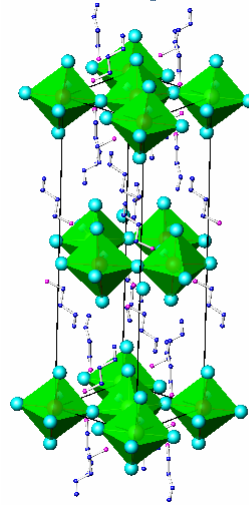
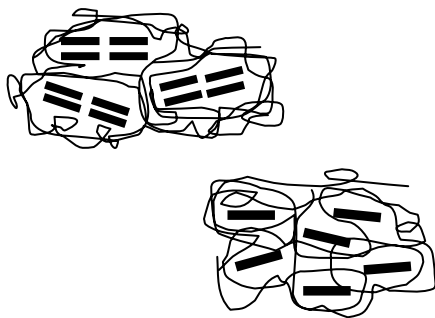


Νανοϋβριδικά υλικά πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών και πολυμερών/περοβσκιτών: σύνθεση και μελέτη ιδιοτήτων



Ιωάννα Ανδριανάκη

Επιβλέποντες καθηγητές:
Σ. Χ. Αναστασιάδης, Α. Λάμπας

Ηράκλειο Κρήτης
Δεκέμβριος 2006

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος Μικροηλεκτρονικής – Οπτοηλεκτρονικής του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Ο κύριος όγκος των πειραμάτων έλαβε χώρα στα εργαστήρια του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας. Η βοήθεια πολλών ανθρώπων για την εκπόνηση της εργασίας αυτής ήταν πολύτιμη. Γι' αυτό θα ήθελα να τους ευχαριστήσω θερμά. Έτσι, θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους επιβλέποντες καθηγητές μου Σπύρο Χ. Αναστασιάδη για την καθοδήγησή του και την οικονομική υποστήριξη, και τον Αλέξανδρο Λάππα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές του και τις πολύωρες συζητήσεις μας. Επίσης, την Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου για την υποστήριξη και την βοήθειά της στην αποπεράτωση των πειραμάτων. Να ευχαριστήσω ακόμα τον Δρ. Ν. Θεοφίλου και την Λ. Δεληγιάννη για την συνεισφορά ανόργανων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία. Πολύ σημαντική ήταν η βοήθεια του Λ. Παπουτσάκη στις μετρήσεις XRD και επιφανειακής τάσης, του Δ. Περυσινάκη για τις μαγνητικές μετρήσεις, του Δρ. Ν. Κατσαράκη και του Γ. Κενανάκη για τις μετρήσεις FT-IR, της Ε. Παυλοπούλου για τις μετρήσεις φθορισμού, του Δρ. Μ. Καπνιστού στις μετρήσεις Ρεολογίας καθώς και της Δρ. Rotem Shemesh για τις μετρήσεις SEM. Γενικότερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ομάδα των πολυμερών και την ομάδα νανοσύνθετων υλικών στα εργαστήρια των οποίων πραγματοποιήθηκαν τα περισσότερα πειράματα της εργασίας αυτής.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης για τις γνώσεις που μου προσέφεραν κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους φίλους μου Λάμπρο, Μαρία και Κάλια καθώς και τον αδελφό μου Σταμάτη Ανδριανάκη για την πολύτιμη υποστήριξή τους αλλά και ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Γιασεμή και Νίκο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Περιεχόμενα	i
	Πρόλογος	iii
Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή	1
1.1	Νανοσύνθετα υλικά πολυμερών – πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών	1
1.1.1	Πολυστρωματικοί πυριτιούχοι πηλοί	2
1.1.2	Δομή σύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικού πυριτιούχου πηλού	5
1.2	Οργανο-ανόργανοι περοβσιίτες	8
1.2.1	Τρισδιάστατα συστήματα οργανο-ανόργανων περοβσιιτών	10
1.2.2	Δισδιάστατα συστήματα οργανο-ανόργανων περοβσιιτών	11
1.2.3	Αυτό-οργανωμένες δομές	14
	Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	16
Κεφάλαιο 2	Πειραματικές τεχνικές και στοιχεία θεωρίας	19
2.1	Περιθλαση ακτίνων X	19
2.1.1	Πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X	20
2.1.2	Περιθλασιόμετρο RIGAKU RINT 2000	20
2.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης	22
2.3	Θερμοσταθμική ανάλυση (TGA)	23
2.3.1	Λειτουργία TGA	23
2.3.2	Θερμόγραμμα TGA	24
2.4	Υπολογισμός επιφανειακής τάσης	24
2.4.1	Θεωρία κρεμάμενης σταγόνας	24
2.4.2	Περιγραφή πειραματικής διάταξης	26
2.5	Ρεολογία	27
2.5.1	Γραμμική ιξωδοελαστικότητα	27
2.5.2	Ρεόμετρο ελεγχόμενης παραμόρφωσης ARES	28
	Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	29
Κεφάλαιο 3	Νανοσύνθετα υλικά PP/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών	30
3.1	Υλικά – μέθοδοι παρασκευής	30
3.1.1	Πολυστρωματικοί πυριτιούχοι πηλοί	30
3.1.2	Πολυμερή – τροποποιημένα πολυμερή	31
3.1.3	Παρασκευή σύνθετων υλικών	32
3.2	Χαρακτηρισμός πολυπροπυλενίου-πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών	34
3.3	Σύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου/πολυστρωματικού πυριτιούχου πηλού C20A	37
3.3.1	Μελέτη μορφολογίας	38

3.3.2	Θερμικές μεταβολές και θερμική αντοχή	39
3.4	Επίδραση πολυπροπυλενίου τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη(MAH)	42
3.4.1	Νανοσύνθετα υλικά με τροποποιημένο πολυμερές Bondyram	43
3.4.2	Επίδραση τροποποιημένου πολυπροπυλενίου Fusabond	47
3.4.3	Συστήματα διεσπαρμένης δομής σε μήτρα PP	51
3.4.4	Μελέτη επιφανειακής τάσης	61
3.4.5	Ρεολογία συστημάτων PP και PP/C20A	64
3.5	Σύνοψη	66
	Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	68
Κεφάλαιο 4	Συστήματα οργανο-ανόργανων περοβσιτιών	70
4.1	Σύνθεση περοβσιτιών	70
4.2	Όργανο – ανόργανος περοβσιτίτης (C ₂ H ₅ NH ₃) ₂ MnCl ₄ (EA)	71
4.2.1	Δομικός χαρακτηρισμός EA	71
4.2.2	Σύνθετα υλικά: ανάμιξη EA με πολυμερή	73
4.2.3	Μαγνητικές ιδιότητες του καθαρού περοβσιτίτη και των σύνθετων υλικών.	76
4.2.3.1	Μαγνητικές ιδιότητες υλικών	76
4.2.3.2	Μαγνητικές ιδιότητες οργανο – ανόργανου περοβσιτίτη EA	76
4.2.3.3	Μαγνητικές ιδιότητες σύνθετου υλικού	79
4.3	Όργανο – ανόργανος περοβσιτίτης (C ₉ H ₁₉ NH ₃) ₂ MnCl ₄ (NOA)	81
4.3.1	Δομικός χαρακτηρισμός NOA	81
4.3.2	Σύνθετα υλικά: ανάμιξη NOA με πολυμερή	84
4.4	Όργανο – ανόργανος περοβσιτίτης (C ₁₈ H ₃₇ NH ₃) ₂ MnCl ₄ (ODA)	86
4.4.1	Δομικός χαρακτηρισμός EA	86
4.4.2	Σύνθετα υλικά: ανάμιξη EA με πολυμερή	87
4.4.3	Μαγνητικές ιδιότητες οργανο – ανόργανου περοβσιτίτη ODA	89
4.5	Όργανο – ανόργανος περοβσιτίτης (C ₆ H ₁₃ N ₃)PbBr ₄ (API.p)	91
4.5.1	Σύνθεση API.p	91
4.5.2	Δομικός χαρακτηρισμός API.p	93
4.5.3	Οπτικές ιδιότητες API.p	95
4.6	Σύνοψη	98
	Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	100
Κεφάλαιο 5	Συμπεράσματα	102

Πρόλογος

Η ανάμιξη οργανικών και ανόργανων υλικών οδηγεί στην δημιουργία σύνθετων υβριδίων. Τα υβρίδια αυτά συχνά παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες, όπως θερμικές, μηχανικές κτλ. Με συνέπεια τα υλικά αυτά να βρίσκουν πάρα πολλές εφαρμογές σε τομείς όπως η μηχανική, η μικροηλεκτρονική και η οπτοηλεκτρονική.

Στην παρούσα εργασία έχει γίνει μελέτη δύο κατηγοριών υβριδικών υλικών. Η πρώτη αφορά την ανάμιξη πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών/πολυμερούς, και πιο συγκεκριμένα πολυπροπυλενίου (PP). Η ανάμιξη αυτή οδηγεί σε τρεις διαφορετικές μικρό ή νανοδομές ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συστατικών: την φασικά διαχωρισμένη, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες και το ανόργανο υλικό δεν αναμιγνύονται, την δομή παρεμβολής, στην οποία οι αλυσίδες εισέρχονται μεταξύ των ανόργανων στρωμάτων με αποτέλεσμα την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης, και την διεσπαρμένη όπου τα στρώματα του πηλού διασκορπίζονται στην πολυμερική μήτρα και η πολυστρωματική δομή παύει να υφίσταται. Στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου η ανάμιξη με τέτοιου είδους ανόργανα υλικά είναι εξαιρετικά δύσκολη λόγω του μη πολικού χαρακτήρα των πολυμερών, με αποτέλεσμα η μόνη δομή που προκύπτει να είναι η φασικά διαχωρισμένη. Στην περίπτωση που είναι επιθυμητή κάποια από τις δύο άλλες δομές είναι απαραίτητη η χρήση κάποιου συμβατοποιητή. Για τον λόγω αυτό έγινε χρήση τροποποιημένου PP εμβολιασμένου με μαλεϊκό ανυδρίτη (ΜΑΗ). Το ανόργανο υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο οργανοφιλιωμένος μοντμοριλλονίτης, ΜΜΤ, του οποίου ο υδρόφιλος χαρακτήρας έχει τροποποιηθεί με χρήση επιφανειδραστικών ομάδων, σε οργανόφιλο με σκοπό να ευνοηθεί, ακόμα περισσότερο, η ανάμιξή του με τις πολυμερικές αλυσίδες. Παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά αποτελούμενα από δύο συστατικά, τον πηλό και το τροποποιημένο πολυμερές, με σκοπό την επίτευξη διεσπαρμένης δομής. Στην συνέχεια τα υλικά αυτά αναμιχθήκαν σε μήτρα μη τροποποιημένου PP. Η δομή όλων των υλικών εξετάστηκε με περίθλαση ακτίνων X και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ενώ στη συνέχεια μελετήθηκαν η θερμικές, επιφανειακές και ρεολογικές ιδιότητες. Εξετάστηκε επίσης, ο ρόλος που παίζει στην δομή, η διαφορετική οργανοφιλίωση των ανόργανων υλικών, το ποσοστό των ενεργών ομάδων του τροποποιημένου πολυμερούς, όπως και ο τρόπος παρασκευής των υβριδίων.

Το δεύτερο μέρος της εργασίας αφορά την σύνθεση οργανο – ανόργανων περοβσιτιτών και την μελέτη των μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων τους. Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε σύνθεση των περοβσιτιτών: $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ (EA), $(C_9H_{19}NH_3)_2MnCl_4$ (NOA), $(C_{18}H_{37}NH_3)_2MnCl_4$ (ODA). Οι περοβσιτίτες αυτοί ανήκουν στην οικογένεια περοβσιτιτών $(C_nH_{2n+1}-NH_3)_2MX_4$ (M= δισθενές μέταλλο, X= αλογόνο) και παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες.

Σκοπός μας εδώ, είναι η ανάμιξη των περοβσιτιτών με διαφορετικά πολυμερή ώστε να μελετηθεί η τελική δομή του υβριδίου ανάλογα με τις μεταξύ τους

αλληλεπιδράσεις, και κατόπιν η μελέτη της επίδρασης είτε της παρουσίας του πολυμερούς, είτε της διαφορετικής δομής (εάν επιτευχθεί) στις μαγνητικές ιδιότητες του περοβσκιτή. Η χρήση οργανικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων με διαφορετικά μεγέθη έγινε για να υπάρχει διαφοροποίηση της υδροφιλικότητας άρα και έλεγχος των αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του οπτικά ενεργού περοβσκιτή $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{PbBr}_4$. Η ιδιαιτερότητα του περοβσκιτή αυτού έγκειται στο γεγονός ότι ο κρυσταλλογραφικός του προσανατολισμός είναι $\langle 110 \rangle$. Οι πλειοψηφία των οργανο-ανόργανων περοβσκιτών έχουν προσανατολισμό $\langle 100 \rangle$ και μέχρι τώρα, έχει αναφερθεί μόνο ένα σύστημα υβριδικού περοβσκιτή με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό $\langle 110 \rangle$, το $[\text{NH}_2\text{C}(\text{I}) = \text{NH}_2]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_m\text{Sn}_m\text{I}_{3m+2}$. Έτσι, η ανάπτυξη και η μελέτη ενός τέτοιου περοβσκιτή μπορεί να προσφέρει ένα πολλά υποσχόμενο υλικό σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η σύνθεση και η μελέτη των υβριδικών υλικών, δηλαδή, υλικών αποτελούμενων από ένα οργανικό και ένα ανόργανο μέρος, αποτελεί ένα καινούριο αλλά πολλά υποσχόμενο τομέα της επιστήμης των υλικών. Η κύρια πρόκληση είναι η σύνθεση υβριδικών συνδιασμών, οι οποίοι να διατηρούν ή να ενισχύουν τις καλύτερες ιδιότητες καθενός από τα συστατικά, ενώ παράλληλα να μειώνουν ή ακόμα και να εξαλείφουν τις αδυναμίες τους. Σύνθεση τέτοιων υβριδικών υλικών έχει ήδη επιτευχθεί χρησιμοποιώντας διάφορα αρχικά συστατικά και τα σύνθετα υλικά που δημιουργήθηκαν έχουν βελτιωμένες επιδόσεις, ή και νέες χρήσιμες ιδιότητες σε σχέση με τα μητρικά. Τα υλικά αυτά έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένων εφαρμογών μικροηλεκτρονικής, διατάξεων αποθήκευσης και μετατροπής ενέργειας, χημικών και βιοχημικών αισθητήρων, ηλεκτρονικών (FETs) και οπτοηλεκτρονικών διατάξεων (Organic-Inorganic LEDs), που παρέχουν μεγάλη ποικιλία χρωμάτων και να λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σε πολλές άλλες εφαρμογές.

Στην εργασία αυτή μελετήσαμε δύο ευρύτερες ομάδες νανοσύνθετων υλικών, των οποίων η δραστηριότητα (reactivity) εξαρτάται από την συμπεριφορά της ανόργανης προσθήκης. Πιο συγκεκριμένα ασχοληθήκαμε με την προσθήκη πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών σε πολυμερική μήτρα, με σκοπό την παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων στα στρώματα του πηλού και με την σύνθεση οργανο-ανόργανων περοβσκιτών μαγνητικών και οπτικών ιδιοτήτων.

1.1. Νανοσύνθετα υλικά πολυμερών – πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών

Τα σύνθετα υλικά πολυμερών-πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών αποτελούν ένα πολύ σημαντικό μέρος των οργανο – ανόργανων υλικών. Τα υβρίδια αυτά απέκτησαν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, αφού συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα τόσο του πολυμερούς (χαμηλή πυκνότητα, εύκολη κατεργασία κ.α.) όσο και του ανόργανου υλικού (μηχανική και θερμική αντοχή κ. α.). Ανήκουν στην κατηγορία των δισδιάστατων νανοσύνθετων υλικών, στα οποία τα διεσπαρμένα σωματίδια έχουν τη μορφή στρωμάτων πάχους της τάξεως

νανομέτρου ενώ οι άλλες τους διαστάσεις κυμαίνονται μεταξύ μερικών εκατοντάδων έως χιλιάδων νανομέτρων.

Τα υβρίδια αυτά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον τόσο της βασικής όσο και της εφαρμοσμένης έρευνας καθώς συχνά εμφανίζουν αξιοσημείωτα βελτιωμένες ιδιότητες συγκρινόμενα με τα μητριακά πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, τα εν λόγω συστήματα επιδεικνύουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό⁽¹⁻⁴⁾ (*tensile strength*), υψηλή θερμική αντίσταση⁽⁵⁾ (*heat resistance*) και θερμική σταθερότητα⁽⁶⁾, αυξημένη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης⁽¹⁾ (*heat distortion temperature*) και επιβραδυντικότητα φλόγας (*flame retardancy*) ή μειωμένη αναφλεξιμότητα⁽⁶⁻⁸⁾ (*flammability*), μειωμένη διαπερατότητα^(1, 9) (*permeability*) από αέρια και υγρά, βελτιωμένη αγωγιμότητα⁽⁴⁾ των πολυμερικών ηλεκτρολυτών και αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα⁽¹⁰⁾ (*biodegradability*) των βιοαποικοδομήσιμων (*biodegradable*) πολυμερών. Η βελτίωση των ιδιοτήτων αυτών οφείλεται στις ισχυρές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών των στρωμάτων του φυλλοειδούς πυριτιούχου πηλού και του πολυμερούς καθώς επίσης και στον μεγάλο λόγο μορφής (*aspect ratio*) που έχουν τα στρώματα αυτά, ο οποίος επιτρέπει την ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της επιφάνειας.

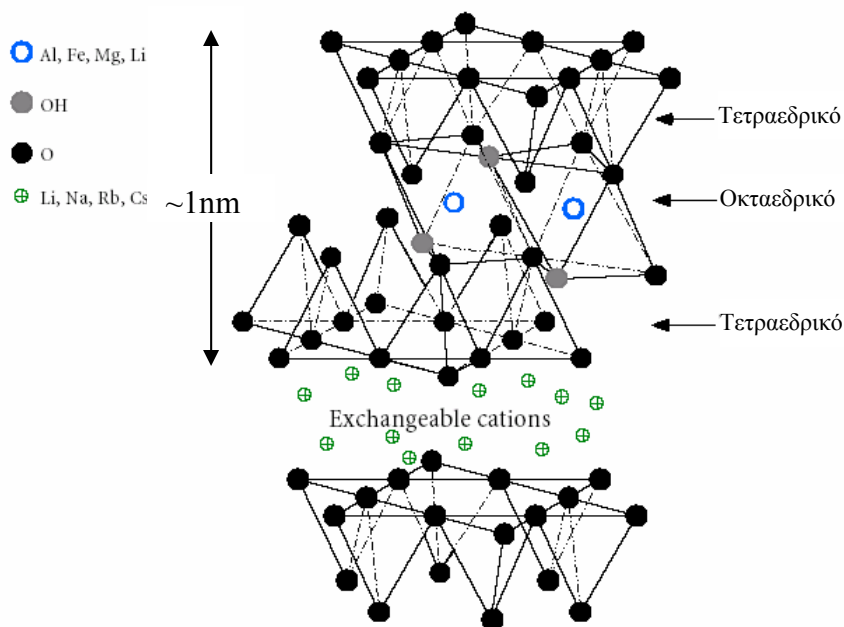
Λόγω όλων αυτών των ιδιοτήτων, τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, βρίσκουν εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία, την βιομηχανία ηλεκτρονικών ειδών και κατασκευαστικών υλικών. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε χρώματα, καλλυντικά και στα λιπαντικά, με κύριο σικόπο τον έλεγχο των ρεολογικών τους ιδιοτήτων⁽¹⁴⁾. Τα βιοαποικοδομήσιμα νανοσύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στο τομέα της ιατρικής, σε ορθοπεδικές και οδοντικές κατασκευές, στην κατασκευή τεχνητού ιστού για διάφορα μέλη του σώματος αλλά και ως μεταφορείς φαρμάκων⁽¹⁵⁾.

Τα υβρίδια αυτά αποτελούν εξαιρετικά, μακροσκοπικά συστήματα για την μελέτη της θερμοδυναμικής και της δυναμικής των πολυμερών σε ισχυρό χωρικό περιορισμό^(3,11-13). Η μελέτη της σύνθεσης, της δομής και της δυναμικής των νανοσύνθετων αυτών υλικών μπορεί να οδηγήσει στην βαθύτερη κατανόηση των οργάνο – ανόργανων υβριδίων, των πολυμερών σε χωρικό περιορισμό ή σε επιφάνεια και των πολυμερικών ψηκτρών (*polymer brushes*).

1.1.1. Πολυστρωματικοί πυριτιούχοι πηλοί

Οι πιο συνήθεις φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί (*layered silicates* or *phyllosilicates*) που χρησιμοποιούνται στα νανοσύνθετα υλικά πολυμερών είναι οι σμηκτίτες (*smectites*) οι οποίοι έχουν παρόμοια δομή με τα ορυκτά ταλκ (*talck*) και μίκα (*mica*)⁽⁵⁾. Η κρυσταλλική τους δομή αποτελείται από στρώματα πάχους 1nm. Κάθε στρώμα αποτελείται από δύο τετραεδρικά φύλλα διοξειδίου του πυριτίου ανάμεσα στα οποία υπάρχει ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου αλουμινίου ή μαγνησίου. Το πλάτος των στρωμάτων (*lateral dimension*) των στρωμάτων κυμαίνεται από 20nm έως μερικά μm ανάλογα με το αν το ανόργανο

υλικό είναι συνθετικό ή φυσικό ορυκτό. Τα στρώματα διευθετούνται έτσι ώστε να σχηματίζουν στοιβάδες και, λόγω αλληλεπιδράσεων Van der Waals, δημιουργείται ανάμεσα τους κενό που ονομάζεται διαστρωματική απόσταση ή γαλαρία (*interlayer or gallery*). Ισομορφική υποκατάσταση στο εσωτερικό των στρωμάτων (για παράδειγμα ιόντα Al^{3+} αντικαθίστανται από Mg^{2+} ή από Fe^{2+} , ή ιόντα Li^{1+} αντικαθιστούν το Mg^{2+}) δημιουργεί αρνητικά φορτία που ισοσταθμίζονται από ένυδρα κατιόντα αλκαλικών μετάλλων ή γαιών τα οποία βρίσκονται στις γαλαρίες. Εξαιτίας των ασθενών δυνάμεων μεταξύ των στρωμάτων είναι δυνατή η παρεμβολή διάφορων μορίων⁽¹⁶⁾, ακόμα και πολυμερών ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού. Αυτού του τύπου οι πυριτιούχοι πηλοί χαρακτηρίζονται από ένα επιφανειακό φορτίο γνωστό ως *cation exchange capacity (CEC)* και εκφράζεται σε milli-equivalents/100g. Το φορτίο κάθε στρώματος δεν είναι τοπικά σταθερό αλλά ποικίλει από στρώμα σε στρώμα και γι' αυτό θα πρέπει να θεωρηθεί σα μια μέση τιμή στην έκταση του κρυστάλλου. Ένα μικρό ποσοστό των κατιόντων εντοπίζεται στην εξωτερική επιφάνεια του κρυστάλλου ενώ η πλειοψηφία τους βρίσκεται ανάμεσα στα στρώματα. Οι πιο συνήθεις πυριτιούχοι πηλοί που χρησιμοποιούνται είναι ο μοντμοριλλονίτης (*montmorillonite*), ο εκτορίτης (*bectorite*) και ο σαπονίτης (*saponite*), η δομή των οποίων φαίνεται στην **Εικόνα 1.1**, ενώ η χημική τους σύσταση και οι χαρακτηριστικές τους παράμετροι δίνονται στον **Πίνακα 1.1**.



Εικόνα 1.1: Κρυσταλλική δομή πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών

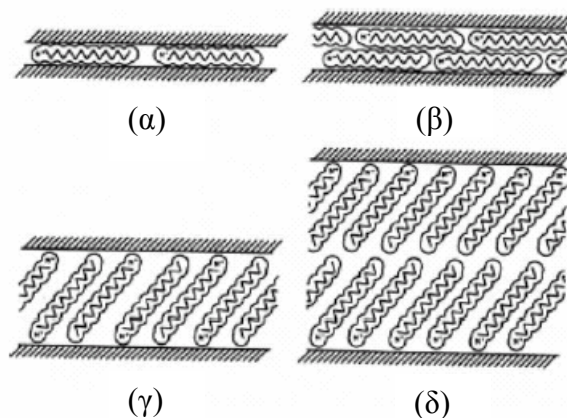
Πίνακας 1.1: Χημική σύσταση και χαρακτηριστικές παράμετροι πολυστρωματικών πηριτιούχων πηλών

2:1 phyllosilicates	Chemical formula	CEC (mequiv/100 g)	Particle length (nm)
Μοντομοριλλονίτης	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 – 150
Εκτορίτης	$M_x(Al_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 – 300
Σαπονίτης	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50 – 60

M: μονοσθενές κατιόν, x: βαθμός ισομορφικής αντικατάστασης (μεταξύ 0.5 και 1.3)

Η ύπαρξη των φορτίων στο εσωτερικό των στρωμάτων αλλά και στα διαστρωματικά κενά κάνει το περιβάλλον πολικό γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τον υδρόφιλο χαρακτήρα τους και κατ' επέκταση την ευνοϊκή ανάμιξη των μόνο με υδρόφιλα πολυμερή, όπως για παράδειγμα το πολυ(αιθυλενοξειδιο)⁽¹⁷⁾ (PEO), ενώ δεν είναι συμβατοί με τα περισσότερα μη πολικά πολυμερή, όπως στην περίπτωση των πολυολεφινών. Σε αυτή την περίπτωση είναι αναγκαία η μετατροπή της υδρόφιλης επιφάνειάς τους σε οργανόφιλη, κάτι το οποίο επιτυγχάνεται μέσω αντιδράσεων ιοντικής ανταλλαγής με κατιοντικές επιφανειοδραστικές αλυσίδες (*cationic surfactants*), όπως οργανικά πρωτοταγή, δευτεροταγή, τριτοταγή και τεταρτοταγή αζωτούχα ή φωσφορούχα κατιόντα. Ο ρόλος των επιφανειοδραστικών αλυσίδων στους οργανικά τροποποιημένους πυριτιούχους πηλούς (*organically modified layered silicates, OMLSs*) είναι να ελαττώσουν την επιφανειακή ενέργεια του ανόργανου υλικού και να κάνουν το περιβάλλον των γαλαριών πιο συμβατό με τα πολυμερή. Επίσης, οι επιφανειοδραστικές αλυσίδες μπορεί να περιέχουν λειτουργικές ομάδες που να αντιδρούν με την πολυμερική μήτρα ή να εκκινούν τον πολυμερισμό μονομερών βελτιώνοντας την αλληλεπίδραση μεταξύ του ανόργανου υλικού και του πολυμερούς^(1,9,18,19).

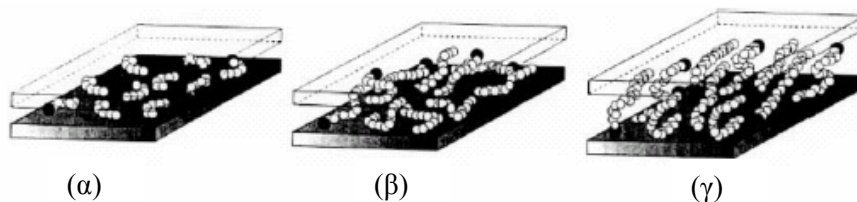
Η αντικατάσταση των ένυδρων κατιόντων από τα οργανικά έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης. Εξαιτίας του αρνητικού φορτίου που υπάρχει στην επιφάνεια των στρωμάτων, οι φορτισμένες τελικές ομάδες των επιφανειοδραστικών αλυσίδων βρίσκονται κεντά στην επιφάνεια του κάθε στρώματος ενώ οι αλειφατικές τους αλυσίδες απλώνονται ακτινωτά μακριά από την επιφάνεια. Η τελική διαστρωματική απόσταση ενός οργανόφιλου φυλλοειδούς πυριτιούχου πηλού εξαρτάται



Εικόνα 1.2: Ιδανικές δομές οργανικά τροποποιημένων πηριτιούχων πηλών (α) μονές στοιβάδες, (β) διπλές στοιβάδες, (γ) μονές και (δ) διπλές στοιβάδες σε πλάγι διεύθυνση.⁽²⁰⁾

από το φορτίο ανά μονάδα επιφάνειας (CEC) του ανόργανου υλικού καθώς επίσης και από το μήκος των αλυσίδων και την μοριακή δομή του οργανικού κατιόντος. Οι οργανικές αλυσίδες, ανάλογα με την θερμοκρασία, την πυκνότητα και το μήκος τους, είτε εκτείνονται παράλληλα στην επιφάνεια των στρωμάτων σχηματίζοντας μονές ή διπλές στοιβάδες, είτε απλώνονται ακτινωτά μακριά από την επιφάνεια σχηματίζοντας μονές ή διπλές στοιβάδες με πλάγια διεύθυνση⁽²⁰⁾, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 1.2**.

Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι παραπάνω δομές αποτελούν μία εξειδανικευμένη εικόνα. Σύμφωνα με μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)⁽²¹⁾ η δομή των αλειφατικών αλυσίδων ποικίλει και ανάλογα με τις συνθήκες εμφανίζουν συμπεριφορά ρευστού ή στερεού. Πιο συγκεκριμένα, όταν η ενδοεπιφανειακή πυκνότητα ή το μήκος των αλυσίδων μειώνεται, ή όταν η θερμοκρασία αυξάνεται επικρατεί η συμπεριφορά ρευστού (*liquidlike structure*), κάτι που οφείλεται στις μικρές ενεργειακές διαφορές μεταξύ των *trans* και *gauche* διαμορφώσεων (**Εικόνα 1.3**). Επιπλέον, στην περίπτωση αλυσίδων μεγαλύτερου μήκους, οι επιφανειοδραστικές ομάδες εμφανίζουν θερμοικές μεταβάσεις παρόμοιες με αυτές της τήξης ή μεταβάσεις από υδροκρυσταλλική κατάσταση σε κατάσταση ρευστού κατά την θέρμανση.



Εικόνα 1.3: Δομή οργανικά τροποποιημένων πυριτιούχων πηλών σύμφωνα με πειράματα FT-IR (α) μικρού μήκους αλυσίδες, (β) μεσαίου μήκους αλυσίδες και (γ) μεγάλου μήκους αλυσίδες⁽²¹⁾.

1.1.2. Δομή σύνθετων υλικών πολυμερών/ πολυστρωματικού πυριτιούχου πηλού.

Η ανάμιξη πολυμερών με πολυστρωματικά πυριτιούχα υλικά, ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του φυλλοειδούς πυριτιτικού πηλού (οργανικά τροποποιημένου ή μη) οδηγεί σε τρεις διαφορετικές μικρο- ή νανο-δομές⁽³⁾ (**Εικόνα 1.4**). Όταν οι αλληλεπιδράσεις δεν είναι ευνοϊκές το πολυμερές και το ανόργανο

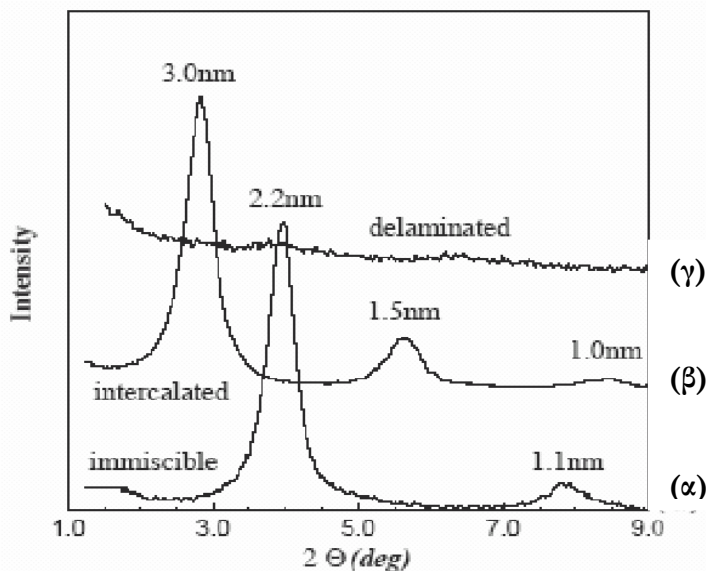


Εικόνα 1.4 : Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών δομών νανοσύνθετων υλικών πολυμερών/ πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών, (α) φασικά διαχωρισμένη, δομή, (β) δομή παρεμβολής και (γ) διεσπαρμένη δομή

υλικό είναι μη αναμίξιμα και προκύπτουν σύνθετα υλικά που εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη (*phase separated*) δομή. Τα φασικά διαχωρισμένα συστήματα εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες με τα συμβατικά μικροσύνθετα υλικά.

Η δομή παρεμβολής (*intercalated*) όπου οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν παρεμβληθεί ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού, είναι αποτέλεσμα ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ οργανικού και ανόργανου υλικού. Στην περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι ακόμα πιο ευνοϊκές προκύπτει η διεσπαρμένη δομή (*exfoliated* ή *delaminated*) όπου η φυλλοειδής δομή του ανόργανου υλικού έχει καταστραφεί και τα επιμέρους στρώματα βρίσκονται διεσπαρμένα μέσα στη πολυμερική μήτρα. Στα νανοσύνθετα υλικά με δομή παρεμβολής, αλλά κυρίως σε αυτά με διεσπαρμένη δομή εμφανίζονται οι βελτιωμένες ιδιότητες που αναφέρθηκαν στην εισαγωγική παράγραφο.

Για τη μελέτη της δομής των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιούνται κυρίως οι τεχνικές της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD) και της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Στην περίπτωση που τα υβρίδια έχουν φασικά διαχωρισμένη δομή η διαστρωματική απόσταση του πολυστρωματικού πυριτιούχου πηλού παραμένει σταθερή και στο φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ, σύμφωνα με τον νόμο Bragg†, η κύρια κορυφή (1ης τάξης) εμφανίζεται στην ίδια γωνία περίθλασης με αυτή του καθαρού ανόργανου υλικού (**Εικόνα 1.5**)



Εικόνα 1.5: Τυπικά φάσματα XRD από υβρίδια πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών (α) φασικά διαχωρισμένο σύστημα, (β) σύστημα δομής παρεμβολής και (γ) σύστημα διεσπαρμένης δομής⁽³⁾.

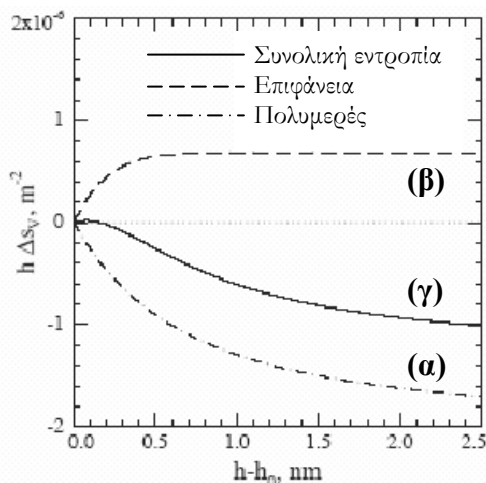
Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες παρεμβάλλονται ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού, όπως στην περίπτωση των υβριδίων δομής παρεμβολής, προκαλείται αύξηση της

† νόμος Bragg: $2d\sin\theta = n\lambda$

διαστρωματικής απόστασης. Η αύξηση της απόστασης μεταξύ των στρωμάτων φαίνεται από μέτρηση ακτίνων X ως μετακίνηση της κύριας κορυφής σε μικρότερες γωνίες. Όσον αφορά την περίπτωση των υβριδίων διεσπαρμένης δομής, η φυλλοειδής δομή του ανόργανου υλικού έχει καταστραφεί και η κύρια κορυφή περίθλασης στο φάσμα XRD του σύνθετου υλικού έχει χαθεί.

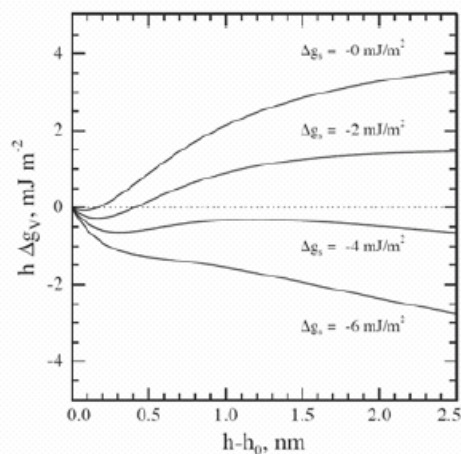
Ακόμα, πρέπει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, ο σχηματισμός και η δομή ισορροπίας των νανοσύνθετων υλικών πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών δείχνουν να εξαρτώνται από τη φύση του πολυμερούς (πολικό ή μη πολικό) και το επιφανειακό φορτίο των στρωμάτων πυριτιούχου πηλού.

Στην περίπτωση των οργανικά τροποποιημένων πυριτιούχων πηλών ο σχηματισμός και η δομή ισορροπίας των υβριδίων εξαρτώνται επίσης από το μήκος των αλυσίδων και τη μοριακή δομή των κατιονικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων. Αντίθετα η συμβατότητα μεταξύ πολυμερών και φυλλοειδών πυριτιούχων πηλών καθώς και η δομή ισορροπίας που προκύπτει από την ανάμειξή τους φαίνεται να μην επηρεάζονται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Για την εξήγηση των παραπάνω αποτελεσμάτων έχει αναπτυχθεί ένα θεωρητικό μοντέλο μέσου πεδίου (*lattice based mean field theory*)¹⁶. Γενικά η παρεμβολή του πολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα των πυριτιούχων πηλών καθορίζεται από τον συνδυασμό ενθαλπικών και εντροπικών παραγόντων. Ο περιορισμός του πολυμερούς ανάμεσα στα στρώματα του ανόργανου υλικού έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της συνολικής εντροπίας των πολυμερικών αλυσίδων. Το εντροπικό 'πέναλι' του περιορισμού του πολυμερούς μπορεί να αντισταθμιστεί με την αύξηση της εντροπίας των επιφανειοδραστικών αλυσίδων λόγω του ότι αποκτούν αυξημένη ελευθερία κίνησης καθώς τα στρώματα του ανόργανου υλικού απομακρύνονται **(Εικόνα 1.6)**



Εικόνα 1.6: Μεταβολή της εντροπίας ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της μεταβολής της διαστρωματικής απόστασης **(α)** του πολυμερούς, **(β)** των επιφανειοδραστικών αλυσίδων της επιφάνειας και **(γ)** της συνολικής εντροπίας του συστήματος.

Εφόσον μικρές αυξήσεις στην διαστρωματική απόσταση επιφέρουν μικρή αλλαγή στην συνολική εντροπία, οι αλλαγές στην συνολική ενθαλπία του συστήματος θα καθορίσουν αν η παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων είναι θερμοδυναμικά εφικτή. Η ενθαλπία ανάμειξης αποτελείται από δύο όρους: τον μη πολικό όρο που είναι μη ευνοϊκός και προέρχεται από την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερούς και των επιφανειοδραστικών αλειφατικών αλυσίδων και τον ευνοϊκό πολικό όρο που προέρχεται από τον όξινο ή βασικό (Lewis acid/Lewis Base) χαρακτήρα των φυλλοειδών πυριτιούχων πηλών που αλληλεπιδρούν με τις πολυμερικές αλυσίδες. Μια ευνοϊκή μεταβολή της ενθαλπίας ανάμειξης επιτυγχάνεται με τη μεγιστοποίηση του μεγέθους και του αριθμού των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και επιφάνειας και ταυτόχρονα με την ελαχιστοποίηση του μεγέθους και του αριθμού των μη ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και των επιφανειοδραστικών αλυσίδων. Η διασπορά των στρωμάτων στην πολυμερική μήτρα επιτυγχάνεται όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και επιφάνειας είναι πολύ ευνοϊκές (**Εικόνα 1.7**).



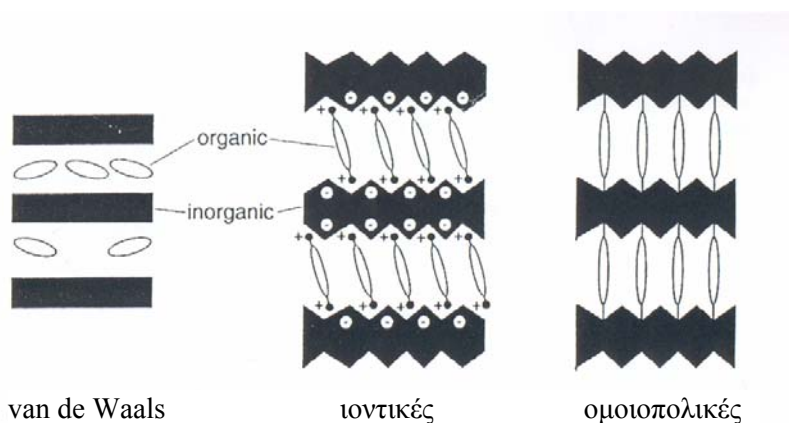
Εικόνα 1.7: Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας ανά μονάδα επιφάνειας συναρτήσει της αλλαγής της διαστρωματικής απόστασης για διαφορετικές χημικές συγγένειες (affinities) μεταξύ επιφάνειας και πολυμερούς: $\Delta g_s = 0, -2, -4$ και -6 mJ/m^2 .

1.2. Οργανο – ανόργανοι περοβσκίτες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί το δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής είναι επικεντρωμένο στους οργανο-ανόργανους περοβσκίτες. Οι εν λόγω περοβσκίτες έχουν προκαλέσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των μοναδικών μαγνητικών⁽²²⁻²⁵⁾, οπτικών⁽²⁶⁻³³⁾, θερμοχρωμικών⁽³⁴⁻³⁵⁾ και ηλεκτρικών⁽³⁶⁻³⁹⁾ ιδιοτήτων καθώς και της δομικής ευκαμψίας⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ (*structure flexibility*). Γενικά οι υβριδικοί περοβσκίτες σχηματίζουν φυλλώδεις δομές οι οποίες αποτελούνται από στρώματα που σχηματίζονται από δίκτυο οκτάεδρων μετάλλου – αλογόνου γειτονικά κατά μία κορυφή (*corner-sharing metal halide octahedra*). Τα

στρώματα αυτά διαχωρίζονται από στρώματα οργανικών κατιόντων (μονά ή διπλά), συνήθως πρωτογενούς αμμωνίου⁽⁴³⁾. Η επιλογή του οργανικού κατιόντος είναι ικανή όχι μόνο να ρυθμίσει τις διαστάσεις των ανόργανων στρωμάτων αλλά και να επηρεάσει τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό της δομής. Έτσι, υπάρχει η δυνατότητα διαμόρφωσης των φυσικών ιδιοτήτων⁽⁴⁰⁻⁴²⁾. Τα οργανικά τμήματα που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των υλικών αυτών, είναι, στην πλειοψηφία τους, μη-λειτουργικές ομάδες, όπως για παράδειγμα αλκαλικές αλυσίδες, που βοηθούν στην διαδικασία της παρασκευής, ώστε να επιτευχθεί το τελικό αποτέλεσμα⁽²²⁾. Από την άλλη μεριά, ο υβριδισμός λειτουργικών οργανικών μορίων με περοβσιτίτες μπορεί να οδηγήσει σε υλικά με νέες ιδιότητες⁽³⁰⁾. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εισαγωγή πολυακετυλενίου σε περοβσιτικό υβριδίο βρωμιούχου μολύβδου με αποτέλεσμα την ενίσχυση εκπομπής φωτός⁽⁴⁴⁾.

Τα οργανο – ανόργανα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο μερών⁽²²⁾, ξεκινώντας με ασθενείς αλληλεπιδράσεις van der Waals, υδρογονικούς, ιοντικούς και ομοιοπολικούς δεσμούς (**Εικόνα 1.8**). Στην περίπτωση του ιοντικού δεσμού το οργανικό μέρος παίζει καθοριστικό ρόλο στην δομή του σύνθετου υλικού και μάλιστα αυτές οι δομές εξαρτώνται από το οργανικό ιόν για να διατηρείται η ουδετερότητα φορτίου. Σε αντίθεση με την περίπτωση των van der Waals αλληλεπιδράσεων τα υλικά αυτά έχουν συγκεκριμένη στοιχειομετρία, με τα οργανικά ιόντα να βρίσκονται σε καλά καθορισμένες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα. Επιπλέον, το μήκος του ιοντικού δεσμού είναι σημαντικά μικρότερο από τις τυπικές van der Waals αποστάσεις παρέχοντας έτσι την δυνατότητα ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ οργανικού και ανόργανου μέρους. Αυτά τα υλικά προέρχονται κυρίως από ενώσεις μετάλλου - αλογόνου (metal halides), όπου το μέταλλο μπορεί να είναι μεταβατικό, σπάνια γαία ή μέλος της κύριας ομάδας IVA του περιοδικού πίνακα, σχηματίζοντας μονοδιάστατες (1Δ), δισδιάστατες (2Δ) και τρισδιάστατες (3Δ) περοβσιτιτικές και άλλες συναφείς δομές.



Εικόνα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση οργανο – ανόργανων υλικών. Οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν στο ανόργανο μέρος, το οποίο μπορεί να 1Δ, 2Δ ή 3Δ. Τα οβάλ σχήματα αναπαρηστούν το οργανικό μέρος, το οποίο αλληλεπιδρά με το ανόργανο με van der Waals, ιοντικές ή ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Στα πραγματικά συστήματα επικρατεί μία ενδιάμεση κατάσταση των παραπάνω, με συνδιασμό αλληλεπιδράσεων μεταξύ οργανικού και ανόργανου μέρους.

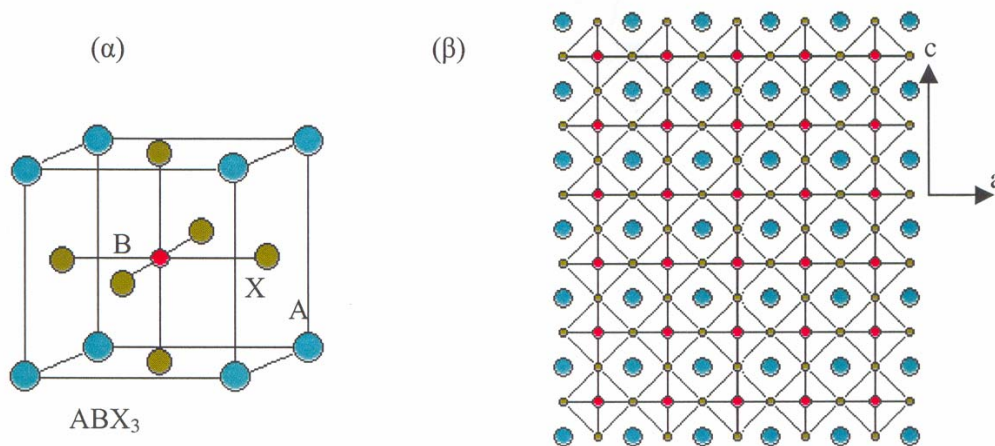
1.2.1. Τρισδιάστατα συστήματα οργανο – ανόργανων περοβσκίτων

Ο βασικός δομικός λίθος⁽²²⁾ της οικογένειας των οργανο – ανόργανων περοβσκιτών είναι η δομή ABX_3 , η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 1.9**. Η δομή αυτή αποτελείται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο γειτονικών, κατά την κορυφή BX_6 , οκταέδρων (*corner – sharing – octahedral*) όπου το άτομο B είναι ένα κατιόν μετάλλου και $X = O^{2-}, Cl, Br, I$. Το συνολικό φορτίο των αλογονούχων ανιόντων X^- αντισταθμίζει το θετικό φορτίο των κατιόντων A και B ώστε να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα.

Στην παραπάνω δομή, υπάρχει η δυνατότητα αντικατάστασης του κατιόντος A με κατάλληλο οργανικό κατιόν. Η επιλογή των οργανικών μορίων είναι περιορισμένη αφού η θέση A που καταλαμβάνουν περιορίζεται στην περιοχή που σχηματίζουν οι 12 πρώτοι γείτονες των αλογονικών ατόμων. Για τον υπολογισμό της πλήρωσης θέσεων από τα οργανικά κατιόντα, χρησιμοποιείται ένα μοντέλο σκληρών σφαιρών, το οποίο καθορίζει το μέγεθος των οργανικών κατιόντων για δεδομένες ακτίνες των ανιόντων X και των κατιόντων B. Από τους γεωμετρικούς περιορισμούς που επιβάλλονται προκύπτει η σχέση ακτινών:

$$R_A + R_X = t\sqrt{2}(R_B + R_X) \quad (1.1)$$

Όπου R_A , R_X και R_B είναι οι ακτίνες των A, X και B αντίστοιχα και t ένας παράγοντας ανεκτικότητας με τυπικές τιμές για την κυβική δομή μεταξύ 0.8 και 0.9.



Εικόνα 1.9: (α) μοναδιαία κυψελίδα της περοβσκιτικής δομής, (β) σχηματική αναπαράσταση (προβολή) της τρισδιάστατης δομής στο επίπεδο.

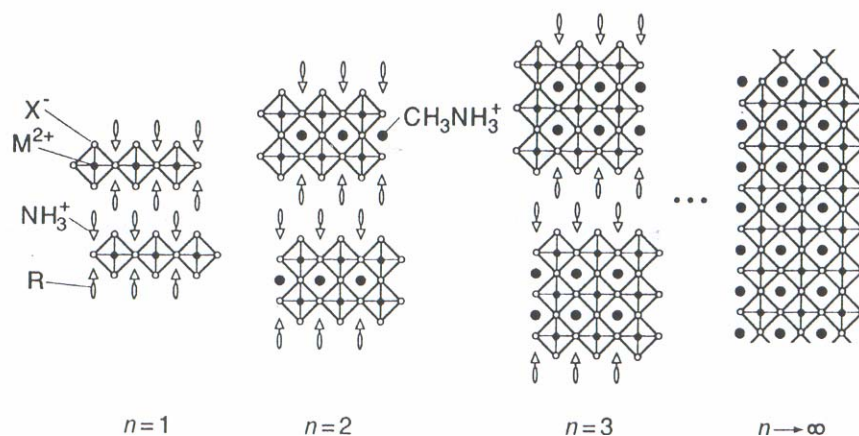
1.2.2. Δισδιάστατα συστήματα όργανο-ανόργανων περοβσιτών

Εκτός από τους τρισδιάστατους περοβσιτίτες, «στρωματοειδείς» (layered) δισδιάστατες δομές κατά μήκος κάποιας κρυσταλλογραφικής διεύθυνσης μπορούν να σχηματιστούν με το να περιοριστούν κρυσταλλικά επίπεδα πάχους n -στρωμάτων, τα οποία να εναλλάσσονται με κάποια άλλα επίπεδα διαμόρφωσης. Μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων, τα $\langle 100 \rangle$ είναι από τα πιο διαδεδομένα⁽²²⁾.

Η πιο γενική κατηγορία των δομών αυτών είναι αυτή που αποτελείται από πολλαπλά ανόργανα περοβσιτιτικά στρώματα, με συντακτικό τύπο: $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$. Δηλαδή, μπορούμε να έχουμε δομές στις οποίες τα n σε αριθμό $\langle 100 \rangle$ προσανατολισμένα περοβσιτιτικά επίπεδα εναλλάσσονται με διπλά στρώματα $R-NH_3^+$, όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 1.10**.

Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, τα μεγαλύτερα οργανικά κατιόντα κείτονται με το αμμωνιακό άκρο (συμβολίζεται με το τρίγωνο) να σχηματίζει υδρογονικούς/ιονικούς δεσμούς με τα περοβσιτιτικά στρώματα ενώ τα υδρογονανθρακικά άκρα (CH_3NH_3) εκτείνονται στο κενό μεταξύ των στρωμάτων δημιουργώντας ένα van der Waals κενό μεταξύ των στρωμάτων.

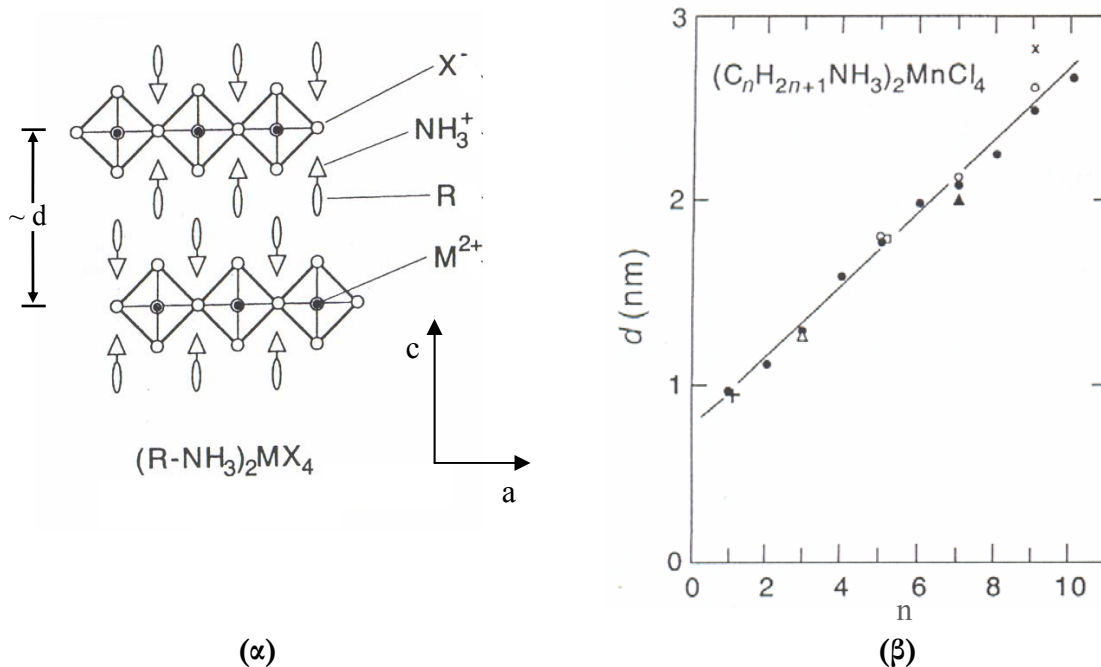
Το μήκος των οργανικών κατιόντων επηρεάζει άμεσα τις αποστάσεις των περοβσιτιτικών στρωμάτων και συνεπώς τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του υλικού ως προς τις φυσικές του ιδιότητες. Τα οργανικά κατιόντα σπάνια ευθυγραμμίζονται κατά μήκος της κάθετης διεύθυνσης των περοβσιτιτικών στρωμάτων, σε θερμοκρασίες δωματίου. Οι γωνιακές αποκλίσεις που αυτά παίρνουν έχουν άμεση σχέση με το σχηματισμό του υδρογονικού δεσμού και το χώρο που αυτά έχουν να καλύψουν.



Εικόνα 1.10: Σχηματική αναπαράσταση $\langle 100 \rangle$ προσανατολισμένων όργανο-ανόργανων περοβσιτών της $(R-NH_3)_2(CH_3NH_3)_{n-1}M_nX_{3n+1}$, όπου M ένα δισθενές μέταλλο και X ένα αλογόνο⁽⁴⁵⁾.

Ο υδρογονικός δεσμός από την άλλη, δεν επηρεάζει μόνο την ευθυγράμμιση των οργανικών κατιόντων και την απόσταση των ανοργάνων στρωμάτων μεταξύ τους, αλλά και το βαθμό απόκλισης και περιστροφής των MX_6 οκταέδρων. Εν γένει τα R-NH_3^+ ιόντα μπορούν να σχηματίσουν υδρογονικό δεσμό με οποιοδήποτε από τα 8 αλογόνα που βρίσκονται στην γειτονιά τους. Ο τρόπος όμως που αυτοί κάθε φορά πραγματοποιούνται, έχει να κάνει με τους γεωμετρικούς περιορισμούς που θέτει η ίδια η δομή και το γεγονός ότι το φορτίο πρέπει να διατηρείται σταθερό.

Τα απλούστερα παραδείγματα της δομής αυτής είναι της μορφής: $(\text{R-NH}_3)_2\text{MX}_4$, όπου R-NH_3 μπορεί να είναι ένα αλφατικό αμμωνιακό κατιόν ή ένας αρωματικός δακτύλιος αμμωνιακού κατιόντος, M είναι ένα δισθενές μέταλλο που μπορεί να σχηματίσει οκταεδρική συναρμογή και X ένα αλογόνο. Στην **Εικόνα 1.11α** φαίνεται η δομή των περοβσιτών με προσανατολισμό στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα $\langle 100 \rangle$. Σε αντίθεση με τις τρισδιάστατες δομές, στα συστήματα αυτά η απόσταση, d , των περοβσιτιικών στρωμάτων μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τα οργανικά κατιόντα. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της οικογένειας $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$, η οποία μελετάται στην εργασία αυτή, η απόσταση αυτή μεταβάλλεται γραμμικά με τον αριθμό n των ατόμων του άνθρακα, όπως φαίνεται στο γράφημα της **Εικόνας 1.11β**.



Εικόνα 1.11: (α) Δομή των περοβσιτών με προσανατολισμό στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα $\langle 100 \rangle$, (β) εξάρτηση απόστασης περοβσιτιικών στρωμάτων με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα, n , της αλκαλικής αλυσίδας. Τα δεδομένα αφορούν δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: \circ (293K) και \bullet (295K)⁽⁴⁶⁾.

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση⁽⁵¹⁾ όργανο - ανόργανων περοβσκιτών προσανατολισμού <100>: $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$, με $n = 2, 9$ και 18 και ανάμιξη αυτών με πολυμερή καθώς επίσης έγιναν προσπάθειες παρασκευής και χαρακτηρισμού του περοβσκιτή $(C_6H_{13}N_3)PbBr_4$, με προσανατολισμό <110>⁽⁴³⁾. Στην **Εικόνα 1.13** γίνεται σύγκριση του τελευταίου υλικού με το προγενέστερό του $[NH_2C(I) = NH_2]_2(CH_3NH_3)_mSn_mI_{3m+2}$.

Από την σύγκριση των δύο αυτών περοβσκιτών προκύπτει ότι το δι-κατιόν (*dication*) API_2H^+ αντικαθιστά το μεθυλαμμώνιο και το ιωδοφορμαμίδιο. Πιο συγκεκριμένα, το πρωτοταγές αμμώνιο (N1) παίζει τον ρόλο του μεθυλαμμώνιου ($CH_3NH_3^+$) ενώ το ιμινταζόλιο (N3) εκείνον του ιωδοφορμαμίδιο.

1.2.3. Αυτο-Οργανομένες δομές (Self-Assembling structures)

Οι δομές των οργανο-ανόργανων περοβσκιτών συχνά αναφέρονται και ως αυτο-οργανωμένες⁽²²⁾ (*self-assembling*). Τα άτομα, δηλαδή, που απαρτίζουν τη δομή, ως αποτέλεσμα των δεσμιών τους αλληλεπιδράσεων, υιοθετούν μια υψηλού βαθμού τάξη, χωρίς να είναι αναγκαία η ύπαρξη εξωτερικής παρεμβολής που να τα ωθεί σε κάποιο συγκεκριμένο σχηματισμό (*configuration*). Για παράδειγμα, χωρίς το σύστημα να υφίσταται περιορισμούς με συνεχείς εξαχνώσεις ατομικών στρωμάτων πάνω σε υποστρώματα, ή με μετακίνηση ατόμων με μια AFM ή STM ακίδα (*tip*). Υπό αυτή την έννοια, αναφερόμαστε σε δομές διατάξεων χαμηλού κόστους αφού οι κύριοι παράγοντες που αφορούν την σύνθεση και το σχηματισμό τους είναι οι ιοντικές, ομοιοπολικές και συναφείς δυνάμεις μεταξύ των συστατικών, οι οποίοι ενεργοποιούνται μέσω των μηχανισμών σύνθεσης και των επακόλουθων μοριακών-ατομικών αλληλεπιδράσεων.

Μια περισσότερο φυσική ερμηνεία της δημιουργίας των self-assembled δομών μπορεί να στηριχτεί στην ελάττωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G. Έτσι για να έχουμε ανάμειξη* (*intercalation*) των δύο συστατικών που να οδηγεί σε self-assembling, η ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης θα είναι

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

όπου ΔH_m είναι η μεταβολή της ενθαλπίας ανάμειξης και ΔS_m η αντίστοιχη μεταβολή της εντροπίας σχηματισμού και ανάμειξης.

Εάν $\Delta G_m < 0$, τότε θα έχουμε αυθόρμητη αντίδραση. Υποθέτοντας ότι οι πιθανοί σχηματισμοί (*configurations*) είναι ανεξάρτητοι των αλληλεπιδράσεων, τότε η αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας ΔG_m ενός υβριδικού σχηματισμού, διαχωρίζεται σε ένα ανεξάρτητο ενθαλπικό και έναν εντροπικό όρο. Ο εντροπικός όρος είναι το άθροισμα των αλλαγών της διάταξης (*configurational changes*) των περοβσκιτικών επιπέδων και των

* Ο όρος είναι αδόκιμος. Αναφερόμαστε σε μια κατάσταση όπου τα ανόργανα στρώματα χωρίς να χάνουν τον μεταξύ τους προσανατολισμό, διεισδύουν στο οργανικό περιβάλλον σχηματίζοντας μια φυσική δομή.

οργανικών κατιόντων. Η εντροπία διάταξης (*configurational entropy*) σχετίζεται με τον αριθμό των καταστάσεων W , που μπορεί να πάρει ένα σύστημα, δηλαδή

$$S = k_B \ln(W)$$

όπου W είναι εν γένει ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους μπορούμε να διατάξουμε xN άτομα τύπου Α και $(1-x)N$ άτομα τύπου Β σε N θέσεις (sites). Έτσι για μια οργανο-ανόργανη δομή με N sites, όπου N_{inorg} , N_{org} , ο αριθμός των διαφορετικών ατόμων που καταλαμβάνουν τις θέσεις του πλέγματος, η εντροπία σχηματισμού θα είναι

$$W = \frac{N!}{N_{inorg}! N_{org}!} \quad (1.2)$$

Η ενθαλπία ανάμειξης ΔH_m εμπεριέχει κυρίως τις κρυσταλλικές ενέργειες των αρχικών συστατικών και τις κολουμπικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος.

Το εντροπικό κέρδος που σχετίζεται με τον τρόπο πλήρωσης των θέσεων του πλέγματος από τις οργανικές αλυσίδες (και αντίστοιχα με το διαχωρισμό των περοβσκιτικών στρωμάτων) θα πρέπει να αντισταθμίζεται με την μείωση της εντροπίας λόγω του δεσμικού περιορισμού των οργανικών (*organic confinement*). Σε περίπτωση που το εντροπικό κέρδος είναι μικρότερο ή στην καλύτερη περίπτωση περίπου ίσο με την εντροπική μείωση, τότε η ενθαλπία θα είναι αυτή που θα καθορίζει αν είναι δυνατή η αυτό-οργάνωση ή όχι. Αν η ενθαλπία δεν μπορεί να αντισταθμίσει την εντροπική μείωση, τότε δεν θα μπορούμε να έχουμε αυτο-οργάνωση. Σε αυτή την περίπτωση, θα οδηγούμαστε σε μη-αναμιξιμες (*immiscible*) υβριδικές δομές. Ήδη στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορα μοντέλα που ερμηνεύουν θερμοδυναμικά το σχηματισμό ή όχι αυτό-οργανομένων δομών.

Βιβλιογραφία πρώτου κεφαλαίου

1. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mat. Res.* **1993**, 8, 1174.
2. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, , A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mat. Res.* **1993**, 8, 1179.
3. E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 118, 108.
4. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29.
5. E. P. Giannelis, *Appl. Organmet. Chem.* **1998**, 12, 675.
6. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 31.
7. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, J. D. Lichtenhan, *SAMPE J.* 1997, 33, 40.
8. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, Jr. R. Hrris, E. Manias, E. P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S. H. Philips, *Chem. Matter.* **2000**, 12, 1866.
9. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 1047.
10. Sinha Ray S., K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1093.
11. R. A. Vai, E. P. Giannelis, *Macromolecules* **1997**, 30, 7990.
12. R. A. Vai, E. P. Giannelis, *Macromolecules* **1997**, 30, 8000.
13. A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, *Macromolecules* **1998**, 31, 8370.
14. X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer* **2001**, 42, 807.
15. D. Schmit, D. Shah, E. P. Giannelis, *Sol. State & Mat. Sci.* **2002**, 6, 205.
16. T. J. Pinnavaia, G. W. Beall “*Polymer-Clay Nanocomposites*” Willey Series in Polymer Science, New York, 2001.
17. P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1395.
18. P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1719.
19. R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1728.
20. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 43.
21. R. A. Vaia, E. P. Teukolsky, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1017
22. D. B. Mitzi, *Prog. Inorg. Chem.*, **1999**, 48.
23. P. L. Christopher, E. H. Kris, R. D. Willet, *J. Appl. Phys.* **1987**, 61, 3295
24. R. Willett, H. Place, M. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8639.

25. G. S. Long, M. Wei, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3102
26. T. Ishihara, J. Takahashi, T. Goto, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 11099.
27. X. Hong, T. Ishihara, A. V. Nurmikko 6961. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 6961
28. D. B. Mitzi, *Chem. Mater*, **1996**, 8, 791.
29. D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, L. L. Kosbar, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3728.
30. D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6246
31. Z. Y. Cheng, B. X. Gao, M. L. Pang, S. Y. Wang, Y. C. Han, J. Lin, *J. Chem. Mater.* **2003**, 15, 4705.
32. K. Chondroudis, D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3028.
33. M. Era, S. Oka, *Thin Solid Films* **2000**, 376, 232.
34. R. Blinc, M. I. Burgar, V. Rutar, B. Zeks, R. Kind, H. Arend, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 1679.
35. R. D. Willett, J. A. Haugen, J. Lebsack, J. Morrey, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2510
36. D. B. Mitzi, K. Chondroudis, C. R. Kagan, *IBM J. Res. DeV* **2001**, 45, 29.
37. D. B. Mitzi, C. A. Feild, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature* **1994**, 369, 467
38. D. B. Mitzi, K. Liang, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 376.
39. Xiao, Z. L.; Chen, H. Z.; Shi, M. M; Wu, G.; Zhou, R. J.; Yang, Z. S.; Wang, M.; Tang, B. Z. *Mater. Sci Eng. B* **2005**, 117, 313.
40. D. B. Mitzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1.
41. D. B. Mitzi, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3283.
42. D. B. Mitzi, *J. Mater. Chem* **2004**, 14, 2355.\
43. Y. Y. Li, C. K. Lin, G. L. Zheng, Z. Y. Cheng, H. You, W. D. Wang, J. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3463.
44. J. Hua, Z. Li, J. W. Y. Lam, H. Xu, J. Sun, Y. Dong, Y. Dong, A. Qin, W. Yuan, H. Chen, M. Wang, B. Tang, *Macromolecules* **2005**, 38, 8127.
45. D. B Mitzi, C. A. Field, W. T. A. Harrison, A. M. Guloy, *Nature (London)*, **1994**, 267, 1473.
46. S. Flandrois et. al., *Phys. Status Solidi A*, 149, 697 (1995)]
47. D. B. Mitzi, S. Wang, C. A. Feild, C. A. Chess, A. M. Guloy, *Science* **1995**, 267, 1473.
48. S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Feild, *A. J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5297.

49. D. B. Mitzi, K. Liang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 321.
50. J. Guan, Z. Tang, A. M. Guloy, *Chem. Commun.* **1999**, 1833.
51. E. Wortham, A. Zorko, A. Lappas, *Physica B* **2002**, 318, 387

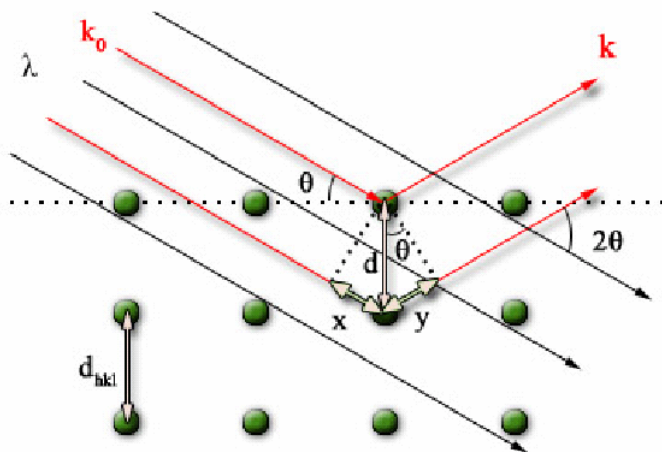
Κεφάλαιο 2

2 Πειραματικές τεχνικές και στοιχεία θεωρίας

Για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής των υλικών έγιναν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Τα υλικά είχαν είτε τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης, είτε το σχήμα λεπτής ράβδου. Όσον αφορά τη θερμική συμπεριφορά των υλικών, αυτή μελετήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*differential scanning calorimetry*) ενώ η θερμική τους αντοχή και η ποσοτική τους σύνθεση με θερμοσταθμική ανάλυση (*Thermo Gravimeter Analysis*). Επιπλέον, στα συστήματα που ήταν δυνατόν, εξετάστηκε η ρεολογική συμπεριφορά και η επιφανειακή τάση του καθαρού πολυπροπυλενίου και του φασικά διαχωρισμένου συστήματος PP/C20A.

2.1 Περίθλαση ακτίνων – X

Η περίθλαση ακτίνων – X χρησιμοποιείται ευρέως για τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής των υλικών⁽¹⁻³⁾. Όταν ακτινοβολία ακτίνων-X προσπέσει στο υλικό, αλληλεπιδρά με τα ηλεκτρόνια των ατόμων, με αποτέλεσμα τη σκέδασή της. Εάν το υλικό έχει μία συγκεκριμένη (περιοδική) δομή, όπως για παράδειγμα φυλλώδη δομή, με διαστάσεις ανάλογες του μήκους κύματος λ , της ακτινοβολίας τότε δημιουργείται ενισχυτική ή καταστρεπτική συμβολή. Πιο συγκεκριμένα, η συμβολή είναι ενισχυτική όταν η διαφορά δρόμου μεταξύ παράλληλων ακτίνων της προσπίπτουσας δέσμης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Ας θεωρήσουμε ομάδα κρυσταλλογραφικών (ή πλεγματικών) επιπέδων (hkl) που ισαπέχουν απόσταση d_{hkl} . Το προσπίπτον επίπεδο κύμα με κυματόνισμα k_0 σχηματίζει γωνία θ σε σχέση με τα επίπεδα. Η προσπίπτουσα γωνία θ ονομάζεται γωνία Bragg.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση προσπίπτουσας και ανακλώμενης ακτινοβολίας.

Από το σχήμα της **Εικόνας 2.1** προκύπτει ότι η διαφορά δρόμου των δύο παράλληλων ακτίνων είναι: $x+y = 2d\sin\theta$. Έτσι, καταλήγουμε στην εξίσωση **(2.1)**:

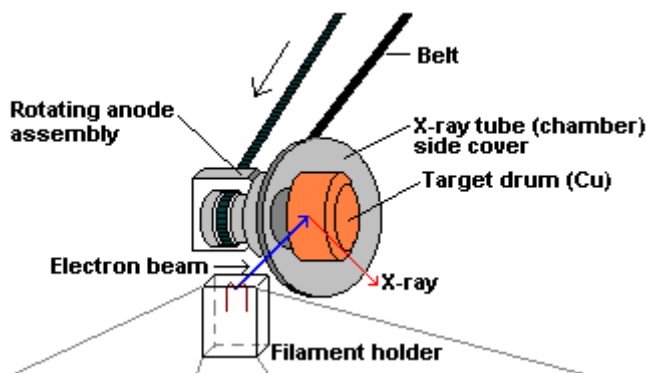
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

όπου n η τάξη περίθλασης.

Η σχέση **(1)** είναι γνωστή ως ο **νόμος του Bragg**.

2.1.1 Πηγή ακτινοβολίας Ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται σε μία διάταξη, υπό συνθήκες κενού. Η κάθοδος, η οποία είναι μία ίνα πυρακτώσεως βολφραμίου, θερμαίνεται διαρρεόμενη από ρεύμα και λόγω θερμοηλεκτρικού φαινομένου, εκπέμπει ηλεκτρόνια στον περιβάλλοντα χώρο. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από υψηλό δυναμικό (30 – 40kV) και προσκρούουν πάνω σε μεταλλική επιφάνεια (άνοδος). Ο μεταλλικός στόχος μπορεί να είναι ακίνητος ή περιστρεφόμενος. Ένα μικρό μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτίνες X, ενώ το υπόλοιπο μετατρέπεται σε θερμότητα η οποία απάγεται με τη βοήθεια κλειστού κυκλώματος ψύξης. Οι ακτίνες X εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Στη συνέχεια, οι ακτίνες X εξέρχονται δια μέσου παραθύρων, διαφανή για την συγκεκριμένη ακτινοβολία (για παράδειγμα βηρύλλιο). Στην **Εικόνα 2.2** φαίνεται, σχηματικά η διάταξη παραγωγής ακτίνων X.



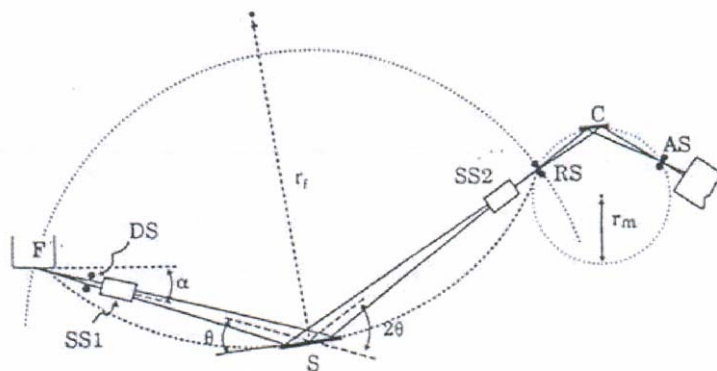
Εικόνα 2.2: Διάταξη παραγωγής ακτίνων X.

2.1.2 Περιθλασιόμετρο RIGAKU RINT2000

Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν με ένα περιθλασιόμετρο RIGAKU RINT2000. Το περιθλασιόμετρο αποτελείται από μία γεννήτρια ακτίνων X περιστρεφόμενης ανόδου χαλκού (Cu) με ισχύ 12kW, και ένα γωνιόμετρο (RIGAKU RINT2000). Οι μεταβάσεις

του χαλκού που έχουν σαν αποτέλεσμα την εμπομπή ακτίνων X είναι η $2p \rightarrow 1s$ με μήκος κύματος $\lambda \approx 1.54\text{\AA}$ (K_{α}) και η $3p \rightarrow 1s$ με $\lambda \approx 1.39\text{\AA}$ (K_{β}). Στην διάταξη υπάρχει δευτερεύον μονοχρωμάτορας ο οποίος μειώνει την K_{β} του χαλκού, ώστε η δέσμη να γίνει μονοχρωματική. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε η ακτινοβολία της γραμμής K_{α} του χαλκού με μήκος κύματος $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$. Δέσμη ακτίνων-X, προερχόμενη από την εστία (F) προσπίπτει στο δείγμα (S), το οποίο είναι τοποθετημένο στο κέντρο του κύκλου περιθλασης, σχηματίζοντας γωνία θ με την επιφάνειά του. Η περιθλώμενη ακτινοβολία, που σχηματίζει γωνία 2θ με την κατεύθυνση της προσπίπτουσας δέσμης (και γωνία θ με την επιφάνεια του δείγματος), συλλέγεται από έναν ανιχνευτή-απαριθμητή, ο οποίος περιστρέφεται εφαπτομενικά στην περιφέρεια του κύκλου περιθλασης. Προκειμένου να διατηρηθεί η γεωμετρία αυτή εστίασης, το δείγμα και ανιχνευτής κινούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε όταν το δείγμα περιστρέφεται κατά θ ταυτόχρονα να περιστρέφεται ο ανιχνευτής και κατά 2θ .

Προκειμένου η δέσμη να είναι παράλληλη, τοποθετούνται κατά μήκος της διαδρομής κατευθυντές δέσμης (*collimators*), ενώ, η δέσμη ευθυγραμμίζεται μέσω ενός συστήματος τριών σχισμών. Η αποκλίνουσα δέσμη των παραγόμενων ακτίνων X αρχικά διέρχεται από την σχισμή απόκλισης (DS) ανοίγματος 0.5° , που βρίσκεται σε απόσταση 10cm από το σημείο εστίασης, και από την σχισμή ρύθμισης του ύψους της δέσμης (height limit slit, HLS) ύψους 8mm ή 5mm. Στη συνέχεια η δέσμη, που έχει προφίλ σχισμής, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται. Οι περιθλώμενες ακτίνες διέρχονται από μια σχισμή σκέδασης (scattering slit, SS) με σκοπό την επαναφορά της δέσμης στο πλάτος που είχε κατά την πρόσπτωσή της στο δείγμα. Έπειτα, η δέσμη οδηγείται σε μία συσκευή παραλληλοποίησης δέσμης (Soller slit) με γωνία απόκλισης 0.34° και ακολούθως σε μια σχισμή υποδοχής (receiving slit, RS) πλάτους 0.3mm. Τέλος, προσπίπτει στον μονοχρωμάτορα γραφίτη, και διαμέσου της σχισμής του μονοχρωμάτορα (monochromator receiving slit, MRS) πλάτους 0.8mm, καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ένταση της περιθλώμενης δέσμης καταγράφεται από έναν απαριθμητή – σπινθηριστή. Το γωνιόμετρο έχει γεωμετρία εστίασης Bragg-Brentano (**Εικόνα 2.3**).



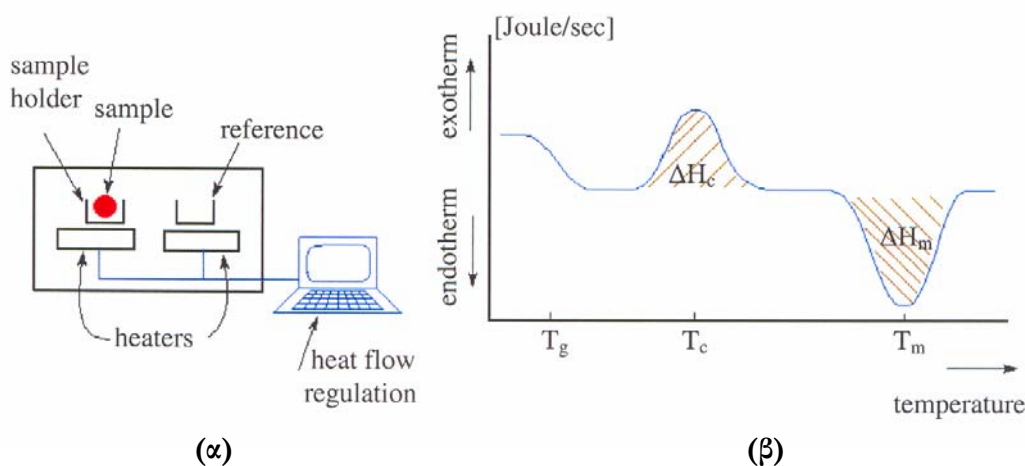
Εικόνα 2.3: Γεωμετρία εστίασης Bragg - Brentano

2.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*differential scanning calorimetry*) είναι μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των υλικών. Με την εν λόγω τεχνική ανιχνεύονται οι θερμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα είτε κατά την αύξηση είτε κατά τη μείωση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα γίνεται μέτρηση της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αυξομείωση της θερμοκρασίας με συγκεκριμένο ρυθμό. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής της θερμότητας ως προς ένα δείγμα αναφοράς που είναι ένα άδειο καψίδιο (**Εικόνα 2.4α**), ενώ η όλη διαδικασία γίνεται υπό ροή αζώτου ώστε η ατμόσφαιρα να είναι αδρανής. Το αποτέλεσμα εξαρτάται από τον ρυθμό θέρμανσης και την ειδική θερμότητα του δείγματος.

Από ένα τέτοιο πείραμα λαμβάνονται καμπύλες ροής θερμότητας συναρτήσει του χρόνου ή της θερμοκρασίας. Η αξία μιας τέτοιας μέτρησης έγκειται στο γεγονός ότι γίνεται καθορισμός των θερμοκρασιών αλλαγής φάσης καθώς και υπολογισμός μεταβολής ποσοτήτων όπως θερμοχωρητικότητας και ενθαλπίας. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.4β** η διαδικασία κρυστάλλωσης είναι εξώθερμη και παρουσιάζεται με τοπικό μέγιστο της ροής θερμότητας, ενώ η διαδικασία τήξης είναι ενδόθερμη και παρουσιάζεται με τοπικό ελάχιστο. Η μεταβολή της θερμότητας υπολογίζεται από το εμβαδόν που περικλείει η κάθε καμπύλη.

Μία άλλη μετάβαση που μπορεί να παρατηρηθεί από μία τέτοια μέτρηση είναι η υαλώδης μετάπτωση. Η μετάβαση αυτή είναι χαρακτηριστική για τα πολυμερή (και όχι μόνο) και σχετίζεται με την κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων. Όταν το υλικό βρίσκεται κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , είναι σκληρό και εύθραυστο. Αντίθετα, πάνω από αυτή τη θερμοκρασία είναι μαλακό και ιξωδοελαστικό. Σε μια μέτρηση DSC, κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, η υαλώδης μετάβαση είναι μια ενδόθερμη διαδικασία όπου μετατοπίζεται η γραμμή αναφοράς, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 2.4β**, ενώ το υλικό έχει αυξήσει τη θερμοχωρητικότητά του κατά το ποσό θερμότητας που έχει απορροφήσει⁽⁴⁾.



Εικόνα 2.4: (α) Σχηματική αναπαράσταση οργάνου DSC. (β) Χαρακτηριστικό διάγραμμα DSC στο οποίο φαίνονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης T_g , κρυστάλλωσης, T_c , και τήξης, T_m .

Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια αυτής εργασίας μετρήθηκαν με ένα θερμιδόμετρο PL-DSC της Polymer Laboratories. Το θερμιδόμετρο αποτελείται από ένα δειγματοφορέα και από έναν αναλυτή ενσωματωμένο σε μια μονάδα ελέγχου, η οποία συνδέεται με έναν υπολογιστή για την συλλογή και περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ο δειγματοφορέας του θερμιδόμετρου αποτελείται από δυο κελιά ή θερμοαντιδραστήρες. Στο αριστερό κελί τοποθετείται το καψίδιο με το προς μελέτη δείγμα, ενώ στο δεξί κελί τοποθετείται το κενό καψίδιο (δείγμα αναφοράς). Ο δειγματοφορέας απομονώνεται από την εξωτερική ατμόσφαιρα με κατάλληλο κάλυμμα κατά την διάρκεια της μέτρησης. Η θέρμανση γίνεται υπό συνεχή ροή αζώτου για αποφυγή αποσύνθεσης του δείγματος ενώ η ψύξη γίνεται με υγρό άζωτο.

2.3 Θερμοσταθμική ανάλυση

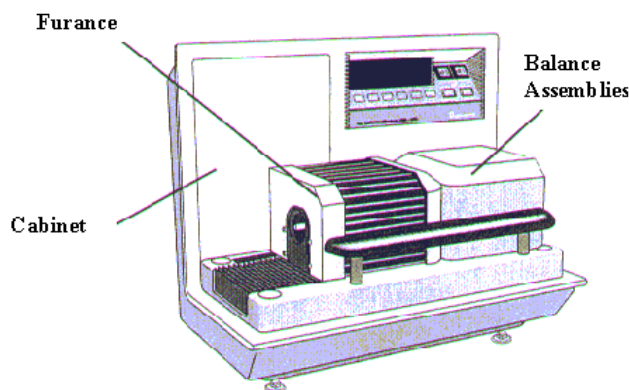
Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermo Gravimetric Analysis, TGA) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως για την εκτίμηση της θερμικής αντοχής των υλικών⁽⁵⁾. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία είναι το SDT Q600 το οποίο εκτός από τη μεταβολή της μάζας με τον χρόνο και τη θερμοκρασία μετράει και τη ροή θερμότητας όπως και το DSC. Έτσι, εκτός από τη μελέτη της θερμικής αποσύνθεσης τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων υλικών, ταυτόχρονα φαίνονται και οι αλλαγές φάσης που υφίστανται τα υλικά.

2.3.1 Λειτουργία TGA

Η κεντρική μονάδα του οργάνου αποτελείται από έναν ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας και έναν φούρνο μέσα στον οποίο τοποθετείται το δείγμα. Η θέρμανση του δείγματος γίνεται με σταθερό ρυθμό ο οποίος καθορίζεται από τον χρήστη υπό ροή αερίου, συνήθως αδρανούς, με σταθερή ροή, π.χ. 100ml/min. Στην **Εικόνα 2.5** φαίνεται η κεντρική μονάδα του οργάνου η οποία είναι συνδεδεμένη με έναν υπολογιστή από τον οποίο διαβάζει τα δεδομένα του πειράματος και συλλέγει τα αποτελέσματα.



(α)



(β)

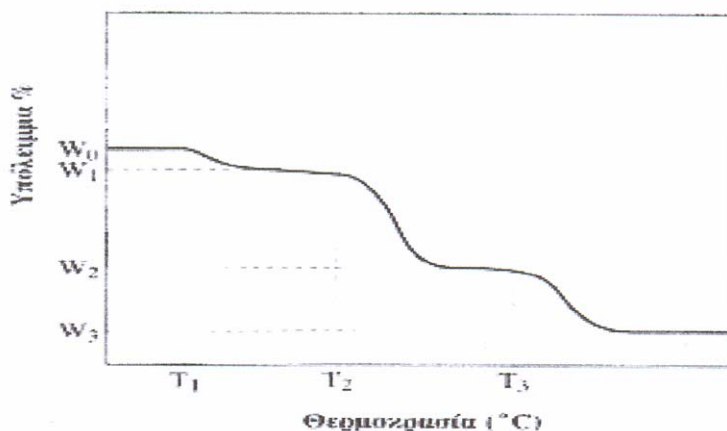
Εικόνα 2.5: (α) Συσκευή θερμοστατικής ανάλυσης, (β) κεντρική μονάδα οργάνου μέσα στην οποία τοποθετείται το δείγμα

Ο αναλυτής, για την καταγραφή της μεταβολής του βάρους, βασίζεται σε μία αρχή μηδενικής ζύγισης (*null balance principle*). Υπάρχουν δύο βραχίονες, ο βραχίονας αναφοράς και ο βραχίονας όπου τοποθετείται το δείγμα. Ο βραχίονας αναφοράς, ο οποίος είναι προσαρτημένος σε έναν αισθητήρα κίνησης παραμένει σε μία οριζόντια θέση αναφοράς. Έτσι, όταν λαμβάνει χώρα αλλαγή βάρους ανιχνεύεται μέσω ενός οπτικού σήματος, το οποίο παρέχεται από μία φωτοδίοδο υπερύθρου (LED) σταθερού ρεύματος, που μεταβάλλεται ανάλογα με τη αλλαγή του βάρους. Έπομένως, μεταβάλλεται και το ρεύμα που περνάει από τον αισθητήρα κίνησης το οποίο είναι ανάλογο της αλλαγής του βάρους. Το σήμα αυτό μετατρέπεται σε μάζα και καταγράφεται στον υπολογιστή.

2.3.2 Θερμόγραμμα του TGA

Ένα τυπικό θερμόγραμμα φαίνεται στην **Εικόνα 2.6**. Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζεται η απώλεια βάρους σε συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Η θερμοστατική ανάλυση χρησιμοποιείται και για άλλες μελέτες, όπως διάβρωση μετάλλων, αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση, ταχύτητες εξάτμισης ή εξάχνωσης, διάγραμμα φάσεων, ηλεκτρικές ιδιότητες και πολλές άλλες.



Εικόνα 2.6: Τυπικό θερμόγραμμα TGA: απώλεια βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας.

2.4 Υπολογισμός επιφανειακής τάσης

2.4.1 Θεωρία κρεμάμενης σταγόνας

Η μέθοδος της κρεμάμενης σταγόνας είναι ίσως ο πιο δημοφιλής αλλά και προσιτός τρόπος υπολογισμού διεπιφανειακής τάσης. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τον καθορισμό του προφίλ της σταγόνας που δημιουργείται όταν ένα ρευστό αιωρείται μέσα σε ένα άλλο (ή στον αέρα), μετά από την επίτευξη μηχανικής ισορροπίας. Το προφίλ

αυτό εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ της δύναμης της βαρύτητας και των επιφανειακών δυνάμεων. Η εξίσωση των Bashforth και Adams⁽⁶⁾, που βασίζεται στην εξίσωση Laplace, συσχετίζει το προφίλ της σταγόνας με την επιφανειακή της τάση μέσω της παρακάτω μη γραμμικής εξίσωσης:

$$\frac{1}{\frac{R_1}{a} + \frac{\sin \Phi}{x}} = -B \frac{z}{a} + 2 \quad (2.2)$$

όπου B είναι η παράμετρος σχήματος (*shape factor*) και δίνεται από τη σχέση⁽⁷⁾ (2.3):

$$B = \frac{a^2 g \Delta \rho}{\gamma} \quad (2.3)$$

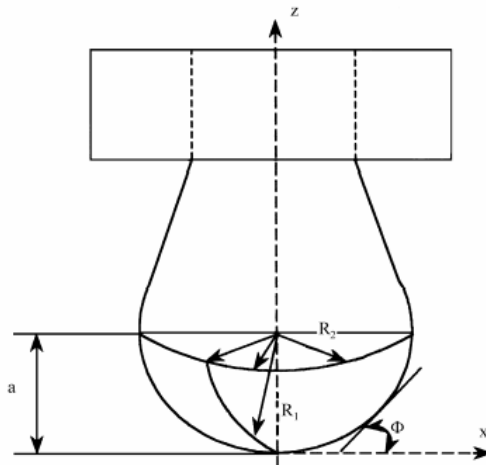
Στην οποία $\Delta \rho$ είναι η διαφορά μεταξύ της πυκνότητας της κρεμάμενης σταγόνας και της μήτρας στην οποία αιωρείται, g είναι η σταθερά της βαρύτητας, γ είναι η επιφανειακή τάση, a είναι η ακτίνα καμπυλότητας στην περιοχή όπου η σταγόνα έχει τη μέγιστη διάμετρο, x, z, Φ είναι συντεταγμένες που ορίζονται στην **Εικόνα 2.7**, και R_1 η ακτίνα καμπυλότητας στο σημείο με συντεταγμένες (x,y) .

Τα R_1 και Φ καθορίζονται γεωμετρικά ως εξής:

$$R_1 = \frac{ds}{d\Phi} = \frac{[1 + (\frac{dz}{dx})^2]}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (2.4)$$

και

$$\sin \Phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{[1 + (\frac{dz}{dx})^2]^{1/2}} \quad (2.5)$$

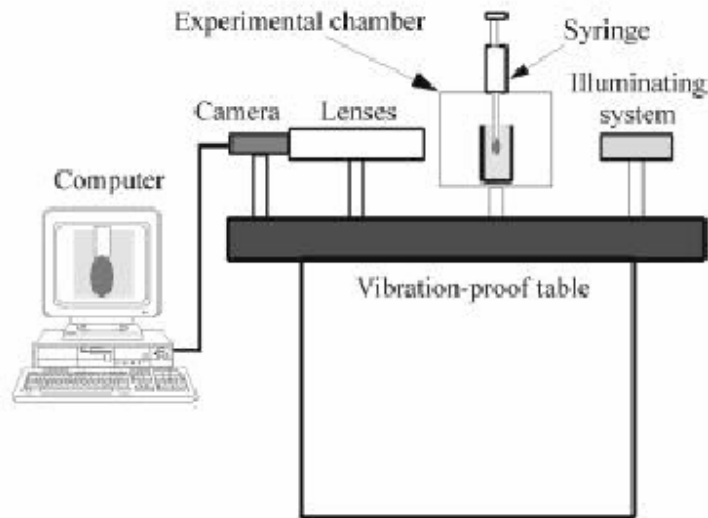


Εικόνα 2.7: Γεωμετρία κρεμάμενης σταγόνας

2.4.2 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Μία τυπική πειραματική διάταξη αποτελείται από τρία μέρη: μία κυψελίδα στην οποία δημιουργείται η σταγόνα, ένα σύστημα φωταγώγησης και προβολής (illuminating and viewing system) της σταγόνας και ένα υπολογιστικό πρόγραμμα ανάκτησης των δεδομένων το οποίο υπολογίζει την επιφανειακή τάση από το προφίλ της κρεμάμενης σταγόνας.

Στην **Εικόνα 2.8** παρουσιάζεται μια τέτοια διάταξη⁽⁸⁾.



Εικόνα 2.8: Πειραματική διάταξη οργάνου μέτρησης επιφανειακής τάσης

Η θερμοκρασία της κυψελίδας μπορεί να φτάσει μέχρι τους 300°C (± 1 °C). Η προς μέτρηση σταγόνα δημιουργείται μέσα σε αυτή την κυψελίδα στην οποία γίνεται παροχή αδρανούς αερίου προς αποφυγήν οξείδωσης του δείγματος. Το οπτικό σύστημα περιλαμβάνει κινούμενους φακούς έτσι ώστε η μέγιστη μεγέθυνση που μπορεί να επιτευχθεί να είναι αντικείμενο 1mm σε απόσταση 10cm από το σύστημα να καλύπτει 11mm της οθόνης προβολής, δηλαδή $h/h_0 = 11/1$ ⁽⁹⁾. Η εικόνα της σταγόνας ψηφιοποιείται με μία κάρτα οθόνης AT&T Targa. Έπειτα, γίνεται ανάλυση του προφίλ της σταγόνας μέσω ενός αλγορίθμου που συγκρίνει το σχήμα της με ένα θεωρητικό προφίλ. Έτσι, γίνεται προσέγγιση του πειραματικού προφίλ με μία θεωρητική καμπύλη από την οποία προκύπτει η παράμετρος σχήματος (*shape factor*) B μέσω της οποίας υπολογίζεται η επιφανειακή τάση.

2.5 Ρεολογία

Η ρεολογία ασχολείται με τη ρευστοδυναμική των πολυμερών⁽¹⁰⁻¹³⁾. Αποτελεί τον κλάδο μηχανικής των πολυμερών του οποίου το αντικείμενο είναι η μελέτη των διεργασιών ροής ή παραμόρφωσής τους.

Η απόκριση ενός πολυμερούς σε μία ασκούμενη μηχανική δύναμη είναι ταυτόχρονα ελαστική (όπου λαμβάνει χώρα αποθήκευση ενέργειας) και ιξώδης. Δηλαδή, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χαρακτηριστικά τόσο ελαστικών στερεών που υπακούουν στο νόμο του Hooke, όσο και ιξωδών ρευστών, τα οποία υπακούουν στο νόμο του Newton. Έτσι, τα υλικά αυτά ονομάζονται ιξωδοελαστικά. Ανάλογα με τις συνθήκες του πειράματος μπορούν να μεταβούν από ιδανικό στερεό σε ιδανικό ρευστό περνώντας από οποιοδήποτε σημείο της ενδιάμεσης περιοχής.

2.5.1 Γραμμική ιξωδοελαστικότητα

Η διατμητική τάση, τ , ενός *ιδανικού στερεού*, είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, γ , που υφίσταται το στερεό. Η σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη είναι ο γνωστός νόμος του Hooke:

$$\tau = G\gamma$$

όπου G είναι το μέτρο διάτμησης του στερεού.

Στην περίπτωση ενός *ιδανικού ρευστού* η διατμητική τάση, τ , είναι ανάλογη του ρυθμού παραμόρφωσης, $\dot{\gamma}$, και η σχέση που τα συνδέει είναι ο νόμος του Νεύτωνα:

$$\tau = \eta\dot{\gamma}$$

Όπου η είναι το ιξώδες του ρευστού.

Σύμφωνα με το μοντέλο Kelvin – Voigt, ο συνδυασμός των δύο παραπάνω σχέσεων, δίνει τη σχέση τάσης - παραμόρφωσης ενός γραμμικού ιξωδοελαστικού ρευστού:

$$\tau = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

Η γραμμική ιξωδοελαστικότητα παρατηρείται όταν οι παραμορφώσεις που υφίσταται το υλικό είναι πολύ μικρές και αργές. Στην περίπτωση μικρής παραμόρφωσης μπορεί να θεωρηθεί ότι το υλικό παραμένει σε ισορροπία, ως προς τη διαμόρφωση των μακρομορίων στον χώρο. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μέτρο διάτμησης, G , είναι χρονικά εξαρτώμενο και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, κατά τη διάρκεια μίας αργής παραμόρφωσης, είναι χρονικά εφικτό η διαδικασία χαλάρωσης, λόγω κίνησης Brown, να επαναφέρει τα μακρομόρια σε διαμόρφωση ισορροπίας. Δεδομένου όμως, ότι στην πραγματικότητα οι παραμορφώσεις δεν είναι ούτε πολύ μικρές ούτε πολύ αργές, τα μακρομόρια αποκτούν μη γραμμική, ιξωδοελαστική συμπεριφορά. Στην πλειοψηφία των πολυμερών η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζεται σε ρυθμούς παραμόρφωσης άνω των 0.1sec^{-1} . Η μελέτη της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας δεν αποτελεί μόνο μία μέθοδο χαρακτηρισμού των πολυμερών στην κατάσταση ισορροπίας

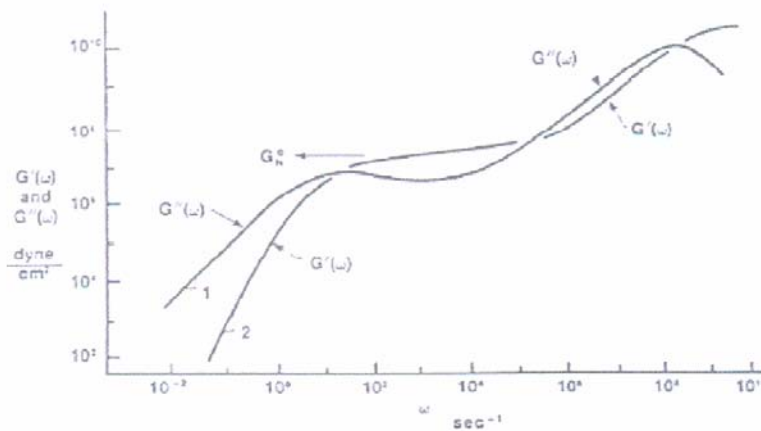
αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως βάση για την ανάπτυξη της μη γραμμικής ιξωδοελαστικότητας.

Για τον προσδιορισμό της γραμμικής ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς χρησιμοποιούνται δύο κατηγορίες μεθόδων, η στατική, όπου πραγματοποιούνται πειράματα ερπυσμού και χαλάρωσης τάσης, και η δυναμική, στην οποία πραγματοποιούνται πειράματα δυναμικής μηχανικής απόκρισης. Στην εν λόγω εργασία έγιναν πειράματα διατμητικής παραμόρφωσης μικρού πλάτους, που είναι η πιο διαδεδομένη δυναμική μέθοδος.

2.5.2 Ρεόμετρο ελεγχόμενης παραμόρφωσης ARES

Οι ρεολογικές μετρήσεις της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν με ένα ρεόμετρο ελεγχόμενης παραμόρφωσης ARES της Rheometric Scientific. Το όργανο αυτό διαθέτει αισθητήρες χαμηλής και μεσαίας ευαισθησίας και έχει εύρος θερμοκρασιών από -150°C έως 500°C . Σε όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία παράλληλων πλακών, με πλάκες διαμέτρου 25mm και 8mm και πάχος δείγματος $\sim 1\text{-}2\text{mm}$. Η πειραματική διαδικασία είχε τα εξής βήματα: Αρχικά, έγιναν πειράματα δυναμικής σάρωσης χρόνου (*dynamic time sweep tests*). Τα πειράματα αυτά πραγματοποιούνται υπό σταθερή θερμοκρασία, συχνότητα και παραμόρφωση προκειμένου να διασφαλιστεί η δυναμική ισορροπία των δειγμάτων. Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν πειράματα δυναμικής σάρωσης παραμόρφωσης (*dynamic strain sweep tests*) σε συγκεκριμένες συχνότητες με σκοπό να καθοριστούν τα όρια γραμμικής ιξωδοελαστικότητας του δείγματος. Τέλος, τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών μετρήθηκαν με πειράματα δυναμικής σάρωσης συχνότητας (*dynamic frequency sweep tests*) υπό σταθερή παραμόρφωση, στα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, τα οποία ορίστηκαν στις προηγούμενες μετρήσεις.

Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 200°C έως 140°C , προκειμένου να εφαρμοστεί η αρχή υπέρθεσης χρόνου – θερμοκρασίας (*time – temperature superposition*) και να παρασταθεί γραφικά, εφόσον αυτό είναι εφικτό. Μία τέτοια υπέρθεση φαίνεται στην **Εικόνα 2.9**.



Εικόνα 2.9: Τυπική καμπύλη που προκύπτει από την εφαρμογή της αρχής υπέρθεσης χρόνου – θερμοκρασίας.

Βιβλιογραφία δεύτερου κεφαλαίου

1. R. J. Roe, *Methods of X – Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, Oxford University Press, **2000**
2. J. P. Elberhart, *Structural and Chemical analysis of Materials*, Wiley, **1991**
3. William D. Callister, JR. “*Material Science and Engineering, An introduction*”, John Wiley & Sons, Inc. **2000**.
4. E. P. Giannelis, *Advanced Materials*. **1996**, 9, 29.
5. N. Jespersen, *Thermal Methods of Analysis in Instrumental analysis*, H. H. Bauer, G. D. Cristian and Sydney, Toronto, **1978**.
6. S. Bashforth, J. C. Addams, “*An Attempt to test the Theory of Capillary Action*”, Cambridge University Press and Deighton, Bell & Co, London, **1882**.
7. J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. B. Tucker, *J. Physical Chemistry*, **1938**, 42, 1001.
8. Emerson Y. Arashiro, Nicole R. Demarquette, *Materials Research*, **1999**, Vol. 2, 23.
9. Spiros H. Anastasiadis, Savvas G. Hatzikiriakos, *J. of Rheology*, **1998**, 42, 795.
10. M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford, New York, **1996**.
11. H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Reology*, Elsevier, Amsderdam, **1989**.
12. G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 2nd Ed., Springer, New York, **1997**.
13. Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Πήγασος, **2000**.

Κεφάλαιο 3

3.1. Υλικά – μέθοδοι παρασκευής

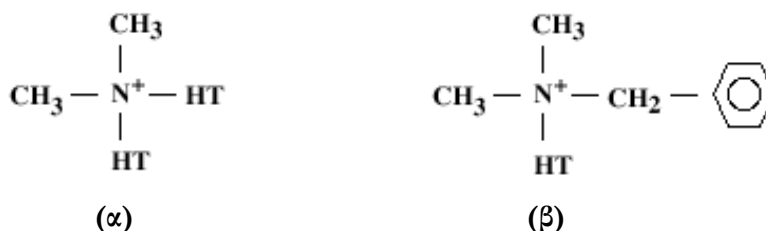
3.1.1. Πολυστρωματικοί πυριτιούχοι πηλοί

Τα ανόργανα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το μέρος της εργασίας είναι είτε φυσικός είτε τροποποιημένος οργανόφιλος μοντμοριλλονίτης (MMT). Ο μοντμοριλλονίτης προέρχεται από τον καθαρισμό του μπεντονίτη από τις διάφορες προσμίξεις που περιέχει. Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό το οποίο λαμβάνεται με εξόρυξη⁽¹⁾.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ένας υδρόφιλος μοντμοριλλονίτης νατρίου, Na⁺ MMT, με επιφανειακό φορτίο CEC = 92meq/100gr, καθώς και οργανοφιλιωμένοι μοντμοριλλονίτες με διαφορετικές διαστρωματικές αποστάσεις. Η διαφορά αυτή οφείλεται είτε στο διαφορετικό ποσοστό οργανοφιλίωσης, ή στις διαφορετικές κατιονικές επιφανειοδραστικές αλυσίδες που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της οργανοφιλίωσης είτε στον διαφορετικό τρόπο οργανοφιλίωσης (π.χ. οργανοφιλίωση σε παστίλλιες). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν οργανοφιλιωμένοι μοντμοριλλονίτες με τις εξής επιφανειοδραστικές αλυσίδες:

- Διμέθυλο, διυδρογονομένο 'tallow' τεταρτοταγές χλωριούχο αμμώνιο (*dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium chloride – DMDHT*)
- Δεκαόκτυλο, βένζυλο, διμέθυλο, τεταρτοταγές χλωριούχο αμμώνιο (*octadecyl, benzyl dimethyl, quaternary ammonium chloride – OBDM*).

οι συντακτικοί τύποι των οποίων φαίνονται στην **Εικόνα 3.1**.



Εικόνα 3.1: (α) Συντακτικός τύπος του DMDHT, (β) Συντακτικός τύπος του OBDM.

Το υδρογονομένο tallow (HT) αποτελείται από ένα μίγμα αλκυλίων με 18 άτομα άνθρακα σε ποσοστό ~65% και με 16 ή 14 άτομα άνθρακα σε μικρότερα ποσοστά (C₁₆ ~ 30% και C₁₄ ~ 5%).

Τα χαρακτηριστικά των ανόργανων υλικών δίνονται στον **πίνακα 3.1** ⁽²⁻³⁾:

Πίνακας 3.1: χαρακτηριστικά ανόργανων υλικών υδρόφιλου και οργανόφιλου μοντμοριλλονίτη.

Υλικό	Επιφανειοδραστική ομάδα	Ποσοστό οργανικού μέρους (% κ. β.)	d ₀₀₁ (Å)	Πηγή
Cloisite Na ⁺	-	-	12.2	Southern clay
Cloisite 20A	DMDHT	38	25.9	Southern clay
Dellite 72T	DMDHT	36-38	29.6	Laviosa
Cloisite 15A	DMDHT	45	33.4	Southern clay
Cloisite 10A	OBDM	39	20.1	Southern clay

3.1.2. Πολυμερή – τροποποιημένα πολυμερή

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή για την ανάμιξη με πολυστρωματικούς πηλούς, ήταν εμπορικό πολυπροπυλένιο (PP). Όπως θα γίνει φανερό από τα πειραματικά αποτελέσματα του κεφαλαίου 4, το PP, το οποίο είναι ένα από τα ευρείας χρήσης πολυμερή, φαίνεται να μην αλληλεπιδρά ούτε με τον υδρόφιλο ούτε με τον οργανόφιλο πηλό, που σημαίνει ότι οι πολυμερικές αλυσίδες δεν εισέρχονται στα στρώματα του ανόργανου υλικού και το τελικό προϊόν είναι ένα φασικά διαχωρισμένο σύστημα. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στη μη πολικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και στον ισχυρά υδρόφοβο χαρακτήρα του πολυμερούς ^(1,4-8). Έτσι, προκειμένου να επιτύχουμε την ανάμιξη των πολυμερικών αλυσίδων στο ανόργανο υλικό με σκοπό τη σύνθεση είτε δομών παρεμβολής είτε διεσπαρμένων δομών, έγινε χρήση πολυμερικών προσθέτων (*additives*) με σκοπό να παίζουν το ρόλο του συμβατοποιητή (*compatibilizer*) μεταξύ του οργανοφιλιωμένου πηλού και του πολυμερούς. Το πολυμερικό πρόσθετο είναι πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με ομάδες μαλεϊκού ανυδρίτη (*maleic anhydride – MAH, C₄H₂O₃*). Οι ομάδες αυτές είναι γνωστές για την δραστηριότητά τους και χρησιμοποιούνται αγκιστρωμένες σε διάφορα πολυμερή όπως PP, PE κ.α. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση του διαφορετικού ποσοστού των δραστικών ομάδων του MAH στην τελική δομή του υβριδίου.

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.2**.

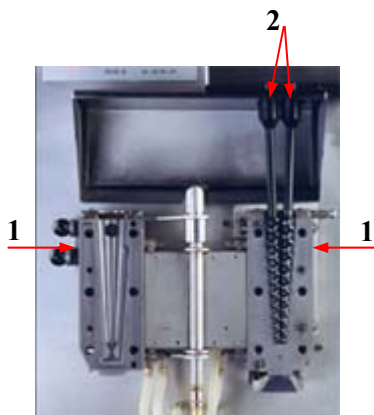
Πίνακας 3.2: χαρακτηριστικά πολυμερικών υλικών

Υλικό	Σύνθεση	M.F.I.*	w% MAH	Πηγή
Polypropylene	Πολυπροπυλένιο	25	-	Carmel
PP-g-MAH	Πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με μαλεϊκό ανυδρίτη	115	0.6	Aldrich
Fusabond 109	Πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με μαλεϊκό ανυδρίτη	120	0.5 - 1	DuPont
Bondyram 1107	Πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με μαλεϊκό ανυδρίτη	χαμηλό	0.2	Carmel

* MFI: melt flow index = μάζα σε γραμμάρια που ρέει σε 10 λεπτά από τριχοειδές αγγείο συγκεκριμένης διαμέτρου και μήκους υπό καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση.

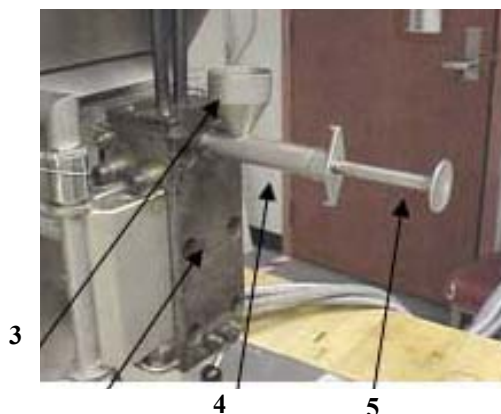
3.1.3. Παρασκευή σύνθετων υλικών

Η παρασκευή των σύνθετων υλικών έγινε με τη χρήση του πειραματικού μικρο – εκβολέα / μικρο αναμίκτη 5cm³ της DSM. Το όργανο αυτό αποτελείται από ένα μηχανικό μέρος και μία ηλεκτρονική μονάδα ελέγχου. Στην **Εικόνα 3.2** φαίνεται το μηχανικό μέρος το οποίο αποτελείται από δύο πλάκες **(1)** με κατάλληλες εσοχές οι οποίες όταν κλείσουν ερμητικά σχηματίζουν τον θάλαμο όπου γίνεται η ανάμιξη του δείγματος με τη βοήθεια δύο κοχλιών **(2)**. Η θερμοκρασία των πλακών καθώς και η ταχύτητα περιστροφής των κοχλιών ελέγχονται από την ηλεκτρονική μονάδα. Η μέτρησή τους πραγματοποιείται από τους αντίστοιχους αισθητήρες που είναι τοποθετημένοι στο κάτω μέρος της μίας πλάκας.



Εικόνα 3.2: Μηχανικό μέρος μικρο-αναμίκτη, **(1)** πλάκες με εσοχές, **(2)** κοχλίες που αναμιγνύουν το δείγμα.

Τα πολυμερή εισάγονται στον εκβολέα μέσω ενός ειδικού εξαρτήματος το οποίο τοποθετείται στην υποδοχή που βρίσκεται στο πάνω μέρος των πλακών. Το εξάρτημα αυτό (**Εικόνα 3.3**) αποτελείται από έναν κώνο (**3**) μέσα στον οποίο τοποθετείται το πολυμερές και έναν σωλήνα (**4**) στο εσωτερικό του οποίου υπάρχει ένα έμβολο (**5**) το οποίο βοηθά στην εισαγωγή του υλικού στον θάλαμο ανάμιξης.



Εικόνα 3.3: Ειδικό εξάρτημα εισαγωγής υλικών στον μικρο-εκβολέα (**3**) κώνος εισαγωγής, (**4**) σωλήνας, (**5**) έμβολο.

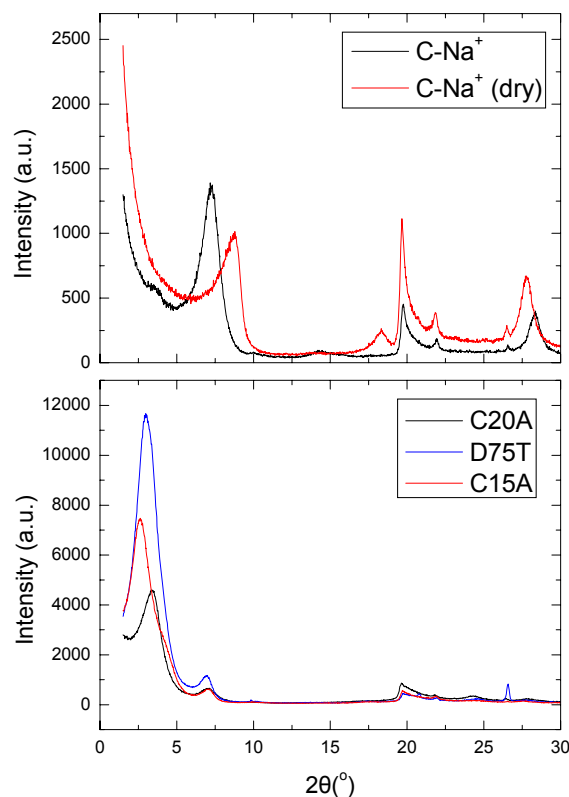
Για την εισαγωγή του πολυμερούς (ή των μιγμάτων πολυμερών) στον αναμίκτη απαιτείται η θέρμανση του θαλάμου σε θερμοκρασία ελαφρώς μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης του πολυμερούς ώστε να είναι δυνατή η κατεργασία του. Έτσι, στην περίπτωση του πολυπροπυλενίου ο θάλαμος του μικρο-αναμίκτη θερμάνθηκε σε $T=200^{\circ}\text{C}$. Απαραίτητη είναι η παροχή αζώτου στον θάλαμο ώστε να αποτραπεί η οξείδωση του υλικού από το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Αφού το πολυμερές τηχθεί και αναμιχθεί από τους κοχλίες, που περιστρέφονται με ταχύτητα 100rpm, ώστε να ομογενοποιηθεί, προστίθεται το ανόργανο υλικό σε συγκεκριμένη ποσότητα η οποία καθορίζεται από την επιθυμητή σύσταση του τελικού υλικού. Το δείγμα αναμειγνύεται για περίπου είκοσι λεπτά ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του σύνθετου υλικού και το τελικό προϊόν ανακτάται σε μορφή ινών διαμέτρου 2-3 mm.

Η διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω ακολουθήθηκε και για την παρασκευή δειγμάτων με σκοπό τη μέτρηση επιφανειακής τάσης. Η μόνη διαφορά ήταν η χρήση ενός εξαρτήματος κατάλληλου για την εισαγωγή του δείγματος, είτε του καθαρού πολυμερούς είτε του σύνθετου, σε τριχοειδές αγγείο (*capillary*). Το εξάρτημα αυτό είναι ένας κύλινδρος κατάλληλου μεγέθους, ώστε να στερεώνεται το τριχοειδές αγγείο και τοποθετείται στην έξοδο απ' όπου το υλικό εξέρχεται από τον μικρο-αναμίκτη. Έτσι, το δείγμα εισέρχεται απ' ευθείας στο *capillary*.

3.2. Χαρακτηρισμός πολυπροπυλενίου – πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών

Το πρώτο μέρος της εργασίας αυτής είναι επικεντρωμένο στη μελέτη συστημάτων σύνθετων υλικών αποτελούμενων από πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς σε μήτρα πολυπροπυλενίου.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός των πηλών C20A, D72T και C15A καθώς και του υδρόφιλου πηλού C-Na⁺. Τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X φαίνονται στην **Εικόνα 3.4**. Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, η οργανοφιλίωση των πηλών αυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση κατιοντικών επιφανειοδραστικών αλυσίδων, DMDHT. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων περίθλασης ακτίνων X φαίνονται στον **Πίνακα 3.3**.



Εικόνα 3.4: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X των οργανοφιλιωμένων πηλών C20A, D72T και C15A.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, ο υδρόφιλος μοντμοριλλονίτης παρουσιάζει μία κύρια κορυφή σε γωνία $2\theta=7.2^\circ$ που σημαίνει ότι η απόσταση ανάμεσα στα διαδοχικά του στρώματα είναι $d_{001}=12.2\text{\AA}$. Ο μοντμοριλλονίτης κατά τη διάρκεια

ανάμιξής του με τα πολυμερή στον μικρο-αναμίκτη επεξεργάστηκε σε θερμοκρασίες ~200°C. Εφόσον το φάσμα του μοντμοριλλονίτη στην πορεία αυτής της εργασίας θα συγκριθεί με φάσματα των σύνθετων υλικών θεωρήθηκε σκόπιμο να εξεταστεί το κατά πόσο η κατεργασία κάτω από αυτές τις συνθήκες επιφέρει κάποια αλλαγή στη δομή του ανόργανου υλικού. Έτσι τοποθετήθηκε σε φούρνο υπό κενό και σε ανάλογη θερμοκρασία με αυτή της επεξεργασίας του πολυμερούς για περίπου δώδεκα ώρες. Το φάσμα αυτού του δείγματος φαίνεται επίσης στο σχήμα 4.1. Αυτό που παρατηρείται είναι μία μετατόπιση της κυρίας κορυφής προς μεγαλύτερες γωνίες. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζεται σε $2\theta=8.9^\circ$ που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση $d_{001}=9.9\text{\AA}$. Παρατηρείται δηλαδή μία μείωση της διαστρωματικής απόστασης του μοντμοριλλονίτη κατά περίπου 2.5Å.

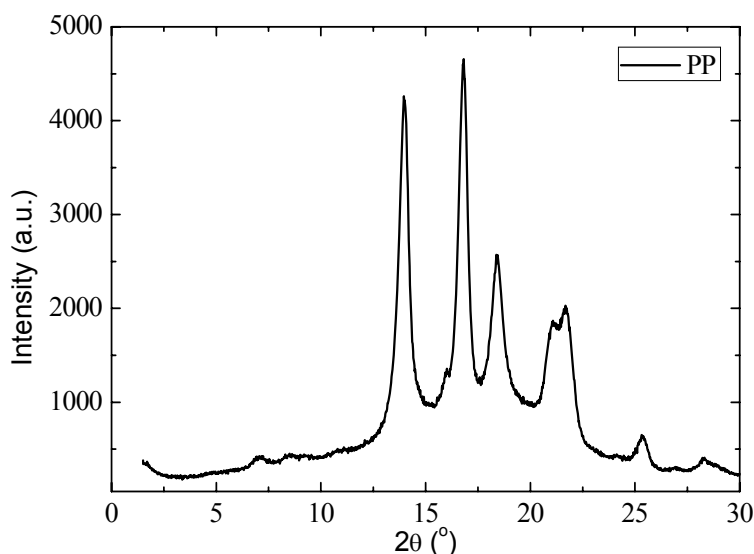
Οι οργανοφιλιωμένοι πηλοί εμφανίζουν μια ισχυρή κύρια κορυφή περίθλασης και μία ασθενέστερη κορυφή 2^{ης} τάξης περίθλασης. Η θέση της κορυφής διαφέρει από δείγμα σε δείγμα. Η μεγαλύτερη όμως διαφορά εντοπίζεται στην κύρια κορυφή του υδρόφιλου πηλού, η οποία είναι σε πολύ μεγαλύτερη γωνία σε σχέση με τους οργανόφιλους, κάτι που οφείλεται στην οργανοφιλίωση. Αντίθετα, οι διαφορές μεταξύ των οργανόφιλων πηλών είναι πολύ μικρότερες και αποδίδονται στο διαφορετικό ποσοστό οργανοφιλίωσης.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στα φάσματα όλων των ανόργανων υλικών σε γωνίες μεγαλύτερες από 20~20° οφείλονται σε προσμίξεις οι οποίες παρέμειναν παρά τον εμπλουτισμό του ορυκτού

Πίνακας 3.3: Αποτελέσματα μετρήσεων ακτίνων.

Πηλός	2θ(°)	d(Å)
C-Na ⁺	7.2	12.2
C-Na ⁺ (dry)	8.9	9.9
C20A	3.41	25.9
D72Γ	2.98	29.6
C15A	2.64	33.4

Επιπλέον, έγινε δομικός χαρακτηρισμός του πολυπροπυλενίου, PP, του οποίου το διάγραμμα ακτίνων X φαίνεται στην **Εικόνα 3.5**.



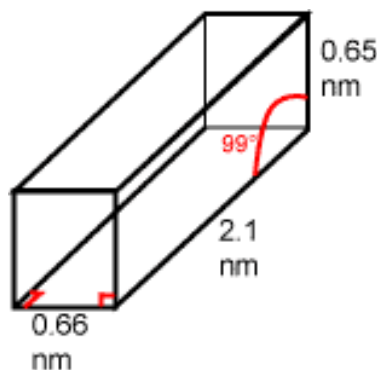
Εικόνα 3.5: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X πολυπροπυλενίου.

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα ημι-κρυσταλλικό πολυμερές. Έτσι, εμφανίζει μια σειρά κορυφών σε γωνίες περίθλασης $2\theta \approx 14.0^\circ, 16.8^\circ, 18.5^\circ, 21.1^\circ, 21.7^\circ, 25.5^\circ, 27.2^\circ$ και 28.5° . Οι παραπάνω κορυφές, καθώς και οι σχετικές τους εντάσεις έρχονται σε συμφωνία με τις αντίστοιχες κορυφές του ισοτακτικού άλφα τύπου πολυπροπυλενίου, όπως αναφέρονται στην βιβλιογραφία⁽⁹⁾ και φαίνονται στον **Πίνακα 3.4**. Η μόνη διαφορά που παρατηρείται είναι ότι οι εντάσεις των τριών τελευταίων κορυφών είναι αρκετά ασθενέστερες από τις προβλεπόμενες. Η μοναδιαία κυψελίδα α-φάσης πολυπροπυλενίου, η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 3.6**, είναι μονοκλινής⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Πίνακας 3.4: Χαρακτηριστικά κορυφών ισοτακτικού α - τύπου πολυπροπυλενίου

hkl	2θ (°) $\lambda = 1.54\text{Å}$	Σχετική Ένταση*
110	14.14	ΠΥ
040	16.92	ΠΥ
130	18.55	Υ
111	21.31	Υ
131, 041	21.86	Υ
150, 060	25.35	Υ
200	27.18	M
220	28.51	M

Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι κορυφές που αντιστοιχούν στην κρυσταλλική δομή του πολυπροπυλενίου εμφανίζονται σε γωνίες $2\theta > 14^\circ$. Αντίθετα οι κύριες κορυφές του ανόργανου υλικού, είτε αυτό έχει υδρόφιλες είτε έχει υδρόφοβες επιφάνειες εντοπίζονται σε γωνίες μικρότερες από 8° . Έτσι, δεν υπάρχει περίπτωση σύγκρισης των κορυφών αυτών με τις κορυφές του πηλού.

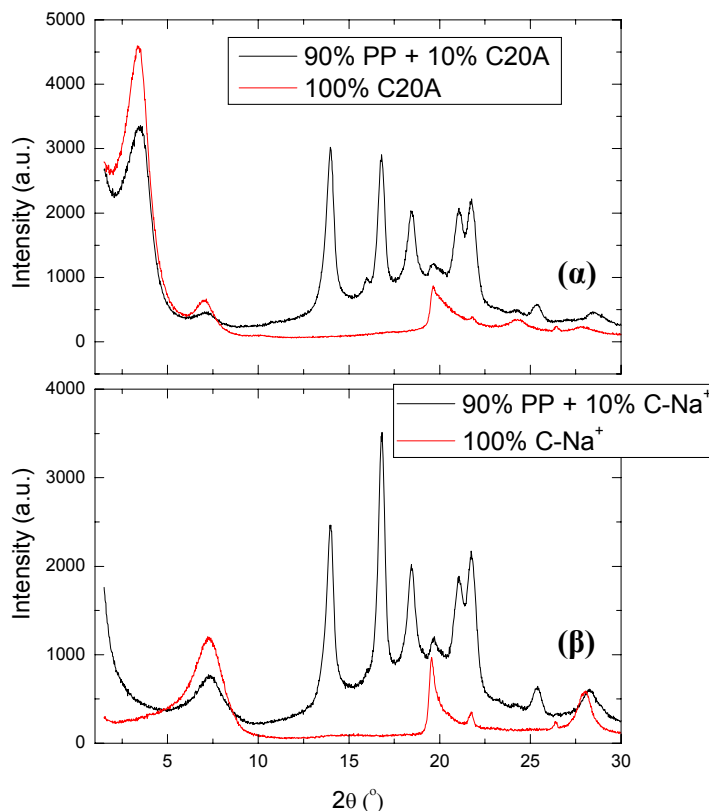


Εικόνα 3.6: Μοναδιαία κυψελίδα α-φάσης πολυπροπυλενίου⁽¹⁰⁾.

3.3. Σύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου/πολυστρωματικού πυριτιούχου πηλού C20A

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα πολυμερές το οποίο δεν περιέχει πολικές ομάδες στην αλυσίδα του. Επομένως, η παρασκευή σύνθετων υλικών με μήτρα το πολυπροπυλένιο είναι πολύ δύσκολο να οδηγήσει είτε σε δομή παρεμβολής είτε σε διεσπαρμένη δομή. Στην **Εικόνα 3.7** παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα περιθλασης ακτίνων X του οργανόφιλου πηλού C20A και του σύνθετου 90%PP+10%C20A, καθώς και του υδρόφιλου πηλού C-Na⁺ και του σύνθετου 90%PP+10%C-Na⁺. Στα διαγράμματα αυτά είναι ξεκάθαρο ότι το σύστημα έχει φασικά διαχωρισμένη δομή, αφού η διαστρωματική απόσταση του πηλού παραμένει σταθερή. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε και κατά την ανάμιξη με διαφορετικά ποσοστά πολυμερούς/πηλού, που σημαίνει ότι η σύσταση του δείγματος δεν παίζει ρόλο στην τελική δομή του σύνθετου υλικού.

Στα διαγράμματα επίσης φαίνονται και οι χαρακτηριστικές κορυφές του PP. Μία μικρή διαφορά, η οποία παρατηρείται σε σχέση με το φάσμα της **Εικόνας 3.2**, ειδικά στην περίπτωση που το πολυμερές αναμιγνύεται με τον οργανοφιλιωμένο πηλό, είναι η εμφάνιση μίας μικρής κορυφής σε γωνία $2\theta = 16^\circ$. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί σε μία άλλη κρυστάλλωση του πολυπροπυλενίου, την β-φάση, στην οποία θα αναφερθούμε πιο εκτεταμένα παρακάτω.

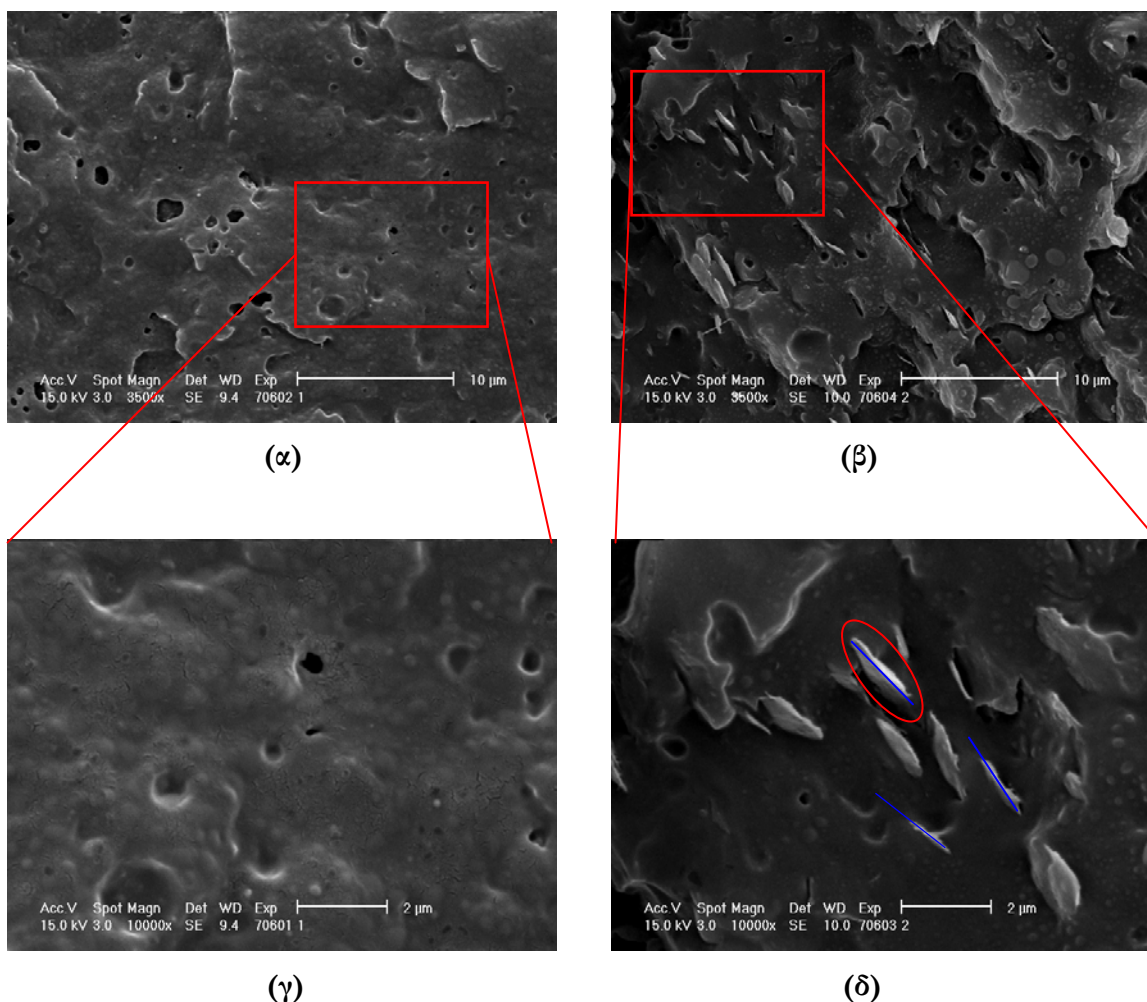


Εικόνα 3.7: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των ανόργανων και των σύνθετων υλικών **α.** C20A, 90%PP+10%C20A και **β.** C-Na⁺, 90%PP+10%C-Na⁺.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η ανάμιξη του πολυπροπυλενίου με πηλό δεν οδηγεί ούτε σε δομή παρεμβολής ούτε σε διεσπαρμένη δομή κάτι που οφείλεται στις μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα δύο υλικά λόγω πιθανόν της μη πολικότητά του πολυμερούς⁽⁵⁻⁸⁾.

3.3.1. Μελέτη μορφολογίας

Η μορφολογία του υβριδίου PP/C20A μελετήθηκε επίσης, με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (*SEM*). Στην **Εικόνα 3.8** φαίνονται οι φωτογραφίες του καθαρού πολυπροπυλενίου και του υβριδίου σε δύο διαφορετικές μεγεθύνσεις. Όπως φαίνεται, στην **Εικόνα 3.8**, το καθαρό πολυμερές έχει μία σχετικά λεία επιφάνεια. Αντίθετα, στο σύνθετο υλικό η επιφάνεια είναι πιο τραχεία ενώ συσσωματώματα του πηλού, των οποίων το μήκος κυμαίνεται μεταξύ ~1μm και 2μm, έχουν διασκορπιστεί στη μήτρα του πολυμερούς. Τα συσσωματώματα αυτά δεν είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένα, αφού παρατηρούνται περιοχές όπου η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη. Επιπλέον, στην **Εικόνα 3.8 (δ)** είναι εμφανές ότι η επαφή του πολυμερούς με τα συσσωματώματα είναι φτωχή έως ανύπαρκτη⁽¹¹⁻¹²⁾.



Εικόνα 3.8: Φωτογραφίες SEM των (α)-(γ). καθαρού PP και (β)-(δ) 90% PP + 10% C20A

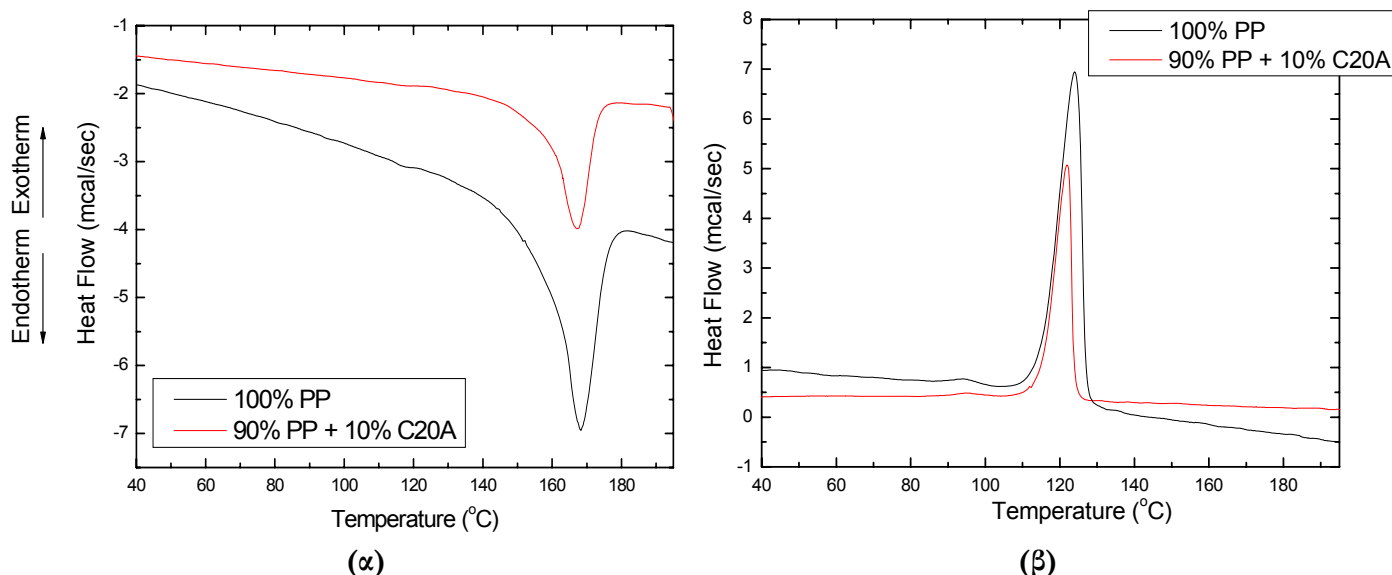
3.3.2. Θερμικές μεταβολές και θερμική αντοχή

Η θερμική συμπεριφορά των δειγμάτων μελετήθηκε με την τεχνική θερμιδομετρίας σάρωσης. Αρχικά η θερμοκρασία αυξάνεται από -50°C στους 220°C , ακολουθεί ισόθερμη διαδικασία στους 220°C για 2min, στη συνέχεια η θερμοκρασία μειώνεται στους -50°C , όπου παραμένει ισόθερμα για 2min. Ο ρυθμός θέρμανσης και ψύξης είναι $10^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$. Ο κύκλος λαμβάνει χώρα, πάντοτε, και δεύτερη φορά. Ο λόγος που πραγματοποιούνται δύο κύκλοι θέρμανσης/ψύξης είναι για να διαγραφεί η θερμική προϊστορία των δειγμάτων και να γίνει κρυστάλλωση υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες. Έτσι, δεδομένου ότι η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τα σύνθετα υλικά, τυχόν διαφορές θα οφείλονται στον διαφορετικό τρόπο κρυστάλλωσης εξαιτίας της παρουσίας του ανόργανου υλικού. Στην **Εικόνα 3.9** παρουσιάζονται οι διαδικασίες

τήξης και κρυστάλλωσης για το σύνθετο υλικό με σύσταση 90%PP+10%C20A. Συγκριτικά, στην ίδια εικόνα, εμφανίζεται η μέτρηση το καθαρού πολυμερούς. και στον **Πίνακα 3.5** δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτά, οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης του σύνθετου υλικού PP/C20A παρουσιάζουν μικρή μείωση κατά 2 και 1°C αντίστοιχα, ενώ η θερμότητα τήξης είναι μεγαλύτερη κατά 1.3cal/gr. Στον υπολογισμό της θερμότητας του σύνθετου υλικού έχει ληφθεί υπ' όψιν ότι η μάζα του πολυμερούς είναι το 90% της συνολικής μάζας. Η αυξημένη θερμότητα τήξης που εμφανίζεται στο σύνθετο υλικό, πιθανό να οφείλεται στο ότι οι επιφάνειες του ανόργανου υλικού δρουν σαν επιπλέον παράγοντας για την κρυστάλλωση του πολυμερούς.

Πίνακας 3.5: αποτελέσματα μετρήσεων DSC του πολυμερούς PP και του σύνθετου PP/C20A.

Δείγμα	T _m (°C)	Q _m (cal/gr)	T _{cr} (°C)
100% PP	168.0	16.3	123.8
90%PP + 10%C20A	166.8	17.6	121.8

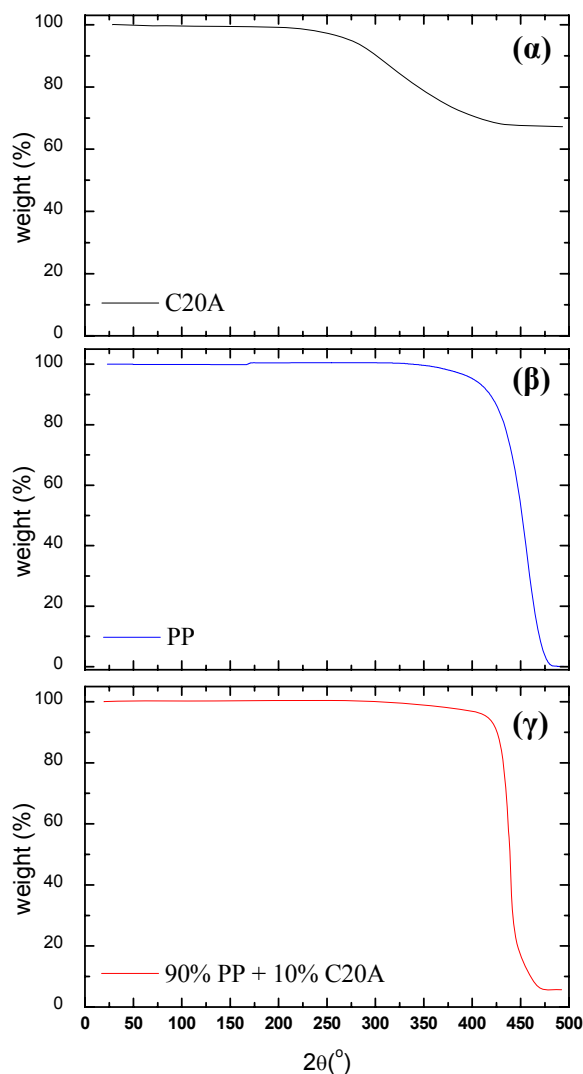


Εικόνα 3.9: Μετρήσεις DSC ομοπολυμερούς PP και σύνθετου PP/C20A. (α) διαδικασία τήξης, (β) διαδικασία κρυστάλλωσης.

Στη συνέχεια έγινε μελέτη της θερμικής αντοχής του σύνθετου υλικού, με τη μέθοδο θερμοσταθμικής ανάλυσης, ώστε να εξακριβωθεί το κατά πόσο η θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς επηρεάζεται από την παρουσία του ανόργανου υλικού⁽¹³⁾. Αρχικά, στην **Εικόνα 3.10α** φαίνεται η μέτρηση του οργανοφιλιωμένου πηλού C20A. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, ο πηλός παρουσιάζει απώλεια βάρους ~35% μεταξύ

~215°C και ~425°C. Η απώλεια αυτή οφείλεται στην καύση των επιφανειοδραστικών ομάδων. Το οργανικό μέρος του συγκεκριμένου πηλού είναι ~38% κ.β. το οποίο είναι πολύ κοντά στο πειραματικό αποτέλεσμα. Τέλος, η θερμοκρασία καύσης που προκύπτει από την παράγωγο της καμπύλης αυτής είναι ~312°C.

Ακολούθησαν μετρήσεις του μητρικού πολυμερούς, PP, και του σύνθετου υλικού, οι οποίες φαίνονται στην **Εικόνα 3.10β** και **γ** αντίστοιχα. Το πολυπροπυλένιο, όπως ήταν



Εικόνα 3.10: Απώλεια μάζας **α.** του οργανοφιλιωμένου πηλού C20A, **β.** του καθαρού πολυμερούς PP και **γ.** του υβριδίου PP/C20A, συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

αναμενόμενο, καίγεται εξολοκλήρου. Όσον αφορά το σύνθετο υλικό, αρχικά παρατηρείται απώλεια μάζας ~3.5% μέχρι την θερμοκρασία ~410°C που οφείλεται στην καύση των επιφανειοδραστικών ομάδων του πηλού. Στη συνέχεια ακολουθεί καύση κατά ~94%. Δεδομένου ότι το ποσοστό του πηλού είναι ~10%, η αναμενόμενη απώλεια

μάζας του σύνθετου υλικού είναι ~6.5%, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με το πειραματικό αποτέλεσμα.

Η θερμοκρασία καύσης που προκύπτει από την παράγωγο της καμπύλης του PP είναι ~456°C ενώ του σύνθετου υλικού ~439°C. Στον **πίνακα 3.6** φαίνονται οι θερμοκρασίες T_{10%}, T_{20%}, T_{50%} και T_{80%} όπου παρατηρείται απώλεια βάρους 10%, 20%, 50% και 80% αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από τις μετρήσεις αυτές, η διαδικασία καύσης ξεκινάει σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με αυτή του πολυπροπυλενίου, αλλά ολοκληρώνεται γρηγορότερα.

Πίνακας 3.6: Θερμοκρασία όπου η απώλεια μάζας αντιστοιχεί σε ποσοστό 10%, 20%, 50% και 80%.

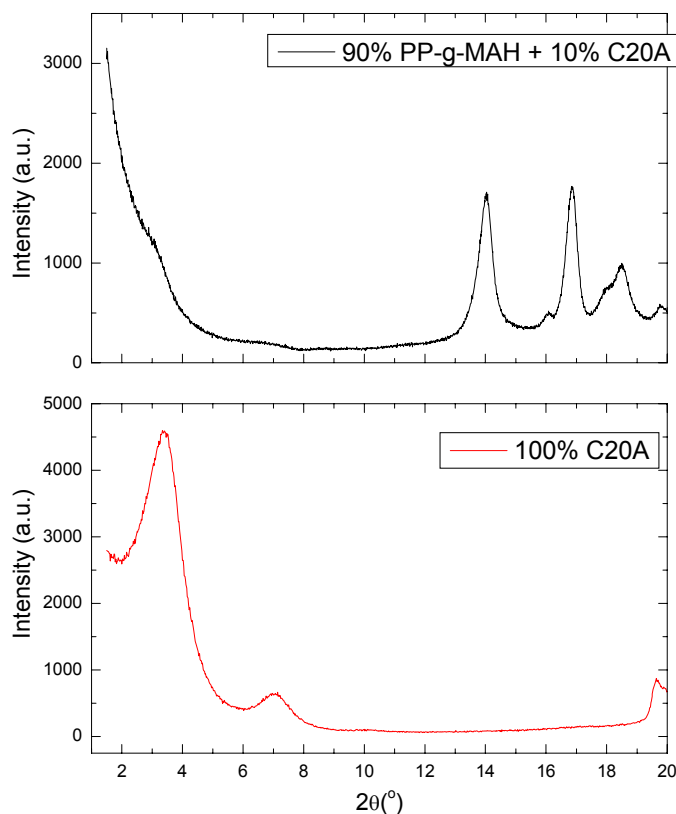
Δείγμα	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{80%} (°C)
100% PP	419	433	452	464
90% PP + 10% C20A	426	432	439	447

Συμπερασματικά, από τα προηγούμενα φαίνεται ότι δεν είναι δυνατή η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται απλά από PP και πολυστρωματικούς πυριτιούχους πηλούς. Από προηγούμενες μελέτες με σιοπό τη παρασκευή νανοσύνθετων υλικών πολυολεφινών και πιο συγκεκριμένα πολυαιθυλενίου/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών βρέθηκε ότι η χρήση πολυμερικών συμβατοποιητών μπορεί να βοηθήσει στον έλεγχο των αλληλεπιδράσεων και κατ' επέκταση στον έλεγχο της τελικής δομής του υβριδίου^(5-7,14-18). Ένας από τους συμβατοποιητές που χρησιμοποιήθηκε ήταν το πολυαιθυλένιο με αγκιστρωμένες ομάδες μαλεϊκού ανυδρίτη^(5,7,15), PE-g-MAH. Με την χρήση PE-g-MAH σε διαφορετικά ποσοστά επιτεύχθηκε ακόμα και η διεσπαρμένη δομή⁽¹⁸⁾. Καθώς η χρήση του συμβατοποιητή κρίνεται απαραίτητη και στην συγκεκριμένη περίπτωση, επιλέξαμε να χρησιμοποιήσουμε ένα παρόμοιο υλικό, το πολυπροπυλένιο με αγκιστρωμένες ομάδες μαλεϊκού ανυδρίτη, PP-g-MAH. Έτσι, έγινε χρήση τροποποιημένου πολυπροπυλενίου με διαφορετικό ποσοστό τροποποίησης ώστε να εξετασθεί η επίδραση και αυτού του παράγοντα. Επιπλέον, εξετάστηκε ο ρόλος του πηλού αλλά και του τρόπου ανάμιξης αυτού με το πολυμερές στην τελική δομή του υβριδίου, με σιοπό την βελτιστοποίηση όλων των παραπάνω παραμέτρων για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών.

3.4. Επίδραση πολυπροπυλενίου τροποποιημένου με μαλεϊκό ανυδρίτη (MAH)

Από προκαταρκτικές μελέτες, στο εργαστήριο, έχει προκύψει ότι πραγματικά το PP-g-MAH είναι κατάλληλο για την σύνθεση υλικών που εμφανίζουν διεσπαρμένη δομή. Πιο συγκεκριμένα, πριν από τη σύνθεση νανοσύνθετων υλικών τριών συστατικών, δηλαδή τροποποιημένου πολυμερούς και πηλού σε μήτρα πολυπροπυλενίου, έγινε έλεγχος στο

αποτέλεσμα που έχει στην δομή μόνο το τροποποιημένο πολυπροπυλένιο^(*). Στην **Εικόνα 3.11** φαίνεται ένα τέτοιο δείγμα με σύσταση 90%PP-g-MAH+10%C20A, όπου φαίνεται ότι η κορυφή που αντιστοιχεί στην περιοδική δομή του ανόργανου υλικού έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Στην περίπτωση αυτή το τροποποιημένο πολυμερές PP-g-MAH, που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Aldrich και περιέχει ομάδες MAH σε ποσοστό 0.6%κ.β. Στην εργασία αυτή θέλοντας να βελτιώσουμε την διαδικασία σύνθεσης των νανοσύνθετων υλικών, εξετάσαμε τον ρόλο του ποσοστού του MAH. Γι' αυτό παρασκευάστηκαν δείγματα με δύο διαφορετικά τροποποιημένα πολυμερή, το Bondyram και το Fusabond με ποσοστό MAH 0.2%κ.β. και 0.5-1%κ.β. αντίστοιχα. Επιπλέον, μελετήθηκαν δείγματα με διαφορετικούς οργανοφιλιωμένους πηλούς.



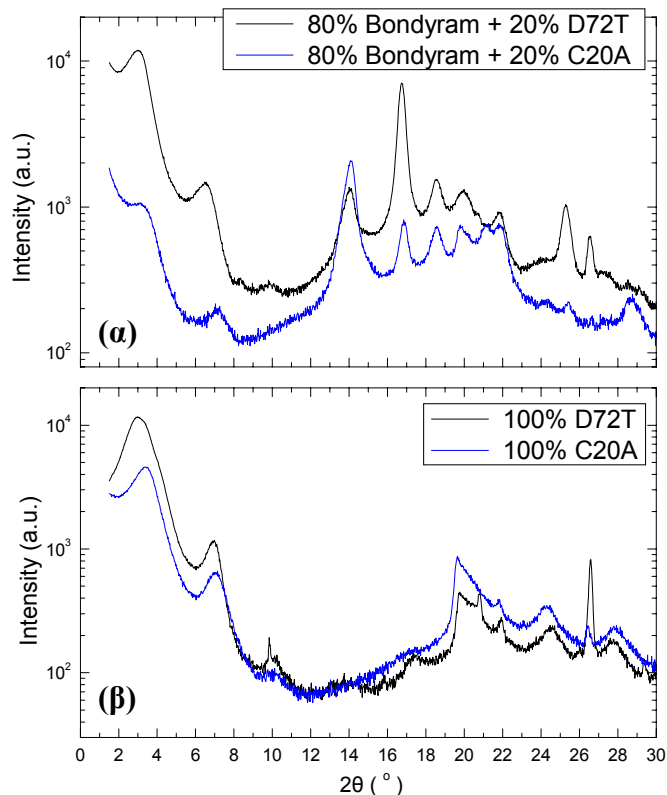
Εικόνα 3.11: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X **α.** του πηλού C20A, και **β.** του σύνθετου υλικού 90%PP-g-MAH+10%C20A.

3.4.1. Νανοσύνθετα υλικά με τροποποιημένο πολυμερές Bondyram

Αρχικά, έγινε μελέτη της επίδρασης του πολυμερούς Bondyram στην δομή οργανόφιλων πηλών. Έτσι, παρασκευάστηκαν δείγματα με δύο διαφορετικούς πηλούς, τον D72T της Laviosa και τον C20A της Southern clay, με σύσταση:

Bondygram/πηλό = 80/20. Η παρασκευή πραγματοποιήθηκε στον μικρο-αναμίκτη σε θερμοκρασία 200°C.

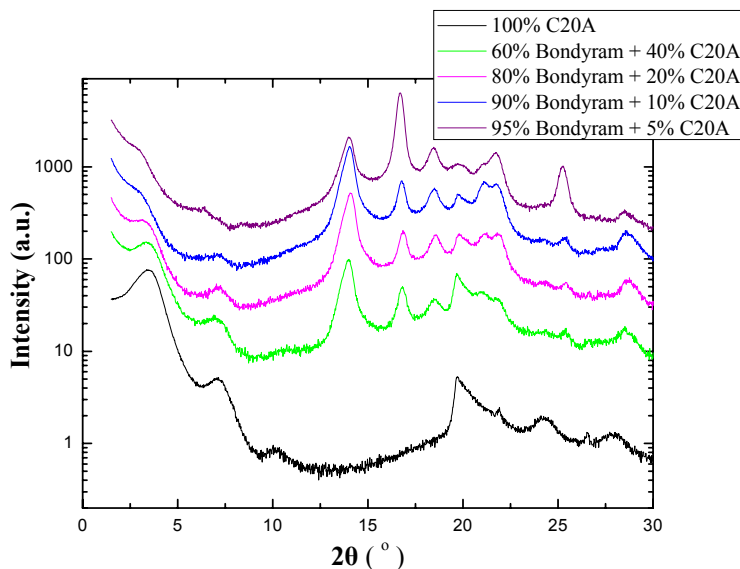
Στην **Εικόνα 3.12** παρουσιάζεται το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X των δύο δειγμάτων καθώς και των αντίστοιχων πηλών.



Εικόνα 3.12: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X **α)** δειγμάτων δύο διαφορετικών πηλών σε μήτρα πολυμερούς Bondygram και **β)** αντίστοιχων πηλών.

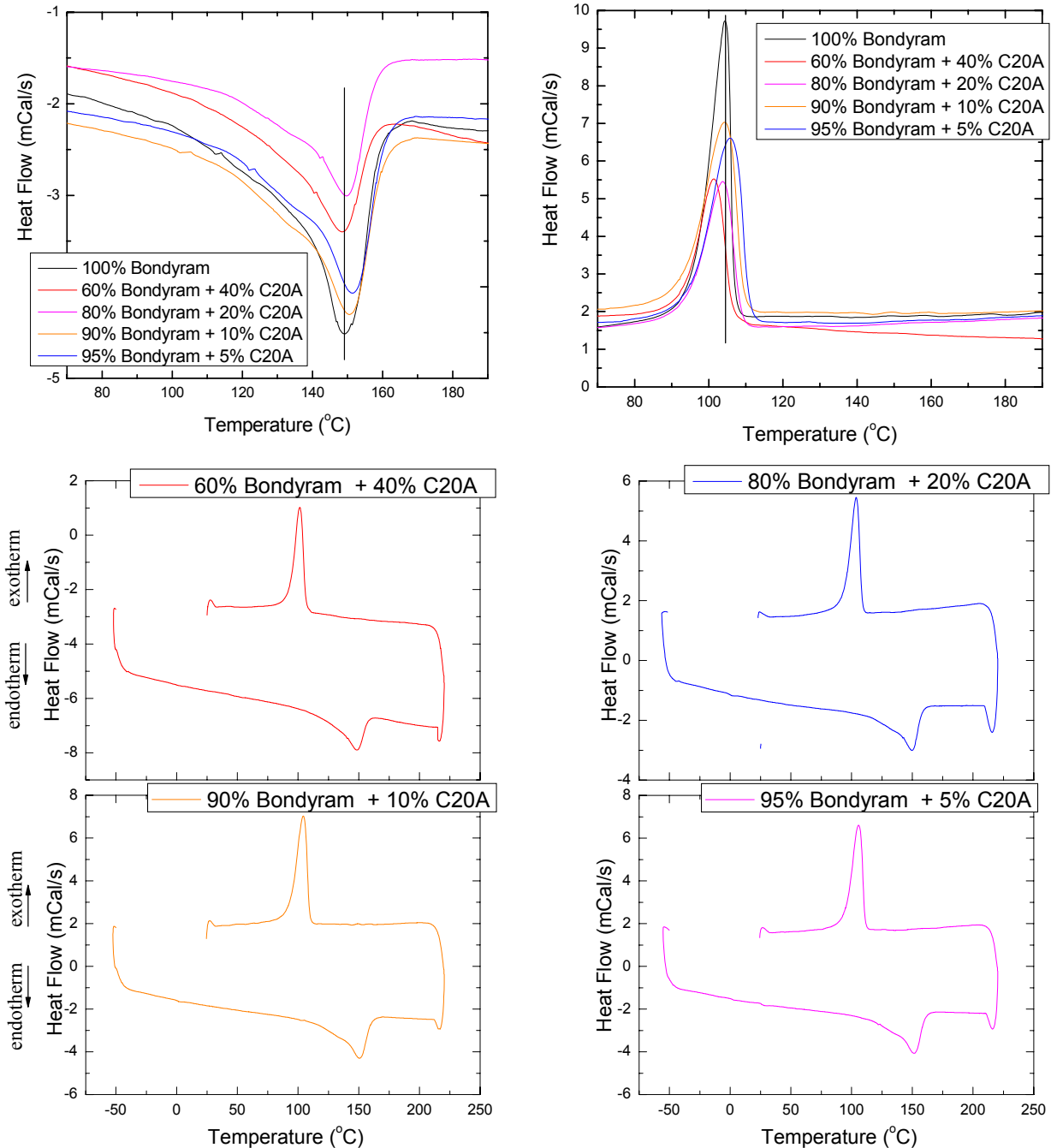
Αυτό που παρατηρείται από τα διαγράμματα αυτά είναι ότι η κύρια κορυφή περίθλασης των σύνθετων υλικών εμφανίζεται στην ίδια θέση με αυτή των πηλών D72T και C20A σε γωνίες $2\theta=2.98^\circ$ και 3.29° και διαστρωματική απόσταση ίση με 29.6\AA και 25.9\AA αντίστοιχα. Όμως, πιο προσεκτική παρατήρηση στο διάγραμμα του σύνθετου υλικού με το C20A δείχνει μία έντονη μείωση της έντασης και διαπλάτυνση της κορυφής του υβριδίου σε σχέση με αυτήν του καθαρού πηλού που πιθανό να υποδεικνύει την διασπορά κάποιων ει των στρωμάτων του ανόργανο υλικού ή την μείωση της συμφωνίας στην δομή του λόγω της παρουσίας του πολυμερούς. Αντίθετα, στην περίπτωση του πηλού D72T κάτι τέτοιο δεν είναι ξεκάθαρο αφού η κύρια κορυφή του οργανοφιλιωμένου πηλού παρουσιάζει μείωση της έντασης αλλά όχι έντονη διαπλάτυνση, όπως στην προηγούμενη περίπτωση. Εφόσον η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε κάτω από τις ίδιες συνθήκες το ποσοστό και ο τρόπος οργανοφιλίωσης του πηλού παίζει ρόλο στο αποτέλεσμα της ανάμειξης με το πολυμερές.

Από τα παραπάνω πειράματα φαίνεται ότι ο πηλός C20A έχει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τον D72Γ όταν αναμιχθεί με το πολυμερές Bondyram. Έτσι, χρησιμοποιήσαμε τον πηλό C20A για την περαιτέρω μελέτη. Στην συνέχεια, παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με διαφορετική σύσταση, δηλαδή, με διαφορετικό ποσοστό ανόργανου υλικού. Στην **Εικόνα 3.13** παρουσιάζονται τα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων X των δειγμάτων αυτών. Ξεκινώντας από το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό πηλού (40wt%) παρατηρούμε ότι το πλάτος της κορυφής σε γωνία 3.29° , που υποδηλώνει την ύπαρξη της πολυστρωματικής δομής, αυξάνεται, σε σχέση με τον καθαρό πηλό, ενώ η έντασή της μειώνεται ενώ ταυτόχρονα υπάρχει αύξηση της έντασης στις πολύ μικρότερες γωνίες. Αυτό, πιθανό να σημαίνει ότι στην πολυμερική μήτρα υπάρχουν στρώματα τα οποία έχουν διασπαρεί. Καθώς το ποσοστό του πηλού μειώνεται, τα χαρακτηριστικά αυτά γίνονται πιο έντονα. Έτσι, στο σύστημα με σύσταση πολυμερούς/πηλού = 90/10, η κορυφή παύει να υφίσταται και στην θέση της εμφανίζεται απλά ένας ώμος (shoulder). Αυτό υποδηλώνει ότι ο βαθμός διασποράς στο σύστημα αυξάνει και η δομή τείνει να γίνει πλήρως διεσπαρμένη. Όμως, η ύπαρξη του ώμου αυτού υποδεικνύει ότι υπάρχουν ακόμα στρώματα πηλού τα οποία δεν έχουν διασπαρεί, αλλά είναι σε πολύ μικρό ποσοστό. Στο δείγμα με ποσοστό πολυμερούς 60% η κορυφή εμφανίζεται σε $2\theta=3.45^\circ$ που αντιστοιχεί σε $d_{001}=25.6\text{\AA}$ ενώ σε αυτό με 80% πολυμερές $2\theta=3.29^\circ$ και $d_{001}=26.8\text{\AA}$. Αυτό, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, μπορεί να υποδηλώνει είτε μία μικρή παρεμβολή των πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα στρώματα είτε μία αναδιάταξη ή αλλαγή συμφωνίας της δομής λόγω του τρόπου παρασκευής.



Εικόνα 3.13: Διάγραμμα περιθλασης ακτίνων X δειγμάτων πηλού C20A σε πολυμερική μήτρα Bondyram ως συνάρτηση του ποσοστού του πηλού

Στα παραπάνω δείγματα μελετήθηκε και η θερμική συμπεριφορά με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Όπως και στο PP έγιναν δύο κύκλοι θέρμανσης/ψύξης μεταξύ -50°C και 220°C , με μεταβολή θερμοκρασίας $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Εικόνα 3.14: Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δειγμάτων με διαφορετικά ποσοστά πηλού C20A σε πολυμερική μήτρα Bondy.

Στην **Εικόνα 3.14** παρουσιάζονται οι μετρήσεις DSC των δειγμάτων αυτών, ενώ τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον **Πίνακα 3.7**. Από τις συγκεκριμένες μετρήσεις φαίνεται ότι οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης αυξάνονται στα δείγματα με σχεδόν διεσπαρμένη δομή, δηλαδή σε αυτά με 90% και 95% πολυμερές. Αντίθετα, όταν η δομή είναι φασικά διαχωρισμένη, οι θερμοκρασίες αυτές μειώνονται με την αύξηση του ποσοστού του πηλού κάτι που έρχεται σε συμφωνία με το σύνθετο υλικό PP/C20A. Όσον αφορά την θερμότητα τήξης των σύνθετων υλικών είναι μεγαλύτερη από αυτή του πολυμερούς. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης εξαιτίας των διεσπαρμένων στρωμάτων^(7,11,19) που σημαίνει ότι η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς στο σύνθετο υλικό είναι μεγαλύτερη από του καθαρού.

Πίνακας 3.7: αποτελέσματα μετρήσεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης δειγμάτων πηλού C20A σε πολυμερική μήτρα Bondyram.

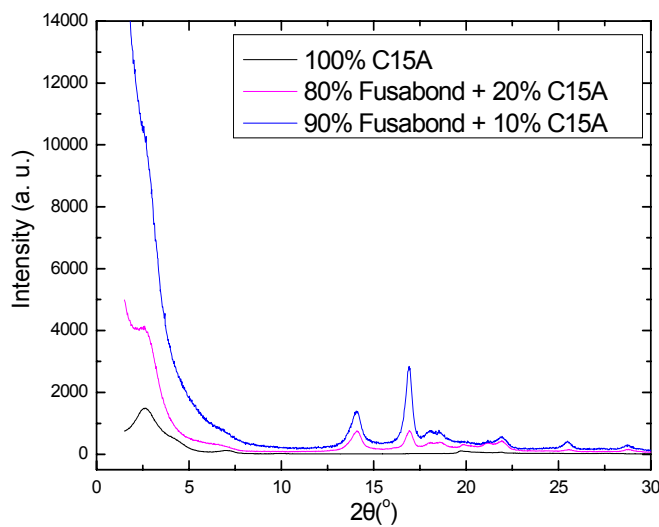
Δείγμα	T _{cr} (°C)	T _{melt} (°C)	Q _m (cal/gr)
100% Bondyram	104.3	149.1	16.5
95% Bondyram + 5% C20A	105.8	151.5	18.2
90% Bondyram + 10% C20A	104.5	150.4	18.6
80% Bondyram + 20% C20A	103.8	149.4	18.5
60% Bondyram + 40% C20A	101.3	148.6	15.8

3.4.2. Επίδραση τροποποιημένου πολυπροπυλενίου Fusabond

Για περαιτέρω μελέτη της επίδρασης του τροποποιημένου πολυμερούς, έγινε παρασκευή δειγμάτων με πολυμερές Fusabond, το οποίο διαφέρει από το Bondyram στο ποσοστό του μαλαϊκού ανυδρίτη, το οποίο, στην προκειμένη περίπτωση, κυμαίνεται μεταξύ 0.5 – 1% κ.β. Στην **Εικόνα 3.15** παρουσιάζονται δείγματα με πηλό C15A (ποσοστό οργανοφιλικής ~45% κ.β. με DMDHT) της Southern clay, σε πολυμερική μήτρα Fusabond. Σε αυτά τα δείγματα δεν παρατηρείται αλλαγή στη θέση της κορυφής Bragg άρα ούτε και στην ενδοστρωματική απόσταση του πηλού. Αυτό όμως που παρατηρείται είναι μεγάλη μείωση της έντασης της κορυφής στο σύστημα με ποσοστό πολυμερούς 80κ.β.%, ενώ στο σύστημα με ποσοστό πολυμερούς 90κ.β.% η κορυφή έχει χαθεί και υπάρχει μία συνεχής πτώση της έντασης, που σημαίνει ότι καθώς το ποσοστό του πολυμερούς αυξάνεται, άρα και το ποσοστό των ενεργών ομάδων MAH ως προς το ανόργανο υλικό, το σύστημα οδηγείται σε διεσπαρμένη δομή.

Για να μελετήσουμε, και σε αυτή την περίπτωση, τον ρόλο που παίζει ο οργανοφιλιωμένος πηλός, παρήχθησαν δείγματα με τρεις διαφορετικούς πηλούς, τον C15A, τον C20A και τον D72T, με σύσταση πολυμερές/πηλό=85/15. Τα δείγματα αυτά παρασκευάστηκαν με την μέθοδο θερμοπρεσαρίσματος (injection molding) από

την εταιρία Carmel Olefins Ltd. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X

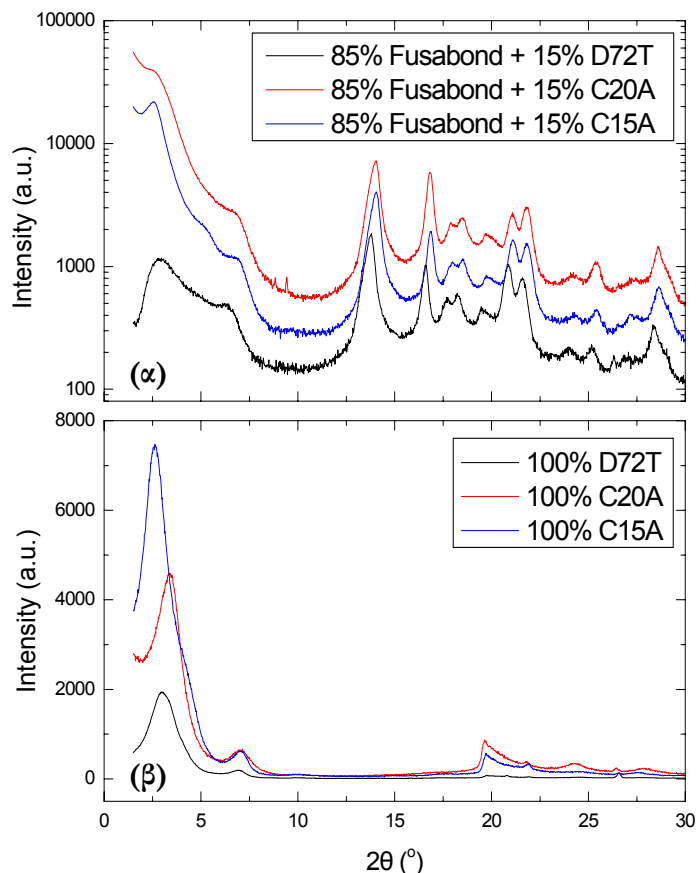


Εικόνα 3.15: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X καθαρού πηλού C15A και σύνθετου υλικού διαφορετικής σύστασης σε μήτρα πολυμερούς Fusabond.

παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.16**. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται από πηλό σε πηλό. Πιο συγκεκριμένα, ενώ στο σύνθετο με τον πηλό C20A η κορυφή έχει σχεδόν χαθεί, στα άλλα δύο δείγματα δεν ισχύει κάτι τέτοιο. Αντίθετα, οι κορυφές Bragg στα δείγματα αυτά φαίνονται καθαρά. Στην περίπτωση του πηλού D72T παρατηρείται έντονη διαπλάτυνση της κορυφής πρώτης τάξης περίθλασης, η οποία μάλιστα τείνει να καλύψει την κορυφή δεύτερης τάξης. Όσον αφορά τον πηλό C15A, η κορυφή είναι καθαρή κάτι μη αναμενόμενο, αφού στα προηγούμενα αποτελέσματα (**Εικόνα 3.15**) ήδη από ποσοστό πηλού 20% η κορυφή αυτή έχει ήδη αρχίσει να χάνεται.

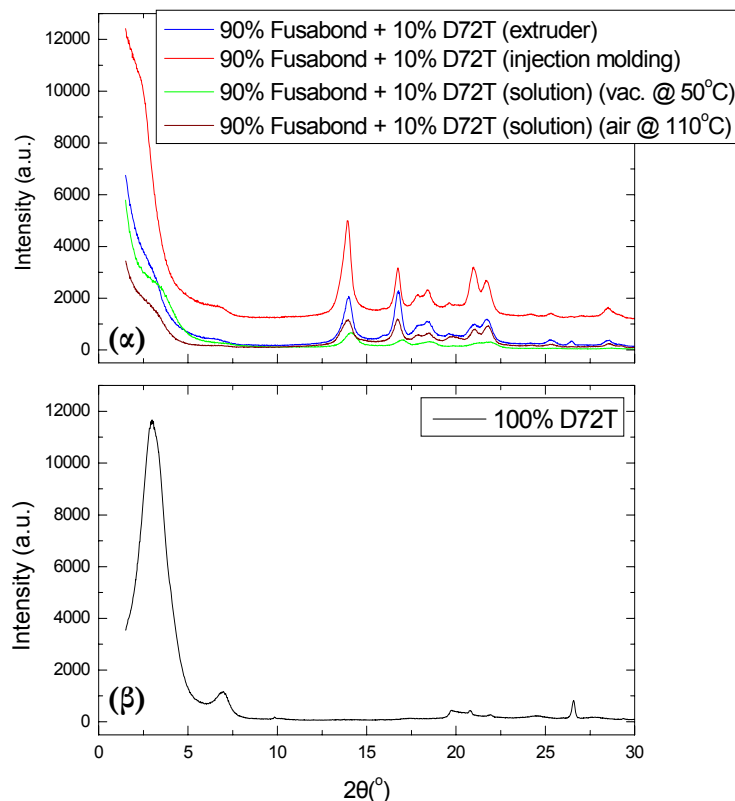
Από το αποτέλεσμα αυτό φαίνεται ότι ένας άλλος παράγοντας ικανός να επηρεάσει την τελική δομή του υβριδίου είναι η μέθοδος παρασκευής. Για να μελετήσουμε τον ρόλο που παίζει η μέθοδος παρασκευής, παρήχθησαν δείγματα με τρεις διαφορετικούς τρόπους ανάμιξης. Ο πρώτος είναι η παρασκευή στον μικρο – εκβολέα, ο δεύτερος με θερμοπρεσάρισμα (*injection molding*) ενώ ο τρίτος μέσω διαλύματος. Στην τελευταία περίπτωση, η εξάτμιση έγινε με δύο διαφορετικούς τρόπους. Το πρώτο δείγμα παρέμεινε σε κενό στους 50°C προς εξάτμιση του διαλύτη (τολουόλιο) ενώ το δεύτερο παρέμεινε στους 110°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Η σύσταση όλων αυτών των δειγμάτων είναι 90%κ.β. Fusabond + 10% κ.β. D72T, ενώ η παρασκευή των δύο τελευταίων πραγματοποιήθηκε από την εταιρία Carmel Olefins Ltd. Ο λόγος που ξεινήσαμε με αυτή τη σύσταση είναι ότι μέχρι τώρα όλα τα δείγματα με 90% τροποποιημένο πολυπροπυλένιο έχουν διεσπαρμένη δομή.

Στην **Εικόνα 3.17** φαίνονται τα αποτελέσματα περιθλάσης ακτίνων X των σύνθετων αυτών δειγμάτων. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι στο συγκεκριμένο ποσοστό



Εικόνα 3.16: Διαγράμματα περιθλάσης ακτίνων X **(α)** σύνθετων δειγμάτων Fusabond/πηλό = 85/15 και **(β)** πηλών C20A, D72T και C15A.

ανάμιξης (90% πολυμερές + 10% πηλός) το αποτέλεσμα της σύνθεσης είναι το ίδιο και με τους τρεις τρόπους παρασκευής, δηλαδή, τα συστήματα που προκύπτουν έχουν σχεδόν διεσπαρμένη δομή, αφού η κύρια κορυφή έχει χαθεί και στη θέση της υπάρχει ένας ώμος (shoulder). Παρόλο όμως που η δομή φαίνεται να είναι ίδια στα διαγράμματα περιθλάσης, υπάρχουν μικρές διαφορές. Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο διαλύματος παρουσιάζουν πιο έντονο ώμο σε σχέση με τα υπόλοιπα και ακολουθεί το δείγμα που παρασκευάστηκε με θερμοπρεσάρισμα. Αυτό σημαίνει ότι το ποσοστό των διεσπαρμένων στρωμάτων του πηλού ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής. Το συμπέρασμα στο οποίο μπορούμε να καταλήξουμε από τα αποτελέσματα αυτά είναι ότι η καλύτερη μέθοδος παρασκευής είναι στον μικρο-αναμίκτη, ο ώμος έχει σχεδόν χαθεί, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα υβρίδια.

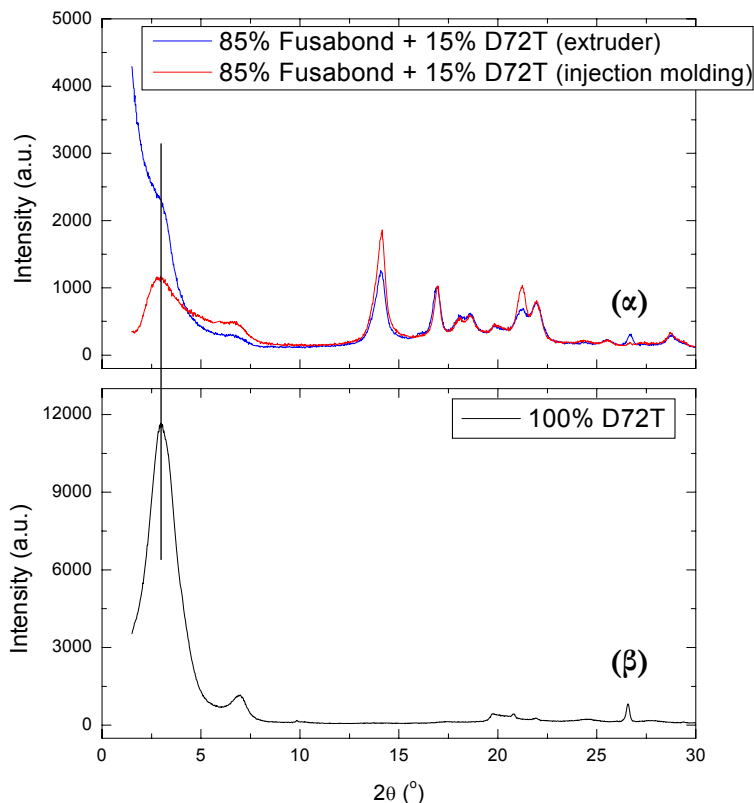


Εικόνα 3.17: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X **(α)** σύνθετων δειγμάτων Fusabond/D72T=90/10 και **(β)** οργανοφιλιωμένου πηλού D72T.

Για περαιτέρω μελέτη του τρόπου παρασκευής, πραγματοποιήθηκε παρασκευή σύνθετων υλικών με διαφορετική σύσταση. Πιο συγκεκριμένα έγινε σύνθεση δειγμάτων σε ποσοστό Fusabond/D72T = 85/15, με θερμοπρεσάρισμα και με ανάμιξη στον μικρο-εκβολέα. Τα αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X φαίνονται στην **Εικόνα 3.18**.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα ενώ το δείγμα που παρασκευάστηκε στον μικρο – εκβολέα έχει διεσπαρμένη δομή, δεδομένου ότι η κορυφή έχει χαθεί, το δείγμα που έχει παρασκευαστεί με θερμοπρεσάρισμα είναι φασικά διαχωρισμένο. Αυτό πιθανό να συμβαίνει γιατί η ανάμιξη στον μικρο – εκβολέα γίνεται σε πιο ήπιες συνθήκες και για μεγαλύτερο χρόνο, δίνοντας την δυνατότητα στο σύστημα να ανταποκριθεί.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι η μέθοδος παρασκευής του σύνθετου υλικού παίζει σημαντικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα. Ανάλογα με την μέθοδο παρασκευής πρέπει να γίνει και η επιλογή της σύστασης του δείγματος. Εντούτοις, όλα τα πολυμερή που είναι εμβολιασμένα με MAH είναι ικανά να οδηγήσουν σε συστήματα με διεσπαρμένη δομή ανεξάρτητα από το ποσοστό του MAH, αφού και με τα τρία τροποποιημένα πολυμερή προέκυψαν σύνθετα υλικά με διεσπαρμένη δομή μεταβάλλοντας είτε το ποσοστό ανάμιξης των υλικών είτε το ανόργανο υλικό.



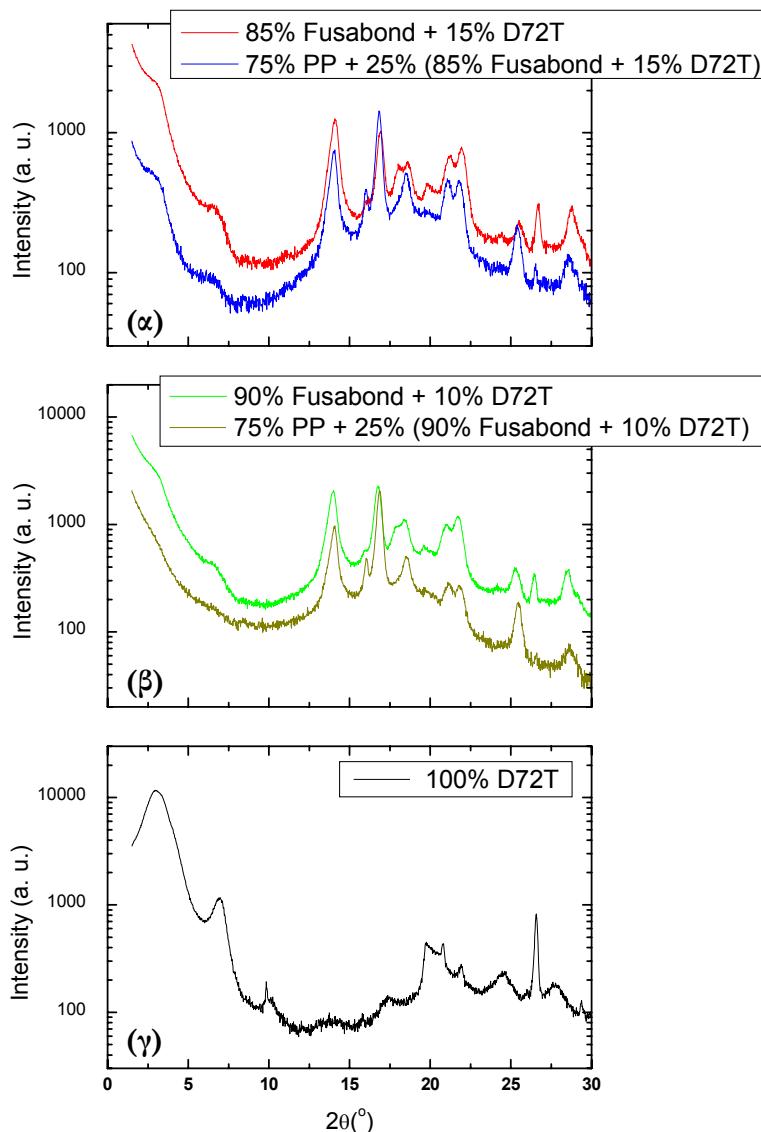
Εικόνα 3.18: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X **α)** σύνθετων υλικών με 15% ανόργανο υλικό και **β)** οργανοφιλιωμένου πηλού D72T.

3.4.3. Συστήματα διεσπαρμένης δομής σε μήτρα PP.

Η μελέτη του τροποποιημένου πολυμερούς έχει οδηγήσει στο επιθυμητό αποτέλεσμα παρασκευής δειγμάτων με διεσπαρμένη δομή. Έτσι, χρησιμοποιήσαμε κάποια από αυτά τα δείγματα για να φτιάξουμε σύνθετα υλικά με τρία συστατικά, δηλαδή που θα περιέχουν και PP, κάτι που ήταν και ο αρχικός μας σκοπός. Χρησιμοποιώντας τα δείγματα 90% κ.β. Fusabond+10% κ.β. D72T και 85% κ.β. Fusabond+15% κ.β. D72T ως *masterbatch*, τα αναμίξαμε με το μητρικό πολυμερές, σε ποσοστό πολυμερούς PP 75%. Δηλαδή, αυτά τα υβρίδια περιέχουν 2.5κ.β.% και 3.75κ.β.% πηλό αντίστοιχα.

Στην **Εικόνα 3.19** φαίνεται ότι το φάσμα του δείγματος 75%PP+25%(85%Fusabond+15%D72T) είναι πολύ όμοιο με το αντίστοιχο *masterbatch* (85%Fusabond+15%D72T). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία του ομοπολυμερούς δεν δρα ανασταλτικά στο *masterbatch*, αφού ο πηλός δεν επανήλθε στην αρχική του κατάσταση, ως προς την δομή του.

Όσον αφορά δείγμα 75%PP+25%(90%Fusabond+10%D72T) αυτό που παρατηρείται είναι ο ώμος που είχε εναπομείνει στο masterbatch έχει σχεδόν χαθεί. Δηλαδή, το ποσοστό των διεσπαρμένων στρωμάτων στην πολυμερική μήτρα έχει αυξηθεί. Μία πιθανή εξήγηση του αποτελέσματος αυτού, είναι ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στρωμάτων έχουν ήδη εξασθενήσει από την παρουσία του τροποποιημένου πολυμερούς. Έτσι, η περαιτέρω προσθήκη πολυπροπυλενίου έχει ως αποτέλεσμα οι αλυσίδες των δύο πολυμερών να αναμιγνύονται διαχωρίζοντας ακόμα περισσότερο τα στρώματα του πηλού⁽⁴⁾.



Εικόνα 3.19: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X **α.** των σύνθετων υλικών 85% Fusabond +15%D72T και 75%PP+25%(85% Fusabond +15%D72T), καθώς και των **β.** 85% Fusabond +15%D72T και 75%PP+25%(85% Fusabond +15%D72T) και **γ.** του πηλού D72T.

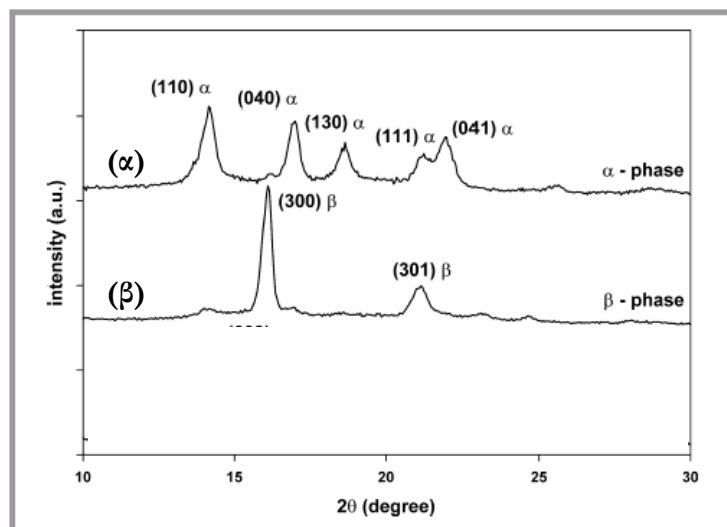
Ένα άλλο θέμα που παρουσιάζει ενδιαφέρον και πρέπει να μελετηθεί είναι το κατά πόσο η παρουσία του ανόργανου υλικού, της διαφορετικής δομής ή ακόμα και της μεθόδου παρασκευής των σύνθετων υλικών επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα του PP. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πολυπροπυλένιο που χρησιμοποιούμε είναι ισοτακτικό α-φάσης. Παρότι αυτό δεν ήταν σκοπός της εργασίας, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε κάποιες περιπτώσεις στο φάσμα περίθλασης ακτίνων X εκτός από τις κορυφές της α-φάσης⁽⁹⁾ παρουσιάζονται και κορυφές β-φάσης^(6,7). Η διαφορά της β φάσης από την α φάση έγκειται στην δομή της μοναδιαίας κυψελίδας. Πιο συγκεκριμένα, η μοναδιαία κυψελίδα α φάσης πολυπροπυλενίου είναι μονοκλινής ενώ της β φάσης είναι εξαγωνική^(10,21) (**Εικόνα 3.20**). Οι κορυφές της β – φάσης φαίνονται στον **πίνακα 3.8**, ενώ στην **Εικόνα 3.21**⁽²²⁾ φαίνονται οι διαφορές στις κορυφές των δύο διαφορετικών φάσεων. Οι κορυφές της β – φάσης εμφανίζονται σε πολλά σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν στον μικρο-αναμίκτη, σε γωνία $2\theta \approx 16^\circ$, ενώ κάτι τέτοιο δεν φαίνεται στα δείγματα που προέκυψαν από διάλυμα. Η β-φάση του πολυπροπυλενίου, αναπτύσσεται σποραδικά κατά την κρυστάλλωση του πολυπροπυλενίου α φάσης, σε ποσοστό που δεν ξεπερνά μερικές εκατοστιαίες μονάδες⁽²³⁾. Περαιτέρω μελέτη της κρυσταλλικής δομής του PP στα σύνθετα υλικά θα είναι μέρος άλλης εργασίας.



Εικόνα 3.20: Μοναδιαία κυψελίδα (α) πολυπροπυλενίου α-φάσης, (β) πολυπροπυλενίου β-φάσης⁽¹⁰⁾.

Πίνακας 3.8: Χαρακτηριστικά κορυφών ισοτακτικού α και β τύπου πολυπροπυλενίου

hkl	φάση	2θ ($^\circ$) $\lambda = 1.54\text{\AA}$
300	β	16.2
301	β	21.2



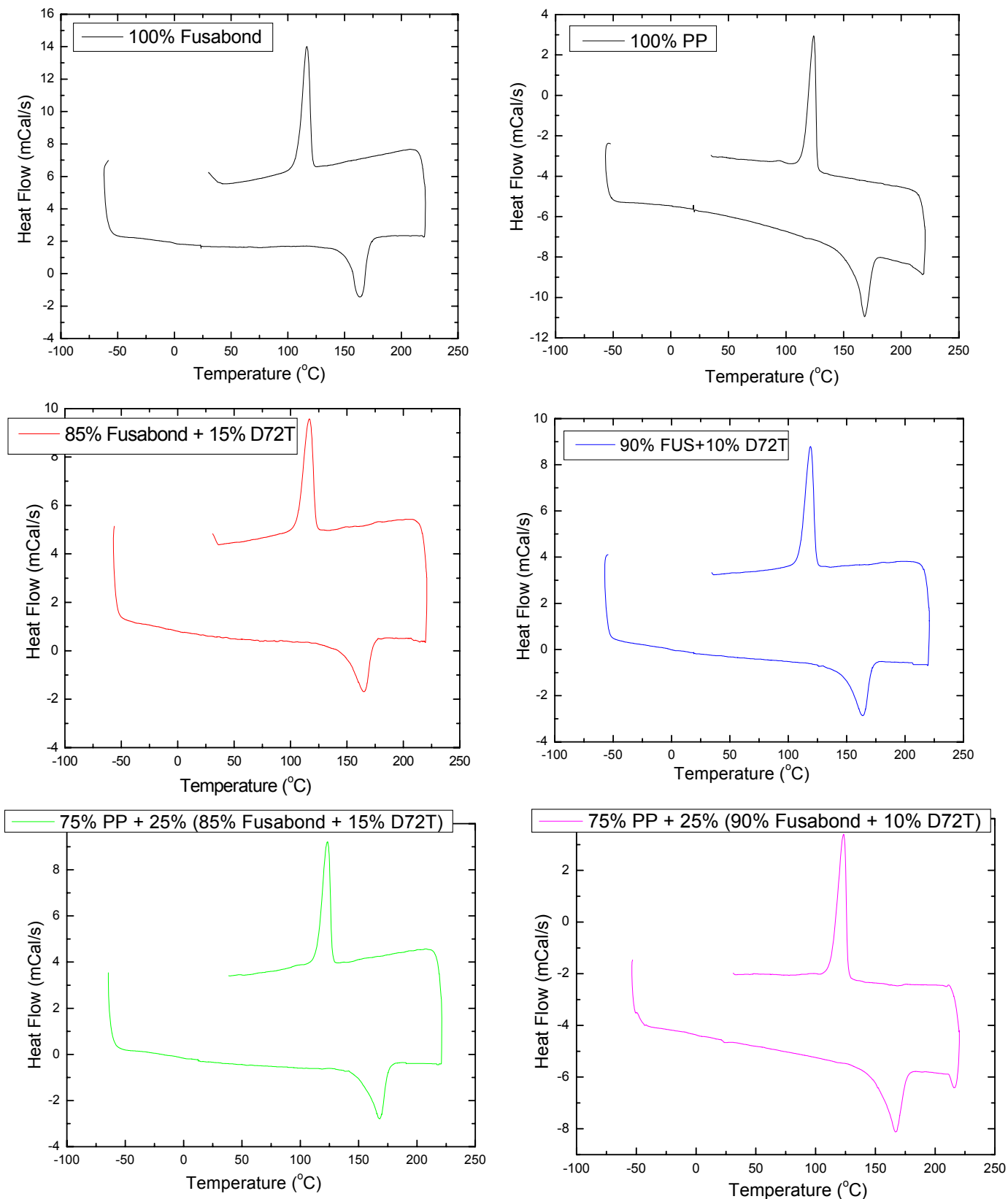
Εικόνα 3.21: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X (α) πολυπροπυλενίου α-φάσης, (β) πολυπροπυλενίου β-φάσης⁽²²⁾.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά των παραπάνω δειγμάτων. Στην **Εικόνα 3.22** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων των καθαρών υλικών και των σύνθετων.

Τα αποτελέσματα του θερμικού χαρακτηρισμού των δειγμάτων με Fusabond, παρουσιάζονται αναλυτικά στον **πίνακα 3.9**. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτόν, οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης του σύνθετου υλικού, καθώς και η θερμότητα τήξης παρουσιάζουν αύξηση σε σχέση με το μητρικό πολυμερές, στην περίπτωση όπου μήτρα είναι το Fusabond, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα θερμικών μετρήσεων των δειγμάτων με διεσπαρμένη δομή του τροποποιημένου πολυμερούς Bondyram.

Πίνακας 3.9: αποτελέσματα θερμικών μετρήσεων DSC

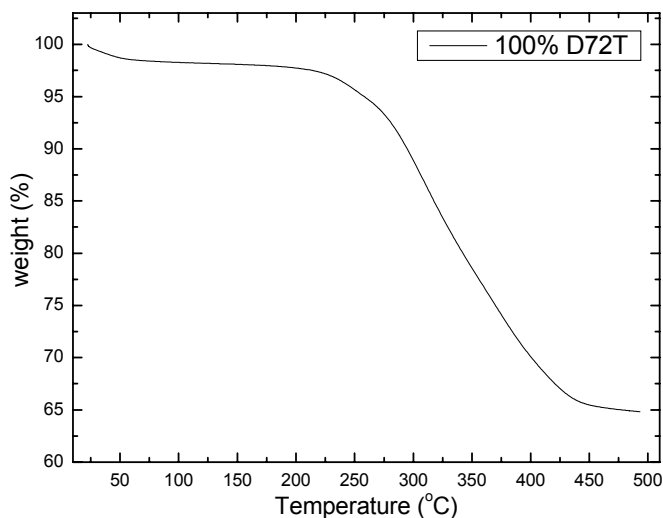
Δείγμα	T _m (°C)	Q _m (cal/gr)	T _{cr} (°C)
100% Fusabond	163.6	16.7	116.7
85%Fusabond + 15%D72T	165.0	18.0	116.7
90% Fusabond + 10%D72T	163.7	17.6	119.1
100% PP	168.0	16.3	123.8
75%PP + 21.25 Fusabond + 3.75%D72T	167.9	20.8	123.4
75%PP + 22.5 Fusabond + 2.5%D72T	166.9	22.0	123.4



Εικόνα 3.22 Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας αέρωσης δειγμάτων πηλού D72T σε πολυμερική μήτρα Fusabond και PP

Αντίθετα, στην περίπτωση όπου μήτρα είναι το μη τροποποιημένο πολυπροπυλένιο η θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι σχεδόν ίδια με αυτή του μητρικού, ενώ η θερμοκρασία τήξης φαίνεται να έχει μειωθεί. Όμως, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το τροποποιημένο πολυμερές βρίσκεται σε ποσοστό μεγαλύτερο από 20% και στα δύο δείγματα και δεδομένου ότι οι αντίστοιχες θερμοκρασίες του είναι πολύ χαμηλότερες από του PP η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη. Όσον αφορά την θερμότητα τήξης παρουσιάζει αύξηση, κάτι που παρατηρείται σε όλα τα σύνθετα υλικά ανεξάρτητα από την δομή τους. Η αύξηση της θερμότητας σημαίνει ότι η κρυσταλλικότητα των σύνθετων υλικών είναι μεγαλύτερη από αυτή των καθαρών πολυμερών.

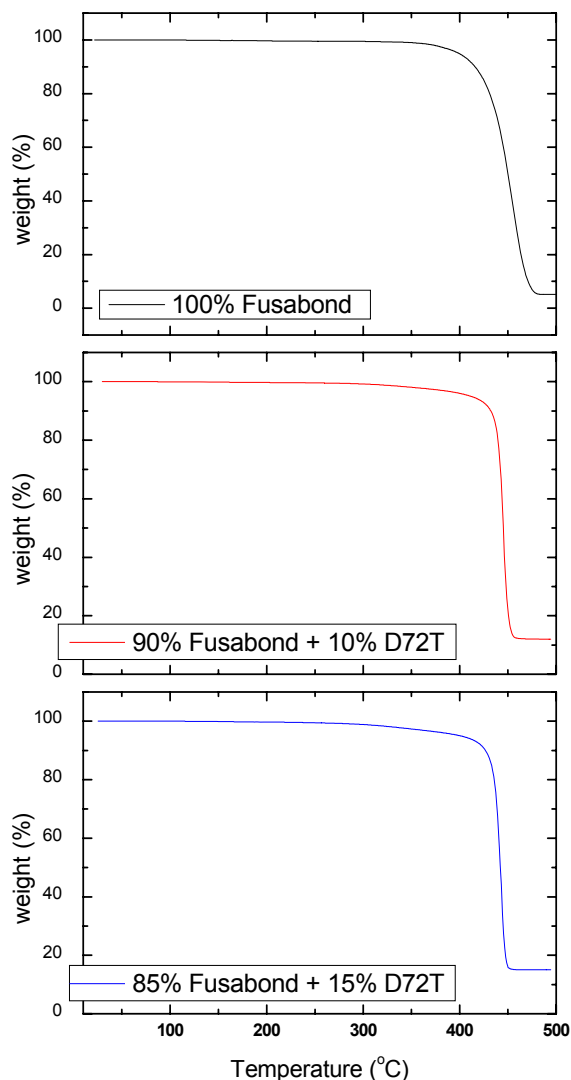
Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη της θερμικής αντοχής των δειγμάτων 90%Fusabond+10%D72T και 85%Fusabond+15%D72T καθώς και των 75%PP+(90%Fusabond+10%D72T) και 75%PP+(85%Fusabond+15%D72T), η οποία έγινε με τη μέθοδο θερμοσταθμικής ανάλυσης (**TGA**). Αρχικά, έγινε μέτρηση του οργανοφιλιωμένου πηλού D72T, η οποία φαίνεται στην **Εικόνα 3.23**. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, ο πηλός παρουσιάζει απώλεια βάρους ~35% μεταξύ 230°C και 450°C. Η απώλεια αυτή οφείλεται στην καύση των επιφανειοδραστικών ομάδων και έρχεται σε συμφωνία με την θεωρητική σύσταση του συγκεκριμένου πηλού, του οποίου το οργανικό μέρος κυμαίνεται μεταξύ 36-38%κ.β. Τέλος, η θερμοκρασία καύσης που προκύπτει από την παράγωγο της καμπύλης αυτής είναι ~307°C.



Εικόνα 3.23: Απώλεια μάζας του οργανοφιλιωμένου πηλού D72T συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στη συνέχεια, έγιναν αντίστοιχες μετρήσεις στα δείγματα με ποσοστό πηλού 10% και 15%, καθώς και στο πολυμερές Fusabond. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσιάζονται στην **Εικόνα 3.24**. Όπως φαίνεται στην εικόνα, η απώλεια μάζας του μητρικού πολυμερούς δεν είναι 100% αλλά υπάρχει υπόλοιπο ~5.2%. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα τροποποιημένα πολυμερή υπάρχουν σταθεροποιητές οι

οποίοι δεν καίγονται σε αυτές τις θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία καύσης του πολυμερούς αυτού είναι $\sim 455^{\circ}\text{C}$.



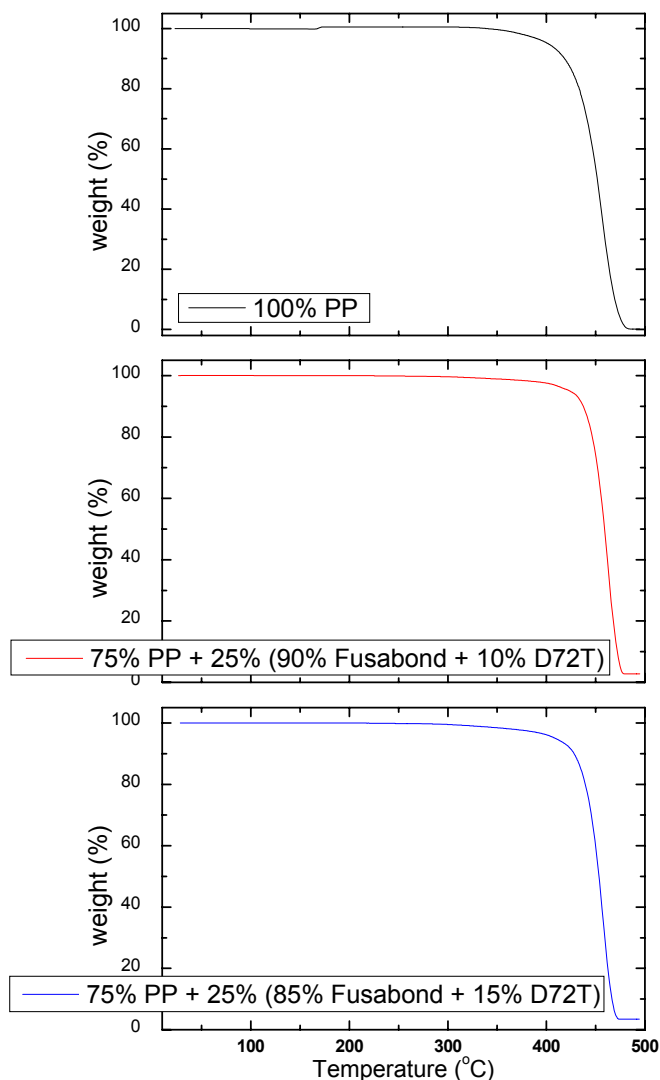
Εικόνα 3.24: Απώλεια μάζας του τροποποιημένου πολυμερούς Fusabond καθώς και των υβριδίων Fusabond/D72T σε ποσοστά 90/10 και 85/15, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Από τα γραφήματα αυτά προκύπτει ότι, όσον αφορά το σύνθετο υλικό με ποσοστό πηλού 10%, αρχικά παρατηρείται απώλεια μάζας $\sim 3.5\%$ μέχρι την θερμοκρασία $\sim 390^{\circ}\text{C}$ που οφείλεται στην καύση των επιφανειοδραστικών ομάδων του πηλού. Στη συνέχεια ακολουθεί καύση του πολυμερούς και το τελικό ποσοστό που καίγεται είναι $\sim 88.1\%$, σε $T \approx 445^{\circ}\text{C}$, δηλαδή 10°C μικρότερη από του Fusabond. Το μέρος του υβριδίου που δεν καίγεται είναι $\sim 11.9\%$ κάτι που έρχεται σε συμφωνία με τις μετρήσεις των καθαρών υλικών, αφού η αναμενόμενη εναπομένουσα μάζα ισούται με το άθροισμα της μάζας του πηλού και των σταθεροποιητών του πολυμερούς και που δεν

καίγονται, δηλαδή ~11.2%. Αντίστοιχα, το υβρίδιο με ποσοστό πηλού 15% καίγεται κατά ~85%, σε $T \approx 442^{\circ}\text{C}$, που είναι 13°C μικρότερη αυτή του μητρικού πολυμερούς, με αναμενόμενη απώλεια μάζας 85.8%, που είναι σε συμφωνία με το πειραματικό αποτέλεσμα.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η απώλεια βάρους των δειγμάτων 90%Fusabond+10%D72T και 85%Fusabond + 15%D72T ξεκινάει σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με αυτή του Fusabond. Όμως η ολοκλήρωση της διαδικασίας αυτής στην περίπτωση των σύνθετων υλικών ολοκληρώνεται γρηγορότερα.

Στην **Εικόνα 3.25** φαίνονται τα αποτελέσματα των νανοσύνθετων με τρία υλικά: 75%PP+25%(85%Fusabond+15%D72T), 75%PP+25%(90%Fusabond+10%D72T) καθώς και του καθαρού PP. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η θερμοκρασία καύσης του PP είναι $\sim 456^{\circ}\text{C}$. Τα σύνθετα υλικά 75%PP+25%(85%Fusabond+15%D72T), 75%PP+25%(90%Fusabond+10%D72T) καίγονται κατά 96.6% και 97.3% σε θερμοκρασίες $\sim 457.5^{\circ}\text{C}$ και $\sim 462^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα. Τα ποσοστά αυτά είναι τα αναμενόμενα σε σχέση με τα αποτελέσματα των προηγούμενων μετρήσεων.



Εικόνα 3.25: Απώλεια μάζας του καθαρού πολυμερούς PP καθώς και των υβριδίων PP/D72T σε ποσοστά PP:Fusabond:D72T = 75:22.5:2.5 και 75:21.25:3.75, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

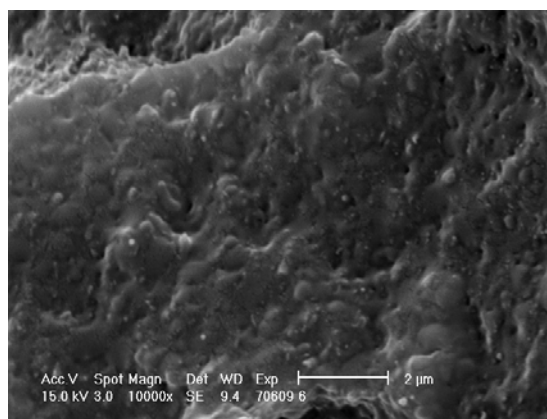
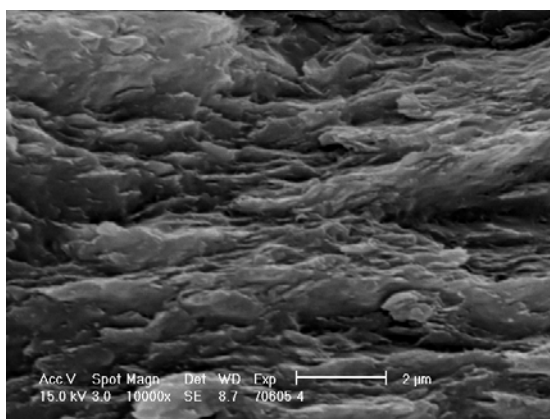
Συγκρίνοντας τις μετρήσεις του φασικά διαχωρισμένου υβριδίου (**Εικόνα 3.10**) με αυτές των υβριδίων με διεσπαρμένη δομή προκύπτει ότι ενώ στην πρώτη περίπτωση η θερμοκρασία καύσης μειώνεται σε σχέση με αυτή του μητρικού υλικού στην δεύτερη περίπτωση αυξάνεται.

Στον **πίνακα 3.10** φαίνονται οι θερμοκρασίες $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ και $T_{80\%}$ όπου παρατηρείται απώλεια μάζας 20%, 50% και 80% αντίστοιχα.

Πίνακας 3.10:θερμοκρασία όπου η απώλεια μάζας αντιστοιχεί σε ποσοστό 20%, 50% και 80%.

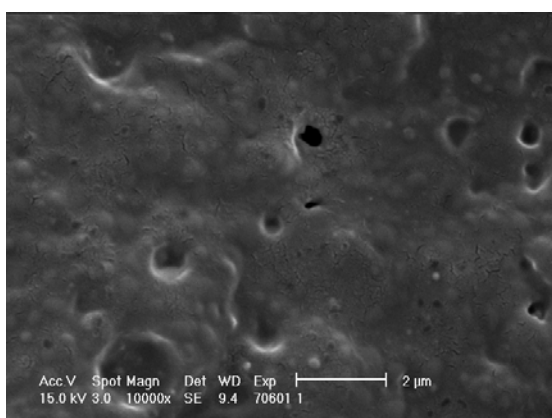
Δείγμα	$T_{20\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{50\%}(^{\circ}\text{C})$	$T_{80\%}(^{\circ}\text{C})$
100% FUSABOND	431	450	463
85%FUS + 15%D72T	436	442	448
90%FUS + 10%D72T	440	445	451
100% PP	433	452	464
75%PP + 21.25 Fusabond + 3.75%D72T	439	453	462
75%PP + 22.5 Fusabond + 2.5%D72T	447	459	468

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μορφολογίας των υβριδίων με την μέθοδο ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στην **Εικόνα 3.26** παρουσιάζονται τα δείγματα: **(α) 60% Fusabond + 40% D72T** και **(β) 90% Fusabond + 10% D72T**. Όπως φαίνεται η μορφολογία του τελευταίου είναι πολύ πιο ομαλή από αυτή του πρώτου το οποίο περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό πηλού. Αυτό σημαίνει ότι όσο πιο κοντά στη διεσπαρμένη δομή είναι το σύνθετο υλικό τόσο πιο ομοιόμορφη είναι η επιφανειακή του μορφολογία.

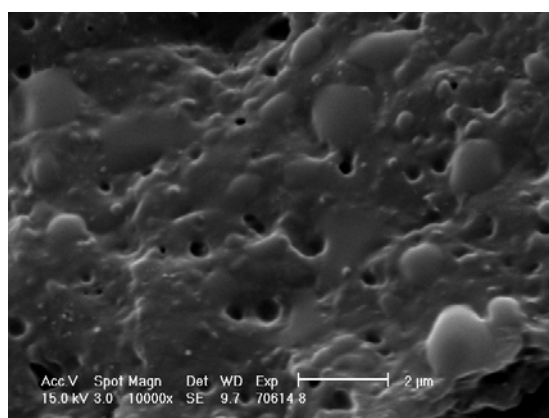


(α) **Εικόνα 3.26:** Φωτογραφίες SEM των **α.** 60%Fusabond + 40%D72T, **β.** 90% Fusabond + 10% D72T.

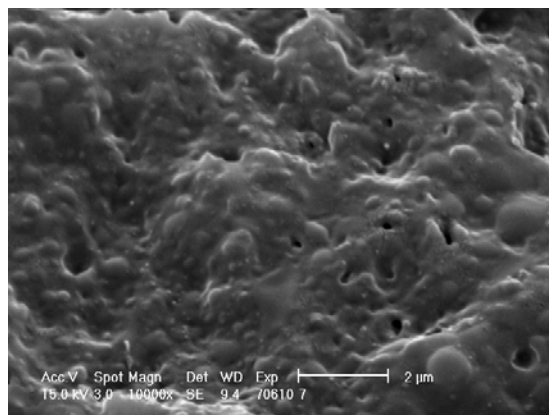
Σε αντίστοιχα συμπεράσματα οδηγούμαστε με τις φωτογραφίες των δειγμάτων 75%PP + 25% (90%Fusabond + 10%D72T) και 75%PP + 25% (85%Fusabond + 15%D72T). Στην **Εικόνα 3.27** παρουσιάζεται η φωτογραφία του καθαρού PP σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά τριών συστατικών. Όπως φαίνεται στις φωτογραφίες αυτές η επιφανειακή μορφολογία του PP είναι πολύ ομαλή. Η προσθήκη όμως των mastebatch στο πολυμερές έχει σαν αποτέλεσμα η επιφάνεια αυτή να παρουσιάζει ατέλειες, οι οποίες αυξάνονται με την αύξηση του ποσοστού του πηλού. Παρόλο όμως την αύξηση της τραχύτητας των σύνθετων δειγμάτων είναι εμφανές ότι η επιφανειακή μορφολογία των συστημάτων διεσπαρμένης δομής είναι παρόμοια με αυτή του καθαρού πολυμερούς, σε αντίθεση με τα φασικά διαχωρισμένα υλικά, τα οποία δεν έχουν καμία ομοιότητα με τα μητρικά πολυμερή ενώ η επιφάνειά τους παρουσιάζει μεγάλη τραχύτητα⁽⁷⁾ (**Εικόνα 3.5 β,δ** και **4.23α**).



α.



β.

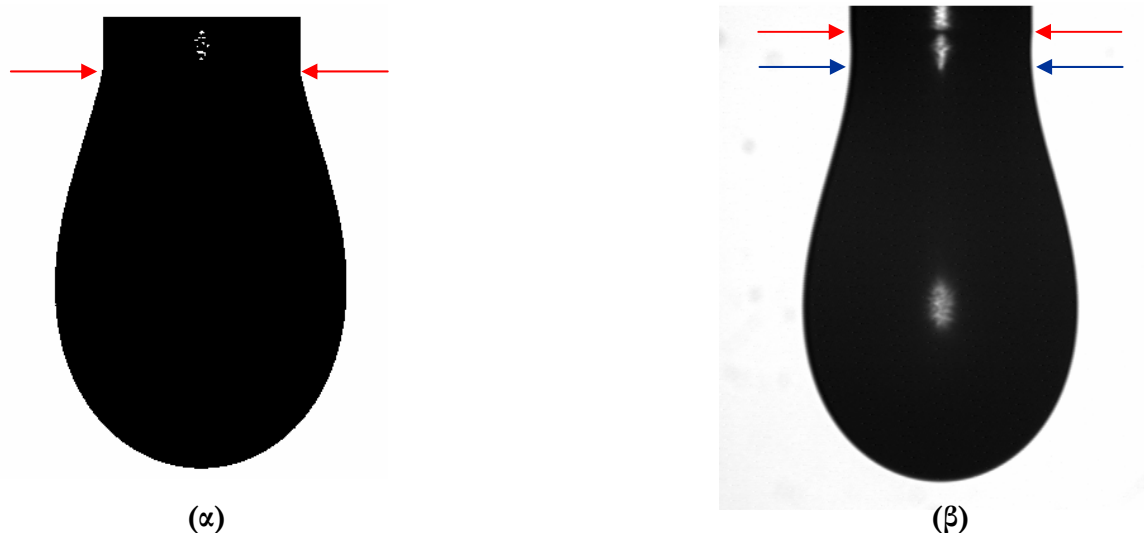


γ.

Εικόνα 3.27: Φωτογραφίες SEM των α. 100% PP, β. 75%PP + (90% Fusabond + 10% D72T) γ. 75%PP + (85% Fusabond + 25% D72T).

3.4.4. Μελέτη επιφανειακής τάσης

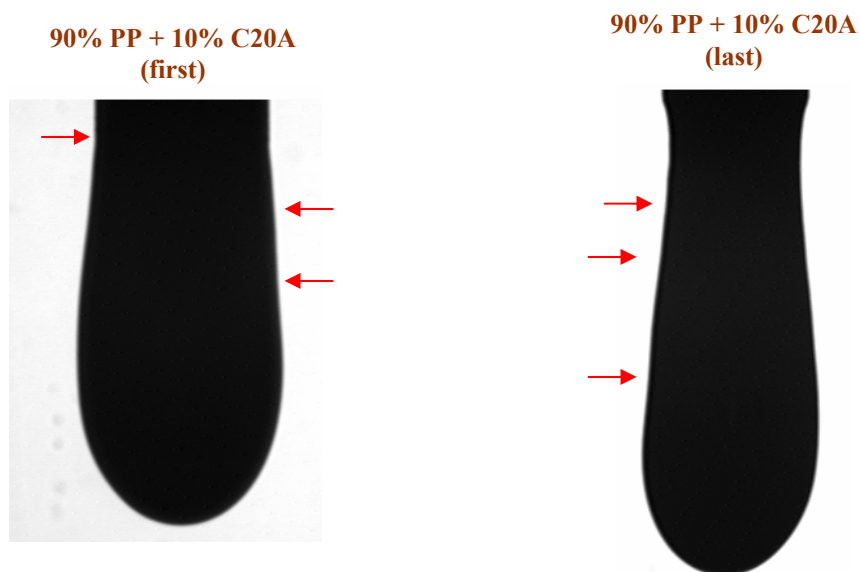
Σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων είναι ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης του καθαρού πολυπροπυλενίου (PP) και των σύνθετων υλικών. Αρχικά, με την βοήθεια του μικρο-αναμίκτη, βάλουμε καθαρό PP σε τριχοειδές αγγείο (capillary) προκειμένου να δημιουργήσουμε την σταγόνα με σκοπό τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης. Η σταγόνα δημιουργήθηκε υπό ροή αζώτου σε θερμοκρασία $T \sim 190^{\circ}\text{C}$, που είναι λίγο μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης. Στην **Εικόνα 3.28** παρουσιάζεται το δείγμα σε δύο διαφορετικές φάσεις, πριν (**α**) και κατά την εξισορρόπηση του βάρους με την επιφανειακή τάση (**β**). Τα κόκκινα βελόνια δείχνουν τα σύνορα μεταξύ capillary και σταγόνας ενώ τα μπλε τον λαιμό που έχει δημιουργηθεί και υποδεικνύει την ισορροπία του δείγματος. Με την χρήση υπολογιστικού προγράμματος, υπολογίστηκε η επιφανειακή τάση του πολυμερούς, να είναι $\gamma \sim 21 \text{ dyn/cm}$.



Εικόνα 3.28: Φωτογραφία σταγόνας καθαρού πολυπροπυλενίου (**α**) Η σταγόνα πριν να έλθει σε κατάσταση ισορροπίας. (**β**) Η σταγόνα αφού δημιούργησε λαιμό.

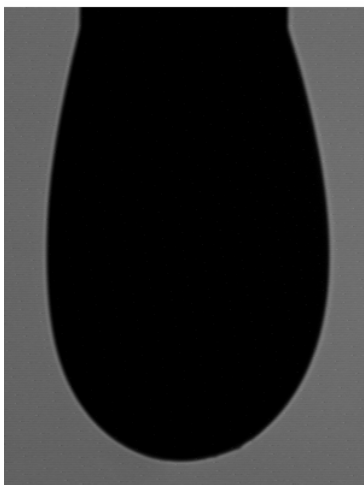
Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε δείγμα με ποσοστό $\text{PP/C20A} = 90/10$, το οποίο έχει φασικά διαχωρισμένη δομή. Το δείγμα παρασκευάστηκε στον μικρο-αναμίκτη και εισήλθε στο capillary κατά την έξοδό του από αυτόν. Στην **Εικόνα 3.29** παρουσιάζεται μία φωτογραφία του συγκεκριμένου δείγματος σε θερμοκρασία $T \sim 190^{\circ}\text{C}$. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η σταγόνα που δημιουργήθηκε είναι πολύ πιο στενή και μακριά από αυτή του καθαρού PP. Η μορφή όμως της σταγόνας δεν είναι σαφώς καθορισμένη. Παρουσιάζονται κυματισμοί σε κάποια σημεία, μερικά από τα

οποία είναι σημειωμένα με βέλη. Υπολογισμός της επιφανειακής τάσης δεν έχει γίνει, γιατί εξαιτίας της μορφής και του μεγέθους της σταγόνας δεν ήταν δυνατή η ορθή βαθμονόμηση του οργάνου, οπότε το αποτέλεσμα δεν θα ήταν αξιόπιστο.



Εικόνα 3.29: Φωτογραφία σταγόνας δείγματος (πολυπροπυλενίου/ πηλού) = (90/10)

Πραγματοποιήθηκε επανάληψη των πειραμάτων αυτών, είτε με τις ίδιες αρχικές συνθήκες, δηλαδή τοποθετώντας το τριχοειδές αγγείο απευθείας σε υψηλή θερμοκρασία, είτε με διαφορετικές, δηλαδή αυξάνοντας τη θερμοκρασία, στον θάλαμο που βρισκόταν το τριχοειδές αγγείο, με αργό ρυθμό. Αυτό που παρατηρήθηκε στη δεύτερη περίπτωση, είναι ότι οι κυματισμοί δεν υπήρχαν. Στην **Εικόνα 3.30** φαίνεται η φωτογραφία ενός τέτοιου δείγματος.



Εικόνα 3.30: Φωτογραφία σταγόνας δείγματος PP/C20A. Το δείγμα τοποθετήθηκε στην κυψελίδα σε χαμηλή θερμοκρασία η οποία σταδιακά αυξήθηκε μέχρι τους 190°C.

Παρόλο που το σχήμα της τελευταίας σταγόνας φαίνεται να είναι καλό, ο υπολογισμός της επιφανειακής τάσης στάθηκε αδύνατος, αφού η καμπύλη προσέγγισης ήταν εκτός των ορίων της σταγόνας. Δεδομένου ότι η σταγόνα δεν ήταν καμένη, η αδυναμία του υπολογισμού σημαίνει ότι το δείγμα ήταν εκτός ισορροπίας, παρόλο που αφέθηκε για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα αμετάβλητο.

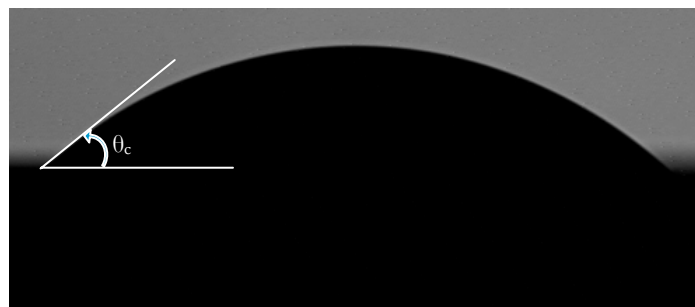
Αντίστοιχα πειράματα, με παρόμοια αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν με συστήματα αποτελούμενα είτε από διαφορετικό πηλό είτε και από διαφορετικό πολυμερές. Έτσι, μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι τα συστήματα αυτά έχουν κινητική πολύ πιο αργή από το καθαρό πολυμερές.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα της επιφανειακής τάσης με τη μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας και στα δείγματα με διεσπαρμένη δομή. Από τα πειράματα αυτά προέκυψε ότι τα δείγματα διεσπαρμένης δομής δεν ρέουν με αποτέλεσμα να είναι αδύνατος ο σχηματισμός σταγόνας άρα και του υπολογισμού της επιφανειακής τάσης. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με ρεολογικές μελέτες υβριδίων με διεσπαρμένη δομή⁽¹⁸⁾, οι οποίες αποδεικνύουν τον παραπάνω ισχυρισμό. Στην **Εικόνα 3.31** φαίνεται μία χαρακτηριστική φωτογραφία του δείγματος 90%PP-g-MAH + 10% C20A.

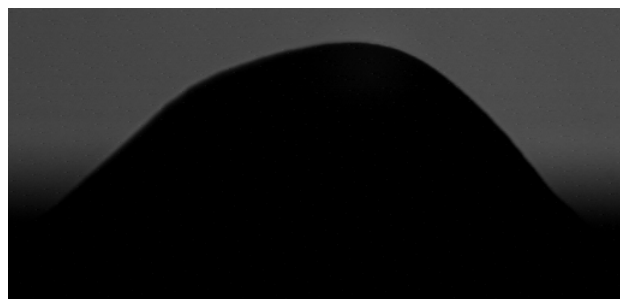


Εικόνα 3.31: Φωτογραφία σταγόνας δείγματος διεσπαρμένης δομής 90%PP-g-MAH+10%C20A

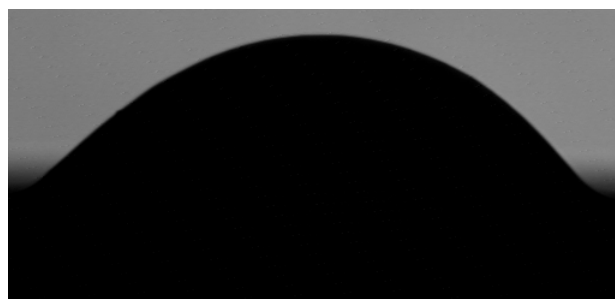
Για την μελέτη της επιφανειακής συμπεριφοράς, εκτός από την μέθοδο της κρεμάμενης σταγόνας χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος της καθήμενης. Μελετώντας τη γωνία επαφής του καθαρού πολυμερούς και του υβριδίου σε επιφάνεια πυριτίου οδηγηθήκαμε στο ίδιο συμπέρασμα, δηλαδή της αργής κινητικής. Στην **Εικόνα 3.32** φαίνονται το καθαρό πολυμερές και τα υβρίδια PP/C20A και PP/C-Na⁺. Η γωνία επαφής του καθαρού PP υπολογίστηκε να είναι $\theta_c \approx 27.5^\circ$. Στην περίπτωση των υβριδίων ο υπολογισμός ήταν αδύνατος αφού τα συστήματα ήταν εκτός ισορροπίας. Το χρονικό διάστημα αναμονής ήταν τόσο μεγάλο με αποτέλεσμα τα δείγματα να καούν.



(α)



(β)



(γ)

Εικόνα 3.32: Φωτογραφία υβριδίου (α) Φωτογραφία καθαρού PP και σύνθετων (β) PP/C20A και (γ) PP/C-Na⁺, επάνω σε επιφάνεια πυριτίου.

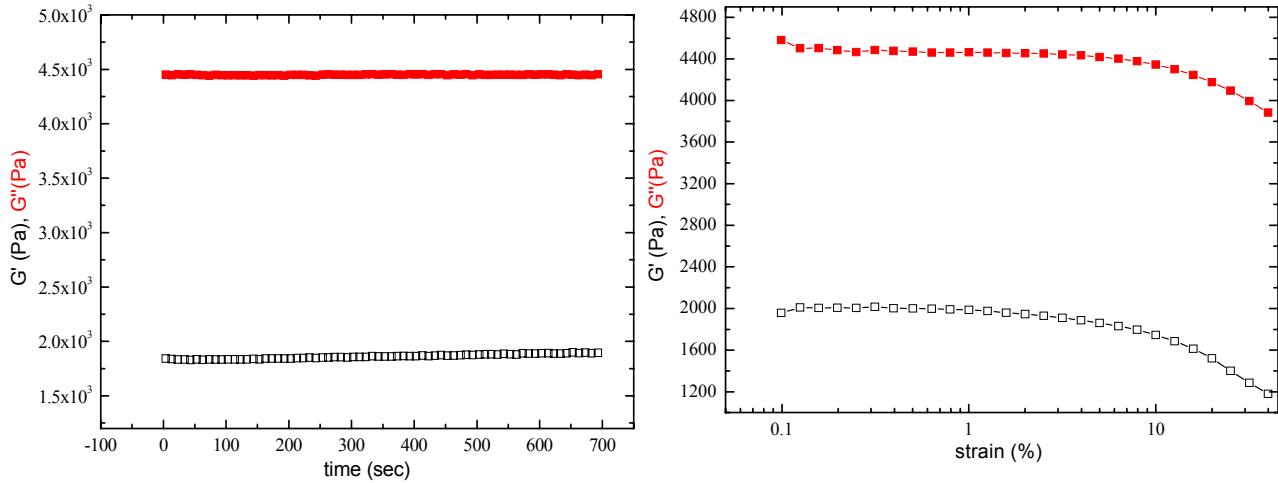
3.4.5. Ρεολογία συστημάτων PP και PP/C20A

Μετά από τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων έγινε προσπάθεια μελέτης των ρεολογικών ιδιοτήτων του πολυμερούς και των σύνθετων υλικών. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν πειράματα δυναμικής απόκρισης, ώστε να εξεταστεί κατά πόσο μεταβάλλονται το μέτρο αποθήκευσης, G' και το μέτρο απωλειών, G'' , του πολυπροπυλενίου από την παρουσία του πηλού.

Αρχικά, μελετήθηκε το καθαρό πολυπροπυλένιο σε εύρος θερμοκρασιών 150°C – 200°C. Σε κάθε θερμοκρασία πραγματοποιήθηκαν, αρχικά μία ισόθερμη δυναμική μέτρηση με τον χρόνο, υπό σταθερή παραμόρφωση, ώστε να εξασφαλιστεί η δυναμική ισορροπία των δειγμάτων, έπειτα δύο ισόθερμες δυναμικές μετρήσεις σάρωσης παραμόρφωσης μεταξύ 0.1% και 50% σε δύο διαφορετικές συχνότητες, ώστε να καθοριστούν τα όρια της περιοχής γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Στην **Εικόνα 3.33** δίνονται, ενδεικτικά δύο τέτοιες μετρήσεις.

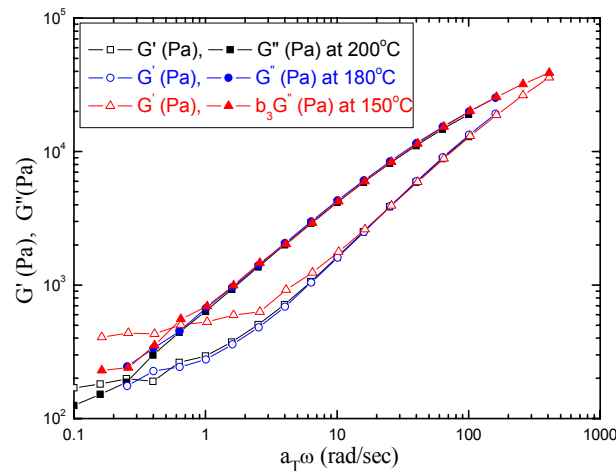
Έτσι, γίνεται επιλογή κατάλληλης σταθερής παραμόρφωσης 1%, ώστε το δείγμα να βρίσκεται στη γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή. Στη συνέχεια, γίνεται η μέτρηση σάρωσης συχνοτήτων μεταξύ 0.1rad/sec και 100rad/sec. Αφού μετρήθηκαν τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών στις διάφορες θερμοκρασίες, εφαρμόστηκε η αρχή υπέρθεσης χρόνου – θερμοκρασίας Boltzmann, ώστε να σχηματιστεί η κύρια καμπύλη

(*master curve*). Η παράμετρος μετατόπισης, a_T , είναι ο συντελεστής με τον οποίο πρέπει να πολλαπλασιαστούν τα δεδομένα για να επιτευχθεί η κύρια καμπύλη. Στην **Εικόνα 3.34** φαίνεται η κύρια καμπύλη του καθαρού πολυπροπυλενίου, με θερμοκρασία αναφοράς $T = 200^\circ\text{C}$. Στην καμπύλη αυτή παρατηρείται ότι σε περιοχές χαμηλών συχνοτήτων και χαμηλών θερμοκρασιών που προσεγγίζουν την θερμοκρασία κρυστάλλωσης δεν πραγματοποιείται η υπέρθεση.



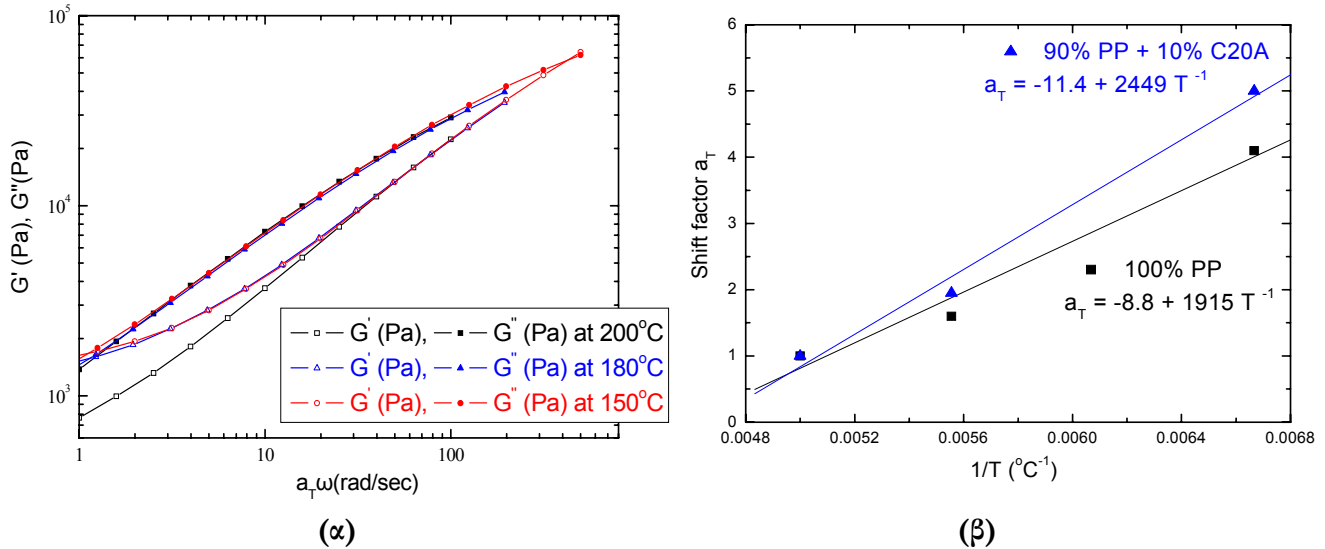
Εικόνα 3.33: α. Δυναμική μέτρηση σάρωσης χρόνου πολυπροπυλενίου υπό σταθερή παραμόρφωση 1% και συχνότητα $f = 10 \text{ rad/sec}$ και β. ισόθερμη δυναμική μέτρηση σάρωσης παραμόρφωσης σε συχνότητα $f = 10 \text{ rad/sec}$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκαν ρεολογικές μετρήσεις στο σύνθετο υλικό PP/C20A. Έτσι, αφού πραγματοποιήθηκε ισόθερμη δυναμική μέτρηση με τον χρόνο, ώστε να εξασφαλιστεί η δυναμική ισορροπία των δειγμάτων, έγιναν ισόθερμες δυναμικές μετρήσεις σάρωσης παραμόρφωσης οι οποίες έδειξαν ότι για παραμόρφωση μικρότερη από 1-2% το υλικό βρίσκεται στην περιοχή γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Προκειμένου λοιπόν, το δείγμα να βρίσκεται σε αυτή την περιοχή, οι δυναμικές μετρήσεις συχνοτήτων πραγματοποιήθηκαν με παραμόρφωση 0.6%.



Εικόνα 3.34: Κύρια καμπύλη καθαρού PP.

Στην **Εικόνα 3.35** παρουσιάζεται το διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας και απωλειών του σύνθετου υλικού καθώς και η παράμετρος μετατόπισης, a_T των δύο υλικών. Όπως φαίνεται η παρουσία του πηλού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μέτρων αυτών, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη μελέτη άλλων φασικά διαχωρισμένων συστημάτων^(18,23). Όσον αφορά την παράμετρος μετατόπισης, a_T , φαίνεται να έχουν παρόμοια συμπεριφορά (γραμμική), με την διαφορά ότι στην περίπτωση του σύνθετου υλικού παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με του καθαρού.



Εικόνα 3.35: **Εικόνα 3.35:** (α) Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας και απωλειών του σύνθετου υλικού και (β) παράμετρος μετατόπισης των δύο υλικών

Τέλος, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δείγματα με διεσπαρμένη δομή δεν ρέουν. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την αδυναμία παρασκευής δειγμάτων για ρεολογικές μετρήσεις. Σε αυτό ίσως να έπαιξε ρόλο και το γεγονός ότι τα πολυμερή που χρησιμοποιήσαμε ήταν εμπορικά και είχαν μεγάλη πολυδιασπορά.

3.5. Σύνοψη

Σε αυτό το μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων σύνθετων υλικών αποτελούμενων από δύο και τρία συστατικά. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν δείγματα αποτελούμενα είτε από πολυπροπυλένιο, τροποποιημένο ή μη, και ανόργανο πυριτιούχο πηλό, είτε από ομοπολυμερές, PP, και masterbatch (δηλαδή, υβρίδιο τροποποιημένου πολυμερούς και πηλού).

Αυτό που συμπεραίνουμε από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι ότι η δομή των υβριδίων μπορεί να ελεγχθεί με την χρήση τροποποιημένου πολυπροπυλενίου. Σημαντικό ρόλο παίζει η σύσταση του σύνθετου υλικού από την οποία εξαρτάται ισχυρά

η τελική δομή. Εκτός όμως από την σύσταση, η τελική δομή παρουσιάζει εξάρτηση και από τον πηλό αλλά και από την μέθοδο παρασκευής. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες, η παρουσία του ανόργανου πηλού αυξάνει την θερμοότητα τήξης του πολυμερούς, σε όλα τα υβρίδια ενώ στα φασικά διαχωρισμένα δείγματα φαίνεται να μειώνει τις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης, σε αντίθεση με τα συστήματα διεσπαρμένης δομής στα οποία, οι θερμοκρασίες αυτές φαίνεται να αυξάνονται. Τέλος, η παρουσία του πηλού επηρεάζει την επιφανειακή αλλά και την ρεολογική του συμπεριφορά καθώς δυσκολεύει την ροή.

Βιβλιογραφία τρίτου κεφαλαίου

1. www.nanoclay.com
2. www.laviosa.it
3. A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki, Y. Kojima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis and properties of nylon-6/clay hybrids. In: Schaefer DW, Mark JE, editors. Polymer based molecular composites. MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, **1990**, 171, 45.
4. E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 118, 108.
5. S. Hotta, D. R. Paul, *Polymer* **2004**, 45, 7639
6. K.H Wang, M. H Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, *Polymer* **2001**, 42, 9819
7. T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent. *Polymer*, **2002**, 43, 5483.
8. E. Manias, L. Touny, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3516
9. Physical Properties of Polymers Handbook, J. P. Mork Ed. AIP Press, Woodbury, N. Y., **1996**.
10. www.specialchem4polymers.com
11. S. G. Lei, S. V. Hoa, M. –T. Ton–That, *Composites Science and Technology*, 66, **2006**, 66, 1274.
12. F. G. Ramos Filho, T. J. A. Melo, M. S. Rabello, S. M. L. Silva, *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 89, 383.
13. M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon, S. Besco, *Polymer*, **2005**, 10237 – 10245.
14. J. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent. *Polymer* , **2004**, 45, 6595
15. K.H. Wang, M.H. Choi, C.M. Koo, M. Xu, I.J. Chung, M.C. Jang, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, **2002**, 40, 1454
16. C.M. Koo, H.T. Ham, S.O. Kim, K.H. Wang, I.J. Chung, D.C. Kim, et al. *Macromolecules* **2002**, 35, 5116.
17. C.M. Koo, S.O. Kim , I.J. Chung *Macromolecules*, **2003**, 36, 2748.
18. K. Chrissopoulou, I. Altintzi, S.H. Anastasiadis, E.P. Giannelis, M. Pitsikalis N. Hadjichristidis, N. Theophilou, *Polymer*, **2005**, 12440–12451

19. (article in press) Q. Yuan, R. D. K. Misra, *Polymer*, **2006**.
20. Sie Chin Tjong & Shi Ai Xu, *Polymer International*, 44, **1997**, 95-103
21. S. V. Meille, Dino R. Ferro, S. Bruckner, Andrew J. Lovinger, Frank J. Padden, *Macromolecules*, **1994**, 27, 2615
22. E. Lezak, Z. Bartczak, *FIBRES & TEXTILES in Southern Europe*, 13, **2005-2006**.
23. M. J. Solomon, A. S. Almusallam, K. F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan *Macromolecules*, **2001**, 34, 1864.

Κεφάλαιο 4

4. Συστήματα οργανο – ανόργανων περοβσκιτών

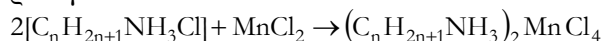
Το δεύτερο μέρος της εργασίας είναι επικεντρωμένο στην παρασκευή και μελέτη οργανο – ανόργανων περοβσκιτών και σύνθετων συστημάτων, αποτελούμενων από τους εν λόγω περοβσκιτες σε πολυμερική μήτρα. Μελετήθηκαν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πολυμερούς και του οργανο - ανόργανου υλικού καθώς και η επίδραση του πολυμερούς στις ιδιότητες του εκάστοτε περοβσκιτή.

Τα συστήματα που μελετήσαμε ήταν οργανο-ανόργανοι περοβσκιτες, φυλλώδους δομής, που παρουσιάζουν μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες⁽¹⁾, χαρακτηρισμός αυτών και ανάμιξή τους σε πολυμερική μήτρα.

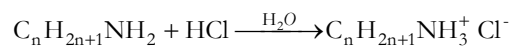
Πιο συγκεκριμένα έγινε σύνθεση⁽²⁻³⁾ οργανο - ανόργανων περοβσκιτών προσανατολισμού <100>: $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$, με $n = 2, 9$ και 18 και ανάμιξη αυτών με πολυμερή. Για συντομία, από τώρα και στο εξής οι παραπάνω περοβσκιτες θα αναφέρονται με τις συντομεύσεις: EA για $n=2$ (ethylamine), NOA για $n=9$ (nonylamine) και ODA για $n=18$ (octdecylamine). Τέλος, έγιναν προσπάθειες παρασκευής και χαρακτηρισμού του περοβσκιτή $(C_6H_{13}N_3)PbBr_4$, με προσανατολισμό <110>⁽⁴⁾.

4.1. Σύνθεση περοβσκιτών $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$

Για την παρασκευή των περοβσκιτών EA, NOA και ODA⁽²⁻³⁾ έγινε ανάμιξη του οργανικού άλατος $C_nH_{2n+1}NH_3^+Cl^-$ με χλωριούχο μαγγάνιο ($MnCl_2$) προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αντίδραση:



Η σύνθεση του οργανικού άλατος, στην περίπτωση όπου $n=2$ και 9 , έγινε στο εργαστήριο από τον Etienne Wortham, ενώ, στην περίπτωση όπου $n=18$ η σύνθεση έγινε στα πλαίσια της εργασίας. Η σύνθεση του άλατος έγινε με τη μέθοδο της κατακρήμνισης (*precipitation*)⁽³⁾. Η αντίδραση για την εν λόγω σύνθεση φαίνεται παρακάτω:



Πιο συγκεκριμένα, αρχικά η αμίνη $C_nH_{2n+1}NH_2$, αναμίχθηκε με αποσταγμένο νερό. Έπειτα, ενώ το μίγμα ήταν υπό ανάδευση, έγινε η προσθήκη του οξέως, σε περίσσεια. Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση στο stirring plate για μία ημέρα, ώστε να ομογενοποιηθεί, και ακολούθησε θέρμανση σε $T \approx 50^\circ C$ μέχρις ότου το νερό να εξατμιστεί.

Η διαδικασία ανάμιξης των αντιδρώντων έλαβε χώρα σε αναερόβιο glovebox (Εικόνα 4.1), υπό συνεχή ροή αργού. Προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση και η απορρόφηση υδρατμών τα επίπεδα οξυγόνου και υγρασίας μέσα στο glovebox παρέμειναν χαμηλότερα από 1ppm και 2ppm αντίστοιχα. Έτσι, έγινε στοιχειομετρική ανάμιξη των δύο αντιδραστηρίων, δηλαδή 2:1 mole, σε αδρανή ατμόσφαιρα Ar. Έπειτα, το εκάστοτε μίγμα εξήλθε από το glovebox μέσα σε ειδικά διαμορφωμένη γυάλινη αμπούλα, 12mm, τοποθετήθηκε σε σύστημα άντλησης, υψηλού κενού, όπου αντλήθηκε δυναμικά, ~4.5 ώρες για τον EA, ένα βράδυ για τον NOA και ~2 ώρες για τον ODA σε $P < 10^{-4}$ mbar. Κατόπιν, προστέθηκαν ~200 Torr He, ως μέσω για την βελτίωση της θερμικής επαφής των κόκκων των αντιδρώντων. Ακολούθησε θέρμανση του μίγματος για πέντε ημέρες στη σφραγισμένη αμπούλα σε $T_a = 150^\circ\text{C}$. Το δείγμα που προέκυψε, μεταφέρθηκε ξανά στο glovebox, ώστε να γίνει μία δεύτερη ανάδευση στο γουδί. Τέλος, η πολυκρυσταλλική σκόνη εξήλθε από το glovebox, σφραγίστηκε ξανά στην αμπούλα υπό πίεση ~200 Torr He και επαναθερμάνθηκε για δύο ακόμα ημέρες σε θερμοκρασία 200°C και 230°C για τους EA και NOA αντίστοιχα, , ενώ στην περίπτωση του ODA η σκόνη παρέμεινε σε $T = 160^\circ\text{C}$ για τρεις ημέρες.



Εικόνα 4.1: Αναερόβιο glove box ροής αδρανούς αερίου

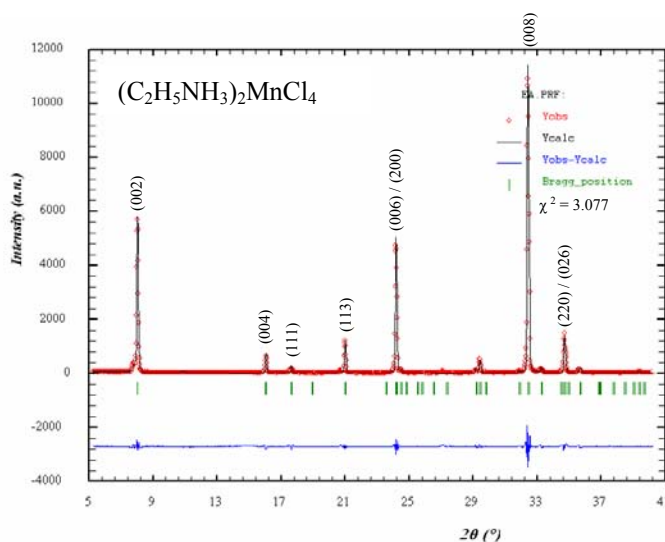
4.2. Όργανο – ανόργανος περοβσκίτης $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ (EA)

4.2.1. Δομικός χαρακτηρισμός EA

Μετά από τη σύνθεση του περοβσκίτη EA ακολούθησε ο δομικός του χαρακτηρισμός. Αρχικά έγιναν μετρήσεις περιθλασης ακτίνων X. Το δείγμα είχε τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης. Η ανάλυση του φάσματος πραγματοποιήθηκε με το υπολογιστικό πρόγραμμα *Fullprof*⁽⁵⁾, το οποίο κάνει ανάλυση *LeBail*⁽⁶⁾. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης, δηλαδή τα πειραματικά σημεία και η προσεγγιστική καμπύλη που

προκύπτει από το πρόγραμμα αυτό φαίνονται στην **Εικόνα 4.2**. Στον **Πίνακα 4.1** παρουσιάζονται οι διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως αυτά εκτιμήθηκαν κατά την ανάλυση των δεδομένων από το συγκεκριμένο πρόγραμμα.

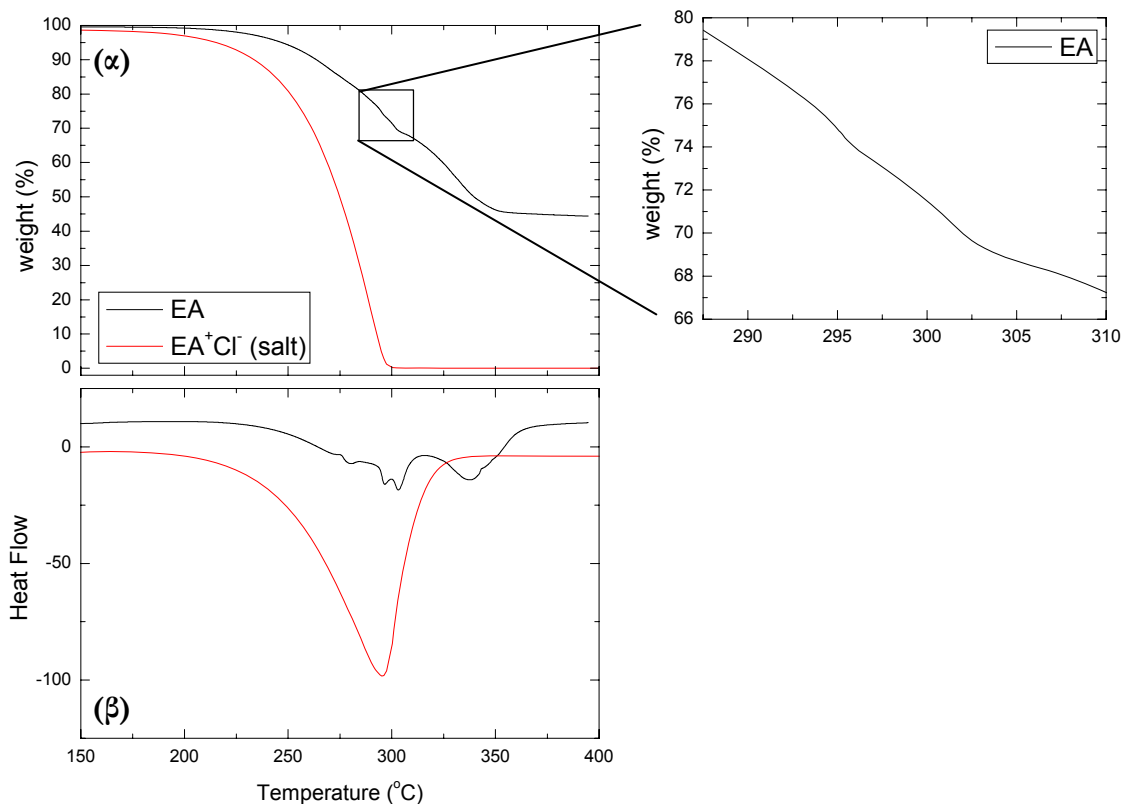
Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν, ταυτόχρονα μετρήσεις θερμοστατικής ανάλυσης (*TGA*) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωση (*DSC*). Στην **Εικόνα 4.3(α)** φαίνεται η απώλεια βάρους, κατά την θέρμανση, του περοβσκίτη καθώς και του άλατος EA^+Cl^- , που είναι ένα από τα αντιδρώντα υλικά, ενώ στην **Εικόνα 4.3(β)** φαίνεται η θερμική τους συμπεριφορά. Από τα γραφήματα αυτά φαίνεται ότι το υλικό καίγεται σε τρεις φάσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στον **πίνακα 4.2**. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.3(β)**, συγκρίνοντας τα δύο υλικά προκύπτει ότι στον περοβσκίτη είναι πιθανό να έχει απομείνει στο τελικό προϊόν μικρή ποσότητα (~4%) μη αντιδρώντος άλατος. Το γεγονός ότι το ποσοστό αυτό είναι πολύ μικρό δικαιολογεί την μη παρατήρηση της φάσης αυτής στο διάγραμμα περίθλασης των ακτίνων X του περοβσκίτη EA. Το XRD έχει τη δυνατότητα διάκρισης φάσεων με ποσοστό όγκου $\geq 5\%$



Εικόνα 4.2: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X πολυκρυσταλλικής σκόνης. Τα κυκλικά, κόκκινα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προήλθαν από μέτρηση ακτίνων X (Kα, Cu), ενώ η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στην προσέγγιση που πραγματοποιήθηκε από το πρόγραμμα *FullProf*.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα ανάλυσης διαγράμματος περίθλασης ακτίνων X από το πρόγραμμα *FullProf* (μέθοδος *LeBail*).

Ομάδα συμμετρίας χώρου	Πλεγματικές σταθερές				
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	χ^2	R _{wp}
ορθορομβικό Cmca	7.3512±0.0007	7.2690±0.0006	22.0901±0.0008	3.077	18.0



Εικόνα 4.3: Διαγράμματα οργανο – ανόργανου περοβσκιτή EA και αντιδραστηρίου EA+Cl⁻ (άλας) (α) θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), (β) διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωση (DSC).

Πίνακας 4.2: θερμοκρασίες καύσης της κάθε περιοχής και αντίστοιχη απολεσθείσα μάζα.

No	T _{καύσης} (°C)	Απώλεια μάζας (%)
1	280	26
2	297	30
3	338	55

4.2.2. Σύνθετα υλικά: ανάμιξη EA με πολυμερή

Μετά από τον χαρακτηρισμό του περοβσκιτή πραγματοποιήθηκε ανάμιξή του με πολυμερή, με σκοπό να εξετασθεί το κατά πόσο η παρουσία του πολυμερούς θα μπορούσε να τροποποιήσει την δομή ή και τις χαρακτηριστικές ιδιότητες του περοβσκιτή. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ανάμιξη των δύο υλικών, τα οποία

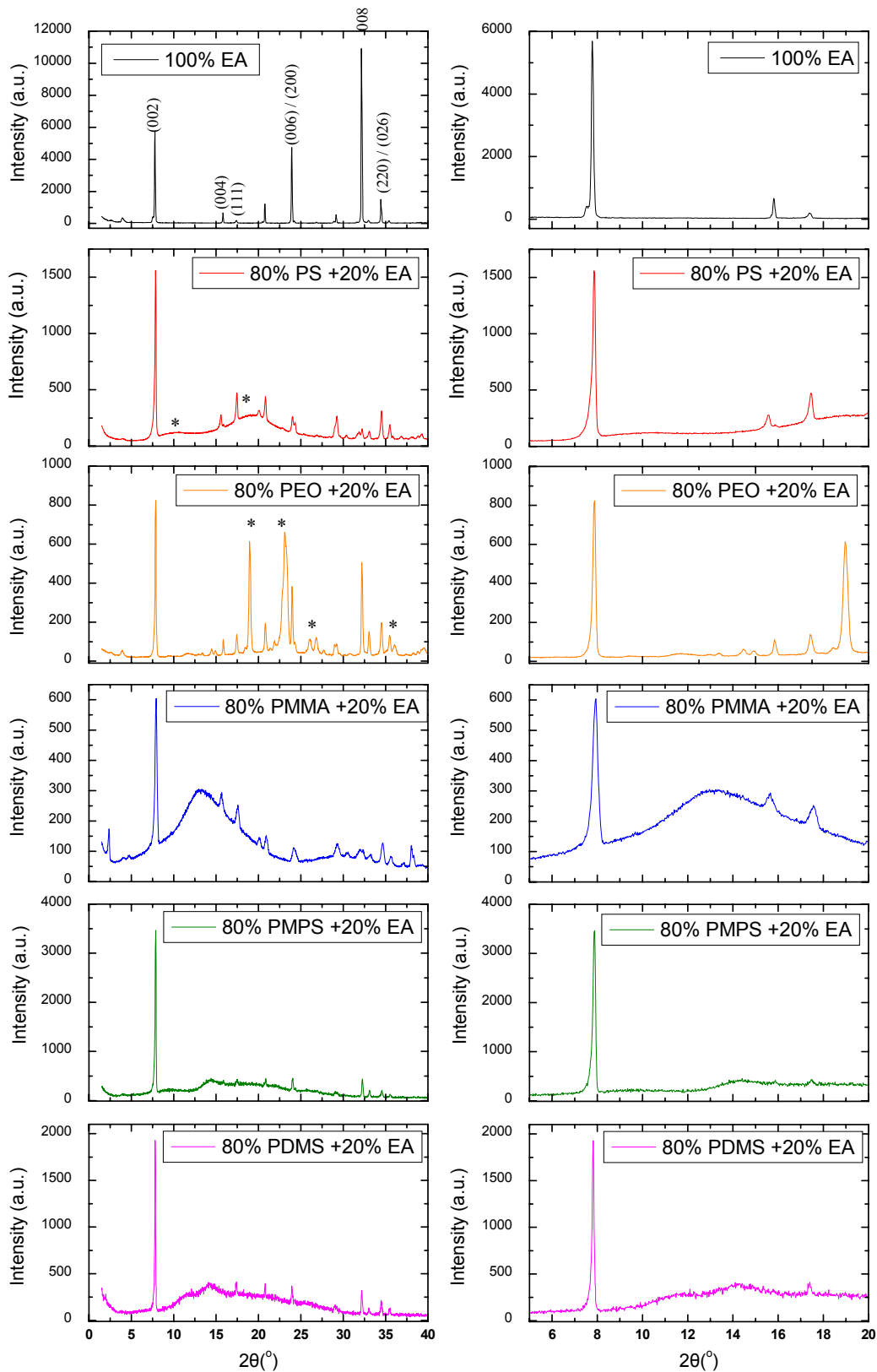
είχαν τη μορφή σκόνης, σε γουδί και έπειτα θέρμανση του μίγματος υπό συνθήκες κενού ($P < 1 \text{ mbar}$). Η θερμοκρασία στην οποία παρέμεινε το δείγμα εξαρτήθηκε από το εκάστοτε πολυμερές, δηλαδή . Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν από υδρόφοβα (π.χ. PS) μέχρι υδρόφιλα (π.χ. PEO). Πιο συγκεκριμένα ως μήτρα χρησιμοποιήθηκαν τα εξής πολυμερή: πολυστυρένιο (PS), πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας (PMMA), πολυαιθυλενοξείδιο (PEO), πολύ(μεθυλοφαινυλο σιλοξάνη) (PMPS), πολύ(διμεθυλο σιλοξάνη) (PDMS). Έτσι, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω δείγματα:

	Δείγμα	T(°C)
a.	20% EA + 80% PS	130
b.	20% EA + 80% PMMA	140
c.	20% EA + 80% PEO	100
d.	20% EA + 80% PMPS	R. T.
e.	20% EA + 80% PDMS	R. T.

Τα δύο τελευταία δείγματα αναμιχθηκαν σε μαγνητικό αναδευτήρα (stirring plate) σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα αποτελέσματα της ανάμιξης παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.4**. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα ακτίνων X, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν έχουν εισέλθει στον ενδοστρωματικό χώρο του φυλλόμορφου περοβσκιτή, αφού η κορυφές του μητρικού υλικού δεν έχουν μετατοπιστεί προς μικρότερες γωνίες, άρα η κυψελίδα δεν έχει σημαντικές μεταβολές.

Επίσης, στα διαγράμματα αυτά φαίνεται και η δομή των πολυμερών. Έτσι, στην περίπτωση όπου η πολυμερική μήτρα είναι το PS, το οποίο είναι ένα άμορφο πολυμερές, παρατηρούμε ότι εκτός από τις κορυφές του περοβσκιτή εμφανίζονται και δύο πλατιές κορυφές σε $2\theta \approx 10^\circ$ και $2\theta \approx 19^\circ$. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουμε και στην περίπτωση του PMMA, όπου εμφανίζεται μια φαρδιά κορυφή σε $2\theta \approx 13.2^\circ$. Το PEO είναι κρυσταλλικό πολυμερές. Ως εκ τούτου, παρουσιάζει έντονες κορυφές σε γωνίες $2\theta \approx 19.0^\circ$, 23.1° , 26.0° , 26.9° , 36.0° , οι οποίες φαίνονται στο διάγραμμα περιθλασης ακτίνων X. Οι κορυφές που οφείλονται στην δομή των πολυμερών είναι σημειωμένες με αστερίσκιο. Τέλος, παρατηρούμε ότι στα σύνθετα υλικά των PDMS και PMPS εμφανίζεται αύξηση της έντασης σε εύρος γωνιών $15^\circ - 30^\circ$. Η ιδιομορφία αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι επειδή τα δύο αυτά πολυμερή είναι ρευστά, έγινε χρήση ταινίας capton προκειμένου να παραμείνει το δείγμα στον δειγματοφορέα.



Εικόνα 4.4: Διαγράμματα περιθλάσης ακτίνων X σύνθετων υλικών συγκρινόμενων με την μητρική ένωση.

4.2.3. Μαγνητικές ιδιότητες του καθαρού περοβσκίτη και των σύνθετων υλικών.

4.2.3.1. Μαγνητικές ιδιότητες υλικών

Οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών εκφράζονται συχνά με όρους μαγνητικής ροπής, μ ⁽⁷⁾. Η σχέση μεταξύ της μαγνητικής επιδεικτικότητας, χ , και της μαγνητικής ροπής, μ , είναι:

$$\chi = \frac{N_A \beta^2 \mu^2}{3kT} \quad (4.1)$$

όπου N_A ο αριθμός Avogadro, β η μαγνητόνη του Bohr και k η σταθερά Boltzmann. Αντικαθιστώντας τις σταθερές και λύνοντας ως προς την μαγνητική ροπή, μ , προκύπτει:

$$\mu = \sqrt{8\chi T} \quad (4.2)$$

Δυνατή είναι η προσέγγιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της μαγνητικής επιδεικτικότητας με τον νόμο Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (4.3)$$

που ισχύει για μη συσχετιζόμενα σπιν. Έτσι, αντικαθιστώντας την σχέση (4) στην (3) προκύπτει μία εκτίμηση της μέσης τιμής της φαινόμενης μαγνητικής ροπής μ_{eff} :

$$\langle \mu_{eff} \rangle \cong \sqrt{8C} \quad (4.4)$$

C είναι η σταθερά Curie η οποία υπολογίζεται από την κλίση της γραμμικής προσέγγισης της καμπύλης σε επιλεγμένο θερμοκρασιακό διάστημα.

Εν τούτοις, πολύ συχνά, τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα με το νόμο Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} T - \frac{\theta}{C}} \quad (4.5)$$

όπου θ είναι η σταθερά Weiss.

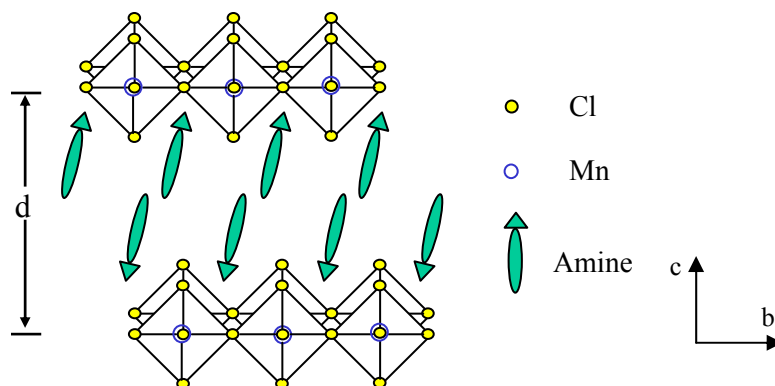
4.2.3.2. Μαγνητικές ιδιότητες οργανο – ανόργανου περοβσκίτη ΕΑ

Σε ένα προσεγγιστικό μοντέλο, ένας απλός δισδιάστατος μαγνήτης μπορεί να αποτελείται από μία τετραγωνική διάταξη σπιν, συζευγμένων με ιστροπική αλληλεπίδραση ανταλλαγής. Η ενέργεια των αλληλεπιδρώντων σπιν, στο βασικό αυτό μοντέλο περιγράφεται από την θεωρία του Heisenberg:

$$H_E = -J \sum \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (4.6)$$

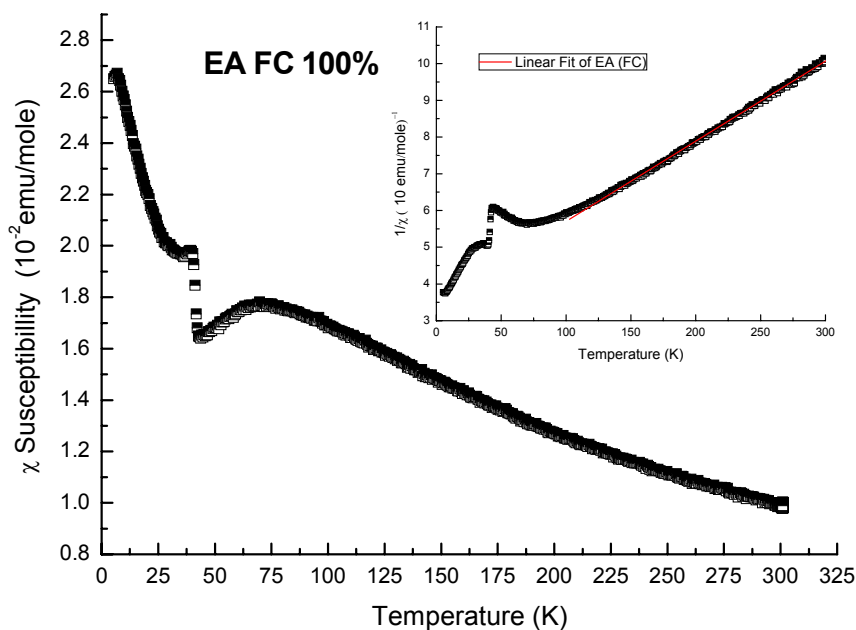
όπου \vec{S}_i , \vec{S}_j είναι οι τελεστές σπιν των πρώτων γειτόνων και J είναι η σταθερά ανταλλαγής (*exchange constant*) μεταξύ των σπιν. Η προσέγγιση αυτή είναι κατάλληλη για τα συστήματα περοβσκιτών που μελετάμε $(R_n\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$ ⁽⁸⁾. Στα εν λόγω συστήματα τα ιόντα μαγγανίου, Mn^{2+} , είναι διευθετημένα σε στρώματα (*layers*) έχοντας σχηματίσει

οκτάεδρα, με τα ιόντα χλωρίου, $MnCl_6$ όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.5**. Επιπλέον, τα διπλά στρώματα των αλκυλαμμωνιακών ομάδων, $C_nH_{2n+1}NH_3^+$, διαχωρίζουν τα ανόργανα στρώματα $MnCl_6$.



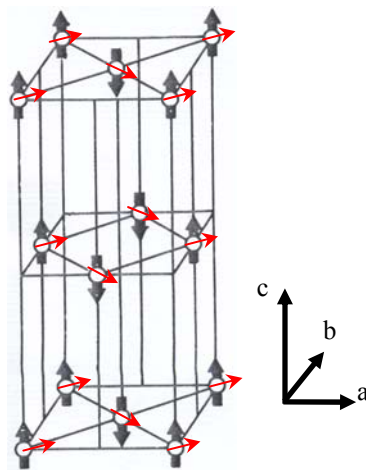
Εικόνα 4.5: Σχηματική αναπαράσταση της διδιάστατης δομής $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2 MnCl_4$

Στην **Εικόνα 4.6** φαίνεται η εξάρτηση της μαγνητικής επιδεικτικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας σε συνθήκες ψύξης σε μαγνητικό πεδίο (*field-cooled: FC*)⁽³⁾. Οι περοβσκίτες αυτής της ομάδας υφίστανται μία μετάβαση από παραμαγνητική σε αντισηδηρομαγνητική κατάσταση ($T < T_N$).



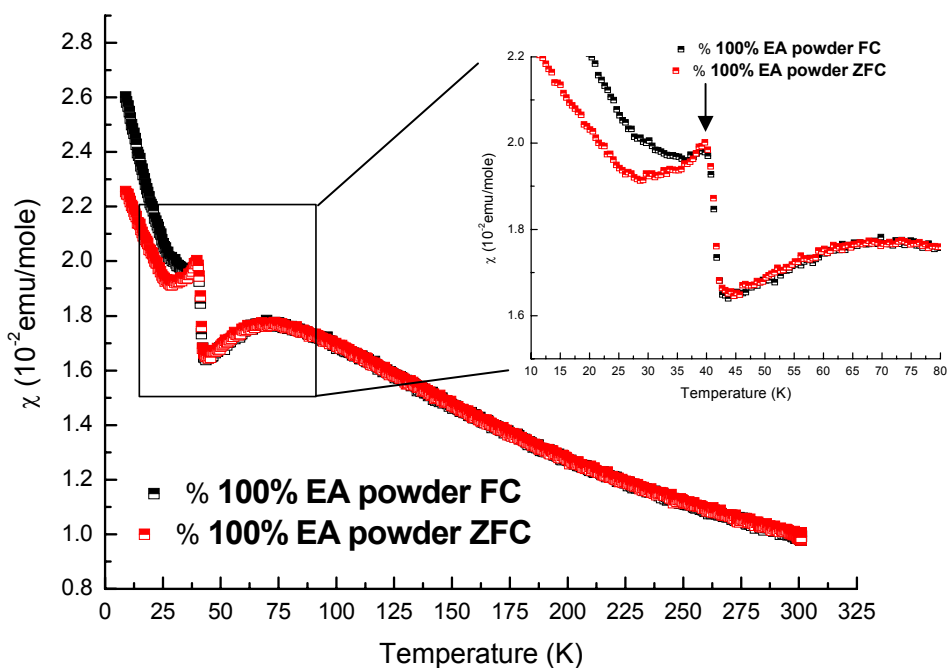
Εικόνα 4.6: Θερμοκρασιακή εξέλιξη της dc μαγνητικής επιδεικτικότητας, χ , του περοβσκίτη ΕΑ. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε υπό FC συνθήκες, με εξωτερικό πεδίο $H = 2kG$. **Ένθετο:** γραμμική προσέγγιση με το νόμο Curie – Weiss (εξίσωση 4.7) σε εύρος θερμοκρασιών $105 < T < 300K$.

Το μέγιστο που παρατηρείται στο εύρος θερμοκρασιών $\sim 60 - 80$ K είναι ενδεικτικό της αντισιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς σε χαμηλών διαστάσεων μαγνητικά συστήματα. Επίσης, αξιοσημείωτη είναι η συμπεριφορά της μαγνητικής ροπής στις χαμηλές θερμοκρασίες ($T < T_N \approx 43$ K). Η κεκλιμένη συνιστώσα (**Εικόνα 4.7**) των αντισιδηρομαγνητικά συζευγμένων σπιν των ιόντων Mn^{2+} (*canted spin component*), έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ασθενούς σιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της T_N . Αυτό γίνεται φανερό στην καμπύλη εξάρτησης της μαγνητικής επιδεικτικότητας σαν μία απότομη αύξηση, ενώ η απόκλιση μεταξύ των FC και ZFC [συνθήκες ψύξης σε μηδενικό μαγνητικό πεδίο (*zero field-cooled: ZFC*)] μετρήσεων σε αυτή την περιοχή είναι ενδεικτική της συμπεριφοράς αυτής (**Εικόνα 4.8**)⁽³⁾.



Εικόνα 4.7: Οι κεκλιμένες συνιστώσες του σπιν γίνονται με τα κόκκινα βελάνια. Η δομή αυτή προβλέπεται από την Dzyaloshinsky-Moriya αντισυμμετρική αλληλεπίδραση ανταλλαγής⁽⁹⁾

Όπως έχει ήδη αναφερθεί οι μαγνητικές ιδιότητες των υλικών εκφράζονται με όρους μαγνητικής ροπής και περιγράφονται από τις εξισώσεις 5.1 – 5.5. Στην παρούσα περίπτωση, τα δεδομένα περιγράφονται καλύτερα με το νόμο Curie-Weiss, που δίνεται από την εξίσωση 4.5, από την οποία εκτιμάται το $C = 4.583 \pm 0.005$ σε εύρος θερμοκρασιών $105 < T < 300$ K (**Εικόνα 4.6**). Έτσι, υπολογίστηκε μία μαγνητική ροπή $\langle \mu_{eff} \rangle \cong (6.055 \pm 0.004) \mu_B$. Η θεωρητική τιμή, για ελεύθερα ιόντα μαγγανίου (*high-spin* Mn^{2+} : $S = 5/2$) είναι $\sim 5.92 \mu_B$, που είναι πολύ κοντά στην πειραματική. Τέλος, θ είναι η σταθερά Weiss, η οποία υποδεικνύει ικανές συσχετίσεις αντισιδηρομαγνητικές ή σιδηρομαγνητικές των σπιν. Από την γραμμική προσέγγιση υπολογίστηκε ότι η σταθερά Weiss ισούται με: $\langle \theta \rangle \cong (-161.4 \pm 0.4) K$. Η μεγάλη αυτή αρνητική τιμή υποδεικνύει την ανάπτυξη σημαντικών αντισιδηρομαγνητικών συσχετίσεων ήδη από τις υψηλές θερμοκρασίες.



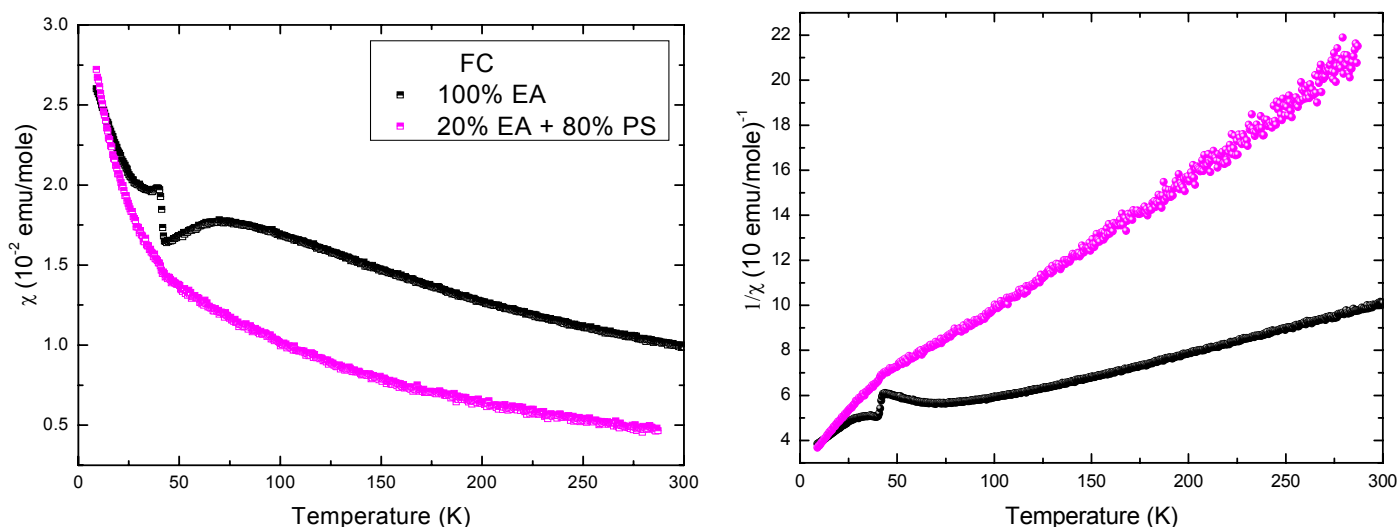
Εικόνα 4.8: Συμπεριφορά της μαγνητικής επιδεικτικότητας, χ , του EA περοβσκιτή συναρτήσει της θερμοκρασίας. **Ένθετο:** η υστέρηση δεδομένων μεταξύ FC και ZFC, είναι χαρακτηριστική της κεκλιμένης αντισιδηρομαγνητικής συμπεριφοράς σε $T < T_N$. Το βελάκι δείχνει την παρατηρούμενη αναστροφή.

4.2.3.3. Μαγνητικές ιδιότητες σύνθετου υλικού

Στη συνέχεια έγιναν μαγνητικές μετρήσεις που αφορούσαν τα σύνθετα υλικά. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δύο σύνθετα υλικά, το πρώτο αφορά τον περοβσκιτή σε μήτρα πολυστυρενίου (PS) και το δεύτερο σε μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PMMA).

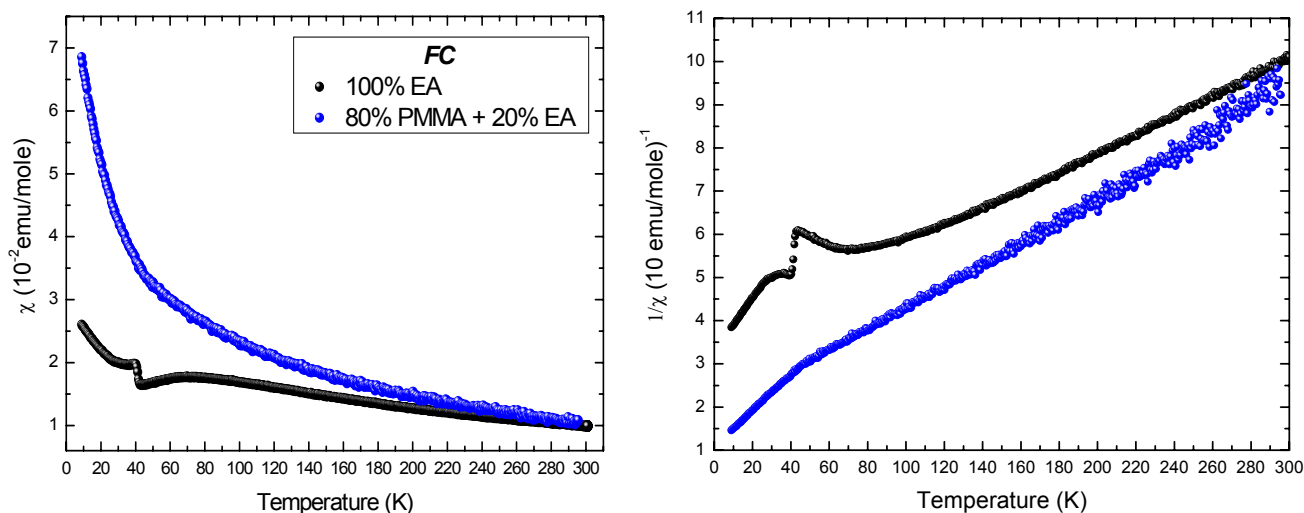
Στην **Εικόνα 4.9** γίνεται σύγκριση της μαγνητικής επιδεικτικότητας, $\chi(T)$, του καθαρού περοβσκιτή EA με το σύνθετο υλικό EA/PS. Όπως φαίνεται στην καμπύλη του σύνθετου υλικού, η μετάβαση είναι πολύ αμυδρή (και παρουσιάζεται κυρίως ως αλλαγή στην κλίση της καμπύλης), αλλά φαίνεται να λαμβάνει χώρα στην ίδια περίπου θερμοκρασιακή περιοχή. Επίσης, παρουσιάζεται μείωση της μαγνητικής επιδεικτικότητας κατά έναν παράγοντα του ~ 2 σε υψηλές θερμοκρασίες, ο οποίος μειώνεται καθώς μειώνεται η θερμοκρασία. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ότι ο λόγος σχετικού αριθμού μη συσχετιζόμενων «επιφανειακών» σπιν αυξάνεται σε σχέση με αυτόν των συσχετιζόμενων, λόγω της πιθανής αλλαγής μορφολογίας ή της μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων (*particles*) του μητρικού περοβσκιτή. Η έλλειψη συσχετισμού έχει ως αποτέλεσμα την διαταραχή της διαμόρφωσης των σπιν που οδηγεί στην μείωση της μέσης μαγνητικής ροπής.

Στην **Εικόνα 4.10** γίνεται σύγκριση της μαγνητικής επιδεικτικότητας, $\chi(T)$, του καθαρού περοβοκίτη *EA* με το σύνθετο υλικό *EA/PMMA*. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, η μετάβαση στο σύνθετο υλικό είναι πολύ αμυδρή και φαίνεται πάλι ως αλλαγή στην κλίση της καμπύλης η οποία γίνεται στην ίδια περιοχή μετάβασης του καθαρού υλικού. Επιπλέον, όμως, η κλίση της ευθείας στο εύρος των θερμοκρασιών $105\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$, είναι μεγαλύτερη. Αυτό είναι ένδειξη μείωσης της μαγνητικής ροπής, οπότε η παρουσία του πολυμερούς φαίνεται να οδηγεί και σε αυτή την περίπτωση σε μείωση του μεγέθους της μαγνητικής ροπής με αποτέλεσμα την ενίσχυση της παραμαγνητικής συμπεριφοράς.



Εικόνα 4.9: : Σύγκριση μαγνητικής επιδεικτικότητας σύνθετου υλικού και καθαρού περοβοκίτη. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε υπό *FC* συνθήκες, με εξωτερικό πεδίο $H = 2\text{kG}$ για τον καθαρό περοβοκίτη και $H = 5\text{kG}$ για το σύνθετο υλικό.

Όπως φαίνεται και στα δύο αυτά σύνθετα υλικά ο θόρυβος που παρατηρείται στις μετρήσεις, ιδιαίτερα στις υψηλές θερμοκρασίες είναι πολύ μεγάλος. Αυτό σημαίνει ότι το σφάλμα, εξαιτίας του μικρού σήματος από το μαγνητικό υλικό είναι μεγάλο με αποτέλεσμα ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , να μην είναι εφικτός. Παρόλα αυτά, παρατηρείται αύξηση της κλίσης της ευθείας στο εύρος των θερμοκρασιών $105\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ και στα δύο σύνθετα υλικά. Αυτό, βάσει των σχέσεων (5) και (6) είναι ένδειξη μείωσης της μαγνητικής ροπής, οπότε η παρουσία του πολυμερούς φαίνεται να οδηγεί και σε αυτή την περίπτωση σε μείωση της φαινόμενης μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , των συσχετιζόμενων σπιν.



Εικόνα 4.10: Σύγκριση μαγνητικής επιδεικτικότητας σύνθετου υλικού και μητρικού περοβσκίτη. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε υπό FC συνθήκες, με εξωτερικό πεδίο $H = 2kG$ για τον καθαρό περοβσκίτη και $H = 5kG$ για το σύνθετο υλικό.

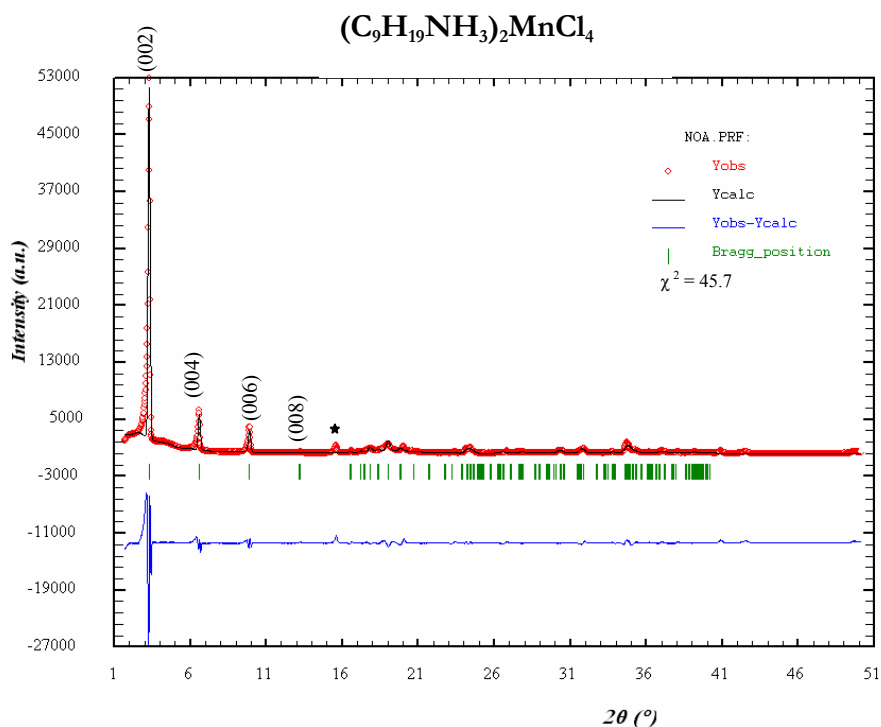
4.3. Οργανο – ανόργανος περοβσκίτης ($C_9H_{19}NH_3$)₂MnCl₄ (NOA)

4.3.1. Δομικός χαρακτηρισμός NOA

Μετά από τη σύνθεση του περοβσκίτη NOA ακολούθησε ο δομικός του χαρακτηρισμός. Έτσι, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Το δείγμα είχε τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης. Για την ανάλυση του φάσματος έγινε χρήση του υπολογιστικού προγράμματος *Fullprof* (μέθοδος *LeBail*), όπως και στον προηγούμενο περοβσκίτη. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης, που προκύπτουν από το πρόγραμμα αυτό φαίνονται στην **Εικόνα 4.11**. Στον **Πίνακα 4.3** παρουσιάζονται τα στοιχεία της μοναδιαίας κυψελίδας, όπως αυτά υπολογίστηκαν από το συγκεκριμένο πρόγραμμα.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοστατικής ανάλυσης (*TGA*) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (*DSC*). Στην **Εικόνα 4.13** φαίνεται η απώλεια βάρους του περοβσκίτη (**α**) καθώς και η θερμική του συμπεριφορά (**β**). Από τα γραφήματα αυτά φαίνεται ότι το υλικό καίγεται σε τρεις φάσεις, οι οποίες παρουσιάζονται στον **πίνακα 4.4**.

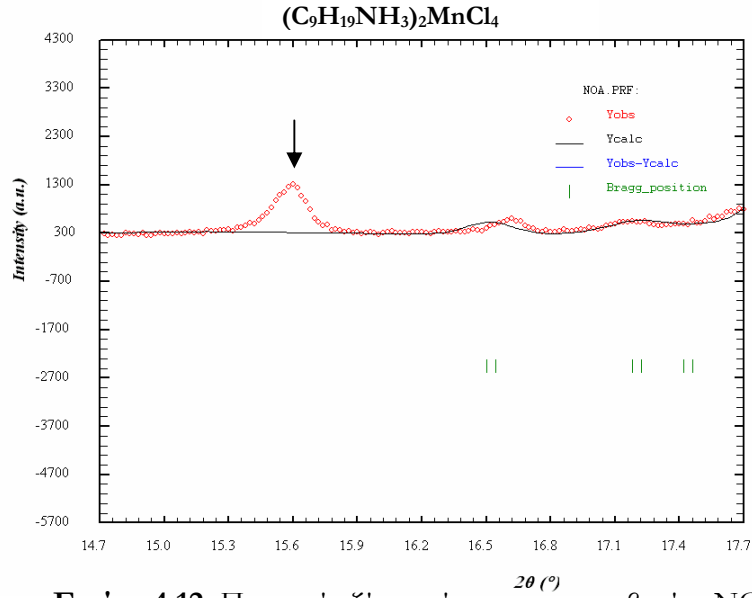
Στο φάσμα περίθλασης παρουσιάζεται μία κορυφή, η οποία δεν προβλέπεται από την ανάλυση που κάναμε. Η κορυφή αυτή, η οποία φαίνεται καλύτερα στην **Εικόνα 4.12**, αντιστοιχεί στην ύπαρξη ξένης φάσης. Αυτή η φάση ενδέχεται να είναι του άλατος, $CH_3(CH_2)_8NH_3^+Cl^-$, κάτι το οποίο ενισχύεται και από τις μετρήσεις *TGA/DSC* όπου φαίνεται μία μετάβαση με απώλεια μάζας $\sim 8\%$ σε θερμοκρασία $\geq 303^\circ C$ (**Εικόνα 4.13**).



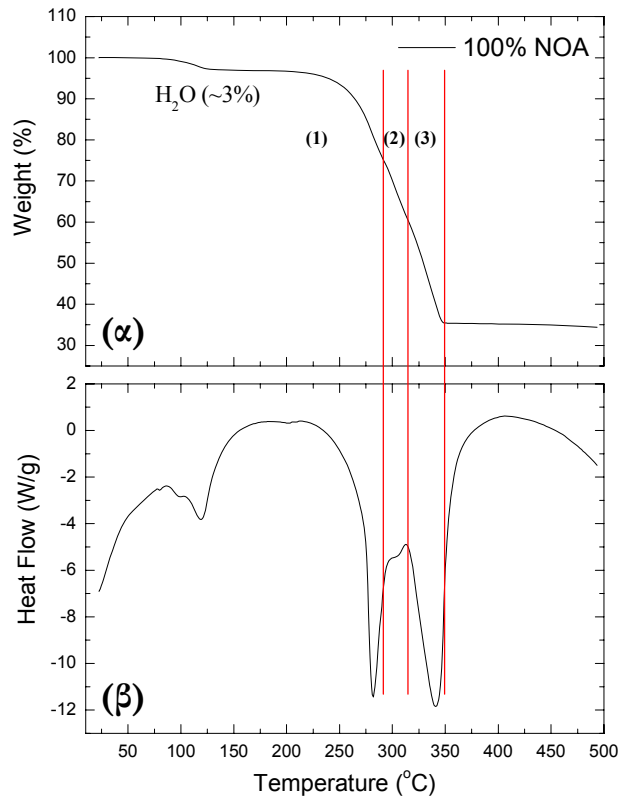
Εικόνα 4.11: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X. Τα κυκλικά, κόκκινα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προήλθαν από μέτρηση ακτίνων X (Kα, Cu), ενώ η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στην προσαρμογή που πραγματοποιήθηκε από το πρόγραμμα *FullProf*.

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα ανάλυσης φάσματος περίθλασης ακτίνων X από το πρόγραμμα *FullProf*.

Ομάδα συμμετρίας χώρου	Πλεγματικές σταθερές					
	Δείγμα	a(Å)	b(Å)	c(Å)	χ ²	R _{wp}
ορθορομβικό Cmca	NOA	7.353±0.002	7.302±0.003	53.67±0.01	45.7	6.77
	NOA (μετά από θέρμανση στους 130°C)	7.3 93 ±0.002	7.3 46 ±0.002	53.45±0.01	38.4	5.91



Εικόνα 4.12: Παρουσία ξένης φάσης στον περοβσκιτή NOA.



Εικόνα 4.13: (α) Διάγραμμα θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA) και (β) διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης (DSC) οργανο – ανόργανου περοβσκιτή NOA.

Πίνακας 4.4: Θερμοκρασίες καύσης της κάθε περιοχής και αντίστοιχη απολεσθείσα μάζα.

No	T _{καύσης} (°C)	Απώλεια μάζας (%)
1	282	25
2	303	40
3	341	65

Το ποσοστό της συνολική απολεσθείσας μάζας (~65%) αντιστοιχεί στο οργανικό μέρος της ένωσης, το οποίο κάηκε με την θέρμανση.

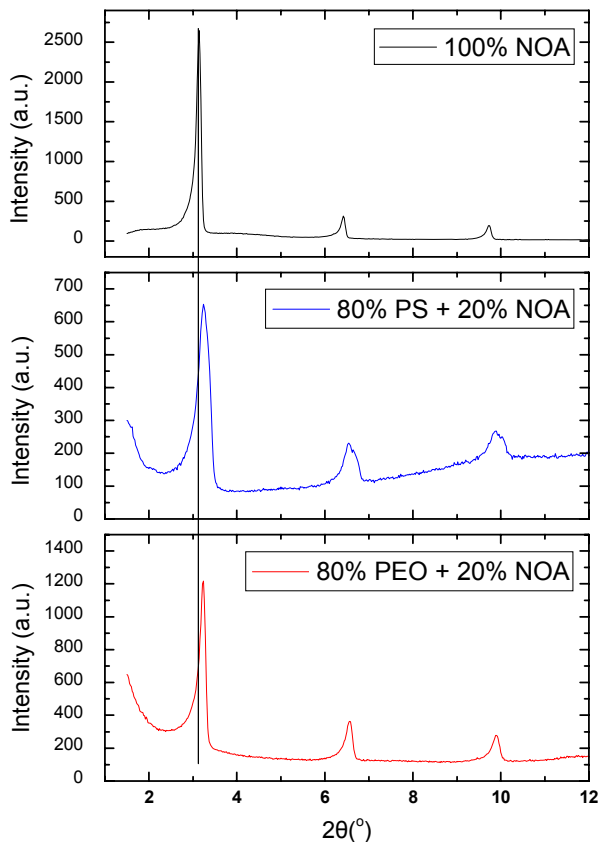
4.3.2. Σύνθετα υλικά: ανάμιξη NOA με πολυμερή

Μετά από τον χαρακτηρισμό του περοβσκιτή πραγματοποιήθηκε ανάμιξή του με πολυμερή, με σκοπό την διασπορά πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα επίπεδα του περοβσκιτή. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν, όπως και στον προηγούμενο περοβσκιτή, ανάμιξη των δύο υλικών, τα οποία είχαν τη μορφή σκόνης, στο γουδί και έπειτα θέρμανση του μίγματος υπό συνθήκες κενού. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πάλι από υδρόφοβα (π.χ. PS) μέχρι υδρόφιλα (π.χ. PDMS). Έτσι, παρασκευάστηκαν τα παρακάτω δείγματα:

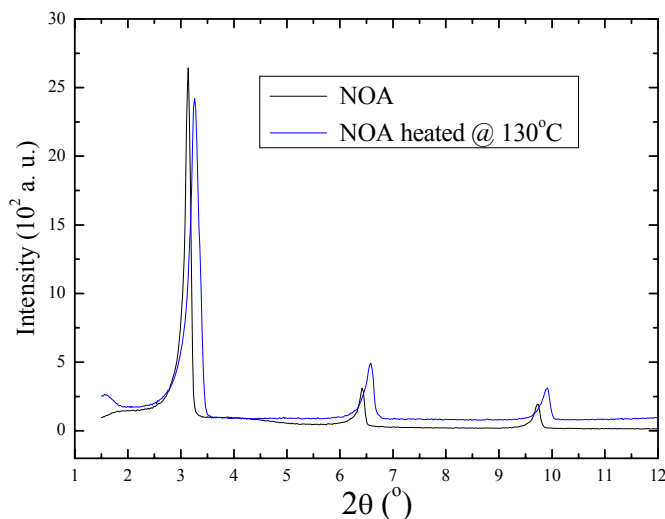
	Δείγμα	T(°C)
a.	20% NOA + 80% PS	150
b.	20% NOA + 80% PMMA	145
c.	20% NOA + 80% PEO	100
d.	20% NOA + 80% PMPS	R. T.
e.	20% NOA + 80% PDMS	R. T.

Στην **Εικόνα 4.14** φαίνονται δύο χαρακτηριστικές μετρήσεις, μία με υδρόφιλο πολυμερές και μία με υδρόφοβο. Όπως φαίνεται από τα φάσματα ακτίνων X, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν εισήλθαν στον ενδοστρωματικό χώρο του φυλλόμορφου περοβσκιτή, αφού η κορυφές του υλικού δεν έχουν μετατοπιστεί προς μικρότερες γωνίες. Αντίθετα, παρουσιάζεται μία μικρή μετατόπιση των κορυφών προς μεγαλύτερες γωνίες. Προκειμένου να ελέγξουμε εάν η μεταβολή αυτή οφείλεται στο πολυμερές ή απλά στην θέρμανση, βάλαμε μία μικρή ποσότητα του μητρικού περοβσκιτή σε θερμοκρασία T = 130°C για μία ημέρα. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε μέτρηση ακτίνων X, στις ίδιες συνθήκες με την προηγούμενη. Στην **Εικόνα 4.15** γίνεται η σύγκριση του αρχικού περοβσκιτή με αυτόν που επανανθερμάνθηκε. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, υπάρχει μικρή μετατόπιση των κορυφών προς μεγαλύτερες γωνίες. Αυτό σημαίνει ότι η διαφορά αυτή μεταξύ του σύνθετου υλικού και του καθαρού NOA δεν οφείλεται στην παρουσία του πολυμερούς, αλλά στην παραμονή του δείγματος σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτό σημαίνει ότι το μητρικό υλικό έπρεπε εξαρχής να παραμείνει περισσότερο χρόνο σε

υψηλή θερμοκρασία ώστε η δομή του να έλθει στην τελική της ισορροπία. Τέλος, έγινε ανάλυση με το πρόγραμμα *Fullprof*, με την μέθοδο *LeBail*, ώστε να διαπιστωθεί εάν η μοναδιαία κυψελίδα υπέστη σημαντικές αλλαγές. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στον **Πίνακα 4.3**, όπου διαπιστώνεται ότι υπάρχουν μικρές σχετικά αλλαγές.



Εικόνα 4.14: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων υλικών συγκρινόμενων με τον μητρικό περοβσκίτη.

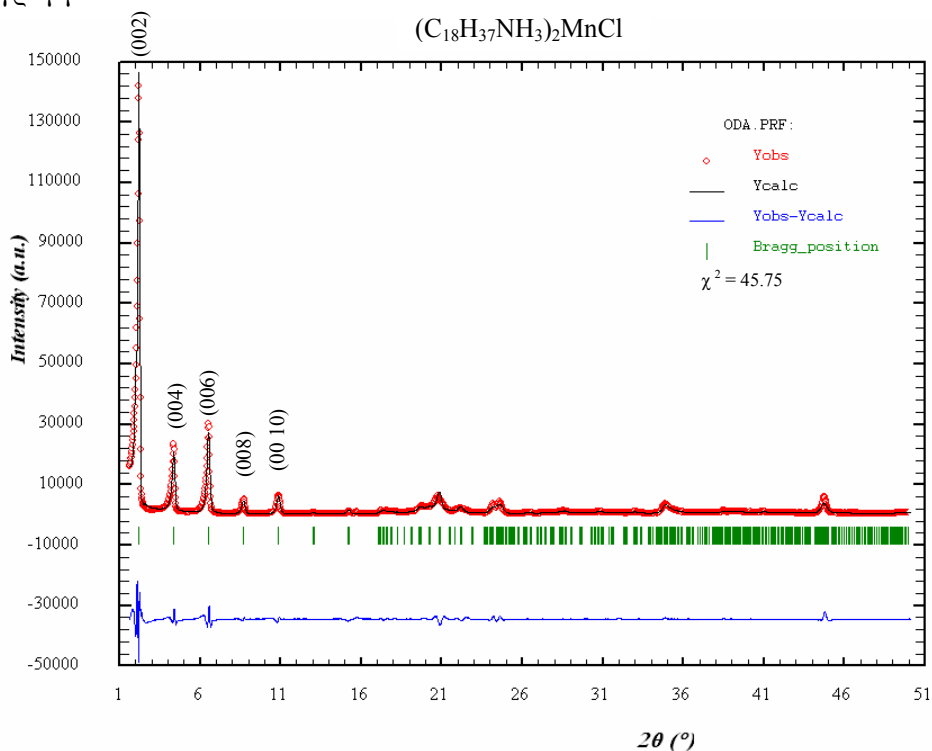


Εικόνα 4.15: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του αρχικού περοβσκίτη NOA και του δείγματος που προήλθε έπειτα από θέρμανσή του.

4.4. Οργανο – ανόργανος περοβσκίτης ($(C_{18}H_{37}NH_3)_2MnCl_4$ (ODA))

4.4.1. Δομικός χαρακτηρισμός ODA

Μετά από τη σύνθεση του περοβσκίτη ODA ακολούθησε ο δομικός του χαρακτηρισμός. Όπως και στους προηγούμενους περοβσκίτες, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περιθλάσης ακτίνων X της πολυκρυσταλλικής σιόνης. Για την ανάλυση του φάσματος έγινε χρήση του υπολογιστικού προγράμματος *Fullprof*. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης, με την μέθοδο *LeBail* φαίνονται στην **Εικόνα 4.16**. Στον **Πίνακα 4.5** παρουσιάζονται οι σταθερές πλέγματος, όπως αυτά υπολογίστηκαν από το συγκεκριμένο πρόγραμμα.

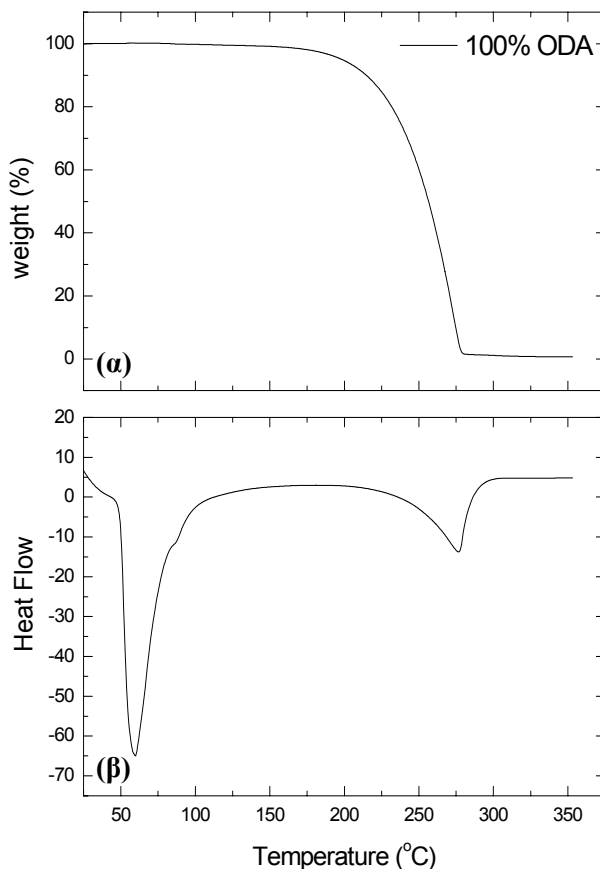


Εικόνα 4.16: Διάγραμμα περιθλάσης ακτίνων X. Τα κυκλικά, κόκκινα σημεία αντιστοιχούν στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία προήλθαν από μέτρηση ακτίνων X (Κα, Cu), ενώ η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στην προσαρμογή που πραγματοποιήθηκε από το πρόγραμμα *FullProf*.

Πίνακας 4.5 αποτελέσματα ανάλυσης φάσματος περιθλάσης ακτίνων X από το πρόγραμμα *FullProf* (μέθοδος *LeBail*).

Ομάδα συμμετρίας χώρου	Πλεγματικές σταθερές				
	a	b	c	χ^2	R_{wp}
ορθορομβικό Cmca	7.502 ± 0.002	7.245 ± 0.001	81.52 ± 0.02	45.71	22.1

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοστατικής ανάλυσης (TGA) και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Στην **Εικόνα 4.17** φαίνεται η απώλεια βάρους του περοβσκιτή (**α**) καθώς και η θερμική του συμπεριφορά (**β**).



Εικόνα 4.17: (**α**) απώλεια βάρους και (**β**) θερμική συμπεριφορά του περοβσκιτή ($C_{18}H_{37}NH_3)_2 MnCl_4$ (ODA)

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα το υλικό αυτό παρουσιάζει μία ενδόθερμη μετάβαση σε θερμοκρασία $T = 59^\circ C$, ενώ καίγεται σε $T \approx 276^\circ C$ σε ποσοστό $\sim 98.5\%$. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα TGA/DSC του εν λόγω περοβσκιτή με τους δύο προηγούμενους παρατηρούμε ότι οι πολλαπλές μεταβάσεις που λαμβάνουν χώρα σε εύρος θερμοκρασιών $250 - 350^\circ C$ δεν υφίστανται στο συγκεκριμένο υλικό. Δεδομένης δε, και της μεγαλύτερης παραμονής του σε υψηλή θερμοκρασία, η απουσία των μεταβάσεων αυτών μπορεί να αποδοθεί σε καύση οργανικών συστατικών που δεν έχουν αντιδράσει ήδη από την διαδικασία σύνθεσης του υλικού.

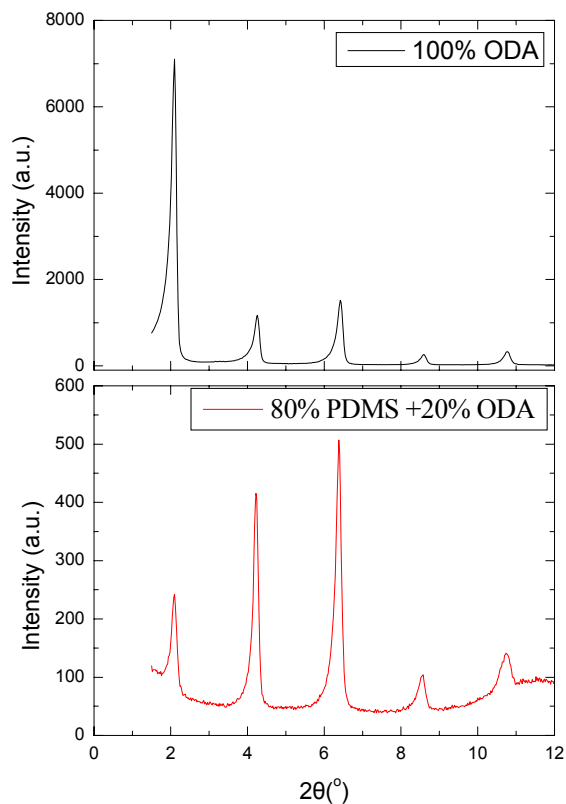
4.4.2. Σύνθετα υλικά: ανάμιξη ODA με πολυμερή

Μετά από τον χαρακτηρισμό του περοβσκιτή ακολούθησε ανάμιξή του με πολυμερή, με σκοπό την διασπορά πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα επίπεδα του

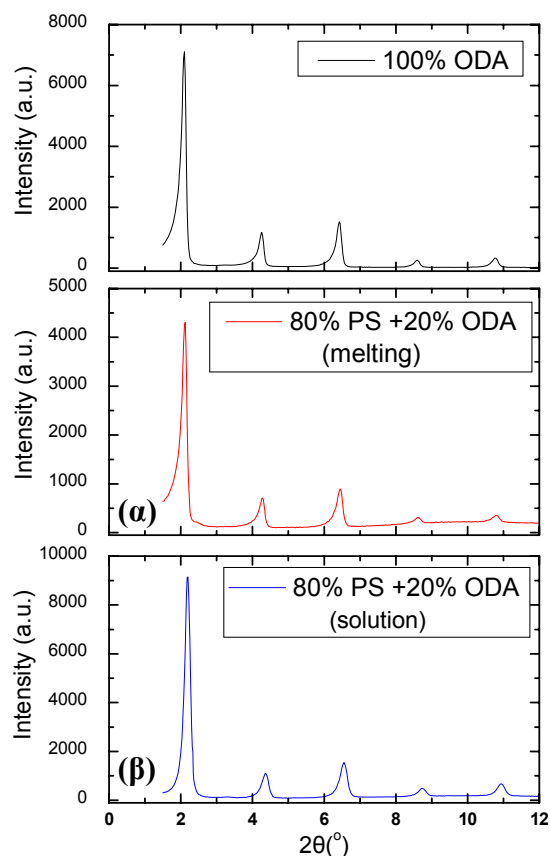
περοβσκίτη. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν ακριβώς ίδια με αυτή των δύο προηγούμενων περοβσκιτών. Επίσης, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του περοβσκίτη με πολυστυρένιο με τη μέθοδο του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, έγινε διάλυση του πολυμερούς σε τολουόλιο, σε ποσοστό μάζας: πολυμερές/διαλύτης = 10/90, και στο διάλυμα αυτό προστέθηκε ο περοβσκίτης. Το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση για τρεις ημέρες. Έπειτα, παρέμεινε υπό συνθήκες κενού προκειμένου να εξατμιστεί ο διαλύτης. Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν ήταν τα παρακάτω:

	Δείγμα	T(°C)
a.	20% NOA + 80% PS	130
b.	20% NOA + 80% PDMS	R. T.
c.	20% NOA + 80% PS (διάλυμα)	R. T.

Στην **Εικόνα 4.18** παρουσιάζονται οι μετρήσεις ακτίνων X του σύνθετου υλικού με PDMS ενώ στην **Εικόνα 4.19** φαίνονται τα σύνθετα υλικά με PS. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα ακτίνων X, οι πολυμερικές αλυσίδες δεν εισήλθαν στα επίπεδα του περοβσκίτη, αφού η κορυφές του υλικού δεν έχουν μετατοπιστεί προς μικρότερες γωνίες.



Εικόνα 4.18: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X σύνθετου υλικού (με πολυμερές PDMS) συγκρινόμενου με την μητρική ένωση ODA.



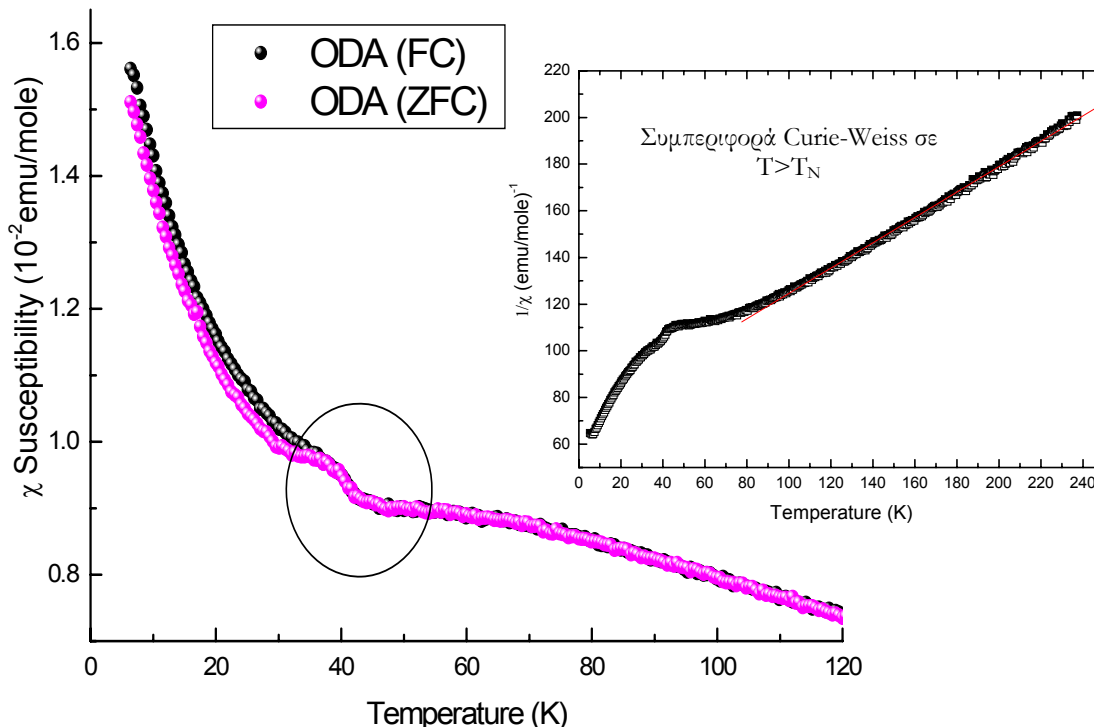
Εικόνα 4.19: Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X σύνθετων υλικών με πολυμερές PS παρασκευασμένα με δύο διαφορετικούς τρόπους: **(α)** θέρμανση και **(β)** από διάλυμα συγκρινόμενων με την μητρική ένωση.

4.4.3. Μαγνητικές ιδιότητες του περοβσκίτη ODA

Όπως και στον οργανο – ανόργανο περοβσκίτη EA, έτσι και στον ODA πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DC της μαγνητικής διαπερατότητας. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.20** ο περοβσκίτης υφίσταται μία μετάβαση από παραμαγνητική σε αντισιδηρομαγνητική κατάσταση σε θερμοκρασία $T_N \approx 42\text{K}$.

Από τις μετρήσεις αυτές έγινε υπολογισμός των μαγνητικών ιδιοτήτων. Έτσι, η σταθερά Curie, C , η οποία προέκυψε από την κλίση της γραμμικής προσαρμογής της ποσότητας $1/\chi$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σε εύρος $110 < T < 300^\circ\text{C}$ (εξίσωση 4.5), είναι $C \approx 1.838 \pm 0.004$, ενώ η παραμαγνητική θερμοκρασία Curie ισούται με: $\langle \theta \rangle = (-128.9 \pm 0.5)\text{K}$. Από την προσεγγιστική εξίσωση 4.4 υπολογίζεται ότι $\langle \mu_{eff} \rangle \approx (3.835 \pm 0.004)\mu_B$. Έχει ήδη αναφερθεί πως η θεωρητική τιμή των ελεύθερων ιόντων Mn^{2+} είναι $\mu_{eff} \approx 5.92\mu_B$. Η διαφορά αυτή της πειραματικής με την θεωρητική τιμή μπορεί να οφείλεται σε χημικούς αλλά και φυσικούς παράγοντες⁽³⁾. Για παράδειγμα η μεταβολή του πληθυσμού *low* και *high spin* καταστάσεων του Mn^{2+} έχει ως αποτέλεσμα τη

μεταβολή της θερμοκρασιακής συμπεριφοράς της μαγνητικής ροπής μ_{eff} άρα και την απόκλιση της πειραματικής τιμής από την θεωρητική (των ελεύθερων ιόντων Mn^{2+} , $S = 5/2$). Επίσης, το αρνητικό φορτίο των ιόντων του χλωρίου, Cl^- , μπορεί να οδηγήσει σε πόλωση (covalency) με τα κατιόντα του μετάλλου με αποτέλεσμα τη μείωση του μ_{eff} .



Εικόνα 4.20: Θερμοκρασιακή εξέλιξη της dc μαγνητικής επιδεικτικότητας, χ , του περοβσκιτή ODA. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε υπό FC συνθήκες, με εξωτερικό πεδίο $H = 2kG$

Επιπλέον, λόγω μεγαλύτερου αριθμού ατόμων άνθρακα, n , του ODA ($n=12$) η απόσταση d των στρωμάτων $MnCl_4^{2-}$ έχει αυξηθεί κατά $\sim 30\text{\AA}$ σε σχέση με τον περοβσκιτή EA. Δηλαδή, η δισδιάστατη υπόσταση του ODA είναι εντονότερη. Σε αυτή την περίπτωση η θεωρία προβλέπει επιπλέον ελάττωση της μαγνητικής ροπής λόγω κβαντικών διακυμάνσεων.

Στον **Πίνακα 4.6** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μαγνητικών μετρήσεων των μητρικών περοβσκιτών, όπου φαίνεται καθαρά η έντονη μείωση της μαγνητικής ροπής.

Πίνακας 4.6: αποτελέσματα DC μαγνητικής επιδεικτικότητας των καθαρών περοβσκιτών EA και ODA

	$T_N(K)$	$\theta(K)$	$\mu_{eff}(\mu_B)$
EA	43	-161.4 ± 0.4	6.055 ± 0.004
ODA	42	-128.9 ± 0.5	3.835 ± 0.004

4.5. Οργανο – ανόργανος περοβσκίτης (C₆H₁₃N₃)PbBr₄ (API.p)

Στην οικογένεια των οργανο-ανόργανων περοβσκιτών, έχουν μελετηθεί ευρέως τα συστήματα με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό <100>, εξαιτίας των μοναδικών μαγνητικών, οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν, αλλά μόνο ένα σύστημα υβριδικού περοβσκίτη με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό <110>, το [NH₂C(I) = NH₂]₂(CH₃NH₃)_mSn_mI_{3m+2}.

Σε αυτό το μέρος της εργασίας έγινε προσπάθεια ανάπτυξης ενός νέου περοβσκίτη με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό <110>, του (C₆H₁₃N₃)PbBr₄ (API.p). Ο εν λόγω περοβσκίτης είναι οπτικά ενεργός και σε συνδυασμό με την αναμενόμενη δυνατότητα επεξεργασίας σε film αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο υλικό σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές.

Πραγματοποιήθηκαν τέσσερις διαφορετικές αντιδράσεις με μόνη διαφορά το χρονικό διάστημα που παρέμεινε το μείγμα σε θερμοκρασία ως προς την επιθυμητή τελική μάζα. Τα δείγματα αυτά φαίνονται στον Πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: δείγματα που συντέθηκαν

No.	m _p (gr)	Χρόνος παραμονής στους 70°C (h)
1	0.5	2
2	1.0	5
3	1.0	12
4	0.3	12

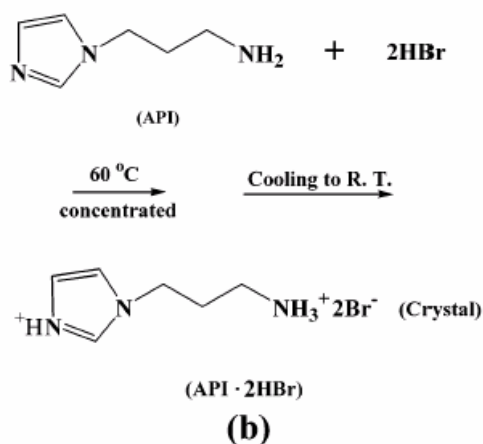
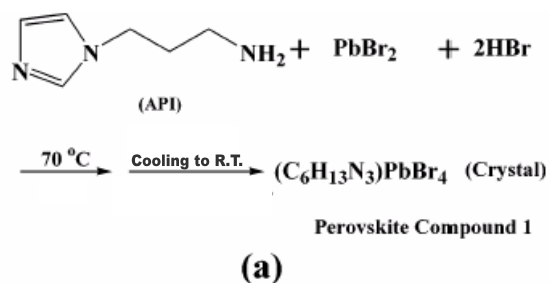
4.5.1. Σύνθεση API.p

Για την παρασκευή⁽⁴⁾ του περοβσκίτη API έγινε ανάμιξη τριών αντιδρώντων, της αμίνης 1-(3-Aminopropyl) imidazol, του υδροβρωμικού οξέως HBr και του βρωμιούχου μολύβδου PbBr₂. Τα χαρακτηριστικά του κάθε υλικού φαίνονται παρακάτω.

1. 1-(3-Aminopropyl) imidazol (API, 98% Aldrich)
2. Βρωμιούχος μολύβδος (PbBr₂, 99.999% Aldrich)
3. Υδροβρωμικό οξύ (HBr, 47% Merck)

Επιπλέον, έγινε σύνθεση του αμμωνιακού άλατος API·2HBr προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα ελέγχου. Η σύνθεσή⁽⁴⁾ του πραγματοποιήθηκε εξαιρίζοντας διάλυμα API σε HBr. Οι δύο αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν φαίνονται στην **Εικόνα 4.21**. Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεση του περοβσκίτη έγινε ως εξής: αρχικά αναμίχθηκαν στοιχειομετρικά η αμίνη API με τον βρωμιούχο μολύβδο, δηλαδή 1:1 mole. Στη συνέχεια έγινε η προσθήκη του οξέως σε περίσσεια. Το διάλυμα παρέμεινε σε

θερμοκρασία 70°C, υπό συνεχή ροή Ar, για το χρονικό διάστημα που αναφέρεται στον Πίνακα 4.7 και έπειτα ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με πολύ αργό ρυθμό ($r < 3^{\circ}\text{C}/\text{h}$). Τα αποτελέσματα όλων των αντιδράσεων ήταν ανάπτυξη κρυστάλλων όπως αυτών που φαίνονται στην **Εικόνα 4.22**.



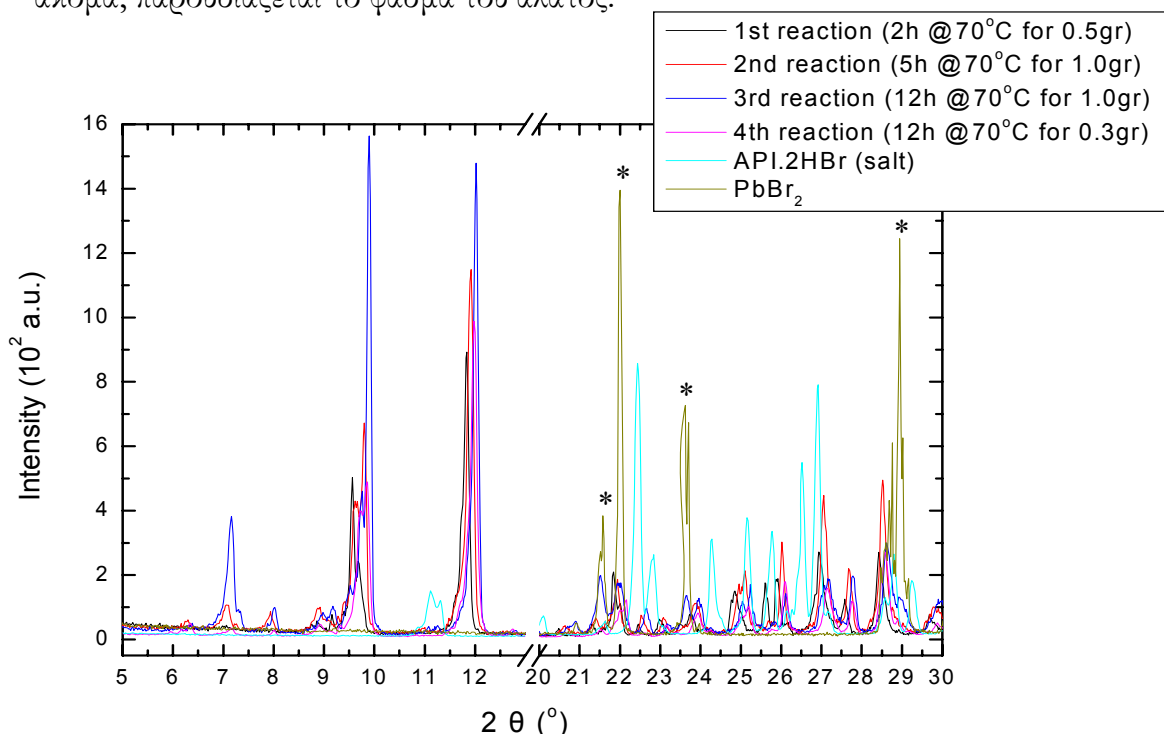
Εικόνα 4.21⁽⁴⁾: (a) αντίδραση για τον σύνθεση του περοβσκιτή $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{PbBr}_4$, (b) σύνθεση αμμωνιακού άλατος.



Εικόνα 4.22: Μορφή περοβσκιτή κατά την έξοδό του απο τον φούρνο.

4.5.2. Δομικός χαρακτηρισμός API.p

Μετά από τη σύνθεση του περοβσιίτη ακολούθησε χαρακτηρισμός του δείγματος με τη μέθοδο περίθλασης ακτίνων X. Το δείγμα, προκειμένου να είναι ομοιόμορφο, αναμίχθηκε στο γουδι ώστε να έχει τη μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης. Αρχικά, έγινε μέτρηση του $PbBr_2$, με σκοπό την σύγκριση με το περιθλασιόγραμμα του περοβσιίτη, για να ελεγχθεί τυχόν ύπαρξη του συγκεκριμένου αντιδρώντος στο τελικό προϊόν. Στην **Εικόνα 4.23** φαίνονται τα φάσματα συγκρινόμενα με το φάσμα του $PbBr_2$. ακόμα, παρουσιάζεται το φάσμα του άλατος.



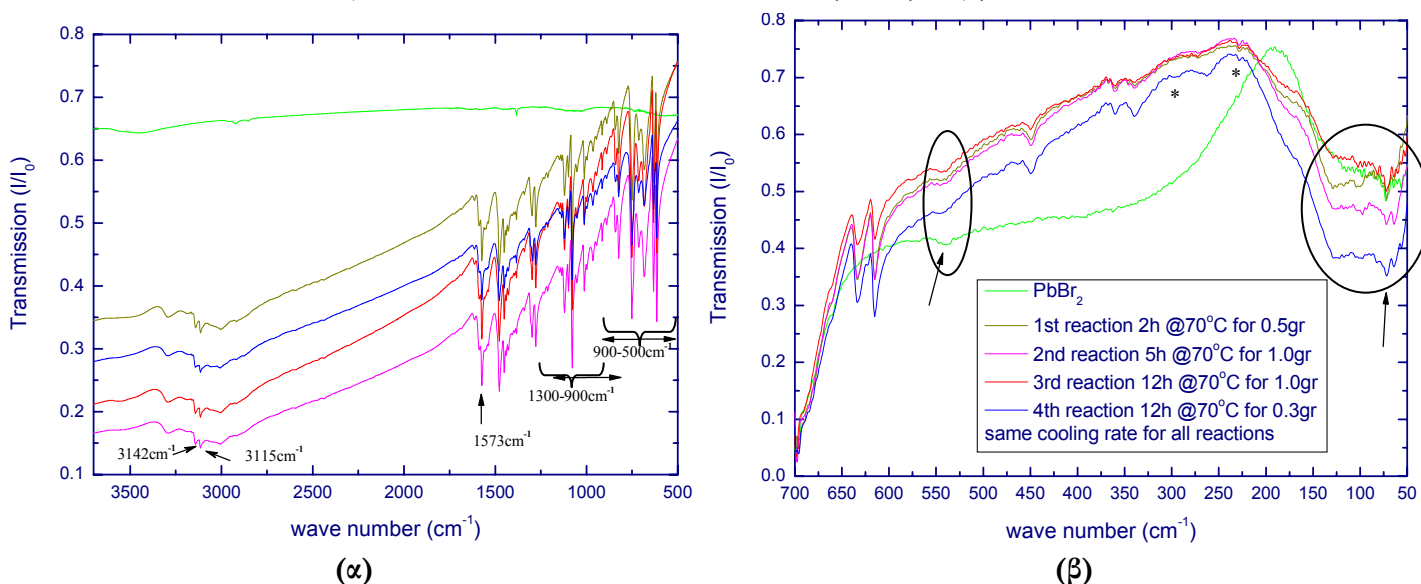
Εικόνα 4.23: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X του $PbBr_2$, του άλατος και των τεσσάρων συνθέσεων. Οι κορυφές που είναι σημειωμένες με αστερίσκο ανήκουν στο $PbBr_2$.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα, οι εντονότερες κορυφές του πρωταρχικού υλικού, $PbBr_2$, οι οποίες είναι σημειωμένες με αστερίσκο, κάνουν την εμφάνισή τους και στο προϊόν των αντιδράσεων με πολύ μικρότερη ένταση. Η παρατήρηση αυτή είναι ένδειξη ύπαρξης της φάσης αυτής στο τελικό προϊόν. Επίσης, μπορεί να παρατηρήσει κανείς διαφορές μεταξύ των φασμάτων των περοβσιιτών. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός μείωσης της θερμοκρασίας κατά την διάρκεια της ανακρυστάλλωσης δεν ήταν ελεγχόμενος. Έτσι, η διαφοροποίηση του σταδίου αυτού της αντίδρασης, από το οποίο ο τρόπος κρυστάλλωσης του υλικού έχει μεγάλη εξάρτηση, έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφορών στην στοιχειομετρία των κρυστάλλων οι οποίες γίνονται εμφανείς στο φάσμα περίθλασης.

Αφού ολοκληρώθηκαν οι μετρήσεις ακτίνων X, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας FT – IR με σκοπό να παρατηρήσουμε χαρακτηριστικές απορροφήσεις.

Αρχικά, έγιναν μετρήσεις στο μέσο υπέρυθρο (M-IR), δηλαδή σε εύρος 3500–700cm⁻¹, για την ταυτοποίηση των δεσμών του οργανικού κατιόντος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών φαίνονται στην **Εικόνα 4.24(α)**. Για τις μετρήσεις αυτές φτιάξαμε παστίλιες σε μήτρα KBr, η οποία είναι διαφανής σε αυτή την περιοχή. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα⁽¹¹⁾, αναγνωρίσαμε NH₃⁺ αντισυμμετρικές και συμμετρικές επιμηκύνσεις (stretching modes), NH₃ εκφυλισμένης παραμόρφωσης και ‘rocking’ δονήσεις στις περιοχές των 3100 cm⁻¹, 1560 cm⁻¹ και 900-500 cm⁻¹, αντίστοιχα. Στην περιοχή των 3100 κυματάριθμων, το σήμα έχει αξιοσημείωτα μειωμένη ένταση κάτι που ενδεχομένως να οφείλεται στην εξασθένιση του N-H δεσμού λόγω της ύπαρξης του υδρογονικού δεσμού με τα αλογόνα⁽¹¹⁾. Επίσης εμφανίστηκαν και άλλες χαρακτηριστικές απορροφήσεις που αντιστοιχούν σε δεσμούς C–C, C–N αλλά και στους διπλούς δεσμούς του οργανικού μέρους ⁽¹¹⁻¹³⁾. Επιπλέον, παρατηρείται απορρόφηση σε μήκος κύματος 1383 cm⁻¹ καθώς και σε 3300 cm⁻¹ που οφείλονται σε δονήσεις μορίων νερού. Η ύπαρξη του νερού οφείλεται στο γεγονός ότι το KBr είναι ισχυρά υδρόφιλο υλικό και παρόλο που διατηρείται σε συνθήκες έλλειψης υγρασίας, η έκθεσή του στο περιβάλλον, το μικρό χρονικό διάστημα μέχρι την δημιουργία της παστίλιας, μπορεί να είναι αρκετό ώστε να απορροφηθεί υγρασία.

Έπειτα ακολούθησαν μετρήσεις στο μακρινό υπέρυθρο (F – IR, k = 700-40cm⁻¹) προκειμένου να ταυτοποιήσουμε τους δεσμούς μετάλλου - αλογόνου. Οι μετρήσεις αυτές φαίνονται στην **Εικόνα 4.24(β)**. Για τις μετρήσεις αυτές δημιουργήσαμε παστίλιες του υλικού σε μήτρα πολυαιθυλενίου (PE) καθώς το KBr απορροφά έντονα σε αυτή την περιοχή. Οι απορροφήσεις στις περιοχές των 485-350 cm⁻¹ έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες περοβσκιτικές δομές⁽¹¹⁾, ενώ στην περιοχή 185.6-72.3cm⁻¹ πήραμε χαρακτηριστικές δονήσεις μολύβδου – βρωμίου υπό οκταεδρική συμμετρία⁽¹¹⁾. Τέλος, στην **Εικόνα 4.24(β)** συγκρίνοντας τις καμπύλες των περοβσκιτών με αυτή του PbBr₂, παρατηρούμε ότι η δομή του τελευταίου διατηρείται. Αυτό, επιβεβαιώνει την υποψία ύπαρξης PbBr₂, ως δευτερεύουσας φάσης, στο τελικό προϊόν της αντίδρασης. Στον **πίνακα 4.8** παρουσιάζονται, συνοπτικά, τα αποτελέσματα μετρήσεων IR.



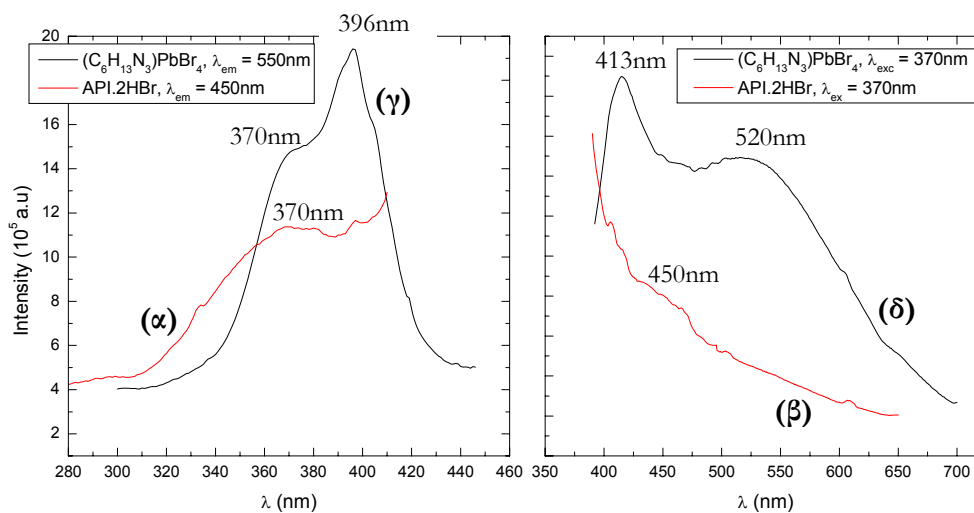
Εικόνα 4.24: FT-IR φάσμα δείγματος (C₆H₁₃N₃)PbBr₄ (α) μετρήσεις στο μέσο υπέρυθρο σε παστίλια KBr, (β) στο μακρινό υπέρυθρο, σε παστίλια πολυαιθυλενίου. Οι κορυφές με τον αστερίσκο αντιστοιχούν σε κύριες απορροφήσεις του πολυαιθυλενίου.

Πίνακας 4.8: αποτελέσματα μετρήσεων IR.

Δεσμός	Κυματάριθμος(cm ⁻¹)
NH ₃ (συμμετρικές-αντισυμμετρικές επιμηκύνσεις)	3100
NH ₃ (εικφυλισμένη παραμόρφωση)	1560
NH ₃ (rocking δονήσεις)	500-900
C – C (επιμηκύνσεις)	800-1200
C – N (επιμηκύνσεις)	900-1300
C = C (επιμηκύνσεις)	1600-1700
C = N (επιμηκύνσεις)	1600-1700
δονήσεις Pb-Br υπό οκταεδρική συμμετρία	72.3-185.6

4.5.3. Οπτικές ιδιότητες περοβσκήτη API.p

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο περοβσκίτης αυτός είναι οπτικά ενεργός. Οι οπτικές του ιδιότητες μελετήθηκαν με μετρήσεις φθορισμού που πραγματοποιήθηκαν με ένα φθορισόμετρο Fluoromax P της Jobin Yvon – Horiba. Έτσι, πήραμε τα φάσματα διέγερσης (*excitation*) και εκπομπής (*emission*) του προϊόντος της τέταρτης αντίδρασης αλλά και του άλατος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στην **Εικόνα 4.25**.



Εικόνα 4.25: Φάσματα διέγερσης (**α, γ**) και εκπομπής (**β, δ**) του περοβσκίτη (**γ, δ**) και του άλατος (**α, β**).

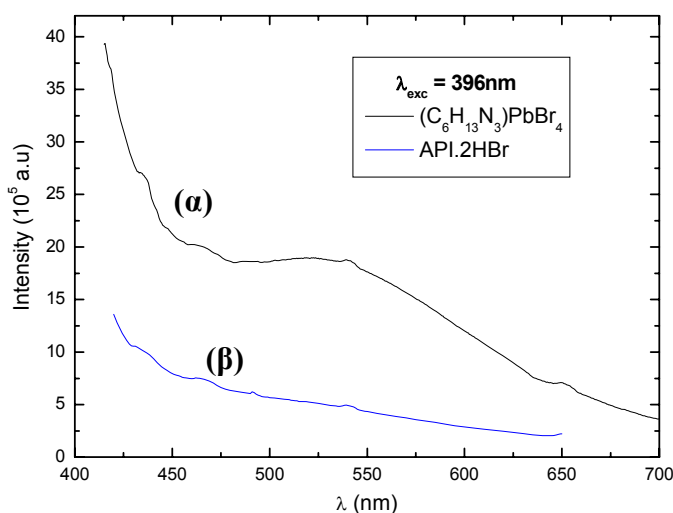
Όπως φαίνεται στα φάσματα αυτά, η δημιουργία του περοβσκιτή αλλάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της φωταύγειας. Έτσι, στο φάσμα διέγερσης⁽⁴⁾ του υλικού, εκτός από τη χαρακτηριστική απορρόφηση σε $\lambda \approx 370\text{nm}$, η οποία οφείλεται στο οργανικό $\text{API}\cdot 2\text{H}^+$, παρατηρούμε και μία έντονη κορυφή (ζώνη διέγερσης) σε $\lambda \approx 396\text{nm}$. Η ζώνη αυτή είναι μία τυπική εξιτονική απορρόφηση που προκύπτει από τα δισδιάστατα στρώματα PbBr_4^{2-} της περοβσκιτικής δομής⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ σε συνδυασμό με την διηλεκτρική διαμόρφωση μεταξύ των οργανικών και των ανόργανων στρωμάτων⁽¹⁸⁾. Το φάσμα εκπομπής που παίρνουμε με μήκος κύματος διέγερσης: $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$, αποτελείται από μία πλατιά «ζώνη» μεταξύ 400 και 650nm στην οποία εμπεριέχονται μία στενή κορυφή σε $\lambda \approx 413\text{nm}$ και μία πολύ φαρδιά με κέντρο σε $\lambda \sim 520\text{nm}$. Η διαδικασία που πιθανό λαμβάνει χώρα υπό την ακτινοβολία διέγερσης $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$ μπορεί να είναι η εξής: ένα ηλεκτρόνιο, e^- , διεγείρεται από την ζώνη σθένους (Ζ.Σ.) στην ζώνη αγωγιμότητας (Ζ.Α.) με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας οπής, h , στην Ζ.Σ. Το ηλεκτρόνιο καθώς και η οπή κινούνται ελεύθερα στην Ζ.Α. και Ζ.Σ. αντίστοιχα σχηματίζοντας ένα εξιτόνιο. Η επανασύνδεση του ηλεκτρονίου με την οπή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή σε $\lambda_{\text{em}} \approx 413\text{nm}$ ⁽¹⁹⁻²¹⁾.

Επιπλέον, η εκπεμπόμενη ένταση του περοβσκιτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του άλατος, μετρούμενη με ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος $\lambda_{\text{ex}}=370\text{nm}$, και συνοδεύεται και με μετατόπιση προς το κόκκινο (*red shift*) (η πλατιά κορυφή παρουσιάζεται σε $\lambda \approx 520\text{nm}$ στην περίπτωση του περοβσκιτή, ενώ στο άλας $\text{API}\cdot 2\text{HBr}$ σε $\lambda \approx 450\text{nm}$). Μία πιθανή εξήγηση των μεταβολών αυτών είναι ότι στην περοβσκιτική δομή η απόσταση των ιμινταζολικών δακτυλίων είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του άλατος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων π - π στοιβάδας (π - π *stacking intermolecular interactions*) του αμμωνιακού υποκαταστάτη (ligand) στον περοβσκιτή, η οποία οδηγεί σε μείωση της ενέργειας μετάβασης π - π^* , κάτι που επιφέρει την μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (*red shift*)⁽²²⁻²⁴⁾.

Η ένταση φθορισμού εκπομπής του ιμινταζολικού υποκαταστάτη είναι χαμηλή. Έτσι, η συνεισφορά αυτού στο φάσμα φθορισμού του περοβσκιτή είναι μειωμένη⁽²⁵⁻²⁷⁾. Η εξαιρετικά βελτιωμένη ένταση εκπομπής του περοβσκιτή μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες⁽⁴⁾. Ο ένας είναι η επιπρόσθετη συνεισφορά στο φάσμα εκπομπής από τα εξιτόνια και ο άλλος είναι η μεταφορά ενέργειας από τα εξιτόνια (από τα δισδιάστατα στρώματα PbBr_4^{2+}) στο οργανικό $\text{API}\cdot 2\text{H}^+$. Γενικά, η εκπομπή των εξιτονίων εμφανίζεται σε μικρού εύρους ζώνη ($<50\text{nm}$)⁽²⁸⁾. Αυτό σημαίνει ότι δεδομένου ότι η μέγιστη εκπομπή παρατηρείται σε $\lambda = 413\text{nm}$, τα εξιτόνια συνεισφέρουν ελάχιστα ή καθόλου στην εκπομπή με $\lambda = 540\text{nm}$ (**Εικόνα 4.25δ**). Έτσι, η παρουσία της ζώνης διέγερσης (*excitation band*) των εξιτονίων στο φάσμα διέγερσης του περοβσκιτή (**Εικόνα 4.25γ**), είναι ενδεικτική ότι λαμβάνει χώρα μεταφορά ενέργειας από τα εξιτόνια στο οργανικό υποκαταστάτη $\text{API}\cdot 2\text{H}^+$, αφού, η ζώνη αυτή, δεν μπορεί να οφείλεται στην διέγερση των εξιτονίων.

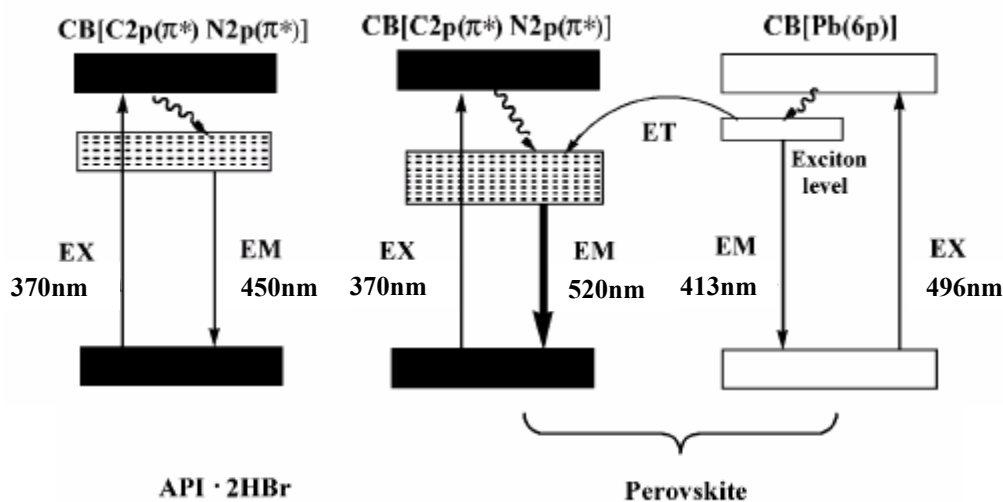
Τέλος, κατά την ακτινοβόληση του περοβσκιτή και του άλατος με $\lambda_{\text{ex}}=396\text{nm}$, προκύπτει το φάσμα εκπομπής της **Εικόνας 4.26**. Στο φάσμα του περοβσκιτή φαίνεται η

εμπομπή του υποκαταστάτη (540nm, όπως στην **Εικόνα 4.25δ**) αλλά όχι των εξιτονίων. Η απουσία της εμπομπής εξιτονίων ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι το μήκος κύματος διέγερσης (396nm) είναι πολύ κοντά με το μήκος κύματος της εμπομπής (413nm) με αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση της έντασης στην περιοχή αυτή. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στο φάσμα του άλατος δεν υπάρχει εμπομπή. Έτσι, επιβεβαιώνεται η μεταφορά ενέργειας από τα εξιτόνια στον οργανικό υποκαταστάτη στον περοβσκιτή, κάτι που επαυξάνει την εμπομπή του υποκαταστάτη $\text{API}\cdot 2\text{H}^+$.



Εικόνα 4.26: Φάσμα εμπομπής του περοβσκιτή (α) και του άλατος (β) με μήκος κύματος διέγερσης $\lambda_{\text{exc}} = 396\text{nm}$.

Οι συγγραφείς πρόσφατης δουλειάς⁽⁴⁾ για το σύστημα αυτό, έχουν προτείνει το παρακάτω μοντέλο (**Εικόνα 4.27**) για να περιγράψουν για να περιγράψουν σχηματικά τα αποτελέσματα σχετικών οπτικών μετρήσεων.

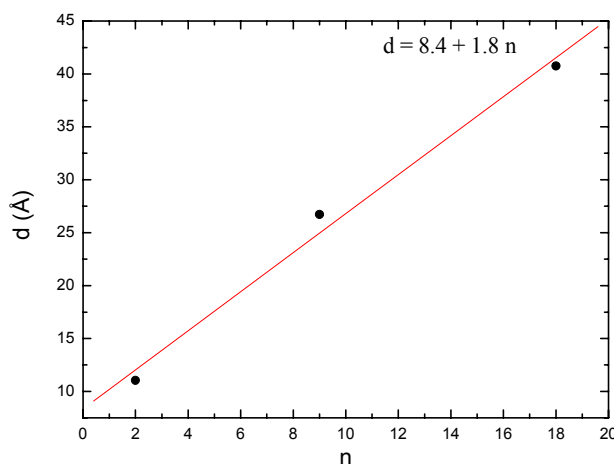


Εικόνα 4.27: Σχηματική αναπαράσταση των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα στο άλας διέγερσης $\lambda_{\text{ex}} = 396\text{nm}$.

Όπως φαίνεται στην παραπάνω εικόνα κατά την διέγερση του άλατος με $\lambda=370\text{nm}$, ηλεκτρόνιο διεγείρεται από την Ζ.Σ. στην Ζ.Α. στην οποία αποδιεγείρεται σε στάθμη χαμηλότερης ενέργειας. Έπειτα, από την Ζ.Α. επανέρχεται στην Ζ.Σ. εκπέμποντας ακτινοβολία $\sim 450\text{nm}$. Στην περίπτωση του περοβσκίτη, ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις του αμμωνιακού υποκαταστάτη χαμηλώνουν την ενέργεια μετάβασης, με αποτέλεσμα την μετατόπιση προς το ερυθρό της εκπομπής του $\text{API}\cdot 2\text{H}^+$ ($\lambda\sim 520\text{nm}$). Τέλος, διέγερση με $\lambda_{\text{ex.}}=496\text{nm}$ οδηγεί σε σχηματισμό εξιτονίων στον υβριδικό περοβσκίτη. Η ενέργεια των εξιτονίων απελευθερώνεται με εκπομπή σε $\lambda\sim 413\text{nm}$ και μεταφορά ενέργειας στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο των οργανικών μορίων και εκπομπή από την συγκεκριμένη στάθμη ($\lambda\sim 520\text{nm}$).

4.6. Σύνοψη

Σε αυτό το μέρος της εργασίας έγινε σύνθεση και μελέτη των ιδιοτήτων οργανο-ανόργανων περοβσκιτών με κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό $\langle 100 \rangle$ και $\langle 110 \rangle$. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε σύνθεση περοβσκιτών της οικογένειας $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{MnCl}_4$, με $n = 2, 9$ και 18 , οι οποίοι παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες. Επιπλέον, στα συστήματα αυτά, μελετήθηκε η επίδραση της παρουσίας πολυμερούς στην δομή και τις μαγνητικές ιδιότητες. Αυτό που συμπεραίνουμε είναι ότι η αύξηση της αλυσίδας του οργανικού μέρους του περοβσκίτη έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ανόργανων στρωμάτων. Η απόσταση, μάλιστα, αυτή μεταβάλλεται γραμμικά με τον αριθμό n των ατόμων του άνθρακα, όπως φαίνεται στο γράφημα της **Εικόνας 4.28**. Ακόμα, η αύξηση της διαστρωματικής απόστασης επηρεάζει και τις μαγνητικές ιδιότητες του υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η δισδιάστατη υπόσταση του περοβσκίτη γίνεται εντονότερη με αποτέλεσμα την ελάττωση της μαγνητικής ροπής λόγω κβαντικών διακυμάνσεων. Τέλος, από την ανάμιξη των περοβσκιτών με πολυμερή δεν παρατηρείται αλλαγή στην δομή του περοβσκίτη, ανεξάρτητα με την υδροφιλικότητα του πολυμερούς. Υπάρχουν όμως ενδείξεις ότι επηρεάζεται η μαγνητική συμπεριφορά του υλικού, και συγκεκριμένα φαίνεται να ενισχύεται η παραμαγνητική του συμπεριφορά.



Εικόνα 4.28: Εξάρτηση απόστασης ανόργανων περοβσκιτικών στρωμάτων με τον αριθμό των ατόμων του άνθρακα, n , της αλκαλικής αλυσίδας.

Όσον αφορά τον οπτικά ενεργό περοβσκίτη $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3)\text{PbBr}_4$, το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε είναι ότι οι οπτικές του ιδιότητες έχουν βελτιωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό σε σχέση με αυτές του οργανικού αμμωνιακού άλατος ($\text{API}\cdot 2\text{HBr}$). Η περαιτέρω λοιπόν μελέτη του συγκεκριμένου, όχι μόνο για την βελτίωση της σύνθεσής του αλλά και για την αλληλεπίδρασή του με άλλα οργανικά υλικά, όπως για παράδειγμα πολυμερή, είναι απαραίτητη. Ο περοβσκίτης αυτός είναι ένα νέο και πολλά υποσχόμενο υλικό για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, ενώ η μεθοδολογία σύνθεσής του ανοίγει νέους δρόμους για τη συναρμογή και μελέτη νέου τύπου υβριδικών περοβσκιτών μέσω της ενσωμάτωσης διαφορετικών τύπων αμμίνης σε έναν μόνο οργανικό υποκαταστάτη.

Βιβλιογραφία τέταρτου κεφαλαίου

1. D. B. Mitzi “*Synthesis, structure and properties of organic – inorganic perovskites and related materials*”, *Progress in Inorganic chemistry*, **1999**, 48
2. E. Wortham, A. Zorko, A. Lappas, *Physica B* **2002**, 318, 387.
3. A. Lappas, A. Zorko, E. Wortham, R. N. Das, E. P. Giannelis, P. Cevc, D. Arcon; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 1199.
4. Y. Y. Li, C. K. Lin, G. L. Zheng, Z. Y. Cheng, H. You, W. D. Wang, and J. Lin, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3463
5. J. Rodriguez Carvajal, *Physica B*, **1993**, 192, 55.
6. A. LeBail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Res. Bull.* **1988**, 23,
7. Anthony R. West, “*Solid State Chemistry and its applications*”, *Wiley & Sons*, **1989**.
8. Van Amstel, W. D.; de Jongh, L. J. *Solid State Commun.* **1972**, 11,1423
9. I. Yamadat, H. Fujii, M. Hidakal, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1989**, 1, 3397
10. de Jongh, L. J. “*Magnetic properties of Layered Transition Metal Compounds*”, Kluver Academic Publishers: Dordrecht, **1986**.
11. K. Nakamoto, “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, 4th ed. New York: Wiley (**1986**)
12. Galen W. Ewing, “*Instrumental Methods of Chemical Analysis*”, 5th edition, Mc Graw-HILL International.
13. R. L. Shriner, C. K. F. Hermann, T. C. Morrill, D. Y. Curtin, R. C. Fuson, “*The Systematic Identification of Organic Compounds*”, 7th ed. New York: Wiley (**1997**)
14. Xi Li, Hengbin Zhang, Shujia Li, Wei Fan, Muyu Zhao, *Materials Chemistry and Physics*, **1995**, 41, 41.
15. K. Chondroudou, D. B. Mitzi, P. Brock, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 169
16. M. Era, S. Yoneda, T. Sano, M. Noto, *Thin Solid Films*, **2003**, 438, 439, 322.
17. M. Era, K. Miyake, Y. Yoshida, K. Yase, *Thin Solid Films*, **2001**, 393, 24.
18. H. Hong, T. Ishihara, A. V. Nurmikko, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 6961.
19. Z. Y. Cheng, Z. Wang, R. B. Xing, Y. C. Han, J. Lin, *Chem. Phys. Lett*, **2003**, 376, 481.
20. Z. Y. Cheng, B. L. Shi, B. X. Gao, M. L. Pang, S. Y. Wang, Y. C. Han, J. Lin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 218.

21. M. Braun, W. Tuffentsammcr, H. Wachtcl, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 307, 373.
22. J. M. Shi, W. Xu, Q. Y. Liu, F. L. Liu, Z. L. Huang, H. Lei, W. T. Yu, Q. Fang, *Chem. Commun.* **2002**, 756.
23. B. D. Alleyne, L. A. Hall, I. A. Kahwa, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg Chem.* **1999**, 38, 6278.
24. G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475.
25. J. H. Yu, J. Lu, Y. Xu, X. Zhang, J. Q. Xu, *Inorg. Chim. Acta*, in press.
26. J. Lu, K. Zhao, Q. R. Fang, J. Q. Xu, J. H. Yu, X. Zhang, H. Y. Bie, T. G. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 1091.
27. Y. Q. Tian, L. Xu, C. X. Cai, J. C. Wei, Y. Z. Li, X. Z. You, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1039.
28. E. A. Muljarov, S. G. Tikhodeev, N. A. Gippius, T. Ishihara, *Phys.Rev. B* **1999**, 51, 14370.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Τα συστήματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία αφορούν δύο διαφορετικούς τύπους υβριδικών υλικών, τα σύνθετα υλικά πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών σε πολυμερική μήτρα, και τους οργανο – ανόργανους περοβσκιίτες που παρουσιάζουν μαγνητικές ή οπτικές ιδιότητες.

Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών πολυμερούς/πηλού παρασκευάστηκαν δείγματα πολυπροπυλενίου και οργανοφιλιωμένου μοντμοριλλονίτη και μελετήθηκαν και βελτιστοποιήθηκαν οι παράγοντες που επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, ώστε να πάρουμε και διεσπαρμένη δομή, εκτός από την συνήθη, για το συγκεκριμένο πολυμερές, φασικά διαχωρισμένη δομή. Βρέθηκε ότι καθοριστικός παράγοντας είναι η χρήση συμβατοποιητή που στην συγκεκριμένη περίπτωση ήταν το τροποποιημένο πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με μαλειικό ανυδρίτη, PP-g-MAH.

Από προκαταρκτικές μελέτες, στο εργαστήριο, έχει ήδη προκύψει ότι το πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με μαλειικό ανυδρίτη, PP-g-MAH, είναι κατάλληλο για την σύνθεση υλικών που εμφανίζουν διεσπαρμένη δομή. Αρχικά, έγινε προσπάθεια βελτιστοποίησης της διαδικασίας σύνθεσης των υλικών, εξετάζοντας τον ρόλο του ποσοστού του MAH. Παρασκευάστηκαν δείγματα με δύο τροποποιημένα πολυμερή, το Bondygram και το Fusabond με ποσοστό MAH 0.2%κ.β. και 0.5-1%κ.β. αντίστοιχα. Από την μελέτη των δειγμάτων αυτών προέκυψε ότι και τα δύο τροποποιημένα πολυμερή είναι ικανά να οδηγήσουν σε υβρίδια με διεσπαρμένη δομή. Επιπλέον, μελετήθηκαν δείγματα με διαφορετικούς οργανοφιλιωμένους πηλούς, ως προς το ποσοστό οργανοφιλίωσης.

Τα φασικά διαχωρισμένα συστήματα μελετήθηκαν ώστε να υπάρχει μέτρο σύγκρισης με τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Από την μελέτη της θερμικής αντοχής του συστήματος αυτού, με την μέθοδο θερμοσταθμικής ανάλυσης (TGA), συμπεραίνουμε ότι η παρουσία του πηλού έχει σαν αποτέλεσμα την καθυστέρηση της εκκίνησης της διαδικασίας καύσης. Η διαδικασία, όμως, αυτή ολοκληρώνεται με ταχύτερο ρυθμό στην περίπτωση του φασικά διαχωρισμένου συστήματος. Από την θερμική τους μελέτη, φαίνεται ότι οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης παρουσιάζουν μικρή μείωση, της τάξεως 1-2°C σε σχέση με αυτή το μητρικού πολυμερούς. Αντίθετα, η θερμότητα τήξης του σύνθετου υλικού είναι υψηλότερη από του μητρικού PP κατά ~1.3cal/gr. Όσον αφορά τις ρεολογικές μετρήσεις, η παρουσία του πηλού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των μέτρων απωλείων και ελαστικότητας, κάτι που έρχεται σε συμφωνία με αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τη μελέτη άλλων

φασικά διαχωρισμένων συστημάτων, με μητρικό πολυμερές το πολυαιθυλένιο ή το πολυστυρένιο. Τέλος, έγινε μελέτη της επιφανειακής μορφολογίας και της επιφανειακής τάσης. Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) συμπεραίνουμε ότι ο πηλός βρίσκεται στην πολυμερική μήτρα με τη μορφή συσσωματωμάτων. Τα συσσωματώματα αυτά δεν είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένα αφού υπάρχουν περιοχές με μεγάλη πυκνότητα και περιοχές με πολύ μικρότερη. Επιπλέον, η επαφή τους με το πολυμερές είναι φτωχή έως ανύπαρκτη. Από τα πειράματα δε, της επιφανειακής τάσης, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία του πηλού έχει ως αποτέλεσμα την μειωμένη κινητική του σύνθετου υλικού, κάτι το οποίο προκύπτει και από την μελέτη γωνίας επαφής σε επιφάνεια πυριτίου.

Από την περίθλαση ακτίνων X οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η δομή των σύνθετων υλικών παρουσιάζει εξάρτηση από τον λόγο του συμβατοποιητή ως προς το ανόργανο υλικό. Πιο συγκεκριμένα, όταν ο λόγος αυτός είναι μικρότερος από 4:1 η δομή των σύνθετων υλικών είναι φασικά διαχωρισμένη, ενώ για μεγαλύτερους λόγους, αυξάνεται συστηματικά ο βαθμός διασποράς του συστήματος. Σε λόγο 9:1 υπάρχει μόνο ένα μικρό ποσοστό στρωμάτων τα οποία δεν έχουν διασπαρθεί στην πολυμερική μήτρα. Στα δείγματα αυτά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DSC από τις οποίες προέκυψε ότι τα φασικά διαχωρισμένα δείγματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με το υβρίδιο PP/C20A. Όμως, στα συστήματα με διεσπαρμένη δομή υπάρχουν αποκλίσεις. Παρόλο που η θερμότητα τήξης αυξάνεται, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης παρουσιάζουν αύξηση.

Στη συνέχεια, διερευνήθηκε κατά πόσο παίζει ρόλο η μέθοδος παρασκευής. Συγκρίνοντας τρεις διαφορετικούς τρόπους παρασκευής καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι αν και οι διαφορές ήταν σε γενικές γραμμές μικρές, εν τούτοις υπάρχουν και γίνονται εντονότερες με την αύξηση του ποσοστού του πηλού, στο υβρίδιο. Όσον αφορά την επιφανειακή μορφολογία των δειγμάτων, από τις φωτογραφίες SEM φαίνεται ότι η επιφάνεια των νανοσύνθετων υλικών είναι πολύ ομαλή και παρόμοια με αυτή του μητρικού πολυμερούς, σε αντίθεση με τα φασικά διαχωρισμένα δείγματα η τραχύτητα των οποίων είναι αυξημένη. Γενικά, όσο πιο κοντά στην διεσπαρμένη δομή είναι τα υλικά τόσο πιο όμοια είναι η επιφανειακή τους μορφολογία με το μητρικό πολυμερές. Αντίθετα, από πειράματα της επιφανειακής τάσης προέκυψε ότι τα δείγματα διεσπαρμένης δομής δεν ρέουν.

Τα νανοσύνθετα υλικά με μεγάλο βαθμό διασποράς χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση τρισυστατικών σύνθετων υλικών που περιέχουν και PP. Από τα διαγράμματα ακτίνων X παρατηρούμε ότι η διεσπαρμένη δομή διατηρείται και επιπλέον αυξάνει ο βαθμός διασποράς. Θερμική μελέτη των δειγμάτων επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα που έχουμε πάρει για την συμπεριφορά δισυστατικών νανοσύνθετων υλικών. Επιπλέον, σύμφωνα με πειράματα θερμοσταθμικής ανάλυσης, η θερμοκρασία καύσης των νανοσύνθετων δειγμάτων τριών υλικών είναι μεγαλύτερη από αυτή του μητρικού πολυμερούς.

Συνοψίζοντας, η δομή των σύνθετων υλικών που προκύπτουν από την ανάμιξη πολυπροπυλενίου/συμβατοποιητή/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών καθορίζεται από τον λόγο συμβατοποιητή προς ανόργανο υλικό. Η θερμοότητα τήξης αυξάνεται σε όλα τα σύνθετα υλικά ενώ οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης στα μεν φασικά διαχωρισμένα υλικά μειώνονται, λόγω της παρουσίας του ανόργανου υλικού, στα δε σύνθετα με διεσπαρμένη δομή φαίνεται να αυξάνονται, λόγω της διαφορετικής δομής.

Τα ναοσύνθετα υλικά πολυμερών/πολυστρωματικών πυριτιούχων πηλών είναι πολύ σημαντικό κομμάτι της επιστήμης των πολυμερών, εξαιτίας των σημαντικών εφαρμογών τους. Στο μέλλον θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη της επιφανειακής τάσης και γενικότερα της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών επάνω σε διαφορετικές επιφάνειες. Επιπλέον, θα πρέπει να ενταθούν οι ρεολογικές μελέτες, ώστε να υπάρχει μία ξεκάθαρη εικόνα της ρεολογικής συμπεριφοράς των ναοσύνθετων υλικών πολυπροπυλενίου. Τέλος, απαραίτητη είναι η μελέτη της μορφολογίας και με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης ώστε να επιβεβαιωθούν τα αποτελέσματα περιθλασης ακτίνων X.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, πραγματοποιήθηκε σύνθεση και μελέτη οργανο-ανόργανων περοβσιτών. Παρασκευάστηκαν οι περοβσιτίτες $(C_2H_5NH_3)_2MnCl_4$ (EA), $(C_9H_{19}NH_3)_2MnCl_4$ (NOA), $(C_{18}H_{37}NH_3)_2MnCl_4$ (ODA), οι οποίοι παρουσιάζουν μαγνητικές ιδιότητες και ανήκουν στην περοβσιτιτική οικογένεια $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$, και ο $(C_6H_{13}N_3)PbBr_4$ (API.p) που είναι ένα οπτικά ενεργό υλικό. Επιπλέον, έγινε ανάμιξη των περοβσιτών $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2MnCl_4$ με πολυμερή με σκοπό την μελέτη της επιρροής των πολυμερών στην δομή και τις μαγνητικές τους ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, συνθέσαμε τα υλικά EA, NOA και ODA σε μορφή πολυκρυσταλλικής σκόνης με την τεχνική αντίδρασης στερεάς κατάστασης (*solid state reaction*). Εξαιτίας της εξαιρετικής ευαισθησίας των αντιδραστηρίων η ανάμιξη των υλικών έγινε μέσα σε ένα αναερόβιο glovebox υπό συνεχή ροή αργού. Η ανάλυση των διαγράμμάτων περιθλασης ακτίνων X, με την μέθοδο *LeBail*, έδειξε ότι τα συστήματα αυτά κρυσταλλώνονται στο ορθορομβικό σύστημα. Επιπλέον, από την ανάλυση αυτή έγινε προσδιορισμός των διαστάσεων της μοναδιαίας κυψελίδας. Τα αποτελέσματα του δομικού χαρακτηρισμού έρχονται σε συμφωνία με μελέτες που έχουν γίνει στο παρελθόν πάνω σε αυτά τα υλικά. Επομένως, η μέθοδος σύνθεσης που ακολουθήσαμε είναι ικανή να μας δώσει αυτά τα υλικά.

Ακολούθησε ανάμιξη των παραπάνω περοβσιτών με πολυμερή με δύο διαφορετικούς τρόπους, μέσω τήξης του πολυμερούς και διάλυσής του. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήσαμε ήταν από υδρόφοβα μέχρι υδρόφιλα γιατί οι περοβσιτίτες λόγω των διαφορετικών αλυσίδων του οργανικού μέρους, παρουσιάζουν διαφορετικό βαθμό υδροφιλικότητας. Από τα διαγράμματα περιθλασης ακτίνων X φαίνεται ότι η δομή των περοβσιτών δεν μεταβάλλεται σε καμία περίπτωση.

Ακόμα, πραγματοποιήθηκαν μαγνητικές μετρήσεις στους περοβσιτίτες EA και ODA καθώς και σε κάποια σύνθετα υλικά. Από τις μετρήσεις αυτές προκύπτει ότι τα

συστήματα αυτά υφίστανται μία μετάβαση από παραμαγνητική σε αντισιδηρομαγνητική κατάσταση σε $T_N \approx 41\text{K}$. Η διαφορά μεταξύ των δύο υλικών είναι ότι στο ODA η μαγνητική ροπή που υπολογίστηκε είναι μικρότερη της αναμενόμενης. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι η απόσταση d των στρωμάτων MnCl_4^{2-} έχει αυξηθεί κατά $\sim 30\text{\AA}$ σε σχέση με τον περοβσκιτή ΕΑ. Δηλαδή, το ODA είναι «περισσότερο» χαμηλο—διάστατο, αφού οι αλληλεπιδράσεις των σπιν μεταξύ των ανόργανων στρωμάτων έχουν περιοριστεί. Σε αυτή την περίπτωση η θεωρία προβλέπει επιπλέον ελάττωση της μαγνητικής ροπής λόγω κβαντικών διακυμάνσεων.

Όσον αφορά στα σύνθετα υλικά, η μετάβαση είναι πολύ αμυδρή αλλά φαίνεται να λαμβάνει χώρα στην ίδια περίπου θερμοκρασιακή περιοχή. Ο θόρυβος όμως που παρατηρείται και στα δύο δείγματα, ιδιαίτερα στις υψηλές θερμοκρασίες, είναι πολύ μεγάλος με αποτέλεσμα ο υπολογισμός της μαγνητικής ροπής, μ_{eff} , να μην είναι εφικτός. Παρόλα αυτά παρατηρούνται μεταβολές στα γραφήματα των δειγμάτων αυτών, οι οποίες αποτελούν ενδείξεις μείωσης της φαινόμενης μαγνητικής ροπής, μ_{eff} .

Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύνθεση του οπτικά ενεργού περοβσκιτή (API.p) καθώς και του άλατος API_2HBr με σκοπό την σύγκριση των ιδιοτήτων των δύο υλικών. Αρχικά έγιναν μετρήσεις υπερύθρου όπου αναγνωρίσαμε χαρακτηριστικούς δεσμούς μεταξύ N-H, C-C, C-N καθώς και δεσμούς μετάλλου-αλογόνου. Στην συνέχεια, ακολούθησαν μετρήσεις φθορισμού από τις οποίες προέκυψε ότι η ένταση εκπομπής του περοβσκιτή, και γενικά οι οπτικές ιδιότητες, του περοβσκιτή έχουν βελτιωθεί σε πολύ μεγάλο βαθμό σε σχέση με αυτές του οργανικού αμμωνιακού άλατος (API_2HBr), κάτι που μπορεί να αποδοθεί σε μεταφορά ενέργειας από τα εξιτόνια των δισδιάστατων στρωμάτων PbBr_4^{2-} , στο οργανικό API_2H^+ . Πιο συγκεκριμένα, στο φάσμα διέγερσης του υλικού εμφανίζεται μία χαρακτηριστική απορρόφηση η οποία οφείλεται στο οργανικό API_2H^+ καθώς και μία έντονη κορυφή (ζώνη διέγερσης) που είναι μία τυπική εξιτονική απορρόφηση που προκύπτει από τα δισδιάστατα στρώματα PbBr_4^{2-} της περοβσκιτικής δομής, σε συνδιασμό με την διηλεκτρική διαμόρφωση μεταξύ των οργανικών και των ανόργανων στρωμάτων. Από την άλλη μεριά, το φάσμα εκπομπής αποτελείται μία στενή κορυφή και μία πολύ φαρδιά με κέντρο. Η διαδικασία που πιθανό λαμβάνει χώρα είναι η εξής: ένα ηλεκτρόνιο, e^- , διεγείρεται από την ζώνη σθένους (Z.Σ.) στην ζώνη αγωγιμότητας (Z.A.) με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας οπής, h , στην Z.Σ. Το ηλεκτρόνιο καθώς και η οπή κινούνται ελεύθερα στην Z.A. και Z.Σ. αντίστοιχα σχηματίζοντας ένα εξιτόνιο. Η επανασύνδεση του ηλεκτρονίου με την οπή έχει σαν αποτέλεσμα την εκπομπή, η οποία φαίνεται στο φάσμα με μία στενή κορυφή.

Τέλος, η επεμπόμενη ένταση του περοβσκιτή είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή του άλατος και συνοδεύεται με μετατόπιση προς το κόκκινο (*red shift*). Μία πιθανή εξήγηση των μεταβολών αυτών είναι ότι στην περοβσκιτική δομή η απόσταση των ιμινταζολικών δακτυλίων είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του άλατος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων π-π στοιβάδας του αμμωνιακού υποκαταστάτη (ligand) στον περοβσκιτή, η οποία οδηγεί σε μείωση της

ενέργειας μετάβασης $\pi-\pi^*$, κάτι που επιφέρει την μετατόπιση σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (*red shift*).

Ο περοβσιτίτης αυτός είναι ένα νέο και πολλά υποσχόμενο υλικό για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, ενώ η σύνθεσή του ανοίγει δρόμους για τη σύνθεση και μελέτη νέου τύπου υβριδικών περοβσιτιτών μέσω της ενσωμάτωσης διαφορετικών τύπων αμμόνης σε έναν οργανικό υποκαταστάτη.

Οι οργανο-ανόργανοι περοβσιτίτες, παρέχουν έναν σημαντικό αριθμό δυνατοτήτων για επιστημονικές μελέτες αλλά και εφαρμογές. Στο μέλλον θα πρέπει να γίνει περαιτέρω μελέτη της ανάμιξης πολυμερών-περοβσιτιτών ώστε να επιτευχθεί η ένθεση των πολυμερικών αλυσίδων στα ανόργανα περοβσιτιτικά στρώματα. Επιπλέον, σημαντική είναι η σύνθεση περοβσιτιτών με διαφορετικούς κρυσταλλογραφικούς προσανατολισμούς. Έτσι, ανοίγει ο δρόμος υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, οπτικές, μαγνητικές και οπτοηλεκτρονικές.