



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ  
ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ  
ΚΑΙ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ ΚΑΙ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



**Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών**

**«Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές»**

**Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα  
νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας  
πολυαιθυλενίου και εγκλεισμάτων νανοσωλήνων  
άνθρακα**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**του Σωκράτη Τεγόπουλου**

**Επιβλέπων: Απόστολος Κυρίτσης**

**Αθήνα, Ιούνιος, 2018**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Φυσική και Τεχνολογικές Εφαρμογές» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η εν λόγω εργασία εντάσσεται στη γενικότερη έρευνα των νανοσύνθετων υλικών, τα οποία έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ευρύτερης επιστημονικής κοινότητας (σε επίπεδο βασικής έρευνας και τεχνολογικής αξιοποίησης αυτών), καθώς είναι σε θέση να βελτιώσουν σημαντικά ποικίλες ιδιότητες της εκάστοτε μήτρας (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές κ.ά.).

Συγκεκριμένα, στην εργασία μελετώνται νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενίου με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα σε διάφορες περιεκτικότητες, ως προς τις θερμικές και διηλεκτρικές τους ιδιότητες. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε πειραματικές διατάξεις που βρίσκονται στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του ΕΜΠ.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να απευθύνω τις θερμές μου ευχαριστίες προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Κυρίτση, για την ανάθεση της εργασίας αυτής, καθώς και για τη συνολική του καθοδήγηση που υπήρξε πολύτιμη για μένα. Οι συμβουλές του σε καίρια θέματα ήταν καθοριστικές για την ολοκλήρωση της εργασίας, αλλά παράλληλα λειτούργησαν και ως πηγή έμπνευσης για τη μετέπειτα πορεία μου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής, την καθηγήτρια κα Ευαγγελία Κοντού (Τομέας Μηχανικής ΣΕΜΦΕ) και τον καθηγητή κ. Αλέξανδρο Γεωργακίλα (Τομέας Φυσικής ΣΕΜΦΕ). Επιπροσθέτως, ευχαριστώ ειλικρινά τον μεταδιδακτορικό ερευνητή κ. Παναγιώτη Κλώνο, για την αμέριστη βοήθεια και την άψογη συνεργασία, τον χρόνο που αφιέρωσε και τις πολλές εποικοδομητικές συζητήσεις που κάναμε μέχρι την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους διδάσκοντες του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών, για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα παρακολουθώντας το πρόγραμμα αυτό.



*Για την αγάπη, την υποστήριξη και την κατανόηση που μου δείχνει πάντα,  
στη σύζυγό μου Έλενα.*



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας έγινε μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων (θερμική αγωγιμότητα, κρυστάλλωση, τήξη, ηλεκτρική αγωγιμότητα) νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με εγκλείσματα νανοσωλήνες άνθρακα. Τα νανοεγκλείσματα μπορούν να προκαλέσουν αλλαγές στη δομή και τις ιδιότητες της μήτρας και ως εκ τούτου μελετήθηκε η πιθανή επίδραση των νανοσωλήνων στις παραπάνω ιδιότητες. Η κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων στα νανοσύνθετα υλικά είναι εξαιρετικά σημαντική, έτσι ώστε να είναι εφικτή η παραγωγή νέων υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες που θα βρουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς.

Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν έξι διαφορετικά δοκίμια, η καθαρή μήτρα mLLDPE (metallocene Linear Low Density Polyethylene) και πέντε νανοσύνθετα με διαφορετική περιεκτικότητα (2, 4, 6, 8, 10 wt%) σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολλαπλού τοιχώματος. Η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων έγινε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες πειραματικές τεχνικές: α) τεχνική laser flash analysis (LFA), για τη μελέτη της θερμικής διαχυτότητας/αγωγιμότητας, β) διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS), για τη μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και γ) διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), για τη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων (κρυστάλλωση, τήξη κρυσταλλικότητας). Τα αποτελέσματα παρατίθενται σε διαγράμματα και σε πίνακες.

Εξήχθησαν ορισμένα χρήσιμα συμπεράσματα αναφορικά με την επίδραση των νανοσωλήνων στις ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού. Όπως αναμενόταν, η προσθήκη CNTs στη πολυμερική μήτρα αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα, με εκτιμώμενο κατώφλι διαφυγής ~3 wt% CNT. Αναφορικά με τη θερμική διαχυτότητα, η παρουσία CNTs δεν επηρεάζει άμεσα και σημαντικά την τιμή της. Το φαινόμενο εξηγείται από τον πρακτικά ανεπηρέαστο βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς παρουσία των CNTs, δεδομένου ότι η θερμική διαχυτότητα και κατ' επέκταση η θερμική αγωγιμότητα εξαρτώνται από την κρυσταλλικότητα του εκάστοτε πολυμερούς. Τέλος, σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τη θερμιδομετρία, οι CNTs επιταχύνουν την κρυστάλλωση του mLLDPE, δρώντας ως εξωγενείς πυρήνες κρυστάλλωσης. Το τελευταίο αποτέλεσμα σε συνδυασμό με τον ανεπηρέαστο βαθμό κρυσταλλικότητας από τους CNT, αποτελεί ισχυρή ένδειξη για διαφοροποιήσεις της ημικρυσταλλικής μορφολογίας (αριθμός, μέγεθος, ποιότητα κρυσταλλιτών).

**Θεματική περιοχή:** Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

**Λέξεις κλειδιά:** νανοσύνθετα υλικά, νανοσωλήνες άνθρακα, θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, κρυστάλλωση, τήξη κρυσταλλικότητας, κατώφλι διαφυγής,





## ABSTRACT

The present MSc thesis deals with the thermal and dielectric properties (in particular, thermal conductivity, crystallization, melting, electrical conductivity) in nanocomposites (PNCs) based on a polymer matrix and carbon nanotubes (CNTs) as fillers. Fillers of the nanometric scale, are well known for their ability to induce serious alternations in the structure and the properties of the matrix. For the latter reason, we attempt to investigate the effects of CNTs on the aforementioned properties. The understanding of the structure-properties relationships in PNCs is of great importance from the point of view of designing materials with properties targeted to applications.

With regard to the materials under investigation here, six different samples were studied, namely, composed by a linear low density polyethylene (mLLDPE) polymer matrix filled with multi-walled CNTs at various contents (0, 2, 4, 6, 8, and 10 wt% CNT). The structure-properties relationship investigation here involved the following three complementary techniques, (a) laser flash analysis, LFA, for evaluating the thermal diffusivity/conductivity, (b) broadband dielectric relaxation spectroscopy, DRS, for the electrical conductivity, and (c) differential scanning calorimetry, DSC, for the study of thermal transitions (crystallization and melting). The obtained results are mainly presented in the form of tables and comparative diagrams.

Quite interesting results were extracted from this investigation and are described in the following. The addition of CNTs in the insulating mLLDPE matrix increased the electrical conductivity, as expected, exhibiting a percolation threshold of ~3 wt% CNT. Surprisingly, the thermal diffusivity was found almost unchanged by the presence of CNTs, most probably due to the relative low CNTs loadings. Furthermore, the effect of CNTs was found not direct on thermal diffusivity, but indirect via crystallinity. The observed effect could be rationalized via effects in the degree of crystallinity, CF, namely, CF being practically unaffected by the CNTs. Finally, according to calorimetry, CNTs were found responsible for increasing of the rate of crystallinity, most probably via offering additional crystallization sites, the latter being a well know characteristic of CNTs in semicrystalline polymer matrices. Combing the results of CNTs increasing the crystallization rate, with that of imposing no significant alternations in CF, we extract indications that the semicrystalline morphology (number, size, quality of crystallites) is different between the PNCs and the unfilled mLLDPE matrix.

**Research area:** Structure-properties relationships in polymer nanocomposites.

**Keywords:** polymer nanocomposites; carbon nanotubes; thermal conductivity; electric conductivity; crystallization; melting; percolation threshold.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	13
<b>2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ</b> .....	15
2.1. Πολυμερή υλικά.....	15
2.1.1. Μοριακή αρχιτεκτονική.....	16
2.1.2. Ομοπολυμερή και συμπολυμερή.....	17
2.1.3. Θερμοχημική συμπεριφορά.....	18
2.2. Καταστάσεις πολυμερών.....	19
2.2.1. Άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή.....	19
2.2.2. Κρυστάλλωση πολυμερών.....	20
2.3. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	22
2.4. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	23
2.4.1. Ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών.....	23
2.4.2. Εγκλείσματα για νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.....	24
2.4.2.1. Νανοσωλήνες άνθρακα.....	25
2.4.3. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με νανοσωλήνες άνθρακα.....	26
2.5. Υαλώδης μετάπτωση και μοριακή κινητικότητα σε νανοσύνθετα υλικά.....	27
2.5.1. Υαλώδης μετάπτωση.....	27
2.5.2. Μοριακή κινητικότητα.....	30
2.5.3. Επίδραση νανοσωματιδίων στην υαλώδη μετάπτωση και την μοριακή κινητικότητα.....	33
2.6. Θερμότητα και τρόποι διάδοσης.....	34
2.6.1. Αγωγή θερμότητας και θερμική αγωγιμότητα.....	34
2.6.1.1. Αγωγή θερμότητας σε κρυσταλλικά και άμορφα υλικά.....	35
2.6.1.2. Θερμική αγωγιμότητα πολυμερών.....	37
2.6.1.3. Θερμική αγωγιμότητα νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας με CNTs.....	39
2.6.1.4. Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος.....	41
2.6.1.5. Ηλεκτρονική συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα.....	42
2.6.1.6. Μαθηματική περιγραφή της αγωγής της θερμότητας.....	42
2.6.2. Συναγωγή θερμότητας.....	45
2.6.3. Ακτινοβολία θερμότητας.....	46
2.7. Τεχνικές μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας των στερεών.....	47
2.7.1. Μέθοδοι σταθερής κατάστασης.....	47
2.7.1.1. Η απόλυτη μέθοδος (absolute technique).....	48
2.7.1.2. Η συγκριτική μέθοδος (comparative technique).....	48
2.7.1.3. Μέθοδος ακτινικής ροής θερμότητας (radial heat flow method).....	49
2.7.1.4. Μέθοδος παράλληλης αγωγιμότητας (parallel thermal conductance technique).....	50
2.7.2. Μέθοδοι μη σταθερής κατάστασης.....	50
2.7.2.1. Τεχνική παλμικής ισχύος (pulse powered technique).....	51
2.7.2.2. Μέθοδος θερμού σύρματος (hot wire method).....	52
2.7.2.3. Μέθοδος θερμού δίσκου (transient plane source (TPS) method).....	53
2.7.2.4. Τεχνική flash (laser flash analysis-LFA).....	54
2.8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα.....	67

2.8.1. Αγωγοί και διηλεκτρικά.....	67
2.8.2. Επαγόμενα δίπολα και διηλεκτρική πόλωση.....	68
2.8.3. Μονωτές με αγώγιμα εγκλείσματα.....	69
2.8.4. Θεωρία διαφυγής (percolation theory).....	69
<b>3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ.....</b>	<b>71</b>
3.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	71
3.1.1. Μέθοδος.....	71
3.1.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων.....	73
3.2. Laser flash analysis (LFA).....	74
3.2.1. Μέθοδος.....	74
3.2.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων.....	74
3.3. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS).....	77
3.3.1. Μέθοδος.....	77
3.3.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων.....	78
<b>4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ.....</b>	<b>81</b>
4.1. Παρασκευή δοκιμίων.....	81
4.2. Δοκίμια μετρήσεων-κωδικοποίηση ονομάτων.....	82
<b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....</b>	<b>83</b>
5.1. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS).....	83
5.2. Laser flash analysis (LFA).....	84
5.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	88
5.3.1. Κρυστάλλωση.....	88
5.3.2. Τήξη κρυσταλλικότητας.....	89
<b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>96</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>98</b>

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοσύνθετα υλικά ξεχωρίζουν, σε σύγκριση με τα παραδοσιακά σύνθετα, λόγω της εξαιρετικά μεγάλης κοινής επιφάνειας μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος (διεπιφάνεια), της οποίας το μέτρο είναι ο λόγος επιφάνειας/όγκο των εγκλεισμάτων. Προκειμένου για πολυμερική μήτρα, η διεπιφάνεια μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στη δομή των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται κοντά σε αυτήν (πυκνότητα, διαμόρφωση), καθώς και σε δυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες (π.χ. μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, αλλαγές φάσης). Επομένως, η κατανόηση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών είναι υψίστης σημασίας για την επιστήμη των υλικών, ώστε να είναι εφικτή η παραγωγή υλικών με τις επιθυμητές ιδιότητες που θα βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής.

Στην παρούσα εργασία μελετάται η πιθανή επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) επί των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν έξι διαφορετικά δοκίμια, η καθαρή μήτρα mLLDPE (metallocene Linear Low Density Polyethylene) και πέντε νανοσύνθετα με διαφορετική περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα (2, 4, 6, 8, 10 wt%). Οι νανοσωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs). Η μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων έγινε με χρήση των πειραματικών τεχνικών της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσομένου πεδίου (DRS), ενώ έμφαση δόθηκε στη μελέτη της θερμικής αγωγιμότητας με χρήση της τεχνικής flash (LFA).

Εξάγονται συμπεράσματα για την επίδραση των νανοσωλήνων στη θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων, καθώς και για ορισμένες βασικές θερμοδυναμικές μεταπτώσεις (κρυστάλλωση και τήξη). Επιπροσθέτως, υπολογίσθηκε η περιεκτικότητα του εγκλείσματος, πάνω από την οποία το νανοσύνθετο γίνεται ηλεκτρικά αγώγιμο (percolation threshold).

Ως προς τη δομή της εργασίας, αρχικά γίνεται παράθεση αυτών των στοιχείων θεωρίας που κρίθηκαν απαραίτητα για την αρτιότητά της. Εν συνεχεία περιγράφονται οι πειραματικές μέθοδοι και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν. Έπειτα γίνεται παρουσίαση των υπό μελέτη υλικών. Στο επόμενο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, ενώ στο τελευταίο μέρος παρατίθενται τα σχετικά συμπεράσματα.



## 2. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

### 2.1. Πολυμερή υλικά

Τα *πολυμερή* είναι οργανικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια οικοδομούνται από την επαναλαμβανόμενη διασύνδεση πολλών μικρών δομικών μονάδων που αποκαλούνται *μονομερή*. Όταν η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα των δέκα μονομερών, τότε χρησιμοποιείται η ονομασία *μακρομόριο* (macromolecule) [1, 2]. Το ελάχιστο μοριακό βάρος που θα πρέπει να έχει ένα υλικό έτσι ώστε να χαρακτηριστεί ως πολυμερές, είναι περίπου 25 g/mol [2].

Τα μονομερή συνδέονται μέσω ομοιοπολικών δεσμών, οι οποίοι και καθορίζουν τη χημική και θερμική σταθερότητα του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις τύπου *Van der Waals* (ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις που δρουν σε πολύ μικρές αποστάσεις και οφείλονται στη στιγμιαία επαγόμενη πόλωση των ηλεκτρονιακών νεφών στα μόρια), ή με *δεσμούς υδρογόνου* (ειδικός τύπος ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης διπόλου-διπόλου, ανάμεσα στο άτομο υδρογόνου ενός ισχυρά πολικού δεσμού και σε ένα ηλεκτραρνητικό άτομο π.χ. O, N, F) [1, 3, 4]. Τα μόρια των ενώσεων αυτών είναι τόσο μεγάλα που η αφαίρεση, ή η προσθήκη μερικών δομικών μονάδων, δεν δύναται να μεταβάλλει τις ιδιότητές τους [5].

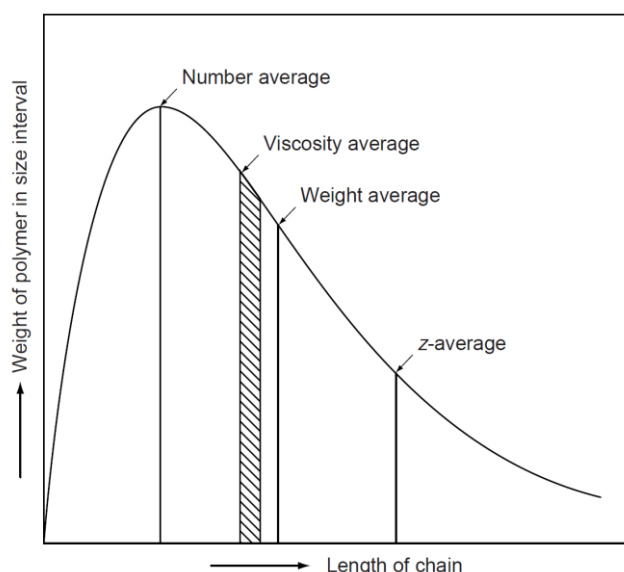
Καμία άλλη ομάδα συνθετικών χημικών ουσιών δεν βρίσκει τόσο μεγάλες εφαρμογές στην καθημερινή μας ζωή, όσο τα συνθετικά πολυμερή. Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται ορισμένα από τα σπουδαιότερα μονομερή και καταγράφονται οι βιομηχανικές χρήσεις των αντίστοιχων πολυμερών που προκύπτουν από αυτά [1].

Πίνακας 2.1 Μερικά πολυμερή αλκενίων και οι χρήσεις τους [1].

Ονομασία μονομερούς	Χημικός τύπος	Εμπορική, ή κοινή ονομασία πολυμερούς	Χρήσεις
Αιθυλένιο	$H_2C = CH_2$	Πολυαιθυλένιο	Συσκευασίες, φιάλες, μόνωση καλωδίων, φιλμ και ελάσματα
Προπένιο	$H_2C = CHCH_3$	Πολυπροπυλένιο	Ελαστικά αυτοκινήτων, σχοινιά, ίνες δαπέδων
Χλωροαιθυλένιο	$H_2C = CHCl$	Πολυ(βινυλοχλωρίδιο), Tedlar	Μονωτικά, φιλμ, σωλήνες
Στυρένιο	$H_2C = CHC_6H_5$	Πολυστυρένιο, Styron	Αφροί και πλαστικά
Τετραφθοροαιθυλένιο	$F_2C = CF_2$	Τεφλόν	Βαλβίδες και επιχρίσματα
Οξικό βινύλιο	$H_2C = CHOC(=O)CH_3$	Πολυ(οξικό βινύλιο)	Χρώματα, κόλλες

Επί της ουσίας, δύο είναι τα θεμελιώδη χαρακτηριστικά τα οποία καθορίζουν τις ιδιότητες των πολυμερών: α) η *χημική τους δομή* (chemical structure) που σχετίζεται με τη φύση και το είδος των επαναλαμβανόμενων και των τελικών μονάδων στις αλυσίδες, αλλά και με το είδος των υποκαταστατών και β) το *μοτίβο κατανομής της μοριακής μάζας τους* (molecular mass distribution), που μας δίνει πληροφορίες για το μέσο μοριακό βάρος των αλυσίδων. Συνήθως, ένα πολυμερές περιέχει μόρια με αλυσίδες που έχουν ποικίλα μήκη. Τα μήκη αυτά, κατανέμονται βάσει μιας συνάρτησης κατανομής (probability function), η οποία διέπεται από τον μηχανισμό της αντίδρασης πολυμερισμού και από τις συνθήκες υπό τις οποίες έλαβε χώρα.

Η συμπεριφορά του πολυμερούς και οι τελικές του ιδιότητες, επηρεάζονται όχι μόνο από το μέσο μοριακό βάρος των αλυσίδων, αλλά και από το εύρος και το σχήμα της συνάρτησης κατανομής (Σχ. 2.1). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι διαφορετικές ιδιότητες (π.χ. η αντοχή στον εφελκυσμό, ιξώδες κ.α.) ελέγχονται από διαφορετικού μεγέθους μόρια.



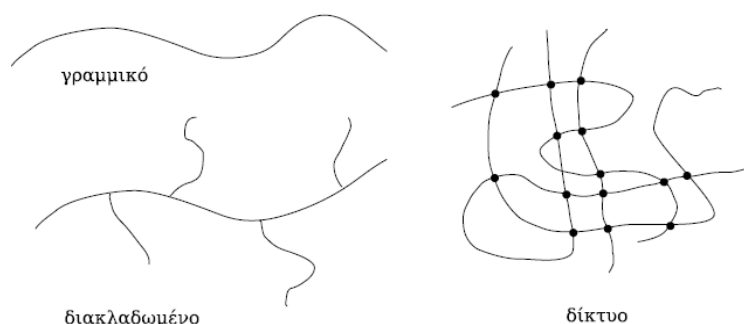
**Σχήμα 2.1** Κατανομή μοριακών βαρών σε ένα πολυμερές [6].

Όπως έγινε αντιληπτό, τα δύο προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, προσδιορίζουν όλες τις ιδιότητες του πολυμερούς. Καθορίζουν άμεσα τις συνεκτικές δυνάμεις, την (πιθανή) κρυσταλλικότητα, αλλά και τη μοριακή κινητικότητα. Έμμεσα ελέγχουν και τη μορφολογία του υλικού και τυχόν φαινόμενα χαλάρωσης (relaxation phenomena) [6]. Σχετικά με τις αντιδράσεις πολυμερισμού, δύο είναι οι βασικές μέθοδοι:

- Ο σταδιακός πολυμερισμός (γραμμικός και μη γραμμικός).
- Ο αλυσωτός πολυμερισμός (ή πολυμερισμός μέσω ριζών).

### 2.1.1. Μοριακή αρχιτεκτονική

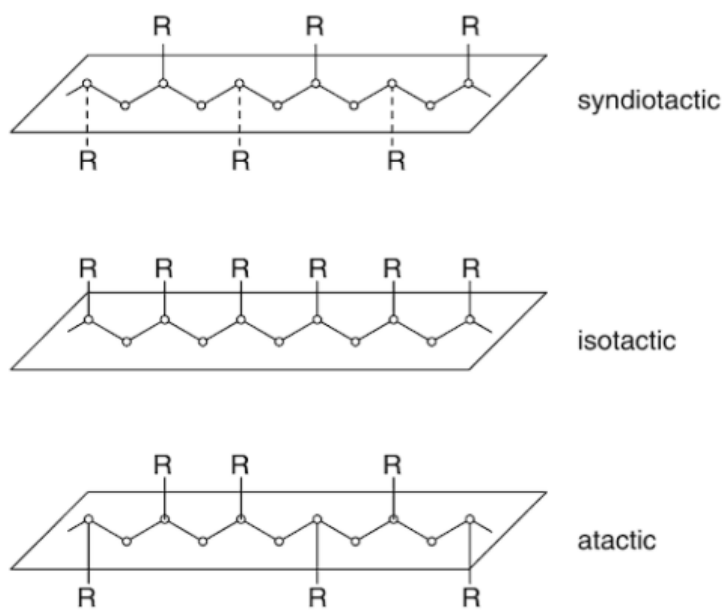
Βάσει της μοριακής τους αρχιτεκτονικής, τα πολυμερικά υλικά μπορούν να ταξινομηθούν σε γραμμικά, διακλαδωμένα και πολυμερή πλέγματος. Τα γραμμικά απαρτίζονται από μονοδιάστατες αλυσίδες. Τα διακλαδωμένα αποτελούνται από την κύρια αλυσίδα (το πιο μακρύ και ενιαίο τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας), καθώς και από τις πλευρικές αλυσίδες. Τα εν λόγω πολυμερή, αναπτύσσονται δισδιάστατα. Τέλος, πολυμερή πλέγματος ονομάζουμε τα μακρομόρια εκείνα στα οποία μεταξύ των αλυσίδων σχηματίζονται διασταυρούμενες συνδέσεις (σταυροδεσμοί). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου πλέγματος. Αξίζει να αναφέρουμε πως το πλέγμα αυτό μπορεί να σχηματιστεί, είτε με χημική διασταύρωση (χημικό δεσμό), είτε με φυσικό τρόπο (με δημιουργία «κόμπων» μεταξύ των αλυσίδων) [5].



**Σχήμα 2.2** Κύρια είδη μοριακής αρχιτεκτονικής στα πολυμερή [4].



Η ύπαρξη, ή μη κανονικότητας ως προς τη στερεοχημική δομή γύρω από κάθε *ασύμμετρο* άτομο άνθρακα (ασύμμετρο είναι το άτομο άνθρακα με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες σε χειρόμορφη ένωση), διακρίνει τα πολυμερή σε *τακτικά* και *ατακτικά* (Σχ. 2.3). Τα τακτικά υποδιαιρούνται επιπλέον σε *ισοτακτικά*, όπου όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται στο ίδιο μέρος του χώρου ως προς την κύρια αλυσίδα, και σε *συνδιοτακτικά*, αν παρατηρείται εναλλαγή των υποκαταστατών εκατέρωθεν της κύριας αλυσίδας. Στα ατακτικά πολυμερή, η διάταξη των υποκαταστατών είναι τυχαία [5, 7].



**Σχήμα 2.3** Κατηγοριοποίηση με βάση τη στερεοχημική δομή. [6]

### 2.1.2. Ομοπολυμερή και συμπολυμερή

Ως προς τη χημική τους σύσταση, τα πολυμερή διακρίνονται σε ομοπολυμερή, τα οποία δομούνται από μία και μόνο δομική μονάδα, και σε συμπολυμερή, στο σχηματισμό των οποίων συμμετέχουν δύο, ή και περισσότερα είδη μονομερών, τα οποία διατάσσονται είτε με τυχαία σειρά, είτε οργανωμένα [6]. Τα συμπολυμερή διακρίνονται περαιτέρω σε:

- *Εναλλασσόμενα* (alternating), που μπορούν να θεωρηθούν ως ομοπολυμερή με δομική μονάδα που συντίθεται από δύο διαφορετικά μονομερή, τα οποία εναλλάσσονται ένα προς ένα.
- *Τυχαία* (random), όταν τα είδη των μονομερών καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στην αλυσίδα, που σημαίνει ότι το είδος του μονομερούς σε μια θέση είναι ανεξάρτητο από το είδος των γειτονικών του (κατανομή Bernoulli).
- *Ενοφθαλμισμένα* ή *εμβολιασμένα συμπολυμερή* (graft copolymers), όπου τον αρχικό σχηματισμό ενός ομοπολυμερούς, διαδέχεται ο εμβολιασμός (σε συστάδες) ενός άλλου ομοπολυμερούς, και το τελικό προϊόν απαρτίζεται από μία κύρια αλυσίδα με διακλαδώσεις.
- *Κατά συστάδες* (block copolymers), αν το πολυμερές απαρτίζεται από συστάδες που επαναλαμβάνονται και που αποτελούνται από ποικίλες δομικές μονάδες με διαφορετικές ιδιότητες [6, 8, 9, 10].

**Πίνακας 2.2** Μερικά παραδείγματα συμπολυμερών [6].

Type of copolymers	Examples of commercial systems
Alternating copolymers -A-B-A-B-A-B-	Vinylacetate-maleic anhydride-copolymers Condensation polymers of diamines and diacids
Random copolymers -A-A-A-B-A-B-B-A-A-	Styrene-butadiene rubber Styrene-acrylonitrile rubber Ethylene-vinyl acetate copolymer
Graft copolymers <div style="text-align: center;">           A                         A                         A                         -B-B-B-B-B-B-B-B-                         A                         A                         A         </div>	Rubber-styrene graft copolymers (high-impact polystyrene)  Acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer (ABS)
Block copolymers -A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-	Styrene-butadiene diblock copolymers Styrene-butadiene-styrene triblock copolymers Polyurethane multiblock copolymers (elastomeric yarns)

### 2.1.3. Θερμοχημική συμπεριφορά

Τα πολυμερή μπορούν επίσης να καταταγούν σύμφωνα με την θερμοχημική τους συμπεριφορά στις ακόλουθες κατηγορίες:

- **Θερμοπλαστικά** (thermoplastics). Είναι γραμμικά και οι αλυσίδες τους συνδέονται με ασθενείς δεσμούς Van der Waals. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, να μετατρέπονται σε ρευστά (χαλάρωση μοριακών δεσμών) και επομένως μπορούν να μορφοποιούνται εύκολα (ανακυκλώσιμα υλικά). Τα θερμοπλαστικά διατίθενται σε υγρή, ή στερεά μορφή, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία και τους διαλύτες και παράγονται με πολυμερισμό προσθήκης, ή συμπύκνωσης. Οι πλέον σημαντικές οικογένειες θερμοπλαστικών είναι το πολυαιθυλένιο (PE), τα ακρυλικά, τα πολυαμίδια (nylon) και το πολυστυρένιο (PS) [5].
- **Θερμοσκληρυνόμενα** (thermosets). Αποτελούνται από μη γραμμικά μόρια και έχουν ως χαρακτηριστικό την παρουσία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των αλυσίδων, οι οποίες σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα, που τις συγκρατεί ενωμένες και με αύξηση της θερμοκρασίας δεν ρέουν. Τα υλικά σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση και ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπροσθέτως, τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται ελάχιστα από διαλύτες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι φαινολικές ρητίνες (χαμηλού κόστους πολυμερή), οι πολυεστερικές ρητίνες (χαμηλό κόστος και ευρεία χρήση), οι εποξειδικές ρητίνες (πιο ακριβά υλικά, θερμοανθεκτικά), και τα πολυαμίδια (ακριβά υλικά-χρήση στη μικροηλεκτρονική) [4, 5].

- *Ελαστομερή* (Rubbers). Πρόκειται για γραμμικά κυρίως μακρομόρια με διακλαδισμένες αλυσίδες. Τα μακρομόρια αυτά σχηματίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, όχι όμως μεγάλης έκτασης ώστε να σχηματίζουν πλέγμα. Παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με αποτέλεσμα να βρίσκονται στην ελαστική φάση σε θερμοκρασία δωματίου. Τυπικά ελαστομερή είναι το πολυϊσοπρένιο (φυσικό πολυμερές) και το πολυβουταδιένιο (συνθετικό πολυμερές) [4, 5].

## 2.2. Καταστάσεις πολυμερών

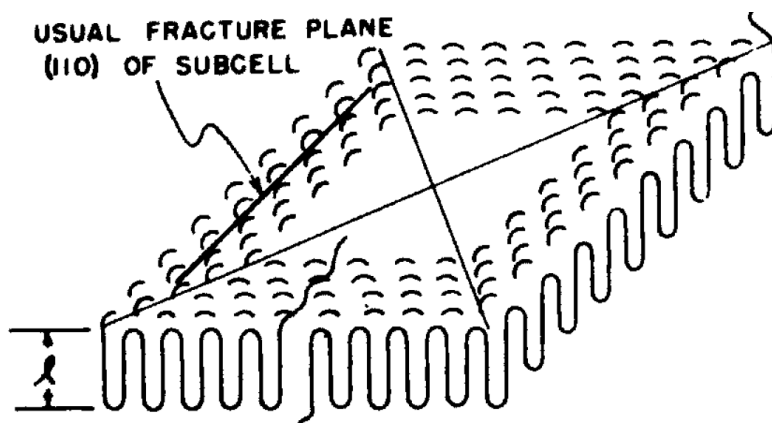
Τα πολυμερή υλικά στη στερεά τους κατάσταση μπορεί να είναι *άμορφα*, *κρυσταλλικά*, ή *ημικρυσταλλικά* (semicrystalline), ανάλογα με τον τρόπο διεύθεσης των πολυμερικών αλυσίδων στο χώρο. Η δυνατότητα ενός πολυμερούς να κρυσταλλωθεί εξαρτάται από τη χημική δομή της αλυσίδας. Γενικά, ισχύει ότι πολυμερή με εύκαμπτη κύρια αλυσίδα και μικρές πλευρικές ομάδες, εμφανίζουν μεγαλύτερα ποσοστά κρυσταλλικότητας [5].

### 2.2.1. Άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή

Στα άμορφα πολυμερή, οι αλυσίδες έχουν τυχαία διεύθεση στο χώρο και δεν παρατηρείται κάποια περιοδική δομή. Αυτό μπορεί να οφείλεται, είτε σε εγγενή αδυναμία του υλικού αυτού να κρυσταλλωθεί, είτε δεν υπάρχουν οι κατάλληλες συνθήκες προκειμένου λάβει χώρα η κρυστάλλωση, όπως μπορεί να συμβεί μετά από γρήγορη ψύξη (quenching), όπου οι πολυμερικές αλυσίδες δεν έχουν ικανό χρόνο ώστε να αποκτήσουν κανονική διάταξη [11].

Αντίθετα, στα κρυσταλλικά πολυμερή υλικά, παρατηρείται μια περιοδικότητα σε όλη τους την έκταση και οι αλυσίδες διατάσσονται στο χώρο σε τρισδιάστατες, κανονικές στο ατομικό επίπεδο, δομές (*κρύσταλλοι*, ή *κρυσταλλίτες*).

Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν 100% κρυσταλλικά πολυμερή (δεν μπορούν να αποκτήσουν τη δομή ενός τέλει κρυσταλλικού πλέγματος), προκύπτει ότι στα υλικά αυτά μπορούν να συνυπάρχουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές και τότε μιλούμε για *ημικρυσταλλικά* πολυμερή υλικά και πρέπει να εισαγάγουμε την έννοια του *βαθμού κρυσταλλικότητας* ή απλά *κρυσταλλικότητας* (crystallinity), που ορίζεται ως το κλάσμα της μάζας των κρυστάλλων ενός πολυμερούς, προς τη συνολική του μάζα. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι με τους οποίους μπορούμε να εκτιμήσουμε την κρυσταλλικότητα ενός υλικού (Πίνακας 2.3). Από τους πλέον συνήθεις είναι μέσω του πηλίκου της ενθαλπίας κρυστάλλωσης του υλικού  $\Delta H_c$ , προς την θεωρητική ενθαλπία κρυστάλλωσής του, αν ήταν 100% κρυσταλλικό [6, 10].



Σχήμα 2.4 Σχηματική απεικόνιση μονοκρυστάλλων πολυαιθυλενίου [2]

**Πίνακας 2.3** Τρόποι προσδιορισμού της κρυσταλλικότητας ενός υλικού [6].

Based on	Definition
Specific volume ( $v$ )	$x_c = \frac{v_a - v}{v_a - v_c}$
Specific heat ( $c_p$ )	$x_c = \frac{c_p^a - c_p}{c_p^a - c_p^c}$
Specific enthalpy ( $h$ )	$x_c = \frac{h_a - h}{h_a - h_c}$
Specific enthalpy of fusion ( $\Delta h_m$ )	$x_c = \frac{\Delta h_m}{\Delta h_m^c}$
Infrared mass extinction coefficient ( $\epsilon$ ) of characteristic vibrational mode	$x_c = \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_\lambda^{(c)}} = 1 - \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_\lambda^{(a)}}$
X-ray scattering intensity ( $I$ = area under selected peak)	$x_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} \approx 1 - \frac{I_a}{I_{a,melt}}$
Nuclear magnetic resonance	$\frac{x_c}{1 - x_c} = \frac{\text{area of broad component}}{\text{area of narrow component}}$

### 2.2.2. Κρυστάλλωση πολυμερών

Η κρυστάλλωση είναι μία από τις πιο σημαντικές μεταπτώσεις (transitions) που συμβαίνουν στη φυσική κατάσταση των πολυμερών. Πρόκειται για μία θερμοδυναμική μετάβαση πρώτης τάξης, άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία, η οποία πραγματοποιείται σε δύο φάσεις και απαιτείται χρόνος ώστε να ολοκληρωθεί [10].

Η πρώτη φάση περιλαμβάνει την *πυρήνωση* (nucleation), που είναι η δημιουργία της μικρότερης δυνατής κρυσταλλικής δομής, της οποίας η επέκταση θα ευνοείται θερμοδυναμικά. Η πυρήνωση μπορεί να γίνει από οντότητες ίδιας σύστασης με το πολυμερές (αυτοπυρήνωση), ή μπορεί να προκληθεί από άλλους, εξωγενείς παράγοντες, όπως π.χ. νανοσωματίδια [8].

Η δεύτερη φάση αφορά στην *ανάπτυξη των κρυσταλλιτών*, που λαμβάνει χώρα με τη διάχυση των μορίων στις κατάλληλες κρυσταλλικές θέσεις. Οι κρυσταλλικές δομές αναπτύσσονται μέχρι τα όριά τους να συναντηθούν, οπότε και τερματίζεται η λεγόμενη *πρωτογενής κρυστάλλωση*. Στη συνέχεια, ενδέχεται να εκκινήσει εκ νέου πυρήνωση (*δευτερογενής*) στην επιφάνεια των πρωτογενών κρυστάλλων (*επιφανειακή πυρήνωση*) [8].

Πρέπει να υπογραμμίσουμε πως η δομική κανονικότητα (structural regularity) του πολυμερούς έχει βαθιά επίδραση και στις δύο προαναφερθείσες φάσεις και κατ' επέκταση στην κρυστάλλωση [6]. Η εξέλιξη του μηχανισμού της κρυστάλλωσης μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση του Avrami:

$$1 - X_t = e^{-Zt^n} \quad (2.1)$$

Η εξίσωση αυτή περιγράφει τη χρονική εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας  $X_t$  σε μία δεδομένη θερμοκρασία. Τα  $Z$  και  $n$  είναι οι λεγόμενες *σταθερές Avrami*. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η εξίσωση δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για χρόνους που αφορούν στα πρώτα στάδια της κρυστάλλωσης.

**Πίνακας 2.4** Σταθερές Avrami για διάφορους μηχανισμούς κρυστάλλωσης των πολυμερών [2].

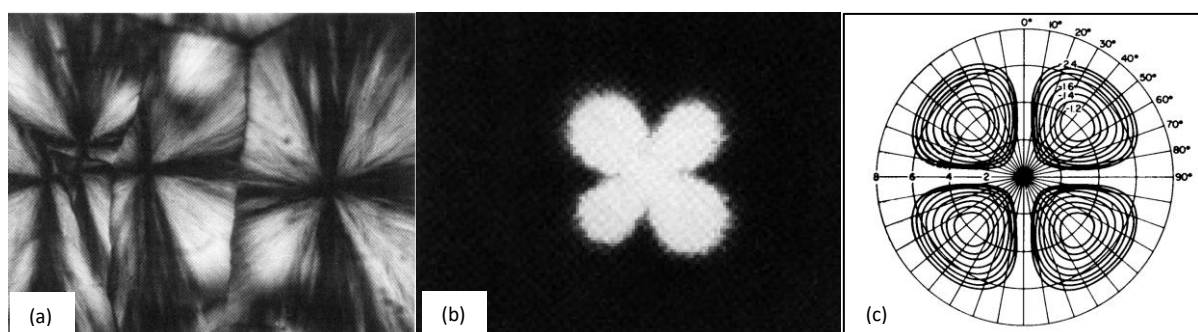
	Crystallization Mechanism	Avrami Constants		Restrictions
		$Z$	$n$	
Spheres	Sporadic	$2/3\pi g^3 l$	4.0	3 dimensions
	Predetermined	$4/3\pi g^3 L$	3.0	3 dimensions
Discs <sup>a</sup>	Sporadic	$\pi/3g^2 ld$	3.0	2 dimensions
	Predetermined	$\pi g^2 Ld$	2.0	2 dimensions
Rods <sup>b</sup>	Sporadic	$\pi/4gld^2$	2.0	1 dimension
	Predetermined	$\frac{1}{2}\pi gLd^2$	1.0	1 dimension

<sup>a</sup> Constant thickness  $d$ .

<sup>b</sup> Constant radius  $d$ .

Η φάση της πυρήνωσης ευνοείται με την πτώση της θερμοκρασίας (υπέρψυξη) αρκετά κάτω από τη θερμοκρασία τήξης  $T_m$ . Αντίθετα, ο ρυθμός ανάπτυξης των κρυσταλλιτών, εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο διαχέονται οι αλυσίδες, γεγονός που ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Συμπεραίνουμε λοιπόν, πως υπάρχει ένα εύρος θερμοκρασιών, μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης και υαλώδους μετάβασης, που ευνοεί την ανάπτυξη των κρυσταλλιτών [8].

Ένα πολυμερές μπορεί να κρυσταλλωθεί από το τήγμα του, αλλά και από ένα αραιό, ή πυκνό του διάλυμα, κατά τη φάση εξάτμισης του διαλύτη. Επίσης, μπορεί να λάβει χώρα κατά τη διάρκεια μιας θερμικής διεργασίας του υλικού. Όταν η κρυστάλλωση γίνεται από το τήγμα του πολυμερούς, οι κρύσταλλοι έχουν τη δυνατότητα να οργανώνονται σε σφαιρικές δομές που λέγονται *σφαιρουλίτες* (spherulites) [2]. Οι δομές αυτές σχηματίζονται από λαμέλλες (δισδιάστατες δομές με πάχος 5-50nm) που αναπτύσσονται από ένα κοινό άκρο. Οι σφαιρουλίτες είναι πολυκρυσταλλικές περιοχές με διάμετρο 0.1  $\mu\text{m}$ -1 cm. Αξίζει να αναφερθεί πως ο σφαιρουλίτης είναι η κύρια μορφή με την οποία κρυσταλλώνονται τα συνθετικά πολυμερή από ψύξη τήγματος, ή από ψύξη ενός σχετικά πυκνού διαλύματος πολυμερούς (>1% περιεκτικότητα) [9].



**Σχήμα 2.5** (a) Δομές σφαιρουλίτη στο πολυαιθυλένιο, όπως παρατηρήθηκαν με πολωτικό μικροσκόπιο. (b) Απεικόνιση δομών σφαιρουλίτη πολυαιθυλενίου με πείραμα σκέδασης. (c) Το ίδιο μοτίβο, όπως προκύπτει με χρήση μοντέλου, για έναν ιδανικό σφαιρουλίτη [2].

Στην περίπτωση που το πολυμερές κρυσταλλώνεται από ένα αραιό διάλυμα (συγκέντρωσης <1%), τότε σχηματίζονται *μονοκρύσταλλοι* και όχι σφαιρουλίτες. Οι μονοκρύσταλλοι έχουν τη μορφή πλακιδίων και μπορούν να έχουν πάχος 100-200Å [2]. Εκτός από τις δύο μορφές που αναφέραμε, είναι δυνατή η εμφάνιση *δενδριτών*, που είναι δομές που προκύπτουν από την σκελετοειδή ανάπτυξη των κρυστάλλων που καταλήγει σε δένδροειδή δομή. Τέλος, οι κρύσταλλοι μπορούν να οργανώνονται και στη δομή του *αξονίτη* (axialites) που είναι

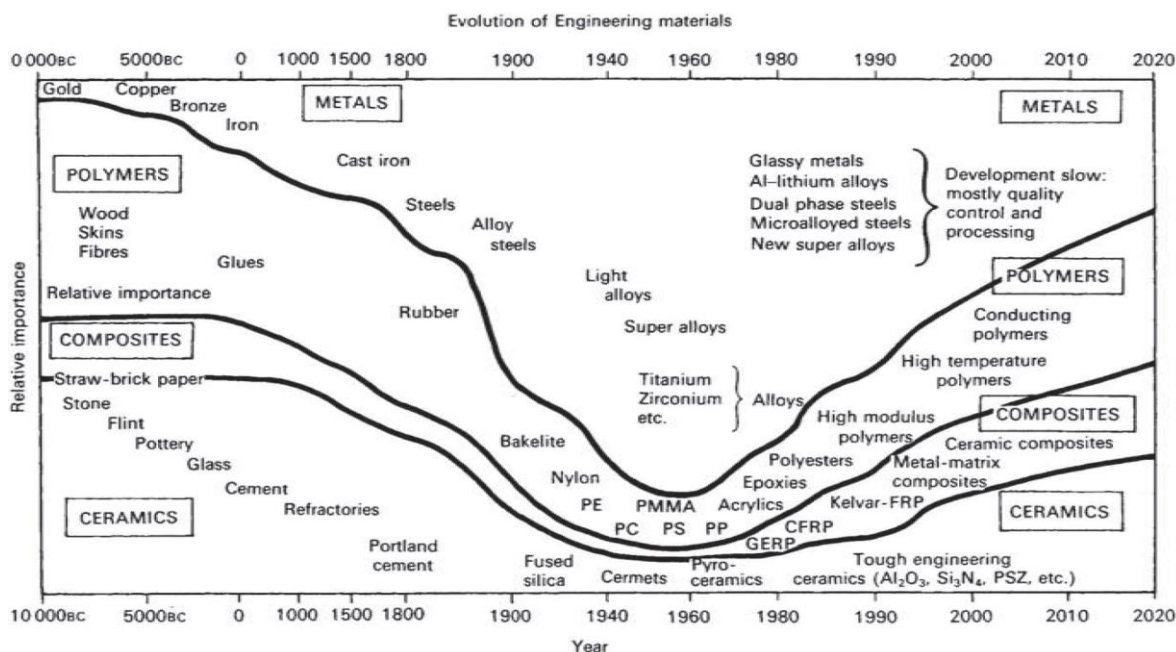
λαμέλλες, οι οποίες αναπτύσσονται ακτινικά από μία κοινή ακμή. Η μορφή, το πλήθος και το μέγεθος των κρυστάλλων, εξαρτώνται από το ίδιο το υλικό, αλλά και από τη θερμική του ιστορία.

### 2.3. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Οι ανάγκες της σύγχρονης εποχής και τεχνολογίας, έχουν οδηγήσει στη συνεχή αναζήτηση για βελτιωμένη απόδοση των υλικών (πιο ελαφριά, πιο ανθεκτικά, χαμηλότερου κόστους κτλ.). Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, παράγονται, είτε παραδοσιακά υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, είτε δημιουργούνται εντελώς νέα, όπως είναι τα σύνθετα υλικά (*composites materials*) [12].

Ως σύνθετα υλικά, μπορούν να οριστούν γενικά τα υλικά που αποτελούνται από δύο, ή περισσότερες διακριτές φάσεις, που διαχωρίζονται μεταξύ τους με διακριτές διεπιφάνειες. Εκτός αυτού, θα πρέπει να πληρούνται και τρία ακόμη κριτήρια: α) οι φάσεις να έχουν διαφορετικές ιδιότητες με αποτέλεσμα να προκύπτουν διαφορετικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού από αυτές των φάσεων που το αποτελούν, β) να υπάρχει επάρκεια των φάσεων, και γ) παρασκευή του υλικού ως σύνθετου (π.χ. ένα κράμα το οποίο έχει μικροδομή δύο φάσεων και που παράγεται κατά τη διάρκεια της πήξης από ομογενές μείγμα, δεν θεωρείται σύνθετο, καθώς είναι προϊόν θερμικής επεξεργασίας) [12].

Σε ένα σύνθετο υλικό υπάρχει μία *συνεχής* φάση που καλείται *μήτρα*, η οποία περιέχει *εγκλείσματα*, (*ασυνεχής*, ή *δισπαρμένη φάση*) που μπορεί να έχουν τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων, ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Τέτοιοι συνδυασμοί υλικών μπορούν να προσφέρουν νέες, βελτιωμένες ιδιότητες στο σύνθετο υλικό. Η μήτρα μπορεί να είναι *μεταλλική, κεραμική, ή πολυμερική*.



**Σχήμα 2.6** Διάγραμμα που απεικονίζει τη σχετική βαρύτητα/σπουδαιότητα των κύριων κλάσεων υλικών (κεραμικά, σύνθετα, πολυμερή και μέταλλα), συναρτήσει του χρόνου [12].

Τα τελευταία σαράντα χρόνια παρατηρήθηκε μία ραγδαία αύξηση στην παραγωγή συνθετικών σύνθετων υλικών και εκτιμάται ότι η τάση αυτή θα συνεχιστεί και στο προσεχές μέλλον [4, 8, 12]. Σε τυπικά σύνθετα υλικά, των οποίων τα εγκλείσματα έχουν διαστάσεις μμ,



οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος [4].

Στην παρούσα εργασία, θα μας απασχολήσουν υλικά με πολυμερική μήτρα. Εξάλλου, οι εφαρμογές των πολυμερών στον κλάδο της βιοϊατρικής, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη τεχνικών, με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και προς αυτή την κατεύθυνση ωθείται και η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας [9].

## 2.4. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Τα νανοσύνθετα είναι μία από τις κατηγορίες των σύνθετων υλικών. Στα υλικά αυτά, τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις των εγκλεισμάτων είναι της τάξης των  $10^{-9}$  m, δηλαδή του νανόμετρου. Έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, λόγω της σημαντικής βελτίωσης που μπορούν να επιφέρουν σε ποικίλες ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, ιδιότητες φραγμού κ.α.) συγκρινόμενα με το καθαρό πολυμερές, καθώς και σε σχέση με τα μακρο-σύνθετα υλικά παρόμοιας σύστασης [4]. Η ιδιαιτερότητά τους, έγκειται στο γεγονός ότι πλέον οι ιδιότητες του τελικού, νανοσύνθετου υλικού προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μήτρας-εγκλείσματος, κάτι που τροποποιεί τη συμπεριφορά και των δύο. Η αλληλεπίδραση αυτή ευνοείται ιδιαίτερα από τον μεγάλο λόγο επιφάνειας  $A$  προς όγκο  $V$  που καταλαμβάνουν τα εγκλείσματα. Ο λόγος  $A/V$  αποτελεί το μέτρο της διεπιφάνειας (διεπιφάνεια ορίζεται ως η κοινή επιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος) [8, 5].

Επιπροσθέτως, στα νανοσύνθετα υλικά οι αποστάσεις μεταξύ των εγκλεισμάτων είναι πολύ μικρές. Μπορούμε κατ' αρχήν να εκτιμήσουμε την απόσταση αυτή αν θεωρήσουμε τα σωματίδια σφαιρικά σε εξαγωγικό πλέγμα. Τότε, η απόσταση  $s$  μεταξύ γειτονικών σωματιδίων θα είναι ανάλογη της διαμέτρου τους  $d$  [13]:

$$s = d \left[ \left( \frac{f_c}{f} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (2.2)$$

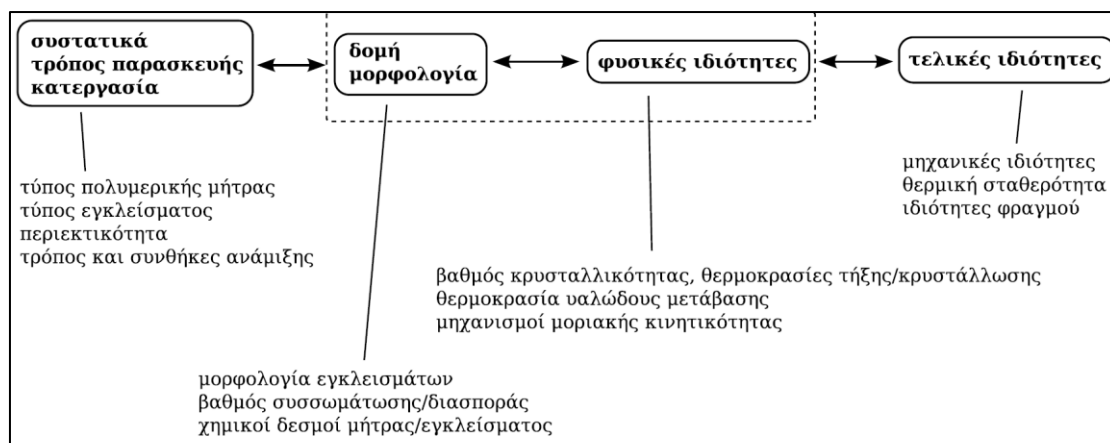
Όπου  $f$  και  $f_c$ , η περιεκτικότητα του εγκλείσματος κατ' όγκον και η μέγιστη θεωρητικά περιεκτικότητα αντιστοίχως, που για σφαιρικά σωματίδια είναι  $f_c \sim 0.65$ . Παρατηρούμε πως όταν η διάμετρος παίρνει τιμές νανόμετρου, τότε είναι φανερό ότι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μικραίνει σημαντικά, ακόμα και αν η περιεκτικότητα σε εγκλείσμα είναι αρκετά μικρή. Από τα παραπάνω, προκύπτει πως η ποσότητα εγκλείσματος που απαιτείται είναι πολύ μικρή (1-2%), σε αντίθεση με τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά [4].

### 2.4.1. Ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών

Όπως ήδη σημειώθηκε παραπάνω, τα νανοσύνθετα έχουν διαφοροποιημένες ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα παραδοσιακά σύνθετα υλικά ίδιας σύστασης. Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο ως προς τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών:

1. Τα φαινόμενα μεγέθους (*size effects*): Σχετίζονται με την τροποποίηση των φυσικών ιδιοτήτων (οπτικές, μαγνητικές, ηλεκτρικές, αλλαγές φάσης) των νανοσωματιδίων, ως προς τις αντίστοιχες μακροσκοπικές ιδιότητες. Στα υλικά τα οποία περιέχουν εγκλείσματα με διαστάσεις  $< 100$  nm πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν τα φαινόμενα αυτά.
2. Η τροποποίηση των ιδιοτήτων της μήτρας κοντά στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων: Η διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος προκαλεί αλλαγές στη δομή των πολυμερικών αλυσίδων

που βρίσκονται κοντά σε αυτήν (πυκνότητα, διαμόρφωση), καθώς και σε δυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες (μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, αλλαγές φάσης). Η επίδραση αυτή, εκτείνεται μέσα στο υλικό σε μια περιοχή του χώρου πάχους μερικών νανομέτρων, που ονομάζεται μεσόφαση (interphase, ή mesophase). Το πάχος της μεσόφασης εξαρτάται από την ένταση των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας-εγκλείσματος και από την υπό μελέτη ιδιότητα. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα υπάρχουν και στα παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Όμως, στην περίπτωση των νανოსύνθετων η επίδρασή τους μεγιστοποιείται λόγω της υπέρμετρης αύξησης του λόγου A/V των νανοεγκλεισμάτων [4, 5].



Σχήμα 2.7 Σχέσεις δομής-ιδιοτήτων σε νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας [4].

## 2.4.2. Εγκλείσματα για νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ο βασικός σκοπός χρήσης των νανοεγκλεισμάτων είναι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων ενός πολυμερούς. Τα εγκλείσματα που διασπείρονται μέσα στο πολυμερές, μπορεί να είναι σφαιρικά, ινώδη, ή κοκκώδη. Παραθέτουμε τις πιο σημαντικές κατηγορίες, ενώ στην επόμενη παράγραφο θα κάνουμε ξεχωριστή, διεξοδική αναφορά στους νανοσωλήνες άνθρακα, εφόσον είναι το έγκλεισμα που έχει χρησιμοποιηθεί στο υπό μελέτη υλικό.

- *Αιθάλη και πυριτία.* Χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά σε ελαστομερή και αποτελούνται από σφαιρικά σωματίδια διαστάσεων 10-90 nm. Σχηματίζουν μεγαλύτερες δομές των 20-200 σωματιδίων.
- *Κεραμικά νανοσωματίδια με τεχνικές λύματος-πηκτής (sol-gel).* Με την τεχνική αυτή παρασκευάζονται επί τόπου μέσα στην πολυμερική μήτρα κεραμικά νανοσωματίδια (τιτανία, ζirkονία, αλουμία, πυριτία). Σημαντικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η καλή διασπορά των σωματιδίων και η ευελιξία στις συνθήκες της αντίδρασης (θερμοκρασία, pH, υγρασία).
- *Φυλλόμορφοι πηλοί.* Πηλοί και άργιλοι, είτε φυσικοί, είτε συνθετικοί, αποτελούνται από φύλλα με πάχος της τάξης του 1 nm. Τα φύλλα αυτά έχουν αρνητικό φορτίο και διατάσσονται σε στοίβες με κατιόντα  $\text{Na}^+$  στα μεταξύ τους διάκενα. Επειδή έχουν μικρό πάχος και μεγάλη επιφάνεια, συμβάλλουν στη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού. Όταν γίνεται η εισαγωγή τους στην πολυμερική μήτρα με στόχο την παραγωγή νανοςύνθετου, είναι σημαντικό οι στοίβες να διαχωριστούν σε μεμονωμένα στρώματα (για το λόγο αυτό τροποποιείται η δομή τους), ώστε να αυξηθεί η αναμιξιμότητά τους με το πολυμερές.

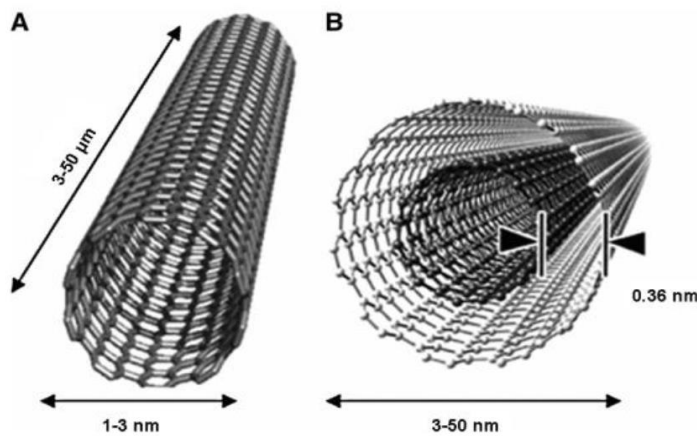


- **Φουλερένια και POSS.** Το φουλερένιο ( $C_{60}$ ), αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα που διατάσσονται σε μία σφαιρική δομή με διάμετρο 1 nm και χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές της οπτοηλεκτρονικής. Το POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) αποτελείται από άτομα πυριτίου που βρίσκονται στις κορυφές ενός κύβου. Τα άτομα αυτά συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου που βρίσκονται στα μέσα των ακμών του κύβου. Κύρια χρήση τους είναι για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού [4, 9].

### 2.4.2.1. Νανოსωλήνες άνθρακα

Οι νανოსωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Iijima με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM). Πρόκειται για μία δομή άνθρακα που μπορεί να περιγραφεί ως ένα τυλιγμένο γραφιτικό φύλλο σε σχήμα κυλίνδρου και έγινε γνωστή με το όνομα *Carbon Nanotube, CNT*. Τα τροχιακά των ατόμων άνθρακα που συμμετέχουν στη δομή αυτή έχουν υβριδισμό  $sp^2$ .

Υπάρχουν νανοςωλήνες απλού τοιχώματος (single-walled carbon nanotube SWCNT) και πολλαπλού τοιχώματος (multi-wall carbon nanotube MWCNT), ανάλογα με το αν αποτελούνται από ένα, ή περισσότερα φύλλα γραφίτη [14, 15]. Οι SWCNTs είναι αρκετά λεπτοί και έχουν τυπικές διαμέτρους 1-3 nm. Οι MWCNTs αποτελούνται από 2-30 ομόκεντρα γραφιτικά φύλλα και ο αριθμός τους καθορίζει την εξωτερική διάμετρο που ποικίλει από 3-50 nm. Το μήκος των νανοςωλήνων είναι συνήθως από 3-50  $\mu m$  [4, 5, 16]. Οι διαστάσεις τους αυτές, τους καθιστούν ως ιδανικό έγκλεισμα για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών.



**Σχήμα 2.8** Χαρακτηριστικές διαστάσεις SWCNT (A) & MWCNT (B) [5].

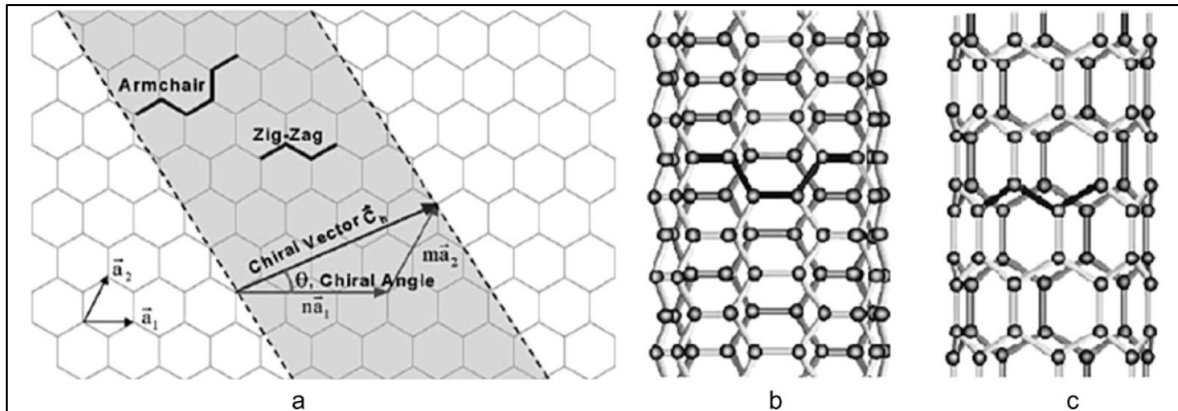
Ο τρόπος με τον οποίο τυλίγεται το γραφιτικό πλέγμα είναι καθοριστικός για τις τελικές ιδιότητες του νανοςωλήνα. Πιο συγκεκριμένα, ορίζουμε πάνω στο γραφιτικό πλέγμα ένα διάνυσμα (χειραϊκό διάνυσμα, chiral vector)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.3)$$

Όπου  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$  τα θεμελιώδη διανύσματα του εξαγωνικού πλέγματος (σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία  $\pi/3$ ) και  $n, m \in \mathbb{Z}$ . Το διάνυσμα αυτό έχει την ίδια διεύθυνση με αυτή της περιτύλιξης (Σχ. 2.9). Χειραϊκή γωνία  $\theta$  ορίζεται η γωνία μεταξύ των διανυσμάτων  $\vec{C}_h$  και  $\vec{a}_1$  ενώ ισχύει:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad 0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ \text{ (λόγω εξαγωνικής συμμετρίας)} \quad (2.4)$$

Για τις ακραίες τιμές της γωνίας αυτής, προκύπτουν δύο χαρακτηριστικές περιπτώσεις νανოსωλήνων. Για  $\theta = 0^\circ$  σχηματίζεται δομή τύπου “zig-zag”. Η πλειοψηφία των νανοςωλήνων αυτών είναι ημιαγωγοί. Ενώ για  $\theta = 30^\circ$  θα έχουμε δομή τύπου “armchair” που πάντα είναι δομές με μεταλλική συμπεριφορά (αγωγοί). Για κάθε άλλη γωνία προκύπτουν χειραϊκές δομές (η κατοπτρική τους εικόνα δεν μπορεί να ταυτιστεί με την αρχική) [5].



**Σχήμα 2.9** (a) Σχηματικό διάγραμμα τρόπων περιτύλιξης για τις δύο χαρακτηριστικές δομές zig-zag και armchair. (b), (c) Δομή armchair και zig-zag αντίστοιχα [17].

Η δομή των νανοςωλήνων επιδεικνύει εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες και για το λόγο αυτό τυγχάνει του ιδιαίτερου ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας και της βιομηχανίας. Στον πίνακα 2.5. παρουσιάζονται ορισμένες από τις ιδιότητες των νανοςωλήνων.

**Πίνακας 2.5** Ιδιότητες νανοςωλήνων άνθρακα SWCNT και MWCNT [5].

Ιδιότητα	SWCNT	MWCNT
Πυκνότητα ( $\text{g/cm}^3$ )	0.8	1.8
Μέτρο ελαστικότητας (TPa)	$\sim 1$	$\sim 0.3 - 1$
Αντοχή (GPa)	50 – 500	10 - 60
Ειδική αντίσταση ( $\mu\Omega \text{ cm}$ )	5 - 50	
Θερμική αγωγιμότητα ( $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )	3000	
Μαγνητική επιδεκτικότητα	$22 \times 10^6$ (κάθετα στο επίπεδο) $0.5 \times 10^6$ (παράλληλα στο επίπεδο)	
Θερμική διαστολή	αμελητέα	
Θερμική σταθερότητα	$> 700^\circ\text{C}$ (στον αέρα) και $> 2800^\circ\text{C}$ (στο κενό)	
Ειδική επιφάνεια ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	10 - 20	

### 2.4.3. Νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με νανοςωλήνες άνθρακα

Τα συγκεκριμένα νανοςύνθετα μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες μεθόδους. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- 1) *Παρασκευή από διάλυμα (solution processing)*. Αποτελεί την πιο κοινή μέθοδο παρασκευής νανოსύνθετων πολυμερούς/CNT. Οι νανοσωλήνες διασπείρονται σε κατάλληλο διαλύτη (που θα πρέπει να είναι και διαλύτης του πολυμερούς) και εν συνεχεία προστίθεται το πολυμερές υπό τη μορφή διαλύματος. Σημαντικό πλεονέκτημα είναι το χαμηλό ιξώδες κατά τη διάρκεια της παρασκευής.
- 2) *Ανάμειξη στο τήγμα (melt mixing)*. Στην τεχνική αυτή, η ανάμειξη γίνεται στο τήγμα των νανοσωλήνων, με χρήση συμβατικών συσκευών (π.χ. μονάδες χύτευσης πλαστικών). Πλεονεκτεί στο ότι δεν απαιτείται η χρήση διαλυτών, ενώ μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανακύκλωση συμβατικών μακρο-σύνθετων θερμοπλαστικών υλικών.
- 3) *Επί τόπου πολυμερισμός (in situ polymerization)*. Οι νανοσωλήνες προστίθενται σε ένα μονομερές, ή ολιγομερές (με προσφορά ενέργειας στο σύστημα, π.χ. με μηχανική ανάδευση), ώστε να δημιουργηθεί ομογενές μείγμα. Κατόπιν γίνεται συμπλήρωση με την απαραίτητη ποσότητα εκκινητή (σε θερμοπλαστικά), ή μέσου σκλήρυνσης (σε θερμοσκληρυνόμενα) και λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός. Πλεονέκτημα είναι το χαμηλό ιξώδες και οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων, κάτι που επιδρά θετικά στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού υλικού [5].

Πρέπει να αναφέρουμε πως το μεγαλύτερο εμπόδιο που πρέπει να υπερνικήσει κάθε μέθοδος παρασκευής, είναι η συσσωμάτωση των εγκλεισμάτων. Η συσσωμάτωση έχει αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες του νανοσύνθετου. Επίσης, θα πρέπει να δίδεται πάντα η απαιτούμενη προσοχή ώστε να μην προκληθεί θραύση των νανοσωλήνων κατά την παρασκευή του υλικού, κάτι που θα οδηγούσε σε υποβάθμιση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων [4, 5].

## **2.5. Υαλώδης μετάπτωση και μοριακή κινητικότητα σε νανοσύνθετα υλικά**

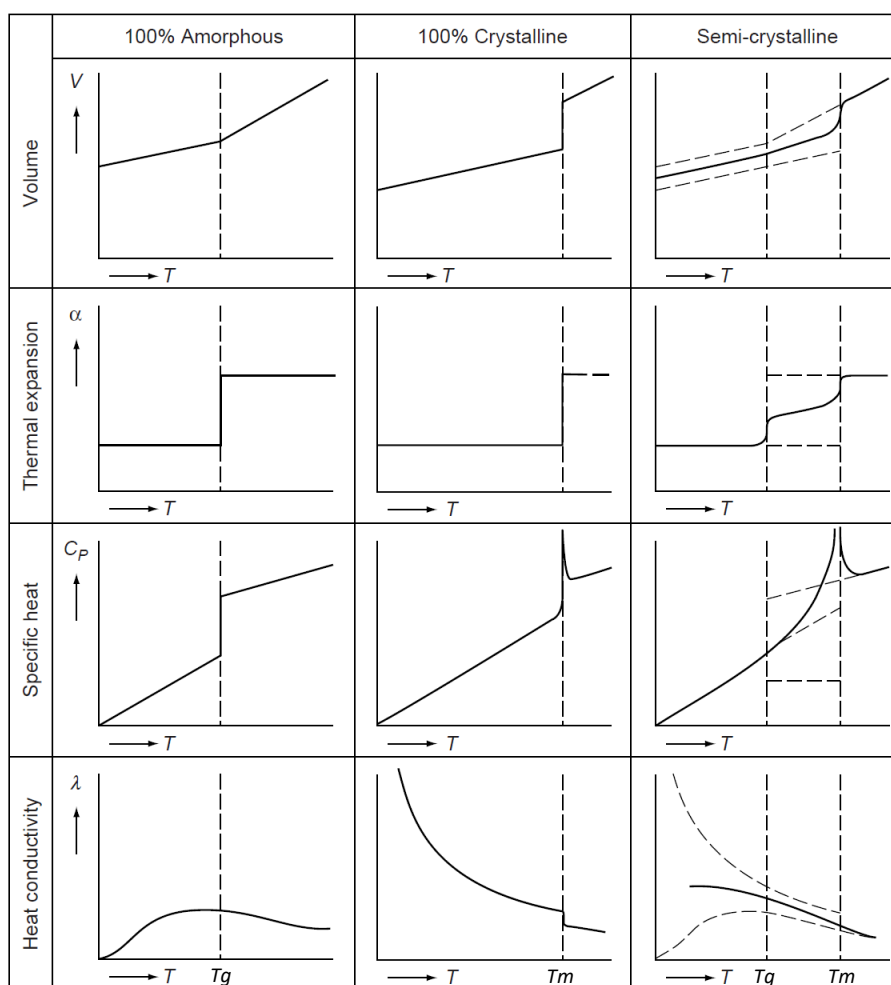
Τα εγκλείσματα των νανοσύνθετων είναι σε θέση να τροποποιήσουν τις ιδιότητες της μήτρας (π.χ. πολυμερικής) και να προσδώσουν νέες ιδιότητες στα τελικά υλικά (βλ. παρ. 2.4.1). Ωστόσο, κατά κανόνα εξακολουθούν να εμφανίζονται τα φυσικά φαινόμενα και οι διεργασίες που αφορούν στη μήτρα, παρόλο που επηρεάζονται από την ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων [8]. Στις επόμενες παραγράφους, θα αναφερθούμε στους μηχανισμούς κινητικότητας των πολυμερών, καθώς και στο χαρακτηριστικό φαινόμενο της άμορφης ύλης που είναι η υαλώδης μετάπτωση. Επίσης, θα μελετήσουμε την επίδραση των νανοσωματιδίων στις διεργασίες αυτές σε νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.

### **2.5.1. Υαλώδης μετάπτωση**

Είναι γνωστό πως όταν ένα τήγμα ψύχεται κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του  $T_m$ , δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για να κρυσταλλωθεί και όπως έχουμε αναφέρει, η κρυστάλλωση είναι μία διεργασία που απαιτεί χρόνο. Επιπροσθέτως, πολλά μικρά μόρια, αλλά και πολυμερή κρυσταλλώνονται πολύ δύσκολα, ή και καθόλου, εξαιτίας της άτακτης δομής τους. Σε περίπτωση λοιπόν, που ψύξουμε αρκετά γρήγορα ένα υλικό και περάσουμε την  $T_m$ , υπάρχει το ενδεχόμενο να μην λάβει χώρα η κρυστάλλωση (εφόσον δεν του παρέχουμε ικανό χρόνο) και στη φάση αυτή το υλικό ονομάζεται *υπέρψυκτο υγρό*. Τότε, αν συνεχίσουμε περαιτέρω την ψύξη του, το υλικό υφίσταται την *υαλώδη μετάπτωση (glass transition)*, δηλαδή

μεταβαίνει από την ελαστική (κομμώδη) φάση, στην υαλώδη (άκαμπτη) φάση. Η υαλώδης μετάπτωση σχετίζεται μόνο με το άμορφο μέρος ενός υλικού [4].

Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η μετάπτωση αυτή, καλείται *θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης*  $T_g$ . Η υαλώδης μετάπτωση θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως μία θερμοδυναμική αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης, δεδομένου ότι στη θερμοκρασία μετάπτωσης, οι κύριες θερμοδυναμικές ποσότητες, όπως ο όγκος και η ενθαλπία, είναι συνεχείς, ενώ οι παράγωγοί τους (συντελεστής θερμικής διαστολής και ειδική θερμότητα) παρουσιάζουν ασυνέχεια. Παρόλα ταύτα, οι αλλαγές αυτές γίνονται σε ένα εύρος θερμοκρασιών γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, και όχι σε μία θερμοκρασία, όπως συμβαίνει σε μία πραγματική αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης. Για το λόγο αυτό, η υαλώδης μετάπτωση χαρακτηρίζεται ως διάχυτη (diffuse) αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης [4, 6].



**Σχήμα 2.10** Συμπεριφορά του όγκου ( $V$ ), του συντελεστή θερμικής διαστολής ( $\alpha$ ), της ειδικής θερμότητας ( $C_p$ ) και της θερμικής αγωγιμότητας ( $\lambda$ ) των πολυμερών, σε σημαντικές θερμοκρασίες μετάβασης [6].

Πρέπει να σημειώσουμε πως η υαλώδης μετάπτωση και η  $T_g$ , εξαρτώνται ρητά από τον ρυθμό με τον οποίο ψύχουμε ένα υλικό. Έχει παρατηρηθεί ότι η  $T_g$  βαίνει μειούμενη, καθώς μειώνεται ο ρυθμός ψύξης, οπότε και το υλικό έχει περισσότερο χρόνο ώστε να ακολουθήσει την επιφερόμενη μεταβολή, σε κάθε απειροστή μεταβολή της θερμοκρασίας και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ενδεικτικά αναφέρουμε πως μεταβάλλοντας το ρυθμό ψύξης, ή θέρμανσης κατά μία τάξη μεγέθους, η  $T_g$  μεταβάλλεται κατά 3-5 βαθμούς. Έτσι, όταν

αναφέρεται μία τιμή για την  $T_g$ , είναι απαραίτητο να συνοδεύεται από τους ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης που χρησιμοποιήθηκαν [4, 8].

Τα παραπάνω καταδεικνύουν ότι η υαλώδης μετάπτωση, εκτός από θερμοδυναμικό, έχει και *κινητικό χαρακτήρα*. Καθώς το υλικό ψύχεται, με τρόπο ώστε να περνά αρχικά στην υπέρψυκτη φάση και κατόπιν στην υαλώδη, οι πολυμερικές του αλυσίδες χάνουν σταδιακά την κινητικότητά τους και τελικά αδρανοποιούνται σε μία άτακτη δομή. Αυτό που συμβαίνει είναι ότι η πολύπλοκη δομή των μορίων σε συνδυασμό με τον μεγάλο ρυθμό ψύξης, δεν επιτρέπουν στα μόρια να λάβουν τέτοια διευθέτηση για να επιτευχθεί η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs) [4, 9].

Λόγω του διπλού χαρακτήρα της υαλώδους μετάπτωσης, δεν είναι εύκολη η διατύπωση μίας θεωρίας που να περιγράφει όλα τα επιμέρους χαρακτηριστικά, εκκινώντας από το μοριακό επίπεδο. Έχουν διατυπωθεί αρκετές θεωρίες και μοντέλα με διαφορετικές προσεγγίσεις. Οι κύριες κατηγορίες είναι οι παρακάτω:

1. **Θεωρίες ελεύθερου όγκου**. Με βάση αυτές τις θεωρίες [18, 19, 20], ο ελεύθερος όγκος  $V_f$  που έχουν στη διάθεσή τους τα μόρια για να κινηθούν, είναι ο κρίσιμος παράγοντας που ρυθμίζει τη μοριακή δυναμική του υγρού. Η κάθε μοριακή κίνηση γίνεται με ανακατανομή του διαθέσιμου όγκου, χωρίς να μεταβάλλεται η εσωτερική ενέργεια του πολυμερούς. Προκειμένου να κινηθεί ένα μόριο πρέπει να έχει πρόσβαση σε έναν ελάχιστο ελεύθερο όγκο  $v_f^*$ . Η πιθανότητα να συμβεί αυτό και επομένως η συχνότητα των μοριακών κινήσεων, είναι

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp(Nv_f^* / V_f) \quad (2.5)$$

όπου  $N$  ο αριθμός των μορίων. Ο εκθέτης στη σχέση 2.5 δείχνει ότι η σταδιακή μείωση του ελεύθερου όγκου με την ψύξη του υλικού, οδηγεί σε σημαντική μείωση της μοριακής κινητικότητας, γεγονός που ευθύνεται για την υαλώδη μετάπτωση [4].

2. **Θεωρίες των κανονικών τρόπων**. Μέρη των πολυμερικών αλυσίδων υπολογίζονται ως σκληρά στοιχεία τα οποία έχουν τη δυνατότητα να κινούνται με ποικίλους τρόπους. Σε συνδυασμό με τα γειτονικά τους συνθέτουν έναν συνολικό μηχανισμό διάχυσης των μακρομορίων [9].

Διάφορα μοντέλα μπορούν να προβλέψουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Για παράδειγμα, μπορεί να υπολογιστεί με βάση την επίδραση που έχει στην  $T_g$  το μοριακό βάρος  $M_n$ :

$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K_g}{M_n} \quad (2.6)$$

όπου  $T_g(\infty)$  είναι η τιμή για πολυμερές εξαιρετικά μεγάλου μοριακού βάρους και  $K_g$  η χαρακτηριστική σταθερά του πολυμερούς [6].

Ένας ακόμα τρόπος υπολογισμού είναι μέσω της εξάρτησης της  $T_g$  από την πίεση. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι γραμμική συνάρτηση της πίεσης [21]:

$$T_g(p) = T_g(0) + s_g p \quad (2.7)$$

Όπου  $s_g$  μία σταθερά (για ημικρυσταλλικά υλικά έχει υπολογιστεί περίπου  $0.20 \text{ KMPa}^{-1}$  [6].

## 2.5.2. Μοριακή κινητικότητα

Στα κρυσταλλικά στερεά η κινητικότητα των δομικών μονάδων περιορίζεται σε μικρές ταλαντώσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους και δεν υπάρχει η δυνατότητα να μετατοπιστούν (εξαίρεση αποτελεί η διάχυση λόγω ατελειών, ή φαινομένου σήραγγας). Σε υλικά χωρίς περιοδική δομή, κάποιες από τις ομάδες τους έχουν τη δυνατότητα κίνησης στον ελεύθερο όγκο γύρω τους, είτε ελεύθερες, είτε εξαρτώμενες και από τις κινήσεις άλλων ομάδων [8]. Πολλές πληροφορίες για τις μοριακές αυτές κινήσεις μπορούμε να αντλήσουμε μέσω της συνάρτησης αποκατάστασης (relaxation function)  $\varphi(t)$  [22]. Στην πιο απλή μορφή της είναι μια εκθετική συνάρτηση της μορφής:

$$\varphi(t) = \exp(-t/\tau) \quad (2.8)$$

Όπου  $\tau$  είναι ο χρόνος αποκατάστασης, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται μία μεταβλητή του υλικού (π.χ. ενθαλπία, όγκος), ώστε να έλθει στην νέα τιμή ισορροπίας της μετά από μία μεταβολή στη θερμοκρασία, ή την πίεση αντίστοιχα, ως απόκριση σε κάποια διέγερση. Ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$  χαρακτηρίζει τη δυναμική του υλικού.

Η αποκατάσταση πραγματοποιείται με μοριακές κινήσεις και σε ένα υλικό μπορεί να συνυπάρχουν κινήσεις με διαφορετικές χωρικές κλίμακες (τοπικές και μεγαλύτερης κλίμακας) και κατ' επέκταση με πολύ διαφορετικούς χρόνους αποκατάστασης. Τότε, στη συνάρτηση αποκατάστασης συνεισφέρουν όλες οι μοριακές κινήσεις [4, 8].

## Μηχανισμός $\alpha$ (κύριος μηχανισμός) - Δυναμική υαλώδης μετάπτωση

Στα άμορφα και ημικρυσταλλικά υλικά, ο ελεύθερος όγκος για την κίνηση μεγάλων ομάδων ατόμων, ή και μορίων προκειμένου να εκδηλώσουν τις θερμικές τους κινήσεις, δεν είναι άμεσα διαθέσιμος. Κατά συνέπεια, μπορούν να μετατοπίζονται μόνο υπό την προϋπόθεση ότι ένας αριθμός γειτονικών ομάδων «*συνεργάζεται*» και κινείται ταυτόχρονα (σε χωρική κλίμακα μερικών νανομέτρων), καθώς η μετατόπιση αυτή εξαρτάται ισχυρά από τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις. Ένας τέτοιος μηχανισμός μοριακής κινητικότητας ονομάζεται *μηχανισμός  $\alpha$* , ή *κύριος μηχανισμός* [8]. Η υαλώδης μετάπτωση, έχοντας και κινητικό χαρακτήρα σχετίζεται με μοριακές κινήσεις και έχει αποδειχθεί ότι οι κινήσεις αυτές έχουν συνεργασιακό χαρακτήρα, δηλαδή σχετίζονται με τον μηχανισμό  $\alpha$ .

Έστω ότι σε ένα πείραμα με σταθερή θερμοκρασία και επομένως με σταθερό χρόνο αποκατάστασης  $\tau$  του υλικού, αλλάξουμε σταδιακά τη χρονική κλίμακα της μέτρησης από  $t_{exp} \gg \tau_\alpha$  σε  $t_{exp} \ll \tau_\alpha$  (όπου  $t_{exp}$  ο χρόνος του πειράματος, δηλαδή ο χρόνος που δίνουμε στο υλικό ώστε να αποκατασταθεί). Τότε, θα τερματιστεί η μοριακή κινητικότητα του υλικού, όπως συμβαίνει και σε ένα πείραμα ψύξης κατά την μετάβαση από την  $T_g$ . Μία τέτοια μεταβολή μπορούμε να επιτύχουμε αν αλλάξουμε τη συχνότητα  $\omega$  μιας περιοδικής διέγερσης που επιβάλλουμε στο υλικό [4]. Το θεώρημα *διακυμάνσης-απορρόφησης* (fluctuation-dissipation theorem) [23], μας λέει πως αν η διέγερση αυτή είναι αρκετά μικρή έτσι ώστε η απόκρισή του να είναι γραμμική, τότε αυτή η απόκριση θα έχει εξάρτηση μόνο από τις θερμικές διακυμάνσεις των δομικών του μονάδων. Η ζώνη όπου  $t_{exp} = 1/\omega \approx \tau(T)$  ορίζει στο επίπεδο  $(\log \omega, T)$  το όριο μεταξύ των συχνοτήτων που το υλικό προλαβαίνει να ακολουθήσει τη διαταραχή κατά τη μέτρηση, και αυτών όπου οι μοριακές κινήσεις δεν ακολουθούν τη διαταραχή και το υλικό δεν προλαβαίνει να αποκατασταθεί. Αυτός είναι ο λόγος που ο μηχανισμός  $\alpha$  λέγεται και *δυναμική υαλώδης μετάπτωση* [4, 8].

Ο μηχανισμός  $\alpha$  περιγράφεται από μία μη εκθετική συνάρτηση. Για πολλά υλικά η αποκατάσταση περιγράφεται ικανοποιητικά από ένα εκθετικό κλασματικής δύναμης (συνάρτηση **Kohlrausch-Williams-Watts**):

$$\varphi_{\alpha}(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta} kwv} \quad (2.9)$$

Σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες/συχνότητες, η εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης του μηχανισμού  $\alpha$ , από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση **Vogel-Tamman-Fulcher** (VTF) [24, 25, 26]:

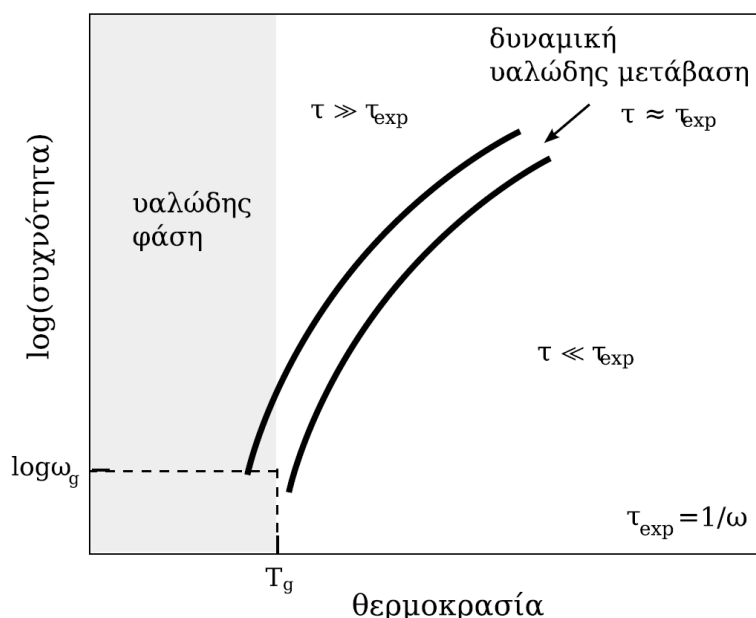
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.10)$$

Όπου  $\tau_0$ ,  $B$  σταθερές και  $T_0$  η θερμοκρασία Vogel, που είναι η θερμοκρασία στην οποία ο χαρακτηριστικός χρόνος διάχυσης απειρίζεται, δηλαδή παύει κάθε μοριακή κίνηση. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι η θερμοκρασία αυτή βρίσκεται 30-70<sup>0</sup> πιο χαμηλά από την  $T_g$  [4].

Η εξίσωση VTF είναι μαθηματικά ισοδύναμη με την εξίσωση Williams-Landel-Ferry, που εφαρμόζεται στην περιγραφή του χρόνου αποκατάστασης και του ιξώδους των πολυμερών:

$$\log \frac{\tau}{\tau(T_{ref})} = \frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + T - T_{ref}} \quad (2.11)$$

Όπου  $T_{ref}$  είναι μία θερμοκρασία αναφοράς (συνήθως η  $T_g$ ) και  $C_1$ ,  $C_2$  σταθερές, που συνδέονται με τις σταθερές της εξίσωσης VTF. [4].



**Σχήμα 2.11** Δυναμική υαλώδης μετάβαση. Η ζώνη διασποράς ανάμεσα στις έντονες καμπύλες, αντιστοιχεί στο χρόνο αποκατάστασης του κύριου μηχανισμού. Στην γκριζα περιοχή το υλικό βρίσκεται στην υαλώδη φάση [4].

Η ζώνη διασποράς ενός κύριου μηχανισμού σε ένα διάγραμμα Arrhenius αποκλίνει από την γραμμική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.12. Την απόκλιση αυτή μπορούμε να την εκφράσουμε μέσω του αδιάστατου δείκτη σθένους  $D$  που ορίζεται από μία άλλη μορφή της εξίσωσης VTF που προτάθηκε από τον Angell:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (2.12)$$

Στη σχέση αυτή, μικρές τιμές του  $D$  σημαίνουν μεγάλη καμπυλότητα, δηλαδή μεγάλη απόκλιση από τη συμπεριφορά Arrhenius [8].

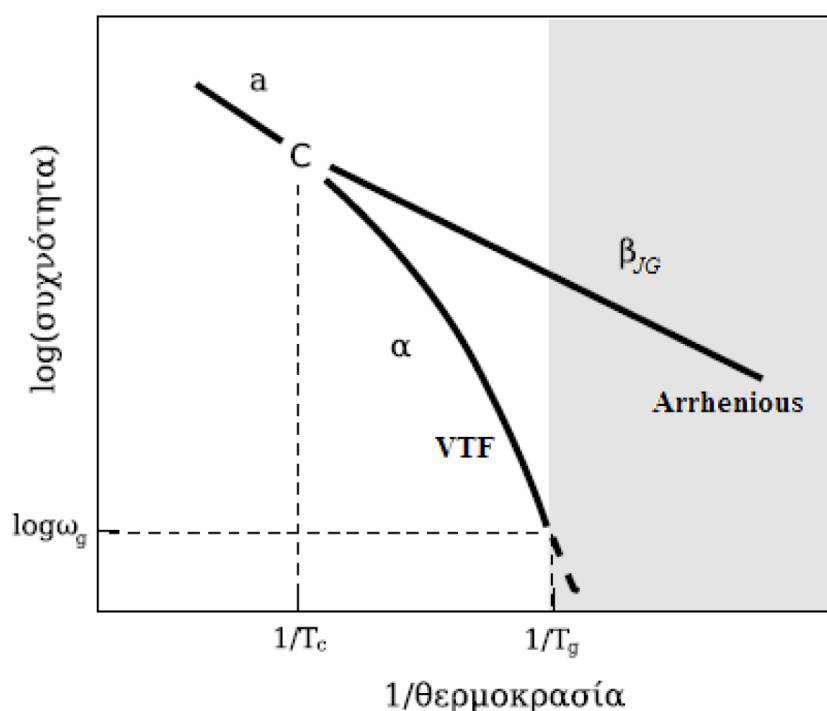
### Δευτερεύοντες (τοπικοί) μηχανισμοί

Οι κινήσεις των ομάδων που κινούνται ανεξάρτητα συμβαίνουν κατά βάση σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Αν πρόκειται για πολυμερικές αλυσίδες, αυτοί οι μηχανισμοί σχετίζονται με τις κινήσεις πλευρικών, ή και τερματικών ομάδων (τοπικές, μη συνεργασιακές κινήσεις 2-5 Å). Ακόμα μπορεί να αφορούν και κινήσεις τύπου στροφαλοφόρου άξονα (crankshaft motion: περιστροφή τμημάτων γύρω από δύο συγγραμικούς δεσμούς C-C). Σε αυτές τις περιστροφές εμπλέκονται τμήματα της μακρομοριακής αλυσίδας με πολλά μεθυλένια. Ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης  $\tau$ , έχει και σε αυτόν τον μηχανισμό ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα μειώνεται με την αύξησή της και περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2.13)$$

Ο προεκθετικός παράγοντας  $\tau_0$  είναι μία σταθερά της τάξης του  $10^{-13} - 10^{-12} s$ . Ο παράγοντας αυτός εκφράζει τον χρόνο αποκατάστασης για πολύ υψηλές θερμοκρασίες.  $E_{act}$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού κίνησης και  $k$  η σταθερά του Boltzmann. Η ίδια εξίσωση στο πεδίο συχνοτήτων γράφεται ως:

$$f(T) = f_0 e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (2.14)$$



**Σχήμα 2.12** Διάγραμμα Arrhenius. Διακρίνονται οι διαφορετικές μορφές ως προς τη διασπορά τοπικών και κύριων (συνεργασιακών) μηχανισμών.



Ο προεκθετικός παράγοντας είναι της τάξης του  $10^{12}$ - $10^{14}$  Hz. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, οι τοπικές κινήσεις πραγματοποιούνται πολύ αργά. Ένας τοπικός μηχανισμός, σε ένα διάγραμμα Arrhenius απεικονίζεται με μία ευθεία, της οποίας η κλίση σχετίζεται με την  $E_{act}$  (Σχ. 2.12).

## Μηχανισμός $\beta_{JG}$

Ο μηχανισμός  $\beta$  Goldstein-Johari σχετίζεται με τοπικές, μη συνεργασιακές κινήσεις μορίων, ή τμημάτων των πολυμερικών αλυσίδων. Η εξάρτηση του μηχανισμού αυτού από τη θερμοκρασία, ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius (2.13). Η διαφορά του με άλλους δευτερεύοντες μηχανισμούς, που οφείλονται σε τοπικές κινήσεις τμημάτων της αλυσίδας (π.χ. περιστροφή πλευρικών ομάδων), στον μηχανισμό  $\beta_{JG}$  συμμετέχουν όλα τα τμήματα του μορίου. Τέτοιος μηχανισμός παρατηρήθηκε σε μόρια τελείως άκαμπτα, χωρίς τη δυνατότητα ενδομοριακών κινήσεων [27]. Σημαντικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού είναι πως στις υψηλές θερμοκρασίες προσεγγίζει τον μηχανισμό  $\alpha$ . Η θερμοκρασία στην οποία συμπίπτουν οι δύο μηχανισμοί, είναι η θερμοκρασία  $T_C$  στην οποία ο κύριος μηχανισμός αλλάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση, υποδεικνύοντας τη σχέση των δύο αυτών μηχανισμών (Σχ. 2.12) [4].

### 2.5.3. Επίδραση νανοσωματιδίων στην υαλώδη μετάπτωση και την μοριακή κινητικότητα

Στα νανοςύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, η αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με τις αλυσίδες αναμένεται να επηρεάσει σε κάποιο βαθμό της κινητικότητά τους. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί είτε με άμεσους, είτε με έμμεσους μηχανισμούς.

Στους άμεσους μηχανισμούς περιλαμβάνεται η αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και επιφάνειας νανοσωματιδίου. Η φύση και η ένταση της αλληλεπίδρασης θα επιδράσει στην κινητική των αλυσίδων κοντά στο νανοσωματίδιο. Πιο συγκεκριμένα, οι κινήσεις αυτών των αλυσίδων περιορίζονται με αποτέλεσμα να καθυστερεί η δυναμική υαλώδης μετάπτωση και να παρατηρείται αύξηση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Ακόμα, γύρω από τα νανοσωματίδια αναπτύσσεται ένα στρώμα πολυμερούς με καθυστερημένη κινητική, που δεν φαίνεται να υφίσταται υαλώδη μετάπτωση. Το στρώμα αυτό καλείται **άκαμπτο άμορφο στρώμα** (rigid amorphous fraction, RAF) [28, 29]. Το πάχος του στρώματος αυτού είναι από μερικά ως λίγες δεκάδες nm. Σε περιπτώσεις που δεν παρατηρείται αλληλεπίδραση πολυμερούς-νανοσωματιδίου, κύριο ρόλο διαδραματίζει η υφή της επιφάνειας του εγκλείσματος. Προσομοιώσεις σε υπολογιστή έχουν δείξει ότι η δυναμική υαλώδης μετάπτωση επιταχύνεται αν η επιφάνειά του είναι λεία, ενώ αν είναι τραχιά, επιβραδύνεται. Κατ' αντιστοιχία αναμένεται μείωση, ή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

Εμμέσως, η παρουσία των νανοσωματιδίων μπορεί να επιδράσει στο διαχωρισμό μικροφάσεων στα συμπολυμερή, που είναι σημαντικός για τη συνολική κινητική του συστήματος. Επίσης, χάρη στη μεγάλη ενεργή επιφάνειά τους, μπορούν να δράσουν ως καταλύτες, ασκώντας επίδραση στην κινητική των χημικών αντιδράσεων. Τέλος, η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε ένα πολυμερές, μπορεί να μεταβάλει την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς και σε δεύτερη φάση και την μοριακή κινητική. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: 1) Τα νανοσωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα εξωγενούς πυρήνωσης, αυξάνοντας τον ρυθμό της κρυστάλλωσης (ευνοείται η πρώτη φάση της κρυστάλλωσης). 2) Λειτουργούν ως εμπόδια στην κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων κάτι που δρα ανασταλτικά στη δεύτερη φάση της κρυστάλλωσης, η οποία και επιβραδύνεται. Επίσης, τα νανοεγκλείσματα επιβάλλουν περιορισμούς ως προς την διευθέτηση των αλυσίδων και

μπορούν να δράσουν περιοριστικά στον βαθμό κρυσταλλικότητας. Πρέπει όμως να αναφέρουμε, πως το πολυμερές μακριά από τα νανοσωματίδια, θα πρέπει να διατηρεί τις ιδιότητές του σχετικά με την έκταση και το ρυθμό της κρυσταλλικότητας [8]. Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως τα νανοσωματίδια μπορούν να μεταβάλλουν σε μεγάλο βαθμό και την μορφολογία των κρυσταλλιτών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η ανάπτυξη εγκάρσιας κρυσταλλικότητας γύρω από νανοσωληνικές άνθρακα [5, 30].

## 2.6. Θερμότητα και τρόποι διάδοσης

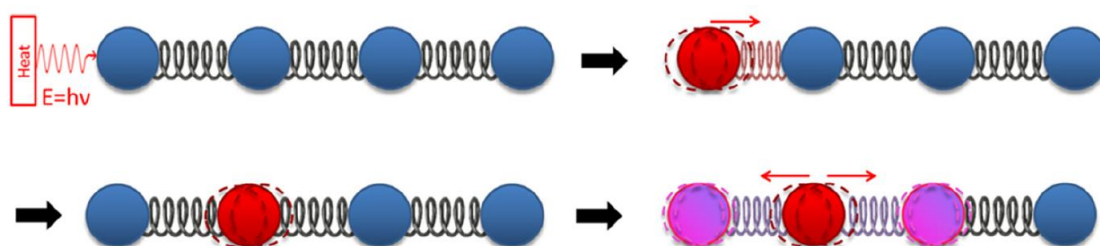
Πριν ξεκινήσουμε την ανάλυσή μας, είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να περιγράψουμε συνοπτικά τις έννοιες *θερμότητα*, *θερμοκρασία* και *θερμική ενέργεια*, δεδομένου ότι στην καθημερινή ζωή συνήθως χρησιμοποιούνται με ακατάλληλο τρόπο. **Θερμότητα** είναι ένα είδος ενέργειας που μεταφέρεται μέσα από το όριο ενός θερμοδυναμικού συστήματος και μεταδίδεται πάντα από το σύστημα υψηλότερης προς το σύστημα χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η θερμότητα μπορεί να οριστεί μόνο στα όρια του συστήματος και για όσο χρόνο διαρκεί η μεταφορά της. Η **θερμοκρασία** περιγράφει τη θερμική κατάσταση ενός σώματος και είναι μία φυσική ιδιότητα που ποσοτικοποιεί τις θερμικές ταλαντώσεις των σωματιδίων. Οι θερμικές ταλαντώσεις είναι αυτές που προσδιορίζουν τη **θερμική ενέργεια** του συστήματος. Επομένως, δεν είναι δόκιμο να λέμε πως ένα σύστημα περιέχει θερμότητα, αλλά ότι βρίσκεται σε μία θερμοκρασία, ή ότι περιέχει συγκεκριμένη θερμική ενέργεια [31, 32].

Η μεταφορά της θερμότητας μπορεί να γίνει με έναν από τους ακόλουθους τρεις μηχανισμούς: 1) με **αγωγή (conduction)**-που αναφέρεται σε μακροσκοπικώς ακίνητα σώματα (στερεά, ή ρευστά) και σχετίζεται με τη μετάδοση ενέργειας σε μοριακό επίπεδο (συγκρούσεις των μορίων) 2) με **συναγωγή (convection)**-όπου η θερμότητα διαδίδεται ταχέως από μία στερεή επιφάνεια προς ένα κινούμενο ρευστό και 3) με **ακτινοβολία (radiation)**-στην περίπτωση αυτή η θερμότητα διαδίδεται στο κενό μέσω ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων και δεν απαιτείται ένα υλικό μέσο διάδοσης.

### 2.6.1. Αγωγή θερμότητας και θερμική αγωγιμότητα

Η αγωγή θερμότητας είναι ένα φαινόμενο μεταφοράς, δηλαδή παρατηρείται σε συστήματα που δεν βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Μικροσκοπικά η ροή θερμότητας σχετίζεται με το γεγονός ότι η ενέργεια ταλάντωσης ατόμων, ή μορίων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους έχει εξάρτηση από τη θερμοκρασία.

Αν η θερμοκρασία σε κάποια περιοχή του υλικού είναι υψηλότερη σε σχέση με το υπόλοιπο σώμα, τότε η αυξημένη ενέργεια ταλάντωσης των ατόμων της πρώτης περιοχής θα μεταδοθεί σταδιακά μέσω συγκρούσεων (Σχ. 2.13) στα γειτονικά άτομα (χωρίς κίνηση της ύλης), μέχρι να εξισωθεί η θερμοκρασία σε όλο το υλικό. Μακροσκοπικά, η μετάδοση της ενέργειας αυτής μεταφράζεται σε ροή θερμότητας από τις περιοχές με την υψηλότερη προς τις περιοχές με τη χαμηλότερη θερμοκρασία.



Σχήμα 2.13 Αγωγή θερμότητας μέσω συγκρούσεων των σωματιδίων [32].

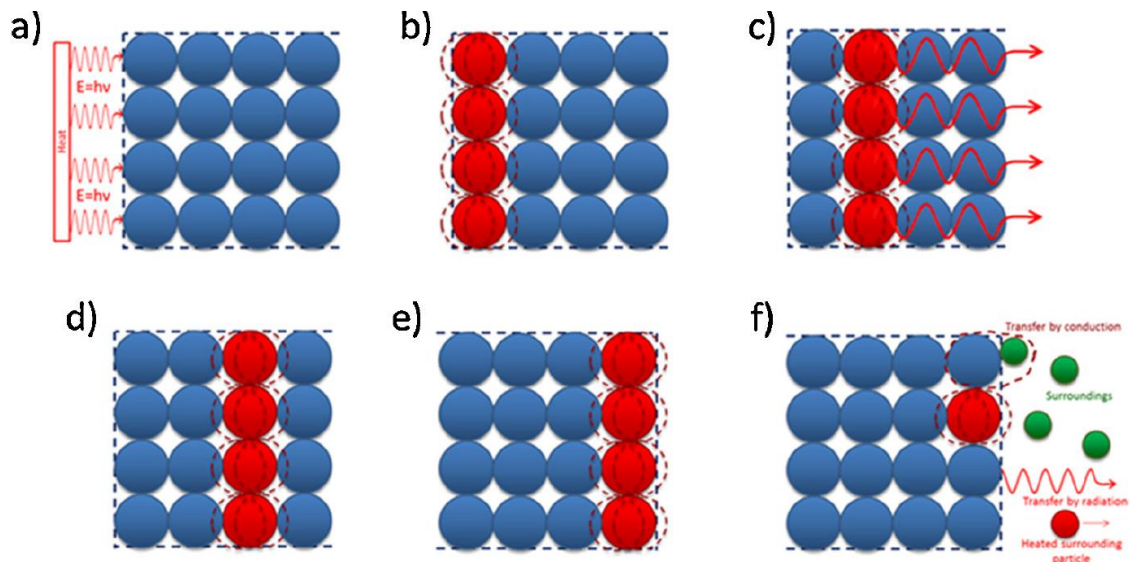
Είναι γενικά παραδεκτό πως η αγωγή είναι ο κύριος τρόπος μεταφοράς θερμότητας σε όλα τα στερεά υλικά. Η ικανότητα ενός υλικού να άγει τη θερμότητα περιγράφεται από το **συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$** . Στη γενική περίπτωση, ο συντελεστής αυτός μπορεί να γραφεί ως το άθροισμα των συντελεστών  $\lambda$  από όλες τις πιθανές επιμέρους συνεισφορές, όπως είναι οι ηλεκτρικοί φορείς (ηλεκτρόνια, ή σπές), οι πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια), ηλεκτρομαγνητικά κύματα κ.α. [33].

$$\lambda = \sum_i \lambda_i \quad (2.15)$$

### 2.6.1.1. Αγωγή θερμότητας σε κρυσταλλικά και άμορφα υλικά

Τα υλικά με μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας, όπως είναι ο αδάμαντας, το γραφένιο, τα μέταλλα, το πυρίτιο και τα κεραμικά, είναι τα πιο θερμικά αγωγή υλικά. Επομένως, φαίνεται ότι υπάρχει σαφής συσχέτιση μεταξύ κρυσταλλικότητας και θερμικής αγωγιμότητας στα στερεά [34]. Σε έναν ιδανικό κρύσταλλο, ο μηχανισμός της αγωγής της θερμότητας θα μπορούσε να περιγραφεί από τα ακόλουθα στάδια (Σχ. 2.14):

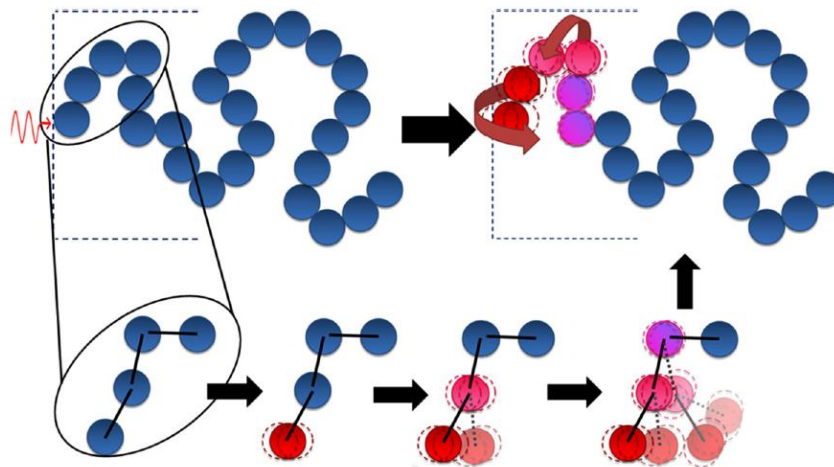
- Η θερμική ενέργεια αρχικά μεταδίδεται στα επιφανειακά άτομα του δείγματος.
- Τα άτομα αυτά κερδίζουν ενέργεια ταλάντωσης, δηλαδή αυξάνεται η θερμική τους ενέργεια.
- Η θερμική τους ενέργεια μεταδίδεται στα γειτονικά άτομα με την ίδια ταχύτητα, ως ένα κύμα.
- Κατόπιν, η θερμική ενέργεια διαχέεται σε όλο το δείγμα.
- Η διάχυση συνεχίζεται μέσω ταλαντώσεων πλέγματος (φωνόνια) σε όλο τον κρύσταλλο.
- Μόλις η θερμότητα προσεγγίσει την άλλη πλευρά του δείγματος, τότε εν μέρει θα μεταφερθεί με συναγωγή, ή ακτινοβολία στο κοντινό του περιβάλλον.



Σχήμα 2.14 Μηχανισμός αγωγής θερμότητας σε έναν ιδανικό κρύσταλλο [32].

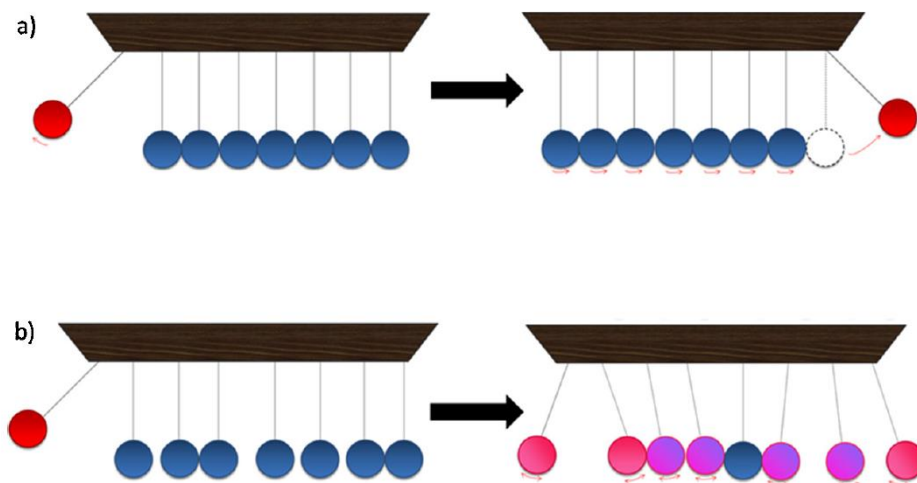
Ο μηχανισμός θερμικής διάχυσης σε ημικρυσταλλικά, ή άμορφα υλικά, (π.χ. πολυμερή), είναι πολύ διαφορετικός σε σύγκριση με ότι περιγράψαμε παραπάνω. Στο σχήμα 2.15 παρουσιάζεται η άτακτη, μη περιοδική δομή ενός πολυμερούς. Είναι φανερό ότι δεν πρόκειται για μία συμπαγή δομή. Εδώ, η θερμότητα φτάνει πρώτα σε ένα επιφανειακό άτομο, ή μονομερές το οποίο βρίσκεται πιο κοντά στην θερμαντική πηγή. Έπειτα η θερμότητα μεταφέρεται σε ένα γειτονικό άτομο και μετά στο επόμενο κ.ο.κ. Μόνο που στην περίπτωση αυτή, η θερμότητα δεν θα διαδοθεί ως ένα κύμα, όπως σε έναν κρύσταλλο, αλλά θα διαχυθεί

πολύ πιο αργά, προκαλώντας άτακτες δονήσεις και περιστροφικές κινήσεις των ατόμων του πολυμερούς, γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους οι οποίες σκεδάζονται από γειτονικές αλυσίδες.



**Σχήμα 2.15** Μηχανισμός θερμικής αγωγιμότητας σε ένα άμορφο πολυμερές [32].

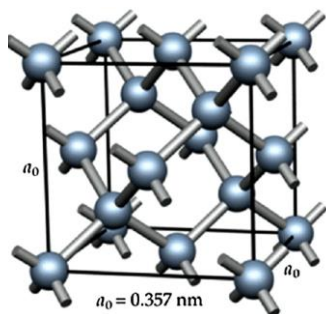
Προκειμένου να γίνει πιο κατανοητή η διαφορά των μηχανισμών αγωγής της θερμότητας σε άμορφα και κρυσταλλικά υλικά, μπορούμε να αναπαραστήσουμε τα υλικά ως Νευτώνεια εκκρεμής. Τότε, ένα κρυσταλλικό υλικό (Σχ. 2.16α) θα συμπεριφέρεται ως ένα εκκρεμές που κινείται αρμονικά. Μια τέτοια δομή επιτρέπει τη γρήγορη διάχυση της αρχικής δόνησης προς την απέναντι πλευρά. Αντίθετα, ένα άμορφο υλικό (Σχ. 2.16β) θα λειτουργεί ως διαταραγμένο εκκρεμές και η αρχική κινητική ενέργεια κυρίως θα διαχυθεί στα άτομα της άτακτης δομής προκαλώντας δονήσεις σε κάθε σφαίρα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η αρχική διέγερση να μην μπορεί να προσεγγίσει την άλλη πλευρά, τουλάχιστον χωρίς σημαντικές απώλειες ενέργειας.



**Σχήμα 2.16** Σχηματική απεικόνιση της αγωγής της θερμότητας με χρήση Νευτώνειων εκκρεμών (a) σε κρυσταλλικά υλικά και (b) σε άμορφα-πολυμερή [32].

Εκτός από την κρυσταλλικότητα του, που είναι ουσιώδης παράμετρος για το πόσο θερμικά αγωγίμο είναι ένα υλικό, πρέπει να ληφθούν υπόψιν και στοιχεία όπως η σκληρότητά του και το πόσο άκαμπτη είναι η δομή του, κάτι που σχετίζεται με την ελευθερία ταλάντωσης των ατόμων του. Ο παράγοντας ακαμψία, δεν είναι απλά συμπληρωματικός της κρυσταλλικότητας, αλλά ίσως είναι και πιο καθοριστικός για να έχει ένα υλικό υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Πράγματι, στο πλέγμα bravais του αδάμαντα (Σχ. 2.17) μπορεί να δει κανείς πως το κάθε άτομο άνθρακα είναι «μπλοκαρισμένο» και στις τρεις διαστάσεις, από γειτονικά άτομα κ.ο.κ. που σημαίνει ότι είναι στην πράξη άκαμπτο ως υλικό. Αυτό μπορεί να εξηγήσει εν μέρει την

μεγάλη τιμή της θερμικής αγωγιμότητας του αδάμαντα ( $\sim 2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) σε σύγκριση με λιγότερο κρυσταλλικά υλικά, όπως είναι τα πολυμερή, που έχουν πολύ διαφορετική δομή (π.χ. για το HDPE είναι  $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [32].

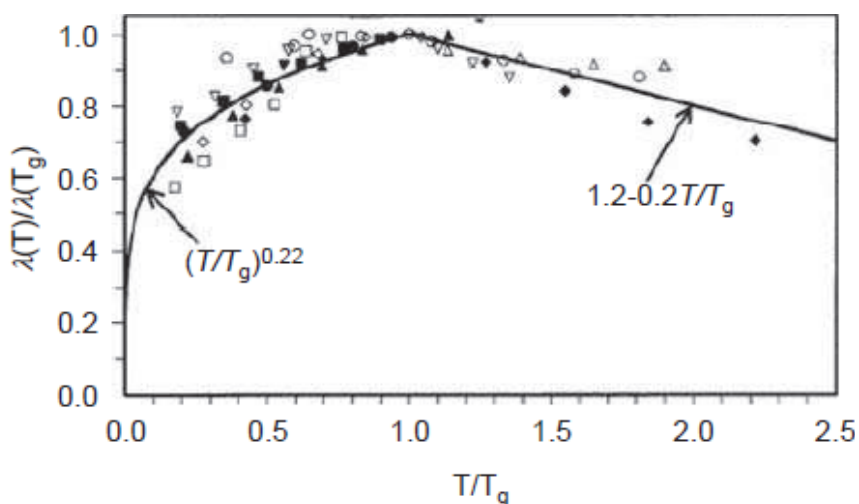


Σχήμα 2.17 Κρυσταλλική δομή αδάμαντα.

### 2.6.1.2. Θερμική αγωγιμότητα πολυμερών

Δεδομένου ότι τα υλικά που μελετήθηκαν έχουν πολυμερική μήτρα, είναι χρήσιμο να δώσουμε λίγες ακόμα πληροφορίες σχετικά με τη θερμική αγωγιμότητα και συμπεριφορά των πολυμερών. Οι πολυμερικές αλυσίδες δεν είναι καλά οργανωμένες, όπως η δομή σε έναν κρύσταλλο, και η θερμική ενέργεια δεν είναι δυνατό να μεταφερθεί γρήγορα διαμέσου του υλικού. Άμορφα πολυμερή, όπως οι εποξειδικές ρητίνες, έχουν αλυσίδες που δεν είναι προσανατολισμένες σύμφωνα με μία μόνο κατεύθυνση, αλλά τυχαία, γεγονός που συνεισφέρει στην θερμική αντίσταση του υλικού, για αυτό και οι ρητίνες αυτές χρησιμοποιούνται ως θερμομονωτικά υλικά.

Η θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Στο σχήμα 2.18 φαίνεται η συμπεριφορά της θερμικής αγωγιμότητας (ως κλάσμα επί της μέγιστης τιμής της κατά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης), συναρτήσει της αντίστοιχης θερμοκρασίας. Τα σημεία τοποθετήθηκαν βάσει πειραματικών μετρήσεων για διάφορα άμορφα πολυμερή [6].



Σχήμα 2.18 Θερμική αγωγιμότητα για κάποια άμορφα πολυμερή. Τα διάφορα σύμβολα-σημεία τοποθετήθηκαν βάσει πειραματικών μετρήσεων. Η συμπαγής γραμμή προέκυψε από τις προσεγγιστικές εξισώσεις 2.16 [6].

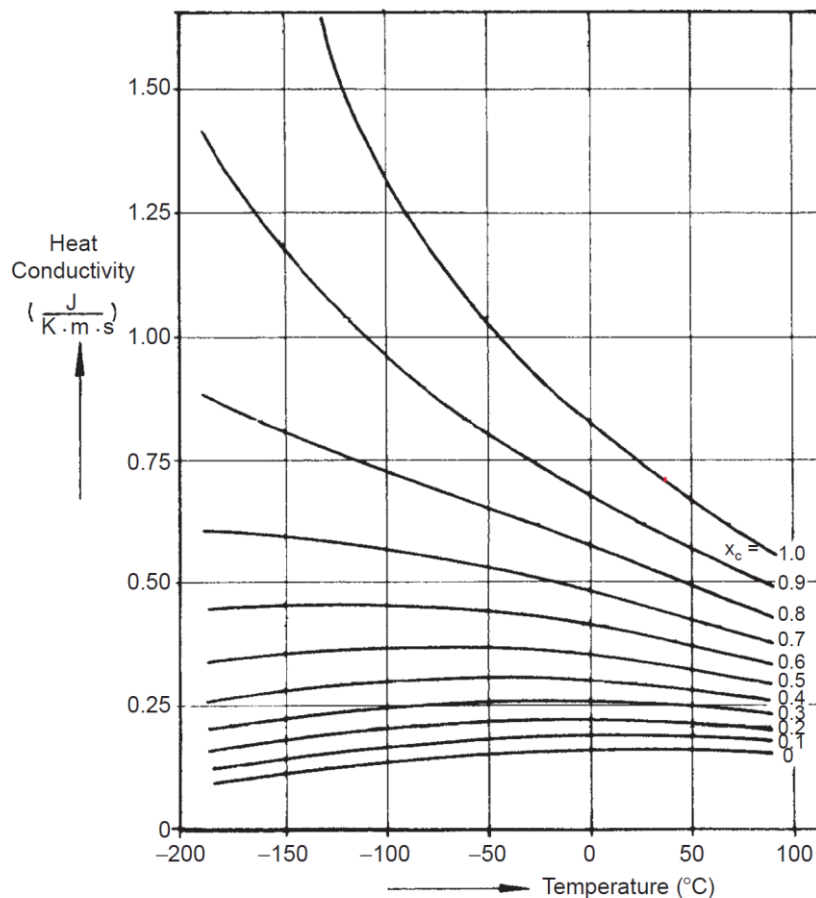
Η συνεχής γραμμή προέκυψε προσεγγιστικά, με βάση τις ακόλουθες εξισώσεις [35]:



$$T < T_g, \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_g)} = \left( \frac{T}{T_g} \right)^{0.22}$$

$$T > T_g, \frac{\lambda(T)}{\lambda(T_g)} = 1.2 - 0.2 \left( \frac{T}{T_g} \right)$$
(2.16)

Πάντως τα κρυσταλλικά πολυμερή επιδεικνύουν μεγαλύτερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας σε σχέση με τα άμορφα, όπως άλλωστε έδειξε και ο Eiermann (1962-1965) με χρήση προσεγγιστικών μεθόδων. Στο σχήμα 2.19 απεικονίζεται η θερμική αγωγιμότητα για το πολυαιθυλένιο συναρτήσει της κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας, με βάση τις προσεγγίσεις αυτές [6].



Σχήμα 2.19 Θερμική αγωγιμότητα του πολυαιθυλενίου ως συνάρτηση της κρυσταλλικότητας [6].

Ο Eiermann κατέληξε στην ακόλουθη σχέση για την αγωγιμότητα των πολυμερών με υψηλή κρυσταλλικότητα:

$$\lambda \approx \frac{C}{T} \left( J(msK)^{-1} \right)$$
(2.17)

Όπου C μία σταθερά με τιμή περίπου 210. Επομένως, η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου για τα κρυσταλλικά πολυμερή, βρέθηκε να είναι περίπου  $0.71 J(msK)^{-1}$ , ενώ τα ίδια πολυμερή, στην άμορφη κατάστασή τους έχουν αγωγιμότητα  $\sim 0.17 J(msK)^{-1}$ . Για τα πολυμερή υψηλής κρυσταλλικότητας, κατά κανόνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ακόλουθη σχέση:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_a} \approx \left( \frac{\rho_c}{\rho_a} \right)^6 \quad (2.18)$$

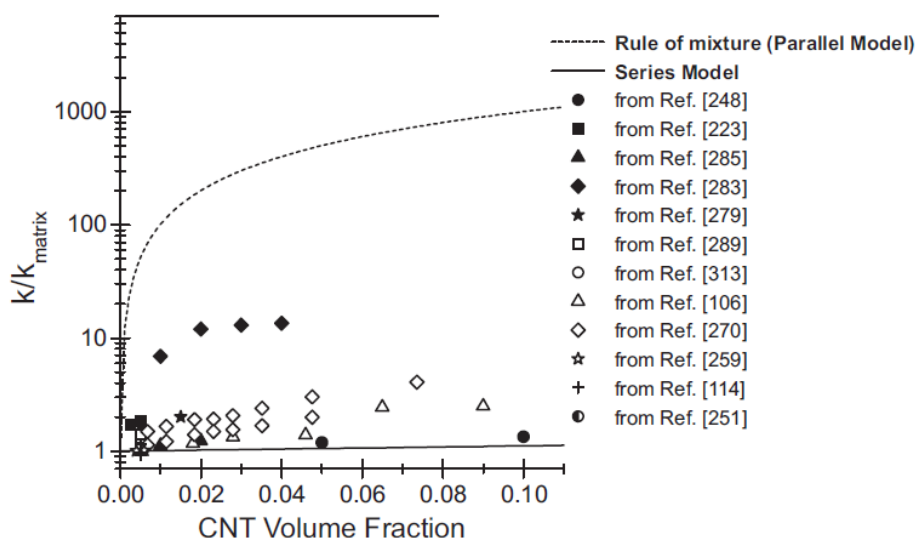
από την οποία, η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου μπορεί να υπολογιστεί, αν είναι γνωστός ο λόγος  $\rho_c/\rho_a$  (λόγος πυκνοτήτων στην κρυσταλλική και άμορφη φάση).

Είναι πάντως αναμενόμενη η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα που χαρακτηρίζει γενικά τα πολυμερή, καθώς η μορφολογία τους δεν είναι η ιδανική για να άγουν τη θερμότητα.

### 2.6.1.3. Θερμική αγωγιμότητα νανოსύνθετων πολυμερικής μήτρας με CNTs

Η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ υψηλή (2000-6000 W/mK) [36]. Ωστόσο, η θερμική αγωγιμότητα των σχετικών νανοσύνθετων επηρεάζεται από πολλές παραμέτρους. Αρχικά απαιτείται προσεκτικός έλεγχος της μικροδομής και νανοδομής του σύνθετου υλικού. Η κατανομή των νανοσωλήνων, η διασπορά τους καθώς και η διευθέτησή τους εντός της μήτρας, είναι στοιχεία που παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκμετάλλευση της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας των νανοσωλήνων στο τελικό νανοσύνθετο υλικό.

Πάντως τα περισσότερα δημοσιευμένα αποτελέσματα δεν είναι ενθαρρυντικά, καθώς δείχνουν πως η βελτιστοποίηση της θερμικής αγωγιμότητας σε νανοσύνθετα πολυμερούς/CNT δεν είναι αυτή που είχε προβλεφθεί θεωρητικά. Μία σύνοψη των αποτελεσμάτων ως προς τη θερμική αγωγιμότητα νανοσύνθετων με CNTs φαίνεται στο διάγραμμα του σχήματος 2.20. Είναι εμφανές πως τα πειραματικά αποτελέσματα ικανοποιούν το μοντέλο που σχετίζεται με το χαμηλό όριο της θερμικής αγωγιμότητας (series model) και απέχουν πολύ από τις προβλέψεις του μοντέλου υψηλού ορίου (rule of mixture). Τα δύο αυτά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να περιγράψουν τη θερμική αγωγιμότητα των παραδοσιακών σύνθετων πολυμερικών υλικών. Τα αποτελέσματα αυτά αντανακλούν ακριβώς τη συμπεριφορά των παραδοσιακών μικροσύνθετων υλικών [36].

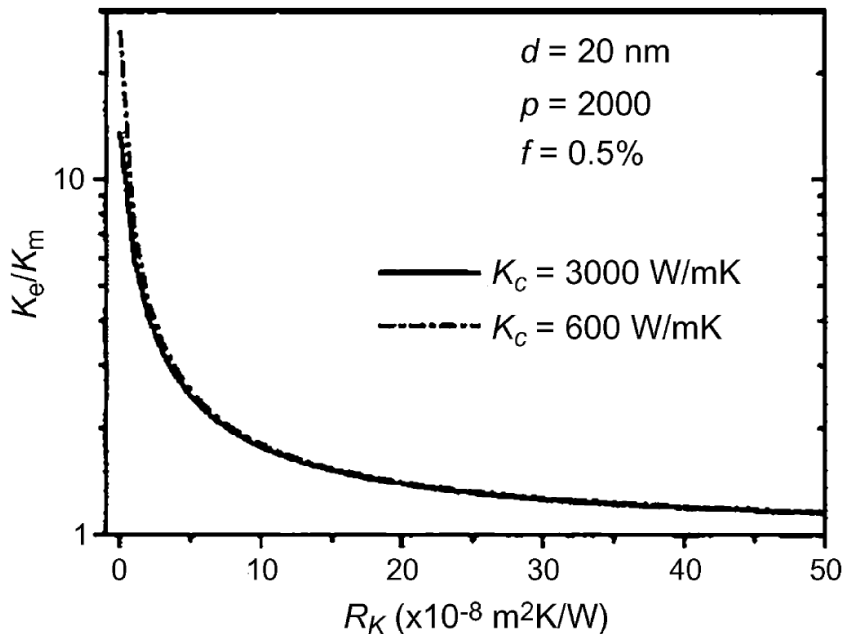


**Σχήμα 2.20** Επισκόπηση των βιβλιογραφικών δεδομένων ως προς τη βελτιωμένη θερμική αγωγιμότητα νανοσύνθετων υλικών με εγκλείσματα CNTs σε διάφορες περιεκτικότητες, συγκριτικά με τις τιμές της καθαρής μήτρας. Οι αναφορές που αναφέρονται στο διάγραμμα είναι διαθέσιμες στη σχετική δημοσίευση [36].

**Πίνακας 2.6** Τιμές θερμικής αγωγιμότητας για ορισμένα αγώγιμα εγκλείσματα [36].

Material	Thermal Conductivity at 25 °C (W/m·K)
Graphite	100-400 (on plane)
Carbon black	6-174
Carbon Nanotubes	2000-6000
Diamond	2000
PAN-based Carbon Fibre	8-70 (along the axis)
Pitch-based Carbon Fibre	530-1100 (along the axis)
Copper	483
Silver	450
Gold	345
Aluminium	204
Nickel	158
Boron Nitride	250-300
Aluminium nitride	200
Beryllium oxide	260
Aluminium oxide	20-29

Σε ένα νανοσύνθετο πολυμερικής μήτρας, η μεγάλη επιφάνεια των νανοσωματιδίων μεγιστοποιεί τη μεταξύ τους διεπιφάνεια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και τη δημιουργία διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης που λειτουργεί ως εμπόδιο για την αγωγή της θερμότητας. Η μετάδοση των φωνονίων μεταξύ των δύο φάσεων του νανοσύνθετου εξαρτάται από την ύπαρξη κοινών συχνοτήτων ταλάντωσης στις δύο αυτές φάσεις. Η ύπαρξη αναντιστοιχίας των συχνοτήτων στους ακουστικούς κλάδους είναι μία από τις αιτίες της διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης [36].

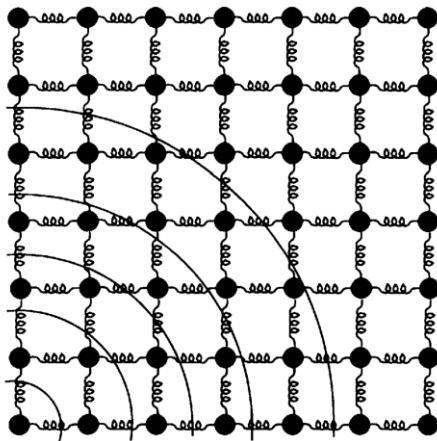


**Σχήμα 2.21** Επίδραση της διεπιφανειακής θερμικής αντίστασης στη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας σε νανοσύνθετα υλικά με CNTs.  $K_e$  : ενεργή θερμική αγωγιμότητα,  $K_m$  : θερμική αγωγιμότητα της μήτρας,  $R_k$ : διεπιφανειακή θερμική αντίσταση [36].



### 2.6.1.4. Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος

Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος είναι ο κύριος μηχανισμός αγωγής της θερμότητας για όλους τους μονωτές, αλλά και για κάποιους ημιαγωγούς και κράματα. Η αγωγή της θερμότητας εξαρτάται από τις ταλαντώσεις των ατόμων στις πλεγματικές θέσεις, οι οποίες είναι και ο κύριος μηχανισμός αποθήκευσης της θερμικής ενέργειας [31, 33]. Οι δονήσεις του πλέγματος χαρακτηρίζονται από τους λεγόμενους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης (στάσιμα κύματα), όπου όλα τα άτομα χαρακτηρίζονται από την ίδια συχνότητα ταλάντωσης. Το κβάντο της πλεγματικής ταλάντωσης είναι το φωνόνιο, με βάση την κβαντομηχανική θεώρηση. Τα φωνόνια διαδίδονται ως κύμα και μαζί μεταφέρουν τη θερμότητα σε όλο το πλέγμα του στερεού (Σχ. 2.22).

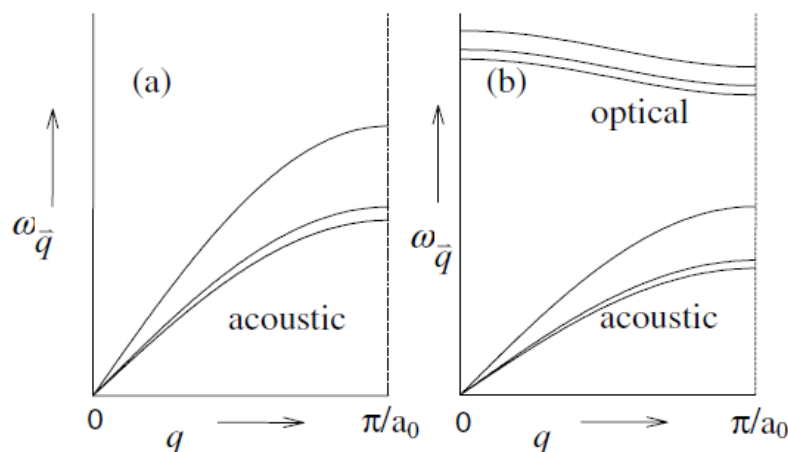


Σχήμα 2.22 Αναπαράσταση διάδοσης των φωνονίων ως κυματική διαταραχή σε ένα στερεό [31].

Οι καμπύλες διασποράς (συχνότητες ταλάντωσης  $\omega_q$  σε συνάρτηση με τον κυματριθμό  $q$ ) των στερεών, αποτελούνται κατά κύριο λόγο από δύο κλάδους (Σχ. 2.23):

1. **τον ακουστικό κλάδο**, που σχετίζεται με χαμηλές συχνότητες ταλάντωσης και περιγράφει τις ταλαντώσεις των ατόμων στη μοναδιαία κυψελίδα που ταλαντώνονται σε φάση.
2. **Τον οπτικό κλάδο**, που αφορά στις υψηλές συχνότητες και περιγράφει τα άτομα της μοναδιαίας κυψελίδας που ταλαντώνονται με αντίθετη φάση.

Τα οπτικά φωνόνια δεν είναι αποτελεσματικά ως προς τη μεταφορά της θερμότητας, λόγω του ότι χαρακτηρίζονται από χαμηλή ομαδική ταχύτητα ( $u_g = \frac{\partial \omega_q}{\partial q}$ ). Παρόλα ταύτα, μπορούν να επηρεάσουν τη μεταφορά της, αλληλεπιδρώντας με τα ακουστικά φωνόνια που παραμένουν οι κύριοι φορείς της αγωγής της θερμότητας [33].



Σχήμα 2.23 Κλάδοι διασποράς φωνονίων κυματριθμού  $q$  και πλεγματικής σταθεράς  $a_0$  (α) μονοατομικό πλέγμα, (β) διατομικό πλέγμα [33].

### 2.6.1.5. Ηλεκτρονιακή συνεισφορά στη θερμική αγωγιμότητα

Τα μέταλλα και γενικά τα ηλεκτρικά αγώγιμα υλικά, παρουσιάζουν υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας (π.χ. η θερμική αγωγιμότητα του χαλκού είναι  $380\text{-}500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, όπως στα panels των δορυφόρων. Μερικές μελέτες καταδεικνύουν επίσης την αναλογικότητα μεταξύ της ηλεκτρικής και της θερμικής τους αγωγιμότητας. Σύμφωνα με το νόμο Wiedermann–Franz η υψηλή θερμική τους αγωγιμότητα οφείλεται στους ηλεκτρικούς φορείς [32]:

$$\lambda_e = L_0 \sigma_e T \quad (2.19)$$

Όπου  $L_0 = 2.44 \times 10^{-8} (\Omega \text{WK}^{-2})$  είναι η σταθερά Lorentz,  $\sigma_e$  η ηλεκτρική αγωγιμότητα και  $T$  η θερμοκρασία.

Η αγωγιμότητα μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται εξ' ολοκλήρου από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και η συνεισφορά των φωνονίων μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

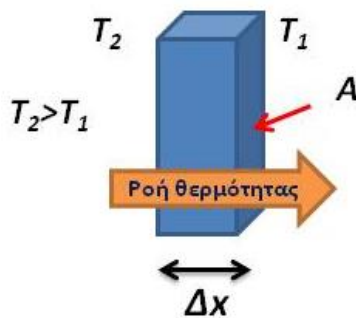
Επομένως θα ισχύει:

$$\lambda \approx \lambda_e \quad (2.20)$$

### 2.6.1.6. Μαθηματική περιγραφή της αγωγής της θερμότητας

#### Θεμελιώδης νόμος θερμικής αγωγιμότητας

Προκειμένου να μελετήσουμε ποσοτικά το φαινόμενο της αγωγής της θερμότητας, ας θεωρήσουμε μία ομογενή πλάκα επιφάνειας διατομής  $A$  και πάχους  $\Delta x$ , όπου η θερμοκρασία στις δύο αντίθετες πλευρές της είναι  $T_1$  και  $T_2$ , με  $T_2 > T_1$ .



Σχήμα 2.24 Διάδοση θερμότητας μέσω αγωγής πλάκας πάχους  $\Delta x$  και διατομής  $A$ .

Η *ροή θερμότητας* (heat flow rate) είναι εξ' ορισμού η ποσότητα της θερμότητας  $\Delta Q$  που ρέει σε χρόνο  $\Delta t$ , από την πλευρά με θερμοκρασία  $T_2$  προς την αντίθετη πλευρά με θερμοκρασία  $T_1$ . Πειραματικά έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός αυτός είναι ανάλογος προς την επιφάνεια  $A$  που διαπερνά η θερμότητα και προς τον λόγο  $\Delta T/\Delta x$ , που καλείται *θερμοβαθμίδα*:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} \propto A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.21)$$

Στην περίπτωση που η πλάκα έχει απειροστά μικρό πάχος  $dx$  και η μεταβολή της θερμοκρασίας είναι απειροστά μικρή, τότε μπορούμε να γράψουμε τον **Θεμελιώδη νόμο της θερμικής αγωγιμότητας**:

$$\dot{Q} \equiv \frac{dQ}{dt} = -\lambda A \frac{dT}{dx} \quad (2.22)$$

Ο συντελεστής  $\lambda$  καλείται *συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας*, είναι χαρακτηριστικός για το κάθε υλικό και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας για μικρό εύρος θερμοκρασιών. Το αρνητικό πρόσημο δείχνει ότι η θερμότητα ρέει πάντα αντίθετα από τη θερμοβαθμίδα, δηλαδή από τις περιοχές που βρίσκονται σε υψηλότερη θερμοκρασία προς αυτές που βρίσκονται σε χαμηλότερη. Διαιρώντας και τα δύο μέλη της 2.22 με την επιφάνεια  $A$ , έχουμε:

$$\frac{dQ}{dtA} = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.23)$$

Η ποσότητα στο αριστερό μέλος της εξίσωσης 2.23 ορίζεται ως *πυκνότητα ροής*  $q$  ( $W/m^2$ ).

$$q = \frac{dQ}{dtA} \left( \frac{W}{m^2} \right) \quad (2.24)$$

Επομένως, η (2.22) μπορεί να γραφεί πλέον ως:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad (2.25)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί το **νόμο του Fourier** για την αγωγή θερμότητας σε μία διάσταση. Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$ , μπορεί να εξαχθεί αν εργαστούμε ως ακολούθως: Δεδομένου ότι  $dQ$  είναι η στοιχειώδης ποσότητα θερμότητας που μεταφέρεται μπορούμε να γράψουμε:

$$dQ = \lambda A \frac{dT}{dx} dt \quad (2.26)$$

Όμως, από τη θερμοδυναμική γνωρίζουμε πως η ροή θερμότητας σχετίζεται με την ειδική θερμότητα, με την γνωστή σχέση:

$$\frac{dQ}{dT} = mC_p \Leftrightarrow dQ = mC_p dT \quad (2.27)$$

Αν εξισώσουμε τις 2.26 & 2.27, παίρνουμε:

$$dQ = \lambda A \frac{dT}{dx} dt = mC_p dT \quad (2.28)$$

Απαλείφουμε το  $dT$  και επιλύουμε ως προς τον συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$ :

$$\lambda = \frac{mC_p}{Adx} \cdot \frac{dx dx}{dt} \quad (2.29)$$

Η ποσότητα  $(dx)^2/dt$ , είναι χαρακτηριστική για το κάθε υλικό, καλείται **διαχυτότητα**  $a$  ( $m^2/s$ ) και μας δίνει πληροφορίες για το πόσο γρήγορα άγεται η θερμότητα διαμέσου μιας επιφάνειας. Τελικά προκύπτει ότι ο **συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας**  $\lambda$  δίδεται από τη σχέση:

$$\lambda = \frac{mC_p}{dV} \cdot a \xrightarrow{\rho=m/dV} \lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (Wm^{-1}K^{-1}) \quad (2.30)$$

Πρέπει να σημειώσουμε ότι δεν υπάρχει μία επαρκής θεωρία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας στα πολυμερή και στα στερεά γενικότερα.

Οι περισσότερες θεωρητικές, ή ημιθεωρητικές προσπάθειες βασίζονται στην προσέγγιση του Debye, που οδηγεί στην ακόλουθη έκφραση:

$$\lambda = \Lambda C_v \rho u l \quad (2.31)$$

Όπου  $C_v$  είναι η ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο  $\{J(KgK)^{-1}\}$ ,  $u$  η ταχύτητα των ελαστικών κυμάτων ( $ms^{-1}$ ),  $l$  το μέσο μήκος ελεύθερης διαδρομής και  $\Lambda$  μία σταθερά που παίρνει τιμές παραπλήσιες της μονάδας [6].

Σε περίπτωση ανισότροπων υλικών, η θερμική αγωγιμότητα περιγράφεται από έναν τανυστή, του οποίου τα στοιχεία μπορούν να εκφραστούν ως ένα άθροισμα πάνω σε όλους τους κυματαριθμούς  $k$ , εντός της πρώτης ζώνης Brillouin, για κάθε κλάδο  $m$ :

$$\lambda_{ij} = \sum_{k,m} u_i(\lambda) u_j(\lambda) \tau_j(\lambda) C_m(\lambda) \quad (2.32)$$

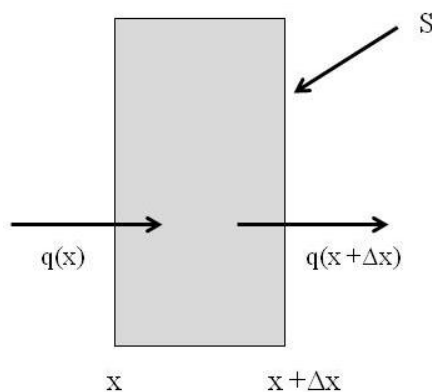
Όπου  $\tau$  είναι ο χρόνος αποκατάστασης των φωνονίων,  $u$  η μέση ταχύτητα ομάδος των φωνονίων και  $C$  η ειδική θερμότητα.

## Γενική εξίσωση θερμότητας

Σε κατάσταση θερμικής ισορροπίας η θερμοκρασία παραμένει ίδια σε όλα τα σημεία ενός σώματος. Όταν η ισορροπία αυτή διαταράσσεται, τότε διαμορφώνεται στο σώμα μία κατανομή θερμοκρασίας η οποία εξαρτάται γενικά από το χρόνο και υπακούει στη γενική εξίσωση θερμότητας, την οποία και θα εξαγάγουμε αμέσως.

Έστω ότι έχουμε μία απειροστή λωρίδα πάχους  $\Delta x$  και πλευρικής επιφάνειας  $S$  (Σχ. 2.25). Αν  $q(x,t)$  και  $q(x+\Delta x,t)$  είναι οι πυκνότητες εισερχόμενης και εξερχόμενης ροής θερμότητας αντίστοιχα, η καθαρή ροή θερμότητας διαμέσου της επιφάνειας αυτής, θα είναι:

$$\Delta Q = (q(x,t) - q(x+\Delta x,t)) \cdot S \cdot \Delta t \quad (2.33)$$



**Σχήμα 2.25** Διαφορική ροή θερμότητας μέσω μιας απειροστής λωρίδας, πάχους  $\Delta x$  [37].

Αντικαθιστώντας τις πυκνότητες ροής έχουμε:

$$\Delta Q = -\frac{\partial}{\partial x} \left( -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \Delta x S \Delta t = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Delta x S \Delta t \quad (2.34)$$

Η προκαλούμενη μεταβολή θερμοκρασίας λόγω της μεταφοράς της θερμότητας, εκφράζεται μέσω του εμπειρικού νόμου:

$$\Delta Q = mC_p \Delta T \quad (2.35)$$

Άρα, εξισώνοντας τις σχέσεις 2.34 & 2.35, προκύπτει:

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Delta x S \Delta t = m C_p \Delta T \xrightarrow{m=V\rho=S\Delta x\rho} \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Delta t = \rho C_p \Delta T \quad (2.36)$$

Στο όριο όπου το  $\Delta t$  τείνει στο μηδέν, καταλήγουμε στη **Γενική εξίσωση θερμότητας** σε μία διάσταση:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \frac{\lambda}{\rho C_p} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.37)$$

Η ποσότητα  $\frac{\lambda}{\rho C_p}$  ορίζεται ως **συντελεστής θερμικής διαχυτότητας  $\alpha$** .

Πρέπει να σημειώσουμε ότι η σχέση αυτή ισχύει για τις περιπτώσεις που μέσα στο σώμα δεν υπάρχουν πηγές θερμότητας.

## 2.6.2. Συναγωγή θερμότητας

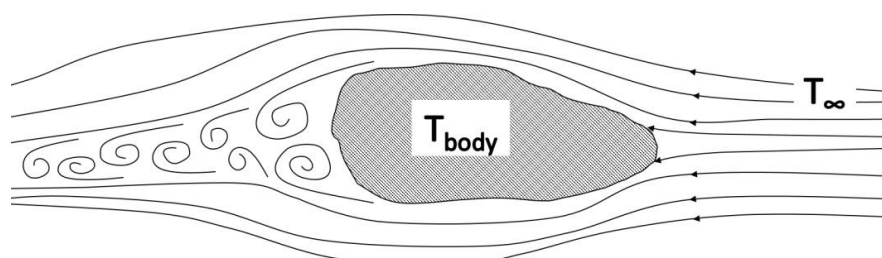
Συναγωγή είναι ο μηχανισμός μεταφοράς θερμότητας, όπου ένα κινούμενο ρευστό (υγρό, ή αέριο) λειτουργεί ως ψυκτικό, ή θερμαντικό μέσο προς κάποιο στερεό αντικείμενο, ή επιφάνεια. Είναι γνωστό από τη μηχανική των ρευστών, ότι στην περιοχή επαφής του ρευστού με μια στερεή επιφάνεια αναπτύσσεται το λεγόμενο *οριακό στρώμα ταχύτητας*, που οφείλεται στις δυνάμεις συνοχής στο εσωτερικό του ρευστού. Στο στρώμα αυτό η ταχύτητα ροής μεταβαίνει ομαλά από την τιμή της μακριά από την επιφάνεια (ταχύτητα ελεύθερης ροής) στην μηδενική ταχύτητα στην επιφάνεια ενός ακίνητου τοιχώματος.

Όταν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ στερεής επιφάνειας και ρευστού, εμφανίζεται το *θερμικό οριακό στρώμα (thermal boundary layer)*. Εντός αυτού, παρατηρείται ομαλή μεταβολή της θερμοκρασίας από τη θερμοκρασία της στερεής επιφάνειας  $T_s$ , ως τη θερμοκρασία της κύριας ροής  $T_0$ . Στην περίπτωση όπου  $T_s > T_0$  θερμότητα μεταφέρεται από τη θερμή επιφάνεια προς το ρευστό το οποίο και λειτουργεί ως δεξαμενή: η θερμοκρασία του παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα από τη θερμότητα που ρέει εντός αυτού.

Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να περιγραφεί από τον λεγόμενο *νόμο του Νεύτωνα για την ψύξη*, ο οποίος μας δίνει τη πυκνότητα ροής θερμότητας:

$$q = h(T_s - T_0) \quad (2.38)$$

Όπου  $h$ , ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας με συναγωγή  $\{W(m^2K)^{-1}\}$ , του οποίου η τιμή εξαρτάται από το είδος της ροής, τη μορφή της επιφάνειας και ρευστομηχανικά χαρακτηριστικά του ρευστού [31, 38].



Σχήμα 2.26 Ψύξη ενός σώματος σε συναγωγή θερμότητας.

### 2.6.3. Ακτινοβολία θερμότητας

Κάθε σώμα (στερεό, υγρό, αέριο) που βρίσκεται σε θερμοκρασία διαφορετική των 0Κ, εκπέμπει συνεχώς ενέργεια, υπό τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φωτόνια). Η διάδοση της θερμότητας με ακτινοβολία γίνεται συνήθως με ακτινοβολία που ανήκει στο υπέρυθρο μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σε αντίθεση με τους δύο άλλους μηχανισμούς μεταφοράς θερμότητας, η θερμική ακτινοβολία δεν απαιτεί την ύπαρξη ύλης ως μέσου μεταφοράς και πραγματοποιείται στο κενό.

Ας θεωρήσουμε την εξωτερική επιφάνεια ενός σώματος. Τότε, ο ρυθμός με τον οποίον εξέρχεται η ακτινοβολία που παράγεται στο εσωτερικό του, είναι ανάλογος προς την τέταρτη δύναμη της απόλυτης θερμοκρασίας του. Αυτός είναι ο νόμος των *Stefan-Boltzman*:

$$P = \sigma AT^4 \quad (2.39)$$

Όπου  $P$  είναι η ακτινοβοληθείσα ισχύς (W) από το σώμα,  $\sigma = 5.6696 \times 10^{-8} \left( \frac{W}{m^2} K^4 \right)$  η σταθερά

Stefan-Boltzman,  $A$  ( $m^2$ ) το εμβαδόν της επιφάνειας που διαπερνά η ακτινοβολία. Η επιφάνεια που εκλύει αυτή τη μέγιστη ισχύ ονομάζεται *μέλαν σώμα* και είναι ένα ιδεατό σώμα. Μια πραγματική επιφάνεια ακτινοβολεί με σαφώς μικρότερη ισχύ, για την ίδια θερμοκρασία:

$$P = \sigma AeT^4 \quad (2.40)$$

και έχει προστεθεί ο συντελεστής  $e$ , που μία σταθερά εξαρτώμενη από τις ιδιότητες της επιφάνειας, παίρνει τιμές από μηδέν ως τη μονάδα και καλείται *συντελεστής εκπομπής, ή ικανότητα εκπομπής (emissivity)* [38].

Ένα σώμα, εκτός της εκπομπής, ταυτόχρονα απορροφά συνεχώς ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Αν αυτό δεν συνέβαινε, θα ακτινοβολούσε συνεχώς ωσότου η θερμοκρασία του έφτανε στο απόλυτο μηδέν. Αν ένα αντικείμενο έχει θερμοκρασία  $T$  και το περιβάλλον του έχει θερμοκρασία  $T_0$ , τότε η καθαρή ενέργεια ακτινοβολίας που κερδίζει (ή χάνει) ανά δευτερόλεπτο ισούται με:

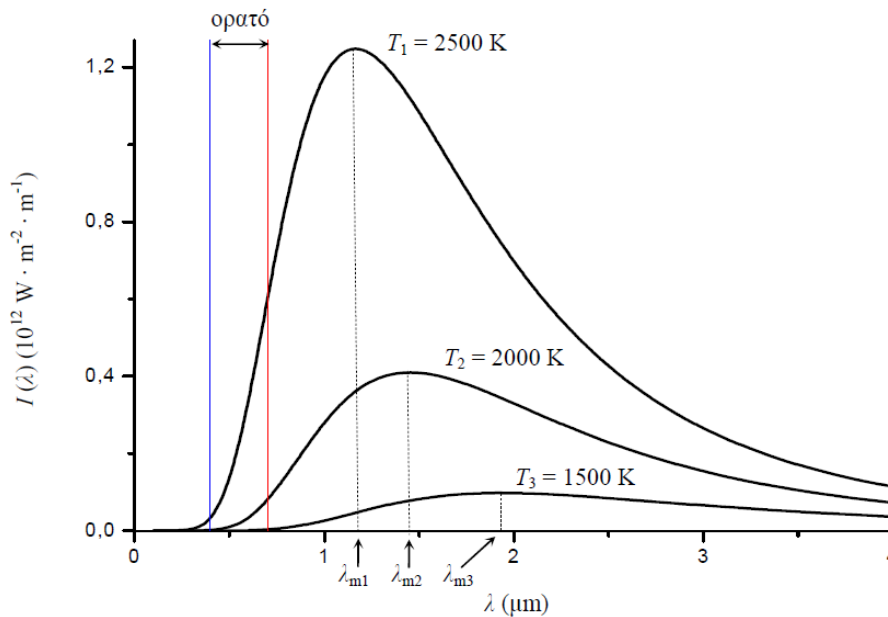
$$P_{net} = \sigma Ae(T^4 - T_0^4) \quad (2.41)$$

Κλείνοντας την ενότητα αυτή, θα πρέπει να σημειώσουμε πως γενικά, η ενέργεια που εκπέμπεται από ένα μέλαν σώμα, αφορά σε όλα τα μήκη κύματος και η σχετική κατανομή δεν είναι ομοιόμορφη.

Η εκπεμπόμενη ενέργεια μπορεί να περιγραφεί από μία συνάρτηση  $I(\lambda, T)$  για την οποία το γινόμενο  $I(\lambda, T)d\lambda$  δίνει την εκπεμπόμενη ενέργεια ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος μεταξύ  $\lambda$  και  $\lambda+d\lambda$ . Η ολική εκπεμπόμενη ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$I(\lambda, T) = \int_0^{\infty} I(\lambda, T)d\lambda \quad (2.42)$$

Η συνάρτηση  $I(\lambda, T)$  ονομάζεται *φασματική κατανομή της ακτινοβολίας μέλανος σώματος* [39].



Σχήμα 2.27 Φασματική κατανομή ακτινοβολίας μέλανος σώματος σε διάφορες θερμοκρασίες [39].

## 2.7. Τεχνικές μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας των στερεών

Η θερμική αγωγιμότητα είναι μία σημαντική παράμετρος αναφορικά με το σχεδιασμό μηχανικών συστημάτων, όπου οι παράγοντες θερμοκρασία και θερμικό stress είναι υψίστης σημασίας. Η ακριβής μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας δεν είναι μία εύκολη υπόθεση. Ωστόσο, έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές για τον πειραματικό προσδιορισμό της, τόσο για τα συνήθη υλικά (bulk), όσο και για τα υλικά νανοτεχνολογίας, όπως τα λεπτά υμένια (thin films).

Η επιλογή μιας οποιαδήποτε τεχνικής χαρακτηρισμού των θερμικών ιδιοτήτων, πρέπει να βασίζεται: 1) στη γνώση της γεωμετρίας του δείγματος και της μεθόδου παρασκευής του, 2) στην κατανόηση των δυνητικών πηγών σφάλματος που μπορεί να επηρεάσουν τα τελικά αποτελέσματα, όπως π.χ. οι απώλειες θερμότητας από τη μεταφορά και την ακτινοβολία. Κάθε τεχνική έχει τα πλεονεκτήματά της αλλά και τους περιορισμούς της, ενώ συγκεκριμένες τεχνικές είναι ακριβέστερες σε συγκεκριμένες γεωμετρίες δειγμάτων [33].

Οι τεχνικές προσδιορισμού της θερμικής αγωγιμότητας των στερεών, μπορούν να χωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

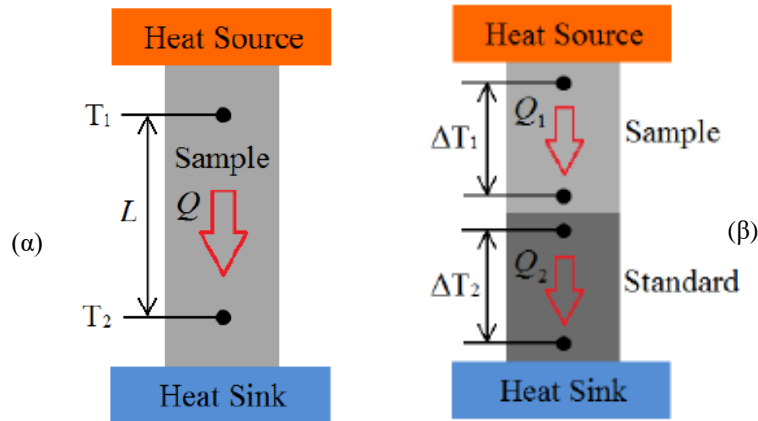
1. Μέθοδοι σταθερής κατάστασης (Steady state methods).
2. Μέθοδοι μη σταθερής κατάστασης (Non steady state/Transient methods).

### 2.7.1. Μέθοδοι σταθερής κατάστασης

Στις μεθόδους αυτές η παροχή θερμότητας προς το δείγμα είναι συνεχής και οι μετρήσεις πραγματοποιούνται όταν πλέον το δείγμα βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία και η θερμοκρασία του δεν αλλάζει πλέον με το χρόνο. Παρατηρούνται σημαντικές απώλειες ενέργειας και χρειάζεται αρκετός χρόνος αναμονής προκειμένου να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία. Παραθέτουμε μερικές από τις μεθόδους αυτές στα εδάφια που ακολουθούν.

### 2.7.1.1. Η απόλυτη μέθοδος (*absolute technique*)

Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή κυρίως για τη μέτρηση θερμικών ιδιοτήτων σε δείγματα με σχήμα ορθογώνιο, ή κυλινδρικό. Κατά τη μέτρηση, το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε μία πηγή θερμότητας και ενός ψύκτη (Σχ. 2.28α). Το δείγμα θερμαίνεται από την θερμαντική πηγή της οποίας η ισχύς είναι γνωστή και η προκύπτουσα πτώση θερμοκρασίας  $\Delta T$  σε ένα δεδομένο μήκος του δείγματος μετράται από τους αισθητήρες θερμοκρασίας αφού έχει επέλθει ισορροπία.



**Σχήμα 2.28** (α) *Απόλυτη Μέθοδος*: Το δείγμα τοποθετείται μεταξύ μιας πηγής θερμότητας και ενός ψύκτη, με γνωστή ισχύ εξόδου. Το αποτέλεσμα είναι η πτώση της θερμοκρασίας σε ένα δεδομένο μήκος του δείγματος (β) *Συγκριτική μέθοδος*: Ένα δείγμα αναφοράς τοποθετείται σε σειρά με το υπό μελέτη υλικό [40].

Τα θερμοζεύγη είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι αισθητήρες, λόγω της μεγάλης εμβέλειας εφαρμογής και της ακριβείας τους. Το προκύπτον σφάλμα μέτρησης στο  $\Delta T$  λόγω του αισθητήρα θερμοκρασίας πρέπει να είναι μικρότερο από 1% [40]. Η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος μπορεί να υπολογιστεί εφαρμόζοντας άμεσα το νόμο του Fourier για τη θερμική αγωγιμότητα:

$$\lambda = \frac{QL}{A\Delta T} \quad \text{με} \quad Q = p - Q_{loss} \quad (2.43)$$

Όπου  $Q$  είναι το ποσό της θερμότητας που ρέει διαμέσου του δείγματος,  $A$  η επιφάνεια διατομής του,  $L$  και  $\Delta T$  είναι η απόσταση και η διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα θερμοζεύγη,  $p$  η εφαρμοζόμενη ισχύς και  $Q_{loss}$  οι απώλειες, οφειλόμενες στη θερμική ακτινοβολία, την αγωγή και μεταγωγή θερμότητας, προς το περιβάλλον.

Η πιο μεγάλη πρόκληση της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της ποσότητας  $Q$ , παρουσία των απωλειών, καθώς και η ακριβής μέτρηση του  $\Delta T$  μεταξύ των θερμοστοιχείων. Γενικά, οι απώλειες μπορούν να περιοριστούν ώστε να είναι κάτω από το 2% της θερμότητας που διαρρέει το δείγμα. Έτσι, πολλές μετρήσεις πραγματοποιούνται εν κενώ, με προστατευτικές ασπίδες για την ακτινοβολία.

### 2.7.1.2. Η συγκριτική μέθοδος (*comparative technique*)

Με χρήση της μεθόδου αυτής, μπορούμε να παρακάμψουμε το «εμπόδιο» της απόλυτης μεθόδου, που είναι ο απευθείας υπολογισμός της θερμότητας  $Q$  που διαρρέει το δείγμα. Αυτό είναι εφικτό αν γνωρίζουμε την θερμική αγωγιμότητα ενός πρότυπου υλικού, που θα χρησιμοποιηθεί ως υλικό αναφοράς. Η διαμόρφωση της διάταξης είναι παρόμοια με αυτήν της



απόλυτης μεθόδου (Σχ. 2.28 β). Τουλάχιστον δύο αισθητήρες πρέπει να χρησιμοποιούνται σε κάθε δείγμα.

Δεδομένου ότι η θερμότητα που διαρρέει το υλικό αναφοράς, είναι ίση με αυτήν που διαπερνά το δείγμα, η θερμική αγωγιμότητα του τελευταίου δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$\lambda_1 = \lambda_2 \frac{A_2 \Delta T_2 L_1}{A_1 \Delta T_1 L_2} \quad (2.44)$$

Όπου οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται στο υπό μελέτη δείγμα και το υλικό αναφοράς αντίστοιχα. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ακριβής, όταν τα δύο υλικά (αναφοράς και υπό μελέτη) έχουν συγκρίσιμες τιμές θερμικής αγωγιμότητας.

### 2.7.1.3. Μέθοδος ακτινικής ροής θερμότητας (*radial heat flow method*)

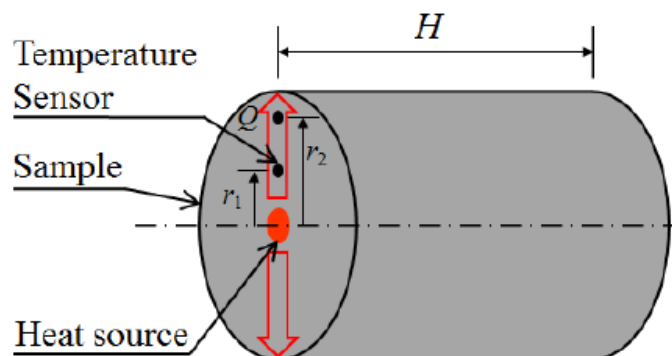
Οι δύο μέθοδοι σταθερής κατάστασης που ήδη περιγράψαμε, χρησιμοποιούν διαμήκη διάταξη δειγμάτων για τη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητάς τους. Αυτό μπορεί να είναι ικανοποιητικό για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, όταν αυτές γίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. >1000 K), οι απώλειες θερμότητας δεν είναι αμελητέες και οι αβεβαιότητα στην κάθε μέτρηση δεν είναι μικρή.

Για να ξεπεραστεί αυτό, χρησιμοποιούνται δείγματα με κυλινδρική γεωμετρία και η μέθοδος αυτή καλείται μέθοδος ακτινικής ροής θερμότητας. Οι προδιαγραφές ASTM C335 και ISO 8497 καλύπτουν τις σχετικές απαιτήσεις μέτρησης με χρήση αυτής της μεθόδου. Το δείγμα θερμαίνεται εσωτερικά επί του άξονά του και η θερμότητα ρέει ακτινικά προς τα έξω (Σχ. 2.29). Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται μία σταθερή θερμοβαθμίδα κατά την ακτινική κατεύθυνση.

Η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να υπολογιστεί με εφαρμογή του νόμου του Fourier σε κυλινδρικές συντεταγμένες:

$$\lambda = \frac{Q \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi H \Delta T} \quad (2.45)$$

Όπου  $r_1$  και  $r_2$  είναι οι θέσεις των αισθητήρων,  $H$  είναι το μήκος του δείγματος και  $\Delta T$  η διαφορά θερμοκρασίας των δύο αισθητήρων.

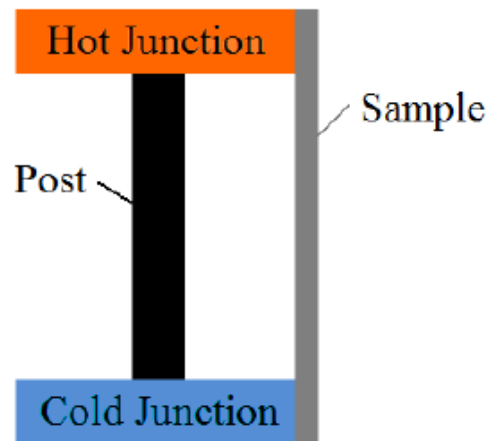


**Σχήμα 2.29** Μέθοδος ακτινικής ροής θερμότητας: Δείγμα κυλινδρικού σχήματος θερμαίνεται επί του άξονά του και η θερμότητα ρέει ακτινικά προς τα έξω [40].

#### 2.7.1.4. Μέθοδος παράλληλης αγωγιμότητας (*parallel thermal conductance technique*)

Ο χαρακτηρισμός υλικών με μέγεθος στην κλίμακα των χιλιοστών είναι ιδιαίτερα απαιτητικός δεδομένου ότι δεν είναι εφικτή η τοποθέτηση αισθητήρων πάνω σε αυτά. Η μέθοδος παράλληλης αγωγιμότητας εισήχθη από τον Tritt και αντιμετωπίζει επιτυχώς την πρόκληση για μετρήσεις επί δειγμάτων μικρών σε μέγεθος, όπως π.χ.  $2.0 \times 0.05 \times 0.1$  mm. Το σχήμα 2.30 απεικονίζει μία τυπική πειραματική διάταξη, που αποτελεί παραλλαγή της απόλυτης μεθόδου.

Ένας δειγματοφορέας τοποθετείται ανάμεσα στη θερμαντική πηγή και τον ψύκτη. Τα δύο θερμοστοιχεία τοποθετούνται στα δύο σημεία επαφής του στύλου με τη θερμή και ψυχρή πλευρά. Προτού μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος, μετρίεται η θερμική αγωγιμότητα του δειγματοφορέα, ώστε να γίνει αποτίμηση των θερμικών απωλειών που σχετίζονται με αυτόν. Εν συνεχεία, το δείγμα τοποθετείται πάνω στο δειγματοφορέα και επαναλαμβάνεται η μέτρηση. Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του δείγματος προκύπτει από το γινόμενο της διαφοράς των δύο μετρήσεων με το μήκος του δείγματος, προς την επιφάνεια εγκάρσιας διατομής.



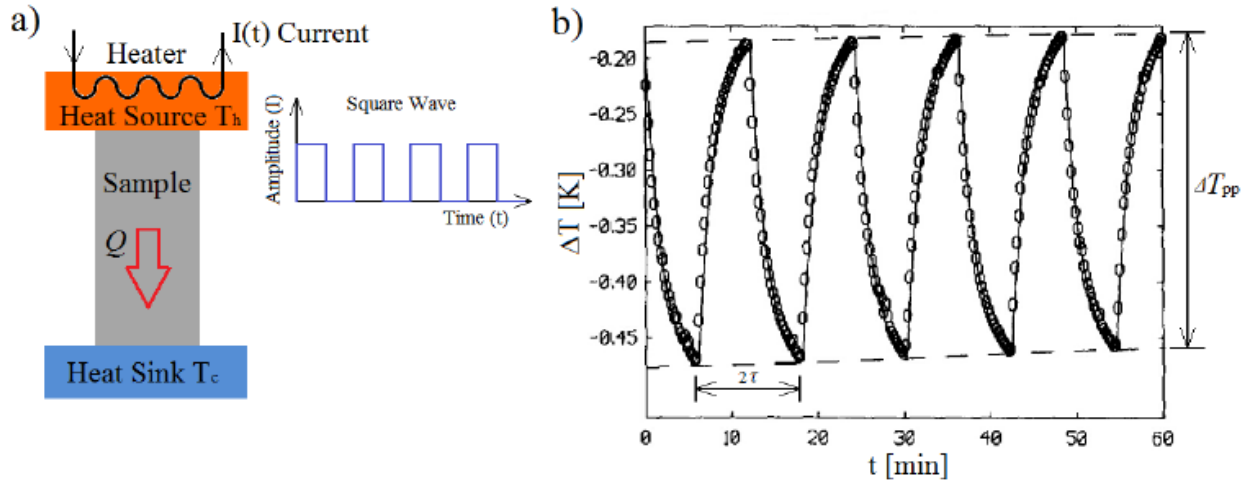
**Σχήμα 2.30** Μέθοδος παράλληλης αγωγιμότητας: Το δείγμα τοποθετείται επί του δειγματοφορέα και τα θερμοστοιχεία στα σημεία ένωσης με τον στύλο που ενώνει την θερμαντική πηγή με τον ψύκτη [40].

#### 2.7.2. Μέθοδοι μη σταθερής κατάστασης

Προκειμένου να υπερνικηθούν τα μειονεκτήματα των μεθόδων σταθερής κατάστασης (π.χ. παρασιτικές απώλειες ενέργειας, αντίσταση των αισθητήρων, μεγάλοι χρόνοι αναμονής για την επίτευξη διαφοράς θερμοκρασίας), έχουν αναπτυχθεί ποικίλες τεχνικές μη σταθερής κατάστασης (μεταβατικές). Στις τεχνικές αυτές, οι θερμαντικές πηγές τροφοδοτούν το δείγμα με θερμότητα, είτε περιοδικά, είτε παλμικά και τα σήματα που λαμβάνονται έχουν τις αντίστοιχες διαμορφώσεις. Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφουμε τις πιο κοινές μεταβατικές τεχνικές, ενώ δίνουμε έμφαση στην τεχνική *flash*, (*Laser Flash Analysis*) καθώς είναι η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία, για τον προσδιορισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας.

### 2.7.2.1. Τεχνική παλμικής ισχύος (*pulse powered technique*)

Η τεχνική παρουσιάστηκε για πρώτη φορά το 1992 και αφορούσε στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας και της θερμοηλεκτρικής ισχύος [41]. Είναι σχεδόν ίδια με την απόλυτη μέθοδο, με τη διαφορά ότι θερμαντική πηγή είναι ένα περιοδικό ηλεκτρικό ρεύμα  $I(t)$ .



**Σχήμα 2.31** Τεχνική παλμικής ισχύος: (α) Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης (β) Μεταβολή της θερμοκρασίας ανάμεσα σε θερμαντική πηγή και ψύκτρα, συνάρτησε του χρόνου. Οι τελείες αναπαριστούν πειραματικά δεδομένα, ενώ οι γραμμές είναι αποτέλεσμα υπολογισμών. [40].

Στο σχήμα 2.31 απεικονίζεται σχηματικά μία τυπική διάταξη της τεχνικής παλμικής ισχύος. Το δείγμα που έχει συνήθως κυλινδρική, ή ορθογώνια γεωμετρία, τοποθετείται ανάμεσα στην πηγή θερμότητας και την ψύκτρα. Το ρεύμα μπορεί να έχει τετράγωνη (σταθερού πλάτους), ή ημιτονοειδή διαμόρφωση [42]. Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, ένα περιοδικό ηλεκτρικό ρεύμα με περίοδο  $2\tau$  εφαρμόζεται στην θερμαντική πηγή, ενώ η θερμοκρασία της ψύκτρας  $T_c$ , μεταβάλλεται αργά. Ως αποτέλεσμα, εμφανίζεται μία διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T \sim 0.3\text{K}$ ) ανάμεσα στη θερμαντική πηγή και την ψύκτρα, που μπορεί να μετρηθεί με χρήση θερμοζεύγους. Η εξίσωση θερμικής ισορροπίας είναι:

$$Q = C(T_h) \frac{dT_h}{dt} = R_e(T_h) I^2(t) - \lambda \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right) \Delta T(t) \quad (2.46)$$

Όπου  $R_e(T_h)$  η ηλεκτρική αντίσταση της θερμαντικής πηγής, που αλλάζει με τη θερμοκρασία. Είναι εφικτό να υπολογίσουμε τη θερμική αγωγιμότητα μόνο από τη μετρούμενη θερμοκρασία  $T_h$ . Παρόλα ταύτα, η εξίσωση 2.46 είναι μη γραμμική και είναι δύσκολο να επιλυθεί αναλυτικά.

Με κάποιες προσεγγίσεις, μπορούμε να καταλήξουμε στην ακόλουθη σχέση για τη θερμική αγωγιμότητα:

$$\lambda = \frac{R I_0^2}{\Delta T_{pp}} \tanh \left( \frac{\lambda \tau}{2C} \right) \quad (2.47)$$

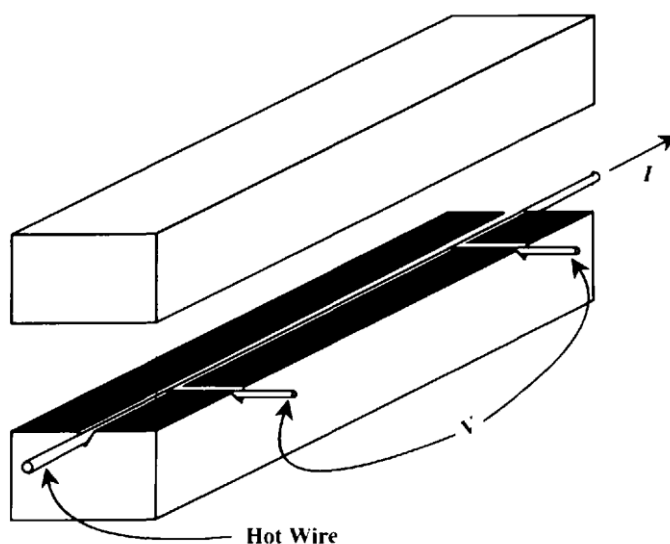
Όπου  $\tau$  η ημιπερίοδος του ρεύματος,  $C$  η ειδική θερμότητα,  $R$  η θερμική αντίσταση του υλικού.  $I_0$  είναι το πλάτος του ηλεκτρικού ρεύματος. Επομένως, είναι εφικτή η αριθμητική

επίλυση της εξίσωσης 2.47 για την εύρεση του  $\lambda$ , εφόσον όλες οι παράμετροι είναι γνωστές ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Με χρήση της τεχνικής αυτής μπορούν να γίνονται μετρήσεις σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (1.9 έως 390 K), καθώς και για εξαιρετικά μικρές τιμές θερμικής αγωγιμότητας. Επί παραδείγματι, για το  $ZrW_2O_8$  σε θερμοκρασία 2 K η θερμική αγωγιμότητα μετρήθηκε  $0,004 \text{ W(mK)}^{-1}$  με αβεβαιότητα  $< 3\%$  [41].

### 2.7.2.2. Μέθοδος θερμού σύρματος (*hot wire method*)

Με χρήση της μεθόδου αυτής μετράται η αύξηση της θερμοκρασίας σε γνωστή απόσταση από μια γραμμική θερμαντική πηγή, όπως είναι ένα θερμό σύρμα από λευκόχρυσο, ή ταντάλιο, το οποίο είναι ενσωματωμένο στο υπό μελέτη δείγμα. Οι Stalhane και Pyk (1931) χρησιμοποίησαν αυτή την τεχνική για να μετρήσουν τη θερμική αγωγιμότητα σε στερεά υλικά και σκόνες. Η τεχνική αυτή προϋποθέτει την ύπαρξη μίας γραμμικής θερμαντικής πηγής σε ένα ομογενές και ισότροπο υλικό. Επίσης, υποθέτουμε ότι η πηγή αυτή έχει άπειρο μήκος, απειροστά μικρή διάμετρο και διαχέει τη θερμότητα ακτινικά και ομοιόμορφα (Σχ. 2.32) [31, 40].



Σχήμα 2.32 Μέθοδος θερμού σύρματος: Σχηματική αναπαράσταση [31].

Η θεμελιώδης εξίσωση αγωγής της θερμότητας σε κυλινδρικές συντεταγμένες είναι:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (2.48)$$

Όπου  $r$  η ακτινική απόσταση και  $a$  η θερμική διαχυτότητα. Εφαρμόζοντας τις κατάλληλες συνοριακές συνθήκες και με χρήση μετασχηματισμών Fourier, προκύπτει η λύση της 2.48:

$$T(r,t) - T_0 = \Delta T(r,t) = \frac{q_l}{4\pi\lambda} E_1 \left( \frac{r^2}{4at} \right) \quad (2.49)$$

Όπου  $q_l$  η ροή θερμότητας ανά μονάδα μήκους του σύρματος και  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος. Για μεγάλες τιμές του  $t$  και για μικρές τιμές του  $r$ , προκύπτει η τελική έκφραση για το  $\Delta T$ :

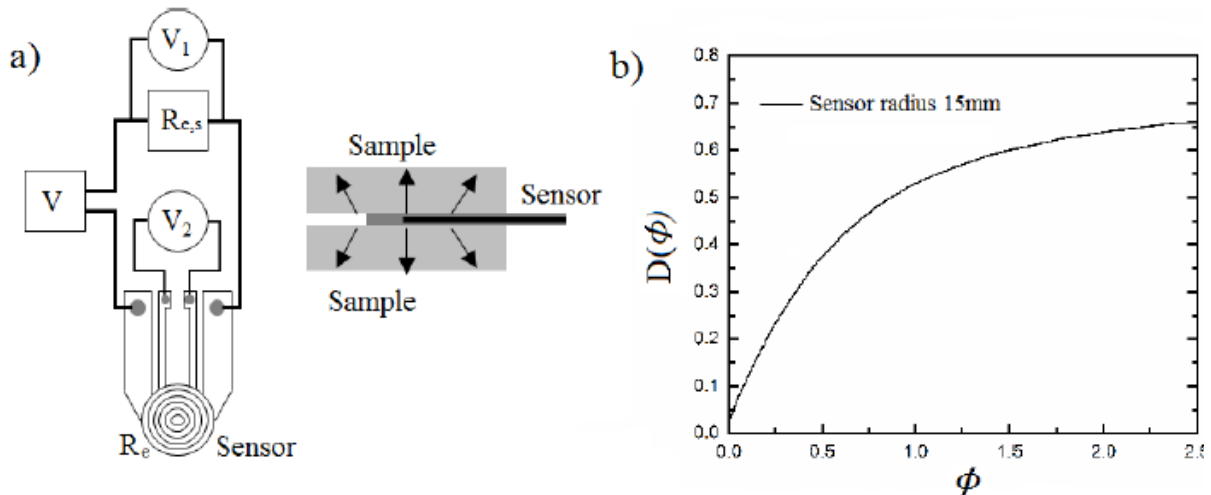
$$\Delta T(r,t) = \frac{q_l}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2 C}\right) \quad (2.50)$$

Με  $C = \ln\gamma$ , όπου  $\gamma$  είναι η σταθερά του Euler (0.5772). Από την κλίση της γραφικής παράστασης της  $\Delta T - \log t$ , προκύπτει η τιμή για τη θερμική αγωγιμότητα, αν είναι γνωστό το  $q_l$

Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή σε υλικά με χαμηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας, όπως είναι πυρίμαχα υλικά, πλαστικά και κονιοποιημένα υλικά, καθώς επίσης και σε υγρά.

### 2.7.2.3. Μέθοδος θερμού δίσκου (*transient plane source (TPS) method*)

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται μια λεπτή μεταλλική πλάκα, ή ένας δίσκος, που λειτουργεί ταυτόχρονα ως μία επίπεδη πηγή θερμότητας, αλλά και ως αισθητήρας θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.33.



**Σχήμα 2.33** Μέθοδος θερμού δίσκου: (α) Σχηματική αναπαράσταση διάταξης TPS (β) Τυπικό διάγραμμα  $D(\varphi)$  [40].

Ο μεταλλικός δίσκος σφραγίζεται με έναν ηλεκτρικό μονωτή και κατόπιν τοποθετείται ανάμεσα σε δύο πανομοιότυπα λεπτά δείγματα σε σχήμα πλάκας, τα οποία είναι θερμικά μονωμένα. Όσο εκτελείται το πείραμα, ο μεταλλικός δίσκος διαρρέεται από σταθερό ρεύμα μικρής έντασης για να θερμανθεί. Εφόσον η αύξηση της θερμοκρασίας του δίσκου εξαρτάται από τα δύο δείγματα με τα οποία εφάπτεται, οι θερμικές τους ιδιότητες μπορούν να προσδιοριστούν παρακολουθώντας την αύξηση της θερμοκρασίας για ένα χρονικό διάστημα λίγων δευτερολέπτων. Αυτό που τελικά καταγράφεται είναι η αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου και η ακρίβεια της μέτρησης είναι συνήθως  $\pm 0,01$  °C (ASTM D7984-16). Χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις και με κατάλληλο fitting στην καμπύλη της θερμοκρασίας της μεταλλικής πλάκας, προκύπτει το αντίστροφο της θερμικής αγωγιμότητας των δειγμάτων:

$$\Delta T(\varphi) = \frac{Q}{\pi^{1.5} r \lambda} D(\varphi), \quad \varphi = \sqrt{\frac{t\alpha}{r^2}} \quad (2.51)$$

Όπου  $r$  είναι η ακτίνα του αισθητήρα και  $D(\varphi)$  μία αδιάστατη έκφραση που εξαρτάται από το χρόνο και περιγράφει την αγωγή της θερμότητας στον αισθητήρα.

Η μέθοδος θερμού δίσκου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις σε υλικά με θερμική αγωγιμότητα από  $0.005$  ως  $500\text{W(mK)}^{-1}$  (π.χ. υγρά, αερογέλες και στερεά) και για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Πιθανές αβεβαιότητες στις μετρήσεις μπορεί να προέρχονται από διάφορες πηγές, όπως: α) η αντίσταση επαφής ανάμεσα στα δείγματα και τη μεταλλική πλάκα, β) η θερμική αδράνεια του αισθητήρα (απόκριση), γ) η μετρούμενη ενέργεια εισόδου, που επηρεάζεται από την ειδική θερμότητα των μονωτικών στρωμάτων και δ) η μεταβολή στην ηλεκτρική αντίσταση του δίσκου-αισθητήρα. Κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, με χρήση κατάλληλων μοντέλων επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων [40].

#### 2.7.2.4. Τεχνική flash (*laser flash analysis LFA*)

##### Εισαγωγή

Η τεχνική flash είναι η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τον άμεσο πειραματικό προσδιορισμό της θερμικής διαχυτότητας και έμμεσα της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών. Την τεχνική αυτή πρώτος περιέγραψε ο Parker το 1961 και έγινε ιδιαίτερα δημοφιλής λόγω του ότι αντιμετωπίζει επιτυχώς δύο σημαντικά προβλήματα των κλασικών μεθόδων που είναι: α) οι επιφανειακές θερμικές απώλειες και β) οι παρασιτικές αντιστάσεις σε επιφάνειες και διεπιφάνειες. Τα δύο αυτά προβλήματα, οδηγούσαν στην αποτυχία ικανοποίησης των συνοριακών συνθηκών και επομένως στη μη επίλυση της γενικής εξίσωσης αγωγής θερμότητας [43, 44].

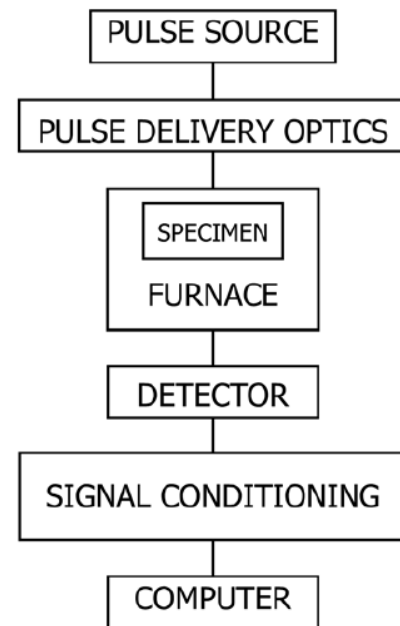
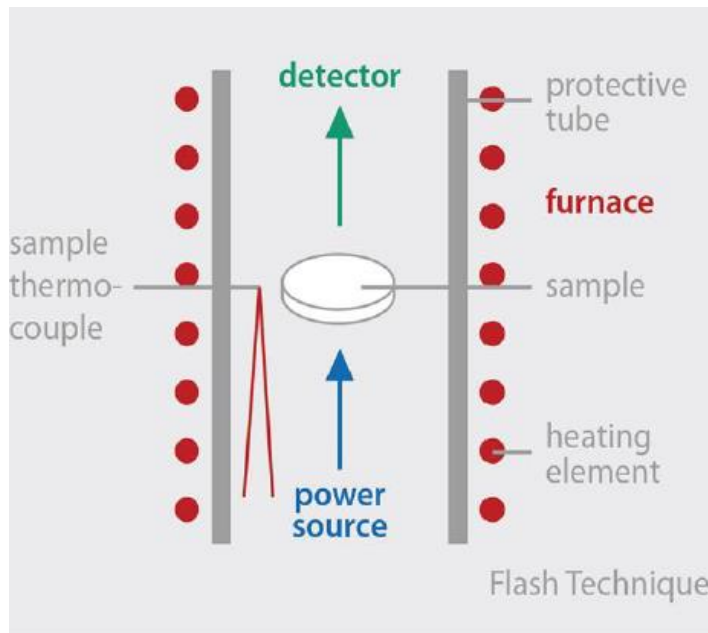
Η τεχνική flash αντιμετωπίζει επιτυχώς και τα δύο: Οι θερμικές απώλειες ελαχιστοποιούνται με μετρήσεις μικρής διάρκειας, ενώ οι παρασιτικές αντιστάσεις εκμηδενίζονται καθώς οι μετρήσεις γίνονται χωρίς την ανάγκη επαφής με το δείγμα [44]. Στα πλεονεκτήματα της μεθόδου πρέπει να συμπεριλάβουμε και τα ακόλουθα:

- 1) Εύκολη προετοιμασία του δείγματος προς μέτρηση.
- 2) Μικρές διαστάσεις δείγματος.
- 3) Δυνατότητα μέτρησης σε υψηλές θερμοκρασίες.
- 4) Μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις.

Δεδομένων των παραπάνω, η τεχνική flash έχει αποτελέσει αντικείμενο πολλών ερευνών με αποτέλεσμα να έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις στις πειραματικές/μετρητικές συσκευές, από τη δεκαετία του 1960. Σήμερα, είναι πλέον δυνατή η άμεση μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας για μία ευρεία γκάμα στερεών και υγρών υλικών με ομοιογενείς και ανομοιογενείς δομές, όπως τα σύνθετα υλικά, τα λεπτά υμένα κ.α. Η επιστημονική κοινότητα χρησιμοποιεί ευρέως την τεχνική αυτή ειδικά τις τελευταίες δύο δεκαετίες, καθώς σημαντικές εταιρίες που ειδικεύονται στη θερμική ανάλυση, όπως οι Netzsch GmbH, Anter Corporation και Theta Industries, ανέπτυξαν τον κατάλληλο εμπορικό εξοπλισμό. Ο εξοπλισμός αυτός, όχι μόνο δίνει τη δυνατότητα για ακριβείς μετρήσεις, αλλά προσφέρει και πληθώρα επιλογών ως προς την ανάλυση και επεξεργασία των πρωτογενών δεδομένων. Αξίζει να αναφέρουμε πως η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας, εντός των τιμών  $0.1-1000\text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  και για θερμοκρασίες από  $75$  ως  $2800\text{K}$ . Επιπροσθέτως, έχουν καθιερωθεί συγκεκριμένα πρότυπα για τη μετρητική διαδικασία με στόχο τη βελτίωσή της, καθώς και την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων που προκύπτουν από αυτήν [43, 45].

## Συνοπτική περιγραφή της μεθόδου

Με βάση την αρχική περιγραφή της μεθόδου από τον Parker, η εμπρόσθια πλευρά του δείγματος που μελετάται, ακτινοβολείται από έναν παλμό υψηλής έντασης και πολύ μικρής διάρκειας, ο οποίος μπορεί να προέρχεται από ένα laser, ή έναν λαμπτήρα. Ο παλμός αυτός απορροφάται από το δείγμα το οποίο και θερμαίνεται. Η θερμότητα διαχέεται και προσεγγίζει την οπίσθια πλευρά του δείγματος με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στην πλευρά αυτή. Αυτό συνεπάγεται την ακτινοβολία θερμότητας από την οπίσθια πλευρά, η οποία και καταγράφεται από έναν ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας (Σχ. 2.34).



**Σχήμα 2.34** Τεχνική flash: (α) Σχηματική αναπαράσταση τυπικής διάταξης LFA [46] (β) Block διάγραμμα ενός συστήματος flash [45].

## Θεωρία της μεθόδου

Έστω ότι έχουμε ένα ισότροπο και ομογενές υλικό με πάχος  $L$ , του οποίου θέλουμε να υπολογίσουμε τη θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$ . Αν η αρχική κατανομή της θερμοκρασίας του είναι  $T(x,0)$ , για κάθε επόμενο χρόνο  $t$  θα ισχύει:

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \cos \frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x,0) \cos \frac{n\pi x}{L} dx \quad (2.52)$$

Όπου  $\alpha$  ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) η θερμική του διαχυτότητα και  $Q$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) η ακτινοβόλος ενέργεια του παλμού ανά μοναδιαία επιφάνεια. Αν αυτή η ενέργεια απορροφηθεί *στιγμιαία* και *ομογενώς* σε μικρό βάθος  $g$  από την επιφάνεια του υλικού μας (όπου  $x=0$ ), η κατανομή θερμοκρασίας του τη δεδομένη αυτή στιγμή θα είναι:

$$T(x,0) = \frac{Q}{\rho C_p L}, \text{ για } 0 < x < g \quad (2.53)$$

$$T(x,0) = 0, \text{ για } g < x < L \quad (2.54)$$

Όπου  $C_p$  και  $\rho$  είναι η ειδική θερμότητα και η πυκνότητα του δείγματος αντίστοιχα. Εφαρμόζοντας αυτές τις αρχικές συνθήκες στην εξίσωση 2.52, προκύπτει:

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin \left( \frac{n\pi g}{L} \right)}{\frac{n\pi g}{L}} \exp \left( \frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2} \right) \right] \quad (2.55)$$

Από την απειροσειρά, χρειαζόμαστε μόνο λίγους όρους εφόσον το  $g$  είναι πολύ μικρό για αδιαφανή υλικά και ισχύει  $\sin n\pi g/L \sim n\pi g/L$ . Στην πίσω πλευρά του δείγματος όπου  $x=L$ , το πεδίο θερμοκρασίας μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$T(L,t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( \frac{-n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2} \right) \right] \quad (2.56)$$

Μπορούμε να ορίσουμε τις δύο ακόλουθες αδιάστατες παραμέτρους:

$$V(L,t) = \frac{T(L,t)}{T_M} \quad (2.57)$$

$$\omega = \frac{\pi^2 \alpha t}{L^2} \quad (2.58)$$

Όπου η ποσότητα  $T_M$  είναι η μέγιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται στην οπίσθια επιφάνεια του δείγματος. Συνδυάζοντας τις σχέσεις 2.56-2.58 προκύπτει:

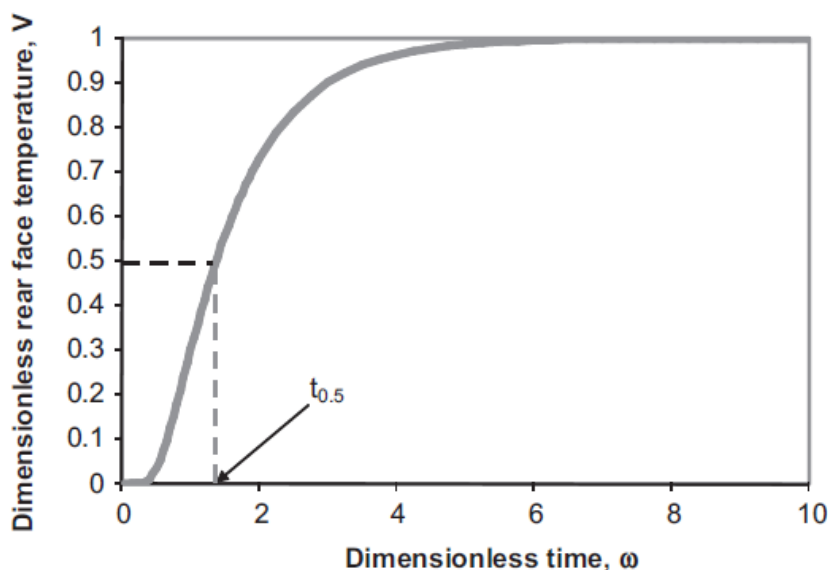
$$V = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega) \quad (2.59)$$

Όταν η θερμοκρασία έχει φτάσει στο μισό της μέγιστης τιμής της, τότε  $V=0.5$ ,  $\omega=1.38$  και η θερμική διαχυτότητα προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$a = \frac{1.38 L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \Leftrightarrow a = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (2.60)$$

Με  $t_{1/2}$  να είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει η θερμοκρασία της οπίσθιας επιφάνειας στο μισό της μέγιστης τιμής της [44]. Στο σχήμα 2.35 φαίνεται η γραφική παράσταση του  $V$  συναρτήσει του  $\omega$ , όπως προκύπτει από τη σχέση 2.59.





**Σχήμα 2.35** Διάγραμμα της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας  $V(L,t)$  για την οπίσθια πλευρά του δείγματος, συναρτήσει του αδιάστατου χρόνου  $\omega$  [43].

Θα πρέπει ωστόσο να τονίσουμε στο σημείο αυτό, πως η αναλυτική λύση που προτάθηκε από τον Parker για τον υπολογισμό της θερμικής διαχυτότητας, αφορά σε ένα ιδανικό μοντέλο βάσει του οποίου ισχύουν οι παρακάτω συνθήκες:

- i. Η διάρκεια του παλμού είναι απεριόριστα μικρή.
- ii. Η εμπρόσθια όψη του δείγματος θερμαίνεται ομοιόμορφα από έναν παλμό φωτός.
- iii. Το δείγμα συμπεριφέρεται αδιαβατικά κατά τη διάρκεια της μέτρησης μετά από τη θέρμανσή του από τον παλμό φωτός.
- iv. Το δείγμα έχει ομοιόμορφη γεωμετρία, είναι ομογενές και αδιαφανές.

Όταν ικανοποιούνται όλες οι παραπάνω συνθήκες, τότε η ροή θερμότητας είναι μονοδιάστατη και η θερμοκρασία της οπίσθιας πλευράς του δείγματος περιγράφεται από την εξίσωση 2.56 [47]. Προκειμένου όμως για πραγματικά συστήματα, οι συνθήκες αυτές δεν ικανοποιούνται και προκύπτουν αβεβαιότητες στις μετρήσεις οι οποίες σχετίζονται με το ίδιο το δείγμα, με τη θερμοκρασία κατά τη μέτρηση, με την απόδοση του ανιχνευτή IR, με τον τρόπο απόκτησης των δεδομένων [45].

Οι κυριότερες, όμως, πηγές αβεβαιότητας είναι τα φαινόμενα *διάρκειας παλμού* (finite pulse time effects), *απωλειών θερμότητας* με ακτινοβολία και αγωγή (heat losses-radiative and conductive) και *ανομοιόμορφης θέρμανσης* (non uniform pulse heating) του δείγματος. Αυτές οι πηγές αβεβαιότητας θεωρούνται συστηματικές και θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν σε κάθε μέτρηση [45]. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφοροι διορθωτικοί αλγόριθμοι και έχουν οριστεί standards και διαδικασίες, που στοχεύουν στη διόρθωση των τελικών αποτελεσμάτων. Ας εξετάσουμε λοιπόν ξεχωριστά τις πιο σημαντικές πηγές αβεβαιότητας και τους τρόπους αντιμετώπισής τους.

### Διάρκεια παλμού (finite pulse time effects)

Σε ένα πραγματικό σύστημα, η χρονική διάρκεια του παλμού μπορεί να είναι αρκετά μικρή, αλλά σίγουρα όχι απειροστά μικρή, όπως σε ένα αντίστοιχο ιδεατό. Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει σε σφάλμα στη μέτρηση της θερμοκρασίας και σημαντικές αποκλίσεις από τη

σχετική θεωρητική καμπύλη του σχήματος 2.35 [48, 49]. Αν  $\tau$  είναι η διάρκεια του παλμού και  $t_{1/2}$  ο χρόνος που απαιτείται ώστε να προσεγγίσει η θερμοκρασία της οπίσθιας επιφάνειας το 50% της μέγιστης τιμής της, τότε, όπως υπέδειξαν οι Cape και Lehman δύο έτη μετά την εργασία του Parker, θα πρέπει:

$$\frac{\tau}{t^{1/2}} < 0.1 \quad (2.61)$$

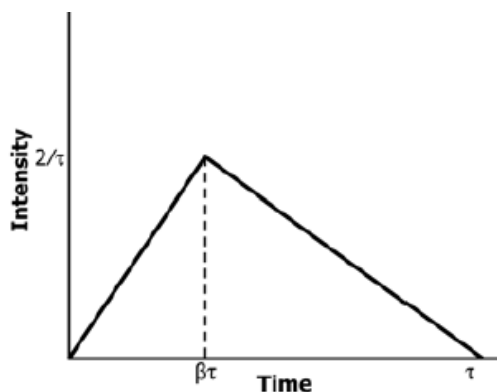
Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται σημαντικά το σφάλμα στη μέτρηση της διαχυτότητας [48].

Το 2013, ο παγκόσμιος οργανισμός τυποποίησης ASTM (American Society for Testing and Material) συνέταξε την αναφορά E1461-13, βάσει της οποίας η διάρκεια του παλμού  $\tau$  θα πρέπει να είναι μικρότερη από το 2% του  $t_{1/2}$ , διορθώνοντας κατά πολύ τις αρχικές προσεγγίσεις.

Η εν λόγω αναφορά δίνει ορισμένες ακόμα πολύ σημαντικές οδηγίες σχετικά με την τεχνική Flash. Μεταξύ άλλων, αναφέρει πως τα σφάλματα λόγω διάρκειας παλμού, μπορούν συνήθως να διορθωθούν χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό της διαχυτότητας:

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_x - \tau} \quad (2.62)$$

Για να έχει ισχύ η 2.62 θα πρέπει η εξέλιξη της έντασης του παλμού να μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα τρίγωνο που περιέχει το χρόνο παλμού  $\tau$  και το χρόνο επίτευξης της μέγιστης έντασης  $\beta\tau$  (Σχ. 2.36).



Σχήμα 2.36 Σχήμα παλμού laser [45]

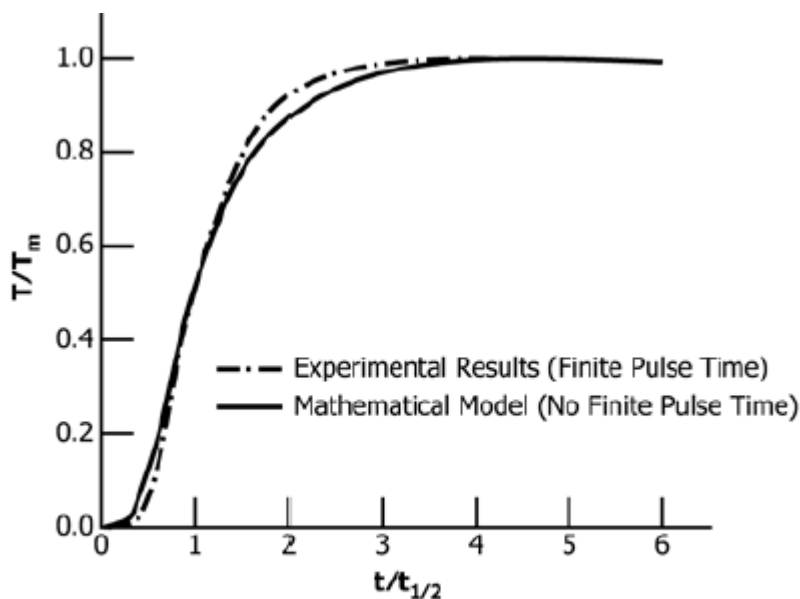
Το σχήμα του παλμού του laser μπορεί να προσδιοριστεί χρησιμοποιώντας έναν οπτικό ανιχνευτή και από αυτό μπορούμε τελικά να λάβουμε τις τιμές για τα  $\beta$  και  $\tau$ . Οι ποσότητες  $K_1$  και  $K_2$  που εμφανίζονται στη σχέση 2.62 είναι σταθερές που εξαρτώνται από το  $\beta$ . Στον πίνακα 2.7 δίνονται οι τιμές των δύο σταθερών, για κάποιες ενδεικτικές τιμές του χρόνου  $\beta$ , διορθώνοντας την τιμή του  $\alpha$  για κάθε τιμή  $t_x$ . Όπου  $t_x$ : ο χρόνος που απαιτείται ώστε η θερμοκρασία να φτάσει στο  $x\%$  της  $T_{max}$  [45].

Πίνακας 2.7 Τιμές συντελεστών  $K_1$  και  $K_2$  [45].

$\beta$	$K_1$	$K_2$
0.15	0.34844	2.5106
0.28	0.31550	2.2730
0.29	0.31110	2.2454
0.30	0.30648	2.2375
0.50	0.27057	1.9496

Σε όλες τις περιπτώσεις που εφαρμόζεται μία διόρθωση, θα πρέπει πάντα να γίνεται και σύγκριση της μορφής της πειραματικής καμπύλης θερμοκρασίας, σε σχέση με το θεωρητικό μοντέλο (Σχ. 2.37). Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται η καμπύλη από ένα πείραμα που προσεγγίζει την ιδανική κατάσταση, παρουσία φαινομένου διάρκειας παλμού. Σε περίπτωση που η καμπύλη εμφανίζει ένα εκτεταμένο plateau στη μέγιστη θερμοκρασία, ή γύρω από αυτήν, σημαίνει ότι το δείγμα θερμάνθηκε περισσότερο από όσο θα έπρεπε, δεν έχουν εξαλειφθεί τα σφάλματα και το πείραμα θα πρέπει να επαναληφθεί [43].

Κλείνοντας το εδάφιο αυτό, θα πρέπει ακόμα να αναφέρουμε πως τα φαινόμενα διάρκειας παλμού παρατηρούνται κυρίως σε δείγματα με μεγάλη θερμική διαχυτότητα και μικρό πάχους [43, 45].



**Σχήμα 2.37** Κανονικοποιημένη θερμοκρασία  $V(L,t)$  της οπίσθιας πλευράς του δείγματος: Σύγκριση του μαθηματικού μοντέλου (χωρίς Finite Pulse Time Effects), με πειραματικές τιμές παρουσία pulse time effects [45].

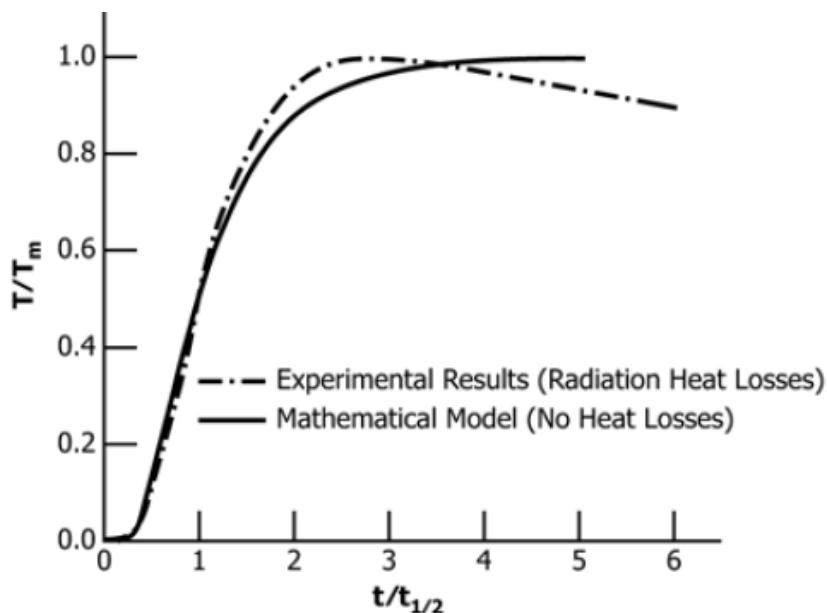
### Απώλειες θερμότητας με ακτινοβολία και αγωγή (heat loss effects)

Δεδομένου ότι τα υπό μελέτη δείγματα δεν έχουν άπειρο μήκος και επίσης δεν είναι μονοδιάστατα, είναι πιθανές οι θερμικές απώλειες μέσω αγωγής και ακτινοβολίας στα όρια του δείγματος. Επίσης, πάντα υπάρχει η περίπτωση των θερμικών απωλειών μέσω ακτινοβολίας από τις κύριες πλευρές του δείγματος, εφόσον αυτό δεν είναι απόλυτα μονωμένο [43].

Το πάχος του δείγματος  $L$  και οι θερμικές του ιδιότητες, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο για την εκτίμηση του μεγέθους των θερμικών απωλειών. Οι Cape και Lehman (1963) έδειξαν πως οι θερμικές απώλειες λόγω ακτινοβολίας ακολουθούν τον παράγοντα  $eL/\lambda$ , όπου  $e$  είναι ο συντελεστής εκπομπής του δείγματος και  $\lambda$  η θερμική του αγωγιμότητα. Από την έκφραση αυτή προκύπτει ότι υλικά με μεγάλη θερμική αγωγιμότητα (όπως, π.χ. τα μέταλλα), εμφανίζουν μικρότερες θερμικές απώλειες, ενώ δείγματα με μεγαλύτερο πάχος έχουν μεγαλύτερες απώλειες λόγω των πιο μεγάλων πλευρικών επιφανειών τους. Ακόμη, οι υψηλές θερμοκρασίες στο χώρο διεξαγωγής της μέτρησης ευνοούν τις θερμικές απώλειες [43].

Πληροφορίες για πιθανά φαινόμενα θερμικών απωλειών μπορούμε να αντλήσουμε παρατηρώντας το σχήμα της καμπύλης της θερμοκρασίας. Σε μία πειραματική καμπύλη μπορούμε να διακρίνουμε μία μικρή, αλλά σταθερή μείωση στη θερμοκρασία της οπίσθιας επιφάνειας σε μεγάλους χρόνους. Αυτό είναι λογικό, καθώς το δείγμα κρύνει σταδιακά μετά

την απορρόφηση του παλμού. Σε περίπτωση όμως σημαντικών απωλειών, η καμπύλη θα προσεγγίσει για ελάχιστο χρόνο τη μέγιστη θερμοκρασία και στη συνέχεια θα παρατηρήσουμε απότομη μείωση. Ο Cowan και οι Cape & Lehman [48, 49] μελέτησαν διεξοδικά το φαινόμενο αυτό και πιστοποίησαν την απόκλιση από την μονοδιάστατη μεταφορά θερμότητας, που είναι μία από τις παραδοχές του μοντέλου του Parker. Στο σχήμα 2.38 φαίνεται η διαφορά της πειραματικής από τη θεωρητική καμπύλη, που πιστοποιεί την παρουσία θερμικών απωλειών [43].



**Σχήμα 2.38** Πειραματική καμπύλη (παρουσία θερμικών απωλειών) vs Θεωρητικής καμπύλης (χωρίς θερμικές απώλειες) θερμοκρασίας της οπίσθιας πλευράς του δείγματος [45].

Οι θερμικές απώλειες από το δείγμα, μπορούν να εκφραστούν μέσω του νόμου του Νεύτωνα για την ψύξη, που διατυπώσαμε στην παράγραφο 2.6.2. Υπάρχουν αρκετοί αλγόριθμοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της θερμικής διαχυτότητας από δεδομένα μετρήσεων στις οποίες έχουν ληφθεί υπόψιν απώλειες λόγω ακτινοβολίας. Η συμβολή αυτών των απωλειών μπορεί να εκφραστεί με την αδιάστατη σταθερά Biot, η οποία ορίζεται ως ακολούθως:

$$Y_x = 4\varepsilon\sigma T_0^3 L / \lambda \quad (2.63)$$

Όπου  $\varepsilon$  ο συντελεστής της συνολικής ημισφαιρικής εκπομπής του δείγματος,  $T_0$  η θερμοκρασία ισορροπίας του πριν την ακτινοβολήση,  $L$  το πάχος του,  $\lambda$  η θερμική του αγωγιμότητα και  $\sigma$  η σταθερά Stefan–Boltzmann. Στις περιπτώσεις όπου  $Y_x \ll 1$ , οι Cape & Lehman πρότειναν μία προσεγγιστική μέθοδο για την γενική λύση [48].

Ωστόσο, το 1995 διαπιστώθηκε πως οι συντελεστές των όρων υψηλότερης τάξης στην εξίσωση των Cape & Lehman δεν είναι σωστοί [47, 50]. Πιο συγκεκριμένα διαπιστώθηκε πως το λάθος της λύσης τους προέρχεται από ένα σφάλμα στο ανάπτυγμα των ριζών  $X_m$  της ακόλουθης εξίσωσης, σε δυνάμεις της σταθεράς Biot:

$$\left(X_m^2 - Y_x^2\right) \tan X_m - 2X_m Y_x = 0 \quad (2.64)$$

Οι Cape & Lehman υποστήριξαν πως για  $Y_x < 1$ , η  $m$ -οστή ρίζα (με  $m=1,2,3,\dots$ )  $X_m$  της εξίσωσης 2.64 δίνεται από το ανάπτυγμα:

$$X_m \approx m\pi + \frac{2Y_x}{(m\pi)} - \frac{4Y_x^2}{(m\pi)^2} - \frac{2Y_x^3}{(m\pi)^3} + \frac{16Y_x^4}{(m\pi)^5} + O(Y_x^5) \quad (2.65)$$

Ενώ για  $m=0$ , προκύπτει ότι:

$$X_0 \approx \left[ (2Y)^{1/2} \right] \left( 1 - \frac{Y_x}{12} + 7 \frac{Y_x}{288 + \dots} \right) \quad (2.66)$$

Τα αναπτύγματα που παραθέτουμε στις σχέσεις 2.65 & 2.66 δεν είναι σωστά. Ο Josell έδειξε πως το σωστό ανάπτυγμα είναι το ακόλουθο

$$X_m \approx m\pi + \frac{2Y_x}{(m\pi)} - \frac{4Y_x^2}{(m\pi)^3} + \left( \frac{16}{(m\pi)^5} - \frac{2}{3(m\pi)^3} \right) Y_x^3 + \left( \frac{-80}{(m\pi)^7} + \frac{16}{3(m\pi)^5} \right) Y_x^4 + O(Y_x^5) \quad (2.67)$$

Σημειώνουμε ότι η 2.67 είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των Cape & Lehman, μόνο ως προς τον όρο πρώτης τάξης. Το ανάπτυγμα 2.66 διορθώθηκε και η τελική του μορφή είναι:

$$X_0 \approx \left[ (2Y)^{1/2} \right] \left( 1 - \frac{Y_x}{12} + \frac{11Y_x^2}{1440} + O(Y_x^3) \right) \quad (2.68)$$

Το οποίο είναι σε συμφωνία με την 2.66, μόνο ως προς τους δύο πρώτους όρους.

Στον πίνακα 2.8 γίνεται σύγκριση των ριζών της εξίσωσης 2.64 με τις προβλέψεις των Cape & Lehman (2.65) και της διόρθωσης του Josell (2.67). Φαίνεται η συμφωνία των πραγματικών ριζών με το διορθωμένο ανάπτυγμα του Josell [50].

**Πίνακας 2.8** Για ορισμένες τιμές της σταθεράς Biot αναγράφονται, οι πραγματικές ρίζες (για  $m=1$ ) της εξίσωσης 2.64, αυτές που προκύπτουν από το ανάπτυγμα των Cape & Lehman, καθώς και αυτές με χρήση του σωστού αναπτύγματος [50].

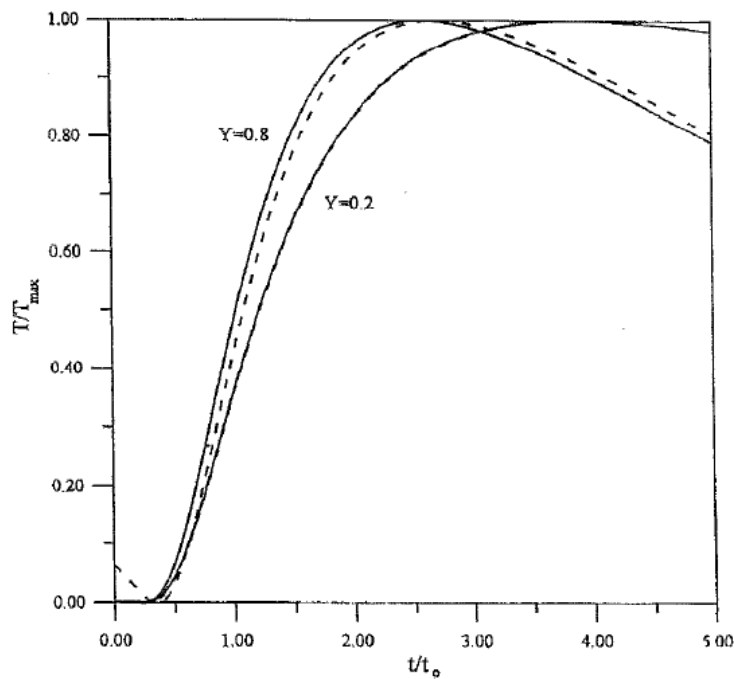
Biot number $Y_x$ ( $m=1$ )	Actual root	Cape & Lehman	Present Work
<b>0.05</b>	<b>3.1731</b>	<b>3.1724</b>	<b>3.1731</b>
<b>0.5</b>	<b>3.4310</b>	<b>3.3539</b>	<b>3.4309</b>
<b>1.0</b>	<b>3.6731</b>	<b>3.3607</b>	<b>3.6709</b>
<b>1.5</b>	<b>3.8795</b>	<b>3.2316</b>	<b>3.8643</b>

Η τελική συνάρτηση της εξέλιξης της θερμοκρασίας της οπίσθιας επιφάνειας του δείγματος, δίνεται από τη σχέση:

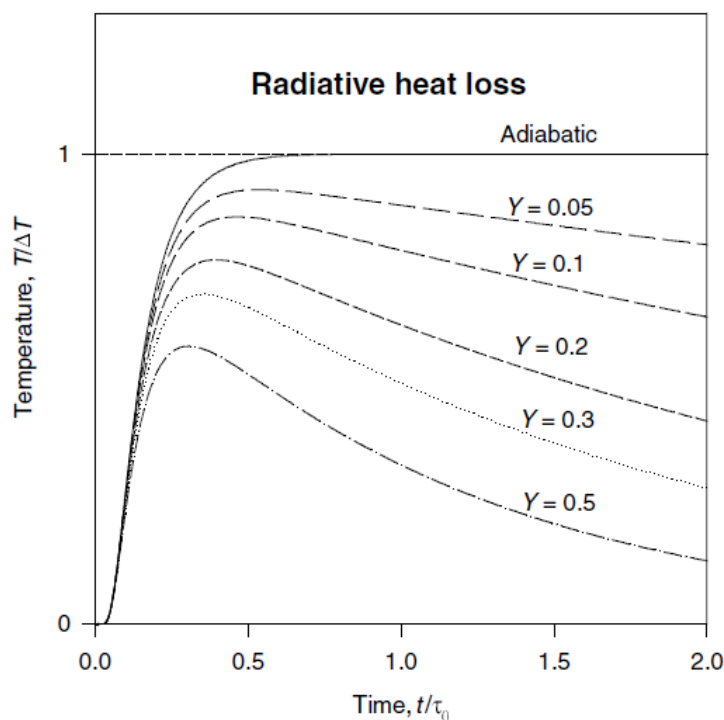
$$T(t) = T_M \sum_{m=0}^{\infty} A_m \exp \left[ - \left( \frac{X_m}{\pi} \right)^2 \frac{t}{t_0} \right] \quad (2.69)$$

Όπου  $t_0 = L^2 / \pi^2 a$  ο χαρακτηριστικός χρόνος για τη διάχυση της θερμότητας κατά μήκος του δείγματος,  $a$  η θερμική του διαχυτότητα,  $T_M$  η μέγιστη θερμοκρασία για  $Y_x=0$ , ενώ οι ρίζες  $X_m$  δίνονται από τις σχέσεις 2.67 & 2.68.

Στο σχήμα 2.39 έχει σχεδιαστεί η θερμική ιστορία για δείγμα γραφίτη με χρήση των πρωτότυπων αναπτυγμάτων των Cape & Lehman, καθώς και με το διορθωμένο ανάπτυγμα (για δύο τιμές  $Y$ ), ενώ στο σχήμα 2.40 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα της θερμοκρασίας για διάφορες τιμές της σταθεράς Biot [50].



**Σχήμα 2.39** Καμπύλες εξέλιξης θερμοκρασίας. Με διακεκομμένες γραμμές είναι η προσέγγιση των Cape & Lehman, ενώ οι συνεχείς γραμμές είναι η σωστή προσέγγιση. Οι καμπύλες αφορούν δύο αντιπροσωπευτικές τιμές της σταθεράς Biot. Για  $Y=0.2$  και για ένα δείγμα γραφίτη πάχους 2 mm, οι δύο καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται [50].



**Σχήμα 2.40** Γραφική απεικόνιση της εξίσωσης 2.63 για διάφορες τιμές της σταθεράς Biot [47].

Το 1963 ο Cowan [49] διατύπωσε τον δικό του διορθωτικό αλγόριθμο ο οποίος λαμβάνει υπόψιν τυχόν θερμικές απώλειες από το δείγμα προς τους δειγματοφορείς με αγωγή, ή με ακτινοβολία από τις επιφάνειες του δείγματος.

Αρχικά γίνεται προσδιορισμός των λόγων:  $\Delta t_5 \equiv T(5t_{1/2})/T(t_{1/2})$  και  $\Delta t_{10} \equiv T(10t_{1/2})/T(t_{1/2})$ . Αν δεν υπάρχουν θερμικές απώλειες, τότε θα πρέπει να ισχύει:  $\Delta t_5 = \Delta t_{10} = 2.0$ . Οι διορθωτικοί όροι ( $K_c$ ) για τις παραπάνω περιπτώσεις υπολογίζονται από το ακόλουθο πολυώνυμο:

$$K_c = A + B(\Delta T) + C(\Delta T)^2 + D(\Delta T)^3 + E(\Delta T)^4 + F(\Delta T)^5 + G(\Delta T)^6 + H(\Delta T)^7 \quad (2.70)$$

Όπου οι τιμές για τους συντελεστές A ως H δίδονται στον πίνακα 2.9. Οι διορθωμένες τιμές για τη θερμική διαχυτότητα υπολογίζονται από την σχέση:

$$\alpha_{corrected} = \alpha_{0.5} K / 0.13885_c \quad (2.71)$$

Όπου  $\alpha_{0.5}$  είναι η μη διορθωμένη τιμή που προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα [45].

**Πίνακας 2.9** Συντελεστές των διορθώσεων του Cowan [45].

Coefficients	Five Half Times	Ten Half Times
A	-0.1037162	0.054825246
B	1.239040	0.16697761
C	-3.974433	-0.28603437
D	6.888738	0.28356337
E	-6.804883	-0.13403286
F	3.856663	0.024077586
G	-1.167799	0.0
H	0.1465332	0.0

Το 1974 οι Clark & Taylor [51] ακολούθησαν παρόμοια τεχνική χρησιμοποιώντας και αυτοί σχέσεις αναλογίας. Για τον λόγο  $t_{0.75}/t_{0.25}$  ( $t_{0.75}$  και  $t_{0.25}$  ο χρόνος προσέγγισης του 75% και 25% της μέγιστης θερμοκρασίας αντίστοιχα), η ιδανική τιμή είναι 2.272. Αφού προσδιοριστεί ο λόγος αυτός από τα πειραματικά δεδομένα, ο υπολογισμός του διορθωτικού όρου  $K_R$  παίρνει τη μορφή:

$$K_R = -0.3461467 + 0.361578(t_{0.75}/t_{0.25}) - 0.06520543(t_{0.75}/t_{0.25})^2 \quad (2.72)$$

Ενώ η διορθωμένη τιμή για τη θερμική διαχυτότητα στο ήμισυ της  $T_{max}$  γίνεται:

$$\alpha_{corrected} = \alpha_{0.5} K_R / 0.13885 \quad (2.73)$$

Διορθώσεις βασιζόμενες σε άλλες αναλογίες, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν [ASTM E1461-13].

Μπορούμε να ελέγξουμε την εγκυρότητα μιας μέτρησης, ως προς τις θερμικές απώλειες λόγω θερμικής ακτινοβολίας, προσδιορίζοντας την απόκριση της θερμοκρασίας της οπίσθιας πλευράς του δείγματος μετά από χρόνο  $4t_{1/2}$ . Αυτό προϋποθέτει τη σχεδίαση των πειραματικών τιμών  $T/T_{max}$  συναρτήσει των τιμών  $t/t_{1/2}$  μαζί με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές. Όλες οι πειραματικές καμπύλες θα πρέπει να περιλαμβάνουν το σημείο  $T/T_{max}=0.5$ ,  $t/t_{1/2}=1.0$ . Οι υπολογισμοί πρέπει να περιέχουν τα ποσοστά 25-35% και 65-80%, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τη θεωρητική προσέγγιση. Στον πίνακα 2.10 παρατίθενται μερικές τιμές βάσει του θεωρητικού μοντέλου [45].

**Πίνακας 2.10** Τιμές της αδιάστατης θερμοκρασίας ως προς τον αντίστοιχο χρόνο, βάσει θεωρητικού μοντέλου [45].

$\Delta T/\Delta T_{\max}$	$t/t_{1/2}$	$\Delta T/\Delta T_{\max}$	$t/t_{1/2}$
0	0	0.7555	1.5331
0.0117	0.2920	0.7787	1.6061
0.1248	0.5110	0.7997	1.6791
0.1814	0.5840	0.8187	1.7521
0.2409	0.6570	0.8359	1.8251
0.3006	0.7300	0.8515	1.8981
0.3587	0.8030	0.8656	1.9711
0.4140	0.8760	0.8900	2.1171
0.4660	0.9490	0.9099	2.2631
0.5000	1.0000	0.9262	2.4091
0.5587	1.0951	0.9454	2.6281
0.5995	1.1681	0.9669	2.9931
0.6369	1.2411	0.9865	3.6502
0.6709	1.3141	0.9950	4.3802
0.7019	1.3871	0.9982	5.1102
0.7300	1.4601	...	...

#### Ανομοιόμορφη θέρμανση (non uniform pulse heating)

Η ανομοιόμορφη θέρμανση της επιφάνειας του δείγματος είναι από τις κύριες πηγές σφαλμάτων στη μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας με την τεχνική Flash. Στα laser με παλμούς υψηλής ισχύος οι δέσμες είναι απίθανο να διαχέονται με τρόπο τέτοιο, ώστε να ικανοποιούνται οι ιδανικές αρχικές και συνοριακές συνθήκες βάσει των οποίων η θερμότητα ρέει μονοδιάστατα. Έχουν γίνει διάφορες μελέτες για την επίδραση του φαινομένου αυτού στη μέτρηση της θερμικής διαχυτότητας.

Οι McKay and Schriempf το 1976 πρότειναν μία γενική αναλυτική λύση για την κατανομή της θερμοκρασίας στις περιπτώσεις που η εμπρόσθια επιφάνεια του δείγματος θερμαίνεται με τυχαία ενεργειακή κατανομή [52]. Ας θεωρήσουμε ένα δείγμα σε σχήμα δίσκου με ακτίνα  $r_0$  και πάχος  $d$  το οποίο είναι αδιαβατικό με το περιβάλλον του. Όταν μία αξονικά συμμετρική δέσμη με ακτινική κατανομή ενέργειας  $q(r)$  απορροφάται από την εμπρόσθια επιφάνεια του δείγματος, η συνάρτηση κατανομής μπορεί να γραφεί ως ανάπτυγμα των συναρτήσεων Bessel [47]:

$$q(r) = q_0 \left( 1 + \sum_{i=1}^{\infty} c_i J_0(\mu_i r / r_0) \right) \quad (2.74)$$

Ενώ ο συντελεστής  $c_i$  δίνεται από τη σχέση:

$$c_i = \frac{\int_0^{r_0} q(r) J_0(\mu_i r / r_0) r dr}{J_0^2(\mu_i) \int_0^{r_0} q(r) dr} \quad (2.75)$$



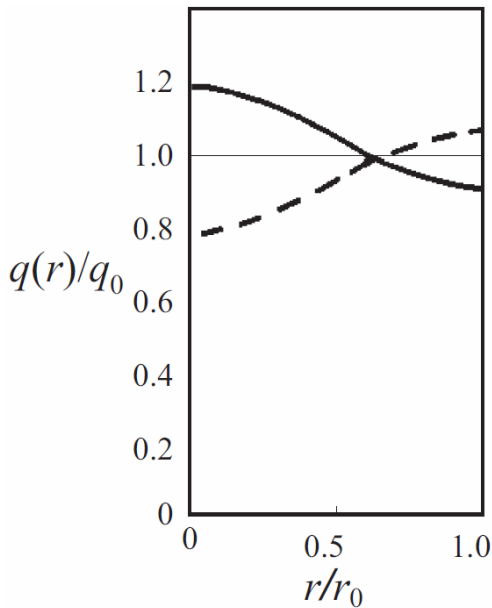
Όπου  $\mu_i$  είναι η  $i$ -οστή θετική ρίζα της συνάρτησης Bessel πρώτης τάξης  $J_1(x)$ . Η κατανομή της θερμοκρασίας για την οπίσθια όψη του δείγματος δίδεται από τη συνάρτηση  $T(r,t)$  όπου  $0 < r < r_0$  και  $t > 0$ . Τότε, η  $T(r,t)$  μπορεί να εκφραστεί ως:

$$T(r,t) = \Delta T \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} c_i J_0(\mu_i r / r_0) \exp \left[ - \left( \frac{\pi \mu_i}{\rho} \right)^2 \frac{t}{\tau_0} \right] \right\} \times \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( -(\pi n)^2 \frac{t}{\tau_0} \right) \right] \quad (2.76)$$

Όπου  $\Delta T$  είναι η συνολική απορροφούμενη ενέργεια από το δείγμα,  $\rho = \pi / (2p)$  και  $p = d / (2r_0)$  είναι ο λόγος πάχους προς διάμετρο του δείγματος και  $\tau_0$  ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση της θερμότητας σε όλο το δείγμα. Ο όρος της ανομοιόμορφης θέρμανσης είναι αυτός μέσα στο άγκιστρο, ενώ ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύει την κανονική, ομοιόμορφη θέρμανση. Δεδομένου ότι η μετρούμενη θερμοκρασία είναι ο μέσος όρος επί της παρατηρούμενης περιοχής, προκύπτει ότι μπορούμε να απαλείψουμε όρους ανώτερους της δεύτερης τάξης και η εξίσωση 2.76 απλοποιείται ως εξής:

$$T_{obs}(t) = \Delta T \left\{ 1 + c_1 \bar{J} \exp \left[ - \left( \frac{\pi \mu_1}{\rho} \right)^2 \frac{t}{\tau_0} \right] \right\} \times \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( -(\pi n)^2 \frac{t}{\tau_0} \right) \right] \quad (2.77)$$

$$\text{όπου } \bar{J} = \frac{\int_0^{r_0} J_0(\mu_1 r / r_0) D(r) r dr}{\int_0^{r_0} D(r) r dr} \quad (2.78)$$



**Σχήμα 2.41** Παραδείγματα αξονικά συμμετρικής ανομοιόμορφης θέρμανσης στο κέντρο του δείγματος. Η συνεχής καμπύλη φανερώνει έντονη θέρμανση ( $c_1=0.2$ ), ενώ η διακεκομμένη δείχνει περίπτωση μη θερμού κέντρου ( $c_1=-0.2$ ) [47].

$\mu_1=3.83171$  και  $D(r)$  η χωρική κατανομή της απόκρισης του ανιχνευτή [47]. Οι περιπτώσεις θερμών κέντρων προσεγγίζουν αυτές των θερμικών απωλειών λόγω ακτινοβολίας, ενώ αυτές των ψυχρών κέντρων έχουν ως αποτέλεσμα την συνεχή αύξηση της οπίσθιας πλευράς του δείγματος μετά από χρόνο  $4t_{1/2}$  [45].

Όταν το φαινόμενο της ανομοιόμορφης θέρμανσης οφείλεται στην πηγή φωτός, τότε πρέπει να γίνεται αντικατάστασή της, ενώ όταν προέρχεται από μη ομοιόμορφη απορρόφηση από το δείγμα, ενδείκνυται η προσθήκη ειδικού layer [45].

Ένας τρόπος για να ελέγξουμε συνολικά την εγκυρότητα του πειράματος είναι να υπολογίσουμε τη διαχυτότητα  $\alpha$ , σε τουλάχιστον ακόμα δύο σημεία από την καμπύλη της αύξησης θερμοκρασίας, με χρήση του τύπου:

$$\alpha = k_x L^2 / t_x \quad (2.79)$$

Στον πίνακα 2.11 δίνονται οι τιμές του  $k_x$  για διάφορες τιμές θερμοκρασίας. Ιδανικά, οι υπολογιζόμενες τιμές του  $\alpha$  για τις διάφορες τιμές του  $x$ , θα πρέπει να είναι οι ίδιες. Αν οι τιμές στο 25, 50 και 75% του  $T_{max}$  είναι εντός του  $\pm 2\%$ , η συνολική ακρίβεια θα είναι πιθανώς εντός του  $\pm 5\%$ , για χρόνο ίσο με  $t_{1/2}$ . Αν οι τιμές του  $\alpha$  είναι εκτός των ορίων αυτών, τότε η καμπύλη θερμοκρασίας θα πρέπει να αναλυθεί περαιτέρω και να ελεγχθεί για την παρουσία φαινομένων διάρκειας παλμού, απωλειών θερμότητας, ανομοιόμορφης θέρμανσης του δείγματος [45].

**Πίνακας 2.11** Τιμές της σταθεράς  $k_x$  για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας, ως ποσοστά επί της μέγιστης τιμής της [45].

$x(\%)$	$k_x$	$x(\%)$	$k_x$
10	0.066108	60	0.162236
20	0.084251	66.67	0.181067
25	0.092725	70	0.191874
30	0.101213	75	0.210493
33.33	0.106976	80	0.233200
40	0.118960	90	0.303520
50	...	...	...

Αφού έχουν εφαρμοστεί τυχόν διορθώσεις, μπορεί να γίνει εκ νέου έλεγχος της εγκυρότητας των δεδομένων (εκτός της σύγκρισης της πειραματικής με την θεωρητική καμπύλη), δοκιμάζοντας διαφορετικά πάχη δείγματος για το ίδιο υλικό. Συγκεκριμένα, εφόσον ο χρόνος  $t_{1/2}$  μεταβάλλεται βάσει του του  $L^2$ , μειώνοντας το πάχος του δείγματος στο μισό, θα πρέπει ο χρόνος  $t_{1/2}$  να υποτετραπλασιαστεί [45].

Κλείνοντας την ενότητα αυτή πρέπει να αναφέρουμε κάποιες ακόμη σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη βελτιστοποίηση της μετρητικής διαδικασίας με την τεχνική Flash:

1. Στα παραπάνω effects είδαμε πως παίζει σημαντικό ρόλο το πάχος του δείγματος. Επομένως, η ακριβής μέτρησή του είναι υψίστης σημασίας για τα αποτελέσματα της μέτρησης [43, 45].
2. Το ιδανικό πάχος του δείγματος εξαρτάται από το μέγεθος της εκτιμώμενης διαχυτότητας και θα πρέπει να επιλέγεται έτσι ώστε ο χρόνος προσέγγισης του μισού της  $T_{max}$  να είναι ανάμεσα σε 40-100 ms. Μεγαλύτεροι χρόνοι επιφέρουν μεγαλύτερες θερμικές απώλειες (μεγάλο  $L$ , ή μικρό  $\alpha$ ). Μικρότεροι χρόνοι επιφέρουν φαινόμενα διάρκειας παλμού και μεγαλύτερες αβεβαιότητες στην baseline ισορροπίας [43].
3. Πιο λεπτά δείγματα προτιμώνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες προς ελαχιστοποίηση των διορθώσεων από θερμικές απώλειες. Παρόλα αυτά, τα δείγματα θα πρέπει να

έχουν ικανό πάχος ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά του υλικού που μελετάται. Τυπικά, το πάχος μπορεί είναι 1-6 mm [45].

4. Παρόλο που η ισχύς του παλμού μπορεί να προκαλέσει ζημιά στην επιφάνεια του δείγματος κατά τη μέτρηση κοινών υλικών, όπως μέταλλα και κεραμικά, εντούτοις δεν έχουν παρατηρηθεί τέτοια φαινόμενα για πυκνότητα ενέργειας παλμού  $\sim 10\text{J/cm}^2$  [43].

## 2.8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Αν θέλουμε να κινήσουμε τα φορτία ενός αγωγού, πρέπει με κάποιον τρόπο να τα ωθήσουμε. Το πόσο γρήγορα θα κινηθούν, αποκρινόμενα σε μία διέγερση εξαρτάται από το είδος του υλικού. Στην πλειοψηφία των υλικών η πυκνότητα ρεύματος  $J$  είναι ανάλογη της δύναμης ανά μονάδα φορτίου  $f$ . Θεωρώντας, ωστόσο, ότι η δύναμη στην οποία οφείλεται το ρεύμα είναι η ηλεκτρομαγνητική, μπορούμε να γράψουμε τον νόμο του Ohm:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.80)$$

Όπου  $E$  είναι το ηλεκτρικό πεδίο. Ο συντελεστής αναλογίας  $\sigma$  ονομάζεται *αγωγιμότητα* του μέσου και είναι το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης  $\rho$  ( $\rho=1/\sigma$ ). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία κινούνται οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος εντός ενός υλικού και έχει μονάδες S/m. Στη γενική περίπτωση είναι ένας τανυστής που εξαρτάται από τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου, ο οποίος όμως εκφυλίζεται σε μονόμετρο μέγεθος όταν πρόκειται για ισότροπα υλικά. Ακόμη και οι μονωτές έχουν κάποια ελάχιστη αγωγιμότητα, που όμως σε σύγκριση με αυτήν ενός μετάλλου είναι αμελητέα αφού διαφέρει κατά έναν παράγοντα  $10^{22}$  περίπου [8, 53].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να υπολογιστεί έμμεσα, μέσω προσδιορισμού της ειδικής αντίστασης ενός υλικού με τη μέθοδο των τεσσάρων επαφών, η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για τον χαρακτηρισμό ημιαγωγών σε μορφή bulk. Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο του Ohm. Για να εφαρμοστεί η μέθοδος αυτή χρειάζονται τέσσερις ηλεκτρικές επαφές στην επιφάνεια του ημιαγωγού: Δύο εξωτερικές για τη διέλευση του ρεύματος  $I$  και δύο εσωτερικές για τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού  $\Delta V$ . Έστω ότι η ημιαγωγός έχει σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου με μήκος  $L$ , πλάτος  $W$  και πάχος  $d$ . Τότε η ειδική αντίσταση δίδεται από την ακόλουθη σχέση [54]:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{L}{W \cdot d} \cdot \frac{I}{\Delta V} \quad (2.81)$$

Αξίζει να αναφέρουμε πως με τη μέθοδο αυτή αυξάνεται κατά πολύ η ακρίβεια του αποτελέσματος της μέτρησης, εφόσον μειώνεται η συνεισφορά των αγωγών και των επαφών στη συνολική αντίσταση που μετρείται.

Στη συνέχεια, αναπτύσσουμε κάποιες σημαντικές έννοιες της θεωρίας των διηλεκτρικών και περιγράφουμε το μηχανισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σύνθετα υλικά με μήτρα ένα διηλεκτρικό υλικό και αγωγίμο έγκλεισμα.

### 2.8.1. Αγωγοί και διηλεκτρικά

Σε έναν αγωγό του ηλεκτρικού ρεύματος, ένα, ή περισσότερα ηλεκτρόνια ανά άτομο μπορούν να κινούνται ελεύθερα προς κάθε κατεύθυνση. Αντίθετα, σε ένα διηλεκτρικό υλικό (μονωτής), όπως π.χ. το γυαλί, ή το καουτσούκ, τα ηλεκτρόνια είναι δεσμευμένα σε συγκεκριμένα άτομα, ή μόρια, έχοντας τη δυνατότητα να κινούνται ελάχιστα στο εσωτερικό ενός τέτοιου υλικού. Τέτοιες μετατοπίσεις είναι χωρίς σημασία, σε σχέση με τις μεγάλες

ανακατανομές φορτίου που συμβαίνουν σε έναν αγωγό. Μας βοηθούν όμως να εξηγήσουμε τη συμπεριφορά των διηλεκτρικών. Δύο είναι οι κύριοι μηχανισμοί με τους οποίους τα ηλεκτρικά πεδία μπορούν να παραμορφώσουν την κατανομή φορτίου σε ένα άτομο, ή μόριο ενός διηλεκτρικού υλικού: με *παραμόρφωση* και με *περιστροφή* [9, 53].

## 2.8.2. Επαγόμενα δίπολα και διηλεκτρική πόλωση

Έστω ότι τοποθετούμε ένα ουδέτερο άτομο σε ένα ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $E$ . Παρόλο που το άτομο είναι συνολικά ουδέτερο, το πεδίο τείνει να διαχωρίσει τον θετικά φορτισμένο πυρήνα, από το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρονιακό νέφος. Ο πυρήνας ωθείται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα ηλεκτρόνια προς την αντίθετη.

Αν το πεδίο δεν είναι πολύ ισχυρό, σύντομα θα επέλθει ισορροπία και το άτομο θα παραμείνει *πολωμένο*, με θετικό και αρνητικό φορτίο να είναι ελαφρά διαχωρισμένα. Το άτομο έχει αποκτήσει πλέον μία μικρή *διπολική ροπή*  $p$  που είναι ανάλογη του πεδίου  $E$  (εφόσον αυτό δεν είναι πολύ ισχυρό) και ισχύει:

$$\vec{p} = a\vec{E} \quad (2.82)$$

Η σταθερά αναλογίας  $a$  ονομάζεται *ατομική πολωσιμότητα* που στη γενική της μορφή είναι ένας τανυστής.

Αν έπειτα τοποθετήσουμε ένα κομμάτι διηλεκτρικού υλικού εντός του ίδιου στατικού πεδίου, το αποτέλεσμα θα είναι πολλά μικρά δίπολα ομοπαράλληλα προς το πεδίο, δηλαδή το διηλεκτρικό θα *πολωθεί*. Η *πόλωση*  $P$  ορίζεται ως η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου. Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού συνεισφέρουν οι ακόλουθοι μηχανισμοί:

1. Η *πόλωση προσανατολισμού*: εμφανίζεται όταν το υλικό έχει μόνιμα μοριακά δίπολα τα οποία προσανατολίζονται στη διεύθυνση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Ο μηχανισμός πόλωσης προσανατολισμού χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους των  $10^{-12}$  s.
2. Η *ηλεκτρονιακή πόλωση*: οφείλεται σε μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους στα άτομα. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα. Ο χρόνος αποκατάστασης είναι περίπου  $10^{-15}$  s.
3. Η *ατομική, ή ιοντική πόλωση*: απορρέει από τη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους, ή από τη σχετική μετατόπιση ατόμων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Όταν ένα μόριο τοποθετηθεί εντός ενός ηλεκτρικού πεδίου, θα παρατηρήσουμε μία σχετική μετατόπιση των ατόμων που συμμετέχουν στους δεσμούς. Η διεργασία αυτή έχει χρόνους αποκατάστασης  $10^{-14}$ - $10^{-12}$  s.
4. Η *πόλωση φορτίων χώρου*: στα διηλεκτρικά υλικά είναι δυνατό να υπάρχει κάποιος μικρός αριθμός ενδογενών ελεύθερων φορτίων, τα οποία ονομάζονται φορτία χώρου. Η μακροσκοπική μετακίνηση τέτοιων φορτίων, λόγω αγωγιμότητας, προκαλεί την πόλωση αυτή. Οι σχετικοί χρόνοι αποκατάστασης είναι  $>10^{-3}$  s [9, 55].

Στα περισσότερα υλικά η πόλωση είναι ανάλογη του πεδίου και ισχύει:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.83)$$

Όπου  $\epsilon_0$  είναι η δεκτικότητα του κενού,  $\chi_e$  η *ηλεκτρική επιδεκτικότητα* του μέσου και  $E$  η ένταση του *ολικού* ηλεκτρικού πεδίου (από τα ελεύθερα φορτία και εν μέρει και από την ίδια

την πόλωση). Τα υλικά που υπακούουν στην άνω εξίσωση ονομάζονται *γραμμικά διηλεκτρικά*. Με χρήση του βοηθητικού πεδίου της ηλεκτρικής μετατόπισης  $D$  θα έχουμε:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = e \vec{E} \quad (2.84)$$

Με  $e \equiv \varepsilon_0 (1 + \chi_e)$  που ονομάζεται *δεκτικότητα* του υλικού. Διαιρώντας τη δεκτικότητα με  $\varepsilon_0$  προκύπτει  $e_r \equiv 1 + \chi_e$ . Η νέα αυτή σταθερά είναι η λεγόμενη *σχετική δεκτικότητα, ή διηλεκτρική σταθερά* του υλικού και προκύπτει ότι:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (e_r - 1) \vec{E} \quad (2.85)$$

Στη σχέση αυτή διακρίνεται μία πρώτη σύνδεση μεταξύ μακροσκοπικών ( $e_r$ ) και μοριακών ( $P$ ) μεγεθών [53, 55].

### 2.8.3. Μονωτές με αγώγιμα εγκλείσματα

Τα πολυμερή και τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι κατά κύριο λόγο ηλεκτρικοί μονωτές, εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης ελεύθερων ηλεκτρονίων. Επομένως, η όποια ηλεκτρική απόκριση είναι συνδεδεμένη με φαινόμενα χαλάρωσης που συμβαίνουν υπό την επίδραση ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου (προσανατολισμός διπόλων, μετακίνηση φορτίου). Σε θερμοκρασίες που είναι κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, μεγάλα τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να κινηθούν, προσπαθώντας να ακολουθήσουν την εναλλαγή του πεδίου, ενώ σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες, οι πολικές πλευρικές ομάδες συνεισφέρουν στην ηλεκτρική απόκριση-αγωγιμότητα του συστήματος. Η διεπιφανειακή πόλωση σε ένα σύνθετο πολυμερές με αγώγιμο εγκλείσμα, προκύπτει από την ετερογένεια του συστήματος, καθώς τα κινούμενα φορτία του εγκλείσματος συναθροίζονται στη διεπιφάνεια μήτρας-εγκλείσματος και σχηματίζουν μεγάλα δίπολα. Από την άλλη πλευρά, η μετακίνηση των όποιων φορτίων, σε τοπικό επίπεδο, ή και σε όλο το σύστημα, αυξάνει την αγωγιμότητα του υλικού [56].

Η συγκέντρωση των αγώγιμων εγκλεισμάτων έχει αποδειχθεί ότι είναι μια κρίσιμη παράμετρος που διέπει την ηλεκτρική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών. Όταν η περιεκτικότητά τους είναι χαμηλή, η μέση απόσταση μεταξύ των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος είναι αρκετά μεγάλη και η αγωγιμότητα περιορίζεται από την παρουσία της διηλεκτρικής μήτρας. Ωστόσο, πέρα από μία κρίσιμη τιμή συγκέντρωσης αγώγιμου εγκλείσματος, γνωστή ως *κατώφλι διαφυγής* (percolation threshold), τα εγκλείσματα πλησιάζουν μεταξύ και σχηματίζουν ένα *αγώγιμο δίκτυο* που εκτείνεται σε όλο το σύστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας και άλλων διηλεκτρικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού, κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Η μετάβαση από την μη αγώγιμη, στην αγώγιμη κατάσταση, περιγράφεται από την θεωρία διαφυγής [56, 57].

### 2.8.4. Θεωρία διαφυγής (percolation theory)

Η θεωρία διαφυγής πραγματεύεται καταστάσεις στις οποίες παρατηρείται μία απότομη μεταβολή φάσης. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη μελέτη και ερμηνεία φαινομένων, που σχετίζονται με μεταβολή μιας ιδιότητας από μία κρίσιμη τιμή και μετά, σε όλο το πεδίο των φυσικών επιστημών, όπως π.χ. η ροή υγρών σε πορώδη μέσα, η διάδοση μεταδιδόμενων ασθενειών στον πληθυσμό, και φυσικά η μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη φάση σε σύνθετα και νανοσύνθετα υλικά [5].

Κοντά την περιοχή της μετάβασης η ιδιότητα που μεταβάλλεται και εν προκειμένω η ηλεκτρική αγωγιμότητα, εμφανίζει έντονα μη γραμμική συμπεριφορά που εκφράζεται μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (2.86)$$

Όπου  $p$  και  $p_c$  είναι η συγκέντρωση και η κρίσιμη συγκέντρωση, (ή κατώφλι διαφυγής) αντίστοιχα, του αγωγίμου εγκλείσματος.

Αντίστοιχη συμπεριφορά επιδεικνύει και η διηλεκτρική σταθερά:

$$e_r \sim (p_c - p)^{-s} \quad (2.87)$$

Οι εκθέτες  $t$  και  $s$  ονομάζονται *κρίσιμοι εκθέτες* και εξαρτώνται μόνο από τη διαστατικότητα του δικτύου [5]. Οι τιμές τους συνοδεύονται από το κατάλληλο πρόσημο ώστε οι τιμές των σχέσεων 2.86 & 2.87 να είναι πάντα θετικές.

**Πίνακας 2.12** Κρίσιμοι εκθέτες σε φαινόμενα διαφυγής [5].

Μορφή της συνάρτησης κοντά στο $p_c$	Κρίσιμος εκθέτης	Τιμή του εκθέτη σε $d$ διαστάσεις	
		$d=2$	$d=3$
$\sigma \sim (p - p_c)^t$	$t$	1.3	2.0
$e_r \sim (p_c - p)^{-s}$	$s$	1.3	0.7

### 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

#### 3.1. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

##### 3.1.1. Μέθοδος

Με χρήση των τεχνικών θερμικής ανάλυσης γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη εστιάζει στη μέτρηση κάποιων ιδιοτήτων που μεταβάλλεται απότομα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως συμβαίνει στις αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως εργαλείο χαρακτηρισμού των υλικών και μελέτης των φυσικών ιδιοτήτων τους, για σκοπούς βασικής έρευνας, αλλά και σε εφαρμογές σε Βιομηχανίες (π.χ. για τον έλεγχο ποιότητας στη γραμμή παραγωγής). Τα βασικά χαρακτηριστικά και τα πλεονεκτήματα των τεχνικών θερμικής ανάλυσης, έναντι άλλων τεχνικών, είναι τα παρακάτω:

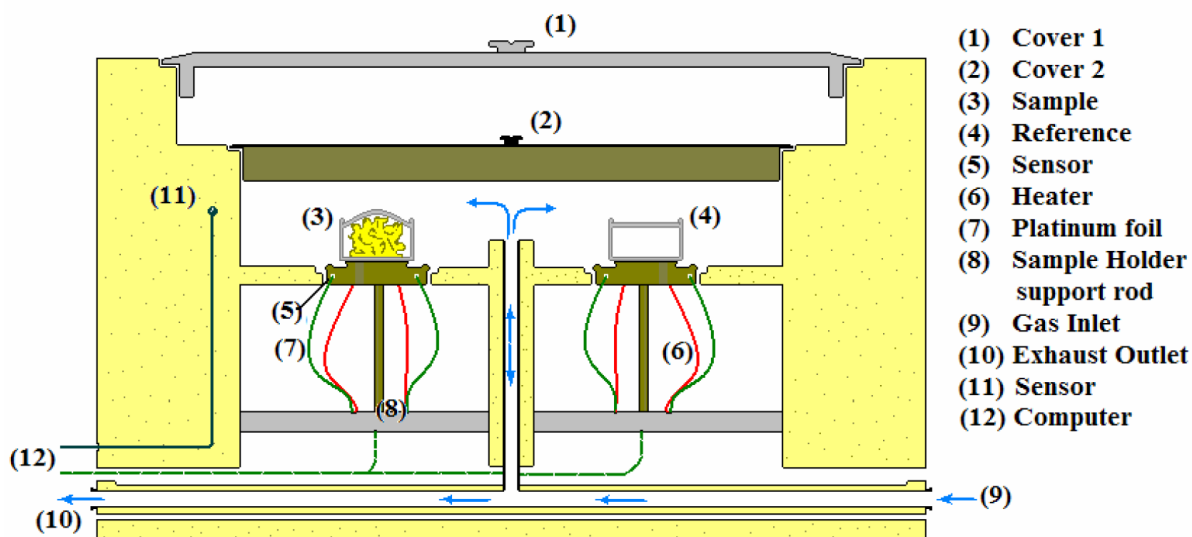
- Είναι απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις και τις μεθόδους ανάλυσης.
- Μπορούν να λειτουργήσουν σε μία ευρεία ζώνη θερμοκρασιών.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα από το δοκίμιο.
- Δεν υπάρχει περιορισμός σχετικά με τη φυσική μορφή του δοκιμίου.
- Ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει μία μέτρηση εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει (από μερικά λεπτά ως αρκετές ώρες).
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται και μπορεί να αλλάξει εύκολα.

Θα πρέπει ωστόσο να σημειώσουμε πως οι πληροφορίες που παίρνουμε από την ανάλυση των μετρήσεων, αφορούν σε μακροσκοπικά μεγέθη και όχι στο μοριακό επίπεδο, ενώ οι μετρήσεις των μεγεθών γίνονται σε καταστάσεις στις οποίες δεν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία [58].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασίζεται στη *μέτρηση της θερμότητας που απορροφά, ή εκλύει το υπό μελέτη δείγμα, κατά τον εκάστοτε κύκλο θέρμανσης, ή ψύξης*. Σε κάθε κύκλο μπορούμε να επιλέξουμε κατά βούληση (εντός των ορίων-δυνατοτήτων της συσκευής) την περιοχή θερμοκρασιών καθώς και το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Το διαφορικό θερμιδόμετρο μπορεί να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας που απαιτείται κατά την αλλαγή φάσης, ή κάποιας χημικής διεργασίας που συμβαίνει στο υλικό μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας, ώστε το υλικό να μπορεί να *διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του*.

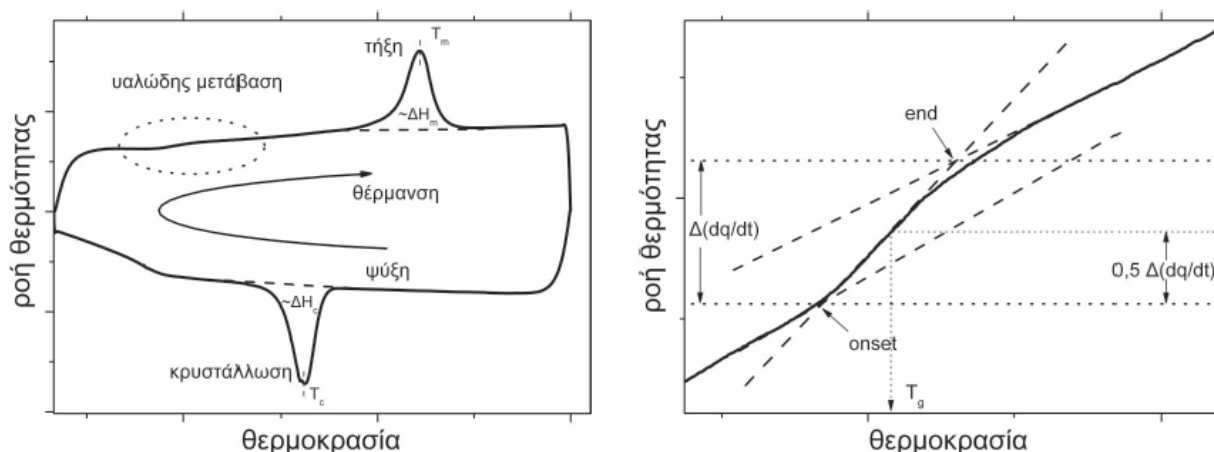
Για το λόγο αυτό, τα δύο υλικά (υπό μελέτη και δοκίμιο αναφοράς) τοποθετούνται σε δύο ξεχωριστά καψίδια αλουμινίου ειδικής κατασκευής, τα οποία βρίσκονται πάνω σε μία βάση που μπορεί να θερμαίνεται, ή να ψύχεται ομοιόμορφα. Η αδρανής ατμόσφαιρα εντός του φούρνου επιτυγχάνεται με τη ροή αδρανούς αερίου (επιλογή N<sub>2</sub>, ή He, βάσει της κατώτερης επιθυμητής θερμοκρασίας που θέλουμε να προσεγγίσουμε). Επίσης, οι ακριβείς θερμοκρασίες των δύο καψιδίων μετρώνται ξεχωριστά με χρήση θερμοστοιχείων που βρίσκονται στη βάση τους. Τα παραπάνω στοιχεία βρίσκονται εντός ενός φούρνου, του οποίου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό με τη βοήθεια ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας (Σχ. 3.1). Η καίρια λειτουργία του προγραμματιστή είναι να διατηρεί τον ίδιο ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας και στα δύο καψίδια. Δεδομένου ότι τα δύο καψίδια περιέχουν διαφορετικά υλικά, απαιτούν και διαφορετικά ποσά θερμότητας ώστε να κρατήσουν τον ίδιο ρυθμό μεταβολής σε κάθε φάση του πειράματος. Αυτή ακριβώς η διαφορά θερμότητας μετριέται σε ένα πείραμα DSC και λαμβάνεται το διάγραμμα ροής θερμότητας (ισχύος) συναρτήσεως της θερμοκρασίας (θερμόγραμμα) [9, 58]. Αξίζει να αναφέρουμε πως η θερμοκρασία μεταξύ

δείγματος και δοκιμίου αναφοράς, τείνει να μεταβληθεί σημαντικά όταν στο πρώτο συντελείται μία αλλαγή φάσης (π.χ. υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη).



Σχήμα 3.1 Κυψελίδα μέτρησης DSC [9].

Στο σχήμα 3.2 (αριστερά) παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμογράμμα ενός ημικρυσταλλικού υλικού, με τη σύμβαση ότι τα ενδόθερμα γεγονότα απεικονίζονται προς τα πάνω. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η πρώτη μετάβαση που διακρίνεται είναι η υαλώδης μετάπτωση. Ως ενδόθερμη διεργασία, απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας στο δείγμα σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Κανονικοποιώντας κατάλληλα τον άξονα της ροής θερμότητας μπορούμε (μέσω του ρυθμού θέρμανσης και ψύξης) να τον μετατρέψουμε σε άξονα ειδικής θερμότητας  $C_p$ . Το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάπτωσης δίνει την αντίστοιχη  $\Delta C_p$ . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  μπορεί να οριστεί κατά σύμβαση ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta C_p$  (Σχ. 3.2 δεξιά).



Σχήμα 3.2 Θερμογράμμα DSC (αριστερά) και παράδειγμα τρόπου υπολογισμού μεταβάσεων (δεξιά) [8, 9].

Σε υψηλότερη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση του υλικού (εξώθερμη διεργασία) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.



Το εμβαδόν της περιοχής ανάμεσα στην κορυφή και τη baseline, είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  και από αυτήν εκτιμούμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας (crystallization fraction) μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$CF = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{c100\%}} \quad (3.1)$$

$\Delta H_{c100\%}$  είναι η θεωρητική ενθαλπία για 100% κρυσταλλικό υλικό. Αυξάνοντας περαιτέρω τη θερμοκρασία, προσεγγίζουμε την περιοχή *τήξης της κρυσταλλικότητας*, (ενδόθερμη διεργασία) και το δοκίμιο απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας ώστε να ακολουθήσει τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η σχετική κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης  $\Delta H_m$ .

### 3.1.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από τα εξής κύρια μέρη:

- Συσκευή DSC Q20 της εταιρίας TA (Thermal Analysis) Instruments (USA) που διαθέτει το Εργαστήριο Δηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Η συγκεκριμένη συσκευή ανήκει στην κατηγορία DSC *ροής θερμότητας* (Heat Flux).
- Παροχή ροής αερίου αζώτου υψηλής καθαρότητας με στόχο την αδρανοποίηση στο περιβάλλον των δύο δοκιμίων. Η ροή του αζώτου είναι 50 ml/min.
- Παροχή ροής ατμοσφαιρικού αέρα για την ψύξη του χώρου μέτρησης, δεδομένου ότι οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασιακό εύρος 30 έως 140 °C.
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή με το σχετικό λογισμικό της TA, για τον έλεγχο του συστήματος, την λήψη και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.



**Σχήμα 3.3** Συσκευή DSC Q20 της εταιρίας TA Instruments (Αριστερά). Καψίδια από αλουμίνιο τοποθετημένα εντός του φούρνου (Δεξιά).

### Πρωτόκολλο μετρήσεων

Πριν τις μετρήσεις, έγινε calibration θερμοκρασίας-ειδικής θερμότητας με πρότυπο υλικό ίνδιο (Indium). Οι μετρήσεις έγιναν στο θερμοκρασιακό εύρος 30 έως 140 °C, σε περιβάλλον αερίου αζώτου (υψηλής καθαρότητας). Δοκίμια μάζας ~6 mg, σφραγίσθηκαν σε ειδικές κυψελίδες αλουμινίου.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε θέρμανση όλων των δοκιμίων ως τους 140 °C με ρυθμό 10 K/min. Στόχος της θέρμανσης αυτής ήταν η διαγραφή της θερμικής ιστορίας των υλικών (π.χ. υπέρψυξη κατά την παρασκευή, ή κρυστάλλωσή τους κατά το διάστημα μεταξύ της παρασκευής και της μέτρησής τους). Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες διεργασίες:

- **Πρώτος κύκλος θέρμανσης-ψύξης.** Έλαβε χώρα η ψύξη των δοκιμίων από τους 140 °C στους 30 °C, με ρυθμό 10 K/min. και κατόπιν θέρμανση και πλήρης τήξη ως τους 140 °C με ρυθμό 10 K/min. Για δύο από τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε επαναληπτική μέτρηση μετά από δύο εβδομάδες που παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να διερευνηθούν τυχόν φαινόμενα ισόθερμης κρυστάλλωσης.
- **Δεύτερος κύκλος θέρμανσης-ψύξης.** Πραγματοποιήσαμε εκ νέου ψύξη των δοκιμίων με ρυθμό 2 K/min. αυτή τη φορά. Ακολούθησε θέρμανση ως τους 140 °C με ρυθμό 10 K/min. για πλήρη τήξη της κρυσταλλικότητας.
- **Ανόπτηση κρυσταλλικότητας μέσω ισόθερων πειραμάτων (Isothermal crystallization annealings).** Ειδικά για το καθαρό πολυμερές, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω διεργασίες:
  - Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C (τήξη της κρυσταλλικότητας) και κατόπιν ψύξη ως τους 91 °C, όπου και αφήσαμε το δοκίμιο για 30’.
  - Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C (τήξη της κρυσταλλικότητας) και μετά ψύξη ως τους 92 °C, όπου και αφήσαμε το δοκίμιο για 30’.
  - Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C και σταδιακή ψύξη ως τους 85 °C με ρυθμό 5K/min. (παραμονή για 30’). Έπειτα ψύξαμε ως τους 30 °C και θερμάναμε για πλήρη τήξη ως τους 140 °C.
  - Multi Annealings. Με αρχική θερμοκρασία τους 30 °C θερμαίνοντας προσεγγίσαμε τις θερμοκρασίες 65, 75 και 80 °C (με παραμονή 25 min. σε κάθε θερμοκρασία). Στο τέλος ακολούθησε πλήρης τήξη με θέρμανση ως τους 140°C.

## 3.2. Laser flash analysis (LFA)

### 3.2.1. Μέθοδος

Η τεχνική flash και η θεωρία της μεθόδου έχουν αναλυθεί εκτενώς (Παρ. 2.7.2.4). Υπενθυμίζουμε πως η βασική ιδέα της μεθόδου είναι η ακτινοβολήση του εμπρόσθιου μέρους ενός δοκιμίου με έναν παλμό φωτός και η μέτρηση της μεταβολής της θερμοκρασίας στην οπίσθια πλευρά του. Από την κανονικοποιημένη καμπύλη της θερμοκρασίας της οπίσθιας πλευράς του δοκιμίου ως προς το χρόνο, προκύπτει άμεσα η θερμική του διαχυτότητα και έμμεσα η θερμική αγωγιμότητα, εφόσον είναι γνωστή η ειδική θερμότητα και η πυκνότητά του μέσω της σχέσης 2.30.

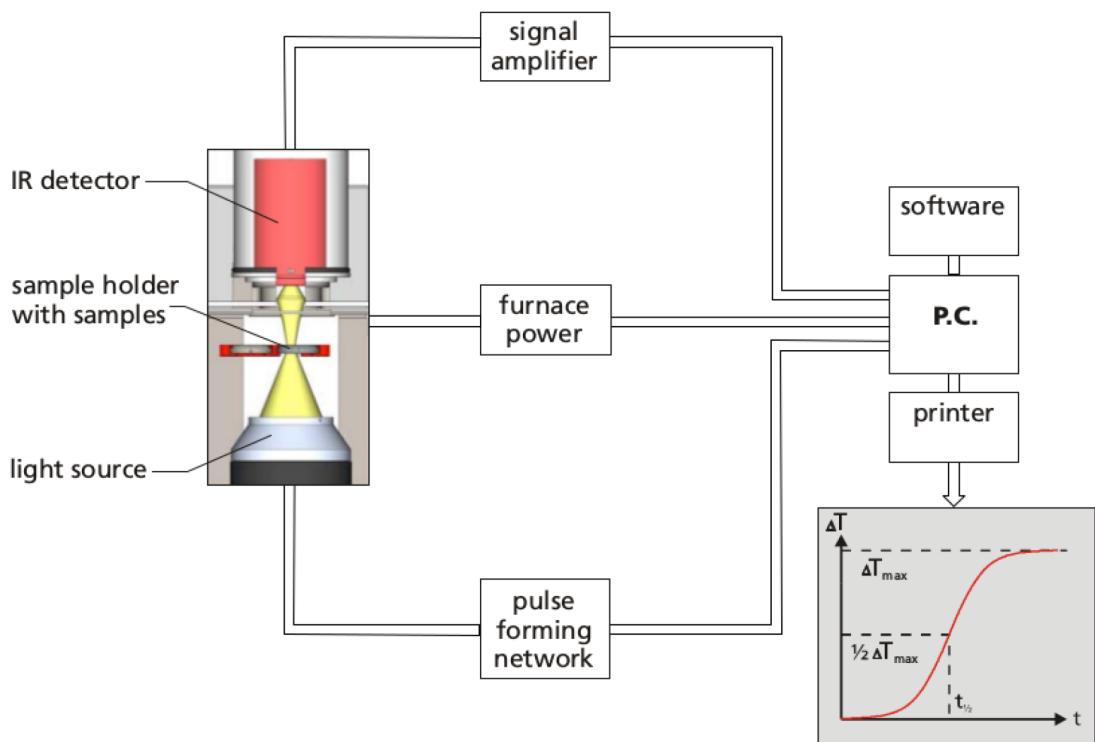
### 3.2.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων

Οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών που μελετήθηκαν, έγιναν με τη συσκευή LFA467 HyperFlash apparatus της εταιρίας Netzsch (Germany) που διαθέτει το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ (Σχ. 3.4). Η συσκευή αυτή επιτρέπει μετρήσεις σε θερμοκρασιακό εύρος από θερμοκρασίες δωματίου ως 500 °C, δεδομένου ότι διαθέτει υπέρυθρο ανιχνευτή InSb με αυτό το εύρος λειτουργίας. Η μετρητική ικανότητα ως προς τη θερμική διαχυτότητα είναι από 0.01 έως 1000 mm<sup>2</sup>/s, με

αντίστοιχες τιμές θερμικής αγωγιμότητας 0.1-2000W/m·K. Η θερμότητα παρέχεται από μία λάμπα xenon, με ενέργεια παλμού μέχρι και 10 J και εύρος παλμού 20 έως 1200 μs. Η παραμετροποίηση της κάθε μέτρησης, η καταγραφή και ανάλυση των πειραματικών δεδομένων γίνεται με χρήση των λογισμικών της συσκευής. Η αβεβαιότητα σε κάθε μέτρηση θερμικής διαχυτότητας σύμφωνα με τον κατασκευαστή είναι 3%.



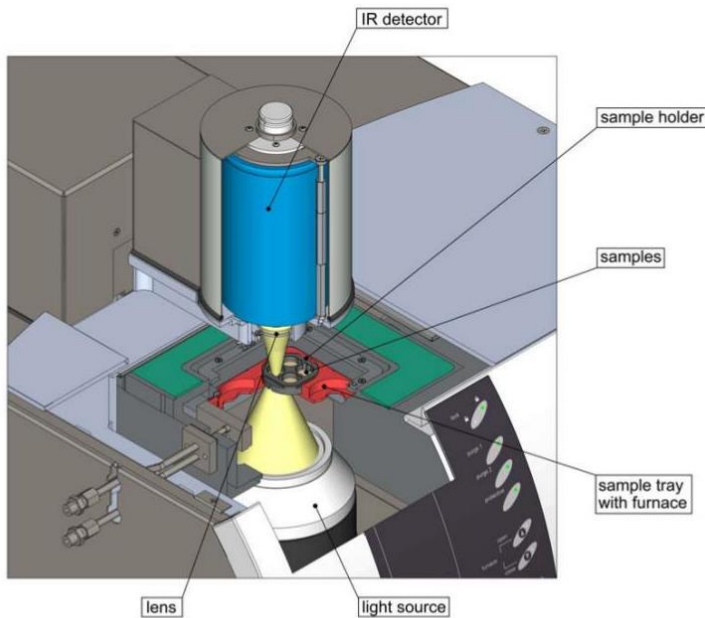
**Σχήμα 3.4** Η συσκευή LFA 467 Hyperflash της εταιρίας Netzsch που βρίσκεται στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.



**Σχήμα 3.5** Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου λειτουργίας κατά τη διάρκεια μέτρησης [46].

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τα εξής μέρη:

- Κύρια συσκευή μετρήσεων (LFA 467 Hyperflash)
- Παροχή καθαρού αερίου  $N_2$  για τη διατήρηση αδρανούς περιβάλλοντος στο θάλαμο των δειγμάτων.
- Chiller-παροχή νερού για την ψύξη του θαλάμου των δειγμάτων.
- Παροχή υγρού  $N_2$  προκειμένου να ψύχεται επαρκώς ο ανιχνευτής IR.



**Σχήμα 3.6** Σχηματική αναπαράσταση τομής της διάταξης. Διακρίνονται ορισμένα από τα κύρια μέρη, όπως ο ανιχνευτής IR, οι δειματοφορείς και η πηγή φωτός [46].

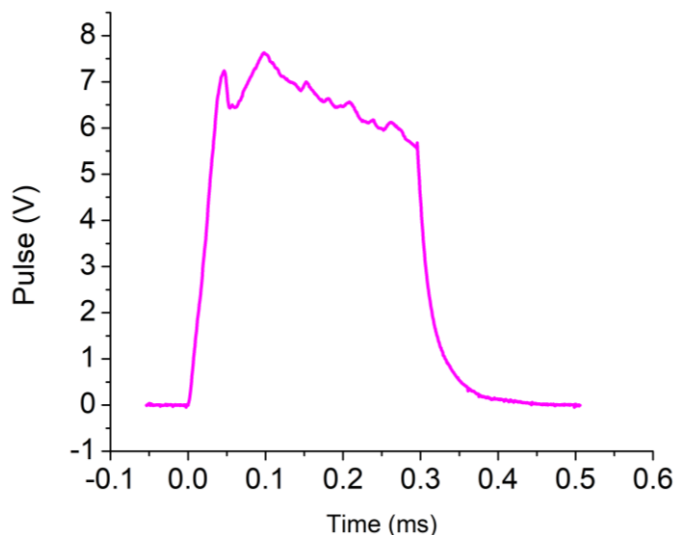
## Πρωτόκολλο μετρήσεων

Τα δοκίμια που μετρήθηκαν ήταν κυλινδρικού σχήματος πάχους 1-1.5 mm, διαμέτρου 12.7 mm. Η μέτρηση της θερμοκρασίας έγινε σε spot διαμέτρου 8.9 mm στην οπίσθια επιφάνεια του δοκιμίου. Πριν από τις μετρήσεις και οι δύο πλευρές όλων των δοκιμίων προς μέτρηση επικαλύφθηκαν με σπρέι γραφίτη, έτσι ώστε να ενισχυθεί η απορρόφηση της θερμότητας από αυτά και να αυξηθεί ο λόγος signal/noise. Επιπροσθέτως, μετρήθηκε προτεινόμενο κεραμικό δοκίμιο αναφοράς (pyroceram), ως προς την ειδική θερμότητα.



**Σχήμα 3.7** Μέτρηση του πάχους της μήτρας (αριστερά), το δοκίμιο με έγκλεισμα 4 wt% σε νανοσωλήνες (δεξιά)

Οι μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δοκίμια στις εξής θερμοκρασίες και με την ακόλουθη σειρά: 20, 40, 60, 21°C. Τα χαρακτηριστικά του παλμού φωτός (διάρκεια και ύψος) ήταν σταθερά για όλες τις μετρήσεις. Τέλος, η τιμή της θερμικής διαχυτότητας που προέκυψε, ήταν ο μέσος όρος των τιμών από τρεις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες, για το κάθε δοκίμιο.



**Σχήμα 3.8** Προφίλ (διάρκεια/ισχύς) του παλμού που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις της θερμικής διαχυτότητας.

### 3.3. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS)

#### 3.3.1. Μέθοδος

Με τις τεχνικές της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας έχουμε τη δυνατότητα να μελετήσουμε τις διηλεκτρικές ιδιότητες και τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό. Μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τη σύνδεση μεταξύ δομής, σύνθεσης, μορφολογίας και ιδιοτήτων του εκάστοτε υλικού. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες εκφράζονται με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά  $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ , όπου  $\omega$  η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου,  $\varepsilon'(\omega)$  σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και  $\varepsilon''(\omega)$  σχετίζεται με τις απώλειες ενέργειας. Η σχέση αυτή συνδέει ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $E(\omega, t) = E_0 \exp(i\omega t)$  που είναι το αίτιο της διέγερσης, με την πόλωση που προκαλεί στο υλικό (απόκριση-αποτέλεσμα διέγερσης). Για το λόγο αυτό, σε όλες τις σχετικές πειραματικές τεχνικές, υπολογίζονται τα μεγέθη  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  μέσω διαφόρων μετρήσεων. Ανάλογα με το επιθυμητό εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασίας, επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις αφορούν σε συχνότητες  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  Hz ως  $2 \cdot 4 \cdot 10^{10}$  Hz. Αυτό το μεγάλο εύρος συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί από μία μόνο τεχνική. Οι τεχνικές μπορεί να είναι *εναλλασσομένου πεδίου* (μεταβλητή συχνότητα), ή *τεχνικές στην περιοχή του χρόνου*.

Για τις ανάγκες της παρούσης εργασίας χρησιμοποιήσαμε τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy-DRS). Το εύρος συχνοτήτων ήταν  $10^{-1}$ - $10^6$  Hz. Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή, ή γενικά σε μία κυψελίδα που αποτελεί μέρος ενός ηλεκτρικού κυκλώματος και εφόσον εξασφαλιστεί η απαραίτητη συνδεσμολογία, εφαρμόζεται στον πυκνωτή μικρού πλάτους



ηλεκτρικό σήμα με τη μορφή εναλλασσόμενης τάσης  $V^*(\omega)$ . Το εφαρμοζόμενο πεδίο προκαλεί πόλωση στο υλικό, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με τη μορφή σύνθετης αγωγιμότητας  $Y^*(\omega)$ , είτε με τη μορφή εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης)  $Z^*(\omega)$ . Τα δύο μεγέθη συνδέονται με την παρακάτω σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.2)$$

Όπου  $V^*(\omega)$  η εφαρμοζόμενη τάση και  $I^*(\omega)$  η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα. Το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια εξαιτίας της μεταβαλλόμενης τάσης είναι:

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (3.3)$$

Όπου  $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$  είναι η σύνθετη χωρητικότητα. Στην περίπτωση που ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή τοποθετήσουμε ένα τέλειο μονωτικό υλικό, ή κενό, τότε η σύνθετη χωρητικότητα διαμορφώνεται σε  $C^*(\omega) = C_0$ , δηλαδή γίνεται πραγματικό μέγεθος.

Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα είναι:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (3.4)$$

Όταν  $C^*(\omega) = C_0$  το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\pi/2$  και η σύνθετη αντίσταση γίνεται:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.5)$$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά υπολογίζεται με τη βοήθεια της σχέσης:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{C^*}{C_0} \quad (3.6)$$

Τελικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα συναρτήσει του  $\omega$  υπολογίζεται μέσω της σχέσης:

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (3.7)$$

### 3.3.2. Πειραματική διάταξη-πρωτόκολλο μετρήσεων

Η πειραματική διάταξη DRS του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας περιλαμβάνει:

- Τον αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Frequency Response Analyzer), **Alpha Analyzer** της Novocontrol.
- Την **κυψελίδα μετρήσεων** της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής με το προς μελέτη υλικό.
- Έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό **WinDETA**

Τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν πάχος/ύψος 1-1.5 mm και διάμετρο ~20 mm. Τοποθετήθηκαν μεταξύ των οπλισμών (πολύ καλά γυαλισμένοι ορειχάλκινοι δίσκοι) του πυκνωτή.



**Σχήμα 3.9** Πειραματική Διάταξη DRS, αντίστοιχη με αυτήν του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (αριστερά). Κυψελίδα μέτρησης (δεξιά).



**Σχήμα 3.10** Τοποθέτηση δοκιμίου στην κυψελίδα μέτρησης της πειραματικής διάταξης DRS με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

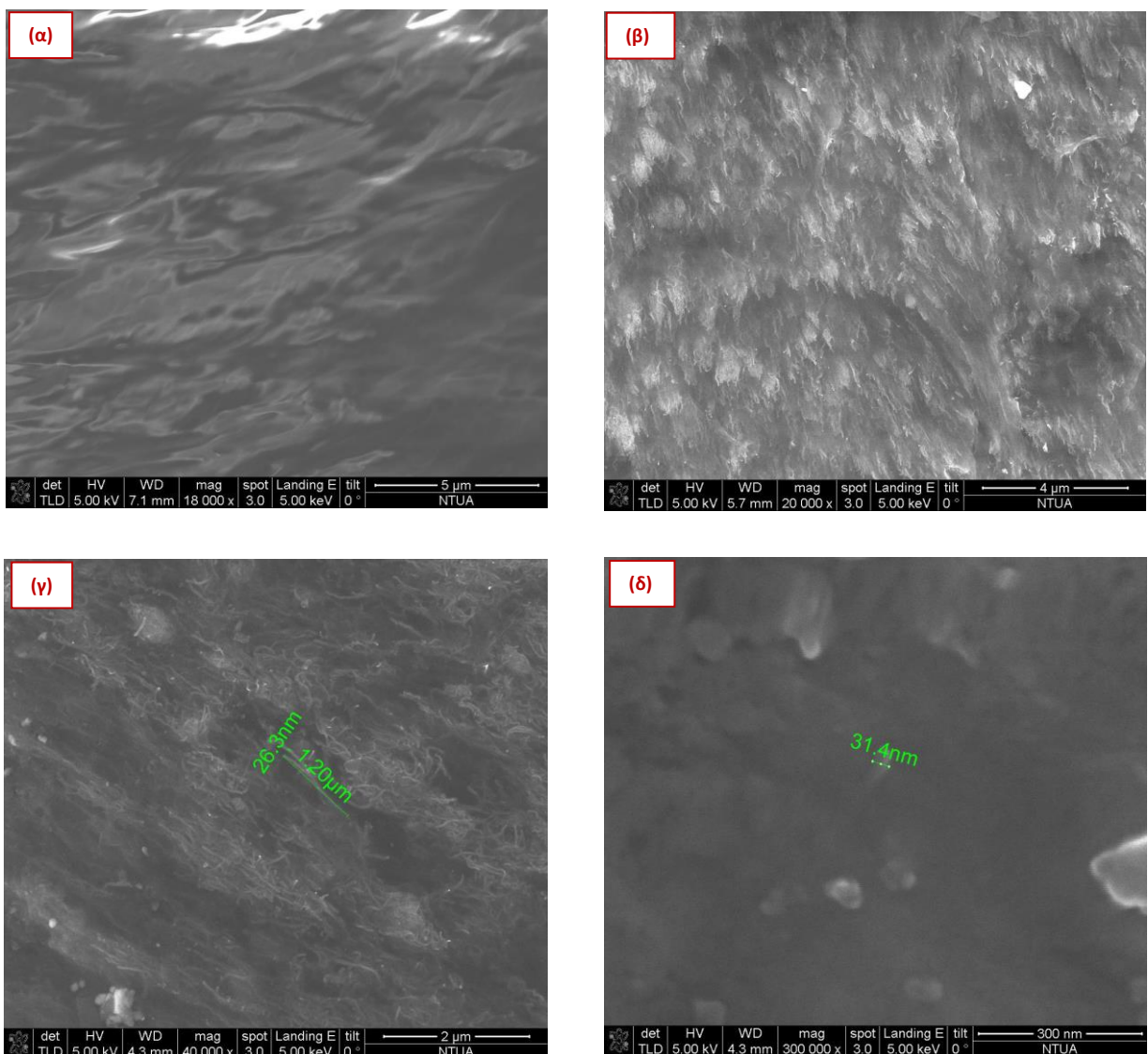




## 4. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 4.1. Παρασκευή δοκιμίων

Ως μήτρα των νανოსύνθετων υλικών που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε mLLDPE (metallocene Linear Low Density Polyethylene) σε μορφή πέλλετ της εταιρίας Flexorack S.A. Παρακάτω, για συντομία χρησιμοποιούμε τον όρο PE. Η πυκνότητα της μήτρας είναι  $0.902 \text{ g/cm}^3$ . Ως εγκλείσματα χρησιμοποιήθηκαν MWCNTs (Multi Wall Carbon Nanotubes) της εταιρίας Sigma-Aldrich. Το μήκος τους είναι 3-6  $\mu\text{m}$ , η εξωτερική και εσωτερική τους διάμετρος είναι  $10 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  και  $4.5 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$  αντίστοιχα. Η μίξη των νανοσωλήνων με τη μήτρα έγινε με μείκτη Brabender σε θερμοκρασία  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Κατόπιν τα δείγματα συμπιέστηκαν σε θερμοπρέσσα στους  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  και αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για περίπου οκτώ ώρες. Παρασκευάστηκαν δοκίμια με 5 διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες (2, 4, 6, 8 και 10% wt).



Σχήμα 4.1 Εικόνες SEM: (α) Μήτρα PE, (β) PE +6% CNTs, (γ) & (δ) PE +8% CNTs

## 4.2. Δοκίμια μετρήσεων-κωδικοποίηση ονομάτων

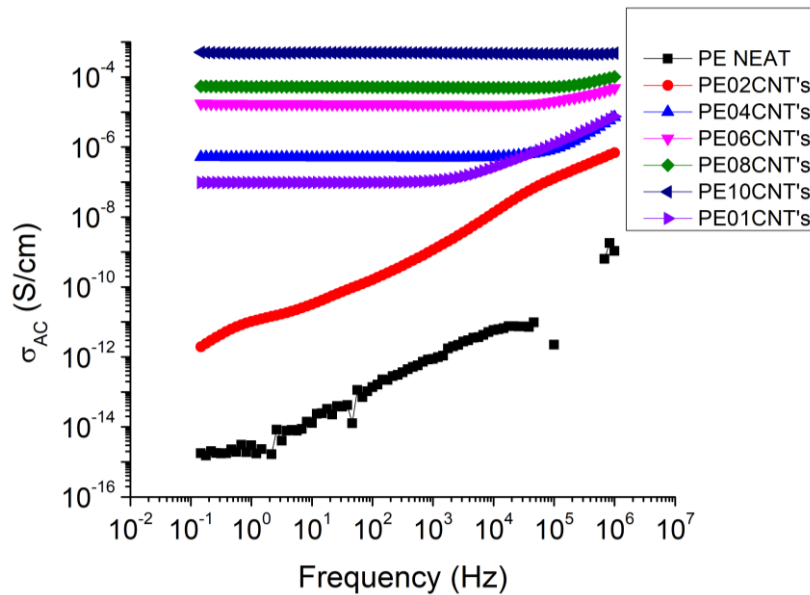
Στον ακόλουθο πίνακα παραθέτουμε τα χαρακτηριστικά των δοκιμίων, καθώς και την κωδικοποίησή τους.

Πίνακας 4.1 Κωδικοποίηση και χαρακτηριστικά δοκιμίων

<b>Δοκίμιο</b>	<b>CNT content (wt %)</b>	<b>Density <math>\rho_{NC}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Thickness (mm)</b>
<i>PE neat (mLLDPE)</i>	0	0.902	1.22
<i>PE + 2 wt% CNTs</i>	2	0.912	1.41
<i>PE + 4 wt% CNTs</i>	4	0.923	1.35
<i>PE + 6 wt% CNTs</i>	6	0.934	1.47
<i>PE + 8 wt% CNTs</i>	8	0.945	1.48
<i>PE + 10 wt% CNTs</i>	10	0.957	1.37

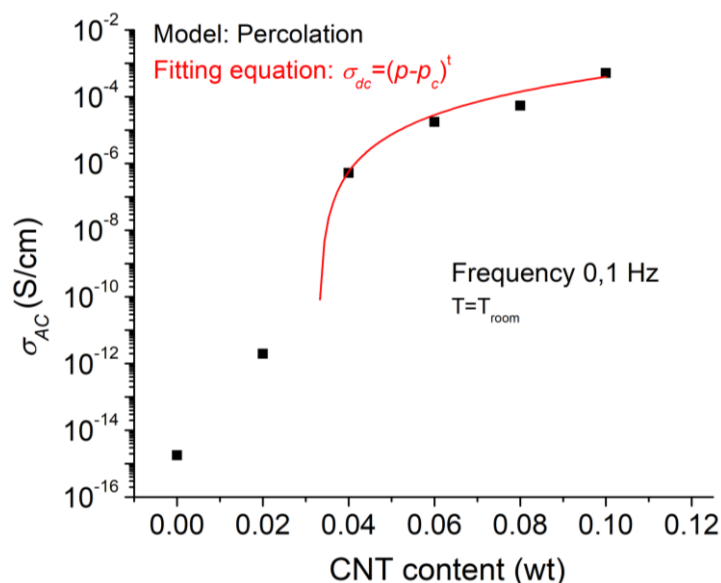
## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

### 5.1. Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσομένου πεδίου (DRS)



**Σχήμα 5.1** Ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma_{AC}$  ως συνάρτηση της συχνότητας  $f$  του ηλεκτρικού πεδίου στη θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 20$  °C) για όλα τα δοκίμια.

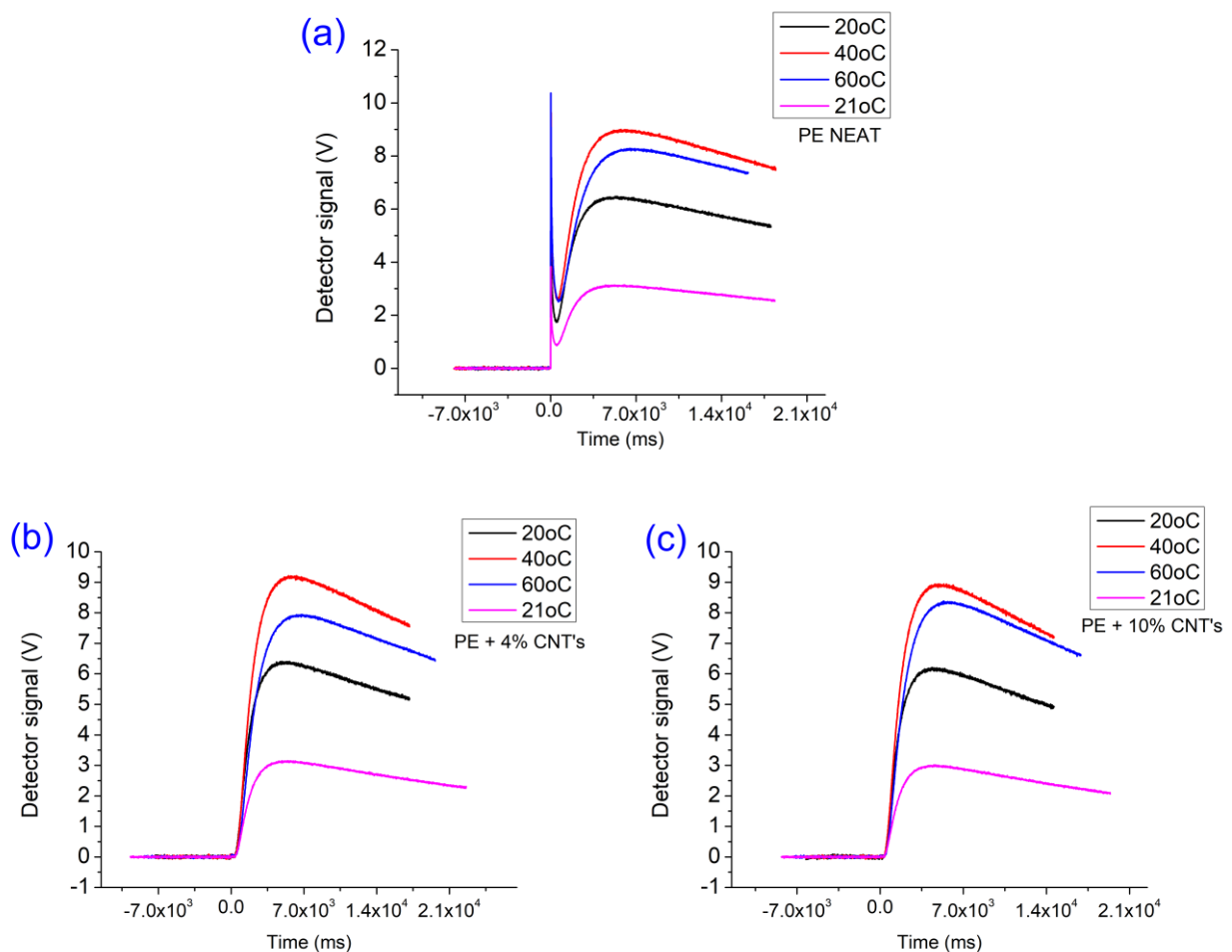
Στο σχήμα 5.1 φαίνεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας  $\sigma_{AC}$  από τη συχνότητα του ηλεκτρικού πεδίου  $f$ . Για τη μήτρα και για το νανοσύνθετο PE +2 wt% CNTs, η εξάρτηση της  $\sigma_{AC}$  από τη συχνότητα  $f$  είναι σχεδόν γραμμική. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων (>2%), παρατηρείται ανεξαρτησία της  $\sigma_{AC}$  από τη συχνότητα, σε εύρος από μία κρίσιμη τιμή  $f_c$  και κάτω. Η συμπεριφορά αυτή καλείται και «πλατώ DC αγωγιμότητας». Τιμές της  $\sigma_{AC}$  μεγαλύτερες των δύο τάξεων μεγέθους ( $10^{-7}$ - $10^{-3}$  S/cm) συγκριτικά με αυτήν της μήτρας ( $\sim 10^{-15}$  S/cm), είναι χαρακτηριστική των αγώγιμων υλικών [5].



**Σχήμα 5.2** Ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma_{AC}$  ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε CNTs στη θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 20$  °C).

Στο σχήμα 5.2 απεικονίζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας  $\sigma_{AC}$  στη χαμηλότερη συχνότητα που μετρήθηκε ( $\sim 100\text{mHz}$ ) για όλα τα υλικά. Η απότομη αύξηση των τιμών για περιεκτικότητες CNTs  $>2\%$  αντιστοιχεί στη δημιουργία αγωγικών δρόμων εντός του όγκου των νανοσύνθετων για κάποια περιεκτικότητα CNTs μεταξύ 2 και 4 wt%. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει (παρ. 2.8.4.) η χαρακτηριστική τιμή της περιεκτικότητας του εγκλείσματος, όπου εμφανίζεται ο πρώτος αγωγικός δρόμος ονομάζεται «κατώφλι διαφυγής» (percolation threshold) και εκεί παρατηρείται η μετάβαση από τη μονωτική στην αγωγίμη φάση. Στα πειραματικά δεδομένα του σχήματος 5.2 προσαρμόστηκε η εξίσωση της θεωρίας διαφυγής (εξίσωση 2.86). Από την προσαρμογή αυτή προέκυψε η τιμή για το κατώφλι διαφυγής και τον κρίσιμο εκθέτη  $t$ :  $p_c \sim 0.03 \text{ wt CNTs}$  και  $t \sim 2.9$

## 5.2. Laser flash analysis (LFA)

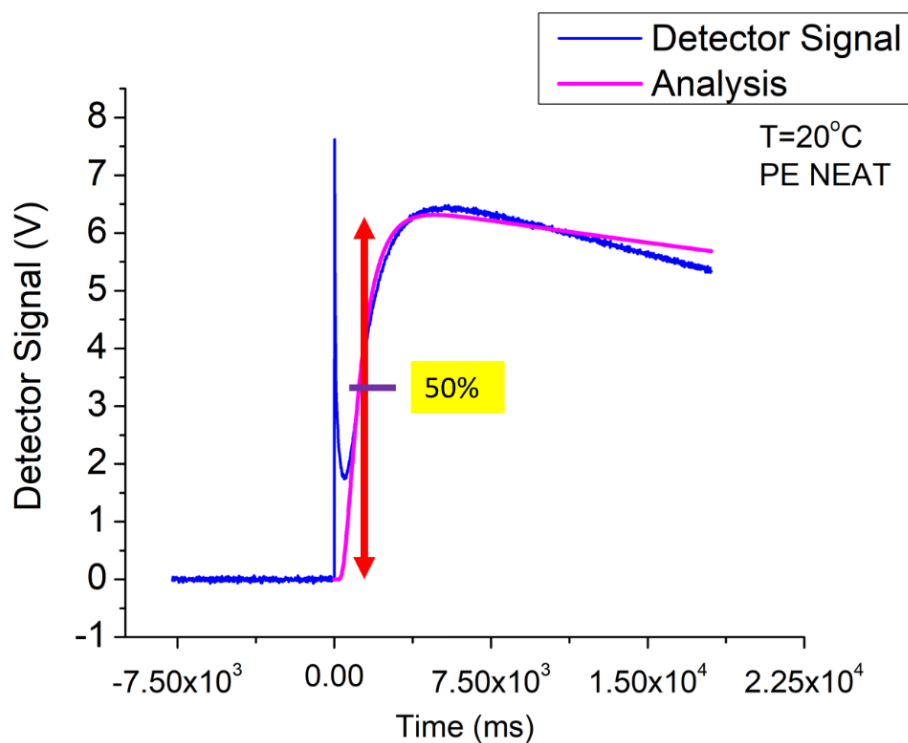


**Σχήμα 5.3** Τάση του ανιχνευτή ως συνάρτηση του χρόνου, για τρία διαφορετικά δοκίμια (a) PE neat, (b) PE + 4 wt% CNT, (c) PE + 10 wt% CNT) σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στα διαγράμματα του σχήματος 5.3 βλέπουμε την εξέλιξη της τάσης του ανιχνευτή (που καταγράφει την αύξηση της θερμοκρασίας στην οπίσθια πλευρά του δοκιμίου) με το χρόνο για διάφορες θερμοκρασίες, για τρία δοκίμια: (a) PE neat, (b) PE +4 wt% CNTs, (c) PE +10 wt% CNTs). Η επίπεδη baseline σε όλα τα διαγράμματα υποδηλώνει τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας των δοκιμίων πριν την ακτινοβολή τους και έχει ως επακόλουθο τη μηδενική τιμή στην τάση του ανιχνευτή [43, 46]. Με την ακτινοβολή τα δοκίμια απορροφούν τον παλμό ( $t=0$  Σχ. 5.3) και θερμαίνονται. Η θερμότητα διαχέεται και προσεγγίζει την οπίσθια

πλευρά του δείγματος με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας στην πλευρά αυτή. Αυτό συνεπάγεται την ακτινοβολία θερμότητας από το δείγμα, η οποία και καταγράφεται από τον ανιχνευτή υπέρυθρης ακτινοβολίας (step στις καμπύλες). Η μέγιστη τιμή της καμπύλης υποδηλώνει την επίτευξη της μέγιστης θερμοκρασίας στην οπίσθια πλευρά του δοκιμίου. Η πτώση μετά το μέγιστο σχετίζεται με τις απώλειες θερμότητας από το δείγμα, δεδομένου ότι οι συνθήκες δεν είναι αδιαβατικές.

Στο σχήμα 5.3α διακρίνουμε επίσης μία οξεία κορυφή σε όλες τις καμπύλες σε χρόνο  $t=0$  ms, δηλαδή τη στιγμή της ακτινοβολήσης του δοκιμίου. Αυτό σημαίνει ότι ο ανιχνευτής IR καταγράφει άμεσα τον παλμό φωτός. Πιθανή εξήγηση είναι πως μετρούμε δοκίμιο με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και μικρό πάχος. Άλλη, λιγότερο πιθανή εξήγηση για την περίπτωση μας, είναι η μη επαρκής κάλυψη του δοκιμίου με γραφίτη. Παρόλα ταύτα, το λογισμικό Proteus της Netzsch χρησιμοποιεί μοντέλα (π.χ. Cowan, Radiation, Pulse correction) που λαμβάνουν υπόψιν τέτοια φαινόμενα και διορθώνουν την τιμή του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας (Σχ. 5.4). Οι ποιοτικές μεταβολές που παρατηρούνται στις καμπύλες για τις διάφορες θερμοκρασίες πιθανώς σχετίζονται με μεταβολές στην κρυσταλλικότητα (Παρ. 5.3.).

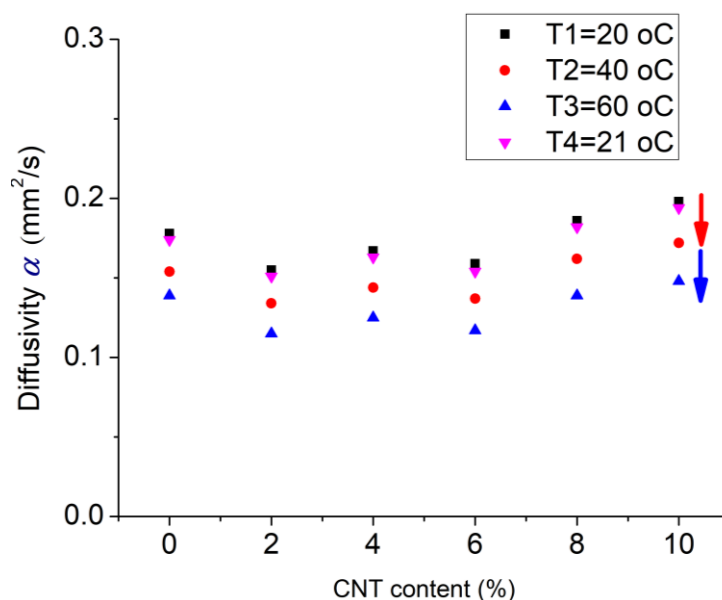


**Σχήμα 5.4** Τάση του ανιχνευτή ως συνάρτηση του χρόνου για το δοκίμιο PE στους 20 °C. Διακρίνεται η καμπύλη με το πρωτογενές σήμα και αυτή στην οποία έχουν εφαρμοστεί τα διορθωτικά μοντέλα του λογισμικού Proteus. Ο υπολογισμός του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας γίνεται μέσω του χρόνου  $t_{1/2}$  που απαιτείται για την προσέγγιση του 50% της μέγιστης τιμής του σήματος.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων LFA αναλύθηκαν σύμφωνα με την ευρέως χρησιμοποιούμενη/εφαρμοζόμενη μέθοδο της «ημίσειας ανόδου». Όταν η καμπύλη του σήματος του ανιχνευτή προσεγγίσει το 50% της μέγιστης τιμής της, ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας  $a$  μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της εξίσωσης:

$$a = 0.1388 \frac{L^2}{t_{1/2}} \quad (5.1)$$

Με  $t_{1/2}$  να είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το σήμα στο μισό της μέγιστης τιμής του. Στο σχήμα 5.4 φαίνεται η σχετική γραφική παράσταση της τάσης (σήμα ανιχνευτή) συναρτήσει του χρόνου για το δοκίμιο PE σε θερμοκρασία 20 °C (αρχικό σήμα και κατόπιν εφαρμογής διορθωτικών μοντέλων). Οι τιμές του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας  $\alpha$ , καταγράφονται στον πίνακα 5.1 για όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν. Συγκριτικά αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.5 Εξάρτηση του  $\alpha$  από την περιεκτικότητα σε CNTs

Στο σχήμα 5.5 απεικονίζεται η εξάρτηση του συντελεστή θερμικής διαχυτότητας  $\alpha$  από την περιεκτικότητα των νανοσύνθετων σε CNTs. Παρατηρείται μία τάση αύξησης του  $\alpha$  αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε CNTs (>2 wt%). Παρόλα ταύτα, η συστηματική μείωση του  $\alpha$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας από τους 20 στους 40 °C και από τους 40 στους 60 °C (όπως δείχνουν τα σχετικά βέλη) είναι άξια προσοχής και χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Όπως θα δείξουμε παρακάτω, η μεταβολή αυτή σχετίζεται με τη μείωση του βαθμού κρυσταλλικότητας που συμβαίνει με τη σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 60 °C και είναι αναμενόμενη με βάση τη βιβλιογραφία (Σχ. 2.19) [6].

Πίνακας 5.1 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων LFA.

Sample	CNT content (%)	T=20°C	
		$\alpha$ (mm <sup>2</sup> /s) $\pm 0.002$	$\lambda$ (W/m·K) $\pm 30\%$
PE neat (mLLDPE)	0	0.178	0.160
PE+2% CNT's	2	0.155	0.142
PE+4% CNT's	4	0.167	0.155
PE+6% CNT's	6	0.159	0.149
PE+8% CNT's	8	0.182	0.172
PE+10% CNT's	10	0.198	0.190

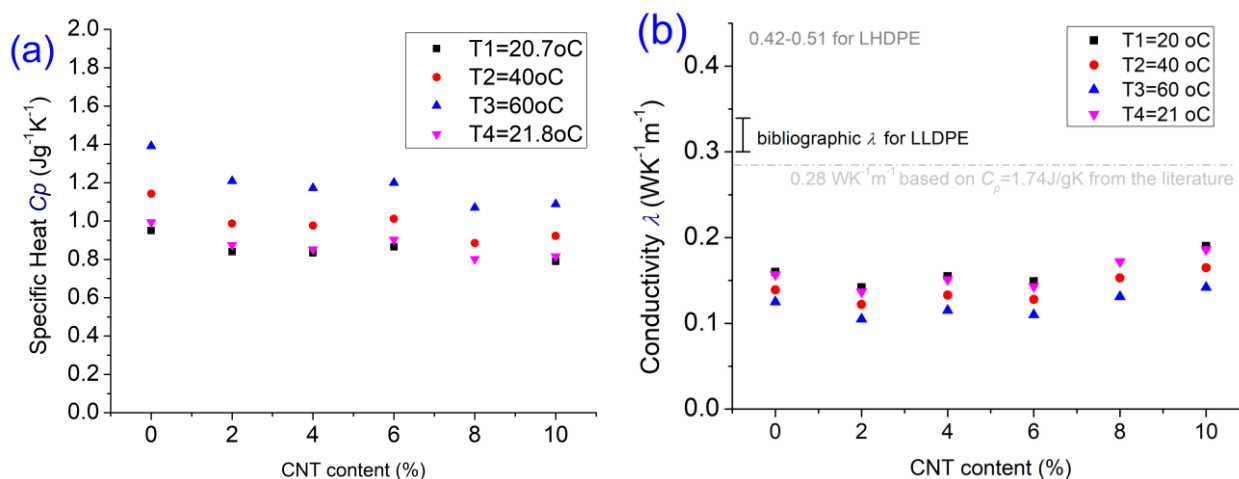
Προκειμένου να δοθούν αποτελέσματα σε τιμές της θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$  (μέσω της εξίσωσης 2.30), έπρεπε πρώτα να μετρηθεί η ειδική θερμότητα των δοκιμίων. Η συσκευή LFA 467 Hyperflash μπορεί να την υπολογίσει. Ανάλογα με τη θερμική αγωγιμότητα που

αναμένεται από το δείγμα, γίνεται βαθμονόμηση με το κατάλληλο πρότυπο υλικό (reference material), αντίστοιχης συμπεριφοράς και ίδιων διαστάσεων, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Το  $C_p$  υπολογίζεται τότε από τον τύπο:

$$C_{p_{sample}} = \frac{T_{\infty_{ref}}}{T_{\infty_{sample}}} \cdot \frac{Q_{sample}}{Q_{ref}} \cdot \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \cdot \frac{\rho_{ref} \cdot D_{ref}}{\rho_{sample} \cdot D_{sample}} \cdot \frac{d_{orifice,sample}^2}{d_{orifice,ref}^2} \cdot C_{p_{ref}} \quad (5.2)$$

Ο πρώτος παράγοντας αφορά στη μέγιστη θερμοκρασία δοκιμίου αναφοράς (ref) και δείγματος (sample), ο δεύτερος στην θερμότητα που θα μεταδώσουν, ο τρίτος στους όγκους των δύο δοκιμίων, ο τέταρτος στις πυκνότητες και τις διαμέτρους τους, ο πέμπτος στο οπτικό άνοιγμα του ανιχνευτή για τα δύο δοκίμια. Ο τελευταίος όρος είναι η τιμή της ειδικής θερμότητας του υλικού αναφοράς και είναι γνωστή. Για τα θερμικά μονωτικά υλικά, όπως τα πολυμερή, ως υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται το pyroceram.



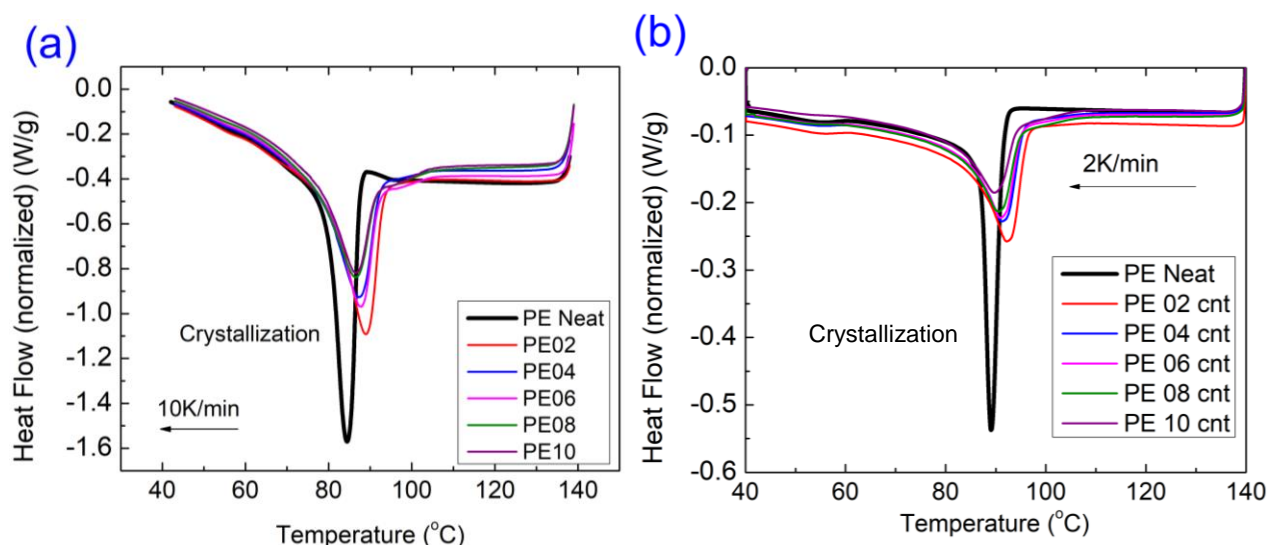
**Σχήμα 5.6** Εξάρτηση της ειδικής θερμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας (b), από την περιεκτικότητα σε CNTs, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στο σχήμα 5.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα μεγέθη της ειδικής θερμότητας  $C_p$  (Σχ. 5.6a) και της θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$  (Σχ. 5.6b) των δοκιμίων που μετρήθηκαν. Η αύξηση στις τιμές της  $C_p$  με τη θερμοκρασία είναι αναμενόμενη (ποιοτικά). Ωστόσο, δεν είναι δυνατή η εκτίμηση περισσότερων συμπερασμάτων από τη θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$  (Σχ. 5.6b), εξαιτίας του πολύ σημαντικού σφάλματος ( $\geq 30\%$ ) που οφείλεται κυρίως στη μέτρηση του  $C_p$ .



### 5.3. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

#### 5.3.1. Κρυστάλλωση



**Σχήμα 5.7** Συγκριτικά θερμογράμματα DSC κατά την ψύξη, για όλα τα δοκίμια, με ρυθμό ψύξης: (a) 10 K/min., (b) 2 K/min.

Στο σχήμα 5.7 απεικονίζονται γραφικά τα δεδομένα που προέκυψαν από την ψύξη των δοκιμίων με δύο διαφορετικούς ρυθμούς (a) 10 K/min και (b) 2 K/min. Παρατηρείται κορυφή κρυστάλλωσης για όλα τα υλικά στην περιοχή θερμοκρασιών 80-100 °C. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  αυξάνει ελαφρώς με την προσθήκη εγκλείσματος (Πίνακας 5.2). Ταυτόχρονα παρατηρείται και μία πρόσθετη συνεισφορά (ώμος-shoulder) προς την περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών (90-100 °C).

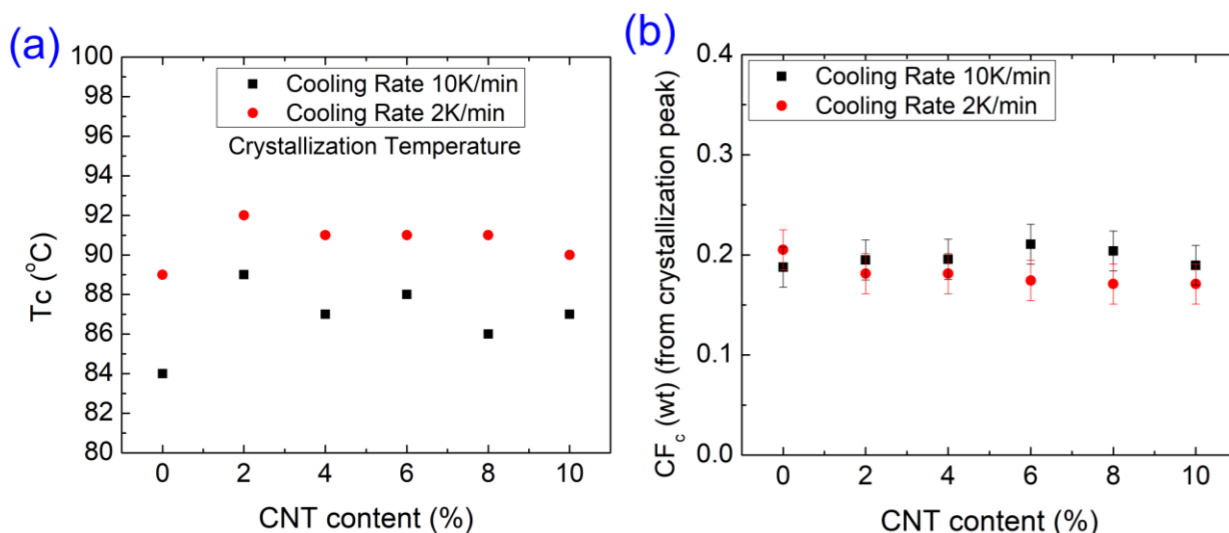
Τα παραπάνω αποτελούν στοιχεία της χαρακτηριστικής συμπεριφοράς νανοσύνθετων υλικών με εγκλείσματα CNTs. Συγκεκριμένα, είναι γνωστή η ιδιότητα των CNTs να ευνοούν την κρυστάλλωση δρώντας ως κέντρα εξωγενούς πυρήνωσης, αυξάνοντας τον ρυθμό της.

**Πίνακας 5.2** Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβάσεων κρυστάλλωσης.

Sample	CNT content (%)	Cooling Rate 10K/min				Cooling Rate 2K/min			
		$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_c$ norm. (J/g)	$CF_{c1}$ (wt)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_c$ norm. (J/g)	$CF_{c2}$ (wt)	$T_c$ (°C)
PE neat (mLLDPE)	0	55	55	0.19	84	60	60	0.21	89
PE+2% CNT's	2	56	57	0.20	89	53	53	0.18	92
PE+4% CNT's	4	55	57	0.20	87	53	53	0.18	91
PE+6% CNT's	6	58	62	0.21	88	51	51	0.17	91
PE+8% CNT's	8	55	60	0.20	86	50	50	0.17	91
PE+10% CNT's	10	50	56	0.19	87	50	50	0.17	90

$$CF = \frac{\Delta H_{norm}}{\Delta H_{100\%}}, \Delta H_{100\%} = 293 J / g \text{ [59]}$$



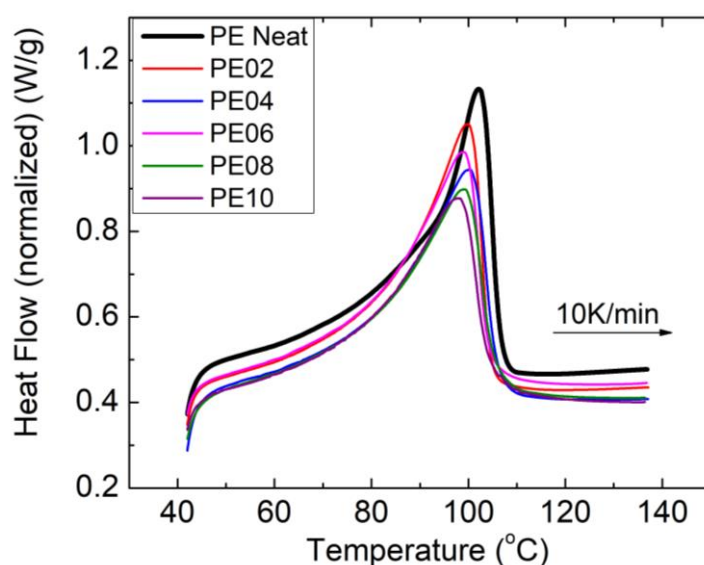


**Σχήμα 5.8** (a) Θερμοκρασία κρυστάλλωσης και (b) Βαθμός κρυσταλλικότητας (υπολογισμός από την ενθαλπία κρυστάλλωσης), συναρτήσει της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε CNTs.

Στο διάγραμμα (a) του σχήματος 5.8 διαφαίνεται πως τα νανοσύνθετα έχουν αυξημένη θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  συγκριτικά με το καθαρό πολυμερές. Το στοιχείο αυτό αποτελεί ένδειξη ενίσχυσης της πυρηνοποίησης (crystallization nucleation) με την παρουσία των CNTs. Είναι ενδιαφέρον ότι, από το σχήμα 5.8 (b) και από τον πίνακα 5.2, προκύπτει ότι ο εκτιμώμενος βαθμός κρυσταλλικότητας δεν αυξάνει στα νανοσύνθετα, όπως θα αναμενόταν ( $CF \sim 0.2$  για όλα τα υλικά).

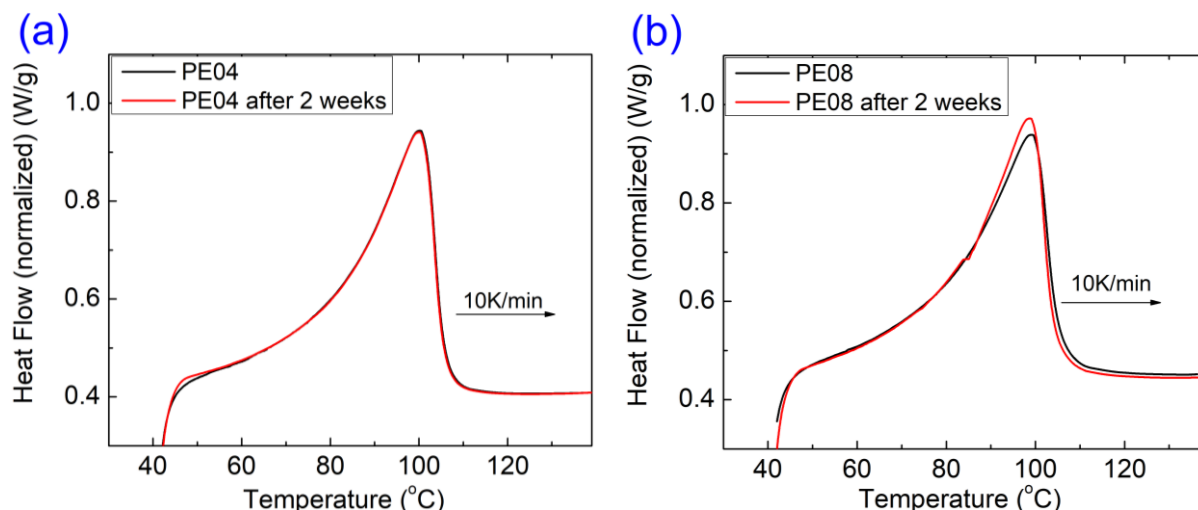
Ο συνδυασμός των συνολικών αποτελεσμάτων για την κρυσταλλικότητα (αύξηση  $T_c$ , ανεπηρέαστος ο  $CF$ ) υποδηλώνει, το λιγότερο, σημαντικές διαφορές στην μορφολογία των κρυστάλλων (μέγεθος, ποιότητα/πυκνότητα των κρυστάλλων) μεταξύ της καθαρής μήτρας (PE) και των νανοσύνθετων.

### 5.3.2. Τήξη Κρυσταλλικότητας



**Σχήμα 5.9** Θερμόγραμμα θέρμανσης όλων των δοκιμίων με ρυθμό 10 K/min από το οποίο προσδιορίσαμε τις θερμοκρασίες τήξης και τις αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας τήξης, για όλα τα δοκίμια.

Η τήξη της κρυσταλλικότητας (melting) για όλα τα υλικά φαίνεται στο σχήμα 5.9. Παρατηρούμε πως η θερμοκρασία τήξης  $T_m$ , μειώνεται στα νανοςύνθετα, όπως εξάλλου φαίνεται και από τα στοιχεία του πίνακα 5.3. Η ελάττωση της  $T_m$  πιθανώς σχετίζεται με το μέγεθος, ή/και την ποιότητα των κρυστάλλων. Αναμένουμε τουλάχιστον μικρότερους κρυστάλλους στα νανοςύνθετα.



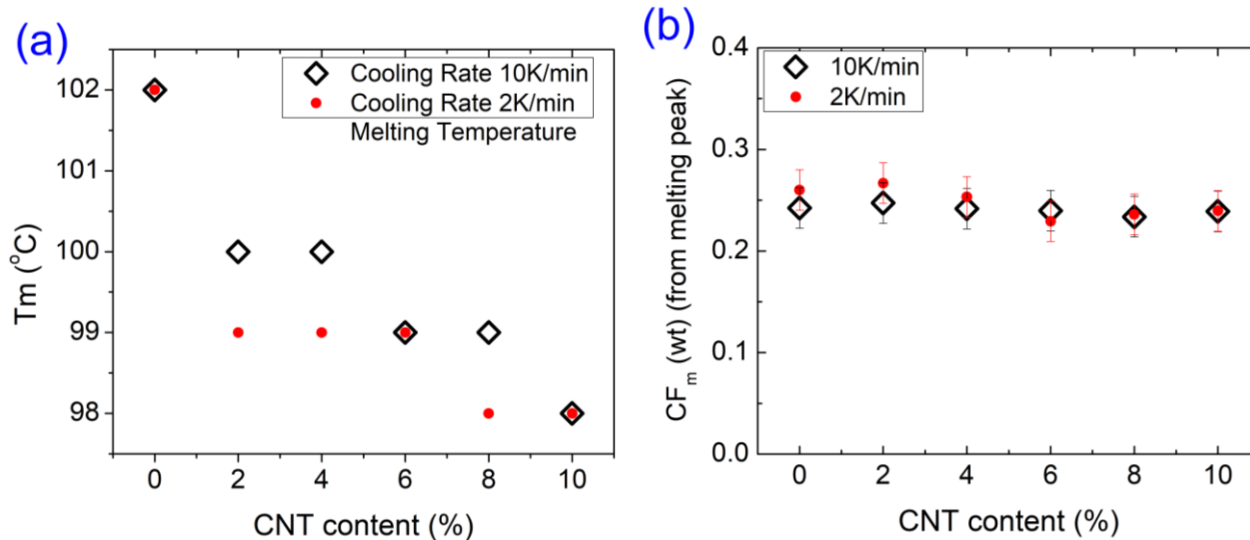
**Σχήμα 5.10** Συγκριτικά θερμογράμματα της αρχικής και επαναληπτικής θέρμανσης που πραγματοποιήσαμε για δύο νανοςύνθετα: (a) PE + 4 wt% CNTs, (b) PE + 8 wt% CNTs).

Προκειμένου να διερευνήσουμε τυχόν φαινόμενα-μεταβάσεις που πραγματοποιούνται ισόθερμα σε θερμοκρασία δωματίου (π.χ. αργή ισόθερμη κρυστάλλωση), επαναλάβαμε τη θέρμανση δύο εβδομάδες μετά την αρχική μέτρηση, για δύο νανοςύνθετα (a) PE +4 wt% CNTs και (b) PE +8 wt% CNTs) όπως φαίνεται στο σχήμα 5.10. Επί της ουσίας δεν παρατηρούμε κάποια ποιοτική μεταβολή σε σχέση με τις αρχικές καμπύλες θέρμανσης, πράγμα που σημαίνει πως η παραμονή των υλικών σε θερμοκρασία δωματίου ( $T_g < T_{room} < T_c$ ) για λίγες εβδομάδες δεν επηρεάζει σημαντικά την κρυσταλλική κατάσταση των υλικών.

**Πίνακας 5.3** Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβάσεων τήξης.

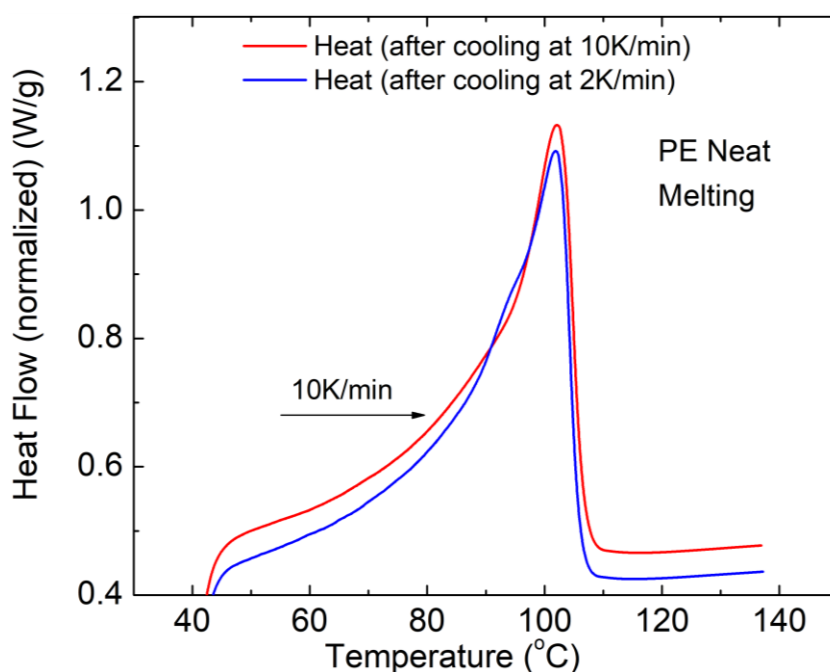
Sample	CNT content (%)	Cooling Rate 10K/min				Cooling Rate 2K/min			
		$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_m$ norm. (J/g)	$CF_{m1}$ (wt)	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ norm. (J/g)	$CF_{m2}$ (wt)	$T_m$ ( $^{\circ}C$ )
PE neat (mLLDPE)	0	71	71	0.24	102	76	76	0.26	102
PE+2% CNT's	2	71	72	0.25	100	78	78	0.27	99
PE+4% CNT's	4	68	71	0.24	100	74	74	0.25	99
PE+6% CNT's	6	66	70	0.24	99	67	67	0.23	99
PE+8% CNT's	8	63	68	0.23	99	69	69	0.24	98
PE+10% CNT's	10	63	70	0.24	98	70	70	0.24	98

$$CF = \frac{\Delta H_{norm}}{\Delta H_{100\%}}, \Delta H_{100\%} = 293 J / g \text{ [59]}$$



**Σχήμα 5.11** (a) Θερμοκρασία τήξης και (b) βαθμός κρυσταλλικότητας ( $CF_m$  υπολογισμός από την ενθαλπία τήξης), συναρτήσει της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε CNTs.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας υπολογίστηκε και από την ενθαλπία τήξης των δοκιμίων (Πίνακας 5.3). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.11(b). Οι τιμές του  $CF_m$  (~0.25) είναι μεγαλύτερες από εκείνες της  $CF_c$  (~0.20), σύμφωνα με ό,τι συνήθως παρατηρείται και στη βιβλιογραφία. Όπως στην περίπτωση του  $CF_c$ , έτσι και για το  $CF_m$ , δεν παρατηρείται κάποια σημαντική επιρροή των CNTs στο βαθμό κρυσταλλικότητας.



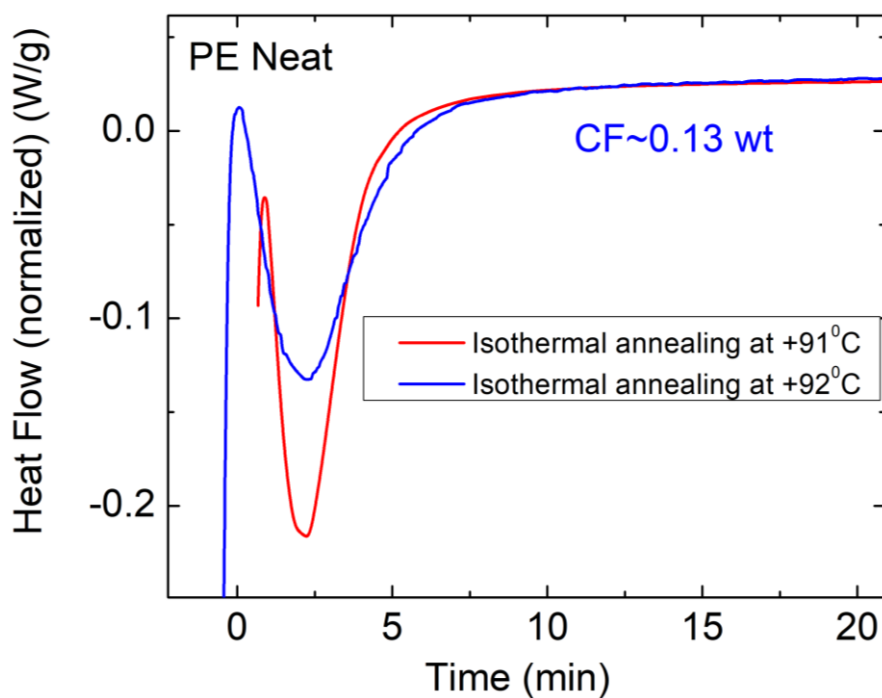
**Σχήμα 5.12** Θερμογράμματα για τις δύο θερμάνσεις που πραγματοποιήθηκαν μετά την ψύξη της μήτρας (PE) με δύο διαφορετικούς ρυθμούς (10 K/min & 2 K/min).

Στο σχήμα 5.12 παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα με τις δύο θερμάνσεις που έγιναν μετά την ψύξη της καθαρής μήτρας (PE) με δύο διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης, 10 K/min και 2 K/min. Δεν διαφαίνεται κάποια ουσιαστική ποιοτική διαφορά ως προς τον μηχανισμό τήξης της κρυσταλλικότητας που να σχετίζεται με τους διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης.

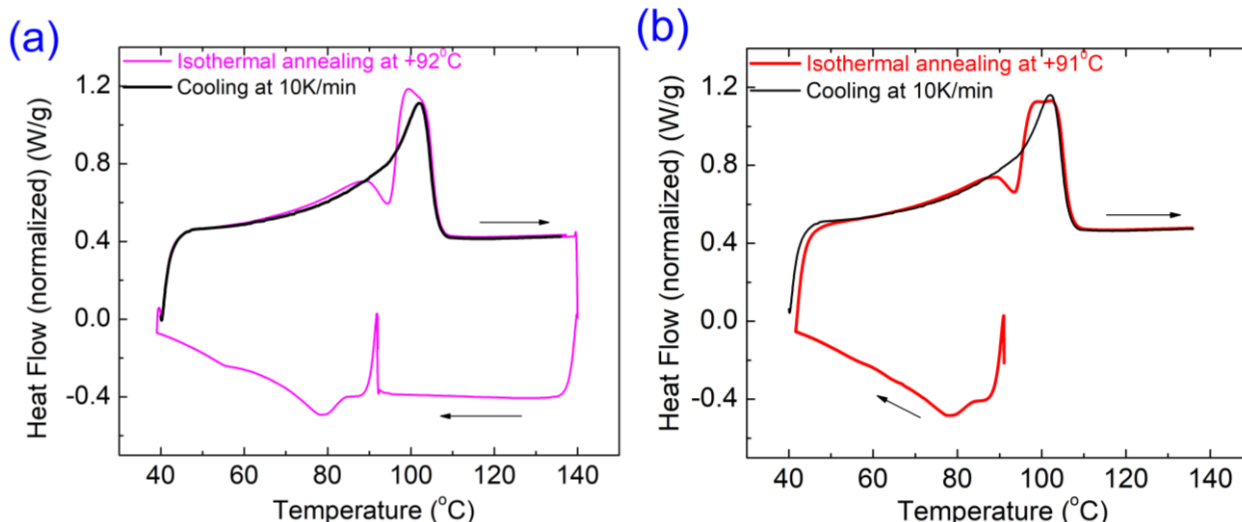
Με σκοπό τη χειραγώγηση του βαθμού κρυσταλλικότητας της καθαρής μήτρας (PE), προχωρήσαμε σε πειράματα ανόπτησης μέσω ισόθερμης κρυστάλλωσης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω διεργασίες:

- Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C (τήξη της κρυσταλλικότητας) και κατόπιν ψύξη ως τους 91 °C, όπου και αφήσαμε το δοκίμιο για 30'.
- Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C (τήξη της κρυσταλλικότητας) και μετά ψύξη ως τους 92 °C, όπου και αφήσαμε το δοκίμιο για 30'.
- Θέρμανση από τους 30 °C ως τους 140 °C και σταδιακή ψύξη ως τους 85 °C με ρυθμό 5K/min. (παραμονή για 30'). Έπειτα ψύξαμε ως τους 30 °C και θερμάναμε για πλήρη τήξη ως τους 140 °C.
- Multi Annealings. Με αρχική θερμοκρασία τους 30 °C θερμαίνοντας προσεγγίσαμε τις θερμοκρασίες 65, 75 και 80 °C (με παραμονή 25 min. σε κάθε θερμοκρασία). Στο τέλος ακολούθησε πλήρης τήξη με θέρμανση ως τους 140°C.

Στο σχήμα 5.13 φαίνονται τα αποτελέσματα των ισόθερμων πειραμάτων στις θερμοκρασίες 91 και 92 °C, για την καθαρή μήτρα. Διακρίνονται οι κορυφές κρυστάλλωσης οι οποίες έχουν το ίδιο περίπου εμβαδόν (ίδια ενθαλπία τήξης). Στο ισόθερμο πείραμα στους 85 °C δεν παρατηρήθηκε κάποια κορυφή κρυστάλλωσης. Πρέπει να σημειώσουμε πως ο σκοπός μας μέσω των ισόθερμων πειραμάτων (που ήταν η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας) δεν επιτεύχθηκε τελικά, καθώς δεν προέκυψε η ζητούμενη αύξηση στο CF (~0.13 wt).



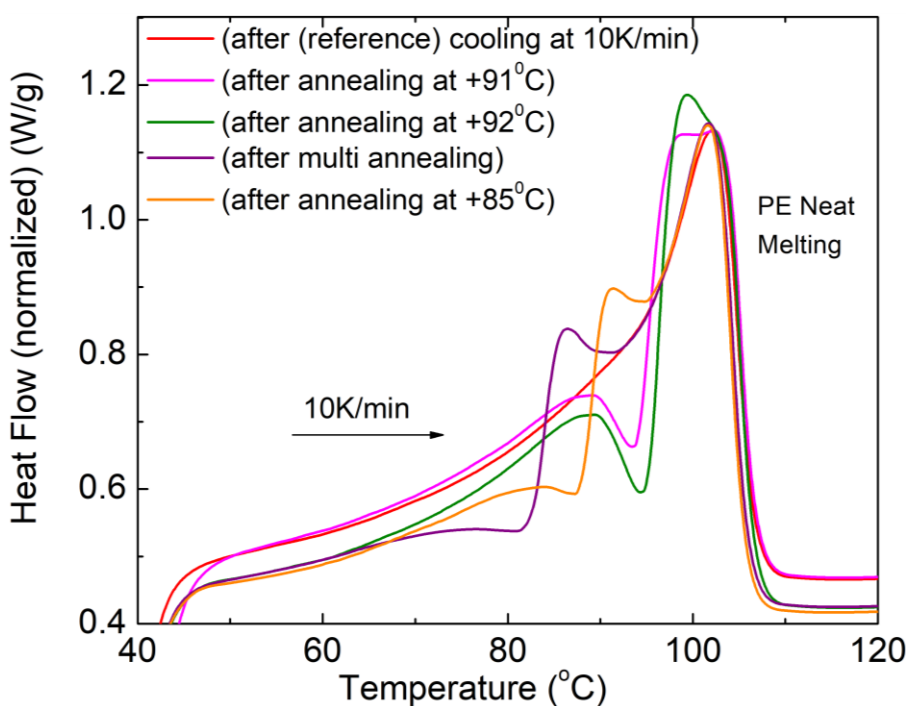
**Σχήμα 5.13** Συγκριτικά αποτελέσματα των ισόθερμων πειραμάτων σε θερμοκρασίες 91 και 92 °C για την καθαρή μήτρα (PE).



**Σχήμα 5.14** Θερμογράμματα DSC ψύξης και θέρμανσης που ακολούθησαν τα ισόθερμα πειράματα ανόπτησης της κρυσταλλικότητας σε θερμοκρασίες (a) 92 °C και (b) 91 °C, για την καθαρή μήτρα (PE). Στα διαγράμματα απεικονίζεται και η standard θέρμανση (μετά από την ψύξη με 10 K/min).

Είναι ενδιαφέρον να αναφερθεί ότι παρά την ολοκλήρωση της κρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια του ισόθερμου μέρους των πειραμάτων (εξώθερμα φαινόμενα του σχήματος 5.13), κατά την ψύξη που ακολούθησε παρατηρήθηκαν ασθενείς κορυφές κρυστάλλωσης (μη ισόθερμης) στους ~80 °C (Σχ. 5.14a,b).

Επιπροσθέτως, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ποιοτική εικόνα της τήξης των κρυστάλλων μετά την ισόθερμη κρυστάλλωση, σε σχέση με την καθαρά συνεχή ψύξη με ρυθμό 10 K/min.

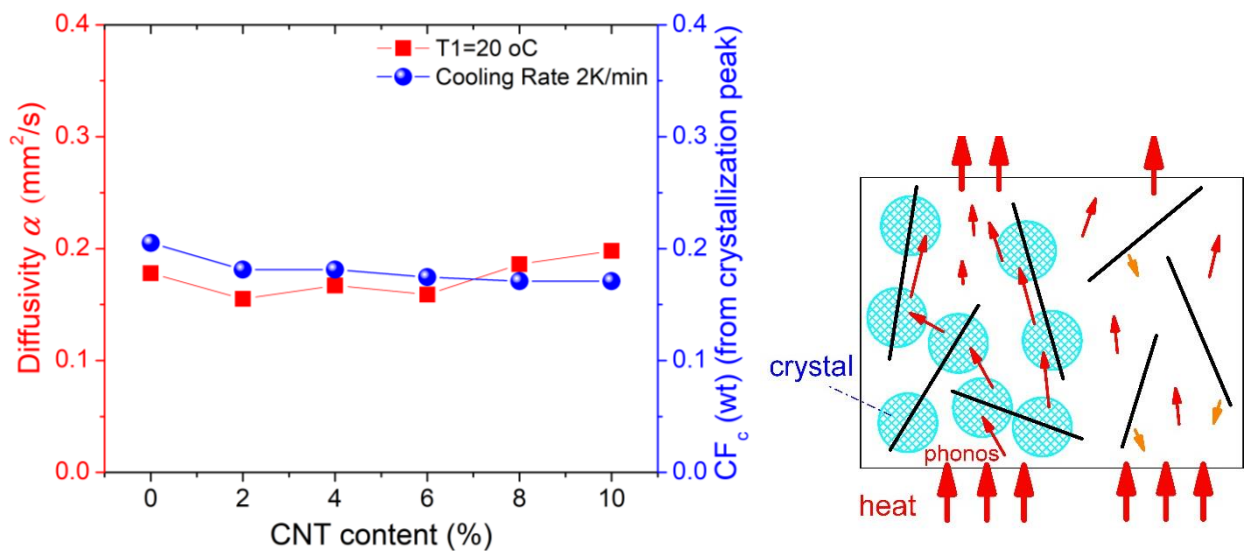


**Σχήμα 5.15** Συγκριτικό διάγραμμα με τα θερμογράμματα θέρμανσης (μετά την ψύξη αναφοράς και μετά από όλα τα ισόθερμα πειράματα) για την καθαρή μήτρα (PE).

Στο σχήμα 5.15 συγκεντρώσαμε τις μετρήσεις DSC κατά τη θέρμανση της καθαρής μήτρας (PE), αφού προηγουμένως υπέστη διαφορετικούς τρόπους ψύξης/κρυστάλλωσης. Παρατηρείται ότι κατόπιν των διαδικασιών ισόθερμης κρυστάλλωσης, η κορυφή της τήξης παρουσιάζεται ως εάν να αποτελείται από τρεις (τουλάχιστον) διακριτές περιοχές (~75 °C, ~85-90 °C, ~100 °C). Το φαινόμενο αυτό έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία για το LLDPE. Έχει αποδειχθεί ότι το πλήθος και η ισχύς των διακριτών κορυφών σχετίζεται άμεσα με την εκάστοτε μέθοδο ισόθερμης κρυστάλλωσης (θερμοκρασία/χρόνος κρυστάλλωσης).

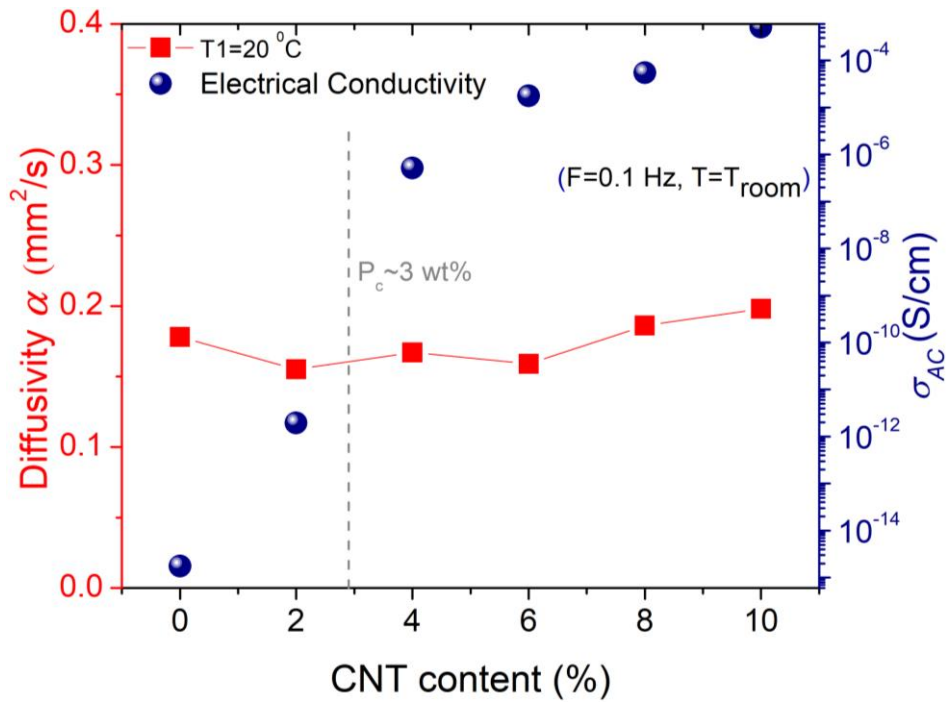
Έχει προταθεί ότι στη συνολική περιοχή τήξης λαμβάνουν χώρα τήξεις και ανακρυσταλλώσεις κρυστάλλων χαμηλής ποιότητας (οι λεγόμενοι μετασταθείς κρύσταλλοι), η ύπαρξη των οποίων αναμένεται για LLDPE.

Προτείνεται η χρήση μεθόδων περίθλασης ακτίνων X (XRD), προκειμένου να γίνει προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής ύστερα από τα ισόθερμα πειράματα και τη συνεχή ψύξη.



**Σχήμα 5.16** (αριστερά) Συντελεστής θερμικής διαχυτότητας (σε θερμοκρασία 20 °C) και βαθμός κρυσταλλικότητας, συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε CNTs. (δεξιά) Σχηματική απεικόνιση της θερμικής διάχυσης μέσα σε νανοσύνθετο πολυμερικό υλικό με εγκλείσματα CNTs, για την περίπτωση κρυσταλλωμένης, ή άμορφης μήτρας.

Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζεται η θερμική διαχυτότητα  $\alpha$  και ο βαθμός κρυσταλλικότητας CF, συναρτήσεως της περιεκτικότητας των δοκιμίων σε CNTs. Παρατηρούμε πως αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε CNTs, μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας, ενώ η θερμική διαχυτότητα έχει αυξητική τάση. Με βάση όσα είχαμε αναφέρει και στην παράγραφο 5.2 θα περίμενε κανείς πως αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε CNTs θα παρατηρούσαμε αύξηση στο βαθμό κρυσταλλικότητας και κατ'επέκταση στη θερμική διαχυτότητα. Αυτό θα ήταν σε συμφωνία με πειραματικά αποτελέσματα που αποδεικνύουν ότι η θερμική αγωγιμότητα ευνοείται στα ημικρυσταλλικά υλικά, έναντι των άμορφων (μοντέλο-ένθετο στο σχήμα 5.16). Επομένως, προκύπτει μία αντίφαση (λόγω αναντιστοιχίας CF με CNT content) που χρήζει περαιτέρω μελέτης και ανάλυσης. Επίσης, θα άξιζε να μελετήσουμε τη θερμική αγωγιμότητα/διαχυτότητα σε πλήρως άμορφα νανοσύνθετα, της ίδιας, ή διαφορετικής μήτρας.



**Σχήμα 5.17** Εξάρτηση της θερμικής διαχυτότητας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την περιεκτικότητα σε CNTs.

Εν κατακλείδι, στο σχήμα 5.17 φαίνεται η συνολική επίδραση των νανοσωλήνων επί των κύριων θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων που μετρήθηκαν. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CNTs.



## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Τα νανοσύνθετα που έχουν περιεκτικότητα σε CNTs άνω του 2% εμφανίζουν πλατώ DC αγωγιμότητας. Αυτό συνεπάγεται τη δημιουργία αγωγίων δρόμων εντός των νανοσύνθετων αυτών, τα οποία είναι πλέον (ηλεκτρικά) αγωγά. Η κρίσιμη περιεκτικότητα (κατώφλι διαφυγής) υπολογίστηκε σε  $p_c \sim 0.03$  wt CNTs και ο κρίσιμος εκθέτης βρέθηκε ότι είναι  $t \sim 2.9$ .
- Το γεγονός ότι ο συντελεστής διαχυτότητας  $a$  έχει αυξητική τάση, αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε CNTs, (σε κάθε θερμοκρασία που τον υπολογίσαμε), είναι ένδειξη πως οι CNTs επιδρούν (τουλάχιστον έμμεσα) στη θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων.
- Η συστηματική μείωση του  $a$  (και επομένως και της θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda$ ) με αύξηση της θερμοκρασίας (από τους 20 °C στους 60 °C) σχετίζεται με την κρυσταλλικότητα των υλικών. Συγκεκριμένα, από τα πειράματα θερμιδομετρίας διαφαίνεται ότι η τήξη της κρυσταλλικότητας ξεκινά από τη θερμοκρασία των  $\sim 50$  °C για όλα τα δοκίμια. Αυτό σημαίνει πως ο βαθμός κρυσταλλικότητας βαίνει μειούμενος με την αύξηση της θερμοκρασίας (είναι κάτι που αναμένεται με βάση της βιβλιογραφία) και δεδομένου ότι η κρυσταλλικότητα είναι ουσιώδης παράμετρος για τη θερμική αγωγιμότητα, μπορούμε να αιτιολογήσουμε τη μείωση αυτή του  $a$ .
- Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c$  αυξάνει ελαφρώς με την προσθήκη των CNTs. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει πως οι CNTs επιδρούν θετικά στην κρυστάλλωση και συγκεκριμένα δρουν ως κέντρα εξωγενούς πυρήνωσης. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρείται μεγαλύτερος βαθμός κρυσταλλικότητας,  $CF_c$ , στα νανοσύνθετα (υπολογισμός βάσει της ενθαλπίας κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$ ), όπως θα αναμέναμε, και αυτό μας επιτρέπει να συμπεράνουμε πως υπάρχει σημαντική διαφορά στη μορφολογία (μέγεθος, ποιότητα κ.α.) των κρυστάλλων μεταξύ της καθαρής μήτρας (PE) και των νανοσύνθετων.
- Η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  μειώνεται στα νανοσύνθετα κάτι που ενισχύει το συμπέρασμά μας περί της διαφοράς στο μέγεθος, ή/και την ποιότητα των κρυστάλλων στα νανοσύνθετα, που αναμένουμε να έχουν μικρότερους κρυστάλλους σε σχέση με τη μήτρα.
- Από την ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$  υπολογίσαμε εκ νέου το βαθμό κρυσταλλικότητας  $CF_m$  για όλα τα δοκίμια και οι τιμές του είναι μεγαλύτερες από εκείνες του  $CF_c$ , όπως αναμενόταν. Όμως, και στην περίπτωση του  $CF_m$ , δεν παρατηρείται κάποια σημαντική επιρροή των νανοσωλήνων στο βαθμό κρυσταλλικότητας.
- Τα πειράματα ανόπτησης της κρυσταλλικότητας της καθαρής μήτρας μέσω ισόθερων πειραμάτων δεν απέφεραν τα επιθυμητά αποτελέσματα, που ήταν η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας.
- Η κορυφή της τήξης που πραγματοποιήθηκε μετά από το κάθε ισόθερμο πείραμα φαίνεται ότι αποτελείται από τρεις διακριτές περιοχές. Το γεγονός αυτό έχει καταγραφεί στη βιβλιογραφία για το LLDPE. Το πλήθος και η ισχύς των διακριτών κορυφών σχετίζεται άμεσα με την εκάστοτε μέθοδο ισόθερμης κρυστάλλωσης. Στη συνολική περιοχή της τήξης λαμβάνουν χώρα τήξεις και ανακρυσταλλώσεις κρυστάλλων χαμηλής ποιότητας (μετασταθείς κρύσταλλοι).





## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] McMurry, J., *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2013
- [2] Sperling, L.H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006
- [3] Κλούρας, Ν., Περλεπές, Σ., *Γενική και Ανόργανη Χημεία (Τόμος Β')*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2008
- [4] Φραγκιαδάκης, Δ., *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006
- [5] Λογκάκης, Ε., *Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [6] van Krevelen, D.W., Nijenhuis, K.T., *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 2009
- [7] Στρατάκης, Μ., *Οργανική Χημεία (Τόμος Α')*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα, 2002
- [8] Ραυτόπουλος, Κ., *Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [9] Κλώνος, Π., *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
- [10] Παναγιώτου, Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000
- [11] Γιαννουλίδης, Η., *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε νανοσύνθετα poly-l-lactic acid/graphene oxide*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2013
- [12] Matthews, F.L., Rawlings, R.D., *Composite materials: Engineering and science*, Chapman, London, 1994
- [13] Pelster, R., Simon, U., *Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties*, Colloid Polym. Sci., **277**, 2-14, 1999
- [14] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **354**, 56, 1991
- [15] Iijima, S., Ichihashi, T., *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, **354**, 56, 1991
- [16] Tanaka, K., Yabame, T., Fukui, K., *The science and technology of carbon nanotubes*, Elsevier, Netherlands, 1999
- [17] Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.W., *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, Compos. Sci. Technol., **61**, 1899, 2001
- [18] Zallen, R., *The physics of amorphous solids*, Wiley, USA, 1983
- [19] Cohen, M.H., Turnbull, D., *Molecular Transport in Liquids and Glasses*. J. Chem. Phys. **31**:1164, 1959
- [20] Cohen, M.H., Grest, G.S., *Liquid-glass transition, a freevolume approach*. Phys. Rev. B, **20**:1077, 1979
- [21] Zoller, P., Starkweather, H., Jones, G., Kehl, T., *The Equation of State and Heat of Fusion of Poly(ether ketone)*, Journal of Polymer Science Phys Ed **27**, 993, 1989

- [22] Kremer, F., Schoenhals, A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Germany, 2002
- [23] Weber, J., *Fluctuation dissipation theorem*, Phys. Rev., **101**, pp. 1620-1626, 1956
- [24] Vogel, H., *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*, Phys. Z., **22**, 645, 1921
- [25] Tammann, G., Hesse, H., *Die Abhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten*, Z. Anorg. Allg. Chem., **156**, 245-257, 1926
- [26] Fulcher, G.S., *Analysis of recent measurements of the viscosity of glass*, J. Am. Ceram. Soc., **8**, 339, 1925
- [27] Johari, G.P., Goldstein, M., *Viscous liquids and the glass transition II secondary relaxations in glasses of rigid molecules*, J. Chem. Phys., **53**, 2372, 1970
- [28] Fragiadakis, D., Pissis, P., Bokobza, L., *Glass transition and molecular dynamics in poly (dimethylsiloxane)/silica nanocomposites*, Polymer, vol 46, **no. 16**, pp 6001-6008, 2005
- [29] Sargsyan, A., Tonoyan, A., Davtyan, S., Schick, C., *The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data*, European Polymer Journal, vol. 43, **no 8**, pp. 3113-3127, 2007
- [30] Zhang, S., Minus, M., Zhu, L., Wong, C., Kumar, S., *Polymer transcristallinity induced by carbon nanotubes*, Polymer, vol. 49, **no. 5**, pp 1356-1364, 2008
- [31] Speyer, R., *Thermal analysis of materials*, Marcel Dekker, Inc, New York, 1994
- [32] Burger, N., Laachachia, A., Ferriolb, M., Lutzc, M., Toniazsoa, V., Ruch, D., *Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory*, Progress in Polymer Science **61**:1-28, 2016
- [33] Tritt, T., *Thermal Conductivity (theory, properties and applications)*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004
- [34] Toberer, E.S., Baranowski, L.L., Dames, C., *Advances in Thermal Conductivity*, Annual Review of Materials Research **42**:179-209, 2012
- [35] Bicerano, J., *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker, New York, 2002
- [36] Han, Z., Fina, A., *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review* Progress in Polymer Science **36**:914-944, 2011
- [37] Τραχανάς, Σ., *Μερικές διαφορικές εξισώσεις*, ΠΕΚ, Ηράκλειο, 2015
- [38] Serway, R.A., *Physics For Scientists & Engineers with Modern Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990
- [39] Αναστασάκης, Ε., Απέκης, Α., Βλαστού, Ρ., Κατσούφης Η., Νταουκάκη, Δ., Παπαδόπουλος, Κ., Πέογλος, Β., Πίσσης, Π., Πίτλιγγερ, Δ., Στεφανής, Κ., Χριστοδουλίδης, Κ., *Εργαστηριακές ασκήσεις ΣΕΜΦΕ Τόμος I & II*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1994
- [40] Zhao, D., Qian, X., Gu, X., Jajja, S.A., Yang, R., *Measurement Techniques for Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Conductance of Bulk and Thin Film Materials*
- [41] Maldonado, O., *Pulse method for simultaneous measurement of electric thermopower and heat conductivity at low temperatures*, Cryogenics **32**, 908–912, 1992
- [42] Romao, C.P., Miller, K.J., Johnson, M.B., Zwanziger, J.W., Marinkovic, B.A., White, M.A., *Thermal, vibrational, and thermoelastic properties of Y<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and*

- their relations to negative thermal expansion*, Physical Review b' 90 **B 90**, 24305, 2014
- [43] Kaufmann, E.N., *Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2012
- [44] Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P., Abbott, G.L., *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, Journal of Applied Physics **32**, 1679, 1961
- [45] ASTM International (ASTM E 1461-13) DOI: 10.1520/E1461
- [46] Netzsch LFA467 Hyperflash Manuals
- [47] Tetsuya, B., Akira, O., *Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements*, Meas. Sci. Technol. **12**, 2046–2057, 2001
- [48] Cape, J.A., Lehman, G.W., *Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity*, J. Appl. Phys. **34**:1909, 1963
- [49] Cowan, R.D., *Pulse method of measuring thermal diffusivity at high temperatures*, J. Appl. Phys. **34**:926, 1963
- [50] Josell, D., Warren, J., Cezairliyan, A., *Comment on ‘‘Analysis for determining thermal diffusivity from thermal pulse experiments’’*, J. Appl. Phys. **78**:6867, 1995
- [51] Clark III, L.M., Taylor, R.E., *Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity*, J. Appl. Phys. **46**:714, 1975
- [52] McKay, J.A., Schriempf, J.T., *Corrections for nonuniform surface-heating errors in flash-method thermal diffusivity measurements* J. Appl. Phys. **47**:1668-71, 1976
- [53] Griffiths, D.J., *Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική*, ΠΕΚ, Ηράκλειο, 2015
- [54] Τσαμάκης, Δ., *Σημειώσεις εργαστηρίου ηλεκτρονικών υλικών και νανοηλεκτρονικών διατάξεων*, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, Αθήνα, 2011
- [55] Πίσσης, Π., *Εργαστηριακή άσκηση Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας*, ΕΜΠ, 2005
- [56] Psarras, G.C., *Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites*, Composites: Part A, **37**:1545-1553, 2006
- [57] Liang, G.D., Tjong, S.C., *Electrical properties of low-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites*, Materials Chemistry and Physics **100**:132–137, 2006
- [58] Πίσσης, Π., *Εργαστηριακή άσκηση Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)*, ΕΜΠ, 2005
- [59] Wunderlich, B., Czornyj, G., *A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene*, Macromolecules, **10**:906–913, 1977