

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΤΙΤΛΟΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Μελέτη Ρεολογικών Ιδιοτήτων Σε Νανοσύνθετα
Υλικά Πολυαιθυλενοξειδίου Με Ανόργανα
Νανοπρόσθετα**

ΣΩΚΡΑΤΗΣ Γ. ΚΟΓΧΥΛΑΚΗΣ

Επιβλέποντες

Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου

Καθηγητής Σπύρος Χ. Αναστασιάδης

Ηράκλειο 2021

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

TITLE OF POSTGRADUATE PROGRAMME



MASTER THESIS

**Study Of The Rheological Properties Of Poly(ethylene
oxide) Based Nanocomposites With Inorganic
Nanoadditives**

SOKRATIS G. KOGCHYLAKIS

Master Thesis Supervisors

Dr. Kiriaki Chrissopoulou

Prof. Spiros H. Anastasiadis

Heraklion 2021

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

Αναστασιάδης Σπύρος

Καθηγητής τμήματος Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Βλασσόπουλος Δημήτριος

Καθηγητής τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Χρυσοπούλου Κυριακή

**Ερευνήτρια, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας,
Ηράκλειο, Κρήτη**

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υβριδικών Νανοδομών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Laser του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, στο Ηράκλειο Κρήτης, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού Προγράμματος Ειδίκευσης στη Φυσικοχημεία του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κατά το χρονικό διάστημα 2017-2021. Την ανάθεση του θέματος και την άμεση επίβλεψη της εργασίας είχαν από κοινού ο Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Σπύρος Αναστασιάδης και η Ερευνήτρια του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Laser του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου.

Δεν μπορώ να εκφράσω με λόγια την ευγνωμοσύνη μου για όλους τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου σε αυτό το δύσβατο και γεμάτο δυσκολίες ταξίδι. Θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντά μου Καθηγητή Σπύρο Αναστασιάδη για το γεγονός πως πίστεψε σε εμένα και με προσάρτησε στην ομάδα του σε μία, προσωπικά, πολύ δύσκολη εποχή στα τέλη του 2017 και την επιστημονική μου μητέρα σε όλη αυτή τη διαδρομή, Ερευνήτρια Κυριακή Χρυσοπούλου για την ατέρμονη υποστήριξη της τόσο στα δύσκολα με την εμπύχωσή της και τα ατελείωτα αποθέματα υπομονής της, αλλά και στα εύκολα με την ώθηση της να κάνω κάτι ακόμα καλύτερο, επαναφέροντάς με όμως στην τάξη και τη σύνεση, όταν ήμουν στα όρια να ξεφύγω ή ακόμη και μετά από αυτά. Η επιστημονική της βοήθεια και καθοδήγησή ήταν επιτακτικής σημασίας για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας και θα είμαι πάντα ευγνώμων που ήταν δίπλα μου σε όλες αυτές τις προκλήσεις.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Βλασσόπουλο Δημήτριο, που δέχτηκε να αποτελέσει μέλος της Εξεταστικής μου Επιτροπής, καθώς και για τη συμβολή του στην παρούσα εργασία, είτε προσωπικά είτε μέσω των μελών της ομάδας του, που από την πρώτη κιόλας μέρα με μύησαν στον μαγικό κόσμο της Ρεολογίας, με διάθεση και πολύ ζήλο για αυτό που κάνουν.

Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς τη συμβολή των μεταπτυχιακών και διδακτορικών φοιτητών της ομάδας του κ. Βλασσόπουλου, οι οποίοι με δίδαξαν τις βάσεις της Ρεολογίας και όχι μόνο, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πρακτικό επίπεδο. Συγκεκριμένα θα ήθελα να σταθώ στον Ρεολογικό μου πατέρα Δρ. Daniele Parisi, με τον οποίο οι ώρες μαθήματος μπροστά από το Ρεόμετρο και οι ενδελεχείς συζητήσεις θα ευχόμουν να μην είχαν τελειώσει ακόμη και μέχρι σήμερα, μια και κάθε στιγμή υπό την αιγίδα του μεταφραζόταν σε μία ακόμα βουτιά στη ρευστή θάλασσα της γνώσης, προσφέροντάς μου απλόχερα την τύχη της κατανόησης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου (παλαιότερα και νεότερα) για την πολύτιμη και συνεχή βοήθεια τους, τον καλό μου φίλο-αδερφό Θανάση, για τη συνεχή του στήριξη και ανοχή, και ιδιαίτερα τους γονείς μου που έκαναν όλο αυτό το ταξίδι εφικτό.

Περίληψη

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά, αποτελούμενα από μια μήτρα πολυμερούς και ανόργανα ή οργανικά νανοπρόσθετα (π.χ. νανοσωματίδια, νανοσωλήνες, πολυστρωματικοί πηλοί, γραφένιο κ.λπ.), διαθέτουν βελτιωμένες και συχνά καινοτόμες φυσικοχημικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα. Η κατανόηση της σχέσης μεταξύ των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των νανοπρόσθετων, της μήτρας και των τελικών ιδιοτήτων του υβριδίου είναι πολύ σημαντική για το σχεδιασμό νέων υλικών με συγκεκριμένες λειτουργίες.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά τεσσάρων σειρών νανοσύνθετων πολυμερικών υλικών πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) με νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2) μέσω ρεολογικών μετρήσεων διατμητικής ταλάντωσης (oscillatory shear rheology). Τα νανοσύνθετα υλικά συντέθηκαν μέσω διασποράς σφαιρικών νανοσωματιδίων SiO_2 δύο διαφορετικών ακτινών σε πολυαιθυλενοξείδιο δύο μοριακών βαρών (MB), σε διαφορετικές συστάσεις, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης του προσθέτου στις ρεολογικές ιδιότητες του υλικού. Τα πολυμερή PEO, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν, είχαν μοριακό βάρος $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ και $300.000 \text{ g mol}^{-1}$, ενώ τα νανοσωματίδια πυριτίας ήταν δύο διαφορετικών μεγεθών και συγκεκριμένα ακτίνας $R \sim 7 \text{ nm}$ and $R \sim 67 \text{ nm}$, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις νανοσωματιδίων, στην επιφάνειά τους διέθεταν ομάδες υδροξυλίου (-OH), καθιστώντας τα κατάλληλα για αλληλεπίδραση με υδρόφιλα πολυμερή όπως το PEO, με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) να επαληθεύει την καλή διασπορά των προσθέτων στην πολυμερική μήτρα.

Δυναμικά πειράματα σάρωσης χρόνου (dynamic time sweep tests) και δυναμικά πειράματα σάρωσης παραμόρφωσης (dynamic strain sweep tests) διενεργήθηκαν σε όλες τις θερμοκρασίες για να επαληθευθεί η θερμική σταθερότητα και η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή του εκάστοτε υλικού και τελικά μέσω δυναμικών πειραμάτων σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests) εξετάστηκε επιμελώς η δυναμική τους απόκριση. Η επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της σύστασης των νανοσύνθετων υλικών στη ρεολογική συμπεριφορά τους εξετάστηκε σε μία προσπάθεια συσχέτισης των μορφολογικών τους μεταβολών με τη ρεολογική απόκριση τους, με στόχο την καλύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ δομής και ιδιοτήτων.

Συγκεκριμένα, σε όλες τις σειρές υλικών, η προσθήκη νανοσωματιδίων σε μικρές κατά βάρος συστάσεις, ανεξαρτήτως της ακτίνας αυτών και του μοριακού βάρους του εκάστοτε πολυμερούς, επέφερε αξιοσημείωτη μείωση στις τιμές των μέτρων αποθήκευσης (storage modulus), μέτρων απωλειών (loss modulus) και του μιγαδικού ιξώδους (complex viscosity) συγκριτικά με τα αντίστοιχα της μήτρας, ενώ αυξανόμενων των συστάσεων, οι ιδιότητες των υλικών γίνονταν παραπλήσιες με αυτές της μήτρας

(polymer-like). Σε ακόμα υψηλότερες συστάσεις, διαφορετικές ανά σειρά υλικών, παρατηρήθηκε η εμφάνιση «solid-like» συμπεριφοράς και στις τέσσερις σειρές, πιθανότατα λόγω της δημιουργίας εσωτερικού δικτύου που οδηγεί στο φαινόμενο του «percolation» μεταξύ των νανοσωματιδίων, με ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η μείωση του ιξώδους που παρατηρήθηκε στις μικρές κατά βάρος συστάσεις νανοσωματιδίων (PEO₁₀₀/NP₆₇ 4%, PEO₃₀₀/NP₆₇ 2% και PEO₃₀₀/NP₇ 2%) υπολογίστηκε να είναι μεγαλύτερη από μία τάξη μεγέθους συγκριτικά με αυτού της μήτρας, με τη συγκεκριμένη μείωση να είναι τόσο σημαντική που, από όσο γνωρίζουμε, δεν έχει αναφερθεί αντίστοιχη, προηγούμενα, στην βιβλιογραφία. Ακόμη, οι συντελεστές μετατόπισης (a_T) σε όλα τα υλικά, τα οποία δεν παρουσίασαν «solid-like» συμπεριφορά, εμφάνισαν παραπλήσια θερμοκρασιακή εξάρτηση, ακολουθώντας το μοντέλο κατά Arrhenius.

Τέλος, σχετικά με την προσπάθεια συσχέτισης των μορφολογικών μεταβολών των νανოსύνθετων υλικών με τη ρεολογική τους απόκριση, αξίζει να σημειωθεί πως δεν επαληθεύθηκε μία σαφής σχέση μεταξύ εμφάνισης «solid-like» συμπεριφοράς και πτώσης του βαθμού κρυσταλλικότητας σε αυτά. Οι δύο παράγοντες που φαίνεται ξεκάθαρα να επηρεάζουν τη ρεολογική τους απόκριση είναι η απόσταση μεταξύ των νανοσωματιδίων τους (interparticle distance), με την ανάπτυξη ή μη εσωτερικού δικτύου και άρα την αύξηση ή την μείωση του χρόνου χαλάρωσης (relaxation time), καθώς, επίσης, και ο όγκος του πολυμερούς που προσροφάται στην ανόργανη επιφάνεια των νανοσωματιδίων, που εκφράζεται αντιστρόφως ανάλογα μέσω της αναλογίας E/V_{PEO} , ο οποίος όσο μεγαλύτερος είναι τόσο το υλικό τείνει να εμφανίσει «liquid-like» συμπεριφορά, παρόμοια με αυτή της μήτρας.

Abstract

Polymer nanocomposites, comprised of a polymer matrix and inorganic or organic additives (e.g., nanoparticles, nanotubes, clays, graphene, etc.) as the nanofiller, possess improved and often innovative physicochemical properties compared to conventionally filled systems. Understanding the relationship between the physicochemical attributes of the nanofillers and the host matrix and the final properties of the hybrid is of great importance for the design of new materials with specific functionalities.

In this work we report on the rheological behavior of a series of poly(ethylene oxide)/silica, PEO/SiO₂ nanocomposites through oscillatory shear rheology measurements. The nanohybrids were synthesized by dispersing spherical SiO₂ nanoparticles of two different radii in high molecular weight (M_w) poly(ethylene oxide) in different compositions to investigate the effect of the additive on the material's rheological properties. The two different poly(ethylene oxide) polymers that were used have a molecular weight of 100.000 and 300.000 g mol⁻¹, respectively. Silica nanoparticles of two different sizes, i.e. R~7nm and R~67nm were utilized and they are noted as NP₇ (Ludox LS, Sigma-Aldrich) and NP₆₇ (Snowtex ZL, Nissan Chemicals), respectively. In both cases, the surface of the nanoparticles had -OH groups so that they can interact favorably with hydrophilic polymers such as PEO. Transmission Electron Microscopy (TEM) verifies the good dispersion of the additive within the polymeric matrix.

Dynamic time sweep and dynamic strain sweep tests were carried out in every temperature to verify the thermal stability and the linear viscoelastic state of the material and finally a dynamic frequency sweep was performed to probe its dynamic response. The effect of the nanoparticle size and the hybrids' composition on the behavior is examined seeking to correlate the morphological changes to the rheological response of the materials in an attempt towards the better understanding of the structure-properties relation.

Specifically, for all series of materials, the addition of nanoparticles at a low weight percentage of the overall composition, regardless of their radius and the molecular weight of the respective polymer, yielded a notable decrease of the storage modulus, loss modulus, and complex viscosity values compared to the respective values of the matrix, while, by increasing the weight percentage, the properties of the materials approach a polymer-like behavior. In even higher percentages, different for each series of materials, solid-like behavior was observed in all four series, possibly due to the formation of an internal framework leading to the percolation of the nanoparticles thus amplifying the mechanical properties. The viscosity of the nanoparticle compositions with lower weight percentages (PEO₁₀₀/NP₆₇ 4%, PEO₃₀₀/NP₆₇ 2% and PEO₃₀₀/NP₇ 2%) was calculated to be more than ten times lower than the viscosity of the matrix, which, to our knowledge, is the largest decrease yet reported. Furthermore, the shift factors (a_T) of all materials that

did not present solid-like behavior, showed a similar temperature dependency following the Arrhenius model.

Finally, regarding the attempt to correlate the morphological changes of the nanocomposite materials with their rheological response, it is worth noting that no clear relation could be confirmed between the observation of solid-like behavior and the decrease of the degree of crystallinity in these materials. The two factors that clearly showed to affect the rheological response was the interparticle distance of the nanoparticles, with the formation, or absence, of an internal framework leading to the increase or decrease of the relaxation time respectively, and also, the volume of the polymer adsorbed on the inorganic surface of the nanoparticles, which is expressed in an inversely proportional manner by the E/V_{PEO} ratio, according to which, as the volume increases, so thus the tendency of the material to show liquid-like behavior, similar to the behavior of the matrix.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
1.1 Πολυμερή.....	14
1.2 Νανοσύνθετα υλικά.....	16
1.2.1 Νανοσύνθετα υλικά με νανοσωματίδια.....	18
1.2.2 Νανοσωματίδια Πυριτίας (SiO ₂).....	21
1.3 Ρεολογία.....	22
1.3.1 Γραμμική Ιξωδοελαστικότητα.....	25
1.3.2 Μέτρο χαλάρωσης και διατμητική ταλάντωση μικρού πλάτους-SAOS.....	26
1.4 Κίνητρο και σκοπός της παρούσας εργασίας.....	30
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ.....	43
2.1 Υλικά και πειραματική διαδικασία.....	43
2.1.1 Πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO).....	43
2.1.2 Νανοσωματίδια Πυριτίας (SiO ₂).....	44
2.1.3 Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών.....	46
2.2 Πειραματικές τεχνικές.....	50
2.2.1 Ρεολογία.....	50
2.2.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA).....	53
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	58
3.1 Θερμοσταθμική ανάλυση των νανοσύνθετων υλικών.....	58
3.2 Ρεολογικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.....	64
3.2.1 Ρεολογική απόκριση νανοσύνθετων υλικών με βάση το PEO ₁₀₀	64
3.2.2 PEO ₃₀₀ : Ρεολογικά αποτελέσματα πολυμερικής μήτρας και νανοσύνθετων υλικών.....	89
3.2.3 Σύγκριση ρεολογικών και μορφολογικών αποτελεσμάτων.....	109
3.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας.....	115
ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3 ^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ.....	119

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	122
-------------------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πολυμερή αποτελέσαν σημαντικό κομμάτι της τεχνολογικής ανάπτυξης του προηγούμενου αιώνα, με τις ανακαλύψεις στον τομέα τους να φέρνουν επαναστατικές αλλαγές σε πολλές πτυχές της ανθρώπινης καθημερινότητας αλλά και της υψηλής τεχνολογίας, κάνοντας πολλούς να χαρακτηρίσουν τον 20^ο αιώνα ως τον αιώνα των πολυμερικών υλικών. Με το πέρασμα των ετών, η επιστήμη των πολυμερών, έχει κληθεί να αναδείξει όλο και περισσότερα ευρήματα και υλικά με βελτιωμένα χαρακτηριστικά, συγκριτικά με τα ήδη υπάρχοντα, καλύπτοντας καινούριες ανάγκες που δεν υπήρχαν παλαιότερα. Έτσι, τα τελευταία χρόνια παρατηρείται όλο και συνηθέστερα η τάση της επιστημονικής κοινότητας να στρέφεται προς τη, λεγόμενη, νανοτεχνολογία. Ως νανοτεχνολογία ορίζεται η επιστήμη, η μηχανική και η τεχνολογία στην νανοκλίμακα, δηλαδή στην κλίμακα διαστάσεων από 1 έως 100 nm. Τα πολυμερή, τόσο οι μεμονωμένες αλυσίδες όσο και οι δομές που κάποια σχηματίζουν, έχουν διαστάσεις που ανήκουν στη νανοκλίμακα, καθιστώντας την επιστήμη τους ένα σημαντικό κομμάτι του πεδίου της νανοτεχνολογίας.^[1] Από την άλλη πλευρά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την σύνθεση νέων υλικά με καινοτόμα χαρακτηριστικά και πολύ διαφορετικές ιδιότητες από αυτά που χρησιμοποιούσαμε παλαιότερα, καθιστώντας τα απαραίτητα σε καθημερινές, και όχι μόνο, εφαρμογές. Η δημιουργία νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους αλλά συνήθως συμβαίνει δοκιμάζοντας ως δεύτερο συνθετικό ένα άλλο πολυμερές, ή ένα ανόργανο ή μεταλλικό νανοπρόσθετο, στοχεύοντας στη βελτιστοποίηση συγκεκριμένων επιθυμητών ιδιοτήτων κάθε φορά. Διαβαίνοντας, λοιπόν, το κατώφλι του παρόντος αιώνα, η νανοτεχνολογία διαδραματίζει, πλέον, σημαίνοντα ρόλο στον τομέα της επιστήμης πολυμερών, γνωρίζοντας μεγάλη ανάπτυξη τα τελευταία χρόνια. Μία σημαντική κατηγορία ιδιοτήτων ενός πολυμερικού ή/και ενός νανοςύνθετου υλικού είναι οι μηχανικές/ρεολογικές του ιδιότητες, καθώς πέραν των βασικών γνώσεων που παρέχουν για αυτά, καθορίζουν και την δυνατότητα κατεργασίας τους με την Ρεολογία να αποτελεί μία τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τον προσδιορισμό τους. Η πρόοδος και ανάπτυξη τεχνικών όπως αυτή, αποτελούν χρήσιμο σύμμαχο της επιστήμης πολυμερών, παρέχοντάς της ακόμη περισσότερα εργαλεία στην προσπάθεια σύνθεσης και ανάλυσης καινοτόμων και πολύ χρήσιμων νανοςύνθετων υλικών.

1.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή, όσον αφορά την καθημερινή τους διάσταση, αποτελούν τη βάση σημαντικών βιομηχανικών προϊόντων. Η ταχεία ανάπτυξη παραγωγής τους, προκλήθηκε αφ' ενός από τις καλές τους ιδιότητες και την ευκολία κατεργασίας τους και αφ' ετέρου από την ανάγκη αντικατάστασης κλασικών συμβατικών υλικών. Η επιστήμη των πολυμερών είναι ένας σχετικά νέος επιστημονικός τομέας που ασχολείται με πλαστικά, φυσικές και συνθετικές ίνες, λάστιχα, επιστρώσεις, κόλλες, στεγανωτικά, κ.λπ.^[2,3] Όλα αυτά τα υλικά σήμερα έχουν γίνει πολύ συνηθισμένα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω στην παρούσα εργασία, η έννοια των πολυμερών είναι μία από τις μεγάλες ιδέες του 20ου αιώνα. Εμφανίστηκε στη δεκαετία του 1920 εν μέσω πολυφωνίας, δυσπιστίας και αντεγκλήσεων, η τελική αποδοχή της φέρεται να συνδέεται στενά με το όνομα του H. Staudinger, ο οποίος πρότεινε την έννοια της μακρομοριακής υπόθεσης (για την οποία έλαβε το βραβείο Νόμπελ το 1953) και αναπτύχθηκε μέσω σημαντικών ανακαλύψεων τα επόμενα χρόνια π.χ. Nylon (Εικόνα 1.1^[4]).



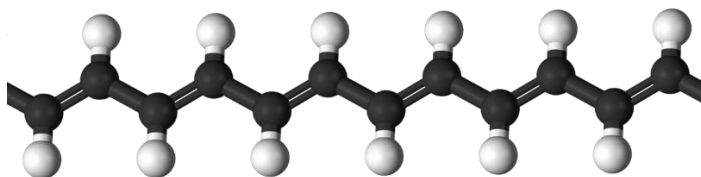
Εικόνα 1.1 Wallace Carothers, ο «πατέρας» του Nylon (1935)

Πολλά παραδείγματα συνθετικών πολυμερών μπορούν να αναφερθούν. κάποια καθημερινής χρήσεως, όπως πολυεστέρες ή νάιλον, άλλα λιγότερο γνωστά και με πιο εξειδικευμένη-περιορισμένη χρήση, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται για ιατρικές εφαρμογές για όργανα, αποικοδομήσιμα ράμματα, κ.λπ. Με βάση οικονομικούς λόγους-μεγέθη και τις εφαρμογές που τα συναντούμε, τα πλαστικά υλικά μπορούν να διαιρεθούν σε βασικά προϊόντα που χαρακτηρίζονται από μεγάλο όγκο παραγωγής και χαμηλό κόστος και σε αυτά με υψηλότερο κόστος και χαμηλό όγκο παραγωγής. Ως τρανταχτά παραδείγματα, θα μπορούσαμε να αναφέρουμε πως στην πρώτη ομάδα κατατάσσονται το πολυαιθυλένιο (PE) (Εικόνα 1.2^[5]), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυ(βινυλοχλωρίδιο) (PVC) και στη δεύτερη οι πολυανθρακικοί εστέρες (PC), τα πολυϊμίδια (PI), τα αγώγιμα πολυμερή κ.λπ.



Εικόνα 1.2 Ρολό-φύλλο πολυαιθυλενίου (PE), του πιο εμπορικού πολυμερούς στον κόσμο

Από την επιστημονική τους σκοπιά, τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια (μακρομόρια) που αποτελούνται από πολλές δομικές μονάδες, τα μονομερή, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς (Εικόνα 1.3^[6]).



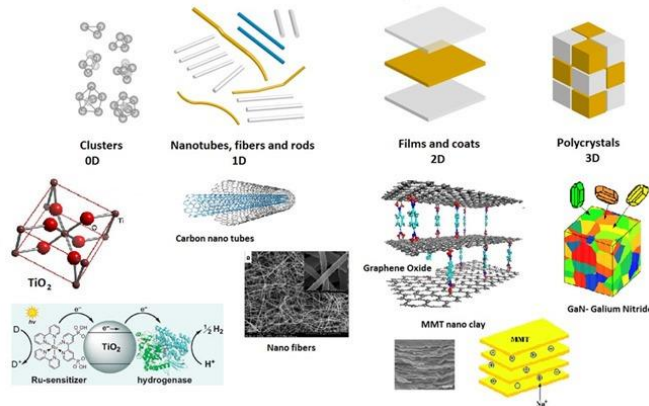
Εικόνα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση-μοντέλο μέρους ενός θεωρητικού μακρομορίου, αποτελούμενο από αλληλουχία μονομερών

Ο βαθμός πολυμερισμού τους, n , ο οποίος σχετίζεται με τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μονάδων κυμαίνεται από 10^2 έως 10^4 (ή και μεγαλύτερος) σε συνθετικά πολυμερή. Τα φυσικά πολυμερή έχουν συχνά πολύ μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού (π.χ. το DNA έχει $n \approx 10^9$ - 10^{10}). Το βασικό χαρακτηριστικό των πολυμερικών αλυσίδων είναι το Μοριακό τους Βάρος (MB), το οποίο ισούται με το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Τα πολυμερή κατατάσσονται σε πληθώρα διαφορετικών κατηγοριών, με διαφορετικά χαρακτηριστικά και γνωρίσματα η κάθε μία ξεκινώντας αρχικά από μία διαφοροποίηση βάσει του αν είναι φυσικά, συνθετικά ή ελαστομερή. Στη συνέχεια, επικεντρώνοντας στη γεωμετρία της αλυσίδας τους διακρίνονται σε γραμμικά, διακλαδισμένα, αστεροειδή και κυκλικά, όσον αφορά το φορτίο τους σε ουδέτερα και φορτισμένα (πολυηλεκτρολύτες, ιονομερή και πολυαμφολύτες) και με βάση το είδος και τη διαδοχή των μονομερών, στην αλυσίδα τους, σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή με πληθώρα

υποκατηγοριών. Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως η παρούσα εργασία στρέφεται γύρω από το πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO), το οποίο ήταν η πολυμερική μήτρα των παρασκευασθέντων νανοσύνθετων υλικών. Το πολυ(αιθυλενοξειδίο) είναι ένα γραμμικό, ουδέτερο, ημι-κρυσταλλικό ομοπολυμερές. Χάρη στην ικανότητά του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, είναι διαλυτό στο νερό και αυτή του η ιδιότητα το καθιστά το ιδανικότερο βιοσυμβατό πολυμερές για μία ευρεία γκάμα βιοϊατρικών εφαρμογών όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα, η στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων (drug delivery), τα ικρίωματα ιστών, η γονιδιακή θεραπεία, η θεραπεία κατά του καρκίνου κτλ.^[7-13] Το συγκεκριμένο πολυμερές έχει επίσης προταθεί για πιθανή χρήση σε στερεούς πολυμερικούς ηλεκτρολύτες με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, λόγω της ιδιότητάς του να διαλύει μεγάλες ποσότητες άλατος και της δομής του, η οποία ευνοεί την ιοντική μεταφορά. Παρά τον σαφή κρυσταλλικό χαρακτήρα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) που εμποδίζει την κινητικότητα των κατιόντων, οι ηλεκτρολύτες που βασίζονται στο PEO εξακολουθούν να συγκαταλέγονται μεταξύ των πιο μελετημένων πολυμερικών ιοντικών αγωγών, ενώ πληθώρα μεθόδων έχει αναπτυχθεί προκειμένου να αυξηθεί το κλάσμα όγκου της άμορφης φάσης του και να βελτιωθεί, έτσι, η αγωγιμότητά του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.^[14-17]

1.2 Νανοσύνθετα υλικά

Σύνθετα (ή υβριδικά) ονομάζονται τα υλικά, τα οποία αποτελούνται από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες. Συνήθως, σε αυτήν την κατηγορία υλικών συναντούμε ένα οργανικό (πολυμερές) υλικό αναμειγμένο με ένα ανόργανο υλικό. Τα υλικά αυτά απέκτησαν μεγάλο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, καθώς συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα τόσο του πολυμερούς (χαμηλή πυκνότητα, εύκολη κατεργασία κ.α.) όσο και του ανόργανου υλικού (υψηλή μηχανική αντοχή, θερμοανθεκτικότητα). Παρατηρήθηκε, όμως, ότι συνήθως θα πρέπει να συμβεί κάποιος συμβιβασμός, καθώς η βελτίωση κάποιας επιθυμητής ιδιότητας συχνά έχει ως επακόλουθο την υποτίμηση κάποιας άλλης. Σε αυτό το κώλυμα, ήρθε για να δώσει τη λύση μία ειδική κατηγορία σύνθετων υλικών, τα νανοσύνθετα. Πιο συγκεκριμένα, νανοσύνθετα υλικά ονομάζονται τα σύνθετα υλικά, στα οποία το πρόσθετο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην τάξη του νανομέτρου ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).^[18] Αξίζει να σημειωθεί πως ανάλογα με τις διαστάσεις του πρόσθετου ανόργανου υλικού που είναι σε μέγεθος νανομέτρου, μπορούν να αναπτυχθούν τέσσερις τύποι νανοσύνθετων υλικών: μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια), μιας διάστασης (νανοϊνες ή νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (νανοστρώματα) και τριών διαστάσεων (νανοδίκτυα) (Εικόνα 1.4^[19]).

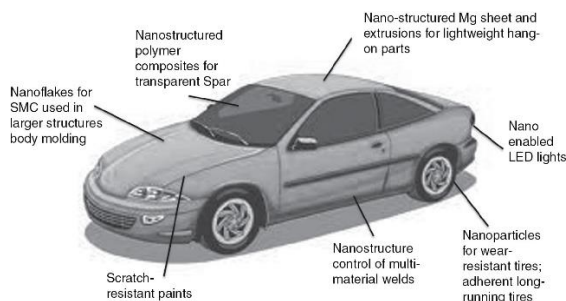


Εικόνα 1.4 Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων ειδών νανοπροσθέτων (ανάλογα με την διαστατικότητα τους) και επιλεγμένα παραδείγματά τους όπως τιτάνια (TiO_2 -0D), νανოსωλήνες και νανοίνες άνθρακα (1D), οξειδίο του γραφίτη και πολυστρωματικός πηλός (2D) και Νιτρίδιο του Γαλίου (3D δίκτυο)

Οι βελτιωμένες ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών οφείλονται στην ύπαρξη πολλών διεπιφανειών, καθώς και στον μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο (που δεν συναντάται στα κοινά σύνθετα υλικά), ο οποίος επιτρέπει την ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας.^[20] Τα συγκεκριμένα υβρίδια έχουν προσελκύσει ενδιαφέρον λόγω των αξιοσημείωτα βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, σε σύγκριση με τα υλικά, από τα οποία προέρχονται αλλά και σε σχέση με άλλα σύνθετα υλικά. Πιο συγκεκριμένα,^[21-24] εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας (Young modulus), αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength), υψηλή θερμική αντίσταση (heat resistance) και θερμική σταθερότητα (thermal stability), αυξημένη θερμοκρασία θερμικής παραμόρφωσης (heat distortion temperature), μειωμένη αναφλεξιμότητα (flammability), μειωμένη διαπερατότητα (permeability) από αέρια και υγρά, βελτιωμένη αγωγιμότητα των πολυμερικών ηλεκτρολυτών, αυξημένη βιοαποικοδομησιμότητα (biodegradability) και μειωμένο συντελεστή θερμικής διαστολής.

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων τους τα νανοςύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες ηλεκτρονικών ειδών και κατασκευαστικών υλικών. Χρησιμοποιούνται στα χρώματα, στα καλλυντικά και στα λιπαντικά κυρίως για τον έλεγχο των ρεολογικών τους ιδιοτήτων^[25]. Σημαντική είναι επίσης η χρήση τους στην αεροναυπηγική λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας. Σε βιομηχανικό τομέα βρίσκουν εφαρμογή στη συγκόλληση, στη λίπανση και στην κατάλυση^[26]. Στην βιομηχανία των κεραμικών χρησιμοποιούνται για την κατασκευή καλουπιών λόγω της μεγάλης ανθεκτικότητάς τους.^[27] Τα βιοαποικοδομήσιμα νανοςύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στην ιατρική σε ορθοπεδικές και οδοντικές κατασκευές, ως μεταφορείς φαρμάκων^[28]

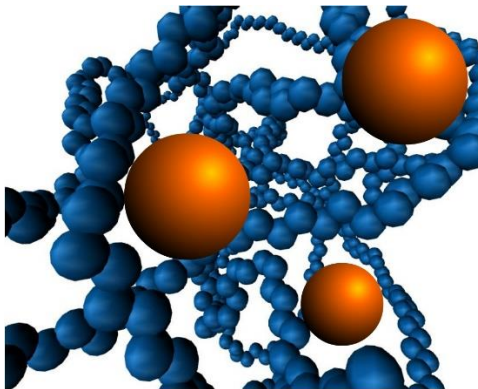
και στην κατασκευή τεχνητού ιστού για διάφορα μέλη του σώματος.^[29] Τέλος, νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό και στην αυτοκινητοβιομηχανία (Εικόνα 1.5^[30]),



Εικόνα 1.5 Σχηματική παράθεση ενός αυτοκινήτου ως καθημερινό παράδειγμα εκτεταμένης εφαρμογής και χρήσης νανοσύνθετων υλικών

1.2.1 Νανοσύνθετα υλικά με νανοσωματίδια

Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με μικροσωματίδια ή νανοσωματίδια (Εικόνα 1.6^[31]) διαφορετικής χημικής σύστασης, κυρίως ανόργανα πληρωτικά υλικά, αποτελούν ίσως τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα καθημερινά σύνθετα υλικά.



Εικόνα 1.6 Σχηματική αναπαράσταση νανοσωματιδίων σε πολυμερική μήτρα

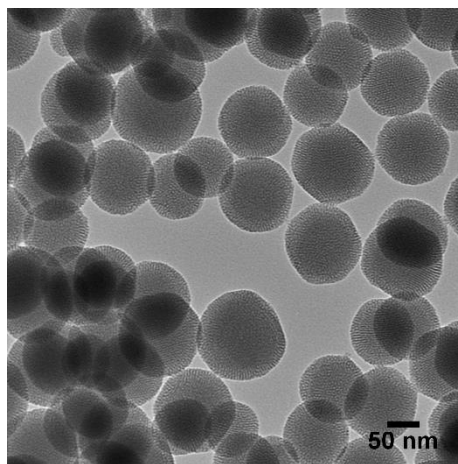
Νανοσωματίδια, διαχρονικά, έχουν παρασκευαστεί από διάφορα οργανικά ή ανόργανα υλικά και χρησιμοποιούνται σε πολυμερικά νανοϋβρίδια καθώς προσδίδουν βελτίωση των ηλεκτρικών, μηχανικών, οπτικών, θερμικών κ.ά. ιδιοτήτων των πολυμερών.^[32,33] Νανοσωματίδια που έχουν χρησιμοποιηθεί με τέτοιο τρόπο είναι: μέταλλα (Al, Fe, Au, Ag, κτλ.), οξειδία μετάλλων (ZnO, Al₂O₃, CaCO₃, TiO₂, κτλ.), μη μεταλλικά οξειδία (SiO₂)^[34] και άλλα (SiC, αιθάλη). Η επιλογή των νανοσωματιδίων εξαρτάται από τις επιθυμητές θερμικές, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Για παράδειγμα,

νανοσωματίδια αργιλίου συχνά επιλέγονται εξαιτίας της υψηλής τους αγωγιμότητας. Νανοσωματίδια ανθρακικού ασβεστίου επιλέγονται εξαιτίας του σχετικά χαμηλού τους κόστους, ενώ νανοσωματίδια καρβιδίου του πυριτίου επιλέγονται εξαιτίας της υψηλής σκληρότητάς τους, της αντίστασή τους στη διάβρωση και της αντοχής τους στον εφελκυσμό. Στην περίπτωση πολυμερικών νανოსύνθετων υλικών με ανόργανα νανοσωματίδια, η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ της οργανικής και ανόργανης φάσης αποτελεί ένα σημαντικό θέμα. Η ανάμιξη προκαλεί ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο φάσεων, όπως δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις van der Waals, ενώ έχει μελετηθεί ο ρόλος της επιφανειακής χημείας των νανοπροσθέτων και της ύπαρξης λειτουργικών ομάδων στην πρόσφυση πολυμερούς-σωματιδίου αλλά και στην επίδραση των νανοσωματιδίων στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας.^[32,35,36,37] Βοηθητικά μέσα διασποράς ή/και μέσα σύζευξης χρησιμοποιούνται επίσης για να βελτιώσουν την ποιότητα της διασποράς και την πρόσφυση των δύο φάσεων.^[38] Η κρυσταλλικότητα (των ημικρυσταλλικών) πολυμερών είναι μία από τις πρώτες ιδιότητες που επηρεάζονται κατά την προσθήκη νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα. Οι αυξημένες διεπιφάνειες και ο περιορισμός στην αναδίπλωση των αλυσίδων που επιφέρουν τα νανοπροσθέτα, αποτελούν ένα πολλά υποσχόμενο μέσο ελέγχου της κρυσταλλικότητας της μήτρας των νανοςύνθετων υλικών που προκύπτουν.^[39-45] Πέρα όμως από τις συγκεκριμένες δημοσιεύσεις που στρέφονται γύρω από την κρυσταλλικότητα, πλήθος άλλων πραγματεύτηκε αντίστοιχα τον περιορισμό των πολυμερικών αλυσίδων σε διάφορα νανοςύνθετα συστήματα είτε με νανοσωματίδια^[46-50] είτε άλλα πληρωτικά π.χ. πηλούς,^[51-55] εστιάζοντας είτε στο κινητικό είτε στο μηχανικό αποτέλεσμα αυτού, αποτελώντας παράλειψη το να μην αναφερθεί. Ακόμη, πολυμερικά νανοςύνθετα υλικά με ανόργανα νανοσωματίδια έχουν παρουσιάσει σημαντικές βελτιώσεις μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, σε νάιλον-6 με 5% κατά βάρος σύσταση σε νανοσωματίδια πυριτίας διαμέτρου 50 nm, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής στον εφελκυσμό κατά 15%, επιμήκυνση στο σημείο θραύσης κατά 150%, αύξηση του μέτρου ελαστικότητας κατά 23% και της αντοχής στην κρούση κατά 78%.^[56] Ο Jiang και οι συνεργάτες του^[57] μελέτησαν ένα συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου/βουταδιενίου/στυρενίου (ABS) ενισχυμένο με μικρο- και νανοσωματίδια ανθρακικού ασβεστίου, παρασκευασμένα με ανάμιξη τήγματος. Βρέθηκε ότι τα μικροσύνθετα υλικά είχαν υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας αλλά μικρότερη αντοχή στον εφελκυσμό και την κρούση από το καθαρό ABS. Όμως, τα νανοςύνθετα υλικά παρουσίασαν τόσο βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας όσο και αντοχή στην κρούση. Ο Chen και οι συνεργάτες του^[58] βρήκαν ότι διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων επηρέαζαν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των νανοςύνθετων υλικών. Η προσθήκη δραστικών ομάδων στα νανοσωματίδια TiO₂ σε νανοςύνθετα υλικά με πολυαιθυλένιο βελτίωσε τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες^[35], ενώ προσθήκη νανοσωματιδίων TiO₂ σε διαφορετικό σύστημα, που προοριζόταν για ηλεκτρολύτης, επέφερε βελτίωση των θερμικών ιδιοτήτων του.^[59] Η εισαγωγή νανοσωματιδίων Al₂O₃ οδήγησε σε βελτίωση της αντοχής στη θραύση ψαθυρών πολυεστερικών ρητινών,^[37] όπως και σε βελτίωση της διηλεκτρικής σταθεράς του

πολυμερούς.^[60] Ο Κοο και οι συνεργάτες του^[61,62,63] χρησιμοποίησαν νανοσωματίδια AEROSIL (νανοσωματίδια πυριτίας μεγέθους 7-40 nm) για να αναπτύξουν διάφορα νανოსύνθετα υλικά με διάφορες ρητίνες (φαινολικές, εποξειδικές, κυανικών εστέρων) για εφαρμογές που απαιτούν ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών. Ένα μειονέκτημα των μικροσωματιδίων είναι ότι συνήθως διαχέουν το φως κάνοντας κατά τα άλλα διαφανείς μήτρες να εμφανίζονται αδιαφανείς. Ο Naganuma και ο Kagawa^[64] έδειξαν στη μελέτη τους πάνω σε σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με νανοσωματίδια SiO₂ πως η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδήγησε σε σημαντική βελτίωση της διαπερατότητα του ορατού φωτός. Ο Singh και οι συνεργάτες του^[65] μελέτησαν τη διαφοροποίηση της αντοχής στην κρούση μιας πολυεστερικής ρητίνης λόγω της προσθήκης σωματιδίων αργιλίου με διάμετρο 3.5, 20 και 100 nm, αντίστοιχα. Η αρχική βελτίωση που παρατηρήθηκε στην αντοχή σε κρούση ακολουθήθηκε από μείωση σε μεγαλύτερες συστάσεις του πρόσθετου, γεγονός που αποδόθηκε στη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Ο Lopez και οι συνεργάτες του^[66] εξέτασαν το μέτρο ελαστικότητας και την τάση στο σημείο θραύσης σύνθετων υλικών πολυ(οξικού βινυλεστέρα) με την προσθήκη 1, 2 και 3% κατά βάρος σωματιδίων αργιλίου μεγέθους 40 nm, 1 μm και 3 μm. Σε όλες τις περιπτώσεις το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου υλικού αυξήθηκε μονότονα με την αύξηση της συγκέντρωσης του προσθέτου. Όμως, η αντοχή στον εφελκυσμό όλων των υλικών ήταν χαμηλότερη από την αντίστοιχη του καθαρού πολυμερούς, λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής και συσσωμάτωσης των σωματιδίων. Η εργασία του Thompson και των συνεργατών του^[67] πάνω σε νανοσύνθετα υλικά πολυιμιδίου με οξείδια μετάλλων εντόπισε παρόμοιες δυσκολίες στην παρασκευή και κατεργασία τέτοιων υλικών. Τα διάφορα οξείδια που χρησιμοποιήθηκαν κυμαίνονταν σε μεγέθη μεταξύ 11 και 44 nm ενώ χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά πολυιμιδία σαν μήτρα. Τα πρόσθετα οδήγησαν σε αυξημένη σκληρότητα, ίση ή μικρότερη αντοχή στον εφελκυσμό και την επιμήκυνση στο σημείο θραύσης και χαμηλότερο μέτρο αποθήκευσης. Η διασπορά των οξειδίων σε νανομετρική κλίμακα δεν επιτεύχθηκε. Ο Ash και οι συνεργάτες του^[68] μελέτησαν τη μηχανική συμπεριφορά σύνθετων υλικών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με νανοσωματίδια αργιλίου. Κατέληξαν στο ότι, η ύπαρξη ασθενούς αλληλεπίδρασης νανοσωματιδίων-πολυμερούς στη διεπιφάνειά τους, οδηγεί σε μια μετάβαση από ψαθυρή σε ελατή συμπεριφορά. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη ευκινησία της πολυμερικής μήτρας εξαιτίας της παρουσίας μικρότερων σωματιδίων, και επίσης στη δυνατότητα να απορροφηθούν οι τάσεις στους τρεις άξονες εξαιτίας των ασθενά δεσμευμένων μεγαλύτερων σωματιδίων. Μία εκτεταμένη ανασκόπηση των σχέσεων δομής/ιδιοτήτων σε σύνθετα υλικά ημικρυσταλλικών πολυμερών με νανοσωματίδια έχει επίσης πραγματοποιηθεί από τον Karger-Kocsis και τον Zhang.^[69]

1.2.2 Νανοσωματίδια Πυριτίας (SiO₂ NPs)

Τα πυριτικά υλικά τα οποία αποτελούν μία από τις πιο σύνθετες και πολυπληθείς οικογένειες υλικών, συνήθως συναντώνται ως φυσικά συστατικά σε πολλά ορυκτά. Στην πλειοψηφία αυτών των υλικών, κάθε άτομο πυριτίου συναντάται σε τετραεδρική διεύθετηση στον χώρο, περιβαλλόμενο από τέσσερα άτομα οξυγόνου. Το πιο συνηθισμένο παράδειγμα, αυτής της διεύθετησης, εμφανίζεται σε ορισμένους χαλαζίτες.^[70] Όσον αφορά τώρα τα νανοσωματίδια πυριτίας (Εικόνα 1.7^[71]), η σημασία τους στο χώρο της επιστήμης γίνεται εύκολα αντιληπτή, καθώς χρησιμοποιούνται τις τελευταίες δεκαετίες ευρέως σε διάφορες εφαρμογές, λόγω της εύκολης, και με χαμηλό κόστος, μεγάλης κλίμακας βιομηχανικής παραγωγής τους, της υδρόφιλης φύσης τους, της καλής βιοσυμβατότητάς τους, της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας, του ελεγχόμενου όγκου των πόρων τους (σε περίπτωση που μιλάμε για μεσοπορώδη ή νανοπορώδη σωματίδια) και του ελεγχόμενου μεγέθους τους.^[72,73]



Εικόνα 1.7 Απεικόνιση νανοσωματιδίων πυριτίας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (TEM)

Τα νανοσωματίδια πυριτίας πιστεύεται, επίσης, ότι είναι τα ασφαλέστερα μη τοξικά σωματίδια για μεταφορά γενετικού υλικού (DNA) και μεταφορά φαρμάκων (drug delivery).^[74] Τα νανοσωματίδια πυριτίας λόγω του μικρού μεγέθους, της χημικής φύσης, της επιφάνειας και της μεγαλύτερης ικανότητας απορρόφησης τους από τα φυτικά κύτταρα, έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμη και σε εφαρμογές όπως η αύξηση της βιωσιμότητας των σπόρων του αραβοσίτου και η ακινητοποίηση ενζύμων, που αποτελεί ένα από τα πεδία νανοτεχνολογίας, στα οποία στρέφεται πολλή προσοχή το τελευταίο διάστημα.^[75] Η πυριτία διαδραματίζει, ακόμη, ζωτικό ρόλο ως συστατικό σε τρόφιμα, φυτοφάρμακα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενώ ως πληρωτικό μέσο-πρόσθετο συναντάται σε πλαστικά, ελαστικά και επιστρώσεις. Εφαρμογές πυριτίας έχουν, επίσης, πρόσφατα διερευνηθεί από τον βιοϊατρικό τομέα, όπου ερευνητές έχουν εργαστεί επιτυχώς στη χρήση πυριτίας ως νανομεταφορέα για πληθώρα διαφορετικών «φορτίων» από

φάρμακα έως και μακρομόρια,^[76] π.χ. πρωτεΐνες,^[77] στη βελτίωση συμβατότητας του εκάστοτε φαρμάκου^[78,79] και στη δημιουργία πλήρως ελεγχόμενων νανοσυστημάτων μεταφοράς φαρμάκων σε βιοϊατρικές εφαρμογές.^[80,81] Επιπλέον εφαρμογές των συγκεκριμένων νανοσωματιδίων μπορεί κανείς να εντοπίσει ακόμη και στην περίπτωση διαρροής αργού πετρελαίου από δεξαμενόπλοια, όπου χρησιμοποιούνται ως μέσο διήθησης και απορρόφησης-μη επέκτασης της παραχθείσας πετρελαιοκηλίδας.^[82] Τέλος, όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, το μέγεθος των νανοσωματιδίων πυριτίας, ως πληρωτικό υλικό, αναμένεται επίσης να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο π.χ. σχετικά με τους τύπους μηχανισμών σκλήρυνσης που λειτουργούν σε νανოსύνθετα υλικά που περιέχουν ομάδες εποξειδίου. Για παράδειγμα, η μελέτη της ομάδας του Zhang έδειξε ότι τα μικρότερα, σε μέγεθος, νανοσωματίδια βελτίωσαν τις ιδιότητες των νανოსύνθετων υλικών, λόγω της αύξησης των διεπιφανειών μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων πυριτίας και της μήτρας του πολυμερούς.^[83] Ωστόσο, μια έρευνα από την ομάδα του Liang^[84] σχετικά με την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων σε αντίστοιχους μηχανισμούς σκλήρυνσης, έδειξε ότι η διάμετρος των σωματιδίων, σε ένα εύρος μεταξύ των 20 και 80 nm, δεν επηρέασε την αντοχή στη θραύση ούτε το μέτρο του Young. Αυτή η ασυμφωνία δείχνει ότι η επίδραση του μεγέθους των εκάστοτε σωματιδίων πλήρωσης, ειδικά στην περιοχή της νανοκλίμακας για την οποία γίνεται λόγος στην παρούσα εργασία, δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητή. Απαιτείται, συνεπώς, περαιτέρω έρευνα, ώστε να αποσαφηνίσει το ρόλο του μεγέθους των σωματιδίων στη συνολική αποτύπωση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων πολυμερικών υλικών.

1.3 Ρεολογία

Η Ρεολογία είναι ο κλάδος της επιστήμης που μελετά την απόκριση των υλικών όταν υποβάλλονται σε παραμόρφωση ή σε τάση (δύναμη/επιφάνεια).^[85] Η κατεύθυνση εφαρμογής της δύναμης σε σχέση με την υπό τάση επιφάνεια καθορίζει και τον τύπο της τάσης. Δηλαδή, αν η δύναμη εφαρμόζεται κάθετα στην επιφάνεια, τότε η τάση ονομάζεται κανονική (normal stress). Σ' αυτή τη περίπτωση το υλικό στο οποίο εφαρμόζεται η δύναμη θα βρίσκεται υπό καθεστώς συμπίεσης ή εφελκυσμού. Όταν η δύναμη εφαρμόζεται παράλληλα (εφαπτομενικά) με την επιφάνεια του υλικού στην οποία ασκείται τότε ονομάζεται διατμητική τάση (shear stress).^[86] Η παραμόρφωση (γ) που υφίσταται το υλικό σε σχέση με το χρόνο εκφράζεται ως ρυθμός παραμόρφωσης, ή ταχύτητα παραμόρφωσης, ή ταχύτητα διάτμησης ($\dot{\gamma}$).^[87]

Για τα περισσότερα ρευστά η ελαστική συμπεριφορά είναι πολύ μικρή, επομένως ως κύρια ρεολογική ιδιότητα της ύλης μπορεί να θεωρηθεί το ιξώδες. Ιξώδες (η) ονομάζεται η αντίσταση στην ροή ενός ρευστού (εσωτερική τριβή), όταν δρουν σε αυτό δυνάμεις διάτμησης, η οποία οφείλεται στην επίδραση

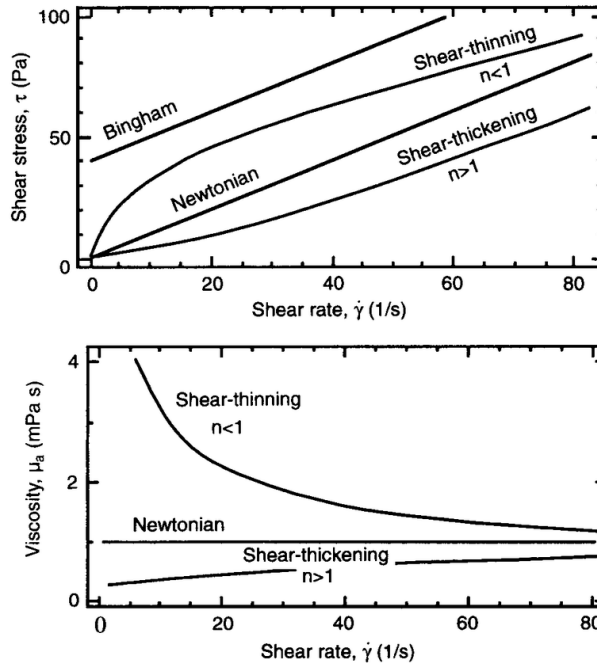
των δεσμών που συγκρατούν τη δομή του ρευστού. Το ιξώδες ορίζεται ως ο λόγος της τάσης προς τον ρυθμό διάτμησης ($\eta = \sigma / \dot{\gamma}$).^[85,88,89]

Η τριβή γίνεται εμφανής όταν στιβάδα ρευστού τίθεται σε κίνηση σε σχέση με μια άλλη γειτονική της (Εικόνα 1.8^[87]). Όσο πιο μεγάλη είναι η τριβή (το ιξώδες) τόσο πιο μεγάλη είναι η δύναμη που πρέπει να εφαρμοστεί για να κινηθεί η στιβάδα του ρευστού.



Εικόνα 1.8 Απεικόνιση στιβάδων ρευστού, υπό διάτμηση, που τίθενται σε κίνηση σε σχέση με τις γειτονικές τους

Η δύναμη αυτή ονομάζεται διατμητική τάση (τ ή σ). Ο Νεύτωνας υπέθεσε ότι το μέγεθος της δύναμης αυτής που εφαρμόζεται πάνω στο ρευστό είναι ανάλογο της ταχύτητας, με την οποία κινείται το ρευστό και μάλιστα με την σχετική ταχύτητα κίνησης μιας στιβάδας προς μια άλλη που ονομάζεται ταχύτητα διάτμησης ($\dot{\gamma}$), όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Η εξίσωση του ιξώδους αρχικά προτάθηκε από τον Νεύτωνα και ισχύει για ρευστά, όπως το νερό. Όμως, για πολλά ρευστά, οι μετρήσεις του ιξώδους δείχνουν απόκλιση από αυτή την απλή σχέση και γι' αυτό το λόγο προτάθηκε μια πιο γενική σχέση: $\sigma = \sigma_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$. Ο εκθέτης n ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και το k συντελεστής συνεκτικότητας. Όταν το $n=1$, τότε τα ρευστά ονομάζονται νευτώνικά. Παραδείγματα ρευστών με νευτώνική συμπεριφορά είναι το νερό, τα σιρόπια, το μέλι και το γάλα. Το ιξώδες των νευτώνικών ρευστών είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό διάτμησης και δεν μεταβάλλεται οποιαδήποτε και αν είναι η διατμητική τάση που εφαρμόζεται σε αυτά. Όταν $n \neq 1$, τότε τα ρευστά ονομάζονται μη νευτώνικά. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται από την τιμή που έχει ο n . Όταν $n > 1$, τα ρευστά ονομάζονται διασταλτικά και όταν $n < 1$, τότε ονομάζονται ψευδοπλαστικά. Στα ψευδοπλαστικά και στα διασταλτικά ρευστά το ιξώδες μεταβάλλεται αναλόγως το ρυθμό διάτμησης. Στα ψευδοπλαστικά ρευστά, όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται το ιξώδες τους μειώνεται (shear thinning), ενώ στα διασταλτικά όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται το ιξώδες αυξάνεται και αυτό (shear thickening)^[85] (Εικόνα 1.9^[90]).



Εικόνα 1.9 Γραφική απεικόνιση της διατμητικής τάσης ως προς τον ρυθμό διάτμησης και του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης για νευτωνικά, ψευδοπλαστικά και διασταλτικά υλικά

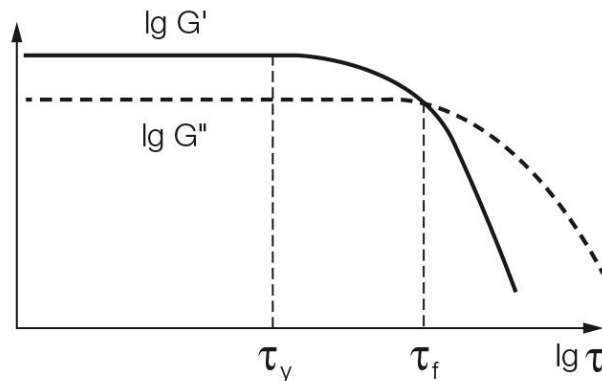
Αρκετά μη νευτώνεια ρευστά παρουσιάζουν συμπεριφορά που εξαρτάται από τον χρόνο διάτμησης. Αναλόγως του αν το ιξώδες μειώνεται ή αυξάνεται με το χρόνο διάτμησης τα ρευστά αυτά χαρακτηρίζονται ως θιξοτροπικά ή ρεοπηκτικά, αντίστοιχα. Τα θιξοτροπικά ρευστά, δηλαδή, γίνονται λεπτόρρευστα κατά την παραμόρφωσή τους (όπως και στα ψευδοπλαστικά ρευστά), αλλά η μείωση αυτή δεν εξαρτάται μόνο από το ρυθμό παραμόρφωσης, αλλά συγχρόνως και από τη διάρκεια παραμόρφωσης. Τα ρεοπηκτικά ρευστά έχουν την αντίθετη αντίδραση κατά την παραμόρφωση τους.^[86]

Το ιξώδες είναι μία ιδιότητα που έχουν όλα τα ρευστά, είτε παρουσιάζουν και ελαστική συμπεριφορά είτε όχι. Ωστόσο, πολλά φαινόμενα δεν μπορούν να εξηγηθούν πλήρως λαμβάνοντας υπόψη μόνο το ιξώδες των ρευστών και γι' αυτό είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη και η ελαστική τους συμπεριφορά. Χαρακτηριστικό παράδειγμα κατηγορίας ιξωδοελαστικών υλικών αποτελούν τα πλαστικά, τα οποία από τη μία δεν μπορούν να χαρακτηριστούν αμιγώς ως στερεά (ελαστικά) και από την άλλη ούτε ως νευτονικά υγρά (ρευστά), παρουσιάζοντας ενδιάμεση συμπεριφορά που τα καθιστά εξαιρετικά αντικείμενα προς μελέτη και ανάπτυξη. Κατά την παραμόρφωσή τους υπό σταθερές συνθήκες, τα ιξωδοελαστικά ρευστά αναπτύσσουν τάσεις και ο προσδιορισμός τους επιτρέπει την εκτίμηση της ελαστικότητάς τους. Η εκτίμηση της ιξωδοελαστικότητας μπορεί ακόμη να γίνει με τη παραμόρφωση του υλικού υπό μη σταθερές συνθήκες.

Οι δύο μεγάλες κατηγορίες των πειραμάτων υπό μη σταθερές συνθήκες είναι οι δοκιμές αιφνίδιας μεταβολής τάσης ή αλλιώς μεταβατικές (transient tests) και οι ταλαντωτικές (oscillatory shear flow).

1.3.1 Γραμμική Ιξωδοελαστικότητα

Η ιξωδοελαστικότητα δεν είναι τίποτα άλλο παρά η ιδιότητα ορισμένων υλικών να συνδυάζουν ταυτόχρονα χαρακτηριστικά ενός ελαστικού στερεού με χαρακτηριστικά ενός ιξώδους ρευστού. Υλικά που εμφανίζουν τέτοιου είδους συμπεριφορά χαρακτηρίζονται ως ιξωδοελαστικά. Ο απλούστερος τύπος ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς ονομάζεται γραμμική ιξωδοελαστικότητα και παρατηρείται όταν πολύ μικρές ή πολύ αργές παραμορφώσεις εξασκούνται σε ορισμένα υλικά, όπου τα μόρια τους διαταράσσονται απειροελάχιστα από την κατάσταση ισορροπίας τους. Σε περίπτωση μεγαλύτερων ή πιο απότομων παραμορφώσεων, η συμπεριφορά των υλικών εκτρέπεται από αυτή της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας προς τη λεγόμενη μη γραμμική συμπεριφορά (Εικόνα 1.10^[87]).



Εικόνα 1.10 Γραφική απεικόνιση που περιλαμβάνει την γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή υλικού (έως το σημείο τ_y – yield point) συναρτήσεως της ασκούμενης τάσης σε αυτό

Αξίζει να σημειωθεί πως η γραμμική ιξωδοελαστικότητα έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη, επειδή είναι μία μέθοδος για να χαρακτηρίσουμε μόρια στην κατάσταση ισορροπίας τους, για να συγκρίνουμε πολυμερικές ρητίνες (polymeric resins), για σκοπούς ελέγχου παραγωγής (quality control), καθώς επίσης για γραμμικά πολυμερή είναι δυνατόν να συσχετίσουμε τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες με το μοριακό βάρος και την κατανομή μοριακού βάρους.^[91]

Η γραμμική ιξωδοελαστικότητα, κατ' ουσίαν, υπονοεί ελαστική συμπεριφορά που εξαρτάται από τον χρόνο (time-dependent elastic response). Υλικά όπως πολυμερικά τήγματα, κόλλες (gums), και γυαλιά

(glasses) επιδεικνύουν χρονικά εξαρτώμενες συμπεριφορές. Η θεωρία της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας έχει αναπτυχθεί σε μεγάλο βαθμό για πολλά υλικά^[92] και βασίζεται στην αρχή υπέρθεσης ή επαλληλίας του Boltzmann (Boltzmann's superposition principle).

1.3.2 Μέτρο χαλάρωσης και διατμητική ταλάντωση μικρού πλάτους – SAOS

Έστω, το ακόλουθο πείραμα σε ένα ρεόμετρο παράλληλης πλάκας π.χ. δύο παράλληλες πλάκες σε ίση απόσταση:

Στην χρονική στιγμή $t=0$, η επάνω πλάκα κινείται στιγμιαία κατά μία απόσταση, έτσι ώστε παραμόρφωση μεγέθους ίσης του γ_0 , επιβάλλεται. Στην συνέχεια, η διατμητική τάση καταγράφεται σαν συνάρτηση του χρόνου. Το μέτρο διατμητικής χαλάρωσης (shear relaxation modulus)^[85] ορίζεται ως:

$$G(t, \gamma_0) \equiv \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (1.1)$$

Στην περίπτωση εφελκυστικής παραμόρφωσης μεγέθους ε_0 , η ποσότητα που αναφέρεται είναι το μέτρο εφελκυστικής χαλάρωσης (tensile relaxation modulus), $E(t, \varepsilon_0)$, που ορίζεται ως:

$$E(t, \varepsilon_0) \equiv \frac{\sigma_E(t)}{\varepsilon_0} \quad (1.2)$$

Γενικά, G και E είναι συναρτήσεις του μεγέθους παραμόρφωσης π.χ. στην περίπτωση της μη- γραμμικής ιξωδοελαστικότητας. Όμως, όταν η παραμόρφωση είναι πολύ μικρή, G και E είναι ανεξάρτητα του μεγέθους της παραμόρφωσης. Στην περίπτωση αυτή, η τάση σε κάποιο χρόνο, t , είναι ανάλογη της παραμόρφωσης:

$$\sigma(t) \equiv G(t) \gamma_0 \quad (1.3)$$

Λόγω της ύπαρξης αυτών των γραμμικών σχέσεων, η συμπεριφορά ονομάζεται γραμμική ιξωδοελαστικότητα (small-strain behaviour or "linear" viscoelasticity)^[85,86,93].

Έστω, ακόμη, το πείραμα διατμητικής ταλάντωσης μικρού πλάτους (SAOS).

Σ' αυτό το πείραμα (το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο για την μέτρηση των γραμμικών ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των πολυμερών), το υλικό εκτίθεται σε μια διατμητική ταλάντωση (ημιτονοειδή) μικρού εύρους^[85], που είναι:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.4)$$

όπου γ_0 είναι το εύρος παραμόρφωσης (strain amplitude) και ω είναι η συχνότητα (frequency). Η τάση μετρείται σαν συνάρτηση του χρόνου. Ο ρυθμός διάτμησης λαμβάνεται με διαφορίση της παραπάνω εξίσωσης,

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (1.5)$$

Εάν το γ_0 είναι αρκετά μικρό, η τάση μπορεί να υπολογισθεί από την αρχή επαλληλίας του Boltzmann. Μπορεί να αποδειχθεί ότι η τάση είναι ημιτονοειδής στο χρόνο και ότι μπορεί να γραφεί ως:

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.6)$$

όπου ο τ είναι το εύρος τάσης (stress amplitude) και δ είναι η μετατόπιση φάσεως (phase shift). Ο λόγος, $G_d = \tau_0/\gamma_0$, και η φάση, δ , είναι συναρτήσεις της συχνότητας αλλά ανεξάρτητες από το γ_0 για αρκετά μικρές τιμές γ_0 .

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφεί ως^[85]:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (1.7)$$

όπου $G'(\omega)$ λέγεται το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) και $G''(\omega)$ λέγεται το μέτρο απώλειας (loss modulus). Για να κατανοήσουμε την φυσική σημασία αυτών των δύο μέτρων, θεωρούμε πρώτα ένα Χουκσιανό ελαστικό σώμα (Hookean elastic solid), για το οποίο,

$$\tau = G \gamma \quad (1.8)$$

Για διατμητική ταλάντωση:

$$\tau = \gamma_0 G [\sin(\omega t)] \quad (1.9)$$

Έτσι, $G'=G$ και $G''=0$. Η απώλεια γωνίας και το μέτρο απώλειας (loss modulus) είναι μηδέν και η τάση είναι συγχρονισμένη (in phase) με την παραμόρφωση.

Θεωρούμε τώρα ένα Νευτώνειο υγρό (Newtonian fluid), για το οποίο,

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1.10)$$

για διατμητική ταλάντωση (oscillatory shear):

$$\tau = \eta \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (1.11)$$

Έτσι, $G' = 0$ και $G'' = \eta\omega$. Η απώλεια γωνίας είναι 90° , το μέτρο αποθήκευσης είναι μηδέν, και η τάση είναι συγχρονισμένη με το ρυθμό παραμόρφωσης.

Καθίσταται προφανές ότι η συμπεριφορά ενός ιξωδοελαστικού υλικού κυμαίνεται μεταξύ αυτών των δύο ακραίων περιπτώσεων, του ελαστικού στερεού και του ιξώδους υγρού. Η τάση υστερεί (out of phase) της παραμόρφωσης κατά δ και με τον ρυθμό παραμόρφωσης κατά $90^\circ - \delta$, και το G' αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος της ολικής συμπεριφοράς, ενώ το G'' αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος. Το μιγαδικό μέτρο (complex modulus)^[85] ορίζεται ως:

$$G^*(\omega) \equiv G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1.12)$$

με

$$G_d \equiv \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} = |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (1.13)$$

και αντίστοιχα για το ιξώδες θα έχουμε:

$$\eta' = (\sigma_0 / \dot{\gamma}_0) \sin(\delta) = G'' / \omega \quad (1.14)$$

και

$$\eta'' = (\sigma_0 / \dot{\gamma}_0) \cos(\delta) = G' / \omega \quad (1.15)$$

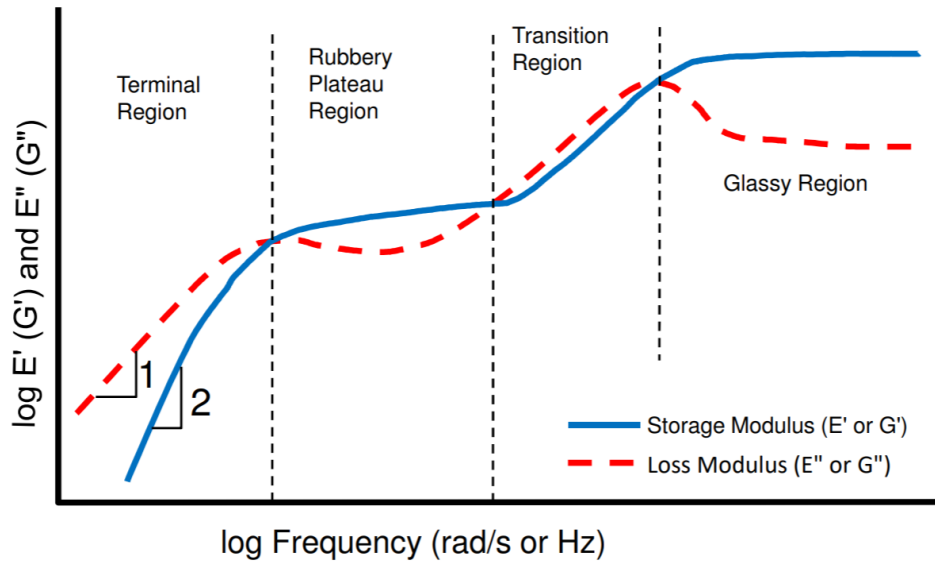
με το μιγαδικό ιξώδες να ορίζεται ως:

$$\eta^*(\omega) \equiv \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1.16)$$

και το μέγεθός του:

$$|\eta^*| = \sigma_0 / \dot{\gamma}_0 = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (1.17)$$

Στο σχήμα που ακολουθεί (εικόνα 1.11^[94]) απεικονίζεται η συνολική θεωρητική ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός πολυμερούς υψηλού μοριακού βάρους (μεγαλύτερου του κρίσιμου μοριακού βάρους για εναγκαλισμούς, M_c) συναρτήσει της συχνότητας.



Εικόνα 1.11 Γραφική απεικόνιση κύριας καμπύλης (master curve) θεωρητικής μηχανικής συμπεριφοράς ενός πολυμερούς υψηλού μοριακού βάρους συναρτήσει της συχνότητας

Σε αυτό, ξεκινώντας από τις μεγαλύτερες τιμές συχνότητας, φαίνεται η υαλώδης περιοχή, όπου το $G'(\omega)$ είναι αισθητά μεγαλύτερο από το $G''(\omega)$, χωρίς εξάρτησή τους από τη συχνότητα. Παράλληλα, κινούμενοι προς χαμηλότερες συχνότητες, παρατηρούμε μία μεταβατική περιοχή κατά την οποία το $G''(\omega)$ έχει μεγαλύτερες τιμές από το $G'(\omega)$ και πλέον εξαρτώνται από τη συχνότητα, φθάνοντας στο λεγόμενο rubbery plateau, όπου η σχέση μεταξύ των δύο μέτρων είναι αντίστοιχη με αυτή της υαλώδους περιοχής, με τη διαφορά πως πλέον οι τιμές τους δεν απέχουν τόσο και πως εξαρτώνται άμεσα από τη συχνότητα. Τέλος στις χαμηλότερες τιμές συχνότητας, παρατηρούμε την περιοχή ροής, δηλαδή εκεί όπου επικρατεί ο ιξώδης χαρακτήρας του υλικού, με το $G'(\omega)$ να είναι μικρότερο από το $G''(\omega)$, ενώ η εξάρτησή τους από την συχνότητα είναι ω^2 και ω^1 , αντίστοιχα. Ακόμη από το σχήμα μπορούν να προσδιοριστούν οι χρόνοι χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης (segmental) η χαλάρωση λόγω κίνησης Rouse αλλά και η χαλάρωση λόγω έρπυσης (reptation) του υλικού.

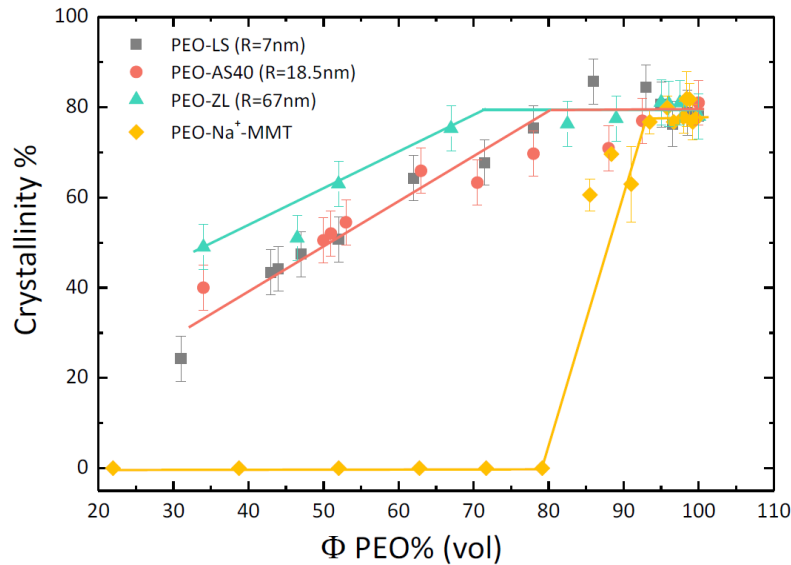
Παράλληλα, υπάρχουν πολλές δημοσιεύσεις ή κεφάλαια βιβλίων που ασχολούνται με τη ρεολογική συμπεριφορά νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών με νανοσωματίδια.^[95-101] Σύμφωνα με αυτά, οι πιο συνήθεις ρεολογικές συμπεριφορές των πολυμερών ύστερα από την προσθήκη νανοσωματιδίων είναι (1) η αλλαγή στους χρόνους χαλάρωσης, που φανερώνονται από τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών, (2) η μετατόπιση της μη γραμμικής περιοχής τους σε χαμηλότερες παραμορφώσεις με την αύξηση του ποσοστού του προσθέτου (φαινόμενο Payne)^[97] και (3) η δραματική αύξηση της τιμής του μιγαδικού ιξώδους σε χαμηλές συχνότητες.^[102] Το πρώτο οφείλεται στον περιορισμό της κινητικότητας των πολυμερικών

αλυσίδων της μήτρας κατά την προσθήκη των νανοσωματιδίων, ενώ το τελευταίο είναι επαρκώς τεκμηριωμένο στη βιβλιογραφία και έχει, συχνά, αποδοθεί στο σχηματισμό ενός δικτύου που συνδέει τα νανοσωματίδια μεταξύ τους καταλήγοντας στο λεγόμενο percolation.

1.4 Κίνητρο και σκοπός της παρούσας εργασίας

Όπως προαναφέρθηκε η ενασχόληση της επιστημονικής κοινότητας με το αντικείμενο των πολυμερικών νανوسύνθετων υλικών που περιέχουν νανοσωματίδια ή, γενικότερα, νανοπρόσθετα είναι πολύ έντονη και διαρκής τα τελευταία χρόνια. Συνεπώς, μοιάζει λογικό, τα συστήματα που δοκιμάστηκαν να είναι πολλά και διαφορετικά μεταξύ τους με τη χρησιμοποίηση και τη μελέτη διαφορετικών πολυμερών και νανοσωματιδίων, άλλοτε απλών (bare)^[103,104,105] και άλλοτε ενοφθαλμισμένων (επιφανειακά «εμβολιασμένων») με πολυμερικές αλυσίδες (grafted),^[106,107] ανοίγοντας τον δρόμο της κατανόησης σχετικά με τον έλεγχο των μηχανικών ιδιοτήτων (όπως π.χ. το μέτρο αποθήκευσης ή το ιξώδες) και άρα τη συγκεκριμένη στόχευση κάθε φορά, με την επιλογή του αντίστοιχου πολυμερούς, νανοσωματιδίου και σύστασης του νανوسύνθετου. Σε αυτό το πλαίσιο, παλαιότερες δημοσιεύσεις της ομάδας μας που αφορούν συστήματα PEO με SiO₂ νανοπρόσθετα, αποτέλεσαν το εφαλτήριο για την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, αποτελώντας πρόσφορο έδαφος και αφετηρία για περαιτέρω αναζήτηση και έρευνα.

Η δημοσίευση της Parapanou et al.,^[108] αποτέλεσε τον επιστημονικό προπομπό της παρούσας εργασίας, καθώς πραγματοποιήθηκε νανοσύνθετα συστήματα PEO με νανοσωματίδια SiO₂, με σκοπό τον έλεγχο της κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Στόχος ήταν η μελέτη των αλλαγών στον βαθμό κρυσταλλικότητας και στις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης σαν συνάρτηση της σύστασης και του μεγέθους των νανοσωματιδίων (Εικόνα 1.12^[108]) και κατ' επέκταση του βαθμού περιορισμού της πολυμερικής αλυσίδας και της ικανότητα προσρόφησης της στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε πως ανάλογα με το διαφορετικό μέγεθος-διάμετρο των προσθέτων, άλλαζε και η τιμή αλλά και ο τρόπος μεταβολής του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς συναρτήσει της κατ' όγκου σύστασης σε νανοσωματίδια. Συνεπώς, αυτό το πολύ ενδιαφέρον εύρημα σχετικά με τη μεταβολή της κρυσταλλικότητας, έμελλε να ακολουθήσει η παρούσα εργασία, στην οποία γίνεται προσπάθεια να αποτυπωθεί αυτή η μεταβολή ρεολογικά βάσει των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων αυτών υλικών, ώστε να προσδιοριστεί η σχέση μεταξύ κρυσταλλικότητας και ρεολογικών ιδιοτήτων για τα διαφορετικά υλικά.



Εικόνα 1.12 Γραφική απεικόνιση της κρυσταλλικότητας των νανοσύνθετων συστημάτων PEO με SiO₂ νανοσωματίδια συναρτήσει της εκατοστιαίας κατ' όγκο σύστασή τους σε πολυμερές, μέσω μετρήσεων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών PEO με νανοσωματίδια πυριτίας (SiO₂), διαφορετικών μεγεθών σε διαφορετικές κατά βάρος συστάσεις, με στόχο την κατανόηση της επίδρασης σε αυτές του μεγέθους των σωματιδίων, του Μοριακού Βάρους της πολυμερικής μήτρας και της σύστασής των νανοσύνθετων υλικών. Για τη διεύρυνση των αποτελεσμάτων και τη δυνατότητα πολλαπλών συγκρίσεων, επελέγησαν δύο διαφορετικά μοριακά βάρη για την πολυμερική μήτρα και δύο διαφορετικές διάμετροι για τα νανοσωματίδια, συγκροτώντας με αυτόν τον τρόπο τέσσερις διαφορετικές σειρές νανοσύνθετων υλικών. Επιπλέον, οι συστάσεις που μελετήθηκαν κάλυπταν την περιοχή από πλούσια σε πολυμερές νανοσύνθετα υλικά έως την χαμηλότερη που ήταν δυνατόν να μελετηθεί ρεολογικά. Τελός, θα ήταν παράλειψη να μη σημειωθεί πως η σημαντική διαφορά της παρούσας εργασίας συγκριτικά με προηγούμενες είναι η εστίαση στη μορφολογία του πολυμερούς μιας και τα πειράματα, που αποτελούν τον τόπο μελέτης μας, αφορούν συστήματα όπου το πολυμερές βρίσκεται σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία στην οποία λιώνει (T_m) και άρα θερμοκρασίες, στις οποίες δεν είναι τόσο κρυσταλλικό.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 1^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **2008**, 49, 3187-3204
- [2] P. Atkins, *Φυσικοχημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, **2010**, Τόμος 1
- [3] G. Reiter, J. Forrest, Editorial: Special issue on Properties of Thin Polymer Films, *The European Physical Journal E.*, **2002**, 8 (2), 101
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Wallace_Carothers
- [5] <https://www.indiamart.com/proddetail/ldpe-polythene-sheet-21303691188.html>
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Polyacetylene-3D-balls.png>
- [7] M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai, H. Ekimoto, C. Shibazaki, K. Kataoka, Toxicity and Antitumor Activity against Solid Tumors of Micelle-Forming Polymeric Anticancer Drug and Its Extremely Long Circulation in Blood, *Cancer Res.*, **1991**, 51 (12), 3229–3236.
- [8] K. Kazunori, S.K. Glenn, Y. Masayuki, O. Teruo, S. Yasuhisa, Block Copolymer Micelles as Vehicles for Drug Delivery, *J. Control. Release*, **1993**, 24 (1–3), 119–132.
- [9] N.A. Peppas, J.Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer, Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology, *Adv. Mater.*, **2006**, 18 (11), 1345–1360.
- [10] A. Alexander, Ajazuddin, J. Khan, S. Saraf, Poly(ethylene Glycol)–poly(lactic-Co-Glycolic Acid) Based Thermosensitive Injectable Hydrogels for Biomedical Applications, *J. Control. Release*, **2013**, 172 (3), 715–729.
- [11] J. M. Harris, R. B. Chess, Effect of Pegylation on Pharmaceuticals, *Nat. Rev. Drug. Discov.*, **2003**, 2 (3), 214–221.
- [12] F. M. Veronese, A. Mero, The Impact of PEGylation on Biological Therapies, *BioDrugs*, **2008**, 22 (5), 315–329.
- [13] H. Otsuka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, PEGylated Nanoparticles for Biological and Pharmaceutical Applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2003**, 55 (3), 403–419.

- [14] S. Wong, R. Vaia, P. Giannelis, D.B. Zax, Solid Dynamics in a Poly (Ethylene Oxide) - Based Nanocomposite Polymer Electrolyte Probed by Solid State NMR, *Solid State Ionics*, **1996**, 88 (96), 547–557.
- [15] R. Vaia, S. Vasudevan, W. Krawiec, L.G. Scanlon, E.P. Giannelis, New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly (Ethylene Oxide) in Mica-type Silicates, *Adv. Mater.*, **1995**, 7 (2), 154–156.
- [16] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(ethylene Oxide), *Polymer*, **1973**, 14 (11), 589.
- [17] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Nature*, **1998**, 394 (6692), 456–458.
- [18] K.G. Sharp, Inorganic/organic hybrid materials, *Adv. Mater.*, **1998**, 10 (15), 1243-1248
- [19] <https://ninithi.wordpress.com/nanomaterials/>
- [20] S. Granick, S.K. Kumar, E.J. Amis, M. Antonietti, A.C. Balazs, A.K. Chakraborty, G.S. Grest, C. Hawker, P. Janmey, E.J. Kramer, R. Nuzzo, T.P. Russell, C.R. Safinya, Macromolecules at surfaces: Research challenges and opportunities from tribology to biology, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41, 2755-2793
- [21] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes, *Advances in Polymer Science*, **1999**, 118, 108
- [22] Z. Yu, Z. Zhu, S.Q. Wang, Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite, *Polymer*, **2005**, 46, 3006-3013
- [23] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science and Engineering*, **2000**, 28, 1
- [24] D. Schmit, D. Shah, E. P. Giannelis, New advances in polymer/layered silicate nanocomposites, *Solid State & Materials Science*, **2002**, 6, 205-212
- [25] X. Fu, S. Qutubuddin, Polymer–clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene, *Polymer*, **2001**, 42, 807
- [26] E.P. Giannelis, Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications, *Appl. Organometal. Chem.*, **1998**, 12, 675

- [27] S.J. Kalita, S. Bose, H.L. Hosick, A. Bandyopadhyay, Development of controlled porosity polymer-ceramic composite scaffolds via fused deposition modeling, *Materials Science and Engineering C*, **2003**, 23 (5), 611-620
- [28] V.H. DeLeon, T.D. Nguyen, M. Nar, N.A. D'Souza, T.D. Golden, Polymer nanocomposites for improved drug delivery efficiency, *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, 132 (2-3), 409-415
- [29] B. Sitharaman, X. Shi, X.F. Walboomers, H. Liao, V. Cuijpers, L.J. Wilson, A.G. Mikos, J.A. Jansen, In vivo biocompatibility of ultra-short single-walled carbon nanotube/biodegradable polymer nanocomposites for bone tissue engineering, *Bone*, **2008**, 43 (2), 362-370
- [30] J. Koo, Opportunities, Trends, and Challenges for Polymer Nanocomposites, *Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites*, Cambridge University Press, **2016**, 648-692
- [31] https://www.researchgate.net/figure/Polymer-matrix-gray-strands-with-gold-nanoparticle-fillers-structures-fabricated-by_fig10_41163179
- [32] J. Tang, Y. Wang, H. Liu, Y. Xia, B. Schneider, Effect of Processing on Morphological Structure of Polyacrylonitrile Matrix Nano-ZnO Composites, *J. of Applied Polymer Science*, **2003**, 90, 1053–1057.
- [33] R.J. Tseng, C. Tsai, L. Ma, J. Ouyang, C.S. Ozkan, Y. Yang, Digital memory device based on tobacco mosaic virus conjugated with nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.*, **2006**, 1 (1), 72–77.
- [34] Y.P. Zheng, Y. Zheng, R.C. Ning, Effects of Nanoparticles SiO₂ on the Performance of Nanocomposites, *Materials Letters*, **2003**, 57 (19), 2940–2944.
- [35] D. Ma, T.A. Hugener, R.W. Siegel, A. Christerson, E. Martensson, C. Onneby and L. Schadler, Influence of Nanoparticle Surface Modification on the Electrical Behaviour of Polyethylene Nanocomposites, *Nanotechnology*, **2005**, 16, 724–731.
- [36] Y.C. Chen, S.X. Zhou, H.H. Yang, L.M. Wu, Structure and Properties of Polyurethane/Nanosilica Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, 95(5), 1032– 1039.
- [37] M. Zhang, R. Singh, Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by Al₂O₃ Nanoparticles, *Materials Letters*, **2004**, 58, 408–412
- [38] V. Yong, H.T. Hahn, Processing and Properties of SiC/Vinyl Ester Nanocomposites, *Nanotechnology*, **2004**, 15, 1338
- [39] W. Zhao, Y. Su, X. Gao, J. Xu, D. Wang, Interfacial effect on confined crystallization of Poly(ethylene oxide) / silica composites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2016**, 54, 414-423.

- [40] W. Zhao, Y. Su, A. J. Müller, X. Gao, D. Wang, Direct relationship between interfacial microstructure and confined crystallization in poly(ethylene oxide) / silica composites: The study of polymer molecular weight effects, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2017**, 55, 1608-1616
- [41] M.M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, S.H. Anastasiadis, Effect of confinement on polymer segmental motion and ion mobility in PEO/layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5170–5173
- [42] K. Chrissopoulou, K.S. Andrikopoulos, S. Fotiadou, S. Bollas, C. Karageorgaki, D. Christofilos, G.A. Voyiatzis, S.H. Anastasiadis, Crystallinity and Chain Conformation in PEO/Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **2011**, 44, 9710–9722
- [43] J. Zhang, H.W. Han, S.J. Wu, S. Xu, Y. Yang, C.H. Zhou, X.Z. Zhao, Conductive carbon nanoparticles hybrid PEO/P(VDF-HFP)/SiO₂ nanocomposite polymer electrolyte type dye sensitized solar cells, *Sol. Stat. Ion.*, **2007**, 178, 1595–1601
- [44] A. Kelarakis, E.P. Giannelis, Crystallization and unusual rheological behavior in poly(ethylene oxide)-clay nanocomposites, *Polymer*, **2011**, 52, 2221-2227
- [45] S. Srivastava, J.L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu, L.A. Archer, 25th anniversary article: polymer-particle composites: phase stability and applications in electrochemical energy storage, *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 201-234
- [46] R.R. Madathingal, S.L. Wunder, Confinement effects of silica nanoparticles with radii smaller and larger than R_g of adsorbed poly (ethylene oxide), *Macromolecules*, **2011**, 44, 2873-2882
- [47] P. Supaphol, P. Thanomkiat, J. Junkasem, R. Dangtungee, Non-isothermal meltcrystallization and mechanical properties of titanium (IV) oxide nanoparticle-filled isotactic polypropylene, *Polym. Test.*, **2007**, 26, 20–37
- [48] W. Zhao, Y. Su, X. Gao, J. Xu, D. Wang, Interfacial effect on confined crystallization of Poly (ethylene oxide) / silica composites, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2016**, 54, 414-423

- [49] W. Zhao, Y. Su, A. J. Müller, X. Gao, D. Wang, Direct relationship between interfacial microstructure and confined crystallization in poly (ethylene oxide) / silica composites: The study of polymer molecular weight effects. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2017**, 55, 1608-1616.
- [50] A.N. Rissanou, H. Papananou, V.S. Petrakis, M. Doxastakis, K.S. Andrikopoulos, G.A. Voyiatzis, K. Chrissopoulou, V. Harmandaris, S.H. Anastasiadis, Structural and Conformational Properties of Poly (ethylene oxide) / Silica Nanocomposites: Effect of Confinement, *Macromolecules*, **2017**, 50, 6273–6284
- [51] M.M. Elmahdy, K. Chrissopoulou, A. Afratis, G. Floudas, S.H. Anastasiadis, Effect of confinement on polymer segmental motion and ion mobility in PEO/layered silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5170–5173
- [52] K. Chrissopoulou, K.S. Andrikopoulos, S. Fotiadou, S. Bollas, C. Karageorgaki, D. Christofilos, G.A. Voyiatzis, S.H. Anastasiadis, Crystallinity and Chain Conformation in PEO/Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **2011**, 44, 9710–9722
- [53] K. Chrissopoulou, S.H. Anastasiadis, Effects of nanoscopic-confinement on polymer dynamics, *Soft Matter*, **2015**, 11, 3746–3766
- [54] S. Bollas, K. Chrissopoulou, K.S. Andrikopoulos, G.A. Voyiatzis, S.H. Anastasiadis, Polymer Conformation under Confinement, *Polymers*, **2017**, 9 (2), 73
- [55] E. Glynos, L. Papoutsakis, W. Pan, E.P. Giannelis, A.D. Nega, E. Mygiakis, G. Sakellariou, S.H. Anastasiadis, Nanostructured polymer particles as additives for high conductivity, high modulus solid polymer electrolytes, *Macromolecules*, **2017**, 50, 4699-4706.
- [56] Y. Ou, F. Yang, Z. Yu, A New Conception on the Toughness of Nylon 6/Silica Nanocomposites Prepared via In Situ Polymerization, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, 36, 789–795
- [57] L. Jiang, Y.C. Lam, K.C. Tam, T.H. Chua, G.W. Sim, L.S. Ang, Strengthening Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) with Nano-sized and Micron-sized Calcium Carbonate, *Polymer*, **2005**, 46, 243–252
- [58] Y. Chen, S. Zhou, H. Yang, G. Gu, L. Wu, Preparation and Characterization of Nanocomposites Polyurethane, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, 276 (2), 370– 378.

- [59] K.M. Kim, N.G. Park, K.S. Ryu, S.H. Chang, Characterization of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based polymer electrolyte filled with TiO₂ nanoparticles, *Polymer*, **2002**, 43, 3951-3957
- [60] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid, *Polymer Prep. (Jpn)*, **1991**, 32 (1), 65
- [61] J.H. Koo, L.A. Pilato, G.E. Wissler, Polymer Nanostructured Materials for Propulsion System, *Conference Proceedings for AIAA-2005-3606, 41st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Tucson, AZ, 10–13 July 2005.*, **2005**
- [62] J.H. Koo, J. Stretz, Z. Weispfenning, P. Luo, W. Wootan, Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test, *SAMPE Symposium, Long Beach, California, May, 2004.*, **2004**
- [63] J.H. Koo, L.A. Pilato, G. Wissler, A. Lee, A. Abusafieh, J. Weispfenning, Epoxy Nanocomposites for Carbon Reinforced Polymer Matrix Composites, *SAMPE, CA.*, **2005**
- [64] T. Naganuma, Y. Kagawa, Effect of particle size on the optically transparent nano meterorder glass particle-dispersed epoxy matrix composites, *Compos. Sci. Technol.*, **2002**, 62 (9), 1187–1189
- [65] R.P. Singh, M. Zhang, D. Chan, Toughening of a brittle thermosetting polymer: effects of reinforcement particle size and volume fraction, *J. Mater. Sci.*, **2002**, 37 (4), 781–788
- [66] L. Lopez, B.M.K. Song, H.T. Hahn, The effect of particle size in alumina nanocomposites, *Proceedings of the 14th international conference on composite materials (ICCM-14), San Diego; 2003, Paper no. 138a*, **2003**
- [67] C.M. Thompson, H.M. Herring, T.S. Gates, J.W. Connell, Preparation and characterization of metal oxide/polyimide nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **2003**; 63 (11), 1591–1598
- [68] B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler, Mechanical behavior of alumina/poly (methyl methacrylate) nanocomposites, *Macromolecules*, **2004**, 37 (4), 1358–1369
- [69] J. Karger-Kocsis, Z. Zhang, Structure–property relationships in nanoparticle/semi-crystalline thermoplastic composites, *Palta Calleja JF, Michler G, Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology, New York: Marcel Dekker Inc.*, **2004**
- [70] I.I. Slowing, J.L. Vivero-Escoto, B.G. Trewyn, V.S.Y. Lin, Mesoporous silica nanoparticles: structural design and applications, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20 (37), 7924–7937

- [71] <https://nanocomposix.com/products/nanoxact-mesoporous-silica-nanospheres-aminated-dried?variant=21485871562841>
- [72] K.S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, A novel method for synthesis of silica nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, 289 (1), 125–131
- [73] Y. Wang, Q. Zhao, N. Han, L. Bai, J. Li, J. Liu, E. Che, L. Hu, Q. Zhang, T. Jiang, S. Wang, Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications, *Nanomedicine*, **2015**, 11 (2), 313–327
- [74] R.K. Gangwar, G.B. Tomar, V.A. Dhumale, S. Zinjarde, R.B. Sharma, S. Datar, Curcumin conjugated silica nanoparticles for improving bioavailability and its anticancer applications, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61 (40), 9632–9637
- [75] C.A. Sabatini, M.H. Gehlen, Enzymatic hydrolysis of quinizarin diester by lipase in silica nanoparticles investigated by fluorescence microscopy, *J. Nanopart. Res.*, **2014**, 16 (6), 2093
- [76] I.I. Slowing, B.G. Trewyn, S. Giri, V.Y. Lin, Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17 (8), 1225–1236
- [77] R. Narayan, U. Nayak, A. Raichur, S. Garg, Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances, *Pharmaceutics*, **2018**, 10 (3), 118
- [78] J. Riikonen, W. Xu, V.P. Lehto, Mesoporous systems for poorly soluble drugs—recent trends, *Int. J. Pharm.*, **2018**, 536 (1), 178–186
- [79] A. Maleki, H. Kettiger, A. Schoubben, J.M. Rosenholm, V. Ambrogi, M. Hamidi, Mesoporous silica materials: from physicochemical properties to enhanced dissolution of poorly watersoluble drugs, *J. Control Release*, **2017**, 262, 329–347
- [80] V. Mamaeva, C. Sahlgren, M. Lindén, Mesoporous silica nanoparticles in medicine—recent advances. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2013**, 65 (5), 689–702
- [81] Z. Tao, Mesoporous silica-based nanodevices for biological applications, *RSC Adv.*, **2014**, 4 (36), 18961–18980
- [82] B. Kumari, D.P. Singh, A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of bioremediation of petroleum hydrocarbons, *Ecol. Eng.*, **2016**, 97, 98–105
- [83] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, C. Eger, *Acta Materialia*, **2006**, 54 (7), 1833–42

- [84] Y.L. Liang, R.A. Pearson, Toughening mechanisms in epoxy–silica nanocomposites (ESNs), *Polymer*, **2009**, 50, 4895-4905
- [85] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**
- [86] M. Doi, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, **1986**
- [87] T.G. Mezger, *Applied Rheology*, Anton Paar, **2018**
- [88] P.G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**
- [89] J.E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, **2007**
- [90] A. Friis, R. Jørgen, *Food Process Engineering An introduction*, Bio-Centrum DTU, **2011**
- [91] H. Mavridis, and R.N. Shroff, Temperature dependence of polyolefin melt rheology, *Polym. Eng. Sci.*, **1992**, 32 (23), 1778-1791
- [92] N.W. Tschoegl, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*, Springer, **1989**
- [93] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press (**1995**)
- [94] tainstruments.com/wp-content/uploads/Boston-Rheology-Training-2019.pdf
- [95] H. Münstedt, *Rheological and morphological properties of dispersed polymeric materials*, Hanser Publishers, **2016**.
- [96] A.V. Shenoy, *Rheology of filled polymer systems*, Springer, **1999**.
- [97] P. Cassagnau, Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites, *Polymer*, **2008**, 49, 2183-2196.
- [98] P. Cassagnau, F. Mélis, Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymers, *Polymer*, **2003**, 44, 6607-6615.
- [99] C. Harrats, S. Thomas, G. Groeninck, Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems, Phase morphology and interfaces, *CRC Taylor & Francis*, **2006**.
- [100] Y. Song, Q. Zheng, Linear rheology of nanofilled polymers, *J. Rheol.*, **2015**, 59, 155-191.
- [101] H. Nazockdast, Morphology and structure of polymer blends containing nanofillers, *Encycl. polym. blends vol. 3 struct.*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2016**, 401-473

- [102] J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti, Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3739-3746.
- [103] C.A. Grabowski, A. Mukhopadhyay, Size Effect of Nanoparticle Diffusion in a Polymer Melt, *Macromolecules*, **2014**, 47, 7238–7242
- [104] M.E. Mackay, A. Tuteja, P.M. Duxbury, C.J. Hawker, B. Van Horn, Z. Guan, G. Chen, R.S. Krishnan, General Strategies for Nanoparticle Dispersion, *Science*, **2006**, 311, 1740-1743
- [105] Y. Song, Q. Zheng, Size-dependent linear rheology of silica filled poly(2-vinylpyridine), *Polymer*, **2017**, 130, 74-78
- [106] M. Giovino, E. Buenning, A. Jimenez, S.K. Kumar, L. Schadler, Polymer Grafted Nanoparticle Viscosity Modifiers, *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, 220 (7), 1800543
- [107] R. Mangal, S. Srivastava, S. Narayanan, L.A. Archer, Size-Dependent Particle Dynamics in Entangled Polymer Nanocomposites, *Langmuir*, **2016**, 32, 596–603
- [108] H. Papananou, E. Perivolari, K. Chrissopoulou, S.H. Anastasiadis, Tuning polymer crystallinity via the appropriate selection of inorganic nanoadditives, *Polymer*, **2018**, 157, 111-121

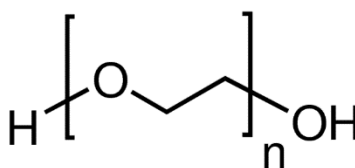
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

2.1 Υλικά και πειραματική διαδικασία

Παρακάτω παρατίθενται αναλυτικά το πολυμερές και τα διαφορετικά ανόργανα υλικά, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως συστατικά για την παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών, η μελέτη των οποίων αποτέλεσε το αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Επίσης, περιγράφεται αναλυτικά η διαδικασία παρασκευής των δειγμάτων, η προετοιμασία τους σύμφωνα με τις ανάγκες της κάθε μέτρησης, καθώς και η συνολική πειραματική διαδικασία.

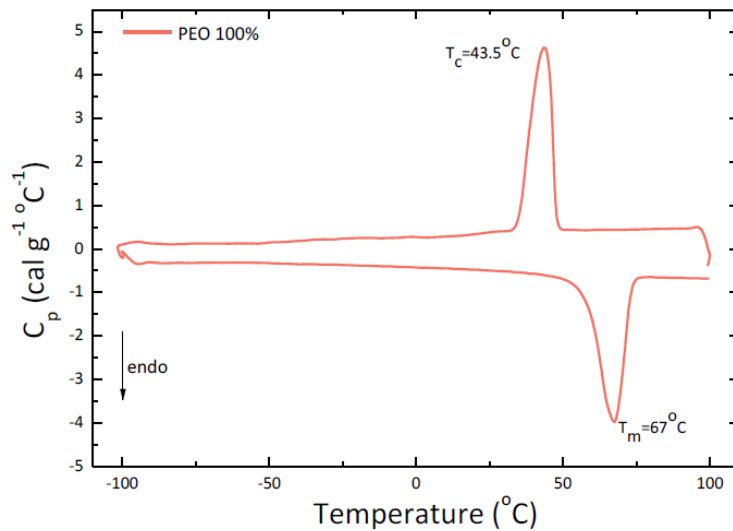
2.1.1 Πολυ(αιθυλενοξειδίο) (PEO)

Το πολυ(αιθυλενοξειδίο) (poly(ethylene) oxide, PEO) (Εικόνα 2.1^[1]) είναι ένα ημικρυσταλλικό, γραμμικό, θερμοπλαστικό, υδατοδιαλυτό πολυμερές που ανήκει στην κατηγορία των πολυαιθέρων. Ο χημικός τύπος της δομικής μονάδας του είναι: $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$.

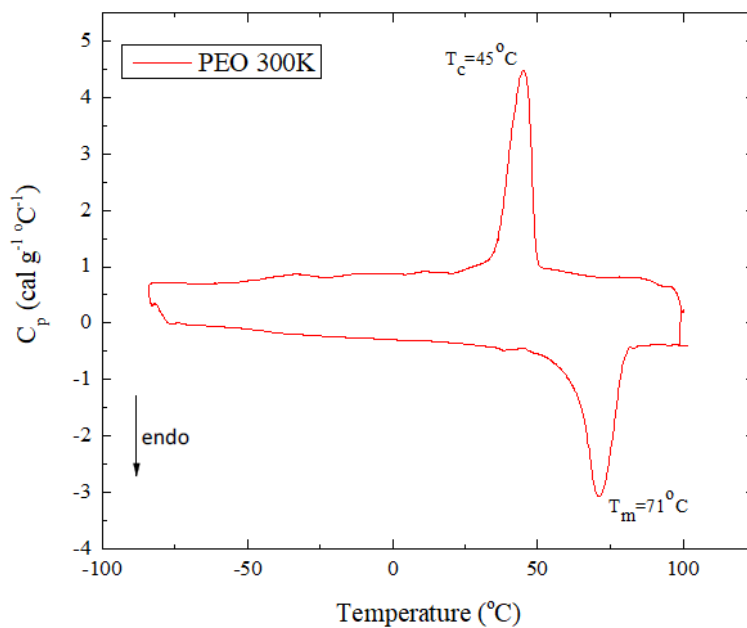


Εικόνα 2.1 Συντακτικός τύπος του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO)

Λόγω της χαμηλής τοξικότητάς του, καθώς και του υψηλού ιξώδους της υδατικής του διασποράς, βρίσκει εφαρμογές στην φαρμακοβιομηχανία, σε βιοϊατρικές εφαρμογές^[2] (μεταφορά φαρμάκων, ανάπτυξη ιστών, συγκολλητικά προϊόντα για τεχνητές οδοντοστοιχίες κ.ά.), σε εφαρμογές ηλεκτρολυτών υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας,^[3,4] καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δύο πολυμερή πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) της Sigma-Aldrich. Ένα με μοριακό βάρος 100.000 g/mol, με υδροδυναμική ακτίνα $R_H=12.1$ nm, με τιμή πολυδιασποράς $M_w/M_n = 2.4$, και ένα με 300.000 g/mol και με την ίδια τιμή πολυδιασποράς. Όσον αφορά το PEO μοριακού βάρους 100.000 g/mol, η θερμοκρασία τήξης (T_m) του ανέρχεται στους 67°C και η θερμοκρασία κρυστάλλωσής (T_c) του στους 43,5°C, ενώ για το αντίστοιχο πολυμερές με μοριακό βάρος 300.000 g/mol, ισχύει $T_m = 71^\circ\text{C}$ και $T_c=45^\circ\text{C}$. Οι θερμικές ιδιότητες προσδιορίστηκαν από πειράματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) όπως φαίνεται από την Εικόνα 2.2^[5] (για το PEO 100.000 g/mol) και την Εικόνα 2.3^[6] (για το PEO 300.000 g/mol).



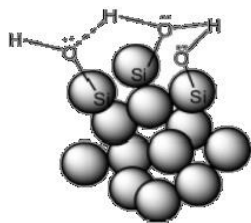
Εικόνα 2.2 Μέτρηση Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) για το PEO 100.000 g/mol



Εικόνα 2.3 Μέτρησης Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) για το PEO 300.000 g/mol

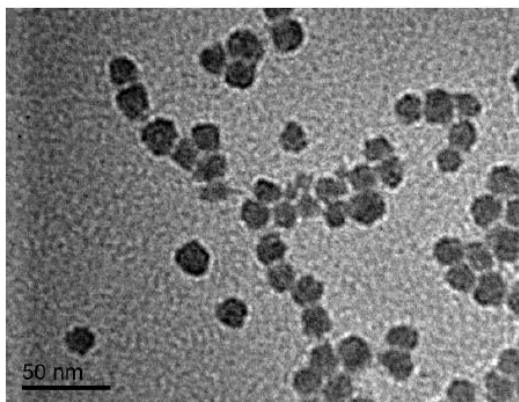
2.1.2 Νανοδομημένα Πυριτίδια (SiO_2)

Το διοξείδιο του πυριτίου (silicon dioxide ή silica) (Εικόνα 2.4^[5]) με τον χημικό τύπο SiO_2 είναι πολύ διαδεδομένο στη φύση είτε σε κρυσταλλική μορφή (χαλαζία κ.ά.) είτε στην άμορφη κατάσταση (άμμος).

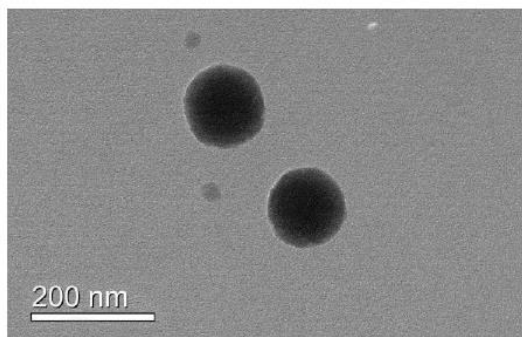


Εικόνα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση νανοσωματιδίων πυριτίας με ομάδες υδροξυλίου (-OH)

Επιπροσθέτως, ευρέως χρησιμοποιείται σε πολλούς τομείς, όπως η μικροηλεκτρονική, η συσκευασία τροφίμων, τα κυκλώματα κ.ά.^[7] Ενδείκνυται για αρκετές εφαρμογές λόγω της δυνατότητας που μας προσφέρει να ελέγχουμε με ακρίβεια το μέγεθος των σωματιδίων αλλά και τη διασπορά τους σε διαφορετικές μήτρες. Επιπλέον, είναι ένα υλικό άμεσα εμπορικά διαθέσιμο και οικονομικώς προσιτό. Το σύνολο των παραπάνω συνεισφέρει στο να καταστήσει το συγκεκριμένο πρόσθετο ως ένα εύχρηστο και επιθυμητό υλικό προς έρευνα και ανάλυση. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια πυριτίας (silica nanoparticles) δύο διαφορετικών μεγεθών τα οποία βρίσκονται αρχικά σε υδατική διασπορά. Η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων, όπως προέκυψε από τη μέθοδο Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS), είναι 7 nm (Ludox LS της εταιρίας Aldrich) και 67 nm (Snowtex ZL της εταιρίας Nissan) και παρακάτω παρατίθενται εικόνες τους μέσω απεικόνισης Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) (Εικόνες 2.5^[5] και 2.6^[5]).



Εικόνα 2.5 Απεικόνιση των νανοσωματιδίων πυριτίας LUDOX LS ακτίνας 7 nm (NP₇) μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)



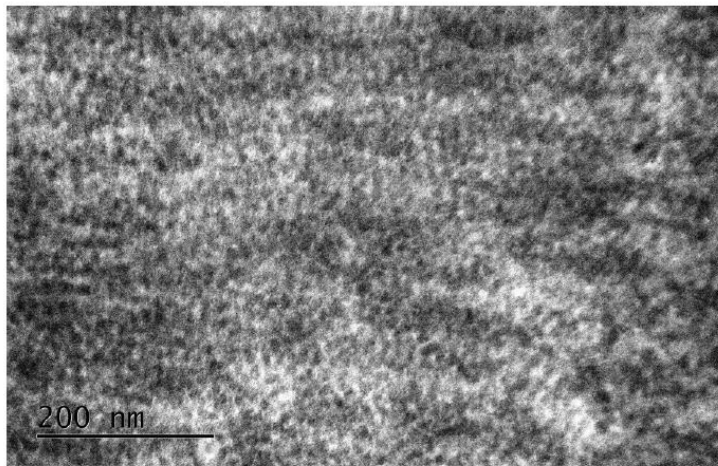
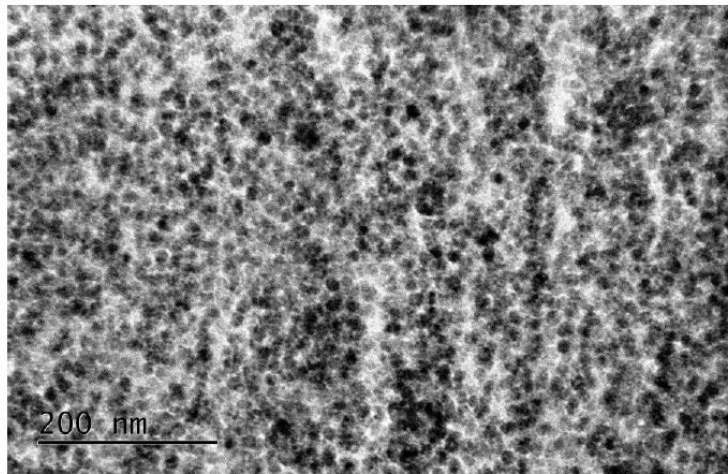
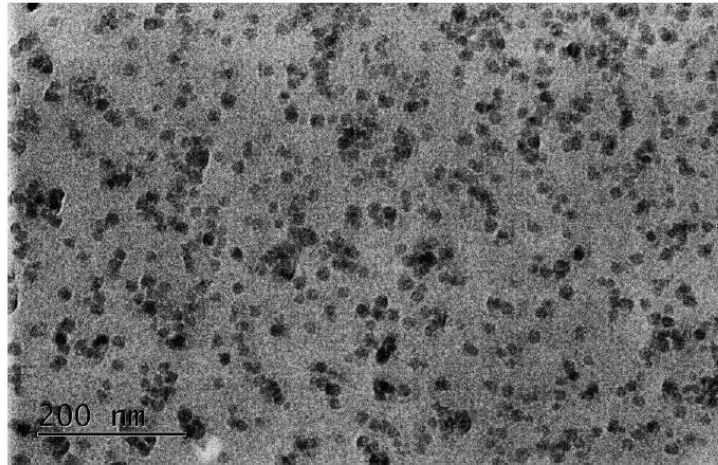
Εικόνα 2.6 Απεικόνιση νανοσωματιδίων πυριτίας SNOWTEX ZL ακτίνας 67 nm (NP₆₇) μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως, λόγω της ύπαρξης ομάδων υδροξυλίου (-OH) στην επιφάνειά τους, καθίστανται κατάλληλα για αλληλεπίδραση με υδρόφιλα πολυμερή. Τέλος, από το παρόν σημείο και σε όλη την έκταση της εργασίας, τα νανοσωματίδια ακτίνας 7 nm θα αναφέρονται και θα συμβολίζονται ως NP₇ και τα αντίστοιχα ακτίνας 67 nm ως NP₆₇.

2.1.3 Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών

Στην παρούσα εργασία, όλα τα νανοσύνθετα υλικά πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) είχαν ως πρόσθετο νανοσωματίδια πυριτίας (SiO₂) και παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της ανάμειξης από διάλυμα (solution mixing). Αρχικά, γίνεται προσθήκη της επιθυμητής ποσότητας πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO), σε απιονισμένο νερό υπό συνεχή ανάδευση για 24 ώρες, ώστε να δημιουργηθεί ένα ομογενές υδατικό διάλυμα. Οι ποσότητες που χρειάζονται για να επιτευχθεί η επιτυχής διάλυση του πολυμερούς είναι 1 g PEO σε 20 ml απιονισμένου νερού (για το PEO μοριακού βάρους 100.000 g/mol), ενώ για την περίπτωση του πολυμερούς με μοριακό βάρος 300.000 g/mol χρειάζεται η τριπλάσια ποσότητα νερού. Στη συνέχεια, μετά την διάλυση του πολυμερούς στο νερό, πραγματοποιήθηκε η προσθήκη της επιθυμητής (κατά περίπτωση) ποσότητας νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO₂) στη διασπορά υπό συνεχή ανάδευση, η οποία συνεχίστηκε για επιπλέον 24 ώρες. Να σημειωθεί πως τα νανοσωματίδια πυριτίας βρίσκονται υπό τη μορφή υδατικής διασποράς. Ακολουθώντας, με το πέρας της παραπάνω διαδικασίας, και αφότου είχε πραγματοποιηθεί ανάμιξη του εκάστοτε προσθέτου με την πολυμερική μήτρα, το δείγμα τοποθετείτο σε δειγματοφορέας τύπου Petri dish, οι οποίοι παρέμειναν υπό συνθήκες δυναμικού κενού για περίπου 12 ώρες. Τέλος, το υλικό τοποθετείτο σε φούρνο, υπό στατικό κενό, στους 120°C για 24 ώρες, με στόχο την απομάκρυνση της όποιας ανεπιθύητης υγρασίας ακόμη περιείχε, καθώς και τη «διαγραφή» της θερμικής και μηχανικής του «ιστορίας» (annealing).

Το γεγονός ότι τα νανοσύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν με την παραπάνω διαδικασία δεν περιέχουν συσσωματώματα νανοσωματιδίων και ότι η διασπορά τους είναι πολύ καλή στη μήτρα του πολυμερούς έχει βεβαιωθεί σε παλαιότερη εργασία του εργαστηρίου μας, όπου αντίστοιχα υλικά είχαν παρασκευασθεί υπό ακριβώς την ίδια πειραματική διαδικασία.^[5] Στην εικόνα 2.7^[5] παρατίθενται απεικονίσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) νανοσύνθετων υλικών PEO/NP₇ σε διαφορετικές συστάσεις, που επιβεβαιώνουν την πολύ καλή διασπορά των νανοσωματιδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα, ακόμη και σε αναλογίες με μικρό ποσοστό πολυμερούς.



Εικόνα 2.7 Εικόνες TEM νανοσύνθετων υλικών PEO 100.000 g/mol και νανοσωματιδίων πυριτίας ακτίνας 7 nm (NP₇) σε συστάσεις: α) NP₇ 3% - PEO 97% (wt%), β) NP₇ 20% - PEO 80% (wt%) και γ) NP₇ 65% - PEO 35% (wt%)

Τα νανοςύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν χωρίσθηκαν σε κατηγορίες ανάλογα με το μοριακό βάρος του PEO και την ακτίνα των νανοσωματιδίων πυριτίας που αυτά περιείχαν. Συγκεκριμένα, όλα τα νανοςύνθετα υλικά παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 2.1.

PEO 100K/NP₆₇

Theoretical PEO Content (wt%)	Measured PEO Content (wt%)	PEO Content (vol%)
99	98	99
95	96	98
95	95	97
92.5	92.5	96
90	90	95
75	75	86
60	56	72

PEO 100K/NP₇

Theoretical PEO Content (wt%)	Measured PEO Content (wt%)	PEO Content (vol%)
99	98	99
95	96	98
92.5	93	96
90	90	95
85	85	92

PEO 300K/NP₆₇

Theoretical PEO Content (wt%)	Measured PEO Content (wt%)	PEO Content (vol%)
98	98	99
95	96	98
95	95	97
93.5	93.5	96
85	86	92
80	82	90
60	60	74

PEO 300K/NP₇

Theoretical PEO Content (wt%)	Measured PEO Content (wt%)	PEO Content (vol%)
98	98	99
95	95	97
90	90	94

Πίνακας 2.1 Συνολικός πίνακας όλων των νανοςύνθετων υλικών PEO με νανοσωματίδια SiO₂

Θα πρέπει να σημειωθεί πως η τιμή του «Theoretical PEO Content» που αναγράφεται στον παραπάνω Πίνακα, αφορά την σύσταση των νανοσύνθετων σε PEO, η οποία σχεδιάστηκε αρχικά, ενώ η τιμή του «Measured PEO Content» αφορά την πραγματική περιεκτικότητα των υλικών σε PEO, όπως αυτή επιβεβαιώθηκε μέσω μετρήσεων Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), αφότου αυτά είχαν συντεθεί.

2.2 Πειραματικές τεχνικές

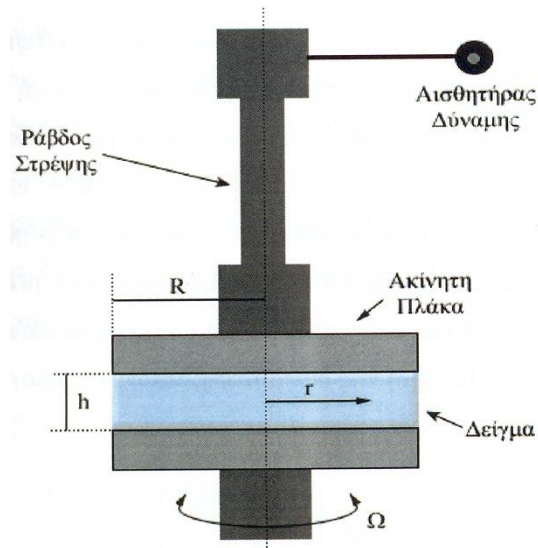
Στην παρούσα παράγραφο περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία κάνοντας συνοπτική αναφορά τόσο στο θεωρητικό όσο και στο πρακτικό υπόβαθρο που τις διέπει.

2.2.1 Ρεολογία

Η ρεολογία, όπως προαναφέρθηκε, ασχολείται με την ρευστοδυναμική των πολυμερικών ρευστών, διαλυμάτων ή τηγμάτων.^[8,9,10] Αποτελεί κλάδο της Μηχανικής των Πολυμερών, της οποίας το αντικείμενο είναι η μελέτη των διεργασιών ροής ή παραμόρφωσης των πολυμερών. Μιας και πραγματοποιήθηκε εκτενής αναφορά στο θεωρητικό υπόβαθρο της Ρεολογίας στο πρώτο κεφάλαιο, στις σελίδες που ακολουθούν πραγματοποιείται περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται σε μία μέτρηση, καθώς επίσης και συνοπτικά η λειτουργία ενός ρεομέτρου γεωμετρίας παράλληλων πλακών.

Πείραμα ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης- Ρεόμετρο τήγματος

Το υπό εξέταση δείγμα πολυμερικού ρευστού υποβάλλεται σε μια ημιτονοειδή διατμητική παραμόρφωση. Αυτού του είδους η παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί με ένα ρεόμετρο γεωμετρίας παράλληλων πλακών^[11] όπως φαίνεται παρακάτω (Εικόνα 2.8^[11]):



Εικόνα 2.8 Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ρεομέτρου γεωμετρίας παράλληλων πλακών

Η κάτω πλάκα περιστρέφεται γύρω από τον άξονά της με την ροή ανάμεσα στις παράλληλες πλάκες να είναι μη-ομογενής οπότε ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ εξαρτάται από την απόσταση r (ακτίνα της πλάκας ή του δισκίου δείγματος) από τον άξονα περιστροφής και δίνεται από τη σχέση^[11]:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega * r}{h} \quad (2.1)$$

όπου h το πάχος του δείγματος ανάμεσα τα πλάκες και Ω η γωνιακή ταχύτητα της κάτω πλάκας.

Από την σχέση προκύπτει ότι ο ρυθμός παραμόρφωσης είναι μια συνημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου, από την ολοκλήρωση της οποίας προκύπτει η ημιτονοειδής παραμόρφωση της σχέσης, όπως είδαμε στο πρώτο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας.

Εν συνεχεία, η αποκρινόμενη διατμητική τάση μετρείται έμμεσα με την βοήθεια του ρεομέτρου. Η ημιτονοειδής κίνηση της κάτω πλάκας μεταδίδεται μέσω του δείγματος στην πάνω πλάκα. Η ροπή που ασκείται στην πάνω πλάκα μεταδίδεται μέσω μιας ράβδου στρέψης σε έναν αισθητήρα δύναμης. Η τιμή της διατμητικής τάσης υπολογίζεται από την τιμή της ροπής M μέσω της σχέσης^[11]:

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln(M)}{d \ln(\dot{\gamma}_R)} \right] \quad (2.2)$$

όπου R είναι η ακτίνα των παράλληλων πλακών, $\dot{\gamma}_R$ είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης του δείγματος σε απόσταση ίση με την ακτίνα των πλακών από τον άξονα περιστροφής, δηλαδή στη περιφέρεια των πλακών και d η απόσταση των πλακών μεταξύ τους (gap).

Από την παραπάνω σχέση υπολογίζεται η διατμητική τάση και στην συνέχεια υπολογίζονται τα G' και G'' ως συναρτήσεις της επιβαλλόμενης γωνιακής συχνότητας ω και από αυτά και μέσω των θεωρητικών τύπων που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1, μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για το σύνολο των ρεολογικών ιδιοτήτων του προς μέτρηση δείγματος.

Προετοιμασία δειγμάτων υπό τη μορφή δισκίων και ρεολογική μέτρηση αυτών στο ρεόμετρο ελεγχόμενης παραμόρφωσης RMS-800

Οι ρεολογικές μετρήσεις για την μελέτη των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών, που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν με ρεόμετρο ελεγχόμενης παραμόρφωσης (strain controlled) RMS-800 της Rheometrics. Σε όλες τις μετρήσεις που διενεργήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία παράλληλων πλακών, με κυλινδρικές χαλύβδινες (ατσάλινες) πλάκες διαμέτρου 25 mm και πάχος δισκίου δείγματος 700 έως 1000 μm . Για τις ρεολογικές μετρήσεις, όλα τα υλικά μορφοποιήθηκαν υπό μορφή δισκίων με χρήση πρέσσας ελεγχόμενης πίεσης και θερμοκρασίας, και τη χρήση εκμαγείου (mold) κατάλληλης διαμέτρου. Γενικά, προϋποθέσεις καταλληλότητας ενός δισκίου για μέτρηση Ρεολογίας, θεωρούνται το σχήμα του, το οποίο δεν πρέπει να αποκλίνει από αυτό ενός κυκλικού δίσκου, το ύψος του, το οποίο συνήθως, όπως προαναφέρθηκε, πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 700 και 1000 μm και η οπτική ομοιογένεια, η οποία πρέπει να είναι καθολική, χωρίς κενά, φουσκάλες, κοιλότητες και ραγίσματα.

Οι ρεολογικές μετρήσεις για την μελέτη των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών, που παρασκευάστηκαν στην παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκαν ακολουθώντας πιστά το ίδιο ακριβές πρωτόκολλο κάθε φορά. Αρχικά, οι πλάκες καθαρίζονταν επιμελώς με κάποιον οργανικό διαλύτη (αιθανόλη ή ακετόνη) και τοποθετούνταν στο όργανο. Στην συνέχεια, ρυθμιζόταν το «zero gap» (δηλαδή η μηδενική απόσταση μεταξύ των δύο πλακών) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μέσω της ένδειξης του «normal force» του οργάνου. Η θερμοκρασία του κλιβάνου ρυθμιζόταν σε μία τιμή θερμοκρασίας άνω της

θερμοκρασίας τήξης (T_m) του δείγματος και ρυθμιζόταν εκεί εκ νέου το «zero gap», υπό ροή αερίου αζώτου (N_2), το οποίο δημιουργούσε αδρανές περιβάλλον θέρμανσης για το εκάστοτε δείγμα. Η θερμοκρασία του κλιβάνου επανερχόταν σε αυτή του περιβάλλοντος, ώστε να καταστεί δυνατή η τοποθέτηση του δισκίου του δείγματος μεταξύ των πλακών. Η τοποθέτηση (loading) πραγματοποιείται πολύ προσεκτικά, με το δισκίο να καταλαμβάνει όλη την επιφάνεια της (κάτω) πλάκας χωρίς να εξέχει πολύ αλλά ούτε και να αφήνει ακάλυπτο χώρο σε αυτή. Αφότου κατέβαινε η πάνω πλάκα, ώστε να συγκρατήσει το δισκίο, η θερμοκρασία του κλιβάνου αυξανόταν εκ νέου στην τελευταία θερμοκρασία που είχε ρυθμιστεί το «zero gap». Εκεί με την κατάλληλη αυξομείωση απόστασης μεταξύ των δύο πλακών και με προσεκτική απομάκρυνση της ποσότητας που πλεόναζε εκτός των πλακών, διαμορφωνόταν το επιθυμητό σχήμα, το οποίο δεν ήταν άλλο παρά αυτό που θα κάλυπτε όλη την επιφάνεια των πλακών και θα εξέιχε κατά λίγο από αυτές σχηματίζοντας τα λεγόμενα «spherical edges». Υπό αυτές τις συνθήκες, υπολογιζόταν το «measuring gap», το οποίο και παρέμενε σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Για όλα τα δείγματα, αρχικά, πραγματοποιήθηκαν δυναμικά πειράματα σάρωσης χρόνου (dynamic time sweep tests), τα οποία είναι ισόθερμες μετρήσεις υπό σταθερή συχνότητα και παραμόρφωση, προκειμένου να εξασφαλιστεί η δυναμική ισορροπία των δειγμάτων. Ακολούθως, για την εύρεση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) των υλικών, διενεργήθηκαν δυναμικά πειράματα θερμοκρασιακής κλιμάκωσης (dynamic temperature ramp tests), με σταθερό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας ($2^\circ\text{C}/\text{min}$), ώστε να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δυναμικά πειράματα σάρωσης παραμόρφωσης (dynamic strain sweep tests) μεταξύ 0.01% και 10% σε συγκεκριμένες συχνότητες προκειμένου να καθοριστούν τα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας του υλικού. Τέλος, τα μέτρα αποθήκευσης (G') και απωλειών (G'') μετρήθηκαν μέσω δυναμικών πειραμάτων σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests) από 100 rads s^{-1} έως 0.1 rads s^{-1} , υπό σταθερή παραμόρφωση στα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας.

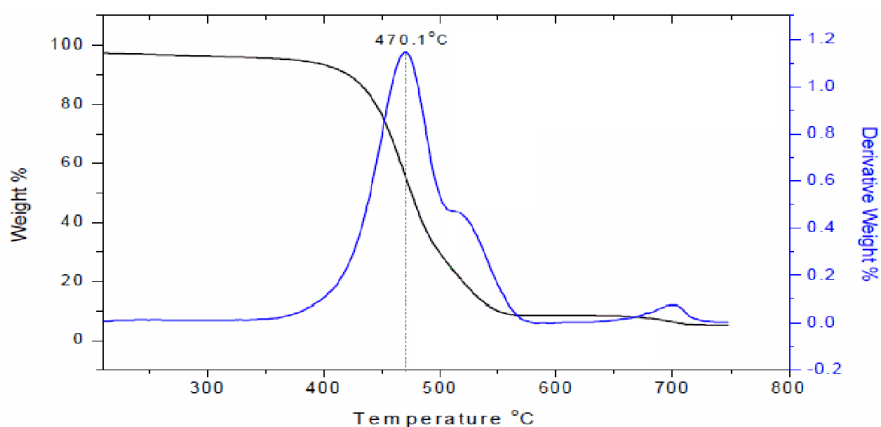
2.2.2 Θερμοσταθμική Ανάλυση (Thermogravimetric analysis, TGA)

Η Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) είναι μία τεχνική που χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό της θερμικής αντοχής των υλικών, όπως επίσης και της σύστασης τους, ειδικά στην περίπτωση πολυμερικών νανοσύνθετων υλικών, καθώς τα συστατικά τους αποσυντίθενται σε πολύ διαφορετικές θερμοκρασίες, με το ανόργανο μέρος να έχει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες αποσύνθεσης συγκριτικά με την πολυμερική μήτρα που το φιλοξενεί και εν γένει να φαίνεται σαν στερεό υπόλειμμα. Η τεχνική βασίζεται στην καταγραφή της απώλειας μάζας του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν το υλικό θερμαίνεται υπό σταθερό ρυθμό ή, εναλλακτικά, ως συνάρτηση του χρόνου σε σταθερή θερμοκρασία. Το

όργανο που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη πειραματική τεχνική ονομάζεται θερμοζυγός (thermobalance). Ο τελευταίος απαρτίζεται από τα παρακάτω μέρη^[12,13]:

- Ζυγός (πολύ ευαίσθητος και αναλυτικός)
- Φούρνος, στο εσωτερικό του οποίου λαμβάνει χώρα η θέρμανση του υλικού
- Σύστημα καθαρισμού, με ροή αερίου που εξασφαλίζει αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα
- Μικροϋπολογιστής / μικροεπεξεργαστής, ο οποίος ελέγχει την λειτουργία του οργάνου και την συλλογή-παρουσίαση των δεδομένων

Ένα διάγραμμα μεταβολής της μάζας με τη θερμοκρασία αναφέρεται σαν μια θερμοσταθμική καμπύλη (TG curve). Για την θερμοσταθμική καμπύλη, συνήθως σχεδιάζουμε την μάζα επί τοις εκατό μείωση της μάζας (mass %) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης ενός υλικού, προσδιορίζονται συνήθως από τα μέγιστα της πρώτης παραγώγου της καμπύλης απώλειας μάζας. Μία τυπική μέτρηση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης συνδυασμένη με την πρώτη παράγωγο της απώλειας μάζας φαίνεται στην Εικόνα 2.9^[14].



Εικόνα 2.9 Θερμοσταθμική καμπύλη – TG curve (με μαύρο), παρουσία της πρώτης παραγώγου της (με μπλε)

Μετρήσεις Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) νανοσύνθετων υλικών

Οι μετρήσεις TGA της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν στο όργανο SDT 600 TGA/DTA της TA Instruments. Τα δείγματα, μάζας, περίπου 15 mg το καθένα, θερμάνθηκαν από τη θερμοκρασία των 25°C έως τους 700°C, με σταθερό ρυθμό θέρμανσης (heating rate) 10°C/min, σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου Αργού (Ar). Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας αποσύνθεσης πραγματοποιήθηκε μέσω του υπολογισμού της πρώτης παραγώγου της καμπύλης απώλειας βάρους, ενώ, παράλληλα, το εκατοστιαίο ποσοστό της

μάζας του υλικού που δεν αποσυντέθηκε κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης, αποτελεί την περιεκτικότητα του νανοσύνθετου υλικού σε ανόργανο μέρος.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 2^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] <https://www.mtixtl.com/PEO.aspx>
- [2] N.P. Desai, J.A. Hubbell, Surface physical interpenetrating networks of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) with biomedical applications, *Macromolecules*, **1992**, 25 (1), 226–232
- [3] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, **1998**, 394, 456
- [4] Z. Wen, T. Itoh, T. Uno, M. Kubo, T. Wen, O. Yamamoto, Polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and cross-linked poly(ethylene oxide-co-propylene oxide), *Solid State Ionics*, **2004**, 175, 739-742
- [5] Διδακτορική διατριβή Παπανάνου Ελένης, **2017**
- [6] Πρακτική εργασία Θεοδωράκη Αντίγονου, **2018**
- [7] H. E. Bergna, *Colloid Chemistry of Silica*, Advances in Chemistry, **2008**, 234
- [8] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press, **1996**
- [9] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, Springer, **1997**
- [10] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, **1989**
- [11] Γ.Π. Καραγιαννίδης, Ε.Δ. Σιδερίδου, Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών, Εργαστηριακός Οδηγός, Εκδόσεις ΖΗΤΗ, **1999**
- [12] Μ. Βαμβακάκη, Σ. Παρούτη, Κ. Χρυσοπούλου, Εργαστηριακές Ασκήσεις Σύνθεσης Και Χαρακτηρισμού Χαλαρών Υλικών, Τ.Ε.Τ.Υ
- [13] Α. Καναπίτσας, Εργαστήριο «Ηλεκτρονικές Διατάξεις Φασματοσκοπίας», Μετρήσεις υλικών με τη χρήση διάταξης Θερμοβαρυντικής-Θερμικής Ανάλυσης, Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας, Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών, Λαμία, **2013**
- [14] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/single-walled-carbon-nanotubes.html>

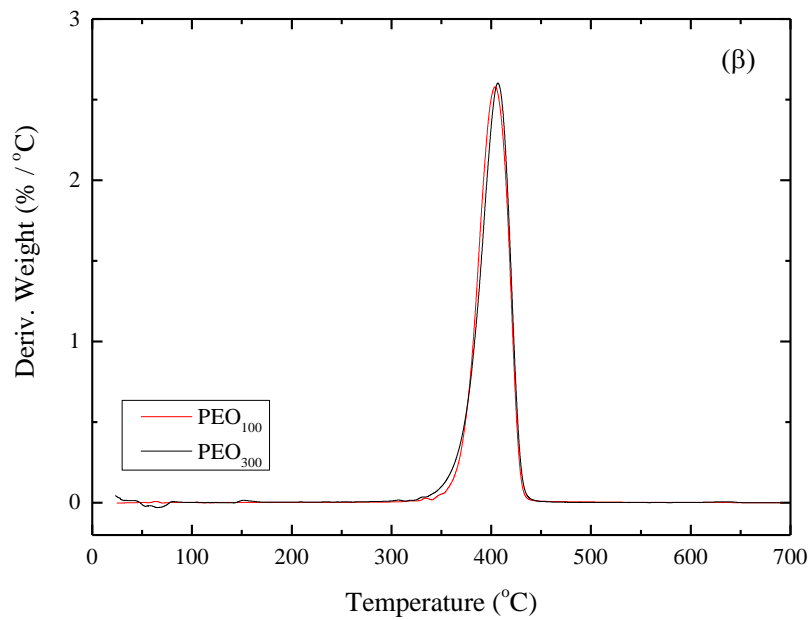
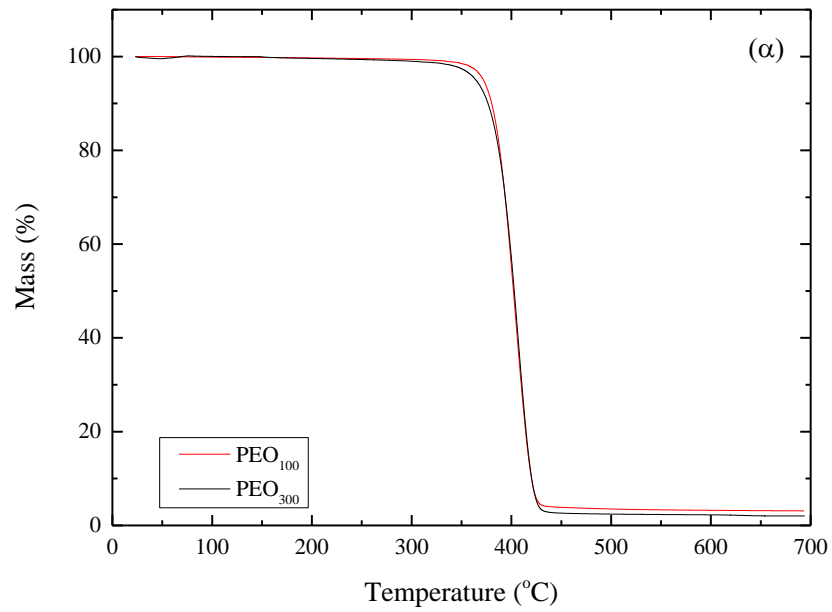
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο αφορούν τη ρεολογική μελέτη των νανოსύνθετων υλικών πολυαιθυλενοξειδίου, PEO, με νανοσωματίδια πυριτίας, SiO₂, που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 2. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή δύο διαφορετικών μοριακών βαρών 100.000 και 300.000 g mol⁻¹, και νανοσωματίδια δύο διαφορετικών ακτίνων 7nm (NP₇) και 67nm (NP₆₇) σε μία προσπάθεια να μελετηθεί η επίδραση στις ιδιότητες, του σχετικού μεγέθους πολυμερούς / νανοσωματιδίων, της ικανότητας προσρόφησης των αλυσίδων στις ανόργανες επιφάνειες αλλά και του αριθμού των τοπολογικών εμπλοκών που υπάρχουν στο σύστημα. Επιπλέον της ρεολογικής μελέτης, όλα τα συστήματα μελετήθηκαν αρχικά με την τεχνική της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) για τον προσδιορισμό της θερμική τους σταθερότητας αλλά και για την επιβεβαίωση της σύστασης τους.

3.1 Θερμοσταθμική ανάλυση των νανοςύνθετων υλικών

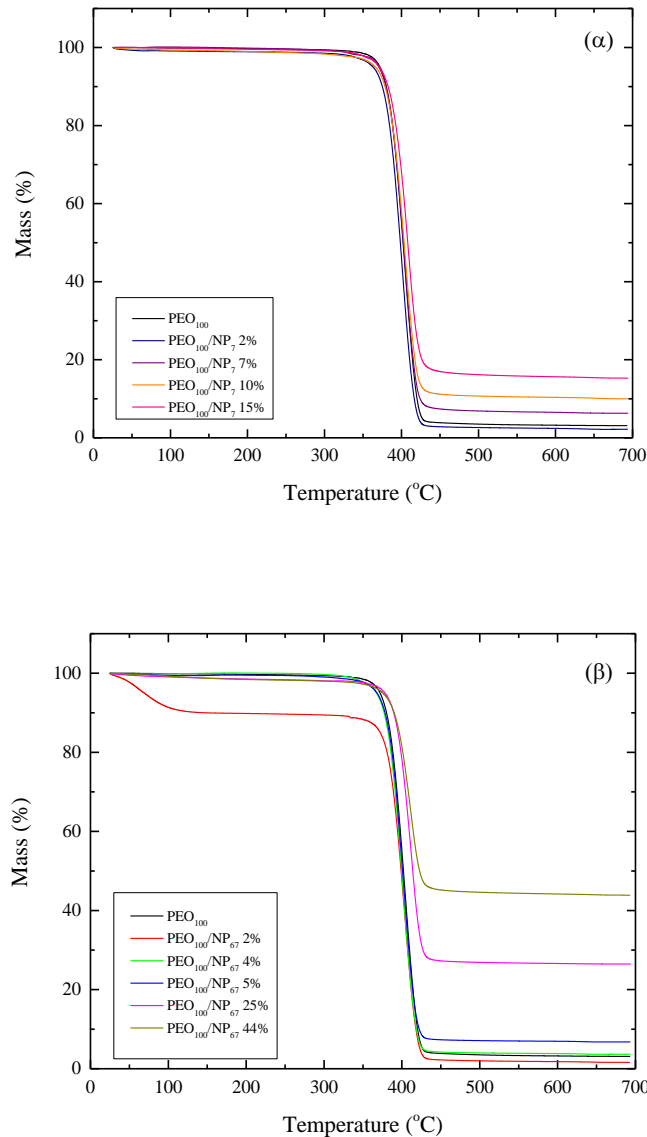
Στην Εικόνα 3.1α, παρουσιάζονται οι μετρήσεις TGA για το καθαρό πολύ(αιθυλενοξείδιο) (PEO) μοριακού βάρους 100.000 g mol⁻¹, το οποίο στο εξής θα αναγράφεται ως PEO₁₀₀ και για αυτό με μοριακό βάρος 300.000 g mol⁻¹, το οποίο θα παρουσιάζεται ως PEO₃₀₀, ενώ στην 3.1β οι πρώτες παράγωγοί τους.

Οι μετρήσεις αυτές (όπως αναφέρθηκε και στο κεφ. 2) βασίζονται στην καταγραφή της απώλειας μάζας του πολύ(αιθυλενοξειδίου) (PEO), καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό. Το PEO, το οποίο μετρήθηκε ήταν σε στερεή μορφή πούδρας και στις δύο περιπτώσεις. Από την μέτρηση του PEO₁₀₀ παρατηρείται ότι δεν υπάρχει, καμία απώλεια μάζας έως περίπου τους 350 °C, κάτι που φανερώνει αφ' ενός πως το πολυμερές είναι απόλυτα σταθερό μέχρι αυτή την θερμοκρασία αλλά και αφ' ετέρου την απουσία υγρασίας. Στη συνέχεια, εμφανίζεται μία απότομη μείωση της μάζας ώσπου τελικά αυτή μηδενίζεται στην περιοχή των 430 °C, όπου πλέον το PEO έχει αποσυντεθεί θερμικά ολοκληρωτικά. Για τον ακριβή προσδιορισμό της θερμοκρασίας αποσύνθεσης, υπολογίστηκε η πρώτη παράγωγος της καμπύλης απώλειας μάζας του υλικού, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.1β. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία αποσύνθεσης του PEO₁₀₀ προσδιορίζεται να είναι T_d = 403 °C, σύμφωνα με την θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μέγιστο της πρώτης παραγώγου. Αντίστοιχα, όσον αφορά τη μέτρηση του PEO₃₀₀, δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου διαφορές με αυτή του μικρότερου πολυμερούς, καθώς οι καμπύλες τους σχεδόν ταυτίζονται στο α και β μέρος της εικόνας 3.1, με τη μόνη διαφορά να παρατηρείται στο ότι για το PEO₃₀₀ η θερμοκρασία αποσύνθεσης, σύμφωνα με την πρώτη παράγωγο, προσδιορίζεται να είναι T_d = 406 °C.

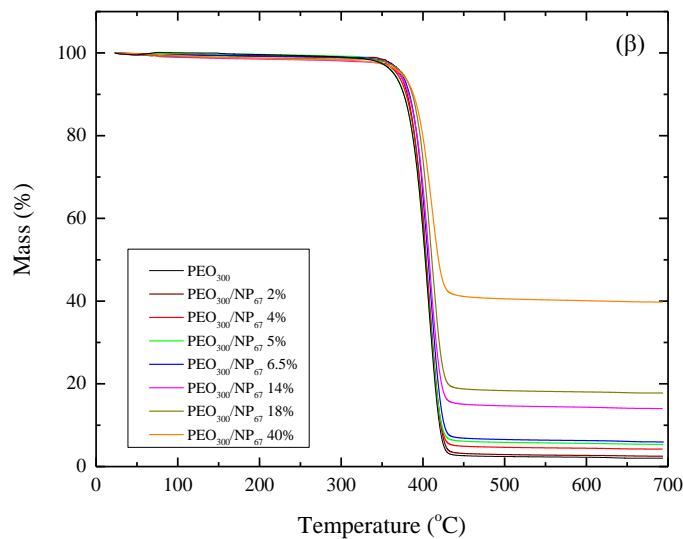
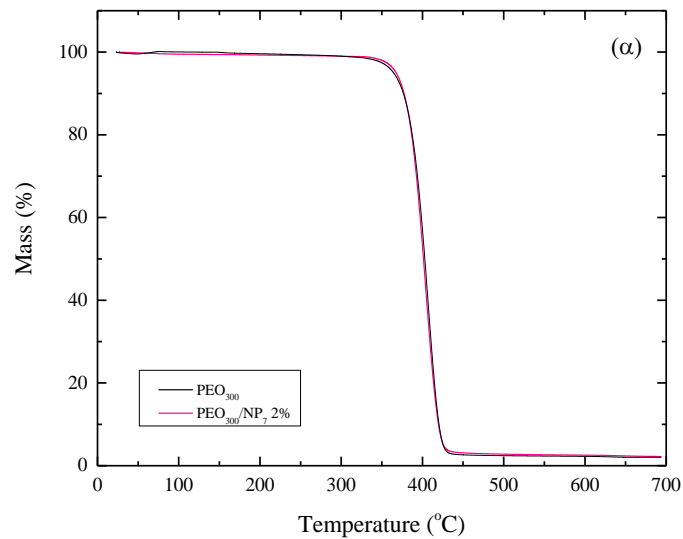


Εικόνα 3.1 α) Μέτρηση Θερμοσταθμικής Ανάλυσης για το PEO₁₀₀ (κόκκινο) και το PEO₃₀₀ (μαύρο) β) Πρώτη παράγωγος μετρήσεων Θερμοσταθμικής Ανάλυσης για το PEO₁₀₀ (κόκκινο) και το PEO₃₀₀ (μαύρο)

Γνωρίζοντας πλέον την περιοχή της θερμικής σταθερότητας του πολυμερούς, γίνεται δυνατός ο υπολογισμός των ακριβών συστάσεων των παρασκευασθέντων νανοσύνθετων υλικών, μιας και τα νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2) δεν αποσυντίθενται έως τη θερμοκρασία των $700\text{ }^\circ\text{C}$, που ολοκληρώνεται το πείραμα, λόγω της ανόργανης φύσης τους. Στις δύο εικόνες (3.2 και 3.3) που ακολουθούν, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα νανοσύνθετα υλικά (με τα νανοσωματίδια NP_7 και NP_{67}) που παρασκευάστηκαν με πολυμερική μήτρα το PEO_{100} και το PEO_{300} , αντίστοιχα.



Εικόνα 3.2 Μετρήσεις Θερμοσταθμικής Ανάλυσης των νανοσύνθετων υλικών (α) $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_7$ και (β) $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_{67}$ με διαφορετικές συστάσεις σε νανοσωματίδια



Εικόνα 3.3 Μετρήσεις Θερμοσταθμικής Ανάλυσης των νανοσύνθετων υλικών (α) PEO₃₀₀/NP₇ και (β) PEO₃₀₀/NP₆₇ με διαφορετικές συστάσεις σε νανοσωματίδια

Βάσει των μετρήσεων Θερμοσταθμικής Ανάλυσης του κάθε υλικού και την εύρεση της πρώτης παραγώγου της καμπύλης απώλειας μάζας του, υπολογίστηκε η θερμοκρασία αποσύνθεσης και η πραγματική σύσταση του πολυμερούς στο εκάστοτε σύστημα. Συνολικά όλες οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης φαίνονται στον Πίνακα 3.1.

PEO₁₀₀/NP₆₇

PEO wt%	SiO ₂ wt%	Θερμοκρασία αποσύνθεσης PEO (T _d) °C
98	2	403
96	4	401
95	5	402
75	25	412
56	44	411

PEO₁₀₀/NP₇

PEO wt%	SiO ₂ wt%	Θερμοκρασία αποσύνθεσης PEO (T _d) °C
98	2	400
93	7	404
90	10	405
85	15	409

PEO₃₀₀/NP₆₇

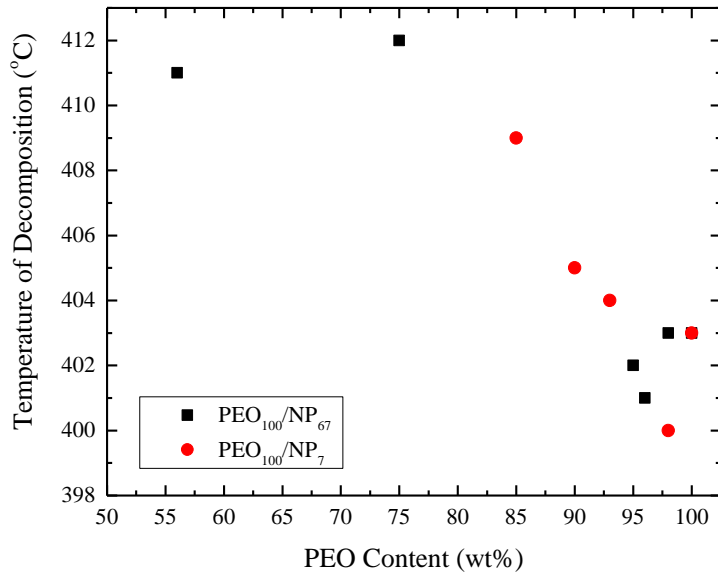
PEO wt%	SiO ₂ wt%	Θερμοκρασία αποσύνθεσης PEO (T _d) °C
98	2	406
96	4	405
95	5	405
93.5	6.5	409
86	14	409
82	18	410
60	40	411

PEO₃₀₀/NP₇

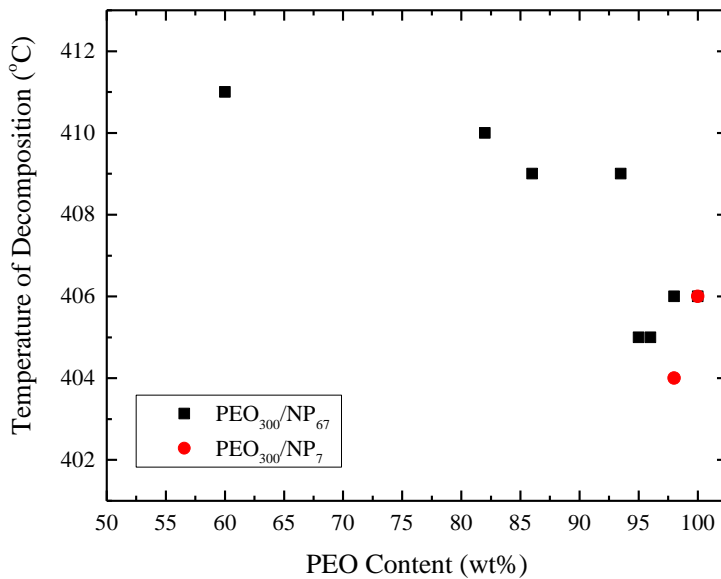
PEO wt%	SiO ₂ wt%	Θερμοκρασία αποσύνθεσης PEO (T _d) °C
98	2	404

Πίνακας 3.1 Συνολικός πίνακας (σε τέσσερα μέρη) των θερμοκρασιών αποσύνθεσης του πολυμερούς όλων των μετρηθέντων νανოსύνθετων υλικών, ανάλογα με το είδος της μήτρας και του νανοπρόσθετου

Βάσει των υπολογισθέντων θερμοκρασιών αποσύνθεσης, σχεδιάστηκαν και παρατίθενται οι επόμενες δύο εικόνες (3.4 και 3.5), με διαγράμματα αυτών, συναρτήσεως της κατά βάρος σύστασης σε πολυμερές στο εκάστοτε νανოსύνθετο, ανάλογα με την κατηγορία νανοπροσθέτου και μοριακού βάρους της πολυμερικής μήτρας που περιέχει.



Εικόνα 3.4 Εξάρτηση από την σύσταση των θερμοκρασιών αποσύνθεσης του PEO₁₀₀, στα νανοσύνθετα με NP₆₇ και με NP₇



Εικόνα 3.5 Εξάρτηση από την σύσταση των θερμοκρασιών αποσύνθεσης του PEO₃₀₀, στα νανοσύνθετα με NP₆₇ και με NP₇

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται πως μειωμένης της εκατοστιαίας σύστασης του πολυμερούς στα νανοσύνθετα υλικά, η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η αποσύνθεση της μήτρας, τείνει να παίρνει υψηλότερες τιμές. Το κοινό αυτό μοτίβο εμφανίζεται και στις τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες νανοσύνθετων, χωρίς να υποδεικνύεται με μία πρώτη ματιά κάποια διαφορετική επιρροή στο συγκεκριμένο μέγεθος, είτε του μεγέθους των νανοσωματιδίων πυριτίας είτε του μοριακού βάρους της μήτρας, μιας και οι τιμές κυμαίνονται συνολικά περίπου στο ίδιο εύρος, χωρίς αξιοσημείωτες αλλαγές. Μπορούμε άρα να συμπεράνουμε πως η συμπεριφορά των συγκεκριμένων νανοσύνθετων, όσον αφορά τη θερμοκρασία αποσύνθεσής τους, καθορίζεται από τη φύση της πολυμερικής μήτρας και του νανοπρόσθετου και τις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ τους.

3.2 Ρεολογικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών

Στην συνέχεια της εργασίας και μετά από τον προσδιορισμό της θερμικής σταθερότητας και της ακριβούς σύστασης των νανοσύνθετων υλικών, πραγματοποιήθηκε η ρεολογική τους μελέτη, με στόχο τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς τους και την εύρεση των παραμέτρων που την επηρεάζουν.

Αρχικά, μετρήθηκαν ξεχωριστά τα δύο πολυμερή πολύ(αιθυλενοξειδίου), PEO₁₀₀ και PEO₃₀₀, με στόχο τον προσδιορισμό του ακριβούς ρεολογικού αποτυπώματος του καθενός, έτσι ώστε να μπορεί να τεθεί σε άμεση σύγκριση με το αντίστοιχο των νανοσύνθετων υλικών και να προσδιοριστεί η όποια διαφοροποίηση, δίνοντας μία ξεκάθαρη εικόνα του τρόπου, με τον οποίον το νανοπρόσθετο επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες κάθε φορά.

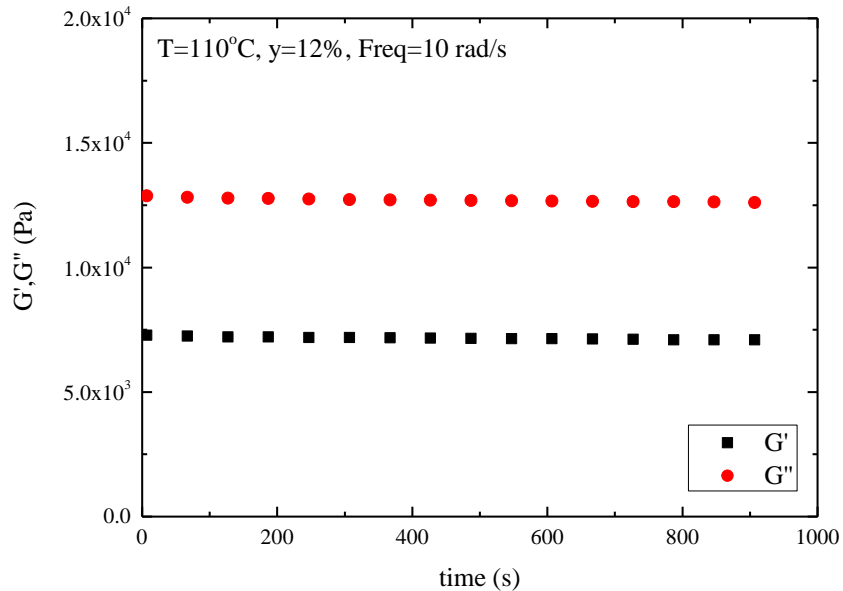
Τα αποτελέσματα αναφορικά με τα νανοσύνθετα υλικά θα εξεταστούν ξεχωριστά σε δύο μεγάλες ομάδες, ανάλογα με το μοριακό βάρος της πολυμερικής τους μήτρας, για λόγους βέλτιστης επιμέρους σύγκρισης και κατανόησης και αποφυγής τυχόν συγχύσεων.

3.2.1 Ρεολογική απόκριση νανοσύνθετων υλικών με βάση το PEO₁₀₀

- **PEO₁₀₀**

Από τη στιγμή που έχει προηγηθεί όλη η διαδικασία προετοιμασίας της μέτρησης, πρώτος στόχος είναι η επιβεβαίωση του ότι το υλικό βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, απαλλαγμένο από «μηχανική ιστορία», ώστε να αποτελεί αξιόπιστο αντικείμενο μελέτης. Ο έλεγχος αυτός πραγματοποιείται μέσω δυναμικών πειραμάτων σάρωσης χρόνου (dynamic time sweep tests), τα οποία είναι ισόθερμες μετρήσεις υπό σταθερή συχνότητα και παραμόρφωση, προκειμένου να εξασφαλιστεί η δυναμική ισορροπία των δειγμάτων. Όσον αφορά το δείγμα PEO₁₀₀, το συγκεκριμένο πείραμα

πραγματοποιήθηκε για 15 λεπτά στους 110 °C, υπό συχνότητα 10 rad s⁻¹ με παραμόρφωση $\gamma=12\%$, τιμές που μας δίνουν αρκετά μεγάλη τιμή ροπής (Torque), ώστε η μέτρηση του αποτελέσματος, από τον transducer του οργάνου, να κρίνεται αξιόπιστη. Στην Εικόνα 3.6 αποτυπώνεται το αποτέλεσμα της συγκεκριμένης μέτρησης.

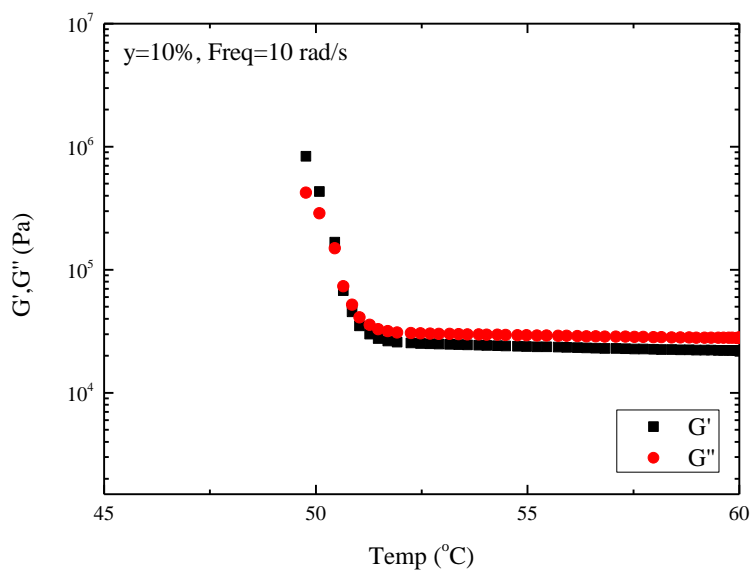


Εικόνα 3.6 Δυναμικό πείραμα σάρωσης χρόνου (dynamic time sweep test) για το PEO₁₀₀

Από το διάγραμμα παρατηρείται πως καθ' όλη τη χρονική διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος, τόσο το μέτρο αποθήκευσης (G') όσο και το μέτρο απωλειών (G''), διατηρούν σταθερές τις τιμές τους, επιβεβαιώνοντας τη δυναμική ισορροπία του δείγματος και την αξιοπιστία του για τη συνέχεια του χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων του. Σημειώνεται ότι το εύρος της αποδεκτής απόκλισης τιμών θεωρείται το 3%.

Στη συνέχεια, έχοντας εξασφαλίσει τη δυναμική ισορροπία του δείγματος, πρέπει να γνωρίζουμε τα επιτρεπτά θερμοκρασιακά όρια μέσα στα οποία πρέπει να πραγματοποιηθούν τα πειράματα, και κυρίως το ελάχιστο όριο θερμοκρασίας, καθώς το PEO είναι ένα κρυσταλλικό πολυμερές και θα πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η οποιαδήποτε διαφοροποίηση στην συμπεριφορά παρατηρηθεί στα νανοσύνθετα υλικά, οφείλεται αποκλειστικά στην ύπαρξη των νανοπροσθέτων και όχι σε κρυστάλλωση του υλικού. Αυτό, καθιστά απαραίτητη την εύρεση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c) του δείγματος έτσι ώστε να ορίσουμε την ελάχιστη αξιόπιστη θερμοκρασία για μέτρηση να κυμαίνεται σε περίπου 10 °C υψηλότερα.

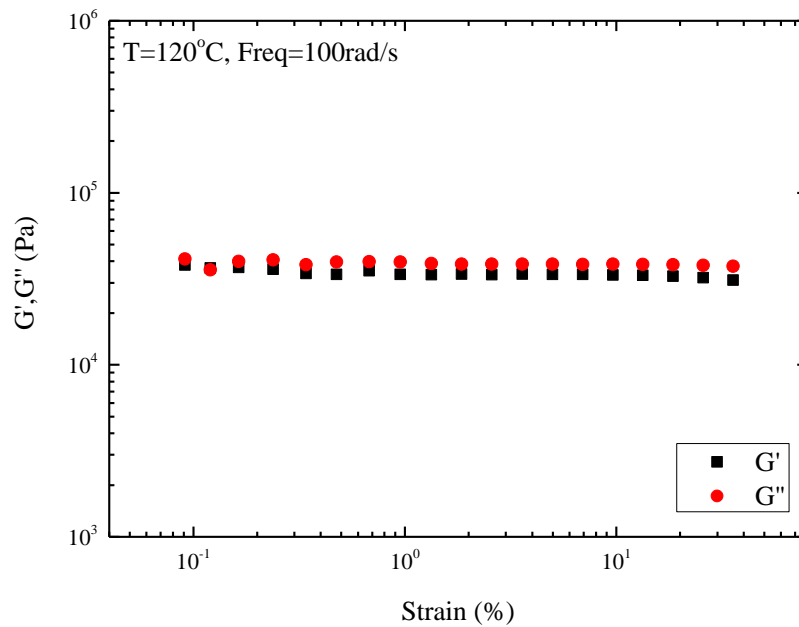
Για τους παραπάνω λόγους, ύστερα από το «dynamic time sweep test» διενεργήθηκε δυναμικό πείραμα θερμοκρασιακής μεταβολής (dynamic temperature ramp test), με σταθερό ρυθμό μείωσης της θερμοκρασίας (2 °C/min). Αρχικά το υλικό θερμάνθηκε στους 120 °C, θερμοκρασία πολύ υψηλότερη από την θερμοκρασία τήξης του ($T_m = 67 \text{ °C}$)^[1], στην οποία παρέμεινε για τουλάχιστον 30 λεπτά, στην συνέχεια η θερμοκρασία μειώθηκε στους 60 °C, με ρυθμό ψύξης 2 °C/min και τότε ξεκίνησε το πείραμα. Το πείραμα, λοιπόν, διενεργήθηκε σε θερμοκρασίες κάτω των 60 °C, μιας και βιβλιογραφικά το T_c του PEO, του συγκεκριμένου μοριακού βάρους, γνωρίζουμε πως αναμένεται αρκετά χαμηλότερα (περίπου 43 °C)^[1], ενώ χρησιμοποιήθηκε συχνότητα 10 rad s⁻¹ και παραμόρφωση $\gamma=10\%$ για τους λόγους που αναφέρθηκαν και παραπάνω. Στην Εικόνα 3.7 απεικονίζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μέτρων αποθήκευσης, G' , και απωλειών, G'' , όπως επίσης και η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, η οποία προσδιορίζεται μετά την απότομη αύξηση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, ως η θερμοκρασία όπου η τιμή του G' γίνεται μεγαλύτερη από αυτήν του G'' , κάτι το οποίο αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα ενός κρυστάλλου.



Εικόνα 3.7 Δυναμικό πείραμα θερμοκρασιακής μεταβολής (dynamic temperature ramp test) για το PEO₁₀₀

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται πως καθώς η θερμοκρασία μειώνεται καθ' όλη τη χρονική διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος, οι τιμές τόσο για το μέτρο αποθήκευσης, G' , όσο και για το μέτρο απωλειών, G'' , αυξάνουν ασθενώς μέχρι τους 51 °C, όπου παρατηρείται η έναρξη της απότομης αύξησης των τιμών τους. Η θερμοκρασία που το G' γίνεται μεγαλύτερο του G'' είναι η $T = 50,4 \text{ °C}$.

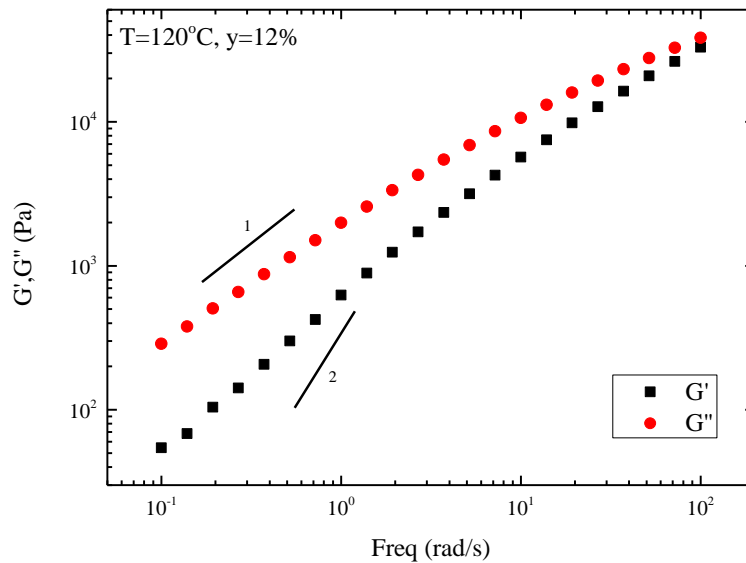
Ακολούθως, πραγματοποιήθηκαν δυναμικά πειράματα σάρωσης παραμόρφωσης (dynamic strain sweep tests) μεταξύ 0.01% και 50% σε συγκεκριμένες συχνότητες προκειμένου να καθοριστούν τα όρια της γραμμικής ιξωδοελαστικότητας του υλικού σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος 120 °C – 60 °C, ανά 10 βαθμούς. Ενδεικτικό παράδειγμα του συγκεκριμένου είδους πειράματος, αποτελεί το παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 3.8), το οποίο απεικονίζει τα αποτελέσματα της μέτρησης στους 120 °C με συχνότητα 100 rad s⁻¹, ώστε να έχουμε τη μέγιστη δυνατή τιμή ροπής υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες στο συγκεκριμένο όργανο, και να προσδιορίσουμε με ακρίβεια τα όρια της γραμμικής περιοχής.



Εικόνα 3.8 Δυναμικό πείραμα σάρωσης παραμόρφωσης (dynamic strain sweep test) για το PEO₁₀₀ στους 120 °C

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 3.8), η γραμμική περιοχή ιξωδοελαστικότητας (εντός αξιόπιστων ορίων ροπής του ρεομέτρου) μοιάζει να εκτείνεται σε τιμές παραμόρφωσης από $\gamma=1\%$ έως περίπου $\gamma=20\%$, με ιδανικές τιμές παραμόρφωσης αυτές μεταξύ 10% και 15%, καθώς εξασφαλίζουν πέραν της γραμμικότητας και υψηλές τιμές ροπής και άρα αξιόπιστα αποτελέσματα σε δυναμικά πειράματα σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests). Το εύρος της αποδεκτής απόκλισης των τιμών του μέτρου αποθήκευσης έτσι ώστε να θεωρείται ένα κομμάτι της παραπάνω γραφικής ως γραμμική περιοχή είναι τρία διαδοχικά σημεία της να μην απέχουν αριθμητικά μεταξύ τους παραπάνω από 10%.

Τέλος, μετά την επιβεβαίωση της σταθερότητας του υλικού και τον προσδιορισμό των ορίων της γραμμικής ιξωδοελαστικής περιοχής, πραγματοποιήθηκαν πειράματα δυναμικής σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests) σε όλες τις θερμοκρασίες, υπό σταθερή παραμόρφωση. Στην Εικόνα 3.9 απεικονίζεται η εξάρτηση από την συχνότητα του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , για θερμοκρασία 120 °C, υπό σταθερή παραμόρφωση $\gamma=12\%$ και όρια συχνοτήτων από 100 rads s^{-1} έως 0.1 rads s^{-1} .

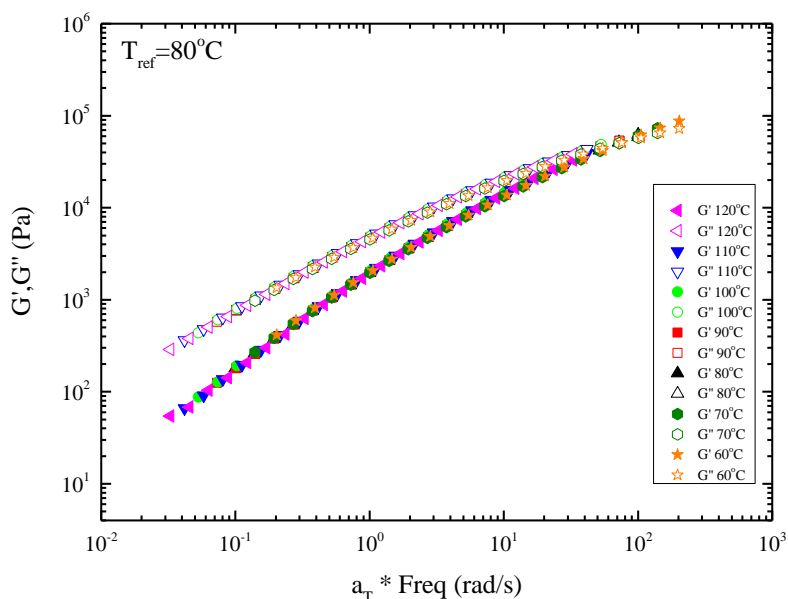


Εικόνα 3.9 Δυναμικό πείραμα σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep test) για το PEO₁₀₀ στους 120 °C

Από το παραπάνω διάγραμμα (Εικόνα 3.9) μπορούν να εξαχθούν δύο ασφαλείς παρατηρήσεις. Συγκεκριμένα, οι τιμές του μέτρου απωλειών είναι σε όλο το εύρος συχνοτήτων μεγαλύτερες από αυτές του μέτρου αποθήκευσης και, τέλος, η περιοχή ροής την οποία βλέπουμε δεν μπορεί να θεωρηθεί ως “terminal flow” μιας και οι κλίσεις των G' και G'' , αντίστοιχα δεν είναι ακριβώς 2 και 1 (αναπαρίστανται με τα δύο μαύρα ευθύγραμμα τμήματα στο διάγραμμα), όπως προβλέπει η θεωρία^[2], ενδεχομένως λόγω πολυδιασποράς του δείγματος.

Αντίστοιχες μετρήσεις με αυτές που περιγράφηκαν αναλυτικά παραπάνω πραγματοποιήθηκαν για κάθε θερμοκρασία, στη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ 120 °C – 60 °C. Ένας συνήθης τρόπος να συζητηθούν πειραματικά δεδομένα από μετρήσεις σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests), σε διαφορετικές θερμοκρασίες, είναι η προσπάθεια υπέρθεσής τους σε μία κύρια καμπύλη (master curve)

χρησιμοποιώντας την αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition), για την οποία έγινε λόγος στο κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας. Η επιτυχής υπέρθεση των δεδομένων για τα υλικά δηλώνει ότι αυτά είναι θερμορολογικά απλά υλικά (thermorheologically simple) και ότι δεν συμβαίνει κάποια θερμοδυναμική μετάβαση στην υπό μελέτη περιοχή. Η αναπαράσταση αυτή βοηθάει στο να επιδειχθεί η συνολική συμπεριφορά του υλικού στην ευρύτερη δυνατή δυναμική περιοχή απ' ό,τι θα μπορούσε να μετρηθεί σε κάθε επιμέρους θερμοκρασία. Στην Εικόνα 3.10 φαίνεται η κύρια καμπύλη που δημιουργήθηκε για το PEO₁₀₀ για εύρος θερμοκρασιών 120 °C – 60 °C, με θερμοκρασία αναφοράς την T_{ref}=80 °C. Η συγκεκριμένη εικόνα μας δείχνει πως η υπέρθεση των δεδομένων των διαφορετικών μετρημένων θερμοκρασιών ήταν επιτυχής και άρα δεν συμβαίνει κάποια θερμοδυναμική μετάβαση στο υλικό στην συγκεκριμένη περιοχή που μελετάται.



Εικόνα 3.10 Κύρια καμπύλη από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το PEO₁₀₀ σε θερμοκρασιακό εύρος 120 °C – 60 °C, με θερμοκρασία αναφοράς τους 80 °C

Για να επιτευχθεί η υπέρθεση των πειραματικών δεδομένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση/εισαγωγή ενός συντελεστή μετατόπισης (shift factor), a_T , ο οποίος προσδιορίζεται εμπειρικά. Η παράμετρος a_T μπορεί να προσδιοριστεί με ταυτόχρονη μετατόπιση της καμπύλης οριζόντια με τέτοιο τρόπο, ώστε να δώσει την καλύτερη υπέρθεση (superposition) των

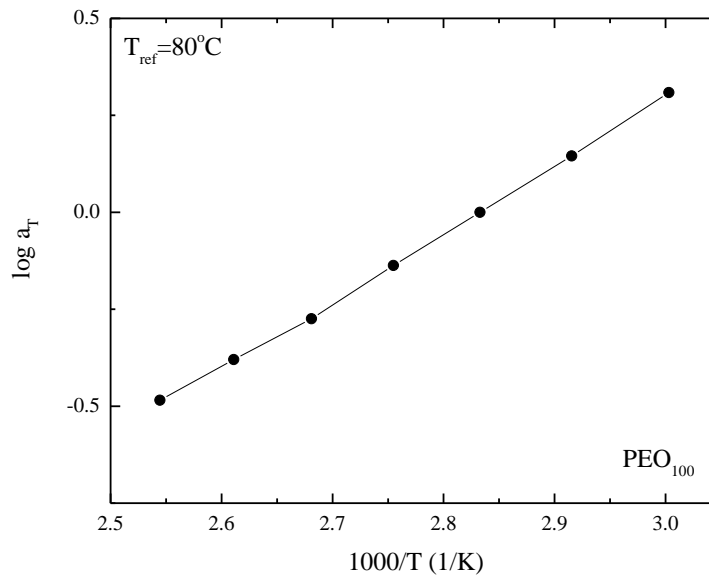
καμπυλών. Υπάρχουν δύο κατάλληλες εξισώσεις γι' αυτόν τον συντελεστή. Μία εμπειρική εξίσωση είναι αυτή του Arrhenius^[3]:

$$\alpha_T = \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

όπου ΔH είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (activation energy) και T_0 η επιλεγόμενη θερμοκρασία αναφοράς (T_{ref}). Ισχύει σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 100 K πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Εγγύτερα σ' αυτή την θερμοκρασία η εξίσωση WLF (Williams-Landel-Ferry)^[4] είναι πιο χρήσιμη:

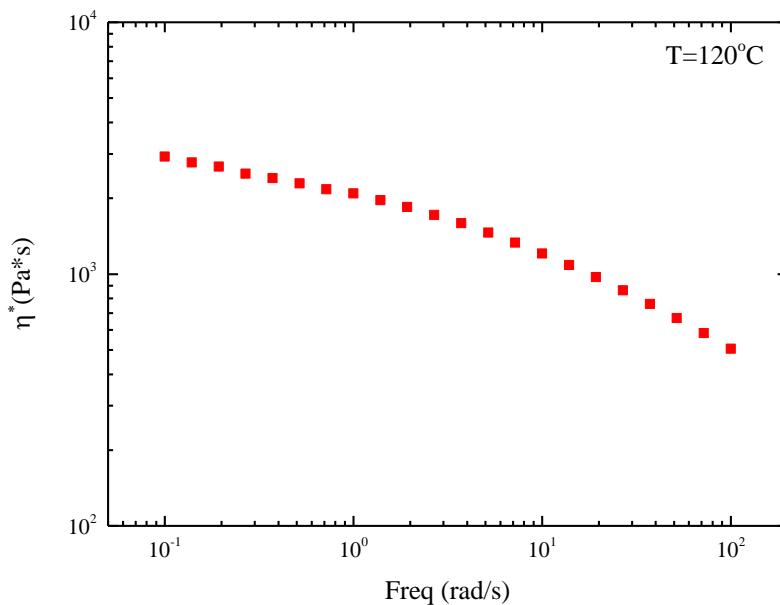
$$\log (\alpha_T) = \frac{-C_1^o (T - T_o)}{[C_2^o + (T - T_o)]}$$

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας δίνει τιμές του συντελεστή a_T , οι δεκαδικοί λογάριθμοι των οποίων απεικονίζονται στην Εικόνα 3.11 συναρτήσει της $1000/T$.



Εικόνα 3.11 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ για το PEO_{100} σε θερμοκρασιακό εύρος $120\text{ }^\circ\text{C} - 60\text{ }^\circ\text{C}$, με θερμοκρασία αναφοράς τους $80\text{ }^\circ\text{C}$

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα φανερώνεται πως ο συντελεστής μετατόπισης, στην περίπτωση του PEO₁₀₀, ακολουθεί το μοντέλο κατά Arrhenius, καθώς χαρακτηρίζεται από τη γραμμικότητα ($y=a + bx$) που αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα του συγκεκριμένου μοντέλου για τον συντελεστή a_T . Η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε συμφωνία με την παραπάνω θεωρία, καθώς το μοντέλο κατά Arrhenius ισχύει σε θερμοκρασίες τουλάχιστον 100 K πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , όπως δηλαδή και στην παρούσα περίπτωση. Από την εξίσωση του Arrhenius υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης ΔH του PEO₁₀₀, μέσω του γινομένου της κλίσης του διαγράμματος του φυσικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης ($\ln a_T$) συναρτήσει του $1000/T$, επί τη σταθερά των αερίων R . Η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης που προέκυψε ήταν αυτή των 33.25 kJ mol⁻¹.



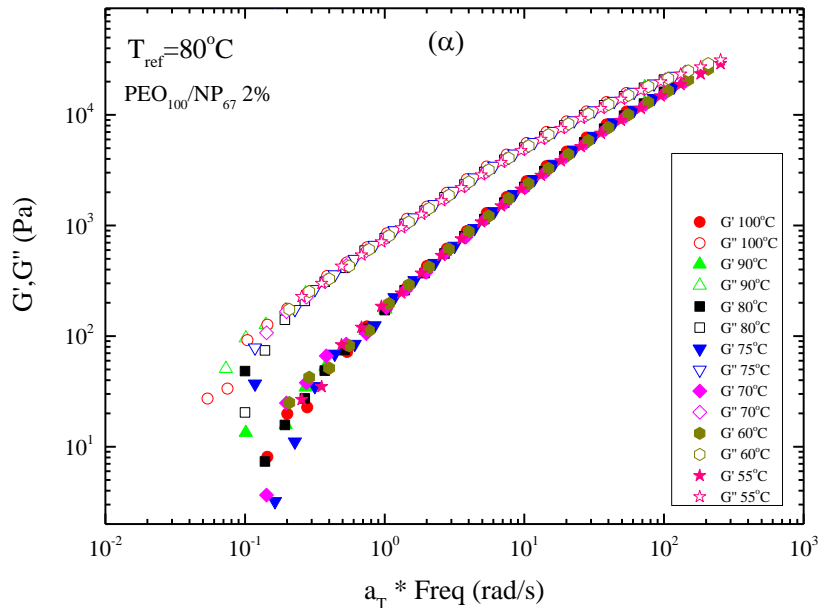
Εικόνα 3.12 Διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει της συχνότητας για το PEO₁₀₀ στους 120 °C

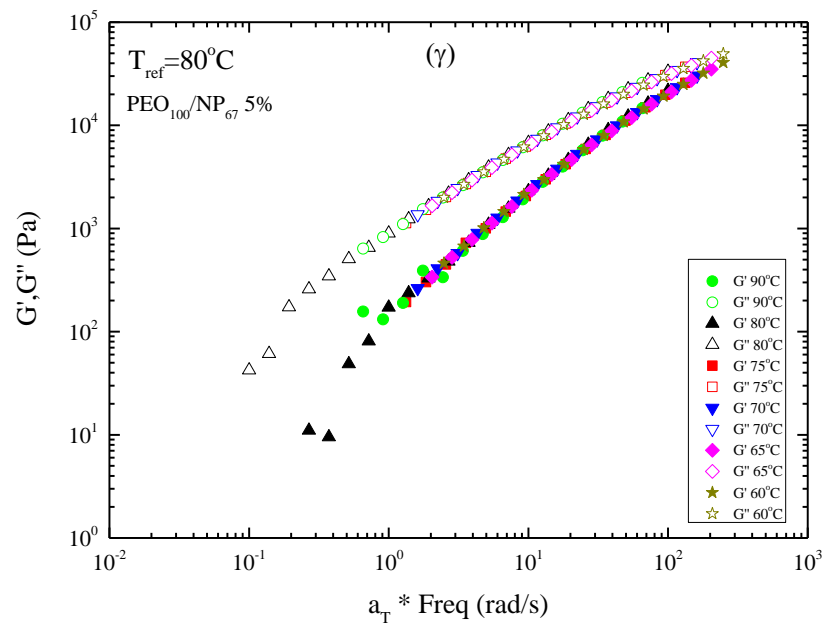
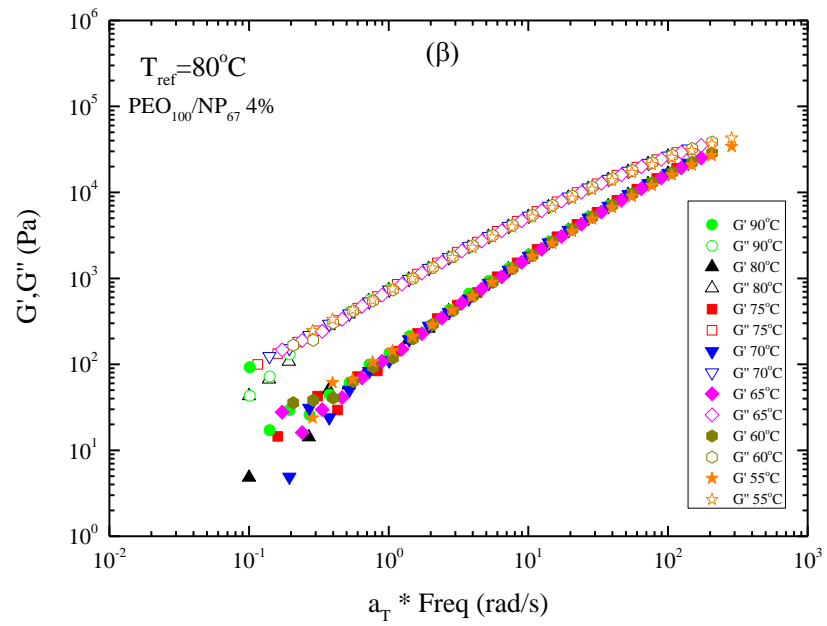
Επιπλέον, πέρα από την εφαρμογή της αρχής επαλληλίας χρόνου θερμοκρασίας, μπορούμε μέσω των αποτελεσμάτων των πειραμάτων σάρωσης συχνότητας να πάρουμε πολύ σημαντικές πληροφορίες για ένα πολύ σημαντικό μέγεθος, το ιξώδες. Αναφορά στο ιξώδες το οποίο αποτελεί σημαίνον μέγεθος, αλλά και στο μιγαδικό ιξώδες (complex viscosity) έγινε στο κεφάλαιο 1 της παρούσας εργασίας, καθώς εκφράζει τη δυσκολία κίνησής του υλικού, λόγω των τριβών στο εσωτερικό του, ανάλογα με τη θερμοκρασία που αυτό βρίσκεται. Το ιξώδες μπορεί έτσι να αποτελέσει έναν “εύκολο” δείκτη σύγκρισης για τα επιμέρους υλικά και πιο συγκεκριμένα για τα νανοσύνθετα υλικά διαφορετικής σύστασης της παρούσας εργασίας. Στην Εικόνα 3.12, παρατίθεται ένα διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται το μιγαδικό ιξώδες του PEO₁₀₀,

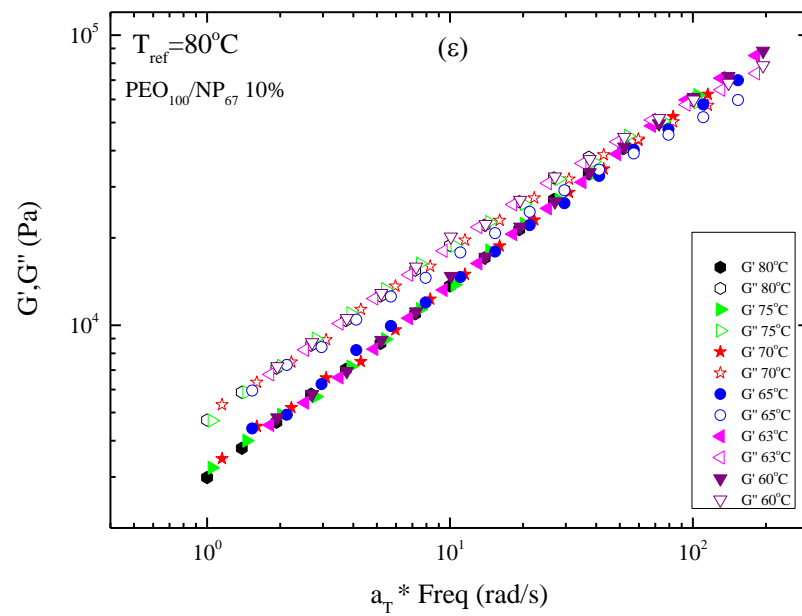
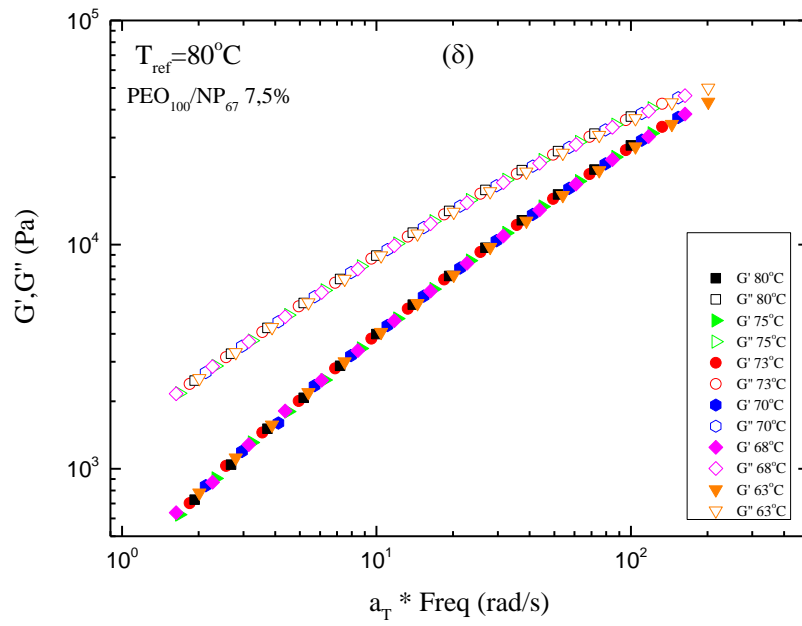
συναρτήσει της συχνότητας, για τους 120 °C. Από την εικόνα βλέπουμε πως ακόμη και για την μικρότερη τιμή συχνότητας οι τιμές του ιξώδους δεν έχουν φτάσει πλήρως σε πλατώ και άρα μόνο οριακά μπορούμε να εκτιμήσουμε την τιμή του ιξώδους μηδενικής διάτμησης (zero shear viscosity) στην συγκεκριμένη θερμοκρασία.

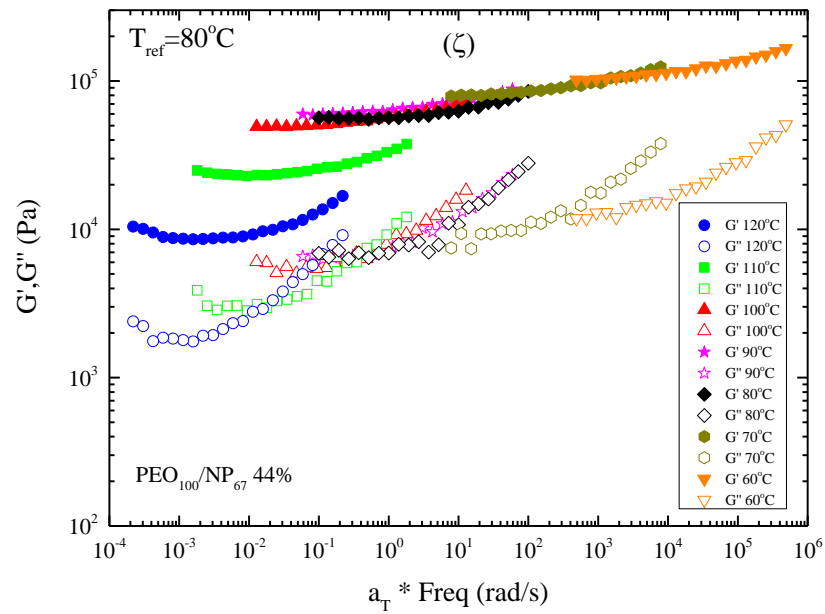
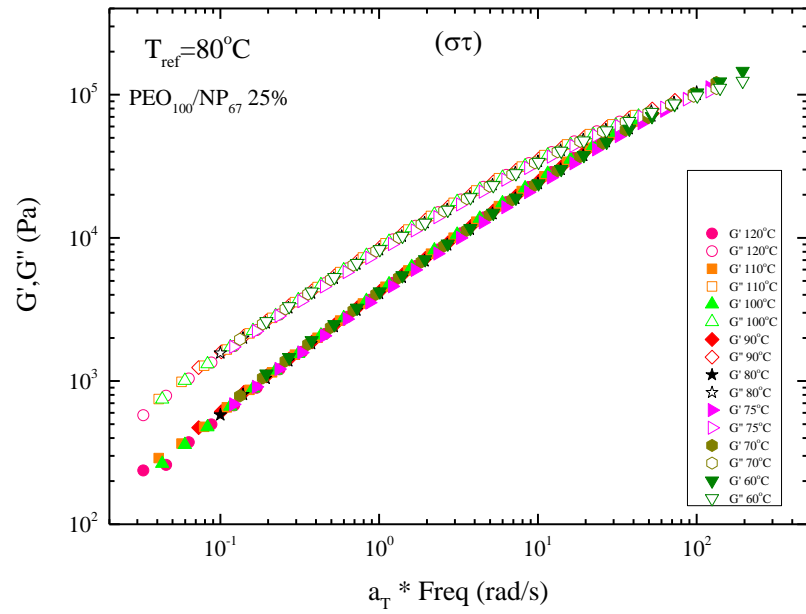
- **Νανοςύνθετα υλικά PEO₁₀₀/NP₆₇**

Η διαδικασία, η οποία ακολουθήθηκε κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων του PEO₁₀₀ ακολουθήθηκε και για όλα τα νανοςύνθετα υλικά που συντέθηκαν με αυτό. Στην Εικόνα 3.13 (μέρη α έως ζ) παρατίθενται οι κύριες καμπύλες από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για τα νανοςύνθετα PEO₁₀₀/NP₆₇. Από αυτά μπορούμε να διακρίνουμε πως σε όλα εφαρμόζεται με επιτυχία η υπέρθεση, εκτός από την περίπτωση του PEO₁₀₀/NP₆₇ 44%, όπου λόγω πολύ μεγάλης περιεκτικότητας του προσθέτου η αρχή επαλληλίας καταρρίπτεται.



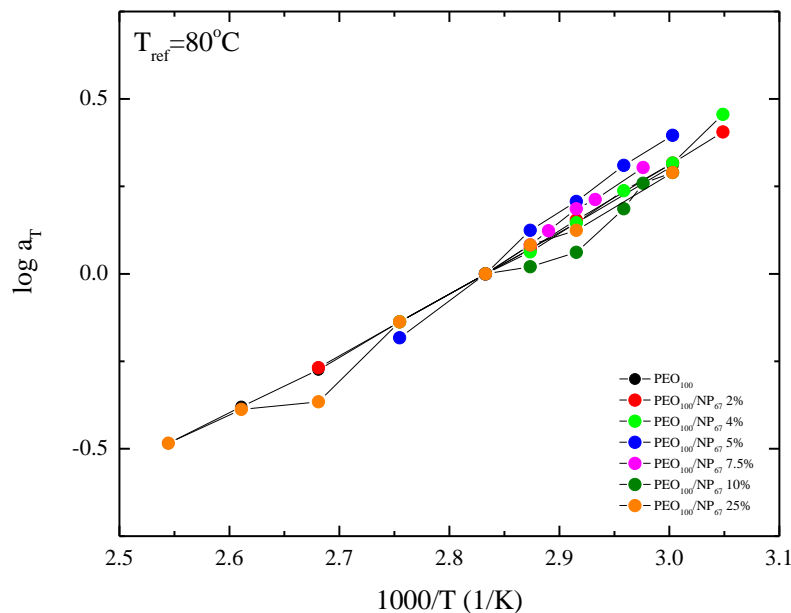






Εικόνα 3.13 Εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το α) PEO₁₀₀/NP₆₇ 2% β) PEO₁₀₀/NP₆₇ 4% γ) PEO₁₀₀/NP₆₇ 5% δ) PEO₁₀₀/NP₆₇ 7,5% ε) PEO₁₀₀/NP₆₇ 10% στ) PEO₁₀₀/NP₆₇ 25% ζ) PEO₁₀₀/NP₆₇ 44% με $T_{ref}=80^{\circ}\text{C}$

Στην Εικόνα 3.14 παρατίθενται οι δεκαδικοί λογάριθμοι των συντελεστών μετατόπισης που προέκυψαν από την εφαρμογή της αρχής επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας της Εικόνας 3.13.

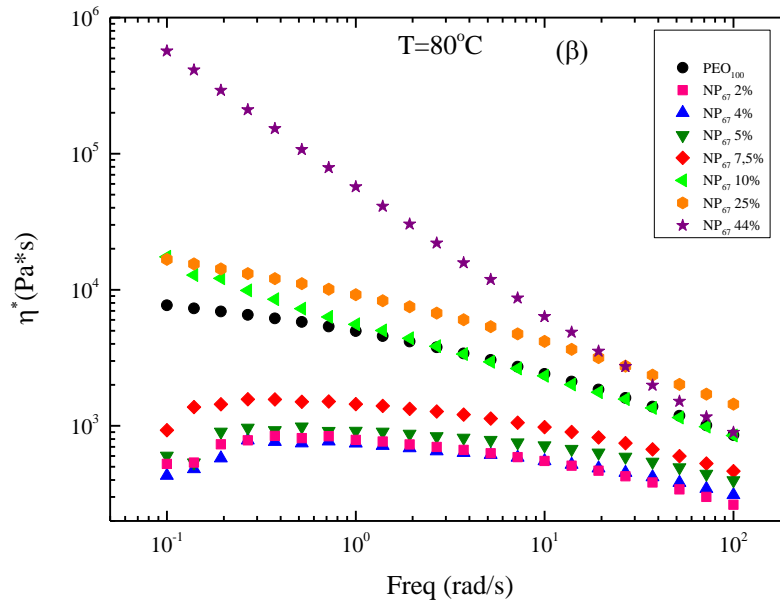
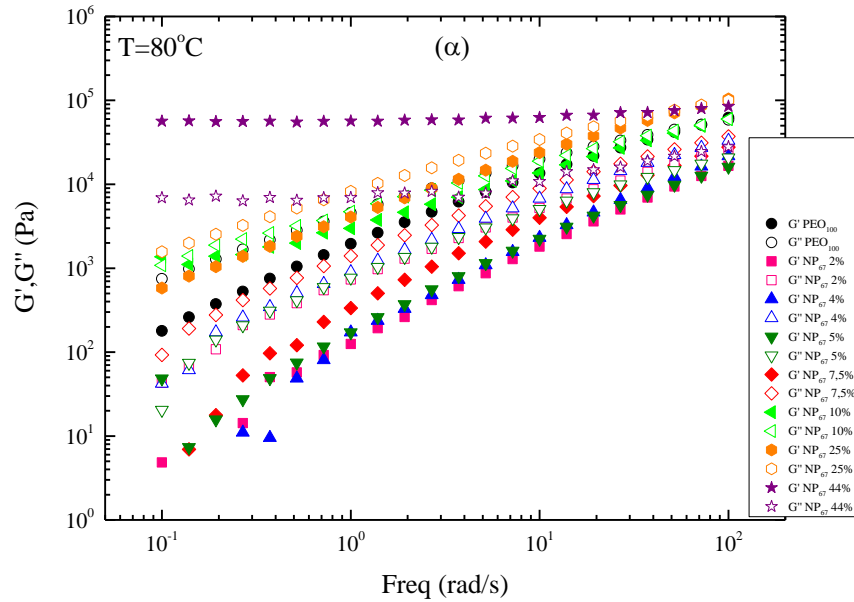


Εικόνα 3.14 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ για το PEO₁₀₀ και τα νανοσύνθετα υλικά της σειράς PEO₁₀₀/NP₆₇, με θερμοκρασία αναφοράς τους 80 °C

Από την παραπάνω εικόνα μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με το αν και κατά πόσο αλλάζει ο συντελεστής μετατόπισης από το πολυμερές στα νανοσύνθετα υλικά των διαφορετικών συστάσεων στις μετρηθείσες θερμοκρασίες. Στην παρούσα περίπτωση της σειράς PEO₁₀₀/NP₆₇, παρατηρώντας όλες τις συστάσεις, δεν εντοπίζεται κάποια ριζική αλλαγή στην καμπύλη συγκριτικά με αυτή της μήτρας, με την μόνη διαφορά πως στις μικρότερες συστάσεις έχουμε σχεδόν ταύτιση στην μορφή και στην κλίση της καμπύλης, ενώ αυξανόμενης της κατά βάρος σύστασης σε νανοσωματίδια έχουμε κάποιες τοπικές διαφοροποιήσεις, χωρίς όμως αυτές να επηρεάζουν τη συνολική μορφή της παράστασης. Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία για προηγούμενες εργασίες ή δημοσιεύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή μετατόπισης συναρτήσει της σύστασης, καταλήγουμε στη δημοσίευση του Kumar et al.^[5], του 2015. Σε αυτή, σε νανοσύνθετα υλικά, μήτρας poly(2-vinylpyridine) με σφαιρικά νανοσωματίδια πυριτίας, παρατηρήθηκε πως σε μικρές συστάσεις σε νανοσωματίδια, οι συντελεστές

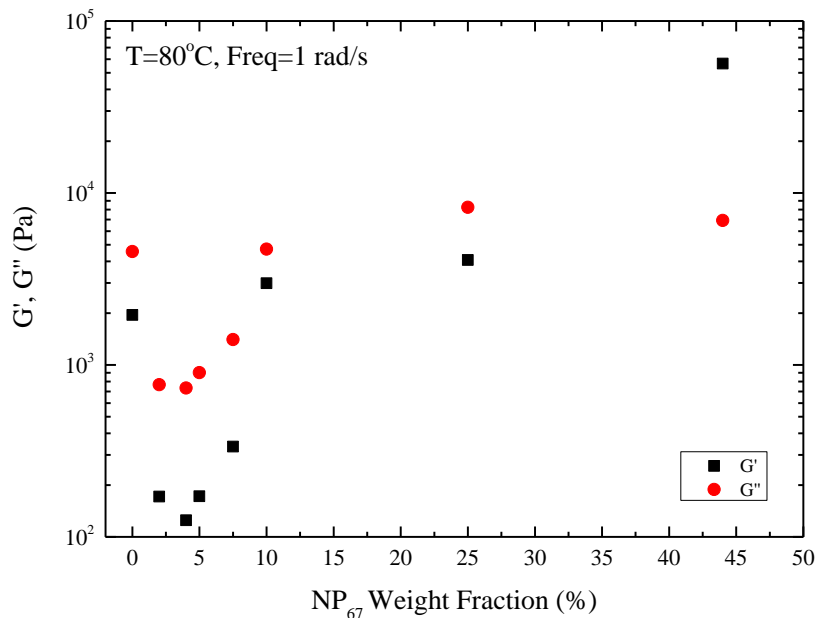
μετατόπισης των δειγμάτων ακολουθούσαν το μοντέλο WLF, ενώ η θερμοκρασιακή τους εξάρτηση άλλαζε στην κρίσιμη κατ' όγκο σύσταση 31% σε νανοσωματίδια, όταν και τρεπόταν σε Arrhenius. Αυτή η αλλαγή αποδόθηκε στο γεγονός πως σε αυτή τη σύσταση είχε δημιουργηθεί ένα πολύ πυκνό δίκτυο πολυμερούς-νανοσωματιδίων, με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων να είναι περίπου 1 nm, δηλαδή συγκρίσιμη με το μήκος «Kuhn» του πολυμερούς, εμφανίζοντας ασυνήθιστα υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης, πολύ αργή χαλάρωση και αργή «αποκόλληση» του πολυμερούς που ήταν προσροφημένο πάνω στα νανοσωματίδια. Τη συγκεκριμένη αλλαγή δεν την συναντούμε στα υλικά της παρούσας εργασίας, καθώς σε όλα συναντούμε συμπεριφορά σύμφωνα με το μοντέλο κατά Arrhenius μια και οι θερμοκρασίες μελέτης μας είναι τουλάχιστον 100 K πάνω από τις θερμοκρασίες T_g τους.

Στην Εικόνα 3.15 παρατίθεται, στο (α) μέρος, το πρώτο συγκριτικό διάγραμμα, στο οποίο απεικονίζεται η σύγκριση των νανოსύνθετων που περιέχουν ως νανοπρόσθετα τα νανοσωματίδια NP₆₇, σε διάγραμμα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80 °C, που είναι και η κοινή θερμοκρασία στην οποία θα γίνουν όλες οι συγκρίσεις του παρόντος κεφαλαίου, ενώ στο (β) μέρος βλέπουμε τη σύγκριση των ίδιων νανοςύνθετων σε διάγραμμα n^* συναρτήσει της συχνότητας. Από το (α) μέρος της παραπάνω εικόνας μπορούμε να διακρίνουμε πως η κατά βάρος προσθήκη έως 7,5% NP₆₇ στην πολυμερική μήτρα PEO₁₀₀, μειώνει τις τιμές των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των συγκεκριμένων δειγμάτων συγκριτικά με τα αντίστοιχα μεγέθη του καθαρού πολυμερούς, υποτιμώντας έτσι τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η μέγιστη τιμή μείωσης παρατηρείται στο δείγμα με σύσταση 4% NP₆₇, τα μέτρα του οποίου εμφανίζουν πτώση της τάξεως της μιας τάξης μεγέθους συγκριτικά με τα αντίστοιχα της πολυμερικής μήτρας στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Αντίθετα, για τα νανοςύνθετα υλικά με κατά βάρος συστάσεις της τάξεως του 10% και άνω παρατηρείται ακριβώς το αντίθετο με αύξηση των τιμών των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των συγκεκριμένων δειγμάτων, ενισχύοντας έτσι τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η μέγιστη τιμή αύξησης παρατηρείται στο δείγμα με σύσταση 44% NP₆₇, τα μέτρα του οποίου εμφανίζουν σε χαμηλές συχνότητες αύξηση της τάξεως των σχεδόν τριών τάξεων μεγέθους συγκριτικά με τα αντίστοιχα της πολυμερικής μήτρας. Ταυτόχρονα, όσον αφορά το συγκεκριμένο δείγμα, παρατηρούμε πως εμφανίζει συμπεριφορά στερεού (solid-like behavior) και πιο συγκεκριμένα συμπεριφορά γέλης (gel) μια και όχι μόνο το μέτρο αποθήκευσης του είναι μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών αλλά οι τιμές και των δύο μέτρων έχουν γίνει ανεξάρτητες της της συχνότητας. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε πιθανό percolation των νανοσωματιδίων μεταξύ τους στην συγκεκριμένη σύσταση. Όσον αφορά το (β) μέρος της εικόνας, μπορούμε να διακρίνουμε πως σε χαμηλές συχνότητες, οι τιμές του ιξώδους των υλικών με κατά βάρος σύσταση μικρότερες από 7,5% NP₆₇, είναι σημαντικά μικρότερες από την αντίστοιχη της πολυμερικής μήτρας κατά περίπου τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους, ενώ των υλικών με κατά βάρος σύσταση 10% NP₆₇ και άνω, είναι μεγαλύτερες, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανοςύνθετων σε NP₆₇.



Εικόνα 3.15 α) Εξάρτηση από την συχνότητα των μέτρων αποθήκευσης, G' , και απωλειών, G'' , για τα νανοσύνθετα υλικά $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_{67}$ σε θερμοκρασία των 80°C β) Συγκριτικό διάγραμμα του μιγαδικού ιζώδους συναρτήσεως της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C για τα νανοσύνθετα υλικά $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_{67}$

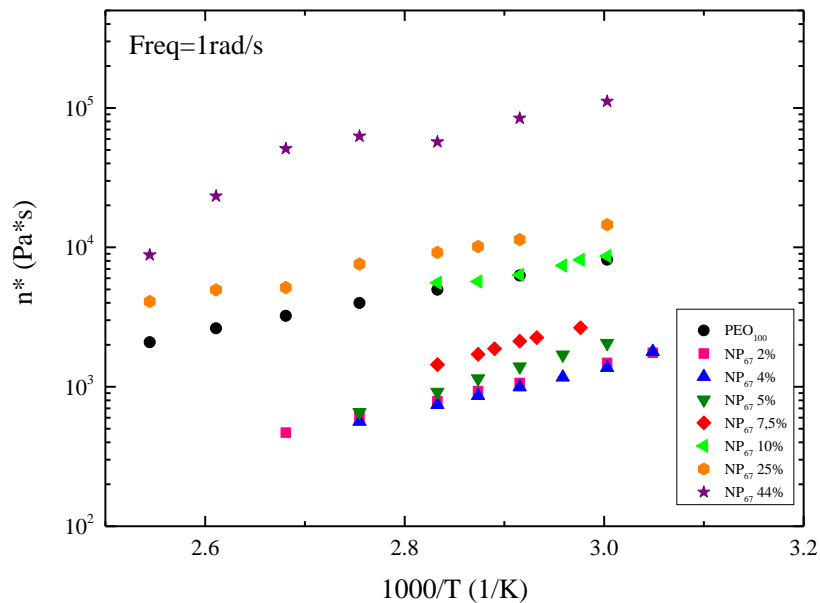
Η Εικόνα 3.16 δείχνει μία προσπάθεια σύγκρισης των τιμών των G' και G'' σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης σε θερμοκρασία 80°C και συχνότητα 1 rad s^{-1} .



Εικόνα 3.16 Εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , από την κατά βάρος σύσταση των νανοσύνθετων $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_{67}$ στη θερμοκρασία των 80°C με συχνότητα 1 rad s^{-1}

Από την παραπάνω εικόνα, τα συμπεράσματα που μπορούμε να εξάγουμε είναι δύο. Αρχικά, παρατηρούμε πως τα μέτρα G' και G'' έχουν χαμηλότερες τιμές στα νανοσύνθετα σύστασης έως και 7,5% σε NP_{67} συγκριτικά με αυτά του καθαρού πολυμερούς, ενώ δεύτερον το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών μόνο στην περίπτωση της μεγαλύτερης σύστασης, δηλαδή στο δείγμα με 44% NP_{67} . Παράλληλα, παρατηρούμε πως η ελάχιστη τιμή και για τα δύο μέτρα συναντάται στο δείγμα $\text{PEO}_{100}/\text{NP}_{67}$ 4%, στο οποίο το G' είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής μήτρας κατά λίγο περισσότερο από μία τάξη μεγέθους και το G'' κατά σχεδόν μισή.

Στην Εικόνα 3.17, που ακολουθεί, βλέπουμε να απεικονίζεται η σύγκριση των νανοσύνθετων που περιέχουν ως νανοπρόσθετα τα νανοσωματίδια NP_{67} , σε διάγραμμα n^* συναρτήσεως του $1000/T$, σε συχνότητα 1 rad s^{-1} .



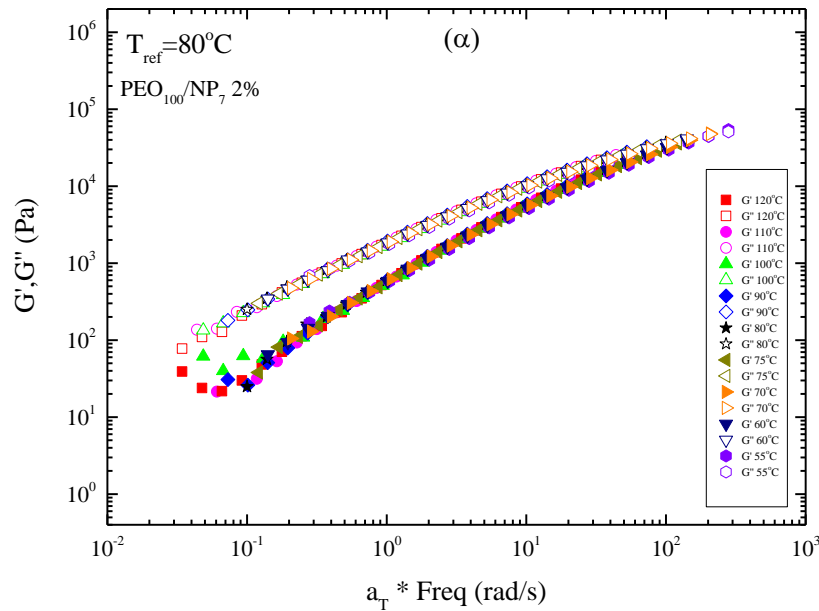
Εικόνα 3.17 Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει του $1000/T$ για τα νανοσύνθετα PEO_{100}/NP_{67} , σε συχνότητα 1 rad s^{-1}

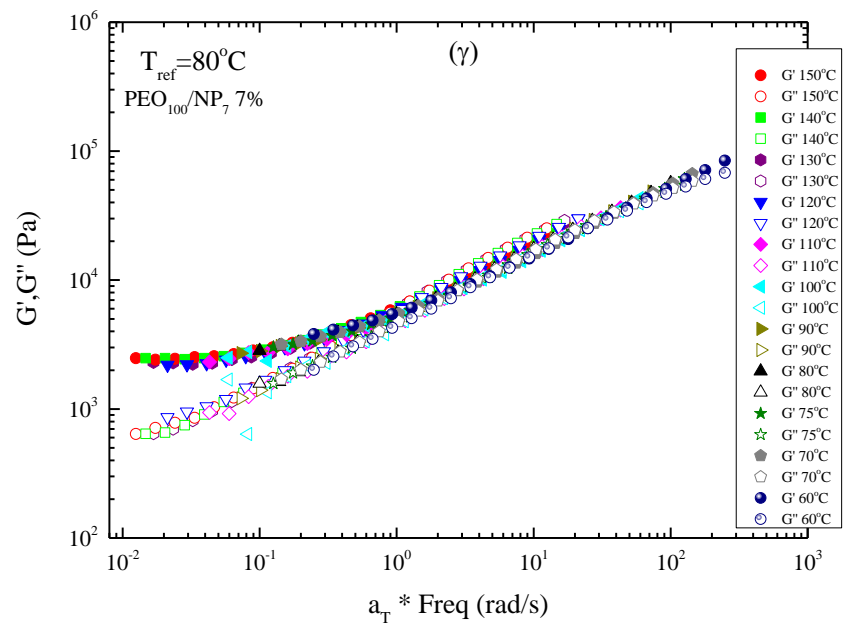
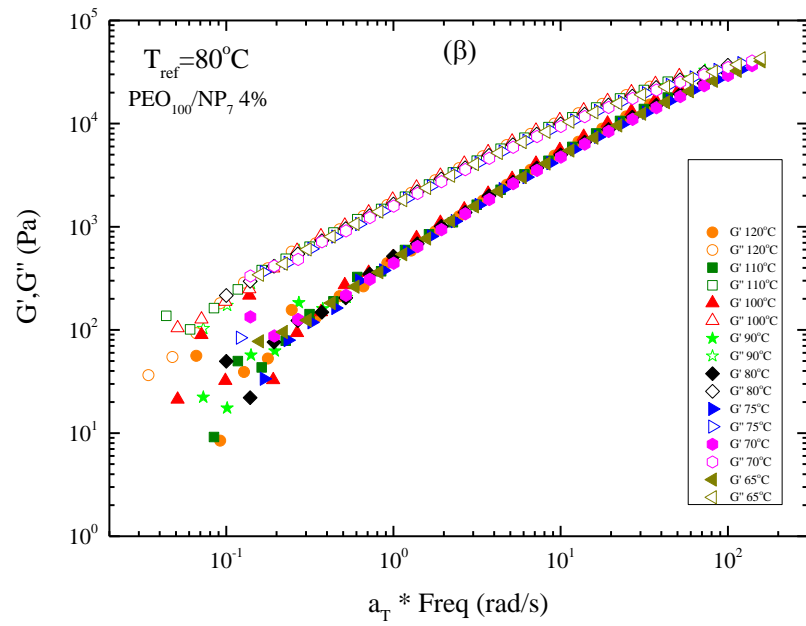
Παρατηρούμε πως τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας συνάδουν με τη θεωρία και πως το μιγαδικό ιξώδες φθίνει μονότονα με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων, παρατηρούμε τις χαμηλότερες τιμές μιγαδικού ιξώδους στο δείγμα PEO_{100}/NP_{67} 4%, το δείγμα το οποίο εμφανίζει παραπλήσιες τιμές ιξώδους με αυτές της πολυμερικής μήτρας είναι το PEO_{100}/NP_{67} 10%, ενώ μόνο στα νανοσύνθετα με μεγαλύτερες συστάσεις από 10% (δηλ. 25% και 44%) οι τιμές του ιξώδους είναι μεγαλύτερες από αυτές του πολυμερούς. Ακόμη, σχετικά με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ιξώδους, διακρίνουμε πως ακολουθεί το μοντέλο Arrhenius για όλα τα νανοσύνθετα της σειράς PEO_{100}/NP_{67} , εμφανίζοντας τη χαρακτηριστική γραμμικότητα αυτού, όπως ακριβώς κάνει και το PEO_{100} , χωρίς διαφοροποίηση στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ιξώδους της μήτρας συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα.

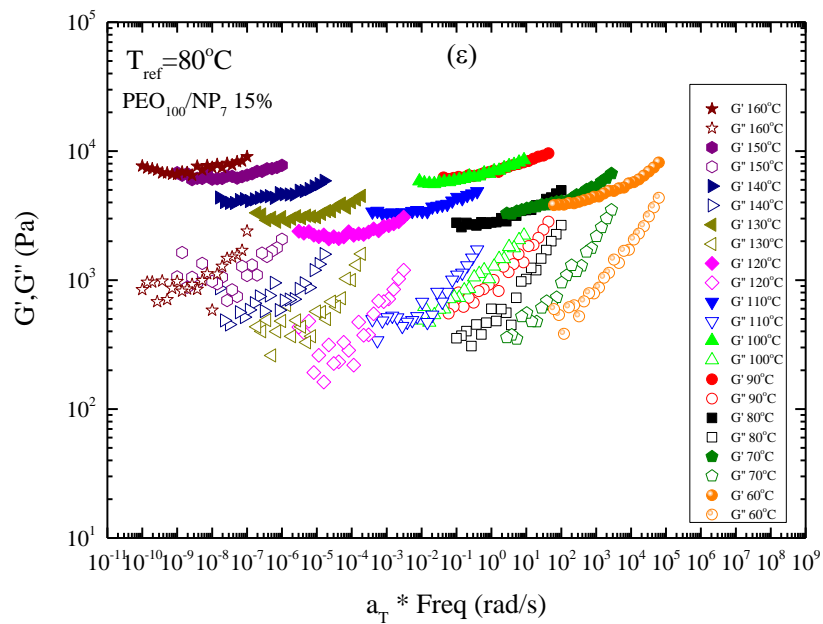
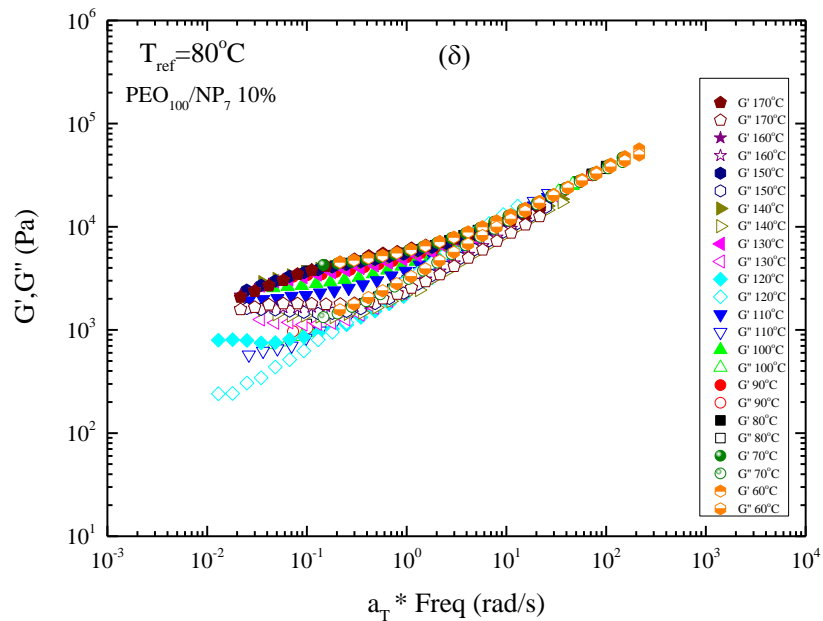
- **Νανοσύνθετα υλικά PEO_{100}/NP_7**

Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει η περιγραφή της μελέτης αναφορικά με τα νανοσύνθετα υλικά με PEO_{100} και NP_7 . Σε όλη την πειραματική διαδικασία έχει ακολουθηθεί ακριβώς η ίδια διαδικασία συγκρίσεων

όπως και στα νανοςύνθετα PEO₁₀₀/NP₆₇. Έτσι, στην Εικόνα 3.18 (μέρη α έως ε) παρατίθενται οι κύριες καμπύλες από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για τα νανοςύνθετα PEO₁₀₀/NP₇. Από αυτά μπορούμε να διακρίνουμε πως σε όλα εφαρμόζεται με επιτυχία η υπέρθεση εκτός από την περίπτωση του PEO₁₀₀/NP₇ 10% και του PEO₁₀₀/NP₇ 15%, όπου η αρχή επαλληλίας καταρρίπτεται. Παρατηρούμε πως όσον αφορά την μορφή που έχουν οι καμπύλες στα παρακάτω δείγματα αυτή διαφοροποιείται αισθητά. Συγκεκριμένα, στα δείγματα με συστάσεις 2% και 4% σε NP₇, καθ' όλο το εύρος των συχνοτήτων οι τιμές του μέτρου απωλειών είναι μεγαλύτερες από αυτές του μέτρου αποθήκευσης, ενώ για τα υπόλοιπα τρία δείγματα αρχής γενομένου από το PEO₁₀₀/NP₇ 7%, παρατηρούμε τη σημαντική αλλαγή πως όσο πηγαίνουμε προς χαμηλότερες συχνότητες το G' αποκτάει μεγαλύτερες τιμές από τις αντίστοιχες του G'', μέχρι που φτάνουμε στο PEO₁₀₀/NP₇ 15%, όπου, ανεξαρτήτως συχνότητας, το G' έχει σημαντικά υψηλότερες τιμές, δείχνοντας ξεκάθαρα στοιχεία solid-like συμπεριφοράς.

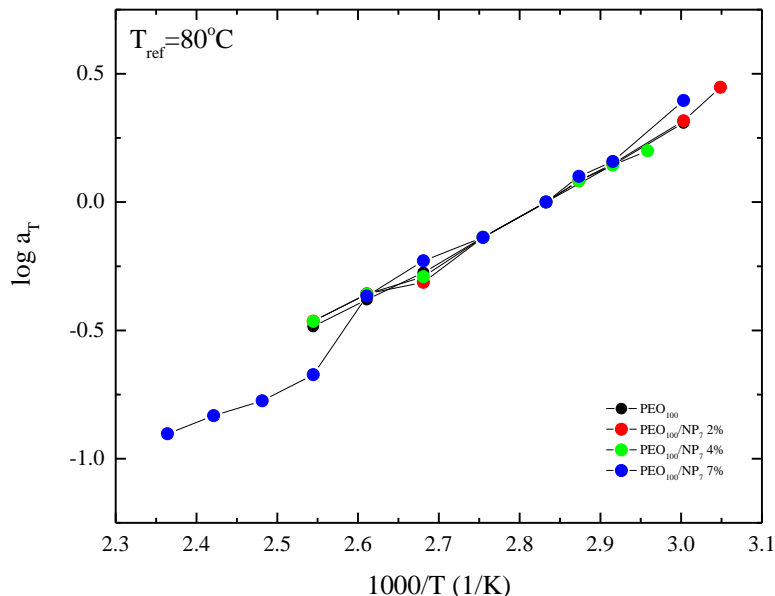






Εικόνα 3.18 Κύρια καμπύλη από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το α) PEO₁₀₀/NP₇ 2% β) PEO₁₀₀/NP₇ 4% γ) PEO₁₀₀/NP₇ 7% δ) PEO₁₀₀/NP₇ 10% ε) PEO₁₀₀/NP₇ 15% με $T_{\text{ref}} = 80^\circ\text{C}$

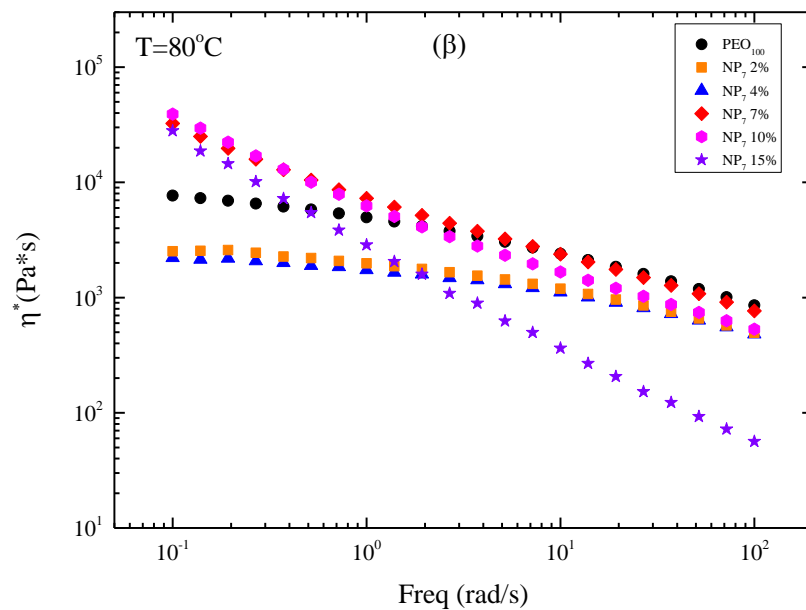
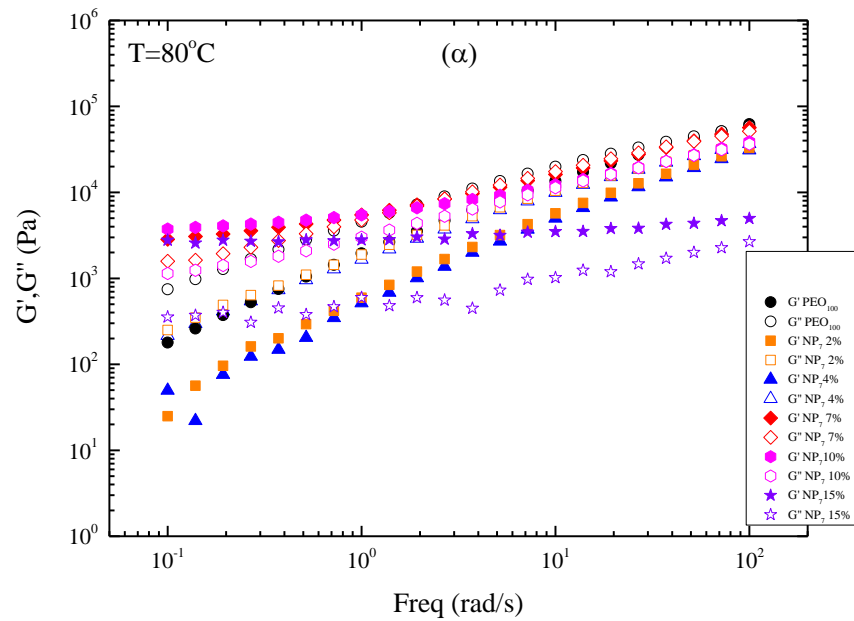
Στην Εικόνα 3.19 παρατίθενται οι καμπύλες των συντελεστές μετατόπισης των νανοσύνθετων PEO₁₀₀/NP₇ που προέκυψαν από την εφαρμογή της αρχής επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας της εικόνας 3.18.



Εικόνα 3.19 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ για το PEO₁₀₀ και τα νανοσύνθετα υλικά της σειράς PEO₁₀₀/NP₇, με θερμοκρασία αναφοράς τους 80 °C

Από την παραπάνω εικόνα διακρίνουμε πως και στις τρεις συστάσεις της συγκεκριμένης σειράς, στις οποίες εφαρμόζεται με επιτυχία η αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας, έχουμε παραστάσεις ίδιας μορφής με αυτή του πολυμερούς, με ελάχιστες τοπικές αριθμητικές διαφοροποιήσεις, οι οποίες όμως δεν αλλάζουν κατ' ουσία την μορφή της καμπύλης σε καμία από τις συστάσεις.

Παρακάτω, στα δύο μέρη της Εικόνας 3.20 παρατίθενται συγκρίσεις των νανοσύνθετων PEO₁₀₀/NP₇ όσον αφορά τα μέτρα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας (μέρος (α)) και όσον αφορά το μιγαδικό ιξώδες των ίδιων συναρτήσει της συχνότητας (μέρος (β)), και στις δύο περιπτώσεις στη θερμοκρασία των 80°C.



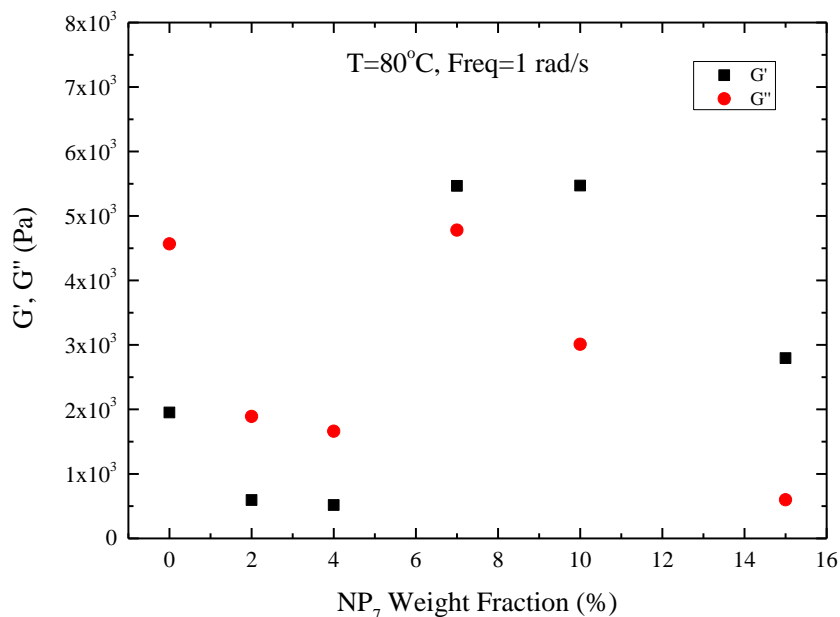
Εικόνα 3.20 α) Συγκριτικό διάγραμμα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80 °C, για τα νανοςύνθετα PEO_{100}/NP_7 β) Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C, για τα νανοςύνθετα PEO_{100}/NP_7

Από το μέρος (α) της παραπάνω εικόνας, διακρίνεται μείωση των μέτρων G' και G'' στα δείγματα PEO₁₀₀/NP₇ 2% και PEO₁₀₀/NP₇ 4% συγκριτικά με την πολυμερική μήτρα PEO₁₀₀. Ανάμεσα στα δύο, το δείγμα με κατά βάρος σύσταση 4% σε NP₇ παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση και συγκεκριμένα μισή τάξη μεγέθους σε σχέση με του πολυμερούς. Εν αντιθέσει με τα παραπάνω, κατά βάρος προσθήκη νανοσωματιδίων ίση ή μεγαλύτερη του 7% απέφερε την εμφάνιση διαφορετικής συμπεριφοράς, με αύξηση των μέτρων και ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Στο δείγμα PEO₁₀₀/NP₇ 10% παρατηρείται η μέγιστη τιμή αύξησης των μέτρων, η οποία ανέρχεται στη μισή τάξη μεγέθους συγκριτικά με τα αντίστοιχα της μήτρας. Τέλος, όσον αφορά τη συγκεκριμένη σειρά δειγμάτων, το PEO₁₀₀/NP₇ 15% παρατηρούμε πως είναι το μόνο που εμφανίζει καθαρά συμπεριφορά γέλης (gel), συμπεριφορά η οποία μπορεί να αποδοθεί σε πιθανό percolation των νανοσωματιδίων μεταξύ τους στην συγκεκριμένη σύσταση, μια και στις μικρότερες δεν παρατηρείται, όπως αναφέρθηκε και στη σειρά νανοςύνθετων PEO₁₀₀/NP₆₇.

Από το δεύτερο μέρος της παραπάνω εικόνας, αξίζει κανείς να εστιάσει στη σύγκριση των τιμών «zero shear complex viscosity», όπως προαναφέρθηκε. Παρότι δεν μπορούμε, ούτε σε αυτή τη σειρά νανοςύνθετων υλικών, να πούμε με σιγουριά πως από τα δεδομένα μας κάποιο από τα νανοςύνθετα έχει φθάσει σε αυτή την τιμή μπορούμε να πούμε πως το «zero shear complex viscosity» των υλικών με κατά βάρος σύσταση 4% NP₇ και κάτω, αναμένεται να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής μήτρας κατά περίπου μισή τάξη μεγέθους, ενώ των υλικών με κατά βάρος σύσταση 7% NP₇ και άνω, να είναι μεγαλύτερο, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανοςύνθετων σε NP₇, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή του σε σύσταση 15%.

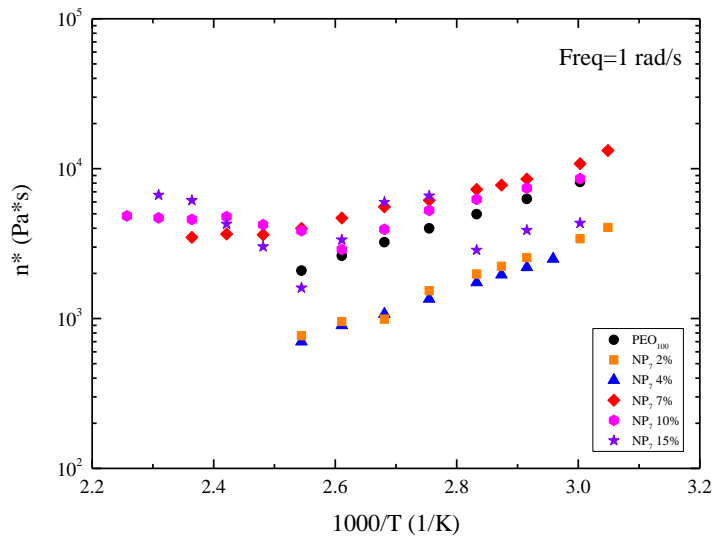
Συμπληρωματική μέθοδος σύγκρισης των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων πέρα από τη σύγκριση των G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας σε μία θερμοκρασία, είναι η σύγκριση των μέτρων τους σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συχνότητα σαν συνάρτηση της σύστασης. Στην Εικόνα 3.21 απεικονίζεται μία τέτοια σύγκριση σε θερμοκρασία 80°C και συχνότητα 1 rad s⁻¹ από την οποία μπορούμε να παρατηρήσουμε δύο αξιόλογα ευρήματα. Από τη μία, διακρίνουμε πως τα μέτρα G' και G'' έχουν χαμηλότερες τιμές στα νανοςύνθετα κατά βάρος σύστασης 2%, 4% και 15% σε NP₇ συγκριτικά με αυτά του καθαρού πολυμερούς, με το PEO₁₀₀/NP₇ 4% να εμφανίζει τις μικρότερες. Δε θα πρέπει, όμως, να συσχετίζουμε τη συμπεριφορά του PEO₁₀₀/NP₇ 15% με τα άλλα δύο, μια και σε αυτό η συμπεριφορά πλέον αποκλίνει πολύ από την περιοχή ροής και οι εξαρτήσεις γίνονται πολύ διαφορετικές, διαφοροποιώντας το από τις περιπτώσεις των νανοςύνθετων της ίδιας σειράς με χαμηλές συστάσεις. Από την άλλη το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών σε τρεις περιπτώσεις, δηλαδή στα δείγματα με 7,5%, 10% και 15% NP₇, αντίστοιχα. Όμως, σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός πως τα συγκεκριμένα ευρήματα προκύπτουν από τη σύγκριση των νανοςύνθετων σε μία συγκεκριμένη τιμή θερμοκρασίας και συχνότητας, με σημαντικό το ενδεχόμενο αυτά να αλλάζουν ελαφρώς σε περίπτωση

επιλογής διαφορετικών συνθηκών σύγκρισης, όπως πχ στη σύσταση που συναντώνται οι μικρότερες τιμές των μέτρων, η οποία αν η σύγκριση γινόταν στους 100°C στο 1 rad s⁻¹, αντί για την 4% θα ήταν στη σύσταση 2% σε νανοσωματίδια, όπως συμβαίνει και με το μιγαδικό ιξώδες (βλέπε Εικόνα 3.22).



Εικόνα 3.21 Εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , από την κατά βάρος σύσταση των νανοςύνθετων PEO₁₀₀/NP₇ στη θερμοκρασία των 80 °C με συχνότητα 1 rad s⁻¹

Στο διάγραμμα, που ακολουθεί (Εικόνα 3.22) βλέπουμε να απεικονίζεται η σύγκριση των νανοςύνθετων που περιέχουν ως νανοπρόσθετα τα νανοσωματίδια NP₇, σε διάγραμμα n^* συναρτήσεως του 1000/T, σε συχνότητα 1 rad s⁻¹. Και σε αυτή τη σειρά υλικών παρατηρούμε πως τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας ακολουθούν πιστά τη θεωρία, με το μιγαδικό ιξώδες να φθίνει μονότονα με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση τα σημεία που αντιστοιχούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες όπου λόγω εξαιρετικά χαμηλής ροπής για τον transducer του ρεομέτρου, δεν θεωρούνται αξιόπιστα. Όσον αφορά την ουσία του διαγράμματος και άρα τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων μας, παρατηρούμε πως το δείγμα PEO₁₀₀/NP₇ 2% και το PEO₁₀₀/NP₇ 4% έχουν χαμηλότερες τιμές μιγαδικού ιξώδους από την μήτρα, ενώ στα υπόλοιπα οι τιμές του ιξώδους είναι μεγαλύτερες από αυτές του πολυμερούς.



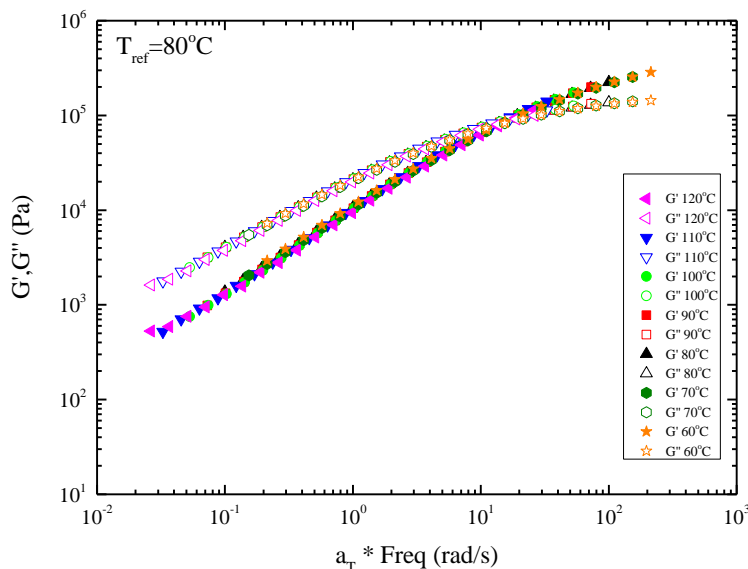
Εικόνα 3.22 Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει του $1000/T$ για τα νανοσύνθετα PEO_{100}/NP_7 , σε συχνότητα 1 rad s^{-1}

Συγκρίνοντας όλα τα παραπάνω ευρήματα για τα PEO_{100}/NP_7 με τα αντίστοιχα από τα νανοσύνθετα με την ίδια πολυμερική μήτρα και τα NP_{67} , μπορούμε να εστιάσουμε σε τρεις άξονες σύγκρισης: τα επιμέρους μέτρα αποθήκευσης και απωλειών, τις συστάσεις, στις οποίες βλέπουμε την μείωση ή την αύξηση αυτών και τις συστάσεις, στις οποίες εμφανίζεται η «solid-like» συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, σε πολύ χαμηλές συστάσεις σε νανοσωματίδια, όσον αφορά τα μέτρα αποθήκευσης, μέτρα απωλειών και το μιγαδικό ιξώδες στις παραπλήσιες επιμέρους συστάσεις, μπορεί να μην βλέπουμε αξιοσημείωτες αυξομειώσεις, φανερώνοντας πως η διαφορά διαμέτρου των νανοπροσθέτων δεν άλλαξε ριζικά τα μεγέθη αυτά, όμως αν επιθυμούμε να εστιάσουμε σε κοινές τιμές κατά βάρος συστάσεων π.χ 2% και 4% σε NP, σε ίδια συχνότητα και θερμοκρασία, παρατηρούμε τις τιμές των νανοσύνθετων της σειράς PEO_{100}/NP_7 να είναι λίγο υψηλότερες. Σε σύσταση 4% παρατηρείται και στις δύο σειρές η μέγιστη πτώση των μηχανικών ιδιοτήτων, ενώ οι πρώτες αισθητές διαφορές παρατηρούνται στο γεγονός ότι συγκριτικά με την πολυμερική μήτρα, αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων στα NP_{67} παρατηρείται σε μεγαλύτερη κατά βάρος σύσταση και συγκεκριμένα σε 10% συγκριτικά με 7% στα NP_7 . Τέλος, η solid-like συμπεριφορά εμφανίζεται στη σειρά με τα NP_{67} σε πολύ υψηλότερη σύσταση, 44%, ενώ στα υλικά με τα NP_7 μόλις σε 15%, σε συμφωνία με το γεγονός ότι μειούμενης της διαμέτρου του νανοπρόσθετου, το σύστημα παρουσιάζει percolation σε χαμηλότερες συστάσεις. Παράλληλα, σε σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τη σειρά υλικών με τα NP_{67} μπορούμε να δούμε ομοιότητες σχετικά με το zero shear complex viscosity των υλικών με κατά βάρος σύσταση 7,5% NP_{67} και κάτω, να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής, ενώ των

υλικών με κατά βάρος σύσταση 10% και άνω, να είναι μεγαλύτερο, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανოსύνθετων σε NP₆₇, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή του σε σύσταση 44%.

3.2.2 PEO₃₀₀ : Ρεολογικά αποτελέσματα πολυμερικής μήτρας και νανοσύνθετων υλικών

Έχοντας αναλύσει παραπάνω, εκτενώς, τόσο την προετοιμασία, όσο και τα βήματα επιβεβαίωσης σχετικά με την εγκυρότητα και την αξιοπιστία των δεδομένων που προκύπτουν από τη μέτρηση ενός δείγματος ρεολογικά και πώς πρέπει να κινηθούμε κατά τη διαδικασία του πειράματος, όσον αφορά την πολυμερική μήτρα PEO 300.000 g mol⁻¹ θα γίνει αναφορά μονάχα στη δημιουργία της κύριας καμπύλης (master curve) χρησιμοποιώντας την αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition), για να προσδιοριστεί η συμπεριφορά του υλικού σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, πολύ πιο μεγάλο απ' ό,τι θα μπορούσε να μετρηθεί σε κάθε επιμέρους θερμοκρασία. Συνεπώς, στην Εικόνα 3.24, που ακολουθεί, απεικονίζεται η «master curve» για το PEO₃₀₀, για το εύρος θερμοκρασιών 120°C - 60°C, με θερμοκρασία αναφοράς T_{ref}=80°C. Η υπέρθεση των δεδομένων των διαφορετικών θερμοκρασιών, στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν επιτυχής και άρα η πληροφορία που παίρνουμε από το διάγραμμα είναι πως δεν συμβαίνει κάποια θερμοδυναμική μετάβαση στο υλικό στην συγκεκριμένη περιοχή που μελετάται.



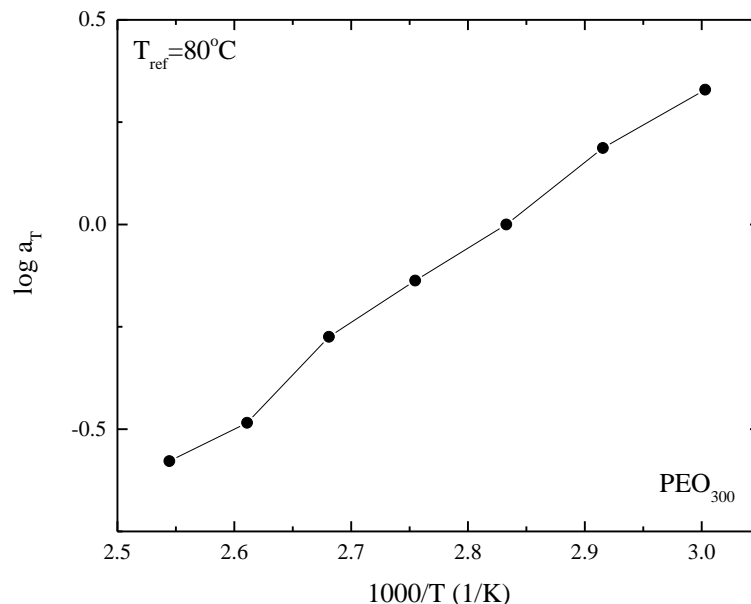
Εικόνα 3.24 Κύρια καμπύλη από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το PEO₃₀₀ σε θερμοκρασιακό εύρος 120 °C – 60 °C, με θερμοκρασία αναφοράς τους 80 °C

Συγκρίνοντας το παραπάνω διάγραμμα με το αντίστοιχο διάγραμμα (Εικόνα 3.10) για το PEO₁₀₀, είναι εύκολο κανείς να παρατηρήσει τις δύο σημαίνουσες διαφορές που προκύπτουν από τη μεταβολή του μοριακού βάρους του πολυμερούς. Πρώτον, παρατηρείται αύξηση του μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στο PEO₃₀₀, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού τοπολογικών περιορισμών-εμπλοκών (entanglements) της αλυσίδας, δηλαδή τοπικών εμποδίων που δημιουργούνται μεταξύ των αλυσίδων, όταν αυτές έχουν μοριακό βάρος μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο μοριακό βάρος ($M_c=1624 \text{ g mol}^{-1}$ για το PEO^[6]). Για αλυσίδες με μεγάλο μοριακό βάρος αλλάζει και ο μηχανισμός της κίνησης, και πλέον κινούνται μέσω του μηχανισμού έρπυσης (reptation) και όχι του μηχανισμού Rouse.^[7,8] Για την κίνηση μέσω έρπυσης, ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης δίνεται από την σχέση:

$$\tau_d = \frac{1}{\pi^2} \frac{\zeta N^3 b^2}{k_B T N_e}$$

Όπου N ο βαθμός πολυμερισμού, N_e ο αριθμός μονομερών μεταξύ εμπλοκών και ζ ο συντελεστής τριβής. Άρα ο χρόνος χαλάρωσης εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος και αυτό εξηγεί την εμφάνιση του σημείου τομής των δύο μέτρων σε μικρότερες τιμές συχνότητας για το PEO₃₀₀, φανερώνοντας τον σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο χαλάρωσης (relaxation time) συγκριτικά με το PEO₁₀₀. Ο χρόνος αυτός σχετίζεται με το διάστημα που χρειάζεται το πολυμερές ώστε η αλυσίδα του να κινηθεί και να απαλλαγεί από την τάση, στην οποία το έχουμε υποβάλει, υπό σταθερή παραμόρφωση^[2].

Στη συγκεκριμένη εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας, οι τιμές δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει της εκάστοτε τιμής $1000/T$, απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα από το οποίο φανερώνεται πως ο συντελεστής μετατόπισης, και στην περίπτωση αυτή όπως και στο TTS για το PEO₁₀₀, ακολουθεί το μοντέλο κατά Arrhenius. Ακόμη, όσον αφορά την ποιοτική και ποσοτική σύγκριση των «shift factors» στα δύο πολυμερή, παρατηρούμε πως οι παραστάσεις που δημιουργούνται και στις δύο περιπτώσεις ταυτίζονται ποιοτικά, ενώ ποσοτικά παρατηρείται μια ελάχιστα ασθενέστερη θερμοκρασιακή εξάρτηση για το PEO₁₀₀, η οποία μπορεί να θεωρηθεί και μέσα στα όρια του σφάλματος.



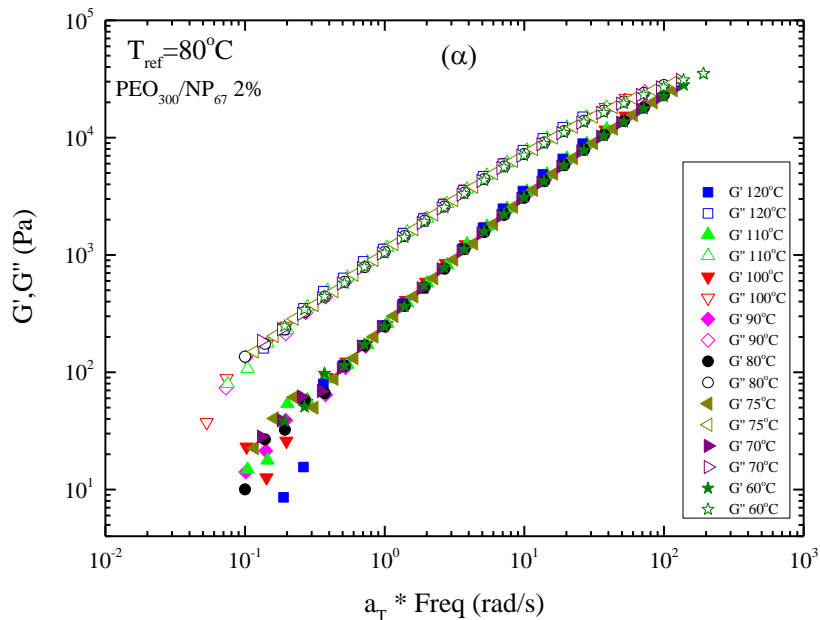
Εικόνα 3.25 Γραφική απεικόνιση της τιμής του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το PEO_{300} σε θερμοκρασιακό εύρος $120^{\circ}C - 60^{\circ}C$, με θερμοκρασία αναφοράς τους $80^{\circ}C$

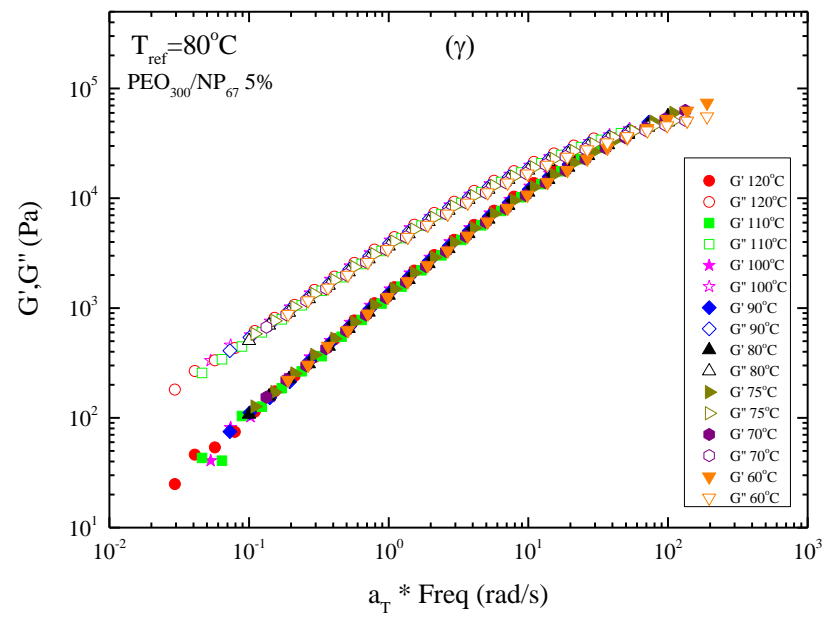
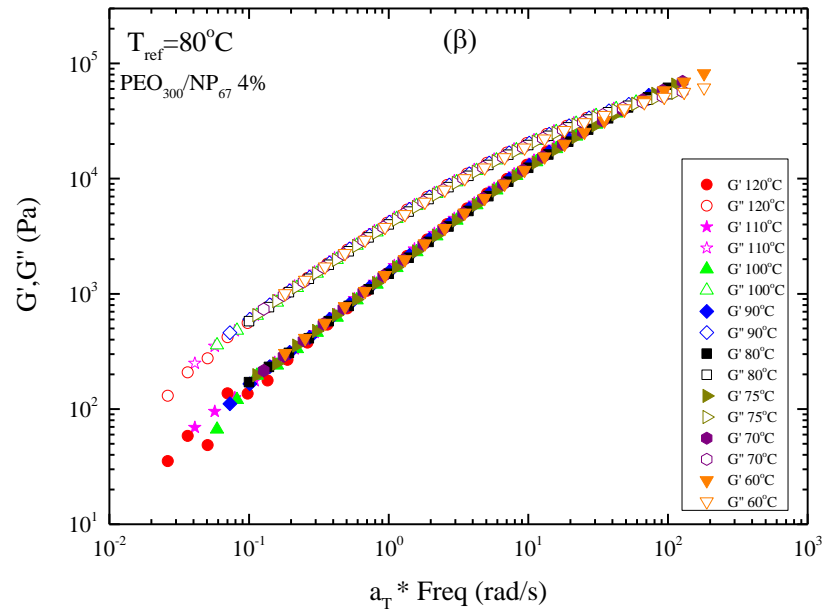
Πράττοντας με ακριβώς τον ίδιο τρόπο όπως και στην περίπτωση του PEO_{100} , από την εξίσωση του Arrhenius υπολογίζουμε την ενέργεια ενεργοποίησης του PEO_{300} να είναι $\Delta H=38.85 \text{ kJ mol}^{-1}$. Η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για το PEO_{100} , εμφανίζοντας εξάρτηση από το μοριακό βάρος όπως δηλαδή και ο χρόνος χαλάρωσης που προαναφέρθηκε.

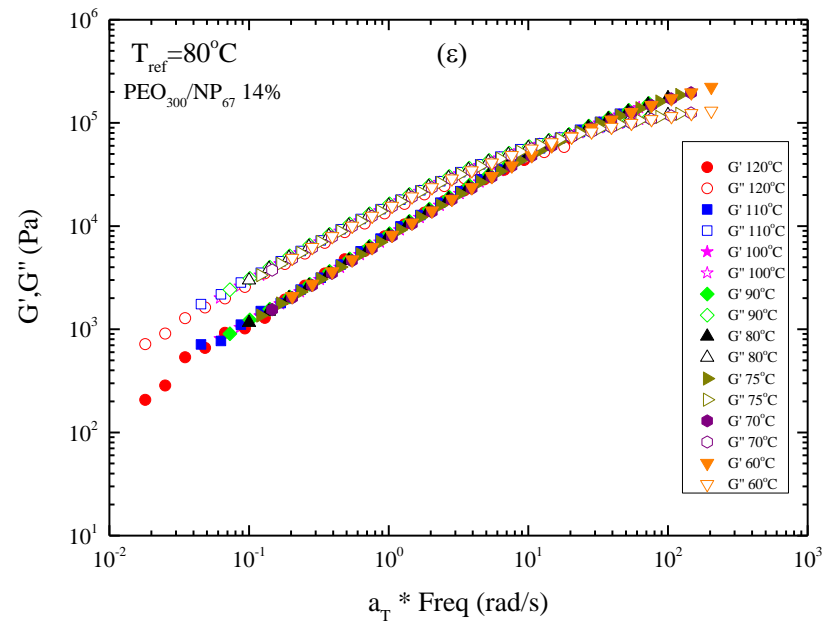
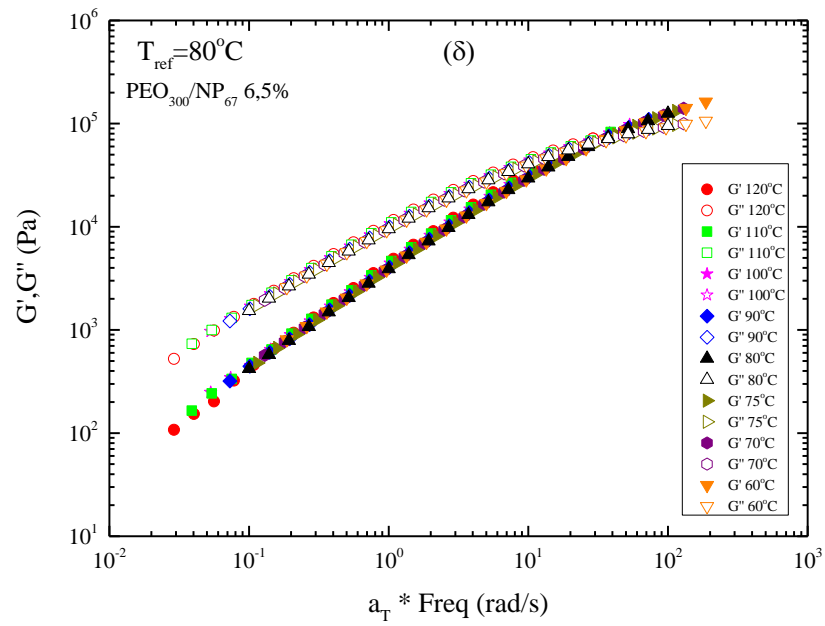
- Νανοσύνθετα υλικά **PEO_{300}/NP_{67}**

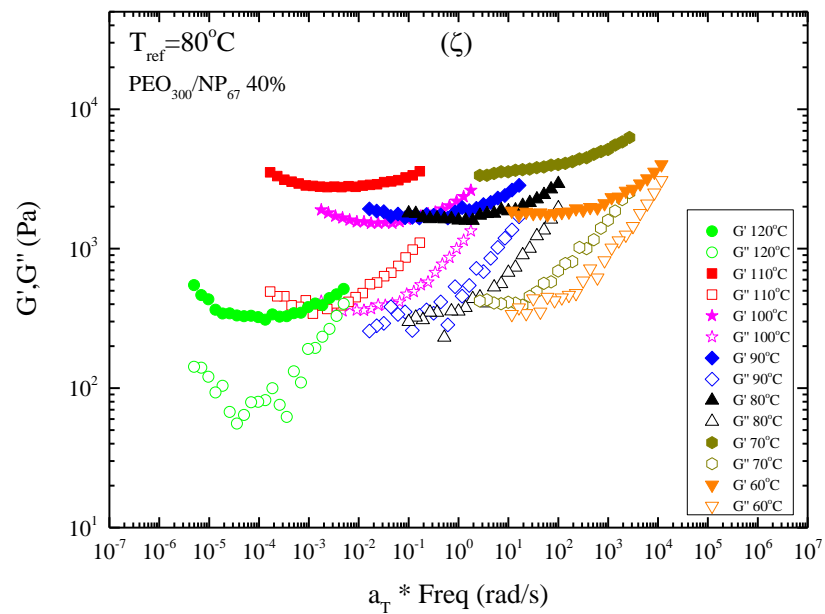
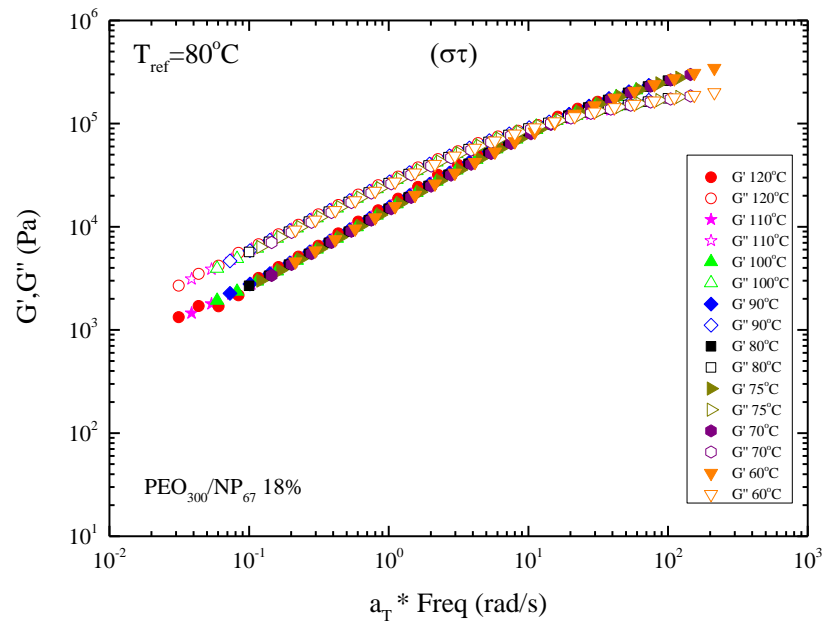
Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούμε στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών με μήτρα το PEO_{300} και νανοπρόσθετα τα NP_{67} . Χωρίς να υπάρχει εξ' αρχής κάποια αξιολογή διαφοροποίηση της συγκεκριμένης σειράς υλικών από τις δύο προηγούμενες που αναφέραμε παραπάνω στο ίδιο κεφάλαιο, στην Εικόνα 3.26 (μέρη α έως ζ) παρατίθενται οι κύριες καμπύλες από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για τα νανοσύνθετα PEO_{300}/NP_{67} . Μέσω των διαγραμμάτων της Εικόνα αυτής, μπορούμε να διακρίνουμε πως σε όλα εφαρμόζεται με επιτυχία η υπέρθεση, εκτός από την περίπτωση του PEO_{300}/NP_{67} 40%, όπου καταρρίπτεται πιθανότατα λόγω πολύ μεγάλης περιεκτικότητας του προσθέτου, όπως ακριβώς είδαμε και στο αντίστοιχο δείγμα με PEO_{100} ,

δηλαδή το PEO₁₀₀/NP₆₇ 44%. Επίσης, παρατηρούμε πως όσον αφορά την μορφή που έχουν οι καμπύλες για τα παρακάτω δείγματα, αυτή διαφοροποιείται συνεχώς και δεν παραμένει η ίδια. Συγκεκριμένα, στο δείγμα με κατά βάρος σύσταση 2% σε NP₆₇, καθ' όλο το εύρος των συχνοτήτων οι τιμές του μέτρου απωλειών είναι μεγαλύτερες από αυτές του μέτρου αποθήκευσης και άρα δεν υπάρχει σημείο τομής των δύο (crossover). Στα δείγματα με κατά βάρος σύσταση 4% - 18%, παρατηρούμε την ύπαρξη του «crossover» αρχικά σε μεγάλες τιμές συχνοτήτων, ενώ όσο εξετάζουμε προς μεγαλύτερες συστάσεις NP₆₇, το σημείο τομής διακρίνεται σε όλο και μικρότερες τιμές συχνοτήτων (άρα σε μεγαλύτερες τιμές χρόνου) και οι καμπύλες του G' και του G'' τείνουν να αμβλύνουν τη διαφορά κλίσης μεταξύ τους και να πλησιάζουν αισθητά. Τέλος, στο δείγμα PEO₃₀₀/NP₆₇ 40% το μέτρο αποθήκευσης έχει σημαντικά υψηλότερες τιμές από το μέτρο απωλειών ανεξαρτήτου τιμής συχνότητας, δείχνοντας ξεκάθαρα στοιχεία «solid-like» συμπεριφοράς.



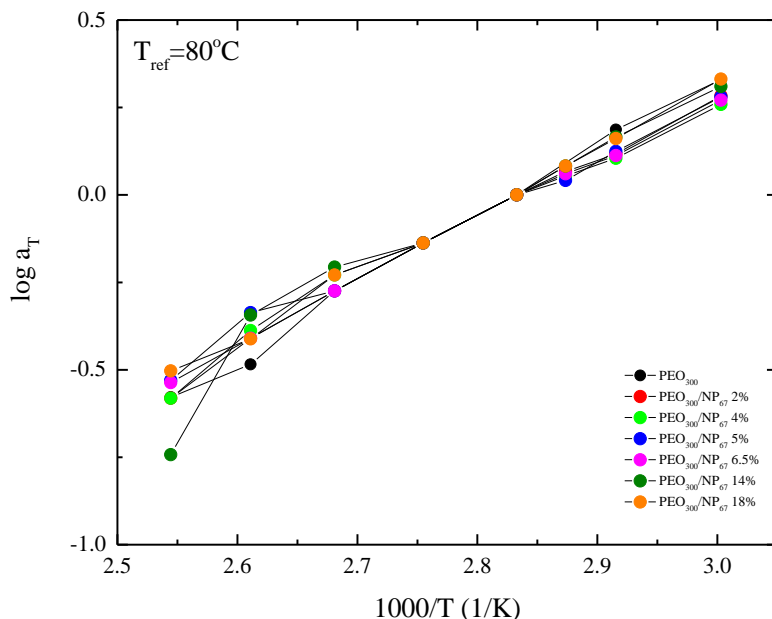






Εικόνα 3.26 Κύρια καμπύλη από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το α) PEO₃₀₀/NP₆₇ 2% β) PEO₃₀₀/NP₆₇ 4% γ) PEO₃₀₀/NP₆₇ 5% δ) PEO₃₀₀/NP₆₇ 6,5% ε) PEO₃₀₀/NP₆₇ 14% στ) PEO₃₀₀/NP₆₇ 18% ζ) PEO₃₀₀/NP₆₇ 40% με T_{ref}=80°C

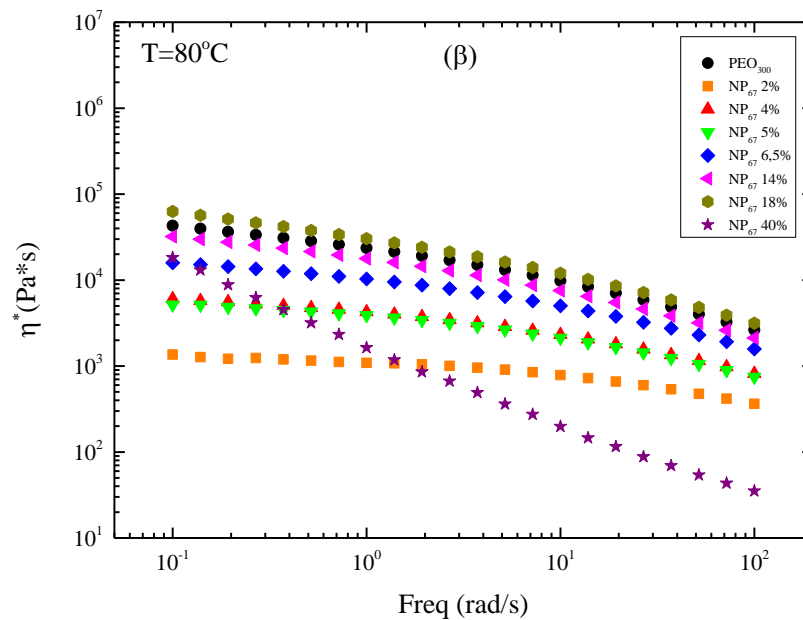
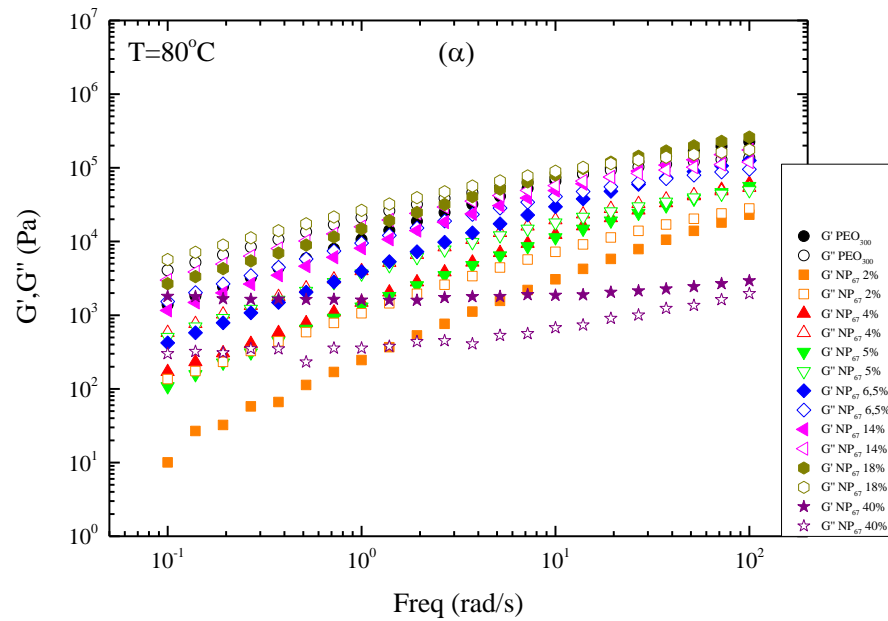
Στην Εικόνα 3.27 παρουσιάζονται οι δεκαδικοί λογάριθμοι των συντελεστών μετατόπισης των νανოსύνθετων υλικών της σειράς PEO₃₀₀/NP₆₇ που προέκυψαν από την εφαρμογή της αρχής επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας της Εικόνας 3.26.



Εικόνα 3.27 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ για το PEO₃₀₀ και τα νανοσύνθετα υλικά της σειράς PEO₃₀₀/NP₆₇, με θερμοκρασία αναφοράς τους 80 °C

Εξετάζοντας την παραπάνω εικόνα μπορούμε να παρατηρήσουμε πως σε όλες συστάσεις της συγκεκριμένης σειράς, στις οποίες εφαρμόζεται με επιτυχία η αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας, συναντούμε καμπύλες ίδιας μορφής με αυτή του πολυμερούς μας, PEO₃₀₀, με λίγες τοπικές διαφοροποιήσεις, οι οποίες όμως δεν αλλάζουν κατ' ουσία την μορφή της καμπύλης σε καμία από τις συστάσεις.

Στην Εικόνα 3.28, που ακολουθεί, παρατίθεται, στο (α) μέρος της διάγραμμα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας στη θερμοκρασία των 80 °C, στο οποίο απεικονίζεται η σύγκριση των νανοσύνθετων υλικών της συγκεκριμένης σειράς, ενώ στο δεύτερο μέρος, μέρος (β), παρουσιάζεται η σύγκριση των τιμών του μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει της συχνότητας για τα ίδια νανοσύνθετα.

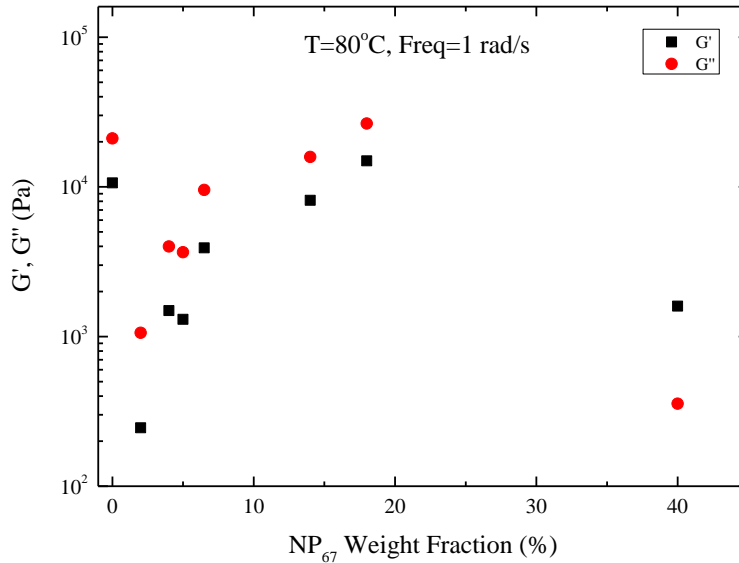


Εικόνα 3.28 α) Συγκριτικό διάγραμμα G' και G'' συναρτήσεως της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C , για τα νανოსύνθετα $\text{PEO}_{300}/\text{NP}_{67}$ β) Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσεως της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C , για τα νανοςύνθετα $\text{PEO}_{300}/\text{NP}_{67}$

Από την Εικόνα 3.28α, παρατηρούμε πως η κατά βάρος προσθήκη από 2% έως και 14% NP₆₇ στην πολυμερική μήτρα PEO₃₀₀, αποφέρει τη μείωση των τιμών G' και G'' των συγκεκριμένων δειγμάτων συγκριτικά με αυτές του πολυμερούς. Το δείγμα PEO₃₀₀/NP₆₇ 2% παρουσιάζει την μεγαλύτερη μείωση, με τα μέτρα του να εμφανίζουν πτώση της τάξεως της μίας τάξης μεγέθους συγκριτικά με τα αντίστοιχα του πολυμερούς. Αντιθέτως, τα νανοσύνθετα με κατά βάρος συστάσεις 18% και 40% εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από τα προαναφερθέντα. Όσον αφορά το PEO₃₀₀/NP₆₇ 18%, διακρίνεται αύξηση των μέτρων του, όντας το μόνο, στο οποίο, αν και μικρή, υπάρχει αύξηση των τιμών G' και G'' συγκριτικά με το πολυμερές και ενισχύοντας έτσι τις μηχανικές του ιδιότητες. Τέλος, όσον αφορά το δείγμα με κατά βάρος σύσταση 40% NP₆₇, παρατηρούμε πως είναι το μόνο της σειράς που εμφανίζει καθαρά συμπεριφορά γέλης (gel), συμπεριφορά για την οποία μπορεί να ευθύνεται πιθανό «percolation» των νανοσωματιδίων μεταξύ τους όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, με τα μέτρα, όμως, αποθήκευσης και απωλειών του να τα συναντάμε σε πολύ χαμηλές τιμές σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά της σειράς.

Σχετικά με το μέρος (β) της παραπάνω εικόνας, ούτε σε αυτή τη σειρά νανοσύνθετων υλικών μπορούμε να πούμε με σιγουριά πως από τα δεδομένα μας κάποιο από τα νανοσύνθετα έχει φθάσει στην τιμή «zero shear complex viscosity», μπορούμε να επισημάνουμε, όμως, πως η τιμή στα υλικά με κατά βάρος σύσταση έως 14% NP₆₇, αναμένεται να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της πολυμερικής μήτρας, ενώ των υλικών με κατά βάρος σύσταση 18% NP₆₇ και 40% NP₆₇, να είναι μεγαλύτερη, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η σύσταση των νανοσύνθετων σε NP₆₇, εμφανίζοντας τη μέγιστη τιμή του στο δείγμα PEO₃₀₀/NP₆₇ 40%.

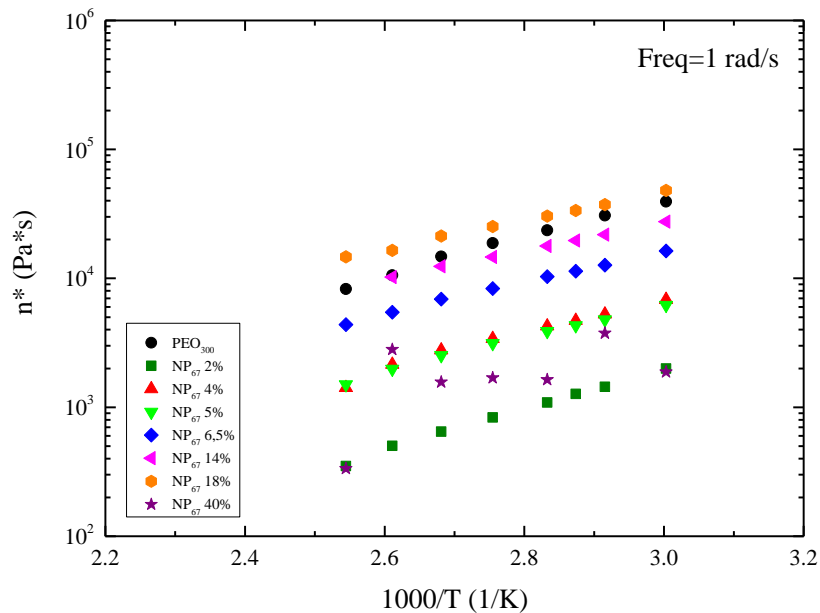
Όπως στις προηγούμενες σειρές υλικών, έτσι και σε αυτή, στην Εικόνα 3.29, πραγματοποιείται η σύγκριση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των υλικών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συχνότητα συναρτήσει της κατά βάρος σύστασης τους σε νανοσωματίδια, NP₆₇. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται μία τέτοια σύγκριση σε θερμοκρασία 80°C και συχνότητα 1 rad s⁻¹.



Εικόνα 3.29 Εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , από την κατά βάρος σύσταση των νανοσύνθετων PEO₃₀₀/NP₆₇ στη θερμοκρασία των 80 °C με συχνότητα 1 rad s⁻¹

Από την παραπάνω εικόνα (Εικόνα 3.29) μπορούμε να σημειώσουμε δύο παρατηρήσεις. Αρχικά, παρατηρούμε πως τα μέτρα G' και G'' έχουν χαμηλότερες τιμές σε όλα τα νανοσύνθετα συγκριτικά με αυτά του καθαρού πολυμερούς, εκτός αυτού με σύσταση 18% σε NP₆₇, ενώ σε δεύτερο χρόνο διακρίνουμε πως το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μεγαλύτερο από το μέτρο απωλειών σε όλα τα συστήματα εκτός από ένα, συγκεκριμένα αυτού με την μεγαλύτερη σύσταση σε νανοσωματίδια, δηλαδή στο δείγμα PEO₃₀₀/NP₆₇ 40%, στο οποίο η συμπεριφορά πλέον αποκλίνει πολύ από την περιοχή ροής και οι εξαρτήσεις γίνονται πολύ διαφορετικές, διαφοροποιώντας το από τις περιπτώσεις των νανοσύνθετων της ίδιας σειράς με χαμηλές συστάσεις.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 3.30) βλέπουμε να απεικονίζεται η σύγκριση των νανοσύνθετων PEO₃₀₀/NP₆₇, σε διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσεως του $1000/T$, σε συχνότητα 1 rad s⁻¹. Παρατηρούμε πως τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας συνάδουν για άλλη μία φορά με τη θεωρία και πως το μιγαδικό ιξώδες και σε αυτή τη σειρά υλικών φθίνει μονότονα με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλα τα δείγματα. Παράλληλα, σχετικά με τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων μας, παρατηρούμε πως στις συγκεκριμένες συνθήκες μέτρησης, το δείγμα PEO₃₀₀/NP₆₇ 18% είναι το μόνο που έχει μεγαλύτερες τιμές μιγαδικού ιξώδους από αυτές του πολυμερούς σε όλες τις θερμοκρασίες, ενώ στα υπόλοιπα οι τιμές του ιξώδους είναι από λίγο έως και μία τάξη μεγέθους χαμηλότερες από αυτές της μήτρας, με τις τιμές να φθίνουν όλο και περισσότερο όσο πηγαίνουμε σε δείγματα με μικρότερη κατά βάρος σύσταση σε NP₆₇.



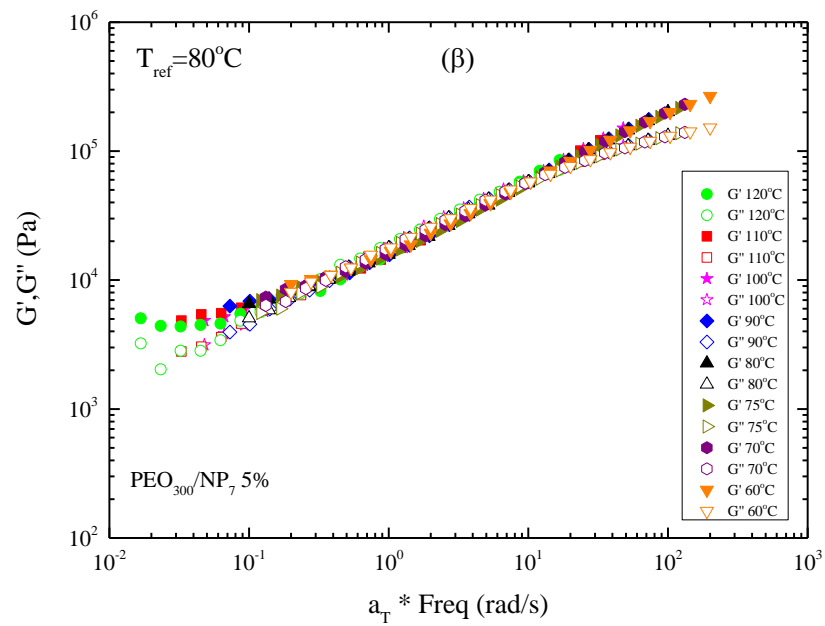
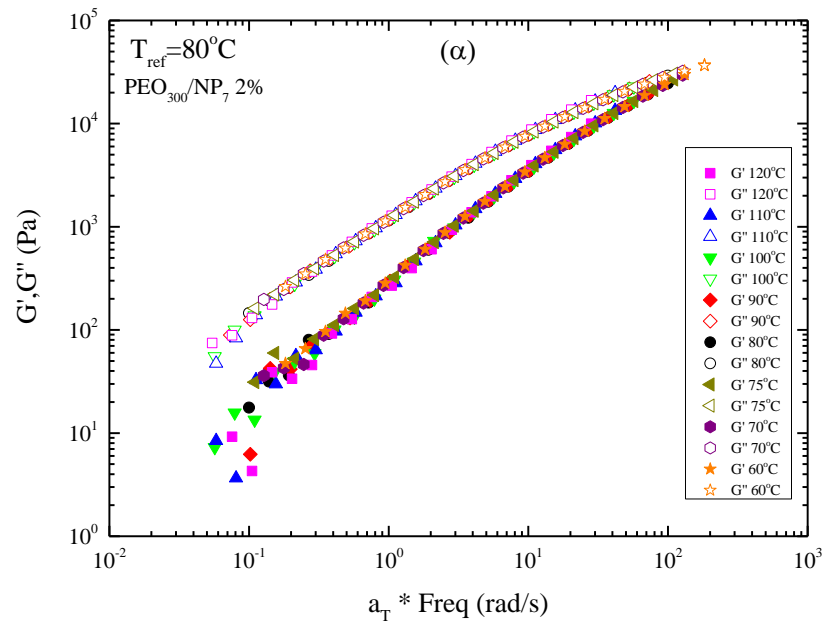
Εικόνα 3.30 Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει του $1000/T$ για τα νανოსύνθετα PEO_{300}/NP_{67} , σε συχνότητα 1 rad s^{-1}

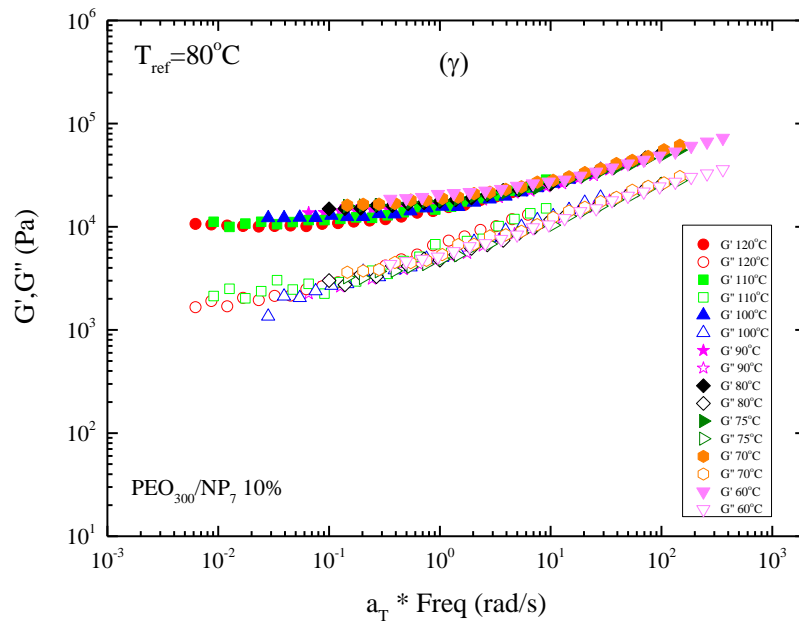
Συγκρίνοντας τα παραπάνω αναφερθέντα ευρήματα με τα αντίστοιχα από τα νανοςύνθετα με την πολυμερική μήτρα του PEO_{100} και τα ίδια νανοσωματίδια (NP_{67}), μπορούμε να παρατηρήσουμε πως όσον αφορά τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών στις παραπλήσιες επιμέρους συστάσεις, βλέπουμε συνολικά μία αύξηση λόγω της χρήσης πολυμερικής μήτρας μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Στη σειρά του PEO_{300} σε κατά βάρος σύσταση μόλις 2% NP_{67} παρατηρείται η μέγιστη πτώση των τιμών των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, ενώ στην αντίστοιχη σειρά με την μικρότερη, σε μοριακό βάρος, πολυμερική μήτρα (PEO_{100}), παρατηρείται σε μεγαλύτερη σύσταση και συγκεκριμένα 4% NP_{67} . Διαφοροποίηση εμφανίζεται, επίσης, και στο ότι για να παρατηρηθεί αύξηση στις μηχανικές ιδιότητες στα υλικά της σειράς με το PEO_{300} συγκριτικά με την μήτρα τους, απαιτείται σύσταση ίση ή μεγαλύτερη από 18% σε NP_{67} ενώ στην αντίστοιχη σειρά με το PEO_{100} παρατηρήθηκε από μόλις 10%, δηλαδή σχεδόν τη μισή. Τέλος, «solid-like» συμπεριφορά εμφανίζεται σε πολύ παραπλήσιες, μεταξύ τους, κατά βάρος συστάσεις, 40% και 44% αντίστοιχα, με σημαντική διαφορά, όμως, το γεγονός της σημαντικής υποτίμησης των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στην περίπτωση του δείγματος PEO_{300}/NP_{67} 40%. Παράλληλα, σε σύγκριση με το αντίστοιχο διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους για τη σειρά υλικών με PEO_{100} με τα NP_{67} μπορούμε να δούμε παρόμοια αποτελέσματα αλλά με διαφοροποιήσεις, με το zero shear complex viscosity των υλικών με κατά βάρος σύσταση 7,5% NP_{67} και κάτω, να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής

μήτρας, ενώ των υλικών με κατά βάρος σύσταση 10% και άνω, να είναι μεγαλύτερο, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανοσύνθετων σε NP₆₇, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή του σε σύσταση 44%, κάτι το οποίο σε γενικές γραμμές επιβεβαιώθηκε ως συμπεριφορά και στην περίπτωση της σειράς με PEO₃₀₀. Οι δύο σημαντικές διαφοροποιήσεις που υπήρξαν όμως ήταν από τη μία το ελάχιστο του ιξώδους που παρατηρήθηκε στη μικρή σειρά (PEO₁₀₀) σε σύσταση 4% NP₆₇ ενώ στην μεγάλη (PEO₃₀₀) σε 2%, όπως επίσης και η τιμή της σύστασης από την οποία και πάνω είχαμε μεγαλύτερες τιμές ιξώδους από την εκάστοτε μήτρα, όπου στην μικρή σειρά (PEO₁₀₀) ήταν σε κατά βάρος σύσταση 10% NP₆₇ ενώ στη μεγάλη (PEO₃₀₀) 18%.

- Νανοσύνθετα υλικά **PEO₃₀₀/NP₇**

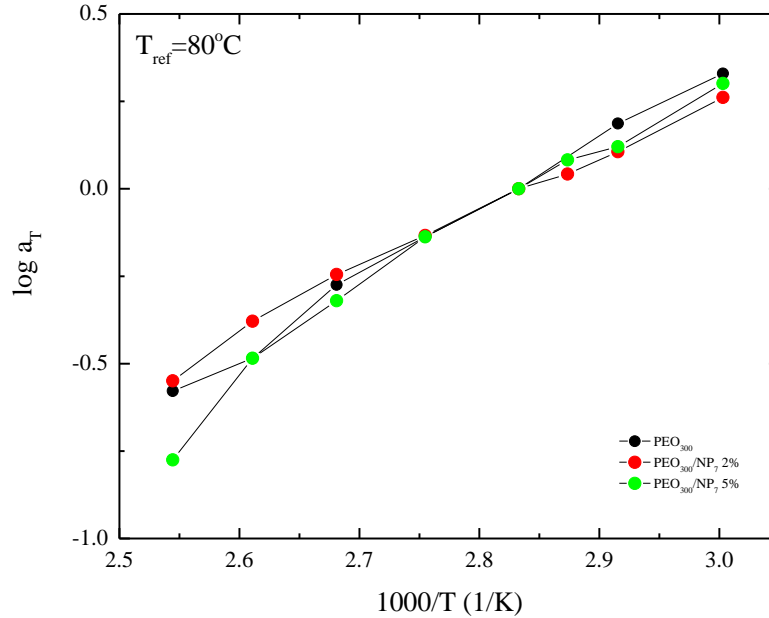
Στην Εικόνα 3.31 (μέρη α έως γ), που ακολουθεί, παρατίθενται οι κύριες καμπύλες από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για τα νανοσύνθετα PEO₃₀₀/NP₇. Από αυτά μπορούμε να διακρίνουμε από τη μία πως σε όλα εφαρμόζεται με επιτυχία η υπέρθεση εκτός από την περίπτωση του PEO₃₀₀/NP₇ 10%, όπου η αρχή επαλληλίας καταρρίπτεται, όπως ακριβώς και στο PEO 100K/NP₇ 10% και στο PEO 100K/NP₇ 15% και από την άλλη την πολύ μεγάλη διαφοροποίηση μεταξύ των καμπυλών μεταξύ των τριών δειγμάτων της σειράς. Συγκεκριμένα, στο PEO₃₀₀/NP₇ 2%, σε όλο το εύρος των συχνοτήτων οι τιμές του μέτρου απωλειών είναι μεγαλύτερες από αυτές του μέτρου αποθήκευσης και άρα δεν υπάρχει σημείο τομής των δύο, στο PEO₃₀₀/NP₇ 10% παρατηρούμε ακριβώς το αντίθετο με το μέτρο αποθήκευσης να έχει μεγαλύτερες τιμές από το μέτρο απωλειών ανεξαρτήτου συχνότητας, ενώ τέλος στην περίπτωση του PEO₃₀₀/NP₇ 5% συναντούμε μία ενδιάμεση συμπεριφορά όπου οι τιμές των δύο μέτρων τείνουν να ταυτίζονται, με εξαίρεση τις περιοχές πολύ υψηλών και πολύ χαμηλών συχνοτήτων όπου επικρατεί το G' έναντι του G''.





Εικόνα 3.31 Κύρια καμπύλη από την εφαρμογή της αρχής της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας (time-temperature superposition) για το α) PEO₃₀₀/NP₇ 2% β) PEO₃₀₀/NP₇ 5% γ) PEO₃₀₀/NP₇ 10% με T_{ref}=80 °C

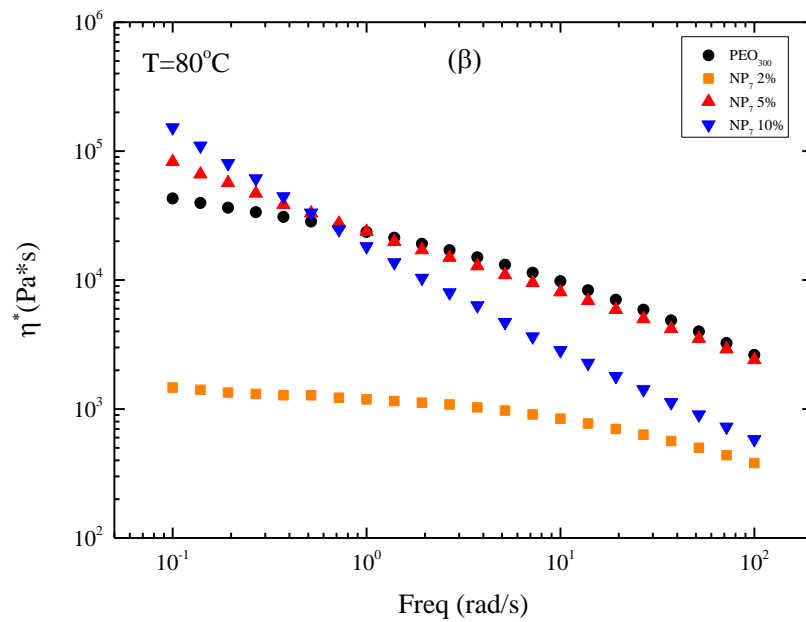
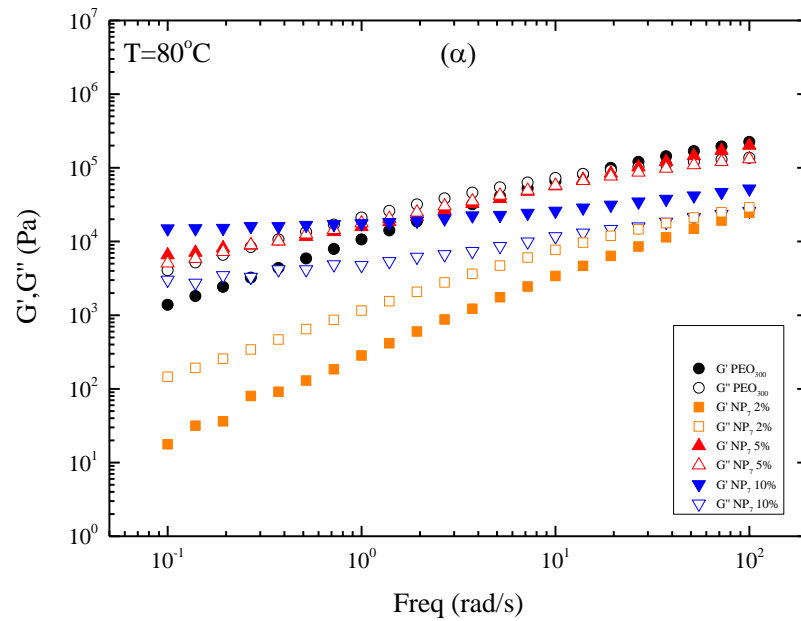
Στην Εικόνα 3.32 παρατίθενται οι συντελεστές μετατόπισης των νανοςύνθετων υλικών της σειράς PEO₃₀₀/NP₇ που προέκυψαν από την εφαρμογή της αρχής επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας της Εικόνας 3.31.



Εικόνα 3.32 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του δεκαδικού λογαρίθμου του συντελεστή μετατόπισης a_T συναρτήσει του $1000/T$ για το PEO_{300} και τα νανοσύνθετα υλικά της σειράς PEO_{300}/NP_7 , με θερμοκρασία αναφοράς τους $80\text{ }^\circ\text{C}$

Παρατηρώντας την παραπάνω εικόνα μπορούμε να σχολιάσουμε πως και στις δύο συστάσεις της συγκεκριμένης σειράς, στις οποίες εφαρμόζεται με επιτυχία η αρχή της επαλληλίας χρόνου-θερμοκρασίας, οι παραστάσεις για τον συντελεστή μετατόπισης (a_T) έχουν την ίδια μορφή με αυτή του πολυμερούς PEO_{300} , με λίγες διαφοροποιήσεις, οι οποίες όμως δεν αλλάζουν στην πραγματικότητα την μορφή της καμπύλης σε καμία από τις συστάσεις.

Στην Εικόνα 3.33 παρατίθεται, στο (α) μέρος, διάγραμμα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των $80\text{ }^\circ\text{C}$, όσον αφορά τα νανοπρόσθετα με νανοσωματίδια NP_7 , ενώ στο (β) μέρος βλέπουμε διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει της συχνότητας, συγκρίνοντας και εδώ τα ίδια υλικά.

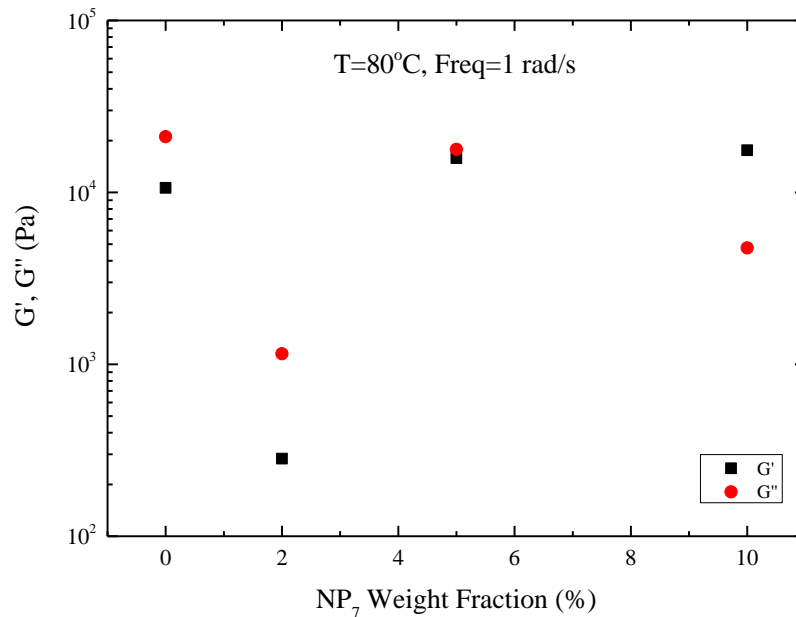


Εικόνα 3.33 α) Συγκριτικό διάγραμμα G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C , για τα νανοσύνθετα $\text{PEO}_{300}/\text{NP}_7$ β) Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει της συχνότητας, στη θερμοκρασία των 80°C , για τα νανοσύνθετα $\text{PEO}_{300}/\text{NP}_7$

Από το (α) μέρος της παραπάνω Εικόνας μπορούμε να διακρίνουμε πως η κατά βάρος προσθήκη 2% NP₇ στην πολυμερική μήτρα PEO₃₀₀, μειώνει τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών του συγκεκριμένου δείγματος κατά σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους. Αντίθετα, από κατά βάρος συστάσεις της τάξεως του 5% και άνω παρατηρείται ακριβώς το αντίθετο με αύξηση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των συγκεκριμένων δειγμάτων, ενισχύοντας έτσι τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η μέγιστη τιμή αύξησης παρατηρείται στο δείγμα με σύσταση 10% NP₇, τα μέτρα του οποίου, και αυτά με τη σειρά τους, εμφανίζουν αύξηση της τάξεως μίας τάξης μεγέθους συγκριτικά με τα αντίστοιχα της πολυμερικής μήτρας. Ταυτόχρονα, όσον αφορά το συγκεκριμένο δείγμα, παρατηρούμε πως εμφανίζει συμπεριφορά στερεού (solid-like behavior) μιας και το μέτρο αποθήκευσης του είναι ανεξάρτητο της μεταβολής της συχνότητας, δείχνοντάς μας έτσι το όριο σύστασης εκείνο από το οποίο και πάνω θα συναντήσουμε solid-like δείγματα στη συγκεκριμένη σειρά νανოსύνθετων, κατά κύριο λόγο λόγω πιθανού «percolation» των νανοσωματιδίων μεταξύ τους.

Από το (β) μέρος της Εικόνας 3.33, αναμένεται το «zero shear complex viscosity» του υλικού με κατά βάρος σύσταση 2% NP₇, να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής μήτρας κατά περίπου μία τάξη μεγέθους, ενώ των υλικών με κατά βάρος σύσταση 5% NP₇ και 10%, να είναι μεγαλύτερο, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανοςύνθετων δειγμάτων σε NP₇.

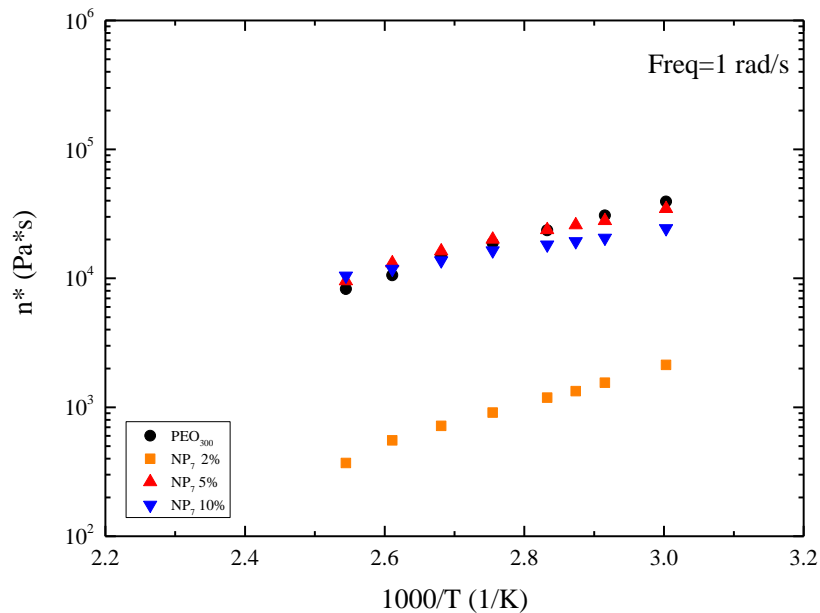
Ένας ακόμη τρόπος σύγκρισης των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων πέρα από τη σύγκριση των τιμών των G' και G'' συναρτήσει της συχνότητας σε μία θερμοκρασία, είναι η σύγκριση των μέτρων τους αλλά αυτή τη φορά συναρτήσει της κατά βάρος σύστασης τους σε NP₇, σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και συχνότητα. Στην Εικόνα 3.34 απεικονίζεται αυτή ακριβώς η σύγκριση σε θερμοκρασία 80 °C και συχνότητα 1 rad s⁻¹.



Εικόνα 3.34 Εξάρτηση του μέτρου αποθήκευσης, G' , και του μέτρου απωλειών, G'' , από την κατά βάρος σύσταση των νανοσύνθετων PEO₃₀₀/NP₇ στη θερμοκρασία των 80 °C με συχνότητα 1 rad s⁻¹

Από την Εικόνα 3.34, μπορούμε να κάνουμε δύο επισημάνσεις. Συγκεκριμένα, παρατηρούμε πως τα μέτρα των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών έχουν χαμηλότερες τιμές συγκριτικά με αυτά του καθαρού πολυμερούς μόνο στο σύστημα με κατά βάρος σύσταση 2% σε NP₇, ενώ επίσης το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μικρότερο από το μέτρο απωλειών μόνο στο ίδιο δείγμα (2% σε NP₇).

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 3.35) βλέπουμε να απεικονίζεται η σύγκριση των νανοσύνθετων PEO₃₀₀/NP₇, σε διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσεως του 1000/T, σε συχνότητα 1 rad s⁻¹. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων μας, παρατηρούμε πως το δείγμα PEO₃₀₀/NP₇ 2% είναι το μόνο που έχει μικρότερες τιμές μιγαδικού ιξώδους από αυτές του πολυμερούς σε όλες τις θερμοκρασίες, ενώ στα υπόλοιπα δύο οι τιμές του ιξώδους είναι συγκρίσιμες με αυτές της μήτρας, καθώς απέχουν ελάχιστα αριθμητικά.



Εικόνα 3.35 Συγκριτικό διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους συναρτήσει του $1000/T$ για τα νανοσύνθετα PEO_{300}/NP_7 , σε συχνότητα 1 rad s^{-1}

Θέλοντας να συγκρίνουμε τα συγκεκριμένα αποτελέσματα με τα αντίστοιχα από τα νανοσύνθετα με την ίδια πολυμερική μήτρα και τα NP_{67} , μπορούμε να σχολιάσουμε πως παρατηρούνται κοινά μα και διαφορές. Όσον αφορά τις ομοιότητες, σε κατά βάρος σύσταση μόλις 2% σε νανοσωματίδια παρατηρείται και στις δύο σειρές η μέγιστη μείωση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, ενώ οι πρώτες αισθητές διαφορές διακρίνονται στην πρώτη παρατήρηση αύξησης των μηχανικών ιδιοτήτων, όπου στα NP_{67} πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη κατά βάρος σύσταση και συγκεκριμένα σε 18% συγκριτικά με, μόλις, 5% στα NP_7 . Ακόμη μία διαφοροποίηση είναι πως η solid-like συμπεριφορά εμφανίζεται στη σειρά PEO_{300}/NP_{67} , σε πολύ υψηλότερη κατά βάρος σύσταση σε νανοσωματίδια, συγκεκριμένα 40%, ενώ στα υλικά με τα NP_7 πολύ χαμηλότερα, μόλις σε σύσταση 10%, επιβεβαιώνοντας τη θεωρία σύμφωνα με την οποία, μειωμένης της διαμέτρου του νανοπροσθέτου, το σύστημα παρουσιάζει percolation σε χαμηλότερες συστάσεις αυτού. Από την άλλη, συγκρίνοντας τα ίδια ευρήματα με τα αντίστοιχα από τα νανοσύνθετα με την πολυμερική μήτρα PEO_{100} και τα ίδια νανοσωματίδια (NP_7), μπορεί κανείς να παρατηρήσει διαφοροποιήσεις, χωρίς όμως να είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Συγκεκριμένα, με κατά βάρος προσθήκη 2% NP_7 στην πολυμερική μήτρα PEO_{300} , παρατηρείται η μέγιστη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων στη σειρά, σε αντίθεση με τη σειρά υλικών με PEO_{100} , όπου αυτό παρατηρείται σε μεγαλύτερη κατά βάρος σύσταση και συγκεκριμένα 4%. Στην ίδια σειρά από κατά βάρος συστάσεις της τάξεως του 7% και άνω παρατηρείται

ακριβώς το αντίθετο με αύξηση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των συγκεκριμένων δειγμάτων, σε αντίθεση με τα υλικά με πολυμερική μήτρα PEO₃₀₀ όπου αυτό συμβαίνει σε σύσταση της τάξεως του 5%. Τέλος, «solid-like» συμπεριφορά στη σειρά με τη μήτρα του πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους παρατηρείται για πρώτη φορά σε δείγμα κατά βάρος σύστασης 10% NP₇, ενώ στην περίπτωση των αντίστοιχων δειγμάτων με PEO₁₀₀, η συγκεκριμένη συμπεριφορά γίνεται αντιληπτή σε μεγαλύτερη τιμή συστάσεων και για την ακρίβεια σε ελάχιστη κατά βάρος σύσταση 15% σε NP₇.

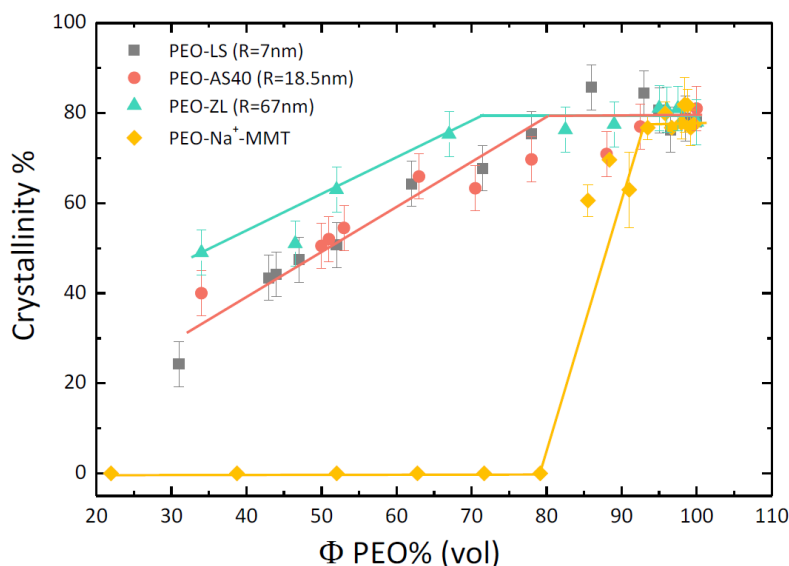
Παράλληλα, διευρύνοντας την ανασκόπησή μας, όσον αφορά το διάγραμμα μιγαδικού ιξώδους για τη σειρά υλικών με PEO₁₀₀ με τα NP₇ (Εικόνα 3.20), βλέπουμε το zero shear complex viscosity των υλικών με κατά βάρος σύσταση κάτω από 7% NP₇ να είναι μικρότερο από το αντίστοιχο της πολυμερικής μήτρας, ενώ των υλικών με υψηλότερη κατά βάρος σύσταση, να είναι μεγαλύτερο, με τη διαφορά στην τιμή να μεγαλώνει όσο μεγαλώνει και η κατά βάρος σύσταση των νανοσύνθετων σε NP₇, παρουσιάζοντας τη μέγιστη τιμή του σε κατά βάρος σύσταση 15%.

3.2.3 Σύγκριση ρεολογικών και μορφολογικών αποτελεσμάτων

Θα ήταν παράληψη να μην γίνει προσπάθεια σύνδεσης των ρεολογικών ευρημάτων της παρούσας εργασίας με τα μορφολογικά αποτελέσματα της δημοσίευσης της Papananou et al.,^[9] και της διδακτορικής διατριβής της Ε. Παπανάνου^[1] που, όπως αναφέρθηκε ήδη από το πρώτο κεφάλαιο, αποτέλεσαν τον επιστημονικό προπομπό της παρούσας εργασίας, καθώς πραγματοποιήθηκαν νανοσύνθετα συστήματα PEO₁₀₀ με νανοσωματίδια SiO₂, με σκοπό τον έλεγχο της κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Στόχος ήταν η μελέτη των αλλαγών στον βαθμό κρυσταλλικότητας και στις θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης σαν συνάρτηση της σύστασης και του μεγέθους των νανοσωματιδίων (Εικόνα 3.36^[9]) και άρα μέσω της παρούσας εργασίας γίνεται προσπάθεια να αποτυπωθεί αυτή η μεταβολή ρεολογικά βάσει των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων αυτών υλικών, ώστε να προσδιοριστεί το αν οι παράμετροι που καθορίζουν/επηρεάζουν την κρυσταλλικότητα επιδρούν και στις ρεολογικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.

Στην Εικόνα 3.36, αυτό που αξίζει να μας κεντρίσει το ενδιαφέρον είναι η απότομη και συνεχής πτώση του ποσοστού κρυσταλλικότητας στα δείγματα PEO₁₀₀/NP₆₇ και PEO₁₀₀/NP₇, από μία κατ' όγκο σύσταση σε NPs και πάνω. Συγκεκριμένα, από το διάγραμμα βλέπουμε πως όσον αφορά την σειρά PEO₁₀₀/NP₆₇, παρατηρείται πτώση από κατ' όγκο συστάσεις περίπου ~30vol% σε νανοσωματίδια και πάνω. Ρεολογικά στην συγκεκριμένη σειρά βλέπουμε μεταβολή της συμπεριφοράς των νανοσύνθετων, με εμφάνιση «solid-like» συμπεριφοράς στο δείγμα PEO₁₀₀/NP₆₇ 44wt%, με κατ' όγκο σύσταση 28vol% σε NPs, δεικνύοντας έτσι τη σύνδεση μεταξύ πτώσης του ποσοστού κρυσταλλικότητας και εμφάνισης «solid-like» συμπεριφοράς με αυξημένο ιξώδες και άρα την πιθανότητα να υπάρχει ένας κοινός παράγοντας που

επηρεάζει τις δύο συμπεριφορές. Παράλληλα, όσον αφορά την σειρά PEO₁₀₀/NP₇, η πτώση εμφανίζεται από κατ' όγκο συστάσεις περίπου 18% σε νανοσωματίδια και πάνω. Σε αντίθεση με την προηγούμενη σειρά, στην συγκεκριμένη βλέπουμε ρεολογικά μεταβολή της συμπεριφοράς των νανოსύνθετων και εμφάνιση «solid-like» συμπεριφοράς μόλις από το δείγμα PEO₁₀₀/NP₇ 10%, με κατ' όγκο σύσταση 5% σε NPs και αύξηση της τιμής του ιξώδους από κατ' όγκο σύσταση 3,5% σε NPs, χωρίς, λοιπόν, να επαληθεύεται η σύνδεση που είδαμε παραπάνω και να υποδηλώνεται ότι το υλικό είναι πιο ευαίσθητο ρεολογικά από ότι θερμικά.

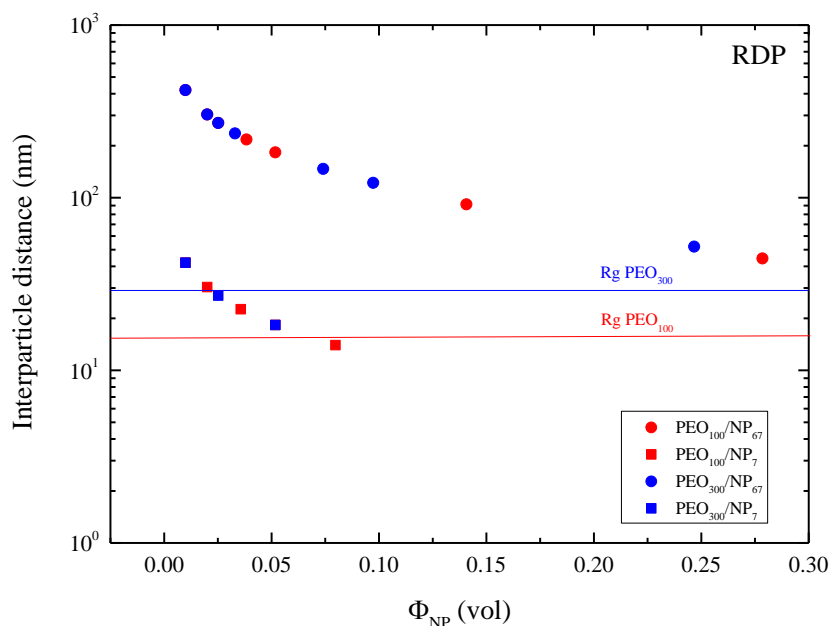


Εικόνα 3.36 Γραφική απεικόνιση της κρυσταλλικότητας των νανοςύνθετων συστημάτων PEO₁₀₀ με SiO₂ νανοσωματίδια συναρτήσει της εκατοστιαίας κατ' όγκο σύστασή τους σε πολυμερές, μέσω μετρήσεων Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

- Interparticle distance στα νανοςύνθετα **PEO₁₀₀/NP₆₇**, **PEO₁₀₀/NP₇**, **PEO₃₀₀/NP₆₇** και **PEO₃₀₀/NP₇**

Η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων στο εσωτερικό ενός υλικού είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις μηχανικές του ιδιότητες και το ιξώδες του, καθώς υπάρχει περίπτωση να εμφανίσουν ανάπτυξη ενός εσωτερικού δικτύου μεταξύ τους και λόγω του percolation να επιφέρουν στο υλικό την εμφάνιση solid-like συμπεριφοράς, είτε αντίθετα η πολύ μεγάλη απόσταση μεταξύ τους και το μικρότερο μέγεθος τους από την ακτίνα του πολυμερούς να τα κάνει να λειτουργήσουν ως μόρια διαλύτη για το τελευταίο, υποβαθμίζοντας τις μηχανικές του ιδιότητες^[10].

Το μέγεθος αυτό μπορεί να προσδιορισθεί θεωρητικά με τη χρήση διαφόρων θεωρητικών μοντέλων, λαμβάνοντας υπόψιν τις διαστάσεις των σωματιδίων και τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας. Στο διάγραμμα που ακολουθεί, αναπαρίσταται η διασωματιδιακή απόσταση των NP₆₇ ή NP₇ συναρτήσει της κατ' όγκου σύστασης του εκάστοτε νανοσύνθετου με PEO₁₀₀ στα αντίστοιχα νανοσωματίδια. Το θεωρητικό μοντέλο που επελέγη ήταν το RDP (Randomly Distributed Particles)^[11] (Εικόνα 3.23), το οποίο εκφράζει την τυχαία διασπορά των σωματιδίων στην πολυμερική μήτρα καθώς οι συστάσεις που εξετάζονται στην παρούσα εργασία είναι εν γένει πλούσιες σε πολυμερές και δεν θεωρείται πιθανό τα νανοσωματίδια να διευθετούνται σε οργανωμένες δομές.



Εικόνα 3.37 Συγκριτικό διάγραμμα «interparticle distance» συναρτήσει της κατ' όγκου σύστασης του εκάστοτε νανοσύνθετου όλων των σειρών νανοσύνθετων υλικών σύμφωνα με το μοντέλο RDP

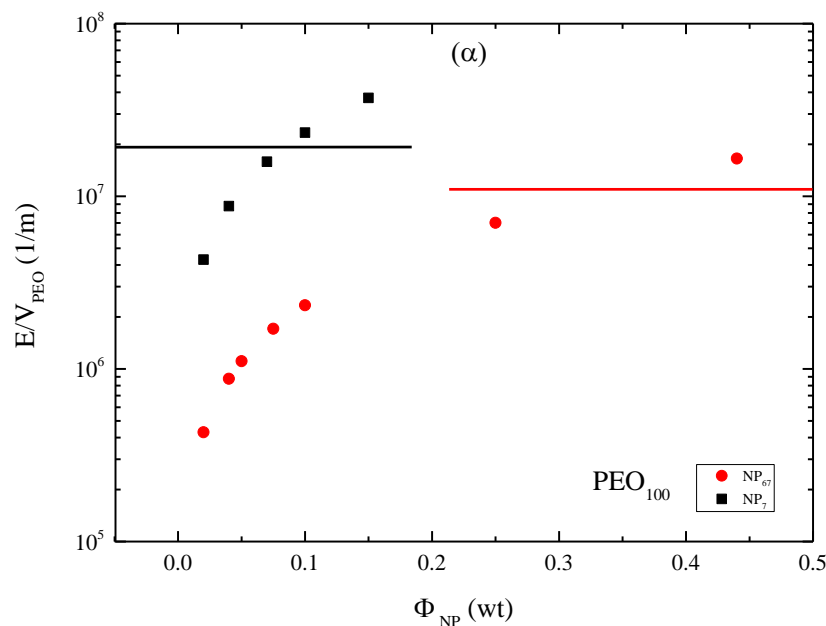
Διαγράμματα όπως το παραπάνω μπορούν να μας δώσουν επιπλέον πληροφορίες, καθώς και τη δυνατότητα πρόβλεψης ύπαρξης φαινομένου «percolation» σε συγκεκριμένα δείγματα έναντι άλλων, αποτελώντας μία τρόπον τινά επαλήθευση πολλών εκ των ρεολογικών ευρημάτων σχετικά με τη solid-like συμπεριφορά κάποιου δείγματος. Συγκεκριμένα, περιπτώσεις δειγμάτων με τιμές «interparticle distance» συγκρίσιμες ή μικρότερες της γυροσκοπικής ακτίνας (R_g) της πολυμερικής μήτρας, εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα ανάπτυξης ενός εσωτερικού δικτύου μεταξύ των νανοσωματιδίων τους λόγω «percolation» των τελευταίων και άρα μεγαλύτερη πιθανότητα εμφάνισης «solid-like» συμπεριφοράς. Γνωρίζουμε πως το PEO₁₀₀ έχει υδροδυναμική ακτίνα ίση με $R_h=12.1$ nm^[1] και άρα $R_g=15.4$ nm (για διαλύτη Θ). Συνεπώς, περιμένουμε

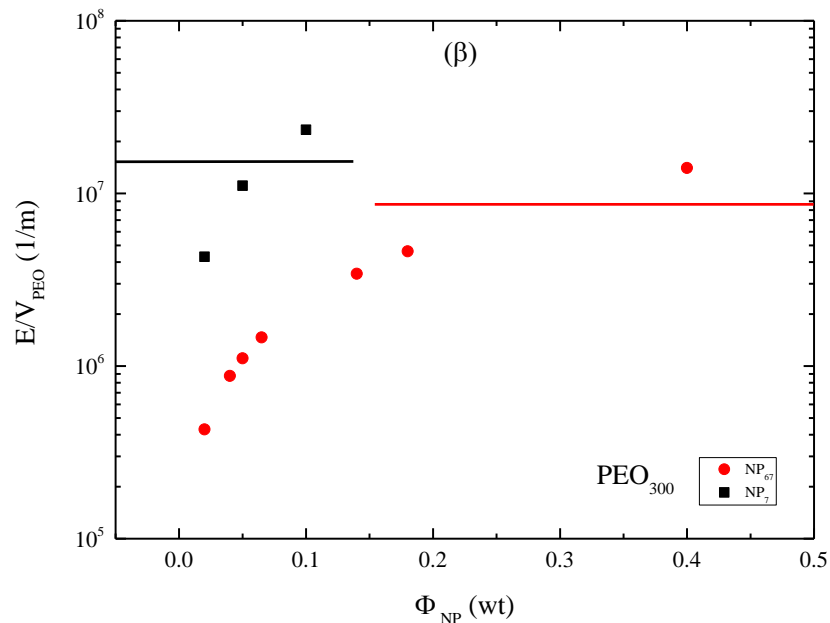
σε συγκρίσιμες, με αυτή, τιμές «interparticle distance» να δούμε τη δημιουργία εσωτερικού δικτύου των NPs. Όσον αφορά, λοιπόν, τα δείγματα PEO₁₀₀/NP₇ τα μόνα δύο, τα οποία παρουσιάζουν «solid-like» συμπεριφορά είναι αυτό με κατά βάρος σύσταση 10% σε NP₇ (κατά όγκο 5%) και αυτό με 15% (κατά όγκο 8%). Στο πρώτο, εκ των δύο, η τιμή του «interparticle distance» είναι σχεδόν 18 nm και στο δεύτερο 14 nm, συγκρίσιμες τιμές δηλαδή με την R_g , επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο τη θεωρία και δικαιολογώντας την συμπεριφορά τους. Αντίστοιχα, στα υπόλοιπα δείγματα της ίδιας σειράς, οι τιμές του «interparticle distance» ήταν αρκετά μεγαλύτερες από την τιμή της R_g , με επακόλουθο τη μη εμφάνιση τέτοιου είδους συμπεριφοράς, όπως φάνηκε και μέσω των ρεολογικών μετρήσεων στην πράξη. Από την άλλη, όσον αφορά τα δείγματα PEO₁₀₀/NP₆₇, μόνο ένα δείγμα εμφάνισε «solid-like» συμπεριφορά, αυτό κατά βάρος σύστασης 44% σε NP₆₇ (κατά όγκο 28%), κάτι το οποίο όμως θεωρητικά μοιάζει να μην δικαιολογείται μια και έχει «interparticle distance» σχεδόν στα 44 nm, τιμή πολύ μεγαλύτερη αυτής των 15.4 nm της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Τα υπόλοιπα δείγματα της ίδιας σειράς είχαν ακόμη μεγαλύτερο «interparticle distance» και δικαιολογημένα δεν εμφάνισαν αντίστοιχη συμπεριφορά. Τέλος, συγκρίνοντας απευθείας τις τιμές του «interparticle distance» μεταξύ ίδιων κατά βάρος συστάσεων (ή κατά όγκο συστάσεων) με τα δύο διαφορετικά NPs, παρατηρούμε πως απέχουν ακριβώς κατά μία τάξη μεγέθους, με τα μικρά σε ακτίνα NP₇ να βρίσκονται εγγύτερα μεταξύ τους σε δεδομένο «volume fraction» συγκριτικά με τα NP₆₇, και άρα να αναμένουμε να εμφανίσουν τη δημιουργία φαινομένου «percolation» και άρα «solid like» συμπεριφοράς σε πολύ μικρότερες συστάσεις στα δείγματά τους.

Ακολουθώντας ακριβώς το ίδιο σκεπτικό, προχωράμε και στις δύο εναπομείνουσες σειρές νανοσύνθετων υλικών με μήτρα το PEO₃₀₀. Μια και από την εταιρία σύνθεσης του δείγματος PEO₃₀₀, που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία, δεν γνωρίζουμε στοιχεία για την τιμή της γυροσκοπικής του ακτίνας (R_g), για να την υπολογίσουμε θα καταφύγουμε σε θεωρητικούς υπολογισμούς βάση την μέχρι τώρα βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, η θεωρία^[12] αναφέρει πως η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας (R_g) για το PEO είναι ανάλογη του MB^{0,583} (όπου MB σε kDa), εντός των ορίων 80.000 < MB < 10⁶. Μια και ήδη γνωρίζουμε την R_g του PEO₁₀₀, κάνοντας τους θεωρητικούς υπολογισμούς, τηρώντας τις αναλογίες στις δύο διαφορετικές περιπτώσεις πολυμερών, καταλήγουμε στο αποτέλεσμα ότι για το PEO₃₀₀ έχουμε $R_g=29.2$ nm. Αυτό σημαίνει πως αναμένουμε σε συγκρίσιμες και μικρότερες, από αυτή, τιμές «interparticle distance» να δούμε τη δημιουργία εσωτερικού δικτύου των NPs. Ξεκινώντας από τα δείγματα PEO₃₀₀/NP₇ το μοναδικό δείγμα της σειράς, το οποίο παρουσιάζει «solid-like» συμπεριφορά είναι το PEO₃₀₀/NP₇ 10% (κατά όγκο 5%), με τιμή «interparticle distance» στα 17,6 nm, μικρότερη δηλαδή από την γυροσκοπική ακτίνα του PEO₃₀₀, δικαιολογώντας με αυτόν τον τρόπο την συμπεριφορά του. Αντιθέτως, στα υπόλοιπα δείγματα της ίδιας σειράς, οι τιμές του «interparticle distance» ήταν αρκετά μεγαλύτερες από την τιμή της R_g , με επακόλουθο τη μη εμφάνιση ανάλογης συμπεριφοράς. Από την άλλη, όσον αφορά τα δείγματα PEO₃₀₀/NP₆₇, μόνο ένα δείγμα εμφάνισε «solid-like» συμπεριφορά, αυτό με κατά βάρος σύσταση 40% σε

NP₆₇ (κατά όγκο 26%), κάτι το οποίο όμως θεωρητικά δε θα έπρεπε να συμβαίνει μια και έχει «interparticle distance» σχεδόν στα 49 nm, τιμή σημαντικά μεγαλύτερη αυτής των 29.2 nm της γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς. Τα υπόλοιπα δείγματα της ίδιας σειράς είχαν ακόμη μεγαλύτερο «interparticle distance» και δικαιολογημένα εμφάνισαν «liquid-like» συμπεριφορά.

Αυτή η συμπεριφορά, πιθανώς σημαίνει ότι πέρα από το δίκτυο που σχηματίζουν τα ανόργανα σωματίδια και το περιορισμό που αυτό επάγει στις αλυσίδες, υπάρχει και κάποιος άλλος παράγοντας που επηρεάζει την συμπεριφορά. Κατά τη μελέτη κρυσταλλικότητας, που εκπονήθηκε για τη διδακτορική διατριβή της Ε. Παπανάνου^[4], διαπιστώθηκε πως σε νανოსύνθετα υλικά όπου τα νανοσωματίδια έχουν μεγαλύτερη ακτίνα από αυτή του πολυμερούς, είναι υλικά στα οποία προσφέρεται μεγαλύτερη επιφάνεια (λόγω μικρής καμπυλότητας των σωματιδίων) στο πολυμερές για να προσροφηθεί (adsorption), ενώ στην περίπτωση μικρότερων νανοσωματιδίων συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο (βλέπε NP₆₇ και NP₇, αντίστοιχα). Το συγκεκριμένο σκεπτικό μας οδήγησε στη σκέψη για τον υπολογισμό του E/V_{PEO} (όπου E η επιφάνεια των NPs και V_{PEO} ο όγκος του πολυμερούς) και για τις τέσσερις σειρές υλικών την παρούσας εργασίας, μέτρο το οποίο δείχνει με αντιστρόφως ανάλογο τρόπο το πόσο όγκος πολυμερούς βρίσκεται γύρω από τις ανόργανες επιφάνειες των NPs του υλικού. Όπως εύκολα μπορούμε να κατανοήσουμε, αυξανόμενης της τιμής του κλάσματος E/V_{PEO} , τόσο λιγότερη ποσότητα πολυμερούς θα βρίσκεται προσροφημένη. Στην Εικόνα 3.38 (μέρη α και β) παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για το E/V_{PEO} συναρτήσει της κατά βάρος σύστασης των νανοσύνθετων υλικών σε NPs, για όλες τις σειρές υλικών που πραγματεύεται η παρούσα εργασία.





Εικόνα 3.38 Διάγραμμα E/V_{PEO} συναρτήσει της κατά βάρος σύστασης των νανοσύνθετων υλικών σε NPs, για τις σειρές α) PEO_{100}/NP_{67} και PEO_{100}/NP_7 και β) PEO_{300}/NP_{67} και PEO_{300}/NP_7

Το πολύ ενδιαφέρον, το οποίο διαπιστώθηκε από τους συγκεκριμένους υπολογισμούς και αποτυπώνεται στα δύο μέρη της Εικόνας 3.38 είναι πως υπάρχει σε όλες τις περιπτώσεις υλικών ένα συγκεκριμένο εύρος τιμών E/V_{PEO} , ανάλογα με τη σειρά (κόκκινη ή μαύρη γραμμή), όπου μόνο τα δείγματα, τα οποία βρίσκονται πάνω από αυτό, εμφανίζουν «solid-like» συμπεριφορά, ανεξαρτήτου συστήματος (PEO_{100}/NP_{67} 44wt%, PEO_{100}/NP_7 10wt%, PEO_{100}/NP_7 15wt%, PEO_{300}/NP_{67} 40wt% και PEO_{300}/NP_7 10wt%). Συνεπώς, θα μπορούσαμε να πούμε πως και το μέτρο του E/V_{PEO} αποτελεί, με την σειρά του, παράγοντα που επηρεάζει τη συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών που εξετάζουμε και μάλιστα όταν ένα δείγμα έχει τιμή μεγαλύτερη από μία κρίσιμη, που ορίζει το κάθε σύστημα, τότε διακρίνεται σε αυτό «solid-like» συμπεριφορά, παρατηρώντας πως όσο μεγαλύτερη ποσότητα πολυμερούς είναι προσροφημένη πάνω στα νανοσωματίδια (δηλ. μικρές τιμές E/V_{PEO}), τόσο τα υλικά τείνουν να εμφανίζουν «liquid-like» συμπεριφορά και το αντίθετο.

3.2.4 Σύγκριση αποτελεσμάτων με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας

Όπως σε κάθε εργασία, έτσι και στην παρούσα, ο στόχος, πέρα από τη διενέργεια μετρήσεων και την εξαγωγή συμπερασμάτων, είναι και η σύγκριση τους με παρόμοιες εργασίες που έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, ώστε να διευρυνθεί το επίπεδο κατανόησης των αποτελεσμάτων. Στην παρούσα εργασία αξίζει να σταθούμε σε δύο σημαντικά πειραματικά ευρήματα. Από την μία το γεγονός πως παρατηρείται μείωση της τιμής του μιγαδικού ιξώδους των πολυμερών με την προσθήκη NPs από μικρές κατά βάρος συστάσεις σε όλες τις σειρές υλικών και από την άλλη το ότι διακρίνεται «solid-like» συμπεριφορά σε νανοσύνθετα υλικά μεγάλης κατά βάρος σύστασης σε νανοσωματίδια, πιθανότατα λόγω της δημιουργίας εσωτερικού δικτύου που οδηγεί στο φαινόμενο του «percolation». Για το πρώτο, θα πρέπει να τονιστεί συμπερασματικά ότι δεν έχουμε παρατηρήσει εξάρτηση από το μέγεθος των νανοπροσθέτων, της σύστασης σε ανόργανο υλικό όπου παρατηρείται η ελάχιστη τιμή για το ιξώδες, ενώ παρατηρείται ίσως μία μικρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Αντίθετα, υπάρχει ισχυρή εξάρτηση στην σύσταση, στην οποία παρατηρείται η «solid-like» συμπεριφορά.

Στην βιβλιογραφία, έχουν αναφερθεί κάποιες εργασίες που μελετούσαν την ρεολογική συμπεριφορά πολυμερών παρουσία ανόργανων σωματιδίων. Ξεκινώντας, θα πρέπει αρχικά να αναφέρουμε την εργασία των Zhang και Archer του 2002^[13], οι οποίοι μελέτησαν συστήματα PEO ενδιάμεσου μοριακού βάρους από αυτά που αναφέρονται στην παρούσα εργασία και νανοσωματίδια SiO₂ παρόμοιας ακτίνας με τα NP₇. Σε αυτή παρατηρούμε ευρήματα τελείως διαφορετικά από τα δικά μας, μια και μόλις από κατ' όγκο σύσταση 2% των νανοσύνθετων σε NPs, συναντάται εκδήλωση «solid-like» συμπεριφοράς σε μικρές τιμές συχνοτήτων, η οποία είναι σημαντικά χαμηλότερη από το αναμενόμενο «percolation threshold». Ως ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς δίνεται η θεώρηση ότι γύρω από τα νανοσωματίδια δημιουργείται ένα κέλυφος από πολυμερικές αλυσίδες, το οποίο οδηγεί σε ένα φαινομενικά μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων, ενώ προσροφημένες αλυσίδες «γεφυρώνουν» αυτά τα σωματίδια προκαλώντας την «solid-like» συμπεριφορά ακόμη και σε πολύ χαμηλές συστάσεις. Αντίστοιχα ευρήματα προέκυψαν και στην επόμενη εργασία τους που δημοσιεύτηκε το 2004^[14], όπου εργάστηκαν με παρόμοια συστήματα. Στη συγκεκριμένη μάλιστα, πρωτοεμφανίστηκε αύξηση του ιξώδους μόλις από την κατ' όγκο σύσταση 0,2% σε NPs με συνεπακόλουθο την επιβράδυνση του χρόνου χαλάρωσης συγκριτικά με αυτόν της μήτρας. Η αιτιολόγηση που δόθηκε και αυτή τη φορά κινήθηκε γύρω από την δημιουργία αυτών των δομών (clusters), οι οποίες ευθύνονται για την αύξηση του ιξώδους και για την εμφάνιση της «solid-like» συμπεριφοράς πάνω από την κρίσιμη κατ' όγκο σύσταση του 2% NPs. Εδώ σε αντίθεση με την προηγούμενη εργασία τους, ειπώθηκε πως για τον σχηματισμό των «clusters» είναι πολύ σημαντικό η ακτίνα των NPs να είναι πολύ μικρότερη από την γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς και επίσης η καμπυλότητα των νανοσωματιδίων να είναι τέτοια που να τον ευνοεί.

Προχωρώντας, σε εργασία των Song και Zheng του 2017^[15], μελετήθηκαν συστήματα με SiO₂ NPs και poly(2-vinylpyridine) σε διάφορους συνδυασμούς ακτίνων των νανοσωματιδίων και μοριακών βαρών του πολυμερούς. Ούτε σε αυτήν την περίπτωση παρατηρήθηκε μείωση της τιμής του ιξώδους σε κανένα νανοςύνθετο που μελετήθηκε, με τη «solid-like» συμπεριφορά να εμφανίζεται στις σειρές των δειγμάτων σε κατ' όγκο συστάσεις μεγαλύτερες από 34% σε NPs. Επίσης, παρατηρήθηκε πως η συμπεριφορά αυτή εμφανιζόταν ευκολότερα (δηλαδή σε μικρότερες κατ' όγκο συστάσεις σε NPs), στις σειρές με μικρότερου μοριακού βάρους πολυμερές και μικρότερης ακτίνας νανοσωματίδια, καθώς όσο και τα δύο μεγάλωναν τόσο δυσκολότερο αναφέρεται πως ήταν να προκύψει εσωτερικό δίκτυο που θα οδηγούσε σε «percolation». Επίσης, σε εργασία του Kumar et al. του 2015^[5], μελετήθηκαν παραπλήσια νανοςύνθετα συστήματα με αυτά της παραπάνω εργασίας των Song και Zheng, με τα αποτελέσματα να δείχνουν αύξηση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών των νανοςύνθετων συγκριτικά με της μήτρας poly(2-vinylpyridine), μόλις από πολύ μικρές κατ' όγκο συστάσεις σε νανοσωματίδια πυριτίας, έως την κρίσιμη σύσταση του 31% όπου εκεί δημιουργείται ένα πολύ πυκνό δίκτυο πολυμερούς-νανοσωματιδίων, με την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων να είναι περίπου 1 nm, δηλαδή συγκρίσιμη με το μήκος «Kuhn» του πολυμερούς, με τις εξαρτήσεις να αλλάζουν άρδην.

Ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων σε σχέση με το καθαρό πολυμερές έχει παρατηρηθεί, επίσης, και σε άλλα συστήματα, στα οποία υπήρχαν είτε ευνοϊκότερες είτε λιγότερο ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και νανοπρόσθετου.^[16-19]

Παράλληλα, όμως, με τις παραπάνω εργασίες στις οποίες τα ευρήματα απείχαν σημαντικά από τα δικά μας καθώς δεν αναφερόταν σε καμία περίπτωση μείωση του ιξώδους, υπάρχουν περιπτώσεις στην βιβλιογραφία, στις οποίες αναφέρεται κάτι τέτοιο. Μία τέτοια είναι η εργασία των Grabowski και Mukhopadhyay του 2014,^[20] στην οποία συναντάμε συστήματα PBMA (poly-butyl methacrylate) μοριακού βάρους 180.000 g mol⁻¹ με νανοσωματίδια χρυσού ακτίνας από 2,5 έως 10 nm, συστήματα, στα οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και των νανοσωματιδίων είναι πολύ ασθενείς. Σε αυτήν την περίπτωση αναφέρεται μείωση στην τιμή του ιξώδους στα νανοςύνθετα συγκριτικά με την αντίστοιχη του πολυμερούς, η οποία αποδίδεται στην ταχεία και εύκολη διάχυση των NPs στην μήτρα, ανεξάρτητα από την ακτίνα τους, κάτι δηλαδή που παρατηρείται και στην δική μας εργασία, όπου η μείωση του ιξώδους σε χαμηλές συστάσεις NPs συναντάται σε όλες τις σειρές ανεξαρτήτου της ακτίνας των νανοσωματιδίων. Θα πρέπει όμως να αναφερθεί ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ PEO και SiO₂ NPs είναι αρκετά ευνοϊκές. Επιπροσθέτως, ακόμη μία εργασία με παρόμοια αποτελέσματα είναι αυτή του Mackay και των συνεργατών του, του 2003^[21], σε συστήματα πολυστυρενίου (PS) μοριακού βάρους 52.000 g mol⁻¹ με νανοσωματίδια πολυστυρενίου (PS) ακτίνας από 3 έως 5 nm. Στη συγκεκριμένη δημοσίευση, παρατηρήθηκε πτώση του ιξώδους συγκριτικά με της μήτρας, με το πολύ εντυπωσιακό στοιχείο του ότι η πτώση αυτή διατηρήθηκε

(με διαφορετικές τιμές κάθε φορά) σε όλα τα νανοσύνθετα έως κατά βάρος σύστασης 50% σε NPs, κάτι το οποίο στην δική μας περίπτωση δεν συναντάται σε τόσο μεγάλο εύρος μιας και σε τέτοιες συστάσεις τα υλικά μας έχουν ήδη «solid-like» συμπεριφορά και αυξημένες τιμές ιξώδους, ασχέτως της σειράς που ανήκουν. Μία άλλη διαφορά ήταν στο γεγονός ότι η μείωση του ιξώδους ήταν κατά έναν παράγοντα του δύο (σε αντιδιαστολή με την παρούσα εργασία που φτάνει και την μία τάξη μεγέθους) και δεν εμφανίζει εξάρτηση από την σύσταση αλλά εμφανίζεται με την προσθήκη των νανοπροσθέτων και διατηρείται περίπου σταθερή με την περαιτέρω αύξηση της σύστασής τους. Η παρατηρούμενη μείωση αποδόθηκε σε αλλαγή του ελεύθερου όγκου και όχι σε μείωση του αριθμού των τοπολογικών εμπλοκών.

Μείωση του ιξώδους παρατηρείται, ακόμη, σε σειρά δημοσιεύσεων, στις οποίες όμως τα νανοσωματίδια είναι ενοφθαλισμένα (grafted) με πολυμερικές αλυσίδες. Σε αυτά τα συστήματα, τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται είναι ενοφθαλισμένα με πολυμερικές αλυσίδες ίδιου πολυμερούς με αυτού της μήτρας, είτε με κάποιο συμβατό-αναμιξιμο με αυτό, αναπτύσσοντας ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις, έχοντας πάντα, όμως, πολύ μικρότερο μοριακό βάρος και άρα λειτουργώντας τρόπον τινά ως διαλύτης, μειώνοντας τις τιμές ιξώδους σε σύγκριση με αυτή της μήτρας. Παρότι φαίνεται πως και στην περίπτωση των συγκεκριμένων συστημάτων, δεν υπάρχει πάντοτε πτώση του ιξώδους τους, το κοινό σκεπτικό γύρω από το οποίο κινούνται οι περισσότερες δημοσιεύσεις σχετίζεται με την παρατήρηση που έχει δημιουργηθεί, σύμφωνα με την οποία εμφανίζεται πτώση του ιξώδους σε συστήματα όπου η διάμετρος των νανοπροσθέτων είναι μικρότερη από το δεκαπλάσιο της «διαμέτρου του σωλήνα» (tube diameter) του πολυμερούς ($2R < 10d_T$), ενώ όταν είναι μεγαλύτερη του δεκαπλάσιου αυτής, τότε το σύστημα παρουσιάζει συμπεριφορά κατά Einstein. Τέτοια παραδείγματα μπορούμε να διακρίνουμε στη δημοσίευση του Kumar et al.,^[10] όπου μελετήθηκαν συστήματα PDMS διαφόρων μοριακών βαρών (αλλά μεγαλύτερων του M_e) με νανοσωματίδια ZrO_2 , ενοφθαλισμένα με αλυσίδες PDMS, διαφορετικών μοριακών βαρών 10k και 36k, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των πρώτων νανοσωματιδίων που έφεραν αλυσίδες PDMS μοριακού βάρους μικρότερου από αυτού του ελάχιστου μοριακού βάρους εμπλοκής (entanglement molecular weight) και στα νανοσύνθετα που περιείχαν την μήτρα του μεγαλύτερου μοριακού βάρους, παρατηρήθηκε μία μικρή πτώση στην τιμή του ιξώδους συγκριτικά με αυτή της μήτρας, ενώ στα συστήματα που περιείχαν είτε τα ενοφθαλισμένα σωματίδια με τις αλυσίδες 10k σε μήτρα μικρού μοριακού βάρους είτε τα ενοφθαλισμένα σωματίδια με τις αλυσίδες 36k, δεν εμφανίστηκε πτώση στις τιμές του ιξώδους, ακολουθώντας συμπεριφορά κατά Einstein. Συγκρίνοντας τα συγκεκριμένα ευρήματα με τα αντίστοιχα δικά μας, ακόμη και να μπορούσαμε να δικαιολογήσουμε την πτώση του ιξώδους στα συστήματα PEO_{300}/NP_7 σύμφωνα με την παραδοχή του μαθηματικού μοντέλου του $2R < 10d_T$, σε καμία περίπτωση δε θα μπορούσαμε να πράξουμε το ίδιο σε συστήματα όπως πχ το PEO_{100}/NP_{67} , στο οποίο ναι μεν παρατηρείται σημαντική πτώση στις τιμές του ιξώδους, όμως δεν ισχύει η μαθηματική αυτή θεώρηση, λόγω της πολύ μεγαλύτερης διαμέτρου του νανοπροσθέτου. Ακόμη μία δημοσίευση με παραπλήσια

αποτελέσματα με την παραπάνω, αλλά λίγο παλαιότερη, είναι αυτή του Mangal et al.,^[22] η οποία πραγματεύθηκε συστήματα PMMA με νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2) ακτίνας 5,5 nm, ενοφθαλμισμένα με αλυσίδες PEO, μοριακού βάρους μικρότερου από το ελάχιστο μοριακό βάρος εμπλοκής. Στα νανოსύνθετα, της συγκεκριμένης εργασίας, που περιείχαν νανοσωματίδια σε μικρές συστάσεις, παρατηρήθηκε πτώση στην τιμή του ιξώδους συγκριτικά με αυτή της μήτρας.

Συμπερασματικά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, τουλάχιστον από όσο ξέρουμε, δεν έχει αναφερθεί προηγούμενα στην βιβλιογραφία σε κανέναν σύστημα τόσο σημαντική μείωση του ιξώδους όσο αυτή που παρατηρήθηκε στα συστήματα της παρούσας εργασίας.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ 3^ο ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- [1] Διδακτορική διατριβή Παπανάνου Ελένης, **2017**
- [2] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**
- [3] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, **1980**
- [4] A.V. Tobolsky, *Properties and Structures of Polymers*, Wiley, **1960**
- [5] G. P. Baez, C. Dessi, S. Costanzo, D. Zhao, S. Gong, A. Alegria, R. H. Colby, M. Rubinstein, D. Vlassopoulos, S. K. Kumar, Network dynamics in nanofilled polymers, *Natur. Comm.*, **2015**, 7, 11368
- [6] L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. Richter, T. A. Witten, A. Zirkel, Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties, *Macromolecules*, **1994**, 27 (17), 4639–4647.
- [7] P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**
- [8] M. Doi and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, **1986**
- [9] H. Papananou, E. Perivolari, K. Chrissopoulou and S. H. Anastasiadis, Tuning Polymer Crystallinity via the Appropriate Selection of Inorganic Nanoadditives, *Polymer*, **2018**, 157, 111-121
- [10] S.K. Kumar, M. Giovino, E. Buenning, A. Jimenez, L. Schadler, Polymer Grafted Nanoparticle Viscosity Modifiers, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2019**, 220, 1800543
- [11] C. Sun, P. Saffari, R. Ranade, K. Sadeghipour, G. Baran, Finite element analysis of elastic property bounds of a composite with randomly distributed particles, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2007**, 38 (1), 80-86.
- [12] C. Tanford, *Physical chemistry of macromolecules*, John Wiley & Sons, **1961**
- [13] L.A. Archer, Q. Zhang, Poly(ethylene oxide)/Silica Nanocomposites: Structure and Rheology, *Langmuir*, **2002**, 18 (26), 10435–10442
- [14] L.A. Archer, Q. Zhang, Optical Polarimetry and Mechanical Rheometry of Poly(ethylene oxide)–Silica Dispersions, *Macromolecules*, **2004**, 37 (5), 1928–1936
- [15] Y. Song, Q. Zhang, Size-dependent linear rheology of silica filled poly(2-vinylpyridine), *Polymer*, **2017**, 130, 74-78

- [16] K. Nusser, G. J. Schneider, D. Richter, Microscopic origin of the terminal relaxation time in polymer nanocomposites: an experimental precedent, *Soft Matter*, **2011**, 7, 7988
- [17] E. Senses, A. Faraone, P. Akcora, P. Microscopic Chain Motion in Polymer Nanocomposites with Dynamically Asymmetric Interphases, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, 29326
- [18] R. Casalini, C. M. Roland, Local and Global Dynamics in Polypropylene Glycol/Silica Composites, *Macromolecules*, **2016**, 49 (10), 3919–3924
- [19] R.B. Bogoslovoov, C.M. Roland, A.R. Ellis, A.M. Randall, C.G. Robertson, Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly(vinyl acetate), *Macromolecules*, **2008**, 41 (4), 1289–1296
- [20] C.A. Grabowski, A. Mukhopadhyay, Size Effect of Nanoparticle Diffusion in a Polymer Melt, *Macromolecules*, **2014**, 47 (20), 7238–7242
- [21] M.E. Mackay, T.T. Dao, A. Tuteja, D. Ho, B. Van Horn, H. Kim, C.J. Hawker, Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity, *Nature Materials*, **2003**, 2, 762–766
- [22] R. Mangal, S. Srivastava, L.A. Archer, Phase stability and dynamics of entangled polymer–nanoparticle composites, *Nature Communications*, **2015**, 6, 7198

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ρεολογική συμπεριφορά νανოსύνθετων πολυμερικών υλικών πολυαιθυλενοξειδίου (PEO) με νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2) μέσω ρεολογικών μετρήσεων διατμητικής ταλάντωσης. Η σύνθεση των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω διασποράς σφαιρικών νανοσωματιδίων SiO_2 δύο διαφορετικών ακτινών σε πολυαιθυλενοξείδιο δύο μοριακών βαρών, σε διάφορες κατά βάρος συστάσεις, με στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης του εκάστοτε προσθέτου στις ρεολογικές ιδιότητες του νανოსύνθετου υλικού. Τα πολυμερή πολυαιθυλενοξειδίου, είχαν μοριακό βάρος $100.000 \text{ g mol}^{-1}$ και $300.000 \text{ g mol}^{-1}$, ενώ τα νανοσωματίδια πυριτίας ήταν δύο διαφορετικών μεγεθών, ακτίνας $R \sim 7 \text{ nm}$ and $R \sim 67 \text{ nm}$, αντίστοιχα. Και στις δύο περιπτώσεις νανοσωματιδίων, στην επιφάνειά τους, διέθεταν ομάδες υδροξυλίου (-OH), καθιστώντας τα κατάλληλα για αλληλεπίδραση με υδρόφιλα πολυμερή όπως το PEO, με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) να επαληθεύει την καλή διασπορά των προσθέτων στην πολυμερική μήτρα.

Όσον αφορά τις ρεολογικές μετρήσεις, δυναμικά πειράματα σάρωσης χρόνου (dynamic time sweep tests) και δυναμικά πειράματα σάρωσης παραμόρφωσης (dynamic strain sweep tests) πραγματοποιήθηκαν για να επαληθευθεί η θερμική σταθερότητα και η γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή του εκάστοτε υλικού και τελικά μέσω δυναμικών πειραμάτων σάρωσης συχνότητας (dynamic frequency sweep tests) εξετάστηκε η δυναμική τους απόκριση. Στόχος όλων των παραπάνω ήταν η μελέτη της επίδραση του μεγέθους των νανοσωματιδίων και της σύστασης των νανοςύνθετων υλικών στη ρεολογική συμπεριφορά, όπως, επίσης, και η συσχέτιση των μορφολογικών τους μεταβολών με τη ρεολογική τους απόκριση, με στόχο την καλύτερη κατανόηση της σχέσης μεταξύ δομής και ιδιοτήτων.

Αρχικά, εξετάστηκε η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοςύνθετων υλικών συγκριτικά με την εκάστοτε μήτρα τους. Παρατηρήθηκε, πως ανεξαρτήτου σειράς, σε μικρές κατά βάρος συστάσεις νανοσωματιδίων, υπήρχε σημαντική μείωση (με μικρές διαφορές ανά σειρά) των μέτρων αποθήκευσης, μέτρων απωλειών και του μιγαδικού ιξώδους συγκριτικά με τα αντίστοιχα του πολυμερούς. Έχοντας συνθέσει και εξετάσει υλικά με τέσσερις διαφορετικούς συνδυασμούς μήτρας και νανοπροσθέτου, η κοινή αυτή συμπεριφορά μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως στις συγκεκριμένες (χαμηλές) συστάσεις δεν υπάρχει σημαντική εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων από τις διαφορετικές ακτίνες των νανοσωματιδίων και τα μοριακά βάρη των πολυμερών, με τα συστήματα να αποκρίνονται με παραπλήσιο τρόπο. Αυξανόμενης της περιεκτικότητας των υλικών σε νανοσωματίδια, τα υλικά σε όλες τις σειρές ξεκίνησαν να εμφανίζουν συμπεριφορά αντίστοιχη της μήτρας τους (polymer-like) και τέλος, από συγκεκριμένες κρίσιμες συστάσεις και άνω, παρουσίασαν «solid-like» συμπεριφορά.

Σχετικά με την εμφάνιση «solid-like» συμπεριφοράς, παρατηρήθηκε πως στις δύο σειρές με τα NP₇ (δηλ. PEO₁₀₀/NP₇ και PEO₃₀₀/NP₇) αυτή πραγματοποιείται σε πολύ μικρότερες συστάσεις συγκριτικά με τα αντίστοιχα συστήματα με τα NP₆₇, συμφωνώντας με το αναμενόμενο αποτέλεσμα που ήταν ότι μειούμενης της διαμέτρου του νανοπρόσθετου, το σύστημα παρουσιάζει «percolation» σε χαμηλότερες συστάσεις. Κατά τη σύγκριση των σειρών με διαφορετική πολυμερική μήτρα αλλά ίδια νανοσωματίδια, μπορούμε να παρατηρήσουμε πως, όσον αφορά τα μέτρα αποθήκευσης, απωλειών και την τιμή του μιγαδικού ιξώδους στις παραπλήσιες επιμέρους συστάσεις, βλέπουμε συνολικά μία αύξηση, η οποία προκύπτει λόγω της χρήσης πολυμερικής μήτρας μεγαλύτερου μοριακού βάρους, PEO₃₀₀ αντί του PEO₁₀₀, αν και το ελάχιστο του ιξώδους στις σειρές με την μεγάλη πολυμερική μήτρα εμφανίζεται σε κατά βάρος σύσταση 2%, σε αντίθεση με 4% όπου εμφανίζεται για τη σειρά με το PEO₁₀₀. Επίσης, οι συντελεστές μετατόπισης (a_T) όλων των δειγμάτων, ανεξαρτήτου σειράς, που δεν εμφάνιζαν «solid-like» συμπεριφορά, εμφάνισαν παρόμοια θερμοκρασιακή εξάρτηση, ακολουθώντας το μοντέλο κατά Arrhenius.

Στην προσπάθεια σύνδεσης των ρεολογικών ευρημάτων της παρούσας εργασίας με τα μορφολογικά αποτελέσματα αντίστοιχων συστημάτων και την κρυσταλλικότητα, συγκρίνοντας μεταξύ τους τις σειρές PEO₁₀₀/NP₆₇ και PEO₁₀₀/NP₇, μέσω των αντικρουόμενων μεταξύ τους αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι ενώ η εμφάνιση της «solid-like» συμπεριφοράς εμφανίζεται πρώτα στα συστήματα με τα μικρά σωματίδια όπως ακριβώς συνέβαινε με την μείωση της κρυσταλλικότητας, ποσοτικά η τελευταία ξεκινάει σε μικρότερες συστάσεις σε πολυμερές.

Μελετώντας το εσωτερικό δίκτυο των νανοσωματιδίων στα υλικά, προσπαθήσαμε να αποδείξουμε πως ήταν ο λόγος εμφάνισης της «solid-like» συμπεριφοράς στα συστήματα υψηλών συστάσεων, με τα ευρήματα όμως σχετικά με το «interparticle distance», να μην είναι ικανά να ερμηνεύσουν την απόκριση του συνόλου των δειγμάτων. Κάτι τέτοιο είχε παρατηρηθεί και στην μελέτη της κρυσταλλικότητας όπου είχε εξαχθεί το συμπέρασμα ότι υπάρχει ένας επιπλέον παράγοντας, η ικανότητα προσρόφησης των σωματιδίων η οποία είναι μεγαλύτερη στα μεγαλύτερα σωματίδια και η οποία οδηγεί επίσης σε μείωση της κρυσταλλικότητας. Το γεγονός αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα πως πέρα από το δίκτυο που σχηματίζουν τα ανόργανα σωματίδια και το περιορισμό που αυτό επάγει στις αλυσίδες, πιθανότατα υπάρχει και κάποιος άλλος παράγοντας που επηρεάζει την συμπεριφορά, στρέφοντάς μας προς το πηλίκο E/V_{PEO} . Η μελέτη και ο υπολογισμός των επιμέρους τιμών για τα συστήματά μας, μας έδειξε πως υπάρχει ένα συγκεκριμένο κρίσιμο εύρος τιμών του E/V_{PEO} , πάνω από το οποίο καθολικά γινόταν εμφάνιση «solid-like» συμπεριφοράς, ανεξαρτήτου σειράς, συσχετίζοντας τη συγκεκριμένη συμπεριφορά με τον όγκο του πολυμερούς που βρίσκεται προσροφημένος πάνω στην ανόργανη επιφάνεια των νανοσωματιδίων σε κάθε περίπτωση.

Επιπροσθέτως, θα πρέπει να αναφερθεί ότι, τουλάχιστον από όσο ξέρουμε, δεν έχει αναφερθεί προηγουμένως στη βιβλιογραφία σε κανένα σύστημα τόσο σημαντική μείωση του ιξώδους όσο αυτή που παρατηρήθηκε στα συστήματα της παρούσας εργασίας.

Τέλος, συμπερασματικά, σύμφωνα με τα όσα έχουν αναφερθεί σχετικά με την μείωση του ιξώδους στα συστήματα της παρούσας εργασίας αλλά και στις δημοσιεύσεις της βιβλιογραφίας που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι εμφανές ότι δεν είναι ξεκάθαρο το σε ποιες περιπτώσεις εμφανίζεται μείωση του ιξώδους σε νανοσύνθετα υλικά πολυμερούς/νανοσωματιδίων και σε ποιες εμφανίζεται η πιο «συμβατική» συμπεριφορά με αύξηση του ιξώδους, λόγω της προσθήκης των νανοπρόσθετων. Συγκεκριμένα, δεν έχουν, ακόμη, προσδιοριστεί οι λόγοι που οδηγούν σε μία τέτοια συμπεριφορά και είναι φυσικό πως απαιτείται πιο επισταμένη μελέτη του αντικείμενου αυτού, με τη ρεολογική μελέτη και τα μορφολογικά αποτελέσματα των συστημάτων να λειτουργούν συνεργιστικά προς αυτή την κατεύθυνση.