

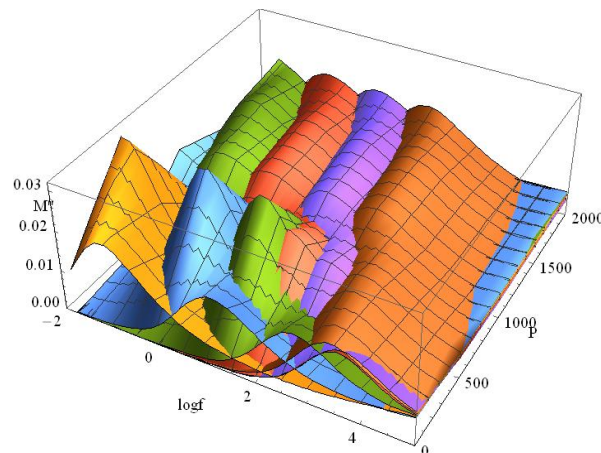
ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ



ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΕΣΠΑΡΜΕΝΩΝ ΝΑΝΟΔΙΣΚΙΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ, ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ ΚΑΙ ΤΗΝ ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΟΥ ΚΑΤΩΦΛΙΟΥ ΔΙΑΦΥΓΗΣ ΣΕ ΠΟΛΥΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΙΕΣΗΣ 1-2600BAR ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ 20<sup>0</sup>C-120<sup>0</sup>C

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΤΗΣ ΘΕΟΔΩΡΑΣ Κ. ΑΡΕΤΗ



ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: ΠΑΠΑΘΑΝΑΣΙΟΥ ΑΝΤΩΝΙΟΣ(ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)  
ΛΕΛΙΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ  
ΛΥΚΟΔΗΜΟΣ ΒΛΑΣΙΟΣ

ΑΘΗΝΑ 2017

## Ευχαριστίες

Η διπλωματική μου εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο των πειραμάτων του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής Στερεάς Κατάστασης του Τμήματος Φυσικής. Τα πειράματα ξεκίνησαν τον Σεπτέμβριο του 2016 και ολοκληρώθηκαν τον Δεκέμβριο του ίδιου έτους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντά μου, Επίκουρο Καθηγητή Αντώνιο Παπαθανασίου για τον ορισμό του θέματός μου, την επίλυση οποιασδήποτε δυσκολίας που προέκυψε και την απόλυτη εμπιστοσύνη του σε ό,τι αφορά τις ικανότητές μου τόσο σε πειραματικό επίπεδο όσο κι ως θεωρητικής φυσικού. Ακόμα, ευχαριστώ θερμά τους Επίκουρους Καθηγητές Ιωάννη Λελίδη και Βλάσιο Λυκοδήμο που ανέβαλαν καθήκοντα μελών Τριμελούς Επιτροπής για την υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Εκ βαθέων καρδίας ευχαριστώ τον Δρα Ηλία Σακέλλη που συμμετείχε ενεργά στην διεξαγωγή των πειραμάτων και στην λήψη σημαντικών αποφάσεων για την επιλογή πειραματικών συνθηκών. Οι συμβουλές και οι υποδείξεις του με βελτιώσαν σαν πειραματική φυσικό από την διεξαγωγή της πτυχιακής μου εργασίας σε προπτυχιακό επίπεδο μέχρι και σήμερα.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω από αυτήν την παράγραφο τη φίλη, συνάδελφο και συνεργάτη μου Ευαγγελία Ρουμελιώτη για την εκπληκτική συνεργασία μας στην σύνθεση δοκιμίων, την διεξαγωγή των πειραμάτων και τις συζητήσεις μας για να πραγματοποιηθεί αυτή η εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον φυσικό Χάρη Λαμπαδάρη και την φοιτήτρια Ειρήνη Κολονέλου για το ευχάριστο κλίμα που επικράτησε κατά την κοινή μας εξάσκηση στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.

# Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

v

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ-ΓΡΑΦΕΝΙΟ

1.1 Η Ιστορία των πολυμερών	1
1.2 Σύνθετα υλικά	3
1.3 Πολυμερικά σύνθετα υλικά-Κατηγορίες πολυμερών	3
1.3.1 Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα	3
1.3.2 Νανοσύνθετα υλικά	4
1.4 Εφαρμογές πολυμερών	4
1.5 Συνθετικά υδατοδιαλυτά πολυμερή	4
1.6 Βιοδιασπώμενα πολυμερή	5
1.7 Πολύ-βινυλική αλκοόλη (PVA)	5
1.8 Γραφένιο	7
1.8.1 Η ανακάλυψη του γραφενίου	7
1.8.2 Κρυσταλλική δομή γραφενίου	7
1.8.3 Μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες γραφενίου	9
1.8.4 Επίδραση συγκέντρωσης γραφενίου σε πολυμερική μήτρα	9
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1</u>	10
<u>ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1</u>	11

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

2.1 Διηλεκτρικά	12
2.1.1 Διηλεκτρικά μεγέθη	12
2.1.2 Μηχανισμοί πόλωσης στα διηλεκτρικά υλικά	15
2.2 Διηλεκτρική φασματοσκοπία	17
2.2.1 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)	18
2.2.2 Απόκλιση από τη θεωρία Debye-Συνεχής κατανομή χρόνων αποκατάστασης	20
2.2.3 Εξίσωση Havrilliak-Negami(H-N)	20
2.2.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα	21
2.2.4.1 Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς(DC) και εναλλασσόμενου(AC)	21
2.2.4.2 Μοντέλα αποκατάστασης ρεύματος αγωγιμότητας	22
2.2.5 Ηλεκτρικό μέτρο αγωγιμότητας ( $M^*$ )	22
2.2.6 Χάρτες Διηλεκτρικής αποκατάστασης	23

2.2.7 Ηλεκτρική αγωγιμότητα στα πολυμερή και στα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά με αγώγιμα εγκλείσματα	24
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2</u>	26
<u>ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2</u>	27

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**

### **ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

3.1 Υαλώδης μετάβαση	28
3.2 Μοριακή κινητικότητα στην υαλώδη κατάσταση	29
3.2.1 Μηχανισμός α	30
3.2.2 Μηχανισμός β	30
3.3 Επίδραση της πίεσης στην υαλώδη μετάβαση	30
3.4 Γενικευμένη Σχέση VTFH	32
<u>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3</u>	33
<u>ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3</u>	33

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**

<u>ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4</u>	34
	37

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5**

### **ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ**

5.1 Υλικά	38
5.2 Σύνθεση δοκιμών-Προετοιμασία για μετρήσεις	38

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

### **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

6.1 Διηλεκτρική μελέτη υλικών	39
6.2 Πρώτο πρωτόκολλο	39
6.2.1 Φανταστικό μέρος επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ )	39
6.2.2 Εφαπτομένη γωνίας διηλεκτρικών απωλειών ( $\tan\delta$ )	43
6.2.3 Φανταστικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M''$ )	47
6.2.4 Πραγματικό μέρος επιδεκτικότητας ( $\epsilon'$ )	51

6.2.5	Πραγματικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M'$ )	56
6.2.6	Σχολιασμός Πρώτου Πρωτοκόλλου	59
6.3	Δεύτερο πρωτόκολλο	60
6.3.1	Φανταστικό μέρος επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ )	60
6.3.2	Εφαπτομένη γωνίας διηλεκτρικών απωλειών ( $\tan\delta$ )	73
6.3.3	Φανταστικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M''$ )	86
6.3.4	Πραγματικό μέρος επιδεκτικότητας ( $\epsilon'$ )	98
6.3.5	Πραγματικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M'$ )	110
6.3.6	Σχολιασμός πρωτογενών δεδομένων-Πρώτα συμπεράσματα	121
6.4	Ενέργεια και όγκος ενεργοποίησης	122
6.4.1	Εντοπισμός διηλεκτρικών κορυφών--Χάραξη γραμμών αγωγιμότητας	122
6.4.2	Ανάλυση παραμέτρων προσαρμογής	123
6.4.2.1	Ενέργεια ενεργοποίησης	123
6.4.2.2	Όγκος ενεργοποίησης	125
6.4.3	Ενέργεια ενεργοποίησης ( $E_{act}$ )-Όγκος ενεργοποίησης ( $U_{act}$ )	127
6.4.3.1	Φανταστικό μέρος επιδεκτικότητας ( $\epsilon''$ )	127
6.4.3.2	Φανταστικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας ( $M''$ )	138
6.4.3.3	Εφαπτομένη γωνίας διηλεκτρικών απωλειών ( $\tan\delta$ )	149
6.5	Ποιοτική ερμηνεία σύγκλισης τιμών $E_{act}$ και $U_{act}$	158
6.6	Συμπεράσματα	159

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής αναπτύχθηκαν νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα PVA και διεσπαρμένα NGP με συγκεντρώσεις 0.05%, 0.1%, 0.3% κατά βάρος και μελετήθηκαν με διηλεκτρική φασματοσκοπία σε συνθήκες πίεσης 1-2600BAR και θερμοκρασίας 20-120°C στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Ευρυζωνικής Φασματοσκοπίας του Τμήματος Φυσικής. Οι διηλεκτρικές συναρτήσεις που αναλύθηκαν είναι ευαίσθητες σε μεταβολές της πίεσης, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης όπως επίσης αισθάνονται την υαλώδη μετάβαση για τα συγκεκριμένα υλικά. Η μετάβαση αυτή γίνεται και υπό συνθήκες συμπίεσης, ενώ δεν έχει απευθείας εξάρτηση από την συγκέντρωση της διεσπαρμένης φάσης. Οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης και της ενέργειας ενεργοποίησης στην συγκέντρωση περί το 0.1% w/w NGP που προκύπτουν από την μελέτη της αγωγιμότητας συνεχούς ( και εξάγονται από την ευθεία γραμμή αγωγιμότητας του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας και το την κορυφή αγωγιμότητας του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας είναι αναισθητες σε μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας ενώ αυτές που προκύπτουν από τις διηλεκτρικές κορυφές του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας είναι αναισθητες σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινόμενο που ερμηνεύτηκε ποιοτικά. Οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης και της ενέργειας ενεργοποίησης σε συγκεντρώσεις διαφορετικές από εκείνες που παρατηρείται η προαναφερθείσα σύγκλιση τιμών ομαδοποιούνται σε δύο οικογένειες και το όριο των οικογενειών αυτών είναι κοντά στους 80°C και 1000BAR αντίστοιχα. Η τιμή της θερμοκρασίας συμπίπτει με την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάβαση. Η ομαδοποίηση των τιμών σε δύο διαφορετικές περιοχές πίεσης μας επιτρέπει να πούμε ότι τα υλικά που μελετήθηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν δυνητικά ως αισθητήρες πίεσης.

# 1. ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ-ΓΡΑΦΕΝΙΟ

## 1.1 Η ΙΣΤΟΡΙΑ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ορισμένες εποχές πήραν την ονομασία τους από τα υλικά που έφεραν επανάσταση την καθημερινότητα των ανθρώπων, όπως για παράδειγμα, έχουμε την εποχή του χαλκού, του σιδήρου κλπ. Αν κανείς ήθελε να δώσει στη σημερινή εποχή ένα όνομα αυτό θα ήταν σίγουρα « **εποχή του πλαστικού**». Τα πρώτα πολυμερή προέρχονταν από φυσικά υλικά, στα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα ξεκίνησε η τροποποίηση τους με χρήση καουτσούκ ενώ το πρώτο εξ ολοκλήρου συνθετικό πολυμερές παρασκευάστηκε στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα.

Αρχικά, αναγνωρίστηκαν οι ιδιόζουσες ιδιότητες των πολυμερών, όπως η ελαστικότητα του καουτσούκ κι η πλαστικότητα του κελουλοΐτη που ήταν αποτέλεσμα του μεγάλου μεγέθους του μορίου τους. Ονομάστηκαν **‘κολλοειδή’** διότι πιστεύονταν ότι τα πολυμερή είναι συσσωματώματα μικρών μορίων κι έπρεπε να διακριθούν από τα κρυσταλλικά σώματα. Το 1920 ο Η. **Staudinger** εισήγαγε την έννοια των **μακρομορίων** η οποία αν κι όχι αμέσως κλόνισε την υπόθεση των κολλοειδών, με τον **Flory** το 1937 να εξηγεί την διαδικασία πολυμερισμού προσθήκης και τον τρόπο κορεσμού των ακραίων ατόμων του άνθρακα. Οι δύο τους χαρακτηρίστηκαν ως **‘οι πατέρες της επιστήμης των πολυμερών’**.

Σήμερα τα πλαστικά τείνουν να αντικαταστήσουν όλα τα συμβατικά υλικά όπως το γυαλί, τα μέταλλα, το ξύλο σε όλους τους τομείς της ανθρώπινης δραστηριότητας όπως την κατασκευής κτηρίων, μηχανημάτων, συσκευασίας τροφίμων κλπ ενώ είναι αντικείμενο μελέτης και εφαρμογής στην προηγμένη τεχνολογία, την μικροηλεκτρονική και την βιοτεχνολογία. Η αντοχή, η πλαστικότητα, το μικρό βάρος, το χαμηλό κόστος παραγωγής, οι μηχανικές, θερμικές κι οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες και η βιοσυμβατότητά τους είναι ο λόγος που τα καθιστά τόσο χρήσιμα κι εύχρηστα.

Ακολουθεί ιστορική αναδρομή των πολυμερών.

### Μακρομοριακή υπόθεση

- **19<sup>ος</sup> αιώνας** : πρώτες μέθοδοι μέτρησης μοριακού βάρους Van't Hoff : ωσμωτική πίεση, Raoult : κρυσκοπία, ζεοσκοπία.
- **1861** : Thomas Graham μεγάλα συσσωματώματα με φυσικές δυνάμεις
- **1888** : πρώτες μετρήσεις MB πολυμερών
- **1890-1919** : Emil Fisher δουλειά σε πρωτεΐνες
- **1920** : Straudinger (Nobel 1953) μακρομοριακή υπόθεση, ομοιοπολικά συνδεδεμένα μόρια στο πολυστυρένιο, καουτσούκ, κλπ.

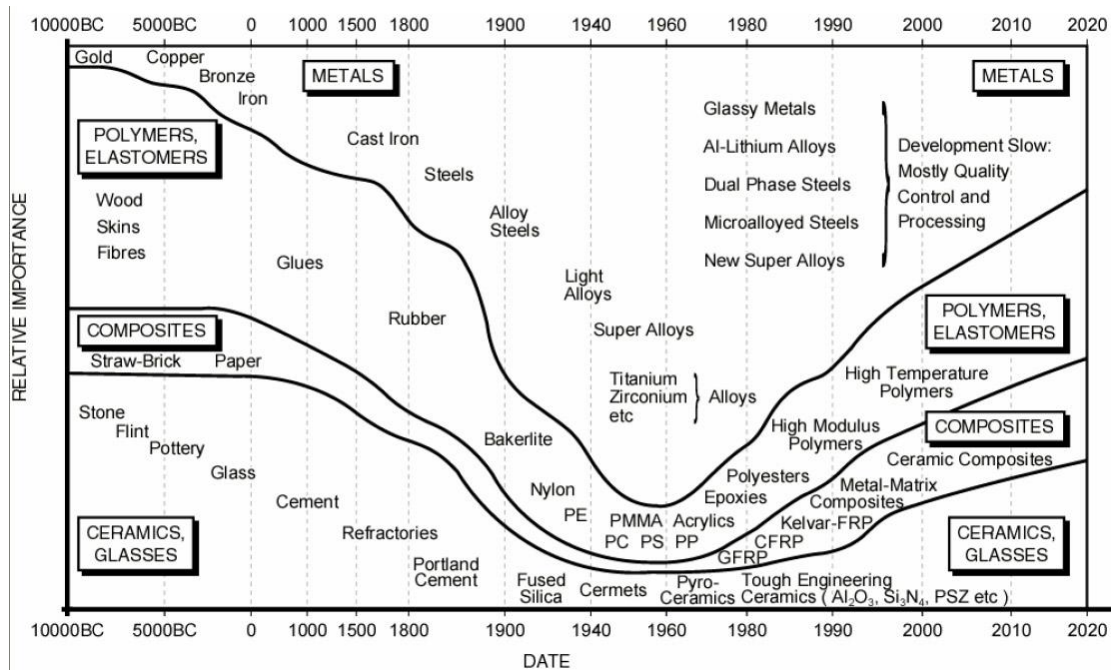
### Σύνθεση Πολυμερών

- 1838, 1839** : πολυμερισμός βινυλοχλωριδίου και στυρενίου. Βουλκανισμός καουτσούκ
- 1868** : νιτρική κυτταρίνη
- 1893** : αναγεννημένη κυτταρίνη
- 1910** : συμπολυμερή στυρενίου- διενίων. Φαινολικές ρυτίνες.
- 1914** : Οξική κυτταρίνη για τα αεροσκάφη
- 1920** : νιτρική κυτταρίνη για αυτοκίνητα
- 1924** : ίνες οξικής κυτταρίνης
- 1927** : πλαστικά οξικής κυτταρίνης, παρασκευή PVC
- 1929** : ρυτίνες ουρίας- φορμαλδεΐδης
- 1930** : **Αποδοχή μακρομοριακής υπόθεσης**
- 1931** : Πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας

- 1936 : πολύ(οξικό βινύλιο) σε προστατευτικά τζάμια, παραγωγή νάυλον 66
- 1937 : παραγωγή πολυστυρενίου
- 1939 : ρυτίνες μελαμίνης, φορμαλδεΐδης, νεοπρένιο, πολυσουλφίδια
- 1939-1945 : παραγωγή πολυαιθυλενίου, πολυβουταδιενίου, ακρυλονιτρίλιο- βουταδιένιο, πολουρεθάνες, στυρένιο- βουταδιένιο, πολυισοβουτυλένιο,
- 1945-1960 : εποξικές ρυτίνες, αφρυλονιτρίλιο- βουταδιένιο- στυρένιο, πολυεστέρες, σιλικόνες, πολυπροπυλένιο, ανιοντικός πολυμερισμός, κατιοντικός πολυμερισμός, TEFLON
- 1960-1980 : αιθυλένιο-προπυλένιο, πολυιμίδια, πολυσουλφόνες, πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας, πολυφωσφαζίνες, πολυσιλάνια κλπ

### Χαρακτηρισμός Δομής Πολυμερών

- 1920-1930 : Meyer και Mark ακτίνες X σε κυτταρίνη και καουτσούκ
- 1930-1934 : εξήγηση ελαστικότητας
- 1940-1945 : σκέδαση φωτός στα πολυμερή από τον Debye
- 1940-1945 : Flory στατιστική ανάλυση και πειραματικές μέθοδοι στα πολυμερή
- 1953-1956 : Watson, Crick, Wilkins, Franklin, Kendrew, Hodgkin ακτίνες X για DNA, αιμογλοβίνη, ινσουλίνη
- 1957 : ανάλυση μονοκρυστάλλων, πολυαιθυλενίου από Keller και Till
- 1960-1980 : NMR σε διαλύματα πολυμερών
- 1980 : NMR στερεάς κατάστασης σε πολυμερή, σκέδαση φωτός FTIR , μέθοδοι ανάλυσης επιφανειών.



Εικόνα 1.1 Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει την σχετική σημασία τάξεων των υλικών σαν συνάρτηση του χρόνου. Η κλίμακα του χρόνου δεν είναι γραμμική

## 1.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Εξ ορισμού (**Agarwal**) είναι τα υλικά τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μία συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους. Το ένα από τα συστατικά μέρη χαρακτηρίζεται ως **συστατικό ενίσχυσης (ή εγκλεισμα)** και προσδίδει βελτιωμένες μηχανικές κυρίως ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται **μήτρα**, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει την μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Ανάλογα με τη μορφή του **συστατικού ενίσχυσης**, κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, **ινώδη σύνθετα** (fibrous composites) με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας, **στρωματικά σύνθετα** (laminated composites) με επάλληλες στρώσεις υλικών και **κοκκώδη σύνθετα** (particulate composites) με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας. Στην παρούσα εργασία με βάση αυτόν τον διαχωρισμό μελετήθηκαν κοκκώδη σύνθετα υλικά.

Ο ρόλος της **μήτρας** συνίσταται σε συγκράτηση των ινών μεταξύ τους, προστασία των ινών από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές, μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες και ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών. Η μήτρα πρέπει να έχει τα εξής **χαρακτηριστικά** ολκιμότητα, ανθεκτικότητα, σχετική ευκαμψία, σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του σύνθετου υλικού. Ανάλογα με το υλικό της μήτρας διακρίνουμε τις ομάδες υλικών μήτρας σε **πολυμερικές, μεταλλικές και κεραμικές**.

Για τη σωστή λειτουργία του σύνθετου υλικού καθοριστικός παράγοντας είναι η καλή πρόσφυση ίνας-μήτρας. Η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από την θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του σύνθετου. Στην παρούσα εργασία με βάση αυτόν τον διαχωρισμό μελετήθηκαν πολυμερικά σύνθετα υλικά.

## 1.3 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ-ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα **πολυμερή** είναι μόρια μεγάλου μεγέθους(μακρομόρια) που αποτελούνται από πολλαπλές επαναλήψεις μίας ή περισσότερων ομάδας ατόμων. Οι δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς **ομοιοπολικούς δεσμούς** που καθορίζουν τη θερμική και φωτοχημική σταθερότητα των πολυμερών. Μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων αναπτύσσονται ασθενείς **διαμοριακές αλληλεπιδράσεις τύπου Van der Waals** που τους προσδίδουν την ιδιότητα της πητικότητας, του ιξώδους, της ελαστικότητας της διαλυτότητας και της ικανότητας δημιουργίας συμπολυμερών. Η διαδικασία κατά την οποία μέσω επαναλαμβανόμενων χημικών αντιδράσεων τα μονομερή γίνονται πολυμερή ονομάζεται **πολυμερισμός**.

Τα πολυμερή διαχωρίζονται σε **φυσικά** και **συνθετικά**. Τα φυσικά πολυμερή είναι οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες και οι ρυτίνες ενώ τα συνθετικά τα θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Μια ενδιάμεση κατηγορία είναι αυτή των **ελαστομερών**, των οποίων η δομή διαφέρει από αυτήν των φυσικών αλλά εμφανίζουν συγκρίσιμες ή ακόμα καλύτερες ιδιότητες.

### 1.3.1 ΘΕΡΜΟΠΛΑΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ

Τα **θερμοπλαστικά ή πλαστομερή ή πλαστικά (thermoplastics)** είναι γραμμικά (τα μόρια τους έχουν τη μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου) ή διακλαδωμένα (τα μόρια τους έχουν την μορφή κλάδων δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου) πολυμερικά υλικά και για τον λόγο αυτόν τήκονται. Αποκτούν την τελική τους μορφή έπειτα από την αρχική τους σύνθεση. Με θέρμανση πάνω από μία θερμοκρασία, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,

μαλακώνουν και μπορούν να μορφοποιηθούν χωρίς να μεταβάλλεται η χημική δομή τους. Όταν ψυχθούν ανακτούν τις αρχικές τους ιδιότητες. Θερμοπλαστικά πολυμερή είναι το πολυστυρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυαιθυλένιο.

Τα **θερμοσκληρυνόμενα ή θερμοσταθερά (thermosettings)** υλικά είναι πολυμερή με σταυροδεσμούς (τα μόρια τους αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα και αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις του χώρου) και για αυτόν τον λόγο δεν τήκονται. Με θέρμανση μεταβάλλουν μη αντιστρεπτά τις αρχικές τους ιδιότητες, πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία χημικών ενώσεων. Εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες, υψηλή χωρική σταθερότητα και θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Τέτοια είναι ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξικές ρητίνες.

### 1.3.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

**Νανοσύνθετα πολυμερικά** υλικά λέμε εκείνα στα οποία ως μήτρα χρησιμοποιείται ένα πολυμερές και ως συστατικό ενίσχυσης κάποιο σωματίδιο το οποίο έχει τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή των **νανόμετρων** (1-100 nm). Τέτοιου είδους υλικά έχουν προσελκύσει τις τελευταίες δύο δεκαετίες το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας και βιομηχανίας λόγω της σημαντικής βελτίωσης που δύναται να προσφέρουν σε διάφορες ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας, όπως σε μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες φραγμού. Βασικό τους πλεονέκτημα αποτελεί η χαμηλή συγκέντρωση στην οποία επιτυγχάνεται αυτή η βελτίωση. Συχνά επιδιώκεται ο συνδυασμός ιδιοτήτων της μήτρας και του συστατικού ενίσχυσης ή ακόμα και εμφάνιση νέων που δεν προϋπάρχουν σε καμία από τις συνιστώσες και δημιουργούνται κατά την συνέργεια αυτών.

### 1.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Λόγω πολλών ιδιοτήτων(εύκολη κατεργασία και μορφοποίηση, μικρή πυκνότητα, χημική αδράνεια, ευκαμψία ή ακαμψία, φιλικά στο περιβάλλον) τους τα πολυμερή βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην **ιατρική** όπως

- χρήση σε τεχνητά όργανα, αντλίες αίματος, αρτηρίες, βαλβίδες καρδιάς, νεφρά, πνεύμονες, οστά, φακούς ματιών, δόντια
- απόδοση φαρμάκων ως χειρουργικό νήμα και υποκαταστάτες αίματος
- συγκόλληση ιστών, **τεχνητό δέρμα**, μεμβράνες οξυγόνου.

Ακόμα χρησιμοποιούνται σε μηχανολογικές εργασίες, μεταφορές, οικοδομές, καταναλωτικά είδη, αεροναυπηγική, χημικές εγκαταστάσεις, κυκλώματα, πυκνωτές, CD, μονωτικά, επικαλυπτικά, συγκολλητικά υποστρώματα, συσκευασίες, είδη οικιακής χρήσης, πλαστικά χρώματα, υγροί κρύσταλλοι, ρούχα, λάστιχα, TEFLON, συνθετικά λίπη κι έλαια.

### 1.5 ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Συνθετικά υδατοδιαλυτά πολυμερή είναι ουσίες που **διαλύονται** ή διασκορπίζονται στο νερό μεταβάλλοντας έτσι τις φυσικές ιδιότητες των υδατικών συστημάτων στη μορφή γέλης, πυκνώματος ή γαλακτοποίησης. Αυτά τα πολυμερή συνήθως έχουν επαναλαμβανόμενες μονάδες ή συστήματα μονάδων. Η πολυμερική αλυσίδα περιέχει υδρόφιλες ομάδες που υποκαθιστούν ή συσσωματώνονται στην μήτρα. Οι υδρόφιλες ομάδες μπορεί να είναι ανιονικές, κατιοντικές ή μη ιονικές.

Τα συνθετικά υδατοδιαλυτά πολυμερή προέρχονται από ένα μεγάλο εύρος πηγών. Μπορεί να είναι **φυσικά** (απομονωμένα από φυτικές, μικροβιακές ή ζωικές πηγές), **ημισυνθετικά** ή **συνθετικά**. Τα φυσικά υδατοδιαλυτά πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν όπως είναι ή να τροποποιηθούν. Τα

ημισυνθετικά υδατοδιαλυτά πολυμερή προέρχονται είτε από χημικές τροποποιήσεις από φυσικά πολυμερή ή από μικροβιακές πηγές. Τα περισσότερα φυσικά και ημισυνθετικά πολυμερή είναι πολυσακχαρίτες που ποικίλουν ουσιαστικά στα επίπεδα σακχάρου, στην σύνθεση και στα υποκατάστατα. Παράγωγα προϊόντα προέρχονται από υποκατάσταση, οξείδωση, εγκάρσια σύνδεση ή μερική υδρόλυση. Τα προϊόντα από ζωικές πηγές έχουν κοινά χαρακτηριστικά με τα πιο κοινής χρήσης φυτικά πολυμερή με βάση τους πολυσακχαρίτες.

Η χρήση υδατοδιαλυτών πολυμερών εγείρεται από τους περιβαλλοντικούς κανόνες για την καθαρότητα του **πόσιμου νερού** και την απομάκρυνση υδάτινων λυμάτων. Πολυακρυλαμίτες, πολυαμίνες και τετραδικό αμμώνιο χρησιμοποιούνται ως κροκιδωτικά, θρομβωτικά και επιταχυντές για να απομακρύνουν τους ρύπους από τα βιομηχανικά και αστικά απόβρα.

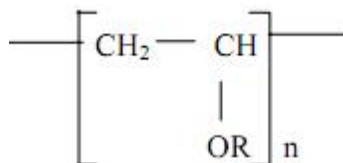
Σε άλλες εφαρμογές χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία χάρτου και χαρτονιού, στην κλωστοϋφαντουργία, στην επεξεργασία ορυκτών, ανάκτηση αερίου και πετρελαίου, στα απορρυπαντικά, στα συγκολλητικά, στην κάλυψη επιφανειών και στην οικοδομικά υλικά. Ακόμα βρίσκουν εφαρμογές στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, καλλυντικά, και παραφαρμακευτικά προϊόντα.

## 1.6 ΒΙΟΔΙΑΣΠΩΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Τα βιοδιασπώμενα πολυμερή διασπώνται στον οργανισμό σε μη τοξικές διαλυτές ουσίες, οι οποίες στη συνέχεια απομακρύνονται εύκολα από τον οργανισμό και ταξινομούνται στις παρακάτω τρεις βασικές κατηγορίες: **υδατοδιαλυτά υλικά**, όπως για παράδειγμα οι εστέρες κυτταρίνης (PVA,PVP), **βιοπολυμερή**, όπως το κολλαγόνο, η λυσοζύμη και η αλβουμίνη και πολυαμίδια, πολυουρεθάνες και αλειφατικοί πολυεστέρες.

## 1.7 ΠΟΛΥ-ΒΙΝΥΛΙΚΗ ΑΛΚΟΟΛΗ (PVA)

Το **PVA** έχει μια υδροξυλική ομάδα στην δομή του. Η σύνθεση του γίνεται από τον πολυμερισμό του οξικού βινυλεστέρα στον πολύ οξικό βινυλεστέρα (PVAc) ο οποίος υδρολύεται και δίνει το PVA. Η δομή του PVA δίνεται στην Εικόνα 1.2. Ο βαθμός της υδρόλυσης και η περιεκτικότητα σε ομάδες βινυλεστέρα στο PVA επηρεάζει την **κρυσταλλικότητα** και την **διαλυτότητα** του PVA.



όπου R= H ή COCH<sub>3</sub>

Εικόνα 1.2 Η δομή της πολύ-βινυλικής αλκοόλης

Το PVA διαλύεται σε υψηλά πολικό και υδρόφιλο διαλύτη όπως το **νερό**, Dimethyl Sulfoxide(DMSO), Ethylene Glycol (EG), και N-Methyl Pyrrolidone (NMP) με το νερό να αποτελεί τον πιο σημαντικό διαλύτη του. Η διαλυτότητα του PVA στο νερό εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού (βαθμός δομικών μονάδων που συμμετέχουν στη δομή του μορίου και του πολυμερούς), την υδρόλυση και τη θερμοκρασία διαλύματος. Οποιαδήποτε αλλαγή σε κάποιον από αυτούς τους τρεις παράγοντες

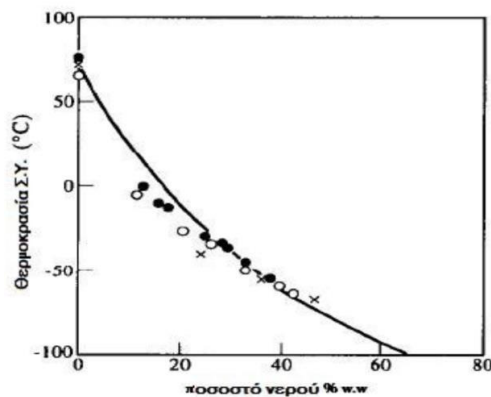
επηρεάζει τον βαθμό και τον χαρακτήρα του δεσμού υδρογόνου στα υδατικά διαλύματα και ως εκ τούτου την διαλυτότητα του PVA.

Έχει παρατηρηθεί ότι PVA με υψηλό βαθμό υδρόλυσης έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Η διαλυτότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του PVA εξαρτώνται από την θερμοκρασία, την συγκέντρωση, την επί τοις % υδρόλυση και το μοριακό βάρος του υλικού.

**Υδρογέλες PVA** χρησιμοποιούνται σε ποικίλες **βιοϊατρικές**, και **φαρμακευτικές** εφαρμογές. Έχουν κάποια πλεονεκτήματα που τις κάνουν τους ιδανικούς υποψηφίους για βιοϋλικά. Τέτοια πλεονεκτήματα είναι η μη τοξικότητα, η μη καρκινογένεια και η **βιοσυμβατότητα** στη φύση. Επίσης εμφανίζουν μεγάλο βαθμό φουσκώματος στο νερό και σε βιολογικά υγρά με κομμώδη και ελαστική φύση και συνεπώς προσομοιώνονται αρκετά με φυσικούς ιστούς και μπορούν να γίνουν εύκολα αποδεκτές από το σώμα. Χρησιμοποιούνται για φακούς επαφής, υπορράματα σε τεχνητές καρδιές και εφαρμογές παροχής φαρμάκων.

Το PVA χρησιμοποιείται κυρίως σε τοπικές εφαρμογές στην ιατρική και στην οφθαλμιατρική σαν γαλακτικός σταθεροποιητής. Χρησιμοποιείται σαν παράγοντας ενίσχυσης ιξώδους σε κολλώδη σκευάσματα όπως οφθαλμολογικά προϊόντα. Χρησιμοποιείται ως λιπαντική ουσία για διαλύματα φακών επαφής και ως δερματικό έμπλαστρο.

Το νερό έχει σημαντική επίδραση στο σημείο υαλώδους μετάβασης καθώς και στις κρυσταλλικές περιοχές του PVA.



Εικόνα 1.3 Η επίδραση του νερού στο σημείο υαλώδους μετάβασης διαφόρων βαθμών υδρόλυσης πολυβινυλικής αλκοόλης, ● PVA 100%, ○ PVA 100%, × PVA 88%

Ο μηχανισμός της καταστροφής των κρυστάλλων του PVA έχει περιγραφεί και οφείλεται στο ξεδίπλωμα των πολυμερικών αλυσίδων που συνθέτουν την φυλλοειδή μορφή του κρυστάλλου. Παράλληλα μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης απέδειξαν την ύπαρξη τριών μεγεθών κρυστάλλων, αυτών με πάχος L, και αυτών με πάχος μικρότερο και μεγαλύτερο από L. Τα μόρια νερού αναγκάζουν τους μικρούς κρυστάλλους να διαλυθούν γρήγορα ενώ ταυτόχρονα αναγκάζουν τους μεγαλύτερους από L κρυστάλλους να ξεδιπλωθούν έως να έχουν και αυτοί το «ιδανικό» πάχος L.

## 1.8 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

### 1.8.1 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Το **γραφένιο** απομονώθηκε το 2004 καθώς μέχρι τότε θεωρούταν αδύνατο να βρεθεί σε ελεύθερη κατάσταση. Αυστηρά μιλώντας, οι δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να υπάρξουν σε πεπερασμένες θερμοκρασίες καθώς είναι πολύ μαλακοί και εύκαμπτοι στο όριο της δομικής αστάθειας. Ωστόσο, αυτή η προφανής αντίθεση λύνεται αν θεωρήσουμε ότι το ελεύθερο γραφένιο στην θερμοκρασία δωματίου δεν είναι ένα επίπεδο φύλλο αλλά **κυματοειδές**, με διακυμάνσεις στην τρίτη διάσταση, που τείνουν να σταθεροποιήσουν το σύστημα. Οι διακυμάνσεις εσωτερικά σχηματίζονται σε **ημιαγωγό** γραφενίου. Οι μηχανικές, θερμοδυναμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες δεν αλλάζουν από τις διακυμάνσεις. Ωστόσο, σημειώνονται σημαντικές διαφορές μεταξύ μίας κυματοσυνάρτησης χωρίς διακυμάνσεις και μίας κυματοσυνάρτησης με διακυμάνσεις.

Το 1947 έγινε μία δημοσίευση για την **δομή ζωνών** (band structure) του γραφενίου, αν κι ήταν ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Η προσέγγιση αυτή έγινε με αραιώση των επιπέδων γραφενίου της κυψελίδας που είναι συγκρίσιμα με την εξαγωνική αραιώση σε κάθε στρώμα.

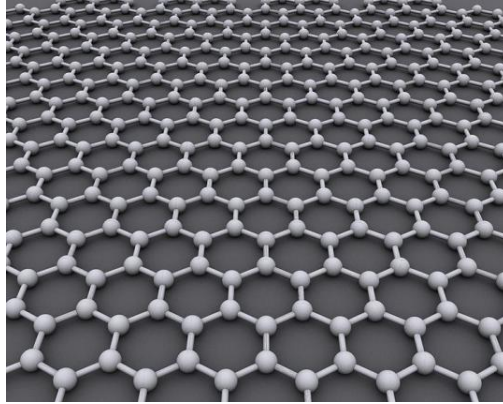
Το 2004 ο **Novoselov** 'ξεγύμνωσε' το γραφένιο μηχανικά (μια διαδικασία που ονόμασε **repeated peeling**) και το εναπόθεσε σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub>. Παρατήρησε τότε ότι τα διάφορα στρώματα γραφενίου έχουν **διαφορετικό χρώμα** στο οπτικό μικροσκόπιο. Μετά από αυτό ακολούθησαν άρθρα από την ομάδα του Geim και του Novoselov στο Ηνωμένο Βασίλειο και από την ομάδα του Kim στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στον Geim και ο Novoselov απονεμήθηκε το Nobel Φυσικής το 2010.

### 1.8.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

*Σαν υλικό είναι εντελώς νέο, όχι μόνο το πιο λεπτό αλλά και το πιο δυνατό. Σαν αγωγός του ηλεκτρισμού αποδίδει όπως ο χαλκός. Σαν αγωγός της θερμότητας ξεπερνά όλα τα γνωστά υλικά. Είναι σχεδόν τελείως διαφανές κι όμως τόσο πυκνό που ακόμα και το ήλιο, το μικρότερο αέριο άτομο αδυνατεί να το διαπεράσει.*

Έτσι, περιγράφηκε το γραφένιο στον τύπο για το Nobel Φυσικής του 2010.

Το γραφένιο αποτελείται από ένα στρώμα ατόμων άνθρακα και κάθε άτομο συνδέεται με **ομοιοπολικούς δεσμούς** με τρία άλλα άτομα άνθρακα σε γωνία 120° με μήκος δεσμού 1.42Å. Ο σχηματισμός ομοιοπολικού δεσμού ορίζεται ως **sp<sup>2</sup>** υβριδισμός. Η ενέργεια που χρειάζεται για να διασπαστεί ένα άτομο άνθρακα με **sp<sup>2</sup>** υβριδισμό στην κυψελίδα είναι μεταξύ 15 και 20eV.



Εικόνα 1.4 Ατομικό μοντέλο γραφενίου που δείχνει την κρυσταλλική εξαγωνική δομή του. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία άλλα άτομα άνθρακα σε γωνία  $120^\circ$  και με μήκος δεσμού  $1.42\text{\AA}$ .

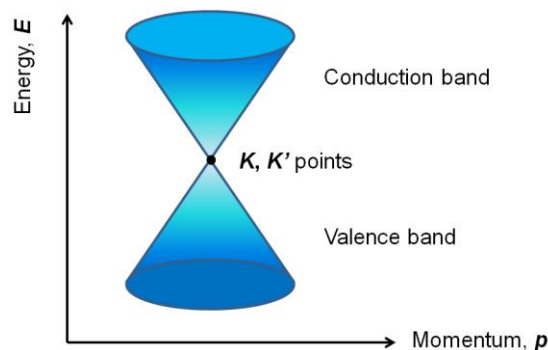
Η κυψελιδική δομή του γραφενίου μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τριγωνικές υπόπλεγμα στις οποίες οι ηλεκτρικές καταστάσεις σχηματίζουν δύο ζώνες ενέργειας που συνδέονται αντισυμμετρικά και διασταυρώνονται στα  $\mathbf{K}$  και  $\mathbf{K}'$  σημεία της ζώνης Brillouin. Η σύνδεση των ζωνών ενέργειας σημαίνει **έλλειψη ενεργειακού χάσματος**, που μπορεί να γίνει αντιληπτό ως 'ημιαγωγός χωρίς χάσμα' (gapless semiconductor). Κοντά στο σημείο διασταύρωσης η ηλεκτρική ενέργεια έχει γραμμική εξάρτηση από το κυματόνυσμα

$$E(k) = \pm \hbar v_F k \quad (1.1)$$

Η γραμμική εξάρτηση του κυματόνυσματος ονομάζεται σχετικιστική εξίσωση Dirac

$$H_k = v_F \vec{\sigma} \vec{p} \quad (1.2)$$

Έτσι τα ηλεκτρόνια και οι οπές σε μονοστρωματικό γραφένιο ονομάζονται φερμιόνια Dirac. Τα χαρακτηριστικά των δισδιάστατων φερμιονίων Dirac χάνονται με την προσθήκη επιπλέον στρωμάτων γραφενίου



Εικόνα 1.5 Οι συνδεδεμένες ενεργειακές ζώνες του γραφενίου. Η ζώνη αγωγιμότητας και η ζώνη σθένους διασταυρώνονται στα σημεία  $\mathbf{K}$  και  $\mathbf{K}'$  της ζώνης Brillouin.

Για πραγματικά δείγματα η **αταξία** βρίσκεται σε όλες τις μορφές. Στην κρυσταλλική δομή, το γραφένιο δεν μπορεί να εκταθεί στο άπειρο, αλλά έχει όρια. Τα όρια μπορεί να είναι είτε **zigzag** ή **armchair**. Η πιο ενδιαφέρουσα ιδιότητα του γραφενίου είναι ότι στην πλειοψηφία της η συγκέντρωση φορέα, σε οπές ή ηλεκτρόνια, ελέγχεται με μία πύλη τάσης. Μία θετική πύλη τάσης παράγει ηλεκτρόνια σαν φορέα φορτίου ενώ μία αρνητική οπές.

### 1.8.3 ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Σε μια πρώτη πειραματική ανάλυση της αντοχής που διέπει το γραφένιο, που έγινε από τον Lee και τους συνεργάτες του, βρέθηκε ότι το γραφένιο παρουσιάζει τόσο μη γραμμική ελαστική συμπεριφορά όσο και εύθρυπτες ρωγμές. Η μη γραμμική ελαστική απόκριση του γραφενίου στη εφελκυστική τάση περιγράφεται ως εξής:  $\sigma = E\varepsilon + D(\varepsilon^2)$ . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος, το γραφένιο χαρακτηρίζεται από μέτρο ελαστικότητας Young  $E=1.0 \text{ TPa}$  και ελαστική δυσκαμψία τρίτης τάξης ίση με  $D=-2.0 \text{ TPa}$ . Ταυτόχρονα, το γραφένιο μπορεί να λυγίσει εύκολα, η ελαστική σταθερά του γραφενίου μετρήθηκε και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1-5 N/m και το σημείο θραύσης του είναι 130 GP (σημείο θραύσης διαμαντιού 2,8GP). Επιπλέον αποκαλύφθηκε πειραματικά ότι οι ρωγμές από τις θραύσεις διαδίδονται κυρίως σε ευθείες γραμμές - είτε στην κατεύθυνση armchair είτε στην κατεύθυνση zigzag. Έχει επιπλέον παρατηρηθεί το φαινόμενο να δημιουργούνται ρωγμές σε μεμβράνες γραφενίου και υπό την παρατήρηση από μικροσκόπιο TEM (παρατήρηση που έγινε από τον Kim και τους συνεργάτες του). Τέλος παρατηρήθηκε ότι οι μεμβράνες πολυκρυσταλλικού γραφενίου έχουν αρκετά μικρότερη αντοχή από το μονατομικό φύλλο γραφενίου ( $\sim 35 \text{ GPa}$  αντί για 130 GPa). Το γραφένιο έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Παρουσιάζει θαυμαστή κινητικότητα ηλεκτρονίων σε θερμοκρασία δωματίου, η οποία είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία για τιμές μεταξύ 10K και 100K. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση των μεμβρανών του γραφενίου είναι  $10-6 \Omega \cdot \text{cm}$ , μικρότερη και από την ειδική ηλεκτρική αντίσταση του αργύρου, η οποία είναι η χαμηλότερη από όλα τα άλλα υλικά σε θερμοκρασία δωματίου. Παρά τη μηδενική πυκνότητα φορέα γύρω από τα σημεία Dirac το γραφένιο παρουσιάζει μια ελάχιστη αγωγιμότητα της τάξεως του  $4e^2/h$ . Η πηγή αυτής της ελάχιστης αγωγιμότητας δεν έχει ακόμη εντοπιστεί. Τα ηλεκτρόνια του γραφενίου μπορούν να καλύψουν αποστάσεις μικρομέτρων χωρίς σκέδαση ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Το γραφένιο, πέρα από την πολύ υψηλή αγωγιμότητα, διακρίνεται και από άλλες πολύ ενδιαφέρουσες ηλεκτρικές ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το ημι-ακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall (όπου σε αντίθεση με ό,τι ισχύει συνήθως, προστίθεται  $\frac{1}{2}$  στο επίπεδο Landau που καθορίζει την αγωγιμότητα Hall) καθώς και ότι τα ηλεκτρόνια που φέρει συμπεριφέρονται σαν φερμιόνια Dirac χωρίς μάζα.

### 1.8.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ

Σε νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν φορείς αγωγιμότητας η αγωγιμότητα πραγματοποιείται λόγω διάτρησης των λεπτών πολυμερικών στρωμάτων που περιβάλλουν τα σωματίδια και η αντίσταση στην διαδικασία της διάτρησης είναι ο περιοριστικός παράγοντας της αγωγιμότητας του σύνθετου υλικού. Η άμεση επαφή των φορέων αγωγιμότητας **δεν είναι αναγκαία** για να παραχθεί ροή ρεύματος. Παρόλα αυτά εμφανίζεται διάτρηση και ενισχύεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η συγκέντρωση του διεσπαρμένου υλικού για την δημιουργία ορίου διάτρησης ποικίλει στα διάφορα πολυμερή.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

**Κλώνος Α. Παναγιώτης**, Μεταπτυχιακή Εργασία, Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσεις σε πολυμερή, προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 2009

**Λογκάκης Εμμανουήλ**, Διδακτορική Διατριβή, Σύνθεση νανο-πολυμερών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, 2009

**Ρούσσος Α. Μιχαήλ**, Διπλωματική Εργασία, Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός τμηματικών πολυουρεθάνων, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2005

**Chun Yee Cheah**, Thesis, Electronic Conduction in disordered Carbon Materials, Victoria University of Wellington, 2015

**Geim, A. K., and MacDonald, A. H.**, "Graphene: Exploring carbon flatland", *Physics Today* **60**, 8 (2007), 35-41.

**Geim & Novoselov** "The rise of graphene", *Nature Materials* **6**, 3 (2007), 183-191.

**Hill, E. W., Geim, A. K., Novoselov, K., Schedin, F., and Blake, P.**, "Graphene spin valve devices", *IEEE Transactions on Magnetics* **42**, 10 (2006), 2694-2696.

**Katsnelson, M. I., and Geim, A. K.**, "Electron scattering on microscopic corrugations in graphene", *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **366**, 1863 (2008), 195-204.

**Noorunnisa Khanam P, Deepalekshmi Ponnamma and AL-Madeed M.A.**, "Electrical Properties of Graphene Polymer Nanocomposites"

**Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A.**, "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science* **306**, 5696 (2004), 666-669.

**Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A.** "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene". *Nature* **438**, 7065 (2005b), 197-200

**Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., and Geim, A. K.**, "Two-dimensional atomic crystals", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **102**, 30 (2005a), 10451-10453.

**Sperling L. H.** , Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006

**Terrones, H., Lv, R., Terrones, M., and Dresselhaus, M. S.**, "The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons", *Reports on Progress in Physics* **75**, 6 (2012), 062501.

**Tubbs, R.K.** Sequence Distribution of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate). *J. Polym. Sci.* **1966**, 4, 623-629.

**Veeran Gowda Kadajji and Guru V. Betageri**, Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications, 2011

### ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 1

**Ashby, M. F. and D .R .H Jones**, Engineering Materials 2, An Introduction to Microstructures, Processing and Design, Pergamon Press, Oxford, 1986

**Veeran Gowda Kadajji and Guru V. Betageri**, Water Soluble Polymers for Pharmaceutical Applications, 2011

**Πίσσης.Π.** Σημειώσεις για το μάθημα «Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών», ΕΜΠ,1992

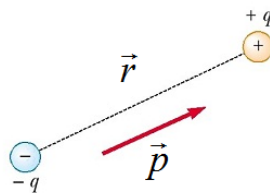
**Chun Yee Cheah**, Thesis, Electronic Conduction in disordered Carbon Materials, Victoria University of Wellington, 2015

## 2. ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

### 2.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ

**Διηλεκτρικά** είναι τα υλικά στα οποία τα ηλεκτρόνια είναι **εντοπισμένα** στα άτομα και στα μόρια. Το κάθε ηλεκτρικό φορτίο μπορεί να κινηθεί, κατά βάση, μόνο σε κλίμακα ενδοατομικών αποστάσεων σε αντίθεση με τους αγωγούς στους οποίους υπάρχει απεριόριστο απόθεμα ελεύθερων ηλεκτρονίων που κινούνται μεταξύ των ατόμων.

Σε ατομικό επίπεδο η ύλη αποτελείται από θετικά και αρνητικά φορτία και χαρακτηρίζεται γενικά από ηλεκτρική ουδετερότητα. Ακόμα και όταν τα θετικά και τα αρνητικά φορτία δε διαχωρίζονται πλήρως στον χώρο, ώστε να προκύψουν διακριτά ελεύθερα σωματίδια αντίθετων φορτίων, η κατανομή φορτίων μέσα σε ένα ουδέτερο μόριο μπορεί να διαμορφωθεί έτσι ώστε να ευνοήσει τοπικά τη δημιουργία ενός **διπόλου** με διπολική ροπή  $\vec{p} = q\vec{l}$ , όπου  $\vec{l}$  η απόσταση κέντρου του θετικού φορτίου από το αντίστοιχο του αρνητικού όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1



Εικόνα 2.1 Ηλεκτρικό δίπολο

Πολλές φορές, οι διαφορετικές ηλεκτραρνητικότητες των ατόμων προκαλούν την εμφάνιση **καθαρού φορτίου** σε κάθε άτομο, με αποτέλεσμα τα κέντρα βάρους των αρνητικών και θετικών φορτίων να μη συμπίπτουν στο χώρο, για παράδειγμα στο μόριο του HCl. Τότε έχουμε τη δημιουργία **μόνιμης διπολικής ροπής**. Στις περιπτώσεις όπου τα άτομα ή τα μόρια δεν εμφανίζουν σαφή διαχωρισμό φορτίων αλλά κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού φορτίου  $\vec{E}$ , προκύπτει δίπολο ανάμεσα στα εξωτερικά ηλεκτρόνια σθένους και στους ατομικούς πυρήνες, έχουμε επαγόμενα ηλεκτρικά πεδία,  $\vec{p} = a\vec{E}$  όπου ο παράγοντας αναλογίας ονομάζεται **πολωσιμότητα**  $a$  και προστίθεται ανυσματικά σε κάθε μόνιμη διπολική ροπή την οποία μπορεί να έχει το μόριο. Ο σχηματισμός μόνιμων διπόλων και η πολωσιμότητα συνδέονται με την φύση των χημικών δεσμών στα άτομα των μορίων. Στα μη μεταλλικά στερεά, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων στα μόρια είναι ομοιοπολικοί ή ιοντικοί. Σε διατομικά μόρια που αποτελούνται από ιδανικά μόρια (πχ  $H_2$ ,  $N_2$ ), οι δεσμοί είναι ομοιοπολικοί ενώ σε σύνθετα στερεά, αποτελούμενα από ανόμοια άτομα, δημιουργούνται δεσμοί μερικώς ομοιοπολικοί και μερικώς ιοντικοί. Στην περίπτωση αλληλεπίδρασης μεταξύ γειτονικών ηλεκτρονιακών νεφών εμφανίζονται δεσμοί Van der Waals. Στα πολυμερή, τα μόρια στις μακρομοριακές αλυσίδες συγκρατούνται μέσω ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών, ενώ οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.

Συνεπώς, στα διηλεκτρικά υλικά χαρακτηριστική είναι η ύπαρξη ηλεκτρικών διπόλων τα οποία μπορεί να είναι μόνιμα ή επαγόμενα ανάλογα με το αν προϋπάρχουν ή όχι της εφαρμογής ενός ηλεκτρικού πεδίου. Έτσι, με την εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου  $\vec{E}$  είναι δυνατή η αλλαγή της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η κλίμακα του χρόνου, που σχετίζεται με την απόκριση των ηλεκτρικών διπόλων σε εξωτερικούς διεγέρτες, σε μικροσκοπικό επίπεδο, καλείται χρόνος αποκατάστασης  $\tau$ . Η παράλληλη ύπαρξη ομοιοπολικών δεσμών και δυνάμεων Van der Waals στα μοριακά στερεά έχει ως αποτέλεσμα οι μοριακές κινήσεις να πραγματοποιούνται πιο εύκολα, σε σύγκριση με στερεά τα οποία

συγκρατούνται ολοκληρωτικά μέσω ομοιοπολικών δεσμών. Αν στα πολυμερή, οι ασθενείς διαμοριακοί δεσμοί Van der Waals αντικατασταθούν από ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς (διαδικασία διασταύρωσης), τότε αυξάνεται η δυσκαμψία του υλικού.

**Γραμμικά διηλεκτρικά** ονομάζονται εκείνα στα οποία παρουσιάζεται γραμμική εξάρτηση της πόλωσης  $\vec{P}$  από το πεδίο  $\vec{E}$ , ενώ όταν έχουμε αποκλίσεις από τη γραμμική συμπεριφορά ονομάζονται μη γραμμικά.

### 2.1.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ

Αν ένα πρίσμα από διηλεκτρικό υλικό τοποθετηθεί μεταξύ των ηλεκτροδίων ενός πυκνωτή με σταθερή τάση τότε οι ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού μπορούν να χαρακτηριστούν πλήρως με την **αγωγιμότητα**  $G$  και τη **χωρητικότητα**  $C$

$$G = \frac{\sigma_0 S}{d} \text{ και } C = \epsilon_0 \epsilon_s \frac{S}{d} \quad (2.1)$$

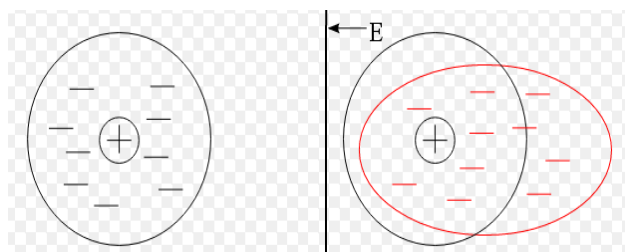
όπου  $S$  η διατομή,  $d$  το πάχος,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού,  $\epsilon_s$  η σχετική στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού και  $\sigma_0$  η ειδική αγωγιμότητα.

Η **ειδική αγωγιμότητα** είναι ένα μέτρο **ευκολίας** με το οποίο όταν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο τα απεντοπισμένα ηλεκτρικά φορτία μετακινούνται μέσα στο υλικό. Σαν σχετική διηλεκτρική σταθερά ορίζουμε τον παράγοντα αναλογίας μεταξύ επαγόμενου ηλεκτρικού φορτίου και πεδίου και δείχνει τον βαθμό που παραμορφώνονται οι εντοπισμένες κατανομές φορτίου κατά την πόλωση λόγω εξωτερικού πεδίου. Η μακροσκοπική **πόλωση**  $\vec{P}$  ενός διηλεκτρικού ορίζεται ως η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου

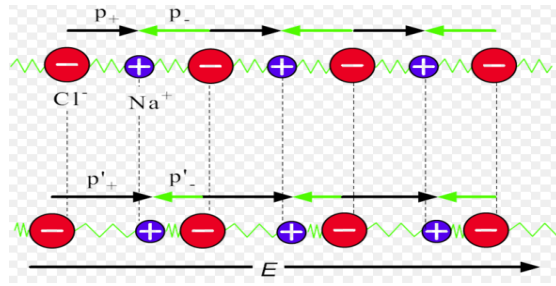
$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.2)$$

όπου  $\vec{p}_i$  η διπολική ροπή στη θέση  $i$  και  $V$  ο συνολικός όγκος του υλικού.

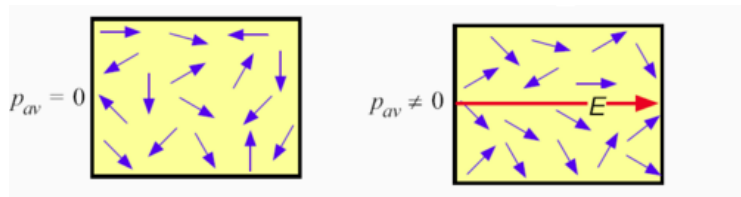
Όταν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο δημιουργείται ανακατανομή των φορτίων του υλικού και με τη σειρά της δημιουργεί εσωτερικό πεδίο. Το εσωτερικό αυτό ηλεκτρικό πεδίο (αποπολωτικό πεδίο)  $\vec{E}_1$  συνδυάζεται με τα εξωτερικά εφαρμοζόμενο.



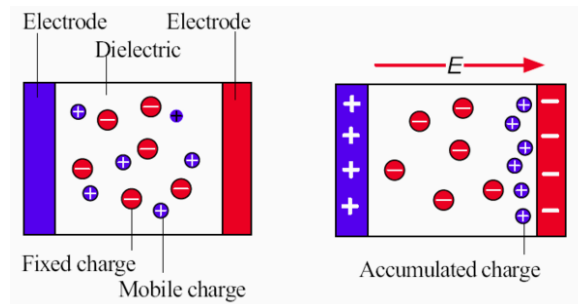
Εικόνα 2.2.α Μηχανισμός ηλεκτρονικής πόλωσης απουσία και παρουσία εξωτερικού πεδίου. Αρχικά, υπάρχει συμμετρική κατανομή του ηλεκτρονικού νέφους και μετά ασύμμετρη.



Εικόνα 2.2.β μηχανισμός ιοντικής πόλωσης απουσία και παρουσία εξωτερικού πεδίου. Αρχικά, εμφανίζεται κανονική ενδοατομική απόσταση και μετά μεταβολή της ανάλογα με τη φορά του πεδίου.



Εικόνα 2.2.γ μηχανισμός πόλωσης προσανατολισμού απουσία και παρουσία εξωτερικού πεδίου. Αρχικά, τα δίπολα προσανατολίζονται τυχαία και κατόπιν στη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου.



Εικόνα 2.2.δ μηχανισμός διεπιφανειακής πόλωσης απουσία και παρουσία εξωτερικού πεδίου. Αρχικά, τα φορτία βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις και μετά αλλάζουν

Εικόνα 2.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Στις δύο εξωτερικές επιφάνειες επάγονται ίσα και αντίθετα φορτία. Η **επιφανειακή πυκνότητα** του φορτίου που σε μέτρο είναι ίσο με την πόλωση και έχει την κατεύθυνση του μοναδιαίου κάθετου διανύσματος στη στοιχειώδη μονάδα

$$\sigma_b = \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (2.3)$$

Τα φορτία αυτά ονομάζονται **δέσμια** και η χωρική τους πυκνότητα  $\rho_b$  δίνεται από

$$\rho_b = \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.4)$$

Το ολικό δέσμιο φορτίο  $\int \rho_b dV$  στον όγκο του διηλεκτρικού είναι ίσο και αντίθετο με το φορτίο στην επιφάνεια. Στο διηλεκτρικό υπάρχουν και ενδογενείς ελεύθεροι φορείς, δηλαδή φορτία που δεν οφείλονται στην πόλωση και ονομάζονται **ελεύθερα φορτία**  $\rho_f$ . Το συνισταμένο πεδίο  $\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1$  στο εσωτερικό του διηλεκτρικού συνδέεται με τα φορτία μέσω του Νόμου Gauss

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho_f + \rho_b) \quad (2.5)$$

ενώ ισχύει και η σχέση  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ . Όταν στο διηλεκτρικό υπάρχει πυκνότητα ελεύθερων φορτίων ορίζεται το διάνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.6)$$

και ο Νόμος του Gauss γίνεται  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f$ . Τα γραμμικά διηλεκτρικά ικανοποιούν την εξίσωση

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_s \vec{E} \quad (2.7)$$

Όπου το  $\chi_s$  είναι η διηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού και για ισότροπο μέσο η ηλεκτρική μετατόπιση δίνεται από τη σχέση

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (2.8)$$

όπου  $\epsilon_s = 1 + \chi_s$  και  $\epsilon = \epsilon_s \epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του υλικού. Σε ανισότροπα μέσα η διηλεκτρική σταθερά και η επιδεκτικότητα είναι τανυστές με αποτέλεσμα τα ανύσματα  $\vec{D}$  και  $\vec{E}$  να έχουν διαφορετικές κατευθύνσεις.

### 2.1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΛΩΣΗΣ ΣΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Όταν τοποθετηθεί ένα διηλεκτρικό μέσα σε ένα πεδίο, όπως ήδη αναφέραμε, προκαλείται μία πεπερασμένη μετατόπιση των ηλεκτρικών φορέων του υλικού σε μικροσκοπικό επίπεδο. Η επαγόμενη διπολική ροπή στο διηλεκτρικό λόγω τοπικού πεδίου  $\vec{E}_L$  ( το ηλεκτρικό πεδίο που ενεργεί τοπικά σε μία θέση ενός δίπολου) είναι  $\vec{p} = \alpha_i \vec{E}_L$  και σαν αποτέλεσμα θα εμφανιστεί στο υλικό **μακροσκοπική πόλωση**

$$\vec{P} = N \alpha_i \vec{E}_L \quad (2.9)$$

όπου N η πυκνότητα των δίπολων στον όγκο του διηλεκτρικού V και  $\alpha_i$  η μοριακή πολωσιμότητα.

Η συνολική πόλωση του υλικού εξαρτάται από όλους τους επιμέρους μηχανισμούς πόλωσης που αναπτύσσονται στο υλικό όπως η **ηλεκτρονική πόλωση**  $P_e$ , η **ατομική** ή **ιοντική πόλωση**  $P_a$  και η **πόλωση προσανατολισμού**  $P_o$ . Τις δύο πρώτες τις συναντάμε σε όλα τα υλικά ανεξάρτητα αν υπάρχουν μόνιμα δίπολα ή όχι ενώ την τελευταία στα υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμη διπολική ροπή (πολικά μόρια) ή υλικά με σημειακές πλεγματικές ατέλειες. Η **μοριακή πολωσιμότητα** σε ένα μόριο είναι το άθροισμα των τριών όρων καθένας εκ των οποίων αντιστοιχεί σε ένα είδος πόλωσης

$$\alpha_i = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (2.10)$$

όπου  $\alpha_e, \alpha_a, \alpha_o$  είναι η ηλεκτρονική, η ατομική και η πολωσιμότητα προσανατολισμού αντίστοιχα.

Τα περισσότερα διηλεκτρικά εμφανίζουν επιπλέον δύο πολώσεις, την **πόλωση ενδοεπιφάνειας** και την **πόλωση φορτίων χώρου**.

Η **ηλεκτρονική πόλωση** δημιουργείται από την μετατόπιση του **ηλεκτρονικού νέφους** λόγω εφαρμογής εξωτερικού πεδίου. Η μετατόπιση αυτή εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και τις δυνάμεις έλξης των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα, τα οποία καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα. Ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$  που χαρακτηρίζει την παραπάνω διαδικασία είναι της τάξης του  $10^{-15}$  s.

Η **ατομική ή ιοντική πόλωση** δημιουργείται από τη μετατόπιση από τη **θέση ισορροπίας** τους των ατόμων (ή ιόντων) τα οποία είναι αποτέλεσμα του ηλεκτρικού πεδίου. Όταν ένα μόριο τα άτομα του οποίου συνδέονται με ετεροπολικό δεσμό τοποθετηθεί σε ηλεκτρικό πεδίο παρατηρείται σχετική

μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Για παράδειγμα, όταν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο σε ιοντικό κρύσταλλο  $NaCl$  παρατηρείται σχετική μετατόπιση του πλέγματος των κατιόντων ως προς το πλέγμα των ανιόντων. Ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau$  που χαρακτηρίζει την παραπάνω διαδικασία είναι μεταξύ  $10^{-14}$  με  $10^{-12}$  s.

Όταν στο υλικό υπάρχουν πολικά μόρια με την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολίζονται κατά την διεύθυνσή του κάνοντας περιστροφικές κινήσεις και οδηγούμεστε στην δημιουργία **πόλωσης προσανατολισμού** (ή διπολική πόλωση). Τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα εμφανίζουν όμοια συμπεριφορά. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού,  $\alpha_0$ , αποτελεί την σημαντικότερη συνεισφορά στη μοριακή πολωσιμότητα και ο μηχανισμός της διπολικής πόλωσης έχει χαρακτηριστικούς χρόνους αποκατάστασης  $\tau$  της τάξης του  $10^{-12}$  s. Αντίθετα με την ηλεκτρονική και την ιοντική πόλωση η πόλωση προσανατολισμού εξαρτάται ισχυρά από την **θερμοκρασία** και αυτό διότι η τάση των δίπολων να προσανατολίζονται εμποδίζεται από την θερμική τους κίνηση. Η θερμοκρασία κάνει πιο δυσκολεύει τη διαδικασία του προσανατολισμού.

Στην κλασική **θεωρία Debye** για τον υπολογισμό της πολωσιμότητας προσανατολισμού θεωρούμε ότι εντός του πεδίου τα μόνιμα δίπολα **περιστρέφονται ελεύθερα** χωρίς προτιμητέα διεύθυνση και περιγράφεται από την σχέση

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT} \left[ 1 - \frac{1}{15} \left( \frac{\mu \bar{E}_L}{kT} \right)^2 \right] \quad (2.11)$$

δηλαδή, δεν υπάρχει γραμμική εξάρτηση της διηλεκτρικής απόκρισης από το πεδίο. Για ασθενή ηλεκτρικά πεδία ή σε υψηλές θερμοκρασίες και υπό την υπόθεση του ανεξάρτητου προσανατολισμού των δίπολων η πολωσιμότητα προσανατολισμού δίνεται από

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (2.12)$$

όπου  $\mu$  η μικροσκοπική διπολική ροπή και  $k$  η σταθερά Boltzmann και τελικά

$$\bar{P} = \bar{P}_e + \bar{P}_\alpha + \bar{P}_0 = \frac{N\mu^2}{3kT} \bar{E}_L + N(\alpha_e + \alpha_\alpha) \bar{E}_L \quad (2.13)$$

η συνολική πόλωση ενός διηλεκτρικού με  $N$  διηλεκτρικές ροπές.

Ιδιαίτερα στα **πολυμερή** η επίδραση της θερμοκρασίας στην πόλωση προσανατολισμού που εκδηλώνεται εξαιτίας της περιστροφικής κίνησης πολικών τμημάτων μακρομορίων παίζει **καθοριστικό ρόλο**. Κάτω από την θερμοκρασίας υαλώδους κατάστασης (glass transition) η πόλωση προσανατολισμού είναι μικρή λόγω της περιορισμένης κινητικότητας των μακρομορίων. Με την αύξηση της κινητικότητας τα μόρια περιστρέφονται πιο εύκολα και προσανατολίζονται μερικώς.

Στα διηλεκτρικά υπάρχουν ενδογενή ελεύθερα φορτία, λίγα σε αριθμό, τα οποία καλούνται **φορτία χώρου**. Ανάμεσα στους σπλισμούς ενός πυκνωτή τα ελεύθερα φορτία του διηλεκτρικού μεταφέρονται κατά μήκος του υλικού με κατεύθυνση προς τα ηλεκτρόδια που λειτουργούν ως ολικά ή μερικά φράγματα και προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο με αντίθετη φορά από αυτήν του εξωτερικού πεδίου. Την κίνηση των φορτίων χώρου προκαλεί η ολίσθησή τους στο τοπικό ηλεκτρικό πεδίο και η διάχυσή τους λόγω βαθμίδας συγκέντρωσης στο δείγμα, με σειρά αλμάτων μεταξύ των δυνατών θέσεων, υπερπηδώντας φραγμούς δυναμικού που αντιπροσωπεύουν την ενέργεια ενεργοποίησης της διαδικασίας. Η παραπάνω, εξαιρετικά σημαντική στις τεχνολογικές εφαρμογές πόλωση, ονομάζεται **πόλωση φορτίων χώρου** με χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους του ms.

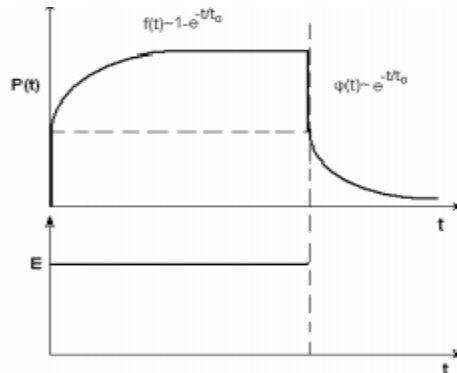
Τα ενδογενή ελεύθερα φορτία δύνανται να περιοριστούν σε περιοχές του εσωτερικού ενδογενών υλικών, τάξης κάποιων ενδοατομικών αποστάσεων, εξαιτίας της διαφορά αγωγιμότητας στις διάφορες φάσεις του υλικού. Ως αποτέλεσμα, διαμορφώνονται στις ενδοεπιφάνειες του υλικού φορτισμένα επίπεδα που μαζί έχουν συμπεριφορά μεγάλων δίπολων και εμφανίζεται **πόλωση ενδοεπιφάνειας** (ή

πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars, MWS). Όμοια σε αυτήν την περίπτωση ο χρόνος αποκατάστασης μπορεί να παίρνει τιμές από ms σε χρόνια.

## 2.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Η **διηλεκτρική φασματοσκοπία** στην περιοχή συχνοτήτων  $10^{-3}$  έως  $10^{12}$  Hz χρησιμοποιείται για την μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ διηλεκτρικών υλικών και εξωτερικού πεδίου. Παρατηρούνται δύο μηχανισμοί, ο **μηχανισμός πόλωσης**, που αφορά στην αποθήκευση ενέργειας στο υλικό και η **αγωγιμότητα**, που αφορά στην απώλεια ενέργειας του ηλεκτρικού πεδίου. Οι μηχανισμοί πόλωσης μελετούνται τόσο σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων αλλά και θερμοκρασιών. Παράλληλα, μελετάται η αλληλεπίδραση του πεδίου με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια αναδεικνύοντας τα **φαινόμενα ενδοεπιφανειών**. Οι μηχανισμοί της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μας δίνουν εικόνα για την μικρομορφολογία των σύνθετων υλικών.

Σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας  $\omega$  η πόλωση ακολουθεί τις εναλλαγές του πεδίου. Η ηλεκτρονική και η ατομική πόλωση, μηχανισμοί σχετικά γρήγοροι, ακολουθούν αυτές τις εναλλαγές **χωρίς αδράνεια**. Η πρώτη εμφανίζεται στην περιοχή υπεριώδους και η δεύτερη κυριαρχεί στην περιοχή υπέρυθρου του φάσματος συχνοτήτων. Η πόλωση προσανατολισμού εμφανίζει **υστέρηση** και συγκεκριμένα στις χαμηλές συχνότητες δημιουργείται μέγιστη πόλωση προσανατολισμού ενώ για υψηλότερες η κίνηση των δίπολων αδυνατεί να ακολουθήσει τις εναλλαγές του πεδίου με αποτέλεσμα να μην δημιουργείται πόλωση. Στις ενδιάμεσες συχνότητες, η κίνηση των δίπολων ακολουθεί με κάποια **αδράνεια** τις μεταβολές του πεδίου κι ως εκ τούτου υπάρχει απώλεια ενέργειας στο υλικό.

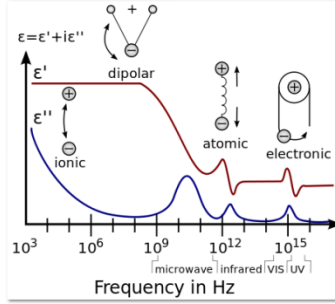


Εικόνα 2.3 Η πόλωση  $P(t)$  υλικού για αργό και γρήγορο μηχανισμό αποκατάστασης ως προς το διεγείρον ηλεκτρικό πεδίο  $E$ .

Η μετάβαση που αντιστοιχεί στον μηχανισμό πόλωσης προσανατολισμού εντοπίζεται στην περιοχή των μικροκυμάτων. Στην γενική περίπτωση όπου τα  $\vec{D}$  και  $\vec{E}$  είναι χρονοεξαρτώμενα οι σχέσεις μεταξύ των μεγεθών  $\vec{D}$ ,  $\vec{E}$  και  $\vec{P}$  ισχύουν αλλά η διηλεκτρική συνάρτηση είναι μιγαδική συνάρτηση, συμβολίζεται με  $\epsilon^*(\omega)$  και δίνεται από την

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

με το πραγματικό μέρος να εκφράζει την δυνατότητα **αποθήκευσης** ηλεκτρικής ενέργειας στο διηλεκτρικό και να παίρνει δύο χαρακτηριστικές τιμές  $\epsilon_s$  και  $\epsilon_\infty$  για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η πρώτη ονομάζεται **στατική** διηλεκτρική σταθερά ή χαμηλών συχνοτήτων και η δεύτερη σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το  $\epsilon''$  εκφράζει την



Εικόνα 2.4 Εξάρτηση διαφόρων συνεισφορών της μιγαδικής συνάρτησης  $\epsilon''$  από την συχνότητα.

απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό. Έτσι, η μιγαδική μορφή των πεδίων  $\vec{D}$  και  $\vec{E}$  είναι

$$\vec{E}^* = \vec{E}_0 \exp(i\omega t) \quad (2.15)$$

$$\vec{D}^* = \vec{D}_0 \exp[i(\omega t - \delta)] \quad (2.16)$$

όπου η διαφορά φάσης  $\delta$  εκφράζει την αδράνεια πόλωσης του διηλεκτρικού ως προς το εξωτερικό πεδίο. Έτσι, η διηλεκτρική συνάρτηση παίρνει τη μορφή

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{E_0} \exp(-i\delta) \quad (2.17)$$

Το μέγεθος  $\tan\delta$  ονομάζεται **εφαπτομένη απωλειών** και εκφράζει τον λόγο της δαπανώμενης ενέργειας ανά κύκλο ως προς την αποθηκευμένη ενέργεια στο διηλεκτρικό.

Η διηλεκτρική συνάρτηση και άλλα παρατηρήσιμα μεγέθη βρίσκονται αν μελετήσουμε τον τρόπο με το οποίο το σύστημα αντιδρά όταν υπόκειται στην επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αντίδραση αυτή σχετίζεται με την μετάβαση του συστήματος από τη μία κατάσταση ισορροπίας στην άλλη και για μικρά εφαρμοζόμενα πεδία είναι γραμμική. Η διαδικασία αυτή λέγεται **διηλεκτρική αποκατάσταση**. Το πλεονεκτήμα της διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι ότι μπορεί να μας δώσει συμπεράσματα ως προς τη μοριακή δομή της ύλης συγκρίνοντας την πειραματική κλίμακα χρόνου με τις διάφορες κλίμακες χρόνου  $\tau$  από τους οποίους χαρακτηρίζονται οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί του συστήματος.

### 2.2.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΠΛΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (DEBYE)

Το μοντέλο απλού χρόνου Debye κάνει τις εξής υποθέσεις : το υλικό είναι **ομογενές** και **ισότροπο**, το διηλεκτρικό είναι **γραμμικό** και ισχύει η **αρχή της υπέρθεσης** και τέλος το δίπολο είναι **ενός είδους** μόνο, βρίσκονται στα ίδιο περιβάλλον και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έτσι, σχηματίζεται μόνο ένας χρόνος αποκατάστασης. Η ηλεκτρική μετατόπιση θα είναι

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t)]\vec{E}_0 \quad (2.18)$$

Όπου  $t$  ο χρόνος,  $\epsilon_0\epsilon_\infty E_0$  αντιπροσωπεύει την άμεση απόκριση του διηλεκτρικού στο ηλεκτρικό πεδίο ενώ ο όρος  $\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t)E_0$  αντιπροσωπεύει την αργή συνεισφορά από την πόλωση των δίπολων. Η συνάρτηση  $\Psi(t)$  περιγράφει ακριβώς αυτήν την χρονική εξέλιξη ενώ η χρονική της παράγωγος  $\dot{\Psi}(t)$  καλείται συνάρτηση απόσβεσης. Η αύξηση του πεδίου κατά  $dE$  επιφέρει αύξηση του  $d\vec{D}$  σε μία μεταγενέστερη χρονική στιγμή  $t'$  ίση με

$$d\vec{D} = \epsilon_0[\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)\Psi(t - t')]d\vec{E} \quad (2.19)$$

Με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης και λόγω της αρχής της υπέρθεσης προκύπτει ότι

$$\tau \frac{d\vec{D}(t)}{dt} + \vec{D}(t) = \tau \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \epsilon_0 \epsilon_S \vec{E}(t) \quad (2.20)$$

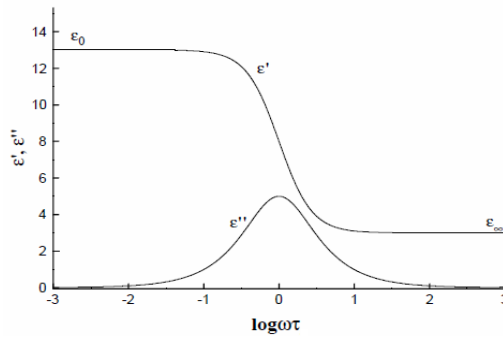
με επίλυση της παραπάνω εξίσωσης για αρμονικά μεταβαλλόμενα πεδίο και ηλεκτρική μετατόπιση η διηλεκτρική συνάρτηση θα γίνει

$$\epsilon^* = \frac{\vec{D}(t)}{\epsilon_0 \vec{E}(t)} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (2.21)$$

με πραγματικό και φανταστικό μέρος

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{και} \quad \epsilon'' = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega\tau \quad (2.22)$$

αντίστοιχα (Εικόνα 2.5)

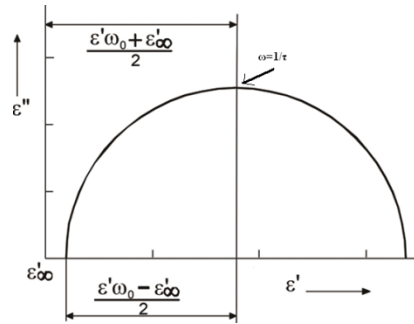


Εικόνα 2.5 Αναπαράσταση της εξάρτησης του πραγματικού,  $\epsilon'$  και του φανταστικού,  $\epsilon''$  μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης από τον λογάριθμο της συχνότητας  $\omega$  του πεδίου

Για το  $\epsilon''$  εμφανίζεται μέγιστο στη συχνότητα  $\omega_m = 1/\tau$  με τιμή  $\epsilon''(\omega_m) = (\epsilon_S - \epsilon_\infty)/2$  και  $\epsilon'(\omega_m) = (\epsilon_S + \epsilon_\infty)/2$  οπότε και ο χρόνος αποκατάστασης του αντίστοιχου μηχανισμού μπορεί να υπολογιστεί κάθε φορά από την τιμή του μεγίστου. Η κλίση της καμπύλης  $\epsilon'' = f(\omega)$  για  $\omega\tau \ll 1$  είναι 1, για  $\omega\tau \gg 1$  είναι -1 και για  $\omega\tau \gg 1$  η κλίση της καμπύλης  $\epsilon' = f(\omega)$  -2. Με βάση τα παραπάνω, ο παράγοντας απωλειών θα δίνεται

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{\sqrt{\epsilon_S \epsilon_\infty}} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.23)$$

Με τη μελέτη του  $\epsilon''$  και  $\epsilon'$  διαπιστώνουμε αν τα δεδομένα του πειράματος ακολουθούν το μοντέλο Debye. Απαλείφοντας τον όρο  $\omega\tau$  προκύπτει το διάγραμμα Cole-Cole, ένας κύκλος στο επίπεδο ( $\epsilon', \epsilon''$ ) με κέντρο το  $[(\epsilon_S + \epsilon_\infty)/2, 0]$  και ακτίνα  $(\epsilon_S - \epsilon_\infty)/2$  και για συστήματα που επιβεβαιώνουν την θεωρία Debye είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα  $\epsilon''$ .



Εικόνα 2.6 Διάγραμμα Cole-Cole

### 2.2.2 ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ DEBYE-ΣΥΝΕΧΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΧΡΟΝΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στα περισσότερα πολυμερή υπάρχει **απόκλιση από την θεωρία Debye** εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων του ενός μηχανισμού αποκατάστασης, συνεχούς αγωγιμότητας λόγω ελεύθερων φορέων και μηχανισμών πόλωσης ενδοεπιφάνειας και φορτίων χώρου. Η ανομοιογένεια και η ανισοτροπία του υλικού έχει ως αποτέλεσμα να μην αλληλεπιδρούν όλα τα δίπολα με τον ίδιο τρόπο με το περιβάλλον τους. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος ύπαρξης πολλών χρόνων αποκατάστασης. Στα πολυμερή, για παράδειγμα, το περιβάλλον επιτρέπει (λόγω άτακτης διεύθυνσης πολυμερικών αλυσίδων στην υαλώδη φάση και τυχαίας κατανομής διαθέσιμου όγκου) περιορισμένες κινήσεις και σαν συνέπεια οι ομάδες δίπολων σε μία μακρομοριακή αλυσίδα έχουν διαφορετικές ταχύτητες αποκατάστασης. Οι πιο δυσκίνητες ομάδες προσανατολίζονται μόνο στις χαμηλές συχνότητες ενώ μία πιο ευκίνητη ομάδα δίπολων ακολουθεί ευκολότερα τις εναλλαγές του πεδίου.

- **Εξίσωση Cole-Cole(C-C)**

Αντιστοιχεί στην υπέρθεση απλών μηχανισμών Debye με χαρακτηριστικό την υμμετρική κατανομή στους χρόνους αποκατάστασης γύρω από τον χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης  $\tau_0$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.24)$$

όπου  $0 \leq \alpha < 1$

- **Εξίσωση Cole-Davidson(C-D)**

Αντιστοιχεί στην υπέρθεση απλών μηχανισμών Debye με μη συμμετρική κατανομή στους χρόνους αποκατάστασης γύρω από τον χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης  $\tau_0$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.25)$$

όπου  $0 < \beta \leq 1$

### 2.2.3 ΕΞΙΣΩΣΗ HAVRILLIAK-NEGAMI(H-N)

Όταν οι δύο προηγούμενες εξισώσεις δεν περιγράφουν καλά τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιούμε μια πιο **γενική θεώρηση**

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.26)$$

με τις παραμέτρους  $\alpha, \beta$  να δηλώνουν την συμμετρική και την αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής απωλειών. Η κλίση στις  $\varepsilon''(\omega)$  στις χαμηλές συχνότητες είναι

$$(1 - \alpha) = m = \frac{\partial \log \varepsilon''}{\partial \log f_0} \quad (2.27)$$

ενώ στις υψηλές συχνότητες

$$(1 - \alpha)\beta = n = \frac{\partial \log \varepsilon''}{\partial \log f_0} \quad (2.28)$$

όπου  $f_0$  είναι η χαρακτηριστική συχνότητα H-N με  $f_0 = 1/(2\pi\tau_0)$  που δεν συμπίπτει όμως με την συχνότητα μέγιστου της κορυφής απωλειών  $f_{max}$ .

## 2.2.4 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Σε σταθερή θερμοκρασία, απουσία ηλεκτρικού πεδίου, η μέση ταχύτητα των **ελεύθερων φορτίων** του διηλεκτρικού είναι μηδενική. Σε ηλεκτρικό πεδίο τα φορτία αποκτούν ταχύτητα (ταχύτητα ολίσθησης) και εμφανίζεται πειραματικά παρατηρήσιμη πυκνότητα ρεύματος. Τα **δέσμια φορτία** στο διηλεκτρικό εκτελούν μικρές ταλαντώσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους λόγω θερμικής διέγερσης. Συχνά, τα δέσμια φορτία μετακινούνται σε γειτονικές θέσεις με διαδικασία άλματος σε χρόνους αποκατάστασης που χαρακτηρίζουν αυτές τις κινήσεις. Τα άλματα αυτά ισοδυναμούν με περιστροφικές κινήσεις δίπολου δίνοντας στα δέσμια φορτία χαρακτήρα συνόλου δίπολου. Όταν το διηλεκτρικό εισέλθει σε ηλεκτρικό πεδίο τα δίπολα έχουν την τάση να προσανατολιστούν και αυτό οδηγεί στην εμφάνιση διπολικής ροπής.

### 2.2.4.1 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΕΧΟΥΣ(DC) ΚΑΙ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ(DC)

Η εφαρμογή εξωτερικού εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί ηλεκτρική αγωγιμότητα, λόγω των κινήσεων φορτίων, κυρίως ιόντων, τα οποία κινούνται με διαδικασία αλμάτων σε διαδοχικές θέσεις, πάνω από φραγμούς δυναμικού διαφορετικού ύψους. Σε χαμηλές συχνότητες οι φορείς φορτίου μπορούν να κινηθούν γρήγορα στη διεύθυνση του πεδίου από θέσεις μικρού φραγμού δυναμικού σε μεγαλύτερου όπου και έχουν την τάση για συσσώρευση. Έτσι, δημιουργούνται **φαινόμενα πόλωσης** που συνεισφέρουν στην τιμή του  $\varepsilon'(\omega)$  στις χαμηλές συχνότητες. Σε υψηλότερες συχνότητες, όπου η κυκλική συχνότητα είναι μεγαλύτερη από την συχνότητα άλματος, τα φορτία παραμένουν περιορισμένα στις θέσεις τους καθώς δεν προλαβαίνουν να ανταποκριθούν στις περιοδικές αλλαγές στη φορά του πεδίου.

Οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας κινήσεων ελευθέρων φορτίων οδηγούν σε εκδήλωση αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ή αγωγιμότητα συνεχούς και το  $\varepsilon''$  με την συνεισφορά της αγωγιμότητας συνεχούς θα έχει πλέον τη μορφή

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_0}{\omega\varepsilon_0} \quad (2.29)$$

Ο πρώτος και ο δεύτερος όρος περιγράφουν τις διηλεκτρικές απώλειες λόγω πόλωσης και παρουσίας ελεύθερων φορτίων αγωγιμότητας. Συμπεριφορά  $\varepsilon''(\omega) \propto 1/\omega$  και  $\varepsilon'(\omega)$ =σταθερό υποδηλώνει φαινόμενα αγωγιμότητας συνεχούς, δηλαδή κινήσεις φορτίων από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο δια μέσου του υλικού. Το  $\varepsilon''(\omega)$  δεν εμφανίζει κορυφή διηλεκτρικής αποκατάστασης αλλά γραμμική εξάρτηση (σε λογαριθμική κλίμακα) με την μείωση της συχνότητας από την ύπαρξη αγωγιμότητας συνεχούς. Στην περίπτωση **πόλωσης ηλεκτροδίων** το  $\varepsilon'(\omega)$  αυξάνει απότομα. Η πόλωση ηλεκτροδίων προκαλείται από συσσώρευση φορτίων στη διαχωριστική επιφάνεια ηλεκτροδίων-υλικού και αποτελούν ισχυρό χωρητικό φαινόμενο.

Στην πυκνότητα ρεύματος στο υλικό συνεισφέρουν το **ρεύμα μετατόπισης**, εξαιτίας της πόλωσης από τον προσανατολισμό των δίπολων, και το **ωμικό ρεύμα**, λόγω κίνησης ελεύθερων φορτίων

$$\vec{J}(t) = \frac{d\vec{D}(t)}{dt} + \sigma_0 \vec{E} \quad (2.30)$$

όπου  $D$  η ηλεκτρική μετατόπιση και  $\sigma_0$  η αγωγιμότητα συνεχούς dc. Αντίστοιχα, στο πεδίο των συχνοτήτων

$$\vec{J}(\omega) = [i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) + \sigma_0]\vec{E}(\omega) \quad (2.31)$$

Έτσι, ορίζουμε ένα νέο μιγαδικό μέγεθος, την **σύνθετη αγωγιμότητα** του υλικού

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega) + \sigma_0 = [\sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega)] + i\omega\epsilon_0\epsilon'(\omega) \quad (2.32)$$

και η πυκνότητα ρεύματος εκφράζεται από την γενική μορφή

$$\vec{J}(\omega) = \sigma^*(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (2.33)$$

Το πραγματικό μέρος της σύνθετης αγωγιμότητας ονομάζεται **αγωγιμότητα εναλλασσόμενου** και βρίσκεται εν φάσει με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Εκφράζει την συνεισφορά στην απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό και τα ελεύθερα φορτία, τα οποία συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς, από τα ημιελεύθερα φορτία λόγω της μεταφορικής κίνησης τους και τη συνεισφορά και της συνεισφορά τους στην πόλωση και από τα δέσμια φορτία λόγω συμβολής τους στην πόλωση του υλικού.

Για να γίνεται διάκριση από τους διπολικούς μηχανισμούς που οφείλονται στον προσανατολισμό των δίπολων οι μηχανισμοί αποκατάστασης εξαιτίας των κινήσεων μακράς εμβέλειας των φορτίων στο υλικό καλούνται **μηχανισμοί αγωγιμότητας**.

#### 2.2.4.2 ΜΟΝΤΕΛΑ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Για την περίπτωση της κίνησης μεταξύ εντοπισμένων θέσεων εάν τα φορτία είναι ιόντα θεωρούνται γενικά ελεύθερα να κινηθούν με μία θερμικά ενεργή ευκινησία. Η διαδικασία αυτή προσεγγίζεται από μία εικόνα διαδοχικών αλμάτων των ιόντων πάνω από φραγμούς δυναμικού ίσους με την **ενέργεια ενεργοποίησης**. Εάν τα φορτία είναι οπές ή ηλεκτρόνια θεωρούμε την εικόνα όπου τα φορτία είναι ακινητοποιημένα τοπικά σε **παγίδες** από τις οποίες με την βοήθεια της θερμότητας μπορούν να μεταβούν σε μία υψηλή ζώνη ενεργειών ώστε να διαχυθούν ελεύθερα προς τα ηλεκτρόδια. Μακροσκοπικά, η κίνηση των φορέων παρουσιάζει άμεση εξάρτηση από τη δομική διαμόρφωση και μας δίνεται ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της μορφολογίας τους.

Στην γενικότερη περίπτωση η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου δίνεται

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s \quad (2.34)$$

όπου οι παράμετροι  $A$  και  $s$  εξαρτώνται από την δομή του υλικού και τις πειραματικές συνθήκες, όπως η θερμοκρασία και η πίεση. Η συμπεριφορά επιβεβαιώνεται κυρίως στις χαμηλές συχνότητες και συνδέεται με ευρείας κλίμακας μεταφοράς ιόντων μέσω διαδικασίας αλμάτων (**Μοντέλο UDR**). Στις υψηλές συχνότητες έχει προταθεί η σχέση

$$\sigma'(\omega) = B\omega^n \quad (2.35)$$

Στην συγκεκριμένη περιοχή η  $\epsilon''$  δεν εξαρτάται από την συχνότητα και συνδέεται με εντοπισμένες κινήσεις σωματιδίων που κινούνται ασύμμετρα ανάμεσα στα πηγάδια δυναμικού (**Μοντέλο NCL**). Στις ενδιάμεσες συχνότητες έχει προταθεί η υπέρθεση των δύο μοντέλων

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s + B\omega^n \quad (2.36)$$

#### 2.2.5 ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΜΕΤΡΟ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ( $M^*$ )

Για τη μελέτη της διηλεκτρικής απόκρισης ενός υλικού σε εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο χρησιμοποιείται και το **ηλεκτρικό μέτρο αγωγιμότητας  $M^*$**  το οποίο ορίζουμε ως εξής

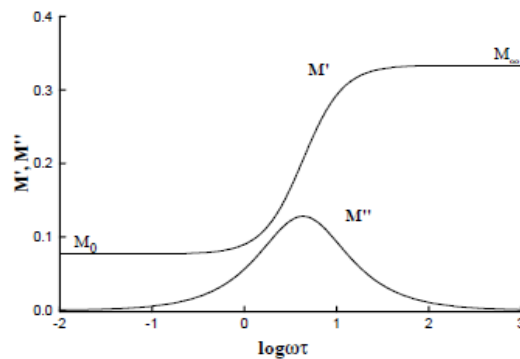
$$M^* = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \quad (2.37) \text{ όπου}$$

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{[\varepsilon'(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2} \text{ και } M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{[\varepsilon'(\omega)]^2 + [\varepsilon''(\omega)]^2} \quad (2.38)$$

Ένας φορμαλισμός ο οποίος προτάθηκε για την περιγραφή της ηλεκτρικής αποκατάστασης με αναλογία με τους μηχανισμούς μηχανικής αποκατάστασης. Χρησιμοποιείται για την εποπτεία των μηχανισμών αποκατάστασης αγωγιμότητας και διπολικών μηχανισμών, παρέχοντας το πλεονέκτημα ως προς το  $\varepsilon''$  της **εξάλειψης σήματος** που προέρχεται από φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίων στο φάσμα στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και γενικά από χωρητικούς μηχανισμούς. Στην περίπτωση που θέλουμε να αναλύσουμε το πειραματικό φάσμα  $M''(\omega)$  χρησιμοποιούμε την αντίστοιχη H-N

$$M^*(\omega) = M_\infty + \frac{M_\infty - M_S}{[1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.39)$$

όπου  $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$  και  $M_S = 1/\varepsilon_S$  τα όρια των υψηλών και χαμηλών συχνοτήτων του  $M''$  και  $\alpha, \beta$  οι παράμετροι της H-N.



Εικόνα 2.7 Πραγματικό και φανταστικό μέρος ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας αντίστοιχο της Εικόνας 2.5

Επειδή η γραμμή αγωγιμότητας του  $\varepsilon''$  και η κύρια κορυφή του  $M''$  αντιστοιχούν στον ίδιο μηχανισμό και μάλιστα συνδέονται με την σχέση

$$\frac{1}{f_{\max, M''}} = \frac{\varepsilon_\infty}{\sigma_{DC}} \quad (2.40)$$

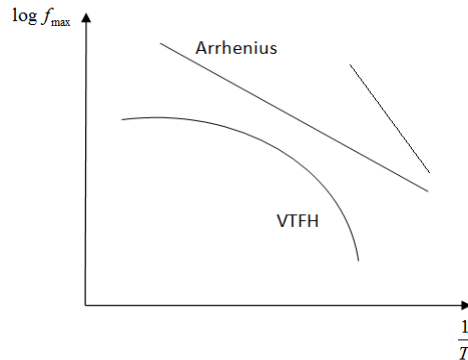
περιμένει κάποιος οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης που προκύπτουν από αυτά τα δύο μεγέθη να ταυτίζονται υπό την προϋπόθεση ότι η σταθερά  $\varepsilon_\infty$  να διατηρεί την τιμή της με τις μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας.

## 2.2.6 ΧΑΡΤΕΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η μεταβολή της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο πεδίο συχνοτήτων μπορεί να τα επεκτείνει. Το **μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης** εξηγεί την σχέση της χρονικής εξάρτησης των διηλεκτρικών παραμέτρων και της θερμοκρασιακής εξάρτησης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές απωλειών μετακινούνται σε μεγαλύτερες συχνότητες. Έτσι μπορούμε να

ακολουθήσουμε την πορεία και να μελετήσουμε τον μηχανισμό, με κατάλληλη ανάλυση, μίας κορυφής που λόγω περιορισμού των πειραματικών τεχνικών μας δε μπορεί να καταγραφεί ολόκληρη στο παράθυρο συχνότητας.

Τα διαγράμματα του λογαρίθμου της συχνότητας μέγιστου διηλεκτρικών απωλειών ( $\log f_{\max}$ ) σε συνάρτηση με την αντίστροφη θερμοκρασία καλούνται *χάρτες μηχανισμών* και όμοια τους προκύπτουν και από την σχεδίαση της μεταβολής χρόνου αποκατάστασης ( $\log t$ ). Στην Εικόνα 2.8 παρουσιάζει ο *χάρτης μηχανισμών* διηλεκτρικής αποκατάστασης.



Εικόνα 2.8 Χάρτης μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης (Arrhenius plots) για πολυμερικά υλικά

Οι δευτερεύοντες διηλεκτρικοί μηχανισμοί περιγράφονται από ευθείες γραμμές και τα διαγράμματα αυτά ονομάζονται **διαγράμματα Arrhenius**. Ο μηχανισμός που περιγράφεται από καμπύλη γραμμή χαρακτηρίζεται ως συμπεριφορά VTFH.

## 2.2.7 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΑΓΩΓΙΜΑ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ

Πολλές φορές τα πολυμερικά αγαθά κατασκευάζονται για να έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό γίνεται με αγωγή εγκλείσματα διεσπαρμένα στην πολυμερική μήτρα ή με εμφύτευση ιοντικών φορέων κατά την ανάπτυξη πολυμερικών δομών ή προσθήκη αλάτων ή από την συνεισφορά των υδατικών φάσεων. Αγωγή πολυμερή εννοούμε υλικά στην κομμώδη(ελαστική) κατάσταση με μεγάλη ευκινησία ιόντων.

Σε θερμοκρασίες στην υαλώδη κατάσταση η αγωγιμότητα συνεχούς  $\sigma_{DC}$  στα πολυμερή έχει συμπεριφορά τύπου Arrhenius

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (2.41)$$

όπου  $\sigma_0$  σταθερά και  $E_{act}$  η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού στα φράγματα δυναμικού. Σε θερμοκρασίες στην κομμώδη κατάσταση η  $\sigma_{DC}$  περιγράφεται συνήθως από μία σχέση της μορφής Vogel – Fulcher – Tamann – Hesse (VTFH)

$$\sigma(T) = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (2.42)$$

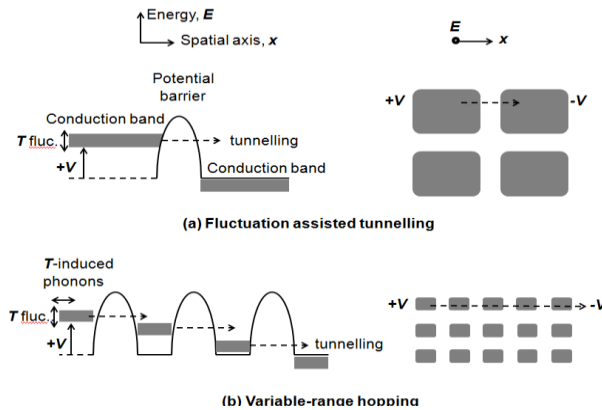
όπου  $B, T_0$  σταθερές. Σε αυτήν την περιοχή η αυξημένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων συμβάλλει στην κίνηση των φορτίων μέσα στο υλικό επηρεάζοντας το μηχανισμό αγωγιμότητας.

Με την προσθήκη NGP που είναι νανοσωματίδια με φορείς αγωγιμότητας μικρής μάζας υπάρχει αυξημένη πιθανότητα κβαντικής διάτρησης του παρεμβαλλόμενου πλαστικού. Οι θεωρίες που

περιγράφουν αυτήν την διάτρηση είναι η θεωρία Mott και η FIT (fluctuation induced tunneling). Και τα δύο μοντέλα οδηγούν σε καμπυλωμένη Arrhenius (VTFH like).

Στη θεωρία MOTT τα ηλεκτρόνια είναι χωρικά εντοπισμένα. Το φαινόμενο σήραγγος μπορεί να υποβοηθείται από τη θερμοκρασία (φωνονικά υποβοηθούμενο-phonon assisted). Επιπροσθέτως, προκαλεί “χωρικές διακυμάνσεις” περί τη θέση ισορροπίας, δηλαδή τα φωνόνια, που είναι οδεύοντες φραγμοί δυναμικού, υπό συνθήκες, “παροτρύνουν” τον φορέα να επιχειρήσει κβαντική διέλευση δια μέσου των φραγμών δυναμικού που το περιορίζουν χωρικά.

Στο FIT οι ηλεκτρονιακές καταστάσεις είναι απεντοπισμένες (delocalized) και η διάτρηση του φραγμού δυναμικού υποβοηθείται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο με διακύμανση της στάθμης Fermi. Εκτεταμένες καταστάσεις έχουμε σε ‘μεταλλικές’ νησίδες εντός μονωτικής μήτρας όπως στην παρούσα εργασία.



Εικόνα 2.9 Σύγκριση μεταξύ μηχανισμών ηλεκτρονιακής μεταφοράς (a) θεωρίας FIT και (b) θεωρίας Mott. Και στους δύο μηχανισμούς μεταβίβασης λαμβάνει χώρα κβαντικό φαινόμενο σήραγγος με τη βασική διαφορά ότι στη θεωρία Mott το κβαντικό φαινόμενο σήραγγος γίνεται ανάμεσα σε εντοπισμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις ενώ στο FIT κατά μήκος ενός λεπτού φραγμού που χωρίζει τις μεταλλικές καταστάσεις

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

**Αρετή,Θ.** Πτυχιακή εργασία με θέμα “ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΟΠΤΙΚΑ ΔΙΑΦΑΝΟΥΣ ΑΓΩΓΙΜΟΥ POLY(3,4-ΕΤΗΥΛΕΝΔΙΟΧΥΤΗΙΟΡΗΕΝΕ):POLY(4-STYRENE-SULFONATE) ΣΕ ΜΟΝΩΤΙΚΟ Ή ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ” , Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014

**Κλώνος Π.,** Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα “ Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων” , ΕΜΠ

**Πίσσης,Π.** Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ στο μάθημα «Εργαστηριακές Τεχνικές για Νανοϋλικά», ΕΜΠ

**Πίσσης,Π.** Σημειώσεις για το μάθημα «Φυσική των Διηλεκτρικών Υλικών», ΕΜΠ,1992

**Ρούσσοσ Α. Μιχαήλ,** Διπλωματική Εργασία, Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός τμηματικών πολυουρεθάνων, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2005

**J.Ambrus, C.T. Moynihan, P.B. Macedo,** Jpn.Chem, 76, 3287, 1972

**Chun Yee Cheah,** Thesis, Electronic Conduction in disordered Carbon Materials, Victoria University of Wellington, 2015

**J.M.G. Cowie** “Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials”, Blackie Academic, 1994

**S.Havriliak, S.Negami,** Pol.Sci. C, 14, 89, 1958

**A.K Jonscher,**Nature, 267, 673, 1977

**J.R. MacDonald,** Impedence Spectroscopy, J.Wiley and Sons, NY 1987

**N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams,** “Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, Willey, NY 1967

**G.Meier, F. Kremer, G. Fytas, A.Rizos,** Pol. Sci. Polym. Phys. 1391, 34, 1996

**A.S. Nowick, B.S.Lim, A.V.Vaysleyb,** Non-Cryst.Solids. 172-174, 1243, 1994

**M.LeStanquenec, S.Elliot,** Solid State Ionics, 73, 199, 1994

**J.van Turnhout** in “Electrets”, **G.M. Sessler** (ed) Electrets topics in Appl.Physics, vol. 33. Berlin: Springer- Verlag, 83, 1980

**G. Williams, D.K. Thomas**, "Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials" , Department of Chemistry, University of Wales Swansea

## ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 2

**David J. Griffiths** "Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, 2<sup>η</sup> αναθεωρημένη έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

<https://www.boundless.com/physics/textbooks>

<http://applied-physics-learning-centre.blogspot.gr>

Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ στο μάθημα "Εργαστηριακές τεχνικές για νανοϋλικά", **Π.Πίσσης**, Καθηγητής ΕΜΠ

[https://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy)

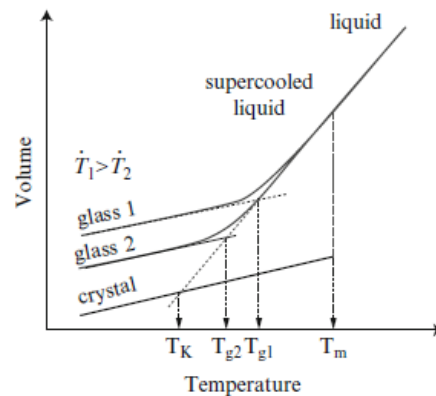
<https://www.intechopen.com/books>

**Chun Yee Cheah**, Thesis, Electronic Conduction in disordered Carbon Materials, Victoria University of Wellington, 2015

### 3. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### 3.1 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Μία από τις κυριότερες χαρακτηριστικές θερμικές μεταβάσεις στα πολυμερή είναι η υαλώδης μετάβαση, γενικό χαρακτηριστικό της **άμορφης κατάστασης**. Ένα πολυμερές σε χαμηλές θερμοκρασίες το οποίο βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση είναι σε γενικές γραμμές σκληρό και άκαμπτο εξαιτίας της περιορισμένης μοριακής κινητικότητας τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας ή πλευρικών ομάδων της. Η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθά τις αλυσίδες να κινηθούν με μεγαλύτερη ελευθερία καθώς αποκτούν την απαραίτητη θερμική ενέργεια.



Εικόνα 3.1 Σχηματική απεικόνιση της θερμοκρασιακής εξάρτησης συστήματος όγκου για ένα υγρό που μπορεί να κρυσταλλωθεί είτε να μεταβεί σε άμορφο δείγμα. Το glass 2 (άμορφο 2) σχηματίστηκε με πιο αργό ρυθμό ψύξης από το glass 1 (άμορφο 1). Οι τιμές  $T_{g1}$  και  $T_{g2}$  δηλώνουν θερμοκρασίες υαλώδους κατάστασης για δύο ρυθμούς ψύξης  $\dot{T}_1 > \dot{T}_2$ . Η θερμοκρασία  $T_m$  είναι η θερμοκρασία τήξης ενώ η  $T_K$  η θερμοκρασία Kauzmann.

Η μετάβαση από τη στερεά στην υγρή κατάσταση και θερμική του απόκριση εκφράζεται μέσω της μεταβολής του όγκου με την θερμοκρασία (Εικόνα 3.1)

Όταν το πολυμερές βρίσκεται στη στερεά κατάσταση είναι τελείως άμορφο με τις αλυσίδες να εμφανίζουν **τυχαίο** χωρικό προσανατολισμό, τότε κατά την θέρμανσή του περνά στην **κομμώδη** κατάσταση, πάνω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία, η οποία αναφέρεται ως θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης,  $T_g$ . Στο διάγραμμα του όγκου με την θερμοκρασία η μετάβαση αυτή σηματοδοτείται με αλλαγή στην κλίση της ευθείας στη θερμοκρασία  $T_g$ . Στην κομμώδη κατάσταση, το πολυμερές γίνεται μαλακότερο και πιο εύκαμπτο, ενώ αποκτά ελαστική συμπεριφορά. Αυξάνοντας ακόμη περισσότερο τη θερμοκρασία το υλικό μετατρέπεται σε **παχύρρευστο υγρό** φτάνοντας ακόμα και σε θερμική αποσύνθεση.

Όταν το πολυμερές είναι πλήρως κρυσταλλικό και οι αλυσίδες βρίσκονται διατεταγμένες σε ζώνες τριών διαστάσεων (κρυσταλλίτες) τότε κατά τη θέρμανση του υλικού δεν παρατηρείται υαλώδης μετάβαση σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Αυτά τα υλικά έχουν μία χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_m$ , την θερμοκρασία τήξης πάνω από την οποία το πολυμερές έχει χαρακτηριστικά παχύρρευστου υγρού. Συνήθως, όμως τα πολυμερή είναι ταυτόχρονα σε άμορφη και κρυσταλλική φάση οπότε εμφανίζουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες.

Η παρατηρούμενη θερμοκρασία  $T_g$  εξαρτάται σε έναν βαθμό από τον ρυθμό ψύξης του πειράματος, όσο πιο μικρός είναι ο ρυθμός ψύξης τόσο μικρότερη είναι η μετρήσιμη τιμή της. Η εξάρτηση αυτή από τον ρυθμό ψύξης καθιστά την υαλώδη μετάβαση ως **κινητικό φαινόμενο**. Το πολυμερικό ρευστό

για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας υαλώδους κατάστασης θεωρείται **ημικρυσταλλικό**. Έτσι, ενώ η κίνηση των τμημάτων του πολυμερούς είναι χαοτική τα τμήματα αυτά ομαδοποιούνται σχηματίζοντας μικρές ημικρυσταλλικές περιοχές με κενά ανάμεσά τους κάθε χρονική στιγμή. Τα τμήματα αλλάζουν θέση μέσω διακριτών αλμάτων. Σε κάθε θερμοκρασία ορίζεται μια πυκνότητα κενών κενών ισορροπίας, δηλαδή ένας **όγκος ισορροπίας**. Στην ρευστή κατάσταση ο όγκος ισορροπίας συστέλλεται με την ελάττωση της θερμοκρασίας, με κύρια αιτία την μείωση της **πυκνότητας των κενών**. Αν μπορέσουμε να ψύξουμε το ρευστό με άπειρο ρυθμό ξεκινώντας από μία θερμοκρασία μεγαλύτερη της τήξης, ώστε να μην προλάβει να κρυσταλλωθεί, τότε είναι δυνατόν ο όγκος ισορροπίας να μη συστέλλεται με ρυθμό τέτοιοι ώστε να μη διατηρείται η ισορροπία. Σε αυτήν την θερμοκρασία παρατηρείται το *σπάσιμο* στην καμπύλη U-T και είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ . Πάνω από την  $T_g$  η πυκνότητα κενών αυξάνει με τη θερμοκρασία, ενώ κάτω από αυτήν η πυκνότητά τους δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία.

### 3.2 ΜΟΡΙΑΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Όταν το πολυμερές μεταβαίνει από την υαλώδη στην κομμώδη φάση τότε συμβαίνουν **συνεργασιακού τύπου** κινήσεις μεγάλων τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας. Ο  $\alpha$  μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης αποδίδεται στην υαλώδη μετάβαση και στηρίζεται γενικά στην μετάπτωση των μακρομορίων μεταξύ διαφορετικών διαμορφώσεων (πολυμορφισμός) η οποία διευκολύνεται από την ύπαρξη πολυμερικών δομών χαμηλής συμμετρίας. Η κλίμακα μήκους των κινήσεων που είναι υπεύθυνες για τον  $\alpha$  μηχανισμό είναι τάξης 20 Å ενώ κατά την διαδικασία χαλάρωσης συνεισφέρουν οι ενδομοριακές και οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Στην περίπτωση διαμορφώσεων μικρής κλίμακας, οι φραγμοί δυναμικού είναι της τάξης  $kT$ , οπότε η προσφορά θερμότητας είναι ικανός παράγοντας για την εμφάνιση μεταπτώσεων άρα και ευκινησίας. Αρχικά, η κίνηση περιορίζεται αλλά αυξανόμενης της θερμοκρασίας η κίνηση αποκτά μεγαλύτερη ελευθερία. Στην ελαστική φάση το υλικό έχει συμπεριφορά **ασθενούς ελατηρίου**.

Σε αντίθεση με τους δευτερεύοντες μηχανισμούς, που χαρακτηρίζονται από χρόνους αποκατάστασης που ακολουθούν τον νόμο Arrhenius, η ύπαρξη συνεργασιακών κινήσεων για θερμοκρασίες  $T > T_g$  οδηγούν στην αναζήτηση εμπειρικών εξισώσεων που περιγράφουν την κλίμακα χρόνου των κινήσεων αυτών (VTFH)

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[\frac{B}{k(T - T_0)}\right] \quad (3.1)$$

όπου το  $\tau_0$  προεκθετικός παράγοντας της τάξης του  $10^{-13}$ s,  $B$  σταθερά και  $T_0$  η θερμοκρασία Vogel περίπου 30-50 K μικρότερη της  $T_g$ . Σε συνθήκες εκτός υαλώδους μετάβασης η VTFH μπορεί να μας δώσει μια **φαινομενική ενέργειας ενεργοποίησης** με θερμοκρασιακή εξάρτηση αλλά επειδή στην υαλώδη μετάβαση υπερβαίνει κατά πολύ την ενέργεια σύνδεσης δύο ατόμων άνθρακα από φυσικής και χημικής άποψης παύει να θεωρείται ενέργεια ενεργοποίησης.

Η 'στατική' τιμή της  $T_g$  αντιστοιχεί σε μία συχνότητα 1mHz, μια συχνότητα που εξαρτάται από τον ρυθμό ψύξης και θέρμανσης των μετρήσεων. Στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, ωστόσο, μπορεί να προκύψει μία 'δυναμική' θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που είναι η θερμοκρασία μέγιστου απωλειών στην συχνότητα αυτήν, σε ισόχρονα δηλαδή διαγράμματα.

Ελεύθερος όγκος του πολυμερούς θεωρείται ο χώρος μεταξύ των τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας που μπορεί να κατανεμηθεί χωρίς μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος του πολυμερούς. Στην εμπειρική εξίσωση **Williams-Landel-Ferry (WLF)** ο χρόνος αποκατάστασης δίνεται από

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right] \quad (3.2)$$

όπου  $C_1, C_2$  σταθερές που συνδέονται με τις σταθερές της VTFH

### 3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ $\alpha$

Γενικά, ο  $\alpha$  μηχανισμός ορίζεται ικανοποιητικά κι η αντίστοιχη  $\alpha$  κορυφή έχει σχετικά μεγάλο εύρος, ανάλογα με τη δομή του συστήματος και είναι ασύμμετρη. Στο σχήμα της κορυφής διηλεκτρικών απωλειών του κύριου μηχανισμού  $\alpha$  διηλεκτρικής αποκατάστασης άμορφων πολυμερών εξαρτάται από την **δυναμική των αλυσίδων** σε τοπική κλίμακα στις υψηλές συχνότητες ( $1 \ll \omega\tau$ ) και από **διαμοριακές** αλληλεπιδράσεις σε χαμηλές συχνότητες ( $1 \gg \omega\tau$ ). Άρα στην εξίσωση  $H-N$  για την ανάλυση της κορυφής  $\alpha$  μηχανισμού οι παράμετροι  $n, m$  σχετίζονται με τις ενδομοριακές κινήσεις και με κινήσεις ευρείας κλίμακας αντίστοιχα. Οι παράμετροι  $n, m$  όχι μόνο παρουσιάζουν διαφορετική εξάρτηση από την θερμοκρασία αλλά δεν εμφανίζουν και καμία συσχέτιση μεταξύ τους.

Το εύρος της κορυφής  $\alpha$  δε σχετίζεται άμεσα με την ύπαρξη τοπικών ετερογενειών επομένως ούτε με κατανομή στους χρόνους αποκατάστασης. Αντίθετα, το μεγάλο εύρος και η ασυμμετρία της κορυφής είναι ενδογενές χαρακτηριστικό της δυναμικής των πολυμερικών συστημάτων. Για θερμοκρασίες  $T > T_g$  το διηλεκτρικό μέτρο για τον αντίστοιχο μηχανισμό,  $\Delta\epsilon_\omega$ , αυξάνει με την μείωση της θερμοκρασίας και η θερμοκρασιακή του εξάρτηση γίνεται πιο ισχυρή κοντά στην  $T_g$  όπου καταγράφεται και μέγιστο. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας ο επαναπροσανατολισμός των δίπολων πραγματοποιείται με όλο και ισχυρότερη επίδραση από το περιβάλλον τους. Η εξάρτηση του  $\Delta\epsilon_\alpha$  από τη συχνότητα μέγιστου της κορυφής  $\alpha$  είναι γραμμική.

### 3.2.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ $\beta$

Στο πεδίο των συχνοτήτων, ο  $\beta$  μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης καταγράφεται ως **συμμετρική κορυφή** μεγάλου εύρους. Το εύρος της  $\beta$  κορυφής περιγράφεται μέσω της ύπαρξης κατανομών τόσο στην ενέργεια ενεργοποίησης όσο και στον προεκθετικό παράγοντα της σχέσης Arrhenius, εξαιτίας της κατανομής στο μοριακό περιβάλλον μέσα στο οποίο πραγματοποιούνται οι περιστροφές των δίπολων τοπικά. Το εύρος συνήθως ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή με δίπολα στενά συνδεδεμένα με την μακρομοριακή αλυσίδα, για το διηλεκτρικό μέτρο του  $\beta$  μηχανισμού θα είναι  $\Delta\epsilon_\beta \ll \Delta\epsilon_\alpha$ . Στα πολυμερή με αρκετά ευκίνητες πλευρικές ομάδες ισχύει  $\Delta\epsilon_\beta < \Delta\epsilon_\alpha$  ενώ κατ'εξίχρηση υπάρχουν υλικά που ισχύει  $\Delta\epsilon_\beta > \Delta\epsilon_\alpha$ . Γενικά, το  $\Delta\epsilon_\beta$  αυξάνει με την θερμοκρασία χωρίς να παρατηρείται μέγιστο στη θερμοκρασία υαλώδους κατάστασης.

## 3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΥΑΛΩΔΗ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

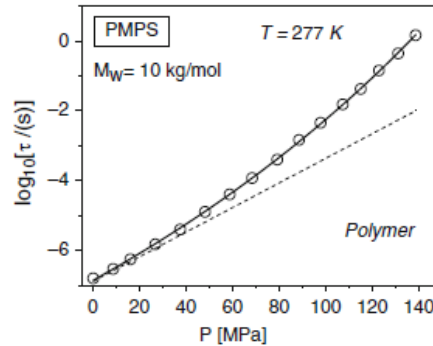
Όταν το πολυμερές συμπιεστεί υπό σταθερή θερμοκρασία παρατηρείται τεράστια αύξηση στον μηχανισμό αποκατάστασης χρόνου και στο ιξώδες. Υπό αμιγώς θερμοδυναμικούς όρους η θερμοκρασία και η πίεση δεν θεωρούνται ισοδύναμες μεταβλητές. Παρόλο αυτά, από δυναμικής άποψης η μείωση της θερμοκρασίας και η αύξηση της πίεσης έχουν **παρόμοια επίδραση**. Επομένως, από δυναμικής άποψης μπορούν να θεωρηθούν 'ισοδύναμες' με μία σχέση της μορφής

$$T^{-1} \leftrightarrow P$$

οπότε και η σχέση VTHF μετασχηματίζεται σε

$$\sigma(P) = \sigma_0 \exp\left(\frac{CP}{P_0 - P}\right) \quad (3.3)$$

Όπως η θερμοεξαρτώμενη σχέση VTFH η αντίστοιχη με την εξάρτηση από την πίεση περιλαμβάνει τρεις παραμέτρους  $\tau_0$ ,  $C$  και  $P_0$ . Η πρώτη είναι ο χρόνος χαλάρωσης και υπολογίζεται άμεσα από τα πειράματα ενώ οι δύο επόμενες υπολογιστούν από μαθηματική προσαρμογή. Στην Εικόνα 3.2 παρουσιάζεται η σχέση αυτή για πολυμερή.

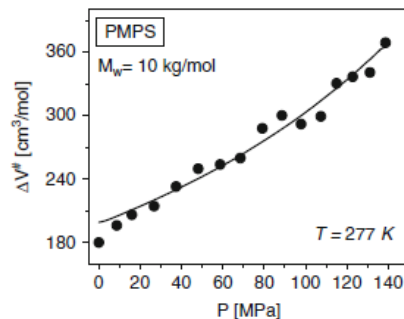


Εικόνα 3.2 Εξάρτηση από την πίεση σε ισόθερμο χρόνο χαλάρωσης μηχανισμού  $\alpha$  για πολυμερές μοριακού βάρους 10.000 g/mol . Η συνεχής γραμμή είναι προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με την σχέση VTFH που εξαρτάται από την πίεση. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την εξάρτηση από την πίεση στην περίπτωση όπου ισχύει η σχέση Arrhenius.

Η επίδραση της εξαρτώμενης από την πίεση σχέση VTFH επεκτείνεται στο ιξώδες και στον χρόνο συσχέτισης φωνονίων. Η μη γραμμικότητα της σχέσης VTFH υποδεικνύει ότι ο όγκος ενεργοποίησης δεν είναι σταθερός, όπως ακριβώς ισχύει και για την ενέργεια ενεργοποίησης. Ο όγκος ενεργοποίησης δίνεται από

$$U_{act} = RT\left(\frac{d \ln \tau_{\alpha}}{dP}\right) \quad (3.4)$$

Η Εικόνα 3.3 δείχνει τον όγκο ενεργοποίησης συναρτήσει της πίεσης για πολυμερή. Βλέπουμε την μη γραμμική σχέση των μεγεθών.



Εικόνα 3.3 Εξάρτηση του όγκου ενεργοποίησης από την πίεση για πολυμερή.

Ο όγκος ενεργοποίησης είναι μία χρήσιμη παράμετρος για τον χαρακτηρισμό της διαδικασίας χαλάρωσης. Οι τιμές παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την ευαισθησία του χρόνου χαλάρωσης από την πίεση. Η **θεωρία μετακίνησης δομικών λίθων** ορίζει τον όγκο ενεργοποίησης ως η διαφορά μεταξύ του όγκου που καταλαμβάνει ένα ενεργοποιημένο μόριο και του όγκου ενός σε αδρανή κατάσταση. Έτσι, οι τιμές του όγκου αντανακλούν τις προϋποθέσεις του όγκου για τοπική κίνηση μορίων. Συνεπώς, το μέγεθος της χαλαρωμένης μοριακής μονάδας επιδρά στον όγκο ενεργοποίησης.

Ο όγκος ενεργοποίησης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατηρούμενη μείωση στον όγκο ενεργοποίησης με την πίεσης είναι συμπεριφορά υλικών που περνούν σε υαλώδη κατάσταση. Στα πολυμερή, από την στιγμή που οι θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερες από την  $T_g$  το δείγμα είναι συνήθως πυκνότερο και υπονοείται ότι η επίδραση του όγκου σε φαινόμενα χαλάρωσης αποδυναμώνεται στις υψηλές πιέσεις.

Για τον μηχανισμό  $\beta$  έχει προταθεί μια εμπειρική σχέση

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{P\Delta V}{RT}\right) \quad (3.5)$$

Συνεπώς, ο όγκος ενεργοποίησης για τον μηχανισμό χαλάρωσης  $\beta$  είναι ανεξάρτητος από την πίεση στην υαλώδη κατάσταση.

Η σχέση VTFH με μία χαρακτηριστική θερμοκρασία είναι επιτυχής σε περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών, διότι το πολυμερές υποβάλλεται σε μία αλλαγή σε μία ενδιάμεση θερμοκρασία. Έτσι, πρέπει να εισαχθεί μία νέα διαφορική νέα σχέση VTFH για την θερμοεξαρτούμενη και για την εξαρτούμενη από την πίεση.

Στο υλικό που μελετάμε (PVA) στην παρούσα εργασία η υαλώδης μετάβαση λαμβάνει χώρα στους  $T_g = 85^\circ C$  ενώ ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας αυτής με την αύξηση της πίεσης είναι

$$\frac{dT_g}{dP} \sim 0.04^\circ C / BAR .$$

### 3.4 ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΣΧΕΣΗ VTFH

Μια πιο ολοκληρωμένη θεώρηση επιβάλλει να μελετηθεί όχι μόνο ξεχωριστά η επίδραση της θερμοκρασίας και η επίδραση της πίεσης στην σχέση VTFH όπως έγινε σε προηγούμενα εδάφια αλλά τον **συνδυασμό** των μεταβολών των δύο παραμέτρων. Διάφορα εμπειρικά μοντέλα έχουν προταθεί αρχικά από τους Grest and Cohen και κατόπιν από τον Φύτα ο οποίος εισήγαγε δύο γραμμικές προσεγγίσεις  $T_0(P) = T_0(0.1MPa) + aP$  και  $B(P) = B(0.1MPa) + bP$  δίνοντας την γενικευμένη VTFH

$$\sigma(T, P) = \sigma_0 \exp\left[\frac{B + bP}{T - (T_0 + aP)}\right] \quad (3.6)$$

Το μοντέλο αυτό συχνά αποτυγχάνει εξαιτίας της υπόθεσης της γραμμικής εξάρτησης  $B(P)$  και  $T_0(P)$ .

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

**Ρούσσοσ Α. Μιχαήλ**, Διπλωματική Εργασία, Διηλεκτρικός χαρακτηρισμός τμηματικών πολυουρεθάνων, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2005

**A.Alegria, J.Colmnrnto, J. del Val, J.M. Barandiaran**, Polymer, 913, 26, 1985

**D.Boese, F.Kremer**, Macromolecules, 23, 3 829, 1990

**J.Colmenero, A. Arbe, A.Alegria**, Physica A 447, 201, 1993

**G.Floudas, M.Paluch, A.Grzybowski, K.L. Ngai** “Molecural Dynamics of glass-forming systems, effects of temperature”, Springer

**F.Kremer, A. Jofmann, E.W. Fischer**, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 96, 33, 1992

**N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams**, “Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids”, Wiley, NY, 1967

**G.Meier, F. Kremer, G. Fytas, A.Rizos**, Pol. Sci. Pol. Phys., 1391, 34, 1996

**R.Nozaki, S.Mashimo**, Chem. Phys., 2271, 87, 1987

**J.P.Runt, J.J. Fitzgerld**, “Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamental and applications”, American Chemical Society, Washington DC, 1997

**A.Schonhals, E.Schlosser**, Non-Crys. Solids 1161, 131-133, 1991

### ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 3

**G.Floudas, M.Paluch, A.Grzybowski, K.L. Ngai** “Molecural Dynamics of glass-forming systems, effects of temperature”, Springer

## 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από :

- frequency response analysers (fra) (Εικόνα 4.1) που αποτελείται από μετρητικό όργανο της solartron (Εικόνα 4.3) με έναν προενισχυτή broadband dielectric converter (BDC) της novocontrol. Το σύστημα ελέγχεται από υπολογιστή μέσω του λογισμικού WinDETA της novocontrol (Εικόνα 4.2)
- Novocontrol High Pressure Dielectric / Impedance Spectrometer High Pressure System : Πειραματική διάταξη η οποία έχει την δυνατότητα με το υδραυλικό σύστημα βαλβίδων το οποίο διαθέτει (Εικόνα 4.5) να επιτυγχάνει υψηλές πιέσεις. Ακόμα, διαθέτει σύστημα ανάπτυξης υψηλών θερμοκρασιών. (Εικόνα 4.4)
- Συμπιεστή Leader Kompressoren Toros ο οποίος συνδέεται με την παραπάνω διάταξη για να παρέχει πεπιεσμένο αέρα (Εικόνα 4.6)



Εικόνα 4.1



Εικόνα 4.2



Εικόνα 4.3



Εικόνα 4.4

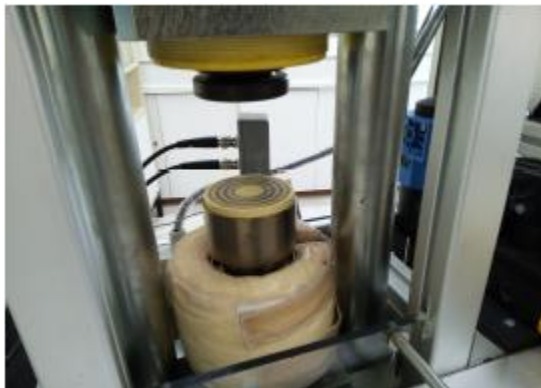


Εικόνα 4.5



Εικόνα 4.6

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε μία διάταξη Novoscontrol και πιο συγκεκριμένα στο δοχείο που απεικονίζεται στην Εικόνα 4.7 και στην Εικόνα 4.8 αφού κεντραρίστηκε και συμπιέστηκε κατάλληλα.



Εικόνα 4.7



Εικόνα 4.8

#### ΠΗΓΕΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ 4

**Αρετή,Θ.** Πτυχιακή εργασία με θέμα “ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΣΕ ΛΕΠΤΑ ΥΜΕΝΙΑ ΟΠΤΙΚΑ ΔΙΑΦΑΝΟΥΣ ΑΓΩΓΙΜΟΥ POLY(3,4-ΕΤΗΥΛΕΝΔΙΟΧΥΤΗΙΟΡΗΕΝΕ):POLY(4-STYRENE-SULFONATE) ΣΕ ΜΟΝΩΤΙΚΟ Ή ΜΕΤΑΛΛΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ” , Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2014

**Κολονέλου Ειρήνη,** Πτυχιακή Εργασία με θέμα “ Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε πολυβινυλαλκοόλη και πολυβινυλοπυρρολιδόνη 50-50 % w/w και των σύνθετων αυτών με διεσπαρμένα νανο-δισκία γραφενίου σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης ”, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2017

[www.novocontrol.com](http://www.novocontrol.com)

## 5 . ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

### 5.1 ΥΛΙΚΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) και πως επιδρά η προσθήκη νανοδισκίων γραφενίου (NGP) στη μοριακή δυναμική και μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου. Η πολυβινυλική αλκοόλη αγοράστηκε από την Allen Scientific Glass Inc (CAS No 9002-89-5) κι τα νανοδισκία γραφενίου από την εταιρεία ANGSTROM MATERIALS (CAS No N008-P-40). Η μέση πλευρική διάσταση των NGP είναι μικρότερη των 10μm ενώ η διάταξη στο κάθετο επίπεδο 50nm-100nm. Η κατά βάρος περιεκτικότητα των δοκιμίων παρουσιάζεται αναλυτικά στον Πίνακα 5.1

ΔΟΚΙΜΙΑ	%w/w
ΔΟΚΙΜΙΟ PVA	0
ΔΟΚΙΜΙΟ PVA-NGP 0.05	0.05
ΔΟΚΙΜΙΟ PVA-NGP 0.1	0.1
ΔΟΚΙΜΙΟ PVA-NGP 0.3	0.3

Πίνακας 5.1 Κατά βάρος περιεκτικότητα NGP σε υπόστρωμα PVA

### 5.2 ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ- ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Κατόπιν στοιχειομετρικού υπολογισμού ζυγίστηκαν οι ποσότητες υποστρώματος PVA κι NGP. Η ανάπτυξη έγινε σε συσκευή υπερήχων. Το PVA είναι υδατοδιαλυτό υλικό κι η διάλυσή του έγινε σε διπλά απεσταγμένο και διπλά απιονισμένο νερό. Για βέλτιστη χρήση των δοκιμίων επιστρατεύτηκαν δύο μέθοδοι , παραμονή σε μήτρα από τεφλόν και έκχυση ρευστοποιημένου δείγματος σε ένα ευρύ κομμάτι από τεφλόν. Μετά το πέρας 48 ωρών το δοκίμιο πέρασε από την υγρή στην επιθυμητή στερεή κατάσταση όπου και επιστρώθηκε με silverpaste και επικολλήθηκαν σε αυτό σύρματα χαλκού. Η ενεργός διάσταση του δοκιμίου είναι της τάξης του 1cm και το πάχος μικρότερο του 1mm. Η παραπάνω διαδικασία έγινε σε προστατευμένο περιβάλλον (semi-clean room).

## 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 6.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ

Ένας πρώτος χαρακτηρισμός των υλικών προέρχεται από τα διαγράμματα των διηλεκτρικών σταθερών  $\epsilon''$ ,  $\epsilon'$ ,  $\tan\delta$ ,  $M''$  και  $M'$  σαν συνάρτηση της συχνότητας στην περιοχή από  $10^{-2}$  έως  $10^6$  Hz. Η πορεία των πειραμάτων κι η συγκέντρωση των NGP καθορίστηκε από τις εκτιμήσεις των αρχικών πειραματικών αποτελεσμάτων. Η αρχική σάρωση στο δοκίμιο της 0.1% συγκέντρωσης σφράγισε τις επόμενες συγκεντρώσεις. Παράλληλα στο δοκίμιο 0.1% ακολουθήθηκε ένα πρωτόκολλο θερμοκρασιών και πιέσεων το οποίο άλλαξε για τα επόμενα. Παρουσιάζονται αναλυτικά διαγράμματα των τεσσάρων δοκιμών κι η σύγκριση των αποτελεσμάτων στις διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

### 6.2 ΠΡΩΤΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

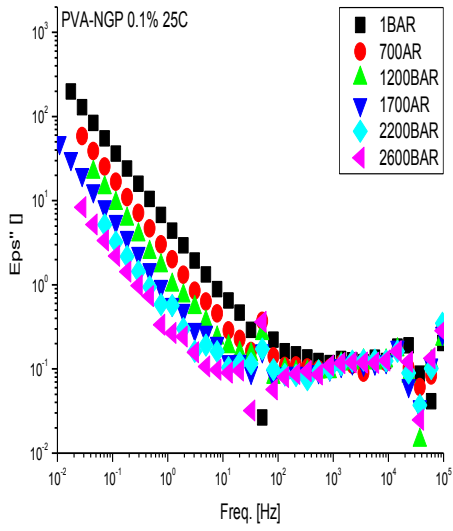
Στο πρώτο πρωτόκολλο το οποίο τηρήθηκε η θερμοκρασία διατηρούταν σταθερή και λαμβάνονταν ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα σε διάφορες πιέσεις. Ακολουθώς η θερμοκρασία αυξανόταν και σταθεροποιούταν σε μια υψηλότερη τιμή, όπου λαμβάνονταν επίσης ισοβαρείς διηλεκτρικές σαρώσεις. Η θερμοδυναμική ισορροπία επιτυγχανόταν εξαιρετικά πιο γρήγορα όταν η πίεση διατηρούταν σταθερή και λαμβάνονταν ισόθερμες σαρώσεις γεγονός που οφείλεται στον τρόπο λειτουργίας του αυτόματου υδραυλικού πιεστηρίου το οποίο ανταποκρίνεται καλύτερα όταν λαμβάνουν χώρα μετρήσεις με σταθερή πίεση. Το πρώτο πρωτόκολλο ακολουθήθηκε μόνο για το δείγμα PVA-NGP 0.1%.

#### 6.2.1 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ( $\epsilon''$ )

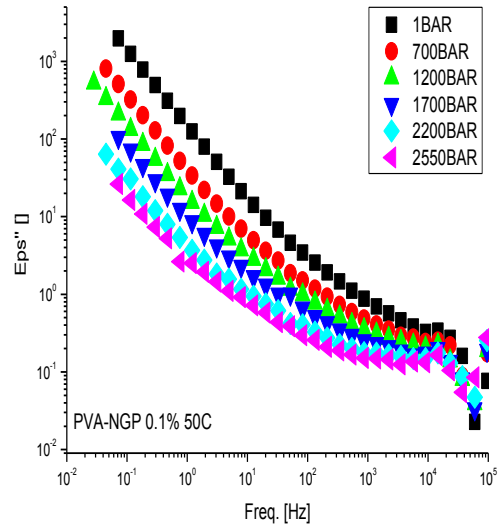
Η συνάρτηση  $\epsilon''$  αποτελείται από μία γραμμή αγωγιμότητας σε (διπλά λογαριθμική κλίμακα) η οποία υπερτερεί στις χαμηλές συχνότητες και μία ή περισσότερες διηλεκτρικές κορυφές που εισέρχονται σε μεγαλύτερες συχνότητες. Εν συνεχεία θα διαπιστωθεί ότι η ύπαρξη διηλεκτρικών κορυφών σε ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δεν καταγράφεται είτε λόγω μετατόπισης τους εκτός του μετρητικού παραθύρου του μετρητικού οργάνου ή εξαιτίας της επικάλυψης τους από την γραμμή αγωγιμότητας.

#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

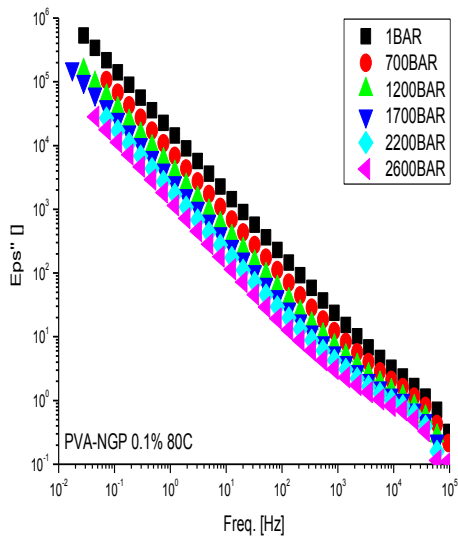
Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρική φάσματα για όλες τις θερμοκρασίες .



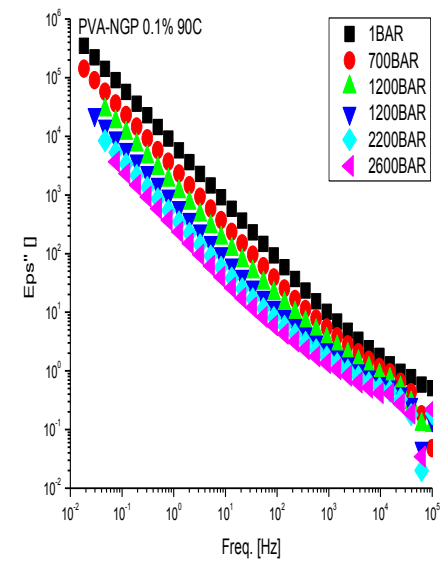
Σχήμα 6.1.α



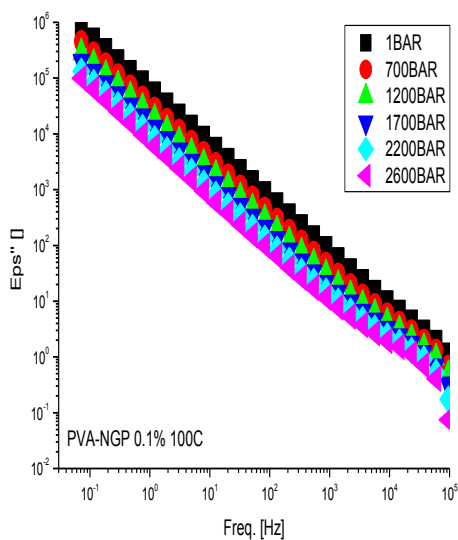
Σχήμα 6.1.β



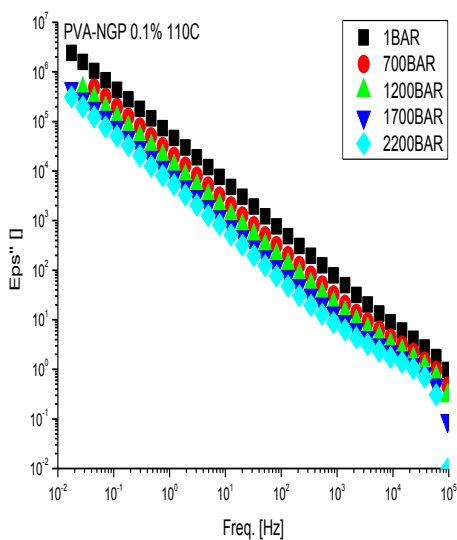
Σχήμα 6.1.γ



Σχήμα 6.1.δ



Σχήμα 6.1.ε



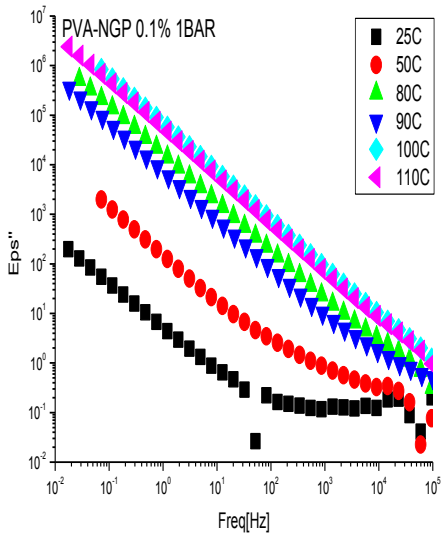
Σχήμα 6.1.στ

Σχήμα 6.1.(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις θερμοκρασίες 25°C, 50°C, 80°C, 90°C, 100°C και 110°C για όλες τις πιέσεις.

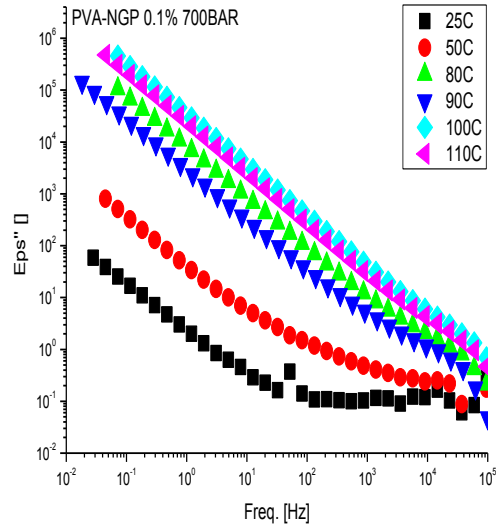
Από το σχήμα 6.1 παρατηρούμε ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες η διηλεκτρική κορυφή είναι ορατή στις μεγάλες συχνότητες αλλά αυξανόμενης της θερμοκρασίας δεν καταγράφεται.

**ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ**

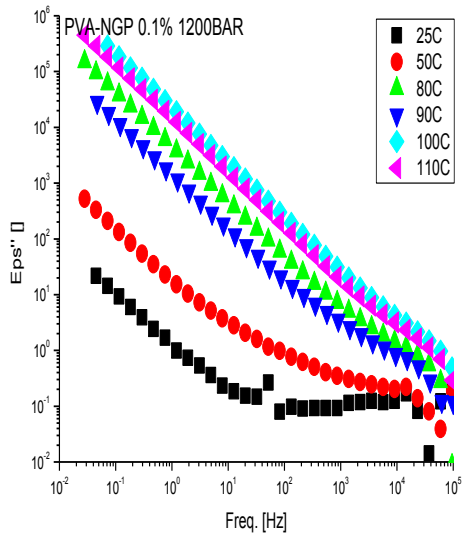
Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις πιέσεις.



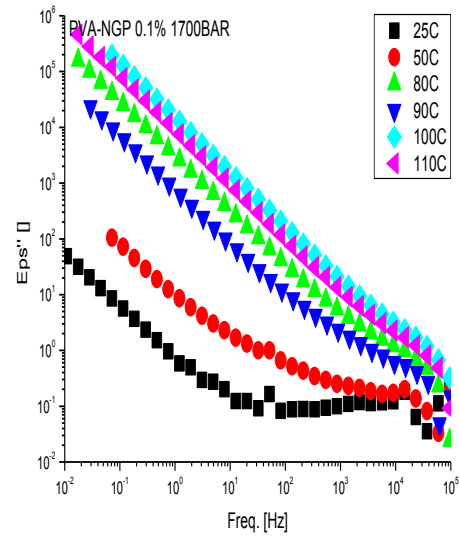
Σχήμα 6.2.α



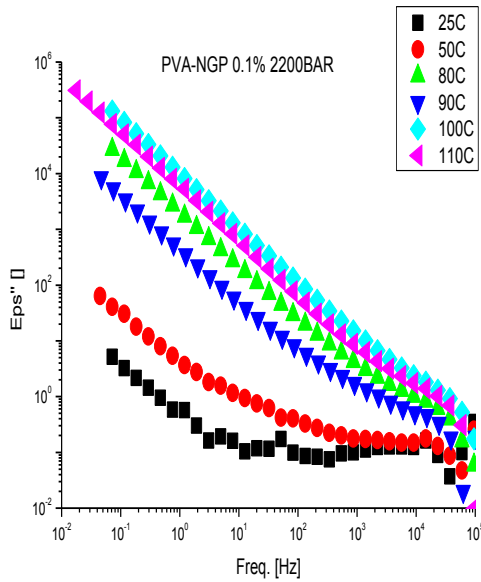
Σχήμα 6.2.β



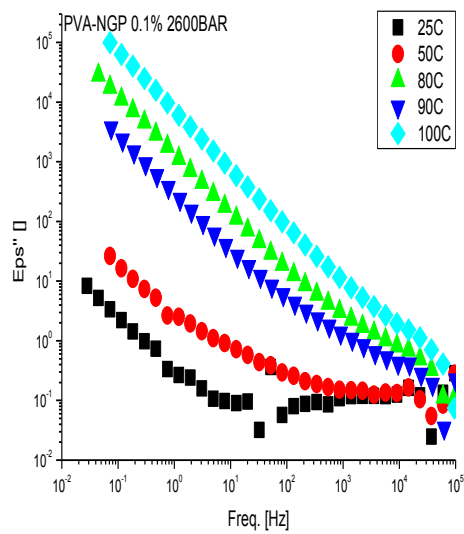
Σχήμα 6.2.γ



Σχήμα 6.2.δ



Σχήμα 6.2.ε



Σχήμα 6.2.στ

Σχήμα 6.2(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις πιέσεις 1BAR, 700BAR, 1200BAR, 1700BAR, 2200BAR και 2600BAR για όλες τις θερμοκρασίες.

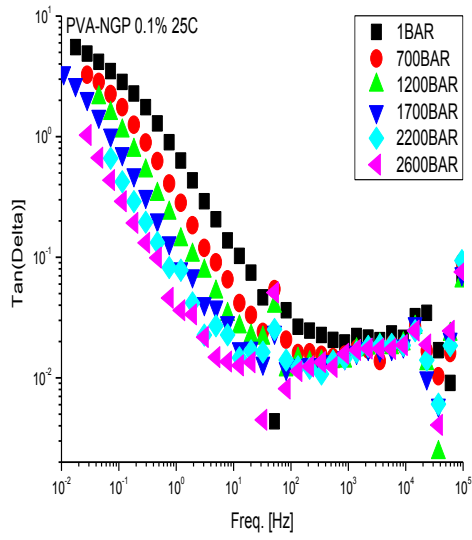
Η αύξηση της πίεσης ταπεινώνει το φάσμα του  $\epsilon''$ . Μεταβολές στην πίεση δεν επηρεάζουν την διηλεκτρική κορυφή που σχηματίζεται στις χαμηλές θερμοκρασίες.

### 6.2.2 ΕΦΑΠΤΟΜΕΝΗ ΓΩΝΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ( $\tan\delta$ )

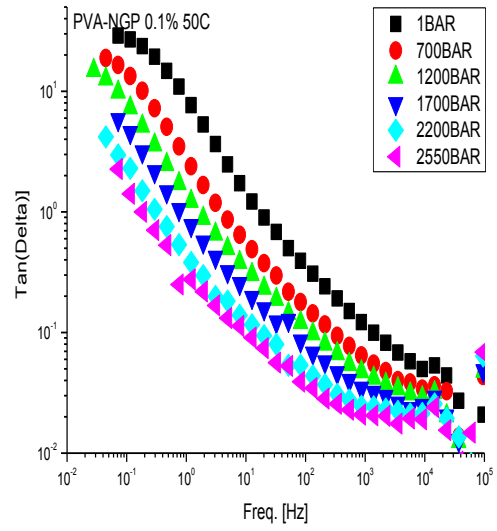
Η  $\tan\delta$  αποτελείται από μία γραμμή αγωγιμότητας και συνήθως παραπάνω από μία διηλεκτρικές κορυφές. Εν συνεχεία θα διαπιστωθεί ότι η γραμμή αγωγιμότητας είναι περισσότερο βοηθητική κι όχι πραγματική καθώς λίγα σημεία ταυτίζονται με τα πειραματικά και κυρίως αυτά στις χαμηλές συχνότητες. Το πλεονέκτημα της συνάρτησης της  $\tan\delta$  κι ο λόγος που μελετάται περισσότερο από κάποιες άλλες συναρτήσεις είναι η ικανότητά της να εμφανίζει καλύτερα τις διηλεκτρικές κορυφές που υπεισέρχονται στον μηχανισμό.

#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

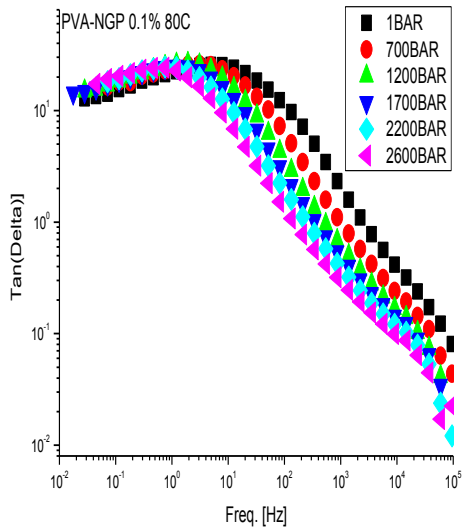
Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις θερμοκρασίες .



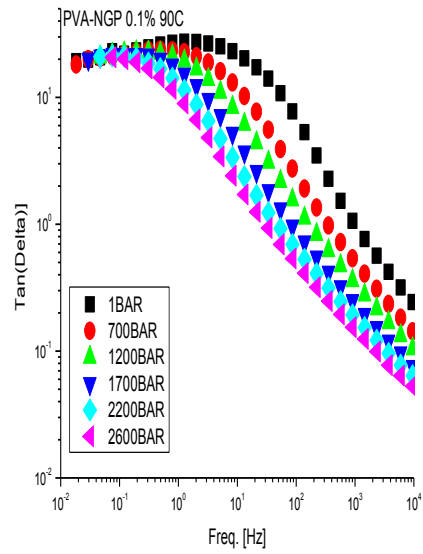
Σχήμα 6.3.α



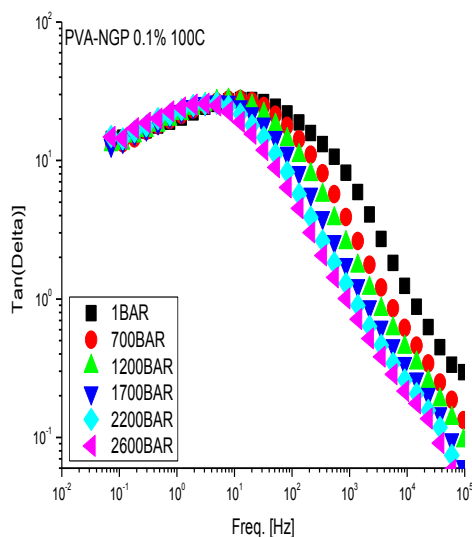
Σχήμα 6.3.β



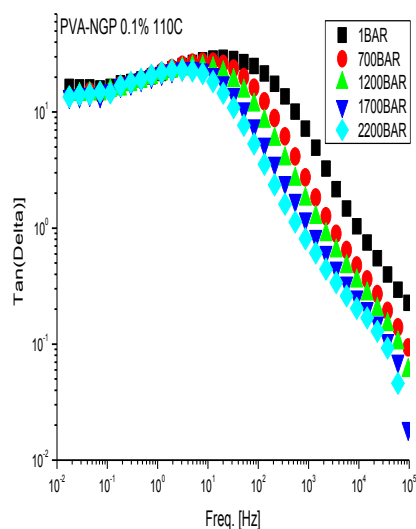
Σχήμα 6.3.γ



Σχήμα 6.3.δ



Σχήμα 6.3.ε



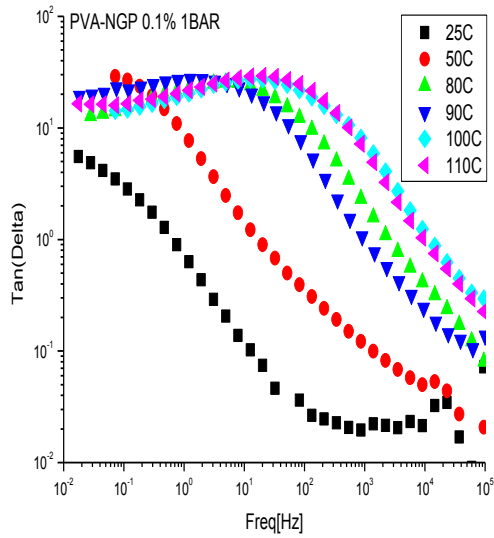
Σχήμα 6.3.στ

Σχήμα 6.3.(α-στ) Πειραματικά δεδομένα της επαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις θερμοκρασίες 25°C, 50°C, 80°C, 90 °C, 100 °C, 110 °C κι 120 °C για όλες τις πιέσεις.

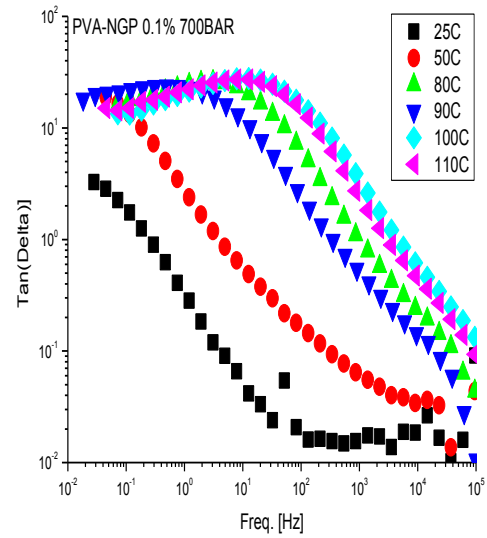
Από τις καταγραφές διαπιστώνουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 90 °C ενισχύει το φάσμα της  $Tan\delta$  ενώ μετά το καταστέλλει. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας μεταθέτει την διηλεκτρική κορυφή στις υψηλότερες συχνότητες. Τονίζεται ότι δια οφθαλμού αξιόλογες αλλαγές στο φάσμα παρατηρούνται σε ό,τι αφορά την διηλεκτρική κορυφή κι όχι την γραμμή αγωγιμότητας. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες με βάση τα δεδομένα σχηματίζονται κορυφές, μία στις χαμηλές και μία στις υψηλές συχνότητες οι οποίες δεν ολοκληρώνονται εντός του παραθύρου συχνοτήτων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η μεν υψηλόσυχη δεν καταγράφεται καθόλου ενώ η δεύτερη καταγράφεται ολόκληρη.

## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

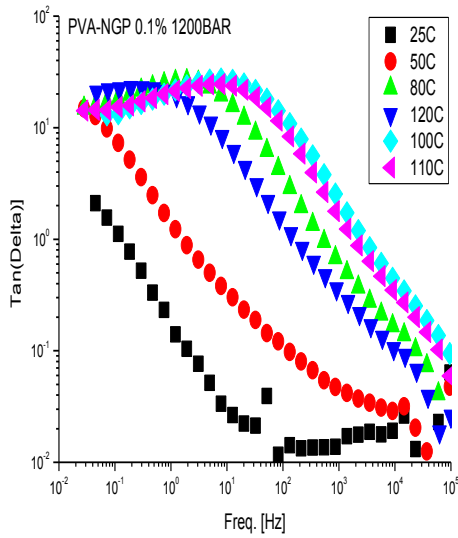
Στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις πιέσεις.



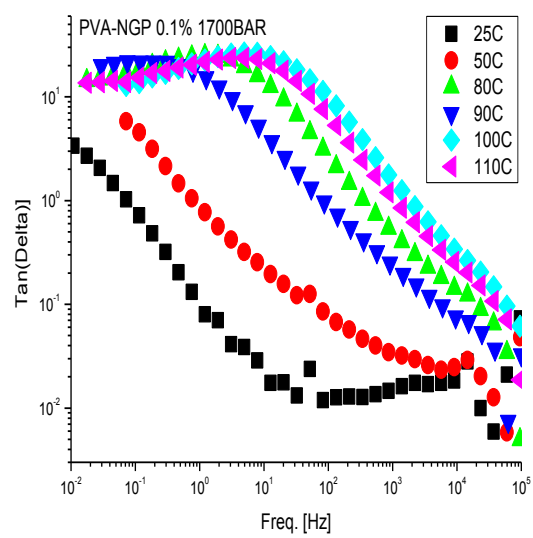
Σχήμα 6.4.α



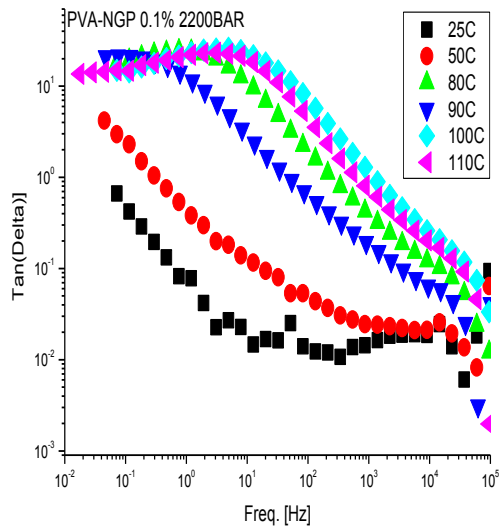
Σχήμα 6.4.β



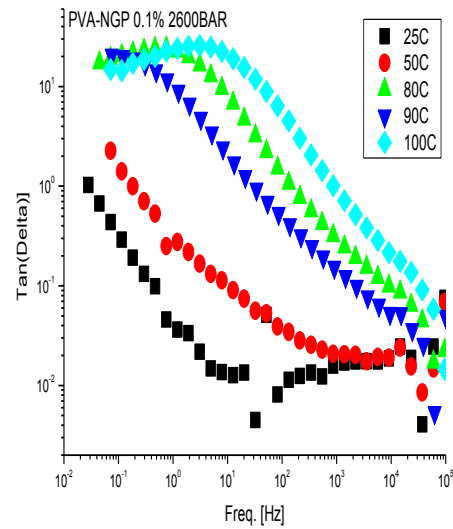
Σχήμα 6.4.γ



Σχήμα 6.4.δ



Σχήμα 6.4.ε



Σχήμα 6.4.στ

Σχήμα 6.4(α-στ) Πειραματικά δεδομένα της επαυτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις πιέσεις 1BAR, 700BAR, 1200BAR, 1700BAR, 2200BAR και 2600 BAR για όλες τις θερμοκρασίες

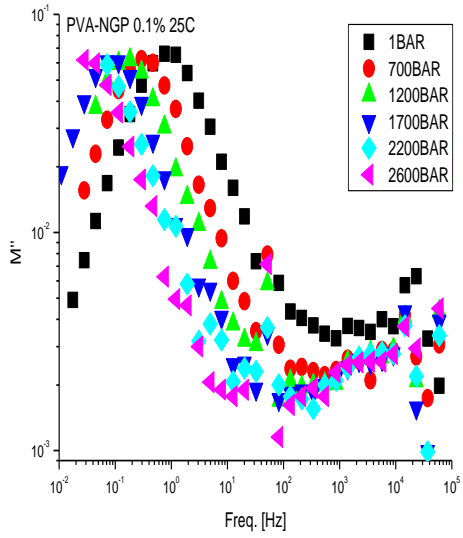
Η αύξηση της πίεσης δεν προσφέρει αξιοσημείωτες μεταβολές. Παρατηρούνται δύο κλάδοι, ένας για τις δύο χαμηλότερες πιέσεις(ατμοσφαιρική πίεση και πίεση 500 BAR) και ένας για τις υπόλοιπες πιέσεις. Πιο λεπτομερειακά, η πίεση των 500 BAR στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει την τάση να ενσωματωθεί στον κλάδο της ατμοσφαιρικής πίεσης και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πλησιάζει τον κλάδο.

### 6.2.3 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ( $M''$ )

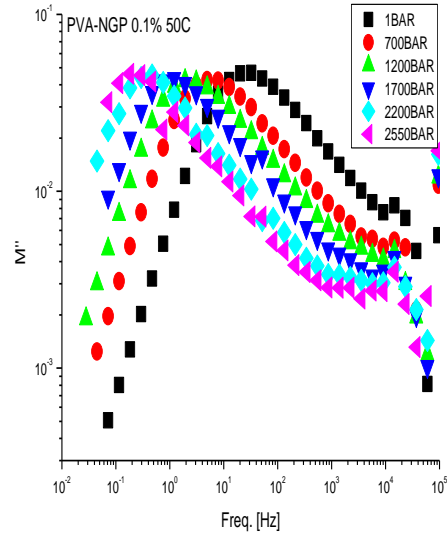
Το φανταστικό μέρος του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας αποτελείται από μια κορυφή αγωγιμότητας κι πιθανόν από μία διηλεκτρική κορυφή. Η κορυφή αγωγιμότητας είναι η μαθηματικά μετασηματισμένη κορυφή αντίστοιχη της γραμμής αγωγιμότητας της  $\epsilon''$  ενώ εφόσον σχηματιστεί δεύτερη είναι η αντίστοιχη της διηλεκτρικής κορυφής του  $\epsilon''$  (Παράγραφος 2.2.5)

## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

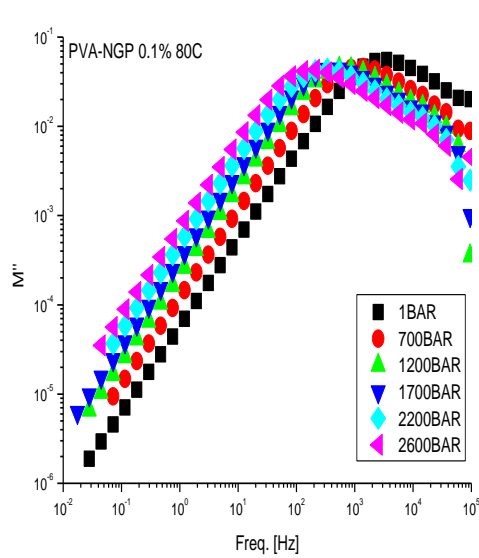
Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις θερμοκρασίες .



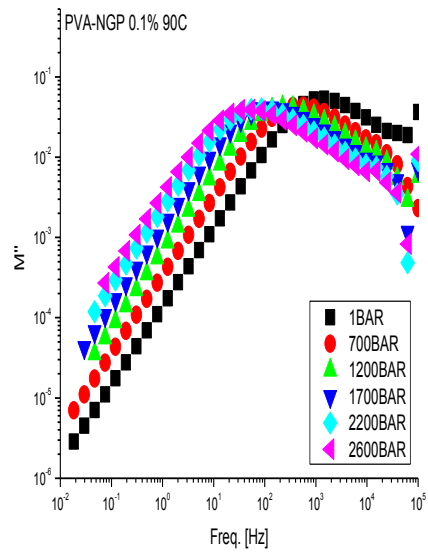
Σχήμα 6.5.α



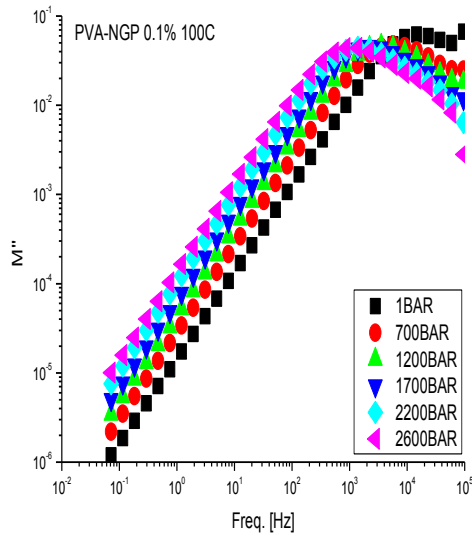
Σχήμα 6.5.β



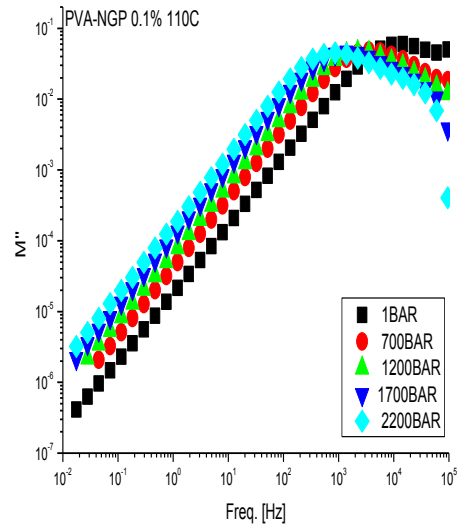
Σχήμα 6.5.α



Σχήμα 6.5.β



Σχήμα 6.5.ε



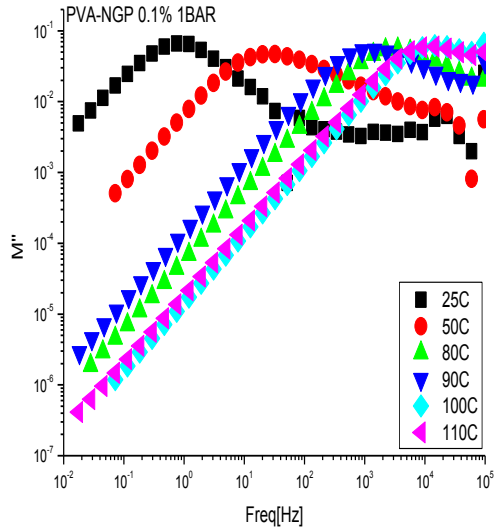
Σχήμα 6.5.στ

Σχήμα 6.5.(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις θερμοκρασίες 25°C, 50°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C κι 120°C για όλες τις πιέσεις.

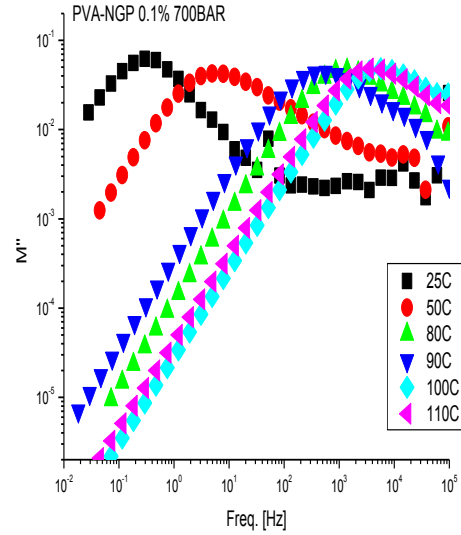
Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία η ηλεκτρική κορυφή μετατοπίζεται προς τα δεξιά, στις υψηλότερες συχνότητες, και καταστέλλεται ο μηχανισμός του  $M''$ . Παρατηρούμε ότι στις χαμηλές θερμοκρασίες (25°C, 50°C) σχηματίζεται εν δυνάμει δεύτερη διηλεκτρική κορυφή η οποία στις επόμενες θερμοκρασίες δεν καταγράφεται. Η κορυφή αυτή δεν είναι αξιοποιήσιμη καθώς δεν ολοκληρώνεται εντός του μετρητικού παραθύρου.

## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

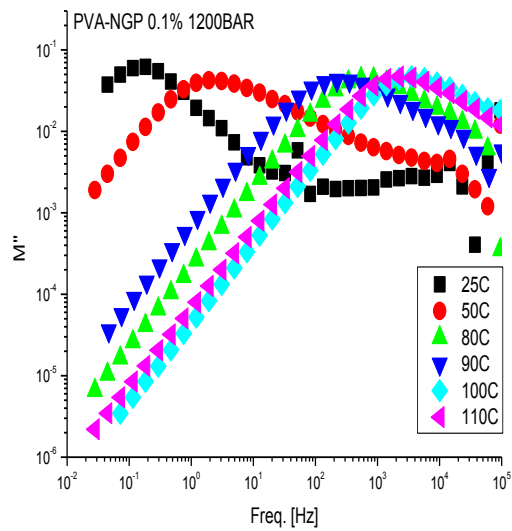
Στο Σχήμα 6.6 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις πιέσεις.



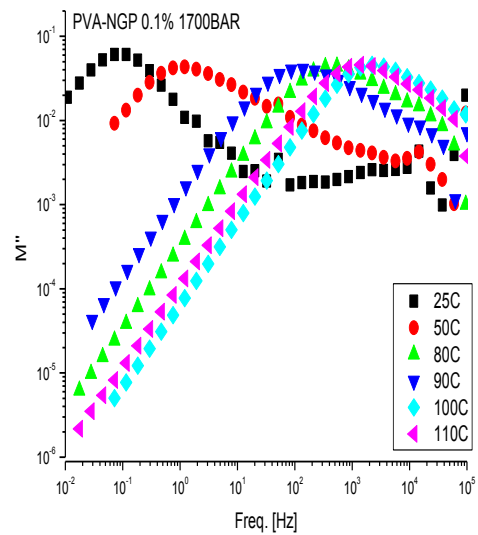
Σχήμα 6.6.α



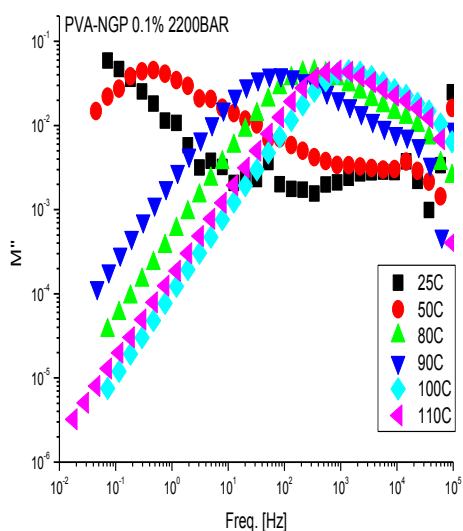
Σχήμα 6.6.β



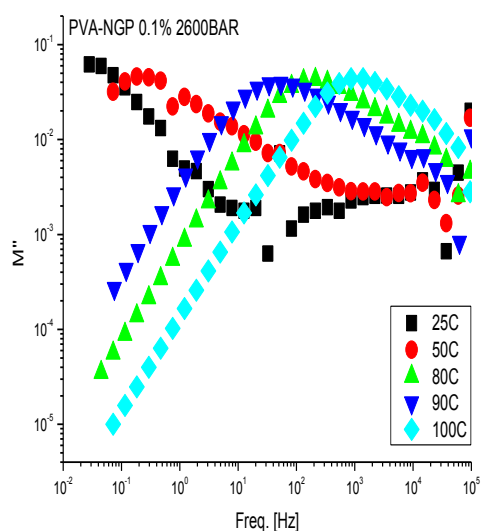
Σχήμα 6.6.γ



Σχήμα 6.6.δ



Σχήμα 6.6.ε



Σχήμα 6.6.στ

Σχήμα 6.6(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις πιέσεις 1BAR, 700BAR, 1200BAR, 1700BAR, 2200BAR και 2600 BAR για όλες τις θερμοκρασίες.

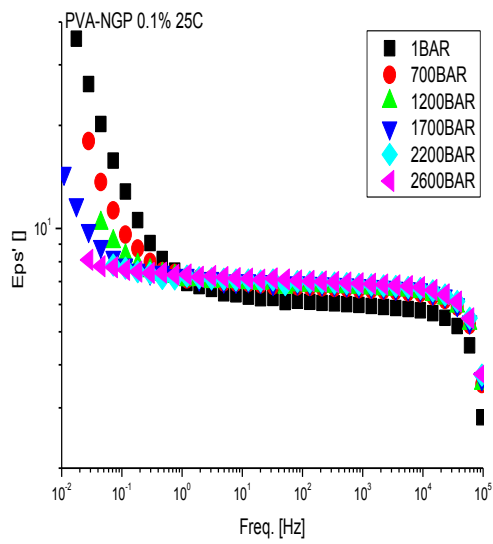
Με την αύξηση της πίεσης ο μηχανισμός του  $M''$  ταπεινώνεται ανεπαίσθητα. Ακόμα η ηλεκτρική κορυφή μετατοπίζεται πολύ λίγο προς τις χαμηλές συχνότητες. Παρατηρούνται δύο κλάδοι, ένας για τις δύο χαμηλότερες πιέσεις(ατμοσφαιρική πίεση και πίεση 500 BAR) και ένας για τις υπόλοιπες πιέσεις. Πιο λεπτομερειακά, η πίεση των 500 BAR στις χαμηλότερες θερμοκρασίες έχει την τάση να ενσωματωθεί στον κλάδο της ατμοσφαιρικής πίεσης και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία πλησιάζει τον κλάδο.

#### 6.2.4 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ( $EPS'$ )

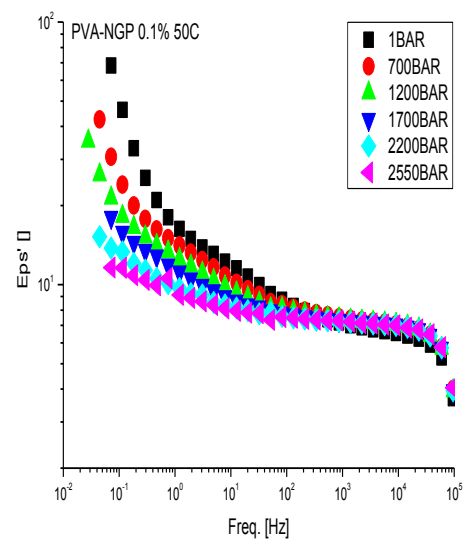
Η μορφολογία του πραγματικού μέρους της επιδεκτικότητας (σε διπλά λογαριθμησμένη κλίμακα) είναι η ακόλουθη. Στην επαφή ηλεκτροδίου-δοκιμίου υπάρχουν διάκενα και για αυτό δεν υπάρχει ροή ηλεκτρικού φορτίου(μη ωμικότητα). Έτσι, αναπόφευκτα σχηματίζονται φορτία χώρου (space charges). Εν συνεχεία, θα διαπιστωθούν αποκλίσεις από την μορφολογία της οριζόντιας γραμμής εξαιτίας αυτών των φορτίων χώρου.

#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

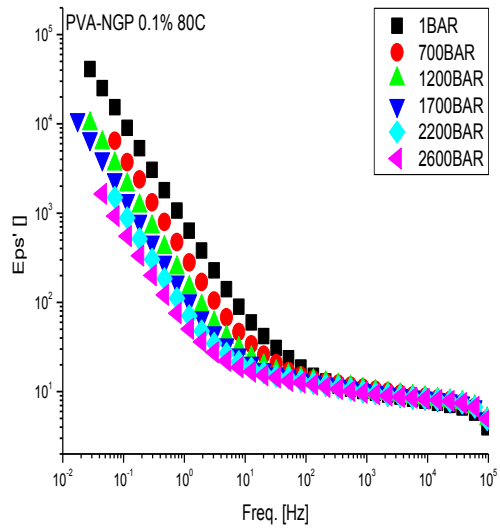
Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις θερμοκρασίες .



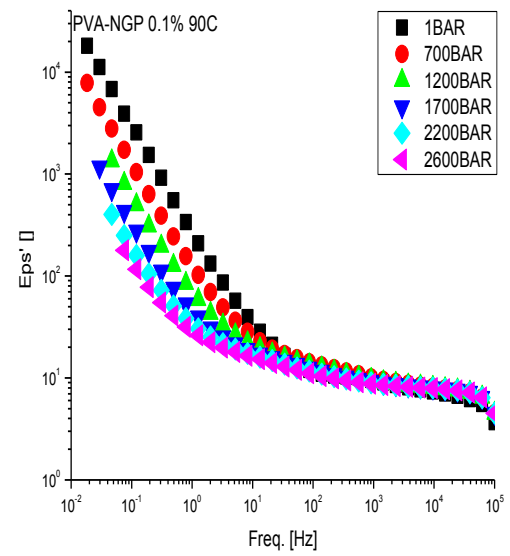
Σχήμα 6.7.α



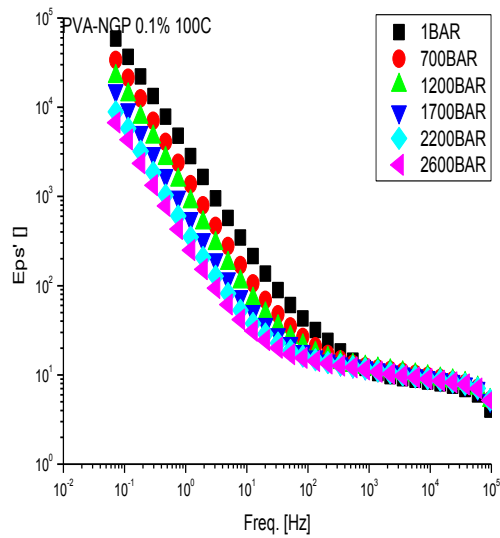
Σχήμα 6.7.β



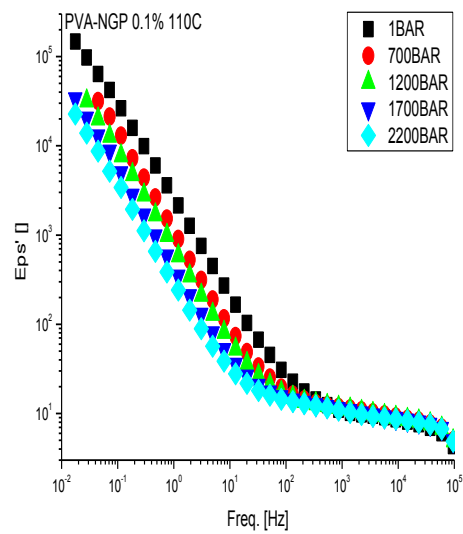
Σχήμα 6.7.γ



Σχήμα 6.7.δ



Σχήμα 6.7.ε



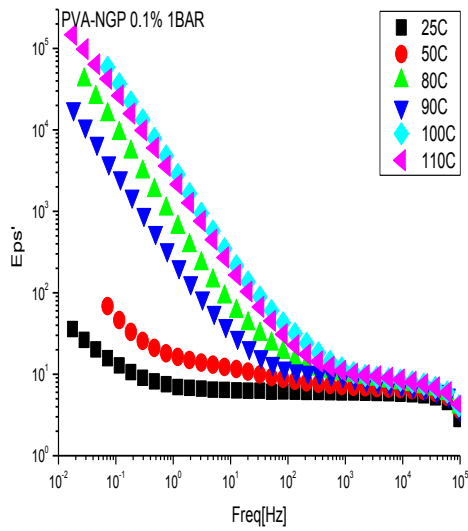
Σχήμα 6.7.στ

Σχήμα 6.7.(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις θερμοκρασίες 25°C, 50°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C και 120°C για όλες τις πιέσεις.

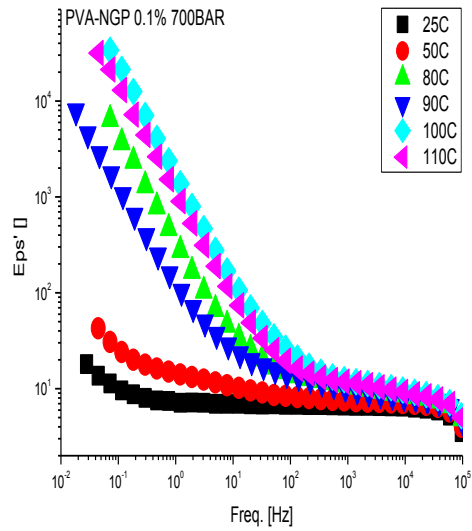
Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία το φάσμα του  $\epsilon'$  γίνεται πιο ισχυρό. Επιπροσθέτως καταγράφεται όλο και μεγαλύτερη απόκλιση από το οριζόντιο κομμάτι του  $\epsilon'$  γεγονός που οφείλεται στην ευκινησία που αποκτούν τα φορτία χώρου με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στις χαμηλές συχνότητες η αύξηση της πίεσης επιφέρει ταπείνωση φάσματος ενώ στις υψηλές για θερμοκρασίες 25°C και 50°C συμβαίνει το αντίθετο και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες το  $\epsilon'$  δεν αισθάνεται μεταβολή.

## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

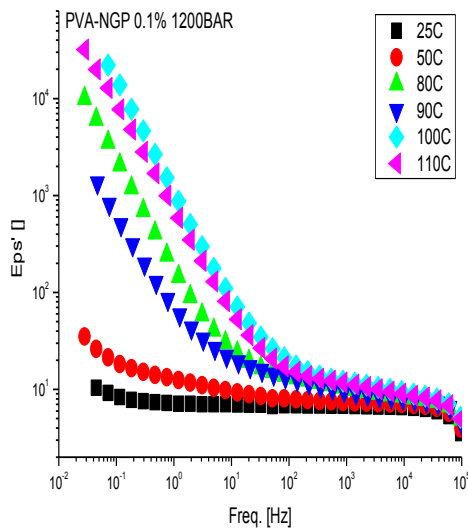
Στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις πιέσεις.



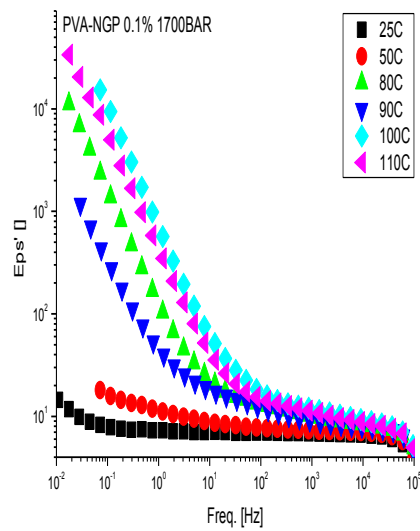
Σχήμα 6.8.α



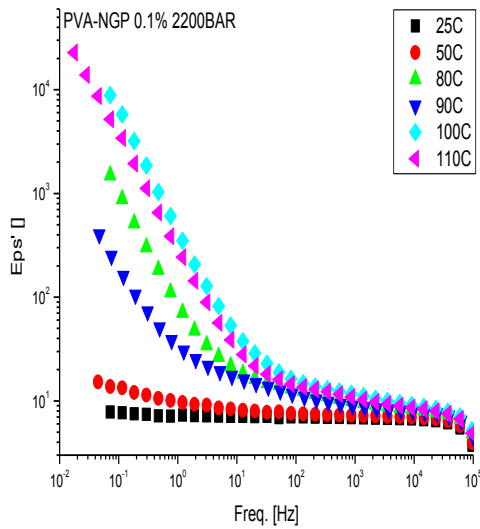
Σχήμα 6.8.β



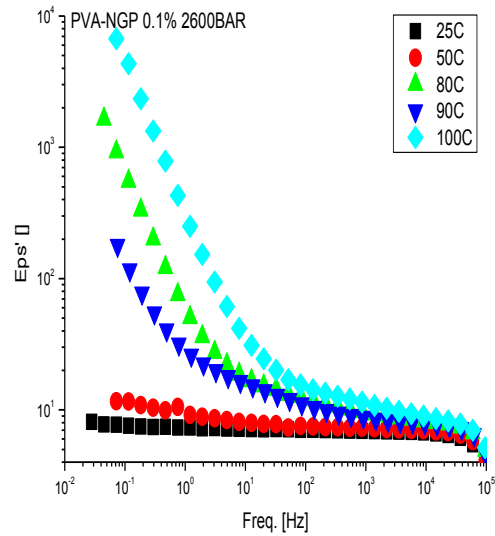
Σχήμα 6.8.γ



Σχήμα 6.8.δ



Σχήμα 6.8.ε



Σχήμα 6.8.στ

Σχήμα 6.8(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις πιέσεις 1BAR, 700BAR, 1200BAR, 1700BAR, 2200BAR και 2600 BAR για όλες τις θερμοκρασίες.

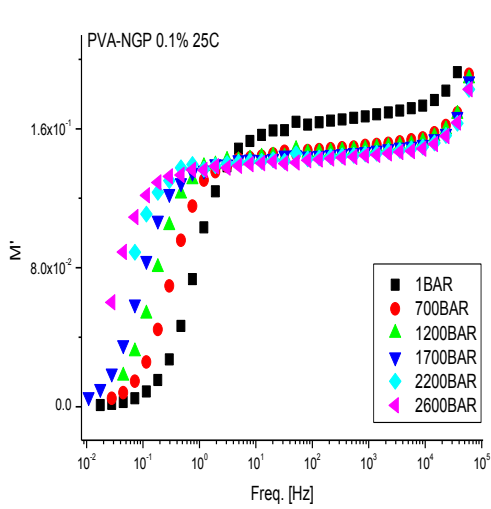
Με την αύξηση της πίεσης υπάρχει η τάση για καταστολή του φάσματος. Όσο μικρότερη είναι η πίεση τόσο μεγαλύτερη είναι η απόκλιση από το οριζόντιο κομμάτι του  $\epsilon'$ . Η αύξηση της πίεσης καθιστά τα φορτία χώρου λιγότερο ευκίνητα. Για τις συχνότητες(χαμηλές) όπου παρατηρείται απόκλιση από την ευθεία γραμμή υπάρχουν δύο κλάδοι, ένας για τις δύο χαμηλότερες πιέσεις(ατμοσφαιρική πίεση και πίεση 500 BAR) και ένας για τις υπόλοιπες πιέσεις.

## 6.2.5 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (M')

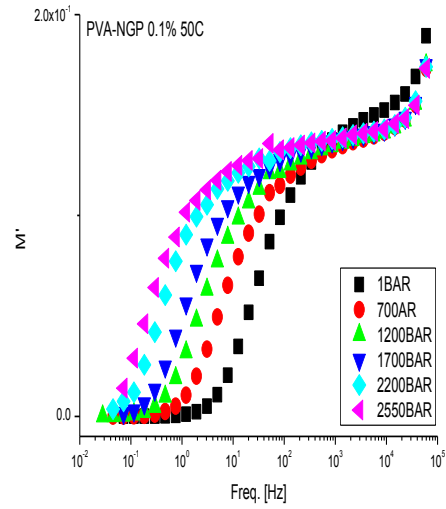
Η μορφολογία του M' αναδεικνύεται όταν ο κάθετος άξονας αναπαράγεται γραμμικά.

### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

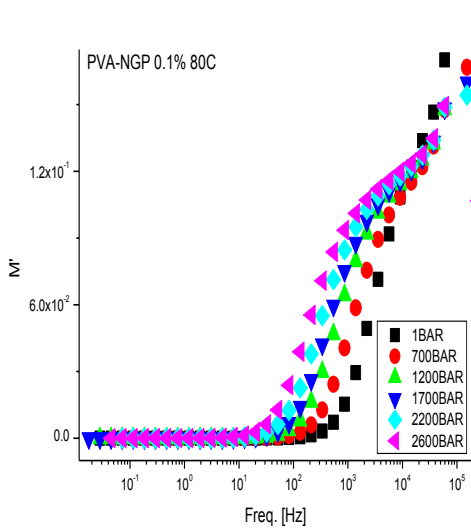
Στο Σχήμα 6.9 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις θερμοκρασίες .



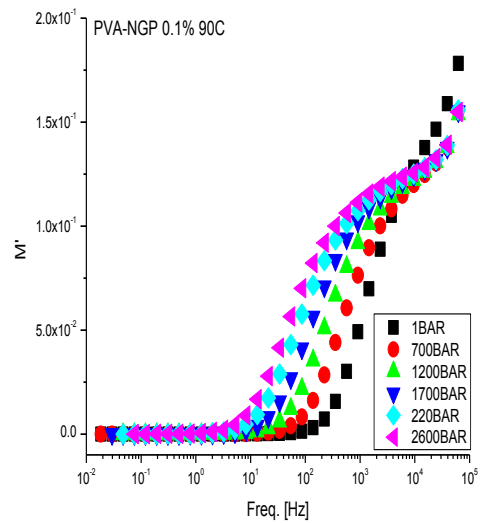
Σχήμα 6.9.α



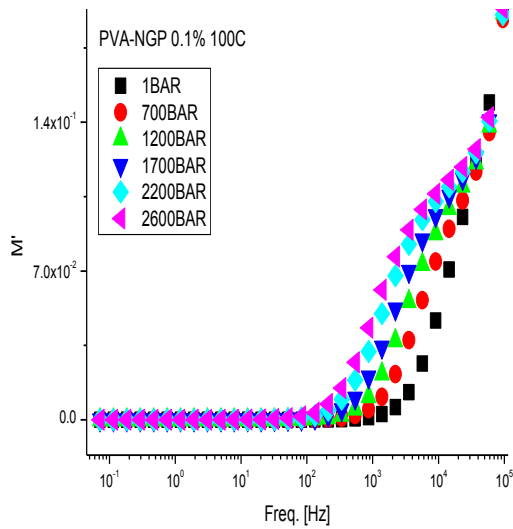
Σχήμα 6.9.β



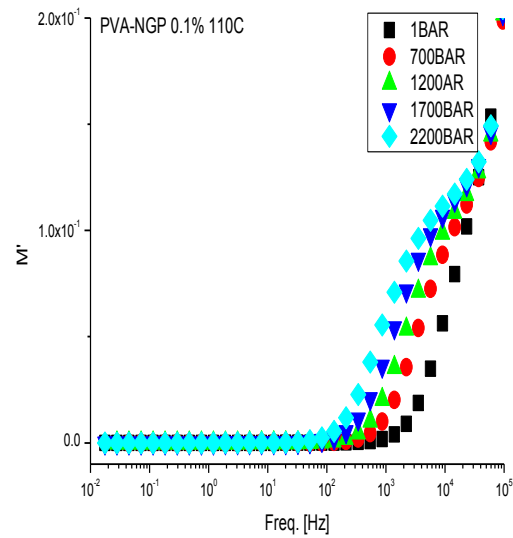
Σχήμα 6.9.γ



Σχήμα 6.9.δ



Σχήμα 6.9.ε



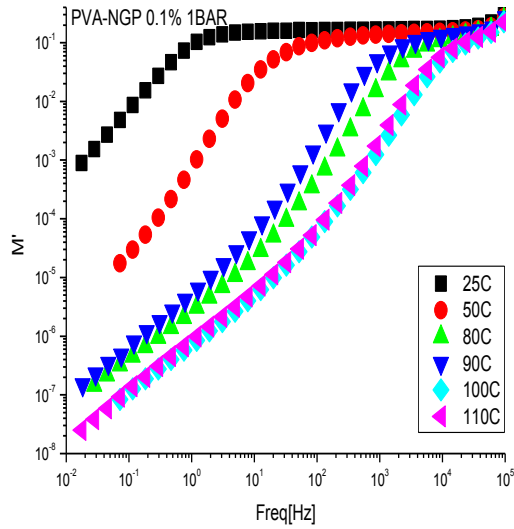
Σχήμα 6.9.στ

Σχήμα 6.9.(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις θερμοκρασίες 25°C, 50°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C και 120°C για όλες τις πιέσεις.

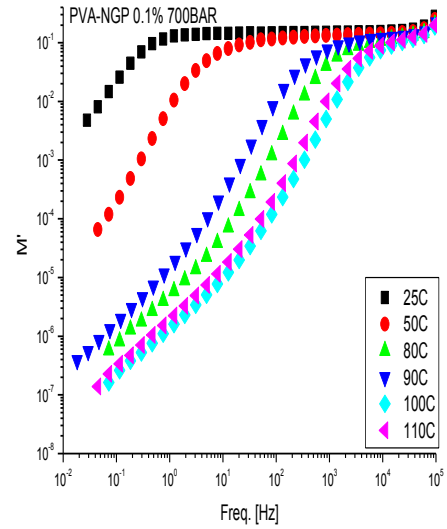
Το φάσμα μετατοπίζεται στις υψηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες τα φορτία γίνονται πιο ευκίνητα κι οι δυνάμεις επαναφοράς στη ροή των φορτίων στο υλικό δεν μπορούν να τα συγκρατήσουν στις θέσεις τους, γεγονός που εξηγεί την μηδενική τιμή του  $M'$  σε όλο και μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων.

## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

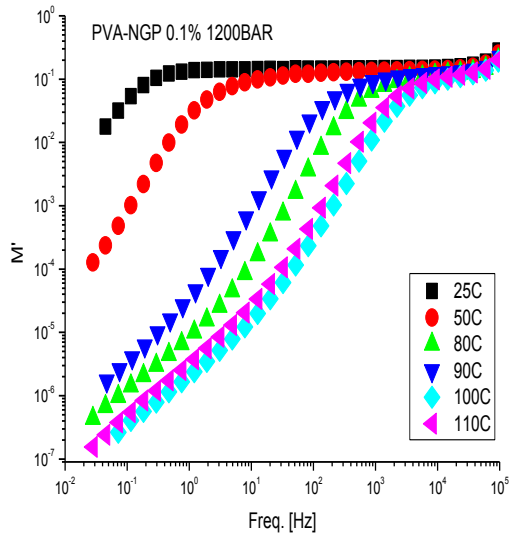
Στο Σχήμα 6.10 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για όλες τις πιέσεις.



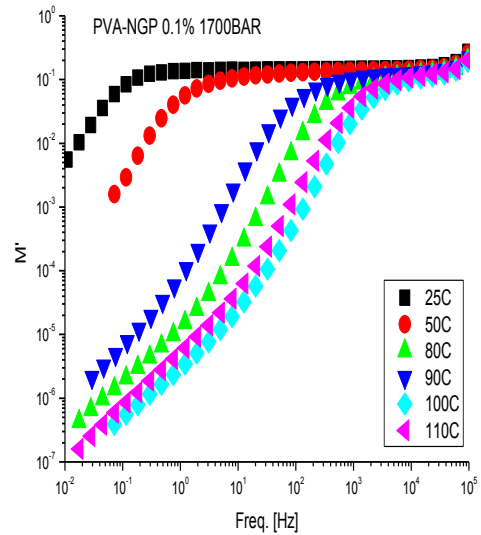
Σχήμα 6.10.α



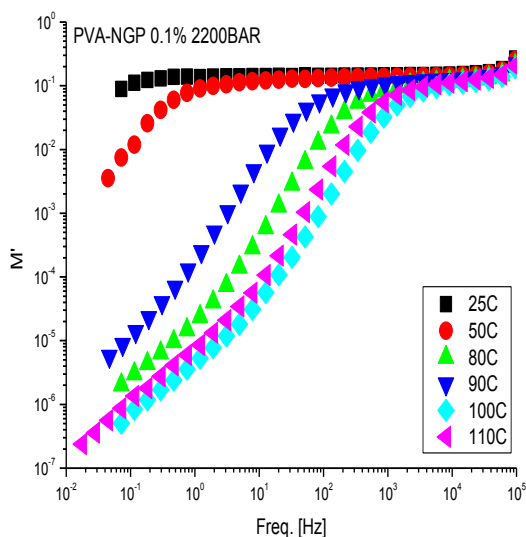
Σχήμα 6.10.β



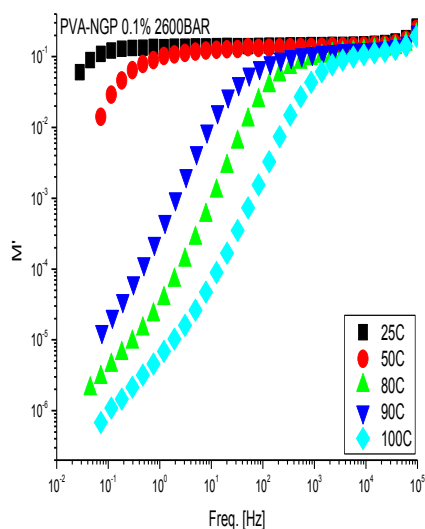
Σχήμα 6.10.γ



Σχήμα 6.10.δ



Σχήμα 6.10.ε



Σχήμα 6.10.στ

Σχήμα 6.10(α-στ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις πιέσεις 1BAR, 700BAR, 1200BAR, 1700BAR, 2200BAR και 2600 BAR για όλες τις θερμοκρασίες.

Με την αύξηση της πίεσης δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μεταβολές στο φάσμα του  $M'$ . Για τις συχνότητες όπου παρατηρείται απόκλιση από την ευθεία γραμμή υπάρχουν δύο κλάδοι, ένας για τις δύο χαμηλότερες πιέσεις (ατμοσφαιρική πίεση και πίεση 500 BAR) και ένας για τις υπόλοιπες πιέσεις.

### 6.2.6 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΡΩΤΟΥ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟΥ

Από τα συγκεντρωτικά διαγράμματα της παραγράφου 6.2.2 κινεί την προσοχή μία πολύ σημαντική μετάβαση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας καταγράφεται στους 90 °C ένα ενδιαφέρον φαινόμενο. Στις συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\epsilon'$ ,  $\tan(\Delta)$  και  $M''$  η αύξηση της θερμοκρασίας έχει την τάση να ενισχύει το φάσμα τους. Στους 90 °C η πορεία του φάσματος είναι πτωτική και στη συνέχεια πάλι ανοδική. Το παραπάνω διακρίνεται καλύτερα στις συναρτήσεις  $\epsilon''$  κι  $\epsilon'$  όπου οι μεταβολές είναι γενικότερα πιο έντονες και τάξεων μεγέθους. Επιπλέον, στη συνάρτηση  $\tan(\Delta)$  είναι η θερμοκρασία όπου η διηλεκτρική κορυφή αρχίζει και καταγράφεται ολόκληρη. Μια πιθανή εξήγηση είναι η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση.

## 6.3 ΔΕΥΤΕΡΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

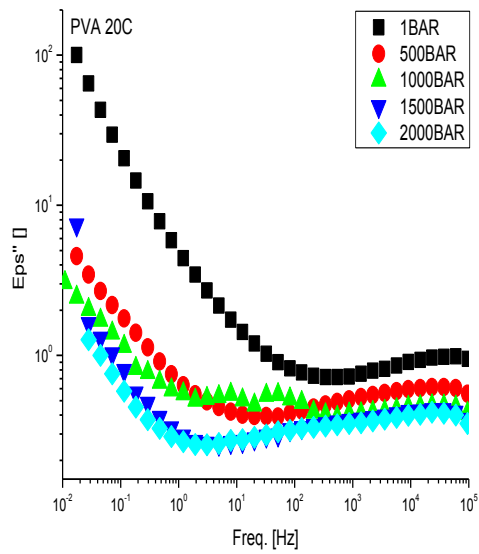
Στο δεύτερο πρωτόκολλο το οποίο τηρήθηκε, η πίεση διατηρούταν σταθερή και λαμβάνονταν ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα σε διάφορες θερμοκρασίες. Ακολούθως, η πίεση αυξανόταν και σταθεροποιούταν σε μια υψηλότερη τιμή, όπου λαμβάνονταν επίσης ισόθερμες διηλεκτρικές σαρώσεις. Το δεύτερο και πιο εύχρηστο πρωτόκολλο ακολουθήθηκε για τα δείγματα PVA, PNA-NGP 0.05% και PVA-NGP 0.3%.

### 6.3.1 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ( $\epsilon''$ )

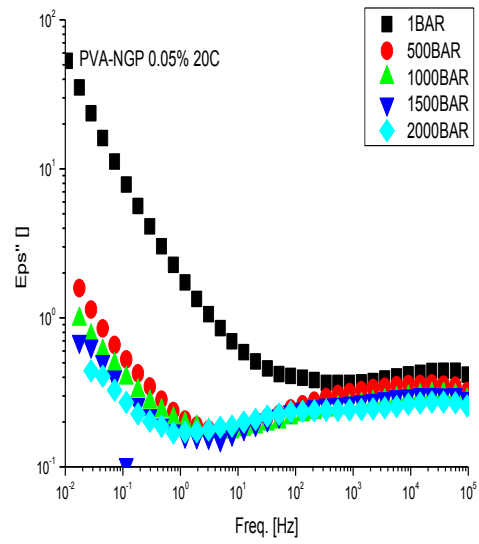
#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

##### *ΠΡΩΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (20°C)*

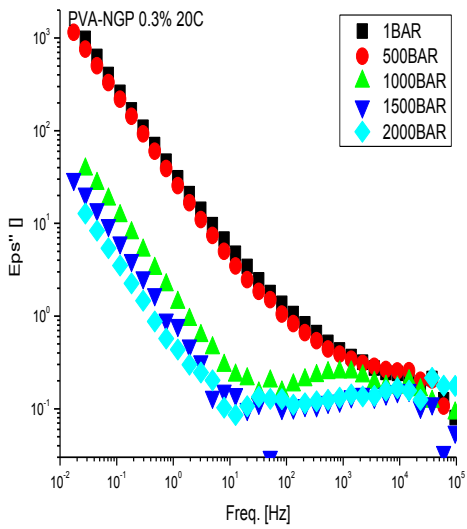
Στο Σχήμα 6.11 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 20°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.11.α



Σχήμα 6.11.β

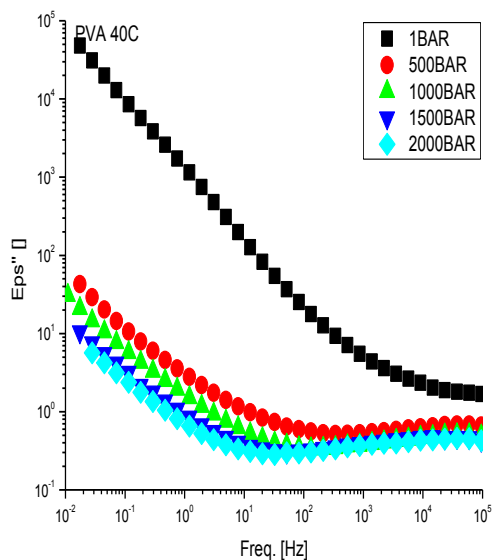


Σχήμα 6.11.γ

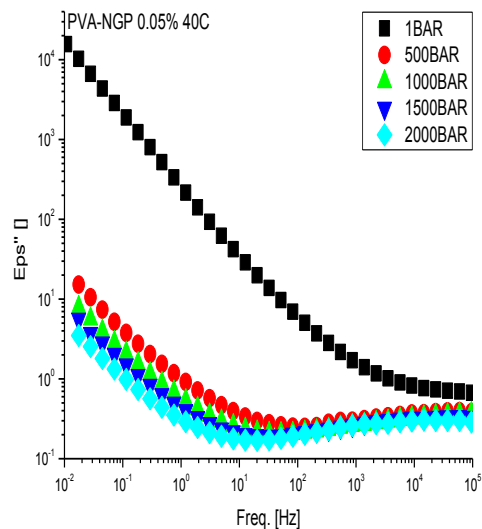
Σχήμα 6.11(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 20°C.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (40°C)

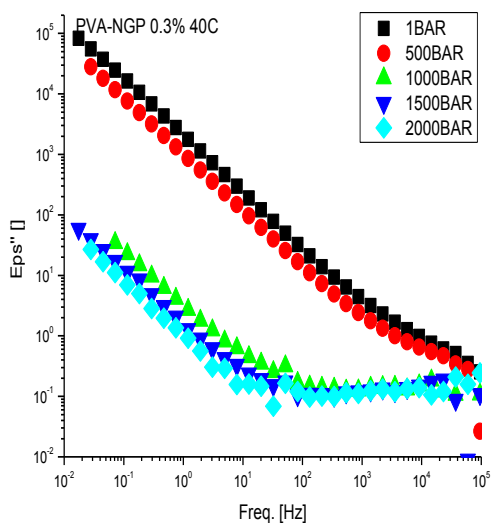
Στο Σχήμα 6.12 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 40°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.12.α



Σχήμα 6.12.β

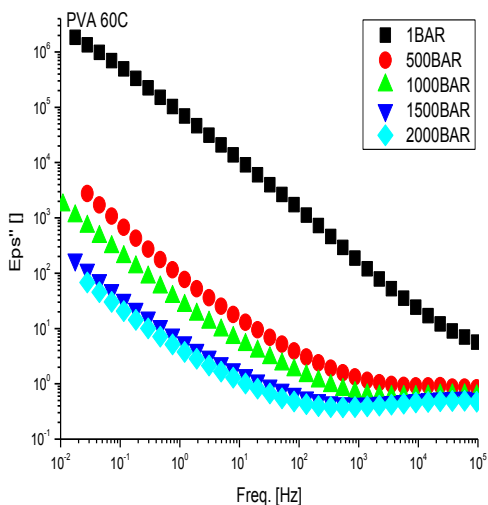


Σχήμα 6.12.γ

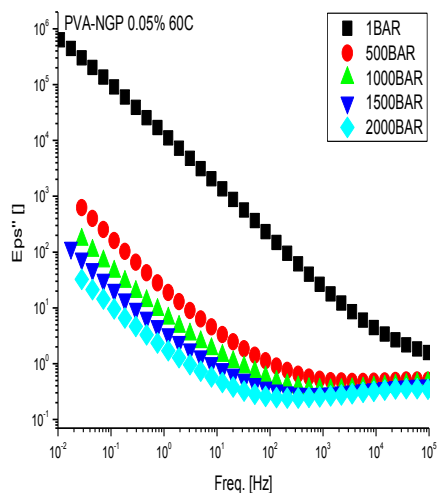
Σχήμα 6.12(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 40°C.

### ΤΡΙΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (60°C)

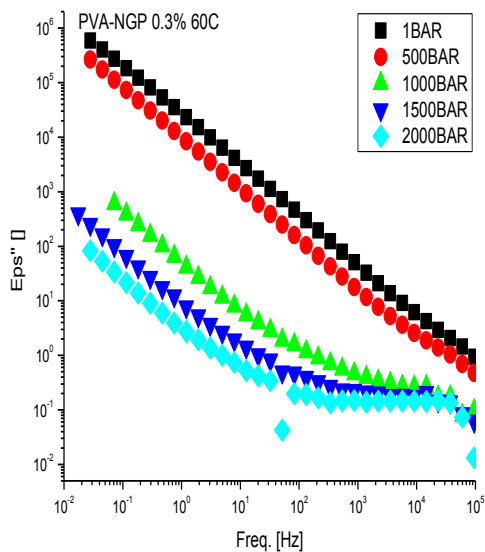
Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 60°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.13.α



Σχήμα 6.13.β

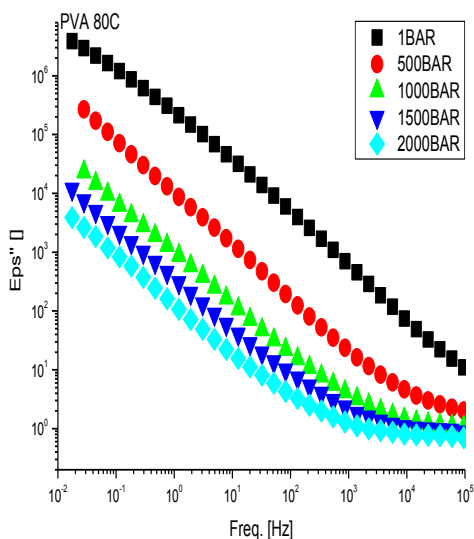


Σχήμα 6.13.γ

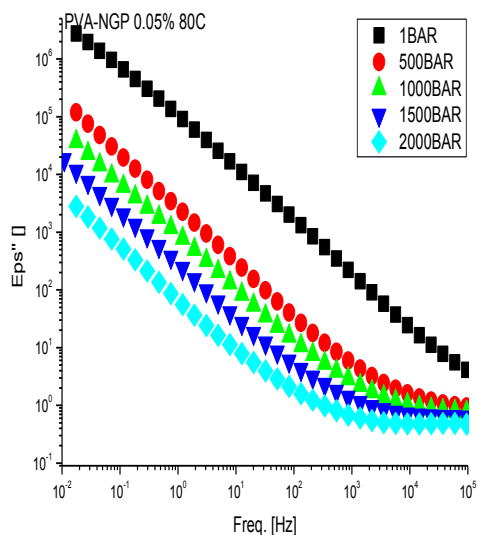
Σχήμα 6.13(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 60°C.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (80°C)

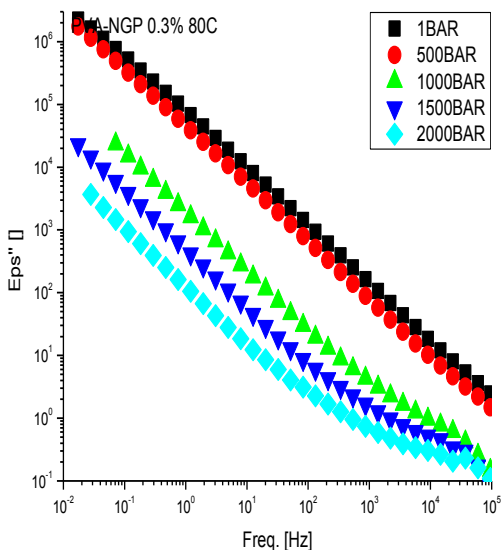
Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 80°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.14.α



Σχήμα 6.14.β

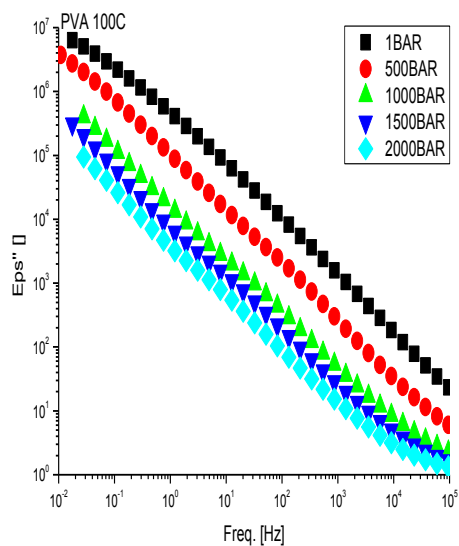


Σχήμα 6.14.γ

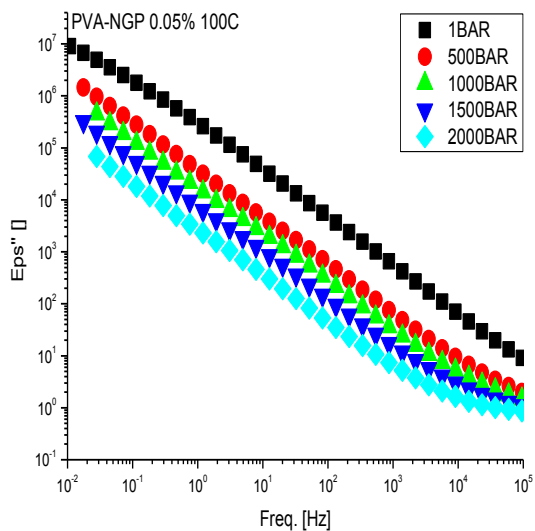
Σχήμα 6.14(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 80°C.

## ΠΕΜΠΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (100°C)

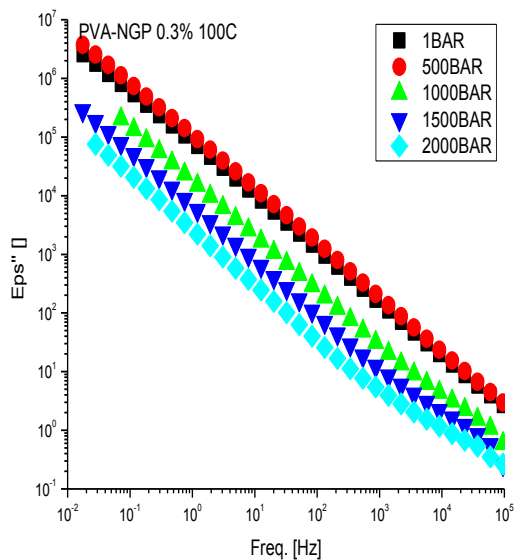
Στο Σχήμα 6.15 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 100°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.15.α



Σχήμα 6.15.β

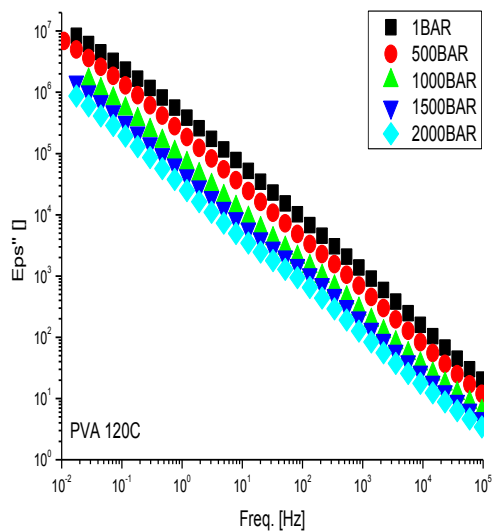


Σχήμα 6.15.γ

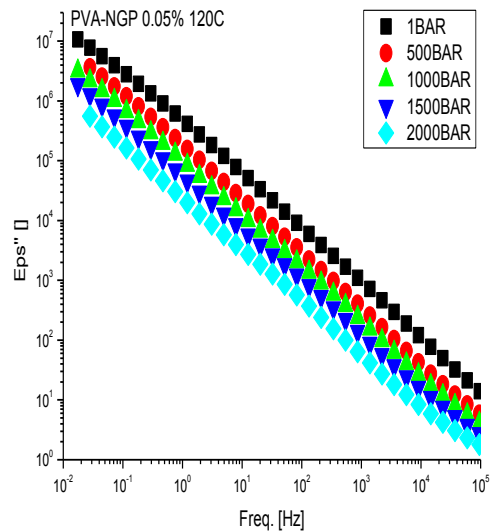
Σχήμα 6.15(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 100°C.

### ΕΚΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (120°C)

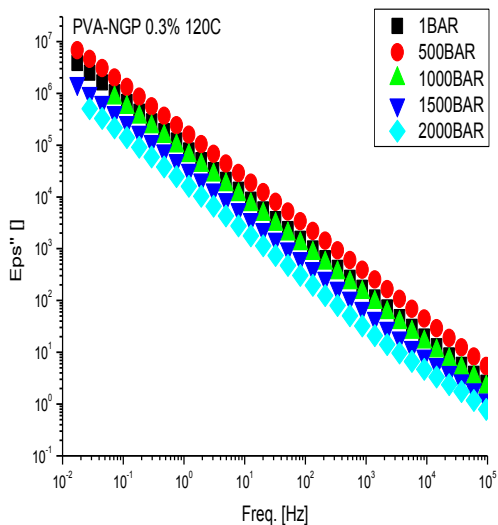
Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 120°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.16.α



Σχήμα 6.16.β



Σχήμα 6.16.γ

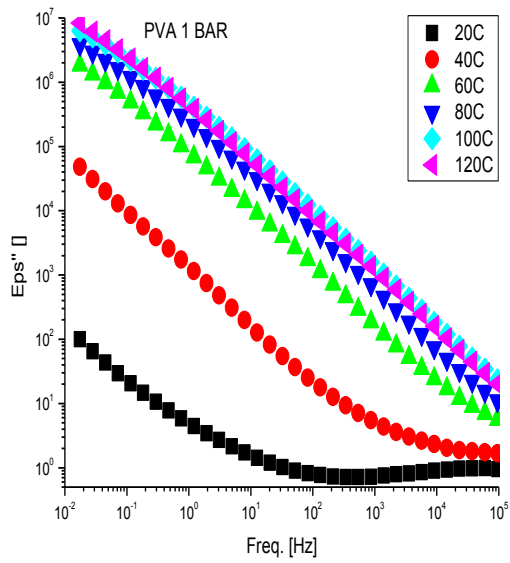
Σχήμα 6.16(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 120°C.

Η αύξηση της πίεσης ταπεινώνει το φάσμα του  $\epsilon''$ . Αρχικά, η πρώτη εμφανής παρατήρηση είναι η διακλάδωση που σχηματίζεται. Ο πρώτος κλάδος είναι της ατμοσφαιρικής πίεσης κι ο δεύτερος των υπολοίπων, 500 BAR, 1000BAR,1500BAR και 2000BAR. Με την αύξηση της συγκέντρωσης στα 0.3% η πίεση των 500BAR μετακινείται στον άλλο κλάδο και μάλιστα στις δύο μεγαλύτερες θερμοκρασίες καταγράφονται μεγαλύτερες τιμές από αυτές του 1 BAR. Η πολύ μικρή αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει μικρή μείωση στις τιμές ενώ η μεγάλη αύξηση ανεβάζει πάλι τις τιμές. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενισχύει το φάσμα του  $\epsilon''$  με τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες να επηρεάζονται λιγότερο από τις μικρότερες. Τέλος, όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία τόσο μικρότερο μέρος της διηλεκτρικής κορυφής καταγράφεται από το μετρητικό σύστημα με αποτέλεσμα στην τελευταία θερμοκρασία να μην είναι ορατή δια οφθαλμού.

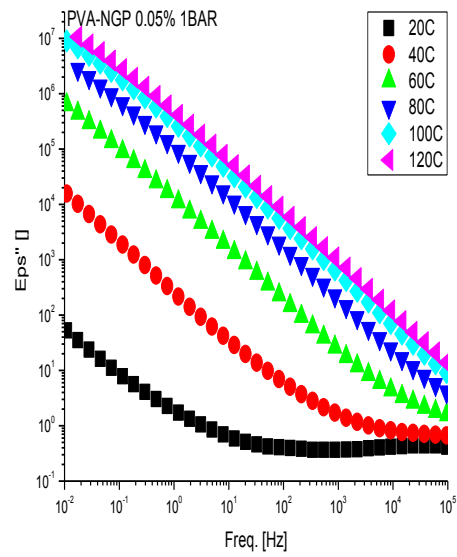
### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

#### *ΠΡΩΤΗ ΠΙΕΣΗ (1BAR)*

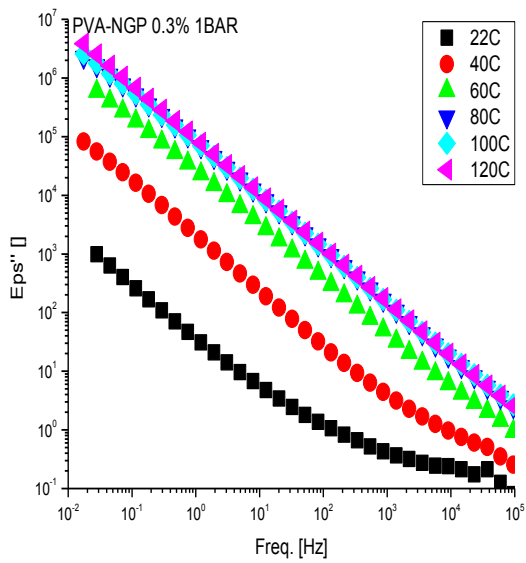
Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση του 1BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.17.α



Σχήμα 6.17.β

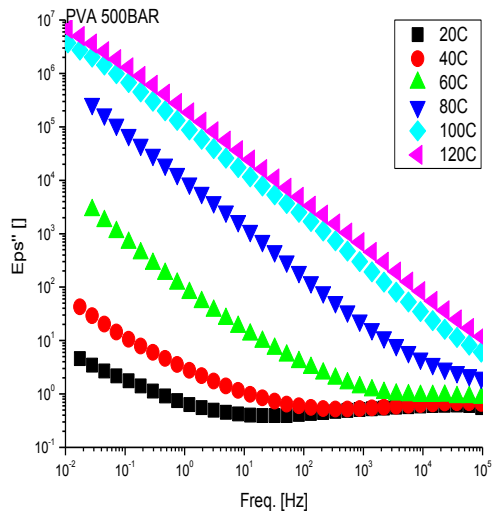


Σχήμα 6.17.γ

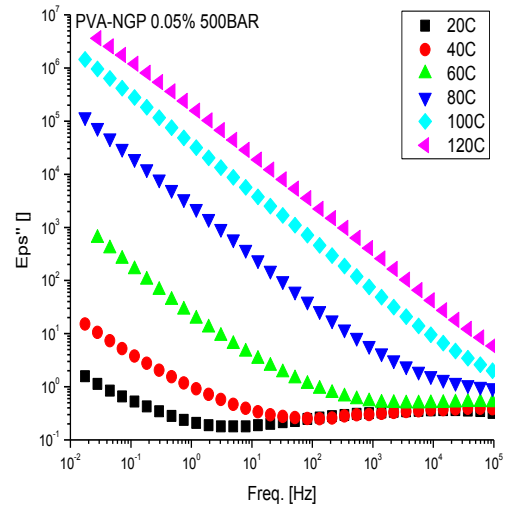
Σχήμα 6.17(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για το 1 BAR.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΙΕΣΗ (500BAR)

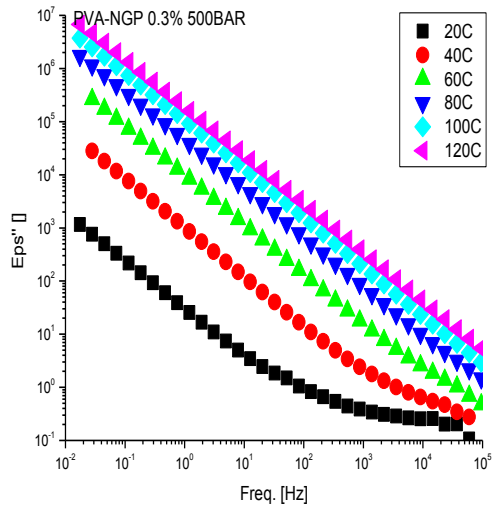
Στο Σχήμα 6.18 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση των 500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.18.α



Σχήμα 6.18.β

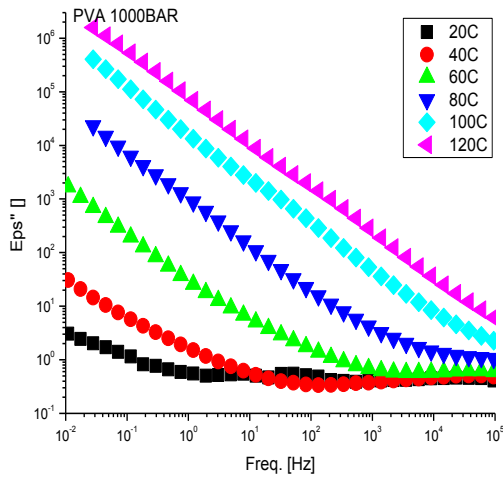


Σχήμα 6.18.γ

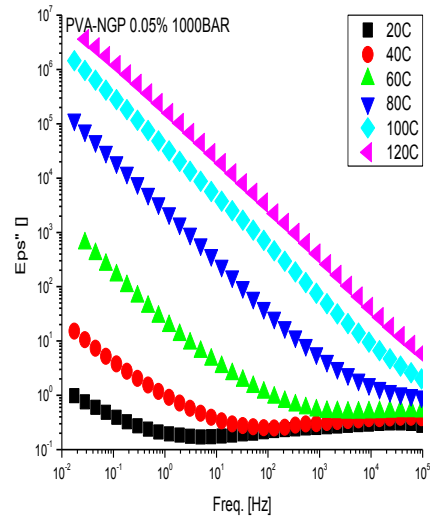
Σχήμα 6.18(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 500BAR.

### ΤΡΙΤΗ ΠΙΕΣΗ (1000BAR)

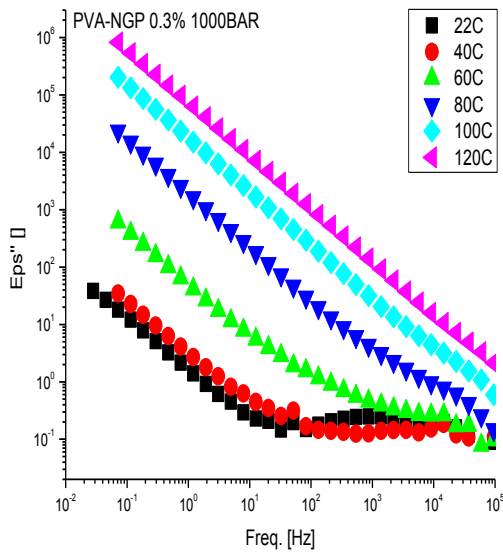
Στο Σχήμα 6.19 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.19.α



Σχήμα 6.19.β

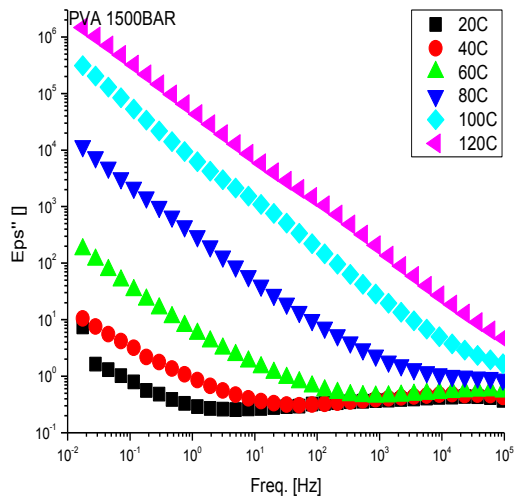


Σχήμα 6.19.γ

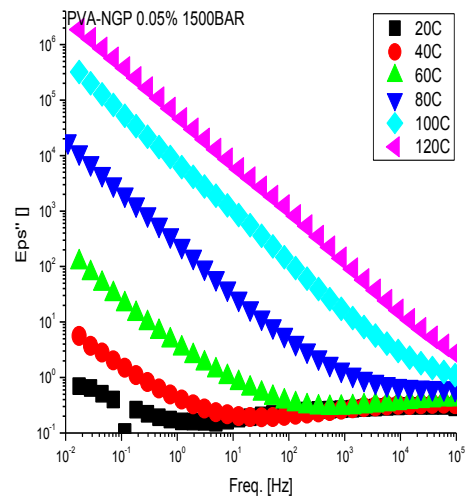
Σχήμα 6.19(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1000BAR.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΙΕΣΗ (1500BAR)

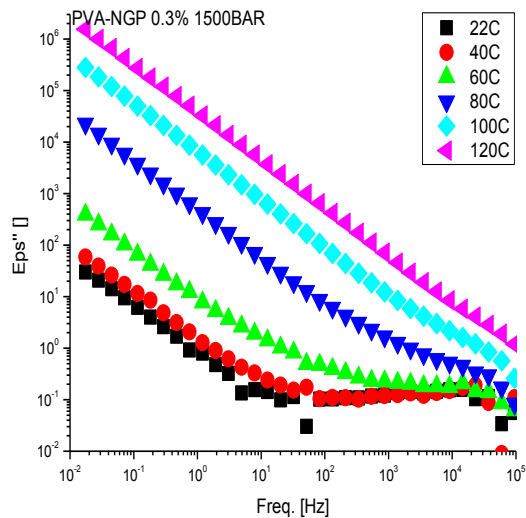
Στο Σχήμα 6.20 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.20.α



Σχήμα 6.20.β

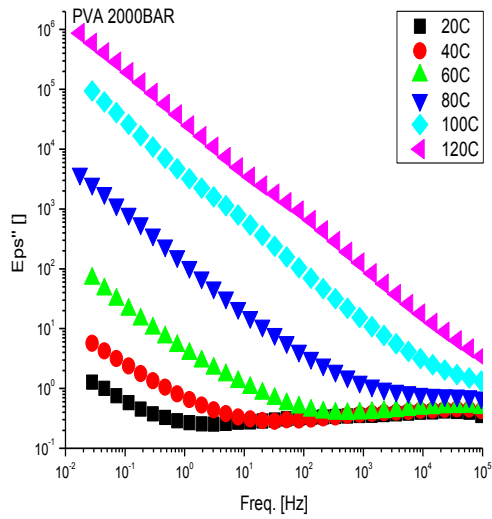


Σχήμα 6.20.γ

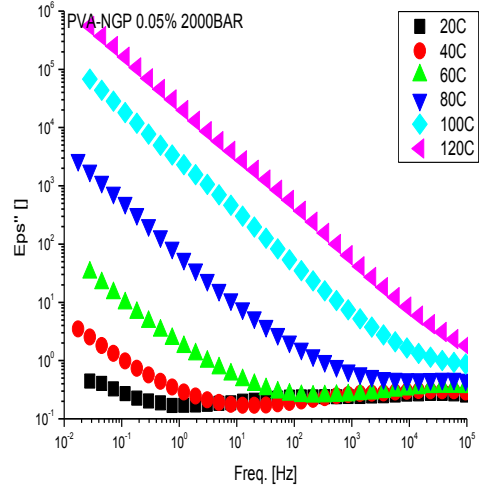
Σχήμα 6.20(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1500BAR.

## ΠΕΜΠΤΗ ΠΙΕΣΗ (2000BAR)

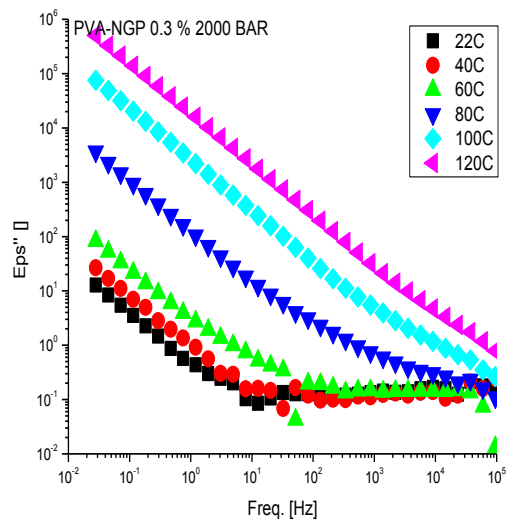
Στο Σχήμα 6.21 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 2000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.21.α



Σχήμα 6.21.β



Σχήμα 6.21.γ

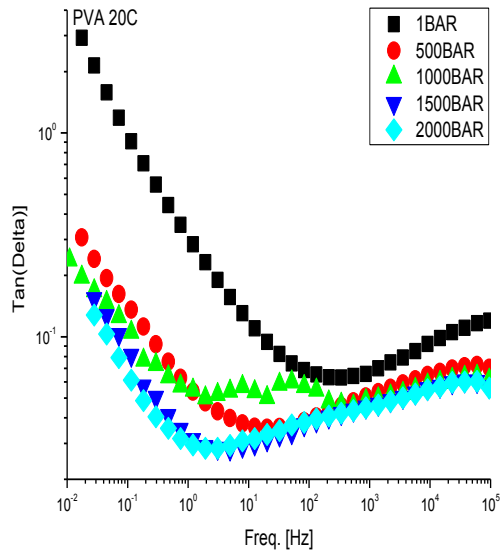
Σχήμα 6.21(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 2000BAR.

Η αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας ενεργοποιούν δύο μηχανισμούς όπου ο ένας τείνει να εξουδετερώσει τον άλλον. Με την αύξηση της θερμοκρασίας το φάσμα του ε'' ενισχύεται, γεγονός αναμενόμενο καθώς η μεγαλύτερη θερμοκρασία καθιστά τα φορτία πιο ευκίνητα, σε αντίθεση με την αύξηση της πίεσης.

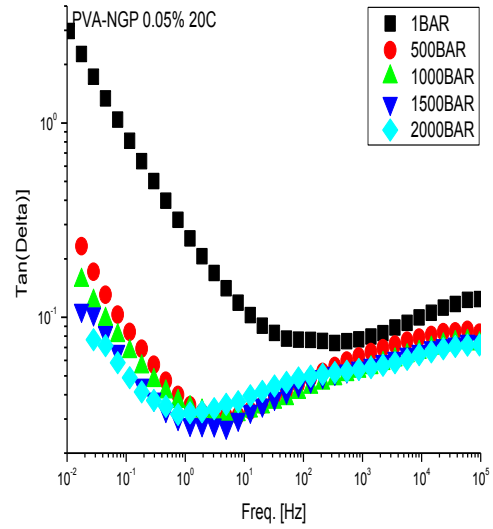
### 6.3.2 ΕΦΑΠΤΟΜΕΝΗ ΓΩΝΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ( $\tan\delta$ )

#### ΠΡΩΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (20°C)

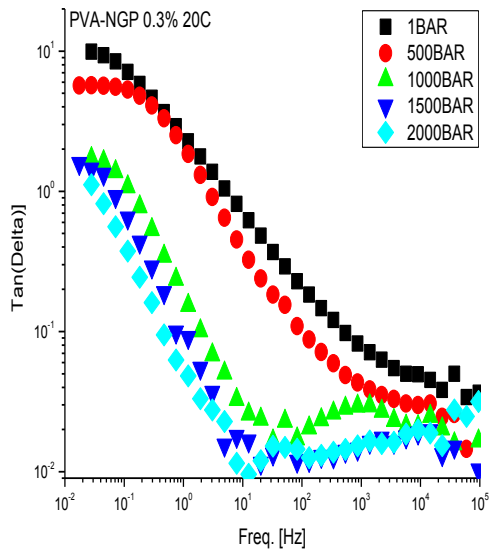
Στο Σχήμα 6.22 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρική φάσματα για την θερμοκρασία των 20°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.22.α



Σχήμα 6.22.β

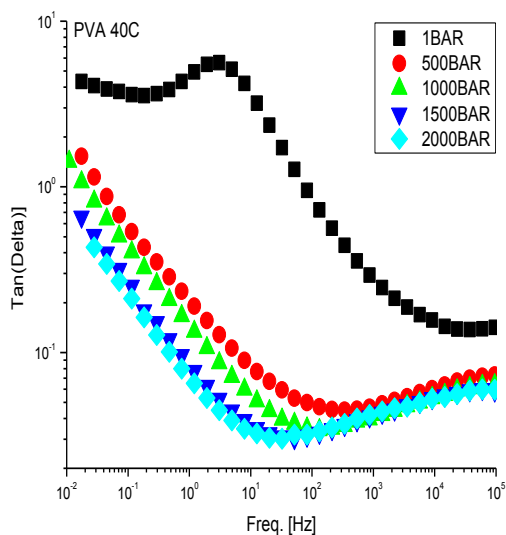


Σχήμα 6.22.γ

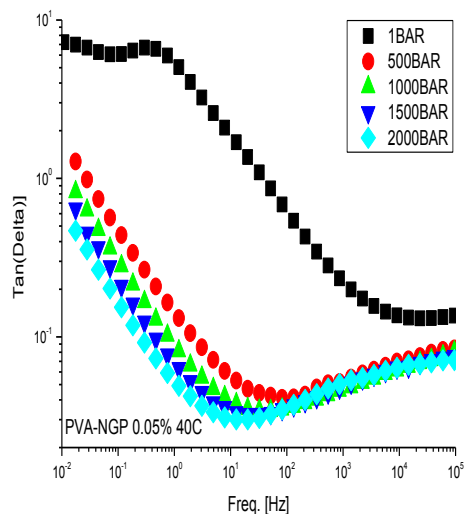
Σχήμα 6.22(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαιπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 20°C.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (40°C)

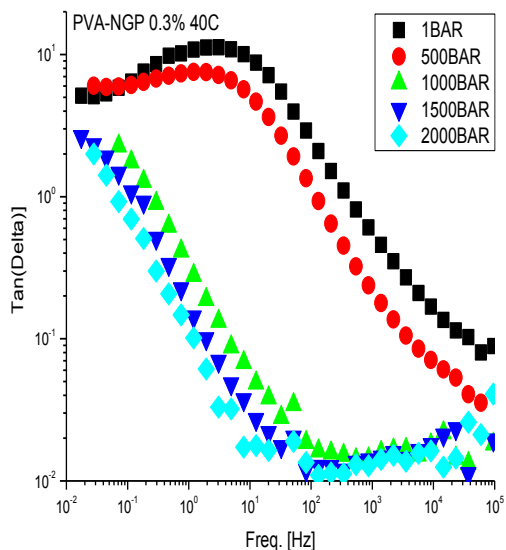
Στο Σχήμα 6.23 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 40°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.23.α



Σχήμα 6.23.β

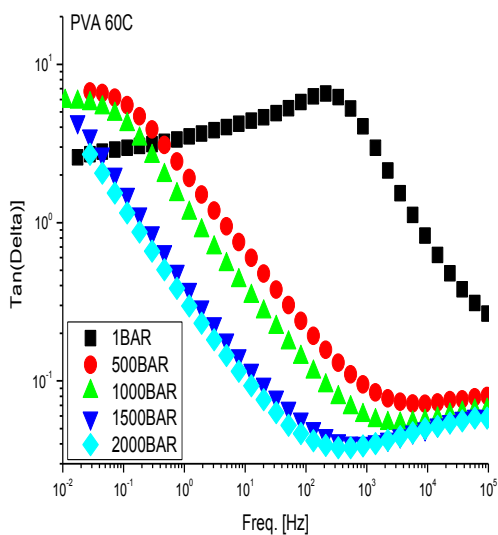


Σχήμα 6.23.γ

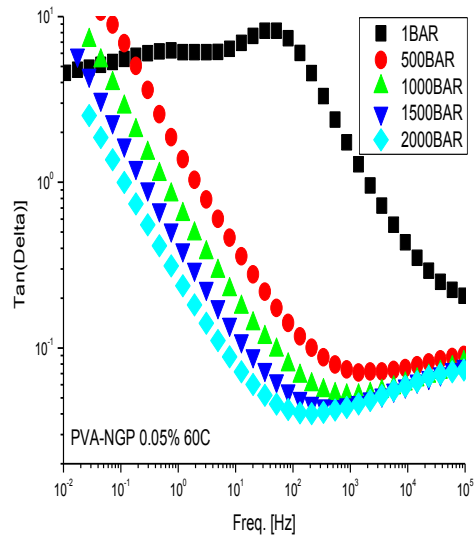
Σχήμα 6.23(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της επαυτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 40°C.

### ΤΡΙΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (60°C)

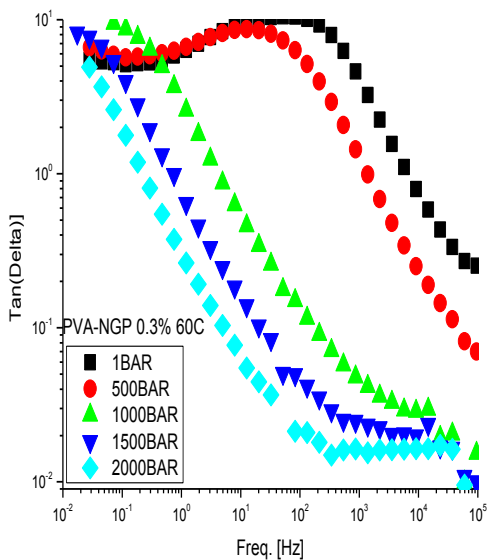
Στο Σχήμα 6.24 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 60°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.24.α



Σχήμα 6.24.β

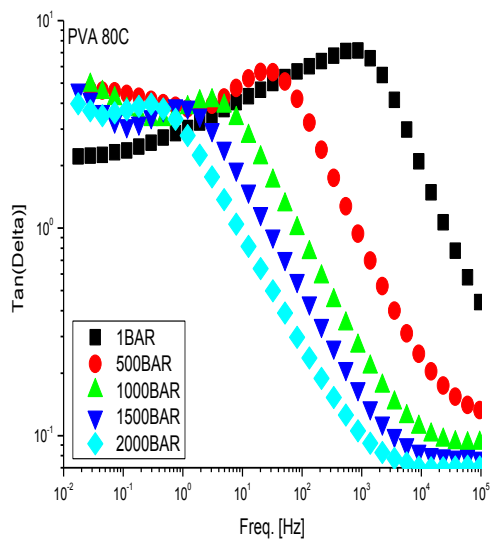


Σχήμα 6.24.γ

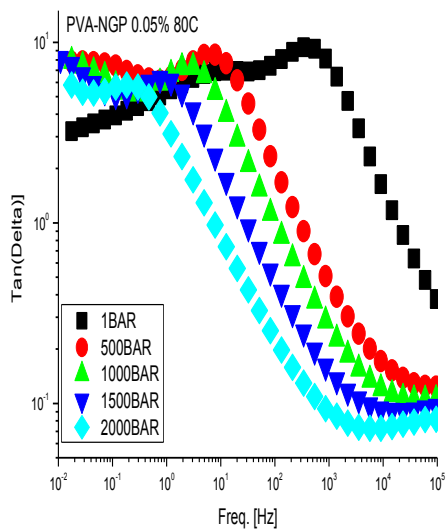
Σχήμα 6.24(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της επαυτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 60°C.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (80°C)

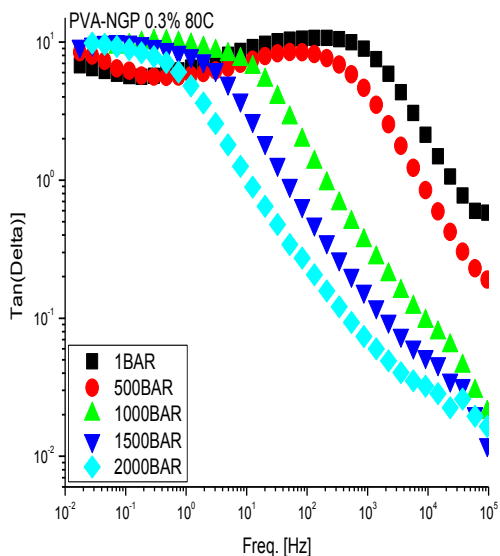
Στο Σχήμα 6.25 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 80°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.25.α



Σχήμα 6.25.β

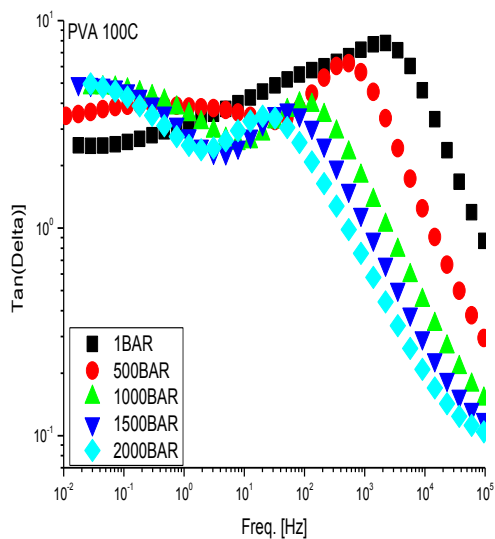


Σχήμα 6.25.γ

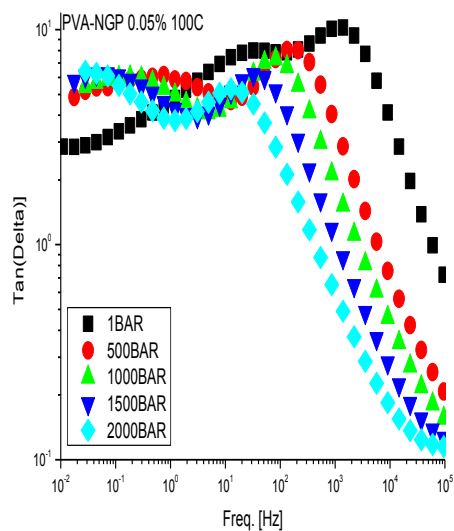
Σχήμα 6.25(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της επαυτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 80°C.

### ΠΕΜΠΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (100°C)

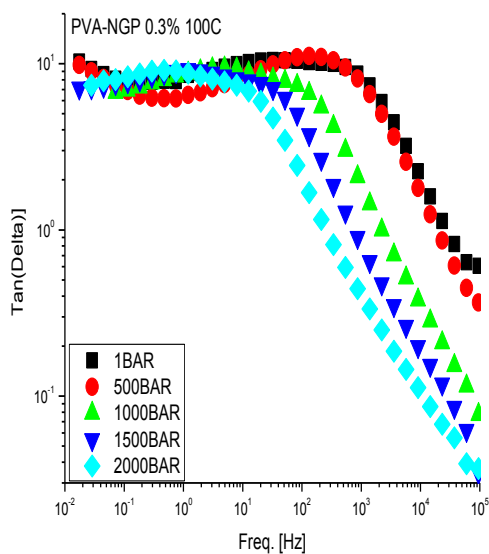
Στο Σχήμα 6.26 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 100°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.26.α



Σχήμα 6.26.β

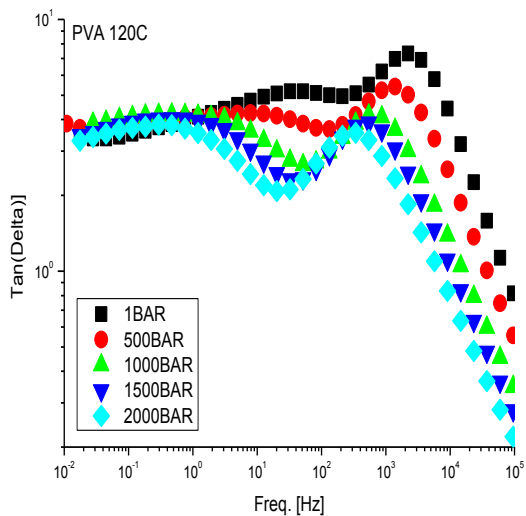


Σχήμα 6.26.γ

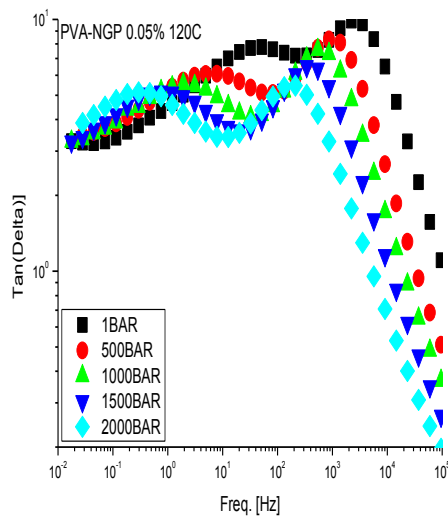
Σχήμα 6.26(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της επαυτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 100°C.

### ΕΚΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (120°C)

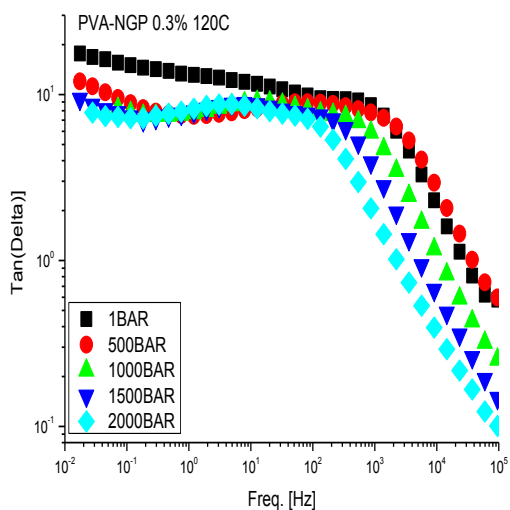
Στο Σχήμα 6.27 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 120°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.27.α



Σχήμα 6.27.β



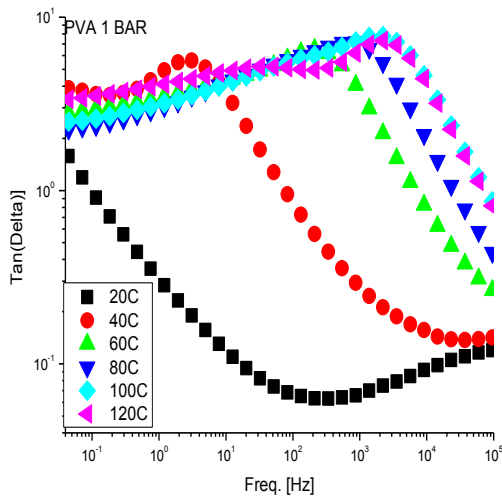
Σχήμα 6.27.γ

Σχήμα 6.27(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της επαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 120°C.

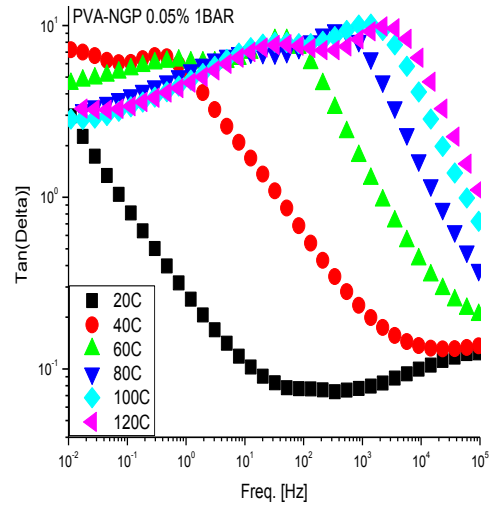
## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

### ΠΡΩΤΗ ΠΙΕΣΗ (1 BAR)

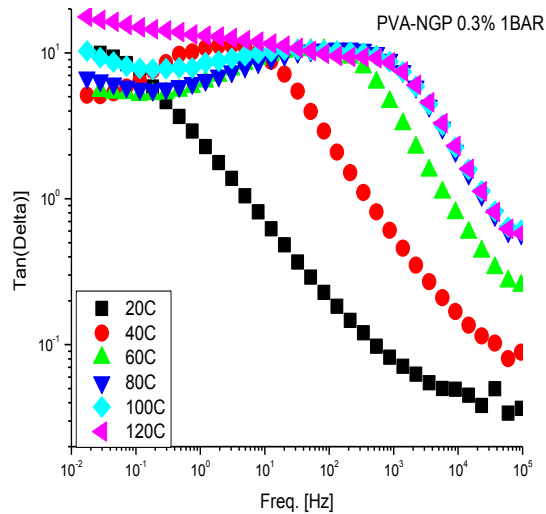
Στο Σχήμα 6.28 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση του 1BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.28.α



Σχήμα 6.28.β

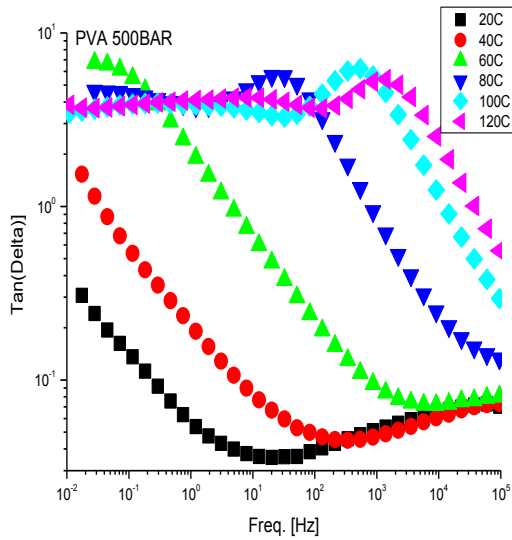


Σχήμα 6.28.γ

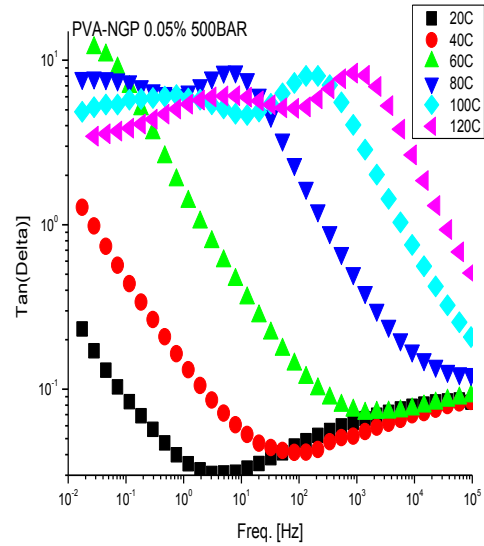
Σχήμα 6.28(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για το 1BAR.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΙΕΣΗ (500 BAR)

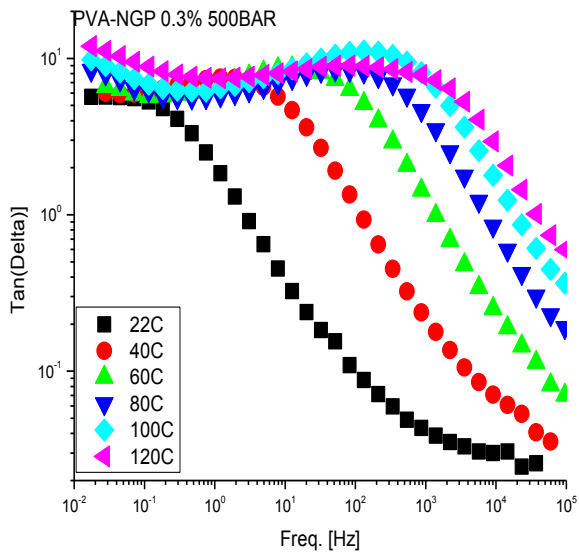
Στο Σχήμα 6.29 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.29.α



Σχήμα 6.29.β

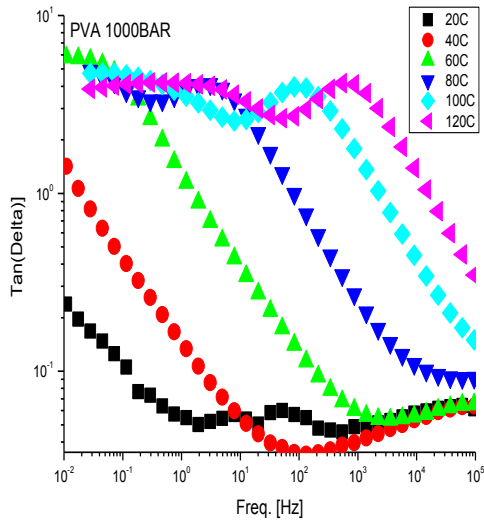


Σχήμα 6.29.γ

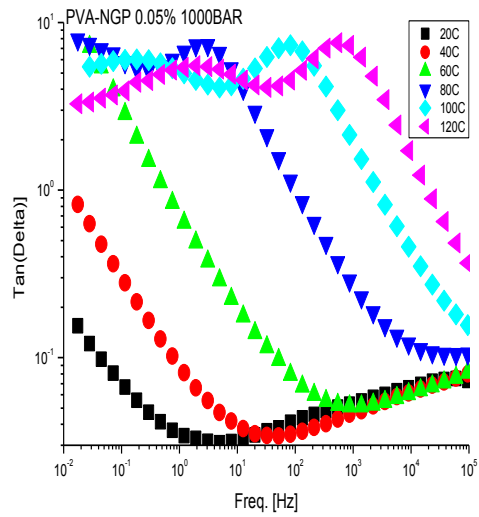
Σχήμα 6.29(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 500 BAR.

### ΤΡΙΤΗ ΠΙΕΣΗ (1000 BAR)

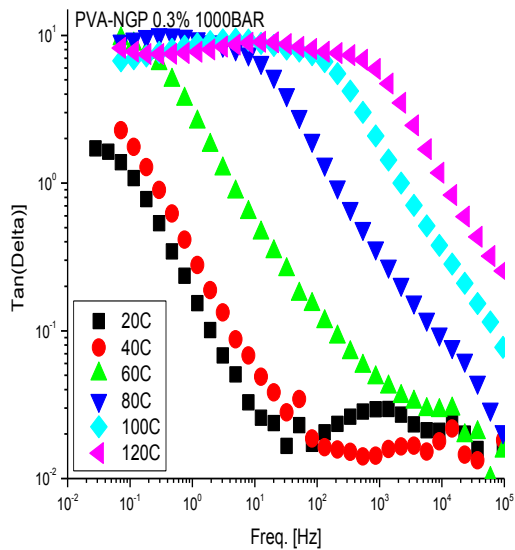
Στο Σχήμα 6.30 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.30.α



Σχήμα 6.30.β

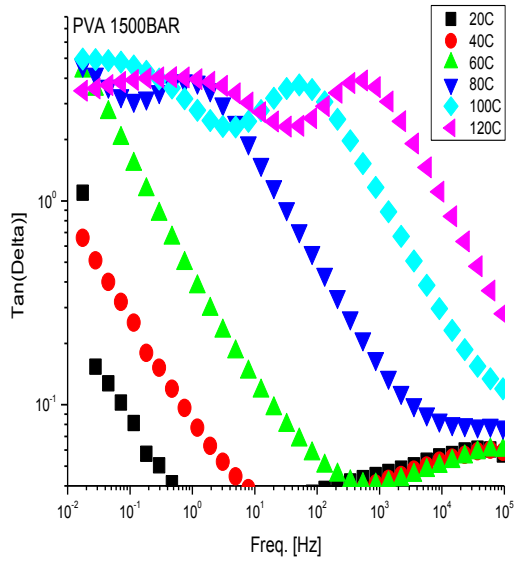


Σχήμα 6.30.γ

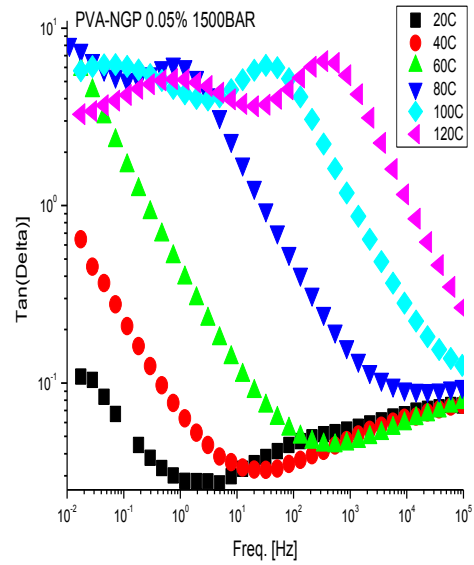
Σχήμα 6.30(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1000 BAR.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΙΕΣΗ (1500 BAR)

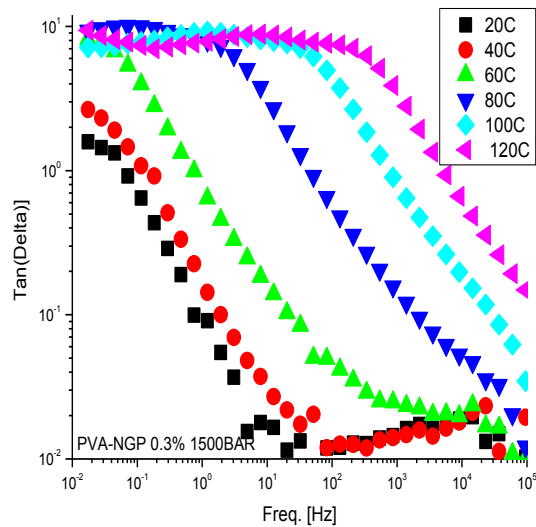
Στο Σχήμα 6.31 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.31.α



Σχήμα 6.31.β

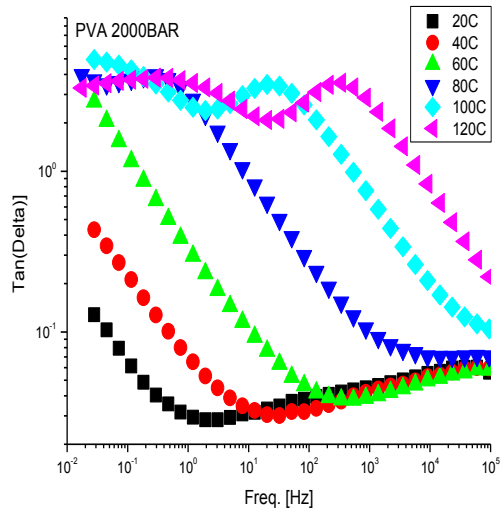


Σχήμα 6.31.γ

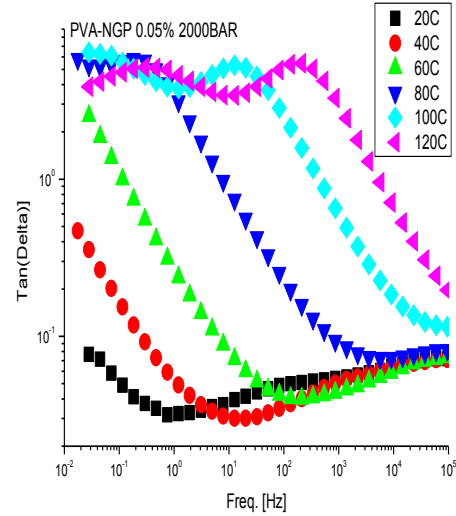
Σχήμα 6.31(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαιπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1500 BAR.

## ΠΕΜΠΤΗ ΠΙΕΣΗ (2000 BAR)

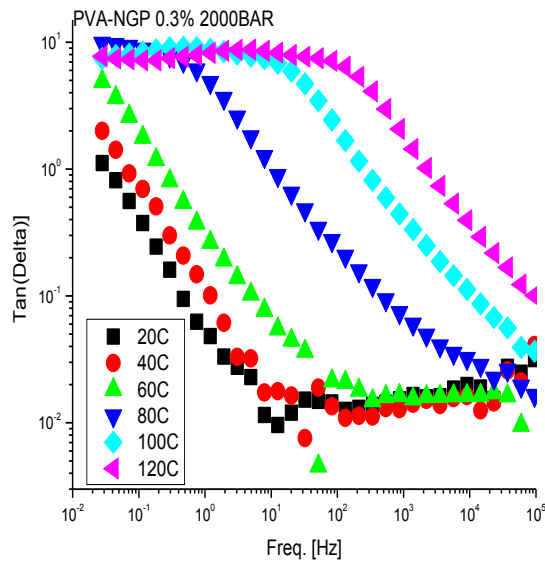
Στο Σχήμα 6.32 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 2000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.32.α



Σχήμα 6.32.β



Σχήμα 6.32.γ

Σχήμα 6.32(α-γ) Πειραματικά δεδομένα της εφαπτομένης γωνίας διηλεκτρικών απωλειών όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 2000 BAR.

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΗΣ $\tan\delta$

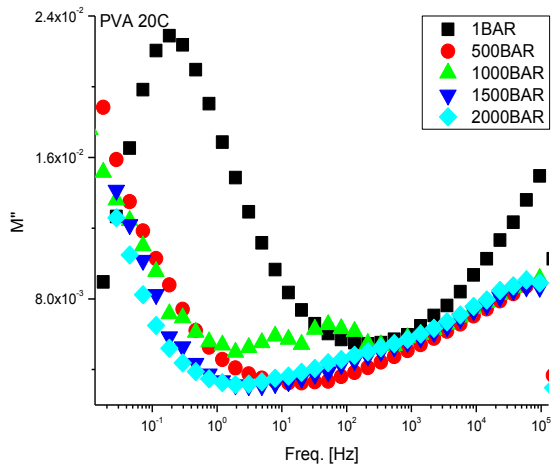
Η αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης έχει την τάση να ενισχύει κατά λίγο το φάσμα της  $\tan\delta$  σε αντίθεση με την αύξηση της πίεσης. Η χρησιμότητα της συνάρτησης  $\tan\delta$  είναι η καλύτερη διάκριση των διηλεκτρικών κορυφών, γεγονός που παρατηρείται στα πρωτογενή πειραματικά δεδομένα. Στην ατμοσφαιρική θερμοκρασία διαφαίνεται, χωρίς να καταγράφεται, η ύπαρξη διηλεκτρικής κορυφής στις μεγάλες συχνότητες για την πίεση 1 BAR ενώ για τις υψηλότερες πιέσεις στις πολύ χαμηλές συχνότητες. Από τους 40 °C και για όλες τις υψηλότερες θερμοκρασίες η διηλεκτρική κορυφή καταγράφεται ολόκληρη για όλες τις συγκεντρώσεις στην πίεση 1 BAR. Μέχρι και τους 60 °C η διηλεκτρική κορυφή για την πίεση 500 BAR καταγράφεται ολόκληρη μόνο για την 0.3% συγκέντρωση. Επιπλέον στις τελευταίες θερμοκρασίες, 80 °C, 100 °C κι 120 °C η διηλεκτρική κορυφή βρίσκεται ολόκληρη εντός του παραθύρου του μετρητικού οργάνου για όλες τις πιέσεις. Αξίζει να σημειωθούν οι δύο κλάδοι των τιμών της  $\tan\delta$  στις ισοβαρείς αναπαραστάσεις. Μέχρι και τους 80 °C ο ένας κλάδος αποτελείται από τις τιμές για 1BAR στα δείγματα PVA και PVA-NGP 0.05% κι ο δεύτερος από τις τιμές των υπολοίπων πιέσεων. Στο δείγμα PVA-NGP 0.3% οι τιμές για την πίεση 500BAR βρίσκονται στον πρώτο κλάδο. Στις θερμοκρασίες 100 °C και 120 °C σχηματίζεται και δεύτερη διηλεκτρική κορυφή. Στις διηλεκτρικές κορυφές σε αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρούνται μικρότερες μεταβολές αυξάνοντας την πίεση από ότι στις μικρότερες θερμοκρασίες.

### 6.3.3 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ( $M''$ )

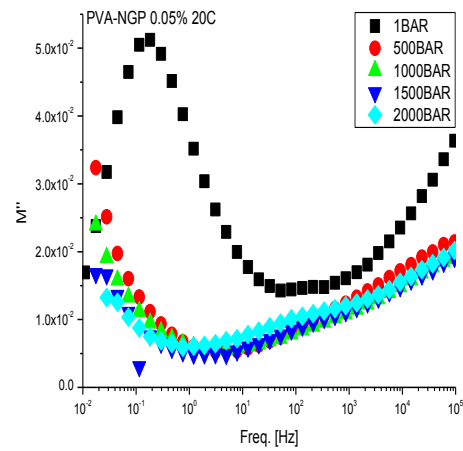
#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

#### ΠΡΩΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ( $20^{\circ}\text{C}$ )

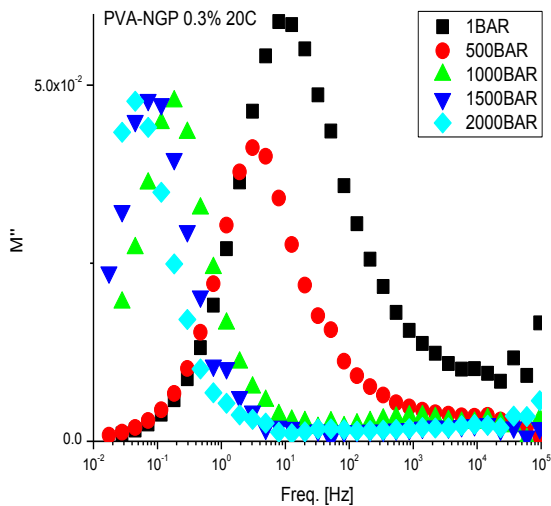
Στο Σχήμα 6.33 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των  $20^{\circ}\text{C}$  για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.33.α



Σχήμα 6.33.β

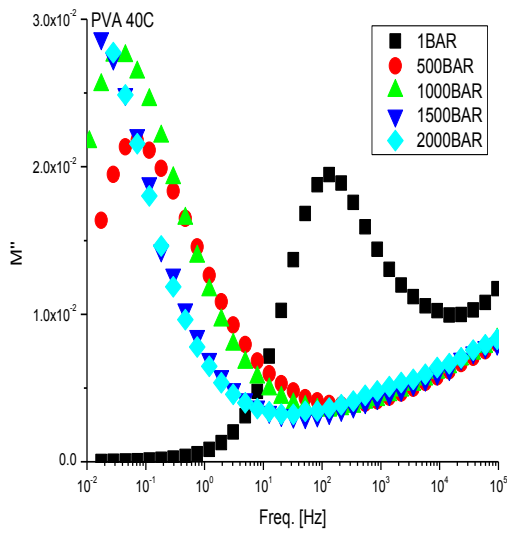


Σχήμα 6.33.γ

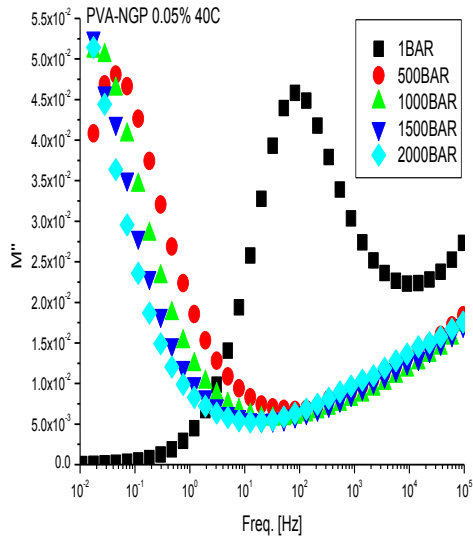
Σχήμα 6.33 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (40°C)

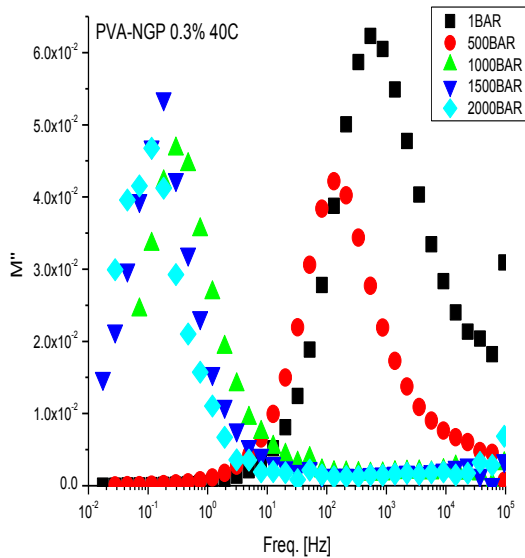
Στο Σχήμα 6.34 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 40°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.34.α



Σχήμα 6.34.β

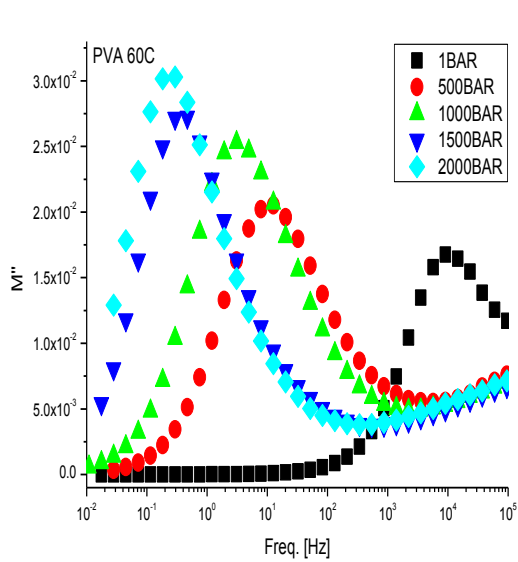


Σχήμα 6.34.γ

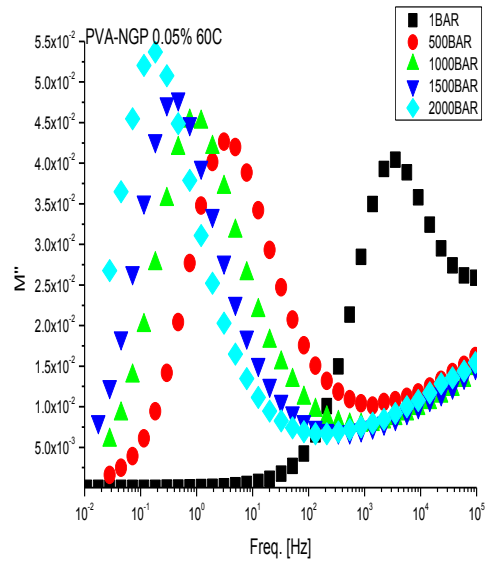
Σχήμα 6.34 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 40°C.

### ΤΡΙΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (60°C)

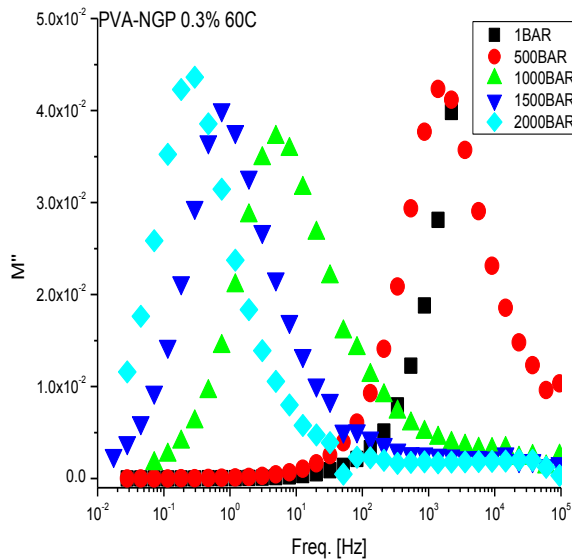
Στο Σχήμα 6.35 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 60°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.35.α



Σχήμα 6.35.β

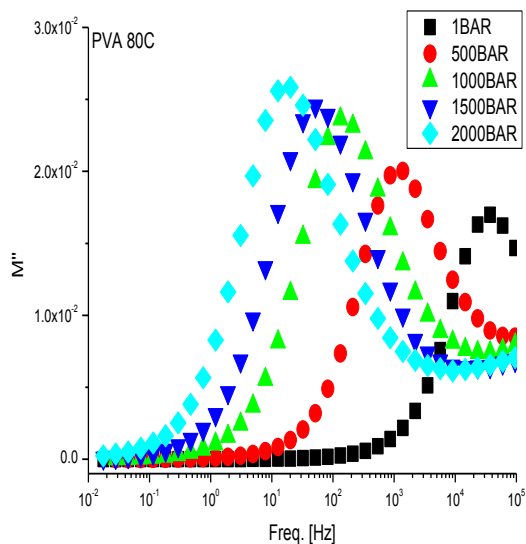


Σχήμα 6.35.γ

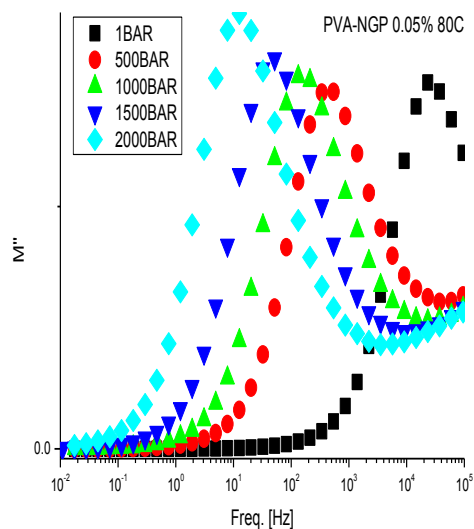
Σχήμα 6.35 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 60°C.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (80°C)

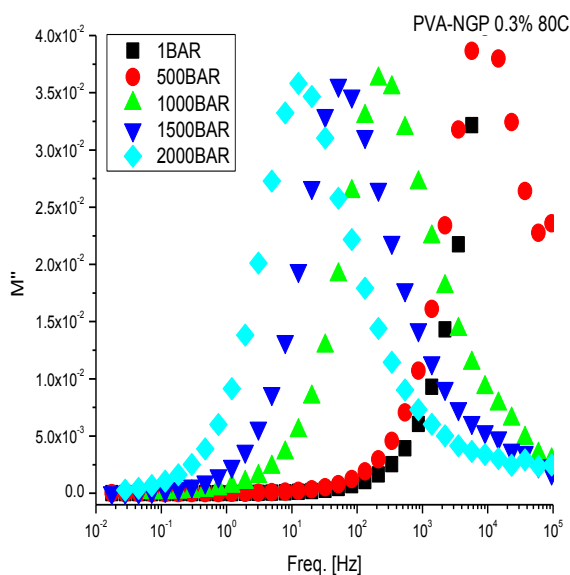
Στο Σχήμα 6.36 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 80°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.36.α



Σχήμα 6.36.β

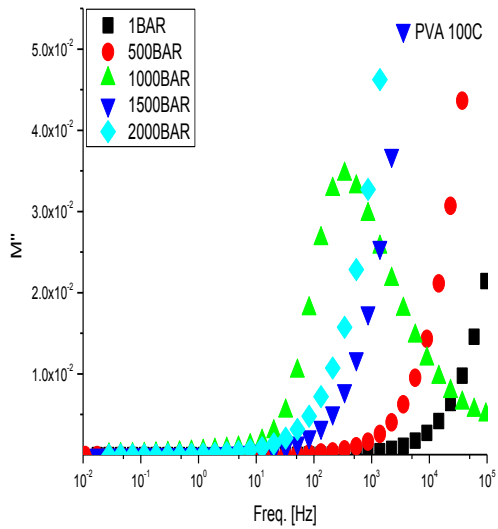


Σχήμα 6.36.γ

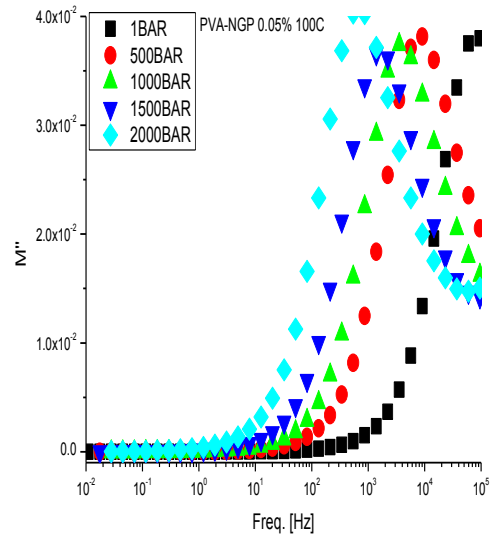
Σχήμα 6.36 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 80°C.

## ΠΕΜΠΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (100°C)

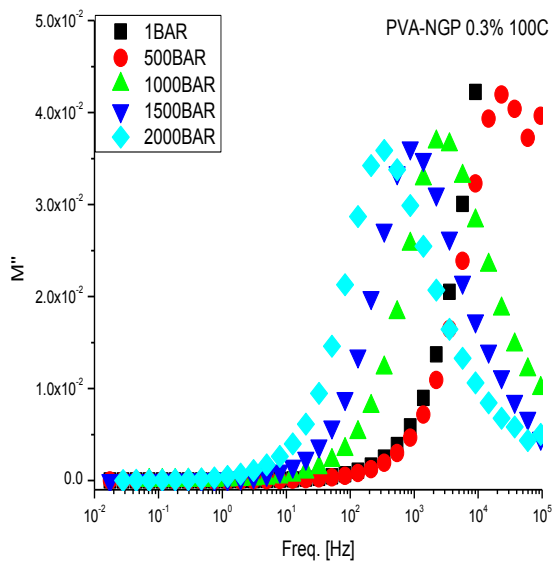
Στο Σχήμα 6.37 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 100°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.37.α



Σχήμα 6.37.β

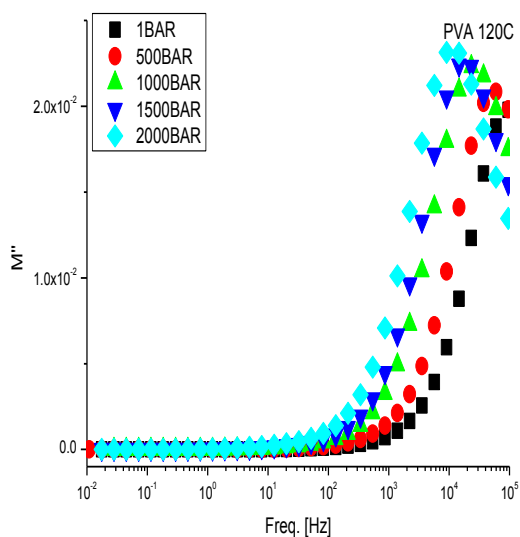


Σχήμα 6.37.γ

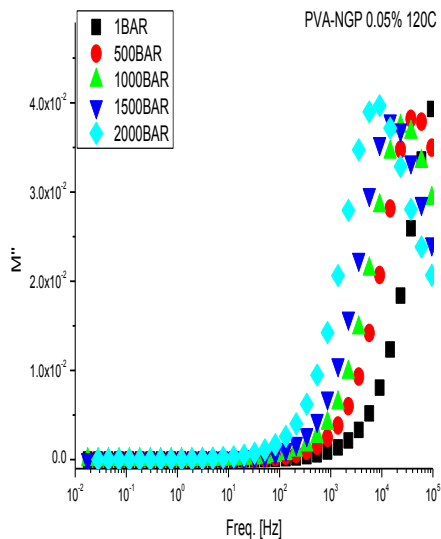
Σχήμα 6.37 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 100°C.

## ΕΚΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (120°C)

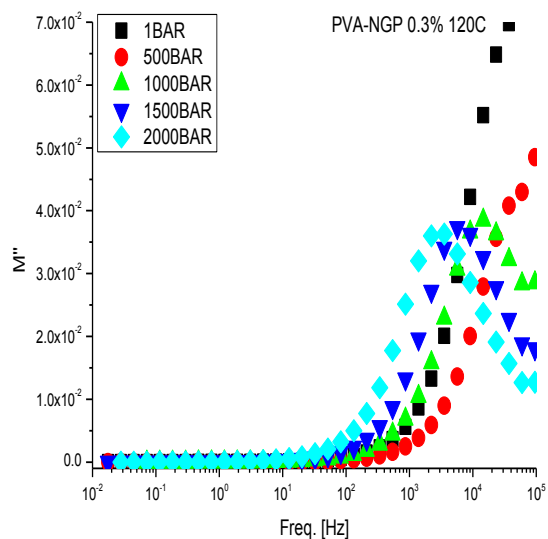
Στο Σχήμα 6.38 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 120°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.38.α



Σχήμα 6.38.β



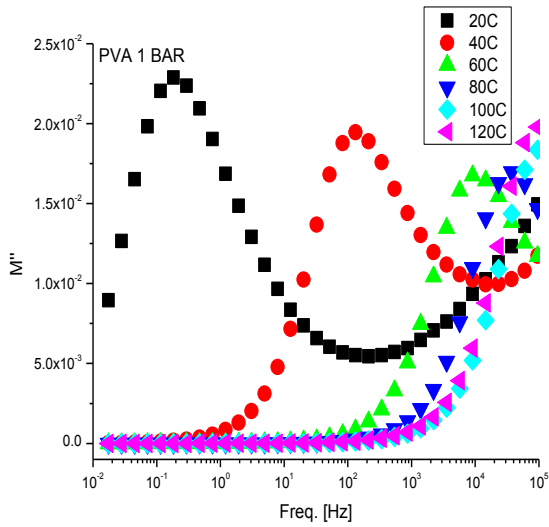
Σχήμα 6.38.γ

Σχήμα 6.38 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 120°C.

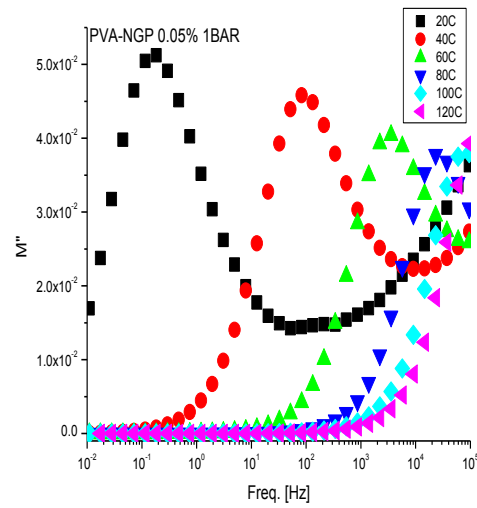
## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

### ΠΡΩΤΗ ΠΙΕΣΗ (1BAR)

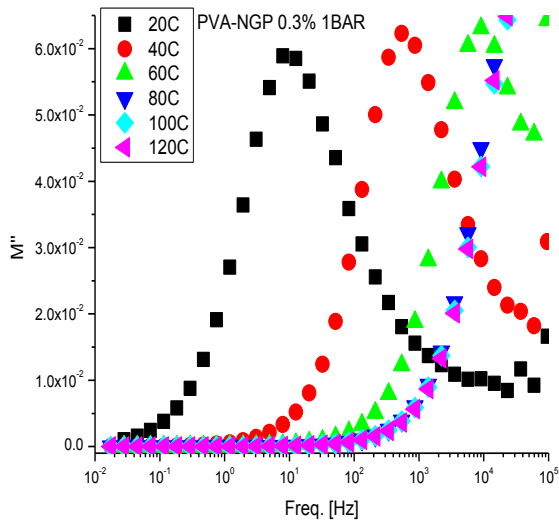
Στο Σχήμα 6.39 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση του 1BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.39.α



Σχήμα 6.39.β

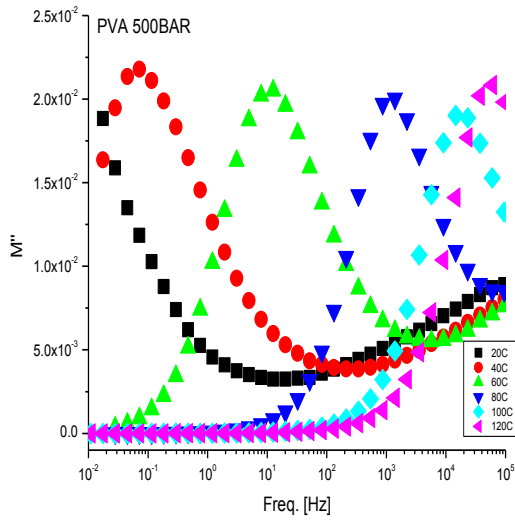


Σχήμα 6.39.γ

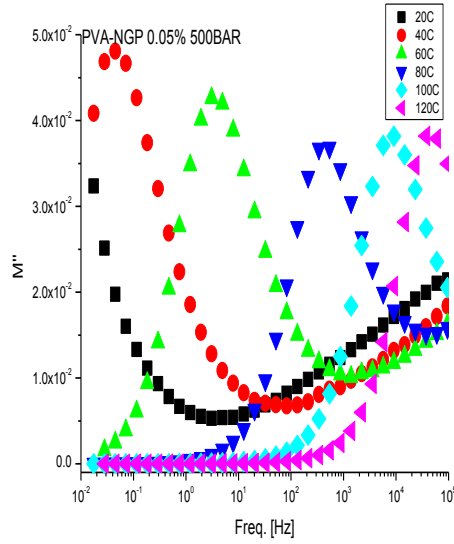
Σχήμα 6.39(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1BAR.

### ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΙΕΣΗ (500BAR)

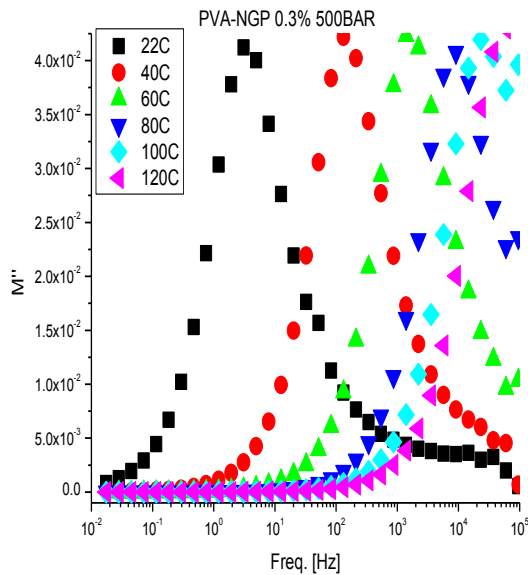
Στο Σχήμα 6.40 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση του 500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.40.α



Σχήμα 6.40.β

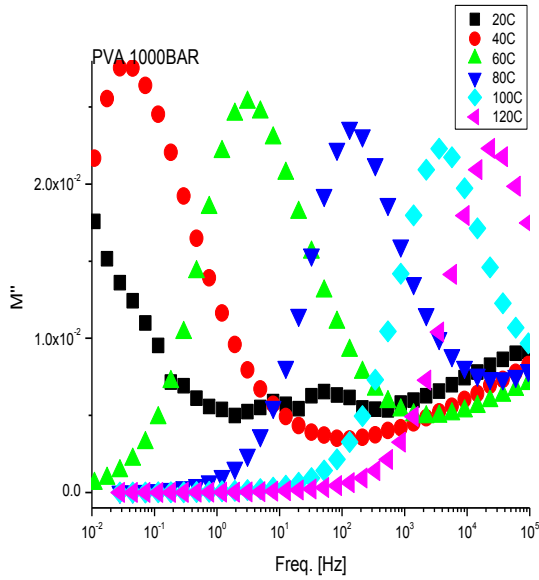


Σχήμα 6.40.γ

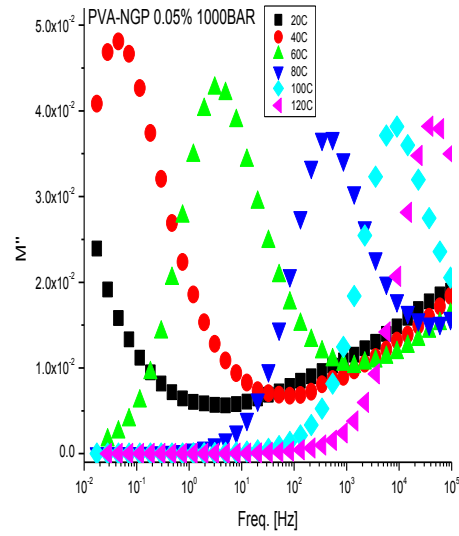
Σχήμα 6.40(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 500BAR.

### ΤΡΙΤΗ ΠΙΕΣΗ (1000BAR)

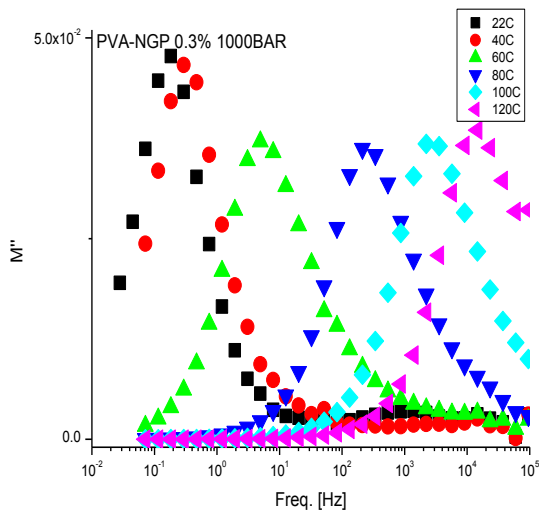
Στο Σχήμα 6.41 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση του 1000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.41.α



Σχήμα 6.41.β

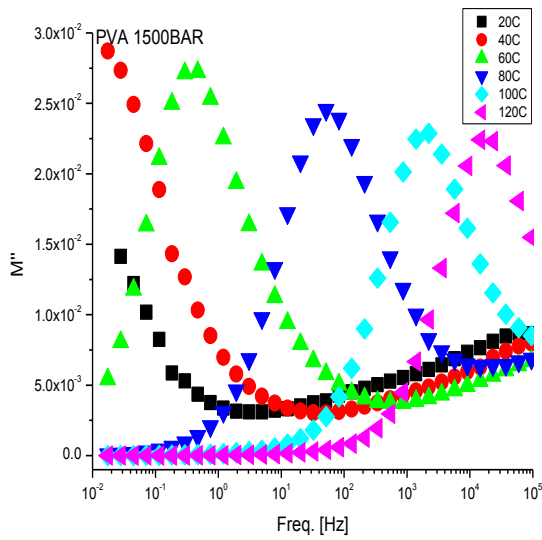


Σχήμα 6.41.γ

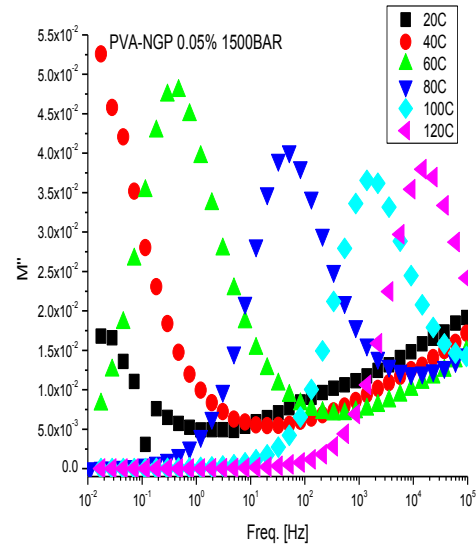
Σχήμα 6.41(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1000BAR.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΙΕΣΗ (1500BAR)

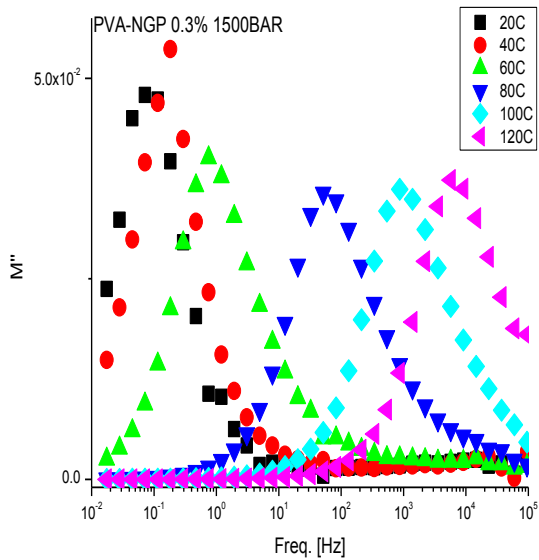
Στο Σχήμα 6.42 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση του 1500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.42.α



Σχήμα 6.42.β

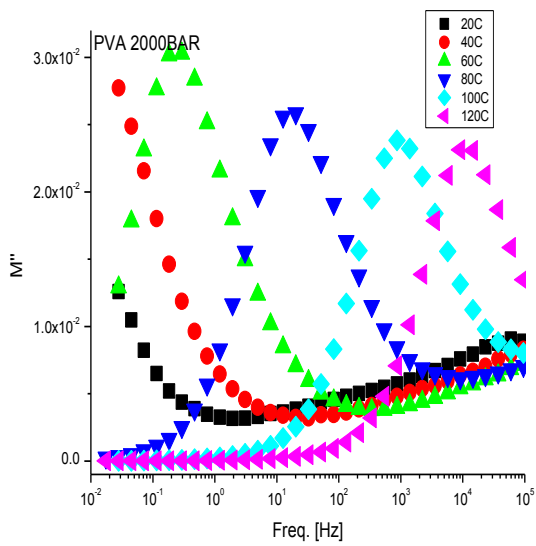


Σχήμα 6.42.γ

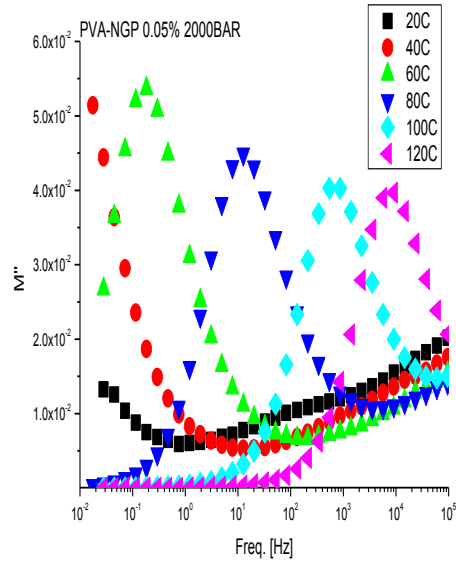
Σχήμα 6.42(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 1500BAR.

### ΠΕΜΠΤΗ ΠΙΕΣΗ (2000BAR)

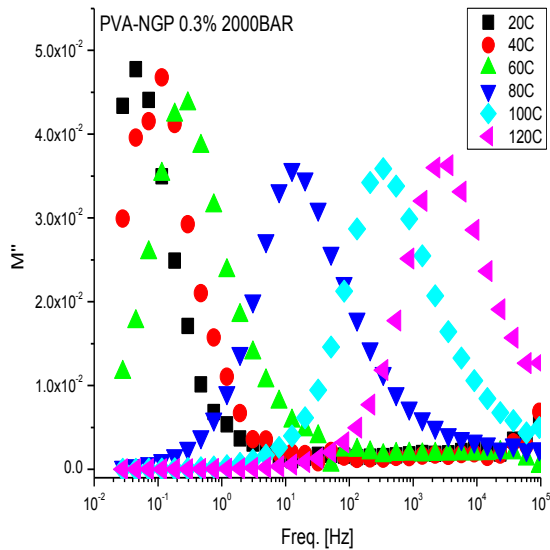
Στο Σχήμα 6.43 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση του 2000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.43.α



Σχήμα 6.43.β



Σχήμα 6.43.γ

Σχήμα 6.43(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του φανταστικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τα 2000BAR.

## ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΓΙΑ ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ Μ''

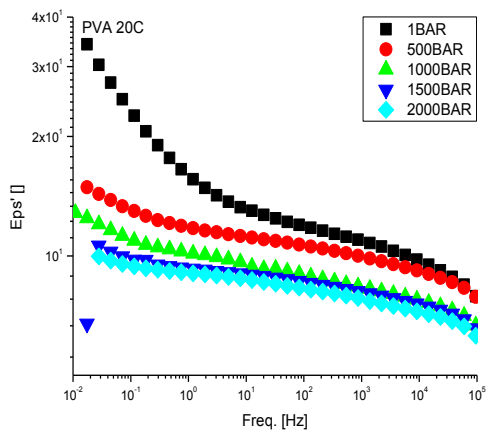
Όσο αυξάνεται η πίεση η κορυφή αγωγιμότητας καταγράφεται σε όλο και μικρότερες συχνότητες, σε αντίθεση με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα στις μεγάλες θερμοκρασίες να μην καταγράφεται κορυφή. Ακόμα, η πολύ μικρή αύξηση της συγκέντρωσης μειώνει κατά έναν πολύ μικρό βαθμό τις τιμές των συχνοτήτων που καταγράφονται οι κορυφές αλλά η μεγαλύτερη τις ενισχύει σε πολύ μεγάλο βαθμό. Αντίστοιχη επίδραση έχει και στον μηχανισμό του Μ''. Η αύξηση της πίεσης καταστέλλει τον μηχανισμό του Μ'' με εξαίρεση την θερμοκρασία των 100 °C. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει την τάση να ενισχύει το φάσμα του Μ''. Σημειώνεται η διακλάδωση στις ισοβαρείς αναπαραστάσεις. Για θερμοκρασίες μέχρι και 80 °C για το δείγμα PVA-NGP 0.3% ο ένας κλάδος αποτελείται από την ατμοσφαιρική πίεση και την πίεση των 500BAR κι ο δεύτερος από τις πιέσεις 1000BAR, 1500BAR και 2000BAR. Για το άλλα δύο δείγματα ο πρώτος κλάδος αποτελείται από την ατμοσφαιρική πίεση μόνο. Στις επόμενες δύο θερμοκρασίες οι κλάδοι πλησιάζουν μεταξύ τους.

### 6.3.4 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ( $\epsilon'$ )

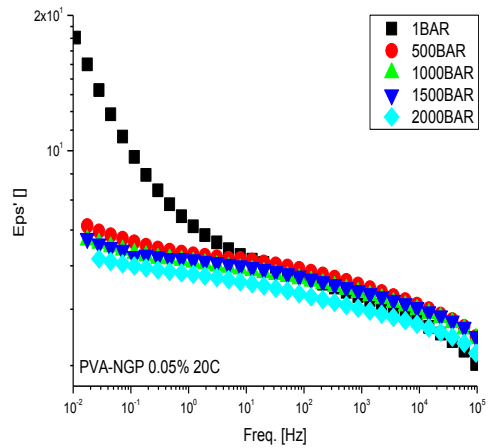
#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

#### ΠΡΩΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (20°C)

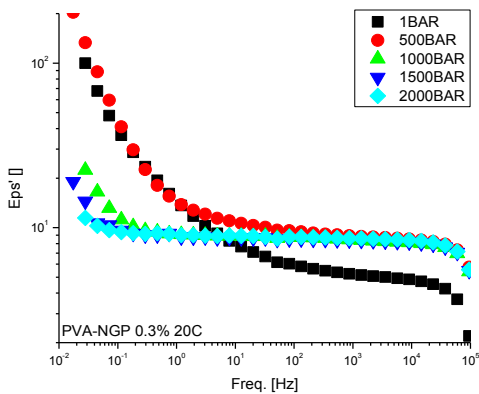
Στο Σχήμα 6.44 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 20°C.



Σχήμα 6.44.α



Σχήμα 6.44.β

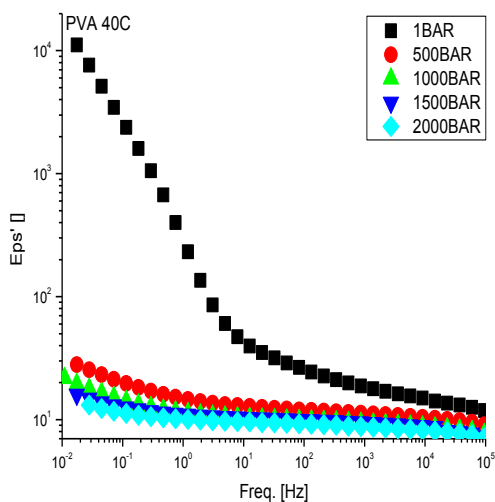


Σχήμα 6.44.γ

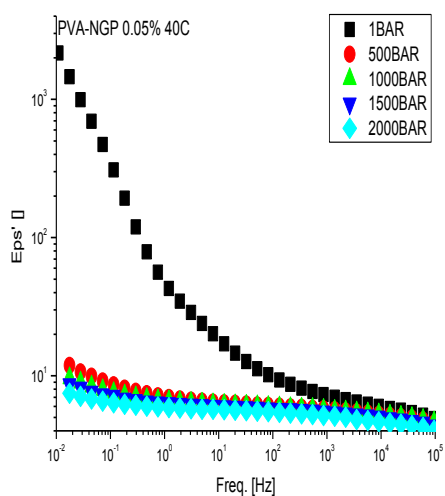
Σχήμα 6.44 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 20°C.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (40°C)

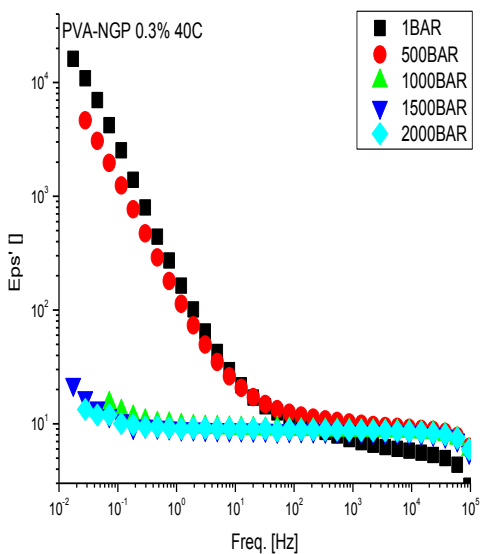
Στο Σχήμα 6.45 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 40°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.45.α



Σχήμα 6.45.β

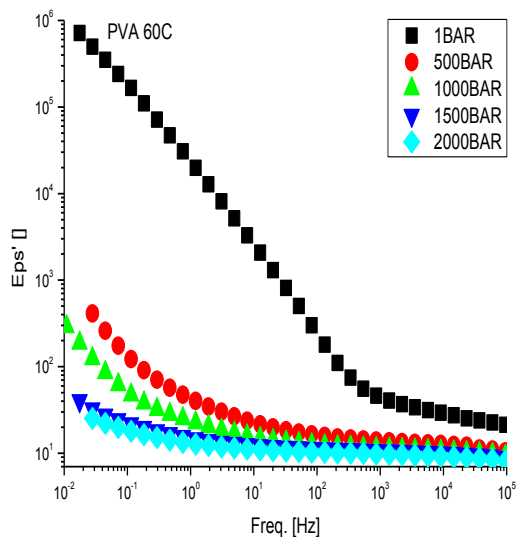


Σχήμα 6.45.γ

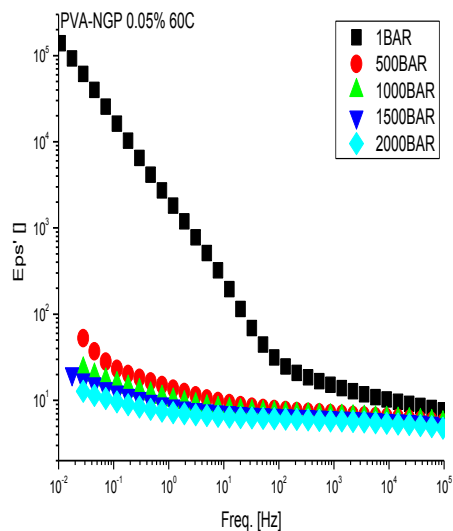
Σχήμα 6.45 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 40°C.

### ΤΡΙΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (60°C)

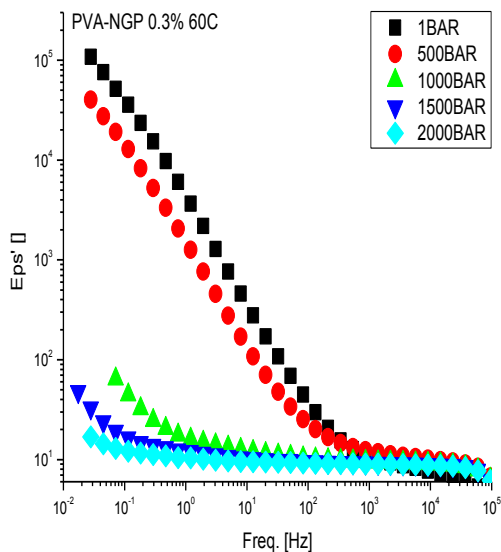
Στο Σχήμα 6.46 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 60°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.46.α



Σχήμα 6.46.β

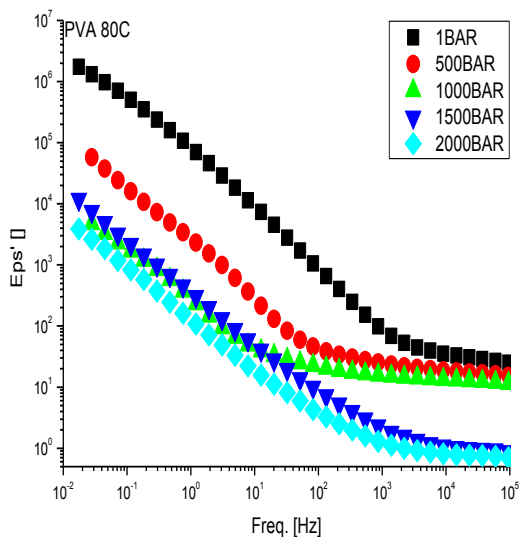


Σχήμα 6.46.γ

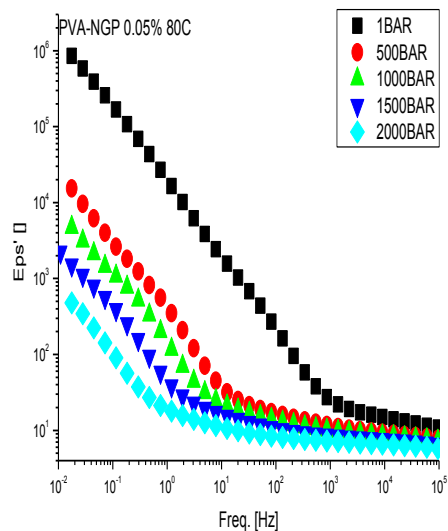
Σχήμα 6.46 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 60°C.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (80°C)

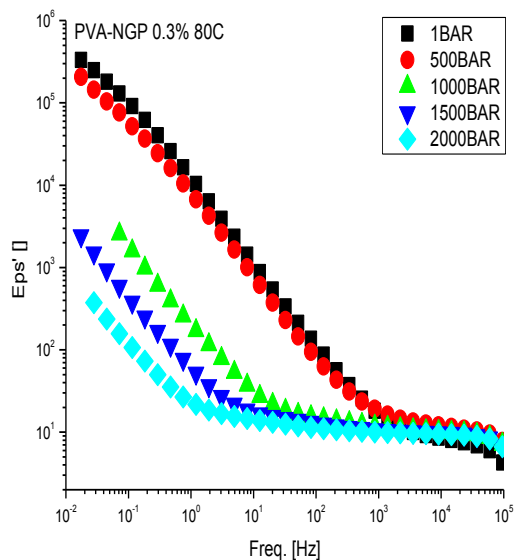
Στο Σχήμα 6.47 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 80°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.47.α



Σχήμα 6.47.β

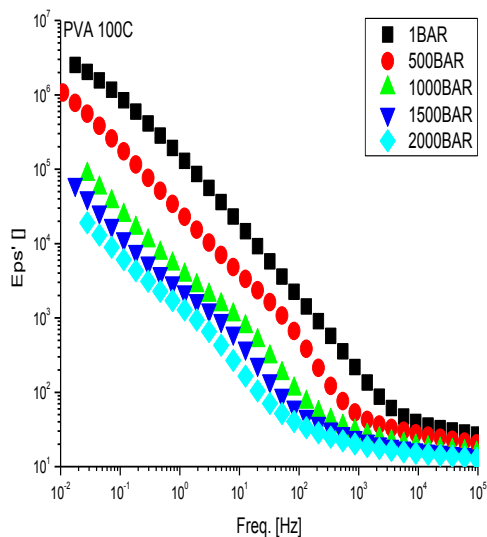


Σχήμα 6.47.γ

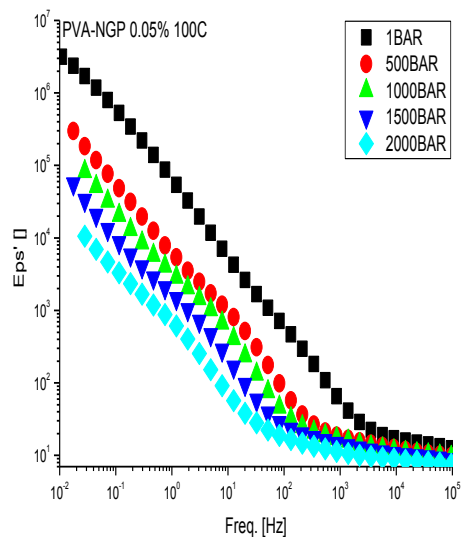
Σχήμα 6.47 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 80°C.

## ΠΕΜΠΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (100°C)

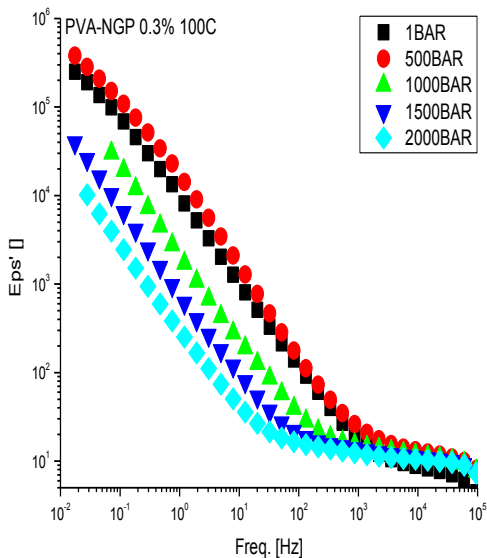
Στο Σχήμα 6.48 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 100°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.48.α



Σχήμα 6.48.β

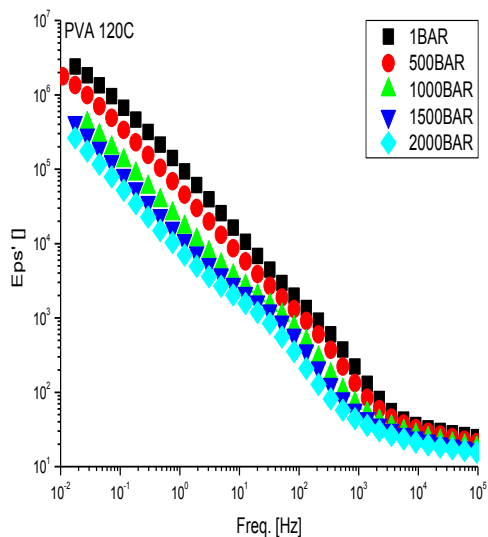


Σχήμα 6.48.γ

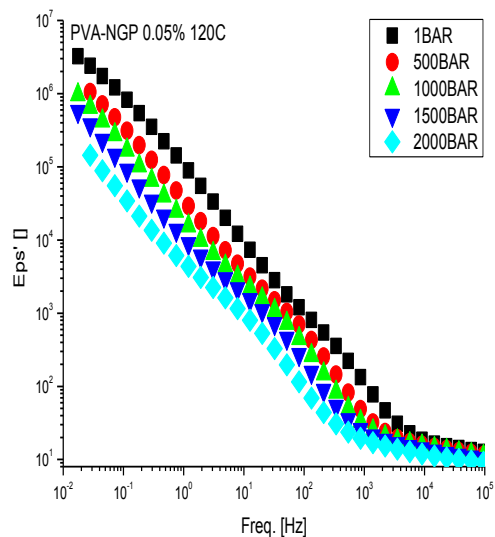
Σχήμα 6.48 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 100°C.

## ΕΚΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (120°C)

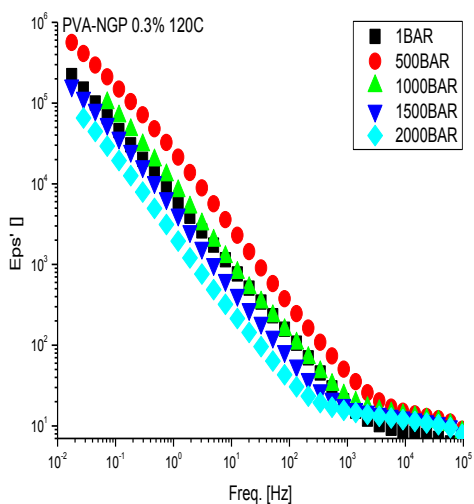
Στο Σχήμα 6.49 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 120°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.49.α



Σχήμα 6.49.β



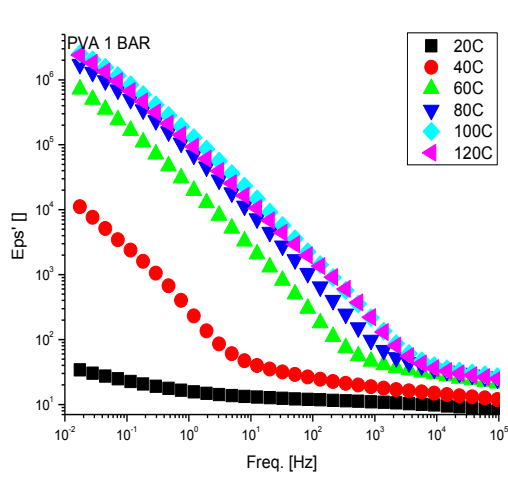
Σχήμα 6.49.γ

Σχήμα 6.49 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 120°C.

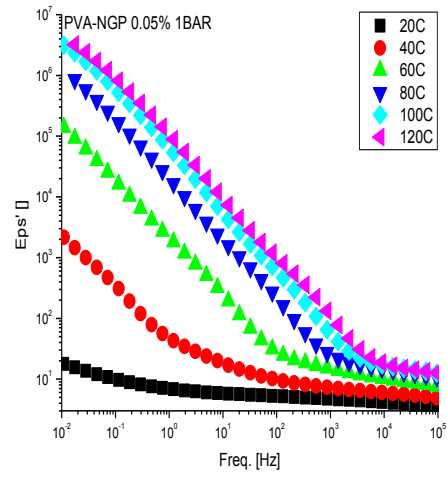
## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

### ΠΡΩΤΗ ΠΙΕΣΗ (1BAR)

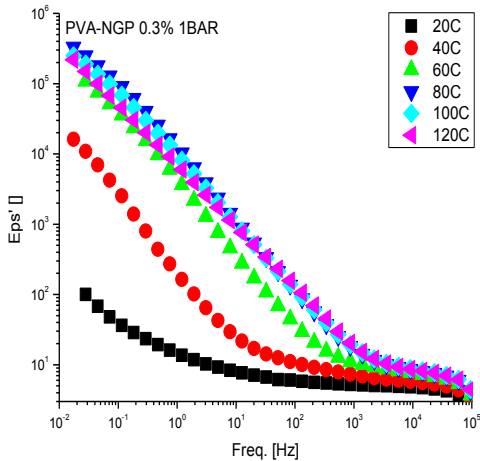
Στο Σχήμα 6.50 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση του 1BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.50.α



Σχήμα 6.50.β

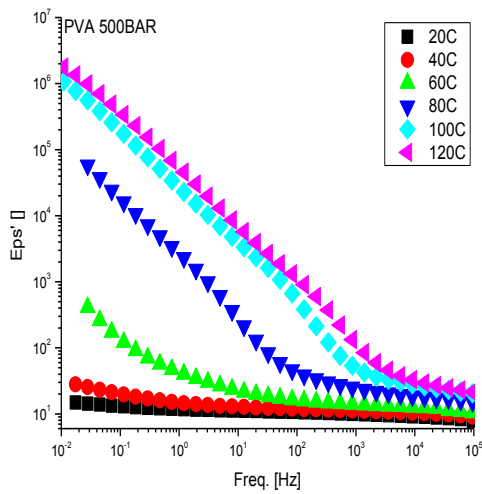


Σχήμα 6.50.γ

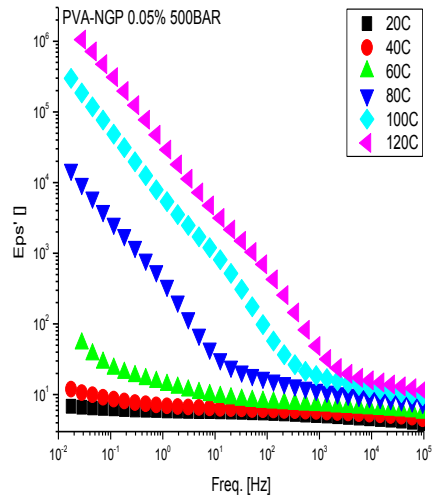
Σχήμα 6.50 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την ατμοσφαιρική πίεση.

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΙΕΣΗ (500BAR)

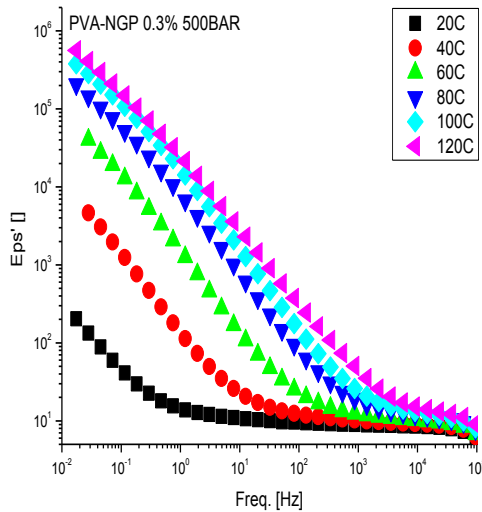
Στο Σχήμα 6.51 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.51.α



Σχήμα 6.51.β

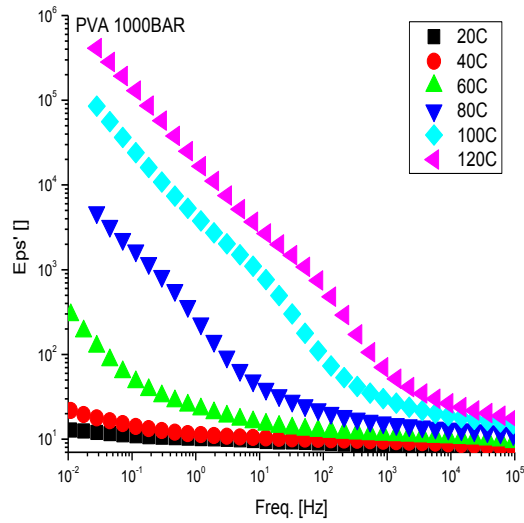


Σχήμα 6.51.γ

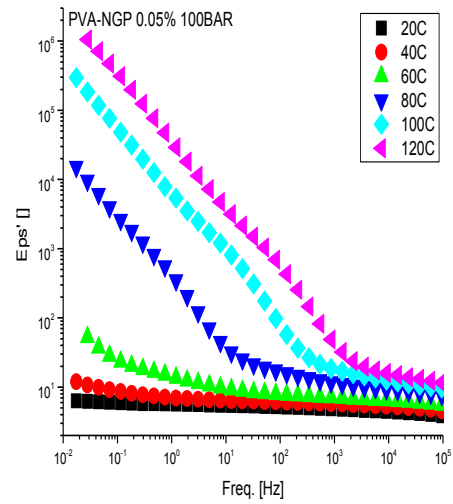
Σχήμα 6.51 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 500BAR.

### ΤΡΙΤΗ ΠΙΕΣΗ (1000BAR)

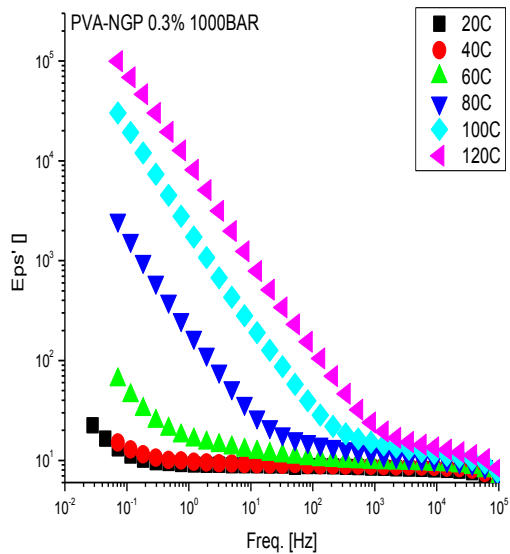
Στο Σχήμα 6.52 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.52.α



Σχήμα 6.52.β

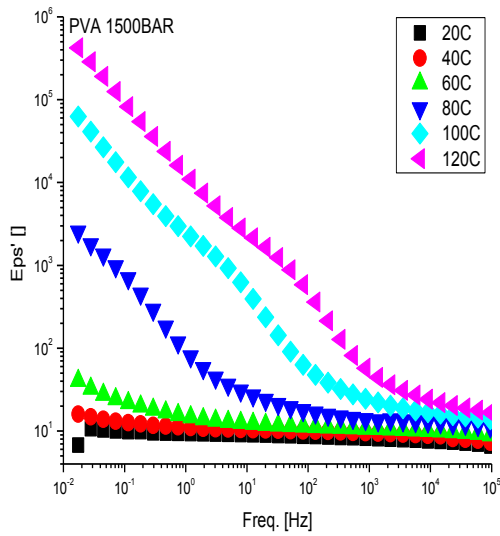


Σχήμα 6.52.γ

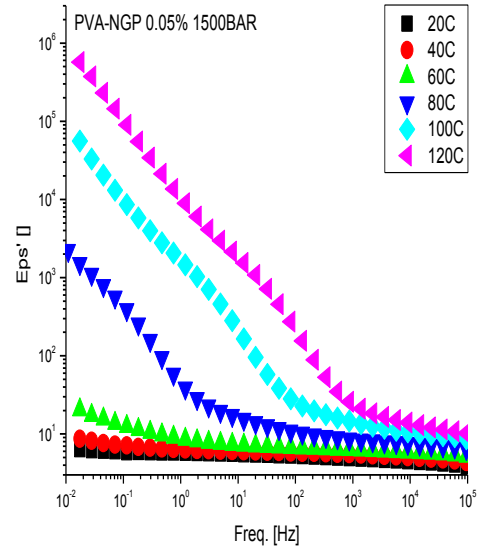
Σχήμα 6.52 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεικτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 1000BAR.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΙΕΣΗ (1500BAR)

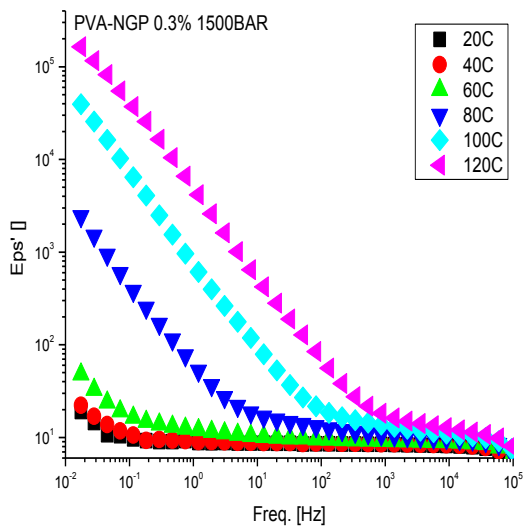
Στο Σχήμα 6.53 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρική φάσματα για την πίεση των 1500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.53.α



Σχήμα 6.53.β

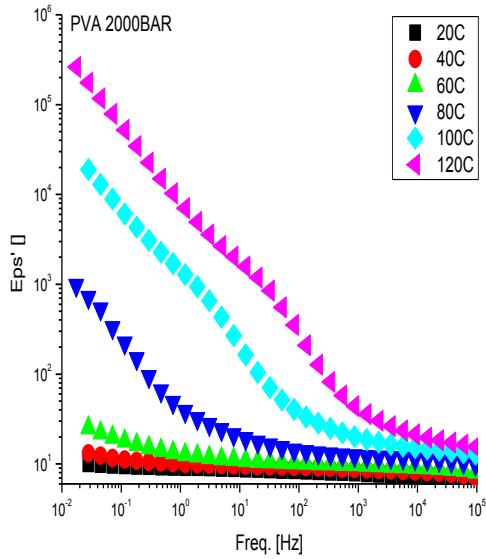


Σχήμα 6.53.γ

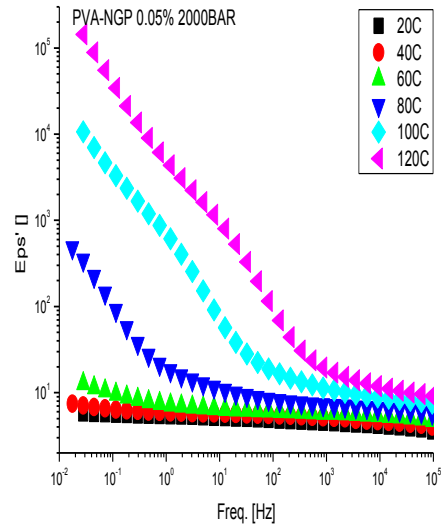
Σχήμα 6.53 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 1500BAR.

## ΠΕΜΠΤΗ ΠΙΕΣΗ (2000BAR)

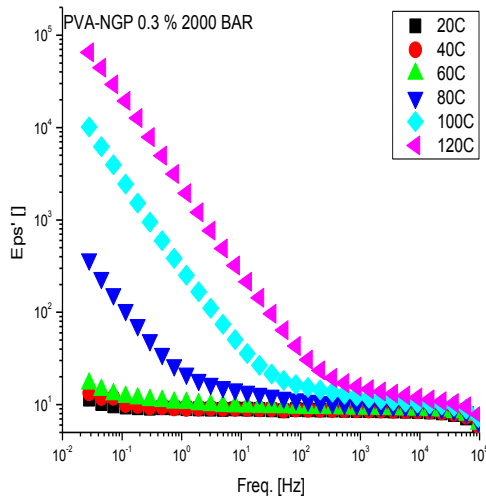
Στο Σχήμα 6.54 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση των 2000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.54.α



Σχήμα 6.54.β



Σχήμα 6.54.γ

Σχήμα 6.54 (α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους επιδεκτικότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 2000BAR.

### ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ ε'

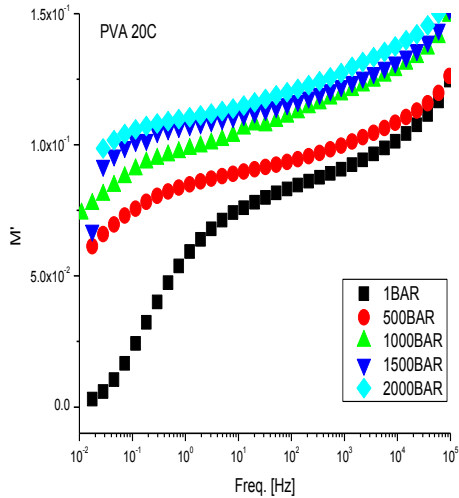
Η αύξηση της πίεσης ταπεινώνει το φάσμα του ε'. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία όλο και μεγαλώνει κι η απόκλιση από το οριζόντιο κομμάτι. Μέχρι και τους 60 °C οι τιμές της ατμοσφαιρικής πίεσης διαφέρουν 2 ή 3 τάξεις μεγέθους από τις υπόλοιπες πιέσεις για τα δύο πρώτα δείγματα. Για το τρίτο δείγμα καταγράφεται ίδια συμπεριφορά με τη διαφορά ότι και η πίεση 500BAR ανήκει στον ίδιο κλάδο με την ατμοσφαιρική πίεση. Στους 80 °C η διαφορά αυτή εξομαλύνεται με αποτέλεσμα στους 100 °C και στους 120 °C οι μεταβολές στην πίεση να φέρουν όλο και μικρότερες μεταβολές στο φάσμα του ε'. Στους 120 °C ,μάλιστα, οι τιμές της πίεσης 500BAR ξεπερνούν τις αντίστοιχες της ατμοσφαιρικής. Η αύξηση της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας μεγαλώνουν την απόκλιση από το γραμμικό τμήμα σε αντίθεση με την αύξηση της πίεσης.

### 6.3.5 ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ( $M'$ )

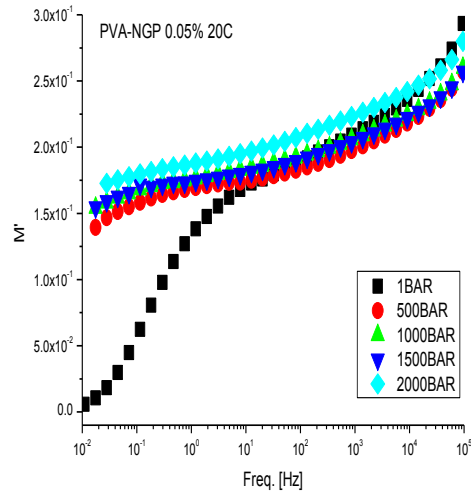
#### ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

#### ΠΡΩΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ( $20^{\circ}\text{C}$ )

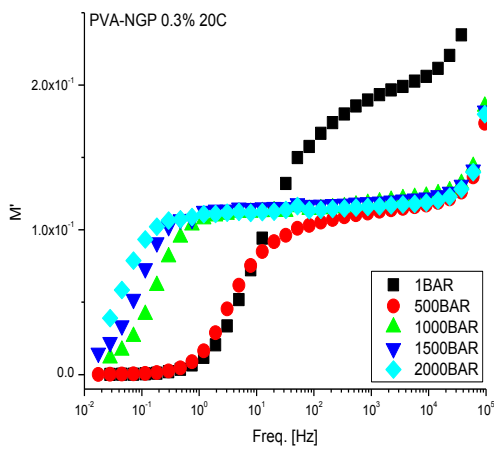
Στο Σχήμα 6.55 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των  $20^{\circ}\text{C}$ .



Σχήμα 6.54.α



Σχήμα 6.54.β

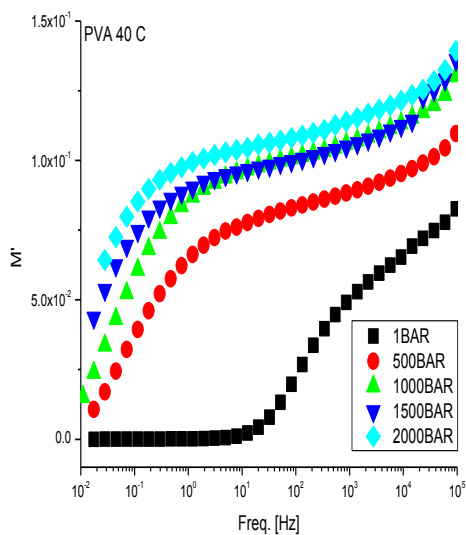


Σχήμα 6.55.γ

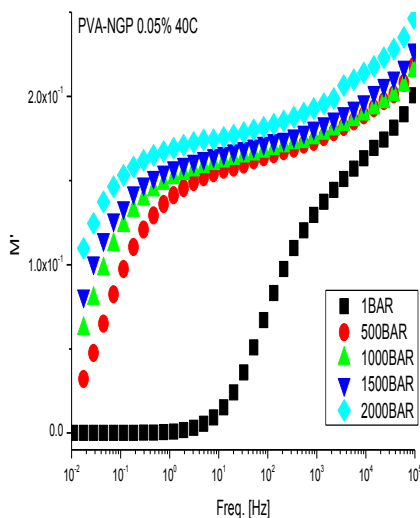
Σχήμα 6.55(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

## ΔΕΥΤΕΡΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (40°C)

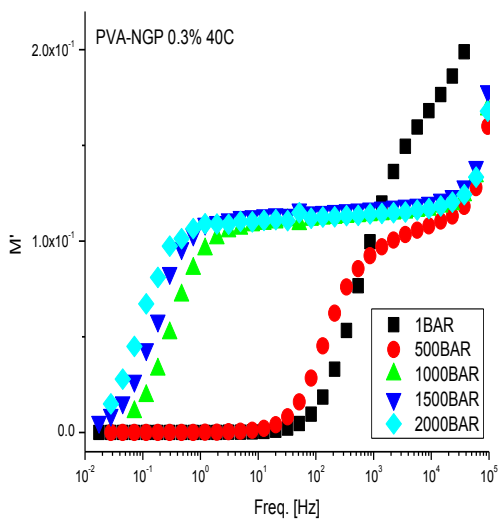
Στο Σχήμα 6.56 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 40°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.56.α



Σχήμα 6.56.β

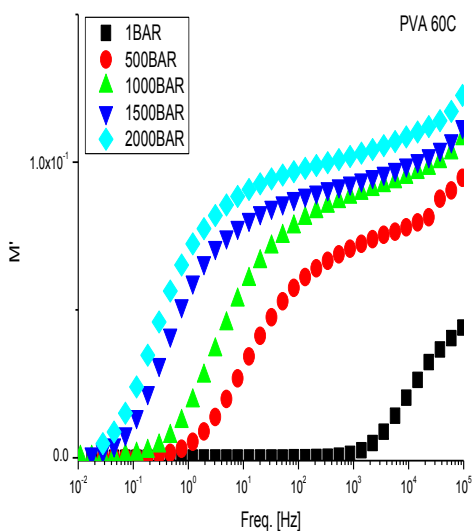


Σχήμα 6.56.γ

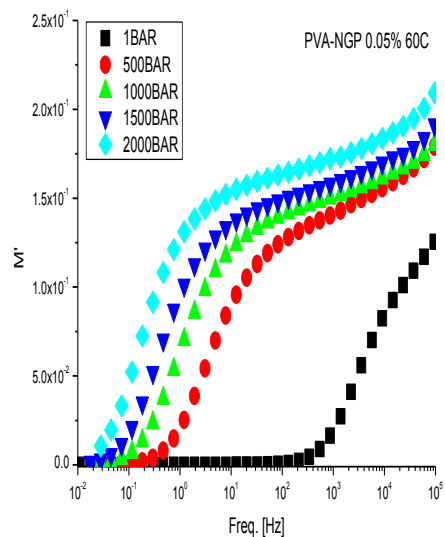
Σχήμα 6.56(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 40°C.

### ΤΡΙΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (60°C)

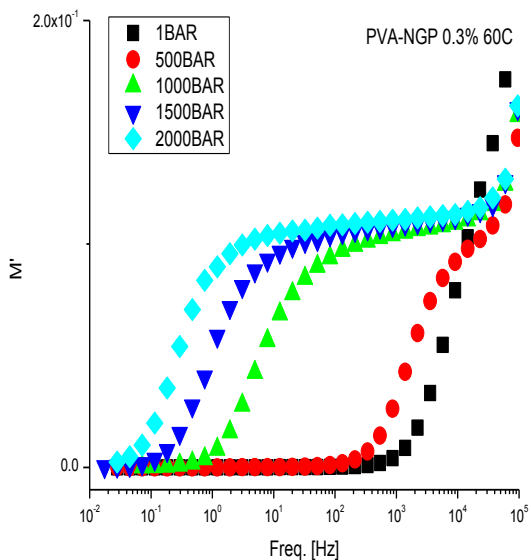
Στο Σχήμα 6.57 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 60°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.57.α



Σχήμα 6.57.β

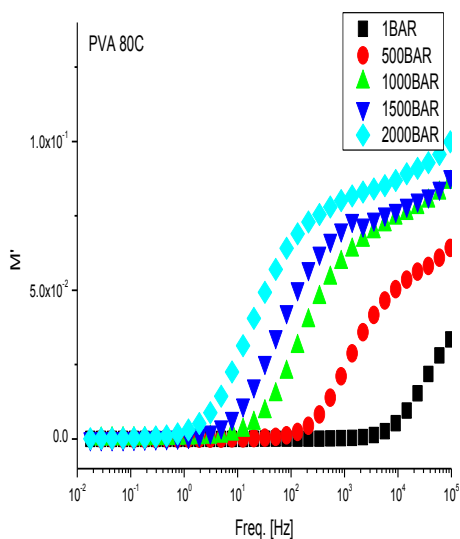


Σχήμα 6.57.γ

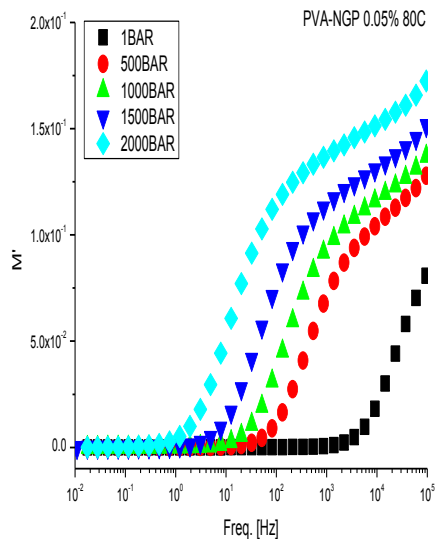
Σχήμα 6.57(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 60°C.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (80°C)

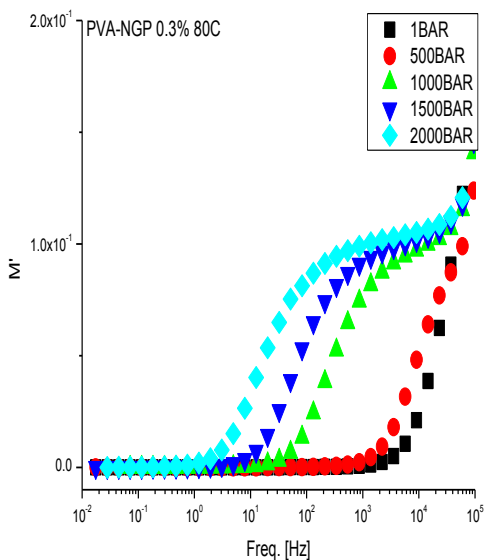
Στο Σχήμα 6.58 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 80°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.58.α



Σχήμα 6.58.β

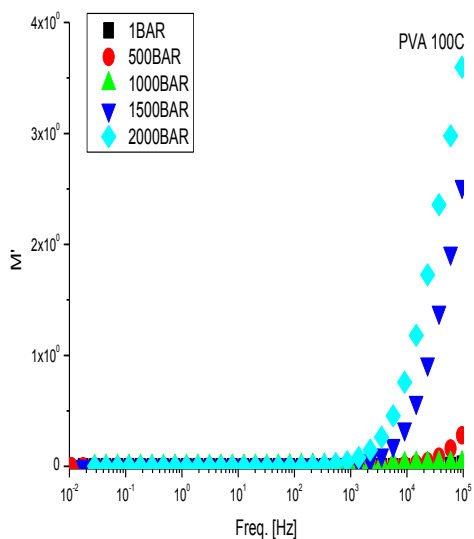


Σχήμα 6.58.γ

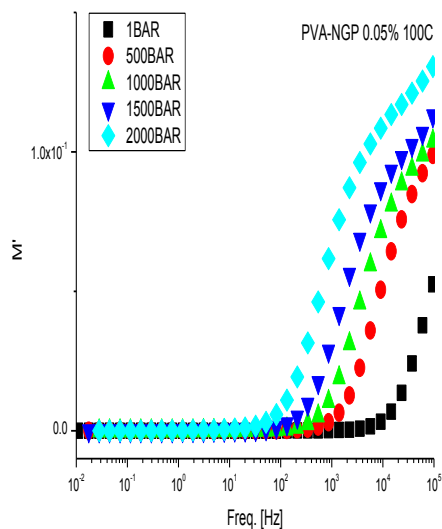
Σχήμα 6.58(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 80°C.

## ΠΕΜΠΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (100°C)

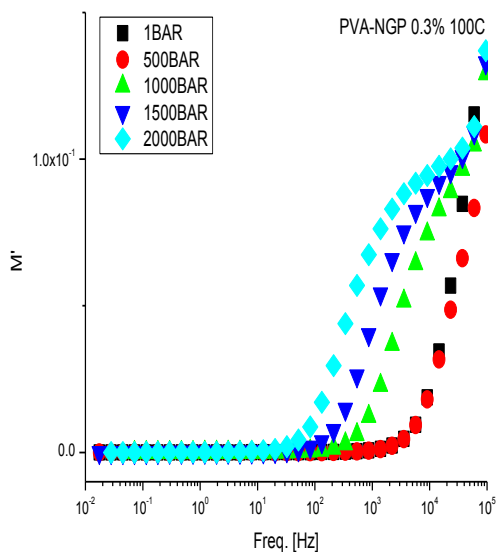
Στο Σχήμα 6.59 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 100°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.59.α



Σχήμα 6.59.β

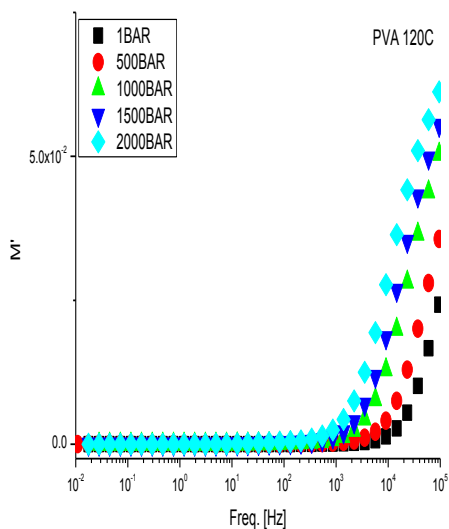


Σχήμα 6.59.γ

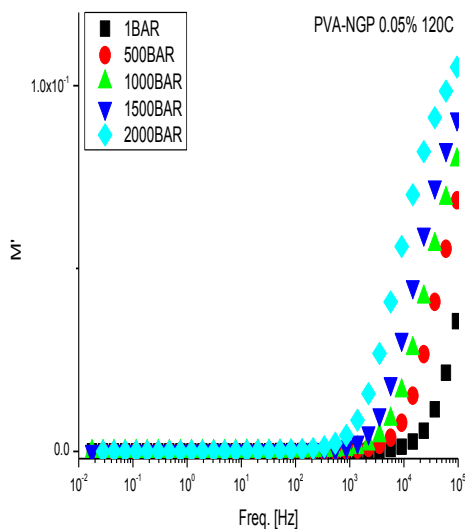
Σχήμα 6.59(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 100°C.

## ΕΚΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (120°C)

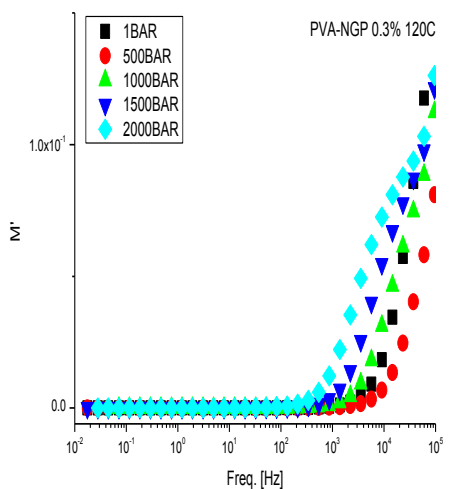
Στο Σχήμα 6.60 παρουσιάζονται τα ισοβαρή διηλεκτρικά φάσματα για την θερμοκρασία των 120°C για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.60.α



Σχήμα 6.60.β



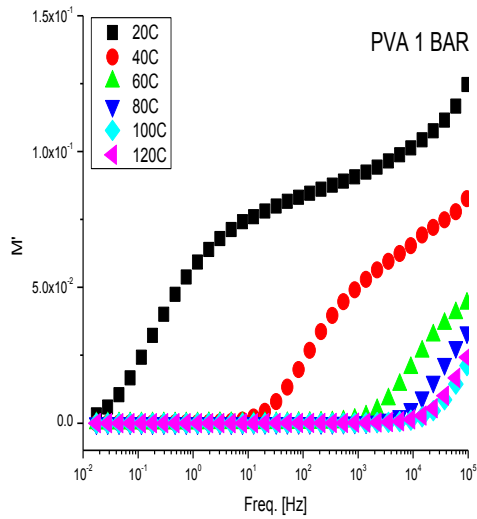
Σχήμα 6.60.γ

Σχήμα 6.60(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για τους 120°C.

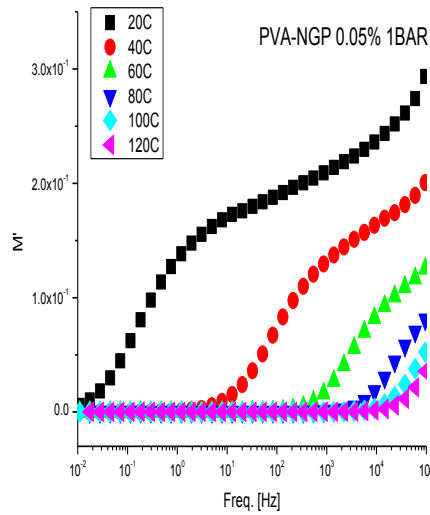
## ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΠΙΕΣΗΣ

### ΠΡΩΤΗ ΠΙΕΣΗ (1BAR)

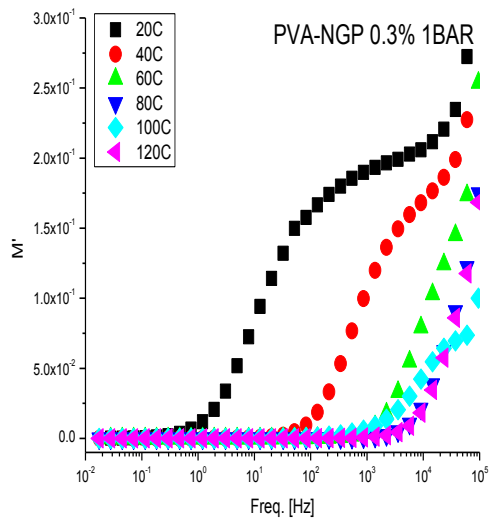
Στο Σχήμα 6.61 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την ατμοσφαιρική πίεση για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.61.α



Σχήμα 6.61.β

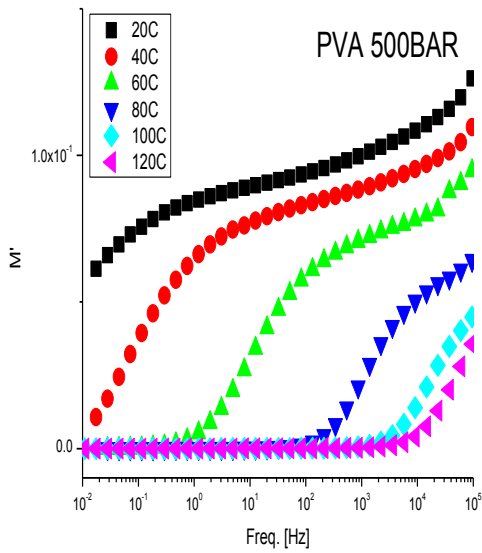


Σχήμα 6.61.γ

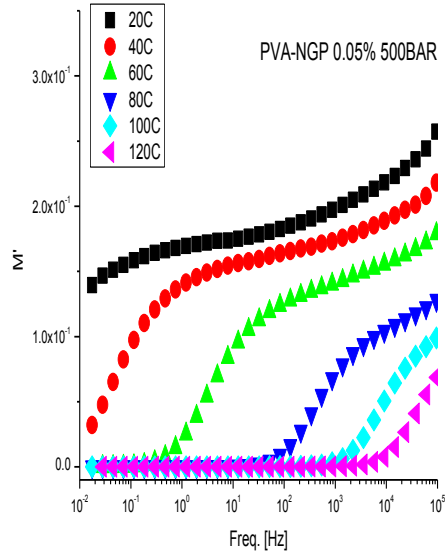
Σχήμα 6.61(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την ατμοσφαιρική πίεση.

### ΔΕΥΤΕΡΗ ΠΙΕΣΗ (500BAR)

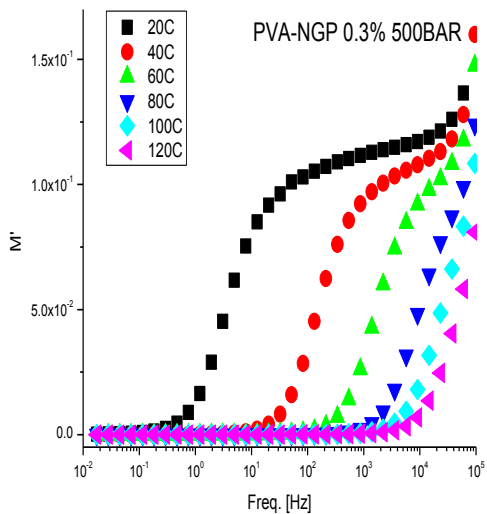
Στο Σχήμα 6.62 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση 500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.62.α



Σχήμα 6.62.β

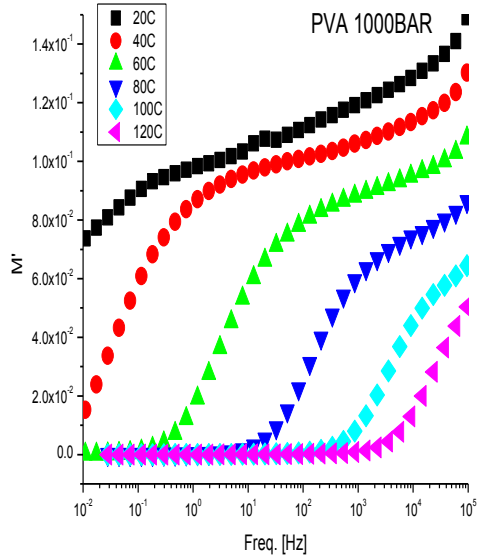


Σχήμα 6.62.γ

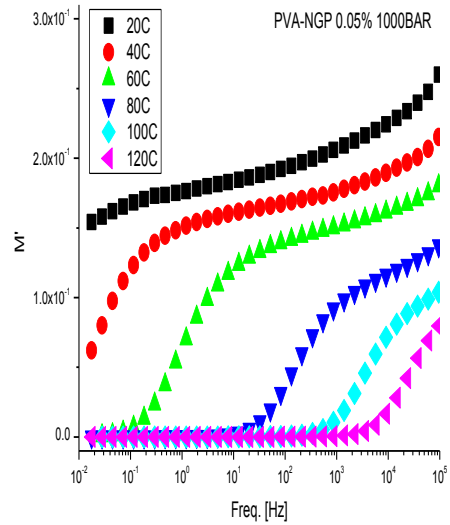
Σχήμα 6.62(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 500BAR.

### ΤΡΙΤΗ ΠΙΕΣΗ

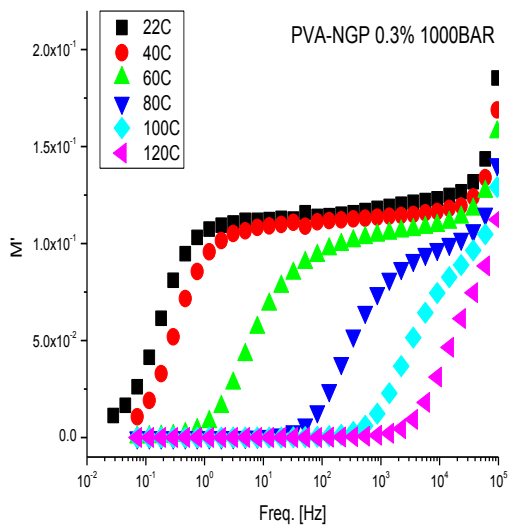
Στο Σχήμα 6.63 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση 1000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.63.α



Σχήμα 6.63.β

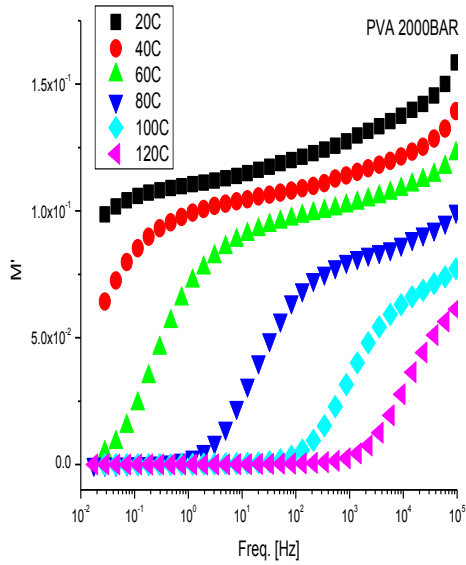


Σχήμα 6.63.γ

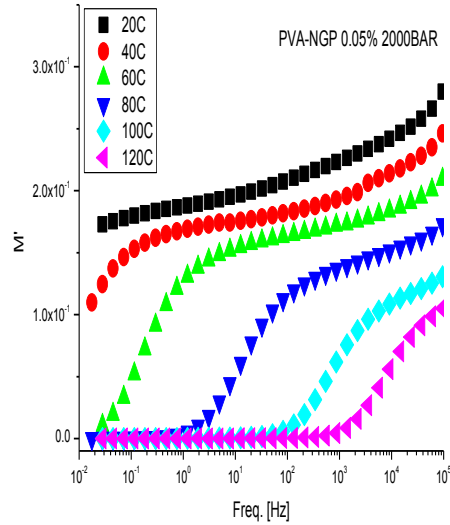
Σχήμα 6.63(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 1000BAR.

### ΤΕΤΑΡΤΗ ΠΙΕΣΗ (1500BAR)

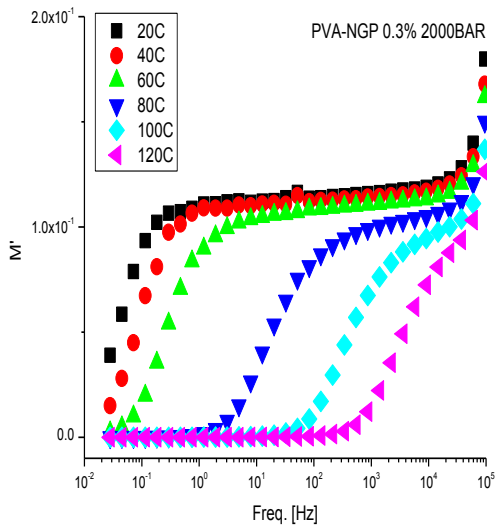
Στο Σχήμα 6.64 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση 1500BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.64.α



Σχήμα 6.64.β

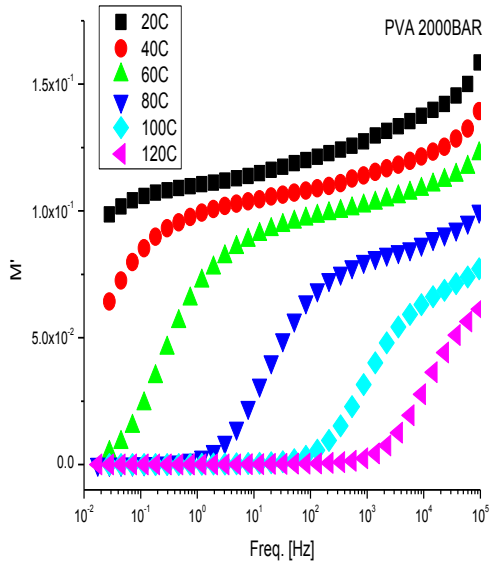


Σχήμα 6.64.γ

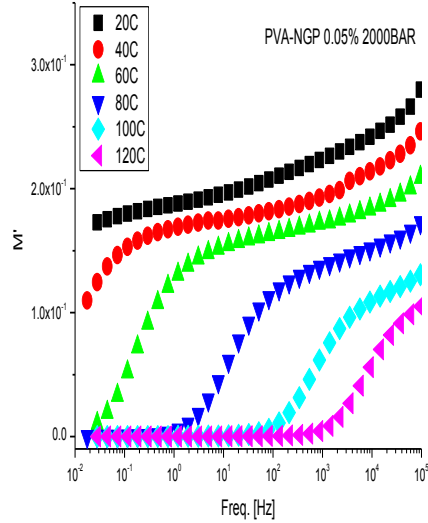
Σχήμα 6.64(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 1500BAR.

## ΠΕΜΠΤΗ ΠΙΕΣΗ (2000BAR)

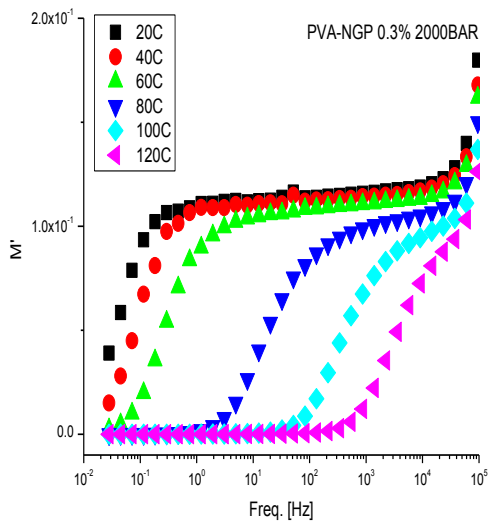
Στο Σχήμα 6.65 παρουσιάζονται τα ισόθερμα διηλεκτρικά φάσματα για την πίεση 2000BAR για τα τρία δείγματα.



Σχήμα 6.65.α



Σχήμα 6.65.β



Σχήμα 6.65.γ

Σχήμα 6.65(α-γ) Πειραματικά δεδομένα του πραγματικού μέρους ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας όπως καταγράφηκαν από το μετρητικό σύστημα για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% για την πίεση 2000BAR.

Το φάσμα μετατοπίζεται στις υψηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η αύξηση της πίεσης καθιστά τα φορτία χώρου λιγότερο ευκίνητα και για αυτόν τον λόγο το οριζόντιο τμήμα της συνάρτησης επικρατεί στο μεγαλύτερο τμήμα του εύρους των συχνοτήτων.

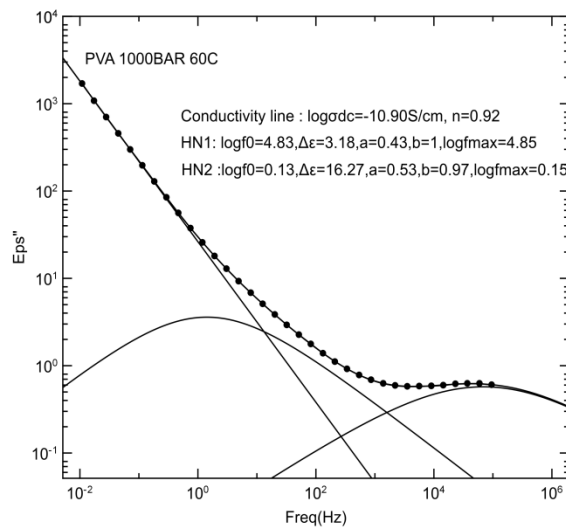
### 6.3.6 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ-ΠΡΩΤΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα διαγράμματα των προηγούμενων παραγράφων προκύπτουν τρεις πολύ σημαντικές παρατηρήσεις που σχετίζονται με την αλλαγή συμπεριφοράς των υλικών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση γεγονός που οφείλεται σε κάποια εν δυνάμει μετάβαση. Η πρώτη μετάβαση αφορά στο πρώτο πρωτόκολλο και την θερμοκρασία των 90°C. Μια πιθανή εξήγηση είναι η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση. Η συγκέντρωση 0.05% μπορεί να θεωρηθεί κρίσιμη. Τέλος, βλέπουμε ότι όλες οι συναρτήσεις επηρεάζονται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό στις μεταβολές της πίεσης μεταξύ 0 και 1000 BAR και σε μικρότερο από τα 1000 BAR κι άνω.

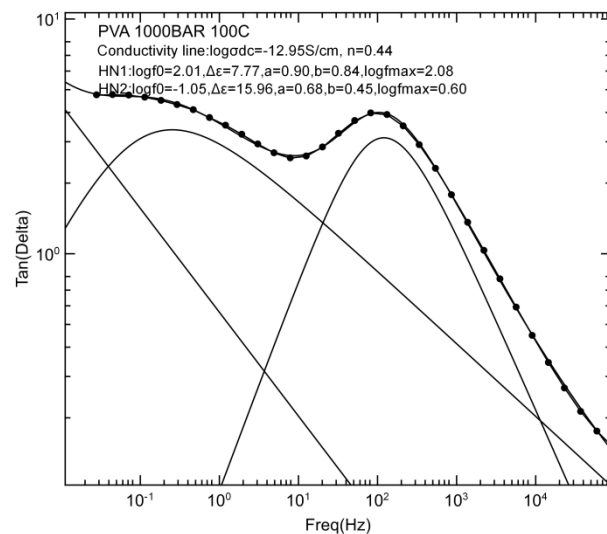
## 6.4 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΚΙ ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

### 6.4.1 ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΟΡΥΦΩΝ-ΧΑΡΑΞΗ ΓΡΑΜΜΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

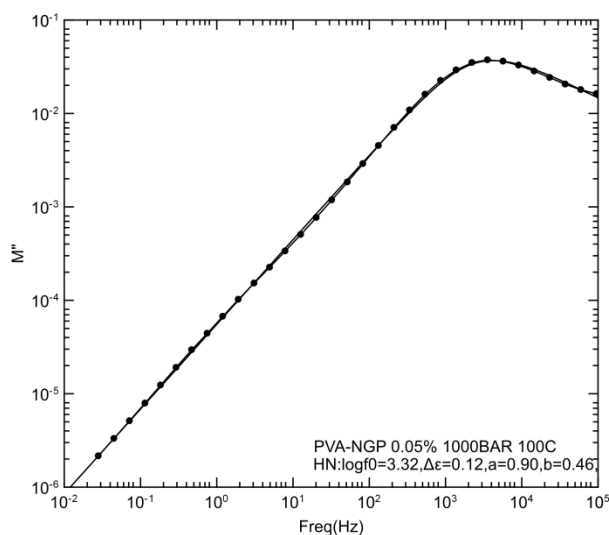
Σε δεύτερο επίπεδο ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα διαγράμματα των παραγράφων 6.2 κι 6.3 στα οποία έγινε προσαρμογή για να δούμε με μεγαλύτερη ακρίβεια τις διηλεκτρικές κορυφές που υπεισέρχονται στον μηχανισμό των διηλεκτρικών συναρτήσεων που καταγράφηκαν αλλά και τις γραμμές αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα, η προσαρμογή εφαρμόστηκε στις διηλεκτρικές κορυφές  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$  και  $M''$ . Καταγράφηκαν οι τιμές της κλίσης των γραμμών αγωγιμότητας καθώς κι οι συχνότητες στις οποίες παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές κορυφές κι οι κορυφές αγωγιμότητας. Ειδικότερα, για την συνάρτηση  $\epsilon''$  προσαρμόστηκε γραμμή αγωγιμότητας και μία ή δυο διηλεκτρικές κορυφές, για την συνάρτηση  $\tan\delta$  μια γραμμή αγωγιμότητας, η οποία όμως προσφέρει περισσότερο βοηθητικό ρόλο, και δύο ή τρεις διηλεκτρικές κορυφές και τέλος για την συνάρτηση  $M''$  μία κορυφή αγωγιμότητας ή και μία διηλεκτρική κορυφή. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται επιλεγμένα διαγράμματα στα οποία διαφαίνονται τα παραπάνω. Για τις γραμμές αγωγιμότητας σημαντικοί παράμετροι προσαρμογής είναι η κλίση της ευθείας καθώς κι το  $\log\sigma_{dc}$ . Από τις κορυφές προκύπτουν δύο συχνότητες μεγίστων  $\log f_0$  το οποίο είναι ένα θεωρητικό μέγιστο κι εξαρτάται από το μοντέλο προσαρμογής. Η δεύτερη συχνότητα ορίζεται ως  $f_{max}$  και πρόκειται για το πειραματικό μέγιστο. Στο σχήμα 6.66 παρουσιάζεται η προσαρμογή που επετεύχθη μέσω του προγράμματος Grafity Labs για ενδεικτικές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας για τις διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\tan\delta$  και  $M''$ . Οι διηλεκτρικές κορυφές είναι κορυφές HN σε επιλεγμένα δείγματα.



Σχήμα 6.66.α



Σχήμα 6.66.β



Σχήμα 6.67.γ

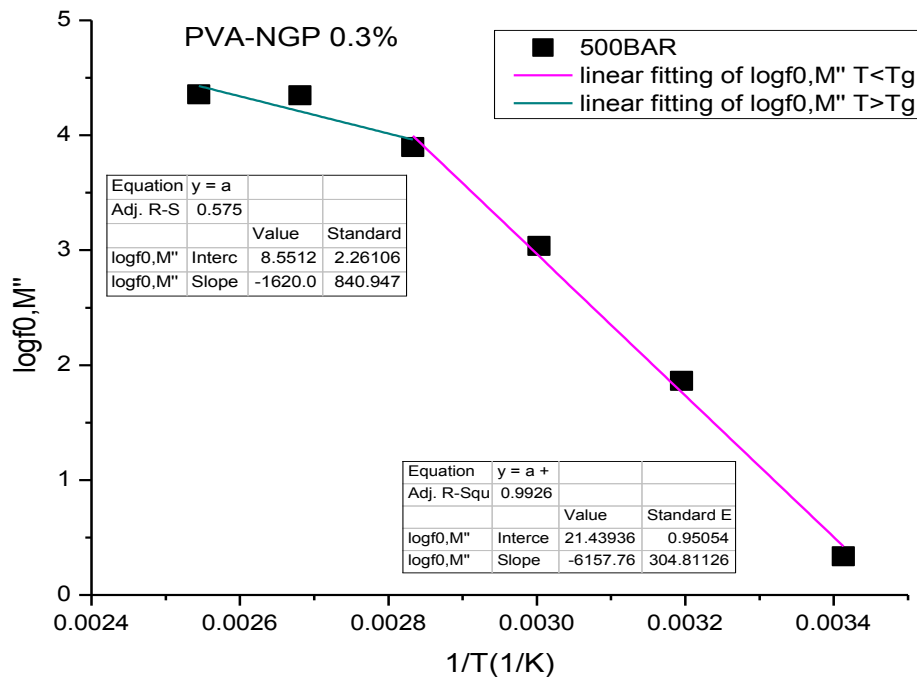
Σχήμα 6.66(α-γ) Ενδεικτικές εικόνες προσαρμογής κι οι παράμετροί τους για τις κορυφές HN και την γραμμή αγωγιμότητας.

Παρατηρούμε κάτι που είχε τονισθεί και στην προηγούμενη παράγραφο· σε ορισμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας η διηλεκτρική κορυφή δεν καταγράφεται ή δεν ολοκληρώνεται εντός του παραθύρου του μετρητικού οργάνου.

## 6.4.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗΣ

### 6.4.2.1 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Για την εξαγωγή της ενέργειας ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στις παραμέτρους που υπολογίστηκαν από την προσαρμογή της παραγράφου 6.4.1. Αναλυτικότερα, χαράχτηκαν οι τιμές  $\log f_{max}$ ,  $\log f_0$  για τις διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta$  και  $M''$  και  $\log \sigma_{DC}$  για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon''$  σε διάγραμμα και οριζόντιο άξονα την αντίστροφη θερμοκρασία  $1/T$ . Το Σχήμα 6.67 αποτελεί ένα ενδεικτικό διάγραμμα.



Σχήμα 6.67 Τιμές του  $\log f_0$  όπως υπολογίστηκαν στην παράγραφο 6.4.1 για όλες τις θερμοκρασίες και γραμμικές προσαρμογές για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$ . Στους πίνακες καταγράφονται οι τιμές της κλίσης και του σταθερού όρου.

Στην παρούσα ανάλυση έγινε γραμμική προσαρμογή σε δύο περιοχές θερμοκρασιών, για  $T < T_g$  και  $T > T_g$ .  $T_g$  είναι η θερμοκρασιακή περιοχή που υπολογίστηκε ότι γίνεται αλλαγή φάσης και για αυτό υπολογίζονται δύο ενέργειες ενεργοποίησης, μία όταν το δείγμα βρίσκεται στην κρυσταλλική κατάσταση  $E_{act, g}$  και μία όταν βρίσκεται στην κομμωδή κατάσταση  $E_{act, r}$ . Είναι εμφανές κι από το Σχήμα 6.67 ότι η συμπεριφορά της παραμέτρου αλλάζει για θερμοκρασίες πάνω από την περιοχή (80°C-90°C) και για αυτό είναι εφικτός ο υπολογισμός δύο διαφορετικών ενεργειών. Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε από τον τύπο

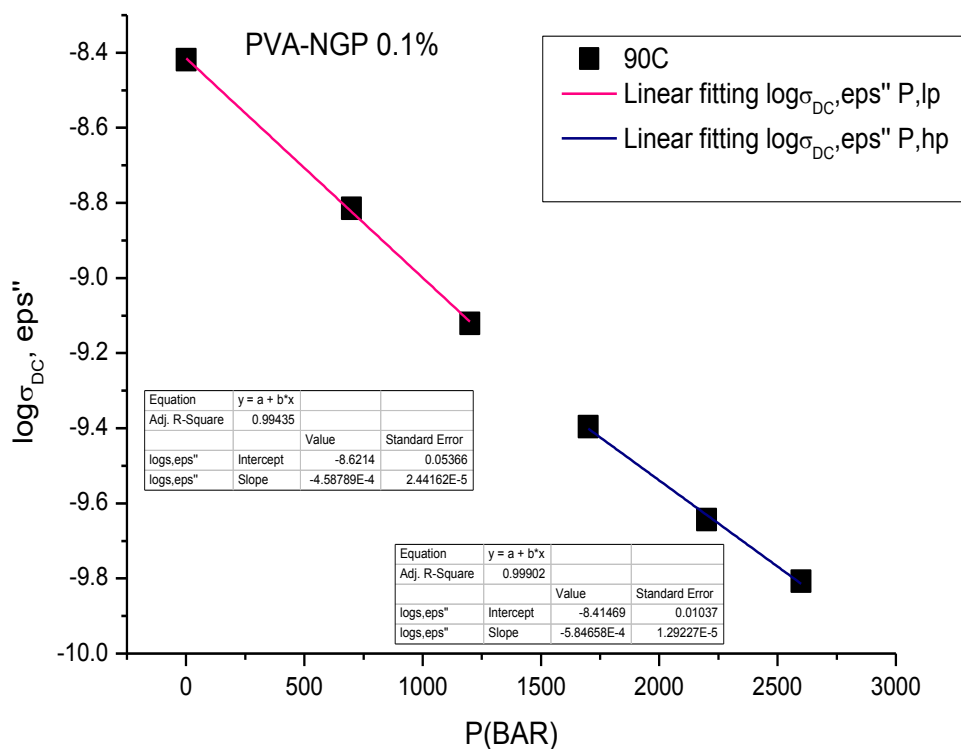
$$E_{act} = -2.3 \cdot k_B \cdot \frac{d \log X}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

όπου  $X = \sigma_{DC}, f_0, f_{max}$ ,  $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$  (σταθερά Boltzmann) και  $\frac{d \log X}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$  η κλίση b της ευθείας.

Κατ'αντιστοιχία υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης από τις παραμέτρους  $\log f_{max}$  και  $\log \sigma_{DC}$  για τις διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta$  και  $M''$ .

### 6.4.2.2 ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ

Για την εξαγωγή του όγκου ενεργοποίησης πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στις παραμέτρους που υπολογίστηκαν από την προσαρμογή της παραγράφου 6.4.1. Αναλυτικότερα, χαράχτηκαν οι τιμές  $\log f_{\max}$ ,  $\log f_0$  για τις διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta$  και  $M''$  και  $\log \sigma_{DC}$  για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon''$  σε διάγραμμα και οριζόντιο άξονα την πίεση P. Το Σχήμα 6.68 αποτελεί ένα ενδεικτικό διάγραμμα.



Σχήμα 6.68 Τιμές του  $\log \sigma_{DC}$  όπως υπολογίστηκαν στην παράγραφο 6.4.1 για όλες τις πιέσεις και γραμμικές προσαρμογές για πιέσεις μεγαλύτερες της  $P_g$ . Στους πίνακες καταγράφονται οι τιμές της κλίσης και του σταθερού όρου.

Στην παρούσα ανάλυση έγινε γραμμική προσαρμογή σε δύο περιοχές πιέσεων, σε χαμηλές πιέσεις P,lp και σε υψηλές πιέσεις P,hp με όριο των δύο περιοχών κοντά στα 1000BAR. Η περιοχή αυτή είναι η περιοχή πιέσεων που υπολογίστηκε ότι γίνεται αλλαγή φάσης και για αυτό υπολογίζονται δύο όγκοι ενεργοποίησης, ένας όταν το δείγμα βρίσκεται στις χαμηλές πιέσεις Uact,lp κι ένας όταν βρίσκεται σε υψηλές Uact,hp. Είναι εμφανές κι από το Σχήμα 6.68 ότι η συμπεριφορά της παραμέτρου αλλάζει για πιέσεις πάνω από την περιοχή (1000BAR-1200BAR) και για αυτό είναι εφικτός ο υπολογισμός δύο διαφορετικών όγκων. Ο όγκος ενεργοποίησης υπολογίστηκε από τον τύπο

$$U_{act} = -2.3 \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{d \log X}{dP}$$

όπου  $X = \sigma_{DC}, f_0, f_{max}, k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K (σταθερά Boltzmann),  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία σε K και  $\frac{d \log X}{dP}$  η κλίση  $b$  της ευθείας.

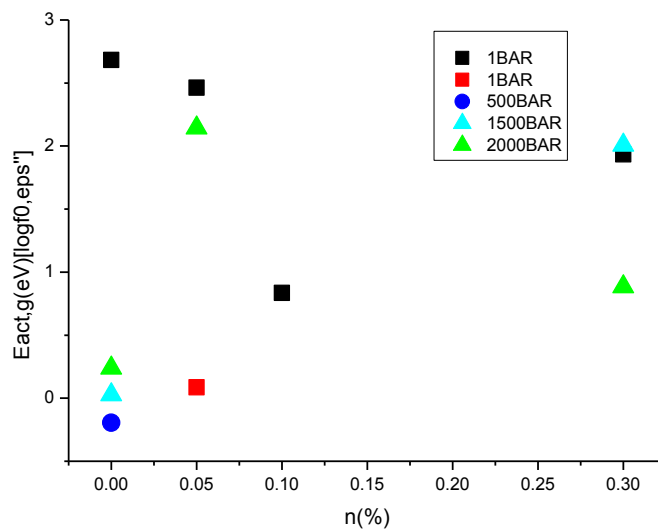
Κατ'αντιστοιχία υπολογίστηκε ο όγκος ενεργοποίησης από τις παραμέτρους  $\log f_{max}$  και  $\log f_0$  για τις διηλεκτρικές συναρτήσεις  $\epsilon''$ ,  $\tan \delta$  και  $M''$ .

### 6.4.3 ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ( $E_{act}$ )-ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ( $U_{act}$ )

Οι παράγραφοι που ακολουθούν παρουσιάζουν την ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης και της πίεσης και τον όγκο ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τον ορισμό της εξίσωσης του Arrhenius ενέργεια ενεργοποίησης θεωρείται η πειραματική παράμετρος που μας υποδεικνύει την ευαισθησία του υλικού στις αλλαγές της θερμοκρασίας. Η ενέργεια ενεργοποίησης ως ύψος φραγμού δυναμικού είναι θετική· θέτω πρόσημο υποδηλώνει το είδος του μηχανισμού από τον οποίο εγκλωβίζονται τα μόρια από το πηγάδι δυναμικού. Ο όγκος ενεργοποίησης δεν είναι ο στατικός όγκος των ατόμων παρά αποτελεί το δυναμικό μέτρο διαστολής ή συστολής των ατόμων ή των ηλεκτρονίων κατά την πραγμάτωση της διαδικασίας μεταφοράς των. Συνεπώς ένας θετικός όγκος μαρτυρά τη διαστολή των μορίων ενώ το αρνητικό πρόσημο τη συστολή. Παρόλο που το πρόσημο της ενέργειας και του όγκου ενεργοποίησης έχει φυσική σημασία επειδή ένα αρνητικό πρόσημο μπορεί να προέρχεται από προσαρμογή σε δύο σημεία μπορεί να χαρακτηριστεί artifact και δεν εμβαθύνουμε σε αυτό στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας.

#### 6.4.3.1 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ( $\epsilon''$ )

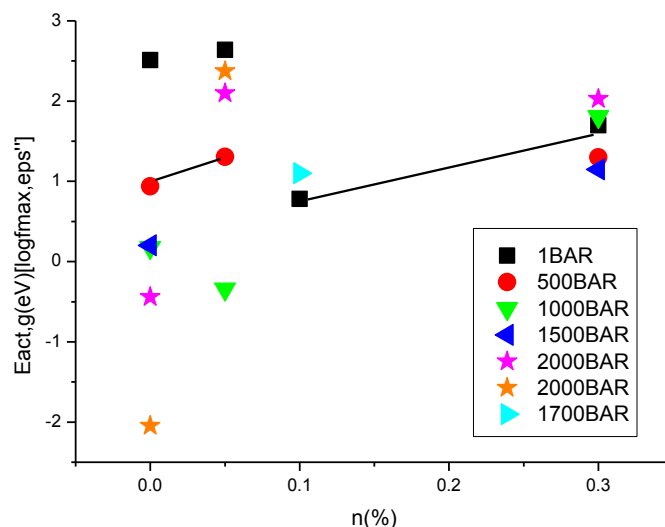
##### ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,g}$ )



Σχήμα 6.69 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $f_0$  στην κρυσταλλική κατάσταση.

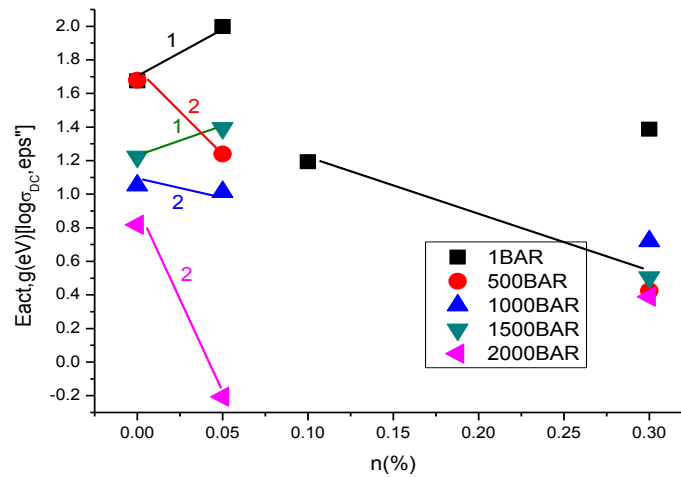
Στο Σχήμα 6.69 αναπαρίστανται οι υπολογισμένες ενέργειες ενεργοποίησης προσημασμένες που έχουν την δυνατότητα να αξιολογηθούν. Οι περισσότερες ενέργειες είναι θετικές. Από την κυρίαρχη κορυφή (μαύρα τετράγωνα) της πίεσης 1 BAR και από την πίεση 2000BAR υπάρχει η τάση για αλλαγή μονοτονίας σε συγκέντρωση κοντά στο 0.1%. Αυτό δεν είναι ξεκάθαρο αλλά γίνεται πιο κατανοητό αν ο

αναγνώστης ανατρέξει στο Σχήμα 6.72 στο οποίο φαίνεται ότι η ενέργεια μειώνεται με την πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης και κατόπιν μειώνεται. Ενδεικτικά εισάγουμε στο σχήμα και κάποιες επιπλέον κορυφές όχι άμεσα αξιοποιήσιμες (δευτερεύουσα κορυφή 1 BAR- κόκκινα τετράγωνα ,500 BAR και 1500BAR ) για να έχει ο αναγνώστης μια πιο ευρεία άποψη. Τονίζεται ότι τα πειραματικά δεδομένα τα οποία συλλέξαμε στις μετρήσεις της συγκέντρωσης 0.1% αντιστοιχούν σε τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που συγκλίνουν μεταξύ τους, για αυτό ενδεικτικά χαράξαμε για την ατμοσφαιρική πίεση. Οι τιμές αυτές παύουν να ισχύουν για τις ακραίες συνθήκες του πειράματος (τιμές πίεσης μεγαλύτερες των 2000 BAR). Οι πλειοψηφία των τιμών έχουν θετικό πρόσημο.



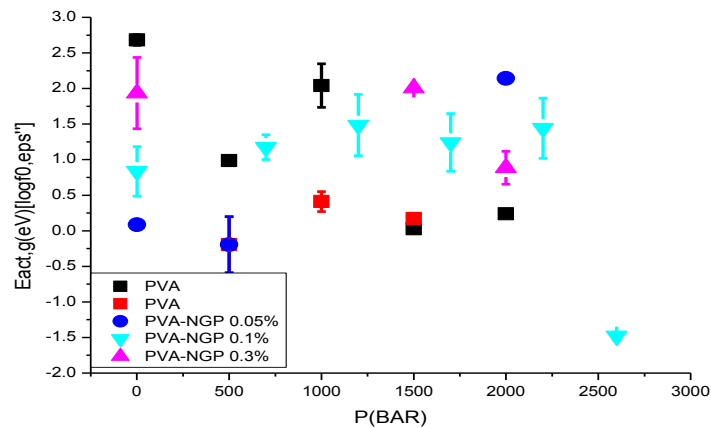
Σχήμα 6.70 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο fmax στην κρυσταλλική κατάσταση.

Αρχικά, τα πειραματικά δεδομένα που συλλέξαμε στις μετρήσεις της συγκέντρωσης 0.1% αντιστοιχούν σε τιμές ενέργειας ενεργοποίησης που συγκλίνουν μεταξύ τους, για αυτό ενδεικτικά χαράξαμε για την ατμοσφαιρική πίεση και την πίεση 1700BAR (μέχρι τα 2000 BAR). Οι τιμές αυτές παύουν να ισχύουν για τις ακραίες συνθήκες πίεσης του πειράματος (τιμές πίεσης μεγαλύτερες των 2000 BAR). Με βάση το γεγονός αυτό η ατμοσφαιρική πίεση παρουσιάζει ακρότατο στην συγκέντρωση αυτή. Η ίδια συγκέντρωση αποτελεί το όριο των δύο οικογενειών που παρατηρούνται για τις πιέσεις 500BAR και 2000BAR (συνεχής μαύρη γραμμή που χαράχθηκε για λόγους ευκολίας του αναγνώστη) και για την πίεση 1500BAR (όπου με την συγκέντρωση η ενέργεια αυξάνει με φθίνοντα ρυθμό) αποτελεί το σημείο στο οποίο ο ρυθμός μειώνεται. Η πίεση των 1000 BAR παρουσιάζει ακρότατο στην συγκέντρωση 0.05%. Ακόμα για το πρώτο δείγμα καθώς αυξάνεται η πίεση μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης. Για τα δείγματα PVA-NGP 0.05% και PVA-NGP 0.3% μειώνεται μέχρι τα 1000 BAR και μετά αυξάνεται. Η πλειοψηφία των ενεργειών θετική (εξαιρέση το PVA στα 2000 BAR και το PVA-NGP 0.05% στα 1000BAR).



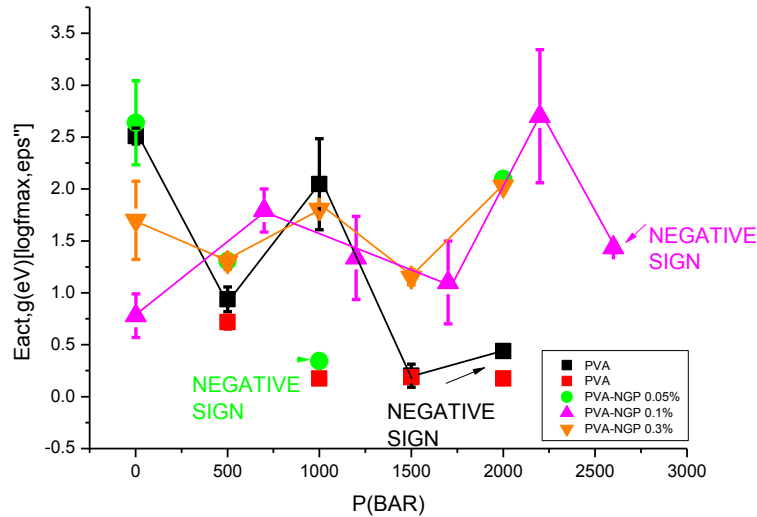
Σχήμα 6.71 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στην κρυσταλλική κατάσταση.

Και σε αυτήν την απεικόνιση οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης έχουν την τάση να συγκλίνουν σε μία τιμή, ενδεικτικά προτιμήθηκε να παρουσιαστεί η ατμοσφαιρική πίεση για την 0.1% συγκέντρωση. Σχηματίζονται δύο οικογένειες μετρήσεων με όριο την συγκέντρωση 0.1% όπως χαράχθηκε στο Σχήμα 6.71. Οι οικογένειες είναι διαφορετικές για την ατμοσφαιρική πίεση και για τα 1500 BAR (υποοικογένεια 1) και διαφορετικές για τις υπόλοιπες πιέσεις (υποοικογένεια 2). Δεν διαφαίνεται ακρότατο, εκτός από τα 1000BAR και 2000 BAR στο 0.05%. Τέλος στα δείγματα δύο πρώτα δείγματα (PVA κι PVA-NGP 0.05%) και στο τελευταίο δείγμα (PVA-NGP 0.3%) η ενέργεια μειώνεται με την αύξηση της πίεσης με εξαίρεση τα 1500BAR και τα 1000BAR αντίστοιχα.



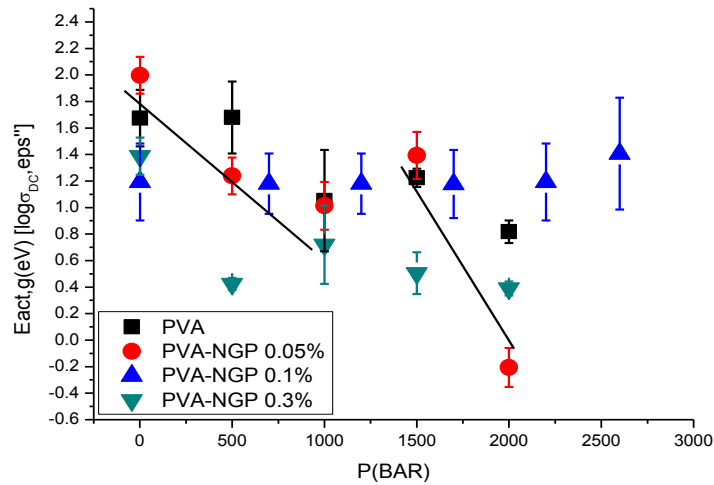
Σχήμα 6.72 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της πίεσης για την παράμετρο  $f_0$  στην κρυσταλλική κατάσταση.

Η απεικόνιση του Σχήματος 6.72 διασαφηνίζει τα δεδομένα. Αρχικά είναι εμφανής η τάση για σύγκλιση των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης για πιέσεις χαμηλότερες των 2000BAR εντός των σφαλμάτων όπως παρατηρήθηκε στο Σχήμα 6.69. Ακόμα διακρίνεται η τάση για αύξηση της ενέργειας κοντά στα 1000BAR και κατόπιν εκ νέου μείωσης. Η ενέργεια με την πρώτη αύξηση της συγκέντρωσης μειώνεται και αυξάνεται μετά την αύξηση της συγκέντρωσης μετά την 0.1% και σε αυτό οφείλεται η αλλαγή μονοτονίας που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 6.69.



Σχήμα 6.73 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει της πίεσης για την παράμετρο  $f_{max}$  στην κρυσταλλική κατάσταση.

Παρατηρείται ένα μοτίβο σε σχήμα "W" με αλλαγή κοντά στα 1000BAR το οποίο δείχνει να μετακινείται στις μεγαλύτερες πιέσεις με την αύξηση της συγκέντρωσης. Οι συνεχείς χρωματιστές γραμμές χάραχθηκαν με μοναδικό σκοπό να βοηθήσουν τον αναγνώστη να διακρίνει το μοτίβο. Παρόλο που το πρόσημο της ενέργειας και του όγκου ενεργοποίησης έχει φυσική σημασία επειδή ένα αρνητικό πρόσημο μπορεί να προέρχεται από προσαρμογή σε δύο σημεία μπορεί να χαρακτηριστεί artifact και δεν εμβαθύνουμε σε αυτό στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας.

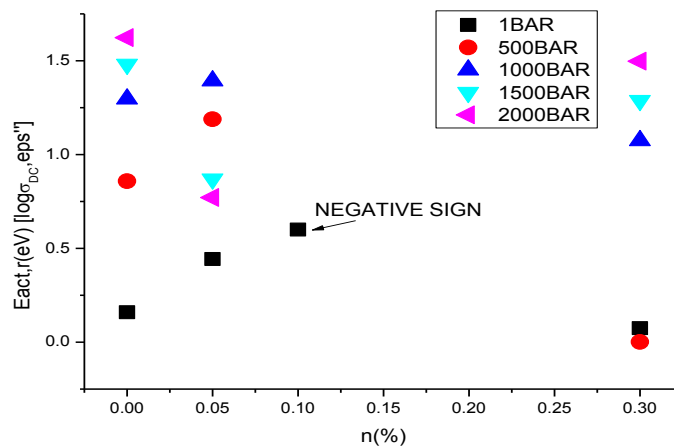


Σχήμα 6.74 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της πίεσης για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στην κρυσταλλική κατάσταση.

Οι τιμές ενέργειας για την 0.1% συγκέντρωση αλλάζουν ανεπαίσθητα. Για όλα τα υπόλοιπα δείγματα παρατηρούνται δύο οικογένειες σημείων, αυτά μέχρι την περιοχή των 1000 BAR όπου έχουν πτωτική τάση με την άνοδο της πίεσης και αυτά μετά την περιοχή αυτή που έχουν την ίδια τάση. Οι γραμμές χαράχθηκαν για να αναδείξουν το μοτίβο αυτό. Οι τιμές της ενέργειας είναι θετικές με εκτός από την ενέργεια του δείγματος PVA-NGP 0.05% στα 2000 BAR.

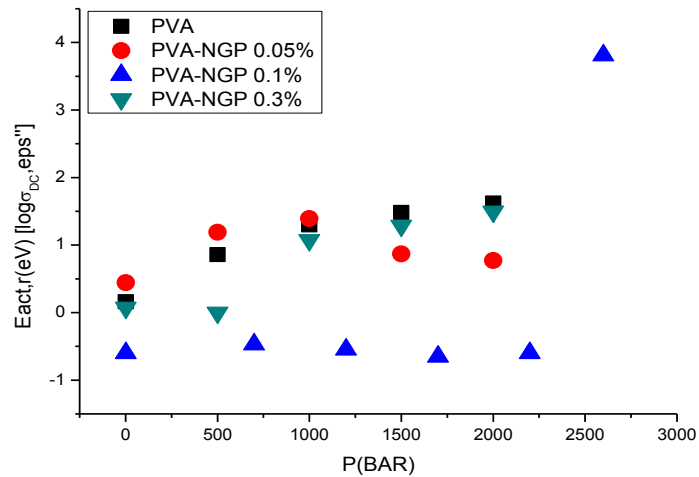
#### ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΟΜΜΙΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,r}$ )

Στην κομμώδη κατάσταση οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης δεν είναι άμεσα αξιοποιήσιμες για τις παραμέτρους  $f_0$  και  $f_{max}$ .



Σχήμα 6.75 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στην κομμώδη κατάσταση.

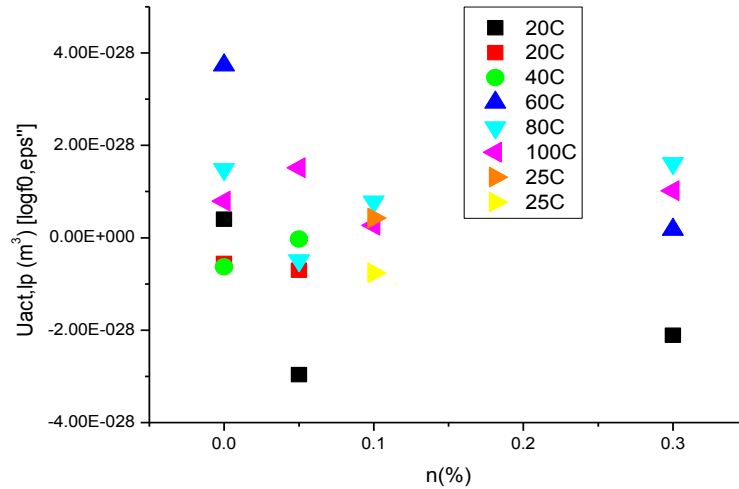
Ο μηχανισμός που υποκρύπτεται πίσω από τα δεδομένα του Σχήματος 6.75 υποδηλώνει θετικό πρόσημο για όλες τις τιμές πλην της σημειωμένης. Διαφαίνεται ότι μετά την συγκέντρωση 0.1% αλλάζει η μονοτονία της ενέργειας και σαφέστερα για πιέσεις 1000BAR, 1500BAR και 2000BAR παρουσιάζεται ελάχιστο ενώ για την ατμοσφαιρική πίεση μέγιστο. Η πίεση 500 BAR παρουσιάζει μέγιστο στην συγκέντρωση 0.05%. Οι τιμές ενέργειας για την 0.1% συγκέντρωση αλλάζουν ανεπαίσθητα με την μεταβολή της πίεσης μέχρι τα 2000BAR και ενδεικτικά χαράχθηκε η ατμοσφαιρική πίεση. Η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης με εξαίρεση το δείγμα PVA-NGP 0.05% όπου από τα 1500BAR και άνω μειώνεται. Όλα τα παραπάνω διαφαίνονται καλύτερα στο Σχήμα 6.76.



Σχήμα 6.76 Ενέργεια ενεργοποίησης συναρτήσει της πίεσης για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στην κομμωδή κατάσταση.

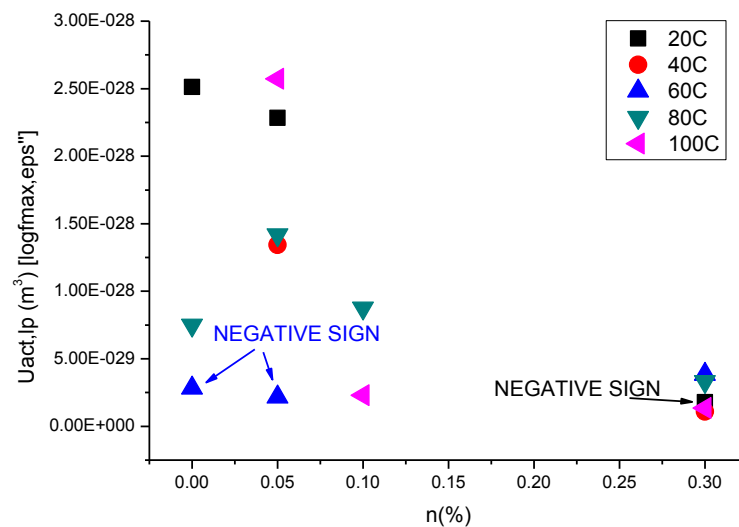
Για τα δείγματα PVA και PVA-NGP 0.3% η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης με φθίνοντα ρυθμό ο οποίος έχει μικρότερο βήμα μετά τα 1000BAR ενώ στο PVA-NGP 0.05% παρουσιάζει ακρότατο στην ίδια πίεση. Οι τιμές της συγκέντρωσης 0.1% είναι αρνητικές και συγκλίνουν κοντά στο 0.5 eV μέχρι και τα 2200 BAR. Με εξαίρεση την ιδιάζουσα συγκέντρωση 0.1% μέχρι και τα 1000 BAR η αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει αύξηση ενέργειας μέχρι την 0.05% συγκέντρωση και μετά μείωση ενέργειας και μετά τα 1000BAR η αύξηση της συγκέντρωσης έχει αντίθετη πορεία.

ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΧΑΜΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ( $U_{act,lp}$ )



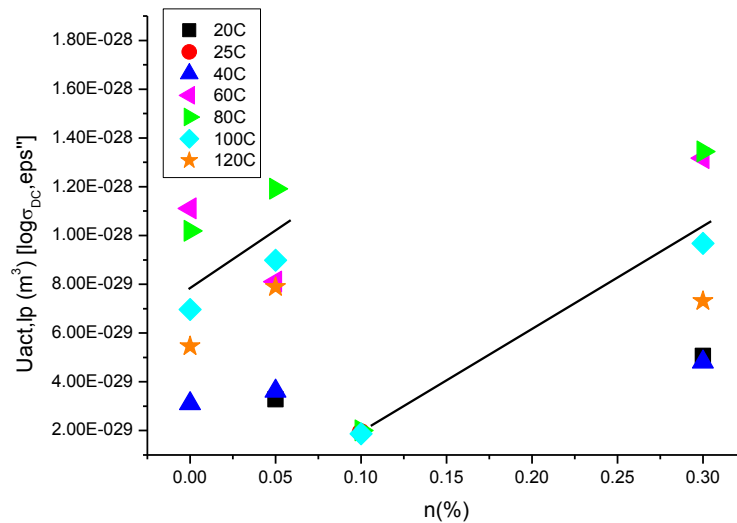
Σχήμα 6.77 Ο όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $f_0$  στις χαμηλές πιέσεις.

Από τις τιμές για θερμοκρασίες 80°C και 100°C διαφαίνεται ακρότατο στην συγκέντρωση 0.05%. Για την κύρια κορυφή του 0.1% σύγκλιση τιμών σε μία τιμή όγκου. Παρατηρείται σχηματισμός δύο οικογενειών μετρήσεων για τις μικρές θερμοκρασίες (20 °C και 40 °C) όπως χαράχθηκε στο Σχήμα 6.77.



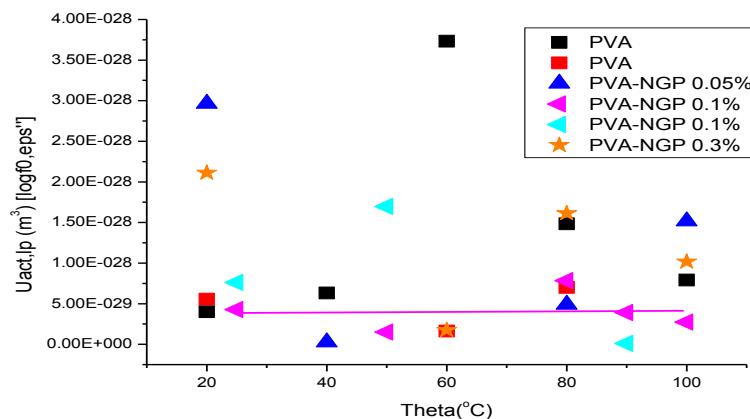
Σχήμα 6.78 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $f_{max}$  στις χαμηλές πιέσεις.

Οι τιμές για τη συγκέντρωση 0.3% συγκλίνουν σε μια τιμή. Για τα πρώτα δείγματα (PVA, PVA-NGP 0.05%) και για το PVA-NGP 0.3% με την αύξηση της θερμοκρασίας ο όγκος μειώνεται μέχρι τους 60°C κι 80°C αντίστοιχα και μετά αυξάνεται κάτι που φαίνεται καλύτερα στο Σχήμα 6.81. Για την θερμοκρασία 60°C οι τιμές του όγκου δεν αλλάζουν αισθητά, για την θερμοκρασία 80°C παρουσιάζεται μέγιστο στην συγκέντρωση 0.05% ενώ για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες η μονοτονία δεν αλλάζει.



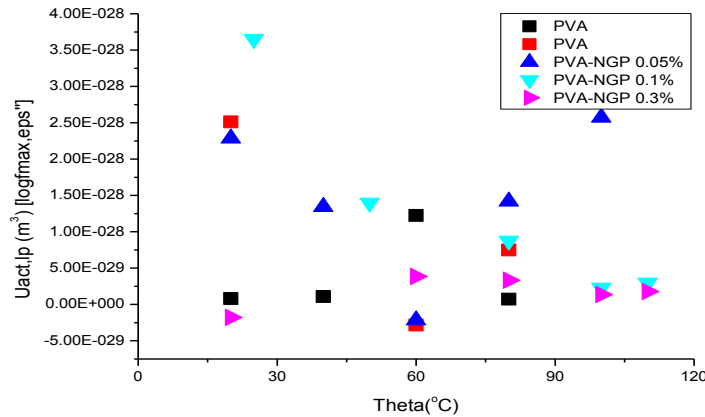
Σχήμα 6.79 Όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $\sigma_{dc}$  στις χαμηλές πιέσεις.

Βλέπουμε συγκέντρωση των τιμών του όγκου ενεργοποίησης για την συγκέντρωση 0.1% σε μία τιμή. Όλοι οι όγκοι είναι θετικοί. Στους 60°C παρατηρείται ελάχιστο στην συγκέντρωση 0.1%. Σε όλες τις υπόλοιπες θερμοκρασίες σχηματίζονται οι οικογένειες σημείων όπως χαράχθηκαν στο Σχήμα 6.79.



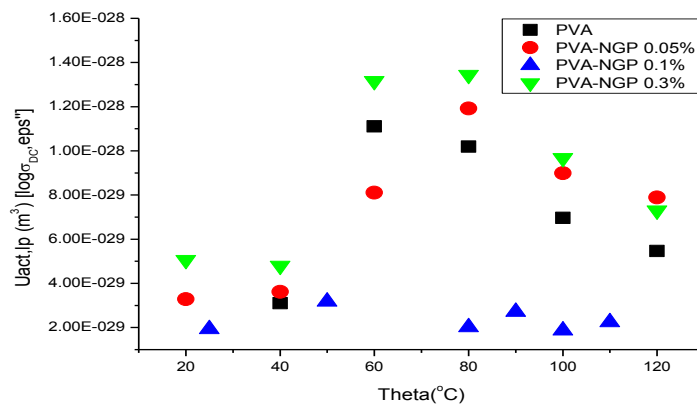
Σχήμα 6.80 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την παράμετρο  $f_0$  στις χαμηλές πιέσεις .

Παρατηρείται μέγιστο (για την κύρια κορυφή του PVA και την δευτερεύουσα κορυφή του PVA-NGP 0.1%) ή ελάχιστο (για την δευτερεύουσα κορυφή PVA, και τις κορυφές PVA-NGP 0.05% και PVA-NGP 0.3%) κοντά στην θερμοκρασιακή περιοχή των 60°C. Για τα δοκίμια με δύο κορυφές το ένα παρουσιάζει μέγιστο και το άλλο ελάχιστο. Όλοι οι όγκοι είναι θετικοί με εξαίρεση τους όγκους για 20°C. Η κύρια κορυφή της συγκέντρωσης 0.1% δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές του όγκου με την αλλαγή της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.81 Όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την παράμετρο fmax στις χαμηλές πιέσεις.

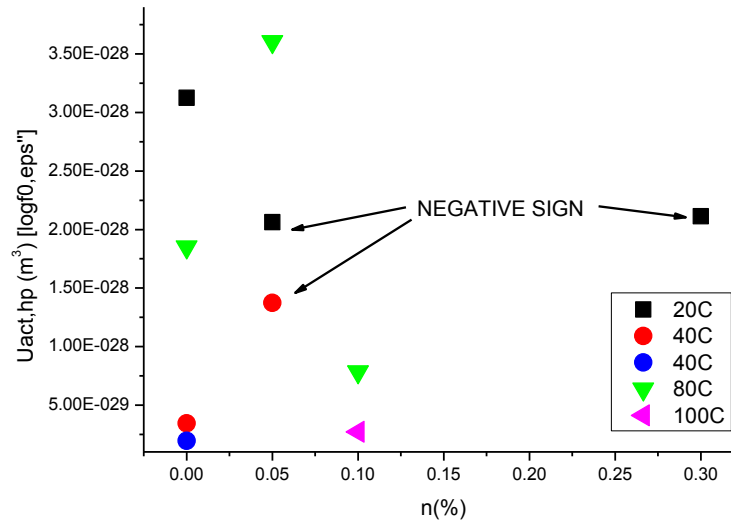
Είναι εμφανής η τάση για δημιουργία ακρότατου στην θερμοκρασία κοντά στους 60°C για όλες τις συγκεντρώσεις εκτός από την 0.1% όπου ο όγκος ενεργοποίησης μειώνεται κι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται με μικρότερο ρυθμό. Η αλλαγή του ρυθμού γίνεται στους 60°C. Μέχρι τους 60°C η αύξηση της συγκέντρωσης επιφέρει κι αύξηση του όγκου μέχρι την 0.1% συγκέντρωση και στη συγκέντρωση 0.3% μείωση. Μετά τους 60°C ο όγκος αρχικά αυξάνεται στην συγκέντρωση 0.05% και στην 0.1% αρχίζει να μειώνεται. Σύγκλιση των τιμών του όγκου για την συγκέντρωση 0.3% όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6.78.



Σχήμα 6.82 Όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την παράμετρο σDC στις χαμηλές πιέσεις.

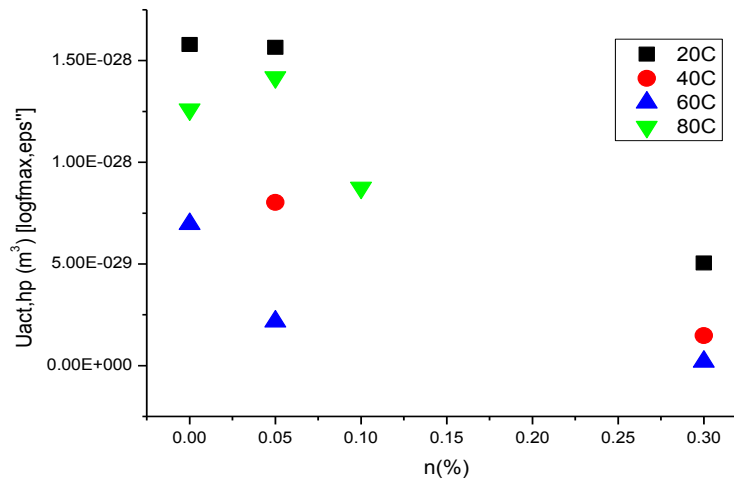
Για τις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% τα σημεία παρουσιάζουν μέγιστο στην περιοχή 60°C με 80°C. Καθώς αυξάνει η συγκέντρωση υπάρχει τάση για ενίσχυση των τιμών του όγκου. Για την τέταρτη συγκέντρωση παρατηρείται τάση για σύγκλιση του όγκου ενεργοποίησης κοντά στα  $3e-29 \text{ m}^3$  όπως διαφαίνεται κι από το Σχήμα 6.79. Όλες οι τιμές είναι θετικές.

**ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ( $U_{act, hp}$ )**



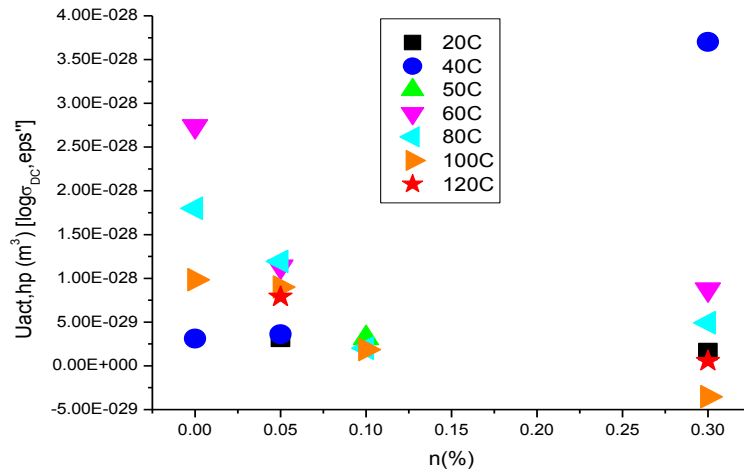
Σχήμα 6.83 Απόλυτη τιμή όγκου ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $f_0$  στις υψηλές πιέσεις

Οι τιμές του όγκου συγκλίνουν για την συγκέντρωση 0.3% και ενδεικτικά χαράχθηκαν για τους 20°C.



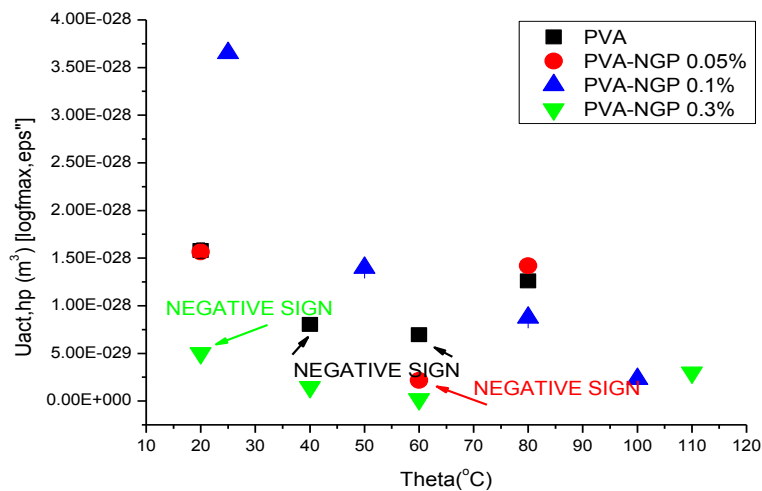
Σχήμα 6.84 Όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $f_{max}$  στις υψηλές πιέσεις.

Οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης έχουν πτωτική τάση για τα αξιοποιήσιμα δεδομένα. Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση του όγκου μέχρι και τους 60°C ενώ στους 80°C ο όγκος αυξάνεται.



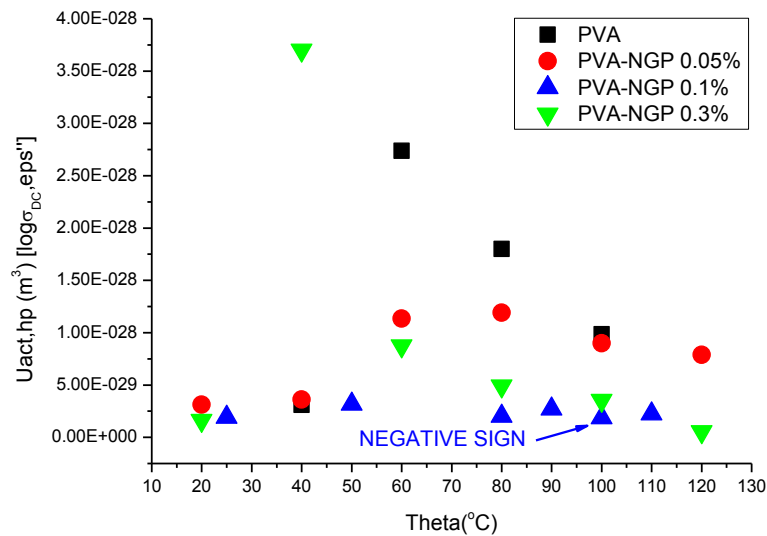
Σχήμα 6.85 Όγκος ενεργοποίησης συναρτήσει της συγκέντρωσης για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στις υψηλές πιέσεις.

Για την συγκέντρωση 0.1% δεν σχεδιάστηκαν όλα τα σημεία καθώς όπως έχει παρατηρηθεί ήδη σε άλλες μετρήσεις έτσι και σε αυτή οι τιμές συγκεντρώνονται σε μία τιμή. Ενδεικτικά χαράσσεται για 50°C και 100°C. Μέχρι τους 60°C ο όγκος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 80°C και παραπάνω μειώνεται. Οι θερμοκρασίες 40°C, 60°C, 80°C, 120°C παρουσιάζουν ελάχιστο ενώ οι άλλες δύο θερμοκρασίες δεν παρουσιάζουν αλλαγή στην μονοτονία.



Σχήμα 6.86 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την παράμετρο  $f_{max}$  στις υψηλές πιέσεις.

Περί την θερμοκρασία 60°C παρουσιάζεται ελάχιστο για δείγματα PVA και PVA-NGP 0.05%. Οι τιμές του όγκου συγκλίνουν για την συγκέντρωση 0.3%. Στο τέταρτο δείγμα ο όγκος ενεργοποίησης μειώνεται με φθίνοντα ρυθμό με την αύξηση της θερμοκρασίας και ο ρυθμός μειώνεται στους 60°C . Μέχρι και την συγκέντρωση 0.1% ο όγκος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης. Στην τελευταία συγκέντρωση ο όγκος μειώνεται.

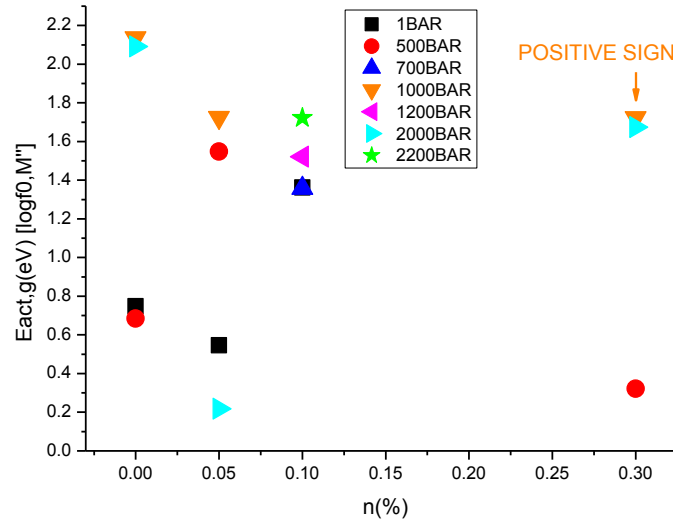


Σχήμα 6.87 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για την παράμετρο  $\sigma_{DC}$  στις υψηλές πιέσεις.

Οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης δημιουργούν μέγιστο κοντά στους 60°C ακόμα και στη συγκέντρωση 0.1% που οι τιμές είναι πολύ κοντινές μεταξύ τους. Μείωση του όγκου με την αύξηση της συγκέντρωσης μέχρι και την 0.1% και αύξηση του όγκου στην συγκέντρωση 0.3% για τις θερμοκρασίες 40°C, 60°C, 80°C, 120°C όπως φαίνεται και από την εμφάνιση ακρότατου στο Σχήμα 6.84 .

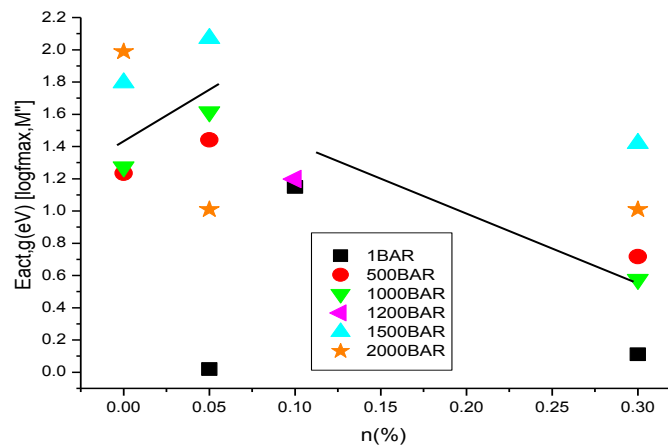
### 6.4.3.2 ΦΑΝΤΑΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (M'')

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,g}$ )



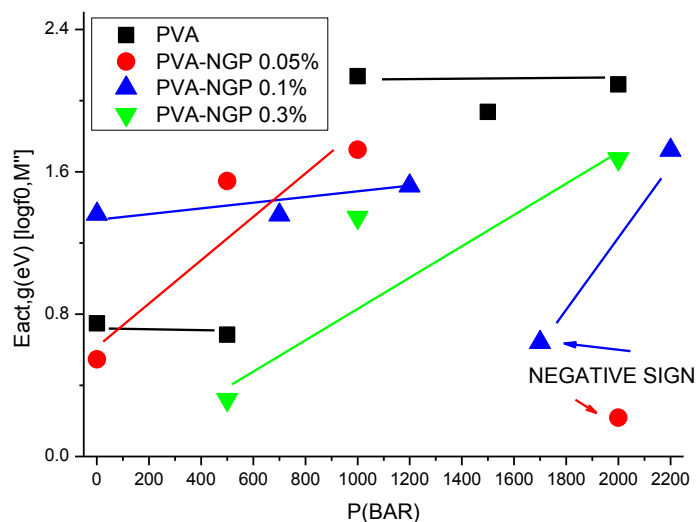
Σχήμα 6.88 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  στην κρυσταλλική κατάσταση συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Παρατηρείται ακρότατο στη συγκέντρωση 0.05% για τις πιέσεις 1BAR και τις περιοχές 500-700BAR, 1000-1200 BAR και 2000-2200BAR. Ακόμα, βλέπουμε σύγκλιση των τιμών για την συγκέντρωση 0.1%. Σχεδόν όλες οι τιμές είναι αρνητικές.



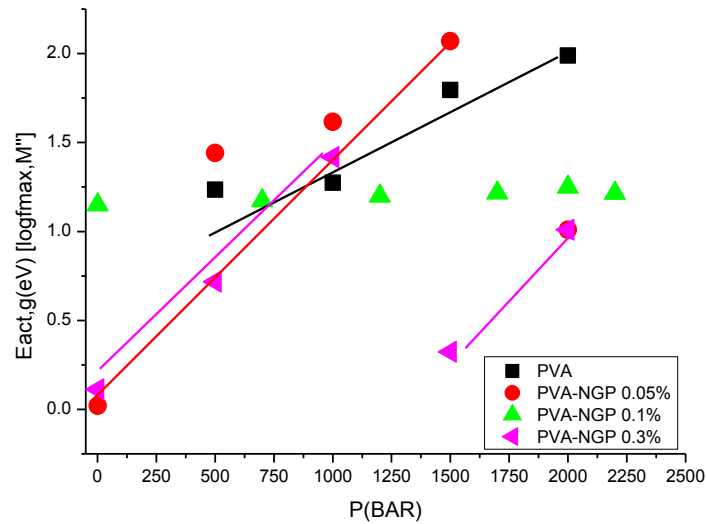
Σχήμα 6.89 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  στην κρυσταλλική κατάσταση συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Τα μόρια υποβάλλονται στον ίδιο μηχανισμό εγκλωβισμού καθώς όλα έχουν θετική ενέργεια. Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης όπως υπολογίστηκαν για την συγκέντρωση 0.1% συγκλίνουν σε μια τιμή για τις διάφορες κι ενδεικτικά χαράχθηκαν για την ατμοσφαιρική πίεση και τα 1200BAR. Για τις περιοχές κοντά στα 500 BAR, 1000BAR και 1500BAR παρουσιάζεται μέγιστο στην συγκέντρωση 0.05% και για την πίεση κοντά στα 2000 BAR ελάχιστο στην ίδια συγκέντρωση.



Σχήμα 6.90 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  στην κρυσταλλική κατάσταση συναρτήσει της πίεσης.

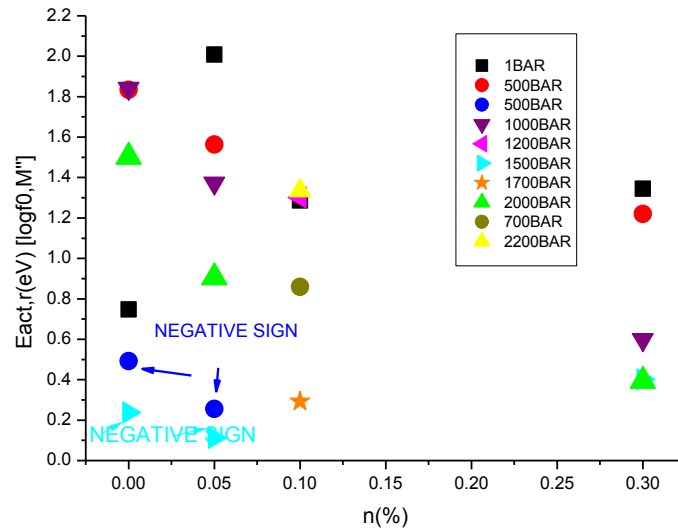
Υπάρχει η τάση για σχηματισμό δύο οικογενειών τιμών ενέργεια ενεργοποίησης, μια να σχηματίζεται για κάθε συγκέντρωση μέχρι τα 1200 BAR και μία για μεγαλύτερες τιμές πιέσεις. Οι τιμές της ενέργειας αρχικά ανεβαίνουν αρχικά και μετά από μία πτώση κοντά στα 1500 BAR αυξάνονται ξανά, όπως ενδεικτικά σχηματίστηκε στο Σχήμα 6.90. Η συμπεριφορά αυτή δεν καταγράφεται στο δείγμα συγκέντρωσης 0.3%, πολύ πιθανό διότι καθώς μεγαλώνει η συγκέντρωση οι οικογένειες των τιμών της ενέργειας ενεργοποίησης αρχίζουν να καταγράφονται σε μεγαλύτερες πιέσεις. Η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.91 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  στην κρυσταλλική κατάσταση συναρτήσει της πίεσης.

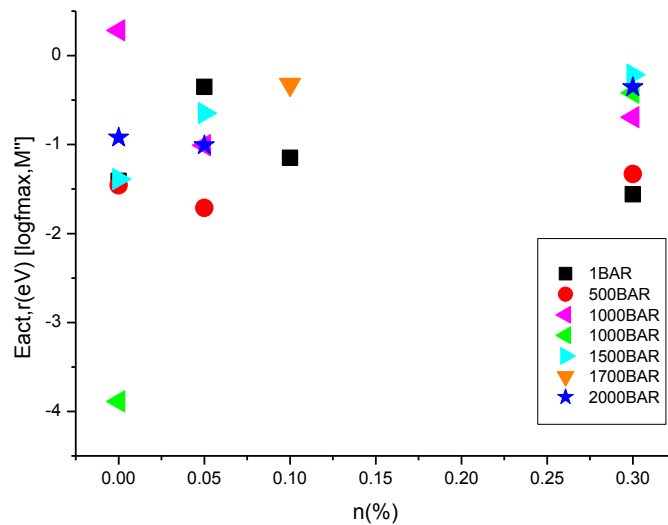
Όπως αποκαλύφθηκε από το Σχήμα 6.89 οι τιμές της συγκέντρωσης 0.1% για όλες τις πιέσεις έχουν μικρή διαφορά μεταξύ τους. Για το δείγμα PVA-NGP 0.3% με την μεγαλύτερη συγκέντρωση παρατηρούνται δύο οικογένειες (φούξια γραμμές). Για την αμέσως μικρότερη συγκέντρωση-εκτός της 0.1% που έχει ιδιαίτερη συμπεριφορά- σχηματίζεται η μία οικογένεια και καταγράφεται ένα σημείο το οποίο θεωρούμε ότι ανήκει στην δεύτερη καθώς σίγουρα δεν ανήκει στην πρώτη αλλά επειδή δεν υπάρχουν άλλα σημεία δεν μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι ανήκει σε μία οικογένεια παρόμοια με την δεύτερη του της 0.3% συγκέντρωσης. Τέλος για το PVA δε σχηματίζεται κανένα σημείο για να δηλώσει την ύπαρξη δεύτερης οικογένειας. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι οι τιμές της ενέργειας μετακινούνται προς τα αριστερά με την μείωση της συγκέντρωσης.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΟΜΜΙΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,r}$ )



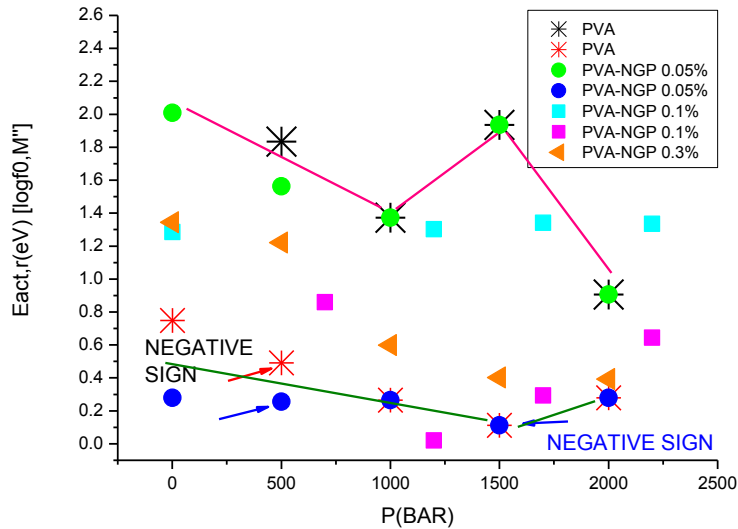
Σχήμα 6.92 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  στην κομμωδή κατάσταση συναρτήσε της συγκέντρωσης.

Στην περιοχή κοντά στα 1000 BAR η ενέργεια ενεργοποίησης συνεχώς μειώνεται. Σε όλες τις άλλες περιοχές πιέσεων παρουσιάζει ακρότατο κοντά στην συγκέντρωση 0.05%. Κατά κύριο λόγο είναι θετική.



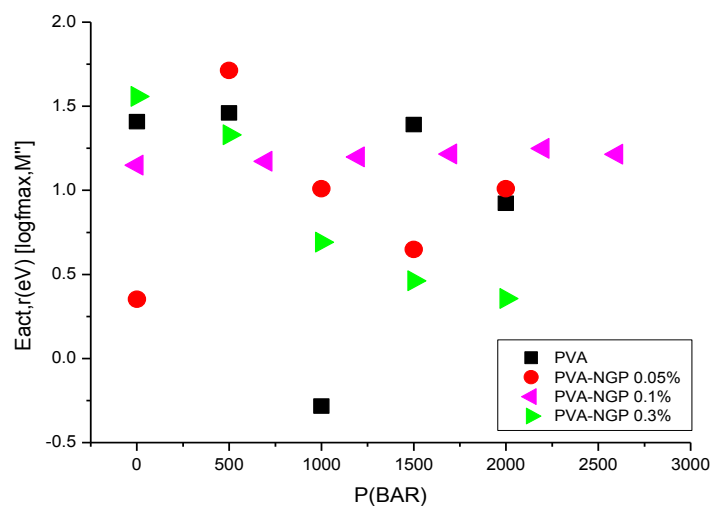
Σχήμα 6.93 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  στην κομμωδή κατάσταση συναρτήσε της συγκέντρωσης.

Στο διάγραμμα δεν περιλήφθηκαν όλες οι τιμές για την συγκέντρωση 0.1% καθώς συγκεντρώθηκαν όλες κοντά σε στο σημείο όπου ενδεικτικά χαράχθηκε η τιμές για την 1700 BAR. Σε όλες τις πιέσεις καταγράφεται ακρότατο στην συγκέντρωση 0.05% με εξαίρεση την περιοχή πιέσεων 1500-1700 BAR όπου η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται με φθίνοντα ρυθμό.



Σχήμα 6.94 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  στην κομμωδή κατάσταση συναρτήσει της πίεσης.

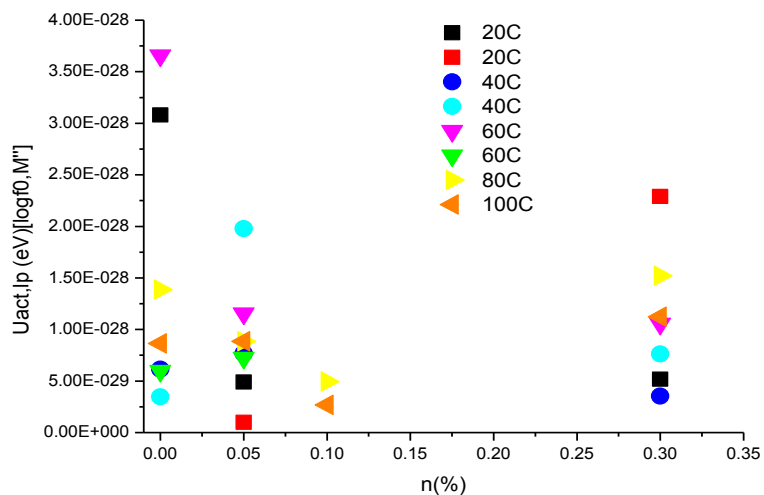
Σε όσες συγκεντρώσεις σχηματίζεται κύρια και δευτερεύουσα κορυφή η δευτερεύουσα είναι σαφώς ταπεινωμένη. Η δευτερεύουσα κορυφή (φούξια τεθλασμένη στο Σχήμα 6.94 χαραγμένη αποκλειστικά για να μπορέσει ο αναγνώστης να διακρίνει το μοτίβο πιο εύκολα) κι η κύρια κορυφή (πράσινη τεθλασμένη στο Σχήμα 6.94 ομοίως σχεδιασμένη για τον ίδιο σκοπό) της μηδενικής και της μικρότερης συγκέντρωσης παρουσιάζουν δύο διαφορετικά με βάση την αλλαγή της συγκέντρωσης μοτίβα αλλά κοινά με βάση ποια κορυφή αντιπροσωπεύουν. Η δευτερεύουσα κορυφή της συγκέντρωσης 0.1% δεν παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις ενώ η κύρια της και για την συγκέντρωση 0.3% ακολουθεί το μοτίβο των δύο προηγούμενων κύριων. Η αλλαγή στο μοτίβο εμφανίζεται περί τα 1000BAR.



Σχήμα 6.95 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  στην κομμώδη κατάσταση συναρτήσεως της πίεσης.

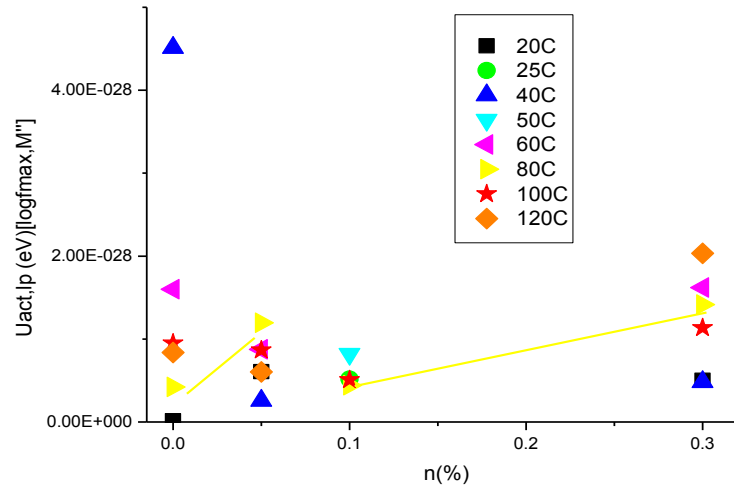
Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης φθίνει με φθίνοντα ρυθμό για την συγκέντρωση 0.3% και κοντά στα 1000BAR η ενέργεια κάνει ένα μεγαλύτερο άλμα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεταβολές της πίεσης. Οι τιμές για την 0.1% δεν μεταβάλλονται αισθητά. Για το άλλα δύο δείγματα παρουσιάζονται δύο βυθίσεις, στο PVA στα 1000BAR και στα 2000 ενώ στο PVA-NGP 0.05% στα 0 και 500 BAR δηλαδή η βύθιση μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Οι τιμές κυρίως θετικές.

**ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΧΑΜΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ( $U_{act,lp}$ )**



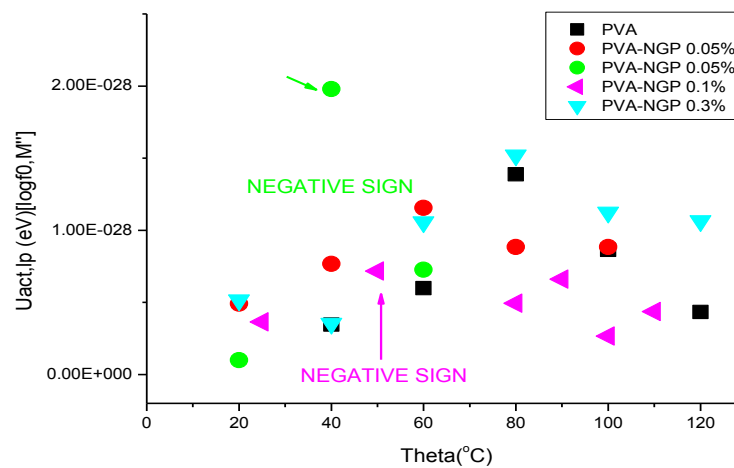
Σχήμα 6.96 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  στις χαμηλές πιέσεις συναρτήσεως της συγκέντρωσης.

Τάση για ελάχιστο όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές στην συγκέντρωση 0.1% εκτός από την θερμοκρασία 40°C όπου εμφανίζεται μέγιστο στην συγκέντρωση 0.05%.



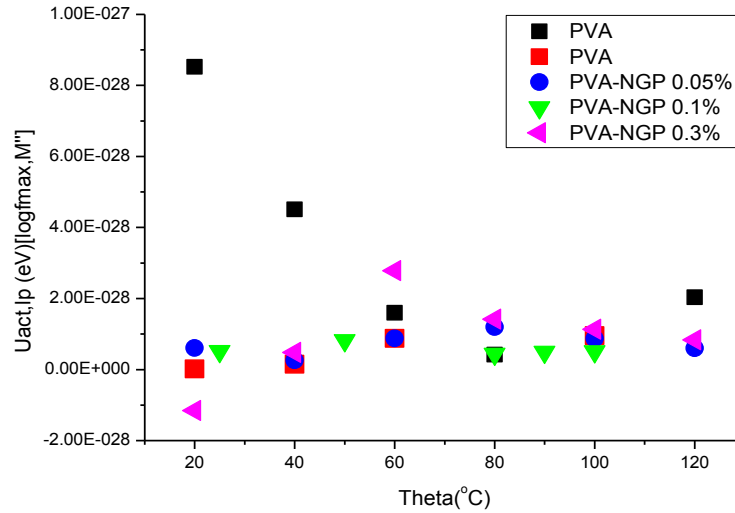
Σχήμα 6.97 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο fmax στις χαμηλές πιέσεις συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Οι τιμές ως είναι κυρίως θετικές. Στην συγκέντρωση 0.1% συγκλίνουν κοντά στην τιμή  $3.75^{-29}$  eV. Παρουσιάζεται ακρότατο στην συγκέντρωση 0.1% για τις θερμοκρασιακές περιοχές κοντά στους 20°C(μέγιστο), κοντά στους 60 °C, 100 °C, 120 °C (ελάχιστο) ενώ για θερμοκρασίες κοντά στους 40 °C ελάχιστο στην συγκέντρωση 0.05%. Στους 80 °C σχηματίζονται οι δύο οικογένειες που χαράχθηκαν στο Σχήμα 6.97 με κίτρινη συνεχή γραμμή.



Σχήμα 6.98 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο f0 στις χαμηλές πιέσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας.

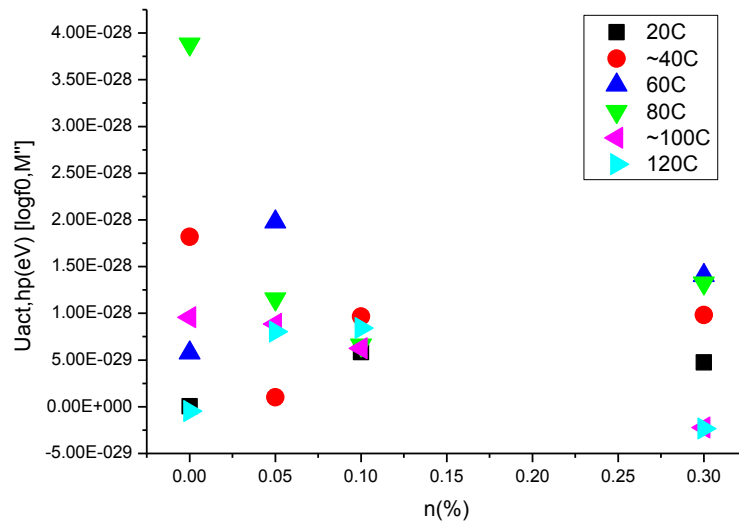
Η απεικόνιση του Σχήματος 6.98 είναι πολύ χαρακτηριστική. Σημειώνεται μέγιστο το οποίο μέχρι την αύξηση της συγκέντρωσης στο 0.1% μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες (καταγράφεται στους 80°C και 60°C αντίστοιχα) και στην τελευταία συγκέντρωση επιστρέφει στην θερμοκρασία όπου εμφανίζεται στην μηδενική συγκέντρωση γραφενίου(80°C).



Σχήμα 6.99 Ο όγκος ενεργοποίησης για την παράμετρο fmax συναρτήσει της θερμοκρασίας στις χαμηλές πιέσεις

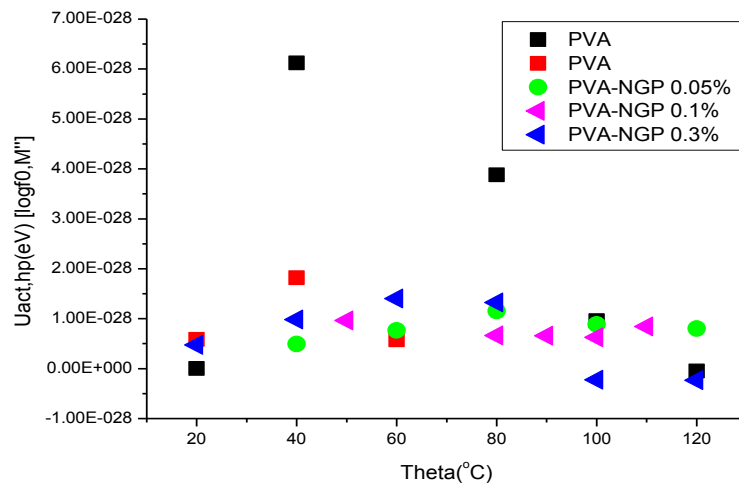
Όπως και στην παράμετρο f0 εμφανίζεται ακρότατο. Η θερμοκρασιακή περιοχή όπου καταγράφεται είναι μεταξύ (60°C-80°C). Με την αύξηση της συγκέντρωσης ο όγκος μειώνεται μέχρι και την 0.1% συγκέντρωση και μετά αυξάνεται. Σχεδόν όλες οι τιμές είναι θετικές και με εξαίρεση τις μικρές θερμοκρασίες στην δευτερεύουσα κορυφή του PVA είναι πολύ κοντινές μεταξύ τους.

### ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ( $U_{act, hp}$ )



Σχήμα 6.100 Ο όγκος ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας στις υψηλές πιέσεις .

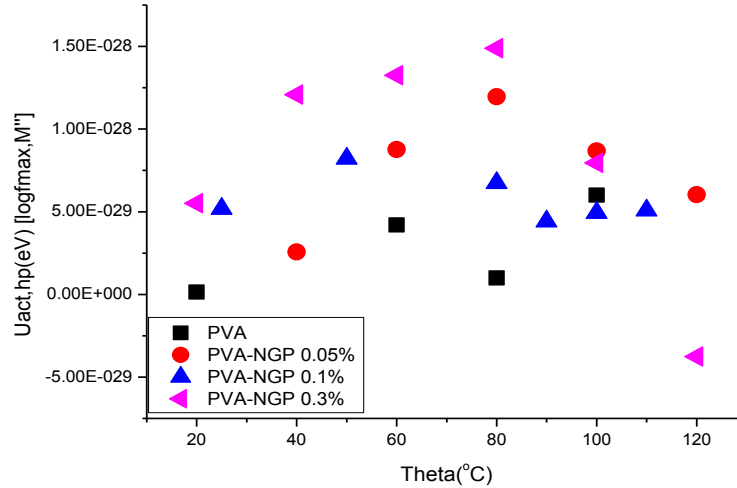
Παρουσιάζεται ακρότατο θερμοκρασιακές περιοχές (20-25)<sup>ο</sup>C και 120 <sup>ο</sup>C (μέγιστο στην 0.1% συγκέντρωση), (40-50)<sup>ο</sup>C(ελάχιστο στην 0.05% συγκέντρωση), κοντά στους 80<sup>ο</sup>C (ελάχιστο στην 0.1% συγκέντρωση). Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο όγκος αυξάνεται. Μετά τους 80<sup>ο</sup>C ο όγκος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 6.101 Ο όγκος ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας στις υψηλές πιέσεις .

Σε όλες τις συγκεντρώσεις παρουσιάζεται μέγιστο.(PVA στους 40 <sup>ο</sup>C, PVA-NGP 0.05% στους 80 <sup>ο</sup>C, PVA-NGP 0.1% στους 50 <sup>ο</sup>C και PVA-NGP 0.3% στους 60 <sup>ο</sup>C) Όσο μικρότερη είναι η συγκέντρωση γίνεται πιο

εμφανές. Με εξαίρεση τις τιμές για την συγκέντρωση 0.1% στην οποία οι τιμές συγκλίνουν σε μια τιμή για όλα τα υπόλοιπα δείγματα η αύξηση της συγκέντρωσης μετατοπίζει το μέγιστο στα δεξιά.

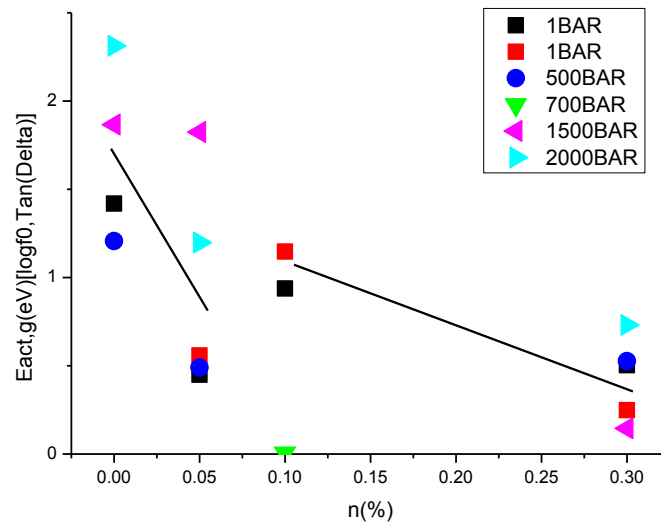


Σχήμα 6.102 Ο όγκος ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας στις υψηλές πιέσεις .

Μέγιστο στην περιοχή κοντά στην θερμοκρασιακή περιοχή (60-80)°C εμφανίζει η παράμετρο  $f_{max}$  σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Με την αύξηση της συγκέντρωσης ο όγκος αυξάνεται εκτός από την συγκέντρωση 0.1% όπου μειώνεται.

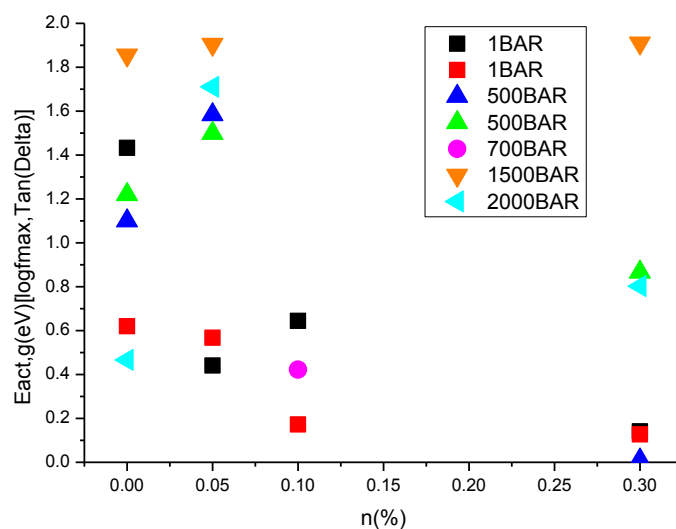
### 6.4.3.3 ΕΦΑΠΤΟΜΕΝΗ ΓΩΝΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΑΠΩΛΕΙΩΝ ( $\tan\delta$ )

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,g}$ )



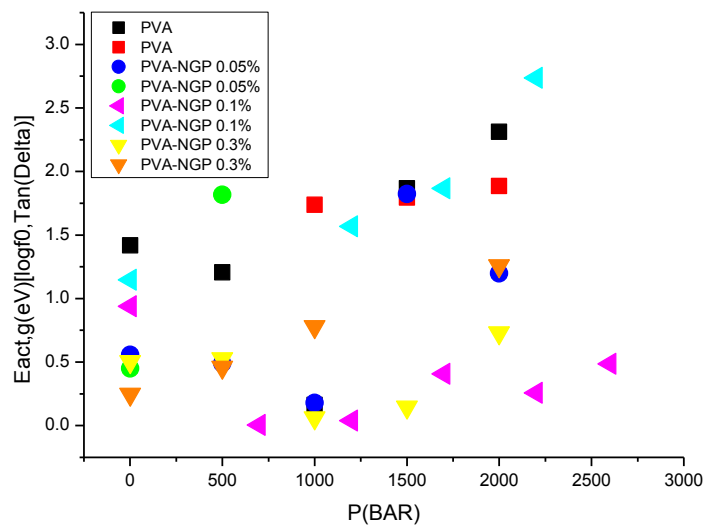
Σχήμα 6.103 Η απόλυτη τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της συγκέντρωσης στην κρυσταλλική κατάσταση.

Από τις μετρήσεις της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $\tan\delta$  δεν είναι όλα τα αποτελέσματα αξιοποιήσιμα άμεσα. Στο Σχήμα 6.103 χαράχθηκαν τα πιο σημαντικά. Οι τιμές της συγκέντρωσης 0.1% βρίσκονται πολύ κοντά στην τιμή 0.95eV και για αυτόν τον λόγο χαράχθηκε ενδεικτικά για την ατμοσφαιρική πίεση και για 700BAR όπου η τιμή ξεφεύγει από το 0.95eV. Για πιέσεις άνω των 2000BAR οι τιμές της ενέργειας δεν συγκλίνουν στην παραπάνω τιμή. Σε απόλυτη τιμή η ενέργεια έχει ανοδική τάση. Οι προσημασμένες ενέργειες είναι αρνητικές στις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% και θετικές στην 0.1%. Η συγκέντρωση 0.1% αποτελεί το όριο στο οποίο σχηματίζονται δύο οικογένειες τιμών όπως χαράχθηκαν παραπάνω.



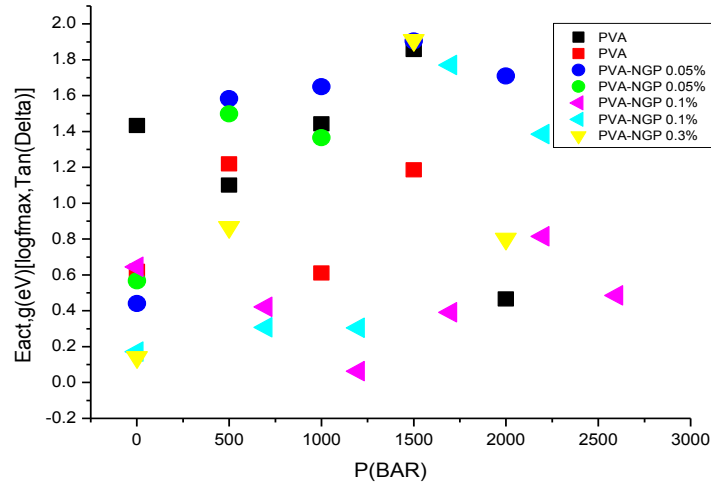
Σχήμα 6.104 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσει της συγκέντρωσης στην κρυσταλλική κατάσταση.

Οι τιμές της ενέργειας αυξάνονται μέχρι και τα 1500BAR με μείωση στα 2000BAR. Στο Σχήμα 6.104 χαράχθηκαν οι απόλυτες τιμές. Οι προσημασμένες τιμές δείχνουν ότι όλες οι ενέργειες είναι αρνητικές στις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3%(με εξαίρεση την τελευταία συγκέντρωση) ενώ θετικές είναι τιμές της συγκέντρωσης 0.1%.



Σχήμα 6.105 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της πίεσης στην κρυσταλλική κατάσταση.

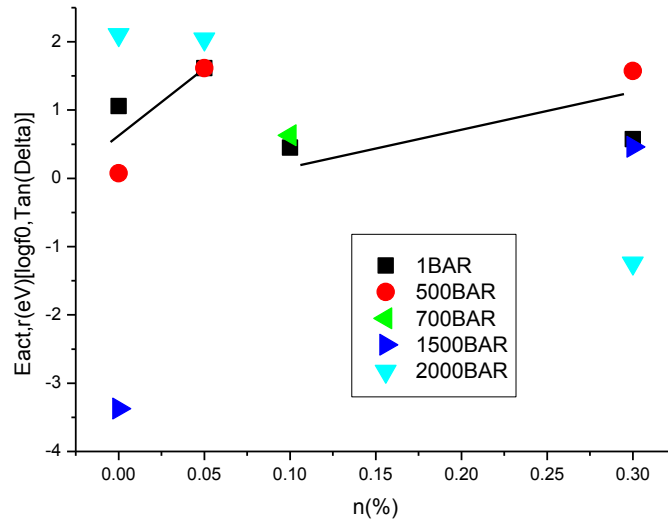
Σε όλες τις δευτερεύουσες κορυφές καταγράφεται ανοδική τάση της ενέργειας καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση. Στις κύριες κορυφές καταγράφεται ελάχιστο στην περιοχή κοντά στα 1000BAR. Οι προσημασμένες ενέργειες είναι αρνητικές στις συγκεντρώσεις 0, 0.05% και 0.3% και θετικές στην 0.1%.



Σχήμα 6.106 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσει της πίεσης στην κρυσταλλική κατάσταση.

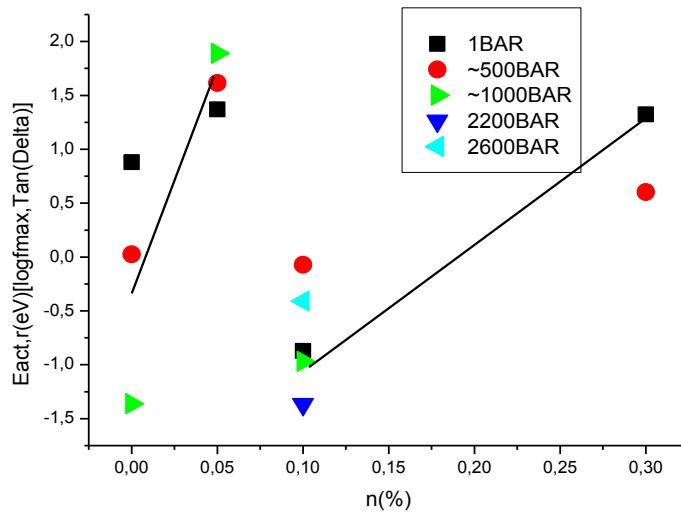
Για τις δευτερεύουσες κορυφές του PVA και του PVA-NGP 0.05% δεν διαθέτουμε τιμές της ενέργειας για όλες τις πιέσεις και συνεπώς δε μπορούμε να εκφέρουμε ολοκληρωμένη άποψη. Οι υπόλοιπες συγκεντρώσεις εμφανίζουν αλλαγή μονοτονίας κοντά στα 1000BAR.

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΟΜΜΙΩΔΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ( $E_{act,r}$ )



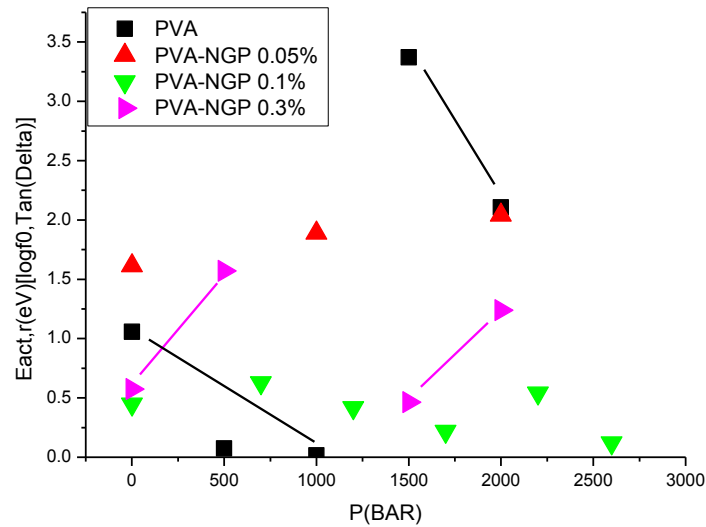
Σχήμα 6.107 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσεως της συγκέντρωσης στην κομμώδη κατάσταση.

Στην συγκεκριμένη απεικόνιση δεν παρατηρείται κάτι συστηματικό εκτός από τα εξής. Αρχικά οι τιμές της συγκέντρωσης 0.1% επειδή συγκλίνουν σε μία τιμή προτιμήθηκε η χάραξη κάπως ενδεικτικών τιμών της. Ακόμα σε απόλυτη τιμή στην μεγαλύτερη πίεση η αύξηση της συγκέντρωσης γραφένιου δεν μεταβάλλει αισθητά την απόλυτη τιμή της ενέργειας.



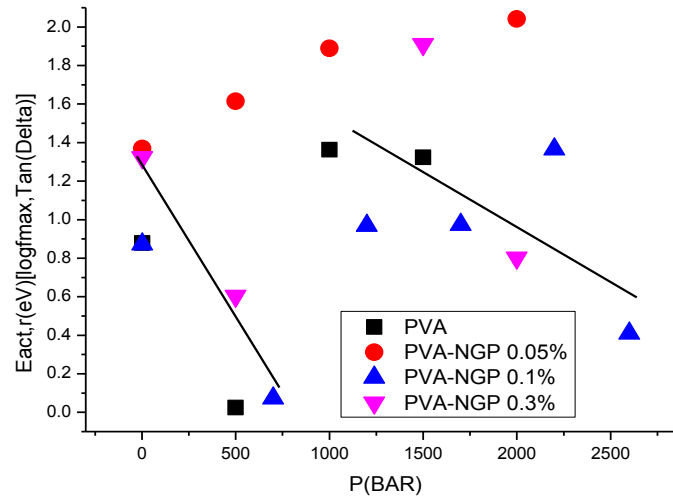
Σχήμα 6.108 Η ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσεως της συγκέντρωσης στην κομμώδη κατάσταση.

Οι άμεσα αξιοποιήσιμες μετρήσεις χαράχθηκαν. Πολύ σημαντικό είναι να παρατηρήσουμε το μοτίβο που χαράχθηκε με ευθεία γραμμή(για ευκολία στον αναγνώστη) δηλαδή την μείωση της ενέργειας όταν αυξηθεί η συγκέντρωση στο 0.05% , μετέπειτα αύξηση της ενέργειας στο 0.1% και κατόπιν πάλι μείωση. Η κάθε συγκέντρωση έχει τιμές που είναι είτε μόνο θετικές είτε μόνο αρνητικές με εξαίρεση το δείγμα PVA στην πίεση 1000 BAR.



Σχήμα 6.109 Η απόλυτη τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της πίεσης στην κομμώδη κατάσταση.

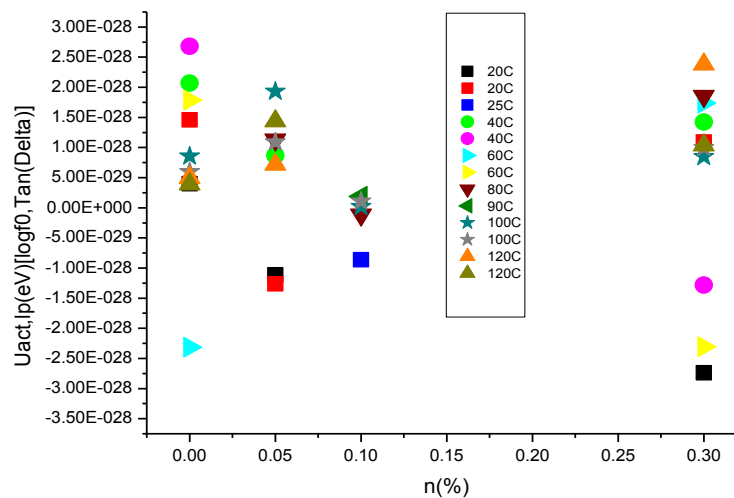
Οι τιμές της ενέργειας για το PVA-NGP 0.05% είναι ανοδικές. Για την συγκέντρωση 0.1% παρατηρείται βύθιση των τιμών κοντά στα 1000BAR σχηματίζοντας "M". Για το δείγμα PVA οι τιμές μειώνονται μέχρι τα 1000BAR όπου υπάρχει μια απότομη αύξηση κι εκ νέου μείωση. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζει και το PVA-NGP 0.3% με τη διαφορά ότι στα 1500BAR παρουσιάζεται μείωση κι εκ νέου αύξηση.



Σχήμα 6.110 Η απόλυτη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσει της πίεσης στην κομμώδη κατάσταση.

Οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την συγκέντρωση 0.05% αυξάνονται με φθίνοντα ρυθμό. Για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις οι τιμές μετά την ατμοσφαιρική πίεση μειώνονται κατόπιν μετά τα 1500BAR αυξάνονται και κοντά στα 2000BAR μειώνονται πάλι (συνεχείς χαραγμένες γραμμές).

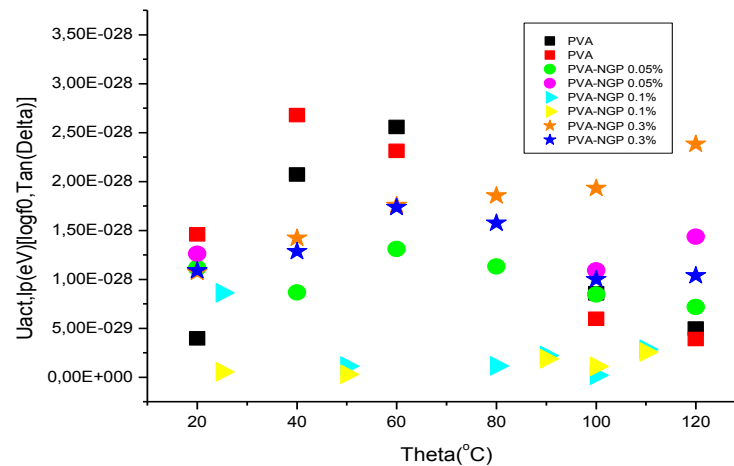
#### ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΧΑΜΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ( $U_{act,lp}$ )



Σχήμα 6.111 Όγκος ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της συγκέντρωσης στις χαμηλές συχνότητες.

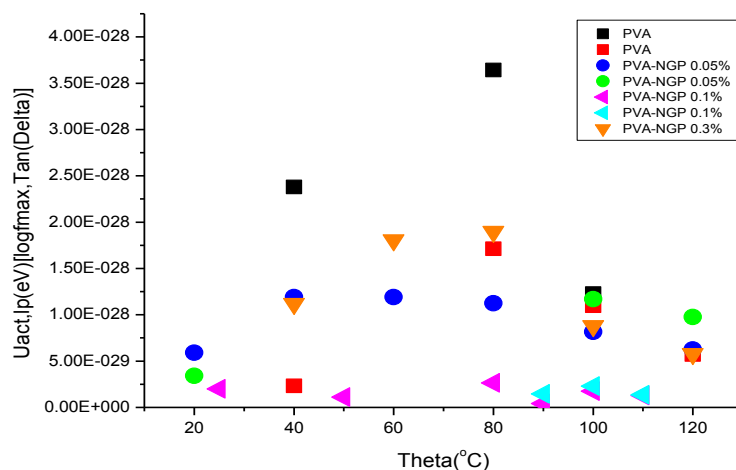
Στο Σχήμα 6.111 ότι οι τιμές της συγκέντρωσης 0.1% είναι σχεδόν μηδενικές γεγονός που μαρτυρά ότι κατά τη μεταφορά τους τα μόρια ούτε διαστέλλονται ούτε συστέλλονται. Αυτό που έχει πολύ

ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι μέχρι την θερμοκρασία των 80°C οι πρώτες δύο συγκεντρώσεις (0, 0.05%) έχουν ίδιο πρόσημο, η επόμενη (0.1%) μηδενικό κι η τελευταία συγκέντρωση (0.3%) διαφορετικό από τις δύο πρώτες. Αυτό σταματά για μεγαλύτερες θερμοκρασίες όπου ναι μεν μηδενίζεται στην 0.1% ο όγκος ενεργοποίησης αλλά δεν αλλάζει το πρόσημο με την τελική αύξηση της συγκέντρωσης.



Σχήμα 6.112 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της θερμοκρασίας στις χαμηλές συχνότητες

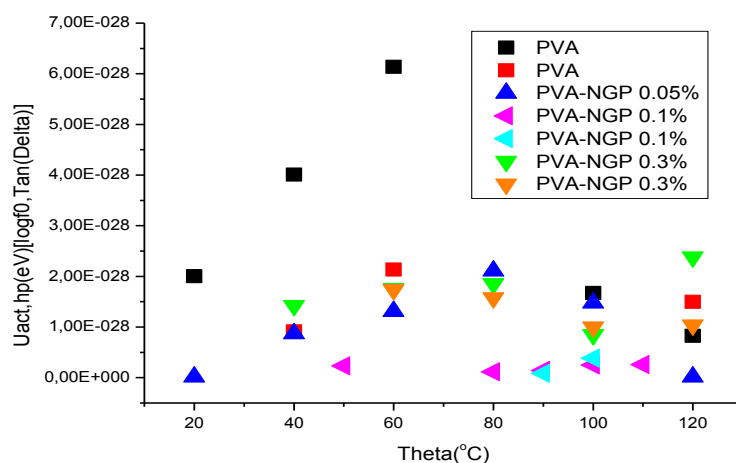
Η κύρια κι η δευτερεύουσα κορυφή της μηδενικής συγκέντρωσης παρουσιάζουν μέγιστο στους 60°C κι 40°C αντίστοιχα. Η κύρια κορυφή του PVA και του PVA-NGP 0.05% καθώς κι οι δύο κορυφές του 0.3% έχουν ανοδική πορεία μέχρι τους 60°C και μετά είτε συνεχίζουν την ανοδική πορεία χωρίς αλλαγές στην μονοτονία (δευτερεύουσα κορυφή 0.3%) είτε αρχίζουν και φθίνουν (PVA, κύρια κορυφή 0.05% και κύρια κορυφή 0.3%). Αξιοσημείωτη είναι η διακλάδωση που γίνεται στις δύο μεγαλύτερες συγκεντρώσεις: στην συγκέντρωση 0.1% μέχρι τους 50°C υπάρχει διαφορά στον όγκο κι έπειτα οι τιμές των δύο κορυφών ακολουθούν κοινή πορεία κι αντίστοιχα στην συγκέντρωση 0.3% η κοινή πορεία σταματά μετά τους 60°C. Ο όγκος για την συγκέντρωση 0.1% είναι σχεδόν μηδενικός.



Σχήμα 6.113 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_{max}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας στις χαμηλές συχνότητες.

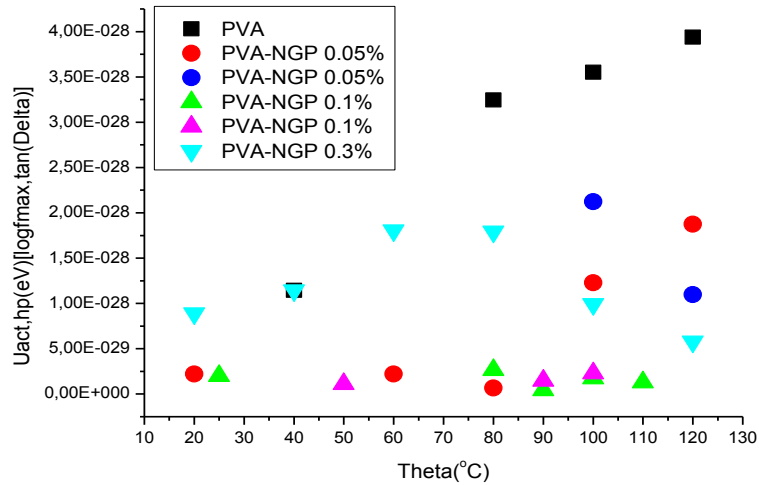
Όλες οι κορυφές παρουσιάζουν μέγιστο στους 80°C. Οι κορυφές της 0.1% συγκέντρωσης δεν έχουν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Στο δείγμα με συγκέντρωση 0.05% δε φαίνεται να επηρεάζεται ο όγκος ενεργοποίησης με την αύξηση της θερμοκρασίας στην περιοχή (40-100) °C. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση καταγράφονται μικρότερες τιμές του όγκου μέχρι την αύξηση στην 0.1% συγκέντρωση, ενώ η μεγαλύτερη αύξηση συνοδεύεται από αύξηση και του όγκου.

#### ΟΓΚΟΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΙΣ ΥΨΗΛΕΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΕΣ ( $U_{act, hp}$ )



Σχήμα 6.114 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο  $f_0$  συναρτήσει της θερμοκρασίας στις υψηλές συχνότητες.

Στην περιοχή (60-80) °C παρουσιάζεται μέγιστο για όλες τις συγκεντρώσεις εκτός από την 0.1% όπου οι τιμές συγκλίνουν σε μία τιμή πολύ κοντά στο μηδέν κι όπου υπάρχουν τιμές για τις δύο κορυφές, κύρια και δευτερεύουσα είναι επίσης κοντά. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση καταγράφονται μικρότερες τιμές του όγκου μέχρι την αύξηση στην 0.1% συγκέντρωση, ενώ η μεγαλύτερη αύξηση συνοδεύεται από αύξηση και του όγκου.

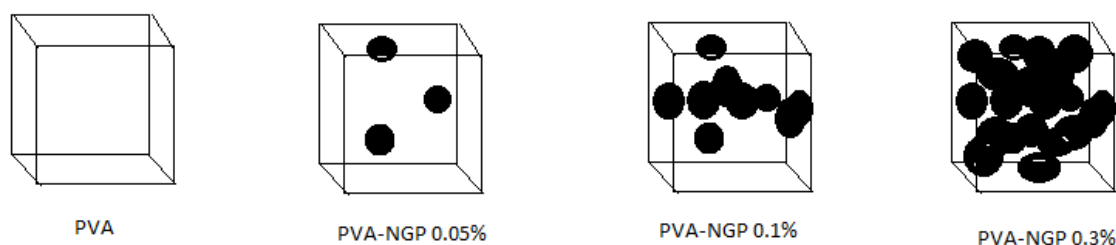


Σχήμα 6.115 Η απόλυτη τιμή του όγκου ενεργοποίησης για την παράμετρο fmax συναρτήσει της θερμοκρασίας στις υψηλές συχνότητες.

Οι τιμές για το δείγμα PVA-NGP 0.1% δεν επηρεάζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κι ακόμα ο όγκος ενεργοποίησης είναι σχεδόν μηδενικός. Για όσα δείγματα καταγράφονται κορυφές πριν τους 60°C βλέπουμε ότι μέχρι εκείνη την θερμοκρασία δεν αλλάζει η μονοτονία. Μετά τους 60°C αλλάζει η μονοτονία αλλά παραμένει ίδια μέχρι και τους 120 °C.

## 6.5 ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΤΗΣ ΣΥΓΚΛΙΣΗΣ ΤΩΝ ΤΙΜΩΝ $E_{act}$ ΚΑΙ $U_{act}$

Οι τιμές του  $E_{act}$  και  $U_{act}$  στην συγκέντρωση περί το 0.1% που προκύπτουν από  $\sigma_{DC}$  και  $M''$  είναι αναισθητες σε μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας ενώ υπάρχουν όγκοι ενεργοποίησης που προκύπτουν από τις κορυφές του  $\epsilon''$  που συγκλίνουν σε μία συγκέντρωση μεγαλύτερη από 0.1%.



Εικόνα 6.1 Απεικόνιση εμπλουτισμού του PVA με NGP. Από αριστερά προς τα δεξιά αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοδισκίων γραφενίου.

Όταν η συγκέντρωση των NGP είναι χαμηλή (δεύτερο σχήμα από την Εικόνα 6.1) τα φυσικά μεγέθη  $E_{act}$  και  $U_{act}$  είναι ευαίσθητα σε μεταβολές τις πίεσης και της θερμοκρασίας. Λόγου χάρη, μία πολύ μεγάλη αύξηση της συγκέντρωσης φέρνει τα αγώγιμα νανοδισκία γραφενίου εγγύτερα ή ακόμα επιτρέπει την φυσική επαφή και διευκολύνει την διέλευση φορέων. Όταν αυξηθεί η συγκέντρωση λίγο παραπάνω (τρίτο σχήμα από την Εικόνα 6.1) δημιουργείται αγώγιμος δρόμος και αυτή η οδός διαφυγής κυριαρχεί, δηλαδή οι φορείς αγωγιμότητας θα "ταξιδεύσουν" ανεξάρτητα από τις συνθήκες που επικρατούν στην μήτρα πολυμερούς. Συνεπώς, τα φυσικά μεγέθη  $E_{act}$ ,  $U_{act}$  που προκύπτουν από  $\sigma_{DC}$  και  $M''$  και σχετίζονται με την αγωγιμότητα κατά μήκος του υλικού είναι αναισθητα σε μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας διότι ήδη υπάρχει ένα δρόμος διαφυγής. Όταν όμως η συγκέντρωση αυξηθεί τόσο πολύ ( $n > 0.1\%$ ) ώστε να δημιουργηθούν εγκλεισμένες περιοχές πολυμερούς, τα φυσικά μεγέθη  $E_{act}$ ,  $U_{act}$  που προκύπτουν από  $f_{max}\epsilon''$  και σχετίζονται με φαινόμενα χωρητικότητας (οιονεί πυκνωτές) είναι αναισθητα σε μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας (τέταρτο σχήμα από την Εικόνα 6.1).

## 6.6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αναπτύχθηκαν και μελετήθηκαν με διηλεκτρική φασματοσκοπία νανοσύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα PVA και διεσπαρμένα NGP με συγκεντρώσεις 0.05%, 0.1%, 0.3% κατά βάρος σε συνθήκες πίεσης 1-2600BAR και θερμοκρασίας 20-120°C. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα ακόλουθα:

α) οι διηλεκτρικές συναρτήσεις είναι ευαίσθητες σε μεταβολές της πίεσης, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης όπως επίσης αισθάνονται την υαλώδη μετάβαση

β) τα εξεταζόμενα υλικά αισθάνονται την μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση και υπό συνθήκες συμπίεσης

γ) η υαλώδης μετάβαση δεν έχει άμεση εξάρτηση από την συγκέντρωση της διεσπαρμένης φάσης

δ) οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης και της ενέργειας ενεργοποίησης στην συγκέντρωση περί το 0.1% w/w NGP που προκύπτουν από την μελέτη της αγωγιμότητας συνεχούς ( και εξάγονται από την ευθεία γραμμή αγωγιμότητας του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας και το την κορυφή αγωγιμότητας του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου αγωγιμότητας είναι αναίσητες σε μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας ενώ αυτές που προκύπτουν από τις διηλεκτρικές κορυφές του φανταστικού μέρους της επιδεκτικότητας είναι αναίσητες σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύτηκε ποιοτικά.

ε) οι τιμές του όγκου ενεργοποίησης και της ενέργειας ενεργοποίησης σε συγκεντρώσεις διαφορετικές από εκείνες που παρατηρείται η παραπάνω σύγκλιση τιμών ομαδοποιούνται σε δύο οικογένειες και το όριο των οικογενειών αυτών είναι κοντά στους 80°C και 1000BAR αντίστοιχα. Η τιμή της θερμοκρασίας συμπίπτει με την θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάβαση. Η ομαδοποίηση των τιμών σε δύο διαφορετικές περιοχές πίεσης μας επιτρέπει να πούμε ότι τα υλικά που μελετήθηκαν μπορούν να χαρακτηριστούν δυνητικά ως αισθητήρες πίεσης.