

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
Polydimethylsiloxane (PDMS) ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ BaTiO₃, BaSrTiO₃, MWCNTs, GNP****Α. Χ. Πατσίδης*, Γ. Χ. Ψαρράς**Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα
(*patsidis@upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η επιστημονική και τεχνολογική σημασία των νανοδομημένων υλικών σε συστήματα προηγμένης τεχνολογίας είναι πολύ μεγάλη και αναγνωρίζεται διεθνώς, λόγω των εν δυνάμει εφαρμογών τους, που βασίζονται στη θερμομηχανική συμπεριφορά τους, στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες κτλ. Η βασική επίδραση της νανο-ενισχυτικής φάσης σχετίζεται με την εκτεταμένη διεπιφάνεια που σχηματίζεται ανάμεσα στα συστατικά του σύνθετου συστήματος, μια τέτοια διάταξη μπορεί να προσομοιωθεί ως ένα διεσπαρμένο δίκτυο νανοπυκνωτών. Η φόρτιση και εκφόρτιση των σύνθετων νανοδιηλεκτρικών μπορεί να ορίσει μια διαδικασία αποθήκευσης ενέργειας στη νανοκλίμακα. Η ενσωμάτωση πολικών οξειδίων ή πιεζο/σιδηρο-ηλεκτρικών στοιχείων στο εσωτερικό ελαστομερικής μήτρας προσθέτει λειτουργικότητα στη συμπεριφορά των νανοςύνθετων, μέσω της μεταβαλλόμενης πόλωσης των εγκλεισμάτων. Από την άλλη μεριά η ενίσχυση των πολυμερών με νανοεγκλείσματα αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα οδηγεί σε συστήματα με προηγμένη θερμομηχανική και ηλεκτρική συμπεριφορά. Στην παρούσα μελέτη εξετάσθηκαν οι διηλεκτρικές, μηχανικές και θερμικές ιδιότητες ως συνάρτηση της συγκέντρωσης και της διασποράς των πολικών κεραμικών σωματιδίων των συστημάτων ελαστομερικής μήτρας με νανο-εγκλείσματα τιτανικού βαρίου (BaTiO₃) και νανοσωματίδια του μεικτού οξειδίου τιτανίου-στρόντιου-βαρίου (BaSrTiO₃). Επιπλέον, έγινε ενσωμάτωση νανοεγκλεισμάτων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχίου (MWCNTs) και αποφλοιωμένων γραφιτικών νανοεπιπέδων (exfoliated graphite nanoplatelets, GnP) με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση της συγκέντρωσης, του μεγέθους και της γεωμετρίας των νανοεγκλεισμάτων στη συμπεριφορά των νανοςύνθετων υλικών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι συνεχώς εξελισσόμενες τεχνολογικές εφαρμογές δημιουργούν νέες απαιτήσεις ως προς τη συμπεριφορά των τεχνικών υλικών. Πολλές φορές η ικανοποίηση των απαιτήσεων αυτών προϋποθέτει την ανάπτυξη νέων καινοτόμων υλικών με προηγμένες ιδιότητες και λειτουργίες [1-7]. Η επιλογή των υλικών για μία συγκεκριμένη εφαρμογή, μέχρι πρόσφατα, βασιζόταν στις τιμές των διαφόρων ιδιοτήτων των υλικών (π.χ. μέτρο ελαστικότητας, ειδική αγωγιμότητα, δείκτης διάθλασης κλπ). Τα προηγμένα υλικά καλούνται να ανταποκριθούν στην εξυπηρέτηση των συνεχώς μεταβαλλόμενων κοινωνικών αναγκών, με αυτό τον τρόπο πέρα από τις ονομαστικές τιμές διαφόρων ιδιοτήτων προκύπτει ως ζητούμενο η πολυλειτουργικότητα της συμπεριφοράς τους. Έτσι, γεννιέται η ανάγκη σχεδιασμού και ανάπτυξης πολυλειτουργικών υλικών στα οποία θα μπορεί να αποθηκευτεί και να ανακτηθεί ενέργεια και πληροφορία, θα παρουσιάζουν ελεγχόμενη μεταβολή της πόλωσης, καλή δυναμική μηχανική απόκριση και δυνατότητα εργασίας σε διαβρωτικό περιβάλλον. Τα νανοςύνθετα υλικά ελαστομερικής μήτρας που ενσωματώνουν τόσο κεραμικά όσο και ανθρακικά νανοσωματίδια, αποκτούν αυξημένο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της προηγμένης απόδοσής τους.

Σε αυτή τη μελέτη, διαφορετικού τύπου νανοσωματίδια είναι ενσωματωμένα σε μια ελαστομερική μήτρα (PDMS). Τα χρησιμοποιούμενα υλικά πληρώσεως είναι νανοσωματίδια BaTiO₃, BaSrTiO₃, MWCNTs και GNP.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Παρασκευή δοκίμων

Στην παρούσα εργασία παρασκευάσθηκαν νανοσύνθετα συστήματα στα οποία ως μητρική φάση χρησιμοποιήθηκε το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS). Το (PDMS) ανήκει σε μια ομάδα πολυμερικών οργανικών ενώσεων πυριτίου που συνήθως αναφέρονται ως σιλικόνες. Ο χημικός τύπος για το PDMS είναι $\text{CH}_3 [\text{Si} (\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{Si} (\text{CH}_3)_3$ και παρέχεται από την προμηθεύτρια εταιρεία Dow Corning. Ως ενισχυτική φάση χρησιμοποιήθηκαν πολικά κεραμικά νανοσωματίδια BaTiO_3 και BaSrTiO_3 της εταιρείας (Sigma Aldrich). Η διάμετρος των νανοσωματιδίων, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, για τα νανοσωματίδια του τιτανικού βαρίου και μεικτού οξειδίου τιτανίου-στροντίου-βαρίου είναι μικρότερη των 100 nm. Επιπροσθέτως χρησιμοποιήθηκαν νανοεγκλείσματα MWCNTs 3-15 τοιχώματα και μήκος 1-10 μm και νανοεγκλείσματα GnP μέσου πάχους 1-4nm της εταιρείας (PlasmaChem).

Παρασκευάστηκαν συνολικά 13 δοκίμια. Ένα δοκίμιο αναφοράς PDMS και 12 δοκίμια με περιεκτικότητες 1, 5 και 10 phr (parts per hundred rubber per weight) για όλα τα νανοεγκλείσματα. Η διαδικασία παρασκευής αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

- Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη PDMS με 50 ml τολουολίου για 20 λεπτά (ανάδευση με γυάλινη ράβδο) και ανάμειξη της σκόνης με 50 ml τολουολίου για 30 λεπτά (μαγνητική ανάδευση) 300 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Στη συνέχεια, τα δύο μείγματα τοποθετήθηκαν σε κοινό δοχείο και έγινε μαγνητική ανάδευση αυτών για 30 λεπτά σε 400 rpm και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ακολούθησε συνεχής ανάδευση για 4 ώρες σε θερμοκρασία $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό 300 rpm διαδεχόμενη από ανάδευση για 1 ώρα σε $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ και 100 rpm.
- Έπειτα, προστέθηκε ο παράγοντας σκλήρυνσης υπό ανάδευση για 20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Ακολούθως, έγινε έκχυση των διαλυμάτων σε μεταλλικά καλούπια και τοποθέτηση τους σε φούρνο υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 ώρα για την αποφυγή σχηματισμού φυσαλλίδων,
- Τέλος, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της σκλήρυνσης για 20 λεπτά στους $110\text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 Μέθοδοι

Η θερμική απόκριση των δειγμάτων μελετήθηκε μέσω της τεχνικής της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), με τη χρήση της συσκευής TA Q 200 DSC (TA Instruments). Με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού, προγραμματίστηκε η θερμική κατεργασία των υπό μελέτη δειγμάτων (ρυθμός θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$ σε ένα εύρος θερμοκρασιών από $(-50^\circ\text{C} - 250\text{ }^\circ\text{C})$) για να χαρακτηρισθούν οι τυχόν θερμικές τους μεταβάσεις.

Για τη μελέτη της δυναμικής μηχανικής απόκρισης των σύνθετων δειγμάτων που παρασκευάσθηκαν χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης DMA (DMA, Q800, TA Instruments). Με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού προγραμματίστηκε το προφίλ της θερμικής – μηχανικής καταπόνησης των υπό εξέταση δειγμάτων. Οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των νανοσύνθετων μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας την μέθοδο κάμψης τριών σημείων (3 point bending) με πακτωμένα τα άκρα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ($30\text{ }^\circ\text{C} - 200\text{ }^\circ\text{C}$, ρυθμός θέρμανσης $5\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$), εφαρμόζοντας μια σταθερή δύναμη 100 mN σε συχνότητα 1 Hz.

Η ηλεκτρική απόκριση των δοκιμών εξετάσθηκε μέσω της Ευρυζωνικής Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (BDS). Χρησιμοποιήθηκε η γέφυρα εναλλασσόμενου Alpha-N της Novocontrol και η κυψελίδα BDS 1200 την ίδιας εταιρείας. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας επετεύχθη μέσω του συστήματος Novotherm με ακρίβεια $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$. Τα δοκίμια εξετάσθηκαν σε ένα θερμοκρασιακό

εύρος από τους 30 °C - 200 °C με θερμοκρασιακό βήμα 5 °C και για ένα εύρος συχνοτήτων από τα 10⁻¹ Hz έως τα 10⁷ Hz. Η συνολική διάταξη είναι συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή όπου ελέγχονται και αποθηκεύονται όλα τα δεδομένα.

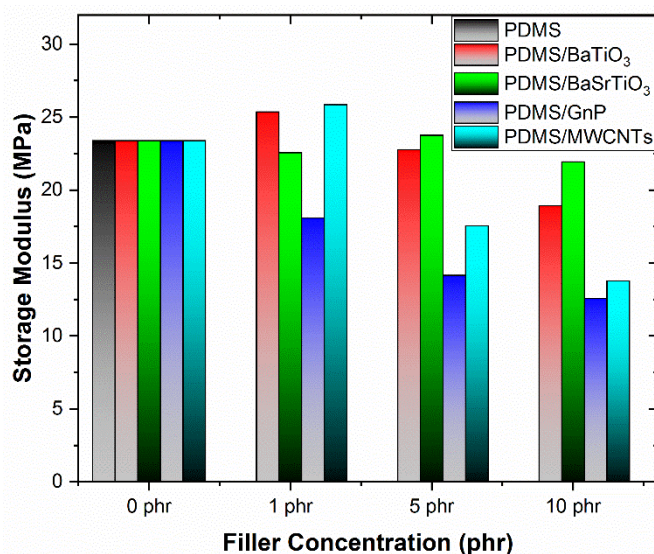
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Θερμικός χαρακτηρισμός των νανოსύνθετων

Στα θερμογραφήματα DSC των νανοςύνθετων που μελετήθηκαν καταγράφεται η διεργασία μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερική φάση της μήτρας. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίστηκαν με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού (TA Universal Thermal Analysis), μέσω του σημείου καμπής της μετάβασης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για όλα τα νανοςύνθετα κυμάνθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -45 °C έως -40 °C με μία μικρή διακύμανση ανάλογα με το νάνοεγκλεισμο.

3.2 Μηχανικός χαρακτηρισμός των νανοςύνθετων

Από τις μεταβολές του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών προκύπτει η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των εξεταζόμενων νανοςύνθετων. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται ραβδογράμματα του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της περιεκτικότητας των νανο-εγκλεισμάτων. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση των τιμών του μέτρου αποθήκευσης με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοεγκλεισμάτων, στις περισσότερες περιπτώσεις. Πιθανόν η συμπεριφορά αυτή να οφείλεται στη λειτουργία των νανοεγκλεισμάτων ως ανυψωτές μηχανικών τάσεων στο εσωτερικό του σύνθετου υλικού. Το σύνθετο που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή είναι το 1 phr PDMS/ MWCNTs.

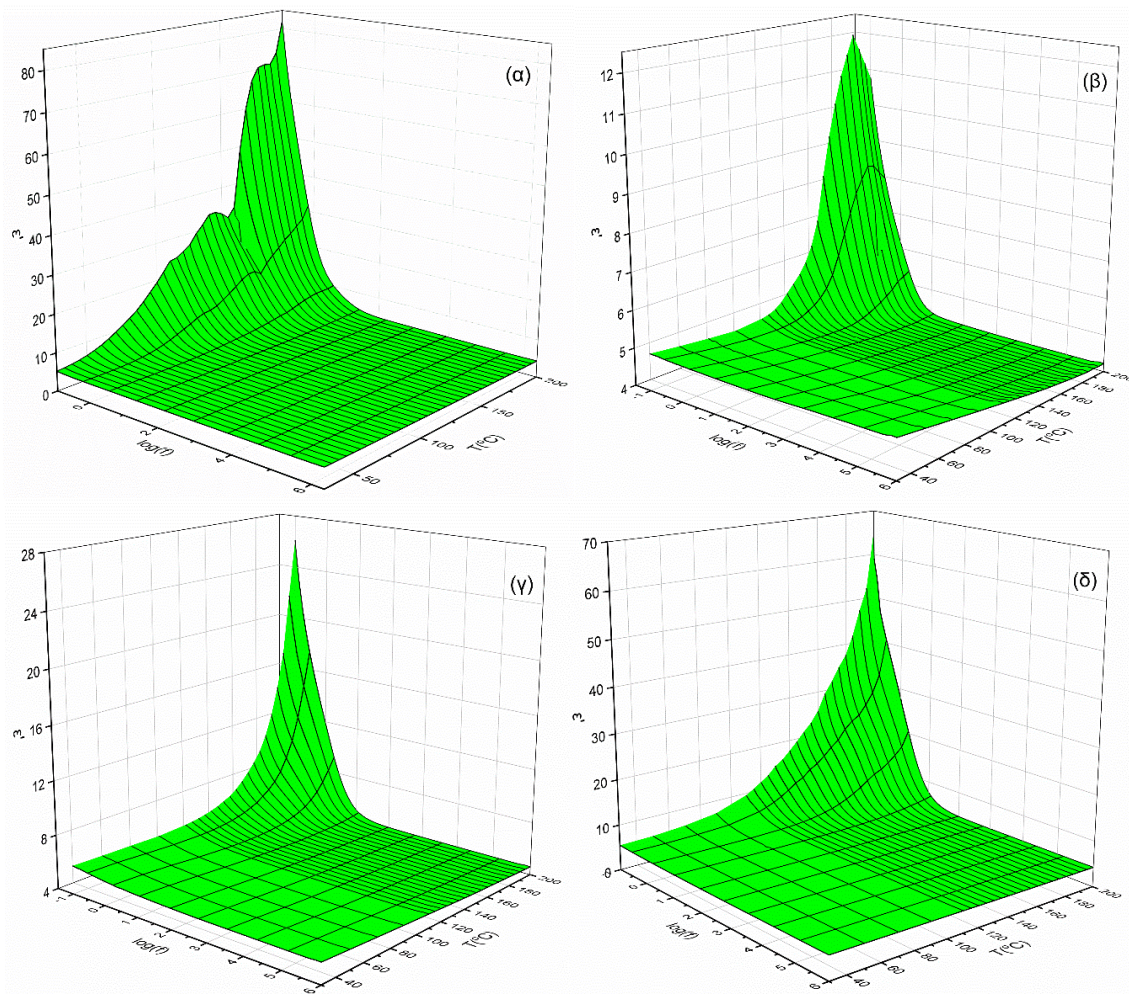


Σχήμα 1. Ραβδογράμματα του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της περιεκτικότητας για όλα τα εξεταζόμενα δοκίμια στους 200 °C.

3.3 Διηλεκτρική απόκριση

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η διηλεκτρική απόκριση των νανοςύνθετων με περιεκτικότητα 1 phr σε ενισχυτική φάση. Τα 3D διαγράμματα του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας και της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. Τα συστήματα με ενισχυτική φάση παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ϵ' από αυτές του καθαρού PDMS, σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων και θερμοκρασιών. Οι τιμές του ϵ' μειώνονται με τη συχνότητα καθώς τα μόνιμα ή επαγόμενα δίπολα του συστήματος δεν μπορούν να παρακολουθήσουν την εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου. Στις χαμηλές συχνότητες οι τιμές του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας αυξάνουν με τη θερμοκρασία.

Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας, συμπεριφορά που αποδίδεται στην αυξημένη κινητικότητα των μόνιμων και επαγόμενων διπόλων στο εσωτερικό των συστημάτων. Παρόμοια συμπεριφορά καταγράφηκε για όλα τα υπό μελέτη συστήματα.

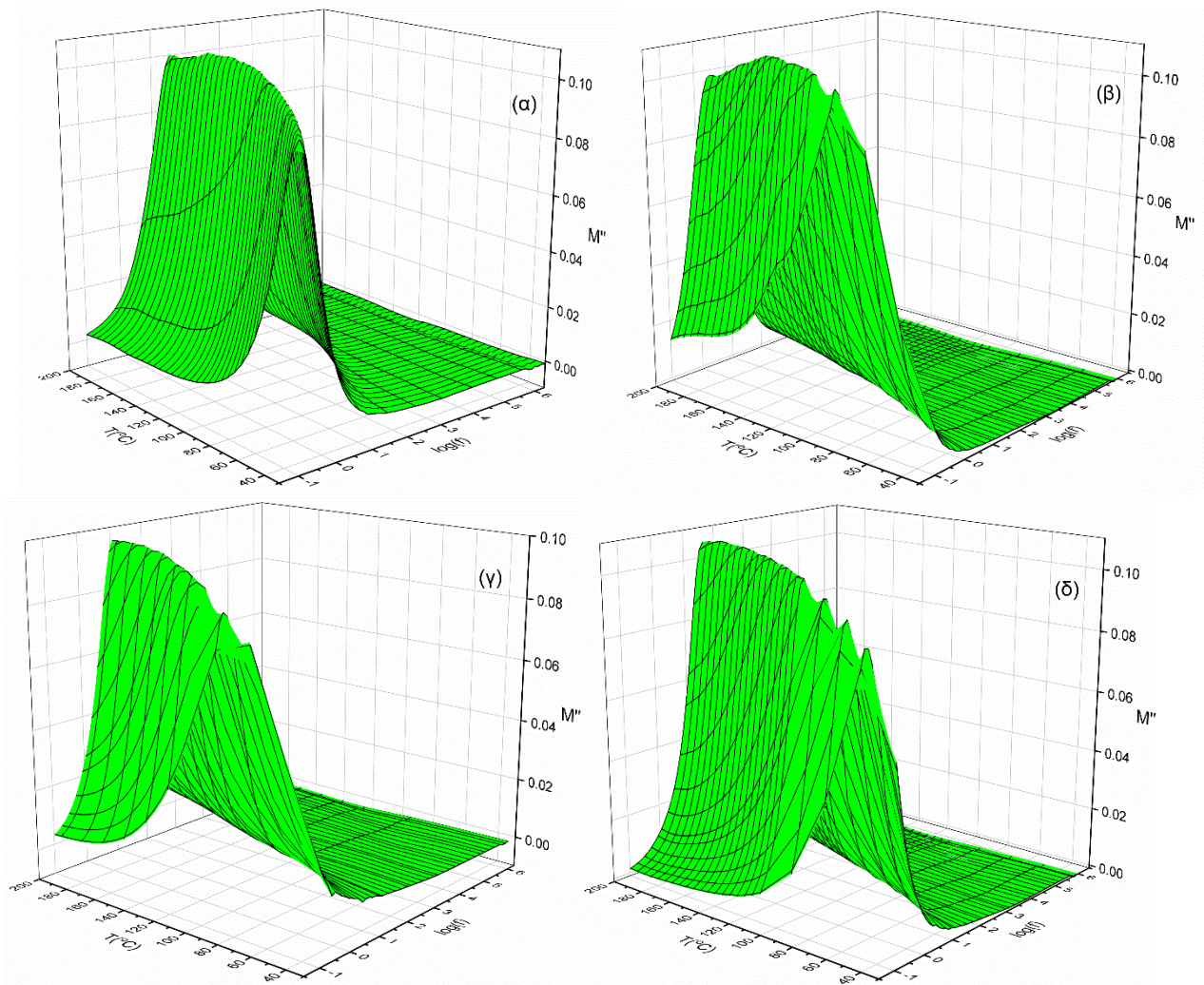


Σχήμα 2. Καμπύλες μεταβολής του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας ($\log(f)$) και της θερμοκρασίας (T) για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 phr (α) PDMS/ $BaTiO_3$ (β) PDMS/ $BaSrTiO_3$ (γ) PDMS/MWCNTs και (δ) PDMS/GnP.

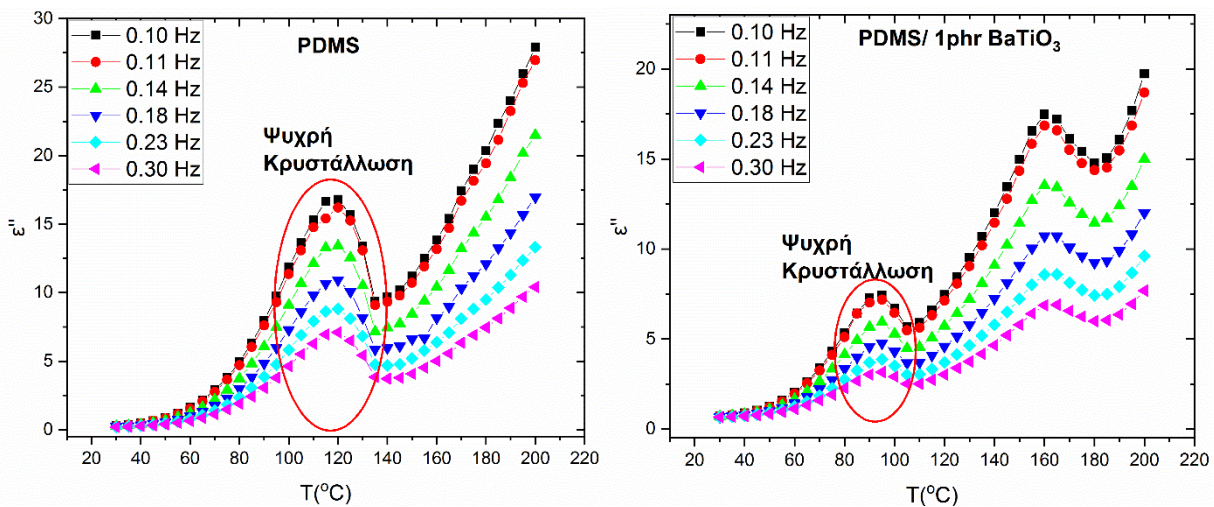
Στις καμπύλες μεταβολής του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας και της θερμοκρασίας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3 παρατηρείται ο σχηματισμός κορυφών στις χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Οι κορυφές που εμφανίζονται, στις υψηλές θερμοκρασίες, οφείλονται στο φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης εμφανίζεται σε σύνθετα ή πολυφασικά συστήματα υλικών, λόγω της συγκέντρωσης μη δέσμίων φορτίων στη διεπιφάνεια των φάσεων. Παρατηρείται ακόμη και σε μη ενισχυμένα πολυμερή εξ αιτίας της παρουσίας πλαστικοποιητών, προσμίξεων και άλλων ουσιών στο εσωτερικό των πολυμερών.

Στις καμπύλες του φανταστικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ'') συναρτήσει της θερμοκρασίας που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4 καταγράφονται κορυφές που αποδίδονται στη μη διπολική χαλάρωση της ψυχρής κρυστάλλωσης της ημικρυσταλλικής ελαστομερικής μήτρας του PDMS. Ο μηχανισμός αυτός καταγράφεται σε σταθερή θερμοκρασία παρά τη μεταβολή της συχνότητας γεγονός που υποδηλώνει μια διεργασία αλλαγής φάσης. Το συμπέρασμα ότι πρόκειται

για την ψυχρή κρυστάλλωση ενισχύεται από το γεγονός ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το PDMS είναι ~ -45 °C.



Σχήμα 3. Καμπύλες μεταβολής του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου (M'') συναρτήσει του λογαρίθμου της συχνότητας ($\log(f)$) και της θερμοκρασίας (T) για τα δοκίμια με περιεκτικότητα 1 phr (α) PDMS/ $BaTiO_3$ (β) PDMS/ $BaSrTiO_3$ (γ) PDMS/MWCNTs και (δ) PDMS/GnP.



Σχήμα 4. Καμπύλες μεταβολής του φανταστικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ'') συναρτήσει της θερμοκρασίας (T).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη, θερμικός, μηχανικός και διηλεκτρικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων υλικών ελαστομερικής μήτρας PDMS ενισχυμένα με πολικά κεραμικά νανοσωματίδια. Επιπλέον, με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση της συγκέντρωσης, του μεγέθους και της γεωμετρίας των νανοεγκλεισμάτων πραγματοποιήθηκε και ενσωμάτωση νανοεγκλεισμάτων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα. Από τον θερμικό χαρακτηρισμό παρατηρήθηκε ότι τα υπό μελέτη νανοσύνθετα παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης η οποία κυμάνθηκε σε ένα εύρος θερμοκρασιών από $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ με μία μικρή διακύμανση ανάλογα με το νανοεγκλείσμα. Από τα πειραματικά αποτελέσματα για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά προκύπτει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης σε νανοεγκλείσματα στα δοκίμια προκαλεί μείωση της τιμής του μέτρου αποθήκευσης. Τέλος, μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος μελετήθηκε η ηλεκτρική απόκριση των νανοσύνθετων. Τα φαινόμενα που καταγράφονται περιλαμβάνουν συνεισφορά τόσο από την ελαστομερική μήτρα όσο και από την ενισχυτική φάση. Η ηλεκτρική διαπερατότητα αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοεγκλείσματα και της θερμοκρασίας και μείωση της συχνότητας. Στα 3D διαγράμματα $M'' = F(\log(f), T)$, καταγράφεται μία αργή διεργασία χαλάρωσης η οποία αποδίδεται στο φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης. Στα διαγράμματα του $\epsilon'' = F(T)$ καταγράφεται μία ακόμη διεργασία η οποία σχετίζεται με την ψυχρή κρυστάλλωση του PDMS, που αντιστοιχεί σε μια διεργασία αλλαγής φάσης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα Μεταδιδακτορική έρευνα υλοποιείται με υποτροφία του ΙΚΥ η οποία χρηματοδοτείται από την Πράξη «Ενίσχυση Μεταδιδακτόρων Ερευνητών/Ερευνητριών» από τους πόρους του ΕΠ «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση» με άξονες προτεραιότητας 6,8,9 και συγχρηματοδοτείται από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ και το ελληνικό δημόσιο».



Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. Nayak, T.K. Chaki, D. Khastgir. Ind. Eng. Chem. Res., 53 (2014) 14982–14992.
- [2] S. Nayak, M. Rahaman, A.K. Pandey, D.K. Setua, T.K. Chaki, D. Khastgir. J. Appl. Polym. Sci. 127 (2012) 784-796.
- [3] A. Patsidis, G.C. Psarras. Exp. Pol. Lett. 4 (2008) 234-243.
- [4] G. Ioannou, A. Patsidis, G.C. Psarras. Comp. A., 42 (2011) 104-110.
- [5] A.C. Patsidis, K. Kalaitzidou, G.C. Psarras. Mater. Chem. Phys., 135 (2012) 798.
- [6] A.C. Patsidis, K. Kalaitzidou, D.L. Anastassopoulos, A.A. Vradis, G.C. Psarras. J. Chinese Adv. Mater. Soc., 2 (2014) 207-221.
- [7] A.C. Patsidis, K. Kalaitzidou, G.C. Psarras. J. Therm. Anal. Calorim., 116 (2014) 41-49.