



# **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)**

**«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

**«ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΦΑΣΗΣ  
ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ (BC) –  
ΝΕΡΟΥ»**

**ΤΑΓΙΑΡΑ ΝΑΓΙΑ**

Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Ε.Κ.Π.Α

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΚΥΡΙΤΣΗΣ  
ΕΠ.ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

**ΑΘΗΝΑ 2014**



## **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ (ΔΠΜΣ)**

**«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»**

Μεταπτυχιακή Εργασία

**«ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΙΣ ΦΑΣΗΣ  
ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΒΑΚΤΗΡΙΑΚΗΣ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗΣ (BC) –  
ΝΕΡΟΥ»**

**ΤΑΓΙΑΡΑ ΝΑΓΙΑ**

Πτυχιούχος Τμήματος Φυσικής, Ε.Κ.Π.Α

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

- 1. Απόστολος Κυρίτσης, Επ. Καθηγητής**
- 2. Πολύκαρπος Πίσσης, Καθηγητής**
- 3. Αλέξανδρος Γεωργακίλας, Επ. Καθηγητής**

**ΑΘΗΝΑ 2014**

**Be less curious about people  
and more curious about ideas**

*Marie Curie*

## **Ευχαριστίες**

Από τη θέση αυτή, θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Απόστολο Κυρίτη, όχι μόνο για το ενδιαφέρον του και την επιστημονική του συμβολή και καθοδήγηση κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, αλλά και για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συνεργαστώ με μια έμπειρη και ερευνητικά δραστήρια επιστημονική ομάδα. Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμότατα τη διδάκτωρ Άννα Παναγοπούλου, για το χρόνο που μου αφιέρωσε, τις ουσιαστικές συμβουλές της και την πολύτιμη και συνεχή καθοδήγηση της για την ολοκλήρωση της εργασίας. Στη συνέχεια, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π για την πολύ καλή συνεργασία, την αμέριστη βοήθειά τους επί της πειραματικής διαδικασίας, καθώς και για τις εποικοδομητικές συζητήσεις. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Sr. Fernando G. Torres από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Καθολικού Πανεπιστημίου του Περού που μας παρείχε το υπό μελέτη υλικό.

## Περίληψη

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκε η δυναμική του νερού στην περίπτωση συστημάτων Βακτηριακής Κυτταρίνης (Bacterial Cellulose – BC) – νερού, σε ένα ευρύ φάσμα κλασμάτων νερού. Η Βακτηριακή Κυτταρίνη (BC), αλλιώς γνωστή και ως Μικροβιακή Κυτταρίνη (Microbial Cellulose), είναι μια οργανική ένωση με τύπο  $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ , που παράγεται από ορισμένα είδη βακτηρίων και υπάγεται στους πολυσακχαρίτες. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC), η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS), και η Μέθοδος Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents - TSDC). Τέλος, έγιναν μετρήσεις Ισόθερμες Ρόφησης Νερού σε Ισορροπία (Equilibrium Sorption Isotherm - ESI) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης μελετήθηκαν τα φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης του νερού, ενώ παράλληλα έγιναν προσπάθειες προσδιορισμού της υαλώδους μετάβασης. Δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα κρυστάλλωσης για το ξηρό δείγμα (BC) και για τα δείγματα με κλάσμα νερού έως 4wt%. Η κρυστάλλωση και η τήξη του νερού λαμβάνει χώρα για τα δείγματα με κλάσμα ύδατος από 4wt% έως 40wt%. Δύο διακριτές κορυφές κρυστάλλωσης του νερού καταγράφηκαν κατά την ψύξη. Η πρώτη εντοπίστηκε στο εύρος από 6wt% έως 40wt%, με θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c \sim -40^\circ\text{C}$  και η ενθαλπία κρυστάλλωσής της δεν μεταβάλλεται σημαντικά με την αύξηση του κλάσματος ύδατος. Μια δεύτερη, πιο έντονη, κορυφή κρυστάλλωσης καταγράφηκε για το εύρος 14wt% έως 40wt%, με θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c \sim -16^\circ\text{C}$ . Η ενθαλπία κρυστάλλωσης αυτής της κορυφής αυξάνει με αύξηση του κλάσματος ύδατος. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε πρωταρχικές μορφές κρυσταλλιτών, ενώ η δεύτερη σε μεγαλύτερου μεγέθους κρυσταλλίτες. Κατά τη θέρμανση, μια κορυφή τήξης με  $T_m \sim 0^\circ\text{C}$  εντοπίστηκε για όλα τα δείγματα για τα οποία παρατηρήθηκε κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Η υαλώδης μετάβαση της BC δεν παρατηρήθηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Οι μετρήσεις ισόθερμης υδάτωσης (ESI) έδειξαν φαινόμενα υστέρησης στην εκρόφηση, γεγονός που σημαίνει ότι το δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερο κλάσμα νερού (ή κλάσμα υδάτωσης) κατά την εκρόφηση, σε σχέση με αυτό κατά τη ρόφηση, για συγκρίσιμες τιμές σχετικής υγρασίας. Το γεγονός αυτό, δηλώνει είτε ότι η υδάτωση προκαλεί μη αντιστρεπτές δομικές αλλαγές στο δοκίμιο, είτε ότι μόρια νερού παγιδεύονται στο δίκτυο της BC. Επιπλέον, υπολογίστηκε ένα κρίσιμο ποσοστό νερού, ήτοι 0.02 (g νερού/g BC), το οποίο αντιστοιχεί σε μόρια νερού που είναι προσροφημένα σε πρωταρχικές θέσεις υδάτωσης και δεν συμμετέχουν σε σχηματισμούς συσσωματωμάτων νερού (clusters).

Η δυναμική του νερού στο σύστημα BC - νερού παρακολούθηθηκε σε ένα ευρύ φάσμα συχνοτήτων με δύο διηλεκτρικές μεθόδους, τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) και τη Μέθοδο Θερμικά Διεγυρόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC).

## Abstract

In this work, we present a study of water dynamics in the case of hydrated Bacterial Cellulose (BC) over a wide range of compositions. BC, also known as Microbial Cellulose, is an organic compound [  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ], which is produced by some types of bacteria and subjects to polysaccharides. The main experimental techniques employed are Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), and Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC). Measurements of Equilibrium Sorption Isotherms, also took place at room temperature (RT). BC gels were removed from strained *Gluconacetobacter saccharivorans*. The samples were in the form of films (compressed BC gel) and their hydration was succeeded through immersion in deionized water or through vapor adsorption over saturated solutions of salts in sealed jars. This way, a broad hydration range was achieved from dry films up to 40wt%.

DSC measurements allow us to study the crystallization and melting effects of water, as well as glass transition phenomena. No crystallization effects of water were observed for the dry sample and for water fractions up to 4wt%. Crystallization and melting of water occurs for water fractions from 4wt% up to 40wt%. Two main crystallization peaks of water were recorded during cooling. The first one was detected in the range from 6wt% up to 40wt% with a crystallization temperature  $T_c \sim -40^\circ\text{C}$  and its crystallization enthalpy is not strongly affected by hydration level increase. A second more pronounced crystallization peak was detected in the range from 8wt% to 40wt% with  $T_c \sim -20^\circ\text{C}$ . The crystallization enthalpy of this peak increases with water fraction increase. The first peak is attributed to primary forms of ice crystals, while the second to larger ice crystals. During heating, a melting peak centered at about  $0^\circ\text{C}$  was detected for all the samples for which crystallization took place during cooling. The glass transition of BC has not been detected for none of the samples.

ESI measurements have shown a hysteresis in desorption, which means that the hydration level of the material during desorption is higher when compared to the respective one during sorption. This fact implies either that hydration induces irreversible conformational changes, or that water molecules are trapped in the network of BC. In addition, a critical water content, namely 0.02 (g of water/g of dry

BC) was estimated, which corresponds to the amount of water molecules which are attached to primary sorption sites and are not entangled in the formation of extended water clusters

Water dynamics has been studied by two dielectric techniques, Broadband Dielectric Spectroscopy (DRS) and Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC).



## Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
Πίνακας Περιεχομένων.....	9

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πολυσακχαρίτες.....	11
1.1.1 Γενικά.....	11
1.2.1 Δομή.....	12
1.2 Βακτηριακή Κυτταρίνη (Bacterial Cellulose – BC).....	13
1.2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	13
1.2.2 Γενικά.....	13
1.2.3 Βιοσύνθεση.....	15
1.2.4 Δομή και ιδιότητες.....	16
1.2.5 Ιδιότητες και χαρακτηρισμός.....	17
1.3 Νερό.....	19
1.3.1 Γενικά.....	19
1.3.2 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες.....	20

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

2.1 Στοιχεία θεωρίας διηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών.....	23
2.1.1 Διηλεκτρική Πόλωση.....	24
2.1.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών.....	25
2.1.3 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....	27
2.1.4 Μοντέλο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας.....	29
2.1.5 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye).....	30
2.1.6 Συστήματα με κατανομή του χρόνου αποκατάστασης.....	33
2.1.7 Θερμική εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.....	34
2.1.1 Αγωγιμότητα.....	35
2.2 Το νερό στα πολυμερή.....	36
2.2.1 Οργάνωση του νερού στα πολυμερή.....	36
2.3 Υαλώδης Μετάβαση.....	38

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	41
3.1.1 Μέθοδος.....	41
3.1.2 Πειραματική Διάταξη.....	45
3.2 Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC).....	46
3.2.1 Μέθοδος.....	46
3.2.2 Πειραματική Διάταξη.....	49

3.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).....	50
3.3.1 Μέθοδος.....	50
3.3.2 Πειραματική Διάταξη.....	53
3.3.3 Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS.....	54
3.4 Ισόθερμη Υδάτωσης (ESI).....	55
3.4.1 Μέθοδος.....	55
3.4.2 Πειραματική Διάταξη.....	57
3.5 Εμβάπτιση σε νερό – Immersion.....	58

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ

4.1 Προετοιμασία δοκιμίων – κωδικοποίηση ονομάτων.....	59
--	----

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

5.1 Ισόθερμη Υδάτωσης – ESI.....	62
5.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	63
5.3 Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC).....	70
5.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).....	73
5.5 Διάγραμμα Arrhenius και σύγκριση μεθόδων.....	78

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6.1 Συμπεράσματα.....	83
6.2 Στόχοι – Προτάσεις.....	84

#### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	91
------------------	----

A.1 Εφαρμογές Βακτηριακής Κυτταρίνης.....	92
---	----

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Πολυσακχαρίτες

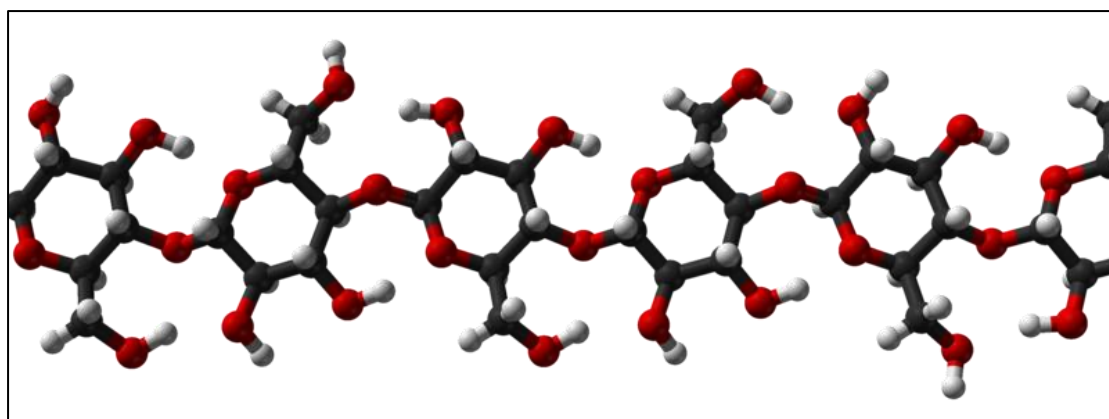
### 1.1.1 Γενικά

Οι πολυσακχαρίτες είναι μακρά μόρια υδατανθράκων που αποτελούνται από μονάδες μονοσακχαρίτη, οι οποίοι ενώνονται μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς<sup>1</sup>. Κυμαίνονται σε δομή από γραμμική έως πολύ διακλαδισμένα. Οι πολυσακχαρίτες είναι συχνά αρκετά ετερογενείς, περιέχοντας ελαφρές τροποποιήσεις της επαναλαμβανόμενης μονάδας. Ανάλογα με τη δομή, αυτά τα μακρομόρια μπορούν να έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τις νανοδομικές συστάδες του μονοσακχαρίτη. Μπορούν να είναι άμορφα ή ακόμα και αδιάλυτα στο νερό. [1] [2]

Όταν όλοι οι μονοσακχαρίτες σε ένα πολυσακχαρίτη είναι του ίδιου τύπου, ο πολυσακχαρίτης ονομάζεται ομοπολυσακχαρίτης ή homoglycan, αλλά όταν περισσότερα από ένα είδος μονοσακχαρίτη είναι παρόν καλούνται ετεροπολυσακχαρίτες ή heteroglycans. [3] [4]

Παραδείγματα περιλαμβάνουν πολυσακχαρίτες αποθήκευσης όπως άμυλο και γλυκογόνο, και οι δομικούς πολυσακχαρίτες όπως κυτταρίνη και χιτίνη.

Οι πολυσακχαρίτες έχουν ένα γενικό τύπο  $C_x(H_2O)_y$ , όπου  $x$  είναι συνήθως ένας μεγάλος αριθμός μεταξύ 200 και 2500. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι επαναλαμβανόμενες μονάδες στον σκελετό του πολυμερούς είναι συχνά μονοσακχαρίτες με έξι άτομα άνθρακα, ο γενικός τύπος μπορεί επίσης να παρασταθεί ως  $(C_6H_{10}O_5)_n$  όπου  $40 \leq n \leq 3,000$ .



**Εικόνα 1:** Τρισδιάστατη δομή σελουλόσης, πολυσακχαρίτης με β-γλυκοσιδικούς δεσμούς

<sup>1</sup>Στη χημεία, ένας γλυκοσιδικός δεσμός είναι ένα είδος ομοιοπολικού δεσμού που ενώνει έναν μόριο υδατάνθρακα (σάκχαρο) σε μια άλλη ομάδα, η οποία μπορεί να είναι ή να μην είναι ένας άλλος υδατάνθρακας.

### 1.1.2 Δομή

Φυσικά σακχαρίδια είναι γενικά από απλούς υδατάνθρακες, που ονομάζονται μονοσακχαρίτες, με γενικό τύπο  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  όπου το  $n \geq 3$ . Ένας τυπικός μονοσακχαρίτης έχει τη δομή  $\text{H}-(\text{CHOH})_x(\text{C}=\text{O})-(\text{CHOH})_y-\text{H}$ , δηλαδή, μία αλδεΐδη ή κετόνη με πολλές ομάδες υδροξυλίου, συνήθως ένα σε κάθε άτομο άνθρακα που δεν αποτελεί μέρος της αλδεΐδης ή της κετόνης της χαρακτηριστικής ομάδας. Παραδείγματα μονοσακχαριτών είναι η γλυκόζη, η φρουκτόζη, και η γλυκεραλδεΐδη.[5]

Οι πολυσακχαρίτες αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μονάδων μονοσακχαρίτη που συνδέονται μεταξύ τους με γλυκοσιδικούς δεσμούς. Οι πολυσακχαρίτες περιέχουν περισσότερα από δέκα μονάδες μονοσακχαρίτη. Ο καθορισμός του πόσο μεγάλος πρέπει να είναι ένας υδατάνθρακας ώστε να κατηγοριοποιηθεί στους πολυσακχαρίτες ή στους ολιγοσακχαρίτες ποικίλλει ανάλογα με την προσωπική γνώμη.

Οι πολυσακχαρίτες είναι μια σημαντική κατηγορία των βιολογικών πολυμερών. Η λειτουργία τους στους ζωντανούς οργανισμούς έχει να κάνει συνήθως είτε με τη δομή ή με την αποθήκευση. Το άμυλο (ένα πολυμερές γλυκόζης) χρησιμοποιείται ως πολυσακχαρίτης αποθήκευσης σε φυτά, και βρίσκεται υπό τη μορφή τόσο αμυλόζης όσο και του διακλαδισμένου αμυλοπηκτίνης. Στα ζώα, η παρόμοια σε δομή πολυμερική γλυκόζη είναι πιο πυκνά διακλαδισμένο γλυκογόνο. Οι ιδιότητες του γλυκογόνου του επιτρέπουν να μεταβολίζεται πιο γρήγορα, το οποίο ταιριάζει στην ενεργό ζωή των ζώων.

Η κυτταρίνη και η χιτίνη είναι παραδείγματα των δομικών πολυσακχαριτών. Η κυτταρίνη χρησιμοποιείται στα κυτταρικά τοιχώματα των φυτών και άλλων οργανισμών, και λέγεται ότι είναι το πιο άφθονο οργανικό μόριο στη γη.[6] Έχει πολλές χρήσεις, όπως στις βιομηχανίες χαρτιού και υφασμάτων, και χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ραιγιόν, οξική κυτταρίνη, ζελατίνα, και νιτροκυτταρίνη. Η χιτίνη έχει μια παρόμοια δομή, αλλά περιέχει άζωτο στις πλευρικές διακλαδώσεις. Έχει βρεθεί σε αρθρώποδα exoskeletons και στα κυτταρικά τοιχώματα ορισμένων μυκήτων. Επίσης, έχει πολλαπλές χρήσεις, συμπεριλαμβανομένων και των χειρουργικών νημάτων.

Οι πολυσακχαρίτες περιλαμβάνουν επίσης callose ή laminarin, chrysolaminarin, σημύδας, αραβινοξυλάνης, mannan, fucoidan και galactomannan.

## 1.2 Βακτηριακή Κυτταρίνη (Bacterial Cellulose – BC)

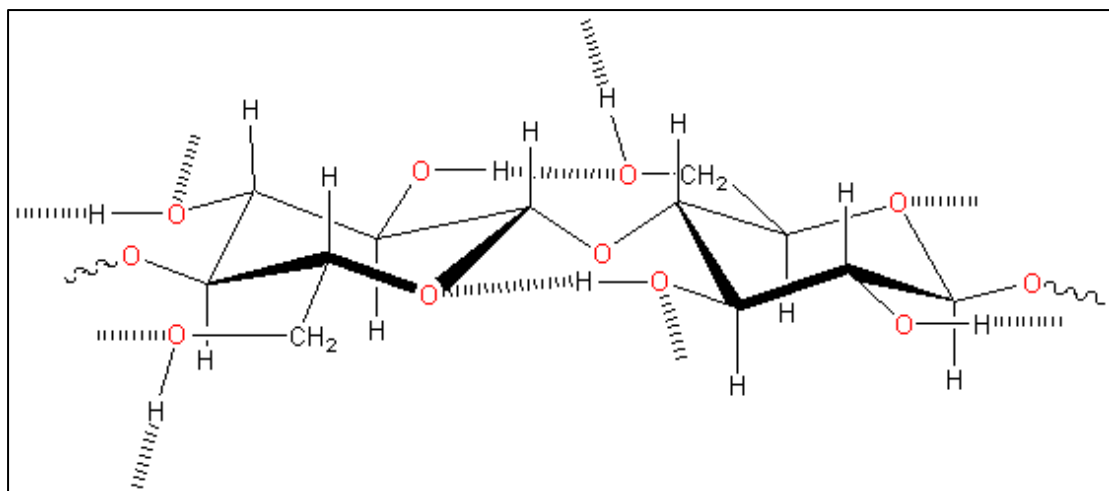
### 1.2.1 Ιστορική Αναδρομή

Ως υλικό, η κυτταρίνη ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1838 από τον Anselme Payen. Ο Payen ήταν σε θέση να απομονώσει την κυτταρίνη από την υπόλοιπη φυτική ύλη και να την χαρακτηρίσει χημικά. Σε μία από τις πρώτες και πιο κοινές βιομηχανικές εφαρμογές της, η κυτταρίνη από πολύ ξύλου χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή χαρτιού. Είναι ιδανική για την εμφάνιση πληροφοριών σε έντυπη μορφή λόγω της υψηλής ανακλαστικότητάς της, της υψηλής αντίθεσης, του χαμηλού κόστους και τη ευελιξίας. Η ανακάλυψη της κυτταρίνης που παράγεται από βακτήρια, και συγκεκριμένα από το *Acetobacter xylinum*, οφείλεται στον A.J. Brown το 1886, με τη σύνθεση του εξωκυττάριου ζελατινώδους στρώματος. [7] Ωστόσο, δεν ήταν μέχρι τον 20<sup>ο</sup> αιώνα που διεξήχθησαν εντατικές μελέτες της βακτηριακής κυτταρίνης. Πολλές δεκαετίες μετά την αρχική ανακάλυψη της μικροβιακής κυτταρίνης, ο C.A. Browne μελέτησε το υλικό κυτταρίνης που λαμβάνεται από τη ζύμωση του χυμού Louisiana ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο και επιβεβαίωσε τα αποτελέσματα του A.J. Brown. [8] Άλλοι ερευνητές ανέφεραν το σχηματισμό κυτταρίνης από άλλους διάφορους οργανισμούς, όπως το *Acetobacter pasteurianum*, *Acetobacter rancens*, *Sarcina ventriculi* και *Bacterium xylinoides*. Το 1931, οι Tarr και Hibbert δημοσίευσαν την πρώτη λεπτομερή μελέτη του σχηματισμού βακτηριακής κυτταρίνης διεξάγοντας μια σειρά πειραμάτων για να αυξηθεί το *Acetobacter xylinum* μέσα καλλιέργειας.[9]

Στα μέσα της δεκαετίας του 1900, ο Hestrin et al. απέδειξε την ανάγκη της γλυκόζης και του οξυγόνου στη σύνθεση της βακτηριακής κυτταρίνης. Λίγο μετά, ο Colvin ανίχνευσε τη σύνθεση κυτταρίνης σε δείγματα που περιέχουν εκχύλισμα ελεύθερο κυττάρων του *A. xylinum*, γλυκόζης και ATP. [10] Το 1949, η μικροϊνιδιακή δομή της βακτηριακής κυτταρίνης χαρακτηρίζεται από τον Muhlethaler. [11] Περαιτέρω μελέτες της βακτηριακής κυτταρίνης έχουν οδηγήσει σε νέες χρήσεις και εφαρμογές για το υλικό. Μερικές μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε πιο ελεγχόμενους τρόπους για να συνθέσουν μικροβιακή κυτταρίνη, ενώ άλλοι τομείς έρευνας έχουν επικεντρωθεί στο χαρακτηρισμό.

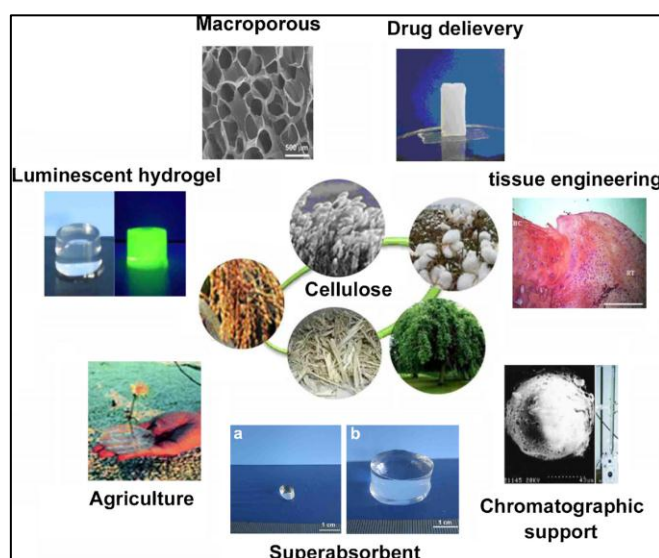
### 1.2.2 Γενικά

Η Βακτηριακή Κυτταρίνη (BC), αλλιώς γνωστή και ως Μικροβιακή Κυτταρίνη (Microbial Cellulose), είναι μια οργανική ένωση με τύπο [  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ] (Εικόνα 1), που παράγεται από ορισμένα είδη βακτηρίων και υπάγεται στους πολυσακχαρίτες.



**Εικόνα 2:** Χημική Δομή BC

Ενώ η κυτταρίνη είναι ένα βασικό δομικό υλικό των περισσότερων ουσιών των φυτών, παράγεται επίσης από βακτήρια, κυρίως των γενών *Acetobacter*, *Sarcina ventriculi* και *Agro Bacterium*. Η Βακτηριακή, ή μικροβιακή, κυτταρίνη έχει διαφορετικές ιδιότητες από την κυτταρίνη των φυτών και χαρακτηρίζεται από υψηλή καθαρότητα, αντοχή, ικανότητα χύτευσης και αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού. [12] Στη φύση, η πλειοψηφία των βακτηρίων συνθέτουν εξωκυτταρικά πολυσακχαρίδια, όπως η κυτταρίνη, τα οποία σχηματίζουν προστατευτικό “φάκελο” γύρω από τα κύτταρα. Ενώ η βακτηριακή κυτταρίνη παράγεται στη φύση, πολλές μέθοδοι διερευνώνται για την ενίσχυση της ανάπτυξης κυτταρίνης από καλλιέργειες σε εργαστήρια, ως μια διαδικασία μεγάλης κλίμακας. Με τον έλεγχο της μεθόδου σύνθεσης, η προκύπτουσα κυτταρίνη μικροβιακή μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να έχει επιθυμητές ιδιότητες (Εικόνα 2). Για παράδειγμα, η προσοχή έχει δοθεί στο βακτήριο *Acetobacter xylinum* λόγω των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων της κυτταρίνης του και των εφαρμογών της στη βιοτεχνολογία, μικροβιολογία, και την επιστήμη των υλικών.



**Εικόνα 3:** Προοπτικές εφαρμογής

### 1.2.3 Βιοσύνθεση

Η Κυτταρίνη μπορεί να βρεθεί σε πολλούς μικροοργανισμούς όπως μύκητες, βακτήρια και φύκια. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας από τους διαρθρωτικούς πολυσακχαρίτες του κυτταρικού τοιχώματος των πράσινων φυκών. Επίσης, βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στη καφέ άλγη (Phaeophyta), στα περισσότερα από στα κόκκινα φύκια (Rhodophyta), και τα περισσότερα από τα χρυσά άλγη (Chrysophyta). [13] Σε ορισμένους μύκητες, η κυτταρίνη σχηματίζεται ως ένα εσωτερικό στρώμα του κυτταρικού τοιχώματος.

Βακτήρια που παράγουν κυτταρίνη περιλαμβάνουν Gram-negative είδη βακτηρίων, όπως *Acetobacter*, *Azotobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, *Salmonella*, *Alcaligenes*, και Gram-positive είδη βακτηριδίων όπως *Sarcina ventriculi*. [14] Οι πιο αποτελεσματικοί παραγωγοί της κυτταρίνης είναι τα *Acetobacter xylinum*, *Acetobacter hansenii*, και *Acetobacter pasteurianus*. Από αυτούς, το *Acetobacter xylinum* είναι ο μικροοργανισμός μοντέλο για τη βασική και εφαρμοσμένη μελέτες για κυτταρίνης χάρη στην ικανότητά του να παράγει σχετικά υψηλά επίπεδα πολυμερούς από ένα ευρύ φάσμα πηγών άνθρακα και αζώτου. [15]

Η σύνθεση της βακτηριακής κυτταρίνης είναι μια πολλών σταδίων διαδικασία που περιλαμβάνει δύο κύριους μηχανισμούς: η σύνθεση ουριδίνης διφωσφογλυκόζης (UDPGlc), που ακολουθείται από τον πολυμερισμό της γλυκόζης σε μακρά και μη διακλαδισμένες αλυσίδες (το  $\beta$ -1  $\rightarrow$  4 αλυσίδα γλυκάνης). Λεπτομέρειες για τη σύνθεση κυτταρίνης έχουν καταγραφεί εκτενώς. [16] [17] Ο πρώτος μηχανισμός είναι γνωστή, ενώ ο τελευταίος εξακολουθεί να χρειάζεται διερεύνηση. Το *Acetobacter xylinum* μετατρέπει συνήθως ενώσεις άνθρακα σε κυτταρίνη, με περίπου 50% απόδοση [18].

Η παραγωγή της κυτταρίνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από διάφορους παράγοντες, όπως το μέσο ανάπτυξη, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς και το σχηματισμό των παραπροϊόντων. Το μέσο ζύμωσης περιέχει άνθρακα, άζωτο, και άλλα μακρο και μικροθρεπτικά συστατικά που απαιτούνται για την ανάπτυξη βακτηρίων. Τα Βακτήρια είναι πιο αποτελεσματικά όταν τροφοδοτούνται με μια άφθονη πηγή άνθρακα και ελάχιστη πηγή αζώτου. [19] Η γλυκόζη και η σακχαρόζη είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες πηγές άνθρακα για την παραγωγή κυτταρίνης, ενώ η φρουκτόζη, μαλτόζη, ξυλόζη, άμυλο και γλυκερόλη έχουν επίσης δοκιμαστεί. [20] Μερικές φορές, η αιθανόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση της παραγωγής κυτταρίνης. [20] Το πρόβλημα με τη χρήση της γλυκόζης είναι ότι γλυκονικό οξύ σχηματίζεται ως ένα παραπροϊόν το οποίο αυξάνει το pH της καλλιέργειας και με τη σειρά του, μειώνει την παραγωγή κυτταρίνης. Μελέτες έχουν δείξει ότι το γλυκονικό οξύ που παράγεται μπορεί να μειωθεί με την παρουσία λιγνινοσουλφονάτης. [21] Η προσθήκη οργανικών οξέων, ειδικά οξικού οξέος, οδήγησε επίσης σε υψηλότερη απόδοση παραγωγής της κυτταρίνης. [22] Μελέτες με χρήση μελάσσας ως μέσο σε ένα ζυμωτήρα βάζο, καθώς και προσθήκη συστατικών

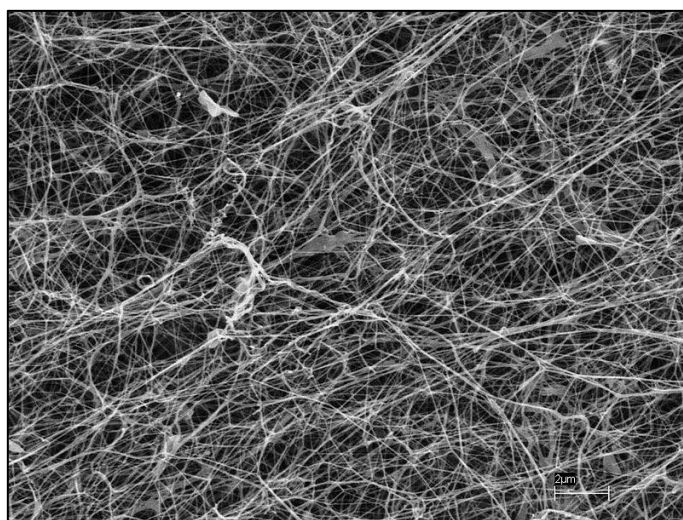
του ζαχαροκάλαμου της μελάσας [23,24] σ' ορισμένα στελέχη των βακτηρίων έχουν μελετηθεί, με αποτελέσματα που δείχνουν αύξηση στην παραγωγή κυτταρίνης.

Προσθήκη επιπλέον αζώτου μειώνει γενικά την παραγωγή κυτταρίνης ενώ η προσθήκη των προδρόμων μορίων, όπως αμινοξέα [25] και μεθειονίνης βελτιώνουν την απόδοση. Η πυριδοξίνη, το νικοτινικό οξύ, το ρ- αμινοβενζοϊκό οξύ και βιοτίνη είναι σημαντικές βιταμίνες για την παραγωγή κυτταρίνης, ενώ το παντοθενικό οξύ και η ριβοφλαβίνη έχουν αντίθετες επιδράσεις. [26] Σε αντιδραστήρες, όπου η διαδικασία είναι πιο πολύπλοκη, υδατοδιαλυτοί πολυσακχαρίτες όπως άγαρ, [27] ακετάνη, και αλγινικό νάτριο [28] προστίθενται για την πρόληψη συσσωμάτωσης ή την πήξη της βακτηριακής κυτταρίνης.

Οι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή κυτταρίνης είναι το pH, η θερμοκρασία και το διαλυμένο οξυγόνο. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες, η βέλτιστη θερμοκρασία για μέγιστη παραγωγή ήταν μεταξύ 28 και 30 ° C. [29] Για τα περισσότερα είδη, το βέλτιστο pH ήταν μεταξύ 4,0-6,0. [20] Ο έλεγχος του pH είναι ιδιαίτερα σημαντικός σε στατικές καλλιέργειες, όπου η συσσώρευση γλυκονικού, οξικού, ή γαλακτικού οξέως μειώνει το pH πολύ χαμηλότερα από το βέλτιστο εύρος. Η περιεκτικότητα σε διαλυμένο οξυγόνο μπορεί να μεταβάλλεται με την ταχύτητα του αναδευτήρα, καθώς είναι αναγκαία για τις στατικές καλλιέργειες, όπου τα υποστρώματα πρέπει να μεταφερθούν με διάχυση. [30]

#### **1.2.4 Δομή και ιδιότητες**

Η κυτταρίνη αποτελείται από άνθρακα, οξυγόνο και υδρογόνο, και έχει χαρακτηριστεί ως πολυσακχαρίτης, γεγονός που δείχνει ότι είναι ένας υδατάνθρακας που παρουσιάζει χαρακτηριστικά πολυμερούς. Η κυτταρίνη αποτελείται από πολυμερή ευθείας αλυσίδας, των οποίων η βάση είναι μονάδες γλυκόζης που κρατούνται μαζί με βήτα- δεσμούς.



**Εικόνα 4:** SEM μικρογραφία της υγρής δομής της BC



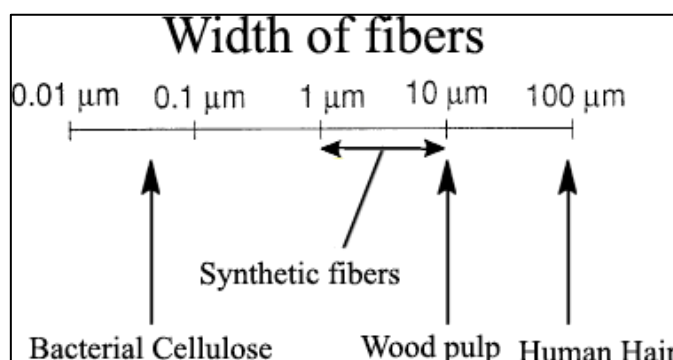
Ο δομικός ρόλος της κυτταρίνης στα κυτταρικά τοιχώματα έχει παρομοιαστεί με εκείνη των νημάτων από νάιλον στο fiberglass ή τις ράβδους στήριξης μέσα σε ενισχυμένο σκυρόδεμα. Τα ινίδια κυτταρίνης είναι ιδιαίτερα αδιάλυτα και ανελαστικά και λόγω της μοριακής τους διαμόρφωση, παρουσιάζουν αντοχή στον εφελκυσμό συγκρίσιμη με εκείνη του χάλυβα. Κατά συνέπεια, η κυτταρίνη προσδίδει ένα μοναδικό συνδυασμό χημικής ανθεκτικότητας και μηχανικής υποστήριξης και ελαστικότητας στους ιστούς στην οποία βρίσκεται. [31] Η βακτηριακή κυτταρίνη, που παράγεται από το είδος *Acetobacter*, εμφανίζει μοναδικές ιδιότητες, όπως υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλή ικανότητα απορρόφησης νερού, υψηλή κρυσταλλικότητα, και μια εξαιρετικά λεπτή και εξαιρετικά καθαρή δομή του δικτύου ινών. [32] Ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της βακτηριακής κυτταρίνης είναι η χημική καθαρότητα της. Εκτός από αυτό, η βακτηριακή κυτταρίνη είναι σταθερή έναντι χημικών ουσιών και σε υψηλές θερμοκρασίες. [33] Η βακτηριακή κυτταρίνη έχει προταθεί ότι έχει μια κατασκευή σαν ένα «κλουβί», η οποία προστατεύει τα κύτταρα από ξένο υλικό και βαρέα-μέταλλα ιόντα, ενώ εξακολουθεί να επιτρέπει στα θρεπτικά συστατικά που πρέπει να παρέχονται να διαχέονται. [38] [34] Η βακτηριακή κυτταρίνη περιγράφηκε από τον Louis Pasteur ως «ένα είδος υγρού δέρματος, πρησμένο, ζελατινώδες και ολισθηρό». Παρά το γεγονός ότι το στερεό τμήμα στην πηκτή είναι λιγότερο από το ένα τοις εκατό, είναι σχεδόν καθαρή κυτταρίνη που δεν περιέχει λιγνίνη και άλλες ξένες ουσίες. [38] Αν και η βακτηριακή κυτταρίνη λαμβάνεται υπό τη μορφή μιας εξαιρετικά διογκωμένης γέλης, η υφή είναι εντελώς μοναδική και διαφορετική από το τυπικό τζελ. Η κυτταρίνης έχει ένα υψηλά διογκωμένο δίκτυο ινών που προκύπτουν από την παρουσία των πόρων και σπράγγων δομών εντός του υγρού υμενίου. Στην κυτταρίνη που προέρχεται από φυτά η κατακράτηση νερού φτάνει 60%, ενώ η βακτηριακή κυτταρίνη έχει μία τιμή κατακράτησης νερού 1.000 %. [36] Ο σχηματισμός του υμενίου κυτταρίνης εμφανίζεται στην άνω επιφάνεια του υπερκειμένου φιλμ. Μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας είναι σημαντική για μια καλή παραγωγικότητα. Ο σχηματισμός κυτταρίνης συμβαίνει στη διεπιφάνεια αέρος / υμενίου κυτταρίνης και όχι στη διεπιφάνεια μέσου / κυτταρίνης. Έτσι, το οξυγόνο είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή κυτταρίνης. [37] Μετά από μια επαγωγή και μία περίοδο ταχείας ανάπτυξης, το πάχος αυξάνει σταθερά. Τα ινίδια φαίνεται να μην είναι απαραίτητα γραμμικά, αλλά να περιέχουν κάποια «three-way branching points» κατά το μήκος τους. Αυτό το είδος της διακλάδωσης θεωρείται ότι σχετίζεται με τα μοναδικά χαρακτηριστικά αυτού του υλικού και συμβαίνει από τα σημεία διακλάδωσης που παράγονται από τη μίτωση των κυττάρων [35].

### *1.2.5 Ιδιότητες και χαρακτηρισμός*

Φυλλοειδές υλικό που παρασκευάζεται από βακτηριακή κυτταρίνη έχει αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τον Brown, ο υμένας της βακτηριακής κυτταρίνης ήταν «πολύ σκληρός, ειδικά αν γινόταν μια προσπάθεια να καταστραφεί κατά το επίπεδο ανάπτυξής της». [38] Ο συντελεστής Young για τη βακτηριακή κυτταρίνη

έχει αναφερθεί να είναι περίπου 15 GPa στο επίπεδο του φύλλου, ενώ οι υψηλότερες τιμές σημειώθηκαν στο παρελθόν από πολυμερείς μεμβράνες ή φύλλα να είναι < 10GPa το πολύ. Το υψηλό μέτρο ελαστικότητας του Young του φύλλου έχει αποδοθεί στη μοναδική υπερ-μοριακή δομή στην οποία τα ινίδια βιολογικής προέλευσης διατηρούνται συγκρατημένα σφιχτά με δεσμούς υδρογόνου. Το μέτρο ελαστικότητας του Young δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, ούτε τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια.[34] [35]

Αυτή η ιδιότητα προκύπτει από γειτονικά ευθυγραμμισμένες αλυσίδες γλυκάνης που συμμετέχουν σε δια- και ενδο-δεσμούς υδρογόνου.[31] Τα βακτηριακά υποϊνίδια κυτταρίνης κρυσταλλώνονται σε μικροϊνίδια, τα οποία ομαδοποιούνται προς σχηματισμό “πακέτων”, και αυτά με τη σειρά τους σχηματίζουν “κορδέλες”. Αυτές οι ίνες είναι δύο τάξεις μεγέθους λεπτότερες από τις ίνες κυτταρίνης που παράγονται από την πολτοποίηση ξύλου.[10] Σήμερα, είναι γνωστό ότι η μεμβράνη περιλαμβάνει μία τυχαία συναρμολόγηση των ινιδίων (< 130 nm πλάτος), τα οποία αποτελούνται από μια δέσμη πολύ λεπτότερων μικροϊνιδίων (2 έως 4 nm σε διάμετρο).



**Εικόνα 5:** Μεγέθη των φυσικών και συνθετικών προκυπτουσών ινών [39]

Είναι επίσης γνωστό ότι η μεμβράνη δίνει ένα φιλμ ή φύλλο όταν ξηραίνεται.[35] Οι πολύ λεπτές κορδέλες της μικροβιακής κυτταρίνης σχηματίζουν ένα πυκνό δίκτυο, που σταθεροποιείται με εκτεταμένο δεσμό υδρογόνου. Η βακτηριακή κυτταρίνη διακρίνεται επίσης από το ομόλογό του φυτού από ένα υψηλό δείκτη κρυσταλλικότητας (άνω του 60 %). Υπάρχουν δύο κοινές κρυσταλλικές μορφές της κυτταρίνης, που ορίζονται ως I και II, και είναι διακριτές από τις ακτίνες X, τον πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (NMR), τη φασματοσκοπία Raman, και την υπέρυθη ανάλυση.[10] Η βακτηριακή κυτταρίνη ανήκει στην κρυσταλλογραφική Κυτταρίνη I, όμοια με τη φυσική κυτταρίνη φυτικής προέλευσης, στην οποία οι δύο μονάδες κυτταρίνης διατάσσονται παράλληλα σε μια μοναδιαία κυψελίδα[38][40]. Ο όρος κυτταρίνη I χρησιμοποιείται για αυτή με την παράλληλη διάταξη, ενώ τα κρυσταλλικά ινίδια που φέρουν αντιπαράλληλες αλυσίδες πολυγλυκάνης προκύπτουν σχηματίζοντας τη θερμοδυναμικά σταθερή κυτταρίνη II.[31] Η μοριακή διάταξη στο φύλλο που επιβεβαιώθηκε με περίθλαση ακτίνων-X, ήταν τέτοια ώστε ο άξονας της μοριακής αλυσίδας να είναι τυχαία κάθετός προς το πάχος ώστε το (1 1 0) επίπεδο να είναι προσανατολισμένο παράλληλα προς την επιφάνεια.[35]

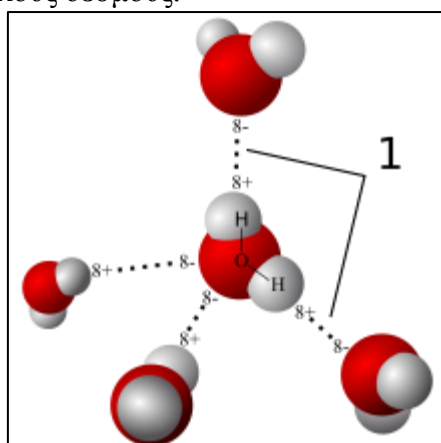
Μολονότι η κυτταρίνη σχηματίζει μια ξεχωριστή κρυσταλλική δομή, οι ίνες κυτταρίνης στη φύση δεν είναι καθαρά κρυσταλλικές. Εκτός από τις κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, οι ίνες κυτταρίνης περιέχουν διάφορους τύπους ανωμαλιών, όπως συστροφές ή τσακίσματα των μικροϊνιδίων, ή κενά (voids), όπως μικροπόρους επιφανείας, μεγάλους λάκκους, και τριχοειδή αγγεία. Έτσι, η συνολική επιφάνεια των ινών κυτταρίνης είναι πολύ μεγαλύτερη από την επιφάνεια μιας ιδανικά ομαλής ίνας της ίδιας διάστασης. Η επίδραση της δομικής ετερογένειας εντός της ίνας είναι ότι οι ίνες είναι τουλάχιστον εν μέρει ενυδατωμένες, όταν εμβαπτίζεται σε υδατικά μέσα, και μερικοί μικροπόροι και τριχοειδή είναι επαρκώς μεγάλα ώστε να επιτρέπουν τη διείσδυση. [34]

Η Μικροσκοπία Σάρωσης Ηλεκτρονίου (SEM) ενός σπασμένου άκρου έχει αποκαλύψει ένα σωρό από πολύ λεπτές στρώσεις. Προτείνεται ότι αυτά τα ινίδια σε στρώσεις δεσμεύονται μέσω inter-fibrillar δεσμούς υδρογόνου, όπως ακριβώς και στον πολτό χαρτιού, αλλά η πυκνότητα των inter-fibrillar δεσμών υδρογόνου θα πρέπει να είναι πολύ υψηλότερη, διότι τα ινίδια είναι λεπτότερα, και ως εκ τούτου η περιοχή επαφής είναι μεγαλύτερη. [35]

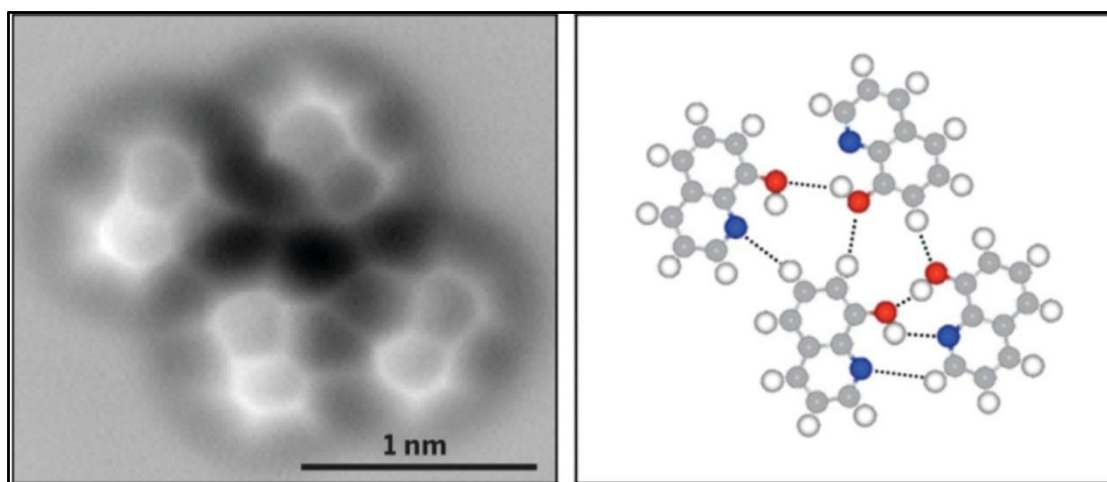
## 1.3 Νερό

### 1.3.1 Γενικά

Το νερό είναι μια χημική ένωση με χημικό τύπο  $H_2O$ . Ένα μόριο νερού περιέχει ένα άτομο οξυγόνου και δύο άτομα υδρογόνου που συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.



**Εικόνα 6:** Το μοντέλο των υδρογονικών δεσμών μεταξύ των μορίων του νερού



**Εικόνα 7:** Χρησιμοποιώντας υψηλής ευκρίνειας μικροσκοπία ατομικής δύναμης, ένας δεσμός υδρογόνου έχει απεικονίζεται για πρώτη φορά

Το νερό είναι ένα υγρό σε κανονικές θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος, αλλά συχνά συνυπάρχει στη Γη με την στερεά κατάσταση, πάγου, και την αέρια κατάσταση (υδρατμοί ή ατμός). Νερό υπάρχει και σε υγροκρυσταλλική κατάσταση κοντά σε υδρόφιλες επιφάνειες. [41] [42]



**Εικόνα 8:** Το νερό στις 3 καταστάσεις του: στερεό (πάγος), υγρό και υδρατμοί (σύννεφα)

Το νερό καλύπτει το 71% της επιφάνειας της Γης, [43] και είναι ζωτικής σημασίας για όλες τις γνωστές μορφές ζωής. [44] Στη Γη, το 96,5% των υδάτων του πλανήτη βρίσκεται σε θάλασσες και ωκεανούς, 1,7% στα υπόγεια ύδατα, 1,7% στους παγετώνες και τα καλύμματα πάγου της Ανταρκτικής και της Γροιλανδίας, ένα μικρό κλάσμα σε άλλα μεγάλα σώματα νερού, και 0,001% στον αέρα, όπως ατμοί, σύννεφα (αποτελείται από στερεά και υγρά σωματίδια νερού που αιωρούνται στον αέρα), και τις βροχοπτώσεις. [45] [46] Μόνο το 2,5% του νερού της Γης είναι γλυκό νερό, και 98,8% αυτού του νερού είναι σε μορφή πάγου και στα υπόγεια ύδατα. Λιγότερο από το 0,3% του συνόλου των γλυκών υδάτων είναι σε ποτάμια, λίμνες, και στην ατμόσφαιρα, και μια ακόμα μικρότερη ποσότητα γλυκού νερού της Γης (0,003%) περιλαμβάνεται σε βιολογικούς οργανισμούς και στα παραγόμενα προϊόντα τους. [45]

### 1.3.2 Χημικές και φυσικές ιδιότητες

Οι σημαντικότερες χημικές και φυσικές ιδιότητες του νερού είναι :

- Το νερό είναι υγρό σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Είναι άγευστο και άοσμο. Το εγγενές χρώμα του νερού και του πάγου είναι ένα πολύ ελαφρύ μπλε, αν και τα δύο φαίνονται άχρωμα σε μικρές ποσότητες. Οι υδρατμοί είναι ουσιαστικά αόρατοι σαν αέριο. [48]
- Το νερό είναι διαφανές στο ορατό ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Έτσι, τα υδρόβια φυτά μπορούν να ζήσουν στο νερό, επειδή το φως του ήλιου μπορεί να τους φτάσει. Το υπέρυθρο φως απορροφάται έντονα από το OH ή τα ομόλογα OH.
- Δεδομένου ότι το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό και το άτομο οξυγόνου έχει υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα από άτομα υδρογόνου, μεταφέρει ένα ελαφρά αρνητικό φορτίο, ενώ τα άτομα υδρογόνου είναι ελαφρώς θετικά. Ως αποτέλεσμα, το νερό είναι ένα πολικό μόριο με μια ηλεκτρική διπολική ροπή. Το νερό μπορεί επίσης να σχηματίσει ένα ασυνήθιστα μεγάλο αριθμό διαμοριακών δεσμών υδρογόνου (τέσσερις) για ένα μόριο του μεγέθους του. Αυτοί οι παράγοντες οδηγούν σε ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του νερού, προκαλώντας υψηλή επιφανειακή τάση του νερού [48] και τριχοειδών δυνάμεων.
- Το νερό είναι ένας καλός πολικός διαλύτης. Οι ουσίες που διαλύονται στο νερό, π.χ. άλατα, σάκχαρα, οξέα, αλκάλια, και μερικά αέρια - ειδικά οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα ( ενανθράκωση ), είναι γνωστές ως υδρόφιλες ουσίες, ενώ εκείνα που δεν αναμειγνύονται με το νερό ( π.χ. , τα λίπη και έλαια ), είναι γνωστά ως υδρόφοβες ουσίες .
- Τα περισσότερα από τα κύρια συστατικά σε κύτταρα (πρωτεΐνες, DNA και πολυσακχαρίτες) επίσης διαλύονται στο νερό.
- Το καθαρό νερό έχει χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά αυτή αυξάνει με τη διάλυση ενός μικρού ποσού ιοντικού υλικού όπως χλωριούχου νατρίου.

Το σημείο βρασμού του νερού (και για όλα τα άλλα υγρά) εξαρτάται από την βαρομετρική πίεση. Για παράδειγμα, στην κορυφή του βουνού Everest το νερό βράζει στους 68 °C (154 °F), σε σύγκριση με τους 100 °C ( 212 °F) στο επίπεδο της θάλασσας. Αντίθετα, το νερό στο βάθος του ωκεανού κοντά στο γεωθερμικές διεξόδους μπορεί να φθάσει σε θερμοκρασίες εκατοντάδων βαθμών και παραμένει σε υγρή κατάσταση.

Στα 4181,3 J/(kg·K ), το νερό έχει υψηλή ειδική θερμοχωρητικότητα, καθώς και μια υψηλή θερμοκρασία εξάτμισης ( 40,65 kJ · mol<sup>-1</sup> ), τα οποία είναι αποτέλεσμα των εκτεταμένων δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του. Αυτές οι δύο ασυνήθιστες ιδιότητες επιτρέπουν στο νερό να ρυθμίζει ήπιο κλίμα της Γης μέσω μεγάλων διακυμάνσεων της θερμοκρασίας.

- Η μέγιστη πυκνότητα του νερού λαμβάνει χώρα στους 3,98 ° C ( 39,16 ° F). [49] Έχει την περίεργη ιδιότητα να γίνεται λιγότερο πυκνό, όχι περισσότερο, όταν ψύχεται σε στερεά μορφή, πάγος. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, η « ανοιχτή δομή» του πάγου σταδιακά σπάει και τα μόρια εισέρχονται σε κοιλότητες σε δομή όμοια με πάγο, του χαμηλής θερμοκρασίας του νερού. Υπάρχουν δύο αλληλοσυγκρουόμενες επιδράσεις : 1) Η αύξηση του όγκου υπό κανονικές

συνθήκες, και 2) Μείωση συνολικό όγκο του υγρού. Μεταξύ 0 και 3,98 °C, το δεύτερο αποτέλεσμα θα ακυρώσει το πρώτο αποτέλεσμα, έτσι το καθαρό αποτέλεσμα είναι η συρρίκνωση του όγκου με την αύξηση της θερμοκρασίας.[50] Επεκτείνεται ώστε να καταλάβει κατά 9% μεγαλύτερο όγκο στη στερεά κατάσταση, η οποία αντιπροσωπεύει το γεγονός ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό σε υγρή μορφή.

- Η πυκνότητα του υγρού νερού είναι  $1000 \text{ kg/m}^3$  στους 4 °C. Ο πάγος έχει πυκνότητα  $917 \text{ kg/m}^3$ .
- Το νερό είναι αναμίξιμο με πολλά υγρά, όπως αιθανόλη, σε όλες τις αναλογίες, σχηματίζοντας ένα ενιαίο ομοιογενές υγρό. Από την άλλη πλευρά, το νερό και τα περισσότερα έλαια είναι μη αναμίξιμα, συνήθως σχηματίζουν στρώματα σύμφωνα με την αύξηση της πυκνότητας από την κορυφή. Ως αέριο, οι υδρατμοί είναι πλήρως αναμίξιμοι με τον αέρα.
- Το νερό σχηματίζει ένα αζεοτροπικό μίγμα με πολλούς άλλους διαλύτες.
- Το νερό μπορεί να χωριστεί με ηλεκτρόλυση σε υδρογόνο και οξυγόνο.
- Ως οξείδιο του υδρογόνου, το νερό σχηματίζεται όταν υδρογόνο ή ενώσεις που περιέχουν υδρογόνο καίγονται ή αντιδρά με οξυγόνο ή ενώσεις που το περιέχουν. Το νερό δεν είναι ένα καύσιμο, είναι ένα τελικό προϊόν της καύσης υδρογόνου. Η ενέργεια που απαιτείται για να χωρίσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο με ηλεκτρόλυση ή οποιοδήποτε άλλο μέσο είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια που μπορεί να συλλεχθεί όταν ανασυνδέονται υδρογόνο και οξυγόνο. [51]
- Στοιχεία τα οποία είναι πιο ηλεκτροθετικά από το υδρογόνο όπως λίθιο, νάτριο, ασβέστιο, κάλιο και καίσιο εκτοπίζουν το υδρογόνο από το νερό, σχηματίζοντας υδροξείδια. Όντας ένα εύφλεκτο αέριο, το υδρογόνο που εκπέμπεται είναι επικίνδυνη και η αντίδραση του νερού με το πιο ηλεκτροθετικό από αυτά τα στοιχεία μπορεί να είναι εκρηκτικό βίαια.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

### 2.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα υλικά στα οποία οι φορείς των φορτίων μπορούν να κινηθούν μόνο στην κλίμακα χώρου των ενδοατομικών αποστάσεων καλούνται διηλεκτρικά ή μονωτές. Οι φορείς αυτοί είναι ιόντα και ηλεκτρόνια, που σε αντίθεση με τα μέταλλα στα οποία υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, στα διηλεκτρικά υλικά είναι σχεδόν κολλημένα σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Ως εκ τούτου, ο μονωτής επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στον όγκο του, ενώ απαγορεύει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος, εφόσον δεν υπάρχουν οι φορείς αυτού, δηλαδή τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Ακόμα, στα υλικά αυτά είναι δυνατή η μεταβολή της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας μέσω της εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Το εξωτερικό πεδίο είτε προσανατολίζει προς μια κατεύθυνση τα μόνιμα δίπολα του υλικού, είτε επάγει νέα. Οι βασικοί τρόποι με τους οποίους αλλάζει η κατανομή φορτίου σε ένα μόριο του διηλεκτρικού είναι είτε η παραμόρφωση του μορίου είτε η περιστροφή του.[52], [43], [54], [55]

Αν το υλικό χρησιμοποιηθεί για να καταλάβει όλο το χώρο μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή, τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνεται κατά ένα συντελεστή  $\epsilon_r$ . Ο συντελεστής αυτός ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά και είναι καθαρός αριθμός, ενώ ως διηλεκτρική σταθερά ορίζεται η ποσότητα:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.1)$$

όπου,  $\epsilon_0$ , η διηλεκτρική σταθερά του κενού που ισούται με  $8,85 \cdot 10^{-12}$  C/Nm.

Παρουσία διηλεκτρικού υλικού, η τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή παίρνει την τιμή:

$$C = \epsilon C_0 \quad (2.2)$$

όπου,  $C_0$ , η χωρητικότητα του πυκνωτή απουσία διηλεκτρικού υλικού ή θεωρώντας ως διηλεκτρικό υλικό τον αέρα. Στην περίπτωση πυκνωτή με επίπεδους και παράλληλους οπλισμούς και με διηλεκτρικό, η χωρητικότητα παίρνει τη μορφή:

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (2.3)$$

όπου,  $A$ , η επιφάνεια των οπλισμών και  $d$ , η απόσταση μεταξύ αυτών.

Επομένως, η διηλεκτρική σταθερά μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\epsilon = C / C_0 \quad (2.4)$$

Κατά την είσοδο του διηλεκτρικού στο ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή, το εξωτερικό πεδίο πολώνει το διηλεκτρικό. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι τα θετικά φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά

προς την αντίθετη. Το φαινόμενο αυτό καλείται *πόλωση* και αίρεται με την αφαίρεση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

### 2.1.1 Διηλεκτρική πόλωση

Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα διηλεκτρικό υλικό ασκείται σε κάθε φορτισμένο σωματίδιο δύναμη με κατεύθυνση τέτοια ώστε είτε να ωθηθεί το σωματίδιο και να κινηθεί στη διεύθυνση του πεδίου είτε να ανακατανεμηθούν τα σωματίδια.

Ένα ηλεκτρικό δίπολο είναι ο συνδυασμός δύο αντίρροπων φορτίων,  $+q$  και  $-q$ . Αν θεωρήσουμε  $\vec{d}$  το διάνυσμα της απόστασης των δύο φορτίων, τότε για το δίπολο αυτό ορίζεται το μέγεθος της διπολικής ροπής ως εξής:

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

Δεν έχουν όλα τα σωματίδια την ικανότητα να κινηθούν. Όμως, η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού ανά μονάδα όγκου θα είναι το άθροισμα όλων των διπολικών ροπών, δηλαδή:

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

Σε ένα υλικό με πολικά μόρια, μετά την εφαρμογή του πεδίου, ταυτόχρονα με τα μόνιμα δίπολα εμφανίζονται και τα επαγόμενα. Οπότε, η συνολική διπολική ροπή είναι το άθροισμα της μόνιμης διπολικής ροπής των μορίων και αυτής που αναπτύσσεται λόγω των επαγόμενων διπόλων:  $m = \mu + m_{επαγ.}$

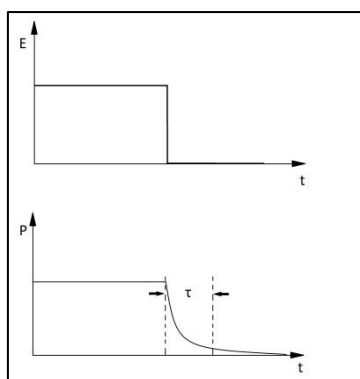
Η μοριακή πολωσιμότητα  $\alpha$ , είναι μια ηλεκτρική παράμετρος που εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των μορίων του διηλεκτρικού υλικού. Για τα περισσότερα διηλεκτρικά υλικά ισχύει:  $\alpha = m/E$ .

Η ηλεκτρική πόλωση ενός υλικού έχει δύο συνιστώσες. Η μία αφορά τα επαγόμενα δίπολα και έχει ηλεκτρονική και ατομική συνεισφορά και η άλλη είναι η συνιστώσα του προσανατολισμού που αναφέρεται στην ευθυγράμμιση με το ηλεκτρικό πεδίο των πολικών μορίων. Κάθε άτομο περιβάλλεται από ένα νέφος αρνητικού φορτίου, το οποίο περικλείει ένα σημειακό θετικό φορτίο, το οποίο βρίσκεται στο κέντρο του. Λόγω της απόστασης μεταξύ θετικού και αρνητικού φορτίου, κανένα από τα άτομα δεν αλληλεπιδρά με κάποιο άλλο. Παρουσία ενός ηλεκτρικού πεδίου, το νέφος παραμορφώνεται.

Ένα δίπολο χαρακτηρίζεται από τη διπολική ροπή, η οποία είναι διανυσματική. η συσχέτιση μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου και διπολικής ροπής οδηγεί στη συμπεριφορά του διηλεκτρικού.

Όταν απομακρύνουμε το ηλεκτρικό πεδίο, το άτομο επιστρέφει στην αρχική κατάσταση ισορροπίας. Ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει αυτό καλείται χρόνος αποκατάστασης, ο οποίος φαίνεται σαν μια εκθετική πτώση.





**Εικόνα 9:** Χρόνος αποκατάστασης  $\tau$

### 2.1.2 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

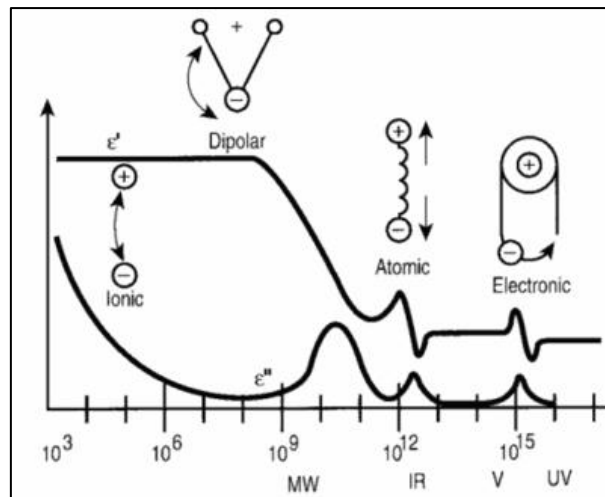
Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί [56]:

- ❖ *Διπολική πόλωση ή πόλωση προσανατολισμού  $P_o$ :* οφείλεται στα μόνιμα μοριακά δίπολα (πολικά μόρια), τα οποία εμφανίζουν διπολική ροπή απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Κατά την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου τα δίπολα τείνουν να προσανατολισθούν προς τη διεύθυνση του πεδίου εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις. Όμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα επαγόμενα ηλεκτρικά δίπολα λόγω του πεδίου. Η πολωσιμότητα προσανατολισμού συνεισφέρει σημαντικά στη μοριακή πολωσιμότητα. Ακόμα, η τάση που εμφανίζουν τα δίπολα για προσανατολισμό εξαρτάται και από τη θερμική τους κίνηση. Έτσι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες ο προσανατολισμός είναι πιο δύσκολος. Ο μηχανισμός διπολικής πόλωσης χαρακτηρίζεται από χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους από  $10^{-12}$ sec.
- ❖ *Ηλεκτρική πόλωση  $P_e$ :* είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονικού νέφους λόγω της παρουσίας εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση εξαρτάται από την ένταση του πεδίου και τις ελκτικές δυνάμεις των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα, που είναι παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων. Η ηλεκτρική πόλωση χαρακτηρίζεται από ένα χρόνο αποκατάστασης  $\sim 10^{-15}$ sec.
- ❖ *Ατομική ή ιοντική πόλωση  $P_a$ :* οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στην μετατόπιση μεταξύ των ιόντων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Με την τοποθέτηση ηλεκτρικού πεδίου, σε ένα μόριο του οποίου τα άτομα συνδέονται μεταξύ τους με ετεροπολικούς δεσμούς θα παρατηρηθεί μια σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού. Ο χρόνος αποκατάστασης είναι της τάξης  $10^{-14}$ - $10^{-12}$ sec.
- ❖ *Πόλωση φορτίων χώρου:* Φορτία χώρου καλούνται στα διηλεκτρικά υλικά τα ενδογενή ελεύθερα φορτία, που είναι δυνατόν να υπάρχουν σε μικρό αριθμό. Εάν το διηλεκτρικό βρεθεί ανάμεσα στους σπλισμούς ενός, τα ελεύθερα φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού με κατεύθυνση τα ηλεκτρόδια. Αυτά, δρουν ως ολικά ή μερικά φράγματα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται

ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που έχει αντίθετη φορά από το εξωτερικό πεδίο. Επίσης, η μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας καλείται πόλωση φορτίων χώρου. Οι χρόνοι αποκατάστασης σε αυτήν την περίπτωση είναι μεγαλύτεροι από  $10^{-3}$ sec.

- ❖ *Πόλωσης ενδοεπιφάνειας (Maxwell-Wagner-Sillars):* ενδογενή ελεύθερα φορτία είναι δυνατόν να περιοριστούν και σε περιοχές στο εσωτερικό μη ομογενών υλικών, λόγω διαφοράς στην αγωγιμότητα των διαφόρων φάσεων του υλικού. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων είναι: ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή απλά διαχωριστικές επιφάνειες δύο φάσεων. Κατά τον περιορισμό των φορτίων σε τέτοιες περιοχές διαμορφώνονται φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού, που με τη σειρά τους συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία πόλωσης ενδοεπιφάνειας. Εδώ ο χρόνος αποκατάστασης είναι της τάξης  $10^{-12}$  και  $10^3$ sec.

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται το φανταστικό και το πραγματικό μέρος της διαπερατότητας και απεικονίζονται διάφορες διαδικασίες: ιοντική και διπολική χαλάρωση, ατομικός και ηλεκτρονικός συντονισμός σε μεγαλύτερες ενέργειες.



**Εικόνα 10:** Φάσμα διηλεκτρικής διαπερατότητας

Τα πολυμερικά υλικά έχουν μεγάλο αριθμό ελευθέρων φορτίων χώρου στη δομή τους, τα οποία δημιουργούνται κατά τη διαδικασία παρασκευής τους, και μετακινούνται εντός του υλικού υπό την επίδραση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Εάν το εξωτερικό πεδίο  $\vec{E}_o$  που εφαρμόζεται στο υλικό είναι στατικό, τότε προκύπτει ένα νέο πεδίο  $\vec{E}$  μέσα στο υλικό ώστε:

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

Όπου,  $\vec{E}'$  το πεδίο που δημιουργήθηκε από την πόλωση του υλικού. Στην περίπτωση που το υλικό είναι ισότροπο, με συνάρτηση ηλεκτρικής επιδεκτικότητας  $\chi_s$ , τότε η ολική πόλωση του υλικού θα είναι:

$$\vec{P} = \chi_s * \vec{E} \quad (2.8)$$

Εάν, ακόμα, ορίσουμε το βοηθητικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης, προκύπτει:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \quad (2.9)$$

$$\leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} \quad (2.10)$$

$$\text{και } \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E} \quad (2.11)$$

όπου  $\epsilon_0$ , η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $\epsilon_s$  ονομάζεται η σχετική διηλεκτρική σταθερά. [52]

### 2.1.3 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Η πόλωση ενός υλικού μπορεί να αποκτήσει μια κορεσμένη τιμή, η οποία δεν αλλάζει, υπό την επίδραση στατικού εξωτερικού πεδίου. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία μελετάται η απόκριση ενός υλικού, όταν αυτό εκτεθεί σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Το πεδίο αυτό μεταβάλλεται με το χρόνο, δηλαδή δεν είναι σταθερό. Ανάλογα με τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού πόλωσης, αυτός μπορεί να ακολουθήσει ή όχι το πεδίο. Η συνολική πόλωση, όμως, του υλικού δεν μπορεί να το ακολουθήσει. Λόγω, επομένως, των απωλειών ενέργειας, υπό τη μορφή κυρίως θερμότητας, η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση.

Το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε μιγαδική μορφή γράφεται ως εξής:

$$\vec{E}^*(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.12)$$

Έτσι, το διανυσματικό πεδίο της ηλεκτρικής μετατόπισης θα είναι και αυτό χρονοεξαρτώμενο:

$$\begin{aligned} \vec{D}^*(t) &= \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \\ \leftrightarrow \vec{D}^*(t) &= \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Όπου, η διαφορά φάσης  $\delta$  εκφράζει την αδράνεια της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού ως προς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Τότε, η μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση θα είναι της μορφής:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

Το πραγματικό μέρος,  $\varepsilon'(\omega)$ , της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και λαμβάνει δύο χαρακτηριστικές τιμές,  $\varepsilon_s$  και  $\varepsilon_\infty$ , για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η  $\varepsilon_s$  καλείται στατιστική διηλεκτρική (ή χαμηλών συχνοτήτων) και η  $\varepsilon_\infty$  διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων. Το φανταστικό μέρος  $\varepsilon''(\omega)$ , σχετίζεται με την απώλεια (κατανάλωση) ενέργειας στο διηλεκτρικό, στην οποία συνεισφέρει η DC αγωγιμότητα.

Το μέγεθος  $\varepsilon'(\omega)/\varepsilon''(\omega)$  ορίζεται ως το πηλίκο της ενέργειας που δαπανάται ανά κύκλο, και γίνεται θερμότητα, προς την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό. Αυτό καλείται εφαπτομένη απωλειών και ορίζεται ως εξής:

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

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

$$Q = \tan \delta \left( \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'' E_0^2 \omega}{2} \right) \quad (2.16)$$

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

- ❖ Τη συνάρτηση απόκρισης  $f(t)$ , η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη εφαρμογή του ηλεκτρικού παλμού απειροστής διάρκειας.
- ❖ Τη συνάρτηση αποκατάστασης  $\Phi(t)$ , η οποία περιγράφει την εξέλιξη του συστήματος μετά την απότομη απομάκρυνση του χρονοανεξάρτητου ηλεκτρικού πεδίου.
- ❖ Τη διηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\chi^*(\omega)$ , που συσχετίζεται με την πόλωση που εμφανίζεται στο υλικό με την εφαρμογή αρμονικά μεταβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (2.17)$$

Επίσης, ισχύουν τα εξής:

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d\Phi}{dt} \quad \text{και} \quad \chi^*(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} f(t) dt \quad (2.18)$$

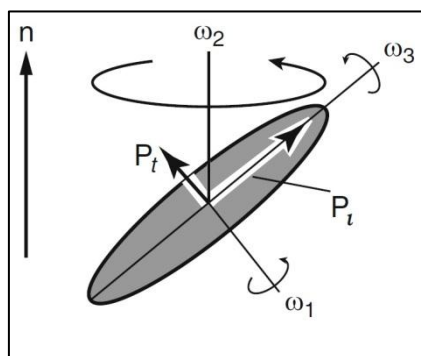
Οι συναρτήσεις απόκρισης και αποκατάστασης περιγράφονται από πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην κλίμακα του χρόνου, ενώ η διηλεκτρική επιδεκτικότητα από πειράματα δυναμικής στην κλίμακα των συχνοτήτων. Από τις

μεθόδους αυτές, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με τη δομή της ύλης συγκρίνοντας την πειραματική κλίμακα χρόνου ( $1/\omega$ ) με τις διάφορες κλίμακες χρόνου αποκατάστασης τα, που χαρακτηρίζουν τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς του συστήματος. [57], [52]

#### 2.1.4 Μοντέλο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ως εργαλείο μελέτης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερικών υλικών και δυναμικών πεδίων εφαρμόζεται στην περιοχή συχνοτήτων από  $10^{-3}$  έως  $10^{12}$ Hz. Η ευρεία περιοχή συχνοτήτων, η οποία επιτυγχάνεται με τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, μας επιτρέπει πλήρη μελέτη των μηχανισμών αποκατάστασης στην περιοχή συχνοτήτων και σε εύρος θερμοκρασιών. Στη μέθοδο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εφαρμόζουμε ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλοντας τη συχνότητα και μετράμε τη διαφορά δυναμικού στα άκρα του δείγματος, το ρεύμα που το διαρρέει και τη διαφορά φάσης ανάμεσά τους. Γνωρίζοντας αυτά τα μεγέθη, ο υπολογισμός οποιουδήποτε άλλου μεγέθους για το σύστημα ουσιαστικά ανάγεται στην επίλυση ενός κυκλώματος RLC.

Η απόκριση ενός πολικού μορίου σε χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο παρουσιάζει δυναμική συμπεριφορά. Δηλαδή, τα μόρια ακολουθούν μια πορεία επαναπροσανατολισμού των μόνιμων διπολικών τους ροπών. Αυτό, προκαλείται από τη χρονική μεταβολή της πολικότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου. Το φαινόμενο αυτό δε συμβαίνει ακαριαία αλλά υπάρχει ένα απαραίτητο χρονικό διάστημα για να έχουμε πλήρη επαναπροσανατολισμό των μορίων, σύμφωνα με τις νέες συνθήκες που επιβάλλει η εξωτερική διέγερση. Ο ρυθμός χαλάρωσης αναφέρεται στο ρυθμό επαναφοράς του συστήματος στην αρχική κατάσταση μετά την άρση της εξωτερικής διέγερσης που προκαλεί το ηλεκτρικό πεδίο. Ο ρυθμός αυτός καθορίζεται από τους διάφορους μηχανισμούς με τους οποίους επιστρέφει το σύστημα στην αρχική κατάσταση. Σε μοριακό επίπεδο, οι μηχανισμοί αυτοί σχετίζονται με τα διάφορα είδη κινήσεων που κάνουν τα μόρια, οι οποίες για το λόγο αυτό καλούνται τρόποι χαλάρωσης. Στο εναλλασσόμενο πεδίο παρατηρούνται διάφοροι τρόποι χαλάρωσης του μορίου, κυρίως μέσω περιστροφών γύρω από το μεγάλο και το μικρό άξονα του μορίου. Σε μια διαδικασία χαλάρωσης είναι δυνατόν να συνεισφέρουν και οι τρεις τρόποι χαλάρωσης (Εικόνα 10).



**Εικόνα 11:** Τρεις τρόποι χαλάρωσης

Κάθε ένας από αυτούς τους τρόπους χαλάρωσης περιλαμβάνει ένα χρόνο χαλάρωσης  $\tau$ , που ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για τον προσανατολισμό των διπόλων σε ένα σύστημα που περιέχει μόνο δίπολα και βρίσκεται υπό την επίδραση εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Αν τα μόρια παρουσιάζουν σημαντική ευκαμψία, τότε είναι δυνατόν να εμφανιστούν και άλλοι τρόποι που έχουν να κάνουν με την εσωτερική κίνηση των μορίων. Στην περίπτωση που το εφαρμοζόμενο πεδίο μεταβάλλεται σε χρόνο μικρότερο από τον απαραίτητο χρόνο χαλάρωσης  $\tau$ , τα δίπολα αδυνατούν να ακολουθήσουν τη μεταβολή. Σε αρκετά μεγάλες συχνότητες, η πόλωση προσανατολισμού δε συνεισφέρει στη διηλεκτρική απόκριση γιατί ο επαναπροσανατολισμός των διπόλων δεν μπορεί να ακολουθήσει τις αλλαγές του πεδίου. Επομένως, η διηλεκτρική σταθερά για μεγάλες συχνότητες  $\epsilon_\infty$  οφείλεται μόνο στα επαγόμενα δίπολα.

Η διηλεκτρική σταθερά, όταν το εξεταζόμενο σύστημα βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου  $\vec{E}^* = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$  (2.19), όπως υπολογίζεται μέσω της μεθόδου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας συνηθίζεται να γράφεται ως μιγαδικό μέγεθος:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - \epsilon''(\omega) \quad (2.20)$$

όπου,  $\omega$ , η κυκλική συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου,  $\epsilon'(\omega)$  είναι η απόκριση σε φάση με το πεδίο, η οποία είναι γνωστή και ως διηλεκτρική σταθερά και  $\epsilon''(\omega)$  είναι η απόκριση σε διαφορά φάσης  $90^\circ$  με το πεδίο που είναι ένας παράγοντας διηλεκτρικών απωλειών του υλικού.

### 2.1.5 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης (Debye)

Η σύνδεση των πειραματικώς διατηρήσιμων μεγεθών  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  και  $\tau$  με την απόκριση των μορίων στην εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου γίνεται μέσω διαφόρων φαινομενολογικών μοντέλων. Θεωρούνται οι ακόλουθες παραδοχές:

- ❖ Το προς μελέτη υλικό είναι ομογενές και ισότροπο, δηλαδή τα μεγέθη  $\epsilon$  και  $\chi$  είναι βαθμωτά.
- ❖ Το διηλεκτρικό είναι γραμμικό, οπότε ισχύει η αρχή της υπέρθεσης.
- ❖ Υπάρχει μόνο ένας μηχανισμός αποκατάστασης, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης  $\tau$ . Για να συμβαίνει αυτό, πρέπει να υπάρχει μόνο ένα είδος διπόλων, τα οποία να βρίσκονται όλα στο ίδιο περιβάλλον και να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Τότε σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, ο ρυθμός με τον οποίο φτάνει η πόλωση στην τιμή κόρου  $\vec{P}_\infty = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E}_0$  (2.21), είναι ανάλογος της απόστασης από την ισορροπία ( $P_s - P(t)$ ) και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (2.22)$$

Όπου,  $P_s$  η πόλωση κόρου ή της κατάστασης ισορροπίας και  $\tau$ , ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή, ο χρόνος που απαιτείται ώστε να μειωθεί η

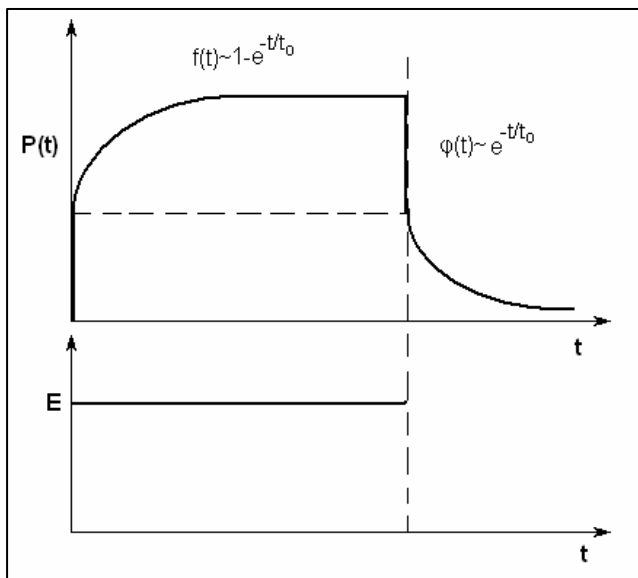
πόλωση στο  $1/e$  της τιμής κόρου, μετά την απότομη απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Προκύπτει, τελικά, ύστερα από θεωρητικούς υπολογισμούς και με την ισχύ των παραπάνω παραδοχών, πως η διηλεκτρική σταθερά έχει τη μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s}{1+i\omega\tau} \quad (2.23)$$

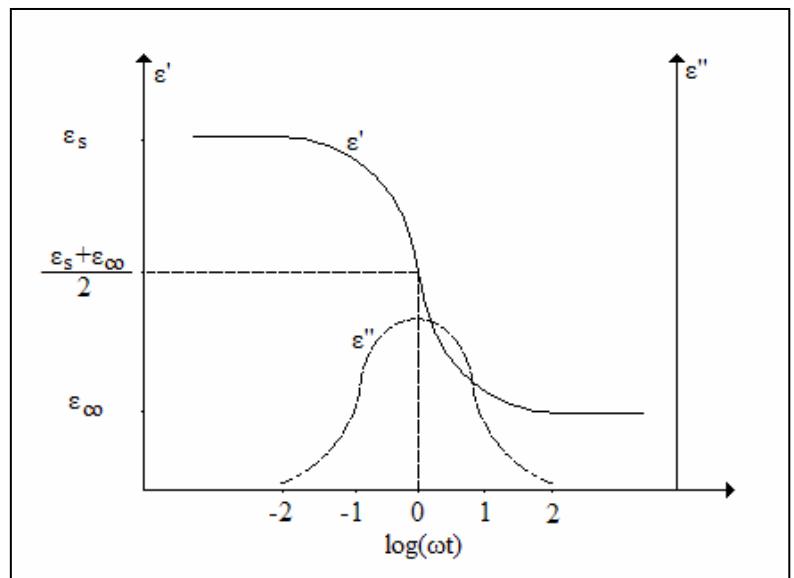
Στην περίπτωση που υπάρχει και δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης με  $\tau_2 \ll \tau_1$  (δηλαδή  $\tau_2/\tau_1 > 10^6-10^9$ ), τότε  $\vec{P}_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\vec{E}_0$  (2.24), όπου η  $\varepsilon_\infty$  αντιστοιχεί στον πολύ γρήγορο, σχεδόν ακαριαίο, μηχανισμό. Για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (2.26)$$



(α)



(β)

**Εικόνα 12:** (α) Πόλωση  $P(t)$  υλικού, για αργό και γρήγορο μηχανισμό αποκατάστασης, ως προς το διεγείρον απότομο ηλεκτρικό πεδίο  $E$ . (β) Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς αντίστοιχα.

Στην εικόνα 12(β) παρουσιάζονται τα διαγράμματα  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  ως συνάρτηση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε λογαριθμική κλίμακα, στην περιοχή της διηλεκτρικής αποκατάστασης ενός διπολικού μηχανισμού.

Παρατηρείται μέγιστο στη συνάρτηση  $\varepsilon''$  των διηλεκτρικών απωλειών, στη συχνότητα  $\omega_{max} = 1/\tau$ , όπου:

$$\varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (2.27)$$

$$\varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (2.28)$$

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

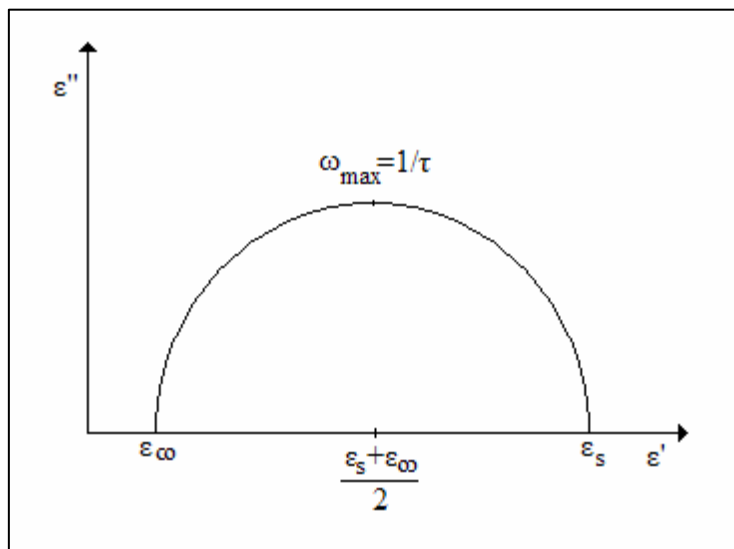
Παρατηρείται, ακόμα, ένα σκαλοπάτι στη μεταβολή του  $\epsilon'$ , το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι σε συχνότητες κατά πολύ μικρότερες της  $\omega_{\max}$  τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου, ενώ σε συχνότητες μεγαλύτερες της  $\omega_{\max}$ , δεν προλαβαίνουν και συνεπώς δε συνεισφέρουν στην πόλωση. Η πτώση αυτή καλείται διηλεκτρική απορρόφηση ή απώλεια διηλεκτρικής σταθεράς.

Μια επιπλέον συσχέτιση μεταξύ  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  επιτυγχάνεται μέσω των σχέσεων Kramers-Kronig:

$$\epsilon'(f) - \epsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{u \epsilon''(u)}{u^2 - f^2} du \quad \text{και} \quad \epsilon''(f) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'(u) - \epsilon_{\infty}}{u^2 - f^2} du \quad (2.29)$$

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, δηλαδή στα άκρα της ζώνης απορρόφησης, καλείται *ισχύς του μηχανισμού αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο (dielectric strength)* και είναι ίσο με το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του  $\epsilon''$ , σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty} = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (2.30)$$



**Εικόνα 13:** Διάγραμμα Cole-Cole

Απαλείφοντας τον όρο  $\omega\tau$  από τις εξισώσεις Debye, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$\left( \epsilon'(\omega) - \frac{\epsilon_s + \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2 + (\epsilon''(\omega))^2 = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2} \quad (2.27)$$



η οποία παριστάνει κύκλο στο επίπεδο  $(\epsilon', \epsilon'')$ , με κέντρο το σημείο  $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0\right)$  και ακτίνα  $\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$  και ονομάζεται διάγραμμα Cole-Cole.

Στο διάγραμμα Cole-Cole φαίνεται ότι η τιμή  $\epsilon_s$  είναι αρκετά μεγαλύτερη της  $\epsilon_\infty$  και συγκεκριμένα το  $\epsilon_s$  (για  $f \rightarrow 0$ ) είναι η μέγιστη τιμή της πόλωσης και το  $\epsilon_\infty$  (για  $f \rightarrow \infty$ ) είναι η ελάχιστη τιμή της πόλωσης. Αυτό συμβαίνει διότι η  $\epsilon_\infty$  περιλαμβάνει μόνο την πόλωση που δημιουργείται από επαγόμενα δίπολα και κυρίως λόγω ηλεκτρονικής πόλωσης γιατί στα οργανικά μόρια η ιοντική πόλωση θεωρείται αμελητέα. από την άλλη, η  $\epsilon_s$  περιλαμβάνει την πόλωση που οφείλεται στον προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων η οποία, ως πιο αργή διαδικασία, παρατηρείται σε σχετικά χαμηλές συχνότητες.

Η ποσότητα  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  είναι ανάλογη του εμβαδού κάτω από την κορυφή του  $\epsilon^*(\omega)$  στην Εικόνα 12, και αναφέρεται ως ένταση του μηχανισμού.

Για συστήματα, τα οποία επιβεβαιώνουν τη θεωρία Debye, τα διαγράμματα Cole-Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα  $\epsilon'$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 13. [52]

### 2.1.6 Συστήματα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Στην πραγματικότητα δεν ακολουθούν όλα τα συστήματα τις εξισώσεις Debye. Αυτό συμβαίνει διότι στην πράξη δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στα περισσότερα υγρά και στερεά, όπως τα πολυμερή, οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες ενώ οι κορυφές των απωλειών πιο πλατιές.

Για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί διάφορες εμπειρικές σχέσεις, όπως:

- ❖ *Εξίσωση Cole-Cole (C-C)*, η οποία έχει τη μορφή:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.28)$$

όπου,  $\tau_0$  ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και  $\alpha$  μία παράμετρος με τιμές  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Για  $\alpha=0$ , η σχέση (2.26) είναι ίδια με την εξίσωση Debye, ενώ η απόκλιση εξαρτάται από τη γωνία  $\alpha\pi/2$ .

- ❖ *Εξίσωση Cole-Davidson (C-D)*, με τη μορφή:

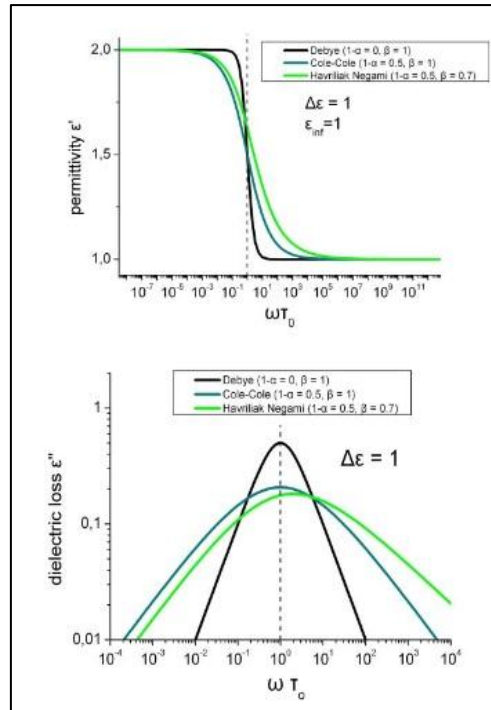
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.29)$$

όπου,  $\beta$  η παράμετρος με τιμές  $0 \leq \beta \leq 1$ . Για  $\beta=1$  προκύπτει και πάλι η εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν είναι συμμετρική γύρω από το  $\tau_0$  και η παράμετρος  $\beta$  καθορίζει το σχήμα.

- ❖ *Εξίσωση Havriliak-Negami (H-N)*, με την ακόλουθη μορφή:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.30)$$

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



**Εικόνα 14:** Διηλεκτρική διαπερατότητα  $\epsilon'$  Διηλεκτρικές απώλειες  $\epsilon''$  ως συνάρτηση του παράγοντα  $\omega$  για τα μοντέλα Debye, Cole-Cole, Havriliak-Negami

### 2.1.7 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού παρουσιάζει θερμοκρασιακή εξάρτηση, και συγκεκριμένα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό εξηγείται ως εξής, σκεφτόμενοι πως με αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται, αυτό οδηγεί σε αύξηση της ικανότητάς τους να προσανατολίζονται με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι πιο συχνά παρατηρούμενες μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης με τη θερμοκρασία περιγράφονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

➤ Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.31)$$

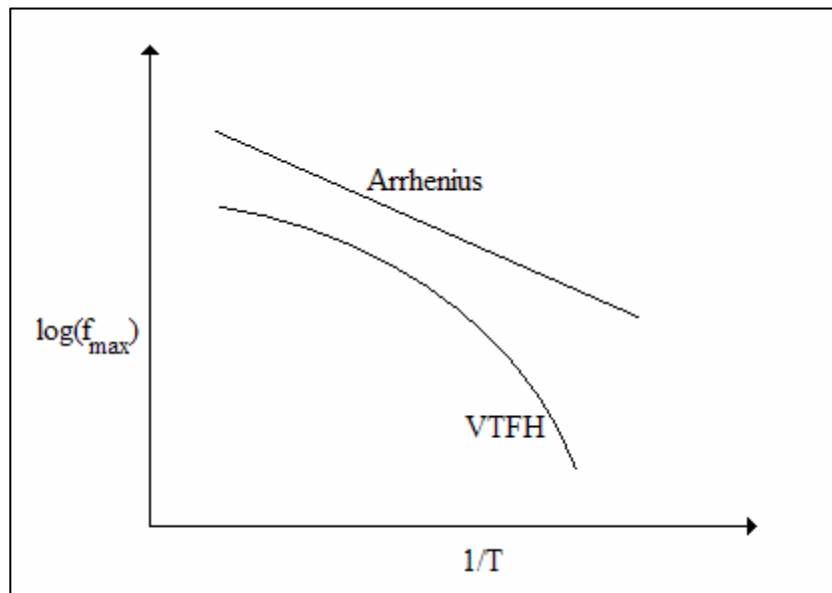
όπου,  $E_a$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού,  $\tau_0$  είναι ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός δίπολου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού  $E_a$  και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας και τέλος,  $k$ , η σταθερά Boltzmann.

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

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (2.32)$$

όπου,  $B$  είναι μια φαινομενολογική παράμετρος και  $T_0$ , η λεγόμενη θερμοκρασία Vogel, στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται. Και οι δύο παράμετροι είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας, όπως και ο  $\tau_0$ . Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων (και όχι ανεξάρτητες), όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την υαλώδη μετάβαση στα πολυμερικά υλικά.

Συνήθως, τα πειραματικά αποτελέσματα για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία παρουσιάζονται σε διαγράμματα  $\log(f_{\max})$  ως προς  $1/T$ , όπου  $f_{\max}$  είναι το  $1/2\pi$ . Οι δύο συναρτήσεις παίρνουν τότε τη μορφή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, το οποίο καλείται *Διάγραμμα Arrhenius*:



**Εικόνα 15: Διάγραμμα Arrhenius**

### 2.1.8 Αγωγιμότητα

Στη διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon^*(\omega)$ , εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης, συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας, οι οποίοι εμφανίζονται στο υλικό λόγω μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα, όταν πρόκειται για αγωγιμότητα συνεχούς DC αγωγιμότητα, συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο  $\sigma_0/\varepsilon_0\omega$ . Η αγωγιμότητα  $\sigma_0$ , ονομάζεται DC αγωγιμότητα και σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά της μηδενίζεται.[54]

Στην πράξη, ο όρος που χρησιμοποιείται για τη συνεισφορά της αγωγιμότητας στο  $\varepsilon''$  έχει τη γενική μορφή  $\sigma_0/\varepsilon_0\omega^s$  με  $0 < s \leq 1$ .

Επομένως, η διηλεκτρική σταθερά  $\epsilon''$  γράφεται ως εξής:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_{\mu}''(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 \omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.33)$$

όπου,  $\epsilon_{\mu}''(\omega)$  είναι η συνεισφορά από μηχανισμούς πόλωσης.

Σε κάθε υλικό, τα φορτία μπορούν να διαχωριστούν σε τρεις κατηγορίες:

- i. Τα ελεύθερα φορτία που μπορούν να κινηθούν μακροσκοπικά κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς  $\sigma_{dc}$ .
- ii. Τα ημιελεύθερα φορτία που η κίνησή τους στη δημιουργία πόλωσης και σε στατικές ( $\omega=0$ ) ή ημιστατικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην αγωγιμότητα συνεχούς.
- iii. Τα δέσμια φορτία, τα οποία συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού.

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά τη διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται, έτσι, μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου  $\sigma(\omega)$ , η οποία αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

## 2.2 ΤΟ ΝΕΡΟ ΣΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Το νερό είναι μια χημική ένωση, η οποία αποτελείται από ένα πολύ μικρό σε όγκο και μάζα μόριο. Οι ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό εκτεταμένων δικτύων δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι σπάνε και ξανασχηματίζονται συνεχώς.

Παρόλο που η διαδικασία απορρόφησης νερού γίνεται με διαφορετικούς τρόπους, όλα τα πολυμερή απορροφούν νερό σε μεγάλες ή μικρές ποσότητες. Η προσρόφηση νερού ευνοείται από το μικρό όγκο του μορίου, που επιτρέπει την εισαγωγή του σε πολύ μικρές κοιλότητες, οι οποίες εξαρχής υπάρχουν στη δομή του πολυμερούς. Η διάχυση του νερού μέσα σε ένα πολυμερικό υλικό επηρεάζεται από τη μικροδομή του πολυμερούς, την πολικότητα των τμημάτων του, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας, το πυκνό πακετάρισμα αλυσίδων, την ευκαμψία των μακρομορίων, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, την πυκνότητα σταυροδεσμών, τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις αλυσίδες, και το βαθμό διακλάδωσης του πολυμερούς. [61], [62]

### 2.2.1 Οργάνωση νερού στα πολυμερή

Οι πολικές ομάδες που βρίσκονται σε ένα μακρομόριο αποτελούν τις θέσεις δέσμησης του νερού. Έτσι, είναι προφανές ότι όσο περισσότερες πολικές ομάδες

έχει ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να απορροφά νερό. Όμως, οι μεταβολές που επιφέρει η υδάτωση δεν εξαρτώνται μόνο από τη συγκέντρωση του απορροφημένου νερού, αλλά και από τον τρόπο που τα μόρια αυτά οργανώνονται μέσα στο πολυμερές. Τα μόρια του νερού μπορούν να σχηματίζουν αφενός δεσμούς υδρογόνου με τις πολικές ομάδες των μακρομορίων, αλλά και με άλλα μόρια νερού. Έτσι, διακρίνονται δύο τύποι υδάτωσης, η υδρόφιλη και η υδρόφοβη.

- ❖ Υδρόφιλη υδάτωση: κατά την υδάτωση αυτή τα μόρια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με κάποια πολική ομάδα της αλυσίδας του πολυμερούς
- ❖ Υδρόφοβη υδάτωση: σε αυτήν την περίπτωση είτε απουσιάζουν οι πολικές ομάδες, είτε έχουν καταληφθεί ήδη από μόρια νερού οδηγώντας σε ανάπτυξη δεσμών ανάμεσα στα μόρια του πολυμερούς. Τα μόρια νερού, μη μπορώντας να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με το πολυμερές, αναδιατάσσονται και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα γειτονικά μόρια νερού. [61]

Οι αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται, μεταβάλλουν την κινητικότητα του συστήματος. Γενικά, η κινητικότητα των μορίων νερού κυμαίνεται μεταξύ δύο οριακών καταστάσεων, αυτής των δέσμιων μορίων που συγκρατούνται ισχυρά από το πολυμερές, και αυτής των ελεύθερων μορίων, τα οποία δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον του πολυμερούς και έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα.[55]

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού ανάμεσα σε αυτές τις καταστάσεις διαφοροποιούνται. Οι Higuchi et al.[63] πρότειναν ότι το νερό που προσροφάται από ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε τρεις φάσεις:

1. μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (non-freezable bound water)
2. κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (freezable bound water)
3. ελεύθερο νερό (free water)

Το μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό που προσροφάται από τα πολυμερή, δεν κρυσταλλώνεται ακόμα κι αν το υλικό ψυχθεί στους  $-100^{\circ}\text{C}$ . Το κρυσταλλωμένο νερό κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των  $0^{\circ}\text{C}$ , ενώ το ελεύθερο νερό κρυσταλλώνεται ακριβώς στους  $0^{\circ}\text{C}$ . Η συμπεριφορά αυτή του νερού μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της τριχοειδούς συμπύκνωσης, της συγκράτησης συσσωματωμάτων νερού από τις πολυμερικές αλυσίδες, ή τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού με τις πολικές ομάδες του υδρόφιλου πολυμερούς, είτε μέσω άλλων μορίων νερού. [63]

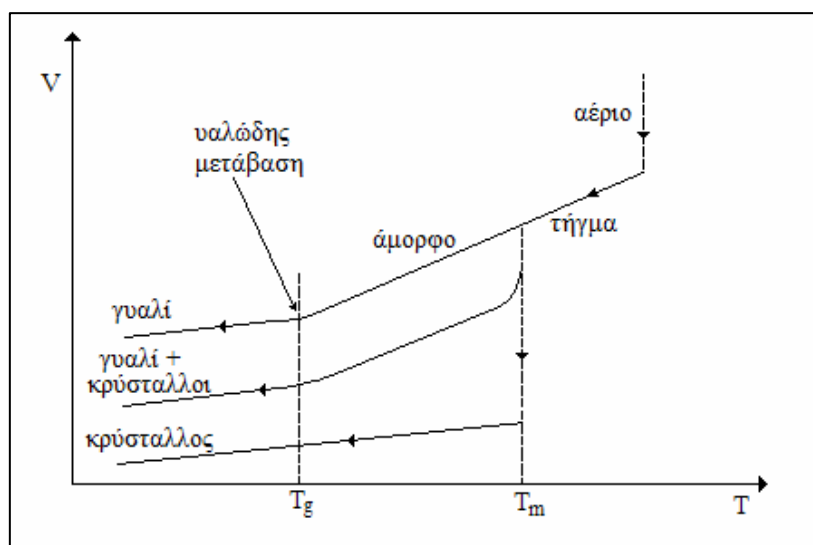
Το νερό που εισάγεται μέσα σε ένα πολυμερές δρα ως πλαστικοποιητής, δηλαδή ως ένα μέσο το οποίο αυξάνει την ευλυγισία των μακρομορίων καθιστώντας τα περισσότερα εύπλαστα. Οι μακροσκοπικές αυτές μεταβολές οφείλονται στο γεγονός ότι ένας πλαστικοποιητής μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, την κρυσταλλικότητα ή τη θερμοκρασία τήξης. [55]

Το φαινόμενο της πλαστικοποίησης λόγω υδάτωσης μπορεί να εξηγηθεί στηριζόμενοι στις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται με την εισαγωγή νερού. Η ικανότητα του νερού να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με συγκεκριμένες ομάδες του πολυμερούς συνεπάγεται την απομάκρυνση των αλυσίδων καθώς οι προϋπάρχοντες φυσικοί δεσμοί διασπώνται, αυξάνοντας έτσι την ευκινησία των μακρομορίων. Παράλληλα, τα μόρια του νερού έχουν μικρότερο μοριακό βάρος από το πολυμερές, μειώνοντας έτσι το μέσο μοριακό βάρος του συστήματος και αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο, διευκολύνοντας τις κινήσεις των αλυσίδων στο χώρο.[61]

## 2.3 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Στην άμορφη κατάσταση της ύλης συναντάται μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά, η οποία καλείται *υαλώδης μετάπτωση ή μετάβαση* (glass transition). Κατά τη μετάβαση αυτή, παρατηρείται ότι το υλικό κατά τη θέρμανσή του, και σε μια συγκεκριμένη τιμή της θερμοκρασίας, μεταβαίνει από την άκαμπτη (υαλώδη) φάση στην κομμώδη, στην οποία γίνεται πιο εύκαμπτο και μηχανικά εύπλαστο. Η χαρακτηριστική αυτή τιμή της θερμοκρασίας καλείται *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης*  $T_g$ , η γνώση της οποίας είναι πολύ σημαντική για την επιλογή των κατάλληλων υλικών για διάφορες εφαρμογές. [58], [55], [52]

Σε στενή περιοχή γύρω από την  $T_g$  αυτό που συμβαίνει είναι ότι μερικές ιδιότητες των άμορφων υλικών, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπιεστότητας και ειδικής θερμότητας, υφίστανται μια απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες, όπως ο όγκος, η ενθαλπία, και η εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία και πιο ομαλά (Εικόνα 16). Για τους προαναφερθέντας λόγους, θα φαινόταν λογικό η διεργασία αυτή να θεωρηθεί μετάβαση φάσης δεύτερης τάξης. Κάτι τέτοιο, όμως, δεν είναι ακριβές. Έτσι, η υαλώδης μετάβαση είναι μια φαινομενική μετάβαση δεύτερης τάξης.

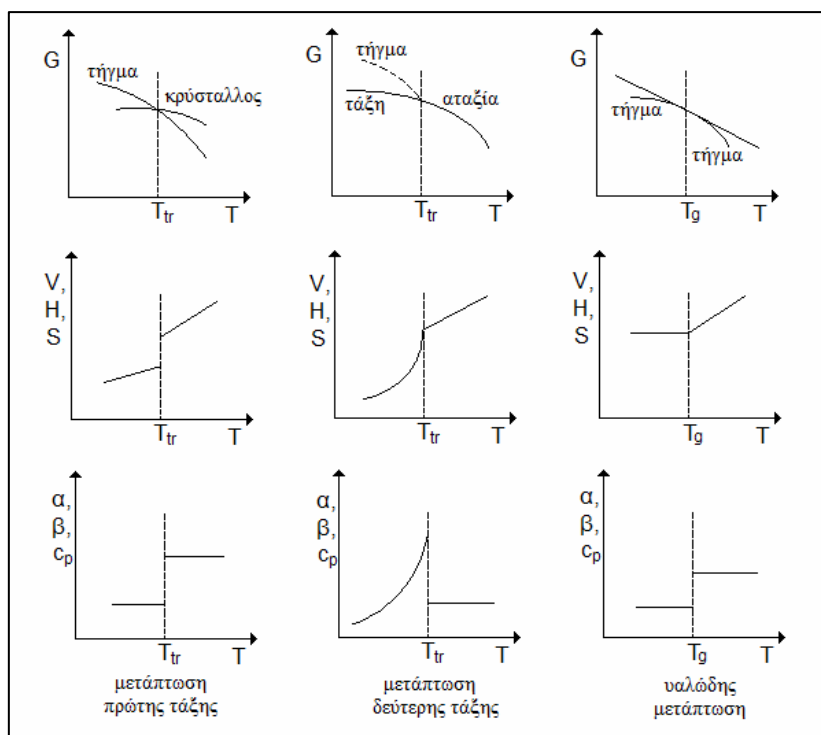


**Εικόνα 16:** Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία [52]

Η υαλώδης μετάβαση μπορεί να χαρακτηριστεί επίσης ως κινητικό φαινόμενο, διότι κατά την ψύξη του υγρού, όπου λαμβάνει χώρα η υπέρψυξη του και κατόπιν η μετάβασή του στην υαλώδη φάση, οι πολυμερικές αλυσίδες αδρανοποιούνται και τελικά “παγώνουν” σε μια άτακτη δομή. Αυτό συμβαίνει διότι η πολυπλοκότητα των μορίων και ο μεγάλος ρυθμός ψύξης δεν επιτρέπουν στα μόρια να διευθετηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να επέλθει η ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs, δηλαδή η κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η διπλή μορφή της υαλώδους μετάπτωσης (θερμοδυναμικό-κινητικό φαινόμενο) οδήγησε στην ανάπτυξη διαφορετικών θεωριών για την περιγραφή του φαινομένου. Υπάρχουν οι θεωρίες των κανονικών τρόπων, όπου τμήματα των πολυμερικών αλυσίδων θεωρούνται σκληρά στοιχεία που μπορούν να κινούνται με διάφορους τρόπους και σε συνδυασμό με τα γειτονικά τους μα δημιουργούν ένα συνολικό μηχανισμό διάχυσης των μακρομορίων (χαρακτηριστικό της κινητικής της κομμώδους κατάστασης).

Άλλες είναι οι θεωρίες ελεύθερου όγκου, σύμφωνα με τις οποίες, μέσα στον όγκο του πολυμερούς παρεμβάλλονται κενοί χώροι (οπές), μέσα στους οποίους μπορούν να μετατοπίζονται τμήματα των μακρομορίων, επιτυγχάνοντας έτσι την αυτοδιάχυσή τους. Είναι, δηλαδή, ο ελεύθερος όγκος του πολυμερούς, ο χώρος ανάμεσα στις μακροαλυσίδες που μπορεί να ανακατανέμεται χωρίς μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του πολυμερούς, προς την κατεύθυνση της αποκατάστασης θερμοδυναμικής ισορροπίας.



**Εικόνα 17:** Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις φάσης πρώτης και δεύτερης τάξης και η υαλώδης μετάπτωση. G': Ελεύθερη ενθαλπία, V: Όγκος, H: Ενθαλπία, S: Εντροπία, α: Συντελεστής θερμικής διαστολής, β: Συμπίεστοτητα και c<sub>p</sub>: Ειδική θερμότητα, T<sub>cr</sub> σημειώνεται γενικά η θερμοκρασία στην οποία συντελείται μετάπτωση φάσεων [58]

Σύμφωνα με τις παραπάνω θεωρίες, έχουν αναπτυχθεί μοντέλα που προβλέπουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς. Μπορεί, για παράδειγμα, να περιγραφεί η εξάρτηση της  $T_g$  από τη μεταβολή του μέσου βάρους  $\bar{M}$  του πολυμερούς, από την εξίσωση Fox:

$$T_g = T_\infty - \frac{K}{\bar{M}} \quad (2.34)$$

Όπου,  $T_\infty$  είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το πολυμερές απείρου μήκους και μοριακού βάρους και  $K$  σταθερά χαρακτηριστική για κάθε πολυμερές.

Στην περίπτωση ανάμιξης πολυμερών που είναι συμβατά (δηλαδή, που έχουν την ικανότητα ανάπτυξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων) και άρα αναμίξιμα, που το καθένα ξεχωριστά χαρακτηρίζεται από τη δική του  $T_g$ , παρατηρείται πειραματικώς ότι το μίγμα έχει μία τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Η αναμιξιμότητα των πολυμερών καθορίζεται θερμοδυναμικά από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Πιο συγκεκριμένα, η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης  $\Delta G_m$ , εξασφαλίζει την αναμιξιμότητα των πολυμερών. Δίνεται η σχέση:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.35)$$

Όπου,  $\Delta H_m$  και  $\Delta S_m$  είναι αντίστοιχα η ενθαλπία και η εντροπία ανάμιξης.

Για μίγματα αναμίξιμων πολυμερών έχουν προταθεί κάποιες εμπειρικές εξισώσεις που περιγράφουν τη μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του μίγματος ως συνάρτηση της κατά βάρους περιεκτικότητας  $w$  και της  $T_g$ , του εκάστοτε πολυμερούς.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιο χαρακτηριστικές εξισώσεις:

- ❖ Αθροιστικός κανόνας:  $T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$
- ❖ Εξίσωση Fox:  $\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$
- ❖ Εξίσωση Gordon-Taylor:  $T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$  όπου,  $k$  φαινομενική παράμετρος.
- ❖ Εξίσωση Couchman:  $\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g1} + k w_2 \ln T_{g2}}{w_1 + k w_2}$  όπου,  $k$  φαινομενική παράμετρος
- ❖ Εξίσωση Kwei:  $T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2$ , όπου,  $q$  παράμετρος αλληλεπίδρασης



## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

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

#### **3.1.1 Μέθοδος**

Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται η συμπεριφορά διαφόρων υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης. [54]

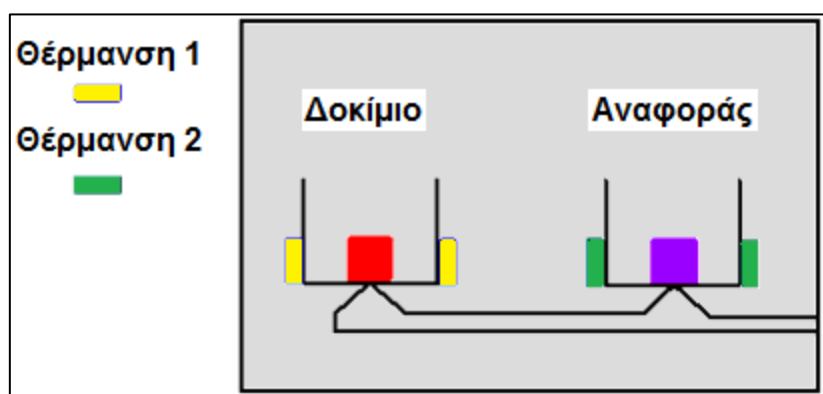
Έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης, χαρακτηρίζονται από τα εξής γνωρίσματα και πλεονεκτήματα:

- ❖ Είναι σχετικά απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούν και τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- ❖ Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ή βηματικώς).
- ❖ Οι ρυθμοί θέρμανσης που μπορούν να επιτευχθούν είναι περίπου 0.3 – 320K/min.
- ❖ Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του.
- ❖ Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου (~0.1 – 10mg)
- ❖ Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται ανάλογα με τις προτιμήσεις του πειραματιστή και μπορεί να μεταβληθεί εύκολα.
- ❖ Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες

Το βασικό μειονέκτημα αυτών των τεχνικών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντιδιαστολή με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Οι πειραματικές διατάξεις DSC διακρίνονται σε δύο τύπους, υπάρχουν διατάξεις ροής θερμότητας (heat flux) και αντιστάθμισης ισχύος (power compensation). Στην πρώτη περίπτωση, το εξεταζόμενο δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς βρίσκονται σε κοινό φούρνο. Η καλή θερμική επαφή μεταξύ αυτών εξασφαλίζεται μέσω ενός κοινού μεταλλικού δίσκου. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στην ειδική θερμότητα του δείγματος προκαλούν μια διαφορά θερμοκρασίας  $\Delta T$ , σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή μετράται και, στη συνέχεια, για δεδομένη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα. Στις διατάξεις

αντιστάθμισης ισχύος τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και επιδιώκεται η διατήρηση αυτών σε μια κοινή θερμοκρασία, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διεργασία που μελετάται.



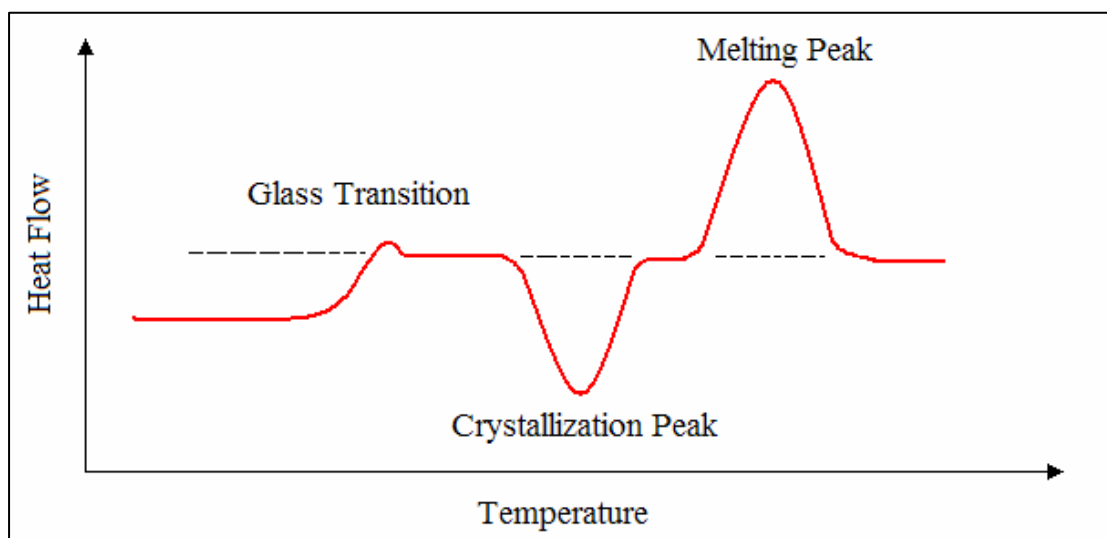
**Εικόνα 18:** DSC power compensation

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC).

Η διάταξη αυτή, μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα κατά τη θέρμανση ή την ψύξη, σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Με τη χρήση του καψιδίου επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και του αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

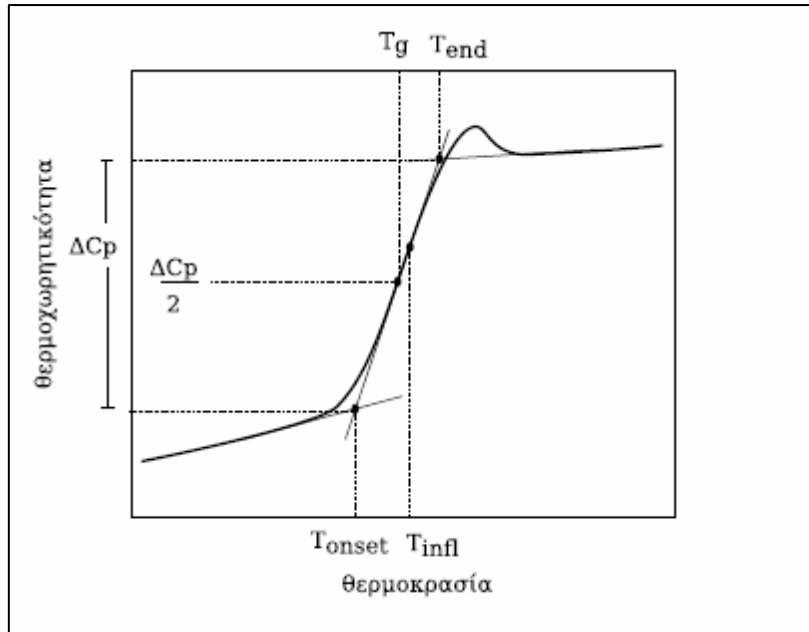
Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς διατηρείται ίση με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια θερμοζευγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς τους. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροής θερμότητας που απαιτεί ο

υποδοχέας με το υπό μελέτη δοκίμιο, σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Τελικά, από τη διάταξη αυτή, λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία.



**Εικόνα 19:** Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδους μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας

Στην Εικόνα 19, παρουσιάζεται ένα θερμόγραμμα που λαμβάνεται από μια διάταξη DSC, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, το υπό μελέτη δοκίμιο και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Αυξανόμενης της θερμοκρασίας, πρώτα προσεγγίζεται η περιοχή υαλώδους μετάβασης. Πρόκειται για ενδόθερμη διαδικασία, οπότε απαιτείται αύξηση της θερμικής ροής στο υλικό ώστε να διατηρηθεί σε θερμοκρασία ίδια με αυτή του δείγματος αναφοράς. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας  $c_p$ . Η μεταβολή, σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης, στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη  $\Delta c_p$ . Μέσω αυτού του μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό του τυχόντος ακινητοποιημένου πολυμερούς. Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης  $T_g$  υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος  $\Delta c_p$ .



**Εικόνα 20:** Υαλώδης μετάβαση πολυμερούς. Μέθοδος υπολογισμού  $T_g$

Το πολυμερές κρυσταλλώνεται (crystallization) σε υψηλότερη θερμοκρασία και η διαδικασία πραγματοποιείται με έκλυση θερμότητας (εξώθερμη διαδικασία). Στην περίπτωση αυτή, η ροή θερμότητας στο υπό μελέτη υλικό πρέπει να είναι μικρότερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το εμβαδόν της περιοχής που ορίζεται από την καταγραφόμενη κορυφή είναι ανάλογο με την ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$ . Σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες καταγράφεται η τήξη κρυσταλλικότητας (melting), η οποία είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και η ροή θερμότητας στο δοκίμιο είναι μεγαλύτερη από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Η αντίστοιχη κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης  $\Delta H_m$ . Η εξίσωση που περιγράφει τη χρονική μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_s - C_\gamma) \frac{dT_r}{dt} - RC_s \frac{d^2q}{dt^2} \quad (3.1)$$

Όπου,  $C_s$  και  $C_\gamma$  οι θερμοχωρητικότητες και  $T_s$  και  $T_\gamma$  οι θερμοκρασίες του υπό μελέτη δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς, αντίστοιχα. Ο παράγοντας  $R$  είναι η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας με το υπό μελέτη δείγμα και του περιβάλλοντος.

Επίσης, εάν είναι γνωστή η τιμή  $\Delta H_m$  του 100% κρυσταλλικού υλικού, τότε μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς ως εξής:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,100\%crystal}} \quad (3.2)$$

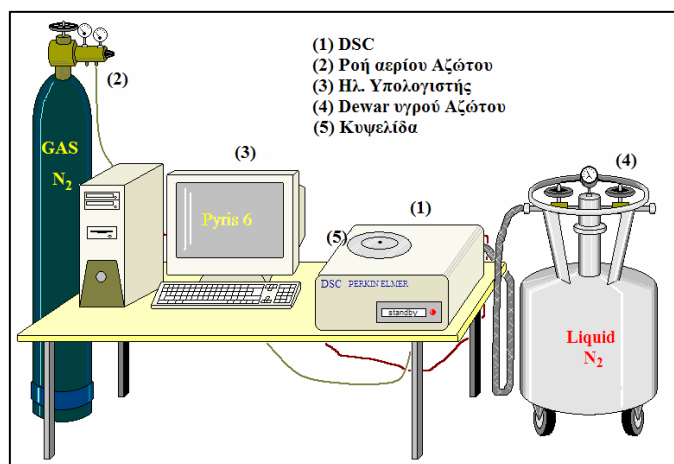
Θα πρέπει, επίσης, να σημειωθεί ότι η μικρή μάζα των δοκιμίων, που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση DSC, συνεπάγεται γρήγορη απόκριση των υλικών

στις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που επιτρέπει την παραδοχή ότι τα δύο δοκίμια βρίσκονται κάθε στιγμή στην ίδια θερμοκρασία.

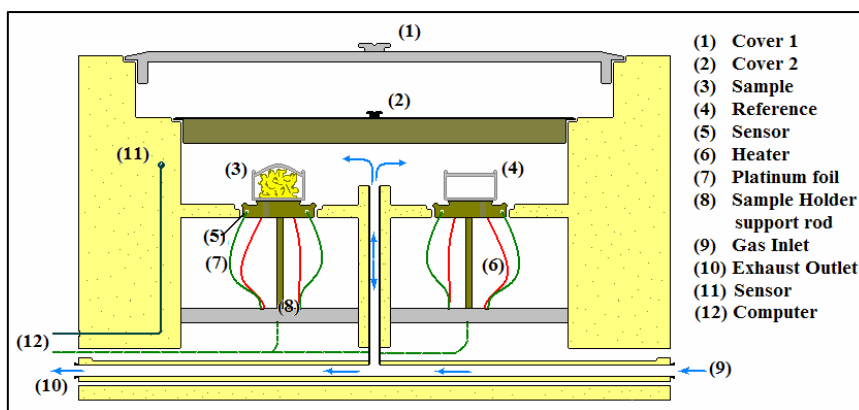
### 3.1.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας αποτελείται από:

1. Τη συσκευή Pyris 6 DSC, της εταιρίας Perkin Elmer, η οποία περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου – Νικελίου (Cr-10%, Ni-90%) και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια  $\pm 2\%$ . Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι  $-120^{\circ}\text{C}$  έως  $450^{\circ}\text{C}$  και η μέγιστη θερμική ισχύς που δύναται να παρέχει είναι  $\pm 450\text{mW}$ .
2. Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (Pyris Software for Windows), για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη διάταξη προσφέρεται ιδιαιτέρως για ισόθερμες μετρήσεις και μετρήσεις ταχείας ψύξης, στις οποίες αξιοποιούνται οι διαδικασίες quenching και annealing.
3. Παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου. Αυτές, χρησιμοποιούνται για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμίων.



**Εικόνα 21:** Πειραματική Διάταξη DSC



**Εικόνα 22:** Κυψελίδα μέτρησης DSC

## 3.2 ΤΕΧΝΙΚΗ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ (TSDC)

### 3.2.1 Μέθοδος

Η Τεχνική Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC) είναι μια ιδιαίτερη τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, η οποία χρησιμοποιείται συμπληρωματικά με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS), για τον πληρέστερο διηλεκτρικό χαρακτηρισμό ενός υλικού. [52], [53], [54], [59] Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι πολύ γρήγορα και χωρίς να καταστραφεί το δοκίμιο, δίνεται μια συνολική εικόνα των μηχανισμών σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο στάδια. Αρχικά, το υλικό πολώνεται, δηλαδή τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή. Εφαρμόζεται σε αυτούς μία επιθυμητή συνεχής τάση  $V_p$  για χρονικό διάστημα  $t_p$  στη θερμοκρασία πόλωσης  $T_p$ . Οι συνθήκες αυτές επιλέγονται έτσι ώστε να επέλθει κορεσμός στην πόλωση, δηλαδή ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης  $\tau(T_p)$ , των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού).

Στη συνέχεια, το δοκίμιο ψύχεται με το πεδίο να είναι σε εφαρμογή έως ότου φτάσει σε μια επιθυμητή ελάχιστη θερμοκρασία  $T_o$ . Η θερμοκρασία αυτή επιλέγεται να είναι πολύ χαμηλή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης  $\tau(T_o)$  ακόμη και του πιο αργού μηχανισμού να είναι πολύ μεγάλος. Έτσι, μετά την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό παραμένει πολωμένο. Έπειτα, οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται μέσω ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου και το υλικό θερμαίνεται υπό σταθερό ρυθμό  $b$ .

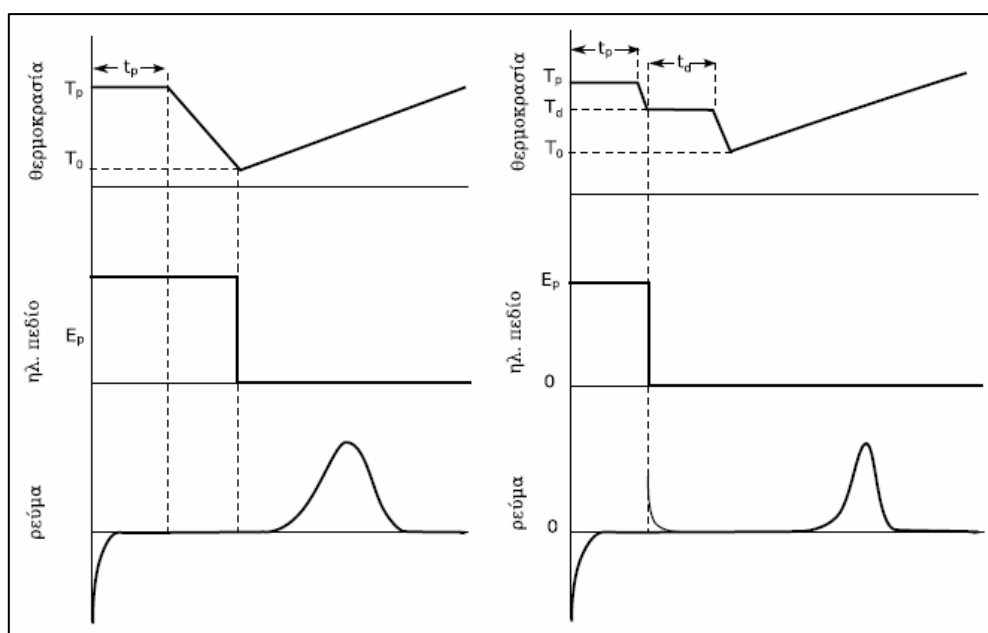
Με την προσφορά θερμότητας στο υλικό, ο χρόνος αποκατάστασης των διπόλων μειώνεται. Όταν γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, το υλικό ξεκινά να αποπολώνεται σταδιακά. Η αποπόλωση έχει σαν αποτέλεσμα να απελευθερώνονται από τους οπλισμούς του πυκνωτή τα φορτία που είχαν αναπτυχθεί για την

εξισορρόπηση της πόλωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα.

Η καταγραφή των άμεσων πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται με ένα διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, το οποίο καλείται *Θερμόγραμμα Αποπόλωσης*. Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή αντιστοιχούν σε διάφορους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι κυριότερες πληροφορίες που διεξάγονται από ένα θερμόγραμμα αποπόλωσης είναι:

- Οι θερμοκρασίες μεγίστου  $T_m$  του ρεύματος αποπόλωσης και η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά (ένταση του μηχανισμού)  $\Delta\epsilon$ .
- Πληροφορίες για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.

Κατά την παύση της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην αποπόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού. Στα υλικά με μόνιμα δίπολα, ο αποπροσανατολισμός και η τυχαία ανακατανομή των πολικών ομάδων του υλικού είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός καταστροφής της υπάρχουσας πόλωσης. Είναι θερμικώς ενεργή διαδικασία και είναι δυνατόν να επισπευσθεί μέσω της θέρμανσης του υλικού.



**Εικόνα 23:** Μεταβολή της θερμοκρασίας, του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του παρατηρούμενου θερμορεύματος αποπόλωσης κατά τη διάρκεια πειράματος TSDC (αριστερά) και πειράματος επιλεκτικής πόλωσης (δεξιά)

Εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς, τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως εμφανίζουν και μηχανισμούς φορτίων χώρου. Πρόκειται για φορτία ομογενώς αποθηκευμένα μέσα στο υλικό, κυρίως κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατά τη θέρμανση, καθίστανται πιο ευκίνητα και ουδετεροποιούνται, είτε στα ηλεκτρόδια είτε μέσα στο

διηλεκτρικό, μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα αντίθετα φορτία. Σε υψηλές θερμοκρασίες, η κίνηση των φορτίων χώρου συνοδεύεται και από έναν άλλο μηχανισμό, ο οποίος οδηγεί στην εκφόρτισή τους, την επανασύνδεση με φορείς που παράγονται θερμικά, ομοιόμορφα μέσα στο δοκίμιο, όταν ουδέτερες οντότητες διαχωρίζονται σε θετικά και αρνητικά φορτία. Ο δεύτερος αυτός μηχανισμός είναι υπεύθυνος για την αγωγιμότητα του υλικού, που μπορεί να είναι ηλεκτρονική ή ιοντική. Η ισχυρή εξάρτηση της πόλωσης φορτίων χώρου από τις πειραματικές συνθήκες (πεδίο, θερμοκρασία και χρόνο), ο τύπος των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις του δοκιμίου και το ίδιο το υλικό, είναι βασικοί παράγοντες που βοηθούν στη διάκρισή της από τη διπολική πόλωση.

Σε υλικά που είναι μη ομογενή (ή γενικά έχουν μικρό βαθμό ομοιογένειας) συσσωρεύονται φορτία στις διαχωριστικές επιφάνειες των περιοχών διαφορετικών φάσεων. Οι περιοχές αυτές μπορεί να είναι άμορφες, με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, ή κρυσταλλικές, με μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Η συσσώρευση φορτίων σε αυτές τις διαχωριστικές επιφάνειες ονομάζεται ενδοεπιφανειακή πόλωση ή τύπου Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Η πολικότητα και η αγωγιμότητα που χαρακτηρίζουν τις φάσεις του υλικού, επιδρούν καταλυτικά στην ενδοεπιφανειακή πόλωση.

Κατά το στάδιο της αποπόλωσης, και αν υποθεθεί ότι ο μηχανισμός είναι τύπου Debye, η πυκνότητα του ρεύματος που προκαλείται από την αποπόλωση του μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_o}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (3.3)$$

Στην περίπτωση που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι τύπου Arrhenius, τότε είναι:

$$J(T) = \frac{P_o}{\tau_o} \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{1}{b \cdot \tau_o} \int_{T_o}^T \exp\left(\frac{E}{kT'}\right) dT'\right) \quad (3.4)$$

όπου, E είναι η ενέργεια ενεργοποίησης.

Η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής αποπόλωσης δίνεται από τη σχέση:

- i.  $T_m = \sqrt{\frac{bE}{kT(T_m)}}$ , εάν ο χρόνος αποκατάστασης περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius
- ii.  $T_m = T_o + \sqrt{\frac{bB}{\tau(T_m)}}$ , εάν ο χρόνος αποκατάστασης ακολουθεί την εξίσωση VTF

Επειδή η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία αντιστοιχεί η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης, είναι σχετικά στενή, είναι δύσκολο να διακριθούν πειραματικώς οι διαφορετικές εξαρτήσεις των χρόνων αποκατάστασης. Για το λόγο αυτό, τις περισσότερες φορές εφαρμόζεται η εξίσωση (3.4) ακόμα και στην περίπτωση που είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά του μηχανισμού δεν είναι τύπου Arrhenius. Οι τιμές τις ενέργειας ενεργοποίησης E, που λαμβάνονται τότε, δε θα



πρέπει να θεωρείται ότι είναι πραγματικές ή αντιπροσωπευτικές, παρά μόνον ως ενεργές τιμές. Μια προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού της φαινόμενης ενέργειας ενεργοποίησης είναι αυτή του εύρους στο μισό ύψος της κορυφής. Η σχέση που δίνει την εκτίμηση αυτή είναι:

$$E_a = \frac{T_1 T_m}{7940(T_m - T_1)} \quad (3.5)$$

Σε σχέση με την πρόβλεψη της εξίσωσης (3.3), το μέσο εύρος των πειραματικών θερμορευμάτων είναι συνήθως μεγαλύτερο και η μορφή των θερμορευμάτων πλησιάζει περισσότερο προς τη συμμετρική, λόγω του ότι η αποκατάσταση των διπόλων δεν είναι πραγματικά τύπου Debye. Για την περιγραφή των πειραματικών κορυφών, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα δίπολα χαρακτηρίζονται από μια κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Αν, για παράδειγμα, θεωρηθεί η σχέση Arrhenius, μπορεί να υπάρχει κατανομή είτε στον προεκθετικό παράγοντα είτε στην ενέργεια ενεργοποίησης. Επεκτείνοντας την εξίσωση (3.4), αν ληφθούν υπόψη τέτοιες κατανομές, τότε σε πολλές περιπτώσεις τα πειραματικά θερμογράμματα αναπαράγονται ικανοποιητικά.

Η συνεισφορά μιας κορυφής θερμορευμάτων αποπόλωσης στη στατική διηλεκτρική σταθερά προκύπτει από τη σχέση:

$$\Delta \epsilon = \frac{P_e(T_p)}{\epsilon_0 E_p} = \frac{Q}{\epsilon_0 E_p S} = \frac{1}{b \epsilon_0 E_p S} \int I(T') dT' \quad (3.6)$$

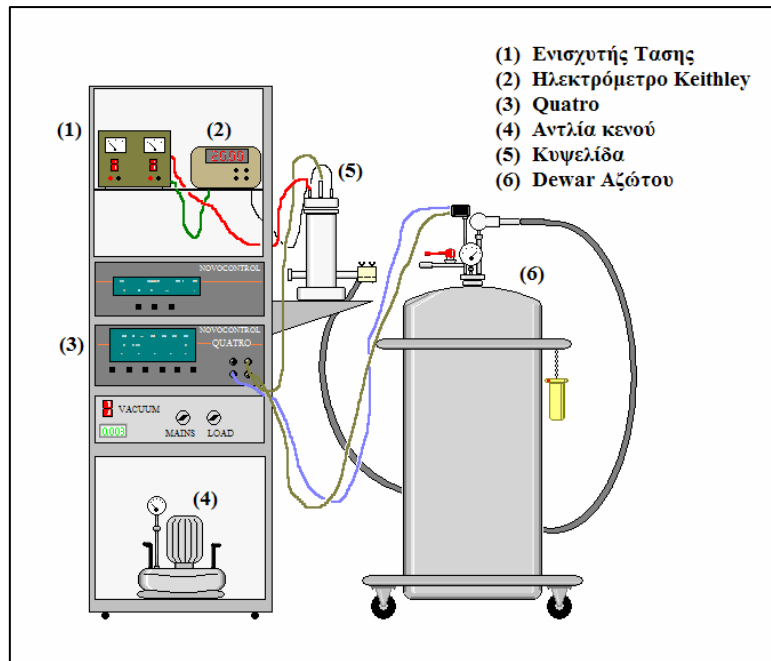
όπου, Q είναι το φορτίο αποπόλωσης, το οποίο είναι ανάλογο του εμβαδού του μηχανισμού. Το εμβαδόν αυτό προκύπτει από την απλή ολοκλήρωση του θερμορευματος, S το εμβαδόν του διηλεκτρικού και E<sub>p</sub> το πεδίο πόλωσης.

### 3.2.2 Πειραματική διάταξη

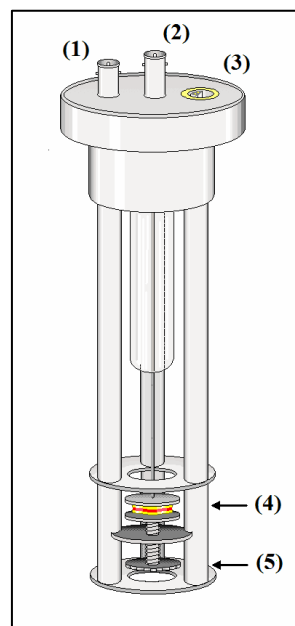
Οι μετρήσεις TSDC πραγματοποιήθηκαν στη διάταξη του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (Εικόνα 24) του Τομέα Φυσικής ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ.

Η διάταξη περιλαμβάνει τα εξής:

- i. Κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο, μεταξύ δύο ηλεκτροδίων (οπλισμών), (Εικόνα 25)
- ii. Ηλεκτρόμετρο Keithley, το οποίο συνδεδεμένο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
- iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. Ως τέτοιο, χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol.
- iv. Dewar υγρού αζώτου
- v. Αντλία κενού



**Εικόνα 24:** Πειραματική Διάταξη TSDC



**Εικόνα 25:** Κυψελίδα μέτρησης TSDC: (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης, (2) Θέση ηλεκτρομέτρου, (3) Υποδοχή θερμοζεύγους για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, (4) Θέση τοποθέτησης δοκιμίου, (5) Κοιλίας σύσφιξης

### 3.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

#### 3.3.1 Μέθοδος

Η διηλεκτρική σταθερά (2.14) είναι το μέγεθος που περιγράφει τη διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού. Για το λόγο αυτό, στις αντίστοιχες πειραματικές μεθόδους

μετρώνται τα μεγέθη  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ . Σε όλες σχεδόν τις μεθόδους, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε έναν κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λ.π.), προκύπτουν τα μεγέθη  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ . Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις είναι από  $10^{-5}$ - $10^{-4}$ Hz μέχρι  $2 \cdot 10^{10}$ Hz. Η μεγάλη αυτή περιοχή συχνοτήτων δεν μπορεί να καλυφθεί με μία μόνο πειραματική τεχνική. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε *τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου* (μεταβλητή συχνότητα) και *τεχνικές στην περιοχή του χρόνου*. [54], [60]

Στη συγκεκριμένη μελέτη, εφαρμόζεται η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), στην περιοχή  $10^{-1}$ - $10^6$ Hz και χρησιμοποιούνται οι εξής διατάξεις:

- i. Γέφυρα Διηλεκτρικών Μετρήσεων
- ii. Αναλυτής Απόκρισης Συχνότητας (Frequency Response Analyzer, FRA)

Γενικά, στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας που πραγματοποιούνται με τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου, για συχνότητες μικρότερες των 10MHz, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ ηλεκτροδίων σχηματίζοντας έναν πυκνωτή, στον οποίο εφαρμόζεται μικρού πλάτους (1V) ηλεκτρικό σήμα και μελετάται η απόκριση του συστήματος.

Όταν εφαρμοστεί στο πυκνωτή μια εναλλασσόμενη τάση  $V^*(\omega)$  και αυτός διαρρέεται από ρεύμα έντασης  $I^*(\omega)$ , τότε η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση  $Z^*(\omega)$  ορίζεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (3.7)$$

Όπου,  $Y^*(\omega)$  είναι η σύνθετη αγωγιμότητα.

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται στον πυκνωτή μία αρμονικώς μεταβαλλόμενη ηλεκτρική τάση της μορφής:

$$V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \cdot \exp(i\omega t)] \quad (3.8)$$

Τότε, το φορτίο που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης, είναι:

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) \cdot V^*(\omega, t) \quad (3.9)$$

Όπου,  $C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega)$  είναι η σύνθετη χωρητικότητα, η οποία στην περίπτωση πυκνωτή με τέλειο μονωτικό υλικό ή κενό ανάμεσα στους οπλισμούς του είναι το πραγματικό μέγεθος  $C^*(\omega) = C_0$ .

Η ένταση του ρεύματος  $I^*(\omega, t)$ , που διέρχεται από το κλειστό κύκλωμα, δίνεται από τη σχέση:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (3.10)$$

Όταν είναι  $C^*(\omega) = C_0$ , τότε το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\pi/2$  και η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (3.11)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\varphi < \pi/2$ , αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες, η μία εκ των οποίων είναι σύμφωνη με την τάση (και εκφράζει την απώλεια ενέργειας στο διηλεκτρικό λόγω αγωγιμότητας), ενώ η άλλη προηγείται της τάσης κατά  $\pi/2$ . Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία  $\delta$ , έτσι ώστε  $\varphi + \delta = \pi/2$ . Η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$  ονομάζεται *εφαπτομένη απωλειών* και δίνεται από τη σχέση:

$$\tan \delta = -\frac{\text{Im } C^*}{\text{Re } C^*} \quad (3.12)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση δίνεται από τη σχέση:

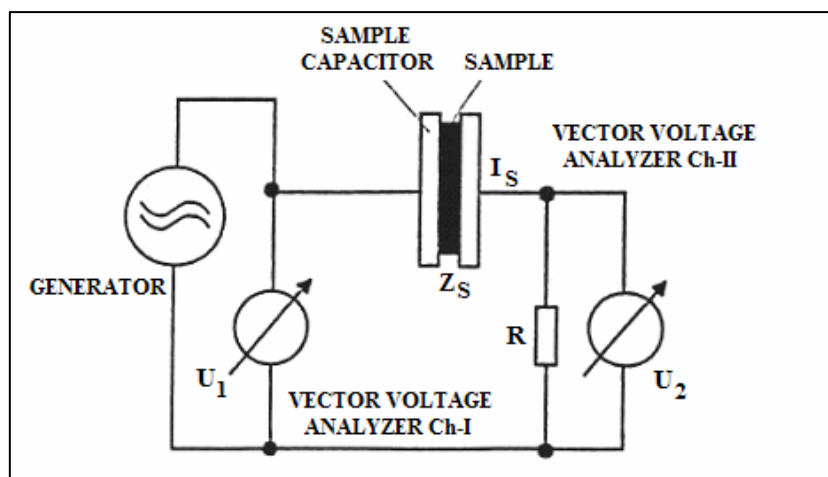
$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (3.13)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό ισχύει:  $C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) C_0$ .

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις φαίνεται ότι η μέτρηση της  $Z^*(\omega)$  επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και στη συνέχεια της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού.

Στην Εικόνα 26 περιγράφεται ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας FRA, όπου μία γεννήτρια παρέχει την εναλλασσόμενη τάση  $U_1(\omega)$ . αυτή εφαρμόζεται στο δοκίμιο, που βρίσκεται μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Η αντίσταση  $R$  μετασχηματίζει το ρεύμα  $I_s(\omega)$ , που διαρρέει το δοκίμιο, σε μια τάση  $U_2(\omega)$ . Τα πλάτη και οι φάσεις των τάσεων  $U_1(\omega)$  και  $U_2(\omega)$  μετρώνται μέσω κατάλληλων βολτομέτρων. Τότε, η μιγαδική σύνθετη αντίσταση του δοκιμίου  $Z_s(\omega)$ , υπολογίζεται από τη σχέση:

$$Z_s(\omega) = \frac{U_s(\omega)}{I_s(\omega)} = R \left( \frac{U_1(\omega)}{U_2(\omega)} - 1 \right) \quad (3.14)$$

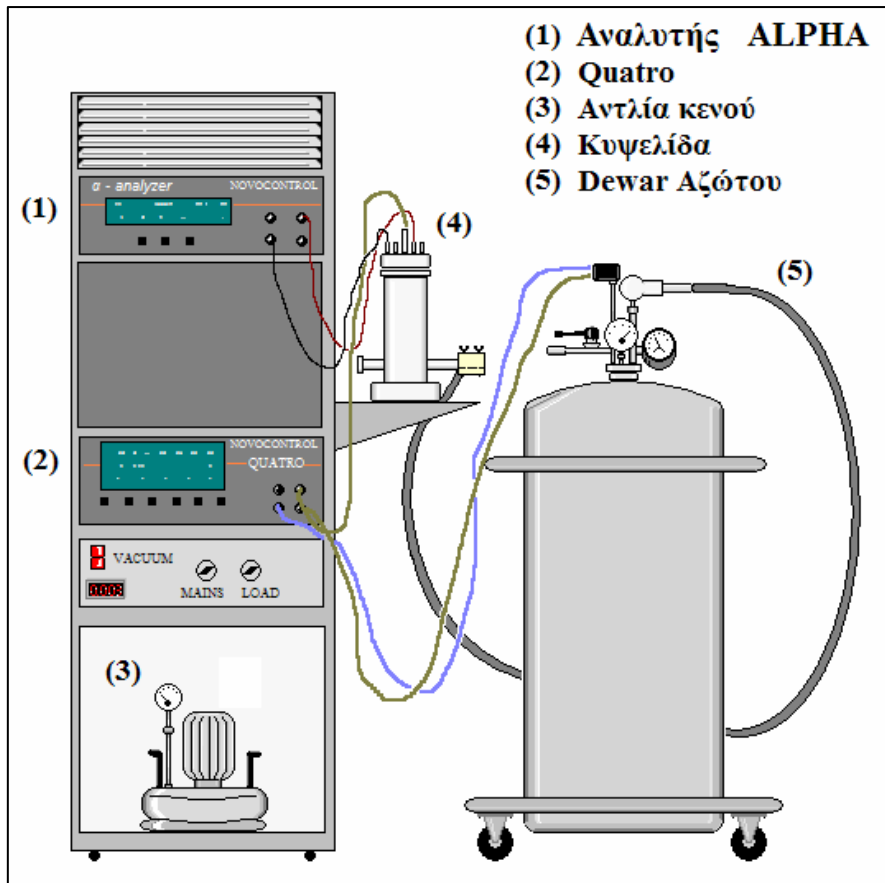


**Εικόνα 26:** Αναλυτής απόκρισης συχνότητας (FRA)

### 3.3.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη DRS του εργαστηρίου φαίνεται στην Εικόνα 27 και περιλαμβάνει:

- i. Κυβελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων/οπλισμών.
- ii. Ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιείται ο Alpha-analyzer της Novocontrol, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10mΩ-100MΩ και διακριτική ικανότητα  $\tan \delta < 10^{-4}$  ( $10^{-2}$ - $10^6$ Hz).
- iii. Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της Novocontrol.
- iv. Dewar υγρού αζώτου.
- v. Αντλία κενού.



**Εικόνα 27:** Πειραματική διάταξη DRS

### 3.3.3 Σχέση μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS

Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, σε σταθερή θερμοκρασία και μεταβλητή συχνότητα, ένας μηχανισμός εκδηλώνεται σε τόσο υψηλότερες συχνότητες όσο πιο μικρός είναι ο αντίστοιχος του χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης. Στις ισόχρονες μετρήσεις (σταθερή συχνότητα), μηχανισμός εμφανίζεται σε τόσο υψηλότερες θερμοκρασίες όσο πιο γρήγορος είναι, δηλαδή όταν έχει μεγάλο χρόνο διηλεκτρικής αποκατάστασης. Συχνά, αποδίδεται μια ισοδύναμη συχνότητα στη μέθοδο TSDC, ως συχνότητα στην οποία θα εμφανιζόταν μέγιστο στις διηλεκτρικές απώλειες, σε ένα ισόθερμο πείραμα, για θερμοκρασία ίση με τη θερμοκρασία μεγίστου των TSDC.

Όταν η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης είναι του τύπου Arrhenius, προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{ισ.} = \frac{1}{2\pi} \frac{bW}{kT_M^2} \quad (3.15)$$

Όπου,  $\omega_{ic}\tau = 2\pi f_{ic}\tau = 1$ .

Ενώ για θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης τύπου VTF προκύπτει ότι η ισοδύναμη συχνότητα είναι:

$$f_{\sigma} = \frac{bB}{2\pi(T_m - T_0)^2} \quad (3.16)$$

Για τυπικές τιμές των παραμέτρων έχει υπολογισθεί ότι:  $f_{\sigma} = 10^{-4} - 10^{-2} \text{Hz}$ .

Συχνά, χρησιμοποιείται ως ισοδύναμη συχνότητα η τιμή που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100sec, δηλαδή  $f_{\sigma} = 1.6 \text{mHz}$ .

Σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους διηλεκτρικής αποκατάστασης, η μέθοδος TSDC υπερέχει ως προς την ευαισθησία και τη διηλεκτρική ικανότητα. Η ευαισθησία της μεθόδου επιτυγχάνεται με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα, τα οποία ανιχνεύουν πολύ ασθενή ηλεκτρικά σήματα, σε συνδυασμό με τη χαμηλή θερμοκρασία, όπου διεξάγεται το πείραμα. Η μεγάλη διηλεκτρική ικανότητα οφείλεται στη μικρή ισοδύναμη συχνότητα που χαρακτηρίζει τη μέθοδο. Το μέσο εύρος των μηχανισμών αποκατάστασης ελαττώνεται με τη μείωση της συχνότητας  $\omega$ , με την οποία μελετώνται. Έτσι, με τη μέθοδο TSDC επιτυγχάνεται διαχωρισμός διάφορων μηχανισμών στη χαμηλή θερμοκρασία λειτουργίας της μεθόδου, οι οποίοι αλληλεπικαλύπτονται στα κλασικά πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

### 3.4 ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΥΔΑΤΩΣΗ – ESI

#### 3.4.1 Μέθοδος

Με τη μέθοδο ισόθερμης υδάτωσης (Equilibrium Sorption Isotherms, ESI) μελετάται η υδροφιλικότητα ενός υλικού σε διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας. Η μέθοδος στηρίζεται στην καταγραφή ενός μεγέθους (όπως η κατά βάρος συγκέντρωση, η κατ' όγκο συγκέντρωση ή ο αριθμός γραμμομορίων) που εκφράζει την ποσότητα του απορροφημένου νερού σε κάποιο υλικό ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης των ατμών του νερού που περιβάλλουν το υλικό, δηλαδή της σχετικής υγρασίας (Relative Humidity – RH) ή ενεργότητας του νερού. [61], [64]

Η κατά βάρος υδάτωση ενός υλικού μπορεί να υπολογισθεί με βάση τη σχέση:

$$h = \frac{m_{\text{water}}}{m_{\text{dry}}} \quad (3.17)$$

όπου,  $m_{\text{dry}}$  είναι η μάζα του ξηρού δοκιμίου και  $m_{\text{water}}$  η μάζα του απορροφημένου νερού που υπολογίζεται αν από τη μάζα του ενυδατωμένου υλικού αφαιρεθεί η  $m_{\text{dry}}$ .

Τα μοντέλα ισόθερμης υδάτωσης που έχουν προταθεί προβλέπουν την ποσότητα του νερού που απορροφάται από τα υλικά για συγκεκριμένη σχετική πίεση ατμών λαμβάνοντας υπόψη συχνά και μοντέλα δομής υλικού. Δεν υπάρχει κάποιο μοντέλο που να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα για όλες τις τιμές σχετικής υγρασίας, ούτε και για όλα τα υλικά.

Η πιο απλή σχέση που έχει προταθεί για τις καμπύλες ισόθερμης υδάτωσης και που ισχύει για πολλά πολυμερή σε χαμηλές τιμές RH, είναι ο νόμος του Henry, σύμφωνα με τον οποίο η ποσότητα του νερού που απορροφάται είναι ανάλογη της τάσης των ατμών του νερού.

$$h = k_D * \alpha \quad (3.18)$$

όπου,  $k_D$  είναι μια σταθερά και  $\alpha$  είναι η μερική πίεση των ατμών νερού ( $\alpha = P/P_0$ ), με  $P$  συμβολίζεται η πίεση των ατμών νερού.

Η καμπύλη υδάτωσης που προκύπτει είναι μια ευθεία γραμμή. Στο νόμο του Henry περιλαμβάνεται η παραδοχή σύμφωνα με την οποία η διασπορά των μορίων του νερού στο πολυμερές είναι ομογενής.

Σε μεγάλες υδατώσεις  $\alpha > 0.5$ , τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις απόκλιση από τη γραμμικότητα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ των μορίων του νερού και του πολυμερούς, αλλά και μεταξύ των μορίων του νερού.

Στο μοντέλο Flory-Huggins, η υδάτωση θεωρείται μια τυχαία ανάμειξη πολυμερούς και νερού. Σε αυτό το μοντέλο λαμβάνεται υπόψη η δημιουργία συσσωματωμάτων νερού (μη τυχαία ανάμειξη). Επιπροσθέτως, έχουν προταθεί τα μοντέλα των Zimm και Lunberg που ασχολούνται με τη δημιουργία συσσωματωμάτων νερού κατά την υδάτωση για μεγάλες τιμές του  $\alpha$ .

Έτσι, ο νόμος του Henry παίρνει συχνά τη μορφή:

$$\frac{1}{h_N} = \frac{k_1}{\alpha} \quad (3.19)$$

Όπου,  $h_N$  είναι η υδάτωση που ακολουθεί το νόμο του Henry.

Η καμπύλη της σχέσης αυτής είναι όμως γραμμική και για τα πειραματικά δεδομένα που δεν ακολουθούν τη σχέση 3.18. Τα πειραματικά δεδομένα τότε περιγράφονται από την εμπειρική εξίσωση:

$$\frac{1}{h} = \frac{k_1}{\alpha} - k_2 \quad (3.20)$$

Όπου, ο όρος  $k_2$  μεταβάλλεται ανάλογα με το ρυθμό υδάτωσης και είναι αυτός που διαφοροποιεί τις σχέσεις 3.19 και 3.20.

Ορίζεται, ακόμα, ως βοηθητικό μέγεθος, ο αριθμός Ne, που είναι ένα μέτρο των επιπλέον μορίων νερού που απορροφά το πολυμερές, σε μεγάλες τιμές σχετικής υγρασίας, και υπολογίζεται ως εξής:

$$Ne = \frac{h}{h_N} = \frac{k_1}{k_1 - k_2 \alpha} = 1 + k_2 h \quad (3.21)$$



Ο αριθμός  $N_e$  εκφράζει την απόκλιση της απορροφημένης ποσότητας νερού λόγω της μη τυχαίας ανάμειξης του πολυμερούς και του νερού.

Η απόκλιση από τη γραμμικότητα για μεγάλες τιμές των μερικών πιέσεων των ατμών αλλά και η διαφορά κλίσης της καμπύλης ισόθερμης υδάτωσης σε χαμηλή τάση ατμών μπορεί να εξηγηθεί από τη σχέση BET. Το μοντέλο αυτό ανήκει σε εκείνα που θεωρούν θέσεις υδάτωσης στο πολυμερές, όπου συνδέονται τα πρώτα μόρια νερού που απορροφούνται. Τα επόμενα μόρια νερού συνδέονται με τα ήδη υπάρχοντα, σχηματίζοντας διάφορα επίπεδα, με θερμοδυναμικές παραμέτρους για αυτά ίδιες με αυτές του νερού σε υγρή κατάσταση, αλλά διαφορετικές με εκείνες που ισχύουν στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης. Μια έκφραση της εξίσωσης που προκύπτει περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c_a}{(1-a)(1-a+c_a)} \quad (3.22)$$

Όπου,  $n$  είναι ο αριθμός των μορίων του νερού που απορροφούνται ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα,  $n_m$  ο αριθμός των θέσεων απορρόφησης ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα πολυμερούς (εκφράζει τις θέσεις πρωτογενούς υδάτωσης) και  $C$  μια σταθερά που εκφράζει το λόγο των σταθερών σύνδεσης των μορίων νερού σε πρωτογενή υδάτωση προς αυτές που συνδέονται με τα μόρια νερού που έχουν χαρακτηριστικά νερού σε υγρή φάση.

Πρακτικά, τα αποτελέσματα των μετρήσεων υδάτωσης εκφράζονται καλύτερα μέσω της σχέσης *Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)*, η οποία απορρέει από τη σχέση BET. Σύμφωνα με τη GAB:

$$h(a) = h_m \frac{c \cdot f \cdot a}{(1-f \cdot a)(1+(c-1)f \cdot a)} \quad (3.23)$$

όπου,  $h_m$  είναι η υδάτωση πρώτου επιπέδου και  $f$  είναι η σταθερά που εκφράζει την αναλογία χημικών δυναμικών των μορίων νερού στο δεύτερο και τα διαδοχικά επίπεδα υδάτωσης (ημιδέσμιο νερό) προς αυτό των υπολοίπων μορίων νερού (συσσωματωμάτων).

Η εξίσωση περιγράφει καλώς συστήματα σχετικής υγρασίας έως και 98%.

### 3.4.2 Πειραματική διάταξη

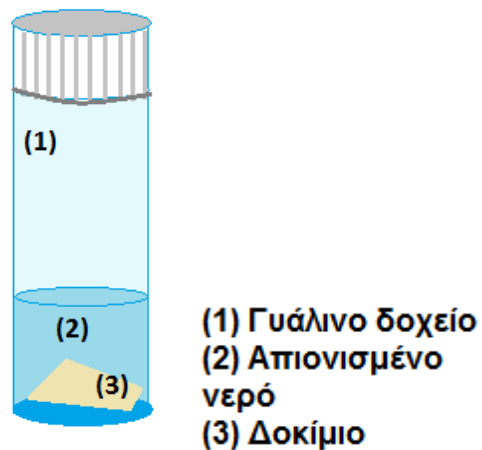
Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου TA Instruments VTI-SA-plus Analyser (water and organic vapor sorption isotherms, 15°C to 150°C) φαίνεται στην Εικόνα 28:



**Εικόνα 28:** Πειραματική διάταξη VTI

### 3.5 ΕΜΒΑΠΤΙΣΗ ΣΕ ΝΕΡΟ – Immersion

Τα υλικά παραμένουν μέσα σε απιονισμένο νερό και ύστερα υπολογίζεται το ποσοστό του προσροφημένου νερού σύμφωνα με τη σχέση 3.17. Τα μοντέλα που προτάθηκαν παραπάνω δεν ισχύουν σε αυτήν την περίπτωση καθώς αναφέρονται στη μέθοδο ισορροπίας σε υδρατμούς.



**Εικόνα 29:** Διάταξη για τη διεξαγωγή της εμβάπτισης

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΥΛΙΚΑ**

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής μελετήθηκε η βακτηριακή κυτταρίνη (bacterial cellulose – BC), ένας πολυσακχαρίτης με ευρεία χρήση. Η BC που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι καθαρή BC, χωρίς καμία πρόσμιξη.

Το γένος *Gluconacetobacter saccharivorans* (LMG 1582) απομονώθηκε από Kombucha Tea Mat [68] και καλλιεργήθηκε στους 30°C για 21 ημέρες. Μετά από αυτήν την περίοδο, η BC σε μορφή γέλης (gel) αφαιρέθηκε και καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό. Προκειμένου να απομακρυνθούν τα βακτήρια και το μέσο καλλιέργειας, οι μεμβράνες της BC υπέστησαν βρασμό σε NaOH συγκέντρωσης 0.1M στους 70°C για 90min, και ακολούθως καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό. Ύστερα, η γέλη πιάστηκε και ήρθε σε μορφή φιλμ. Τα συγκεκριμένα δείγματα παρασκευάστηκαν στο Department of Mechanical Engineering του Catholic University στο Περού, από την επιστημονική ομάδα του Fernando G. Torres. [67]

Ακόμα, το είδος αυτό της BC είναι το ίδιο με το γένος *Acetobacter*, με βάση τη βάση δεδομένων του LPSN bacterio.net, όπου τα αποκαλούν “συνώνυμη ορολογία”.

### **4.1 Προετοιμασία δειγμάτων – κωδικοποίηση ονομάτων**

Η μορφή των δειγμάτων BC φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί.



**Εικόνα 30: Φίλμ BC**

Ως «native» αποκαλούμε τα δείγματα που επιλέξαμε να μετρηθούν στην αρχική τους κατάσταση χωρίς κάποια παρέμβαση. Τα ενυδατωμένα δείγματα επιτεύχθηκαν τοποθετώντας τα σε ερμητικά σφραγισμένες γυάλες με διαλύματα κορεσμένων αλάτων, τα οποία δημιουργούσαν μια επιθυμητή σχετική υγρασία στο περιβάλλον της γυάλας κάθε φορά. Ακόμα, προκειμένου να πετύχουμε μεγαλύτερα ποσοστά υδάτωσης, κάποια δείγματα εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό. Τέλος, για ξηρά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι, τη μία φορά τα τοποθετήσαμε σε γυάλα με πεντοξείδιο του φωσφόρου και τη δεύτερη, σε φούρνο υπό κενό στους 90°C για 24 ώρες.

Στην Εικόνα 32, παρακάτω, παρουσιάζονται όλα τα ποσοστά υδάτωσης που επιτεύχθηκαν για κάθε είδος μέτρησης. Τα ποσοστά υπολογίστηκαν, θεωρώντας πως το υλικό στη «native» κατάσταση περιέχει 0.02wt% νερό, έτσι, υπολογίζουμε πρώτα

τη μάζα που θεωρητικά το δείγμα θα είχε αν ήταν στην ξηρή κατάσταση με βάση τη σχέση που ακολουθεί:

$$m_{dry} = m_{native} - 0.02\%m_{native} \quad (4.1)$$

Ακολουθώντας, υπολογίζουμε το ποσοστό του νερού που τελικά έχει απορροφήσει το δείγμα προς μέτρηση με βάση την παρακάτω σχέση:

$$h = \frac{m_{dry} - m_{hydrated\ sample}}{m_{dry}} 100\% \quad (4.2)$$

Σε αυτό το σημείο, αναφέρουμε πως, κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκε πως το υλικό εμφάνιζε γρήγορη απώλεια του νερού που είχε απορροφήσει από τη στιγμή που αφαιρείτο από τις γυάλες μέχρι να τοποθετηθεί στην κυψελίδα του οργάνου για τη μέτρηση. Επομένως, ενδέχεται να υπεισέρχονται υπολογιστικά σφάλματα στην τιμή του κλάσματος νερού που υπολογίστηκε σε σχέση με το πραγματικό.

Οι Krystynowicz et al. σε μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων των δειγμάτων BC που συντίθεται είτε σε σταθερές καλλιέργειες ή σε οριζόντια ζυμωτή αποκάλυψε ότι η κυτταρίνη από σταθερές καλλιέργειες εμφάνιζε πολύ υψηλότερη τιμή του μέτρου ελαστικότητας του Young, αλλά μια πολύ χαμηλότερη ικανότητα συγκράτησης νερού [71]. Γεγονός που ίσως να εξηγεί το πρόβλημα που συναντήσαμε σχετικά με τη συγκράτηση του νερού στα δείγματά μας και τα ψευδή κλάσματα ύδατος.

Ακόμα, για τα δείγματα που εμβάπτιστηκαν σε απιονισμένο νερό, προκειμένου να πετύχουμε τα μεγαλύτερα ποσοστά υδάτωσης, ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο λόγω της παραπάνω παρατήρησης, δηλαδή ότι τα δείγματα χάνουν γρήγορα το κλάσμα νερού που απορρόφησαν. Δεδομένων των ποσοστών υδάτωσης που θέλαμε να πετύχουμε, και με βάση τις σχέσεις (4.1) και (4.2), υπολογίσαμε τη μάζα που θα έπρεπε να αποκτήσει το δείγμα μετά την εμβάπτισή του στο απιονισμένο νερό. Έτσι, ελέγχαμε τη μάζα του και άρα το νερό που θα έχει απορροφήσει. Εδώ, σημειώνουμε πως έγιναν προσπάθειες να επιτύχουμε ισορρόπηση της μάζας των δειγμάτων που προέρχονταν από εμβάπτιση, τοποθετώντας τα σε ερμητικά σφραγισμένα γυάλινα δοχεία και στη συνέχεια τοποθετώντας τα σε γυάλες σε ατμόσφαιρα σχετικής υγρασίας 100% για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Παρόλα αυτά, δεν ήταν δυνατή η αποκατάσταση της ισορροπίας της μάζας των δειγμάτων και ενδεχομένως η ομογενής υδάτωση.

Η υδάτωση των δειγμάτων που μετρήθηκαν με τη μέθοδο DSC πραγματοποιήθηκε αποκλειστικά μέσω εμβάπτισης σε απιονισμένο νερό, για το λόγο ότι η ενυδάτωση από ατμούς ήταν δύσκολο να επιτευχθεί, λόγω του μικρού μεγέθους των δειγμάτων και, επομένως, της άμεσης απώλειας νερού κατά τη διαδικασία των πειραμάτων.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται όλα τα επιτευχθέντα ποσοστά υδάτωσης και η κωδικοποίηση των δειγμάτων, για κάθε μέτρηση. Όπως φαίνεται

στον παρακάτω πίνακα, δείγματα που βρίσκονταν για ίδιο χρονικό διάστημα σε γυάλα με τις ίδιες συνθήκες υγρασίας δεν πετύχαιναν τα ίδια ποσοστά υδάτωσης. Για τη σχετική υγρασία 98% (Rh98), το ένα από τα δύο δείγματα εμφάνισε κάποιες δομές, οι οποίες φαίνονται στην εικόνα που ακολουθεί, με αποτέλεσμα να μη γίνει μέτρηση TSDC.



**Εικόνα 31:** Δομές σε δείγμα που βρισκόταν στη γυάλα με υγρασία 98%

	DRS	TSDC		DSC
Φούρνος	-	-	Φούρνος	-
$P_2O_5$ (1)	1.9wt%	0.14wt%	Ατόφιο	2wt%
$P_2O_5$ (2)	1.2wt%	-	Εμβάπτιση	4wt%
Rh19	1.75wt%	0.51wt%		6wt%
Ατόφιο	2wt%	2wt%		8wt%
Rh33	4.6wt%	11.06wt%		10wt%
Rh54	5.04wt%	10.81wt%		12wt%
Rh75	4.1wt%	3.3wt%		14wt%
Rh85	12wt%	7.36wt%		20wt%
Rh98	7.56wt%	-		22wt%
Im1	33wt%	35wt%		25wt%
Im2	40wt%	24wt%		27wt%
Im3	14wt%	40wt%		28wt%
Im4	10wt%			29wt%
Im5	16wt%			30wt%
Im6	35wt%			35wt%
Im7	20wt%			41wt%
Im8	25wt%	30wt. %		

**Εικόνα 32:** Συγκεντρωτικός πίνακας ποσοστών υδάτωσης για κάθε είδος μέτρησης (Im συντόμευση για εμβάπτιση από τη λέξη immersion)

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ**

### **5.1 Ισόθερμη Υδάτωση – ESI**

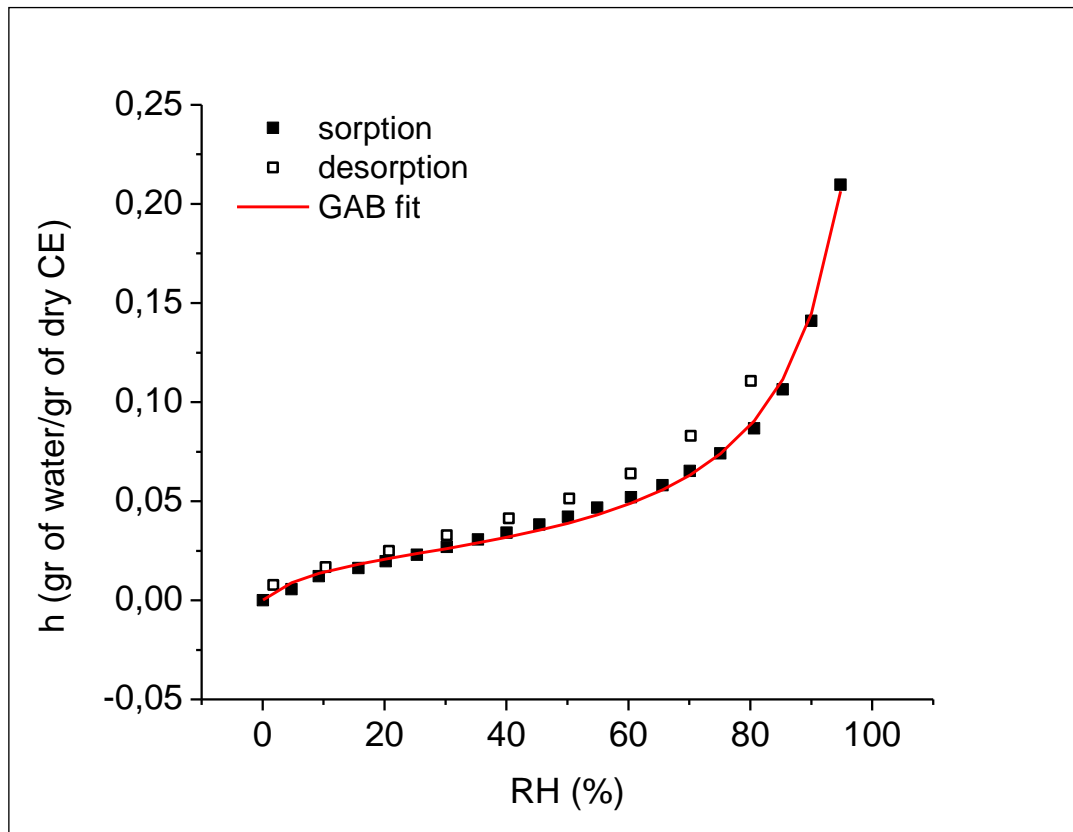
Για τη μέτρηση ισόθερμης υδάτωσης (ESI), χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα, το οποίο δεν είχε υποστεί καμία αλλαγή, όπως για παράδειγμα εμβάπτιση σε νερό ή τοποθέτηση σε σφραγισμένα δοχεία υπό την επίδραση υδατικών διαλυμάτων αλάτων. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η δραστηριότητα του νερού  $a_w$  (σχετική υγρασία, rh) κυμάνθηκε μεταξύ 0,20 και 0,97. Η επίτευξη της ισορροπίας και των τελικών βαρών προσδιορίστηκε με τη συνεχή παρακολούθηση του βάρους του δείγματος χρησιμοποιώντας μια Bosch SAE 200 ισορροπία με  $10^{-4}$  g ευαισθησία.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ρόφησης – εκρόφησης φαίνονται στην Σχήμα 1. Η διαδικασία ρόφησης φαίνεται με τα μαύρα τετράγωνα (sorption) ενώ η διαδικασία εκρόφησης (desorption) με τα ανοιχτά τετράγωνα. Ξεκινώντας με τα δεδομένα ρόφησης, παρατηρείται μια πρώτη γραμμική περιοχή για τιμές σχετικής υγρασίας RH% από 10 έως 70., η οποία ακολουθείται από μία παρέκκλιση από τη γραμμική περιοχή για τιμές RH% > 70.

Η εξίσωση Guggenheim – Anderson – de Boer (GAB) [73]:

$$\frac{h}{h_m} = \frac{c \cdot f \cdot a_w}{(1 - f \cdot a_w) \cdot [1 + (c - 1) \cdot f \cdot a_w]} \quad (5.1)$$

προσαρμόστηκε στα πειραματικά δεδομένα. Σε αυτήν την εξίσωση,  $h_m$  είναι η περιεκτικότητα σε νερό που αντιστοιχεί σε μόρια νερού τα οποία συνδέονται άμεσα με θέσεις ρόφησης (πρωτογενείς θέσεις υδάτωσης, πρώτο στρώμα ρόφησης), ενώ  $c$  και  $f$  είναι παράμετροι που σχετίζονται με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των μορίων στο πρώτο στρώμα ρόφησης και αυτών στα δεύτερα και υψηλότερα στρώματα και μεταξύ των μορίων νερού στο δεύτερο και σε ανώτερα στρώματα ρόφησης και στο χύδην νερό αντίστοιχα.



**Σχήμα 1:** Ποσοστό νερού συναρτήσει της σχετικής υγρασίας

Οι μετρήσεις ισόθερμης υδάτωσης (ESI) έδειξαν φαινόμενα υστέρησης στην εκρόφηση, γεγονός που σημαίνει ότι το δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερο κλάσμα νερού (ή κλάσμα υδάτωσης) κατά την εκρόφηση, σε σχέση με αυτό κατά τη ρόφηση, για συγκρίσιμες τιμές σχετικής υγρασίας. Το γεγονός αυτό, δηλώνει είτε ότι η υδάτωση προκαλεί μη αντιστρεπτές δομικές αλλαγές στο δοκίμιο, είτε ότι μόρια νερού παγιδεύονται στο δίκτυο της BC. Ανάλογα φαινόμενα υστέρησης έχουν παρατηρηθεί και σε μετρήσεις της ινώδους πρωτεΐνης Ελαστίνης. [65] Επιπλέον, υπολογίστηκε ένα κρίσιμο ποσοστό νερού, ήτοι 0.02 (g νερού/g BC), το οποίο αντιστοιχεί σε μόρια νερού που είναι προσροφημένα σε πρωταρχικές θέσεις υδάτωσης και δεν συμμετέχουν σε σχηματισμούς συσσωματωμάτων νερού (clusters).

## 5.2 Μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης - DSC

Για τα πειράματα θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Pyris 6 DSC διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, κατασκευής Perkin – Elmer, του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π.. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν κύκλοι ψύξης και θέρμανσης. Οι μετρήσεις έγιναν, κυρίως, στο θερμοκρασιακό εύρος -120°C έως 20°C με ρυθμό 10°C/min σε κάθε κύκλο.

Σκοπός μας σε αυτή τη μέτρηση είναι να παρατηρήσουμε κρυσταλλικότητα, να καταγράψουμε τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και ψύξης, καθώς και να υπολογιστούν οι τιμές των παρακάτω μεγεθών: ειδική θερμότητα  $\Delta C_p$ ,

ενθαλπία τήξης  $\Delta H_m$ , και ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$ . Με τη βοήθεια της σχέσης (3.2) και των τιμών της ενθαλπίας τήξης, υπολογίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας  $X_c$ . Ως ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλωμένου νερού χρησιμοποιείται η τιμή  $\Delta H_m = 333.55$  J/gr, η οποία βρίσκεται στη βιβλιογραφία. Κατόπιν, υπολογίζεται το ποσοστό του κρυσταλλωμένου και μη κρυσταλλωμένου νερού με βάση τις παρακάτω σχέσεις:

$$\chi_{crw} = \frac{\frac{\Delta H_{\text{δείγματος}}}{333,55}}{h_w} \quad (5.2)$$

$$\chi_{ucw} = 1 - \chi_{crw} \quad (5.3)$$

Εδώ υπενθυμίζουμε πως όλα τα ποσοστά έχουν προκύψει μόνο από εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων λόγω της γρήγορης απώλειας του νερού που συγκρατούν, είναι η εξής:

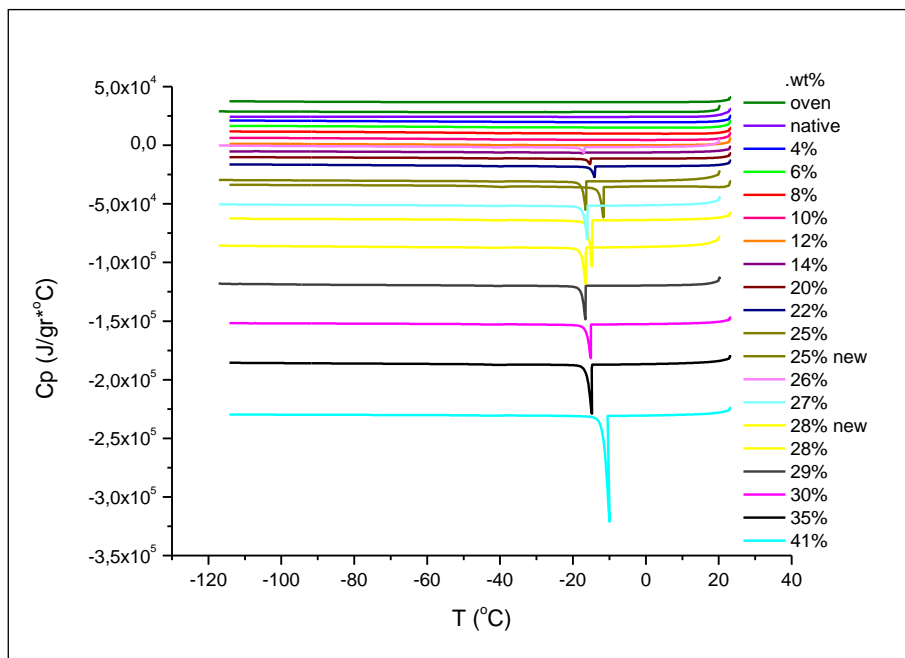
- αρχικά τοποθετούμε την ειδική κυψελίδα στη ζυγαριά και τη μηδενίζουμε με αυτή
- στη συνέχεια υπολογίζουμε τη μάζα που θα πρέπει να αποκτήσει το δείγμα ύστερα από την εμβάπτιση στο απιονισμένο νερό ώστε να πετύχουμε το επιθυμητό κλάσμα ύδατος
- αφήνουμε το δείγμα να απορροφήσει νερό, πάντα σε ποσότητα μεγαλύτερη από την επιθυμητή
- ύστερα το καθαρίζουμε καλά, ώστε να αφαιρέσουμε το επιφανειακό νερό
- ακολούθως το τοποθετούμε στη ζυγαριά μέσα στην ανοιχτή κυψελίδα και το αφήνουμε να χάσει νερό μέχρι να εμφανιστεί στην οθόνη η μάζα που μας ενδιαφέρει, το οποίο και καταγράφουμε
- μόλις γίνει το παραπάνω, σφραγίζουμε την κυψελίδα

Ακόμα, οι ειδικές αλουμινένιες κυψελίδες της συγκεκριμένης συσκευής που χρησιμοποιήσαμε είναι low mass, δηλαδή κατάλληλες για δείγματα με πολύ μικρή μάζα, και παράλληλα δεν επιτρέπουν στο δείγμα να είναι ερμητικά σφραγισμένο, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πιθανές αλλαγές στο ποσοστό υδάτωσης κατά τη μεταφορά του από το σημείο παρασκευής έως την τοποθέτησή του στη συσκευή.

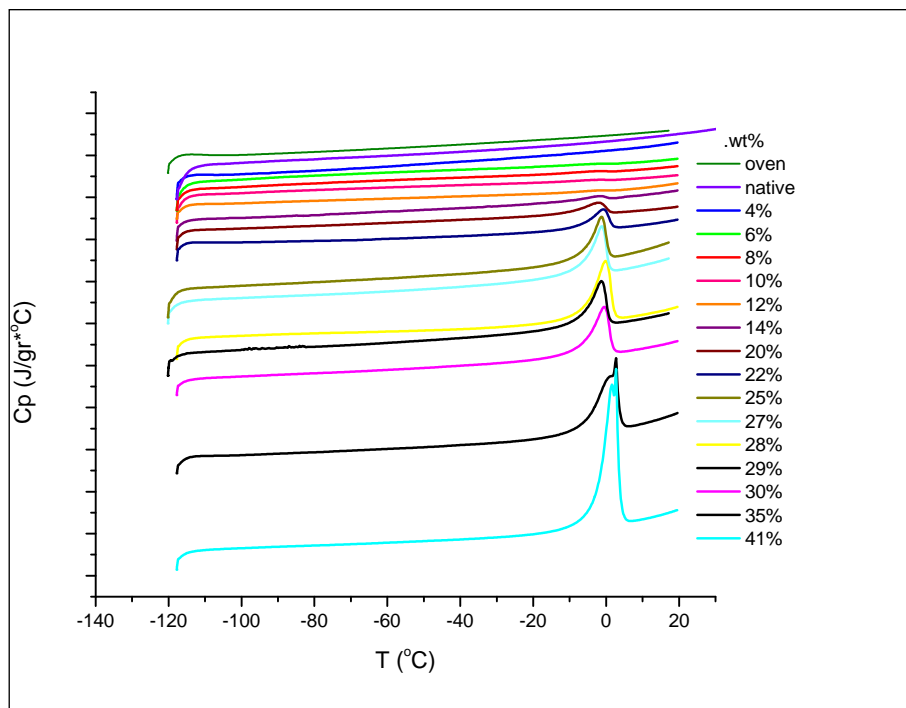
Στα σχήματα (2) και (3) που ακολουθούν παρουσιάζονται τα συγκριτικά θερμογράμματα DSC όλων των δειγμάτων. Ψύξη από τους 20°C έως τους -120°C με ρυθμό 10°C/min και ακολούθως θέρμανση από τους -120°C έως τους 20°C με ρυθμό 10°C/min.

Το δείγμα που μετρήθηκε ως ξηρό (dry), προέρχεται από ξήρανση σε φούρνο στους 91°C για 72 ώρες.



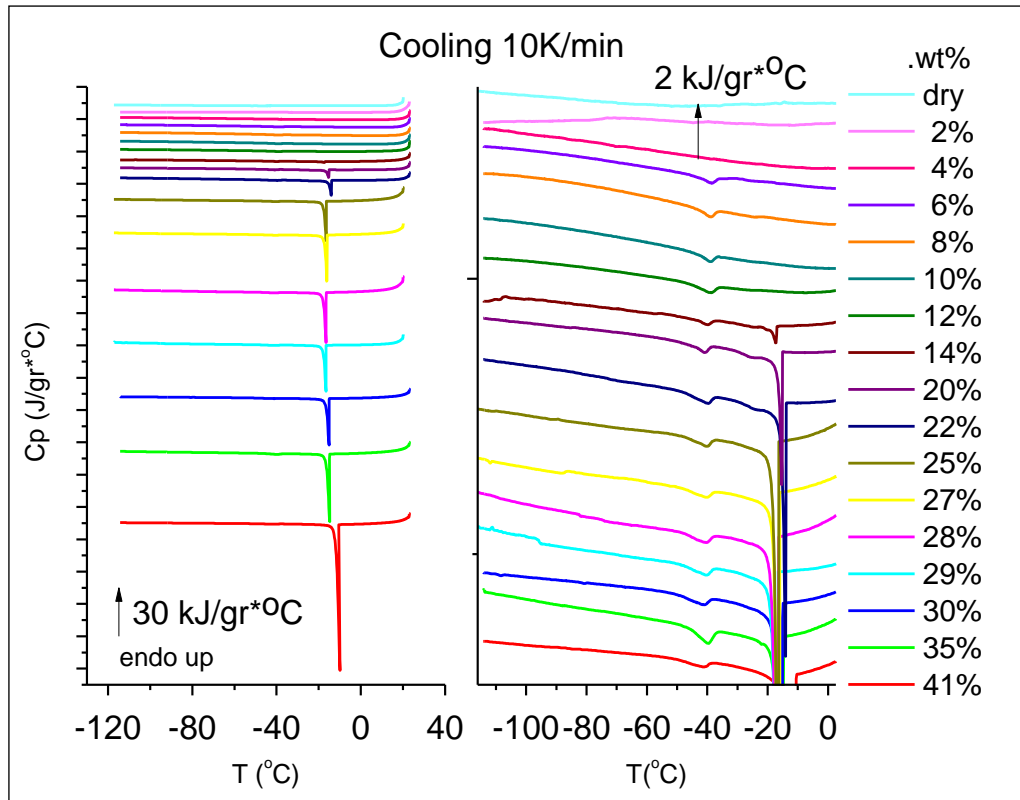


**Σχήμα 2:** Θερμόγραμμα ψύξης μέτρησης DSC για όλα τα δοκίμια από 20°C έως -120°C



**Σχήμα 3:** Θερμόγραμμα θέρμανσης μέτρησης DSC για όλα τα δοκίμια από -120°C έως 20°C

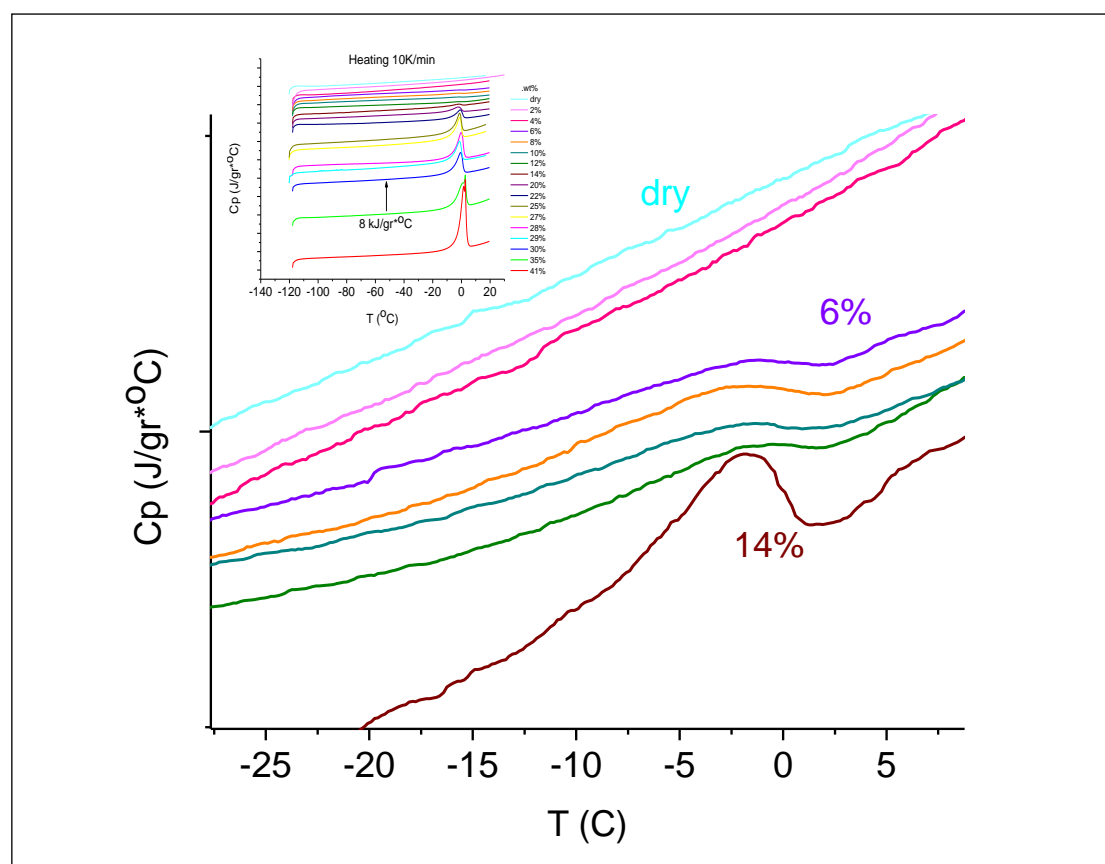
Για καλύτερη ευκρίνεια, στα παραπάνω διαγράμματα, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται μεγεθυμένα στα σχήματα (4) και (5) που ακολουθούν:



**Σχήμα 4:** Θερμογράμμα ψύξης μετρήσεων DSC για κάθε δείγμα

Στο σχήμα 4, παρατηρούμε πως για τα δείγματα ξηρό, 2wt% και 4wt% δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα κρυστάλλωσης. Η κρυστάλλωση του νερού λαμβάνει χώρα για τα δείγματα με κλάσμα ύδατος 4wt% έως 40wt%. Κατά την ψύξη καταγράφονται δύο κύριες κορυφές κρυστάλλωσης του νερού, οι οποίες πιθανόν να οφείλονται σε διαφορετικά είδη πάγου. Η πρώτη εντοπίζεται στο εύρος 6wt% έως 40wt% με θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c \cong -40^\circ\text{C}$  και η ενθαλπία κρυστάλλωσής της δεν επηρεάζεται σημαντικά με αύξηση του βαθμού υδάτωσης. Μια δεύτερη, πιο έντονη, κορυφή κρυστάλλωσης καταγράφηκε για τα δείγματα 14wt% έως 40wt%, με θερμοκρασία κρυστάλλωσης  $T_c \cong -16^\circ\text{C}$ . Η ενθαλπία κρυστάλλωσης αυτής της κορυφής φαίνεται να αυξάνει με αύξηση του κλάσματος ύδατος. Η πρώτη κορυφή αποδίδεται σε πρωταρχικές μορφές κρυστάλλων πάγου, και εμφανίζεται πρώτη διότι η BC ως υλικό εμφανίζει κοιλότητες (voids) στη δομή της, με αποτέλεσμα το νερό να απορροφάται πρώτα εκεί και ύστερα σε άλλες θέσεις μέσα στο υλικό. Η δεύτερη κορυφή αποδίδεται σε πιο μεγάλους σχηματισμούς κρυστάλλων πάγου.

Στο σχήμα 5, που ακολουθεί, παρουσιάζεται σε μεγέθυνση το θερμογράμμα θέρμανσης, με το ένθετο να παρουσιάζει το γενικό θερμογράμμα.



**Σχήμα 5:** Θερμόγραμμα θέρμανσης μετρήσεων DSC, με μεγέθυνση

Η υαλώδης μετάβαση δεν παρατηρήθηκε σε κανένα από τα δείγματα BC για το εύρος θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκε στις συγκεκριμένες μετρήσεις. Κατά τη θέρμανση, και για όλα τα δείγματα για τα οποία είδαμε κρυστάλλωση κατά την ψύξη, παρατηρήθηκε μια κορυφή τήξης στους 0°C.

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται όλα τα μεγέθη που καταγράψαμε από τα θερμογράμματα με τη βοήθεια του προγράμματος Pyris 6 της Perkin – Elmer. Σε αυτό το σημείο, σημειώνουμε πως τα αποτελέσματα των τιμών για τις μεταβολές της ενθαλπίας από την τήξη και την κρυστάλλωση δεν θεωρούνται αρκετά αξιόπιστα διότι τα όρια έναρξης και λήξης του φαινομένου δεν ήταν ευδιάκριτα ώστε να επιτρέπουν σαφή καθορισμό του εμβαδού της αντίστοιχης κορυφής.

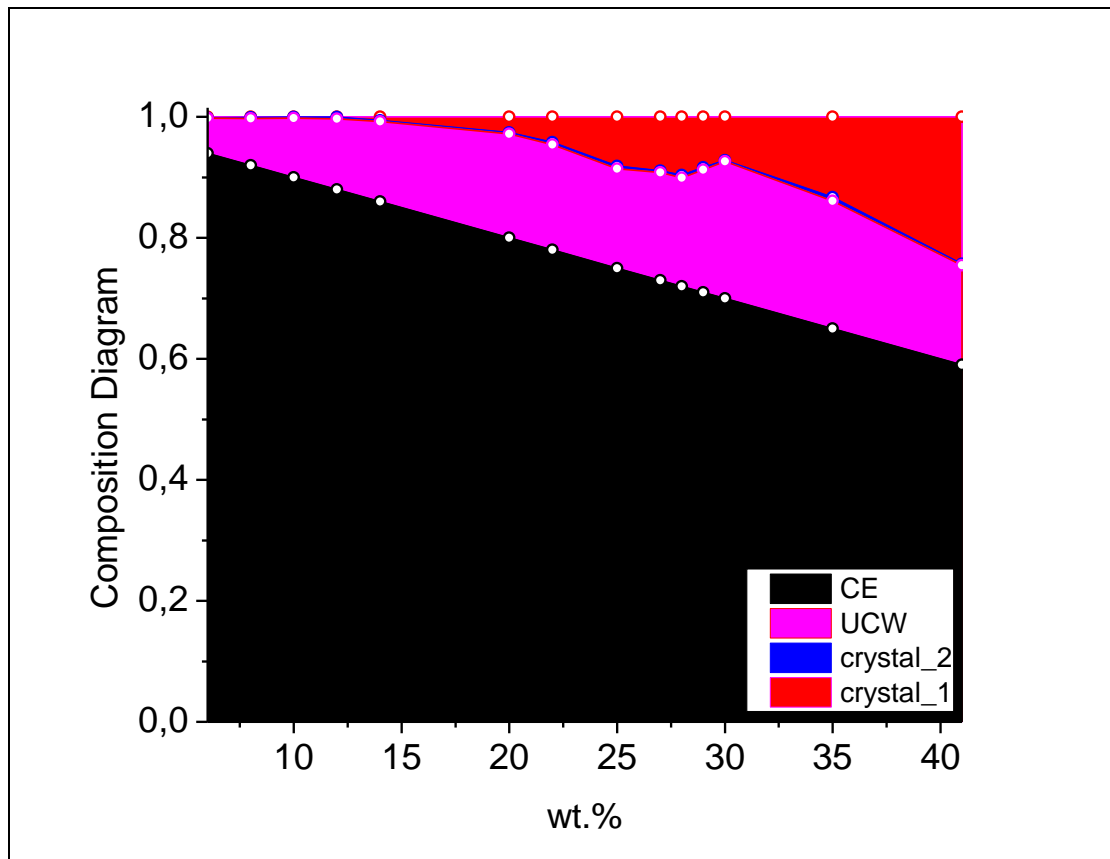
hw	$\Delta H_c$ (1) (J/gr)	$\Delta H_c$ (2) (J/gr)	$\Delta H_m$ (J/gr)
0.06	-	-0,13246	0,20528
0.08	-	-0,55702	0,83852

0.1	-	-0,51830	0,67753
0.12	-	-0,75973	0,59616
0.14	-2,00953	-0,45155	2,07154
0.2	-8,64881	-0,76848	10,08401
0.22	-13,95011	-1,31459	13,59621
0.25	-27,1803	-1,37940	24,96680
0.27	-29,6002	-1,05960	29,41220
0.28	-32,142	-1,40770	31,57290
0.29	-27,8469	-1,36410	29,54320
0.30	-23,90754	-0,61728	24,32201
0.35	-44,33944	-1,91096	46,42468
0.41	-81,15143	-0,66610	84,47226

**Πίνακας 1:** Μεταβολή ενθαλπίας κρυστάλλωσης κορυφής στους  $-16^{\circ}\text{C}$  και κορυφής στους  $-40^{\circ}\text{C}$  και μεταβολή ενθαλπίας τήξης στους  $0^{\circ}\text{C}$

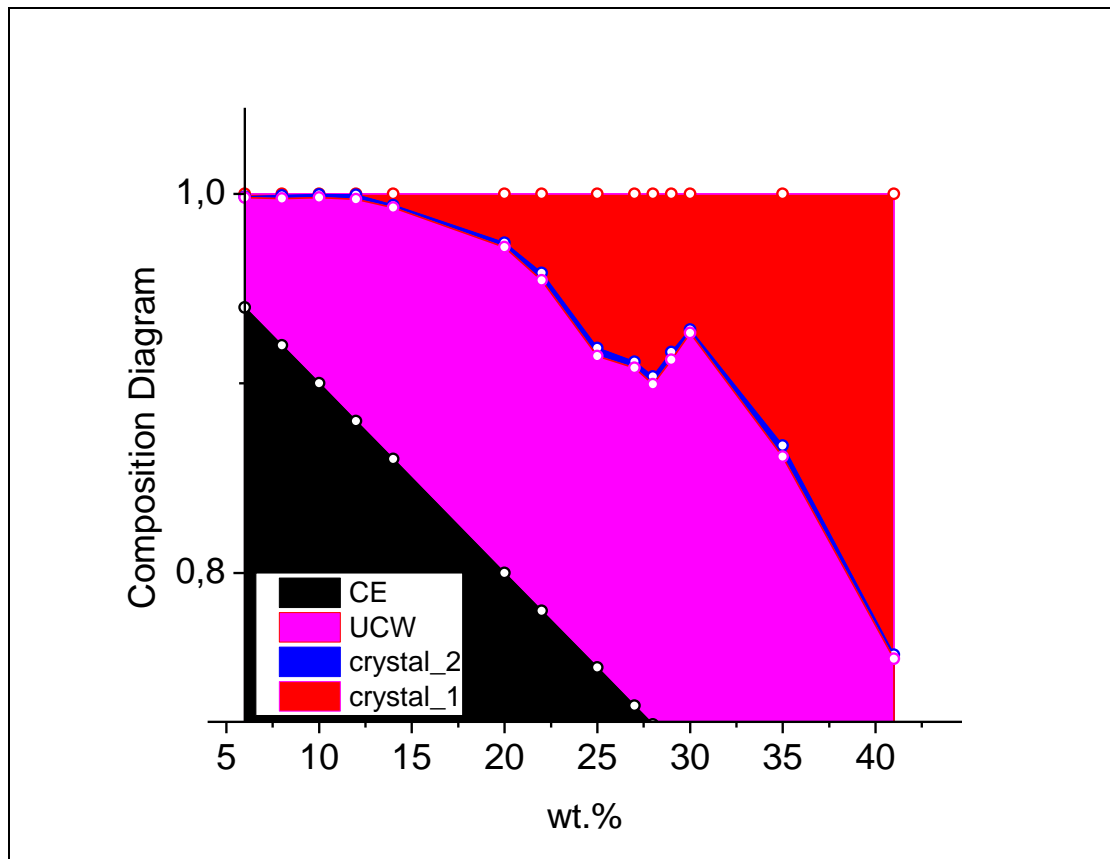
Στον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε τα όσα έχουν αναφερθεί και νωρίτερα. Για την πρώτη κορυφή που εμφανίζεται στο  $-40^{\circ}\text{C}$  δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή της ενθαλπίας κρυστάλλωσης  $\Delta H_c(2)$  με αύξηση του κλάσματος νερού, γεγονός που συνεπάγεται ότι αφορά μόρια νερού, τα οποία καλύπτουν συγκεκριμένες θέσεις υδάτωσης (voids), ενώ για τη δεύτερη που εμφανίζεται στους  $-16^{\circ}\text{C}$ , παρατηρούμε αύξηση της ενθαλπίας με αύξηση του κλάσματος νερού.

Ακολούθως, στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα σύστασης (Composition Diagram), το οποίο κατασκευάστηκε από τα δεδομένα ψύξης και μας δείχνει το κλάσμα πάγου, πρωτογενούς πάγου, μη κρυσταλλωμένου νερού και BC ως προς το κλάσμα νερού.



**Σχήμα 6:** Διάγραμμα σύστασης από δεδομένα κρυστάλλωσης κατά την ψύξη

Στο σχήμα που ακολουθεί, δίνεται έμφαση σε μια συγκεκριμένη περιοχή του διαγράμματος σύστασης.



**Σχήμα 7:** Διάγραμμα σύστασης επικεντρωμένο στο μη κρυσταλλωμένο νερό

Στα σχήματα 6 και 7, παρατηρούμε πως το Crystal\_1 ( $T_c \cong -16^\circ\text{C}$ ), δεν εξαρτάται γραμμικά από το νερό, και για κλάσματα νερού πάνω από 30wt.% η ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  αυξάνει. Για τον Crystal\_2 ( $T_c \cong -40^\circ\text{C}$ ), παρατηρούμε πως παραμένει σχεδόν σταθερός και η  $\Delta H_c$  είναι ανεξάρτητη από την αύξηση του κλάσματος νερού. Το μη κρυσταλλωμένο νερό (UCW), δεν παραμένει σταθερό, παρατηρείται μια αλλαγή στα ποσοστά 22-30wt.%, άρα και μια αναδιοργάνωση στο υλικό.

Στο σημείο αυτό, προτείνεται η διεξαγωγή μετρήσεων DSC με διαφορετικά πρωτόκολλα προκειμένου να ληφθεί μια πληρέστερη εικόνα και πιο ακριβής εικόνα για την BC, αλλά και μια πιθανή υαλώδη μετάβαση σε διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος μετρήσεων. Για παράδειγμα, ο Elvie Escorro Brown, στην μεταπτυχιακή του εργασία στο τμήμα χημικών μηχανικών του Washington State University [69], αναφέρει πως ανάλογα με την αλλαγή της περιεκτικότητας σε νερό της καθαρής BC, παρατήρησε και διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, ενώ η C.A. Ribeiro et al. σε μελέτη τους για τη BC, αναφέρουν πως παρατήρησαν υαλώδη μετάβαση στους  $-16^\circ\text{C}$ . [70]

### 5.3 Τεχνική των Θερμορευμάτων Αποπόλωσης – TSDC

Είναι μια διηλεκτρική μέθοδος που δίνει συνολική εικόνα των μηχανισμών σε μια ευρεία περιοχή. Στο θερμογράμμα αποπόλωσης οι κορυφές αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή σε διαφορετικούς μηχανισμούς αποκατάστασης. Γενικά, οι διηλεκτρικές τεχνικές (TSDC, DRS) είναι αποτελεσματικές για τη μελέτη της δυναμικής του συστήματος BC-νερού, αφού λόγω της ισχυρής ηλεκτρικής διπολικής ροπής του μορίου του νερού, οι μοριακές κινήσεις του νερού μπορούν να εντοπιστούν ως διαδικασίες διηλεκτρικής αποκατάστασης (dielectric relaxation).

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις αυτού του είδους έγιναν για δοκίμια που απορρόφησαν νερό μέσα σε γυάλες με κατάλληλες υγρασίες, δοκίμια τα οποία εμβαπτίστηκαν σε απιονισμένο νερό και ξηρά δείγματα από  $P_2O_5$  και φούρνο.

Για την αποφυγή βραχυκυκλώματος, δηλαδή να μην έρθουν σε επαφή τα δύο ηλεκτρόδια, και την επίτευξη ισόπαχου διηλεκτρικού, έγινε χρήση λεπτών ινών πυριτίας (silica spacers, πάχος  $\sim 40\mu\text{m}$ ). Πριν την έναρξη κάθε μέτρησης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Αρχικά μετράμε τη διάμετρο του μικρότερου από τα δύο ηλεκτρόδια, η οποία είναι 13mm
- Ύστερα, μετράμε το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μαζί, αυτό κυμαίνεται για όλες τις μετρήσεις μας μεταξύ 0,86mm έως 1,10mm
- Μετράμε το πάχος των δύο ηλεκτροδίων με το δείγμα ανάμεσά τους και έτσι αφαιρώντας το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μόνο που καταγράφεται στο παραπάνω βήμα, παίρνουμε το πάχος του δείγματος
- Τέλος, τοποθετούμε το δείγμα με τα ηλεκτρόδια στην κυψελίδα της συσκευής.

Οι συνθήκες μέτρησης ορίζονταν σύμφωνα με το πρωτόκολλο λειτουργίας του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, το οποίο καθοριζόταν από τις εξής παραμέτρους:

- Θερμοκρασία πόλωσης,  $T_p$ , ορίστηκε σταθερή και ίση με  $20^\circ\text{C}$ , για όλες τις μετρήσεις.
- Τάση πόλωσης,  $V_p$ , αυτή καθοριζόταν κάθε φορά ανάλογα με το πάχος του δείγματος, για παράδειγμα για ένα δείγμα πάχους  $50\mu\text{m}$ , επιλέγαμε τάση στα 50V.
- Χρόνος πόλωσης,  $t_p$ , διατηρήθηκε σταθερός στα 5min με βάση το πρωτόκολλο του εργαστηρίου.
- Ρυθμός ψύξης:  $dT/dt = -10^\circ\text{C}/\text{min}$
- Ρυθμός θέρμανσης:  $b = 3^\circ\text{C}/\text{min}$
- Θερμοκρασία αποπόλωσης  $-150^\circ\text{C}$  έως  $25^\circ\text{C}$

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε δείγμα για την μέτρηση ήταν η εξής:

1. Πολώνουμε το δείγμα με την τάση πόλωσης που έχουμε επιλέξει με βάση του πάχος του, για χρονικό διάστημα  $t_p=5\text{min}$  και σε θερμοκρασία πόλωσης  $T_p=20^\circ\text{C}$ .
2. Αφού γίνει η πόλωση του δείγματος στη θερμοκρασία που επιλέγουμε, αφαιρούμε το πεδίο και το δείγμα βραχυκυκλώνεται μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου.
3. Το δείγμα στη συνέχεια ψύχεται μέχρι τους  $-150^\circ\text{C}$ , όπου η κίνηση των δίπολων διακόπτεται.
4. Τέλος, θερμαίνουμε το δείγμα μέχρι τους  $20^\circ\text{C}$ .

Προκειμένου να πετύχουμε συμφωνία μεταξύ όλων των μετρήσεων, και να παρουσιαστούν με συγκρίσιμο τρόπο, κανονικοποιούμε όλες τις μετρήσεις με βάση την παρακάτω σχέση:

$$I_n = \frac{I \cdot l}{V_p \cdot S} \quad (5.4)$$

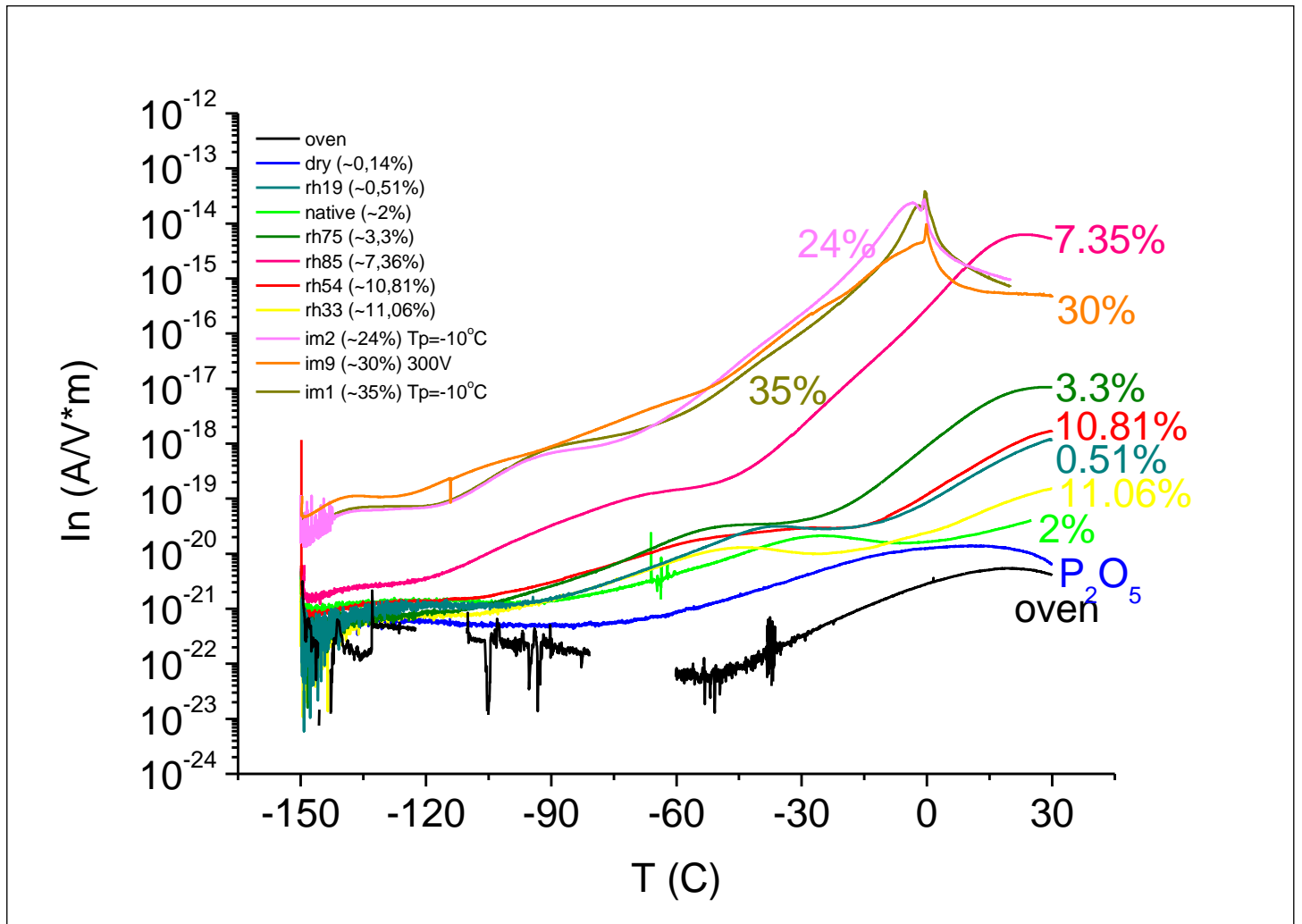
Όπου,  $I_n$  η ένταση του κανονικοποιημένου ρεύματος,  $I$  η ένταση του ρεύματος αποπόλωσης,  $l$  το πάχος του δοκιμίου,  $V_p$  η τάση πόλωσης και  $S = \pi R^2$  το εμβαδόν του πυκνωτή.

Σε αυτό το σημείο αναφέρουμε πως, κατά την μέτρηση του πάχους, το παχύμετρο παρουσίασε μεγάλο σφάλμα λόγω φθοράς του ίδιου. Ακόμα, υπενθυμίζουμε πως, όπως και στις μετρήσεις DSC, παρατηρήθηκε γρήγορη απώλεια του νερού που είχαν απορροφήσει τα δείγματα, με αποτέλεσμα η καθυστέρηση για την μέτρηση της μάζας τους και του πάχους μέχρι να τοποθετηθούν στην κυψελίδα και στο όργανο, να μην μας επιτρέπει να είμαστε σίγουροι για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων.

Στα δείγματα από εμβάπτιση ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο προκειμένου να μειώσουμε τα σφάλματα στο ελάχιστο. Ξέροντας τα ποσοστά υδάτωσης που θέλαμε να πετύχουμε, με βάση τις σχέσεις (4.1) και (4.2), υπολογίζαμε τη μάζα που θα έπρεπε να αποκτήσει το δείγμα μετά την εμβάπτισή του στο απιονισμένο νερό. Έχοντας μετρήσει το πάχος των ηλεκτροδίων, τοποθετούμε το δείγμα ανάμεσα σε αυτά και ξαναμετράμε το πάχος για να πάρουμε το πάχος του δείγματος. Επειδή ωστόσο έχει χάσει αρκετό νερό, το εμβαπτίζουμε στο απιονισμένο νερό για άλλη μια φορά, το αφαιρούμε και το καθαρίζουμε καλά το επιφανειακό νερό και το παρατηρούμε στη ζυγαριά μέχρι να φτάσει η μάζα του στην επιθυμητή. Όταν γίνει αυτό, το τοποθετούμε όσο πιο γρήγορα γίνεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και στην κυψελίδα και τέλος στη συσκευή μέτρησης.



Στο σχήμα 8 που ακολουθεί, παρουσιάζουμε τα συγκριτικά θερμογράμματα για όλα τα δείγματα.



**Σχήμα 8:** Συγκριτικά θερμογράμματα μετρήσεων TSDC

Παρατηρούμε πως για μεγάλα ποσοστά νερού ο ν μηχανισμός δε φαίνεται εδώ (πιο γρήγορος).

Στο ξηρό δοκίμιο από  $P_2O_5$ , εμφανίζονται δύο μηχανισμοί, ένας σε χαμηλές θερμοκρασίες που σχετίζεται με το νερό που δεν μπορεί να απομακρυνθεί με την ξήρανση ή με τοπικές κινήσεις πολικών ομάδων ή ακόμα με νερό που απορρόφησε το δείγμα από το περιβάλλον κατά την καθυστέρηση της τοποθέτησής του στη κυβελίδα μέτρησης και στη συσκευή. Ακόμα, εμφανίζεται ένας μηχανισμός στις υψηλές θερμοκρασίες που και αυτός σχετίζεται ή με νερό που δεν απομακρύνθηκε ή με νερό που απορρόφησε το δείγμα από το περιβάλλον μέχρι να τοποθετηθεί για μέτρηση. Για το ξηρό δοκίμιο που προέρχεται από ξήρανση σε φούρνο, στις χαμηλές θερμοκρασίες δεν είναι ευδιάκριτο το τι συμβαίνει, ενώ εμφανίζεται ένας μηχανισμός στις υψηλές

θερμοκρασίες που σχετίζεται με νερό που απορρόφησε από το περιβάλλον μέχρι να τοποθετηθεί για μέτρηση.

Γενικά, για τα υπόλοιπα δείγματα, παρατηρείται μια ασυμφωνία σχετικά με το ποσοστό νερού που υπολογίζεται ότι έχουν και τη σειρά με την οποία εμφανίζονται τα θερμογράμματα.

Προτείνεται μελλοντική επαλήθευση των μετρήσεων αυτών, σε διαφορετικές θερμοκρασίες πόλωσης, προκειμένου να είναι ευκολότερη η διεξαγωγή συμπερασμάτων, και καλύτερος έλεγχος του νερού που συγκρατούν τα δείγματα καθώς και του πάχους.

#### 5.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου – DRS

Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα σχετικά που το είδος του υλικού μας και τη διηλεκτρική συμπεριφορά του, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).

Δείγματα τοποθετήθηκαν στις ίδιες γυάλες με αυτές της μεθόδου TSDC, με σκοπό να πετύχουμε τα ίδια ποσοστά υδάτωσης από τα άλατα υπό τις ίδιες συνθήκες (ουσιαστικά, τοποθετούσαμε κάθε φορά δύο δείγματα, ένα για την κάθε μέθοδο, και πραγματοποιούσαμε τις μετρήσεις την ίδια ημέρα και στα δύο δείγματα, ώστε αυτά να έχουν μείνει το ίδιο χρονικό διάστημα στο ίδιο περιβάλλον υγρασίας). Παρόλαυτα, δείγματα που προέρχονταν από τις ίδιες συνθήκες εντέλει δεν είχαν συγκρατήσει την ίδια ποσότητα νερού, γεγονός παράξενο που οδήγησε στο να μην πετύχουμε συγκρίσιμα ποσοστά μεταξύ των μεθόδων TSDC και DRS. Μόνο στην περίπτωση των δειγμάτων που υπέστησαν εμβάπτιση σε απιονισμένο νερό καταφέραμε να πετύχουμε ίδια ποσοστά υδάτωσης.

Για την προετοιμασία των δειγμάτων ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με αυτή της μεθόδου TSDC για τα δείγματα που προήλθαν από τις υγρασίες, για τα δείγματα από εμβάπτιση και για τα ξηρά δείγματα από  $P_2O_5$  και φούρνο.

Για την αποφυγή βραχυκυκλώματος, δηλαδή να μην έρθουν σε επαφή τα δύο ηλεκτρόδια, και την επίτευξη ισόπαχου διηλεκτρικού, έγινε χρήση λεπτών ινών πυριτίας (silica spacers, πάχος  $\sim 40\mu\text{m}$ ). Πριν την έναρξη κάθε μέτρησης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Αρχικά μετράμε τη διάμετρο του μικρότερου από τα δύο ηλεκτρόδια, η οποία είναι 13mm
- Ύστερα, μετράμε το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μαζί, αυτό κυμαίνεται για όλες τις μετρήσεις μας μεταξύ 0,63mm έως 1,47mm
- Μετράμε το πάχος των δύο ηλεκτροδίων με το δείγμα ανάμεσά τους και έτσι αφαιρώντας το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μόνο που καταγράφεται στο παραπάνω βήμα, παίρνουμε το πάχος του δείγματος

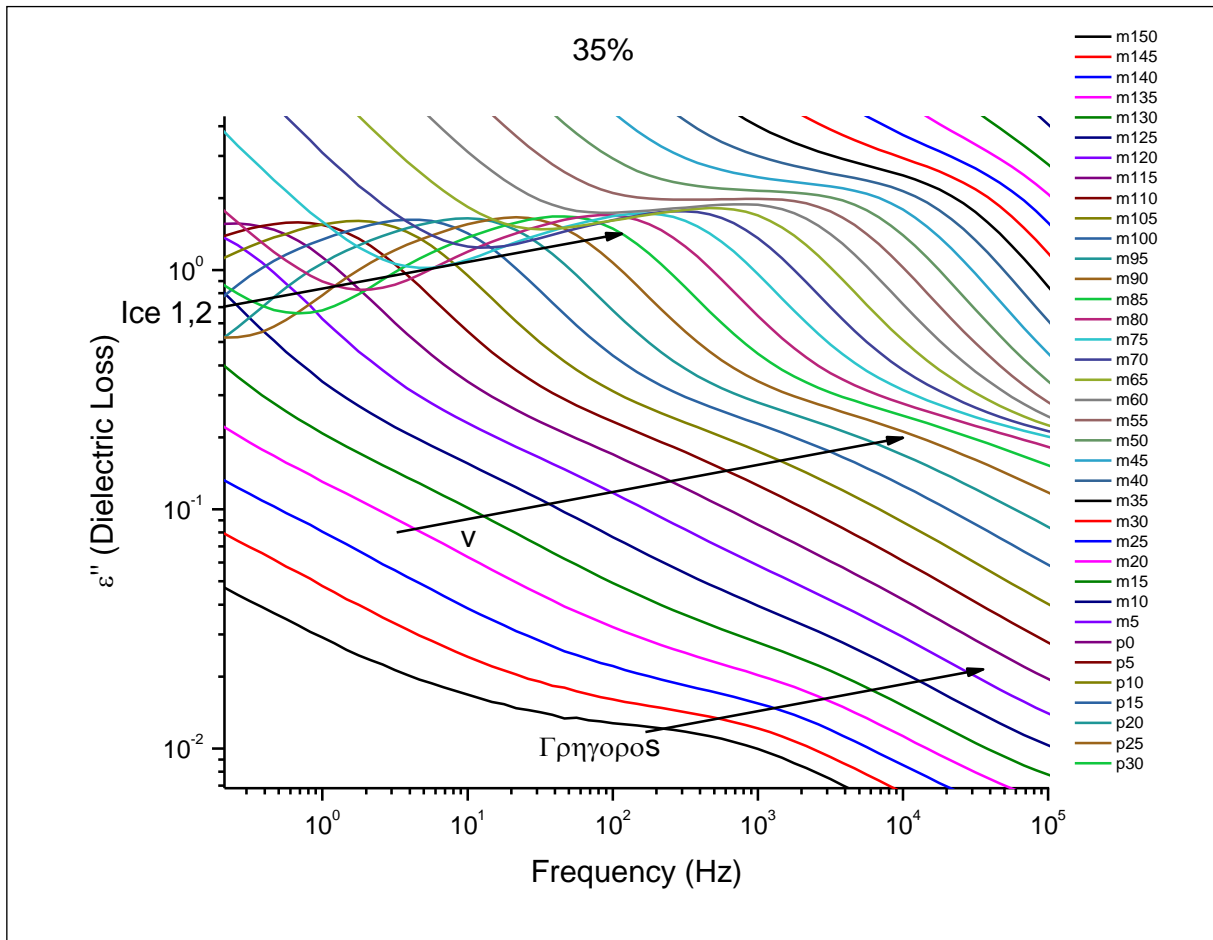
- Τέλος, τοποθετούμε το δείγμα με τα ηλεκτρόδια στην κυψελίδα της συσκευής.

Τα δείγματα ψύχθηκαν στους  $-150^{\circ}\text{C}$  και διεγέρθηκαν ισόθερμα μέσω εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου διαφορετικών συχνοτήτων, από  $0.1\text{Hz}$  έως  $1\text{MHz}$ . Ο ρυθμός ψύξης ήταν ίδιος με αυτόν στις μετρήσεις TSDC, δηλαδή  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Καταγράφηκαν οι τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  αντίστοιχα) και το μέτρο της ac αγωγιμότητας του διηλεκτρικού κατά την αποδιέγερση. Το λογισμικό της μέτρησης υπολογίζει αυτόματα την εφαπτομένη των διηλεκτρικών απωλειών  $\tan\delta$ . Η διαδικασία ισόθερμης διέγερσης, αποδιέγερσης και καταγραφής παραμέτρων έγινε για διαδοχικά υψηλότερες θερμοκρασίες με βήμα ανόδου  $5^{\circ}\text{C}$  μέχρι τη θερμοκρασία των  $30^{\circ}\text{C}$ .

Στο σχήμα 9, παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξέλιξη της μεταβολής του μέτρου της συνάρτησης  $\epsilon''$  με τη συχνότητα του διεγερόμενου πεδίου για ένα από τα δείγματα. Η φυσική σημασία του συγκεκριμένου μεγέθους έχει να κάνει με το ποσοστό της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα, το οποίο αξιοποιείται για να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης, μικρής και μεγάλης κλίμακα, κατά τη διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (πριν τη διέγερση) σε μία επόμενη. Λόγω του ότι η μέτρηση αφορά ηλεκτρική διέγερση και αποδιέγερση, οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας αντικατοπτρίζονται στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό το κομμάτι της ενέργειας εντέλει χάνεται από το σύστημα σε μορφή θερμότητας.

Σε αυτό το σημείο, πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, αναφέρουμε πως και εδώ αντιμετωπίσαμε τα ίδια προβλήματα όπως και στις παραπάνω μεθόδους. Δηλαδή, την γρήγορα απώλεια του νερού που είχαν συγκρατήσει τα δείγματα, με αποτέλεσμα να υπάρχει έντονη αμφιβολία για την ορθότητα των αποτελεσμάτων ειδικά για τα δείγματα που προέρχονταν από τις γυάλες, και το μεγάλο σφάλμα του παχύμετρου, με αποτέλεσμα την αμφιβολία για την ορθότητα του πάχους των δειγμάτων, γεγονός που επηρεάζει έντονα τα αποτελέσματα αυτής της μέτρησης.

Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζουμε ένα διάγραμμα από τις μετρήσεις του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς  $\epsilon''$ , για το δείγμα με ποσοστό νερού 35%, για όλο το εύρος των θερμοκρασιών, διότι σε αυτό φαίνονται ξεκάθαρα κάποιοι μηχανισμοί που εμφανίζονται στα δείγματά μας.

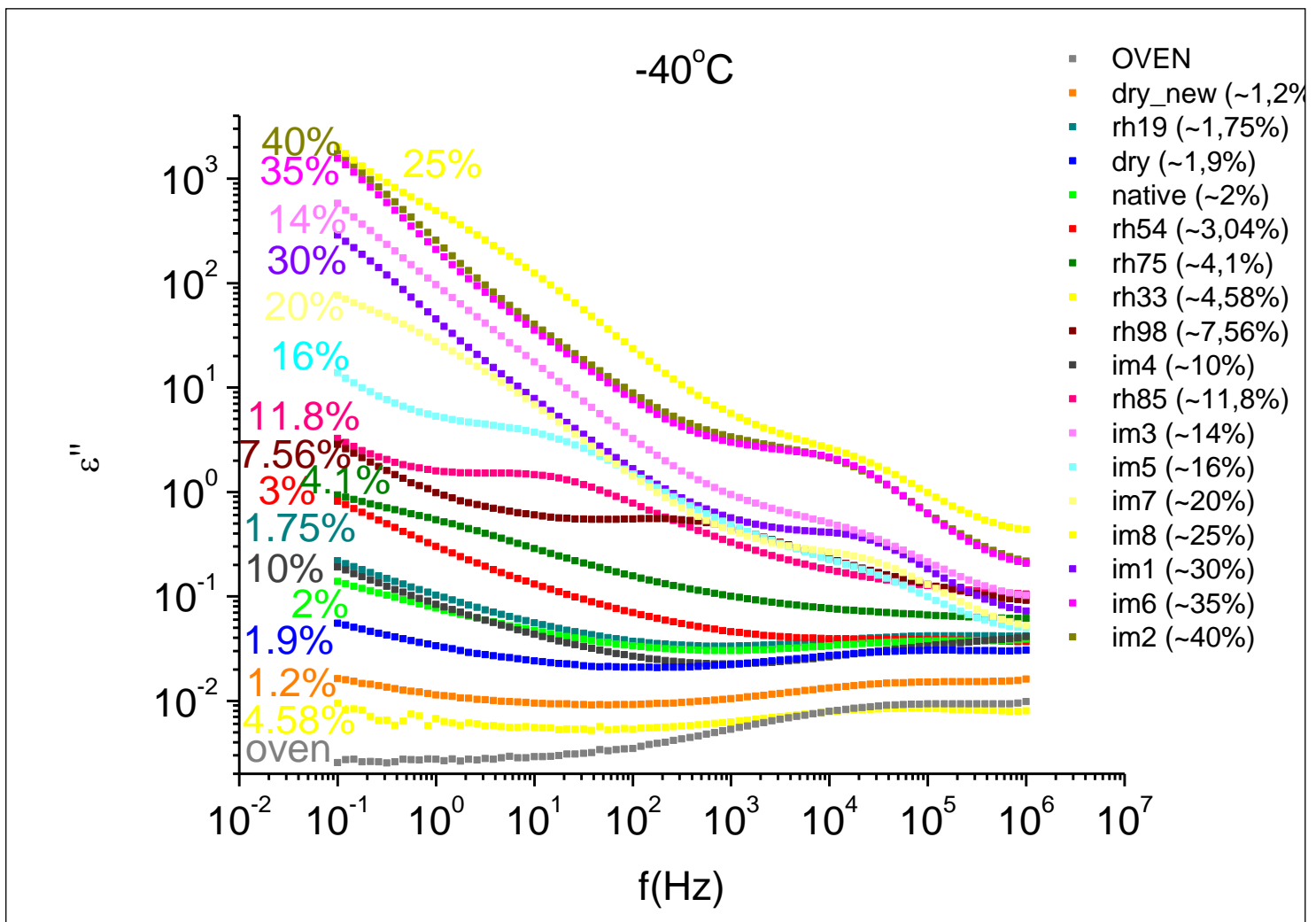


**Σχήμα 9:** Διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών για το δείγμα με ποσοστό νερού 35%

Στο παραπάνω σχήμα, παρατηρούμε δύο μηχανισμούς που σχετίζονται με το σχηματισμό πάγου στο δείγμα, τους οποίους αποκαλούμε Ice1 και Ice2 διότι εμφανίζονται όταν εμφανίζονται τα αντίστοιχα Crystal1 και Crystal2 στο DSC. Ακόμα, εμφανίζεται ο ν μηχανισμός του νερού [72], ο οποίος πιστεύεται πως έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως ένας δευτερεύον μηχανισμό, αφού το Δε (dielectric strength) αυξάνει με τη θερμοκρασία.

Λόγω του πλήθους των μετρήσεων, επιλέγουμε έναν αντιπροσωπευτικό και σύντομο τρόπο για να εξηγήσουμε τους μηχανισμούς που παρατηρήσαμε και πώς αυτοί σχετίζονται με το υλικό μας.

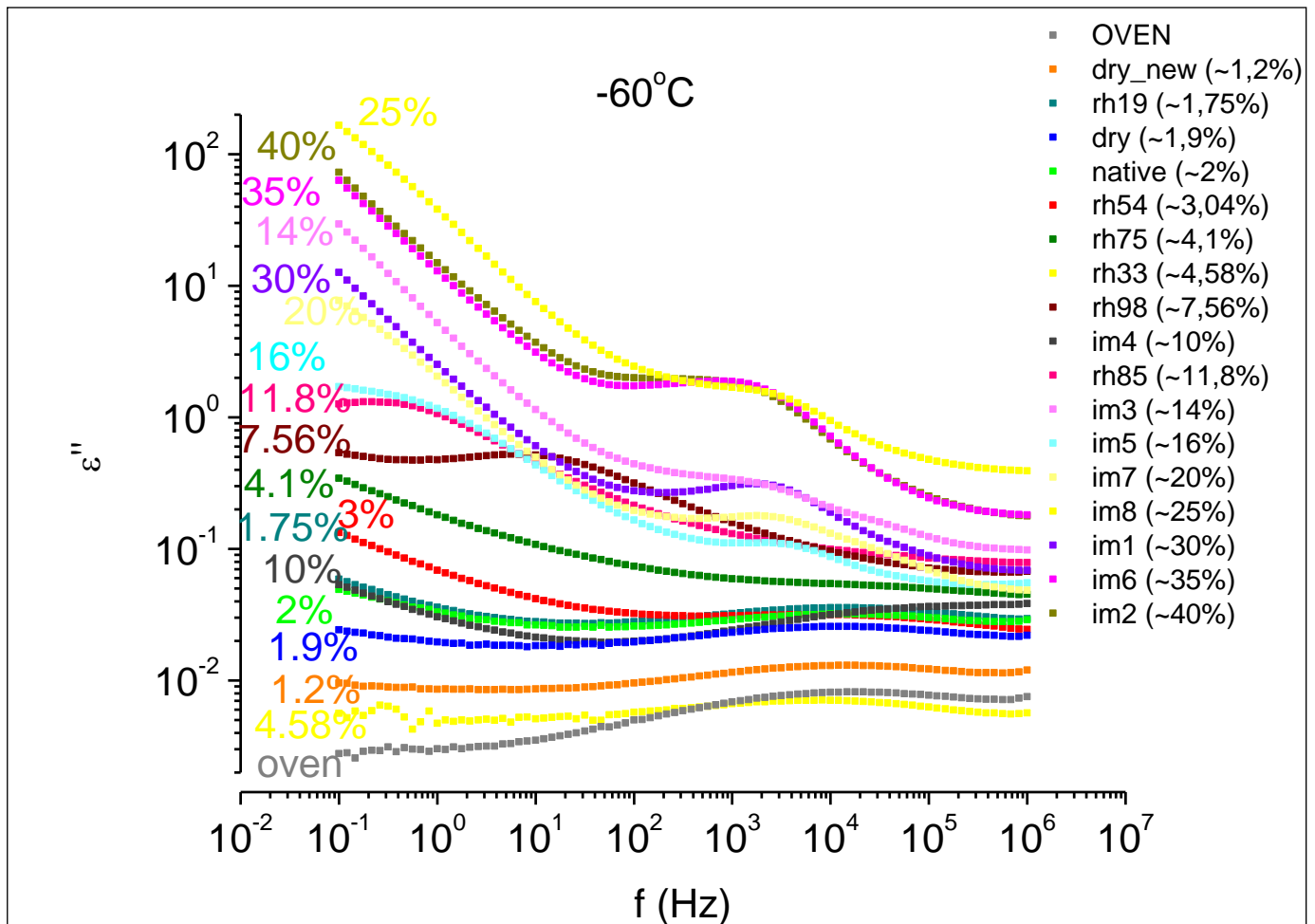
Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές απώλειες σε όλο το εύρος των συχνοτήτων για όλα τα δείγματα, στη θερμοκρασία των -40°C.



**Σχήμα 10:**  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας, στους  $-40^{\circ}\text{C}$

Στο παραπάνω σχήμα, αρχικά παρατηρούμε πως οι μετρήσεις δεν ακολουθούν μια λογική σειρά, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στα σφάλματα που αναφέραμε και παραπάνω. Έτσι, δεν μπορούμε ούτε να εξηγήσουμε γιατί η μέτρηση που αφορά το ποσοστό 10% βρίσκεται σε αυτή τη θέση. Στα χαμηλά ποσοστά, έχουμε έναν σταθερό μηχανισμό, ο οποίος στο 8-12wt% έχει προχωρήσει και πλαστικοποιείται. Στα ποσοστά αυτά, 8-12wt%, παρατηρούμε και άλλη μία συνεισφορά στις χαμηλές συχνότητες, ένα σήκωμα. Υπενθυμίζουμε πως στα ποσοστά αυτά, αντίστοιχα στο DSC, είχαν εμφανιστεί οι πρωταρχικοί κρύσταλλοι.

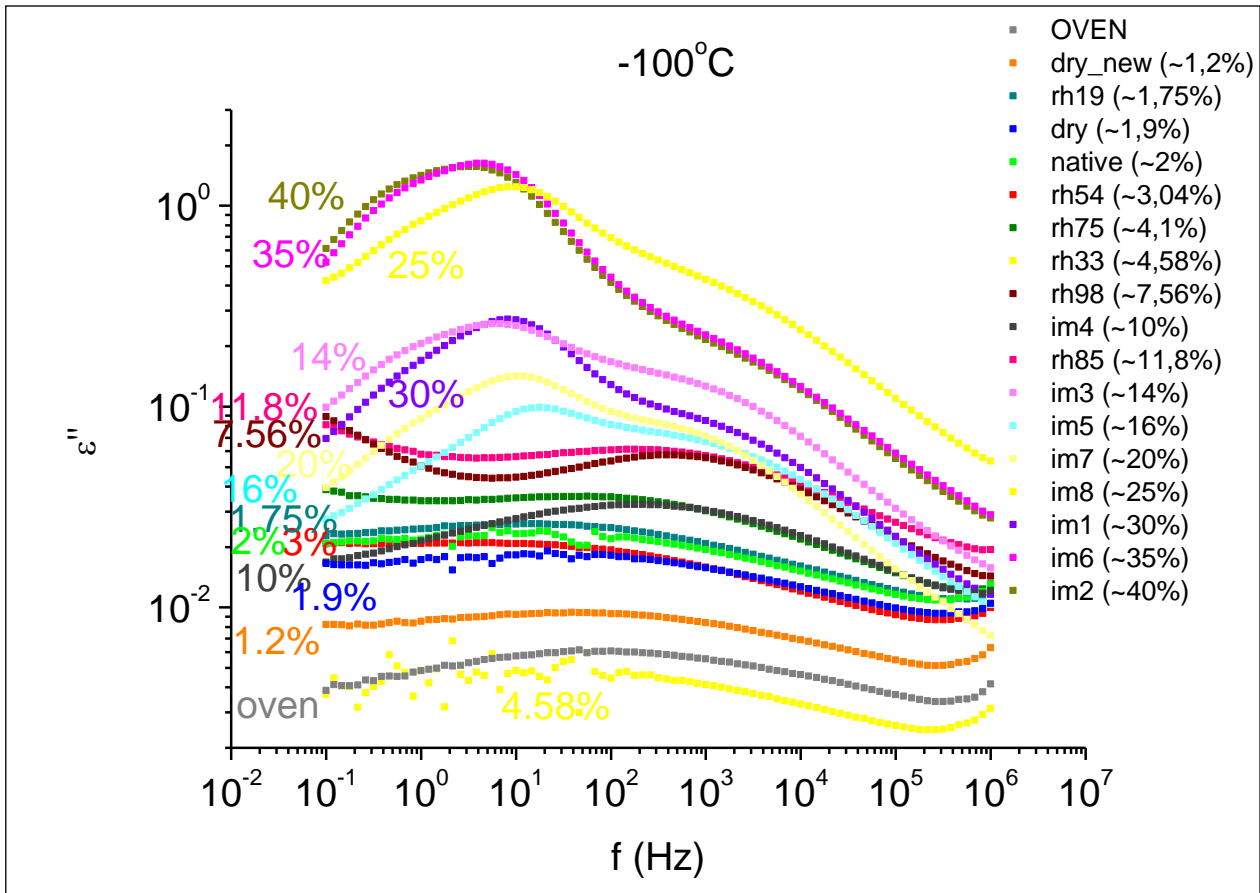
Στην συνέχεια, παρουσιάζεται το ίδιο διάγραμμα για τη θερμοκρασία των  $-60^{\circ}\text{C}$ .



**Σχήμα 11:**  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας, στους  $-60^{\circ}\text{C}$

Και εδώ βλέπουμε τους ίδιους μηχανισμούς, όπως και στο Σχήμα 10, οι οποίοι προχωρούν και παράλληλα, παρατηρούμε νέους μηχανισμούς να εισέρχονται στο παράθυρο των συχνοτήτων μας.

Στο σχήμα 12, που παρουσιάζουμε στη συνέχεια, αυτοί οι μηχανισμοί διακρίνονται καλύτερα.



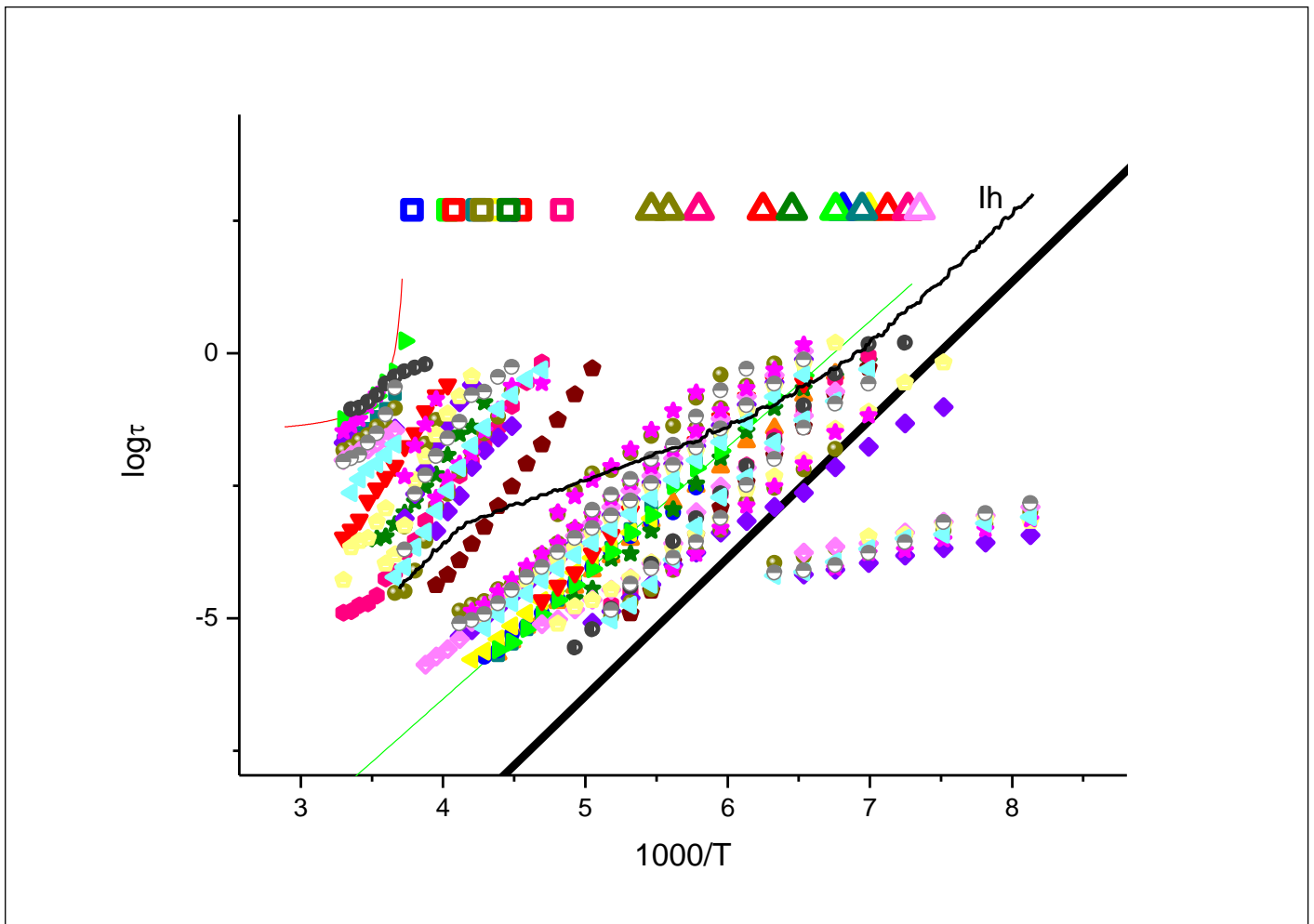
**Σχήμα 12:**  $\epsilon''$  συναρτήσεως της συχνότητας, στους  $-100^{\circ}\text{C}$

Στο σχήμα 12, παρατηρούμε πως στο 14wt% ενισχύεται ο προηγούμενος μηχανισμός και εμφανίζονται δύο νέοι μηχανισμοί, τους οποίους αποκαλούμε Ice1 και Ice2. Σε αυτό το σημείο, έχει αλλάξει πλέον η δομή του συστήματος και έχουμε πάγο. Με την προσθήκη επιπλέον νερού, οι μηχανισμοί αυτοί δεν ενισχύονται. Στο 16wt%, ο 1<sup>ος</sup> πέφτει λιγότερο αναλογικά με το 2<sup>ο</sup>. Οι μηχανισμοί αυτοί πιθανότατα να σχετίζονται με το UCW (μη κρυσταλλωμένο νερό) και με τον πάγο, που είδαμε στο DSC. Για τη σωστή αντιστοιχία του ποιός είναι ποιός, προτείνεται σε μελλοντική μελέτη του συγκεκριμένου υλικού να υπολογιστούν και τα  $\Delta\epsilon$ , τα οποία θα μας βοηθήσουν σε αυτήν τη διάκριση.

Τέλος, σε όλες τις παραπάνω εικόνες, για τα ξηρά δείγματα παρατηρείται ένας “ώμος”, ο οποίος οφείλεται σε νερό που πρόλαβε να απορροφήσει το δείγμα από το περιβάλλον κατά τη μεταφορά του στην κυψελίδα μέτρησης.

### 5.5 Διάγραμμα Arrhenius και σύγκριση μεθόδων

Από τα διαγράμματα που προέκυψαν από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, κατασκευάστηκε το διάγραμμα Arrhenius, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 13. Στο διάγραμμα αυτό θα δούμε όλους τους μηχανισμούς που εμφανίζονται στις μετρήσεις DRS, αλλά και πώς αυτοί σχετίζονται με άλλες μετρήσεις.

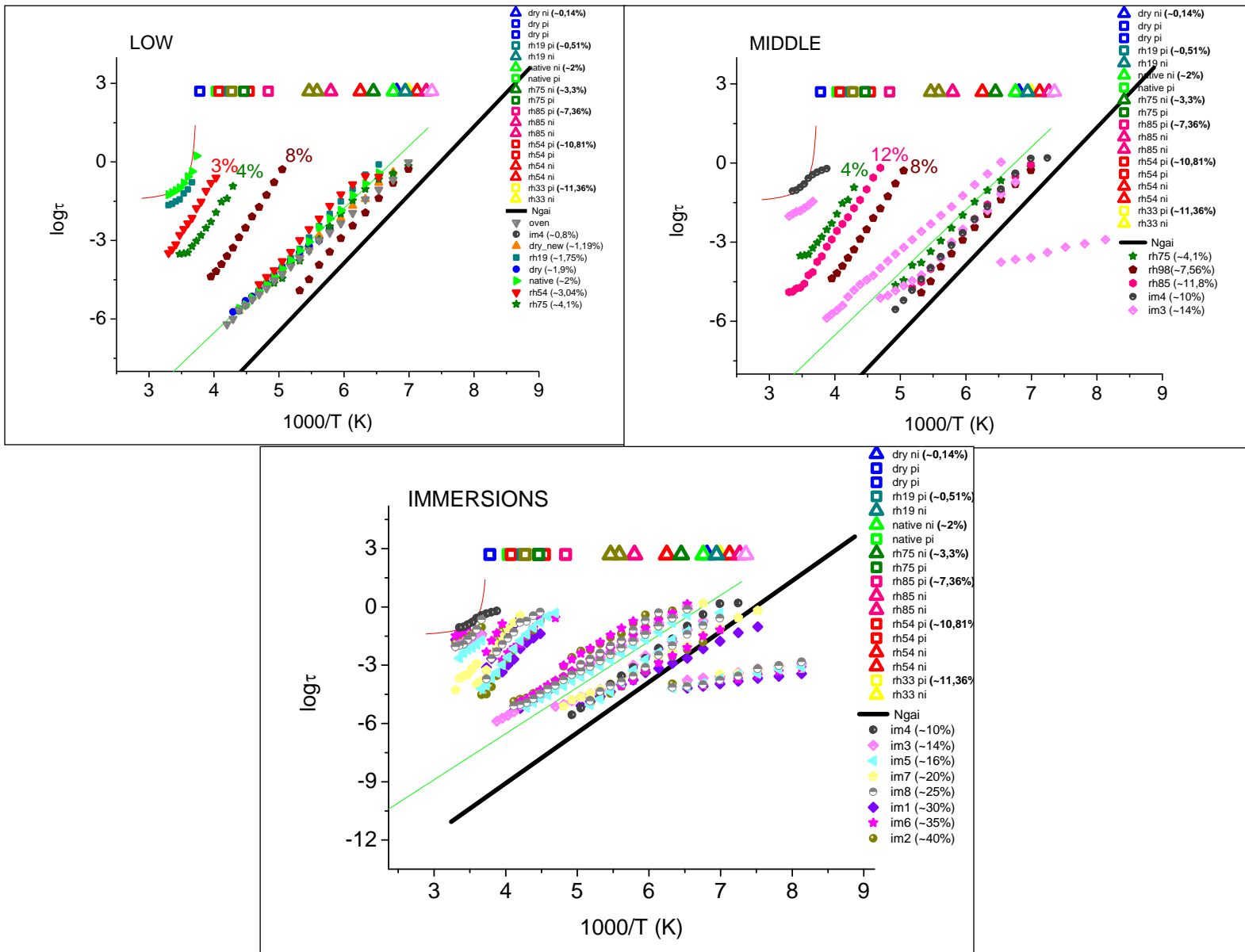


**Σχήμα 13: Διάγραμμα Arrhenius**

Στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε ψηλά κάτι που φαίνεται σα μηχανισμός, αλλά ουσιαστικά οφείλεται σε φορτία, και στη συνέχεια ένα μηχανισμό, ο οποίος ίσως είναι ο p-μηχανισμός του νερού (μηχανισμός πόλωσης μέσα σε clusters νερού). Αυτός ο μηχανισμός, στην αρχή γίνεται όλο και πιο γρήγορος έως το ποσοστό 8wt% και όταν δημιουργείται ο 1<sup>ος</sup> πάγος στο DSC, γυρίζει πίσω και μένει στην ίδια θέση. Ύστερα, βλέπουμε το ν-μηχανισμό του νερού, ο οποίος εμφανίζεται και στα χαμηλά ποσοστά υδάτωσης. Ο μηχανισμός αυτός, όταν στο DSC αντίστοιχα εμφανίζεται ο μικρός πάγος, αρχίζει και κινείται, ενώ όταν εμφανίζεται ο μεγάλος, στρίβει. Στον πάγο εμφανίζονται τρεις μηχανισμοί, ένας γρήγορος και δύο συγκρίσιμοι, που πιθανότατα αφορά το μη κρυσταλλωμένο νερό και τον έναν πάγο που είδαμε στις μετρήσεις DSC. Καλύτερη κατανόηση του τί συμβαίνει με αυτούς μπορεί να πετύχει κανείς με καλύτερη ανάλυση και με υπολογισμό των  $\epsilon_{act}$ . Εκτός από τον ν μηχανισμό του νερού, βλέπουμε και το I<sub>1</sub> μηχανισμό του μη κρυσταλλωμένου νερού.

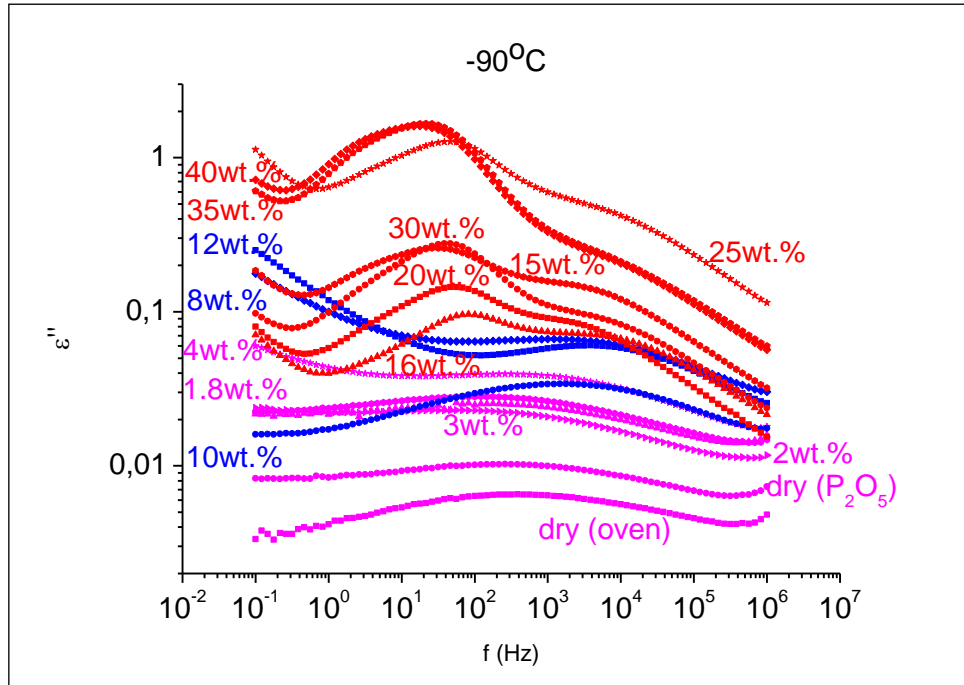


Αναλυτικότερα το διάγραμμα Arrhenius για όσα είπαμε παραπάνω φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:

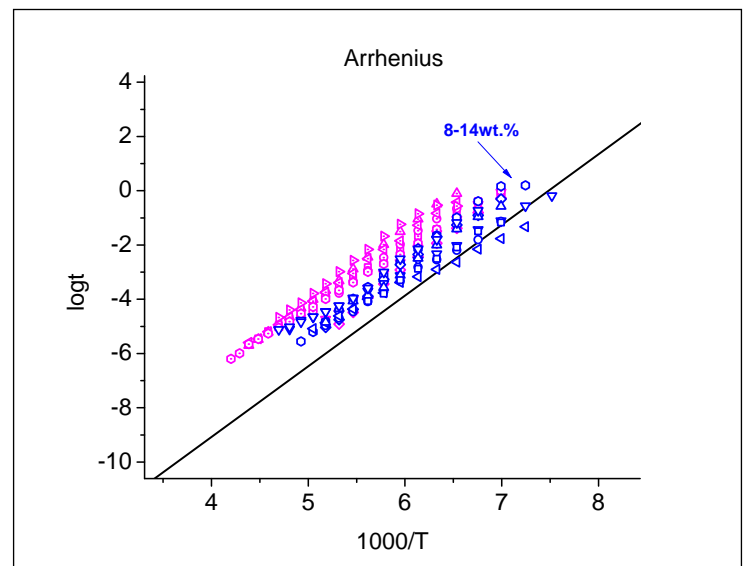
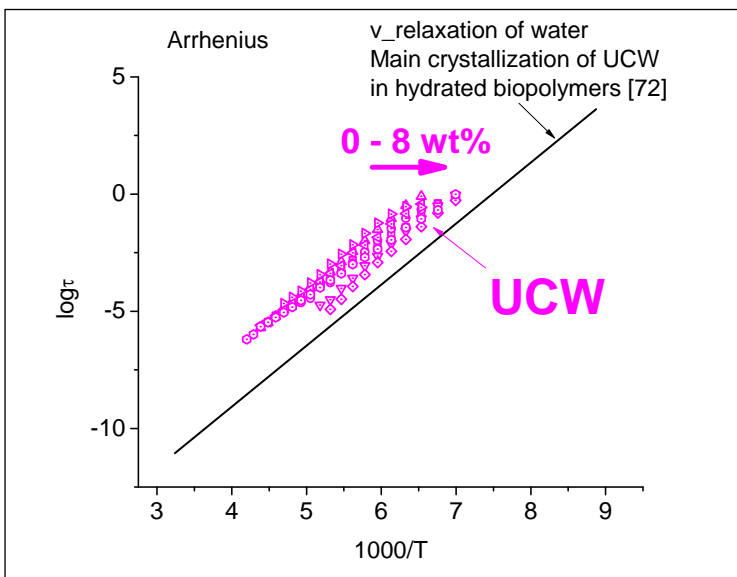


**Σχήμα 14:** Στο πάνω αριστερό διάγραμμα Arrhenius παρουσιάζονται τα χαμηλά ποσοστά υδάτωσης, στο πάνω δεξιά τα μεσαία και στο τελευταίο τα μεγάλα ποσοστά που προέκυψαν από εμβάπτιση.

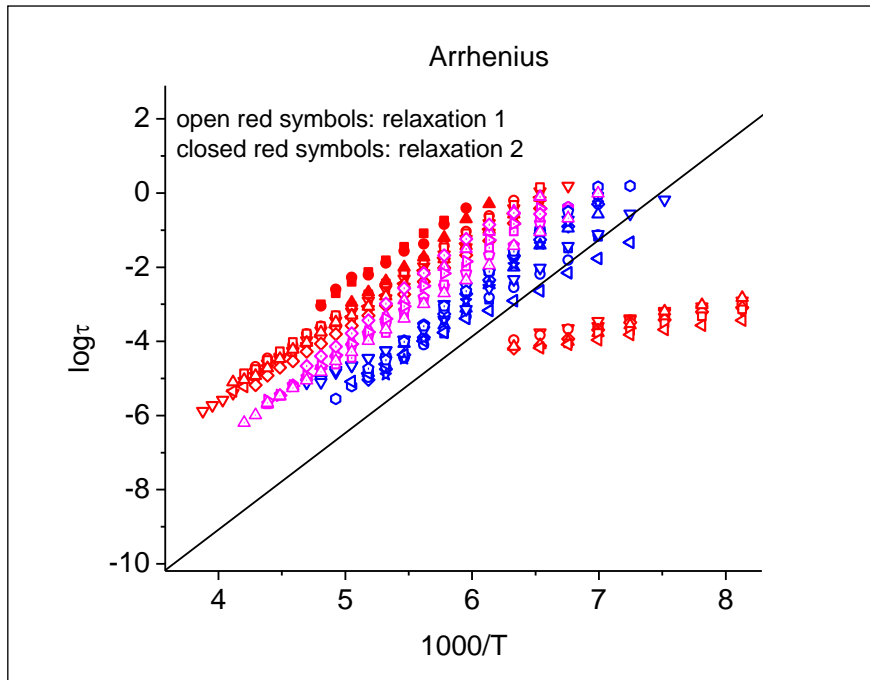
Επιλέγοντας της θερμοκρασία των  $-90^{\circ}\text{C}$ , παραθέτουμε στη συνέχεια μια πιο αναλυτική επεξήγηση του διαγράμματος Arrhenius σε σύγκριση με τους μηχανισμούς που βλέπουμε στο διάγραμμα  $\epsilon''(f)$  και σε σύγκριση με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις DSC.



**Σχήμα 15:**  $\epsilon''(f)$  στη θερμοκρασία των  $-90^{\circ}\text{C}$



**Σχήμα 16:** 0-8.wt% Ένας μηχανισμός που οφείλεται στην επαναπροσανατολισμένη κίνηση των μορίων νερού ή στην κίνηση των μικρών πολικών ομάδων, 8-14.wt% Όταν αρχίζει η κρυστάλλωση, παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας στις χαμηλές συχνότητες και ο μηχανισμός του UCW πλαστικοποιείται με αύξηση του κλάσματος νερού



**Σχήμα 17:** 15-40.wt% πιο έντονοι μηχανισμοί στις χαμηλές συχνότητες λόγω της εμφάνισης του Crystal\_1 ή λόγω της αναδιοργάνωσης του νερού στο σύστημα. Δεν εξαρτώνται γραμμικά από το κλάσμα νερού.

Στο σχήμα 15, βλέπουμε πώς εισέρχονται και πώς εξελίσσονται στο εύρος των συχνοτήτων μέτρησης οι μηχανισμοί. Ακολούθως, στα σχήματα 16 και 17, βλέπουμε τους μηχανισμούς αυτούς στο διάγραμμα Arrhenius.

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνονται πιο κατανοητά πώς εμφανίζονται οι μηχανισμοί. Αρχικά, για τα κλάσματα υδάτωσης 8-12wt% βλέπουμε να εμφανίζεται ένας μηχανισμός, ο οποίος πιθανότατα να σχετίζεται είτε με την επαναπροσανατολισμένη κίνηση των μορίων του νερού, είτε με την κίνηση των μικρών πολικών ομάδων. Για τα κλάσματα ύδατος 8-14wt%, για κλάσματα δηλαδή για τα οποία αρχίζει να φαίνεται η κρυστάλλωση στις μετρήσεις Θερμιδομετρίας Σάρωσης, παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας στις χαμηλές συχνότητες και ο μηχανισμός του μη κρυσταλλωμένου νερού (UCW), πλαστικοποιείται με αύξηση του κλάσματος ύδατος. Τέλος, για το εύρος 15-40wt% οι μηχανισμοί που εμφανίζονται στις πιο χαμηλές συχνότητες γίνονται πιο έντονοι είτε λόγω της εμφάνισης του Crystal\_1 αντίστοιχα στα αποτελέσματα της θερμιδομετρίας σάρωσης, είτε λόγω της αναδιοργάνωσης του νερού στο σύστημα. Τα αποτελέσματα μπορούν να επιβεβαιωθούν με τον υπολογισμό των Δε.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η δυναμική του νερού σε συστήματα βακτηριακής κυτταρίνης – νερού, για ένα εύρος ποσοστών υδάτωσης, το οποίο καθορίστηκε με την τοποθέτηση των δειγμάτων σε γυάλες με επιθυμητό ποσοστό υγρασίας μέσω κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων, αλλά και μέσω εμφάνισης των δειγμάτων σε απιονισμένο νερό. Τα ξηρά δοκίμια προήλθαν από ξήρανση σε φούρνο και σε  $P_2O_5$ . Έγιναν μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, Θερμικώς Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης και Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου.

### **6.1 Συμπεράσματα**

Παρατηρώντας τα πειράματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, προέκυψαν τα εξής:

- i. Στο εύρος θερμοκρασιών, το οποίο επιλέξαμε για τις μετρήσεις αυτές, δεν παρατηρείται κάποια υαλώδης μετάβαση για το σύστημα αυτό.
- ii. Παρατηρήθηκαν δύο κορυφές κρυστάλλωσης, η 1<sup>η</sup> για τα ποσοστά 14-41.wt% στους  $-40^{\circ}C$ , της οποίας το εμβαδόν ( $\Delta H$ ) αλλάζει με αύξηση του νερού και παρατηρούμε μια μετατόπιση αριστερά-δεξιά. Η 2<sup>η</sup> κορυφή, εμφανίζεται για τα ποσοστά 6-41.wt% περίπου στους  $-16^{\circ}C$ , σχετίζεται με πρωτογενείς μορφές κρυστάλλων, και το εμβαδόν της ( $\Delta H$ ) παραμένει σταθερό, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα πως σε αυτές τις θέσεις που έχει καταλάβει δεν προστίθεται άλλο νερό (voids της BC).
- iii. Βλέπουμε μία μόνο κορυφή τήξης στους  $0^{\circ}C$  για κλάσματα νερού πάνω από 6.wt%
- iv. Στο διάγραμμα σύνθεσης, η κορυφή που εμφανίζεται στους  $-16^{\circ}C$  βλέπουμε πως δεν εξαρτάται γραμμικά από το νερό και πως για ποσοστά πάνω από 30.wt%, η ενθαλπία κρυστάλλωσης  $\Delta H_c$  αυξάνει. Για την κορυφή στους  $-40^{\circ}C$ , η  $\Delta H_c$  είναι ανεξάρτητη από την αύξηση του κλάσματος νερού, επομένως αφορά πρωτογενής μορφές πάγου.
- v. Το μη κρυσταλλωμένο νερό, φαίνεται στο διάγραμμα σύνθεσης πως δεν παραμένει σταθερό και παρατηρείται μια αλλαγή στα ποσοστά 22-30.wt%, άρα και μια αναδιοργάνωση στο υλικό.

Από τα πειράματα Θερμικώς Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης, προέκυψαν τα εξής:

- i. Στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται μια κορυφή...
- ii. Σε κάποια δείγματα εμφανίζονται αλλού διπλές κορυφές και αλλού μονές. Η αλληλουχία δε μας οδηγεί σε κάποιο σαφές συμπέρασμα, λόγω των προβλημάτων που προέκυψαν κατά τις μετρήσεις.
- iii. Πιθανότατα βλέπουμε το  $\nu$  και τον  $\pi$  μηχανισμός του νερού.

- iv. Η κορυφή στις υψηλές θερμοκρασίες ή σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση ή με νερό το οποίο είναι ελεύθερο.
- v. Για μεγάλα ποσοστά νερού, ο ν μηχανισμός, ο οποίος είναι πιο γρήγορος, δε φαίνεται.
- vi. Στο ξηρό δείγμα φαίνεται ένας μηχανισμός στους 15°C, ο οποίος πιθανότατα έχει να κάνει με νερό που απορροφήθηκε από το δείγμα κατά τη μεταφορά του από το φούρνο στην κυψελίδα και στη συσκευή μέτρησης.

Από τα πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου, συμπεραίνουμε τα εξής:

- i. Για το δείγμα με ποσοστό νερού 10.wt% δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπεράσματα.
- ii. Στα ποσοστά 0-8.wt% εμφανίζεται ένας μηχανισμός που οφείλεται στην επαναπροσανατολισμένη κίνηση των μορίων νερού ή στην κίνηση των μικρών πολικών ομάδων.
- iii. Στα χαμηλά ποσοστά έχουμε ένα σταθερό μηχανισμό, ο οποίος στο 8-12.wt% έχει προχωρήσει και πλαστικοποιηθεί.
- iv. Στα 8-12.wt% παρατηρείται μια συνεισφορά στις χαμηλές συχνότητες, ένα σήκωμα. Σε αυτό το ποσοστό είναι που σχηματίζονται αντίστοιχα στο DSC οι πρωταρχικές μορφές κρυστάλλων (primary crystals).
- v. Στο 14.wt% εμφανίζονται δύο νέοι μηχανισμοί, τους οποίους καλούμαι Ice1 και Ice2, όπου έχει αλλάξει πλέον η δομή του συστήματος και έχουμε πάγο. Όταν βάζουμε κι άλλο νερό, οι μηχανισμοί αυτοί δεν ενισχύονται.
- vi. Στο το διάγραμμα Arrhenius, βλέπουμε ψηλά φορτία, ακολουθεί ένας μηχανισμός που πιθανότατα είναι ο π μηχανισμός του νερού, ο οποίος στην αρχή γίνεται όλο και πιο γρήγορος έως το 8wt.% και όταν δημιουργείται ο 1<sup>ος</sup> πάγος στο DSC γυρίζει πίσω και μένει στην ίδια θέση. Ύστερα, βλέπουμε το ν μηχανισμό του νερού, που υπάρχει και στα χαμηλά ποσοστά, και όταν εμφανίζεται ο μικρός πάγος στο DSC, αρχίζει και κινείται, με την εμφάνιση του μεγάλου πάγου στρίβει.
- vii. Στον πάγο εμφανίζονται 3 μηχανισμοί, ένας γρήγορος, και δύο συγκρίσιμοι, οι οποίοι έχουν να κάνουν με το μη κρυσταλλωμένο νερό και με πάγο.

## 6.2 Στόχοι – Προτάσεις

- ❖ Προτείνεται η επιλογή ενός μόνο δείγματος και η σταδιακή μέτρησή του από ξηρό έως ένας μέγιστο ποσοστό που θα καταφέρει κανείς να φτάσει, έτσι ώστε να δούμε την αλλαγή στη συμπεριφορά του βήμα προς βήμα.
- ❖ Επιπλέον μετρήσεις DSC σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη με στόχο να βρεθεί η υαλώδης μετάβαση του υλικού, την οποία έχουν παρατηρήσει άλλες επιστημονικές ομάδες.

- ❖ Μετρήσεις TSDC υπό διαφορετικές συνθήκες, για παράδειγμα με πόλωση σε υψηλότερες ή χαμηλότερες θερμοκρασίες, ώστε να φανούν πιο καθαρά οι μηχανισμοί και να δούμε πώς επηρεάζονται με την προσθήκη νερού.
- ❖ Τέλος, προτείνεται να βρεθεί ένας τρόπος μεταφοράς του υλικού από τις γυάλες στην κυψελίδα μέτρησης και στη συσκευή χωρίς το πρόβλημα απώλειας του νερού που έχει συκρατήσει.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] Varki A, Cummings R, Esko J, Freeze H, Stanley P, Bertozzi C, Hart G, Etzler M (2008). "Essentials of glycobiology". *Essentials of Glycobiology* (Cold Spring Harbor Laboratory Press; 2nd edition).
- [2] Varki A, Cummings R, Esko J, Jessica Freeze, Hart G, Marth J (1999). "Essentials of glycobiology". *Essentials of glycobiology* (Cold Spring Harbor Laboratory Press).
- [3] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006) "homopolysaccharide (homoglycan)".
- [4] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006) "heteropolysaccharide (heteroglycan)".
- [5] Matthews, C. E.; K. E. Van Holde; K. G. Ahern (1999) *Biochemistry*. 3rd edition. Benjamin Cummings.
- [6] N.A.Campbell (1996) *Biology* (4th edition). Benjamin Cummings NY. p.23
- [7] Brown, A.J. J. Chem. Soc.,49,172, 432(1886);51,643(1887)
- [8] Browne, C.A., J. Chem. Soc., 28, 453 (1906)
- [9] Tarr, H.L.A., Hibbery, H. Can. J. Research, 4, 372 (1931)
- [10] A. Steinbuhel, "Bacterial Cellulose." Biopolymers. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. Print
- [11] Bajaj, I; Chawla, P; Singhal, R; Survase, S. "Microbial cellulose: fermentative production and applications". *Food Technology and Biotechnology* 47 (2): 107–124.
- [12] Jonas, R.; Farah, Luiz F. (1998). "Production and application of microbial cellulose". *Polymer Degradation and Stability* 59 (1–3): 101–106
- [13] P.A. Richmond: Occurrence and Functions of Native Cellulose. In: Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose, C.H. Haigler, P.J. Weimer (Eds.), Marcel Dekker, Inc. New York, USA (1991) pp. 5-23
- [14] M. Shoda, Y. Sugano (2005) Recent advances in bacterial cellulose production, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 10 1-8
- [15] S. Bielecki, A. Krystynowicz, M. Turkiewicz, H. Kalinowska: Bacterial Cellulose. In: Polysaccharaides and Polyamides in the Food Industry, A. Steinbuchel, S.K. Rhee (Eds.), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany (2005) pp. 31-85
- [16] Brown, Jr (1987). "The biosynthesis of cellulose". *Food Hydrocolloids* 1 (5–6): 345–351.
- [17] Delmer, D.P.; Amor, Y. (1995). "Cellulose biosynthesis". *Plant Cell* 7 (7): 987–1000.
- [18] Iannino, N.I. De; Couso, R.O.; Dankert, M.A. (1998). "Lipid-linked intermediates and the synthesis of acetan in *Acetobacter xylinum*". *J. Gen. Microbiol* 134: 1731–1736.

- [19] Ramana, K.V.; Singh, L.; Singh, Lokendra (2000). "Effect of various carbon and nitrogen sources on cellulose synthesis by *Acetobacter xylinum*". *World J. Microbiol. Biotechnol* 16 (3): 245–248.
- [20] Masaoka, S.; Ohe, T.; Sakota, N. (1993). "Production of cellulose from glucose by *Acetobacter xylinum*". *J. Ferment. Bioeng* 75: 18–22.
- [21] Park, J.K.; Jung, J.Y.; Park, Y.H. (2003). "Cellulose production by *Gluconacetobacter hansenii* in a medium containing ethanol". *Biotechnol. Lett.* 25 (24): 2055–2059.
- [22] Keshk, S.; Sameshima, K. (2006). "Influence of lignosulfonate on crystal structure and productivity of bacterial cellulose in a static culture". *Enzyme and Microbial Technology* 40: 4–8.
- [23] Toda, K.; Asakura, T.; Fukaya, M.; Entani, E.; Kawamura, Y. (1997). "Cellulose production by acetic acid-resistant *Acetobacter xylinum*". *J. Ferment. Bioeng* 84 (3): 228–231.
- [24] Bae, S.; Shoda, M. (2005). "Statistical optimization of culture conditions for bacterial cellulose production using Box-Behnken design". *Biotechnol. Bioeng* 90 (1): 20–28
- [25] Premjet, S.; Premjet, D.; Ohtani, Y. (2007). "The effect of ingredients of sugar cane molasses on bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* ATCC 10245". *Sen-I Gakkaishi* 63 (8): 193–199.
- [26] Son, H.J.; Kim, H.G.; Kim, K.K.; Kim, H.S.; Kim, Y.G.; Lee, S.J. (2003). "Increased production of bacterial cellulose by *Acetobacter* sp. V6 in synthetic media under shaking culture conditions". *Bioresour. Technol* 86 (3): 215–219.
- [27] Matsunaga, M.; Tsuchida, T.; Matsushita, K.; Adachi, O.; Yoshinaga, F. (1996). "A synthetic medium for bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum* subsp. *Sucrofermentans*". *Biosci. Biotechnol. Biochem* 60 (4): 575–579.
- [28] Chao, Y.; Mitari, M.; Sugano, Y.; Shoda, M. (2001). "Effect of addition of water-soluble polysaccharides on bacterial production in a 50-L airlift reactor". *Biotechnol. Progr* 17 (4): 781–785.
- [29] Zhou, L.L.; Sun, D.P.; Hu, L.Y.; Li, Y.W.; Yang, J.Z. (2007). "Effect of addition of sodium alginate on bacterial cellulose production by *Acetobacter xylinum*". *J. Ind. Microbiol. Biotechnol* 34 (7): 483–489.
- [30] Hestrin, S.; Schramm, M. (1954). "Synthesis of cellulose by *Acetobacter xylinum*: II. Preparation of freeze-dried cells capable of polymerizing glucose to cellulose". *Biochem. J.* 58 (2): 345–352.
- [31] Ross, P.; Mayer, R.; Benziman, M. (1991). "Cellulose biosynthesis and function in bacteria". *Microbiol Mol Biol Rev* 55 (1): 35–58.
- [32] Vandamme, E.J.; Baets, S. De; Vanbaelen, A.; Joris, K.; Wulf, P. De (1998). "Improved production of bacterial cellulose and its application potential". *Polymer Degradation and Stability* 59 (1–3): 93–99.



- [33] Sun, D.; Yang, J.; Wan, X. (2010). "Bacterial cellulose/TiO<sub>2</sub> hybrid nanofibers prepared by the surface hydrolysis method with molecular precision". *Nanoscale* 2 (2): 287–292.
- [34] Lynd, L.; Weimer, P.; Van Zyl, WH; Pretorius, IS (2002). "Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology". *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66 (3): 506–577.
- [35] Nishi, Y. et al. (1990). ", (1990) "The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose". *Journal of Materials Science* 25 (6): 2997–3001
- [36] Klemm, D.; Schumann, D.; Udhardt, U.; Marsch, S. (2001). "Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery". *Progress in Polymer Science* 26 (9): 1561–1603.
- [37] Jonas, R.; Farah, Luiz F. (1998). "Production and application of microbial cellulose". *Polymer Degradation and Stability* 59 (1–3): 101–106.
- [38] Iguchi, M.; Yamanaka, S.; Budhiono, A. (2000). "Bacterial cellulose' a masterpiece of nature's arts". *Journal of Materials Science* 35 (2): 261–270
- [39] Yoshinaga, Fumihiko; Tonouchi, N.; Watanabe, K. (1997). "Research progress in production of bacterial cellulose by aeration and agitation culture and its application as a new industrial material". *Biosci. Biotechnol. Biochem* 61 (2): 219–224
- [40] Kuga, S.; Brown, R. M. (1988). "Silver labeling of the reducing ends of bacterial cellulose". *Carbohydrate Research* 180 (2): 345–350
- [41] Henniker, J. C. (1949). "The Depth of the Surface Zone of a Liquid". *Reviews of Modern Physics (Reviews of Modern Physics)* 21 (2): 322–341.
- [42] Pollack, Gerald. "Water Science". University of Washington, Pollack Laboratory. Retrieved 2011-02-05. "Water has three phases – gas, liquid, and solid; but recent findings from our laboratory imply the presence of a surprisingly extensive fourth phase that occurs at interfaces."
- [43] Pollack, Gerald H. (2013). *The Fourth Phase of Water: Beyond Solid, Liquid, and Vapor*. Seattle, WA: Ebner and Sons Publishers. ISBN 978-0-9626895-3-6. Retrieved 25 Nov 2013.
- [44] "CIA- The world fact book". Central Intelligence Agency. Retrieved 2008-12-20.
- [45] "United Nations". Un.org. 2005-03-22. Retrieved 2010-07-25.
- [46] Gleick, P.H., ed. (1993). *Water in Crisis: A Guide to the World's Freshwater Resources*. Oxford University Press. p. 13, Table 2.1 "Water reserves on the earth".
- [47] Baroni, L.; Cenci, L.; Tettamanti, M.; Berati, M. (2007). "Evaluating the environmental impact of various dietary patterns combined with different food production systems". *European Journal of Clinical Nutrition* 61 (2): 279–286.
- [48] Braun, Charles L.; Sergei N. Smirnov (1993). "Why is water blue?". *J. Chem. Educ.* 70 (8): 612.
- [49] Capillary Action – Liquid, Water, Force, and Surface – JRank Articles

- [50] Kotz, J. C., Treichel, P., & Weaver, G. C. (2005). *Chemistry & Chemical Reactivity*. Thomson Brooks/Cole.
- [51] Ben-Naim et al., Ariel (2011). *Alice's Adventures in Water-land*. Singapore.
- [52] Σταθόπουλος Α., *Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα (2005).
- [53] Πέογλος Β., Ράπτης Ι., Χριστοδουλίδης Κ., *Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2004).
- [54] Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2002).
- [55] Sperling L. H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006).
- [56] Φραγκιαδάκης Δ., Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2006).
- [57] Πίσσης Π., Ράπτης Κ., *Κεραμικά – Διηλεκτρικά*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2003).
- [58] Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη (2000).
- [59] P. Brauhlich, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Springer-Verlag, 204-213.
- [60] Πίσσης Π., *Φυσική των διηλεκτρικών υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (1992).
- [61] Κυρίτσης Α., *Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (1994)
- [62] Hill D.J.T., Chowdhury M., Ghi P.Y., Moss N.G., Whittaker A.K., *Water Diffusion in Methacrylate Based Copolymer Hydrogels of 2-Hydroxyethyl Methacrylate*, *Macromol. Symp.*, vol.201, pp. 11-123 (2004).
- [63] Ping Z.H., Nguyen Q.T., Chen S.M., Zhou J.Q., Ding Y.D., *States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR studies*, *Polymer*, vol.42, pp. 8461-8467, (2001)
- [64] Κλώνος Π., *Μετρήσεις ενυδάτωσης και μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετες πολυμερικές υδροπηκτές*, *Διπλωματική Εργασία*, Αθήνα (2007)
- [65] Panagopoulou A., Kyritsis A., Vodina M., Pissis P., *Dynamics of uncrystallized water and protein in hydrated elastin studied by thermal and dielectric techniques*, *Biochimica et Biophysica Acta* 1834 (2013), 977-988
- [66] Panagopoulou A., Vázquez Molina J., Kyritsis A., Manuel Monleón Pradas, Anna Vallés Lluch, Gloria Gallego Ferrer, Polycarpos Pissis, *Glass Transition and Water Dynamics in Hyaluronic Acid Hydrogels*, *Food Biophysics*, September (2013), Volume 8, Issue 3, pp 192-202
- [67] Cristian J. Grande, Fernando G. Torres, Clara M. Gomez, M. Carmen Bañó, *Nanocomposites of bacterial cellulose/hydroxyapatite for biomedical applications*, *Acta Biomaterialia* 5 (2009) 1605–1615.

- [68] Grande C.J., Torres F.G., Gomez C.M., Troncoso O.P., Canet-Ferrer J., Martinez-Pastor J., *Morphological characterization of bacterial cellulose-starch nanocomposites*, Polym. Polym. Compos. (2008);16:181–5.
- [69] Elvie Escorro Brown, *Bacterial Cellulose – Thermoplastic Polymer Nanocomposites*, MSc Thesis, Washington State University, (2007).
- [70] H. S. Barud, C. A. Ribeiro, Marisa S. Crespi, M. A. U. Martines, J. Dexpert-Ghys, R. F. C. Marques, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, *Thermal characterization of bacterial cellulose–phosphate composite membranes*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2007), Volume 87, Issue 3, pp 815-818
- [71] A. Krystynowicz, W. Czaja, A. Wiktorowska-Jezierska, M. Gonçalves-Miśkiewicz, M. Turkiewicz, S. Bielecki, *Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose*, Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, (2002), Volume 29, Issue 4, pp 189-195
- [72] Ngai K. L., Capaccioli S., Ancherbak S., Shinyashiki N., Philos. Mag. 2011, 91, 1809–1835
- [73] E.O. Timmermann, A BET-like three sorption stage isotherm, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (85) (1989) 1631–1645

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

### A.1 Εφαρμογές Βακτηριακής Κυτταρίνης

Ενώ η βακτηριακή κυτταρίνη παράγεται στη φύση, πολλές μέθοδοι αυτή τη στιγμή διερευνώνται για την ενίσχυση της ανάπτυξης κυτταρίνης από καλλιέργειες σε εργαστήρια ως μια διαδικασία μεγάλης κλίμακας. Ελέγχοντας τις μεθόδους σύνθεσης, η προκύπτουσα μικροβιακή κυτταρίνη μπορεί να προσαρμοστεί ώστε να έχει συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες. Για παράδειγμα, έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα βακτήρια *Acetobacter xylinum* λόγω των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων της κυτταρίνης και των εφαρμογών στη βιοτεχνολογία, μικροβιολογία, και την επιστήμη των υλικών. Ιστορικά, η βακτηριακή κυτταρίνη έχει περιοριστεί στην κατασκευή *Nata de coco*, μια γηγενή τροφή της Νοτιοανατολικής Ασίας. Με τις προόδους στην ικανότητα να συνθέτουν και να χαρακτηρίζουν τη βακτηριακή κυτταρίνη, το υλικό χρησιμοποιείται για μια ευρεία ποικιλία εμπορικών εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων των κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων, των καλλυντικών, των τροφίμων και των προϊόντων, καθώς και τις ιατρικές εφαρμογές. Πολλές πατέντες έχουν εκδοθεί σε εφαρμογές της μικροβιακής κυτταρίνης και αρκετές ενεργές περιοχές έρευνας επιχειρούν να χαρακτηρίσουν την καλύτερη μικροβιακή κυτταρίνη και να την χρησιμοποιήσουν σε νέους τομείς.

Η Βακτηριακή κυτταρίνη έχει μια ευρεία κλίμακα σημερινών και πιθανών μελλοντικών εφαρμογών. Λόγω των πολλών μοναδικών ιδιοτήτων της, έχει χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία τροφίμων, στο ιατρικό πεδίο, στα εμπορικά και βιομηχανικά προϊόντα, και σε άλλους τεχνικούς τομείς. Η Βακτηριακή κυτταρίνη είναι ένα ευπροσάρμοστο δομικό υλικό, επιτρέποντας να διαμορφωθεί σε μια ποικιλία τρόπων για διαφορετικές χρήσεις. Ένας αριθμός πατεντών έχουν εκδοθεί για τις διαδικασίες που αφορούν αυτό το υλικό.

#### Τρόφιμα:

Η παλαιότερη γνωστή χρήση της βακτηριακής κυτταρίνης είναι η πρώτη ύλη της *nata de coco*, ένα παραδοσιακό γλυκό επιδόρπιο καραμέλα των Φιλιππίνων. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί ως πυκνωτικό για τη διατήρηση του ιζώδους σε τρόφιμα και ως σταθεροποιητικός παράγοντας. Λόγω της υφής και περιεκτικότητας σε ίνες, έχει προστεθεί σε πολλά προϊόντα τροφίμων ως διαιτητική ίνα. Ένα συγκεκριμένο παράδειγμα είναι *Cellulon*, η οποία είναι ένας παράγοντας διόγκωσης που χρησιμοποιείται ως συστατικό τροφίμων να δρα ως πυκνωτικό, υφής, και / ή μειωτήρας θερμίδων. Η μικροβιακή κυτταρίνη έχει επίσης χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετη ύλη στη διατροφή στην Ιαπωνία από το 1992, ειδικά στο *kombucha*, ένα υγιές ποτό με βάση το τσάι.

### Τα προϊόντα του εμπορίου

Η βακτηριακή κυτταρίνη έχει επίσης εφαρμογές σε εμπορικές βιομηχανίες. Στην παρασκευή χαρτιού, χρησιμοποιείται ως ένα χαρτί υπερ-δύναμη και ως ένα δικτυωμένο λεπτό δίκτυο ινών με χαρακτηριστικά επίστρωσης, δεσμευτικά, πάχυνσης και εναιώρησης. Λόγω της υψηλής ηχητικής ταχύτητας και της χαμηλής δυναμικής απώλειας, η βακτηριακή κυτταρίνη έχει χρησιμοποιηθεί ως ακουστικό ή φίλτρο μεμβράνης σε ηχεία υψηλής πιστότητας και ακουστικά, όπως διατίθενται στο εμπόριο από την Sony Corporation. Η βακτηριακή κυτταρίνη, επίσης, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βιομηχανία καλλυντικών. Επιπλέον, δοκιμάζεται στον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, με δυνατότητα κατασκευής ρούχων με βάση την κυτταρίνη.

### Ιατρικός τομέας:

Σε πιο σύγχρονες εφαρμογές, η μικροβιακή κυτταρίνη έχει γίνει σχετική στον ιατρικό τομέα. Έχει δοκιμαστεί με επιτυχία και χρησιμοποιείται ως επίδεσμος τραύματος, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις εγκαυμάτων. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα εγκαύματα που έλαβαν θεραπεία με καλύμματα μικροβιακής κυτταρίνης επουλώθηκαν ταχύτερα από τις παραδοσιακές θεραπείες. Η μικροβιακή κυτταρίνη σε τοπικές εφαρμογές είναι αποτελεσματική λόγω της ικανότητας συγκράτησης του νερού και της διαπερατότητας σε υδατμούς. Η υψηλή ικανότητα συγκράτησης ύδατος παρέχει μια υγρή ατμόσφαιρα στο σημείο του τραυματισμού, η οποία είναι κρίσιμο στην επούλωση, ενώ η ικανότητα προσροφήσεως επιτρέπει το searage από το τραύμα να αφαιρεθεί. Επίσης, τα καλούπια κυτταρίνης προσκολλώνται πολύ καλά στην επιφάνεια του δέρματος, παρέχοντας ένα πολύ καλό κάλυμμα ακόμη και σε δύσκολες περιοχές, όπως περιοχές στο πρόσωπο. Η τεχνική αυτή έχει τόσο μεγάλη επιτυχία που εμπορικά μικροβιακά προϊόντα κυτταρίνης, όπως Biofill, έχουν αναπτυχθεί. Ένα άλλο εμπορικό προϊόν θεραπείας είναι το XCell που παράγεται από την Xylos Corporation, το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για τη θεραπεία πληγών από φλεβικά έλκη. Μελέτες έχουν επίσης πραγματοποιηθεί, όπου οι παραδοσιακές γάζες κατεργάζονται με ένα μικροβιακό βιοπολυμερές κυτταρίνης για να ενισχυθούν οι ιδιότητες της γάζας. Εκτός από την αύξηση του χρόνου ξήρανσης και τις ικανότητες συγκράτησης νερού, φάρμακα σε υγρή μορφή ήταν σε θέση να απορροφηθούν από την επικαλυμμένη με μικροβιακή κυτταρίνη γάζα, που τους επιτρέπει να εργάζονται στην περιοχή της κάκωσης.

Η μικροβιακή κυτταρίνη έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για εσωτερική θεραπείες, όπως οστικά μοσχεύματα και σε άλλους κλάδους της μηχανικής των ιστών (Tissue Engineering) και καθώς και την αναγέννηση. Μια βασική ικανότητα της μικροβιακής κυτταρίνης για ιατρικές εφαρμογές είναι ότι μπορεί εύκολα να χυτεύεται σε διάφορα σχήματα, ενώ εξακολουθεί να διατηρεί το σύνολο των χρήσιμων ιδιοτήτων της. Με χύτευση μικροβιακής κυτταρίνης σε μακρύς, κοίλους σωλήνες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δομές αντικατάσταση για διάφορους τομείς, όπως το

καρδιαγγειακό σύστημα, το πεπτικό σύστημα, το ουροποιητικού συστήματος, ή την τραχεία. Μια πρόσφατη εφαρμογή της μικροβιακής κυτταρίνης έχει να κάνει με συνθετικά αιμοφόρα αγγεία και stents. Η κυτταρίνη μπορεί επίσης να μοντελοποιηθεί σε πλέγματα μεμβρανών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τις εσωτερικές δομές αντικατάστασης, όπως εξωτερική μεμβράνη του εγκεφάλου, τη σκληρή μήνιγγα. Εκτός από την αντικατάσταση, οι δομές αυτές έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως μοσχεύματα για να αλληλεπιδρούν με τα υπάρχοντα εσωτερικά βιολογικά υλικά. Η μικροβιακή κυτταρίνη έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε καθοδηγούμενη αναγέννηση ιστού Bioprocess και Gengiflex, αυτά είναι μερικά από τα κοινά εμπορικά προϊόντα μικροβιακής κυτταρίνης που έχουν πλέον ευρείες εφαρμογές στη χειρουργική και στα οδοντικά εμφυτεύματα. Ένα παράδειγμα, περιλαμβάνει την ανάκτηση των περιοδοντικών ιστών με διαχωρισμό των επιθηλιακών κυττάρων του στόματος και των ούλων από την επεξεργασμένη επιφάνεια της ρίζας.

#### Η τρέχουσα έρευνα / μελλοντικές εφαρμογές:

Μια περιοχή ενεργούς έρευνας στη μικροβιακή κυτταρίνη είναι στην περιοχή του ηλεκτρονικού χαρτιού. Επί του παρόντος, η κυτταρίνη των φυτών χρησιμοποιείται για να παράγει το μεγαλύτερο μέρος του παραδοσιακού χαρτιού, αλλά λόγω της χαμηλής καθαρότητας πρέπει να αναμιχθεί με άλλες ουσίες, όπως λιγνίνη. Ωστόσο, λόγω της υψηλότερης καθαρότητας και της δομής μικροϊνιδίων της μικροβιακής κυτταρίνης, μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι ένας εξαιρετικός υποψήφιος για ένα ηλεκτρονικό υπόστρωμα χαρτιού. Η μικροβιακή κυτταρίνη μπορεί να διαμορφωθεί σε φύλλα περίπου 100 μικρόμετρα πάχους, περίπου το πάχος του κανονικού χαρτιού, με μία διαδικασία υγρής σύνθεσης. Η μικροβιακή κυτταρίνη παράγει ένα ανθεκτικό υπόστρωμα με μια δομή που επιτρέπει στο χαρτί να εμφυτευθούν προσμίξεις. Περαιτέρω έρευνα έχει γίνει για την εφαρμογή βακτηριακής κυτταρίνης ως υπόστρωμα σε ηλεκτρονικές συσκευές με δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως δισκία σε e-book, e - εφημερίδες, δυναμικές εφημερίδες τοίχου, επανεγγράψιμους χάρτες και εργαλεία μάθησης. Μια άλλη πιθανή χρήση της βακτηριακής κυτταρίνης είναι στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών ειδών που περιλαμβάνει την κατασκευή οργανικής δίοδου εκπομπής φωτός.