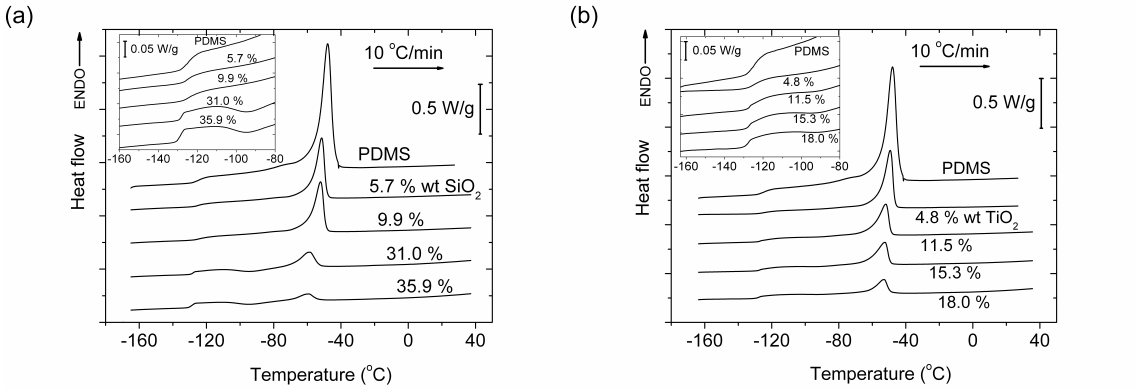
Συγκριτική μελέτη της επιρροής νανοσωματιδίων πυριτίας και τιτανίας στη μοριακή κινητικότητα της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης

Π. Κλώνος[1], Π. Πίσσης[1], Α. Παναγοπούλου[1], Α. Κυρίτσης[1], L. Bokobza[2]
[1] *Τομέας Φυσικής, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου 15780, Αθήνα*
[2] *Laboratoire PPMD, E.S.P.C.I., 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex, France*

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επιρροή νανοσωματιδίων πυριτίας (SiO_2, διαμέτρου 5 nm) και τιτανίας (TiO_2, 20-40 nm) στις θερμικές μετάβασεις και τη μοριακή κινητικότητα του πολυμερικού πλέγματος πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS, MB=18000). Τα σωματίδια παρασκευάσθησαν τη παρουσία πολυμερούς (*in situ*) με τη χρήση της τεχνικής λύματος-πηκτής (sol-gel). Τα συστήματα αυτά σχεδιάσθηκαν έτσι ώστε να προκύψουν μηχανικώς ενισχυμένα και σταθερά υλικά, προορισμένα για εφαρμογές όπως π.χ. σε ελαστικά αυτοκινήτων. Οι τεχνικές που εφαρμόσθηκαν σε αυτήν την εργασία ήταν: η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC, -170 έως 40 ^oC) και η διηλεκτρική τεχνική των Θερμικώς Διηγερμένων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC, -150 έως 50 ^oC).

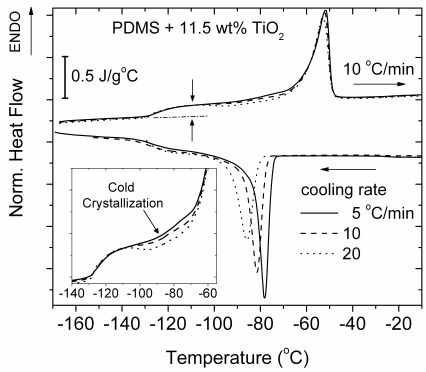
Μετρήσεις μορφολογίας (TEM, SANS), δίογκωσης σε διαλύτες (swelling equilibrium) και μηχανικές μετρήσεις (stress-stain), στα συγκεκριμένα συστήματα [1], έδειξαν ότι τα σωματίδια πυριτίας είναι καλά διασπαρμένα στην πολυμερική μήτρα, υπό μορφή μικρών συσσωματωμάτων με διάχυτες επιφάνειες. Τα σωματίδια τιτανίας είναι μεγαλύτερα και σχεδόν σφαιρικά, παρουσιάζοντας πιο σαφή διαχωριστική επιφάνεια με το πολυμερές. Για περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 10 wt% για την πυριτία και ακόμα χαμηλότερες για την τιτανία, φαίνεται ότι τα σωματίδια σχηματίζουν ένα συνεχές δίκτυο, ενδιαπλεκόμενο, σε όλον του τον όγκο, με το πολυμερές. Οι μηχανικές μετρήσεις επέδειξαν καλή μηχανική ενίσχυση του πολυμερούς από τα νανοσωμάτιδια. Η ενίσχυση είναι υψηλότερη στην περίπτωση της πυριτίας, παρόλο που οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-τιτανίας βρέθηκαν να είναι ισχυρότερες [1].



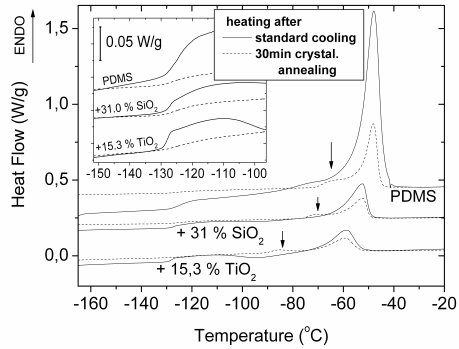
Σχήμα 1. Συγκριτικά θερμογράμματα DSC για τα συστήματα PDMS, PDMS/πυριτία (a) και PDMS/τιτανία (b) κατά τη θέρμανση υπό 10 ^oC/λεπτό. Στα ένθετα παρουσιάζονται οι περιοχές της υαλώδους μετάβασης με μεγαλύτερη λεπτομέρεια.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις DSC (Σχ.1) παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων περιορίζει σημαντικά την ικανότητα κρυστάλλωσης του πολυμερούς, μειώνοντας τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_C (από -78 έως τους -103 ^oC) και το βαθμό κρυτάλλικότητας X_C (από 0.80 σταδιακά στο 0). Φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια περιορίζουν τον αριθμό των πυρήνων κρυστάλλωσης και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, χωρίς όμως να επηρρεάζουν την ποιότητα των κρυστάλλων, αφού η θέση της κορυφής τήξης δεν αλλάζει σημαντικά (Σχ. 1). Η οξεία αλλαγή των μεταβολών T_C και X_C πέραν του 10 wt% πυριτίας και 8 wt% τιτανίας, μπορεί να εξηγηθεί από την ανάπτυξη ενός ανοργάνου συνεχούς δικτύου μέσα στο νανοσύνθετο, σε αυτές και στις υψηλότερες περιεκτικότητες. Σε μεγάλες περιεκτικότητες εγκλείσματος, ο ισχυρός περιορισμός της κρυστάλλωσης (πιο ιχυρός στην περίπτωση της τιτανίας) κατά την ψύξη ωθεί το φαινόμενο να λάβει χώρα και κατά τη θέρμανση (ψυχρή κρυστάλλωση), αμέσως μετά την υαλώδη μετάβαση (Σχ.1). Φαίνεται ότι η κρυστάλλωση εκκινείται και εξελίσσεται στον όγκο του ελεύθερου (unbound) πολυμερούς, όχι κοντά στα νανοσωματίδια. Σε πειράματα αργής και γρήγορης ψύξης - quenching (Σχ. 2) παρατηρήθηκε αναμενόμενη μεταβολή στην διαδικάσια της ψυχρής κρυστάλλωσης, αλλά δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην υαλώδη μετάβαση. Σε πειράματα ανόπτησης (annealing μέσω ημίωρης παραμονής κοντά στην εκάστωτε T_C) (Σχ. 3) παρατηρήθηκε μεταβολή στην σύνθετη κορυφή τήξης των κρυστάλλων. Φυσικό επακόλουθο είναι η απουσία ψυχρής κρυστάλλωσης κατά την αντίστοιχη θέρμανση. Πιο συγκεκριμένα, η δευτερεύουσα κορυφή τήξης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την κύρια (τυπικώς για το PDMS [2]) ενίσχύεται, στην περίπτωση που δίνεται περισσότερος χρόνος στη διαδικασία κρυστάλλωσης. Η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στην τήξη δευτερευόντων-

μετασταθών κρυστάλλων του PDMS, οι οποίοι αναπτύσσονται γύρω από τους πρωτεύοντες σφαιρουλίτες, στις περιοχές όπου άμορφο πολυμερές έχει περιορισθεί από τους πρωτεύοντες κρυστάλλους [3].

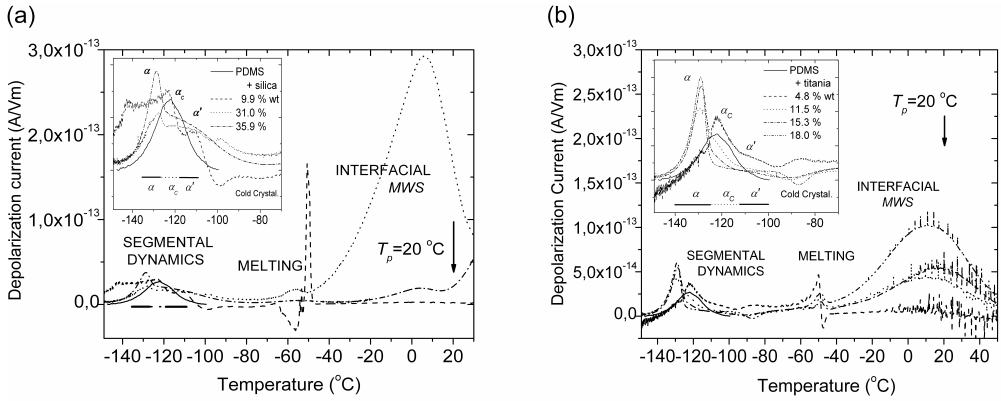


Σχήμα 2. Συγκριτικά θερμογράμματα DSC διαφορετικών ρυθμών ψύξης για το σύστημα PDMS + 11.5 wt% τιτάνια. Στο ένθετο παρουσιάζεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια η περιοχή της υαλώδους μετάβασης και ψυχρής κρυστάλλωσης.



Σχήμα 3. Θερμογράμματα DSC για το πολυμερές και αντιπροσωπευτικά νανοσύνθετα πυριτίας και τιτανίας, θέρμανση κατόπιν γραμμικής συνεχούς ψύξης (συνεχείς γραμμές) και ημίωρης παραμονής στην περιοχή κρυστάλλωσης – annealing (διακεκομμένες γραμμές).

Στις θερμοκρασίες μεταξύ -124 και -130 °C παρατηρείται η υαλώδης μετάβαση. Η επιρροή της προσθηκής νανοσωματιδίων δεν είναι τόσο ισχυρή στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g, όσο στη μορφή, την ισχύ (ΔC_p) και την εξέλιξη της διαδικασίας υάλωσης. Στα νανοσύνθετα, η υαλώδης μετάβαση γίνεται σύνθετη με συστηματικές συνεισφορές: από τον περιορισμό της κρυσταλλικής φάσης (περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών) και την ανάπτυξη ενός διεπιφανειακού στρώματος πολυμερούς επάνω στα νανοσωματίδια (περιοχή των υψηλότερων θερμοκρασιών) (Σχ. 1) [4-5]. Το σχεδόν ακινητοποιημένο διεπιφανειακό στρώμα πολυμερούς υπολογίσθηκε (μέσω της μείωσης του ΔC_p της υαλώδους μετάβασης, με την προσθήκη νανοσωματιδίων) να καταλαμβάνει περίπου το 0.80 wt επί του μη κρυσταλλωμένου πολυμερούς και εκτιμήθηκε [4] να έχει πάχος 2-5 nm στα συστήματα PDMS/πυριτίας και 19-38 nm στα συστήματα με τιτανία. Το ποσοστό του πολυμερούς που συμετέχει στην υαλώδη μετάβαση φαίνεται να είναι σταθερό (περίπου 12 wt% επί του νανοσυνθέτου), γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με σύγχρονες θεωρίες περί των ημικρυσταλλικών νανοσυνθέτων υλικών [5]. Είναι ενδιαφέρον να συμειωθεί ότι στα πειράματα crystallization annealing (ένθετο Σχ. 3) η εικόνα της εξέλιξης της υαλώδους μετάβασης αλλάζει άρδην, περιορίζοντας ισχυρά το βήμα της ειδικής θερμόχωρητικότητας ΔC_P.

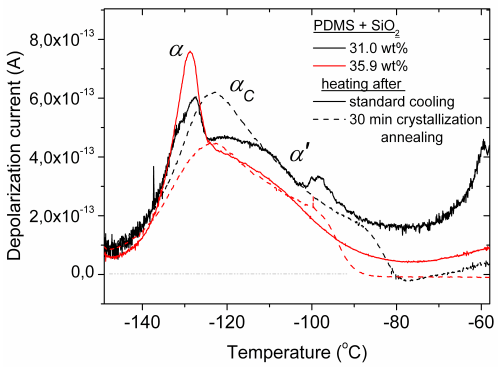


Σχήμα 4. Συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης TSDC για τα συστήματα PDMS, PDMS/πυριτία (a) και PDMS/τιτανία (b). Στα ένθετα παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή περιοχή της συνεργασιακής δυναμικής (υαλώδους μετάβασης) με

Στο Σχ. 4 παρατίθενται τα συγκριτικά θερμογράμματα αποπόλωσης (TSDC) για το πολυμερές και τα νανοσύνθετα πυριτίας (Σχ. 4a) και τιτανίας (Σχ. 4b). Στις χαμηλές θερμοκρασίες -140 έως -100 °C καταγράφεται η σύνθετη εικόνα διηλεκτρικής αποκατάστασης, η οποια σχετίζεται με τη συνεργασιακή μοριακή κινητικότητα (υαλώδη μετάβαση) των υλικών αυτών. Στην περίπτωση των νανοσυνθέτων και στην περιοχή μεταξύ -100 και -75 °C το συμβάν που καταγράφεται οφείλεται στο φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης (σε συμφωνία με τις μετρήσεις της θερμιδομετρίας). Η οξεία εκφόρτιση που καταγράφεται στην περιοχή μεταξύ -65 και -40 °C αντίστοιχει στην τήξη κρυσταλλικότητας, κατά την οποία πολλά δίπολα τα οποία βρισκόταν εγκλωβισμένα εντός

των κρυσταλλικών περιοχών απελευθερώνονται και χαλαρώνουν μαζικώς. Σημειώνεται εδώ, πως το εύρος των τιμών του ρεύματος αποπόλωσης που καταγράφεται κατά την τήξη είναι ανάλογο της αντίστοίχου τιμής της ενθαλπίας τήξης ΔH_m (και του βαθμού κρυσταλλικότητας) όπως καταγράφεται στις μετρήσεις DSC. Τέλος, στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες μεταξύ -40 και 40 ^oC καταγράφεται ο μηχανισμός διεπιφανειακής πόλωσης Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), ο οποίος οφείλεται σε ηλεκτρικά φορτία που έχουν παγιδευθεί στη διεπιφάνεια περιοχών διαφορετικής αγωγιμότητας. Στην προκειμένη περίπτωση αυτή είναι η διεπιφάνεια πολυμερούς-εγκλείσματος, ενώ η ισχύς του μηχανισμού καταγράφεται ανάλογη της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια.

μεγαλύτερη λεπτομέρεια.



Σχήμα 5. Η αντιπροσωπευτική σύνθετη μορφή της TSDC διηλεκτρικής αποκατάστασης, στην περιοχή της συνεργασιακής δυναμικής, για τα νανοσύνθετα του PDMS. Η συμπεριφορά α (άμορφο πολυμερές) (συμπαγείς γραμμές) τείνει προς τη συμπεριφορά α_C (πιο κρυσταλλικο υλικό) κατόπιν των πειραμάτων crystallization annealing (διακεκομμένες γραμμές).

Επανερχόμενοι στην εικόνα της συνεργασιακής δυναμικής, παρατηρούμε στα ένθετα των Σχ. 4a και 4b ότι η απόκριση για το πολύ κρυσταλλικό πολυμερές (X_c=0.80) χαρακτηρίζεται μόνο από τον μηχανισμό α_C (περίπου -125 ^oC) και έχει απλή μορφή, συμφωνώντας με την αντίστοιχη εικόνα του βήματος της υαλώδους μετάβασης της θερμιδομετρίας (Σχ. 1). Ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στην αποκατάσταση τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας που έχουν περιορισθεί μεταξύ (ή εντός) κρυσταλλικών περιοχών. Καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα εμφανίζεται και ενισχύεται ο μηχανισμός α' (-115 έως -105 ^oC), πιο αργός και λιγότερο ισχυρός από τον α_c. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα συγκρινόμενα με παλαιότερες μετρήσεις σε αντίστοιχα συστήματα [4] οδηγούν ισχυρώς στο συμπέρασμα πως ο μηχανισμός α' οφείλεται σε ένα διεπιφανειακό στρώμα πολυμερούς πολύ κοντά στα νανοσωματίδια, το οποίο χαρακτηρίζεται από πολύ περιορισμένη κινητικότητα εξαιτίας των ισχυρών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-εγκλείσματος. Η προσθήκη νανοσωματίδιων περιορίζει το βαθμό κρυσταλλικότητας των υλικών και μαζί του την ισχύ του μηχανισμού α_C, ενώ ταυτοχρόνως ενισχύεται ο μηχανισμός α (ελεύθερο πολυμερές - bulk). Στις περιπτώσεις των μεγαλύτερων περιεκτικοτήτων σε νανοσωματίδια πυριτίας και τιτανίας η απόκριση κυριαρχείται από τους μηχανισμούς α και α', σε συμφωνία με τις 2 συνεισφορές στη μορφή της υαλώδους μετάβασεις κατά τη θερμιδομετρία (Σχ. 1). Στο Σχ. 5 παρατίθενται αντιπροσωπευτικές μετρήσεις μετάβασης από τη συμπεριφορά α στη συμπεριφορά α_C, όταν τα δοκίμια αφέθηκαν να κρυσταλλωθούν ισόθερμα για 30 min.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν και συμπληρώνουν άλλες μετρήσεις χαρακτηρισμού δομής και διήγειραν το ενδιαφέρον για περαιτέρω ανάλυση και μελέτη των συγκεκριμένων υλικών.

Αναφορές

1. Bokobza L, Diop AL. Express Polym Lett 2010;4:355-63.
2. Aranguren M. Polymer 1998;39:4897-903.
3. Sundararajan PR. Polymer 2002;43:1691-3.
4. Fragiadakis D, Pissis P. J Non-Cryst Solids 2007;353:4344-52.
5. Wurm A, Ismail M, Kretzschmar B, Pospiech D, Schick C. Macromolecules 2010;43:1480-7.

Ευχαριστίες

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ, ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΣΠΑ 2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης