

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε πολυβινυλαλκοόλη και πολυβινυλοπυρρολιδόνη 50-50 % w/w και των σύνθετων αυτών με διεσπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου σε συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσης

ΚΟΛΟΝΕΛΟΥ ΕΙΡΗΝΗ
Διπλωματική Εργασία
Α.Μ : 1110201300089

Επιβλέπων
Παπαθανασίου Αντώνης, Επίκουρος Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ 2017

Περιεχόμενα

1. Ιστορική εξέλιξη των σύνθετων υλικών.....3

2. Εισαγωγή.....4

3. Υλικά και μέθοδοι.....5

3.1 Τι είναι τα πολυμερή?.....5
3.2 Γραφένιο.....5
3.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου.....5
3.2.2 Δομή γραφενίου.....6
3.3 Το υδατοδιαλυτό PVA.....7
3.4 Το υδατοδιαλυτό PVP.....8
3.5 Η διηλεκτρική πόλωση.....9
3.5.1 Μηχανισμοί πόλωσης.....9
3.5.2 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....10
3.5.3 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye).....11
3.5.4 Σύστημα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης.....13
3.5.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.....14
3.6 Transition Rate Theory.....16

4. Η πειραματική διάταξη της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.....17

5. Διαδικασία.....18

6. Αποτελέσματα και επεξεργασία.....20

7. Συμπεράσματα.....40

8. Περίληψη.....41

9. Βιβλιογραφία.....41

1. Ιστορική εξέλιξη των σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τον άνθρωπο από αρχαιοτάτων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητες τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά. Για παράδειγμα, οι Αιγύπτιοι (5000 π.Χ.) χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ενίσχυσης τούβλων πηλού με πλέγμα από άχυρα, με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων συστολής που αναπτύσσονταν κατά την ξήρανση του πηλού. Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πλάκες από πολύστρωτες βέργες ξύλου, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από το φυσικό ξύλο έναντι στρέβλωσης που οφειλόταν στην απορρόφηση υγρασίας. Στη Μεσοποταμία (1000 π.Χ.) εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικώματος των τούβλων και των πλακιδίων με σκοπό τον περιορισμό της επιφανειακής φθοράς. Αντίθετα κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους, η οδοποιία στηρίχθηκε στην ενίσχυση του οδοστρώματος με τρίμματα κεραμιδιών. Η χρήση της σιδηρόβεργας για προεντεταμένο σκυρόδεμα, που χρησιμοποιείται στις οικοδομές της σύγχρονης εποχής, δεν είναι παρά η μετεξέλιξη της τεχνικής της ανάμιξης γύψου με ζωικό τρίχωμα, η οποία ήταν μια πρακτική μέθοδος ενίσχυσης εύθραυστων υλικών κατασκευής στους αναπτυσσόμενους πολιτισμούς. Το πρώτο σύνθετο υλικό βασισμένο σε μήτρα πλαστικού εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1920 και επρόκειτο για μίγμα ινιδίων ξύλου με φαινολική φορμαλδεΰδη, γνωστό αργότερα ως βακελίτης, προς τιμή του Βέλγου επιστήμονα Leo Beaekeland. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων 30 ετών Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών υπήρξε ραγδαία και συνδυάστηκε με την προηγηθείσα ανάπτυξη των υψηλής αντοχής ινών γυαλιού και των υψηλής δυσκαμψίας ινών βορίου (1960) και την έντονη τάση της αεροδιαστημικής βιομηχανίας για μεγαλύτερη απόδοση με παράλληλη μείωση βάρους αεροσκαφών και διαστημοπλοίων. Το 1964 διατέθηκαν στην αγορά, αρχικά σε μικρές ποσότητες, οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), οι οποίες τελευταία αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις στις αεροδιαστημικές κατασκευαστικές εφαρμογές. Το 1971 διατέθηκαν στο εμπόριο οι ίνες αραμιδίου, οι οποίες τώρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ελαστικά αυτοκινήτων, καθώς και σε αρκετές αεροδιαστημικές και ναυπηγικές κατασκευές. Η ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητα) και η ειδική δυσκαμψία (λόγος δυσκαμψίας προς πυκνότητα) των ενισχυτικών ινών βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες τα τελευταία 30 χρόνια, π.χ. η ειδική αντοχή και η ειδική δυσκαμψία των ινών γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου και βορίου έχουν φθάσει στο 10-14πλάσιο των αντίστοιχων τιμών του αλουμινίου (ελαφρό μέταλλο). Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο μέρος των εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης. Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το πιο κατάλληλο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά. Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους, που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών. Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλύτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής.

2. Εισαγωγή

Τι είναι το γραφένιο?

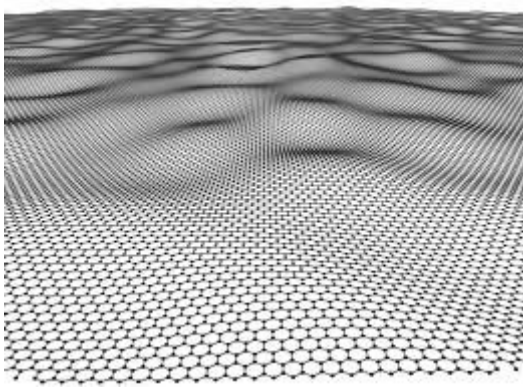
Το γραφένιο αποτελείται από κρυσταλλικά επίπεδα και από μονοστρωματικά άτομα άνθρακα καλά συσκευασμένα σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα κυψελών και αποτελεί βασικό στοιχείο για την οικοδόμηση γραφιτικών υλικών όλων των διαστάσεων. Μπορεί να είναι κλεισμένο σε 0D φουλερένια, τυλιγμένο σε 1D νανοσωλήνες ή στοιβάζονται σε 3D γραφίτη.

Ένα σημαντικό βήμα προόδου στην επιστήμη του γραφενίου σημειώθηκε όταν ο Andre Geim και ο Kostya Novoselov στο Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ κατάφεραν να εξάγουν μονοατομικού πάχους κρυσταλλίτες (γραφένιο) από ακατέργαστο γραφίτη το 2004.

Οι μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες του γραφενίου παράγουν μια απροσδόκητα μεγάλη αδιαφάνεια για μία ατομική μονή στρώση, με εκπληκτικά απλή τιμή (απορροφά ~ 2,3% του λευκού φωτός). Αυτό είναι συνέπεια της ασυνήθιστα χαμηλής ενέργειας της ηλεκτρονικής δομής του μονοστρωματικού γραφενίου, το οποίο αναδεικνύει ηλεκτρόνια και οπές κωνικής ζώνης, που συναντιούνται μεταξύ τους στο σημείο Dirac που είναι ποιοτικά διαφορετικό από τις πιο κοινές τετραγωνικές συμπαγείς ζώνες.

Το 2008 πραγματοποιείται το πρώτο πείραμα που αποδεικνύει ότι το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που υπάρχει στη φύση. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 100 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι.[http01]

Το γραφένιο είναι εντελώς διαφορετικό από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά. Το φυσικό γραφένιο είναι ένα ημι-μέταλλο ή μηδενικού κενού ημιαγωγός.



Εικόνα 2.1: Τρισδιάστατο πλέγμα γραφενίου



Εικόνα 2.2: Φύλλο γραφενίου [http01]

Η σημαντικότητα του γραφενίου αναμφισβήτητα οφείλεται στις πολλαπλές τεχνολογικές εφαρμογές που μπορεί να έχει. Αυτές περιλαμβάνουν:

- •Διαφανές ηλεκτρόδιο σε Οργανικές Ηλεκτρονικές Διατάξεις
- •Μπαταρίες Λιθίου
- •Ηλεκτρονικά κυκλώματα
- •Αισθητήρες
- •Φακοί επαφής

•Αεροδιαστημικά υλικά

Τα νανοσύνθετα υλικά

Νανοσύνθετο είναι ένα πολυφασικό στερεό υλικό όπου μία από τις φάσεις έχει ένα, δύο ή τρεις διαστάσεις μικρότερες από 100 νανόμετρα (nm), ή δομές που έχουν επαναληπτικές αποστάσεις νανο-κλίμακα μεταξύ των διαφόρων φάσεων που συνθέτουν το υλικό. Με την ευρύτερη έννοια ο ορισμός αυτός μπορεί να περιλαμβάνει πορώδη μέσα, κολλοειδή, γέλες και συμπολημερή που διαφέρουν σε ιδιότητες λόγω ανομοιοτήτων στη δομή και τη χημεία. Οι μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές, οπτικές, ηλεκτροχημικές, καταλυτικές ιδιότητες των νανοσύνθετων θα διαφέρει σημαντικά από εκείνη των συστατικών υλικών. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών μονωτικού υλικού/γραφενίου, γι' αυτό θα περιγραφεί παρακάτω μόνο η ηλεκτρική συμπεριφορά που αυτά παρουσιάζουν. Έχουν όρια μεγέθους, για τα αποτελέσματα αυτά έχουν προταθεί, <5 nm για καταλυτική δραστικότητα, <20 nm για την κατασκευή ενός σκληρού μαγνητικού υλικού, <50 nm για δείκτη διάθλασης αλλαγές, και <100 nm για την επίτευξη υπερπαραμαγνητισμού.[KAM1991]

3. Υλικά και μέθοδοι

3.1 Τι είναι τα πολυμερή?

Πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις με μεγάλα μόρια, τα λεγόμενα μακρομόρια, που σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών όμοιων μικρών μορίων, που λέγονται "μονομερή". Τα πολυμερή προκύπτουν από τη χημική αντίδραση των μονομερών, που ονομάζεται πολυμερισμός.

Όμως, προσοχή, καθώς δεν είναι όλα τα μακρομόρια πολυμερή, επειδή δεν αποτελούνται όλα τους από όμοια μόρια π.χ. τα λιπίδια[http02]

Τα πολυμερή διακρίνονται εκ της προέλευσής τους σε "φυσικά πολυμερή" και "συνθετικά πολυμερή". Τέτοια φυσικά πολυμερή είναι για παράδειγμα το DNA, το καουτσούκ, το άμυλο, η κυτταρίνη, οι πρωτείνες κ.λπ., ενώ συνθετικά πολυμερή είναι τα πλαστικά, οι εκρηκτικές ύλες, οι λευκαντικές ουσίες, τα σαπούνια κ.λπ.

Επίσης, διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, ελαστομερή και θερμοσκληρυνόμενα.

3.2 Γραφένιο

Το γραφένιο προσέλκυσε το ενδιαφέρον των μεσοσκοπικών φυσικών, με την ασυνήθιστη ηλεκτρονική συμπεριφορά του υπό την ύπαρξη μαγνητικού πεδίου σε χαμηλή θερμοκρασία. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι ιδιότητες μεταφοράς του, από τις μακροσκοπικές στις μοριακές κλίμακες.

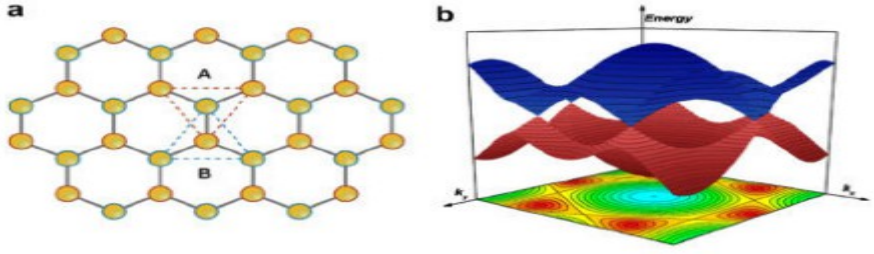
3.2.1 Ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου

Τα γραφένια μερικών στρωμάτων και τα νανοσωματίδια γραφίτη εμφανίζουν μία συμπεριφορά ημιαγωγού ή μονωτή, με την αντίστασή τους να παρουσιάζει μία μικρή μεταβολή σε ένα εύρος 100-300 K. Η ειδική αντίσταση αυξάνεται σημαντικά κάτω από τα 50 K, ενώ μειώνεται αισθητά αν το γραφένιο θερμανθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Τα nanoribbons γραφενίου που παρασκευάζονται με exfoliation του γραφίτη παρουσιάζουν ημιαγωγικές ιδιότητες. Τα nanoribbons γραφενίου προβλέπεται να έχουν ημι-μεταλλικό χαρακτήρα. Για να επιτευχθεί αυτός ο χαρακτήρας, θα πρέπει να εφαρμοστούν ομογενή ηλεκτρικά πεδία κατά μήκος zig-zag αιχμών [RSS2009].

Τα φύλλα γραφενίου τα οποία παρασκευάζονται από οξείδιο του γραφίτη, εμφανίζουν πολύ καλές ιδιότητες τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (FET). Η ευκινησία φορέων φορτίου για τα ηλεκτρόνια και τις οπές είναι της τάξης των 10 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι δείγματα γραφενίου τα οποία περιείχαν ατέλειες, εμφάνιζαν ιδιότητες τρανζίστορ επίδρασης πεδίου. Τα FETs παρασκευάστηκαν με nanoribbons και με on-off λόγο της τάξης του 10^7 σε θερμοκρασία δωματίου. Τα FETs από nanoribbons υπερτερούν σε ιδιότητες σε σχέση με τους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Η ταχύτητα κόρου των FET γραφενίου εξαρτάται από τη 8 συγκέντρωση των φορέων φορτίου. Αυτή η εξάρτηση παρουσιάζεται λόγω της σκέδασης των διεπιφανειακών φωνονίων στην επιφάνεια του πυριτίου. Η παρασκευή αγώγιμων λεπτών υμενίων γραφενίου προέκυψε από τη θερμική μετατροπή του οξειδίου του γραφίτη. Αυτά τα υμένια είναι όμοια σε δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες, με τον υψηλά διατεταγμένο πυρολιτικό γραφίτη (HOPG). Η αντίδραση με ατομικό υδρογόνο μορφοποιεί το γραφένιο και από ημιμέταλλο το καθιστά μονωτή. Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή και οι αρχικές ιδιότητες του γραφενίου αποκαθίστανται με annealing [RSS2009].
Η οπτική αγωγιμότητα του γραφενίου μετρήθηκε πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου για ενέργειες φωτονίων μεταξύ 0.2 και 1.2 eV και οι ιδιότητες αναλύθηκαν στη βάση της θεωρίας για τα μη αλληλεπιδρώντα και χωρίς μάζα φερμιόνια κατά Dirac. Τα nanoribbons γραφενίου φαίνεται να παρουσιάζουν υψηλή μαγνητοαντίσταση, κάτι το οποίο μπορεί να οδηγήσει στο σχεδιασμό spinvalve συσκευών. Πρόσφατα, μετρήθηκε και η θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση μίας οπτικής τεχνικής, που στηρίζεται στη μη επαφή. Οι μελέτες έδειξαν ότι η αγωγιμότητα άγγιζε τιμές μέχρι και $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3$ WmK^{-1}.
Ακόμα, έχει αναφερθεί και η δημιουργία ενός υπεραγώγιμου τρανζίστορ γραφενίου. Αν και το γραφένιο δεν είναι υπεραγώγιμο από μόνο του, όταν τοποθετείται ανάμεσα σε υπεραγώγιμα ηλεκτρόδια παρουσιάζει υπερρεύματα σε κοντινές αποστάσεις, λόγω του φαινομένου Josephson.

3.2.2 Δομή γραφενίου

Το γραφένιο αποτελείται από sp^2 δεσμούς ατόμων άνθρακα που διατάσσονται σε ένα δισδιάστατο κυψελοειδές πλέγμα, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.2.2a [SMD2010]. Με μία πιο προσεχτική παρατήρηση αυτού, διαπιστώνεται ότι τελικά αποτελείται από δύο τριγωνικά υπο- πλέγματα, που συμμετέχουν από κοινού στη δημιουργία του. Τα άτομα του ενός υπο-πλέγματος, βρίσκονται στο κέντρο των τριγώνων τα οποία ορίζονται από το άλλο με μία ενδοατομική απόσταση άνθρακα-άνθρακα (a_{c-c}) ίση με 1.42 Å. Η μοναδιαία κυψελίδα αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα και παραμένει αμετάβλητη με περιστροφή 120^o γύρω από κάποιο άτομο. Κάθε άτομο διαθέτει ένα s τροχιακό και δύο αλληλοπαράλληλα p τροχιακά, τα οποία συνεισφέρουν στη μηχανική σταθερότητα του φύλλου άνθρακα. Το εναπομείναν p τροχιακό, προσανατολισμένο κάθετα στο μοριακό επίπεδο, υβριδίζεται για να σχηματίσει τους π * (αγωγιμότητα) και π (σθένος) δεσμούς, οι οποίοι διέπουν τα φαινόμενα επίπεδης αγωγιμότητας. Οι ενέργειες των δεσμών αυτών, εξαρτώνται από τους φορείς φορτίων, που υπάρχουν τη στιγμή εκείνη στη ζώνη Brillouin. Στα συστήματα χαμηλών ενεργειών, π.χ. στα όρια των σημείων K και K΄, αυτοί οι δύο δεσμοί συναντούν ο ένας τον άλλο παράγοντας κοιλότητες κωνικής μορφής (Εικόνα 3.2.2b) [GM2007]



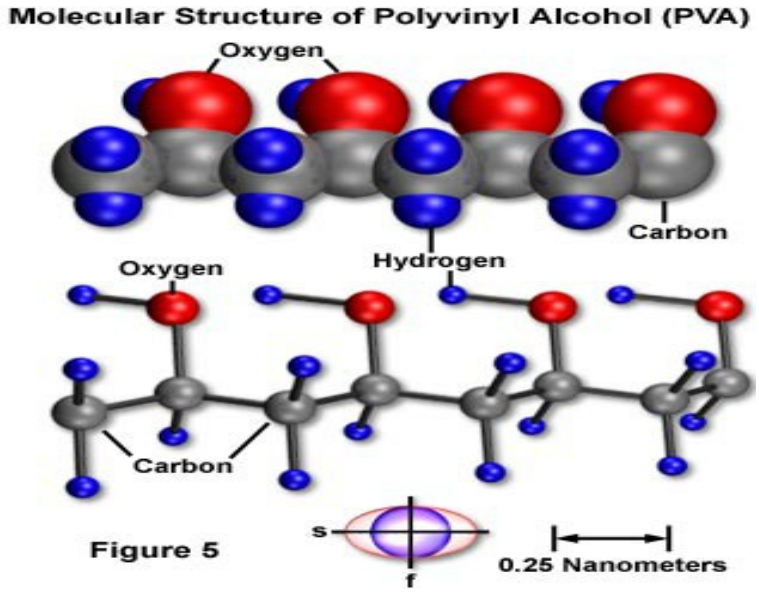
Εικόνα 3.2.2: Ατομική (a) και Ηλεκτρονική (b) δομή γραφενίου [GM2007].

Σε αυτό το όριο χαμηλών ενεργειών η σχέση διασποράς ενέργειας-θέσης είναι γραμμική και τα φορτία παρατηρούνται ως σχετικιστικά σωμάτια μηδενικής μάζας με ταχύτητα όμοια με την ταχύτητα του φωτός, $c^* \sim 10^6$ m/s. Αυτή η τοπικά ασυνήθιστη ηλεκτρονική δομή επιτρέπει την παρατήρηση αρκετών φαινομένων, τα οποία είναι χαρακτηριστικά ενός δυσδιάστατου αερίου φερμιονίων Dirac. Στο όριο υψηλών ενεργειών η γραμμική σχέση διασποράς ενέργειας-θέσης παύει να ισχύει και οι ζώνες παραμορφώνονται, κάτι που οδηγεί σε ανισοτροπία, γνωστή ως τριγωνική παραμόρφωση. Με την τοποθέτηση στρωμάτων γραφενίου το ένα πάνω στο άλλο, δημιουργείται διπλοστρωματικό γραφένιο, το οποίο χαρακτηρίζεται από τις δικές του ιδιότητες [SMD2010]. Το κέντρο των αρωματικών δακτυλίων των ανωτέρων στρωμάτων γραφενίου κατακάθεται πάνω σε ένα άτομο χαμηλότερου στρώματος με τέτοιο τρόπο, ώστε η συμμετρία να είναι τριγωνική παρά εξαγωνική. Με την ενδοεπίπεδη αλληλεπίδραση, οι φορείς φορτίου απαιτούν την ύπαρξη μάζας και η διασπορά μετατρέπεται σε παραβολική διασπορά, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση του Schrödinger. Παρ' όλα αυτά, το διπλοστρωματικό γραφένιο παραμένει χωρίς χάσμα, αν εξαιρέσει κανείς την τριγωνική παραμόρφωση. Η αλληλεπίδραση των δύο π * και π δεσμών του κάθε φύλλου γραφενίου, γεννά δύο άλλους δεσμούς. Με την παρουσία ενός εξωτερικού δυναμικού, ένα χάσμα μπορεί να δημιουργηθεί κοντά στο σημείο K. Η επιτυχής προσκόλληση των στρωμάτων γραφενίου, εξαρτάται από το αν αλλάζει ή όχι προσανατολισμό, η μετατόπιση των πλεγματικών ατόμων άνθρακα από το ένα στρώμα στο άλλο [SMD2010]. Η ενδοεπίπεδη απόσταση του ιδανικού γραφίτη είναι 3.45 Å, αλλά αν τα διαδοχικά επίπεδα περιστραφούν το ένα σε σχέση με το άλλο, τότε αυτή η απόσταση μπορεί να μεγαλώσει ακόμη περισσότερο.

3.3 Το υδατοδιαλυτό PVA

Πολυβινυλαλκοόλη (PVA): Είναι ένα υδατοδιαλυτό συνθετικό πολυμερές. Παράγεται από τον πολυμερισμό του πολυβινυλαλκοόλη. Στην εμπορική του μορφή βρίσκεται είτε σε κόκκους διαλυτούς στην ακετόνη ή και σε νερό (για μικρές ποσότητες). Πιο συνηθισμένο εμπορικό του όνομα είναι Mowilith, Vinavil. Το PVA διαλυμένο σε οξικό αμυλεστέρα κυκλοφορεί στο εμπόριο με την ονομασία UHU (κίτρινη). [ΜΛΗ2000]

Το PVA είναι ένα ατακτικό υλικό, που εμφανίζει κρυσταλλικότητα. Η πολυβινυλαλκοόλη έχει εξαιρετικές ιδιότητες σχηματισμού φιλμ, γαλακτωματοποίησης και κόλλα. Επίσης, είναι ανθεκτικό στο λάδι, στο γράσο και σε διαλύτες. Έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και την ευελιξία, καθώς και υψηλές ιδιότητες φραγμού του οξυγόνου και αρώματος. Ωστόσο, αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται από την υγρασία, δηλαδή με υψηλότερη υγρασία απορροφάται περισσότερο νερό. Το νερό, το οποίο δρα ως πλαστικοποιητής, τότε θα μειώσει σε αντοχή τον εφελκυσμό του, αλλά αυξάνει την επιμήκυνση και αντοχή σε διάτμηση. Το PVA έχει σημείο τήξης 230 °C και 180-190 °C (356 έως 374 βαθμούς Φαρενάιτ) για τους πλήρως υδρολυμένους και μερικώς υδρολυμένους βαθμούς, αντίστοιχα. Ενώ αποσυντίθεται γρήγορα άνω των 200 °C, καθώς μπορεί να υποστεί πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες.[FBV2003]

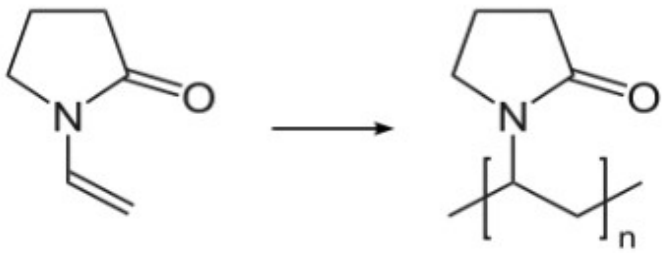


Εικόνα 3.3: Το υδατοδιαλυτό PVA

3.4 Το υδατοδιαλυτό PVP

Η πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) κοινώς ονομάζεται πολυβιδόνη ή ποβιδόνη. Το PVP είναι διαλυτό στο νερό και σε άλλους πολικούς διαλύτες. Για παράδειγμα, αυτό είναι διαλυτό σε διάφορες αλκοόλες, όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, καθώς και σε πιο εξωτικούς διαλύτες, όπως το βαθύ διαλύτη ευτηκτικό, που σχηματίζεται από χλωριούχο χλωρίνη και ουρία (Relin). Όταν στεγνώσει, είναι ένα ελαφρύ φύλλο υγροσκοπικής σκόνης, που εύκολα απορροφά έως και το 40% του βάρους του σε νερό. Το διάλυμα, έχει εξαιρετικές ιδιότητες διαβροχής και εύκολα σχηματίζει φιλμ. Αυτό το καθιστά καλό ως μία επικάλυψη ή πρόσθετο για επιστρώσεις. [WOH2010]

Το PVP είναι μια λευκή, υγροσκοπική σκόνη με μία αδύναμο χαρακτηριστική οσμή. Σε αντίθεση με τα περισσότερα πολυμερή, είναι εύκολα διαλυτό στο νερό και ένας μεγάλος αριθμός οργανικών διαλυτών, όπως αλκοόλες, αμίνες, οξέα, χλωριωμένους υδρογονάνθρακες, αμίδια και λακτάμες. Αφ' ετέρου, το πολυμερές είναι αδιάλυτο στους κοινούς εστέρες, αιθέρες, υδρογονάνθρακες και κετόνες. Το PVP είναι αισθητά υγροσκοπικό. Αυτό το χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με την εξαιρετική σχηματισμού φιλμ, αρχική συγκόλληση και πρόσφυση σε διάφορα υλικά, υψηλή ικανότητα για το σχηματισμό συμπλόκου, καλή σταθεροποιητική και διαλυτοποίησης ικανότητας, έλλειψη ευαισθησίας σε μεταβολές του pH, έτοιμη ακτινοβολία, που προκαλείται από crosslinkability, καθώς και καλή βιολογική συμβατότητα έχουν κάνει το PVP ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ειδικά πολυμερή. Το PVP συντίθεται με πολυμερισμό ελεύθερης ρίζας N-βινυλοπυρρολιδόνης σε νερό ή αλκοόλες με ένα κατάλληλο εκκινητή.[http03]



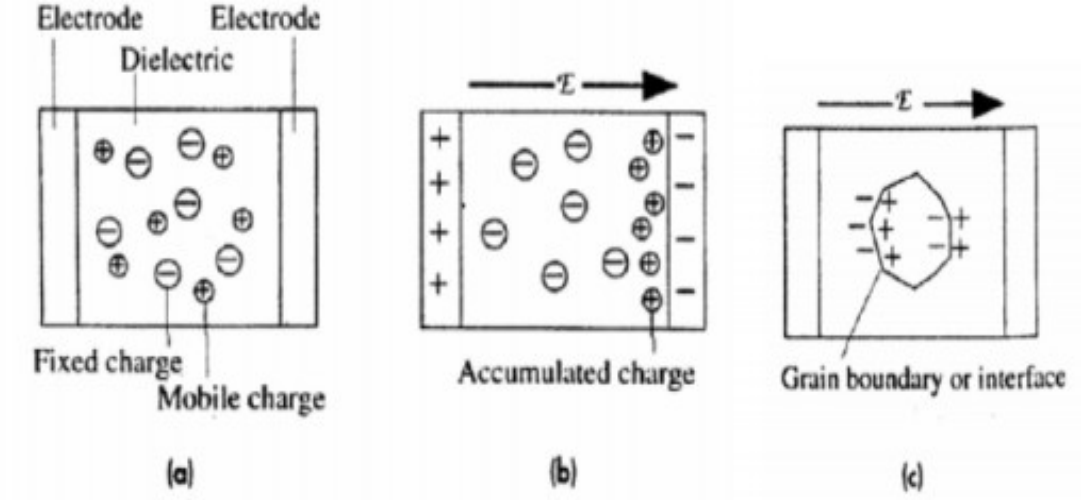
Εικόνα 3.4:Χημική δομή πολυβινυλοπυρρολιδόνης (PVP)

3.5 Η διηλεκτρική πόλωση

3.5.1 Μηχανισμοί πόλωσης

Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

• Η ηλεκτρονική (ατομική) πόλωση επιδρά σε κάθε άτομο ή μόριο, δεδομένου ότι τα κέντρα μάζας του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει τα άτομα θα μετατοπιστούν από το ηλεκτρικό πεδίο (Η.Π.) σχηματίζοντας δίπολα. Αυτή η επίδραση είναι εξαιρετικά γρήγορη, μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι τις οπτικές συχνότητες (10^{15} – 10^{16} Hz) και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.
• Η ιοντική πόλωση αναφέρεται σε υλικά τα μόρια των οποίων διαμορφώνουν ιόντα, που δε διαχωρίζονται από ασθενή Η.Π. ή χαμηλές θερμοκρασίες (ιοντικές ενώσεις). Εκτός από την ηλεκτρονική πόλωση που προκαλείται σε τέτοια μόρια από ένα Η.Π., εμφανίζονται επίσης και ελαστικές μετατοπίσεις των ιόντων δημιουργώντας επιπλέον δίπολα. Ο μηχανισμός αυτός λειτουργεί μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες (10^{12} - 10^{13}Hz) και είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.
• Η διπολική πόλωση (πόλωση προσανατολισμού) αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένους, λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Έτσι χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδέν. Όμως κάτω από την επιρροή του Η.Π., τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του P με το E του Η.Π. Είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των 10^{11} - 10^{12}Hz. Επηρεάζεται από τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία εξασθενεί.
• Η χωρική πόλωση παρατηρείται κυρίως σε μονωτικά υλικά, που αποτελούνται από διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά, όπως το χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Ο κακός συνδυασμός διαφορετικών διηλεκτρικών υλικών προκαλεί υπό την επίδραση ενός Η.Π., απόθεση κινούμενων θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη δίπολων (εικόνα 3.5.1). Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος (μέχρι 1kHz). Η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη μπορεί επίσης να βοηθήσει στη δημιουργία πόλωσης. Είναι μία διαδικασία αργή, έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών.
Συμπερασματικά, η διηλεκτρική πόλωση είναι αποτέλεσμα της σχετικής μετατόπισης θετικών και αρνητικών φορτίων σε ένα υλικό. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, το Η.Π. δεν είναι ικανό να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από τα αρχικά άτομα ή και από το υλικό, κάτι που θα προκαλούσε ηλεκτρική αγωγιμότητα. [http04]



Εικόνα 3.5.1: Πόλωση χωρικού φορτίου σε ηλεκτρόδια και σε συνοριακές επιφάνειες ατελειών ενός διηλεκτρικού

Στα πολυμερή υλικά υπάρχει μεγάλος αριθμός ελευθέρων φορτίων χώρου στη δομή τους. Αυτά δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής τους και μετακινούνται εντός του υλικού υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Εάν το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E_0, που εφαρμόζεται στο υλικό, είναι στατικό, τότε προκύπτει ένα νέο πεδίο Ε μέσα στο υλικό, τέτοιο ώστε:

$$\vec{E} = \vec{E_0} + \vec{E'}$$

όπου Ε' είναι το πεδίο, που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο με συνάρτηση ηλεκτρικής επιδεκτεικότητας χ_s, τότε η ολική πόλωση του υλικού θα είναι:

$$\vec{P} = \chi_s \vec{E}$$

Εάν τώρα ορισθεί το βοηθητικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης, προκύπτει:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \varepsilon_0(1+\chi_s)\vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_s \vec{E} \quad \text{και} \quad \vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)\vec{E},$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ε_s ονομάζεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά. [ΣΙ2004]

3.5.2 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Υπό την επίδραση ενός στατικού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση του υλικού αποκτά μία κορεσμένη τιμή και δεν αλλάζει. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετάται η απόκριση ενός υλικού, όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο αυτό μεταβάλλεται με το χρόνο, δηλαδή δεν είναι σταθερό. Ανάλογα με τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού πόλωσης, αυτός μπορεί να ακολουθήσει ή όχι το πεδίο. Η συνολική πόλωση όμως του υλικού σίγουρα δε μπορεί να το ακολουθήσει. Λέγεται λοιπόν, ότι η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, γεγονός που οφείλεται σε απώλειες ενέργειας, με τη μορφή κυρίως θερμότητας. Σε μιγαδική μορφή το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να γραφτεί ως:

$$\vec{E^*}(t) = \vec{E_0} e^{i\omega t}$$

Έτσι το διανυσματικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης θα είναι επίσης χρονοεξαρτώμενο και ίσο με:

$$\vec{D^*}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega)\vec{E^*}(t) \Rightarrow \vec{D^*}(t) = \vec{D_0} e^{i(\omega t - \delta)}$$

όπου η διαφορά φάσης δ εκφράζει την αδράνεια της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού ως προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Τότε η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση θα είναι της μορφής:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

Το πραγματικό μέρος, ε΄(ω), της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και λαμβάνει δύο χαρακτηριστικές τιμές, ε_s και ε_∞, για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η ε_s καλείται στατιστική διηλεκτρική σταθερά (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η ε_∞ διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό μέρος, ε΄΄(ω), σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει και η dc-αγωγιμότητα. Μπορεί τώρα να ορισθεί το μέγεθος ε΄΄(ω)/ε΄(ω) ως το πηλίκο της ενέργειας που δαπανάται ανά κύκλο, και γίνεται θερμότητα, προς την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό. Το μέγεθος αυτό ονομάζεται εφαπτομένη γωνίας διηλεκτρικών απωλειών (loss angle):

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}$$

Η τιμή της μέσης χρονικά ηλεκτρικής ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα είναι:

$$Q = \tan\delta\left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon'' E_o^2\omega}{2}\right)$$

Για την εύρεση της διηλεκτρικής συνάρτησης μελετάται ο τρόπος, με τον οποίο το σύστημα αντιδρά στην εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Για μικρά εφαρμοζόμενα πεδία η μεταβολή του συστήματος, από την κατάσταση ισορροπίας σε μία άλλη, είναι γραμμική. Η διαδικασία της διηλεκτρικής αποκατάστασης περιγράφεται από τις εξής συναρτήσεις:

♣ Τη συνάρτηση απόκρισης, f(t), η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη εφαρμογή του ηλεκτρικού παλμού απειροστής διάρκειας.

♣Τη συνάρτηση αποκατάστασης, Φ(t), η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη απομάκρυνση του χρονοανεξάρτητου ηλεκτρικού πεδίου.

♣ Τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα, $\chi^*(\omega)$, που συσχετίζεται με την πόλωση που εμφανίζεται στο υλικό με την εφαρμογή αρμονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου:

$$\overline{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi^*(\omega)\cdot\overline{E}(\omega)$$

Επίσης ισχύουν:

$$\frac{df}{dt} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad \text{και} \quad \chi^*(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} f(t)dt$$

Οι συναρτήσεις απόκρισης και αποκατάστασης περιγράφονται από πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην κλίμακα του χρόνου, ενώ η διηλεκτρική επιδεκτικότητα από πειράματα δυναμικής στην κλίμακα των συχνοτήτων. Από τις μεθόδους αυτές μπορούν να εξάχθουν χρήσιμα συμπεράσματα, σχετικά με τη δομή της ύλης, συγκρίνοντας την πειραματική κλίμακα χρόνου (1/ω) με τις διάφορες κλίμακες χρόνου αποκατάστασης τ, που χαρακτηρίζουν τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς του συστήματος.[ΠΡ2003] [ΣΙ2004]

3.5.3 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)

Η σύνδεση των πειραματικώς παρατηρησίμων μεγεθών ε΄, ε΄΄και τ με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται μέσω διαφόρων φαινομενολογικών μοντέλων. Θεωρούνται οι εξής παραδοχές:

i. Το προς μελέτη υλικό είναι ομογενές και ισότροπο, δηλαδή τα μεγέθη ε και χ είναι βαθμωτά.
ii. Το διηλεκτρικό είναι γραμμικό, οπότε ισχύει η αρχή της υπέρθεσης και
iii. Υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός αποκατάστασης, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης (τ). Για να συμβαίνει αυτό πρέπει να υπάρχουν μόνο ενός είδους δίπολα, που βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους

Τότε σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, ο ρυθμός με τον οποίο φθάνει η πόλωση στην τιμή κόρου

$$\overline{P_s} = \varepsilon_0\varepsilon_s\overline{E_0},$$

είναι ανάλογος της απόστασης από την ισορροπία (P_s-P(t)) και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P(t)}{\tau}$$

όπου P_s είναι η πόλωση κόρου ή της κατάστασης ισορροπίας και τ είναι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης, που είναι ουσιαστικά ο χρόνος που απαιτείται ωστε να μειωθεί η πόλωση στο 1/e

της τιμής κόρου, έπειτα από την απότομη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Προκύπτει τελικά, ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς και ενώ ισχύουν οι παραπάνω παραδοχές, ότι η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s}{1+i\omega\tau}$$

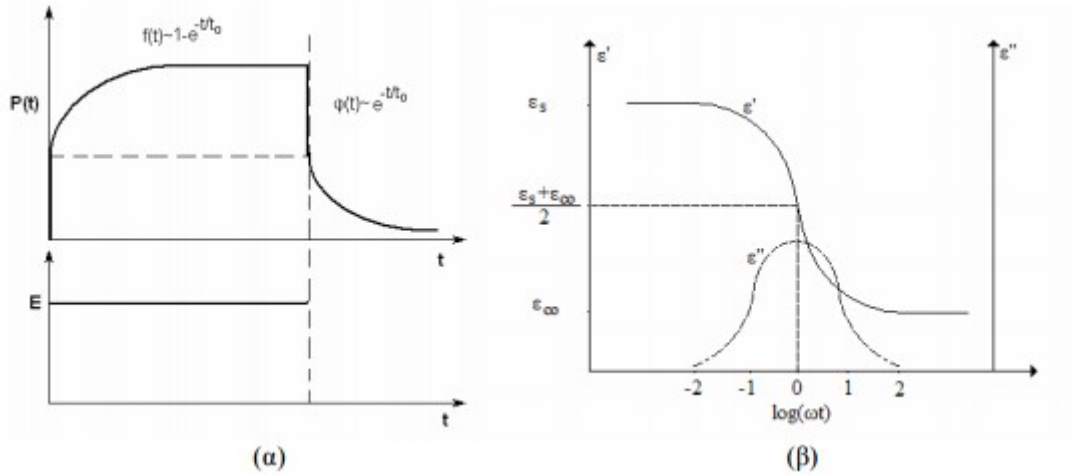
Στην περίπτωση που υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης με $\tau_2 << \tau$ (δηλ. $\tau_2/\tau > 10^6 - 10^9$), τότε

$$\overrightarrow{P_\infty} = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\overrightarrow{E_0},$$

όπου η ε_∞ αντιστοιχεί στον πολύ γρήγορο μηχανισμό (σχεδόν ακαριαίο). Για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}\omega\tau$$



(α) (β)

Σχήμα 3.5.3.1: (α) Πόλωση P(t) υλικού, για αργό και γρήγορο μηχανισμό(-ούς) αποκατάστασης, ως προς το διεγείρον απότομο ηλεκτρικό πεδίο Ε. (β) Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, αντιστοίχως.

Στο Σχ. 3.5.3.1(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ε΄ και ε΄΄ συναρτήσει της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού, σε λογαριθμική κλίμακα. Παρατηρείται μέγιστο στη συνάρτηση ε΄΄ των διηλεκτρικών απωλειών, στη συχνότητα $\omega_{max}=1/\tau$, όπου:

$$\varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad \text{και} \quad \varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$$

οπότε από την τιμή μεγίστου μπορεί, κάθε φορά, να υπολογίζεται ο χρόνος αποκατάστασης κάθε μηχανισμού.

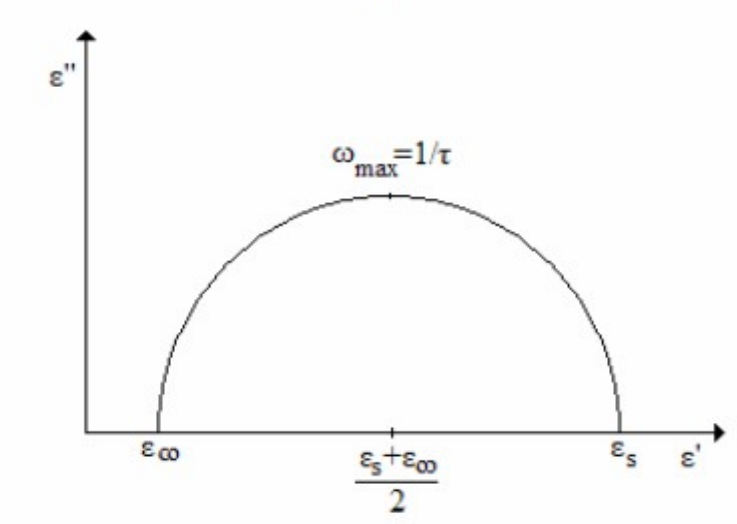
Παρατηρείται ακόμα ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του ε΄, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της ω_{max} τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_{max} δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση. Η πτώση αυτή ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση ή απώλεια διηλεκτρικής σταθεράς. Μπορεί να γίνει μία ακόμα συσχέτιση μεταξύ των ε΄ και ε΄΄. Αυτή

επιτυγχάνεται μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig:

$$\varepsilon'(f)-\varepsilon_\infty=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{u\varepsilon''(u)}{u^2-f^2}du \text{ και } \varepsilon''(f)=-\frac{2}{\pi}\int_0^\infty\frac{\varepsilon'(u)-\varepsilon_\infty}{u^2-f^2}du$$

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, δηλαδή στα άκρα της ζώνης απορρόφησης, καλείται ισχύς του μηχανισμού αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο (dielectric strength) και είναι ίσο με εμβαδό της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του ε΄΄, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta\varepsilon=\varepsilon_s-\varepsilon_\infty=\frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\varepsilon''(\omega)d(\ln\omega)$$



Σχήμα 3.5.3.2 Διάγραμμα Cole-Cole

Αν τώρα απαλειφθεί από τις εξισώσεις Debye ο παράγοντας ωτ, προκύπτει η εξίσωση:

$$\left(\varepsilon'(\omega)-\frac{\varepsilon_s+\varepsilon_\infty}{2}\right)^2+\left(\varepsilon''(\omega)\right)^2=\left(\frac{\varepsilon_s-\varepsilon_\infty}{2}\right)$$

που παριστάνει κύκλο στο επίπεδο (ε΄,ε΄΄), με κέντρο το σημείο ($\varepsilon_s+\varepsilon_\infty/2$,0) και ακτίνα $\varepsilon_s+\varepsilon_\infty/2$ και ονομάζεται διάγραμμα Cole-Cole. Για συστήματα που επιβεβαιώνουν τη θεωρία Debye, τα διαγράμματα Cole-Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα ε΄, όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα. [ΣΤ2005]

3.5.4 Σύστημα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Στην πραγματικότητα δεν ακολουθούν όλα τα συστήματα τις εξισώσεις Debye. Αυτο συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκτάστασης. Στα περισσότερα υγρά και στερεά, όπως τα πολυμερή, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες ενώ οι κορυφές των απωλειών πιο πλατιές. Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις. Όπως:

●Εξίσωση Cole-Cole (C-C) που έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$$

όπου τ_0 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και α μία παράμετρος με τιμές $0 \leq \alpha < 1$. Για α=0, η σχέση είναι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται απ΄τη γωνία απ/2.

●Εξίσωση Havriliak-Negami (H-N):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\right]^\beta}$$

όπου $0 \leq \alpha < 1$ και $0 < (1-\alpha)\beta \leq 1$. Για β=1 προκύπτει η εξίσωση Cole-Cole, για α=0 η εξίσωση Cole-Davidson και για (α=0,β=1) η Debye. Οι παράμετροι α και β καθορίζουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye. [ΣΤ2005]

Σύμφωνα με τις εξισώσεις Maxwell η πυκνότητα ρεύματος j =σ*E και η χρονική παράγωγος της διηλεκτρικής μετατόπισης με dD/dt=iωε*ε_oE είναι ισοδύναμες, όπου σ*(ω) είναι η σύνθετη αγωγιμότητα. Για τα ημιτονοειδή ηλεκτρικά πεδία E(ω) = $E_0 e^{i\,\omega\,t}$ και ε*(ω), σ*(ω) συνδέονται μεταξύ τους με σ*(ω)=σ'(ω)+iσ''(ω)=iωε$_o$ε*(ω). Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του σ* (ω) δίνεται από σ'(ω)=ωε$_o$ε''(ω) και σ''(ω)=ωε$_o$ε'(ω). Για καθαρή ηλεκτρονική αγωγιμότητα δεν προκύπτει συμβολή στο ε' ενώ ε''=$\sigma_o/(\varepsilon_o\omega)$ αυξάνεται γραμμικά με φθίνουσα συχνότητα. Το $\sigma_o(\omega)$ είναι η ηλεκτρονική dc-conductivity. Έτσι, στην αναπαράσταση αγωγιμότητας για την ηλεκτρονική αγωγιμότητα το πραγματικό τμήμα σ'(ω) είναι σταθερό (σ_o) και το φανταστικό μέρος σ'' αυξάνεται γραμμικά με τη συχνότητα.

*Όπως είναι γνωστό ω=2πf, γι' αυτό παρακάτω οι γραφικές είναι συναρτήσει του f και όχι του ω.

3.5.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού έχει θερμοκρασιακή εξάρτηση και μάλιστα μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ερμηνεία είναι απλή, αν σκεφτεί κανείς ότι αυξανομένης της θερμοκρασίας του υλικού η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η ικανότητά τους να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη θερμοκρασία, περιγράφονται από τις εξισώσεις:

●Arrhenius:

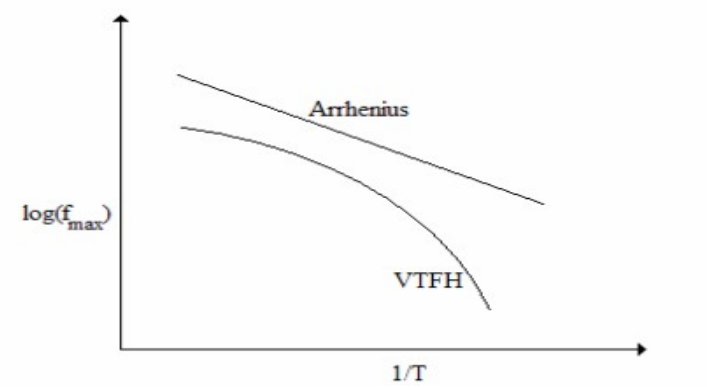
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_\alpha}{kT}\right)$$

όπου E_α είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_o είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_α και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας και k η σταθερά του Boltzmann.

●Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

όπου B είναι μία φαινομενολογική παράμετρος και T_o η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας, όπως και ο τ_o. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς, που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά. Συνήθως τα πειραματικά αποτελέσματα, για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται σε διαγράμματα του $\log(f_{max})$ με το 1/T, όπου f_{max} είναι το 1/2πτ. Οι δύο συναρτήσεις παίρνουν τότε τη μορφή που φαίνεται στο Σχήμα 3.5.5.1, το οποιό ονομάζεται Διάγραμμα Arrhenious.



Σχήμα 3.5.5.1 Διάγραμμα Arrhenious

Για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες-συχνότητες, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης για τον κύριο μηχανισμό περιγράφεται από την προαναφερθείσα εξίσωση Vogel-Tamman-Fulcher (VTF). Η εξίσωση VTF είναι μαθηματικώς ισοδύναμη με την εξίσωση Williams-LandelFerry (WLF), η οποία βρίσκει σημαντική εφαρμογή στην περιγραφή του χρόνου αποκατάστασης και του ιξώδους των πολυμερών. Η εξίσωση WLF έχει τη μορφή:

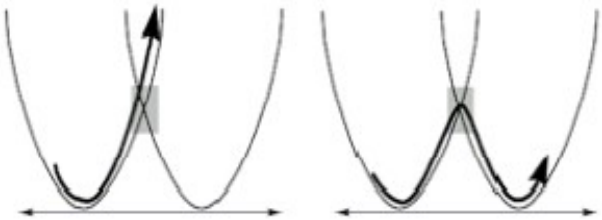
$$\log\frac{\tau}{\tau(T_{ref})} = \frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}},$$

όπου T_{ref} είναι μία θερμοκρασία αναφοράς (συνήθως η T_g) και c_1, c_2 σταθερές, που συνδέονται με τις σταθερές της εξίσωσης VTF. [ΣΤ2005]

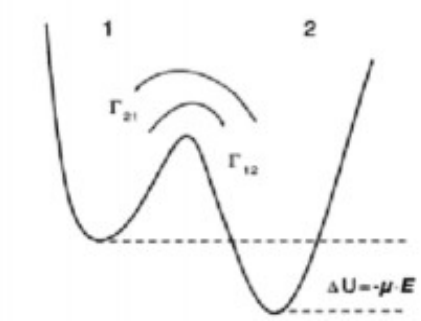
3.6 Transition Rate Theory

Σε εξέλιξη με το χρόνο συναντάμαι ένα άτομο το οποίο έχει την τάση να μετακινείται υπό την επίδραση μίας εξωτερικής δύναμης. Η δύναμη μπορεί να προέρχεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο Ε. Όμως, οι δομικοί λίθοι δεν έχουν φορτίο άρα η δύναμη που δέχονται είναι η βαθμίδα συγκέντρωσης. Θα υπάρξει δηλαδή ροή μάζας και όχι φορτίου. Επομένως, η βαθμίδα συγκέντρωσης αποτελεί το γενεσιουργό αίτιο της μετακίνησης. Έτσι, γράφουμε την Θεωρία Μετακίνησης Δομικών Λίθων (transition rate theory). Πρόκειται για τη θεωρία ρυθμού μετάβασης (μεταφορά μάζας ή/και φορτίου) σε ζεύγος φρεατίων δυναμικού. Έστω συμμετρικό ζεύγος

φρεατίων δυναμικού:



Οι θέσεις των ελαχίστων αποτελούν τις Θ.Ι (ground state) και η θέση του μεγίστου φραγμού δυναμικού αποτελεί τη θέση ασταθούς ισορροπίας S(saddle point). Τα άτομα ή ιόντα που βρίσκονται σε μία θέση ισορροπίας, λόγω της ιδιοταλάντωσης τους διαρκώς επιχειρούν να υπερβούν το φραγμό δυναμικού και να βρεθούν σε γειτονική θέση ισορροπίας.
Για κλασικό σύστημα, στο οποίο ο φορέας υπερβαίνει το δυναμικό και βρίσκεται σε ασταθή ισορροπία (saddle point), απ' τη στιγμή που ανεβαίνει στο "σαμάρι" είτε θα μεταβεί στην επόμενη Θ.Ι είτε θα επιστρέψει στην προηγούμενη. Για το συγκεκριμένο συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού, η πιθανότητα να μεταβεί ο φορέας από την πρώτη στη δεύτερη Θ.Ι είναι ίδια με την αυτή της μετάβασης από τη δεύτερη στην πρώτη.
Εφαρμόζω ηλεκτρικό πεδίο έντασης Ε(μιλάμε για φορτία) με φορά από την πρώτη (1) στη δεύτερη (2) θέση ισορροπίας και διεύθυνση αυτή του άξονα x.

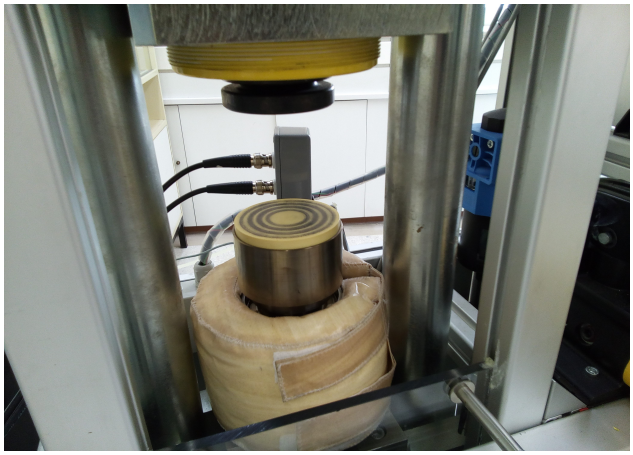


Το ηλεκτρικό πεδίο ταπεινώνει τα φρεάτια δυναμικού προς τα δεξιά, αλλά υποτίθεται πως είναι ασθενές για να ωθήσει τα σωμάτια από (1)→(2). Οι διακυμάνσεις και οι θερμικές ταλαντώσεις είναι αναγκαίες για το φαινόμενο (αν τα 753 σωμάτια ήταν ''παγωμένα'', ουδεμία διέλευση θα συνέβαινε). Το ΔU είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ελαχίστων και ισούται με ΔU=-μE. Για συμμετρικό ζεύγος φρεατίων δυναμικού: $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}\equiv\Gamma$ και $n_1 = n_2 = 1/2$. Για ασσύμετρο ζεύγος: $\Gamma_{12}\neq\Gamma_{21}$ και $n_1 \neq n_2$ με n_1,n_2 τις συγκεντρώσεις των σωματιδίων στις αντίστοιχες θέσεις (1),(2).

Για ιοντικής φύσεως μεταφορά φορτίου (με τον όρο ιοντική υποννοείται η σχετικά μεγάλη μάζα σε σύγκριση με τη μάζα του ηλεκτρονίου) οπότε η κβαντική διάτρηση του φραγμού που διαχωρίζει δύο γειτονικές θέσεις ισορροπίας είναι πραγματικά μηδέν. Άρα, πραγματοποιείται η μετακίνηση (migration) με κλασική υπέρβαση του φραγμού δυναμικού. Ο κλασικός φορμαλισμός τροποποιείται ώστε να περιγράψει φαινόμενα σήραγγος υποβοηθούμενα από φωνόνια σε άτακτα υλικά ή τοπικές διακυμάνσεις του φορτίου σε ετοερογενή αγώγιμα ή ημιαγώγιμα υλικά με κοκκώδη δομή. [KRM]

4. Η πειραματική διάταξη της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

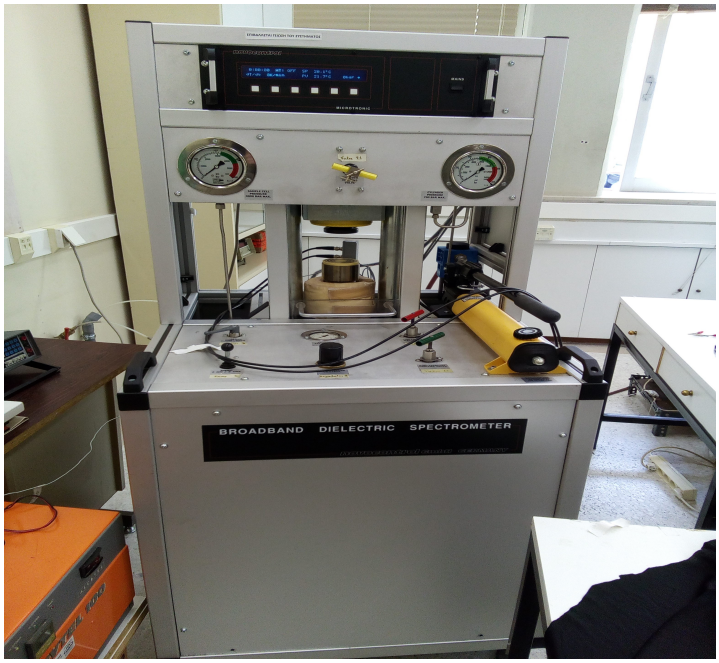
Το δοκίμιο τοποθετήθηκε σε μία διάταξη Novocontrol και πιο συγκεκριμένα στο δοχείο που απεικονίζεται παρακάτω αφού κεντραρίστηκε και συμπιέστηκε κατάλληλα:



Εικόνα 4.1



Εικόνα 4.2



Εικόνα 4.3

Ακολούθησε η διαδικασία συμπίεσης και η θερμοκρασία, που αναπτύχθηκε στο δοκίμιο ρυθμίστηκε από την παραπάνω κονσόλα, ενώ οι τιμές που δώσαμε ήταν από 20-120°C. Αυτές οι θερμοκρασίες δόθηκαν σε πιέσεις 1 και 1000bar για όλα τα δοκίμια, που παρασκευάστηκαν. Μετά τη λήψη όλων των μετρήσεων έγινε αποσυμπίεση και τοποθέτηση του επόμενου δοκιμίου.



Εικόνα 4.4



Εικόνα 4.5

Στα πλαίσια της εργασίας και για την εξαγωγή των μεγεθών χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα:
frequency response analysers (fra) -Εικ 4.4- που αποτελείται από μετρητικό όργανο της solartron -Εικ 4.4- με έναν προενισχυτή broadband dielectric converter (BDC) της novocontrol. Το σύστημα ελέγχεται από υπολογιστή μέσω του λογισμικού WinDETA της novocontrol –Εικ 4.5-
Οι παραπάνω εικόνες αποτελούν φωτογραφικό υλικό από το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τμήματός μας.

5. Διαδικασία

Στην εργασία αυτή, τα πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP) / πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) υδρογέλες μείγματα παρασκευάστηκαν με ανάδευση**.** Απλώνοντας ένα μικρό ποσό γραφενίου σε κάποιο πολυμερές παράχθηκαν σκληρά και ελαφρά υλικά. Η ηλεκτρική συμπεριφορά στα σύνθετα μπορεί να αντέξει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τα σκέτα πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα:
Αρχικά, ζυγίσαμε συγκεκριμένη ποσότητα PVA χρησιμοποιώντας ζυγαριά ακριβείας. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε αφού λήφθηκε υπ' όψιν το απόβαρο του χαρτιού πάνω στο οποίο τοποθετήθηκε το PVA. Στη συνέχεια, τοποθετήσαμε όλη την ποσότητα PVA σε δοχείο και σιγά σιγά προσθέσαμε H_2O αναδεύοντας παράλληλα με ράβδο ανάμειξης. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την παρασκευή του PVP.
Το διάλυμα PVP αναδεύτηκε αργά με συγκεκριμένες κινήσεις, ωστόσο τα συσσωματώματα δεν ήταν τόσο έντονα και διαλύθηκαν εύκολα. Το διάλυμα PVP ήταν σαφώς πιο ρευστό από το PVA.

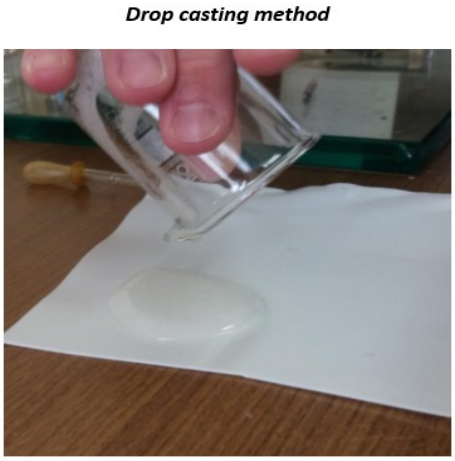


Τα δείγματα όπως παρέμειναν στο εργαστήριο.

1.Σύνθεση nanocomposite (διάλυμα, μήτρα PVA, PVP) για drop casting method:

Διάλυμα PVA + Διάλυμα PVP → Διάλυμα nanocomposite (μήτρα PVA,PVP)

Μετράμε στη ζυγαριά την απαιτούμενη ποσότητα που χρειαζόμαστε και συνεχίζουμε με drop casting method.





Βήμα 1ο : Ποσότητα του διαλύματος εκχύεται σε καθαρό τεφλόν
Βήμα 2ο : Η ποσότητα αυτή παραμένει στο τεφλόν και σκεπάζεται με το τζάμι του ωρολογοποιού για να αποφευχθεί τυχόν μόλυνσή της.

2.Σύνθεση διαλύματος nanocomposite,γραφενίου (GR) για ανάπτυξη δοκιμίων:

Αρχικά, ζυγίζουμε τις ποσότητες PVA, PVP και γραφενίου. Μόλις τοποθετηθεί το γραφένιο στο διάλυμα nanocomposite, ακολουθεί ανάδευση του διαλύματος στο μηχανισμό των υπερήχων με σκοπό την πλήρη καταστροφή των όποιων συσσωματωμάτων (In-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites) :





Αφού επιτεύχθηκε ανάδευση, αδειάζουμε το διάλυμα σε θήκες από τεφλόν και τοποθετούμε ξανά τις θήκες στο μηχανισμό των υπερήχων.

Drop casting method / in-situ Synthesis of Polymer Nanocomposites



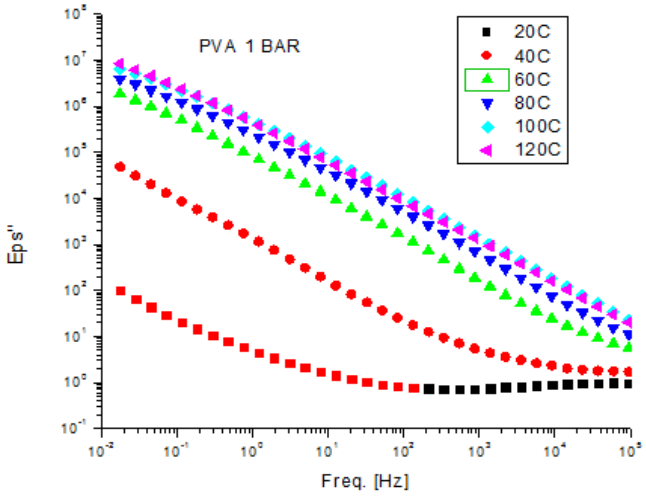
Τα δοκίμια όπως παρέμειναν στο εργαστήριο

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για παρασκευή δοκιμίων διαφόρων συγκεντρώσεων γραφενίου αλλά και για δοκίμια PVA-γραφενίου.

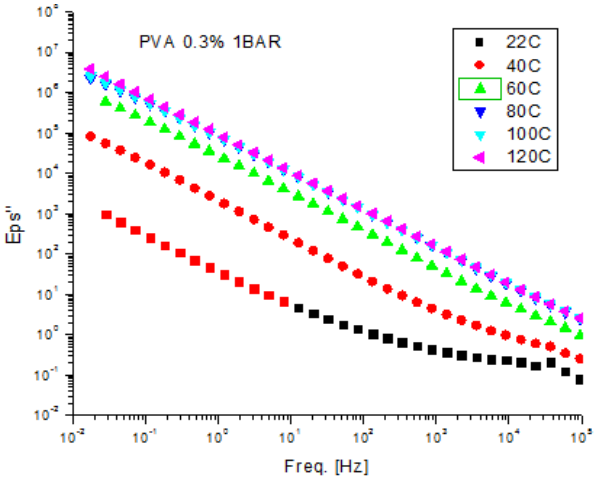
6. Αποτελέσματα και επεξεργασία

Μετά την παρασκευή και την τοποθέτηση των δοκιμίων στη διάταξη πήραμε τις τιμές των μεγεθών ε' ,ε", M', M", sig' ή σ' και tan(δ) συναρτήσει της συχνότητας, για διάφορες θερμοκρασίες. Τα διαγράμματα των μεγεθών αυτών εμφανίζονται αναλυτικά παρακάτω. Με τη διαφορά πως οι γραφικές των ε', M' και sig' απλώς παρουσιάζονται καθώς δε χρειάστηκε η επιπλέον ανάλυσή τους. Στην sig' έγινε fitting με την allometric2 του προγράμματος origin, δηλαδή με τη συνάρτηση y = a + b*x^c. Σε ιδανικά συστήματα, το αριστερό κομμάτι των διαγραμμάτων "πρέπει" να είναι οριζόντιο. Ακριβώς, επειδή εμφανίζονται φαινόμενα φορτίων χώρου στις χαμηλές f, βλέπουμε προς τα αριστερά να αποκλίνει από την οριζόντια θέση (πολλές καμπύλες καμπουριάζουν προς τα κάτω).

Για το PVA στα 1bar για διαφορετικές συγκεντρώσεις πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



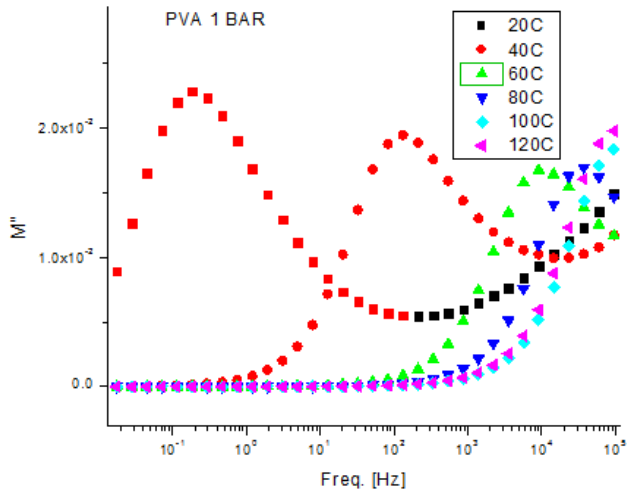
Σχήμα 6.1



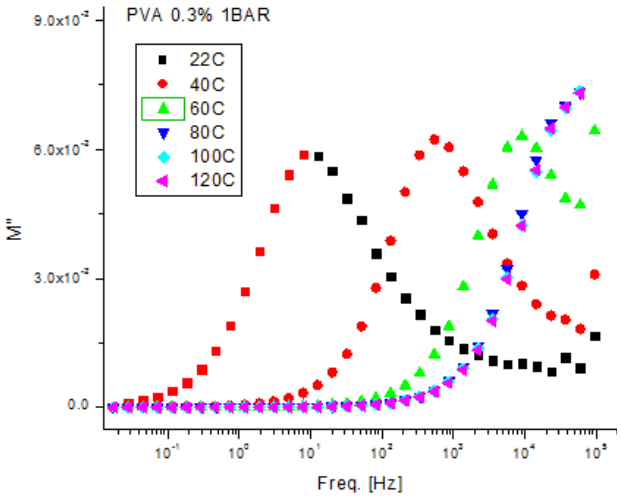
Σχήμα 6.2

Η ε" είναι μία συνάρτηση η οποία περιγράφεται από μία conductivity line και μία καμπύλη HN. Στα

παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα πάνω. Αυτό όμως συμβαίνει μέχρι τους 100°C, καθώς στους 120°C η καμπύλη μετατοπίζεται προς τα κάτω, με αποτέλεσμα να συμπίπτει ή και να βρίσκεται κάτω από εκείνη των 100°C. Με την αύξηση της συγκέντρωσης στο δοκίμιο βλέπουμε πως οι καμπύλες ευθυγραμμίζονται πιο γρήγορα.

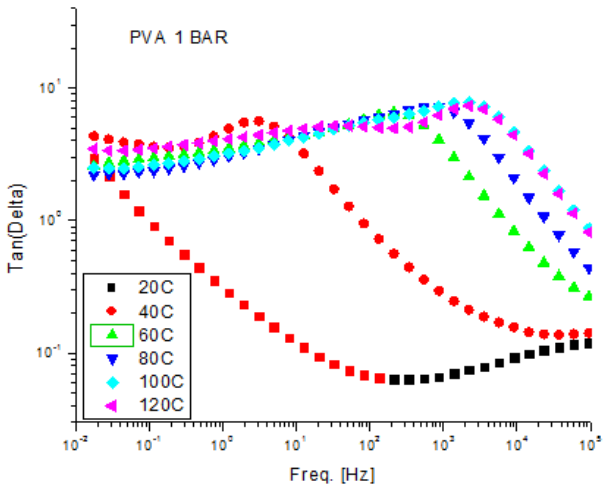


Σχήμα 6.3

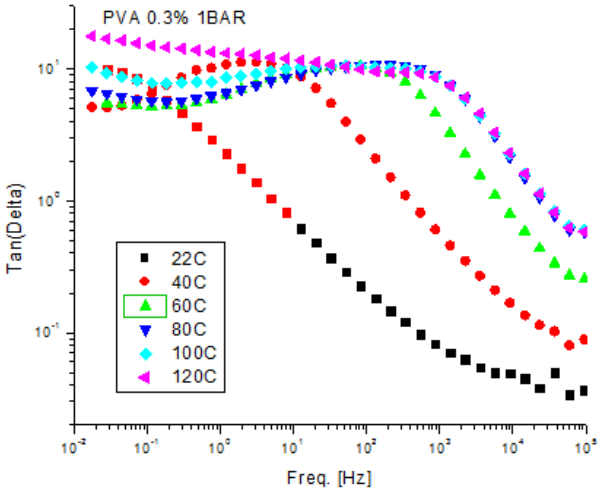


Σχήμα 6.4

Η M* αποτελεί την αντίστροφη συνάρτηση της ε*, γι' αυτό και η συμπεριφορά της είναι η ακριβώς αντίθετη. Η συνάρτηση αυτή περιγράφεται από μία καμπύλη HN. Κάποιες φορές είναι απαραίτητη και η τοποθέτηση μίας δεύτερης βοηθητικής HN ειδικά στις χαμηλές θερμοκρασίες. Παρατηρούμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας τα μέγιστα των καμπυλών μετατοπίζονται προς τα δεξιά, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης, η μετατόπιση αυτή είναι πιο γρήγορη.

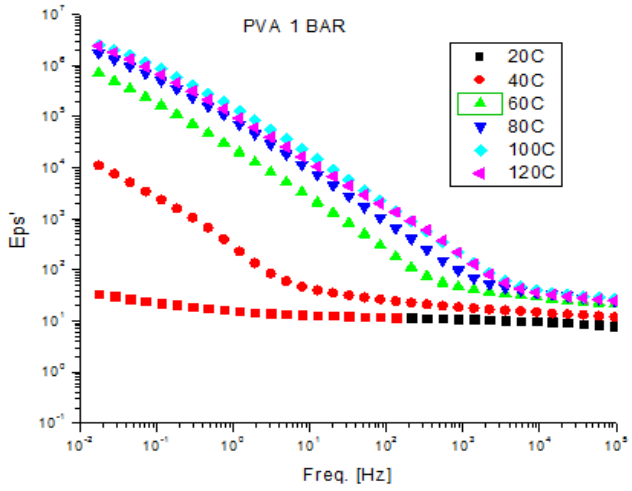


Σχήμα 6.5

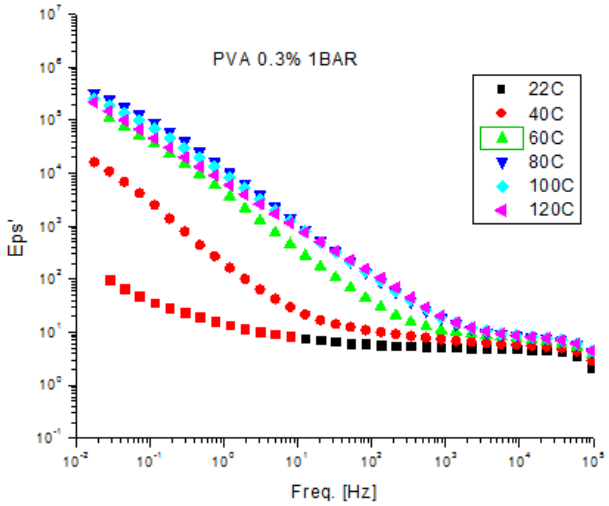


Σχήμα 6.6

Η tan(δ) είναι μία λιγότερο χρήσιμη συνάρτηση για τη διηλεκτρική φασματοσκοπία. Περιγράφεται από μία conductivity line και μία HN καμπύλη όπως ακριβώς και η ε''. Πολλές φορές χρειάζεται να εφαρμόσουμε στην αρχή μία βοηθητική HN, ωστόσο με την αύξηση της θερμοκρασίας βλέπουμε πως τα μέγιστα των καμπυλών μετατοπίζονται προς τα δεξιά, ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης υπάρχει και μία μετατόπιση προς τα πάνω.

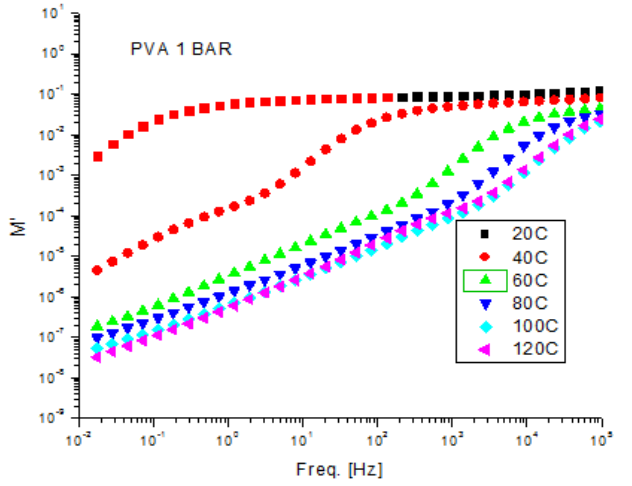


Σχήμα 6.7

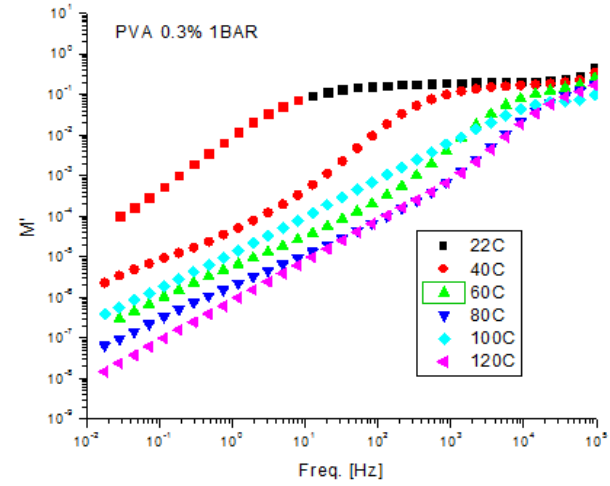


Σχήμα 6.8

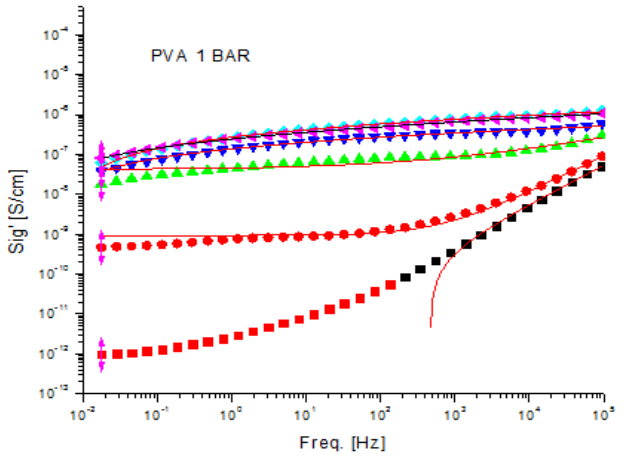
Όπως φαίνεται και στα σχήματα 6.7 και 6.8 σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την 1/τ παρατηρούμε ένα "σκαλοπάτι" στο ε΄. Αυτό οφείλεται στο ότι σε συχνότητες πολύ μικρότερες από τη μέγιστη ω τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου. Δηλαδή, το πεδίο εναλλάσσεται αργά σε σχέση με το χρόνο, που απαιτούν τα δίπολα να προσανατολιστούν και οι απώλειες λόγω ατομικής και ηλεκτρονικής πόλωσης εξαφανίζονται. Αντίθετα σε μεγαλύτερες συχνότητες δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν το πεδίο και δεν κινούνται, άρα δε συμμετέχουν στην πόλωση. Δηλαδή, σε μικρές συχνότητες είναι $\varepsilon' = \varepsilon_s$ και σε μεγάλες $\varepsilon' = \varepsilon_{oo}$.



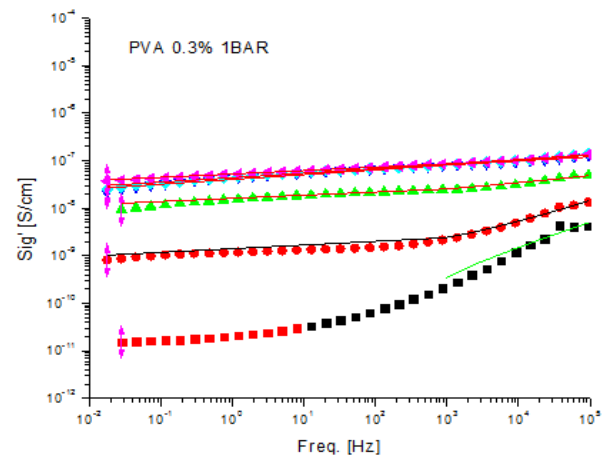
Σχήμα 6.9



Σχήμα 6.10

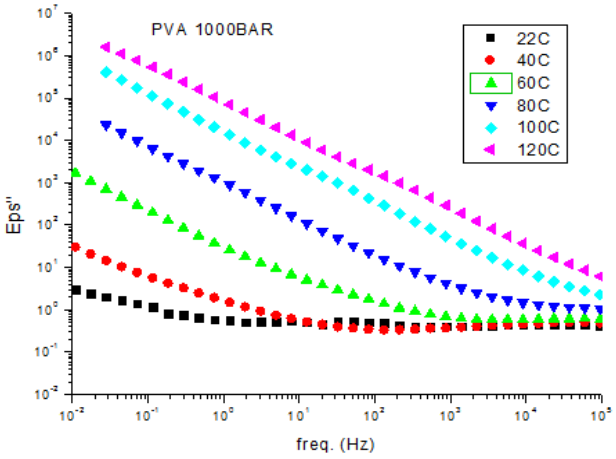


Σχήμα 6.11

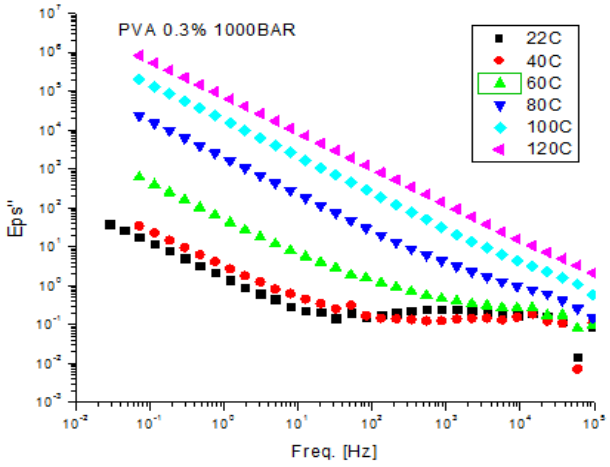


Σχήμα 6.12

Για το PVA στα 1000bar για διαφορετικές συγκεντρώσεις πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα:

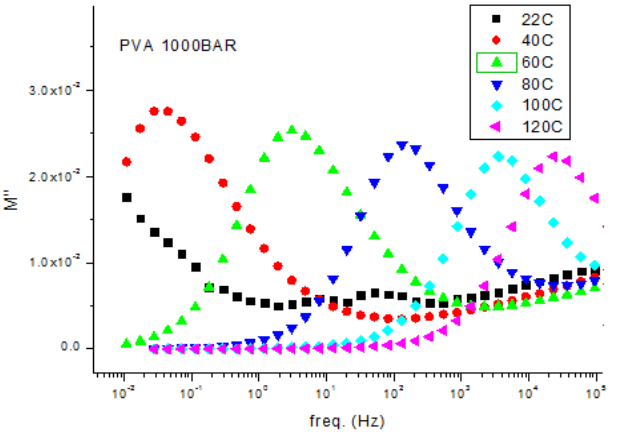


Σχήμα 6.13

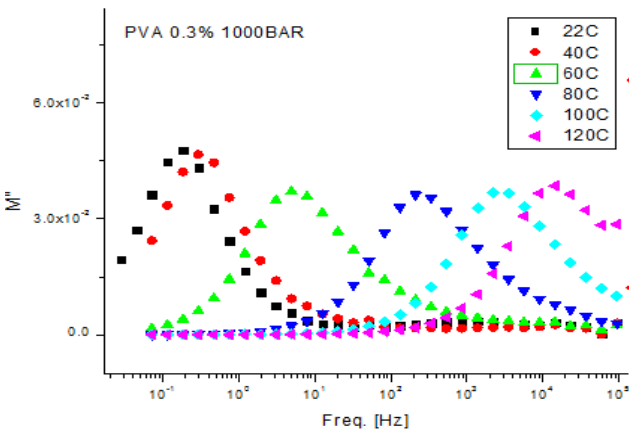


Σχήμα 6.14

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, με την αύξηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα πάνω και με την αύξηση της συγκέντρωσης η μετατόπιση γίνεται πιο γρήγορα. Όμως, στα 1000bar δεν παρατηρείται να συμπίπτουν οι δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες αλλά οι ελάχιστες των 20 και 40°C.

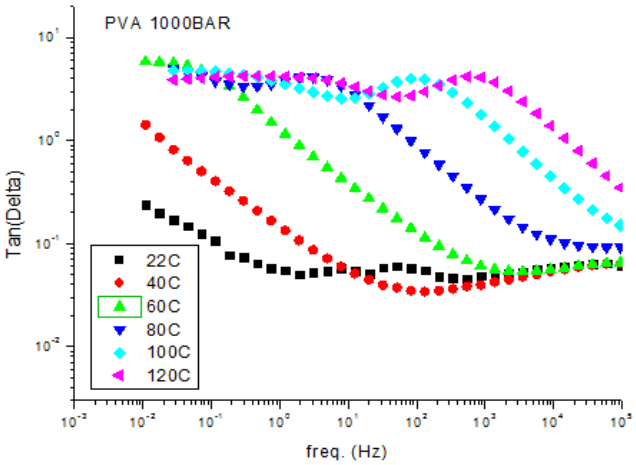


Σχήμα 6.15

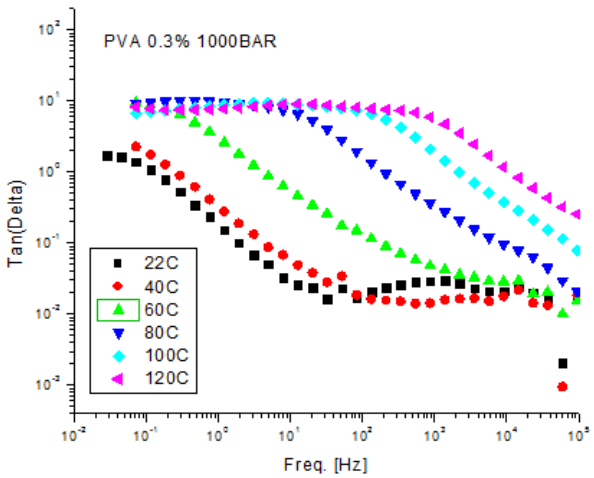


Σχήμα 6.16

Για τη M'' στα 1000bar ισχύουν όσα προαναφέραμε και για το 1bar, με τη διαφορά πως οι καμπύλες είναι πιο ευδιάκριτες καθώς δεν υπάρχει αυτή η σύμπτυξη που παρατηρήθηκε παραπάνω για τις υψηλές θερμοκρασίες.

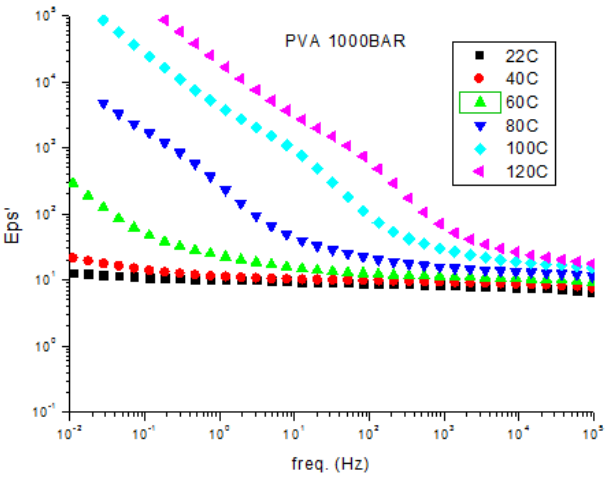


Σχήμα 6.17

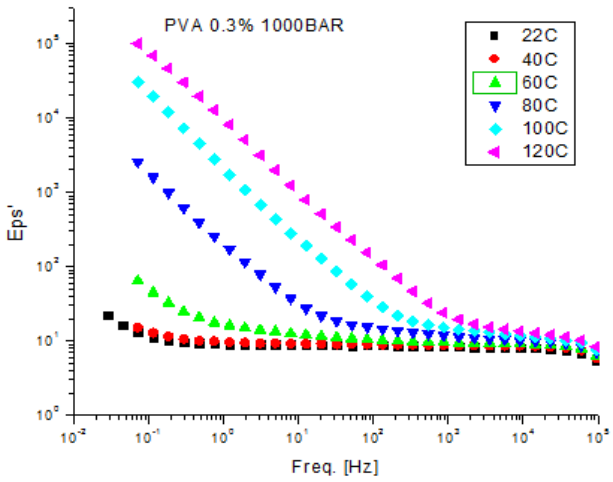


Σχήμα 6.18

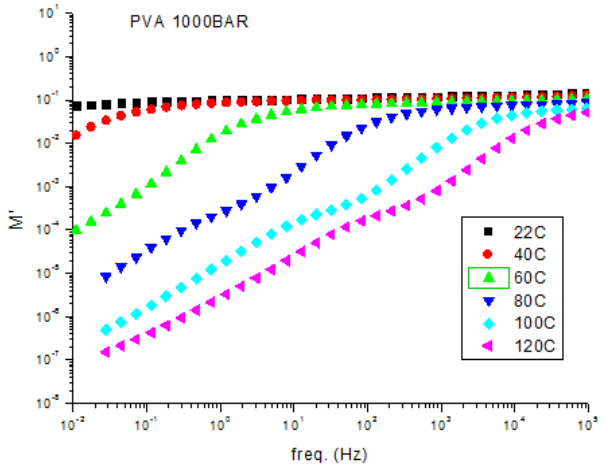
Στα 1000bar οι καμπύλες της tan(δ) είναι ευκρινέστερες υπάρχει ξανά όμως η σύπτυξη στους 20 και 40°C.



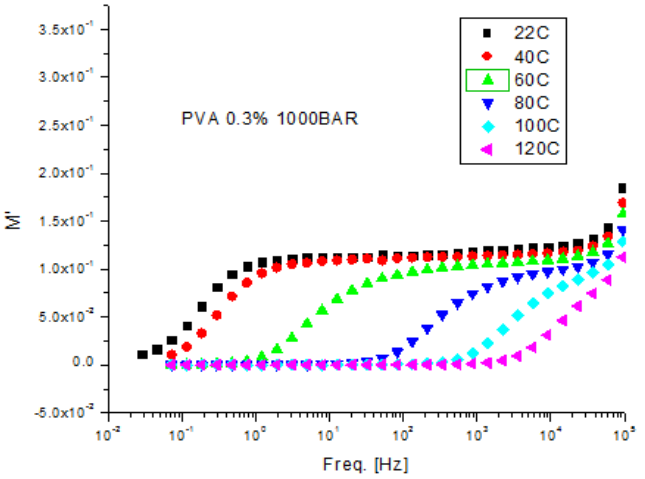
Σχήμα 6.19



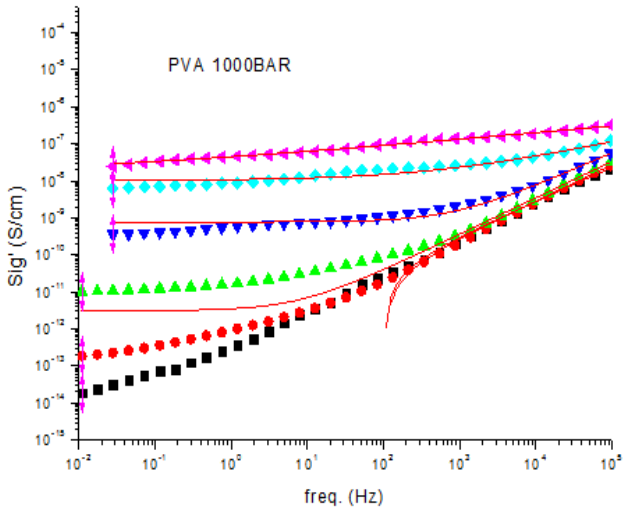
Σχήμα 6.20



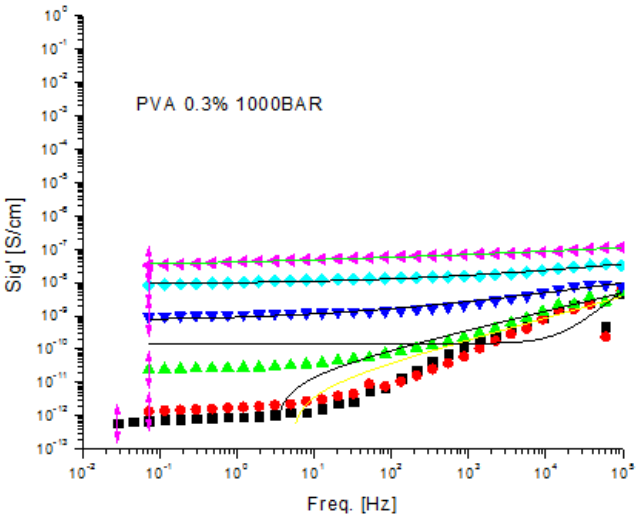
Σχήμα 6.21



Σχήμα 6.22

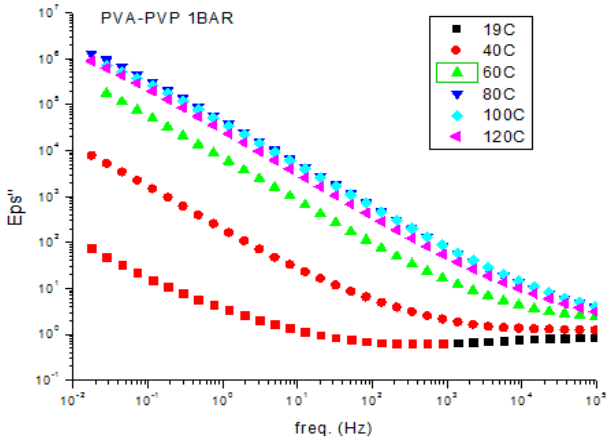


Σχήμα 6.23

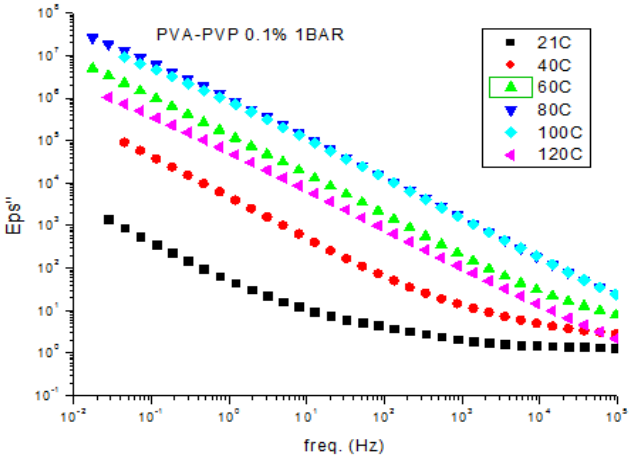


Σχήμα 6.24

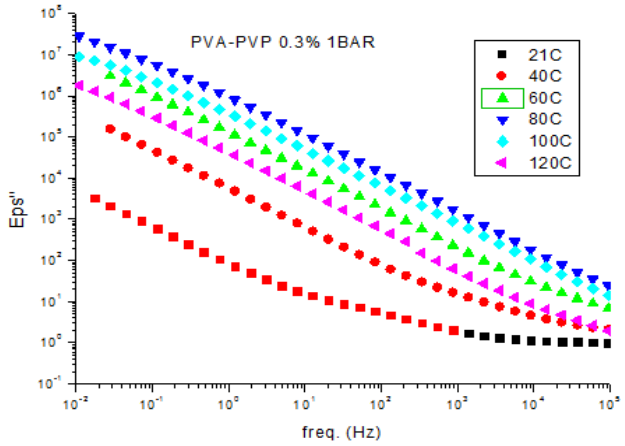
Για το PVA-PVP στα 1bar για διαφορετικές συγκεντρώσεις πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 6.25

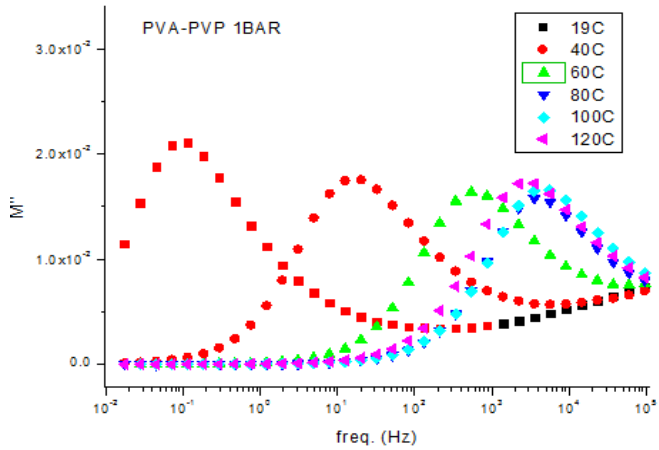


Σχήμα 6.26

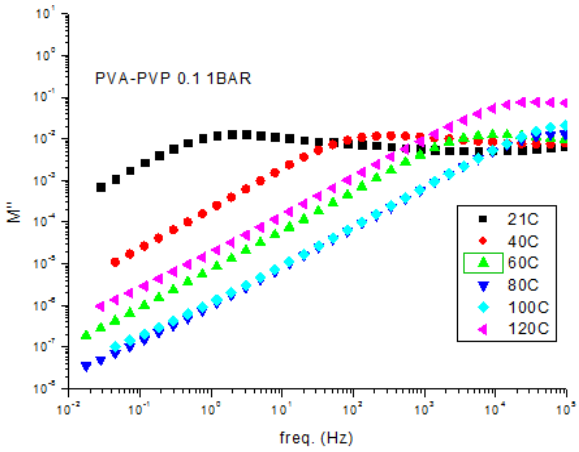


Σχήμα 6.27

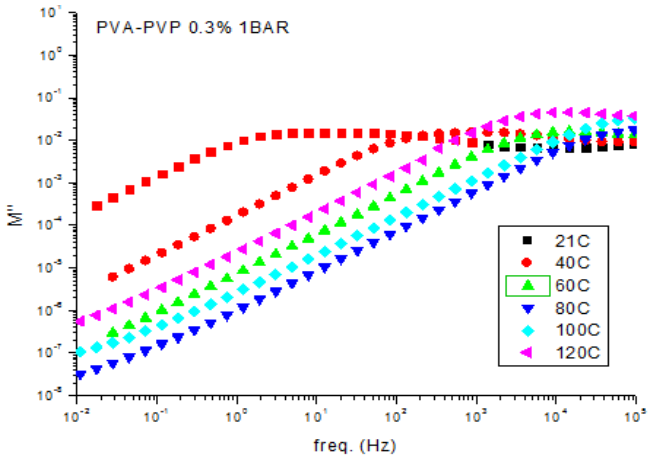
Για το PVA-PVP παρατηρούμε πως η ε'' έχει την ίδια συμπεριφορά με αυτή του PVA. Για το PVA-PVP όμως έχουμε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις και είναι εμφανές πως όσο αυξάνεται το γραφένιο η καμπύλη των 100°C μετατοπίζεται κάτω από αυτή των 120°C.



Σχήμα 6.28

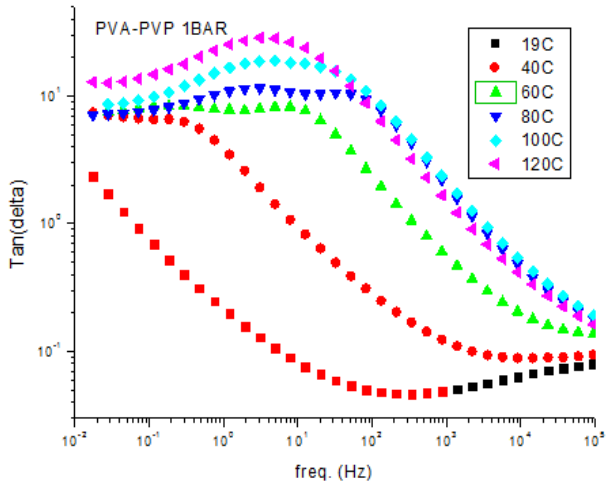


Σχήμα 6.29

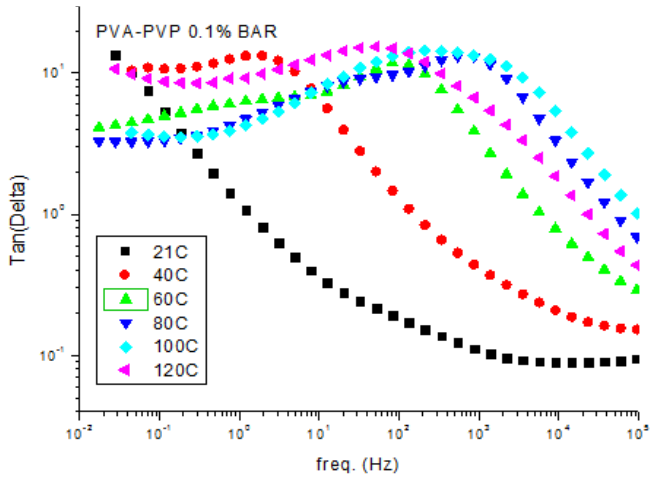


Σχήμα 6.30

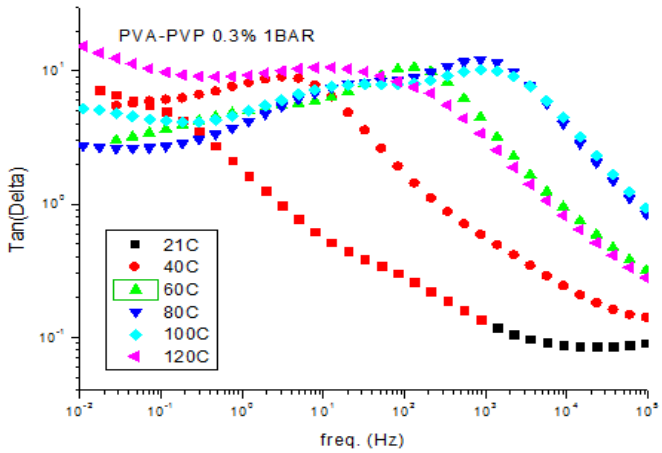
Η M* έχει αντίστροφη μορφή από εκείνη της ε* επομένως η M'' έχει ακριβώς τη μορφή που περιμέναμε. Με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρούμε ξανά τη σύμπτυξη των υψηλών θερμοκρασιών. Όσο αυξάνεται όμως η συγκέντρωση στο PVA-PVP δεν είναι εύκολη η αναγνώριση του μεγίστου της hn, καθώς είναι αρκετά μετατοπισμένη δεξιά.



Σχήμα 6.31



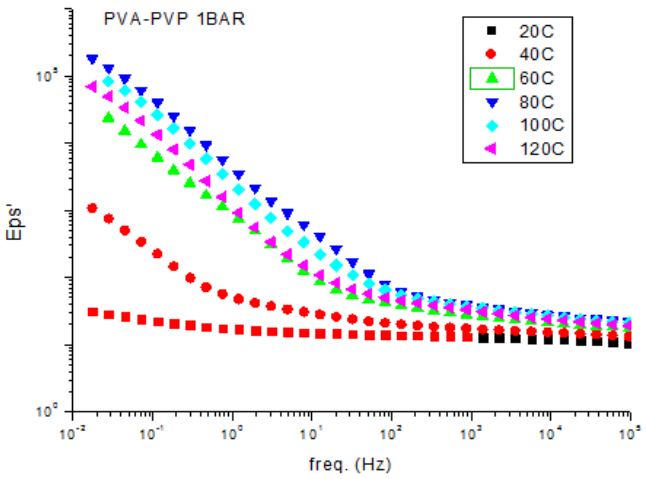
Σχήμα 6.32



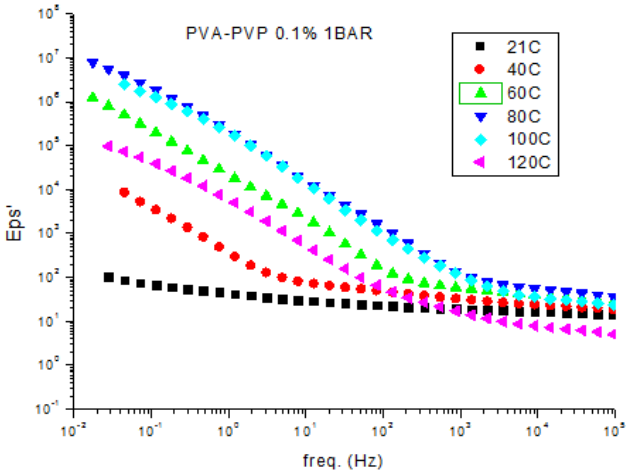
Σχήμα 6.33

Για την tan(δ) ισχύουν όσα προαναφέραμε. Τα μέγιστα είναι πιο εμφανή σε σχέση με το PVA-PVP ενώ οι καμπύλες των 100 και 120°C δε μετατοπίζονται με τον ίδιο ρυθμό προς τα δεξιά με

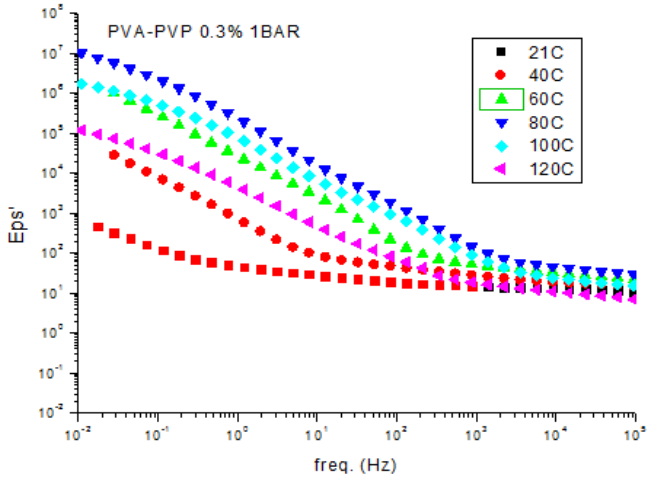
αποτέλεσμα να μην υπάρχει συμμετρική μετατόπιση και τα μέγιστά τους να βρίσκονται κάτω απ' τους 80ºC. Με την αύξηση της συγκέντρωσης αυτό είναι πιο εμφανές.



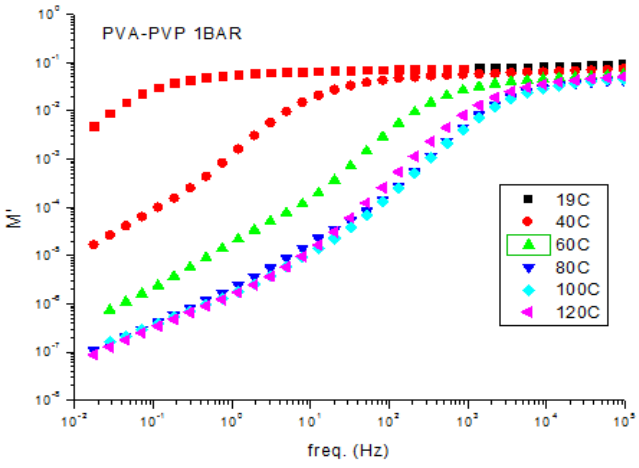
Σχήμα 6.34



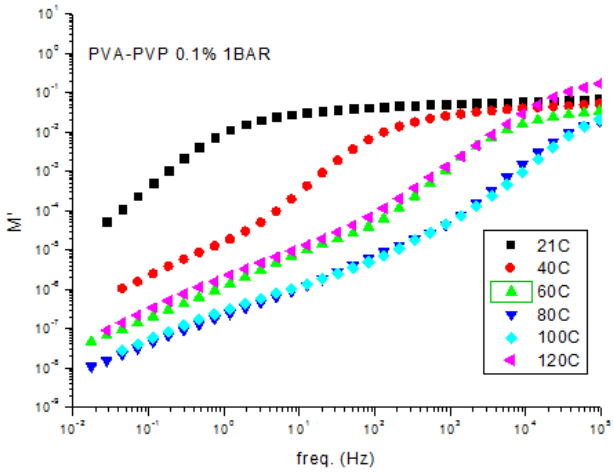
Σχήμα 6.35



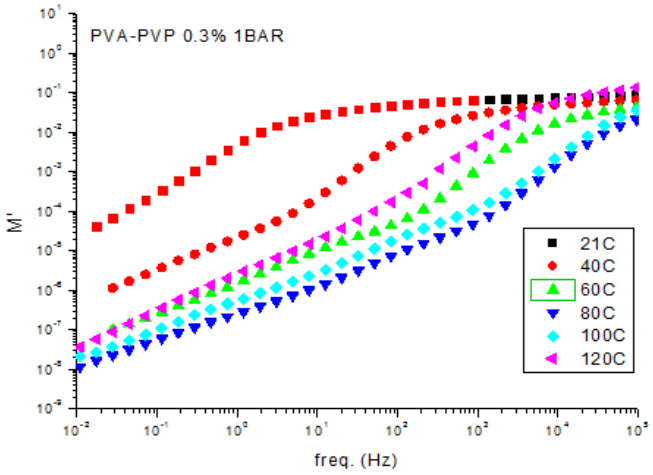
Σχήμα 6.36



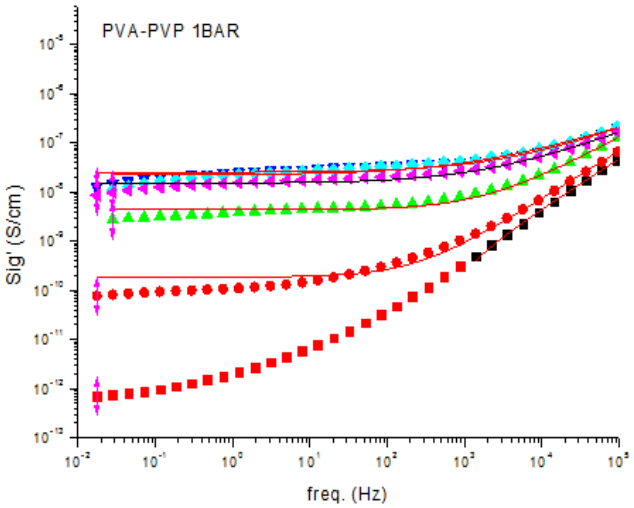
Σχήμα 6.37



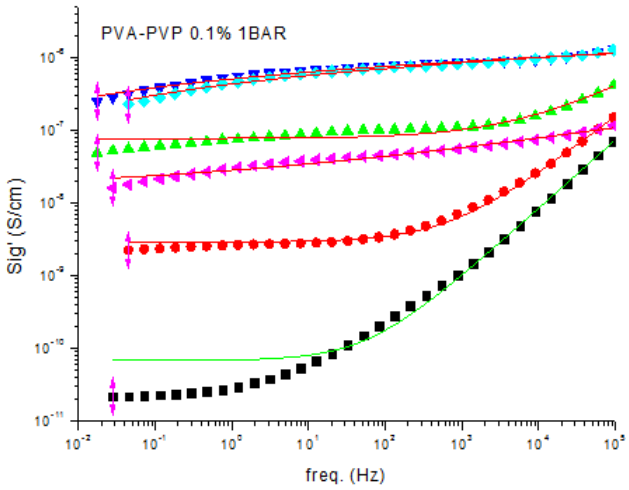
Σχήμα 6.38



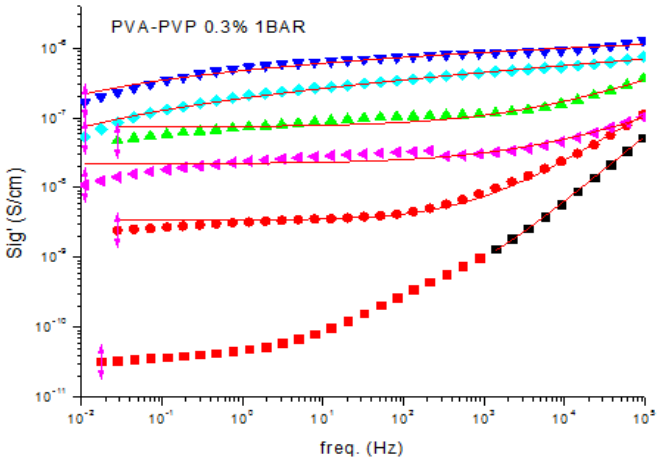
Σχήμα 6.39



Σχήμα 6.40

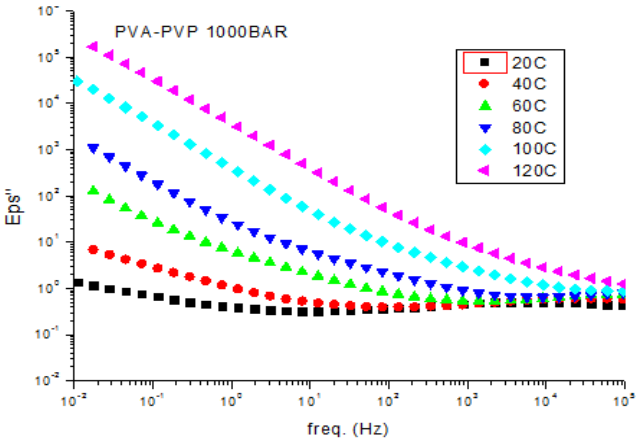


Σχήμα 6.41

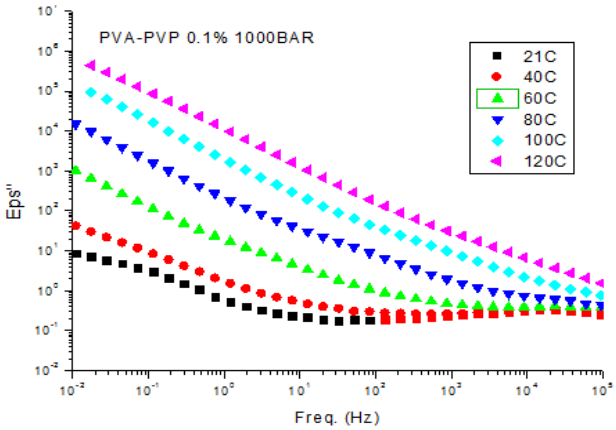


Σχήμα 6.42

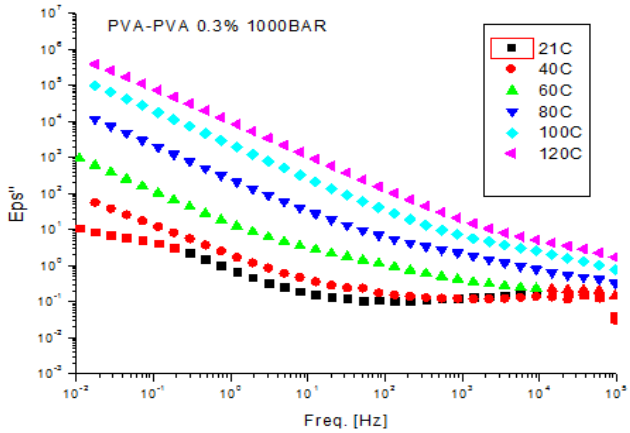
Για το PVA-PVP στα 1000bar για διαφορετικές συγκεντρώσεις πήραμε τα παρακάτω αποτελέσματα:



Σχήμα 6.43

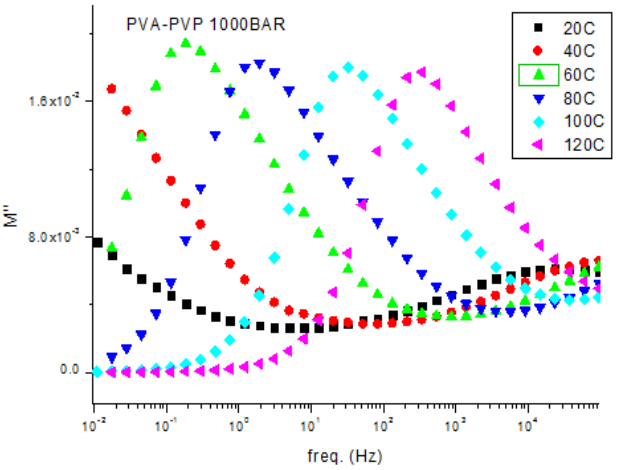


Σχήμα 6.44

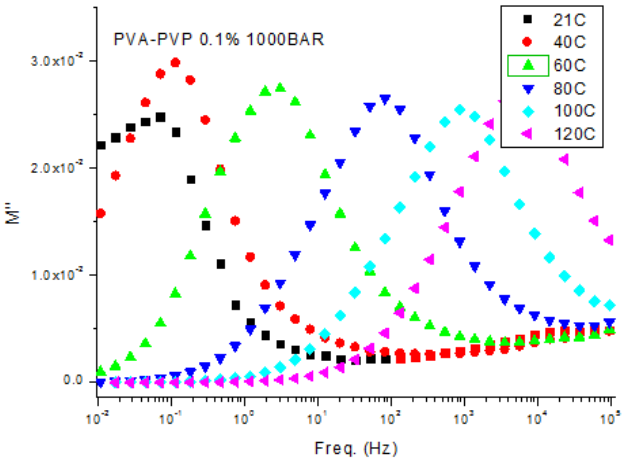


Σχήμα 6.45

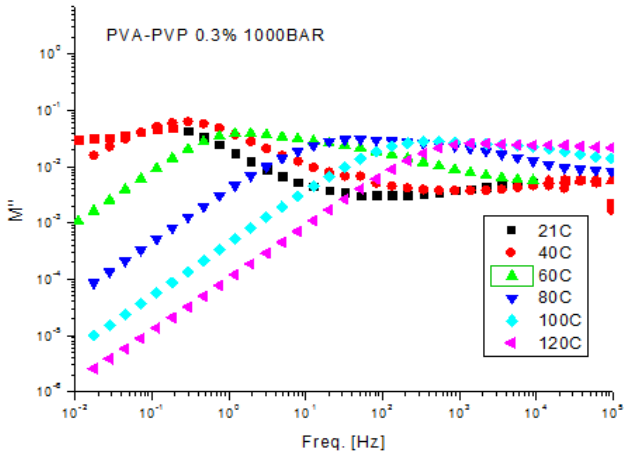
Για το PVA-PVP στα 1000bar οι γραφικές της ε'' είναι εμφανώς καλύτερες. Δεν παρατηρείται καμία σύπτυξη και η μετατόπιση των καμπυλών με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι απολύτως συμμετρική. Γενικά, είδαμε πως και για τα δύο υλικά στα 1000bar οι γραφικές είναι βελτιωμένες και πιο κοντά στις θεωρητικές.



Σχήμα 6.46

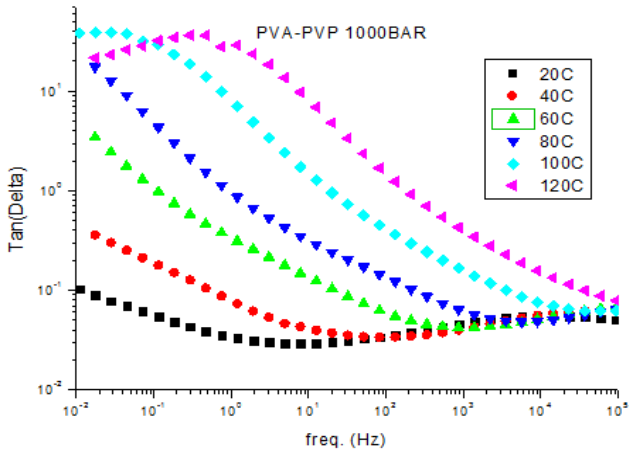


Σχήμα 6.47

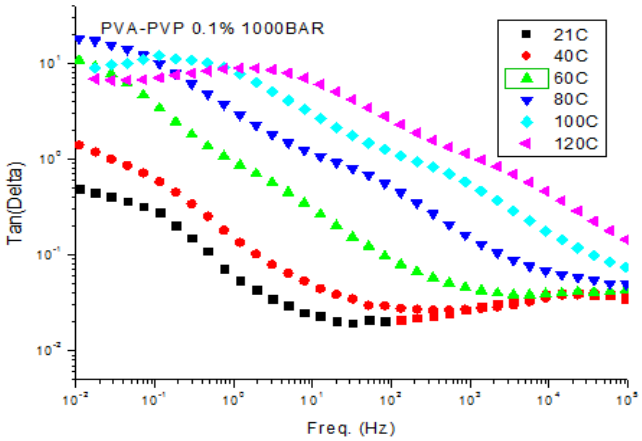


Σχήμα 6.48

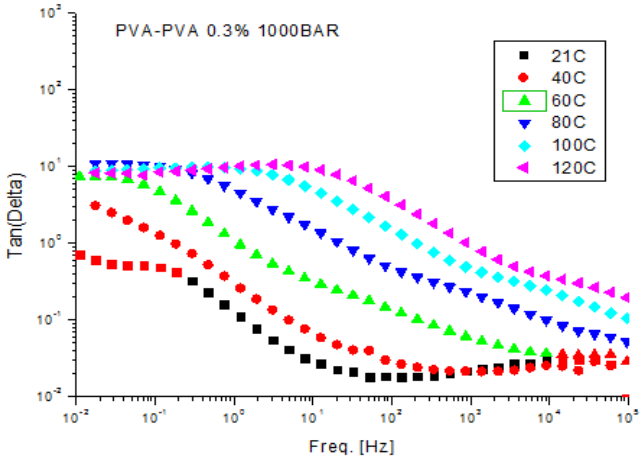
Με την αύξηση της θερμοκρασίας στο PVA-PVP οι καμπύλες μετατοπίζονται προς τα δεξιά με απόλυτη συμμετρία. Ενώ με την αύξηση της συγκέντρωσης το μέγιστο των καμπυλών παρατηρείται όλο και πιο δεξιά όπως και προηγουμένως.



Σχήμα 6.49

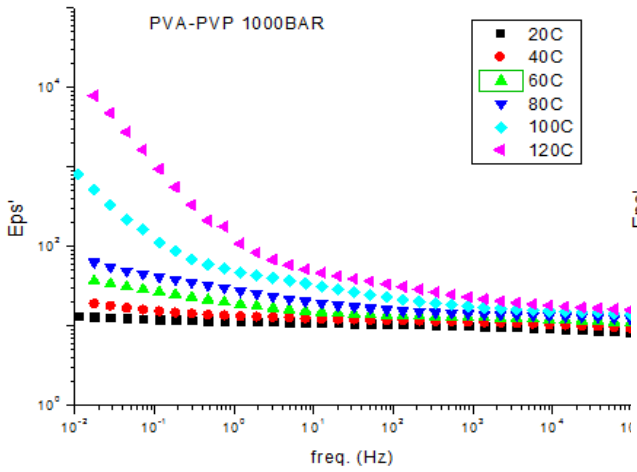


Σχήμα 6.50

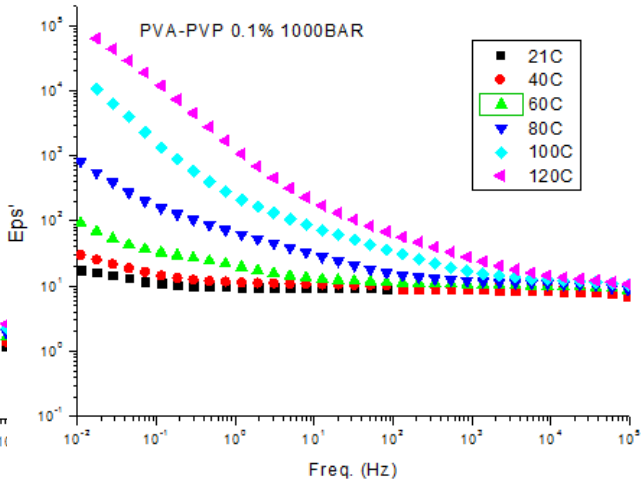


Σχήμα 6.51

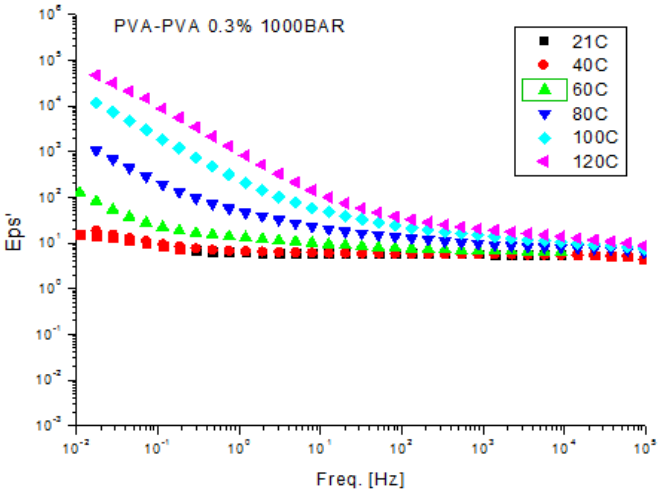
Με την αύξηση της συγκέντρωσης παρατηρούμε μία μετατόπιση του μεγίστου προς τα δεξιά και γενικότερα ισχύουν όσα είπαμε και για τις προηγούμενες tan(δ).



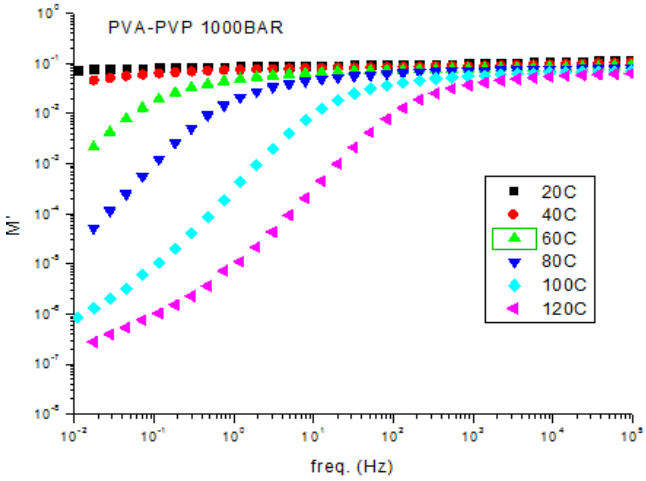
Σχήμα 6.52



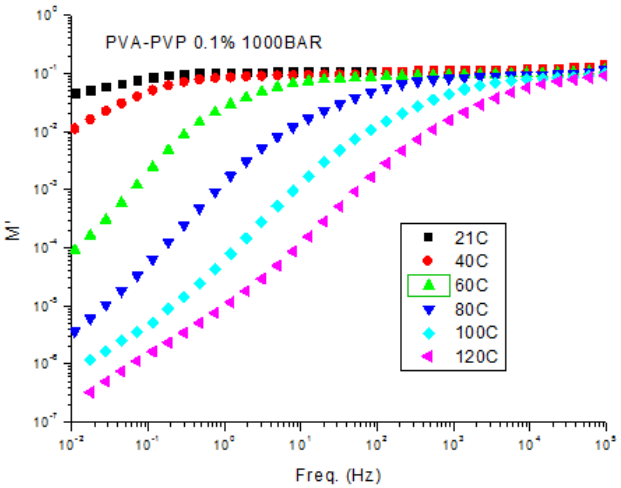
Σχήμα 6.53



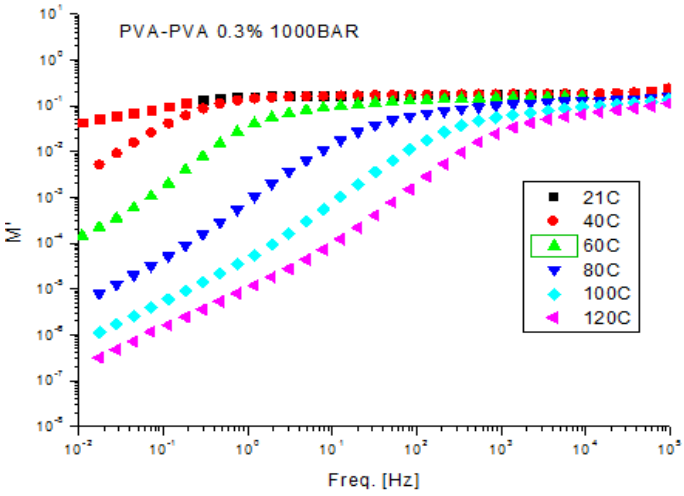
Σχήμα 6.54



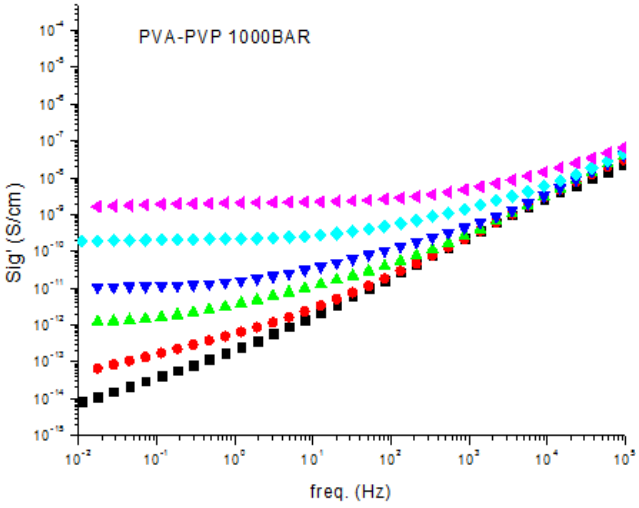
Σχήμα 6.55



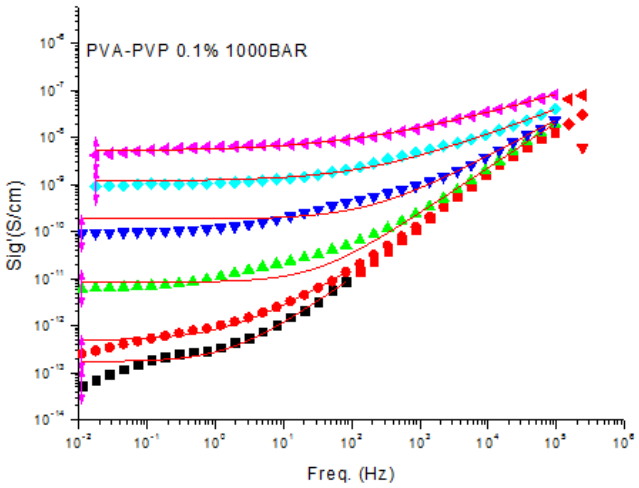
Σχήμα 6.56



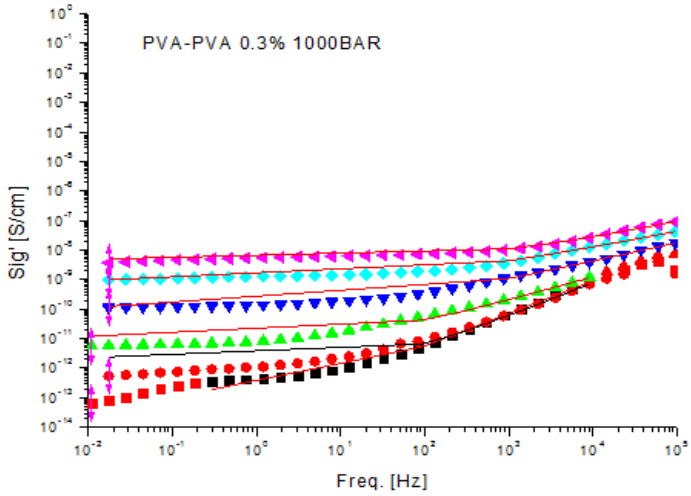
Σχήμα 6.57



Σχήμα 6.58



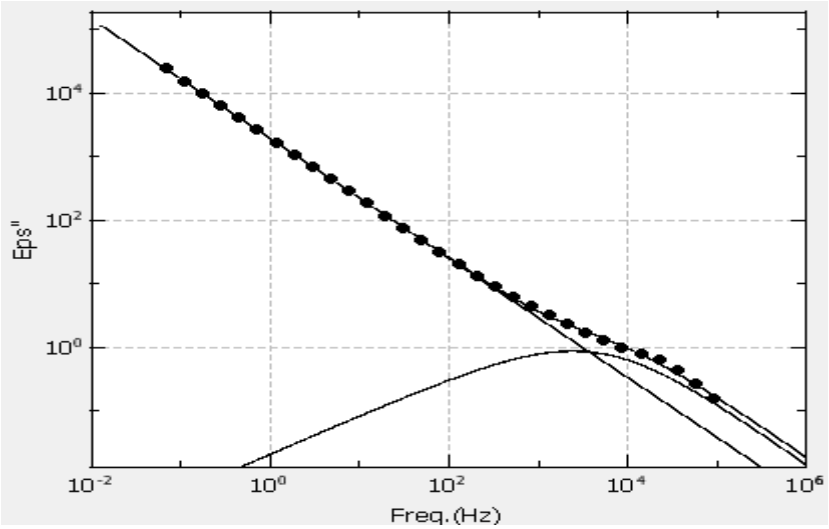
Σχήμα 6.59



Σχήμα 6.60

Για την επεξεργασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα grafity. Όπου έγινε fitting στις γραφικές ε", M", tan(δ) και βρέθηκαν τα μεγέθη που εμφανίζονται παρακάτω.

Για το σκέτο PVA σε πίεση 1000bar και T=80ºC έγιναν οι παρακάτω αναλύσεις:



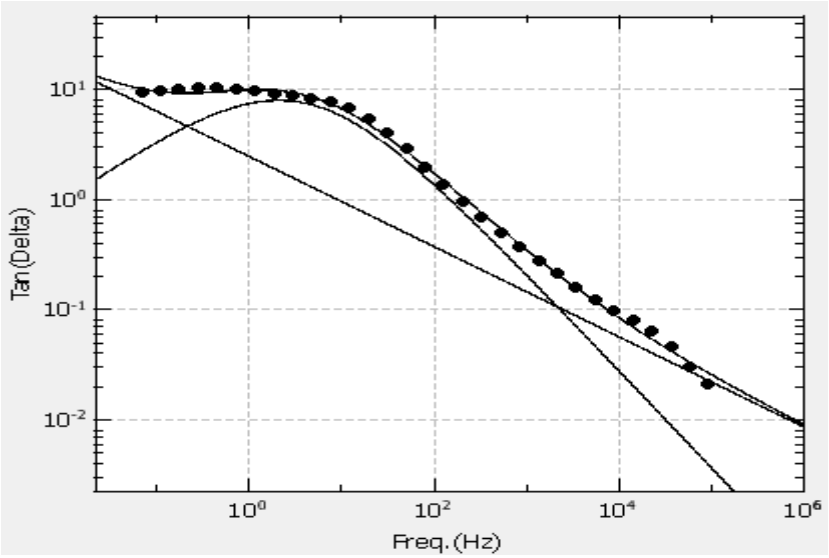
Σχήμα 6.61

Στην ε'' τοποθετήθηκε μία γραμμή αγωγιμοτητας(conductivity line) και η καμπύλη HN with m,n. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6.61 σε μία περιοχή συχνοτήτων γύρω από την 1/τ παρατηρούμε -μία κορυφή στο ε΄΄. Αυτό συμβαίνει διότι στην περιοχή αυτή μεγιστοποιούνται οι απώλειες ενέργειας αφού οι συχνότητες ω (ω=2πf) και 1/τ γίνονται συγκρίσιμες.

Τα αποτελέσματα του fitting εμφανίζονται στο πινακάκι που ακολουθεί.

Name	Value	Errors	Limits
cond	*Conductivity*		
logs	-9.01356	0.00874856	(-∞,+∞)
n	0.940508	0.00517462	(-2,2)
hn	*HN with m,n*		
logf0	3.70531	0.0487616	(-∞,+∞)
de	2.90654	0.488975	(0,+∞)
m	0.611367	0.0622766	(0,1)
n	1	0	(0,1)

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την tan(δ) συνάρτηση.



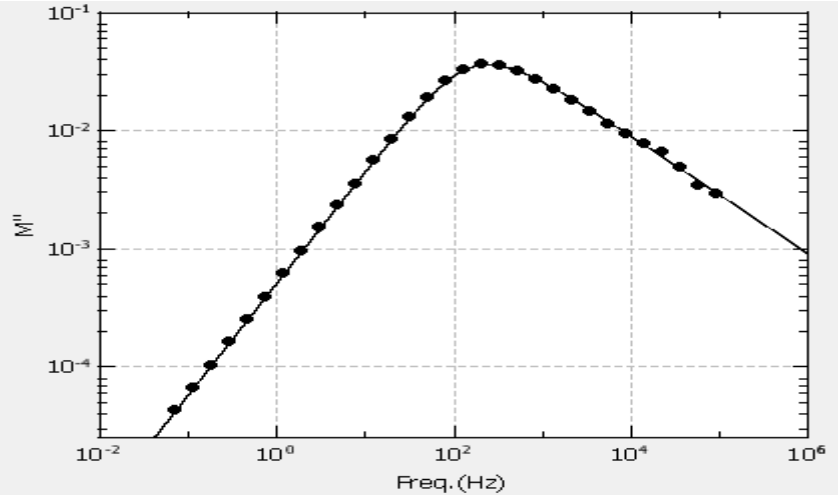
Σχήμα 6.62

Όπως βλέπουμε η γραμμή αγωγιμότητας(conductivity line) δεν εφάπτεται στη γραφική λόγω των φορτίων χώρου.

Τα αποτελέσματα του fitting εμφανίζονται παρακάτω:

Name	Value	Errors	Limits
cond	*Conductivity*		
logs	-12.3335	0.0813841	(-∞,+∞)
n	0.410301	0.0176598	(-2,2)
hn	*HN with m,n*		
logf0	0.610756	0.130547	(-∞,+∞)
de	28.4266	3.37071	(0,+∞)
m	0.58274	0.0713849	(0,1)
n	0.885935	0.0650309	(0,1)

Ενώ για τη συνάρτηση M'' χρησιμοποιήθηκε μία μόλις HN with m,n.

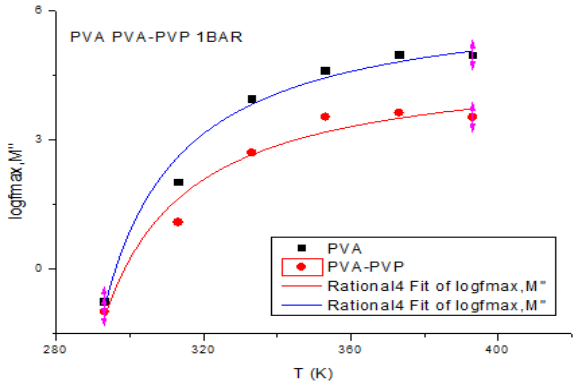


Σχήμα 6.63

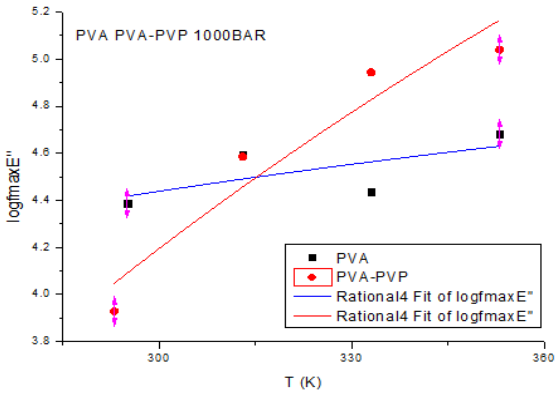
Τα αποτελέσματα από το fitting ήταν τα εξής:

Name	Value	Errors	Limits
hn	*HN with m,n*		
logf0	2.15193	0.0109531	(-∞,+∞)
de	0.106903	0.000760643	(0,+∞)
m	0.948127	0.00315572	(0,1)
n	0.499052	0.00529808	(0,1)

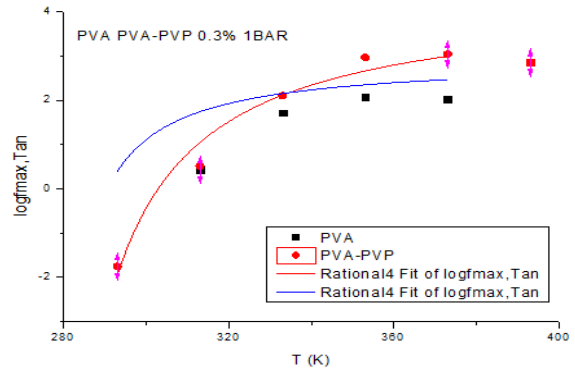
Η ίδια επεξεργασία έγινε για όλα τα διαγράμματα που είδαμε παραπάνω. Σε αρκετές περιπτώσεις όμως χρειάστηκαν και βοηθητικές HN προκειμένου να επιτευχθεί ένα καλό fitting. Στη συνέχεια, από τις γραφικές παραστάσεις του grafity βρήκαμε "με το μάτι" τα σημεία f_{max} και κατασκευάσαμε τις γραφικές $\log f_{max}$ σε συνάρτηση της θερμοκρασίας T. Συγκρίναμε τις γραφικές για τα δύο υλικά, PVA και PVA-PVP, σε ίδιες συνθήκες πίεσης και συγκέντρωσης γραφενίου. Τα διαγράμματα παρουσιάζονται ενδεικτικά παρακάτω:



Σχήμα 6.64



Σχήμα 6.65



Σχήμα 6.66

Στις παραπάνω γραφικές έγινε fitting με τη rational 4. Σε κάποιες περιτώσεις το fitting δεν ήταν εφικτό είτε λόγω έλλειψης σημείων, καθώς κάποιες γραφικές δεν παρουσίαζαν μέγιστα σημεία, είτε λόγω σφαλμάτων. Ας μην ξαχνάμε πως τα σημεία που πήραμε δε βρέθηκαν με μαθηματικούς υπολογισμούς αλλά "με το μάτι" οπότε έχουμε σίγουρα σφάλμα ανάγνωσης και ακρίβειας.
Η rational 4 είναι της μορφής y=c+b/(x+a). Από το fitting βρίσκουμε το b, το οποίο αποτελεί τη θερμοκρασία Τ. Πολλαπλασιάζοντας τη σταθερά του Boltzmann k_B με τη θερμοκρασία βρίσκουμε το ύψος του φραγμού του φρεατίου $U_{act}=k_BT$.

Επιπλέον, αφού η rational 4 είναι της μορφής y=c+b/(x+a). Από το fitting βρίσκουμε το a, το οποίο αποτελεί τη θερμοκρασία T_o. Το άθροισμα του παρονομαστή x+a αντιστοιχεί στο $T+T_o$. Ο παρονομαστής T+To υποδεικνύει ότι κυριαρχεί η κλασική υπερπήδηση του φραγμού δυναμικού από το φορέα που συμμετέχει στην dc-αγωγιμοτητα/χαλάρωση/relaxation. Ενώ για τον παρονομαστή T-To, κυριαρχεί η φωνόνια υποβοηθούμενη διάτρηση του φραγμού δια φαινομένου σήραγγος. Οι δύο κυρίαρχοι τρόποι μελετήθηκαν αναλυτικά στη θεωρία.

<u>Για τα PVA PVA-PVP σε συγκέντρωση 0,3% και πίεση 1bar έχουμε:</u>

	E(eV)/από τη γραφική logfmax,M''(T)	**E(eV)/από τη γραφική logfmax,Tan(T)**
PVA	0,007	0,004
PVA-PVP	0,010	0,012

	A	B	C
1	Equation	y = c + b/(x + a)	
2	Adj. R-Square	0.9481	0.8332
3			Value
4	logfmax,Tan	a	-270.867
5	logfmax,Tan	b	-139.5573
6	logfmax,Tan	c	4.3599
7	logfmax,Tan	a	-275.5103
8	logfmax,Tan	b	-44.1734
9	logfmax,Tan	c	2.9193

	A	B	C
1	Equation	y = c + b/(x + a)	
2	Adj. R-Square	0.8007	0.9609
3			Value
4	logfmax,M"	a	-276.7184
5	logfmax,M"	b	-80.1739
6	logfmax,M"	c	5.4583
7	logfmax,M"	a	-269.4734
8	logfmax,M"	b	-121.5355
9	logfmax,M"	c	5.916

Βλέπουμε πως και για τα δύο υλικά έχουμε διάτρηση.

Για τα PVA PVA-PVP σε πίεση 1bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logfmax,M"(T)
PVA	0,013
PVA-PVP	0,012

	A	B	C
1	Equation	y = c + b/(x + a)	
2	Adj. R-Square	0.9514	0.9705
3			Value
4	logfmax,M"	a	-269.8674
5	logfmax,M"	b	-138.924
6	logfmax,M"	c	4.8507
7	logfmax,M"	a	-271.8663
8	logfmax,M"	b	-153.2657
9	logfmax,M"	c	6.3298

Και σε αυτήν την περίπτωση έχουμε διάτρηση του φραγμού.

Για τα PVA PVA-PVP σε πίεση 1000bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logfmax,M"(T)	**E(eV)/από τη γραφική logfmax,E"(T)**
PVA	0,107	0,050
PVA-PVP	0,467	0,277

*Οι ενέργειες που υπολογίστηκαν δεν έχουν σφάλμα μέτρησης μικρότερο του 10%.

	A	B	C
1	Equation	y = c + b/(x + a)	
2	Adj. R-Square	-0.6631	0.7629
3			Value
4	logfmaxE"	a	76.259
5	logfmaxE"	b	-583.8352
6	logfmaxE"	c	5.9903
7	logfmaxE"	a	93.8816
8	logfmaxE"	b	-3222.0191
9	logfmaxE"	c	12.3759

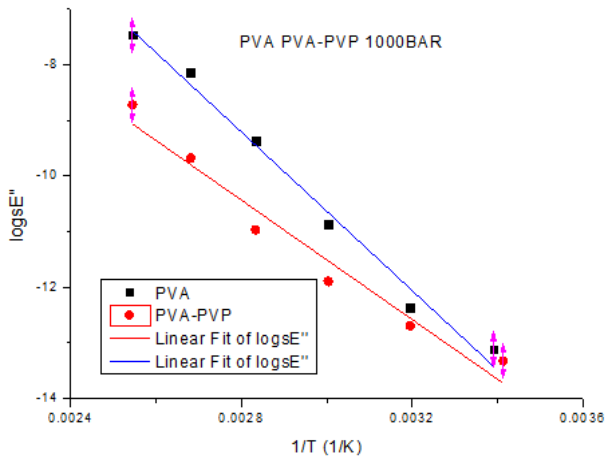
	A	B	C
1	Equation	y = c + b/(x + a)	
2	Adj. R-Square	0.9463	0.7879
3			Value
4	logfmaxM"	a	-204.8134
5	logfmaxM"	b	-1239.2805
6	logfmaxM"	c	10.6164
7	logfmaxM"	a	43.1765
8	logfmaxM"	b	-5424.5622
9	logfmaxM"	c	14.26

Ενώ στα 1000BAR έχουμε διάτρηση και κλασική υπερπήδηση του φραγμού.

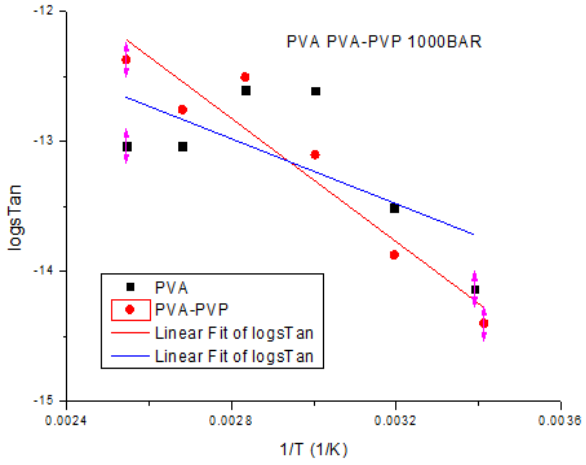
Παρατηρούμε πως με την αύξηση της συγκέντρωσης το δυναμικό του φραγμού μειώνεται ενώ με την αύξηση της πίεσης το δυναμικό του φραγμού αυξάνεται.

Για κλασικό σύστημα αποτελούμενο από δύο γειτονικά φρεάτια δυναμικού βάθους h, ή εναλλακτικά, οι δύο θέσεις διαχωρίζονται με φραγμό δυναμικού ύψους h. Κλασικά, σε πρώτη προσέγγιση, η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται (την οποία βαπτίζουμε ενέγεια ενεργοποίησης) ώστε ένα άτομο να υπερβεί το φραγμό και να μετακινηθεί από το ένα φρεάτιο στο διπλανό του είναι όσο η διαφορά δυναμικής ενέργειας μεταξύ του πυθμένα του φρεατίου και του υψηλότερου σημείου του φραγμού *saddle point), η οποία ισούται με h. Εν συντομία, U_{act}=h.

Αντίστοιχα, από το fitting του grafity βρήκαμε τα μεγέθη logs σε όσες γραφικές είχαμε προσαρμόσει conductivity line, δηλαδή στις Eps" και tan(δ). Έτσι, χαράξαμε τις γραφικές logs'(1/T), οι οποίες εμφανίζονται παρακάτω και έγινε fitting με τη linear.



Σχήμα 6.67



Σχήμα 6.68

Η linear είναι της μορφής y=ax+b, από το fitting βρίσκουμε την κλίση b, η οποία αποτελεί τη θερμοκρασία T. Πολλαπλασιάζοντας τη σταθερά του Boltzmann k_B με τη θερμοκρασία βρίσκουμε το ύψος του φραγμού του φρεατίου. $U_{act}=k_BT$

Για το PVA PVA-PVP σε συγκέντρωση 0,3% και πίεση 1bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logsE"(1/T)	**E(eV)/από τη γραφική logsTan(1/T)**
PVA	0,326	0,030
PVA-PVP	0,293	0,045

Για το PVA PVA-PVP σε συγκέντρωση 0,3% και πίεση 1000bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logsE"(1/T)	**E(eV)/από τη γραφική logsTan(1/T)**
PVA	0,513	0,083
PVA-PVP	0,475	0,130

Για το PVA PVA-PVP σε πίεση 1bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logsE''(1/T)	E(eV)/από τη γραφική logsTan(1/T)
PVA	0,479	0,020
PVA-PVP	0,409	0,097

Για το PVA PVA-PVP σε πίεση 1000bar έχουμε:

	E(eV)/από τη γραφική logsE''(1/T)	E(eV)/από τη γραφική logsTan(1/T)
PVA	0,613	0,108
PVA-PVP	0,461	0,204

*Οι ενέργειες δεν έχουν σφάλμα μέτρησης μικρότερο του 40%.

Παρατηρούμε πως με την αύξηση της συγκέντρωσης το δυναμικό του φραγμού μειώνεται ενώ με την αύξηση της πίεσης το δυναμικό του φραγμού αυξάνεται. Δηλαδή, ισχύουν όσα είπαμε και για τις ενέργειες που βρήκαμε με την παραπάνω μέθοδο και την προσαρμογή της rational 4. Επιπλέον, τα νούμερα που υπολογίσαμε είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Άρα, οι δύο μέθοδοι εύρεσης του δυναμικού του φραγμού ταυτίζονται.

Στη συνέχεια, το U_{act} βρέθηκε υπολογιστικά. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε θερμοκρασία αφαιρέθηκαν τα logs ίδιων συγκεντρώσεων και διαφορετικών πιέσεων. Το αποτέλεσμα πολλαπλασιάστηκε με την αντίστοιχη θερμοκρασία και τη σταθερά του Boltzman. Δηλαδή, δόθηκε από τον τύπο: U_{act}=dlogs/dP*kT*2,3. Στη δική μας περίπτωση όπου έχουμε δύο τιμές για τις πιέσεις: U_{act}=Δlogs/ΔP*kT*2,3.

Για το PVA-PVP σε συγκέντρωση 0,1% και σε πιέσεις 1 και 1000bar έχουμε:

T(K)	Uact(m^3)
293	$5,62\ 10^{-29}$
313	$1,56\ 10^{-28}$
333	$1,05\ 10^{-28}$
353	$1,75\ 10^{-28}$
373	$1,34\ 10^{-28}$
393	$2,21\ 10^{-29}$

Για το PVA σε συγκέντρωση 0,3% και σε πιέσεις 1 και 1000bar έχουμε:

T(K)	Uact(m^3)
293	$5,54\ 10^{-29}$
313	$1,25\ 10^{-28}$
333	$1,24\ 10^{-28}$
353	$7,55\ 10^{-29}$
373	$3,21\ 10^{-30}$
393	$5,23\ 10^{-30}$

Για το PVA-PVP σε συγκέντρωση 0,3% και σε πιέσεις 1 και 1000bar έχουμε:

T(K)	Uact(m^3)
293	$9,88\ 10^{-29}$
313	$1,53\ 10^{-28}$
333	$1,82\ 10^{-28}$
353	$1,69\ 10^{-28}$
373	$1,07\ 10^{-28}$
393	$3,22\ 10^{-29}$

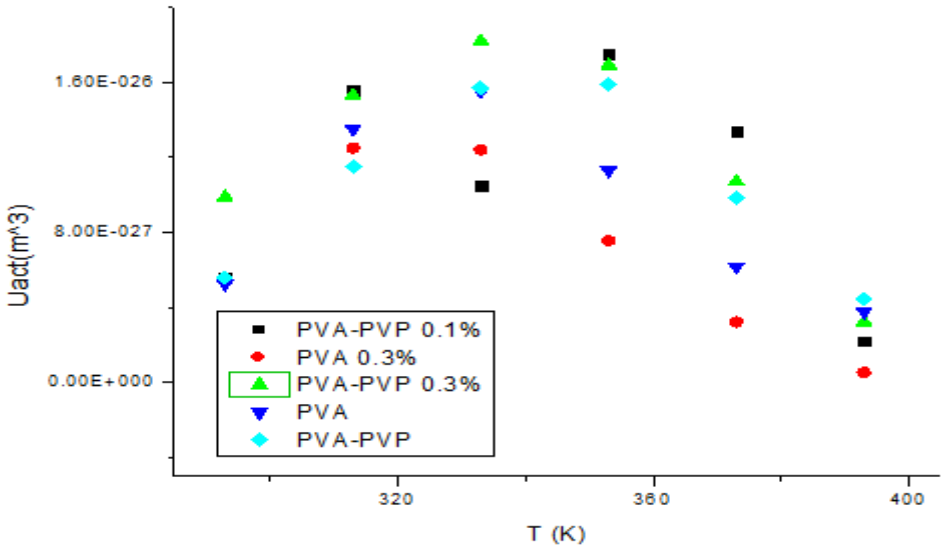
Για το PVA σε πιέσεις 1 και 1000bar έχουμε:

T(K)	Uact(m^3)
293	$5,25\ 10^{-29}$
313	$1,35\ 10^{-28}$
333	$1,55\ 10^{-28}$
353	$1,13\ 10^{-28}$
373	$6,16\ 10^{-29}$
393	$3,75\ 10^{-29}$

Για το PVA-PVP σε πιέσεις 1 και 1000bar έχουμε:

T(K)	Uact(m^3)
293	$5,58\ 10^{-29}$
313	$1,15\ 10^{-28}$
333	$1,57\ 10^{-28}$
353	$1,59\ 10^{-28}$
373	$9,81\ 10^{-29}$
393	$4,43\ 10^{-29}$

Παρατηρούμε πως οι ενεργειακές διαφορές είναι μικρές, ενώ και για τα δύο υλικά ανεξαρτήτου θερμοκρασίας οι ενέργειες είναι μεγέθη της ίδιας τάξης. Στη συνέχεια, κατασκευάζουμε τη γραφική του U_{act} με τη θερμοκρασία.



Είναι εμφανές πως και για τα δύο υλικά, σε κάθε συγκέντρωση, οι καμπύλες εμφανίζουν μέγιστο στην περιοχή των 60-80°C. Πιο συγκεκριμένα, για το PVA οι καμπύλες μεγιστοποιούνται στην περιοχή των 310-360K, δηλαδή από 37-87°C ενώ για το PVA-PVP έχουμε μέγιστο ~340K, δηλαδή

67ºC. Παρατηρούμε, πως οι τιμές των μεγίστων συμπίπτουν με τη θερμοκρασία μετάβασης (glass-trasition) των υλικών. Σ' αυτές τις θερμοκρασίες το υπόστωμα μεταβαίνει από την κρυσταλλική στην κομμιώδη κατάσταση.

7. Συμπεράσματα

Εν κατακλείδι, μελετήθηκαν δοκίμια PVA, PVA-PVP 50-50% w/w με διεσπαρμένα νανοσωματίδια συγκεντρώσεων 0.1% και 0.3%, σε θερμοκρασίες από 20ºC εώς 120ºC και πιέσεις 1 και 1000bar με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε μετά από τα παραπάνω πειράματα είναι τα εξής:

α) Τα αποτελέσματα που βγάλαμε συμφωνούν με τη θεωρία και οι απεικονίσεις ε΄΄(f), tanδ(f) και Μ΄΄(f) υπακούουν στα θεωρητικά πρότυπα.

β) Η ψύξη καταστέλλει το μηχανισμό αγωγιμότητας συνεχούς και επιτρέπει την αποκάλυψη των υποκείμενων διηλεκτρικών κορυφών. Η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία εργαστήκαμε ήταν 20ºC.

γ) Μία εξίσου σημαντική πληροφορία που μπορούμε να αντλήσουμε από το παραπάνω πείραμα είναι η εύρεση της τιμής της ενέργειας ενεργοποίησης του εξεταζόμενου υλικού. Η ενέργεια που προσδιορίσαμε χαρακτηρίζει τον ενεργό φραγμό δυναμικού που διαχωρίζει γειτονικές θέσεις ισορροπίας. Σύμφωνα με τον ορισμό της εξίσωσης Arrhenius η ενέργεια ενεργοποίησης θεωρείται η πειραματική παράμετρος που μας υποδεικνύει την ευαισθησία των μηχανισμών ροής φορτίου του υλικού στις αλλαγές της θερμοκρασίας.

δ) Η μεταβολή της πίεσης για τις διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις οδήγησε στον προσδιορισμό του όγκου U_{act}. Παρατηρήθηκε πως οι τιμές του εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και εμφανίζουν μέγιστο στη θερμοκρασιακή περιοχή που πραγματοποιείται η υαλώδης μετάβαση των πολυμερικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν.

ε) Τα πολυμερή υλικά, είναι συστήματα, που χαρακτηρίζονται από απλή υαλώδη μετάπτωση, αυξανομένης της θερμοκρασίας μεταβαίνουν από την κρυσταλλική στην κομμιώδη κατάσταση ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες οδηγούμαστε σε τήξη. Τα PVA, PVP είναι υδρόφιλα συστήματα που παρουσιάζουν κοινούς σύνθετους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης και μοριακής κινητικότητας. Στα αποτελέσματα των μετρήσεων αντικατοπτρίζεται η εικόνα της σχέσης μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων. Είναι σαφές ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων επηρεάζει τη μοριακή κινητικότητα, κυρίως μεταβάλλοντας την υαλώδη μετάβαση.

στ) Στις διηλεκτρικές μετρήσεις, εμφανίζονται δύο μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου. Ο πρώτος και κυριότερος που επικρατεί είναι η dc-αγωγιμότητα ενώ ο άλλος αφορά τη χωρικά εντοπισμένη ροή φορτίου και τη συνεπαγόμενη εμφάνιση διεργασιών χαλάρωσης (relaxation). Πιο συγκεκριμένα, ο κύριος μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης, παρατηρείται σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών (πάνω και κάτω από την υαλώδη μετάβαση). Δορυφορικοί δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκαλύπτονται υπό κατάλληλες συνθήκες (πίεσης και θερμοκρασίας). Η επίδραση των νανοσωματιδίων μέχρι τη συγκέντρωση των 0.3% είναι πρακτικά ασθενής, σ' αυτούς τους μηχανισμούς, όπως φαίνεται στις συγκρίσεις της προηγούμενης ενότητας.

8. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετώνται οι θερμικές μεταβάσεις, οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης και γενικότερα η επιρροή της σύστασης νανοσύνθετων υλικών στη μοριακή κινητικότητα. Βασικός στόχος είναι η επιλογή των κατάλληλων υλικών, ως προς τα συστατικά στοιχεία, για συγκεκριμένες βιομηχανικές και βιοϊατρικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δύο πολυμερή, PVA και PVA-PVP 50-50% w/w και αυτών (των πολυμερών), με διεσπαρμένα νανοσωματίδια συγκεντρώσεων 0.1% και 0.3% κατά βάρος, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Σε αυτά εφαρμόσθηκαν οι εξής τεχνικές: θέρμανση από 20ºC εώς 120ºC, συμπίεση σε 1 και 1000bar και Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (ισόθερμη καταγραφή της μιγαδικής διηλεκτρικής (permittivity), για διεγείρων πεδίο 10^{-2} -10^{6} Hz, σε θερμοκρασίες 20 έως 120ºC). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και υπολογισθέντα μικροσκοπικά μεγέθη έδειξαν εξάρτηση από την πίεση και τη θερμοκρασία. Η ψύξη καταστέλλει το μηχανισμό αγωγιμότητας συνεχούς και επιτρέπει την αποκάλυψη υποκείμενων διηλεκτρικών κορυφών. Η ενέργεια ενεργοποίησης που εξήχθη από την ανάλυση των δεδομένων χαρακτηρίζει τον ενεργό φραγμό δυναμικού που διαχωρίζει γειτονικές θέσεις ισορροπίας ενώ μας υποδεικνύει την ευαισθησία των μηχανισμών ροής φορτίου του υλικού στις αλλαγές της θερμοκρασίας. Επίσης, μεταβάλλοντας τις πίεσεις για τις διάφορες θερμοκρασίες και συγκεντρώσεις προσδιορίσθηκε ο όγκος ενεργοποίησης U_{act}. Παρατηρήθηκε πως οι τιμές του εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και εμφανίζουν μέγιστο στη θερμοκρασιακή περιοχή που πραγματοποιείται η υαλώδης μετάβαση των πολυμερικών μητρών που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, διαπιστώθηκε πως τα πολυμερή PVA, PVP παρουσιάζουν κοινούς σύνθετους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης και μοριακής κινητικότητας. Στα αποτελέσματα των μετρήσεων αντικατοπτρίζεται η εικόνα της σχέσης μεταξύ της δομής και των ιδιοτήτων των νανοσύνθετων. Διερευνάται κατά πόσο η προσθήκη νανοσωματιδίων επηρεάζει τη μοριακή κινητικότητα, κυρίως μεταβάλλοντας την υαλώδη μετάβαση. Τέλος, στις διηλεκτρικές μετρήσεις, εμφανίζονται δύο μηχανισμοί μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου. Ο πρώτος και κυριότερος είναι η dc-αγωγιμότητα ενώ ο άλλος αφορά τη χωρικά εντοπισμένη ροή φορτίου και τη συνεπαγόμενη εμφάνιση διεργασιών χαλάρωσης. Από τα αποτελέσματά μας είναι εμφανές πως η επίδραση των νανοσωματιδίων, για το εύρος των συγκεντρώσεων της παρούσας εργασίας είναι πρακτικά ασθενής, σ' αυτούς τους μηχανισμούς χαλάρωσης, ισχυρή όμως στο μηχανισμό αγωγιμότητας συνεχούς.

9. Βιβλιογραφία

[http01] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf

[http02] http://www.eng.ucy.ac.cy/krasia/polymers%202011.pdf

[ΜΛΗ2000] Manfred Λ Hallensleben "πολυβινύλιο Ενώσεις, Άλλα" στην Εγκυκλοπαίδεια του Ullmann Βιομηχανικής Χημείας, 2000, Wiley-VCH, Weinheim

[FBV2003] Χαρακτηρισμός PVA κρυογελών για την απεικόνιση ενδαγγειακή υπερήχων ελαστικότητα, Fromageau, J .; Brusseau, E .; Vray, D .; Gimenez, G .; Delachartre, P .; IEEE Transactions Υπέρηχοι, ferroelectrics και Ελέγχου Συχνότητα, Ένταση: 50, Τεύχος 10. 2003

[WOH2010] Wohlfarth, C (2010). «Θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των Πολυμερές Λύσεις.".*Landolt-Bornstein, Νέα Σειρά, Ομάδα VIII, Τόμος 6D.*Springer Verlag.

[http03] http://www.micronal.de/portal/streamer?fid=539456

[KAM1991] *Kamigaito, O (1991).«Τι μπορεί να βελτιωθεί με σύνθετα νανομέτρων;».J. Jpn.Soc.Σκόνη Σκόνη Metall.* 38 (3): 315-21.στην Kelly, A,*Συνοπτική εγκυκλοπαίδεια των υλικών σύνθετα,* Elsevier Science Ltd, 1994

[RSS2009] Rao C. N. R, Sood A. K, Subrahmanyam K. S., Govindarai A, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 7752 – 7777.

[SMD2010] Soldano C, Mahmood A, Dujardin E., Carbon 2010, 48, 2127 – 2150.

[GM2007] Geim AK, MacDonald AH, Physics Today 2007, 60 (8), 35–41.

[http04] http://artemis-new.cslab.ece.ntua.gr:8080/jspui/bitstream/123456789/4203/1/DT2006-0200.pdf

[ΠΡ2003]Πίσσης Π., Ράπτης Κ., Κεραμικά – Διηλεκτρικά, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2003

[ΣΙ2004] Σιμιτζής Χρ. Ιωάννης, Πολυμερή, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004

[ΣΤ2005] Σταθόπουλος Α., Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους, Αθήνα 2005

[KRM] BOOK_BDS_Kremer-1.pdf