

ΠΕΡΙΛΗΨΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης της μοριακής κινητικότητας και των αλλαγών φάσης υγρών και πολυμερών υπό χωρικό περιορισμό, σε όγκους διαστάσεων μερικών νανομέτρων, τόσο σε πρότυπα όσο και σε ρεαλιστικά συστήματα. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης και της δυναμικής της (μηχανισμός α). Διαπιστώθηκε μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , των υγρών υπό χωρικό περιορισμό σε σχέση με τα μακροσκοπικά υγρά, ενώ η διαφορά των δύο θερμοκρασιών μειώνεται με αύξηση του μεγέθους των περιοχών εγκλεισμού και μηδενίζεται για  $d \approx 10-12\text{nm}$ . Η συμπεριφορά πολυμερών υπό χωρικό περιορισμό σε ρεαλιστικά συστήματα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη και ποικίλλει από σύστημα σε σύστημα λόγω συνεισφοράς και άλλων παραμέτρων.

ΣΚΟΠΟΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

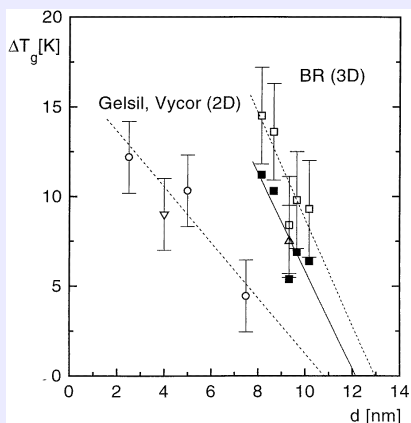
Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η καλύτερη κατανόηση του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης, το οποίο αποτελεί ακόμα ένα από τα «άλυτα» προβλήματα της φυσικής συμπεκνωμένης ύλης, καθώς και η κατανόηση, με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης πρότυπων συστημάτων, της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε ρεαλιστικά συστήματα χωρικού περιορισμού.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τον εγκλεισμό των υγρών χρησιμοποιήθηκαν γυαλιά (Vycor και Gelsil), καθώς και ελαστικό βουτυλενίου (butyl rubber, BR) καθορισμένης τοπολογίας [1]. Τα ρεαλιστικά συστήματα που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν: υβριδικά πλέγματα με βάση το πολυιμίδιο (PI/PDMS [2] και PI/PEG [3]), νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας (epoxy resin) με αγωγά εγκλείσματα (carbon) (ER/NCP [4]), νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας με νανοσωλήνες άνθρακα ως εγκλείσματα [5], τροποποιημένα, με εύκαμπτους σταυροδεσμούς, πολυκυανουρικά πλέγματα (PCN/PTMG) [6], καθώς και διαπλεκόμενα πολυμερικά πλέγματα (PMMA/PBA) [7]. Για τη μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάβασης και των αλλαγών φάσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), ενώ οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας και ιδιαίτερα ο μηχανισμός α, που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση, μελετήθηκαν με διηλεκτρικές τεχνικές (DRS και TSDC).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πρότυπα Συστήματα

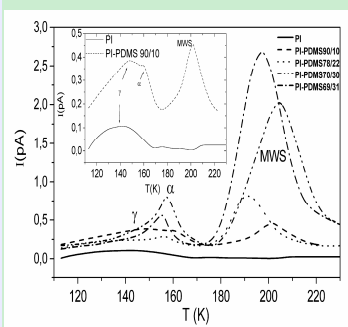


Σχήμα 1.  $\Delta T_g = T_g(\text{bulk}) - T_g(\text{confined})$  ως συνάρτηση του μεγέθους των περιοχών εγκλεισμού,  $d$ .

- Σε όλα τα συστήματα η  $T_g$  είναι χαμηλότερη στα υγρά υπό χωρικό περιορισμό σε σχέση με αυτή των μακροσκοπικών υγρών.
- Για το ίδιο σύστημα το  $\Delta T_g$  μειώνεται με αύξηση του  $d$ . Η επίδραση είναι σημαντικότερη στην περίπτωση του BR από ό,τι στα γυαλιά.
- Και για τα δύο συστήματα το  $\Delta T_g$  μηδενίζεται για  $d \approx 10-12\text{nm}$ .
- Το μήκος συνεργασιμότητας  $\xi$  υπολογίζεται  $\leq 5-\text{nm}$ .

Ρεαλιστικά Συστήματα

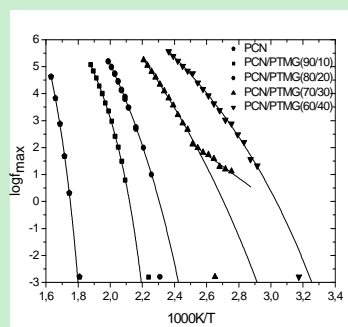
Υβριδικά πλέγματα PI/PDMS



Σχήμα 2. Θερμιδογράμμο TSDC για τα υβριδικά πλέγματα πολυιμιδίου / πολυ (διμεθυλοσιλοξάνης) (PI/PDMS)

- Με σειρά αύξησης της θερμοκρασίας παρατηρούμε τον τοπικό μηχανισμό  $\gamma$  του PI, το μηχανισμό  $\alpha$ , που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση της συνιστώσας του PDMS και το μηχανισμό διεπιφανειακής πόλωσης τύπου MWS
- Η  $T_g$  της συνιστώσας του PDMS, όπως προσδιορίζεται με την τεχνική DSC και τις διηλεκτρικές τεχνικές DRS και TSDC (μηχανισμός  $\alpha$ ), πρακτικά δεν μεταβάλλεται με την σύσταση.
- Η κλίμακα χρόνου του μηχανισμού  $\alpha$  είναι παρόμοια με αυτή του άμορφου πλέγματος PDMS με συγκρίσιμα μοριακά βάρη μεταξύ των σταυροδεσμών του.
- Η ένταση του μηχανισμού παρουσιάζει σύνθετη εξάρτηση από το ποσοστό του PDMS και αντικατοπτρίζει τη μείωση του μοριακού βάρους των αλυσίδων του PDMS με μείωση του ποσοστού του.

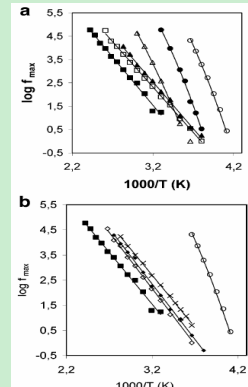
Υβριδικά πλέγματα PCN/PTMG



Σχήμα 3. Διάγραμμα Arrhenius στην περιοχή του μηχανισμού  $\alpha$  για τα τροποποιημένα πολυκυανουρικά πλέγματα PCN/PTMG

- Παρατηρείται μία υαλώδης μετάβαση / μηχανισμός  $\alpha$  που υποδεικνύει την ομοιογενή (μικροσκοπικά) ανάμειξη των δύο συνιστωσών (αποτελέσματα DMA, DSC, TSDC και DRS).
- Συστηματική μετατόπιση του μηχανισμού  $\alpha$  σε υψηλότερες συχνότητες / χαμηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού PTMG
- Για το δοκίμιο PCN/PTMG(70/30) παρατηρούμε αλλαγή στη δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων. Σε υψηλές θερμοκρασίες η αποκατάσταση πραγματοποιείται μέσω συνεργασιακών κινήσεων (μηχανισμός  $\alpha$ ), ενώ όσο μειώνεται η θερμοκρασία και αυξάνεται το μήκος συνεργασιμότητας η συνεργασιακότητα υποβαθμίζεται λόγω της ύπαρξης ετερογενειών (αποτελέσματα SAXS)

Συμπολυμερή και IPNs PMMA/PBA



Σχήμα 4. Διάγραμμα Arrhenius: (●) καθαρό PMMA, (○) καθαρό PBA (α) συμπολυμερή και (β) IPNs. Οι γραμμές είναι προσαρμογές των εξισώσεων Arrhenius και VTFH.

- Παρατηρούμε διαφορετική συμπεριφορά των διαπλεκόμενων δικτύων (IPNs) σε σχέση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή.
- Η υαλώδης μετάβαση στα IPNs παρουσιάζει διασπορά, έτσι που σε κάθε θερμοκρασία μόνο ένα μικρό μέρος των τμημάτων των αλυσίδων αναδιατάσσεται μέσω συνεργασιακών κινήσεων (μηχανισμός  $\alpha$ , συμπεριφορά VTF), οπότε το φάσμα κυριαρχείται από δευτερευόντες τοπικούς μηχανισμούς (συμπεριφορά Arrhenius).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στα πλαίσια του έργου συνεισφέρουν στην καλύτερη κατανόηση της μοριακής δυναμικής υγρών και πολυμερών υπό συνθήκες χωρικού περιορισμού, ιδιαίτερα σε σχέση με το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης και του αντίστοιχου μηχανισμού αποκατάστασης  $\alpha$ . Η μοριακή κινητικότητα αυξάνεται (με αντίστοιχη μείωση της  $T_g$ ) σε πρότυπα συστήματα περιορισμού διαστάσεων συγκρίσιμων ή μικρότερων του μήκους συνεργασιμότητας  $\xi$ . Η εικόνα που προκύπτει είναι λιγότερο σαφής σε ρεαλιστικά συστήματα, λόγω συμβολής διαφόρων επιδράσεων.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

[1] Pissis, P., Kyritsis, A., Daoukaki, D., Barut, G., Pelster, R. and Nimitz, G.: " Dielectric studies of glass transition in confined " polyene glycol", *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 6205, 1998

[2] Kripotou, S., Pissis, P., Bershtein, V. A., Sysel, P., Hobzova, R.: "Dielectric Studies of Molecular Mobility in hybrid polyimide-poly(dimethylsiloxane) networks", *Polymer*, **44**, 2781,2003

[3] Kripotou, S., Pissis, P., Sysel, P., Sindelar, V. and Bershtein, V. A.: " Structure-property relationships in novel poly (imide- amide)-poly (ethylene glycol) hybrid networks", in preparation

[4] Kotsilkova, R., Fragiadakis, D., Pissis, P.: "Reinforcement Effect of Carbon Nanofillers in an Epoxy Resin System: Rheology, Molecular Dynamics, and Mechanical Studies", *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43**, 522, 2005

[5] Pissis, P., Fragiadakis, D.: "Broadband dielectric spectroscopy for studying morphology and interfacial effects in polymer nanocomposites", presented at: *11th European Conference on Composite Materials-ECCM1*, Rhodes (Greece), May-June 2004

[6] Kripotou, S., Pissis, P., Kontou, E., Fainleib, A.M., Grigoryeva, O. and Bey, I.: "Structure –property relationships in brittle polymer networks modified by flexible cross-links", submitted to *Materials Science Poland*

[7] Berzosa, A.E., Ribelles, J.L.G., Kripotou, S. and Pissis, P.: "Relaxation spectrum of polymer networks formed from butyl acrylate and methyl methacrylate monomeric units", *Macromolecules*, **37**, 6472, 2004