

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν συστηματικά οι αλλαγές φάσης και η μοριακή κινητικότητα νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών σε σχέση με τη δομή και τη μορφολογία τους καθώς και τις τελικές τους ιδιότητες. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη της θερμοδυναμικής υαλώδους μετάβασης και της δυναμικής υαλώδους μετάβασης (μηχανισμού  $\alpha$ ), καθώς παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον τόσο από την άποψη της βασικής έρευνας όσο και των εφαρμογών των υλικών αυτών.

Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκαν το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) και το φυσικό ελαστικό, ενώ τα εγκλείσματα ήταν νανοσωματίδια πυριτίας παρασκευασμένα επί τόπου στην πολυμερική μήτρα με την τεχνική λύματος-πηκτής, σε διάφορες περιεκτικότητες. Το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο, έχοντας άτομα οξυγόνου στην κύρια αλυσίδα, αλληλεπιδρά έντονα με τα σωματίδια πυριτίας σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με τις επιφανειακές ομάδες υδροξυλίου, σε αντίθεση με το φυσικό ελαστικό το οποίο δεν παρουσιάζει κανενός είδους χημική αλληλεπίδραση με τα εγκλείσματα.

Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Οι αλλαγές φάσης (τήξη και κρυστάλλωση, υαλώδης μετάβαση) μελετήθηκαν με διαφορεική θερμιδομετρία σάρωσης. Η μοριακή κινητικότητα (κύριος μηχανισμός και δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης) μελετήθηκε με λεπτομέρεια χρησιμοποιώντας δύο διηλεκτρικές τεχνικές, τα θερμορεύματα αποπόλωσης και τη διηλεκτρική φασματοσκοπίαεναλλασσομένου πεδίου, ενώ συμπληρωματικές πληροφορίες σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών προέκυψαν με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης καθώς και με μετρήσεις τάσης-παραμόρφωσης.

Γενικό συμπέρασμα που προέκυψε από όλες τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν και για τους δύο τύπους πολυμερικής μήτρας είναι ότι η μοριακή κινητικότητα σε ένα στρώμα πολυμερούς κοντά στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων είναι τροποποιημένη σε σχέση με αυτή του καθαρού πολυμερούς. Το τροποποιημένο αυτό διεπιφανειακό στρώμα έχει πάχος λίγα νανόμετρα και τα βασικά χαρακτηριστικά του είναι κοινά και για τις δύο πολυμερικές μήτρες. Η μελέτη δύο σειρών δοκιμών φυσικού ελαστικού / πυριτίας, με διαφορετική μορφολογία της διεσπαρμένης φάσης πυριτίας, δίνει τη δυνατότητα να μελετηθεί η επίδραση της μορφολογίας των εγκλεισμάτων στη μοριακή κινητικότητα της πολυμερικής μήτρας. Βρέθηκε ότι η τροποποίηση της δυναμικής κοντά στα σωματίδια πυριτίας γίνεται αισθητή μόνο στην περίπτωση που τα σωματίδια είναι μικρά και πολύ καλά διεσπαρμένα στην πολυμερική μήτρα.

Η ύπαρξη του τροποποιημένου στρώματος εκδηλώνεται διαφορετικά σε διαφορετικές πειραματικές τεχνικές: Ως προς τη θερμοδυναμική υαλώδη μετάβαση, όπως μελετάται με διαφορεική θερμιδομετρία σάρωσης, οι πολυμερικές αλυσίδες στο στρώμα αυτό συμπεριφέρονται ως πλήρως ακινητοποιημένες, ενώ ως προς τη μοριακή κινητικότητα που ανιχνεύεται με διηλεκτρικές τεχνικές παρουσιάζουν μεν περιορισμένη κινητικότητα, με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης έως 30 - 40 K υψηλότερα από το καθαρό πολυμερές, αλλά δεν είναι ακινητοποιημένες. Με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, η κινητικότητα του τροποποιημένου στρώματος δεν μπορεί να

διακριθεί από αυτή του υπόλοιπου υλικού, αλλά παρατηρείται μια συνολική μετατόπιση της υαλώδους μετάβασης προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Από τη μελέτη με θερμορεύματα αποπόλωσης, και συγκεκριμένα με τη μέθοδο της επιλεκτικής πόλωσης, των δοκιμίων PDMS/πυριτίας, προέκυψε ότι η μοριακή κινητικότητα στο τροποποιημένο στρώμα δεν μπορεί να περιγραφεί με όρους ενός διακριτού στρώματος με υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, αλλά με μια συνεχή, ομαλή κατανομή χρόνων αποκατάστασης ή θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης ως συνάρτηση της απόστασης από το έγκλεισμα. Παράλληλα, στα φάσματα που λήφθηκαν με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εμφανίζεται, εκτός από τον κύριο μηχανισμό  $\alpha$  (δυναμική υαλώδης μετάβαση), ένας επιπλέον πιο αργός μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης που ονομάστηκε μηχανισμός  $\alpha'$  και αποδόθηκε στις αλυσίδες του τροποποιημένου στρώματος. Στην περίπτωση της μήτρας PDMS το πολυμερές στο τροποποιημένο στρώμα έχει χρόνο αποκατάστασης 4 - 6 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από αυτόν του καθαρού πολυμερούς, ενώ στην περίπτωση του φυσικού ελαστικού η αντίστοιχη τιμή είναι 2 - 3 τάξεις μεγέθους. Η διαφορά αυτή αποδόθηκε στην ύπαρξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ PDMS και πυριτίας, οι οποίοι καθυστερούν περαιτέρω τη δυναμική του τροποποιημένου στρώματος.

Η παραπάνω εικόνα, δηλαδή μια συνεχής κατανομή χρόνων αποκατάστασης κοντά στα σωματίδια που προκαλεί όμως διπλή κορυφή διηλεκτρικών απωλειών του μηχανισμού  $\alpha$ , επιβεβαιώνει πειραματικά παρόμοια αποτελέσματα που έχουν παρατηρηθεί σε προσομοιώσεις σε υπολογιστή. Η εικόνα που προκύπτει με διηλεκτρική φασματοσκοπία στην κάθε σειρά δοκιμίων συζητήθηκε στα πλαίσια των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων αυτών, καθώς και θεωρητικών και εμπειρικών μοντέλων για τη μοριακή κινητικότητα κοντά σε επιφάνειες.

Από τα δεδομένα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας για την ένταση του κύριου μηχανισμού  $\alpha$  και του επιπλέον αργού μηχανισμού  $\alpha'$  στα δοκίμια PDMS/πυριτίας υπολογίστηκε, προσεγγιστικά, ένα χαρακτηριστικό μήκος που αντιστοιχεί στο πάχος του στρώματος με τροποποιημένη δυναμική ή, ισοδύναμα, στην εμβέλεια της αλληλεπίδρασης μήτρας-εγκλείσματος. Το μήκος αυτό είναι της τάξης των 3 nm κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και μειώνεται σταδιακά με αύξηση της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασιακή εξάρτησή του περιγράφεται καλά τόσο από μια σχέση Arrhenius, η οποία έχει βρεθεί ότι περιγράφει την εμβέλεια της αλληλεπίδρασης σε προσομοιώσεις, όσο και με μια έκφραση που βασίζεται στην έννοια του μήκους συνεργασιμότητας, και είναι άθροισμα ενός σταθερού όρου της τάξης του 1 nm (πρώτο στρώμα πολυμερούς) και ενός μήκους που έχει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση που προβλέπεται για το μήκος συνεργασιμότητας.