

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών- Τομέας Φυσικής

**"Μελέτη της θερμικής και διηλεκτρικής
συμπεριφοράς θερμοαποκρινόμενων
συμπολυμερών "**

Διπλωματική εργασία

Μπίκα Αικατερίνη

Επιβλέπων καθηγητής : Α. Κυρίτσης

Αθήνα 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	5
Abstract	6
Εισαγωγή	7
1 Στοιχεία Θεωρίας	8
1.1 Μικροδομή πολυμερών	8
1.1.1 Διαμόρφωση	8
1.1.2 Διάπλαση	9
1.2 Ομοπολυμερή και συμπολυμερή	10
1.3 Νερό και πολυμερές.	11
1.4 Θερμικές μεταπτώσεις	12
1.4.1 Υαλώδης μετάβαση του πολυμερούς.	13
1.4.2 Κρυστάλλωση του νερού.	15
1.5 Stimuli-Responsive polymers (αποκρινόμενα σε ερεθίσματα πολυμερή).	15
1.5.1 Thermoresponsive polymers (Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή).	15
1.5.2 PNIPAM.	17
1.5.3 PMDEGA	18
1.5.4 Εφαρμογές πολυμερών αποκρινόμενα σε ερεθίσματα	19
1.6 Ύλη και ηλεκτρικό πεδίο	20
1.6.1 Πόλωση, ηλεκτρική μετατόπιση	20
2 Πειραματικές Τεχνικές και μεθοδολογία	21
2.1 Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης	21
2.1.1 Μέθοδος.	22
2.1.2 Ανάλυση	23
2.1.3 Διάταξη-Οργανολογία.	24
2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.	25
2.2.1 Μέθοδος.	25
2.2.2 Ανάλυση-Εξίσωση Debye και εμπειρικές εξισώσεις.	26

2.2.3	Ανάλυση- Μηχανισμοί και χρόνος αποκατάστασης.	29
2.2.4	Διάταξη-Οργανολογία.	31
2.3	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.	31
2.3.1	Μέθοδος.	31
2.3.2	Ανάλυση.	33
2.3.3	Διάταξη-Οργανολογία.	36
3	Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση	37
3.1	Υλικά Μελέτης.	37
3.1.1	Σύνθεση Πολυμερών.	37
3.1.2	Πολυμερισμός RAFT.	38
3.1.3	Υλικά-Παροσκευή δειγμάτων.	39
3.2	Πειραματικά αποτελέσματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.	40
3.2.1	Εισαγωγή.	40
3.2.2	Ανάλυση.	41
3.3	Πειραματικά αποτελέσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Σάρωσης Εναλλασσόμενου Πεδίου.	51
3.3.1	Εισαγωγή.	51
3.3.2	Ανάλυση.	52
3.4	Πειραματικά αποτελέσματα Δυναμική Σκέδασης Φωτός.	86
3.4.1	Εισαγωγή.	86
3.4.2	Ανάλυση.	86
4	Συμπεράσματα	88
4.1	Θερμική Συμπεριφορά.	88
4.2	Διηλεκτρική Συμπεριφορά.	89
4.3	Δυναμική Σκέδαση Φωτός.	90
	Βιβλιογραφία	91

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τον κύριο Απόστολο Κυρίτση και τον κύριο Πολύκαρπο Πίσση για την ευκαιρία που μου έδωσαν να δουλέψω στη ομάδα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Σωτηρία Κρουπωτού, η οποία με καθοδήγησε και με συμβούλεψε κατά τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης την καθηγήτρια Christine Papadakis και την ομάδα E13 (Soft Matter Physics Group) του πολυτεχνείου του Μονάχου για την δυνατότητα συνεργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

Περίληψη

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή έχουν ιδιότητες που μπορούν να ρυθμιστούν με μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας, ένα φαινόμενο απότομο και αντιστρέψιμο. Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής μελετήθηκε το συμπολυμερές $P(S_8 - MDEGA_{345} - S_8)$ ή $P(\text{styrene} - \text{methoxy diethylene glycol acrylate} - \text{styrene})$, όπου το PMDEGA καθιστά το θερμοαποκρινόμενο πολυμερές. Το PMDEGA είναι ίσως το πιο πολλά υποσχόμενο πολυμερές της κατηγορίας αυτής, κυρίως λόγω της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται η μεταβολή στις ιδιότητες του, η οποία είναι κοντά στη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος.

Η αφορμή για τη μελέτη του υλικού αυτού προέκυψε από την ανάγκη απάντησης δύο βασικών ερωτημάτων: Πρώτον, πώς η ύπαρξη των υδρόφοβων άκρων πολυστυρενίου (PS) επηρεάζει τις θερμοαποκρινόμενες ιδιότητες του PMDEGA και στη συνέχεια αν και πως μεταβάλλεται η θερμοαποκρινόμενη συμπεριφορά του συμπολυμερούς σε διάλυμα νερού για διάφορες συγκεντρώσεις.

Η αναζήτηση των απαντήσεων ξεκίνησε πρώτα με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) του ξηρού δείγματος και διαλυμάτων νερού συγκέντρωσης από 8 %wt έως 58%wt. Κατά την ανάλυση με τη μέθοδο αυτή, μπορέσαμε και συγκεντρώσαμε για όλα τα δείγματα τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c (αν υπήρξε), τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , τη θερμοκρασία τήξης T_m , και τη θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση T_{trans} (αν υπήρξε). Τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να φαίνεται εν τέλει πώς μεταβάλλονται τα παραπάνω μεγέθη με διαφορετικό ποσοστό υδάτωσης.

Η μέθοδος DSC, ενώ προσφέρει πολύ χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς, δεν είναι αρκετά ευαίσθητη μέθοδος για να μελετηθούν μεταβολές σε μοριακό επίπεδο. Για να γίνει αυτό, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DRS), όπου εφαρμόστηκε εναλλασσόμενο πεδίο στο υπό μελέτη δείγμα. Έτσι μετρήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού, η οποία μας έδωσε πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς αποκατάστασης.

Τέλος, μια διαφορετική ματιά στην μελέτη του συμπολυμερούς αυτού σε υψηλές υδατώσεις δόθηκε μέσω της μεθόδου της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Η μέθοδος βασίζεται στη μέτρηση της σκεδαζόμενης έντασης δέσμης λέιζερ από το υπό μελέτη δείγμα, η περαιτέρω ανάλυση της οποίας οδηγεί στον υπολογισμό μακροσκοπικών μεγεθών όπως η διάμετρος των μυκιλίων στο διάλυμα μας πριν και μετά τη θερμοαποκρινόμενη μετάβαση. Με τη μέθοδο αυτή μετρήθηκαν δύο διαφορετικά συμπολυμερή, το $P(S_9 - MDEGA_{360} - S_9)$ και το $P(S_9 - MDEGA_{601} - S_9)$. Τα πειράματα DLS διεξήχθησαν στο Πολυτεχνείου του Μονάχου.

Abstract

Thermoresponsive polymers have properties that can be finely tuned with small variations in temperature, an effect that is both abrupt and reversible. In the course of this diploma thesis, the copolymer $P(S_8 - MDEGA_{345} - S_8)$ or $P(\text{styrene} - \text{methoxy diethylene glycol acrylate} - \text{styrene})$ was studied, where the PMDEGA is the thermoresponsive chain. PMDEGA is perhaps one of the most promising thermoresponsive polymers, mainly due to its transition temperature, which is close to the human body temperature.

The quest for studying this copolymer arose from the need to answer the following two questions: Firstly, how the existence of hydrophobic polystyrene (PS) ends affects the thermoresponsive properties of PMDEGA, and secondly if and how the entire copolymer's thermoresponsive behavior changes in water solution with different water concentrations.

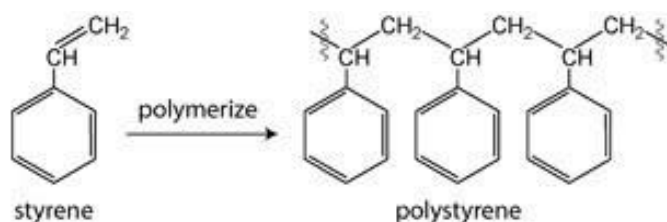
Solving these questions began with differential scanning calorimetry (DSC) of a dry sample and of the solutions (ranging from 8%wt to 58%wt water content). With this method, we were able to obtain for all the sample the glass transition temperature T_g , the crystallization and melting temperatures, respectively, T_c and T_m (if existent), and the temperature where the thermoresponsive transition was observed T_{trans} , (if existent), . The results are presented in such a way, where one can see how the above temperatures shift with different water concentrations.

Whereas DSC can offer much information on the thermal properties of a polymer, it isn't sensitive enough to record changes at a molecular level. For this reason, dielectric relaxation spectroscopy measurements were performed, where an alternating electric field was applied to our sample. The dielectric function of the sample was measured, which gave us feedback on its relaxation mechanisms

Finally, a different scope at studying this copolymer was used with dynamic light scattering (DLS), where solutions of very high water content were studied. This method is based on measuring the intensity of a scattered, from our sample, beam, which with further analysis helps us calculate macroscopic quantities such as the diameter of micelles before and after the thermoresponsive transition. With DLS, two different copolymers were studied : $P(S_9 - MDEGA_{360} - S_9)$ and $P(S_9 - MDEGA_{601} - S_9)$. The experiments were conducted at the Technische Universität München

Εισαγωγή

Τα πολυμερή είναι μια ευρεία κατηγορία υλικών τα οποία αποτελούνται από πολλά μικρά μόρια, τα μονομερή, τα οποία μπορούν να ενωθούν μεταξύ τους φτιάχνοντας μια αλυσίδα, το πολυμερές. Η διαδικασία αυτή, στην οποία φτιάχνεται η πολυμερική αλυσίδα, ονομάζεται πολυμερισμός.



Σχήμα 1.1 Παράδειγμα μονομερούς στυρενίου και πολυμερούς πολυστυρενίου

Ο άνθρωπος έχει εκμεταλλευτεί εδώ και πολλά χρόνια τα φυσικά πολυμερή, όπως το λάδι, τις ρητίνες, και τη πίσσα. Στη βιομηχανική επανάσταση ο άνθρωπος κατάφερε να μελετήσει τα πολυμερή με τέτοιο τρόπο, ώστε να μπορεί να μεταβάλει τις ιδιότητες τους ελεγχόμενα.

Το 1830 ο Charles Goodyear κατασκεύασε για πρώτη φορά φυσικό λάστιχο μέσω της διαδικασίας του βουλκανισμού (*vulcanization*), όπου ένα καουτσούκ ή λάστιχο γίνεται πιο ανθεκτικό με την προσθήκη Θείου. Περίπου 40 χρόνια αργότερα εμφανίστηκε στην αγορά η ζελατίνη (*celluloid*), ένα σκληρό πλαστικό φτιαγμένο από νιτρική κυτταρίνη. Μέχρι το 1930 η εξέλιξη της επιστήμης στον κλάδο των πολυμερών δεν προόδευσε σε μεγάλο βαθμό, με μερικές εξαιρέσεις όπως το 1907 όπου ο Leo Baekeland κατασκεύασε το πρώτο συνθετικό πολυμερές, τον βακελίτη (*bakelite*), πράγμα που όμως άλλαξε σε μεγάλο βαθμό με την παραγωγή υλικών όπως το βινύλιο (*vinyl*), το νεοπρένιο (*neoprene*), το πολυστυρένιο (*polystyrene*), και το νάιλον (*nylon*).

Η ποικιλομορφία των ιδιοτήτων των πολυμερών είναι κάτι που δεν μπορεί να ανταγωνιστεί άλλο υλικό. Φυσικά και τεχνητά πολυμερή μπορούν να παραχθούν σύμφωνα με τις ανάγκες μας, και χαρακτηριστικά όπως η δυσκαμψία, η μηχανική αντοχή, η θερμική αγωγιμότητα, η πυκνότητα και η τιμή, είναι πλέον όλα ρυθμιζόμενα.

Κεφάλαιο 1

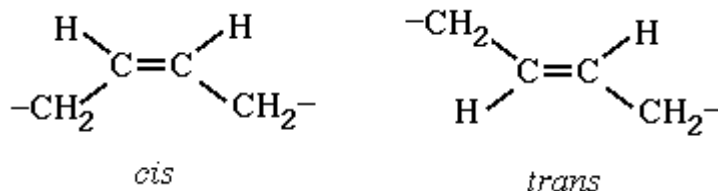
Στοιχεία Θεωρίας

1.1 Μικροδομή πολυμερών

Η δομή της πολυμερικής αλυσίδας είναι στοιχείο που καθορίζει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του πολυμερούς. Η γεωμετρική δομή των πολυμερών περιγράφεται από την διαμόρφωση (*configuration*) και την διάπλαση (*conformation*) της αλυσίδας. Με τον όρο διαμόρφωση αναφερόμαστε στη τάξη που επιβάλλεται στο σύστημα μέσω χημικών δεσμών. Η διαμόρφωση του πολυμερούς δεν μπορεί να μεταβληθεί, εκτός εάν σπάσουν οι χημικοί δεσμοί. Η διάπλαση είναι η τάξη που επιβάλλεται από τη περιστροφή των μορίων γύρω από τους απλούς δεσμούς.

1.1.1 Διαμόρφωση

Η διαμόρφωση χωρίζεται σε δύο είδη, την *cis* διαμόρφωση και την *trans*. Στη *cis* διαμόρφωση η υποκατάστατες ομάδες (*substituent groups*), δηλαδή ομάδες που έχουν αντικαταστήσει υδρογόνα στις ενώσεις υδρογονανθράκων (όπως η ένωση CH_2 στο σχήμα 1.1), βρίσκονται στην ίδια πλευρά του διπλού δεσμού ανθράκων. Στη *trans* διαμόρφωση οι ενώσεις υδρογονανθράκων είναι σε αντίθετες πλευρές.



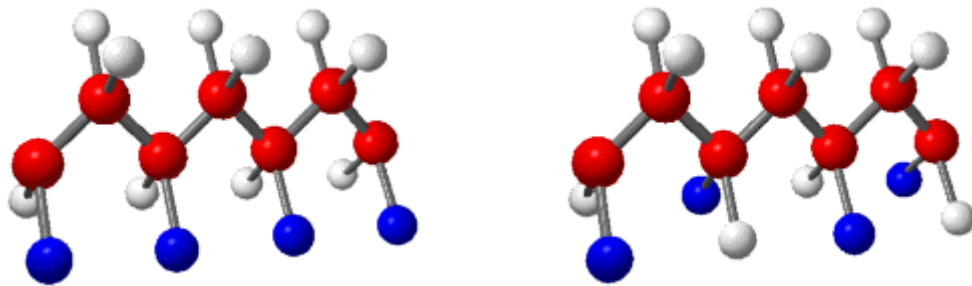
Σχήμα 1.1 *cis* και *trans* διαμορφώσεις μιας ένωσης

Μακροσκοπικά, η διαμόρφωση του πολυμερούς μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως εξής:

Ισοτακτική, όπου όλες οι υποκατάστατες ομάδες είναι στην ίδια μεριά της πολυμερικής αλυσίδας (ημικρυσταλλική δομή και ελικοειδείς)

Συνδιοτακτική, όπου η αλυσίδα αποτελείται από εναλλασσόμενες υποκατάστατες ομάδες (κρυσταλλική δομή)

Ατακτική, όπου οι υποκατάστατες ομάδες είναι τοποθετημένες τυχαία πάνω στη πολυμερική αλυσίδα (άμορφα πολυμερή)



Σχήμα 1.2 Ισοτακτική και συνδιοτακτική διαμόρφωση πολυμερικής αλυσίδας

1.1.2 Διάπλαση

Όταν τα άτομα είναι συνδεδεμένα μέσω απλού δεσμού, τότε η περιστροφή γύρω από αυτόν είναι δυνατή μεταβάλλοντας τη γωνία στρέψης . Αυτό δεν μπορεί να συμβεί στον διπλό δεσμό. Αν υπάρχουν άλλα άτομα ή ενώσεις συνδεδεμένα στα άτομα σε διαφορετικές γωνίες στρέψης, τότε αυτές καθιστούν τις διαφορετικές διαπλάσεις. Διαφορετικές διαπλάσεις αντιπροσωπεύουν μεταβαλλόμενες αποστάσεις μεταξύ των μορίων, αλλά και μεταξύ των περιστρεφόμενων ομάδων γύρω από τον απλό δεσμό. Οι αποστάσεις αυτές αποτελούν το μέτρο αλληλεπίδρασης, επομένως οι ποικίλες διαπλάσεις οδηγούν σε διάφορες δυναμικές ενέργειες των μορίων.

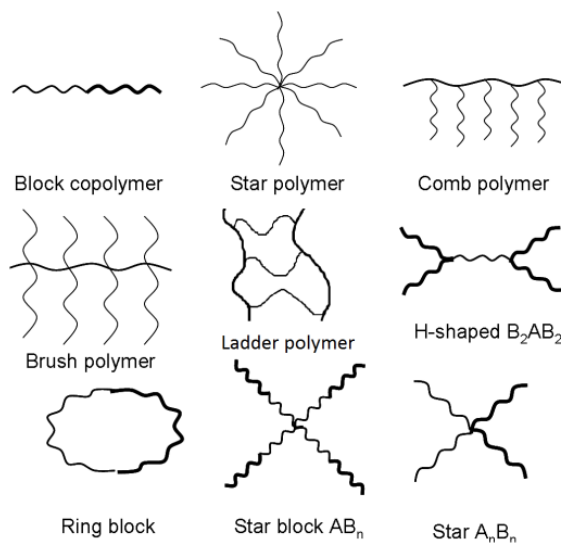
1.2 Ομοπολυμερή και συμπολυμερή

Μακρομόρια που περιέχουν μονομερή ενός είδους ονομάζονται ομοπολυμερή (*homopolymers*).



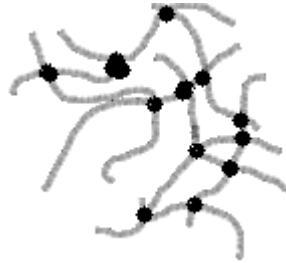
Τα ομοπολυμερή μπορούν να διαφέρουν ως προς την μικροδομή, τον βαθμό πολυμερισμού ή την αρχιτεκτονική της αλυσίδας. Ομοπολυμερές με μικρό αριθμό μονομερών ονομάζεται ολιγομερές (λιγότερο από 20 μονομερή). Γραμμικά πολυμερή περιέχουν μεταξύ 20 και 10 εκατ. μονομερή. Με τον αύξοντα αριθμό μονομερών, και άρα αύξηση μήκους της κυρίας πολυμερικής αλυσίδας (*backbone*), η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g και η θερμοκρασία τήξης T_m μεταβάλλονται.

Η αρχιτεκτονική ομοπολυμερών είναι πολύ βασική παράμετρος στην τελική συμπεριφορά του πολυμερούς. Συνηθισμένες αρχιτεκτονικές είναι η γραμμική (*linear*), κυκλική (*ring*), διακλαδωμένη (*star-branched*), Η-διακλαδωμένη (*H-branched*), χτένα (*comb*), σκάλα (*ladder*), δενδριμερές (*dendrimer*), και τυχαία διακλαδωμένη (*randomly branched*).



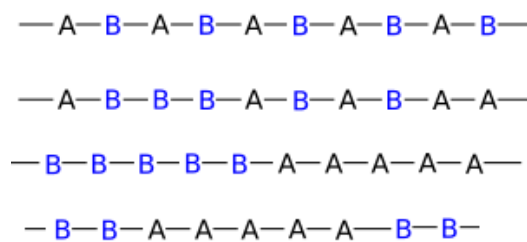
Σχήμα 1.3 Διάφορες αρχιτεκτονικές πολυμερών

Στη περίπτωση που υπάρχουν πολλά πολυμερή τυχαίας διακλάδωσης δημιουργείται δίκτυο πολυμερών όπως στη παρακάτω εικόνα. Τέτοιες μορφές βρίσκουν κυρίως βιομηχανικές εφαρμογές, πχ. σε πλαστικά και σε λάστιχα.



Σχήμα 1.4 διακλάδωση πολυμερών

Ο συνδυασμός δύο διαφορετικών μονομερών σε μία αλυσίδα οδηγεί στη δημιουργία συμπολυμερών (*copolymers*). Οι ιδιότητες συμπολυμερών καθορίζονται τόσο από τη σύσταση όσο από την αλληλουχία των μονομερών. Τα διαφορετικά είδη συμπολυμερών είναι κυρίως τα εναλλασσόμενα (*alternating*), τυχαία (*random*), και τα μπλοκ (*block*) συμπολυμερή.



Σχήμα 1.5 Διατάξεις συμπολυμερών

Στην τρίτη περίπτωση βλέπουμε αλυσίδες δύο διαφορετικών ομοπολυμερών ενωμένες και αυτό ονομάζεται *diblock copolymer*. Η τελευταία αλυσίδα ονομάζεται *triblock copolymer* αφού η αλυσίδα είναι χωρισμένη σε τρία μέρη, ένα με το ομοπολυμερές B, μετά με το ομοπολυμερές A, και μετά πάλι το B.

1.3 Νερό και πολυμερές

Η ανάμειξη πολυμερών με νερό και η μελέτη των διαλυμάτων είναι ένα πολύ βασικό βήμα για να μπορεί να φτάσει κανείς στη πρακτική εφαρμογή τους. Ειδικά για την απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών στο σώμα, ίσως η πιο πολλά υποσχόμενη εφαρμογή, το νερό είναι απαραίτητος συνεργάτης. Λόγο του μικρού μεγέθους των μορίων νερού, είναι εύκολη η διέλευση τους στον χώρο του πολυμερούς και στις κοιλότητες του. Η διάχυση του νερού επηρεάζεται από παράγοντες όπως: τη μικροδομή του πολυμερούς, τη πολικότητα των τμημάτων του, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,

τη κρυσταλλικότητα, τη πυκνότητα πακτεταρίσματος των αλυσίδων, την ευκαμψία των αλυσίδων, το μοριακό βάρος, το βαθμό διακλάδωσης, και τη πυκνότητα σταυροδεσμών.

Οι θέσεις δέσμευσης νερού είναι οι πολικές ομάδες του πολυμερούς. Η υδάτωση όμως του πολυμερούς δεν είναι τόσο απλό ζήτημα. Συγκεκριμένα υπάρχουν δύο τρόποι υδάτωσης: Η πρώτη περίπτωση είναι η *υδρόφιλη υδάτωση*, όπου τα μόρια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με κάποια πολική ομάδα του πολυμερούς. Η δεύτερη περίπτωση είναι η *υδρόφοβη υδάτωση*. Εδώ δεν υπάρχει διαθέσιμη πολική ομάδα για το μόρια νερού (ή θα έχουν καταληφθεί όλες από άλλα μόρια νερού), και αυτά καταλήγουν να κάνουν δεσμούς μεταξύ τους. Τελικά το νερό ή θα είναι δεσμευμένο ισχυρά στο πολυμερές, ή θα είναι ελεύθερο με αυξημένη κινητικότητα και δεν θα επηρεάζεται από το μακρομόριο [1]

Στη πραγματικότητα τα υδρόφοβα μέρη της πολυμερικής αλυσίδας δημιουργούν ένα στρώμα υδάτωσης. Αυτή η ανακατανομή δεν συμφέρει όσον αφορά την εντροπία του συστήματος, με αποτέλεσμα τα υδρόφοβα άκρα να πρέπει να δημιουργήσουν δεσμούς έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες. Η ιδιότητα αυτή των υδροφοβικών μορίων στο νερό ονομάζεται υδροφοβικό φαινόμενο (*hydrophobic effect*) [2] και έχει ως αποτέλεσμα την υδροφοβική αλληλεπίδραση, δηλαδή την αλληλεπίδραση ανάμεσα των υδροφοβικών μορίων και του νερού. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί κατά κάποιο τρόπο να θεωρηθεί ελκτική.

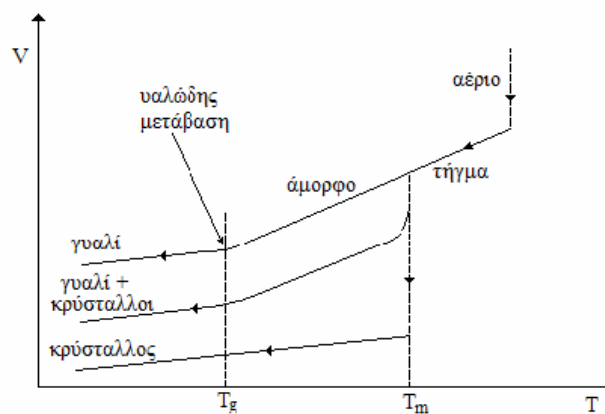
Πειραματικά είναι φανερό ότι το νερό δρα σα πλαστικοποιητής στα υδρόφιλα πολυμερή, με αποτέλεσμα να αυξάνει την κινητικότητα των αλυσίδων. Κατά την ανάμειξη νερού στο πολυμερές, τα μόρια θα προσπαθήσουν να εισχωρήσουν στους είδη υπάρχοντες δεσμούς, σπάζοντας τους και αυξάνοντας έτσι την κινητικότητα της αλυσίδας. Επιπρόσθετα, τα μόρια του νερού έχουν μικρότερο μοριακό βάρος απ' ότι τα μακρομόρια, μειώνοντας έτσι των μέσω ελεύθερο όγκο της αλυσίδας.

1.4 Θερμικές μεταπτώσεις

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι τελείως άμορφο και άρα να παρουσιάζει μόνο υαλώδης μετάβαση, να είναι κρυσταλλικό και άρα να παρουσιάζει μόνο κρυστάλλωση και τήξη, ή να είναι ημικρυσταλλικό όπου θα παρουσιάζει τόσο υαλώδη μετάβαση όσο κρυστάλλωση και τήξη. Στη πρώτη περίπτωση ανήκουν τα πολυμερή της διπλωματικής αυτής.

Οι θερμικές μεταπτώσεις είναι κυρίως δύο, η τήξη και η υαλώδης μετάβαση. Κατά τη τήξη λιώνουν οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν κατά τη κρυστάλλωση. Στη περίπτωση που το πολυμερές είναι

άμορφο δε θα παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο. Αν όμως το άμορφο πολυμερές βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα, τότε η κρυστάλλωση και η τήξη που παρατηρούνται είναι του διαλύματος. Πάνω από τη θερμοκρασία τήξης (T_m) το διάλυμα είναι σε υγρή μορφή, ενώ κάτω από αυτή το μόριο αποτελείται από ένα σύνολο εύκαμπτων κρυστάλλων. Όσον αφορά το πολυμερές, σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) βρίσκεται σε μια ελαστική κατάσταση, ενώ χαμηλότερα είναι πιο υαλώδες.



Σχήμα 1.6 Διάγραμμα ειδικού όγκου συναρτήσει θερμοκρασίας για την περίπτωση άμορφου, ημικρυσταλλικού, και κρυσταλλικού δείγματος

1.4.1 Υαλώδης μετάβαση του πολυμερούς

Η υαλώδης μετάβαση των πολυμερών είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά τους. Η μετάβαση αυτή συμβαίνει λόγω περιορισμού κίνησης τμημάτων μοριακών αλυσίδων όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για να μεταβληθεί η διάπλαση των μοριακών αλυσίδων θα καθορίσει πότε και σε ποιά θερμοκρασία θα παρουσιαστεί η υαλώδης μετάβαση. Πάνω από την T_g το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια για να συμβούν τέτοιου είδους μεταβολές. Η συμπεριφορά του υλικού αλλάζει από άκαμπτη και εύθραυστη σε σκληρή και ελαστική. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υαλώδη μετάπτωση, από άποψη αρχιτεκτονικής, είναι :

μήκος μοριακής αλυσίδας : στο τέλος της κάθε αλυσίδας υπάρχει ελεύθερος όγκος, δηλαδή ένα μέρος του χώρου που κυριολεκτικά είναι ελεύθερος. Άρα ένα πολυμερές με μοριακές αλυσίδες μικρού μήκους θα έχει περισσότερο ελεύθερο όγκο. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται σε αυτή τη περίπτωση για να μεταβληθεί η μορφολογία της αλυσίδας είναι λιγότερη σε σχέση με μια

μακρότερη αλυσίδα. Και αυτό γιατί έχουμε μικρότερη ποσότητα πολυμερούς στην οποία πρέπει να δοθεί θερμική ενέργεια, και άρα χαμηλότερη T_g

ευκαμψία αλυσίδας : πολυμερή με εύκαμπτο σκελετό έχουν χαμηλότερη T_g γιατί με μικρότερη ποσότητα θερμικής ενέργειας προκαλούμε μορφολογικές αλλαγές στην αλυσίδα

πλάγιες ομάδες : μεγαλύτερες πλάγιες ομάδες καθυστερούν και δυσκολεύουν την κίνηση της μοριακής αλυσίδας. Απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα θερμικής ενέργειας και άρα η T_g παίρνει μεγαλύτερη τιμή

διακλαδώσεις: για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η T_g στην περίπτωση των πολλών πλάγιων ομάδων αυξάνεται και όταν από την κεντρική μοριακή αλυσίδα δημιουργούνται πολλές διακλαδώσεις

cross-linking: η ένωση κεντρικών μοριακών αλυσίδων μέσω δεσμών θα οδηγήσει επίσης σε αύξηση της T_g

Από θερμοδυναμικής άποψης, η υαλώδης μετάβαση παρουσιάζει αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης, δηλαδή ο όγκος και η ενθαλπία είναι συνεχής στη θερμοκρασία μετάβασης με ασυνεχή παραγώγους (συντελεστής θερμικής διαστολής και θερμοχωρητικότητα). Στη πραγματικότητα, η μετάβαση αυτή δεν συμβαίνει ακαριαία σε μια θερμοκρασία αλλά απαιτείται εύρος θερμοκρασιών για να συμβεί. Για αυτό το λόγο η υαλώδη μετάπτωση χαρακτηρίζεται ως διάχυτη αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης (*diffusion phase change*) γύρω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g .

Λόγο της φύσης της αλλαγής φάσης λοιπόν, ο χρόνος που θα δοθεί στο σύστημα για να περάσει αυτή τη μετάβαση θα παίζει σημαντικό ρόλο. Συγκεκριμένα ο ρυθμός και ο χρόνος θα έχουν καθοριστικό ρόλο στο τελικό αποτέλεσμα. Στη περιοχή της υαλώδους μετάβασης, κατά τη θέρμανση ή ψύξη του πολυμερούς, παρατηρούνται αλλαγές σε μεγέθη όπως ο ελεύθερος όγκος, η ενθαλπία, διηλεκτρική σταθερά κ.ά. Η υαλώδης μετάβαση χαρακτηρίζεται ως κινητικό φαινόμενο [3].

1.4.2 Κρυστάλλωση του νερού ^[2]

Οι Ping et al. μελέτησαν τη δομή μορίων νερού σε διάφορες πολυμερικές υδρόφιλες αλυσίδες με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*differential scanning calorimetry*) και είδαν ότι κατά την ανάμειξη του νερού αρχικά τα μόρια δεσμεύονται στην υδρόφιλη ομάδα και σχηματίζουν το μή-κρυσταλλώσιμο δεσμευμένο νερό (*non-freezable water*). Πάνω από συγκεκριμένο κατώφλι ποσότητας νερού το απορροφημένο νερό γίνεται κρυσταλλώσιμο, με θερμοκρασία τήξης όμως χαμηλότερη των 0°C . Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι οι κρυσταλλοί δεν είναι καλής ποιότητας, αφού δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να τηχθούν. Σε ακόμη υψηλότερα ποσοστά νερού , το νερό οργανώνεται σε σχετικά μεγάλους όγκους (*bulk-like water*), ο οποίος όγκος μπορεί να κρυσταλλωθεί στους 0°C. Σε πολύ υψηλά ποσοστά νερού οι δύο προηγούμενες μορφές νερού ενώνονται. Οι Higuchi et al. έχουν κατηγοριοποιήσει το νερό σε μή-κρυσταλλώσιμο νερό δεσμευμένο, κρυσταλλώσιμο δεσμευμένο, και ελεύθερο .

1.5 Stimuli-Responsive polymers (αποκρινόμενα σε ερεθίσματα πολυμερή)

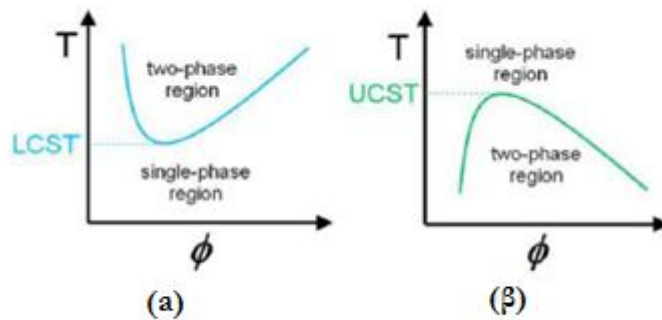
Η δυνατότητα διέγερσης ενός υλικού με εξωτερικούς παράγοντες είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο, δίνοντας τη ευκαιρία μέσω της μεταβολής της θερμοκρασίας, του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, με έκθεση στην ακτινοβολία, ή με εφαρμογή μηχανικής τάσης, να επιτύχουμε συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες [4]. Τα ερεθίσματα μπορεί να είναι φυσικά ,όπως αυτά που αναφέρθηκαν μόλις, τα οποία μεταβάλλουν τη δυναμική της αλυσίδας. Μπορούν να είναι όμως και χημικά (διαλύτης, pH), τα οποία μεταβάλλουν μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών ή μεταξύ πολυμερών και διαλυτών. Επίσης βιολογικά ερεθίσματα είναι τα ένζυμα και οι αποδέκτες, τα οποία αφορούν άμεσα τη λειτουργία ενζύμων [5].

Οι Hoffman et al όρισαν ως έξυπνα (*intelligent stimuli-responsive polymers*) τα πολυμερή που ανταποκρίνονται σε ερεθίσματα μικρής έντασης με μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητες τους [6]. Η αφορμή να ασχοληθεί ο επιστημονικός χώρος με τέτοιου είδους έξυπνα πολυμερή δημιουργήθηκε από τις ιδιαίτερες ιδιότητες που φέρουν τα πολυμερή στη φύση όπως πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα και πολυσακχαρίτες στους ζωτικούς οργανισμούς.

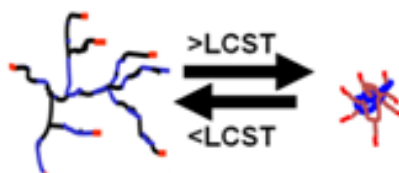
1.5.1 Thermoresponsive polymers (Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή)

Πολυμερή που ανταποκρίνονται σε μεταβολές θερμοκρασίας ονομάζονται θερμοαποκρινόμενα (*thermoresponsive*). Η κρίσιμη τιμή που θα προκαλέσει την αλλαγή στις ιδιότητες του πολυμερούς αντιστοιχεί εδώ σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Μέχρι στιγμής από τα πιο καλά μελετημένα πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι το poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM.

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή χαρακτηρίζονται από απότομη μετάβαση φάσης όγκου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία οδηγεί σε αλλαγή της κατάστασης υδάτωσης. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας πολυμερών παρουσία διαλύτη παρατηρείται άνω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (*upper critical solution temperature*) (μέγιστο καμπύλης στο σχήμα 1.7β). Συστήματα στα οποία, με την αύξηση της θερμοκρασίας, επέρχεται διαχωρισμός φάσης παρουσιάζουν κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (*lower critical solution temperature*) ή LCST (ελάχιστο στο σχήμα 1.7α). Τα υλικά που μελετήθηκαν στη παρούσα διπλωματική ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία. Η κρίσιμη θερμοκρασία LCST συχνά αναφέρεται ως *collapse transition temperature* (T_c). Η μετάβαση φάσης όγκου, που συνοδεύεται από αλλαγή στην κατάσταση υδάτωσης, οφείλεται στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολυμερούς. Αυτή η κατάσταση προτιμάται έναντι της διαλυτοποίησης του πολυμερούς στο νερό. Σαν αποτέλεσμα παρατηρείται η μετάβαση *coil-to-globule transition*, η οποία παριστάνεται στην εικόνα 1.8, δηλαδή η γρήγορη και αντιστρεπτή μετάβαση από διογκωμένη (*swollen*) κατάσταση σε κατάσταση όπου η αλυσίδα έχει καταρρεύσει (*collapsed*). Η θερμοκρασία LCST μπορεί να παρατηρηθεί με μετρήσεις θολωσιμετρίας (*turbidimetry*) όπου καταγράφεται η θερμοκρασία θόλωσης (T_{cp} , *cloud point temperature*) και θερμικά με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.



Σχήμα 1.7 Θερμοκρασία συνάρτηση του κλάσματος όγκου του πολυμερούς για διάλυμα πολυμερούς που παρουσιάζει (α) κάτω κρίσιμη θερμοκρασία (LCST) και (β) άνω κρίσιμη θερμοκρασία (UCST)

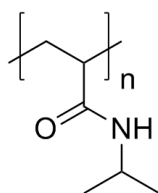


Σχήμα 1.8 Η αντιστρεπτή μετάβαση *coil-to-globule*

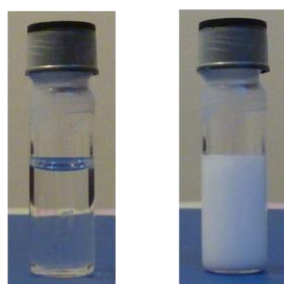
Στη μετάβαση τύπου LCST, ο διαχωρισμός φάσης οδηγεί το σύστημα σε ενεργειακά προτιμότερη κατάσταση. Στην εξίσωση Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs πρέπει να παίρνει όσο το δυνατόν μικρότερες τιμές (ιδανικά αρνητικές) και άρα η εντροπία όσο το δυνατόν μεγαλύτερες. Στο μείγμα, όταν το πολυμερές έχει διαχωριστεί από το νερό, το νερό βρίσκεται σε κατάσταση μεγαλύτερης εντροπίας μιας και δεν είναι οργανωμένο γύρω από το πολυμερές (μεγαλύτερη αταξία οδηγεί σε μεγαλύτερη εντροπία). Η κινητήρια δύναμη στο διαχωρισμό φάσης είναι λοιπόν η εντροπία του νερού και ονομάζεται υδροφοβικό φαινόμενο, κάτι που έχει αναλυθεί λεπτομερέστερα στην ενότητα 1.3. Στη παρούσα διπλωματική η θερμοκρασία μετάβασης LCST συμβολίστηκε ως T_{trans} .

1.5.2 PNIPAM

Ίσως το πιο καλά μελετημένο θερμοαποκρινόμενο πολυμερές πέρα του PMDEGA είναι το PNIPAM (*Poly-(N-isopropylacrylamide)*) (σχήμα 1.9). Αποτελείται από υδροφοβα (amide) και υδροφιλα(isopropyl) μέρη, με LCST στους 32°C [13. [Heskins M, Guillet JE \(1968\) J Macromol Sci A2:1441–1455](#)]. Κάτω από την LCST το PNIPAM με το νερό συνυπάρχουν σε μια φάση, ενώ πάνω από την LCST επέρχεται διαχωρισμός φάσης. Χαρακτηρίζεται από απότομη μετάβαση LCST, κάτι που μπορεί φαίνεται οπτικά σε διαλύματα νερού με τη θερμοκρασία θόλωσης (σχήμα 1.10) Πέρα από την απόκριση σε θερμοκρασία, έχει βρεθεί ότι το PNIPAM είναι ευαίσθητο και σε μικρές μεταβολές του pH [7]



Σχήμα 1.9 Χημική δομή του PNIPAM. Ο χημικός τύπος του πολυμερούς είναι $(C_6H_{11}NO)_n$



$T < 32^\circ\text{C}$

$T > 32^\circ\text{C}$

Σχήμα 1.10 Ορατό σημείο θόλωσης του poly (Nisopropylacrylamide) (PNIPAM) σε νερό με LCST = 32°C

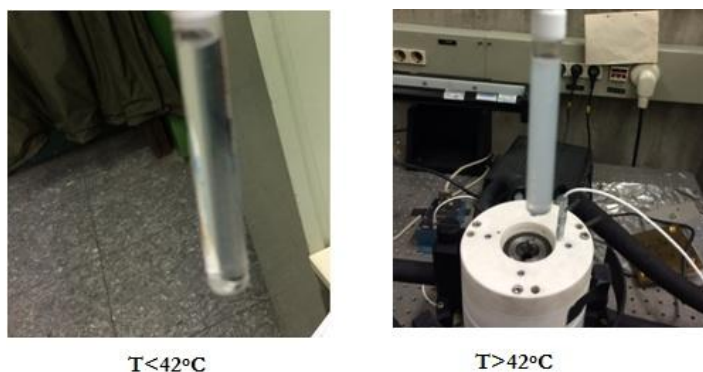
1.5.3. PMDEGA

Από τη πρώτη αναφορά του το 1949, το ομοπολυμερές PMDEGA [poly(methoxy diethylene glycol acrylate)] έχει μελετηθεί σε μικρό βαθμό. Παρουσιάζει θερμοκρασία μετάβασης (LCST) μεταξύ 37° και 45°C, κάτι που το καθιστά στα πιο κατάλληλα πολυμερή για φαρμακευτικές εφαρμογές λόγω της εγγύτητας στη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος. Η μικρή πλευρική αλυσίδα του πολυμερούς diethylene glycol αποδίδει χαρακτηριστικά στο πολυμερές όμοια με τα poly(N-alkylacrylamide), θερμοαποκρινόμενα πολυμερή που έχουν μελετηθεί σε βάθος[8]. Η μορφές του PMDEGA που έχουν μελετηθεί περισσότερο μέχρι στιγμής είναι τα diblock, triblock και three-arm star .



Σχήμα 1.11 Χημική δομή του PMDEGA. Ο χημικός τύπος του πολυμερούς είναι $(C_8H_{17}O_6)_n$

Η μετάβαση LCST παρατηρείται επίσης οπτικά σε διαλύματα νερού, όπως στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 1.12 Ορατό σημείο θόλωσης του poly(methoxy diethylene glycol acrylate) (PMDEGA) σε νερό με LCST = 42°C

1.5.4 Εφαρμογές πολυμερών αποκρινόμενα σε ερεθίσματα

Οι εφαρμογές των έξυπνων πολυμερών παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, γονιδιακή μεταφορά, μηχανική ιστών και σε αισθητήρες [9]. Οι μορφές τους στις εφαρμογές είναι συνήθως ως επιφάνειες ή gel. Ένας πολλά υποσχόμενος κλάδος εφαρμογών είναι η βιοιατρική, όπου μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι :

Απελευθέρωση φαρμάκων (drug release) Εδώ σκοπός είναι η στοχευόμενη απελευθέρωση φαρμάκων στο ανθρώπινο σώμα, δηλαδή σε συγκεκριμένη περιοχή υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Τα πολυμερή λειτουργούν ως φορείς, πρέπει να είναι βιοσυμβατά (*biocompatible*) και μη-τοξικά. Το κύριο πλεονέκτημα των stimuli-responsive πολυμερών έναντι παραδοσιακών φορέων φαρμάκων είναι ότι μόνο υπό συγκεκριμένο ερέθισμα απελευθερώνουν την ουσία που κουβαλάνε, η συγκέντρωση της οποίας είναι επίσης ελεγχόμενη. Αν αντί για νερό έχουν αντικατασταθεί φαρμακευτικές ουσίες, κατά τη μετάβαση του πολυμερούς (LCST) θα επέρχεται διαχωρισμός φάσης με απελευθέρωση της ουσίας.

Γονιδιακή μεταφορά (gene delivery) Στη γονιδιακή θεραπεία σκοπός είναι η διόρθωση, αντικατάσταση ή ρύθμιση ελαττωματικών γονιδίων. Το DNA όμως είναι υδρόφιλο και αρνητικά φορτισμένο, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περάσει την επίσης αρνητικά φορτισμένη αλλά υδρόφοβη μεμβράνη του κυττάρου. Οι μεταφορείς γονιδίων λοιπόν διαλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του κυττάρου "κουβαλώντας" το επιθυμητό DNA. Η ιοί είναι επίσης φορείς DNA αλλά φέρουν αρνητικές επιπτώσεις όπως αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος. Τα θετικά των πολυμερών έναντι στους ιούς για γονιδιακή θεραπεία είναι σημαντικά, όπως το ότι είναι πιο ασφαλή, φθηνά, και με εύκολα ρυθμιζόμενες ιδιότητες.

Μηχανική ιστών (Tissue engineering) Σκοπός στη μηχανική ιστών είναι η διόρθωση ή βελτίωση της φυσιολογικής λειτουργίας ιστών. Η βασικός στόχος είναι η δημιουργία επιφανειών όπου θα μπορούν να εισχωρήσουν κύτταρα και να ωριμάσουν. Η χρήση συνθετικών πολυμερών έχει βρει ευρεία χρήση στη διαμόρφωση της επιφάνειας, γιατί δεν διασπώνται από ένζυμα και ρυθμίζονται εύκολα οι μηχανικές/χημικές ιδιότητές τους. Στη περίπτωση των πολυμερών αποκρινόμενα σε εξωτερικό ερέθισμα, έχει βρεθεί ότι απόκριση υπάρχει και όταν αυτά καλύπτουν μια επιφάνεια. Οι εφαρμογές αυτών των πολυμερών είναι δύο, ως υποστρώματα για την "φιλοξενία" κυττάρων, και η χρήση τους ως ενέσιμα gel (*injectable gels*). Η δεύτερη εφαρμογή αξιοποιείται *in situ*, όπου με το ενέσιμο gel μπορούν και εισχωρούν κύτταρα ή αυξητικοί παράγοντες σε σημεία του ιστού όπου έχει επέλθει ζημιά [10].

1.6 Υλη και ηλεκτρικό πεδίο

Σε ένα υλικό υπάρχουν ελεύθερα και δέσμια φορτία. Κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε αυτό, τα ελεύθερα φορτία θα μπορούν να κινηθούν οπουδήποτε μέσα στο υλικό δίνοντας ηλεκτρικό ρεύμα αγωγιμότητας. Αυτό το ρεύμα είναι άμεσα συναρτώμενο της δομής του υλικού. Στη περίπτωση που έχουμε δέσμια φορτία, αυτά θα μπορούν να κινηθούν μόνο γύρω από τις θέσεις τους (συγκεκριμένα γύρω από άτομα ή μόρια), μετατοπίζοντας τοπικά το ηλεκτρονικό νέφος και συνεισφέροντας έτσι στη πόλωση του υλικού. Τέτοια υλικά ονομάζονται διηλεκτρικά, ενώ είναι μονωτές αν είναι περιορισμένα τα φορτία ακόμη και γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Οι μονωτές επιτρέπουν μόνο τη διέλευση ηλεκτρικού πεδίου αλλά όχι ρεύματος (εφόσον δεν υπάρχουν διαθέσιμα φορτία). Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου είναι ένας τρόπος μελέτης της δομής του υλικού, αφού η παραπάνω ενέργεια που θα προσδεθεί στο σύστημα θα απελευθερωθεί υπό μορφή κίνησης των μορίων, πράγμα που αντανάκλα τη μοριακή δομή του υλικού.

1.6.1 Πόλωση, ηλεκτρική μετατόπιση

Κατά την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου όλα τα σωματίδια του υλικού θα δεχθούν δυνάμεις οι οποίες θα τείνουν να τα προσανατολίσουν κατά μήκος του πεδίου τα οποία και συνεισφέρουν στην ολική πόλωση. Συγκεκριμένα μηχανισμοί που συνεισφέρουν στη πόλωση είναι ο προσανατολισμός των μονίμων μοριακών διπόλων προς τη διεύθυνση του πεδίου, η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους, η ατομική ή ιοντική πόλωση (λόγω μετατόπισης των ιόντων στους κρυστάλλους), η παγίδευση φορέων φορτίου σε διεπιφάνειες μεταξύ περιοχών με διαφορετική αγωγιμότητα (διεπιφανειακή πόλωση) και η πόλωση χώρου (μακροσκοπική κίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας).

Στην περίπτωση που το υλικό βρίσκεται σε στατικό εξωτερικό πεδίο E_0 μέσα στο υλικό θα δημιουργηθεί εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο E' λόγω της πόλωσης του υλικού, με αποτέλεσμα το συνολικό πεδίο να είναι $E = E_0 + E'$ όπου E' το ηλεκτρικό πεδίο που οφείλεται στη πόλωση του υλικού. Στα ισότροπα υλικά η επαγόμενη πόλωση ισούται με

$$P = \chi_s E$$

(χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού), με φορά ίδια με αυτή το E . Η πόλωση και το ηλεκτρικό πεδίο καθιστούν ένα μέγεθος D , την ηλεκτρική μετατόπιση όπου

$$D = \epsilon_0 P + E$$

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi_s) E = \epsilon_0 \epsilon_s E \text{ και τελικά προκύπτει η πόλωση του υλικού ως}$$

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E$$

Κεφάλαιο 2

Πειραματικές Τεχνικές

2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry*)

2.1.1 Μέθοδος

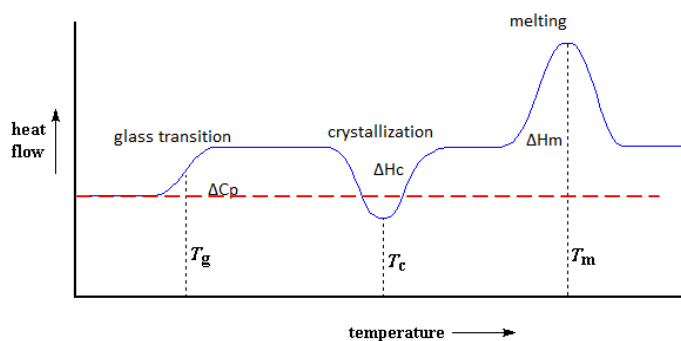
Μακρομοριακές και πολυμερικές διατάξεις που καθορίζονται στη μορφή από ασθενείς δυνάμεις παρουσιάζουν μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Η ανάλυση σχετικά με μεταβολές στη διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας και μεταβάσεις φάσεις μπορεί να επιτευχθεί με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Μικρά μόρια στα οποία δεν παρουσιάζονται συσσωματώματα (*aggregates*) κατά τη θέρμανση ή ψύξη δεν μπορούν να μελετηθούν με αυτή τη μέθοδο [11]. Στη μέθοδο διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μελετώνται μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντίθεση με τη μέθοδο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας όπου γίνεται ανάλυση σε μοριακό επίπεδο.

Μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μπορούν να γίνουν ακολουθώντας δύο πιθανές μεθόδους, τη μέθοδο ροής θερμότητας (*heat flux*) και τη μέθοδο αντιστάθμισης ισχύος (*power compensation*). Στη περίπτωση ροής θερμότητας, το υπό μελέτη δείγμα και το δείγμα αναφοράς βρίσκονται σε κοινό χώρο θέρμανσης, και είναι τοποθετημένα σε μεταλλικές επαφές από τις οποίες θερμαίνονται. Κατά τη θέρμανση ή ψύξη του υλικού η ενθαλπία (H) και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_p) μεταβάλλονται, λόγω αλλαγής φάσης ή λόγω χημικών αντιδράσεων, επηρεάζοντας τη θερμοκρασία του δείγματος. Έτσι δημιουργείται διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και το δοκιμίου αναφοράς. Ανάλογα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας και σε συνδυασμό με τη βαθμονόμηση που έχει γίνει, υπολογίζεται η ροή θερμότητας του δείγματος.

Στη μέθοδο αντιστάθμισης ισχύος το δείγμα και το δοκίμιο αναφοράς βρίσκονται σε ξεχωριστούς χώρους θέρμανσης και έτσι οι θερμοκρασίες τους ελέγχονται ανεξάρτητα. Η θερμοκρασία του δείγματος και του δοκιμίου αναφοράς γίνονται ίσες μεταβάλλοντας τη ποσότητα ισχύος που περνάει

στους δύο χώρους. Η ποσότητα αυτή αναλογεί στη μεταβολή της ενθαλπία ή της θερμοχωρητικότητα του δείγματος σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς.

Ανεξάρτητα της μεθόδου, μετρήσεις DSC διεξάγονται είτε ισόθερμα είτε μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό. Στη πρώτη περίπτωση οι ποσότητες ΔH , ΔC_p χαράσσονται συναρτήσει του χρόνου για κάποια για $T = T_0$, ενώ στη δεύτερη περίπτωση οι ποσότητες χαράσσονται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στο διάγραμμα ροής θερμότητας μπορεί κανείς να δει φαινόμενα όπως κρυστάλλωση, ψυχρή κρυστάλλωση, υαλώδη μετάβαση, τήξη, τα οποία φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 2.1. Χαρακτηριστικό διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας
 --- baseline

Σε ένα τέτοιο διάγραμμα το πρώτο πράγμα που κοιτάει κανείς είναι η ένδειξη *heat flow* (ροή θερμότητας $\frac{dH}{dt}$). Αν η προς τα πάνω κατεύθυνση έχει οριστεί ως αύξουσα αυτό σημαίνει ότι διαδικασίες που απελευθερώνουν θερμότητα, όπως π.χ. τήξη (*melting*), θα εμφανίζουν κορυφή προς τα πάνω (όπως στο σχήμα) ενώ διαδικασίες που απαιτούν απορρόφηση ενέργειας, όπως π.χ. κρυστάλλωση (*crystallization*), θα εμφανίζουν κορυφή προς τα κάτω. Η υαλώδης μετάβαση (*glass transition*) εμφανίζεται ως σκαλοπάτι το οποίο είναι η απόκλιση από το γραμμή βάσης (*baseline*).

2.1.2 Ανάλυση κορυφών

Η ανάλυση των κορυφών των μετρήσεων έγινε με χρήση του λογισμικού TA Universal Analysis. Κατά την ανάλυση των κορυφών τήξης και κρυστάλλωσης μετρήθηκαν αρχικά οι αντίστοιχες θερμοκρασίες όπου συμβαίνει το κάθε φαινόμενο (T_m , T_c αντίστοιχα). Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κορυφών, δίνοντας την ενθαλπία τήξης ΔH_m και ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c . Με αυτά τα μεγέθη υπολογίζεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας (χ_c), κανονικοποιώντας την ενθαλπία τήξης που μετρήθηκε με την ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλικού νερού [12], δηλαδή

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100\%}}$$

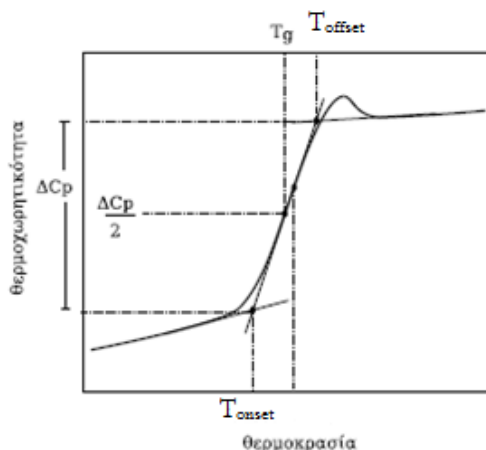
η τιμή $\Delta H_m^{100\%}$ συνήθως παίρνεται κατευθείαν από τη βιβλιογραφία.

Για την ανάλυση της υαλώδους μετάβασης χρειάζεται αρχικά να υπολογισθεί η θερμοχωρητικότητα C_p μέσω της σχέσης

$$C_p = \frac{\text{ροή θερμότητας}}{\text{ρυθμός θέρμανσης} * \text{μάζα δείγματος}}$$

στη συνέχεια η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η θερμοκρασία όπου η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας γίνεται ίση με το μισό της συνολικής [13]. Στη πειραματική καμπύλη σχηματίζουμε δύο εφαπτόμενες στις περιοχές κάτω από τη T_g και πάνω από τη T_g όπως φαίνεται στο σχήμα. Παίρνοντας την εφαπτομένη του καμπύλου τμήματος και βρίσκοντας τα σημεία τομής με τις εφαπτομένες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, υπολογίζονται θερμοκρασίες έναρξης της υαλώδους μετάβασης (T_{onset}) και λήξης (T_{offset}). Τελικά η T_g θα οριστεί ως η τιμή όπου

$$C_p(T_g) = C_p(T_{\text{onset}}) + \frac{\Delta C_p}{2}$$

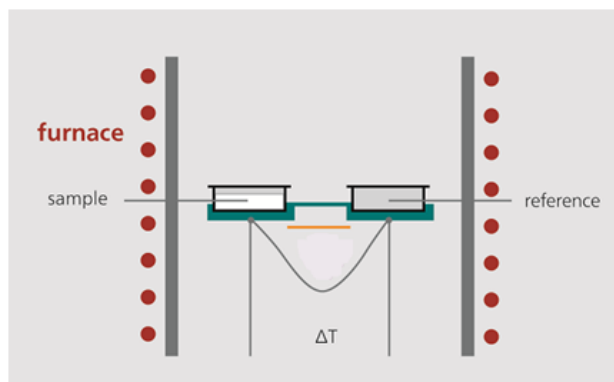


Σχήμα 2.2. Υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης

2.1.3. Διάταξη-οργανολογία

Για τις πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης χρησιμοποιήθηκε το σύστημα DSC TA Instruments Q200 του τομέα φυσικής στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Το θερμοκρασιακό εύρος κυμάνθηκε μεταξύ -150 έως 70 °C, και τα δείγματα ήταν τοποθετημένα μέσα σε ερμητικά κλειστά καψίδια αλουμινίου, με βάρος (δείγματος) μεταξύ 3-5 mg.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η σχηματική αναπαράσταση του εσωτερικού μιας διάταξης DSC. Αριστερά τοποθετείται το δοκίμιο αναφοράς (*reference*), το οποίο συνήθως είναι κενό, ενώ δεξιά τοποθετείται το δείγμα μας (*sample*). Τα θερμοζεύγη (*thermocouple*) χρωμίου χρησιμοποιούνται για τη διατήρηση ίσης θερμοκρασίας των υποδοχών του δοκιμίου αναφοράς και του υλικού μας. Στο χώρο υπάρχει ροή ηλίου έτσι ώστε η ατμόσφαιρα γύρω από τις κυψελίδες να διατηρείται αδρανής.



Σχήμα 2.3. Εσωτερικό διάταξης DSC

2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (*Dielectric Relaxation Spectroscopy*)

2.2.1 Εισαγωγή

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μετρώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού μέσω της πόλωσης του. Έμμεσα υπολογίζεται η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ στη περιοχή συχνοτήτων 10^{-5} έως 10^{12} Hz. Η διηλεκτρική σταθερά συνδέει το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο συχνότητας ω με την απόκριση του υλικού, την πόλωση. Το πραγματικό μέρος μας δίνει την ενέργεια που αποθηκεύεται στο σύστημα, ή το μέρος το υλικού που είναι εντός φάσης, ενώ το φανταστικό μέρος δίνει τις ενεργειακές απώλειες, ή το μέρος του υλικού που είναι εκτός φάσης.

Στη περίπτωση που το πεδίο είναι εναλλασσόμενο, όπως και ήταν στα πλαίσια της διπλωματική αυτής, η πόλωση μεταβάλλεται από σημείο σε σημείο αλλά και με τον χρόνο. Σε τέτοιου είδους διατάξεις, ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος με τους οποίους το υλικό επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση (χρόνος αποκατάστασης, *relaxation time*, τ). Πριν την εφαρμογή του πεδίου, στο πολυμερές οι πλάγιες ομάδες και η κύρια αλυσίδα κινούνται με δική τους συχνότητα (ιδιοσυχνότητα). Όταν η συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου συμπίπτει με τη συχνότητα κίνησης του πολυμερούς έχουμε συντονισμό, όπου το σύστημα απορροφά ενέργεια με μέγιστο ρυθμό. Συνήθως οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας γίνονται με τον εξής τρόπο. Υπό σταθερή θερμοκρασία, μεταβάλλουμε τη συχνότητα του πεδίου (π.χ. 10^{-1} - 10^6 Hz). Σκοπός είναι να δούμε αν στη συγκεκριμένη θερμοκρασία μπορούμε να συμπίσουμε με την ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης κάποιου μηχανισμού. Αν αυτό γίνει, τότε παρατηρείται κορυφή στις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' και βήμα στη διηλεκτρική σταθερά ϵ' (σχήμα 2.5).

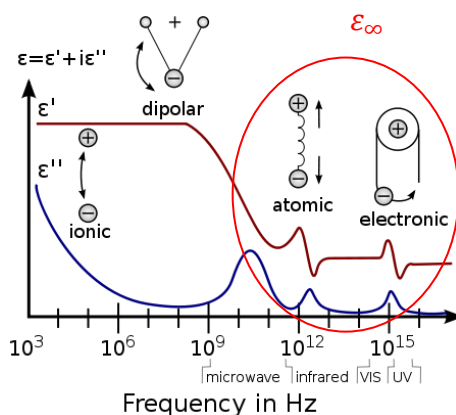
Ο λόγος που μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία είναι για να φέρουμε τους μηχανισμούς κίνησης στο παράθυρο των συχνοτήτων μας. Αν ένας μηχανισμός είναι γρήγορος τότε υπό φυσιολογικές συνθήκες θα κινείται σε υψηλές θερμοκρασίες, συνθήκες οι οποίες ίσως είναι αδύνατες να μελετηθούν στο εργαστήριο. Ψύχοντας το υλικό, τον φέρνουμε στο παράθυρο συχνοτήτων και θερμοκρασιών του εργαστηρίου. Αντίστοιχα οι πολύ αργοί μηχανισμοί κινούνται στις υψηλές θερμοκρασίες. Θερμαίνοντας το υλικό, τους προσφέρουμε θερμική ενέργεια για να τους φέρουμε πάλι στο παράθυρο συχνοτήτων και θερμοκρασιών.

2.2.2 Ανάλυση-Εξίσωση Debye και εμπειρικές εξισώσεις

Η μαθηματική ανάλυση των αποτελεσμάτων μιας μέτρησης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ξεκινάει συνδέοντας την διηλεκτρική σταθερά με την συνάρτηση αποκατάστασης $\Phi(t)$

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) e^{i\omega t} dt$$

όπου ϵ_s η στατική διηλεκτρική σταθερά και ϵ_∞ το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σε συχνότητες αρκετά μεγάλες, συγκεκριμένα μεγαλύτερες από αυτές όπου κυριαρχούν οι διπολικοί μηχανισμοί αποκατάστασης όπου συνεισφέρουν μόνο η ηλεκτρονική και η ατομική πόλωση. Η συσχέτιση των μηχανισμών ανάλογα της συχνότητας μπορεί να φανεί καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 2.4 Ιοντικοί, διπολικοί, ατομικοί και ηλεκτρονικοί μηχανισμοί σύμφωνα με τη συχνότητα που κυριαρχούν.

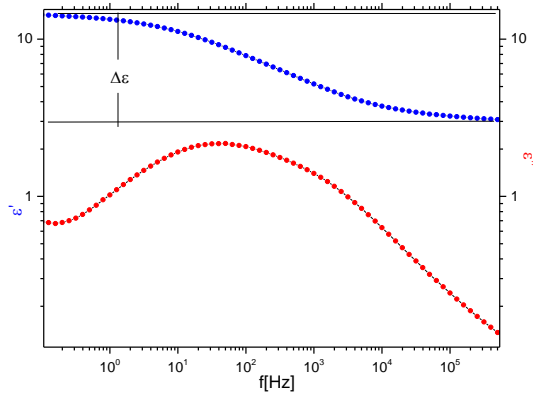
Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς συνδέονται μέσω των εξισώσεων Kramers-Kronig :

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \epsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(u) - \epsilon_\infty(\omega)}{u^2 - \omega^2} du$$

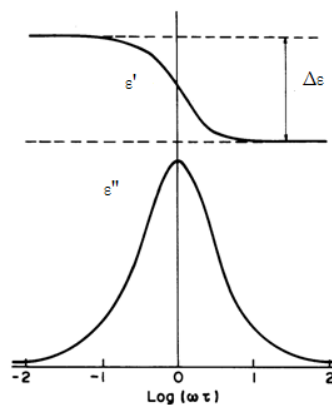
Πρακτικά, τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' περιέχουν την ίδια πληροφορία όσον αφορά τη διαμόρφωση, τη δομή, τη δυναμική και τους μηχανισμούς αποκατάστασης της πολυμερικής αλυσίδας, σε διαφορετική όμως μορφή. Οι μηχανισμοί αποκατάστασης φαίνονται καλύτερα με την ανάλυση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς. Αυτό δεν αποκλείει την χρησιμότητα του πραγματικού μέρους.

Συγκεκριμένα, κάθε φορά που συναντάμε κορυφή στο ϵ'' , στις καμπύλες ϵ' βλέπουμε βήμα το οποίο μας δίνει τη τάξη μεγέθους της διηλεκτρικής αποκατάστασης (*relaxation strength*, $\Delta\epsilon$). Η συσχέτιση αυτή μπορεί να φανεί στο παρακάτω διάγραμμα



Σχήμα 2.5 Βήμα στο πραγματικό μέρος αντιστοιχεί σε κορυφή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης

Στο παραπάνω σχήμα η κορυφή των διηλεκτρικών απωλειών $\epsilon''(\omega)$ είναι πλατιά και το βήμα της κορυφής $\epsilon'(\omega)$ δεν είναι ξεικάθαρο. Στην ιδανική περίπτωση η καμπύλη $\epsilon''(\omega)$ είναι πιο στενή όπως στο παρακάτω σχήμα



Σχήμα 2.6 Πραγματικό και φανταστικό μέρος συστημάτων Debye

Συστήματα αυτής της φύσης ονομάζονται συστήματα Debye, και χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι έχουν έναν μόνο μηχανισμό αποκατάστασης και άρα έναν χρόνο αποκατάστασης τ , και είναι ισότροπα. Έχουμε τελικά την εξής απλουστευμένη ανάλυση όσον αναφορά τη πόλωση του υλικού [14]

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

όπου P_s η πόλωση στη κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται ώστε η πόλωση να ελαττωθεί κατά ένα παράγοντα $\frac{1}{e}$ μετά την απομάκρυνση του πεδίου.

Αθροίζοντας τη συνεισφορά της διπολικής, της ατομικής και της ηλεκτρονικής πόλωση καταλήγει κανείς στην εξής σχέση για τη διηλεκτρική σταθερά

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

όπου εμφανίζεται το μέγεθος $\Delta\varepsilon$, το οποίο εκφράζει όπως αναφέρθηκε προηγουμένως τη τάξη μεγέθους της διηλεκτρικής αποκατάστασης. Μέσω της παραπάνω σχέσης και της $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ προκύπτουν οι εξισώσεις Debye για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης [15]

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

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

η μορφή των οποίων φαίνεται στο σχήμα .

Η κορυφή της διηλεκτρικής συνάρτησης απωλειών ε'' εμφανίζεται επειδή ακριβώς γύρω από μια περιοχή συχνοτήτων μεγιστοποιούνται οι ενεργειακές απώλειες λόγω του ότι εκεί $\omega \sim \frac{1}{\tau}$. Κορυφή της καμπύλης είναι βρισκείται στο σημείο $\omega_{\max} = \frac{1}{\tau}$. Όσον αφορά το σιαλοπάτι που παρουσιάζει το πραγματικό μέρος ε' , αυτό συμβαίνει γιατί στις χαμηλές συχνότητες ($< \omega_{\max}$) τα δίπολα προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου-δίνοντας αυτό το υψηλό σήμα- ενώ αντιθέτως για τις υψηλές συχνότητες ($> \omega_{\max}$) δεν προλαβαίνουν.

Τα περισσότερα συστήματα όμως δεν συμπεριφέρονται με αυτόν τον ιδανικό τρόπο που αναφέρθηκε μόλις. Είναι ανισότροπα, και ο χρόνος αποκατάστασης εμφανίζεται σαν κατανομή αντί να έχει μία τιμή μόνο. Σε αυτή τη περίπτωση κανείς ανατρέχει στις εμπειρικές εξισώσεις των Cole-Cole, Cole-Davidson, και Havriliak-Negami :

εξίσωση Cole-Cole

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\alpha} \quad 0 \leq \alpha < 1$$

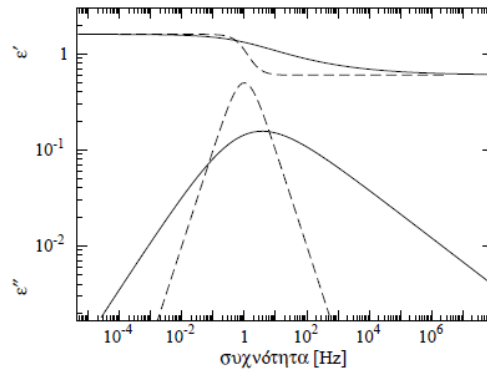
εξίσωση Cole-Davidson

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad 0 \leq \beta \leq 1$$

εξίσωση Havriliak-Negami

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta} \quad 0 \leq \alpha, \beta \leq 1$$

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων για διηλεκτρικές μετρήσεις όπως προκύπτουν γενικά από την εξίσωση Debye και όπως προκύπτουν από την εξίσωση των Havriliak-Negami



Σχήμα 2.7 Πραγματικό μέρος ε' και φανταστικό μέρος ε'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για ένα μηχανισμό τύπου Debye (διακεκομμένη) και τύπου Havriliak-Negami (συνεχής γραμμή)

2.2.3 Ανάλυση- χρόνος αποκατάστασης

Ο τρόπος που το υπό μελέτη σύστημα θα καταφέρει να επανέλθει στη κατάσταση ισορροπίας μετά από μια διαταραχή (εδώ ηλεκτρικό πεδίο) θα μας δώσει πληροφορίες για τη δομή του υλικού και τα χαρακτηριστικά του σε μοριακό επίπεδο[16]. Για αυτό το λόγο ο χρόνος αποκατάστασης έχει μελετηθεί εκτενώς και συγκεκριμένα ο τρόπος που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία τα μόρια του υλικού αποκτούν κινητική ενέργεια, καθιστώντας ευκολότερο τον προσανατολισμό τους με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, μειώνοντας τον χρόνο αποκατάστασης (τους είναι πιο εύκολο, λόγω υψηλής κινητικής ενέργειας, να πλησιάσουν τη κατάσταση ισορροπίας). Η συμπεριφορά αυτή περιγράφεται με δύο εξισώσεις, την εξίσωση Arrhenius και την εξίσωση VTFH (Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse):

εξίσωση Arrhenius

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_{act}}{kT}}$$

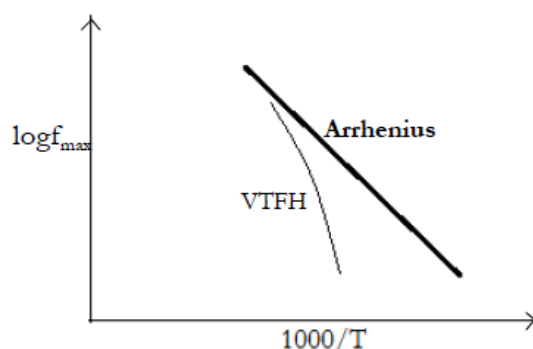
όπου E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης του διπόλου, η ενέργεια δηλαδή που πρέπει να αποκτήσει το δίπολο για να κινηθεί, k η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

εξίσωση VTFH

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}$$

όπου B , T_0 , τ_0 παράμετροι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Αυτή η εξίσωση περιγράφει συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων όπως η υαλώδη μετάβαση [14].

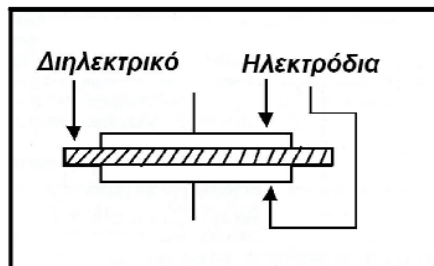
Η αναπαράσταση αποτελεσμάτων παρουσιάζεται ως η μεταβολή του μεγέθους $\log f_{max}$ ($f_{max} = 1/2\pi\tau$) συναρτήσει του $1000/T$ (σχήμα 2.8). Συγκεκριμένα, το σημείο τομής μιας καμπύλης VTFH με τον άξονα των τετμημένων θα μας δώσει την τιμή $1000/T_g$ από όπου υπολογίζεται θεωρητικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η κλίση της ευθείας Arrhenius θα μας δώσει την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, ενώ η τομή με τον άξονα των τεταγμένων θα δώσει το μέγεθος $\log f_0$ το οποίο όσο μεγαλύτερο είναι τόσο πιο συνεργασιακή είναι η κίνηση του μηχανισμού. Ευθείες ψηλά στο διάγραμμα (χαμηλές θερμοκρασίες) αντιστοιχούν σε γρήγορους μηχανισμούς ενώ χαμηλά σε αργούς.



Σχήμα 2.8 Καμπύλες VTFH και Arrhenius για υγρά και πολυμερή

2.2.4 Διάταξη Οργανολογία

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας διεξήχθησαν στον τομέα φυσικής στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής απόκρισης συχνότητας Alpha Analyzer της Novocontrol. Το δοκίμιο τοποθετείται μεταξύ πλάκες ορείχαλκου ενός πυκνωτή (σχήμα 2.9) η οποία συνδέεται μέσω καλωδίων με τον αναλυτή. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας γινόταν μέσω συστήματος ψύξης-θέρμανσης Quatro Crysosystem της Novocontrol. Το εύρος συχνοτήτων της διάταξης εκτείνεται από 10^{-5} έως 10^6 και το εύρος θερμοκρασιών από -150°C έως 450°C



Σχήμα 2.9 Σχηματική αναπαράσταση του πυκνωτή

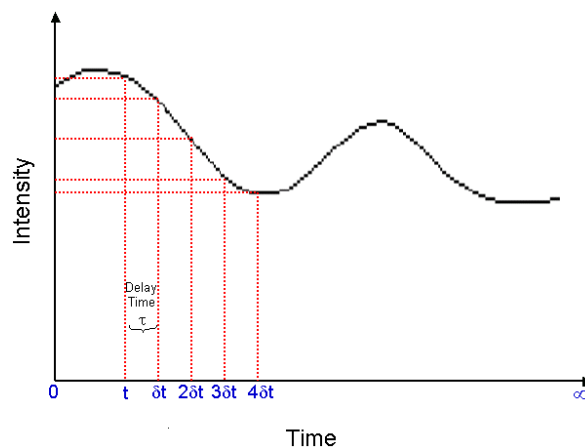
2.3 Δυναμική σκέδαση φωτός (*Dynamic light scattering*)

2.3.1 Μέθοδος

Για την μελέτη πολύπλοκων πολυμερών σε διάλυμα, χρησιμοποιούνται έμμεσες μέθοδοι υπολογισμού του μεγέθους των σωματιδίων. Μέθοδοι όπως Static light scattering (SLS), small-angle x-ray scattering (SAXS), small-angle neutron scattering (SANS) και fluorescence correlation spectroscopy (FCS) δίνουν τη δυνατότητα μελέτης όχι μόνο πολυμερή σε διάλυμα, αλλά και gels, transient networks και υγρούς κρυστάλλους. Το φάσμα μεγέθους που μπορεί να μελετηθεί με τη μέθοδο DLS είναι αρκετά ευρύ, συγκεκριμένα $5-2000\text{\AA}$ [17]. Σε τέτοιου είδους διαλύματα λοιπόν, υπάρχει μια συνεχή κίνηση των σωματιδίων του πολυμερούς η οποία προκύπτει από την αλληλεπίδραση με τα σωματίδια του διαλύτη. Αυτή η κίνηση ονομάζεται κίνηση Brown, και η μέτρηση του πόσο γρήγορα τα σωματίδια του πολυμερούς κινούνται μέσα στο διάλυμα (δηλαδή του πώς διαχέονται) μας οδηγεί στον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας (*hydrodynamic radius*, R_h) που είναι η ακτίνα μιας υποθετικής σφαίρας με τον ίδιο συντελεστή διάχυσης (*diffusion coefficient*, D) με τα υπό μελέτη σωματίδια. Δεν μας εκπλήσσει το γεγονός ότι όσο μικρότερα τα σωματίδια του πολυμερούς, τόσο πιο πολύ θα τα "κλωτσάνε" τα σωματίδια του διαλύτη, οδηγώντας στη γρηγορότερη τους κίνηση στο διάλυμα, και άρα σε μεγαλύτερο συντελεστή διάχυσης. Βλέπουμε λοιπόν ότι ο συντελεστής διάχυσης μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με τη φύση του σωματιδίου που μελετάμε (π.χ.

μέγεθος), αλλά μπορεί να μεταβληθεί επίσης λόγω μεταβολών στη διάπλωση του (π.χ. δημιουργία συσσωμάτων -*aggregation*).

Στη μέθοδο DLS, μια δέσμη φωτός (λείζερ) δρα σε ένα διάλυμα. Ως γνωστόν, το φως είναι ηλεκτρομαγνητικό κύμα και άρα όταν αλληλεπιδρά με την ύλη το ηλεκτρικό του πεδίο δημιουργεί ταλαντευόμενη πόλωση των ηλεκτρονίων μέσα μόρια. Αυτό το φαινόμενο οδηγεί στα μόρια να δρουν ως δευτερεύουσα πηγή φωτός, εκπέμποντας φως σε διαφορετική γωνία από την προσπίπτουσα, την γωνία διάθλασης. Η ένταση της δέσμης συλλέγεται, δημιουργώντας έτσι μια συλλογή από εντάσεις οι οποίες στη συνέχεια θα συγκριθούν μεταξύ τους. Η ένταση $I(t)$ μετρείται σε κάποια χρονική στιγμή t και συγκρίνεται με την ένταση $I(t+T)$, δηλαδή την ένταση μετά από χρόνο T . Αυτή η χρονική διαφορά ονομάζεται χρόνος καθυστέρησης T (*delay time*) και είναι η χρονική διαφορά που μετράει η συσκευή σύγκρισης εντάσεων (συσκευή συσχέτισης, *correlator*)



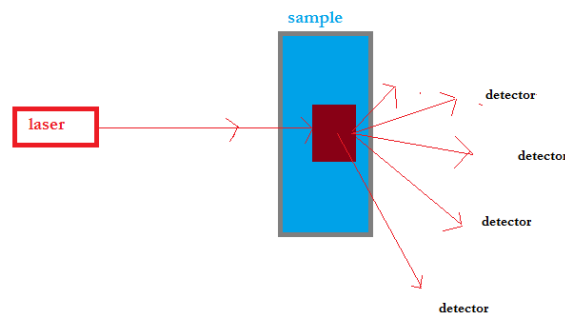
Σχήμα 2.10 Διακυμάνσεις σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσει του χρόνου [18]

Στο σχήμα 2.9 φαίνονται οι διακυμάνσεις τυχαίας σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσεις του πειραματικού χρόνου μέτρησης ($t, \delta t, 2\delta t, \dots$) και πως από μια τέτοια καμπύλη συλλέγονται οι χρόνοι καθυστέρησης τ . Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, μετά από πολλαπλές συγκρίσεις εντάσεων $I(t), I(t+T_1), I(t+T_2), \dots$, καταλήγει κανείς να έχει φτιάξει μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (*autocorrelation function, ACF*). Σημείωση: όταν αναφερόμαστε σε σύγκριση εντάσεων, αυτό μεταφράζεται στα μαθηματικά ως πολλαπλασιασμός διαφόρων εντάσεων μεταξύ τους ανά τακτά χρονικά διαστήματα, όπως στη παρακάτω σχέση

$$G^{(2)} = \langle I(0)I(T) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t)I(t+T) dt$$

όπου $G^{(2)}$ η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Η ύπαρξη συναρτήσεων συσχέτισης (*correlation functions*) στα μαθηματικά είναι βαθύτατα σημαντική, αφού βοηθούν στην οργάνωση ψευδο-τυχαίων φαινομένων. Το

γεγονός ότι η πράξη του πολλαπλασιασμού είναι αναγκαία για τον υπολογισμό της $G^{(2)}$ την καθιστά εξίσωση δεύτερης τάξης, πράγμα που φαίνεται με τον δείκτη 2 στον εκθέτη.



Σχήμα 2.11 Η κόκκινη περιοχή αντιπροσωπεύει τη σταθερή περιοχή μέτρησης του διαλύματος

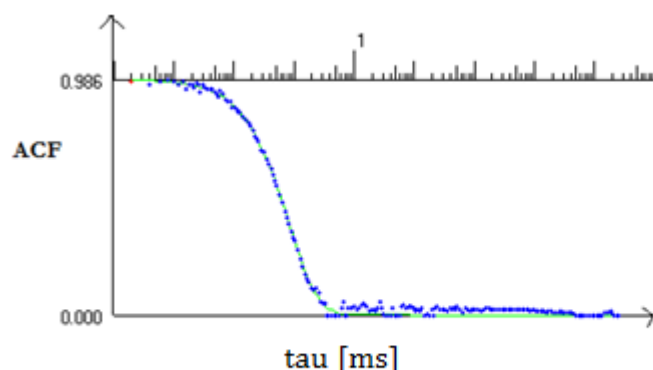
Στη μέθοδο DLS, επικεντρωνόμαστε σε μια συγκεκριμένη περιοχή του διαλύματος και οι κυμάνσεις της έντασης εκεί είναι αυτές που καταγράφονται. Η προσπίπτουσα ακτίνα εφαρμόζεται σε σταθερό σημείο, υπό σταθερή γωνία. Το μόνο που μεταβάλλεται είναι η θέση του ανιχνευτή (ή πιο σωστά του ψηφιακού μηχανήματος συσχέτισης). Μεταβάλλοντας τη θέση του, μετράται η σκεδαζόμενη ακτίνα σε διαφορετικές γωνίες. Αν στο παράθυρο μέτρησης μας η κυμάνσεις της έντασης είναι μεγάλες, τότε η $G^{(2)}$ θα μειώνεται με το χρόνο, αφού η κατάσταση τη χρονική στιγμή $t+T$ θα είναι πολύ διαφορετική απ' ότι ήταν τη χρονική στιγμή t (και άρα δεν υπάρχει καλή συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων στις χρονικές αυτές στιγμές). Αντιθέτως, αν δεν υπάρχουν αρκετά μεγάλες μεταβολές στην ένταση (για παράδειγμα, το σωματίδιο που μελετάται τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή δεν έχει μετακινηθεί πολύ από τον προηγούμενο χρόνο μέτρησης ή δεν έχει αλλάξει μέγεθος), τότε η $G^{(2)}$ παραμένει σχετικά σταθερή. Αυτή η διαδικασία της μέτρησης των εντάσεων και η ολοκλήρωση των γινομένων επαναλαμβάνεται για πολλούς χρόνους καθυστέρησης τ , μέχρι να είναι γνωστή η $G^{(2)}$ για αρκετά μεγάλο σύνολο τ . Μετά τη μελέτη της $G^{(2)}$ για αρκετούς χρόνους καθυστέρησης, το επόμενο βήμα είναι η κανονικοποίηση της, όπου παίρνουμε το την $g^{(2)}$.

2.3.2 Ανάλυση

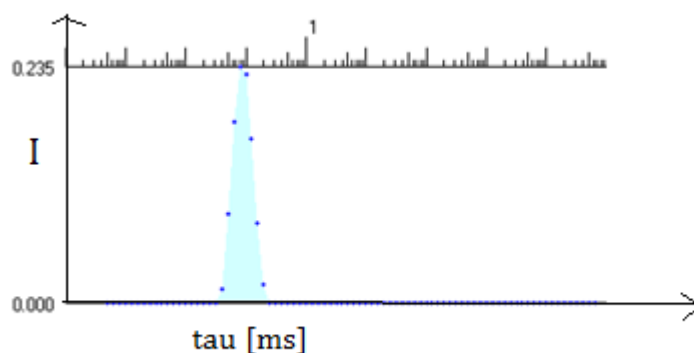
Για κάθε θερμοκρασία, και σε κάθε γωνία μέτρησης, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (ACF) υπολογίζεται αυτομάτως από το λογισμικό της διάταξης. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό REPCALC, το οποίο είναι ειδικά σχεδιασμένο για ανάλυση δεδομένων DLS [19]. Μέσω αυτού του προγράμματος πάρθηκαν οι τιμές για τον χρόνο συσχέτισης τ , οι οποίες τιμές προκύπτουν από την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης

$$y = A_1 e^{-x/\Gamma} + y_0$$

όπου x αντιπροσωπεύει τον άξονα του χρόνου (τ) και Γ ο χρόνος συσχέτισης.



Σχήμα 2.12 Καμπύλη της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης συναρτήσει του χρόνου (τ) για το συμπολυμερές P(S₉-MDEGA₆₀₁-S₉) στους 46°C για 110 μίρες



Σχήμα 2.13. Ένταση του χρόνου συσχέτισης που προκύπτει από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σχήματος 2.12, συναρτήσει του χρόνου (τ)

Μέσω κατάλληλων προσαρμογών στη καμπύλη ACF (σχήμα 2.13) το λογισμικό REPCALC υπολογίζει τον χρόνο συσχέτισης Γ (σχήμα 2.13) και στη συνέχεια αντιστρέφοντας αυτόν τον χρόνο υπολογίζεται ο ρυθμός με τον οποίο διαχέεται το εκάστοτε σωματίδιο στο διάλυμα Γ (*decay rate*), ο οποίος ρυθμός είναι ανάλογος του συντελεστή διάχυσης D όπως φαίνεται στη παρακάτω σχέση

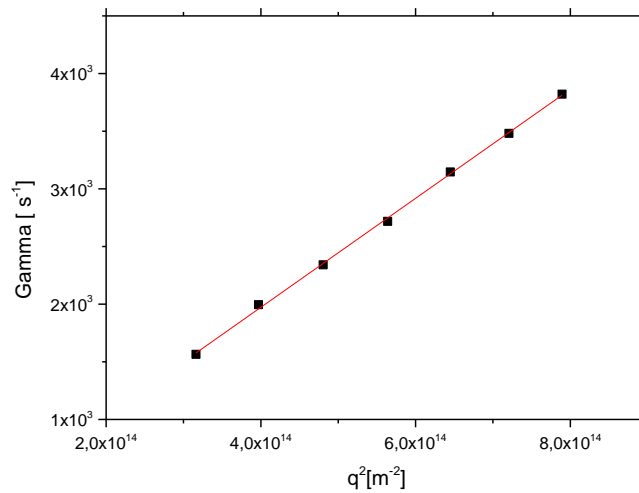
$$\Gamma = q^2 D$$

όπου q το διάνυσμα σκέδασης (*scattering vector*) και ορίζεται ως

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

και n ο συντελεστής διάχυσης, λ το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ, και θ η γωνία σκέδασης.

Με όλες τις παραπάνω πληροφορίες σχεδιάστηκε το διάγραμμα του ρυθμού διάχυσης Γ συναρτήσει του διανύσματος σκέδασης q . Τα σημεία διαμορφώνουν μια ευθεία, η κλίση της οποίας ισούται με τον συντελεστή διάχυσης. Η γραμμική σχέση Γ και q μπορεί να φανεί στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 2.14 Γραμμική σχέση του ρυθμού διάχυσης Γ και διανύσματος σκέδασης για το συμπολυμερές P(S₉-MDEGA₆₀₁-S₉) στους 44°C για 110°

Το τελευταίο και σημαντικότερο βήμα της ανάλυσης είναι ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας R_h η οποία υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση

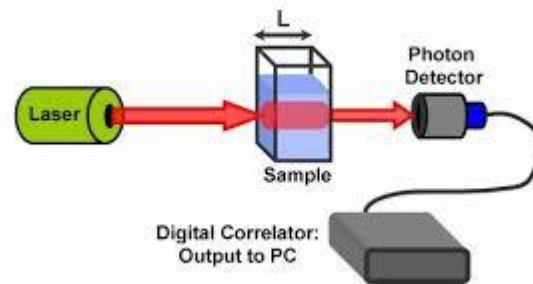
$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η θερμοκρασία σε Kelvin, η το ιξώδες του διαλύματος, και D ο συντελεστής διάχυσης.

Η ακριβής γνώση της θερμοκρασίας είναι απαραίτητη, μιας και απαιτείται γνώση του ιξώδους του διαλύματος. Μια άλλη προϋπόθεση είναι η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή, γιατί μεταβολές στη τιμή της μπορούν να οδηγήσουν σε μετάδοση ρευμάτων εντός του δείγματος, πράγμα που θα μεταβάλλει και θα καθορίσει με συγκεκριμένο τρόπο τη κίνηση των σωματιδίων, οδηγώντας έτσι σε εσφαλμένους υπολογισμούς [20].

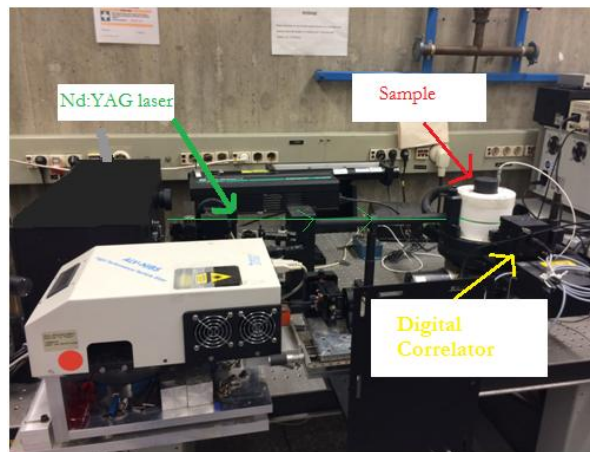
2.3.3. Διάταξη-Οργανολογία

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός διεξήχθησαν στο τμήμα Φυσικής στο Πολυτεχνείο του Μονάχου. Μια απλουστευμένη μορφή της πειραματικής διάταξης φαίνεται στο σχήμα 2.15, και η πραγματική στο σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.15 Απλουστευμένη μορφή διάταξης DLS

Δέσμη λέιζερ Nd:YAG ($\lambda=532\text{nm}$) εφαρμόζεται στο δείγμα και ανιχνεύονται οι σκεδαζόμενες εντάσεις αυτόματα σε επιλεγμένο εύρος γωνιών, π.χ. στη περίπτωση μας από 70° έως 130°



Σχήμα 2.16 Διάταξη DLS στο τμήμα φυσικής του Πολυτεχνείου του Μονάχου

Κεφάλαιο 3

Πειραματικά αποτελέσματα και ανάλυση

3.1 Υλικά μελέτης

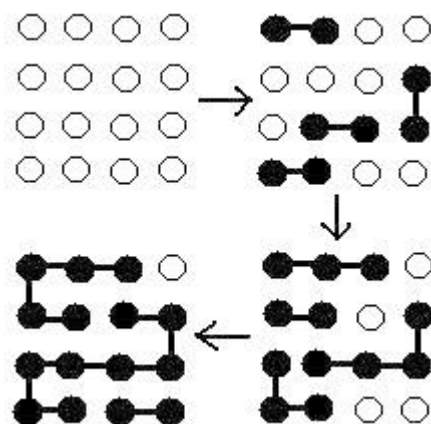
3.1.1 Σύνθεση πολυμερών

Ίσως την μεγαλύτερη συμβολή στην σύνθεση πολυμερών έδωσε ο Wallace Carothers, χημικός και ο πρώτος που κατασκεύασε στον εργαστήριο το νάιλον (1937) .Βασικός σκοπός της έρευνας του ήταν να αποδείξει την ύπαρξη μακρομορίων, κατασκευάζοντας τα στο εργαστήριο από μονομερή χρησιμοποιώντας γνωστές μεθόδους χημείας.

Κατά τη παραγωγή πολυμερών χρησιμοποιούνται μονομερή από πρώτες ύλες (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, ορυκτός άνθρακας, ξύλο) για την αντίδραση πολυμερισμού. Πολυμερισμός είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση όπου μονομερή ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις, τα πολυμερή. Για να μπορούν μονομερή να δώσουν αντίδραση πολυμερισμού πρέπει να είναι δραστικά, δηλαδή να υπάρχουν τουλάχιστον δύο θέσεις στα μόρια ικανές προς αντίδραση.

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού κατηγοριοποιούνται σε δύο, ανάλογα με τον τρόπο αντίδρασης

αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (*step-growth polymerization*) Στη περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού, δραστικά μονομερή δρουν πρώτα και φτιάχνουν διμερή, μετά τριμερή, μακριά ολιγομερή, και τελικά πολυμερική αλυσίδα. Για να επιτευχθεί μεγάλο μοριακό βάρος πρέπει να υπάρχει πολύ μεγάλη δραστικότητα.



Σχήμα 3.1. διαδικασία σταδιακού πολυμερισμού. Άσπρες κουκκίδες είναι τα μονομερή, μαύρες αλυσίδες είναι ολιγομερή και πολυμερή

αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (*chain-polymerization*)_ εδώ ακόρεστες ενώσεις (ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον έναν πολλαπλό δεσμό -διπλό ή τριπλό- μεταξύ ατόμων άνθρακα) προστίθενται με ταχύ ρυθμό στις δραστικές περιοχές της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι δραστικές περιοχές μπορεί να είναι ελεύθερες ρίζες ή ιόντα.

3.1.2 Πολυμερισμός RAFT

Στα πολυμερή που μελετήθηκαν στη διπλωματική αυτή χρησιμοποιήθηκε η τεχνική *RAFT* (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) στη σύνθεση τους. Η τεχνική αυτή είναι ένα από τα είδη ελεγχόμενου πολυμερισμού ρίζας (*controlled radical polymerization*), όπου η ενεργός πολυμερική αλυσίδα είναι ελεύθερη ρίζα (σαν αιωρούμενος δεσμός). Στη τεχνική RAFT χρησιμοποιούνται

- **ο ρυθμιστής RAFT (*RAFT agent*)**, οργανική ένωση, ο οποίος ελέγχει το μοριακό βάρος και τη μορφολογία της πολυμερικής αλυσίδας, και γενικά την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας.
- **ένα μονομερές**
- **ρίζα ενεργοποίησης (*radical source*)**, ενεργοποιεί αντιδράσεις μεταξύ ενώσεων. Είναι ουσία που παράγει ελεύθερες ρίζες και προωθεί τις αντιδράσεις μεταξύ άλλων ελεύθερων ριζών. Αποτελείται από ασθενή δεσμούς.
- **διαλύτης**, ο οποίος δεν είναι απαραίτητος αν το μονομερές είναι σε υγρή μορφή

Τα βήματα της διαδικασίας πολυμερισμού RAFT είναι περιληπτικά τα ακόλουθα:

έναρξη (*initiation*). Η ελεύθερη ρίζα ξεκινάει την αντίδραση καθώς χωρίζεται σε δύο μέρη. Αυτά αντιδρούν με το επιλεγμένο μονομερές και δημιουργούν τον πολλαπλασιαστή (ελεύθερη ρίζα επίσης)

πολλαπλασιασμός (*propagation*). Πλήθος πολλαπλασιαστών αντιδρούν με το μονομερές, φτιάχνοντας ακόμη μεγαλύτερες αλυσίδες πολλαπλασιαστών.

RAFT pre-equilibrium. Η αλυσίδα που έχει δημιουργηθεί στο παραπάνω βήμα αντιδρά με τον ρυθμιστή RAFT, φτιάχνοντας μια καινούργια μορφή ρυθμιστή RAFT με ελεύθερη ρίζα (ή ρίζες)

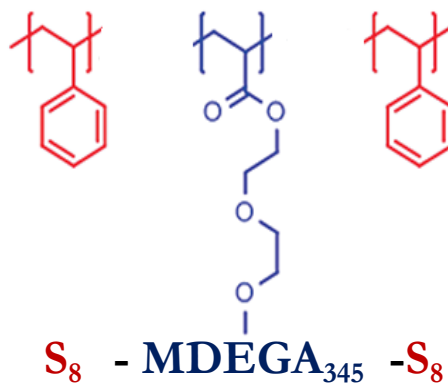
επανεναρξη (*reinitiation*). Μια από τις ελεύθερες ρίζες του καινούργιου ρυθμιστή RAFT σπάει από τον ρυθμιστή, και ξεκινάει πάλι την προαναφερθείσα διαδικασία από το βήμα της έναρξης.

Main RAFT equilibrium. Όλες οι ελεύθερες μοιράζονται, ώστε να πολλαπλασιαστούν όλες οι ενώσεις οι οποίες δεν έχουν αλληλεπιδράσει ακόμη με πολλαπλασιαστή.

λήξη (*termination*). Οι αλυσίδες που έχουν δημιουργηθεί αλληλεπιδρούν μέσω συγκεκριμένης διαδικασίας με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραχθούν πολυμερή που δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν άλλο (νεκρά πολυμερή, *dead polymer*). Αυτό είναι το τελικό βήμα όπου πλέον έχει παραχθεί το επιθυμητό πολυμερές.

3.1.3 Υλικά-Παρασκευή δειγμάτων

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής μελετήθηκε το συμπολυμερές $P(S_8 - MDEGA_{345} - S_8)$ ή $P(\text{styrene} - \text{methoxy diethylene glycol acrylate} - \text{styrene})$, σχήμα 3.2, όπου το PMDEGA καθιστά το θερμοαποκρινόμενο πολυμερές. Το πολυστυρένιο (*polystyrene*) είναι υδρόφοβο, ενώ το PMDEGA είναι υδρόφιλο κάτω από την LCST και υδρόφοβο πάνω από την LCST.



Σχήμα 3.2 Χημική δομή ενός τμήματος του συμπολυμερούς $P(\text{styrene} - \text{methoxy diethylene glycol acrylate} - \text{styrene})$

Τα υδατωμένα δείγματα που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με απλή ανάμειξη του πολυμερούς (bulk) και νερού. Αμέσως μετά τη δημιουργία των δειγμάτων, παρέμειναν σε σταθερή χαμηλή θερμοκρασία (σε ψυγείο) ώστε να επέλθει όσο το δυνατόν καλύτερη ισορροπία. Κατά μέσο όρο αυτός ο χρόνος ισορρόπησης ήταν 3-4 μέρες, μερικά δείγματα όμως παρέμειναν στη σταθερή θερμοκρασία για περισσότερο χρόνο.

Στα χαμηλά ποσοστά υδάτωσης υπήρχε μεγάλη απόκλιση μεταξύ του αρχικού στόχου υδάτωσης και του πραγματικού. Για χαμηλές υδατώσεις, το σύστημα δυσκολεύεται να βρεθεί σε κατάσταση ισορροπίας, με αποτέλεσμα το δείγμα να μην αναμιγνύεται με ομογενή τρόπο. Αντιθέτως για υψηλά ποσοστά υδάτωσης δεν υπήρξε τέτοιο πρόβλημα και με σχετική ευκολία πετύχαμε τα επιθυμητά ποσοστά υδάτωσης. Ωστόσο, τα ποσοστά δειγμάτων της θερμικής ανάλυσης είναι αντιπροσωπευτικά. Μετά από κάθε μέτρηση τοποθετήθηκαν τα καψίδια με το δείγμα σε φούρνο κενού και θερμάνθηκαν για 2 ώρες στους 100 °C. Αφού έχει εξατμιστεί το νερό από το δείγμα, ζυγίστηκε και υπολογίστηκε η διαφορά σε βάρος του καψιδίου πριν και μετά τη ξήρανση. Διαιρώντας αυτή τη διαφορά μάζας-η οποία ανταποκρίνεται σε νερό που υπήρχε στο διάλυμα- με την ολική μάζα του δείγματος που υπήρχε στο καψίδιο, υπολογίστηκαν τα πραγματικά ποσοστά υδάτωσης. Για τη μέθοδο DRS δεν ήταν δυνατή κάποια παρόμοια διαδικασία, αφού το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή. Για τον λόγο αυτό, ενώ τα ποσοστά που αναφέρονται στην ανάλυση DSC μπορούν να θεωρηθούν ως τα πραγματικά, δεν ισχύει το ίδιο στην ανάλυση DRS.

3.2 Πειραματικά αποτελέσματα Διαφορικής θερμοδομετρίας Σάρωσης

3.2.1 Εισαγωγή

Στη θεωρητική ανάλυση της μεθόδου διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης DSC αναφέρθηκε ότι , με αυτή τη μέθοδο, μελετώνται μακροσκοπικά φαινόμενα όπως η κρυστάλλωση, η υαλώδη μετάβαση, η τήξη, και γενικά οποιοδήποτε θερμοδυναμικό φαινόμενο προκαλεί μεταβολή θερμοκρασίας στο υπό μελέτη υλικό και κατά συνέπεια μεταβολή στη ροή θερμότητας του. Για το συγκεκριμένο υλικό μελετάται και η θερμοαποκρισίμη συμπεριφορά, που επίσης προκαλεί μεταβολή στη ροή θερμότητας.

Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε η ίδια διαδικασία μέτρησης, η οποία ήταν η εξής

- Ψύξη από τους 40°C μέχρι τους -150 °C με ρυθμό 10°C /min και παραμονή για 2 λεπτά
- Θέρμανση στους 70°C με ρυθμό 10°C /min και παραμονή για 2 λεπτά
- Ψύξη στους -150°C με ρυθμό 10°C /min και παραμονή για 2 λεπτά
- Θέρμανση στους 70°C με ρυθμό 10°C /min και παραμονή για 2 λεπτά

Σε ορισμένες περιπτώσεις όπου κρίθηκε σκόπιμο, επαναλήφθηκαν οι κύκλοι ψύξης-θέρμανσης έως και 2 φορές. Ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης έγινε για να σβηστεί οποιαδήποτε θερμική προϊστορία του υλικού, επομένως οι τιμές για τα μεγέθη που μετρήθηκαν έχουν παρθεί από την ανάλυση του δεύτερου κύκλου.

3.2.2 Ανάλυση

Η ανάλυση έγινε με τη χρήση του λογισμικού TA Universal Analysis. Έτσι υπολογίστηκαν η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση (T_g , ΔC_p), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης κατά τη ψύξης (T_c), η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση, T_{cc}), οι αντίστοιχες ενθαλπίες (ΔH_c , ΔH_{cc}), η θερμοκρασία τήξης και η ενθαλπία τήξης (T_m , ΔH_m), και τέλος η θερμοκρασία όπου παρατηρείται η θερμοαποκρίσιμη συμπεριφορά του υλικού, ή αλλιώς η θερμοκρασία μετάβασης (LCST ή T_{trans}), και η ενθαλπία της μετάβασης (T_{trans} , ΔH_{trans}). Στο πρώτο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όσον αφορά την υαλώδη μετάβαση, στο δεύτερο πίνακα τα αποτελέσματα κρυστάλλωσης και τήξης, και στο τρίτο τα αποτελέσματα της μετάβασης. Τα δείγματα ταξινομήθηκαν στο κάθε πίνακα με σειρά ποσοστού υδάτωσης.

Κρυστάλλωση και τήξη του νερού

Τα bulk συστήματα PS-PMDEGA-PS δεν κρυσταλλώνονται, κάτι το οποίο παρατηρήθηκε και πειραματικά (πίνακας 3.1). Όσον αφορά τη κρυστάλλωση του νερού, τα δείγματα χωρίστηκαν σε τέσσερις κατηγορίες (πίνακας 3.2): αυτά που δεν παρουσίασαν καμία κρυστάλλωση, αυτά που κρυσταλλώθηκαν μόνο κατά τη θέρμανση (ψυχρή κρυστάλλωση, σχήμα 3.3), αυτά που κρυσταλλώθηκαν κατά τη ψύξη και κατά τη θέρμανση, και αυτά που κρυσταλλώθηκαν μόνο κατά τη ψύξη (σχ. 3.4).

Πίνακας 3.1. θερμοκρασίες και ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης του νερού

wt%	T _c [°C]	ΔH _c [J/°C]	T _{cc} [°C]	ΔH _{cc} [J/°C]	T _m [°C]	ΔH _m [J/°C]
Bulk	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-23	1.2	-14	0.9
13	-	-	-24	1.0	-14	0.8
15	-	-	-25	8.2	-14	9.4
28	-	-	-26	9.6	-14	10.6
36	-45	58.8	-47	1.1	-9	73.8
38	-43	60.6	-39	0.9	-7	81.2
40	-32	72.7	-	-	-6	88.2
44	-26	85.9	-	-	-5	107.7
58	-28	132	-	-	-3	170

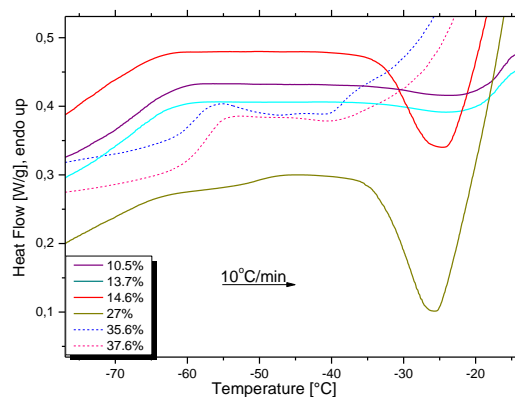
Στη πρώτη κατηγορία ανήκει το bulk όπως αναφέρθηκε προηγουμένως και όλα τα ποσοστά μέχρι το 10 wt%. Σε τόσο χαμηλά ποσοστά υδάτωσης, δεν υπάρχουν αρκετά μόρια νερού ώστε να συγκεντρωθούν και να δημιουργήσουν κρυστάλλους. Το φαινόμενο της κρυστάλλωσης απαιτεί συνεργατική κίνηση των μορίων νερού, κάτι που δεν υπάρχει σε τόσο χαμηλά ποσοστά. Πιθανώς η αύξηση κατά 1 wt % υδάτωσης είναι αρκετή, αφού για 11 wt% το δείγμα καταφέρει και κρυσταλλώνεται κατά τη θέρμανση (ψυχρή κρυστάλλωση). Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά υδάτωσης όπου αφενός δεν υπάρχουν αρκετά μόρια νερού ώστε να

Πίνακας 3.2 Κατηγοριοποίηση δειγμάτων ανάλογα με την εμφάνιση κρυστάλλωσης

Κρυστάλλωση του νερού	Όχι	Θέρμανση μόνο	Θέρμανση και ψύξη	Ψύξη μόνο
Ποσοστό υδάτωσης wt%	Bulk	11	36	40
	8	13	38	44
	9	15		58
	10	28		

συγκεντρωθούν και να δημιουργήσουν κρυστάλλους, αφετέρου δεν έχει δοθεί στο σύστημα αρκετός χρόνος για να αναπτυχθούν κρυσταλλοί κατά τη ψύξη. Περνώντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το δείγμα αποικτά περισσότερη κινητική ενέργεια, καθιστώντας πλέον εφικτή τη κρυστάλλωση του νερού. Η ψυχρή κρυστάλλωση φαίνεται στο φάσμα DSC του σχ. 3.3, και αφορά μέχρι και το διάλυμα με 38 wt% νερό.

Στη τρίτη κατηγορία διαλυμάτων που κρυσταλλώθηκαν τόσο κατά τη ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση ανήκουν μόνο τα δύο ποσοστά 36 wt% και 38 wt%. Αυτά τα ποσοστά έχουν σχεδιαστεί στα φάσματα DSC των σχ. 3.4, 3.5 με διακεκομμένες γραμμές. Σε εκείνες τις συγκεντρώσεις, φαίνεται να δημιουργείται μια ενδιάμεση κατάσταση μείγματος νερού και πολυμερούς, όπου έχουν αρχίσει και δημιουργούνται μεγαλύτερες ομάδες μορίων νερού γύρω από τη πολυμερική αλυσίδα, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχει και ποσότητα νερού απομονωμένη από τις μεγάλες ομάδες, η οποία και θα κρυσταλλωθεί κατά τη θέρμανση.

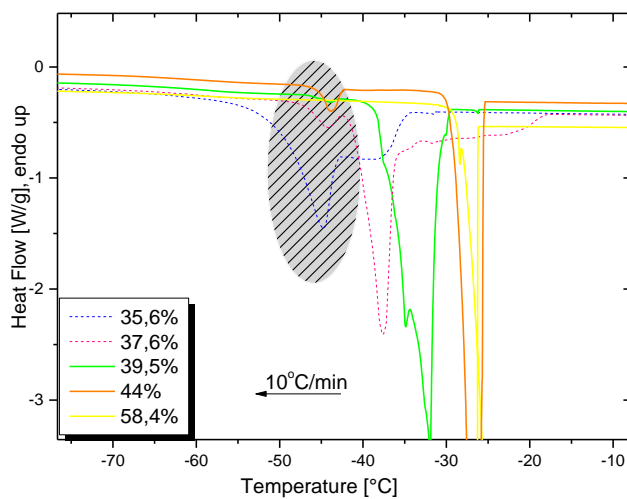


Σχήμα 3.3. ψυχρή κρυστάλλωση

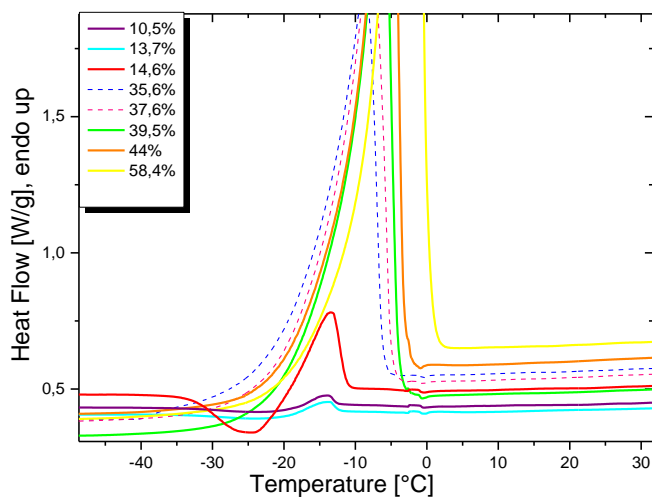
Περνώντας στα μεγάλα ποσοστά υδάτωσης, 40 wt%, 44 wt% και 54 wt%, υπάρχουν πλέον αρκετά μόρια νερού γύρω από τη πολυμερική αλυσίδα ώστε να καταφέρουν όλα τους νερού να κρυσταλλωθούν κατά τη ψύξη. Αυτά αποτελούν τη τέταρτη και τελευταία κατηγορία διαλυμάτων.

Στο σχήμα 3.4 παρατηρεί κανείς δύο κορυφές κρυστάλλωσης, τη κύρια κορυφή κρυστάλλωσης που εμφανίζεται για όλα τα ποσοστά υδάτωσης μεγαλύτερη του 36 wt% και μια μικρότερη κορυφή (δευτερεύουσα κορυφή κρυστάλλωσης) σε χαμηλότερη θερμοκρασία για όλα αυτά τα ποσοστά εκτός του μεγαλύτερου (58 wt %). Ενώ η δευτερεύουσα κορυφή παραμένει σταθερή στους -45°C, η κύρια κορυφή κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε όλο και υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση ποσοστού

υδάτωσης. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού με την αύξηση της ποσότητας νερού, το νερό που μπορεί να κρυσταλλωθεί κρυσταλλώνεται όλο και πιο εύκολα και άρα δεν απαιτείται χαμηλή θερμοκρασία για το φαινόμενο αυτό. Όσον αφορά τη διπλή κορυφή κρυστάλλωσης, μια πιθανή εξήγηση είναι η ύπαρξη δύο διαφορετικών ειδών κρυστάλλου. Μάλιστα, το γεγονός ότι η δευτερεύουσα κορυφή παραμένει σταθερή δείχνει ότι αυτό το είδος κρυστάλλου που δημιουργείται δεν εξαρτάται από το ποσοστό υδάτωσης.

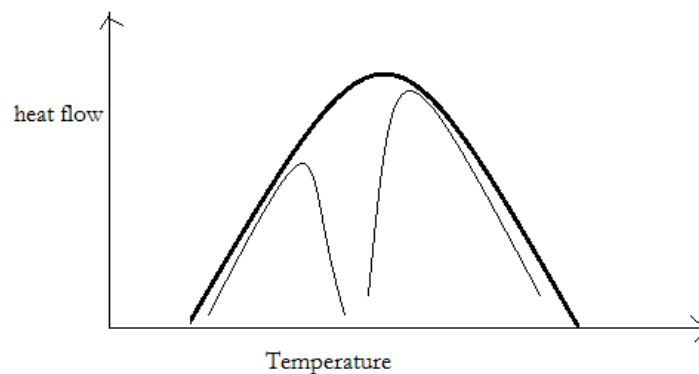


Σχήμα 3.4 Κρυστάλλωση κατά τη ψύξη



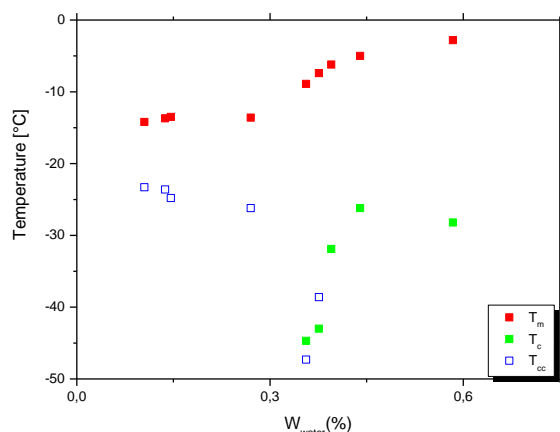
Σχήμα 3.5 Τήξη

Κατά τη θέρμανση των δειγμάτων, αυτά που κρυσταλλώθηκαν (11 έως 58 wt%) παρουσίασαν μόνο μια κορυφή τήξης. Με την υπόθεση ότι οι δύο κορυφές κρυστάλλωσης (ψύξη) οφείλονται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών κρυστάλλων, θα περίμενε κανείς στο φάσμα DSC να εμφανιζόντουσαν επίσης δύο κορυφές τήξης. Μια πιθανή αιτία για την οποία δεν γίνεται αυτό ίσως είναι η ύπαρξη προβλήματος στην ανάλυση του οργάνου, όπου ίδια θερμοδυναμικά φαινόμενα πολύ κοντά μεταξύ τους στον άξονα των θερμοκρασιών δεν μπορούν να διαχωριστούν, όπως στη παρακάτω εικόνα (σχ.3.6)



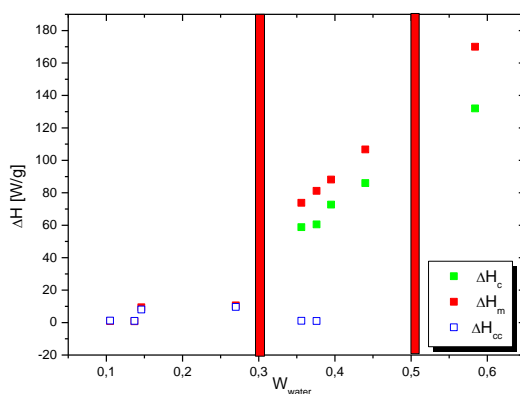
Σχήμα 3.6 Προβλήματα ανάλυσης σε φάσμα DSC

Με εξαίρεση τη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης, η οποία παραμένει σχετικά σταθερή και μόνο στα ποσοστά 36 και 38 wt% παρουσιάζει αστάθεια, η θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης ακολουθούν αναμενόμενη πορεία (σχ. 3.7). Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (κατά τη ψύξη) T_c αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης, γιατί όσα περισσότερα μόρια νερού στο διάλυμα, τόσο καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι δημιουργούνται, πράγμα το οποίο το βλέπουμε πρακτικά σαν κρυστάλλωση σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ομοίως, η θερμοκρασία τήξης T_m αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Όπως ακριβώς καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι θα δημιουργηθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία έτσι και αυτοί οι κρύσταλλοι θα τηχθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.7 Θερμοκρασία κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης σύμφωνα με ποσοστό υδάτωσης

Αν κοιτάξει κανείς το συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής της ενθαλπίας για όλα τα ποσοστά, για τα θερμοδυναμικά φαινόμενα της κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης, και τήξης (σχ.3.8) θα παρατηρήσει ότι συνεχίζεται η ομαδοποίηση των ποσοστών υδάτωσης όπως είχε γίνει στην αρχή της ενότητας αυτής.



Σχήμα 3.8 Μεταβολή ενθαλπίας κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης σύμφωνα με ποσοστό υδάτωσης

Μέχρι το ποσοστό υδάτωσης 28wt% η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης όσο και η ενθαλπία τήξης παραμένουν σταθερές και στην ίδια περιοχή τιμών. Η δεύτερη ομάδα ποσοστών συμπεριλαμβάνει τα 36 έως 44 wt%. Η ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης των δύο ποσοστών που κρυσταλώνονται κατά τη ψύξη

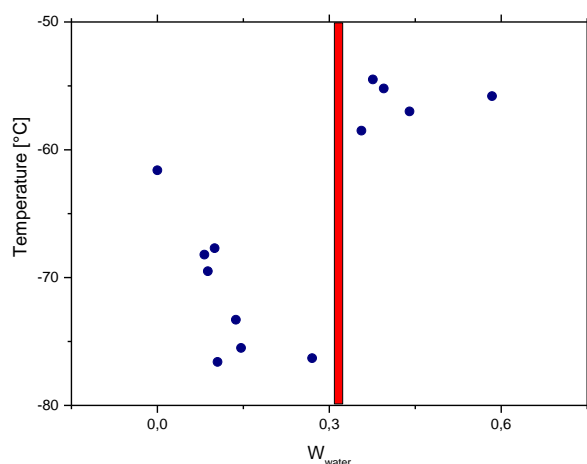
και κατά τη θέρμανση παραμένει σταθερή (και με τα χαμηλότερα ποσοστά), κάτι που επιβεβαιώνει την υπόθεση που έγινε προηγουμένως όσον αφορά το συγκεκριμένο ποσό νερού που μπορεί και κρυσταλλώνεται μόνο ψυχρά, παραμένοντας αμετάβλητο με ποσοστό υδάτωσης. Το μεγαλύτερο ποσοστό υδάτωσης αποτελεί ομάδα από μόνο του και βλέπουμε ότι η ενθαλπία κρυστάλλωσης και τήξης παρουσιάζει μεγάλη αύξηση συγκριτικά με το αμέσως χαμηλότερο ποσοστό του 44 wt%. Πλέον υπάρχει ένα είδος κρυστάλλου που δημιουργείται, υψηλής ποιότητας, στον οποίο τα φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης δημιουργούν ενθαλπίες υψηλής ενέργειας

Υαλώδης Μετάβαση

Από τα φάσματα DSC υπολογίστηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και η θερμοχωρητικότητα όπως περιγράφηκε στη παράγραφο 2.1.2. Όπως φαίνεται στο πίνακα 4.3, η T_g κυμαίνεται μεταξύ των θερμοκρασιών -77 έως -55 °C. Η τιμές της κανονικοποιημένης συνάρτησης υπολογίστηκαν διαιρώντας την ονομαστική τιμή θερμοχωρητικότητας με τη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα. Στο σχήμα 3.10 μπορεί να δει κανείς την υαλώδη μετάβαση όπως εμφανίζεται στα φάσματα DSC ως βήμα.

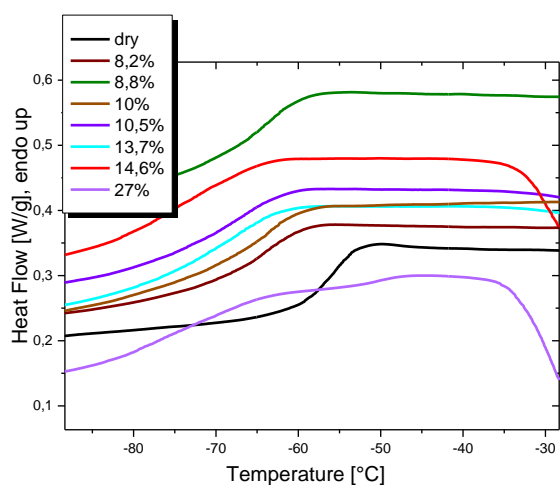
Πίνακας 3.3 Θερμοκρασίες και θερμοχωρητικότητα υαλώδους μετάβασης

% wt	T_g [°C]	ΔC_p [J/g°C]	ΔC_p^{norm} [J/g°C]
Bulk	-62	0.6	0.6
8	-68	0.8	0.9
9	-69	1	1.1
10	-68	0.8	0.9
11	-77	0.9	1.1
13	-73	1.0	1.2
15	-76	1.0	1.8
28	-76	0.9	1.2
36	-59	0.4	0.6
38	-55	0.5	0.7
40	-55	0.4	0.6
44	-57	0.2	0.4
58	-56	0.3	0.5

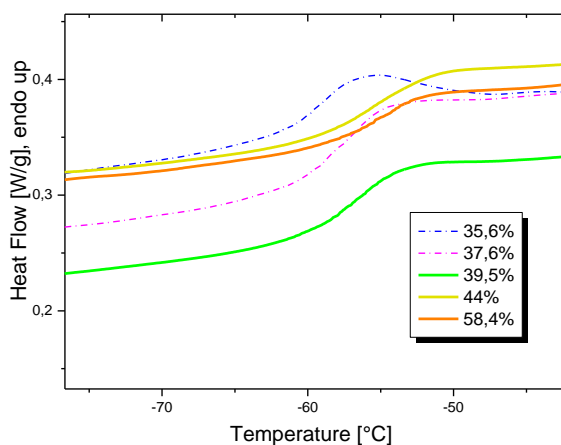


Σχήμα 3.9 Συμπεριφορά της T_g με ποσοστό νερού

Καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, η T_g μετακινείται σε υψηλότερες τιμές, παραμένει σχετικά σταθερή και μεγαλύτερη της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στο bulk (σχ. 3.9). Έτσι τα δείγματα χωρίστηκαν σε δύο κατηγορίες : σε αυτά όπου το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής (από 8 έως 28 wt% σχ. 3.10) και σε αυτά όπου δρα σαν αντιπλαστικοποιητής (36 έως 58 wt%, σχ. 3.11). Τα παρακάτω φάσματα DSC σχεδιάστηκαν ανάλογα με αυτή τη διάκριση.

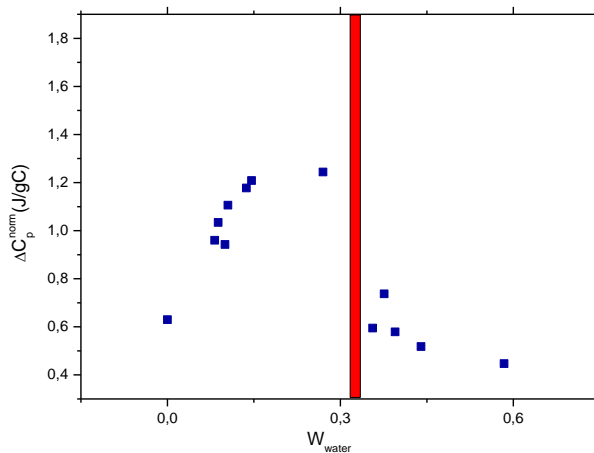


Σχήμα 3.10 Φάσματα DSC της υαλώδους μετάβασης για χαμηλά ποσοστά υδάτωσης όπου το νερό έχει τον ρόλο του πλαστικοποιητή. Εδώ έχει προστεθεί και το bulk.



Σχήμα 3.11 Φάσματα DSC της υαλώδους μετάβασης για υψηλά ποσοστά υδάτωσης όπου το νερό δρα σαν αντιπλαστικοποιητής

Η φύση του πλαστικοποιητή μπορεί να περιγραφεί γενικά ως ένα υλικό, που όταν προστεθεί στο πολυμερές αυξάνει τη κινητικότητα και την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Σε μοριακό επίπεδο, η πρόσθεση πλαστικοποιητή οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου χώρου που καταλαμβάνουν οι ενδο-μοριακές ενώσεις και μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το σπάσιμο ή την δημιουργία συγκεκριμένων ενδο-πολυμερικών δεσμών, ανάλογα με το τι βοηθά την κινητικότητα της αλυσίδας. Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε μείωση της T_g . Η αύξηση της κινητικότητας της αλυσίδας μεταφράζεται σαν αύξηση της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, ΔC_p (ή εδώ η κανονικοποιημένη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας ΔC_p^{nom}) μιας και αυτό το μέγεθος εκφράζει τη κινητικότητα και τους βαθμούς ελευθερίας της αλυσίδας. Αυτή η συμπεριφορά όμως δεν συνεχίζεται για όλα τα ποσοστά υδάτωσης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, και καθώς φτάνουμε σε υδάτωση 35.6 wt% τα μόρια νερού αρχίζουν να περιορίζουν τη κίνηση της αλυσίδας. Αντί για βαθιά ανάμειξη με το πολυμερές και αύξηση της κινητικότητας όπως πριν, τώρα τα μόρια νερού είναι αραιά ώστε να δημιουργούν απομονωμένες ομάδες νερού. Αν ανατρέξει κανείς στη προηγούμενη ενότητα περί κρυστάλλωσης και τήξης του νερού, θα δει ότι αυτό είναι το ποσοστό υδάτωσης στο οποίο δημιουργούνται οι κρύσταλλοι υψηλής ποιότητας κατά τη ψύξη. Δεν μας εκπλήσσει λοιπόν το γεγονός ότι η ΔC_p^{nom} μειώνεται δραματικά, όπως και φαίνεται στο σχήμα 3.12



Σχήμα 3.12 μεταβολή της κανονικοποιημένης θερμοχωρητικότητας με ποσοστό υδάτωσης.

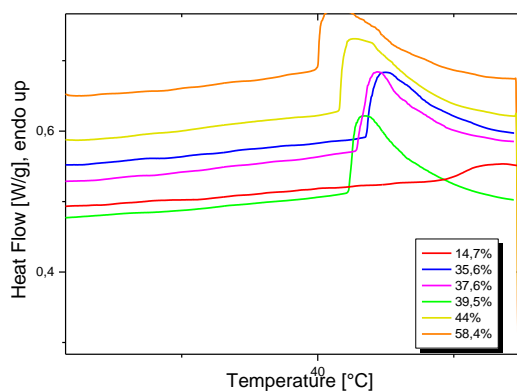
Θερμοαποκρινόμενη μετάβαση

Η μετάβαση παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα DSC, επομένως για το αν ένα δείγμα περνάει αυτή τη μετάβαση ή όχι αποφανθήκαμε μέσω αυτών των μετρήσεων και όχι από τα φάσματα DRS. Τα διαλύματα που παρουσίασαν τη μετάβαση αυτά με υδάτωση από 36 wt% και πάνω, αλλά και το 15 wt% (πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.4 Θερμοκρασίες και ενθαλπίες μετάβασης

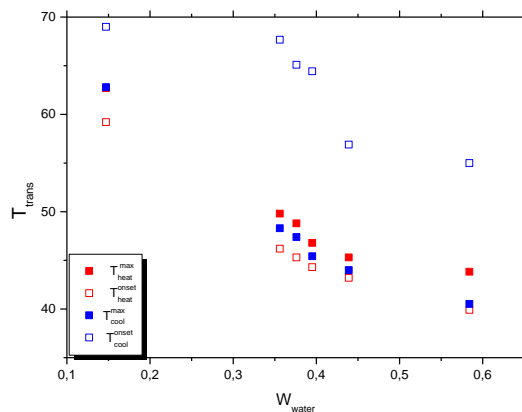
%wt	$T_{\text{onset}}^{\text{heat}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{trans}}^{\text{heat}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H_{\text{trans}}^{\text{heat}} [\text{J}/^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{onset}}^{\text{cool}} [^{\circ}\text{C}]$	$T_{\text{trans}}^{\text{cool}} [^{\circ}\text{C}]$	$\Delta H_{\text{trans}}^{\text{cool}} [\text{J}/^{\circ}\text{C}]$
15	59	63		69	63	3.6
28						
36	46	50	5.4	68	48	4.6
38	45	49	5.6	65	47	4.8
40	44	47	7	64	45	4.7
44	43	45	7.2	57	44	6.4
58	40	44	6.8	55	41	6.3

Στα φάσματα DSC η μετάβαση παρατηρήθηκε ως αύξηση στο ΔH όπως στο παρακάτω σχήμα

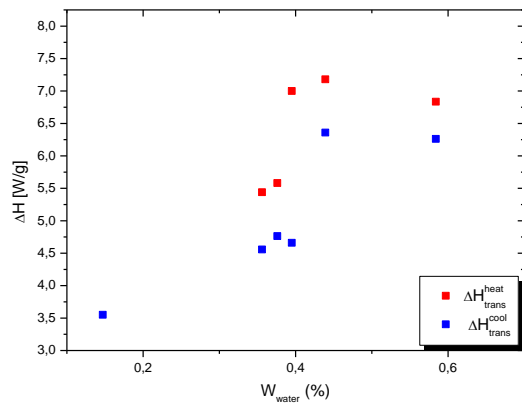


Σχήμα 3.13. Φάσμα DSC μετάβασης

Με ανάλυση του σχήματος 3.13, βλέπουμε κανείς ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, η θερμοκρασία μετάβασης μειώνεται (σχ. 3.14). Αντιθέτως η ενθαλπία της μετάβασης που καταγράφουμε κατά τη θέρμανση και κατά τη ψύξη (σχ.3.15) φαίνεται να αυξάνεται όσο αυξάνουμε το ποσοστό υδάτωσης.



Σχήμα 3.14. Συμπεριφορά θερμοκρασίας μετάβασης με ποσοστό νερού.



Σχήμα 3.15. Συμπεριφορά ενθαλπίας κατά τη μετάβαση σε διάφορα ποσοστά νερού.

3.3 Πειραματικά αποτελέσματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου

3.3.1 Εισαγωγή

Η διαδικασία των πειραμάτων χωρίστηκε σε δύο μέρη, στις μετρήσεις ράμπας (*ramp*) και στις ισόθερμες μετρήσεις (*isothermal*).

➤ μετρήσεις ράμπας

- Σε επιλεγμένες συχνότητες 10^6 , 10^5 , 10^4 , 10^3 Hz σάρωση από τους 20°C στους -100°C με ρυθμό 10 K/min

➤ ισόθερμες μετρήσεις

- Θέρμανση από τους -150°C στους 70°C με βήμα 5°C , και σε κάθε θερμοκρασία σάρωση συχνοτήτων από 10^{-1} - 10^6 Hz.

Τα δείγματα δεν ήταν δυνατό να κατηγοριοποιηθούν όπως στη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, αφενός επειδή μετρήθηκαν διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης σε ορισμένες περιπτώσεις, αφετέρου επειδή φαινόμενα κρυστάλλωσης γίνονται ευκολότερα αντιληπτά με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (πίνακας 3.5)

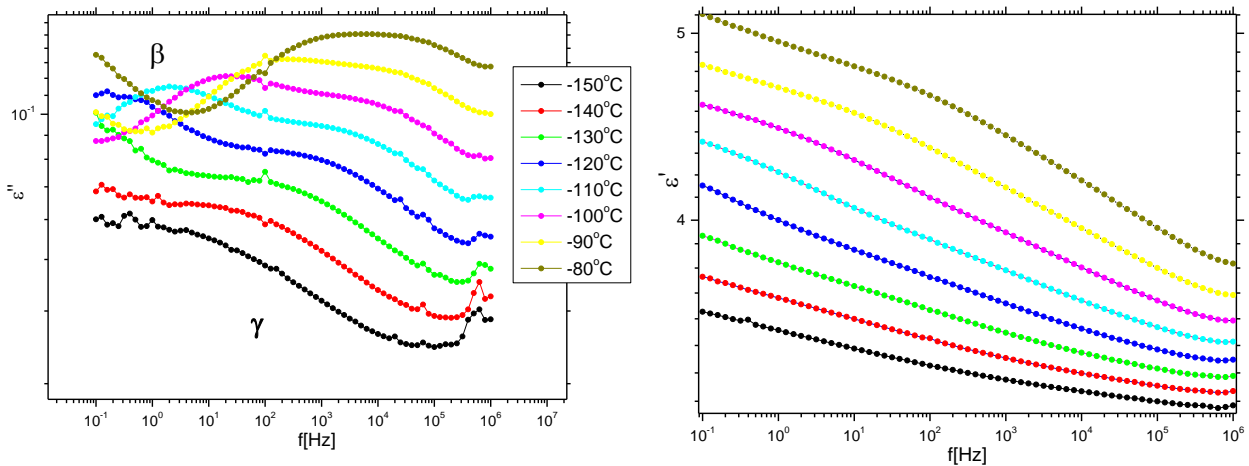
Πίνακας 3.5 Κατηγοριοποίηση δειγμάτων

<u>Κρυστάλλωση του νερού</u>	Όχι	Θέρμανση μόνο	Θέρμανση και ψύξη	Ψύξη μόνο
Ποσοστό υδάτωσης wt%	Bulk	9	13	36
			40	38
				44
				58

Για κάθε ποσοστό υδάτωσης που μελετήθηκε σχεδιαστήκαν τα γραφήματα της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' (*dielectric constant*), των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' (*dielectric loss*) και τα γραφήματα Arrhenius. Τα τελευταία, πέρα από τη πληροφορία που φέρουν από μόνα τους σχετικά με τους μηχανισμούς, λειτουργούν και σαν συγκεντρωτικά/περιληπτικά γραφήματα για τη διηλεκτρική απόκριση του δείγματος.

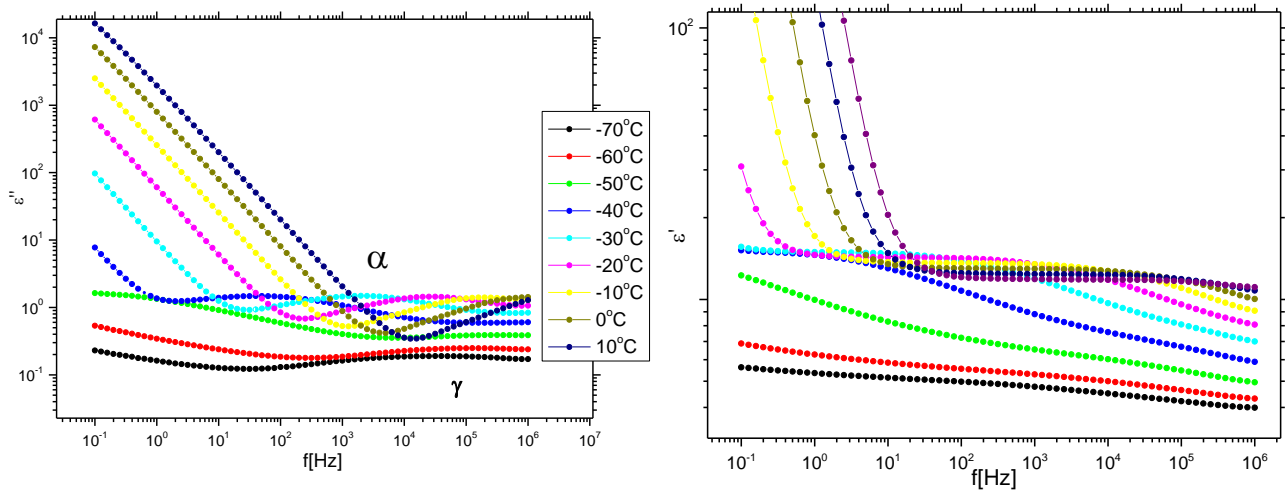
3.3.2 Ανάλυση

A. Πολυμερές (*Bulk*)



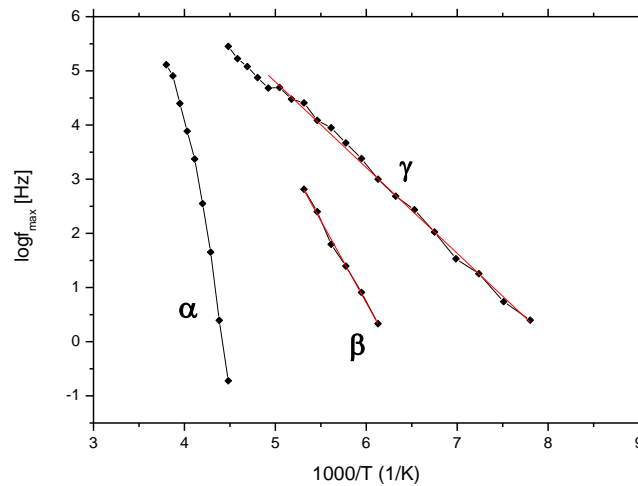
Σχήμα 3.16. Φανταστικό ϵ'' και πραγματικό ϵ' μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το bulk δείγμα στις χαμηλές θερμοκρασίες

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ξεκίνησαν μετρώντας την απόκριση του ξηρού δείγματος (*bulk*). Κοιτάζοντας αρχικά τις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' , βλέπει κανείς τους μηχανισμούς αποκατάστασης. Στις χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζεται αρχικά ο μηχανισμός γ , ο πρώτος και ο πιο γρήγορος από τους δευτερεύοντες μηχανισμούς, και εκτείνεται σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών. Ο μηχανισμός χαρακτηρίζεται ως γρήγορος μιας και τον βλέπουμε στις χαμηλές θερμοκρασίες και στις υψηλές συχνότητες (10^2 - 10^6 Hz, σχήμα 3.16 και 3.17). Είναι επίσης πολύ χαμηλής έντασης ($\Delta\epsilon \sim 0.6$). Περίπου στους -120°C μπαίνει στο παράθυρο συχνοτήτων ο μηχανισμός β , ο πιο αργός από τους δευτερεύοντες μηχανισμούς. Χαρακτηρίζεται ως πιο αργός, εφόσον περιορίζεται στις χαμηλότερες συχνότητες (10^0 - 10^3) και σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



Σχήμα 3.17 Φανταστικό ϵ'' και πραγματικό ϵ' μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το bulk δείγμα στις υψηλές θερμοκρασίες

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία (-70°C) ο μηχανισμός β βγαίνει από το παράθυρο μας, ενώ ο μηχανισμός γ εξακολουθεί να φαίνεται στις υψηλές συχνότητες. Καθώς πλησιάζουμε την υαλώδη μετάβαση ($T_g = -62^\circ$) η κινητικότητα της αλυσίδας γίνεται αισθητή μέσω των κορυφών που παρουσιάζονται στο φάσμα ϵ'' στις χαμηλές συχνότητες. Οι κινήσεις που μας ενδιαφέρουν τώρα αντιστοιχούν καταρχάς σε μεγάλα τμήματα της αλυσίδας τα οποία κινούνται σαν ομάδα (συνεργασιακές κινήσεις). Το χαρακτηριστικό αυτών των κινήσεων είναι ότι ο χρόνος αποκατάστασης τ (ο χρόνος που απαιτείται μετά τη διέγερση ώστε η τιμή του χαρακτηριστικού μεγέθους του υλικού να έρθει σε τιμή ισορροπίας) ξεπερνάει τον πειραματικό χρόνο τ_{exp} ($\tau \gg \tau_{\text{exp}}$), με αποτέλεσμα το υλικό να μην προλάβει να έρθει σε ισορροπία και να περνάει στην υαλώδη κατάσταση. Ο μηχανισμός μοριακής κινητικότητας που αντιστοιχεί στην παραπάνω κατάσταση ονομάζεται μηχανισμός α [21], και χαρακτηρίζεται ως αργός εφόσον εμφανίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες. Στους -65°C (πριν την υαλώδη μετάβαση) η $\Delta\epsilon$ είναι της τάξης του 2, ενώ στους -35°C είναι της τάξης του 9. Στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες, στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται αύξηση του ϵ'' η οποία συνδέεται με πόλωση φορτίων χώρου.



Σχήμα 3.18 . Διάγραμμα Arrhenius του bulk όπου παρατηρούνται οι τρεις μηχανισμοί α , β , γ

Στο bulk δείγμα κυριαρχεί ο μηχανισμός γ , όπως φαίνεται στο σχήμα 3.18. Συγκεκριμένα εμφανίζεται από τους -150°C μέχρι τους -45°C , και οφείλεται σε κίνηση πλευρικών ομάδων της αλυσίδας. Συνυπάρχει με τον μηχανισμό β για τις θερμοκρασίες -115°C έως -75°C . Και οι δύο μηχανισμοί οφείλονται σε τοπικές κινήσεις, ενώ η θερμοκρασιακή εξάρτησή τους είναι τύπου Arrhenius. Καθώς το πολυμερές περνάει από την υαλώδη μετάβαση ο μηχανισμός α υπερισχύει, και είναι ο πιο αργός από τους τρεις μηχανισμούς. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μηχανισμού περιγράφεται από την εξίσωση VTFH και υπάρχει στο παράθυρο μετρήσεων μας στο εύρος 10^{-1} - 10^5 Hz μέχρι τους -10°C , όπου ξεκινάει η πόλωση φορτίων χώρου καλύπτοντος οποιοδήποτε άλλο σήμα

Στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 3.6) φαίνονται οι ενέργειες ενεργοποίησης των δύο μηχανισμών Arrhenius β , γ E_{act} (*activation energy*) και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων ($\log f_0$). Αύξηση του $\log f_0$ υποδεικνύει πιο συνεργασιακή κίνηση .

Πίνακας 3.6 Μηχανισμοί β , γ του bulk με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων

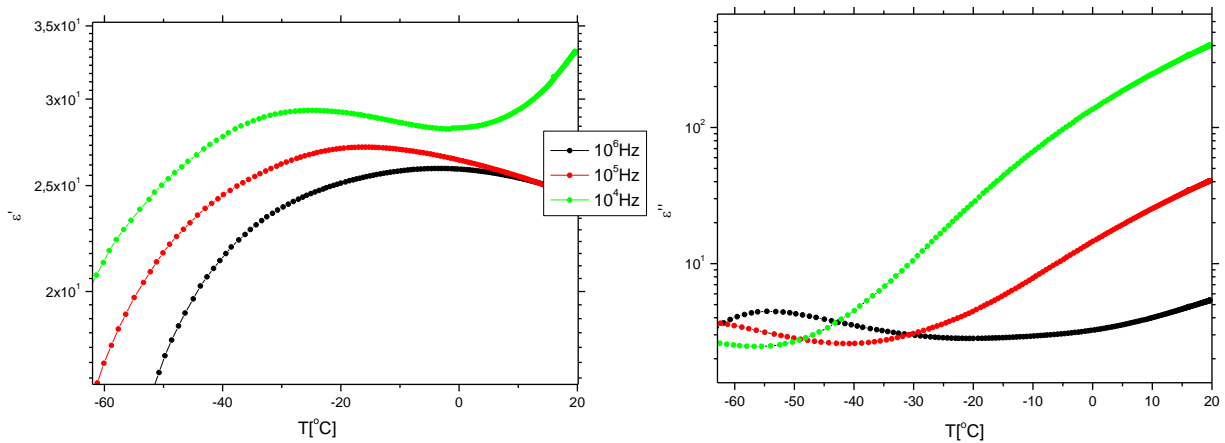
Mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
γ	0,32	12,7
β	0,60	18,9

B. Δείγματα όπου κρυσταλλώνεται το νερό κατά τη θέρμανση

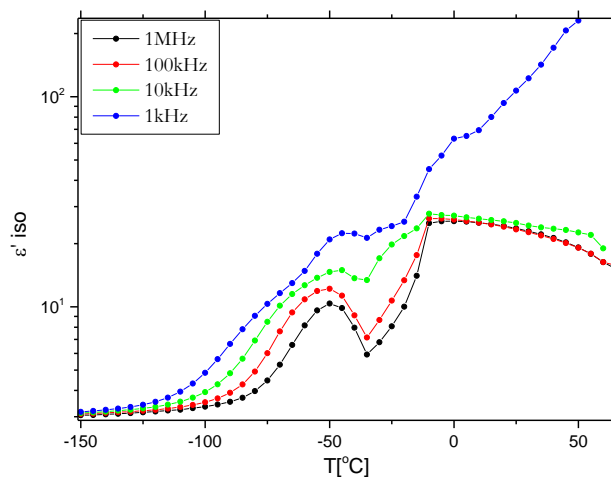
9 wt%

Στη κατηγορία αυτή ανήκει μόνο το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 9 wt%. Οι μετρήσεις ράμπας ξεκινούσαν ψύχοντας από το περιβάλλον (20 °C) στους -100 °C με ρυθμό 10 K/min (έτσι ώστε αν υπάρχει ποσότητα νερού που μπορεί να κρυσταλλωθεί, να έχουν επιτευχθεί οι κατάλληλες συνθήκες) και καταγράφοντας το φάσμα συχνοτήτων kHz -MHz. Για το ποσοστό υδάτωσης 9 wt% προέκυψε τεχνικό πρόβλημα με το σύστημα ψύξης (Quatro Cryosystem) με αποτέλεσμα η συσκευή να μη μπορεί να ακολουθήσει τον επιθυμητό ρυθμό ψύξης (10K/min) αλλά ένα ρυθμό περίπου 0.2 K/min. Για τον λόγο αυτό τελικά η μέτρηση έγινε μέχρι τους -60° C.

Το δείγμα δεν παρουσίασε κρυστάλλωση κατά τη ψύξη όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων ράμπας (σχήμα 3.17). Καθώς ψύχεται το δείγμα, τα φορτία που συνεισφέρουν στη πόλωση παγώνουν επίσης, μειώνεται δηλαδή η κινητική τους ενέργεια και δεν είναι πλέον γρήγοροι φορείς. Αυτό φαίνεται στις διηλεκτρικές μετρήσεις στη μείωση του σήματος ϵ'' . Η κρυστάλλωση στο φάσμα αυτό θα φαινόταν σαν απότομη αλλαγή κλίσης, κάτι που θα δούμε στην επόμενη ενότητα όταν αναλυθούν τα δείγματα που κρυσταλλώθηκαν. Στο σχήμα 3.19 φαίνεται η ύπαρξη ενός μηχανισμού που εμφανίζεται στο φάσμα ϵ'' κατά τη ψύξη και συγκεκριμένα για τις συχνότητες 10⁵Hz και 1MHz, ο οποίος μηχανισμός μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της συχνότητας.

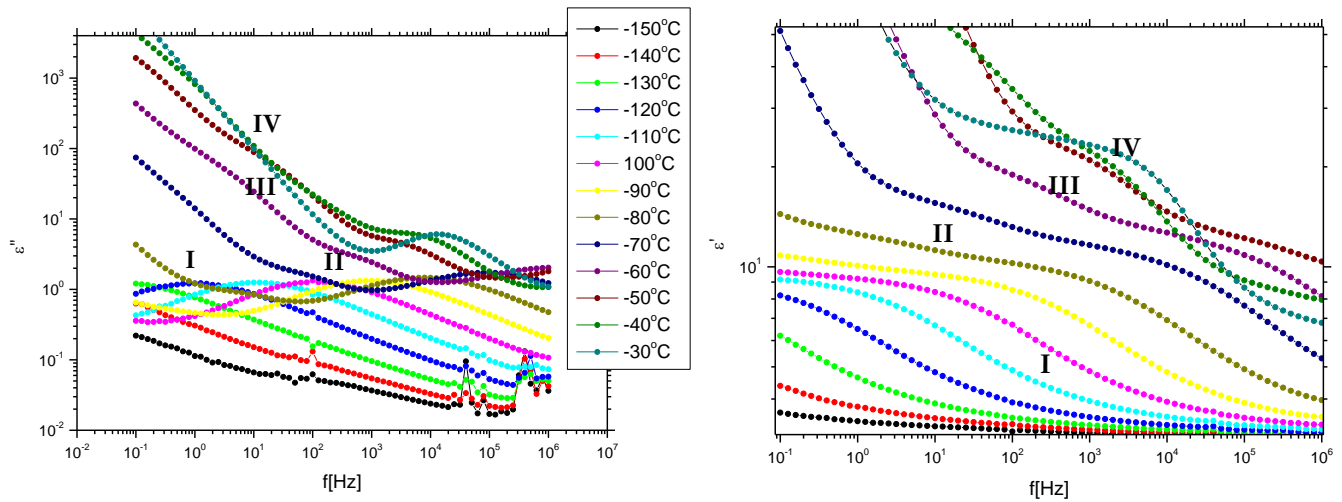


Σχήμα 3.19. Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για διάλυμα με περιεκτικότητα σε νερό 9 wt%



Σχήμα 3.20 Ισόχρονο διάγραμμα ϵ'' , όπου παρατηρείται η ψυχρή κρυστάλλωση του δείγματος με υδάτωση 9wt%

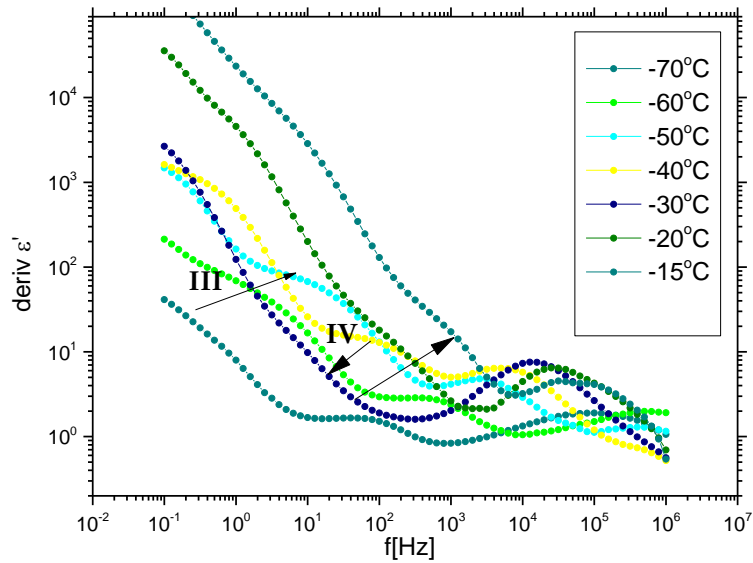
Προχωρώντας στις ισόθερμες μετρήσεις, η ύπαρξη δημιουργίας κρυστάλλων κατά τη θέρμανση επιβεβαιώθηκε συμβουλευόντας το σχήμα 3.20, στο οποίο παρουσιάζεται η ισόχρονη αναπαράσταση της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' . Η ισόχρονη αναπαράσταση μας δίνει τη δυνατότητα να δούμε τη γίνεται σε μια συγκεκριμένη "χρονική στιγμή" δηλαδή για $f=f_0$. Στο ισόχρονο διάγραμμα της ϵ' υπάρχει μια απότομη πτώση στο σήμα μετά τους -50°C για όλες τις συχνότητες 1kHz-1MHz. Αυτή τη σταθερότητα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, παρ' όλη τη μεταβολή στις συχνότητες, υποδεικνύει κάποια αλλαγή φάσης. Σε αυτή τη περιοχή θερμοκρασιών και για αυτό το υλικό αυτό εξηγείται ως ύπαρξη ψυχρής κρυστάλλωσης.



Σχήμα 3.21 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' στις χαμηλές θερμοκρασίες για το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 9wt%

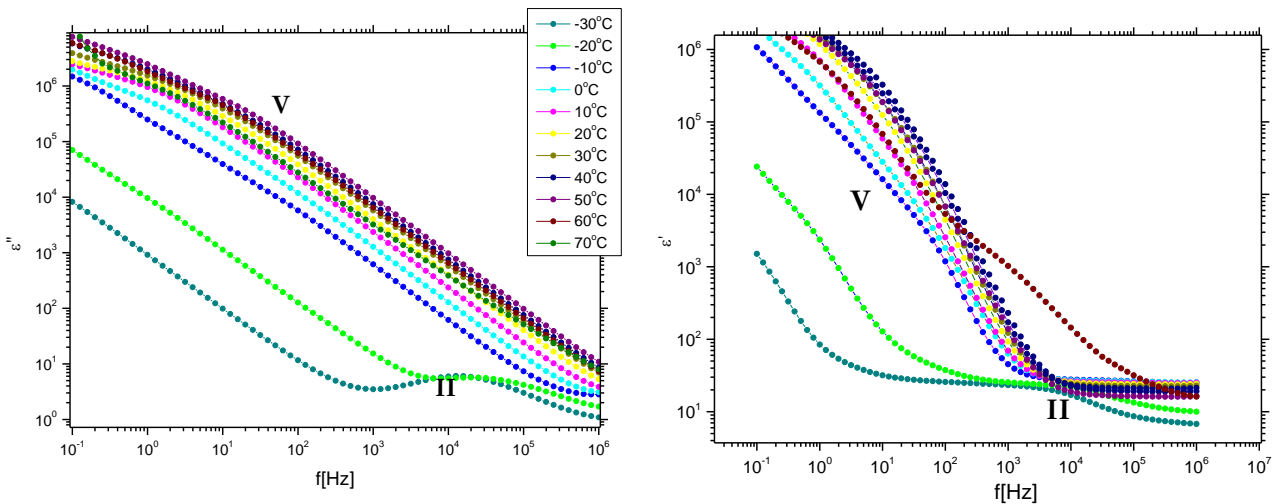
Το δεύτερο μέρος της ανάλυσης των ισόθερμων μετρήσεων περιλαμβάνει μια πιο αναλυτική ματιά στα φάσματα ϵ' και ϵ'' κατά τη θέρμανση. Τα φάσματα DRS έχουν χωριστεί σε δύο μέρη, πρώτα παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές απώλειες και η διηλεκτρική σταθερά στις χαμηλές θερμοκρασίες (-150 °C έως -30°C, σχήμα 3.21) και μετά στις υψηλές (-30°C έως 70°C σχήμα 3.23). Κοιτώντας πρώτα το φάσμα ϵ'' , στους -120 °C εμφανίζεται ο πρώτος μηχανισμός I ο οποίος και μένει στο παράθυρο μέτρησης μέχρι τους -60 °C, Στη συνέχεια εμφανίζεται ο μηχανισμός II στους -85 °C και τον παρατηρούμε μέχρι τους -15 °C. Στη περιοχή όπου χάνεται ο I, εμφανίζεται ο μηχανισμός III (στους -65 °C) και μετά από λίγες θερμοκρασίες (-50 °C) εμφανίζεται ο μηχανισμός IV.

Οι μηχανισμοί I,II οδηγούνται από την κινητικότητα του νερού που είναι σε άμορφη κατάσταση. Το άμορφο νερό επίσης συνοδεύει τον μηχανισμό III. Η ένταση του ξεκινάει να μειώνεται στους -50 °C, κάτι που φαίνεται στο φάσμα ϵ' . Είδαμε στο ισόχρονο διάγραμμα της διηλεκτρικής σταθεράς ότι στη θερμοκρασία αυτή λαμβάνει χώρα η ψυχρή κρυστάλλωση. Όσον αφορά την ένταση του μηχανισμού IV, τι στιγμή που μπαίνει στο παράθυρο μας αρχίζει και μειώνεται η ένταση του, και στους -25 °C αρχίζει να αυξάνεται στους μέχρι που τον χάνουμε στους -10 °C. Η μεταβολή στις εντάσεις φαίνονται συνοπτικά στο παρακάτω διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς (deriv ϵ').

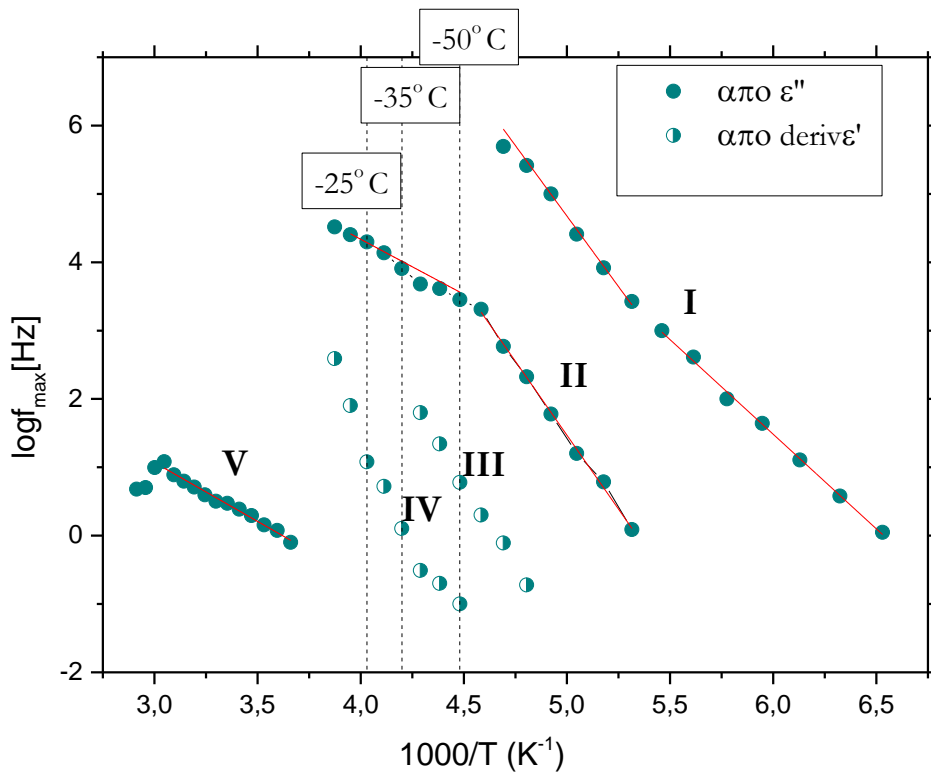


Σχήμα 3.22 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες για δείγμα περιεκτικότητας νερού 9wt%

Προχωρώντας στις υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 3.23), βλέπουμε ότι ο μηχανισμός II παραμένει στο παράθυρο μας, ενώ με την εξαφάνιση του συμπίπτει η εμφάνιση του μηχανισμού V. Λόγο της τήξης, η συνεισφορά της πόλωσης των ηλεκτροδίων αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό και αυτό υπερκαλύπτει τον οποιοδήποτε μηχανισμό που υπάρχει σε αυτή τη περιοχή. Για αυτό τον λόγο, ο μηχανισμός V που μετρήθηκε ίσως δεν είναι αντιπροσωπευτικός, και η ανάλυση του απαιτεί προσοχή.



Σχήμα 3.23 Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' στις υψηλές θερμοκρασίες δείγμα περιεκτικότητας νερού 9wt%



Σχήμα 3.24 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα περιεκτικότητας νερού 9wt%

Η ανάλυση του δείγματος κλείνει μελετώντας το διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 3.24), όπου μπορεί να δει κανείς συγκεντρωτικά τους μηχανισμούς αποκατάστασης, σε ποιές θερμοκρασίες κυμαίνονται και πόση είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τους (E_{act}). Τα σημεία πάρθηκαν από το φάσμα των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και από το φάσμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς $deriv \epsilon'$. Ο πρώτος μηχανισμός που εμφανίζεται είναι ο I, με ενέργεια ενεργοποίησης 0,53 eV και στον οποίο υπάρχει μεταβολή στη κλίση, δηλαδή στην ενέργεια ενεργοποίησης, στους -85°C , με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης στα 0,73 eV. Συμπίπτει αυτή η αλλαγή στη κλίση με την εμφάνιση του μηχανισμού II. Ο μηχανισμός II έχει αρχικά μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 0,85 eV και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και το υλικό περνάει από τη ψυχρή κρυστάλλωση στους -50°C αλλάζει η φύση του μηχανισμού, έχοντας πλέον $E_{act} = 0,31 \text{ eV}$.

Προηγουμένως αναφέρθηκε ότι μετά την εμφάνιση του μηχανισμού III, η ένταση του αρχίζει και μειώνεται στην ίδια θερμοκρασία όπου αλλάζει η κλίση του II (-50°C), και αυτό είναι το σημείο στο οποίο μπαίνει στο παράθυρο μας ο μηχανισμός IV. Συνυπάρχουν για μερικές θερμοκρασίες οι δύο μηχανισμοί, μέχρι που ο III χάνει πλήρως οποιαδήποτε ένταση είχε (-40°C). Στο εντωμεταξύ η ένταση του IV μειώνεται, φτάνοντας το ελάχιστο στους -35°C , και στη συνέχεια ξεκινάει να αυξάνεται από τους -25°C

μέχρι τους -15°C όπου σταματάει. Μετά τους -35°C , οι μεταβολές στους μηχανισμούς δημιουργούνται πιθανώς είτε από κρυσταλλικό νερό είτε από το πολυμερές.

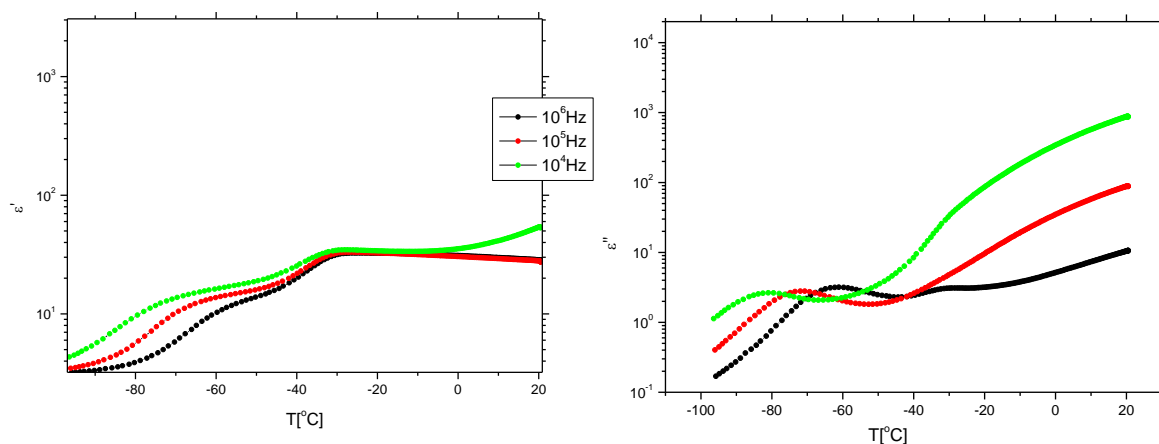
Πίνακας 3.7 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων για δείγμα περιεκτικότητας νερού 9wt%

mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
I_1	0,53	18,1
I_2	0,73	23,5
Π_1	0,85	23,1
Π_2	0,31	10,7

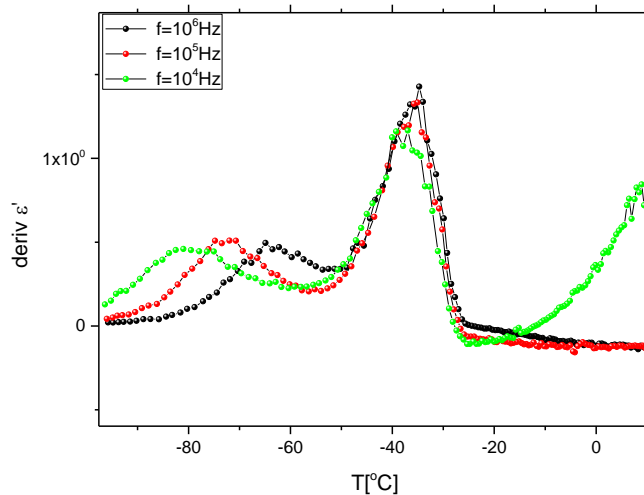
Γ. Δείγματα όπου κρυσταλλώνεται το νερό κατά τη θέρμανση και κατά τη ψύξη

B.i) 13 wt%

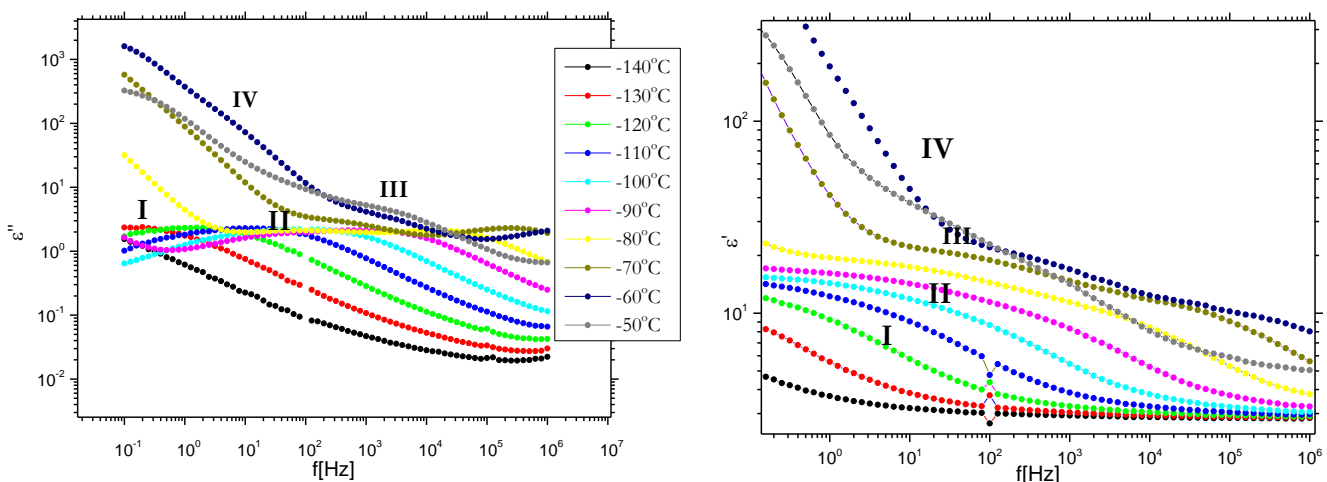
Αυξάνοντας περαιτέρω το ποσοστό υδάτωσης στα δείγματα, ξεκινήσαμε να βλέπουμε κρυστάλλωση και κατά τη ψύξη. Αυτή η αλλαγή φάσης καταγράφηκε από τα φάσματα ϵ' και ϵ'' κατά τις μετρήσεις ράμπας. Στο σχήμα 3.25 φαίνονται δύο πράγματα: ένας μηχανισμός στους -80°C ο οποίος μετακινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η συχνότητα, και μια σταθερή μεταβολή στο σήμα στους -30°C . Εφόσον αυτή η μεταβολή παραμένει σταθερή για τις τρεις διαφορετικές συχνότητες, είναι ασφαλές να πούμε ότι το υλικό κρυσταλλώνεται κατά τη ψύξη. Η κρυστάλλωση αυτή φαίνεται επίσης στο σχήμα 3.26 της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς.



Σχήμα 3.25 Διηλεκτρικό φάσμα ϵ'' μετρήσεων ράμπας για δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 13wt%

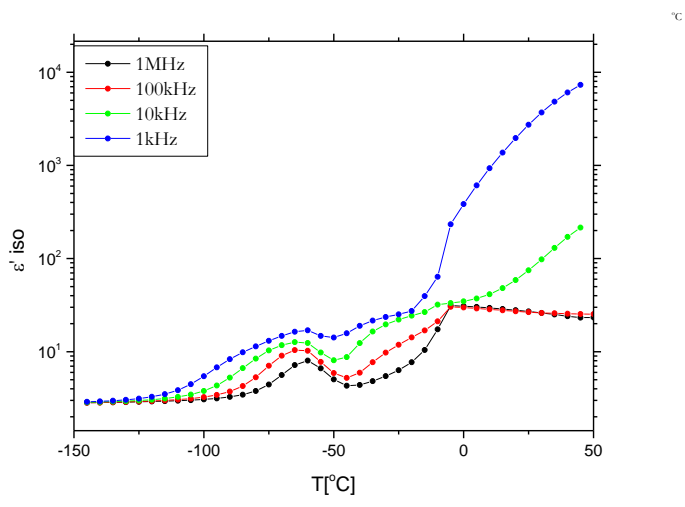


Σχήμα 3.26 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 13wt%

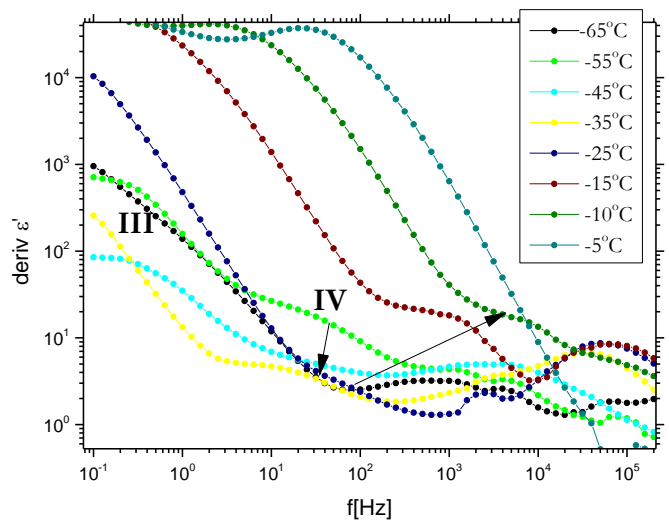


Σχήμα 3.27 Φάσματα DRS διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για τις χαμηλές θερμοκρασίες για δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 13wt%

Στις ισόθερμες μετρήσεις εμφανίζονται μηχανισμοί που ονομάστηκαν σύμφωνα με τη προηγούμενη ενότητα δηλαδή οι I, II, III, και IV. Ο μηχανισμός I εμφανίζεται στους -130°C και παραμένει στο παράθυρο μας μέχρι τους -65°C . Στους -95°C εμφανίζεται ο μηχανισμός II, ενώ οι μηχανισμοί III και IV ακολουθούν στους -65°C και -55°C αντίστοιχα. Ο μηχανισμός III μπορεί και διαβάζεται με τη μέθοδο αυτή για πολύ περιορισμένο εύρος θερμοκρασιών, μέχρι τους -55°C όπου εξασθενεί (σχήμα 3.27). Αυτός ο μηχανισμός φαίνεται να σχετίζεται με τη ψυχρή κρυστάλλωση, όπως και για το διάλυμα με 9wt% υδάτωση. Η ψυχρή κρυστάλλωση συμβαίνει στους -65°C



Σχήμα 3.28 Ισόχρονο διάγραμμα ϵ'' , όπου παρατηρείται η ψυχρή κρυστάλλωση όπως και για το δείγμα με 13wt% υδάτωση

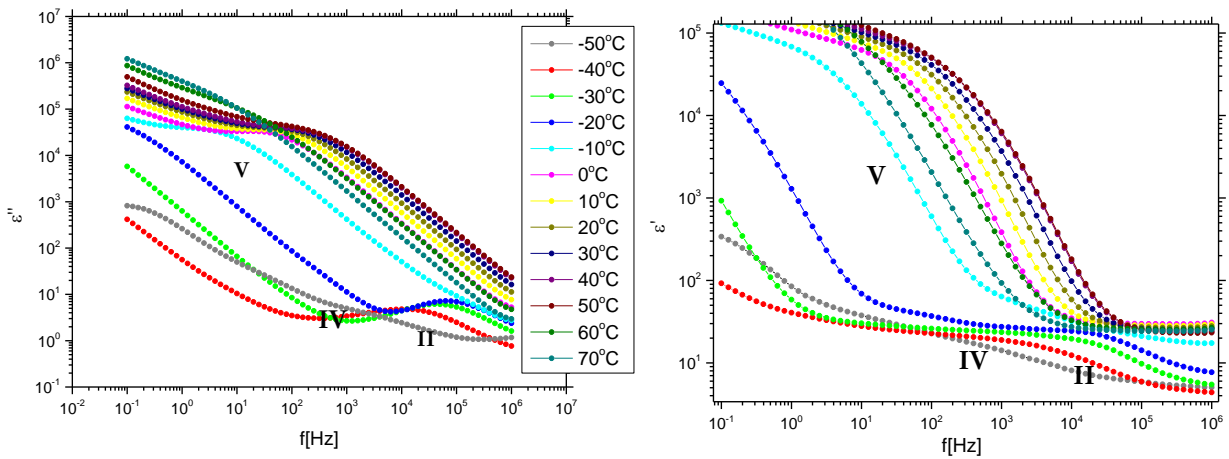


Σχήμα 3.29 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες και για το δείγμα με 13wt% υδάτωση

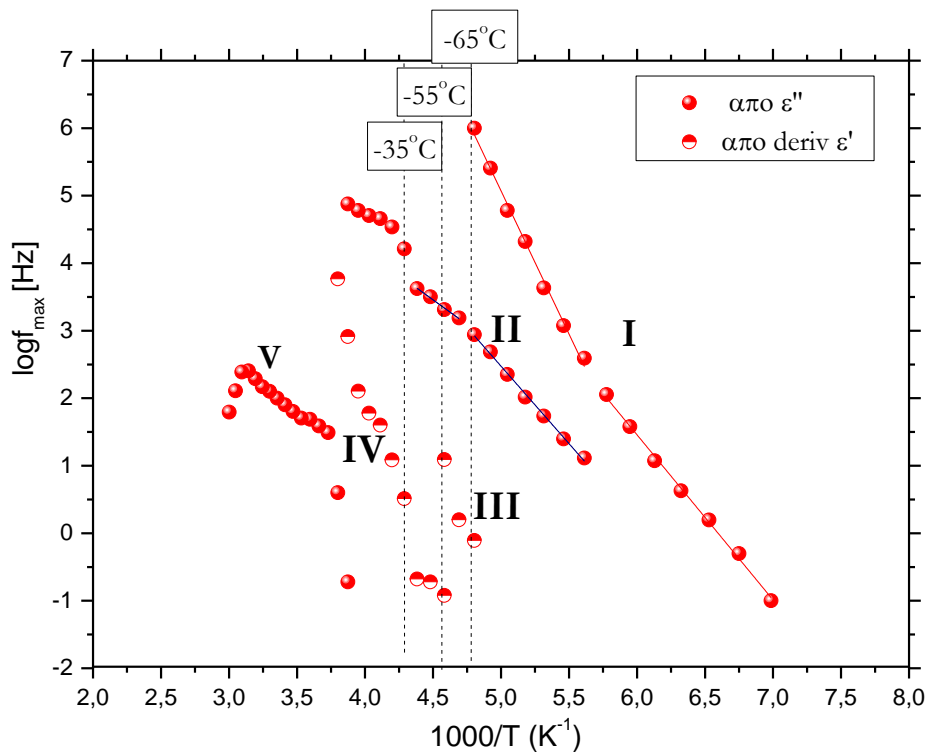
Από το σχήμα 3.29 της παραγώγου φαίνεται ότι και οι δύο μηχανισμοί III, IV παρουσιάζουν μείωση στην ένταση με την άφιξη τους στο παράθυρο μέτρησης μας. Συγκεκριμένα ο μηχανισμός IV συμπεριφέρεται όμοια με αυτό που είδαμε στη προηγούμενη ενότητα, δηλαδή μειώνεται σε ένταση μέχρι τους -30°C , για τους -25°C σχεδόν δεν μπορεί να διαβαστεί ο μηχανισμός, και από τους -20°C μέχρι τους -10°C αυξάνεται η ένταση τους, μέχρι που εξασθενεί (στους -5°C έχει πλέον χαθεί).

Στις υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 3.30), οι μηχανισμοί αποικατάστασης που παραμένουν στο παράθυρο μας είναι ο II μέχρι τους -15°C , και ο IV μέχρι τους -10°C . Πάνω από αυτή τη θερμοκρασία

τήκονται οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν τόσο κατά τη ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση, αυξάνοντας πολύ τη πόλωση στο υλικό μας, ένα φαινόμενο που όπως προαναφέρθηκε επικαλύπτει οποιονδήποτε άλλο μηχανισμό μπορεί να υπάρχει στο εύρος 0 °C έως 70 °C



Σχήμα 3.30 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 13wt% υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες για το δείγμα με 13wt% υδάτωση



Σχήμα 3.31 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα περιεκτικότητας νερού 13wt%

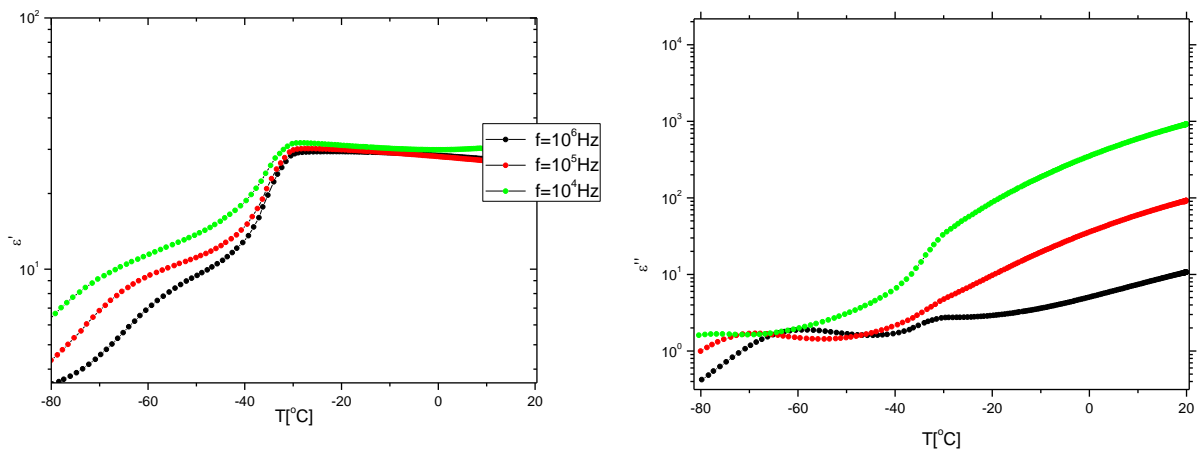
Οι μηχανισμοί αποκατάστασης παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο διάγραμμα Arrhenius του σχήματος 3.31. Ο μηχανισμός I είναι ο πρώτος που εμφανίζεται στους $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ με ενέργεια ενεργοποίησης $0,48\text{ eV}$ (πίνακας 3.8) και τιμή $\log f_0$ $16,2\text{ Hz}$. Στους $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ γίνεται φανερός ο μηχανισμός II με ενέργεια ενεργοποίησης $0,45\text{ eV}$. Η εμφάνιση του μηχανισμού II συνοδεύεται από αλλαγή στη κλίση της ευθείας του μηχανισμού I, δηλαδή αλλαγή στην ενέργεια ενεργοποίησης, με αποτέλεσμα την αύξηση της στα $0,83\text{ eV}$. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία εμφανίζεται ο μηχανισμός III στους $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$, ο οποίος στη προηγούμενη ενότητα έχει συσχετιστεί με τη ψυχρή κρυστάλλωση στο διάλυμα. Στη θερμοκρασία αυτή παρατηρείται μεταβολή στη κλίση του μηχανισμού II, η ενέργεια ενεργοποίησης του οποίου μειώνεται στα $0,27\text{ eV}$. Στους $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ εξασθενεί πλήρως ο μηχανισμός III, και μπαίνει στο παράθυρο μας ο μηχανισμός IV. Στη θερμοκρασία αυτή παρουσιάζει ακόμη μια φορά ο II μεταβολή στη κλίση και απότομη αύξηση σε υψηλότερες συχνότητες, αυτή τη φορά όμως η ενέργεια ενεργοποίησης δεν μπορούσε να υπολογιστεί εφόσον πλέον η συμπεριφορά του μηχανισμού II δεν περιγράφεται πλήρως από την εξίσωση Arrhenius. Ο μηχανισμός IV παρατηρείται μέχρι τους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, και ο V από τους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ περίπου μέχρι τους $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 3.8 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων

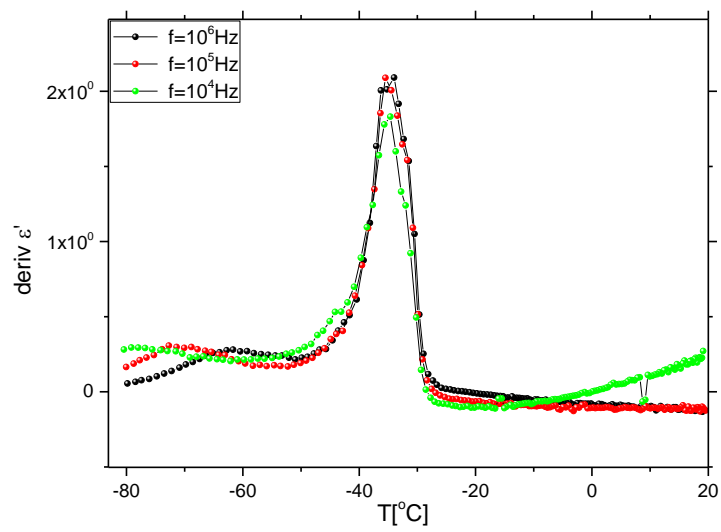
mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
I ₁	0,48	16,2
I ₂	0,83	26,3
Π ₁	0,45	13,9
Π ₂	0,27	10,0

B.ii) 40 wt%

Το δεύτερο και τελευταίο δείγμα στη κατηγορία αυτή, τη κατηγορία δηλαδή όπου τα δείγματα κρυσταλλώνονται κατά τη ψύξη και κατά τη θέρμανση, είναι το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης $40\% \text{ wt}$. Η κρυστάλλωση κατά τη ψύξη φαίνεται στα παρακάτω διαγράμματα, όπου απεικονίζονται τα φάσμα DRS της ράμπας για τις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' και τη διηλεκτρική σταθερά ϵ' . Συγκεκριμένα μπορεί να φανεί σαν σταθερό βήμα στο ϵ' περίπου στους $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ και σαν κορυφή στο ϵ'' . Διακρίνεται επίσης μηχανισμός στις χαμηλές θερμοκρασίες ο οποίος εμφανίζεται περίπου στους $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και μετακινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται η συχνότητα.

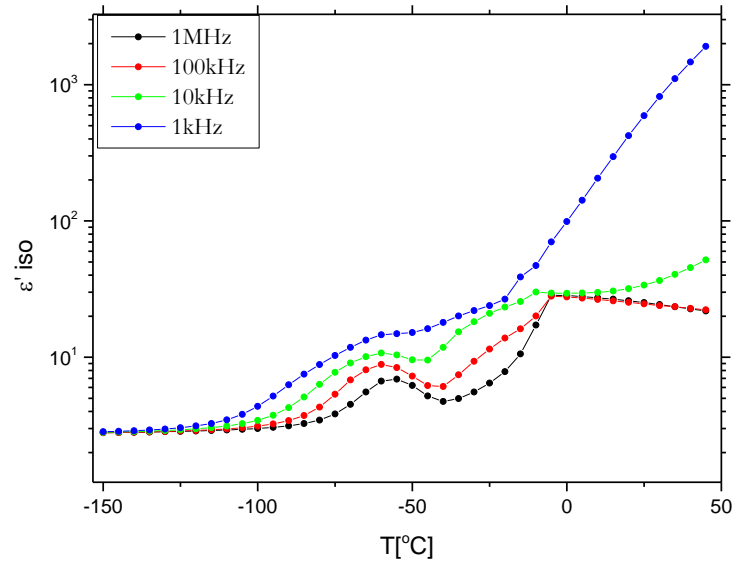


Σχήμα 3.32 Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για δείγμα με περιεκτικότητα σε νερό 40wt%

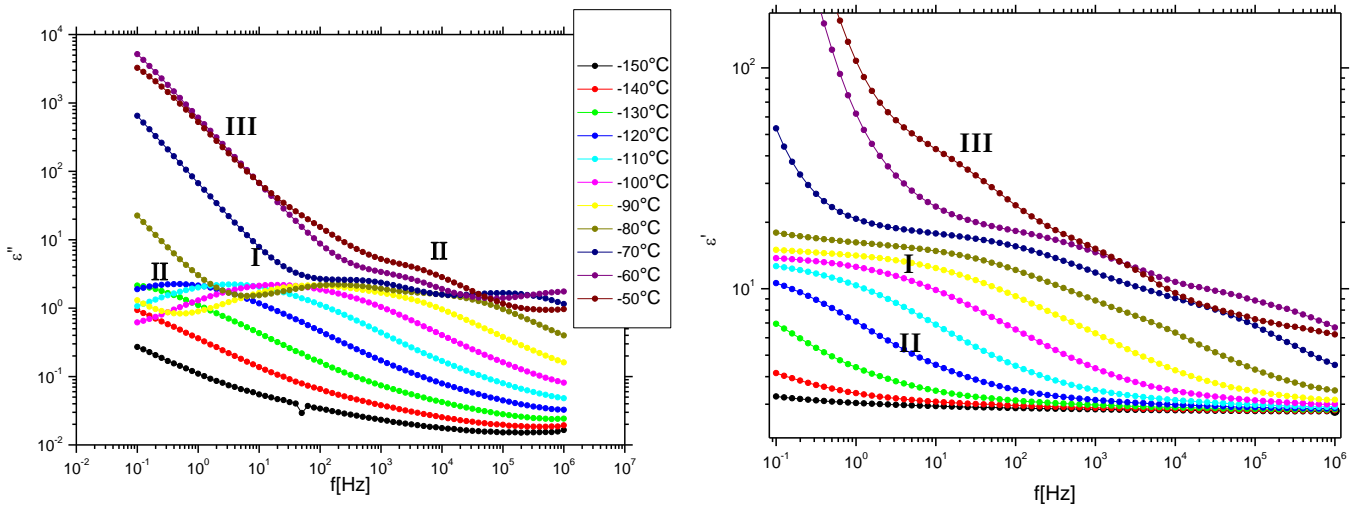


Σχήμα 3.33 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με περιεκτικότητα σε νερό 40wt%

Περνώντας στις ισόθερμες μετρήσεις παρατηρήθηκε η ψυχρή κρυστάλλωση σα κορυφή στους $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ απο το ισόχρονο διάγραμμα της διηλεκτρικής σταθεράς



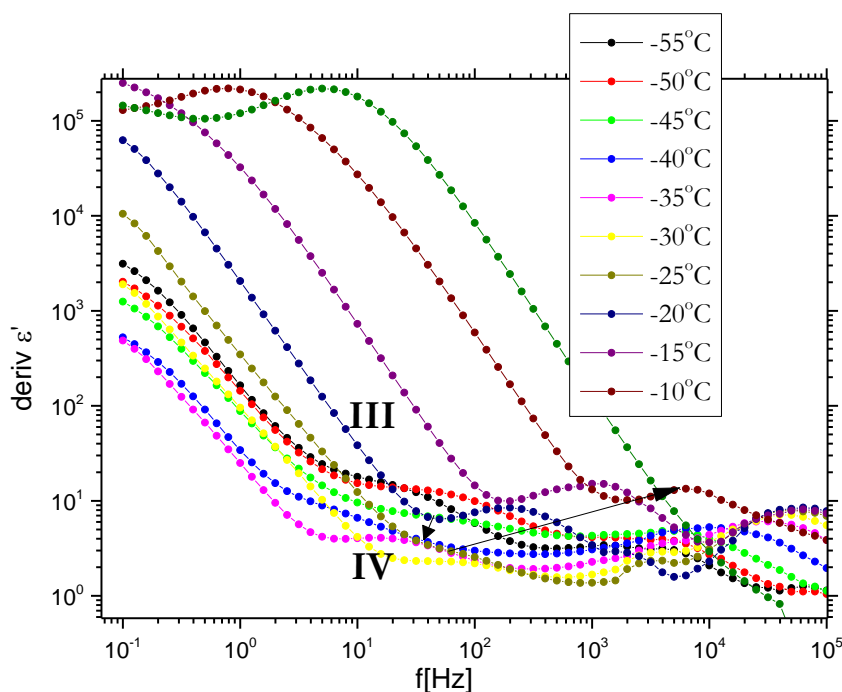
Σχήμα 3.34 Ισόχρονο διάγραμμα ϵ' , όπου παρατηρείται η ψυχρή κρυστάλλωση του διαλύματος για δείγμα με περιεκτικότητα σε νερό 40wt%



Σχήμα 3.35 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 40%wt υδάτωση για τις χαμηλές θερμοκρασίες

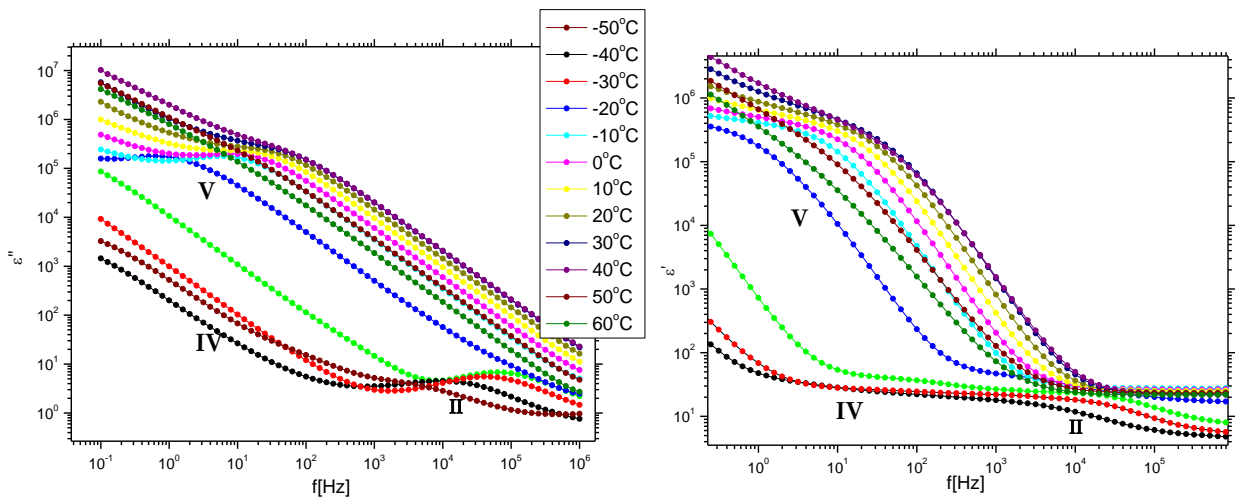
Οι μηχανισμοί στο εύρος θερμοκρασιών -120°C έως -60°C ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα, με βασική διαφορά όμως το γεγονός ότι εμφανίζεται πρώτα ο μηχανισμός που έχει ονομαστεί II, δηλαδή ο πιο αργός από δευτερεύοντες μηχανισμούς, στους -120°C και στη συνέχεια εμφανίζεται ο I στους -95°C . Ο I μένει στο παράθυρο μας μέχρι τους -65°C , ενώ ο II παραμένει για μερικές θερμοκρασίες ακόμη μέχρι τους -45°C . Στους -55°C εμφανίζεται ο μηχανισμός III, του οποίου το εύρος θερμοκρασιών είναι περιορισμένο, μέχρι δηλαδή τους -50°C . Ο μηχανισμός είναι πολύ ασθενής και για την μελέτη του χρειάστηκε συνδυασμός των φασμάτων ϵ'' , ϵ' και $\text{deriv } \epsilon'$. Υπενθυμίζεται ότι ο μηχανισμός III έχει παρατηρηθεί στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής ότι πιθανώς σχετίζεται με τη ψυχρή κρυστάλλωση. Αφού εξασθενήσει ο μηχανισμός III, βλέπουμε στις χαμηλές συχνότητες ο μηχανισμός IV, από τους -45°C έως τους -15°C . Ο IV πάλι μειώνεται σε ένταση, αυτή τη φορά μέχρι τους -30°C , και από τους -25°C μέχρι τους -15°C αυξάνεται σε ένταση.

Η ανάλυση των δύο αυτών μηχανισμών έγινε παρατηρώντας της κορυφές στο $\text{deriv } \epsilon'$ (σχήμα 3.36) και αυτά τα σημεία χρησιμοποιήθηκαν στο διάγραμμα Arrhenius του δείγματος που θα παρουσιαστεί στο τέλος της ενότητας.

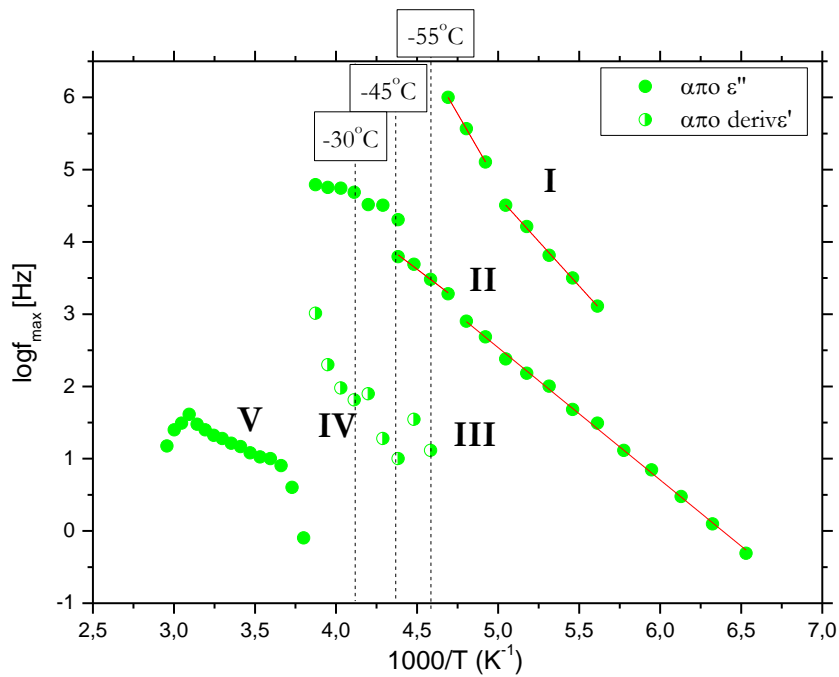


Σχήμα 3.36 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες όπου παρατηρούνται οι μηχανισμοί III και IV για υδάτωση 4wt%

Στο σχήμα 3.34 φαίνονται τα φάσματα για τις υψηλές θερμοκρασίες, όπου βλέπουμε τα τελευταία σημεία του μηχανισμού II στους -45°C και ενώ ο IV στους -5°C έχει χάσει την ένταση του.



Σχήμα 3.37 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 40%wt υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες



Σχήμα 3.38 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα περιεκτικότητας νερού 40%wt

Στο διάγραμμα Arrhenius τους σχήματος 3.38 φαίνονται οι διάφοροι μηχανισμοί αποκατάστασης που παρατηρούνται στο δείγμα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης. Εμφανίζεται στο παράθυρο μας πρώτα ο II, με ενέργεια ενεργοποίησης E_{act} ίση με 0,35 eV. Ο μηχανισμός I αρχικά έχει E_{act} ίση με 0,49eV. Στον II παρατηρείται μικρή μεταβολή στη κλίση στους -65°C , η οποία συμπίπτει με τη πλήρη μετακίνηση του μηχανισμού I έξω από το παράθυρο μέτρησης μας. Περνώντας στη περιοχή που ξεκινάει η ψυχρή κρυστάλλωση ($\sim -60^\circ\text{C}$) εμφανίζεται ο μηχανισμός III και παρατηρείται για δύο

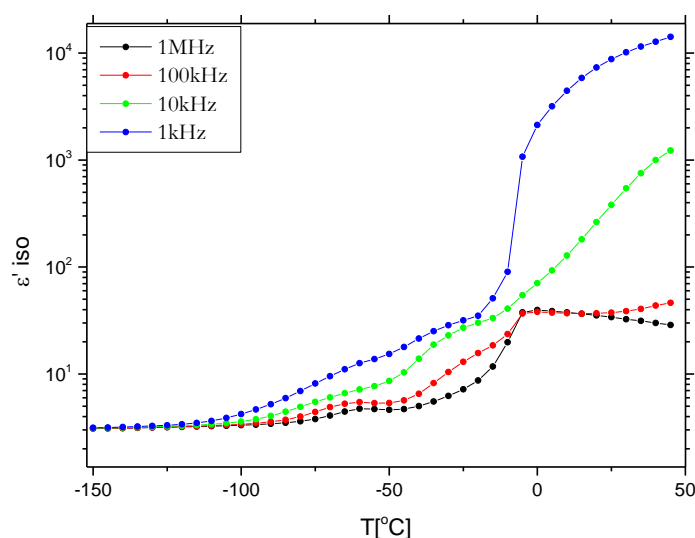
μόνο σημεία, μέχρι τους -50°C , όπου και κυριαρχεί πλέον ο μηχανισμός IV. Αξίζει να υπενθυμιστεί, ότι οι πιο γρήγοροι μηχανισμοί "κινούνται" λόγω του άμορφου νερού, ο III ελαττώνεται λόγω της κρυστάλλωσης και άρα λόγω της περιορισμένης κινητικότητας, ενώ ο IV είτε στο κρυσταλλική μορφή του νερού ή στο πολυμερές το ίδιο. Ο V όπως έχει σχολιαστεί είδη οφείλεται στη τήξη των κρυστάλλων.

Πίνακας 3.9 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων για το διάλυμα με 40%wt υδάτωση.

mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
I ₁	0,49	17
I ₂	0,77	24,2
II ₁	0,35	11,7
II ₂	0,33	11,3

Δ. Δείγματα όπου κρυσταλλώνεται το νερό μόνο κατά τη ψύξη

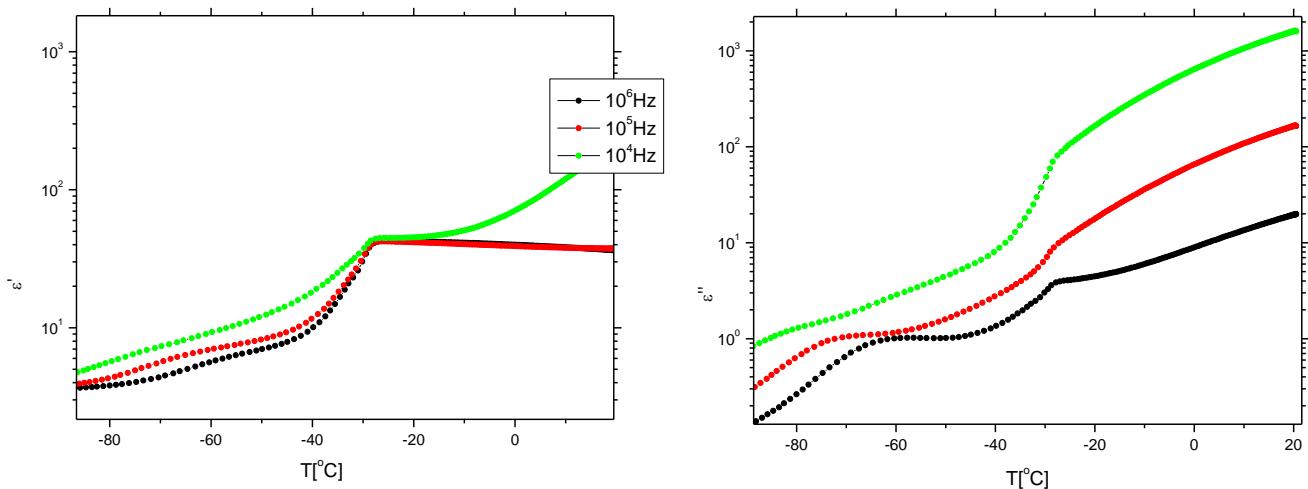
Η τέταρτη ομάδα των δειγμάτων που μελετήθηκαν είναι όλα υλικά που κρυσταλλώνονται μόνο κατά τη ψύξη σύμφωνα με τις διηλεκτρικές μετρήσεις. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι στα ισόχρονα διαγράμματα (σχήμα 3.39) δεν υπάρχουν κορυφές που να υποδεικνύουν κάποιου είδους ψυχρής κρυστάλλωσης, δηλαδή κορυφές οι οποίες θα συνοδεύονταν από πτώσεις στο σήμα.



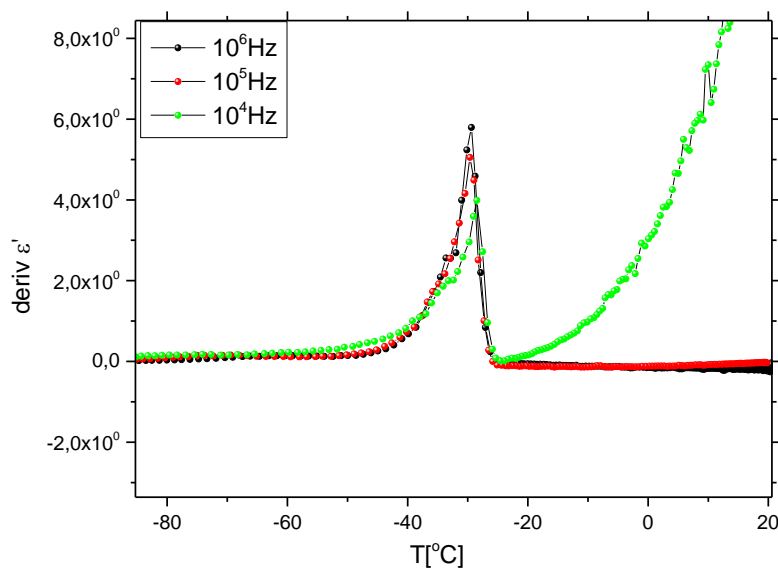
Σχήμα 3.39 Ισόχρονο διάγραμμα της διηλεκτρικής σταθεράς κατά τη θέρμανση για υδατικό διάλυμα 36%wt, το οποίο δεν παρουσιάζει ψυχρή κρυστάλλωση

Δ.ι) 36 wt%

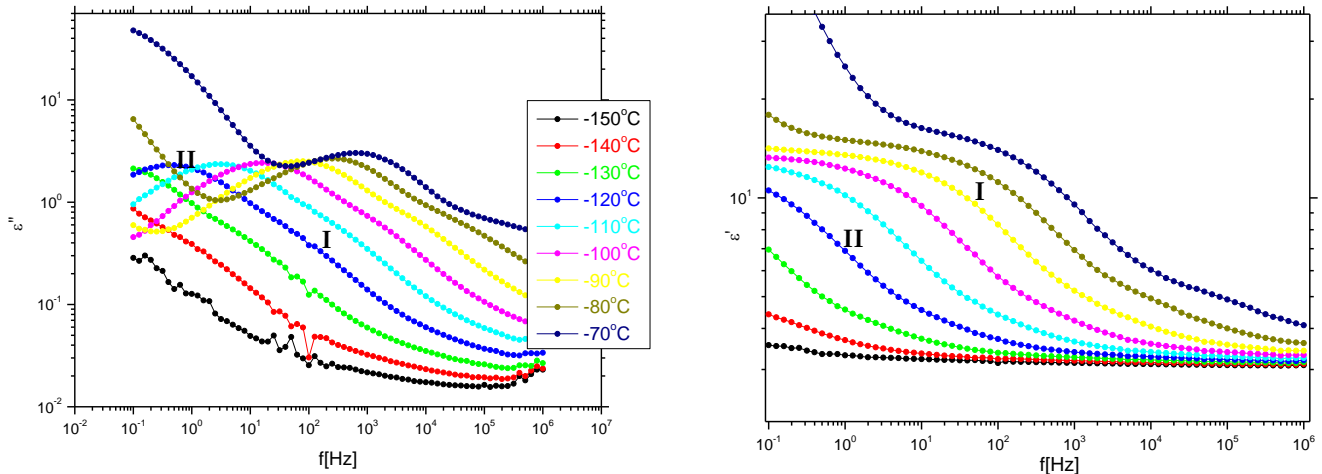
Η κρυστάλλωση του δείγματος με 36%wt υδάτωση φαίνεται στις μετρήσεις ράμπας κατά τη ψύξη ως σταθερό βήμα στη διηλεκτρικής σταθερά ϵ' και ως κορυφές (σε σταθερή θερμοκρασία) στις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' (σχήμα 3.40). Η μετρήσεις ράμπας δείχνουν να λαμβάνει χώρα αυτή η αλλαγή φάσης στους -30°C και δείχνουν επίσης την ύπαρξη μηχανισμού στις χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο μηχανισμός κινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενη τη συχνότητα. Η κρυστάλλωση φαίνεται πιο καθαρά στη παράγωγο της διηλεκτρικής σταθεράς κατά τη ψύξη, σχήμα 3.41.



Σχήμα 3.40. Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για διάλυμα με περιεκτικότητα σε νερό 36%wt

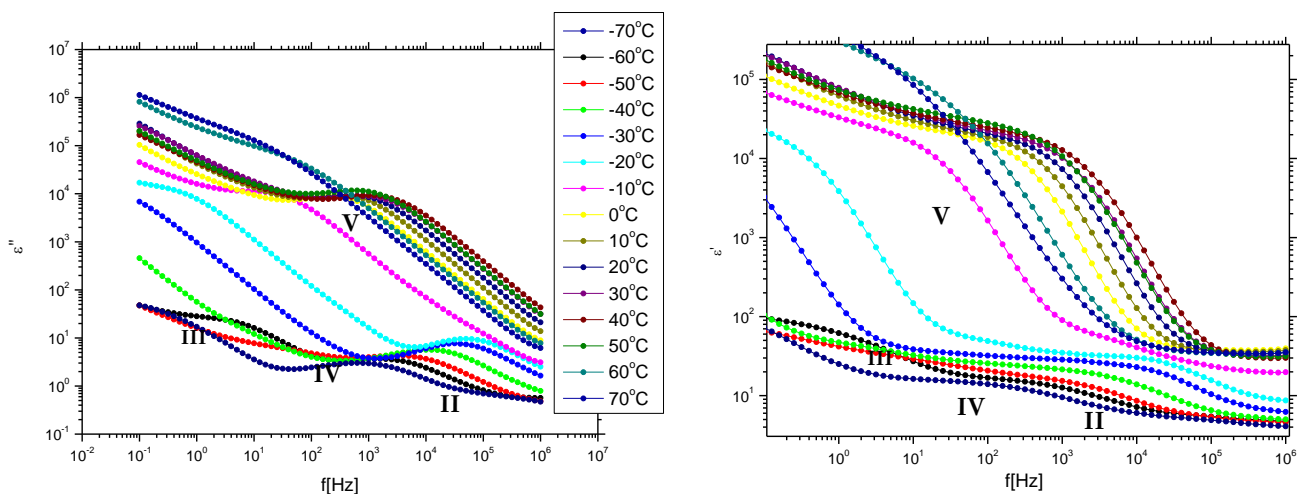


Σχήμα 3.41 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με 36%wt υδάτωση.

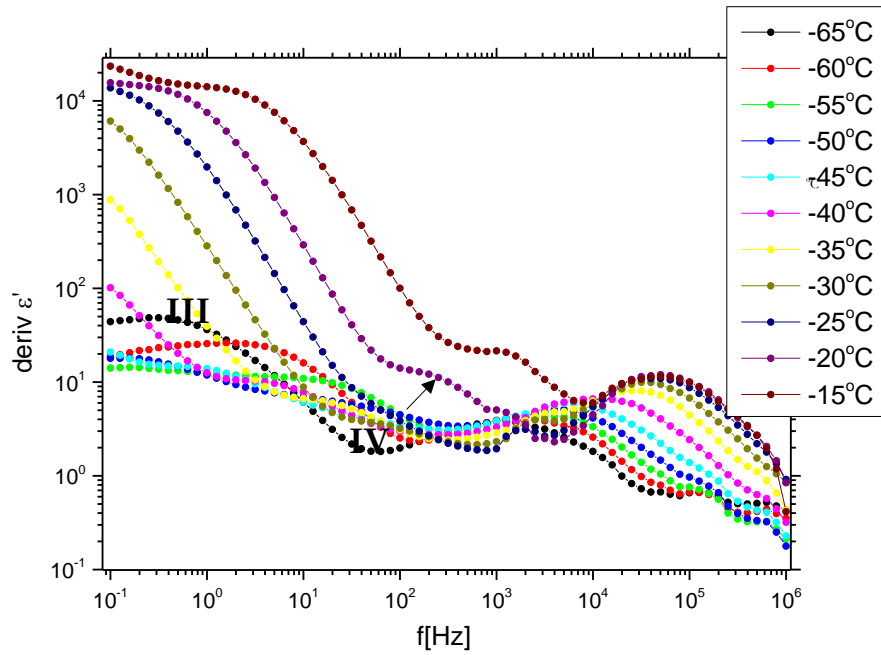


Σχήμα 3.42 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 36%wt υδάτωση για τις χαμηλές θερμοκρασίες

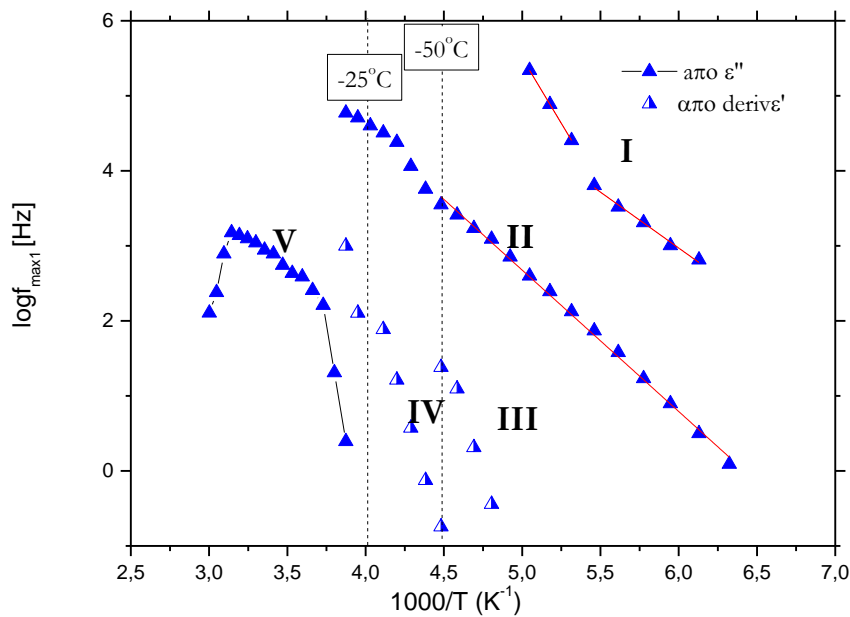
Οι ισόθερμες μετρήσεις αρχίζουν και παίρνουν διαφορετική μορφή πλέον, με τους δύο πιο γρήγορους μηχανισμούς να έχουν πιο ευρείες και πλατιές κορυφές. Στους -120°C εμφανίζεται πρώτος ο μηχανισμός II, ενώ λίγες θερμοκρασίες μετά, σε υψηλότερη συχνότητα, μπάνει και ο μηχανισμός I στο παράθυρο μας. Ο I μένει μέχρι τους -75°C . Προχωρώντας στις υψηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 3.43) ο μηχανισμός II παραμένει και μετατοπίζεται προς τις υψηλές συχνότητες. Στους -65°C εμφανίζεται ο III μέχρι τους -50°C , και στους -50°C μέχρι τους -15°C βλέπουμε τον IV. Ενώ ο III περιορίζεται στις χαμηλές συχνότητες, ο IV επεκτείνεται μέχρι τις μεσαίες συχνότητες (10^3 Hz). Οι εντάσεις και των δύο μηχανισμών μειώνονται από τη στιγμή που εμφανιστούν στο παράθυρο συχνοτήτων μας, αλλά όπως και στα προηγούμενα διαλύματα, ο IV ανακάμπτει στους -20°C . Αυτή η μεταβολή στις εντάσεις των δύο μηχανισμών μπορεί να φανεί καλύτερα στο σχήμα 3.44 της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς



Σχήμα 3.43 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 36wt% υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες



Σχήμα 3.44 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες όπου παρατηρούνται οι μηχανισμοί III και IV.



Σχήμα 3.45 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα περιεκτικότητας νερού 36wt%

Κοιτώντας το διάγραμμα Arrhenius (σχ.3.45) η βασική διαφορά από τα προηγούμενα διαλύματα είναι ότι ενώ ο μηχανισμός I παρουσιάζει αλλαγή στην ενέργεια ενεργοποίησης από 0,29 eV σε 0,6eV, ενώ ο II παρουσιάζει σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης για μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Η εμφάνιση του III στο παράθυρο μας (στους -65 °C) δεν συνοδεύεται από αλλαγή κλίσης του II όπως

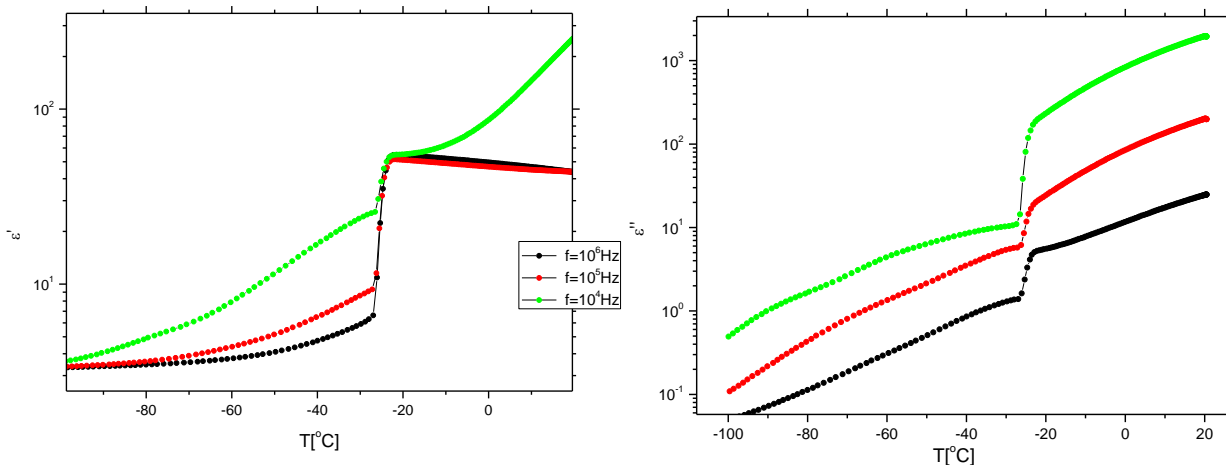
είδαμε στα στις προηγούμενες ενότητες. Καθώς "σβήνει" ο III, εμφανίζεται ο IV στους -50°C , ο οποίος όπως αναφέρθηκε παρουσιάζει αυξομειώσεις στην ένταση. Στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή παρουσιάζει μεταβολή στη μορφή ο II και πλέον δεν ακολουθεί την εξίσωση Arrhenius.

Πίνακας 3.10 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων για το διάλυμα με 36wt% υδάτωση.

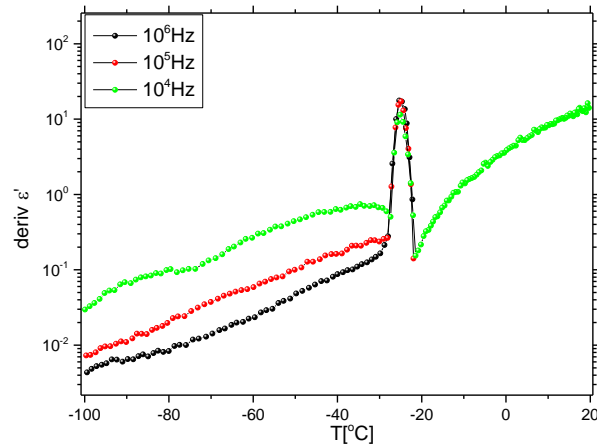
mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
I ₁	0,29	11,9
I ₂	0,69	22,9
Π ₁	0,35	12,1

Δ.ii) 38 wt%

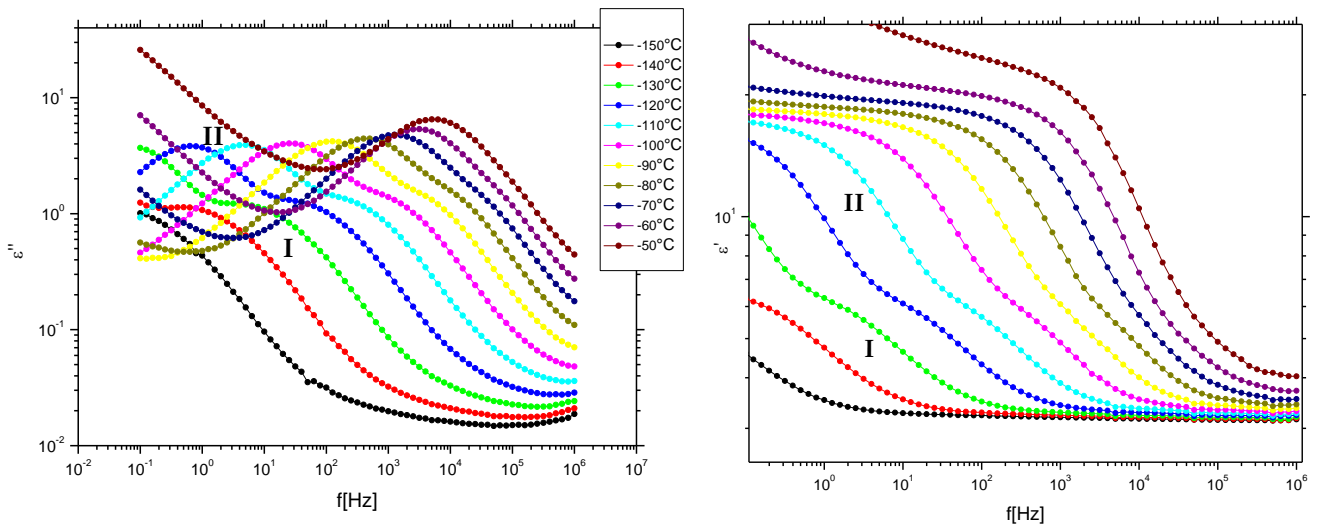
Η κρυστάλλωση του δείγματος με 38wt %υδάτωση φαίνεται στις μετρήσεις ράμπας κατά τη ψύξη ως σταθερό βήμα στη διηλεκτρικής σταθερά ϵ' και ως κορυφές (σε σταθερή θερμοκρασία) στις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' (σχήμα 3.46). Οι μετρήσεις ράμπας δείχνουν να λαμβάνει χώρα αυτή η αλλαγή φάσης στους -25°C και δείχνουν επίσης την ύπαρξη μηχανισμού στις χαμηλές θερμοκρασίες. Αυτός ο μηχανισμός κινείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αυξανόμενη τη συχνότητα. Η κρυστάλλωση φαίνεται έντονα στη παράγωγο της διηλεκτρικής σταθεράς κατά τη ψύξη, σχήμα 3.47.



Σχήμα 3.46 Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για διάλυμα με περιεκτικότητα σε νερό 38%wt

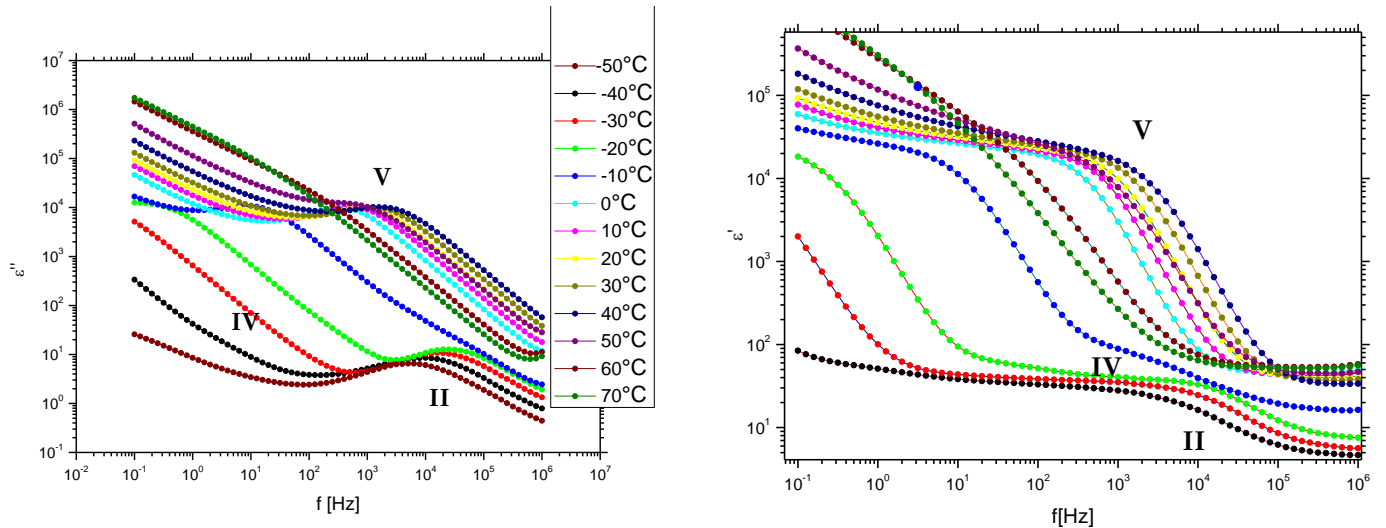


Σχήμα 3.47 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με 38%wt υδάτωση.



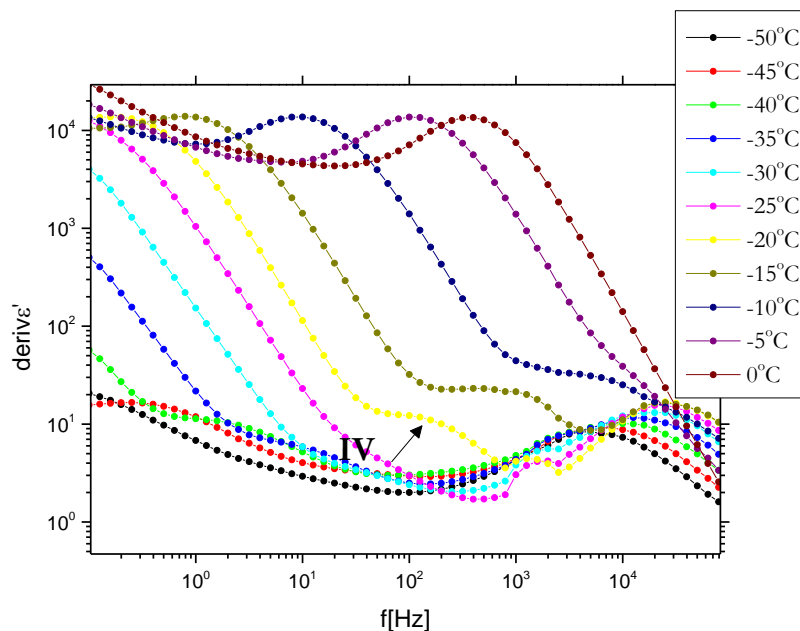
Σχήμα 3.48 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 38%wt υδάτωση για τις χαμηλές θερμοκρασίες

Οι δύο πιο γρήγοροι μηχανισμοί, I και II, εκτείνονται πλέον σε πολύ ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, όπως και επίσης σε πολύ ευρύ φάσμα συχνοτήτων. Ξεκινάνε και οι δύο σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρές συχνοότητες ($10^{-1}, 10^0$ Hz) συνεχίζοντας ομαλά μέχρι τις υψηλές ($10^4, 10^5$ Hz). Στον II παρατηρείται αλλαγή στη κλίση στους -80 °C, όπου και σταματάμε να παρατηρούμε τον I. Μηχανισμός III δεν καταγράφεται. Ο μηχανισμός IV εξακολουθεί να εμφανίζεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, αλλά εδώ στους -45 °C.



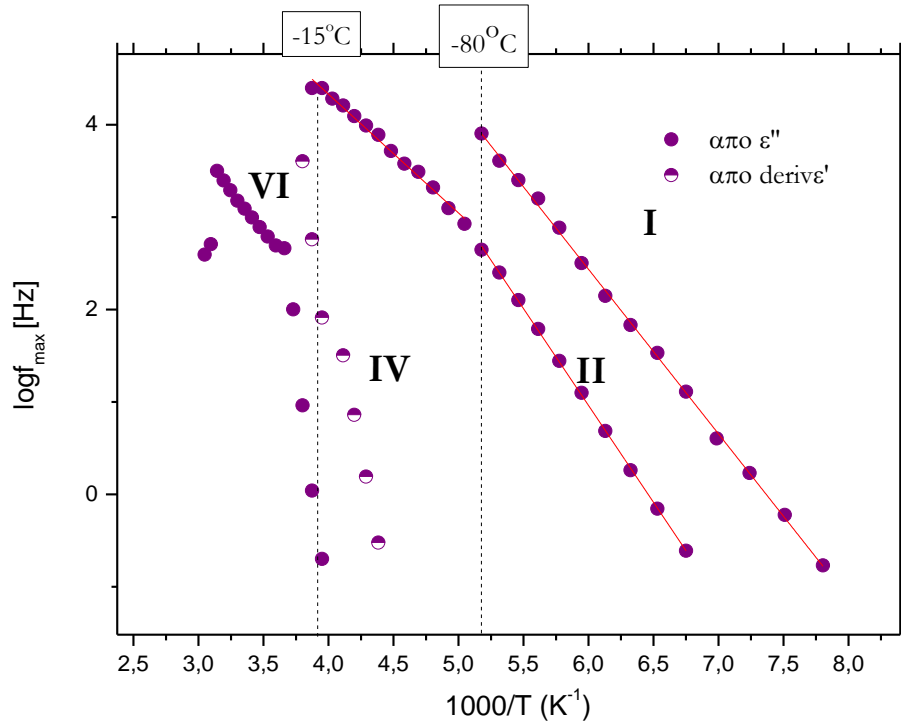
Σχήμα 3.49 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 38%wt υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες

Και για αυτό το ποσοστό η ένταση του IV μειώνεται τι στιγμή που μπει στο παράθυρο μας στους -45°C , φτάνει ένα ελάχιστο στους -30°C , και αυξάνεται μέχρι τους -5°C , όπου και επικαλύπτεται λόγω της τήξης των κρυστάλλων. Αναλυτικότερα φαίνονται τα παραπάνω στο σχήμα 3.50 της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς.



Σχήμα 3.50 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες όπου παρατηρείται ο μηχανισμός IV

Στο διάγραμμα Arrhenius (σχ.3.51), ο μηχανισμός I εμφανίζεται σχεδόν στην αρχή της μέτρησης, δηλαδή στους -145°C μέχρι τους -80°C , με ενέργεια ενεργοποίησης $0,35\text{ eV}$. Σε αυτή τη θερμοκρασία αλλάζει κλίση ο II, ο οποίος έχει ενέργεια ενεργοποίησης ίσης με $0,41\text{ eV}$ και μετά την αλλαγή μειώνεται στα $0,25\text{ eV}$. Όσον αφορά τον μηχανισμό IV (-45°C έως -10°C), παρουσιάζονται μικρές μεταβολές του μηχανισμού στους -15°C φεύγει από το παράθυρο μέτρησης ο μηχανισμός II.



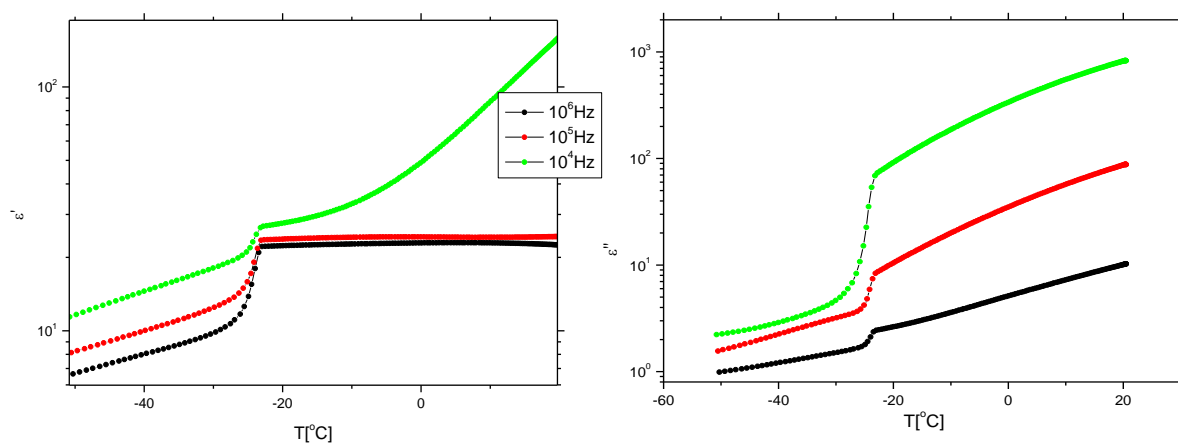
Σχήμα 3.51 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 38%wt

Πίνακας 3.11 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων για το διάλυμα με 38%wt υδάτωση.

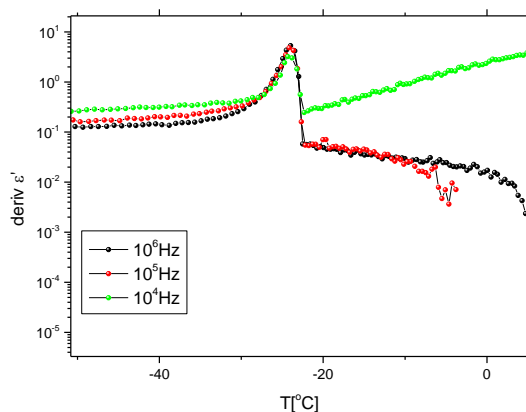
mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$
I ₁	0,35	13,1
II ₁	0,41	13,5
II ₂	0,25	9,5

iii) 44 wt%

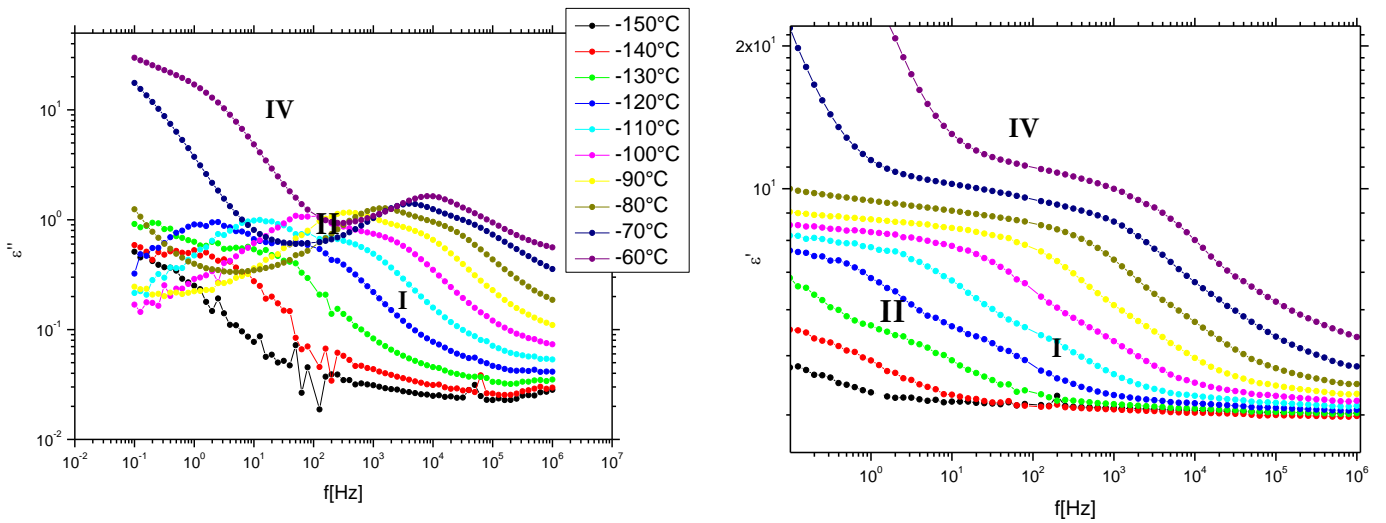
Η κρυστάλλωση κατά τη ψύξη του δείγματος με 44wt% υδάτωση φαίνεται στις μετρήσεις ράμπας ως σταθερό βήμα στη διηλεκτρικής σταθερά ϵ' και ως κορυφές (σε σταθερή θερμοκρασία) στις διηλεκτρικές απώλειες ϵ'' (σχήμα 3.52). Σύμφωνα με τις ράμπες, οι κρυστάλλωση συμβαίνει περίπου στους -25°C . Λόγο προβλημάτων με τον ρυθμό ψύξης, η ψύξη έγινε μέχρι τους -50°C και άρα δεν μπορούμε να αποφανθούμε από αυτά τα φάσματα για τυχόν μηχανισμούς στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η κρυστάλλωση φαίνεται έντονα στη παράγωγο της διηλεκτρικής σταθεράς κατά τη ψύξη, σχήμα 3.53



Σχήμα 3.52. Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για διάλυμα με περιεκτικότητα σε νερό 44wt%

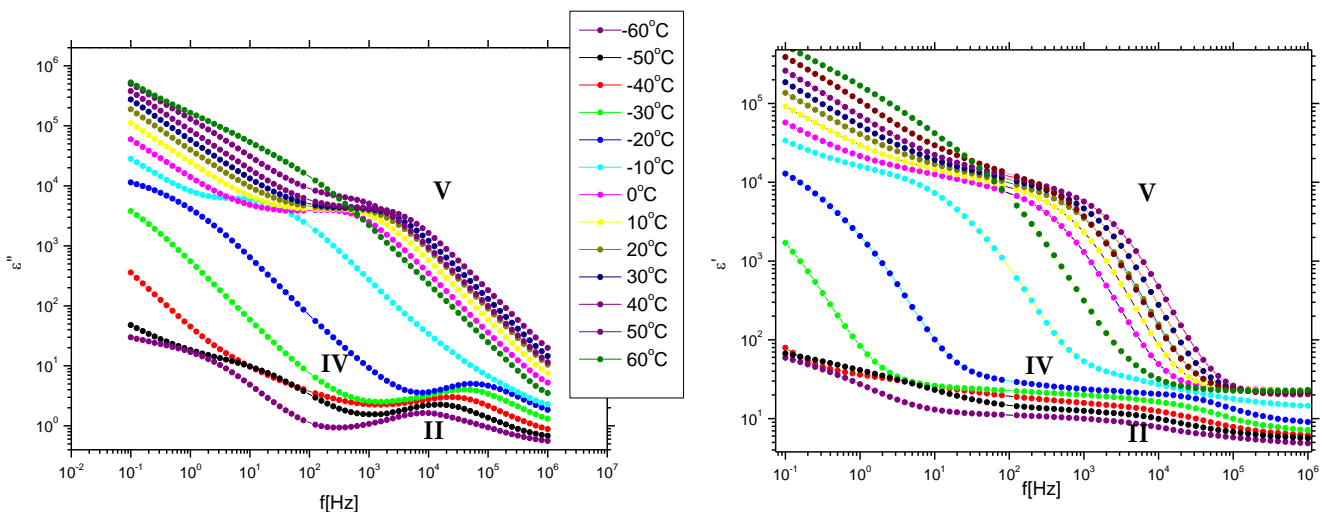


Σχήμα 3.53 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με 44wt% υδάτωση.



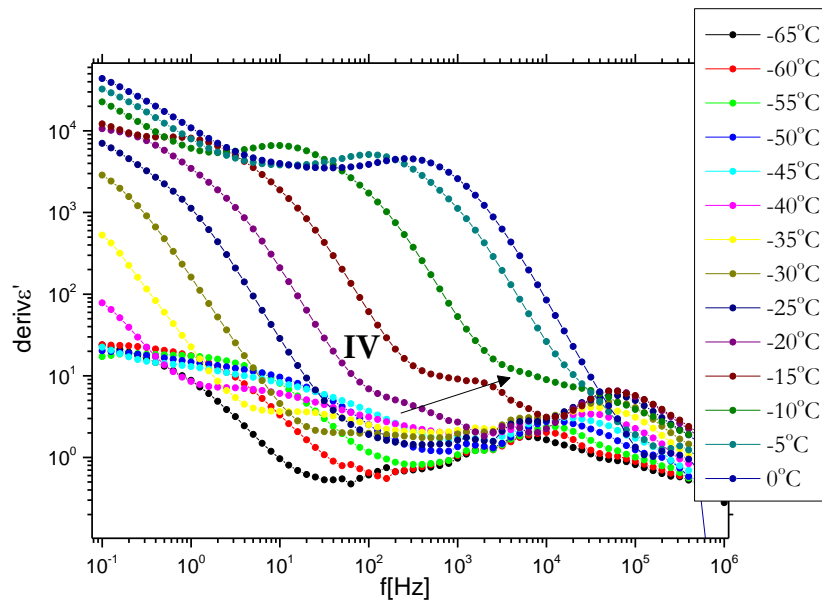
Σχήμα 3.54 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 44%wt υδάτωση για τις χαμηλές θερμοκρασίες

Όσον αφορά τις ισόθερμες μετρήσεις, οι μηχανισμοί I και II παρατηρούνται μαζί στους -120°C , με τον I να κινείται στις υψηλότερες συχνότητες. Μένει στο παράθυρο μας μέχρι τους -70°C ο μηχανισμός I. Στο Σχήμα 3.53 μπορεί να δει κανείς τον μηχανισμό IV στους -60°C , ο οποίος έχει εμφανιστεί στους -65°C . Στις υψηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 3.55) βλέπουμε πώς ο II παραμένει για αρκετές θερμοκρασίες ακόμη (-15°C) και κινείται στις υψηλές συχνότητες, ενώ ο IV κινείται σε μεσαίες συχνότητες, επίσης μέχρι τους -15°C .

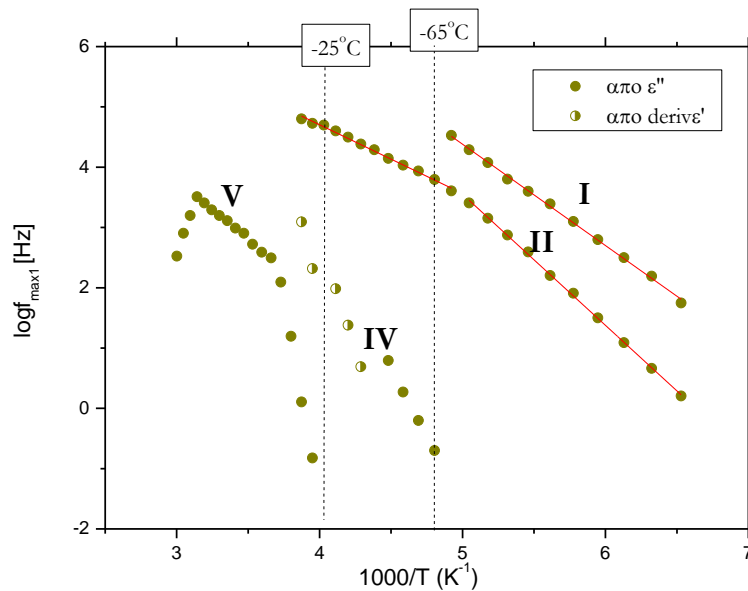


Σχήμα 3.55 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 44wt% υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες

Ο μηχανισμός IV συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο που έχει εξηγηθεί και προηγουμένως. Με την εμφάνιση του στο παράθυρο μας (-65°C) μειώνεται η ένταση του καθώς μέχρι στους -25°C , πτώση η οποία ακολουθείται με αύξηση της έντασης μέχρι τους -10°C . Αυτή η μεταβολή φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (σχήμα 3.56)



Σχήμα 3.56 Διάγραμμα της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς για επιλεγμένες θερμοκρασίες όπου παρατηρείται ο μηχανισμός IV για δείγμα υδάτωσης 44wt%



Σχήμα 3.57 Διάγραμμα Arrhenius για το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 44wt%

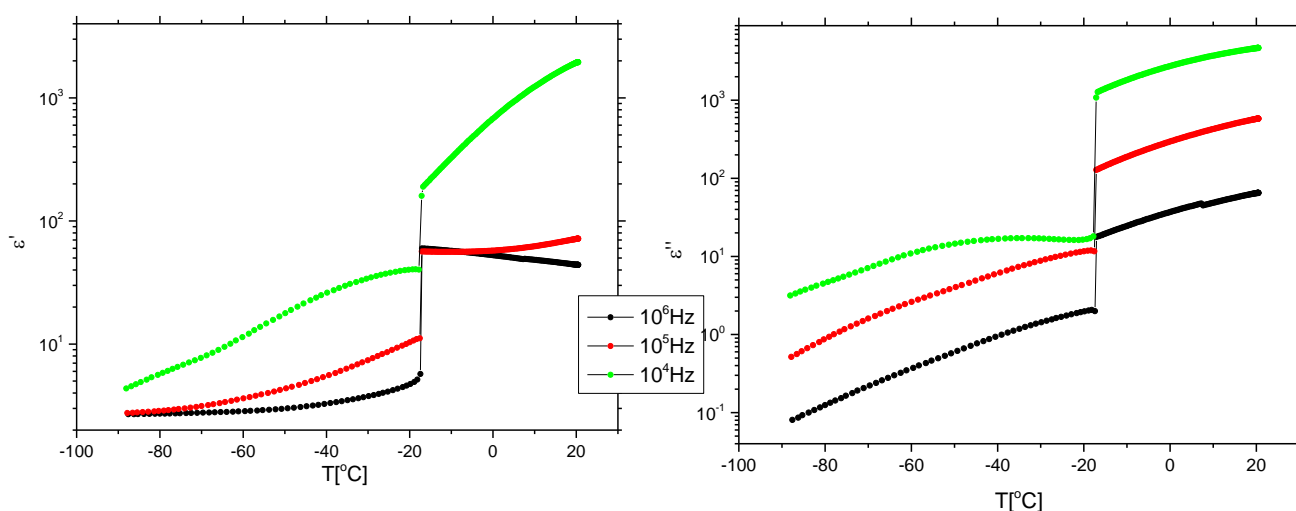
Πίνακας 3.12 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συχνοτήτων για το διάλυμα με 44%wt υδάτωση.

mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$
I	0,32	12,8
II ₁	0,44	14,4
II ₂	0,22	9,3

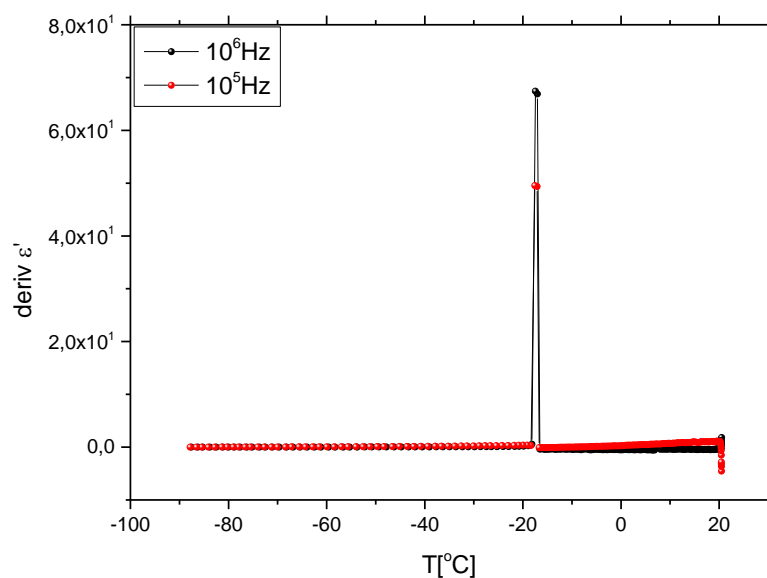
Ο μηχανισμός I εμφανίζεται στους -120°C με ενέργεια ενεργοποίησης ίση με $0,32\text{ eV}$ η οποία παραμένει σταθερή. Τον παρατηρούμε μέχρι τους -70°C , όπου και αλλάζει η κλίση του μηχανισμού II, μειώνοντας έτσι την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού από $0,44\text{ eV}$ σε $0,22\text{ eV}$ (κατά το ήμισυ δηλαδή). Ο μηχανισμός IV εμφανίζεται στους -65°C και η μεταβολή στην ένταση προκύπτει γύρω στους -25°C , όπου και βλέπουμε στο διάγραμμα Arrhenius μικρές μεταβολές στον μηχανισμό.

iv) 58 wt%

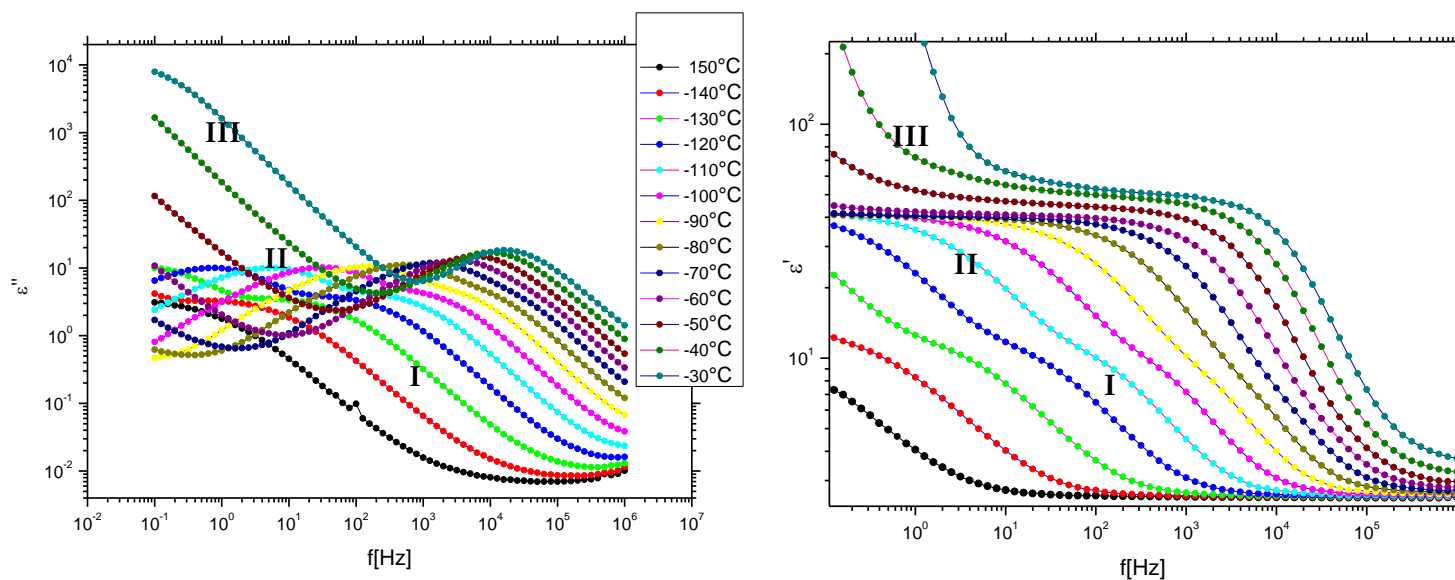
Το τελευταίο δείγμα της κατηγορίας αυτής, είναι το δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 58wt%. Στις ράμπες (σχήμα 3.58), η κρυστάλλωση συμβαίνει περίπου στους -18°C , με πολύ μεγάλη ένταση, η οποία φαίνεται ακόμη πιο έντονα στη παράγωγο της διηλεκτρικής σταθεράς κατά τη ψύξη, σχήμα 3.59.



Σχήμα 3.58 Διηλεκτρικό φάσμα ϵ' και ϵ'' από τις μετρήσεις ράμπας για διάλυμα με περιεκτικότητα σε νερό 58wt%



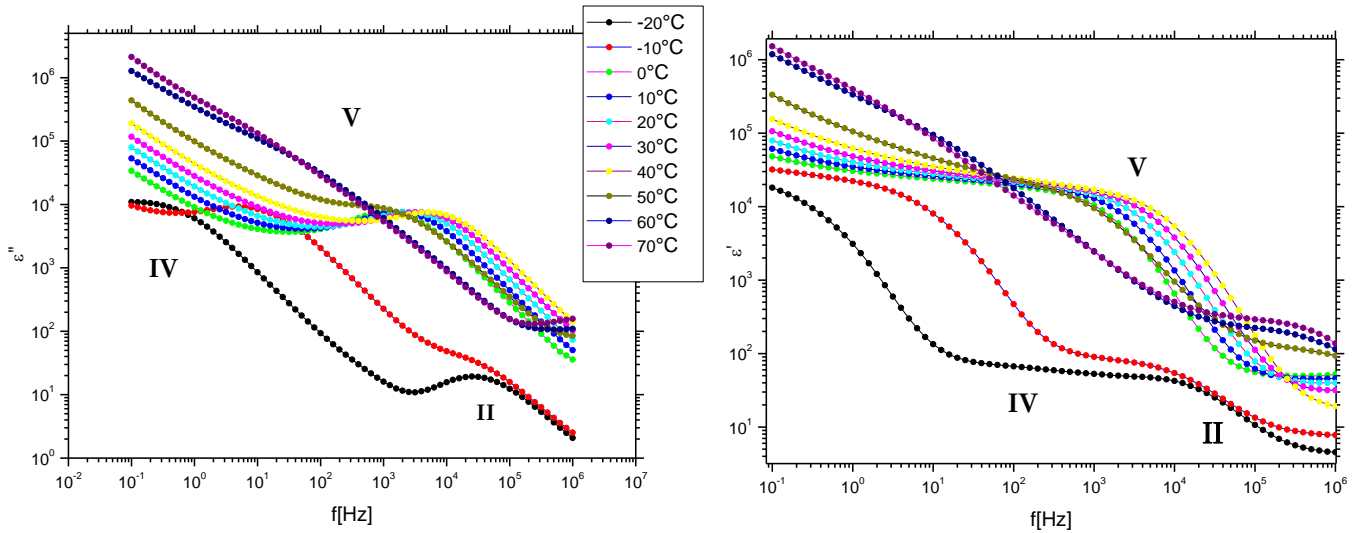
Σχήμα 3.59 Παράγωγος της διηλεκτρικής σταθεράς $\text{deriv } \epsilon'$ που προέκυψε κατά τη ψύξη για δείγμα με 58wt% υδάτωση.



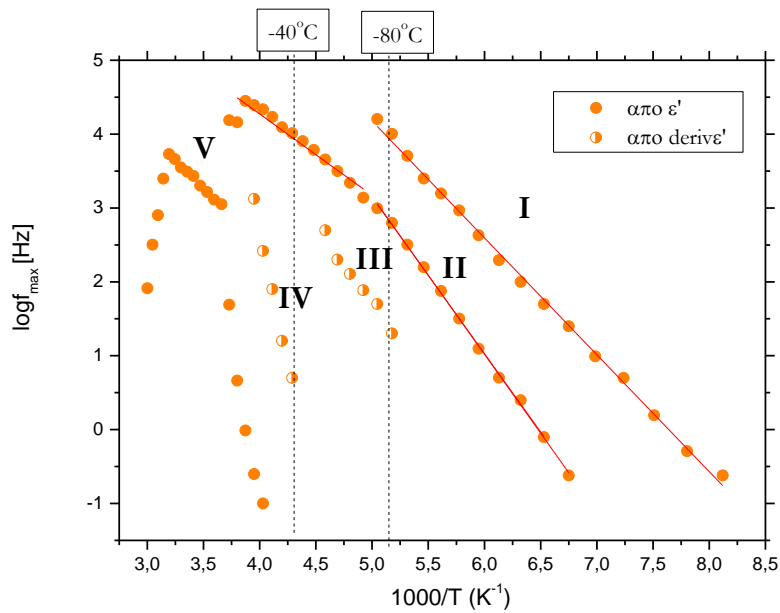
Σχήμα 3.60 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 44wt% υδάτωση για τις χαμηλές θερμοκρασίες

Στα φάσματα DRS των ισόθερμων μετρήσεων (σχήματος 3.60) παρουσιάζονται οι τρεις μηχανισμοί στις χαμηλές θερμοκρασίες, I, II, III. Ο μηχανισμός I εμφανίζεται από την αρχή στους -150°C και μένει στο παράθυρο μας μέχρι τους -75°C και κινείται προς τις υψηλές συχνότητες, ενώ ο II

εμφανίζεται στους -125°C μέχρι τους -10°C και κινείται σε λίγο πιο χαμηλές συχνότητες από τον I. Στη συνέχεια εμφανίζεται ο μηχανισμός II στους -80°C μέχρι τους -55°C , και μετά ο IV στους -40°C μέχρι τους 0°C .



Σχήμα 3.61 Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' και διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' για το δείγμα με 44wt% υδάτωση για τις υψηλές θερμοκρασίες

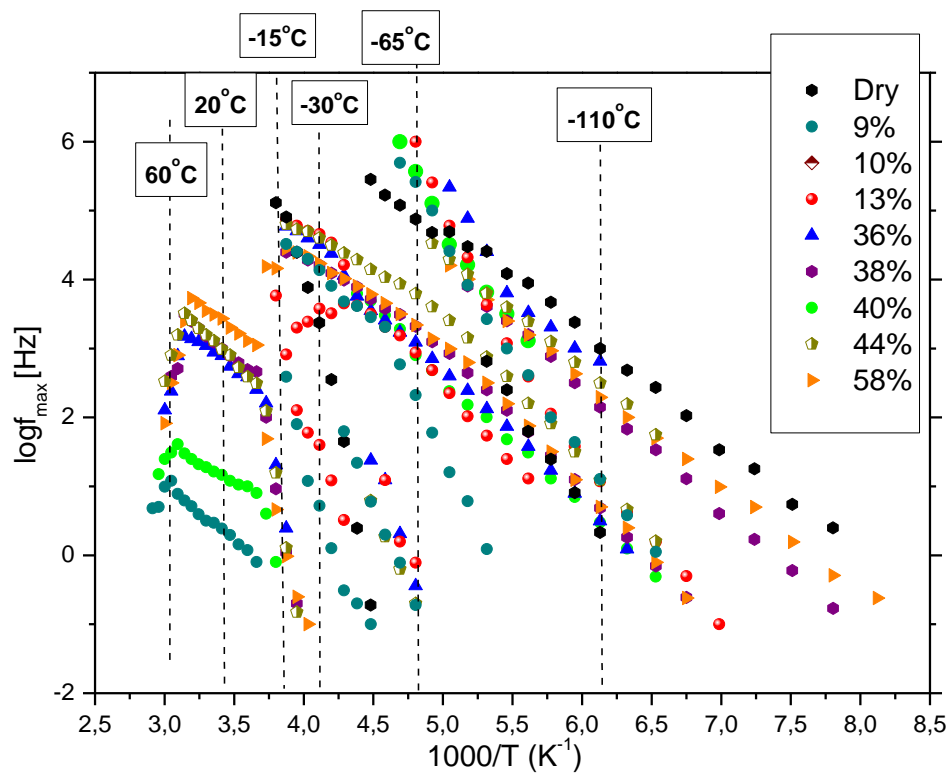


Σχήμα 3.62 Διάγραμμα Arrhenius για δείγμα με ποσοστό υδάτωσης 58wt%

Πίνακας 3.13 μηχανισμοί I,II με την ενέργεια ενεργοποίησης του κάθε μηχανισμού και το σημείο τομής με τον άξονα των συγγοτήτων για το διάλυμα με 58%wt υδάτωση.

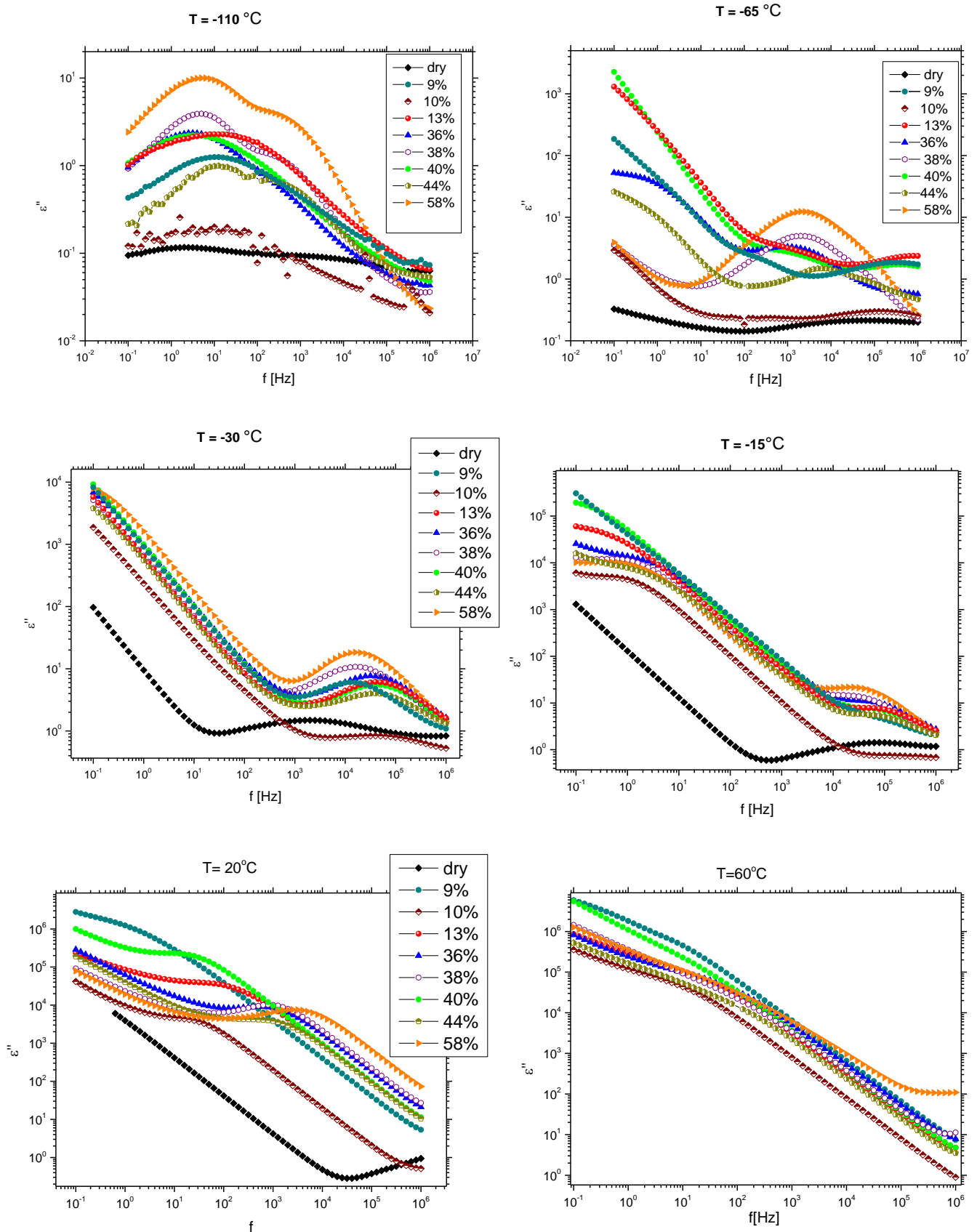
mechanism	E_{act} (eV)	$\log f_0$ [Hz]
I	0,32	12,1
II ₁	0,42	13,8
II ₂	0,26	8,6

Συγκριτικά αποτελέσματα DRS



Σχήμα 3.63 Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius για όλα τα δείγματα

Σχήμα 3.64 Συγκριτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών για τις διάφορες θερμοκρασίες του διαγράμματος Arrhenius



3.4 Πειραματικά αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός

3.4.1 Εισαγωγή

Στη τελευταία ενότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων θα αναλυθούν οι μετρήσεις που διεξήχθησαν στο τμήμα φυσικής του Πολυτεχνείου του Μονάχου (Technische Universität München). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν Dynamic Light Scattering (DLS), η φύση της οποίας περιγράφηκε σε προηγούμενη ενότητα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σκοπός της μεθόδου αυτής είναι ο προσδιορισμός της υδροδυναμικής ακτίνας (*hydrodynamic radius*, R_h), της ακτίνας δηλαδή των μυκιλλίων (*micelles*) και της ακτίνας των συσσωμάτων (*aggregates*) στο διάλυμα.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε όλα τα δείγματα ήταν η εξής

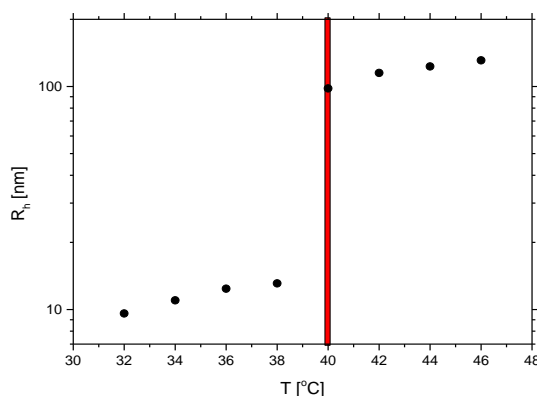
- κάθε διάλυμα θερμάνθηκα από τους 32 °C έως τους 46°C, με βήμα 2 °C
- για κάθε θερμοκρασία μετρήθηκαν οι γωνίες 70° έως 130° με βήμα 10°
- για τις θερμοκρασίες κάτω από τη μετάβαση, το δείγμα μετρήθηκε μια φορά για 3 λεπτά, ενώ για θερμοκρασίες πάνω από τη μετάβαση το δείγμα μετρήθηκε για 2 λεπτά.

3.4.2 Ανάλυση

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για δύο συμπολυμερή, το P(S₉-MDEGA₃₆₀-S₉) και το P(S₉-MDEGA₆₀₁-S₉). Η μόνη τους διαφορά είναι το μήκος του υδρόφιλου PMDEGA, το οποίο στο δεύτερο συμπολυμερές είναι διπλάσιο.

1. P(S₉-MDEGA₃₆₀-S₉)

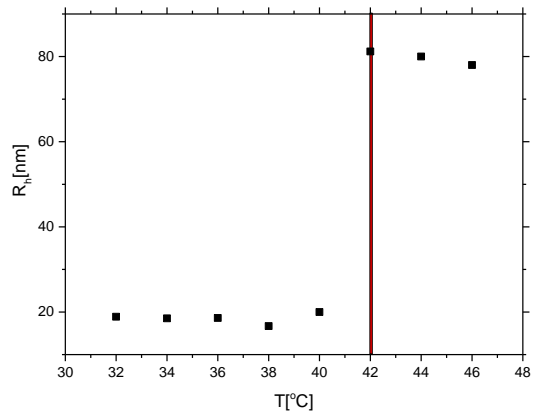
T [°C]	R _h [nm]
32	9,6
34	11
36	12,4
38	13,1
T_{trans} = 40	98
42	115
44	123
46	131



Σχήμα 3.65 Μεταβολή της υδροδυναμικής ακτίνας με τη θερμοκρασία για το συμπολυμερές P(S₉-MDEGA₃₆₀-S₉). T_{trans} παρατηρήθηκε στους 40°C

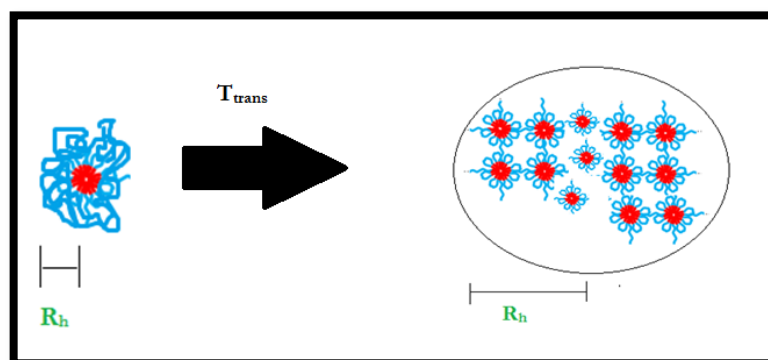
2. P(S₉-MDEGA₆₀₁-S₉)

T [°C]	R _h [nm]
32	18,9
34	18,5
36	18,6
38	16,7
40	20
T_{trans}=42	81,2
44	80
46	78



Σχήμα 3.66 Μεταβολή της υδροδυναμικής ακτίνας με τη θερμοκρασία για το συμπολυμερές P(S₉-MDEGA₆₀₁-S₉) . T_{trans} παρατηρήθηκε στους 42°C.

Στους πίνακες και στα διαγράμματα φαίνονται οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) των μικκυλίων πριν τη θερμοκρασία μετάβασης (T_{trans}) και η ακτίνα των συσσωμάτων μετά. Για το P(S₉-MDEGA₃₆₀-S₉) οι τιμές κυμαίνονται γύρω στα 10nm πριν τη μετάβαση, ενώ μετά αυξάνεται στα 120nm (σχηματική αναπαράσταση σχήμα 3.65) . Για P(S₉-MDEGA₆₀₉-S₉) τα μικκύλια έχουν R_h ~20 nm αρχικά και μετά τη μετάβαση τα συσσωματώματα R_h ~80 nm



Σχήμα 3.68 Σχηματική αναπαράσταση των μικκυλίων για $T < T_{trans}$ και των συσσωμάτων για $T > T_{trans}$

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα

4.1 Θερμική συμπεριφορά

- **Υαλώδης Μετάβαση**

Από τις μετρήσεις με τη τεχνική DSC βρέθηκε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g μειώνεται με αύξηση του ποσοστού νερού μέχρι το ποσοστό υδάτωσης 30 wt% για τα οποία το νερό δεν κρυσταλλώνεται. Για ποσοστά μεγαλύτερα από 30 wt% , όπου το νερό κρυσταλλώνεται, η T_g είναι ανεξάρτητη από το ποσοστό νερού και λίγους βαθμούς ψηλότερη της T_g^0 (θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης πολυμερούς). Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πέραν του 30%wt η T_g δεν εξαρτάται πλέον από τη ποσότητα νερού στο διάλυμα. Είδαμε επίσης ότι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ΔC_p αρχικά αυξάνεται, υποδεικνύοντας ότι το νερό που προστίθεται λειτουργεί ως πλαστικοποιητής, αυξάνοντας την κινητικότητα του πολυμερούς και μειώνοντας έτσι τη T_g . Για υδατώσεις όμως πάνω από 30%wt τα μόρια νερού αρχίζουν και λειτουργούν περιοριστικά, μιας και δημιουργούνται κρύσταλλοι, μειώνοντας έτσι τη κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας, με αποτέλεσμα να βλέπουμε μείωση στο ΔC_p .

- **Κρυστάλλωση, τήξη του νερού**

Για ποσοστό υδάτωσης 8-10%wt δεν παρατηρείται κρυστάλλωση του νερού. Για ποσοστό υδάτωσης 11-28%wt, παρατηρείται κρυστάλλωση του νερού μόνο κατά τη θέρμανση. Το νερό στα δείγματα με ποσοστό υδάτωσης 36 και 38 %wt κρυσταλλώνεται τόσο κατά τη ψύξη όσο κατά τη θέρμανση. Τέλος, για ποσοστά υδάτωσης 40 έως 58%wt παρατηρείται κρυστάλλωση του νερού μόνο κατά τη ψύξη.

Για τα ποσοστά 36 έως 44%wt παρατηρήθηκαν δύο κορυφές κρυστάλλωσης κατά τη ψύξη, κάτι που πιθανώς να οφείλεται στην ύπαρξη δύο διαφορετικών κρυσταλλιτών. Από τις δύο κορυφές αυτή που εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία φαίνεται να παραμένει σταθερή περίπου στους -45°C , υποδεικνύοντας ότι ίσως για σε αυτές της υδατώσεις υπάρχει μια ομάδα

νερού που κρυσταλλώνεται ανεξάρτητα. Όσον αφορά τη κορυφή κρυστάλλωσης στις υψηλές θερμοκρασίες, αυτή μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης.

Η θερμοκρασία τήξης των κρυσταλλινών μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης του δείγματος, από το οποίο συμπεραίνουμε ότι οι κρύσταλλοι του νερού είναι καλύτερης ποιότητας ή/και μεγαλύτερου μεγέθους.

- **Θερμοκρασία μετάβασης**

Παρατηρήθηκε για τα ποσοστά υδάτωσης πάνω από 36%wt αλλά και για το δείγμα με υδάτωση 15wt%. Σε όλες τις περιπτώσεις, το φαινόμενο της μετάβασης ήταν αντιστρεπτό. Δεν παρατηρήθηκε σημαντική υστέρηση για κανένα από τα παραπάνω ποσοστά. Η θερμοκρασία μετάβασης βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης.

4.2 Διηλεκτρική συμπεριφορά

- **Κρυστάλλωση του νερού**

Παρατηρήθηκε η κρυστάλλωση του νερού κατά τη ψύξη και η τήξη του κατά τη θέρμανση ως απότομη αλλαγή στο πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' , η οποία ήταν ανεξάρτητη από τη συχνότητα.

- **Μηχανισμοί αποκατάστασης**

Στο πολυμερές παρατηρήθηκαν δύο δευτερεύοντες μηχανισμοί σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και ο κύριος μηχανισμός α που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση. Στα υδατωμένα δείγματα παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί (I και II, με σειρά αύξησης θερμοκρασίας) ανεξάρτητα από τη κατάσταση στην οποία βρίσκεται το νερό στο δοκίμιο, που οφείλονται είτε στη συνδυασμένη κίνηση πολυμερικών αλυσίδων και μορίων νερού, είτε στη κίνηση μορίων νερού. Ο μηχανισμός I παρουσιάζει συμπεριφορά Arrhenius. Για χαμηλά ποσοστά νερού αλλάζει ενέργεια ενεργοποίησης περίπου στους -95°C για όλα τα δοκίμια από 0,5 σε 0,7 eV. Για υψηλά ποσοστά ο μηχανισμός έχει σε όλη τη περιοχή θερμοκρασιών σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 0,3 eV. Ο μηχανισμός II παρουσιάζει επίσης συμπεριφορά Arrhenius. Για χαμηλά ποσοστά (κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση) η ενέργεια ενεργοποίησης μειώνεται με αύξηση του ποσοστού και για όλα τα ποσοστά παίρνει

μικρότερες τιμές πάνω από τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης του νερού κατά τη θέρμανση. Για υψηλότερα ποσοστά νερού (κρυστάλλωση κατά τη ψύξη) η ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη του ποσοστού νερού και μειώνεται για θερμοκρασίες πάνω από -70°C .

Από τη μελέτη των φασμάτων των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' προέκυψαν τα διαγράμματα Arrhenius όπου παρουσιάζονται οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης που ενεργοποιούνται κατά τη μέτρηση DRS. Οι βασικοί μηχανισμοί που παρατηρούνται για όλες τις υδατώσεις ονομάστηκαν I και II, και μπήκαν στο παράθυρο μας στις χαμηλές θερμοκρασίες, ξεκινώντας από τις χαμηλές συχνότητες και μπορούσαμε να τους διαβάσουμε μέχρι τις υψηλές. Συγκεκριμένα και οι δύο μηχανισμοί παρουσίασαν αλλαγή στην ενέργεια ενεργοποίησης (παρατηρήθηκε στο διάγραμμα Arrhenius ως αλλαγή στη κλίση) για τις περισσότερες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι η κλίση του πιο γρήγορου μηχανισμού δεν μεταβάλλεται για τα υψηλά ποσοστά υδάτωσης.

4.3 Δυναμική σκέδαση φωτός

Με τη μέθοδο αυτή μελετήθηκαν δύο συμπολυμερή, τα $\text{P}(\text{S}_9\text{-MDEGA}_{360}\text{-S}_9)$ και το $\text{P}(\text{S}_9\text{-MDEGA}_{601}\text{-S}_9)$, όπου το δεύτερο έχει διπλάσιο μήκος του υδρόφιλου PMDEGA. Οι διαφορές που προέκυψαν μεταξύ των δύο δειγμάτων είναι οι εξής: πρώτον, το μέγεθος των μυκιλλίων του $\text{P}(\text{S}_9\text{-MDEGA}_{360}\text{-S}_9)$ κάτω από τη θερμοκρασία μετάβασης είναι μικρότερο κατά το ήμισυ από το μέγεθος των μυκιλλίων του $\text{P}(\text{S}_9\text{-MDEGA}_{601}\text{-S}_9)$. Δεύτερον, η μετάβαση για το πρώτο δείγμα παρατηρήθηκε σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή που παρατηρήθηκε στο $\text{P}(\text{S}_9\text{-MDEGA}_{601}\text{-S}_9)$. Τρίτον, το μέγεθος των συσσωμάτων που δημιουργούνται μετά τη μετάβαση του συμπολυμερούς με μικρότερο υδρόφιλο μέρος είναι *μεγαλύτερα* αυτών του συμπολυμερούς με μακρότερο υδρόφιλο μέρος.

Βιβλιογραφία

- [1] H. Kojima, F. Tanaka, *Cooperative Hydration Induces Discontinuous Volume Phase Transition of Cross-Linked Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in Water*, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 5103–5113, 2010
- [2] A. Ben-Naim, *Molecular theory of water and aqueous solutions. Part I: understanding water*, World Scientific Publishing, Singapore, 2009
- [3] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, 2003
- [4] A. van den Beukel, J. Sietsma, *The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon*, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, pp. 383-389, 1990
- [5] E. Cabane, X. Zhang, K. Langowska, C.G. Palivan, W. Meier, *Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications in Nanomedicine*, *Biointerphases*, vol. 7, article 9, 2012
- [6] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*, Springer, New York, 1985
- [7] R. Liu, M. Fraylich, B.R. Saunders, *Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications*, *Coll. & Pol. Science*, vol. 287, issue 6, pp. 627-643, 2009
- [8] A. Miasnikova, A. Laschewsky, *Influencing the Phase Transition Temperature of Poly(methoxy diethylene glycol acrylate) by Molar Mass, End Groups, and Polymer Architecture*, *J. Pol. Sc. part A*, vol. 50, issue 16, pp. 3313-3323, 2012
- [9] M.A. Ward, T.K. Georgiou, *Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications*, *Polymers*, vol. 3, 1215-1242, 2011
- [10] N. Yamada, T. Okano, H. Sakai, F. Karikusa, Y. Sawasaki, Y. Sakura, *Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells*, *Macromolecular Rapid Communications*, vol.11, issue 11, pp. 571-576, 1990
- [11] J.M. Sturtevant, *Biochemical Applications of Differential Scanning Calorimetry*, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, vol. 38, pp. 468-488, 1987
- [12] R.L. Blaine, *Determination of Polymer crystallinity by DSC*, TA Instruments, New Castle DE, USA
- [13] D. Fragiadakis, *Experimental studies of the structure-properties relationships in polymer nanocomposites*, PhD Thesis, National Technical University of Athens, 2006
- [14] P. Pissis, *Τεχνικές Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [15] C.J.F. Bottcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarization, vol. 2: Dielectrics in Time -Dependent Fields*, Elsevier, The Netherlands, 1980
- [16] K. Kyriakos, *Study of the molecular mobility of adsorbed polymer (polydimethylsiloxane-PDMS) on the surface of composite oxide of silica matrix and grafted zirconia*, PhD Thesis, National Technical University of Athens, 2011
- [17] P. Russo, *A practical Minicourse in Dynamic Light Scattering*, Louisiana State University, 2012

[18] International Organisation for Standardisation (ISO), *Methods for Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon Correlation Spectroscopy*, 1996.

[19] J. Jakes, Czech. J. Phys., B38, 1305, 1988

[20] G.H. Chen, A.S., Hoffman, *A new temperature and pH responsive copolymer for possible use in protein conjugation*, Macromol. Chem. Phys., vol.196, 1251-1259, 1995

[21] E.J. Donth, *Glass transition: Relaxation dynamics in liquids and disordered materials*, vol. 48 Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag, New York, 2001