλπικοί λόγοι). Ταυτόχρονα, διαφάνηκε ενεργή συνεργασιακή μοριακή κινητικότητα του πολυμερούς στην άμορφη φάση ακόμα και στα μερικώς κρυσταλλωμένα μείγματα. Στα άμορφα μείγματα, η παρουσία δυναμικής ετερογένειας σε υψηλές περιεκτικότητες διαλύτη δεν δηλώνει ανομοιογένεια και προκύπτει από τη μεγάλη διαφορά των κινητικότητων μεταξύ των δύο συνιστωσών που αναμειγνύονται. Η διόγκωση των πολυμερικών πλεγμάτων από την προσθήκη διαλύτη περιορίζει τη συνεργασιμότητα των κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων κατά την υαλώδη μετάβαση, ενώ θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τη δυναμική ετερογένεια σε μείγματα πολυμερών, έδειξαν να περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά αποτελέσματα.