



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ**  
**ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ**  
**ΠΟΛΥ (ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ**  
**ΠΡΟΠΑΝΟΛΗΣ) – b – ΠΟΛΥ**  
**(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ ΟΛΙΓΟ**  
**– ΔΙΟΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ)**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΑΠΕΡΔΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ**

Διπλωματούχου Μηχανικό Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ:**

A. Κυρίτσης

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019**



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

**"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"**

**ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ**  
**ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ**  
**ΠΟΛΥ (ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ**  
**ΠΡΟΠΑΝΟΛΗΣ) – b – ΠΟΛΥ**  
**(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ ΟΛΙΓΟ**  
**– ΔΙΟΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ)**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΑΠΕΡΔΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗΣ**

Διπλωματούχου Μηχανικό Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:**

Α. Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. Κοντού, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Σ. Βουγιούκα, Επίκουρη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

**ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2019**

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά των αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών πολύ (μεθακρυλικού εστέρα της προπανόλης) – b – πολύ (μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο – αιθυλενογλυκόλης) (*PHPMA – b – POEGMA*) σε διάφορα ποσοστά υδάτωσης. Τα συμπολυμερή αυτά συντέθηκαν από την υποψήφια διδάκτορα Άννα Καρατζά κατά τη διάρκεια της μεταπτυχιακής της εργασίας.

Σκοπός της εργασίας αυτής ήταν η διερεύνηση της υαλώδους μετάβασης και της θερμικής απόκρισης των συμπολυμερών με την επίδραση του ποσοστού υδάτωσης στο συμπολυμερές. Έτσι παρασκευάστηκαν δείγματα σε εύρος υδατώσεων και μελετήθηκε η δυναμική τους και οι μεταπτώσεις φάσης.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Spectroscopy, DSC*) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (*Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS*).

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DSC προέκυψε ο τρόπος εξάρτησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από την περιεκτικότητα σε νερό. Επίσης, στα δείγματα παρατηρήθηκε το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και της τήξης του νερού σε υψηλά ποσοστά υδάτωσης.

Όσον αφορά την τεχνική DRS, με εφαρμογή εναλλασσόμενου πεδίου στο προς μελέτη δείγμα λήφθηκαν πληροφορίες για τους μηχανισμούς αποκατάστασης.

## ABSTRACT

In this master thesis we investigated the thermal and dielectric behavior of amphiphilic poly (methacrylate) - b - poly (oligo - ethylene glycol methacrylate) (*PHPMA - b - POEGMA*) copolymer at various hydration ratios. These copolymers were synthesized by Candidate Doctor Anna Karatza during her postgraduate work.

The purpose of this work was to investigate the glass transition and the thermal response of the copolymers by the effect of the hydration percentage on the copolymer. Thus, samples were prepared over a wide range of hydration levels and their dynamics and phase transitions were studied.

The techniques used were Differential Scanning Calorimetry (*DSC*) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (*DRS*).

The analysis of the results of the *DSC* technique revealed how the glass transition temperature depends on the water content. Also, samples of crystallization and melting of water were observed at high hydration rates.

With regard to the *DRS* technique, by applying an alternating field to the sample to be studied, information on the recovery mechanisms was obtained

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Διηλεκτρικών Υλικών του τομέα Φυσικής της Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2018 – 2019 υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Απόστολου Κυρίτση.

Αρχικά, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα αυτής της εργασίας, κ. Απόστολο Κυρίτση, τόσο για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου τη διεξαγωγή αυτής της πειραματικής εργασίας όσο και για το ενδιαφέρον του για την πορεία εξέλιξης της, τις συμβουλές και τις παρατηρήσεις του καθώς και στην καθοριστική συμβολή του στην κατανόηση από μέρους μου των πειραματικών αποτελεσμάτων αλλά και γενικότερα για το περιεχόμενο της μελέτης.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης και στην υποψήφια διδάκτορα Όλγα Βασιλειάδη, για την καθοδήγησή της καθ' όλη την πειραματική διαδικασία και για τις πολύτιμες υποδείξεις της κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας και για την άψογη συνεργασία.

Ένα ακόμα ευχαριστώ οφείλω στον ερευνητή Δρ. Αστέριο Πίσπα, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την παραχώρηση των προς μελέτη υλικών.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας για τις συμβουλές τους και για το ευχάριστο περιβάλλον.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη στήριξη σε όλη την πορεία των σπουδών μου και ειδικά του γονείς μου καθώς χωρίς τη δική τους ψυχική, συναισθηματική και οικονομική στήριξη τα όνειρά μου δεν θα είχαν γίνει επιτεύξιμοι στόχοι.

*Για την οικογένειά μου*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	10
-----------------	----

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

---

1.1 Μικροδομή των πολυμερών	11
1.2 Αντιδράσεις πολυμερισμού	13
1.3 Συνθετικά πολυμερή και συμπεριφορά στη θέρμανση	14
1.4 Θερμικές μεταβάσεις πολυμερών	
1.4.1 Υαλώδης μετάβαση πολυμερών	15
1.4.2 Κρυστάλλωση νερού	17
1.5 Έξυπνα Υλικά	17
1.6 Αμφίφιλα συμπολυμερή	17

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ**

---

2.1 Νερό και πολυμερές	19
2.2 Καταστάσεις νερού σε πολυμερικά διαλύματα	19
2.3 Δυναμική του νερού σε πολυμερικά διαλύματα	20

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ**

---

3.1 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών	21
3.2 Διηλεκτρικά σε συνεχές ηλεκτρικό πεδίο	22
3.3 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο	23
3.4 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης	
3.4.1 Συστήματα με ένα χρόνο αποκατάστασης – Εξισώσεις Debye	25
3.4.2 Εμπειρικές εξισώσεις	26
3.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης	27
3.6 Μηχανισμοί αποκατάστασης	
3.6.1 Μηχανισμός $\alpha$	28
3.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί	29

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ**

---

4.1 Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης	30
4.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	30
4.1.2 Πειραματική Διάταξη DSC	32
4.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	33
4.2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου	34
4.2.2 Πειραματική Διάταξη DRS	35

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ**

---

5.1 Δοκίμια μετρήσεων	37
5.2 Προετοιμασία δοκιμίων – Κωδικοποίηση δοκιμίων	38
5.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	39
5.2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου	40

---

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ**

---

<b>6.1 Αποτελέσματα DSC</b>	
6.1.1 PHPMA, 6k	43
6.1.2 POEGMA	44

6.1.2.1 POEGMA, 5k	45
6.1.2.2 POEGMA, 19k	47
6.1.2.3 POEGMA, 40k	50
6.1.2.4 Σύγκριση των POEGMA, 5k, 19k, 40k για τα ξηρά δοκίμια	52
6.1.2.5 Σύγκριση των POEGMA, 5k, 19k, 40k για τη σχετική υγρασία 65%	55
6.1.2.6 Σύγκριση των POEGMA, 5k, 19k, 40k για τη σχετική υγρασία 85%	57
6.1.2.7 Σύγκριση των POEGMA, 5k, 19k, 40k για τη σχετική υγρασία 98%	59
6.1.3 Συμπολυμερές 70/30	62
6.1.4 Συμπολυμερές 50/50	64
6.1.5 Συμπολυμερές 30/70	67
6.1.6 Συμπολυμερές 20/80	69
6.1.7 Συσχέτιση $T_g$ με το %wt PHPMA	
6.1.7.1 Σχετική υγρασία 65%	72
6.1.7.2 Σχετική υγρασία 85%	73
6.1.7.3 Σχετική υγρασία 98%	74
6.1.7.4 Ξηρά δοκίμια	76
<b>6.2 Αποτελέσματα DRS</b>	
6.2.1 PHPMA, 6k	78
6.2.1.1 Ξηρά δοκίμια	83
6.2.1.2 Σχετική υγρασία 65%	87
6.2.1.3 Σχετική υγρασία 85%	91
6.2.1.4 Σχετική υγρασία 98%	94
6.2.2 POEGMA, 5k	96
6.2.2.1 Ξηρά δοκίμια	100
6.2.2.2 Σχετική υγρασία 65%	103
6.2.2.3 Σχετική υγρασία 98%	106
6.2.3 Συμπολυμερές 70/30	109
6.2.3.1 Ξηρά δοκίμια	113
6.2.3.2 Σχετική υγρασία 65%	116
6.2.3.3 Σχετική υγρασία 98%	119
6.2.4 Συμπολυμερές 50/50	122
6.2.4.1 Ξηρά δοκίμια	125
6.2.4.2 Σχετική υγρασία 65%	129
6.2.4.3 Σχετική υγρασία 98%	132
6.2.5 Συμπολυμερές 20/80	135
6.2.5.1 Ξηρά δοκίμια	139
6.2.5.2 Σχετική υγρασία 65%	142
6.2.5.3 Σχετική υγρασία 98%	141
6.2.6 Συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμών	
6.2.6.1 Ξηρά δοκίμια	149
6.2.6.2 Σχετική υγρασία 65%	153
6.2.6.3 Σχετική υγρασία 98%	157

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

7.1 Συμπεράσματα DSC	161
----------------------	-----



7.2 Συμπεράσματα DRS	161
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ DRS</b>	
A.1 Συμπολυμερές 30/70	162
A.2 Διαγράμματα αγωγιμότητας	173
A.3 ΡΟΕΓΜΑ, 40k	181
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	197
<b>ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ</b>	198

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία των πολυμερικών υλικών τα οποία εμφανίζουν συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον, τόσο σε επίπεδο έρευνας όσο και σε επίπεδο προηγμένων τεχνολογικών εφαρμογών (αποθήκευση πληροφοριών, μεταφορά φαρμάκων, κ.α.). Αυτό συμβαίνει λόγω του μορφολογικού διαχωρισμού τους σε καλά οργανωμένες περιοδικές δομές.

Αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η θερμική και διηλεκτρική μελέτη τέτοιων αμφίφιλων δυσσταδικών συμπολυμερών, που οργανώνονται σε μικκύλια, σε διάφορα ποσοστά υδάτωσης. Από την παρούσα μελέτη εξάχθηκαν συμπεράσματα για τις θερμοδυναμικές μεταπτώσεις και τους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης των υλικών αυτών. Τα συμπολυμερή αυτά είναι συμπολυμερή πολύ (μεθακρυλικού εστέρα της προπανόλης) – b – πολύ (μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο – αιθυλενογλυκόλης), PHPMA – b – POEGMA, η σύνθεση των οποίων έγινε μέσω πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης/μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (*RAFT*) και αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της υποψήφιας διδάκτορα Άννας Καρατζά κατά τη διεξαγωγή της μεταπτυχιακής της έρευνας.

Η εργασία περιλαμβάνει αρχικά τα γενικά στοιχεία θεωρίας για τα πολυμερή ενώ γίνεται και αναφορά στα αμφίφιλα πολυμερή και στην αυτό – οργάνωση των μικκυλίων. Ακολουθεί ένα κεφάλαιο για τη σχέση του νερού και του πολυμερούς και στη συνέχεια ένα κεφάλαιο όπου γίνεται η παρουσίαση της θεωρίας των διηλεκτρικών και πιο συγκεκριμένα της συμπεριφοράς τους σε συνεχές και εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο η οποία καθορίζεται από τους μηχανισμούς πόλωσης που αναπτύσσονται στα υλικά αυτά. Περιγράφονται οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης και αναλύεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης των διηλεκτρικών εντός των ηλεκτρικών πεδίων.

Κατόπιν περιγράφονται οι πειραματικές μέθοδοι οι οποίες εφαρμόστηκαν, δηλαδή η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*DSC*) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (*DRS*). Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα υλικά που μελετήθηκαν και ακολουθεί η παρουσίαση και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Τέλος αναλύονται τα συμπεράσματα και των δύο μεθόδων.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Πολυμερές είναι μια ουσία που προκύπτει από τις επαναλαμβανόμενες μονάδες ατόμων ή ομάδων ατόμων, που ονομάζονται δομικές μονάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολυμερή με δομικές μονάδες ίδιας σύστασης ονομάζονται ομοπολυμερή ενώ εκείνα που αποτελούνται από περισσότερα είδη μονομερών ομάδων λέγονται συμπολυμερή.

Τα πολυμερή μπορεί να εμφανίζονται ως μείγματα ομόλογων μακρομορίων, διαφορετικού μήκους. Έτσι για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών τους χρησιμοποιούνται τα μέσα μοριακά βάρη και η διασπορά τους ( $I = M_w / M_n$ )<sup>(1)</sup>.

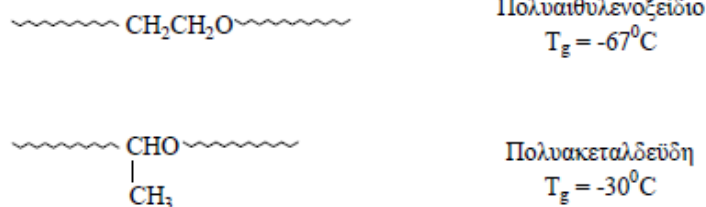
## 1.1 Μικροδομή των πολυμερών <sup>(1)</sup>

Τα μόρια ενός μακρομορίου συγκρατούνται συνήθως με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ μεταξύ των μακρομορίων ή μεταξύ τμημάτων του ενός και του αυτού μακρομορίου αναπτύσσονται δυνάμεις *Van der Waals*. Στις δυνάμεις αυτές οφείλονται οι ιδιόζουσες ιδιότητες των πολυμερών. Πολλές ιδιότητες τους, όπως το σημείο τήξεως, η διαλυτότητα, κ.α., εξαρτώνται από το «πακετάρισμα» των μακρομορίων τους, επομένως ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις (καλό «πακετάρισμα») θα επιδρούν ευνοϊκά σε αυτές.

Οι ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται, εκτός από τη χημική τους δομή και από τη μικροδομή τους. Οι διαφορές στη μικροδομή τους οφείλονται :

### i. στη διαφορετική αρχιτεκτονική,

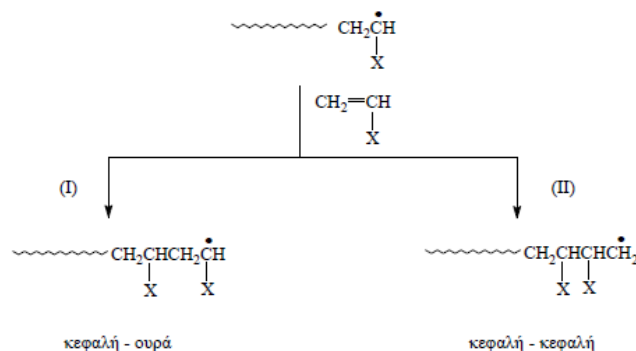
Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν πολυμερή που οι δομικές τους μονάδες έχουν την ίδια χημική σύσταση αλλά διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στις φυσικές τους ιδιότητες.



**Σχήμα 1.** Δομικές μονάδες με ίδια χημική σύσταση και διαφορετική μοριακή αρχιτεκτονική.

### ii. στο διαφορετικό προσανατολισμό,

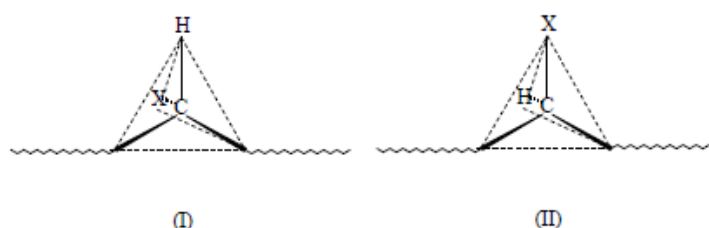
Πολλά πολυμερή (π.χ. πολυπροπυλένιο) με ασύμμετρη δομική μονάδα μπορεί να εμφανίσουν παραπάνω από μια πιθανότητα προσανατολισμού των δομικών τους μονάδων. Τα περισσότερα συνθετικά πολυμερή προτιμούν σαν τρόπο σύνδεσης τον «κεφαλή – ουρά» γιατί το μονομερές που προστίθεται στην αναπτυσσόμενη μακρόριζα για λόγους στερεοχημικής παρεμπόδισης και μεγαλύτερης σταθερότητας της μακρόριζας (λόγω του υποκαταστάτη) θα προτιμήσει αυτό τον προσανατολισμό.



**Σχήμα 2.** Τρόπος σύνδεσης "κεφαλή - κεφαλή" και "κεφαλή - ουρά" λόγω του υποκαταστάτη X.

**iii.** στη διαφορετική διαμόρφωση,

Αν η δομική μονάδα του πολυμερούς έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα μπορεί να πάρει τις διαμορφώσεις I και II.

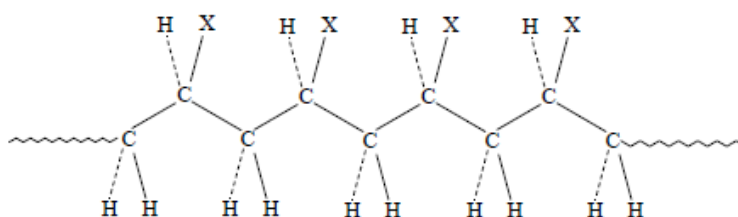


**Σχήμα 3.** Διαμόρφωση δομικών μονάδων πολυμερούς με ασύμμετρο άτομο άνθρακα.

Το στερεοϊσομερές I δεν μπορεί να περάσει στο στερεοϊσομερές II παρά μόνο αν σπάσει ο ομοιοπολικός δεσμός της κύριας αλυσίδας. Για αυτό ένα μακρομόριο μπορεί να εμφανιστεί με τρεις διαφορετικές διαμορφώσεις :

### 1. Ισοτακτική διαμόρφωση

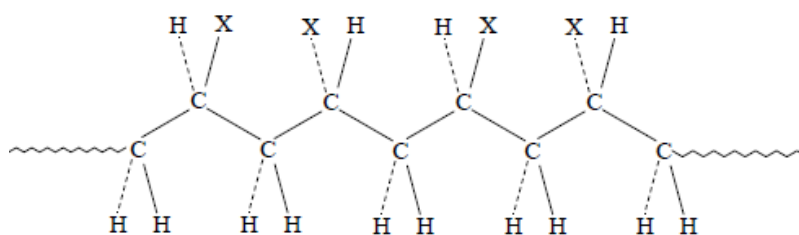
Τα ασύμμετρα άτομα του μακρομορίου θα έχουν την διαμόρφωση :



**Σχήμα 4.** Ισοτακτική διαμόρφωση ασύμμετρων ατόμων.

### 2. Συνδιοτακτική διαμόρφωση

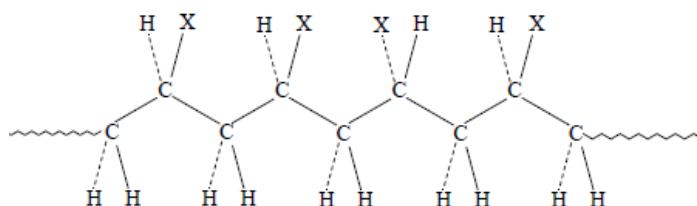
Οι διαμορφώσεις των ασύμμετρων μορίων I και II εναλλάσσονται :



**Σχήμα 5.** Συνδιοτακτική διαμόρφωση ασύμμετρων ατόμων.

### 3. Ατακτική διαμόρφωση

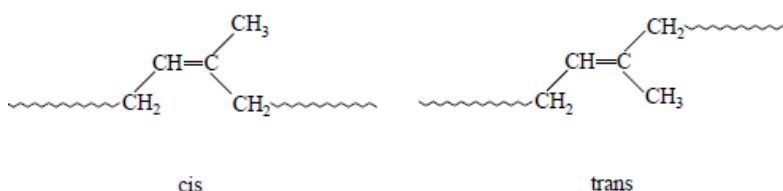
Οι διαμορφώσεις I και II των ασύμμετρων ατόμων άνθρακα κατανέμονται τυχαία κατά μήκος του μακρομορίου :



Σχήμα 6. Ατακτική διαμόρφωση ασύμμετρων ατόμων.

iv. στη διαφορετική γεωμετρική ισομέρεια.

Όταν η δομική μονάδα ενός πολυμερούς έχει διπλό δεσμό (π.χ. πολυισοπρένιο) τότε αυτή μπορεί να πάρει τις παρακάτω διαμορφώσεις :



Σχήμα 7. cis και trans διαμορφώσεις ισοπρενίου.

## 1.2 Αντιδράσεις πολυμερισμού<sup>(1)</sup>

Υπάρχουν δύο είδη αντιδράσεων πολυμερισμού κατά τον Flory (1973) :

(α) Σταδιακές αντιδράσεις (*step - reactions*)

(β) Αλυσωτές αντιδράσεις (*chain - reactions*)

Στις σταδιακές αντιδράσεις το πολυμερές σχηματίζεται σταδιακά με αντιδράσεις δραστικών ομάδων (-COCl, -NH<sub>2</sub>, -OH, -COOH, κτλ) ενώ στις αλυσωτές αντιδράσεις ο σχηματισμός του πολυμερούς γίνεται γρήγορα με αντιδράσεις ανιόντων, κατιόντων ή ελευθέρων ριζών.

Με αλυσωτές αντιδράσεις πολυμερισμού πολυμερίζονται τα βινυλικά (CH<sub>2</sub> = CXΨ) και τα διενικά μονομερή (CH<sub>2</sub> = CH - CX = CH<sub>2</sub>). Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται μόνο παρουσία χημικών ενώσεων που ονομάζονται διεγέρτες.

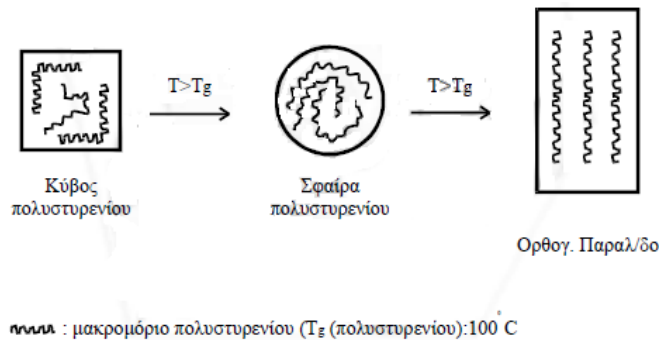
Οι αλυσωτές αντιδράσεις μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες. Σε αυτές που γίνονται με ομολυτική ανόρθωση (κάθε άνθρακας του διπλού δεσμού έχει από ένα π - ηλεκτρόνιο) και με ετερολυτική ανόρθωση (ο ένας από τους δύο άνθρακες του διπλού δεσμού έχει και τα δύο π - ηλεκτρόνια). Η ομολυτική ανόρθωση συναντάται στον πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες ενώ η ετερολυτική στον ιοντικό πολυμερισμό (ανιοντικό, κατιοντικό).

### 1.3 Συνθετικά πολυμερή και συμπεριφορά στη θέρμανση<sup>(1), (2)</sup>

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) είναι η θερμοκρασία μετάπτωσης από την ιξωδοελαστική κατάσταση (μόνο τμήματα των αλυσίδων κινούνται ενώ η συνολική αλυσίδα δε μετακινείται) στην υαλώδη κατάσταση (όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν απόλυτα ακίνητες). Από την άποψη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς, τα πολυμερή κατατάσσονται στις κάτωθι κατηγορίες :

#### 1. Θερμοπλαστικά πολυμερή

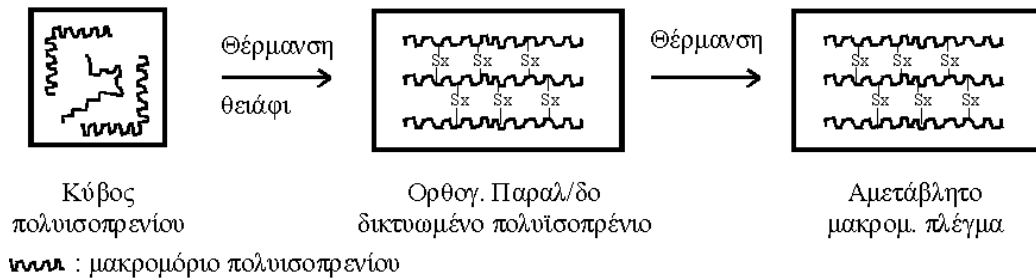
Είναι τα πολυμερή τα οποία μαλακώνουν, άρα μπορούν να μορφοποιηθούν, με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία (τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης,  $T_g$ ), μεταβάλλεται μόνο η θέση των μακρομορίων και όχι η χημική τους δομή.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση πορείας θερμοπλαστικού PS με αύξηση της θερμοκρασίας<sup>(1)</sup>.

#### 2. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Είναι τα πολυμερή που μεταβάλλουν, όχι αντιστρεπτά, τις αρχικές τους ιδιότητες με θέρμανση πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία, παρουσία συνήθως ορισμένων χημικών ενώσεων.



Σχήμα 9. Σχηματική αναπαράσταση πορείας θερμοσκληρυνόμενου PI με αύξηση της θερμοκρασίας<sup>(1)</sup>.

Τα πολυμερή είναι δυνατό να χωριστούν σε κατηγορίες ανάλογα με το αν κρυσταλλώνονται ή όχι. Πολυμερή που κρυσταλλώνονται λέγονται κρυσταλλικά, ενώ εκείνα που δεν κρυσταλλώνονται καλούνται άμορφα. Σε περίπτωση που κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές συνυπάρχουν στο υλικό τότε αυτό καλείται ημικρυσταλλικό.

Με την κρυστάλλωση (*crystallization*) η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς είτε αναπτύσσεται είτε αυξάνεται και μπορεί να γίνει από :

- (α) τήγμα πολυμερούς κατά την απόψυξη του,
- (β) πυκνό ή αραιό διάλυμα πολυμερούς κατά την εξάτμιση του διαλύτη
- (γ) κατά την επεξεργασία του πολυμερούς .

Αν η κρυστάλλωση επιτευχθεί από τήγμα πολυμερούς αναπτύσσονται σφαιρόμορφες δομές (σφαιρουλίτες), οι οποίες αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις μέχρι να έρθουν σε επαφή με γειτονικές δομές. Πρόκειται για πολυκρυσταλλικές σφαιρόμορφες περιοχές και αν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση πυρήνων κρυστάλλωσης τότε η αναπτυσσόμενη δομή καλείται δομή λεπτών κρυστάλλων, το υλικό είναι σχετικά διαφανές ενώ αν η συγκέντρωση των πυρήνων κρυστάλλωσης είναι μικρή τότε οι δομές αναπτύσσονται ακανόνιστα και το υλικό είναι αδιαφανές. Συνεπώς τα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή ενώ τα άμορφα διαφανή<sup>(3)</sup>.

## 1.4 Θερμικές μεταβάσεις πολυμερών

Άμορφα πολυμερή παρουσιάζουν μόνο υαλώδη μετάβαση, κρυσταλλικά πολυμερή παρουσιάζουν μόνο κρυστάλλωση και τήξη ενώ ημικρυσταλλικά πολυμερή θα παρουσιάζουν τόσο υαλώδη μετάβαση όσο κρυστάλλωση και τήξη.

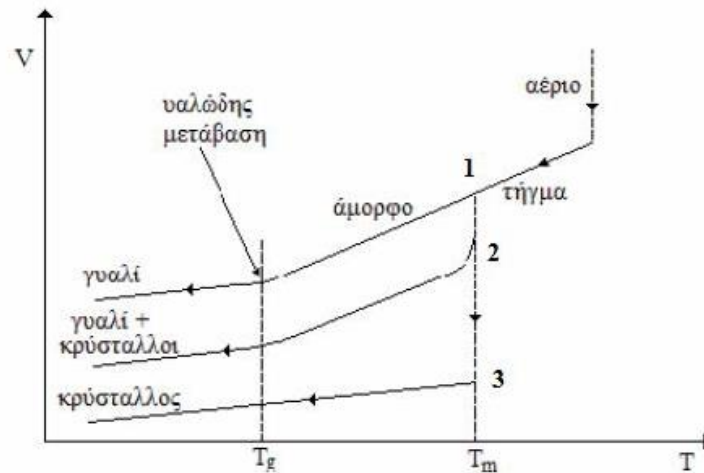
Η τήξη και η κρυστάλλωση είναι οι δύο κύριες θερμικές μεταβάσεις. Στην τήξη οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν κατά την κρυστάλλωση λιώνουν. Αν πρόκειται για άμορφο πολυμερές αυτό το φαινόμενο δεν θα παρατηρηθεί, εκτός αν το άμορφο πολυμερές βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα. Σε αυτή την περίπτωση η παρατηρούμενη τήξη και κρυστάλλωση είναι του διαλύματος.

### 1.4.1 Υαλώδης μετάβαση πολυμερών

Η υαλώδης μετάβαση ή υαλώδης μετάπτωση είναι μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά που παρατηρείται κατά τη θερμική μελέτη τα οποία περιέχουν άμορφες φάσεις. Η υαλώδης μετάβαση λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση του υλικού, όπου από άκαμπτο και εύθραυστο (υαλώδης φάση) καταλήγει ελαστόμορφο (άμορφη φάση), αλλά και κατά την ψύξη όπου οι εύκαμπτες άμορφες περιοχές μεταπίπτουν σε άκαμπτες και εύθραυστες υαλώδεις.

Ως θερμοκρασία κατά την οποία υφίσταται το υλικό αυτή η μετάβαση καλείται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ . Πρόκειται για εύρος θερμοκρασιών και γύρω από αυτή ιδιότητες όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής θερμικής διαστολής υφίστανται απότομες αλλαγές ενώ ιδιότητες όπως ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία μεταβάλλονται βαθμιαία. Λόγω της συγκεκριμένης συνέχειας και ασυνέχειας στη μεταβολή των παραπάνω χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, η υαλώδης μετάβαση έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δεύτερης τάξης. Καθώς όμως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μετατοπίζεται ανάλογα με το ρυθμό ψύξης, η θεώρηση της δεύτερης τάξης δεν είναι απόλυτα σωστή γιατί η μετατόπιση της  $T_g$  υποδηλώνει φαινόμενο κινητικής φύσης<sup>(4)</sup>. Αυτό σε συνδυασμό πως, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, πρόκειται για εύρος θερμοκρασιών και όχι για μια συγκεκριμένη θερμοκρασία συνηγορεί στο χαρακτηρισμό της ως διάχυτη (*diffuse*) αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης<sup>(5)</sup>.

Υλικά όπως τα πολυμερή με πολύπλοκες δομές παρουσιάζουν μεγάλο ιξώδες (μεγάλη αντίσταση στη ροή) στην υγρή φάση. Με απότομη ψύξη σε θερμοκρασία όπου αναμένεται να σχηματίσουν σταθερότερους κρυστάλλους, η μοριακή κίνηση δεν ακολουθεί την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας και έτσι δεν υπάρχει κρυσταλλική διαμόρφωση. Συνεπώς καθοριστικό ρόλο παίζει ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης, καθώς όσο μικρότερος είναι ο ρυθμός αλλαγής της θερμοκρασίας τόσο υψηλότερη θα είναι η  $T_g$ . Συμπέρασμα απόλυτα λογικό αφού η υαλώδης μετάβαση δεν είναι κατάσταση ισορροπίας και έτσι οι ιδιότητες θα εμφανίζουν εξάρτηση από το χρόνο.



**Σχήμα 10.** Διάγραμμα ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας για άμορφο, κρυσταλλικό και ημικρυσταλλικό δείγμα.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα (**Σχήμα 10**), παρατηρείται πως για να γίνει αντιληπτή η υαλώδης μετάβαση θα πρέπει να παρατηρηθεί ο ειδικός όγκος του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ξεκινώντας από υψηλές θερμοκρασίες, όπου υπάρχει τήγμα, κατά την ψύξη αρχικά συναντάται η θερμοκρασία τήξης,  $T_m$ .

Στην καμπύλη 3 η οποία αντιπροσωπεύει τον ειδικό όγκο κρυσταλλικού υλικού πραγματοποιεί μια απότομη κατακόρυφη πτώση, χωρίς να αλλάζει ξανά κλίση και έτσι το υλικό κρυσταλλώνεται. Στην καμπύλη 1 του άμορφου υλικού, δεν παρουσιάζεται ούτε απότομη αλλαγή στον όγκο ούτε θερμοκρασία τήξης μέχρι τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Εκεί αλλάζει η κλίση και περνά από ελαστική άμορφη στην υαλώδη άμορφη μετάβαση. Στην καμπύλη 2, η οποία αντιστοιχεί σε ημικρυσταλλικό υλικό, εμφανίζει  $T_m$  και  $T_g$  και μεταξύ αυτών των δύο θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές. Σε θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_g$  συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις άμορφες περιοχές.

Στα πολυμερή, για θερμοκρασίες μικρότερες της  $T_g$ , μερικά τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας κινούνται με συνεργατική μοριακή κίνηση και έτσι η αλυσίδα αναδιαμορφώνεται. Με ψύξη σε θερμοκρασίες χαμηλότερα της  $T_g$  η κίνηση αυτών των τμημάτων σταματά και παραμένει μιας μικρής κλίμακας μοριακή κίνηση μικρών ομάδων ατόμων.

Θερμοκρασίες  $T_g$  με τιμές μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία δωματίου έχουν τα άκαμπτα, δομημένα πολυμερή ενώ σε  $T_g$  με τιμή μικρότερη αυτής της θερμοκρασίας δωματίου έχουν τα εύκαμπτα. Συνεπώς ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ενός υλικού είναι σημαντικός έτσι ώστε να γίνει η ορθή επιλογή του κατάλληλου υλικού για την εκάστοτε εφαρμογή. Η τεχνική με την οποία προσδιορίζεται η  $T_g$  είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*) με την οποία μετράται η ροή θερμότητας σε ένα δείγμα υπό μια προγραμματισμένη γραμμική θερμοκρασιακή μεταβολή.

Στα πολυμερή η υαλώδης μετάβαση είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά τους αφού συμβαίνει λόγω περιορισμού της κίνησης τμημάτων των μοριακών αλυσίδων με μείωση της θερμοκρασίας. Η θερμική ενέργεια η οποία απαιτείται για τη μεταβολή της διαμόρφωσης των μοριακών αλυσίδων θα καθορίσει τόσο πότε όσο και σε ποια θερμοκρασία θα εμφανιστεί η υαλώδης μετάβαση. Πάνω από την  $T_g$ , το πολυμερές θα έχει αποκτήσει την κατάλληλη ενέργεια ώστε να πραγματοποιηθούν τέτοιου είδους μεταβολές. Η συμπεριφορά του υλικού από άκαμπτη και εύθραυστη θα μεταβληθεί σε εύκαμπτη και ελαστική.

Βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στα πολυμερή είναι :

- ι. το μήκος της μοριακής αλυσίδας :** στο τέλος κάθε αλυσίδας ένα μέρος του χώρου είναι ελεύθερο, δηλαδή υπάρχει ελεύθερος όγκος. Πολυμερή με μικρού μήκους μοριακές



αλυσίδες θα έχουν περισσότερο ελεύθερο όγκο και η θερμική ενέργεια που απαιτείται για μεταβολή της μορφολογίας της αλυσίδας είναι μικρότερη σε σχέση με πολυμερή με μακρύτερες αλυσίδες. Αυτό συμβαίνει γιατί η θερμική ενέργεια θα πρέπει να κατανεμηθεί σε πολυμερές με μικρότερη «ποσότητα» και έτσι αποκύψει και χαμηλότερη  $T_g$ .

- ii. **η ευκαμψία της αλυσίδας** : σε πολυμερή με εύκαμπτο σκελετό οι μορφολογικές αλλαγές στην αλυσίδα προκαλούνται σε χαμηλότερη  $T_g$  γιατί απαιτείται μικρότερη ποσότητα θερμικής ενέργειας.
- iii. **οι πλευρικές ομάδες και οι διακλαδώσεις** : οι πλάγιες ομάδες και οι διακλαδώσεις καθυστερούν και δυσκολεύουν την κίνηση της αλυσίδας, συνεπώς απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα θερμικής ενέργειας και συνεπώς η  $T_g$  αυξάνεται.
- iv. **οι σταυροδεσμοί (*cross – linking*)** : οι κεντρικές μοριακές αλυσίδες ενώνονται με δεσμούς και έτσι η  $T_g$  αποκτά μεγαλύτερη τιμή.

#### 1.4.2 Κρυστάλλωση νερού<sup>(6)</sup>

Μετά από μελέτη μορίων νερού σε διάφορες πολυμερικές υδρόφιλες αλυσίδες με *DSC*, παρατηρήθηκε πως κατά την ανάμειξη του νερού τα μόρια αρχικά δεσμεύονται από την υδρόφιλη ομάδα και έτσι σχηματίζεται το μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (*non – freezable water*). Πάνω από μια συγκεκριμένη ποσότητα νερού (κατώφλι) το νερό που έχει απορροφηθεί κρυσταλλώνεται και έχει θερμοκρασία τήξης χαμηλότερη των  $0^{\circ}\text{C}$ . Αυτό σημαίνει πως οι κρύσταλλοι δεν είναι καλής ποιότητας (αφού δεν απαιτείται μεγάλη θερμοκρασία για να σχηματιστούν).

Σε μεγαλύτερα ποσοστά νερού, το νερό έχει τη δυνατότητα να οργανωθεί καλύτερα (*bulk – like water*) και έτσι κρυσταλλώνεται στους  $0^{\circ}\text{C}$ . Σε ακόμα υψηλότερα ποσοστά νερού το μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό και το *bulk – like water* ενώνονται<sup>(4)</sup>. Έτσι το νερό μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε :

- i. μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό,
- ii. κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό,
- iii. ελεύθερο νερό.

#### 1.5 Έξυπνα Υλικά<sup>(7)</sup>

Έξυπνα υλικά είναι εκείνα τα υλικά που έχουν την ικανότητα να ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική καταπόνηση, το ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, χημική ή βιολογική διεργασία. Τα καινοτόμα αυτά υλικά με την ελεγχόμενη απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ανάλογα με το περιβάλλον.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν σε αυτή την κατηγορία τα πολυμερή καθώς διαθέτουν ευκολία ως προς τη μορφοποίηση δίνοντας έτσι προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, είναι διαφανή συνεπώς είναι ικανά να αντικαταστήσουν το γυαλί ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από χαμηλή πυκνότητα, αντίσταση στη διάβρωση, έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες ενώ ανάλογα τον τρόπο παραγωγής και επεξεργασίας το κόστος μπορεί να είναι αρκετά χαμηλό.

#### 1.6 Αμφίφιλα συμπολυμερή

Η μοναδική μοριακή τους δομή αποτελείται από τουλάχιστον δύο τμήματα με διαφορετική χημική φύση τα καθιστά ενδιαφέροντα υλικά που βρίσκουν εφαρμογή σε πληθώρα εφαρμογών. Ο όρος αμφίφιλο αφορά τη συμπεριφορά της ουσίας ως προς τη διαλυτότητα της

σε διαλύτες, τη διεπιφανειακή δραστηριότητα, τη σταθερότητα σε μέσα με διαφορετική ενεργειακή συνοχή και τη διασπορά σωματιδίων λόγω τοπικών χημικών αλληλεπιδράσεων.

Πλεονεκτήματα αυτής της δομής είναι η σταθεροποίηση του συστήματος λόγω στερεοχημικής ή ηλεκτρονικής συμβολής καθώς και ο έλεγχος της κρίσιμης συγκέντρωσης των μικκυλίων ώστε να επιτυγχάνεται διασπορά ανάλογα με την εφαρμογή<sup>(8)</sup>.

Σε υδατικά διαλύματα αυτό – οργανώνονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η επαφή του υδρόφοβου μέρους με το νερό. Έτσι προκύπτουν δομές που αποτελούνται από τον πυρήνα που περιέχει τις αδιάλυτες συστάδες και την κορώνα, η οποία περιβάλλει τον πυρήνα και αποτελείται από τις διαλυτές συστάδες. Προκύπτει έτσι η δομή των μικκυλίων.

Αλλαγή στο μήκος των συστάδων και στη χημική δομή επιφέρει αλλαγές στη δομή και τις ιδιότητες αυτών των νανοδομών. Για τον έλεγχο των αναπτυσσόμενων αλυσίδων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι σύνθεσης, με τον αποδοτικότερο να είναι ο ζωντανός/ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός, μια σχετικά απλή μέθοδο με μικρές απαιτήσεις στις συνθήκες αντίδρασης, καθώς δίνεται η δυνατότητα λήψης στενών μοριακών κατανομών καθώς και ο προκαθορισμένος βαθμός πολυμερισμού<sup>(9)</sup>.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν αμφίφιλα συμπολυμερή με μια υδρόφιλη (*POEGMA*) και μια υδρόφοβη (*PHPMA*) συστάδα. Τέτοια υλικά είναι ικανά να υποκαταστήσουν συμβατικά υλικά σε εφαρμογές που είναι απαραίτητη η σταθεροποίηση των ετεροφασικών συστημάτων, π.χ. μεταφορά φαρμάκων, σύνθεση καλλυντικών.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΟΡΓΑΝΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

### 2.1 Νερό και πολυμερές

Το μικρό μέγεθος των μορίων του νερού καθιστά εύκολη τη διέλευσή τους στο χώρο και τις κοιλότητες του πολυμερούς. Η διάχυση του νερού στο πολυμερές θα εξαρτηθεί από παράγοντες όπως :

- i. η μικροδομή του πολυμερούς,
- ii. η πολικότητα των τμημάτων του,
- iii. η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,
- iv. η κρυσταλλικότητα,
- v. η πυκνότητα πακεταρίσματος των αλυσίδων,
- vi. η ευκαμψία των αλυσίδων,
- vii. το μοριακό βάρος,
- viii. ο βαθμός διακλάδωσης και
- ix. η πυκνότητα των σταυροδεσμών.

Το νερό θα δεσμευθεί στα πολικά τμήματα/πολικές ομάδες του πολυμερούς, όμως η υδάτωση ενός πολυμερούς δεν είναι απλό ζήτημα, καθώς υπάρχουν δύο είδη υδάτωσης.

Η πρώτη κατηγορία είναι η υδρόφιλη υδάτωση. Σε αυτή την περίπτωση τα μόρια του νερού θα σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με κάποια πολική ομάδα του πολυμερούς. Η δεύτερη κατηγορία υδάτωσης είναι η υδρόφοβη υδάτωση, κατά την οποία τα μόρια του νερού δημιουργούν μεταξύ τους δεσμό καθώς είτε δεν υπάρχουν διαθέσιμες πολικές ομάδες είτε έχουν καταληφθεί όλες από άλλα μόρια νερού. Συνεπώς το νερό είτε θα είναι ισχυρά δεσμευμένο στο πολυμερές είτε θα είναι ελεύθερο και θα εμφανίζει αυξημένη κινητικότητα, χωρίς να επηρεάζεται από το μακρομόριο<sup>(10)</sup>.

Αυτό που συμβαίνει πραγματικά είναι, τα υδρόφοβα μέρη της πολυμερικής αλυσίδας να δημιουργούν ένα στρώμα υδάτωσης. Για να μειωθεί όμως η εντροπία του συστήματος, η οποία δεν ευνοείται από την παραπάνω ανακατανομή, τα υδρόφοβα άκρα δημιουργούν δεσμούς μεταξύ τους με σκοπό να μειωθούν οι απώλειες. Αυτό το φαινόμενο καλείται υδροφοβικό φαινόμενο<sup>(4)</sup> και είναι χαρακτηριστική ιδιότητα των υδρόφοβων μορίων. Αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι η αλληλεπίδραση των υδρόφοβων τμημάτων και του νερού, η οποία κατά ένα μέρος μπορεί να θεωρηθεί ελκτική.

Μέσω πειραματικής παρατήρησης, φαίνεται πως το νερό δρα ως πλαστικοποιητής στα υδρόφιλα πολυμερή, γεγονός που αυξάνει την κινητικότητα των αλυσίδων. Κατά την ανάμιξη νερού και πολυμερούς, τα μόρια του νερού θα προσπαθήσουν να εισχωρήσουν στους ήδη υπάρχοντες δεσμούς του πολυμερούς με αποτέλεσμα να τους σπάσουν και να αυξηθεί η κινητικότητα της αλυσίδας. Ακόμα, λόγω του μικρού μοριακού βάρους του νερού (συγκριτικά με το μοριακό βάρος του πολυμερούς), ο μέσος ελεύθερος όγκος των αλυσίδων θα μειωθεί.

### 2.2 Καταστάσεις του νερού σε πολυμερικά διαλύματα

Το νερό μπορεί να εντοπιστεί στα πολυμερή σε διάφορες φυσικές καταστάσεις. Μια τέτοια κατάσταση είναι το νερό να εμφανίζεται δεσμευμένο σε υδρόφιλες ομάδες του πολυμερούς και να είναι μοριακά κατανεμημένο. Το νερό αυτό δεν κρυσταλλώνεται (*non – freezing water*)<sup>(6)</sup> και σύμφωνα με την επικρατούσα άποψη, το μη κρυσταλλικό νερό σχηματίζεται από δεσμούς υδρογόνου μεταξύ μορίων νερού και πολικών ομάδων του πολυμερούς<sup>(11)</sup>.

Το νερό μπορεί να σχηματίζει μικρά συσσωματώματα (*clusters*) με φυσικές ιδιότητες διαφοροποιημένες από αυτές του μακροσκοπικού νερού. Σε αυτή την περίπτωση, το νερό (*freezing bound water*)<sup>(12)</sup> εμφανίζει φαινόμενα τήξης – επανακρυστάλλωσης σε θερμοκρασίες

μικρότερες των 0°C και με μικρότερη ενθαλπία αλλαγής φάσης συγκριτικά με το μακροσκοπικό νερό. Για τμήματα νερού τόσο στενά συνδεδεμένα με το πολυμερές είναι συχνά αδύνατο πειραματικά να παρατηρηθούν είτε εξώθερμες κορυφές κρυστάλλωσης είτε ενδόθερμες κορυφές τήξης.

Τμήματα νερού λιγότερο συνδεδεμένα με πολυμερικά τμήματα είναι πιο πιθανό να εμφανίζουν κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης, όμως συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της υπέρψυξης. Έτσι η περιοχή που περικλείεται από τις κορυφές, είτε στη θέρμανση είτε στην ψύξη, είναι μικρότερη από εκείνη του κρυσταλλικού νερού. Συνεπώς το άθροισμα του κλάσματος του κρυσταλλικού δέσμιου νερού και του κλάσματος του μη κρυσταλλικού νερού θα αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα του δέσμιου νερού<sup>(13)</sup>.

Τέλος, υπάρχει η περίπτωση όπου το νερό μπορεί να υπάρχει ως μια ξεχωριστή, διακεκριμένη φάση με φυσικές ιδιότητες παρόμοιες με εκείνες του μακροσκοπικού νερού (*freezing water*)<sup>(6), (11), (12), (13)</sup>.

Βάσει πειραμάτων που έχουν διεξαχθεί παρατηρήθηκε πως το νερό που δεν κρυσταλλώνεται διαδραματίζει το σημαντικότερο ρόλο στα βιολογικά συστήματα. Το μη κρυσταλλικό δέσμιο νερό μπορεί και συνεισφέρει στη σταθεροποίηση της διαμόρφωσης μιας πρωτεΐνης ενώ η δραστηριότητα των ενζύμων και η συμπεριφορά τους στη μεταφορά φαρμάκων εξαρτώνται από την περιεκτικότητα του μη κρυσταλλικού νερού<sup>(14)</sup>.

Ένα πολυμερές παρουσία νερού έχει τη δυνατότητα να διογκωθεί και να μεταβληθούν οι μηχανικές και οι χημικές του ιδιότητες. Με το νερό να μπορεί να παίζει το ρόλο του πλαστικοποιητή είτε με τη δυνατότητα του να δημιουργήσει σταθερές γέφυρες μέσω δεσμών υδρογόνου και να αντιστρέψει το αποτέλεσμα. Ανάλογα με το βαθμό της χημικής ή φυσικής αλληλεπίδρασης μεταξύ της φάσης του νερού και της φάσης του πολυμερούς είναι δυνατό να μεταβληθεί η συμπεριφορά του νερού με την παρουσία του πολυμερούς. Αυτή η μη φυσιολογική συμπεριφορά του νερού οφείλεται είτε στην τριχοειδή συμπύκνωση, είτε στον περιορισμό των συσσωματωμάτων του νερού από τις πολυμερικές αλυσίδες ή σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού τόσο με τα πολικά μόρια των υδρόφιλων τμημάτων του πολυμερούς όσο και με άλλα μόρια νερού<sup>(6)</sup>.

### 2.3 Δυναμική του νερού σε πολυμερικά διαλύματα

Οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης σε υδατωμένα βιομόρια ή σε μίγματα νερού με υδρόφιλες ομάδες, παρουσιάζουν κάποια γενικά χαρακτηριστικά ανεξαρτήτως διαφορών στη δομή, τη χημική σύσταση ή την πολυπλοκότητα του πολυμερούς. Έτσι, η δυναμική σε όλα τα συστήματα σχετίζεται με δύο μηχανισμούς :

- i. μια αργή διαδικασία, η οποία οφείλεται σε συνεργασιακές και διορθωτικές κινήσεις του νερού και των διαλυμένων μορίων (στα διαλύματα δηλαδή) ή σε διεπιφανειακές διαδικασίες κατά την περίπτωση του δέσμιου νερού,
- ii. μια πιο γρήγορη διαδικασία, με μη συνεργατικό χαρακτήρα, η οποία οφείλεται εξολοκλήρου στο νερό. Χαρακτηριστικά αυτής της διαδικασίας είναι η χρονική και η θερμοκρασιακή εξάρτηση. Αυτός ο μηχανισμός αποκατάστασης του νερού είναι ο θεμελιώδης μηχανισμός ή β – μηχανισμός *Johari – Goldstein*<sup>(15)</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

Διηλεκτρικά καλούνται τα υλικά στα οποία οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων (ιόντα και ηλεκτρόνια) έχουν τη δυνατότητα κίνησης μόνο στην κλίμακα του χώρου των ενδοατομικών αποστάσεων. Στα διηλεκτρικά υλικά οι φορείς ηλεκτρικών φορτίων είναι προσκολλημένοι σε συγκεκριμένα άτομα ή μόρια. Κατά αυτό τον τρόπο επιτρέπουν τη «διέλευση» του ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον όγκο τους χωρίς να επιτυγχάνεται ταυτόχρονη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος καθώς απουσιάζουν τα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Μέσω εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου σε αυτά τα υλικά είναι δυνατή η μεταβολή της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας, καθώς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θα προσανατολίσει τα ήδη υπάρχοντα μόνιμα δίπολα του υλικού προς μια κατεύθυνση ή θα δημιουργήσει νέα. Η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου σε ένα μόριο ενός διηλεκτρικού υλικού μπορεί να μεταβληθεί είτε με παραμόρφωση του μορίου είτε με την περιστροφή του<sup>(16), (17)</sup>.

### 3.1 Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών υλικών

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού και η εξάρτησή τους από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου προκύπτουν από τους μηχανισμούς πόλωσης του. Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης είναι ο ηλεκτρονικός, ο ιοντικός, ο διπολικός και ο διεπιφανειακός. Καθώς η πόλωση περιλαμβάνει στην έννοια της την κίνηση φορτίων ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί είναι πεπερασμένος. Συνεπώς, σε κάθε διηλεκτρικό μηχανισμό αντιστοιχεί ένα όριο συχνότητας, το οποίο αν ξεπεραστεί δεν είναι δυνατό η πόλωση να ακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου.

Μηχανισμοί οι οποίοι συνεισφέρουν στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού είναι<sup>(4), (28)</sup> :

- i. **ηλεκτρονική πόλωση**, η οποία είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονιακού νέφους όταν απουσιάζει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Αυτή η μετατόπιση γίνεται χάρη στη μικρή ενεργό μάζα των ηλεκτρονίων, γεγονός που τους επιτρέπει να ανταποκρίνονται γρήγορα σε αλλαγές του πεδίου. Ο χρόνος αποκατάστασης είναι  $\sim 10^{-15}$ s και αφορά οπτικές συχνότητες της τάξης των  $10^{15} - 10^{16}$  Hz.
- ii. **ατομική ή ιοντική πόλωση**, που παρατηρείται σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα και οφείλεται στη μετατόπιση των ιόντων στους κρυστάλλους ή στη μετατόπιση των ιόντων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ τους. Τα ιόντα αυτά δηλαδή δεν διαχωρίζονται από ασθενή πεδία ή χαμηλές θερμοκρασίες να μπορούν να υποστούν μικρές ελαστικές μετατοπίσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους. Η πόλωση των ιόντων ακολουθεί το πεδίο μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες ( $10^{12} - 10^{13}$  Hz), οι οποίες είναι ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος ενώ ο χρόνος αποκατάστασης της διαδικασίας είναι της τάξης των  $10^{-14} - 10^{-12}$ s.
- iii. **πόλωση προσανατολισμού ή διπολική πόλωση**, η οποία αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές με στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένους προσανατολισμούς λόγω θερμικής ενέργειας. Απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδενική ενώ παρουσία ηλεκτρικού πεδίου τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς στη διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου και εκτελούν περιστροφικές κινήσεις. Πρόκειται για ένα γρήγορο μηχανισμό, ο οποίος επηρεάζεται από τη θερμοκρασία (με αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός εξασθενεί), με χρόνους αποκατάστασης μεγαλύτερους των  $10^{-12}$ s και μπορεί να ακολουθήσει συχνότητες της τάξης των  $10^{11} - 10^{12}$  Hz.
- iv. **πόλωση φορτίων χώρου**, που οφείλεται στη μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας ενώ ως φορτία χώρου μπορούν να θεωρηθούν στα διηλεκτρικά υλικά τα ενδογενώς

ελεύθερα φορτία. Κατά την τοποθέτηση ενός διηλεκτρικού μεταξύ οπλισμών ενός πυκνωτή, τα ελεύθερα φορτία μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού προς τα ηλεκτρόδια. Έτσι δρουν ως φράγματα, ολικά ή μερικά, δημιουργώντας ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο που κινείται αντίθετα με το ηλεκτρικό πεδίο. Στα πολυμερή υπάρχει στη δομή τους μεγάλος αριθμός ελεύθερων φορτίων χώρου, τα οποία δημιουργούνται κατά την παρασκευή τους. Εντός του υλικού μετακινούνται με την επιβολή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου.

- v. **ενδοεπιφανειακή πόλωση (Maxwell – Wagner – Sillars)**, η οποία λαμβάνει χώρα όταν εμποδίζεται η κίνηση των φορτίων γιατί παγιδεύονται στις ενδοεπιφάνειες του υλικού και παρουσιάζουν διαφορά φάσης. Τέτοιες περιοχές ασυνέχειας φάσεων μπορεί να είναι ατέλειες, κοιλότητες είτε διαχωριστικές επιφάνειες φάσεων του υλικού. Τα φορτία περιορίζονται σε αυτές τις περιοχές, η ολική χωρητικότητα του υλικού αυξάνεται και κατά συνέπεια αυξάνεται και το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς. Τα φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα ενώ ο χρόνος αποκατάστασης της πόλωσης κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-12}$  και  $10^3$ s.
- vi. **πόλωση λόγω «αλμάτων» φορέων φορτίου**. Σε αυτή την περίπτωση οι φορείς που βρίσκονται σε εντοπισμένες πλεγματικές ή ενδοπλεγματικές θέσεις υφίστανται μικρές θερμικές ταλαντώσεις. Έχουν τη δυνατότητα περιστασιακά να υπερβούν το φράγμα δυναμικού και έτσι μεταβαίνουν με άλμα σε γειτονικές θέσεις σε απόσταση ακέραιων πολλαπλασίων των πλεγματικών σταθερών. Είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται είτε μέσω θερμικής διέγερσης είτε μέσω του φαινομένου σήραγγας (*tunneling transition*) την οποία ευνοεί η εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου καθώς το φράγμα δυναμικού μειώνεται.

Ανάλογα με τη δομή των μορίων τα οποία αποτελούν ένα υλικό, μπορούν να υπάρξουν διάφορα είδη πολωσιμότητας τα οποία οδηγούν στις παραπάνω διαδικασίες πόλωσης του υλικού.

### 3.2 Διηλεκτρικά σε συνεχές ηλεκτρικό πεδίο

Η χωρική κατανομή των ηλεκτρικών φορτίων των διηλεκτρικών υλικών μπορεί να μεταβληθεί με εφαρμογή εξωτερικού πεδίου. Τα θετικά ιόντα προσανατολίζονται αντίθετα με τα αρνητικά και έτσι το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται λόγω της πόλωσης αντισταθμίζεται με το εξωτερικώς εφαρμοζόμενο πεδίο.

Ανάλογα με το αν τα διηλεκτρικά υλικά διαθέτουν πολικά ή μη πολικά μόρια η συμπεριφορά τους με επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου διαφοροποιείται. Στην περίπτωση που διαθέτουν πολικά μόρια, αυτά τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα με το πεδίο και έτσι ο προσανατολισμός τους εξαρτάται από :

- i. τη δομή των μορίων, η οποία καθορίζει και τη μόνιμη διπολική τους ροπή,
- ii. την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται,
- iii. τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία αποπροσανατολίζει τα δίπολα και τα επαναφέρει σε κατάσταση τυχαίου προσανατολισμού.

Στην περίπτωση που διαθέτουν μη πολικά μόρια, τα κέντρα κατανομής θετικών και αρνητικών φορτίων διαχωρίζονται και κατά συνέπεια τα μόρια αποκτούν επαγόμενη διπολική ροπή. Αυτό είναι και το φαινόμενο της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού και εξαρτάται από τη διεύθυνση πόλωσης μέσα στο υλικό. Έτσι αν τα δίπολα των διηλεκτρικών είναι ισότροπα και γραμμικά, η πόλωση είναι ανάλογη του αθροίσματος του εξωτερικού πεδίου και του πεδίου λόγω μόνιμων δίπολων,  $\vec{E}$ , και δίνεται από τη σχέση :

$$\vec{P} = \chi_{\epsilon} * \epsilon_0 * \vec{E} \quad (3.1)$$

με  $\chi_\varepsilon$  η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού, όπου είναι καθαρός αριθμός και αποτελεί το μέτρο απόκρισης του υλικού στην εφαρμογή του πεδίου.

Το άνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης  $\vec{D}$ , εκφράζει τον τρόπο που το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  θα επαναπροσανατολίσει τα δίπολα του υλικού και είναι ικανό να προκαλέσει μετακίνηση φορτίων, συνδέεται με την πόλωση μέσω της σχέσης :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 * \vec{E} + \vec{P} \quad (3.2)$$

Για γραμμικά και ισότροπα υλικά, η παραπάνω σχέση θα γίνει :

$$\vec{D} = \varepsilon_0(1 + \chi_\varepsilon) * \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} = \varepsilon * \vec{E} \quad (3.3)$$

όπου  $\varepsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού<sup>(18)</sup>.

### 3.3 Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο<sup>(20), (21)</sup>

Υπό την επίδραση ενός εξωτερικού στατικού ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό πολώνεται όταν εισέρχεται σε αυτό, η πόλωση αποκτά μια κορεσμένη τιμή και παραμένει αμετάβλητη. Στη διηλεκτρική φασματοσκοπία, μελετάται η απόκριση του υλικού κατά την έκθεση του σε ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Αυτού του είδους το πεδίο δεν είναι σταθερό, καθώς μεταβάλλεται με το χρόνο ενώ ανάλογα με τη συχνότητα αλλαγής του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού πόλωσης, αυτός μπορεί να ακολουθήσει ή όχι το πεδίο. Όμως η συνολική πόλωση του υλικού δε θα τον ακολουθήσει και έτσι λέγεται πως η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση. Αυτό οφείλεται ενεργειακές απώλειες κυρίως με τη μορφή θερμότητας.

Η μιγαδική μορφή αυτού του χρονοεξαρτώμενου πεδίου το οποίο μεταβάλλεται αρμονικά με το χρόνο δίνεται από τη σχέση :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (3.4)$$

με  $E_0$  το πλάτος του πεδίου και  $\omega$  η γωνιακή του συχνότητα.

Τα περισσότερα υλικά, συνήθως μεταξύ 1MHz και 1GHz, παρουσιάζουν μια διαφορά φάσης  $\delta(\omega)$  μεταξύ ηλεκτρικού πεδίου και ηλεκτρικής μετατόπισης. Έτσι ισχύει :

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta(\omega)) \quad (3.5)$$

Συνεπώς, μπορεί να γραφεί η παραπάνω εξίσωση ως :

$$D(t) = D_0 \cos(\delta(\omega)) \cos(\omega t) + D_0 \sin(\delta(\omega)) \sin(\omega t) \quad (3.6)$$

Όμως :

$$D_0 \cos(\delta(\omega)) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 E_0 \quad (3.7)$$

και

$$D_0 \sin(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 E_0 \quad (3.8)$$

Η ηλεκτρική μετατόπιση λοιπόν μπορεί να εκφραστεί ως :

$$D(t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 E_0 \sin(\omega t) \quad (3.9)$$

και η διαφορά φάσης θα προκύπτει από τη σχέση :

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (3.10)$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, γίνεται αντιληπτό πως η σχέση  $D(t)$  και  $E(t)$  δεν εξαρτάται από το πλάτος,  $D_0$ , και τη διαφορά φάσης,  $\delta(\omega)$ , αλλά από το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.11)$$

Η σχετική μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι ένα αδιάστατο μέγεθος, το οποίο συγκρίνει τη μιγαδική διαπερατότητα,  $\varepsilon$ , του υλικού με τη διαπερατότητα του κενού,  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$ .

Το πραγματικό μέρος,  $\varepsilon'(\omega)$ , σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό και λαμβάνει τις χαρακτηριστικές τιμές  $\varepsilon_s$  (στατική διηλεκτρική σταθερά ή διηλεκτρική σταθερά χαμηλών συχνοτήτων) και  $\varepsilon_\infty$  (διηλεκτρική σταθερά υψηλών συχνοτήτων), για κάθε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Το φανταστικό μέρος,  $\varepsilon''(\omega)$ ,

σχετίζεται με την απώλεια ή αλλιώς κατανάλωση της ενέργειας στο διηλεκτρικό στην οποία συνεισφέρει και η  $dc$  – αγωγιμότητα.

Ο λόγος  $\tan\delta$ , ορίζεται ως εφαπτομένη ατελειών ή συντελεστής απωλειών και είναι ανάλογος του λόγου της ενέργειας που χάνεται προς την ενέργεια που αποθηκεύεται για κάθε κύκλο που εφαρμόζεται το ηλεκτρικό πεδίο.

Εξετάζοντας την πολωσιμότητα την οποία επάγει ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, παρατηρείται πως κάθε τύπος πολωσιμότητας είναι συνάρτηση της συχνότητας του πεδίου που εφαρμόζεται. Έτσι, όταν αυτή η συχνότητα είναι μικρή, όλοι οι τύποι πόλωσης προλαβαίνουν να αποκτήσουν την τιμή αν εφαρμοζόταν συνεχές πεδίο και έχει τιμή ίση με τη στιγμιαία τιμή του εναλλασσόμενου πεδίου. Σε αυτή την περίπτωση, η ολική πολωσιμότητα θα είναι :

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_s + \alpha_{\pi\rho} \quad (3.12)$$

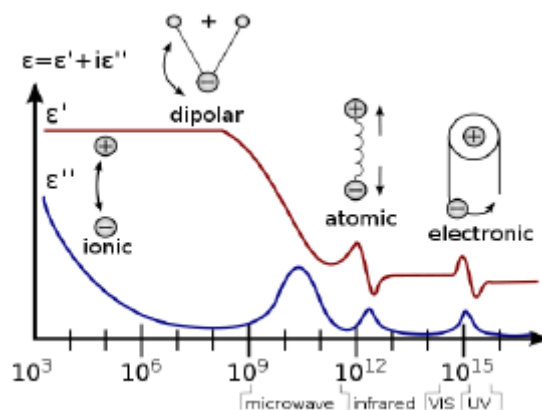
όπου  $\alpha_e$  η ηλεκτρονική πολωσιμότητα,  $\alpha_a$  η ιοντική πολωσιμότητα,  $\alpha_s$  η διεπιφανειακή πολωσιμότητα και  $\alpha_{\pi\rho}$  η πολωσιμότητα προσανατολισμού.

Με αύξηση της συχνότητας, η πόλωση δεν προλαβαίνει να αποκτήσει σταθερή τιμή και στην περιοχή συχνοτήτων  $10^{10} - 10^{11}$  Hz, η πόλωση προσανατολισμού δεν δύναται να αποκτήσει την τιμή ισορροπίας με αποτέλεσμα να συνεισφέρει στην πόλωση όλο και λιγότερο. Έτσι επέρχεται η διηλεκτρική χαλάρωση. Όταν η συχνότητα του πεδίου γίνει συγκρίσιμη με τη συχνότητα ταλάντωσης των ατόμων στα μόρια τότε η ιοντική πολωσιμότητα,  $\alpha_a$ , αποκτά τιμή ισορροπίας και υπεισέρχεται μια νέα περιοχή χαλάρωσης.

Συμπεραίνεται πως κάθε διηλεκτρικός μηχανισμός συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού, όπου η διηλεκτρική σταθερά γύρω από τη συχνότητα αυξάνεται απότομα, ή με μια χαρακτηριστική συχνότητα χαλάρωσης, όπου η διηλεκτρική σταθερά μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συχνότητας. Με την αύξηση της συχνότητας, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται και έτσι στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας συμβάλλουν μόνο οι ταχύτεροι. Ακόμα παρατηρείται αύξηση του συντελεστή απωλειών σε κάθε κρίσιμη συχνότητα.

Σε πολύ υψηλές συχνότητες, συνήθως τα φαινόμενα συντονισμού συνδέονται με την ηλεκτρονική πόλωση. Κατά την πόλωση των υπόλοιπων τύπων πολωσιμότητας αναπτύσσονται τα φαινόμενα χαλάρωσης, τα οποία συνδέονται με μετατοπίσεις ιόντων, δίπολων ή φορτίων χώρου στον όγκο του υλικού.

Ο χρόνος αποκατάστασης (*relaxation time*),  $\tau$ , είναι ο χρόνος στον οποίο η πόλωση έχει μειωθεί κατά  $1/e$  της τιμής ισορροπίας μετά την κατάργηση του πεδίου. Αποτελεί μέτρο της κινητικότητας των μορίων στο υλικό και διαφέρει για κάθε είδος πόλωσης.



Σχήμα 11. Πραγματικό και φανταστικό μέρος σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς<sup>(18)</sup>.



### 3.4 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης

#### 3.4.1 Συστήματα με ένα χρόνο αποκατάστασης – Εξισώσεις Debye

Συνήθως απαιτείται ο συνδυασμός διαφόρων εξισώσεων για την ερμηνεία των διηλεκτρικών φασμάτων πολύπλοκων συστημάτων. Η εξίσωση *Debye* περιγράφει την περίπτωση όπου τα δίπολα ενός υλικού δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Έτσι η σύνδεση των πειραματικών μεγεθών,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  και  $\tau$ , που παρατηρούνται με την απόκριση των μορίων κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μπορεί να γίνει αν θεωρηθούν οι εξής παραδοχές :

- i. το υλικό που μελετάται είναι ομογενές και ισότροπο,
- ii. ισχύει η αρχή της υπέρθεσης αφού το διηλεκτρικό είναι γραμμικό,
- iii. υπάρχει ένας μηχανισμός αποκατάστασης συνεπώς και ένας χρόνος αποκατάστασης  $\tau$ .

Τότε, σύμφωνα με την εξίσωση *Debye*, η πόλωση μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου σύμφωνα με την :

$$\frac{d\bar{P}}{dt} = \frac{\bar{P}_s - \bar{P}(t)}{\tau} \quad (3.13)$$

με  $P_s$  την πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και  $\tau$  ο χρόνος αποκατάστασης.

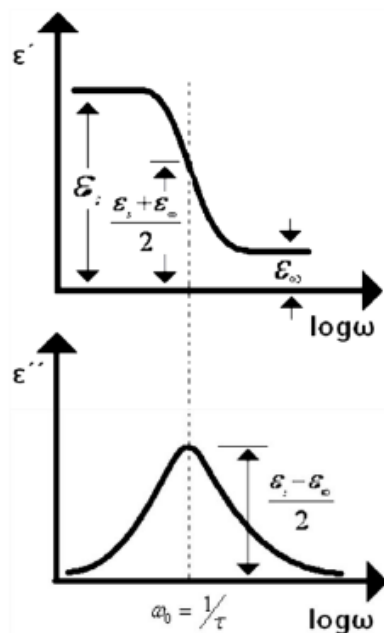
Με την ηλεκτρονική και ιοντική πόλωση να θεωρείται πως ακολουθούν ακαριαία τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου και μόνο τη διπολική πόλωση να καθυστερεί, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά μπορεί να πάρει τη μορφή :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (3.14)$$

όπου  $\epsilon_\infty$  η διηλεκτρική σταθερά σε πολύ υψηλές συχνότητες. Με τη βοήθεια της σχέσης 3.14, το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς, δίνεται από τις εξισώσεις *Debye* :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.15)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (3.16)$$



Σχήμα 12. Εξάρτηση πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης από τη συχνότητα στο μοντέλο *Debye*<sup>(18)</sup>.

Από το παραπάνω σχήμα (Σχήμα 12), παρατηρείται πως το  $\varepsilon''(\omega)$  για τη συχνότητα  $\omega_0 = 1/\tau$ , παρουσιάζει μέγιστο και έτσι οι διηλεκτρικές απώλειες του υλικού αποκτούν τη μέγιστη τιμή τους :

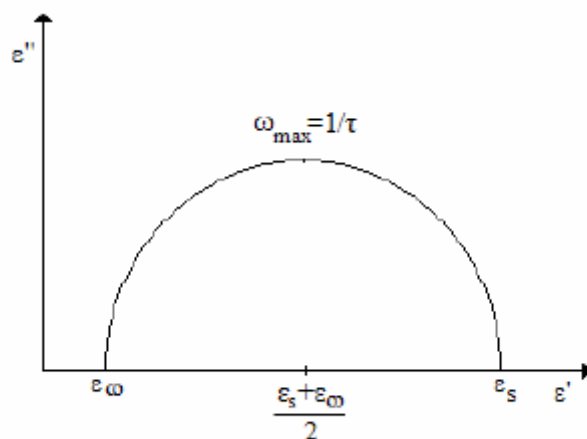
$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.17)$$

και

$$\varepsilon'(\omega_0) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.18)$$

Για τιμές συχνότητας που τα δίπολα ακολουθούν τις μεταβολές του πεδίου, δηλαδή για χαμηλές συχνότητες, θα είναι  $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_s$ . Όταν οι συχνότητες είναι υψηλές και τα δίπολα δεν είναι ικανά να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του πεδίου, δεν συμμετέχουν στην πόλωση και συνεπώς θα ισχύει  $\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty$ .

Η διαφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης στις χαμηλές και στις υψηλές συχνότητες ορίζεται ως ισχύς του μηχανισμού αποκατάστασης ή διηλεκτρικό μέτρο και είναι ίσο με το εμβαδό της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη αποκατάστασης του  $\varepsilon''$  (Σχήμα 13).



Σχήμα 13. Διάγραμμα Cole – Cole<sup>(19)</sup>.

Με απαλοιφή του παράγοντα  $\omega\tau$  από τις εξισώσεις Debye, προκύπτει η εξίσωση :

$$\left(\varepsilon'(\omega) - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon''(\omega))^2 = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.19)$$

η οποία παριστάνει έναν κύκλο στο επίπεδο  $(\varepsilon', \varepsilon'')$  με κέντρο το  $(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0)$  και ακτίνα ίση με  $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ . Πρόκειται για ένα διάγραμμα Cole – Cole. Για συστήματα τα οποία επιβεβαιώνουν τη θεωρία Debye, τα διαγράμματα Cole – Cole είναι ημικύκλια με κέντρο πάνω στον άξονα  $\varepsilon'$  (Σχήμα 13).

### 3.4.2 Εμπειρικές εξισώσεις

Δεν ακολουθούν όλα τα συστήματα τις εξισώσεις Debye γιατί δεν ισχύουν οι παραδοχές περί ισότροπων υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι πειραματικές κορυφές των μηχανισμών αποκατάστασης είναι ασύμμετρες και οι κορυφές απωλειών είναι πιο πλατιές. Για την περιγραφή αυτών των πειραματικών αποτελεσμάτων έχουν προταθεί εμπειρικές σχέσεις όπως :

i. Εξίσωση Cole – Cole (C – C) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.20)$$

με  $\tau_0$  ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης και  $\alpha$  παράμετρος που λαμβάνει τιμές  $0 \leq \alpha < 1$ . Αν  $\alpha = 0$ , τότε πρόκειται για την εξίσωση *Debye*.

ii. Εξίσωση *Cole – Davidson* (C – D) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3.21)$$

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

iii. Εξίσωση *Havriliak – Negami* (H – N) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha})^\beta} \quad (3.22)$$

με  $0 \leq \alpha < 1$  και  $0 < (1 - \alpha)\beta \leq 1$ . Οι παράμετροι  $\alpha$  και  $\beta$  είναι εκείνοι που θα καθορίσουν τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση της κορυφής του μηχανισμού συγκριτικά με ένα μηχανισμό *Debye*.

### 3.5 Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει καθώς με αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού η κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται και έτσι αυξάνεται και η ικανότητά τους να προσανατολιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο. Οι σχέσεις που περιγράφουν αυτή την εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από τη θερμοκρασία είναι :

i. Η εξίσωση *Arrhenius* :

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/kT} \quad (3.23)$$

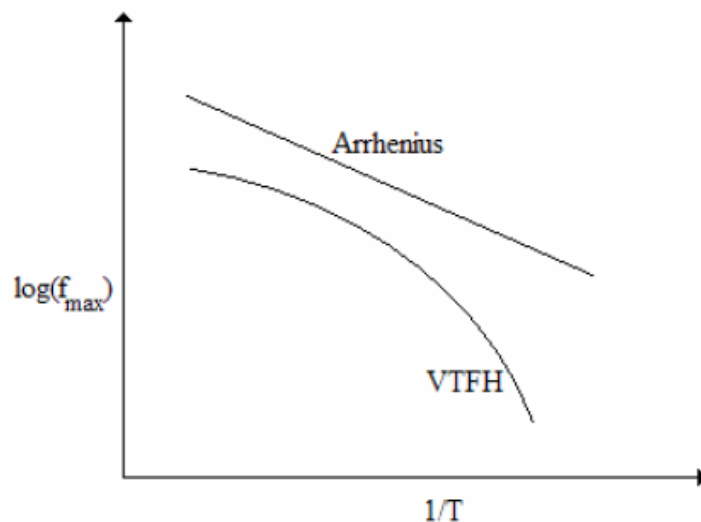
με  $E_a$  την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και  $\tau_0$  ο προεκθετικός παράγοντας, ο αντίστροφος του οποίου εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών του δίπολου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού  $E_a$  και να περάσει σε μια νέα κατάσταση ισορροπίας.

ii. Η εξίσωση *Vogel – Tammann – Fulcher – Hesse* (VTFH) :

$$\tau = \tau_0 e^{B/T - T_0} \quad (3.24)$$

με  $B$  να είναι η φαινομενολογική παράμετρος και  $T_0$  η θερμοκρασία όπου ο χρόνος αποκατάστασης απειρίζεται (θερμοκρασία *Vogel*). Οι παράμετροι  $B$ ,  $T_0$  και  $\tau_0$  είναι ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας, κάτι το οποίο είναι χαρακτηριστικό για μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των δίπολων, παραδείγματος χάριν η υαλώδης μετάβαση στα πολυμερή.

Στην περίπτωση των πειραματικών αποτελεσμάτων όπου ο χρόνος αποκατάστασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αυτά παρουσιάζονται σε διαγράμματα  $\log(f_{max}) - 1/T$ . Οι συναρτήσεις παίρνουν τη μορφή του παρακάτω σχήματος (**Σχήμα 14**) το οποίο καλείται *Διάγραμμα Arrhenius*.



Σχήμα 14. Διάγραμμα Arrhenius.<sup>(19)</sup>

### 3.6 Μηχανισμοί αποκατάστασης

Όταν ένα πολυμερές υποβάλλεται σε εξωτερική διέγερση, η αποκατάστασή του επέρχεται μέσω μοριακών κινήσεων. Οι μοριακές αυτές κινήσεις, προσδιορίζονται από την καταγραφή των συναρτήσεων αποκατάστασης,  $f(t)$ , και επιδεκτικότητας,  $\chi(\omega)$  του υλικού. Καθώς σε ένα υλικό είναι πιθανή η συνύπαρξη μοριακών κινήσεων διαφορετικών χωρικών κλιμάκων θα υπάρχουν αντίστοιχα και διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης. Σε αυτή την περίπτωση η συνάρτηση αποκατάστασης προέρχεται από τη συνεισφορά όλων των μοριακών κινήσεων<sup>(22)</sup>.

#### 3.6.1 Μηχανισμός α

Με την υαλώδη μετάβαση να αποτελεί την πιο σημαντική διαδικασία στα πολυμερικά υλικά είναι βασική η συσχέτισή αυτής της μετάβασης με τις μοριακές κινήσεις οι οποίες την υποκινούν. Δηλαδή θα πρέπει να προσδιοριστεί η αντιστοιχία των μοριακών κινήσεων στον αντίστοιχο χρόνο αποκατάστασης, ο οποίος όταν ξεπεράσει τον πειραματικό χρόνο,  $\tau_{exp}$ , το υλικό θα αρχίσει να έχει υαλώδη συμπεριφορά.

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, η υαλώδης μετάβαση στα πολυμερή σχετίζεται με συνεργασιακές κινήσεις, όπου ένα τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας ή πλήθος ατόμων της κινούνται ταυτόχρονα. Αυτός ο μηχανισμός μοριακής κινητικότητας καλείται μηχανισμός α ή κύριος μηχανισμός. Σε σταθερή θερμοκρασία, συνεπώς και σε σταθερό χρόνο αποκατάστασης, η χρονική κλίμακα της μέτρησης μεταβάλλεται σταδιακά και έτσι η κινητικότητα του υλικού «παγώνει» όπως θα συνέβαινε σε ένα πείραμα ψύξης μέσα από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

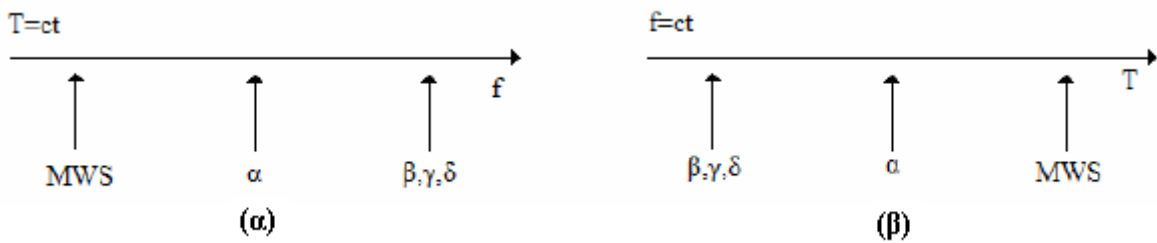
Αυτή η μεταβολή μπορεί να επιτευχθεί με μεταβολή της συχνότητας  $\omega$  της εφαρμοζόμενης περιοδικής διαταραχής στο υλικό. Για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες/συχνότητες, η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης του κύριου μηχανισμού μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση *Vogel – Tammann – Fulcher* (VTF), η οποία είναι ισοδύναμη μαθηματικώς με την εξίσωση *Williams – Landel – Ferry* (WLF) που περιγράφει επιτυχώς το χρόνο αποκατάστασης και το ιζώδες των πολυμερών. Η εξίσωση WLF έχει τη μορφή :

$$\log \frac{\tau}{\tau(T_{ref})} = \frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}} \quad (3.25)$$

με  $T_{ref}$  τη θερμοκρασία αναφοράς, που συνήθως είναι η  $T_g$ , και  $c_1$  και  $c_2$  σταθερές που συνδέονται με σταθερές της εξίσωσης VTF.

### 3.6.2 Δευτερεύοντες μηχανισμοί

Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης οι οποίοι εμφανίζονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από αυτή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης καλούνται δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης. Αναφέρονται ως μηχανισμοί  $\beta$ ,  $\gamma$ , κτλ, ανάλογα με τη σειρά που εμφανίζονται μετά τον κύριο μηχανισμό αποκατάστασης (μηχανισμός  $\alpha$ ) είτε σε ισόχρονα πειράματα όπου η θερμοκρασία μειώνεται είτε σε ισόθερμα πειράματα όπου η συχνότητα αυξάνεται.



**Σχήμα 15.** Σχηματική αναπαράσταση των θέσεων μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε (α) ισόθερμα και (β) ισόχρονα πειράματα<sup>(19)</sup>.

Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αφορούν τοπικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες αφορούν :

- i. περιστροφικές κινήσεις πλευρικών ομάδων,
- ii. κινήσεις τμημάτων της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, αυτές οι τοπικές κινήσεις εξελίσσονται πιο αργά και οι χρόνοι αποκατάστασης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με το νόμο *Arrhenius*. Στο πεδίο των συχνοτήτων οι δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης καταγράφονται ως συμμετρικές κορυφές με μεγάλο εύρος. Με αύξηση της θερμοκρασίας το εύρος μειώνεται για τα περισσότερα άμορφα πολυμερή με δίπολα στενά συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

### 4.1 Μέθοδοι Θερμικής Ανάλυσης

Η συμπεριφορά διάφορων υλικών συναρτήσεται της θερμοκρασίας μελετάται με τεχνικές θερμικής ανάλυσης, καθώς με μεταβολή της θερμοκρασίας ιδιότητες όπως η αλλαγή φάσης μπορεί να μεταβληθούν απότομα. Πρόκειται για ένα σύνολο τεχνικών οι οποίες περιλαμβάνουν :

- τη Διαφορική Θερμική Ανάλυση (*Differential Thermal Analysis, DTA*), όπου μετράται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ του προς μελέτη δοκιμίου και του δοκιμίου αναφοράς,
- τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry, DSC*), στην οποία το ποσό θερμότητας που το δοκίμιο απορροφά ή εκλύει, δηλαδή η ειδική θερμότητα του δοκιμίου,
- τη Θερμοβαρυντική Ανάλυση (*ThermoGravimetry, TG*), όπου μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου,
- τη Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (*Dynamical Thermomechanical Analysis, DTMA* ή *Dynamical Mechanical Analysis, DMA*), στην οποία η συχνότητα φόρτισης παραμένει σταθερή και μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης αποτελούν μεθόδους χαρακτηρισμού υλικών και έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης έχουν τα εξής πλεονεκτήματα<sup>(20)</sup> :

- i. είναι μέθοδοι με απλές πειραματικές διατάξεις και μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων,
- ii. μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος σε συνδυασμό με διάφορα προγράμματα για τη μεταβολή της θερμοκρασίας,
- iii. μπορούν να επιτευχθούν ρυθμοί θέρμανσης από 0.3K/min έως 320K/min,
- iv. το σχήμα και η φυσική μορφή του δοκιμίου δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη μέθοδο,
- v. απαιτούνται μικρές ποσότητες από τα δοκίμια (~ 0.1 – 10mg),
- vi. μπορεί να επιλεγεί, ανάλογα με τη μέτρηση, η ατμόσφαιρα της μέτρησης,
- vii. ο απαιτούμενος χρόνος για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης ποικίλλει ανάλογα με τις παραμέτρους από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.

Όμως αυτή η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα, με το βασικότερο να αφορά τις πληροφορίες που λαμβάνονται από την ανάλυση των μετρήσεων. Αυτό συμβαίνει γιατί οι πληροφορίες αυτές αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη και γιατί οι πληροφορίες αυτές δεν αφορούν την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Ως τεχνικές χαρακτηρισμού και εργαλεία για τη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης βρίσκουν εφαρμογή τόσο σε επίπεδο έρευνας όσο και στη βιομηχανία.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εφαρμόστηκε η μέθοδος Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (*DSC*).

#### 4.1.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

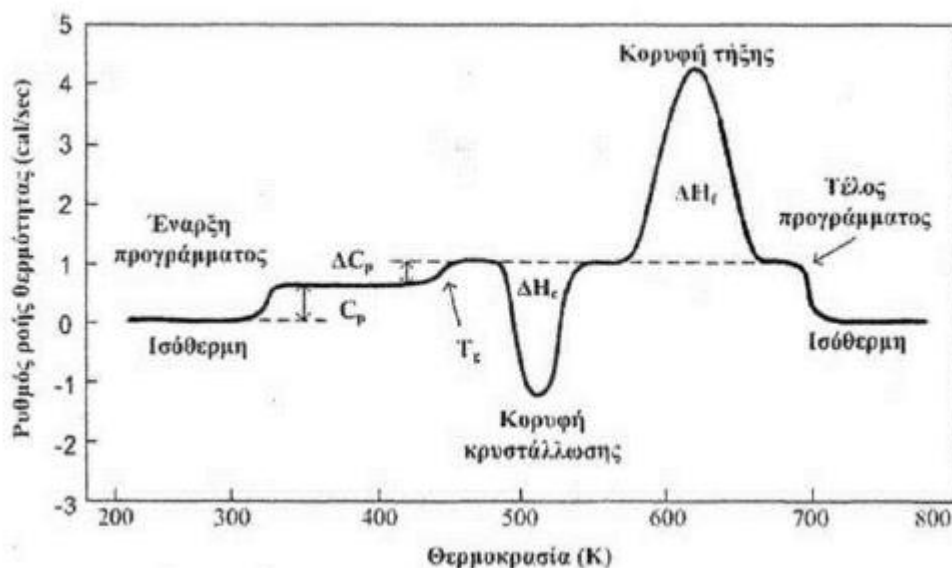
Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις μελέτης του ποσού θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από το προς μελέτη δοκίμιο κατά τη θέρμανση ή την ψύξη, σε επιλεγμένο θερμοκρασιακό εύρος.

Υπάρχουν δύο τύποι πειραματικών διατάξεων DSC. Η πρώτη διάταξη ονομάζεται DSC αντιστάθμισης ισχύος (*power compensation*) και η δεύτερη DSC ροής θερμότητας (*heat flux*). Στην πρώτη διάταξη, το προς μελέτη δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, για να διατηρούνται οι θερμοκρασίες τους ίδιες, όμως αυξήσεις ή μειώσεις στη θερμοκρασία λαμβάνουν χώρα γραμμικά. Στη δεύτερη διάταξη μετράται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δοκίμιο προς μελέτη και προς το δοκίμιο αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δοκιμίου προς μελέτη.

Το διαφορικό θερμιδόμετρο μπορεί να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας η οποία απαιτείται για να διατηρήσει ένα υλικό σταθερή τη θερμοκρασία του. Διαφοροποιήσεις στη ροή θερμότητας οι οποίες καταγράφονται από τη διάταξη παρατηρούνται κατά τις αλλαγές φάσεις ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση με το διαφορικό θερμιδόμετρο, στους δυο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο όμοια σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (*pan*). Στο ένα καψίδιο περιέχεται το προς μελέτη δοκίμιο ενώ το άλλο είναι κενό και αποτελεί το δοκίμιο αναφοράς. Επιλέγεται να χρησιμοποιηθούν καψίδια καθώς μέσω αυτών επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

Η εργαστηριακή διάταξη είναι διάταξη DSC ροής θερμότητας. Σε αυτή τη διάταξη, το σύστημα καψιδίων – υποδοχέων είναι τοποθετημένο σε θερμοηλεκτρικό δοχείο το οποίο περιβάλλεται από έναν κοινό φούρνο. Εντός του φούρνου δημιουργούνται συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας με χρήση αερίου αζώτου ή ηλίου, ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος της μέτρησης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ήλιο. Ο υπολογιστής (θερμικός ελεγκτής) αρχικά θερμαίνει το φούρνο μέσω των δύο θερμικών υποδοχέων, με γραμμικό ρυθμό ο οποίος έχει προεπιλεγθεί από τον πειραματιστή. Η ισότητα της θερμότητας στα δύο καψίδια, εξασφαλίζεται με τη βοήθεια των θερμοζευγών.

Τα δύο καψίδια έχουν διαφορετικό περιεχόμενο και όπως αναμένεται το καψίδιο που περιέχει το προς μελέτη δοκίμιο απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς. Αφού σε ένα πείραμα DSC μετράται η περίσσεια ροή θερμότητας που απαιτεί ο υποδοχέας με το προς μελέτη δοκίμιο σε σχέση με τον υποδοχέα με το δοκίμιο αναφοράς, τελικά από τη διάταξη θα ληφθεί ένα διάγραμμα ροής θερμότητας ως προς τη θερμοκρασία.



Σχήμα 16. Τυπικό διάγραμμα που προκύπτει από μια μέτρηση DSC της ισχύος συναρτήσει της θερμοκρασίας.<sup>(18)</sup>

Οι αλλαγές φάσεις και οι χημικές αντιδράσεις, παρατηρούνται στα θερμογραφήματα ως αλλαγές στη μορφή της καμπύλης. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα δύο καψίδια έχουν την ίδια

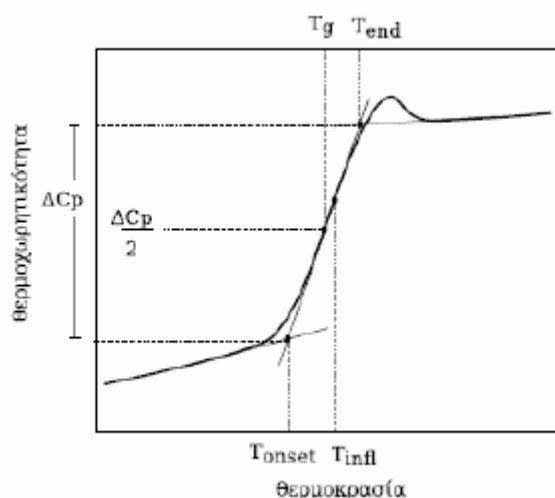
θερμοκρασία και έτσι η ροή θερμότητας παραμένει σταθερή. Με αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται, όπως φαίνεται και στο παραπάνω σχήμα (**Σχήμα 16**), η περιοχή υαλώδους μετάβασης (ενδόθερμη διεργασία). Ως ενδόθερμη διεργασία, καταναλώνει θερμότητα συνεπώς η θερμική ροή αυξάνεται ώστε το προς μελέτη δοκίμιο να ακολουθήσει τη θερμοκρασία του συστήματος. Στο θερμογράφημα αυτό παρατηρείται με τη μορφή ανόδου ή κορυφής.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το πολυμερές κρυσταλλώνεται με αποτέλεσμα την απότομη έκλυση ενέργειας. Αυτό αποτελεί μια εξώθερμη διεργασία επομένως στο θερμογράφημα θα παρατηρηθεί μια κορυφή προς τα κάτω και το μέγιστο της κορυφής θα αντιστοιχεί στη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης,  $T_c$ . Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, επέρχεται η τήξη των κρυστάλλων του υλικού οπότε στο θερμογράφημα εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή προς τα πάνω που αντιστοιχεί στην τήξη κρυστάλλωσης. Το μέγιστο αυτής της κορυφής αντιστοιχεί στη θερμοκρασία τήξης κρυστάλλωσης,  $T_m$  (**Σχήμα 16**).

Αναλύοντας το θερμογράφημα περαιτέρω, μπορεί να υπολογιστεί η ενθαλπία κρυστάλλωσης,  $\Delta H_c$ , από το εμβαδό που ορίζει η κορυφή κρυστάλλωσης και η ενθαλπία τήξης,  $\Delta H_m$ , από το εμβαδό που ορίζει η κορυφή τήξης. Αν είναι γνωστή η ενθαλπία τήξης του % κρυσταλλικού υλικού, είναι δυνατό να υπολογιστεί ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,crystal}} \quad (4.1)$$

Παρατηρώντας την περιοχή θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης, το μέσο αυτού του εύρους θερμοκρασιών μπορεί να θεωρηθεί ως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ . Με κατάλληλη κανονικοποίηση ο άξονα της ροής θερμότητας, μετατρέπεται σε άξονα θερμοχωρητικότητας,  $C_p$  και η μεταβολή της καμπύλης θα αντιστοιχεί στο  $\Delta C_p$ . Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο μέσο του  $\Delta C_p$  αποτελεί, κατά σύμβαση, την  $T_g$ .

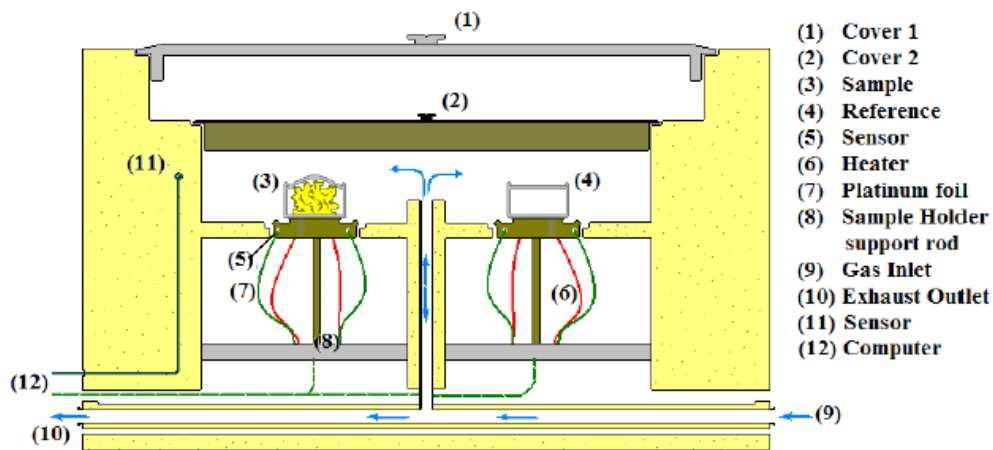


**Σχήμα 17.** Μέθοδος υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και της  $\Delta C_p$ .<sup>(19)</sup>

#### 4.1.2 Πειραματική διάταξη DSC

Το εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης του Τομέα Φυσικής της Σ.Ε.Μ.Φ.Ε., ΕΜΠ διαθέτει δύο πειραματικές διατάξεις : την *Pyris* και την *Q200*. Στην παρούσα εργασία για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων του PHEMA, του PEOGMA και των συμπολυμερών τους χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη *Q200 DSC* της εταιρείας *Thermal Analysis TA Instruments*, η οποία χρησιμοποιεί τεχνολογία *Tzero*.





Σχήμα 18. Απεικόνιση του εσωτερικού της κυψελίδας του Q200 DSC.<sup>(21)</sup>

Η παραπάνω πειραματική διάταξη αποτελείται από :

- i. τη συσκευή Q200 DSC, η οποία περιλαμβάνει αισθητήρες ακριβείας της τάξης του 0.1%. Το εύρος των θερμοκρασιών κυμαίνεται μεταξύ -180°C έως 725°C, ανάλογα με το σύστημα ψύξης που χρησιμοποιείται.
- ii. τον ηλεκτρονικό υπολογισμό που διαθέτει το λογισμικό *Universal Analysis 2000*, το οποίο εκτελεί τον έλεγχο του συστήματος, λαμβάνει και επεξεργάζεται τα πειραματικά αποτελέσματα,
- iii. το σύστημα ψύξης αζώτου (*Liquid Nitrogen Cooling System, LNCS*), της *TA Instruments*, με χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας τους -180°C, υψηλότερη τους 550°C και μέγιστη ψυκτική ικανότητα τους 140K/min.
- iv. παροχή κατά επιλογή αερίου ηλίου ή αζώτου.

Το σύστημα *Tzero* που χρησιμοποιείται, αποτελεί ένα ακριβές σύστημα μέτρησης ροής της θερμότητας, καθώς ενσωματώνει τη θερμική αντίσταση των καμινιδίων και τα χαρακτηριστικά της θερμοχωρητικότητας τους, τα οποία παλαιότερα θεωρούνταν αμελητέα. Με την ένταξη αυτών των παραμέτρων, η εκτίμηση του υπόβαθρου βελτιώνεται και πλέον δεν απαιτείται η ξεχωριστή μέτρησή του και τελικά η αφαίρεσή του από τις τελικές μετρήσεις.

## 4.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού είναι απαραίτητη ώστε να σχεδιαστούν και να αναπτυχθούν επιτυχώς τεχνολογικά υλικά με προκαθορισμένες ιδιότητες. Με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία λαμβάνονται έμμεσα πληροφορίες για τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό και υπάρχει η δυνατότητα μελέτης των ιδιοτήτων πολύπλοκων δομών και ποικίλων μορφολογιών. Χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό, την κατασκευή και τον ποιοτικό έλεγχο υλικών τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε τεχνολογικές εφαρμογές μικροηλεκτρονικής, ηλεκτρικών μονώσεων, αισθητήρων, διεπαφών, φαρμακευτικών ουσιών, βιολογικών συστημάτων και ενεργών διηλεκτρικών (πιεζοηλεκτρικά και πυροηλεκτρικά υλικά).

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό αγωγίων και ημιαγωγίων υλικών. Πλεονεκτήματα των μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι :

- i. απλή προετοιμασία πυκνωτών,
- ii. ποικιλία ως προς το μέγεθος και τη μορφή των προς μελέτη δοκιμίων,
- iii. οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, πιέσεων και υγρασιών,

- iv. η δυνατότητα μετρήσεων σε μια ευρεία ζώνη συχνοτήτων,  $10^{-5} - 10^4$  Hz έως  $2 - 4 \cdot 10^{10}$  Hz, επιτρέπουν το εντοπισμό διαφορετικών διεργασιών στο ευρύ φάσμα των συχνοτήτων, με τη χρήση διαφορετικών τεχνικών.

Οι διηλεκτρικές πειραματικές τεχνικές χωρίζονται σε μεθόδους εναλλασσόμενου και συνεχούς πεδίου. Οι πρώτες αποτελούν φασματοσκοπικές μετρήσεις στην περιοχή των συχνοτήτων και οι πειραματικές τους διατάξεις είναι τα κυκλώματα συντονισμού, οι μικροκυματικές διατάξεις και οι πιο διαδεδομένες οι «γέφυρες», με εύρος συχνοτήτων τα  $10^{-3}$  έως τα  $10^7$  Hz. Στη δεύτερη κατηγορία, περιλαμβάνονται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι στην περιοχή του χρόνου (*time domain spectroscopy*).

#### 4.2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου

Στις μεθόδους διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, το προς μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε ένα κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα η οποία αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται ημιτονοειδής ή βηματική τάση και από τη μέτρηση μεγεθών (αγωγιμότητα, χωρητικότητα) που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα προκύπτουν τα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ .

Η επιλογή της μεθόδου καθορίζεται αρχικά από τη συχνότητα και στη συνέχεια από τη θερμοκρασία. Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία, η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (*Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS*), στην περιοχή των συχνοτήτων  $10^{-1} - 10^6$  Hz.

Λόγω της δυνατότητας πόλωσης των πολυμερικών υλικών, η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου έχει τη δυνατότητα να μετρήσει τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες και να δώσει έμμεσες πληροφορίες για τη δομή και τους τοπικούς συνεργασιακούς μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας στην υγρή και στη στερεή κατάσταση.

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά εκφράζει τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών μέσω της συνάρτησης :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (4.2)$$

όπου το  $\epsilon'(\omega)$  σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και αυξάνει με την ποσότητα των προσανατολισμένων ιόντων και το  $\epsilon''(\omega)$  με τις ενεργειακές απώλειες και μεγιστοποιείται σε περιοχές όπου η συχνότητα του πεδίου γίνεται συγκρίσιμη με τις χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης.

Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, που είναι χρονοεξαρτώμενο, προκαλεί την πόλωση του υλικού η οποία εκφράζεται είτε με τη μορφή της σύνθετης αγωγιμότητας  $Y^*(\omega)$  (*admittance*) που εξαρτάται από τη συχνότητα, είτε με τη μορφή εμπέδησης  $Z^*(\omega)$  (*impedance*). Τα μεγέθη αυτά συνδέονται μέσω της :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (4.3)$$

όπου  $V^*(\omega)$  η εφαρμοζόμενη εναλλασσόμενη τάση και  $I^*(\omega)$  το ρεύμα του κυκλώματος. Συνεπώς με εφαρμογή της τάσης  $V^*(\omega)$  και μετρώντας το  $I^*(\omega)$  μπορεί να προσδιορίζεται αυτόματα και καθόλη τη διάρκεια της μέτρησης το  $Z^*(\omega)$ .

Καθώς το ρεύμα  $I^*(\omega)$  ισούται με τη χρονική παράγωγο του φορτίου που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω διέγερσης  $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega, t)V^*(\omega, t)$ , δηλαδή :

$$I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t) \quad (4.4)$$

Με αντικατάσταση στην εξίσωση εμπέδησης θα πάρει τη μορφή :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Leftrightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)} \quad (4.5)$$

με  $C^*(\omega)$  η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή που για ομογενές διηλεκτρικό γίνεται :

$$C^*(\omega) = \epsilon^*(\omega)C_0 \quad (4.6)$$

Συνεπώς θα είναι :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (4.7)$$

Έτσι, η αρχική πληροφορία για την εμπέδηση μετατρέπεται στην εξίσωση της διηλεκτρικής σταθεράς. Όταν εφαρμόζεται τάση και ο πυκνωτής είναι κενός, έχει χωρητικότητα:

$$C^*(\omega) = C_0 \quad (4.8)$$

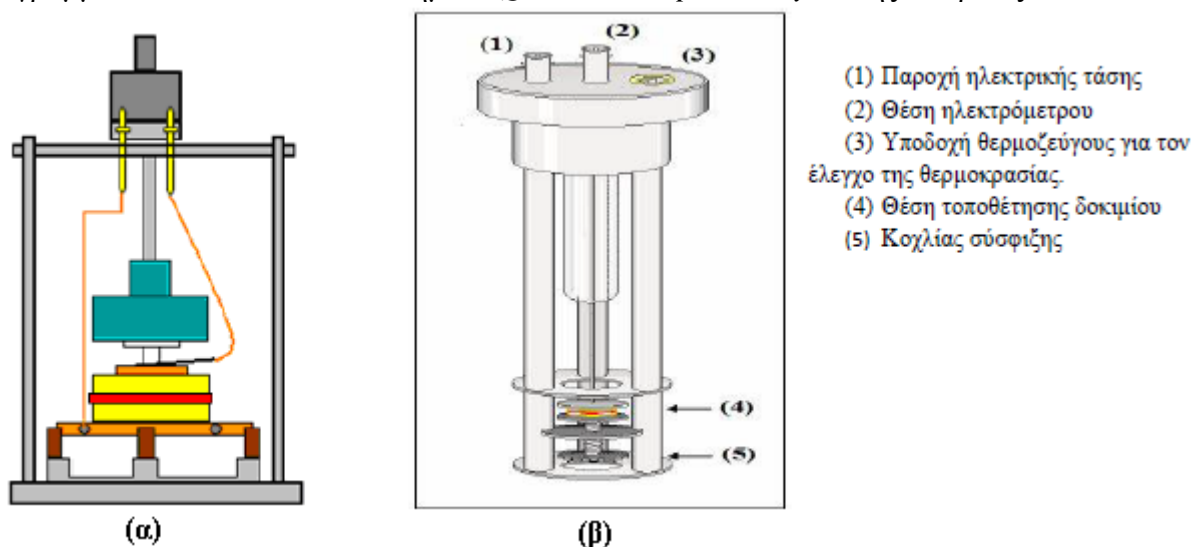
και το ρεύμα προηγείται της τάσης με φάση  $\pi/2$ . Η σύνθετη αντίσταση σε αυτή την περίπτωση θα είναι :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0} \quad (4.9)$$

Στην περίπτωση που ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος μεταβάλλονται. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά  $\varphi < \pi/2$ . Αυτό συμβαίνει γιατί όταν ο πυκνωτής περιέχει κάποιο υλικό δημιουργούνται διάφορα είδη πόλωσης μεταξύ των πλακών και έτσι το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες. Η μια συνιστώσα είναι σε συμφωνία με την τάση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας λόγω αγωγιμότητας και η άλλη προηγείται της τάσης κατά  $\pi/2$ . Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία  $\delta$ , τέτοια ώστε  $\varphi + \pi = \pi/2$ .

#### 4.2.2 Πειραματική διάταξη DRS

Στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας στη Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. του ΕΜΠ, διατίθεται πειραματική διάταξη DRS που περιλαμβάνει την κυψελίδα μετρήσεων (Σχήμα 19) μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής με το προς μελέτη υλικό, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το πρόγραμμα *WinDETA* και τα συστήματα *Quattro* και *Alpha Analyzer* της εταιρείας *Novocontrol*.



Σχήμα 19. Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας DRS<sup>(18)</sup>.

Το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας της *Quattro Cryosystem Novocontrol* απαρτίζεται από τα εξής :

- i. κυψελίδα μετρήσεων της *Novocontrol*, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μελέτη δοκίμιο μεταξύ των δυο οπλισμών (Σχήμα 19β),
- ii. ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιείται ο *Alpha Analyzer* της *Novocontrol*, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από  $10\text{m}\Omega - 100\text{M}\Omega$  και διακριτική ικανότητα  $\tan\delta < 10^{-4}$  ( $10^{-2} - 10^{-6}\text{Hz}$ ),
- iii. σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας *Quattro System Controller* της *Novocontrol*,

- iv. *dewar* υγρού αζώτου,
- v. αντλία κενού.

Τα πέντε παραπάνω σημεία του συστήματος, συνθέτουν τέσσερα υψηλής ακρίβειας κυκλώματα ελέγχου : θερμοκρασίας δείγματος, θερμοκρασίας αέριου αζώτου, θερμοκρασίας υγρού αζώτου στο *dewar* και πίεσης εντός του *dewar*. Έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει μετρήσεις με ράμπα θερμοκρασίας από 0.01 έως 30°C/min με σταθερότητα θερμοκρασίας 0.01°C, έχει χαμηλή κατανάλωση αζώτου και επιτυγχάνει χρόνο σταθεροποίησης μικρότερο των 8min για σταθερότητα 0.1°C.

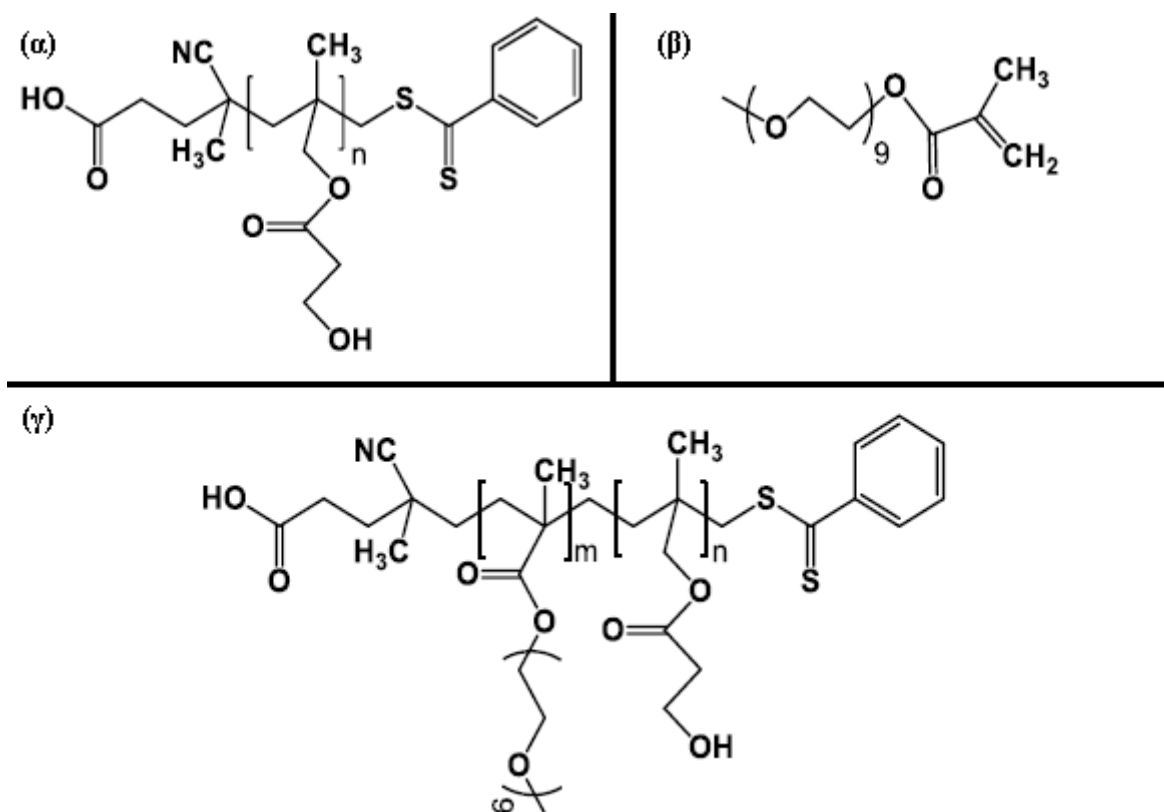
Το πρόγραμμα *WinDETA* της ίδιας εταιρίας επιτρέπει τη ρύθμιση των παραμέτρων και την επιλογή των συνθηκών με ταυτόχρονη απευθείας εμφάνιση των διαγραμμάτων των αποτελεσμάτων σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

### 5.1 Δοκίμια Μετρήσεων

Στα πλαίσια αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας μελετήθηκαν τα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες πολυ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανόλης) – b – πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο - αιθυλενογλυκόλης) (*PHPMA* – b – *POEGMA*) καθώς και τα ομοπολυμερή μεθακρυλικός εστέρας της προπανόλης (*PHPMA*) μεθακρυλικός εστέρας της ολιγο - αιθυλενογλυκόλης (*POEGMA*). Συντέθηκαν με την τεχνική πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης/μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (*RAFT*) στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών από την Άννα Καρατζά. Μέρος αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί και η μελέτη του ομοπολυμερούς *POEGMA* σε διάφορα μοριακά βάρη (5k, 19k, 40k) τα οποία επίσης συντέθηκαν στο Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών από την ερευνητική ομάδα του Δρ. Αστέριου Πίσπα.

Το *PHPMA* είναι ένα μη ιονικό, βιοσυμβατό και μη ανοσογόνο πολυμερές που διαθέτει τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες ώστε να πραγματοποιηθεί πρόσδεση σε αυτό άλλων ουσιών εντός ενός μικκυλιακού συστήματος. Το ομοπολυμερές *POEGMA* είναι επίσης βιοσυμβατό και οι πλευρικές αλυσίδες ολιγο - αιθυλενογλυκόλης το καθιστούν υδρόφιλο.



Σχήμα 20. Σχηματική αναπαράσταση των συντακτικών τύπων των (α)*PHPMA*, (β)*POEGMA* και (γ)*PHPMA* - b - *POEGMA*.<sup>(22)</sup>

Τα συμπολυμερή αυτά έχουν την ικανότητα να αυτό - οργανώνονται σε μικκυλιακές δομές εντός υδατικών διαλυμάτων και είναι θερμοαποκρινόμενα.

Τα δοκίμια που μελετήθηκαν είχαν διαφορετική υφή, η οποία καθοριζόταν από τη σύστασή τους. Σε δοκίμια όπου η δεύτερη συστάδα ήταν μεγαλύτερη ως ποσότητα η υφή ήταν πιο ρευστή. Το ομοπολυμερές της πρώτης συστάδας ήταν σε μορφή σκόνης.

## 5.2 Προετοιμασία Δοκιμών – Κωδικοποίηση Δοκιμών

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν και στη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης και στη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου μελετήθηκαν σε διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης. Για να επιτευχθούν οι επιθυμητές σχετικές υγρασίες, χρησιμοποιήθηκαν οι υδρατμοί υπέρκορων διαλυμάτων από το κατάλληλο κάθε φορά άλας και απεσταγμένο νερό.

Για την σχετική υγρασία 65% (*Rh*65) χρησιμοποιήθηκε χλωρίδιο του κοβαλτίου, για τη σχετική υγρασία 85% (*Rh*85) το χλωρίδιο του καλίου, για τη σχετική υγρασία 98% (*Rh*98) θειικό κάλιο. Στη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου χρησιμοποιήθηκε πεντοξείδιο ( $P_2O_5$ ) ως περιβάλλον ξήρανσης.

Όλα τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε αεροστεγώς κλεισμένη γυάλα (Σχήμα 21) με το επιθυμητό περιβάλλον σχετικής υγρασίας και παραμένουν για συγκεκριμένο διάστημα σε αυτές.



Σχήμα 21. Σχηματική αναπαράσταση γυάλας αποθήκευσης των δοκιμών για την επίτευξη της επιθυμητής σχετικής υγρασίας.<sup>(23)</sup>

Μετά το πέρας του εκάστοτε χρονικού διαστήματος ζυγίζονται ξανά και ακολουθεί η μέτρηση. Τα χρονικά διαστήματα παραμονής στις γυάλες διέφεραν σε κάθε μέθοδο, οπότε θα ακολουθήσει στη συνέχεια αναλυτική περιγραφή των μεθόδων.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρατίθενται τα μοριακά βάρη των δοκιμών και οι συστάσεις τους (ονομαστικές και πραγματικές) όπως προέκυψαν από προηγούμενη μελέτη.

Πίνακας 1. Δεδομένα για τα συμπολυμερή και τα ομοπολυμερή που μελετήθηκαν.

Ονομαστικές συστάσεις δειγμάτων	$M_{w,RHPMA}$ (g/mol)	$M_{w,POEGMA}$ (g/mol)	$M_{w,copolymer}$ (g/mol)	Πραγματικές συστάσεις δειγμάτων (μέσω NMR)
<b>RHPMA, 6k</b>	6000			
<b>70/30</b>	2500	5500	3100	80/20
<b>50/50</b>	2500	7600	5100	49/51
<b>30/70</b>	6000	18500	12500	48/52
<b>20/80</b>	2500	11400	8900	28/72
<b>POEGMA, 5k</b>		5000		
<b>POEGMA, 19k</b>		19000		
<b>POEGMA, 40k</b>		40000		

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία έχουν χρησιμοποιηθεί οι ονομαστικές συστάσεις των δειγμάτων για την ονομασία τους καθόλη την πειραματική διαδικασία.

## 5.2.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν στις γυάλες για την επίτευξη της επιθυμητής σχετικής υγρασίας. Για τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης χρησιμοποιήθηκαν γυάλες με σχετικές υγρασίες 65%, 85% και 98%.

Τα δοκίμια τοποθετούνταν σε βάσεις τεχνολογίας *Tzero LowMass* και ζυγίζονταν σε ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας. Τοποθετούνταν κάθε φορά στην γυάλα με την επιθυμητή υγρασία όπου και παρέμεναν για επτά (7) μέρες. Μετά το πέρας των ημερών, ζυγίζονταν ξανά, ώστε να υπάρχει μια εκτίμηση του ποσοστού του νερού που είχαν προσλάβει και σφραγίζονταν με αλουμινένια ερμητικά κλειστά καπάκια (*Aluminum Hermetic*). Για όλα τα δοκίμια ακολουθήθηκαν δύο κύκλοι ψύξης – θέρμανσης όπου το πρωτόκολλο μετρήσεων ήταν το :

1. Ψύξη από τους 20°C στους -150°C και ισόθερμη παραμονή για 1min,
2. Θέρμανση από τους -150°C στους 150°C με ισόθερμη παραμονή για 1min,
3. Δεύτερη ψύξη από τους 150°C στους -150°C με ισόθερμη παραμονή 1min,
4. Δεύτερη θέρμανση από τους -150°C στους 150°C.

Πρόκειται για δύο πανομοιότυπους κύκλους, όπου ο πρώτος γίνονταν για να σβηστεί οποιαδήποτε προϊστορία του δοκιμίου και ο δεύτερος για επαλήθευση.

Σε κάποια δοκίμια, τα οποία επιλέχθηκαν με βάση τα αποτελέσματα των θερμογραφημάτων που λήφθηκαν βάσει του παραπάνω πρωτόκολλου, έγινε και δεύτερο μέρος μετρήσεων. Σε αυτά τα δοκίμια έγινε στο καπάκι μια μικρή τρύπα, για να μπορέσει κατά τον πρώτο κύκλο ψύξης – θέρμανσης να απομακρυνθεί μέρος του νερού και υποβλήθηκαν στο εξής πρωτόκολλο μετρήσεων :

1. Ψύξη από τους 20°C στους -150°C με ρυθμό 10°C/min και ισόθερμη παραμονή για 1min,
2. Θέρμανση από τους -150°C στους 170°C με ρυθμό 10°C/min με ισόθερμη παραμονή για 1min,
3. Δεύτερη ψύξη από τους 170°C στους -150°C με ρυθμό 10°C/min και ισόθερμη παραμονή για 1min,
4. Δεύτερη θέρμανση από τους -150°C με ρυθμό 10°C/min στους 150°C.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν, οι σχετικές υγρασίες και τα ποσοστά υδάτωσης,  $h_w$ , με βάση την υδατωμένη μάζα που επιτεύχθηκαν παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα (**Πίνακας 2**), όπου ξηρά (*dry*) θεωρούνται τα δοκίμια του δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης στα οποία το καπάκι τρυπήθηκε :

**Πίνακας 2.** Δεδομένα για τα δείγματα που μετρήθηκαν με τη τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

PHPPMA, 6k				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	9	11	8	21
70/30				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	11	10	18	39
50/50				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	1	4	8	37
30/70				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	2	6	12.5	43
20/80				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	13	17	25	53

POEGMA, 5k				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	25	37	39	68
POEGMA, 19k				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	12	5	17	50
POEGMA, 40k				
	Dry	Rh65	Rh85	Rh98
$h_w$ (%wt)	6	75	79	95

## 5.2.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ακολουθήθηκε διαφορετική προσέγγιση ως προς την προετοιμασία, ανάλογα με τη μορφή των ομοπολυμέρων και των συμπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα, το ομοπολυμερές *PHPMA*, *6k* ήταν υπό μορφή κόνεως ενώ τα ομοπολυμερή *POEGMA*, *5k*, *19k*, *40k* καθώς και τα συμπολυμερή είχαν τη μορφή γέλης. Συνεπώς για το *PHPMA*, *6k* έγιναν δύο παστίλιες για να μπορέσει να τοποθετηθεί εντός του πυκνωτή ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα, τοποθετήθηκαν στον πυκνωτή ως είχαν και χρησιμοποιήθηκαν *silica spacers* για να καθοριστεί το πάχος του πυκνωτή στα 50μm.

Όλα τα δοκίμια, μετά τη ζύγισή τους, τοποθετούνταν στη γυάλα με τη σχετική υγρασία 98% (*Rh98*) όπου και παρέμεναν για 7 μέρες. Στη συνέχεια ζυγίζονταν, γίνονταν η μέτρηση *DRS* και το δοκίμιο ζυγίζονταν εκ νέου και τοποθετούνταν στη γυάλα με τη σχετική υγρασία 65% (*Rh65*) όπου και παρέμεναν για άλλες 7 μέρες μέχρι να επέλθει η ισορροπία. Μετά το πέρας αυτών των ημερών, τα δοκίμια ζυγίζονταν, γίνονταν η μέτρηση *DRS*, το δοκίμιο ζυγίζονταν ξανά και τοποθετούνταν στην τελευταία γυάλα όπου περιείχε  $P_2O_5$  (σχετική υγρασία ~0%) όπου και παρέμενε για 15 μέρες. Μετά από αυτό το χρονικό διάστημα, τα δοκίμια ζυγίζονταν ξανά, πραγματοποιούνταν η μέτρηση *DRS* ζυγίζονταν για τελευταία φορά και τοποθετούνταν για φύλαξη ξανά στη γυάλα του  $P_2O_5$ .

Όσον αφορά το πρωτόκολλο των μετρήσεων, οι συχνότητες για όλα τα δοκίμια ανήκαν στο εύρος των  $10^{-1} - 10^6$ Hz ενώ το θερμοκρασιακό εύρος επιλέχθηκε και βάση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων του *DSC*.

Η διαδικασία μετρήσεων χωρίστηκε σε δύο μέρη:

- στις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας (*ramp*), όπου σε συχνότητες  $10^6$ ,  $10^5$ ,  $10^4$  και  $10^3$ Hz τα δοκίμια σαρώθηκαν από τους 20°C στους -150°C με ρυθμό 10°C/min, προκειμένου να προσομοιωθούν οι συνθήκες των μετρήσεων ψύξης του *DSC* και να αποτυπωθούν τα φαινόμενα κρυστάλλωσης,
- στις ισόθερμες μετρήσεις, όπου τα δοκίμια θερμάνθηκαν από τους -150°C έως την επιλεγμένη κάθε φορά θερμοκρασία με βήμα 10°C, ενώ σε κάθε θερμοκρασία το δοκίμιο σαρώνονταν για συχνότητες από  $10^{-1}$  έως  $10^6$ Hz.

Πιο συγκεκριμένα, για τα δοκίμια του *PHPMA*, *6k* εφαρμόστηκε θερμοκρασιακό εύρος από τους -150°C έως τους 60°C ή 80°C ενώ για όλα τα υπόλοιπα δοκίμια, το θερμοκρασιακό εύρος ήταν από τους -150°C έως τους 20°C. Η μέτρηση ξεκινούσε με ψύξη των δειγμάτων στους -150°C από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια θερμαίνονταν με βήμα 5°C μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία κάθε φορά. Η μέτρηση των δοκιμίων του *PHPMA* έγινε με τάση 1V για τις σχετικές υγρασίες 98%, 65% και το  $P_2O_5$  και με 0.5V για τη σχετική υγρασία 85%. Για όλα τα υπόλοιπα δοκίμια για τις σχετικές υγρασίες 98% και 65% εφαρμόστηκε τάση 0.1V και για το  $P_2O_5$  τάση 0.5V. Στον κάτωθι πίνακα (**Πίνακας 3**) παρατίθενται οι σχετικές υγρασίες των δοκιμίων, με τα δοκίμια που προήλθαν από τη γυάλα του πεντοξειδίου, να θεωρούνται ως ξηρά.



**Πίνακας 3.** Δεδομένα για τα δείγματα που μετρήθηκαν με Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου.

<b>PHPMA, 6k</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (S1)</b>	<b>Rh65 (S1)</b>	<b>Rh85(S2)</b>	<b>Rh98 (S1)</b>
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	22	23	59	57
<b>70/30</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	-0.3	18	42	
<b>50/50</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	6	8	26	
<b>30/70</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	1	11	46	
<b>20/80</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	9	18	51	
<b>POEGMA, 5k</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	3	18	61	
<b>POEGMA, 40k</b>				
	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>Rh65</b>	<b>Rh98</b>	
<b>h<sub>w</sub> (%wt)</b>	7	10	62	

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ, ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Σε αυτή την ενότητα θα γίνει η ανάλυση των μετρήσεων και η επεξεργασία τους. Αρχικά θα γίνει ανάλυση των αποτελεσμάτων της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης και θα ακολουθήσει η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Σάρωσης.

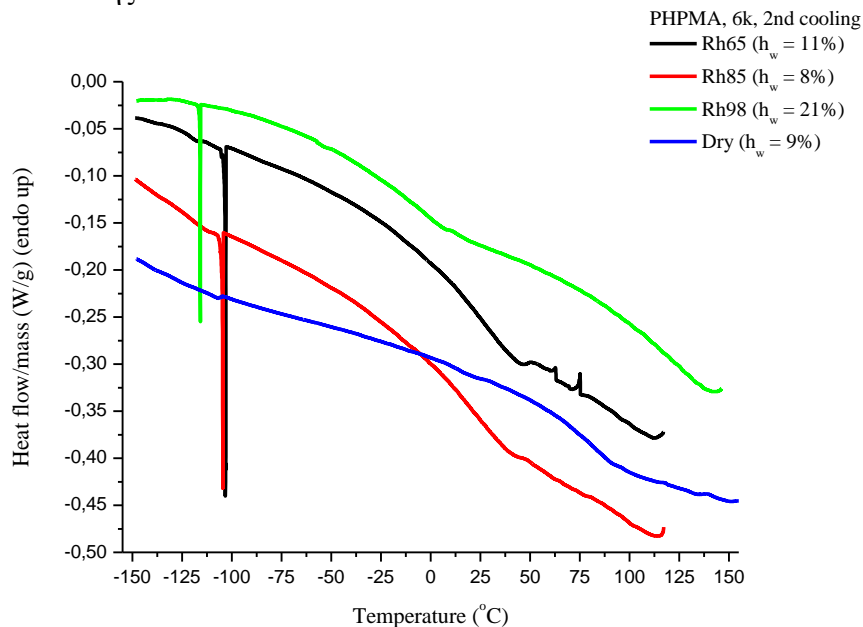
Πιο συγκεκριμένα, για τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, θα παρατεθούν και θα σχολιαστούν τα θερμογραφήματα αρχικά των ομοπολυμερών *PHPMA*, *6k*, *POEGMA*, *5k*, *POEGMA*, *19k* και *POEGMA*, *40k*. Για κάθε ομοπολυμερές θα γίνει σύγκριση των θερμογραφημάτων για τα διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης και στην περίπτωση του *POEGMA* θα υπάρξει και μια συγκριτική μελέτη της εξάρτησης της  $T_g$  και της  $\Delta C_p$  με το μοριακό βάρος. Θα ακολουθήσουν ένα προς ένα τα συμπολυμερή με τα θερμογραφήματά τους και το σχολιασμό των διαφόρων υδατώσεων και τέλος θα παρατεθούν συγκεντρωτικά θερμογραφήματα για όλα τα δοκίμια για κάθε ποσοστό υδάτωσης ώστε να γίνει μια συγκεντρωτική και συγκριτική μελέτη. Τέλος θα παρατεθούν διαγράμματα  $T_g$  - %wt *PHPMA* και  $\Delta C_p$  - %wt *PHPMA*.

Για τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου θα παρατεθούν για κάθε ομοπολυμερές και συμπολυμερές ενδεικτικά διαγράμματα του  $\epsilon'$  και του  $\epsilon''$  σε ορισμένες θερμοκρασίες για κάθε σχετική υγρασία τα οποία και θα σχολιαστούν. Ακόμα θα παρατεθούν συγκεντρωτικά διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  που θα περιέχουν και τα δύο ομοπολυμερή και τα συμπολυμερή για ορισμένες θερμοκρασίες τα οποία και θα σχολιαστούν επίσης. Τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  με όλες τις θερμοκρασίες για όλα τα δοκίμια θα παρατεθούν στο παράρτημα αυτής της εργασίας. Στο παράρτημα θα παρατεθούν και τα διαγράμματα σύγκρισης των δοκιμίων 50/50 και 30/70 καθώς και των *POEGMA*, *5k* και *POEGMA*, *40k*. Ακόμα στο παράρτημα θα βρίσκονται και τα διαγράμματα της αγωγιμότητας,  $\sigma$ , όλων των σχετικών υγρασιών όλων των δοκιμίων σε όλες τις θερμοκρασίες.

## 6.1 Αποτελέσματα DSC

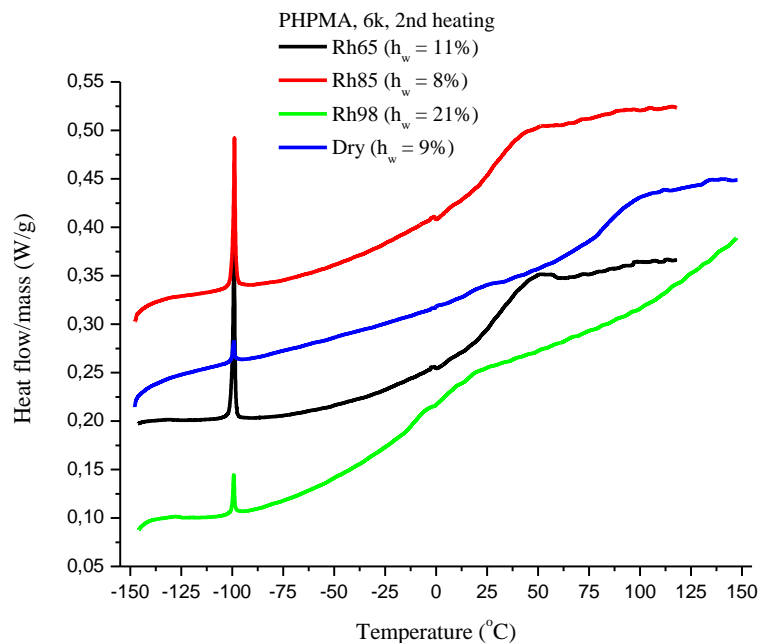
### 6.1.1 PHPMA, 6k

Πρώτα θα εξεταστεί η περίπτωση του ομοπολυμερούς PHPMA, 6k. Με τη σειρά που παρατίθενται τα θερμογραφήματα αφορούν το δεύτερο ψύξης και θέρμανσης συγκριτικά για όλα τα ποσοστά υδάτωσης.



Διάγραμμα 1. Δεύτερη ψύξη του PHPMA, 6k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στη δεύτερη ψύξη του PHPMA, 6k παρατηρούνται ισχυρές κορυφές που αποδίδονται στο διαλύτη (1,4 – διοξάνιο) ενώ οι μικρότερες κορυφές για τη σχετική υγρασία 65% είναι πιθανό να οφείλονται σε θορύβους της πειραματικής διάταξης.



Διάγραμμα 2. Δεύτερη θέρμανση PHPMA, 6k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, η κορυφή στους  $-100^{\circ}\text{C}$  (που οφείλεται στο διαλύτη) μειώνεται όπως μειώνεται και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτό συμβαίνει γιατί παρά την υδροφοβικότητα του PHPMA, το νερό δρα ως πλαστικοποιητής. Ο πλαστικοποιητής έχει τη δυνατότητα να αυξήσει την κινητικότητα και την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό σε μοριακό επίπεδο μπορεί να μεταφραστεί ως την πρόθεση του πλαστικοποιητή να τον ελεύθερο χώρο που καταλαμβάνουν οι ενδομοριακές ενώσεις. Έτσι είναι δυνατό να σπάσουν ή να δημιουργηθούν συγκεκριμένοι ενδο – πολυμερικοί δεσμοί με σκοπό τη διευκόλυνση της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων. Για αυτό το λόγο μειώνεται και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και αυξάνεται η  $\Delta C_p$ . Ειδικότερα, στην περίπτωση του PHPMA αλληλεπιδρούν οι πλευρικές ομάδες – OH του ομοπολυμερούς με το νερό και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου.

Την μεγαλύτερη τιμή  $T_g$  παρουσιάζει το ξηρό δοκίμιο στη δεύτερη θέρμανση γεγονός που είναι λογικό καθώς έχει εξατμιστεί όλο το νερό που περιείχε. Στη δεύτερη θέρμανση για τη σχετική υγρασία 98% δεν ήταν δυνατός ο υπολογισμός της  $T_g$  και κατά επέκταση και της  $\Delta C_p$ . Από τα παραπάνω διαγράμματα τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4) :

**Πίνακας 4.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το PHPMA,6k.

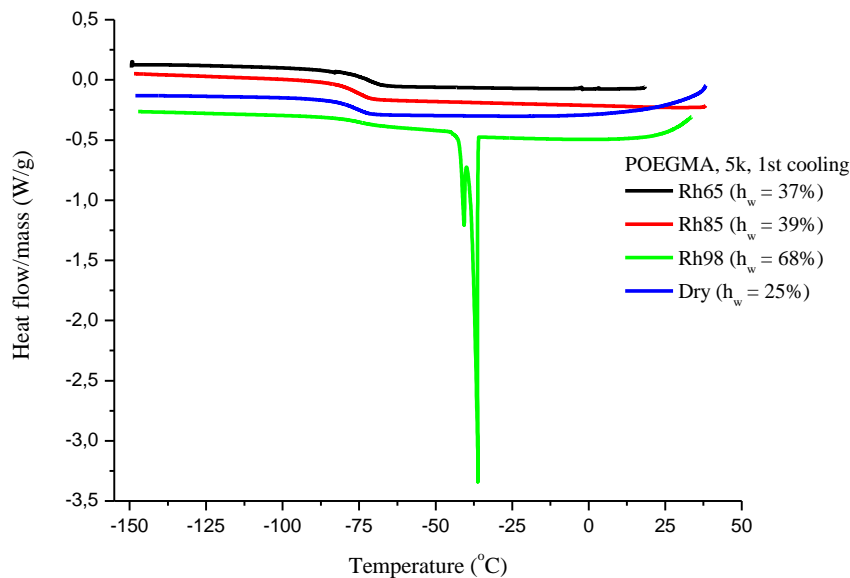
PHPMA, 6k								
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat		2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat	
	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta C_p$ (J/g $^{\circ}\text{C}$ )	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta C_p$ (J/g $^{\circ}\text{C}$ )
Dry			36	0.45			88	0.14
Rh65			39	0.57			30	0.38
Rh85			33	0.48			30	0.27
Rh98			14	0.13				

### 6.1.2 POEGMA

Σε αυτή την υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το ομοπολυμερές POEGMA. Αρχικά θα παρατεθούν και θα αναλυθούν τα θερμογραφήματα για τα τρία μοριακά βάρη του POEGMA (5k, 19k, 40k), όπου για κάθε μοριακό βάρος θα παρατίθενται και όλες οι υδατώσεις. Εν συνεχεία, θα γίνει σύγκριση των POEGMA κατά την οποία για μια σχετική υγρασία θα συγκρίνονται και τα τρία μοριακά βάρη του POEGMA. Τέλος θα γίνει ανάλυση της εξάρτησης της  $T_g$  και της  $\Delta C_p$  από το μοριακό βάρος για τα POEGMA για κάθε σχετική υγρασία.

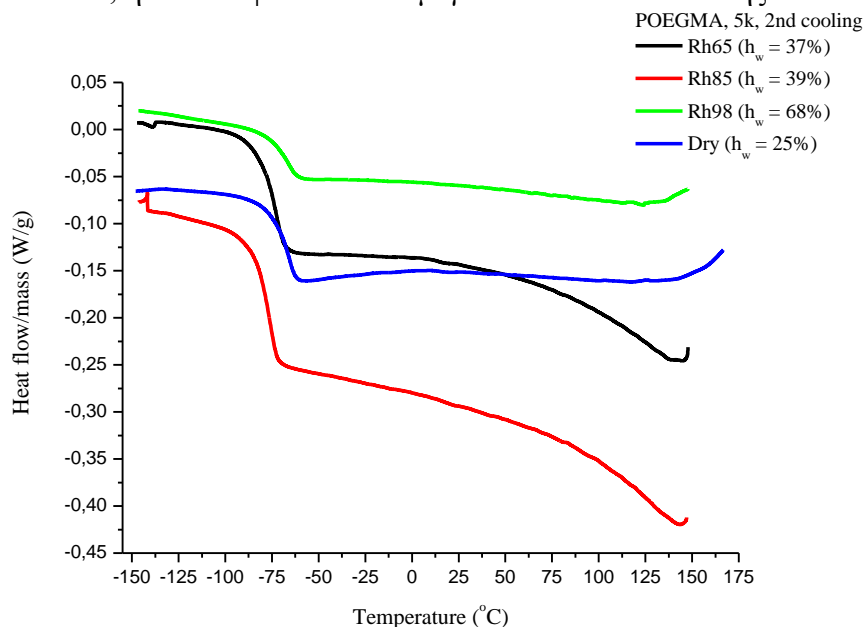
### 6.1.2.1 POEGMA, 5k

Στο παρακάτω διάγραμμα είναι η πρώτη ψύξη του POEGMA, 5k για όλες τις σχετικές υγρασίες.



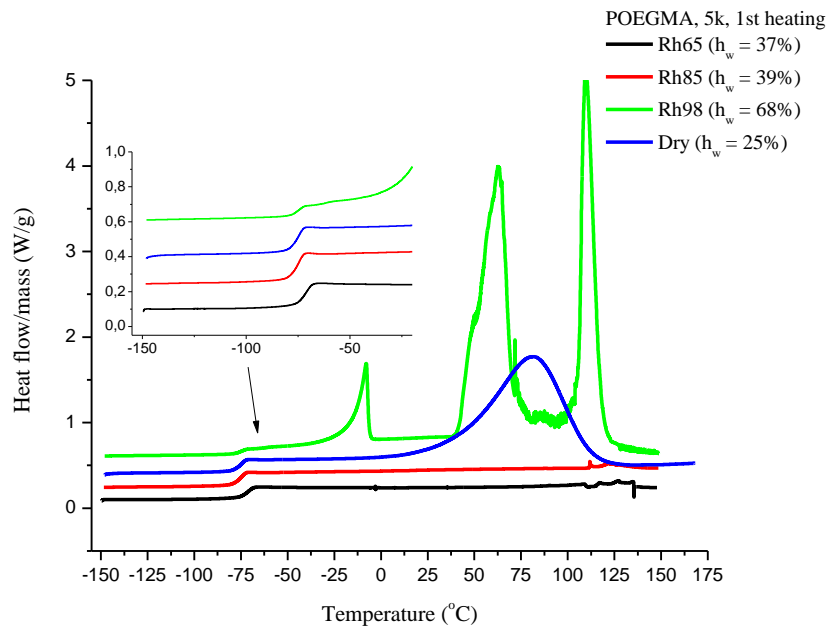
Διάγραμμα 3. Πρώτη ψύξη POEGMA, 5k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά την πρώτη ψύξη του POEGMA, 5k παρατηρείται ισχυρή κορυφή κρυστάλλωσης για τη σχετική υγρασία 98%, η οποία οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό υδάτωσης του δοκιμίου.



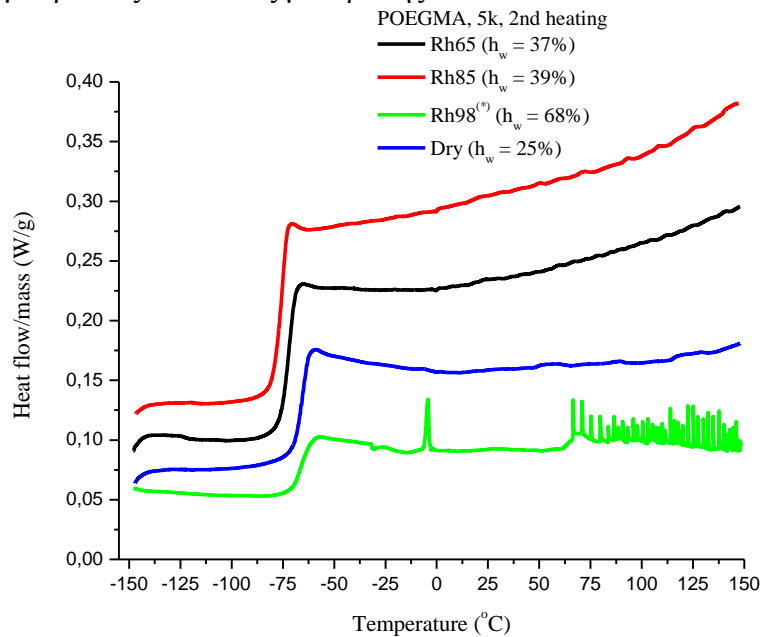
Διάγραμμα 4. Δεύτερη ψύξη POEGMA, 5k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στη δεύτερη ψύξη δεν παρατηρείται καμία αλλαγή φάσης για τα δοκίμια αλλά είναι ευκρινή τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης.



**Διάγραμμα 5.** Πρώτη θέρμανση POEGMA, 5k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά την πρώτη θέρμανση παρατηρείται η τήξη του νερού για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% ενώ για το ξηρό δοκίμιο υπάρχει και η καμπύλη εξάτμισης του νερού. Οι κορυφές που παρατηρούνται μετά την τήξη του νερού, οφείλονται στο γεγονός πως το καψίδιο που περιείχε το δοκίμιο, λόγω της πίεσης των υδρατμών στο εσωτερικό του, άνοιξε με αποτέλεσμα από το δοκίμιο να εξατμίζεται το νερό. Σε όλα τα δοκίμια είναι ξεκάθαρα τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης, όπως φαίνεται και από τη μεγέθυνση στο διάγραμμα (Διάγραμμα 5). Παρόλο που τα ποσοστά υδάτωσης ποικίλλουν, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σταθερή, συνεπώς για το υδρόφιλο POEGMA, το ποσοστό υδάτωσης δεν επηρεάζει την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.



**Διάγραμμα 6.** Δεύτερη θέρμανση POEGMA, 5k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά τη δεύτερη θέρμανση, για όλα τα δοκίμια είναι δυνατή η μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης καθώς και του  $\Delta C_p$ , ενώ όπως είναι αναμενόμενο το ξηρό δοκίμιο παρουσιάζει την υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης λόγω της απουσίας νερού.

Σε όλα τα παραπάνω διαγράμματα (**Διαγράμματα 3** έως και **6**) απουσιάζουν έντονα φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης. Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 5**) παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα για όλους τους κύκλους ψύξης – θέρμανσης του POEGMA, 5k.

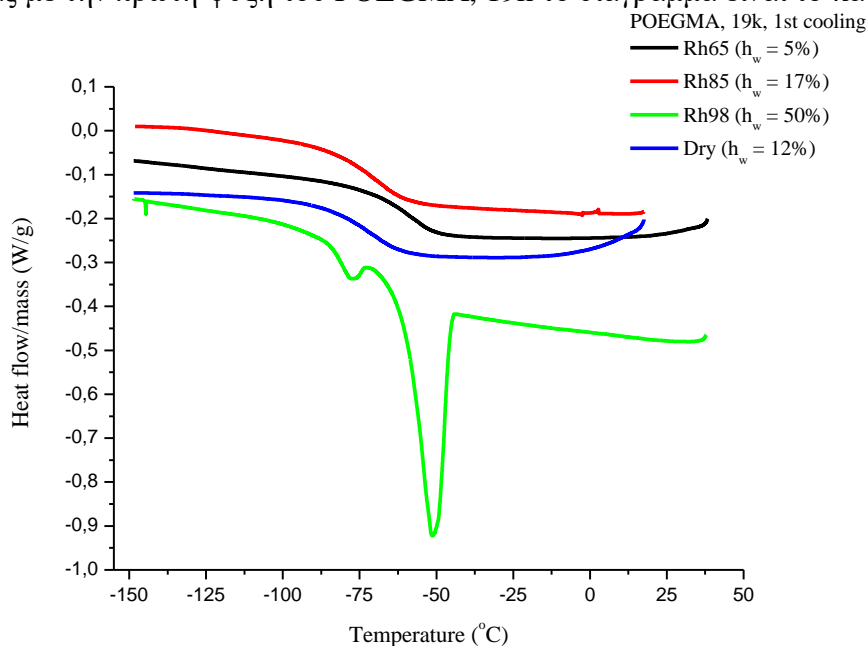
**Πίνακας 5.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το POEGMA, 5k.

POEGMA, 5k										
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat				2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat <sup>(*)</sup>	
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
<b>Dry</b>			-75	0.72					-65	0.54
<b>Rh65</b>			-71	0.73					-72	0.72
<b>Rh85</b>			-75	0.90					-76	0.82
<b>Rh98</b>	-36	36.7	-74	0.17	-4.3	0.47			-67	0.24

(\*) για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη θέρμανση το καψίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτό το δοκίμιο.

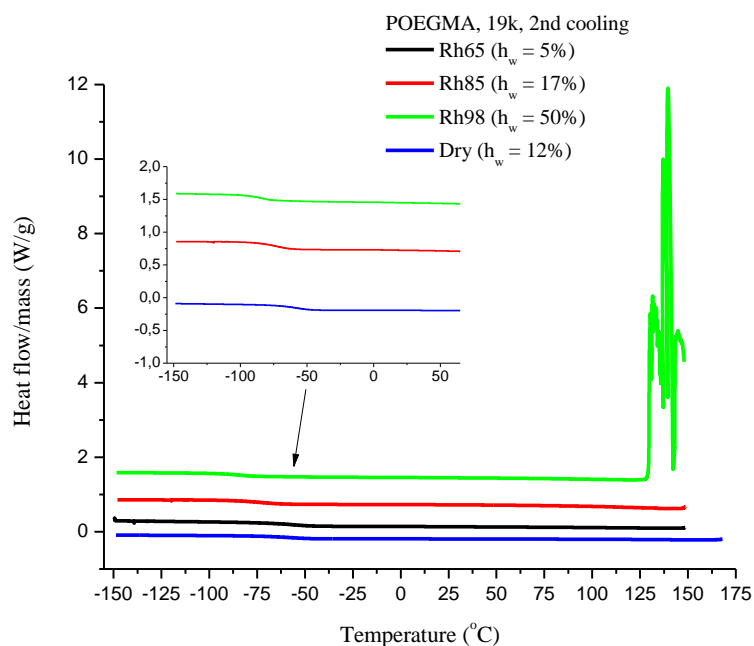
### 6.1.2.2 POEGMA, 19k

Ξεκινώντας με την πρώτη ψύξη του POEGMA, 19k το διάγραμμα είναι το κάτωθι :



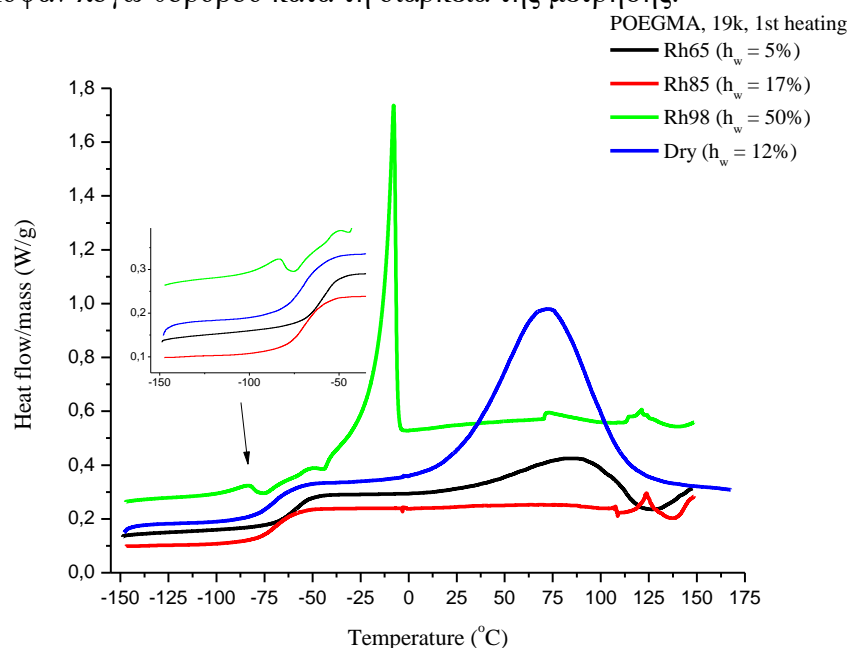
**Διάγραμμα 6.** Πρώτη ψύξη POEGMA, 19k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Από το διάγραμμα της πρώτης ψύξης του POEGMA, 19k παρατηρείται πως μόνο το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% παρουσιάζει κορυφή. Τα ποσοστά υδάτωσης όλων των δοκιμίων, για αυτού του μοριακού βάρους ομοπολυμερές, είναι και τα χαμηλότερα.



**Διάγραμμα 7.** Δεύτερη ψύξη POEGMA, 19k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

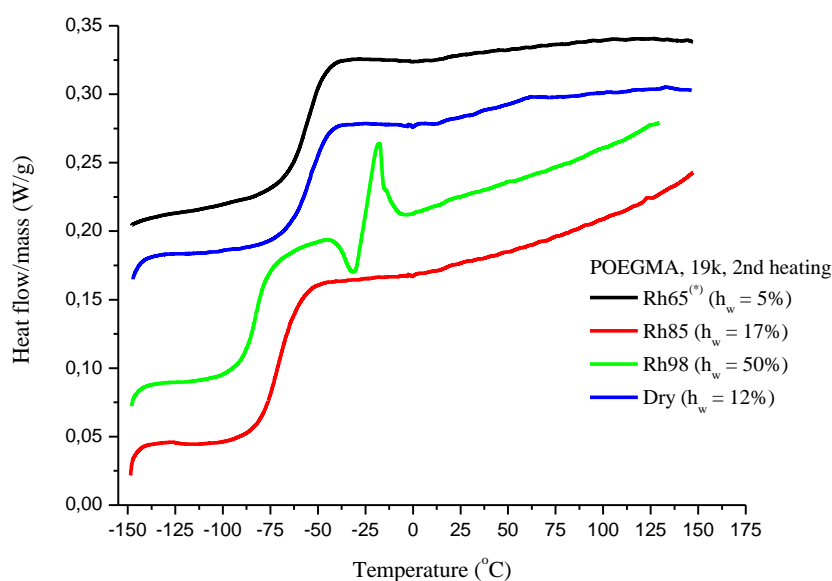
Κατά τη δεύτερη ψύξη δεν παρατηρούνται έντονες αλλαγές, παρά μόνο για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% το οποίο εμφανίζει έντονες κορυφές πάνω από τους 120°C που μπορεί να προέκυψαν λόγω θορύβου κατά τη διάρκεια της μέτρησης.



**Διάγραμμα 8.** Πρώτη θέρμανση POEGMA, 19k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά την πρώτη θέρμανση είναι εμφανείς η καμπύλη εξάτμισης του νερού για το ξηρό δοκίμιο. Η κορυφή για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 65% οφείλεται σε σφάλμα του καψιδίου το οποίο «άνοιξε» κατά τη μέτρηση. Για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% παρατηρούνται δύο μικρές κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης και μια μεγαλύτερη κορυφή τήξης. Όλα τα δοκίμια εμφανίζουν υπολογίσιμες θερμοκρασίες ναλώδους μετάβασης.





**Διάγραμμα 9.** Δεύτερη θέρμανση POEGMA, 19k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στη δεύτερη θέρμανση του POEGMA, 19k τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης είναι ακόμα πιο ευκρινή από την πρώτη θέρμανση και εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από την πρώτη θέρμανση, κάτι που είναι αναμενόμενο, ειδικά για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 65% το οποίο άνοιξε. Για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% παρατηρείται ξανά κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης την οποία διαδέχεται η αντίστοιχη κορυφή τήξης. Από όλα τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν τα εξής αποτελέσματα (Πίνακας 6) :

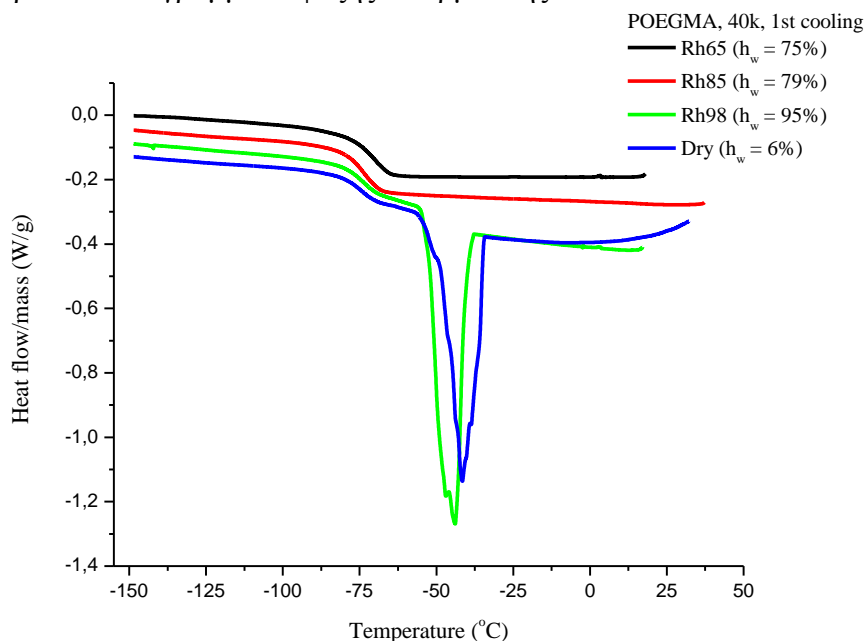
**Πίνακας 6.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το POEGMA, 19k.

POEGMA, 19k																
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat						2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat <sup>(*)</sup>					
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)
Dry							-69	0.62							-54	0.41
Rh65					85	57.5	-59	0.54							-56	0.52
Rh85							-68	0.57	-120	0.17					-70	0.52
Rh98	-78	1.41	-74	2.13	-8	59.1	-91	0.06			-31	1.89	-18	2.78	-82	0.41
	-51	33.4	-43	0.67												

(\*)για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 65% κατά την πρώτη θέρμανση το καμίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτό το δοκίμιο.

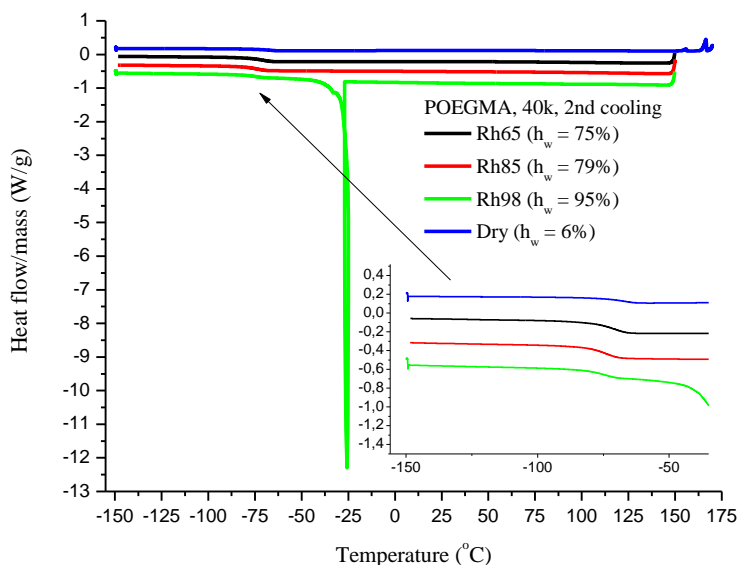
### 6.1.2.3 POEGMA, 40k

Για το POEGMA, 40k το οποίο είναι και αυτό με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα ψύξης – θέρμανσης.



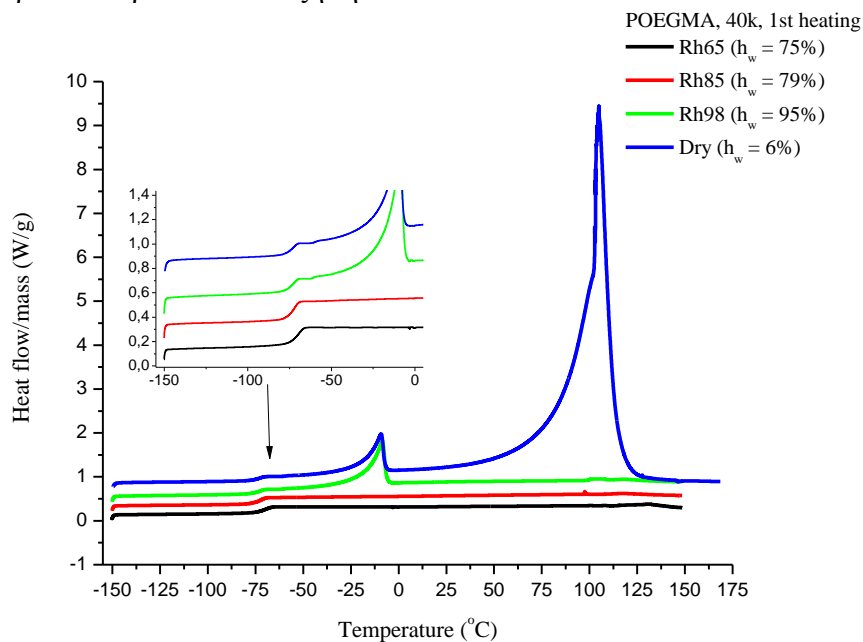
**Διάγραμμα 10.** Πρώτη ψύξη POEGMA, 40k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Από το παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 10**) της πρώτης ψύξης του POEGMA, 40k παρατηρείται πως μόνο για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% και το ξηρό δοκίμιο εμφανίζουν κορυφή κρυστάλλωσης. Στο ξηρό δοκίμιο ο πρώτος κύκλος είναι ο κύκλος κατά το οποίο θα εξατμιστεί το νερό και ουσιαστικά κατά τον πρώτο κύκλο δεν είναι ξηρό ακόμα. Δεν παρατηρείται όμως κάτι περαιτέρω.



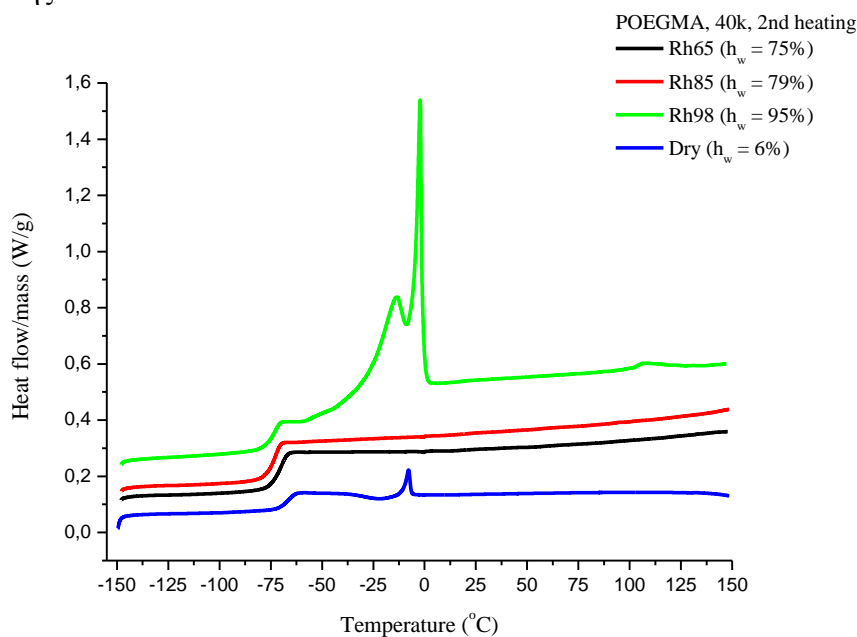
**Διάγραμμα 11.** Δεύτερη ψύξη POEGMA, 40k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στη δεύτερη ψύξη παρατηρείται για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98%, κοντά στους  $-25^{\circ}\text{C}$ , μια απότομη αλλαγή. Αφορά την κρυστάλλωση του νερού που ήταν τόσο έντονη όπου η συσκευή δεν μπόρεσε να διατηρήσει την ισορροπία μέσα στο φούρνο. Έτσι αν και το δοκίμιο ψύχεται, η θερμοκρασία παρουσίασε αύξηση.



**Διάγραμμα 12.** Πρώτη θέρμανση POEGMA, 40k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Από την πρώτη θέρμανση του POEGMA, 40k παρατηρείται πως όλα τα δοκίμια εμφανίζουν μετρήσιμη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Για το ξηρό δοκίμιο παρατηρείται η καμπύλη εξάτμισης του νερού καθώς και μια κορυφή για την τήξη του νερού η οποία παρατηρείται και για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98%. Παρόλο που τα ποσοστά υδάτωσης διαφέρουν για κάθε σχετική υγρασία δεν παρατηρούνται διαφορές στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.



**Διάγραμμα 13.** Δεύτερη θέρμανση POEGMA, 40k για όλες τις σχετικές υγρασίες.

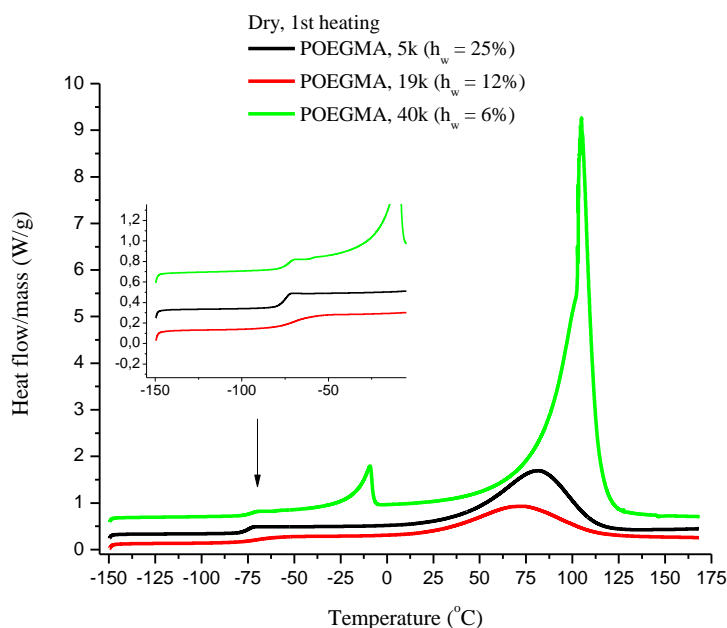
Και κατά τη δεύτερη θέρμανση τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης είναι ιδιαίτερα ευκρινή ενώ μόνο το δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98% και το ξηρό δοκίμιο εμφανίζουν κορυφή τήξης κατά αντιστοιχία με την κορυφή κρυστάλλωσης κατά τη ψύξη. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης παραμένουν κοντά σε τιμές με μεγαλύτερη να είναι εκείνη του ξηρού δοκιμίου όπως αναμένονταν λόγω της απουσίας του νερού. Τα αποτελέσματα των παραπάνω διαγραμμάτων συνοψίζονται ως εξής :

**Πίνακας 7.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το POEGMA, 40k.

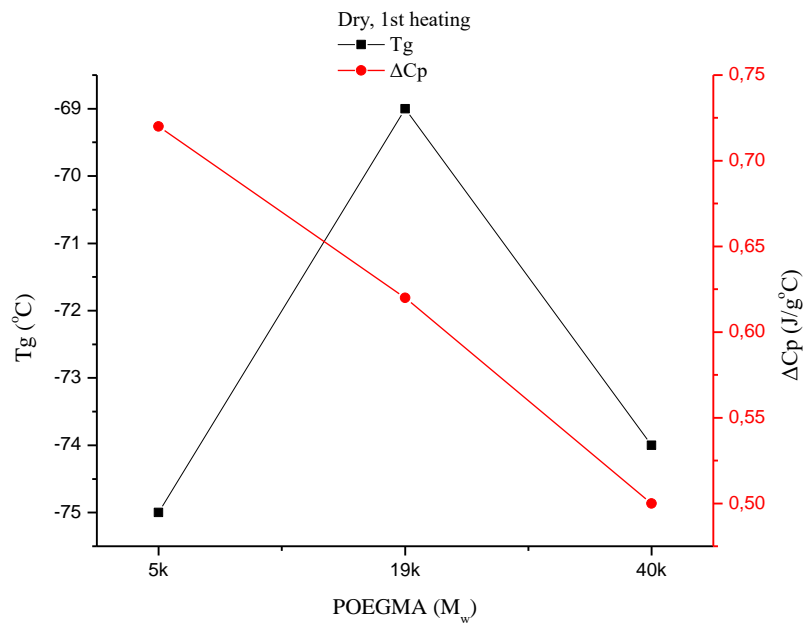
POEGMA, 40k										
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat				2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat	
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
<b>Dry</b>	-42	61.7	-9	44.64	-74	0.50			-67	0.36
<b>Rh65</b>					-70	0.81			-71	0.76
<b>Rh85</b>					-73	0.81			-74	0.69
<b>Rh98</b>	-44	49	-9	55.5	-73	0.42			-73	0.48

#### 6.1.2.4 Σύγκριση των POEGMA, 5k – 19k – 40k για τα ξηρά δοκίμια

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα διαγράμματα της πρώτης θέρμανσης, της δεύτερης ψύξης και της δεύτερης θέρμανσης των δοκιμίων. Αυτή η επιλογή έγινε γιατί από τη πρώτη θέρμανση όπου γίνεται η εξάτμιση του νερού και μετά τα δοκίμια θεωρούνται ξηρά.

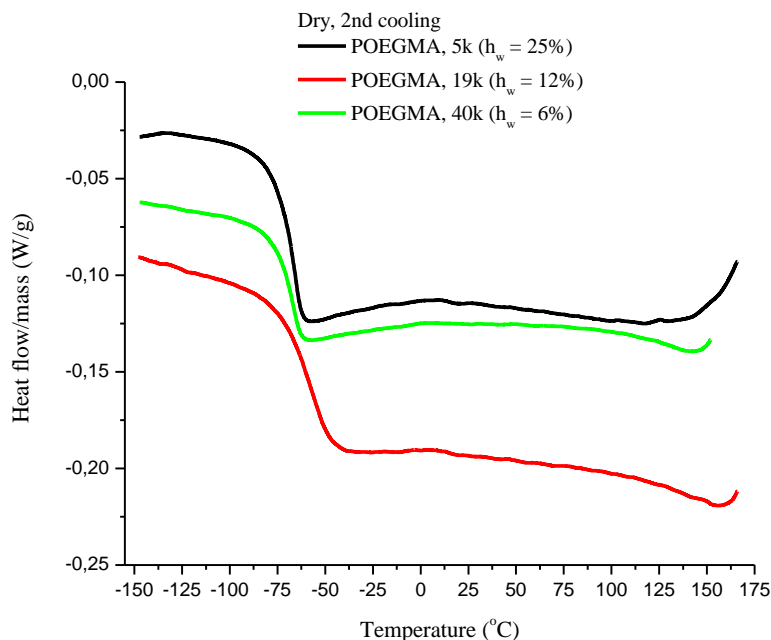


**Διάγραμμα 14.** Πρώτη θέρμανση των POEGMA για τα ξηρά δοκίμια.

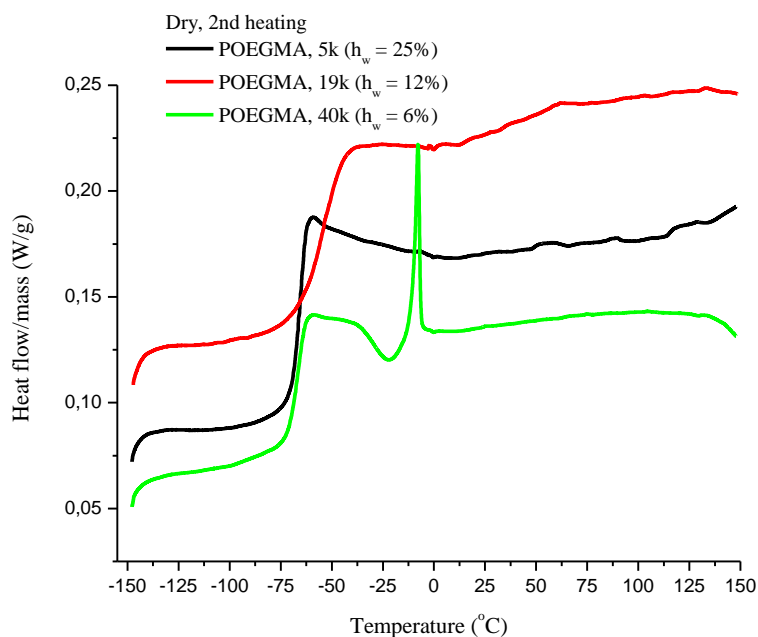


**Διάγραμμα 15.** Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της πρώτης θέρμανσης για τα ξηρά δοκίμια.

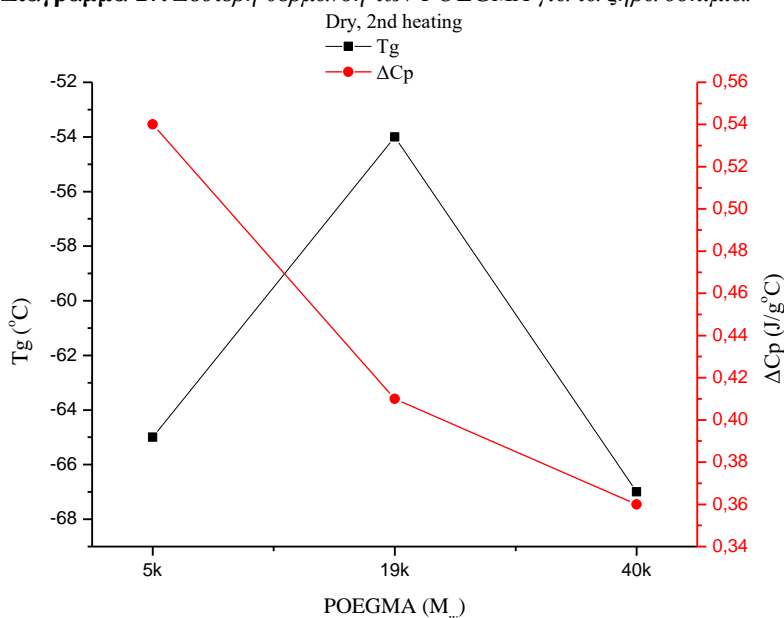
Από την πρώτη θέρμανση των POEGMA, παρατηρούνται οι καμπύλες εξάτμισης του νερού σε όλα τα δοκίμια με την κορυφή εξάχνωσης να είναι πιο έντονη για το ομοπολυμερές POEGMA, 40k. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και η  $\Delta C_p$  είναι υπολογίσιμες. Έτσι παρατηρείται πως και σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει σε παραπλήσιες τιμές, με εξαίρεση πάλι το POEGMA, 19k.



**Διάγραμμα 16.** Δεύτερη ψύξη των POEGMA για τα ξηρά δοκίμια.



**Διάγραμμα 17.** Δεύτερη θέρμανση των POEGMA για τα ξηρά δοκίμια.

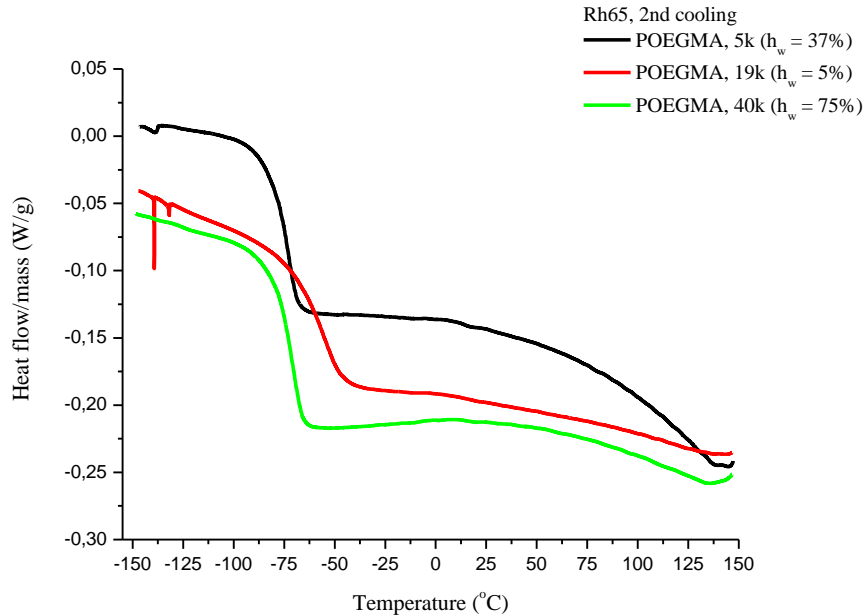


**Διάγραμμα 18.** Διάγραμμα θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της δεύτερης θέρμανσης για τα ξηρά δοκίμια.

Στο δεύτερο κύκλο ψύξης – θέρμανσης δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες αλλαγές. Σε αυτή την περίπτωση, τα δοκίμια, ειδικά κατά τη δεύτερη θέρμανση, μπορούν να θεωρηθούν ως ξηρά δοκίμια (*dry*), οι θερμοκρασίες ναλώδους μετάβασης παραμένουν σταθερές με εξαίρεση και πάλι το POEGMA, 19k το οποίο χρήζει περαιτέρω μελέτης σε όλες τις περιπτώσεις. Κατά τη δεύτερη θέρμανση το POEGMA, 40k εμφανίζει ψυχρή κρυστάλλωση την οποία ακολουθεί η τήξη της.

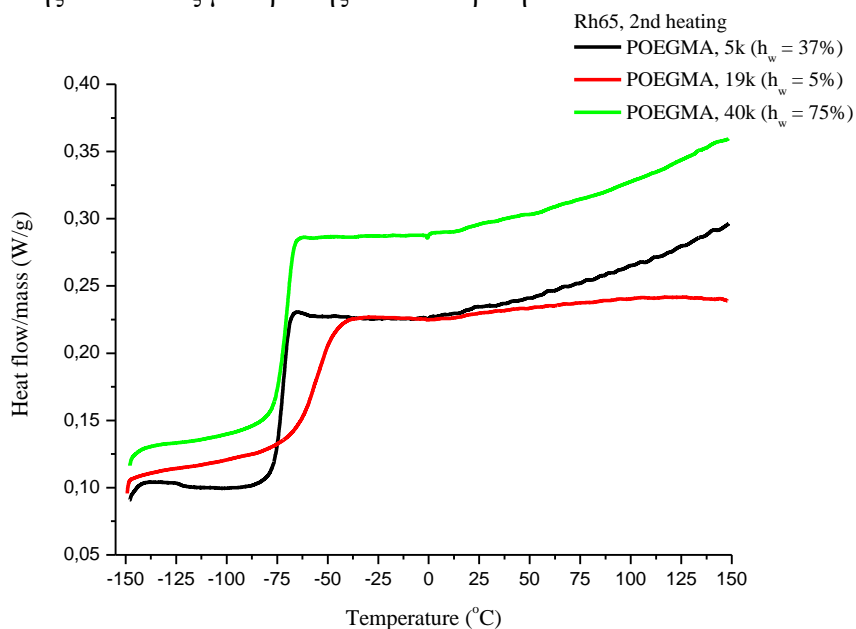
### 6.1.2.5 Σύγκριση των POEGMA, 5k – 19k – 40k για τη σχετική υγρασία 65%

Για την πρώτη και δεύτερη ψύξη των POEGMA, 5k – 19k – 40k προέκυψαν τα εξής διαγράμματα :

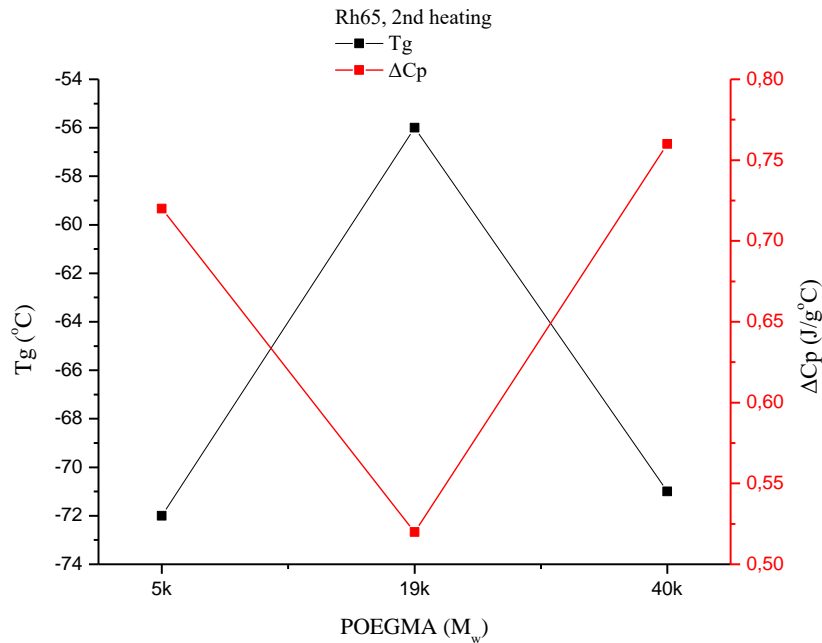


**Διάγραμμα 19.** Δεύτερη ψύξη των POEGMA, 5k - 19k - 40k για τη σχετική υγρασία 65%.

Κατά τη δεύτερη ψύξη (**Διάγραμμα 19**) απουσιάζουν φαινόμενα ψυχρής κρυστάλλωσης. Τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης είναι ευκρινή.



**Διάγραμμα 20.** Δεύτερη θέρμανση των POEGMA, 5k - 19k - 40k για τη σχετική υγρασία 65%.



**Διάγραμμα 21.** Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της δεύτερης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 65%.

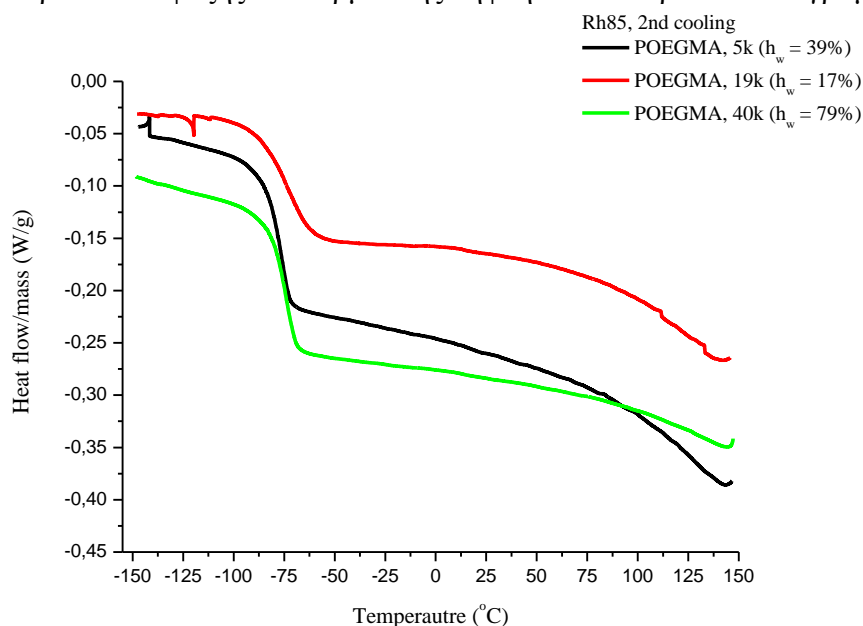
Στη δεύτερη θέρμανση δεν εντοπίζονται φαινόμενα ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης για το υδρόφιλο POEGMA. Τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης είναι ευκρινή και μπορεί να υπολογιστεί και η  $\Delta C_p$ .

Συμπερασματικά, για τη σχετική υγρασία 65% παρατηρείται πως με αύξηση του μοριακού βάρους του POEGMA αυξάνεται και το ποσοστό υδάτωσης του ομοπολυμερούς. Ανεξάρτητη όμως από το μοριακό βάρος και το ποσοστό υδάτωσης είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Αυτά ισχύουν για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k καθώς το POEGMA, 19k παρουσιάζει αποκλίνουσα συμπεριφορά η οποία είναι προς διερεύνηση.



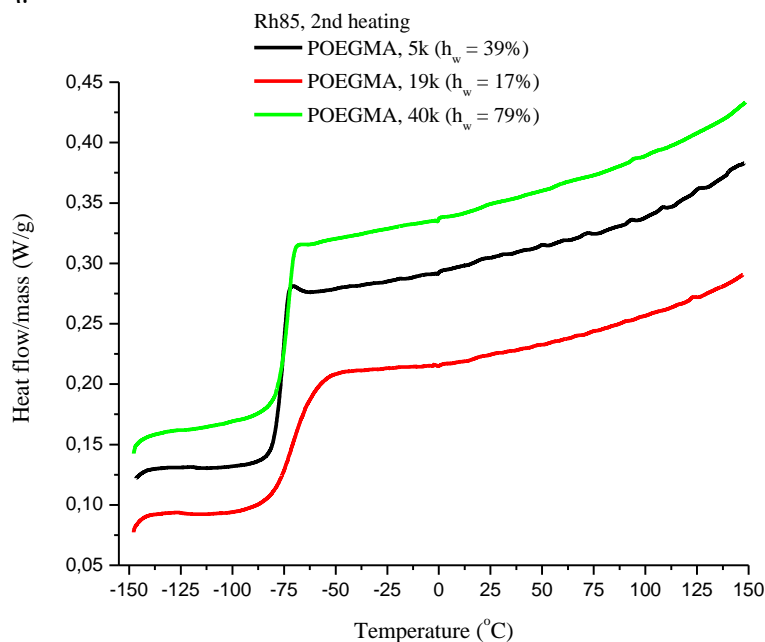
### 6.1.2.6 Σύγκριση των POEGMA, 5k – 19k – 40k για τη σχετική υγρασία 85%

Από το δεύτερο κύκλο ψύξης και θέρμανσης λήφθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.

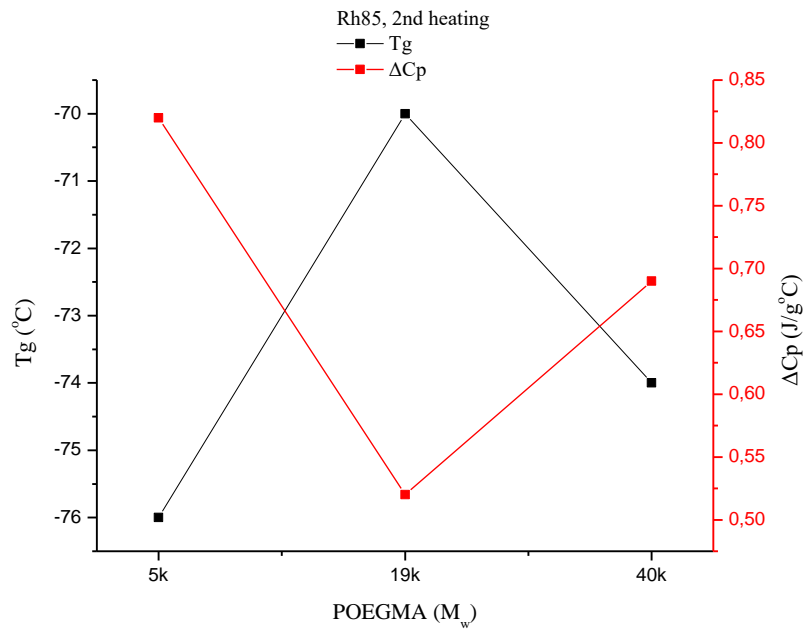


Διάγραμμα 22. Δεύτερη ψύξη των POEGMA για τη σχετική υγρασία 85%.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, δεν παρατηρείται στα POEGMA κατά τη δεύτερη ψύξη κάτι αξιοσημείωτο.



Διάγραμμα 23. Δεύτερη θέρμανση των POEGMA για τη σχετική υγρασία 85%.

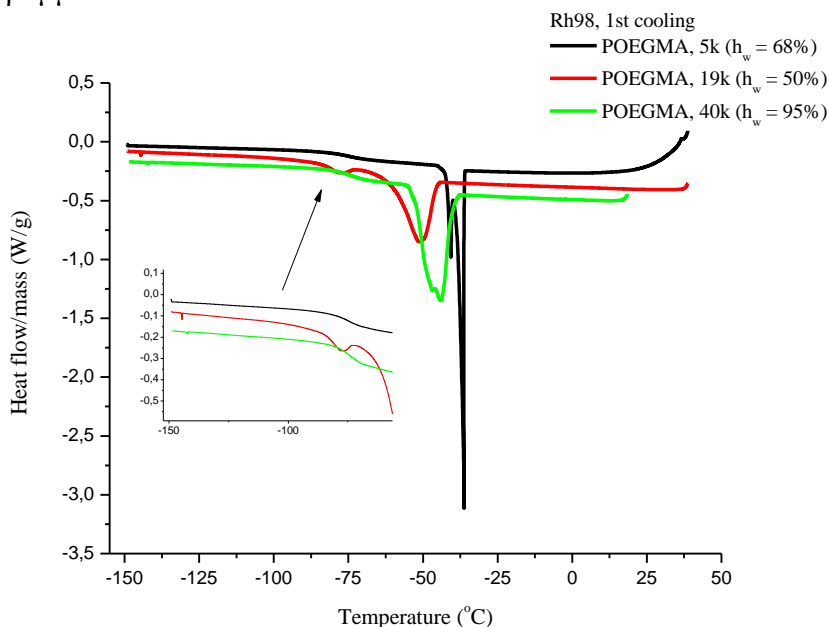


**Διάγραμμα 24.** Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της δεύτερης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 85%.

Και κατά τη δεύτερη θέρμανση με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης στο ομοπολυμερές η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παραμένει αμετάβλητη. Αυτό ισχύει, όπως και για τη σχετική υγρασία 65%, μόνο για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k καθώς και εδώ η συμπεριφορά του POEGMA, 19k αποκλίνει από το αναμενόμενο, γεγονός που χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

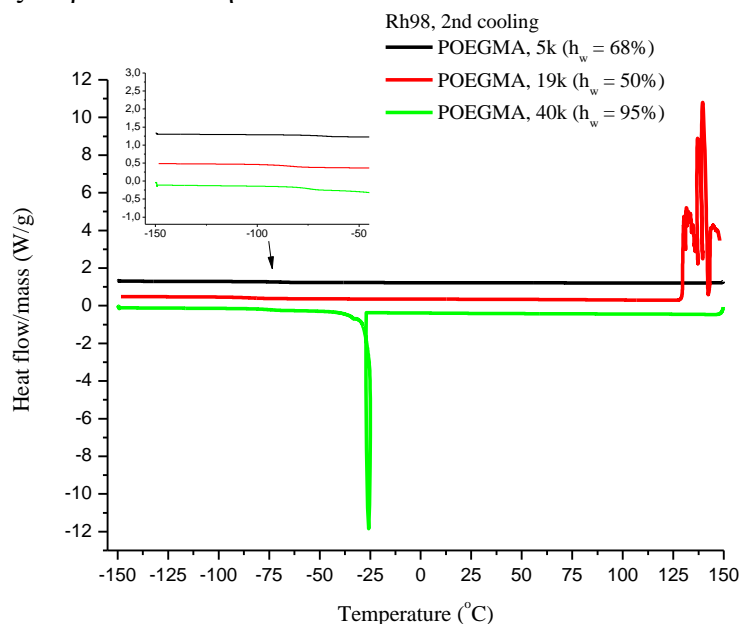
### 6.1.2.7 Σύγκριση των POEGMA, 5k – 19k – 40k για τη σχετική υγρασία 98%

Για τη σχετική υγρασία 98% ο πρώτος και ο δεύτερος κύκλος ψύξης – θέρμανσης έδωσε τα ακόλουθα διαγράμματα.



Διάγραμμα 25. Πρώτη ψύξη των POEGMA για τη σχετική υγρασία 98%.

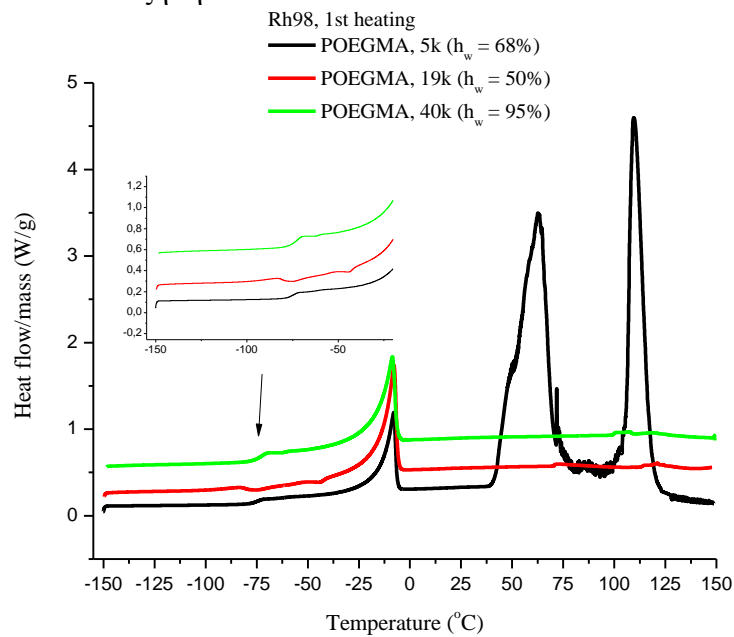
Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 25) παρατηρείται πως για τη σχετική υγρασία 98%, όπου το υδρόφιλο POEGMA εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά υδάτωσης, εμφανίζει κρυστάλλωση.



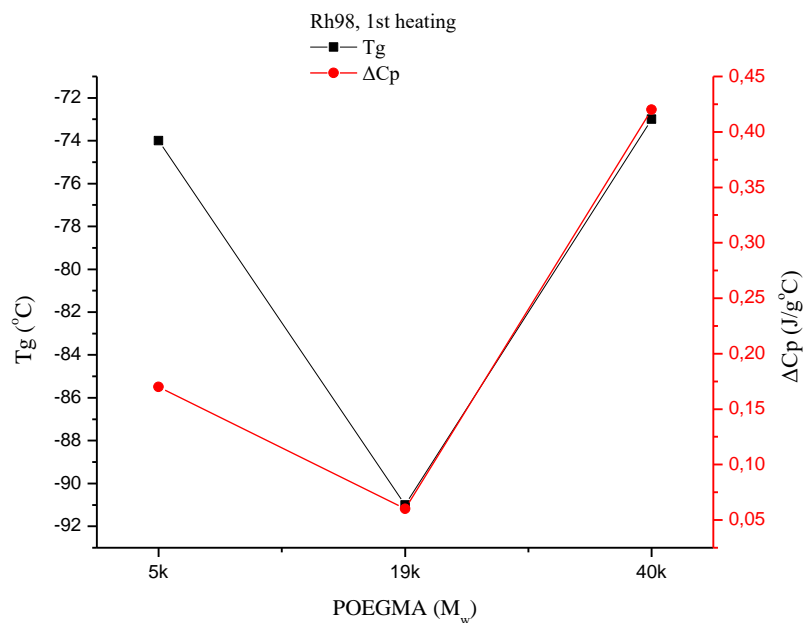
Διάγραμμα 26. Δεύτερη ψύξη των POEGMA για τη σχετική υγρασία 98%.

Στη δεύτερη ψύξη παρατηρείται για το POEGMA, 40k, κοντά στους  $-25^{\circ}\text{C}$ , μια απότομη αλλαγή. Αφορά την κρυστάλλωση του νερού που ήταν τόσο έντονη όπου η συσκευή δεν

μπόρεσε να διατηρήσει την ισορροπία μέσα στο φούρνο. Έτσι αν και το δοκίμιο ψύχεται, η θερμοκρασία παρουσίασε αύξηση.

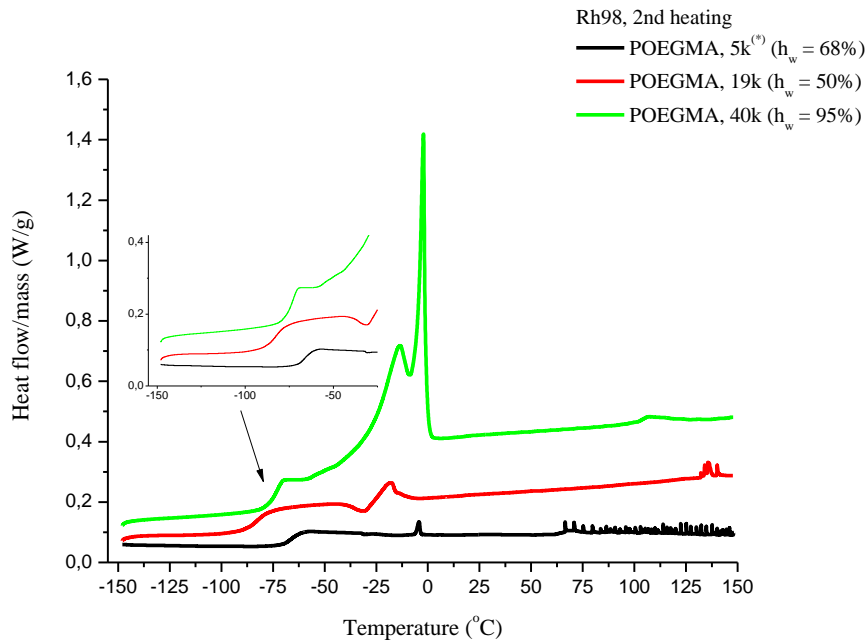


**Διάγραμμα 27.** Πρώτη θέρμανση των POEGMA για τη σχετική υγρασία 98%.

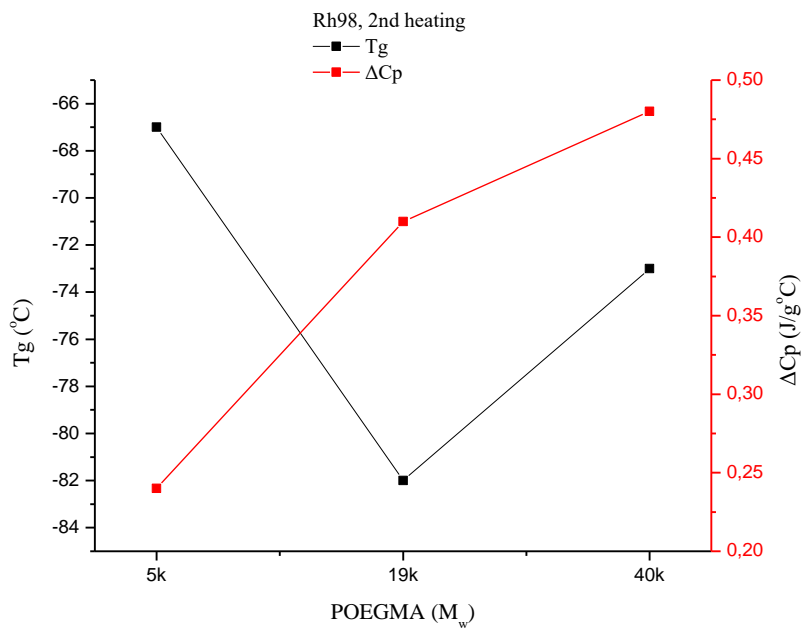


**Διάγραμμα 28.** Διάγραμμα θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της πρώτης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 98%.

Όλα τα δοκίμια κατά την πρώτη θέρμανση εμφανίζουν κορυφή τήξης κοντά στους  $-8^\circ\text{C}$  και αντιστοιχούν στις κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης κατά την πρώτη ψύξη. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης αν και με διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης παραμένει σταθερή, με εξαίρεση το POEGMA, 19k.



**Διάγραμμα 29.** Δεύτερη θέρμανση των POEGMA για τη σχετική υγρασία 98%.

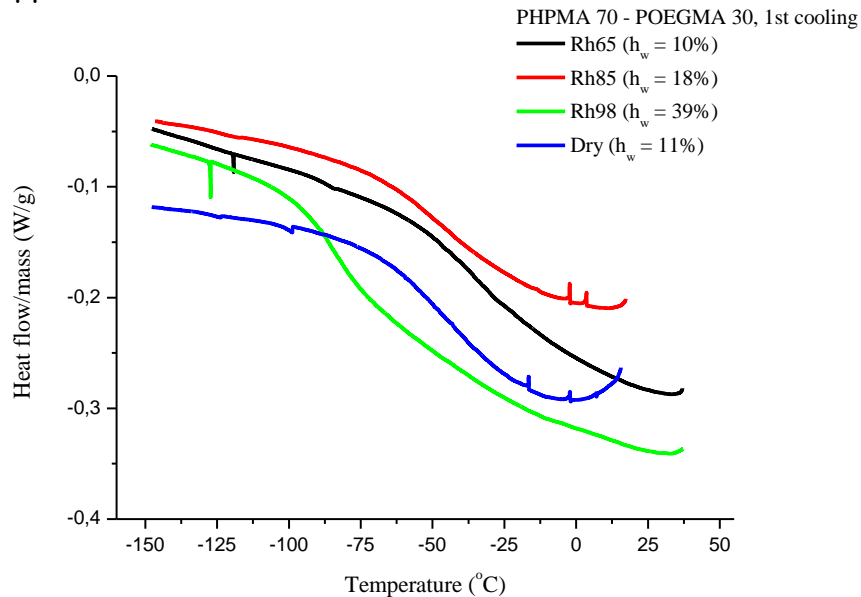


**Διάγραμμα 30.** Διάγραμμα θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του μοριακού βάρους του POEGMA της δεύτερης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 98%.

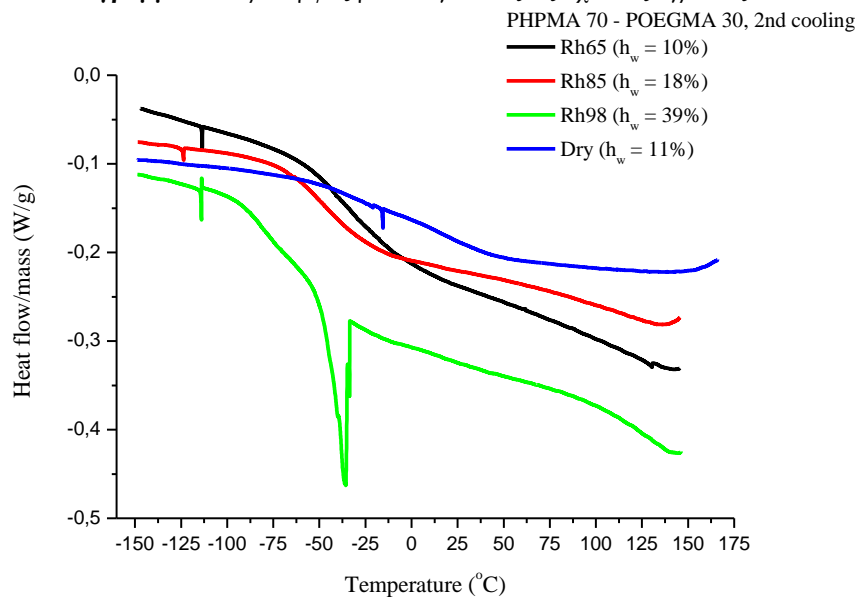
Κατά τη δεύτερη θέρμανση στο POEGMA, 40k, το οποίο είχε και το μεγαλύτερο ποσοστό υδάτωσης, η κορυφή τήξης παραμένει συνεχώς σε τόσο μεγάλα ποσοστά υδάτωσης το νερό αλληλεπιδρά έντονα με το υδρόφιλο POEGMA. Σε αυτή την περίπτωση, δεν ακολουθείται το μοτίβο που συναντήθηκε στις σχετικές υγρασίες 65% και 85%, δηλαδή η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης να παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος, γεγονός που υποδηλώνει σφάλμα στη μέτρηση. Αυτό το σφάλμα είναι πιθανό να οφείλεται σε «άνοιγμα» του καψιδίου του POEGMA, 5k λόγω αύξησης της πίεσης στο εσωτερικό του λόγω των υδρατμών.

### 6.1.3 Συμπολυμερές 70/30

Το συμπολυμερές 70/30 είναι ένα συμπολυμερές πλούσιο σε υδρόφοβο PHPMA και φτωχό σε POEGMA. Από τα πειράματα Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης, λήφθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.

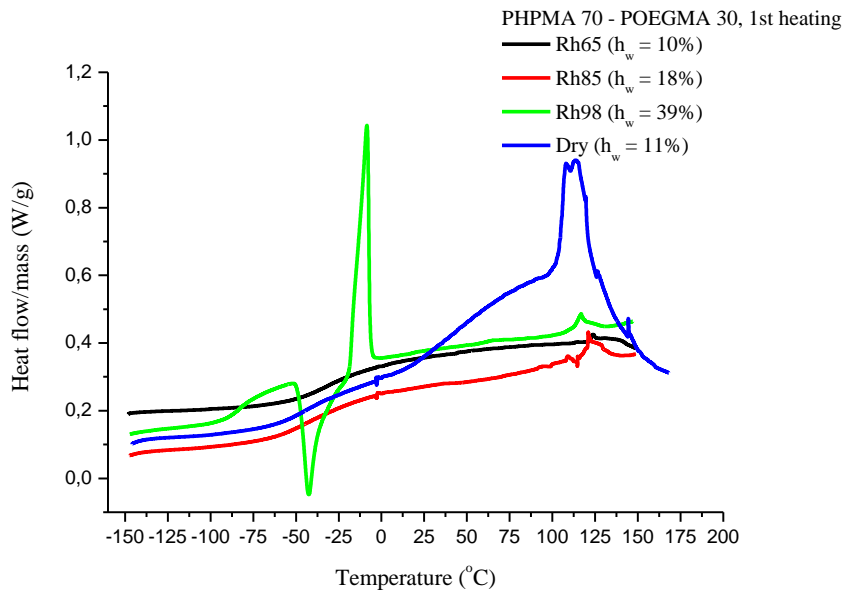


Διάγραμμα 31. Πρώτη ψύξη 70/30 για όλες τις σχετικές υγρασίες.



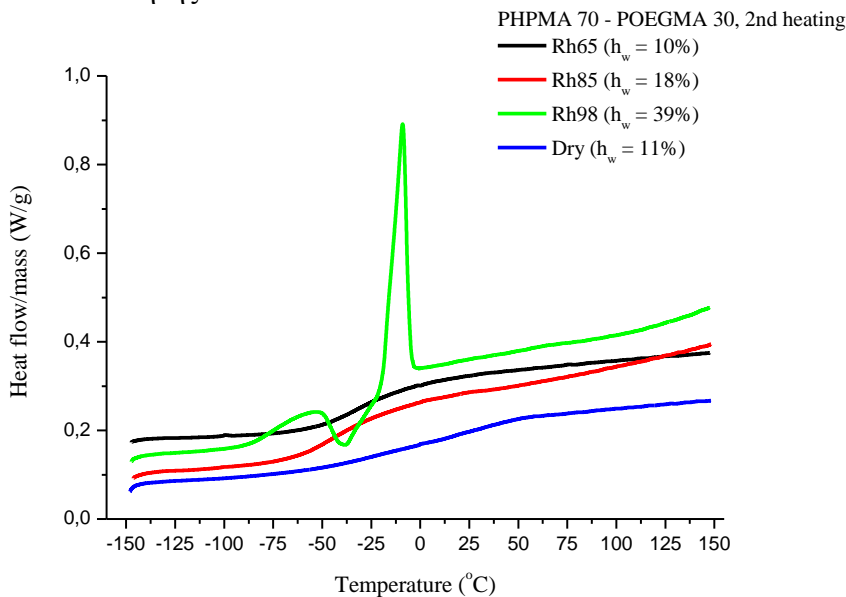
Διάγραμμα 32. Δεύτερη ψύξη 70/30 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στην πρώτη ψύξη, δεν παρατηρείται κάτι αξιοσημείωτο, στη δεύτερη όμως το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% εμφανίζει μια κορυφή κρυστάλλωσης στους  $-36^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα 33.** Πρώτη θέρμανση 70/30 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στην πρώτη θέρμανση, για το ξηρό δοκίμιο παρατηρείται η κορυφή εξάτμισης του νερού καθώς και διπλή θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης. Με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, το συμπολυμερές εμφανίζει μια θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης γεγονός που υποδηλώνει πως το νερό δρα ως πλαστικοποιητής.



**Διάγραμμα 34.** Δεύτερη θέρμανση 70/30 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

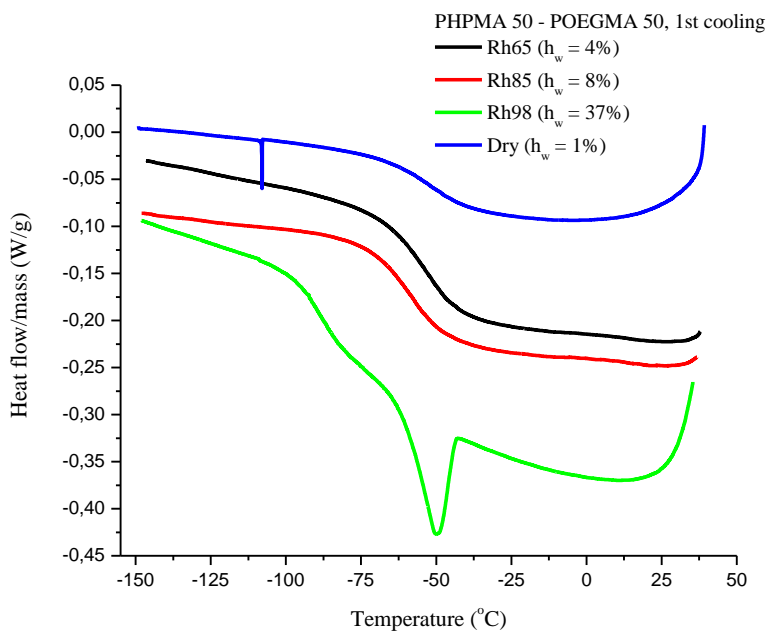
Στη δεύτερη θέρμανση, το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% εμφανίζει ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη και όπως αναμένεται έχει και τη χαμηλότερη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης. Εδώ το ξηρό δοκίμιο εμφανίζει μια πεπλατυσμένη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης και με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης μειώνεται. Αυτό επιβεβαιώνει το ρόλο του νερού ως πλαστικοποιητή. Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των παραπάνω διαγραμμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 8**).

**Πίνακας 8.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης του συμπολυμερούς 70/30.

	70/30															
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat						2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat					
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)
<b>Dry</b>					113	30.7	-45	0.18							-17	0.22
							51	0.54								
<b>Rh65</b>							-29	0.43							-26	0.33
<b>Rh85</b>							-36	0.50							-34	0.43
<b>Rh98</b>			-42	22	-9	28.4	-80	0.13	-36	9.4	-38	8.2	-9	27.8	-74	0.22

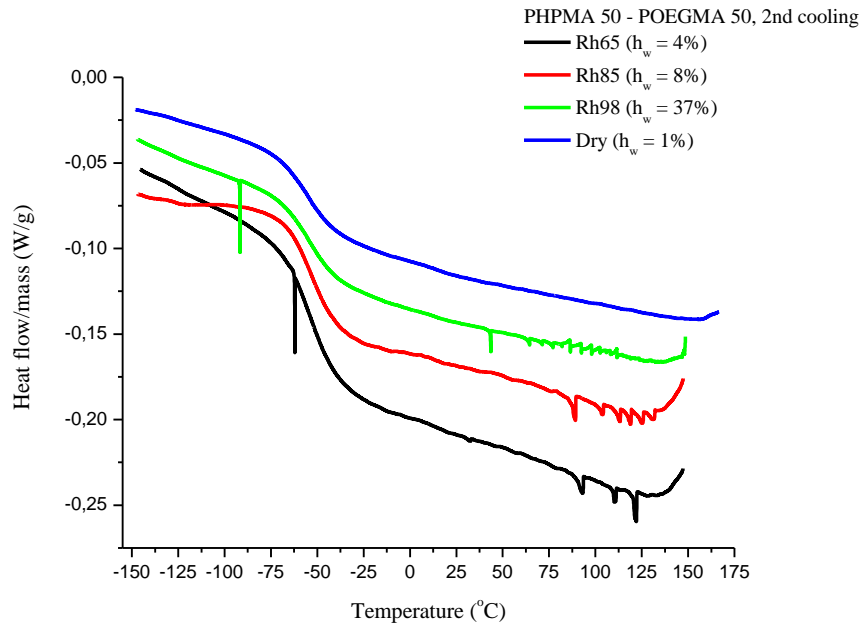
### 6.1.4 Συμπολυμερές 50/50

Το συμπολυμερές 50/50 είναι εκείνο με το μικρότερο μοριακό βάρος PHPMA και η πραγματική σύσταση του είναι 49% PHPMA και 51% POEGMA. Από τα πειράματα Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.



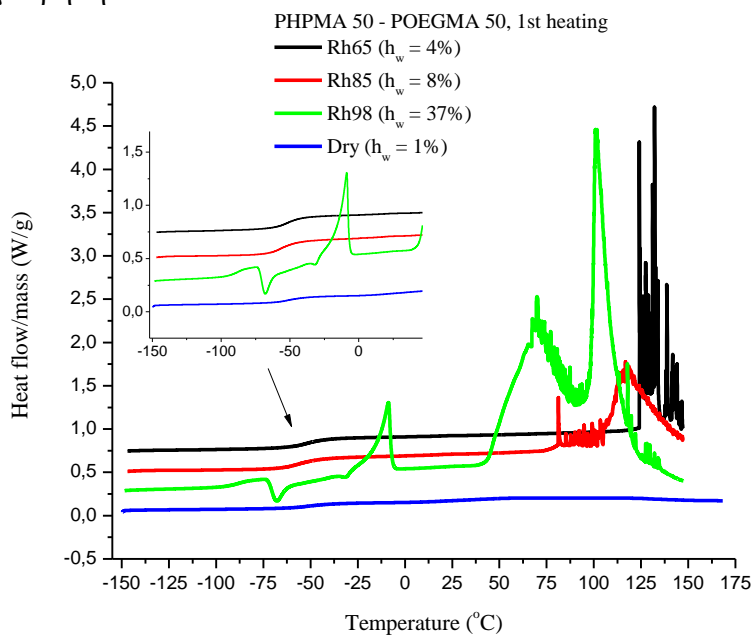
**Διάγραμμα 35.** Πρώτη ψύξη 50/50 για όλες τις σχετικές υγρασίες.



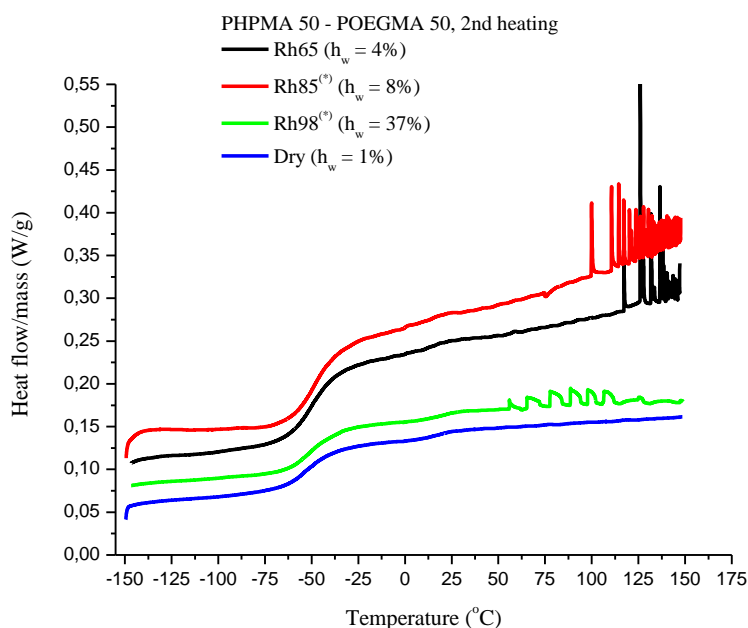


**Διάγραμμα 36.** Δεύτερη ψύξη 50/50 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Οι κορυφές που παρατηρούνται κοντά στους  $-100^{\circ}\text{C}$  οφείλονται στο 1,4 - διοξάνιο το οποίο είναι ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση. Στην πρώτη θέρμανση για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% εμφανίζει μια κορυφή κρυστάλλωσης ενώ κατά τη δεύτερη ψύξη οι κορυφές μεταξύ των  $100^{\circ}\text{C}$  και των  $150^{\circ}\text{C}$  είναι πιθανό να οφείλονται σε θόρυβο κατά τη μέτρηση.



**Διάγραμμα 37.** Πρώτη θέρμανση 50/50 για όλες τις σχετικές υγρασίες.



**Διάγραμμα 38.** Δεύτερη θέρμανση 50/50 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Τόσο στην πρώτη όσο και στη δεύτερη θέρμανση το ξηρό δοκίμιο εμφανίζει δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης το οποίο είναι απόρροια του διαχωρισμού φάσεων στο συμπολυμερές. Αυτό γιατί η μία είναι κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PHPMA και η άλλη στον POEGMA.

Κατά την πρώτη θέρμανση το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% εμφανίζει κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης η οποία ακολουθείται από την αντίστοιχη κορυφή τήξης. Στη δεύτερη θέρμανση αυτές οι κορυφές απουσιάζουν και εμφανίζονται μόνο τα ευκρινή «σκαλοπάτια» της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% είναι εκείνο με τη χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, κάτι που αναμένεται λόγω της μεγάλης περιεκτικότητάς του σε νερό (πλαστικοποιητής). Συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για το δοκίμιο 50/50 παρουσιάζονται στον κάτωθι πίνακα (Πίνακας 9).

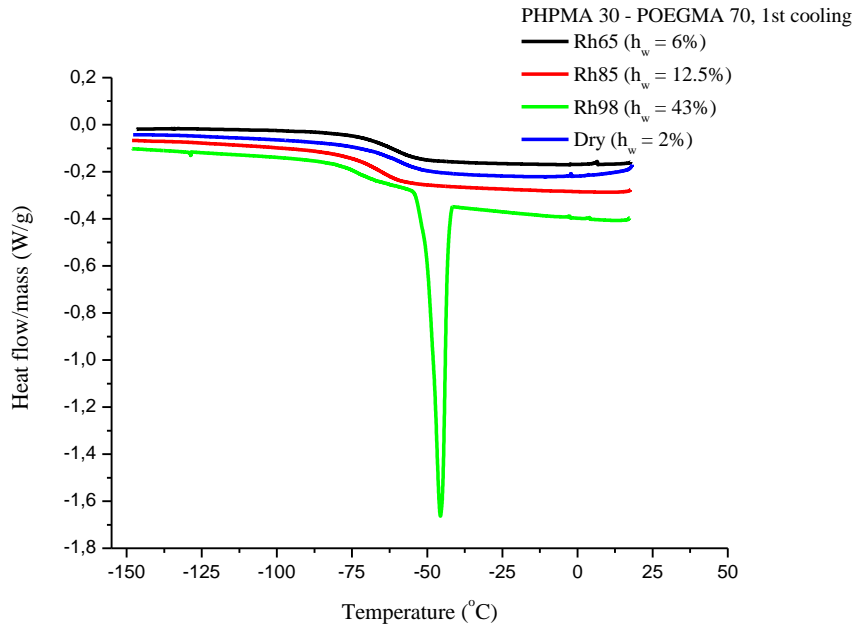
**Πίνακας 9.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το συμπολυμερές 50/50.

	50/50															
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat						2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat <sup>(*)</sup>					
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g °C)
Dry							-48	0.25							-50	0.22
							43	0.18							20	0.03
Rh65							-50	0.45							-49	0.36
Rh85							-55	0.50							-49	0.48
Rh98	-50	10	-67	18.9	-9	41.9	-89	0.25							-49	0.26

(\*)για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 85% και 98% κατά την πρώτη θέρμανση τα καυίδια άνοιξαν κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτά τα δοκίμια.

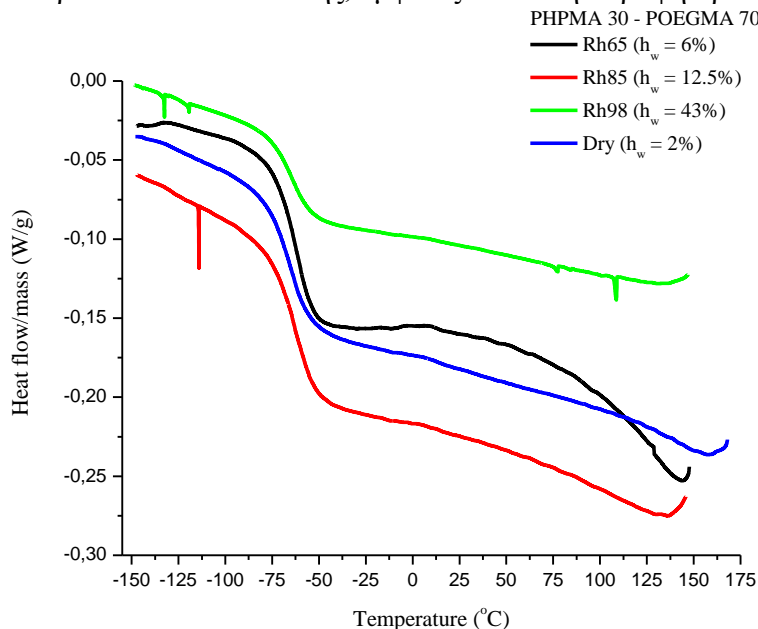
### 6.1.5 Συμπολυμερές 30/70

Το συμπολυμερές 30/70 είναι πλούσιο στο υδρόφιλο POEGMA (52%) και φτωχό σε PHPMA (48%) μεγάλου όμως μοριακού βάρους (6k έναντι 2.5k στα υπόλοιπα συμπολυμερή). Από τα πειράματα DSC λήφθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.



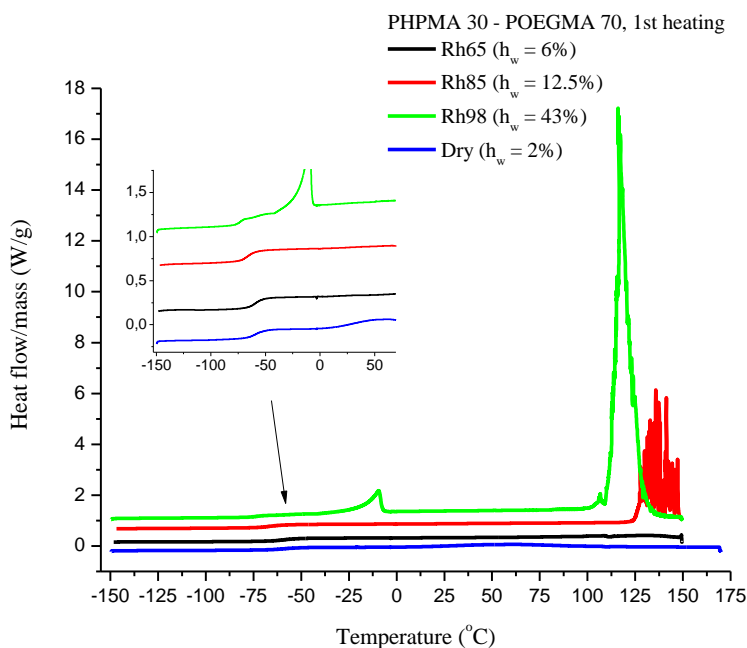
Διάγραμμα 39. Πρώτη ψύξη 30/70 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Στην πρώτη ψύξη παρατηρείται πως το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98%, το οποίο έχει και το μεγαλύτερο ποσοστό υδάτωσης, εμφανίζει έντονη κορυφή κρυστάλλωσης.



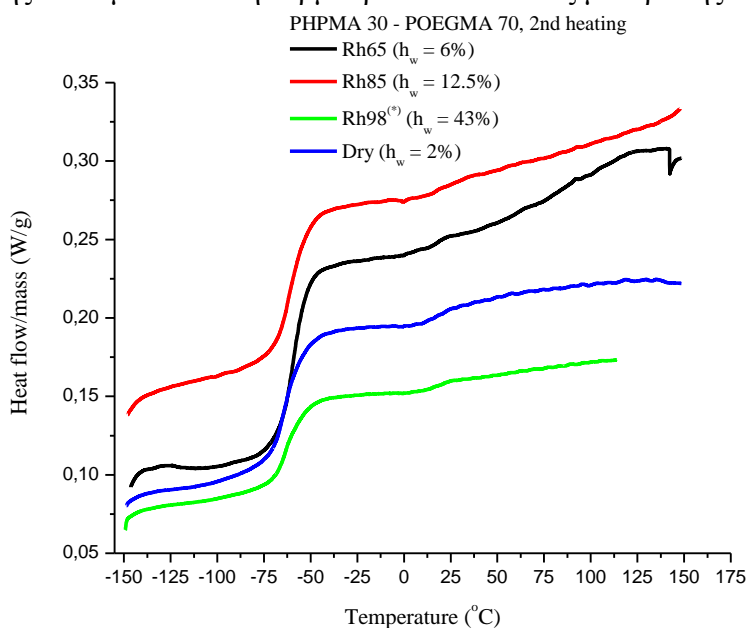
Διάγραμμα 40. Δεύτερη ψύξη 30/70 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά τη δεύτερη ψύξη αυτή η κορυφή απουσιάζει και η οξεία κορυφή κοντά στους -110°C οφείλεται στο 1,4 – διοξάνιο που είναι ο διαλύτης.



**Διάγραμμα 41.** Πρώτη θέρμανση 30/70 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Για την πρώτη θέρμανση ξεκινώντας από το ξηρό δοκίμιο παρατηρείται πως και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης. Με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης στο συμπολυμερές οι δυο αυτές θερμοκρασίες γίνονται μια και όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης τόσο μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.



**Διάγραμμα 42.** Δεύτερη θέρμανση 30/70 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Κατά τη δεύτερη θέρμανση και ξεκινώντας πάλι από το ξηρό δοκίμιο παρατηρούνται πάλι δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης οι οποίες με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης γίνονται μια. Αυτό είναι συνέπεια της καλής αναμιξιμότητας των συμπολυμερών και του νερού (πλαστικοποιητής). Με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όπως αναμένεται, μειώνεται. Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 10**) παρατίθενται όλα τα αποτελέσματα βάση των παραπάνω διαγραμμάτων.

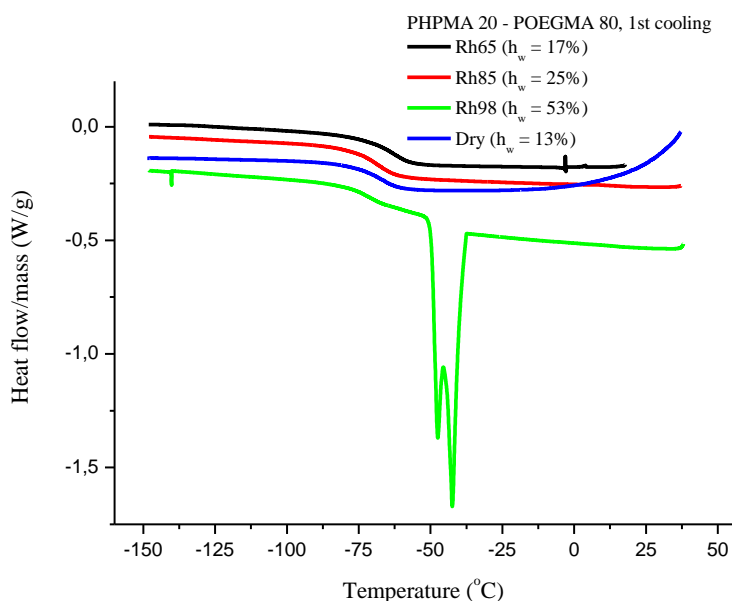
**Πίνακας 10.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το συμπολυμερές 30/70.

30/70										
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat				2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat <sup>(*)</sup>	
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
Dry					-58	0.43			-62	0.35
					30	0.25			17	0.05
Rh65					-58	0.62			-59	0.53
Rh85					-65	0.62			-60	0.46
Rh98	-46	38.2	-10	41.8	-73	0.23			-62	0.22

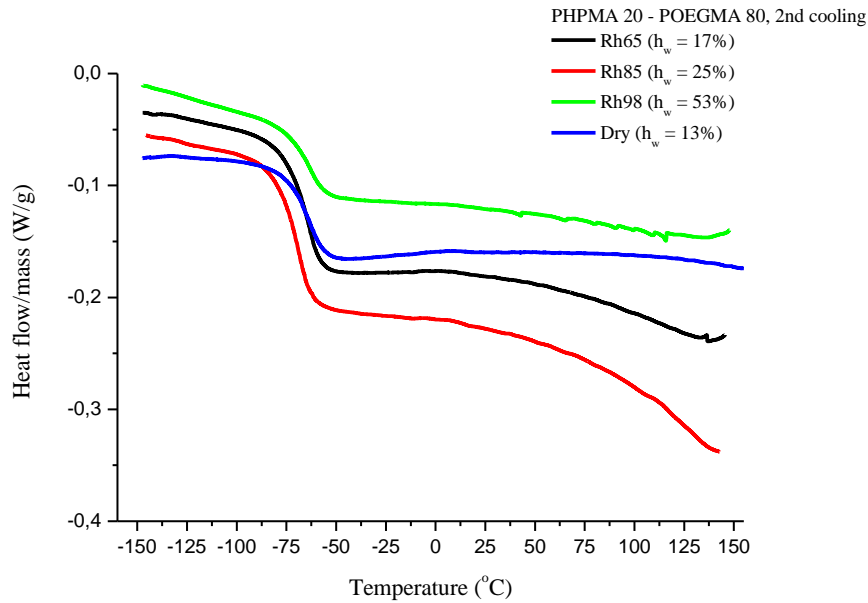
(\*)για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη θέρμανση το καψίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτό το δοκίμιο.

### 6.1.6 Συμπολυμερές 20/80

Είναι το συμπολυμερές με το μεγαλύτερο ποσοστό στο υδρόφιλο POEGMA και το μικρότερο ποσοστό σε υδρόφοβο PHPMA. Μελετήθηκε σε υδατώσεις όπως και όλα τα προηγούμενα και τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη DSC παρατίθενται στη συνέχεια.

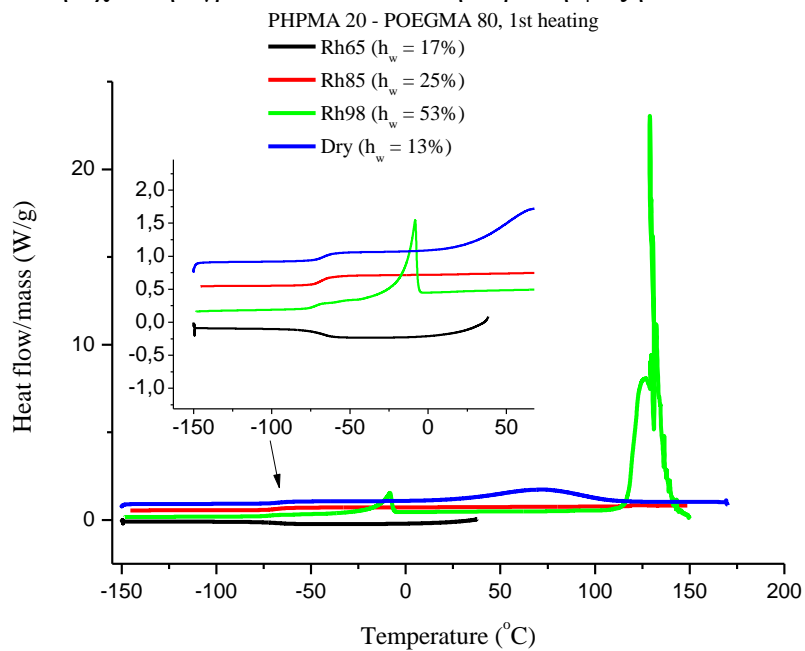


**Διάγραμμα 43.** Πρώτη ψύξη 20/80 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

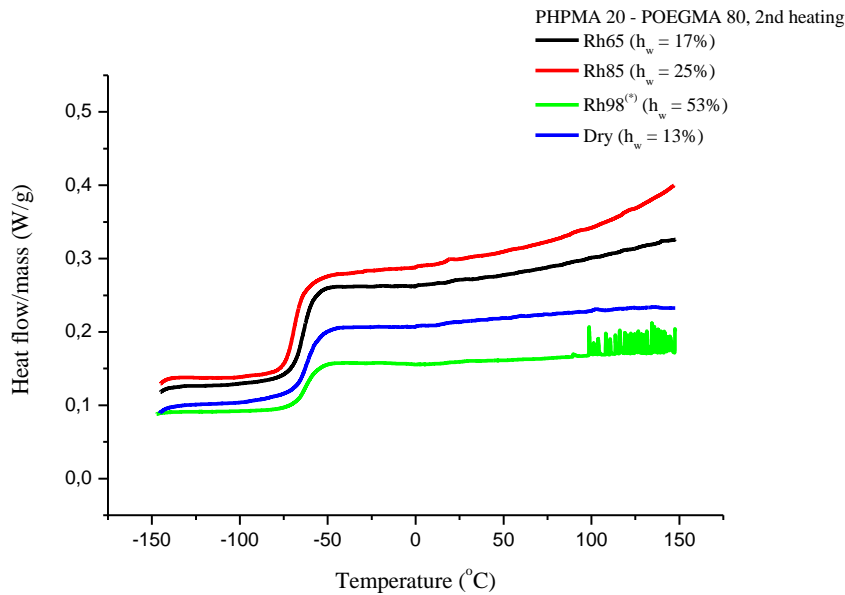


**Διάγραμμα 44.** Δεύτερη ψύξη 20/80 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα της πρώτης (**Διάγραμμα 43**) και της δεύτερης ψύξης (**Διάγραμμα 44**) δεν προκύπτει κάτι αξιοσημείωτο εκτός της κορυφής κρυστάλλωσης του δοκιμίου από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη ψύξη.



**Διάγραμμα 45.** Πρώτη θέρμανση 20/80 για όλες τις σχετικές υγρασίες.



**Διάγραμμα 46.** Δεύτερη θέρμανση 20/80 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαγράμματα της πρώτης (**Διάγραμμα 45**) και της δεύτερης θέρμανσης (**Διάγραμμα 46**). Σε αντίθεση με τα προηγούμενα συμπολυμερή, εδώ το ξηρό δοκίμιο δεν παρουσιάζει διπλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και επικρατεί περισσότερο ο χαρακτήρας του υδρόφιλου POEGMA. Γίνεται αντιληπτό πως με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μειώνεται, λόγω της υδροφιλικότητας του POEGMA το οποίο πλαστικοποιείται πιο εύκολα. Παρακάτω συνοψίζονται τα δεδομένα αυτών των διαγραμμάτων σε έναν πίνακα (**Πίνακας 11**).

**Πίνακας 11.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του πρώτου και δεύτερου κύκλου ψύξης - θέρμανσης για το 20/80 για όλες τις σχετικές υγρασίες.

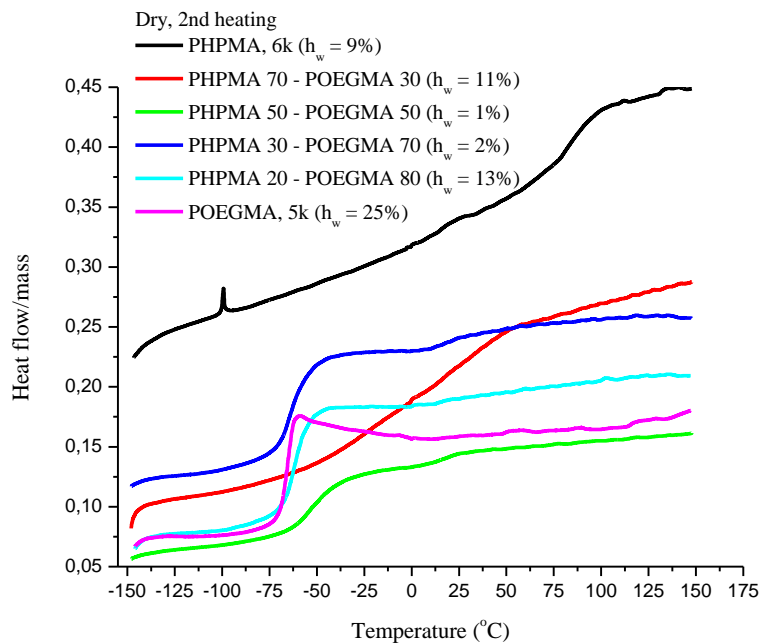
	20/80							
	1 <sup>st</sup> cool		1 <sup>st</sup> heat		2 <sup>nd</sup> cool		2 <sup>nd</sup> heat <sup>(*)</sup>	
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/g°C)
<b>Dry</b>			-66	0.63			-61	0.54
<b>Rh65</b>			-63	0.60			-64	0.64
<b>Rh85</b>			-68	0.74			-69	0.70
<b>Rh98</b>	-42	48.06	-72	0.28			-62	0.31

(\*)για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη θέρμανση το καμίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτό το δοκίμιο.

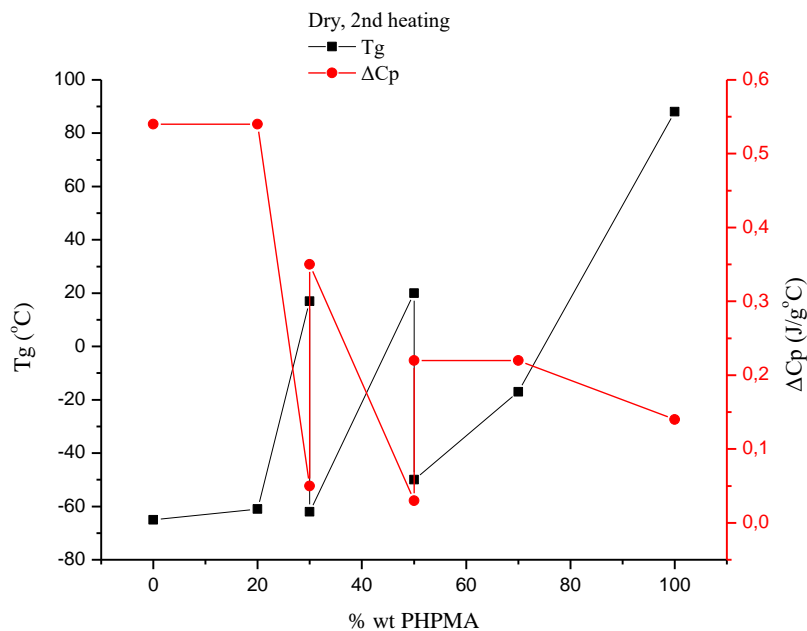
## 6.1.7 Συσχέτιση $T_g$ με το %wt PHPMA

### 6.1.7.1 Ξηρά δοκίμια

Σε κοινό διάγραμμα, η δεύτερη θέρμανση όλων των δοκιμίων έδωσε τα εξής αποτελέσματα.



Διάγραμμα 47. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των δοκιμίων για τη δεύτερη θέρμανση των ξηρών δοκιμίων.



Διάγραμμα 48. Διάγραμμα  $T_g$  και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του %wt του PHPMA για τη δεύτερη θέρμανση των ξηρών δοκιμίων.

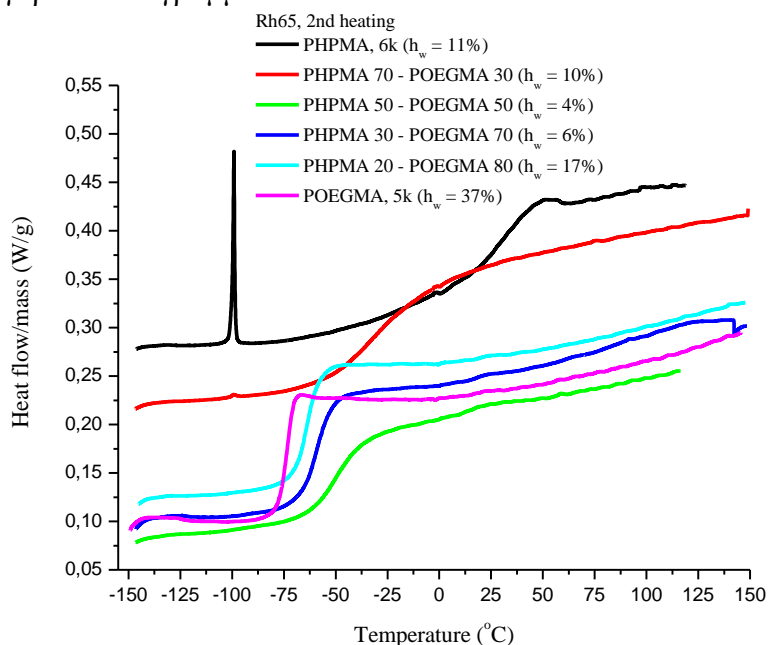
Για τα ξηρά δοκίμια και βάση των διαγραμμάτων αυτής της υποενότητας, παρατηρείται πως απουσία νερού :



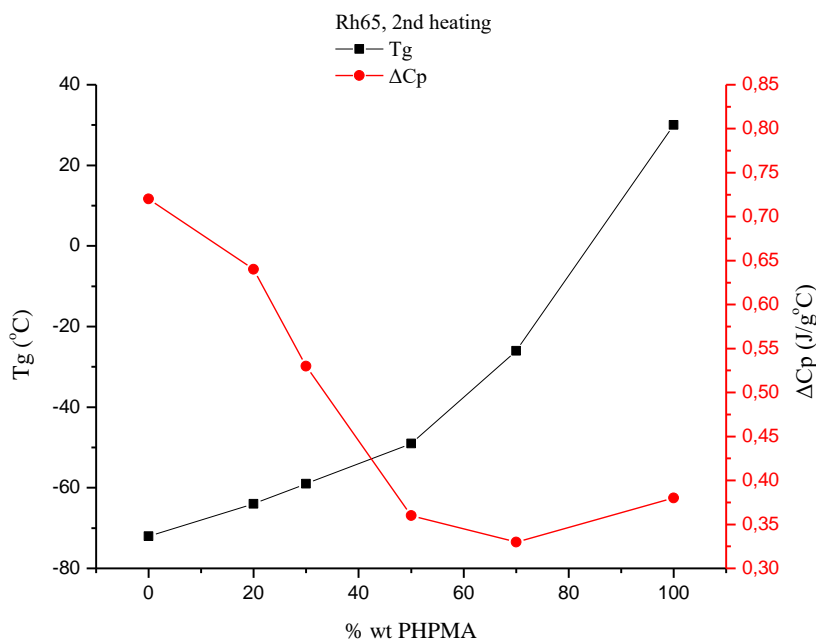
- παρατηρούνται δύο θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης στα συμπολυμερή,
- νερού εμφανίζονται οι μεγαλύτερες τιμές για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

### 6.1.7.2 Σχετική υγρασία 65%

Για όλα τα δοκίμια τα οποία μελετήθηκαν στη σχετική υγρασία 65%, κατασκευάστηκαν τα ακόλουθα συγκριτικά διαγράμματα.



Διάγραμμα 49. Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τη δεύτερη θέρμανση όλων των δοκιμίων για τη σχετική υγρασία 65%.



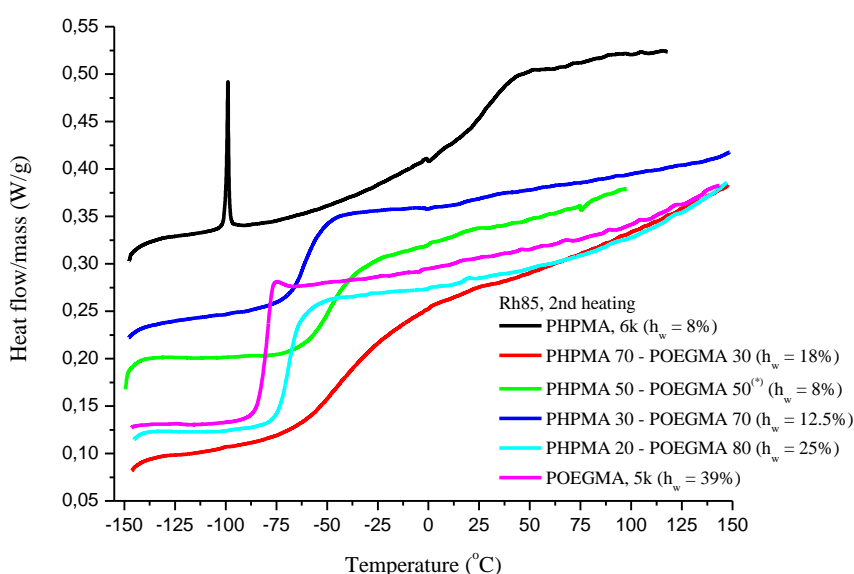
Διάγραμμα 50. Διάγραμμα  $T_g$  και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του %wt PHPMA για τη δεύτερη θέρμανση της σχετικής υγρασίας 65%.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα (Διάγραμμα 49, 50), συμπεραίνεται πως:

- όσο αυξάνεται το ποσοστό του POEGMA τόσο πιο έντονη είναι η μετάβαση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (τα «σκαλοπάτια» της υαλώδους μετάβασης είναι πιο στενά και ψηλά),
- όσο αυξάνεται το ποσοστό του PHPMA τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και μειώνεται η  $\Delta C_p$ , λόγω της υδροφιλικότητας του POEGMA (αφού πλαστικοποιείται εύκολα).

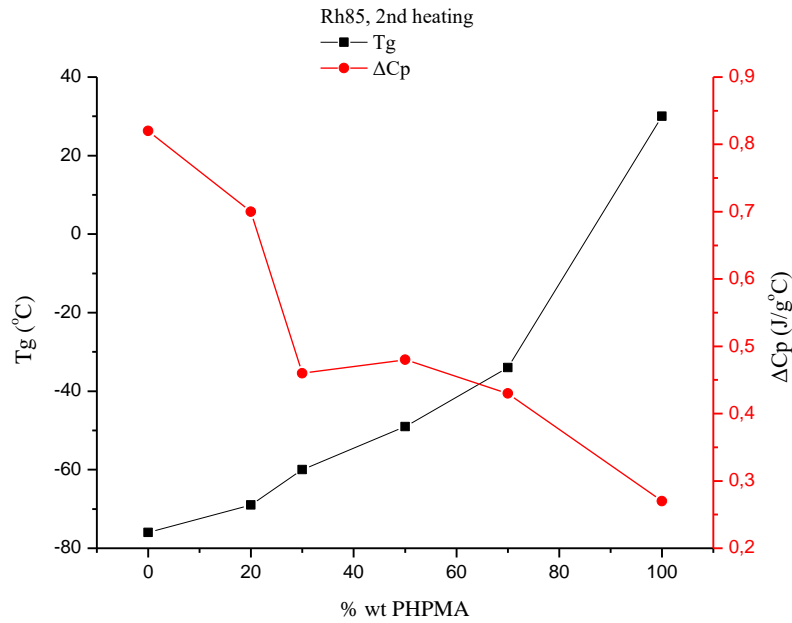
### 6.1.7.3 Σχετική υγρασία 85%

Όπως και στις προηγούμενες ενότητες, ακολουθούν για τη σχετική υγρασία 85%, τα συγκριτικά διαγράμματα.



Διάγραμμα 51. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των δοκιμών της δεύτερης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 85%.

(\*)για το δοκίμιο από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη θέρμανση το καψίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα  $T_g$  και  $\Delta C_p$  της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτό το δοκίμιο.



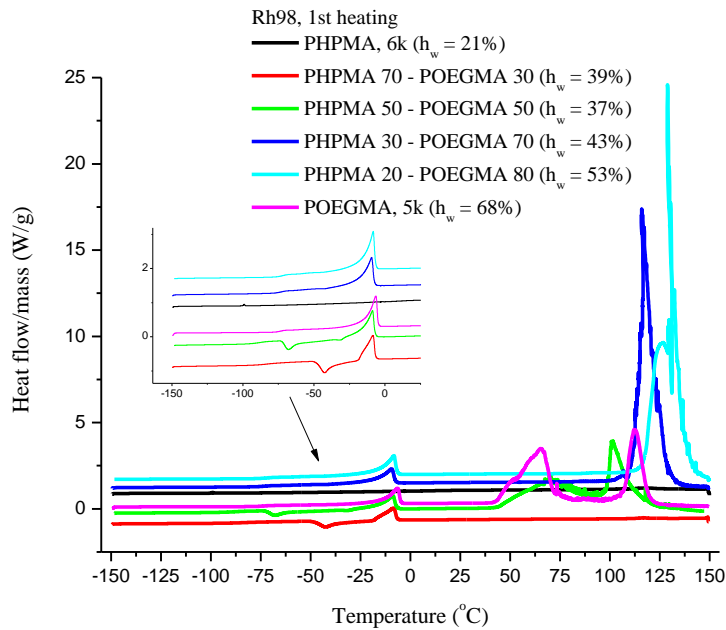
**Διάγραμμα 52.** Διάγραμμα  $T_g$  και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του %wt του PHPMA για τη δεύτερη θέρμανση της σχετικής υγρασίας 85%.

Για τη σχετική υγρασία 85% και με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούνται τα εξής σημεία :

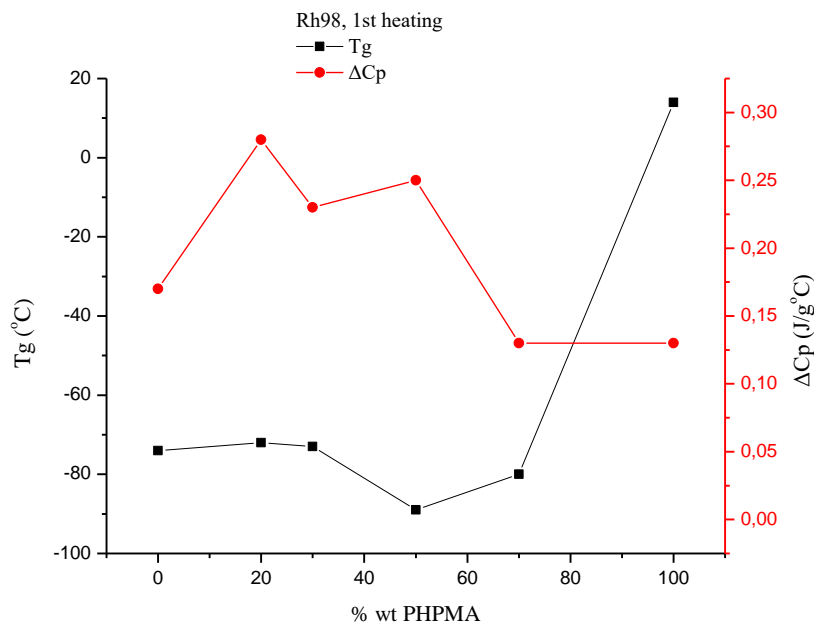
- τα ποσοστά υδάτωσης είναι ακόμα μεγαλύτερα οπότε η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι πιο έντονη, λόγω της πλαστικοποίησης του POEGMA,
- και σε αυτή την περίπτωση με αύξηση του ποσοστού του POEGMA, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των συμπολυμερών μειώνεται,
- από τα συμπολυμερή 50/50 και 30/70, το δεύτερο έχει PHPMA μεγαλύτερου μοριακού βάρους συνεπώς είναι πιο υδρόφοβο και για αυτό εμφανίζει μικρότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

### 6.1.7.4 Σχετική υγρασία 98%

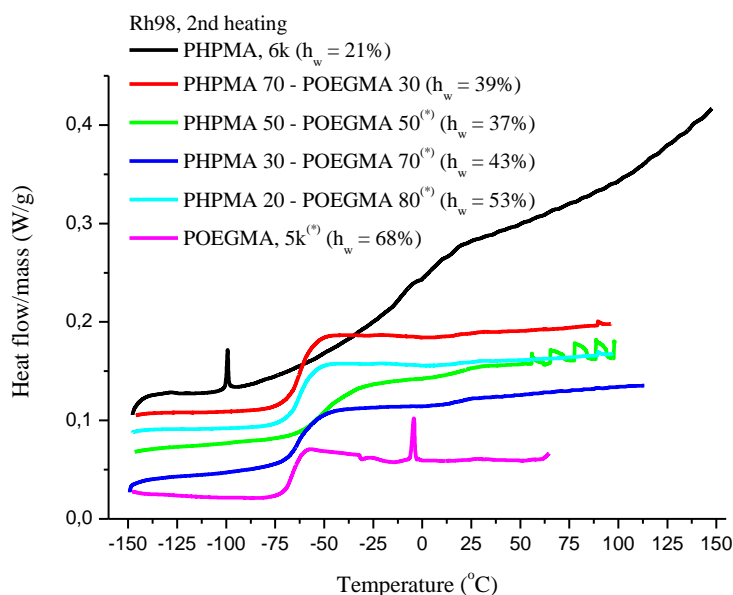
Για την τελευταία υγρασία της μέτρησης DSC, τα συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμών είναι τα κάτωθι.



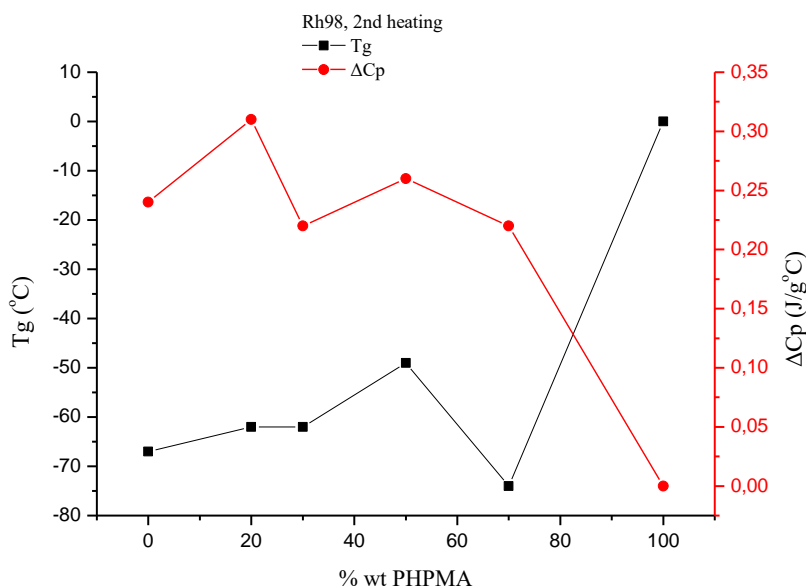
Διάγραμμα 53. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των δοκιμών της πρώτης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 98%.



Διάγραμμα 54. Διάγραμμα  $T_g$  και  $\Delta C_p$  συναρτήσει του %wt PHPMA για την πρώτη θέρμανση της σχετικής υγρασίας 98%.



**Διάγραμμα 55.** Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των δοκιμών της δεύτερης θέρμανσης για τη σχετική υγρασία 98%.



**Διάγραμμα 56.** Διάγραμμα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> συναρτήσει του %wt PHPMA για τη δεύτερη θέρμανση της σχετικής υγρασίας 98%.

Για τη σχετική υγρασία 98%, από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει πως :

- η ένταση της κορυφής μειώνεται με αύξηση του ποσοστού του PHPMA στα συμπολυμερή,
- κατά κανόνα ακολουθείται και εδώ αύξηση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης των συμπολυμερών με αύξηση του ποσοστού του PHPMA με εξαίρεση την περίπτωση του 50/50 όπου αυξάνεται το οποίο χρήζει περαιτέρω διερεύνησης,
- όσο αυξάνεται το ποσοστό του PHPMA, τόσο στα δοκίμια παρατηρείται το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης, το οποίο σχετίζεται με την παρουσία του νερού, καθώς για στο ομοπολυμερές PHPMA φαινόμενα ψυχρής κρυστάλλωσης απουσιάζουν.

(\*)για τα δοκίμια 50/50, 30/70, 20/80 και POEGMA, 5k από τη σχετική υγρασία 98% κατά την πρώτη θέρμανση το καβίδιο άνοιξε κατά συνέπεια το ποσοστό υδάτωσης κατά τη δεύτερη θέρμανση διαφέρει ενώ τα T<sub>g</sub> και ΔC<sub>p</sub> της δεύτερης θέρμανσης δεν είναι πλέον αντιπροσωπευτικά για αυτά τα δοκίμια.

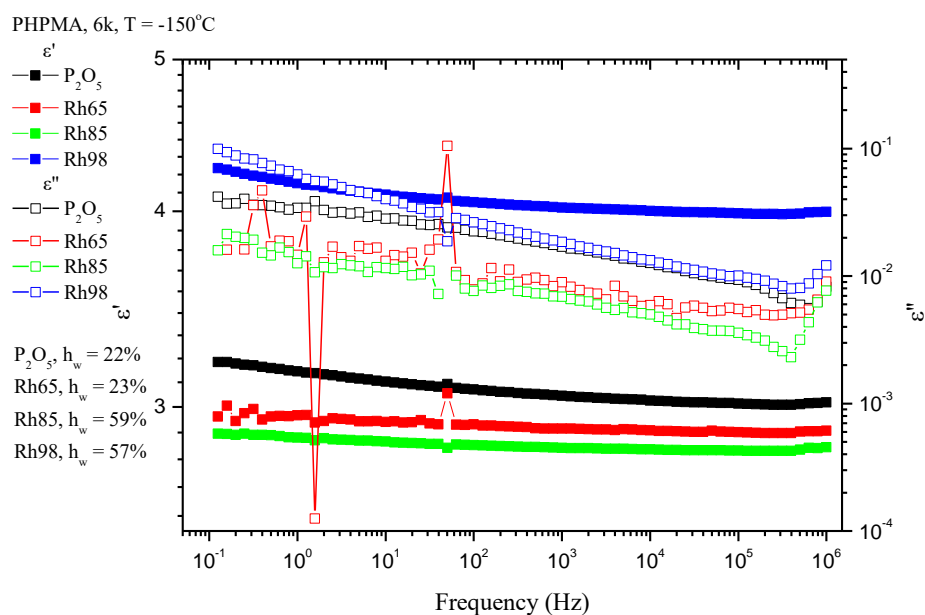
## 6.2 Αποτελέσματα DRS

Για κάθε ποσοστό υδάτωσης που μελετήθηκε, σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους (απώλειες),  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας. Τα διαγράμματα της αγωγιμότητας παρατίθενται στο Παράρτημα (A.2) καθώς και όλα τα διαγράμματα για το συμπολυμερές 30/70 (A.1). Στο Παράρτημα (A.3) βρίσκονται ακόμα και τα διαγράμματα  $\epsilon''$  και  $\sigma$  του POEGMA, 40k καθώς και συγκριτικά διαγράμματα σε επιλεγμένες θερμοκρασίες με το POEGMA, 5k. Για τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  που παρατίθενται, επιλέχθηκαν χαρακτηριστικές χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες για την παρατήρηση των παραπάνω μεγεθών.

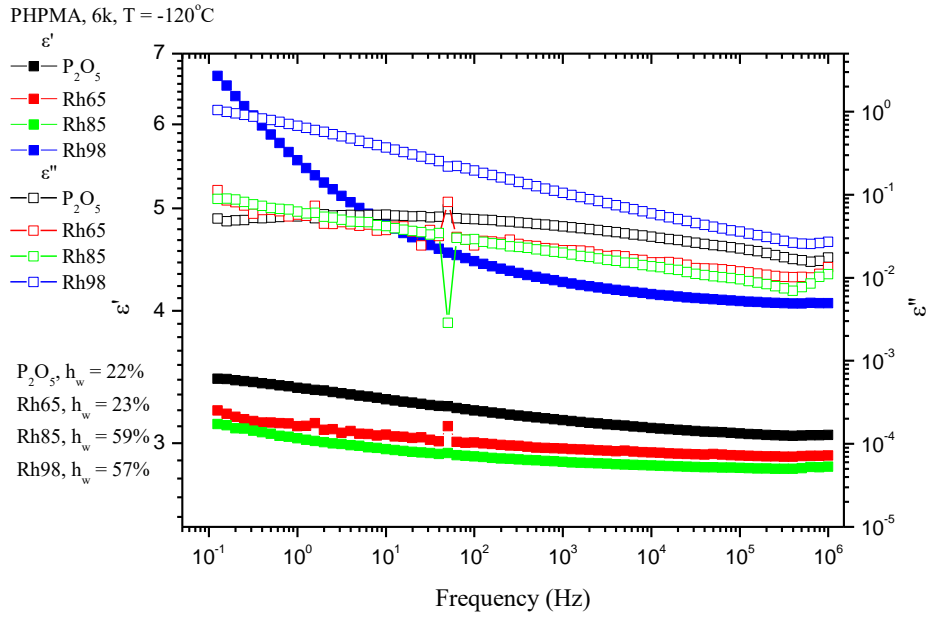
Το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό ενώ το φανταστικό μέρος έχει να κάνει με το ποσοστό της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα και αξιοποιείται ώστε να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης μικρής και μεγάλης κλίμακας κατά τη διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μια επόμενη. Καθώς η μέτρηση αφορά διηλεκτρική διέγερση και αποδιέγερση, οι μηχανισμοί της μοριακής κινητικότητας αντιστοιχίζονται με τους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτή η ενέργεια τελικά χάνεται από το σύστημα με μορφή θερμότητας.

### 6.2.1 PHPMA, 6k

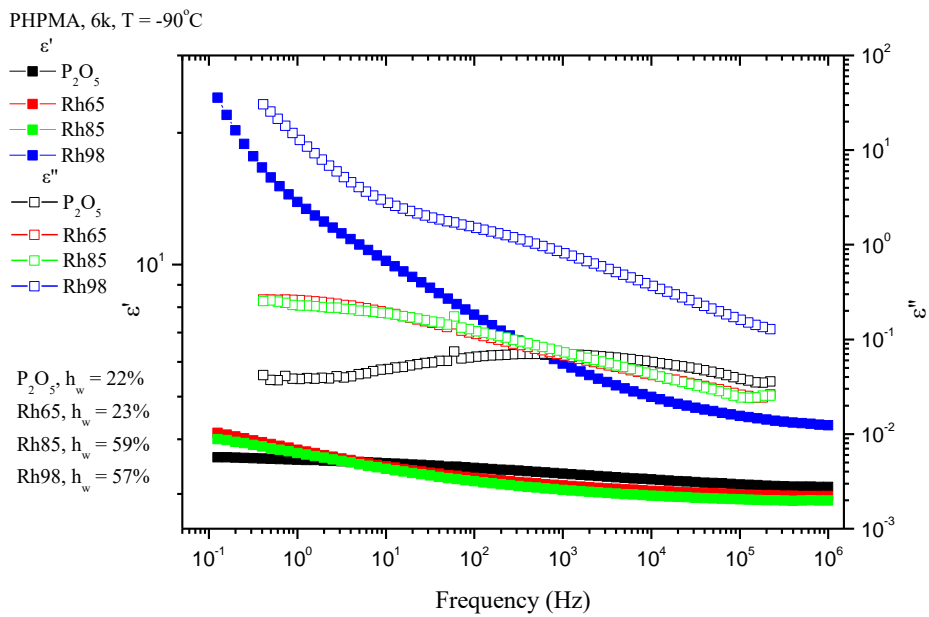
Από τις ισόθερμες μετρήσεις για όλες τις σχετικές υγρασίες, σε επιλεγμένες θερμοκρασίες εξάχθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ , συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 57.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = -150^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

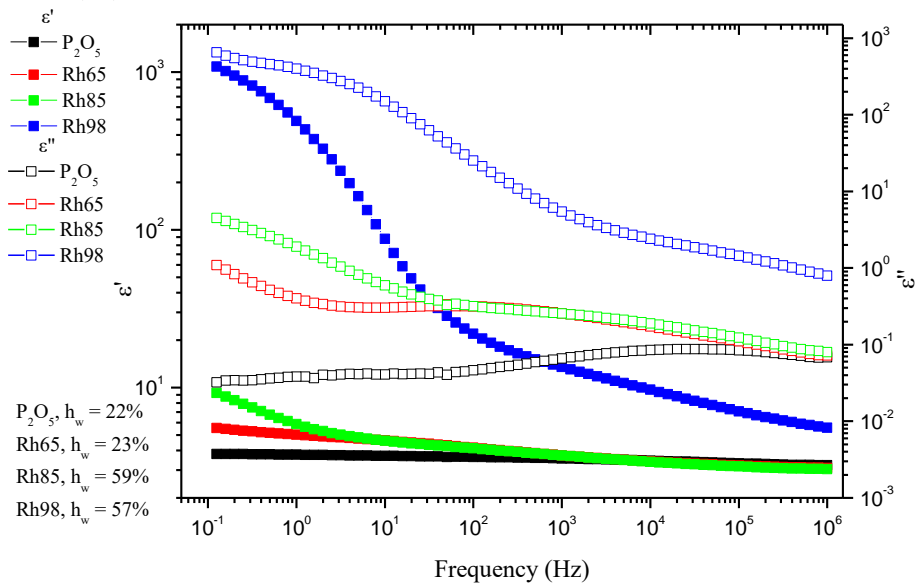


**Διάγραμμα 58.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = -120^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



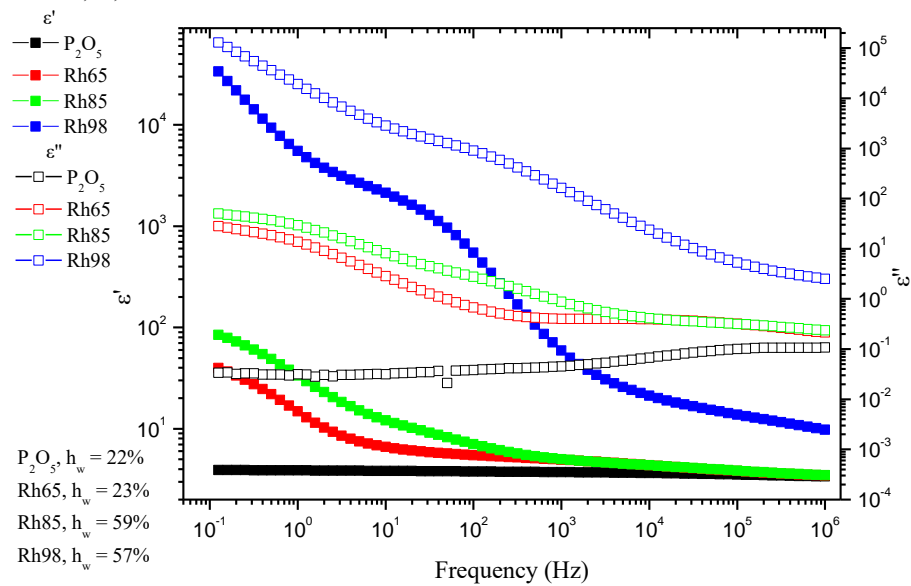
**Διάγραμμα 59.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = -90^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA, 6k, T = -60°C



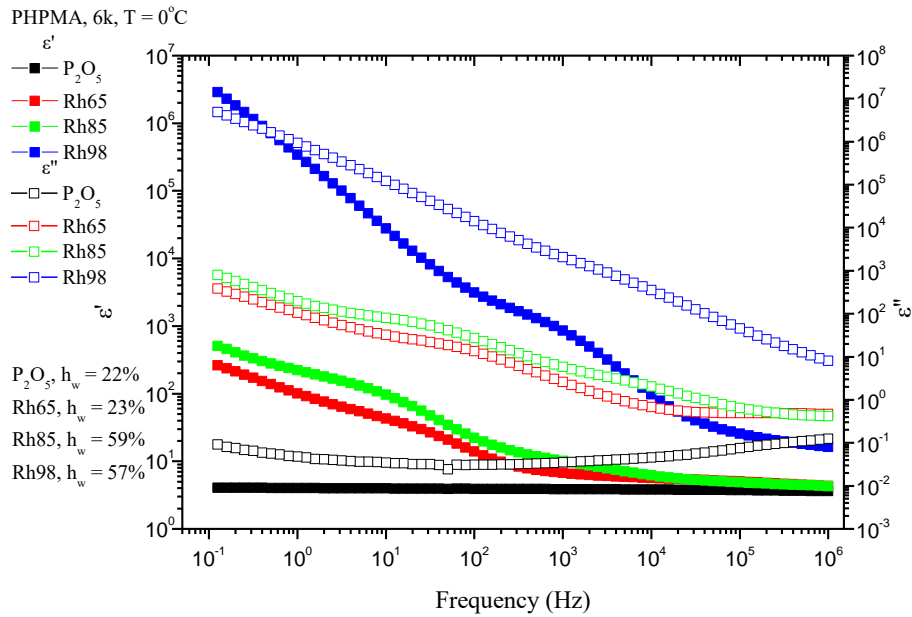
**Διάγραμμα 60.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = -60^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA, 6k, T = -30°C

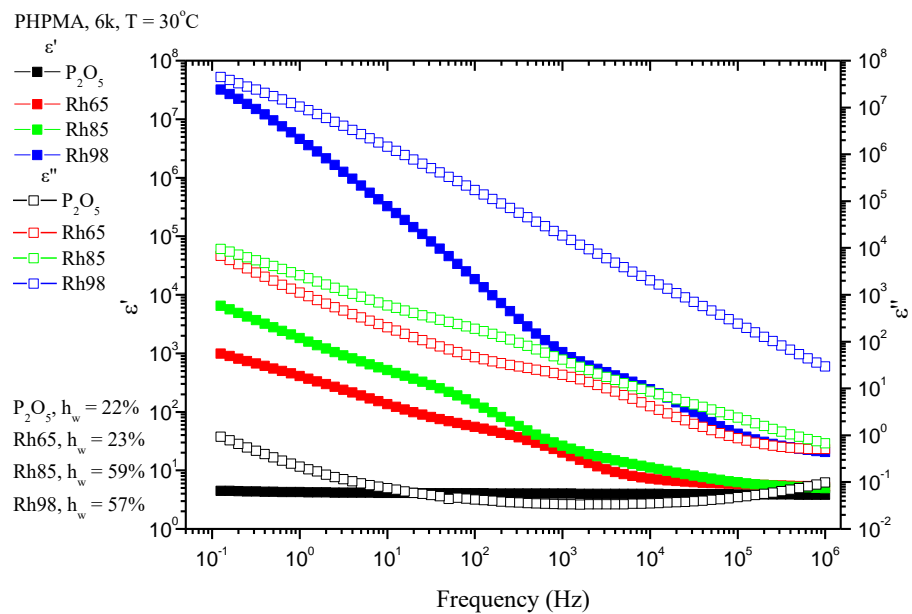


**Διάγραμμα 61.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = -30^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

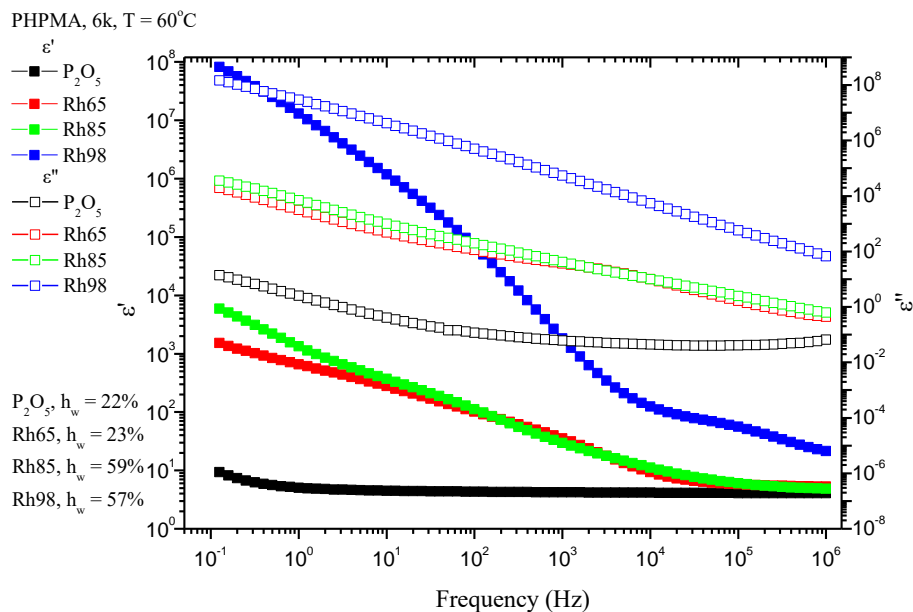




**Διάγραμμα 62.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = 0^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 63.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = 30^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



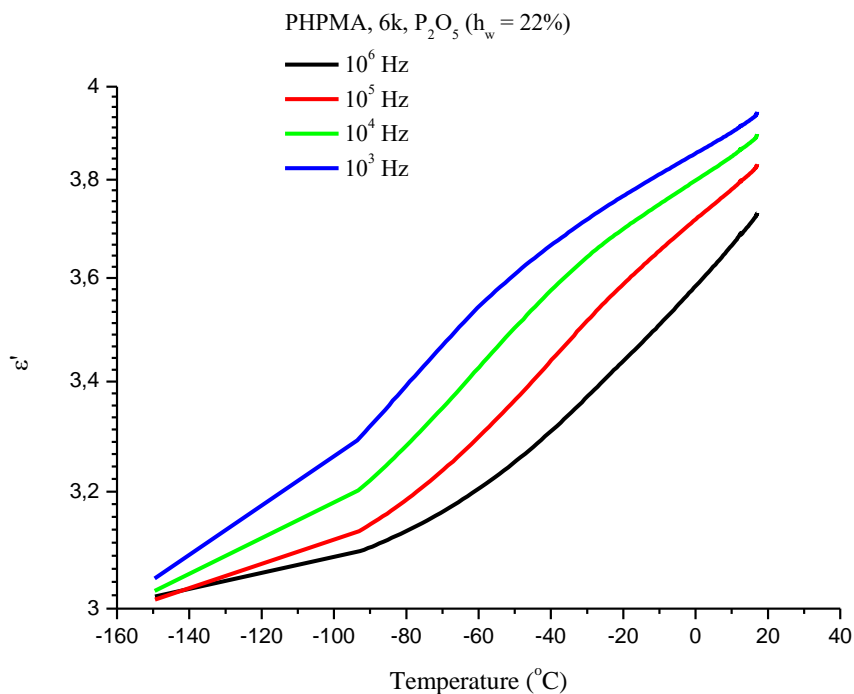
**Διάγραμμα 64.** Ισόθερμο διάγραμμα του PHPMA, 6k για  $T = 60^\circ C$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται πως στο φάσμα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης εμφανίζεται ένας μηχανισμός αποκατάστασης ο οποίος παρουσιάζεται με φθίνων βήμα. Παρατηρείται πως με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, η  $\epsilon'$ , λαμβάνει μικρότερες τιμές.

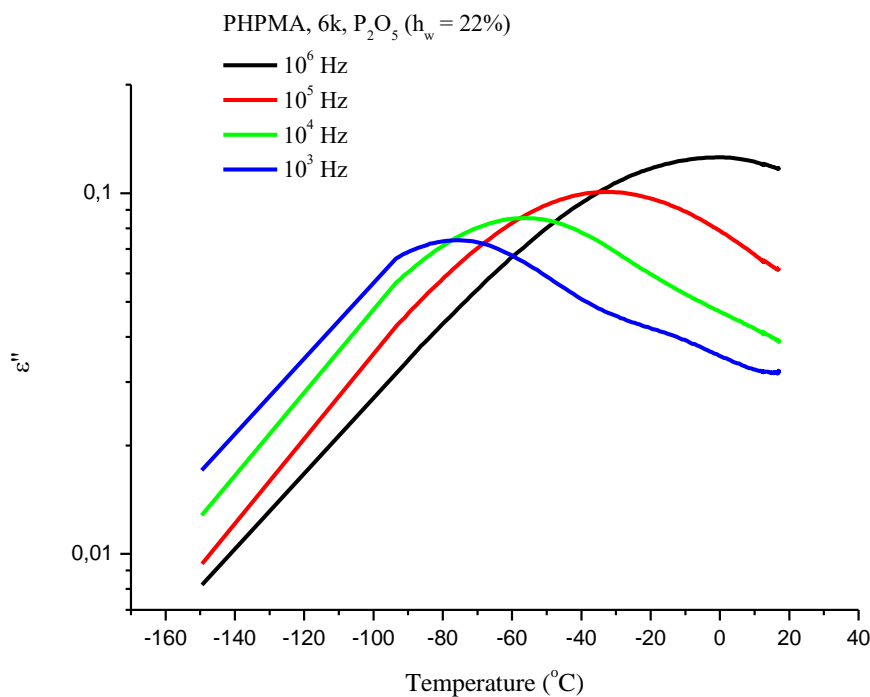
Στο φανταστικό μέρος οι μηχανισμοί αποκατάστασης αποτυπώνονται ως κορυφές. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (**Διαγράμματα 59 – 61**) οι κορυφές είναι καθαρές και αφορούν τοπικούς μηχανισμούς που αφορούν τις πλευρικές ομάδες του ομοπολυμερούς. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυτές οι κορυφές παρατηρούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

### 6.2.1.1 Ξηρά δοκίμια

Από τις μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας, οι οποίες έγιναν για να μελετηθεί η κρυστάλλωση των δοκιμίων, λήφθηκαν συγκεντρωτικά τα παρακάτω διαγράμματα.



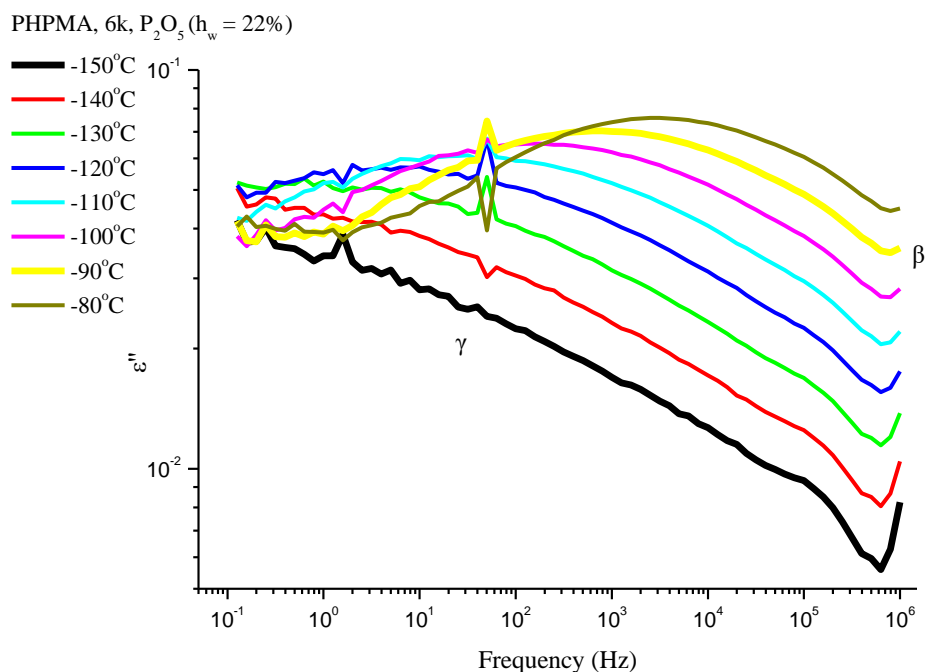
**Διάγραμμα 65.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του PHPMA, 6k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα 66.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του PHPMA, 6k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

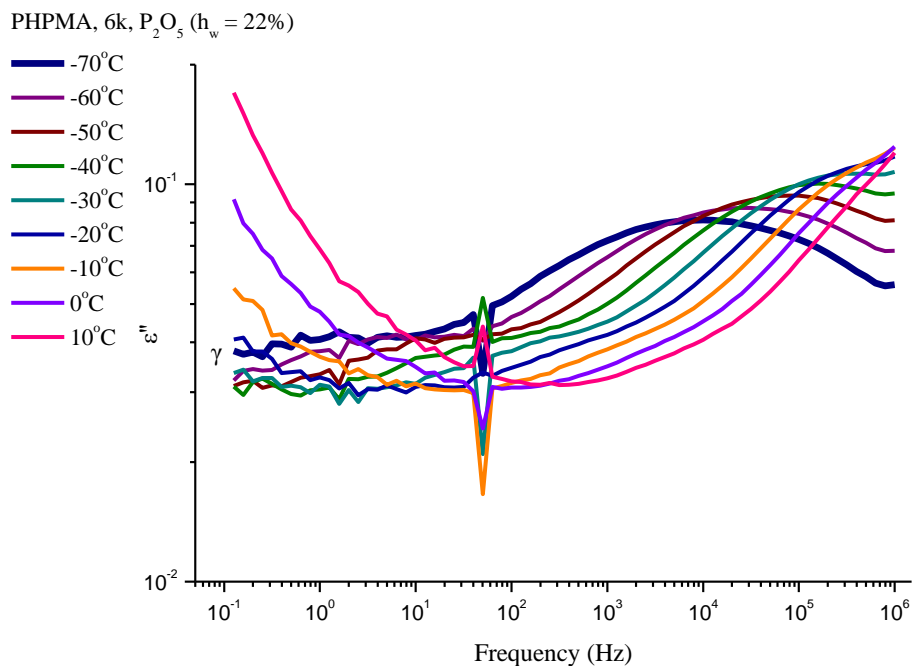
Όπως είχε παρατηρηθεί και στα διαγράμματα ψύξης του DSC, έτσι και στα παραπάνω ισόχρονα διαγράμματα (**Διάγραμμα 65, 66**) δεν παρατηρούνται φαινόμενα κρυστάλλωσης του νερού καθώς δεν υπάρχουν απότομες μεταβολές των διηλεκτρικών μεγεθών σε κάποια θερμοκρασία.

Για τα ξηρά δοκίμια, εξάχθηκαν τα διαγράμματα  $\epsilon''$ , συναρτήσει της συχνότητας.



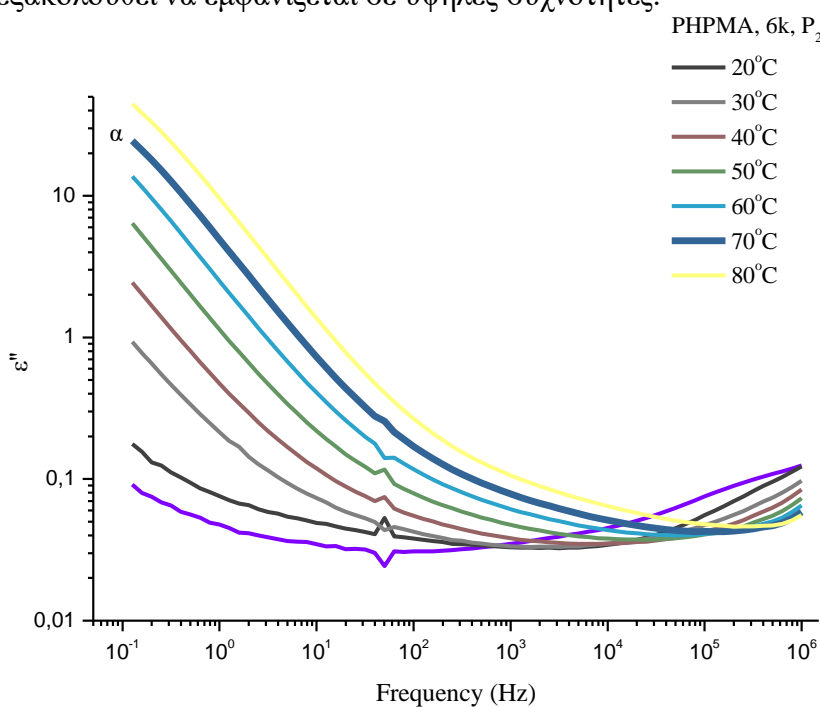
**Διάγραμμα 67.** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon''$  του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες από  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Στις χαμηλές θερμοκρασίες ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) εμφανίζεται πρώτα ο μηχανισμός  $\gamma$ , που είναι ο πιο γρήγορος από τους δευτερεύοντες μηχανισμούς. Χαρακτηρίζεται ως γρήγορος γιατί παρατηρείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές συχνότητες. Στους  $-90^{\circ}\text{C}$  μπαίνει ο μηχανισμός  $\beta$ , που είναι ο πιο αργός από τους δευτερεύοντες μηχανισμούς καθώς παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες συχνότητες.

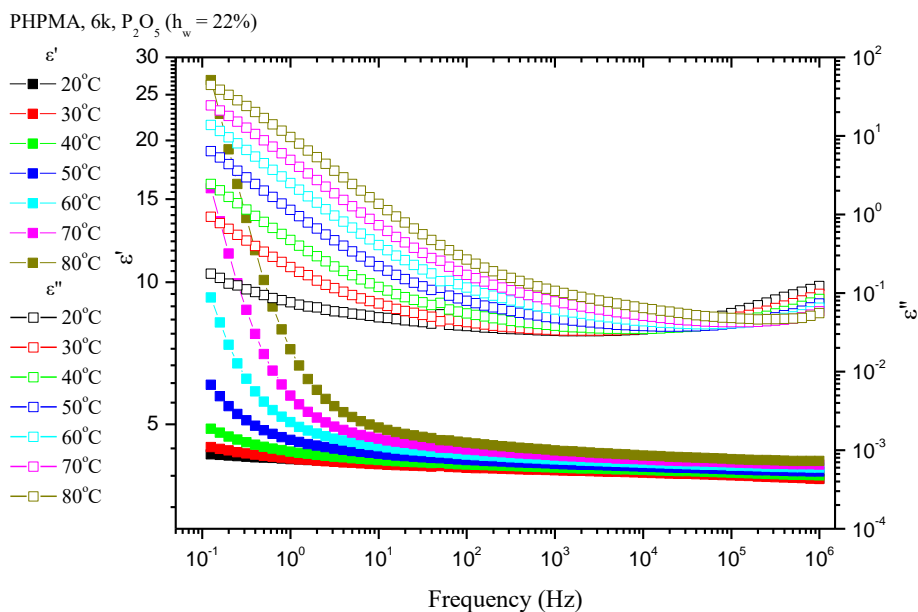


**Διάγραμμα 68.** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon''$  του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες από -70°C έως 10°C.

Με αύξηση της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός β δεν εμφανίζεται πια στο φάσμα όμως ο μηχανισμός γ εξακολουθεί να εμφανίζεται σε υψηλές συχνότητες.



**Διάγραμμα 69.** Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$  του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας για θερμοκρασίες από 20°C έως 80°C.

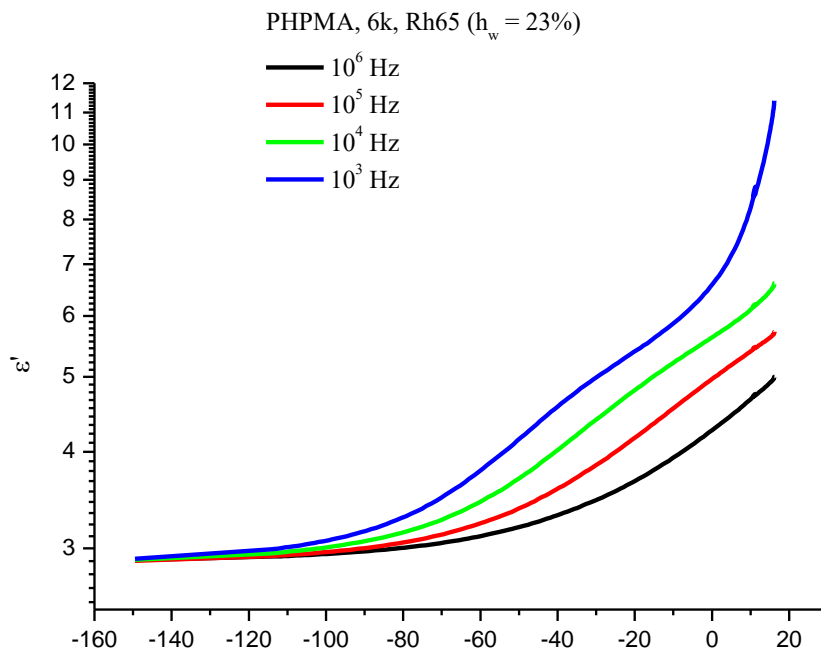


**Διάγραμμα 70.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τα ξηρά δοκίμια.

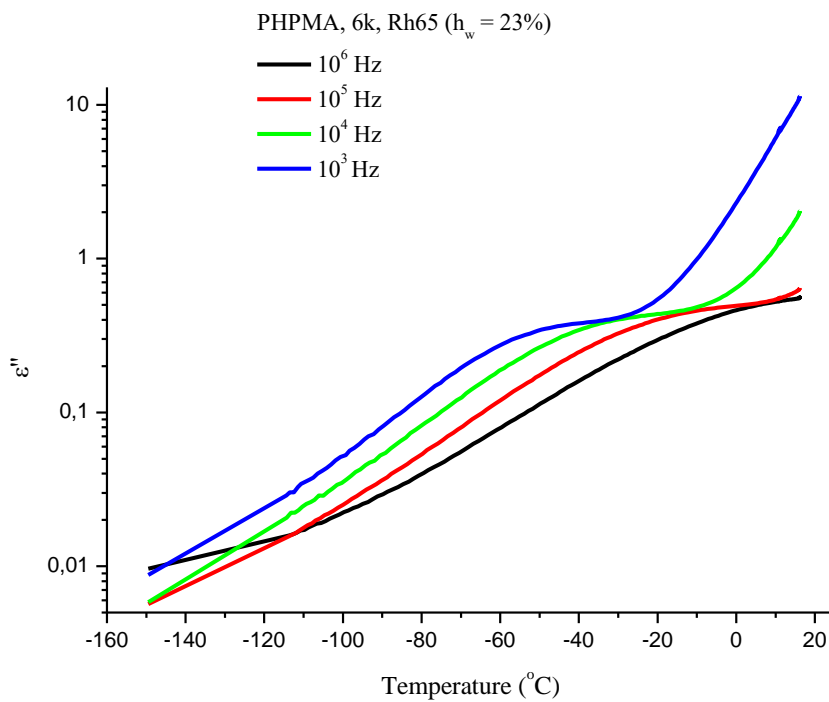
Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας και καθώς πλησιάζουμε στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g = 80^\circ\text{C}$ ) η κινητικότητα της αλυσίδας αποτυπώνεται μέσω των κορυφών που εμφανίζονται στις χαμηλές συχνότητες. Ο μηχανισμός που αντιστοιχεί σε αυτή την κατάσταση είναι ο μηχανισμός  $\alpha$ , ο οποίος είναι αργός μηχανισμός γιατί εμφανίζεται σε μεγάλες θερμοκρασίες.

### 6.2.1.2 Σχετική υγρασία 65%

Για τις μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας, του PHPMA, 6k, λήφθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.



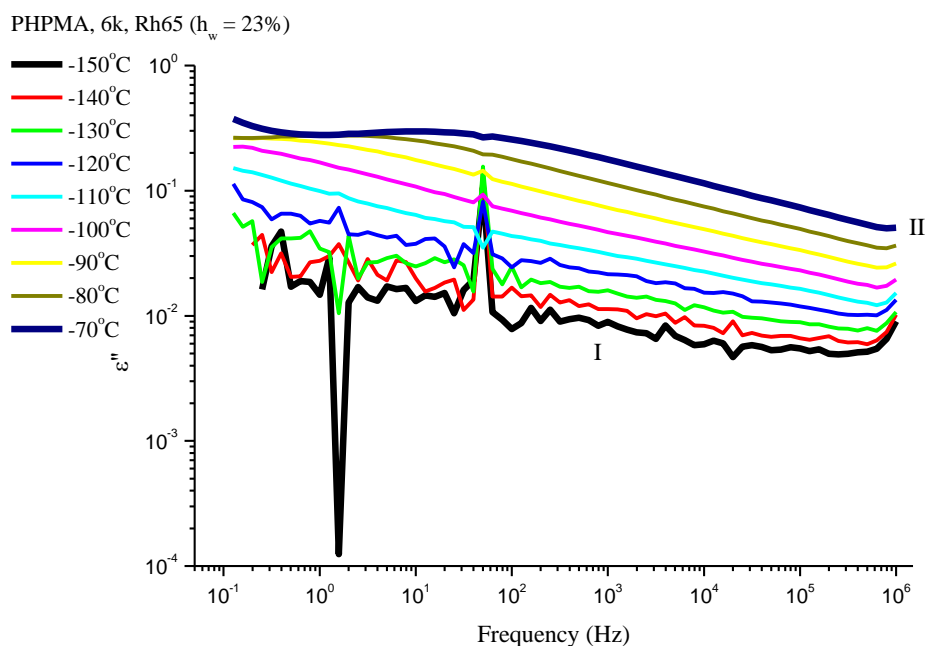
**Διάγραμμα 71.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του PHPMA, 6k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα 72.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του PHPMA, 6k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

Με την πραγματοποίηση των μετρήσεων θερμοκρασιακής ράμπας, προσομοιώθηκε η μέτρηση ψύξης που πραγματοποιήθηκε με το DSC. Όπως και με εκείνη την τεχνική, έτσι και εδώ φαινόμενα κρυστάλλωσης του νερού απουσιάζουν.

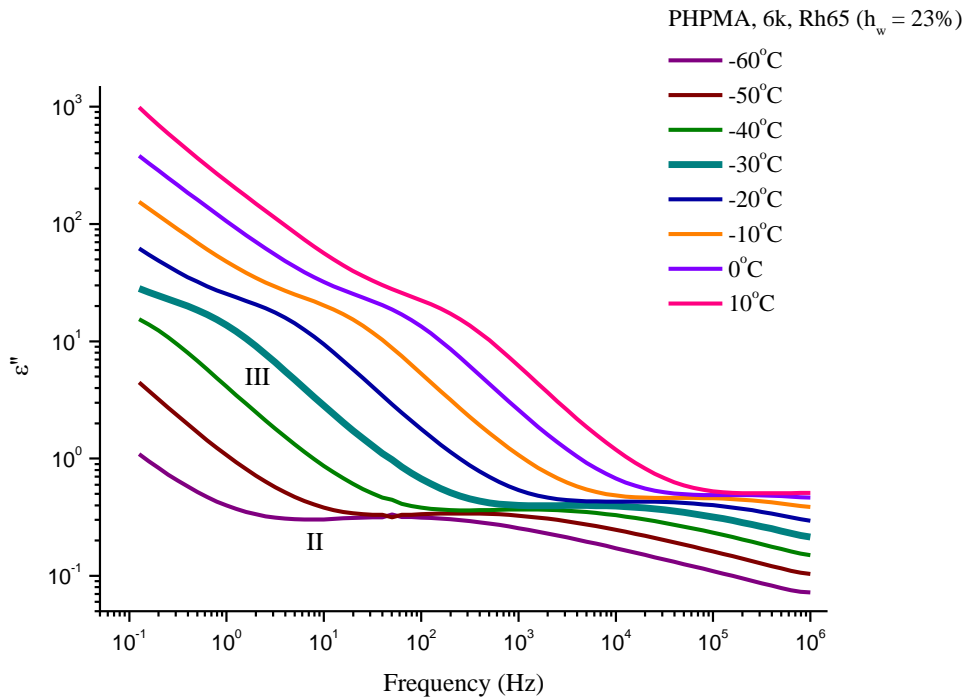
Για τις ισόθερμες μετρήσεις, τα φάσματα  $\epsilon''$  σε όλες τις θερμοκρασίες ήταν τα ακόλουθα.



**Διάγραμμα 73.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-70^{\circ}\text{C}$ .

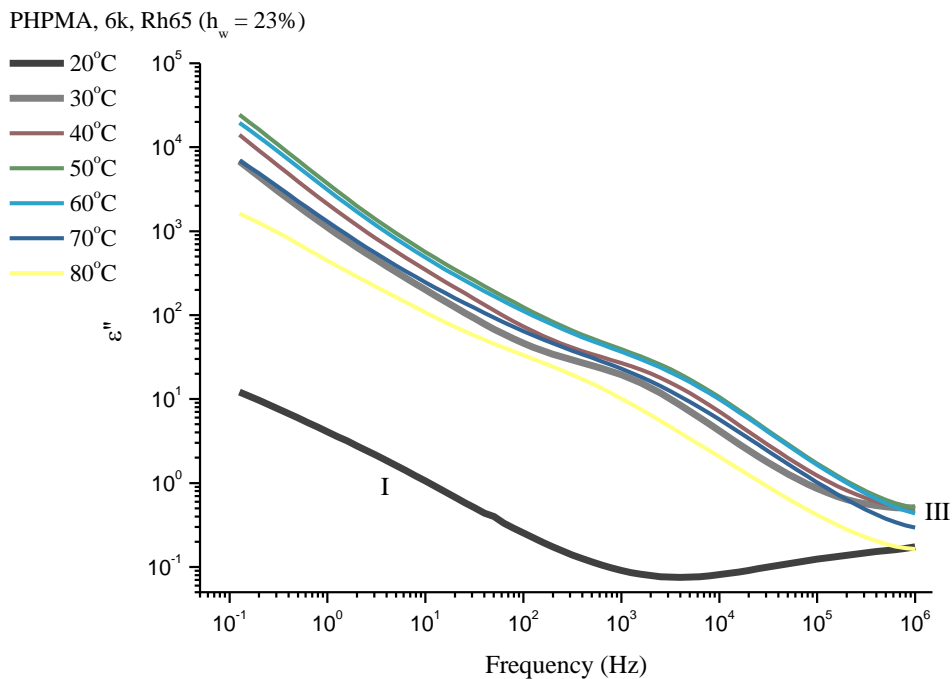
Για το διηλεκτρικό φάσμα του PHPMA, 6k για τη σχετική υγρασία 65%, από τις θερμοκρασίες  $-150^{\circ}\text{C}$  έως  $-70^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται αδυναμία καταγραφής σταθερού σήματος μέχρι και τους  $-120^{\circ}\text{C}$ . Παρόλα αυτά όμως, οι καμπύλες προσομοιάζουν με του μηχανισμού I (ο οποίος θα αποτυπωθεί ευκρινέστερα και σε άλλες σχετικές υγρασίες) μέχρι τη θερμοκρασία των  $-80^{\circ}\text{C}$ , ο οποίος είναι ένας γρήγορος μηχανισμός καθώς αποτυπώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές συχνότητες. Από τους  $-70^{\circ}\text{C}$  εισάγεται και ο μηχανισμός II, ο οποίος αποτυπώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες και αυτός αλλά σε υψηλότερες συχνότητες, συνεπώς είναι ένας αργός μηχανισμός.





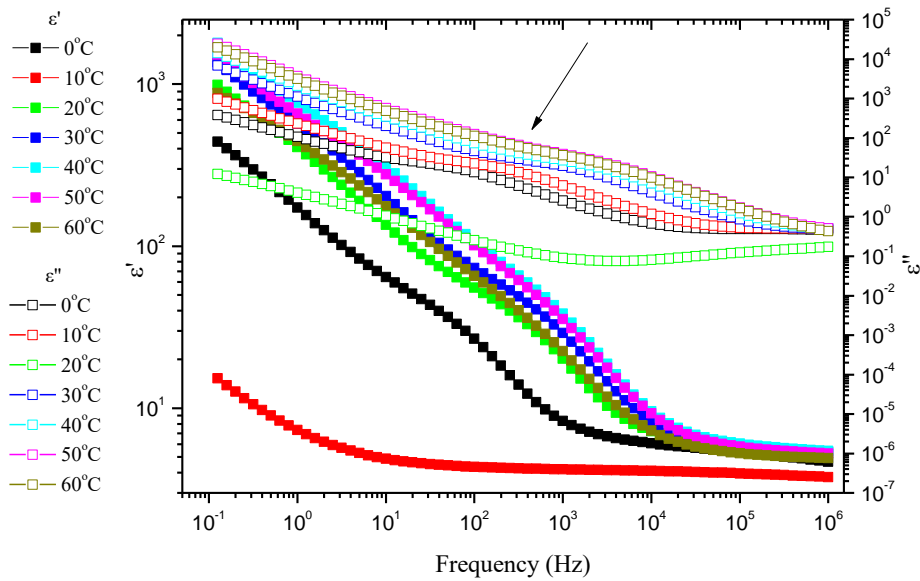
**Διάγραμμα 74.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-60^\circ\text{C}$  έως τους  $10^\circ\text{C}$ .

Αυξάνοντας τη θερμοκρασία, ο μηχανισμός II συνεχίζει να αποτυπώνεται και σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες συχνότητες ενώ ταυτόχρονα από τους  $-30^\circ\text{C}$  εισάγεται και ένας ακόμα μηχανισμός, ο μηχανισμός III. Αυτός ο μηχανισμός με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την έντασή του. Παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες οπότε είναι ένας μηχανισμός που σχετίζεται με πόλωση φορτίων χώρου.



**Διάγραμμα 75.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $20^\circ\text{C}$  έως τους  $80^\circ\text{C}$ .

PHPMA, 6k, Rh65 ( $h_w = 23\%$ )



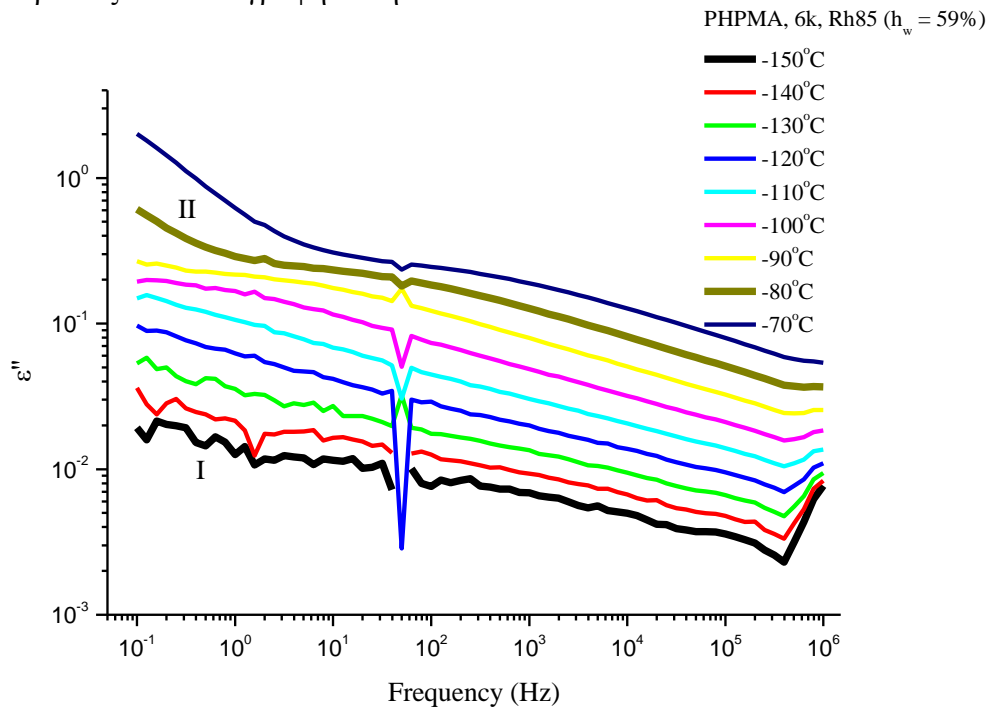
**Διάγραμμα 76.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία 65%

Στους 20°C, οι απώλειες πέφτουν και στη συνέχεια αυξάνονται μέχρι τους 60°C όπου και ξαναπέφτουν μέχρι τους 80°C. Ο μηχανισμός I εξακολουθεί να εμφανίζεται στους 20°C ενώ με την εμφάνιση του μηχανισμού III, εξαφανίζεται. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην τήξη και έτσι η πόλωση των ηλεκτροδίων αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό και υπερκαλύπτει τον οποιοδήποτε μηχανισμό στην περιοχή αυτή.

Εστιάζοντας στο θερμοκρασιακό εύρος κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g = 30^\circ\text{C}$ ) παρατηρείται και παρατηρώντας τις καμπύλες του  $\epsilon''$ , αυτή η μετάβαση στην υαλώδη κατάσταση αποτυπώνεται με την εμφάνιση μίας κορυφής από τους 40°C και μετά και σε συχνότητες  $10^{-1} - 10^2 \text{ Hz}$ .

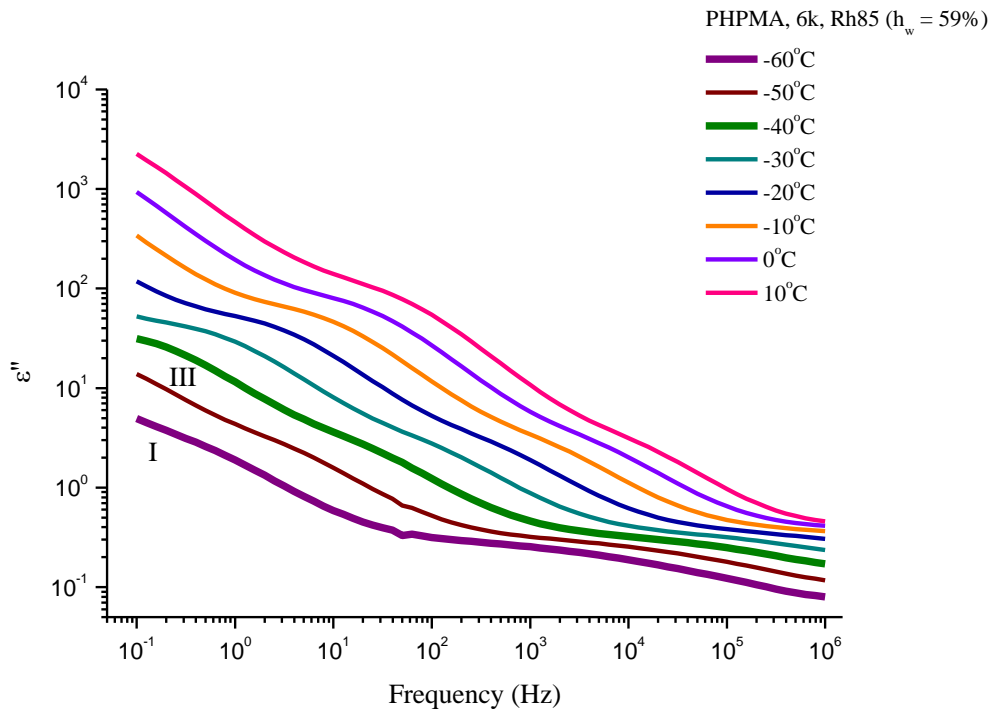
### 6.2.1.3 Σχετική υγρασία 85%

Από τις ισόθερμες μετρήσεις DRS για το PHPMA, δκ τα διηλεκτρικά φάσματα  $\epsilon''$  για όλες τις θερμοκρασίες που καταγράφηκαν ήταν τα κάτωθι.



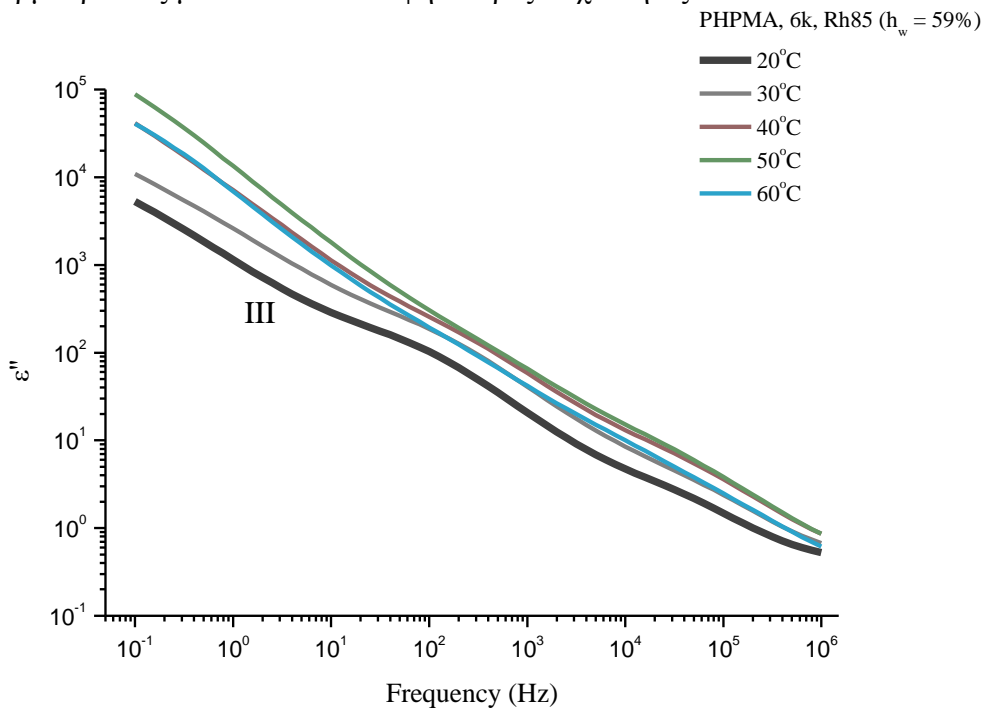
**Διάγραμμα 77.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, δκ συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^\circ\text{C}$  έως τους  $-70^\circ\text{C}$ .

Και για τη σχετική υγρασία 85%, μέχρι και τους  $-120^\circ\text{C}$ , παρατηρείται αδυναμία καταγραφής σταθερού σήματος, όμως είναι ευκρινέστερο αυτού της σχετικής υγρασίας 65%. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται ο γρήγορος μηχανισμός I μέχρι τους  $-90^\circ\text{C}$  και μετά εισάγεται ο αργός μηχανισμός II.

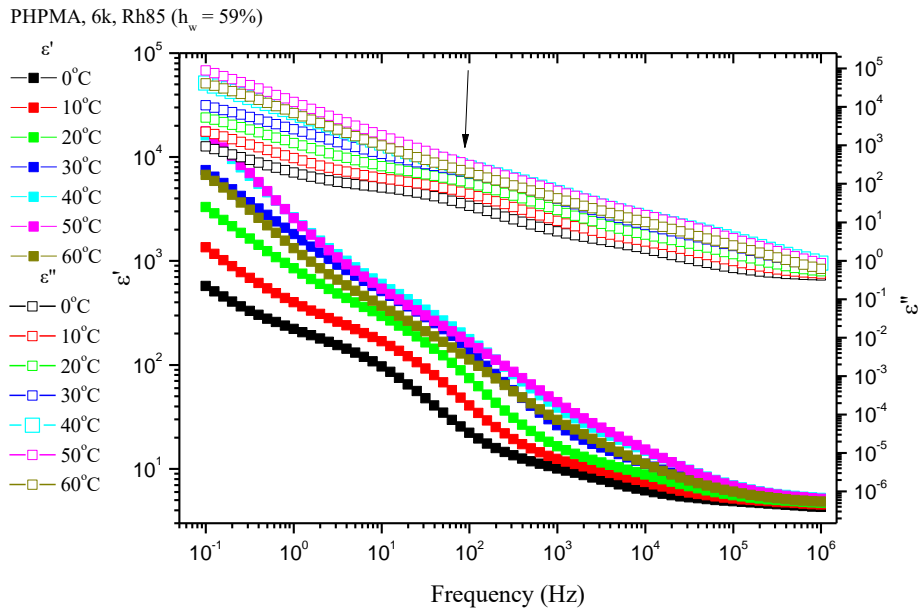


**Διάγραμμα 78.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-60^\circ\text{C}$  έως τους  $10^\circ\text{C}$ .

Με το μηχανισμό I να είναι εντός του παραθύρου μέχρι τους  $-50^\circ\text{C}$ , αυξάνοντας τη θερμοκρασία εισάγεται και ο μηχανισμός III. Παρατηρείται σε χαμηλές συχνότητες και με αύξηση της θερμοκρασίας μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες.



**Διάγραμμα 79.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $20^\circ\text{C}$  έως τους  $60^\circ\text{C}$ .

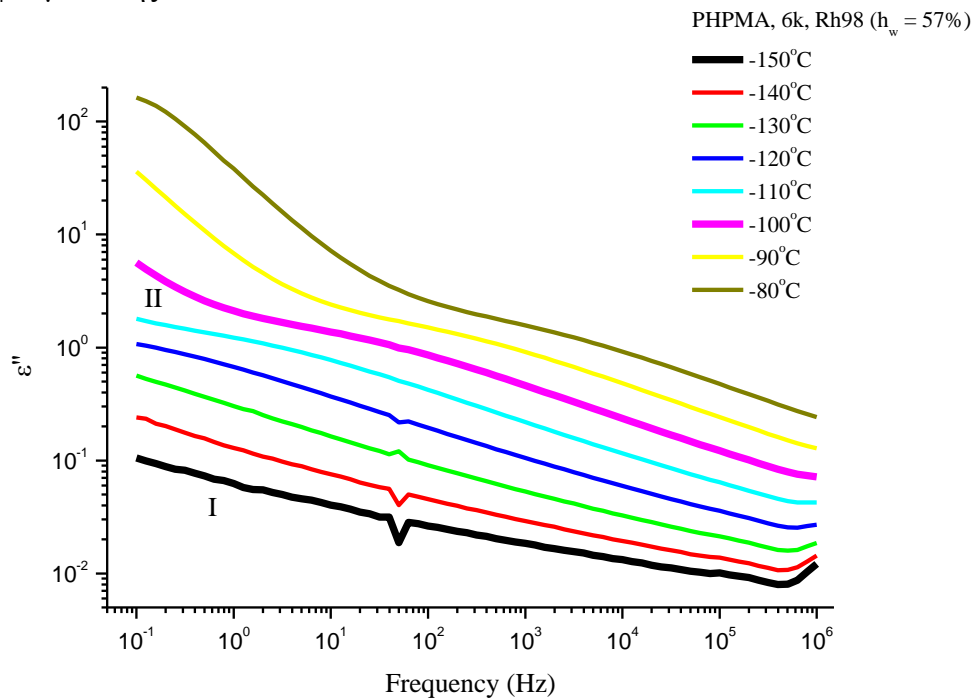


**Διάγραμμα 80.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία 85%.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα (**Διάγραμμα 79, 80**) κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που προέκυψε από τις μετρήσεις DSC ( $T_g = 30^\circ\text{C}$ ) παρατηρούνται κορυφές στο φάσμα  $\epsilon''$ , γεγονός που επιβεβαιώνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

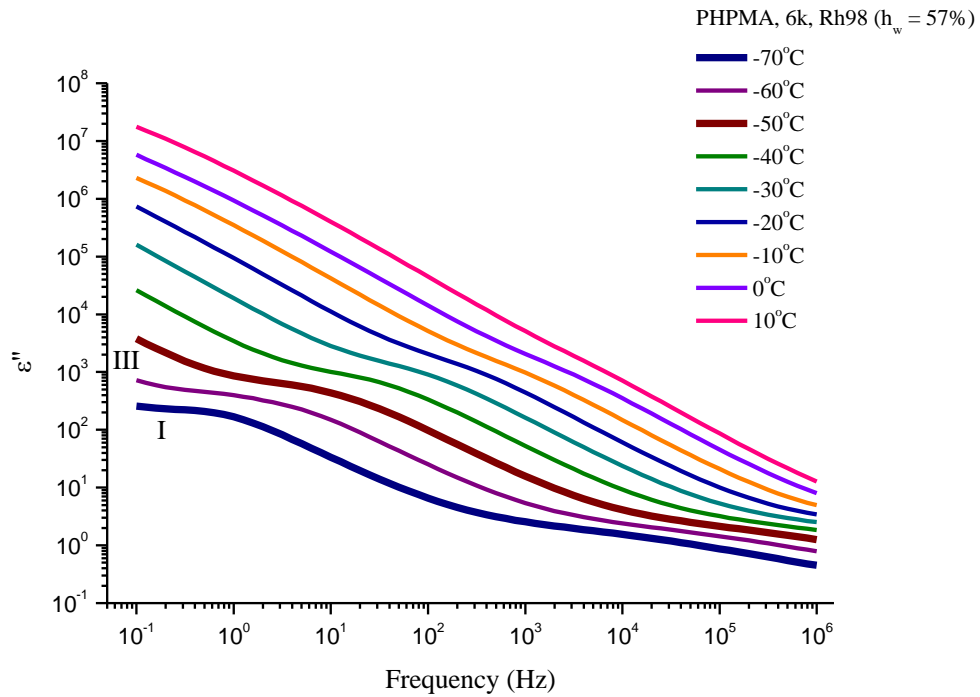
### 6.2.1.4 Σχετική υγρασία 98%

Για το δοκίμιο PHPMA, 6k από τη σχετική υγρασία 98%, καταγράφηκαν τα παρακάτω διηλεκτρικά φάσματα της  $\epsilon''$ .



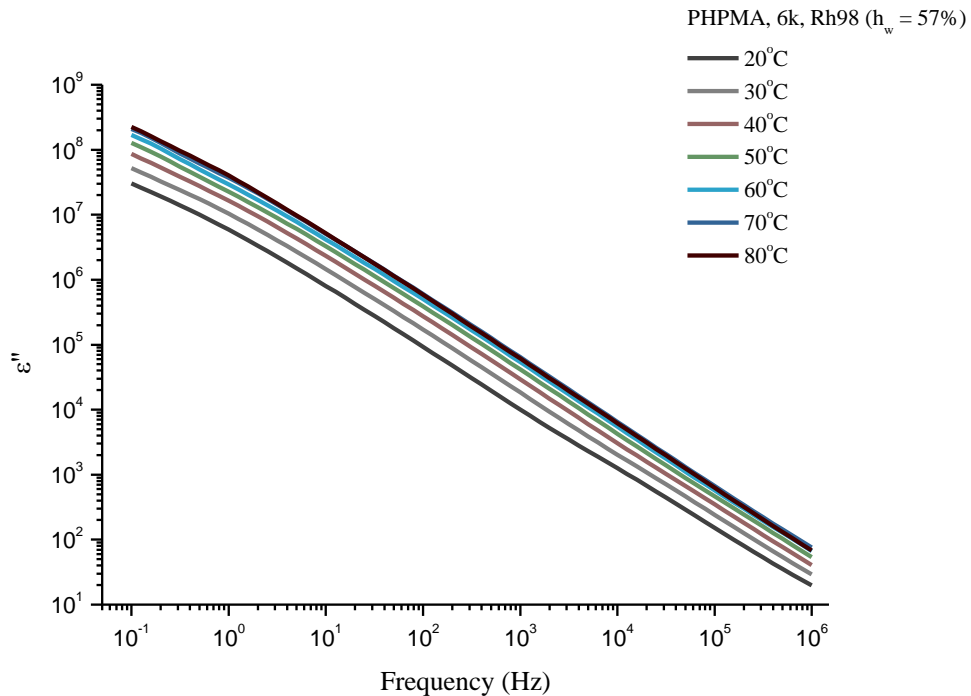
**Διάγραμμα 81.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-80^{\circ}\text{C}$ .

Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλές συχνότητες εισάγεται ο μηχανισμός I για θερμοκρασίες μέχρι τους  $-110^{\circ}\text{C}$ . Αυξάνοντας τη θερμοκρασία εισάγεται στο φάσμα ο μηχανισμός II. Είναι ένας πιο αργός μηχανισμός, ο οποίος με αυξανόμενη τη θερμοκρασία μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες.

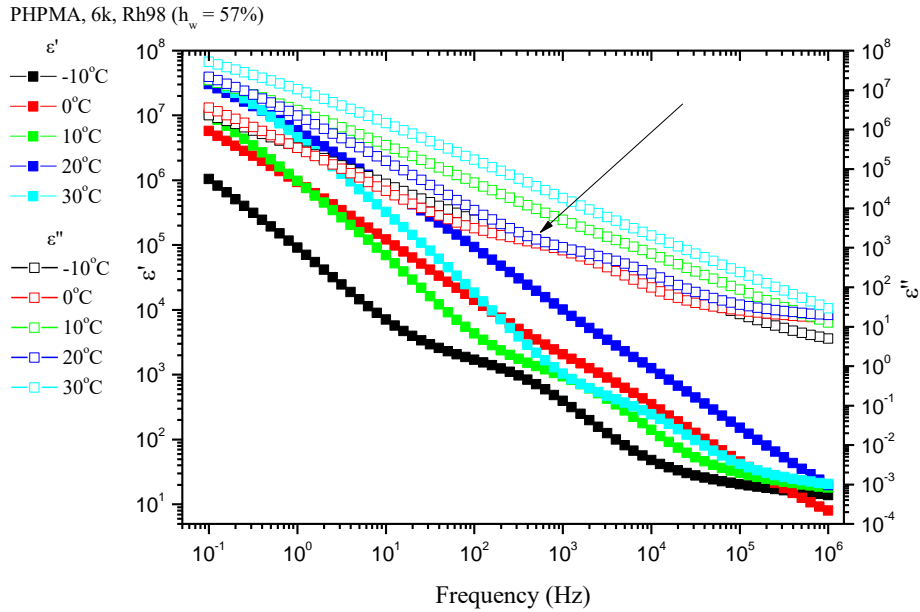


**Διάγραμμα 82.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-70^\circ\text{C}$  έως τους  $10^\circ\text{C}$ .

Ο μηχανισμός I παραμένει στο παράθυρο μέχρι τους  $-40^\circ\text{C}$  όπου είναι και η τελευταία θερμοκρασία η οποία παρατηρείται. Από εκείνη τη θερμοκρασία και μετά παρατηρείται ο μηχανισμός III. Πρόκειται για ένα μηχανισμό που εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες και ξεκινά από χαμηλές συχνότητες και μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αύξηση της θερμοκρασίας.



**Διάγραμμα 83.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $20^\circ\text{C}$  έως τους  $80^\circ\text{C}$ .

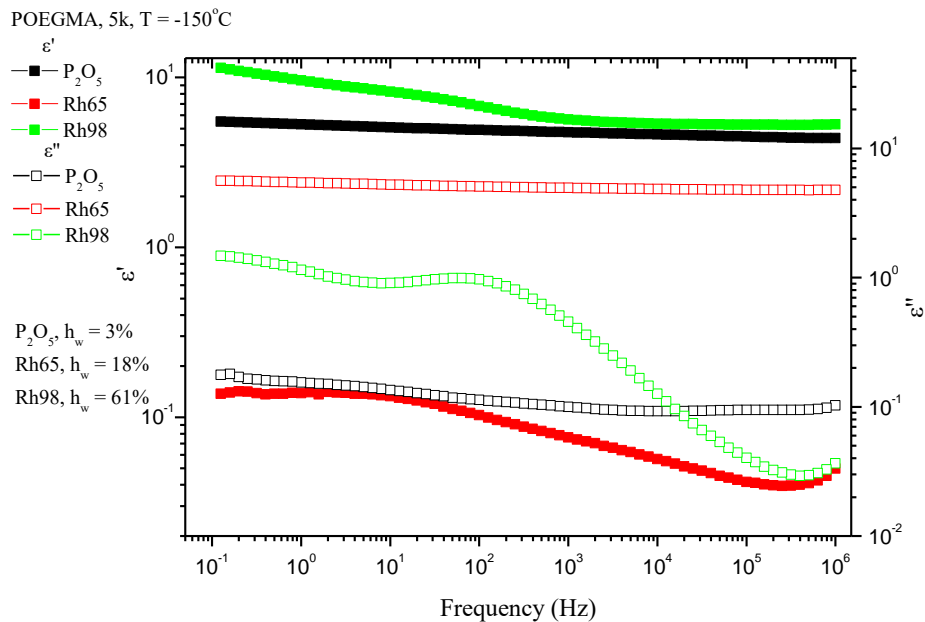


**Διάγραμμα 84.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία 98%

Από το παραπάνω διάγραμμα (Διάγραμμα 84), το οποίο εστιάζει σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (14°C) όπως αυτή υπολογίστηκε από τη DSC, παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής στους 20°C, η οποία μπορεί να συσχετιστεί συμπερασματικά με τη μετάβαση στην ναλώδη φάση.

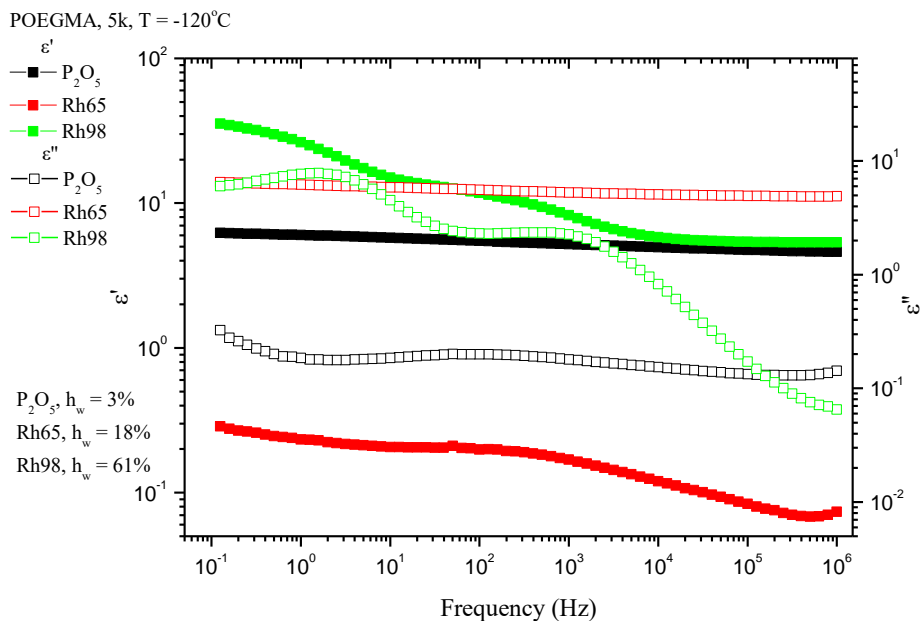
## 6.2.2 POEGMA, 5k

Από τις ισόθερμες μετρήσεις για όλες τις σχετικές υγρασίες, σε επιλεγμένες θερμοκρασίες εξάχθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας.

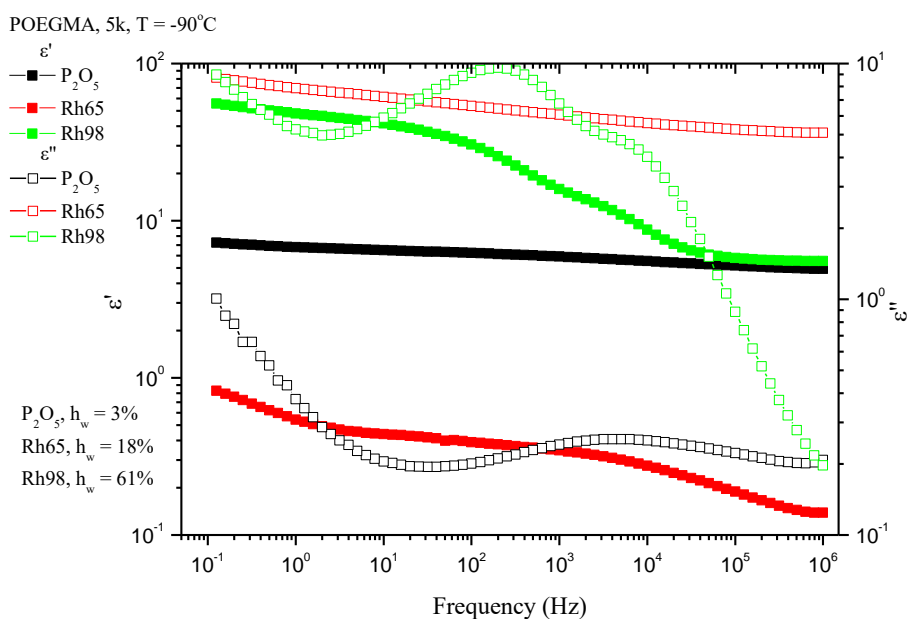


**Διάγραμμα 85.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = -150^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

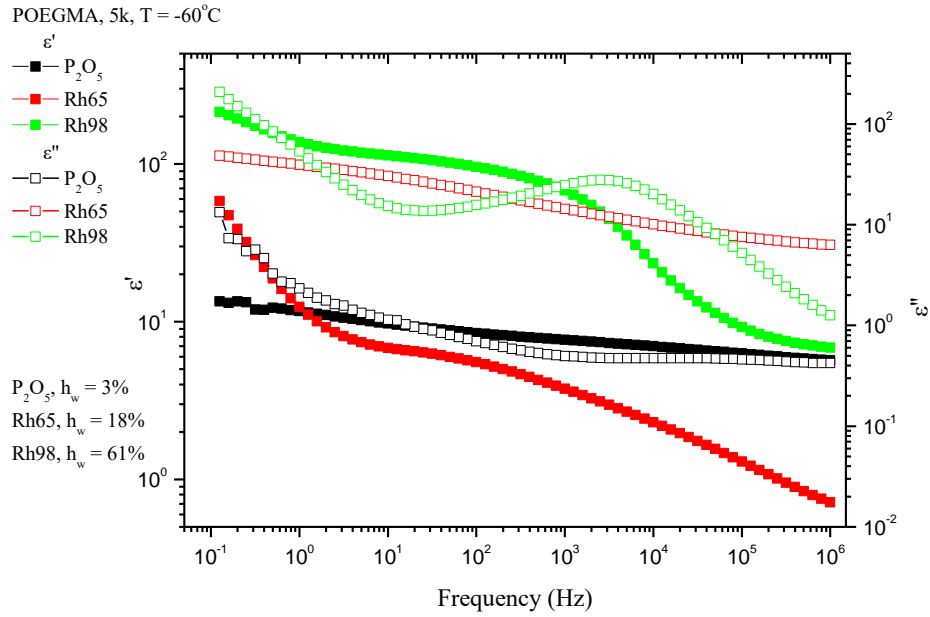




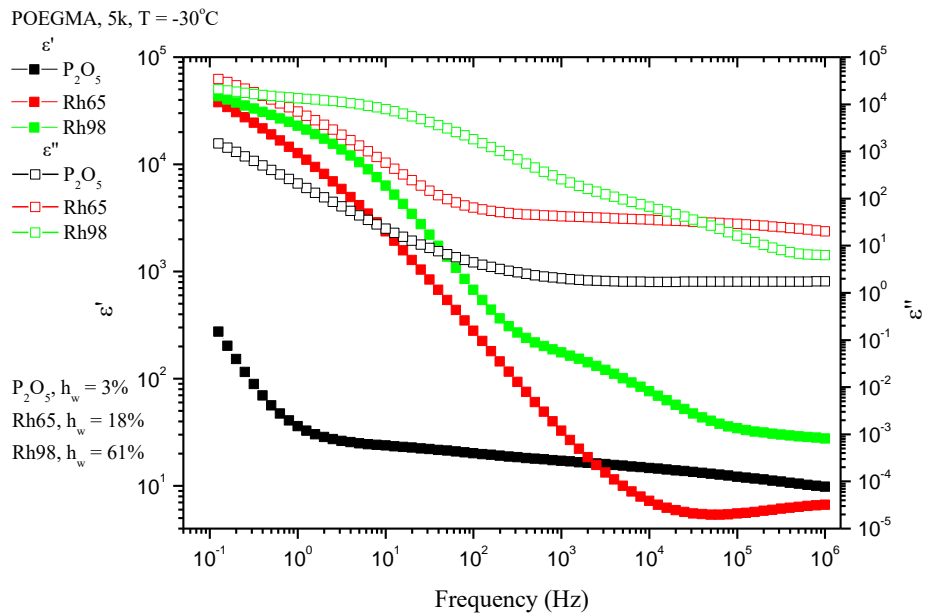
**Διάγραμμα 86.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = -120^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



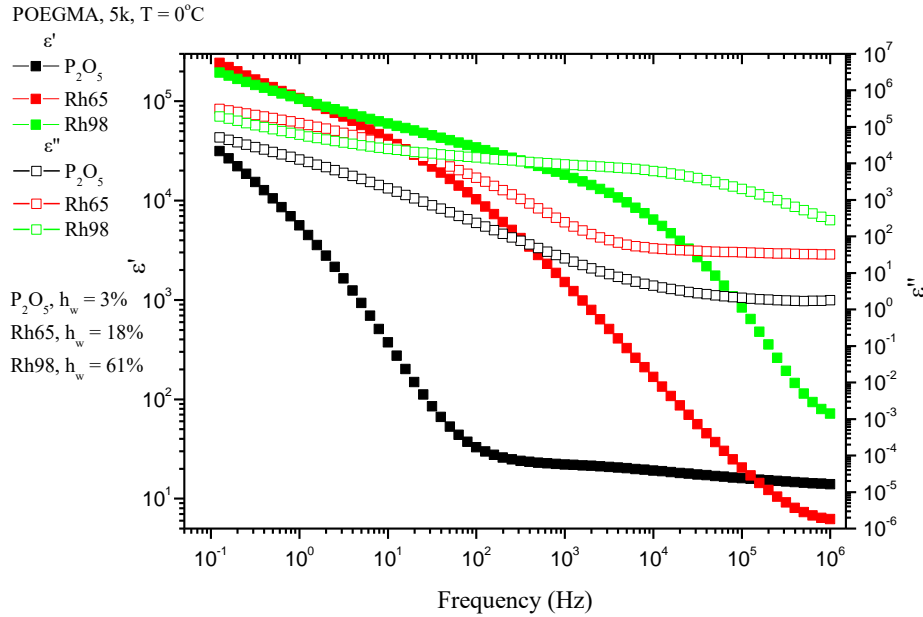
**Διάγραμμα 87.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = -90^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



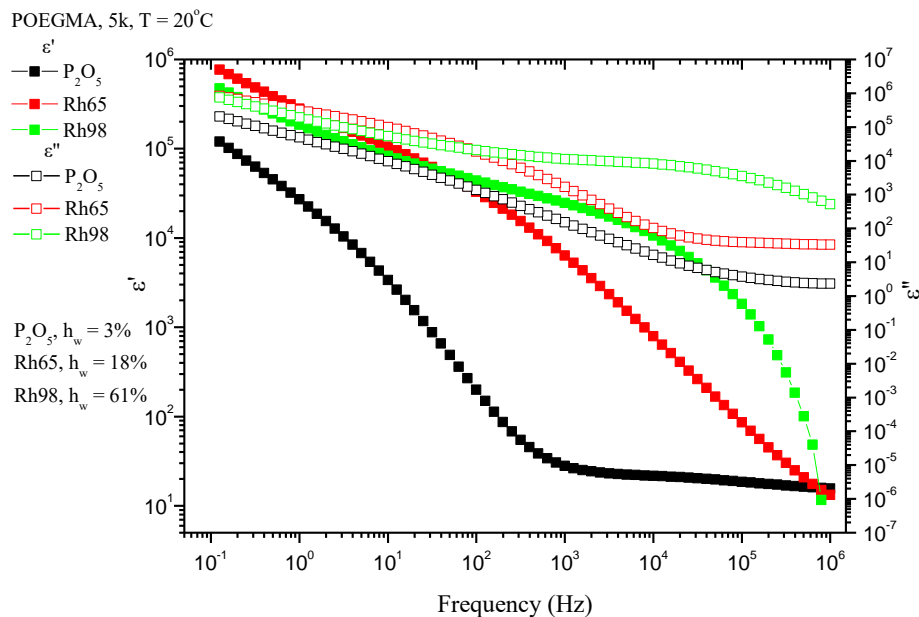
**Διάγραμμα 88.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = -60^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 89.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = -30^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 90.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = 0^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

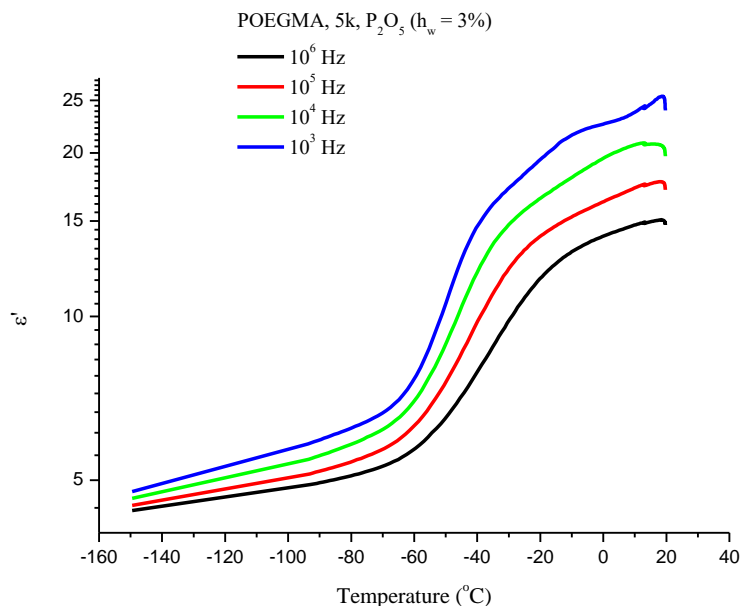


**Διάγραμμα 91.** Ισόθερμο διάγραμμα του POEGMA, 5k για  $T = 20^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

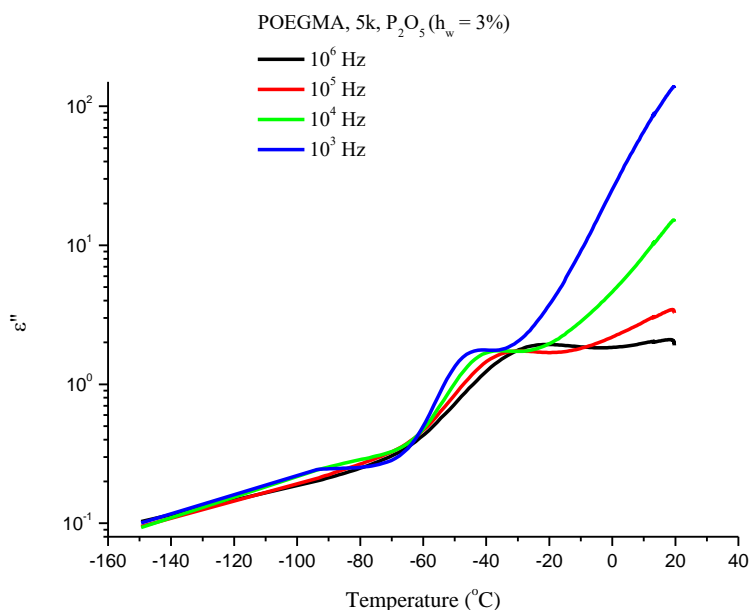
Από τα παραπάνω ισόθερμα διαγράμματα, παρατηρείται πως για το POEGMA, 5k με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, οι τιμές που λαμβάνουν οι  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  αυξάνονται. Αναλυτικότερα, από τα διαγράμματα όσον αφορά το πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$ , της διηλεκτρικής σταθεράς αποτυπώνεται ένας μηχανισμός αποκατάστασης με φθίνον βήμα. Παρατηρώντας το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής σταθεράς καταγράφονται καθαρές κορυφές. Οι κορυφές αυτές σε χαμηλές θερμοκρασίες οφείλονται σε τοπικούς μηχανισμούς αποκατάστασης.

### 6.2.2.1 Ξηρά δοκίμια

Από τις μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας για το POEGMA, 5k από το πεντοξείδιο καταγράφηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.

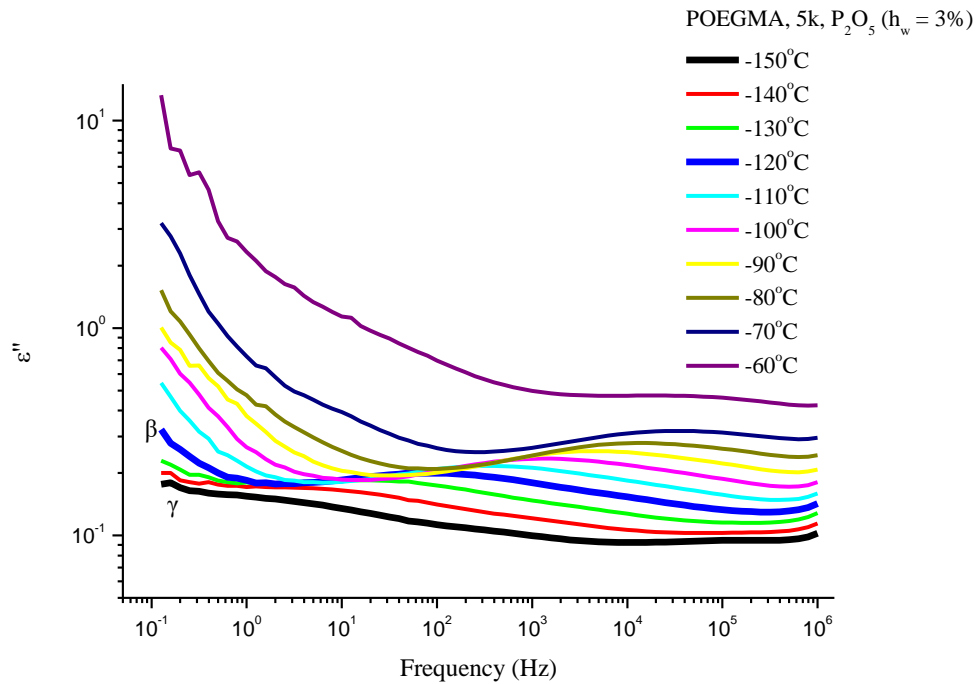


**Διάγραμμα 92.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



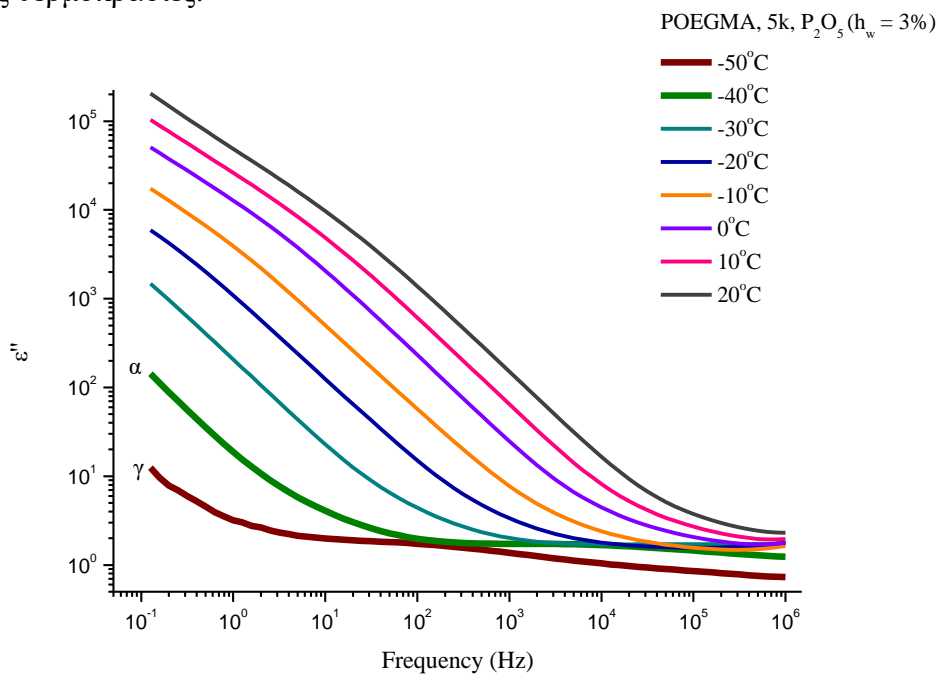
**Διάγραμμα 93.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

Από τις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας, παρατηρείται πως δεν καταγράφεται απότομη μεταβολή των διηλεκτρικών μεγεθών σε κάποια θερμοκρασία. Αυτό υποδηλώνει πως δεν εμφανίζονται φαινόμενα κρυστάλλωσης, όπως είχε παρατηρηθεί και κατά τις μετρήσεις DSC. Ακολουθούν τα διηλεκτρικά φάσματα ε'' των ισόθερων μετρήσεων για το δοκίμιο αυτό.



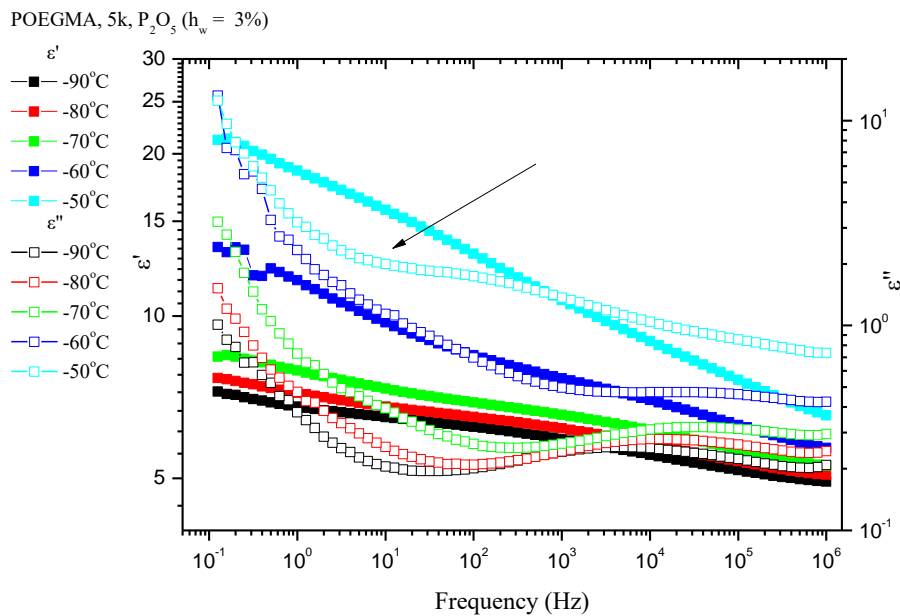
**Διάγραμμα 94.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-60^{\circ}\text{C}$ .

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $-150^{\circ}\text{C}$ ) εισάγεται πρώτος ο μηχανισμός  $\gamma$ , ο πρώτος δευτερεύοντας μηχανισμός και ο πιο γρήγορος εκ των δευτερευόντων μηχανισμών ο οποίος παραμένει σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα. Από τους  $-120^{\circ}\text{C}$  και έπειτα παρατηρείται και ο μηχανισμός  $\beta$ , ο οποίος είναι επίσης δευτερεύων μηχανισμός αλλά πιο αργός καθώς εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.



**Διάγραμμα 95.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-50^{\circ}\text{C}$  έως τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

Με το μηχανισμό  $\gamma$  να παραμένει στο παράθυρο, εμφανίζεται από τους  $-40^{\circ}\text{C}$  ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$  ο οποίος με αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

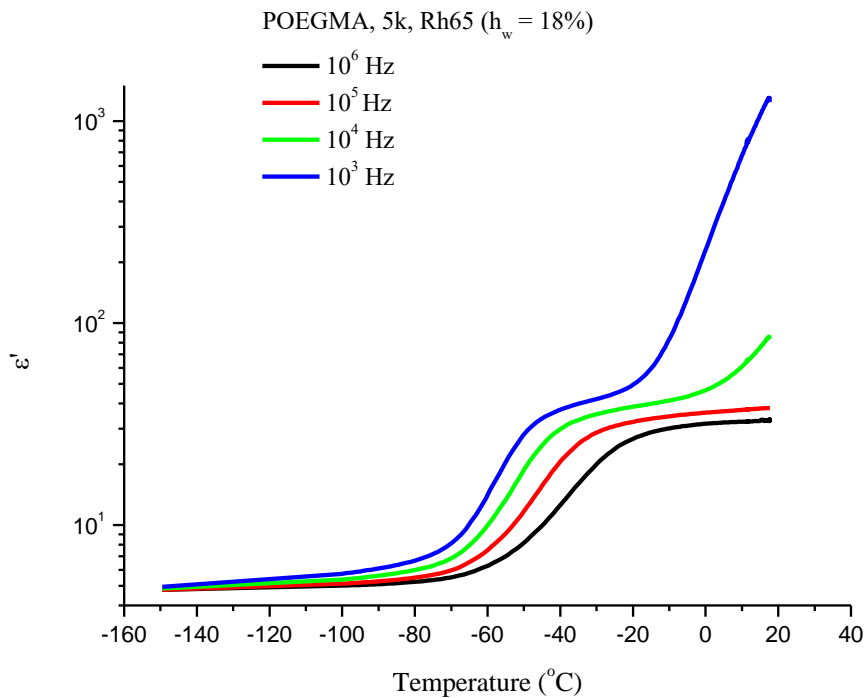


**Διάγραμμα 96.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τα ξηρά δοκίμια.

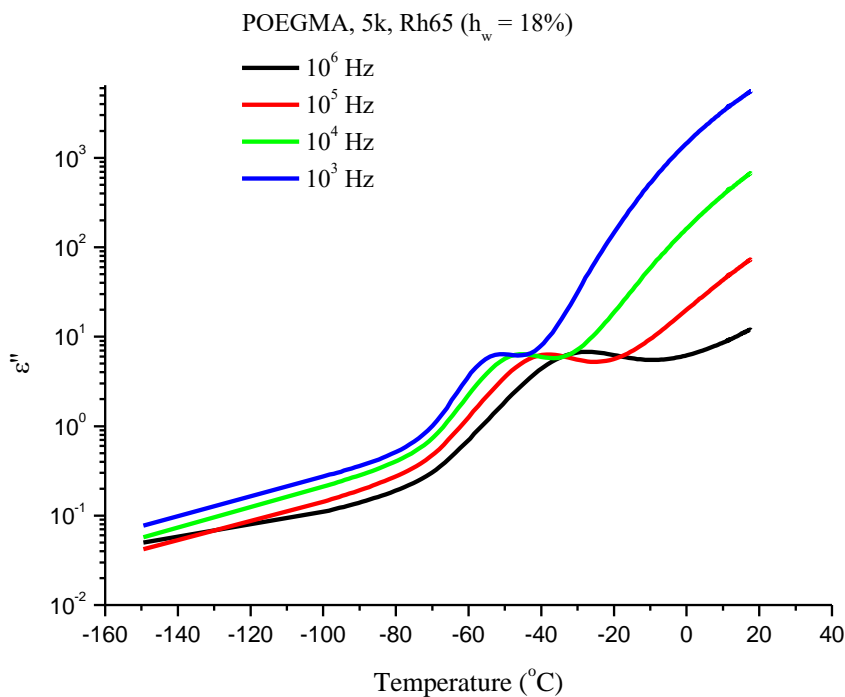
Από το παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 96**) καθίσταται σαφές πως στους  $-50^{\circ}\text{C}$  σε χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται μια καθαρή κορυφή. Αυτή η κορυφή σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση ( $T_g = -65^{\circ}\text{C}$ , DSC).

### 6.2.2.2 Σχετική υγρασία 65%

Από τις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας για το POEGMA, 5k από τη σχετική υγρασία 65% προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ .

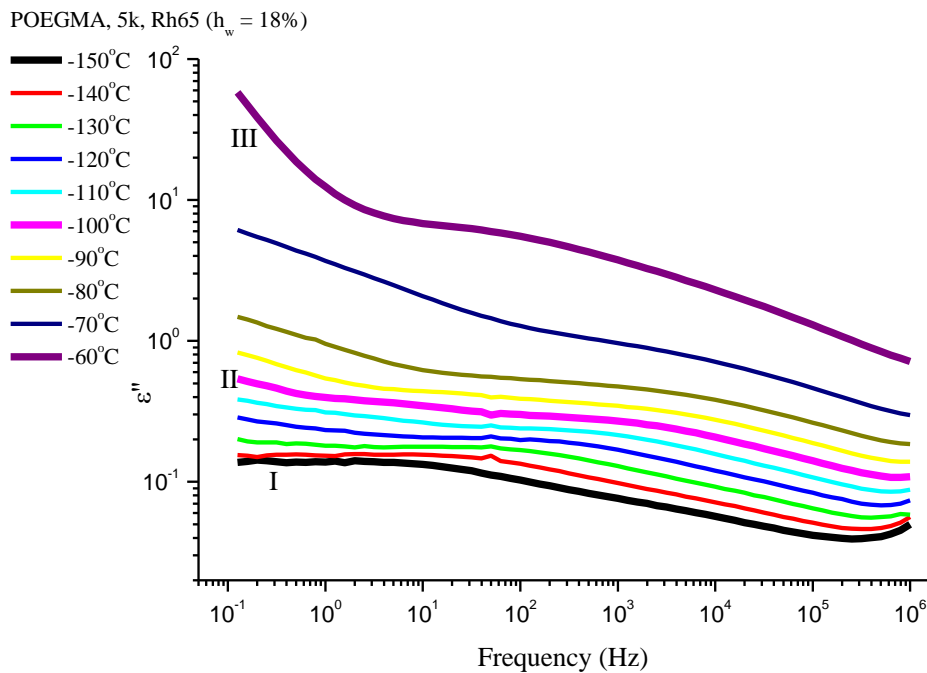


**Διάγραμμα 97.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .



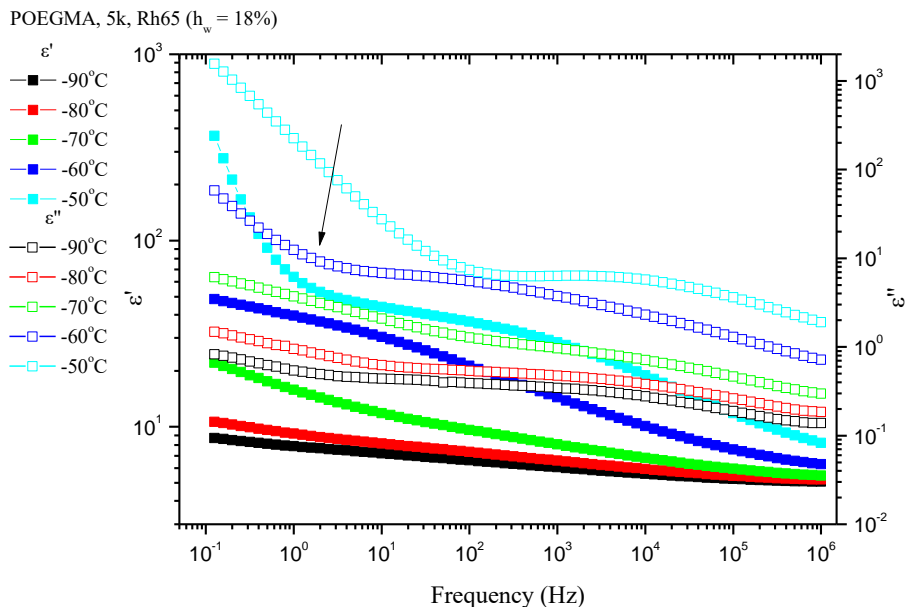
**Διάγραμμα 98.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .

Όπως αναμένονταν και από τις μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης που έχουν προηγηθεί, δεν εμφανίζονται φαινόμενα κρυστάλλωσης στο δοκίμιο.



**Διάγραμμα 99.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^\circ\text{C}$  έως τους  $-60^\circ\text{C}$ .

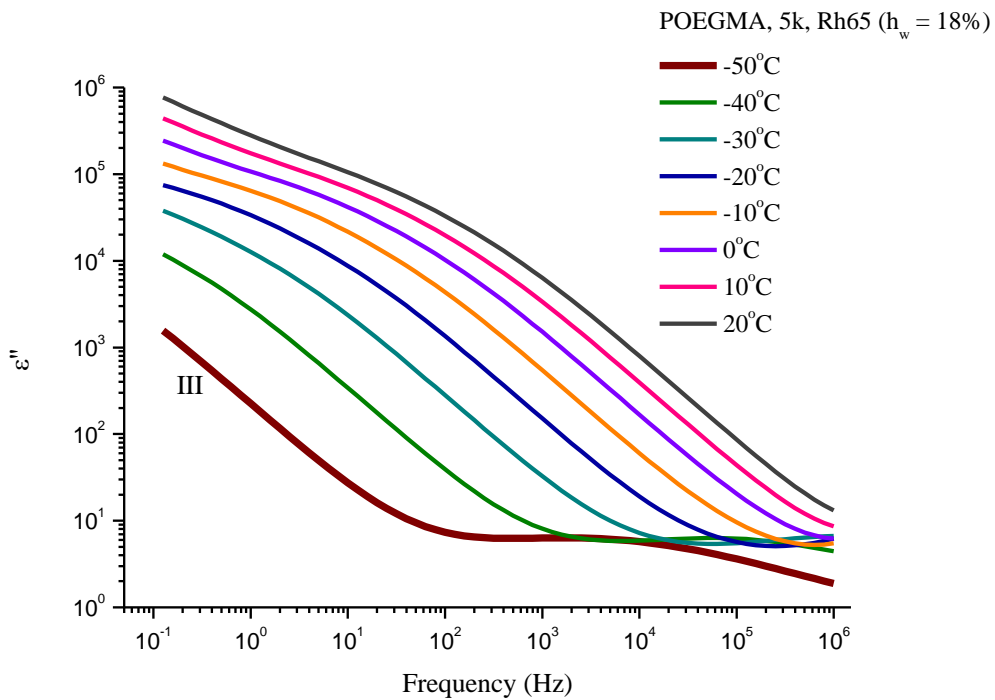
Ξεκινώντας από χαμηλές θερμοκρασίες και συχνότητες  $10^2 - 10^6$  αποτυπώνεται ο γρήγορος μηχανισμός I. Με αύξηση της θερμοκρασίας και για θερμοκρασίες από τους  $-100^\circ\text{C}$  και πάνω εισάγεται ο πιο αργός μηχανισμός II, ο οποίος παρατηρείται σε συχνότητες 1 – 1000Hz. Από τους  $-60^\circ\text{C}$  εμφανίζεται και ο μηχανισμός III.



**Διάγραμμα 100.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 65%.



Όπως αποτυπώνεται ευκρινέστερα στο παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 100**), στους  $-60^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται μια κορυφή (αλλαγή φάσης) σε χαμηλές συχνότητες ( $0.1 - 10\text{Hz}$ ) η οποία είναι πιθανό να οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση η οποία από το DSC υπολογίστηκε στους  $-72^{\circ}\text{C}$ .

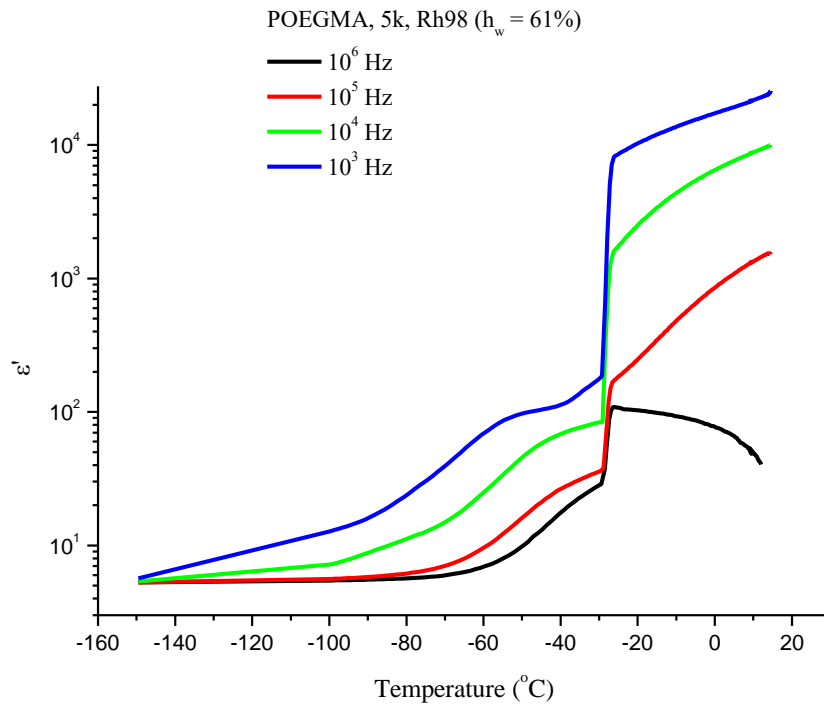


**Διάγραμμα 101.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-50^{\circ}\text{C}$  έως τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

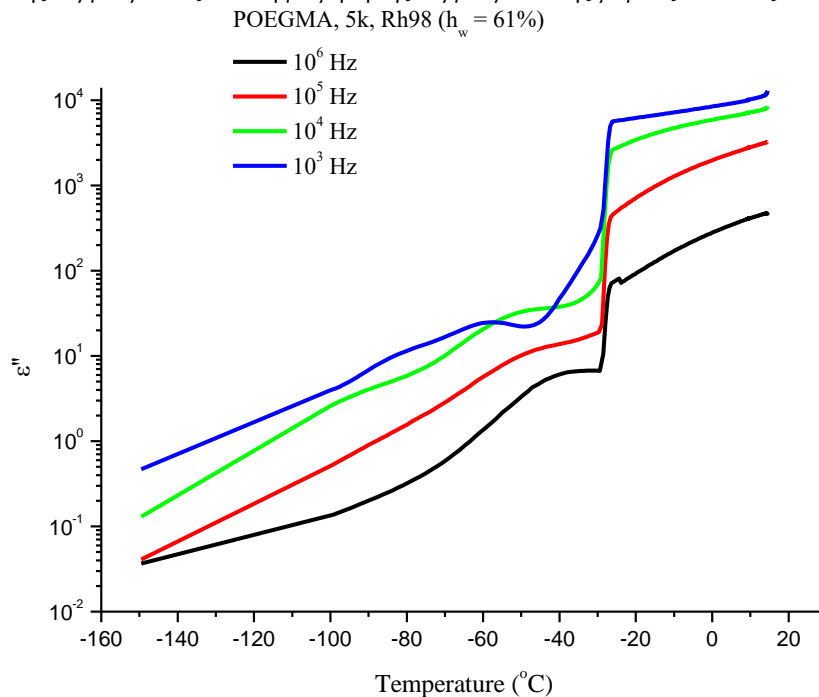
Με αύξηση της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός III παραμένει στο φάσμα και μετατοπίζεται με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεξιά, δηλαδή σε υψηλότερες συχνότητες.

### 6.2.2.3 Σχετική υγρασία 98%

Για το POEGMA, 5k από τη σχετική υγρασία 98% πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας και λήφθηκαν τα εξής αποτελέσματα.

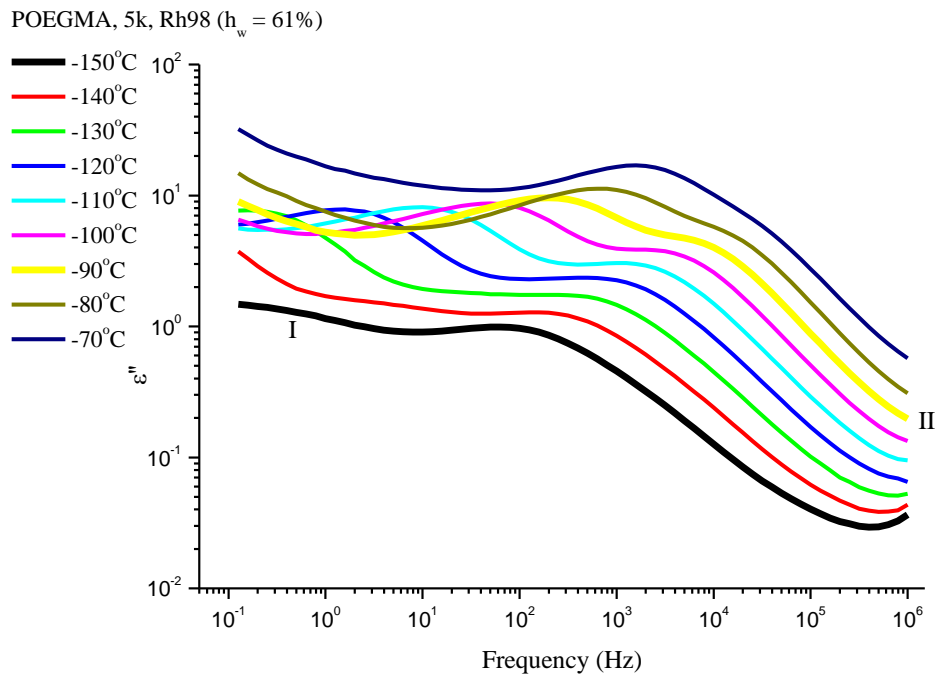


**Διάγραμμα 102.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα 103.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 5k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .

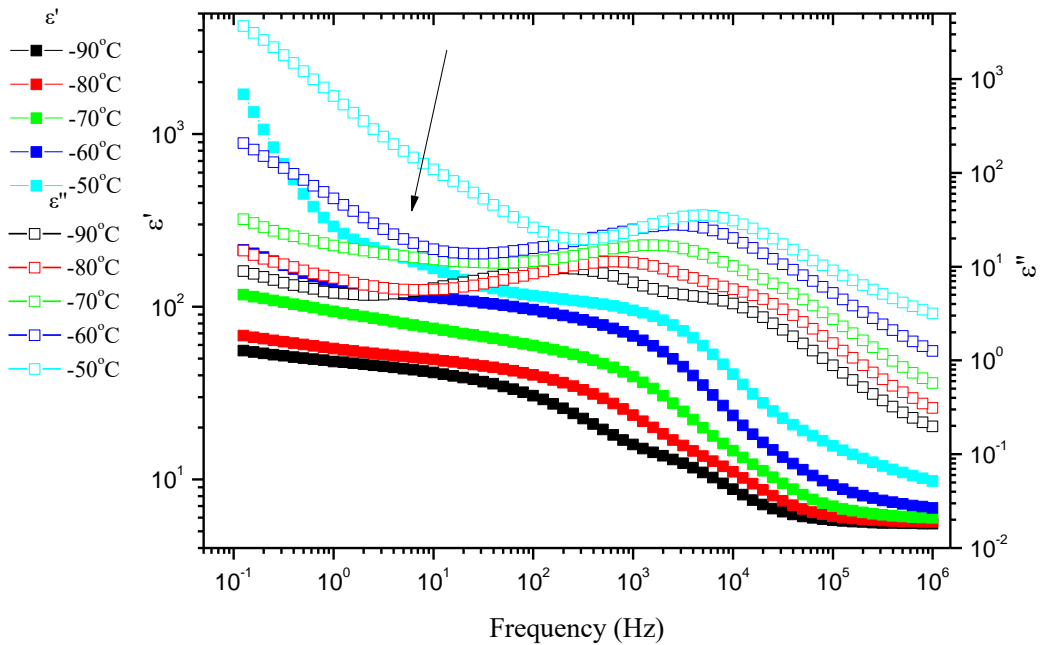
Αποτυπώνεται μια απότομη μεταβολή των διηλεκτρικών μεγεθών στους  $-15^{\circ}\text{C}$  που οφείλεται στην κρυστάλλωση του νερού. Ενώ και στις μετρήσεις DSC είχε παρατηρηθεί δεν συμπίπτει θερμοκρασιακά καθώς τότε είχε εντοπιστεί στους  $-36^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα 104.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Ξεκινώντας από τις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ο μηχανισμός I ο οποίος συνοδεύεται από έναν «ώμο». Με αύξηση της θερμοκρασίας και για θερμοκρασία από τους  $-90^{\circ}\text{C}$  και πάνω εμφανίζεται ο μηχανισμός II. Καθώς παρατηρείται σε υψηλότερες συχνότητες του μηχανισμού I, πρόκειται για έναν αργό μηχανισμό.

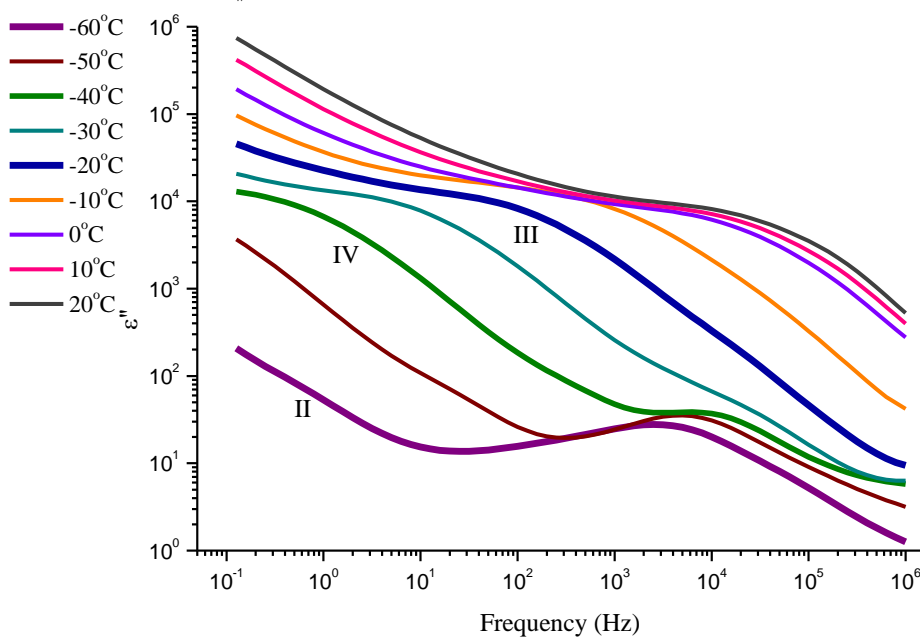
POEGMA, 5k, Rh98 ( $h_w = 61\%$ )



**Διάγραμμα 105.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 98%.

Με μια πιο αναλυτική ματιά στο παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 105**) παρατηρείται η εμφάνιση μιας κορυφής στους  $-60^\circ\text{C}$  σε συχνότητες  $0.1 - 100\text{Hz}$ . Η κορυφή αυτή υποδηλώνει μια αλλαγή φάσης. Ανατρέχοντας στη μέτρηση DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εντοπίστηκε στους  $-70^\circ\text{C}$ . Αυτή η κορυφή στις διηλεκτρικές απώλειες σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση.

POEGMA, 5k, Rh98 ( $h_w = 61\%$ )

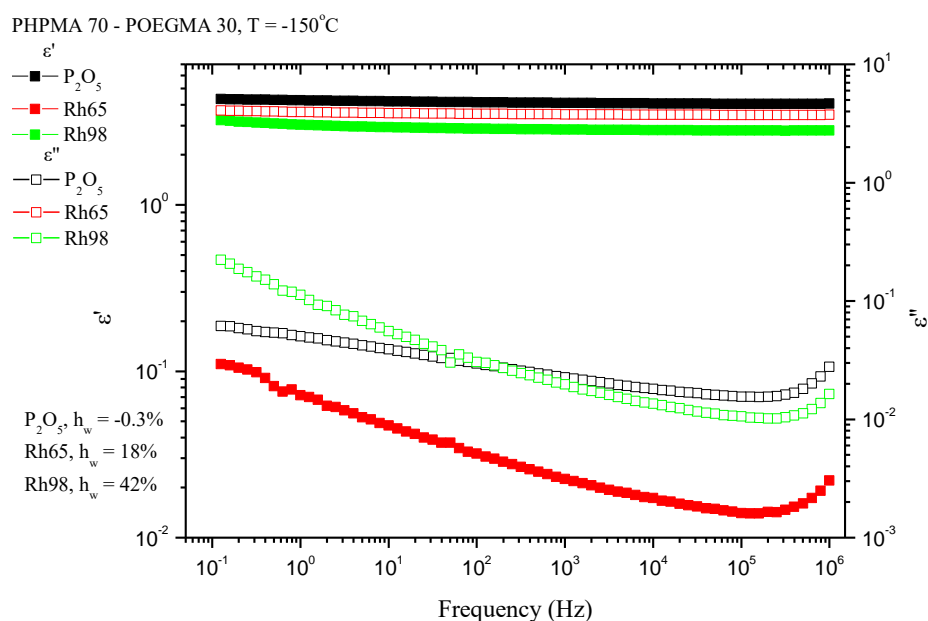


**Διάγραμμα 106.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-60^\circ\text{C}$  έως τους  $20^\circ\text{C}$ .

Από το παραπάνω διηλεκτρικό φάσμα των απωλειών (Διάγραμμα 106), παρατηρείται πως ο μηχανισμός II παραμένει στο παράθυρο και με αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες. Με αυξανόμενη τη θερμοκρασία, παρατηρείται από τους  $-20^{\circ}\text{C}$  ένας ακόμα μηχανισμός, ο μηχανισμός III. Πρόκειται για ένα μηχανισμό που εμφανίζεται από χαμηλές συχνότητες και μετακινείται με αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγαλύτερες συχνότητες. Στους  $-40^{\circ}\text{C}$  ενεργοποιείται ο μηχανισμός IV, ο οποίος μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους  $-10^{\circ}\text{C}$ , οπότε και παραμένει στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με την τήξη του νερού.

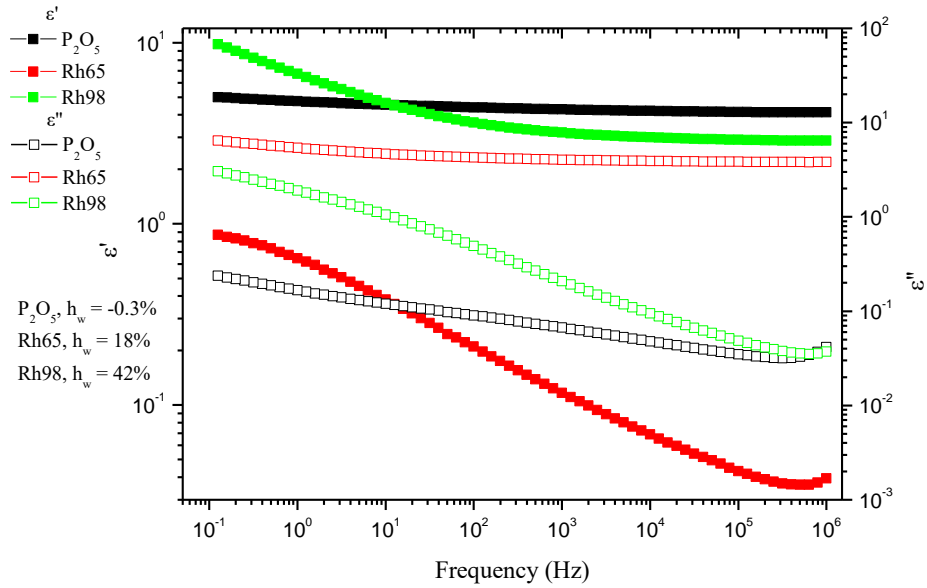
### 6.2.3 Συμπολυμερές 70/30

Για το δοκίμιο PHPMA 70 – POEGMA 30, τα διηλεκτρικά φάσματα των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  για όλες τις σχετικές υγρασίες και σε επιλεγμένες θερμοκρασίες παρατίθενται στη συνέχεια.



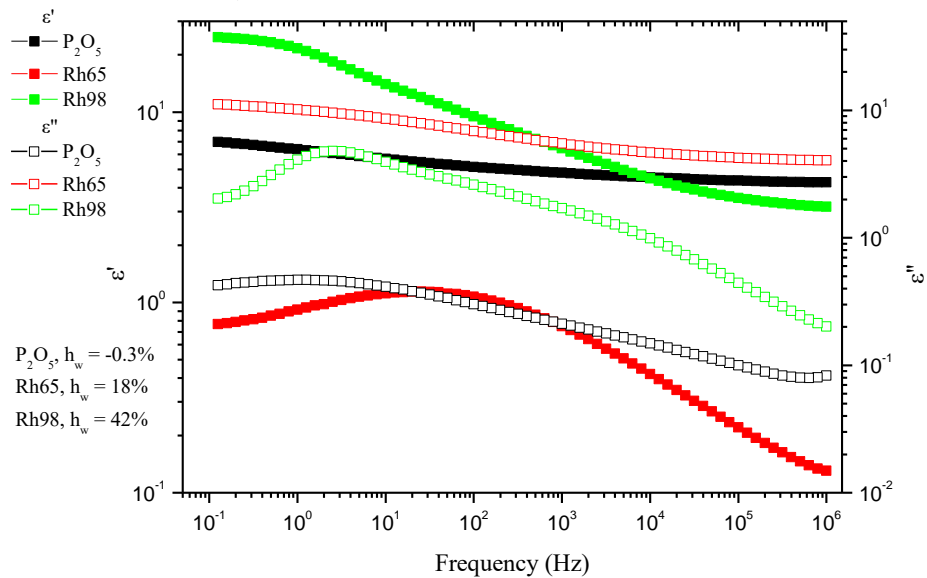
**Διάγραμμα 107.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = -150^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 70 - POEGMA 30,  $T = -120^{\circ}\text{C}$

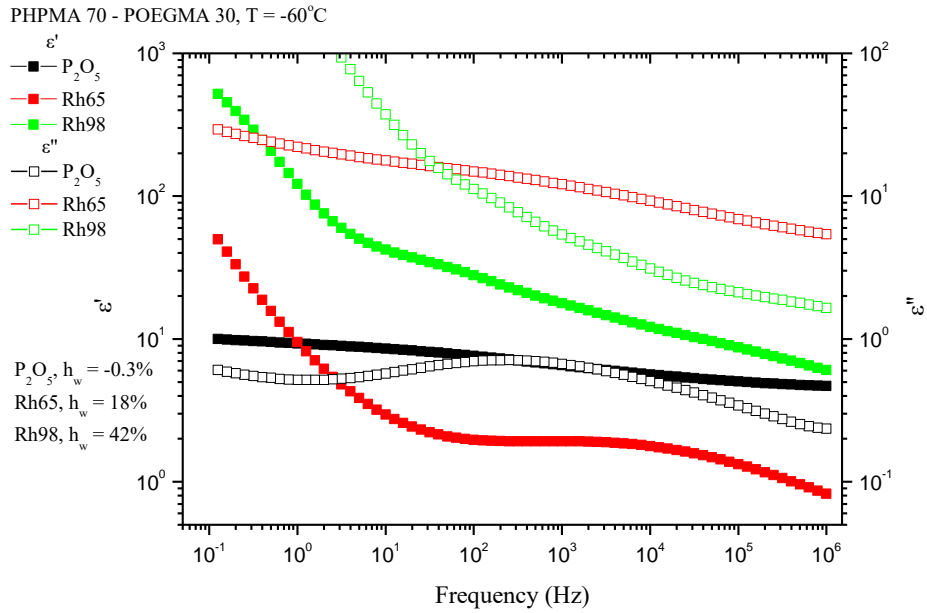


**Διάγραμμα 108.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = -120^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

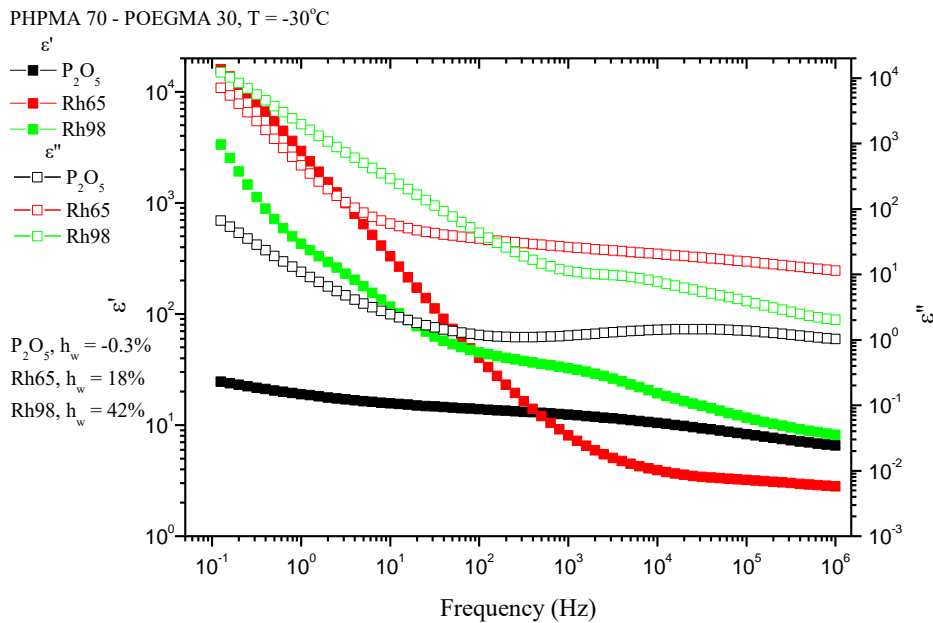
PHPMA 70 - POEGMA 30,  $T = -90^{\circ}\text{C}$



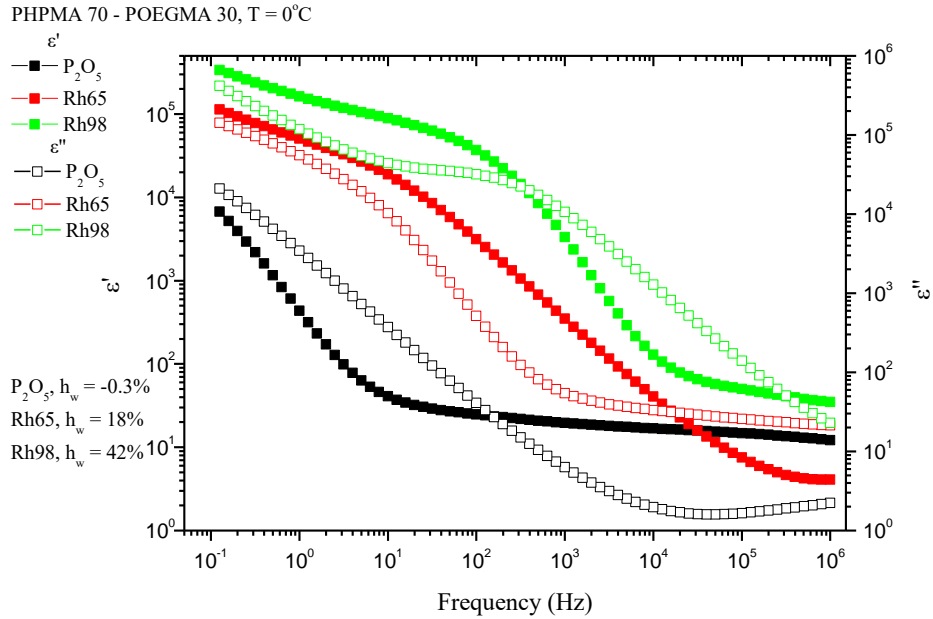
**Διάγραμμα 109.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = -90^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



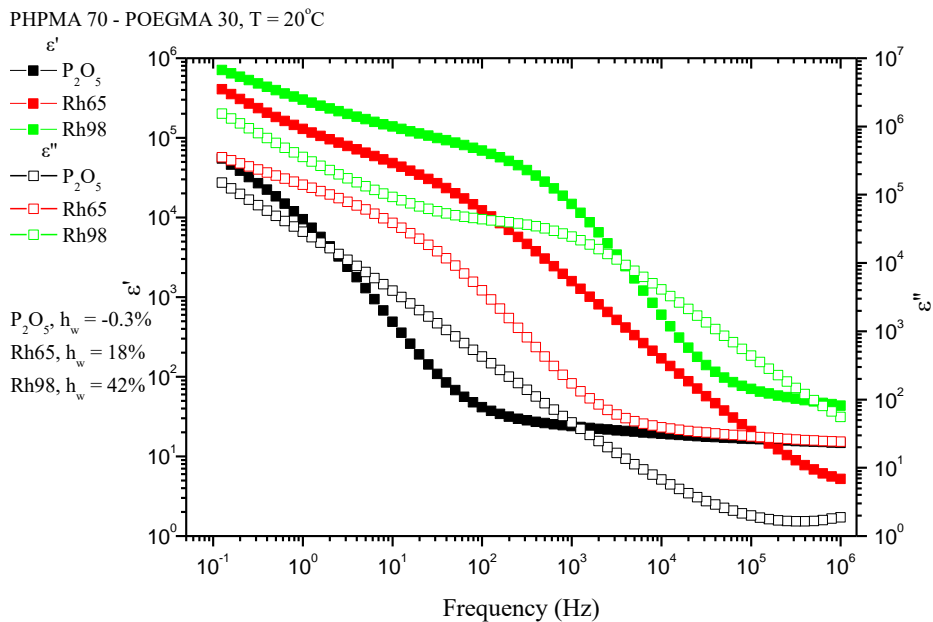
**Διάγραμμα 110.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = -60^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 111.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = -30^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 112.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = 0^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



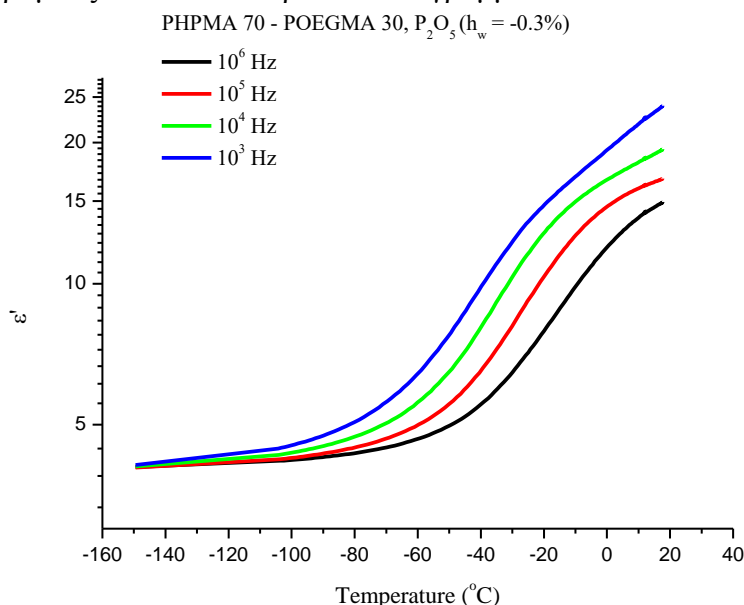
**Διάγραμμα 113.** Ισόθερμο διάγραμμα του 70/30 για  $T = 20^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

Παρατηρείται πως για το συμπολυμερές 70/30 με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, οι τιμές που λαμβάνουν οι  $\varepsilon'$  και  $\varepsilon''$  αυξάνονται. Από τα διαγράμματα όσον αφορά το πραγματικό μέρος,  $\varepsilon'$ , της διηλεκτρικής σταθεράς αποτυπώνεται ένας μηχανισμός ο οποίος έχει φθίνον βήμα. ενώ για το φανταστικό μέρος,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής σταθεράς καταγράφονται καθαρές κορυφές. Οι κορυφές αυτές σε χαμηλές θερμοκρασίες οφείλονται σε τοπικούς μηχανισμούς αποκατάστασης ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες οφείλονται σε αλλαγές φάσης.

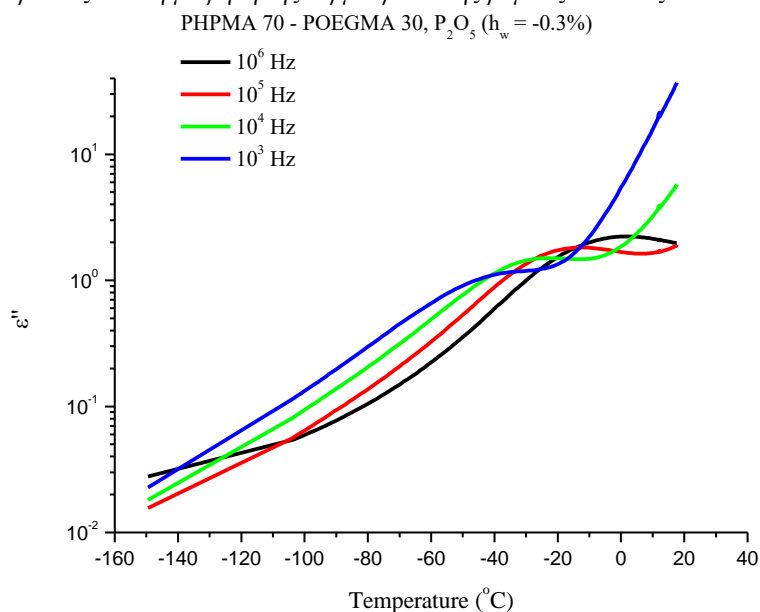


### 6.2.3.1 Ξηρά δοκίμια

Για το δοκίμιο PHPMA 70 – POEGMA 30 από το πεντοξείδιο, οι μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας έδωσαν τα παρακάτω διαγράμματα.



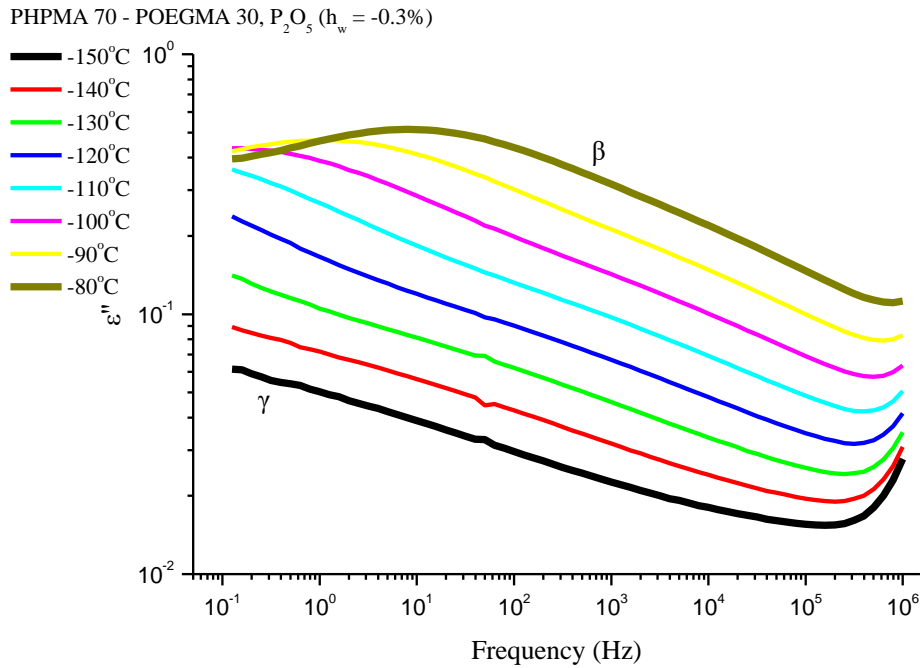
**Διάγραμμα 114.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα 115.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

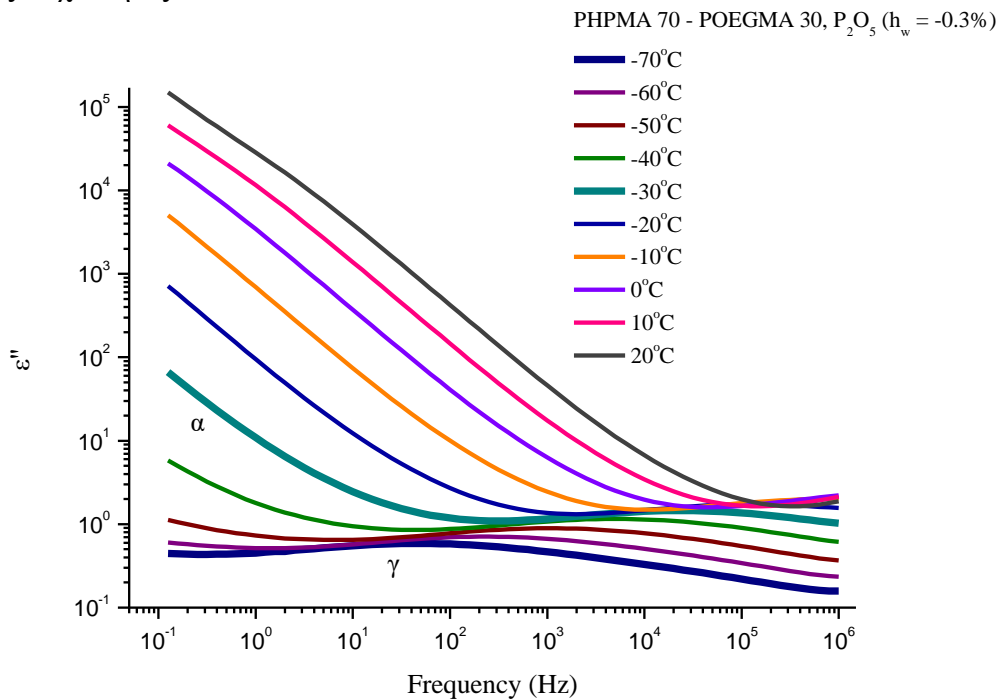
Για το ξηρό δοκίμιο 70/30 από τα παραπάνω διαγράμματα (**Διάγραμμα 114, 115**) δεν παρατηρούνται απότομες μεταβολές των διηλεκτρικών μεγεθών και έτσι συμπεραίνεται πως δεν εμφανίζονται φαινόμενα κρυστάλλωσης. Αυτό συμφωνεί με τα συμπεράσματα των μετρήσεων DSC για το αντίστοιχο δοκίμιο.

Από τις ισόθερμες μετρήσεις που ακολούθησαν τα διηλεκτρικά φάσματα της ε'' παρατίθενται πιο κάτω.



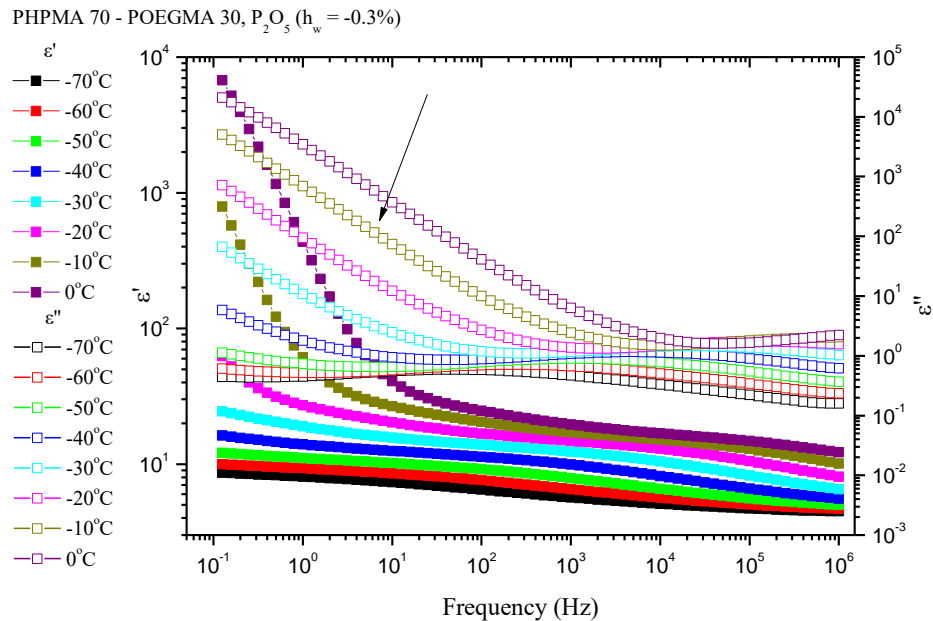
**Διάγραμμα 116.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -80°C.

Σε υψηλές συχνότητες και σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται ο γρήγορος δευτερεύων μηχανισμός, γ. Περίπου στους -80°C, εισάγεται ο μηχανισμός β, ο οποίος είναι επίσης δευτερεύων αλλά πιο αργός καθώς εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά χαμηλότερες συχνότητες.



**Διάγραμμα 117.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους -70°C έως τους 20°C.

Με αύξηση της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός  $\gamma$  παραμένει στο παράθυρο και από τη θερμοκρασία των  $-30^{\circ}\text{C}$  εισάγεται ο κύριος μηχανισμός,  $\alpha$ . Ξεκινά από χαμηλές θερμοκρασίες και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες.

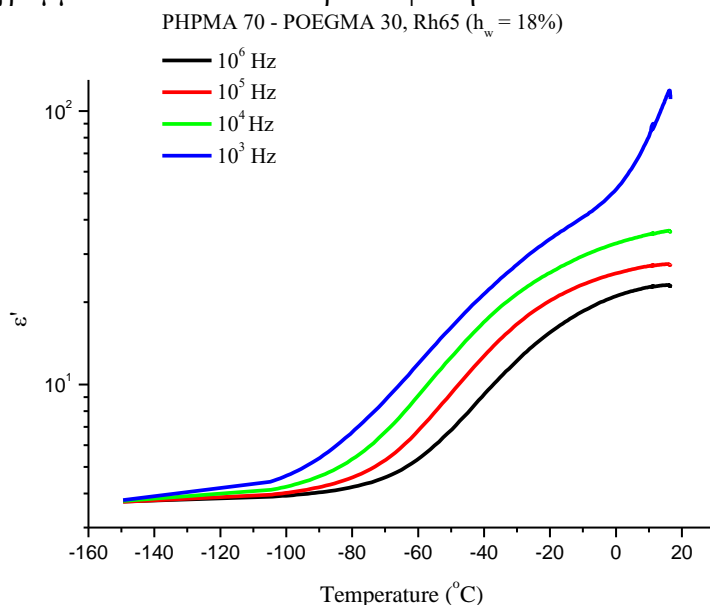


**Διάγραμμα 118.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το ξηρό δοκίμιο.

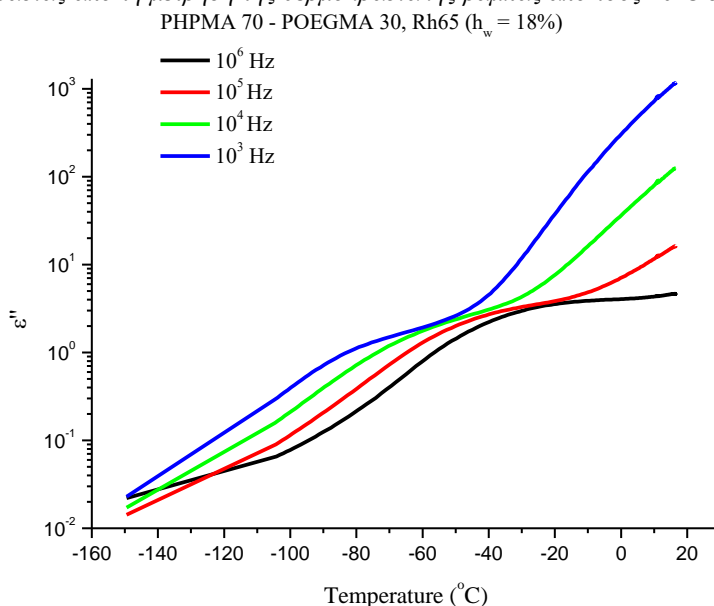
Αυτό φαίνεται ευκρινέστερα στο παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 118**), όπου στη θερμοκρασία  $-10^{\circ}\text{C}$  φαίνεται καλύτερα η κορυφή που σχηματίζεται. Αυτή η κορυφή σχετίζεται με αλλαγή φάσης και δεδομένου των συχνοτήτων που παρατηρείται (χαμηλές συχνότητες) σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση ( $T_g = -17^{\circ}\text{C}$ , DSC).

### 6.2.3.2 Σχετική υγρασία 65%

Για τη σχετική υγρασία 65%, το δοκίμιο υποβλήθηκε σε μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας και τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  που προέκυψαν ήταν τα ακόλουθα.



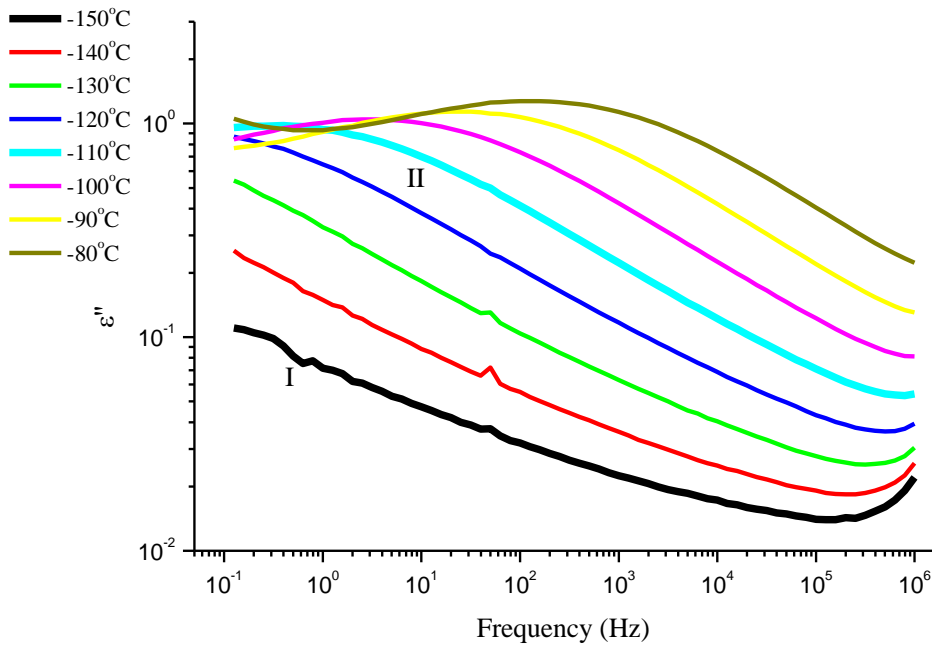
**Διάγραμμα 119.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα 120.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .

Από τις παραπάνω μετρήσεις, τα διηλεκτρικά μεγέθη δεν παρουσιάζουν απότομες μεταβολές στις τιμές τους σε καμία θερμοκρασία, οπότε μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως φαινόμενα κρυστάλλωσης απουσιάζουν. Αυτό συμφωνεί με τα γραφήματα ψύξης του DSC για το αντίστοιχο δοκίμιο.

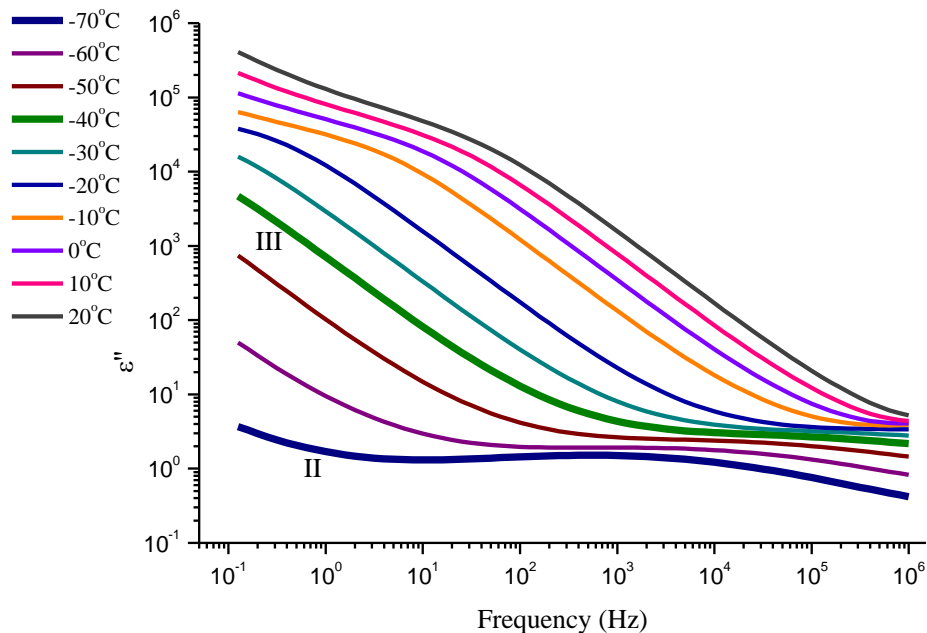
PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



**Διάγραμμα 121.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^\circ\text{C}$  έως τους  $-80^\circ\text{C}$ .

Και σε αυτή την περίπτωση υδατωμένου δοκιμίου, αρχικά εισέρχεται ο μηχανισμός I ο οποίος παραμένει μέχρι τους  $-120^\circ\text{C}$ . Η μέτρηση συνεχίζεται με αύξηση της θερμοκρασίας και την εισαγωγή του πιο αργού μηχανισμού II από τη θερμοκρασία των  $-110^\circ\text{C}$ .

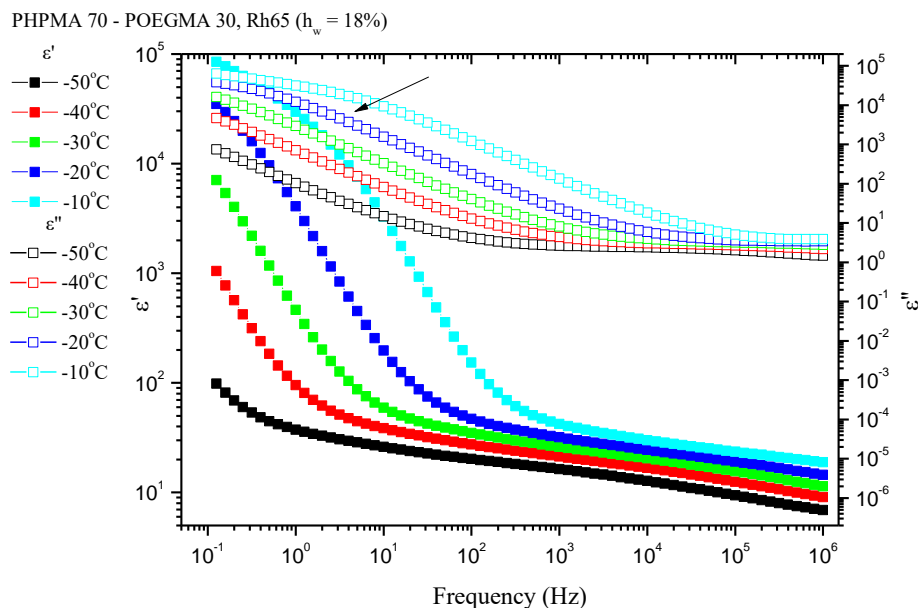
PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



**Διάγραμμα 122.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-70^\circ\text{C}$  έως τους  $20^\circ\text{C}$ .

Καθώς η μέτρηση εξελίσσεται και η θερμοκρασία αυξάνεται, για το συμπολυμερές στο διηλεκτρικό φάσμα των απωλειών εισάγεται ένας ακόμα μηχανισμός, ο μηχανισμός III. Καθώς

παρατηρείται σε θερμοκρασίες από  $-40^{\circ}\text{C}$  και με αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζεται σε ψηλότερες θερμοκρασίες, πρόκειται για ένα αργό μηχανισμό ο οποίος σχετίζεται πιθανός με την κινητικότητα της κύριας αλυσίδας.

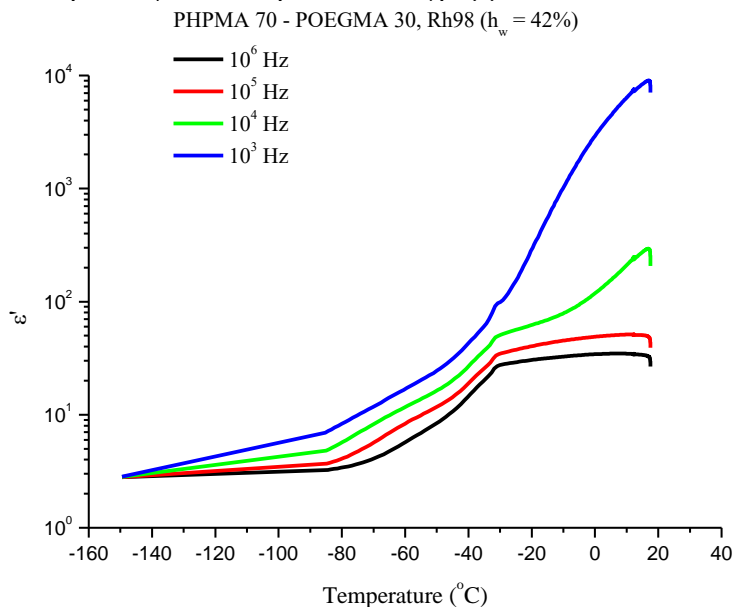


**Διάγραμμα 123.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 65%.

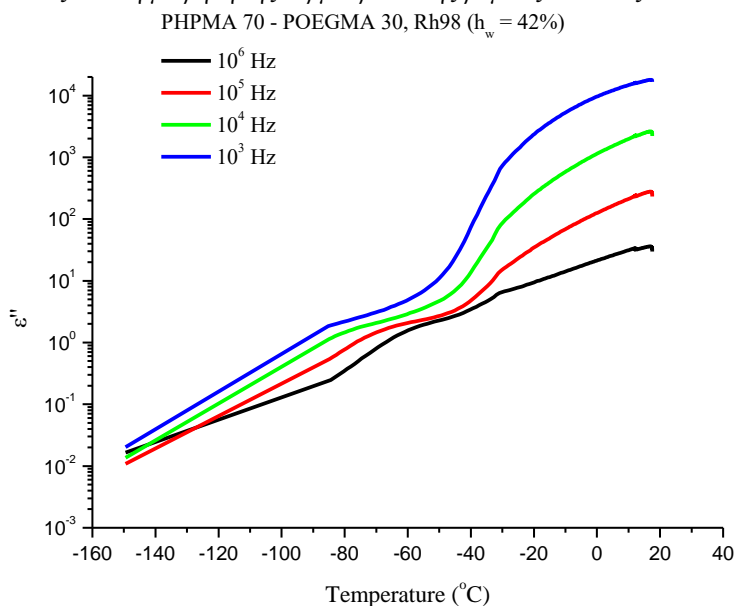
Στενεύοντας το θερμοκρασιακό εύρος παρατηρείται η εμφάνιση μιας κορυφής στις διηλεκτρικές απώλειες στους  $-20^{\circ}\text{C}$  και σε χαμηλές συχνότητες. Σχετίζεται με μια αλλαγή φάσης και πιθανότατα με αυτή της ναλώδους μετάβασης καθώς από τη μέτρηση DSC υπολογίστηκε πως  $T_g = -30^{\circ}\text{C}$ .

### 6.2.3.3 Σχετική υγρασία 98%

Όπως σε όλες τις προηγούμενες σχετικές υγρασίες αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας για το δοκίμιο, ώστε να υπάρξει μια αντιστοίχιση με τις μετρήσεις ψύξης του DSC. Έτσι προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.



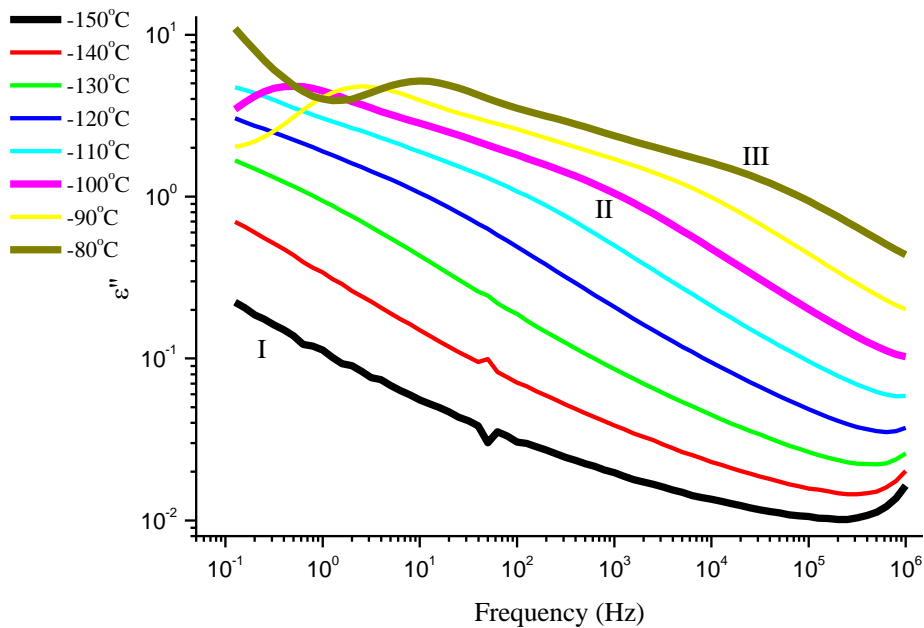
**Διάγραμμα 124.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα 125.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 70/30 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .

Και στα δύο διαγράμματα των διηλεκτρικών μεγεθών  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  στους  $-15^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται απότομη μεταβολή τους, γεγονός που μπορεί να συνδεθεί με φαινόμενα κρυστάλλωσης του νερού. Κατά τις μετρήσεις DSC επίσης είχε παρατηρηθεί κρυστάλλωση κατά την ψύξη και κατά τη θέρμανση ( $\sim -40^{\circ}\text{C}$ ).

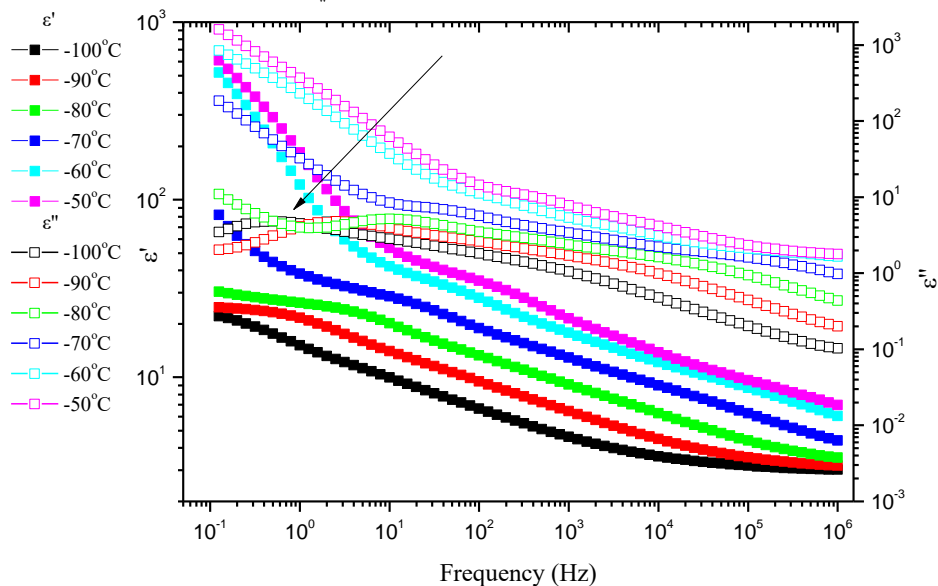
PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh98 ( $h_w = 42\%$ )



**Διάγραμμα 126.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^\circ\text{C}$  έως τους  $-80^\circ\text{C}$ .

Πλέον οι μηχανισμοί έχουν πιο ευρείες και πλατιές κορυφές. Στους  $-150^\circ\text{C}$  εισάγεται πρώτος ο μηχανισμός I και ακολουθεί στους  $-100^\circ\text{C}$  ο μηχανισμός II σε χαμηλότερες συχνότητες. Με αύξηση της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός II μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Στους  $-80^\circ\text{C}$  εμφανίζεται σε χαμηλές συχνότητες ο μηχανισμός III.

PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh98 ( $h_w = 42\%$ )

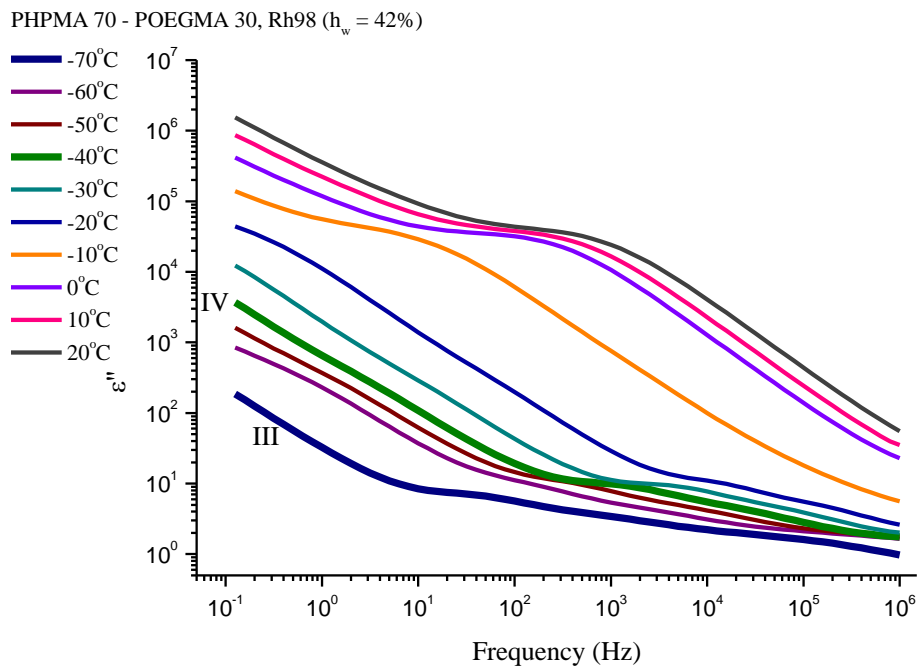


**Διάγραμμα 127.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 98%

Σε διάγραμμα με λιγότερες θερμοκρασίες (Διάγραμμα 127), οι κορυφές των διηλεκτρικών απωλειών είναι πιο καθαρές. Έτσι στους  $-80^\circ\text{C}$  και σε συχνότητες μεταξύ 0.1 έως



10Hz εμφανίζεται μια κορυφή. Αυτή η κορυφή υποδηλώνει αλλαγή φάσης και καθώς η  $T_g = -80^\circ\text{C}$  σύμφωνα με τη μέτρηση DSC.

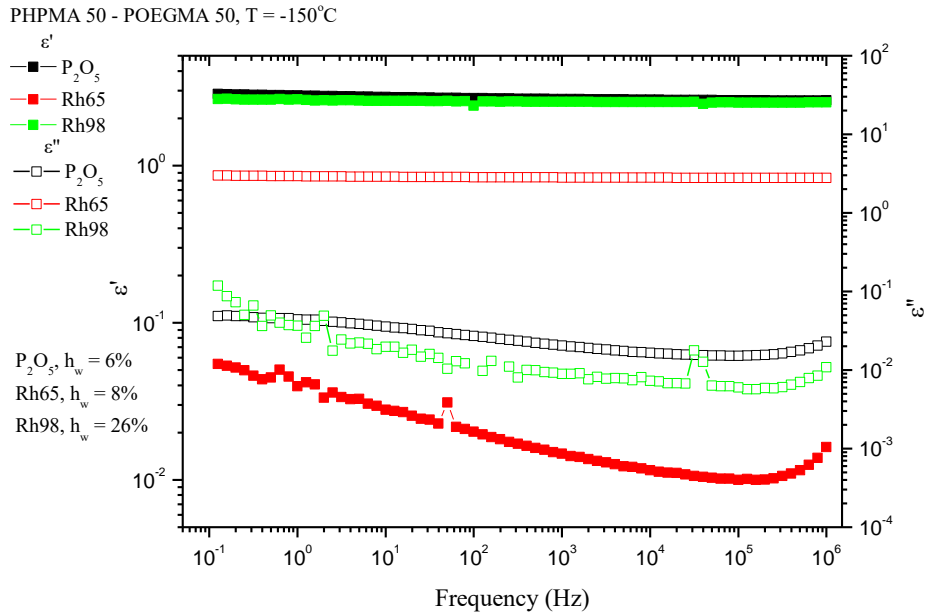


**Διάγραμμα 128.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-70^\circ\text{C}$  έως τους  $20^\circ\text{C}$ .

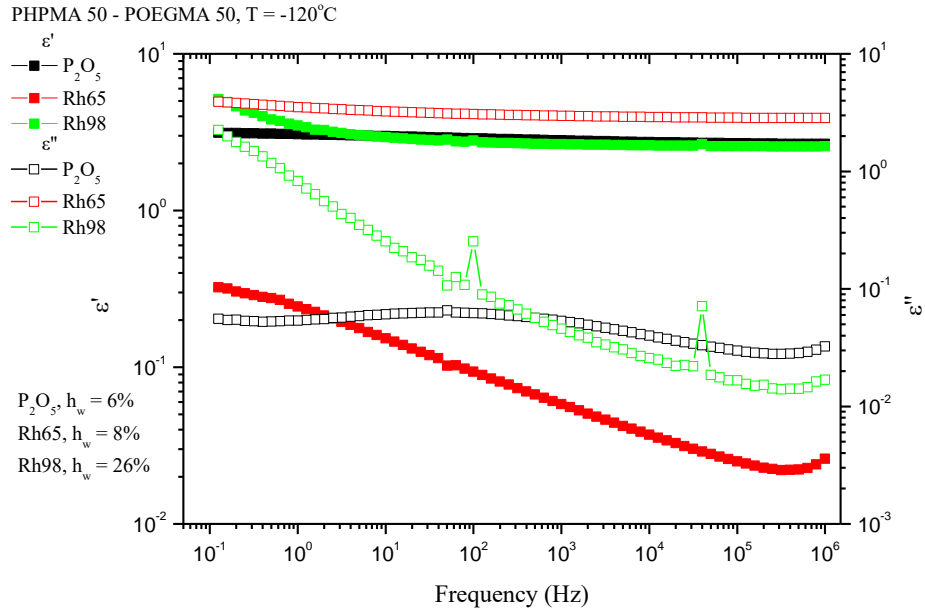
Ο μηχανισμός III παραμένει μέχρι τη θερμοκρασία των  $-20^\circ\text{C}$ . Από εκεί και μετά, μέχρι το πέρας της μέτρησης, παρατηρείται ένας ακόμα μηχανισμός, ο μηχανισμός IV, ο οποίος εμφανίζεται σε χαμηλές συχνότητες και μετατοπίζεται δεξιά με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους  $-10^\circ\text{C}$ . Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με την τήξη του νερού.

## 6.2.4 Συμπολυμερές 50/50

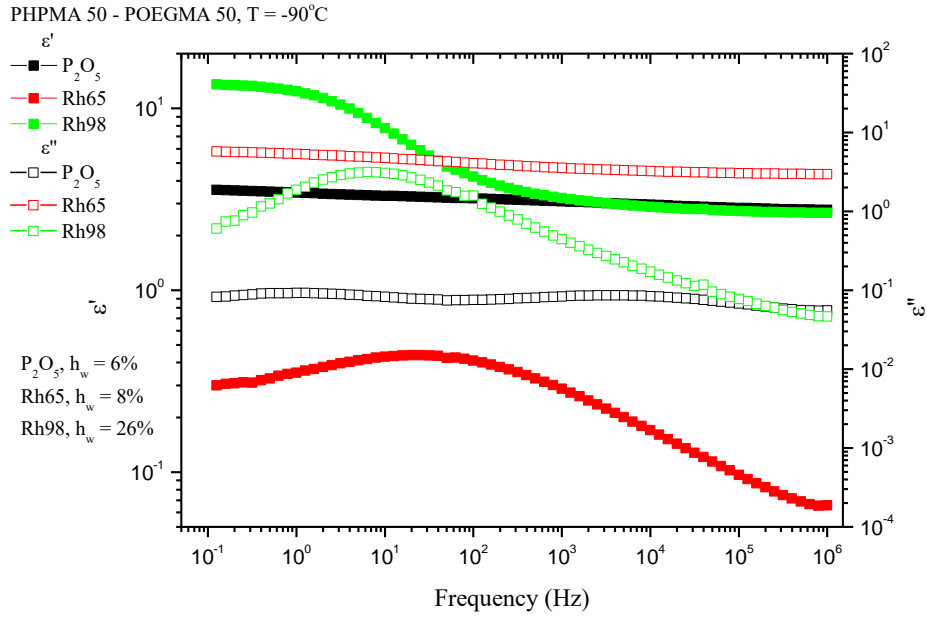
Και αυτό το δοκίμιο του συμπολυμερούς PHPMA 50 – POEGMA 50 ακολούθησε την πορεία των προηγούμενων δοκιμίων και έτσι για τις τρεις σχετικές υγρασίες στις οποίες τοποθετήθηκε σε επιλεγμένες θερμοκρασίες τα κοινά διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  είναι τα παρακάτω.



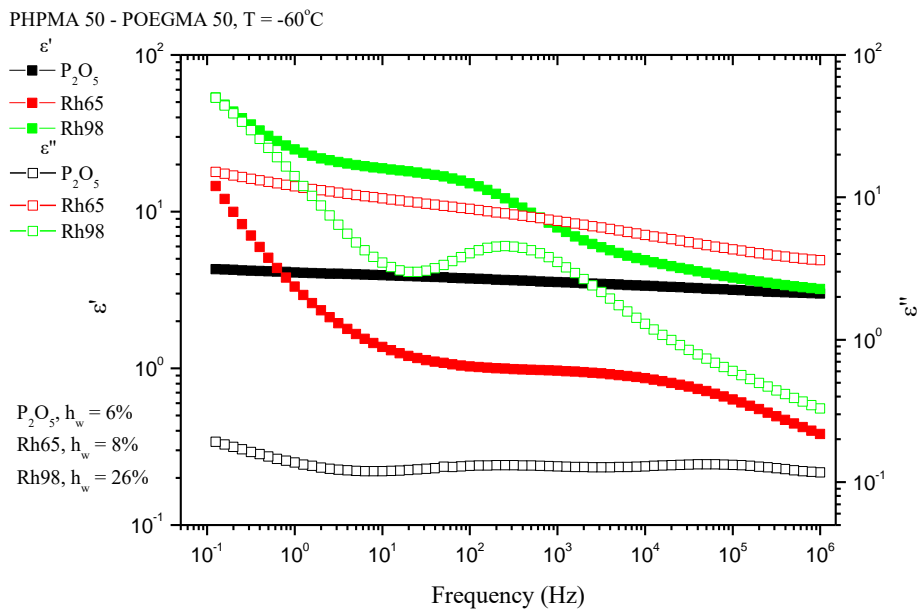
**Διάγραμμα 129.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = -150^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



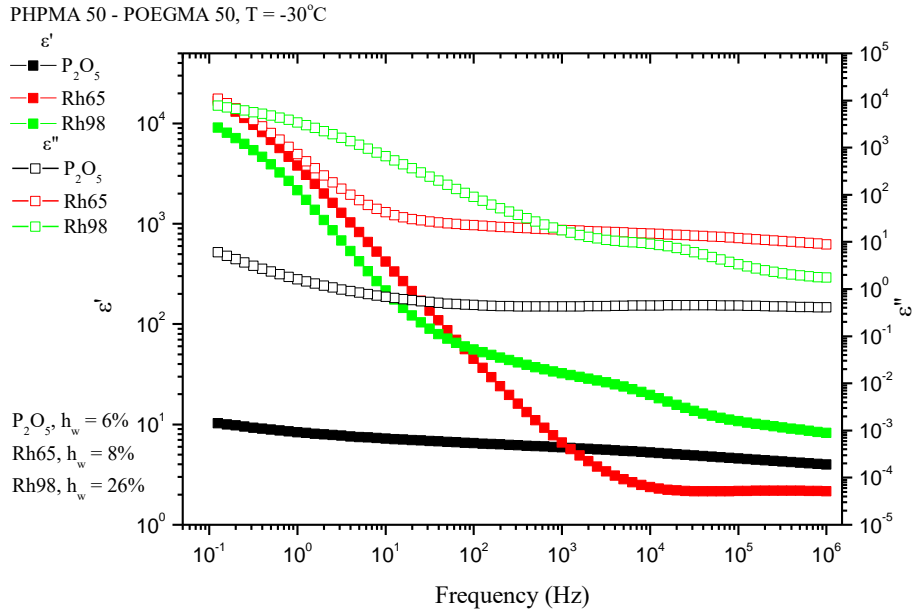
**Διάγραμμα 130.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = -120^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



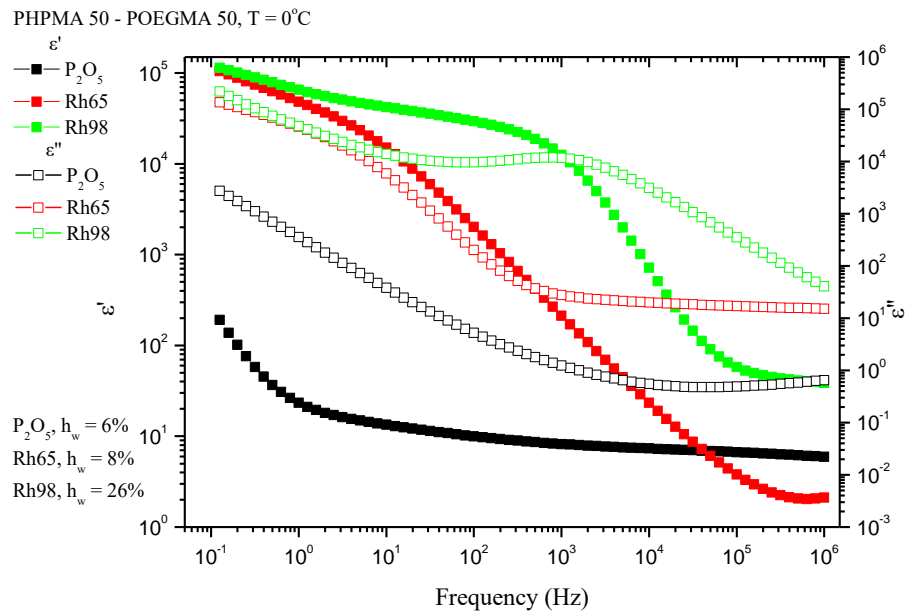
**Διάγραμμα 131.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = -90^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



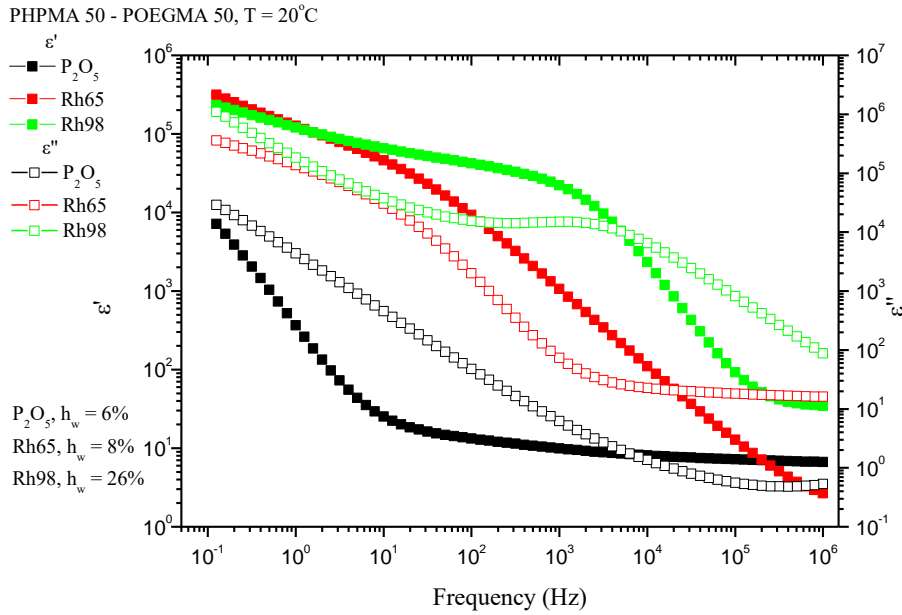
**Διάγραμμα 132.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = -60^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 133.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = -30^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 134.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = 0^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\varepsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\varepsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

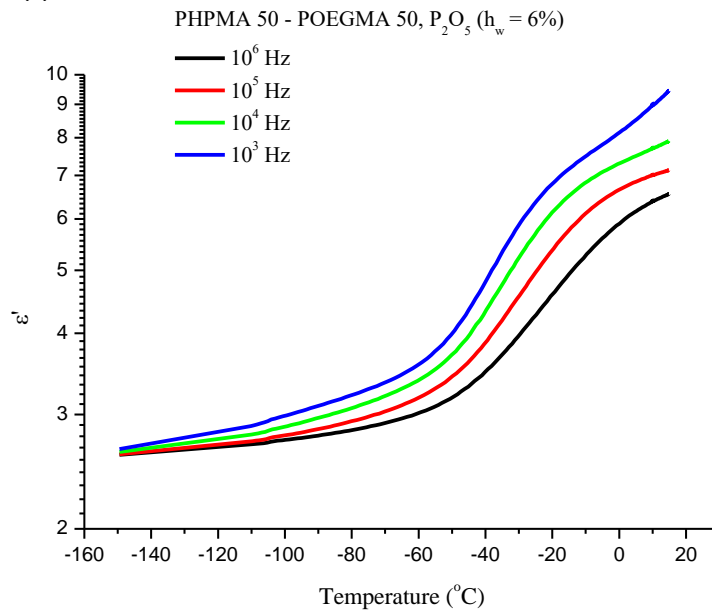


**Διάγραμμα 135.** Ισόθερμο διάγραμμα του 50/50 για  $T = 20^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

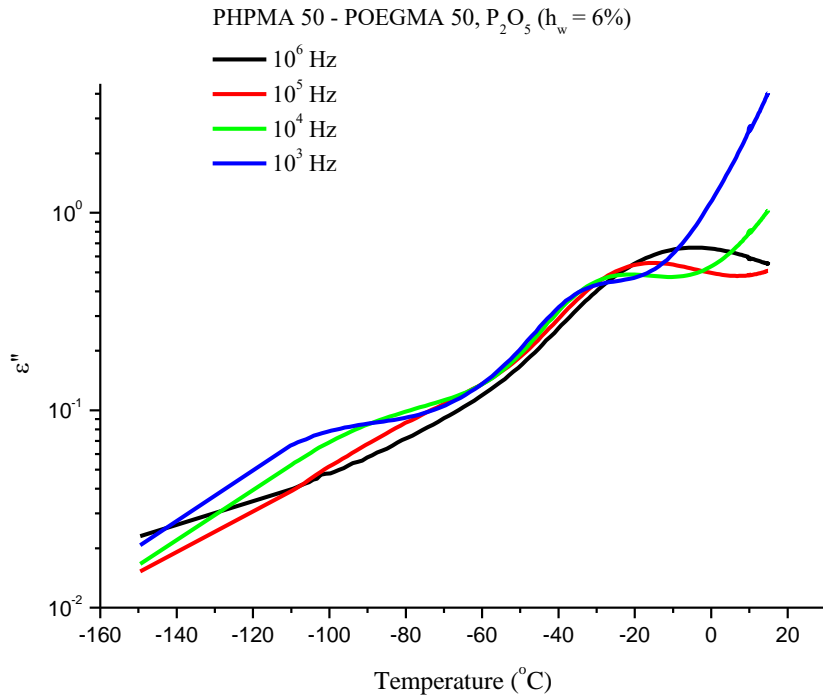
Όπως και στα προηγούμενα δοκίμια, έτσι και εδώ όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, τόσο αυξάνονται οι τιμές των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ . Για τις διηλεκτρικές απώλειες, οι κορυφές που εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες οφείλονται σε τοπικούς μηχανισμούς ενώ με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης παρατηρούνται σε χαμηλότερες συχνότητες.

### 6.2.4.1 Ξηρά δοκίμια

Η μέτρηση ξεκινά με τις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας από τις οποίες λαμβάνονται τα ακόλουθα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ .



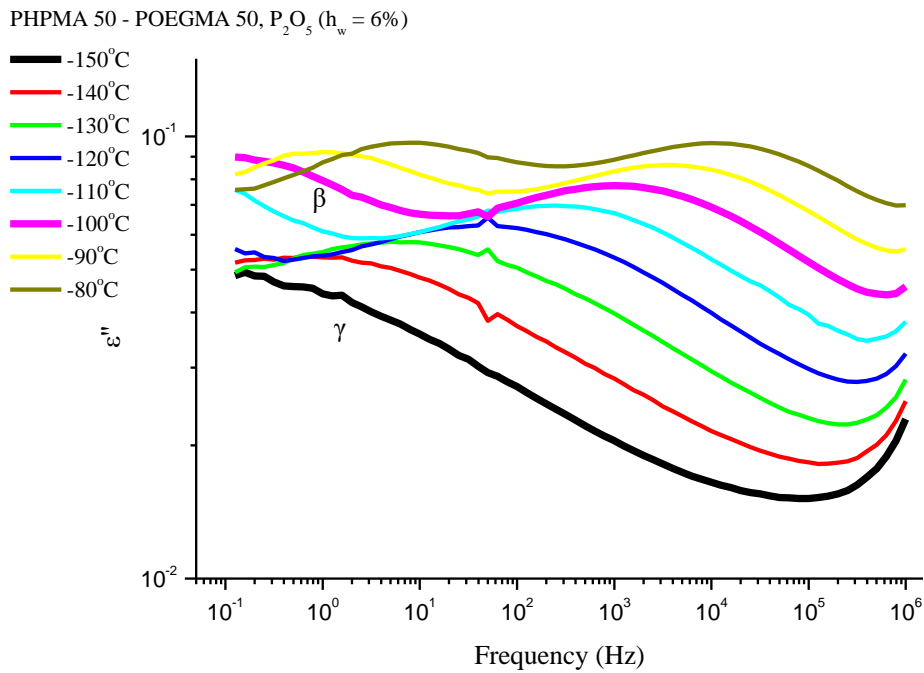
**Διάγραμμα 136.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^\circ\text{C}$  στους  $-150^\circ\text{C}$ .



**Διάγραμμα 137.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

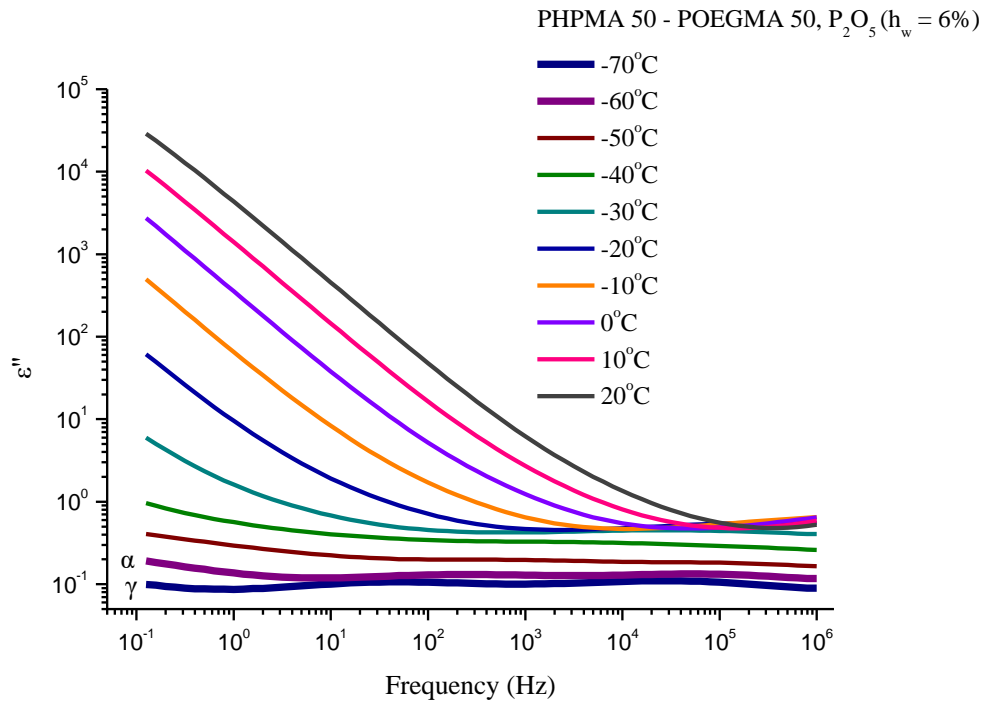
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα (**Διάγραμμα 136, 137**) δεν παρατηρούνται αλλαγές στα διηλεκτρικά μεγέθη, συνεπώς όπως αναμένοντας και από τις μετρήσεις DSC δεν υπάρχουν φαινόμενα κρυστάλλωσης.

Η μέτρηση συνεχίζεται με τις ισόθερμες μετρήσεις από τις οποίες προέκυψαν τα παρακάτω διηλεκτρικά φάσματα της  $\epsilon''$ .



**Διάγραμμα 138.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -80°C.

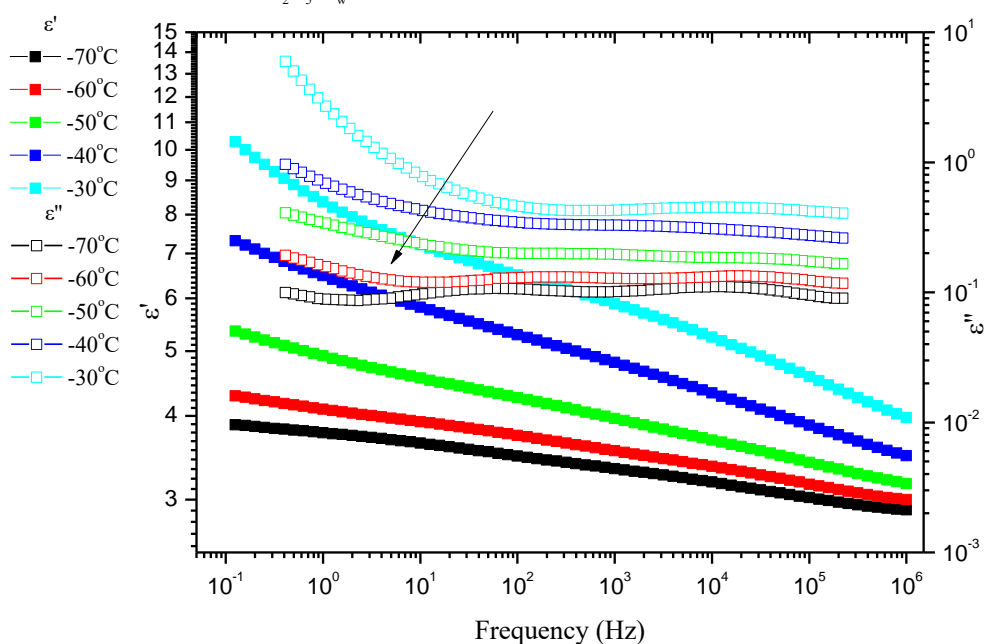
Όσο αυξάνεται το ποσοστό του POEGMA στα συμπολυμερή οι μηχανισμοί αποτυπώνονται με πιο ευρείες κορυφές. Έτσι και εδώ, ο πρώτος μηχανισμός που εισέρχεται είναι ο  $\gamma$  μηχανισμός ο οποίος μένει μέχρι για όλο το θερμοκρασιακό φάσμα. Από εκεί και μετά και μέχρι τους  $-100^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται ο μηχανισμός  $\beta$ . Η συνύπαρξή του με το μηχανισμό  $\gamma$  συμβαίνει γιατί κατά την τήξη, η συνεισφορά της πύλωσης των ηλεκτροδίων αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό και υπερκαλύπτει οποιοδήποτε άλλο μηχανισμό (**Διάγραμμα 138**).



**Διάγραμμα 139.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-70^{\circ}\text{C}$  έως τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

Στους  $-60^{\circ}\text{C}$  την εμφάνισή του κάνει ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$ , ο οποίος με αύξηση της θερμοκρασίας, μετατοπίζεται προς τα δεξιά σε υψηλότερες συχνότητες.

PHPMA 50 - POEGMA 50, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (h<sub>w</sub> = 6%)



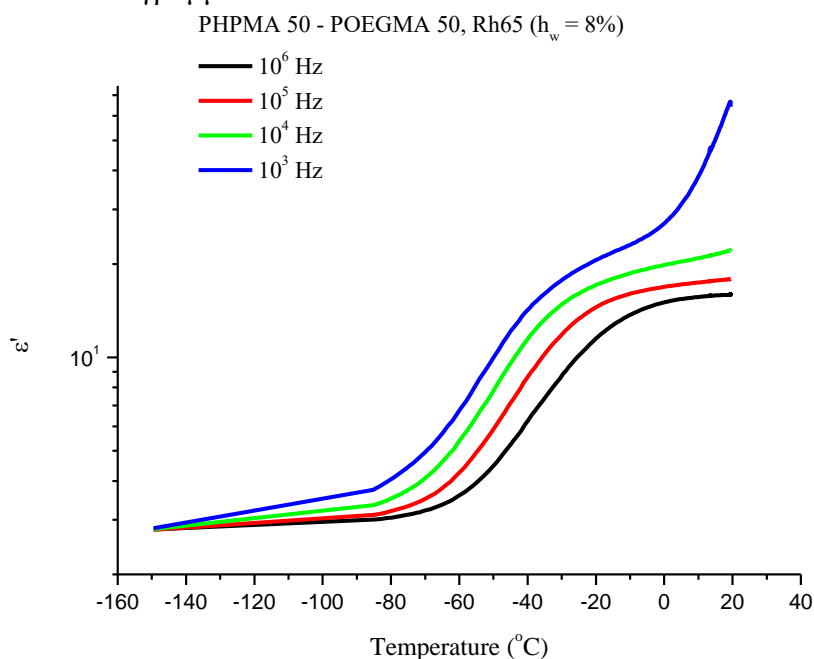
**Διάγραμμα 140.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το ξηρό δοκίμιο.

Συγκριτικά από το παραπάνω διάγραμμα (**Διάγραμμα 140**) για το  $\epsilon''$ , παρατηρείται πως σε θερμοκρασία των  $-60^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται μεταξύ των συχνοτήτων  $0.1 - 100\text{Hz}$  μια κορυφή. Δεδομένης της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης που υπολογίστηκε από το DSC ( $T_g = -50^{\circ}\text{C}$ ) η κορυφή αυτή οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση.

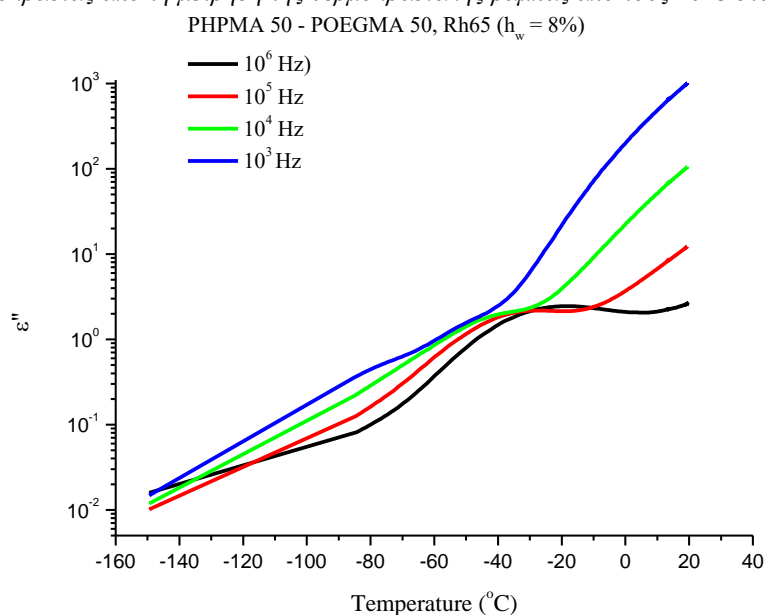


### 6.2.4.2 Σχετική υγρασία 65%

Ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία, οι μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας έδωσαν τα ακόλουθα διαγράμματα.

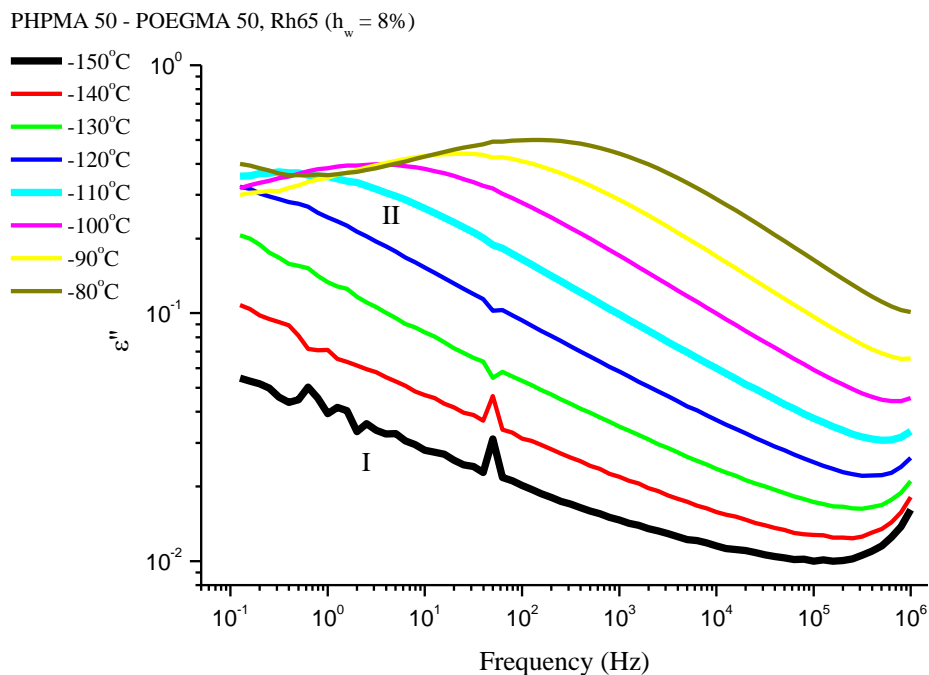


**Διάγραμμα 141.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



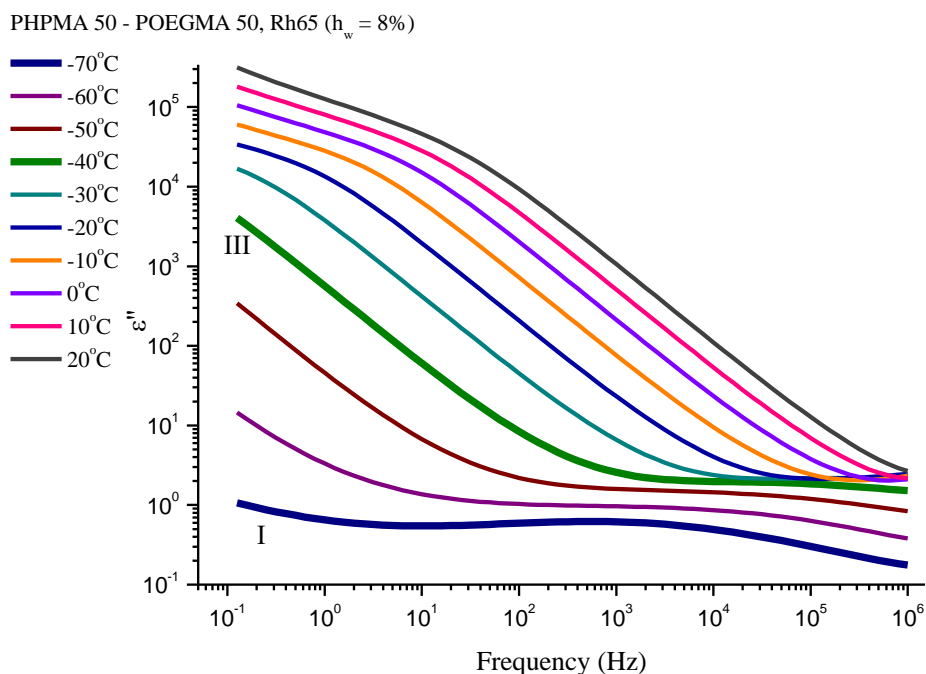
**Διάγραμμα 142.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

Δεν παρατηρούνται φαινόμενα κρυστάλλωσης κατά τις μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας, καθώς δεν υπάρχουν απότομες μεταβολές στα διηλεκτρικά μεγέθη. Αυτό συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC.



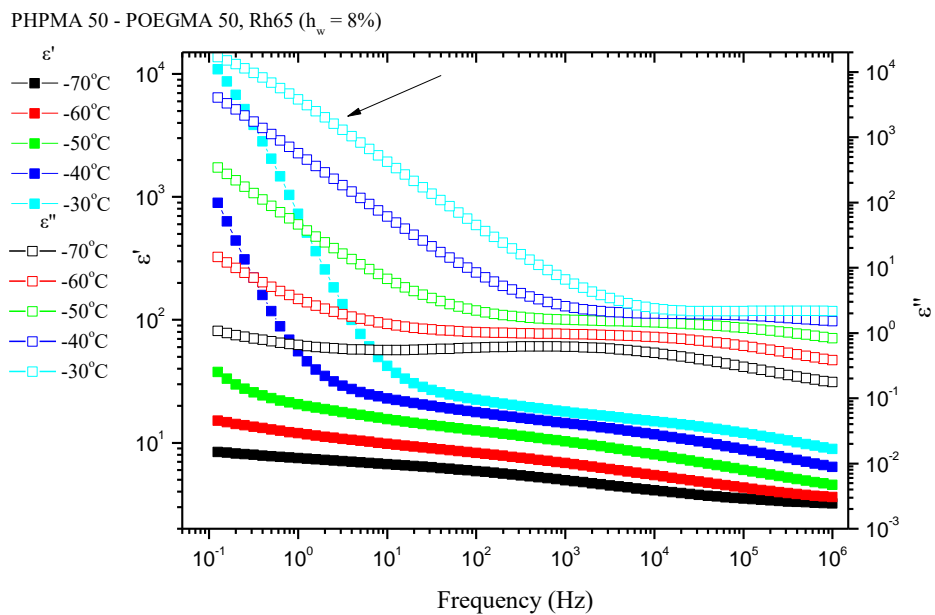
**Διάγραμμα 143.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -80°C.

Για το PPHPMA 50 – POEGMA 50 από τη σχετική υγρασία 65%, παρατηρείται πως πρώτα εμφανίζεται ο μηχανισμός I σε χαμηλές θερμοκρασίες και ψηλές συχνότητες ο οποίος παραμένει μέχρι και τους -120°C. Από εκεί και μετά, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία εισέρχεται ο μηχανισμός II που παραμένει μέχρι τους -50°C (Διάγραμμα 143).



**Διάγραμμα 144.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους -70°C έως τους 20°C.

Με το μηχανισμό I να παραμένει στο παράθυρο και καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται στους  $-40^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται το μηχανισμός III ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των  $-20^{\circ}\text{C}$  προπορεύεται του μηχανισμού ένας «ώμος».



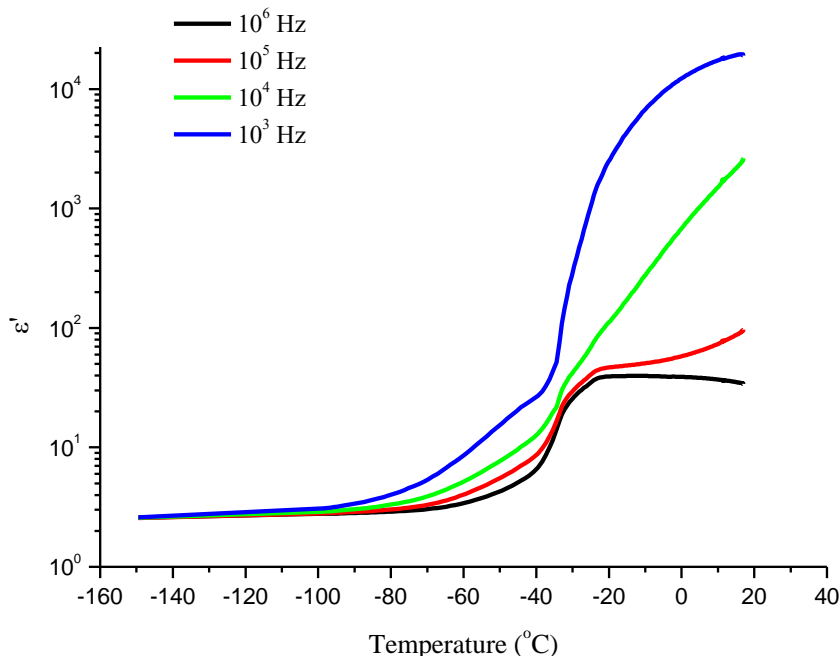
**Διάγραμμα 145.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 65%.

Εστιάζοντας σε ένα στενότερο θερμοκρασιακό εύρος, γίνεται αντιληπτή η εμφάνιση μιας κορυφής στους  $-30^{\circ}\text{C}$ , στις διηλεκτρικές απώλειες. Αυτή η κορυφή, που συνδέεται με αλλαγή φάσης, συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση ( $T_g = -50^{\circ}\text{C}$ , DSC).

### 6.2.4.3 Σχετική υγρασία 98%

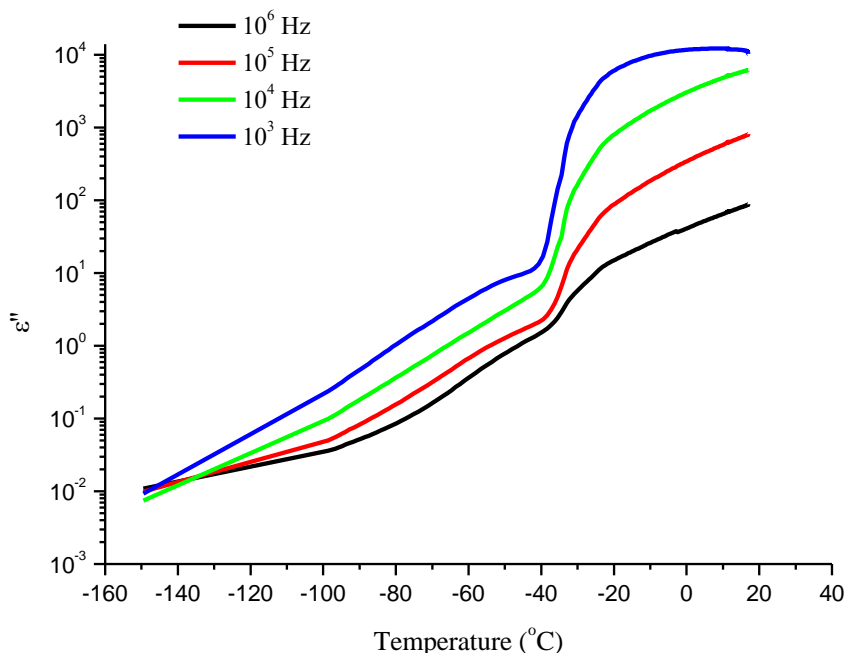
Τελευταία σχετική υγρασία στην οποία μετρήθηκε το συμπολυμερές PHPMA 50 – POEGMA 50 είναι η 98%. Των ισόθερων μετρήσεων προηγήθηκαν οι μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας. Τα διαγράμματα ε' και ε'' της ράμπας είναι τα ακόλουθα.

PHPMA 50 - POEGMA 50, Rh98 ( $h_w = 26\%$ )



**Διάγραμμα 146.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

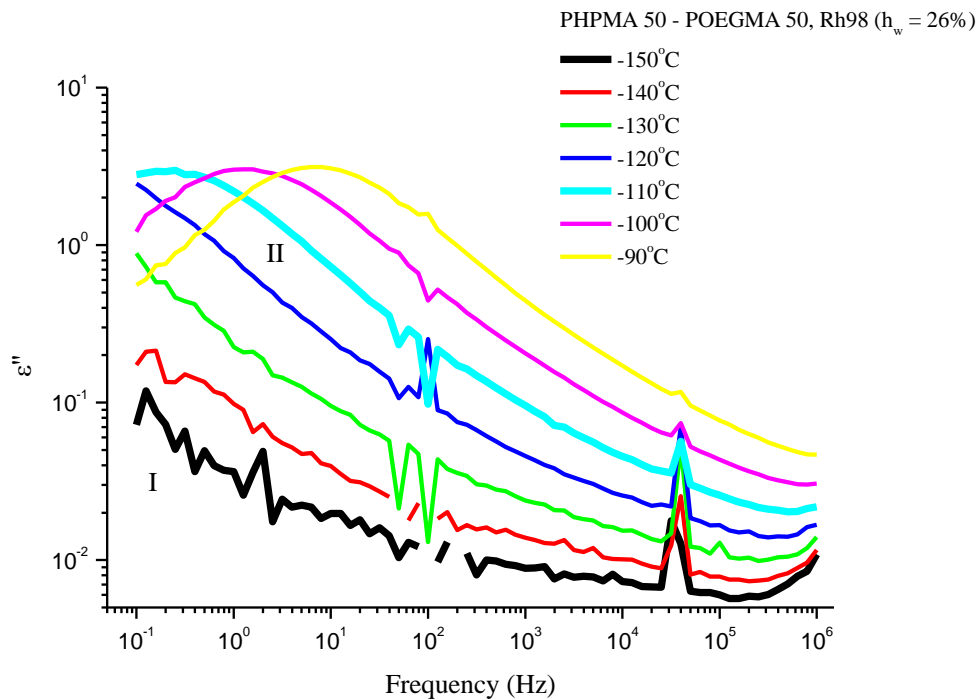
PHPMA 50 - POEGMA 50, Rh98 ( $h_w = 26\%$ )



**Διάγραμμα 147.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 50/50 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

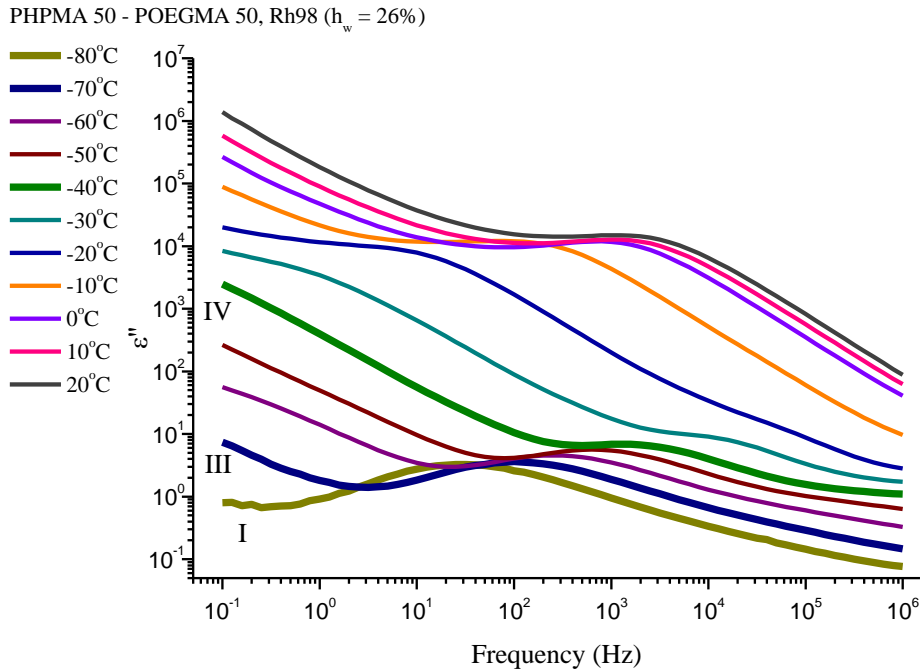
Στους -15°C παρατηρείται μεταβολή των διηλεκτρικών μεγεθών συνεπώς στο δοκίμιο το νερό κρυσταλλώνεται. Εμφάνιση κρυστάλλωσης αναμένονταν καθώς είχε ήδη εντοπιστεί στις

μετρήσεις DSC, μόνο που εκεί είχε καταγραφεί στους  $-50^{\circ}\text{C}$ . Ακόμα για υψηλές θερμοκρασίες και συχνότητες παρατηρείται αδυναμία καταγραφής του μεγέθους  $\epsilon'$ .



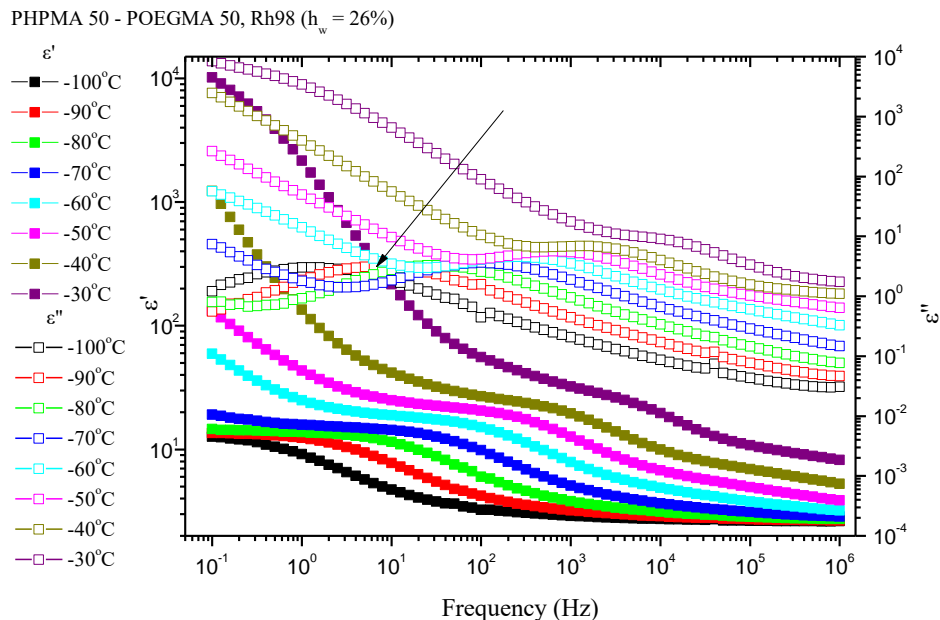
**Διάγραμμα 148.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-150^{\circ}\text{C}$  έως τους  $-90^{\circ}\text{C}$ .

Για τη σχετική υγρασία 98%, παρατηρείται αδυναμία καταγραφής σταθερού σήματος των απωλειών για τις δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά θυμίζουν ως μορφές το μηχανισμό I που εισέρχεται πρώτος και διατηρείται μέχρι τους  $-120^{\circ}\text{C}$ . Ακολουθεί ο μηχανισμός II ο οποίος ξεκινά από χαμηλές συχνότητες και με αύξηση της θερμοκρασίας, μετατοπίζεται κάθε φορά όλο και σε υψηλότερες συχνότητες και σε υψηλότερες τιμές  $\epsilon''$ .



**Διάγραμμα 149.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-80^\circ\text{C}$  έως τους  $20^\circ\text{C}$ .

Με το μηχανισμό I να παραμένει στο παράθυρο, παρατηρείται από τη θερμοκρασία των  $-70^\circ\text{C}$  ο μηχανισμός III, ενώ από τους  $-40^\circ\text{C}$  ενεργοποιείται ο μηχανισμός IV, ο οποίος μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με αύξηση της θερμοκρασίας έως τους  $-10^\circ\text{C}$ , οπότε και παραμένει στην ίδια περιοχή συχνοτήτων. Η μεταβολή αυτή σχετίζεται με την τήξη του νερού.

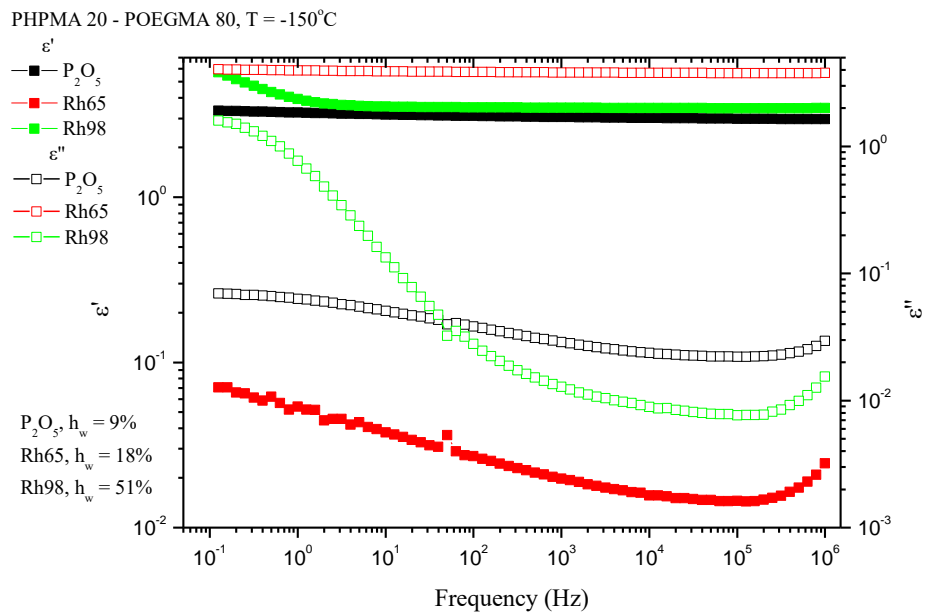


**Διάγραμμα 150.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 98%.

Εστιάζοντας στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος (**Διάγραμμα 150**) και ακολουθώντας τις διηλεκτρικές απώλειες, παρατηρείται η εμφάνιση μιας κορυφής στους  $-80^{\circ}\text{C}$  στις συχνότητες  $0.1 - 100\text{Hz}$  με ταυτόχρονη μείωση της τιμής της  $\epsilon''$ . Αυτή η κορυφή δεδομένων των συχνοτήτων που εμφανίζεται είναι πιθανό να οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση ( $T_g = -90^{\circ}\text{C}$ , DSC).

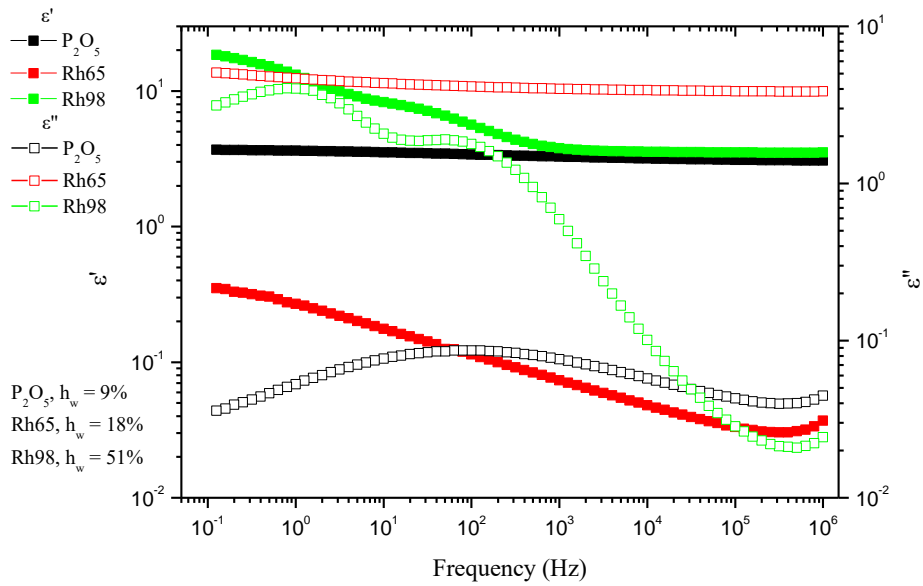
### 6.2.5 Συμπολυμερές 20/80

Τελευταίο σετ μετρήσεων για τα συμπολυμερή αποτελεί το PHPMA 20 – POEGMA 80, το οποίο είναι το συμπολυμερές που περιέχει τη μεγαλύτερη ποσότητα του υδρόφιλου POEGMA. Και για τις τρεις σχετικές υγρασίες, τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  σε επιλεγμένες θερμοκρασίες προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα.



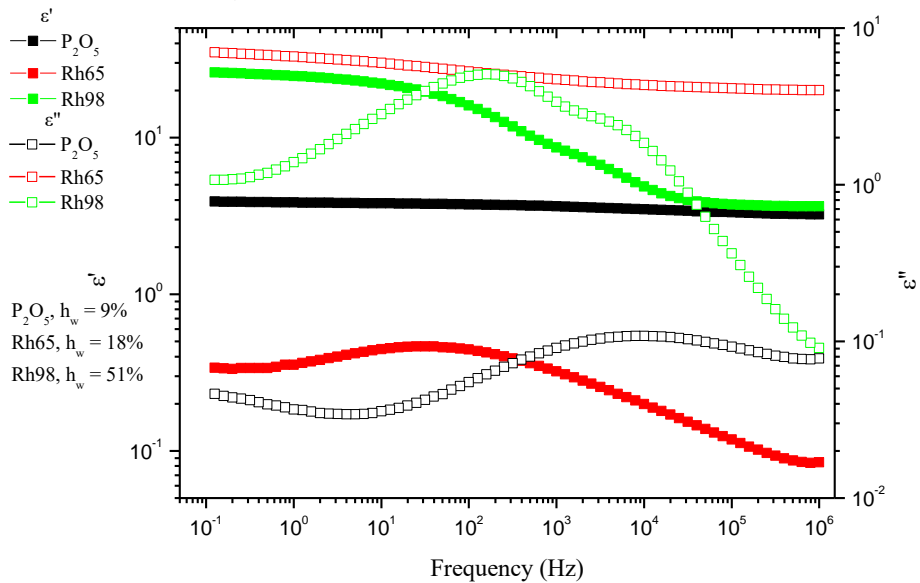
**Διάγραμμα 151.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = -150^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 20 - POEGMA 80,  $T = -120^\circ\text{C}$



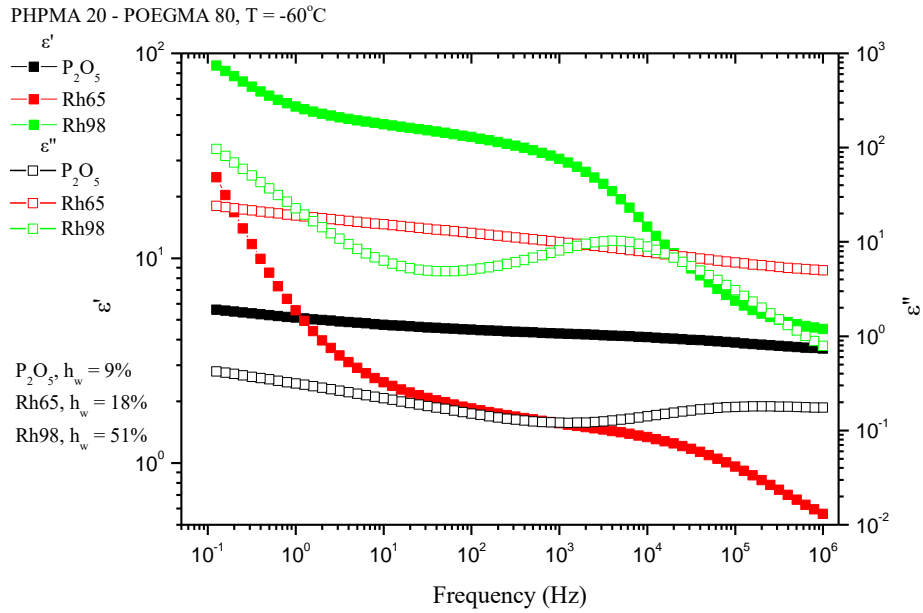
**Διάγραμμα 152.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = -120^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 20 - POEGMA 80,  $T = -90^\circ\text{C}$

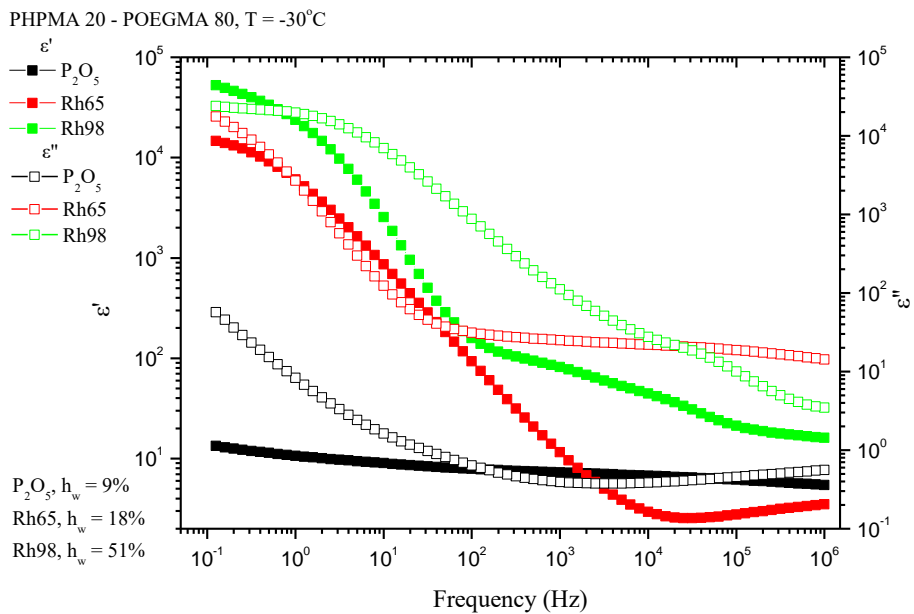


**Διάγραμμα 153.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = -90^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



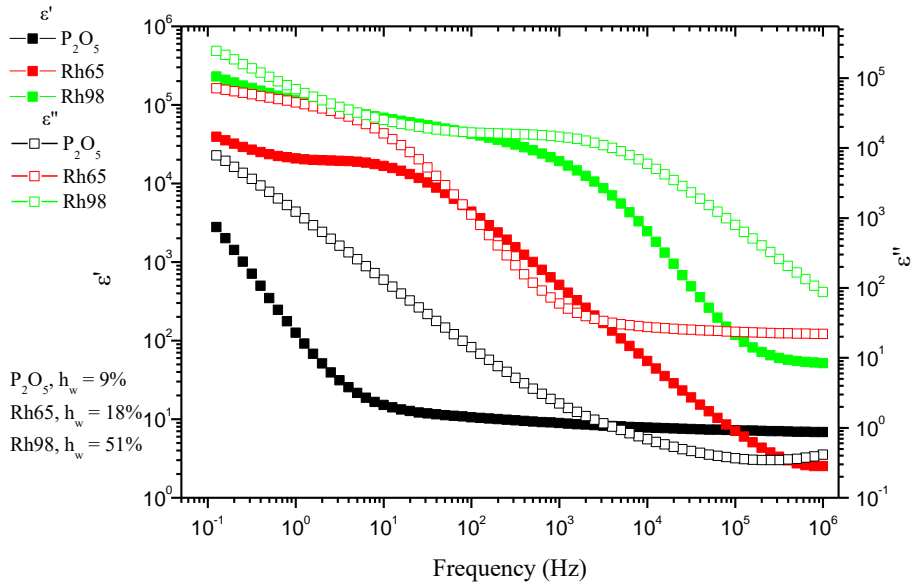


**Διάγραμμα 154.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = -60^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



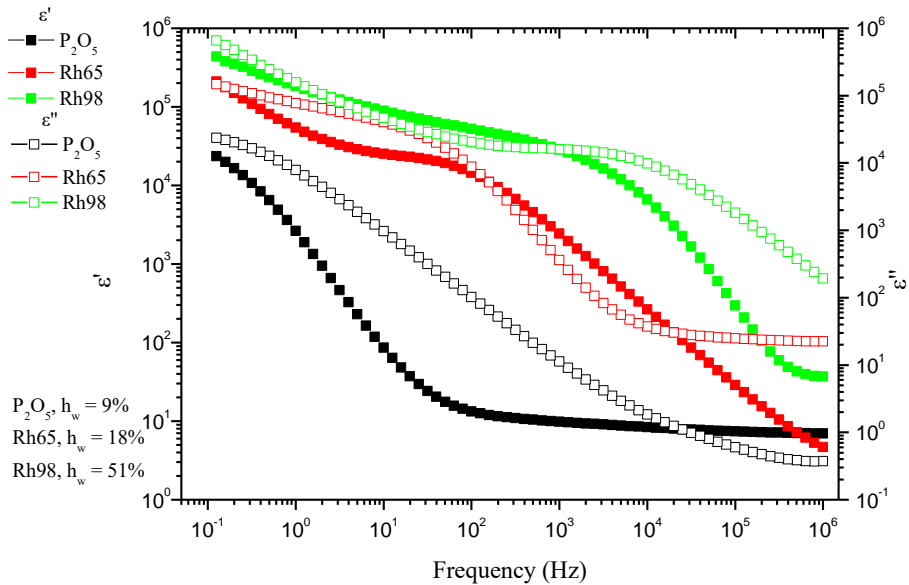
**Διάγραμμα 155.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = -30^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 20 - POEGMA 80,  $T = 0^\circ\text{C}$



**Διάγραμμα 156.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = 0^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 20 - POEGMA 80,  $T = 20^\circ\text{C}$

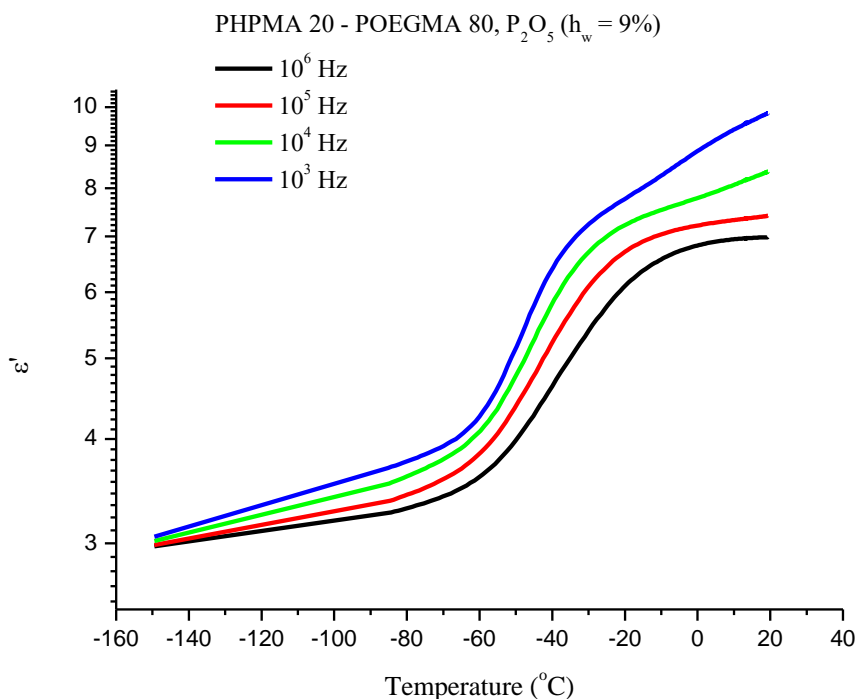


**Διάγραμμα 157.** Ισόθερμο διάγραμμα του 20/80 για  $T = 20^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

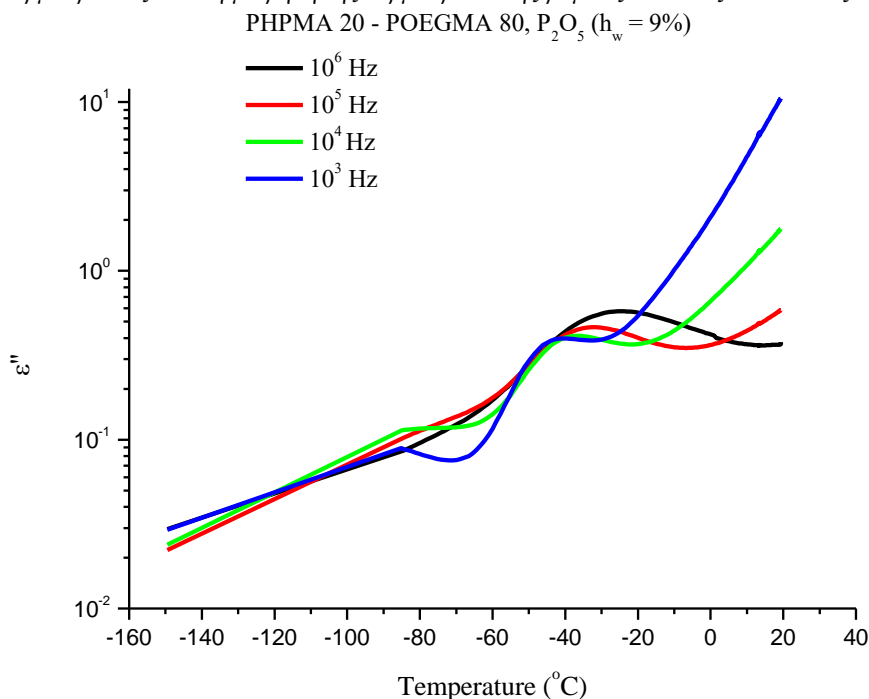
Και σε αυτή την περίπτωση, καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης αυξάνονται και οι τιμές των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ . Αναλύοντας το πραγματικό μέρος,  $\epsilon'$ , της διηλεκτρικής σταθεράς γίνεται αντιληπτό πως ο μηχανισμός που προκύπτει έχει φθίνον βήμα ενώ για το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι κορυφές οφείλονται σε τοπικούς μηχανισμούς και σε υψηλότερες στην υαλώδη μετάβαση.

### 6.2.5.1 Ξηρό δοκίμιο

Ξεκινώντας με τις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας, τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  είναι τα παρακάτω.

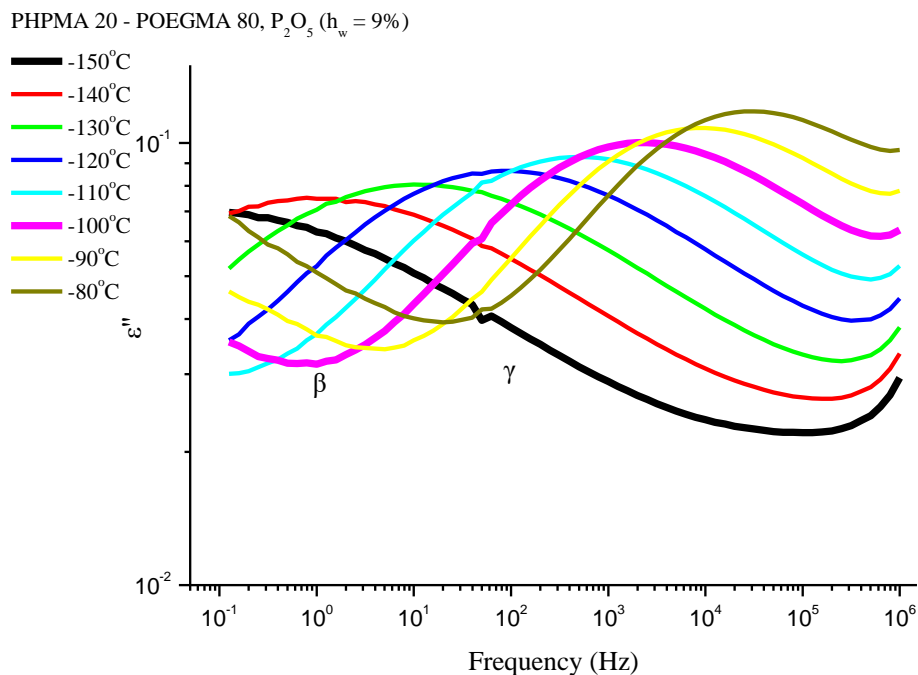


**Διάγραμμα 158.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



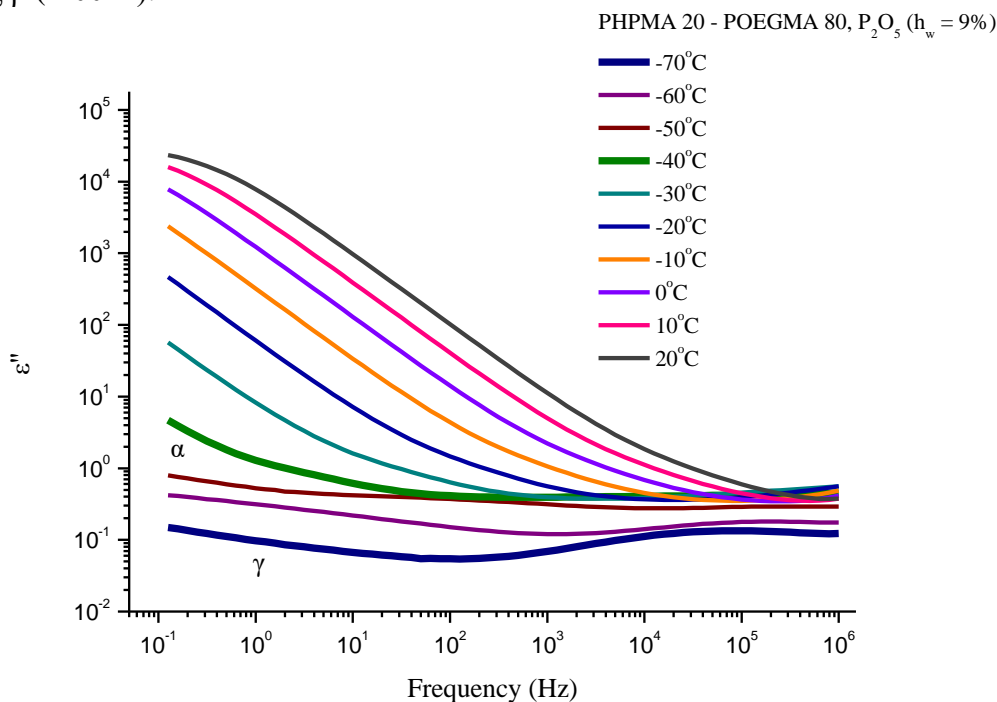
**Διάγραμμα 159.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

Οι μεταβολές των παραπάνω μεγεθών είναι ομαλές συνεπώς, όπως αναμένονταν, δεν παρατηρούνται φαινόμενα κρυστάλλωσης. Αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα της ψύξης του αντίστοιχου δοκιμίου κατά τις μετρήσεις DSC.



**Διάγραμμα 160.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -80°C.

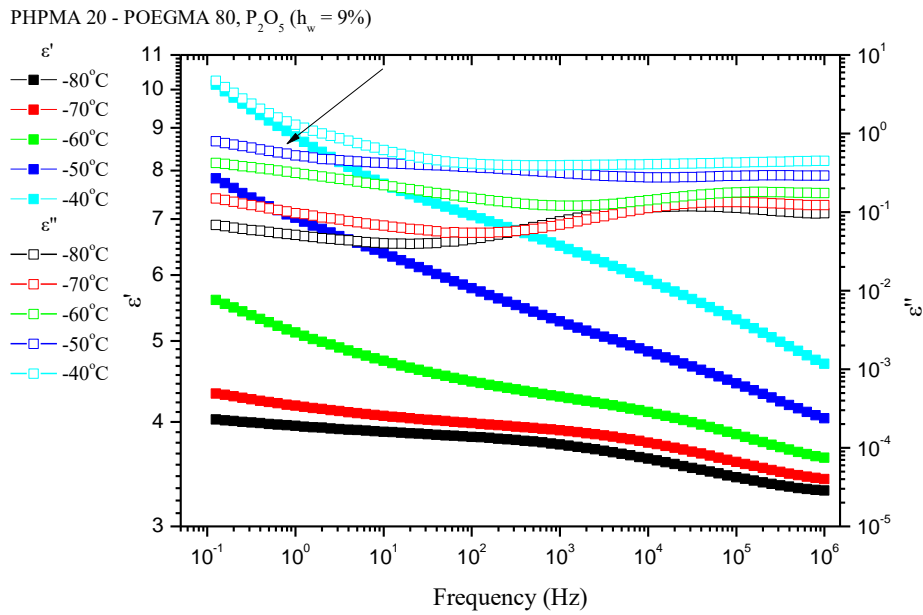
Πρώτα εμφανίζεται το μηχανισμός γ. Οι καμπύλες είναι πιο ευρείες και πλατιές, όπως έχει ήδη παρατηρηθεί για συμπολυμερή πλούσια σε POEGMA. Το μηχανισμό γ ακολουθεί ο μηχανισμός β (-100°C).



**Διάγραμμα 161.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους -70°C έως τους 20°C.

Ο μηχανισμός γ παραμένει στο παράθυρο ενώ τον διαδέχεται ο κύριος και αργός μηχανισμός α (-40°C), ο οποίος σχετίζεται με την κίνηση της πολυμερικής αλυσίδας. Με την

εξέλιξη της θερμοκρασίας, ο μηχανισμός α ξεκινά από τις χαμηλές συχνότητες και μετακινείται δεξιά.

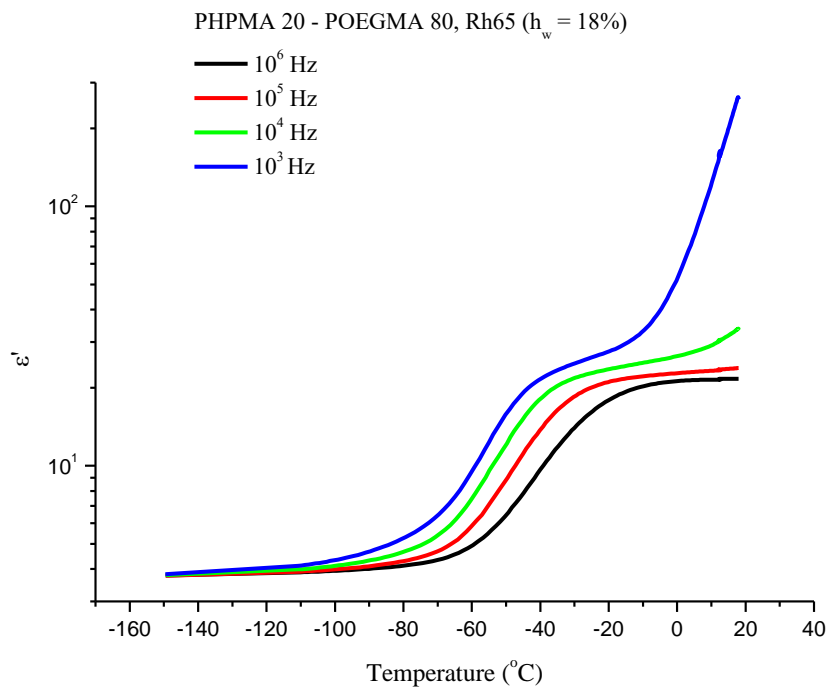


**Διάγραμμα 162.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για το ξηρό δοκίμιο.

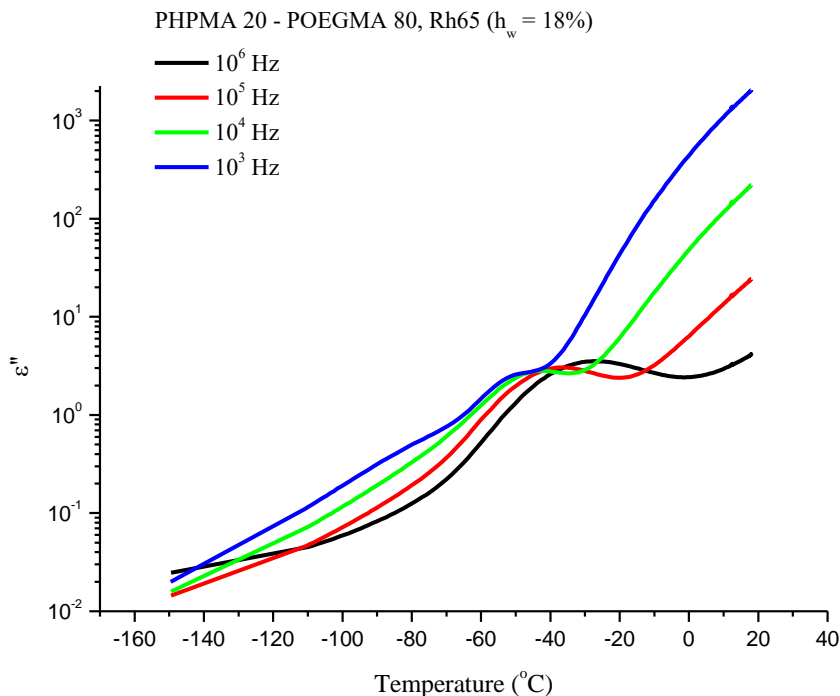
Αναλύοντας το θερμοκρασιακό εύρος του παραπάνω διαγράμματος (**Διάγραμμα 162**) και εστιάζοντας στις διηλεκτρικές απώλειες παρατηρείται πως -50°C στις συχνότητες 0.1 – 100Hz εμφανίζεται μια κορυφή με διαφορετική κλίση από αυτή της προηγούμενης θερμοκρασίας. Μια τέτοια αλλαγή φάσης είναι δυνατό να συνδεθεί με την ναλώδη μετάβαση ( $T_g = -61^\circ\text{C}$ , DSC).

### 6.2.5.2 Σχετική υγρασία 65%

Από τις μετρήσεις θερμοκρασιακής ράμπας, για το δοκίμιο PHPMA 20 – POEGMA 80, για τη σχετική υγρασία 65%, λήφθηκαν τα παρακάτω διαγράμματα.

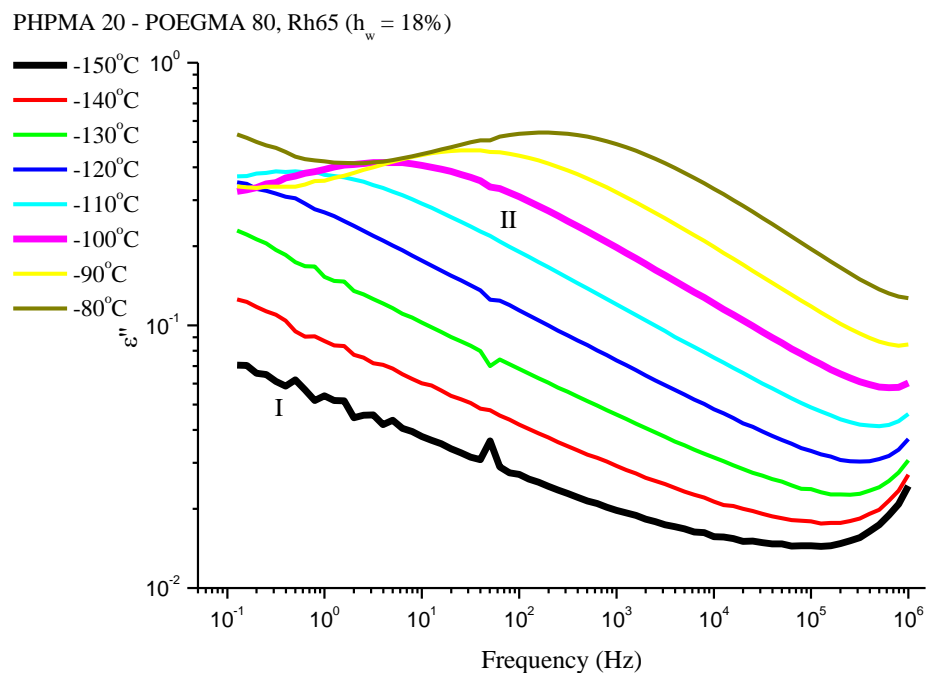


**Διάγραμμα 163.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα 164.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

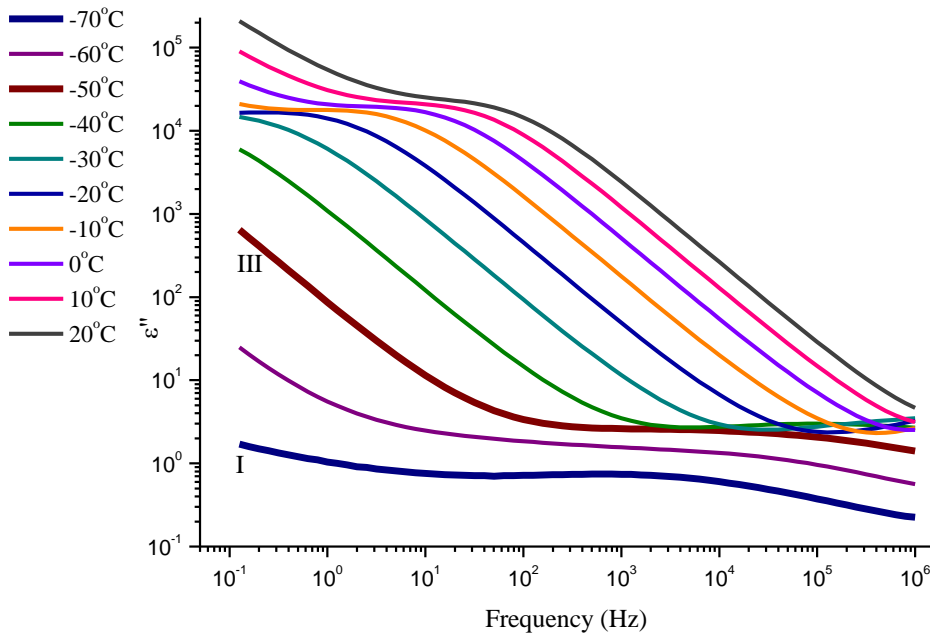
Και σε αυτές τις μετρήσεις, που στόχο είχαν και πάλι να προσομοιάσουν την ψύξη κατά τις μετρήσεις DSC δεν παρατηρούνται φαινόμενα κρυστάλλωσης. Αυτό το συμπέρασμα είναι σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα του DSC για το αντίστοιχο δοκίμιο.



**Διάγραμμα 165.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -80°C.

Την εμφάνισή του στους -150°C, κάνει ο μηχανισμός I ο οποίος είναι ένας γρήγορος μηχανισμός και παραμένει για όλο το θερμοκρασιακό εύρος. Τον ακολουθεί ο μηχανισμός II, όπως και στην πλειοψηφία των δοκιμίων, ο οποίος παραμένει μέχρι και τους -60°C (**Διάγραμμα 165**). Και οι δύο μηχανισμοί κατά τη θέρμανση μετατοπίζονται δεξιά.

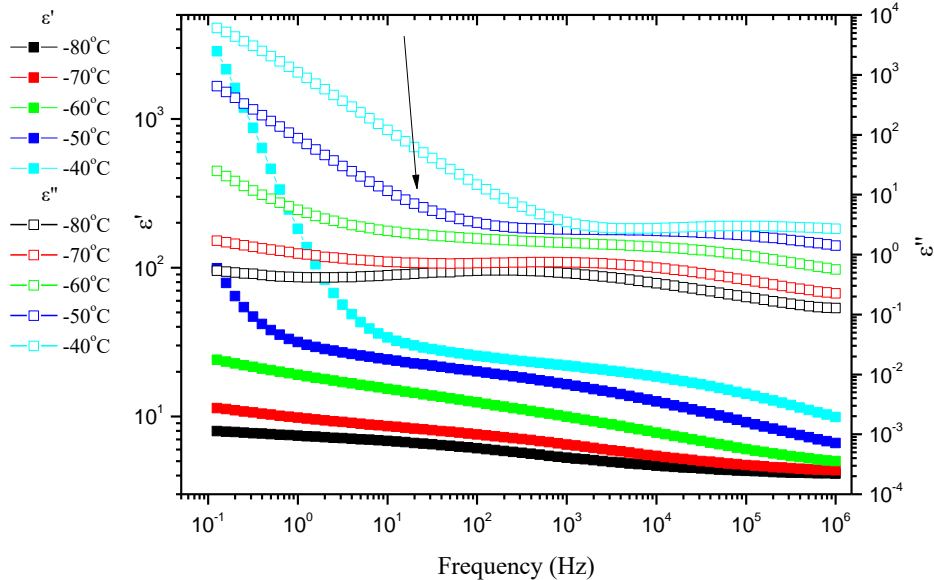
PHPMA 20 - POEGMA 80, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



**Διάγραμμα 166.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-70^\circ\text{C}$  έως τους  $20^\circ\text{C}$ .

Από τους  $-50^\circ\text{C}$  εμφανίζεται σε υψηλές συχνότητες ο μηχανισμός III ο οποίος παραμένει μέχρι το τέλος των θερμοκρασιακών μετρήσεων. Από τους  $-20^\circ\text{C}$  όμως προπορεύεται του μηχανισμού III ένας «ώμος» ο οποίος εμφανίζεται σε μικρές συχνότητες και μετακινείται προς μεγαλύτερες. Επειδή ταυτόχρονα αυξάνεται η τιμή των διηλεκτρικών απωλειών, ο μηχανισμός αυτός σχετίζεται με την πόλωση των φορτίων χώρου.

PHPMA 20 - POEGMA 80, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



**Διάγραμμα 167.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 65%.

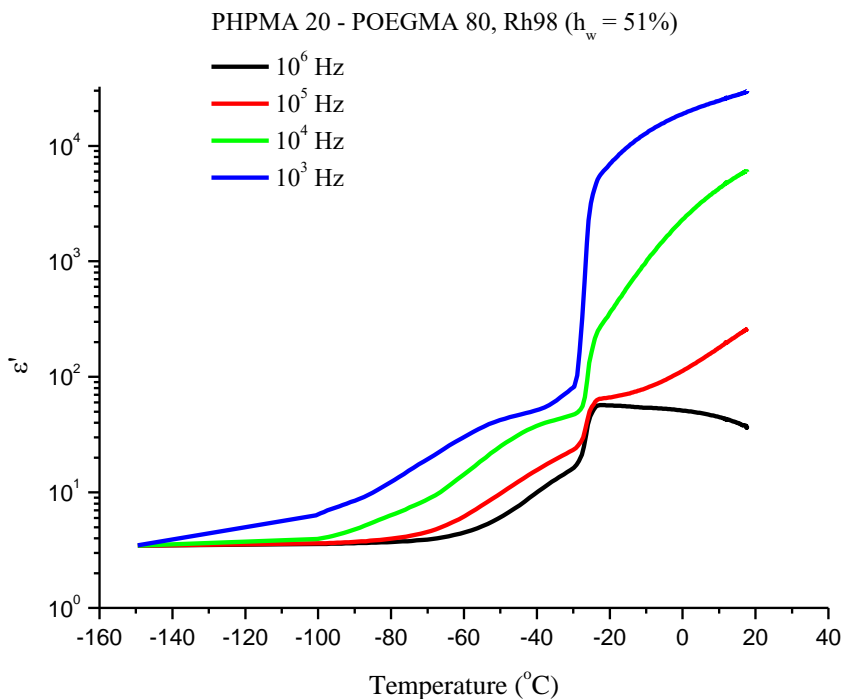
Περιορίζοντας τις θερμοκρασίες και τοποθετώντας τα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  σε κοινό διάγραμμα, γίνεται αντιληπτή κατά τη θερμοκρασιακή εξέλιξη η εμφάνιση μιας κορυφής στους  $-50^\circ\text{C}$  στις



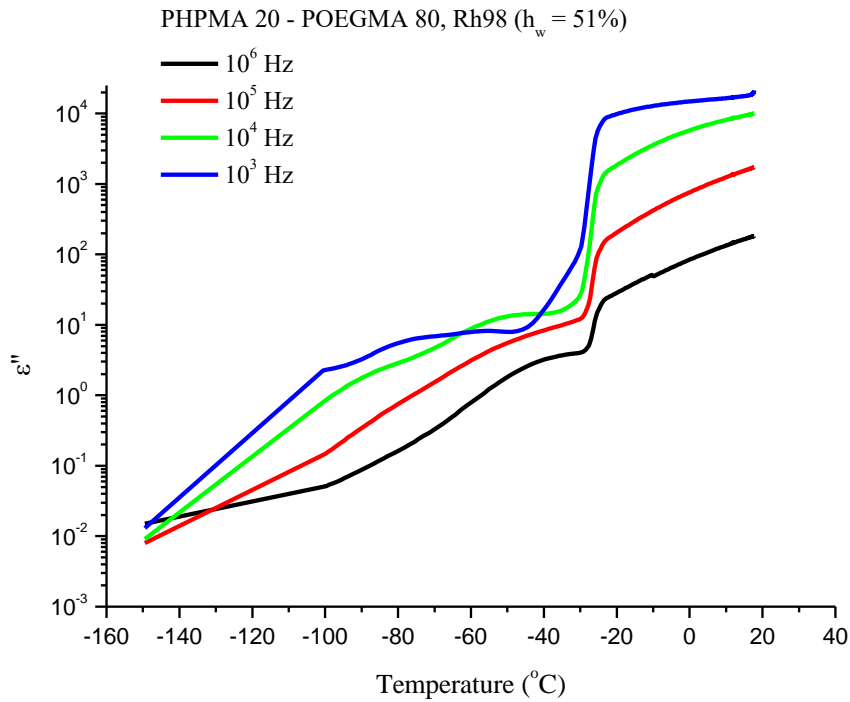
συχνότητες 0.1 – 100Hz. Αυτή η κορυφή αφορά τις διηλεκτρικές απώλειες και δεδομένης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ( $T_g = -63^\circ\text{C}$ ) αφορά αυτή την αλλαγή φάσης.

### 6.2.5.3 Σχετική υγρασία 98%

Τελευταία σχετική υγρασία για το συμπολυμερές PHPMA 20 – POEGMA 80 είναι αυτή του 98%. Οι μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας έδωσαν τα ακόλουθα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ .

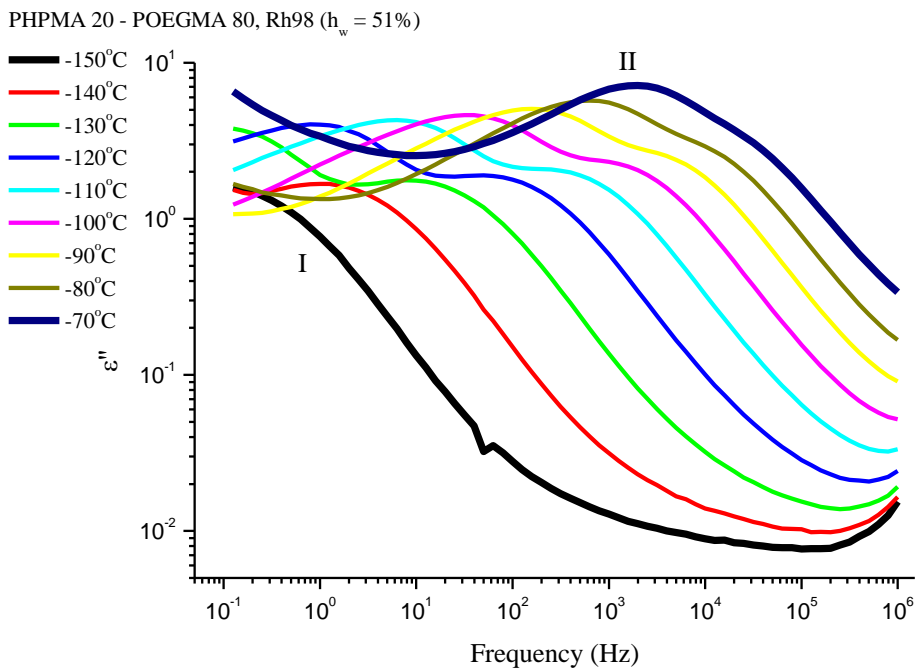


**Διάγραμμα 168.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα 169.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 20/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

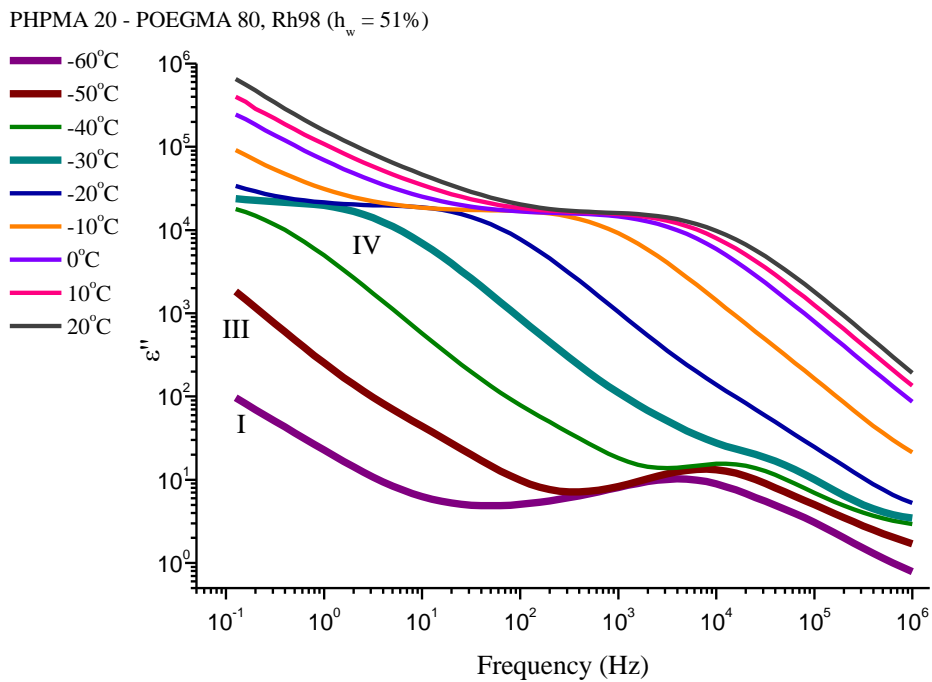
Από τις μετρήσεις της θερμοκρασιακής ράμπας προκύπτει απότομη μεταβολή των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  κοντά στη θερμοκρασία των -15°C, συνεπώς πρόκειται για κρυστάλλωση νερού. Από τις μετρήσεις DSC αναμένονταν κρυστάλλωση, η οποία όμως δε συμπίπτει στην τιμή (-40°C).



**Διάγραμμα 170.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους -150°C έως τους -70°C.

Και σε αυτή την περίπτωση πρώτος εμφανίζεται ο μηχανισμός που έχει ήδη ονομαστεί I μέχρι τους -80°C και στη συνέχεια παρατηρείται ο μηχανισμός II. Από τους -120°C

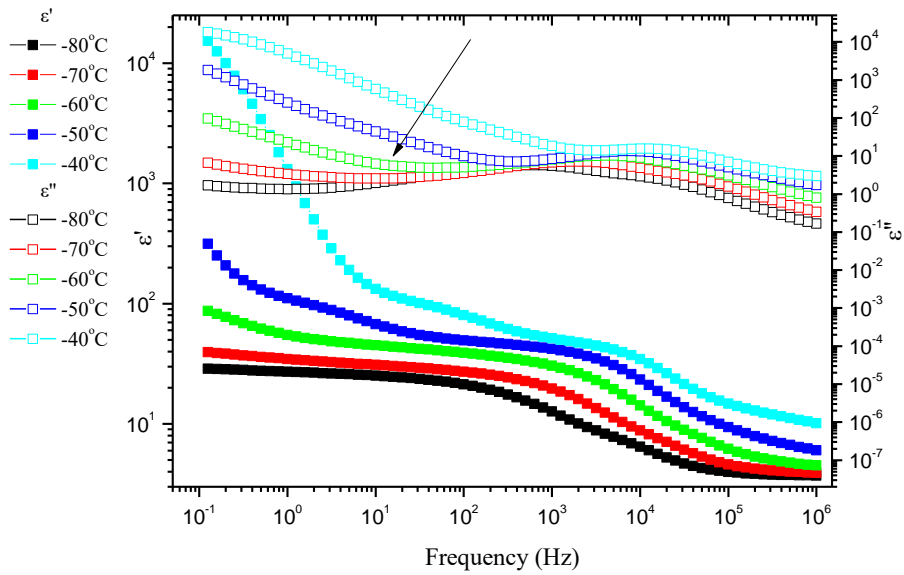
παρατηρείται μείωση στις διηλεκτρικές απώλειες, οι οποίες αυξάνονται ως τιμές από τους  $-70^{\circ}\text{C}$  και μετά.



**Διάγραμμα 171.** Φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας από τους  $-60^{\circ}\text{C}$  έως τους  $20^{\circ}\text{C}$ .

Με το μηχανισμό I να είναι εντός παραθύρου και να μετακινείται προς τα δεξιά με αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζεται στο παράθυρο ο μηχανισμός III. Με αύξηση της θερμοκρασίας και μέχρι το πέρας των μετρήσεων για το συγκεκριμένο δοκίμιο, μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Από τους  $-40^{\circ}\text{C}$  και μέχρι τους  $-10^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται ο μηχανισμός IV. Είναι μηχανισμός που σχετίζεται με την τήξη του νερού και με αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες.

PHPMA 20 - POEGMA 80, Rh98 ( $h_w = 51\%$ )



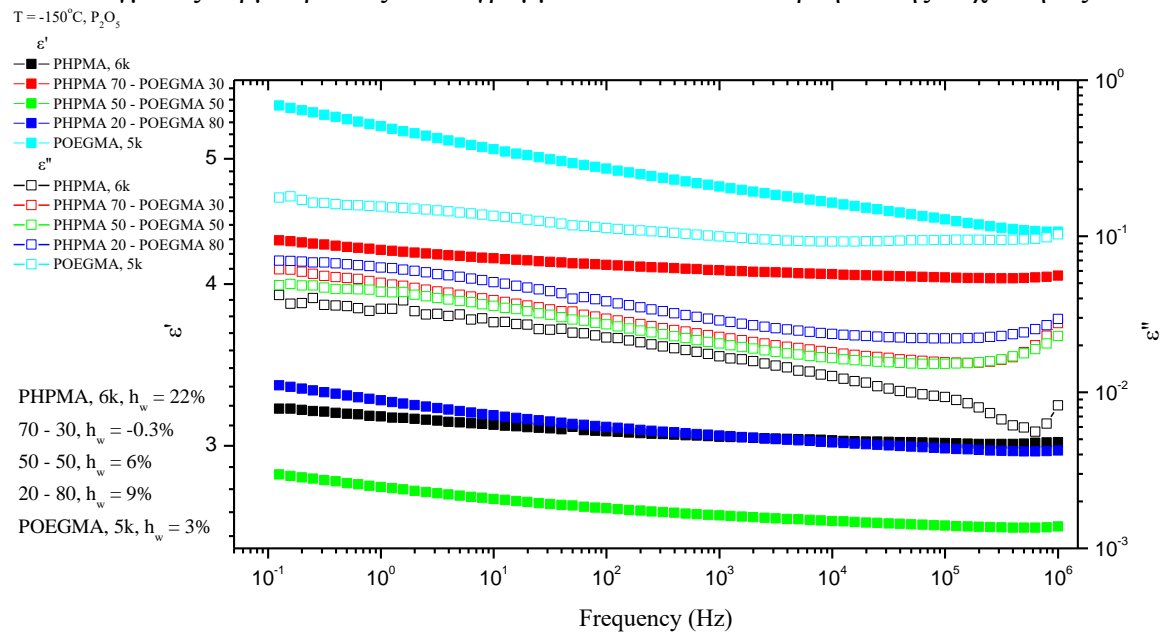
**Διάγραμμα 172.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 98%.

Εστιάζοντας στο παραπάνω θερμοκρασιακό εύρος (**Διάγραμμα 172**) και παρατηρώντας τις διηλεκτρικές απώλειες, στους  $-60^\circ\text{C}$ , η κλίση αλλάζει και παρατηρείται μια κορυφή σε μεσαίες συχνότητες. Αυτή η κορυφή αφορά την αλλαγή φάσης στην υαλώδη κατάσταση ( $T_g = -72^\circ\text{C}$ , DSC).

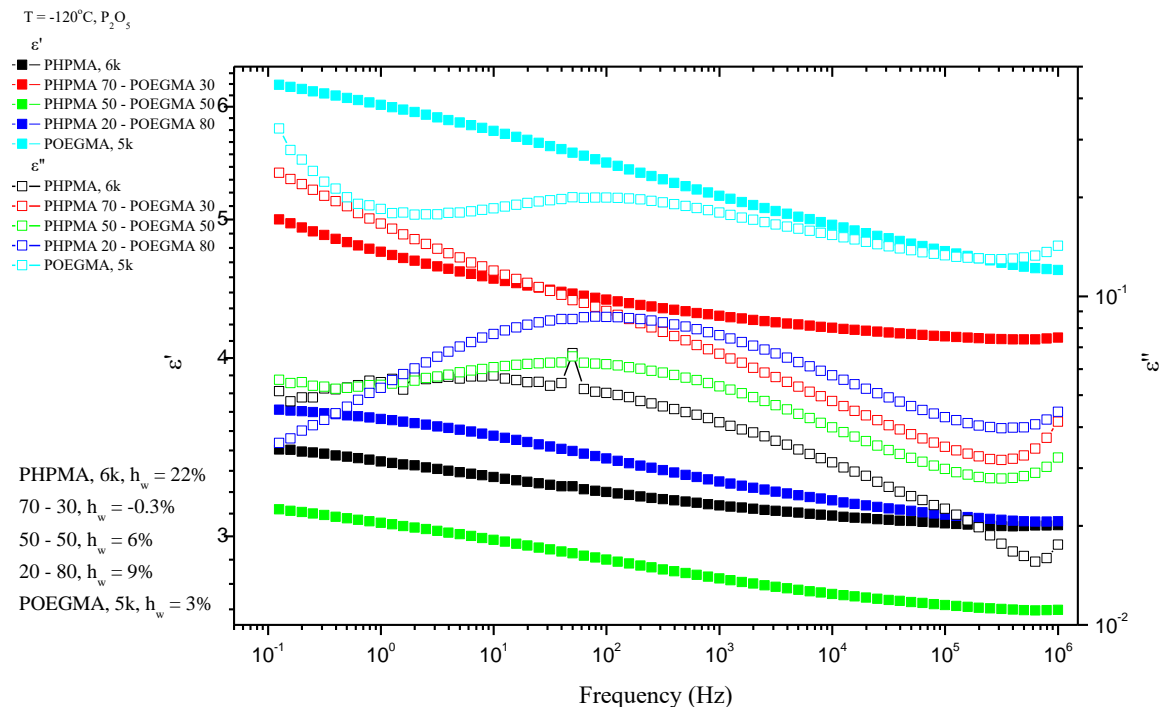
## 6.2.6 Συγκριτικά διαγράμματα όλων των δοκιμίων

### 6.2.6.1 Ξηρά δοκίμια

Για τη σχετική υγρασία από το πεντοξείδιο κατασκευάστηκαν σε κοινά διαγράμματα και σε επιλεγμένες θερμοκρασίες τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας.

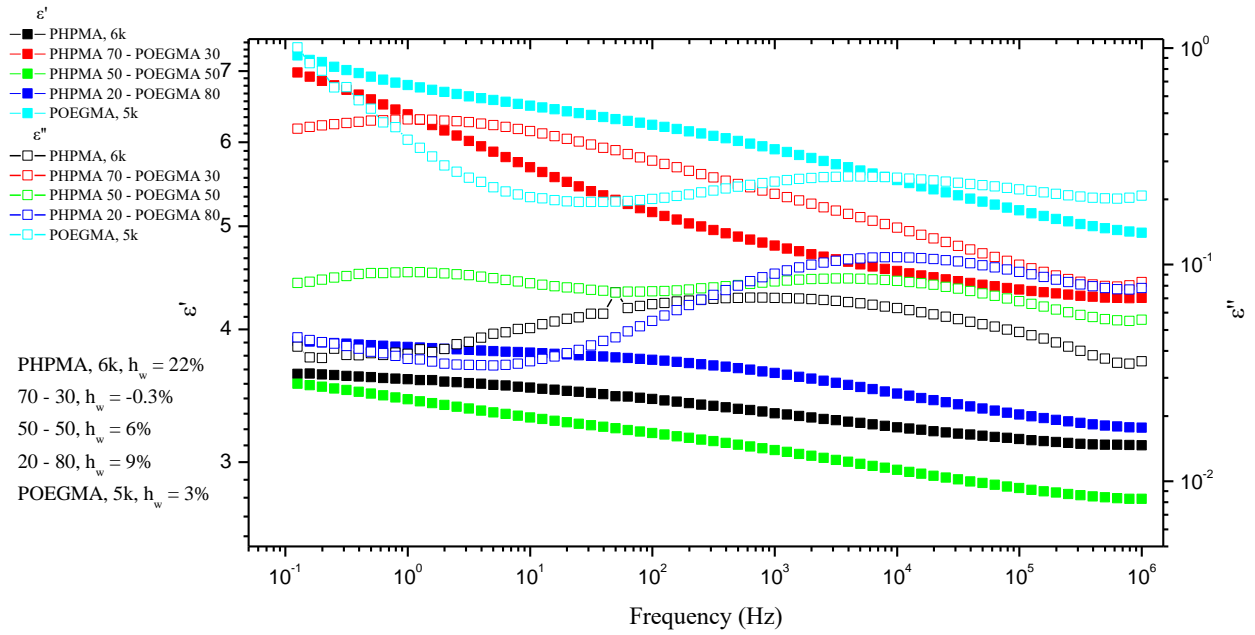


**Διάγραμμα 173.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για  $T = -150^\circ\text{C}$ .



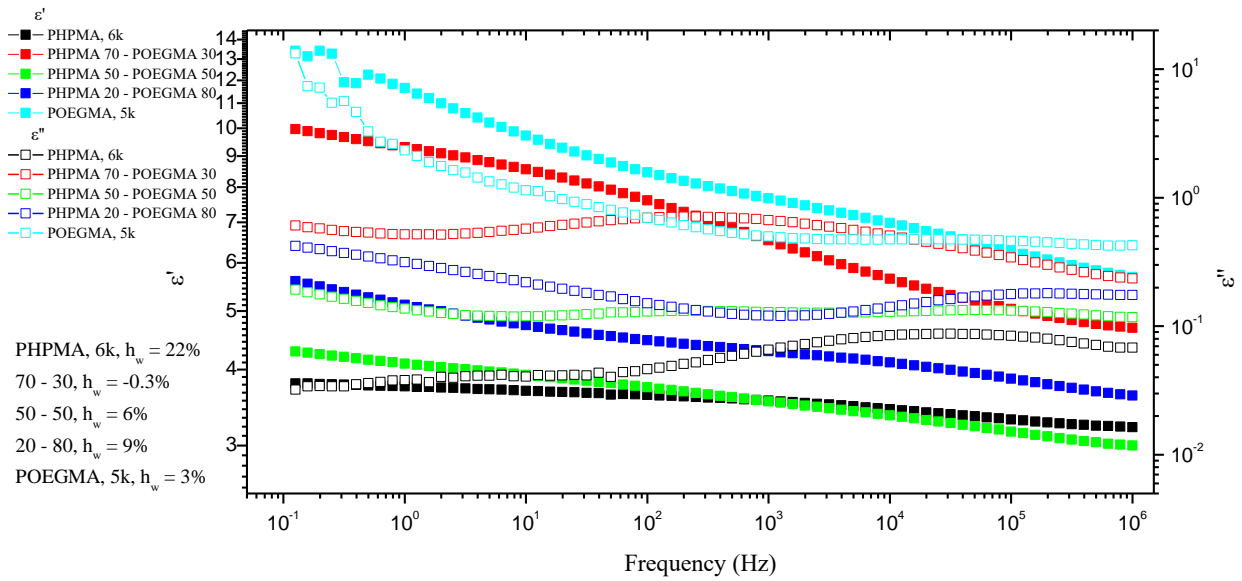
**Διάγραμμα 174.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για  $T = -120^\circ\text{C}$ .

T = -90°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



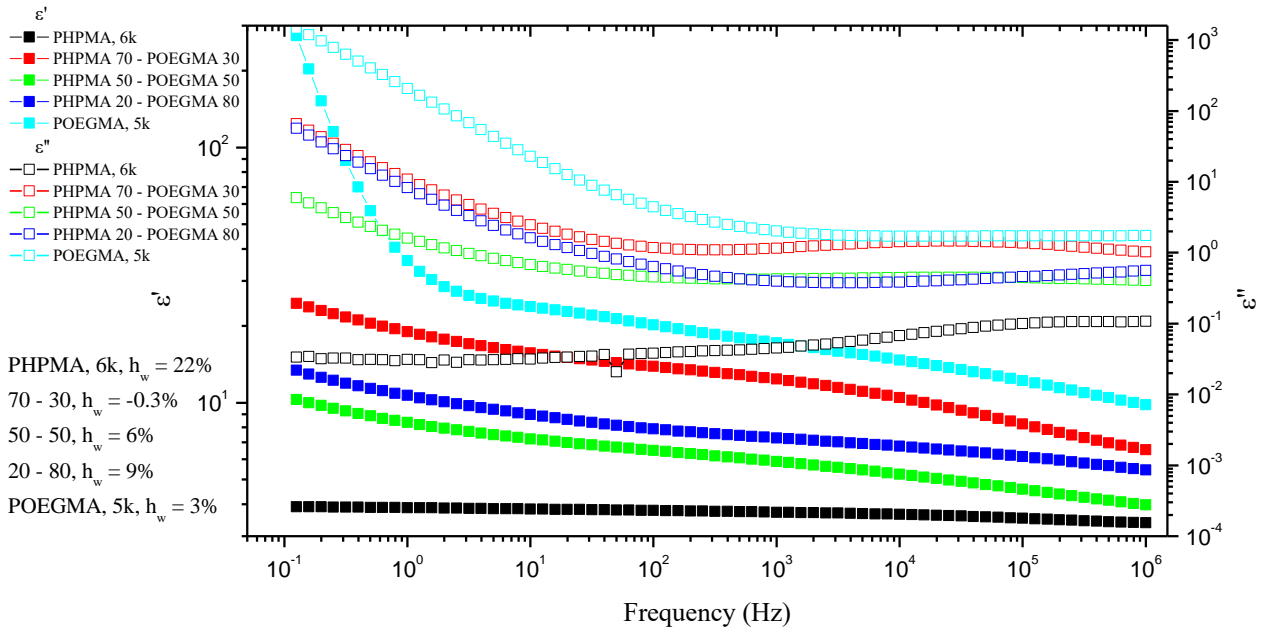
**Διάγραμμα 175.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για T = -90°C.

T = -60°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



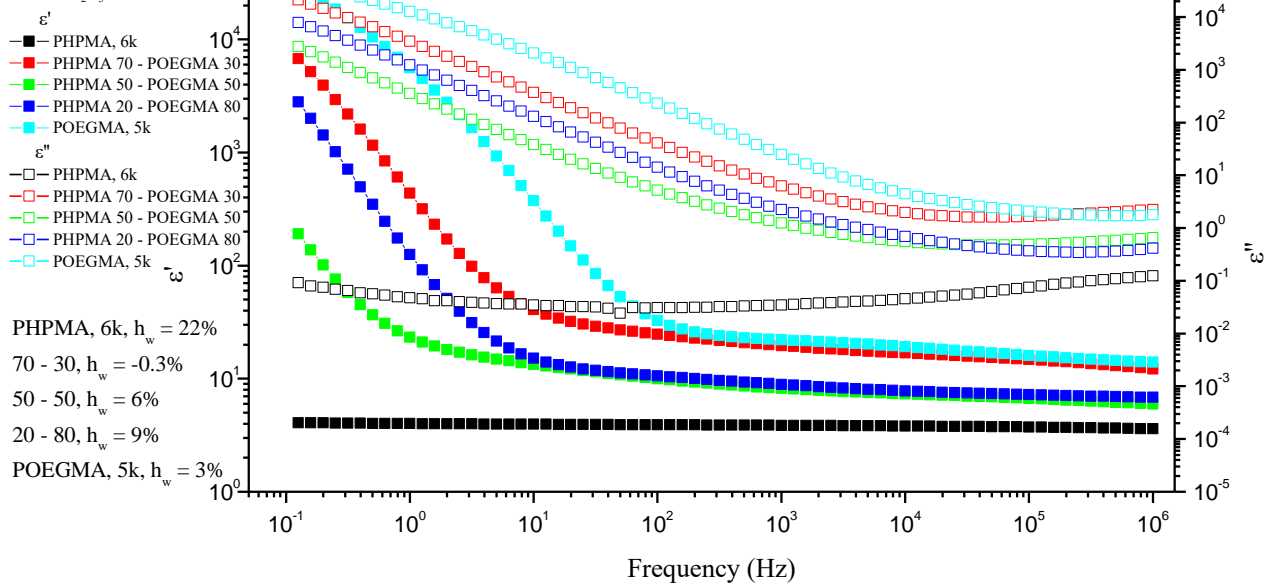
**Διάγραμμα 176.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για T = -60°C.

$T = -30^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$



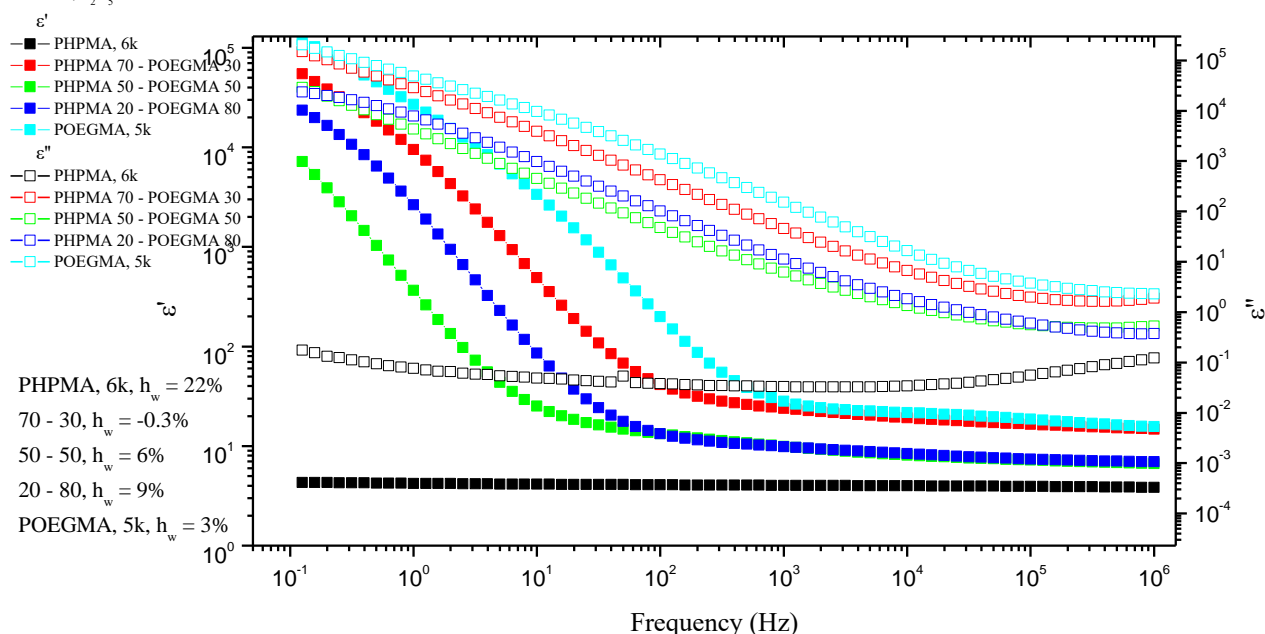
**Διάγραμμα 177.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .

$T = 0^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$



**Διάγραμμα 178.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ξηρά δοκίμια για  $T = 0^{\circ}\text{C}$ .

T = 20°C, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



**Διάγραμμα 179.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα ζηρά δοκίμια για  $T = 20^\circ\text{C}$ .

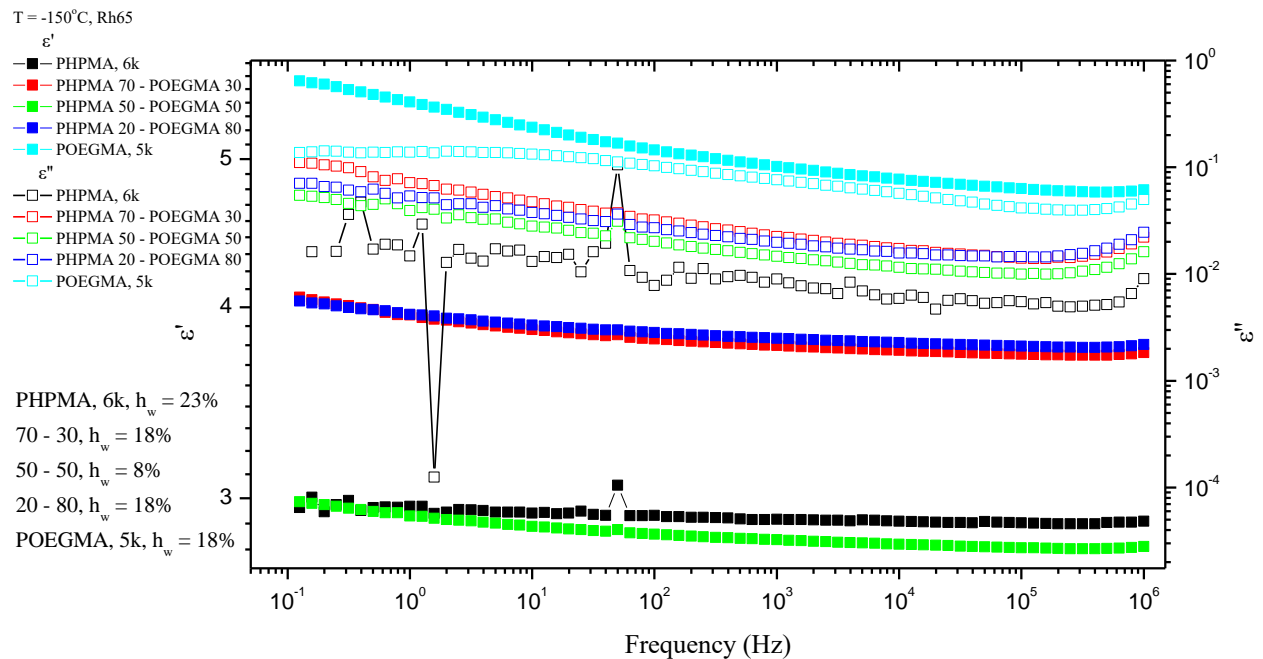
Από τα παραπάνω διαγράμματα (**Διαγράμματα 173 – 179**) αυτής της υποενότητας, συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα είναι :

- σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $-150^\circ\text{C}$  έως  $-120^\circ\text{C}$ ), το PHPMA εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές διηλεκτρικών απωλειών ενώ το PEOGMA τις υψηλότερες. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, όλα τα δοκίμια εμφανίζουν το γρήγορο δευτερεύον μηχανισμό  $\gamma$  και τον αργό δευτερεύον μηχανισμό  $\beta$ . Ο  $\beta$  μηχανισμός του PEOGMA εμφανίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες από αυτόν του PHPMA οπότε είναι πιο γρήγορος.
- με αύξηση της θερμοκρασίας ( $-90^\circ\text{C}$  έως  $-60^\circ\text{C}$ ) στα διηλεκτρικά φάσματα όλων των δοκιμίων παρατηρείται ο μηχανισμός  $\beta$  ενώ στο δοκίμιο του PHPMA και στα δοκίμια όλων των συμπολυμερών (50/50, 70/30, 20/30) στο παράθυρο παραμένει ο μηχανισμός  $\gamma$ . Επίσης το συμπολυμερές 50/50 εμφανίζει το μηχανισμό  $\alpha$  στους  $-60^\circ\text{C}$ .
- με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει πλέον και για το PEOGMA, 5k ο μηχανισμός  $\gamma$  μόνιμα στο παράθυρο ενώ όλα τα δοκίμια, εκτός του PHPMA, έχουν δώσει το μηχανισμό  $\alpha$ .

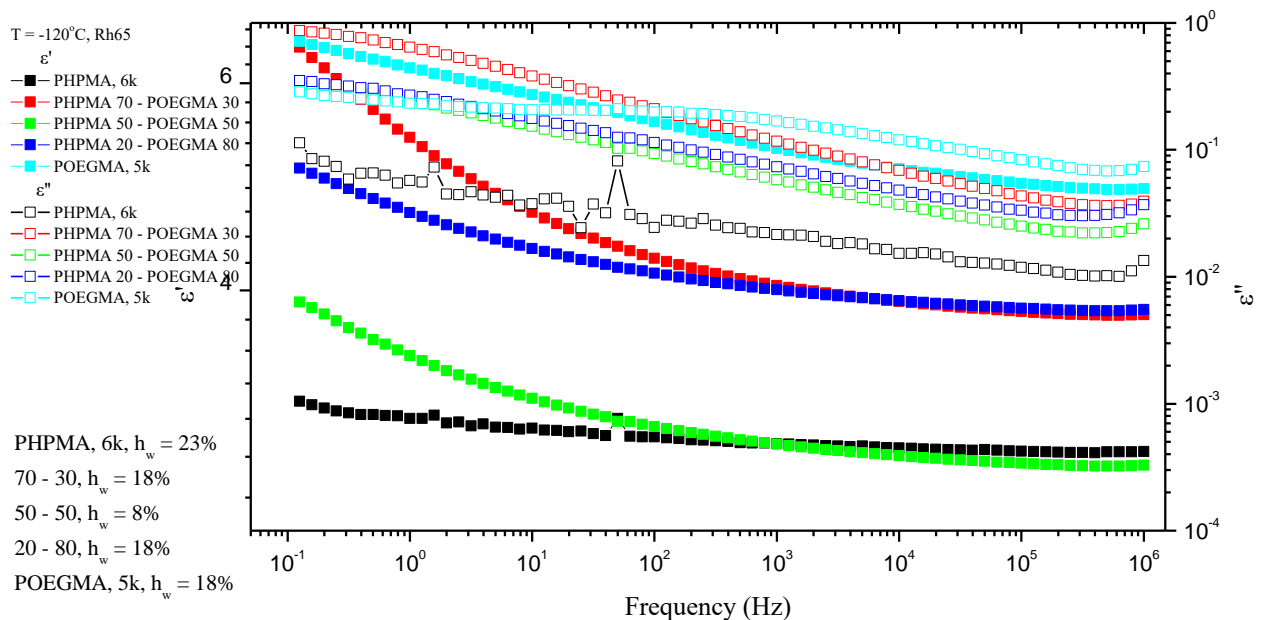


### 6.2.6.2 Σχετική υγρασία 65%

Για τη σχετική υγρασία 65% κατασκευάστηκαν σε κοινά διαγράμματα και σε επιλεγμένες θερμοκρασίες τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα 180.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -150^\circ\text{C}$ .

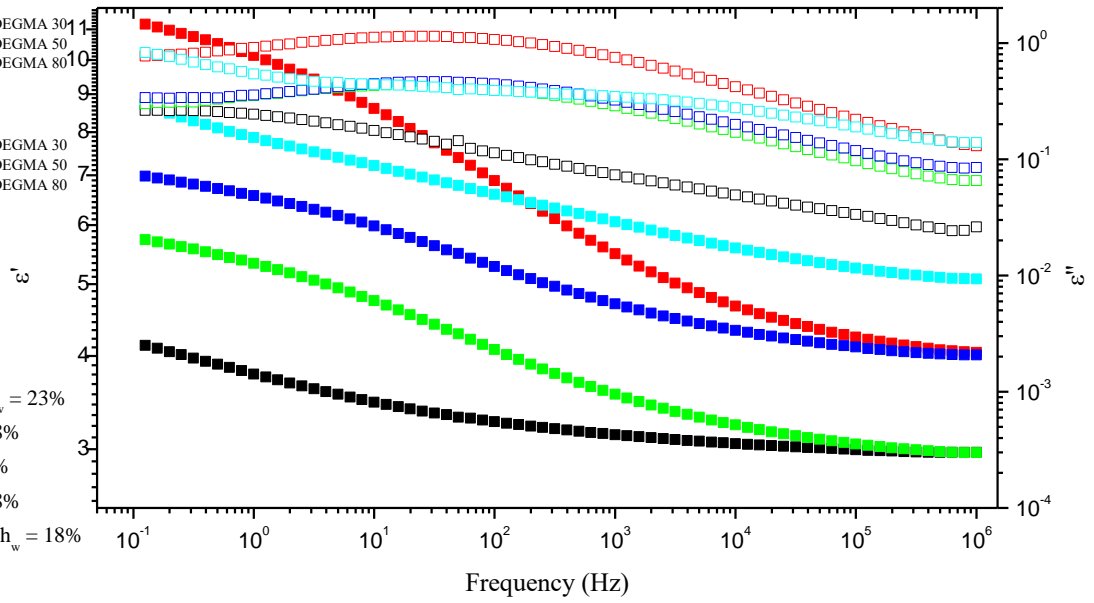


**Διάγραμμα 181.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -120^\circ\text{C}$ .

T = -90°C, Rh65

- $\epsilon'$   
 -■- PHPMA, 6k  
 -■- PHPMA 70 - POEGMA 30  
 -■- PHPMA 50 - POEGMA 50  
 -■- PHPMA 20 - POEGMA 80  
 -■- POEGMA, 5k  
 $\epsilon''$   
 -□- PHPMA, 6k  
 -□- PHPMA 70 - POEGMA 30  
 -□- PHPMA 50 - POEGMA 50  
 -□- PHPMA 20 - POEGMA 80  
 -□- POEGMA, 5k

- PHPMA, 6k,  $h_w = 23\%$   
 70 - 30,  $h_w = 18\%$   
 50 - 50,  $h_w = 8\%$   
 20 - 80,  $h_w = 18\%$   
 POEGMA, 5k,  $h_w = 18\%$

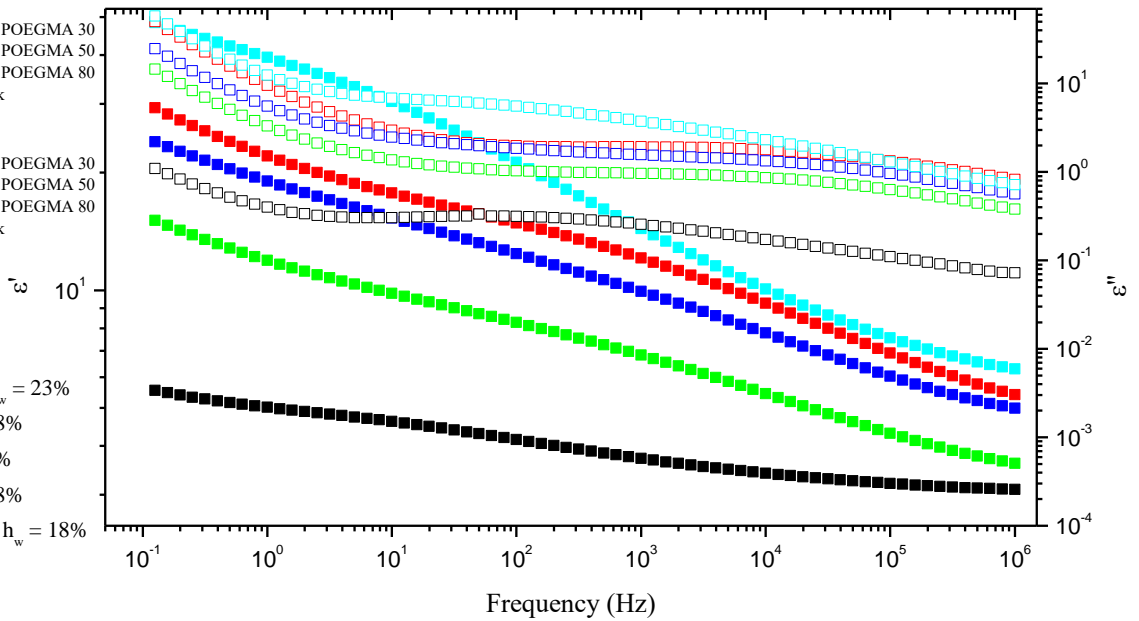


**Διάγραμμα 182.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -90^\circ\text{C}$ .

T = -60°C, Rh65

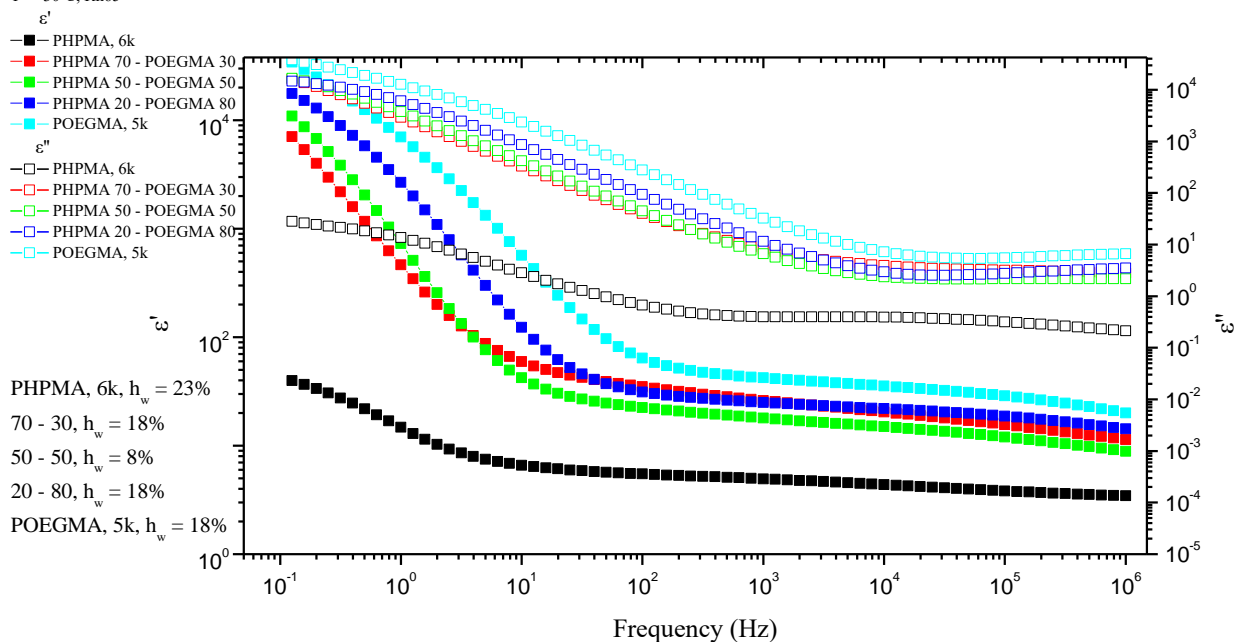
- $\epsilon'$   
 -■- PHPMA, 6k  
 -■- PHPMA 70 - POEGMA 30  
 -■- PHPMA 50 - POEGMA 50  
 -■- PHPMA 20 - POEGMA 80  
 -■- POEGMA, 5k  
 $\epsilon''$   
 -□- PHPMA, 6k  
 -□- PHPMA 70 - POEGMA 30  
 -□- PHPMA 50 - POEGMA 50  
 -□- PHPMA 20 - POEGMA 80  
 -□- POEGMA, 5k

- PHPMA, 6k,  $h_w = 23\%$   
 70 - 30,  $h_w = 18\%$   
 50 - 50,  $h_w = 8\%$   
 20 - 80,  $h_w = 18\%$   
 POEGMA, 5k,  $h_w = 18\%$



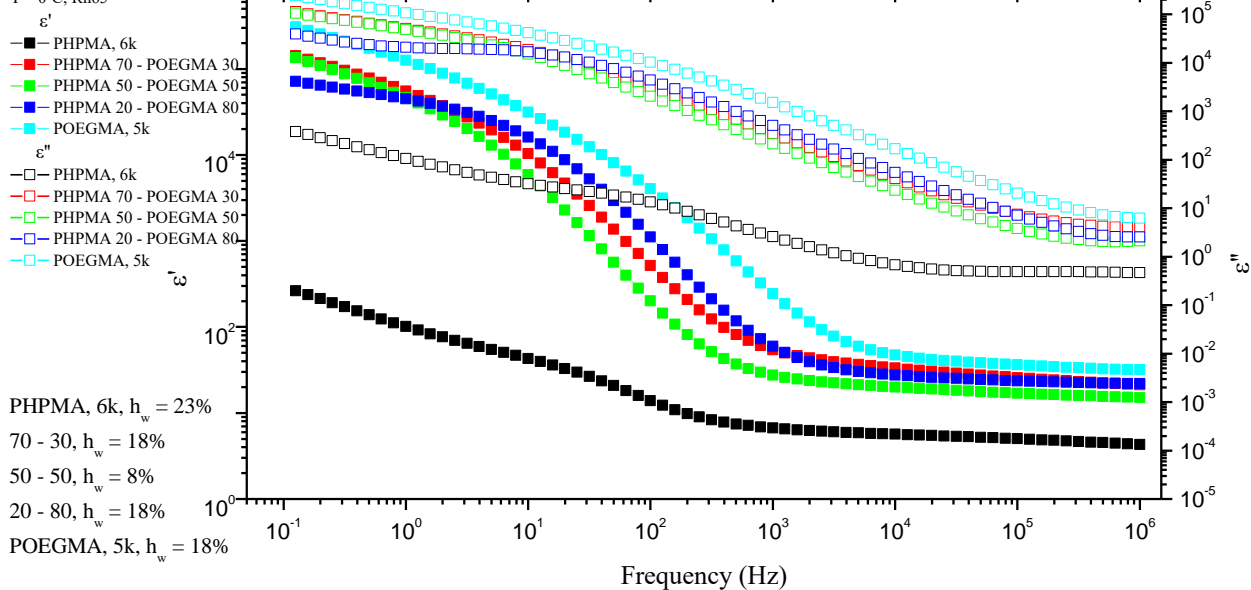
**Διάγραμμα 183.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -60^\circ\text{C}$ .

T = -30°C, Rh65

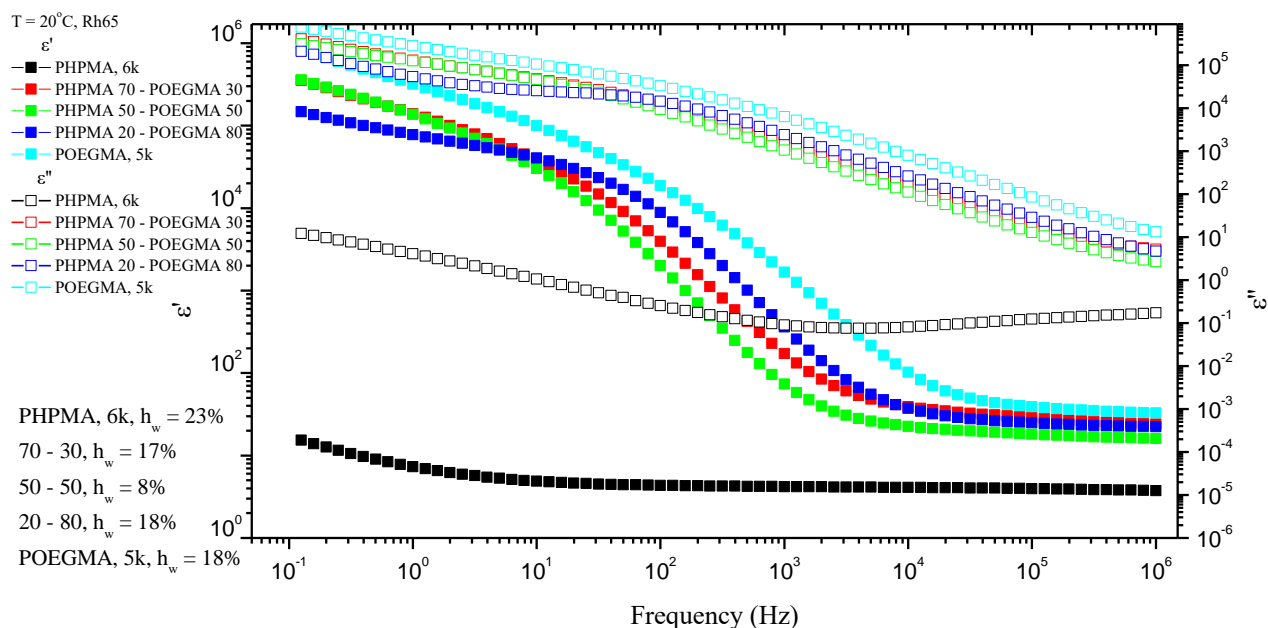


**Διάγραμμα 184.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -30^\circ\text{C}$ .

T = 0°C, Rh65



**Διάγραμμα 185.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = 0^\circ\text{C}$ .



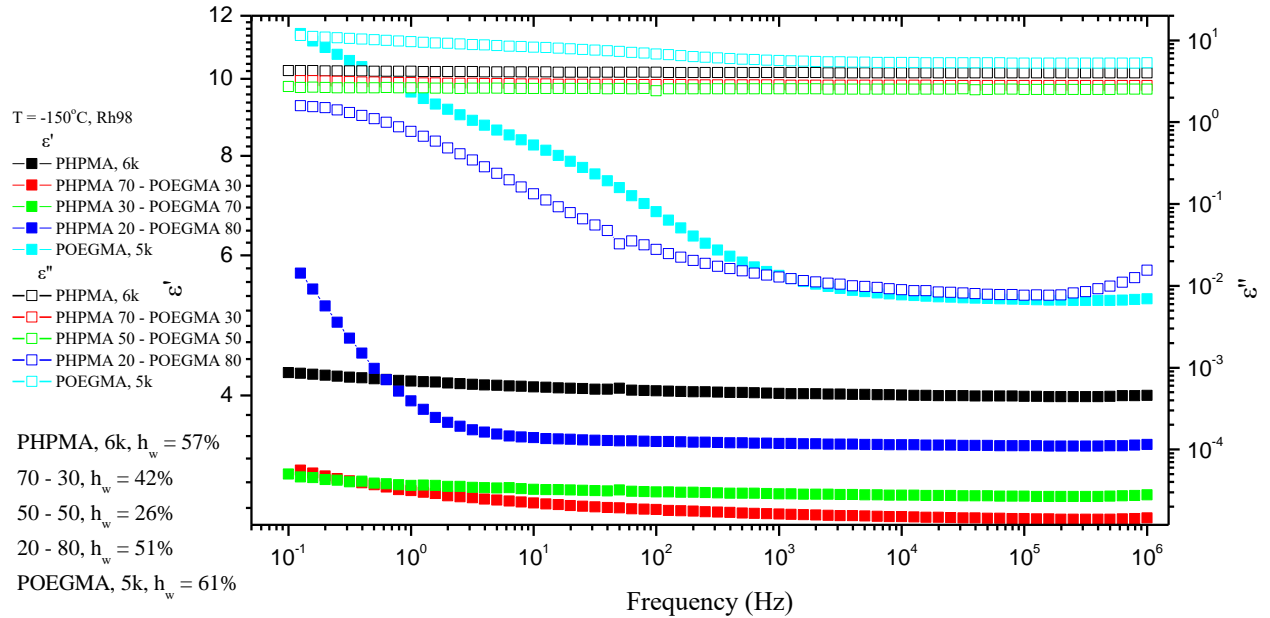
**Διάγραμμα 186.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Για τη σχετική υγρασία 65%, με βάση τα παραπάνω διαγράμματα (**Διαγράμματα 180 – 186**), προκύπτουν τα εξής :

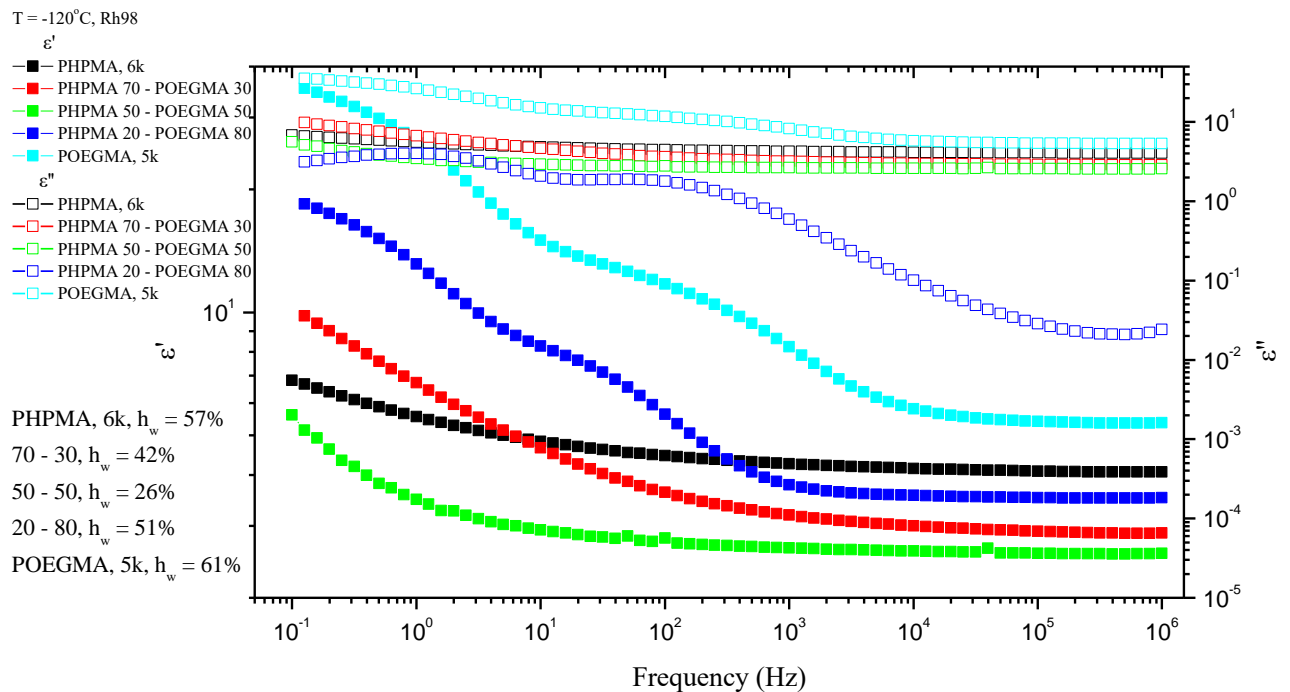
- σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $-150^\circ\text{C}$  έως  $-120^\circ\text{C}$ ) όλα τα δοκίμια έχουν εμφανίσει το μηχανισμό I, ο οποίος μπορεί να αντιστοιχιστεί με το μηχανισμό  $\gamma$  των ξηρών δοκιμίων.
- σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ( $-90^\circ\text{C}$  έως  $-60^\circ\text{C}$ ) όλα τα δοκίμια έχουν δώσει το μηχανισμό II ενώ το POEGMA, 5k έχει δώσει και το μηχανισμό III. Σε αντιστοιχία με τα ξηρά δοκίμια, ο μηχανισμός II μπορεί να προσομοιαστεί με το μηχανισμό  $\beta$ , ενώ ο III με τον  $\alpha$ . Και σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός II εμφανίζεται για το δοκίμιο PHPMA στη μεγαλύτερη θερμοκρασία, συνεπώς είναι και ο πιο αργός από τους μηχανισμούς II.
- με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ( $-30^\circ\text{C}$  και πάνω) σε όλα τα δοκίμια ο μηχανισμός III έχει εμφανιστεί στο παράθυρο.

### 6.2.6.3 Σχετική υγρασία 98%

Για τη σχετική υγρασία 98% κατασκευάστηκαν σε κοινά διαγράμματα και σε επιλεγμένες θερμοκρασίες τα διαγράμματα  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$  συναρτήσει της συχνότητας.

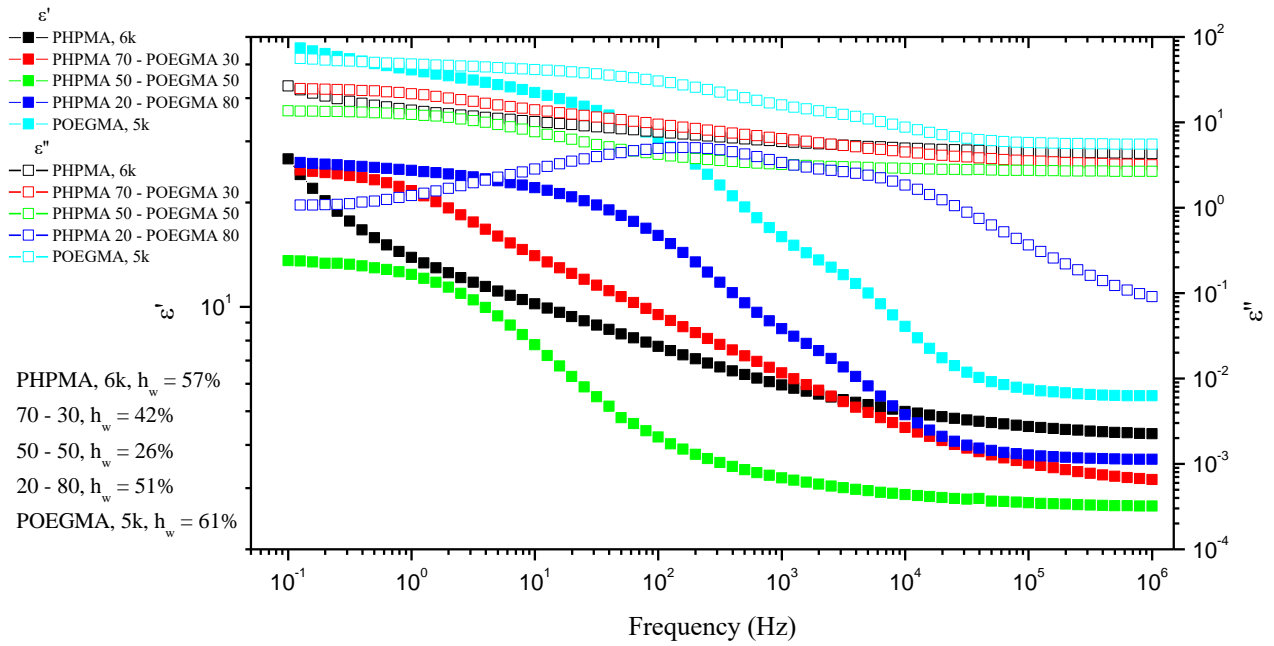


**Διάγραμμα 187.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -150^{\circ}\text{C}$ .

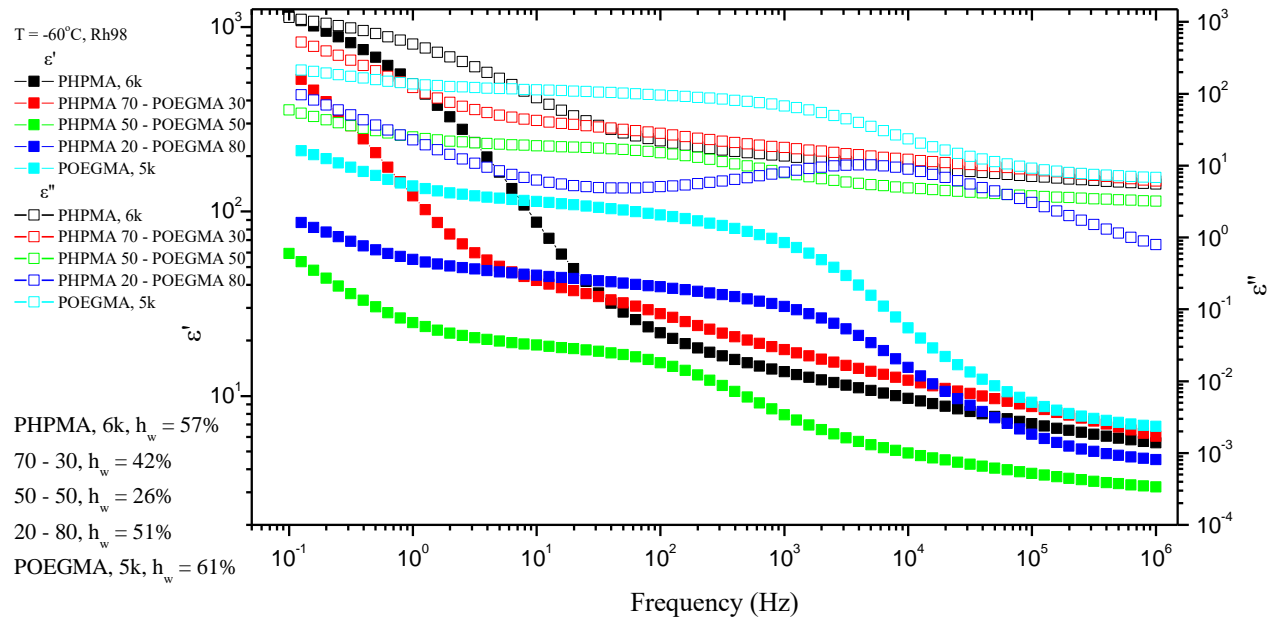


**Διάγραμμα 188.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -120^{\circ}\text{C}$ .

T = -90°C, Rh98

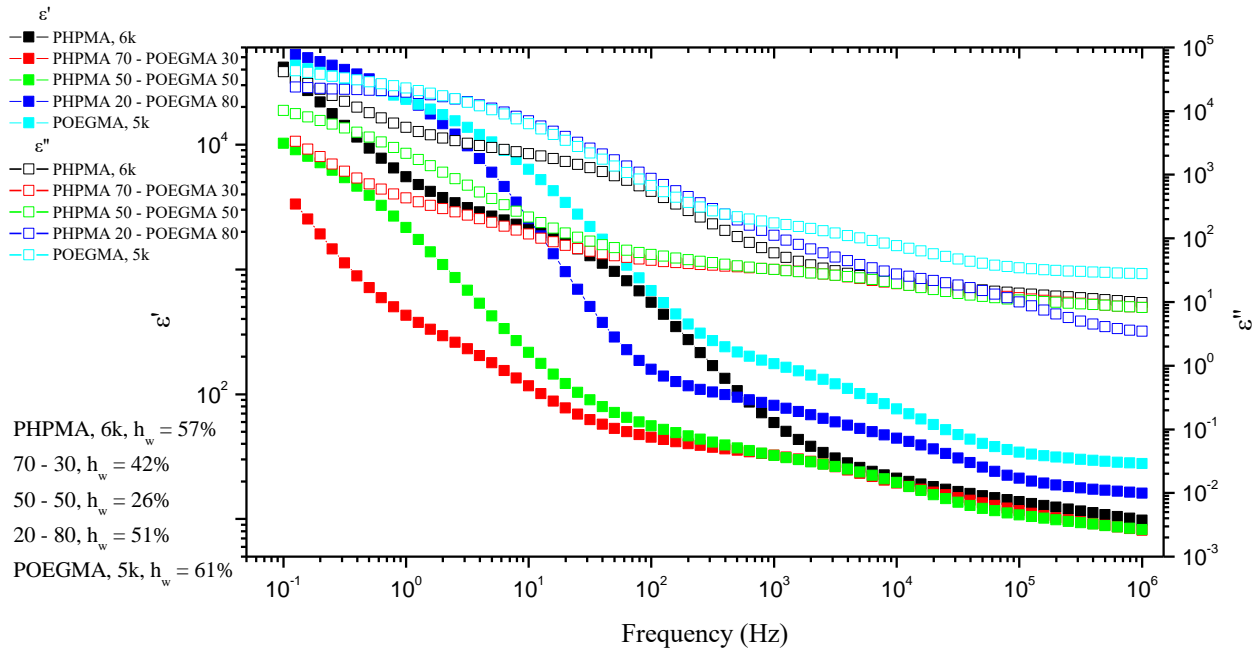


**Διάγραμμα 189.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -90^\circ\text{C}$ .



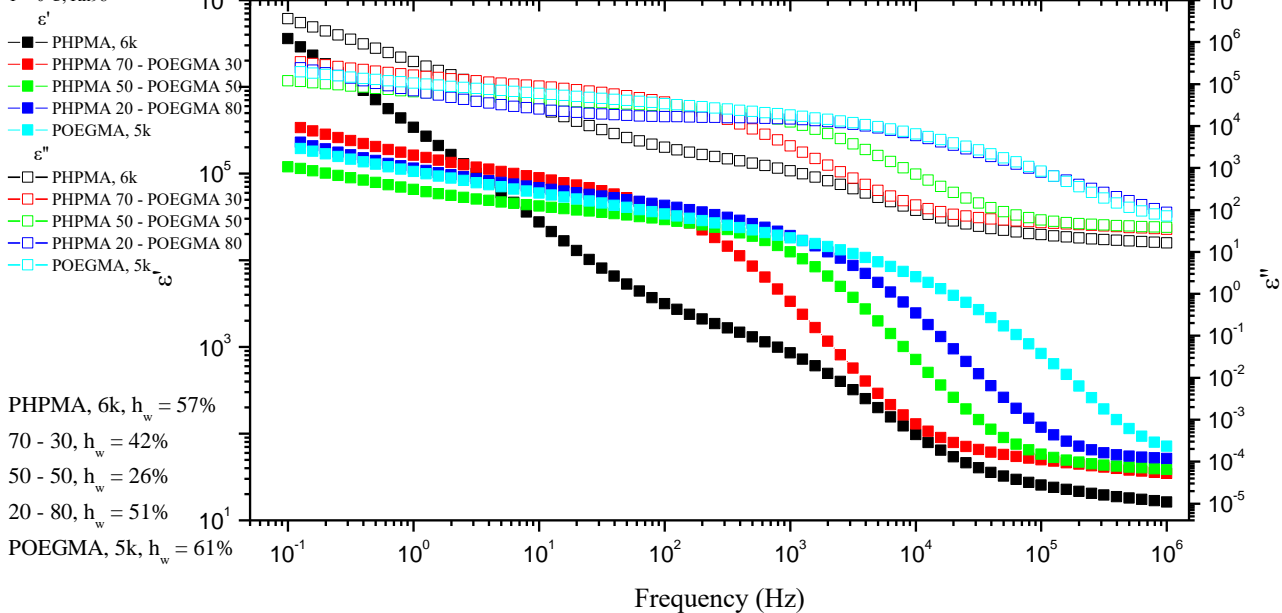
**Διάγραμμα 190.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -60^\circ\text{C}$ .

T = -30°C, Rh98

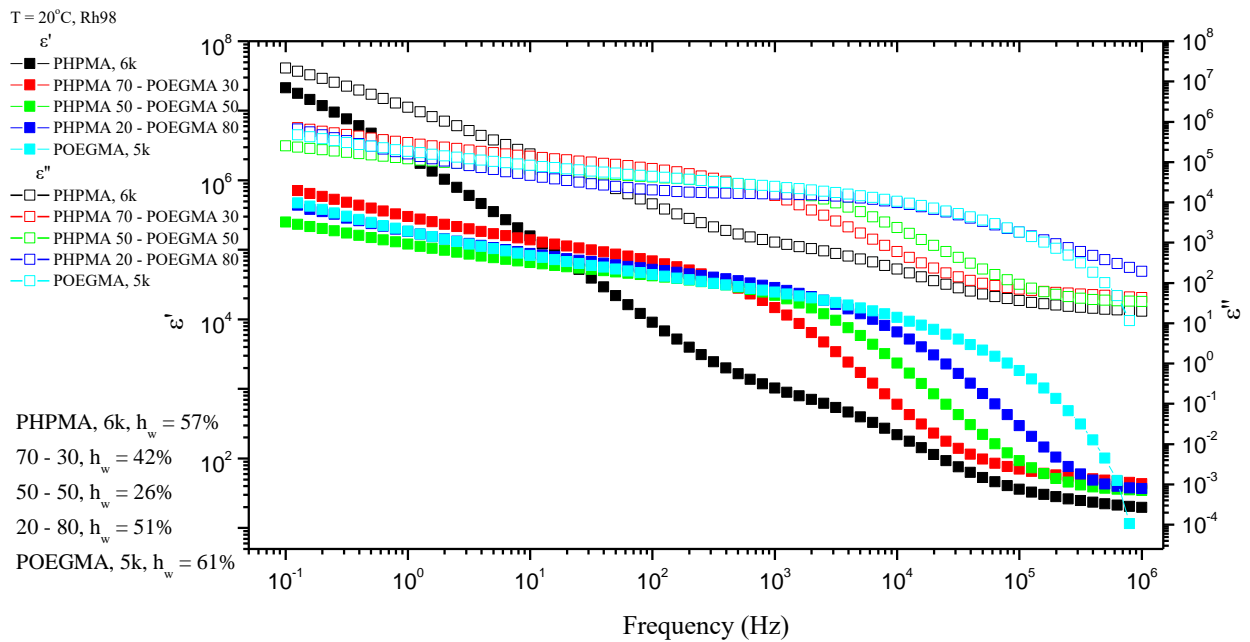


**Διάγραμμα 191.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -30^\circ\text{C}$ .

T = 0°C, Rh98



**Διάγραμμα 192.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = 0^\circ\text{C}$ .



**Διάγραμμα 193.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για όλα τα δοκίμια της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Για τη σχετική υγρασία 98% και με βάση τα παραπάνω συγκεντρωτικά διαγράμματα (Διαγράμματα 187 – 193), προκύπτουν τα εξής :

- σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $-150^\circ\text{C}$  έως  $-120^\circ\text{C}$ ) όλα τα δοκίμια εμφανίζουν το μηχανισμό I, ο οποίος σε αντιστοιχία με τα ξηρά δοκίμια αντιστοιχεί στο μηχανισμό γ.
- από τους  $-90^\circ\text{C}$  και μετά όλα τα δοκίμια έχουν δώσει το μηχανισμό II (κατά αντιστοιχία με τα ξηρά δοκίμια ο β) όπου σε αυτή την περίπτωση το POEGMA, 5k και το συμπολυμερές 20/80 θα τον δώσουν σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Με περαιτέρω αύξηση ( $-60^\circ\text{C}$ ) θα δώσουν και το μηχανισμό III (μηχανισμός α κατά αντιστοιχία με τα ξηρά δοκίμια).
- για τη σχετική υγρασία 98% παρατηρείται και ο μηχανισμός IV μεταξύ των θερμοκρασιών των  $-40^\circ\text{C}$  έως τους  $-10^\circ\text{C}$ , ο οποίος δεν εμφανίζεται ούτε στα ξηρά δοκίμια, ούτε στα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%. Σχετίζεται με την τήξη του νερού και εμφανίζεται μόνο στη σχετική υγρασία 98% καθώς (βάσει και των μετρήσεων της θερμοκρασιακής ράμπας) μόνο αυτά εμφανίζουν το φαινόμενο της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 7.1 Συμπεράσματα DSC

Για το ομοπολυμερές PHPMA, αύξηση του ποσοστού υδάτωσης οδηγούσε σε μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, δηλαδή πλαστικοποιούνταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης οι πλευρικές ομάδες – OH του ομοπολυμερούς αλληλεπιδρούσαν με το νερό και σχημάτιζαν δεσμούς υδρογόνου.

Για το ομοπολυμερές POEGMA η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι ανεξάρτητη τόσο του ποσοστού υδάτωσης όσο και του μοριακού βάρους.

Ανεξαρτήτου ποσοστού υδάτωσης, παρατηρείται πως όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του PHPMA στα συμπολυμερή τόσο αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, λόγω της υδροφοβικότητας του PHPMA. Για τα δύο συμπολυμερή με το διαφορετικό μοριακό βάρος στο PHPMA, 50 – 50 και 30 – 70, το συμπολυμερές όπου το PHPMA έχει το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, δηλαδή το 30 – 70, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης το οποίο οφείλεται και πάλι στο γεγονός πως το PHPMA είναι υδρόφοβο.

Όλα τα δοκίμια, παρουσίασαν φαινόμενα κρυστάλλωσης κατά την ψύξη μόνο για τη σχετική υγρασία 98%, ενώ κατά τις θερμάνσεις εμφανίστηκαν φαινόμενα ψυχρής κρυστάλλωσης ακολουθούμενα από φαινόμενα τήξης.

Από τις μετρήσεις DSC, για όλα τα συμπολυμερή, προκύπτει πως όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης τους, τόσο πιο πολύ μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ενώ αντίστοιχα η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ( $\Delta C_p$ ) αυξάνεται.

### 7.2 Συμπεράσματα DRS

Στα ξηρά δοκίμια παρατηρήθηκαν τρεις μηχανισμοί. Οι δύο πρώτοι, ήταν δευτερεύοντες μηχανισμοί ( $\gamma$  και  $\beta$ ) και παρατηρούνταν πάντα πριν την υαλώδη μετάβαση. Ο τρίτος μηχανισμός, που είναι και ο κύριος μηχανισμός  $\alpha$ , εμφανιζόταν μετά την υαλώδη μετάβαση πάντα.

Στα υδατωμένα δοκίμια που προήλθαν από τη σχετική υγρασία 65% παρατηρήθηκαν οι μηχανισμοί I, II και III και εμφανίζονταν με τη σειρά από τις χαμηλότερες σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι μηχανισμοί I και II εμφανίζονταν πρώτοι και ο μηχανισμός I παρέμενε σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα. Μετά την υαλώδη μετάβαση εμφανιζόταν ο μηχανισμός III. Υπάρχει δηλαδή αντιστοιχία των I, II και III με τους  $\gamma$ ,  $\beta$  και  $\alpha$  των ξηρών δοκιμίων.

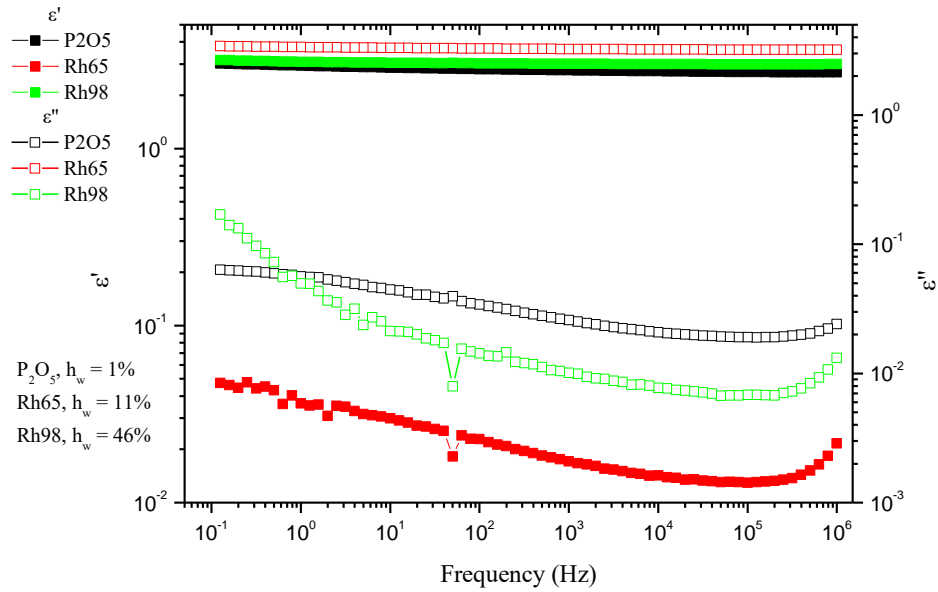
Για τα υδατωμένα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%, παρατηρήθηκαν τέσσερις μηχανισμοί, οι I, II, III και IV. Πρώτα εμφανίζονταν ο I σε χαμηλές συχνότητες και θερμοκρασίες και παρέμενε σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα. Τον ακολουθούσε ο II και εμφανίζονταν και οι δύο πάντα πριν την υαλώδη μετάβαση. Μετά την υαλώδη μετάβαση εμφανίζονταν ο μηχανισμός III ο οποίος ξεκινούσε από χαμηλές συχνότητες και με αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπιζόταν δεξιά του διαγράμματος. Μέχρι στιγμής ακολουθείται πάλι όμοια λογική στους μηχανισμούς, με αυτούς που παρατηρούνταν στα ξηρά δοκίμια. Εδώ η διαφορά αφορούσε το μηχανισμό IV, ο οποίος εισέρχονταν από τους  $-40^\circ\text{C}$  και παρέμενε μέχρι και τους  $-10^\circ\text{C}$ . Είναι ένας μηχανισμός, ο οποίος αφορά την τήξη του νερού και με αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονταν σε υψηλότερες συχνότητες (μετατόπιση προς τα δεξιά). Όλα τα δοκίμια που προήλθαν από τη σχετική υγρασία 98%, εμφανίζουν το φαινόμενο της κρυστάλλωσης κατά την ψύξη, η οποία αποτυπώνονταν ως απότομη αλλαγή των διηλεκτρικών σταθερών  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ , για όλες τις συχνότητες κατά τις μετρήσεις ράμπας.

Σε όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου, τα συμπεράσματα για την υαλώδη μετάβαση, την κρυστάλλωση και την τήξη του νερού συμφωνούν με αυτά της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

# ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ DRS

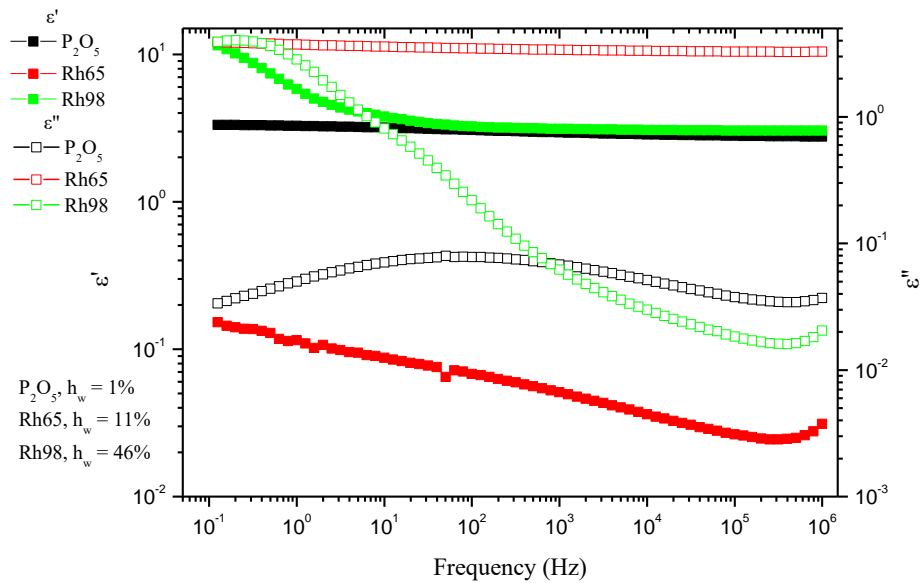
## A.1 Συμπολυμερές 30/70

PHPMA 30 - POEGMA 70, T = -150°C



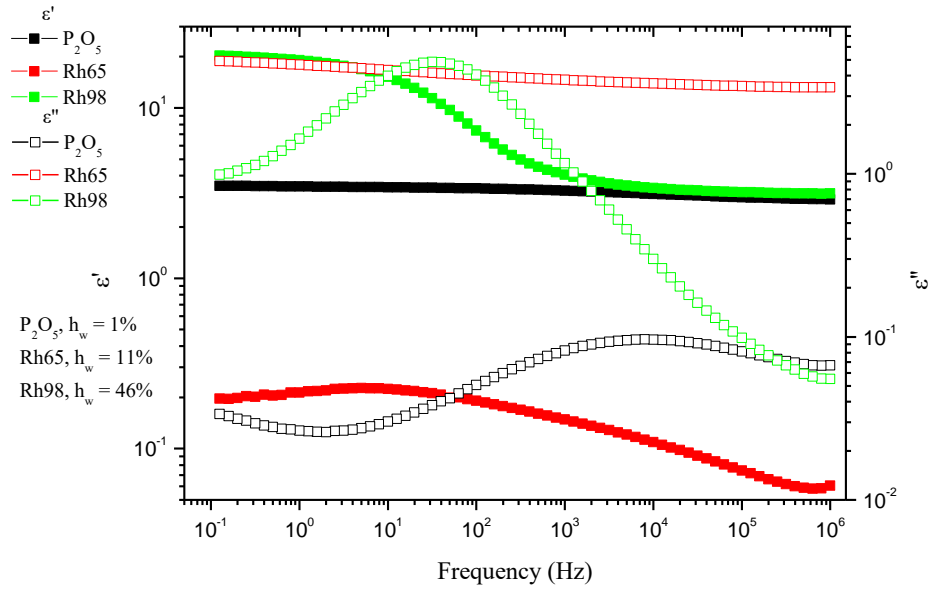
**Διάγραμμα A.1. 1.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για T = -150°C του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 30 - POEGMA 70, T = -120°C



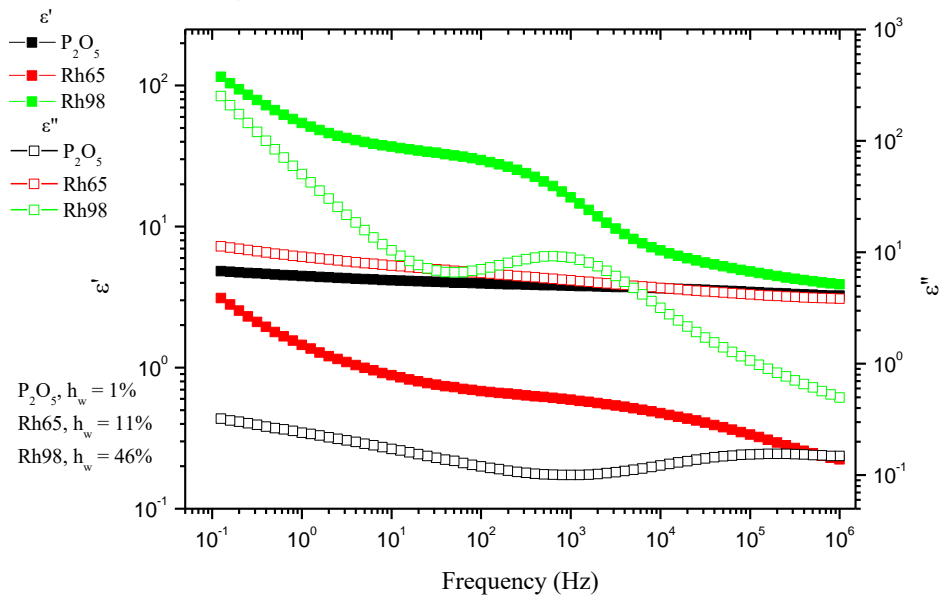
**Διάγραμμα A.1. 2.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για T = -120°C του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

PHPMA 30 - POEGMA 70,  $T = -90^{\circ}\text{C}$

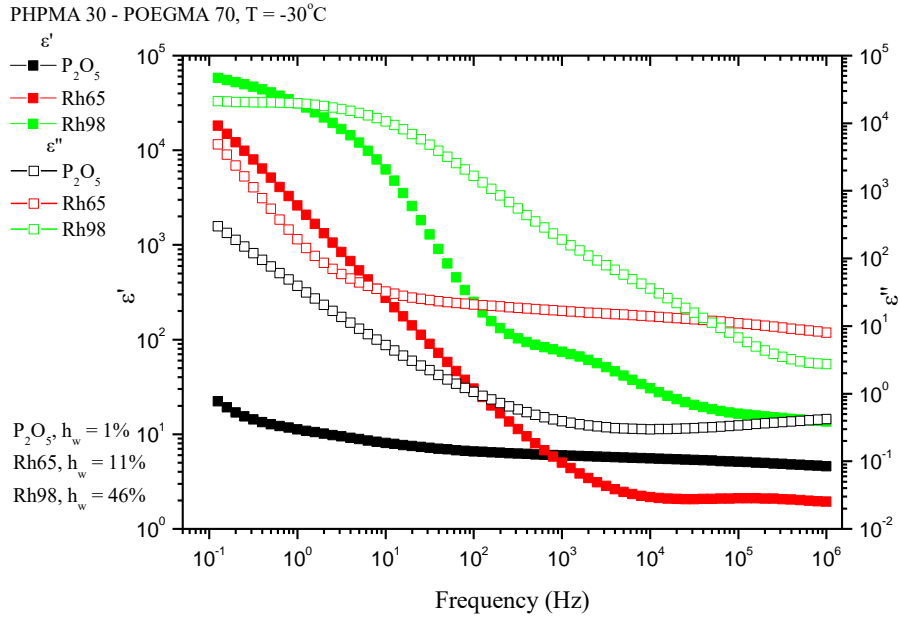


**Διάγραμμα Α.1. 3.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για  $T = -90^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.

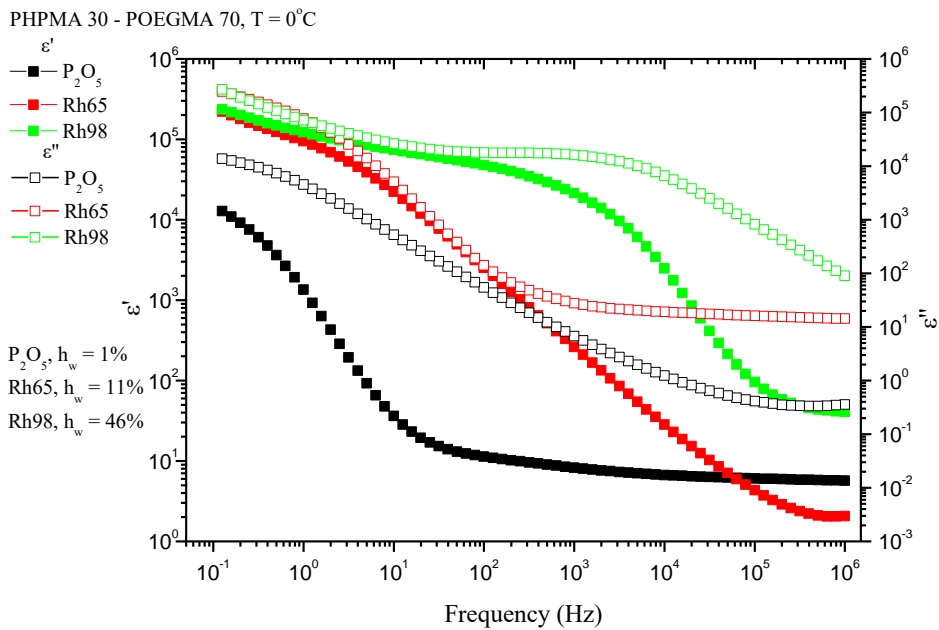
PHPMA 30 - POEGMA 70,  $T = -60^{\circ}\text{C}$



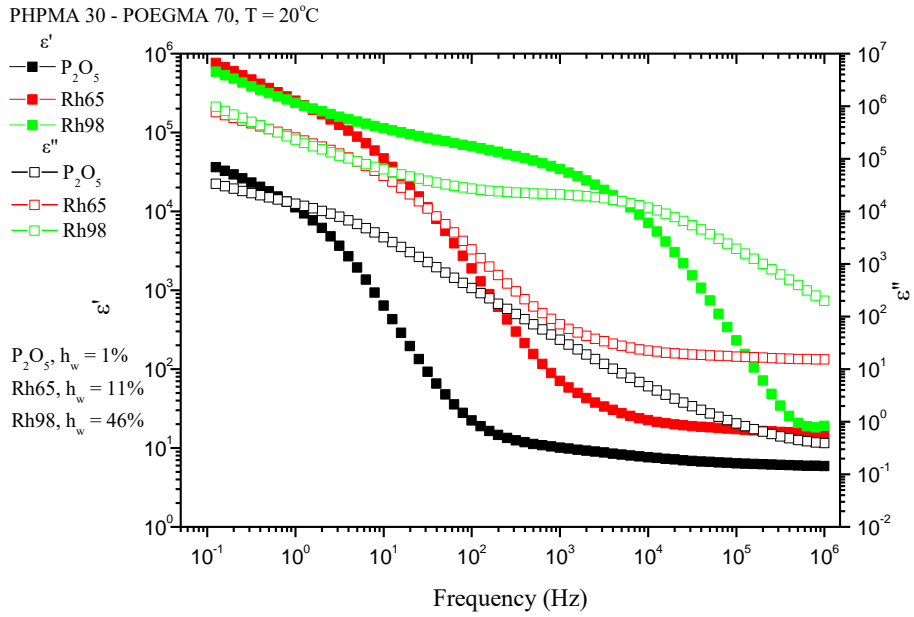
**Διάγραμμα Α.1. 4.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για  $T = -60^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



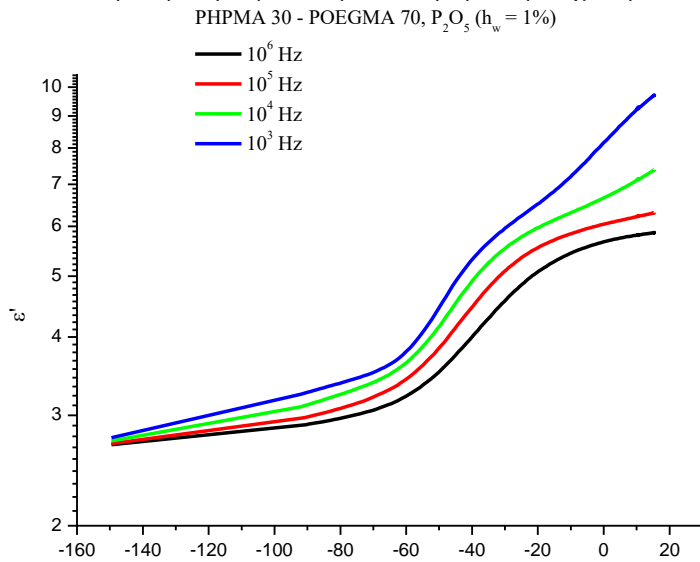
**Διάγραμμα Α.1. 5.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για  $T = -30^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



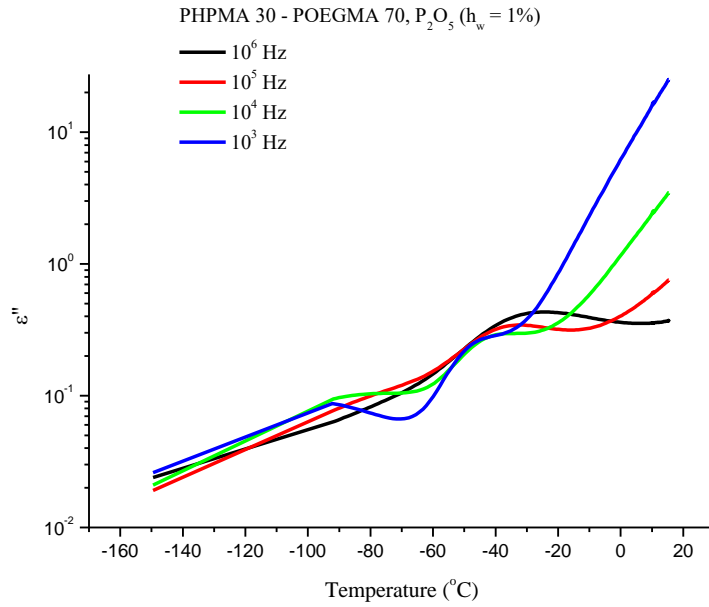
**Διάγραμμα Α.1. 6.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για  $T = 0^{\circ}\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας.



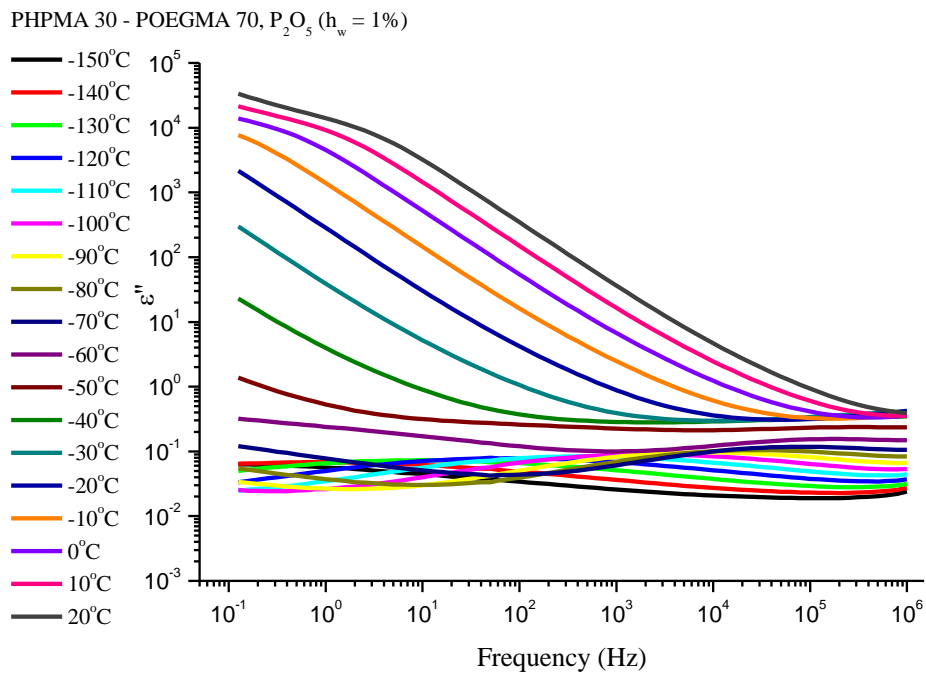
**Διάγραμμα Α.1. 7.** Ισόθερμο διάγραμμα του 30/70 για  $T = 20^\circ\text{C}$  του πραγματικού,  $\epsilon'$ , και του φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας.



**Διάγραμμα Α.1. 8.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^\circ\text{C}$  στους  $-150^\circ\text{C}$ .

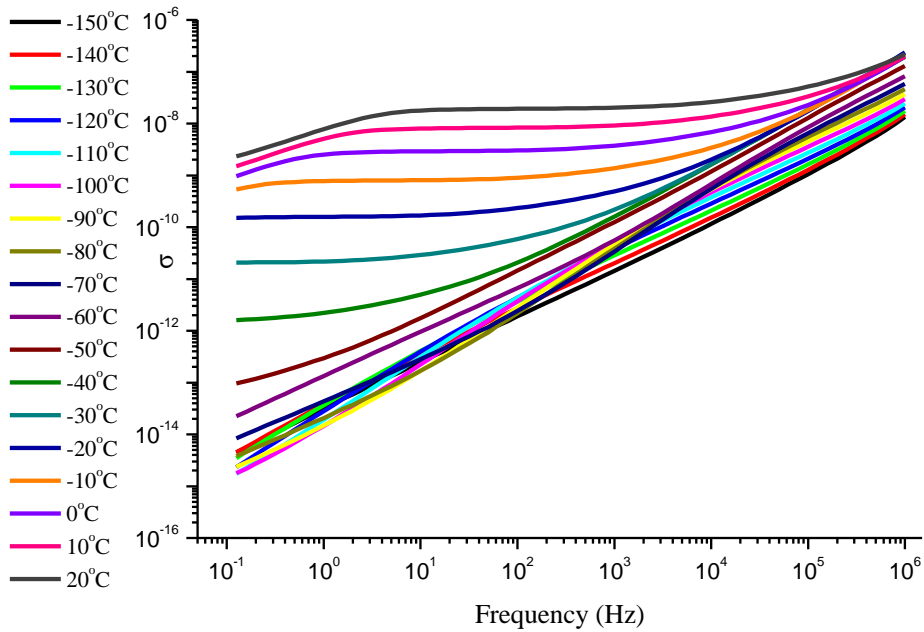


**Διάγραμμα Α.1. 9.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



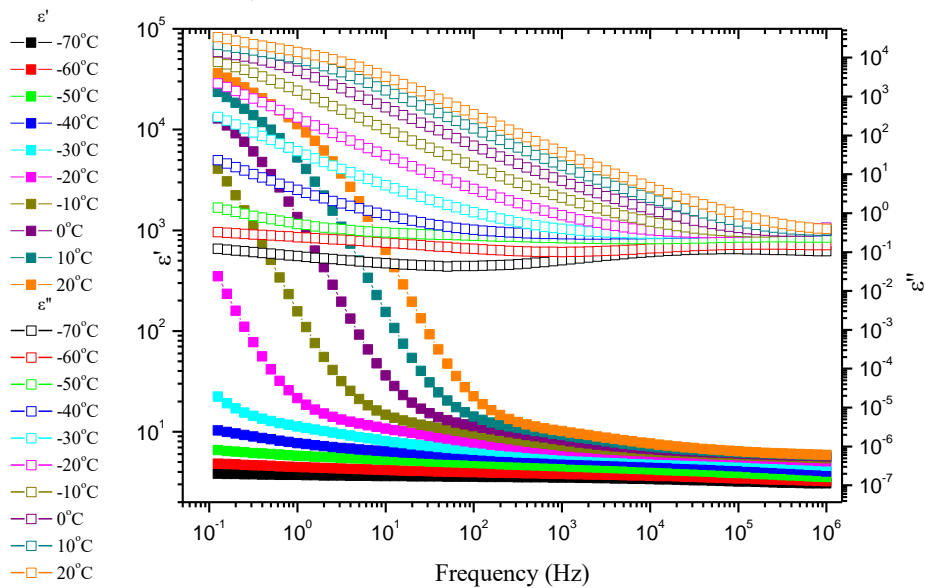
**Διάγραμμα Α.1. 10.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από το ξηρό δοκίμιο.

PHPMA 30 - POEGMA 70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (h<sub>w</sub> = 1%)

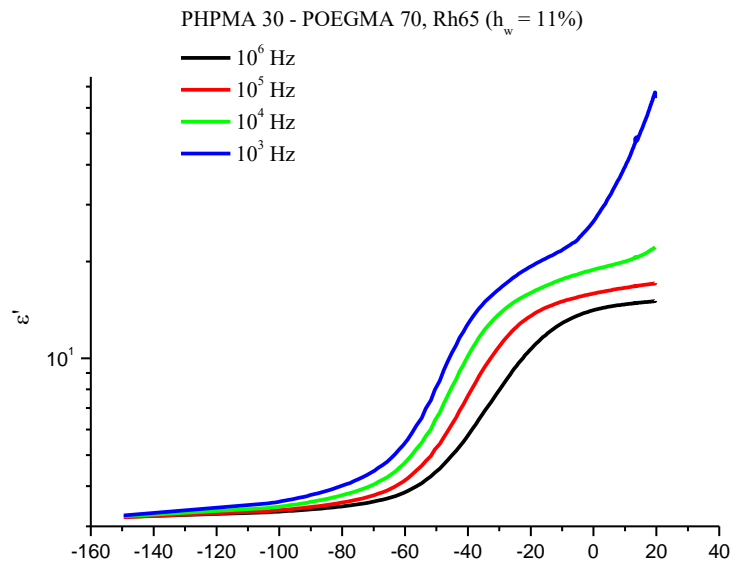


**Διάγραμμα Α.1. 11.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από το ξηρό δοκίμιο.

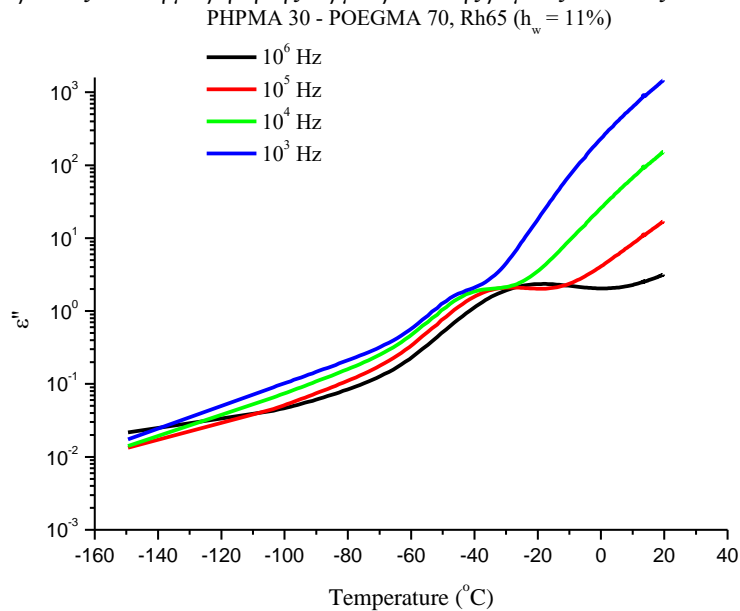
PHPMA 30 - POEGMA 70, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (h<sub>w</sub> = 1%)



**Διάγραμμα Α.1. 12.** Διάγραμμα πραγματικού, ε', και φανταστικού μέρους, ε'', της διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το ξηρό δοκίμιο.



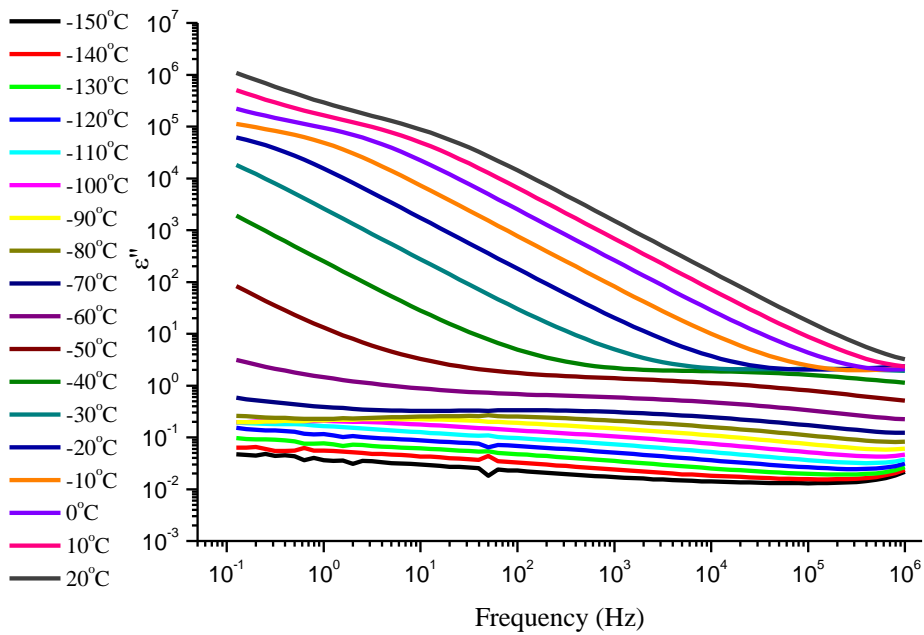
**Διάγραμμα Α.1. 13.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



**Διάγραμμα Α.1. 14.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

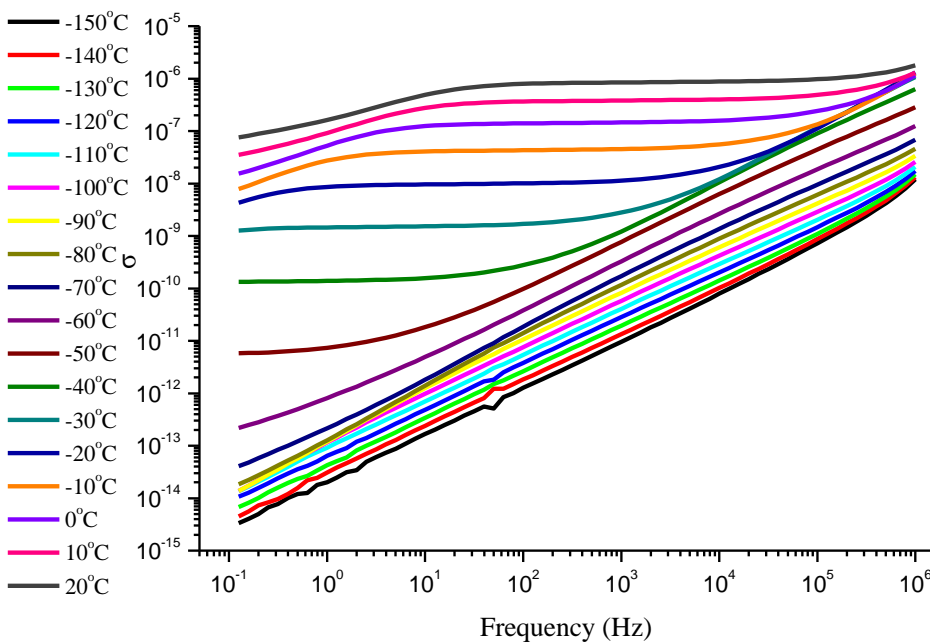


PHPMA 30 - POEGMA 70, Rh65 ( $h_w = \%$ )



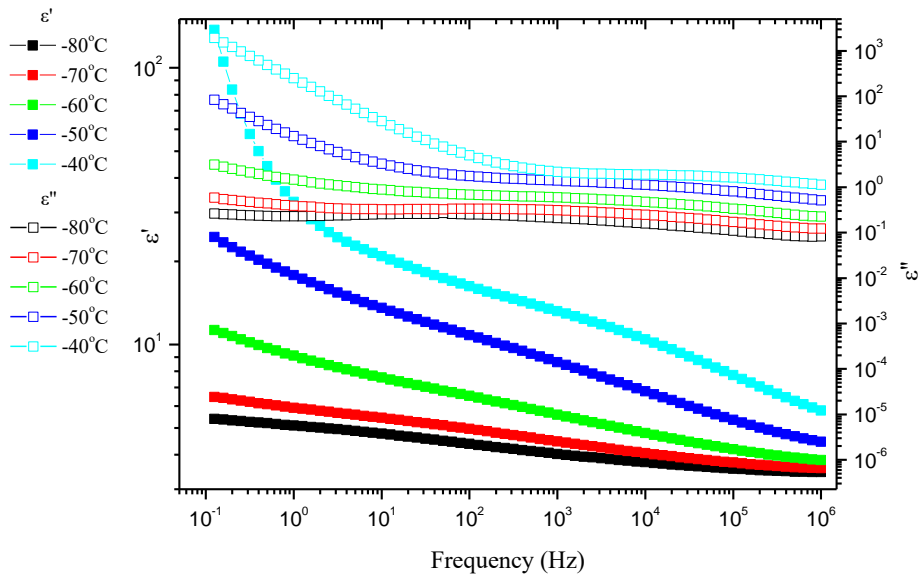
**Διάγραμμα Α.1. 15.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.

PHPMA 30 - POEGMA 70, Rh65 ( $h_w = \%$ )

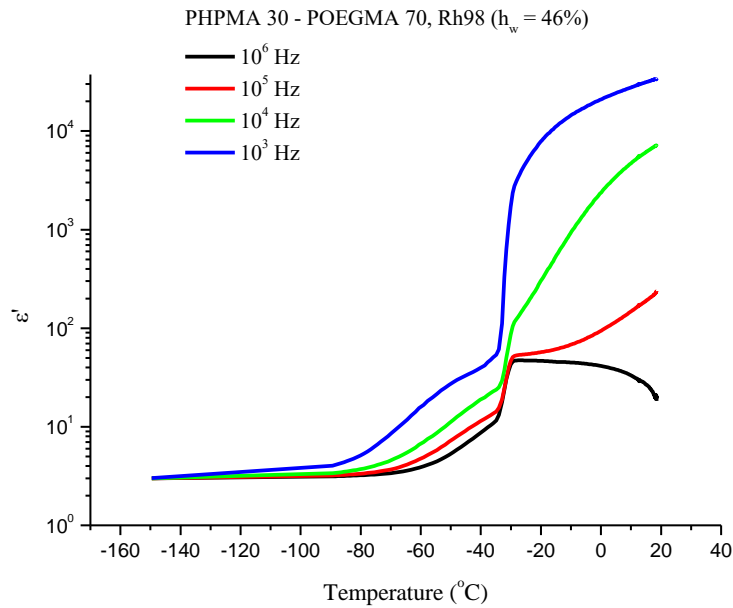


**Διάγραμμα Α.1. 16.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.

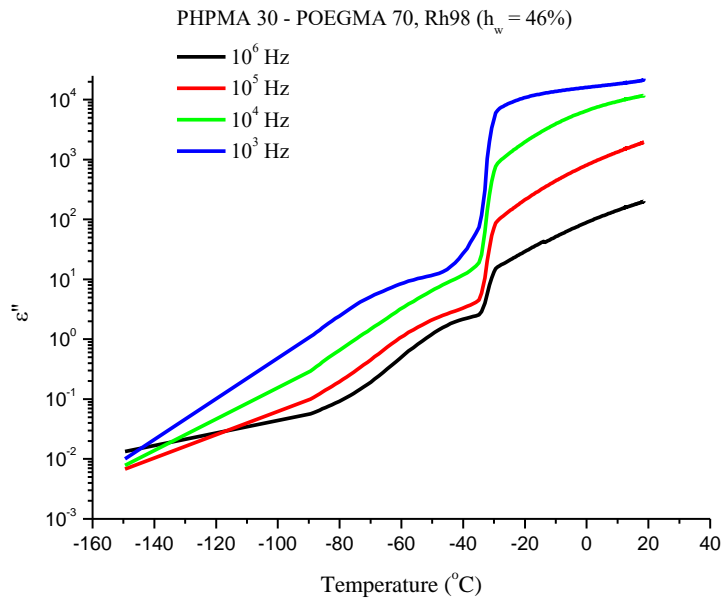
PHPMA 30 - POEGMA 70, Rh65 ( $h_w = 11\%$ )



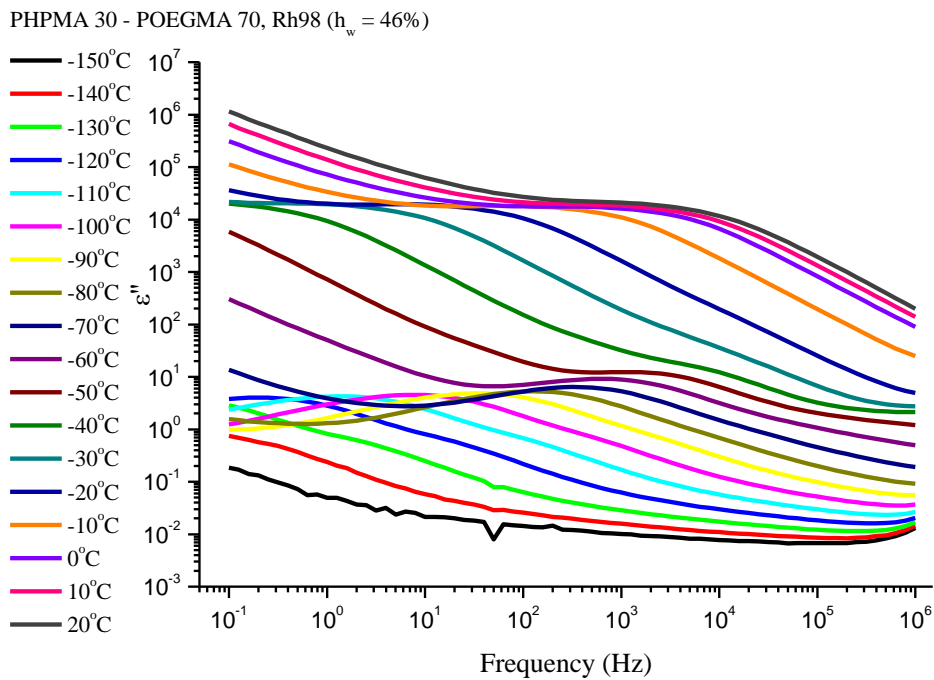
**Διάγραμμα Α.1. 17.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 65%.



**Διάγραμμα Α.1. 18.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.

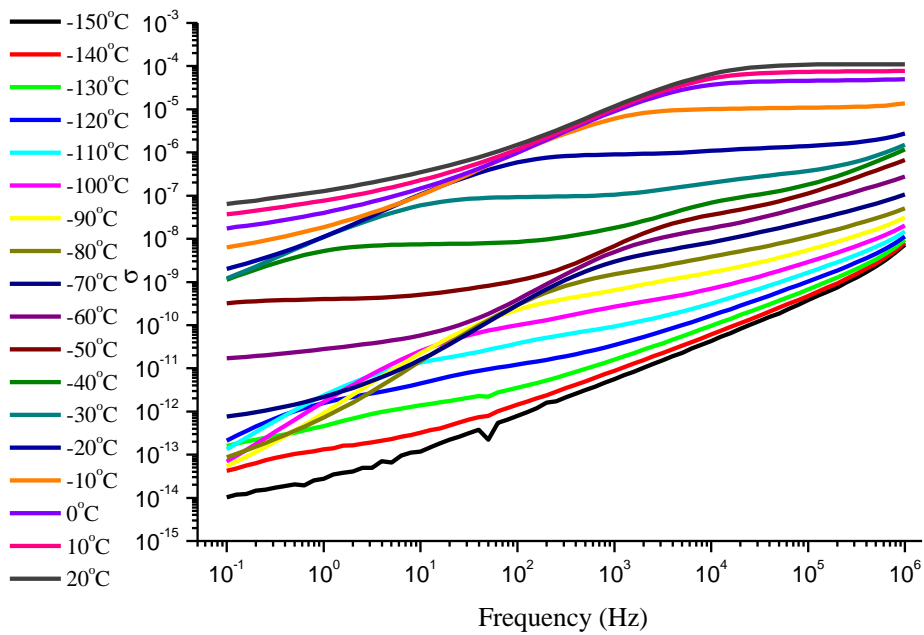


**Διάγραμμα Α.1. 19.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του 30/70 συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^{\circ}\text{C}$  στους  $-150^{\circ}\text{C}$ .



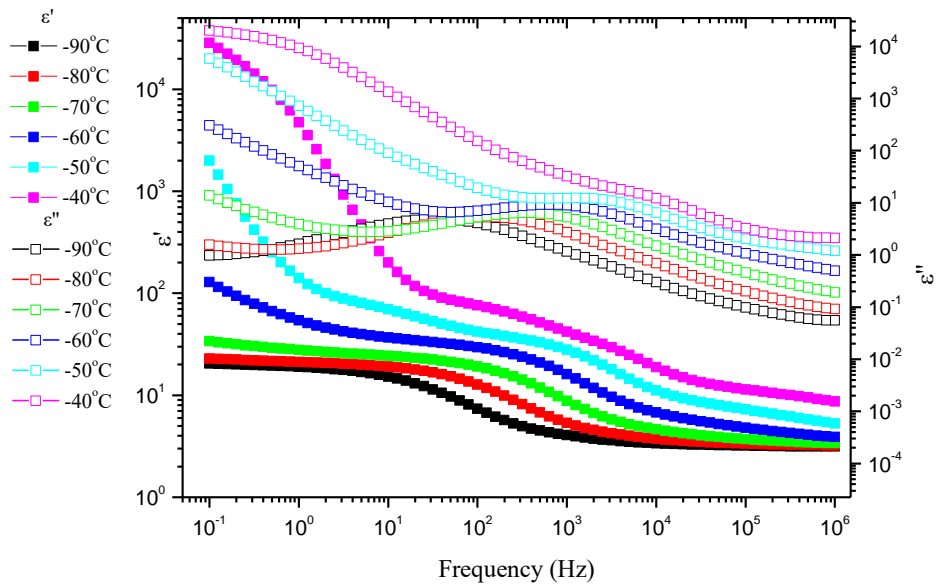
**Διάγραμμα Α.1. 20.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%.

PHPMA 30 - POEGMA 70, Rh98 ( $h_w = 46\%$ )



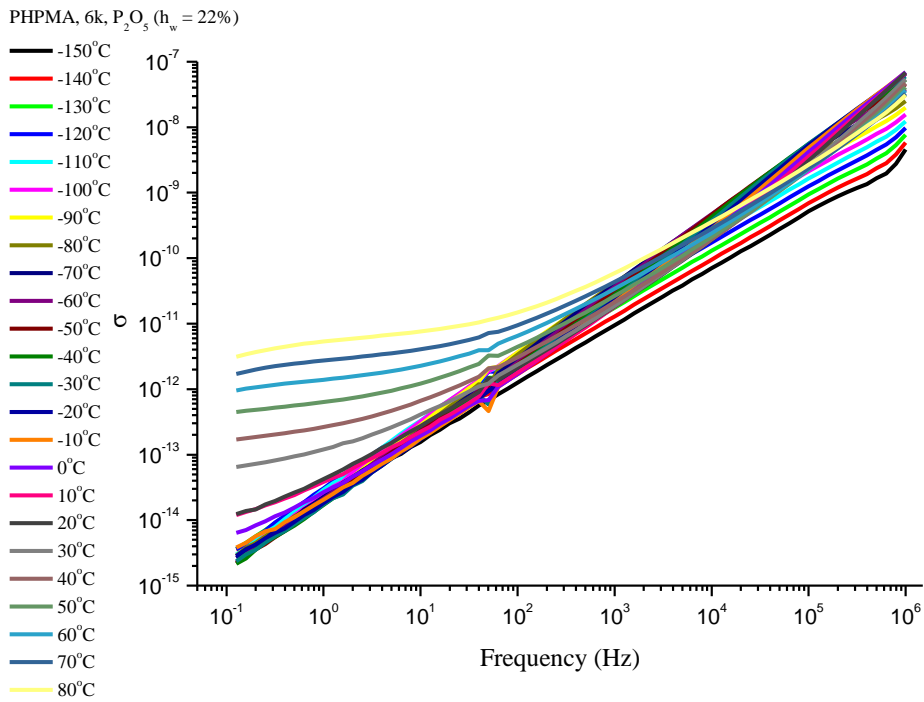
**Διάγραμμα A.1. 21.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%

PHPMA 30 - POEGMA 70, Rh98 ( $h_w = 46\%$ )

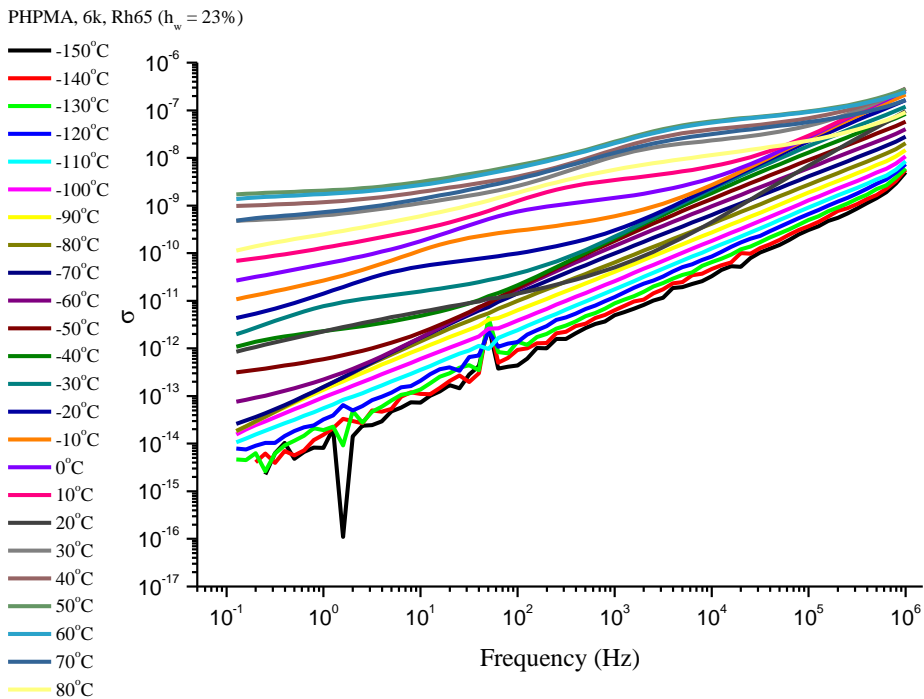


**Διάγραμμα A.1. 22.** Διάγραμμα πραγματικού,  $\epsilon'$ , και φανταστικού μέρους,  $\epsilon''$ , της διηλεκτρικής συνάρτησης του 30/70 συναρτήσει της συχνότητας σε επιλεγμένες θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης για τη σχετική υγρασία από 98%

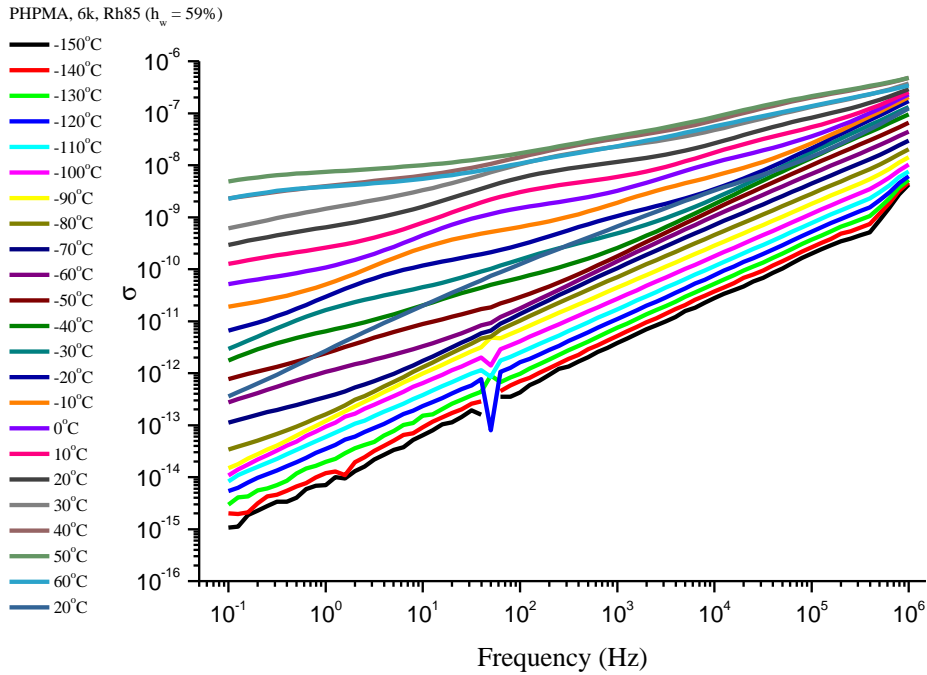
## Α.2 Διαγράμματα αγωγιμότητας



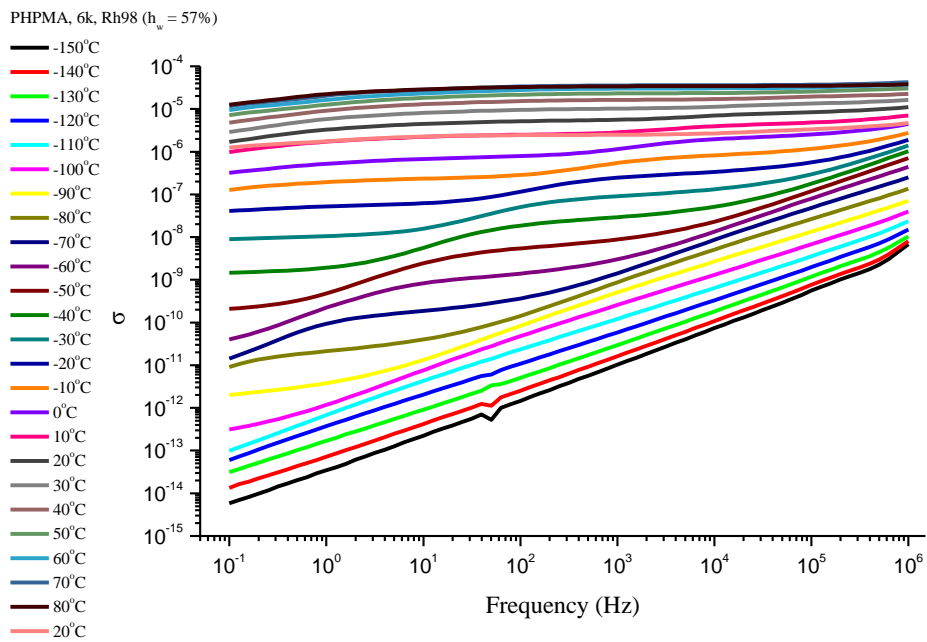
**Διάγραμμα Α.2. 1.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.



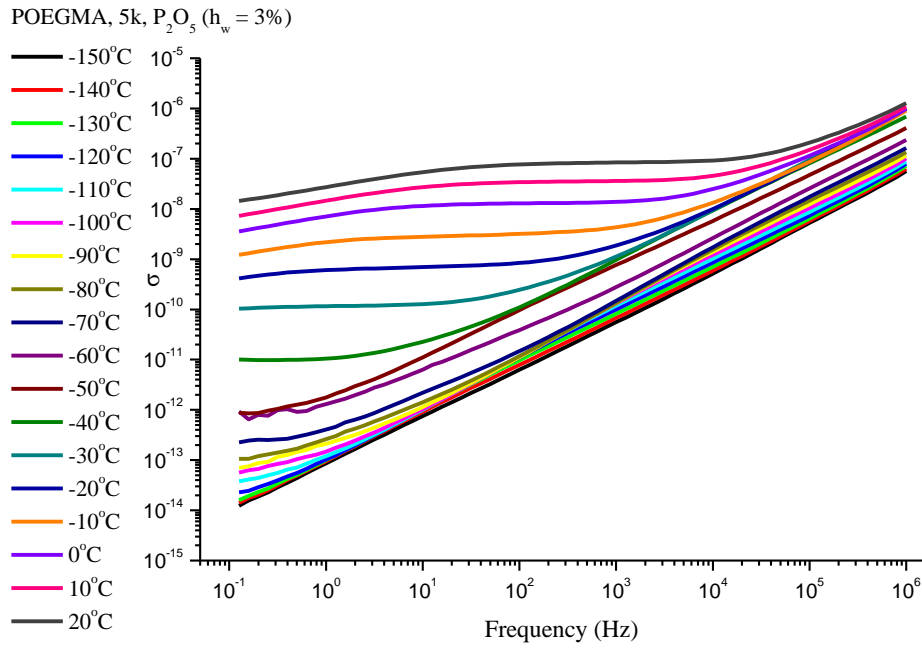
**Διάγραμμα Α.2. 2.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 65%.



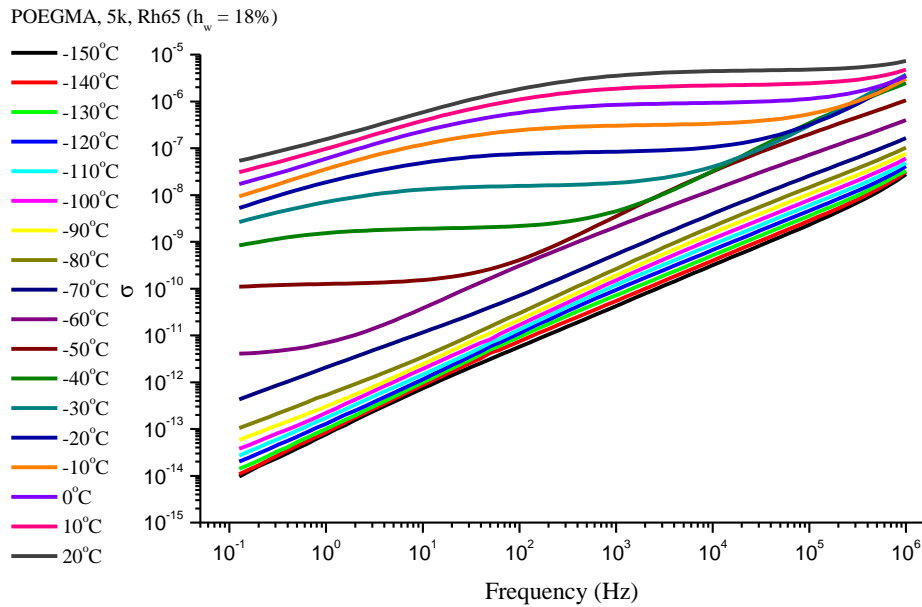
**Διάγραμμα Α.2. 3.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 85%.



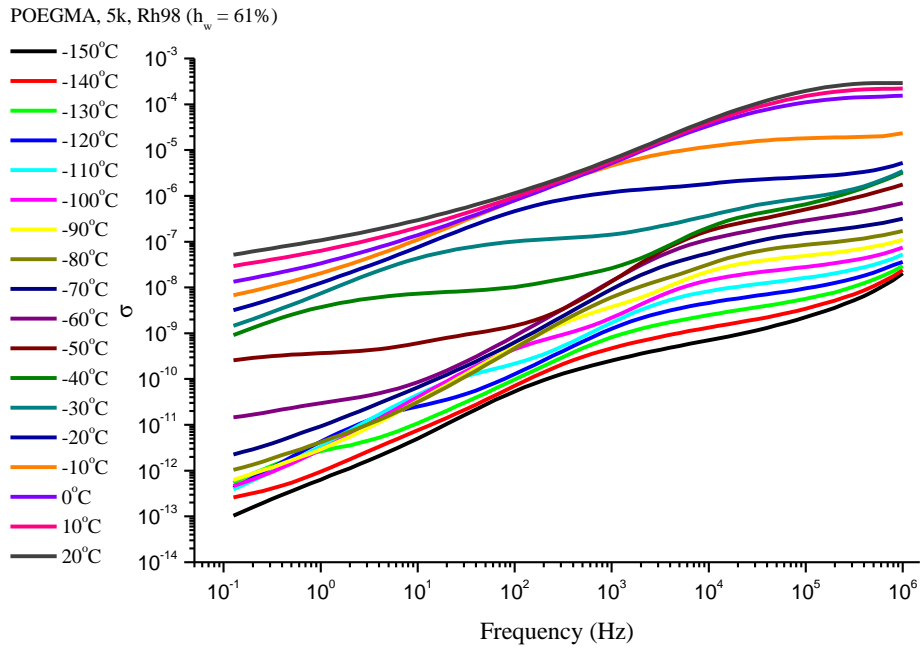
**Διάγραμμα Α.2. 4.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του PHPMA, 6k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 98%.



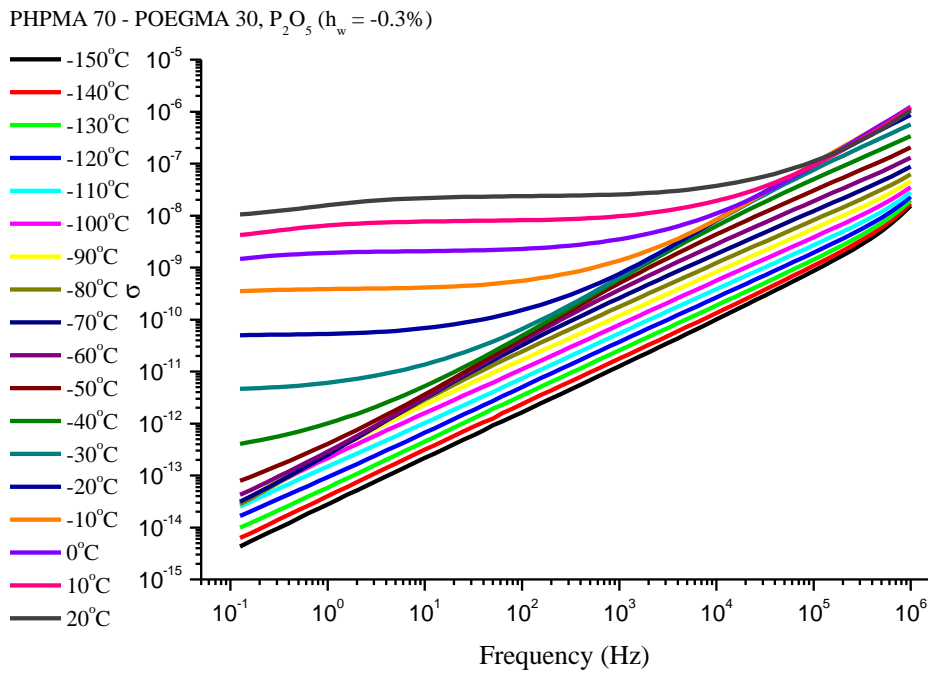
**Διάγραμμα Α.2. 5.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.



**Διάγραμμα Α.2. 6.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 65%.



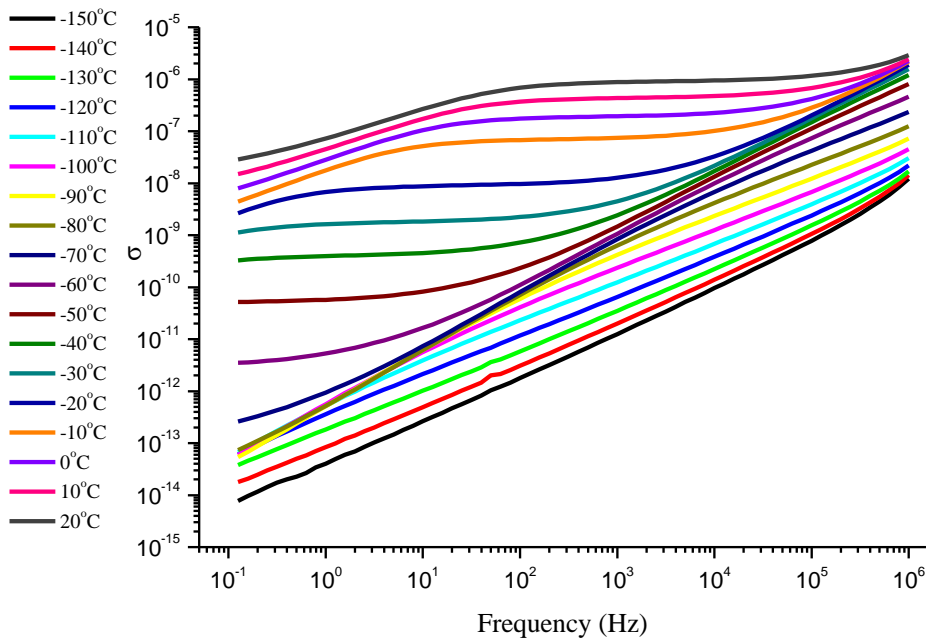
**Διάγραμμα Α.2. 7.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 5k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 98%.



**Διάγραμμα Α.2. 8.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.

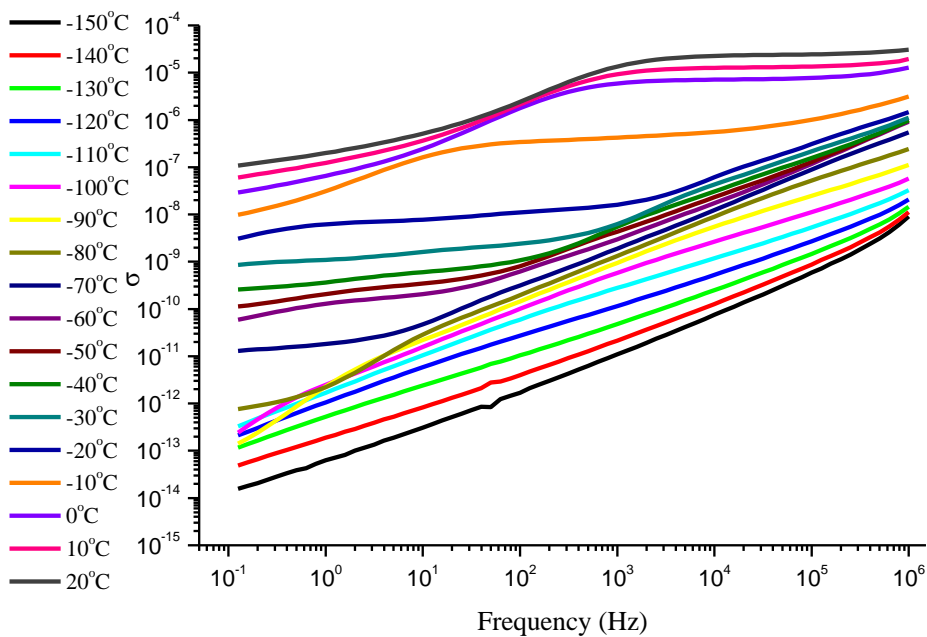


PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



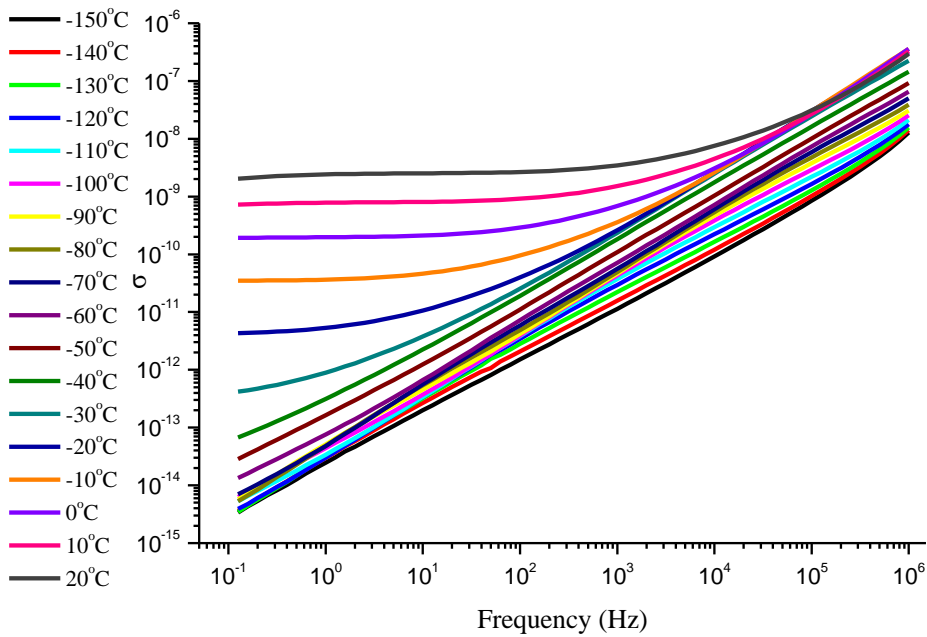
**Διάγραμμα A.2. 9.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία του 65%

PHPMA 70 - POEGMA 30, Rh98 ( $h_w = 42\%$ )



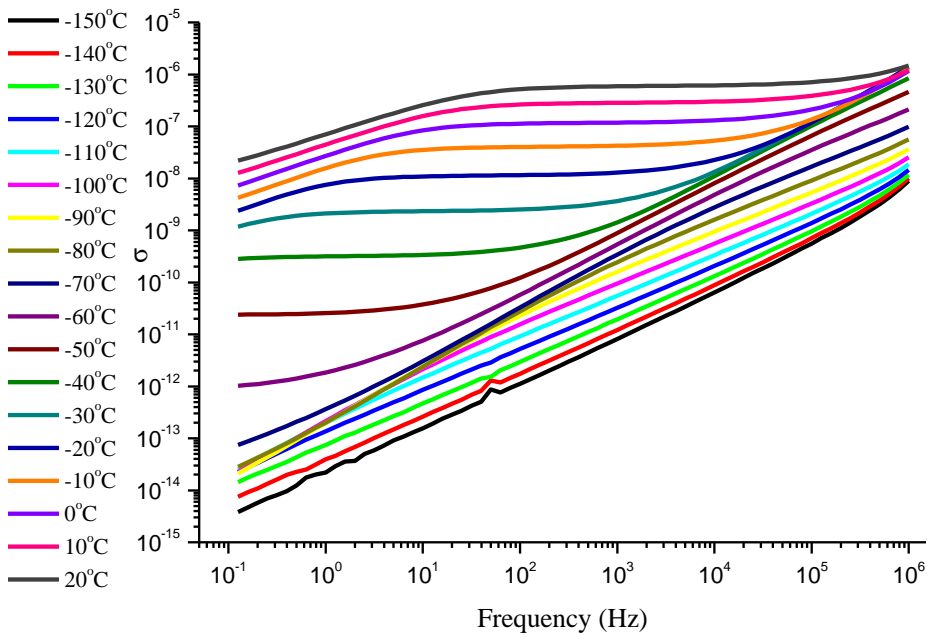
**Διάγραμμα A.2. 10.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 70/30 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%

PHPMA 50 - POEGMA 50, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (h<sub>w</sub> = 6%)



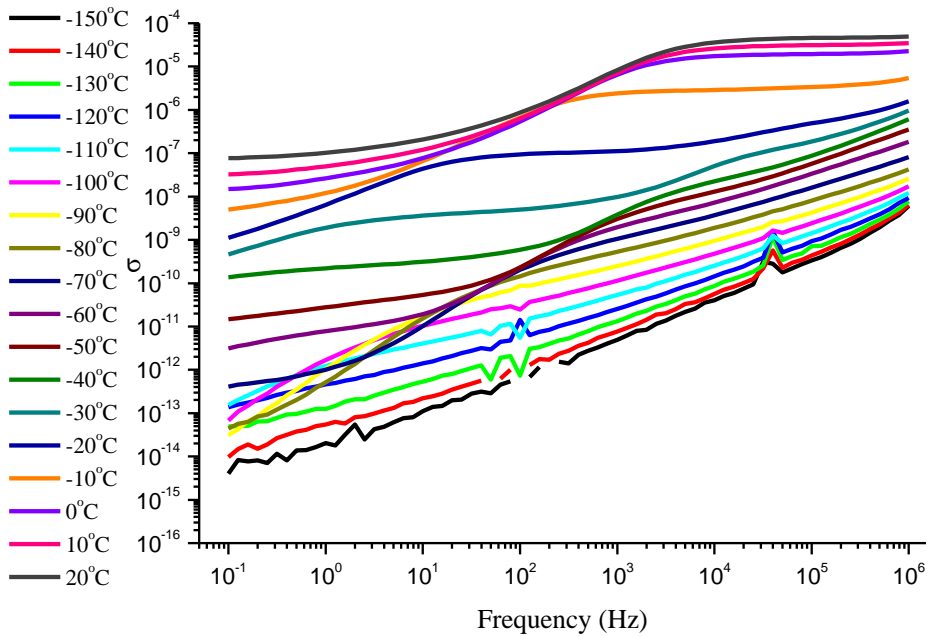
**Διάγραμμα Α.2. 11.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.

PHPMA 50 - POEGMA 50, Rh65 (h<sub>w</sub> = 8%)



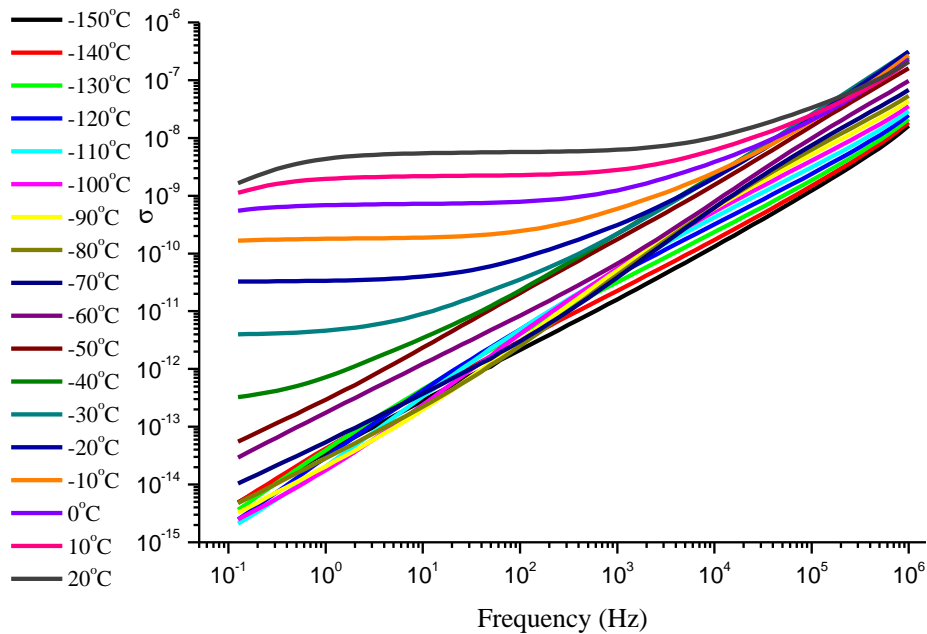
**Διάγραμμα Α.2. 12.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.

PHPMA 50 - POEGMA 50, Rh98 ( $h_w = 26\%$ )



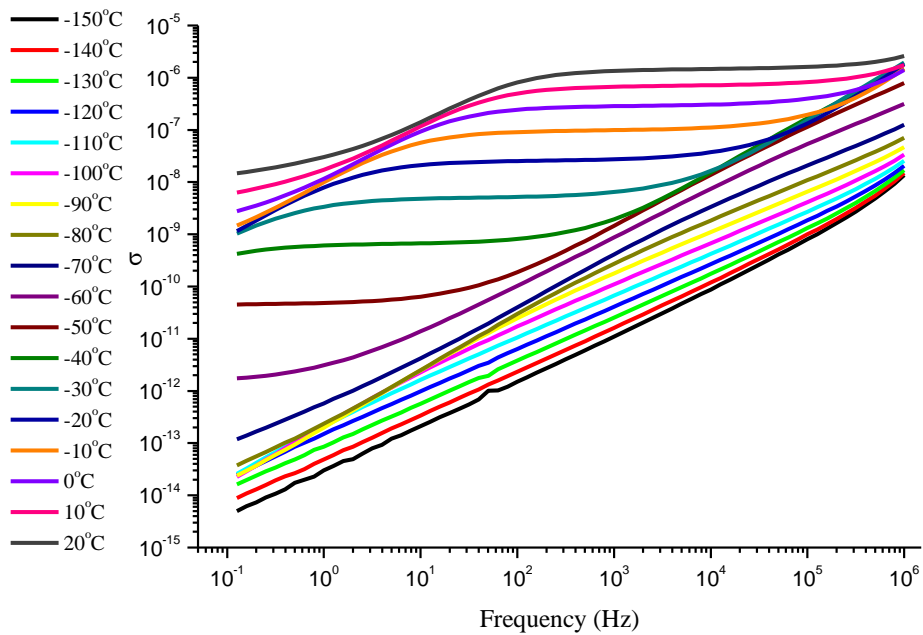
**Διάγραμμα A.2. 13.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 50/50 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%.

PHPMA 20 - POEGMA 80,  $P_2O_5$  ( $h_w = 9\%$ )



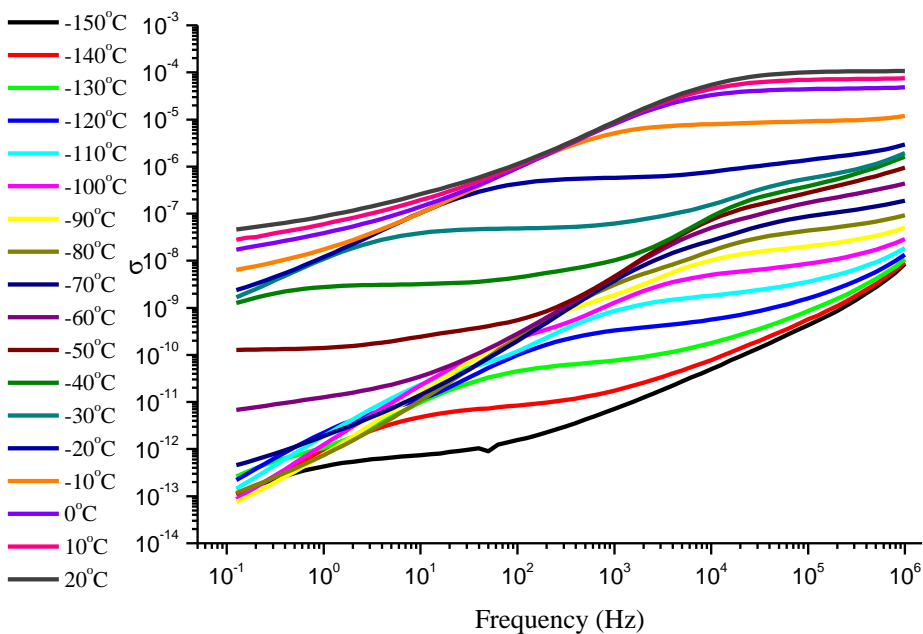
**Διάγραμμα A.2. 14.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.

PHPMA 20 - POEGMA 80, Rh65 ( $h_w = 18\%$ )



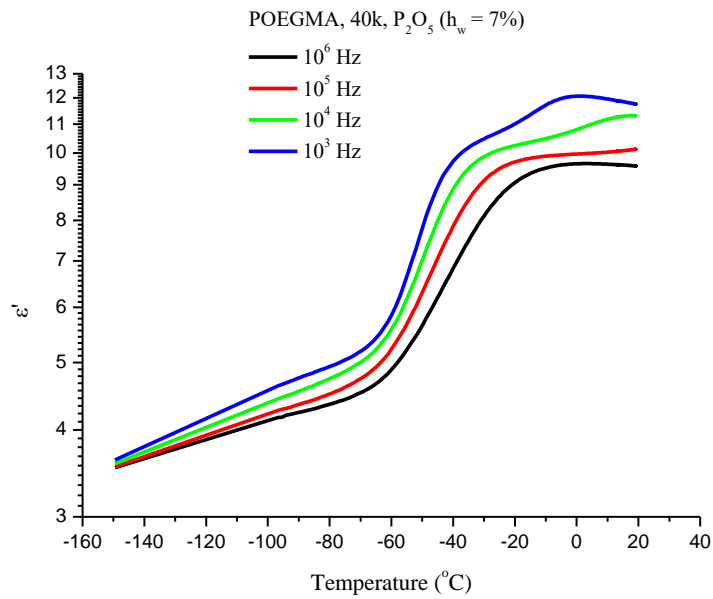
**Διάγραμμα A.2. 15.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.

PHPMA 20 - POEGMA 80, Rh98 ( $h_w = 51\%$ )

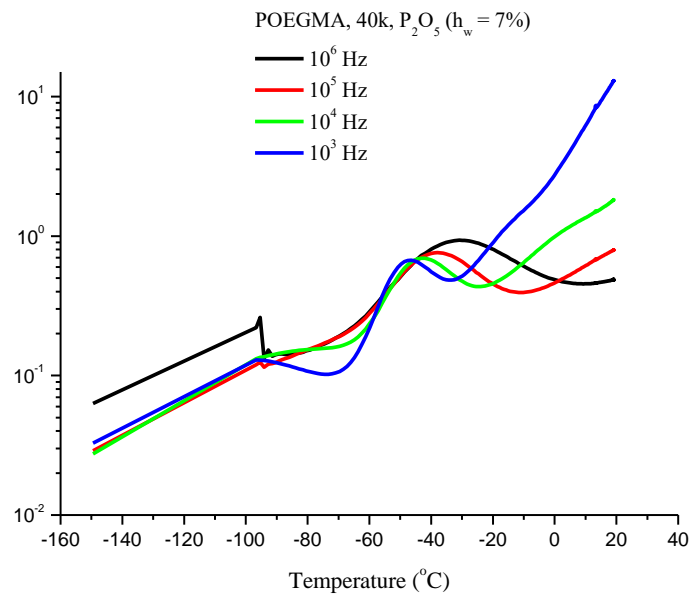


**Διάγραμμα A.2. 16.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του 20/80 συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%.

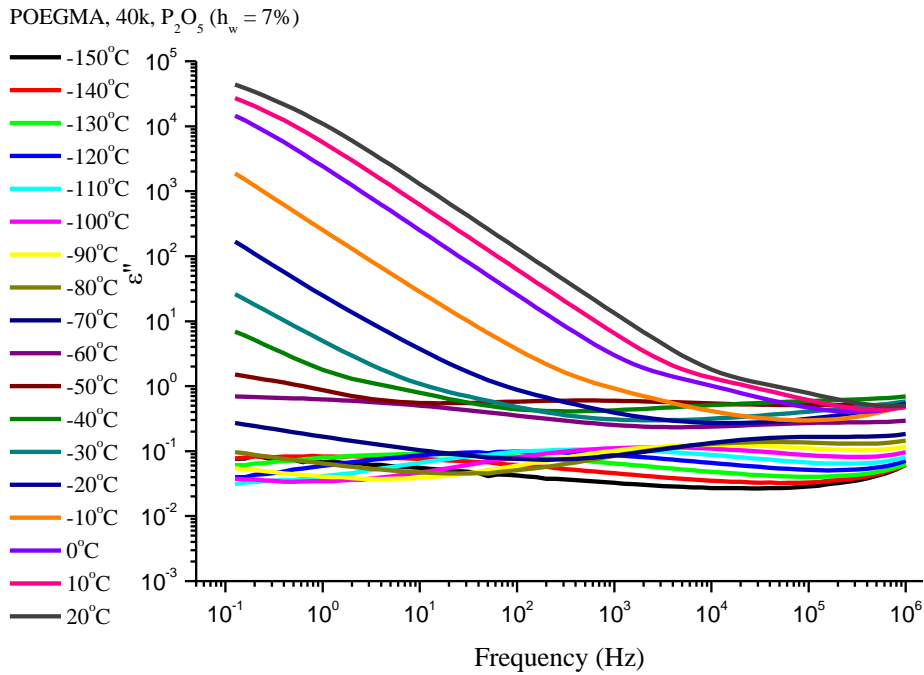
### A.3 POEGMA, 40k



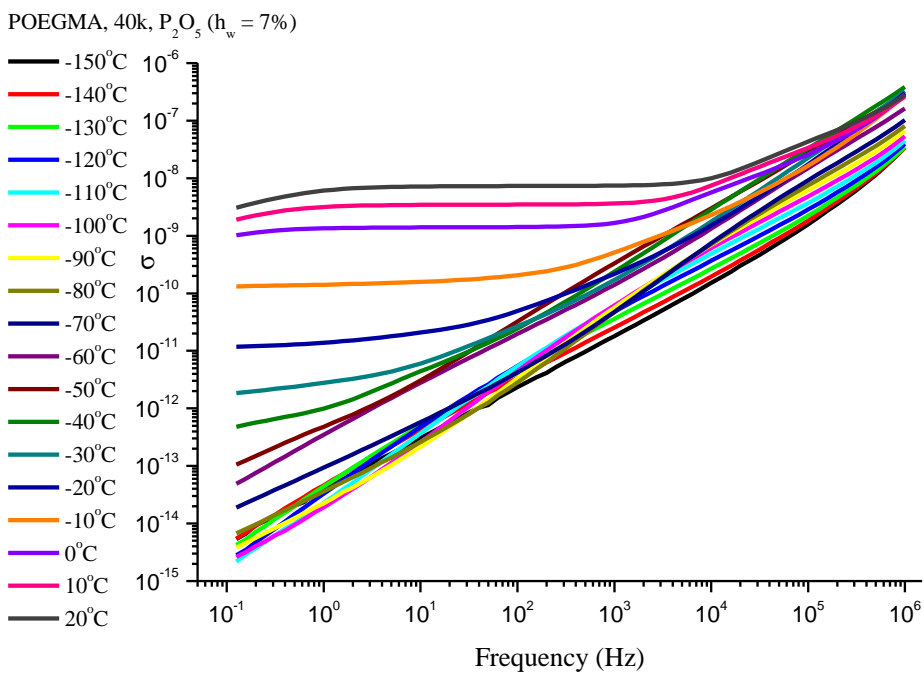
**Διάγραμμα Α.3. 1.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 40k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



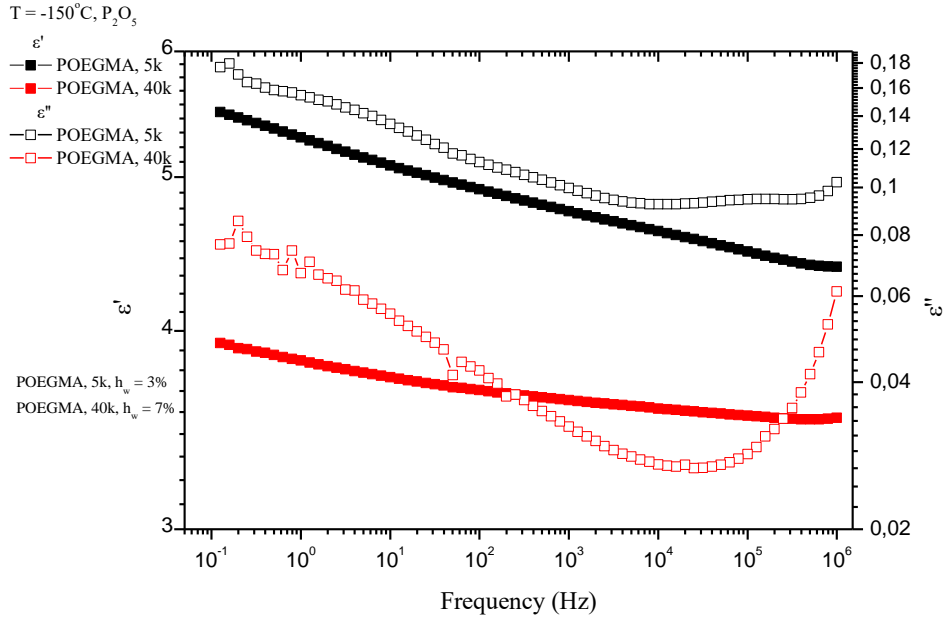
**Διάγραμμα Α.3. 2.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 40k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



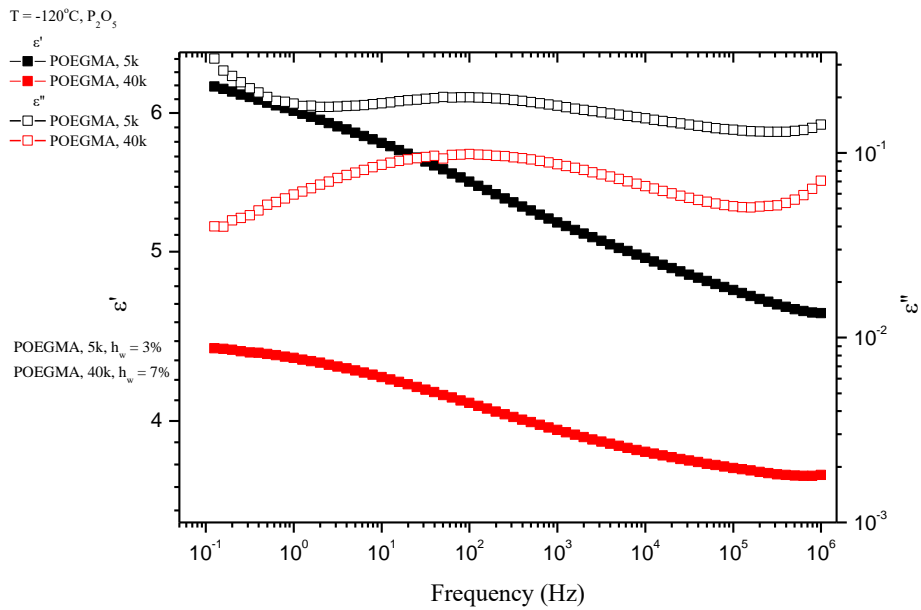
**Διάγραμμα Α.3. 3.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.



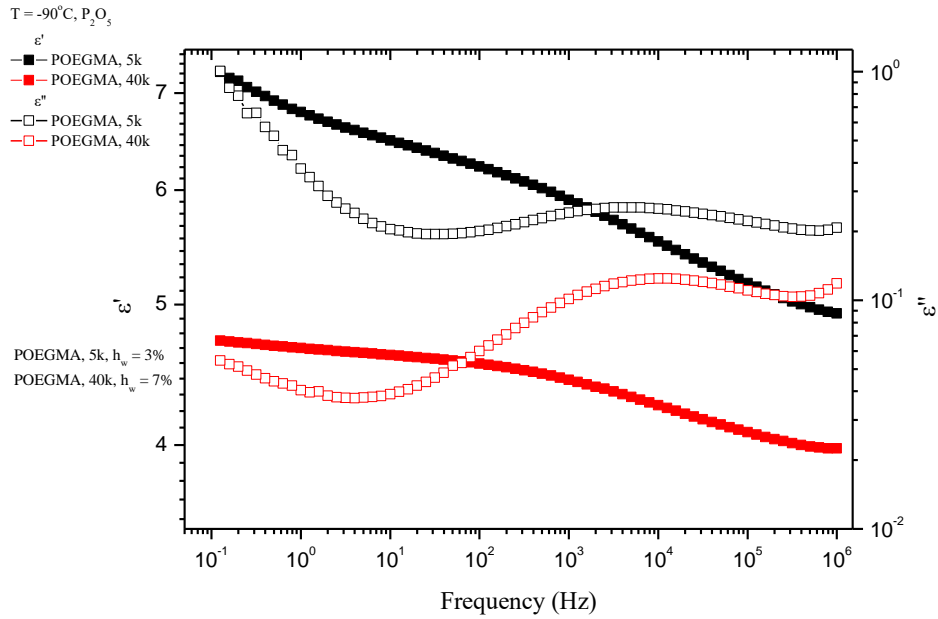
**Διάγραμμα Α.3. 4.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για το ξηρό δοκίμιο.



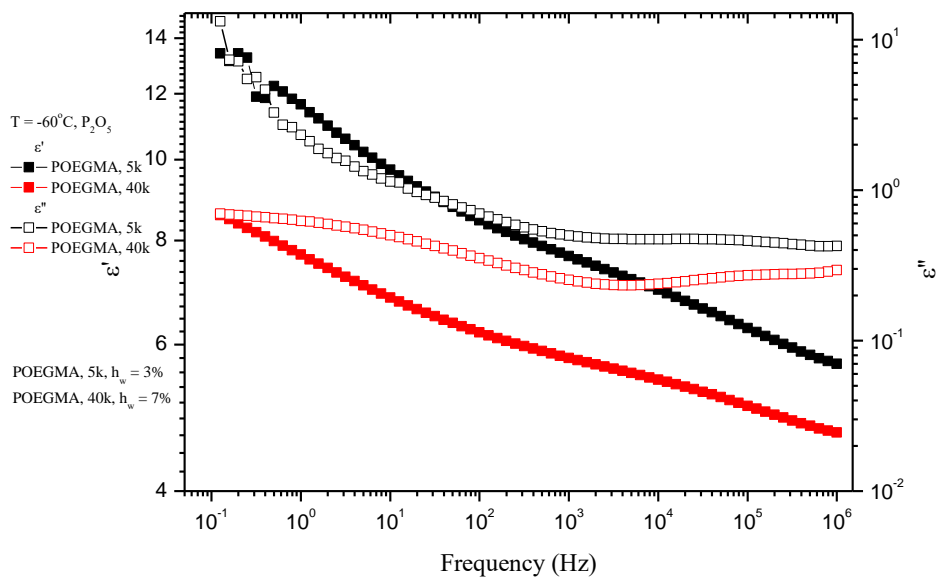
**Διάγραμμα A.3. 5.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = -150^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα A.3. 6.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = -120^{\circ}\text{C}$ .

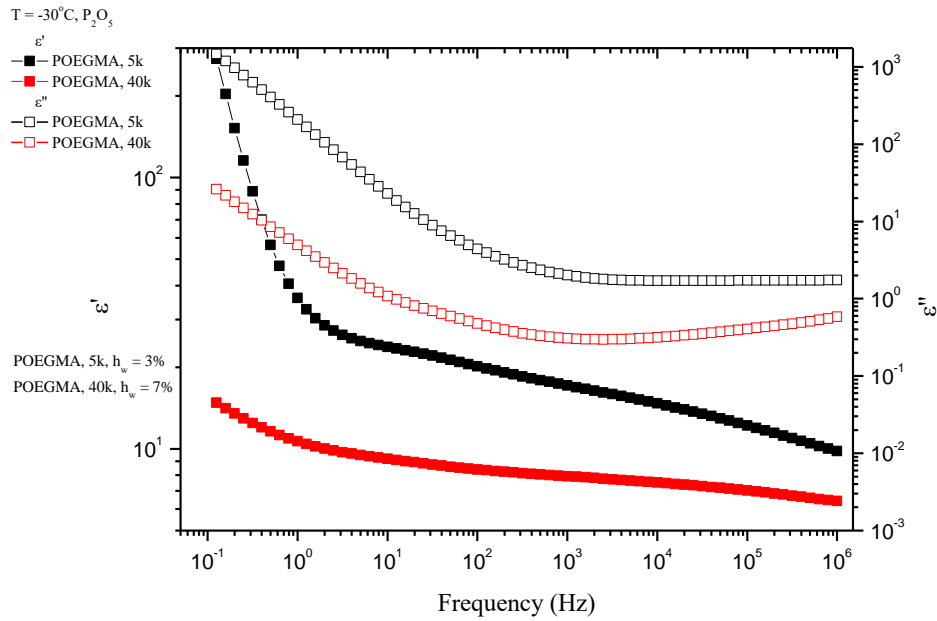


**Διάγραμμα Α.3. 7.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = -90^{\circ}\text{C}$ .

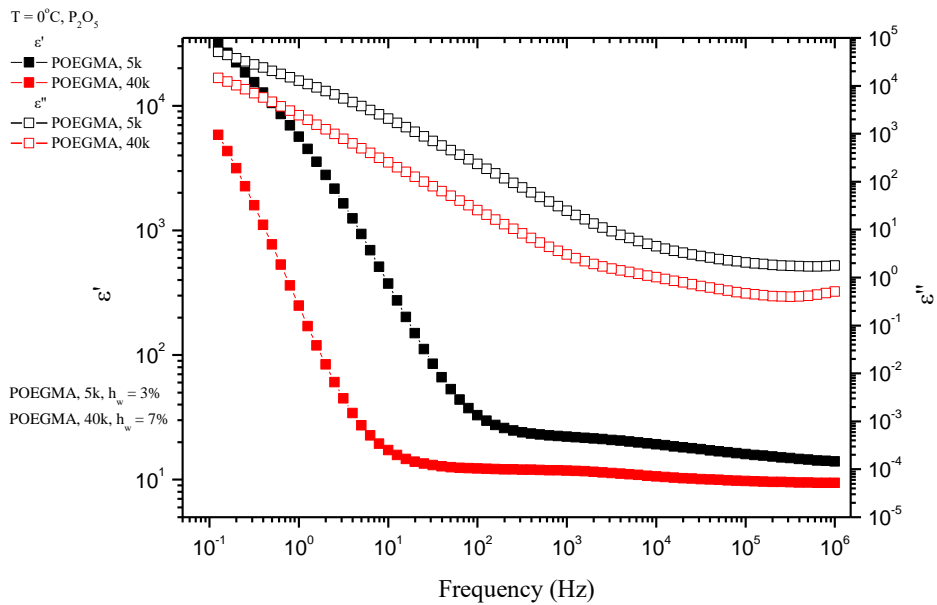


**Διάγραμμα Α.3. 8.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = -60^{\circ}\text{C}$ .

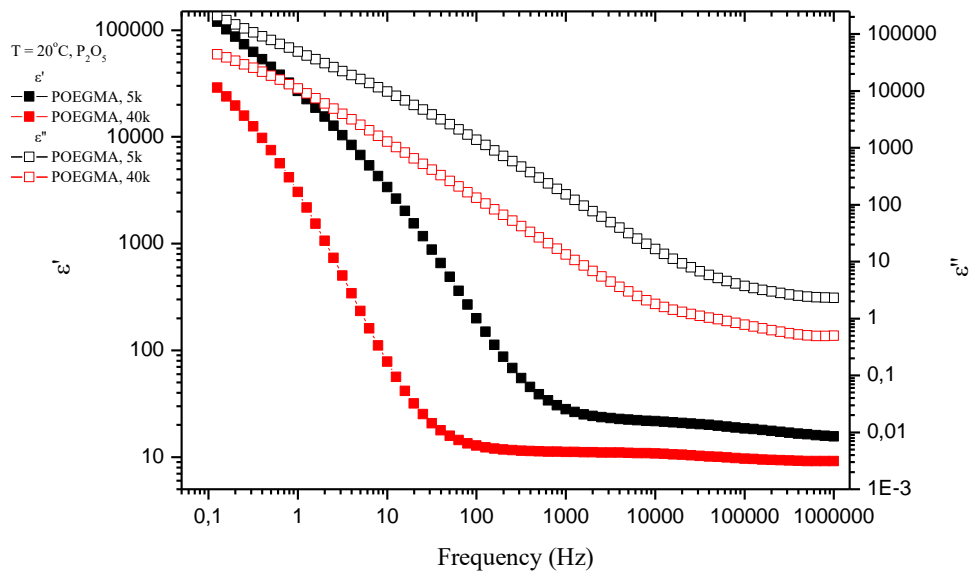




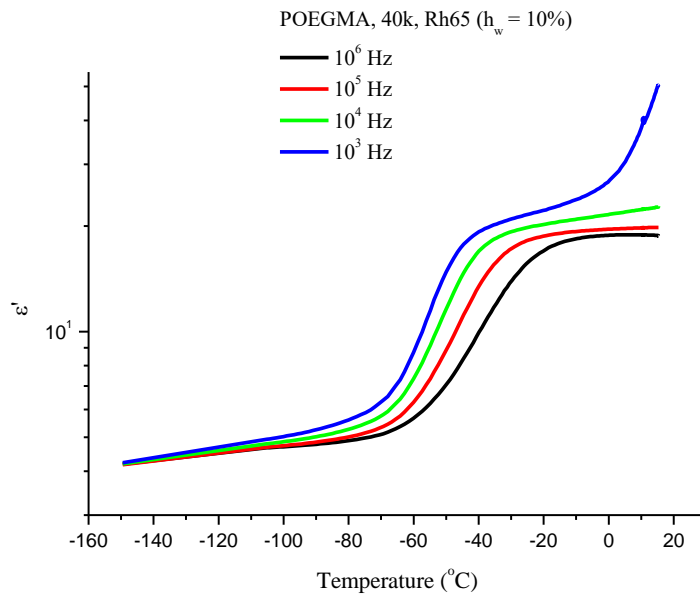
**Διάγραμμα Α.3. 9.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .



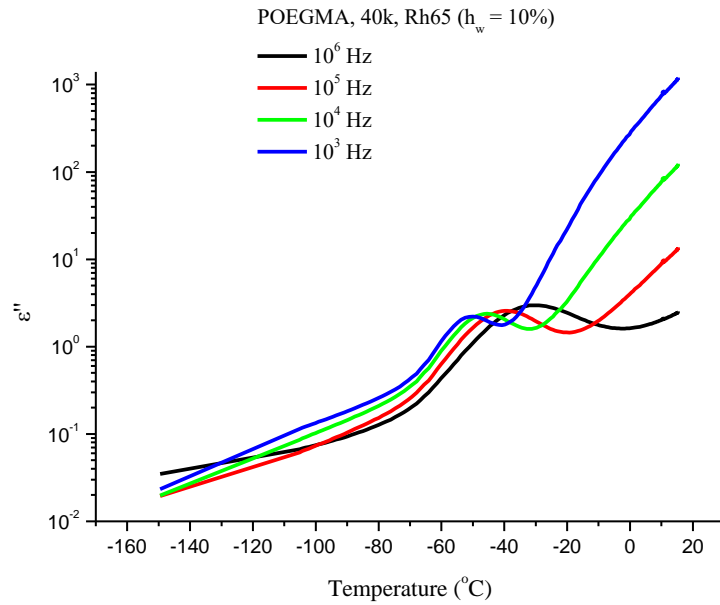
**Διάγραμμα Α.3. 10.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = 0^{\circ}\text{C}$ .



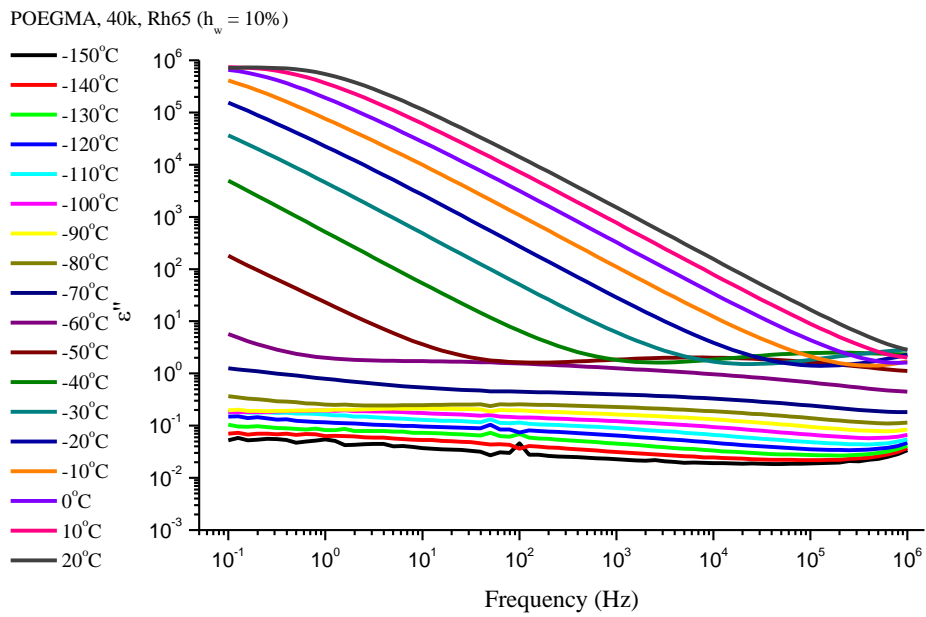
**Διάγραμμα Α.3. 11.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα ξηρά δοκίμια POEGMA, 5k και POEGMA, 40k για  $T = 20^\circ\text{C}$ .



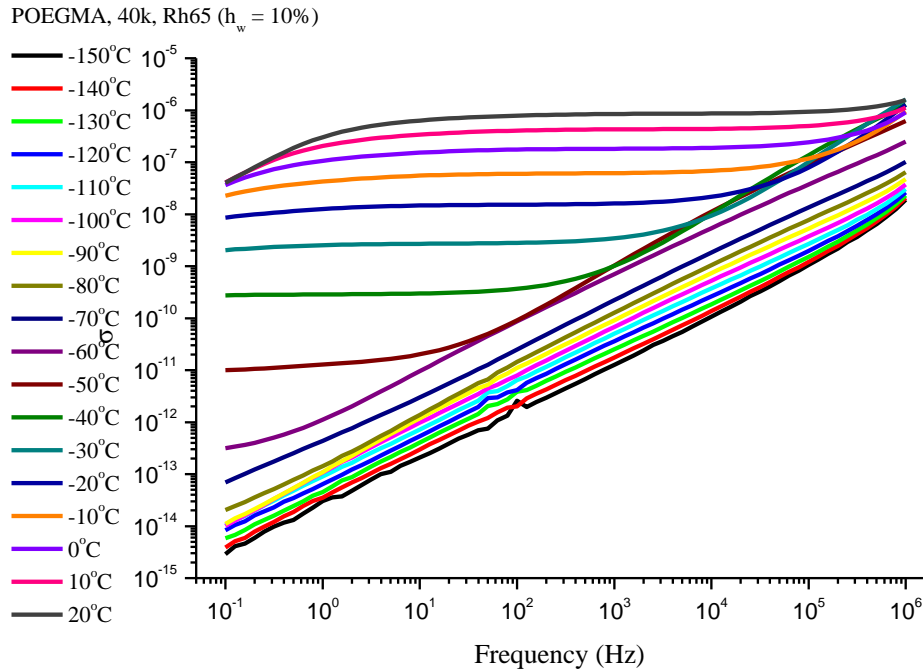
**Διάγραμμα Α.3. 12.** Ισόχρονες καμπύλες με το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 40k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους  $20^\circ\text{C}$  στους  $-150^\circ\text{C}$ .



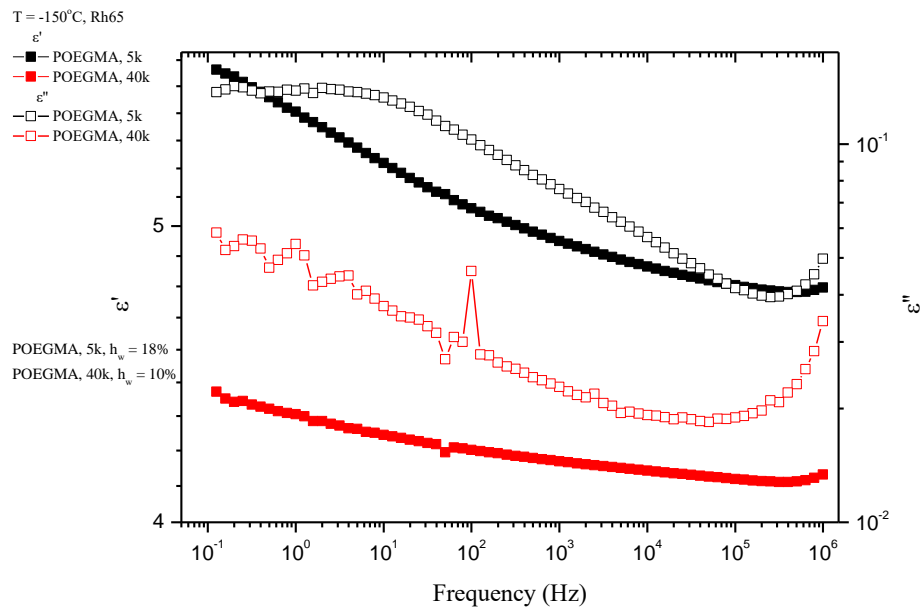
**Διάγραμμα Α.3. 13.** Ισόχρονες καμπύλες με το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς του POEGMA, 40k συναρτήσει της θερμοκρασίας από τη μέτρηση της θερμοκρασιακής ράμπας από τους 20°C στους -150°C.



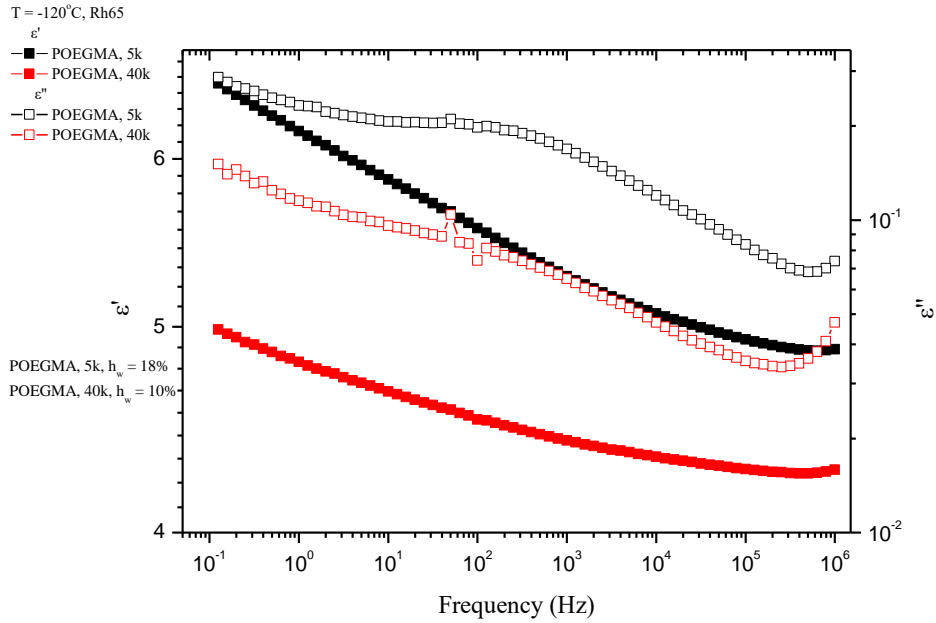
**Διάγραμμα Α.3. 14.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.



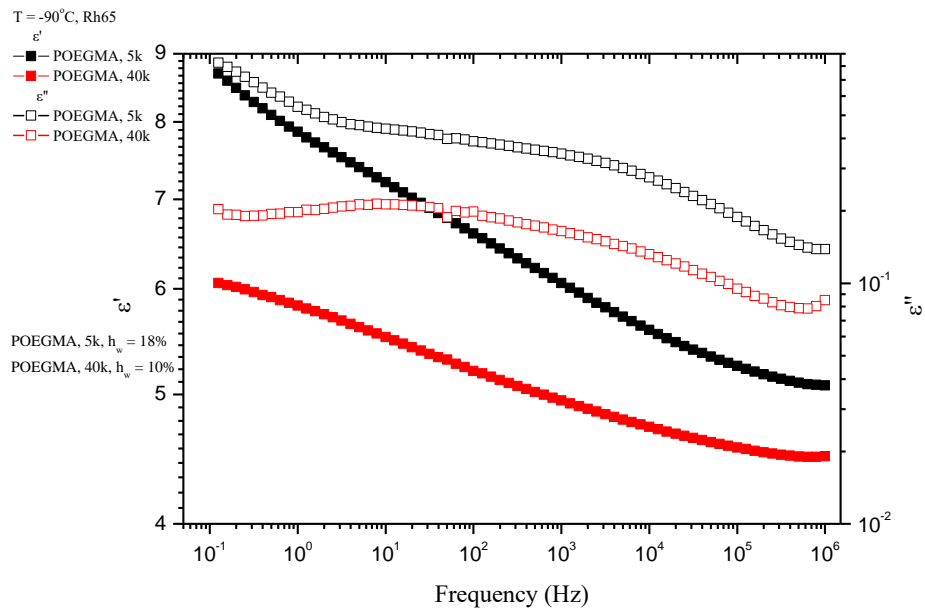
**Διάγραμμα Α.3. 15.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 65%.



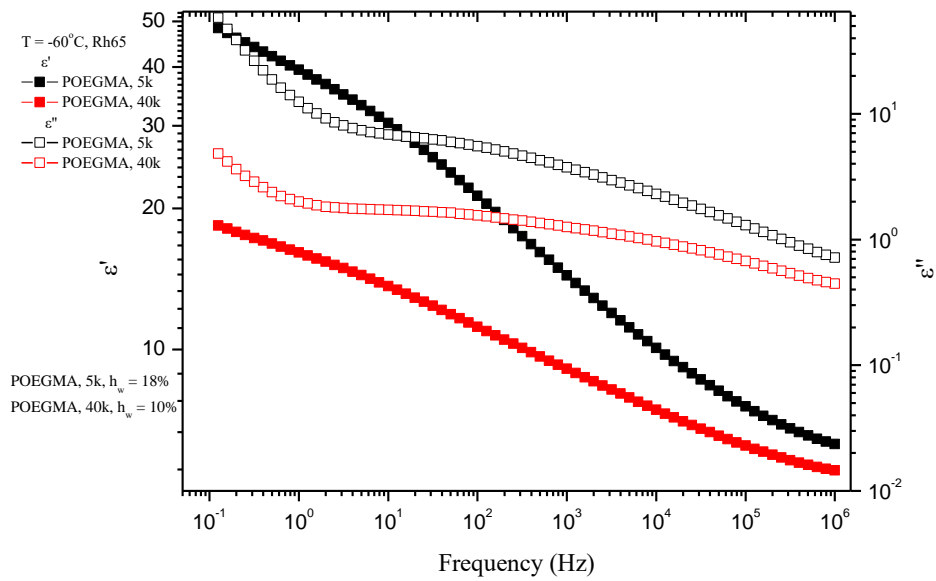
**Διάγραμμα Α.3. 16.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για T = -150°C.



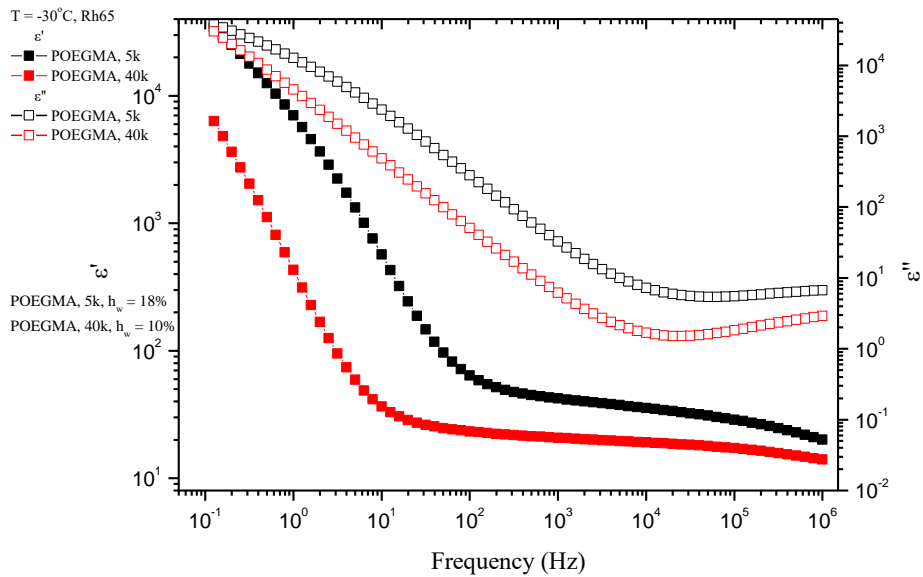
**Διάγραμμα Α.3. 17.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -120^\circ\text{C}$ .



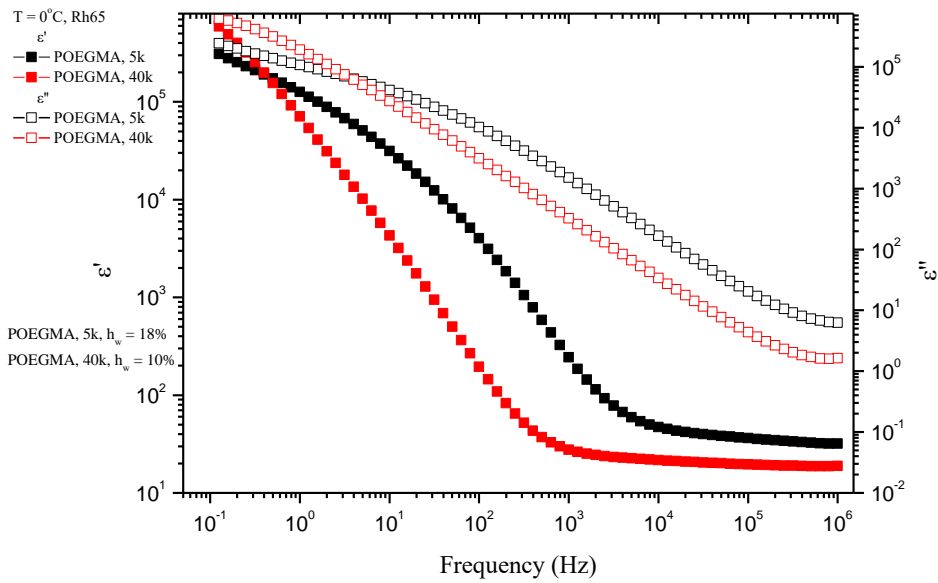
**Διάγραμμα Α.3. 18.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -90^\circ\text{C}$ .



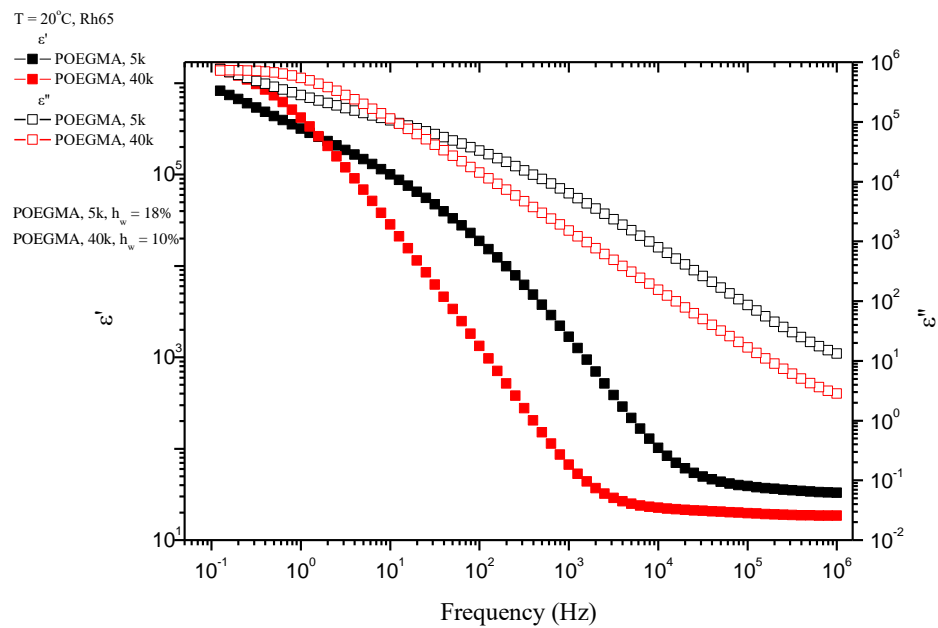
**Διάγραμμα Α.3. 19.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -60^{\circ}\text{C}$ .



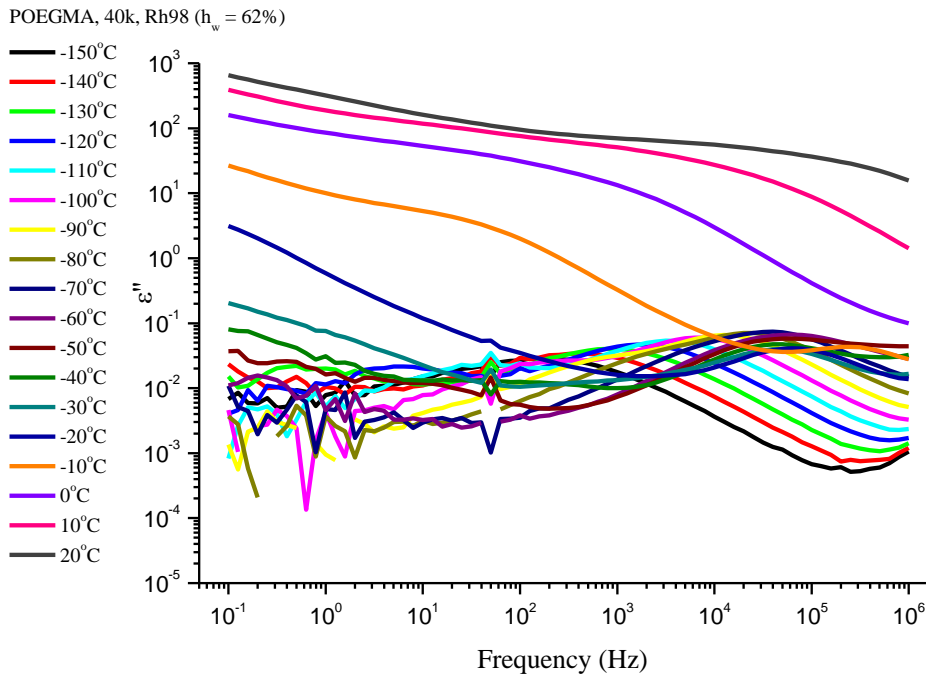
**Διάγραμμα Α.3. 20.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .



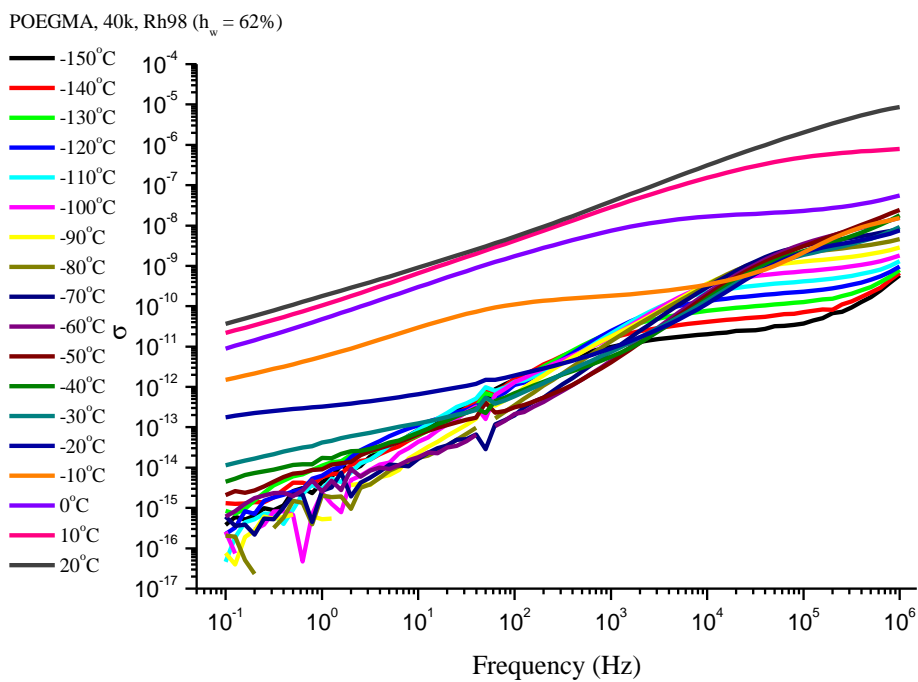
**Διάγραμμα Α.3. 21.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = 0^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα Α.3. 22.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 65% για  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

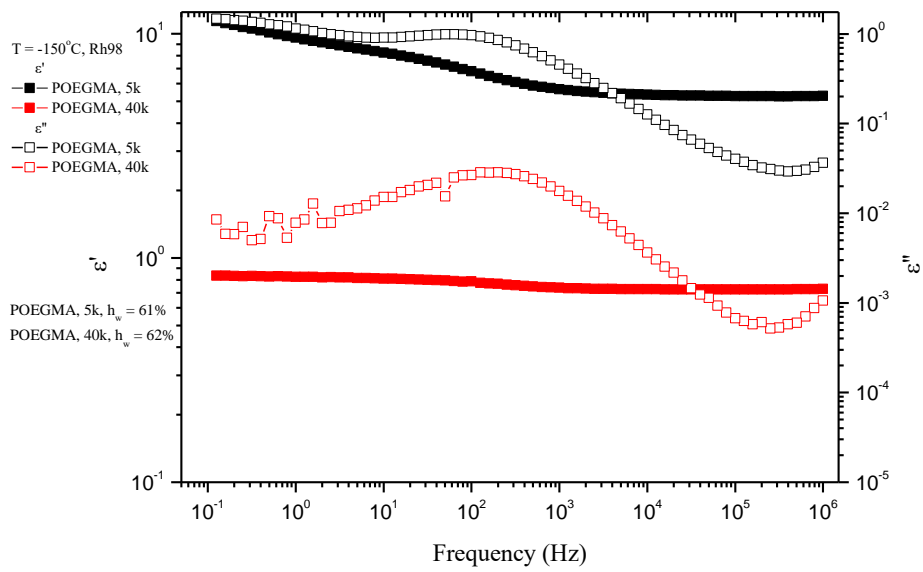


**Διάγραμμα Α.3. 23.** Φανταστικό μέρος διηλεκτρικής συνάρτησης του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%.

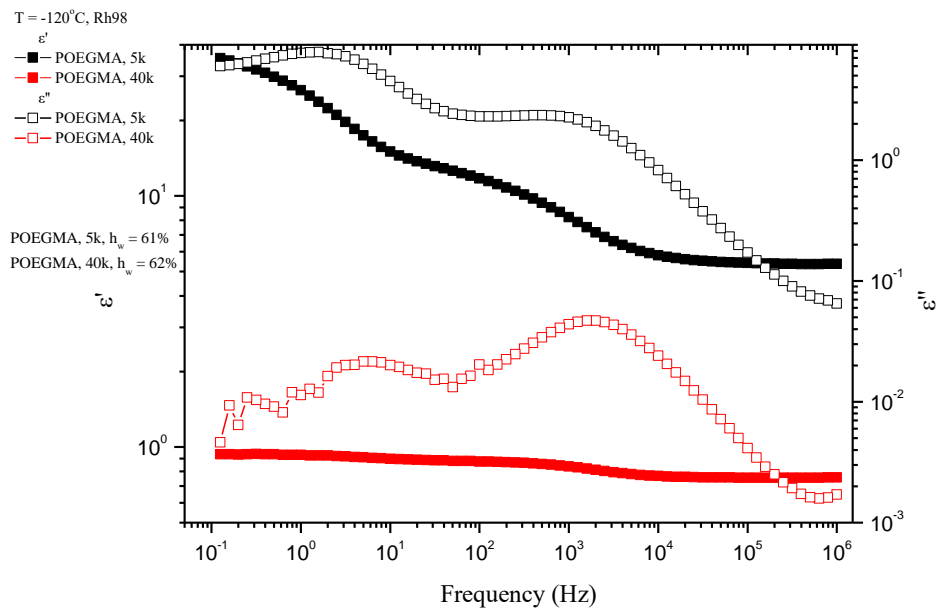


**Διάγραμμα Α.3. 24.** Διάγραμμα αγωγιμότητας του POEGMA, 40k συναρτήσει της συχνότητας, για όλες τις θερμοκρασίες για τα δοκίμια από τη σχετική υγρασία 98%.

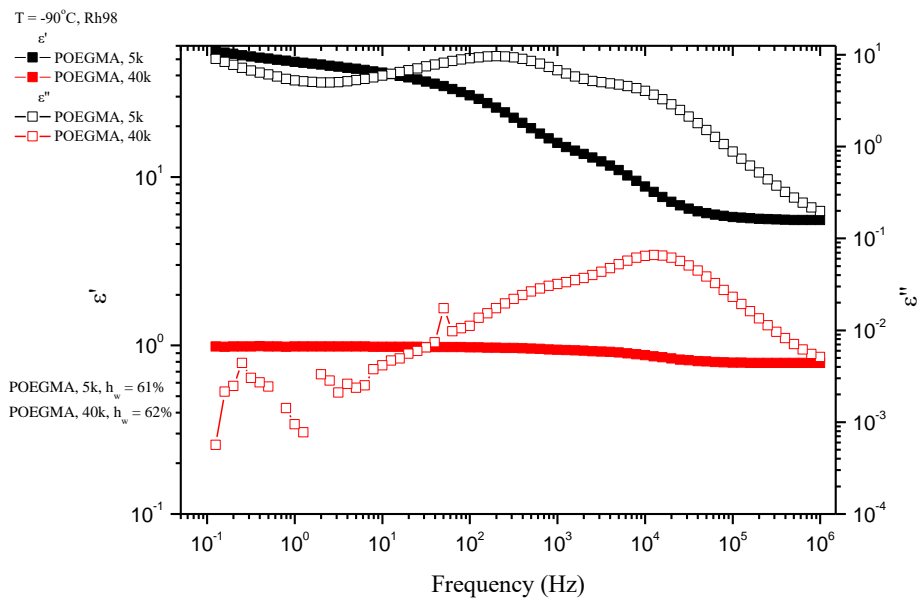




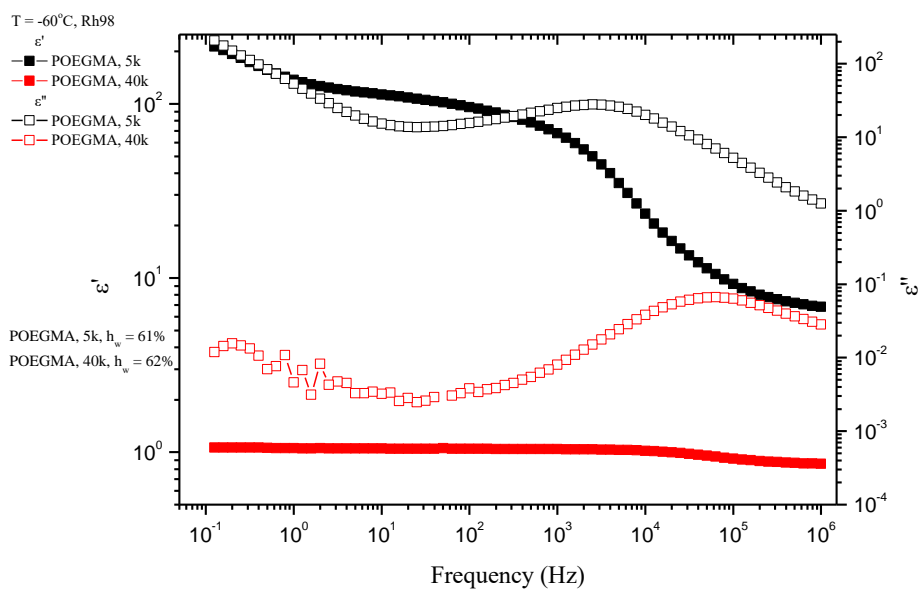
**Διάγραμμα Α.3. 25.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -150^{\circ}\text{C}$ .



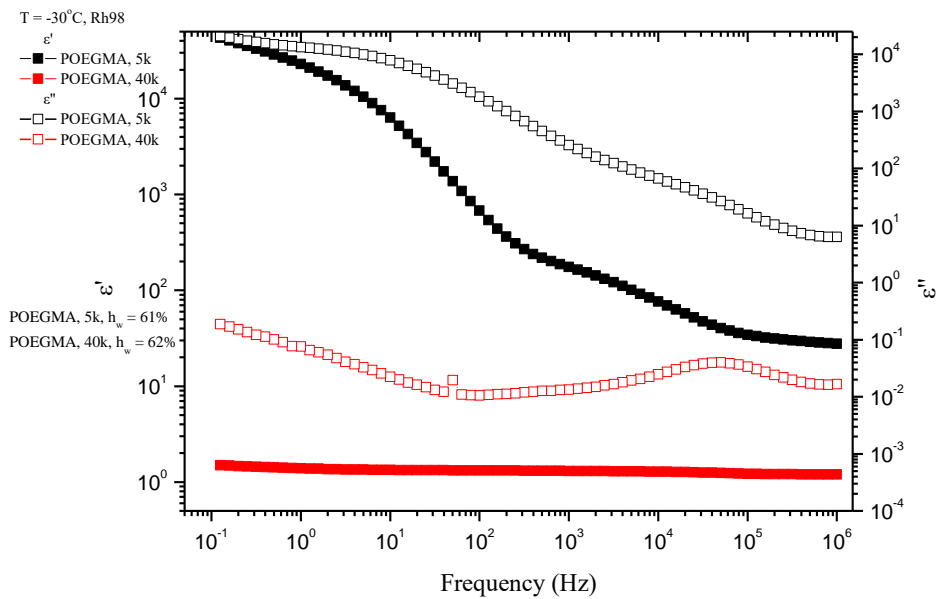
**Διάγραμμα Α.3. 26.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -120^{\circ}\text{C}$ .



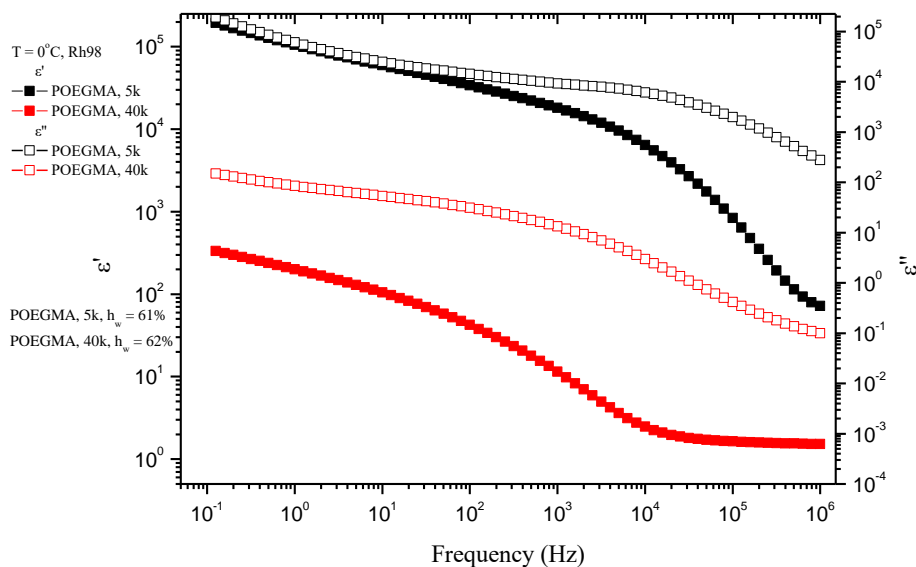
**Διάγραμμα Α.3. 27.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -90^\circ\text{C}$ .



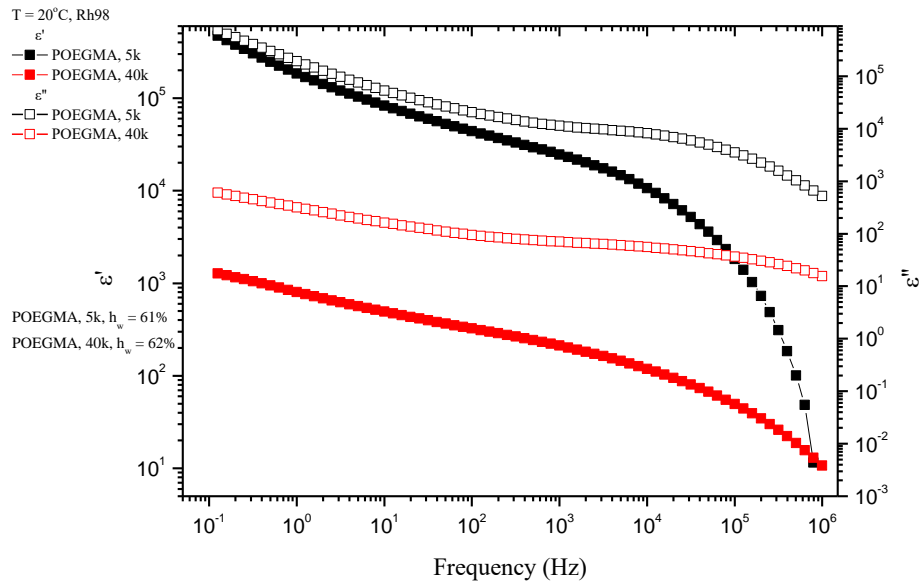
**Διάγραμμα Α.3. 28.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -60^\circ\text{C}$ .



**Διάγραμμα Α.3. 29.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = -30^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα Α.3. 30.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = 0^{\circ}\text{C}$ .



**Διάγραμμα Α.3. 31.** Κοινό διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης για τα POEGMA, 5k και POEGMA, 40k της σχετικής υγρασίας 98% για  $T = 20^\circ\text{C}$ .

## Βιβλιογραφία

1. Α. Αυγερόπουλος, *Σημειώσεις Μαθήματος : «Πολυμερικά Υλικά»*, Ιωάννινα, 2012
2. Sperling L. H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006
3. Ι. Χ. Σμιτζής, «*Πολυμερή*», ΕΜΠ, Αθήνα, 1994
4. Α. Ben - Naim, *Molecular theory of water and aqueous solutions. Part I: understanding water*, World Scientific Publishing, Singapore, 2009
5. Ι. Βαγγελίδης, *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης προσροφημένης σε νανοσωματίδια διαφόρων τύπων πυριτίας*, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, 2012
6. Ping Z.H., Nguyen Q.T., Chen S.M., Zhou J.Q., Ding Y.D., *States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR studies*, Polymer, vol. 42, pp. 8461- 8467, 2001
7. William D. Callister, Jr, *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*, 5<sup>η</sup> έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008
8. L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996
9. G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York, 1985
10. 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
11. W. G. Liu, K. D. Yao, *What causes the unfrozen water in polymers: hydrogen bonds between water and polymer chains?*, Polymer 42, 3943 - 3947, 2001
12. Π. Πίσσης, *Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Βασικές Εργαστηριακές Ασκήσεις Υλικών*, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2009
13. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Interaction between water and hydrophilic polymers*, *Thermochimica Acta* 308 ,3-22, 1998
14. Edsall JT, Makenzie HA. *Adv Biophys*,16:55, 1983
15. S. Capaccioli K.L. Ngai, S. Ancherbak, P.A. Rolla, N. Shinyashiki, *The role of primitive relaxation in the dynamics of aqueous mixtures, nano - confined water and hydrated proteins*, *Journal of non-crystalline solids*, 357, 2, 641-6454, 2011
16. Πέογλος Β., Ράπτης Ι., Χριστοδουλίδης Κ., *Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
17. Πίσσης Π., Παπαδημητρίου Δ., *Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2002
18. Ο. Βασιλειάδη, *Μελέτη Μοριακής Δυναμικής και Μεταπτώσεων Φάσεις σε Συστήματα Κολλαγόνου – Νερού*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2014
19. Π. Α. Κλώνος, *Μοριακή Δυναμική και Αλλαγές Φάσεις σε Πολυμερή Προσροφημένα σε Νανοσωματίδια Οξειδίων*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2009
20. Α. Χ. Κυρίτσης, *Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, 1994
21. G. Limousin et al., *Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement*, *Applied Geochemistry*, 22, 249 -275, 2007
22. Α. Καρατζά, *Συμπολυμερή κατά συστάδες πολυ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανοδιόλης) – b – πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο – αιθυλενογλυκόλης) : Σύνθεση και Ιδιότητες*, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2018
23. Maria Culebras Martinez., *Characterisation of morphology and water interaction in injectable hydrogels of gelatin and hyaluronic acid for tissue engineering*, 2017.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΚΑΠΕΡΔΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ

📍 4 – 8, Καισαρείας, Βύρωνας, Αθήνα, 16231

☎ 2114053199 📠 6946640104

✉ [katerinakaperda@gmail.com](mailto:katerinakaperda@gmail.com)

Φύλο Θήλυ | Ημερομηνία γέννησης 25/09/1991 | Εθνικότητα Ελληνική

#### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

**10/2017 - τώρα** Διεπιστημονικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών : «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

• Μεταπτυχιακή εργασία με θέμα (εν εξελίξει) :  
«Ιδιότητες Υδάτωσης Συμπολυμερών κατά Συστάδες Πολύ (Μεθακρυλικού Εστέρα της Προπανόλης) – b – Πολύ (Μεθακρυλικού Εστέρα της Ολιγοαιθυλενογλυκόλης)

Επιβλέπων : Α. Κυρίτσης, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών Φυσικών Επιστημών

**09/2009 – 11/2016** Δίπλωμα Μηχανικού Επιστήμης Υλικών (Βαθμός Διπλώματος : 7/10)

Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών

• Διπλωματική Εργασία με θέμα :  
«Σύνθεση και χαρακτηρισμός γραμμικών τρισυσταδικών συμπολυμερών με χρήση διδραστικών απαρχητών»

Επιβλέπων : Α. Αυγερόπουλος, Βαθμός : 10/10

**09/2006 – 06/2009** Απολυτήριο Γενικού Λυκείου (Βαθμός Απολυτηρίου : 17,3/20)

Γενικό Λύκειο Σκάλας Ωρωπού «Μίκης Θεοδωράκης»

#### ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα Ελληνική

Λοιπές γλώσσες

Αγγλικά

ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
C2	C2	C2	C2	C2
Certificate of Competency in English (University of Michigan)				

- Άριστος χειρισμός των εργαλείων Microsoft Office™ (2003, 2007, 2010)
- Λογισμικό Windows (XP, Vista 2007, 2008, 2010)
- Γλώσσες Προγραμματισμού : Fortran, C++
- Υπολογιστικά πακέτα : OriginPro 8, LoggerPro
- Σχεδιαστικά πακέτα : AutoCAD

## ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

---

- 09/07/2012 – 20/07/2012**      **Γενικός Κύκλος Θερινού Σχολείου**  
Φορέας Διοργάνωσης : Ε. ΚΕ. Φ. Ε. Δημόκριτος  
Θερινό Σχολείο  
Διάρκειας 22 Διδακτικών Ωρών , με 20 Θεωρητικές και 2 Εργαστηριακές Ώρες
- 10/07/2012 – 12/07/2012**      **Σεμινάριο : Βασική Έρευνα στις Φυσικές Επιστήμες**  
Φορέας Διοργάνωσης : Ε.ΚΕ.Φ. Ε. Δημόκριτος  
Θερινό Σχολείο  
Διάρκειας 13 Διδακτικών Ωρών
- 16/07/2012 – 19/07/2012**      **Σεμινάριο : Προηγμένα Υλικά Μίκρο – Νανοτεχνολογίας & Διατάξεις**  
Φορέας Διοργάνωσης : Ε. ΚΕ. Φ. Ε. Δημόκριτος  
Θερινό Σχολείο  
Διάρκειας 16 Διδακτικών Ωρών