



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μοριακή δυναμική σε μείγματα ζελατίνης και υαλουρονικού οξέος

Μεταπτυχιακή εργασία – Χατζηδάκης Δημήτριος

Επιβλέπων: Απόστολος Κυρίτσης, Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ 2019



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Μοριακή δυναμική σε μείγματα ζελατίνης και υαλουρονικού οξέος

Μεταπτυχιακή εργασία – Χατζηδάκης Δημήτριος

Ερευνητικός Επιβλέπων: Απόστολος Κυρίτσης, Αναπληρωτής καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

Γεωργακίλας	Κοντού	Κυρίτσης
Αλέξανδρος	Εύη	Απόστολος

ΑΘΗΝΑ 2019

Περιεχόμενα

1. Περίληψη	6
2. Θεωρία.....	8
2.1 Ιστοτεχνολογία	8
2.2. Πολυμερή.....	9
2.3 Υδρογέλες (Hydrogels).....	10
2.3.1 Υαλουρονικό οξύ (HA):.....	11
2.3.2 Ζελατίνη (GEL):	12
2.4 Ενοφθαλμισμένα μείγματα Υαλουρονικού και Ζελατίνης με τυραμίνη για το σχηματισμό υδρογελών:	14
2.5 Καταστάσεις του νερού στα πολυμερικά δίκτυα:.....	17
2.6 Ρόφηση και εκρόφηση νερού	18
2.7 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).....	19
2.7.1 Μηχανισμοί πόλωσης	19
2.7.2 Πολωσιμότητα	20
2.7.3 Εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικά	21
2.8 Πειραματική Διάταξη DRS	23
2.9 Ηλεκτρική αγωγιμότητα	25
3. Πειραματικό.....	26
3.1 Σύνθεση και αποθήκευση δειγμάτων Υαλουρονικού Οξέος και Ζελατίνης.....	26
3.2 Παρακολούθηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υδρογελών κατά τη ψύξη	27
3.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά των υδρογελών HA και GEL σε συνάρτηση με τη συχνότητα, σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% ...	29
3.4 Διηλεκτρική συμπεριφορά των υδρογελών συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις υδατώσεις σε 4 θερμοκρασίες.	33
3.5 Διαγράμματα Arrhenius για την αγωγιμότητα των υδρογελών συναρτήσει της θερμοκρασίας και υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης	50
4. Συμπεράσματα.....	57
Βιβλιογραφία.....	58

1. Περίληψη

Η ανάπτυξη υβριδίων υδρογελών τα τελευταία χρόνια έχει οδηγήσει σε μεγάλο ενδιαφέρον κυρίως για τις εφαρμογές που έχουν αυτά στον τομέα της μηχανικής των ιστών. Ιδιαίτερα, υβρίδια υαλουρονικού οξέως και ζελατίνης που είναι βιοσυμβατά και βιοαποικοδομίσιμα και αποτελούν συστατικά του εξωκυτταρικού πλέγματος, παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας που δίνουν για ανάπτυξη τεχνητών δομών που θα μπορούν να επιτελέσουν διάφορες λειτουργίες για τη αναγέννηση του ιστού.

Η συνύπαρξη υαλουρονικού οξέως και ζελατίνης χρησιμοποιείται λόγω της διαπίστωσης ότι η προσθήκη της ζελατίνης προήγαγε την εξάπλωση των κυττάρων στα υβρίδια των υδρογελών ενώ η παρουσία του υαλουρονικού οξέως αυξάνει τις μηχανικές και απορροφητικές ιδιότητες. Στη παρούσα εργασία έγινε χαρακτηρισμός δειγμάτων ζελατίνης, υαλουρονικού οξέως καθώς και μειγμάτων τους ενοφθαλμισμένων με τυραμίνη.

Η βασική μέθοδος χαρακτηρισμού που ακολουθήθηκε είναι η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου. Μελετήθηκε κατά κύριο λόγο η δυνατότητα απορρόφησης νερού, η αλληλεπίδρασή του με το πολυμερικό δίκτυο και η μοριακή κινητικότητα και διηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων σε διαφορετικές περιοχές συχνοτήτων και θερμοκρασιών. Επιπλέον, μελετήθηκε μέσω διαγραμμάτων Arrhenius η DC αγωγιμότητα που παρουσιάζουν οι υδρογέλες σε διάφορες θερμοκρασίες και μέσω αυτής της μελέτης υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας ώστε να μελετηθούν στις αντίστοιχες συνθήκες.

Abstract

In recent years the development of hybrid hydrogels has led to a great interest in the field of tissue engineering, mainly regarding their applications. In particular, hyaluronic acid and gelatin hybrids, which are biocompatible and biodegradable and are components of the extracellular matrix, are of great interest because they provide the ability to develop artificial structures that can perform various functions for tissue regeneration.

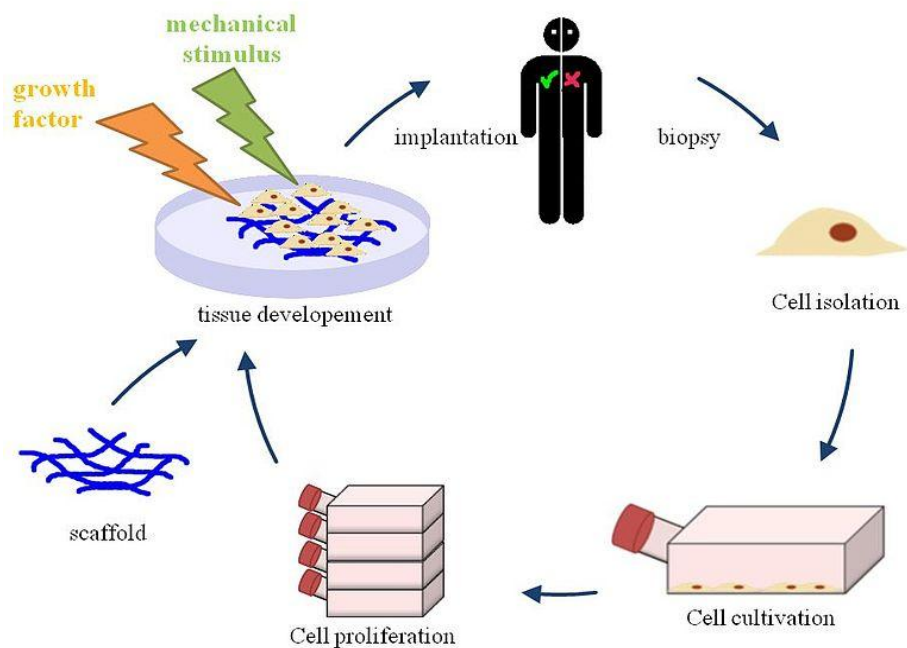
The coexistence of hyaluronic acid and gelatin is used in view of the finding that the addition of gelatine promoted the proliferation of cells in the hybrid hydrogels while the presence of hyaluronic acid increases the mechanical and absorbent properties. In this study characterization has been performed on gelatin samples, hyaluronic acid and mixtures thereof grafted with tyramine.

The basic characterization method followed is the dielectric alternating field spectroscopy. Primarily the possibility of water absorption is studied, its interaction with the polymeric network and the molecular mobility and dielectric behaviour of the samples at different frequencies and temperatures. Furthermore, the DC conductivity of hydrogels was studied by Arrhenius plots at different temperatures and through this study the corresponding activation actions were calculated. The samples were placed in different humidity environments so be studied in corresponding conditions.

2. Θεωρία

2.1 Ιστοτεχνολογία

Η ιστοτεχνολογία αποτελεί μία σειρά από τεχνικές στο διεπιστημονικό πεδίο των βιοϊατρικών και τεχνολογικών επιστημών με στόχο την αποκατάσταση είτε κατεστραμμένου είτε μη λειτουργικού ιστού, με τη χρήση ζωντανών κυττάρων, ικριωμάτων αποτελούμενων από βιοσυμβατά υλικά και βιοδραστικών παραγόντων ανάπτυξης. [1] [2] [3] Η βασική ιδέα είναι ότι τα κύτταρα προσκολλώνται σε τεχνικές εξωκυτταρικές μήτρες και στη συνέχεια αναπτύσσονται και αναπαράγονται με στόχο τη δημιουργία ιστού ικανού να εκτελέσει διάφορες λειτουργίες απαραίτητες για τον οργανισμό. [4] Μία από τις τεχνικές ανάπτυξης των ικριωμάτων αφορά τις τεχνικές εξωκυτταρικές μήτρες οι οποίες είναι πολυμερικές και συντίθενται είτε σε εργαστήρια χημείας είτε μέσω τρισδιάστατης εκτύπωσης. [5]



Εικόνα 1: Διαδικασία απομόνωσης, ανάπτυξης και τοποθέτησης των κυττάρων

Οι εξωκυτταρικές μήτρες έχουν θεμελιώδη σημασία στην παραπάνω διαδικασία μίας και σε αυτές γίνεται η ανάπτυξη του ιστού και η μεταφορά των κυττάρων και άλλων θρεπτικών συστατικών. Στόχος είναι ο κυτταρικός πολλαπλασιασμός καθώς και η κυτταρική διαφοροποίηση που θα επιτρέψει μελλοντικά την ανάπτυξη ολόκληρων οργάνων. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται κάποια πολυπεπίδια που ονομάζονται και βιοδραστικοί παράγοντες ανάπτυξης. [3]

Στο στάδιο που βρισκόμαστε υπάρχουν ακόμα αρκετά προβλήματα που σχετίζονται με τις ιδιότητες των υλικών που αποτελούν τις τεχνικές μήτρες όπως η μηχανική

αντοχή. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός δύο βιοσυμβατών υλικών, του Υαλουρονικού οξέως και της Ζελατίνης τα οποία θα μπορούσαν υπό κατάλληλες συνθήκες να έχουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των τεχνητών εξωκυτταρικών μητρών.

2.2. Πολυμερή

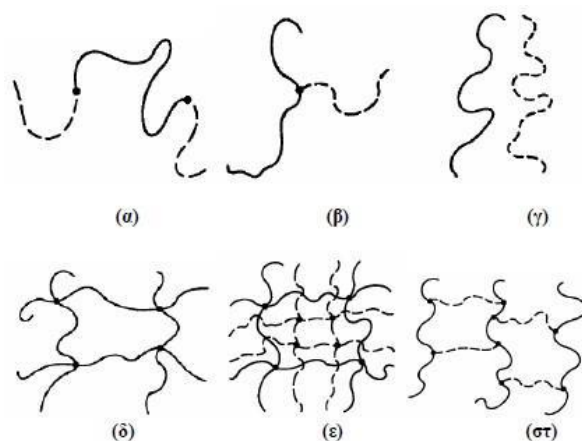
Με τον όρο πολυμερή αναφερόμαστε σε οργανικές ενώσεις αποτελούμενες από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα που ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή σχηματίζουν δομές που ονομάζονται «πολυμερικές αλυσίδες». Αν οι αλυσίδες αποτελούνται από 10 ή και περισσότερα μονομερή προκειται για μακρομόρια. [6] [7] [8] Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι ομοιοπολικοί και σε αυτούς οφείλεται το γεγονός ότι αυτά τα υλικά παρουσιάζουν θερμική και χημική σταθερότητα. Μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου. Σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις οφείλονται οι φυσικές ιδιότητες του υλικού όπως το ιξώδες, η ελαστικότητα και άλλες.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να ταξινομήσουμε τα πολυμερή. Ανάλογα με την ικανότητα τους να διαχέονται σε διαλύματα έχουμε:

- Κρυσταλλοειδή: Έχουν μεγάλη ικανότητα διάχυσης μέσα σε διαλύματα.
- Κολλοειδή: Έχουν μικρή ικανότητα διάχυσης στα διαλύματα.

Τα πολυμερή κατατάσσονται επίσης και ανάλογα με τον αριθμό των διαφορετικών μονομερών από τα οποία αποτελούνται. Έτσι έχουμε:

- Ομοπολυμερή: Αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς.
- Συμπολυμερή: Αποτελούνται από δύο είδη μονομερών
- Τριπολυμερή: Αποτελούνται από τρία διαφορετικά μονομερή

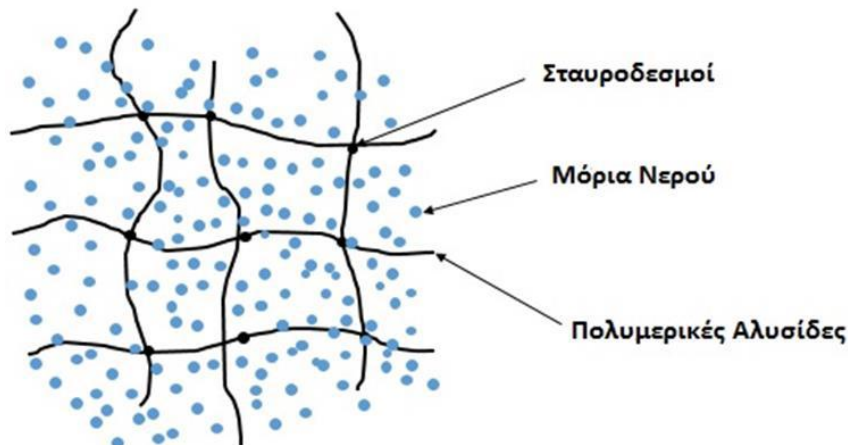


Εικόνα 2: Τύποι συμπολυμερών. (α) Συσταδικό, (β) Ενοφθαλμισμένο, (γ) Μίγμα πολυμερών, (δ) Πολυμερικό δίκτυο, (ε) Ενδιαπλεκόμενο πολυμερικό δίκτυο, (στ) AB- Σταυροδεσμοποιημένο συμπολυμερές.

2.3 Υδρογέλες (Hydrogels)

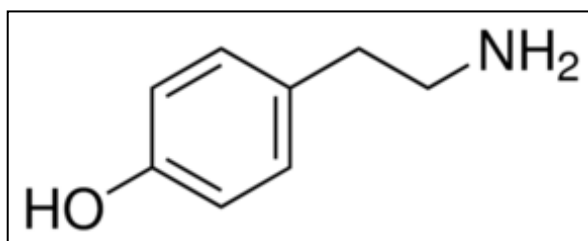
Οι υδρογέλες είναι πολυμερή των οποίων τα πολυμερικά δίκτυα συνδέονται με σταυροδεσμούς. Πρόκειται για υδρόφιλα πολυμερή που έχουν την ιδιότητα να συγκρατούν σχετικά μεγάλες ποσότητες νερού στο εσωτερικό τους και είναι διαπερατές για διάφορες θρεπτικές ουσίες αλλά και βιοσυμβατές και βιοαποικοδομήσιμες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στις εφαρμογές που είδη έχουν συζητηθεί καθώς μπορούν να πάρουν ενέσιμη μορφή, έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και επιτρέπουν την καλλιέργεια κυττάρων μεταξύ των δομών τους. [9]

Για να αποφύγουμε την διάλυση του υλικού στο εσωτερικό του ανθρώπινου σώματος λόγω της θερμοκρασίας και των μεταβολών στο pH δημιουργούμε σταυροδεσμούς κυρίως με χρήση ενζύμου (cross – linking). Το σταυροδέσιμο επιτυγχάνεται και με ακτινοβολία αλλά προκύπτει ανομοιογένεια καθώς το δείγμα παρουσιάζει διαφορετική διαπερατότητα (στην ακτινοβολία) σε κάθε περιοχή. [10] Το ένζυμο που χρησιμοποιείται εδώ είναι η HRP Peroxidase. [4] Γενικά, το σταυροδέσιμο μέσω ενζύμου έχει το πλεονέκτημα ότι γίνεται σε μικρότερο χρόνο και είναι σε μεγάλο βαθμό ελεγχόμενο οπότε επιτυγχάνεται η ζητούμενη μηχανική αντοχή αλλά και η ευελιξία ώστε οι υδρογέλες να είναι εύπλαστες προκειμένου να προσαρμοστούν στον ανθρώπινο ιστό.



Εικόνα 3: δομή υδρογελών παρουσία νερού.

Κλείνοντας, ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας στη δημιουργία των σταυροδεσμών είναι συνδιασμός της τυραμίνης με το Υαλουρονικό και τη Ζελατίνη. Από το συγκεκριμένο συνδιασμό δημιουργούνται φαινολικές ομάδες, η αντίδραση των οποίων οδηγεί σε στερεές υδρογέλες. [4] [11] [12]

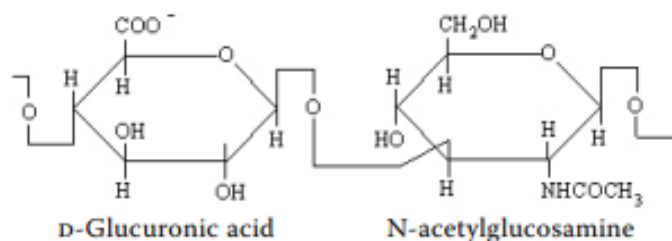


Εικόνα 4: Συντακτικός τύπος τυραμίνης

Όπως έχουμε προαναφέρει στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα Ζελατίνης και Υαλουρονικού οξέος καθώς και μείγματα των δύο. Στα δείγματα αυτά η αναλογία Υαλουρονικού - τυραμίνης και Ζελατίνης - τυραμίνης είναι (1:2).

2.3.1 Υαλουρονικό οξύ (HA):

Το Υαλουρονικό οξύ είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης, αρνητικά φορτισμένος, με μοριακό βάρος $10^5 - 10^8$ g/mol και οι ομάδες που είναι χημικά ενεργές (καρβοξυλικές και αλκοολικές) δίνουν τη δυνατότητα να τροποποιηθεί και να συμμετέχει σε σταυροδεμένα δίκτυα όπως αυτά των υδρογελών. Έχει διάφορες ιδιότητες καθώς είναι ημιδιαφανές, φωτοευαίσθητο, ελαστικό και κυρίως υδρόφιλο. [4]



Εικόνα 5: Δομή Υαλουρονικού οξέος

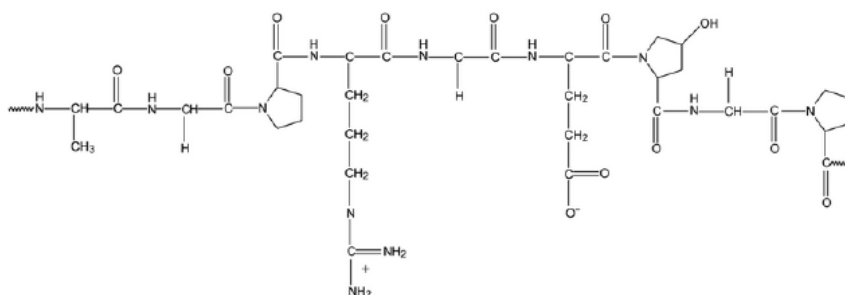
Είναι αναμφίβολα ένα από τα σημαντικότερα συστατικά του εξωκυτταρικού πλέγματος και υπάρχει σε διάφορα σημεία του σώματος όπως το αρθρικό υγρό, ο ομφάλιος λώρος και το δέρμα. Συναντάται επίσης σε όργανα όπως οι πνεύμονες, ο εγκέφαλος και τα νεφρά.

Λόγω της υδροφιλικότητας, το υαλουρονικό έχει τη δυνατότητα να κρατά μεγάλες ποσότητες νερού, γεγονός που οδηγεί σε υψηλά επίπεδα ιζωδοελαστικότητας. Έχει καταλυτικό ρόλο στην επούλωση των τραυμάτων, στην αγγειογένεση και τη μορφογένεση καθώς βοηθάει τη διείσδυση των μεταναστευτικών κυττάρων στον τραυματισμένο ιστό. Επίσης, ευνοεί τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό, συμβάλλει στην επικοινωνία των κυττάρων και την ομοιοστάση.

Έχει κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες και είναι απόλυτα συμβατό με το ανθρώπινο σώμα καθώς υπάρχει σε αυτό εγγενώς όπως προαναφέρθηκε. [13]

2.3.2 Ζελατίνη (GEL):

Η Ζελατίνη αποτελεί φυσική πρωτεΐνη που προέρχεται από το κολλαγόνο και απομονώνεται από αυτό ύστερα από μετουσίωση και μερική υδρολύση του. Έχει σύσταση 50,5% άνθρακα, 25,2% οξυγόνο, 17% άζωτο και 6,8% υδρογόνο. [14] Σχηματίζεται από την ένωση διάφορων αμινοξέων μέσω πεπτιδικών δεσμών και η θεμελιώδης κυψελίδα της είναι εδροκεντρωμένη κυβική (FCC). Είναι άοσμη και οι μηχανικές της ιδιότητες εξαρτώνται από τους σταυροδεσμούς στη δομή της (όσο περισσότεροι τόσο καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και αντοχή και τόσο πιο αδιάλυτη). [14]



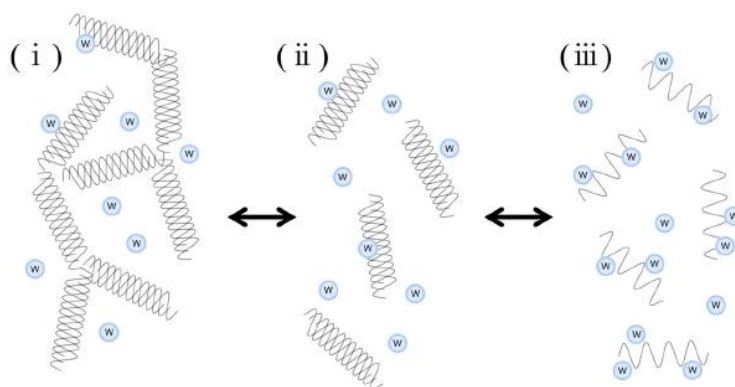
Εικόνα 6: Δομή Ζελατίνης

Το μοριακό βάρος των πολυμερικών αλυσίδων της ζελατίνης, εξαιτίας των πεπτιδικών δεσμών φτάνει μεταξύ 15.000 και 400.000 g/mol. [4] Η τροποποίηση των ιδιοτήτων της ζελατίνης που είναι καθοριστικής σημασίας για τις εφαρμογές της στο πεδίο της ιστοτεχνολογίας πραγματοποιείται λόγω της ύπαρξης ελεύθερων αμινομάδων και φαινολομάδων που επιτρέπουν την αντίδραση με άλλες ενώσεις. [15]

Η ζελατίνη παρουσιάζει μετάβαση από μορφή διαλύματος (Sol) σε μορφή γέλης (Gel) κατά τη ψύξη της (sol – gel transition). Κατά τη διαδικασία της μετάβασης, σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία τήξης της (περίπου 23°C), δημιουργεί έλικες και έπειτα σταυροδεσμούς με ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου που είναι ηλεκτροστατικοί και υδροφοβικοί και δίνουν στο υλικό τη μορφή γέλης που είναι αδιάλυτη στο νερό. Ο βαθμός ακαμψίας της γέλης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες (θερμοκρασία, pH, παρουσία πρόσθετων). Κατά τη θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία τήξης και ανεξαρτήτων του ποσοστού υδάτωσης η ζελατίνη ακολουθεί την αντίστροφη διαδικασία (Gel – Sol) και αυτό συμβαίνει λόγω της αποδυνάμωσης των ενδομοριακών δεσμών. [13]

Κατά την παρασκευή της ζελατίνης διατηρούνται στο εσωτερικό κάποιες αλληλουχίες αμινοξέων που προπήρχαν στο κολλαγόνο και είναι υπεύθυνες για την κυτταρική προσκόλιση. Το γεγονός αυτό την καθιστά βιοσυμβατή και βιοαποικοδομίσιμη στον ίδιο βαθμό με το κολλαγόνο. [13]

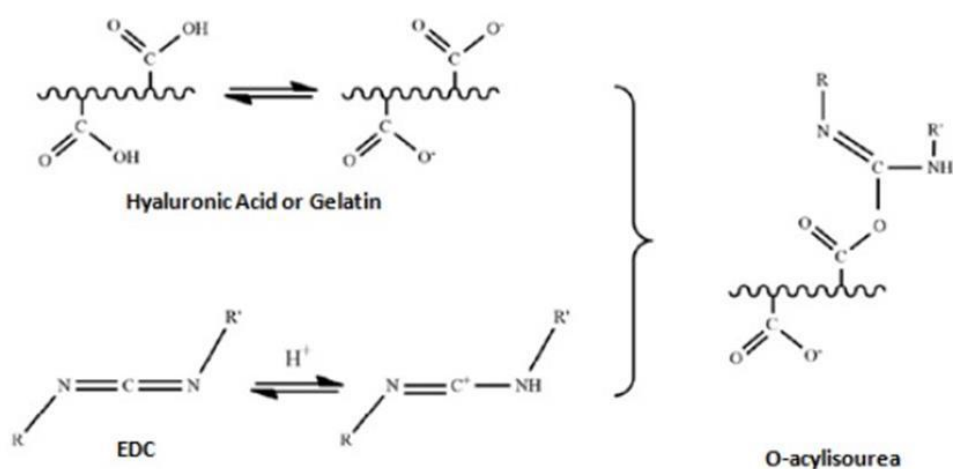
Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι υπεύθυνα για τη χρησιμότητα που παρουσιάζει η ζελατίνη σε διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές. Ένα βασικό μειονέκτημα της καθαρής ζελατίνης είναι οι κακές μηχανικές αντοχές που εμποδίζουν την αξιοποίηση στον τομέα της μηχανικής των ιστών. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να λυθεί μέσω μειγμάτων με άλλες ενώσεις που βελτιώνουν τις επιθυμητές ιδιότητες και που θα μελετηθούν παρακάτω. [13]



Εικόνα 7: Μετάβαση Gel - sol

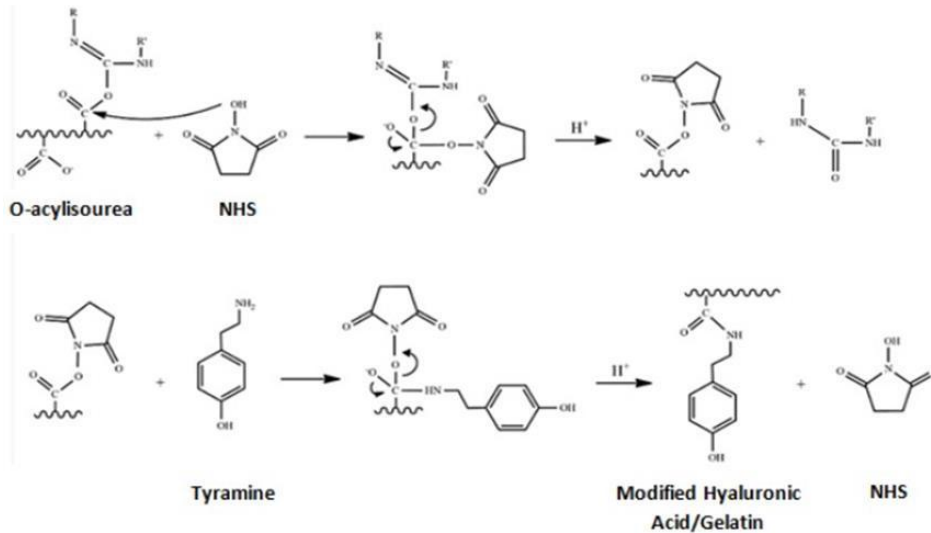
2.4 Ενοφθαλισμένα μείγματα Υαλουρονικού και Ζελατίνης με τυραμίνη για το σχηματισμό υδρογελών:

Για τη σύνθεση των υδρογελών είναι απαραίτητη η παρουσία φαινολομάδων που αντιδρούν για το σχηματισμό των σταυροδεσμών και τη δημιουργία της υδρογέλης. Οι φαινολομάδες προκύπτουν μέσω της παρουσίας της τυραμίνης στα μείγματα υαλουρονικού – ζελατίνης. Ο ενοφθαλισμός της τυραμίνης πραγματοποιείται με τη χρήση των ουσιών NHS (N-Hydroxysuccinimide) ως σταθεροποιητή και EDC (N-(3-Dimethylaminopropyl) -N'- ethylcarbodiimide hydrochloride) ως καταλύτη της αντίδρασης. Πρώτα, αντιδρά η EDC με τις αλυσίδες της ζελατίνης και του υαλουρονικού οξέος προς σχηματισμό O-acylisourea. [13]



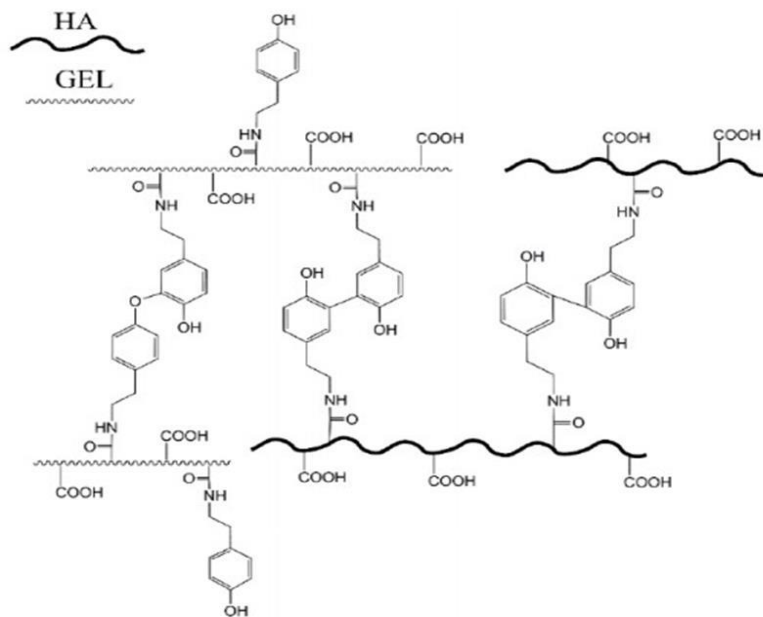
Εικόνα 8: Αντίδραση υαλουρονικού και ζελατίνης με EDC προς σχηματισμό O-acylisourea

Έπειτα, πραγματοποιείται αντίδραση μεταξύ της O-acylisourea, της τυραμίνης και του NHS οπότε σχηματίζονται αμιδικές ομάδες που επιτρέπουν τη τροποποίηση της ζελατίνης και του υαλουρονικού οξέος με φαινολομάδες προκειμένου να επιτευχθεί η διαδικασία δημιουργίας των σταυροειδών δεσμών.



Error! Use the Home tab to apply 0 to the text that you want to appear here.

Ο σχηματισμός των σταυροδεσμών μεταξύ των δύο συστατικών των υδρογελών πραγματοποιείται μέσω οξειδωτικής αντίδρασης σύζευξης με τη βοήθεια του ενζύμου HPR και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H₂O₂). [13]



Εικόνα 8: Χημική δομή υδρογέλης υαλουρονικού – ζελατίνης

2.5 Καταστάσεις του νερού στα πολυμερικά δίκτυα:

Οι υδρογέλες αποτελούνται από πολυμερικά δίκτυα ικανά να απορροφούν ποσότητες νερού, από ένα ποσοστό της αρχικής τους μάζας (περίπου 10%) έως και πολλές φορές τη μάζα τους σε νερό. Η παρουσία του νερού και ειδικότερα η ποσότητα και η κατάσταση στην οποία βρίσκεται έχει καθοριστική σημασία για τις ιδιότητες της υδρογέλης όπως η μεταφορά θρεπτικών ουσιών και η βιοσυμβατότητα. [16] [17]

Για τη μελέτη της συμπεριφοράς του νερού μέσα στο πολυμερικό δίκτυο είναι χρήσιμη η κατηγοριοποίηση του στις παρακάτω καταστάσεις (καταστάσεις νερού):

- a. Πρωτεύον δεσμευμένο νερό: Αποτελεί το πρώτο τμήμα νερού που απορροφάται αμέσως μόλις το δίκτυο βρεθεί σε περιβάλλον με μη μηδενική σχετική υγρασία. Τα μόρια του προσκολλούνται στις υδρόφιλες ομάδες της αλυσίδας δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου και διεγείρουν τη κινητικότητα των αλυσίδων. Είναι αδύνατον να παρατηρηθεί κρυστάλλωση στην εν λόγω κατάσταση λόγω της δέσμησης και του χωρικού περιορισμού από τις αλυσίδες της υδρογέλης.
- b. Δευτερεύον δεσμευμένο νερό: Όσο συνεχίζεται η απορρόφηση και αφού όλες οι υδρόφιλες ομάδες σχηματίσουν δεσμούς με μόρια νερού το δείγμα αρχίζει να διογκώνεται και η επιπλέον ποσότητα νερού που εισέρχεται σχηματίζει δεσμούς με μη πολικές ομάδες αλλά και με την ήδη υπάρχουσα ποσότητα πρωτεύοντος δεσμευμένου νερού. Η αλληλεπίδραση για το δεύτερο στρώμα νερού είναι σαφώς ασθενέστερες από τη προηγούμενη περίπτωση. Οι δύο πρώτες καταστάσεις λέγονται και συνολικό δεσμευμένο νερό.
- c. Συσσωρευμένα τμήματα νερού: Όταν ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του συνολικού στρώματος δεσμευμένου νερού και καθώς η απορρόφηση συνεχίζεται, η επιπλέον απορροφούμενη ποσότητα νερού αλληλεπιδρά μόνο με τα στρώματα νερού των προηγούμενων καταστάσεων και σχεδόν καθόλου με τις αλυσίδες σχηματίζοντας έτσι «συσσωματώματα» νερού. Στη κατάσταση αυτή είναι δυνατή η κρυστάλλωση αλλά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από το ελεύθερο νερό και με μικρότερη ενθαλπία αλλαγής φάσης.
- d. Ελεύθερο νερό: Μετά το σχηματισμό των τμημάτων του νερού είναι δυνατή η περαιτέρω απορρόφηση νερού από το πολυμερικό δίκτυο λόγω ωσμωτικής πίεσης και εφόσον το περιβάλλον του δείγματος έχει σχετική υγρασία κοντά στη μονάδα. Η ποσότητα νερού που απορροφάται σε αυτό το στάδιο φιλοξενείται στις κοιλότητες του δείγματος και έχει τις ίδιες ιδιότητες

με το καθαρό νερό. Είναι και το πρώτο τμήμα νερού που αποχωρεί κατά την εκρόφηση.

Τα δείγματα εκτίθενται σε διάφορες σχετικές υγρασίες και ένα από τα βασικά συμπεράσματα που βγαίνουν από τις μετρήσεις είναι η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το νερό στο εσωτερικό του δικτύου. Από αυτή τη διαδικασία μπορούμε επίσης να βγάλουμε συμπεράσματα για την υδροφιλικότητα των δειγμάτων και το πιθανό εγκλωβισμό του νερού στο δίκτυο. [13]

2.6 Ρόφηση και εκρόφηση νερού

Ρόφηση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία μία ουσία εισέρχεται σε μία άλλη. Στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε το νερό εισέρχεται στα δείγματα. Η εκρόφηση είναι η αντίστροφη διαδικασία κατά την οποία η μία ουσία διαχωρίζεται από την άλλη όπως στο παράδειγμά μας το νερό φεύγει από το πολυμερικό δίκτυο όταν μειωθεί η σχετική υγρασία. [14] Γενικά η διαδικασία που ακολουθήσαμε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων περιλαμβάνει συνεχή ρόφηση και εκρόφηση νερού καθώς το δείγμα τοποθετείται σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες οπότε και η μάζα του αυξομειώνεται ανάλογα.

Είναι σημαντικό να έχουμε εικόνα για το ποσοστό υδάτωσης των δειγμάτων ανάλογα με τη σχετική υγρασία προκειμένου να μπορεί να καθοριστεί σε τι βαθμό είναι το δείγμα υδρόφιλο. Και γενικότερα όμως μας ενδιαφέρει το ποσοστό υδάτωσης εφόσον σχετίζεται με τη κατάσταση που βρίσκεται το νερό στο εσωτερικό του δικτύου και μας βοηθάει να έχουμε πιο ολοκληρωμένη εικόνα και με τη βοήθεια των μετρήσεων.

Μπορούμε να εκφράσουμε τη σχετική υδάτωση του δείγματος με δύο τρόπους. Αρχικά, το ποσοστό υδάτωσης επί της μάζας του ξηρού δείγματος δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$h_d(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} 100\% \quad (1)$$

Ενώ το ποσοστό υδάτωσης επί της συνολικής μάζας του υδατωμένου δείγματος είναι:

$$h_w(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{wet}} 100\% \quad (2)$$

Τα ποσοστά υδάτωσης που φαίνονται στα διαγράμματα του πειραματικού μέρους είναι υπολογισμένα επί της συνολικής μάζας του υδατομένου δείγματος.

2.7 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Η χρήση της τεχνικής αυτής μας επιτρέπει τη μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων για πληθώρα από υλικά που έχουν εφαρμογή από τον τομέα της μικροηλεκτρονικής μέχρι τη βιοϊατρική. Η μελέτη αυτή είναι βαρύνουσας σημασίας για τη δημιουργία υλικών με προκαθορισμένες ιδιότητες. Μέσω των διηλεκτρικών ιδιοτήτων παίρνουμε πληροφορίες για τη μοριακή κινητικότητα στο εσωτερικό του υλικού βοηθώντας έτσι τη συσχέτιση πολύπλοκων δομών με τις ιδιότητες του υλικού.

2.7.1 Μηχανισμοί πόλωσης

Οι μηχανισμοί πόλωσης που αναπτύσσει ένα υλικό στο εσωτερικό του ποικίλουν και σε γενικές γραμμές επηρεάζουν τη μιγαδική του επιτρεψιμότητα. Επίσης το σύνολο των μηχανισμών πόλωσης αποτελεί και τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και καθορίζει την εξάρτηση αυτών των ιδιοτήτων από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου. Οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς πόλωσης είναι ο ηλεκτρονιακός, ο ιοντικός, ο διπολικός και ο διεπιφανειακός. Πρακτικά η πόλωση προκαλείται λόγω μετατόπισης φορτίων που απαιτεί κάποιο χρονικό διάστημα για τη πραγματοποίησή της. Ανάλογα με το μηχανισμό αυτός ο χρόνος μπορεί να διαφέρει οπότε σε συχνότητες που δεν αφήνουν το κατάλληλο χρονικό διάστημα ώστε να πραγματοποιηθούν οι μετατοπίσεις για κάθε μηχανισμό, η πόλωση που οφείλεται στον αντίστοιχο μηχανισμό εξαφανίζεται. [13]

➤ Ηλεκτρονιακή Πόλωση

Η πόλωση αυτή οφείλεται στη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους των ατόμων του υλικού λόγω του πεδίου. Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρή ενεργό μάζα και γενικά είναι ιδιαίτερα ευκίνητα, αυτός ο τύπος πόλωσης μπορεί να ακολουθεί τις μεταβολές του πεδίου ακόμα και σε συχνότητες $10^{15} - 10^{16}$ Hz. Να σημειωθεί αυτός ο τύπος πόλωσης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. [18] [13]

➤ Ιοντική πόλωση

Σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα, με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου παρατηρείται ελαστική μετατόπιση που οδηγεί στη δημιουργία διπόλων. Ο συγκεκριμένος τύπος πόλωσης μπορεί να ακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου μέχρι και συχνότητες της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος ($10^{12} - 10^{13}$ Hz). [18] [13]

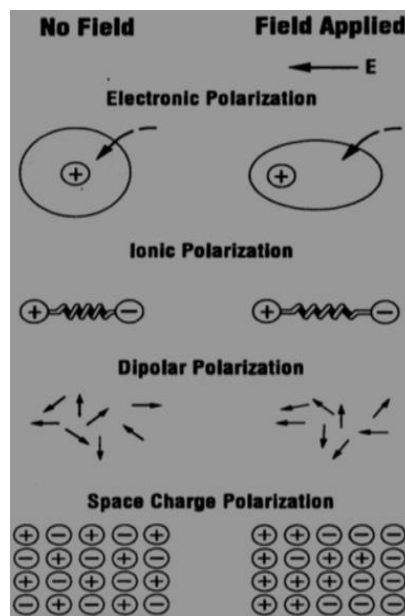
➤ Πόλωση προσανατολισμού

Σε υλικά που αποτελούνται από μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, λόγω της θερμικής ενέργειας, αυτές δε παρουσιάζουν κατευθυντικότητα. Όμως με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προσανατολίζονται ακολουθώντας το πεδίο. Ο μηχανισμός ακολουθεί τις μεταβολές του πεδίου σε συχνότητες έως $10^{11} - 10^{12}$ Hz. Μια σημαντική παράμετρος για το μηχανισμό αυτόν είναι ότι με την αύξηση της

θερμοκρασίας ο μηχανισμός εξασθενεί καθώς λόγω μεγαλύτερης κινητικής ενέργειας τα δίπολα δεν ακολουθούν στον ίδιο βαθμό το πεδίο. [18] [13]

➤ **Διεπιφανειακή πόλωση**

Αυτός ο τύπος πόλωσης σε αντίθεση με τους προηγούμενους οφείλεται σε φορείς φορτίου που μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, τα φορτία που κινούνται στο υλικό με τη δράση του ηλεκτρικού πεδίου εγκλοβίζονται σε διεπιφάνειες που το υλικό παρουσιάζει αλλαγές φάσης. Μάλιστα, λόγω αυτής της συσσώρευσης φορτίου προκαλείται και διαταραχή στο πεδίο που προκαλεί την αύξηση της ολικής χωρητικότητας του υλικού και επομένως του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς. Λόγω της μεγάλης μετακίνησης των φορέων που απαιτεί αυτός ο τύπος πόλωσης, παρατηρείται μέχρι το 1kHz. Σε υψηλότερες συχνότητες τα φορτία δε προλαβαίνουν να συσσωρευτούν οπότε δεν εμφανίζεται πόλωση. [18] [13]



Εικόνα 9: Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών

2.7.2 Πολωσιμότητα

Η πολωσιμότητα (ή συντελεστής πόλωσης), α, ορίζεται για γραμμικά διηλεκτρικά σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$$

όπου P η συνολική διπολική ροπή του ατόμου ή του μορίου ύπο την επίδραση πεδίου με ένταση E. Ο παράγοντας α εκφράζει τη δυνατότητα πόλωσης του κάθε ατόμου και συνεπώς για το υλικό η σχέση αυτή παίρνει τη μορφή:

$$\alpha = \sum \frac{\vec{P}_i}{\vec{E}_i}, \text{ όπου το } i \text{ αναφέρεται στα άτομα. [19]}$$

2.7.3 Εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικά

Σε αυτό το τμήμα θα εξεταστεί η απόκριση των διηλεκτρικών υλικών όταν σε αυτά εφαρμόζεται εναλλασσόμενο πεδίο που μεταβάλλεται με το χρόνο αρμονικά όπως παρακάτω:

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

όπου E_0 το πλάτος του πεδίου και ω η γωνιακή του συχνότητα. Είναι χαρακτηριστικό το γεγονός πως πάνω από μία ορισμένη συχνότητα (ανάμεσα στο 1MHz και 1GHz) η πλειοψηφία των υλικών παρουσιάζει μία διαφορά φάσης που συμβολίζεται ως $\delta(\omega)$, ανάμεσα στο ηλεκτρικό πεδίο και την ηλεκτρική μετατόπιση. Είναι δηλαδή:

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

Γραφοντας την εξίσωση ως:

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

και εισάγωντας:

$$D_0 \cos(\delta(\omega)) = \epsilon'(\omega) \epsilon_0 E_0$$

$$D_0 \sin(\delta(\omega)) = \epsilon''(\omega) \epsilon_0 E_0$$

η ηλεκτρική μετατόπιση γράφεται ως:

$$D(t) = \epsilon'(\omega) \epsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \epsilon''(\omega) \epsilon_0 E_0 \sin(\omega t)$$

και η διαφορά φάσης δίνεται από τη σχέση:

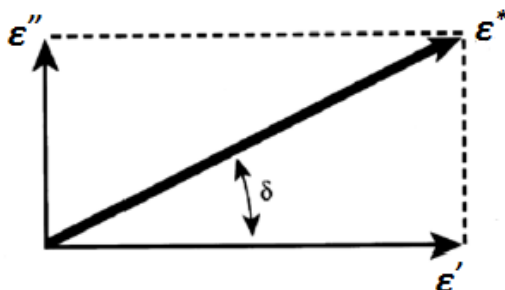
$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}$$

Επομένως, η σχέση μεταξύ της ηλεκτρικής μετατόπισης και του πεδίου δε θα χαρακτηρίζεται από το πλάτος παρά από το πραγματικό και φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης

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

Η σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι αδιάστατο μέγεθος και συγκρίνει τη μιγαδική διαπερατότητα του υλικού με αυτή του κενού ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$). Η διηλεκτρική σταθερά περιγράφει τη συμπεριφορά του υλικού στο εσωτερικό του πεδίου και αποτελείται από το πραγματικό μέρος ϵ' που εκφράζει την αποθήκευση του φορτίου και είναι ένα μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας του πεδίου που αποθηκεύεται στο εσωτερικό του υλικού και από το φανταστικό μέρος ϵ'' που εκφράζει τις απώλειες του υλικού όταν επιδρά σε αυτό το πεδίο. Το πραγματικό

μέρος πρέπει να είναι μεγαλύτερο της μονάδας ενώ το φανταστικό θετικό. Ισχύει επίσης ότι $\epsilon'' > \epsilon'$. Μπορούμε να σχεδιάσουμε τη σχετική διηλεκτρική σταθερά σε διανυσματικό διάγραμμα όπου τα ϵ' , ϵ'' θα έχουν διαφορά φάσης 90° , ενώ η σταθερά θα σχηματίζει γωνία $\delta(\omega)$ με τον πραγματικό άξονα. [20]



εικόνα 10: Διανυσματική απεικόνιση διηλεκτρικής σταθεράς

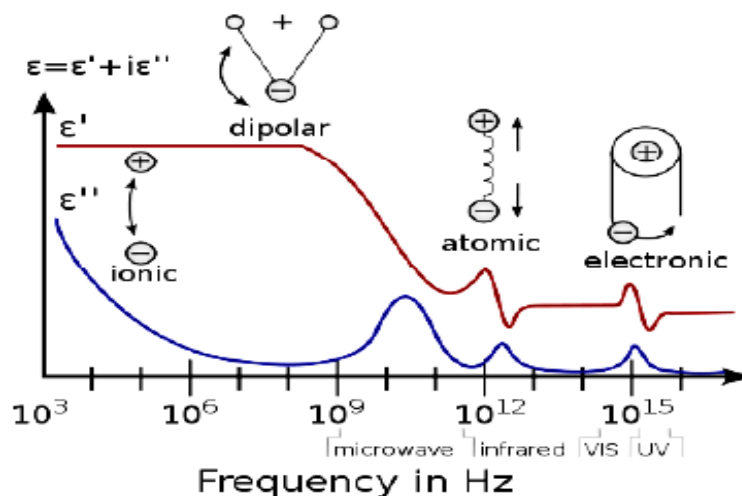
Η εφαπτομένη της γωνίας δ ονομάζεται συντελεστής απωλειών και ισούται με την ενέργεια που χάνεται προς την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό σε κάθε κύκλο εφαρμογής του πεδίου.

Το εναλλασσόμενο πεδίο επάγει πολωσιμότητα στο εσωτερικό το υλικού. Η πολωσιμότητα αυτή έχει διάφορους τύπους ανάλογα με το μηχανισμό πόλωσης. Γενικά, η ολική πολωσιμότητα δίνεται από τη σχέση

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_\delta + \alpha_{\pi\rho}$$

όπου α_e η ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα, α_a η ιοντική, α_δ η διεπιφανειακή και $\alpha_{\pi\rho}$ η πολωσιμότητα προσανατολισμού. Όσο η συχνότητα του πεδίου παραμένει χαμηλή όλοι οι τύποι πολωσιμότητας προλαβαίνουν να προσανατολιστούν με το πεδίο και συμπεριφέρονται σαν να βρίσκονται σε συνεχές πεδίο με τιμή όση η τιμή του εναλλασσόμενου τη στιγμή εκείνη. Κάθε τύπος πόλωσης έχει διαφορετικό χρόνο απόκρισης και καθώς η συχνότητα αυξάνει, η πόλωση δε προλαβαίνει να αποκτήσει τη σταθερή τιμή. Στα 10^{10} περίπου Hz, η πόλωση προσανατολισμού χάνει τον συγχρονισμό με το πεδίο οπότε σταδιακά παύει να συνεισφέρει στη πόλωση. Η πτώση της πολωσιμότητας με την αντίστοιχη μείωση της ηλεκτρικής διαπερατότητας συνιστά τη διηλεκτρική χαλάρωση. Σε συχνότητες συγκρινόμενες με τις ταλαντώσεις των ατόμων στα μόρια η ιοντική πολωσιμότητα αποκτά μία τιμή ισορροπίας και δημιουργεί μία κανούργια περιοχή χαλάρωσης. Κάθε μηχανισμός πόλωσης λοιπόν, έχει μία χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απτόμη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς γύρω από αυτή τη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας). Με την αύξηση της συχνότητας και τη μείωση της πολωσιμότητας, ο συντελεστής απωλειών, $\tan\delta$, αυξάνεται σε κάθε κρίσιμη συχνότητα. Σε ψηλές συχνότητες έχουμε φαινόμενα συντονισμού που σχετίζονται με την ηλεκτρονιακή πόλωση ενώ τα φαινόμενα χαλάρωσης σχετίζονται με την πόλωση των υπόλοιπων τύπων και

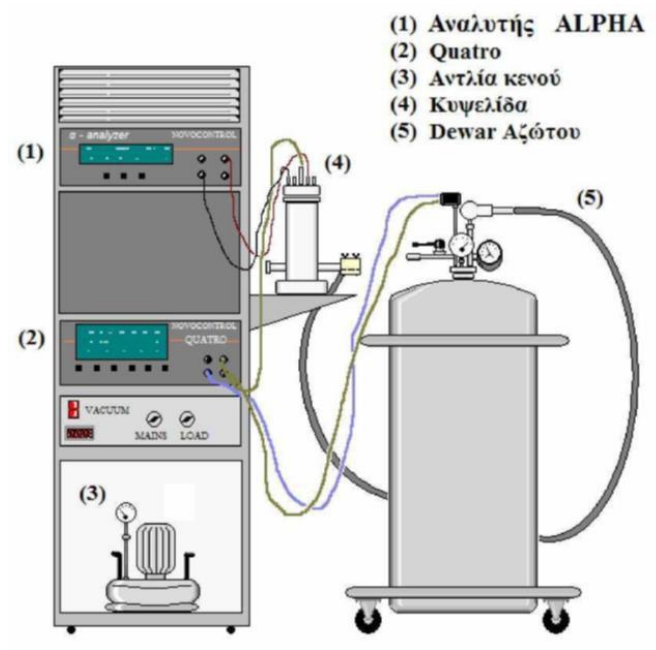
είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης ιόντων, των διπόλων και χωρικών φορτίων. Τα παραπάνω συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα. [13]



Εικόνα 11: Μεταβολές πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας

2.8 Πειραματική Διάταξη DRS

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Τομέα φυσικής της σχολής εφαρμοσμένων μαθηματικών και φυσικών επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μια κυψελίδα μετρήσεων μέσα στην οποία υπάρχει έναν πυκνωτής ανάμεσα στους οπλισμούς του οποίου τοποθετήθηκε το δείγμα. Μέσω του πυκνωτή εφαρμόζεται και το εναλλασσόμενο πεδίο ενώ με τη χρήση ενός κρουστάτη ελέγχονται οι χαμηλές θερμοκρασίες. Στη συνέχεια, υπάρχει μία μονάδα ψύξης – θέρμανσης του αερίου καθώς και μία μονάδα για τη δημιουργία διαφοράς πίεσης μεταξύ κυψελίδας και υγρού αζώτου για τη διοχέτευση των ψυχρών ατμών του αζώτου μέσω μονωμένου σωλήνα στη κυψελίδα. Η διάταξη περιλαμβάνει επίσης μία αντλία κενού που συνδέεται στη μονάδα θέρμανσης και στον κρουστάτη για τη μόνωση του σωλήνα. Το υγρό άζωτο περιέχεται σε ένα Dewar και το Quatro system controller παρακολουθεί την πίεση και τη θερμοκρασία στο dewar καθώς και τις θερμοκρασίες δείγματος και αερίου. Οι μετρήσεις καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος WinDETA με το οποίο καθορίζουμε και τις συνθήκες του πειράματος.



Εικόνα 12: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης

2.9 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

Με τον όρο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας περιγράφουμε τα φαινόμενα μετακίνησης φορτίου μέσω των φορτισμένων σωματιδίων του υλικού όταν σε αυτό εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο. Τα φορτισμένα σωματίδια που συνεισφέρουν στην εκδήλωση του φαινομένου της αγωγιμότητας ονομάζονται φορείς ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ανάλογα με τους φορείς, μπορούμε να χωρίσουμε την αγωγιμότητα σε ηλεκτρονιακή και ιοντική.

Ενέργεια ενεργοποίησης

Ένας από τους κύριους παράγοντες για τον καθορισμό της αγωγιμότητας είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του υλικού. Εκφράζει την ευκολία αναπήδησης των φορέων και σχετίζεται άμεσα με τη κρυσταλλική δομή και την ύπαρξη διαδρόμων αγωγής. Η έκφραση Arrhenius για την αγωγιμότητα έχει ως εξής:

$$\sigma = A \exp(-E_a/k_B T) \quad [21]$$

Από τη παραπάνω σχέση και κάνοντας το διάγραμμα Arrhenius για την αγωγιμότητα συναρτήσει της θερμοκρασίας βλέπουμε ότι από τη κλίση του διαγράμματος είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης των δειγμάτων. Πιο συγκεκριμένα τα διαγράμματα Arrhenius που παριστάνονται είναι της μορφής $\log(\sigma) = f(1000/T(K))$ επομένως και σύμφωνα με τη παραπάνω εξίσωση, η ενέργεια ενεργοποίησης για το κάθε δείγμα θα δίνεται από το τύπο:

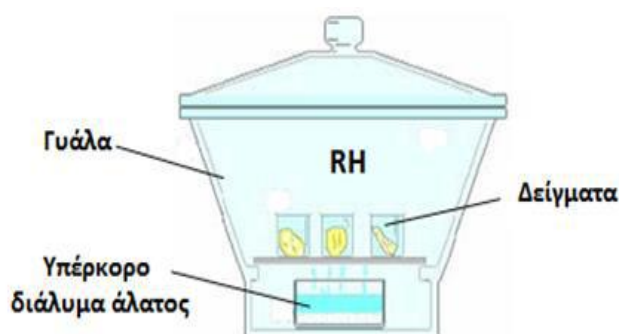
$$E_a(eV) = -S * k_B * 1000, \text{ όπου } S \text{ η κλίση της ευθείας στο διάγραμμα Arrhenius.}$$

3. Πειραματικό

3.1 Σύνθεση και αποθήκευση δειγμάτων Υαλουρονικού Οξέος και Ζελατίνης

Κατά την παρούσα εργασία μελετήθηκαν δείγματα HA και GEL που ήταν ενοφθαλμισμένα με τυραμίνη σε αναλογία HA:TYR 1:2, GEL:TYR 1:2 καθώς και μείγματα αυτών σε τρεις διαφορετικές αναλογίες (HAGEL 3070, HAGEL 5050, HAGEL 7030). Τα δείγματα που αναφέρονται παραπάνω παρασκευάστηκαν στα εργαστήρια του Κέντρου Βιοϋλικών και Ιστοτεχνολογίας του Πανεπιστημίου της Βαλένθια.

Η αποθήκευση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ειδικές γυάλες των οποίων το εσωτερικό είχε αυστηρά καθορισμένες σχετικές υγρασίες (RH) 65%, 85% και 98%. Για τον έλεγχο της σχετικής υγρασίας στο εσωτερικό της γυάλας τοποθετούμε υπέρκορο διάλυμα άλατος σε απιονισμένο νερό. Τα διαφορετικά άλατα απορροφούν διαφορετικά ποσοστά υγρασίας επιτρέποντας μας έτσι να ελέγξουμε την υγρασία στο εσωτερικό της γυάλας. Επομένως, ανάλογα με τον άλας που τοποθετούμε σε κάθε γυάλα δημιουργείται και η αντίστοιχη υγρασία. Οι γυάλες είναι ερμητικά σφραγισμένες και τοποθετημένες σε σταθερό περιβάλλον θερμοκρασίας για να μην υπάρχουν διαταράξεις στο εσωτερικό τους. Τα δείγματα πριν τη τοποθέτηση στην επιθυμητή υγρασία παρέμεναν για 3 μέρες σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%. Στη συνέχεια τοποθετούνταν στην αντίστοιχη γυάλα που παρέμεναν τουλάχιστον 4 μέρες για να βεβαιωθούμε ότι έχουν απορροφήσει το νερό που αντιστοιχεί στην εκάστοτε υγρασία και βρίσκονται σε ισορροπία.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση γυάλας για τον έλεγχο της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται όλα τα δείγματα στις σχετικές υγρασίες που τοποθετήθηκαν και με τις αντίστοιχες υδατώσεις

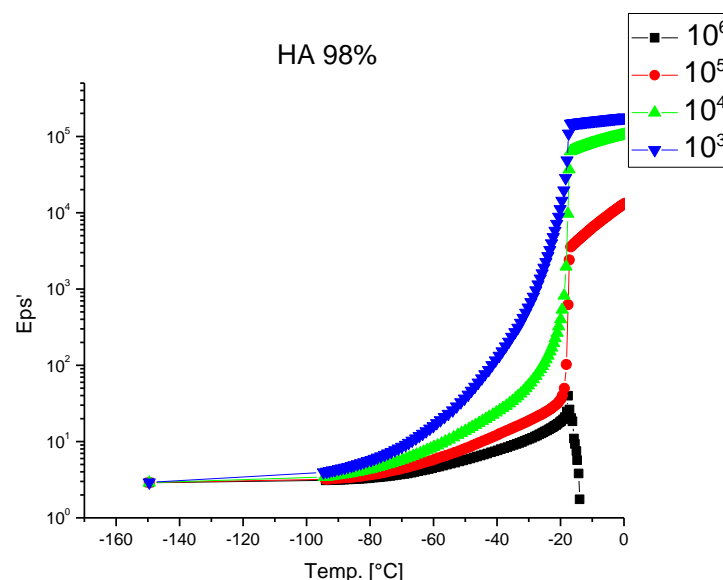
	HA	GEL	HAGEL30/70	HAGEL50/50	HAGEL70/30
RH 65%	16.32		13.10	12.50	17.00
RH 85%	29.65	14.90	29.10	29.23	32.05
RH 98%	63.77	42.40	61.33	63.62	69.26

Πίνακας 1: Υδάτωση δειγμάτων για κάθε σχετική υγρασία

3.2 Παρακολούθηση της διηλεκτρικής συμπεριφοράς των υδρογελών κατά τη ψύξη

Προκειμένου να εξηγηθούν τα αποτελέσματα που παίρνουμε από τις μετρήσεις είναι σημαντικό να γνωρίζουμε σε τι κατάσταση είναι η ποσότητα του νερού που έχει απορροφηθεί μέσα στο πολυμερικό δίκτυο. Αυτό συμβαίνει διότι το νερό στην υγρή φάση έχει διαφορετική διηλεκτρική συμπεριφορά από τον πάγο. Μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για την κατάσταση του νερού παρακολουθώντας τη διηλεκτρική συμπεριφορά κάθε δείγματος κατά την ψύξη του. Για τα δείγματα με μεγάλα ποσοστά υδάτωσης συνήθως παρατηρείται απότομη αλλαγή στις τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε κάποια θερμοκρασία. Στη θερμοκρασία αυτή το νερό στο εσωτερικό του δείγματος θα έχει κρυσταλλωθεί.

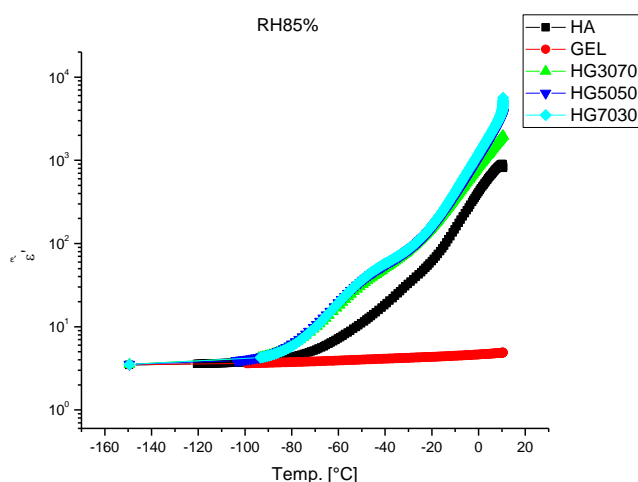
Παρακάτω παραθέτουμε ενδεικτικά το διάγραμμα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικές συχνότητες.



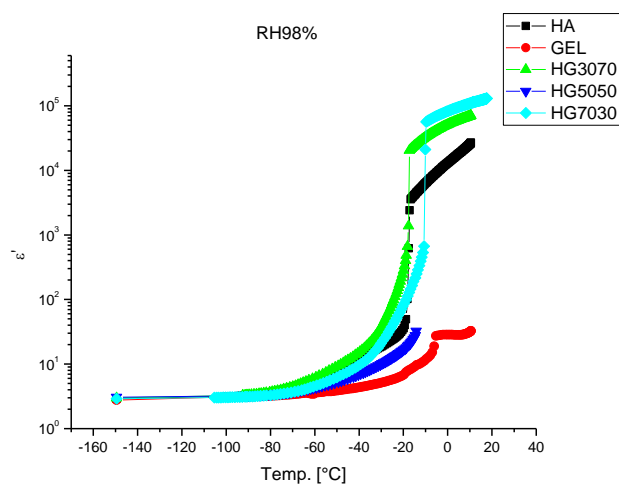
Σχήμα 1: Ισόχρονες καμπύλες για το δείγμα καθαρού HA σε σχετική υγρασία 98% για τεσσέρις διαφορετικές συχνότητες

Όπως βλέπουμε για το συγκεκριμένο δείγμα υπάρχει απότομη μεταβολή για όλες τις συχνότητες σε θερμοκρασία -20°C επομένως το νερό στο εσωτερικό του δείγματος έχει κρυσταλλωθεί. Εδώ έχουμε 1^{ης} τάξης αλλαγή φάσης διότι συμβαίνει ταυτόχρονα σε όλες τις συχνότητες.

Κατόπιν, παραθέτουμε τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της θερμοκρασίας (κατά τη ψύξη) σε συχνότητα διεγείροντος πεδίου 10^5 Hz για όλα τα δείγματα. Έχουμε 2 διαγράμματα. Στο πρώτο τα δείγματα έχουν τοποθετηθεί σε σχετική υγρασία 85% ενώ στο δεύτερο η σχετική υγρασία είναι 98%.



Σχήμα 2: Ισόχρονες καμπύλες για όλα τα δείγματα σε σχετική υγρασία 85% μόνο για 10^5 Hz

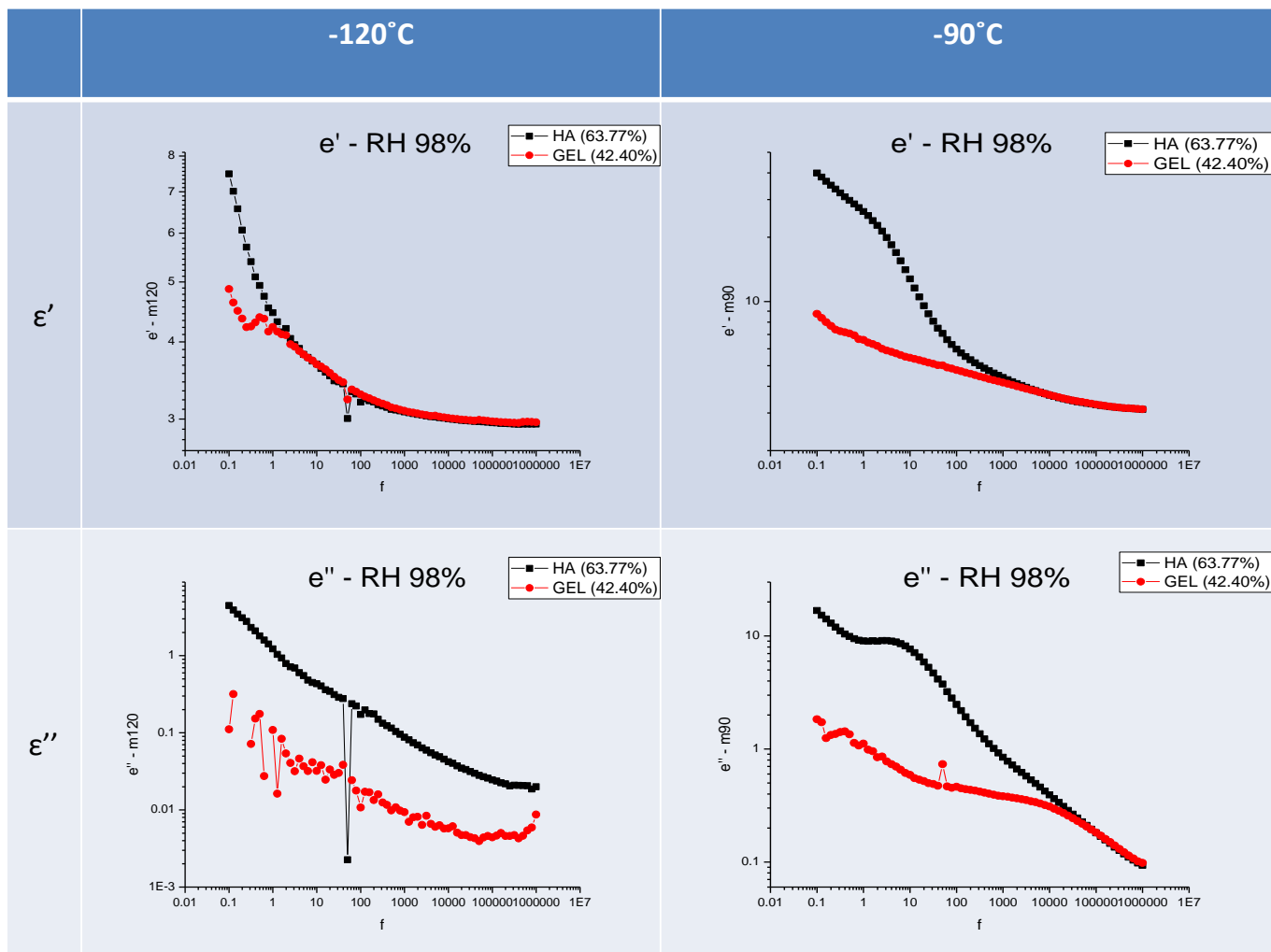


Σχήμα 3: Ισόχρονες καμπύλες για όλα τα δείγματα σε σχετική υγρασία 98% μόνο για 10^5 Hz

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα σε σχετική υγρασία 85% όπου η υδάτωση των δειγμάτων κυμαίνεται γύρω στο 30% (εκτός από τη ζελατίνη που έχει τη μισή περίπου υδάτωση στην ίδια σχετική υγρασία), το νερό δεν κρυσταλλώνεται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Σε σχετική υγρασία 98% όπου η υδάτωση έχει ανέβει πάνω από 60% (και 42% για τη ζελατίνη), το νερό κρυσταλλώνεται στους -20°C για το HA, το HAGEL 3070 και το HAGEL 5050 ενώ για το HAGEL 7030 που όπως φαίνεται στον πίνακα έχει τη μεγαλύτερη υδάτωση, η κρυστάλλωση γίνεται λίγο νωρίτερα.

3.3 Διηλεκτρική συμπεριφορά των υδρογελών HA και GEL σε συνάρτηση με τη συχνότητα, σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%

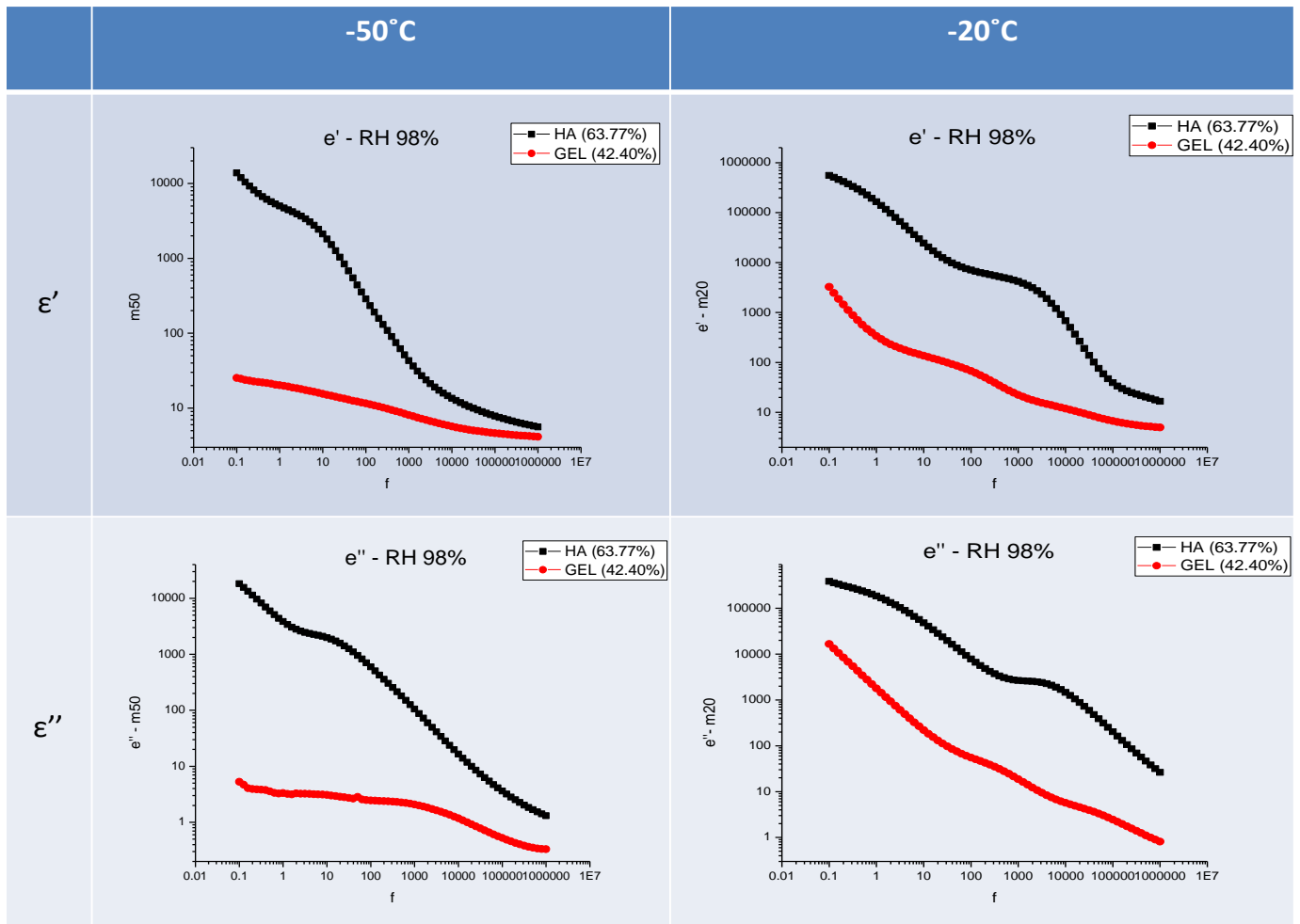
Στα παρακάτω διαγράμματα αναπαρίστανται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, καθώς και η αγωγιμότητα, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος πεδίου. Οι μετρήσεις αφορούν τα δείγματα του υαλουρονικού και της ζελατίνης σε σχετική υγρασία 98% και σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες όπως φαίνονται στους πίνακες.



Σχήμα 4: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς στους -120°C και -90°C για το HA και τη GEL. Τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%

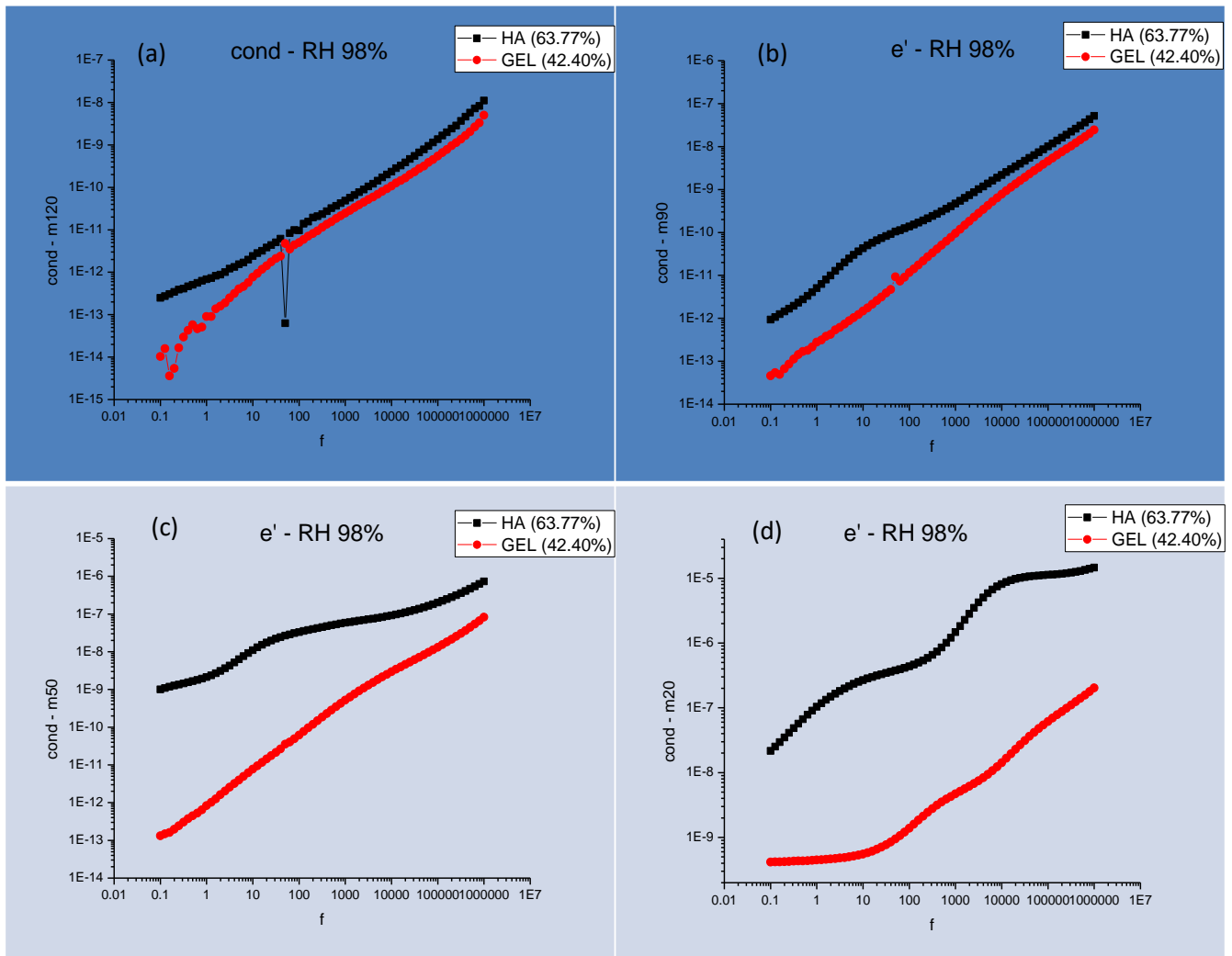
Ξεκινώντας από τα διαγράμματα για το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, παρατηρούμε ότι στους -120°C όπου η κινητικότητα των μορίων είναι σημαντικά μειωμένη λόγω της πολύ χαμηλής θερμοκρασίας, όσο αυξάνουμε τη συχνότητα το ϵ' μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα δίπολα στο εσωτερικό του υλικού δε μπορούν ακολουθήσουν τις εναλλαγές του πεδίου σε ψηλότερες συχνότητες με αποτέλεσμα να μη συμμετέχουν στη πόλωση του υλικού. Είναι λοιπόν εμφανής η ύπαρξη μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης στις πολύ χαμηλές συχνότητες. Στους -90°C παρατηρείται η ύπαρξη του μηχανισμού σε λίγο υψηλότερες συχνότητες με την απότομη μεταβολή, γεγονός που υποδηλώνει ότι πλέον τα δίπολα ανταποκρίνονται καλύτερα στις εναλλαγές του πεδίου σε πολύ χαμηλές συχνότητες όμως και πάλι αδυνατούν να ακολουθήσουν τις εναλλαγές πάνω από τα 10 περίπου Hz.

Για το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ'' , στις συχνότητες όπου το πραγματικό μέρος μειώνεται απότομα, έχουμε το σχηματισμό κορυφής που είναι βεβαίως πιο ευδιάκριτη στους -90°C . Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στις αντίστοιχες συχνότητες υπάρχει μεγιστοποίηση στις απώλειες της ενέργειας.



Σχήμα 5: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς στους -50°C και -20°C για το HA και τη GEL. Τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%

Στο παραπάνω σχήμα έχουμε τα ισόθερμα διαγράμματα για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς για τα ίδια δείγματα σε θερμοκρασίες -50°C και -20°C . Παρατηρούμε κι εδώ την ύπαρξη μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης που είναι βέβαια αρκετά εμφανέστερος στο δείγμα του υαλουρονικού. Επίσης, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ο μηχανισμός εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συχνότητες. Στους -20°C βλέπουμε και την ύπαρξη δεύτερου μηχανισμού και για τα δυο δείγματα αφού οι καμπύλες εμφανίζουν και δεύτερο σκαλοπάτι. Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς εμφανίζει και πάλι κορυφές εκεί που έχουμε το μηχανισμό καθώς οι απώλειες ενέργειας μεγιστοποιούνται.



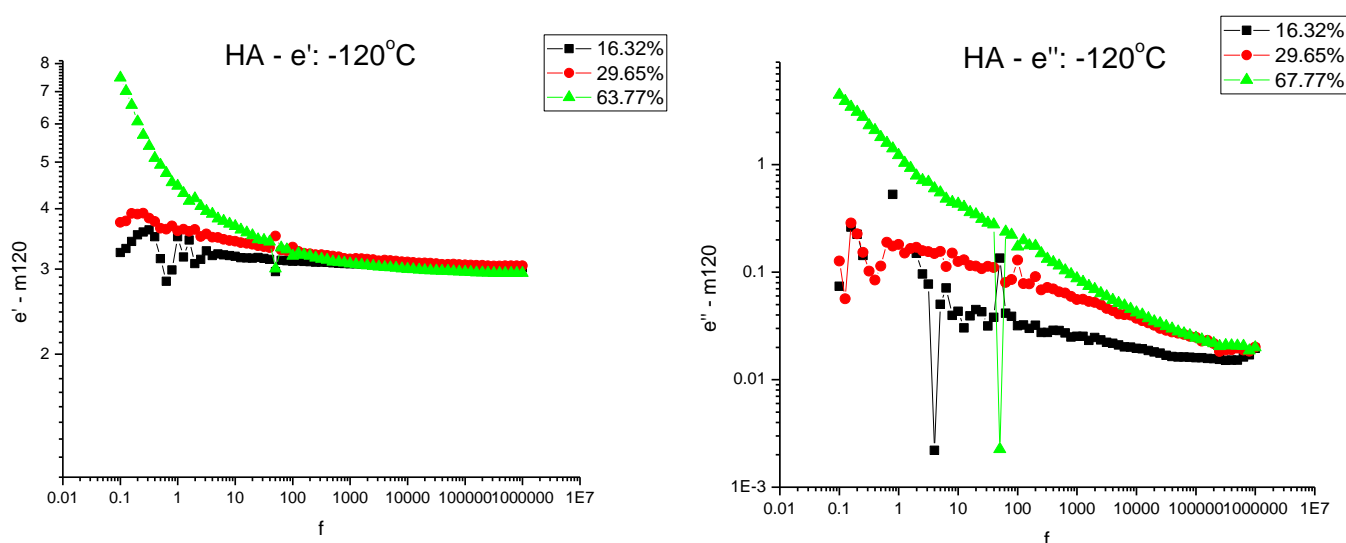
Σχήμα 6: Αγωγιμότητα στους -120°C (a), -90°C (b), -50°C (c) και -20°C (d) για το HA και τη GEL. Τα δείγματα ήταν τοποθετημένα σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%

Στα παραπάνω διαγράμματα για την αγωγιμότητα των δύο δειγμάτων παρατηρούμε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες το HA τείνει να εμφανίσει πλατώ DC αγωγιμότητας (στα 10^{-1}Hz στους -120°C και στα $10 - 10^2\text{Hz}$ στους -90°C) με τη ζελατίνη να μη δείχνει κάποια ιδιαίτερη συμπεριφορά σε αυτές τις θερμοκρασίες εκτός από την αναμενόμενη αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας. Αυξάνοντας όμως τη θερμοκρασία στους -50°C , το HA εμφανίζει 2 πλατώ με το πρώτο να είναι στις χαμηλές συχνότητες ($10^{-1} - 1\text{Hz}$) ενώ το δεύτερο βρίσκεται στις μεσαίες συχνότητες ($10^2 - 10^4\text{Hz}$). Στην ίδια θερμοκρασία η ζελατίνη δεν παρουσιάζει ακόμα κάποια ιδιαίτερη συμπεριφορά. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στους -20°C , η ζελατίνη εμφανίζει πλατώ DC αγωγιμότητας σε χαμηλές συχνότητες ενώ πάει να εμφανιστεί και δεύτερο πλατώ στα $1000 - 10000\text{Hz}$ ενώ το HA παρουσιάζει ξεκάθαρα δύο πλατώ με το πρώτο στα $10 - 10^2$ και το δεύτερο στα $10^5 - 10^6\text{Hz}$.

3.4 Διηλεκτρική συμπεριφορά των υδρογελών συναρτήσει της συχνότητας για όλες τις υδατώσεις σε 4 θερμοκρασίες.

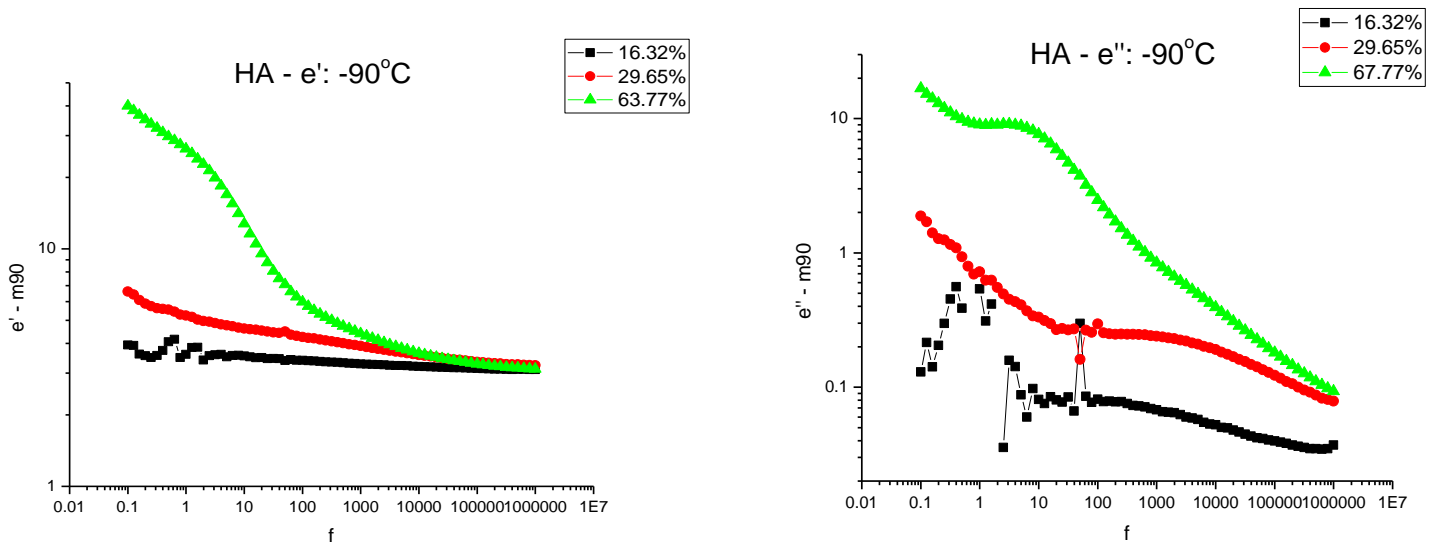
Στη συνέχεια θα παρουσιαστούν μετρήσεις για το ϵ' , το ϵ'' και την αγωγιμότητα σε τέσσερις θερμοκρασίες και σε όλες τις σχετικές υγρασίες για τρία δείγματα. Το Υαλουρονικό, τη ζελατίνη και το μείγμα τους σε αναλογία 50 – 50 ως αντιπροσωπευτικό δείγμα και για τα άλλα δύο μείγματα. Τα διαγράμματα φαίνονται παρακάτω:

- Για το Υαλουρονικό



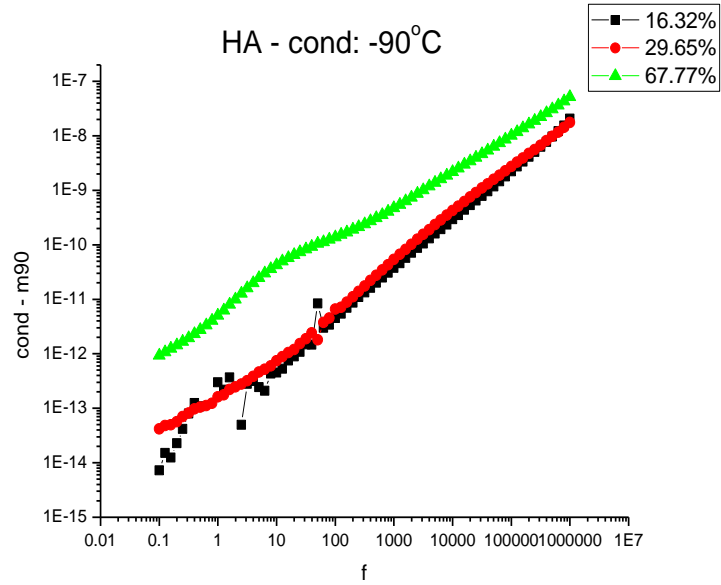
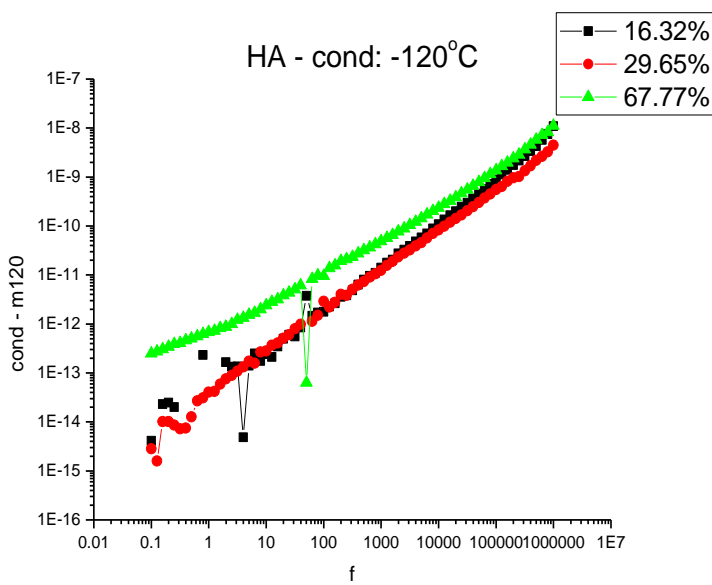
Σχημα 7: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-120^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Αρχικά, για τους -120°C παρατηρούμε ότι στις χαμηλές υδατώσεις δεν σημειώνονται ιδιαίτερες μεταπτώσεις συναρτήσει της συχνότητας γεγονός που οφείλεται στο ότι σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες τα δίπολα δεν ακολουθούν τις εναλλαγές του πεδίου ούτε στις χαμηλές συχνότητες. Όταν το δείγμα αποκτήσει υδατωση της τάξης του 60% παρατηρείται μείωση του ϵ' με την αύξηση της συχνότητας ενώ στο διάγραμμα του φανταστικού μέρους βλέπουμε την ύπαρξη μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης σε συχνότητα 100 Hz. Αξίζει να σημειωθεί πως οι ατέλειες που παρατηρούνται στις καμπύλες οφείλονται στο χαμηλό σήμα που δίνουν τα δείγματα με μικρές υδατώσεις.



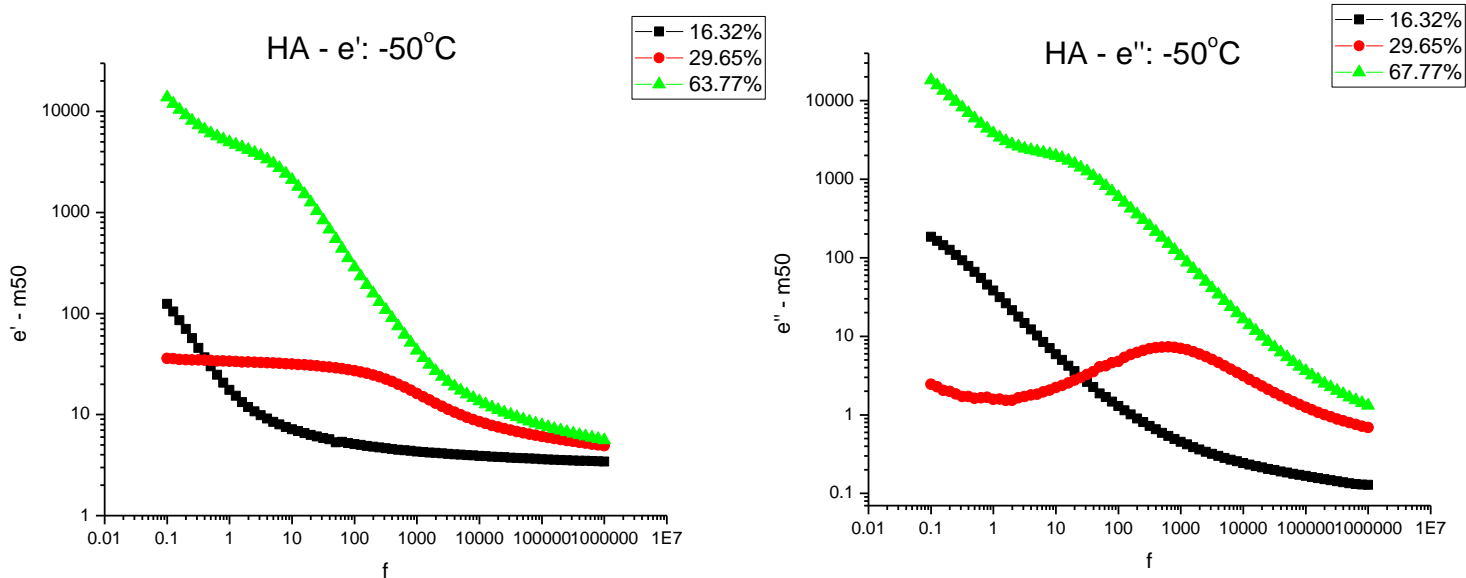
Σχήμα 8: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-90^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στη συνέχεια για τους -90°C παρατηρούμε αρχικά μία αύξηση στη τιμή του ϵ' στις χαμηλές συχνότητες που οφείλεται στην αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια στην αύξηση της μοριακής κινητικότητας. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα δίπολα να προσαρμόζονται στις εναλλαγές του πεδίου στις χαμηλές συχνότητες. Στις χαμηλές υδατώσεις δεν έχουμε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στις τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας. Στη συνέχεια, είναι εμφανής ο μηχανισμός στην υψηλή υδατωση όπου στο ϵ' έχουμε το χαρακτηριστικό σκαλοπάτι ενώ στο ϵ'' στην ίδια συχνότητα έχουμε τη κορυφή, δείγμα της μεγιστοποίησης των απωλειών.



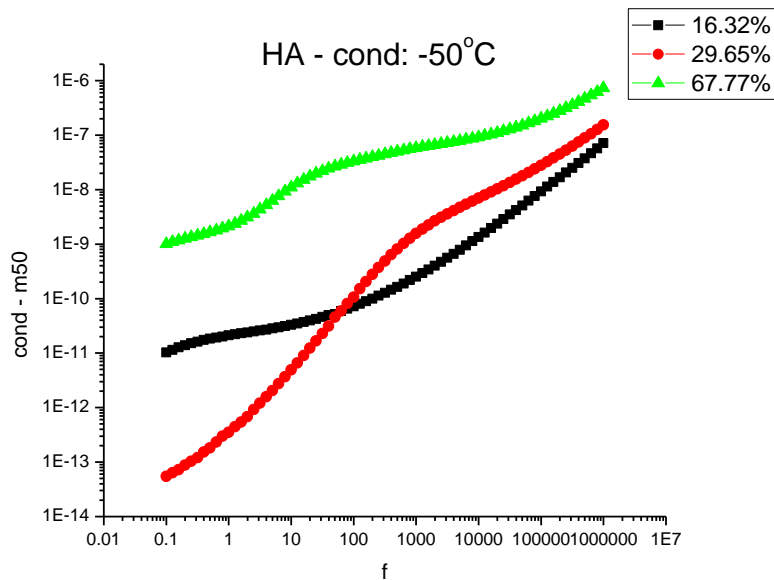
Σχήμα 9: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -120^{\circ}\text{C}$, -90°C) για την αγωγιμότητα σ_{ac} που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στο σχήμα 5 που φαίνεται παραπάνω έχουμε τις αγωγιμότητες για το δείγμα HA στις τρεις διαφορετικές υδατώσεις για θερμοκρασίες στους -120°C και -90°C . Παρατηρούμε ότι στους -120°C η αγωγιμότητα παρουσιάζει γραμμική συμπεριφορά με την αύξηση της συχνότητας, γεγονός που δείχνει την απουσία DC αγωγιμότητας. Στους -90°C για τις χαμηλές υδατώσεις δε παρατηρούμε κάποια αξιοσημείωτη διαφορά σε σχέση με τους -120°C . Στη καμπύλη του δείγματος με την μέγιστη υδάτωση βλέπουμε το σχηματισμό ενός πλατώ DC αγωγιμότητας με εύρος από περίπου 1Hz έως 100Hz. Η εμφάνιση της αγωγιμότητας αυτής ερμηνεύεται από την αύξηση της θερμοκρασίας και κατά συνέπεια την εμφάνιση ιόντων που λειτουργούν ως φορείς στο εσωτερικό του υλικού.



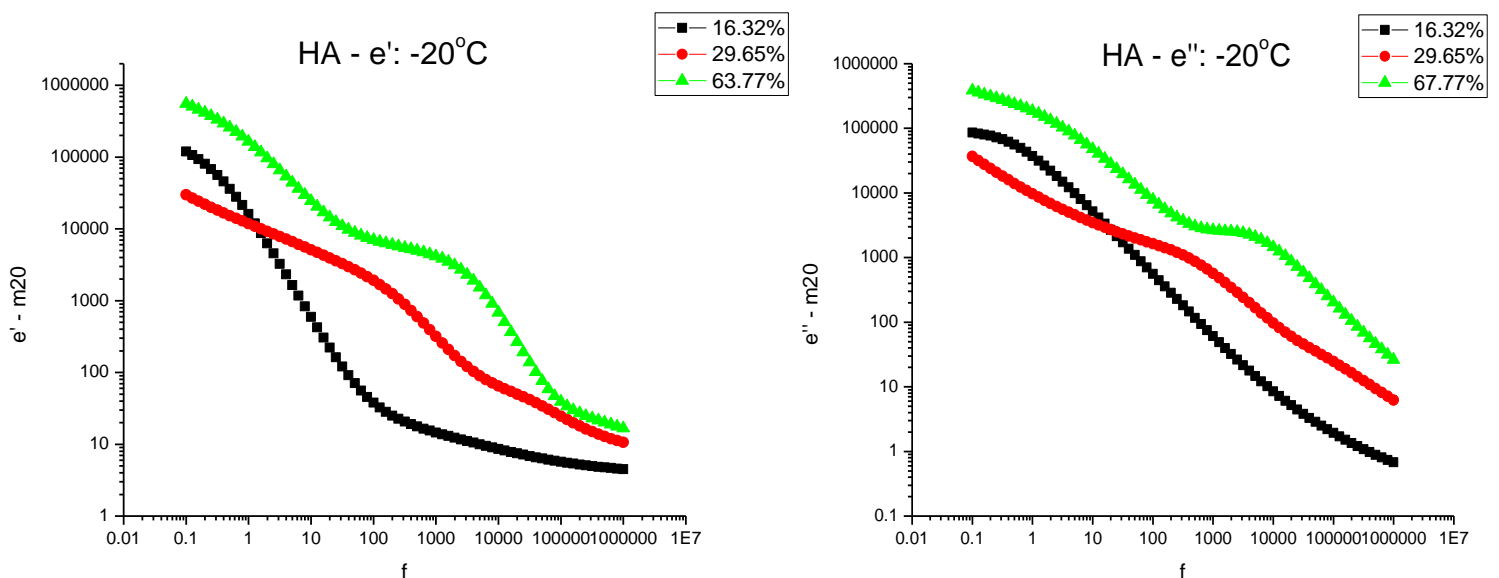
Σχήμα 10: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -50^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στα παραπάνω διαγράμματα που αναφέρονται στους -50°C είναι εμφανής η παρουσία μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης που για το δείγμα με τη μέγιστη υδάτωση είναι μετατοπισμένος σε μεγαλύτερες συχνότητες σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η κινητικότητα των διπόλων στο εσωτερικό του υλικού. Και πάλι όπως αναμενόταν στις συχνότητες που το ε' παρουσιάζει το σκαλοπάτι του μηχανισμού, η καμπύλη στο διάγραμμα του φανταστικού μέρους παρουσιάζει κορυφή δείχνοντας τις μέγιστες απώλειες. Σε αυτή τη θερμοκρασία, παρουσιάζει σκαλοπάτι μηχανισμού και η καμπύλη με τη μεσαία υδάτωση. Ο μηχανισμός είναι λιγότερο ευδιάκριτος όμως και πάλι στις αντίστοιχες συχνότητες έχουμε μεγιστοποίηση των απωλειών.



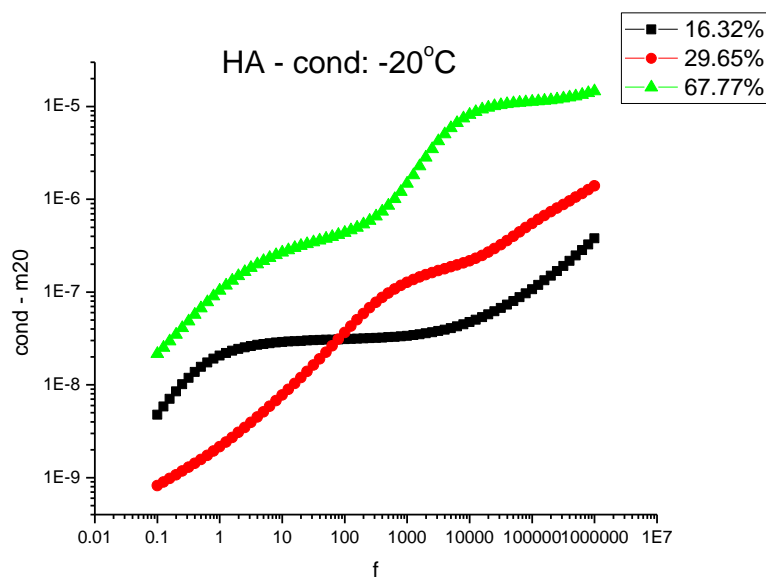
Σχήμα 11: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -50^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα σ_{ac} που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας για τη θερμοκρασία των 50°C παρατηρούμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αρκεί ώστε και στις τρεις υδατώσεις έχουμε τη παρουσία πλατώ DC αγωγιμότητας. Φυσικά όπως αναφέραμε και παραπάνω αυτό οφείλεται στη παρουσία ιόντων που λειτουργούν ως φορείς ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι για τη καμπύλη της μέγιστης υδάτωσης που παρουσίασε το πλατώ και στους -90°C , σε αυτή τη περίπτωση η τιμή της DC αγωγιμότητας είναι αυξημένη λόγω περισσότερων φορέων αφού έχουμε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Τέλος, το πλατώ είναι και μετατοπισμένο σε μεγαλύτερες συχνότητες λόγω αυξημένης μοριακής κινητικότητας.



Σχήμα 12: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -20^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί πριν το σχολιασμό των καμπυλών στα διαγράμματα, ότι από το σχήμα 2 όπου φαίνονταν ισόχρονες καμπύλες ψύξης για όλα τα δείγματα σε συχνότητα 10^5 Hz είχαμε συμπεράνει ότι σε σχετική υγρασία 98% (δηλαδή σε υδάτωση 67.77% για το σκέτο HA) το νερό στο εσωτερικό του δείγματος παγώνει σε θερμοκρασία -20°C . Αρχικά λοιπόν, στην ελάχιστη υδάτωση φαίνεται μηχανισμός σε πολύ χαμηλές συχνότητες που όμως δεν ήταν παρατηρήσιμος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στη μέγιστη υδάτωση, ο μηχανισμός που παρατηρούσαμε και στις προηγούμενες θερμοκρασίες είναι μετατοπισμένος σε μεγαλύτερες συχνότητες όπως αναμενόταν λόγω της αύξησης της μοριακής κινητικότητας. Είναι αρκετά ενδιαφέρον το γεγονός ότι σε αυτή την υδάτωση φαίνεται να δημιουργείται και δεύτερος μηχανισμός σε υψηλότερες συχνότητες. Το γεγονός αυτό πιθανότητα έχει να κάνει με το γεγονός ότι σε αυτή τη θερμοκρασία έχει αρχίσει να λιώνει το νερό στο εσωτερικό του υλικού αλλά υπάρχει σε 2 φάσεις που παρουσιάζουν διαφορετική διηλεκτρική συμπεριφορά μεταξύ τους.

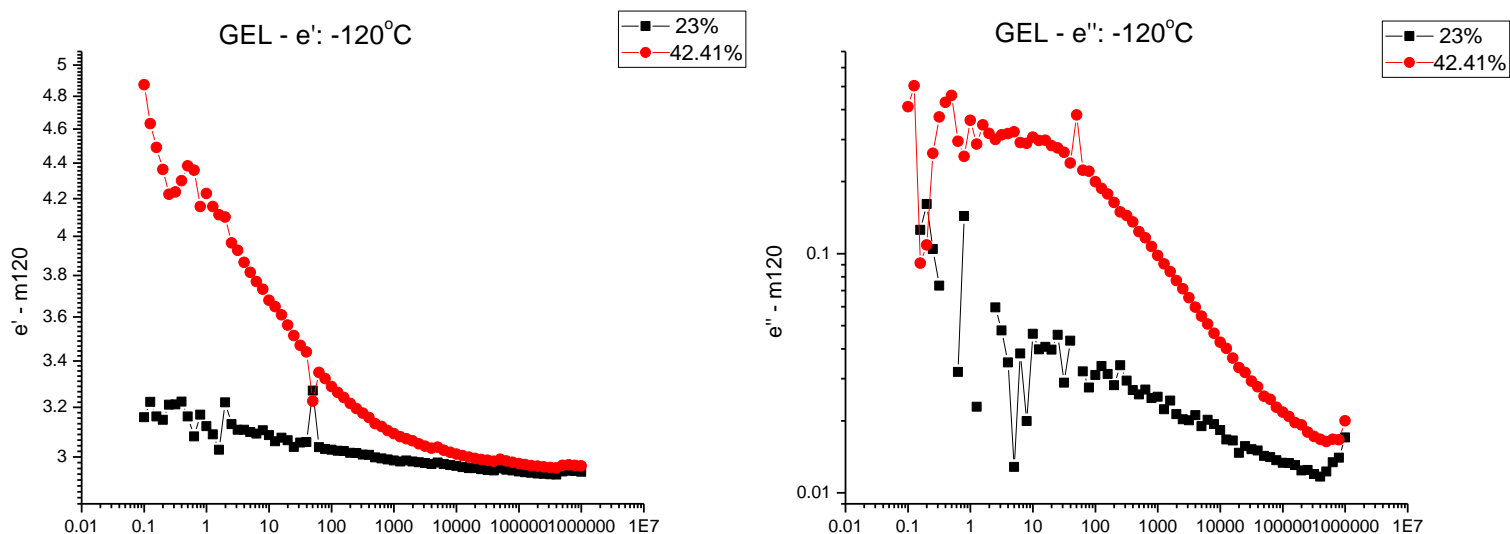


Σχήμα 13: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -50^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα σ_{ac} που αναφέρονται στο δείγμα καθαρού HA σε 3 υδατώσεις.

Στο παραπάνω διάγραμμα που αναφέρεται στην αγωγιμότητα βλέπουμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το πλατώ DC αγωγιμότητας στη μικρότερη υδάτωση, έχει μετατοπιστεί προς μεγαλύτερες συχνότητες μιας και τα δίπολα έχουν γίνει πιο ευκίνητα. Επιπλέον, το εύρος από τρεις τάξεις μεγέθους έχει αυξηθεί στις πέντε τάξεις. Στη καμπύλη με τη μεσαία υδάτωση βλέπουμε ότι το πλατώ βρίσκεται σε μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας γεγονός που έχει να κάνει πιθανότατα με το μεγαλύτερο αριθμό φορέων. Τέλος στη μέγιστη υδάτωση, εκτός από το γεγονός ότι το πλατώ είναι μετατοπισμένο σε

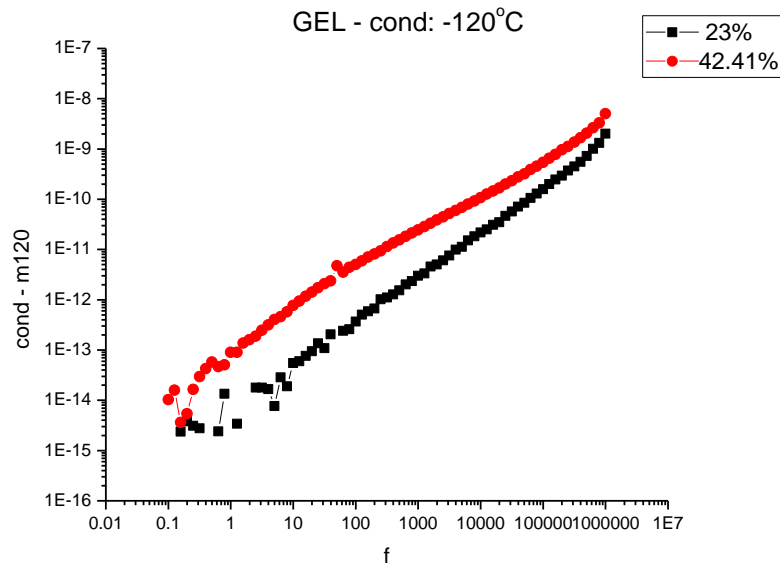
μεγαλύτερες συχνότητες και μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας, παρατηρούμε την ύπαρξη δεύτερου πλατώ που οφείλεται στο ποσοστό του νερού που αρχίζει να λιώνει στο εσωτερικό του δείγματος. Έχουμε λοιπόν μία αγωγιμότητα που προκύπτει από το λιωμένο νερό και άλλη μία από τον πάγο που υπάρχει ακόμα στο εσωτερικό του υλικού.

- Για τη ζελατίνη



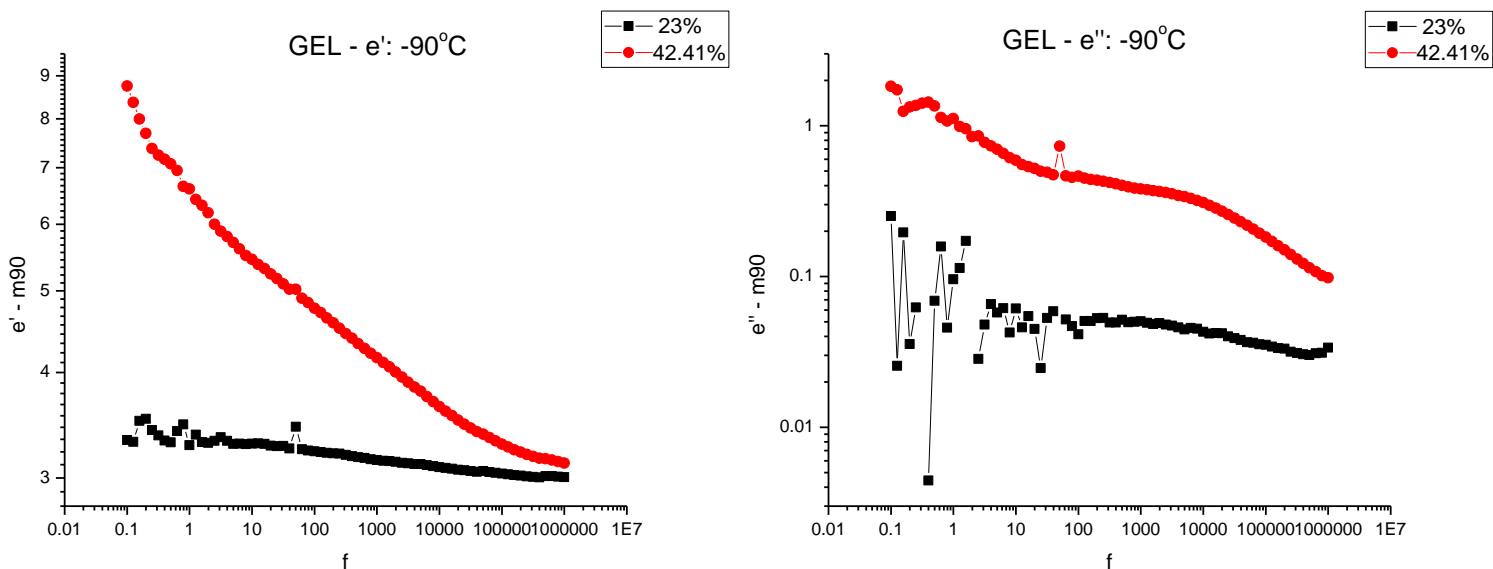
Σχήμα 14: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -120^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στο σχήμα 10 βλέπουμε ότι η ζελατίνη σε θερμοκρασία -120°C δεν παρουσιάζει κάποιο μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης ούτε στη χαμηλή ούτε στην υψηλότερη υδάτωση καθώς δε φαίνεται ούτε σκαλοπάτι να παρουσιάζεται στη καμπύλη του ϵ' ούτε κορυφή στην αντίστοιχη για το ϵ'' .



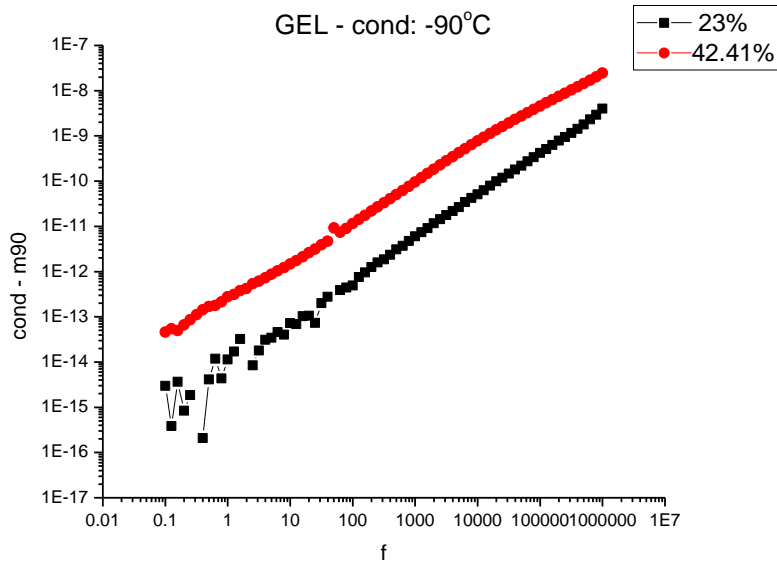
Σχήμα 15: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -120^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα σ_{ac} που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης (GEL) σε 2 υδατώσεις.

Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, έτσι και στην αγωγιμότητα δε παρατηρείται πλατώ DC αγωγιμότητας, γεγονός που φανερώνει την απουσία φορέων σε αυτή τη θερμοκρασία.



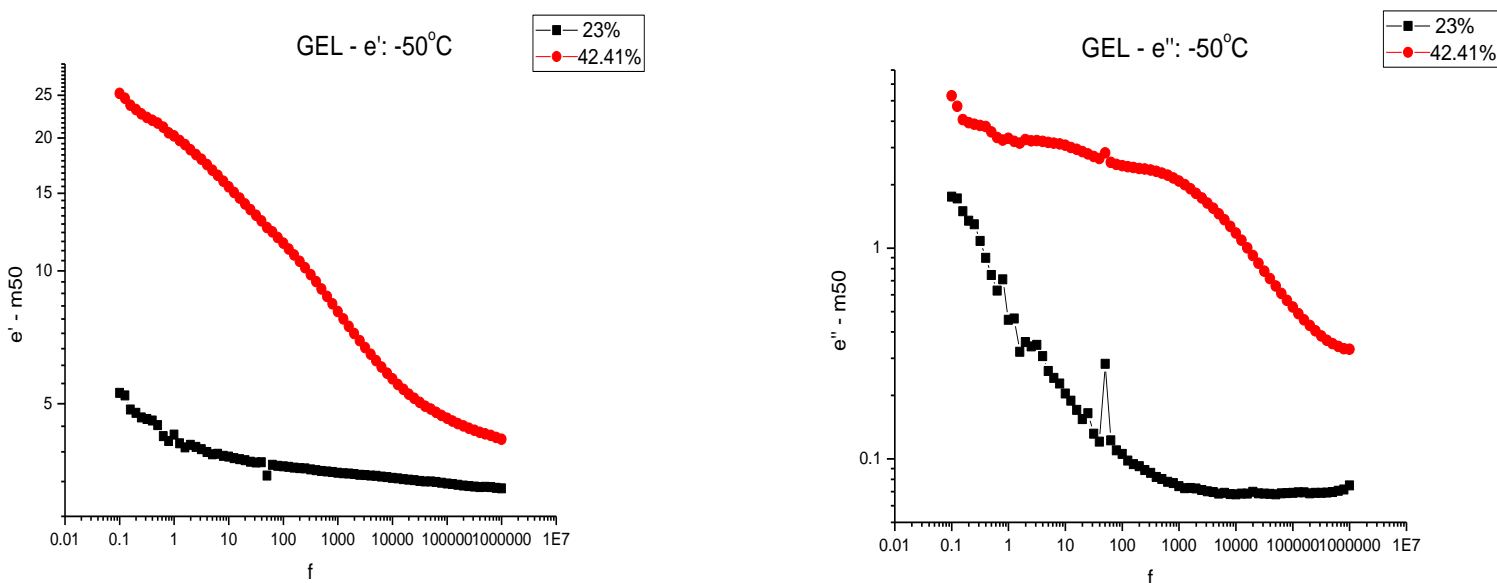
Σχήμα 16: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -90^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στο σχήμα 12 βλέπουμε ότι ενώ η θερμοκρασία αυξήθηκε και πάλι δε παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη συμπεριφορά στο υλικό με τη μεταβολή της συχνότητας. Το γεγονός αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ότι το δείγμα της ζελατίνης έχει απορροφήσει εμφανώς λιγότερο νερό στο εσωτερικό του. Φαίνεται μάλιστα ότι έχει παρόμοια συμπεριφορά με δείγματα άλλων υλικών που έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις νερού στο εσωτερικό τους.



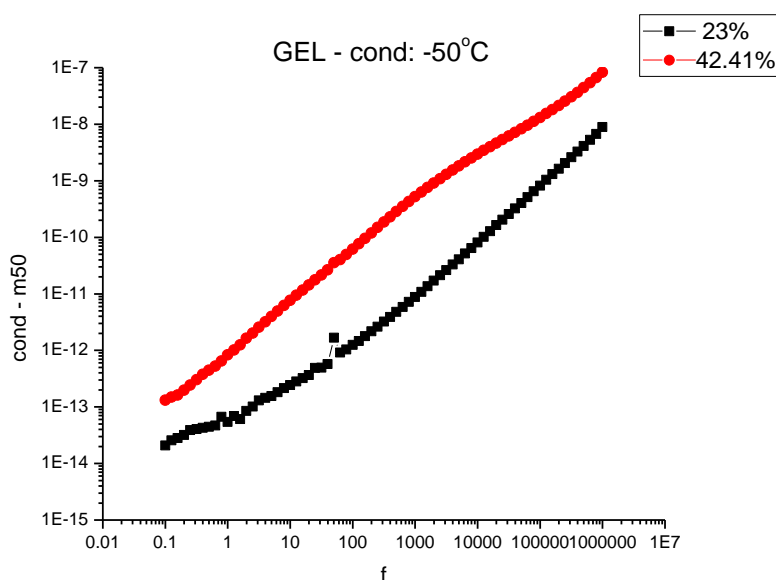
Σχήμα 17: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -90^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα σ_{ac} που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης (GEL) σε 2 υδατώσεις.

Και στο διάγραμμα της αγωγιμότητας στους -90°C δεν παρατηρούμε πλατώ γεγονός που σχετίζεται ξανά με τις μικρές υδατώσεις που έχουν τα δείγματα της ζελατίνης.



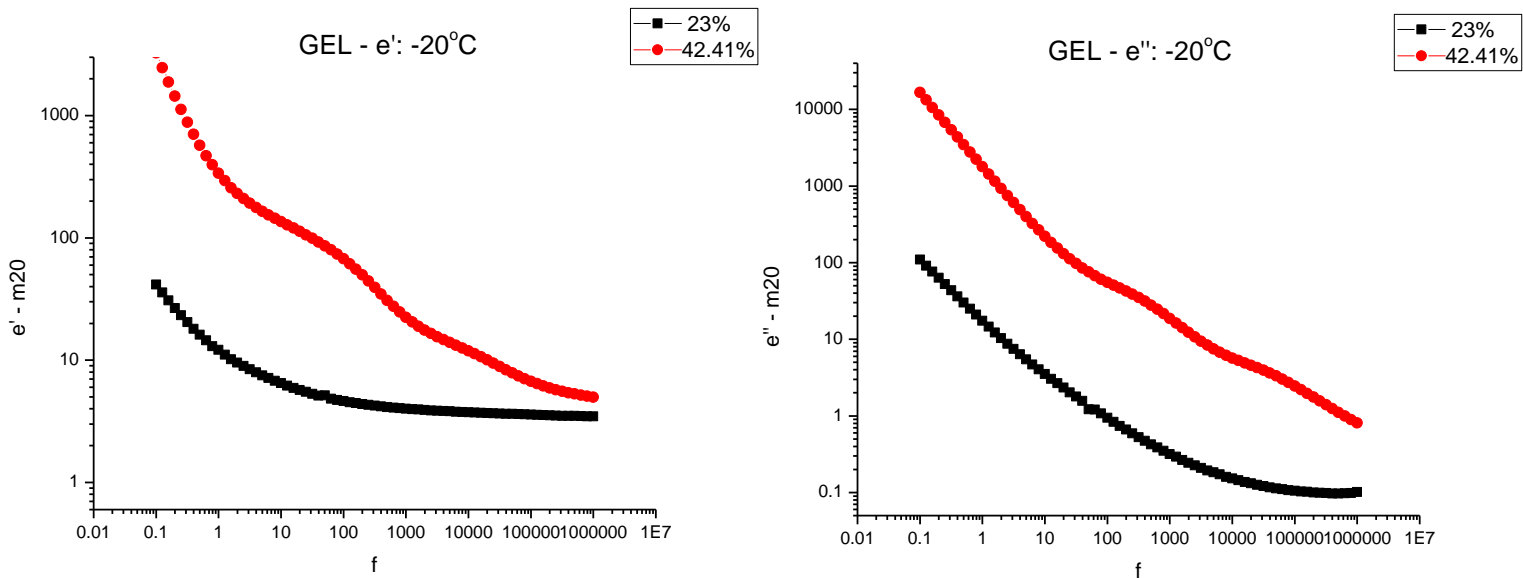
Σχήμα 18: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -50^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στο σχήμα 14 έχουμε τις καμπύλες για τα 2 μέρη (πραγματικό και φανταστικό) της διηλεκτρικής σταθεράς για τους -50°C . Για τη θερμοκρασία αυτή και για τη μεγαλύτερη από τις 2 υδατώσεις παρατηρούμε μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης αφού στο ϵ' υπάρχει σκαλοπάτι που όμως δεν είναι ευδιάκριτο ενώ στο ϵ'' φαίνεται η αντίστοιχη κορυφή.



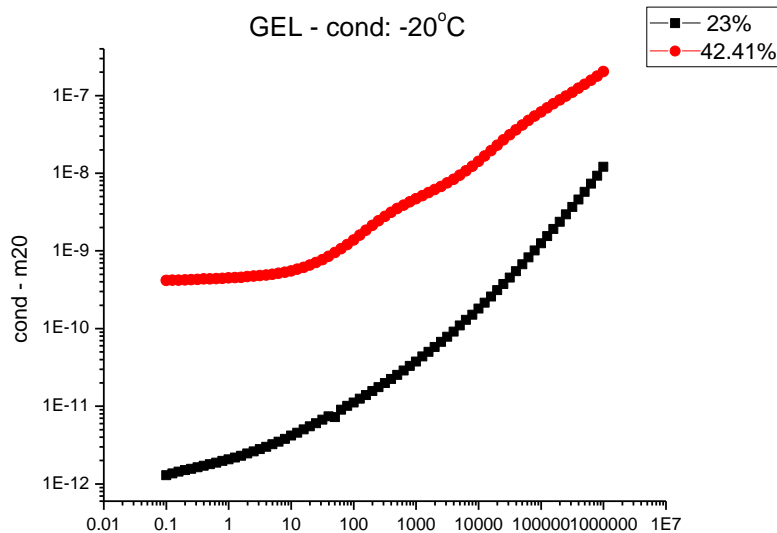
Σχήμα 19: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-50^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας για το δείγμα της ζελατίνης σε θερμοκρασία -50°C , δε φαίνεται να υπάρχει και πάλι πλατώ DC αγωγιμότητας. Εδώ η διαφορά με το δείγμα του HA είναι εμφανής μιας και το υαλουρονικό, στην ίδια θερμοκρασία παρουσιάζει πλατώ στο δείγμα που έχει χαμηλότερη υδάτωση από τη ζελατίνη. Συγκεκριμένα η μεσαία υδάτωση του HA (σε σχετική υγρασία 85%) είναι 29.65% ενώ η μέγιστη υδάτωση της ζελατίνης (σε σχετική υγρασία 98%) είναι 42.41% και παρ' όλα αυτά στους -50°C το HA δίνει πλατώ ενώ η ζελατίνη όχι.



Σχήμα 20: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-20^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στους -20°C είναι πλέον εμφανής ο μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης για το δείγμα με τη μέγιστη υδάτωση σε συχνότητα 100Hz όπου στη καμπύλη του ϵ' βλέπουμε το χαρακτηριστικό σκαλοπάτι ενώ στο ϵ'' βλέπουμε στην ίδια συχνότητα, μία κορυφή. Το δείγμα με τη χαμηλή υδάτωση δε δείχνει ούτε σε αυτή τη θερμοκρασία κάποια αξιοσημείωτη διηλεκτρική συμπεριφορά.

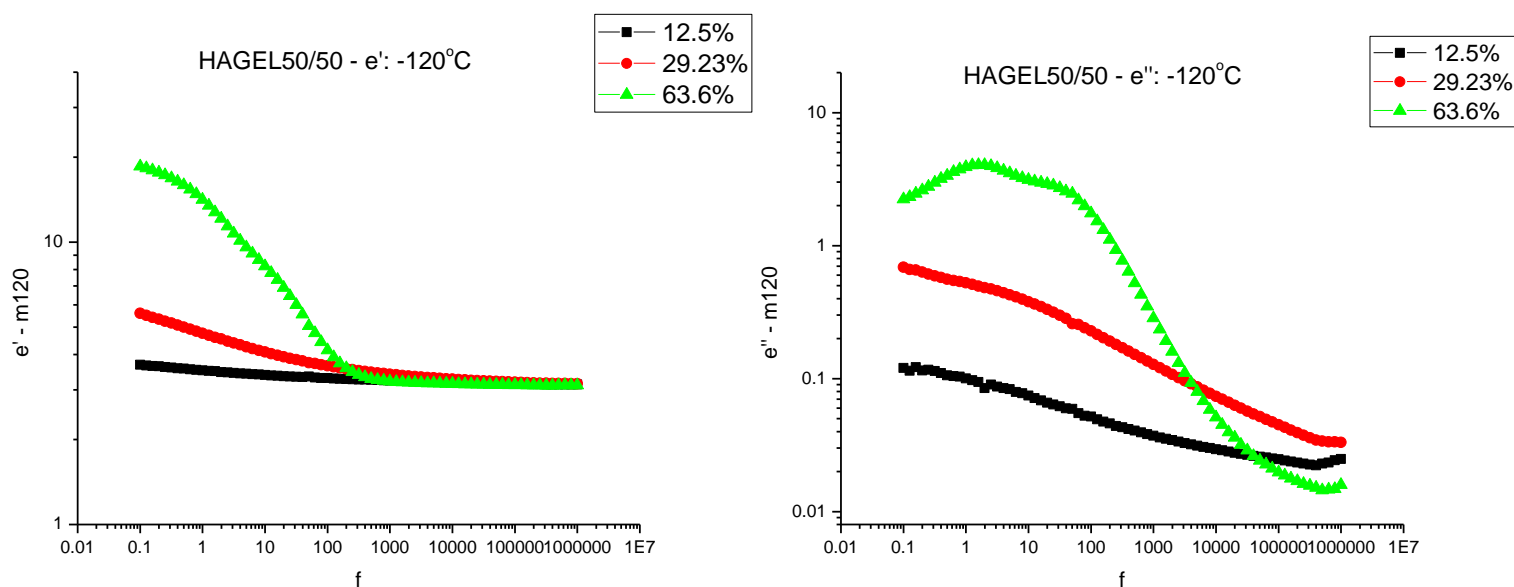


Σχήμα 21: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-20^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα που αναφέρονται στο δείγμα καθαρής ζελατίνης σε 2 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας για τους -20°C είναι ξεκάθαρο πλέον ότι σε χαμηλές συχνότητες υπάρχει πλατώ DC αγωγιμότητας με εύρος από 0.1 έως περίπου 100Hz. Αυτό είναι δείγμα ότι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας απελευθερώθηκαν τελικά φορείς ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Για το δείγμα όμως, ε τη χαμηλότερη υδάτωση και πάλι δε παρατηρείται κάποια αξιοσημείωτη συμπεριφορά.

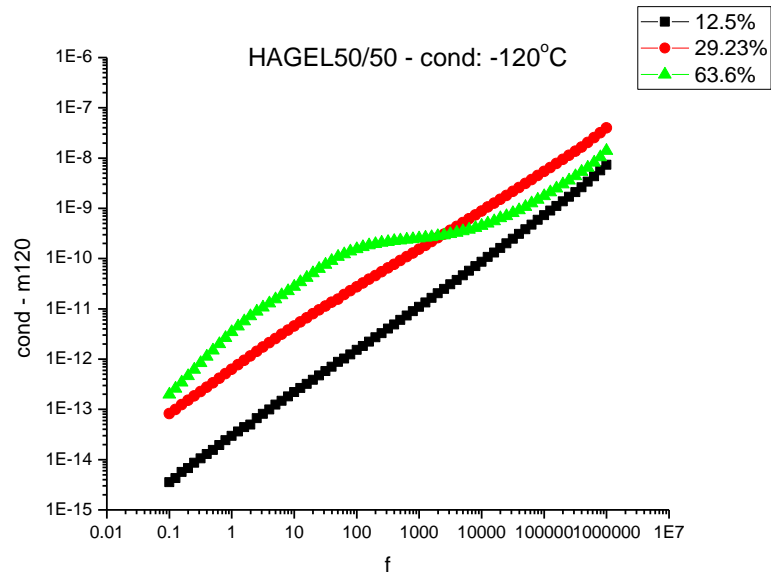
- Για το μείγμα υαλουρονικού – ζελατίνης (50/50)

Το δείγμα αυτό επιλέχθηκε ενδεικτικά ως αντιπροσωπευτικό και για τα άλλα 2 μείγματα



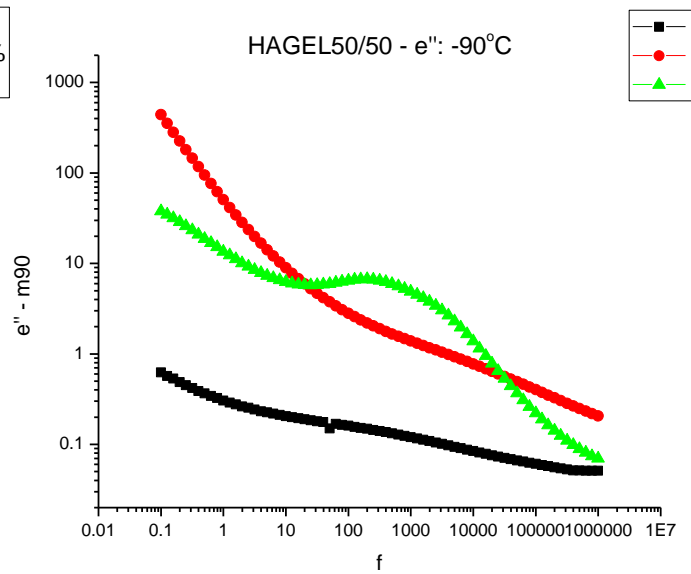
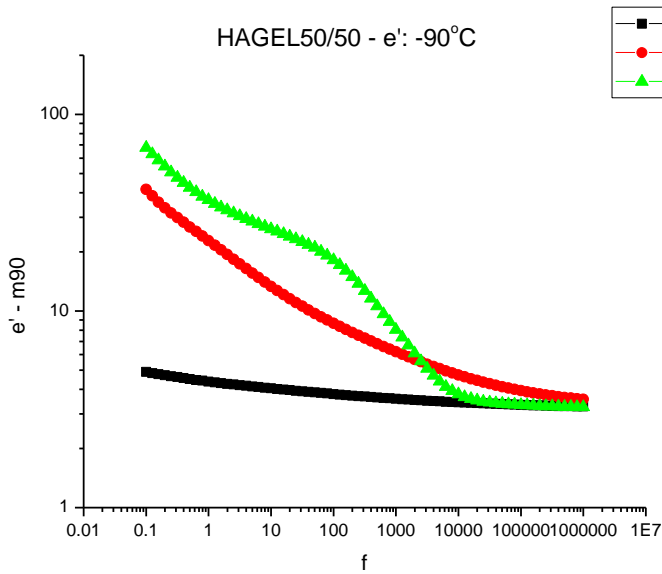
Σχήμα 22: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-120^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Το δείγμα αυτό μετρήθηκε όπως και όλα τα δείγματα (εκτός της ζελατίνης) σε 3 διαφορετικές υδατώσεις. Στους -120°C μηχανισμός εμφανίζεται μονάχα στο δείγμα με τη μεγαλύτερη υδάτωση όπου βλέπουμε και την κορυφή στην αντίστοιχη περιοχή. Ο μηχανισμός φαίνεται στις χαμηλές συχνότητες και όταν το δείγμα είχε χαμηλότερες υδατώσεις και σε αυτή τη θερμοκρασία δε παρατηρούμε κάποια σημαντική μεταβολή που να απαιτείται να σημειωθεί. Η διαφορά των δειγμάτων με τις 2 χαμηλότερες υδατώσεις είναι ότι στις χαμηλές συχνότητες το δείγμα με τη μεσαία υδάτωση που έχει και περισσότερο νερό εμφανίζει μεγαλύτερο σήμα.



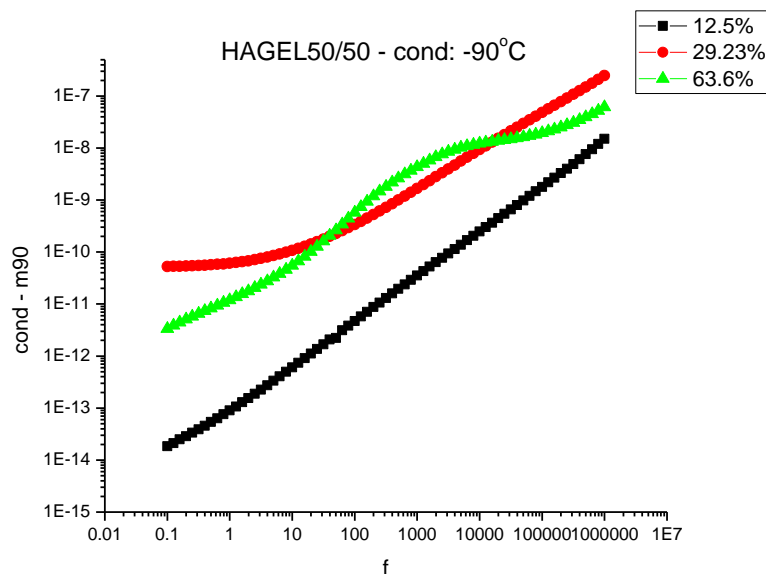
Σχήμα 23: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta = -120^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Στο παραπάνω διάγραμμα βλέπουμε τις καμπύλες της αγωγιμότητας για τις διαφορετικές υδατώσεις του δείγματος HA/GEL 50 – 50. Τα δείγματα με τις χαμηλότερες υδατώσεις διαφέρουν απλά ως προς το σήμα που δίνουν αλλά δεν εμφανίζουν πλατώ DC αγωγιμότητας δείγμα της έλλειψης φορέων στις χαμηλές θερμοκρασίες. Για τη μέγιστη υδάτωση παρατηρούμε πλατώ με εύρος από 100 έως 100.000 Hz. Επομένως σε αυτή την υδάτωση υπάρχουν φορείς ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες γεγονός μάλιστα που δεν είχε παρατηρηθεί στα δείγματα του καθαρού υαλουρονικού και της καθαρής ζελατίνης.



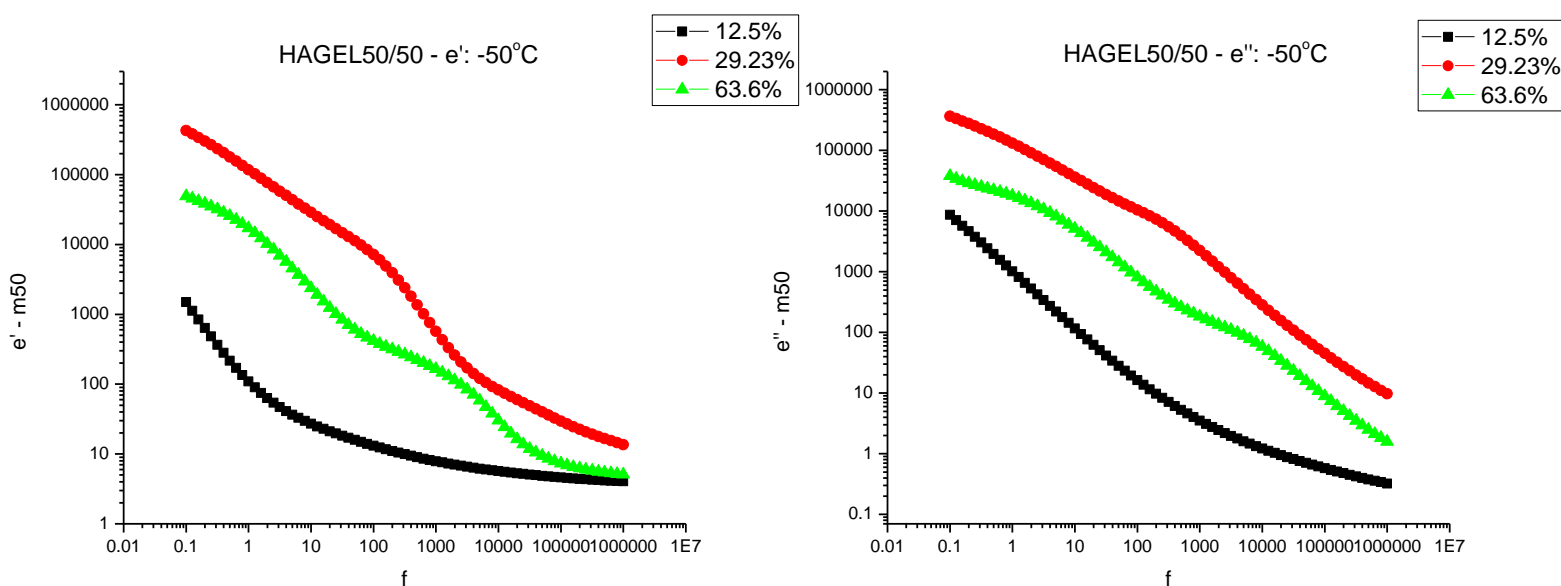
Σχήμα 24: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-90^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους -90°C βλέπουμε ότι και πάλι το δείγμα στις χαμηλότερες υδατώσεις δεν παρουσιάζει κάποια ιδιαιτερότητα στη διηλεκτρική του συμπεριφορά εκτός από το γεγονός ότι στη μεσαία υδάτωση το σήμα είναι πιο ενισχυμένο. Στη μέγιστη υδάτωση βλέπουμε να εκδηλώνεται μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης που επιβεβαιώνεται και στα δύο διαγράμματα στην ίδια συχνότητα μιας και στο ϵ' έχουμε σκαλοπάτι στα 1000 Hz και στην ίδια συχνότητα εμφανίζεται κορυφή στο διάγραμμα των απωλειών.



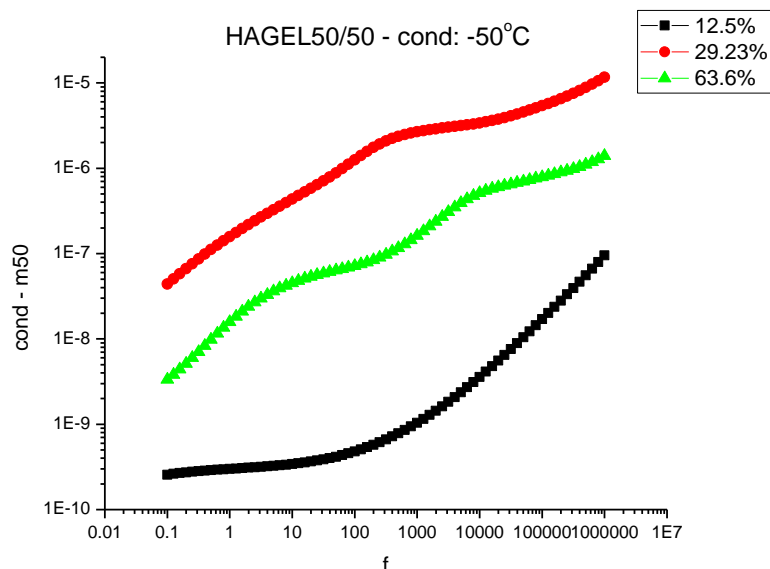
Σχήμα 25: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-90^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας για τους -90°C εντοπίζεται πλατώ και για τη μεσαία υδάτωση στις πολύ χαμηλές συχνότητες. Επομένως σε αυτή τη θερμοκρασία έχουμε φορείς DC αγωγιμότητας και στη μεσαία υδάτωση. Στη χαμηλότερη υδάτωση δεν εμφανίζεται ακόμα πλατώ ενώ στη μέγιστη υδάτωση το πλατώ είναι μετατοπισμένο σε μεγαλύτερη τιμή, ένδειξη ότι έχουν αυξηθεί οι φορείς και σε μεγαλύτερες συχνότητες, ένδειξη ότι έχει αυξηθεί η μοριακή κινητικότητα.



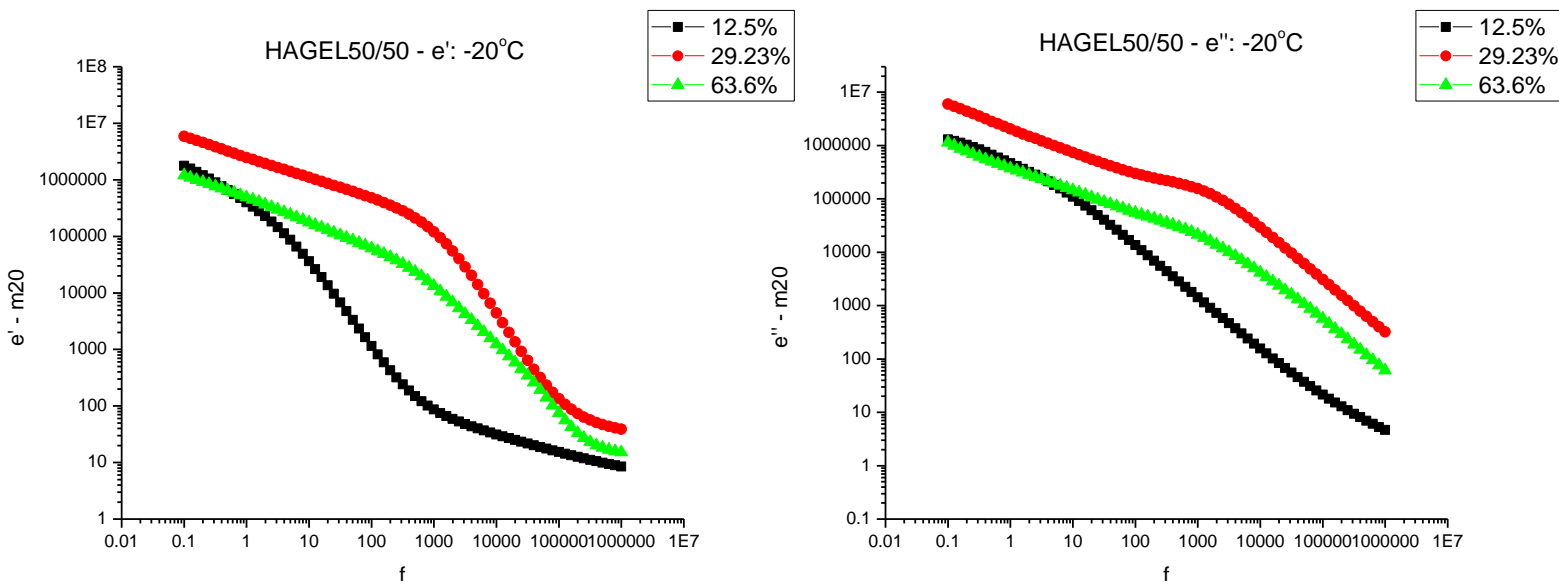
-Σχήμα 26: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-50^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα ζελατινής – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Στο σχήμα 22 η θερμοκρασία έχει ανέβει στους -50°C . Σε αυτή τη θερμοκρασία εκδηλώνεται μηχανισμός και στη μεσαία υδάτωση και μάλιστα είναι ευδιάκριτος και στο διάγραμμα του ϵ' με το χαρακτηριστικό σκαλοπάτι αλλά και στο ϵ'' με τη κορυφή που εμφανίζεται 100 με 1000 Hz. Το δείγμα στη χαμηλή υδάτωση δεν εμφανίζει μηχανισμό. Στη μέγιστη υδάτωση έχουμε την εμφάνιση 2 μηχανισμών σε χαμηλές (10 Hz) και σε ψηλότερες συχνότητες (10000 Hz). Η συμπεριφορά αυτή σχετίζεται με τους μηχανισμούς πόλωσης που έχουν αναφερθεί παραπάνω και που όπως είδαμε ακολουθούν το πεδίο σε διαφορετικές συχνότητες.



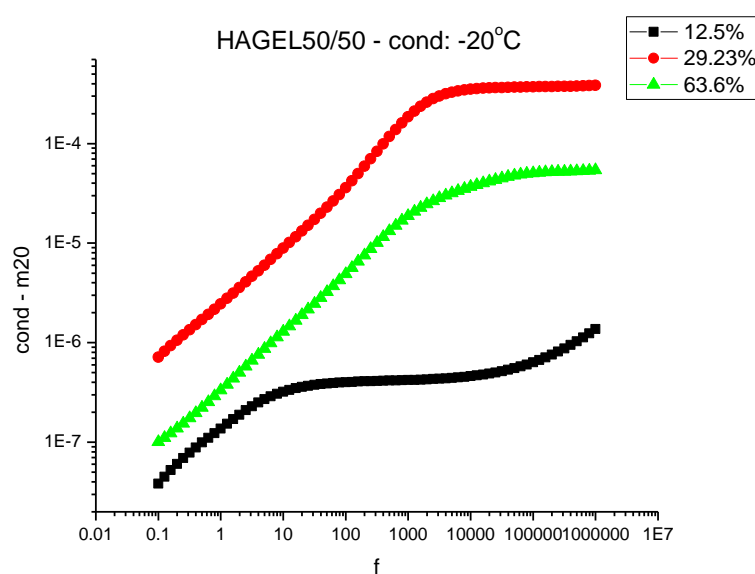
Σχήμα 27: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-50^{\circ}\text{C}$) για την αγωγιμότητα που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 - 50) σε 3 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα της αγωγιμότητας αρχικά εντοπίζουμε τη παρουσία πλατώ και άρα την ύπαρξη φορέων DC αγωγιμότητας ακόμα και στην ελάχιστη υδάτωση. Το γεγονός αυτό σχετίζεται βέβαια την αύξηση της θερμοκρασίας. Στη μεσαία υδάτωση το πλατώ έχει μετατοπιστεί σε μεγαλύτερες συχνότητες λόγω αυξημένης μοριακής κινητικότητας ενώ στη μέγιστη υδάτωση έχουμε τη παρουσία δεύτερου πλατώ που σχετίζεται με την αλλαγή φάσης του δεσμευμένου νερού μέσα στο υλικό.



Σχήμα 28: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-20^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 - 50) σε 3 υδατώσεις.

Προχωρώντας στις καμπύλες του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε θερμοκρασία -20°C , βλέπουμε ότι υπάρχει η υποψία μηχανισμού για τη καμπύλη του ϵ' στην ελάχιστη υδάτωση που όμως δεν επιβεβαιώνεται στην αντίστοιχη συχνότητα του ϵ'' . Για τις 2 μεγαλύτερες υδατώσεις φαίνεται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και άρα της μοριακής κινητικότητας η πτώση στη τιμή του ϵ' γίνεται σε μεγαλύτερες συχνότητες αφού τα δίπολα είναι πιο ευκίνητα και ακολουθούν το πεδίο έως τα 1000 Hz. Και στις δύο υδατώσεις έχουμε παρουσία μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης που εμφανίζεται μέσω σκαλοπατιού στη καμπύλη του ϵ' και μέσω κορυφών στην καμπύλη του ϵ'' .

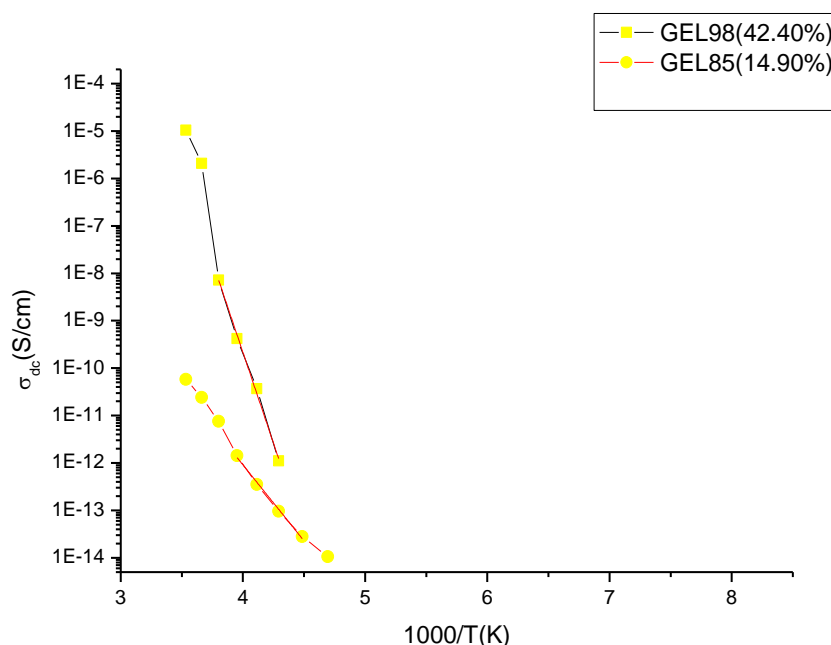


Σχήμα 29: Ισόθερμες καμπύλες ($\theta=-20^{\circ}\text{C}$) για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς που αναφέρονται στο δείγμα ζελατίνης – υαλουρονικού (αναλογία 50 -50) σε 3 υδατώσεις.

Στο διάγραμμα που φαίνεται παραπάνω για την αγωγιμότητα στους -20°C , το πλατώ της καμπύλης που αναφέρεται στη μικρότερη υδάτωση έχει μετατοπιστεί σε μεγαλύτερες συχνότητες και πάλι λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας ενώ και στη μεσαία υδάτωση το πλατώ εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συχνότητες από τις προηγούμενες θερμοκρασίες. Επιπλέον η τιμή της αγωγιμότητας στο πλατώ της μεσαίας συχνότητας είναι αυξημένη δείγμα των περισσότερων φορέων. Τέλος, για τη μεγαλύτερη υδάτωση έχουμε και πάλι ένα πλατώ σε μεγάλες συχνότητες και με τιμή μικρότερη από τη μεσαία υδάτωση γεγονός που πιθανότατα έχει να κάνει με τη τήξη του πάγου σε αυτή τη θερμοκρασία.

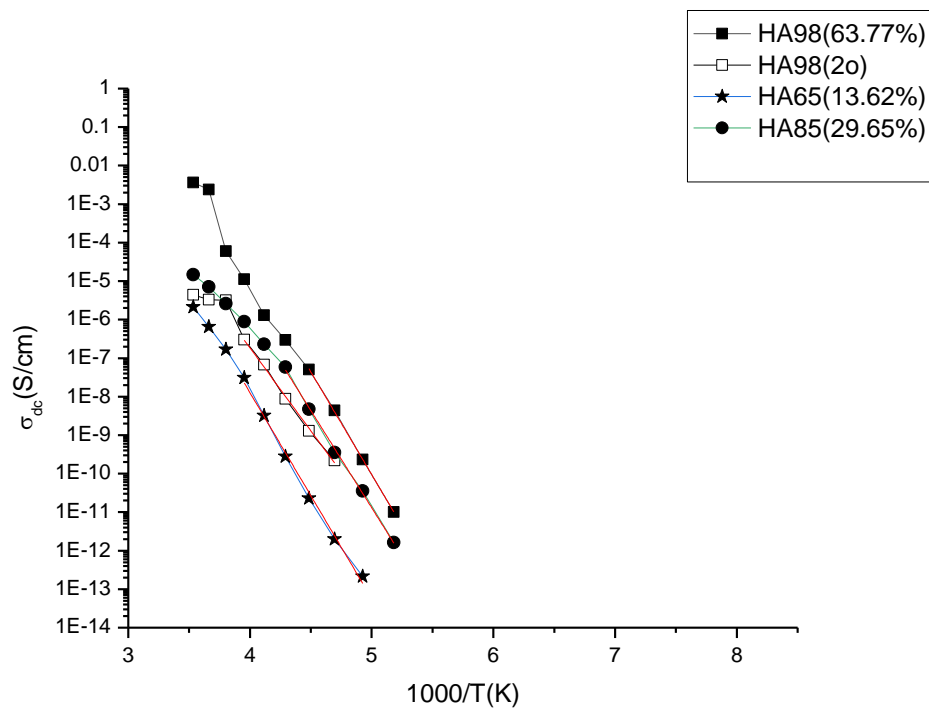
3.5 Διαγράμματα Arrhenius για την αγωγιμότητα των υδρογελών συναρτήσει της θερμοκρασίας και υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης

Στο σημείο αυτό μελετήθηκε η DC αγωγιμότητα που εμφανίζουν οι υδρογέλες συναρτήσει της θερμοκρασίας τους μέσω διαγραμμάτων Arrhenius. Αυτό έγινε και για τις τρεις υδατώσεις του κάθε δείγματος (για το δείγμα της ζελατίνης έχουμε 2 υδατώσεις). Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε σε ποιες θερμοκρασίες έδινε το κάθε δείγμα πλατώ DC αγωγιμότητας καθώς και τι τιμή είχε η αγωγιμότητα. Έπειτα έγιναν διαγράμματα $\log(\sigma) - 1000/T(K)$ για το κάθε δείγμα. Όπως αναφέρθηκε και στο αντίστοιχο τμήμα του θεωρητικού μέρους από τη κλίση των διαγραμμάτων αυτών είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης.



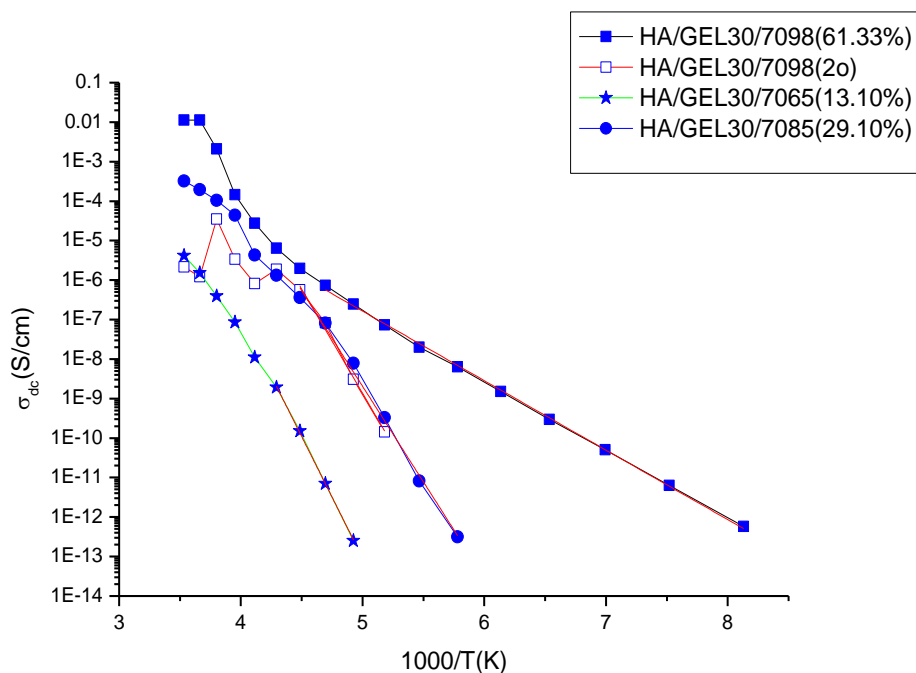
Σχήμα 30: Διάγραμμα DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T(K)$ για το δείγμα της ζελατίνης σε 2 υδατώσεις

Στο σχήμα 26 βλέπουμε πως μεταβάλλεται η τιμή της αγωγιμότητας στο πλατώ σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας για τα δείγματα της ζελατίνης. Αρχικά παρατηρούμε ότι όταν το δείγμα βρίσκεται σε μεγαλύτερη υδατωση παρουσιάζει αυξημένες τιμές DC αγωγιμότητας φαινόμενο που σχετίζεται με τη ποσότητα των φορέων που υπάρχουν στο εσωτερικό του. Επιπλέον βλέπουμε ότι όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, οι τιμές της αγωγιμότητας μεγαλώνουν διότι και πάλι με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε περισσότερους φορείς.



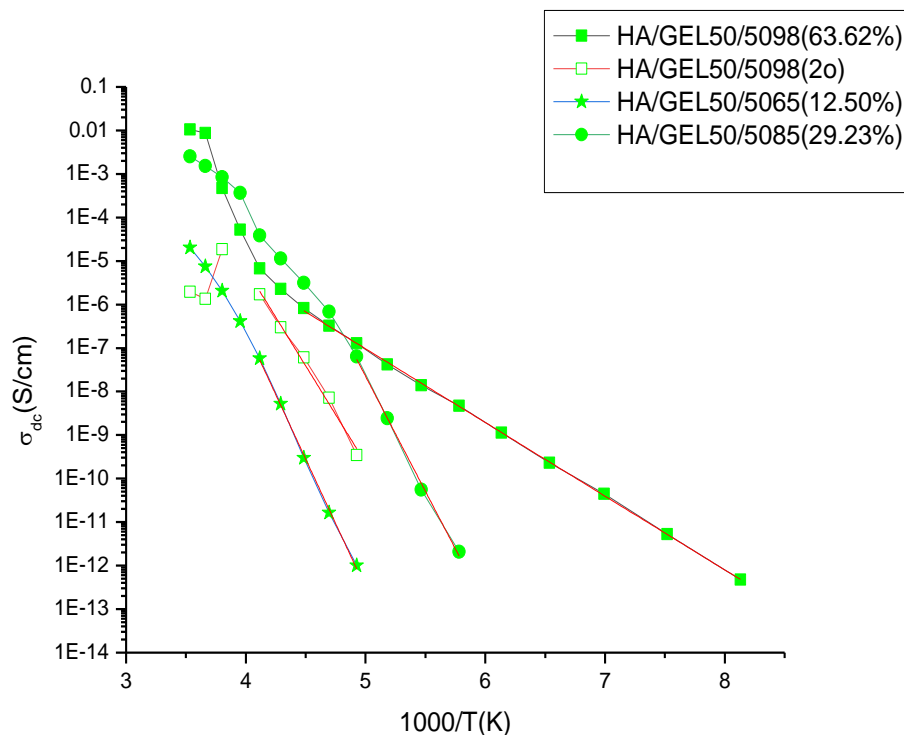
Σχήμα 31: Διάγραμμα DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T(K)$ για το δείγμα του υαλουρονικού σε 3 υδατώσεις

Στο παραπάνω διάγραμμα εμφανίζεται το αντίστοιχο διάγραμμα για το δείγμα του υαλουρονικού που όμως έχει τοποθετηθεί σε 3 διαφορετικές σχετικές υγρασίες. Και πάλι βλέπουμε ότι όσο το δείγμα έχει μεγαλύτερη υδάτωση, τόσο οι τιμές των πλατώ είναι αυξημένες σε σχέση με τα πλατώ που παρουσιάζονται στις ίδιες θερμοκρασίες όταν το δείγμα έχει χαμηλότερη υδάτωση, γεγονός που σχετίζει τη ποσότητα του νερού στο εσωτερικό του δείγματος με την ύπαρξη φορέων αγωγιμότητας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει εδώ η εμφάνιση δεύτερου πλατώ αγωγιμότητας για το δείγμα με τη μεγαλύτερη υδάτωση. Η εμφάνιση του δεύτερου πλατώ γίνεται σε σχετικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες και έχει να κάνει με τις διαφορετικές φάσεις που βρίσκεται το νερό μέσα στο δείγμα. Δηλαδή παρουσιάζουν διαφορετικές DC αγωγιμότητες οι διαφορετικές φάσεις που βρίσκεται το νερό.



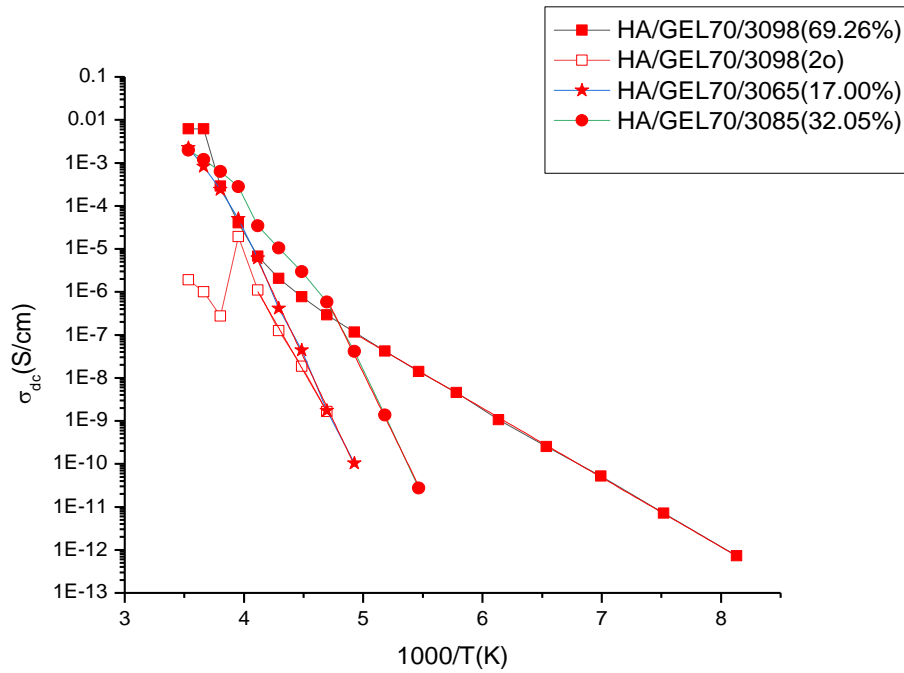
Σχήμα 32: Διάγραμμα DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T(K)$ για το μείγμα HA/GEL 30/70 σε 3 υδατώσεις

Και στο διάγραμμα για το μείγμα υαλουρονικού και ζελατίνης σε αναλογία 30/ 70 φαίνεται ότι με την αύξηση της υδάτωσης αλλά και της θερμοκρασίας παίρνουμε μεγαλύτερες τιμές στα πλατώ της DC αγωγιμότητας και επιβεβαιώνεται έτσι ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του νερού αλλά και η θερμοκρασία που βρίσκεται το δείγμα έχουμε περισσότερους φορείς. Επιπλέον εμφανίζεται και σε αυτό το δείγμα δεύτερο πλατώ στη μεγαλύτερη υγρασία όπως συνέβει και στο δείγμα του υαλουρονικού. Στο δείγμα της ζελατίνης δεν έχουμε την εμφάνιση δεύτερου πλατώ πιθανότατα λόγω του χαμηλότερου ποσοστού υδάτωσης που εμφανίζει αυτή στις αντίστοιχες σχετικές υγρασίες. Είναι λοιπόν και εδώ εμφανής η ύπαρξη 2 φάσεων για το νερό στο εσωτερικό του δείγματος όταν αυτό βρίσκεται σε 98% σχετική υγρασία και σε σχετικά μεγαλύτερες θερμοκρασίες.



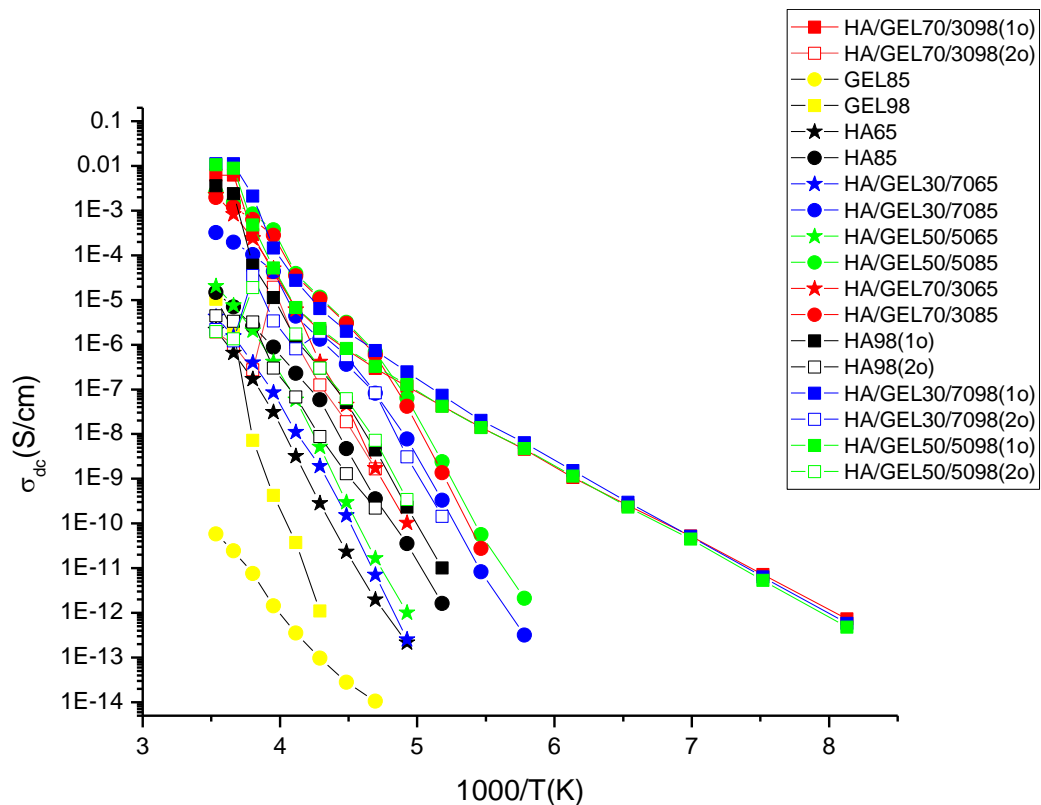
Σχήμα 33: Διάγραμμα DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T(K)$ για το μείγμα HA/GEL 50/50 σε 3 υδατώσεις

Στη συνέχεια, έχουμε το διάγραμμα για το μείγμα όπου τα δύο βασικά συστατικά (υαλουρονικό οξύ και ζελατίνη) βρίσκονται σε ίσες αναλογίες. Και εδώ επιβεβαιώνονται οι παρατηρήσεις που έγιναν νωρίτερα για το συσχετισμό της υδάτωσης και της θερμοκρασίας με την αγωγιμότητα. Επίσης παρατηρούμε και σε αυτή τη περίπτωση την ύπαρξη δεύτερου πλατώ αφού και αυτό το δείγμα στη μέγιστη σχετική υγρασία είχε υδάτωση όπως και τα προηγούμενα περίπου 60%. Αξιοσημείωτη είναι η ομοιότητα που παρουσιάζουν οι καμπύλες της μέγιστης υδάτωσης με το πρώτο δείγμα όσον αφορά τη κλίση τους που όπως γνωρίζουμε από το θεωρητικό μέρος ισούται με την ενέργεια ενεργοποίησης του δείγματος. Το γεγονός αυτό σχετίζεται με την ύπαρξη δομών παγωμένου νερού στο εσωτερικό των δειγμάτων που οδηγούν στη συγκέντρωση φορέων σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος και κατά συνέπεια στην εμφάνιση της DC αγωγιμότητας.



Σχήμα 34: Διάγραμμα DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T(K)$ για το μείγμα HA/GEL 70/30 σε 3 υδατώσεις

Τέλος, στο σχήμα 34 βλέπουμε τη μεταβολή στις τιμές της αγωγιμότητας των πλατών για το μείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό υαλουρονικού (HA/GEL 70/30). Και πάλι βγαίνει το συμπέρασμα ότι όσο η υδατωση και η θερμοκρασία αυξάνονται, αυξάνονται και οι τιμές της αγωγιμότητας οπότε έχουμε περισσότερους φορείς στο εσωτερικό του δείγματος. Επιπλέον όπως έγινε σε όλα τα δείγματα που στη μέγιστη σχετική υγρασία είχαν παρόμοια υδατωση (γύρω στο 60%), υπάρχει δεύτερο πλατώ DC αγωγιμότητας που όπως και πριν σχετίζεται με τις διαφορετικές φάσεις που βρίσκεται το νερό στο εσωτερικό του δείγματος. Η καμπύλη για τη μέγιστη υδατωση (στο πρώτο πλατώ) έχει και σε αυτή τη περίπτωση πολύ μεγάλη ομοιότητα με τα άλλα δύο μείγματα γεγονός που μένει να επιβεβαιωθεί με τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης σε αυτές τις περιπτώσεις.



Σχήμα 35: Συγκεντρωτικό διάγραμμα της DC αγωγιμότητας για όλα τα δείγματα σε όλες τις υδατώσεις

Στο παραπάνω διάγραμμα έχουμε αποτυπώσει τις καμπύλες για τη DC αγωγιμότητα για όλα τα δείγματα σε όλες τις υδατώσεις. Με τη συνολική εικόνα μπορούμε να δούμε και τις τιμές που είχαν τα πλατώ σε κάθε θερμοκρασία για κάθε δείγμα και κάθε υδατώση αλλά μπορούμε να δούμε και πότε το κάθε δείγμα παρουσίαζε πλατώ και πότε όχι. Για παράδειγμα βλέπουμε ότι σε μικρότερες θερμοκρασίες μόνο τα δείγματα με μεγάλη υδατώση παρουσιάζουν πλατώ. Επίσης, στις μεγάλες υδατώσεις οι κλίσεις των καμπυλών είναι μικρότερες που σημαίνει ότι θα έχουμε και μικρότερες ενέργειες ενεργοποίησης.

Στη συνέχεια από τη κλίση των διαγραμμάτων υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) για τα δείγματα σε κάθε υδατώση. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα

Δείγμα(υδάτωση %)	Eα(eV)
GEL(14.90)	0,27
GEL(42.40)	0,66
HA(16.32)	0,48
HA(29.65)	0,43
HA(63.77)	0,41
HA/GEL30/70(13.10)	0,47
HA/GEL30/70(29.10)	0,43
HA/GEL50/50(12.50)	0,51
HA/GEL50/50(29.23)	0,44
HAGEL70/30(17.00)	0,50
HA/GEL70/30(32.05)	0,48
HA/GEL30/70(61.33)	0,15
HA/GEL50/50(63.62)	0,14
HA/GEL70/30(69.26)	0,14
HA(63.77) (2ο)	0,37
HA/GEL30/70(61.33) (2ο)	0,45
HA/GEL50/50(63.62) (2ο)	0,38
HA/GEL70/30(69.26) (2ο)	0,45

Πίνακας 2: Ενέργειες ενεργοποίησης για όλα τα δείγματα σε όλες τις υδατώσεις που μετρήθηκαν

4. Συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις που προέκυψαν από τη διαδικασία της ψύξης, έδειξαν ότι τα δείγματα παρουσίασαν κρυστάλλωση του νερού στο εσωτερικό τους μόνο σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98% όπου οι υδατώσεις κυμαίνονται από 61 έως 69% (πίνακας 1). Το δείγμα της ζελατίνης παρουσιάζει αρκετά μειωμένη δυνατότητα απορρόφησης νερού αφού στην ίδια σχετική υγρασία, η υδάτωση είναι 42.4% και φυσικά το νερό στο εσωτερικό της δε κρυσταλλώνεται. Για τα δείγματα του HA, του HA/GEL 70/30 και HA/GEL 50/50 που παρουσιάζουν πολύ παρόμοιες υδατώσεις σε σχετική υγρασία 98% (63.77%, 61.33%, 63.62% αντίστοιχα), η κρυστάλλωση γίνεται στους -18°C ενώ για το δείγμα HA/GEL 70/30 που είχε αυξημένη υδάτωση (69.26%) η κρυστάλλωση έγινε στους -12°C . Σε σχετική υγρασία 85% τα δείγματα είχαν υδάτωση περίπου 30% (14.9% η ζελατίνη) γεγονός που δεν επέτρεψε τη κρυστάλλωση σε κανένα δείγμα.

Παρατηρήθηκαν μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης για όλα τα δείγματα στις υψηλές υδατώσεις των οποίων η περαιτέρω μελέτη είναι απαραίτητη για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με της ιδιότητες των υδρογελών και την αξιοποίησή τους.

Όσον αφορά την αγωγιμότητα και τη μελέτη αυτής μέσω των διαγραμμάτων Arrhenius, βλέπουμε ότι τα μείγματα σε περιβάλλον υψηλής σχετικής υγρασίας δημιουργούν δομές στο εσωτερικό τους όπου ο πάγος επιτρέπει τη συγκέντρωση φορτίων και την εμφάνιση DC αγωγιμότητας. Επιπλέον κρίνοντας από τις τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης αλλά και της υδάτωσης που έχουν τα δείγματα ανάλογα με τη σχετική υγρασία που βρίσκονται, φαίνεται ότι τα μείγματα υιοθετούν τη συμπεριφορά του HA όχι της GEL.

Βιβλιογραφία

- [1]. Jiankang, H., Dichen, L., Yaxiong, L., Bo, Y., Hanxiang, Z., Qin, L., Yi, L., —Preparation of chitosan–gelatin hybrid scaffolds with well-organized microstructures for hepatic tissue engineering,|| *Acta biomaterialia*, vol. 5, no. 1, p. 453-461, 2009.
- [2]. Cheng, Y., Lu, J., Liu, S., Zhao, P., Lu, G., Chen, J., —The preparation, characterization and evaluation of regenerated cellulose/collagen composite hydrogel films,|| *Carbohydrate polymers*, vol. 107, p. 57-64, 2014.
- [3]. Langer, R., Vacanti, J. P., —Principles of tissue engineering,|| Academic press. Fourth Edition. Elsevier, 2011.
- [4] Maria Culebras Martinez. characterisation of morphology and water interaction in injectable hydrogels of gelatin and hyaluronic acid for tissue engineering, 2017.
- [5] Jamie A. Davies, Elise Cachat. synthetic biology meets tissue engineering. *BIOCHEMICAL SOCIETY TRANSACTIONS*, 44(3):696–701, 2016.
- [6]. Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000
- [7]. Sperling L. H., *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2006
- [8]. Σιμιτζής Χρ. Ιωάννης, *Πολυμερή*, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα 2004
- [9]. A. S. Hoffman, —Hydrogels for biomedical applications,|| *Advanced drug delivery reviews*, vol. 64, p. 18–23, 2012.
- [10] Sara Poveda-Reyes, Vladimira Moulisova, Esther Sanmartín-Masiá, Luis Quintanilla-Sierra, Manuel Salmerón-Sánchez, Gloria Gallego Ferrer. gelatin—hyaluronic acid hydrogels with tuned stiffness to counterbalance cellular forces and promote cell differentiation. *MACROMOLECULAR BIOSCIENCE*, 16:1311–1324, 2016.

[11] Anna Panagopoulou, Joan Vazquez Molina, Apostolos Kyritsis, Manuel Monleon Pradas, Anna Valles Lluch, Gloria Gallego Ferrer, Polycarpos Pissis. glass transition and water dynamics in hyaluronic acid hydrogels. SPRINGER SCIENCE: FOOD BIOPHYSICS, 2013.

[12] A.S. Hoffman. ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, 54:3-12, 2002.

[13] Κωνσταντίνος Ζαφείρης. **Μελέτη μεταπτώσεων φάσης και μοριακής δυναμικής σε ενυδατωμένα υβριδικά δίκτυα ζελατίνης και υαλουρονικού οξέος, μεταπτυχιακή εργασία, 2017**

[14] Ευδοκία Στεφανοπούλου. Μελέτη ιδιοτήτων υδάτωσης μειγμάτων ζελατίνης και υαλουρονικού οξέος με τεχνικές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και ρόφησης – διάχυσης νερού, μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2018

[15]. Li, Y., Jia, H., Cheng, Q., Pan, F., Jiang, Z., —Sodium alginate–gelatin polyelectrolyte complex membranes with both high water vapor permeance and high permselectivity,||Journal of membrane science, vol. 375, no. 1, p. 304-312, 2011.

[16]. Zhao, W., Jin, X., Cong, Y., Liu, Y., Fu, J., —Degradable natural polymer hydrogels for articular cartilage tissue engineering,|| Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 88, no. 3, p. 327-339, 2013.

[17]. Vall s-Lluch, A., Poveda-Reyes, S., Amorós, P., Beltran, D., Monleón Pradas, M.,—Hyaluronic Acid–Silica Nanohybrid Gels,|| Biomacromolecules, vol. 14, no. 12, p. 4217-4225, 2013.

[18] Π. Πίσσης, Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, Κεφάλαιο 3, Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

[19] Η. Χρηστάκης, “Διηλεκτρική μελέτη υλικών βραδείας καύσεως”, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2001

[20] Γ. Κοντός, “Φαινόμενα ηλεκτρικής χαλάρωσης σε σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης κεραμικού TiO_2 ”, Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα 2008

[21] Χ. Παρασκευά, “Μελέτη των μηχανισμών ηλεκτρικής αγωγιμότητας του πολυκρυσταλλικού $LiMgVO_4$ ”, Θεσσαλονίκη