

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ**



**Μοριακή δυναμική θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών**  
**στυρενίου και ακρυλικών πολυμερών**  
**σε υδατικά διαλύματα**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΜΑΡΙΑΣ ΣΟΥΛΗ**

**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**  
**Επίκ. Καθηγητής, ΣΕΜΦΕ, Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ**  
**ΑΘΗΝΑ 2013**



## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Απόστολο Κυρίτση, για την άψογη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, την υποψήφια διδάκτορα Διονυσία Αραβοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια και το χρόνο που μου αφιέρωσε, καθώς και όλη την ομάδα του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του ΕΜΠ για τη συνεχή ροή γνώσεων και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ιωάννα Παπαζάνη για τη βοήθειά της στην επεξεργασία των εικόνων που πλαισίωσαν το παρόν κείμενο. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους Φίλους μου, που με στηρίζουν σε κάθε μου προσπάθεια.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν συμπολυμερή στυρενίου και θερμοαποκρινόμενων πολυμερών poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) και poly(Methoxydiethylenglycol Acrylate) (PMDEGA) σε υδατικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένα, το P(S<sub>62</sub>-NIPAM<sub>115</sub>) με 75wt% περιεκτικότητα σε νερό και μικροδομή αστρόμορφων μικυλίων και το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>) με 80wt% και 50wt% νερό και δομή δικτύου ανθόμορφων μικυλίων.

Η δομή των υπό μελέτη συστημάτων έχει διερευνηθεί από την ομάδα της κυρίας Papadakis με μεθόδους σκέδασης νετρονίων (SANS) και ακτινών X (SAXS) και τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής είναι καθοριστικής σημασίας για το σχεδιασμό των πειραμάτων και την κατανόηση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας.

Σκοπός είναι η καταγραφή της θερμοαπόκρισης με τις μεθόδους Διαφορικής Θερμιδομετρίας (DSC) και Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), η διερεύνηση της επίδρασης του πάχους του πυκνωτή και του ποσοστού υδάτωσης (όπου ήταν εφικτό) και η παρατήρηση των φαινομένων της πόλωσης των ηλεκτροδίων και των διεπιφανειών (μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars). Στα πλαίσια αυτού του στόχου έγιναν μετρήσεις DSC, απλού τύπου μετρήσεις DRS σε θερμοκρασίες υπό του μηδενός και πλησίον της περιοχής της LCST-transition, καθώς επίσης και μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας με διέγερση τεσσάρων διαφορετικών συχνοτήτων εύρους 10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> Hz.

Τα αποτελέσματα δίνουν το έναυσμα για περαιτέρω μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών, δεδομένου ότι τα θερμοαποκρινόμενα συμπολυμερή βρίσκονται στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος εξαιτίας των δυνητικών εφαρμογών στη βιοτεχνολογία, τη μικρο-ρευστομηχανική και την τεχνολογία αισθητήρων.

## ABSTRACT

The present diploma thesis is a study on copolymers consisted of styrene and thermoresponsive polymers poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) and poly(Methoxydiethylenglycol Acrylate) (PMDEGA) in aqueous solutions of different concentration. Specifically, the samples examined are P(S<sub>62</sub>-NIPAM<sub>115</sub>) containing 75wt% water, star-like micellar nanostructure and P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>) in 80wt% and 50wt% water in the form of flower-like micellar network.

The structure of the systems under investigation have been studied by Papadakis et al. utilizing neutron scattering (SANS) and small-angle X-ray scattering (SAXS) methods. The results were of decisive importance for the design of the experiments and the interpretation of the current results.

The aim, herein, is the observation of the materials' thermoresponsiveness with Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) techniques. The effect of capacitor thickness on the dielectric spectra results, electrode and interface polarization are under investigation. Within this framework, DSC measurements and DRS measurements in below-zero temperatures and around LCST-transition temperature area took place. Furthermore, the materials' response in the stimulation of four different frequencies (10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> Hz) has been measured by applying thermal ramp DRS experiments.

The results give rise to further studies of the dielectric properties of this kind of hydrogels, as the thermoresponsive copolymers have attracted considerable scientific interest due to their unique properties and potential applications in biotechnology, micro-fluidics and sensor development.

## Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	5
ABSTRACT .....	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> : ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	9
<b>1.1 ΕΞΥΨΗΝΑ ΥΛΙΚΑ.....</b>	<b>9</b>
<b>1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ .....</b>	<b>9</b>
<b>1.3 ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Thermoresponsive polymers) ...</b>	<b>16</b>
<b>1.4 ΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ</b> .....	<b>18</b>
1.4.1 ΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΑ ΔΙΚΤΥΑ (Interpenetrating Polymer Networks, IPNs) .....	19
1.4.2 ΠΟΛΥΜΕΡΟΣΩΜΑΤΑ (Polymersomes) .....	19
1.4.3 ΜΙΚΥΛΙΑ (Micelles) .....	19
<b>1.5 ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ (Polystyrene- PS) .....</b>	<b>21</b>
<b>1.6 ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ .....</b>	<b>22</b>
1.6.1 ΠΟΛΥ(N-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ) .....	22
1.6.2 ΠΟΛΥ(ΜΕΘΟΞΥΔΙΕΘΥΛΕΝΙΓΛΥΚΟΛΗ) .....	23
1.6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ .....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ .....	25
<b>2.1 ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΣΤΗΝ ΥΛΗ.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟ ΠΕΔΙΟ ΣΤΗΝ ΥΛΗ .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3 ΧΡΟΝΟΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ/ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ .....</b>	<b>30</b>
<b>2.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ.....</b>	<b>31</b>
<b>2.6 ΦΟΡΜΑΛΙΣΜΟΙ .....</b>	<b>31</b>
ΠΟΛΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ .....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ .....	35
<b>3.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC) .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 ΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ DSC .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)</b> .....	<b>40</b>
<b>3.4 Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DRS .....</b>	<b>42</b>
<b>3.5 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ</b> <b>ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.....</b>	<b>45</b>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΥΛΙΚΑ.....	47
<b>4.1 P(S-b-NIPAM) [κωδικός δείγματος: KB150512A] .....</b>	<b>47</b>
<b>4.2 P(S-b-MDEGA-b-S).....</b>	<b>48</b>

<b>4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΚΕΛΑΣΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΜΙΚΡΗΣ ΓΩΝΙΑΣ (SANS) ...</b>	<b>50</b>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ .....	53
<b>5.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC).....</b>	<b>53</b>
5.1.1 P(S-b-NIPAM) 25wt% .....	54
P(S-b-MDEGA-b-S)_20wt% .....	57
5.1.2 P(S-b-MDEGA-b-S)_50wt% .....	59
5.1.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ.....	61
<b>5.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS) 64</b>	
5.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ $T < 0^{\circ} \text{C}$ –ΠΑΓΟΣ .....	64
P(S-b-NIPAM)25wt% .....	65
P(S-b-MDEGA-b-S) 20%.....	67
P(S-b-MDEGA-b-S) 50%.....	69
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ .....	70
5.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ $T > 0^{\circ} \text{C}$ .....	71
P(S-b-NIPAM)25wt% .....	74
P(S-b-MDEGA-b-S)20wt% .....	79
ΣΥΓΚΡΙΣΗ P(S-b-NIPAM)25wt% ΚΑΙ P(S-b-MDEGA-b-S) 20wt%.....	84
P(S-b-MDEGA-b-S)50wt% .....	88
ΣΥΓΚΡΙΣΗ (S-b-MDEGA-b-S) 20wt% ΚΑΙ P(S-b-MDEGA-b-S) 50wt% .....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 <sup>ο</sup> : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ .....	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	99



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> : ΕΙΣΑΓΩΓΗ

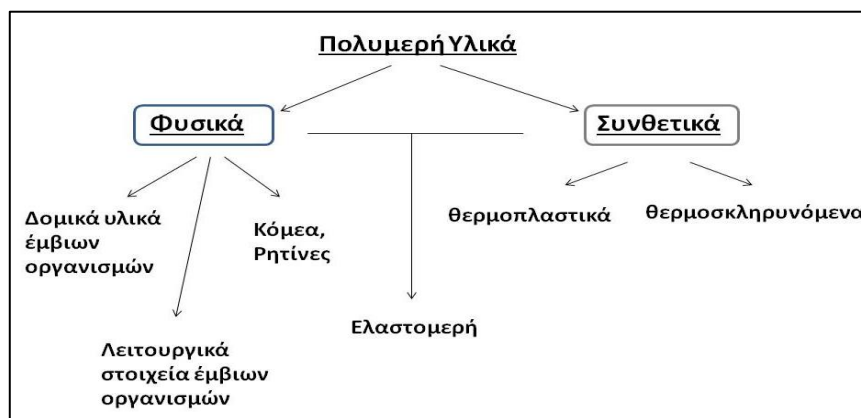
## 1.1 ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ

Ένα από τα πιο συναρπαστικά και καινοτόμα είδη υλικών είναι τα λεγόμενα έξυπνα υλικά (smart materials). Έχουν την ικανότητα να αποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως το pH, η θερμοκρασία, το ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, κάποια φωτεινή, χημική ή βιολογική διέγερση. Η ελεγχόμενη αυτή απόκριση δύναται να επιφέρει και τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες. Το ενδιαφέρον έχει στραφεί κυρίως σε πολυμερή υλικά επειδή συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων σε σχέση με τα μέταλλα και τα κεραμικά. Μερικά από αυτά είναι η ευκολία μορφοποίησης, ώστε να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, η διαφάνεια -οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί-, η χαμηλή πυκνότητα, η αντίσταση στη διάβρωση, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά χαμηλό κόστος.

## 1.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Μια κατηγορία υλικών που απαντάται στη φύση αλλά συντίθεται και στα εργαστήρια είναι τα **πολυμερή**. Αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες ομάδες ατόμων, τα **μονομερή** (mers), η χημική αντίδραση των οποίων καλείται πολυμερισμός και δημιουργεί μακριές αλυσίδες, τα **μακρομόρια** (macromolecules). Οι δομικές μονάδες της αλυσίδας συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ οι ίδιες οι αλυσίδες-μακρομόρια αλληλοσυνδέονται είτε με απλούς δεσμούς υδρογόνου ή van der Waals (φυσικοί δεσμοί), είτε με σταυροδεσμούς (crosslinks), και είναι υπεύθυνες για τη δομή και συνεπαγωγικά τις ιδιότητες του πολυμερούς.

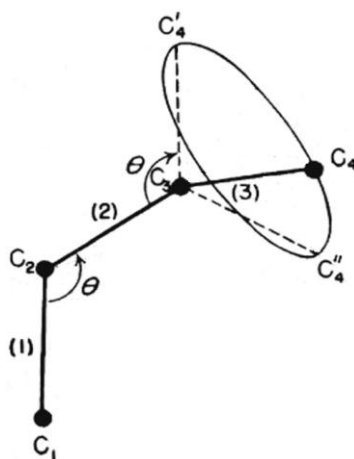
Με κριτήριο την προέλευσή τους τα πολυμερή χωρίζονται σε φυσικά και συνθετικά (Σχήμα 1). Τα πρώτα είναι αυτά που παράγει η φύση και αποτελούν βασικά δομικά υλικά (κυτταρίνη, κερατίνη, γλυκογόνο κλπ) και λειτουργικά στοιχεία των ζώντων οργανισμών (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, DNA, RNA). Το φυσικό μετάξι, το καουτσούκ και οι ρητίνες συναντούνται ως παράγωγα ζώων και φυτών. Αντίθετα, τα συνθετικά πολυμερή είναι αυτά που κατασκευάζει ο άνθρωπος σύμφωνα με τις ανάγκες του. Για το λόγο αυτό έχουν και βελτιωμένες ιδιότητες.



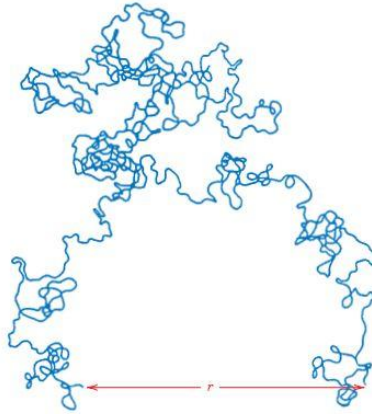
Σχήμα 1. Κατηγορίες πολυμερών υλικών

Τα φυσικά χαρακτηριστικά ενός πολυμερούς καθορίζονται από το μοριακό βάρος ( $M$ ), το σχήμα και τη μοριακή δομή τους. Το μέγεθος του μοριακού βάρους επηρεάζει χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως τη θερμοκρασία τήξης. Πολυμερή με  $M$  της τάξης των  $100\text{g/mol}$  (πολύ μικρές αλυσίδες) έχουν υγρή ή αέρια μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, για  $M \sim 1000\text{g/mol}$  είναι εύπλαστα στερεά, ενώ για  $M$  της τάξης των  $10000\text{g/mol}$  και άνω έχουν στερεή μορφή.<sup>[1]</sup>

Όσο αφορά το σχήμα, δεδομένου το ότι οι απλοί δεσμοί είναι ικανοί να περιστρέφονται και να κάμπτονται στις τρεις διαστάσεις, ένα μακρομόριο δεν είναι απαραίτητα ευθύγραμμο. Αντιθέτως, επειδή τα πολυμερή αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μοριακών αλυσίδων με δυνατότητα κάμψης, περιέλιξης και αναδίπλωσης (Σχήμα 2), παρατηρείται εκτεταμένη αλληλο-διείσδυση και διαπλοκή γειτονικών μακρομορίων (Σχήμα 3). Αυτή η γεωμετρία προσδίδει στο υλικό μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, όπως η μεγάλη ελαστική παραμόρφωση και η αντοχή στις εφαρμοζόμενες μηχανικές τάσεις και θερμικές δονήσεις.



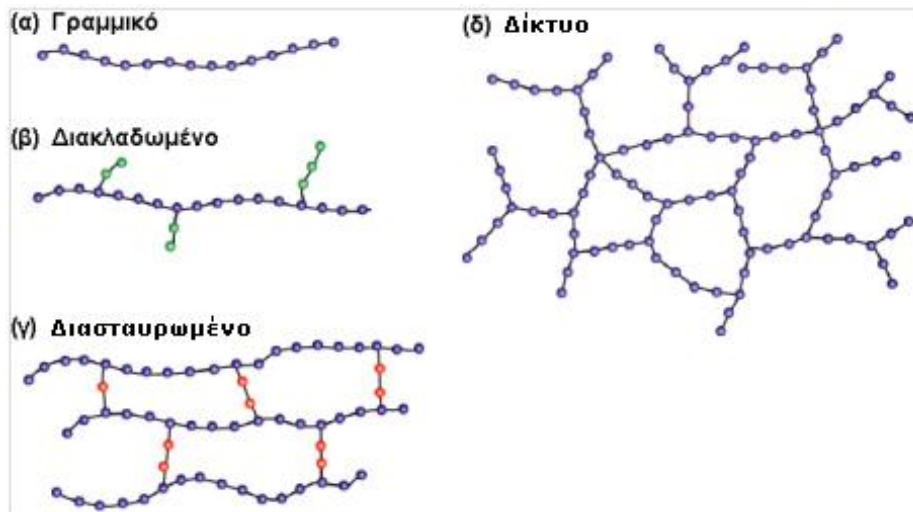
Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο το σχήμα των μοριακών αλυσίδων επηρεάζεται από τη θέση των ατόμων άνθρακα του σκελετού. Τα  $C_1$  και  $C_2$  μπορεί να βρίσκονται οπουδήποτε στο χώρο. Οι θέσεις των  $C_3$  και  $C_4$  όμως σχηματίζουν γωνία  $\theta$  με τους δεσμούς μεταξύ των δύο προηγούμενων ατόμων (όπως ορίζεται από τον εστιγμένο κύκλο).



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση του μορίου αλυσίδας πολυμερούς με διάφορες εκκεντρότητες και συστροφές, δημιουργούμενες από περιστροφές των δεσμών των αλυσίδων. Με  $r$  συμβολίζεται η απόσταση των ελεύθερων άκρων της αλυσίδας.

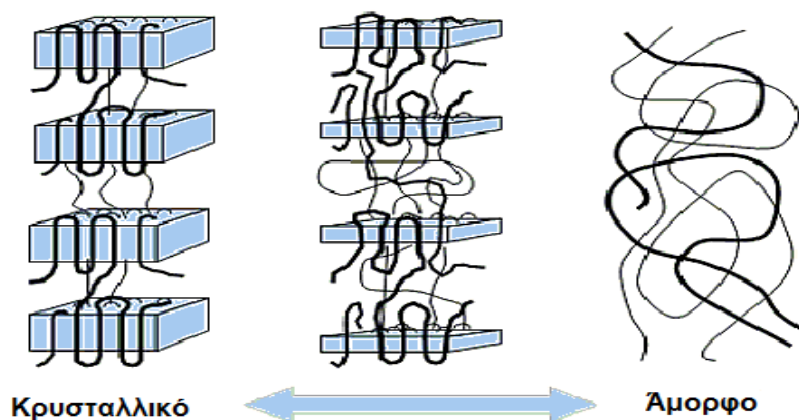
Ο τρίτος καθοριστικός παράγοντας είναι η μοριακή δομή και αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους. Σύμφωνα με αυτή τα πολυμερή ενδέχεται να είναι :

- **Γραμμικά (linear)**  
Στα γραμμικά πολυμερή η κάθε αλυσίδα συνδέεται με δύο γειτονικές στα ελεύθερα άκρα της, σχηματίζοντας πιο μακριές εύκαμπτες αλυσίδες. Οι δεσμοί που κρατούν τα μονομερή ενωμένα μεταξύ τους είναι κυρίως van der Waals. (Σχήμα 4 (α))
- **Διακλαδισμένα (branched)**  
Τα διακλαδισμένα πολυμερή περιέχουν δομικές μονάδες οι οποίες ενώνονται χημικά πλαγίως στις δομικές μονάδες της κύριας πολυμερικής αλυσίδας (κλάδοι), σχηματίζοντας διακλαδώσεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση των άκρων της αλυσίδας που μένουν ελεύθερα χωρίς να ενώνονται μεταξύ τους . (Σχήμα 4 (β))
- **Διασταυρωμένα (crosslinked)**  
Τα μόρια τους αποτελούνται από γραμμικές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους σε διάφορες θέσεις με διασταυρούμενες ομοιοπολικές συνδέσεις (σταυροδεσμοί (crosslinks)) σχηματίζοντας πλέγμα. Όπως και τα διακλαδισμένα, αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις. (Σχήμα 4 (γ))
- **Δικτυωμένα (network)**  
Τα δικτυωμένα πολυμερή αποτελούνται από μονομερή που έχουν τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζουν τρισδιάστατα δίκτυα. (Σχήμα 4 (δ))



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής γραμμικών(α), διακλαδισμένων(β), διασταυρωμένων(γ) και δικτυωμένων (δ) πολυμερικών αλυσίδων.

Ξεφεύγοντας από το αυστηρά μοριακό επίπεδο και περνώντας σε μεγαλύτερη κλίμακα, εισάγεται η έννοια της αυτοοργάνωσης σε μακροσκοπικό επίπεδο. Σε μερικά πολυμερή παρατηρείται στίβαξη μοριακών αλυσίδων με τρόπο που να σχηματίζεται οργανωμένη διάταξη ατόμων. Αυτή ονομάζεται **κρυσταλλικότητα** και ανάλογα με τον βαθμό στον οποίο παρατηρείται έχουμε κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά και άμορφα υλικά (σειρά με φθίνοντα βαθμό κρυσταλλικότητας). Κάθε απουσία τάξης ή ευθυγράμμισης των αλυσίδων θα έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη άμορφης φάσης, πράγμα σύνηθες εφόσον στρέψεις, εκκεντρότητες και περιελίξεις των μακρομορίων δεν επιτρέπουν την αυστηρή διευθέτιση στο χώρο κάθε τμήματος κάθε αλυσίδας. Για το λόγο αυτό όσο πιο σύνθετη είναι μία δομή, τόσο λιγότερο ευνοείται η κρυστάλλωση.



Σχήμα 5. Κρυσταλλική, ημικρυσταλλική και άμορφη φάση πολυμερών.

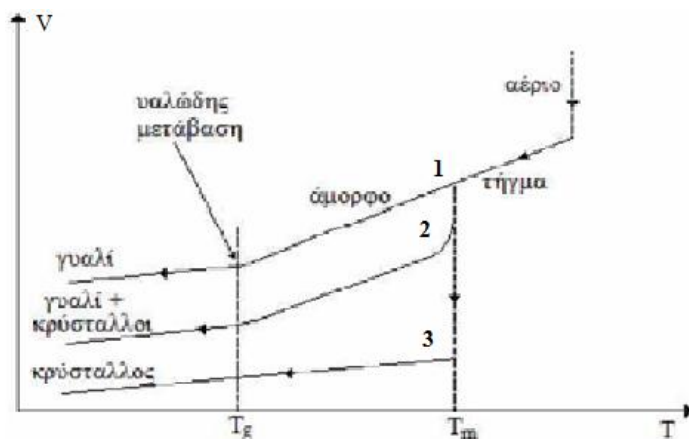
Κατά τη θερμική μελέτη υλικών που περιέχουν άμορφες φάσεις (άμορφα/υαλώδη, και ημικρυσταλλικά υλικά) παρατηρείται μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά που καλείται **υαλώδης μετάβαση** ή υαλώδης μετάπτωση. Λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση του

υλικού, καθώς αυτό ξεκινά όντας άκαμπτο και εύθρυπτο (υαλώδης φάση) και καταλήγει ελαστόμορφο (άμορφη φάση), αλλά και αντίστροφα κατά την ψύξη, όπου οι εύκαμπτες άμορφες περιοχές μεταπίπτουν σε υαλώδεις.

Η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές υφίσταται τη μετάβαση αυτή, ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ . Γίνεται αντιληπτή γιατί γύρω από αυτή μερικές ιδιότητες του υλικού υφίστανται απότομη αλλαγή (ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής), ενώ άλλες ιδιότητες αλλάζουν βαθμιαία (όγκος, ενθαλπία, εντροπία). Ακριβώς για τη συγκεκριμένη ασυνέχεια και συνέχεια αντίστοιχα στα χαρακτηριστικά μεγέθη των ιδιοτήτων, λέμε ότι η υαλώδης μετάβαση έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δεύτερης τάξης. Η θεώρηση αυτή δε δικαιολογείται απόλυτα, διότι η  $T_g$  μετατοπίζεται ανάλογα με το ρυθμό ψύξης, πράγμα που προδίδει κινητικής φύσης φαινόμενο. Επίσης το γεγονός της παρατήρησης μιας ευρύτερης περιοχής γύρω από την  $T_g$  στην οποία συμβαίνουν οι μεταβολές και όχι μιας συγκεκριμένης απόλυτης θερμοκρασίας, συνηγορεί στον χαρακτηρισμό της ως διάχυτη (diffuse) αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης.<sup>[2]</sup>

Τη συμπεριφορά αυτή εξηγεί η ίδια η πολύπλοκη δομή των υλικών (πολυμερικές αλυσίδες, δίκτυα κλπ). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στη ροή (μεγάλο ιξώδες) στην υγρή φάση. Αν τα ψύξουμε απότομα σε μια θερμοκρασία, όπου αναμένεται να είναι ενεργειακά πιο σταθερά ως κρύσταλλοι, η μοριακή κίνηση δε μπορεί να ακολουθήσει την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας και δεν έχουμε κρυσταλλική διαμόρφωση. Καταλαβαίνουμε βέβαια πως ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης παίζει καθοριστικό ρόλο: όσο μικρότερος ρυθμός αλλαγής θερμοκρασίας, τόσο υψηλότερη  $T_g$ . Αυτό είναι απόλυτα λογικό καθώς η υαλώδης μετάβαση δεν είναι κατάσταση ισορροπίας, οπότε και οι ιδιότητες θα εμφανίζουν μια εξάρτηση από το χρόνο.

Η υαλώδης μετάβαση γίνεται αντιληπτή παρατηρώντας τον ειδικό όγκο του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 6). Ξεκινώντας από υψηλές θερμοκρασίες όπου έχουμε τήγμα, κατά την ψύξη σε πρώτο στάδιο συναντάμε τη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ). Η καμπύλη 3 που αντιπροσωπεύει τον ειδικό όγκο κρυσταλλικού υλικού, κάνει μια απότομη κατακόρυφη πτώση, χωρίς να αλλάζει ξανά κλίση και το υλικό κρυσταλλώνεται. Η καμπύλη 1, του άμορφου υλικού, δεν παρουσιάζει απότομη αλλαγή στον όγκο, ούτε  $T_m$ , μέχρι την  $T_g$ , όπου αλλάζει κλίση καθώς περνάμε από την ελαστική άμορφη στην υαλώδη άμορφη φάση. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών ορίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Τέλος, η καμπύλη 2 αντιστοιχεί σε ημικρυσταλλικό υλικό, το οποίο εμφανίζει τόσο  $T_m$ , όσο και  $T_g$ . Μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές, ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_g$  συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις άμορφες. Μιλώντας με «πολυμερικούς όρους», για  $T > T_g$  μερικά τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας κινούνται με μια συνεργατική μοριακή κίνηση κι έτσι επιτυγχάνεται αναδιαμόρφωση της αλυσίδας. Ψύχοντας χαμηλότερα της  $T_g$ , η κίνηση αυτών των τμημάτων σταματά, «παγώνουν», και παραμένει μια μικρής κλίμακας μοριακή κίνηση μικρών ομάδων ατόμων.



Σχήμα 6. Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ένα πολυμερές

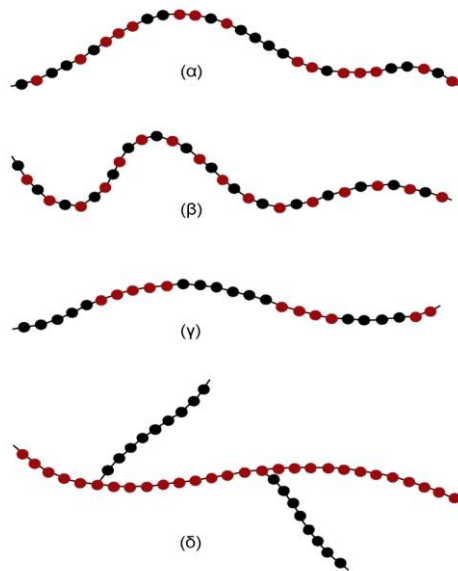
Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι σημαντικός στις διάφορες εφαρμογές για την επιλογή κατάλληλου υλικού. Τιμές της  $T_g$  μεγαλύτερες της θερμοκρασίας δωματίου ορίζουν τα άκαμπτα, δομημένα πολυμερή, ενώ υλικά με η  $T_g$  μικρότερες από τη θερμοκρασία δωματίου είναι εύκαμπτα. Η καθιερωμένη τεχνική που χρησιμοποιείται στον εντοπισμό της  $T_g$  είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η οποία μετρά τη ροή θερμότητας σε ένα δείγμα υπό μια προγραμματισμένη γραμμική θερμοκρασιακή μεταβολή.

Ανάλογα με τη θερμομηχανική συμπεριφορά τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή :

- **Θερμοπλαστικά:** Οι ασθενείς δεσμοί μεταξύ των μορίων τους επιτρέπουν τήξη με θέρμανση, στερεοποίηση με ψύξη και επανάτηξη επαναληπτικά. Είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα (PS, PE, PVC κλπ)
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Στη ρευστή κατάσταση παρουσιάζονται σαν μόρια μακρών διασταυρωμένων αλυσίδων. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα, μόνιμα σκληρό, χωρίς δυνατότητα περαιτέρω μορφοποίησης από εκ νέου θερμική μεταβολή (πχ φαινολική φορμαλδεΰδη, εποξειδία, οι περισσότερες πολυουρεθάνες κλπ).
- **Ελαστομερή:** Αποτελούνται από διασταυρωμένες δομές δικτύου με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται σε ελαστική φάση με δυνατότητες μεγάλης παραμόρφωσης και πλήρους επανάκαμψης, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων (πχ φυσικό καουτσούκ).

Αναφερθήκαμε μέχρι στιγμής στη δομή και τις ιδιότητες **ομοπολυμερών** (homopolymers), δηλαδή υλικών που αποτελούνται από ένα μόνο είδος επαναλαμβανόμενων μονάδων (mers). Όταν στο υλικό συμμετέχουν δύο ή περισσότερα είδη μονομερών, τότε αυτό λέγεται **συμπολυμερές** (copolymer). Ως προς τη σύνθεση τους, τα συμπολυμερή μπορεί να είναι:

- **Τυχαία ή στατιστικά** (statistical/random copolymers), με τυχαία κατανομή των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας(σχήμα 7α).
- **Εναλλασσόμενα** (alternating copolymers), με εναλλαγή δύο μονομερών με απόλυτη κανονικότητα (σχήμα 7β).
- **Συσταδικά ή αδρομερή** (block copolymers), δηλαδή γραμμικά μακρομόρια αποτελούμενα από εναλλασσόμενες συστάδες (blocks) ομοπολυμερών(σχήμα 7γ).
- **Ενοφθαλμισμένα** (graft copolymers), όπου κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς «ενοφθαλμίζονται» ως διακλαδώσεις μακρομόρια άλλου ομοπολυμερούς (σχήμα 6δ).



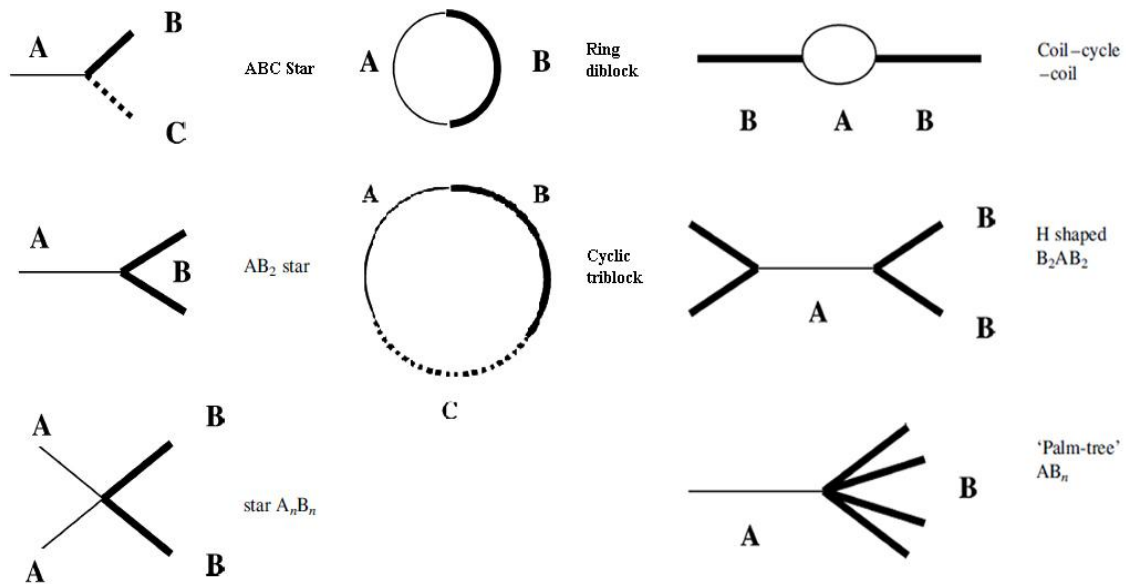
Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση συμπολυμερών (α) τυχαίας, (β) εναλλασσόμενης, (γ) συσταδικής και (δ) ενοφθαλμισμένης δομής. Τα διαφορετικά ήδη μονομερών ομάδων διακρίνονται απ' την εναλλαγή χρωμάτων.<sup>[1]</sup>

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συσταδικά ή κατά συστάδες πολυμερή (**block copolymers**), στα οποία ομοειδείς δομικές μονάδες συντάσσουν μεγάλα ομογενή τμήματα (blocks) που εναλλάσσονται κατά μήκος της αλυσίδας. Πρόκειται για μια διάταξη ασύμβατων blocks, αποτελούμενων από διαφορετικά μονομερή, και είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Υπό άλλες συνθήκες αν προσπαθούσε κανείς να αναμίξει δύο ασύμβατα υλικά, όπως το πολύ-στυρένιο με το πολύ-ισοπρένιο, το αποτέλεσμα θα ήταν ένας διαχωρισμός, όπως συμβαίνει με το νερό και το λάδι. Σε ένα συσταδικό συμπολυμερές όμως, αυτές οι ασύμβατες φάσεις είναι άρρηκτα συνδεδεμένες μεταξύ τους, επομένως η βέλτιστη επιλογή για αυτές είναι να αυτοοργανωθούν επιμέρους σε μικροσκοπικό επίπεδο. Ανάλογα με το πλήθος των διαφορετικών συστάδων έχουμε diblock, triblock, κ.ο.κ. υλικά.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση μιας αλυσίδας δισυσταδικού (AB) και μιας αλυσίδας τρισυσταδικού (BAB) συμπολυμερούς

Η ανάπτυξη τεχνολογιών ελεγχόμενης παραγωγής πολυμερικών υλικών, δίνει τη δυνατότητα παρασκευής πολύ συγκεκριμένων προσχεδιασμένων δομών με μεγάλη πολυπλοκότητα και επιλεγμένα χαρακτηριστικά. Ξεφεύγουμε πλέον από δομές απλών αλυσίδων και έχουμε δομές συμπολυμερών αστέρα (star-block), δακτυλίου (ring), ελικοειδούς-δακτυλίου-ελικοειδούς (coil-cycle-coil), H-shaped και palm-tree.



Σχήμα 9. Συσταδικά συμπολυμερή με σύνθετη αρχιτεκτονική.[3]

Στην παρούσα εργασία μελετάμε συσταδικά συμπολυμερή που περιέχουν τουλάχιστον μια συστάδα θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς στη δομική τους αλυσίδα και καλούνται θερμοαποκρινόμενα συμπολυμερή (thermoresponsive copolymers).

### 1.3 ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Thermoresponsive polymers)

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή είναι μια κατηγορία έξυπνων υλικών που έχουν τη δυνατότητα να αποκρίνονται σε αλλαγή της θερμοκρασίας, αλλάζοντας τις φυσικές τους ιδιότητες. Σε μια χαρακτηριστική για κάθε υλικό θερμοκρασία υφίστανται γρήγορες και

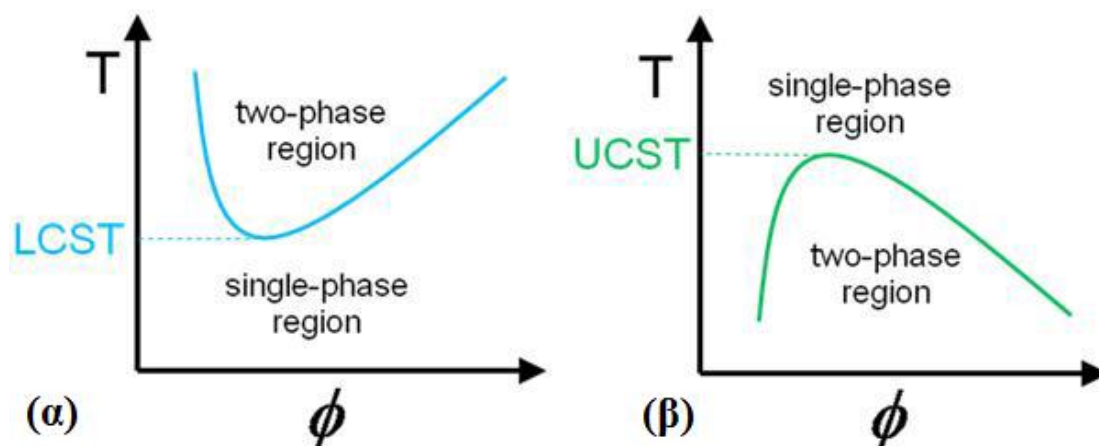


αντιστρεπτές μεταβολές της μικροδομής, αλλαγές οι οποίες είναι εμφανείς και σε μακροσκοπικό επίπεδο ως μεταβολή όγκου ή διαύγειας.

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει σαφές ότι για να επιτευχθεί μια τέτοια συμπεριφορά «θερμικής σκανδάλης» δεν αρκεί ένα ομοπολυμερές υλικό με το χαρακτηρισμό «thermoresponsive», αλλά πρέπει αυτό να ενυπάρχει σε ένα διάλυμα. Έχουμε συστατικά συμπολυμερή αποτελούμενα από δύο ή περισσότερα είδη πολυμερικών blocks, από τα οποία τουλάχιστον ένα είναι θερμοαποκρινόμενο. Τα blocks αυτά επιλέγονται έτσι ώστε σε συνδυασμό να είναι αμφίφιλα: κάθε ένα είναι περισσότερο, λιγότερο ή καθόλου φιλικό στο διαλύτη, πράγμα που προσδίδει στο υλικό τον δυναμικό του χαρακτήρα. Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία για κάθε υλικό, ο μηχανισμός αυτός ενεργοποιείται, το πολυμερές παύει να είναι αναμίξιμο στο διαλύτη, η μικροδομή αλλάζει και γίνεται διαχωρισμός φάσεων. Η διαδικασία αυτή ισχύει και αντίστροφα.

Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φάσεων λέγεται κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (critical solution temperature, CST), διότι πέρα από αυτή παύει να υπάρχει ομογενές διάλυμα αφού τα συστατικά του δεν είναι πλέον αναμίξιμα. Ταυτίζεται συνήθως με το «σημείο θόλωσης» (Cloud Point) που όπως υποδηλώνει η ονομασία του, είναι η θερμοκρασία στην οποία το διάλυμα χάνει τη διαύγεια του και θολώνει (διαχωρισμός φάσης).

Ανάλογα με τη συμπεριφορά γύρω από την κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, μας επιτρέπεται να διακρίνουμε δύο γενικές κατηγορίες θερμοαποκρινόμενων υλικών. Στην πρώτη ανήκουν εκείνα που παρουσιάζουν ανώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature, UCST). Πάνω από αυτή υφίσταται διάλυμα (μία φάση), ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες περνάμε σε δύο φάσεις, καθώς δεν υπάρχει πλέον αναμιξιμότητα.<sup>[4,5]</sup> (Σχήμα 10β)



Σχήμα 10. Διάγραμμα θερμοκρασίας-όγκου,  $\phi$ , πολυμερικού διαλύματος που παρουσιάζει (α) κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST) και (β) ανώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature, UCST).

Ο δεύτερος τύπος θερμοαποκρινόμενων υλικών περιλαμβάνει αυτά που εμφανίζουν κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST). Το γνώρισμα τους είναι ο διαχωρισμός φάσεων πάνω από την LCST και η ύπαρξη διαυγούς ομογενούς διαλύματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 10α). Αυτό συμβαίνει γιατί είναι ενεργειακά προτιμητέο, σύμφωνα με την αρχή ελάχιστης ενέργειας που διέπει τα πάντα

στη φύση. Θερμοδυναμικά, η κινητήριος δύναμη του διαχωρισμού φάσεων φαίνεται να είναι η εντροπία του διαλύτη, που στην περίπτωσή μας είναι νερό. Σε μεγάλα T, όπου δεν έχουμε ομογενές διάλυμα, το νερό παρουσιάζει μεγάλη αταξία (υψηλότερη εντροπία). Η αύξηση της εντροπίας υπό την παρουσία υψηλής θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, όπως αυτή υπολογίζεται από τον τύπο του Gibbs:  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  (G: ελεύθερη ενέργεια Gibbs, H: ενθαλπία, S: εντροπία). Επομένως πάνω από την LCST επικρατεί ο όρος της εντροπίας έναντι του όρου της ενθαλπίας για την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και τα υλικά διαχωρίζονται σε δύο φάσεις για να περάσουν σε θερμοδυναμικά σταθερότερες καταστάσεις. Αυτό καλείται «hydrophobic effect». Αντίστοιχα βέβαια με τον ίδιο τρόπο που η LCST εξαρτάται από την εντροπία, η UCST παρουσιάζει εξάρτηση από την ενθαλπία.<sup>[6]</sup>

Πρακτικά αυτό μεταφράζεται ως ύπαρξη επαρκούς ισορροπίας μεταξύ των ευνοούμενων υδροφιλικών και των δυσμενών υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νερού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της LCST. Η ισορροπία αυτή επιτρέπει τη διάλυση του πολυμερούς στο νερό. Στην περιοχή θερμοκρασιών άνω της LCST η ισορροπία διαταράσσεται και οι δεσμοί που ευνοούνται θερμοδυναμικά δεν είναι πλέον πολυμερούς-νερού, αλλά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Το γεγονός αυτό επιφέρει το διαχωρισμό του υλικού σε δύο φάσεις: νερό και πολυμερές ξεχωριστά.<sup>[7,8]</sup>

Η LCST εξαρτάται επίσης από παράγοντες όπως η μοριακή μάζα του πολυμερούς, το μέγεθος των πλευρικών ομάδων και την αρχιτεκτονική του υλικού.<sup>[6]</sup>

Η κατηγορία θερμοαποκρινόμενων υλικών που παρουσιάζουν κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST) έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της σύγχρονης έρευνας και θα μονοπωλήσει τη συζήτηση στην παρούσα διπλωματική εργασία.

## 1.4 ΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΓΕΛΗ/ΠΥΚΤΩΜΑ- ΥΔΡΟΓΕΛΗ (Gels and Hydrogels)

Πολυμερική γέλη είναι ένα πολυμερικό δίκτυο, στο οποίο οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς (crosslinks) και αναπτύσσεται στον όγκο ενός υγρού μέσου. Το υγρό μέσο εμποδίζει την κατάρρευση του πολυμερικού δικτύου σε συμπαγή μάζα και το δίκτυο, με τη σειρά του, συγκρατεί το υγρό. Τα gel έχουν την ικανότητα να μεταβάλλουν τον όγκο τους (ως και χίλιες φορές) εξαιτίας κάποιου εξωτερικού ερεθίσματος, απορροφώντας ή αποβάλλοντας ποσότητες διαλύτη. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή.<sup>[6,9]</sup>

Στην περίπτωση που ο διαλύτης της γέλης είναι το νερό, περνάμε στην κατηγορία της υδρογέλης (hydrogel), όπου έχουμε ένα δίκτυο υδατοδιαλυτών αλυσίδων εμβαπτισμένο σε νερό. Χαρακτηριστική είναι η μεγάλη τους απορροφητικότητα στον διαλύτη σε σχέση με τη μάζα καθαρού πολυμερούς. Η περιεκτικότητά τους σε νερό μπορεί να έχει τιμή παρόμοια με εκείνη του ανθρώπινου σώματος, γεγονός που τους προσδίδει ίδια ελαστικότητα με ενδιαφέρουσες εφαρμογές.

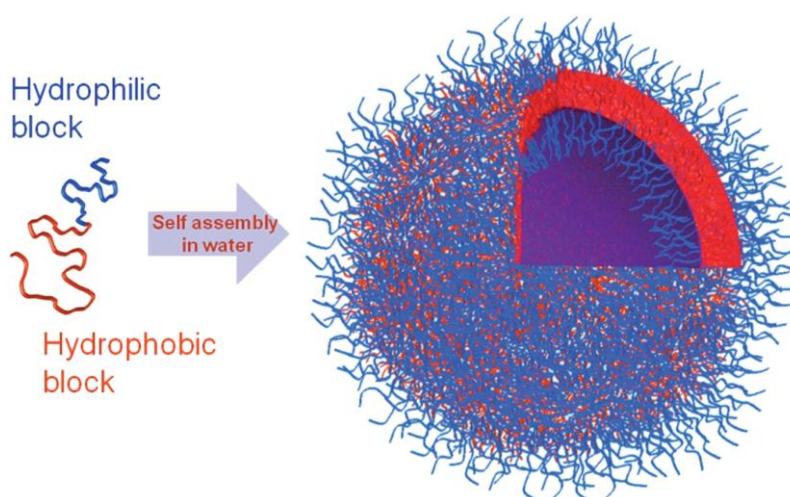
Μερικές δομές που αναπτύσσονται εντός των hydrogels είναι:

### 1.4.1 ΔΙΑΠΛΕΚΟΜΕΝΑ ΔΙΚΤΥΑ (Interpenetrating Polymer Networks, IPNs)

Τα IPNs είναι πολυμερή που περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα δίκτυα, τουλάχιστον μερικώς πεπλεγμένα σε μοριακό επίπεδο, αλλά όχι ομοιοπολικά συνδεδεμένα μεταξύ τους, και δε μπορούν να διαχωριστούν αν δεν υπάρξει ρήξη χημικών δεσμών. Αναπτύσσουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες εξαιτίας του συνδυασμού χαρακτηριστικών από τα επιμέρους δίκτυα.<sup>[10]</sup>

### 1.4.2 ΠΟΛΥΜΕΡΟΣΩΜΑΤΑ (Polymersomes)

Πολυμεροσώματα ή αλλιώς πολυμερικά κυστίδια είναι δομές που αποτελούνται από αμφίφιλα συσταδικά συμπολυμερή που αυτοοργανώνονται έτσι ώστε στο εσωτερικό και το εξωτερικό της κύστης να είναι υδρόφιλα, ενώ στον ενδιάμεσο χώρο παρουσιάζουν υδροφοβική συμπεριφορά (Σχήμα 11). Προσφέρονται για ενθυλάκωση υδροφιλικών μορίων, αντίθετα με τα μικύλια που, όπως θα δούμε παρακάτω απομονώνουν υδρόφοβα μόρια.<sup>[11]</sup>



Σχήμα 11. Σχηματική αναπαράσταση της αυτοοργάνωσης αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών σε ένα πολυμεροσώμα, παρουσία νερού.<sup>[11]</sup>

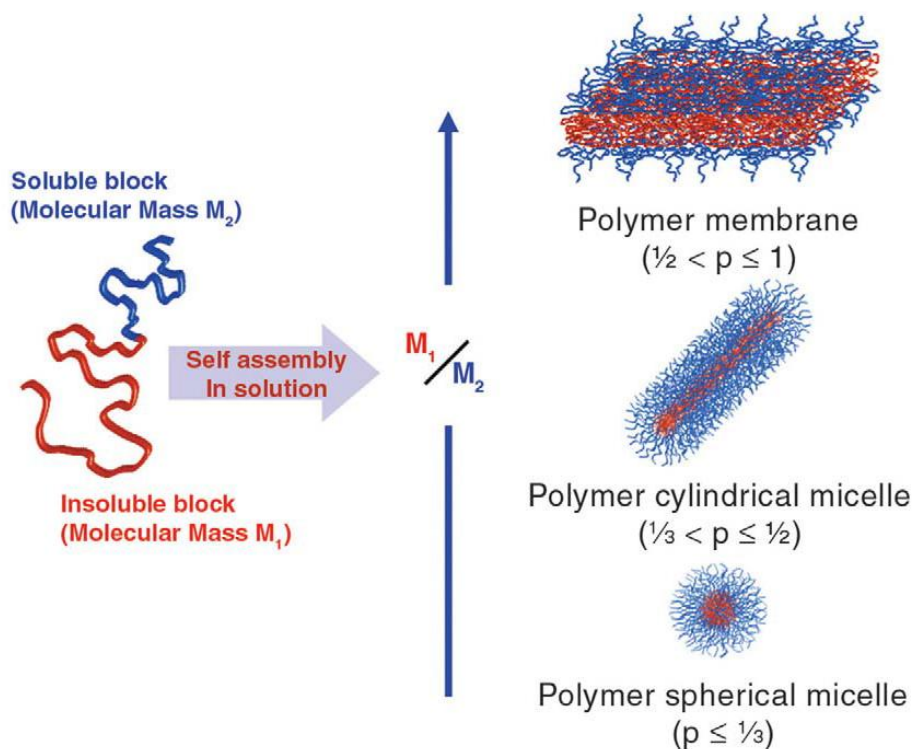
### 1.4.3 ΜΙΚΥΛΙΑ (Micelles)

Διαλύοντας ένα αμφίφιλο συσταδικό συμπολυμερές μέσα σε νερό και πάνω από μια κρίσιμη συγκέντρωση, που καλείται κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης (Critical Micelle Concentration, CMC), ξεκινά η αυτοοργάνωση του υλικού σε μικύλια. Τα υδρόφοβα τμήματα της αλυσίδας συσσωματώνονται σε έναν υδρόφοβο πυρήνα, αφού είναι ενεργειακά οικονομικότερο από το να διαταχθεί νερό γύρω από τμήματα υλικού από όπου απωθείται (“hydrophobic effect”). Τα υδρόφιλα τμήματα διατάσσονται εξωτερικά του υδρόφοβου πυρήνα (κορώνα). Σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια νερού, πράγμα ενεργειακά προτιμητέο από τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση που θα επέφερε απωστικές δυνάμεις μεταξύ γειτονικών blocks.

Η ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων αυτών οδηγεί σε διαφορετικές γεωμετρίες μικκυλίων που εξαρτώνται από τη συγκέντρωση πολυμερούς και την αναλογία μάζας υδρόφοβων και υδρόφιλων ομάδων. Ορίζεται το αδιάστατο μέγεθος της παραμέτρου στοιβάξης,  $p$  (packing parameter): αν  $a$  η διεπιφάνεια υδρόφοβων-υδρόφιλων blocks,  $d$  το μήκος του υδρόφιλου και

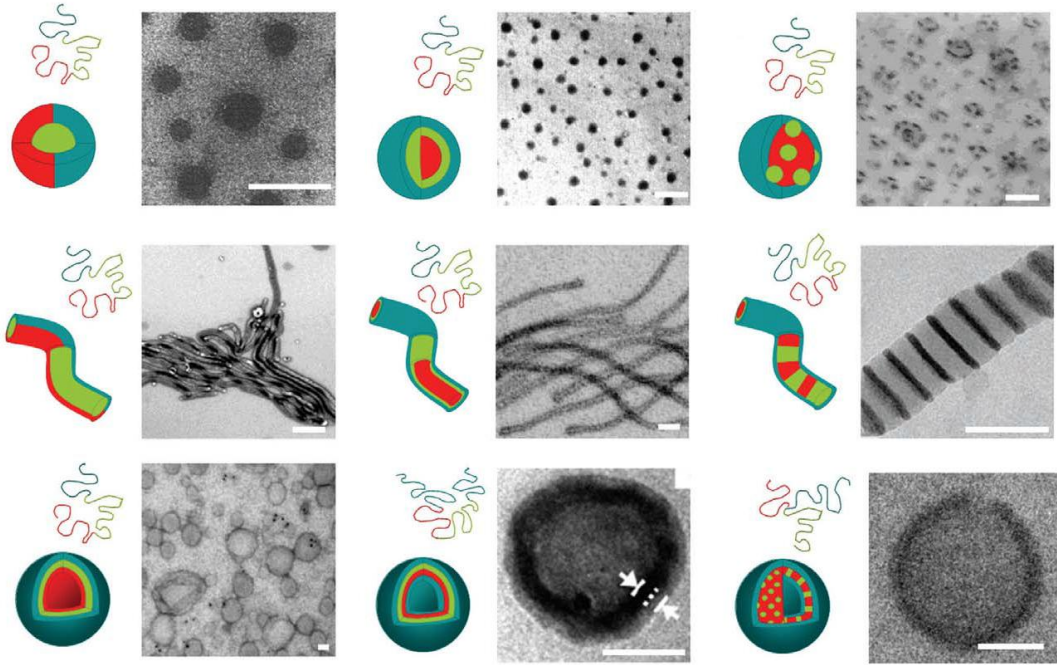
$v$  ο όγκος του, τότε:  $p = \frac{v}{a * d} = \text{Μοριακή Μάζα υδρόφοβου τμήματος} / \text{Μοριακή Μάζα}$

υδρόφιλου τμήματος και προκύπτει ένας γενικός κανόνας: για  $\frac{1}{2} < p \leq 1$  έχουμε σχηματισμό μεμβράνης (διπλοστιβάδα) , για  $\frac{1}{3} < p \leq \frac{1}{2}$  κυλινδρικά μικκύλια, ενώ για  $p \leq \frac{1}{3}$  αυτοοργανώνονται σφαιρικά μικκύλια (Σχήμα 12).



Σχήμα 6. Διάφορες γεωμετρίες συσταδικών συμπολυμερών σε επιλεκτικές διαλύματος.<sup>[12]</sup>

Το σχήμα και το μέγεθος των μικυλίων λοιπόν είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς Α-πολυμερούς Β, νερού-πολυμερούς Α και νερού-πολυμερούς Β. Αυτή είναι μια γενική αρχή που ισχύει και για πολυ-συσταδικά υλικά (multi-block): ο λόγος της μάζας των υδρόφοβων ομάδων προς εκείνη των υδρόφιλων (Insoluble Soluble Ratio, ISR) καθορίζει τη μικροδομική οργάνωση του συμπολυμερούς. (Σχήμα 13)<sup>[12-15]</sup>



Σχήμα 13. Διάφορες μορφολογίες μικυλίων πολυσυσταδικών συμπολυμερών σε συνθήκες διαλύματος.<sup>[12]</sup>

## 1.5 ΠΟΛΥΣΤΥΡΕΝΙΟ (Polystyrene- PS)

Το πολυστυρένιο αποτελείται από μακριές αλυσίδες αρωματικών υδρογονανθράκων που παράγονται από μονομερές στυρένιο με χαμηλό σημείο τήξης ( $T_m \sim 240^\circ \text{C}$ ). Χαρακτηρίζεται ως θερμοπλαστικό υλικό (στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, λιώνει υπό θέρμανση, στερεοποιείται υπό ψύξη και επανατήκεται) με θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g$ )  $\sim 100^\circ \text{C}$ .<sup>[16]</sup> Ο μοριακός τύπος του είναι  $(\text{C}_8\text{H}_8)_n$  και ο συντακτικός του τύπος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 14).



Σχήμα 7. Συντακτικός τύπος στυρενίου και πολυστυρενίου (<http://www.pslc.ws/macrog/styrene.htm>)

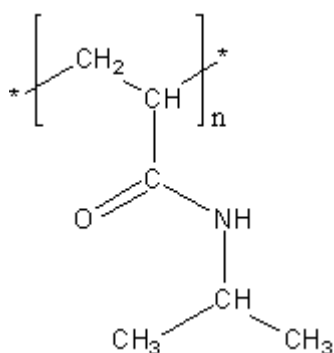
Οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των αλυσίδων. Αυτή η έλλειψη διαμοριακής σταθερότητας προσδίδει ευελιξία και ελαστικότητα, σε αντίθεση με τους ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς στον υδρογονανθρακικό κορμό της κάθε

αλυσίδας. Συμπολυμεριζόμενο με άλλες ενώσεις μπορεί να δώσει υλικά με ενδιαφέρουσα μορφολογία και ιδιότητες, ενώ χρησιμοποιείται ευρύτατα στην κατασκευή πλαστικών προϊόντων καθημερινής χρήσης εδώ και πολλά χρόνια.

## 1.6 ΑΚΡΥΛΙΚΑ ΘΕΡΜΟΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

### 1.6.1 ΠΟΛΥ(N-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ)

Το πολυ(ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (Poly(N-isopropylacrylamide)) ή εν συντομία PNIPAM είναι το πιο διαδεδομένο παράδειγμα θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς. Ο μοριακός του τύπος είναι  $(C_6H_{11}NO)_n$ , ο συντακτικός τύπος φαίνεται στο σχήμα παρακάτω και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρατηρείται περίπου στους  $32^\circ C$ .<sup>[17]</sup> Αποτελείται από μια υδρόφοβη ισοπροπυλενική και μια υδρόφιλη αμιδική ομάδα, στην οποία οφείλει και τη διαλυτότητά του στο νερό. Σε θερμοκρασία δωματίου, η ομάδα αυτή σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού, ενώ η ισοπροπυλενική ομάδα των πλευρικών αλυσίδων σχηματίζει ασθενέστερους δεσμούς πολυμερούς-πολυμερούς καθιστώντας το τμήμα αυτό της αλυσίδας υδρόφοβο. Η υπέρθεση αυτών επιφέρει συνολικά υδρόφιλη συμπεριφορά στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι δεσμοί που σχηματίζει το νερό με το PNIPAM λαμβάνουν χώρα σε ολόκληρο τον όγκο του υλικού και θεωρούνται συνεργασιακό φαινόμενο.



Σχήμα 85. Συντακτικός τύπος PNIPAM

Το σημαντικό χαρακτηριστικό του PNIPAM είναι η LCST στην περιοχή των  $32^\circ C$  σε υδατικό διάλυμα, η οποία είναι κοντά σ' αυτή του ανθρώπινου σώματος και φαίνεται να είναι σχεδόν ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού και της συγκέντρωσης του πολυμερούς.<sup>[18,19]</sup> Λειτουργώντας ταυτόχρονα σαν δότης (H-donor) και δέκτης (H-acceptor) στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνων (H-binding), η αλυσίδα PNIPAM έχει τη δυνατότητα να συνάπτει δεσμούς με τον εαυτό της αλλά και γειτονικές αλυσίδες (δεσμοί πολυμερούς-πολυμερούς) σε θερμοκρασίες πάνω από την LCST. Κάτω από την LCST υπερισχύουν οι δεσμοί υδρογόνου νερού-αμιδίου και η υδροφιλικότητα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει θραύση των προηγούμενων δεσμών και δημιουργία νέων δεσμών υδρογόνου αμιδίου-αμιδίου και υδροφοβικότητα.<sup>[20]</sup> Αυτή η αλλαγή φάσης κατά την θέρμανση είναι απότομη και ενδόθερμη αντίδραση, λόγω της απορρόφησης ενέργειας που απαιτεί η θραύση των δεσμών.

Αξίζει να σημειωθεί η υστέρηση που παρατηρείται στην αντιστροφή της μετάβασης: Η LCST κατά την ψύξη (globule-to-coil) διαφέρει από αυτή του κύκλου θέρμανσης (coil-to-globule), λόγω της διαφοράς των απαιτούμενων ποσών ενέργειας για τη δημιουργία και για τη θραύση των δεσμών υδρογόνου. Η διαφορά αυτή εξαρτάται και από τον ρυθμό θέρμανσης: όταν είναι



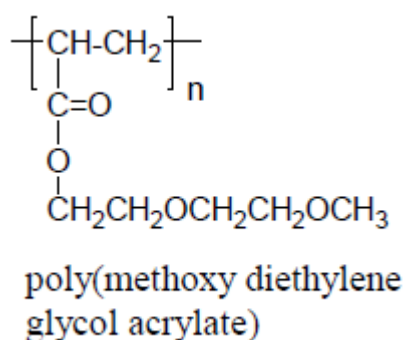
πάρα πολύ αργή η μεταβολή θερμοκρασίας, ο χρόνος που είναι διαθέσιμος για να ισορροπεί το υλικό σε κάθε θερμοκρασία είναι αρκετός ώστε να μην έχω καθόλου υστέρηση στην LCST. Η υστέρηση όμως φαίνεται να αυξάνεται, αυξανόμενου του ρυθμού ψύξης/θέρμανσης.<sup>[19]</sup>

Ως συμπολυμερές προσφέρεται για την κατασκευή δομών μικυλίων με υδρόφιλη κορώνα και υδρόφοβο πυρήνα ή πιο πολύπλοκων δομών πολυμεροσωμάτων, ενώ στη μέχρι τώρα έρευνα φαίνεται να μη χάνει την ιδιότητα της θερμοαπόκρισης συμπολυμεριζόμενο με άλλα υλικά (πχ. PS).

Οι εκμεταλλεύσιμες ιδιότητες του PNIPAM είναι η ταχύτατη και μεγάλη μεταβολή στον όγκο που λαμβάνει χώρα περίπου στους 32° C (αρκετά κοντά στη θερμοκρασία ανθρώπινου σώματος), καθώς επίσης η αντιστρεψιμότητα και επαναληπτικότητα του φαινομένου και η βιοαποικοδομησιμότητα.

### 1.6.2 ΠΟΛΥ(ΜΕΘΟΞΥΔΙΕΘΥΛΕΝΙΓΛΥΚΟΛΗ)

Μεταξύ των πολυμερών που παρουσιάζουν συμπεριφορά LCST, το Poly(Methoxydiethylenglycol Acrylate) ή αλλιώς P(MDEGA) θεωρείται ένα πολλά υποσχόμενο υλικό, υποψήφιο ως θερμοαποκρινόμενο πολυμερές. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης παρατηρείται περίπου στους -40° C, ενώ η LCST του κυμαίνεται στους 35-45° C σε υδατικά διαλύματα<sup>[21]</sup>, με τη θερμοκρασία μετάβασης να μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης πολυμερούς στο διάλυμα.<sup>[22]</sup> Αυτό το θερμοκρασιακό εύρος είναι που προσδίδει ενδιαφέρον στο υλικό, διότι μπορεί να γίνει ρύθμιση της θερμοκρασίας μετάβασης με συμπολυμερισμό με άλλα υλικά (πχ πολυστυρένιο).



Σχήμα 96. Συντακτικός τύπος του P(MDEGA)

Το PMDEGA μπορεί να δράσει μόνο ως δέκτης, όχι σαν δότης, πράγμα που περιορίζει τις δυνατότητες σχηματισμού διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, δε μπορεί να συνάψει δεσμούς πολυμερούς-πολυμερούς, ενώ χαρακτηρίζεται από χαμηλή συνεργατικότητα. Η χαμηλή συνεργατικότητα σημαίνει την μη ύπαρξη φαινομένων σε ολόκληρο τον όγκο του υλικού με τη μορφή ιδιότητας, αλλά αντίθετα φαινόμενα όπως η σύναψη δεσμών υδρογόνου παρουσιάζουν έναν πιο «τυχαίο» χαρακτήρα. Όπως το PNIPAM, έτσι και το MDEGA μπορεί να σχηματίσει πολύπλοκες δομές πολυμεροσωμάτων με παρόμοια συμπεριφορά, αλλά πιο έντονη ζελατινοποίηση. Σε αντίθεση με το πρώτο υλικό, το MDEGA δεν παρουσιάζει

υστέρηση μεταξύ των LCST του κύκλου θέρμανσης και ψύξης γιατί, όπως προαναφέρθηκε, δε μπορεί να σχηματίσει συνεπείς ενδομοριακούς και διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου.

### 1.6.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή και συμπολυμερή μπορούν να αποτελέσουν δομικά υλικά για :

- Ενθυλάκωση, μεταφορά και απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών και πρωτεϊνών στο ανθρώπινο σώμα
- Αισθητήρες θερμότητας
- Θερμο-αντιστρεπτούς διαχωριστές για την τεχνική της χρωματογραφίας (thermo-reversible separators)
- Επαναχρησιμοποιήσιμους καταλύτες (reusable catalyst)
- Βαλβίδες κατασκευασμένες από τζέλ που ενεργοποιούνται σε ορισμένη θερμοκρασία, για την μικρο-ρευστομηχανική
- Φιλμ συσκευασίας για την ασφάλεια προϊόντων ευαίσθητων στη θερμοκρασία και τον ήλιο
- Οπτικούς και θερμικούς διακόπτες
- Τεχνητές αντλίες και μύες (βιοτεχνολογία)
- Εφαρμογές της αναπλαστικής ιατρικής, όπου φαίνεται πως ένα ενέσιμο, βιοαποικοδομήσιμο, αιώρημα που περιέχει κύτταρα θα μπορούσε να παράγει ένα ικρίωμα για την ανάπτυξη κυττάρων εντός του οργανισμού και όχι στο εργαστήριο.<sup>[6,17,23,24]</sup>



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Διηλεκτρικό ή μονωτής είναι ένα υλικό που αφήνει το ηλεκτρικό πεδίο να περάσει από μέσα του, αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος εντός του. Αυτό συμβαίνει γιατί οι φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια) είναι δεσμευμένα στα άτομα, αντίθετα με τους αγωγούς όπου είναι διαθέσιμη μια «θάλασσα» ελεύθερων ηλεκτρονίων, έτοιμων να δημιουργήσουν ηλεκτρικό ρεύμα με την κίνηση τους.

Από τη στιγμή που εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο στην ύλη, ξεκινά η αλληλεπίδρασή του με τους φορείς ηλεκτρικού φορτίου του υλικού. Τα φορτία μπορεί να είναι ελεύθερα, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να τα μετατοπίσει σημαντικά σε ολόκληρο τον όγκο του υλικού δημιουργώντας ροή ηλεκτρικού ρεύματος αγωγιμότητας. Εναλλακτικά, τα φορτία μπορεί να είναι δέσμια, επιτρέποντας μόνο μικρές σχετικές μεταξί τους κινήσεις, με αποτέλεσμα την ανομοιομορφία της πυκνότητας φορτίου και τη δημιουργία πόλωσης.

Ένας τρόπος να εφαρμόσει κανείς ένα ελεγχόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό είναι να το τοποθετήσει ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνει κατά συντελεστή  $\epsilon_s$ , που καλείται σχετική διηλεκτρική σταθερά, ενώ ως διηλεκτρική σταθερά ορίζεται η ποσότητα

$$\epsilon = \epsilon_s * \epsilon_0, \quad (2.1)$$

όπου  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού ίση με  $8.85 * 10^{-12}$  C/Nm. Αν ο κενός πυκνωτής είχε χωρητικότητα  $C_0$ , η χωρητικότητα του πυκνωτή με το διηλεκτρικό να παρεμβάλλεται των οπλισμών του είναι

$$C = \epsilon_s * C_0 \quad (2.2)$$

και η σχετική διηλεκτρική σταθερά μπορεί να οριστεί ως

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0} \quad (2.3)$$

Ο πιο απλός και χρήσιμος πυκνωτής είναι αυτός των παράλληλων πλακών, που όταν γίνει πλήρωση του με διηλεκτρικό έχει χωρητικότητα

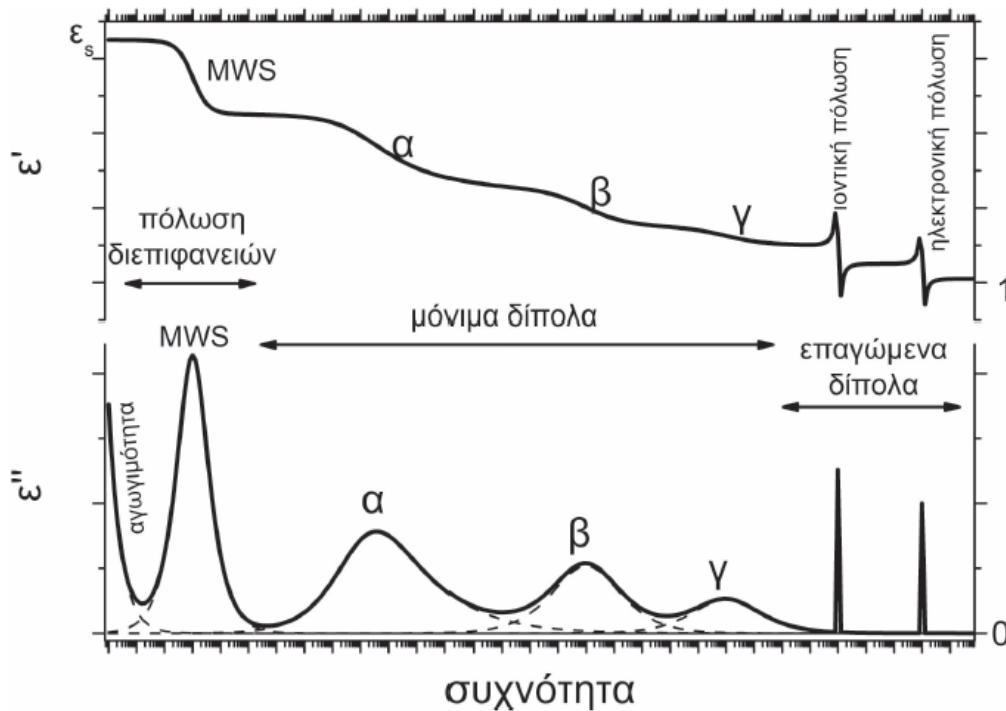
$$C = \epsilon_s \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

με  $A$  το εμβαδό επιφάνειας των οπλισμών και  $d$  την μεταξύ τους απόσταση. Τοποθετώντας ένα υλικό μεταξύ των οπλισμών και εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, τα θετικά φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη, αναπτύσσοντας πόλωση.

Υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί, είτε χαλάρωσης είτε συντονισμού, που συμβάλλουν στην πόλωση του υλικού, καθένας από τους οποίους εντοπίζεται γύρω από μια χαρακτηριστική συχνότητα, αντιστρόφως ανάλογη του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης. Οι πιο συνηθισμένοι μηχανισμοί είναι:

- **Μόνιμα δίπολα:** Λόγω ανισοκατανομής φορτίου στο μόριο υπάρχουν μόνιμα δίπολα κατανεμημένα στατιστικά στο χώρο, με άθροισμα μονίμων διπολικών ροπών μηδέν σε «ηρεμία». Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η κατάσταση αυτή διαταράσσεται και τα μόνιμα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς. Ο προσανατολισμός τους περιορίζεται από τον θερμικό θόρυβο και η ευθυγράμμισή τους με το πεδίο αυξάνει με την αύξηση της έντασης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και όσο μειώνεται η θερμοκρασία. Ο χρόνος χαλάρωσής τους καθορίζεται από το ιξώδες.
- **Επαγόμενα δίπολα:** Δημιουργούνται από το ηλεκτρικό πεδίο και υπάρχουν όσο εφαρμόζεται. Τα επαγόμενα δίπολα δίνουν δύο είδη πόλωσης:
  - **Ηλεκτρονική πόλωση:** Το πεδίο παραμορφώνει το άτομο σπάζοντας τη σφαιρική συμμετρία του και το κέντρο του ηλεκτρονιακού νέφους μετατοπίζεται ως προς τον πυρήνα των ατόμων σχηματίζοντας δίπολα.
  - **Ιοντική πόλωση:** Σε υλικά που έχουν ιοντικούς δεσμούς, η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου μετατοπίζει το κατιονικό υποπλέγμα ως προς το ανιονικό και το μήκος των δεσμών αλλάζει. Η ιοντική χαλάρωση κυριαρχεί σε χαμηλές συχνότητες και εισάγει μόνο απώλειες στο σύστημα.
- **Φορτία χώρου-διεπιφανειών :** Πρόκειται για τους ελεύθερους φορείς φορτίου που αφήνονται να κινηθούν ελεύθερα στο υλικό υπό την επίδραση πεδίου, αλλά η πορεία τους ανακόπτεται από διάφορες διεπιφάνειες διαφορετικής αγωγιμότητας. Η παγίδευσή τους εκεί δημιουργεί κατανομές φορτίου γύρω από αυτές τις περιοχές και σχηματίζονται μεγάλα και ισχυρά δίπολα. Ανάλογα με το είδος του εμποδίου που συναντάται έχουμε:
  - **Πόλωση ηλεκτροδίων,** όπου οι φορείς παγιδεύονται στα μεταλλικά ηλεκτρόδια (δηλαδή στους οπλισμούς του πυκνωτή) και είναι πηγή προβλημάτων. Φαίνεται να υπάρχει μια πολύπλοκη εξάρτηση από τη συχνότητα, τη θερμοκρασία, το υλικό των ηλεκτροδίων και την απόστασή τους (απόσταση παράλληλων ολισμών,  $d$ , του πυκνωτή).
  - **Μηχανισμός Maxwell-Wagner-Sillars.** Στην περίπτωση αυτή τα ηλεκτρόνια προσκρούουν και παγιδεύονται σε διεπιφάνειες εντός του υλικού, που δημιουργούνται από την ανομοιογένεια του ίδιου του υλικού. Η παρατήρηση του μηχανισμού αυτού στην καμπύλη ηλεκτρικής αγωγιμότητας δίνει πληροφορίες για τη μορφολογία του υλικού.  
Το πρόβλημα είναι ότι αυτά τα δύο είδη πόλωσης εμφανίζονται ανταγωνιστικά σε γειτονικές περιοχές συχνοτήτων, με αποτέλεσμα να αλληλοεπικαλύπτονται, δυσκολεύοντας την παρατήρησή τους.

Στο σχήμα 17 φαίνονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης και τοποθετούνται στο φάσμα ποιοτικά οι μηχανισμοί χαλάρωσης και συντονισμού με τη σειρά που παρατηρούνται.



Σχήμα 10. Ποιοτική αναπαράσταση της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης στο πεδίο συχνότητας.<sup>[26]</sup>

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στην ύλη, πέραν από διάφορους τύπους πόλωσης, προκαλεί και μετατόπιση ηλεκτρικού φορτίου. Με αυτόν τον τρόπο κάνουν την εμφάνισή τους μηχανισμοί **ηλεκτρικής αγωγιμότητας** που συνεισφέρουν και αυτοί στη διηλεκτρική συνάρτηση. Συγκεκριμένα, η μακροσκοπική κίνηση των ελεύθερων φορτίων κατά μήκος ενός υλικού συνεισφέρει στην αγωγιμότητα συνεχούς,  $\sigma_{DC}$ . Μικρή συνεισφορά στην αγωγιμότητα δίνουν και τα ημιελεύθερα φορτία σε στατικές ή ημιστατικές συνθήκες. Οι δέσμιοι φορείς, λόγω του προσανατολισμού τους με το πεδίο, δημιουργούν την αγωγιμότητα εναλλασσόμενου,  $\sigma(\omega)$ , που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.<sup>[27]</sup>

## 2.1 ΣΤΑΤΙΚΟ ΠΕΔΙΟ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

Η διπολική ροπή ενός ζεύγους αντίθετων φορτίων,  $q$ , που απέχουν απόσταση  $d$ , ορίζεται ως το διάνυσμα με αρχή το κέντρο του αρνητικού φορτίου και πέρας αυτό του θετικού

$$\vec{P} = q * \vec{d} \quad (2.5)$$

Η ολική διπολική ροπή σε ένα υλικό ορίζεται ως το άθροισμα των διπολικών ροπών των μορίων του

$$\vec{P} = \sum_i \vec{p}_i \quad (2.6)$$

Εν γένει η πόλωση ενός διηλεκτρικού παρουσιάζει εξάρτηση από τη διεύθυνση μέσα στο υλικό. Υπάρχει όμως μια κατηγορία διηλεκτρικών υλικών στα οποία η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου,  $\vec{E}$ , και δίνεται από τη γενική έκφραση

$\vec{E} = \epsilon_0 \chi_s \vec{E}' = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E}'$ , όπου  $\chi_s$  η ηλεκτρική επιδεκτικότητα,  $\epsilon_s$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού (καθαρός αριθμός για ισότροπα υλικά, τανιστής για ανισότροπα) και  $\vec{E}'$  το πεδίο εντός του υλικού που ισούται με

$$\vec{E} = \vec{E}_o + \vec{E}' \quad (2.7)$$

δηλαδή με το άθροισμα του εφαρμοζόμενου εξωτερικού πεδίου  $E_o$  και του οφειλούμενου στην πόλωση του υλικού  $E'$ .

Για τη διηλεκτρική μετατόπιση  $D$ , ισχύουν

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} &= \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_s \vec{E}' = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E}' \\ &= \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}' \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$= \epsilon \vec{E}' \quad (2.10)$$

όπου  $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_s)$  η ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού.

## 2.2 ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟ ΠΕΔΙΟ ΣΤΗΝ ΥΛΗ

Το στατικό πεδίο προκαλεί μόνιμη πόλωση στο υλικό, ενώ το εναλλασσόμενο, καθώς μεταβάλλεται με το χρόνο, αναγκάζει την πόλωση να το ακολουθεί, όχι όμως ακαριαία. Στην περίπτωση αυτή το πεδίο έχει μορφή

$$E^*(t) = E_o e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

και περνάμε πλέον στην ενεργό ή μιγαδική τιμή του κάθε μεγέθους, που συμβολίζεται με έναν αστερίσκο και υποδηλώνει τον δυναμικό τους χαρακτήρα στις αλλαγές συχνότητας/χρόνου. Η πόλωση παύει να έχει την ίδια διεύθυνση με το πεδίο, το ακολουθεί με καθυστέρηση, πράγμα που ομολογεί απώλεια ενέργειας. Αντίστοιχα με τις εξισώσεις στατικού πεδίου, γράφουμε

$$D^*(t) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) E^*(t) = D_o e^{i\omega t - \delta} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \epsilon^*(\omega) &= \frac{D_o e^{i\omega t - \delta}}{\epsilon_0 E^*(t)} \\ &= \frac{D_o e^{i\omega t} e^{-\delta}}{\epsilon_0 E_o e^{i\omega t}} \\ &= \frac{D_o}{\epsilon_0 E_o} e^{i\delta} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Το  $\epsilon^*(\omega)$  είναι η ενεργός τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς και ισούται με το μιγαδικό άθροισμα

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

όπου το  $\varepsilon'(\omega)$  σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και αυξάνει με την ποσότητα των προσανατολισμένων ιόντων και το  $\varepsilon''(\omega)$  αναφέρεται στις ενεργειακές απώλειες και μεγιστοποιείται σε περιοχές όπου η συχνότητα του πεδίου είναι συγκρίσιμη με τις χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης που προαναφέρθηκαν. Το  $\delta$  ορίζεται μέσω της εφαπτομένης των απωλειών

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)}. \quad (2.15)$$

Για την αγωγιμότητα, σε αντιστοιχία με τη διηλεκτρική συνάρτηση, γράφεται το μιγαδικό άθροισμα

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega). \quad (2.16)$$

Ισχύει επίσης

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad (2.17)$$

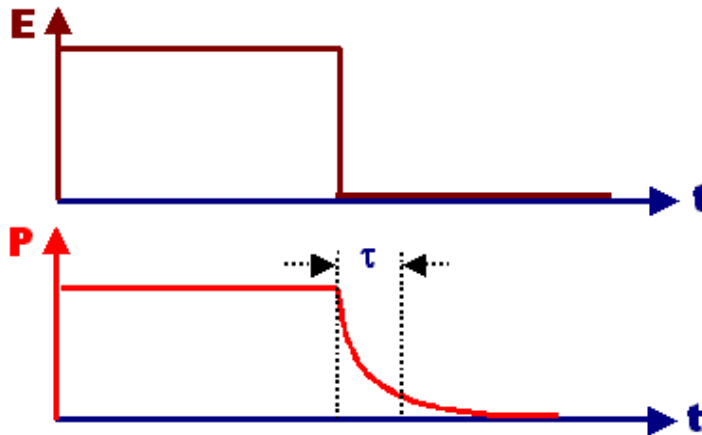
και εξισώνοντας προκύπτουν οι σχέσεις

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) = (2\pi f)\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (2.18)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) = (2\pi f)\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (2.19)$$

### 2.3 ΧΡΟΝΟΣ ΧΑΛΑΡΩΣΗΣ/ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Με την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα (μόνιμα και επαγόμενα) τείνουν να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση (αρχή διατήρησης ελάχιστης ενέργειας). Ο χρόνος που απαιτεί αυτή η διαδικασία καλείται χρόνος αποκατάστασης ( $\tau$ ) και είναι διαφορετικός για κάθε είδος διπόλου. Πρόκειται για μια εκθετική πτώση στην πόλωση του υλικού που ακολουθεί την απομάκρυνση του πεδίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 18). Εναλλακτικά συναντάται με την ονομασία «χρόνος αποκατάστασης».



Σχήμα 11. Χρόνος αποκατάστασης

## 2.4 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το χρόνο αποκατάστασης των διπόλων είναι η θερμοκρασία. Για την ακρίβεια, αυξανόμενη της θερμοκρασίας του υλικού, αυξάνεται ταυτόχρονα και η κινητική ενέργεια των διπόλων. Αυτό τα κάνει πιο ευκίνητα και ευνοεί τον προσανατολισμό με το ηλεκτρικό πεδίο. Οπότε κινούνται ταχύτερα και ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πιο σύντομος. Οι πιο συνήθεις μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας περιγράφονται από τις εκφράσεις

- ARRHENIUS:

$$\tau = \tau_0 e^{-E_a/kT} \quad (2.20)$$

όπου  $\tau_0$  ο προεκθετικός παράγοντας,  $E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και  $k$  η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση Arrhenius υποδηλώνει ότι τα δίπολα πρέπει να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας  $E_a$  για να κινηθούν και η κίνηση τους δεν είναι συνεργασιακή, δηλαδή αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο και όχι μεταξύ τους.

- Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{A}{T-T_0}} \quad (2.21)$$

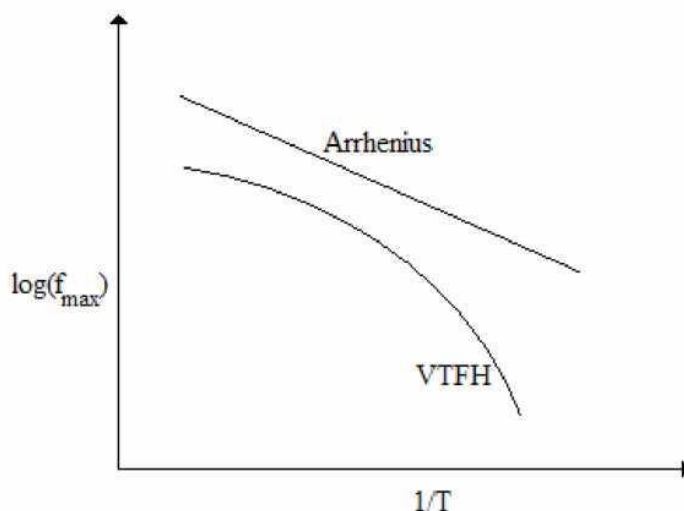
όπου  $A$  μια φαινομενολογική παράμετρος και  $T_0$  η θερμοκρασία Vogel στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται άπειρος.

Η εξίσωση VTFH περιγράφει μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων, όπως συμβαίνει πχ κατά την υαλώδη μετάβαση.<sup>[27]</sup>

Ένας τρόπος να παρουσιάσει κανείς πειραματικά αποτελέσματα για να δείξει την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, είναι το διάγραμμα Arrhenius. Σ' αυτό ο οριζόντιος άξονας περιέχει μια κλίμακα αντίστροφη της θερμοκρασίας (στο παρόν  $1000/T$ ) και στον κάθετο άξονα τον λογάριθμο της συχνότητας μεγιστοποίησης του μηχανισμού χαλάρωσης  $\log(f_{max})$ . Η συχνότητα  $f_{max}$  είναι η αντίστροφη του χρόνου χαλάρωσης και τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (2.22)$$

Οι δύο συναρτήσεις έχουν τη μορφή του ακολούθου σχήματος (σχήμα 12).



Σχήμα 12. Διάγραμμα Arrhenius.<sup>[27]</sup>

Κατασκευάζοντας κανείς ένα τέτοιο διάγραμμα, μπορεί να χαρακτηρίσει την κίνηση των διπόλων ως συνεργασιακή ή μη συνεργασιακή βασιζόμενος στη μορφή της καμπύλης: ο μη συνεργασιακός (Arrhenius) είναι ευθεία γραμμή, ενώ ο συνεργασιακός μηχανισμός (VTFH) είναι καμπύλη.

## 2.5 ΜΕΘΟΔΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

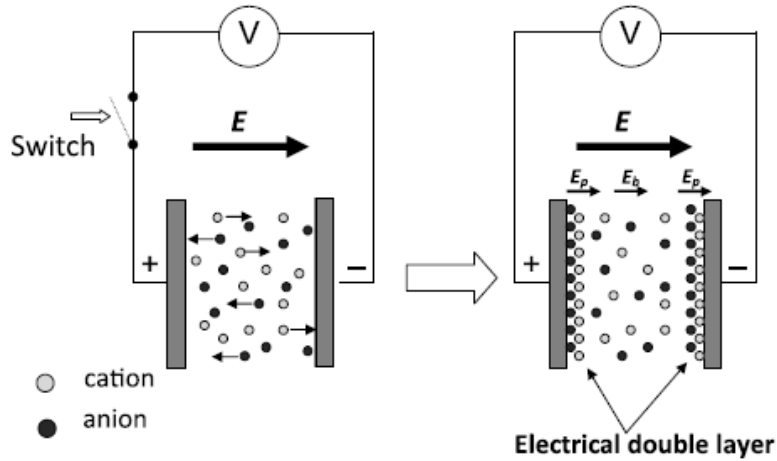
Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία είναι η μέθοδος που εκμεταλλεύεται τη θεωρία διηλεκτρικών για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης ενός υλικού με ηλεκτρικό πεδίο συχνοτήτων από  $10^{-3}$  ως  $10^{12}$  Hz. Το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασιών επιτρέπει τη μελέτη όλων των μηχανισμών αποκατάστασης που υπάρχουν σε ένα υλικό και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη δομή, τη μοριακή δυναμική και τις ιδιότητές του.

Το υλικό τοποθετείται εντός ηλεκτρικού πεδίου και καθώς μεταβάλλεται η συχνότητα, μετρά το ρεύμα που διαρρέει το δείγμα, τη διαφορά δυναμικού στα άκρα του και τη διαφορά φάσης μεταξύ τους. Το σύστημα τότε ανάγεται σε κύκλωμα RLC. Περισσότερα για τη μέθοδο στο επόμενο κεφάλαιο.

## 2.6 ΦΟΡΜΑΛΙΣΜΟΙ

### ΠΟΛΩΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Η πόλωση των ηλεκτροδίων είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα πάντα στις διεπιφάνειες μετάλλων-ιοντικών αγωγών, αφού όλα τα αγωγή συστήματα περιέχουν ελεύθερα ιόντα. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα αυτά τείνουν να κινούνται προς τις διεπιφάνειες δείγματος-ηλεκτροδίων, δημιουργώντας ιοντικές διποστιβάδες στις περιοχές αυτές. Η ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου μειώνεται δραστικά σε αυτά τα στρώματα, γεγονός που υποδεικνύει μια τεράστια ηλεκτρική πόλωση του υλικού και μια ταυτόχρονη δραματική πτώση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου (σχεδόν ανύπαρκτο) στον κύριο όγκο του υλικού σε χαμηλές συχνότητες.



Σχήμα 13. Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας ιοντικής διπλοστιβάδας στις διεπιφάνειες ηλεκτροδίων-δείγματος. Εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο έντασης  $E$  και μετά το σχηματισμό διπλοστιβάδας ισχύει  $E=E_b+2E_p$  με  $E_p \gg E_b$ .<sup>[28]</sup>

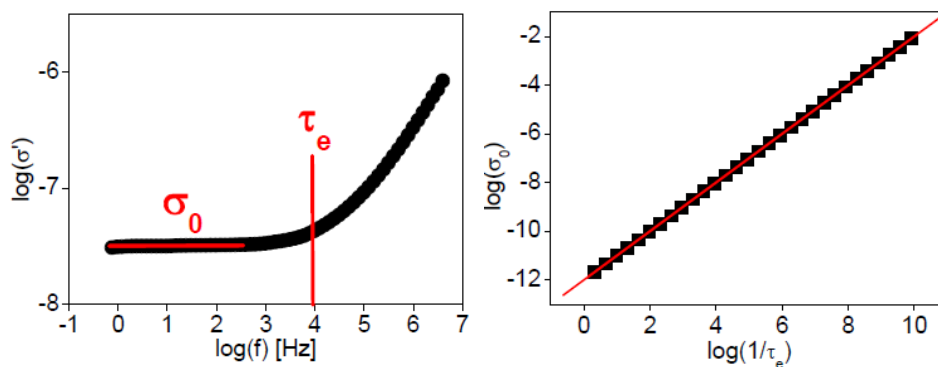
Ο χρόνος μεταφοράς φορτίου εντός του κύριου όγκου του υλικού ορίζεται από τη σχέση

$$\tau_e = \tau_o \exp(E/kT) \quad (2.23)$$

και μπορεί να εκτιμηθεί από το διάγραμμα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας όπως φαίνεται στο σχήμα 14 (αριστερά), όπου και εντοπίζεται η αγωγιμότητα  $\sigma_o$  ίση με την αγωγιμότητα συνεχούς,  $\sigma_{dc}$  (όταν η συχνότητα  $\omega$  τείνει στο μηδέν,  $\sigma' = \sigma_{dc}$ ). Ισχύει επίσης η σχέση Barton-Nakajima-Namikawa (BNN)

$$\sigma_o \sim \frac{1}{\tau_e} \quad (2.24)$$

από την οποία προκύπτει το διάγραμμα στα δεξιά του σχήματος 14 και δείχνει ότι όσο πιο γρήγορη είναι η κίνηση των φορέων φορτίου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αγωγιμότητα (αυτός είναι και ο ορισμός της άλλωστε).



Σχήμα 14. Διαγράμματα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας και του χρόνου μεταφοράς φορτίου.<sup>[29]</sup>



Εξαιτίας αλληλεπιδράσεων Coulomb, η κινητικότητα των ιόντων μειώνεται σημαντικά στις διεπιφάνειες προκαλώντας αύξηση στο  $\tau_e$  κατά μερικές τάξεις μεγέθους. Το συνολικό ηλεκτρικό πεδίο είναι:

$$E = E_b + 2E_p \quad (2.25)$$

όπου  $E_p = E_b + \Delta E$  και  $\Delta E \gg k_B T$ . Οι χρόνοι μεταφοράς φορτίου στον κύριο όγκο του δείγματος και στις διεπιφάνειες συνδέονται με τη σχέση

$$\frac{\tau_e(interface)}{\tau_e(bulk)} \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \gg 1 \quad (2.26)$$

και λόγω της σχέσης (2.24) έχουμε

$$\frac{\sigma_o(bulk)}{\sigma_o(interface)} \gg 1 \quad (2.27)$$

Μέσω της σχέσης (2.18) για το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας προκύπτει

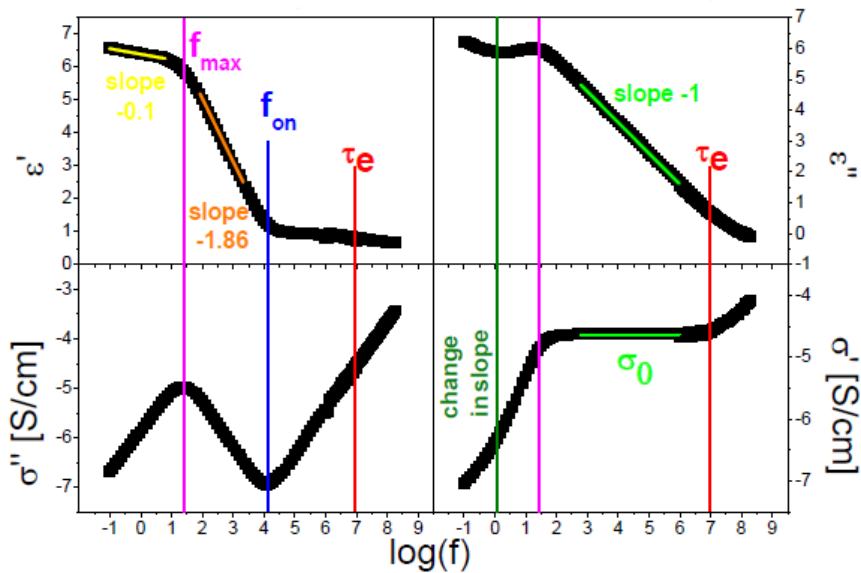
$$\frac{\varepsilon''(interface)}{\varepsilon''(bulk)} \ll 1 \quad (2.26)$$

Επομένως αιτία του φαινομένου είναι η μερική παγίδευση φορέων φορτίου στις διεπιφάνειες δείγματος-ηλεκτροδίων, η οποία οδηγεί σε διαχωρισμό θετικών και αρνητικών φορτίων, που με τη σειρά του αποτυπώνεται σαν μια επιπλέον πόλωση. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αυξάνεται σημαντικά σε τιμές της τάξεως του  $10^6$  καθώς μειώνεται η συχνότητα, γεγονός που δε μπορεί να εξηγηθεί με μηχανισμούς μοριακής χαλάρωσης.<sup>[30]</sup>

Η πόλωση των ηλεκτροδίων σε ιοντικά υγρά επηρεάζεται έντονα από το υλικό κατασκευής των ηλεκτροδίων, γεγονός το οποίο δεν έχει κατανοηθεί μέχρι τώρα σε μικροσκοπικό επίπεδο<sup>[31]</sup>, και αφήνει χαρακτηριστικό αποτύπωμα στη διηλεκτρική απόκριση των δειγμάτων συναρτήσει της συχνότητας εφαρμοζόμενου πεδίου, της θερμοκρασίας, της συγκέντρωσης φορέων φορτίου και του μεγέθους του δείγματος.

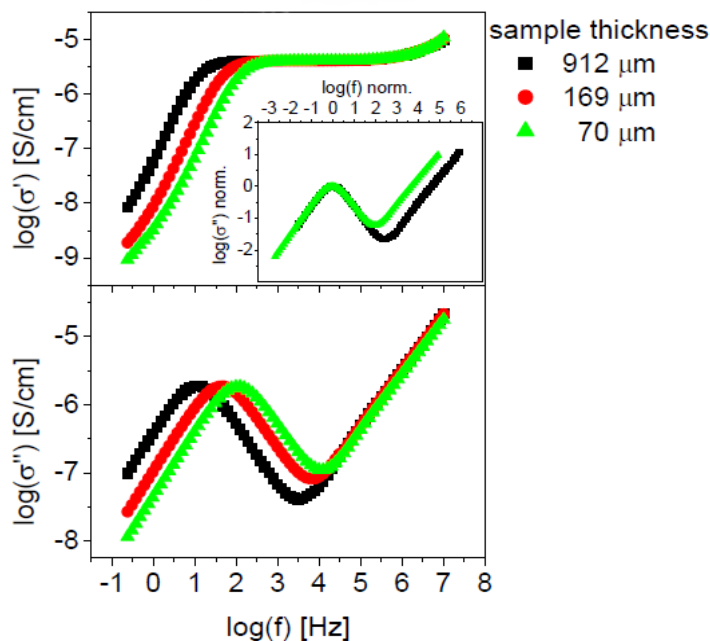
Στο σχήμα 15 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική αποτύπωση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων στα μεγέθη  $\varepsilon^*$  και  $\sigma^*$  στο φάσμα συχνοτήτων, καθώς και οι πληροφορίες που αντλούμε από αυτό:

- Η **συχνότητα έναρξης** της πόλωσης ηλεκτροδίων,  $f_{on}$ , παρατηρείται ως αλλαγή κλίσης στην καμπύλη του  $\varepsilon'$  και ως κορυφή ελαχίστου στο  $\sigma''$ .
- Η **συχνότητα πλήρους ανάπτυξης** της πόλωσης των ηλεκτροδίων,  $f_{max}$ , παρατηρείται ως αλλαγή στην κλίση του  $\varepsilon'$  και ως κορυφή μεγίστου στο  $\sigma''$ .
- Η **αγωγιμότητα συνεχούς**,  $\sigma_{DC}$ , αποτυπώνεται ως ευθύγραμμο τμήμα με κλίση -1 στο διάγραμμα του  $\varepsilon''$  και ως πλατό στο  $\sigma'$ .
- Σε υψηλότερες συχνότητες και υπό τη μορφή αλλαγής κλίσης των καμπυλών όλων των μεγεθών σημειώνεται ο **χρόνος μεταφοράς φορτίου στον κύριο όγκο του υλικού**,  $\tau_e$ .



Σχήμα 15. Η χαρακτηριστική αποτύπωση της πόλωσης των ηλεκτροδίων ιοντικού υγρού στο φάσμα συχνοτήτων στα μεγέθη  $\epsilon''$  και  $\sigma'$  και οι πληροφορίες που αντλούμε από αυτήν.  $f_{on}$  είναι η συχνότητα εμφάνισης του φαινομένου,  $f_{max}$  η συχνότητα πλήρους ανάπτυξής του, καθώς διακρίνονται επίσης η αγωγιμότητα συνεχούς,  $\sigma_{DC}$  και ο χρόνος μεταφοράς φορτίου,  $\tau_e$ .<sup>[29]</sup>

Παρατηρείται επίσης μετατόπιση της συνολικής εικόνας του φάσματος σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση του πάχους του δείγματος (σχήμα 16). Αυτό είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον διότι είναι ένας τρόπος να περιορίσει κανείς το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων στις χαμηλές συχνότητες, προσαρμόζοντας έτσι το «παράθυρο» των μετρήσεων του ώστε να μπορεί να δει φαινόμενα υψηλότερων συχνοτήτων χωρίς να απαιτείται αλλαγή εξοπλισμού.



Σχήμα 16. Η μετατόπιση της πόλωσης των ηλεκτροδίων αλλάζοντας το μέγεθος του δείγματος.<sup>[29]</sup>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> : ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

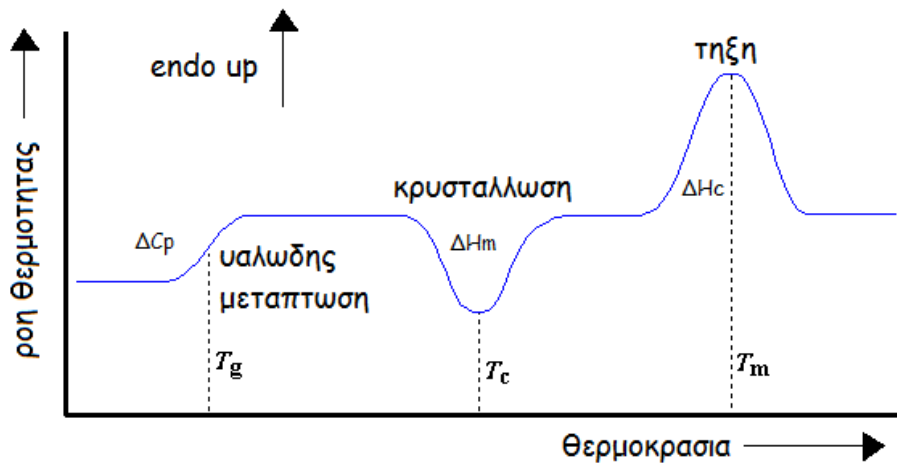
### **3.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)**

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για να μελετήσουμε τη συμπεριφορά διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε τις θερμικές μεταβάσεις ενός πολυμερούς. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη DSC μετρά τη διαφορά θερμότητας μεταξύ ενός δοκιμίου αναφοράς και του υπό μελέτη δοκιμίου, δίνοντας πληροφορίες για το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα πολυμερούς κατά τη θέρμανση και ψύξη του σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Με την τεχνική DSC προσδιορίζουμε με άμεσο τρόπο την υαλώδη μετάβαση, τη θερμοκρασία τήξης και τις θερμοκρασίες τους, ενώ εξάγουμε έμμεσα πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη μοριακή κινητική κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και τις μεταβάσεις φάσεων.

Το διαφορικό θερμιδόμετρο μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορετικής ροής θερμότητας που απαιτείται για να διατηρήσει ένα υλικό τη θερμοκρασία του σταθερή. Κατά τις αλλαγές φάσεις ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του υλικού σταθερή, έχουμε διαφοροποιήσεις στη ροή θερμότητας, οι οποίες καταγράφονται από τη διάταξη. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας μια μικρή ποσότητα του υλικού που θέλουμε να μελετήσουμε σε ένα καψίδιο αλουμινίου (pan) και χρησιμοποιώντας ένα όμοιο αλλά άδειο καψίδιο ως δοκίμιο αναφοράς. Τα καψίδια αυτά τοποθετούνται σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς και εξασφαλίζουν την καλή επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

Η διάταξη του εργαστηρίου είναι DSC ροής θερμότητας (heat flux DSC). Αυτό σημαίνει πως το σύστημα καψιδίων-υποδοχέων είναι τοποθετημένο σε ένα θερμοηλεκτρικό δοχείο που περιβάλλεται από έναν κοινό φούρνο. Εντός αυτού δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου. Ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει το φούρνο μέσω των δύο θερμικών υποδοχέων, με προκαθορισμένο γραμμικό ρυθμό της επιλογής μας. Η ισότητα της θερμοκρασίας στα δυο καψίδια εξασφαλίζεται με τη βοήθεια θερμοζευγών.

Όπως είναι φυσικό το καψίδιο που εμπεριέχει το υπό μελέτη πολυμερές δυσκολεύεται να παρακολουθήσει την επιβαλλόμενη θερμοκρασιακή μεταβολή και απαιτεί περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα για να εξισωθεί η θερμοκρασία του με αυτή του υπόλοιπου συστήματος. Η συσκευή DSC μετρά τη διαφορά που προκύπτει στη ροή θερμότητας και την εμφανίζει με τη μορφή διαγράμματος συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 17. Ποιοτικό θερμόγραμμα DSC στο οποίο είναι εμφανείς (σηματικά) η υαλώδης μετάπτωση, η κρυστάλλωση και η τήξη.

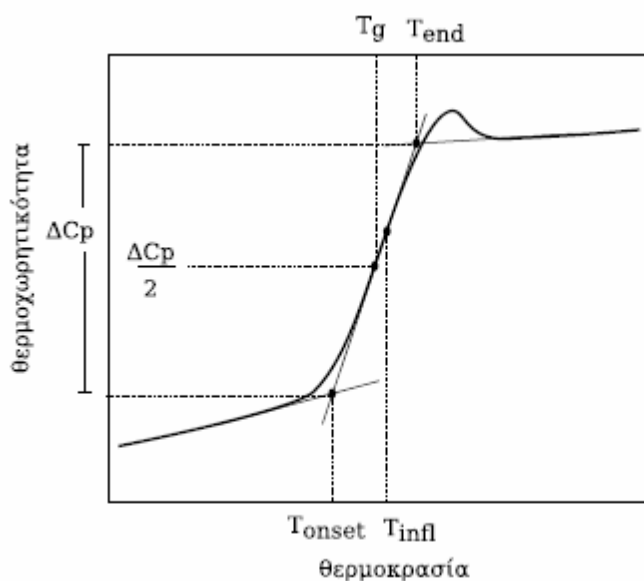
Στο ποιοτικό θερμόγραμμα της παραπάνω εικόνας βλέπουμε τη σχηματική μορφή των αποτελεσμάτων που εξάγουμε από το DSC. Οι αλλαγές φάσεις και οι χημικές αντιδράσεις γίνονται αντιληπτές ως αλλαγές στη μορφή της καμπύλης. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες τα δύο καψίδια έχουν την ίδια θερμοκρασία, γι' αυτό και η ροή της θερμότητας παραμένει σταθερή. Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία συναντάμε την περιοχή υαλώδους μετάβασης με τη μορφή ενδόθερμης διαδικασίας. Ενδόθερμη είναι μια διαδικασία που καταναλώνει θερμότητα, δηλαδή η θερμική ροή αυξάνεται για να παρακολουθήσει το δοκίμιο τη θερμοκρασία συστήματος, και παρατηρείται με τη μορφή ανόδου ή κορυφής στο θερμόγραμμα. Σε υψηλότερη θερμοκρασία το πολυμερές κρυσταλλώνεται εκλύοντας απότομα ενέργεια (εξώθερμη διαδικασία). Επομένως βλέπουμε μια κορυφή προς τα κάτω, που το peak της αντιστοιχεί στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης,  $T_c$ . Τέλος, σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι κρύσταλλοι του υλικού τήκονται και εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή τήξης προς τα πάνω. Η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάζεται το μέγιστο αυτής, είναι η θερμοκρασία τήξης,  $T_m$ .

Με περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων, παίρνουμε περισσότερες πληροφορίες για το υλικό που μελετάμε. Αρχικά, το εμβαδό που ορίζει η κορυφή της κρυστάλλωσης είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης,  $\Delta H_c$ . Αντίστοιχα η κορυφή της τήξης έχει εμβαδό ανάλογο της ενθαλπίας τήξης,  $\Delta H_m$ . Αν γνωρίζουμε την ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού υλικού, μπορούμε να υπολογίσουμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς:

$$x_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,crystal}} \quad (3.1)$$

Εστιάζοντας στο σκαλοπάτι της υαλώδους μετάβασης, παρατηρούμε πως δεν παρουσιάζει μια συγκεκριμένη εμφανή θερμοκρασία μετάπτωσης όπως οι υπόλοιπες κορυφές. Για το λόγο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε  $T_g$  το μέσο του εύρους θερμοκρασιακών τιμών του σκαλοπατιού. Επίσης με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής θερμότητας, μέσω του ρυθμού θέρμανσης που έχουμε ορίσει στη μέτρηση, μετατρέπεται σε άξονα θερμοχωρητικότητας,  $C_p$ . Η μεταβολή στην καμπύλη που προκύπτει είναι η  $\Delta C_p$ . Μέσω

αυτού μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό ακινητοποιημένου πολυμερούς. Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέσο του  $\Delta C_p$  είναι η κατά σύμβαση  $T_g$ . (σχήμα 21)



Σχήμα 18. Τρόπος υπολογισμού της  $T_g$  και του  $C_p$ .<sup>[32]</sup>

Ως τεχνική θερμικής ανάλυσης, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χαρακτηρίζεται από τα εξής πλεονεκτήματα και λειτουργική φιλοσοφία:

- Είναι απλή ως πειραματική διάταξη, με σχετική ευκολία ανάλυσης των αποτελεσμάτων.
- Υπάρχει δυνατότητα χρήσης σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών, με διάφορα προγράμματα μεταβολής θερμοκρασίας (θέρμανση-ψύξη, γραμμική μεταβολή θερμοκρασίας υπό σταθερό ή μεταβαλλόμενο βήμα κλπ).
- Η χρονική διάρκεια μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας που έχουμε επιλέξει και ποικίλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του.
- Η μεγάλη ευαισθησία της διάταξης ( $<1\mu\text{W}$ ) επιτρέπει μετρήσεις ακριβείας με πολύ μικρή ποσότητα υλικού σε κάθε μέτρηση (0,1mg-10mg), επομένως είναι εξαιρετικά οικονομικό, και με αμελητέα σταθερά χρόνου (μερικά δευτερόλεπτα), λόγω της μικρής μονάδας θέρμανσης/ψύξης που χρησιμοποιείται.
- Οι ρυθμοί θέρμανσης που επιτυγχάνονται είναι περίπου 0,3-320 °C/min.
- Υπάρχει δυνατότητα επιλογής, ελέγχου και μεταβολής της ατμόσφαιρας των μετρήσεων με τη χρήση αερίων.

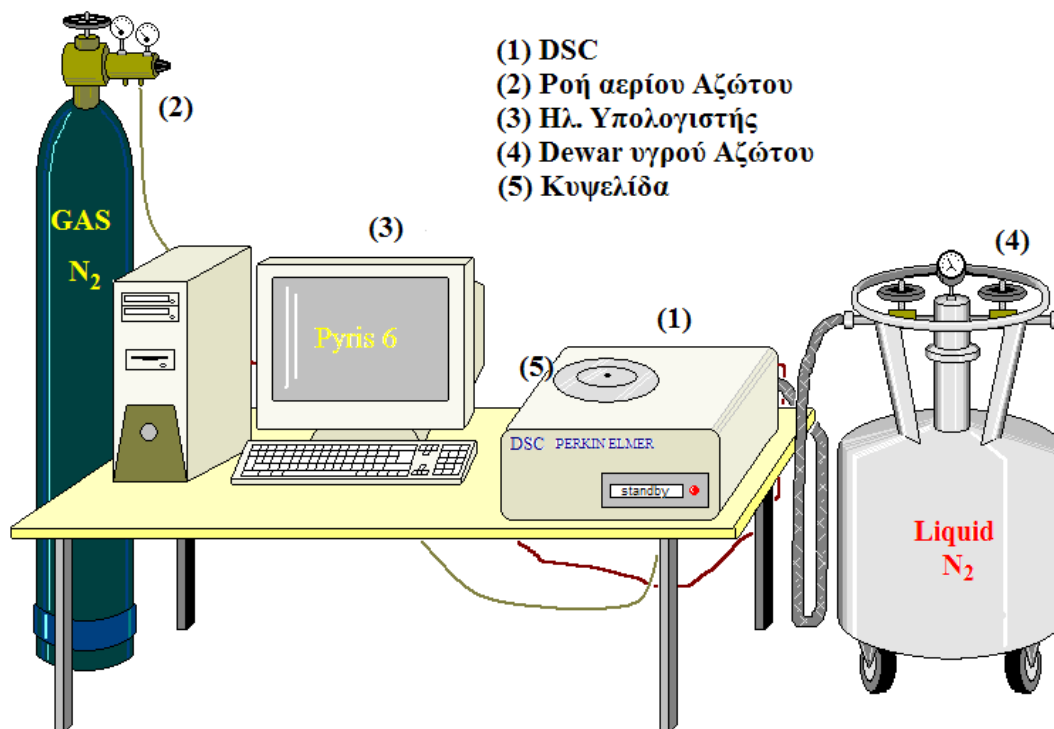
Βασικό μειονέκτημά της μεθόδου είναι το ότι οι πληροφορίες που αντλούμε από αυτήν αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη των υλικών, αντίθετα με τις τεχνικές φασματοσκοπίας, που όπως θα δούμε παρακάτω, μας δίνουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επίσης οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

### 3.2 ΟΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ DSC

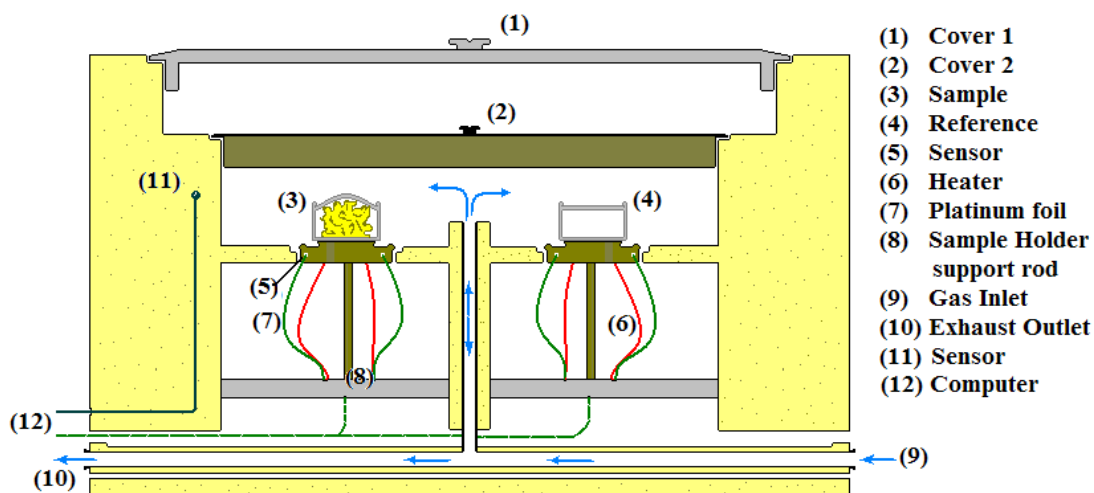
Το Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης διαθέτει δύο πειραματικές διατάξεις DSC: την Pyris και την Q200.

Η πρώτη, όπως φαίνεται και στα σχήματα, αποτελείται από:

- Τη συσκευή Pyris 6 DSC, της εταιρείας Perkin Elmer. Αυτή περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου (Cr-10%, Ni-90%) και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια  $\pm 2\%$ . Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι  $-120$  έως  $450$  °C και η μέγιστη θερμική ισχύς, που δύναται να παρέχει, είναι  $\pm 250$  mW.
- Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό Pyris Software for Windows, που εκτελεί τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η συγκεκριμένη διάταξη προσφέρεται ιδιαίτερα για ισόθερμες μετρήσεις και μετρήσεις ταχείας ψύξης, στις οποίες αξιοποιούνται διαδικασίες ανόπτησης.
- Παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου. Αυτές χρησιμοποιούνται για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμίων, για να αποφευχθούν τυχόν οξειδώσεις.<sup>[32]</sup>



Σχήμα 19. Διάταξη Pyris.<sup>[32]</sup>



Σχήμα 20. Κυψελίδα μέτρησης DSC<sup>[32]</sup>

Η δεύτερη συσκευή του εργαστηρίου είναι η Q200 DCS της εταιρίας Thermal Analysis TA Instruments που χρησιμοποιεί την τεχνολογία Tzero. Αποτελείται από:

- Τη συσκευή Q200 DSC που περιέχει τους αισθητήρες ακριβείας 0,1% . Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της κυμαίνεται από τους -180°C ως τους 725°C, ανάλογα με το σύστημα ψύξης που χρησιμοποιείται.
- Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό Universal Analysis 2000, που εκτελεί τον έλεγχο του συστήματος, τη λήψη και την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Το σύστημα ψύξης υγρού αζώτου (Liquid Nitrogen Cooling System, LNCS) της TA Instruments, με χαμηλότερη λειτουργική θερμοκρασία τους -180 °C, υψηλότερη τους 550 °C και μέγιστη ψυκτική ικανότητα 140 °C/min.
- Παροχή αέριου ηλίου ή αζώτου κατ' επιλογή.

Το σύστημα Tzero είναι πιο ακριβές για τη μέτρηση ροής θερμότητας, γιατί ενσωματώνει τη θερμική αντίσταση των καψιδίων και τα χαρακτηριστικά της θερμοχωρητικότητας τους που παλιότερα θεωρούνταν αμελητέα. Η ένταξη αυτών βελτιώνει την εκτίμηση του υποβάθρου, ώστε να μη χρειάζεται η ξεχωριστή μέτρηση του και η αφαίρεση του από τις τελικές μετρήσεις.



Σχήμα 21. Η διάταξη Q200 DSC του εργαστηρίου (<http://dielectricsgroup.physics.ntua.gr/q200>)

### 3.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

Η δομή και οι μοριακές ιδιότητες ενός υλικού καθρεπτίζονται στον τρόπο που αλληλεπιδρά με το ηλεκτρικό πεδίο. Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) εκμεταλλεύεται τη δυνατότητα πόλωσης των πολυμερικών υλικών, για να μετρήσει τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες και να μας δώσει με αυτόν τον έμμεσο τρόπο χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή και τους τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας στην υγρή και τη στερεή κατάσταση.

Το μέγεθος που εκφράζει τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών είναι η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά με τη μορφή της συνάρτησης (2.14). Η συνάρτηση αυτή συνδέει ένα εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας  $\omega$ ,  $E(\omega,t)=E_0 \exp(i\omega t)$  (το αίτιο της διέγερσης), με την πόλωση που προκαλεί στο υλικό (η απόκριση, το αποτέλεσμα της διέγερσης). Το πραγματικό μέρος της συνάρτησης,  $\epsilon'(\omega)$ , είναι η απόκριση σε φάση με το πεδίο και αποτελεί μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό. Το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''(\omega)$ , είναι η απόκριση σε διαφορά φάσης  $90^\circ$  με το πεδίο και σχετίζεται με τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού, δηλαδή την ηλεκτρική ενέργεια που χάνεται με τη μορφή θερμότητας.

Για να μελετήσουμε ένα πολυμερές με τη μέθοδο DRS κατασκευάζουμε πυκνωτές παράλληλων οπλισμών και τοποθετούμε το υλικό μεταξύ των δύο μεταλλικών πλακών. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή είναι πεπερασμένα, ώστε να καθίσταται μετρήσιμα κάποια χρήσιμα μεγέθη, όπως η χωρητικότητα κενού πυκνωτή  $C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d}$ , όπου  $A$  το εμβαδό του κάθε οπλισμού και  $d$  η μεταξύ τους απόσταση. Η κατασκευή αυτή τοποθετείται εντός της κυψελίδας μετρήσεων. Αυτή εξασφαλίζει την καλή επαφή των οπλισμών-ηλεκτροδίων με το κύκλωμα: συνδέεται μέσω ομοαξονικών καλωδίων χαμηλού θορύβου με την παροχή ηλεκτρικής τάσης, το ηλεκτρόμετρο, το θερμοζεύγος για τον έλεγχο θερμοκρασίας και με μια αντλία κενού για τη δημιουργία ξηρού περιβάλλοντος. Αφού εξασφαλιστεί η συνδεσμολογία που περιγράφηκε, στον πυκνωτή εφαρμόζεται μικρού πλάτους ηλεκτρικό σήμα, υπό μορφή εναλλασσόμενης τάσης  $V^*(\omega)$ .



Το εφαρμοζόμενο χρονοεξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση στο υλικό, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με τη μορφή σύνθετης αγωγιμότητας (admittance),  $Y^*(\omega)$  εξαρτώμενη από τη συχνότητα, είτε με τη μορφή εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης, impedance),  $Z^*(\omega)$ . Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους ως εξής:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.1)$$

όπου  $V^*(\omega)$  η εφαρμοζόμενη εναλλασσόμενη τάση,  $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \exp(i\omega t)]$ , και  $I^*(\omega)$  το ρεύμα που διέρχεται από το κύκλωμα.

Επομένως εφαρμόζοντας τάση  $V^*(\omega)$  και μετρώντας το ρεύμα  $I^*(\omega)$  που διαρρέει το κύκλωμα (είτε με τον αναλυτή είτε με ένα όργανο Keithley που λειτουργούν ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και ως ηλεκτρόμετρο), προσδιορίζεται αυτόματα το μέγεθος  $Z^*(\omega)$  καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Το ρεύμα  $I^*(\omega)$  ( $I^*(\omega, t)$ ) για την ακρίβεια, καθώς όλα τα μεγέθη είναι χρονοεξαρτώμενα) ισούται με τη χρονική παράγωγο του φορτίου που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης,  $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t)$ , δηλαδή  $I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t)$ . Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της εμπέδησης έχω:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Leftrightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (3.2)$$

Όπου  $C^*(\omega)$  η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή, η οποία για ομογενές διηλεκτρικό είναι επίσης ίση με

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_o. \quad (3.3)$$

Ισχύει δηλαδή

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_o}. \quad (3.4)$$

Με τον τρόπο αυτό, η αρχική πληροφορία για την εμπέδηση μεταφράζεται στην πολύ πιο χρήσιμη εξίσωση της διηλεκτρικής σταθεράς.

Εφαρμοζόμενης της τάσης, όταν ο πυκνωτής είναι κενός έχει χωρητικότητα  $C^*(\omega) = C_o$  και το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\frac{\pi}{2}$ . Η σύνθετη αντίσταση σε αυτήν την ειδική περίπτωση είναι:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_o}. \quad (3.5)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος μεταβάλλονται και το ρεύμα προηγείται της τάσης  $V^*(\omega, t)$  κατά  $\varphi < \frac{\pi}{2}$ . Αυτό συμβαίνει γιατί στην περίπτωση πλήρωσης του πυκνωτή με κάποιο υλικό, δημιουργούνται διάφορα είδη πόλωσης μεταξύ των πλακών (προηγούμενο κεφάλαιο) και το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες: μία σύμφωνη με την τάση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας λόγω αγωγιμότητας, και μία που

προηγείται της τάσης κατά  $\frac{\pi}{2}$ . Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία  $\delta$ , τέτοια ώστε  $\varphi + \pi = \frac{\pi}{2}$ .

Ένα ενδιαφέρον μέγεθος που προκύπτει είναι η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$ , που ονομάζεται γωνία απωλειών και ισούται με

$$\tan \delta = -\frac{ImC^*(\omega)}{ReC^*(\omega)}. \quad (3.6)$$

### 3.4 Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DRS

Το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας διαθέτει μια πειραματική διάταξη DRS που περιλαμβάνει την κυψελίδα μετρήσεων μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής με το προς μελέτη υλικό, έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το πρόγραμμα WinDETA και τα συστήματα Quatro και Alpha Analyzer της Novocontrol.

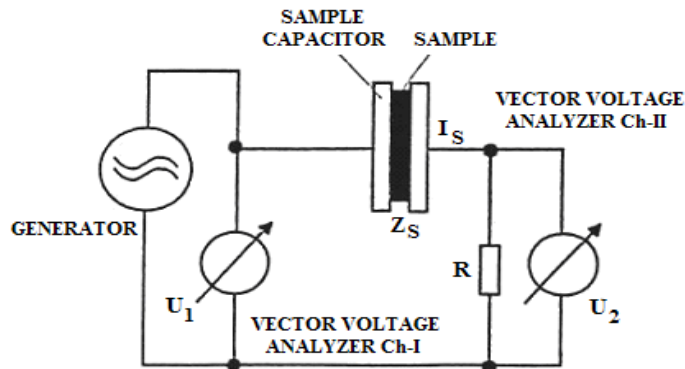
Αναλυτικότερα, το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro Cryosystem Novocontrol απαρτίζεται επιμέρους από τα παρακάτω:

- Τον κρυοστάτη για τη διατήρηση των χαμηλών θερμοκρασιών
- Τη μονάδα ψύξης-θέρμανσης αερίου
- Τη μονάδα δημιουργίας διαφοράς πίεσης μεταξύ υγρού αζώτου και κυψελίδας, ώστε οι ψυχροί ατμοί αζώτου να διαχυθούν στο σύστημα μέσω μιας καλά μονωμένης γραμμής μεταφοράς.
- Μια αντλία κενού συνδεδεμένη στη μονάδα θέρμανσης αερίου και τον κρυοστάτη.
- Dewar υγρού αζώτου
- Γεννήτρια
- Το Quatro system controller που παρακολουθεί τη θερμοκρασία και την πίεση στο dewar και τις θερμοκρασίες δείγματος και αερίου.

Όλα τα παραπάνω συνθέτουν τέσσερα υψηλής ακρίβειας κυκλώματα ελέγχου: θερμοκρασίας δείγματος, θερμοκρασίας αερίου αζώτου, θερμοκρασίας υγρού αζώτου στο dewar και πίεσης εντός του dewar. Δύναται να εκτελέσει μετρήσεις με ράμπας θερμοκρασίας από 0.01 ως 30°C/min, με σταθερότητα θερμοκρασίας 0.01°C, έχει χαμηλή κατανάλωση αζώτου (τυπικά 1l/hr σε T>-100°C) και επιτυγχάνει χρόνο σταθεροποίησης μικρότερο από 8min για σταθερότητα 0.1°C.

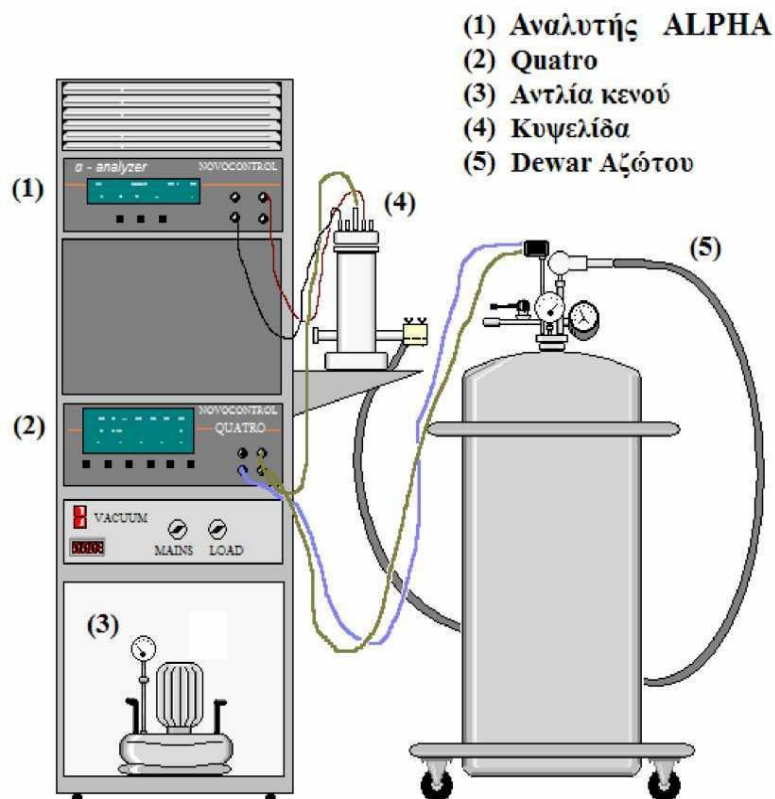
Ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας (Frequency Response Analyzer, FRA) Alpha Analyzer της Novocontrol είναι αυτός που εφαρμόζει εναλλασσόμενη τάση στον πυκνωτή, καλύπτοντας φάσμα συχνοτήτων  $f$  από  $10^{-2}$  ως  $10^6$ Hz σε θερμοκρασίες από -150 ως 450°C. Έχει εύρος μέτρησης σύνθετης αντίστασης από 10 ως 100mΩ και διακριτική ικανότητα  $\tan \delta < 10^{-4}$ . Το ισοδύναμο κύκλωμα του αναλυτή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα: μια γεννήτρια παρέχει εναλλασσόμενη τάση  $U_1(\omega)$  στο κύκλωμα που παρεμβάλλεται το υλικό με τη μορφή διηλεκτρικού εντός πυκνωτή. Το ρεύμα  $I_S(\omega)$  που διαρρέει το δοκίμιο μετασχηματίζεται σε τάση  $U_2(\omega)$ , με τη βοήθεια μίας αντίστασης R συνδεδεμένης σε σειρά με τον πυκνωτή. Η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του προς μελέτη υλικού ισούται με

$$Z_S(\omega) = \frac{V_S(\omega)}{I_S(\omega)} = R \left( \frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad (3.7)$$



Σχήμα 22. Κύκλωμα αναλυτή απόκρισης συχνότητας (FRA).<sup>[33]</sup>

Τέλος , το πρόγραμμα WinDETA της ίδιας εταιρίας μας επιτρέπει τη δυνατότητα ρύθμισης των παραμέτρων και επιλογής συνθηκών του πειράματος, ενώ παράλληλα εμφανίζει απευθείας διαγράμματα των αποτελεσμάτων καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

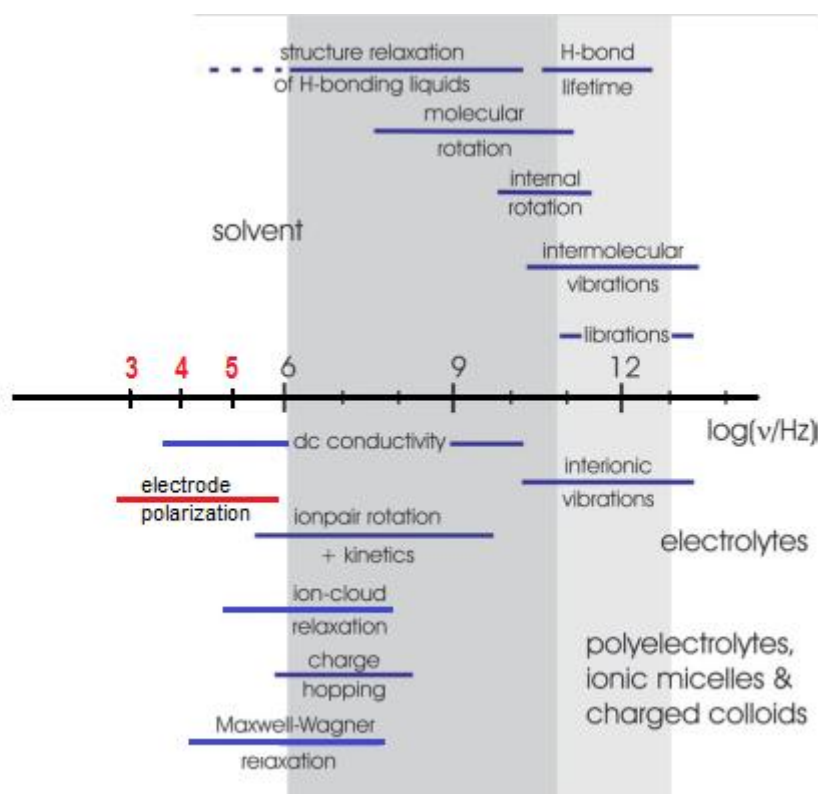


Σχήμα 23. Πειραματική διάταξη DRS.<sup>[32]</sup>

Γενικά, η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη τεχνολογικών υλικών με προκαθορισμένες επιθυμητές ιδιότητες. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία μας δίνει έμμεσα πληροφορίες για τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό και συμβάλει με τον τρόπο αυτό στη μελέτη πολύπλοκων δομών και ποικίλων μορφολογιών σε σχέση με τις ιδιότητες του υλικού. Είναι επίσης μια μέθοδος ιδιαίτερου οφέλους στο χαρακτηρισμό, την κατασκευή και τον ποιοτικό έλεγχο υλικών που προορίζονται για τεχνολογικές εφαρμογές μικροηλεκτρονικής, ηλεκτρικών μονώσεων, διεπαφών, αισθητήρων, ενεργών διηλεκτρικών (πιεζοηλεκτρικά και πυροηλεκτρικά υλικά), φαρμακευτικών ουσιών και βιολογικών συστημάτων.

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι

- η σχετικά απλή προετοιμασία των πυκνωτών
- η ποικιλία στο μέγεθος και τη μορφή των προς μελέτη δοκιμίων
- οι διαφορετικοί όροι μέτρησης που μπορεί να ποικίλουν κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συνθηκών υγρασιών και πιέσεων
- η τεχνική επεκτείνεται σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων από την τάξη μεγέθους των mHz έως και GHz, επιτρέποντας την παρατήρηση διαφόρων διαδικασιών που αφορούν τη μοριακή και κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία, τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας, την κρυσταλλικότητα, τη διαδικασία πολυμερισμού, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την κατάσταση του νερού στα πολυμερή, τη μελέτη κεραμικών υλικών και επαφών p-n.



Σχήμα 24. Χαρακτηριστικές συχνότητες των δυναμικών διαδικασιών που συνεισφέρουν στην ολική διηλεκτρική απόκριση των συστημάτων ηλεκτρολυτών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Οι αλληλεπιδράσεις διαλυτή-διαλυμένης ουσίας παραλείπονται χάριν απλότητας.<sup>[34]</sup>

### 3.5 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες των δυναμικών διεργασιών που συνεισφέρουν στην ολική διηλεκτρική απόκριση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Είναι προφανές ότι η μέθοδος DRS είναι ένα εν δυνάμει ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, παρέχοντας πληροφορίες μη-ανακτήσιμες από άλλες τεχνικές. Η χρήση της μεθόδου στην περίπτωση αυτή, έχει μεταξύ άλλων και τα παρακάτω θετικά χαρακτηριστικά:

- Είναι εξίσου εφαρμόσιμη σε όλα τα διαλύματα ηλεκτρολυτών.
- Είναι η μόνη διαθέσιμη τεχνική για απευθείας μέτρηση της διηλεκτρικής σταθεράς αγώγιμων υγρών.
- Έχει μοναδική ικανότητα ανίχνευσης των ελεύθερα κινούμενων ιόντων του ηλεκτρολύτη και των πολύ ασθενών ιοντικών δεσμών σε απλά συστήματα.
- Παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τη διάλυση των ιόντων, λεπτομέρειες σχετικά με τη θερμοδυναμική και την κινητική συμπεριφορά ενός διαλύματος και, υπό ορισμένες συνθήκες, καταδεικνύει τη δομή των διαλυμένων ουσιών και του διαλύτη.
- Μπορεί να δώσει μοναδικές γνώσεις σχετικά με τη φύση της μοριακής δυναμικής διαλυμάτων ηλεκτρολυτών σε χρονικές κλίμακες που κυμαίνονται από nano- ως femto-second.
- Μπορεί να αντιληφθεί και να καταγράψει την παρουσία και τα χαρακτηριστικά ορισμένων υπερμοριακών συσσωματωμάτων, όπως τα μικκύλια.<sup>[30]</sup>

Παρά τα πλεονεκτήματα και τη συνεχή βελτίωση της τεχνικής, η έρευνα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων χρησιμοποιώντας DRS περιορίζεται σημαντικά από κάποιους κομβικής σημασίας παράγοντες και γι' αυτό το λόγο έχει χαρακτήρα μεθόδου ταυτοποίησης δεδομένων που εξάγονται από άλλες τεχνικές. Τα μειονεκτήματα είναι:

1. Για να καλυφθεί το πλήρες διηλεκτρικό φάσμα (ιδανικά) απαιτείται συνδυασμός δεδομένων από διαφορετικές συσκευές με περιορισμένο εύρος ζώνης έκαστη. Αυτό δημιουργεί προβλήματα που αφορούν στην ακρίβεια και την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων, καθώς αυτά προκύπτουν από συσκευές με διαφορετική ευαισθησία και calibration. Πολλές από τις εμπορικές συσκευές μάλιστα δεν είναι κατάλληλες για ηλεκτρολυτικά διαλύματα.
2. Το DRS δεν εστιάζει σε κάθε συγκεκριμένο είδος δείγματος όπως άλλες μορφές φασματοσκοπίας (NMR, Raman) που μελετούν καλά καθορισμένες ενδομοριακές καταστάσεις. Ανιχνεύει όλους τους μηχανισμούς που συνεισφέρουν στις διακυμάνσεις της μακροσκοπικής διπολικής ροπής του δείγματος. Στην καλύτερη περίπτωση, οι εισφορές αυτές θα κορυφωθούν σε διαφορετικές συχνότητες. Ακόμη και τότε είναι δύσκολο πολλές φορές να αποδοθούν με βεβαιότητα οι παρατηρούμενες κορυφές σε συγκεκριμένους μηχανισμούς χαλάρωσης, διότι οι θεωρητικές προβλέψεις είναι γενικά προσεγγιστικές.
3. Βασικό πρόβλημα είναι η αγωγιμότητα συνεχούς ( $\sigma_{dc}$ ), η οποία επικαλύπτει άλλους μηχανισμούς και πρέπει να λαμβάνεται πάντα υπόψη στη διαδικασία εξαγωγής συμπερασμάτων.

4. Τα υδατικά συστήματα συνήθως εμφανίζουν πολύ υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, προκαλώντας μια γιγάντια διηλεκτρική διασπορά που εμπίπτει στις χαμηλές συχνότητες, όπου γενικά περιέχονται και είδη χαλάρωσης σχετιζόμενα με τα επιμέρους συστατικά του πολυμερούς.<sup>[35]</sup> Επομένως οι μηχανισμοί του νερού επισκιάζουν εκείνους του υλικού, καθιστώντας τους δυσπρόσιτους.

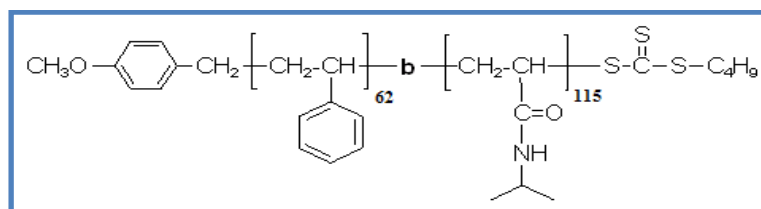
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> : ΥΛΙΚΑ

Τα υπό μελέτη υλικά είναι δισυσταδικά και συμμετρικά τρισυσταδικά συμπολυμερή στυρενίου και θερμοαποκρινόμενων PNIPAM και PMDEGA σε μορφή υδατικού διαλύματος. Παράχθηκαν με την τεχνική πολυμερισμού ριζών μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη και απόσπαση (RAFT) στο Technische Universität München από όπου και μας εστάλησαν για περαιτέρω μελέτη. Αποτελούνται από ένα μακρύ υδρόφιλο θερμοαποκρινόμενο block PNIPAM ή PMDEGA, που ενώνεται με πολύ μικρότερα υδρόφοβα blocks PS, σχηματίζοντας σύνθετες δομές μικυλίων. Όπως όλα τα αμφίφιλα συσταδικά συμπολυμερή, αυτοοργανώνονται σε ιεραρχικά επίπεδα εντός του όγκου του διαλύματος. Αρχικά, η σύνδεση των υδρόφοβων δομικών μονάδων έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μικυλίων, ενώ τα υδρόφιλα τμήματα της αλυσίδας εξασφαλίζουν τη συμβατότητα του μικυλίου με την υδάτινη μήτρα και ελέγχουν τη διόγκωση (swelling). Στη συνέχεια τα μικύλια συμπλέκονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μόνιμα ή προσωρινά δίκτυα μικυλίων εντός του διαλύματος. Όσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση πολυμερούς- και των συμπλεγμένων μικυλίων κατά συνέπεια- τόσο πιο κολλώδες είναι το υλικό, ώσπου καταλήγει να είναι μαλακή γέλη (soft gel) και κατόπιν σκληρή γέλη (hard gel). Σε αυξημένες θερμοκρασίες οι υδρόφιλες συστάδες καταρρέουν (collapse transition), προκαλώντας σημαντικές δομικές αλλαγές σε μοριακό και υπερμοριακό επίπεδο.

Ο σχηματισμός μικυλιακών συσσωματωμάτων (micellar aggregates) και η παρασκευή υδρογέλης, καθώς και η θερμοαπόκριση των υλικών αυτών σε υδατώδη διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων έχει μελετηθεί συστηματικά με πλήθος συμπληρωματικών μεταξύ τους τεχνικών θολωσιμετρίας <sup>[36]</sup>, ρεολογίας, μικροσκοπίας AFM, φασματοσκοπίας φθορισμού FCS, σκέδασης νετρονίων SANS, NSE <sup>[18]</sup> και ακτινών-X XRR, SAXS <sup>[21]</sup>. Μεταξύ συμπολυμερών με βάσεις PNIPAM και MDEGA έχουν παρατηρηθεί χαρακτηριστικές διαφορές στην αυτοοργάνωση, την κινητική, το πλάτος και την υστέρηση της μετάβασης κατάρρευσης, που οφείλονται στην αρχιτεκτονική δομή της αλυσίδας και τη χημική φύση του θερμοαποκρινόμενου block.

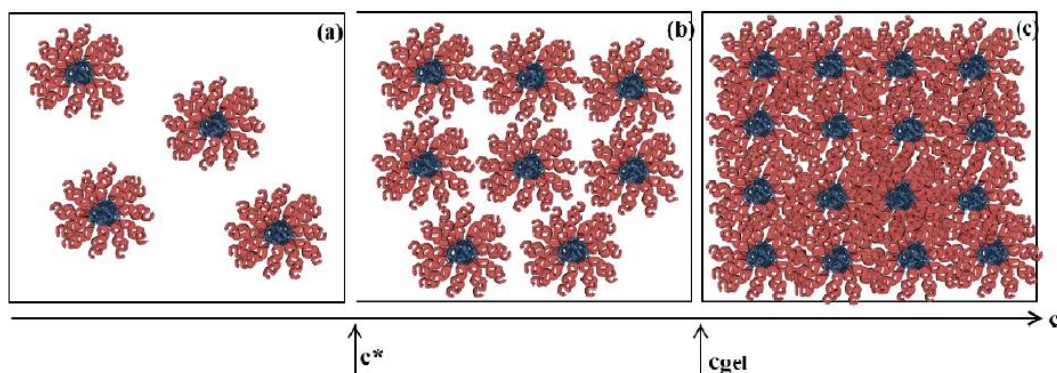
### 4.1 P(S-b-NIPAM) [κωδικός δείγματος: KB150512A]

Το πρώτο υλικό είναι συμπολυμερές PS και PNIPAM με τη μορφή υδατικού διαλύματος δισυσταδικών (diblock) αλυσίδων PS<sub>62</sub>-b-PNIPAM<sub>115</sub>.



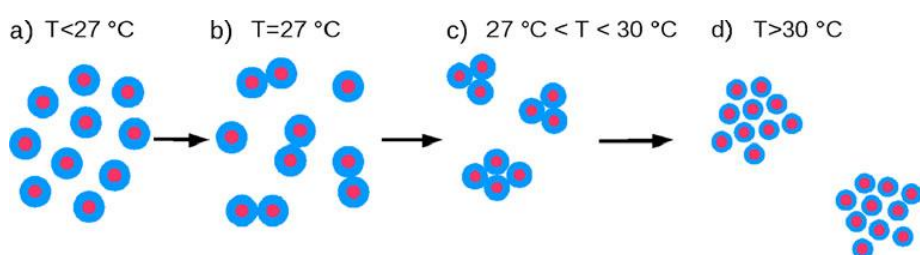
Σχήμα 25. Συντακτικός τύπος του PS<sub>62</sub>-b-PNIPAM<sub>115</sub>.<sup>[37]</sup>

Το πολυμερές εντός του διαλύματος έχει δομή αστεροειδών (star-like) μικυλίων, με υδρόφοβο πυρήνα πολυστυρενίου και υδρόφιλη θερμοαποκρινόμενη κορώνα από PNIPAM. Η συγκέντρωση πολυμερούς στο διάλυμα είναι 25 wt% , η οποία θεωρείται κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού δικτύου για το συγκεκριμένο υλικό <sup>[38]</sup>. Κάποιες αλυσίδες λειτουργούν ως διαμικυλιακές συνδέσεις (arms), ενώνοντας τα μικύλια ανά δύο μεταξύ τους και οικοδομώντας την ευρύτερη δομή δικτύου του hydrogel (Σχήμα 28).



Σχήμα 26. Σχηματική αναπαράσταση της μορφής των star-like μικυλίων P(S-b-NIPAM). Το μπλε τμήμα των αλυσίδων που σχηματίζει τον πυρήνα είναι PS και το κόκκινο στις κορώνες είναι οι συστάδες του PNIPAM (a), ενώ απεικονίζεται η δημιουργία πυκτώματος (gel) με την αύξηση της συγκέντρωσης (b)(c).<sup>[39]</sup>

Δεδομένης της ιδιότητας του PNIPAM να δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με τον εαυτό του, το P(S-b-NIPAM) καταρρέει σε συσσωματώματα, που με την αύξηση της θερμοκρασίας εξελίσσονται σε μεγαλύτερα συσσωματώματα σφαιριδίων (mesoglobules), όπως περιγράφεται στο σχήμα 27.



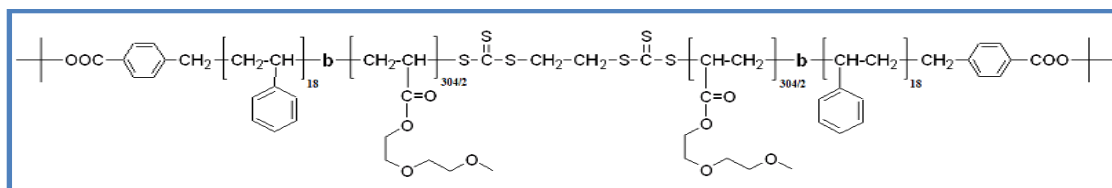
Σχήμα 27. Η κατάρρευση των με τη θερμοκρασία όπως προέκυψαν από μετρήσεις SANS. a. Φοσκωμένα μικύλια κάτω από την LCST μικυλίων και η σταδιακή εξέλιξή τους (~27°C), b. Τα μικύλια καταρρέουν και σχηματίζονται μικρά συσσωματώματα (clusters/aggregates), c. τα συσσωματώματα αυξάνονται σε αριθμό και μέγεθος, d. Τα συσσωματώματα ενώνονται μεταξύ τους σε μεγαλύτερα.<sup>[18]</sup>

## 4.2 P(S-b-MDEGA-b-S)

Το δεύτερο υλικό είναι συμπολυμερές PS και PMDEGA με τη μορφή υδατικού διαλύματος τρισυσταδικών (triblock) αλυσίδων **PS<sub>18</sub>-PMDEGA<sub>304</sub>-PS<sub>18</sub>** σε δύο διαφορετικές

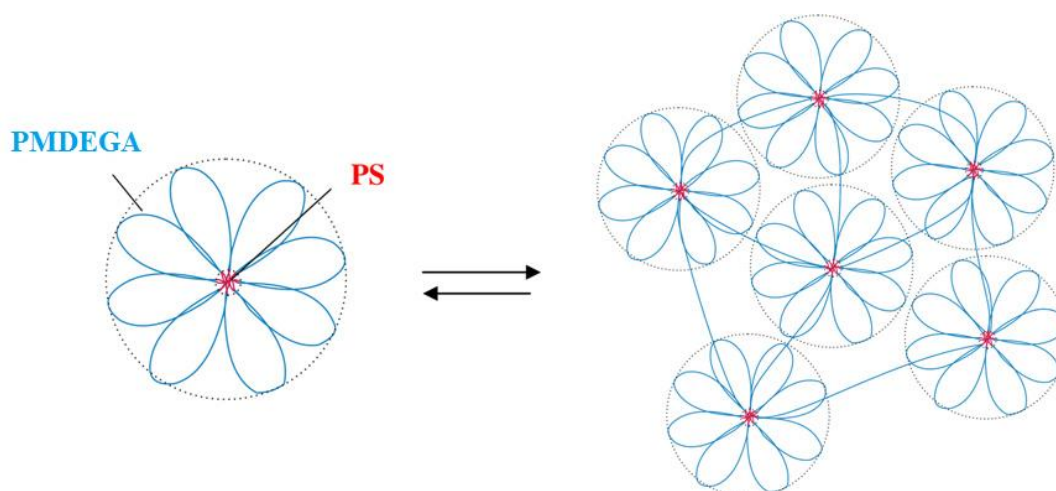


συγκεντρώσεις: το δείγμα **A** με **50 wt%** πολυμερές [κωδικός δείγματος: **KA150512A**] και το δείγμα **B** με **20 wt%** [**KA150512B**]. Σύμφωνα με παλιότερη μελέτη<sup>[21]</sup>, σε αυτές τις συγκεντρώσεις το υλικό έχει μορφή gel σε χαμηλές θερμοκρασίες, διαφασικού υγρού πάνω από την LCST και παχύρευστου διαλύματος στην ενδιάμεση θερμοκρασιακή περιοχή.



Σχήμα 28. Συντακτικός τύπος του PS<sub>18</sub>-PMDEGA<sub>304</sub>-PS<sub>18</sub>.<sup>[37]</sup>

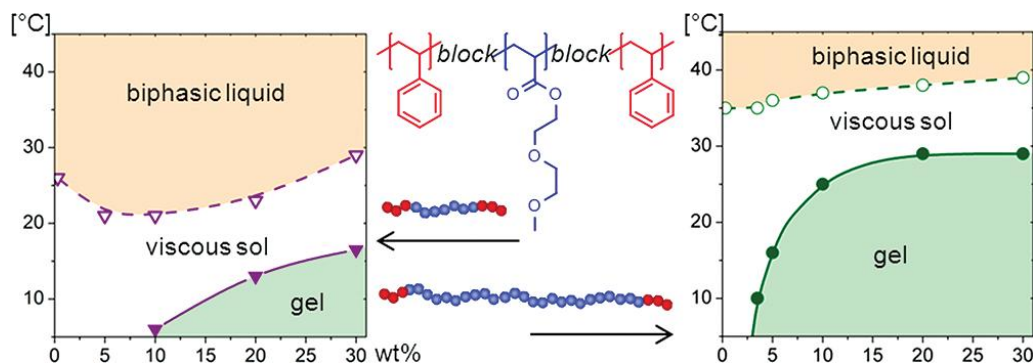
Οι αλυσίδες σε αυτό το υλικό διαμορφώνουν ανθόμορφα (flower-like) μικύλια, λόγω του υδρόφοβου PS και στα δύο άκρα της αλυσίδας που απαιτεί να «προστατευτεί» από το νερό στον πυρήνα, ενώ οι μακριές συστάδες του υδρόφιλου θερμοαποκρινόμενου PMDEGA σχηματίζουν περιελίξεις (loops) συνθέτοντας μια μεγάλης ακτίνας κορώνα. Τα μικύλια ενώνονται ανά δύο μεταξύ τους μέσω κοινών αλυσίδων-γεφυρών (bridging), ενισχύοντας το σχηματισμό του hydrogel με αυτούς τους φυσικούς σταυροδεσμούς (Σχήμα 29). Ο λόγος που τα πολυστυρενικά τμήματα είναι τόσο μικρά σε σχέση με το μήκος της αλυσίδας, είναι ότι το πολυστυρένιο γενικά φαίνεται να δομεί κινητικά «παγωμένα υαλώδη» μικύλια. Η χρήση κοντών αλυσίδων PS φαίνεται να συμβιβάζει και επαρκή υδροφοβικότητα, αλλά και εξασφαλίζει την κινητικότητα στην αυτοοργάνωση εντός νερού.



Σχήμα 29. Αριστερά: Flower-like μικύλιο με πολυστυρενικό πυρήνα (κόκκινα blocks) και περιελίξεις PMDEGA στην κορώνα (μπλε blocks). Δεξιά: Δομή δικτύου μικυλίων. Διακρίνεται ο τρόπος σύνδεσης μέσω κοινών αλυσίδων.

Από θολωσιμετρικές και ρεολογικές μετρήσεις και πειράματα SAXS σε tri-block συμπολυμερή στυρενίου και MDEGA με διαφορετικές συγκεντρώσεις<sup>[21]</sup> φαίνεται να παρουσιάζουν μια επιπλέον μετάβαση από gel σε κολλώδες διάλυμα (sol) και αντίστροφα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες αυτές της LCST. Κατασκευάστηκαν διαγράμματα φάσεων για

υλικά με μικρό και μεγάλο θερμοαποκρινόμενο block διαφορετικών συγκεντρώσεων και στη σύγκρισή τους είναι εμφανής ο ρόλος του μεγέθους του block αυτού στη διαμόρφωση του υλικού.



Σχήμα 30. Διαγράμματα φάσεων υλικών P(S-b-MDEGA-b-S) με μακριά (δεξιά) και κοντή (αριστερά) αλυσίδα MDEGA. Στη sol-gel μετάβαση αντιστοιχούν οι συνεχείς γραμμές και στην LCST μετάβαση οι διακεκομμένες. Στο κέντρο φαίνονται τα σχετικά μήκη των blocks: με κόκκινο το PS και μπλε το PMDEGA.<sup>[21]</sup>

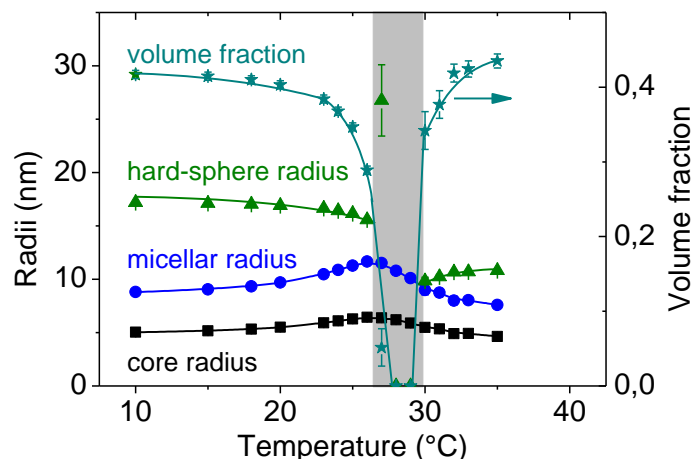
Το P(S-b-MDEGA-b-S) είναι ομοιόμορφο σε σχέση με το P(S-b-NIPAM), καταρρέοντας σχηματίζει απευθείας μεγάλες συστάδες μυκυλίων και δεν παρατηρούνται μεμονωμένα μυκύλια. Το μυκυλιακό δίκτυο του gel δεν καταρρέει πλήρως, αλλά παραμένει κολλώδες διάλυμα το οποίο αποβάλλει νερό.<sup>[40]</sup>

### 4.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΝΕΤΡΟΝΙΩΝ ΜΙΚΡΗΣ ΓΩΝΙΑΣ (SANS)

Τα αποτελέσματα της μελέτης των υλικών P(S-NIPAM) και P(S-MDEGA-S) μεγάλου θερμοαποκρινόμενου block με τεχνικές σκέδασης νετρονίων μικρής γωνίας (Small-Angle Neutron Scattering, SANS) παρέχουν χρήσιμα και κατευθυντήρια συμπεράσματα για το σχεδιασμό των δικών μας πειραμάτων και την ανάλυση των αποτελεσμάτων μας.

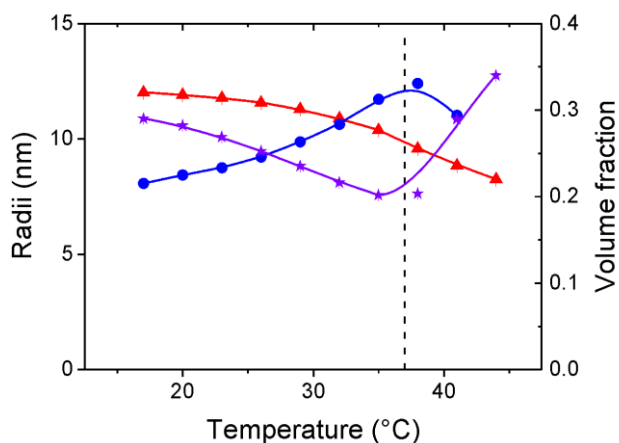
Συγκεκριμένα, τα SANS αποτελέσματα για diblock υλικό P(S<sub>50</sub>-b-NIPAM<sub>160</sub>) εντός υδατικού διαλύματος αποκαλύπτουν ότι η ακτίνα του μυκυλίου ( $r_{mic}$ ) αυξάνεται κατά τη θέρμανση τους πλησιάζοντας το σημείο θόλωσης (Cloud Point, C.P.) που αντιστοιχεί στη θερμοκρασία LCST. Η αύξηση αυτή σταματά στο σημείο θόλωσης, φτάνοντας στη μέγιστη τιμή, ενώ καθ' όλη τη διάρκεια θέρμανσης η ακτίνα του πυρήνα του μυκυλίου ( $r_{core}$ ) παραμένει σχεδόν σταθερή (Σχήμα 31). Έτσι το μυκυλιακό κέλυφος από PNIPAM διογκώνεται ως το σημείο θόλωσης, πράγμα που αποδίδεται στην απελευθέρωση νερού από το μυκύλιο. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η βαθμιαία μείωση της ακτίνας των μυκυλίων σε ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή. Η συσχέτιση μεταξύ των μυκυλίων (correlation) είναι υγρόμορφη (liquid-like) και περιγράφεται από το μοντέλο σκληρών σφαιρών: η ακτίνα σκληρής σφαίρας ( $r_{HS}$ ) αντιστοιχεί στο ήμισυ της απόστασης μεταξύ των κέντρων δύο γειτονικών μυκυλιακών πυρήνων και το κλάσμα του όγκου (volume fraction,  $\eta$ ) στην πυκνότητα στοίβαξης των σφαιρών-μυκυλίων. Για το P(S<sub>50</sub>-b-NIPAM<sub>160</sub>) το κλάσμα του όγκου μειώνεται καθώς προσεγγίζεται το σημείο θόλωσης, δηλαδή η αλληλεπίδραση μεταξύ μυκυλίων γίνεται πιο ασθενής, αλλά αυξάνεται και πάλι σε θερμοκρασίες πάνω από το C.P., όταν πλέον έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα

καταρρακωμένων μικυλίων. Υλικά με μικύλια δομής αστέρα, όπως και το δισυσταδικό P(S-b-NIPAM), σχηματίζουν όλο και μεγαλύτερα συσσωματώματα από μικύλια που έχουν καταρρεύσει καθώς συνεχίζει να αυξάνεται η θερμοκρασία πάνω από το σημείο θόλωσης.



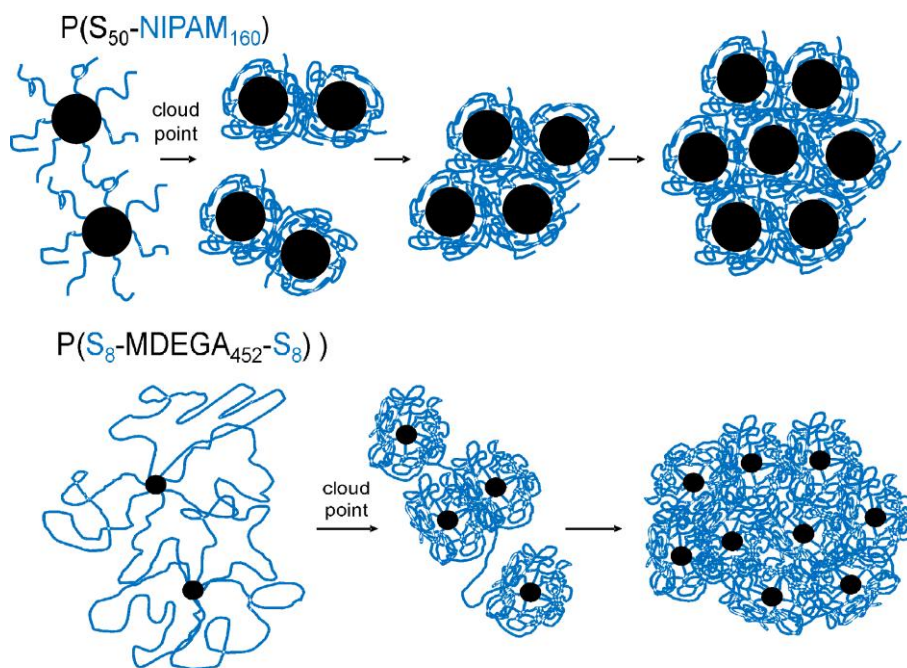
Σχήμα 31. Αποτελέσματα SANS για το P(S<sub>50</sub>-b-NIPAM<sub>160</sub>) σε διάλυμα D<sub>2</sub>O (βαρύ ύδωρ) με  $h_w=0.70$ . Με γκρι υπογραμμίζεται η περιοχή της LCST-μετάβασης.<sup>[18]</sup>

Στο συμμετρικό τρισυσταδικό συμπολυμερές P(S<sub>8</sub>-MDEGA<sub>452</sub>-S<sub>8</sub>) 10wt% δεν ανιχνεύεται δομή πυρήνα-κελύφους μετά την κατάρρευση των μικυλίων. Αντίθετα τα μικύλια περιγράφονται ως ομογενείς σφαίρες με μικρή διακύμανση του μεγέθους του κελύφους (Σχήμα 32). Θερμαίνοντας, η ακτίνα μικυλίου αυξάνει καθώς περνάμε το C.P. και στη συνέχεια μειώνεται ελαφρά, χωρίς απότομες αυξομειώσεις. Η ακτίνα σκληρής σφαίρας μειώνεται ομαλά σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, χωρίς καμία ασυνέχεια. Μόνη έντονη ανωμαλία στο σημείο θόλωσης είναι το απότομο ελάχιστο στο κλάσμα του όγκου: και πάλι η σύνδεση μεταξύ των μικυλίων χάνεται σταδιακά καθώς προσεγγίζουμε το C.P. , αλλά επανακάτται στην κατάσταση κατάρρευσης (collapsed state).



Σχήμα 32. Αποτελέσματα SANS για το P(S<sub>8</sub>-b-MDEGA<sub>452</sub>-S<sub>8</sub>) σε διάλυμα H<sub>2</sub>O με  $h_w=0.90$ . Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο cloud point. Οι κύκλοι αντιστοιχούν στην ακτίνα του μικυλίου, τα τρίγωνα στην ακτίνα σκληρής σφαίρας και τα αστέρια στο κλάσμα του όγκου.<sup>[21]</sup>

Ακολουθεί η σχηματική αναπαράσταση του μοντέλου συμπεριφοράς για τα δύο παραπάνω συστήματα.



Σχήμα 33. Μοντέλο για το διαχωρισμό φάσης των  $P(S_{50}\text{-}NIPAM_{160})$  και  $P(S_8\text{-}MDEGA_{452}\text{-}S_8)$  σε υδατικά διαλύματα, έτσι όπως προέκυψε από πειράματα SAXS. Με μπλε χρώμα αποτυπώνονται οι αλυσίδες υδρόφιλου θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς, ενώ με μαύρο διακρίνονται οι πολυστυρενικοί πυρήνες.<sup>[18]</sup>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ**

Μελετήσαμε τα δοκίμια με τις τεχνικές της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) (κεφ. 3). Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων.

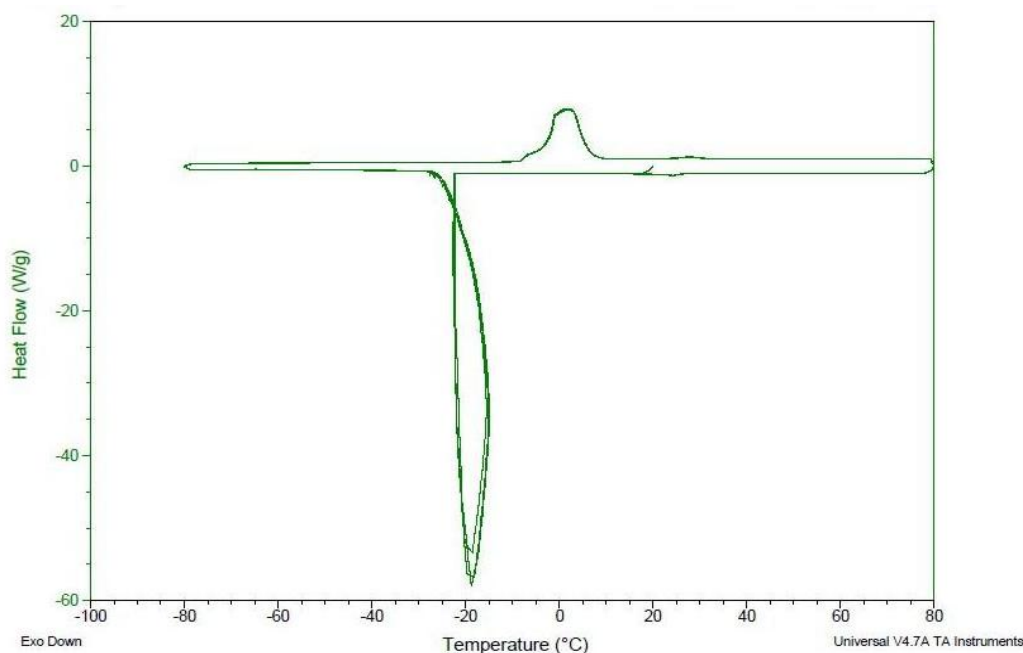
Αρχικά έγιναν μετρήσεις θερμικής ανάλυσης DSC των υλικών για να εντοπιστούν οι θερμικές μεταβάσεις (τήξη, υαλώδης μετάβαση και μετάβαση coil-to-globule/globule-to-coil). Αποκτήθηκε μια πρώτη εικόνα για τις μεταβάσεις που μας βοήθησε να επιλέξουμε το θερμοκρασιακό εύρος για τα πειράματα DRS που ακολούθησαν, από τα οποία και αντλούμε πληροφορίες για τη μοριακή κινητικότητα και αγωγιμότητα του υλικού.

### **5.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)**

Για τα πειράματα θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν οι συσκευές Pyris 6 DSC κατασκευής Perkin-Elmer και TA Q200. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται εξήχθησαν από τη δεύτερη.

Οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασιακό εύρος  $-80^{\circ}$  ως  $80^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ρυθμός αρκετά αργός ώστε να μπορούμε να θεωρήσουμε ότι υπάρχουν συνθήκες ισορροπίας εντός της κυψελίδας. Χρησιμοποιήθηκαν ερμητικά κανίδια ώστε να μην έχουμε απώλεια υλικού ή νερού στις υψηλές θερμοκρασίες. Έγιναν τρεις κύκλοι ψύξης-θέρμανσης για κάθε υλικό προς επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας των μεταβάσεων και των σωστών συνθηκών της διαδικασίας. Τα αποτελέσματα που πήραμε και τα θερμογράμματα είναι:

### 5.1.1 P(S-b-NIPAM) 25wt%



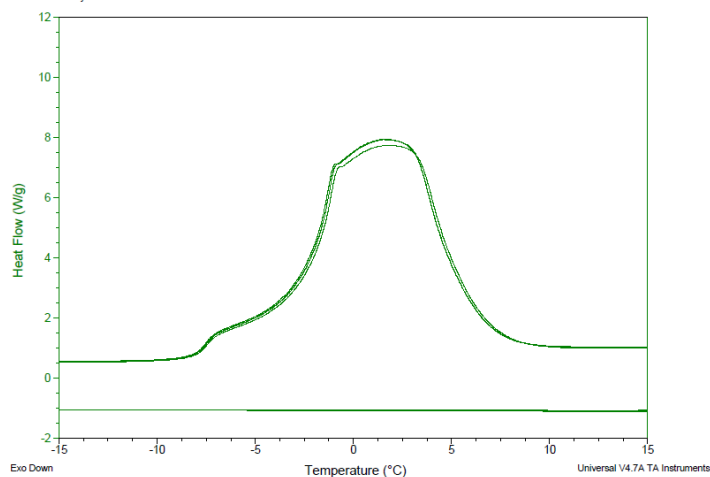
Σχήμα 34. Πλήρες θερμογράμμα DSC μέτρησης από -80° ως 80 °C με ρυθμό 10 °C/min του υλικού P(S-b-NIPAM) 25wt% (κωδικός δείγματος: KB150512A)

#### 1. Κρυστάλλωση του νερού κατά την ψύξη

Εκτιμήθηκε γύρω στους -20° C ,καθώς η συσκευή δε μπόρεσε να διατηρήσει την ισορροπία στο φούρνο σε μια τόσο απότομη αλλαγή και παρουσιάζει «αύξηση» της θερμοκρασίας παρά το γεγονός ότι το σύστημα βρίσκεται υπό ψύξη. Η κρυστάλλωση του νερού φαίνεται στο θερμογράμμα του σχήματος 34 και είναι εξώθερμη «μη-τακτική» κορυφή κατά την ψύξη περίπου στους -20° C.

#### 2. Τήξη του πάγου κατά τη θέρμανση

Εκτιμήθηκε η θερμοκρασία τήξης του πάγου για τους τρεις κύκλους ψύξης-θέρμανσης (πίνακας 1). Δεν παρατηρείται διαφοροποίηση των τιμών στις τρεις επαναλήψεις.



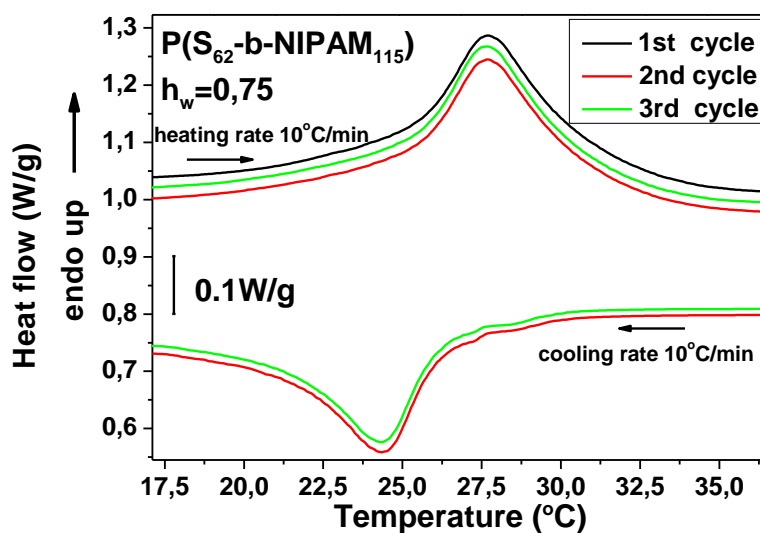
Σχήμα 35. Τήξη του πάγου κατά τη θέρμανση για το P(S-b-NIPAM) 25wt%

	T melting (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	2
2 <sup>nd</sup> cycle	2
3 <sup>rd</sup> cycle	2

Πίνακας 1. Θερμοκρασίες τήξης του πάγου έτσι όπως προκύπτουν από τους τρεις κύκλους ψύξης-θέρμανσης

### 3. Μεταβάσεις coil-to-globule και globule-to-coil και LCST

Εστιάζοντας στην περιοχή των 30° C (θερμόγραμμα σχήματος 36), παρατηρούμε μια ενδόθερμη μετάβαση κατά τη θέρμανση και μια εξώθερμη κατά την ψύξη. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, αυτές αντιστοιχούν στις μεταβάσεις coil-to-globule και globule-to-coil αντίστοιχα και οι κορυφές αυτών αντιστοιχούν στις LCST του πίνακα 2.



Σχήμα 36. Μεταβάσεις coil-to-globule (πάνω group γραμμών) και globule-to-coil (κάτω).

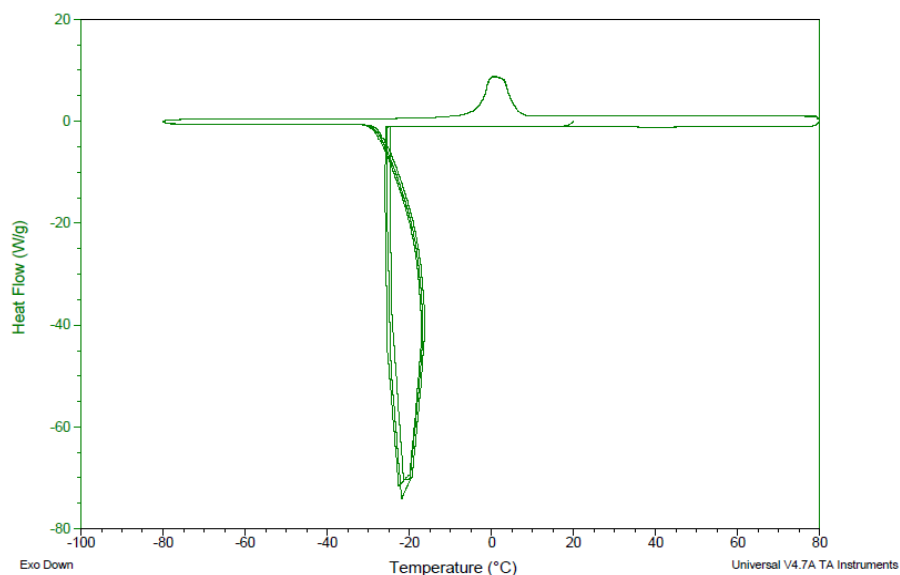
	LCST cooling (°C)	LCST heating (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	-	28
2 <sup>nd</sup> cycle	24	28
3 <sup>rd</sup> cycle	24	28

Πίνακας 2. Παρατηρούμενες LCST ψύξης και θέρμανσης

Έχουμε συμφωνία των αποτελεσμάτων των τριών θερμοκρασιακών σαρώσεων, επιβεβαιώνοντας την επαναληψιμότητα του φαινομένου. Παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ των LCST ψύξης και θέρμανσης -ως μετατόπιση κορυφής και συνολικού εύρους του θερμοκρασιακού φαινομένου-, πράγμα που επιβεβαιώνει παλιότερα πειράματα<sup>[17]</sup> και αποδίδεται στο ότι η κατάρρευση των μικυλίων είναι πιο γρήγορη από την διόγκωσή τους: κατά την globule-to-coil μετάβαση πρέπει να διαλυθούν τα μεγάλα συσσωματώματα (aggregates) πριν αρχίσει η διόγκωση του θερμοαποκρινόμενου κελύφους (κορώνα) και η επιστροφή στη δομή μικυλίου. Η διαφορά είναι της τάξεως των 4° C , που επίσης συμφωνεί με τη διαφορά που μετρήθηκε παλιότερα για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση.<sup>[19]</sup> Ωστόσο οι θερμοκρασίες αυτές απέχουν αισθητά από εκείνες της βιβλιογραφίας, καθώς ενδέχεται να έχουμε διαφοροποιημένα συστήματα, αλλά και διαφορετικές μεθόδους. Χαρακτηριστικά για το P(S<sub>50</sub>-b-NIPAM<sub>160</sub>) έχει βρεθεί LCST=31.6°C (μόνο υπό θέρμανση) με τη μέθοδο της θολωσιμετρίας και υπολογισμένη από την έναρξη θόλωσης του διαλύματος<sup>[40]</sup>. Δεδομένου του εύρους της μεταβολής που είναι ~5 °C (σχήμα 36) θεωρούμε ότι βρισκόμαστε σε συμφωνία στα όρια του σφάλματος με τα αποτελέσματα των άλλων μελετών για το PNIPAM.



## P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt%



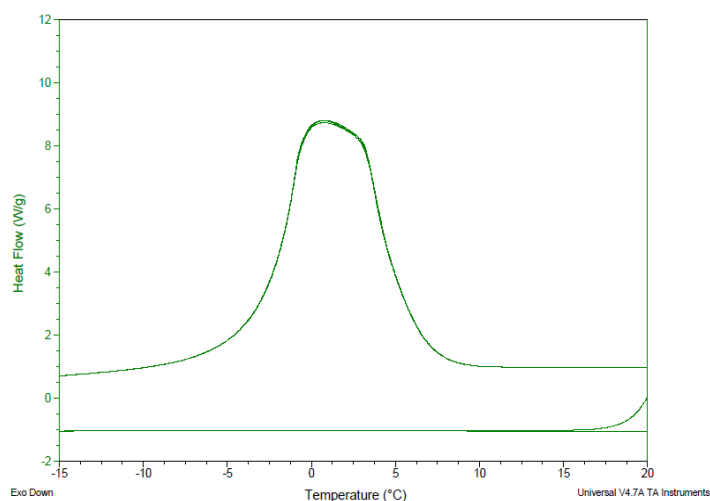
Σχήμα 37. Πλήρες θερμογράμμα DSC μέτρησης από -80° ως 80 °C με ρυθμό 10 °C/min του υλικού μέτρησης από -80° ως 80 °C με ρυθμό 10 °C/min του υλικού P(S-b-MDEGA-b-S)\_20% (κωδικός δείγματος: KA150512B)

### 1. Κρυστάλλωση του νερού κατά την ψύξη

Εκτιμήθηκε γύρω στους -20° C , με την ίδια χαρακτηριστική ανωμαλία της συσκευής.

### 2. Τήξη πάγου κατά τη θέρμανση

Εκτιμήθηκε η θερμοκρασία τήξης του πάγου που αντιστοιχεί στις κορυφές του θερμογράμματος του σχήματος 38, για τους τρεις κύκλους ψύξης-θέρμανσης (πίνακας 3). Και στις τρεις επαναλήψεις οι τιμές συμφωνούν.



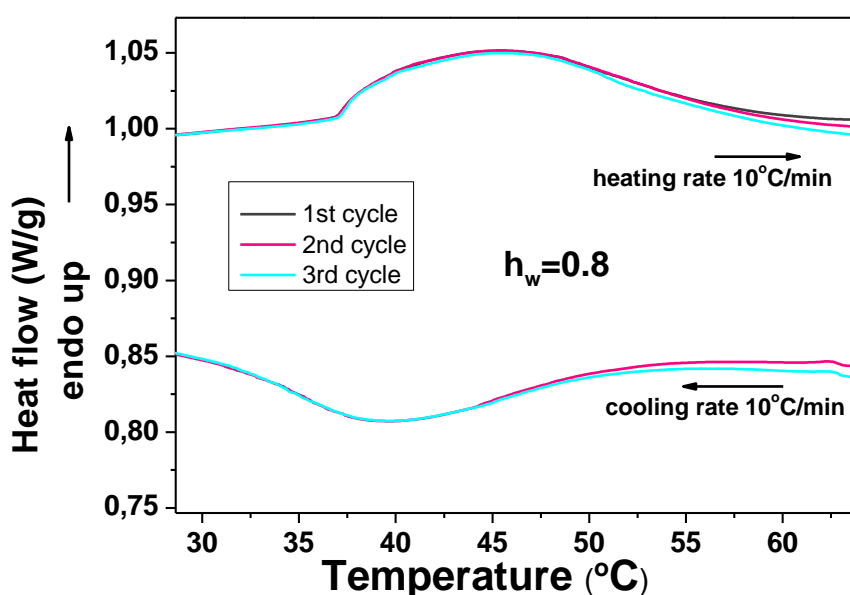
Σχήμα 38. Τήξη του πάγου κατά τη θέρμανση για το P(S-b-MDEGA-b-S)20%.

	$T_m$ (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	1
2 <sup>nd</sup> cycle	1
3 <sup>rd</sup> cycle	1

Πίνακας 3. Θερμοκρασίες τήξης πάγου για το P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>20%</sub>.

### 3. Μεταβάσεις coil-to-globule και globule-to-coil και LCST

Εστιάζοντας στην περιοχή των 40° C (θερμόγραμμα σχήματος 39), παρατηρούμε τις μεταβάσεις coil-to-globule (στη θέρμανση) και globule-to-coil (στην ψύξη) αντίστοιχα και οι κορυφές αυτών αντιστοιχούν στις LCST του πίνακα 4.



Σχήμα 39. Μετάβαση coil-to-globule (άνω ομάδα γραμμών) και globule-to-coil (κάτω ομάδα γραμμών) του υλικού P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>20wt%</sub>.

	LCST cooling (°C)	LCST heating (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	-	45
2 <sup>nd</sup> cycle	39	45
3 <sup>rd</sup> cycle	39	46

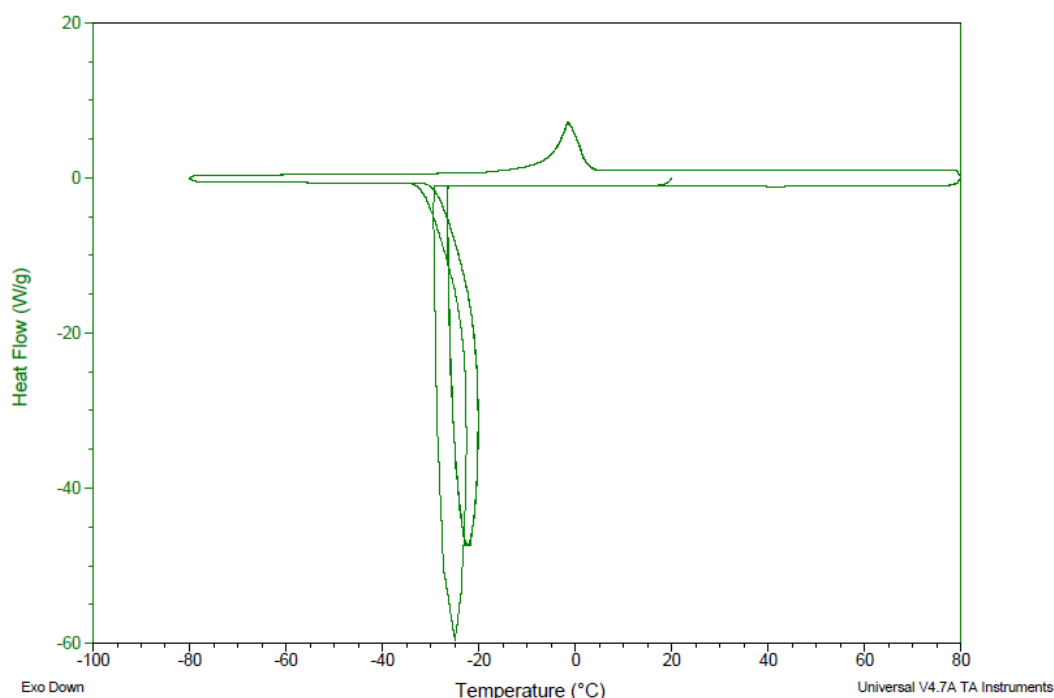
Πίνακας 4. LCST ψύξης και θέρμανσης για το P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>20%</sub>.

Έχουμε συμφωνία των αποτελεσμάτων των τριών θερμοκρασιακών σαρώσεων, επιβεβαιώνοντας την επαναληψιμότητα του φαινομένου. Σε όλες τις περιπτώσεις η LCST είναι εντός αναμενόμενου εύρους τιμών. Παρατηρείται όμως μια θερμοκρασιακή υστέρηση και μετατόπιση του συνολικού εύρους μεταξύ ψύξης και θέρμανσης, που μπορεί να μην προβλέπεται από τη βιβλιογραφία για το PMDEGA<sup>[21]</sup>, παρατηρείται όμως στα triblock συμπολυμερή με βάση αυτό.<sup>[36][40]</sup> Μετρήσεις SAXS και SANS<sup>[41]</sup>

αποδεικνύουν αφενός ότι το πέρασμα από τη μονοφασική στη διφασική κατάσταση (και αντίστροφα) είναι φαινόμενο που δε συμβαίνει ακαριαία, εξελίσσεται χρονικά και δικαιολογεί την εμφάνιση του εύρους της μετάβασης στη μέτρηση DSC. Συμπεριλαμβανομένης της χρονικής υστέρησης μεταξύ ορθής και αντίστροφης μεταβολής που μετρήθηκε με τη μέθοδο SAXS, το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η ανασυγκρότηση σε μικυλιακή δομή είναι πιο αργή από την κατάρρευση μιας ίδιας δομής, εξαιτίας των μεγάλων συσσωματωμάτων που πρέπει να διαλυθούν πριν ξεκινήσει η διαδικασία σχηματισμού μικυλίων.

### 5.1.2 P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>50wt%</sub>

Το ίδιο υλικό με διαφορετική όμως υδάτωση ,μας έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα:



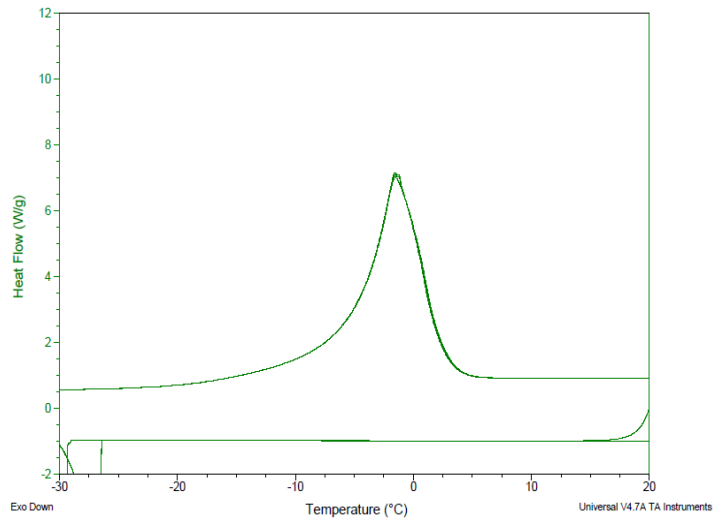
Σχήμα 40. Πλήρες θερμογράμμα DSC μέτρησης από -80° ως 80 °C με ρυθμό 10 °C/min του υλικού μέτρησης από -80° ως 80 °C με ρυθμό 10 °C/min του υλικού P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>50%</sub> (κωδικός δείγματος: KA150512A)

#### 1. Κρυστάλλωση του νερού κατά την ψύξη

Εκτιμήθηκε γύρω στους -22° C, με την ίδια χαρακτηριστική ανωμαλία της συσκευής.

#### 2. Τήξη πάγου κατά τη θέρμανση

Εκτιμήθηκε η θερμοκρασία τήξης του πάγου που αντιστοιχεί στις κορυφές του θερμογράμματος του σχήματος 41, για τους τρεις κύκλους ψύξης-θέρμανσης (πίνακας 5). Και στις τρεις επαναλήψεις οι τιμές ταυτίστηκαν.



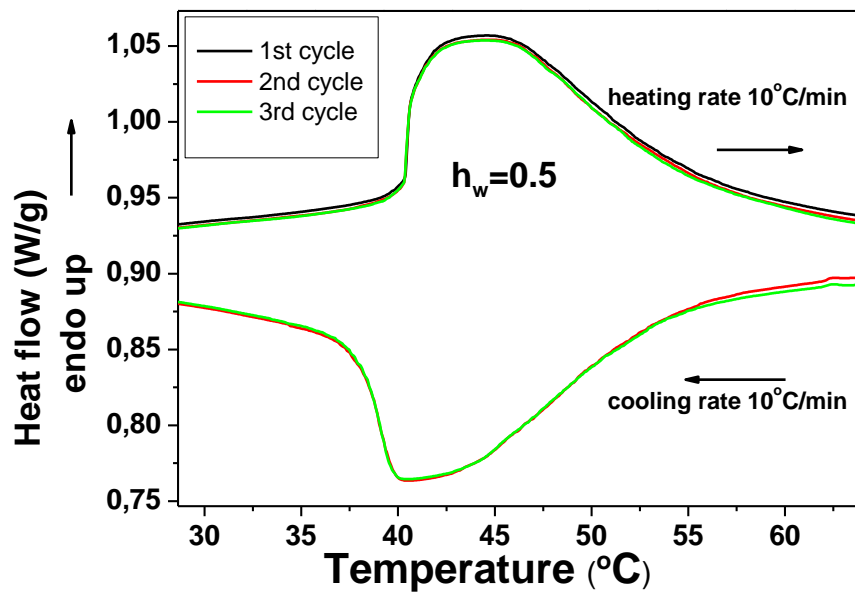
Σχήμα 41 Τήξη του πάγου κατά τη θέρμανση για το P(S-b-MDEGA-b-S)50%.

	$T_m$ (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	-2
2 <sup>nd</sup> cycle	-2
3 <sup>rd</sup> cycle	-2

Πίνακας 5 Θερμοκρασίες τήξης πάγου για το P(S-b-MDEGA-b-S)\_50%.

### 3. Μεταβάσεις coil-to-globule και globule-to-coil και LCST

Εστιάζοντας στην περιοχή των 40° C (θερμόγραμμα σχήματος 42), παρατηρούμε τις μεταβάσεις coil-to-globule (στη θέρμανση) και globule-to-coil (στην ψύξη) αντίστοιχα και οι κορυφές αυτών αντιστοιχούν στις LCST του πίνακα 6.



Σχήμα 42. Μετάβαση coil-to-globule (άνω ομάδα γραμμών) και globule-to-coil (κάτω ομάδα γραμμών) του υλικού P(S-b-MDEGA-b-S)50wt%.

	LCST cooling (°C)	LCST heating (°C)
1 <sup>st</sup> cycle	-	45
2 <sup>nd</sup> cycle	41	45
3 <sup>rd</sup> cycle	41	45

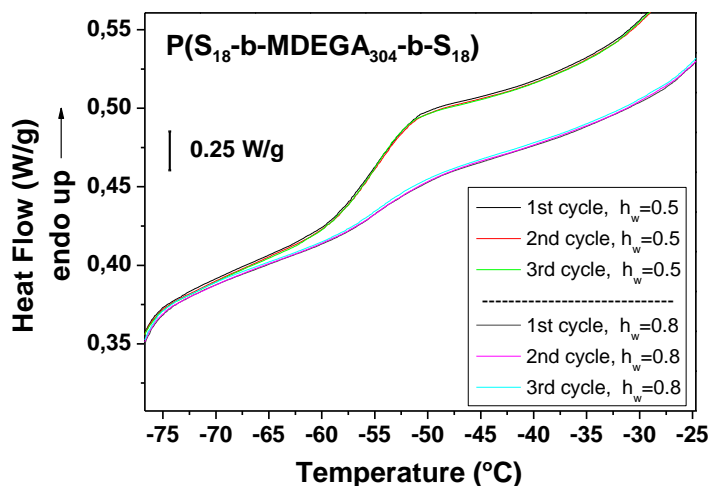
Πίνακας 6. LCST ψύξης και θέρμανσης για το P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>50%</sub>.

Έχουμε συμφωνία των αποτελεσμάτων των τριών θερμοκρασιακών σαρώσεων, επιβεβαιώνοντας την επαναληψιμότητα του φαινομένου. Σε όλες τις περιπτώσεις η LCST είναι εντός αναμενόμενου εύρους τιμών. Όπως και στο PMDEGA με 80% περιεκτικότητα σε νερό, παρατηρείται θερμοκρασιακή υστέρηση μεταξύ ψύξης και θέρμανσης με τη μορφή μετατόπισης της κορυφής και ολόκληρου του εύρους της μεταβολής, που αποδίδεται και πάλι στη δημιουργία συσσωματωμάτων κατά τη θέρμανση πέραν της LCST και τη δυσκολία διάλυσής τους.<sup>[36,41]</sup>

#### 5.1.4 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ

##### ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετήσαμε, δεν παρατηρήθηκε υαλώδης μετάβαση για το P(S-b-NIPAM). Στα υλικά με P(S-b-MDEGA-b-S) παρατηρήθηκαν υαλώδεις μεταβάσεις στην ίδια περίπου θερμοκρασία υπό θέρμανση, με συμφωνία των τριών επαναλήψεων για κάθε δοκίμιο. Η μετάβαση φαίνεται στο θερμόγραμμα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 7. Φαίνεται πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει ανεπηρέαστη από το ποσοστό υδάτωσης του υλικού.



Σχήμα 43. Υαλώδης μετάβαση του υλικού P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>) με δύο διαφορετικές περιεκτικότητες πολυμερούς: 50wt% (άνω τριάδα καμπυλών) και 20wt% (κάτω).

	T <sub>g</sub> heating (°C) P(S-b-MDEGA-b-S)20%.	T <sub>g</sub> heating (°C) P(S-b-MDEGA-b-S)50%.
1 <sup>st</sup> cycle	-54	-55
2 <sup>nd</sup> cycle	-54	-55
3 <sup>rd</sup> cycle	-54	-55

Πίνακας 7. Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τα P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>20%</sub> και 50%, έτσι όπως βρέθηκε από το θερμογράμμα.

## LCST ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ

Όπως προαναφέρθηκε, η μετάβαση coil-to-globule (στη θέρμανση) εντοπίζεται συστηματικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες της αντίστροφης globule-to-coil μετάβασης (κατά την ψύξη). Η υστέρηση αυτή οφείλεται στο σχηματισμό επιπρόσθετων ενδομοριακών δεσμών και μορφολογιών συσσωματωμάτων σφαιριδίων (globules) που πρέπει να διαλυθούν για να μπορέσει να γίνει ξανά διόγκωση των μικυλίων και να επανέλθει το υλικό στη μορφή μονοφασικού μικυλιακού διαλύματος.<sup>[42]</sup>

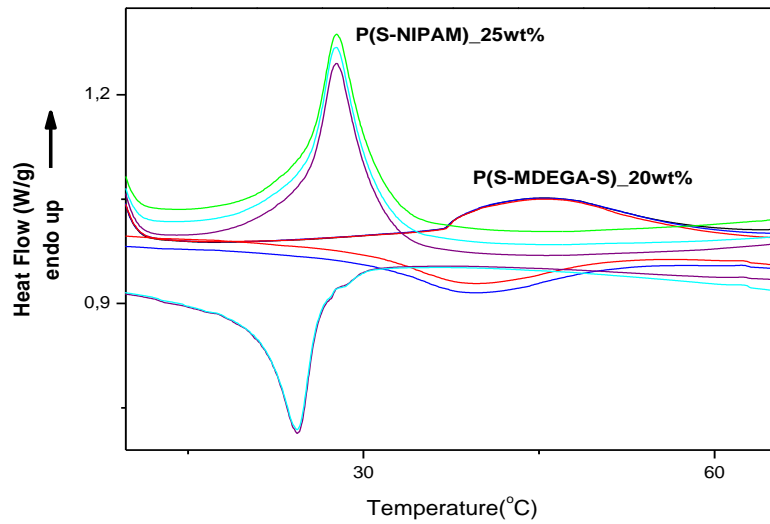
Οι μεταβάσεις τύπου LCST που περιγράφηκαν στις υποπαραγράφους 3 των παραγράφων 5.1.1-5.1.3 λαμβάνουν χώρα σε ένα θερμοκρασιακό εύρος, και όχι σε μια αυστηρά προσδιορίσιμη θερμοκρασία. Η μετάβαση στο P(S<sub>62</sub>-b-NIPAM<sub>115</sub>)25wt% λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασιακή περιοχή ~5° C, ενώ οι μεταβάσεις των υλικών P(S<sub>18</sub>-b-MDEGA<sub>304</sub>-b-S<sub>18</sub>) καλύπτουν ευρύτερο εύρος ~15° C (σχήμα 44a). Αυτό δείχνει πως πρόκειται για δύο υλικά με διαφορετική συμπεριφορά στην ανάμειξη και αποανάμειξη, εξαιτίας των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων στο εσωτερικό και εξωτερικό της πολυμερικής τους αλυσίδας και στο διαφορετικό δίκτυο των δεσμών υδρογόνου του νερού στα δύο συστήματα: το PMDEGA μπορεί να δράσει μόνο ως δέκτης ατόμων υδρογόνου (αντίθετα με το PNIPAM που είναι δέκτης και δότης) ,πράγμα που περιορίζει την πιθανότητα ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου.<sup>[41]</sup>

Στην προσπάθεια να γίνει σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών υδατώσεων του P(S<sub>18</sub>-b-MDEGA<sub>304</sub>-b-S<sub>18</sub>), ακολουθεί ένα κοινό θερμογράμμα (σχήμα 40b) με τις μεταβάσεις τύπου LCST των υλικών με 80% και 50% κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό.

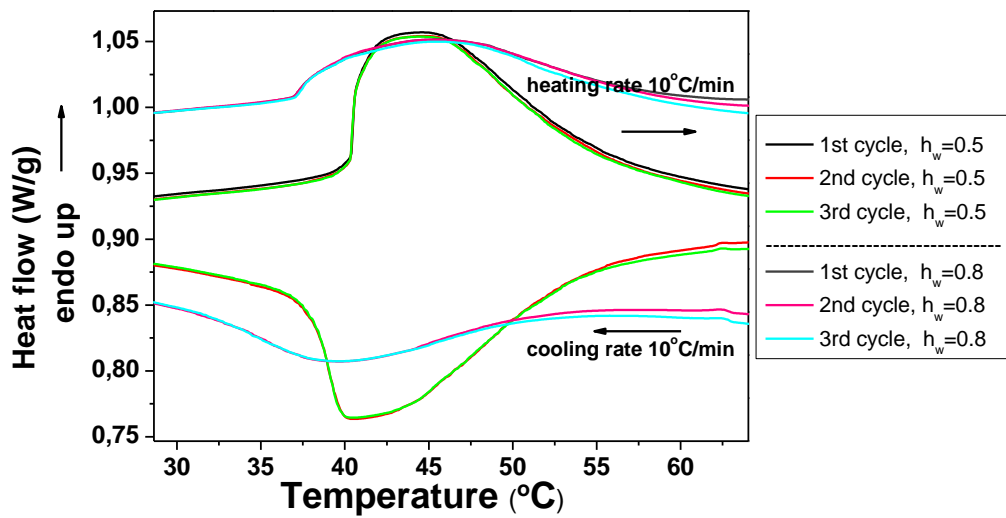
Συγκρίνοντας το μέγεθος της υστέρησης ( $\Delta(\text{LCST}_{\text{heating}} - \text{LCST}_{\text{cooling}})$ ) προκύπτουν 4°C υστέρηση για το P(S<sub>18</sub>-b-MDEGA<sub>304</sub>-b-S<sub>18</sub>)50wt% και 6°C για το P(S<sub>18</sub>-b-MDEGA<sub>304</sub>-b-S<sub>18</sub>)20wt%. Δεν ήταν αναμενόμενη μεγαλύτερη υστέρηση ενώ υπάρχει περισσότερο νερό στο σύνολο του υλικού.

Ωστόσο ο ακριβής προσδιορισμός της LCST απαιτεί πειράματα με ρυθμό ψύξης/θέρμανσης εξαιρετικά πιο αργό από τους 10° C/min, πράγμα που θα επέτρεπε στο υλικό να βρίσκεται σε συνθήκες ισορροπίας σε κάθε θερμοκρασία. Αυτό πιθανότατα να έδινε πιο σαφή θερμοδιαγράμματα, με κορυφές μικρού εύρους, ώστε να μπορεί να γίνει καλύτερη εκτίμηση των θερμοκρασιών μετάβασης. Στην παρούσα έρευνα, που δεν αποσκοπεί στον αυστηρό προσδιορισμό της LCST, αλλά η επιβεβαίωση της ύπαρξης της αλλαγής φάσης στο θερμοκρασιακό εύρος που δίνεται στη βιβλιογραφία, ως θερμοκρασία της μεταβολής θεωρήθηκε η θερμοκρασία μεγίστου.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί η αδυναμία της μεθόδου στην παρατήρηση της μετάβασης από gel σε παχύρευστο διάλυμα (gel-sol transition) και αντίστροφα (ζελατινοποίηση, gelation) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της LCST.<sup>[21]</sup>



a.



b.

Σχήμα 44. Κοινό θερμιόγραμμα μεταβάσεων coil-to-globule και globule-to-coil για τα  $P(S_{62}\text{-b-NIPAM}_{115})_{25\text{wt}\%}$  και  $P(S_{18}\text{-b-MDEGA}_{304}\text{-b-S}_{18})_{20\text{wt}\%}$  (α) και τα  $P(S_{18}\text{-b-MDEGA}_{304}\text{-b-S}_{18})_{50\text{wt}\%}$  και  $P(S_{18}\text{-b-MDEGA}_{304}\text{-b-S}_{18})_{20\text{wt}\%}$  (β).

## 5.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DRS σε όλα τα υλικά. Για κάθε ένα κατασκευάστηκαν τρεις διαφορετικοί πυκνωτές:

- Πάχους 50μm και διαμέτρου 14 mm
- Πάχους 3 mm και διαμέτρου 11 mm
- Πάχους 5 mm και διαμέτρου 11 mm

και έγιναν μετρήσεις:

- Ισόθερμης διέγερσης μέσω εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου διαφορετικών συχνοτήτων εύρους 1MHz ως 0,1 Hz σε θερμοκρασίες  $-150^{\circ}\text{C}$  ως  $60^{\circ}\text{C}$  για πυκνωτές πάχους 50μm και  $0^{\circ}\text{C}$  ως  $60^{\circ}\text{C}$  και επιστροφή στους  $0^{\circ}\text{C}$  για όλα τα πάχη πυκνωτών με βήμα  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- Θερμοκρασιακής ράμπας εύρους  $0^{\circ}\text{C}$  ως  $60^{\circ}\text{C}$  και  $60^{\circ}\text{C}$  ως  $0^{\circ}\text{C}$  με βήμα  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  με διέγερση μέσω εναλλασσόμενου πεδίου συχνοτήτων 1 MHz, 100 kHz, 10 kHz και 1 kHz.

Τα αποτελέσματα κατηγοριοποιήθηκαν σε μετρήσεις κάτω των  $0^{\circ}\text{C}$  και άνω των  $0^{\circ}\text{C}$ .

Στην πρώτη κατηγορία παρατηρούμε τον πάγο σε κάθε σύστημα. Ακολουθούν τα διαγράμματα της θερμοκρασιακής εξέλιξης της μεταβολής του πραγματικού ( $\epsilon'$ ) και του φανταστικού ( $\epsilon''$ ) μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου για κάθε ένα από τα τρία συστήματα, καθώς και τα διαγράμματα Arrhenius των παρατηρούμενων μηχανισμών.

Στη δεύτερη κατηγορία έχουμε:

- Ισόθερμα διαγράμματα των μεγεθών  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\sigma'$ ,  $\sigma''$  συναρτήσει της συχνότητας διέγερσης (1MHz-0,1Hz) σε θερμοκρασίες άνω και κάτω της LCST του κάθε υλικού σε ψύξη και θέρμανση. Στόχος μας είναι να παρατηρήσουμε διηλεκτρικά τα φαινόμενα των μεταβάσεων coil-to-globule στη θέρμανση και globule-to-coil στην ψύξη. Επειδή το  $\epsilon''$  δεν παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όπου δεν είναι απαραίτητο παραλείπεται.
- Διαγράμματα  $\epsilon'$ ,  $\sigma'$ ,  $\sigma''$  συναρτήσει της θερμοκρασίας με τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής ράμπας. Επιλέξαμε να μην παρουσιάσουμε τα διαγράμματα του  $\epsilon''$ , αφού λόγω του ότι το  $\sigma'$  προκύπτει ως πολλαπλάσιό του, ακολουθεί ακριβώς το ίδιο trend με εκείνο του  $\sigma'$ .

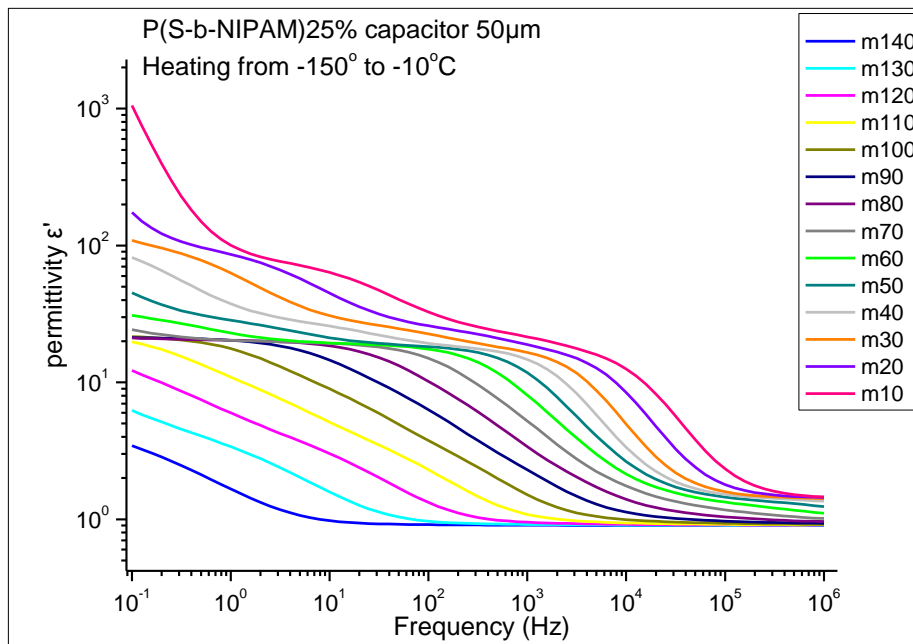
### 5.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ $T < 0^{\circ}\text{C}$ – ΠΑΓΟΣ

Ακολουθούν διαγράμματα για κάθε υλικό με τα αποτελέσματα των μετρήσεων με πυκνωτή πάχους 50μm σε ισόθερμη διέγερση μέσω εναλλασσόμενου πεδίου (1MHz-0.1Hz) υπό θέρμανση από τους  $-140^{\circ}$  στους  $-10^{\circ}\text{C}$ .

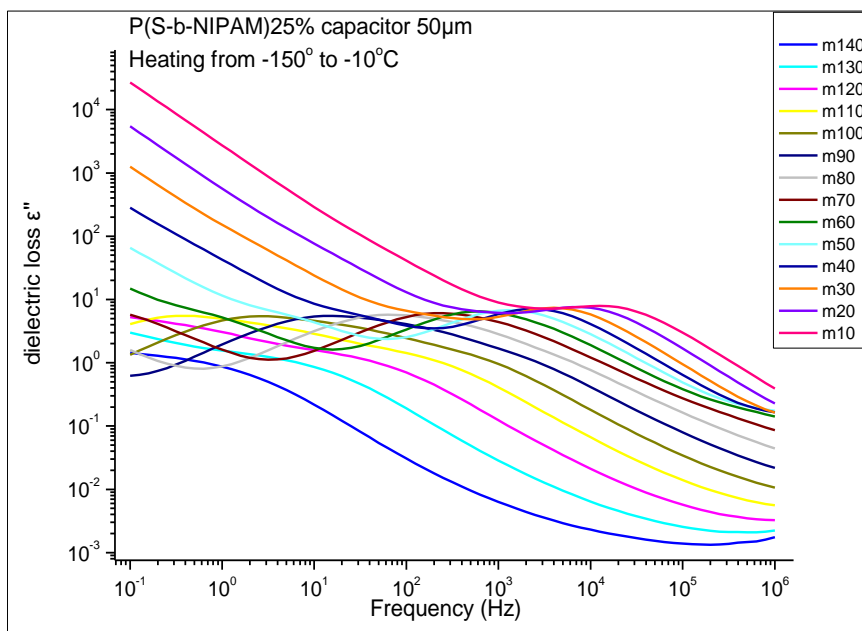


### P(S-b-NIPAM)25wt%

Στα σχήματα 45 και 46 παρατηρούμε τη θερμοκρασιακή εξέλιξη της μεταβολής του  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  αντίστοιχα, συναρτήσει της συχνότητας, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.

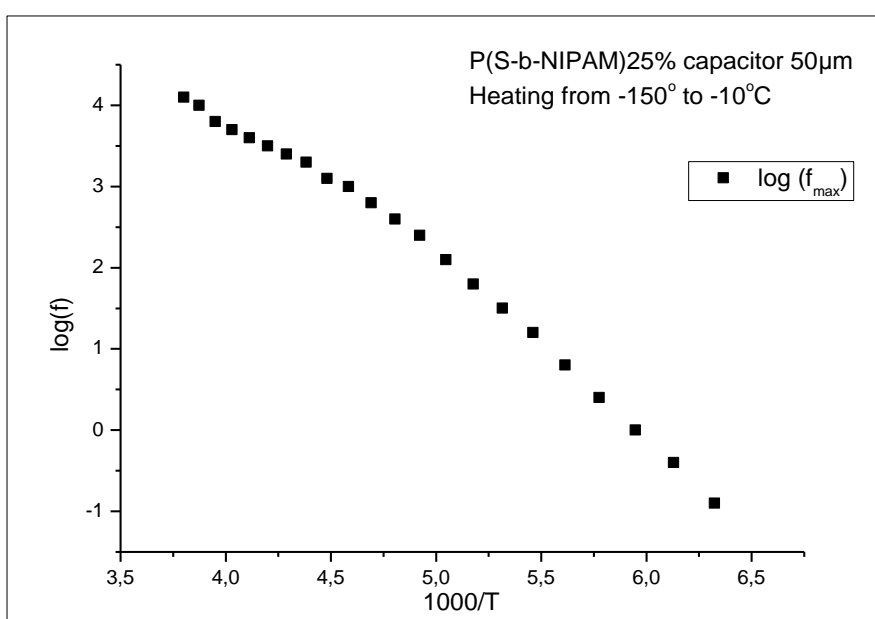


Σχήμα 45. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από -140° έως -10° C για πυκνωτή πάχους 50μm.



Σχήμα 46. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon''$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από -140° έως -10° C για πυκνωτή πάχους 50μm.

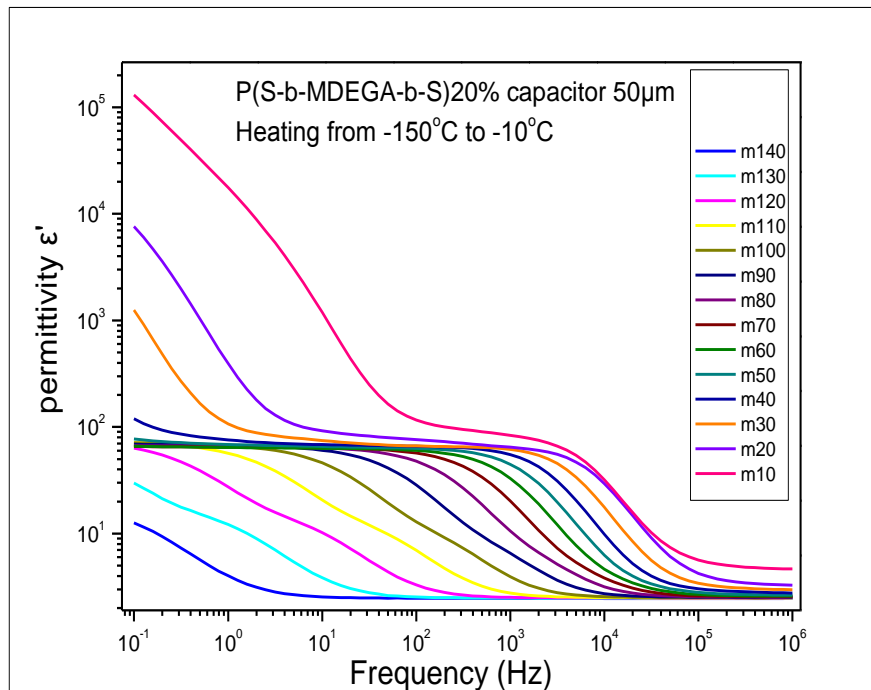
Οι διηλεκτρικές απώλειες σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτήν της τήξης του πάγου (~-10° C) αποκαλύπτουν την ύπαρξη ενός διηλεκτρικού μηχανισμού που αποδίδεται στον μηχανισμό χαλάρωσης του διαμορφωμένου πάγου. Παρατηρούνται επίσης αλλαγές στην καμπυλότητα, χωρίς εμφανείς κορυφές, που αποδίδονται σε κάποιον δευτερεύοντα και λιγότερο ισχυρό μηχανισμό χαλάρωσης του πάγου. Επειδή ο εντοπισμός της συχνότητας μεγίστου έγινε με το μάτι, δε θα ασχοληθούμε περισσότερο με αυτόν. Στο σχήμα 45, του ε', παρατηρούμε ένα δεύτερο σκαλοπάτι στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες, το οποίο όμως επικαλύπτεται από την αγωγιμότητα στο σχήμα 46. Καθώς δε μπορούμε να δούμε κορυφή στο ε'' για αυτόν το μηχανισμό, δε θα ασχοληθούμε περαιτέρω. Η προσαρμογή ενός διηλεκτρικού μηχανισμού στις καμπύλες του ε'', θα έδινε μια πιο διεισδυτική εικόνα των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Ακολουθεί το διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 47) των κορυφών του μηχανισμού για κάθε θερμοκρασία. Παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας περίπου στους -70° C.



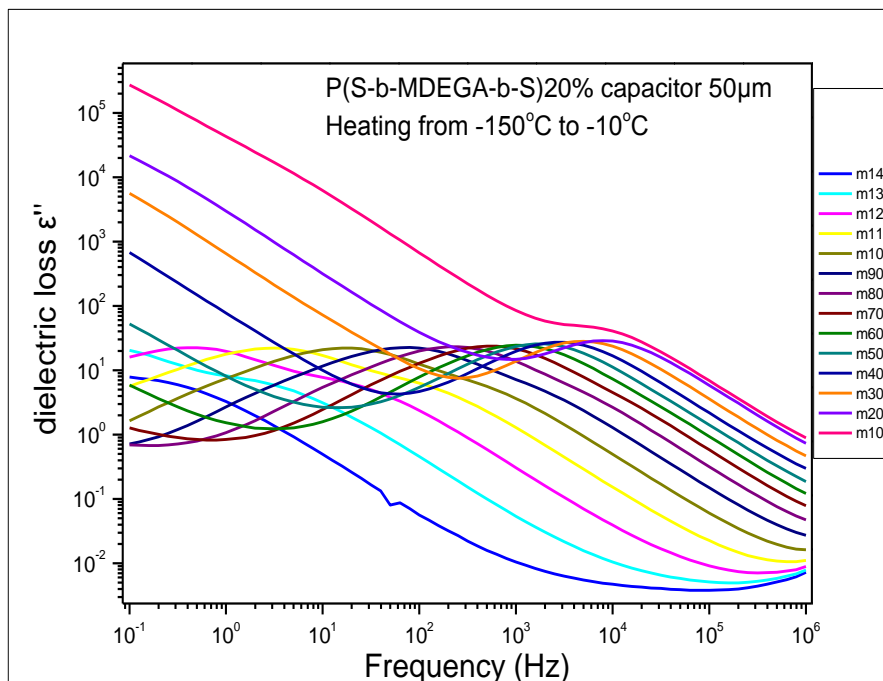
Σχήμα 47. Διάγραμμα Arrhenius για τον μηχανισμό χαλάρωσης του πάγου για το P(S-b-NIPAM) 25wt%.

### P(S-b-MDEGA-b-S) 20%

Ακολουθώντας το ίδιο πρωτόκολλο, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα και για το P(S-b-MDEGA-b-S)\_20%.

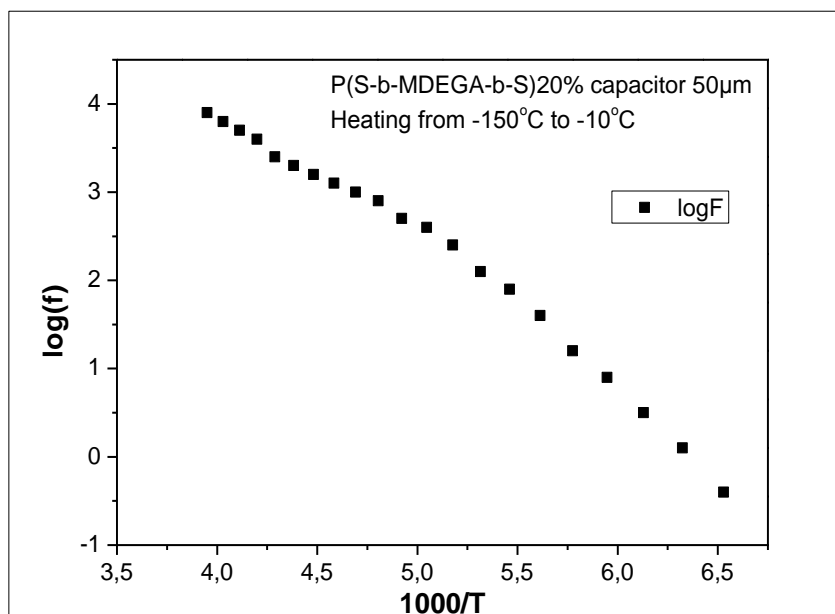


Σχήμα 48. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από -140° έως -10° C για πυκνωτή πάχους 50μm.



Σχήμα 49. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon''$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από -140° έως -10° C για πυκνωτή πάχους 50μm.

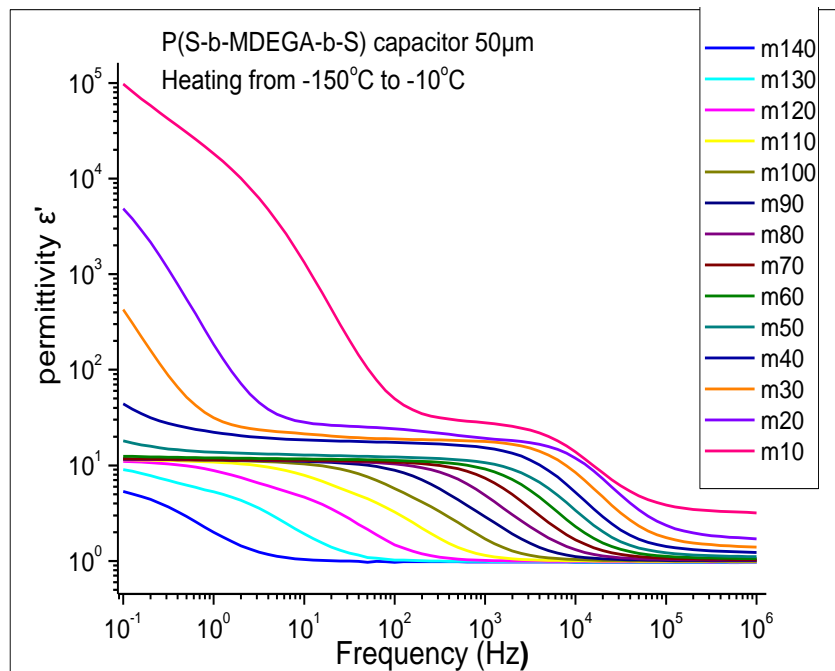
Οι διηλεκτρικές απώλειες σε θερμοκρασίες κατώτερες από αυτή της τήξης του πάγου (~-10° C) αποκαλύπτουν την ύπαρξη ενός κύριου διηλεκτρικού μηχανισμού που αποδίδεται σε μηχανισμό χαλάρωσης του διαμορφωμένου πάγου, ακολουθούμενου από έναν «ώμο», ο οποίος αυτή τη φορά δε σχηματίζει κορυφή. Είναι πιθανό να πρόκειται για μη κρυσταλλωμένο νερό ή πάγο περιορισμένο στο χώρο ανάμεσα στα συσσωματώματα των μικυλίων. Ακολουθεί το διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 50) του μηχανισμού. Παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας στην περιοχή των -70° C.



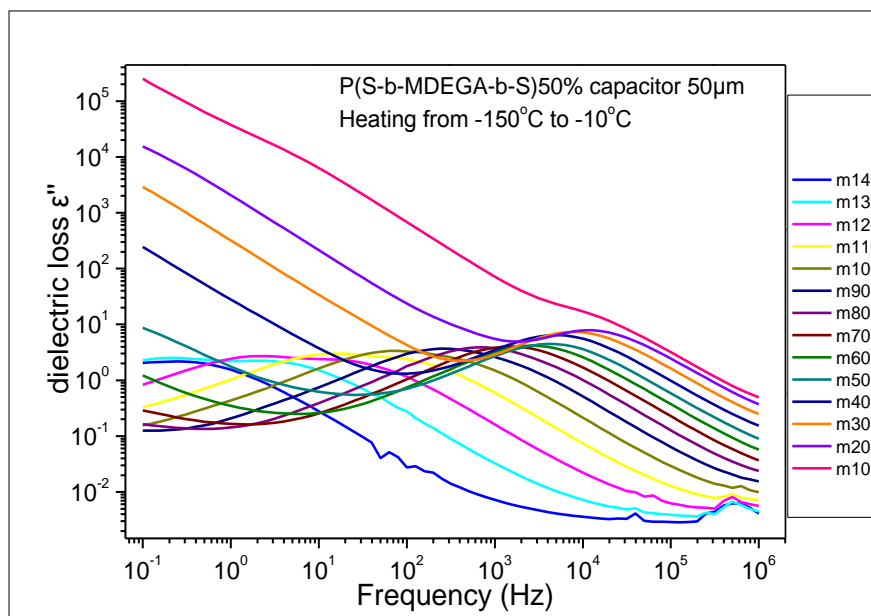
Σχήμα 50. Διάγραμμα Arrhenius

### P(S-b-MDEGA-b-S) 50%

Αντίστοιχα διαγράμματα ακολουθούν για το ίδιο υλικό, αλλά με μικρότερο ποσοστό υδάτωσης, το P(S-b-MDEGA-b-S) 50%.

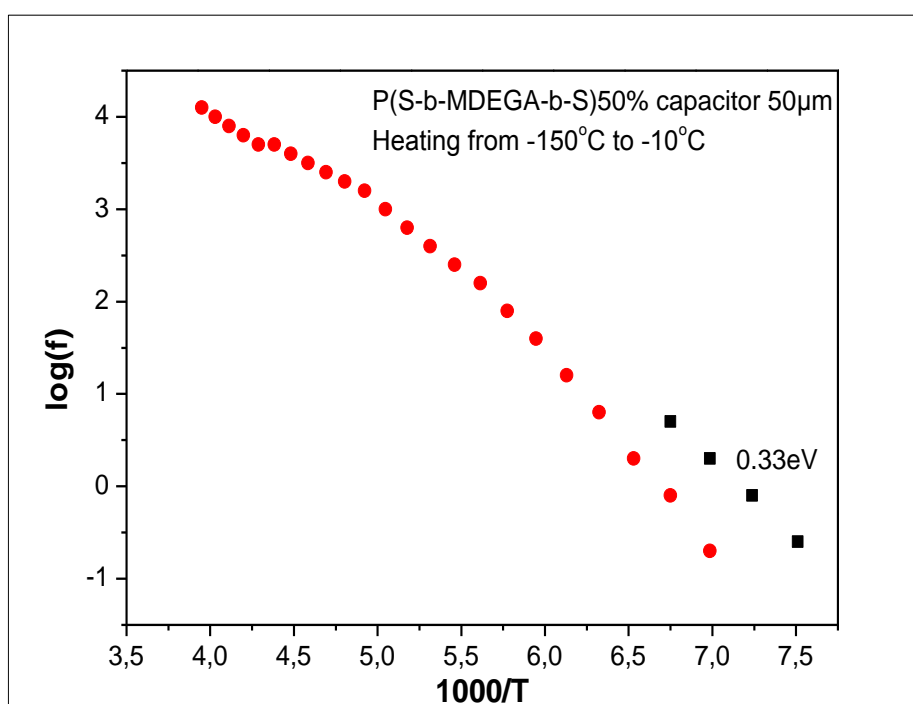


Σχήμα 51. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_50wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από  $-140^\circ$  έως  $-10^\circ$  C για πυκνωτή πάχους 50μm.



Σχήμα 52. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon''$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_50wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες από  $-140^\circ$  έως  $-10^\circ$  C για πυκνωτή πάχους 50μm

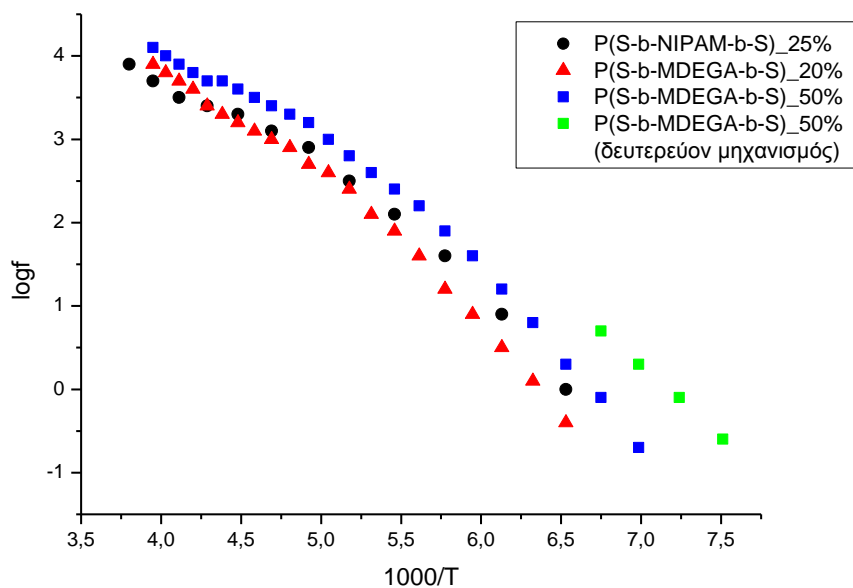
Οι διηλεκτρικές απώλειες σε θερμοκρασίες κατώτερες από αυτή της τήξης του πάγου (~-10° C) αποκαλύπτουν την ύπαρξη ενός κύριου διηλεκτρικού μηχανισμού, ακολουθούμενο και πάλι από έναν «ώμο», ο οποίος είναι πιο ευδιάκριτος σε τέσσερις θερμοκρασίες (από -140° ως -110°C) και έχει ενέργεια ενεργοποίησης 0,33eV όπως προκύπτει από το διάγραμμα Arrhenius που ακολουθεί (σχήμα 53). Παρατηρείται αλλαγή στην κλίση της ευθείας του μηχανισμού στην περιοχή των -80° με -70° C. Επειδή ένας αντίστοιχος μηχανισμός παρατηρήθηκε και στο το P(S-b-MDEGA-b-S) 20% και ο μηχανισμός αυτός φαίνεται να ενισχύεται με την αύξηση περιεκτικότητας σε πολυμερές, πιθανόν να μην οφείλεται σε κάποιο μηχανισμό του νερού ή του πάγου, αλλά του ίδιου του πολυμερούς. Και πάλι προτείνεται προσαρμογή διηλεκτρικών μοντέλων για περαιτέρω διερεύνηση.



Σχήμα 53. Διάγραμμα Arrhenius για τον πάγο του P(S-b-MDEGA-b-S)50wt%. Οι κόκκινες τελείες αντιστοιχούν στον κύριο μηχανισμό, ενώ τα μαύρα τετράγωνα στον «ώμο», για τον οποίο μπορούμε να εκτιμήσουμε μέγιστες τιμές μόνο για τις τέσσερις θερμοκρασίες που παρουσιάζονται.

## ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΑ

Και στα τρία υλικά παρατηρήθηκε ένας μηχανισμός χαλάρωσης, άλλοτε με μία κορυφή και άλλοτε σχηματίζοντας έναν επιπλέον συνοδευτικό ώμο, με μία όχι πάντα ξεκάθαρη κορυφή. Ο μηχανισμός αυτός αποδίδεται σε μηχανισμό χαλάρωσης του πάγου, αφού στις θερμοκρασίες που βρίσκεται το νερό του διαλύματος έχει παγώσει. Είναι πιθανό να βλέπουμε δύο μηχανισμούς εξαιτίας των διαφορετικών ειδών πάγου. Συγκεκριμένα, εφόσον έχω νερό στο χώρο εντός και εκτός του μικυλίου, θα υπάρχουν τουλάχιστον δύο είδη. Δε μπορεί να ταυτοποιηθεί όμως ποια κορυφή αντιστοιχεί σε κάθε είδος. Επίσης παρατηρείται ενίσχυση του μηχανισμού με την αύξηση της συγκέντρωσης πολυμερούς στα gel.

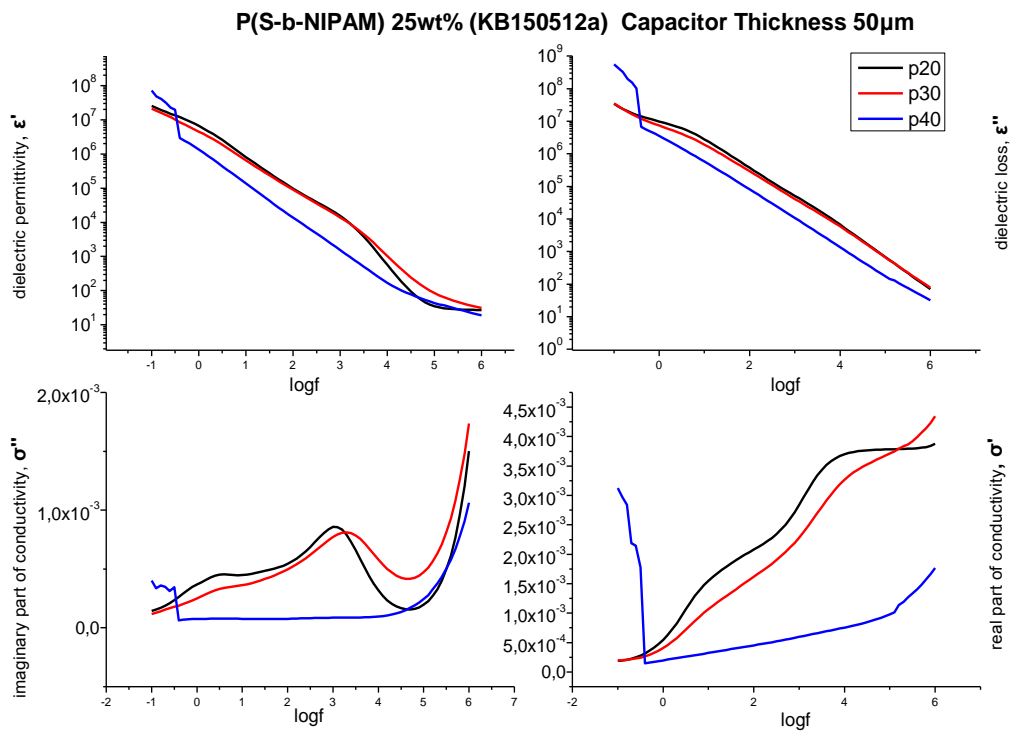


Σχήμα 54. Διάγραμμα Arrhenius για τους μηχανισμούς του πάγου των τριών υλικών μαζί.

## 5.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ $T > 0^{\circ}\text{C}$

Αρχικά έγιναν ισόθερμες μετρήσεις σε πυκνωτή με 50μm P(S-b-NIPAM). Τα αποτελέσματα για θερμοκρασίες 20, 30 και 40° C παρουσιάζονται στα διαγράμματα του ακόλουθου σχήματος (σχήμα 55) κατά το φορμαλιστικό πρότυπο που περιγράψαμε στην παράγραφο 2.6.

Στα διαγράμματα βλέπουμε αρκετό θόρυβο στις θερμοκρασίες άνω της LCST (μπλε καμπύλη). Η συχνότητα έναρξης της πόλωσης των ηλεκτροδίων παρατηρείται στα  $f_{on} \sim 50$  kHz, ενώ το φαινόμενο βρίσκεται σε πλήρη ανάπτυξη ( $f_{max}$ ) στα 1-2 kHz. Τα μεγέθη  $\tau_e$  και  $\sigma_{DC}$  (πλατό στο  $\sigma'$ ) δε δύναται να προσδιοριστούν γιατί εμφανίζονται σε υψηλότερες συχνότητες (δεξιότερα στο παράθυρο μέτρησης). Για το λόγο αυτό επιλέξαμε να κάνουμε μετρήσεις με μεγαλύτερα πάχη δείγματος, που όπως φαίνεται μπορούν να βελτιώσουν την εικόνα των αποτελεσμάτων μετατοπίζοντας το φάσμα προς τα αριστερά. Επίσης περνάμε σε μεγέθη πυκνωτή για τα οποία μπορεί να κατασκευαστεί μόνωση από teflon, δίνοντας σταθερή γεωμετρία στον πυκνωτή και εμποδίζοντας τη διαρροή νερού στις υψηλές θερμοκρασίες, αντίθετα με τους πυκνωτές 50μm, που αποτελούνται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια, χωρίς κανένα εμπόδιο στη διαφυγή υλικού από την περίμετρο και το πάχος να καθορίζεται με silica spacers. Έγιναν μετρήσεις με πυκνωτές 3 και 5mm. Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 56 φαίνεται η μετατόπιση της πόλωσης των ηλεκτροδίων σε χαμηλότερες συχνότητες με την αύξηση του πάχους του πυκνωτή. Στον πίνακα 8 βρίσκονται οι τιμές της  $f_{on}$  για κάθε πυκνωτή και θερμοκρασία ώστε να έχουμε και ποσοτική εικόνα της μετατόπισης. Δε σχηματίζεται κορυφή που να αντιστοιχεί στην  $f_{max}$ , παρά μόνο στο μεγαλύτερο πάχος πυκνωτή, τα 5mm.

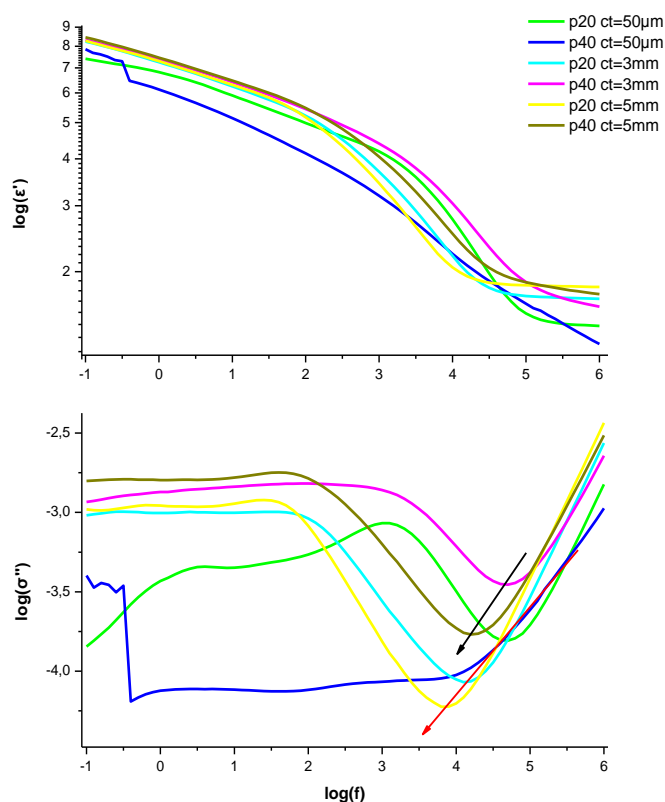


Σχήμα 55. Ισόθερμη μέτρηση για το P(S-b-NIPAM) 25wt% πάχους 50μm για θερμοκρασίες 20 °, 30 ° και 40° C.

Για όλους τους παραπάνω λόγους προτιμούμε τον πυκνωτή πάχους 5mm, επομένως στη συνέχεια της εργασίας θα παρουσιάσουμε τα σχετικά αποτελέσματα.



P(S-b-NIPAM) 25wt% (KB150512a) All capacitors -heating



Σχήμα 56. Οι λογάριθμοι του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης (πάνω) και του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας (κάτω) για το P(S-b-NIPAM) για διάφορα πάχη πυκνωτή. Παρουσιάζεται μόνο η θέρμανση του υλικού και οι θερμοκρασίες  $20^{\circ}\text{C} < \text{LCST}$  και  $40^{\circ}\text{C} > \text{LCST}$ . Με μαύρο βέλος τονίζεται η μετατόπιση του ελαχίστου με την αύξηση του πάχους στους  $40^{\circ}\text{C}$  και με κόκκινο βέλος στους  $20^{\circ}\text{C}$ .

Πάχος πυκνωτή	$f_{\text{on}}$ για $20^{\circ}\text{C}$	$f_{\text{on}}$ για $40^{\circ}\text{C}$
50μm	50000	-
3mm	12500	50000
5mm	6300	15000

Πίνακας 8. Η τιμή της συχνότητας έναρξης της πόλωσης των ηλεκτροδίων,  $f_{\text{on}}$ , στους  $20^{\circ}\text{C}$  και  $40^{\circ}\text{C}$  υπό θέρμανση καθώς αυξάνεται το πάχος του πυκνωτή.

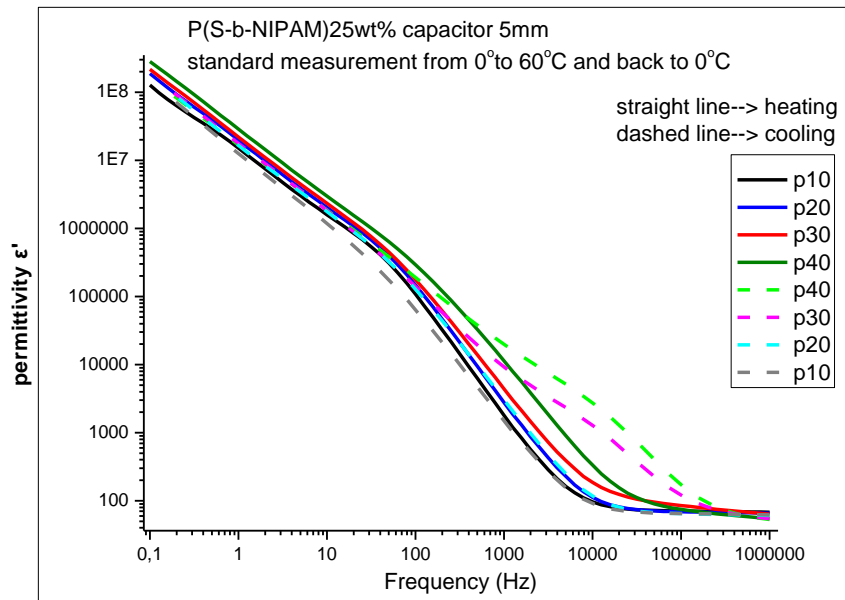
Ακολουθούν διαγράμματα με τα αποτελέσματα της ισόθερμης διέγερσης και της θερμοκρασιακής ράμπας για κάθε υλικό. Παρακολουθούμε τα μεγέθη  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ,  $\sigma'$ ,  $\sigma''$ , με το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας να υπολογίζονται από τους τύπους (2.18) και (2.19) αντίστοιχα. Επιλέχθηκαν θερμοκρασίες μεγαλύτερες και μικρότερες της LCST του κάθε υλικού, ώστε να μπορέσουμε να παρατηρήσουμε διηλεκτρικά τις μεταβάσεις τύπου LCST.

## P(S-b-NIPAM)25wt%

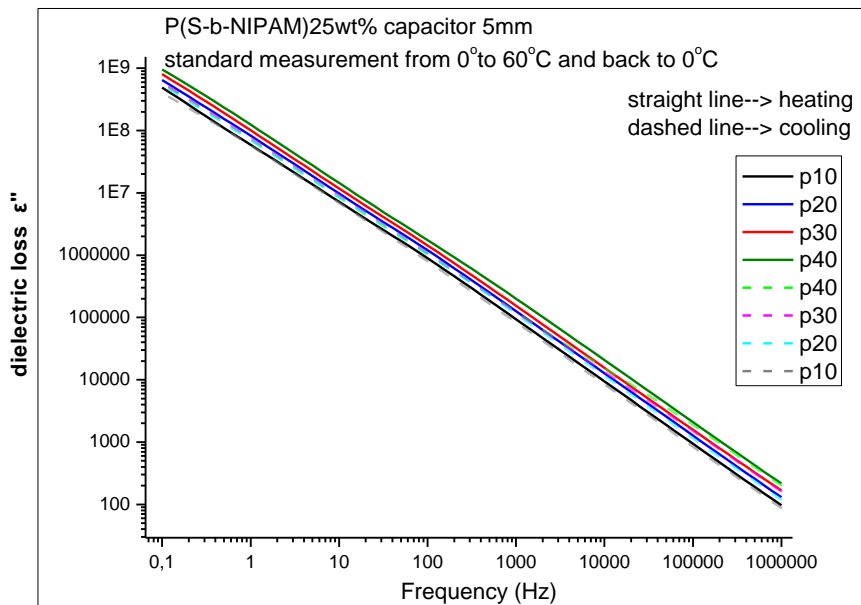
Ισόθερμα διαγράμματα

Θυμίζουμε ότι από τη θερμοδομετρία παρατηρήσαμε τις εξής θερμοκρασίες:

$LCST_{heating}=28^{\circ}C$  και  $LCST_{cooling}=24^{\circ}C$



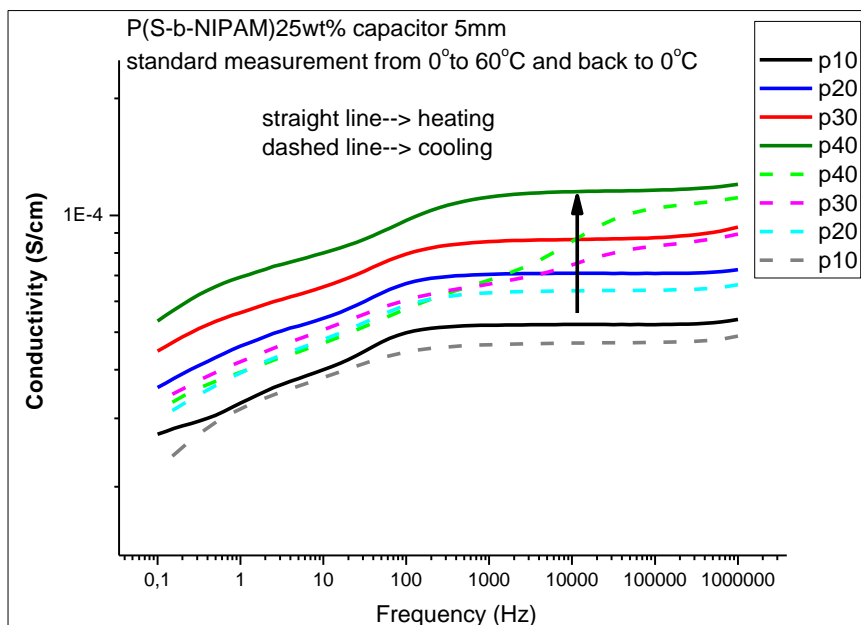
Σχήμα 57. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 10, 20, 30 και 40°C για πυκνωτή πάχους 5mm.



Σχήμα 58. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon''$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 10, 20, 30 και 40°C για πυκνωτή πάχους 5mm.

Όσο αφορά τη διηλεκτρική συνάρτηση, στο πραγματικό της μέρος,  $\epsilon'$  (σχήμα 57), παρατηρούμε κατά την ψύξη έναν επιπλέον μηχανισμό, υπό τη μορφή αλλαγής στην καμπυλότητα σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST. Στο φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , που σχετίζεται με τις διηλεκτρικές απώλειες (σχήμα 58), παρατηρούμε την πόλωση των ηλεκτροδίων στις χαμηλές συχνότητες με τη μορφή απόκλισης από την ευθεία με κλίση  $-1$ . Αν είχαμε μόνο αγωγιμότητα, το διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών θα ήταν μια τέτοια ευθεία. Κάθε απόκλιση από αυτή τη μορφή σε μικρές συχνότητες σημαίνει την εμφάνιση της πόλωσης στα ηλεκτρόδια, πράγμα που επιβεβαιώνει η τεράστια αύξηση του  $\epsilon''$  στις μικρές συχνότητες. Τον ίδιο τύπο πόλωσης παρατηρούμε και στις χαμηλές συχνότητες της αγωγιμότητας,  $\sigma'$  (σχήμα 59), ενώ σε υψηλές συχνότητες και στην ψύξη σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST έχουμε αλλαγή καμπυλότητας, σε πλήρη αντιστοιχία με το  $\epsilon'$ . Η αγωγιμότητα παρουσιάζει συνεχή αύξηση καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και σχηματίζει πλατό περίπου στα 10kHz, που αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα συνεχούς,  $\sigma_0$  (παράγραφος 2.6). Ακολουθεί συνοδευτικός πίνακας με τις τιμές αγωγιμότητας συνεχούς.

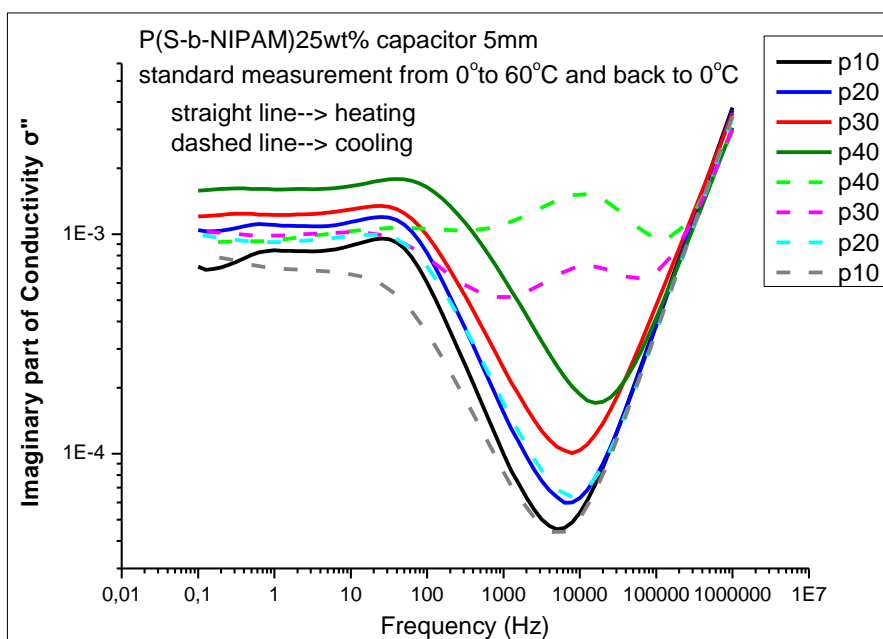
Στο διάγραμμα του φανταστικού μέρους της συνάρτησης της αγωγιμότητας (σχήμα 60) το ελάχιστο παρατηρείται στα  $\sim 10$  kHz αντιστοιχεί στη συχνότητα έναρξης της πόλωσης των ηλεκτροδίων, ενώ το μέγιστο στις πιο χαμηλές συχνότητες αντιστοιχεί στη συχνότητα πλήρους ανάπτυξης αυτού του είδους πόλωσης.<sup>[43]</sup> Συναντάμε μετατόπιση αυτού του ελαχίστου σε θερμοκρασίες πάνω από την LCST και την εμφάνιση ενός επιπλέον μεγίστου περίπου στα  $10^4$  Hz κατά την ψύξη. Γνωρίζοντας ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες έχει ήδη γίνει κατάρρευση του συστήματος, πράγμα που δημιουργεί ανομοιογένεια στο υλικό και σχηματισμό μεγάλων διπόλων και διεπιφανειών σε ολόκληρο τον όγκο του, συμπεραίνουμε ότι οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στο μηχανισμό διεπιφανειακής πόλωσης (Maxwell-Wagner-Sillars) λόγω ετερογένειας στο διάλυμα. Δε μπορούμε όμως να εξηγήσουμε το γεγονός ότι παρατηρούμε το φαινόμενο μόνο κατά την ψύξη. Ίσως αυτό να σχετίζεται με το χρόνο που χρειάζεται η διαμόρφωση συσσωματωμάτων μικυλίων. Ακολουθεί ο πίνακας 9 με τις τιμές συχνότητας και αγωγιμότητας πλήρους ανάπτυξης της πόλωσης ηλεκτροδίων ( $f_{\max}$ ,  $\sigma''_{\max}$ ) και έναρξης του φαινομένου ( $f_{\text{on}}$ ,  $\sigma''_{\text{on}}$ ), έτσι όπως υπολογίστηκαν από το διάγραμμα 60.



Σχήμα 59. Η αγωγιμότητα,  $\sigma'$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 10, 20, 30 και 40°C για πυκνωτή πάχους 5mm. Τονίζεται η αύξηση του  $\sigma'$  αυξανόμενης της θερμοκρασίας.

	heating				cooling			
	10°C	20°C	30°C	40°C	40°C	30°C	20°C	10°C
$\sigma_o (10^{-4} \text{ S/cm})$	0.52	0.71	0.87	1.15	-	-	0.64	0.47

Πίνακας τιμών αγωγιμότητας συνεχούς, όπως υπολογίζεται από τις τιμές που αντιστοιχούν στα πλατό της αγωγιμότητας  $\sigma'$  (σχήμα 59)



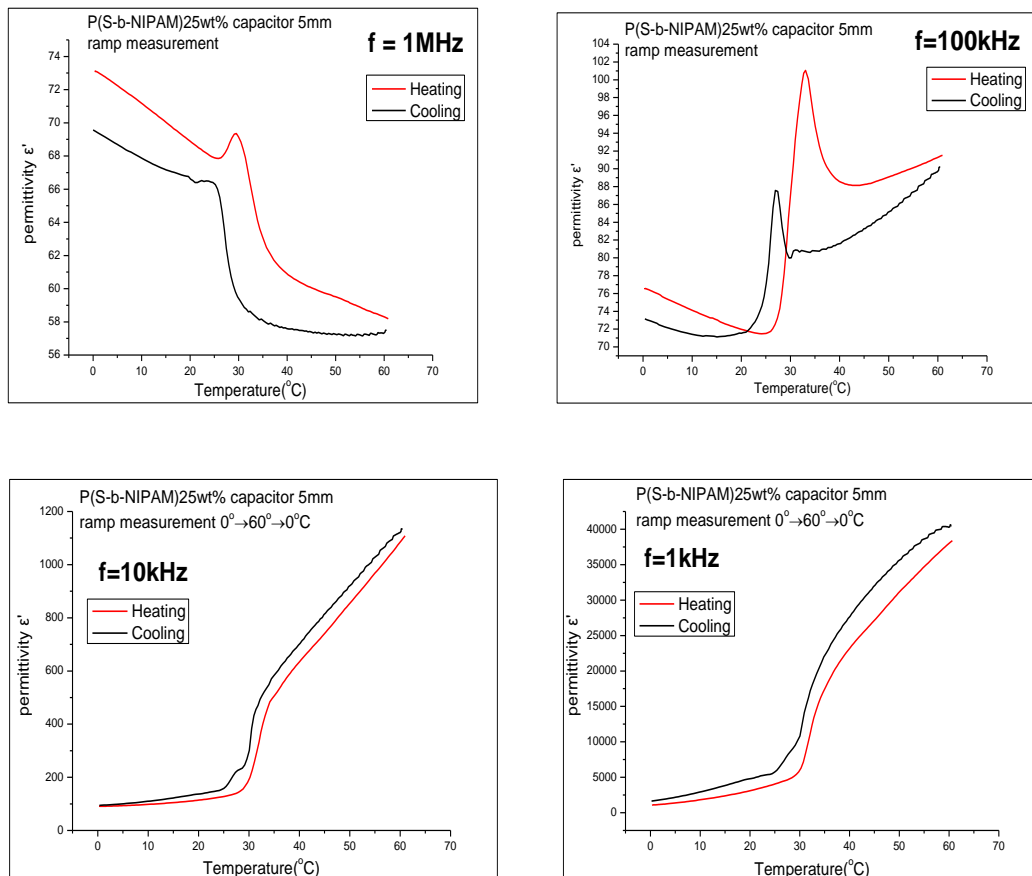
Σχήμα 60. Το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , για το δείγμα P(S-b-NIPAM)\_25wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 10, 20, 30 και 40°C για πυκνωτή πάχους 5mm.

	heating				cooling					
	10°C	20°C	30°C	40°C	40°C		30°C		20°C	10°C
$f_{on}$ (Hz)	5010	6310	7940	15850	320	125890	1000	63100	7940	5010
$\sigma_{on}(10^{-4} \text{ S/cm})$	0.5	0.6	1.0	1.7	10.4	9.5	5.1	6.3	0.6	0.4
$f_{max}$ (Hz)	25	25	25	40	50	10000	10	12590	15850	-
$\sigma_{max}(10^{-4} \text{ S/cm})$	9.6	11.9	13.5	17.9	10.7	15.2	10.2	7.2	9.9	-

Πίνακας 9. Τιμές αγωγιμότητας και συχνότητες έναρξης ( $\sigma_{on}$ ,  $f_{on}$ ) και πλήρους ανάπτυξης ( $\sigma_{max}$ ,  $f_{max}$ ) της πόλωσης των ηλεκτροδίων, έτσι όπως υπολογίζεται από το διάγραμμα του σχήματος 60. Σημειώνονται οι τιμές των δύο μηχανισμών που παρατηρούνται στους 40°C και 30°C του κύκλου ψύξης.

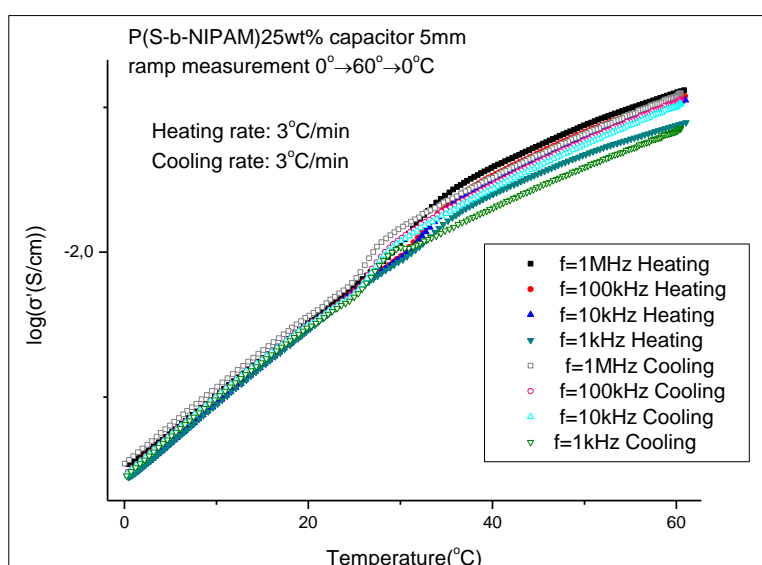
### Αποτελέσματα θερμοκρασιακής ράμπας

Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης για τις τέσσερις διαφορετικές διεγέρσεις όπως προέκυψε από τη μέτρηση παρουσιάζεται στο σχήμα 61. Είναι προφανής η διαφορετική συμπεριφορά για κάθε συχνότητα, καθώς και η αλλαγή τάξης μεγέθους. Σε κάθε συχνότητα εμφανίζεται μία ανωμαλία στη συνάρτηση γύρω από το θερμοκρασιακό εύρος LCST, έτσι όπως μετρήθηκε από το DRS. Εξίσου συνεπές είναι και το θερμοκρασιακό προβάδισμα των κορυφών της ψύξης από αυτές της θέρμανση, το οποίο παρατηρείται και στην αγωγιμότητα (σχήμα 62).

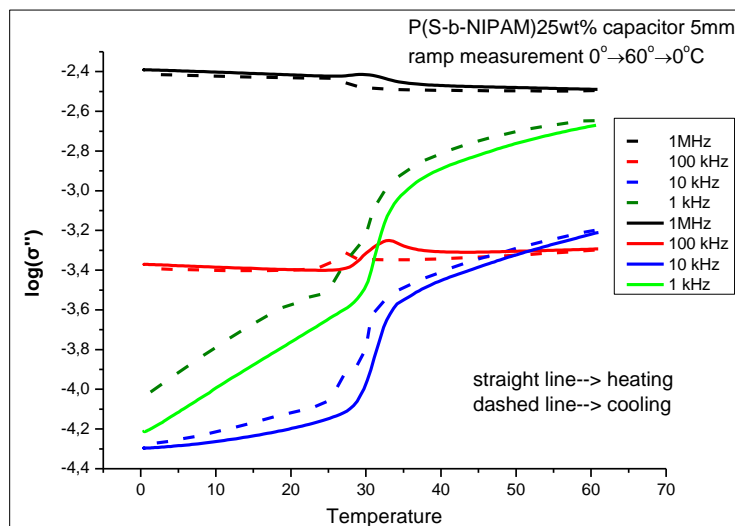


Σχήμα 61. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$ , από τη μέτρηση θερμοκρασιακής ράμπας από τους 0° στους 60°C και από τους 60° στους 0°C με 3°C/min σε πυκνωτή πάχους 5mm. Μετρήθηκε η διηλεκτρική απόκριση σε διεγέρσεις με συχνότητα 1 MHz, 100kHz, 10kHz και 1kHz.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του πραγματικού μέρους της συνάρτησης αγωγιμότητας,  $\sigma'$ , έτσι όπως υπολογίζεται από τον τύπο (2.18) και τα δεδομένα της μέτρησης θερμοκρασιακής ράμπας. Είναι εμφανής η αλλαγή της κλίσης στο θερμοκρασιακό εύρος της LCST, περιοχή στην οποία παρατηρήθηκε νωρίτερα αλλαγή κλίσης ή απότομη κορυφή (δηλαδή κάποιος μηχανισμός) στο  $\epsilon'$ . Η μικρότερη κλίση της καμπύλης  $\log \sigma'$  μαρτυρά την μικρότερη εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία αφού ξεπεράσουμε την LCST. Η αλλαγή κλίσης στο διάγραμμα της αγωγιμότητας είναι το αποτέλεσμα δύο φαινομένων που αντιμάχονται: της αύξησης της κινητικότητας λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και ταυτόχρονα της μείωσης του αριθμού των ελεύθερων φορέων φορτίου εξαιτίας του εγκλωβισμού τους στο εσωτερικό των καταρρακωμένων μικυλίων. Παρατηρείται επίσης η συστηματική θερμοκρασιακή υστέρηση της ψύξης έναντι της θέρμανσης. Τα αποτελέσματα για τις απώλειες αγωγιμότητας (σχήμα 63) προέκυψαν από τη σχέση (2.19), επομένως, όντας πολλαπλάσια του  $\epsilon''$ , δεν προσφέρουν κάποια επιπλέον πληροφορία.



Σχήμα 62. Το πραγματικό μέρος συνάρτησης αγωγιμότητας,  $\sigma'$ , έτσι όπως υπολογίζεται από τον τύπο (2.18) και τα δεδομένα της μέτρησης θερμοκρασιακής ράμπας σε πυκνωτή πάχους 5mm και διεγέρσεις ηλεκτρικού πεδίου συχνότητας 1 MHz, 100kHz, 10kHz και 1kHz. Παρουσιάζονται μαζί η ψύξη και θέρμανση από τους 0° στους 60°C και από τους 60° στους 0°C με ρυθμό 3°C/min.



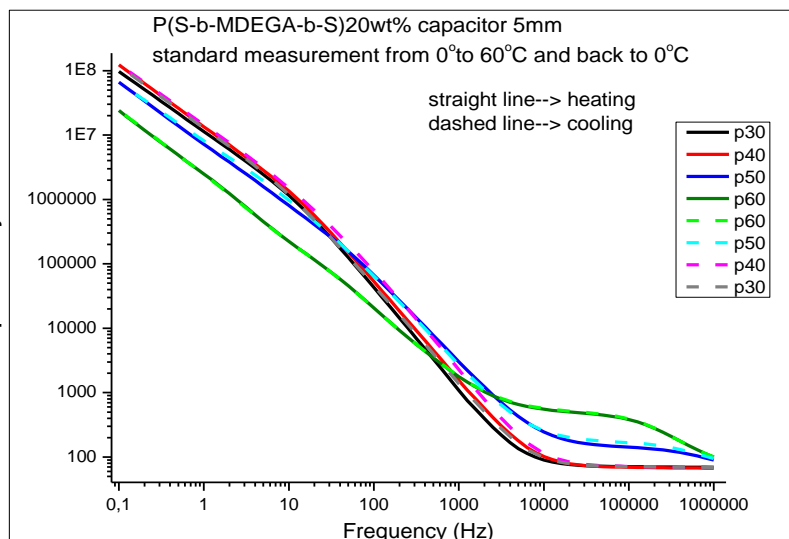
Σχήμα 63. Το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας ανά συχνότητα διέγερσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι τιμές προέκυψαν από υπολογισμό μέσω του τύπου (2.19) και των αποτελεσμάτων για το  $\epsilon'$ .

### P(S-b-MDEGA-b-S)20wt%

#### Ισόθερμα διαγράμματα

Θυμίζουμε ότι με τη θερμοδομετρία παρατηρήθηκαν:  $LCST_{heating} \sim 45^{\circ}C$  και  $LCST_{cooling} \sim 39^{\circ}C$ .

Όσο αφορά το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>) με 80wt% νερό, στις μικρές συχνότητες παρατηρείται μεγάλη τιμή  $\epsilon'$  (σχήμα 64) και ταυτόχρονα πτώση του  $\sigma'$  (σχήμα 65), πράγμα που υποδηλώνει την ανάπτυξη πόλωσης στα ηλεκτρόδια. Στις μεγάλες συχνότητες παρατηρείται σταδιακή αύξηση του  $\epsilon'$  καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Η αύξηση αυτή δικαιολογείται δεδομένου του χρόνου που απαιτεί μια μετάβαση τύπου LCST για ένα triblock υλικό με βάση το MDEGA<sup>[41]</sup>. Στους 50°C έχω αύξηση της τιμής του  $\epsilon'$  στις μεγάλες συχνότητες. Στους 60°C παρατηρείται πτώση της ισχύος της πόλωσης των ηλεκτροδίων στις μικρές συχνότητες, ενώ στις υψηλές συχνότητες το σήμα αυξάνεται με τη μορφή «σκαλοπατιού». Ο μηχανισμός αυτός θεωρούμε ότι αντιστοιχεί σε εγκλωβισμό φορτίων σε διάφορες επίκτητες διεπιφάνειες: δεδομένου ότι το σύστημα δεν καταρρέει πλήρως, πιθανολογείται εγκλωβισμός μορίων νερού (δηλαδή φορέων φορτίου) ανάμεσα στο δίκτυο των συρρικνωμένων flower-like μυκυλίων.

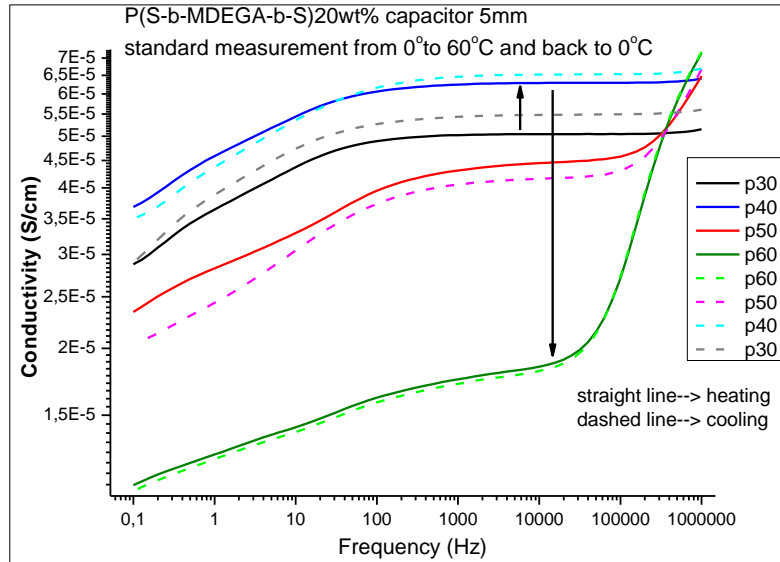


Σχήμα 64. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt% (KA150512B), συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60°C για πυκνωτή πάχους 5mm.

Αντίστοιχα στην αγωγιμότητα (σχήμα 65) βλέπουμε, όπως προαναφέρθηκε, την εμφάνιση της πόλωσης των ηλεκτροδίων υπό μορφή πτώσης στις χαμηλές συχνότητες, αλλά και κάθετη μετατόπιση της καμπύλης τιμών του  $\sigma'$  για κάθε θερμοκρασία. Κατά τη θέρμανση από τους 30°C στους 40°C η αγωγιμότητα αυξάνεται σε όλο το φάσμα συχνοτήτων και παρατηρείται κάθετη μετατόπιση των καμπυλών (παράλληλη στη θέρμανση, με διαφοροποιήσεις στη ψύξη) και πλατό αγωγιμότητας περίπου στα 10kHz, που αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα συνεχούς,  $\sigma_0$ . Η αύξηση στις τιμές της αγωγιμότητας οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας όταν βρισκόμαστε σε περιοχές κάτω από την LCST. Περνώντας όμως από αυτό το θερμοκρασιακά κρίσιμο σημείο, στους 50°C συναντάμε πτώση του σήματος, με ανοδική τάση στις μεγάλες συχνότητες και το πλατό ( $\sigma_0$ ) φαίνεται να μετατοπίζεται σε συχνότητες μεγαλύτερες και εκτός του παραθύρου μέτρησης. Στους 60°C έχω πλέον εντονότατη πτώση, λόγω του εγκλωβισμού φορέων φορτίου σε διεπιφάνειες που σχηματίζονται κατά τη σταδιακή συρρίκνωση του gel στην LCST-μετάβαση και ακόμη πιο έντονη άνοδο της αγωγιμότητας στις συχνότητες μεγαλύτερες των 100kHz.

Ακολουθεί το διάγραμμα του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας (σχήμα 66) και ο πίνακας με τις τιμές συχνότητας και αγωγιμότητας πλήρους ανάπτυξης της πόλωσης ηλεκτροδίων ( $f_{max}$ ,  $\sigma''_{max}$ ) και έναρξης του φαινομένου ( $f_{on}$ ,  $\sigma''_{on}$ ), έτσι όπως υπολογίστηκαν από το διάγραμμα. Για τις θερμοκρασίες 50°C και 60°C, εφόσον στο  $\sigma'$  δεν παρατηρείται πλατό και ξεφεύγει από την «κανονικότητα» του φορμαλισμού (σχήμα 15), σημειώνονται τα σημεία ελαχίστου, χωρίς όμως να μπορούμε να πούμε αν πρόκειται για πόλωση ηλεκτροδίων. Και πάλι η πτώση της  $\sigma''$  (περίπου μία τάξη μεγέθους) στις μικρές συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας πολύ πάνω από την LCST οφείλεται στον εγκλωβισμό φορέων φορτίου σε διεπιφάνειες

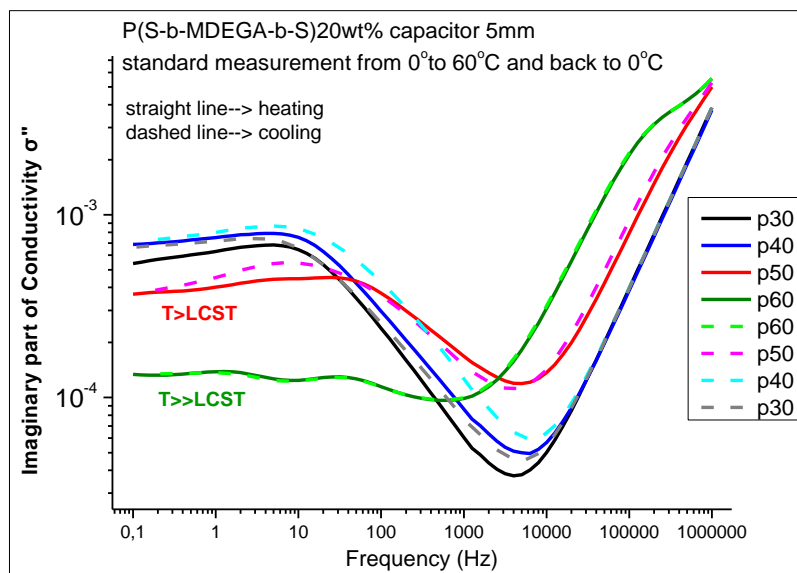




Σχήμα 65. Το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60° C για πυκνωτή πάχους 5mm..

	Heating				cooling			
	30°C	40°C	50°C	60°C	60°C	50°C	40°C	30°C
$\sigma_0 (10^{-5} \text{ S/cm})$	5.04	6.29	-	-	-	-	6.52	5.48

Πίνακας τιμών αγωγιμότητας συνεχούς, όπως υπολογίζεται από τις τιμές που αντιστοιχούν στα πλατό της αγωγιμότητας  $\sigma'$ , όπου αυτά υπάρχουν (σχήμα 65)



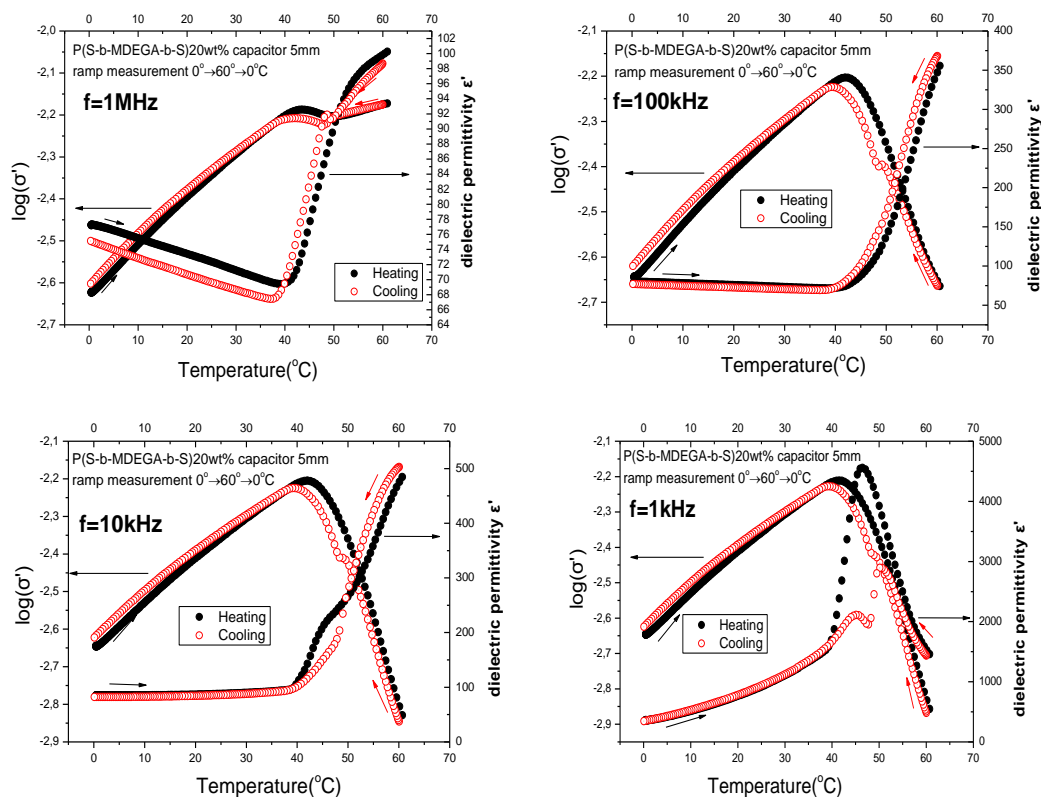
Σχήμα 66. Το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_20wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60° C για πυκνωτή πάχους 5mm.

	heating				Cooling			
	30°C	40°C	50°C	60°C	60°C	50°C	40°C	30°C
$f_{on}$ (Hz)	3980	6310	5010	630	630	3980	6310	5010
$\sigma_{on}(10^{-4} \text{ S/cm})$	0.4	0.5	1.2	1	1	1.1	0.6	0.5
$f_{max}$ (Hz)	5	4	25	32	32	32	6	3
$\sigma_{max} (10^{-4} \text{ S/cm})$	6.8	7.9	4.5	1.3	1.3	5.5	8.6	7.4

Πίνακας 10. Τιμές αγωγιμότητας και συχνότητες έναρξης ( $\sigma_{on}$ ,  $f_{on}$ ) και πλήρους ανάπτυξης ( $\sigma_{max}$ ,  $f_{max}$ ) της πόλωσης των ηλεκτροδίων, έτσι όπως υπολογίζεται από το διάγραμμα του σχήματος 66. Στις εγχρωμες στήλες περιέχονται τα σημεία ελαχίστου του  $\sigma'$  για 50°C και 60°C, τα οποία δε μπορούμε να ταυτίσουμε με την πόλωση των ηλεκτροδίων.

### Αποτελέσματα θερμοκρασιακής ράμπας

Τα αποτελέσματα ράμπας ομαδοποιήθηκαν σε διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\log \sigma'$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Δεδομένης της μη συνεπούς συμπεριφοράς του  $\epsilon'$  και του ασαφούς του σημείου αλλαγής καμπυλότητας, θεωρήθηκε σκόπιμο να εστιάζουμε στο μέγεθος του  $\log \sigma'$ . Οι κορυφές που παρατηρούνται το  $\log \sigma'$  αντιστοιχούν στην LCST και οι τιμές θερμοκρασίας στις κορυφές κάθε συχνότητας σε ψύξη-θέρμανση παρατίθενται στον πίνακα.



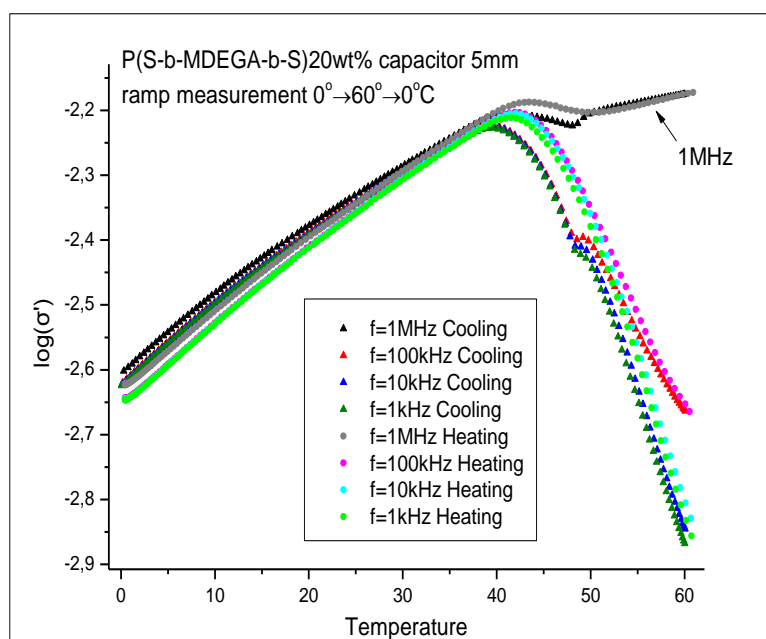
Σχήμα 67. Τα μεγέθη  $\epsilon'$  και  $\log \sigma'$  συναρτήσεως της θερμοκρασίας, όπως προκύπτουν από της θερμοκρασιακές ράμπες.

	1 MHz	100 kHz	10 kHz	1 kHz	DSC
θέρμανση	43	42	42	42	45
ψύξη	42	39	40	40	39

Πίνακας 11. Τιμές θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στις κορυφές του  $\log \sigma'$  (σχήμα 67) για 1 MHz, 100, 10 και 1kHz από μέτρηση ράμπας σε πυκνωτή 5mm και οι θερμοκρασίες LCST-μετάβασης από το DSC.

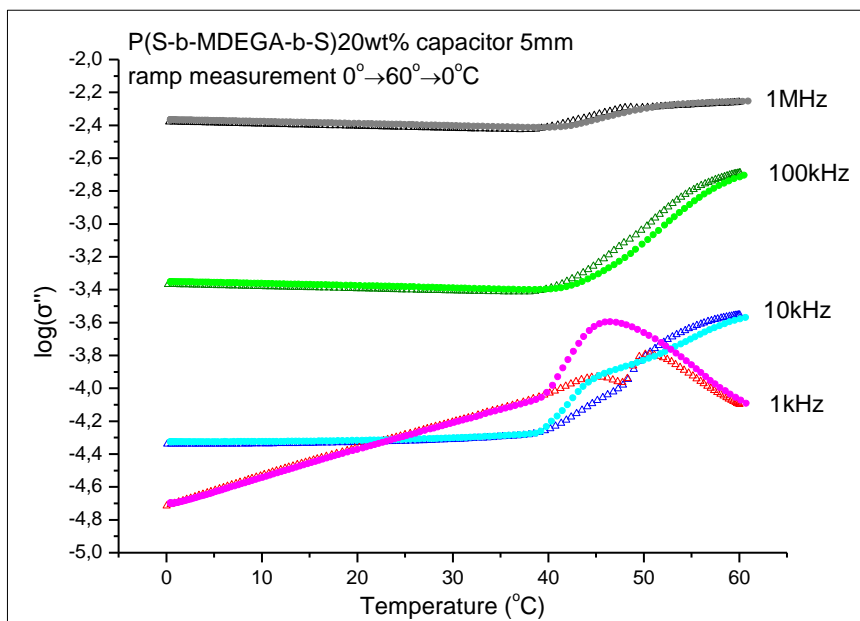
Και πάλι παρατηρούμε την υστέρηση μεταξύ θέρμανσης-ψύξης, με την μετάβαση στη θέρμανση να εμφανίζεται σταθερά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από εκείνη της ψύξης. Η υστέρηση και πάλι αποδίδεται στη διάλυση των συσσωματωμάτων που πρέπει να γίνει κατά την ψύξη πριν διογκωθεί ξανά το gel. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα του DSC, διακρίνουμε μικρές διαφοροποιήσεις μέσα όμως στα πλαίσια του σφάλματος και δεδομένου του διαφορετικού time scale των δύο μεθόδων: στο DRS μετράω 1MHz, ενώ το DSC έχει ισοδύναμη συχνότητα  $10^{-2}$  Hz.

Κυρίαρχο χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων του σχήματος 67 είναι η συνεχής πτώση της αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST. Η πτώση αυτή λαμβάνει χώρα γιατί το υλικό χάνει νερό, χωρίς όμως να καταρρέουν πλήρως τα μικύλια (δε δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων PMDEGA). Το δίκτυο των flower-like μικυλίων εγκλωβίζει φορείς φορτίου εντός των loops, αλλά και μεταξύ μικυλίων, με αποτέλεσμα την πτώση της αγωγιμότητας. Εξαιρεση αποτελεί η αγωγιμότητα στο 1MHz (σχήμα 68), όπου η αγωγιμότητα συνεχίζει την ανοδική της πορεία μετά την περιοχή της LCST-μετάβασης. Για το φαινόμενο αυτό προτείνεται περεταίρω έρευνα.



Σχήμα 65. Ο λογάριθμος του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για 1 MHz, 100, 10 και 1kHz από μέτρηση ράμπας σε πυκνωτή 5mm και η διαφοροποίηση της καμπύλης του 1 MHz.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του φανταστικού μέρους της συνάρτησης αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , έτσι όπως υπολογίζεται από τον τύπο (2.19) και τα δεδομένα της μέτρησης θερμοκρασιακής ράμπας.



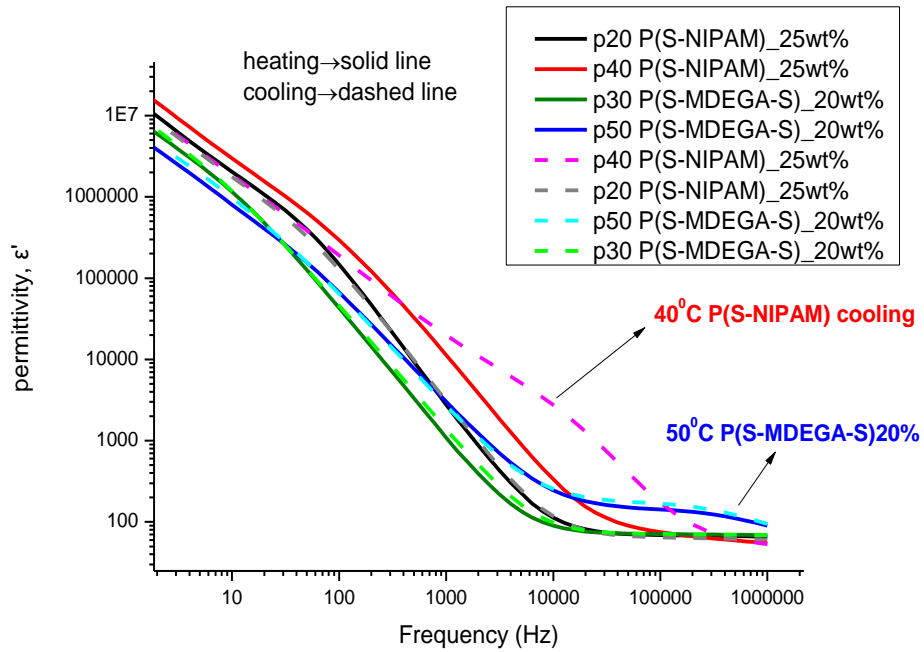
Σχήμα 69. Ο λογάριθμος του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως προκύπτει από τη μέτρηση θερμοκρασιακής ράμπας.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ P(S-b-NIPAM)25wt% ΚΑΙ P(S-b-MDEGA-b-S) 20wt%

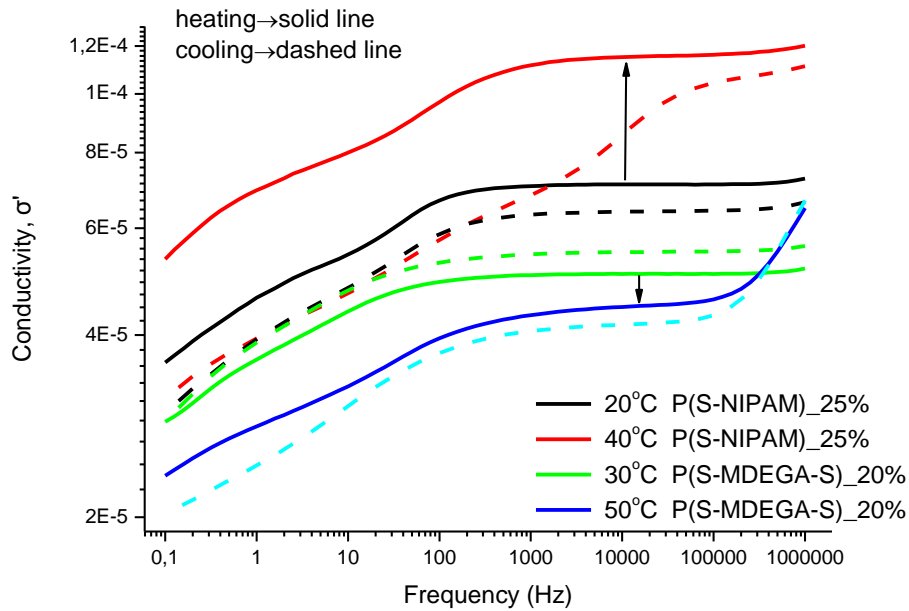
Εξαιτίας του παρόμοιου ποσοστού νερού στα υλικά P(S-NIPAM) 25wt% και P(S-MDEGA-S) 20wt%, κρίνεται σκόπιμη η σύγκριση των αποτελεσμάτων τους. Στα διαγράμματα που ακολουθούν διαφαίνεται ο διαφορετικός τρόπος καταγραφής της LCST-μετάβασης από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία στα δύο υλικά, διαφορά που οφείλεται στη διαφορετική δομή τους.

Από την απλή μέτρηση του ε' συναρτήσει της συχνότητας φαίνεται ότι οι τιμές για το P(S-NIPAM) είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από εκείνες του P(S-MDEGA-S) σε ολόκληρο το φάσμα εκτός από το την περιοχή των μεσαίων και μεγάλων συχνοτήτων που αντιστοιχεί στους  $50^{\circ}\text{C} > \text{LCST}_{\text{P(S-MDEGA-S)}}$  (σχήμα 70). Επίσης η καμπύλη των  $40^{\circ}\text{C} > \text{LCST}_{\text{P(S-NIPAM)}}$  μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές (από εκείνες της καμπύλης των  $20^{\circ}\text{C}$ ) στις μεσαίες συχνότητες, με το cooling των  $40^{\circ}\text{C}$  να ξεφεύγει από το γενικό trend, σχηματίζοντας έναν ώμο περίπου στα  $10^4$  Hz. Αντίστοιχα η LCST του P(S-MDEGA-S)20wt% παρατηρείται ως μικρού ύψους σκαλοπάτι εύρους  $10^4$ - $10^6$  Hz, με ψύξη και θέρμανση σε πλήρη συμφωνία.

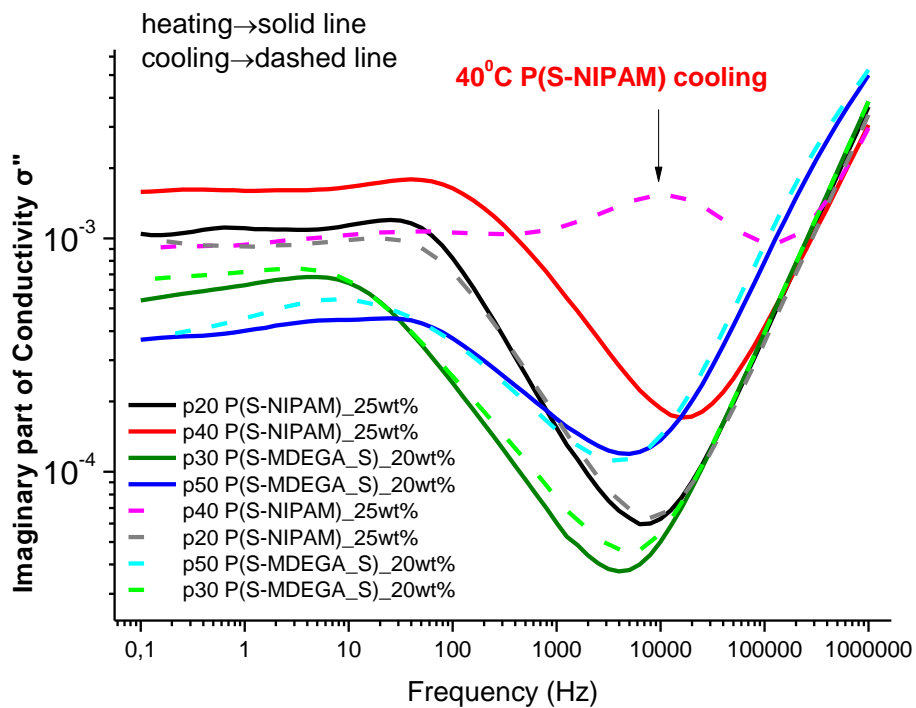
Το P(S-NIPAM) έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από το P(S-MDEGA-S)20wt% στο σύνολο του φάσματος συχνοτήτων (σχήμα 71), καθώς επίσης η αγωγιμότητά του αυξάνεται μετά την LCST σε αντίθεση με το P(S-MDEGA-S)20wt% που μειώνεται. Φαίνεται ακόμη η διαφορετική συμπεριφορά του P(S-NIPAM) στους  $40^{\circ}\text{C}$  υπό ψύξη, διαφοροποίηση που εντοπίζεται και στο συγκριτικό διάγραμμα του φανταστικού μέρους, σ' (σχήμα 72). Η κορυφή αυτή υποδηλώνει μηχανισμό Maxwell-Wagner-Sillars για το P(S-NIPAM), ενώ το P(S-MDEGA-S)20% δεν εμφανίζει πόλωση σε διεπιφάνειες λόγω ετερογένειας, γιατί ως υλικό είναι περισσότερο ομογενές.



Σχήμα 70. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης του P(S-NIPAM)\_25wt% και του P(S-MDEGA-S)\_20wt%.

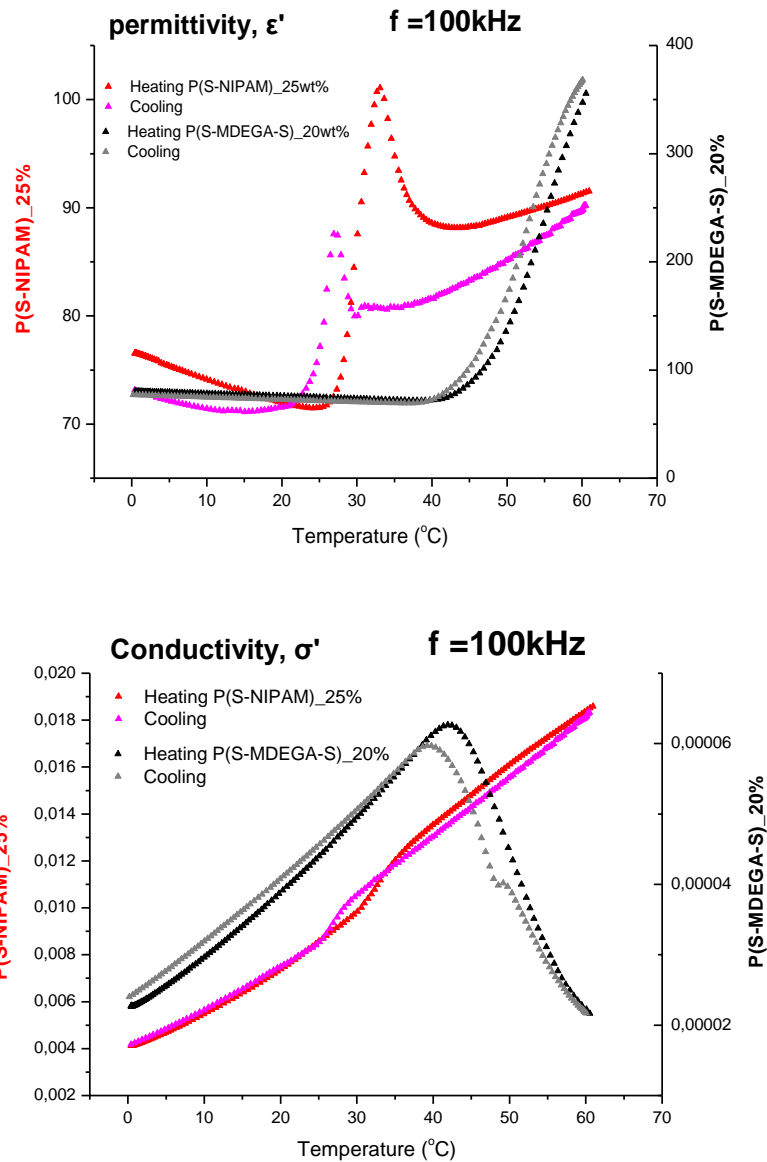


Σχήμα 71. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης της αγωγιμότητας του P(S-NIPAM)\_25wt% και του P(S-MDEGA-S)\_20wt%.



Σχήμα 72. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης του φανταστικού μέρους της συνάρτησης της αγωγιμότητας του P(S-NIPAM)\_25wt% και του P(S-MDEGA-S)\_20wt%.

Στα αποτελέσματα θερμοκρασιακής ράμπας είναι έκδηλη η δραματική διαφορά στον τρόπο εξάρτησης των  $\epsilon'$  και  $\sigma'$  από τη θερμοκρασία. Όπως εξηγήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, η διαφορετική συμπεριφορά ερμηνεύεται ως ένας μηχανισμός πόλωσης για  $T > LCST$  στο P(S-NIPAM) (ασθενέστερη θερμοκρασιακή εξάρτηση του  $\sigma'$  και απότομη κορυφή του  $\epsilon'$ ) και ως ισχυρός μηχανισμός πόλωσης ηλεκτροδίων στο P(SMDEGA)20% (κατακρήμνιση  $\sigma'$  και άνοδος  $\epsilon'$ ). Και στα δύο υλικά παρατηρείται η συστηματική υστέρηση της ψύξης έναντι της θέρμανσης παρά τη διαφορετική τους συμπεριφορά. Ωστόσο οι απόλυτες τιμές των μεγεθών διαφέρουν: το P(S-MDEGA-S)20% έχει ως και τέσσερις φορές μεγαλύτερη τιμή permittivity (στις μεγάλες θερμοκρασίες), αλλά και δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη αγωγιμότητα από το P(S-NIPAM).



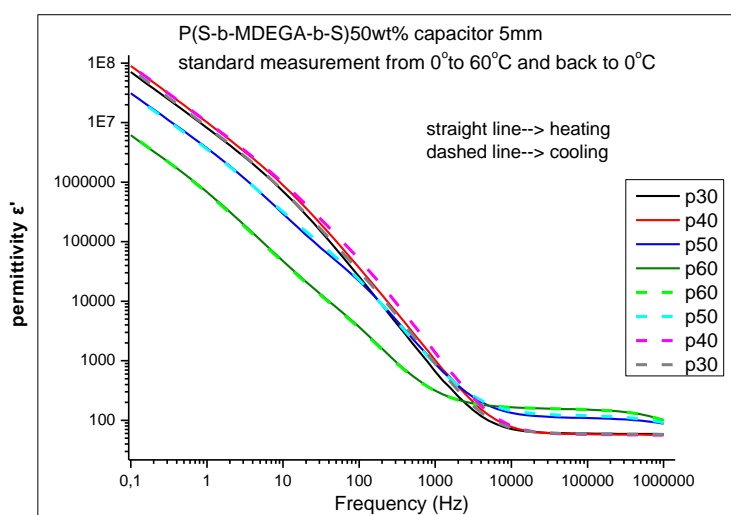
Σχήμα 73. Συγκριτικά διαγράμματα των αποτελεσμάτων της θερμοκρασιακής ράμπας για τα δύο υλικά: το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$  (πάνω), και η αγωγιμότητα,  $\sigma'$  (κάτω). Ξεχωρίζουν με αποχρώσεις κόκκινου οι καμπύλες του P(S-NIPAM)25% και μαύρου του P(S-MDEGA-S)20%.

## P(S-b-MDEGA-b-S)50wt%

### Ισόθερμα διαγράμματα

Θυμίζουμε ότι με τη θερμοδομετρία παρατηρήθηκαν:  $LCST_{heating} \sim 45^{\circ}C$  και  $LCST_{cooling} \sim 41^{\circ}C$ .

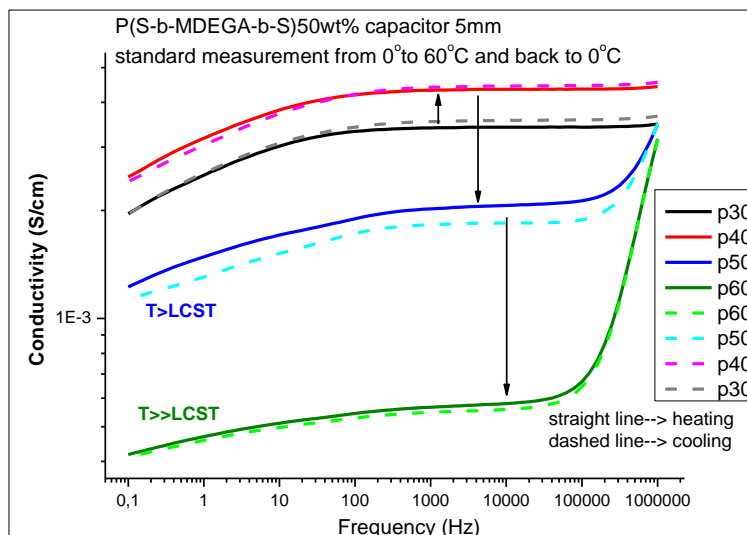
Όμοια με το πιο αραιό διάλυμα με  $h_w=80wt\%$ , το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>- S<sub>18</sub>) με ποσοστό υδάτωσης  $h_w=50wt\%$  παρουσιάζει μεγάλες τιμές  $\epsilon'$  (σχήμα 74) και μικρές τιμές  $\sigma'$  (σχήμα 75) στις μικρές συχνότητες, πράγμα που υποδηλώνει την ανάπτυξη πόλωσης ηλεκτροδίων. Στις μεγάλες συχνότητες παρατηρείται σταδιακή αύξηση του  $\epsilon'$  (σχήμα 74) καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, πράγμα που δικαιολογείται από το χρόνο που απαιτεί η εξέλιξη του φαινομένου της LCST-transition για ένα υλικό με τη δομή του P(S-MDEGA- S).<sup>[41]</sup> Στους  $50^{\circ}C$  ( $T > LCST$ ) η αύξηση είναι πιο μεγάλη, ενώ στους  $60^{\circ}C$  ( $T \gg LCST$ ) η καμπύλη ξεπερνά αυτή των  $50^{\circ}C$ , χωρίς όμως το σχηματισμό του έντονου «σκαλοπατιού» που εμφανίστηκε στο πιο αραιό διάλυμα (σχήμα 64).



Σχήμα 66. Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς,  $\epsilon'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_50wt% (KA150512A), συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και  $60^{\circ}C$  για πυκνωτή πάχους 5mm.

Στο διάγραμμα του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας (σχήμα 75) βλέπουμε την πόλωση ηλεκτροδίων στις χαμηλές συχνότητες και τη μετατόπιση των καμπυλών διαφορετικής θερμοκρασίας με τρόπο όμοιο με εκείνο του αραιού διαλύματος. Κατά τη θέρμανση από τους  $30^{\circ}C$  στους  $40^{\circ}C$  και λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, η κινητικότητα των φορέων φορτίου αυξάνεται και η αγωγιμότητα παίρνει μεγαλύτερες τιμές στο σύνολο του φάσματος συχνοτήτων. Στις δύο αυτές θερμοκρασίες υπάρχει πλατό περίπου στα 10kHz, που αντιστοιχεί στην αγωγιμότητα συνεχούς, αλλά σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST φαίνεται ότι μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες συχνότητες, εκτός παραθύρου μέτρησης. Θερμαίνοντας ως τους  $50^{\circ}C$ , η αγωγιμότητα μειώνεται στο σύνολο του φάσματος και παρουσιάζει ανοδική τάση κυρίως στις μεγάλες συχνότητες. Η αλλαγή στο trend της καμπύλης οφείλεται στην LCST μετάβαση που λαμβάνει χώρα σε μικρότερη θερμοκρασία. Παρόμοια τάση παρουσιάζει και στους  $60^{\circ}C$ , έχοντας όμως τιμές μικρότερες κατά μία τάξη μεγέθους και παρουσιάζοντας μεγάλη κλίση ανόδου από τα 100kHz και πάνω. Η πτώση στις τιμές της αγωγιμότητας σε αυτές τις θερμοκρασίες οφείλεται στον εγκλωβισμό φορέων φορτίου στις διεπιφάνειες που υπάρχουν στο διάλυμα μετά τη μετάβαση.





Σχήμα 75. Το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma'$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)\_50wt%, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60°C για πυκνωτή πάχους 5mm.

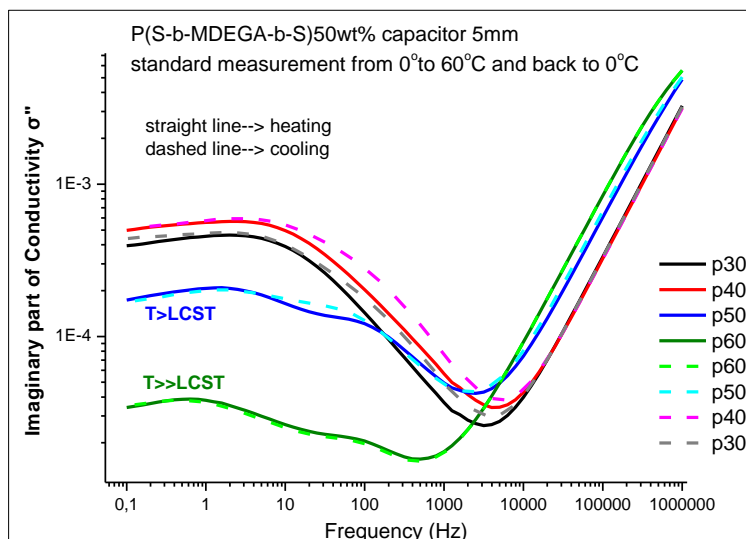
	Heating				Cooling			
	30°C	40°C	50°C	60°C	60°C	50°C	40°C	30°C
$\sigma_o (10^{-4} \text{ S/cm})$	34,12	43,50	-	-	-	-	44,42	35,64

Πίνακας τιμών αγωγιμότητας συνεχούς, όπως υπολογίζεται από τις τιμές που αντιστοιχούν στα πλατό της αγωγιμότητας  $\sigma'$ , όπου αυτά υπάρχουν (σχήμα 75)

Ακολουθούν το διάγραμμα του φανταστικού μέρους της αγωγιμότητας,  $\sigma''$  (σχήμα 76), συναρτήσει της συχνότητας και ο πίνακας με τις τιμές συχνότητας και αγωγιμότητας έναρξης ( $f_{on}$ ,  $\sigma''_{on}$ ) και πλήρους ανάπτυξης ( $f_{max}$ ,  $\sigma''_{max}$ ) της πόλωσης των ηλεκτροδίων, έτσι όπως υπολογίζονται από το διάγραμμα (πίνακας 12). Για τις θερμοκρασίες 50°C και 60°C, εφόσον στο  $\sigma'$  δεν παρατηρείται πλατό και ξεφεύγει από την «κανονικότητα» του φορμαλισμού (σχήμα 15), σημειώνονται τα σημεία ελαχίστου, χωρίς όμως να μπορούμε να πούμε αν πρόκειται για πόλωση ηλεκτροδίων. Η πτώση του  $\sigma''$  (περίπου μία τάξη μεγέθους) στις μικρές συχνότητες αυξανόμενης της θερμοκρασίας πάνω από την LCST οφείλεται στον εγκλεισμό μορίων νερού μεταξύ μικυλίων και εντός των loops τους.

	heating				Cooling			
	30°C	40°C	50°C	60°C	60°C	50°C	40°C	30°C
$f_{on} \text{ (Hz)}$	3160	3980	2500	500	500	2000	5010	3980
$\sigma_{on} (10^{-4} \text{ S/cm})$	0.3	0.3	0.4	0.2	0.2	0.4	0.4	0.3
$f_{max} \text{ (Hz)}$	2	2	1.6	0.6	0.4	2	2.5	2
$\sigma_{max} (10^{-4} \text{ S/cm})$	5	6	2	0.4	0.4	2	6	5

Πίνακας 12. Τιμές αγωγιμότητας και συχνότητες έναρξης ( $\sigma_{on}$ ,  $f_{on}$ ) και πλήρους ανάπτυξης ( $\sigma_{max}$ ,  $f_{max}$ ) της πόλωσης των ηλεκτροδίων, έτσι όπως υπολογίζεται από το διάγραμμα του σχήματος 70. Στους 50°C και 60°C δε μπορεί να γίνει ταυτοποίηση (σκιαγραφημένες στήλες).

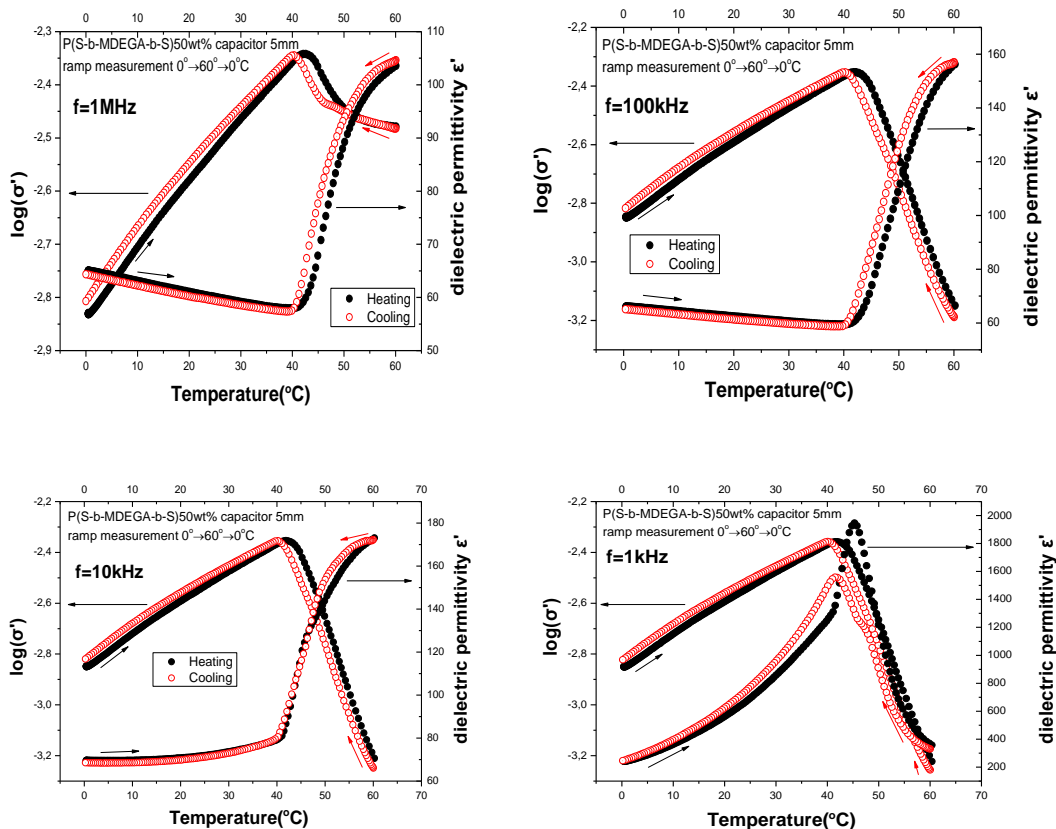


Σχήμα 76. Το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , για το δείγμα P(S-b-MDEGA-b-S)<sub>20wt%</sub>, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε θερμοκρασίες 30, 40, 50 και 60°C για πυκνωτή πάχους 5mm.

#### Αποτελέσματα θερμοκρασιακής ράμπας

Τα αποτελέσματα ράμπας ομαδοποιήθηκαν σε διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\log \sigma'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας. Δεδομένης της μη συνεπούς συμπεριφοράς του  $\epsilon'$  και του ασαφούς του σημείου αλλαγής καμπυλότητας, θεωρήθηκε σκόπιμο να εστιάζουμε στο μέγεθος του  $\log \sigma'$ . Οι κορυφές που παρατηρούνται το  $\log \sigma'$  αντιστοιχούν στην LCST και οι τιμές θερμοκρασίας στις κορυφές κάθε συχνότητας σε ψύξη-θέρμανση παρατίθενται στον πίνακα.

Και πάλι παρατηρούμε την υστέρηση μεταξύ θέρμανσης-ψύξης, με την μετάβαση στη θέρμανση να εμφανίζεται σταθερά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από εκείνη της ψύξης. Η υστέρηση και πάλι αποδίδεται στη διάλυση των συσσωματωμάτων που πρέπει να γίνει κατά την ψύξη πριν διογκωθεί ξανά το gel. Συγκρίνοντας με τα αποτελέσματα του DSC, διακρίνουμε μικρές διαφοροποιήσεις μέσα όμως στα πλαίσια του σφάλματος και δεδομένου του διαφορετικού time scale των δύο μεθόδων: στο DRS μετρώ 1MHz, ενώ το DSC έχει ισοδύναμη συχνότητα  $10^{-2}$  Hz.

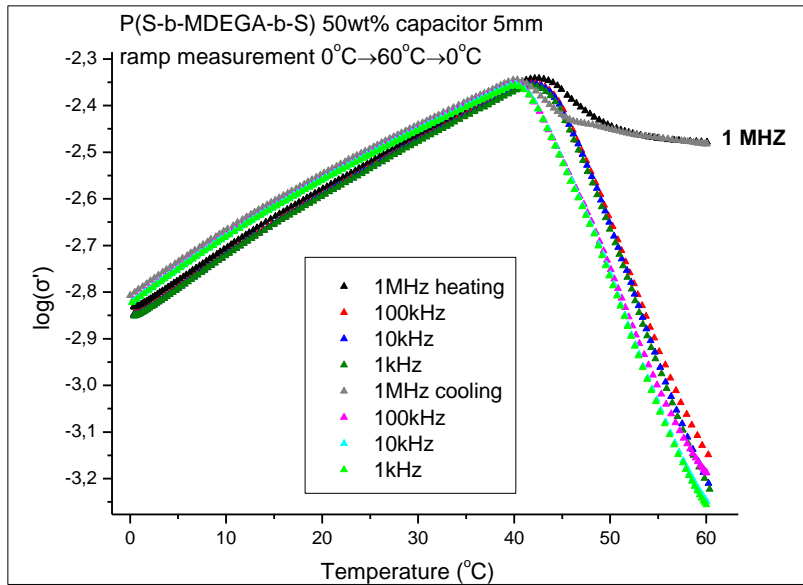


Σχήμα 77. Τα μεγέθη  $\epsilon'$  και  $\log \sigma'$  συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως προκύπτουν από της θερμοκρασιακές ράμπες.

	1 MHz	100 kHz	10 kHz	1 kHz	DSC
<b>θέρμανση</b>	<b>43</b>	<b>42</b>	<b>42</b>	<b>42</b>	<b>45</b>
<b>ψύξη</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>41</b>

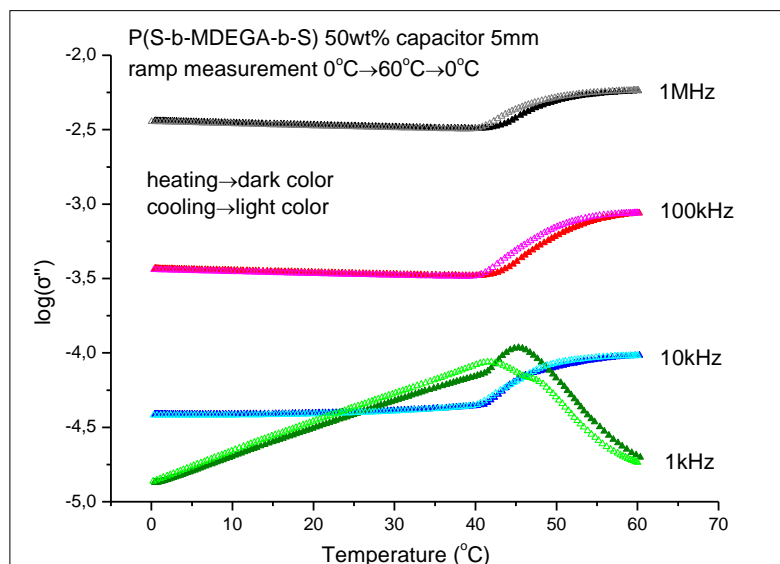
Πίνακας 12. Τιμές θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στις κορυφές του  $\log \sigma'$  (σχήμα 71) για 1 MHz, 100, 10 και 1kHz από μέτρηση ράμπας σε πυκνωτή 5mm και οι θερμοκρασίες LCST-μετάβασης από το DSC.

Όπως και στο P(S-MDEGA-S) με  $h_w=20wt\%$ , κυρίαρχο χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων ράμπας (διαγράμματα του σχήματος 77) είναι η συνεχής πτώση της αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST. Η πτώση αυτή λαμβάνει χώρα γιατί το υλικό χάνει νερό, χωρίς όμως να καταρρέουν πλήρως τα μικύλια (δε δημιουργούνται δεσμοί μεταξύ MDEGA-MDEGA). Το δίκτυο των flower-like μικυλίων εγκλωβίζει φορείς φορτίου εντός των loops, αλλά και μεταξύ μικυλίων, με αποτέλεσμα την πτώση της αγωγιμότητας. Εξαίρεση αποτελεί η αγωγιμότητα στο 1MHz (σχήμα 78), όπου η αγωγιμότητα, αν και φθίνει, παρουσιάζει μια σχετική ισορροπία μετά την περιοχή της LCST-μετάβασης. Για το φαινόμενο αυτό προτείνεται περαιτέρω έρευνα.



Σχήμα 78. Ο λογάριθμος του πραγματικού μέρους της αγωγιμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για 1 MHz, 100, 10 και 1kHz από μέτρηση ράμπας σε πυκνωτή 5mm και η διαφοροποίηση της καμπύλης του 1 MHz.

Ακολουθούν τα αποτελέσματα του φανταστικού μέρους της συνάρτησης αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , έτσι όπως υπολογίζεται από τον τύπο (2.19) και τα δεδομένα της μέτρησης θερμοκρασιακής ράμπας.



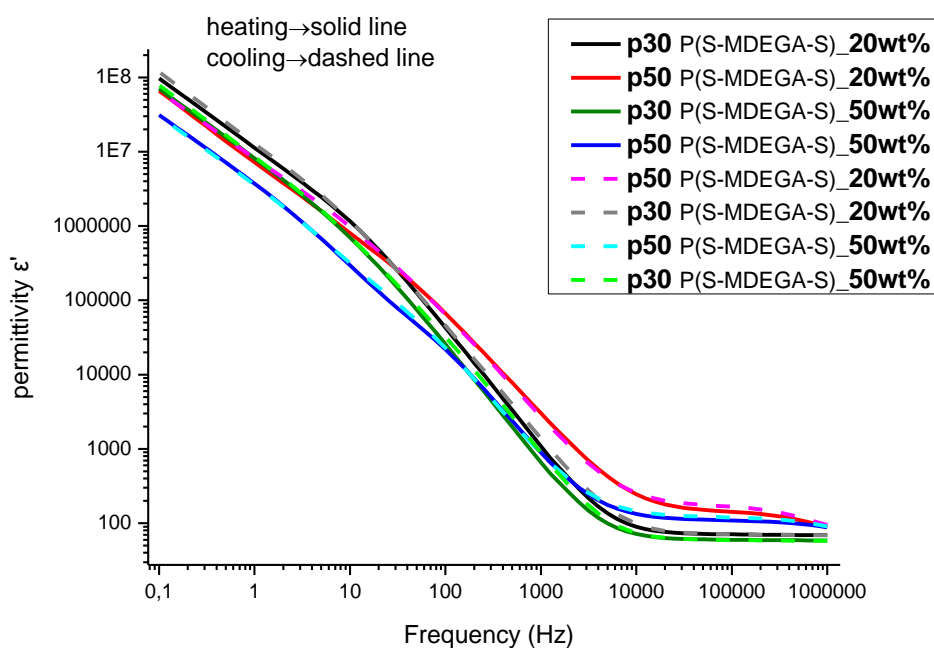
Σχήμα 79. Ο λογάριθμος του φανταστικού μέρους της συνάρτησης αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , έτσι όπως υπολογίζεται από τον τύπο (2.19) και τα δεδομένα της μέτρησης θερμοκρασιακής ράμπας.

## ΣΥΓΚΡΙΣΗ (S-b-MDEGA-b-S) 20wt% ΚΑΙ P(S-b-MDEGA-b-S) 50wt%

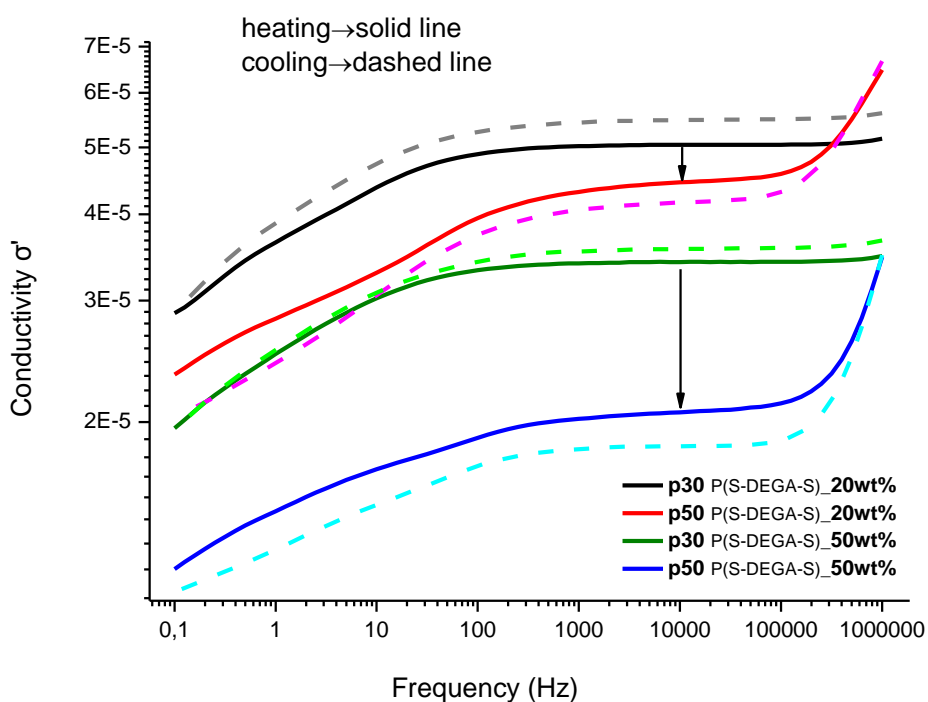
Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η σύγκριση των δύο υλικών, αφού και τα δύο αποτελούνται από την ίδια δομική μονάδα  $P(S_{18}\text{-MDEGA}_{304}\text{-}S_{18})$  και διαφέρουν μόνο στο ποσοστό νερού μέσα στο hydrogel: το πρώτο περιέχει 80wt% νερό και το δεύτερο 50wt%. Για το λόγο αυτό και όπως ήταν αναμενόμενο, όλα τα μεγέθη που προκύπτουν τόσο από τις απλές μετρήσεις DRS, όσο και από εκείνες της θερμοκρασιακής ράμπας, παρουσιάζουν το ίδιο trend.

Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης (σχήμα 80) παίρνει μεγαλύτερες τιμές σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων για το P(S-MDEGA)20wt% από ότι για το P(S-MDEGA)50wt%. Επειδή η πόλωση των ηλεκτροδίων ενισχύεται από τη συγκέντρωση φορέων φορτίου στο υλικό, είναι λογικό το αραιό διάλυμα να παίρνει μεγαλύτερες τιμές.

Όπως το  $\epsilon'$ , έτσι και το  $\sigma'$  (σχήμα 81) του P(S-MDEGA-S) 20wt% παίρνει συστηματικά μεγαλύτερες τιμές από το P(S-MDEGA-S) 50wt%, γεγονός που δικαιολογείται καθώς το πρώτο υλικό είναι πλουσιότερο σε νερό το οποίο προσδίδει επιπλέον αγωγιμότητα στο σύνολο του hydrogel. Οι συναρτήσεις των δύο υλικών σε κάθε θερμοκρασία ακολουθούν την ίδια ακριβώς συμπεριφορά, με αποτέλεσμα να παρατηρούμε την LCST-μετάβαση με τρόπο όμοιο και στις δύο περιπτώσεις. Προτείνεται μελέτη υλικών P(S-MDEGA-S) με περισσότερες διαφορετικές συγκεντρώσεις νερού, ώστε να επιβεβαιωθεί ή όχι η συγκεκριμένη μορφή της LCST-μετάβασης του υλικού.



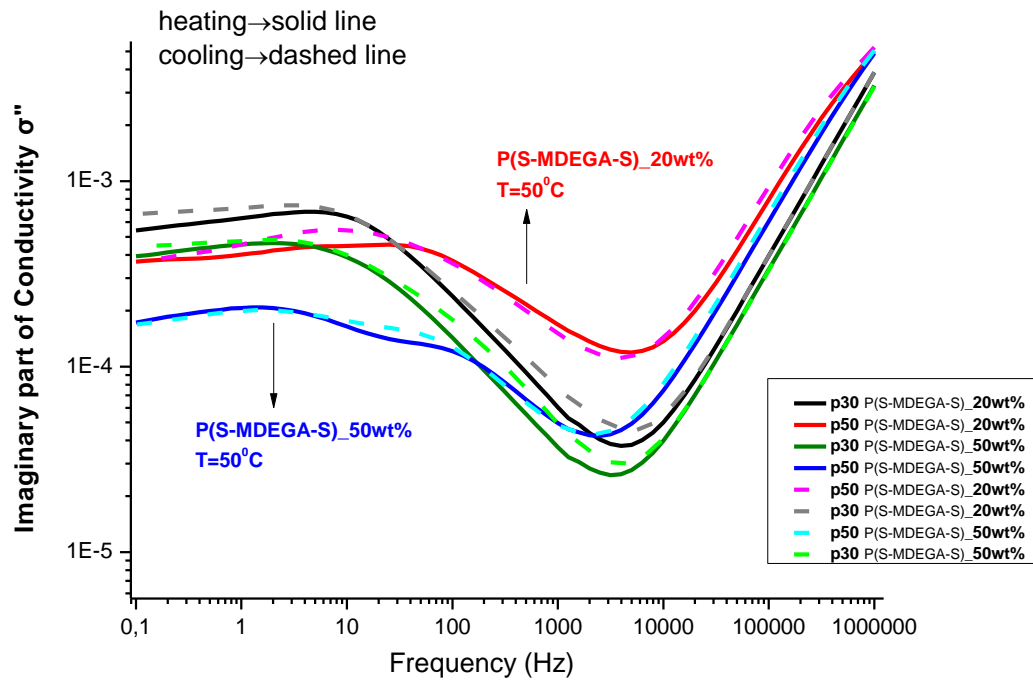
Σχήμα 80. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης του P(S-MDEGA-S) 20wt% και του P(S-MDEGA-S) 50wt%.



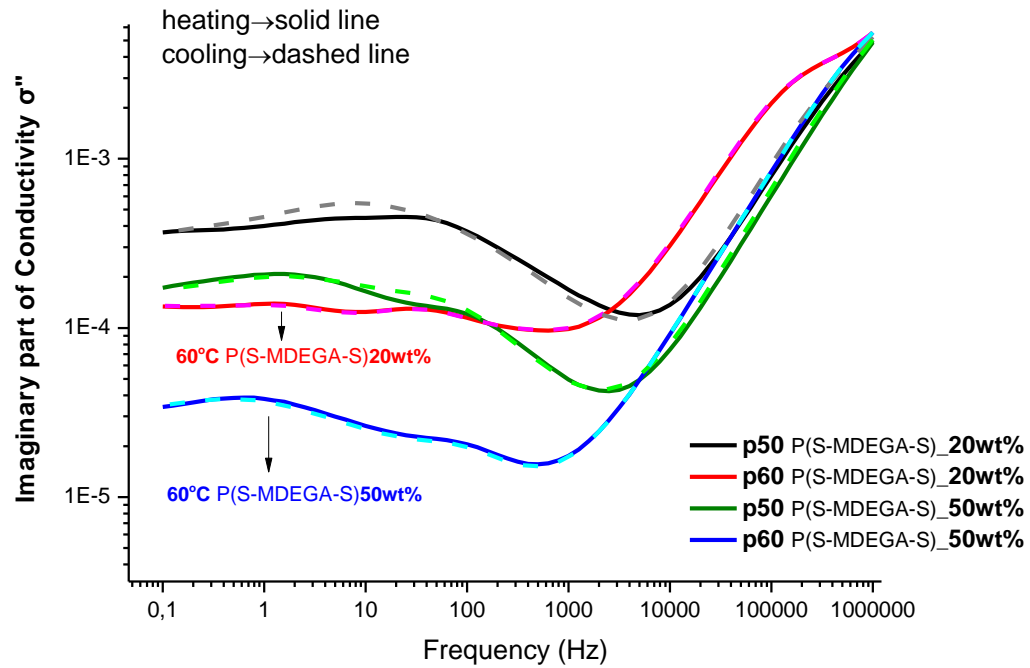
Σχήμα 81. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης της αγωγιμότητας του P(S-MDEGA-S)\_20wt% και του P(S-MDEGA-S)\_50wt%.

Στο διάγραμμα του σχήματος 82 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της απώλειας αγωγιμότητας για τα δύο υλικά σε θερμοκρασίες περίπου  $10^\circ\text{C}$  ανώτερες και κατώτερες των LCST κάθε υλικού. Η αύξηση του ποσοστού νερού στο P(S-b-MDEGA-S) μετατοπίζει τη συχνότητα εμφάνισης της πόλωσης ηλεκτροδίων ( $f_{on}$ ) σε μικρότερες συχνότητες, ενώ ταυτόχρονα η τιμή του  $\sigma''$  αυξάνεται. Η ισχύς και η συχνότητα πλήρους ανάπτυξης του ίδιου φαινομένου ( $f_{max}$ ) στους  $30^\circ\text{C}$  ( $<LCST$ ) φαίνεται να μειώνονται αυξάνοντας το ποσοστό υδάτωσης, πράγμα που συμβαίνει και στους  $50^\circ\text{C}$  ( $>LCST$ ), με την εικόνα όμως να αλλάζει: στο υλικό υψηλότερης συγκέντρωσης κάνει την εμφάνιση του ένας επιπλέον ώμος, που αντιστοιχεί σε πόλωση που αναπτύσσεται στις σχηματιζόμενες διεπιφάνειες.

Στους  $60^\circ\text{C}$  (σχήμα 83) εμφανίζεται και στο P(S-MDEGA-S)\_20wt% ένας μηχανισμός με ξεκάθαρη κορυφή, ενώ η πτώση ισχύος συνεχίζεται, με το P(S-MDEGA-S)\_50wt% να παρουσιάζει διαφορά μίας τάξης μεγέθους στο  $\sigma''$ . Δεδομένης της σύνδεσης των απωλειών αγωγιμότητας με την ενέργεια που χάνεται για να κινηθούν οι φορείς φορτίου, θα περίμενε κανείς να έχουμε μεγαλύτερες απώλειες αγωγιμότητας στο P(S-MDEGA-S)\_50wt%, γιατί όντας πυκνότερο υλικό περιέχει στατιστικά περισσότερες διεπιφάνειες που εμποδίζουν την διέλευση των φορέων. Προτείνεται περαιτέρω διερεύνηση.

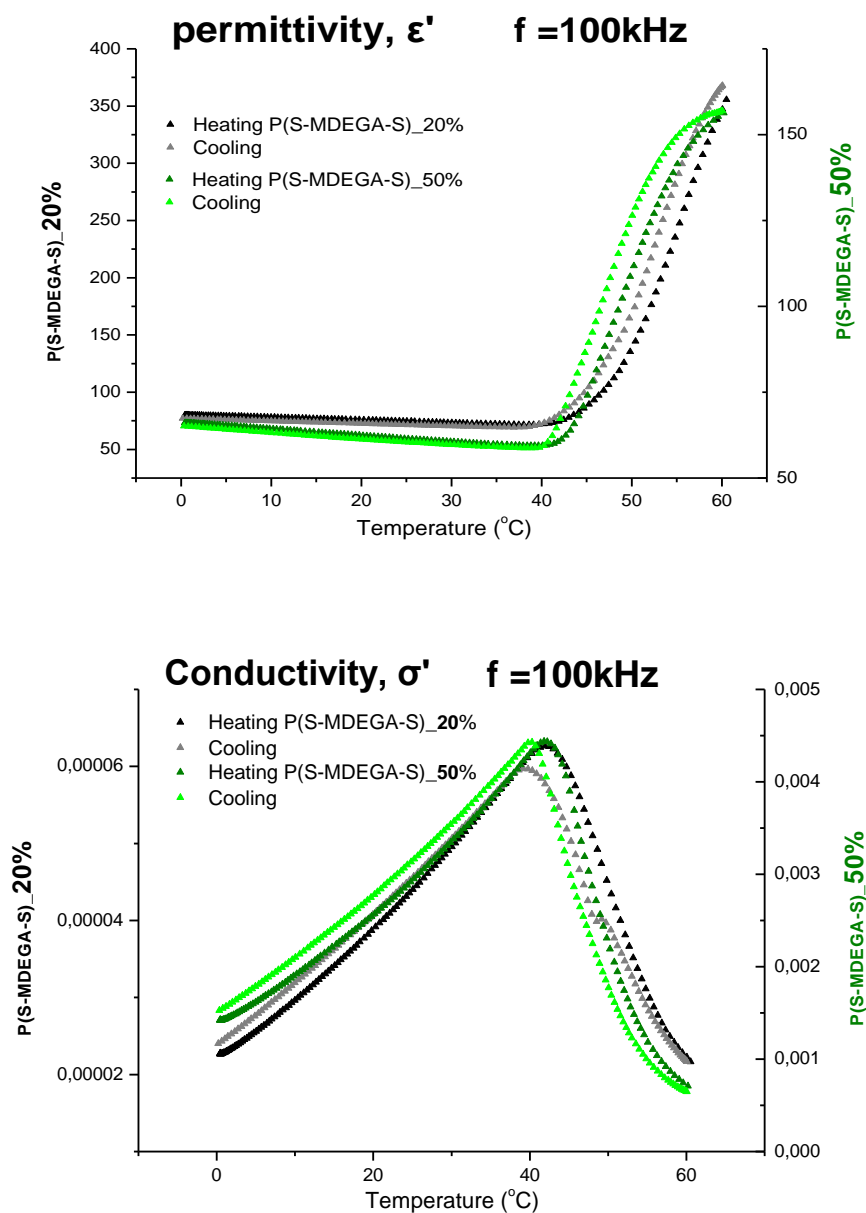


Σχήμα 82. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης της απώλειας της αγωγιμότητας του P(S-MDEGA-S)\_20wt% και του P(S-MDEGA-S)\_50wt%.



Σχήμα 83. Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων απλής μέτρησης της απώλειας της αγωγιμότητας του P(S-MDEGA-S)\_20wt% και του P(S-MDEGA-S)\_50wt% για τους 50° και 60°C.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις ράμπας (σχήμα 84) για τα δύο υλικά παρουσιάζουν και αυτά παρόμοιο trend, αλλά με διαφορετικές τιμές, με το P(S-MDEGA-S)\_20wt% να έχει μεγαλύτερη τιμή permittivity αλλά δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη αγωγιμότητα από εκείνη του P(S-MDEGA-S)\_50wt% σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος που μελετήθηκε.



Σχήμα 84. Συγκριτικά διαγράμματα των αποτελεσμάτων της θερμοκρασιακής ράμπας για τα δύο υλικά: το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$  (πάνω), και η αγωγιμότητα,  $\sigma'$  (κάτω). Ξεχωρίζουν με αποχρώσεις μαύρου οι καμπύλες του P(S-MDEGA-S)20% και πράσινου του P(S-MDEGA-S)50%.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Η διερεύνηση με διαφορετικά πάχη πυκνωτή σε DRS μετρήσεις δείχνει ότι όσο αυξάνει το πάχος του πυκνωτή, τόσο περιορίζεται ο θόρυβος και ταυτόχρονα περιορίζονται περισσότεροι μηχανισμοί πόλωσης στις χαμηλές συχνότητες. Καλύτερη εικόνα πάρθηκε για πυκνωτές πάχους 5mm, αφού ήταν και οι μόνοι που έδωσαν τα  $f_{on}$  και  $f_{max}$  της πόλωσης ηλεκτροδίων εντός παραθύρου μέτρησης.

### **DSC:**

- Από τις μετρήσεις θερμιδομετρίας εντοπίστηκε το θερμοκρασιακό εύρος των μεταβάσεων coil-to-globule και globule-to-coil και εκτιμήθηκαν οι LCST ψύξης και θέρμανσης από τα τοπικά ακρότατα στις θερμοκρασιακές αυτές περιοχές. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία στα όρια του σφάλματος.
- Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε υστέρηση της ψύξης, πράγμα που αποδίδεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων κατά τη θέρμανση, τα οποία κατά την αντιστροφή του φαινομένου δυσκολεύονται να απαναδιογκωθούν.
- Δεν είναι δυνατό να παρακολουθήσουμε με τη θερμιδομετρία DSC την sol-gel transition του PMDEGA.

### **DRS:**

- Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου αποδείχθηκε άκρως χρήσιμη στην μελέτη θερμοαποκρινόμενων hydrogel δοκιμίων, λόγω της ευαισθησίας της μεθόδου στην παρατήρηση της LCST μετάβασης με διαφορετικές συχνότητες διέγερσης.
- Στις μετρήσεις DRS στη θερμοκρασιακή περιοχή του πάγου με πυκνωτή 50μm είδαμε έναν μηχανισμό χαλάρωσης του πάγου, άλλοτε με μια κορυφή και άλλοτε σχηματίζοντας έναν επιπλέον συνοδευτικό ώμο χωρίς πάντα ξεκάθαρη εικόνα. Στα διαγράμματα Arrhenius του μηχανισμού αυτού παρατηρήθηκε αλλαγή κλίσης σε θερμοκρασίες μεταξύ  $-70^{\circ}\text{C}$  και  $-80^{\circ}\text{C}$ .
- Με μετρήσεις DRS σε θετικές θερμοκρασίες από  $0^{\circ}\text{C}$  ως  $60^{\circ}\text{C}$  είδαμε τον τρόπο που καταγράφει η μέθοδος αυτή την LCST-transition. Παρατηρήθηκε ο τρόπος που αλλάζει το trend των μεγεθών για κάθε υλικό πριν και μετά τη μετάβαση.
- Ο τρόπος που διασταυρώνει κανείς την ύπαρξη πόλωσης ηλεκτροδίων στα διαλύματα ηλεκτρολυτών από μια απλού τύπου μέτρηση DRS είναι βλέποντας στις μικρές συχνότητες τεράστιες τιμές  $\epsilon'$  και χαμηλές τιμές  $\sigma'$ . Από το διάγραμμα του  $\sigma''$  εκτιμούνται οι συχνότητες έναρξης,  $f_{on}$  και πλήρους ανάπτυξης,  $f_{max}$  του φαινομένου από τα σημεία ελαχίστου και μεγίστου αντίστοιχα του  $\sigma''$ . Τα μεγέθη αυτά εντοπίστηκαν και για τα τρία υλικά.
- Οι απλού τύπου μετρήσεις για το  $P(S_{62}\text{-b-NIPAM}_{115})_{25\text{wt}\%}$  σε  $T > \text{LCST}$  εμφανίζουν κάποιους μηχανισμούς πόλωσης μόνο κατά την ψύξη στο  $\epsilon'$  και  $\sigma'$ . Καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για Maxwell-Wagner-Sillars μηχανισμό, με τον προβληματισμό όμως της μη παρατήρησης του στη θέρμανση.
- Στις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας το  $P(S\text{-NIPAM})_{25\text{wt}\%}$  δείχνει διαφορετική συμπεριφορά και τάξη μεγέθους σε κάθε συχνότητα, με συνεπές όμως θερμοκρασιακό προβάδισμα των κορυφών ψύξης σε σχέση με τη θέρμανση.

- Το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>)<sub>20wt%</sub> παρουσιάζει πολύ διαφορετική συμπεριφορά στη μέτρηση ράμπας. Η πτώση της αγωγιμότητας σε θερμοκρασίες ανώτερες της LCST στις συχνότητες  $f \leq 10^5$  Hz οφείλεται στο γεγονός της απώλειας μέρους του νερού του υλικού, χωρίς όμως την κατάρρευση του δικτύου μικυλίων που παρουσιάζει το PNIPAM.
- Σε συχνότητα διέγερσης 100kHz PNIPAM και PMDEGA έχουν εντελώς διαφορετική συμπεριφορά και διαφορετική τάξη μεγέθους αγωγιμότητα.
- Το P(S<sub>62</sub>-NIPAM<sub>115</sub>)<sub>25wt%</sub> είναι πιο αγωγίμο από το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>)<sub>20wt%</sub> παρά το παρόμοιο ποσοστό υδάτωσης.
- Το P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>)<sub>50wt%</sub> στην απλή DRS μέτρηση παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το πιο αραιό του P(S<sub>18</sub>-MDEGA<sub>304</sub>-S<sub>18</sub>)<sub>20wt%</sub> με διαφορά στην τάξη των μεγεθών: το αραιό διάλυμα παίρνει μεγάλες τιμές γιατί έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση φορέων φορτίου (λόγω περισσότερου νερού).

Προτείνονται:

- Μελέτη των ίδιων υλικών με διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης για να διερευνηθεί η αλληλεπίδρασή του με τον διαλύτη και ο βαθμός που επηρεάζονται οι ιδιότητες των υλικών από τα διαφορετικά ποσοστά νερού.
- Υποβολή των υλικών σε modulated DSC, ώστε να γίνει διαχωρισμός των φαινομένων που οφείλονται στο ρυθμό θέρμανσης/ψύξης και των κινητικών φαινομένων των υλικών.
- Κατασκευή diblock και triblock υλικών με PNIPAM/PMDEGA και Styrene και ίδιο μήκος δομικής αλυσίδας, ώστε να μπορεί να γίνει επί ίσοις όροις σύγκριση μεταξύ τους.
- Δοκιμή με μεγαλύτερα πάχη πυκνωτή και παρατήρηση του τρόπου που μετατοπίζονται οι διάφοροι μηχανισμοί στο φάσμα συχνοτήτων και συγκεκριμένα τα πλατό αγωγιμότητας.
- Προσαρμογή διηλεκτρικών μοντέλων για περαιτέρω διερεύνηση στα αποτελέσματα του DRS.
- Διερεύνηση της κατάστασης που επικρατεί στον πάγο στους -70 με -80°C. Δεδομένου του προορισμού των υλικών αυτών για βιολογικές εφαρμογές, και του μηχανισμού που παρουσιάζουν υδατικά διαλύματα πρωτεϊνών περίπου στους -90°C, ίσως να ήταν χρήσιμη η σύγκριση του τρόπου αλληλεπίδρασης μιας συνθετικής και μιας φυσικής ουσίας διαλυμένες σε νερό.<sup>[44]</sup>

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] W.D. Callister Jr, *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*, μετάφραση Α. Βανακάρης, Ε. Δρακοπούλου, Σ. Μπασκούτας, Β. Ταγκούλης, Κ. Ψαρράς, εκδόσεις Τζιόλας, Θεσσαλονίκη 2008
- [2] Ι. Βαγγελίδης, *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης πολυδιμεθυλοξάνης προσροφημένης σε νανοσωματίδια διαφόρων τύπων πυριτίας*, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2012
- [3] G. Riess, Micellization of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, 28(2003) 1107-1170
- [4] M. Koyama, T.Hirano, K. Ohno and Y. Katsumoto, Molecular understanding of the UCST type phase separation behavior of a stereocontrolled poly(N-isopropylacrylamide) in bis(2-methoxyethyl)ether, *J. Phys. Chem. B* 112 (35) (2008) 10854-10860
- [5] S.-H. Li and E.M. Woo, Effects of chain configuration on UCST behavior in blends of poly(L-lactic acid) with tactic poly(methyl methacrylate)s, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 46 (2008) 2355-2369
- [6] M.A. Ward and T.K. Georgiou, Thermoresponsive polymers for biomedical applications, *Polymers*, 3 (2011) 1215-1242
- [7] J.-F. Lutz, Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol)(Meth) Acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46 (2008) 3459-3470
- [8] H.G. Schild, Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application, *Prog. Polym. Sci.* 17(1992) 163-249
- [9] A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, S.Thomas, *Handbook of Multiphase Polymer Systems*, John Wiley and Sons Ltd 2011
- [10] [goldbook.iupac.org/IO3117.html](http://goldbook.iupac.org/IO3117.html)
- [11] G.-Y. Liu, C.-J. Chen, J. Ji, Biocompatible and biodegradable polymersomes as delivery vehicles in biomedical applications, *Soft Matter* 8 (2012) 8811-8821
- [12] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M. Flores-Merino, L.R. Perez, G. Battaglia, Block copolymer nanostructures, *Nano Today* 3 (2008) 3-4, 38-46
- [13] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell and B.W. Ninham, Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, 72(1976) 1525-1568
- [14] J.S. Pedersen, Small-Angle Scattering from surfactants and block copolymer micelles, *Soft Matter Characterization* (2008) 191-233
- [15] R. Nagarajan, Molecular packing parameter and surfactant self-assembly: The neglected role of the surfactant tail, *Langmuir*, 18 (2002), 31-38

- [16] J. Rieger, The glass transition temperature of polystyrene: Result of a round robin test, *Journal of Thermal Analysis*, 46(1996), 965-972
- [17] V. Shinde, M. Girme, V. Pawar, Thermoresponsive polystyrene-b-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers by atom transfer radical polymerization, *Indian Journal of Chemistry* (2011), 50A, 781-787
- [18] J. Adelsberger, A. Meier-Koll, A. Bivigou-Koumba, P. Busch, O. Holderer, T. Hellweg, A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. Papadakis, The collapse transition and the segmental dynamics in concentrated micellar solutions of P(S-b-NIPAM) diblock copolymers, *Colloid Polym Sci* (2011) 289, 711-720
- [19] M. Fullbrandt, R. von Klitzing, A. Schonhals, Probing the phase transition of aqueous solutions of linear low molecular weight poly(N-isopropylacrylamide) by dielectric spectroscopy, *Soft Matter* (2012), 8, 12116-12123
- [20] J. Adelsberger, E. Metwalli, A. Diethert, I. Grillo, A. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. Papadakis, Kinetics of collapse transition and cluster formation in a thermoresponsive micellar solution of P(S-b-NIPAM-b-S) induced by a temperature jump, *Macromol. Rapid Commun.* (2012), 33, 254-259
- [21] A. Miasnikova, A. Laschewsky, G. DePaoli, C. Papadakis, P. Muller-Buschbaum, S. Funari, Thermoresponsive hydrogels from symmetrical triblock copolymers poly(styrene-block-(methoxy diethylene glycol acrylate)-block-styrene), *Langmuir* (2012), 28, 4479-4490
- [22] Q. Zhong, W. Wang, J. Adelsberger, A. Golosova, A. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, S. Funari, J. Perlich, S. Roth, C. Papadakis, P. Muller-Buschbaum, Collapse transition in thin films of poly(methoxy diethylene glycol acrylate), *Colloid. Polym. Sci.* (2011), 289, 569-581
- [23] K. Troll, A. Kulkarni, W. Wang, C. Darko, A. Bivigou-Koumba, A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. Papadakis, The collapse transition of poly(styrene-b-(N-isopropylacrylamide)) diblock copolymers in aqueous solution and in thin films, *Colloid. Polym. Sci.* (2008), 286, 1079-1092
- [24] R. Liu, M. Fraylich, B.R. Saunders, Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications, *Colloid Polym Sci* (2009) 287, 627-643
- [25] Κ. Παναγιώτου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2006
- [26] Κ. Ραυτόπουλος, *Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2011
- [27] Δ. Παπαδημητρίου, Π. Πίσσης, *Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*, Αθήνα 2002
- [28] P. B. Ishai, M.S. Talary, A. Caduff, E. Levy, Y. Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: a review, *Meas.Sci.Technol.* 24 (2013) 102001(21pp)
- [29] F. Kremer, J.R. Sangoro, A. Serghei, Physical mechanisms in the spectral range of Broadband Dielectric Spectroscopy- dielectric relaxation, (ionic) charge transport and electrode polarization, ppt presentation

- [30] F. Kremer, A. Schonhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2003
- [31] A. Serghei, M. Tress, J.R. Sangoro, F. Kremer, Electrode polarization and charge transport at solid interfaces, *The American Physical Society, Physical Review B*80, 184301 (2009)
- [32] Π. Κλώνος, Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων, *Μεταπτυχιακή Εργασία*, Αθήνα 2009
- [33] J.P. Runt and J.J. Fitzgerald, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington DC, 1997
- [34] R. Buchner and G. Hefer, Interactions and dynamics in electrolyte solutions by dielectric spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009) 11, 8984-8999
- [35] F. Bordi, C. Cametti and R.H. Colby, Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R1423-R1463
- [36] A.Bivigou-Koumba, E. Gornitz, A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. M. Papadakis, Thermoresponsive amphiphilic symmetrical triblock copolymers with a hydrophilic middle block made of poly(N-isopropylacrylamide): synthesis, self-organization and hydrogel formation, *Colloid Polym Sci* (2010) 288: 499-517.
- [37] D.Aravopoulou, M.Souli, K.Kyriakos, A.Miasnikova, J.Adelsberger, A.Meier-Koll, A.M.Bivigou-Koumba, A.Laschewsky, C.M. Papadakis, A.Kyritsis, Neutron Scattering, Dielectric and Thermal Studies on Thermoresponsive Polymers of Complex Architecture, XXIX Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, 22-25 September 2013, Athens
- [38] C. Papadakis, Σεμινάριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης: Scattering methods for the investigation of the structure and dynamics of self-assembled thermoresponsive polymers, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ, Ιούλιος 2013, Αθήνα
- [39] Σ. Γκέρμπουρα, Φυσικά πυκτώματα συμπολυμερών κατά συστάδες PS/PEO σε ιονικά υγρά, *Μεταπτυχιακή Εργασία*, Πάτρα 2012
- [40] A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. Papadakis, Thermo-responsive amphiphilic di- and triblock copolymers based on poly(N-isopropylacrylamide) and poly(methoxy diethylene glycol acrylate): Aggregation and hydrogel formation in bulk solution and in thin films, *προς δημοσίευση*.
- [41] J. Adelsberger, X.Shen, A.Bivigou-Koumba, A. Miasnikova, A. Golosova, S. Funari, P. Busch, A. Laschewsky, P. Muller-Buschbaum, C. Papadakis, Poly(styrene-block-(methoxy diethylene glycol acrylate)-block-styrene) triblock copolymers- a combined SAXS and SANS study of the switching behavior.
- [42] E.S. Gil, S.M. Hudson, Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Prog Polym Sci* (2004), 29, 1173-1222

[43] C. Jacob, J.R. Sangoro, W.K. Kipnusu, R. Valiullin, J. Kargen, F. Kremer, Enhanced charge transport in nano-confined ionic liquids, *Soft Matter*, 2012, 8,289

[44] G.Franzese, V. Bianco, S.Iskrov, Water interface with proteins, *Food Biophysics* (2011) 6:186-198

