

Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν νανοσύνθετα πολυμερικά συστήματα, τα οποία είχαν ως εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT). Οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν θερμοπλαστικές, ημικρυσταλλικές (πολυαμίδιο 6 (PA6), πολυπροπυλένιο (PP), πολυ(τερεφθαλικό αιθυλένιο) (PET)) ή άμορφες (πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA)), και θερμοσκληρυνόμενες (εποξειδικές ρητίνες). Κύριο ζητούμενο αποτέλεσε η παρασκευή και η διερεύνηση των σχέσεων δομής – ιδιοτήτων αγώγιμων νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών. Τέτοια υλικά προορίζονται να βρουν εφαρμογή ως υλικά ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, υλικά κατάλληλα για την απαγωγή ηλεκτρικών φορτίων και ως αντιστατικά υλικά.

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στο φαινόμενο διαφυγής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συστημάτων, όπου πραγματοποιείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση με το σχηματισμό της πρώτης αγώγιμης οδού από άκρη σε άκρη στο υλικό. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της επιλογής της πολυμερικής μήτρας, της μεθόδου παρασκευής, των συνθηκών αυτής, της τροποποίησης του πολυμερούς ή ακόμα και της προσθήκης μιας τρίτης συνιστώσας (επιφανειοδραστικές ενώσεις). Κριτήρια για την εξαγωγή συμπερασμάτων αποτέλεσαν οι τιμές των κατωφλίων αγωγιμότητας (p_c) και τα επίπεδα της αγωγιμότητας συνεχούς (σ_{dc}). Η μελέτη διεξήχθη με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσομένου πεδίου (DRS). Ακόμα, διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης των MWCNT στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας, στα μονωτικά δοκίμια ($p < p_c$), καθώς και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των αγώγιμων δοκιμίων ($p > p_c$). Για το τελευταίο μάλιστα διεξήχθησαν μετρήσεις συνεχούς ρεύματος με τη μέθοδο τεσσάρων επαφών από πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (~ 15 K). Εκτός από τις ηλεκτρικές, παράλληλα μελετήθηκαν οι θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των παρασκευασθέντων υλικών, με τις τεχνικές της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και της δυναμικής θερμο-μηχανικής ανάλυσης (DMA), αντίστοιχα.

Η προσθήκη των νανοσωλήνων προκάλεσε σημαντικές μεταβολές σε φαινόμενα που άπτονται της κρυστάλλωσης, στα ημικρυσταλλικά συστήματα. Πιο συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε η δράση των νανοσωλήνων ως εξωγενών πυρήνων κρυστάλλωσης, η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας καθώς και η εμφάνιση μιας νέας κορυφής κρυστάλλωσης, η οποία αποδόθηκε στην ανάπτυξη της trans-κρυσταλλικής δομής. Η ύπαρξη της δομής αυτής, μάλιστα, είναι ιδιαίτερος σημαντική, σε σχέση με τις τελικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων. Το κρυσταλλικό στρώμα, γύρω από τους MWCNT, φαίνεται πως μεσολαβεί μεταξύ της μήτρας και των εγκλεισμάτων, μεταφέροντας αποτελεσματικά τα ασκούμενα μηχανικά φορτία από το πολυμερές στους υψηλού μέτρου ελαστικότητας νανοσωλήνες.

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων, δείχτηκε ότι όλα τα συστήματα που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίζονται από χαμηλά p_c (0.03 – 3.8 % κβ), ενώ παράλληλα οι τιμές αγωγιμότητας που επιδεικνύουν (10^{-12} – 10^0 S/cm), τα καθιστούν κατάλληλα να καλύψουν ολόκληρο το εύρος των πιθανών εφαρμογών. Οι χαμηλότερες τιμές των p_c ευρέθησαν κατά την παρασκευή των δοκιμίων με την τεχνική του επί τόπου πολυμερισμού (συστήματα PET/MWCNT και Epoxy/MWCNT), εξαιτίας του χαμηλού ιξώδους κατά τη διασπορά των νανοσωματιδίων. Η σημασία του ιξώδους αναδείχτηκε επίσης και κατά την αραιώση προ-αναμειγμένων κόκκων PP/MWCNT, όπου διαπιστώθηκε ότι το p_c μειώνεται όσο αυξάνεται ο δείκτης ροής του πολυμερούς της αραιώσης. Επίσης, καθοριστική παράμετρος είναι και η ύπαρξη ή μη κρυσταλλικότητας στην πολυμερική μήτρα. Η σύγκριση μεταξύ των θερμοπλαστικών συστημάτων που προέκυψαν με την τεχνική της ανάμειξης στο τήγμα, υπέδειξε πως η εμφάνιση κρυσταλλικότητας παρεμποδίζει την ανάπτυξη του αγώγιμου δικτύου, μειώνοντας την σ_{dc} και αυξάνοντας το p_c . Μια ακόμα σημαντική παράμετρος είναι η επιλογή των συνθηκών παρασκευής. Οι τεχνικές DRS και DSC, μάλιστα, μπορούν να αποτελέσουν ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τη βελτιστοποίηση των συνθηκών παρασκευής. Η βελτιστοποίηση των συνθηκών ανάμειξης, καθώς και της επιλογής της

πολυμερικής μήτρας της αραίωσης προ-αναμειγμένων κόκκων PP/MWCNT, επέφερε μείωση του p_c από 3.8 σε 1.2 % κβ.

Η μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας φανέρωσε ότι ο μηχανισμός που διέπει την κίνηση των φορέων φορτίου στα νανοσύνθετα καθορίζεται από τη μορφολογία του εξεταζόμενου συστήματος. Ειδικότερα, δείχτηκε ότι η ύπαρξη ενός κρυσταλλικού στρώματος πολυμερούς γύρω από την επιφάνεια των MWCNT, αναγκάζει τους φορείς φορτίου να μετακινηθούν με το φαινόμενο σήραγγας μεταξύ των αγωγίων εγκλεισμάτων, μέσα από φράγματα δυναμικού που υπόκεινται σε θερμικές διακυμάνσεις (μοντέλο FIT). Αντίθετα, η απουσία κρυσταλλικότητας στο σύστημα επιτρέπει την προσέγγιση των νανοσωλήνων σε μικρότερες αποστάσεις, καθιστώντας το μοντέλο αλμάτων μεταβλητού μεγέθους (VRH) την ακριβέστερη περιγραφή.

Τέλος, τα ευρήματα των τεχνικών DRS, πρωτίστως, και των DSC και DMA, δευτερευόντως, έδειξαν ότι η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα δεν επηρεάζει την μοριακή δυναμική της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας. Η απουσία ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων φαίνεται πως είναι το κύριο αίτιο αυτού.