



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

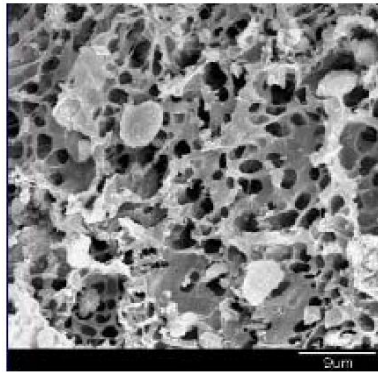
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη θερμικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς πορωδών
συστημάτων πολυγαλακτικού οξέος/πυριτίας (PLA/SiO₂)



Καταγάς Ιωάννης

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:
Κυρίτσης Απόστολος
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2015

Στη μαμά μου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη και τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους με βοήθησαν, ηθικά και πρακτικά, κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους κυρίους Πίσση και Κυρίτση για την ευκαιρία που μου έδωσαν να πραγματοποιήσω την παρούσα μελέτη στο Εργαστήριο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, καθώς επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κυρία Σωτηρία Κρυπωτού η οποία, σαν μέντορας, με στήριξε έμπρακτα και ψυχικά κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και της συγγραφής της παρούσας εργασίας. Ήταν ο άνθρωπος που μου μεταλαμπάδευσε το μεράκι και το μικρόβιο της εργαστηριακής διαδικασίας και με έφερε αντιμέτωπο με πολλά πρακτικά θέματα που συναντάμε σε ένα εργαστήριο. Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω όλη την ομάδα της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας η οποία ήταν μια ομάδα εξαιρετικά συνεννοήσιμη ένας προς έναν και γεμάτοι όρεξη.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ στα στηρίγματα μου όλο αυτό το διάστημα, τους φίλους μου και την οικογένεια μου, και ιδιαίτερα τη φίλη και συνοδοιπόρο Μιμή Γενναίου που χωρίς αυτήν δε θα ήμουν ποτέ στη σχολή αυτή που αγάπησα και που με αυτή την εργασία ολοκληρώνω.

Τελευταία αλλά εξίσου σημαντική ευχαριστία στους κ. Αλέξανδρο Γεωργακίλα (Επίκουρος Καθηγητής) και κ. Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα (Καθηγήτρια) που πλαισίωσαν την τριμελή επιτροπή για το χρόνο που διέθεσαν στην ανάγνωση και παρουσίαση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όσους δεν αναφέρθηκαν ονομαστικά, αλλά συνέβαλαν τα μέγιστα στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας και την ψυχική υποστήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη σταδιοδρομία μου.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τον κύριο και συνεργάτη Χρήστο Πανδή, που από το Ε.Μ.Π. αλλά και από το πανεπιστήμιο της Βαλένθια με βοήθησε στην όλη διαδικασία με τα υλικά που μου έδωσε την ευκαιρία να θέσω υπό μελέτη, τη διευκρίνιση κάθε απορίας, καθώς και με τη δική του επιμέρους μελέτη αυτών.

Καταγός Ιωάννης

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	1
Abstract	2
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος	3
1.1: Υλικά	3
PLA (poly-lactic acid).....	10
TEOS (tetraethyl orthosilicate)	11
GPTMS (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane).....	13
1.2: Τεχνικές	14
DSC - Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	14
TSDC - Θερμικώς Διεγυρόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης	19
DRS - Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασόμενου Πεδίου	22
Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος	29
2.1: Υλικά	29
Τρόποι παρασκευής	29
2.2: Θερμικές Ιδιότητες	32
Δεδομένα.....	33
Ανάλυση	41
2.3: Μοριακή Δυναμική	47
Δεδομένα – Ανάλυση	49
Κεφάλαιο 3: Συμπεράσματα	90
Βιβλιογραφία	92

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αντικείμενο μελέτης είναι συστήματα πολυμερούς PLA (poly-lactic acid) με GPTMS/TEOS ((3-Glycidoxypropyl)- methyl-diethoxysilane / tetraethyl orthosilicate), το οποίο εφαρμόζεται στη μηχανική ιστών για παρασκευή ικρωμάτων όταν έχει μορφολογία μεμβράνης. Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη της δυναμικής συστημάτων διαφορετικών μορφολογιών και αναλογιών εγκλεισμάτος, και αν μπορεί μέσω αυτού να απαντηθεί το ερώτημα αν τελικά το έγκλεισμα TEOS προσδένεται μέσω του συστατικού GPTMS πάνω στην πολυμερική μήτρα από PLA ή αν απλά επικάθεται, και πώς επηρεάζονται οι ιδιότητες της μήτρας.

Παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν μεμβράνες με εγκλείσμα TEOS ώστε να επιτευχθεί ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του PLA, και προσθήκη GPTMS ώστε να υπάρχει καλύτερη συνοχή μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Για λόγους σύγκρισης παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν και οι καθαρές συνιστώσες των μεμβρανών, καθώς και υμένα ίδια αναλογιών εγκλεισμάτων. Χρήσιμη κρίθηκε και η μετατροπή ενός δοκιμίου μορφολογίας μεμβράνης σε υμένιο μέσω θέρμανσης και πίεσης ώστε να συγκριθεί με τη μεμβράνη από την οποία κατασκευάστηκε.

Η μελέτη γίνεται μέσω του θερμικού και διηλεκτρικού χαρακτηρισμού του υλικού με τις τεχνικές Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Θερμικώς Διεγχειρόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη αποκάλυψαν πως επηρεάζει το GPTMS και η μορφολογία τις ιδιότητες των δοκιμίων.

Για την υαλώδη μετάβαση του PLA δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή αποτελέσματα για τις μεμβράνες, ενώ στα υμένα παρατηρείται ότι μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η υαλώδης μετάβαση του GPTMS καταγράφεται μόνο για τις δύο μεγαλύτερες αναλογίες GPTMS/TEOS και μόνο στις μεμβράνες, όπου παρουσιάζει μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί δεν επηρεάζονται ούτε από τη μορφολογία, ούτε από την αναλογία εγκλεισμάτων. Η εμφάνιση μηχανισμών MWS για τις δύο μεγαλύτερες αναλογίες εγκλεισμάτων ανεξαρτήτως μορφολογίας υποδηλώνει διακριτές φάσεις στα δοκίμια αυτά.

Abstract

In the present Diploma thesis, PLA (poly-lactic acid) polymer matrixes with GPTMS/TEOS (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane)/(tetraethyl orthosilicate) nanofiller systems are being studied, a composite material that is applied in tissue engineering to create blueprints when crafted as a membrane. The study objective is how are these systems affected by the different morphology and filler ratio, and using these results, to answer whether TEOS bonds, using the additive GPTMS, with the PLA polymeric matrix, or it just it just settles on it, and how are the matrix's properties affected.

Membranes were crafted, using TEOS as filler so that the mechanical properties of PLA are enhanced, and GPTMS was added so that there is better cohesion between matrix and filler. Due to comparative reasons, the components of the composite membranes were also studied, as well as films of the same filler ratios. Turning a membrane sample into a film by applying heat and pressure was deemed useful, so as it can be compared to its homologous membrane from which it was made.

The study is carried out through thermal and dielectric characterization of the materials using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermally Stimulated Depolarisation Currents (TSDC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) techniques. The results revealed how GPTMS and macrostructure affect the properties of the samples.

As far as the glass transition of PLA is concerned, no clear conclusion can be made about the membranes, while the films appear to demonstrate the transition at higher temperatures. The glass transition of GPTMS is recorded only for the two highest GPTMS/TEOS ratios and only at the membranes, at lower temperatures than the GPTMS/TEOS component. The secondary mechanisms are affected neither by morphology nor by GPTMS/TEOS ratio. Existence of MWS mechanisms imply discreet material phases in these samples.

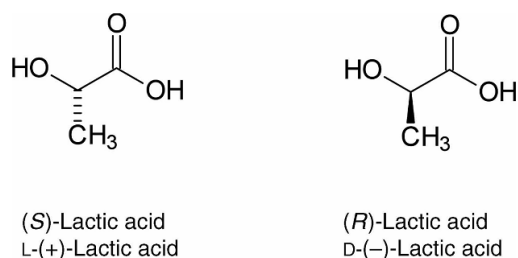
Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Μέρος

1.1: Υλικά

Δεδομένου ότι ο 21^{ος} αιώνας βρίθεται πλαστικών, τα φυσικά πολυμερή, βιοπολυμερή και συνθετικά πολυμερή που βασίζονται σε ανανεώσιμες πηγές αποτελούν τον τρόπο εξασφάλισης οικολογικών βιοπλαστικών. Δεδομένης της σταδιακής βελτίωσης της ποιότητας τους και της μείωσης των τιμών τους, αναμένεται να αντικαταστήσουν τα βασισμένα σε έλαια πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Το PLA είναι το βασικότερο, ίσως, υλικό σε αυτή την κατεύθυνση και έρχεται να αντικαταστήσει το πολυστυρένιο (PS) και το τереφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), κυρίως μέσω σύνθετων υλικών.

Το πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είναι ένα βιολογικό, επαναχρησιμοποιήσιμο και βιοδιασπώμενο, υπό βιομηχανικές συνθήκες κομποστοποίησης, υλικό. Ουσιαστικά είναι ένας αλειφατικός πολυεστέρας που λαμβάνεται από ανανεώσιμες πηγές όπως το άμυλο καλαμποκιού και τη ζάχαρη (1), συνιστώντας ένα ημικρυσταλλικό, διασπώμενο, θερμοπλαστικό πολυμερές το οποίο παρουσιάζει καλή βιοσυμβατότητα και χαμηλή τοξικότητα (2).

Η παραγωγή του PLA πραγματοποιείται είτε με πολυμερισμό συμπύκνωσης είτε με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening polymerization, ROP) από το διμερές λακτίδιο (με τη δεύτερη μέθοδο να προτιμάται, λόγω χαμηλότερου κόστους). Ανάλογα με τη στερεοδομή του, το λακτίδιο με τα δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα έχει τρεις στερεοϊσομερείς μορφές: το L-λακτίδιο στο οποίο και τα δύο άτομα έχουν την L (ή S) διάταξη, το D-λακτίδιο στο οποίο έχουν και τα δύο την D (ή R) διάταξη και το meso-lactide στο οποίο το ένα άτομο έχει την L και το άλλο την D διάταξη (Εικόνα 1). Η αναλογία και ο πολυμερισμός των L- και D-ισομερών επηρεάζουν τις ιδιότητες του παραγόμενου υλικού. Πράγματι, ενώ το αμιγές ισοτακτικό ομοπολυμερές, πολυ-L-γαλακτικό οξύ (PLLA), το οποίο συνίσταται μόνο από L-ισομερή, είναι ημικρυσταλλικό και έχει τη μέγιστη θερμοκρασία τήξης, όσο ανεβαίνει η αναλογία σε D-ισομερή, η θερμοκρασία τήξης και ο ρυθμός κρυσταλλοποίησης ελαττώνονται, με το υλικό να γίνεται άμορφο σε συγκεντρώσεις D-ισομερών που υπερβαίνουν το 15%.



Εικόνα 1: Δύο εναντιομερείς μορφές του γαλακτικού οξέος: (S)- and (R)- 2-hydroxypropionic acid.

Γενικά τα σύνθετα υλικά με βάση το PLA στηρίζονται σε μια μήτρα φτιαγμένη από το πολυμερές αυτό σε συνδυασμό με εγκλείσματα στη μορφή ινών ή σωματιδίων. Τα εγκλείσματα μπορεί να είναι φυσικά ή συνθετικά, ανόργανα ή οργανικά. Οι εφαρμογές τους είναι κυρίως σε τέσσερις τομείς:

- Βιοϊατρική (συστήματα χορήγησης φαρμάκων, εγκλεισμό πρωτεϊνών σε κάψουλες και χορήγησή τους, ανάπτυξη μικροσφαιριδίων, υδρογέλες, βίδες οστών, η δημιουργία ικρωμάτων για χρήση στη μηχανική ιστών, όπως τα οστά και τα αγγεία) (3)
- Συσκευασία (σακούλες, μεμβράνες, μπουκάλια, πιάτα, ποτήρια, πλαστικά υφάσματα)
- Αυτοκίνηση (αντικατάσταση των περισσότερων πλαστικών ώστε να είναι οικολογικά)
- Ηλεκτρονικά (εξωτερικά πλαστικά υπολογιστών, κινητών και ηλεκτρονικών συσκευών γενικότερα)

Μελλοντικά το PLA ενδέχεται να αντικαταστήσει ακόμα περισσότερο τα υπόλοιπα πολυμερή, λόγω της φύσης του ως βιοδιασπώμενο και ανανεώσιμο υλικό. Για να συμβεί αυτό απαιτείται η βελτίωση των ιδιοτήτων του μέσω εγκλεισμάτων. Εμπόδιο αλλά ταυτόχρονα και κύριο σημείο έρευνας αποτελεί το γεγονός ότι το PLA διαφέρει πολύ στη συμπεριφορά του σε σύγκριση με τα εγκλείσματα που συνήθως χρησιμοποιούνται, ιδιαίτερα λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητάς του. Προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση γίνονται με τη χρήση εναλλακτικών εγκλεισμάτων ή με χρήση συνδετικών υλικών μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος.

Τα βιοδιασπώμενα υλικά έχουν μελετηθεί εκτενώς για ιατρικές εφαρμογές, κατά τις τέσσερις προηγούμενες δεκαετίες. Τα πλεονεκτήματά τους σε σχέση με τα μη-διασπώμενα υλικά περιλαμβάνουν την εξάλειψη της ανάγκης για αφαίρεση εμφυτευμάτων και την μακροπρόθεσμη βιοσυμβατότητα. Τα συνηθέστερα βιοδιασπώμενα πολυμερή σε ιατρικές εφαρμογές είναι η κατηγορία των πολυ-α-υδροξυοξέων, που περιλαμβάνει τα πολυγλυκολικό οξύ (poly(glycolic acid), PGA), πολυγαλακτικό οξύ (poly(lactic acid), PLA), και την πολυδιοξανόνη (polydioxanone, PDS). Μεταξύ αυτών των πολυμερών, το PLA έχει αναδειχθεί ως το πλέον υποσχόμενο, εξαιτίας των σχετικά ισχυρών μηχανικών ιδιοτήτων του και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για πολλά ιατρικά εμφυτεύματα όντας εγκεκριμένο από οργανισμούς πιστοποιήσεων σε πολλές χώρες.

Η ιστορία του PLA στην ιατρική ξεκινάει το 1966 όταν οι Kulkarni et al. (4) πρότειναν την ιατρική εφαρμογή του PLLA, αναφέροντας ότι η αποδόμηση εμφυτευμένης σκόνης PLLA σε ινδικά χοιρίδια είχε μη-τοξική απόκριση ιστών. Στη συνέχεια οι Cutright και Hunsuck ανέφεραν τη χρήση του PLA σε ράμματα (5) και σε ορθοπεδικές αποκαταστάσεις το 1971 (6). Έκτοτε αν και έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες, λόγω του αργού ρυθμού αποδόμησης του PLA, οι ιατρικές του εφαρμογές έχουν περιοριστεί κυρίως σε αποκατάσταση οστών. Συμπολυμερή με PGA ή πολυ(ε-καπρολακτόνη) (poly(ε-caprolactone), PCL) έχουν συντεθεί με στόχο την αύξηση του ρυθμού αποδόμησης του υλικού μέσω μείωσης της κρυσταλλικότητάς του.

Δεδομένου ότι τα μοριακά βάρη του PLA που συντίθεται με συμπύκνωση γαλακτικών οξέων είναι γενικά πολύ μικρά για ιατρικές εφαρμογές (<20,000), η μέθοδος του πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου λακτιδίων χρησιμοποιείται συχνά για να επιτευχθούν υψηλότερα μοριακά βάρη PLA, εκτός κι αν η εφαρμογή απαιτεί γρήγορη αποδόμηση. Το PLLA είναι ένα ημικρυσταλλικό υλικό και η αποδόμηση του χρειάζεται περισσότερο από 2 χρόνια (7). Από την άλλη, το πολυ-D,L-γαλακτικό οξύ (PDLLA) είναι άμορφο και αποδομείται μέσα σε 16 μήνες. Η σκληρότητα του PLLA δύναται να αυξηθεί περαιτέρω μέσω μιας διαδικασίας εφελκυσμού για εφαρμογές όπως αποκατάσταση οστών που απαιτούν αντοχή και ελαστικότητα συγκρίσιμες με αυτές του φυσικού οστίτη ιστού. Ο εφελκυσμός του PLLA με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 70.000 αυξάνει τον προσανατολισμό και την κρυσταλλικότητά του (8), αυξάνοντας ταυτόχρονα και το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Η αυτοενίσχυση (Self-reinforcing - SR) αποτελεί μια άλλη μέθοδο για την ενίσχυση του PLA για εφαρμογές σε αποκατάσταση οστών. Σε αυτή την τεχνική, πολυμερικές ίνες με υψηλότερο

μέτρο ελαστικότητας ενώνονται μαζί με μια μήτρα από το ίδιο πολυμερές, χωρίς συγκολλητές.

Η αποδόμηση του PLA μέσω υδρόλυσης των εστερικών δεσμών μας δίνει γαλακτικά οξέα. Το γαλακτικό οξύ είναι ένα φυσικό προϊόν που σχετίζεται με τη λειτουργία των μυών στα ζώα και τον άνθρωπο, το οποίο μπορεί να μεταβολιστεί μέσω των φυσιολογικών οδών του σώματος. Συγκεκριμένα, μέσα στο σώμα, το γαλακτικό οξύ οξειδώνεται σε πυροσταφυλικό οξύ και εισέρχεται στον κύκλο του κιτρικού οξέος (κύκλος Krebs) για να δώσει διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Χρησιμοποιώντας PLA με ιχνηθετημένο άνθρακα, δε βρέθηκε σημαντική συγκεντρωμένη ποσότητα των προϊόντων της αποδόμησης σε κάποιο όργανο, πάρα μόνον ίχνη στα κόπρανα και τα ούρα, υποδεικνύοντας ότι τα προϊόντα απελευθερώνονταν διαμέσου της αναπνοής (4). Δεδομένου ότι το L-γαλακτικό οξύ (LLA) είναι το φυσικά προκύπτουν στερεοϊσομερές του γαλακτικού οξέως, το PLLA είναι το συνηθέστερο για χρήση σε ιατρικές εφαρμογές σε αντίθεση με το πολυ-D-γαλακτικό οξύ (PDLA), το οποίο δίνει D-γαλακτικό οξύ (DLA).

Το PLA και άλλα πολυ(α-υδροξέα) όπως και τα συμπολυμερή τους έχουν εγκριθεί από τον U.S. Food and Drug Administration (FDA) και από άλλους οργανισμούς πιστοποίησης σε πολλές χώρες για εμφύτευση στο ανθρώπινο σώμα. Ένας αξιοσημείωτος αριθμός προϊόντων είναι πλέον εμπορικά διαθέσιμος και έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στο πεδίο της ιατρικής. Παρά τις επιτυχίες αυτές όμως, κάποια μειονεκτήματα του PLA εξακολουθούν να πρέπει να ξεπεραστούν, συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων αποδόμησης και της υδροφοβικής του φύσης.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το προϊόν αποδόμησης, το γαλακτικό οξύ, δύναται να αποσυνθεθεί από το σώμα. Παρόλα αυτά, το γαλακτικό οξύ είναι ένα σχετικά ισχυρό οξύ και η συγκέντρωση του στην περιοχή του εμφυτεύματος εξαιτίας της μεγάλης απελευθέρωσης από την αποδόμηση του όγκου του PLA, θα οδηγήσει σε πτώση του τοπικού pH και μπορεί να οδηγήσει σε φλεγμονώδη αντίδραση (9). Έχει παρατηρηθεί σε μερικές περιπτώσεις, φλεγμονή που διήρκησε περισσότερο από 1 χρόνο (10). Μια άλλη έρευνα αποκάλυψε ότι σωματίδια μικρότερα των 2mm που απελευθερώθηκαν λόγω της αποδόμησης έχουν προκαλέσει αντίδραση ξένου σώματος οδηγώντας σε βλάβες στον οστίτη ιστό (11). Έρευνες έχουν στοχεύσει στην εξουδετέρωση των όξινων προϊόντων της αποδόμησης με την προσθήκη παραγόντων όπως ανθρακικό ασβέστιο ή/και φωσφορικό ασβέστιο στα εμφυτεύματα από PLLA (12),(13). Άλλα σύμπλοκα που υπάρχουν στο

πολυμερές είναι ίχνη εκκινητών, συνεκκινητών και καταλυτών. Οι πλέον αποτελεσματικοί και κοινά χρησιμοποιούμενοι εκκινητές για πολυμερισμό διάνοιξης αλυσίδας του λακτιδίου βασίζονται στον κασσίτερο και περιλαμβάνουν το tin(II) 2-ethylhexanoate, το οποίο έχει λάβει έγκριση από τον FDA, εξαιτίας της χαμηλής του τοξικότητας. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του κατάλοιπου του tin(II) 2-ethylhexanoate στο πολυμερές ελέγχεται αυστηρά και παρακολουθείται ώστε να μένει σε ασφαλές επίπεδο. Επιπροσθέτως, πολλές έρευνες έχουν διεξαχθεί ώστε να αναπτυχθεί ένα νέο εύρος εκκινητών και καταλυτών που θα βασίζεται σε πιο βιοσυμβατά μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του μαγνησίου και του ασβεστίου. Μια άλλη δυσκολία είναι η υδροφοβική φύση του PLA και των άλλων πολυ(α-υδροξυοξέων), η οποία οδηγεί σε μειωμένη συνάφεια με κύτταρα και πρωτεΐνες αναστέλλοντας το σχηματισμό ιστού (14). Η χρήση του PLA για ικρίωματα έχει περιοριστεί τόσο εξαιτίας αυτού, όσο και λόγω του αργού ρυθμού αποδόμησης του πολυμερούς.

Σκοπός	Λειτουργία	Παράδειγμα
Χειρουργικά βοηθήματα	Ένωση Επιπωματισμός Διαχωρισμός	Αγγειακή και εντερική αναστόμωση, αποκατάσταση οστών, επικάλυψη τραυμάτων, αιμόσταση, εμβολισμός αγγείων
Επούλωση φθορών	ΙΚριώματα	Επούλωση τραυμάτων, ανάπτυξη ιστών, αναδόμηση οργάνων
Αποδέσμευση φαρμάκου	Δημιουργία καψιδίων	Παρατεταμένη αποδέσμευση φαρμάκων όπως αντινεοπλασματικούς παράγοντες, αυξητικούς παράγοντες που επάγουν την επούλωση, αντιθρομβωτικά, αγγειογενετικούς παράγοντες και αντιφλεγμονώδη

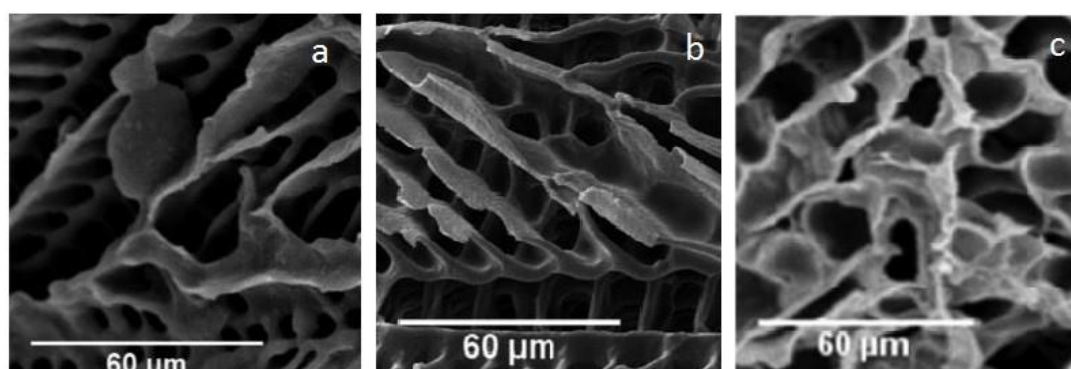
Πίνακας 1: Ιατρική εφαρμογή βιοαπορροφήσιμων πολυμερών (15),(8)

Για πολλές από τις βιοϊατρικές εφαρμογές που σημειώνονται στον Πίνακα 1, οι μηχανικές ιδιότητες του καθαρού PLA πρέπει να βελτιωθούν, όπως επίσης και ο ρυθμός αποδόμησης και τα χαρακτηριστικά βιοσυμβατότητας. Με αυτό σα γνώμονα, η δομική μονάδα (το γαλακτικό οξύ) συχνά χρησιμοποιείται στη σύνθεση συμπολυμερών, για παράδειγμα το πολυ(γαλακτικό-γλυκολικό) οξύ (poly(lactide-co-glycolide), PLGA) (16), το οποίο έχει

ρυθμιζόμενη βιοδιασπασιμότητα ενώ με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειάς του μπορεί να βελτιωθεί η υδροφιλικότητά του και η συνάφειά του με τα κύτταρα (17). Ανάμεσα στις διάφορες φυσικές και χημικές μεθόδους κατεργασίας, η μετατροπή της επιφάνειας χρησιμοποιώντας διαμίνες, γνωστή ως αμινόλυση, είναι μια πολύ αποδοτική χημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε υγρό μέσο και έχει ως στόχο την εισαγωγή αμινικών και υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια των πολυεστέρων. (18) Επιπροσθέτως, η ανάμειξη με άλλα πολυμερή (19) ή ανόργανα σωματίδια (20) με στόχο να παραχθούν σύνθετα υλικά φαίνεται να είναι ένας καλός τρόπος για να τροποποιηθούν οι ιδιότητές τους. Διάφορα ανόργανα υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σύνθετων υλικών έχοντας ως μήτρα το PLA. Τέτοια παραδείγματα είναι ο νανο-υδροξυαπατίτης (HAp) (21), τα στρωματικά άλατα πυριτίου (layered silicates) (22), οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) (23), τα βιογυαλιά (24) και τα νανοσωματίδια πυριτίας (25)(26).

Όλες οι ανωτέρω προσεγγίσεις βασίζονται στην ενσωμάτωση της ανόργανης φάσης ως έγκλεισμα με τη μορφή μικρο- ή νάνο-σωματιδίων μέσα στην πολυμερική μήτρα. Στην προκείμενη, οι μεμβράνες PLA ενισχύθηκαν με μία ανόργανη φάση που αποτελείται από τετρα-αιθυλο-ορθο-πυριτία (tetraethylorthosilicate, TEOS) και γλυκιδ-οξυ-προπυλ-τριμεθ-οξυλάνη (3-glycidoxypopyltrimethoxysilane, GPTMS).

Τα υβρίδια παραλήφθηκαν σε μορφή υμενίων και μεμβρανών. Τα μεν υμένια έχουν μορφή λεπτού φύλλου από συμπαγές πολυμερές, ενώ οι μεμβράνες μοιάζουν με σπόγγο μακροσκοπικά και είναι κατά 75% κατ' όγκο πορώδεις. Στην Εικόνα 2 απεικονίζονται οι μικροσκοπικές δομές τριών μεμβρανών που μελετήθηκαν με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.



Εικόνα 2: Εικόνες SEM για a) pure PLA membrane. b) aminolysed PLA membrane + GPTMS/TEOS 0.5:1 και c) υπόλειμμα πυρόλυσης aminolysed PLA membrane + GPTMS/TEOS 0.5:1 (29).

Οι μεμβράνες είναι η μορφή που ενδιαφέρει κυρίως γιατί από αυτή τη δομή φτιάχνονται ικριώματα τα οποία έχουν πολλές εφαρμογές. Τα ικριώματα είναι πορώδεις δομές που παρασκευάζονται από το υπό μελέτη υλικό και χρησιμεύουν ως προσχέδια π.χ. για κυτταρικές καλλιέργειες. Το σχήμα και το μέγεθος τους προσαρμόζεται ανάλογα με την επιθυμητή χρήση.

Επίσης, για την παραγωγή του υβριδικού οργανικού-ανόργανου σύνθετου υλικού της παρούσας εργασίας ακολουθήθηκε μια διαφορετική στρατηγική: η ανόργανη φάση πυριτίας συντέθηκε in-situ μέσα στους πόρους της ήδη έτοιμης μεμβράνης PLA. Για να επιτευχθεί αυτό επιστρατεύθηκε η ευέλικτη μέθοδος sol-gel χρησιμοποιώντας TEOS και GPTMS ως προδρόμους πυριτίας. Η αντίδραση sol-gel πραγματοποιήθηκε υπό όξινες συνθήκες προκειμένου να παραχθεί μια συνεχής φάση πυριτίας η οποία θα καλύπτει τα τοιχώματα των πόρων των μεμβρανών. (27)(28). Το δίκτυο πυριτίας παράχθηκε μετά την υδρόλυση και συμπύκνωση των TEOS και GPTMS. Το GPTMS διαθέτει επίσης έναν εποξειδικό δακτύλιο στο ένα άκρο που του επιτρέπει να συνδεθεί με το αμινολυμένο PLA και κατά συνέπεια να λειτουργήσει ως συνδετικό μέσο μεταξύ των φάσεων της πυριτίας και του PLA. Η αμινόλυση έγινε προκειμένου να αυξηθεί αυτή η τάση δημιουργίας δεσμού. Η υπόθεση είναι ότι το GPTMS μπορεί να λειτουργήσει ως γέφυρα μεταξύ του δικτύου πυριτίας και του αμινολυμένου PLA μέσω της αντίδρασης του εποξειδικού δακτυλίου με τις ελεύθερες αμινομάδες που έχουμε δημιουργήσει στο πολυμερές. Πορώδεις μεμβράνες καθώς και υμένα με διάφορες αναλογίες TEOS/GPTMS κατασκευάστηκαν και τα βήματα κατά την παρασκευή αξιολογούνταν με διάφορες τεχνικές. Μελετήθηκαν η μορφολογία, η ρόφηση ύδατος καθώς και οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Καλλιέργεια μεσεγχυματικών βλαστοκυττάρων σε οστεογεννητικό μέσο πάνω σε αυτά τα υλικά δείχνει την έκφραση χαρακτηριστικών οστεοβλαστικών δεικτών και την οστεοποίηση της εξωκυτταρικής μήτρας. Επιπροσθέτως, μελετήθηκε το δυναμικό πολλαπλασιασμού και οστεοβλαστικής διαφοροποίησης χρησιμοποιώντας μεσεγχυματικά βλαστοκύτταρα μυελού των οστών χοίρων (29).

Η ίδια μέθοδος παρασκευής των σύνθετων δοκιμίων θα μπορούσε να εφαρμοστεί για την κατασκευή μακροπορωδών υβριδικών ικριωμάτων για μηχανική ιστών και να επεκταθεί για να ενσωματώσει βιοενεργά γυαλιά δίνοντας έτσι τη δυνατότητα ελεγχόμενης απελευθέρωσης ιόντων η οποία βρίσκει εφαρμογή στην αποκατάσταση οστών.

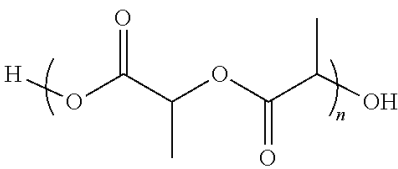
Επιπροσθέτως, οι πιθανές χρήσεις των υπό μελέτη πορωδών υβριδικών δομών δεν περιορίζεται σε ιατρικές εφαρμογές. Ολόκληρη η διαδικασία δημιουργίας των υλικών είναι

εφαρμόσιμη για την κατασκευή υβριδίων χρησιμοποιώντας διάφορα πολυμερή, και σε συνδυασμό με τη μέθοδο sol-gel, μέσω της ρύθμισης των παραγόντων της αντίδρασης και της αναλογίας των πρόδρομων ουσιών, μπορεί να επιτρέψει τον έλεγχο της τελικής πορωσιμότητας ώστε να επιτευχθούν οι εκάστοτε συγκεκριμένες ανάγκες κάποιας εφαρμογής όπως η υπερδιήθηση (ultrafiltration) και η διαπερεξάτμιση (pervaporation).

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμών αυτών. Αναλυτικά τα υλικά περιγράφονται στους Πίνακες 2-4.

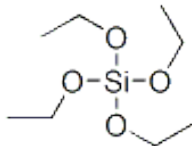
PLA (poly-lactic acid)

Πίνακας 2: PLA (30)

POLY(L-LACTIDE) Basic information	
Product Name:	POLY(L-LACTIDE)
Synonyms:	POLY[(3S-CIS)-3,6-DIMETHYL 1,4-DIOXANE-2,5-DIONE];POLY(L-LACTIC ACID);POLY(L-LACTIDE);PURASORB(R) PL2;PURASORB(R) PL4;PURASORB(R) PL6;PURASORB(R) PL8;PURASORB(R) PL
MF:	(C ₃ H ₆ O ₃) _n
MW:	≥100,000
	
POLY(L-LACTIDE) Chemical Properties	
storage temp.	-20°C
POLY(L-LACTIDE) Usage And Synthesis	
Chemical Properties	White powder

TEOS (tetraethyl orthosilicate)

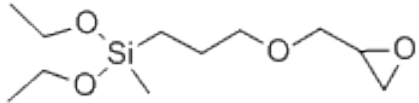
Πίνακας 3: TEOS (30)

Tetraethyl orthosilicate Basic information	
Product Name:	Tetraethyl orthosilicate
Synonyms	SILICON TETRAETHOXIDE;TEOS;TETRAETHOXYSILANE;TETRAETHYL SILICATE;TETRAETHYL ORTHOSILICATE;ORTHOSILICIC ACID TETRAETHYL ESTER;ETHYL-O-SILICATE;ETHYL ORTHOSILICATE
MF:	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si
MW:	208.33
	
Tetraethyl orthosilicate Chemical Properties	
mp	-77 °C
bp	168 °C(lit.)
density	0.94
vapor density	7.2 (vs air)
vapor pressure	<1 mm Hg (20 °C)
refractive index	n ₂₀ /D 1.382(lit.)
Fp	116 °F
storage temp.	Flammables area
Water Solubility	Hydrolysis
FreezingPoint	-77°C
Sensitive	Moisture Sensitive
Stability:	Stable. Flammable. Incompatible with strong oxidizing agents, water, alkalis, mineral acids.
Safety Information	
Hazard Codes	Xn

HazardClass	3
Tetraethyl orthosilicate Usage And Synthesis	
Chemical Properties	Colorless transparent liquid
Usage	Commonly used as a precursor to prepare xerogel ^{1,2}
Usage	glass via silicon dioxide. Crosslinking reagent.
General Description	A clear colorless liquid with a faint odor. Flash point 125°F. Less dense than water. Vapors are heavier than air.
Air & Water Reactions	Flammable. Practically insoluble in water. Reacts slowly with water to form silica and ethyl alcohol [Merck].
Reactivity Profile	Tetraethyl orthosilicate reacts exothermically with acids Strong oxidizing acids may cause a reaction that is sufficiently exothermic to ignite the reaction products. May generate with caustic solutions. May generate flammable hydrogen with alkali metals and hydrides.
Health Hazard	Inhalation of vapor causes eye and nose irritation, unsteadiness, tremors, salivation, respiratory difficulty, and unconsciousness. Contact with liquid irritates eyes and may cause dryness, cracking, and inflammation of skin. Ingestion may produce nausea, vomiting, and cramps.
Fire Hazard	HIGHLY FLAMMABLE: Will be easily ignited by heat, sparks or flames. Vapors may form explosive mixtures with air. Vapors may travel to source of ignition and flash back. Most vapors are heavier than air. They will spread along ground and collect in low or confined areas (sewers, basements, tanks). Vapor explosion hazard indoors, outdoors or in sewers. Runoff to sewer may create fire or explosion hazard. Containers may explode when heated. Many liquids are lighter than water.
Tetraethyl orthosilicate Preparation Products And Raw materials	
Raw materials	Tetrachlorosilane
Preparation Products	photosensitive polyimide/SiO ₂ hybrid mate materials-->Phenyltriethoxysilane-->methyl block RTV silicone rubber adhesive QD-200 sersies

GPTMS (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane

Πίνακας 4: GPTMS (30)

(3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane Basic information	
Product Name:	(3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane
Synonyms:	[3-(2,3-epoxypropoxy)propyl]diethoxymethylsilane;[3-(2,3-EPOXYPROPOXY)PROPYL]METHYLDIETHOXYSILANE;(3-GLYCIDOXYPROPYL)METHYLDIETHOXYSILANE;(3-GLYCIDYLOXYPROPYL)METHYLDIETHOXYSILANE;3-[DIETHOXY(METHYL)SILYL]PROPYL GLYCIDYL ETHER;GAMMA-GLYCIDOXYPROPYLMETHYLDIETHOXYSILANE;DIETHOXY(3-GLYCIDYLOXYPROPYL)METHYLSILANE;diethoxymethyl[3-(oxiranylmethoxy)propyl]-silan
MF:	C ₁₁ H ₂₄ O ₄ Si
MW:	248.39
	
(3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane Chemical Properties	
mp	<0°C
bp	122-126 °C/5 mm Hg(lit.)
density	0.978 g/mL at 25 °C(lit.)
refractive index	n ₂₀ /D 1.431(lit.)
Fp	>230 °F
storage temp.	2-8°C
Safety Information	
Hazard Codes	Xi
(3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane Usage And Synthesis	
Chemical Properties	Colorless clear liquid.

1.2: Τεχνικές

Στην παρούσα εργασία μελετάται η μοριακή δυναμική και οι θερμικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών και των συνιστωσών τους. Η μήτρα που έχει χρησιμοποιηθεί είναι πολυγαλακτικό οξύ, το οποίο είναι πολυμερές, ενώ ως έγκλεισμα GPTMS και TEOS (μορφή πυριτίας). Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν τρεις πειραματικές τεχνικές:

1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)
2. Θερμικώς Διεγερόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης (Thermally Stimulated Depolarization Currents, TSDC)
3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βασικότερα στοιχεία της κάθε μεθόδου.

DSC - Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ανήκει στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης. Χρησιμοποιείται κυρίως για την μελέτη των μεταβάσεων φάσης σε διάφορους τύπους υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, σύνθετα πολυμερή, ενεργά διηλεκτρικά, κλπ.

Αρχή Λειτουργίας

Η μέθοδος συνίσταται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας ανάμεσα στο υπό μελέτη δοκίμιο και ένα δοκίμιο αναφοράς καθώς αυτά ακολουθούν το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η πιο κοινή πρακτική για το πρόγραμμα είναι θέρμανση ή ψύξη με σταθερό ρυθμό. Η χρήση του δοκιμίου αναφοράς βελτιώνει την παραδοσιακή τεχνική της αδιαβατικής θερμιδομετρίας, διότι υπό την προϋπόθεση της συμμετρίας των δύο δοκιμίων ακυρώνει τα σφάλματα από διαρροή θερμότητας στο περιβάλλον και θερμικές ανωμαλίες του περιβάλλοντος που τώρα είναι κοινές και στα δύο δοκίμια. Τα δοκίμια τοποθετούνται κατά κανόνα σε θερμογάγγιμα καψίδια, φτιαγμένα από υλικό που δεν παρουσιάζει μεταβάσεις στην περιοχή θερμοκρασιών που θα μελετηθούν, συνήθως αλουμίνιο. Τα καψίδια είναι σε επαφή με μια ψυχρή δεξαμενή και κατάλληλο σύστημα θέρμανσης που ρυθμίζει τη θερμοκρασία. Για να πραγματοποιηθεί το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, θερμότητα μεταφέρεται από το σύστημα ψύξης-θέρμανσης προς τα δύο δοκίμια. Η διαφορά των ροών θερμότητας προς τα δύο δοκίμια είναι ανάλογη της διαφοράς

θερμοχωρητικότητας των δύο δοκιμίων. Αν το δοκίμιο αναφοράς είναι ένα άδειο ίδιο καψίδιο ίδιας μάζας με αυτό στο οποίο είναι τοποθετημένο το υλικό, τότε ισχύει η Σχέση 1:

$$\Delta\dot{q} = m * c_p * \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

Όπου $\Delta\dot{q}$ η μετρούμενη διαφορά στη ροή θερμότητας, m η μάζα του υλικού και c_p η ειδική θερμότητα αυτού.

Ανάλογα με τη μορφή του συστήματος ψύξης/θέρμανσης και τον τρόπο με τον οποίο μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας, διακρίνονται τα θερμιδόμετρα σε «αντιστάθμισης ισχύος» και «ροής θερμότητας». Η διάταξη που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι ροής θερμότητας (Heat Flux Differential Scanning Calorimetry).

Σε αυτή τη διαμόρφωση, οι δειγματοφορείς βρίσκονται σε κοινό φούρνο ο οποίος είναι εξοπλισμένος με θερμόμετρο και θερμαντήρα και βρίσκεται σε καλή θερμική επαφή με ένα ψυκτικό σύστημα. Ο φούρνος θερμαίνεται με το προκαθορισμένο πρόγραμμα θερμοκρασίας και μετράται η διαφορά θερμοκρασίας δείγματος-αναφοράς. Για τη ροή θερμότητας προς το δείγμα ισχύει η Σχέση 2:

$$\dot{q}_s = \frac{1}{R} (T_p - T_s) \quad (2)$$

Όπου T_p και T_s οι θερμοκρασίες φούρνου και δείγματος αντίστοιχα. R είναι η θερμαντίσταση, ένας παράγοντας εξαρτώμενος από τη γεωμετρία, τα υλικά φούρνου και καψιδίου αλλά και το περιβάλλον (αέριο) στο οποίο βρίσκεται ο φούρνος και το δείγμα. Ανάλογη σχέση ισχύει φυσικά και για το δοκίμιο αναφοράς, και αν υποθέσουμε ίδια θερμαντίσταση στους δειγματοφορείς δείγματος και αναφοράς, τότε η ροή θερμότητας δίνεται από τη Σχέση 3:

$$\Delta\dot{q} = \frac{\Delta T}{R} \quad (3)$$

Αν υποθέσουμε επιπλέον ότι η αναφορά είναι άδειο καψίδιο ίδιας μάζας με αυτό του δείγματος, τότε ισχύει η Σχέση 4:

$$\frac{1}{R} \Delta T = m * c_p * \frac{dT_p}{dt} \quad (4)$$

Η θέρμανση R κατά κανόνα μετράται από τον κατασκευαστή του οργάνου με μεθόδους αδιαβατικής θερμιδομετρίας.

Λόγω της μεγάλης ομοιότητας της διαμόρφωσης αυτής με πειράματα Διαφορικής Θερμικής Ανάλυσης (DTA), η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης Ροής Θερμότητας αποκαλείται και Ποσοτική Διαφορική Θερμική Ανάλυση. (31)

Θερμοδυναμικές Μεταβάσεις

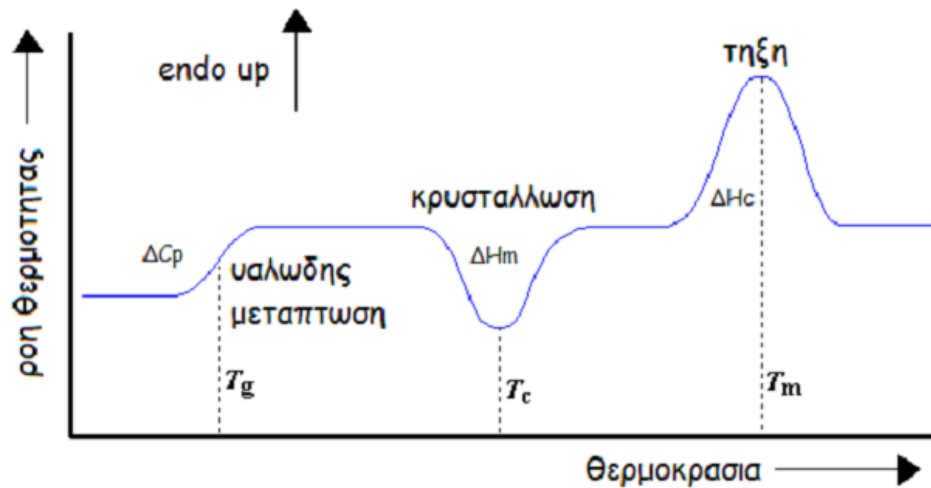
Οι μεταπτώσεις φάσης εξηγούν θερμομηχανικές ιδιότητες των πολυμερών και οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται με την διαφορική θερμιδομετρία είναι οι εξής :

- Τήξη κρυστάλλων
- Κρυσταλλικές μεταπτώσεις 1^{ης} τάξης
- Υαλώδεις μεταπτώσεις

Η τήξη και η κρυστάλλωση αποτελούν θερμοδυναμικές αλλαγές φάσης 1^{ης} τάξης. Φάση ονομάζεται ένα τμήμα της ύλης, ομοιογενές σε όλη την έκτασή του τόσο από άποψη χημικής σύστασης όσο και φυσικής κατάστασης. Όσον αφορά την υαλώδη μετάβαση, σε στενή περιοχή θερμοκρασιών γύρω από μια χαρακτηριστική τιμή T_g , μερικές ιδιότητες των υλικών όπως ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής υφίστανται απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως όγκος, ενθαλπία, εντροπία αλλάζουν βαθμιαία. Η υαλώδης μετάβαση είναι κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης 2^{ης} τάξης. Το σύστημα στην υαλώδη φάση δεν βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ως εκ τούτου, η ενθαλπία μειώνεται με τον χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας, ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στην δομή και στις ιδιότητες χαρακτηρίζονται από τους όρους δομική χαλάρωση και φυσική γήρανση.

Υπό Εξέταση Μεγέθη

Ένα πρότυπο γράφημα που παρουσιάζει τις μεταβάσεις που παρατηρούνται σε ένα διάγραμμα ροής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας που καταγράφεται με την τεχνική DSC είναι το ακόλουθο:



Εικόνα 3: Θερμόγραμμα καταγεγραμμένο με την τεχνική DSC

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζονται τρεις χαρακτηριστικές διαφορετικές περιοχές όπου φαίνονται αυξομειώσεις στην ροή θερμότητας, κορυφές και σκαλοπάτια. Αυτά αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις φάσεων του εξεταζόμενου υλικού. Η υαλώδης μετάβαση παρατηρείται ως αύξηση της ροής θερμότητας υπό τη μορφή βήματος. Από την ανάλυσή του προκύπτουν οι τιμές για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και τη συνεισφορά της στη θερμοχωρητικότητα ΔC_p . Η τήξη και η κρυστάλλωση παρατηρούνται ως ενδόθερμη και ως εξώθερμη κορυφή, αντίστοιχα. Από τις κορυφές τήξης και κρυστάλλωσης μπορούν να υπολογισθούν οι θερμοκρασίες τήξης και κρυστάλλωσης T_m και T_c αντίστοιχα, καθώς και η ενθαλπία για κάθε μία, ΔH_m και ΔH_c , αντίστοιχα. Το ΔC_p αντιστοιχεί στην μεταβολή της ειδικής θερμοχωρητικότητας που επέρχεται κατά την υαλώδη μετάβαση. Προκύπτει από το παρατηρούμενο βήμα στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης.

Με ολοκλήρωση της διαφοράς παρεχόμενης ισχύος, στο γράφημα ροής θερμότητας-χρόνου, λαμβάνεται η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_m και η ενθαλπία τήξης ΔH_m , αντίστοιχα. Ένα πολύ σημαντικό μέγεθος που υπολογίζεται με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας μέσω της Σχέσης 5:

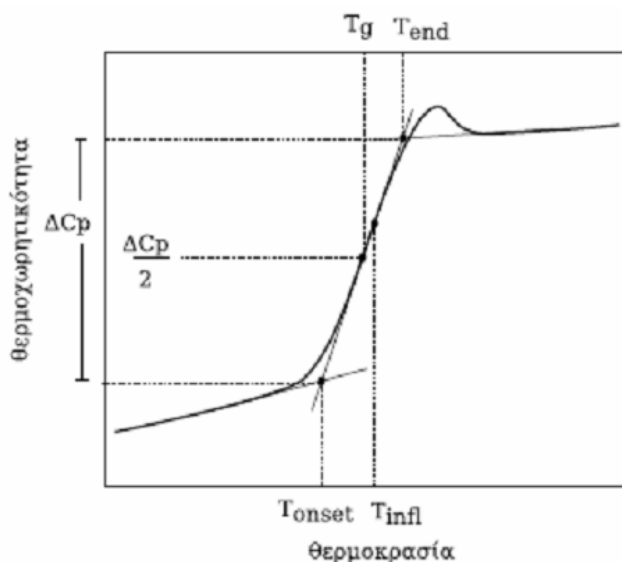
$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{0\%}} \quad (5)$$

Όπου $\Delta H_{0\%}$ η ενθαλπία του 100% κρυσταλλικού υλικού.

Η τήξη κρυστάλλων και η κρυστάλλωση αφορούν σε μια περιοχή τήξης ή αντίστοιχα κρυστάλλωσης, παρά σε μια συγκεκριμένη τιμή θερμοκρασίας, κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι συγκεκριμένες θερμοδυναμικές μεταπτώσεις. Οι θερμοκρασίες T_m και T_c

αντιπροσωπεύουν την εκάστοτε περιοχή ως «μέση» τιμή. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g είναι η αντιπροσωπευτική θερμοκρασία της περιοχής υαλώδους μετάβασης.

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η διαδικασία υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της διαφοράς της ειδικής θερμοχωρητικότητας μέσω της μεθόδου μέσου ύψους από ένα θερμογράμμα που λαμβάνεται με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης για ένα πολυμερές. Με κατάλληλη κανονικοποίηση του άξονα ροής ισχύος, μέσω του γνωστού ρυθμού θέρμανσης, αυτός μετατρέπεται σε άξονα της θερμοχωρητικότητας. Η μεταβολή (βήμα υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη ΔC_p . Κατά σύμβαση, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g υπολογίζεται ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔC_p , ενώ η ΔC_p υπολογίζεται ως το βήμα στο θερμογράμμα κατά την διαδικασία αυτήν. (32)



Εικόνα 4: Διαδικασία υπολογισμού T_g και ΔC_p - Μέθοδος μέσου ύψους

Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία αποτελείται από τα εξής στοιχεία:

- Συσκευή DSC (Θερμιδόμετρο Q200, TA Instruments)
- Φιάλη υγρού αζώτου
- Φιάλη υγρού ηλίου
- Υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό (TA Analysis)

TSDC - Θερμικώς Διεγυρόμενα Ρεύματα Αποπόλωσης

Η τεχνική των θερμικώς διεγυρόμενων ρευμάτων αποπόλωσης είναι μια διηλεκτρική τεχνική που μαζί με τη φασματοσκοπία διηλεκτρικής αποκατάστασης (DRS) βοηθάει στον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό του υλικού.

Αρχή Λειτουργίας

Για την πυκνότητα του ρεύματος αποπόλωσης ισχύει γενικά η Σχέση 6:

$$J(T) = -\frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_0^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (6)$$

όπου P_0 η πόλωση κορεσμού. Εάν θεωρηθεί ότι ο χρόνος αποκατάστασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία ακολουθεί μια μορφή Arrhenious, προκύπτει η Σχέση 7:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{w}{kT}} \quad (7)$$

Και τότε η σχέση για το ρεύμα αποπόλωσης γίνεται η Σχέση 8:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E_a}{kT'}\right) dT'\right] \quad (8)$$

Το τελικό αποτέλεσμα μιας διαδικασίας TSDC είναι ένα διάγραμμα που στον κατακόρυφο άξονα του έχει το ρεύμα αποπόλωσης και στον οριζόντιο την θερμοκρασία. Οι σημαντικότερες πληροφορίες που λαμβάνονται από ένα διάγραμμα TSDC είναι οι εξής:

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

Με την μέθοδο TSDC δεν γίνεται γνωστό με ακρίβεια αν ο μηχανισμός ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenious ή VTF. Όσον αφορά το μέγιστο των κορυφών στο θερμόγραμμα, αυτές αντιστοιχούν σε κάποιον μηχανισμό η καθεμία, όπου όσο μεγαλύτερος είναι ο χρόνος αποκατάστασης του μηχανισμού σε τόσο μεγαλύτερη θερμοκρασία εμφανίζεται η κορυφή. Μάλιστα οι κορυφές υπολογίζονται θεωρητικά από τη Σχέση 9:

$$T_m = \sqrt{\frac{bE\alpha\tau(T_m)}{k}} \quad (9)$$

Τέλος από το εμβαδό των καμπυλών στο θερμογράμμα αποπόλωσης μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ κάθε μηχανισμού. Η θεωρητική σχέση που λαμβάνεται το $\Delta\varepsilon$ είναι η Σχέση 10:

$$\Delta\varepsilon = \frac{P_s(T_p)}{\varepsilon_0 E_p} = \frac{\int_{T_0}^T I(T') dT'}{b\varepsilon_0 E_p A} \quad (10)$$

(Η παραπάνω εξίσωση έχει εξαχθεί με την προϋπόθεση ότι η ψύξη του δοκιμίου είναι ακαριαία.)

Εν γένει, οι παραπάνω θεωρητικοί υπολογισμοί αποκλίνουν διότι οι χρόνοι αποκατάστασης των διαφόρων μηχανισμών ακολουθούν κάποια κατανομή (33).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται η ισοδύναμη συχνότητα του 1,6mHz, η οποία είναι η συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100s. Ο λογάριθμός της αντιστοιχείται στις κορυφές των μηχανισμών των διαγραμμάτων της τεχνικής TSDC στα διαγράμματα Arrhenius.

Αρχή Λειτουργίας

Η διαδικασία που ακολουθείται για μια μέτρηση TSDC είναι η εξής: Αρχικά τοποθετείται το δείγμα σε ένα πυκνωτή που σχηματίζεται από δυο ορειχάλκινους κυκλικούς οπλισμούς. Εν συνεχεία πολώνεται με τάση V_p για χρόνο t_p σε θερμοκρασία T_p . Οι συνθήκες πόλωσης επιλέγονται έτσι ώστε ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο των μηχανισμών μοριακής αποκατάστασης ώστε επιτευχθεί κατάσταση κορεσμού, όπου η πόλωση να βρίσκεται σε ισορροπία με το ηλεκτρικό πεδίο. Έπειτα χαμηλώνεται η θερμοκρασία κρατώντας την τάση σταθερή ώστε ο χρόνος αποκατάστασης των μηχανισμών να γίνει πολύ μεγάλος, έτσι ώστε με την αφαίρεση του πεδίου τα δίπολα να παραμείνουν πολωμένα. Τέλος, αυξάνεται σταδιακά την θερμοκρασία μικραίνοντας έτσι το χρόνο αποκατάστασης των διαφόρων μηχανισμών του υλικού. Όταν ο χρόνος αυτός γίνει συγκρίσιμος με το χρόνο του πειράματος, το υλικό αποπολώνεται σταδιακά με αποτέλεσμα επαγόμενα φορτία που είχαν συσσωρευθεί στους οπλισμούς του πυκνωτή για να

αντισταθμίσουν το φορτίο λόγω της πόλωσης που είχε δημιουργηθεί να απελευθερώνονται δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό ρεύμα το οποίο καταγράφει η συσκευή. (34)

Πειραματική διάταξη TSDC

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του ΕΜΠ.

Η διάταξη αποτελείται από:

1. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο.
2. Ηλεκτρόμετρο Keithley, που συνδεδεμένο μέσω καλωδίου BNC, παρέχει την επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφει το ρεύμα αποπόλωσης.
3. Σύστημα έλεγχου της θερμοκρασίας. Ως τέτοιο χρησιμοποιήθηκε το QUATRO της Novocontrol.
4. Dewar υγρού αζώτου.
5. Αντλία κενού.



Εικόνα 5: Η κυψελίδα όπου τοποθετείται ο πυκνωτής με το προς μέτρηση δοκίμιο

Εδώ απεικονίζεται η κυψελίδα μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής μαζί με το δοκίμιο προς μέτρηση. Αυτή η διάταξη αποτελείται από:

1. Συνδέσεις καλωδίων BNC και καλώδιο θερμοαντίστασης PT100
2. Οδηγό θερμοαντίστασης
3. Θερμοαντίσταση
4. Ρυθμιστή θέσης κάτω οπλισμού

DRS - Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS) είναι μια τεχνική που επιτρέπει την μελέτη τόσο των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, όσο και των τοπικών και συνεργασιακών μηχανισμών μοριακής κινητικότητας των πολυμερικών υλικών, στην υγρή και στην στερεά φάση.

Αρχή Λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής DRS είναι η εξής: στην τεχνική DRS, το υπό εξέταση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο κυκλικά μεταλλικά ηλεκτρόδια ώστε να σχηματιστεί ένας πυκνωτής. Έπειτα ο πυκνωτής τοποθετείται σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος, στην οποία κυψελίδα εφαρμόζονται ως είσοδοι η ροή ατμών υγρού αζώτου για την ρύθμιση του επιθυμητού εύρους θερμοκρασιών και η εφαρμογή στο δοκίμιο ημιτονοειδούς τάσης.

Όταν ένα υλικό βρεθεί εντός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, η πόλωση του υλικού πρέπει να το ακολουθεί λόγω των δυνάμεων που τείνουν να μετακινήσουν τα δίπολα. Δεν μπορεί να ακολουθεί όμως ακαριαία, αλλά για τον προσανατολισμό των διπόλων ή την μετακίνηση των φορτίων χρειάζεται να μεσολαβήσει ένα χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία.

Μοριακή Κινητικότητα - Αγωγιμότητα

Ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης και εξαρτάται από τον μηχανισμό της κίνησης, την μοριακή δομή και τη θερμοκρασία. Γενικά, μειώνεται με την θερμοκρασία. Η αύξηση της T επακολουθείται από αύξηση της E_k στα μόρια, με αποτέλεσμα αυτά να μπορούν να προσανατολιστούν πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι, ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται.

Η πόλωση ακολουθεί το πεδίο με καθυστέρηση, με άμεση συνέπεια την απώλεια ενέργειας. Η παρακολούθηση του εξωτερικού εναλλασσόμενου πεδίου από το υλικό εξαρτάται από την μοριακή δομή του, από τον μηχανισμό της κίνησης των φορτισμένων σωματιδίων του και από την θερμοκρασία.

Στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορεί να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί:

1. Η ηλεκτρονική πόλωση
2. Η ατομική ιοντική πόλωση
3. Η πόλωση προσανατολισμού
4. Η πόλωση φορτίων χώρου

Η προκύπτουσα πόλωση-από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου και επομένως τον αναπροσανατολισμό των μόνιμων δίπολων- η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε από την διηλεκτρική σταθερά είτε από την αγωγιμότητα, χαρακτηρίζει τη διακύμανση και την χρονική εξάρτηση της πυκνότητας φορτίου.

Η τεχνική DRS παρέχει την δυνατότητα να μελετηθεί η απόκριση του εκάστοτε δοκιμίου σε μια διέγερση σε μεγάλη περιοχή συχνοτήτων. Οι συχνότητες του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου κυμαίνονται από 10^{-1} μέχρι 10^6 Hz, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος περιλαμβάνει τιμές της θερμοκρασίας από 123 έως 723 βαθμούς της κλίμακας Kelvin. Για συχνότητες μεγαλύτερες των 1-10MHz, τα καλώδια που χρησιμοποιούνται για τις ηλεκτρικές συνδέσεις συνεισφέρουν σημαντικά στην σύνθετη αντίσταση του ηλεκτρικού κυκλώματος, για αυτό η γεωμετρία του παρακάτω σχήματος χρησιμοποιείται μόνο για συχνότητες μικρότερες των 10MHz.



Εικόνα 6: Δημιουργία πυκνωτή από το δοκίμιο και δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια – τεχνική DRS

Μελετάται έτσι η «απόκριση» στην εφαρμογή του πεδίου, η οποία μέσω κατάλληλου λογισμικού ανάλυσης και επεξεργασίας των πρωτογενών δεδομένων (WinDeta) παρουσιάζει γραφικά στην οθόνη του υπολογιστή την εξάρτηση της επιθυμητής παραμέτρου (διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα κλπ.) με τη συχνότητα ή με τη θερμοκρασία. Η μετρούμενη σύνθετη εμπέδηση Z^* αξιολογείται και μετατρέπεται στην σύνθετη διηλεκτρική σταθερά ϵ^* ή στην σύνθετη αγωγιμότητα σ^* . Εφαρμόζοντας στο σύστημα ημιτονοειδή τάση V^* , η εμπέδηση ή σύνθετη αντίσταση και η σύνθετη αγωγιμότητα Y^* ορίζονται από τη Σχέση 11:

$$Z^* = \frac{1}{Y^*} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{1}{j\omega C^*} \quad (11)$$

Με την εφαρμογή της V^* εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης, φορτίο

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) * V^*(\omega, t) \quad (12)$$

Όπου

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (13)$$

η σύνθετη χωρητικότητα.

Το ρεύμα που διέρχεται στο υπόλοιπο κύκλωμα υπολογίζεται μέσω της Σχέσης 14 ως εξής:

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega, t)}{dt} = i\omega * C^*(\omega) * V^*(\omega, t) \quad (14)$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος αλλάζουν. Το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά $\phi < \pi/2$, αφού στην περίπτωση αυτή το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ , έτσι ώστε: $\phi + \delta = \pi/2$. Η γωνία δ ονομάζεται και γωνία απωλειών και η εφαπτομένη της γωνίας δ δίνεται από την Σχέση 15:

$$\tan \delta = \frac{\text{Im}C^*}{\text{Re}C^*} \quad (15)$$

Για ομογενές διηλεκτρικό, ισχύει η Σχέση 16:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} \quad (16)$$

Έτσι, η μέτρηση της αντίστασης Z^* (ή της Y^*) επιτρέπει τον προσδιορισμό της σύνθετης χωρητικότητας και εν συνεχεία της διηλεκτρικής συνάρτησης του υλικού αφού ισχύει η Σχέση 17:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \quad (17)$$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά συνδέει το ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας που εφαρμόζεται στο δοκίμιο με την απόκριση του υλικού, την πόλωση, τον προσανατολισμό δηλαδή των πολικών μορίων του διηλεκτρικού. Το φαινόμενο της πόλωσης των

διηλεκτρικών περιγράφεται ποσοτικά σε μακροσκοπικό επίπεδο από ένα διάνυσμα που ονομάζεται πόλωση και συμβολίζεται με \vec{P} και για γραμμικά διηλεκτρικά είναι ίση με (Σχέση 18):

$$\vec{P} = \chi_e * \epsilon_0 * \vec{E} \quad (18)$$

Μια άλλη σημαντική παράμετρος στην θεωρία των διηλεκτρικών είναι η σύνθετη αγωγιμότητα (σ^*) η οποία αναλύεται σε πραγματικό και φανταστικό μέρος ως εξής (Σχέση 19):

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (19)$$

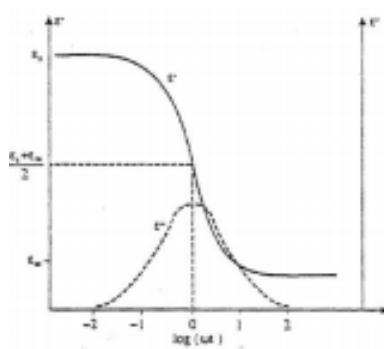
Στη διηλεκτρική συνάρτηση, εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης συνεισφέρουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο υλικό λόγω της μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Η αγωγιμότητα συνεισφέρει στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης τον όρο (Σχέση 20)

$$\frac{\sigma_0}{\epsilon_0 * \omega} \quad (20)$$

Οπότε λαμβάνεται η Σχέση 21:

$$\epsilon'' = \epsilon''_{\mu} + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0 * \omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 * \omega} \quad (21)$$

Όπου ϵ''_{μ} η συνεισφορά από μηχανισμούς πόλωσης.



Εικόνα 7: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης – ϵ' , ϵ''

Σε κάθε υλικό, κατατάσσουμε τα φορτία σε 3 κατηγορίες:

- Τα ελεύθερα φορτία (συνεισφέρουν στην αγωγιμότητα συνεχούς dc)
- Τα ημιελεύθερα φορτία
- Τα δέσμια φορτία (συνεισφέρουν στην πόλωση προσανατολισμού)

Τα δέσμια φορτία προσανατολίζονται κατά την διεύθυνση του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Δημιουργείται έτσι μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων. (32)

Με την τεχνική DRS παρακολουθείται η διαδικασία μοριακής κινητικότητας αλλά και οι μηχανισμοί αποκατάστασης και αγωγιμότητας σε ένα υλικό. Η μοριακή κινητικότητα, ειδικά ο μηχανισμός α , που συνδέεται με την υαλώδη μετάβαση του υλικού, τροποποιείται σημαντικά όταν αλλάζει ο βαθμός κρυσταλλικότητας ενός πολυμερούς. Η παρατήρηση αυτή, σε συνδυασμό με το μεγάλο εύρος συχνοτήτων και με την ταχύτητα σάρωσης που χαρακτηρίζουν την διηλεκτρική φασματοσκοπία, έχει αναδείξει την διηλεκτρική φασματοσκοπία σε σημαντική μέθοδο για την μελέτη των μηχανισμών κρυστάλλωσης στα πολυμερή. Από τέτοιες μετρήσεις, προκύπτει μετά από βαθμονόμηση και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς χ_c . Άλλωστε, η εν λόγω τεχνική είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Είναι δυνατόν να παρακολουθήσει κανείς συνεργασιακές διαδικασίες και ως αποτέλεσμα, παρέχει μια σύνδεση μεταξύ της μοριακής κινητικότητας και των μακροσκοπικών διαδικασιών που χαρακτηρίζουν τις κύριες ιδιότητες του δοκιμίου, ειδικά την ιξωδοελαστική και ρεολογική συμπεριφορά. Τα πολυμερή άλλωστε είναι ιξωδοελαστικά υλικά, εν γένει, και ως εκ τούτου μελετάται η σχέση μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού.

Είναι μια σημαντική τεχνική για μετρήσεις πολυμερών και σύνθετων πολυμερών με εγκλείσματα, όπως εν προκειμένω τα νανοεγκλείσματα GPTMS/TEOS στην πολυμερική μήτρα του PLA, τόσο για την μελέτη της διηλεκτρικής όσο και της αγώγιμης συμπεριφοράς τους. Ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό για να σταθεροποιήσει την τιμή της διηλεκτρικής του συνάρτησης ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης. Η πιο γενική εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά της διηλεκτρικής συνάρτησης είναι η εξίσωση Havriliak – Negami (Σχέση 22):

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta} \quad (22)$$

όπου τα α και β περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος της κορυφής και ε_{∞} είναι η διηλεκτρική συνάρτηση σε πολύ μεγάλες συχνότητες, αυτή δηλαδή που οφείλεται στην ατομική και ηλεκτρονική πόλωση.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συχνότητας μεγίστου (αντίστροφο χρόνου αποκατάστασης) περιγράφεται είτε από την εξίσωση Arrhenius (Σχέση 23) στην περίπτωση θερμικά διεγερόμενων μηχανισμών:

$$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{E_{act}}{kT}} \quad (23)$$

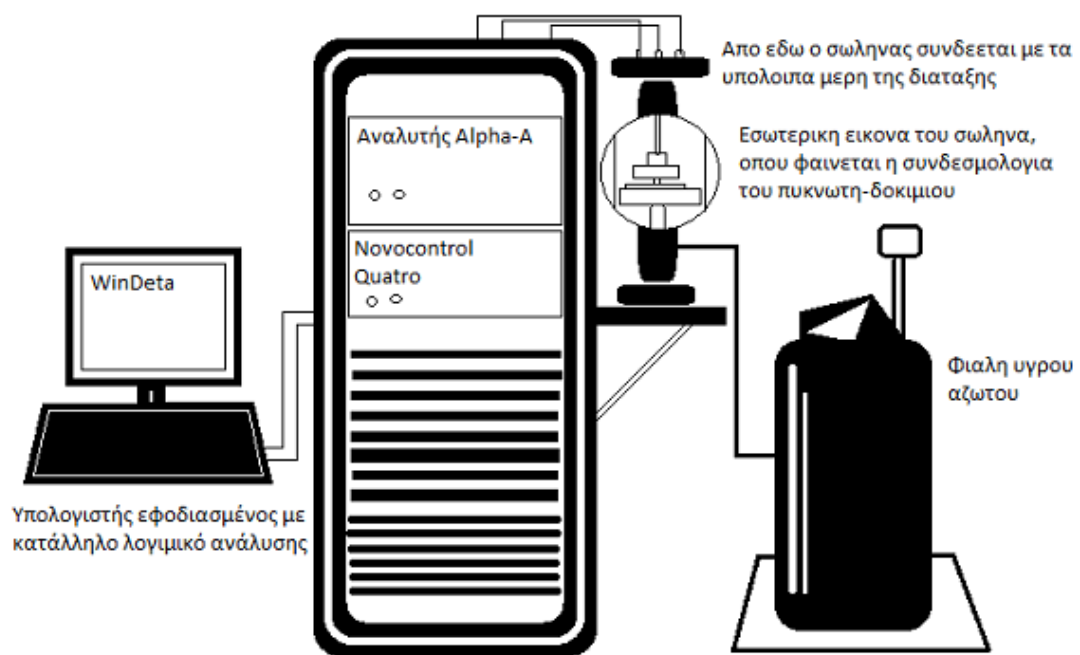
Είτε από την εξίσωση VTFH (Σχέση 24) στην περίπτωση συνεργασιακών μηχανισμών:

$$f_{max} = f_0 * e^{-\frac{B}{T-T_0}} \quad (24)$$

Πειραματική Διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία αποτελείται από τα εξής μέρη:

1. Κυψελίδα μετρήσεων, της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ των ηλεκτροδίων.
2. Ένα Dewar υγρού αζώτου, το οποίο μαζί με το σύστημα
3. Novocontrol Quattro διαχειρίζονται την ψύξη και εν γένει την θερμοκρασία που εφαρμόζεται εντός του κυλινδρικού σωλήνα.
4. Ένας αναλυτής Alpha-Analyzer της Novocontrol με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης 10mΩ – 100MΩ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$ συνδεδεμένος με τον πυκνωτή.
5. Μία αντλία κενού.



Εικόνα 8: Πειραματική διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

Κεφάλαιο 2: Πειραματικό Μέρος

2.1: Υλικά

Τρόποι παρασκευής

Παρασκευή και επεξεργασία μεμβρανών PLA

Οι πορώδεις μεμβράνες πολυγαλακτικού οξέος, PLA, παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο freeze-extraction (35). PLA (Natureworks Ingeo 4042D) διαλύθηκε σε διοξάνη (99%, Scharlau) ώστε να δημιουργηθεί ένα διάλυμα 10% w/w. Μετά από ανάδευση για 24 ώρες, το διάλυμα τοποθετήθηκε σε καλούπια από Teflon και ψύχθηκε με υγρό άζωτο στους -20 °C. Μετέπειτα τα δοκίμια βυθίστηκαν σε -ήδη παγωμένη στους -20 °C- αιθανόλη ώστε να καλυφθούν τελείως, η οποία αλλάχθηκε τουλάχιστον τρεις φορές σε διάστημα 48 ωρών ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Οι μεμβράνες έμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και μετά ξηράνθηκαν υπό συνθήκες κενού στους 40 °C για άλλες 24 ώρες πριν να υποστούν περαιτέρω κατεργασία. Από το ίδιο διάλυμα PLA διοξάνης παρασκευάστηκαν και υμένια με την τεχνική solvent casting (36).

Η εισαγωγή αμινομάδων στην επιφάνεια των παρασκευασμένων πλέον υλικών έγινε με αντίδραση αμινόλυσης χρησιμοποιώντας 1,6-εξανιοδιαμίνη (Acros Organics). Προκαταρκτικές δοκιμές με διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης, σε διαφορετικές θερμοκρασίες και διαφορετικές συγκεντρώσεις, πραγματοποιήθηκαν ώστε να επιλεγεί η βέλτιστη διαδικασία. Η διαδικασία η οποία τελικά επιλέχθηκε περιγράφεται αναλυτικά στην (37) και εν συντομία στη συνέχεια. Οι μεμβράνες βυθίστηκαν σε ένα διάλυμα 1,6-εξανιοδιαμίνης μέσα σε ισοπροπανόλη (Scharlau) με συγκέντρωση 10 mg ml⁻¹ στους 58 °C για 1 λεπτό και 30 δευτερόλεπτα. Προκειμένου να απομακρυνθούν όλες οι ουσίες που δεν αντέδρασαν, οι μεμβράνες ξεπλύθηκαν με απεσταγμένο νερό και παρέμειναν μέσα σε ένα διάλυμα ισοπροπανόλης/νερού 1:1 για 24 ώρες το οποίο αλλάχθηκε δύο φορές. Τελικά, οι αμινολυμένες μεμβράνες ξηράνθηκαν στους 40 °C για άλλες 24 ώρες. Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε τόσο για τις πορώδεις μεμβράνες όσο και για τα υμένια (film).

Εισαγωγή της φάσης της πυριτίας στα συστήματα

Η μέθοδος sol-gel επιστρατεύτηκε για την εισαγωγή της φάσης πυριτίας μέσα στους πόρους των κατασκευασμένων μεμβρανών και στα υμένα. Η πρόδρομη φάση πυριτίας ήταν ένα μείγμα tetraethyl orthosilicate (TEOS) (Sigma-Aldrich) και 3-glycidoxy-propyl-trimethoxy-silane (GPTMS) (Sigma-Aldrich). Η μοριακή αναλογία του GPTMS ως προς το TEOS στο διάλυμα sol-gel ήταν 0.05, 0,5 και 1, ενώ η μοριακή αναλογία των υπολοίπων συστατικών, πάλι ως προς το TEOS (δηλαδή το νερό, η αιθανόλη και το υδροχλωρικό οξύ), του αρχικού διαλύματος κρατήθηκαν σταθερά (1, 2 και 0.0185 αντίστοιχα). Μετά από 1 ώρα ανάδευσης, το τελικό διάλυμα μεταφέρθηκε σε ένα γυάλινο σωλήνα που επέτρεπε να καλύπτονται πλήρως οι μεμβράνες και τα υμένα του PLA. Εν συνεχεία, για να εξασφαλιστεί η πλήρωση των πόρων του πολυμερούς με διάλυμα, πριν την προσθήκη του διαλύματος συνδέθηκε στο σωλήνα της αντίδρασης μια αντλία κενού. Μετά από 15 λεπτά τα δοκίμια αφαιρέθηκαν από το διάλυμα και ξεπλύθηκαν επιφανειακά με διάλυμα νερού/αιθανόλης 2:1 v/v. Τόσο οι μεμβράνες όσο και τα υμένα έμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες και μετά θερμάνθηκαν στους 90 °C για άλλες 24 ώρες. Τελικά τα δοκίμια αφού ολοκληρώθηκαν οι αντιδράσεις sol-gel πλύθηκαν με απεσταγμένο νερό ώστε να αφαιρεθούν όλες οι ουσίες που δεν αντέδρασαν.

Η πορωσιμότητα της αρχικής μεμβράνης του PLA προσδιορίστηκε μέσω ζύγισης και βρέθηκε περίπου 75%. Η δημιουργία αμινομάδων μέσω της αμινόλυσης επιβεβαιώθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική FTIR. Το ποσοστό πυριτίας στις τελικές μεμβράνες μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης sol-gel προσδιορίστηκε με πυρόλυση και Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA). Η περιεκτικότητα σε πυριτία κυμαίνεται μεταξύ 14% και 25% ανάλογα με την αναλογία TEOS/GPTMS στο αρχικό διάλυμα. Η μορφολογία των έτοιμων πλέον μεμβρανών μελετήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) που αποκάλυψε τη μικροπορώδη δομή των υβριδικών υλικών καθώς και την ομοιόμορφη επικάλυψη των πορωδών τοιχωμάτων από τη φάση της πυριτίας. Οι θερμικές μεταπτώσεις του PLA στα υβριδικά συστήματα καταγράφηκαν με της τεχνική Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Η ενσωμάτωση της πυριτίας διεύρυνε την περιοχή υαλώδους μετάβασης του PLA και αύξησε το βαθμό κρυσταλλικότητάς του. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) ώστε να μελετηθεί η υαλώδης μετάβαση και οι μηχανικές ιδιότητες των συστημάτων. Βρέθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας τόσο στην υαλώδη όσο και στην ιξωδοελαστική φάση, είναι μεγαλύτερο στα υβριδικά συστήματα σε σχέση με το καθαρό PLA, ενώ εξαρτάται από την αναλογία TEOS/GPTMS (38).

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη είναι σε μορφή δισκίων ομοιόμορφου πάχους ~0.1mm για τις μεμβράνες και ~0.7mm για τα υμένια, διαμέτρου 10mm.

Συγκεντρωτικά τα υλικά που μελετήθηκαν καταγράφονται στους Πίνακες 5 και 6 μαζί με την κωδικοποιημένη, συντετμημένη ονομασία που θα χρησιμοποιείται από εδώ και στο εξής στο κείμενο.

Υλικό	Συντετμημένη Ονομασία
PLA aminolised film	amPLAf
GPTMS-TEOS 0.5:1 film	GPTMS/TEOS 0.5:1
GPTMS-TEOS 1:1 film	GPTMS/TEOS 1:1
PLA aminolised GPTMS-TEOS 0.05:1 film	amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1
PLA aminolised GPTMS-TEOS 0.5:1 film	amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1
PLA aminolised GPTMS-TEOS 0.5:1 film (made)*	amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 (made)*
PLA aminolised GPTMS-TEOS 1:1 film	amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1

Πίνακας 5: Δοκίμια μορφολογίας υμενίου που μελετώνται

Υλικό	Συντετμημένη Ονομασία
PLA pure membrane	pPLAm
PLA aminolised membrane	amPLAm
PLA aminolised TEOS membrane	amPLAm+TEOS
PLA aminolised GPTMS-TEOS 0.05:1 membrane	amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1
PLA aminolised GPTMS-TEOS 0.5:1 membrane	amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1
PLA aminolised GPTMS-TEOS 1:1 membrane	amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1

Πίνακας 6: Δοκίμια μορφολογίας μεμβράνης που μελετώνται

Μετρήσεις έγιναν επίσης και για το καθαρό GPTMS.

* Το συγκεκριμένο δοκίμιο αρχικά ήταν μεμβράνη. Μέσω θέρμανσης στους 150 °C επί μια ώρα πάνω σε μία πλάκα θέρμανσης σε συνδυασμό με άσκηση πίεσης με την τοποθέτηση ενός βάρους πάνω της, κατέρρευσε σε μορφή υμενίου.

2.2: Θερμικές Ιδιότητες

Οι θερμικές ιδιότητες όλων των δοκιμίων μελετήθηκαν με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

Πραγματοποιήθηκαν τρεις θερμικές σαρώσεις στις εξής περιοχές θερμοκρασιών:

1^η Θερμική Σάρωση: από -180°C μέχρι +180°C με ρυθμό 10°C/min

2^η Θερμική Σάρωση: από +180°C μέχρι -180°C με ρυθμό 10°C/min

3^η Θερμική Σάρωση: από -180°C μέχρι +180°C με ρυθμό 10°C/min

Το εύρος τροποποιήθηκε όπου κρίθηκε σκόπιμο.

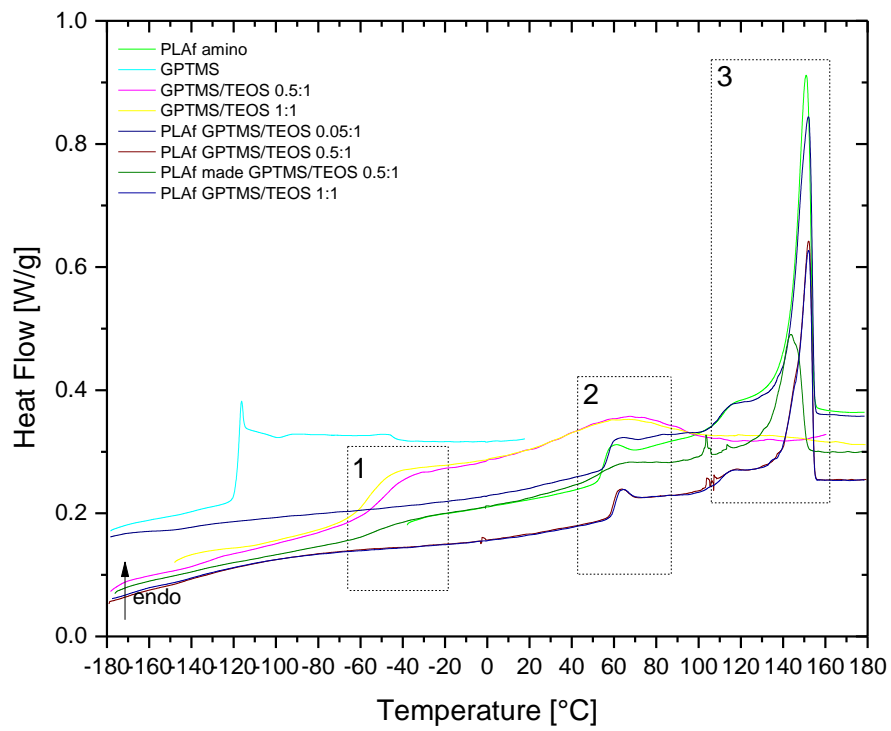
Αρχικά, παρατίθενται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου (Heat Flow (W/g)) για κάθε μία από τις θερμικές σαρώσεις και στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων. Ειδικότερα, όσον αφορά τον θερμικό χαρακτηρισμό, μελετώνται οι ακόλουθες θερμοδυναμικές μεταβάσεις: η κρυστάλλωση και η τήξη των κρυσταλλιτών του PLA, η υαλώδης μετάπτωση τόσο του PLA όσο και του GPTMS. Εξάγονται συμπεράσματα για την επίδραση της αμινόλυσης, της πυριτίας και της μακροδομής στη θερμική συμπεριφορά του PLA.

Δεδομένα

1^η Θερμική Σάρωση

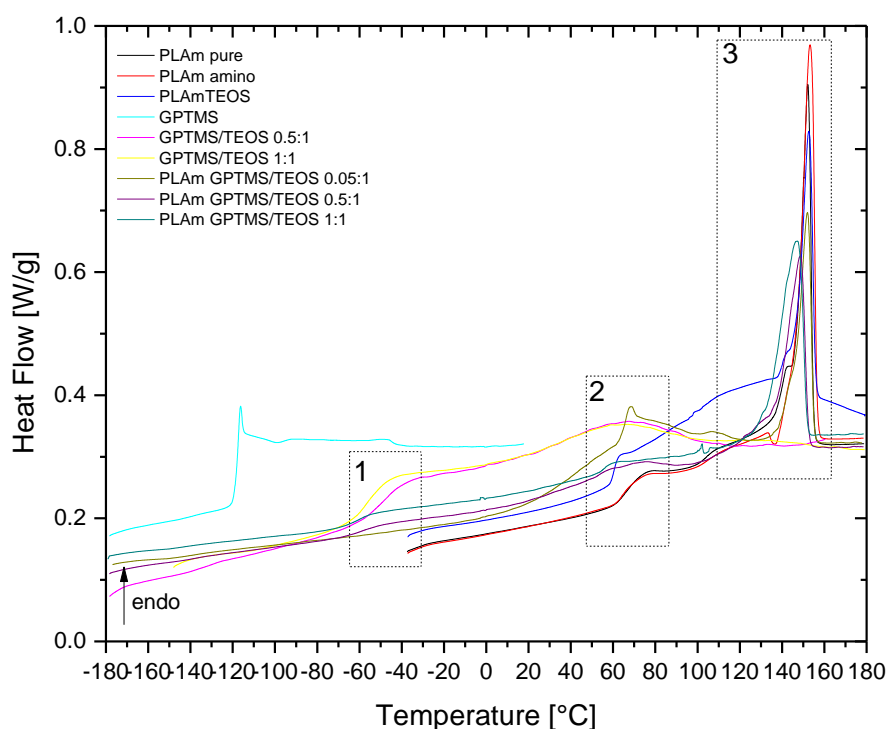
Στα Σχήματα 1 και 2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για την πρώτη θερμική σάρωση που πραγματοποιήθηκε για τα υμένια και τις μεμβράνες, αντίστοιχα. Κρίθηκε σκόπιμο να χωριστούν τα δεδομένα για τα υμένια και τις μεμβράνες για να είναι πιο ευανάγνωστα τα διαγράμματά τους. Για λόγους σύγκρισης, το θερμογράμμα του GPTMS καθώς και τα θερμογράμματα των υμενίων GPTMS/TEOS αναλογιών 0.5:1 και 1:1 συμπεριλαμβάνονται και στα δύο σχήματα.

Κατά την πρώτη θερμική σάρωση παρατηρούνται τρεις περιοχές με ενδιαφέρον, οι οποίες σημειώνονται πάνω στο Σχήμα 1. Στην περιοχή 1 υπάρχει μια βηματική αλλαγή στα δύο υμένια GPTMS/TEOS και στο παρασκευασμένο από εμάς υμένιο η οποία αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση της φάσης του GPTMS. Στην περιοχή 2 παρατηρείται άλλη μία βηματική αλλαγή, σε όλα τα υμένια που περιέχουν PLA, δηλαδή εκτός των υμενίων GPTMS/TEOS, η οποία αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση του PLA. Στην περιοχή 3 παρατηρούνται έντονες ενδόθερμες κορυφές σε όλα τα δοκίμια σε όλα τα δοκίμια εκτός των υμενίων GPTMS/TEOS, οι οποίες αντιστοιχούν στην τήξη του PLA. Για το καθαρό GPTMS παρατηρείται μόνο η υαλώσης μετάβαση στους -120°C .



Σχήμα 1: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1η θερμική σάρωση για τα υμένια.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα θερμογράμματα κατά την πρώτη θερμική σάρωση για τις μεμβράνες. Στην περιοχή 1 υπάρχει μια βηματική αλλαγή στα υμένια GPTMS/TEOS καθώς και στις σύνθετες μεμβράνες, εκτός αυτής με αναλογία GTPMS/TEOS 0.05:1. Η βηματική αυτή αλλαγή αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση της φάσης του GPTMS. Στην περιοχή 2 παρατηρούνται διευρυνμένες κορυφές και συνεισφορά διαφόρων μηχανισμών για τις σύνθετες μεμβράνες, που οδηγούν ενδεχομένως σε λάθος αποτελέσματα. Το αναμενόμενο ήταν μία βηματική αλλαγή όπως φαίνεται για τις μεμβράνες χωρίς GPTMS, η οποία αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάβαση του PLA. Στην περιοχή 3 παρατηρούνται έντονες ενδόθερμες κορυφές σε όλα τα δοκίμια εκτός των υμενίων GPTMS/TEOS, οι οποίες αντιστοιχούν στην τήξη του PLA.



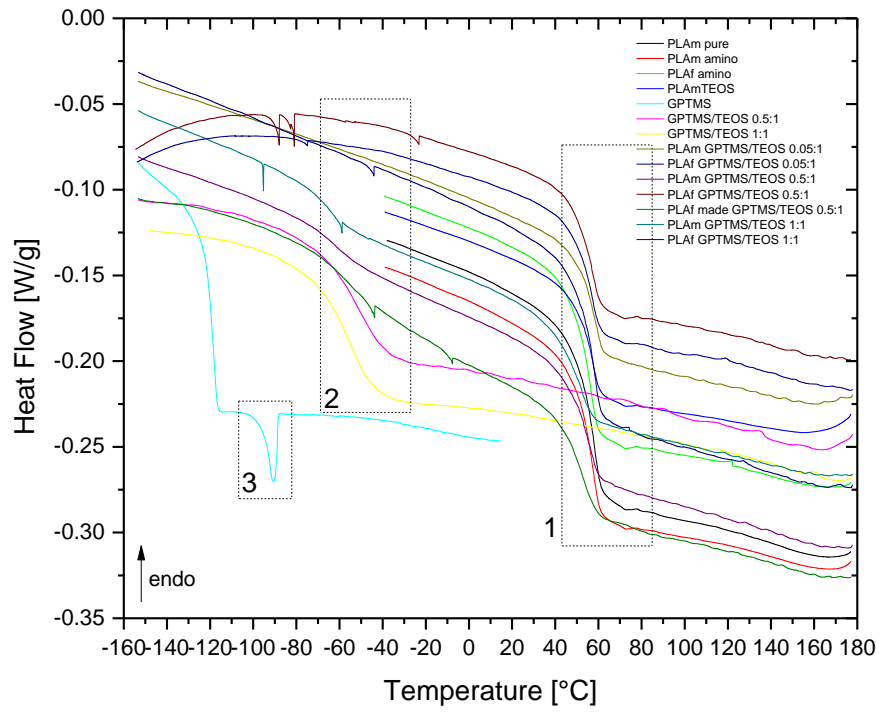
Σχήμα 2: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 1η θερμική σάρωση για τις μεμβράνες.

2^η Θερμική Σάρωση

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για τη δεύτερη θερμική σάρωση (ψύξη) που πραγματοποιήθηκε τόσο για τα υμένια όσο και για τις μεμβράνες.

Κατά τη δεύτερη θερμική σάρωση παρατηρούνται τρεις περιοχές με ενδιαφέρον οι οποίες σημειώνονται πάνω στο Σχήμα 3.

Στην περιοχή 1 παρατηρείται ότι υπάρχει μια βηματική αλλαγή σε όλα τα δοκίμια εκτός από τα δύο υμένια GPTMS/TEOS η οποία αντιστοιχεί σε αλλαγή της δομής του PLA και συμπίπτει με την περιοχή θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης του PLA που παρατηρήθηκε κατά τη θέρμανση στα Σχήματα 1 και 2. Ομοίως στην περιοχή 2 παρατηρείται μια βηματική αλλαγή στα δοκίμια που περιέχουν GTPMS/TEOS σε αναλογία 0.5:1 και 1:1 η οποία αντιστοιχεί σε αλλαγή της δομής του GPTMS και συμπίπτει με την περιοχή θερμοκρασιών της υαλώδους μετάβασης του GPTMS που παρατηρήθηκε κατά τη θέρμανση στα Σχήματα 1 και 2. Παρατηρείται ότι στα υμένια GPTMS/TEOS η αλλαγή είναι πολύ έντονη. Στις μεμβράνες αναλογιών 0.5:1 και 1:1 καθώς και στο παρασκευασμένο από εμάς υμένιο εντοπίζεται η ίδια αλλαγή με μικρότερη ένταση. Στο υμένιο αναλογίας 0.5:1 και 1:1 η αλλαγή είναι ελάχιστα αισθητή. Στο υμένιο αναλογίας 0.05 και τη μεμβράνη αναλογίας 0.05:1 δεν παρατηρείται καθόλου η βηματική αλλαγή. Στην περιοχή 3 εντοπίζεται μια θερμοδυναμική μετάβαση του GPTMS. Σε κανένα από τα δοκίμια δεν παρατηρείται κρυστάλλωση του PLA.



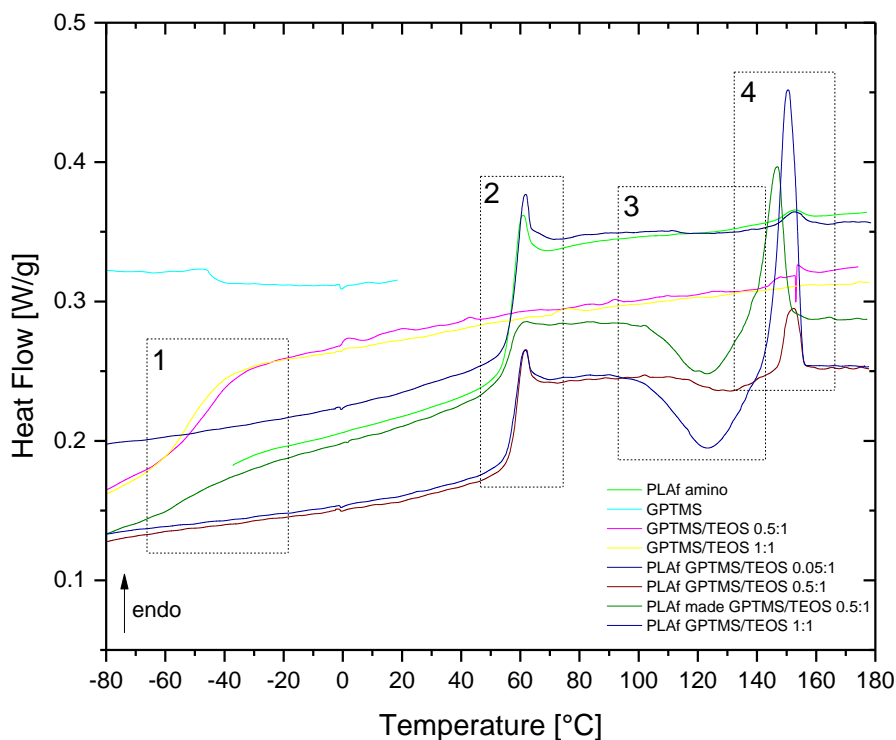
Σχήμα 3: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη 2η θερμική σάρωση.

3^η Θερμική Σάρωση

Στα Σχήματα 4 και 5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για την τρίτη θερμική σάρωση που πραγματοποιήθηκε για τα υμένια και τις μεμβράνες, αντίστοιχα. Κρίθηκε σκόπιμο να χωριστούν πάλι τα δεδομένα για τα υμένια και τις μεμβράνες για να είναι πιο ευανάγνωστα τα διαγράμματά τους. Για λόγους σύγκρισης, το θερμόγραμμα του GPTMS καθώς και τα θερμογράμματα των υμενίων GPTMS/TEOS αναλογιών 0.5:1 και 1:1 συμπεριλαμβάνονται και στα δύο σχήματα.

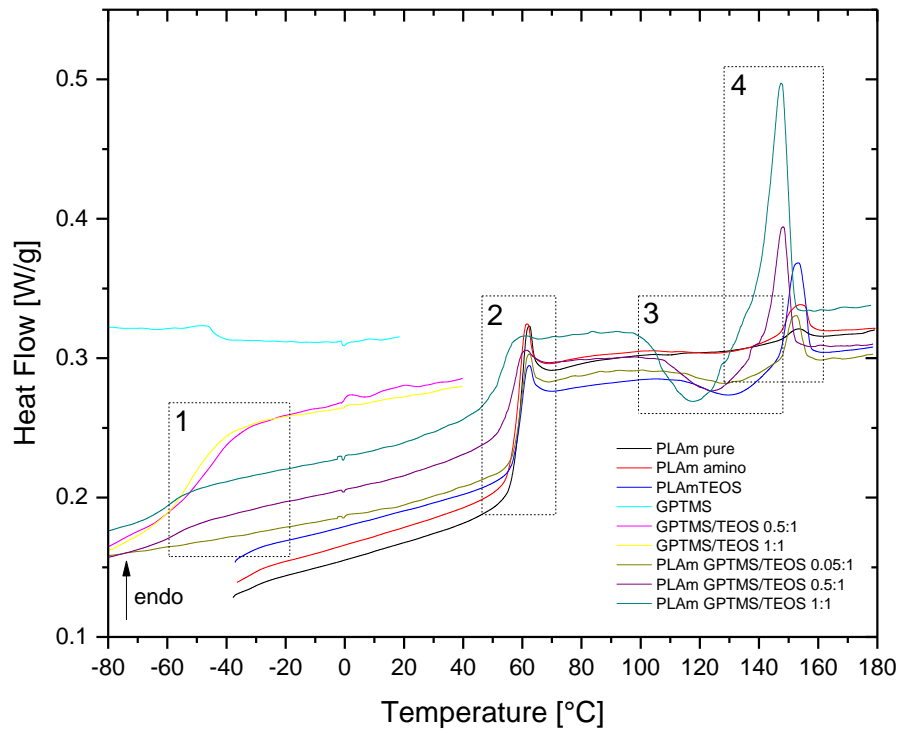
Κατά την τρίτη θερμική σάρωση παρατηρούνται τέσσερις περιοχές με ενδιαφέρον οι οποίες σημειώνονται πάνω στα Σχήματα 4 και 5. Οι περιοχές 1 και 2 είναι όμοιες με τις περιοχές 1 και 2 της πρώτης θερμικής σάρωσης. Ουσιαστικές διαφορές εντοπίζονται στην περιοχή 3 όπου καταγράφονται εξώθερμες κορυφές που αντιστοιχούν στην ψυχρή κρυστάλλωση του PLA η οποία δεν παρατηρήθηκε στην πρώτη σάρωση και στην περιοχή 4 στα ύψη των κορυφών τα οποία μειώνονται πολύ σε σχέση με την πρώτη θερμική σάρωση.

Στην περιοχή 3 του Σχήματος 4 βλέπουμε ότι η ψυχρή κρυστάλλωση είναι έντονη για το δοκίμιο που παρασκευάστηκε από εμάς και το υμένιο με 1:1, λιγότερο έντονη για το 0.5:1 και πολύ μικρή για το 0.05:1 και το αμινολυμένο χωρίς έγκλεισματα. Στην περιοχή 4 παρατηρούνται έντονες ενδόθερμες κορυφές σε όλα τα δοκίμια εκτός των GPTMS/TEOS υμενίων οι οποίες αντιστοιχούν στην τήξη του PLA. Τέλος, εντοπίζεται επίσης η υαλώδης μετάβαση του καθαρού GPTMS στην (ίδια με πριν) περιοχή των -120°C η οποία δεν απεικονίζεται λόγω κλίμακας του διαγράμματος.



Σχήμα 4: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 3η θερμική σάρωση για τα υμένια.

Στην περιοχή 3 του Σχήματος 5 βλέπουμε ότι η ψυχρή κρυστάλλωση παρουσιάζει συστηματική αύξηση έντασης όσο αυξάνεται η αναλογία εγκλείσματος GTPMS/TEOS. Έντονη ψυχρή κρυστάλλωση παρουσιάζει και η μεμβράνη amPLAm+TEOS ενώ οι μεμβράνες χωρίς εγκλείσματα παρουσιάζουν πολύ μικρής έντασης ψυχρή κρυστάλλωση. Στην περιοχή 4 παρατηρούνται έντονες ενδόθερμες κορυφές σε όλα τα δοκίμια εκτός των GPTMS/TEOS υμενίων οι οποίες αντιστοιχούν στην τήξη του PLA (δεν απεικονίζονται τα διαγράμματά τους σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 40°C ώστε να είναι πιο ευανάγνωστα τα υπόλοιπα διαγράμματα). Όπως και η ψυχρή κρυστάλλωση, έτσι και η τήξη ακολουθεί συστηματική αύξηση έντασης όσο αυξάνεται η αναλογία εγκλείσματος και είναι ανάλογης έντασης με την ένταση της ψυχρής κρυστάλλωσης που προηγήθηκε.



Σχήμα 5: Ροή θερμότητας ανά μονάδα μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την 3η θερμική σάρωση για τις μεμβράνες.

Ανάλυση

Οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις που παρατηρούνται στα διαγράμματα μπορούν να ποσοτικοποιηθούν μέσω του λογισμικού TA Analysis ως εξής.

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης του PLA και του GPTMS υπολογίζονται με τη μέθοδο του μέσου ύψους από το βήμα που παρατηρείται στο θερμόγραμμα του κάθε δοκίμιου στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης κατά την πρώτη και τρίτη σάρωση.

Οι θερμοκρασίες τήξης και ψυχρής κρυστάλλωσης του PLA υπολογίζονται μετρώντας τη θερμοκρασία στο σημείο μέγιστης τιμής της ροής θερμότητας της εκάστοτε κορυφής στο κάθε θερμόγραμμα.

Οι ενθαλπίες τήξης και ψυχρής κρυστάλλωσης του PLA υπολογίζονται από τις κορυφές τήξης και ψυχρής κρυστάλλωσης αντίστοιχα, με ολοκλήρωση του χώρου μεταξύ της καμπύλης του θερμογράμματος στην περιοχή των κορυφών και της οριζόντιας ευθείας που ορίζεται από τη θερμοκρασία εκκίνησης της εκάστοτε περιοχής και της λήξης της, του υποβάθρου δηλαδή του θερμογράμματος στην αντίστοιχη περιοχή. Κάποιες από τις μετρήσεις δύναται να κανονικοποιηθούν ανάλογα με την ποσότητα του PLA που υπάρχει στο κάθε δοκίμιο, όπως και έγινε.

Επίσης δύναται να πραγματοποιηθεί ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας χ_c του PLA υπολογίζοντας αρχικά το ποσοστό PLA στα δοκίμια ώστε να κανονικοποιηθεί η ενθαλπία τήξης (αυτά για τα οποία υπάρχουν αποτελέσματα πυρόλυσης από τη δημοσίευση (29) στην οποία μελετώνται τα ίδια δοκίμια), και στην συνέχεια διαιρώντας τις τιμές ΔH_m για το κάθε δοκίμιο με την ενθαλπία τήξης του του 100% κρυσταλλικού PLA η οποία είναι 93.1 J/g (39). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του TGA (29) συμπεραίνεται ότι δε μπορεί να προσδιοριστεί η μάζα του GPTMS σε κάθε υλικό αλλά μόνο του PLA (με σφάλμα την πιθανή ποσότητα του GPTMS). Αυτό γιατί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης είναι TEOS αλλά όταν πυρολύεται GPTMS/TEOS σε αναλογίες 0.5:1 και 1:1 απομένει 50% της μάζας και στις 2 αναλογίες, που υποδηλώνει ότι δεν είναι γνωστό τι αναλογία GPTMS/TEOS καταλήγει να συμμετέχει στην Sol-Gel.

Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης παρουσιάζονται στους Πίνακες 7 και 8, για την πρώτη και τρίτη θερμική σάρωση αντίστοιχα, όπου T_g οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης του PLA και του GPTMS, ΔC_p οι μεταβολές της ειδικής θερμοχωρητικότητάς τους, T_{cc} και T_m οι θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης του PLA, ΔH_{cc} και ΔH_m οι αντίστοιχες ενθαλπίες, $\Delta H_m/n_{PLA}$ η κανονικοποιημένη ενθαλπία τήξης του PLA και χ_c ο βαθμός κρυσταλλικότητας του PLA. Οι σκιασμένες σειρές αντιστοιχούν σε μεμβράνες.

Υλικό	T _g GPTMS	ΔC _p GPTMS	T _g PLA	ΔC _p PLA	T _{cc}	ΔH _{cc}	T _m	ΔH _m	ΔH _m nrm	X _c
	°C	J/g °C	°C	J/g °C	°C	J/g	°C	J/g	J/g	%
pPLAm	-	-	67.3	0.34	-	-	152.1	32.7	-	-
amPLAm	-	-	66.6	0.28	137.0	0.48	153.0	27.6 2	27,6 2	30
amPLAf	-	-	53.6	0.24	-	-	150.9	35.3 3	-	-
amPLAm+TEOS	-	-	60.7	0.24	-	-	152.7	21.0 0	28.3 8	31
GPTMS liquid	-119.9	0.75	-	-	105.7	0.29	-47.1	0.44	-	-
GPTMS/TEOS 0.5:1	-49.0	0.34	-	-	-	-	-	-	-	-
GPTMS/TEOS 1:1	-55.1	0.38	-	-	-	-	-	-	-	-
amPLAm+GPT MS/TEOS 0.05:1	-	-	(*)	(*)	-	-	152.0	17.0 6	20.3 1	22
amPLAf+GPTM S/TEOS 0.05:1	-	-	56.9	0.31	-	-	151.9	32.8 3	-	-
amPLAm+GPT MS/TEOS 0.5:1	-58.9	0.05	48.1 (**)	0.13 (**)	96.2	1.28	148.6	23.3 0	26.4 8	29
amPLAf+GPTM S/TEOS 0.5:1	-	-	56.1	0.22	-	-	153.1	23.0 5	-	-
amPLAf+GPTM S/TEOS 0.5:1(made)	-52.3	0.07	53.4	0.17	-	-	143.7	24.0 7	-	-
amPLAm+GPT MS/TEOS 1:1	-60.6	0.08	56.2 (**)	0.09 (**)	-	-	147.0	24.9 0	28.9 5	31
amPLAf+GPTM S/TEOS 1:1	-	-	57.7	0.24	-	-	152.1	23.6 2	-	-

Πίνακας 7: Δεδομένα πρώτης θερμικής σάρωσης.

(*) Δεν λήφθηκε μέτρηση λόγω περιεργής καμπύλης του θερμογράμματος.

(**) Η μέτρηση πιθανώς είναι λανθασμένη λόγω περιεργής καμπύλης του θερμογράμματος.

Υλικό	T _g GPTMS	ΔC _p GPTMS	T _g PLA	ΔC _p PLA	T _{cc}	ΔH _{cc}	T _m	ΔH _m	ΔH _m nrm	X _c
	°C	J/g °C	°C	J/g °C	°C	J/g	°C	J/g	J/g	%
pPLAm	-	-	56.1	0.54	109.9	0.03	153.0	0.45	-	-
amPLAm	-	-	55.3	0.52	126.9	1.24	153.7	0.93	0.93	1
amPLAf	-	-	54.6	0.58	125.2	0.31	152.7	0.34	-	-
amPLAm+TEOS	-	-	56.7	0.38	131.5	2.61	153.1	2.63	3.55	3.8
GPTMS liquid	-119.8	0.70	-	-	- 106.0	0.13	-46.5	0.35	-	-
GPTMS/TEOS 0.5:1	-45.6	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-
GPTMS/TEOS 1:1	-51.3	0.33			-	-	-	-	-	-
amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1	-	-	54.5	0.40	129.1	1.40	152.6	1.17	1.39	1.5
amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1	-	-	56.1	0.44	125.4	0.42	152.5	0.49	-	-
amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1	-56.4	0.04	48.7	0.36	124.1	3.34	148.1	3.16	3.59	3.9
amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1	-	-	53.5	0.40	131.0	1.40	152.4	1.63	-	-
amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1(made)	-51.9	0.04	50.9	0.32	123.1	4.32	146.9	4.81	-	-
amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1	-60.2	0.07	49.1	0.32	118.0	7.38	147.5	7.29	8.48	9.1
amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1	-	-	55.2	0.40	123.5	8.02	150.5	8.13	-	-

Πίνακας 8: Δεδομένα τρίτης θερμικής σάρωσης.

Από ανάλυση των παραπάνω δεδομένων προκύπτουν για την κάθε ποσότητα τα παρακάτω επιμέρους συμπεράσματα.

Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάβασης

Υπάρχουν δύο διακριτές υαλώδεις μεταβάσεις, μία για το PLA και μία για το GPTMS.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PLA Η αμινόλυση και η μορφολογία δεν επηρεάζουν την υαλώδη μετάβαση του PLA, καθώς βλέπουμε σταθερά την T_g περίπου στους 55°C στα rPLAm, amPLAm και amPLAf. Παρατηρείται ότι τα υμένια έχουν σταθερή συμπεριφορά, ανεξαρτήτως πρώτης και τρίτης θερμικής σάρωσης και ανεξαρτήτως ύπαρξης και αναλογίας εγκλείσματος. Οι μεμβράνες αντίθετα παρουσιάζουν συστηματική πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά την τρίτη σάρωση σχετικά με την πρώτη, και μάλιστα οι μεμβράνες με αναλογία GPTMS/TEOS 0.5:1 και 1:1 παρουσιάζουν υαλώδη μετάβαση σε μικρότερη θερμοκρασία από τα υπόλοιπα δοκίμια. Ενδιαφέρον έχει ότι οι μεμβράνες έχουν συστηματικά χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του PLA σε σχέση με τα υμένια ίδιας αναλογίας, και η διαφορά είναι συστηματικά μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η αναλογία GPTMS/TEOS.

Η υαλώδης μετάβαση του GPTMS δεν καταγράφεται για τα υμένια, εκτός από το υμένιο που κατασκευάσαμε εμείς, ούτε κατά την πρώτη ούτε κατά την τρίτη σάρωση. Το ίδιο συμβαίνει και για τη μεμβράνη αναλογίας 0.05:1. Για τις μεμβράνες αναλογιών 0.5:1 και 1:1 καταγράφεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβαση του GPTMS, και μάλιστα συστηματικά χαμηλότερα από τα υμένια καθαρού GTPMS/TEOS όσο αυξάνεται η αναλογία. Ουδεμία διαφορά υπάρχει ανάμεσα σε πρώτη και τρίτη σάρωση.

Θερμοκρασία Τήξης / Ψυχρής Κρυστάλλωσης

Κατά την πρώτη θερμική σάρωση ψυχρή κρυστάλλωση παρουσιάζουν μόνο η αμινολυμένη μεμβράνη PLA και η μεμβράνη με έγκλεισμα αναλογίας 0.05:1. Αντίθετα κατά την τρίτη σάρωση όλα ανεξαιρέτως τα δοκίμια παρουσιάζουν το φαινόμενο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συστηματική πτώση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης όσο ανεβαίνει η περιεκτικότητα σε GPTMS. Το ίδιο συμβαίνει και στη θερμοκρασία τήξης. Η πτώση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης οφείλεται στη χαλάρωση των αλυσίδων του PLA λόγω του GPTMS και η πτώση της θερμοκρασίας τήξης είναι φυσικό επακόλουθο, αφού χαμηλότερη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης παράγει και μικρότερου μεγέθους κρυσταλλίτες. Αυτή η συμπεριφορά υποδηλώνει ότι το GPTMS αντιδρά με το PLA και επηρεάζει την κίνηση των πλευρικών ομάδων δίνοντας μια μεγαλύτερη κινητικότητα στο PLA.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται περισσότερο στις μεμβράνες και το φτιαγμένο από μας υμένιο, και λιγότερο στα υμένια και τη μεμβράνη αναλογίας 0.05:1, αναμενόμενο καθώς το GPTMS είναι πολύ λίγο σε ποσότητα, αφενός γιατί στα υμένια είναι μια πολύ μικρή επικάλυψη και αφετέρου στις αναλογίες 0.05:1 είναι ελάχιστο εκ των πραγμάτων.

Τέλος, συγκρίνοντας τα δοκίμια pPLAm, amPLAm και amPLAf, βλέπουμε ότι ενώ η μορφολογία δεν επηρεάζει σε κάτι τις θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, η αμινόλυση φαίνεται να δυσκολεύει την ψυχρή κρυστάλλωση αφού η μη-αμινολυμένη μεμβράνη κρυσταλλώνεται 20°C χαμηλότερα από την αντίστοιχη αμινολυμένη.

Να επισημανθεί ότι η πορώδης δομή των μεμβρανών διατηρείται κατά τη δεύτερη θερμική σάρωση σύμφωνα με τη δημοσίευση (29) στην οποία μελετώνται τα ίδια δοκίμια και ότι τα αποτελέσματά συμφωνούν. Η μόνη διαφορά είναι ότι εκεί δε φαίνεται εξώθερμη κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης στη μεμβράνη PLA/TEOS, γεγονός το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στο διαφορετικό ρυθμό ψύξης κατά τη δεύτερη σάρωση (στην παρούσα εργασία είναι 10°C/min ενώ στην (29) είναι 20°C/min). Ο μικρότερος ρυθμός ψύξης είναι πιθανό να ευνοεί το σχηματισμό πυρήνων κρυστάλλωσης, κάτι το οποίο δεν καταγράφεται κατά τη δεύτερη θερμική σάρωση αλλά υποβοηθά την ψυχρή κρυστάλλωση να γίνει ευκολότερα κατά την τρίτη σάρωση.

Ενθαλπία Τήξης / Ψυχρής Κρυστάλλωσης

Παρατηρείται μια γενική συνέπεια μεταξύ των δυο ενθαλπιών κατά την τρίτη σάρωση που σημαίνει ότι η κρυστάλλωση δε συμβαίνει κατά την ψύξη αλλά μόνο κατά την ψυχρή κρυστάλλωση. Συνέπεια αυτού είναι ότι το πολυμερές βρίσκεται στην άμορφη κατάσταση κατά την τρίτη θερμική σάρωση. Αυτό δεν ισχύει στην πρώτη σάρωση. Η ενθαλπία τήξης από την πρώτη στην τρίτη σάρωση μειώνεται αισθητά και αυτό συμβαίνει γιατί δημιουργούνται κρυσταλλίτες κατά τη δημιουργία και μετέπειτα αποθήκευση των δοκιμών (κατά την παρασκευή το στάδιο παραμονής των δοκιμών στους 90°C για 1 ώρα λειτουργεί ως ανόπτηση) και το υλικό καταλήγει να είναι ημικρυσταλλικό κατά την πρώτη σάρωση, παρουσιάζοντας πολύ μεγαλύτερη ενθαλπία τήξης.

Επίσης, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των δοκιμών σε GPTMS παρατηρείται συστηματική αύξηση της έντασης και των δύο ενθαλπιών.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι τα pPLAm, amPLAm, amPLAf amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1 δεν παρουσιάζουν σχεδόν καθόλου ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κατά την 3^η θερμική σάρωση (είναι πρακτικά τα δοκίμια χωρίς GPTMS).

Βαθμός Κρυσταλλικότητας

Είναι γνωστό ότι ο σχηματισμός των κρυσταλλιτών του PLA είναι ισχυρά εξαρτώμενος από το ρυθμό ψύξης που εφαρμόζεται μετά την τήξη. Ρυθμοί ψύξης μεγαλύτεροι των 5°C/min οδηγούν σε άμορφο υλικό (39), (40). Στην παρούσα εργασία, τα δοκίμια ψύχονται με ρυθμό 10°C/min, εξασφαλίζοντας έτσι ότι η μόνη κρυστάλλωση που παθαίνουν μετά την τήξη είναι η ψυχρή κρυστάλλωση. Τα υμένια κρυσταλλώνονται συστηματικά λιγότερο από τις μεμβράνες, γεγονός που υποδηλώνει ότι η μακροδομή συμβάλει άρδην στο βαθμό κρυσταλλικότητας. Επίσης, η προσθήκη GPTMS/TEOS φαίνεται να διευκολύνει την κρυσταλλοποίηση, αφού όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία GPTMS/TEOS στα δοκίμια, τόσο μεγαλύτερη κρυσταλλικότητα παρατηρείται.

2.3: Μοριακή Δυναμική

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες όλων των δοκιμών μελετήθηκαν με την τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου και με την τεχνική των Θερμικά Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης.

Στην πρώτη τεχνική εξετάστηκε η απόκριση των δοκιμών στην εφαρμογή ενός εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε διάφορες θερμοκρασίες. Εφαρμόστηκε στα δοκίμια εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο με συχνότητες από 10^{-1} μέχρι 10^6 Hz και σε θερμοκρασίες από -150°C έως 100°C , με προσαρμοσμένο εύρος ανάλογα το δοκίμιο και τους μηχανισμούς που αναμένεται να ανιχνευθούν. Στην περίπτωση του φτιαγμένου από εμάς υμενίου το εύρος επεκτάθηκε μέχρι τους 120°C . Όσον αφορά τη θερμοκρασία, οι μετρήσεις έγιναν ισόθερμα και το βήμα των ισόθερμων μετρήσεων ήταν 10°C (μηχανισμοί Arrhenius) αλλά όπου κρίθηκε σκόπιμο λήφθηκαν μετρήσεις με βήμα 5°C (μηχανισμοί VTFH). Να σημειωθεί ότι δεν ξεπεράστηκε η θερμοκρασία τήξης ώστε να μην τηκεί το δοκίμιο και να μην αλλάξει η κρυσταλλικότητά του.

Στη δεύτερη τεχνική πραγματοποιήθηκαν σαρώσεις των δοκιμών σε διάφορες θερμοκρασίες πόλωσης προκειμένου να εξακριβωθεί ποιοι μηχανισμοί από αυτούς που φαίνονται είναι διπολικοί και ποιοι οφείλονται σε φορτία. Η θερμοκρασία στην οποία πολώνουμε το εκάστοτε δοκίμιο είναι μία θερμοκρασία στην οποία τα δίπολα είναι κινητικά. Ένα ενδεικτικό πρωτόκολλο σάρωσης για να παρακολουθήσουμε τον α μηχανισμό που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση είναι θέρμανση κοντά ή σε ψηλότερη θερμοκρασία από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (70°C για το μηχανισμό του PLA και 0°C για το μηχανισμό του GPTMS), πόλωση για 5min σε αυτή τη θερμοκρασία υπό σταθερό πεδίο και κατόπιν ψύξη με ρυθμό $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους -160°C , παραμονή σε αυτή τη θερμοκρασία άλλα 5min και κατόπιν, αφαιρώντας το πεδίο, θέρμανση με ρυθμό $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ μέχρι τους 90°C . Κατόπιν επανάληψη της ίδιας διαδικασίας με αρχική θέρμανση στους 80°C για το PLA και -40°C για το GPTMS. Όπου θεωρήθηκε σκόπιμο άλλαξαν οι θερμοκρασίες πόλωσης αντίστοιχα, μένοντας σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία τήξης ώστε να μην τηκεί το δοκίμιο και να μην αλλάξει η κρυσταλλικότητά του.

Η παρουσίαση των αποτελεσμάτων γίνεται αρχικά, ενδεικτικά και αναλυτικά, για τα δοκίμια amPLAf και GPTMS/TEOS 0.5:1 τα οποία χρησιμοποιούνται ως αναφορά για τους μηχανισμούς που εμφανίζονται και στα σύνθετα υλικά, του PLA και του GPTMS αντίστοιχα. Παρουσιάζονται τα διαγράμματα του πραγματικού και φανταστικού μέρους της

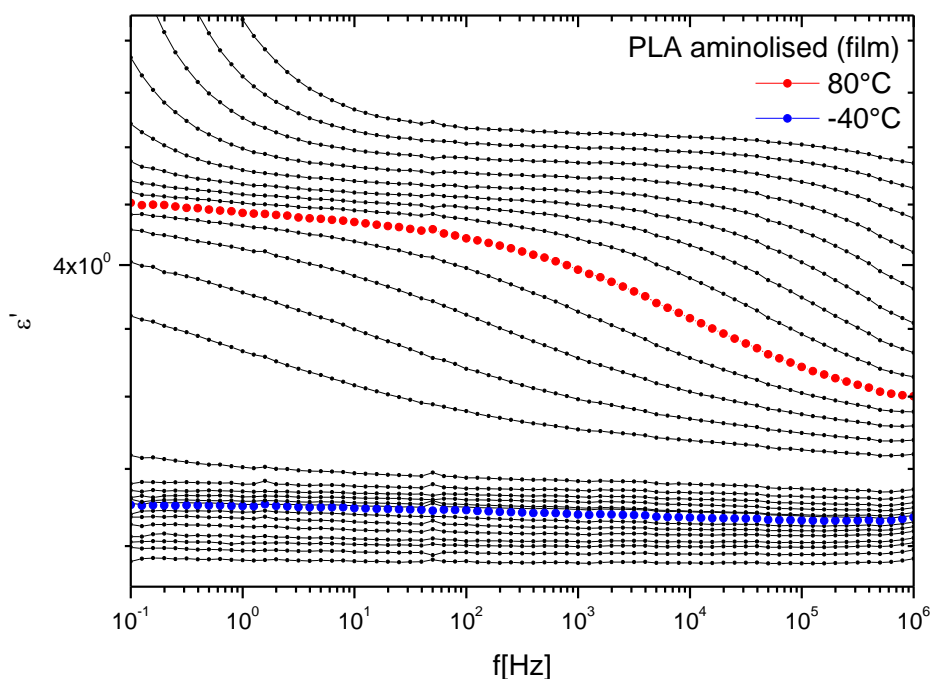
διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας που εξάγονται από το DRS και τα διαγράμματα των θερμορευμάτων αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας που εξάγονται από το TSDC. Στη συνέχεια ακολουθεί συγκριτική παράθεση των αποτελεσμάτων, όπου κρίθηκε χρήσιμη η ομαδοποίηση των συγκρίσεων σε υμένια και μεμβράνες, και ανάλυση αυτών. Ελέγχεται η συνεισφορά της αμινόλυσης και της μακροδομής στη διηλεκτρική συμπεριφορά των δοκιμίων αλλά και η επίδραση των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας.

Δεδομένα - Ανάλυση

PLA aminolised film

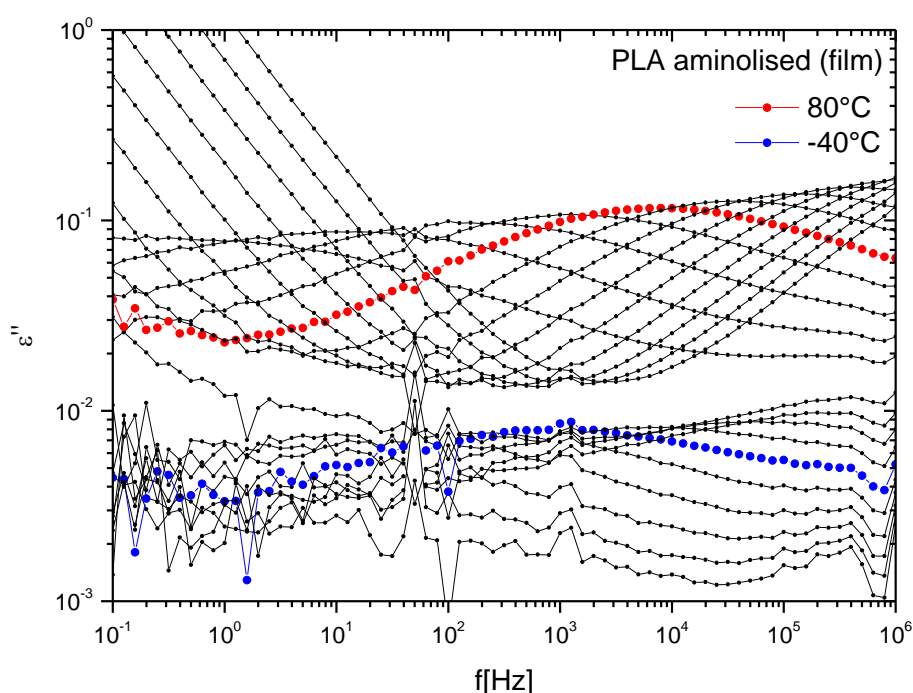
Στα Σχήματα 6 και 7 παρουσιάζονται το πραγματικό, ϵ' , και το φανταστικό, ϵ'' , μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το αμινολυμένο υμένιο PLA, για τις διάφορες θερμοκρασίες που μετρήθηκαν. Έχουν επισημανθεί οι δύο ενδεικτικές θερμοκρασίες των 80°C (κόκκινο) και -40°C (μπλε) όπου φαίνονται οι δύο μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας του PLA, αPLA και βPLA αντίστοιχα. Ο μηχανισμός αποκατάστασης α προκαλείται από συνεργασιακές κινήσεις στην άμορφη περιοχή κατά τις οποίες ένα πλήθος μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κινείται ταυτόχρονα και σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση, ενώ ο μηχανισμός αποκατάστασης β αφορά τις τοπικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων.

Στο Σχήμα 6 αναπαριστάται το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας. Διακρίνεται στις περιοχές των μηχανισμών αύξηση του ϵ' υπό τη μορφή βήματος.



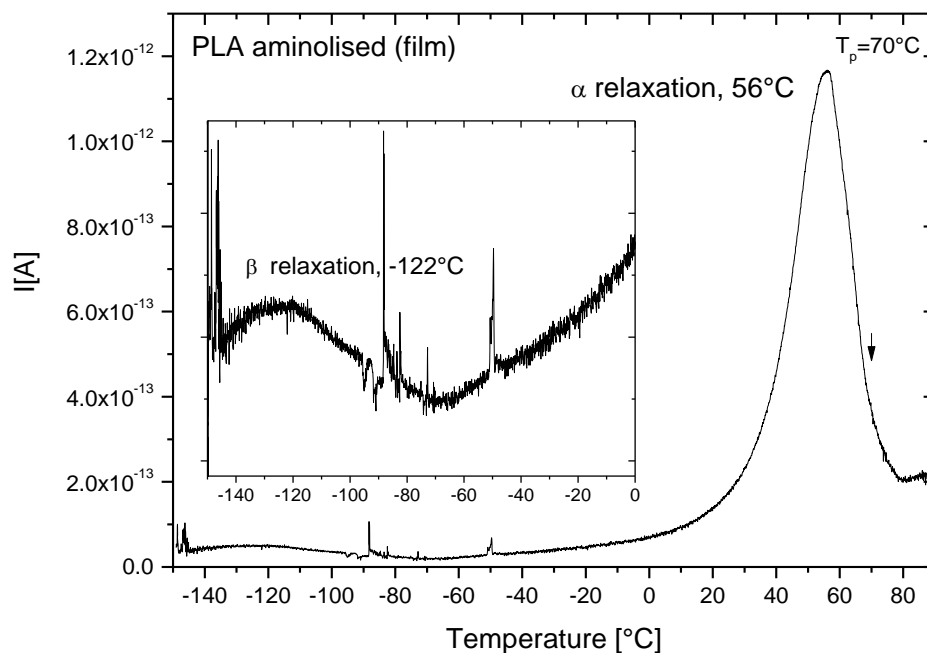
Σχήμα 6: Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' συναρτήσει της συχνότητας για το amPLA_f.

Στο Σχήμα 7 αναπαριστάται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας. Έχουν επισημανθεί οι δύο ενδεικτικές θερμοκρασίες των 80°C (κόκκινο) και -40°C (μπλε) όπου φαίνονται οι δύο μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας του PLA, αPLA και βPLA αντίστοιχα. Παρατηρείται στο ίδιο σχήμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η κορυφή μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες.



Σχήμα 7: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για το αmPLAf.

Στο Σχήμα 8 παρουσιάζονται τα θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για πόλωση στους 70°C για το αμινολυμένο υμένιο PLA όπου παρατηρείται μια μικρή κορυφή στην περιοχή των -120°C και μία μεγάλη στην περιοχή των 60°C. Παρόλο που το συγκεκριμένο δοκίμιο δεν έχει πολωθεί σε άλλη θερμοκρασία, από μετρήσεις στα άλλα καθαρά και αμινολυμένα δοκίμια μεμβρανών συμπεραίνεται ότι οι κορυφές των θερμορευμάτων στις περιοχές των 60°C και -120°C αντιστοιχούν στους δύο μηχανισμούς χαλάρωσης του PLA, τον αPLA και τον βPLA αντίστοιχα. Με βέλος συμβολίζεται η θερμοκρασία πόλωσης στο διάγραμμα για ευκολία ανάγνωσης. Παράδειγμα με πόλωση σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες δίνεται στο Σχήμα 9 για το υμένιο GPTMS/TEOS 0.5:1.



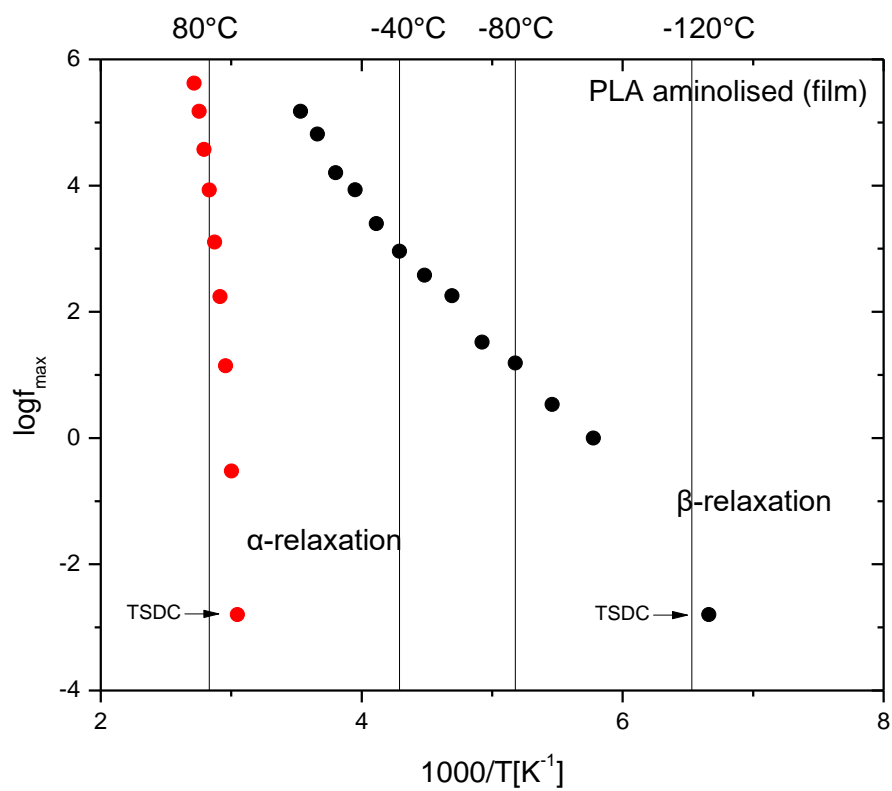
Σχήμα 8: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για πόλωση στους $70^{\circ}C$ για το amPLAf.

Στο Σχήμα 9 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius, όπου αναπαριστάται ο λογάριθμος της συχνότητας μεγίστου, που προκύπτει από τις τιμές της θέσης των κορυφών στα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, για το αμινολυμένο υμένιο του PLA .

Σύμφωνα με τη μορφή που παρουσιάζει ο κάθε μηχανισμός, γραμμική ή μη γραμμική, εξάγεται το συμπέρασμα αν ο εκάστοτε μηχανισμός παρουσιάζει συμπεριφορά Arrhenius ή VTFH αντίστοιχα.

Παρατηρείται ευκρινώς ότι ο αPLA παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH και προσθέτοντας στο διάγραμμα τις θέσεις των κορυφών που υπάρχουν στο διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης, παρατηρείται ότι συμπίπτουν με τους δύο μηχανισμούς που βλέπουμε στα διαγράμματα του DRS.

Δεδομένου ότι συμφωνεί η μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζεται από τη θερμοδομετρία (Πίνακας 7) με τη διηλεκτρική υαλώδη μετάβαση που προκύπτει από την καμπύλη που παριστάνει το μηχανισμό αPLA, επιβεβαιώνεται η σχέση του μηχανισμού αυτού με την υαλώδη μετάπτωση.

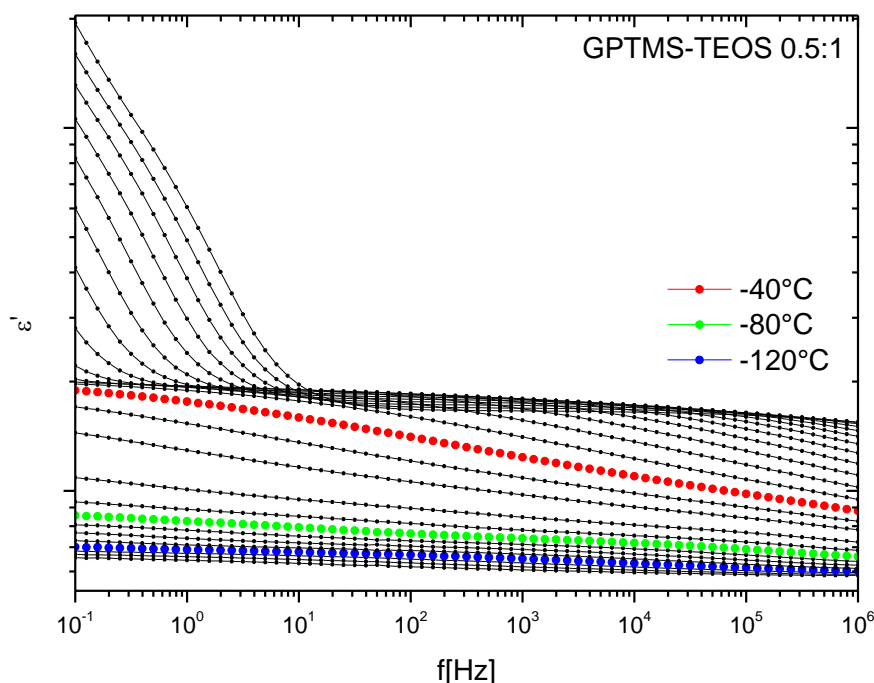


Σχήμα 9: Διάγραμμα Arrhenius για το amPLAf.

GTPMS/TEOS 0.5:1 film

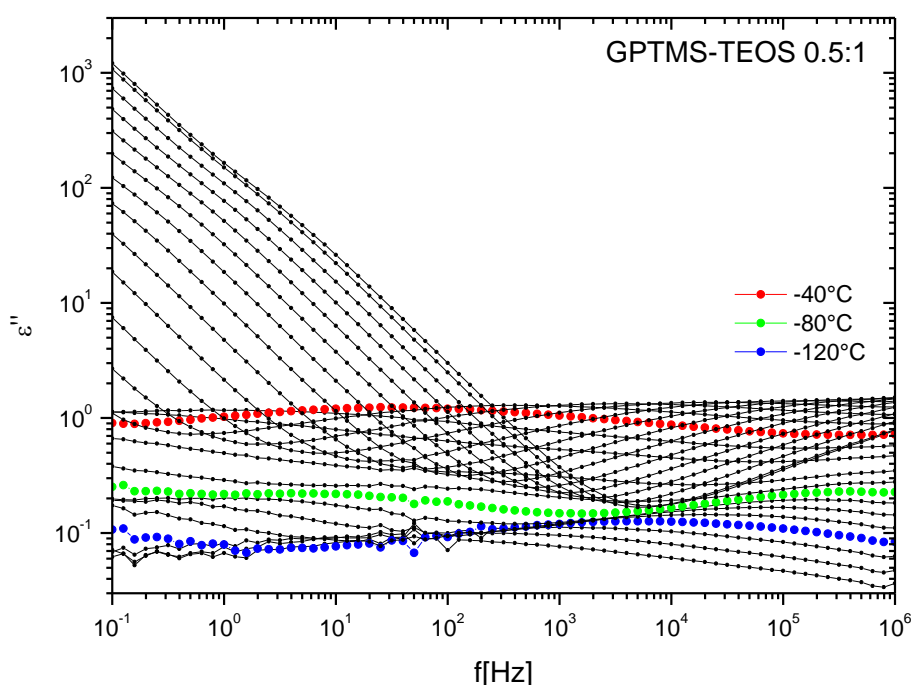
Στα Σχήματα 10 και 11 παρουσιάζονται το πραγματικό, ϵ' , και το φανταστικό, ϵ'' , μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για το υμένιο GPTMS/TEOS 0.5:1, για τις διάφορες θερμοκρασίες που μετρήθηκαν. Έχουν επισημανθεί οι τρεις ενδεικτικές θερμοκρασίες των -40°C (κόκκινο), των -80°C (πράσινο) και -120°C (μπλε) όπου φαίνονται οι τρεις μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, δύο του GPTMS, αGPTMS και βGPTMS στους -40°C και -120°C αντίστοιχα, και ένας w-rel μηχανισμός ο οποίος σχετίζεται με νερό ή/και διαλύτη στο δοκίμιο (ξήρανση του δοκιμίου σε φούρνο για 100h στους 60°C , μακροσκοπικά έκανε το δοκίμιο να κιτρινίσει και μετά απο μελέτη ξανά με την τεχνική DRS παρατηρήθηκε ότι η ένταση του μηχανισμού μειώθηκε). Ο μηχανισμός αποκατάστασης α προκαλείται από συνεργασιακές κινήσεις των μορίων και σχετίζεται με την υαλώδη μετάπτωση, ενώ ο μηχανισμός αποκατάστασης β αφορά τις τοπικές κινήσεις των μορίων.

Στο Σχήμα 10 αναπαριστάται το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας. Διακρίνεται στις περιοχές των μηχανισμών αύξηση του ϵ' υπό τη μορφή βήματος.



Σχήμα 10: Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ' συναρτήσει της συχνότητας για το GPTMS/TEOS 0.5:1.

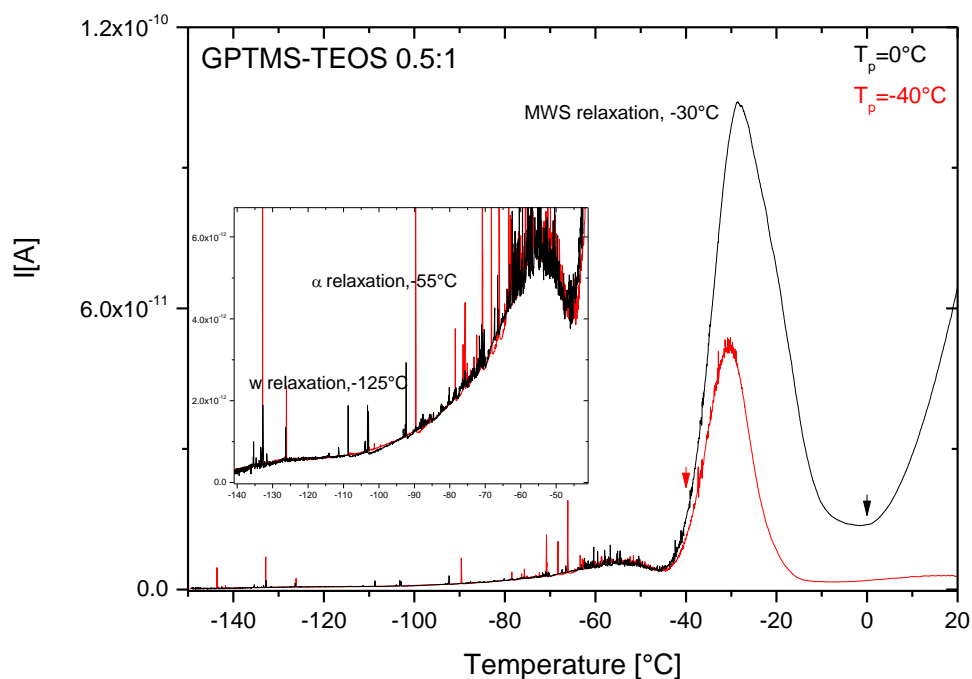
Στο Σχήμα 11 αναπαριστάται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας. Έχουν επισημανθεί οι δύο ενδεικτικές θερμοκρασίες των -40°C (κόκκινο), των -80°C (πράσινο) και -120°C (μπλε) όπου φαίνονται οι τρεις μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, δύο του GPTMS, αGPTMS και βGPTMS στους -40°C και -120°C αντίστοιχα, και ένας w-rel μηχανισμός ο οποίος σχετίζεται με νερό ή/και διαλύτη στο δοκίμιο. Παρατηρείται στο ίδιο σχήμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας η κορυφή μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες.



Σχήμα 11: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για το GPTMS/TEOS 0.5:1.

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται τα θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για πόλωση στους 0°C και τους -40°C για το υμένιο GPTMS/TEOS 0.5:1 όπου εντοπίζονται δυο μικρές κορυφές στις περιοχές των -125°C και -55°C αντίστοιχα, και μία μεγάλη στην περιοχή των -30°C . Παρατηρείται ότι ανάμεσα στις δύο πολώσεις οι κορυφές δεν αλλάζουν θέση, άρα πρόκειται για διπολικούς μηχανισμούς, τους w-rel, αGPTMS και

MWS αντίστοιχα. Ο τελευταίος οφείλεται σε παγίδευση φορτίων σε διεπιφάνειες του δοκιμίου (είτε μεταξύ GPTMS και TEOS, είτε μεταξύ PLA και GPTMS/TEOS). Με βέλη συμβολίζονται οι θερμοκρασίες πόλωσης στο διάγραμμα για ευκολία ανάγνωσης.



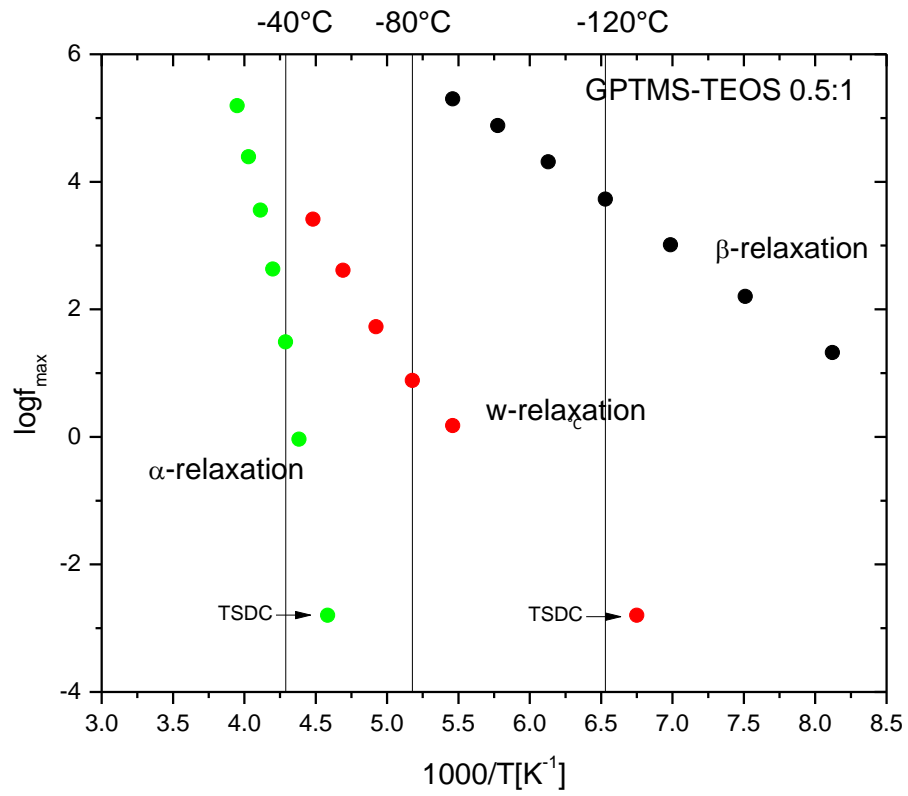
Σχήμα 12: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για πόλωση στους 0°C και -40°C για το GPTMS/TEOS 0.5:1.

Στο Σχήμα 13 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius, όπου αναπαριστάται ο λογάριθμος της συχνότητας μεγίστου, που προκύπτει από τις τιμές της θέσης των κορυφών στα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας, για το υμένιο GPTMS/TEOS 0.5:1.

Παρατηρείται ότι ο αGPTMS παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH και προσθέτοντας στο διάγραμμα τις θέσεις των κορυφών που υπάρχουν στο διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης, παρατηρείται ότι συμπίπτουν με τους δύο εκ των μηχανισμών των διαγραμμάτων του DRS.

Δεδομένου ότι συμφωνεί η μέτρηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζεται από τη θερμιδομετρία (Πίνακας 7) με τη διηλεκτρική υαλώδη μετάβαση που

προκύπτει από την καμπύλη που παριστάνει το μηχανισμό αGPTMS, επιβεβαιώνεται η σχέση του μηχανισμού αυτού με την υαλώδη μετάπτωση.

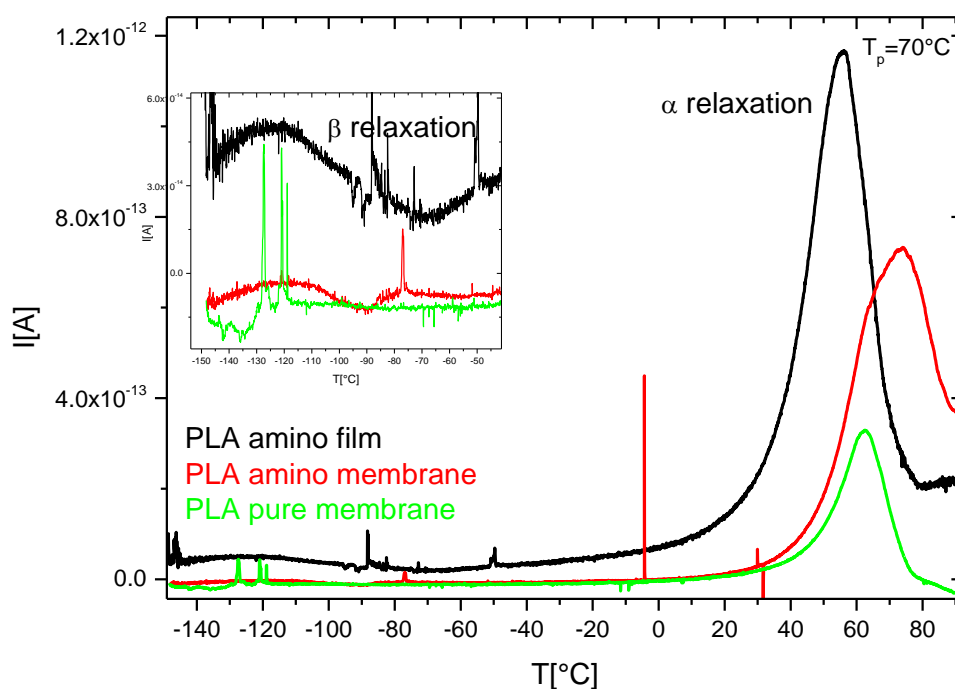


Σχήμα 13: Διάγραμμα Arrhenius για το GPTMS/TEOS 0.5:1.

Δοκίμια αμιγούς PLA

Στο Σχήμα 14 παρατίθενται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf, amPLAm και rPLAm. Φαίνονται και στα τρία δοκίμια οι δυο μηχανισμοί χαλάρωσης του PLA, ο αPLA και ο βPLA, γεγονός που υποδηλώνει ότι αναμένεται μία παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά και στα τρία δοκίμια. Στις μεμβράνες πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μετρήσεις για θερμοκρασία πόλωσης 80°C και επιβεβαιώθηκε ότι οι σημειωμένοι ως α και β μηχανισμοί είναι διπολικοί, καθώς εμφανίζεται το μέγιστο της κορυφής σε ίδια θέση αλλάζοντας τη θερμοκρασία πόλωσης όπως φαίνεται στα εκάστοτε διαγράμματα του παραρτήματος.

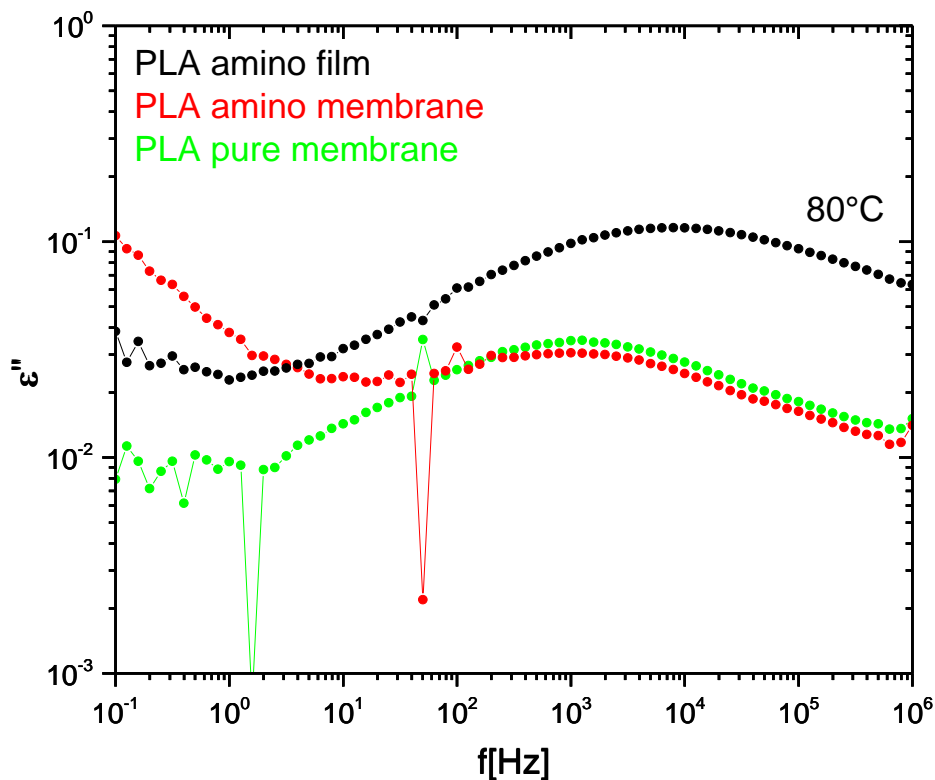
Παρατηρείται ότι η θέση του μηχανισμού α είναι περίπου ίδια στα τρία δοκίμια, με το μηχανισμό να παρατηρείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία και με μεγαλύτερη ένταση στο υμένιο από ότι στις μεμβράνες. Τα συμπεράσματα αυτά συνάδουν με την ανάλυση των δεδομένων της τεχνικής DSC για την πρώτη θερμική σάρωση (Πίνακας 7) και της τεχνικής DRS (Σχήμα 15).



Σχήμα 14: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf, amPLAm και rPLAm, για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

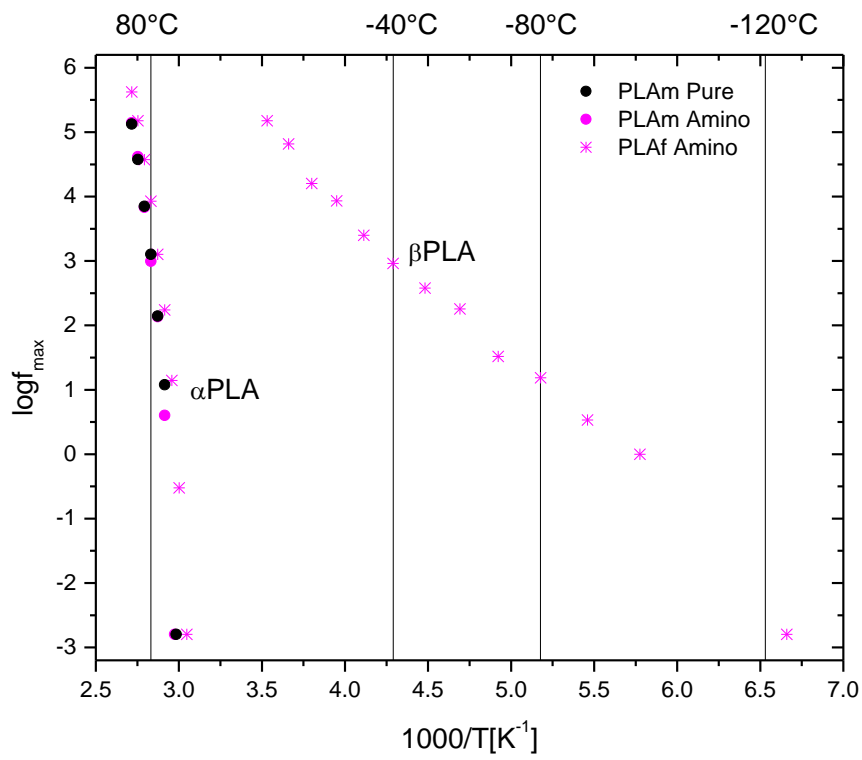
Μετρήσεις στις μεμβράνες αμιγούς PLA στη διάταξη DRS δεν πραγματοποιήθηκαν για αρνητικές τιμές θερμοκρασίας λόγω κακού σήματος, επομένως ο μόνος μηχανισμός που δύναται να γίνει σύγκριση είναι ο μηχανισμός α PLA.

Στο Σχήμα 15 φαίνεται το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια α mPLA_f, α mPLA_m και ρ PLA_m στους 80°C, όπου ο μηχανισμός α του PLA βρίσκεται στο παράθυρο των μετρήσεων. Παρατηρείται ότι στο υμένιο ο μηχανισμός α έχει μεγαλύτερη ένταση και παρατηρείται σε υψηλότερες συχνότητες (δηλαδή είναι πιο γρήγορος, έχει μικρότερο χρόνο αποκατάστασης) σε σχέση με τις μεμβράνες, ενώ μεταξύ των μεμβρανών παρατηρούμε σχεδόν ίδια συμπεριφορά. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του TSDC (Σχήμα 14), όπου η κορυφή του α μηχανισμού στο υμένιο παρατηρείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από την αντίστοιχη κορυφή στις μεμβράνες, αλλά και με τα αποτελέσματα του DSC (Πίνακας 7), όπου η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ακολουθεί την αντίστοιχη συμπεριφορά. Τέλος, η αμινολυμένη μεμβράνη εμφανίζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα (αύξηση του ϵ'' σε χαμηλές συχνότητες στο Σχήμα 15) σε σχέση με την μη αμινολυμένη και το αμινολυμένο υμένιο. Η αύξηση της αγωγιμότητας θα μπορούσε να αποδοθεί στην αύξηση των φορτίων λόγω της αμινόλυσης, η οποία στην περίπτωση των μεμβρανών είναι πιο έντονη σε σχέση με το υμένιο λόγω μεγαλύτερων αμινολυμένων επιφανειών.



Σχήμα 15: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAf, amPLAm και pPLAm για θερμοκρασία 80°C.

Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια pPLAm, amPLAm και amPLAf. Παρατηρείται ότι ο αPLA παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH και προσθέτοντας στο διάγραμμα τις θέσεις των κορυφών από το διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης, παρατηρείται ότι συμπίπτουν με τους δύο εκ των μηχανισμών των διαγραμμάτων του DRS. Δεδομένου ότι συμφωνούν οι μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζεται από τη θερμοδομετρία (Πίνακας 7) με τη διηλεκτρική υαλώδη μετάβαση που προκύπτει από την καμπύλη που παριστάνει το μηχανισμό αPLA, επιβεβαιώνεται η σχέση του μηχανισμού αυτού με την υαλώδη μετάπτωση. Επίσης φαίνεται συγκριτικά ο συνολικός χρόνος αποκατάστασης του κάθε μηχανισμού. Για τον αPLA όλα τα δοκίμια έχουν τον ίδιο χρόνο ενώ για τον βPLA των μεμβρανών δεν έγιναν μετρήσεις στις θερμοκρασίες που θα καταγραφόταν.

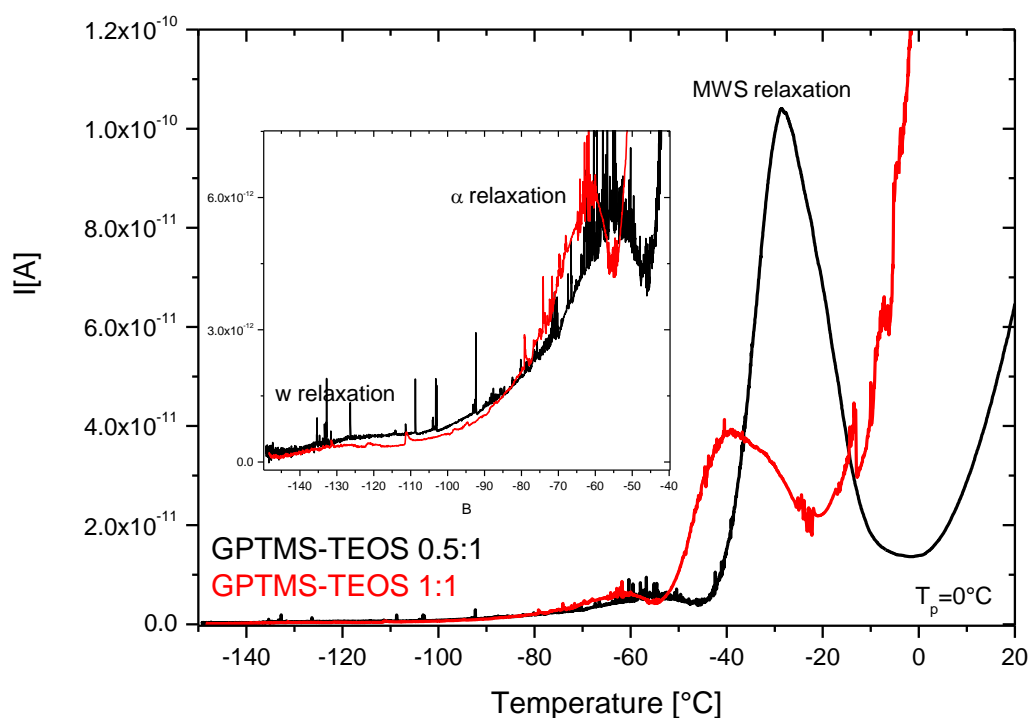


Σχήμα 16: Διάγραμμα Arrhenius για τα pPLAm, amPLAm και amPLAf.

Δοκίμια GPTMS/TEOS και GPTMS

Όσον αφορά τα δοκίμια GTPMS/TEOS, είναι σε μορφή υμενίων και σε αναλογίες 0.5:1 και 1:1. Το δοκίμιο αναλογίας 1:1 δεν μελετήθηκε με την τεχνική DRS οπότε η σύγκριση μεταξύ υμενίων GPTMS/TEOS με διαφορετικές αναλογίες είναι δυνατή μόνο στις μετρήσεις με την τεχνική TSDC.

Στο Σχήμα 17 παρουσιάζονται συγκριτικά τα θερμορεύματα των δύο διαφορετικών αναλογιών συναρτήσει της θερμοκρασίας, για θερμοκρασία πόλωσης 0°C. Παρατηρούνται τρεις μηχανισμοί χαλάρωσης, ο w-rel στην περιοχή των -125°C, ο αGPTMS στην περιοχή των -55°C και ο MWS στην περιοχή των -30°C. Οι κορυφές των μηχανισμών του GPTMS είναι παρόμοιας έντασης μεταξύ των δύο δοκιμίων και παρατηρείται ότι στο δοκίμιο αναλογίας 1:1 ο μηχανισμός α παρατηρείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το 0.5:1 σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της τεχνικής DSC (Πίνακας 7), όπου καταγράφηκε χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το 1:1 σε σχέση με το 0.5:1. Η ύπαρξη του μηχανισμού MWS υποδηλώνει την ύπαρξη διαφορετικών φάσεων στο υλικό, δηλαδή ετερογένεια. Επιπλέον μετρήσεις για θερμοκρασία πόλωσης -40°C επιβεβαιώνουν ότι οι σημειωμένοι μηχανισμοί είναι διπολικοί καθώς εμφανίζουν την κορυφή σε ίδια θερμοκρασία αλλάζοντας τη θερμοκρασία πόλωσης.



Σχήμα 17: Θερμορεύματα συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια GPTMS/TEOS 0.5:1 και GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 0°C.

Στις καθαρές συνιστώσες έγινε η επιλογή των θερμοκρασιών 80°C, -40°C και -120°C. Σε αυτές τις θερμοκρασίες θα γίνει και η σύγκριση των σύνθετων δοκιμίων καθώς εκεί φαίνονται ευκρινώς οι διάφοροι μηχανισμοί στα διαγράμματα $\epsilon''(f)$ που προκύπτουν από την τεχνική DRS.

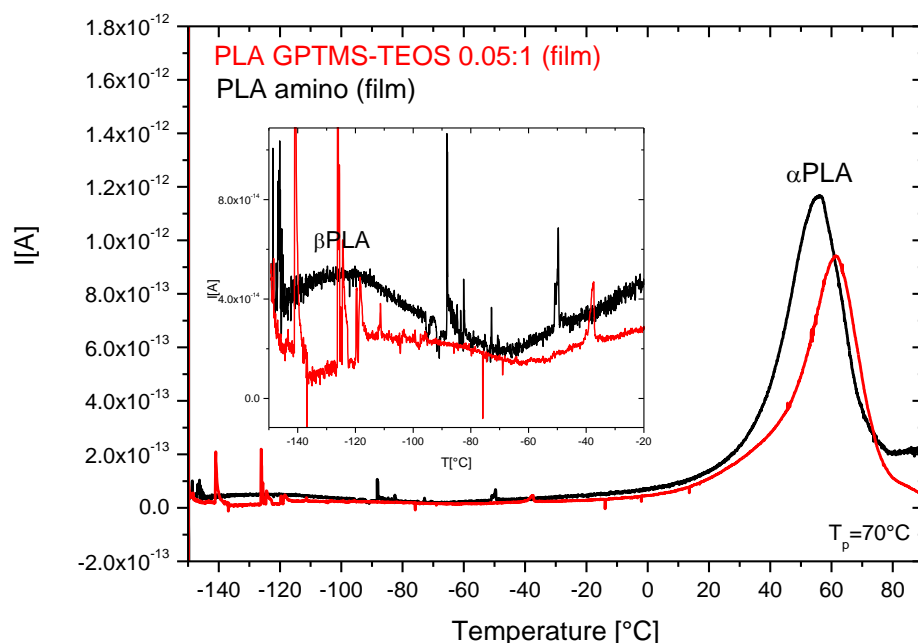
Στη συνέχεια γίνεται ανάλυση των σύνθετων υμενίων, σύγκριση του καθενός με το amPLAf και σύγκριση των σύνθετων υμενίων μεταξύ τους. Μετά γίνεται σύγκριση μεταξύ pPLAm, amPLAm και amPLAm+TEOS. Κατόπιν, ανάλυση των σύνθετων μεμβρανών, σύγκριση της καθεμιάς με το amPLAm και το GPTMS/TEOS 0.5:1, και σύγκριση των σύνθετων μεμβρανών μεταξύ τους. Ακολουθούν ανάλυση του φτιαγμένου από εμάς υμενίου και σύγκριση με τη μεμβράνη από την οποία φτιάχτηκε. Τέλος παρατείθεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius όπου παρουσιάζονται όλοι οι μηχανισμοί όλων των δοκιμίων.

Σύνθετα Υμένια

Παρακάτω συγκρίνονται τα σύνθετα αμινολυμένα υμένια PLA+GPTMS/TEOS, αρχικά η καθεμία αναλογία σε σύγκριση με το αμινολυμένο υμένιο PLA και μετά οι τρεις αναλογίες συγκριτικά μεταξύ τους.

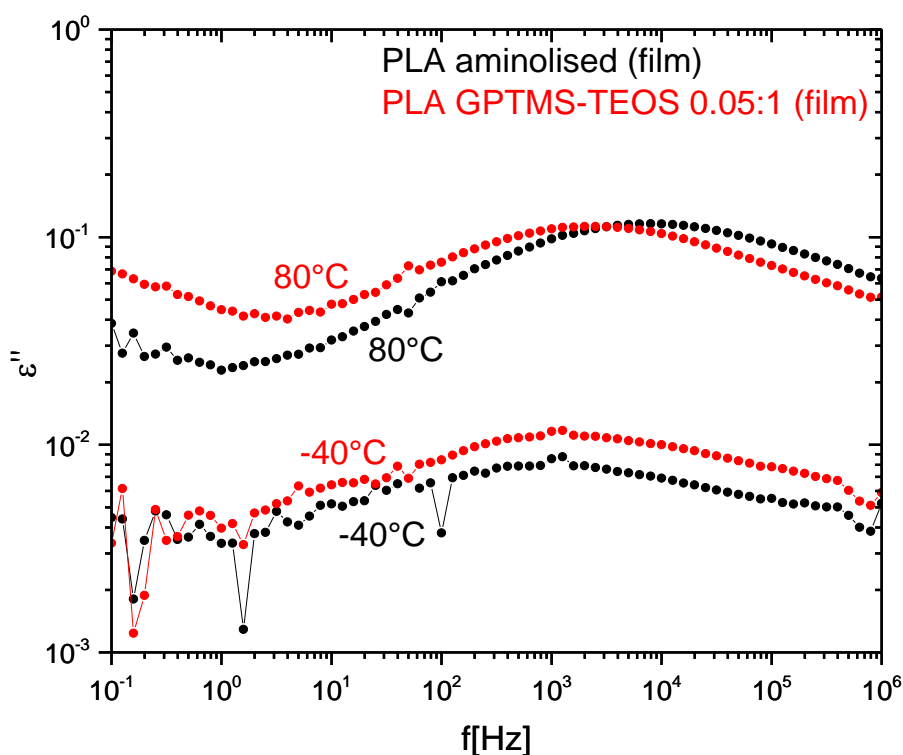
amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1

Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1 και amPLAf. Φαίνονται και στα δύο δοκίμια οι δυο μηχανισμοί χαλάρωσης του PLA, ο αPLA και ο βPLA, αν και ο δεύτερος δεν είναι τόσο ευδιάκριτος στο σύνθετο δοκίμιο. Στο υπό μελέτη δοκίμιο έγινε επιπλέον μέτρηση για θερμοκρασία πόλωσης 20°C και επιβεβαιώθηκαν οι σημειωμένοι μηχανισμοί ως διπολικόι. Η θέση του α μηχανισμού στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAf συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC (Πίνακας 7) κατά την πρώτη σάρωση (στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός α και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία από ότι στο amPLAf).



Σχήμα 18: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf και amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

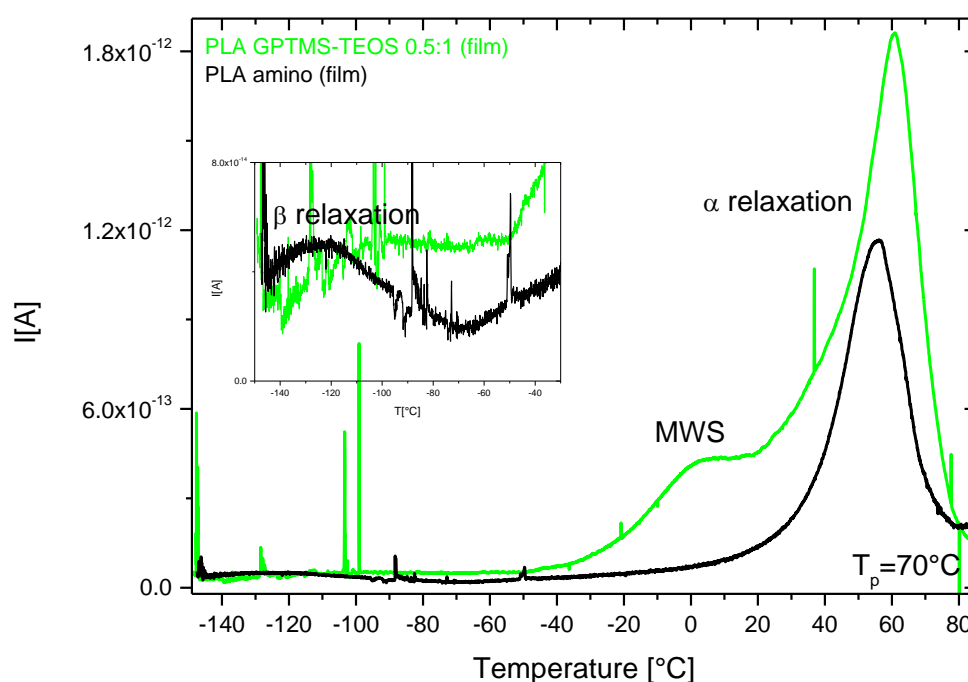
Συγκρίνοντας τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα παραπάνω δοκίμια στο Σχήμα 19, φαίνονται οι δύο μηχανισμοί του PLA και η σχετική τους θέση και ένταση. Όπως παρατηρείται, ο αPLA στο σύνθετο δοκίμιο amPLA_f+GPTMS/TEOS 0.05:1 έχει μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης σε σχέση με το αμιγές amPLA_f ενώ παρουσιάζει ίδια ένταση, και ο βPLA παρουσιάζεται να έχει αυξημένη ένταση και ίδια κλίμακα χρόνου. Οι μηχανισμοί αGPTMS και βGPTMS δεν καταγράφονται (το πλήρες φάσμα παρατίθεται στο παράρτημα).



Σχήμα 19: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLA_f και amPLA_m+GPTMS/TEOS 0.05:1 για θερμοκρασίες 80°C και -40°C .

amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1

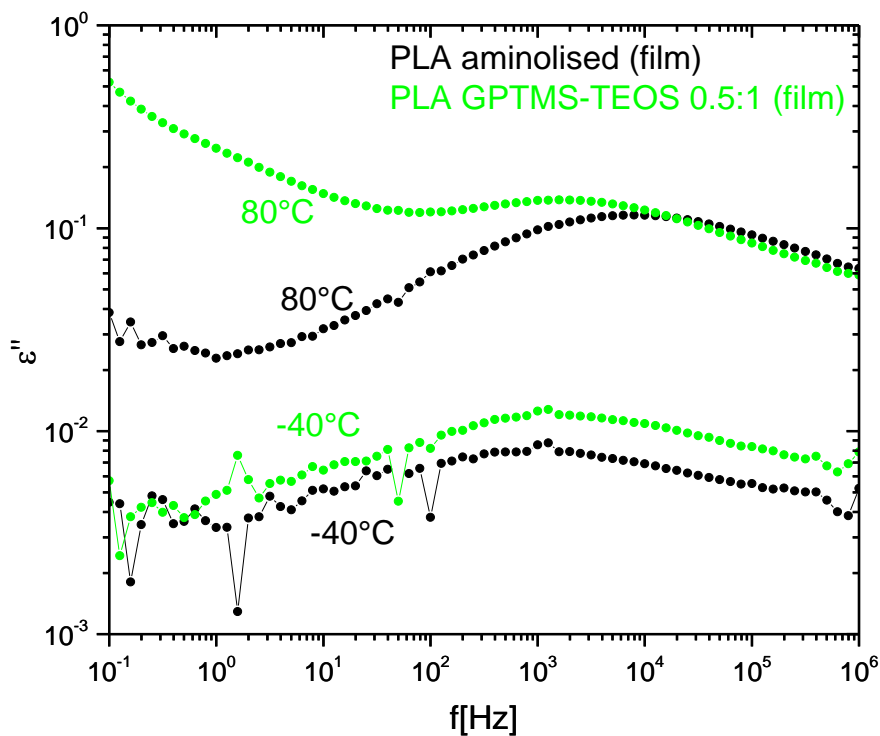
Στο Σχήμα 20 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAf. Φαίνονται και στα δύο δοκίμια οι δυο μηχανισμοί χαλάρωσης του PLA, ο αPLA και ο βPLA, αλλά στο δοκίμιο αναλογίας 1:1 εμφανίζεται και ένας μηχανισμός MWS στην περιοχή των 0°C. Στο υπό μελέτη δοκίμιο έγινε επιπλέον μέτρηση για θερμοκρασία πόλωσης 20°C και επιβεβαιώθηκαν οι σημειωμένοι μηχανισμοί ως διπολικοί. Η θέση του α μηχανισμού στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAf συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7) (στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία).



Σχήμα 20 Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf και amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Συγκρίνοντας τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα παραπάνω δοκίμια στο Σχήμα 21, φαίνονται οι δύο μηχανισμοί του PLA

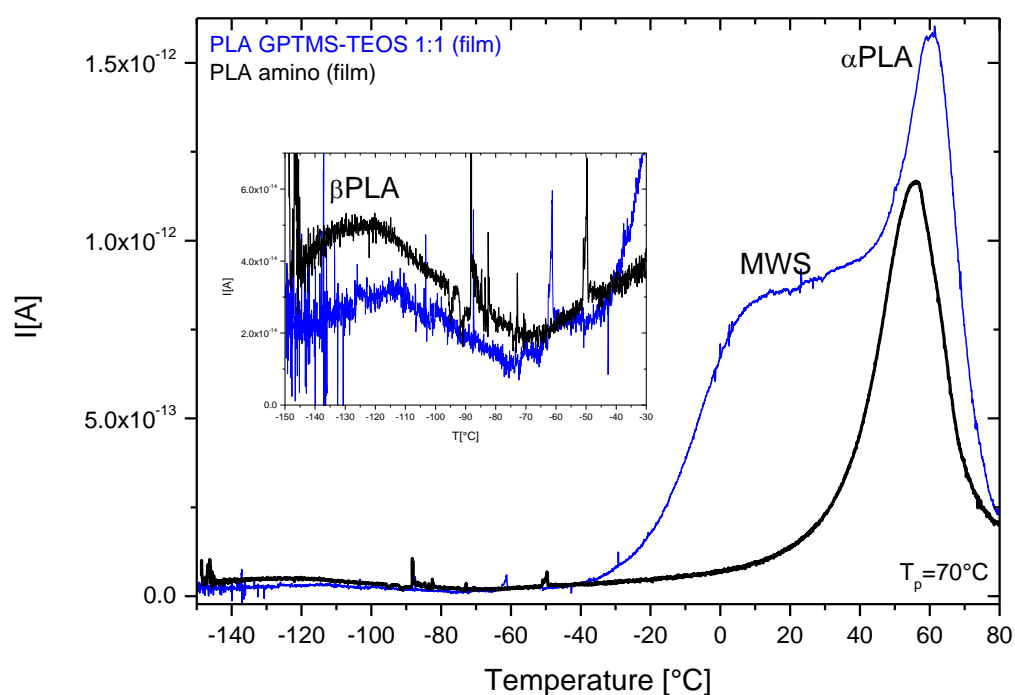
και η σχετική τους θέση και ένταση. Όπως παρατηρείται, ο αPLA στο σύνθετο δοκίμιο amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 έχει μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης σε σχέση με το αμιγές amPLAf ενώ παρουσιάζει ελαφρώς αυξημένη ένταση, και ο βPLA παρουσιάζεται να έχει αυξημένη ένταση και ίδια κλίμακα χρόνου. Επίσης εμφανίζεται ένας MWS μηχανισμός για χαμηλές συχνότητες στους 80°C ο οποίος καλύπτεται από την αγωγιμότητα. Οι μηχανισμοί αGPTMS και βGPTMS δεν καταγράφονται (το πλήρες φάσμα παρατίθεται στο παράρτημα).



Σχήμα 21: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAf και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασίες 80°C και -40°C.

amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1

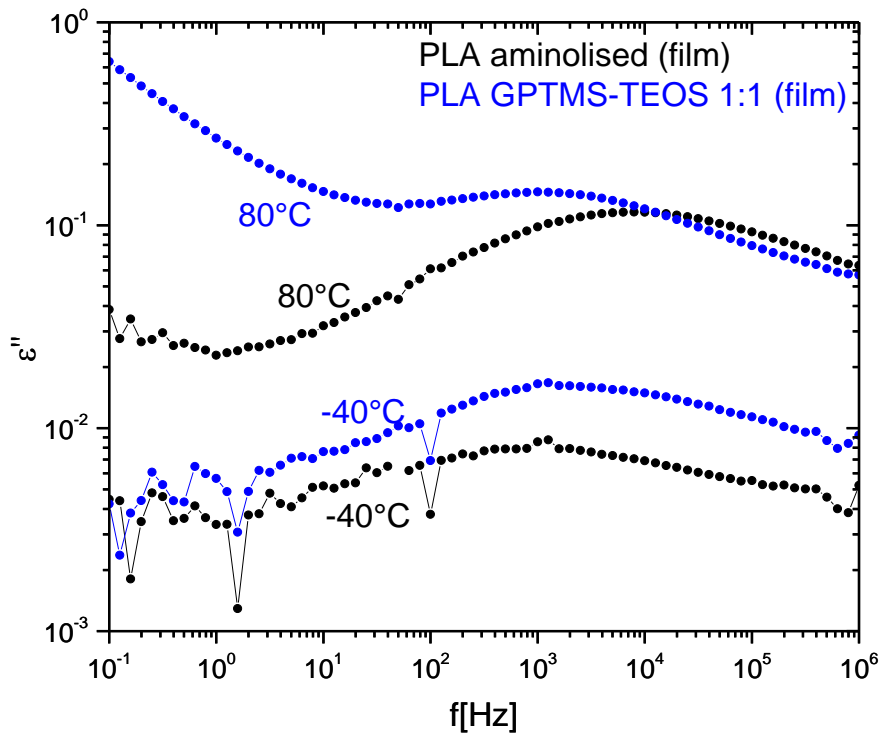
Στο Σχήμα 22 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1 και amPLAf. Φαίνονται και στα δύο δοκίμια οι δυο μηχανισμοί χαλάρωσης του PLA, ο αPLA και ο βPLA, αλλά στο δοκίμιο αναλογίας 1:1 εμφανίζεται και ένας μηχανισμός MWS στην περιοχή των 0°C. Στο υπό μελέτη δοκίμιο έγινε επιπλέον μέτρηση για θερμοκρασία πόλωσης 20°C και επιβεβαιώθηκαν οι σημειωμένοι μηχανισμοί ως διπολικοί. Η θέση του α μηχανισμού στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAf συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7) (στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία).



Σχήμα 22: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf και amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Συγκρίνοντας τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα παραπάνω δοκίμια στο Σχήμα 23, φαίνονται οι δύο μηχανισμοί του PLA

και η σχετική τους θέση και ένταση. Όπως παρατηρείται, ο αPLA στο σύνθετο δοκίμιο amPLA_f+GPTMS/TEOS 1:1 έχει μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης σε σχέση με το αμιγές amPLA_f ενώ παρουσιάζει και ελαφρώς αυξημένη ένταση, και ο βPLA παρουσιάζεται να έχει αυξημένη ένταση και ίδια κλίμακα χρόνου. Επίσης εμφανίζεται αγωγιμότητα για χαμηλές συχνότητες στους 80°C. Οι μηχανισμοί αGPTMS και βGPTMS δεν καταγράφονται (το πλήρες φάσμα παρατίθεται στο παράρτημα).

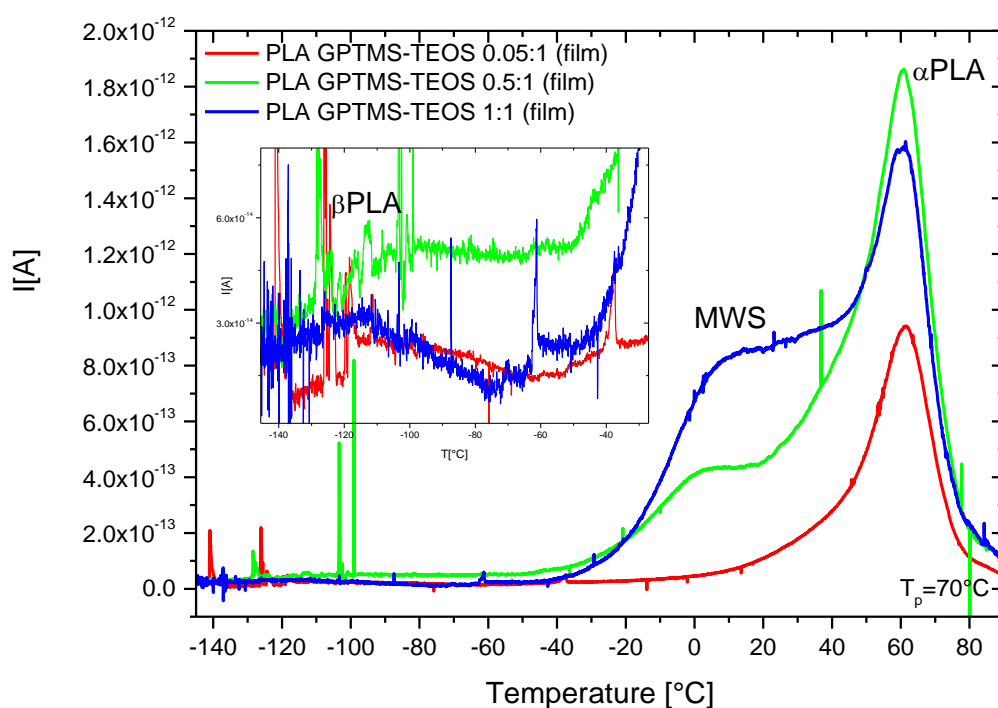


Σχήμα 23: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLA_f και amPLA_m+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασίες 80°C και -40°C.

Σύγκριση Σύνθετων Υμενίων

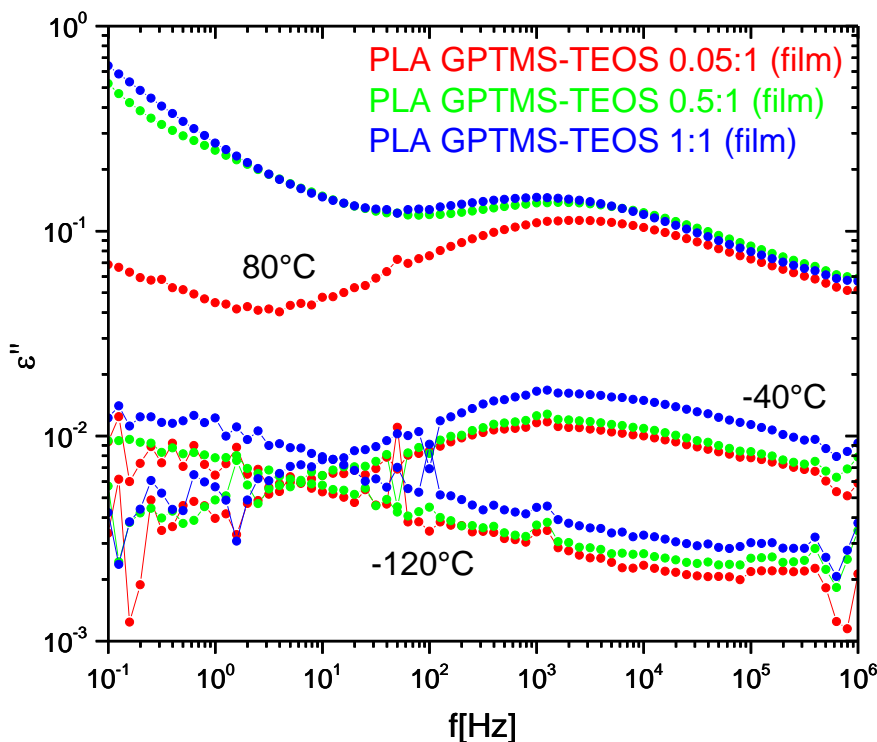
Στα Σχήματα 24 και 25 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα TSDC και DRS αντίστοιχα, για τα δοκίμια amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1.

Στο Σχήμα 24 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα σύνθετα υμένια. Η θέση του α μηχανισμού συμπίπτει και για τα τρία δοκίμια και συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7). Ο μηχανισμός MWS που καταγράφεται για τα δοκίμια αναλογίας 0.5:1 και 1:1 στην περιοχή των 0°C παρουσιάζει συστηματική αύξηση της έντασης όσο αυξάνεται η αναλογία του εγκλείσματος.



Σχήμα 24: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας όπου φαίνονται οι σχετικοί χρόνοι αποκατάστασης (ίδια κλίμακα χρόνου) και εντάσεις (συστηματική μικρή αύξηση για αύξηση της αναλογίας του εγκλεισματος) των μηχανισμών αPLA και βPLA. Οι μηχανισμοί αGPTMS και βGPTMS δεν καταγράφονται όπως φαίνεται και στις καμπύλες στους -120°C .

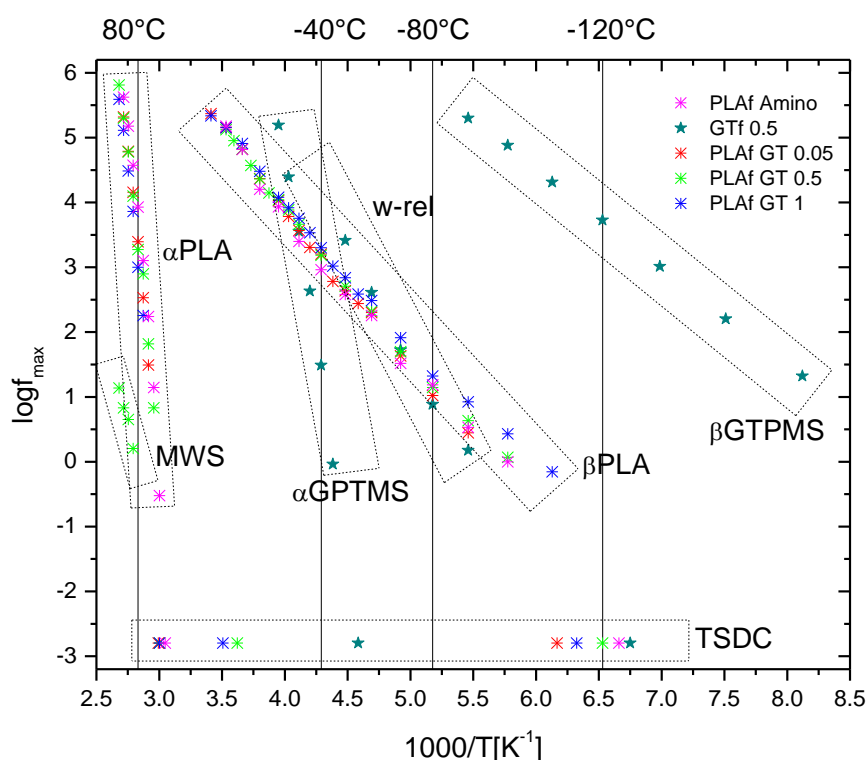


Σχήμα 25: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας στους 80°C , -40°C και -120°C για τα δοκίμια amPLA+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLA+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLA+GPTMS/TEOS 1:1.

Παρατηρείται ότι το καθαρό PLA εμφανίζει δύο μηχανισμούς, το μηχανισμό α του PLA στην περιοχή των 80°C και το μηχανισμό β του PLA στην περιοχή των -40°C . Παρατηρείται επίσης συστηματική αύξηση της αγωγιμότητας στην περιοχή των 80°C που πιθανώς οφείλεται στην προσθήκη του GPTMS. Τα υβριδικά υμένια εμφανίζουν τον αPLA να έχει ελαφρώς μεγαλύτερο χρόνο αποκατάστασης όσο μεγαλώνει η αναλογία GPTMS/TEOS και ομοίως αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Ο βPLA παρουσιάζεται να έχει ίδια κλίμακα χρόνου και στα τρία δοκίμια. Οι μηχανισμοί αGPTMS και βGPTMS δεν καταγράφονται στα υβριδικά

υμένα οπότε και σύγκρισή τους με το GPTMS/TEOS 0.5:1 και το GPTMS/TEOS 1:1 κρίθηκε άσκοπη.

Στο Σχήμα 26 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια amPLAf, GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1. Παρατηρείται ότι ο αPLA (και αGPTMS) παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH. Δεδομένου ότι συμφωνούν οι μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζεται από τη θερμιδομετρία (Πίνακας 7) με τη διηλεκτρική υαλώδη μετάβαση που προκύπτει από τις καμπύλες που παριστάνουν το μηχανισμό αPLA (και αGPTMS), επιβεβαιώνεται η σχέση του με την υαλώδη μετάπτωση. Επίσης φαίνεται συγκριτικά ότι ο συνολικός χρόνος αποκατάστασης του κάθε μηχανισμού συμπίπτει με τις επιμέρους εκτιμήσεις που έγιναν παραπάνω. Παρατηρείται ότι οι μηχανισμοί του GPTMS δεν καταγράφονται για τα σύνθετα υμένα. Επίσης φαίνεται ότι για τα υμένα αναλογιών 0.5:1 και 1:1 ο χαρακτηρισμένος ως μηχανισμός βPLA μπορεί να είναι ο w-rel ή να έχει και μερική συνεισφορά από αυτόν.



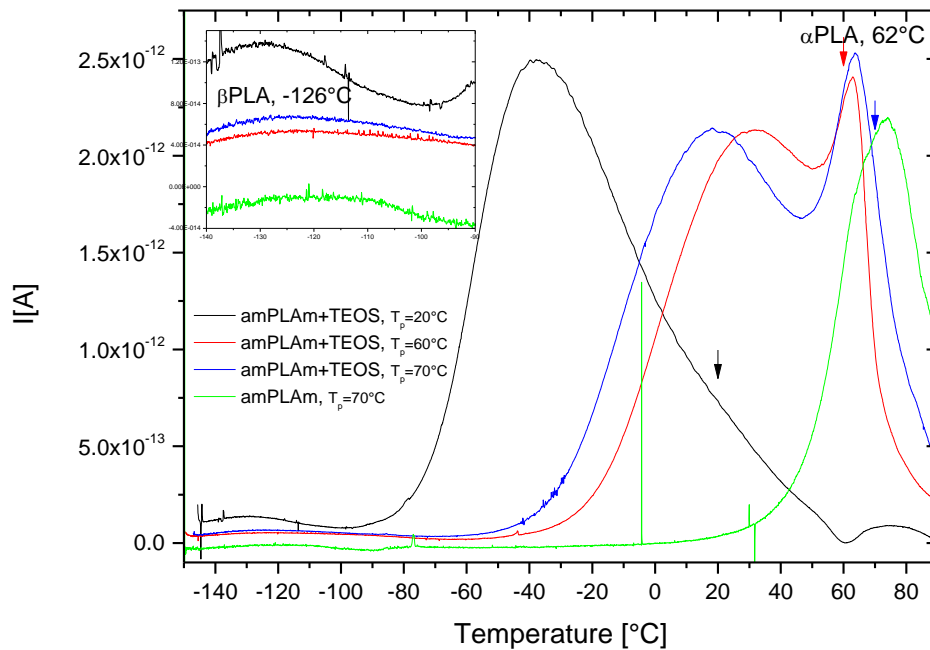
Σχήμα 26: Διάγραμμα Arrhenius για τα amPLAf, GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAf+GPTMS/TEOS 1:1.

Σύνθετες Μεμβράνες

Αρχικά γίνεται σύγκριση μεταξύ pPLAm, amPLAm και amPLAm+TEOS ώστε να φανεί η επίδραση της αμινόλυσης και του TEOS στο PLA. Κατόπιν γίνεται σύγκριση της εκάστοτε σύνθετης μεμβράνης με το amPLAm και το GPTMS/TEOS 0.5:1 ώστε να φανεί κατά πόσο οι μηχανισμοί των συνιστωσών διατηρούνται και στο σύνθετο υλικό. Γίνεται επίσης σύγκριση των σύνθετων μεμβρανών μεταξύ τους ώστε να φανεί ποια είναι η επίδραση του εγκλείσματος και η αναλογία GPTMS/TEOS στο σύνθετο υλικό. Ακολουθεί ανάλυση του δοκιμίου που παρασκευάστηκε από την μεμβράνη αναλογίας 0.5:1 και σύγκρισή του με αυτή, και τέλος ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα Arrhenius όπου παρουσιάζονται όλοι οι μηχανισμοί όλων των δοκιμίων.

amPLAm+TEOS

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο amPLAm+TEOS, όπου φαίνονται οι δυο μηχανισμοί χαλάρωσης του PLA, ο αPLA και ο βPLA. Οι τρεις καμπύλες αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες πόλωσης 20°C, 60°C και 70°C. Για σύγκριση παρατίθεται μαζί και το διάγραμμα του amPLAm για πόλωση στους 70°C. Οι μηχανισμοί στο amPLAm+TEOS παρατηρούνται σε παραπλήσιες θερμοκρασίες με τους αντίστοιχους στο amPLAm. Παρατηρείται ακόμα ένας περίεργος μηχανισμός που παρουσιάζει μεγάλη εξάρτηση από τη θερμοκρασία πόλωσης.

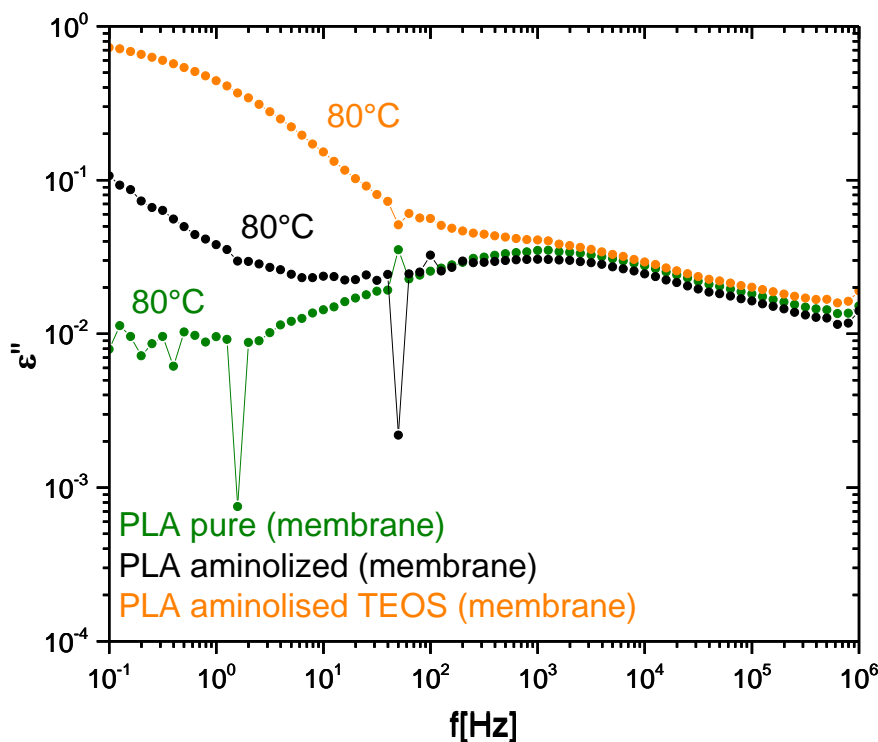


Σχήμα 27: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο amPLAm+TEOS για θερμοκρασίες πόλωσης 20°C, 60°C και 70°C, και για το δοκίμιο amPLAm για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Η θέση του α μηχανισμού στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAm συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7) (στο σύνθετο ο μηχανισμός αποκατάστασης και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αμιγές).

Στο Σχήμα 28 συγκρίνονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια rPLAm, amPLAm και amPLA+TEOS όπου φαίνεται ο αPLA

στους 80°C (μετρήσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου θα καταγραφόταν πιθανώς ο βPLA δεν έγιναν). Στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός φαίνεται να έχει μικρότερο χρόνο αποκατάστασης, αλλά να είναι παρόμοιας έντασης και στα τρία δοκίμια. Παρατηρείται και κάποιος πιθανός μηχανισμός MWS για χαμηλές συχνότητες.

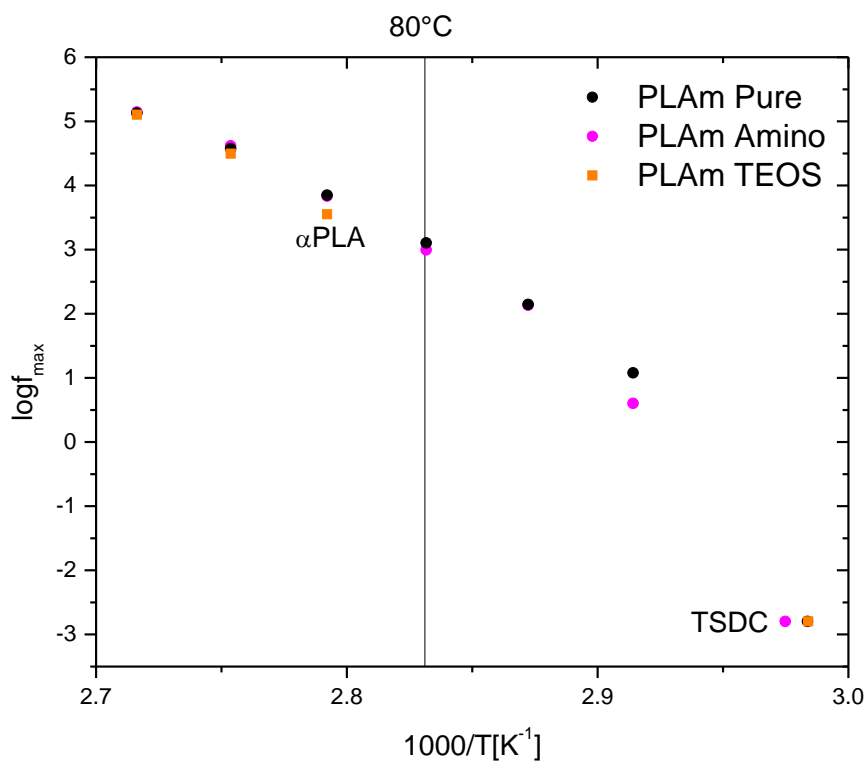


Σχήμα 28: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια rPLAm, amPLAm και amPLAm+TEOS για θερμοκρασία 80°C.

Παρατηρείται ότι ο μηχανισμός α του PLA δεν μεταβάλλεται ιδιαίτερος ούτε λόγω αμινόλυσης ούτε με την προσθήκη TEOS. Παρόλα αυτά, η αμινόλυση και η προσθήκη TEOS φαίνεται να συνδράμουν στην αγωγιμότητα.

Στο Σχήμα 29 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια rPLAm, amPLAm και amPLAm+TEOS. Παρατηρείται ότι ο αPLA παρουσιάζει συμπεριφορά VTFH και προσθέτοντας στο διάγραμμα τις θέσεις των κορυφών που υπάρχουν στο διάγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης (το δεύτερο σημείο δε φαίνεται λόγω κλίμακας), παρατηρείται ότι συμπίπτουν με τους μηχανισμούς των διαγραμμάτων του DRS. Επίσης φαίνεται ότι για τα τρία δοκίμια έχουμε σχεδόν πανομοιότυπα διαγράμματα. Τέλος,

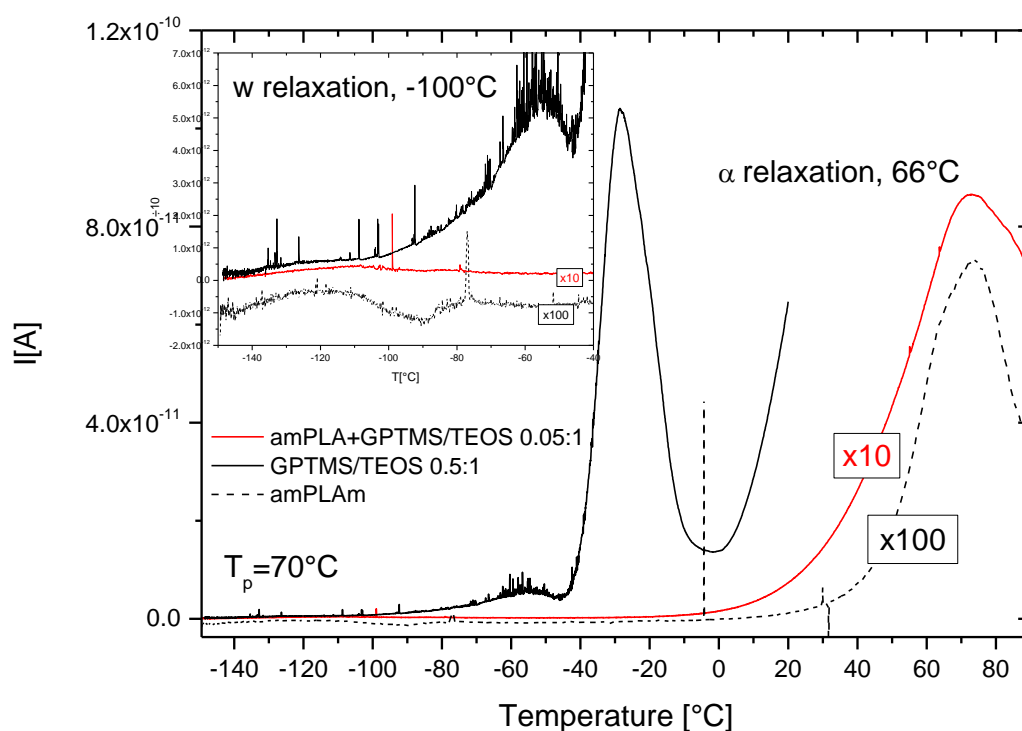
δεδομένου ότι συμφωνούν οι μετρήσεις της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που υπολογίζεται από τη θερμιδομετρία (Πίνακας 7) με τη διηλεκτρική υαλώδη μετάβαση που προκύπτει από τις καμπύλες που παριστάνουν το μηχανισμό α PLA, επιβεβαιώνεται η σχέση του με την υαλώδη μετάπτωση.



Σχήμα 29: Διάγραμμα Arrhenius για τα pPLAm, amPLAm και amPLAm+TEOS.

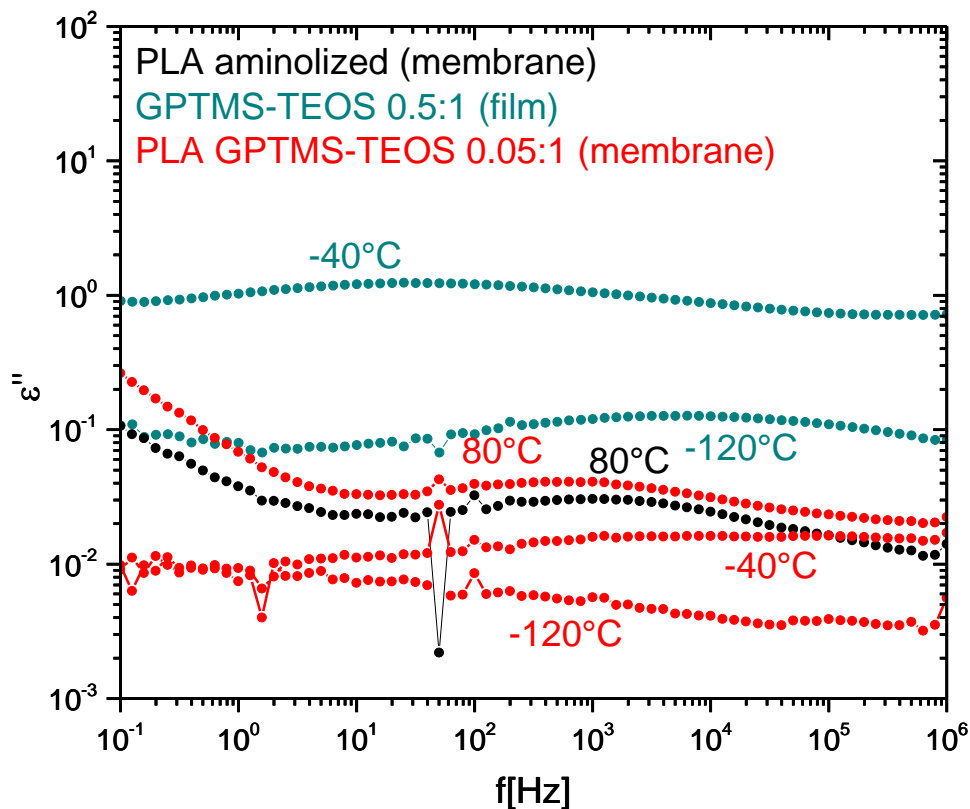
amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1

Στο Σχήμα 30 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm. Στο υπο εξέταση δοκίμιο φαίνονται δυο μηχανισμοί χαλάρωσης, ο αPLA και ο w-rel. Στο υπό μελέτη δοκίμιο έγινε επιπλέον μέτρηση για θερμοκρασία πόλωσης 20°C και επιβεβαιώθηκαν οι σημειωμένοι μηχανισμοί ως διπολικοί. Η θέση του μηχανισμού α του PLA στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAm δε μπορεί να συγκριθεί με τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης γιατί δεν υπάρχει καταγραφή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (αυτό συμβαίνει γιατί κατά την πρώτη σάρωση η υαλώδης μετάβαση καταγράφεται ως συνιστώσα μιας δομημένης κορυφής, πιθανώς λόγω νερού ή/και διαλύτη, μια εκτίμηση «με το μάτι» δίνει αρκετά ακριβή προσέγγιση της αναμενόμενης Tg).



Σχήμα 30: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

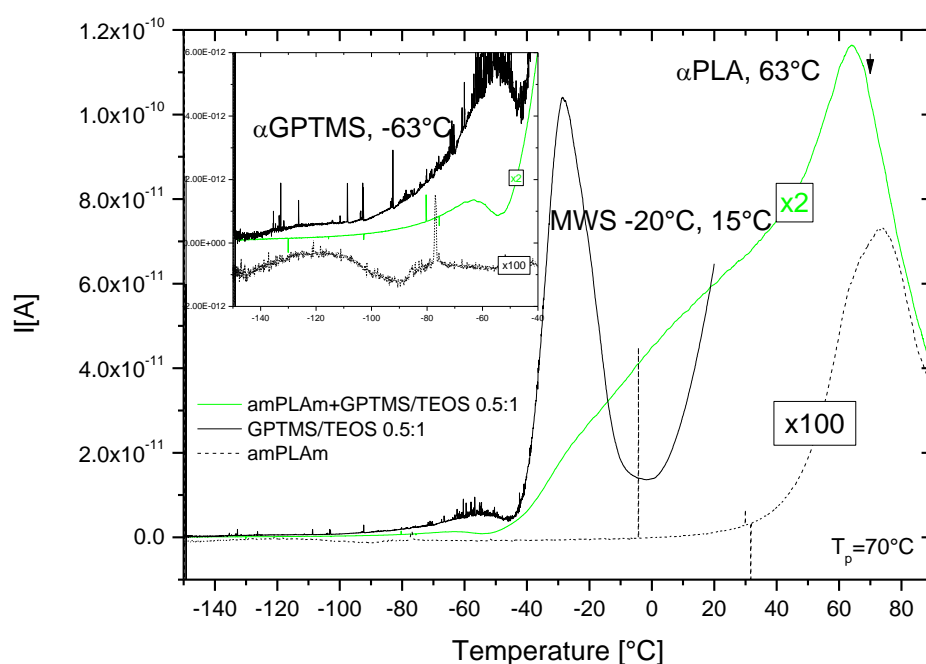
Στο Σχήμα 31 συγκρίνονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1. Ο αPLA φαίνεται να έχει ίδια κλίμακα χρόνου και ελάχιστα μεγαλύτερη ένταση στη σύνθετη μεμβράνη από ότι στην αμινολυμένη μεμβράνη. Στη θερμοκρασία των -40°C παρατηρείται μια πολύ ευρεία κορυφή στο σύνθετο δοκίμιο που πιθανώς προκαλείται από αλληλοεπικάλυψη των βPLA και w-rel μηχανισμών. Ο βGPTMS μηχανισμός δεν καταγράφεται στο σύνθετο δοκίμιο.



Σχήμα 31: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1 για θερμοκρασίες 80°C , -40°C και -120°C .

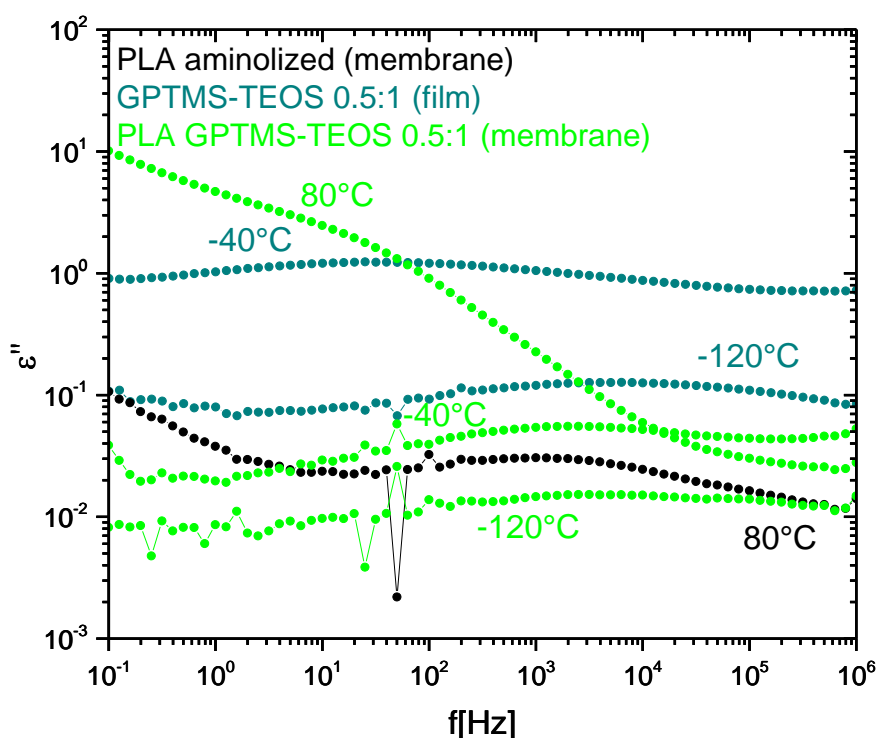
amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1

Στο Σχήμα 32 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C, και τα διαγράμματα των GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm για λόγους σύγκρισης. Στο σύνθετο δοκίμιο φαίνονται οι μηχανισμοί αPLA και αGPTMS, καθώς και ένας δομημένος μηχανισμός MWS. Έγιναν και μετρήσεις με πόλωση στους 20°C και 60°C. Η θέση του α μηχανισμού του PLA στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAm δε συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (αυτό συμβαίνει γιατί κατά την πρώτη σάρωση η υαλώδης μετάβαση καταγράφεται ως διευρυμένη κορυφή και πιθανώς προκύπτει υπολογιστικό σφάλμα κατά τον υπολογισμό της θερμοκρασίας με την μέθοδο μέσου ύψους). Η θέση του α μηχανισμού του GPTMS στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το GPTMS/TEOS 0.5:1 συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατά την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7) (στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία).



Σχήμα 32: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

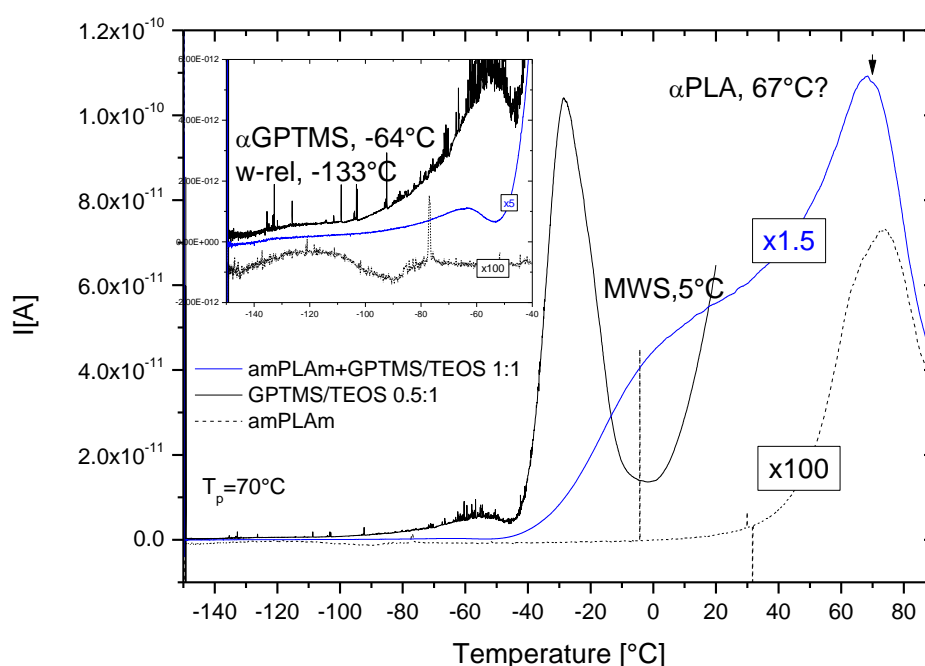
Στο Σχήμα 33 συγκρίνονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1. Ο MWS καταγράφεται στους 80°C ως υπέρθεση με την αγωγιμότητα που ουσιαστικά τον καλύπτει. Στη θερμοκρασία των -40°C παρατηρείται ο αGPTMS ο οποίος εμφανίζεται να έχει αρκετά μικρότερο χρόνο αποκατάστασης στο σύνθετο υλικό αλλά μειωμένη ένταση. Πιθανώς συνεισφέρουν και οι βPLA/w-rel. Τέλος, ο βGPTMS μηχανισμός καταγράφεται στους -120°C στο σύνθετο υλικό έχοντας την ίδια κλίμακα χρόνου αλλά χαμηλότερη ένταση σε σχέση με τη συνιστώσα από την οποία συντέθηκε.



Σχήμα 33: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασίες 80°C, -40°C και -120°C.

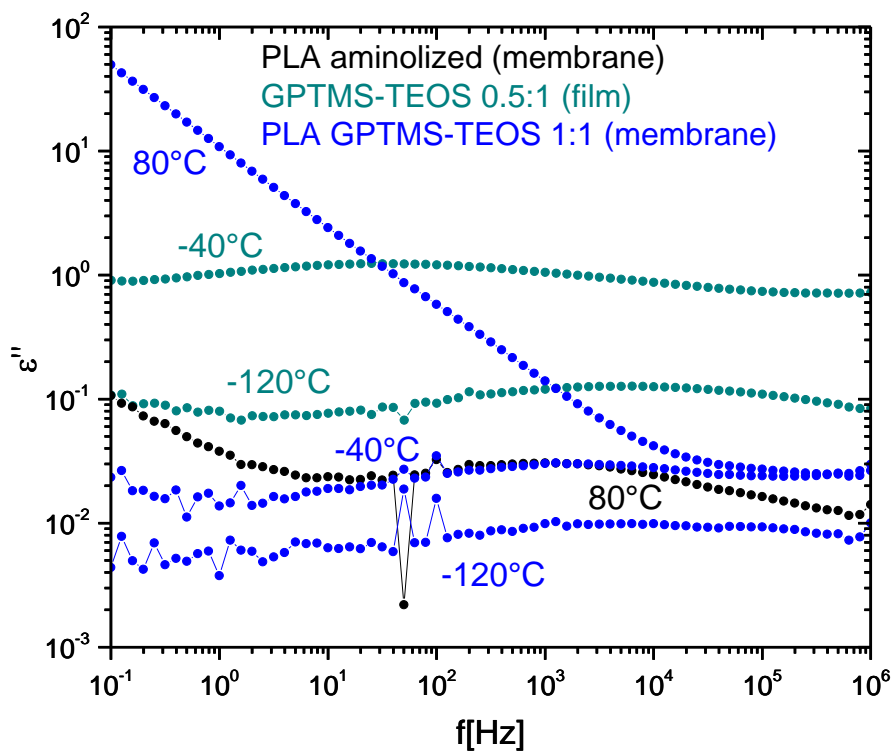
amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1

Στο Σχήμα 34 παρουσιάζονται το διάγραμμα του θερμορεύματος συναρτήσει της θερμοκρασίας για το δοκίμιο amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C, και τα διαγράμματα των δοκιμών GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm. Φαίνονται (σύμφωνα με τα προηγούμενα δοκίμια καθώς δεν υπάρχουν επιπλέον μετρήσεις) οι μηχανισμοί αPLA και αGPTMS, w-rel καθώς και ο μηχανισμός MWS. Η θέση του α μηχανισμού του PLA στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το amPLAm δε συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατα την πρώτη σάρωση (αυτό συμβαίνει γιατί κατά την πρώτη σάρωση η υαλώδης μετάβαση καταγράφεται ως διευρυμένη κορυφή και πιθανώς προκύπτει υπολογιστικό σφάλμα κατά τον υπολογισμό της θερμοκρασίας με την μέθοδο μέσου ύψους). Η θέση του α μηχανισμού του GPTMS στο σύνθετο δοκίμιο σε σχέση με το GPTMS/TEOS 0.5:1 συμφωνεί με τη συμπεριφορά της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης που παρατηρήθηκε με την τεχνική DSC κατα την πρώτη σάρωση (Πίνακας 7) (στο σύνθετο δοκίμιο ο μηχανισμός και η υαλώδης μετάβαση παρατηρούνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία).



Σχήμα 34: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Στο Σχήμα 35 συγκρίνονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1. Ο αPLA δε φαίνεται να καταγράφεται στο συγκεκριμένο σύνθετο δοκίμιο. Ο αGPTMS καταγράφεται στους -40°C με μικρότερο χρόνο αποκατάστασης στο σύνθετο υλικό αλλά μειωμένος σε ένταση. Πιθανώς συνεισφέρουν και οι βPLA/w-rel. Ο μηχανισμός βGPTMS καταγράφεται στους -120°C να έχει την ίδια κλίμακα χρόνου αλλά χαμηλότερη ένταση.

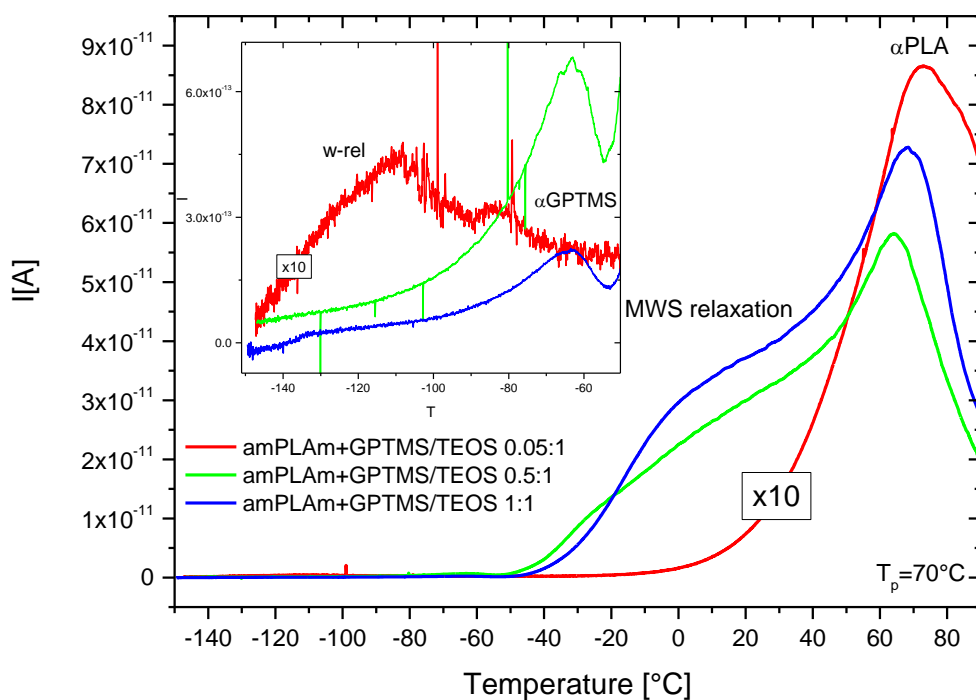


Σχήμα 35: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασίες 80°C, -40°C και -120°C.

Σύγκριση Σύνθετων Μεμβρανών

Στα Σχήματα 36 και 37 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των τεχνικών TSDC και DRS αντίστοιχα, για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1.

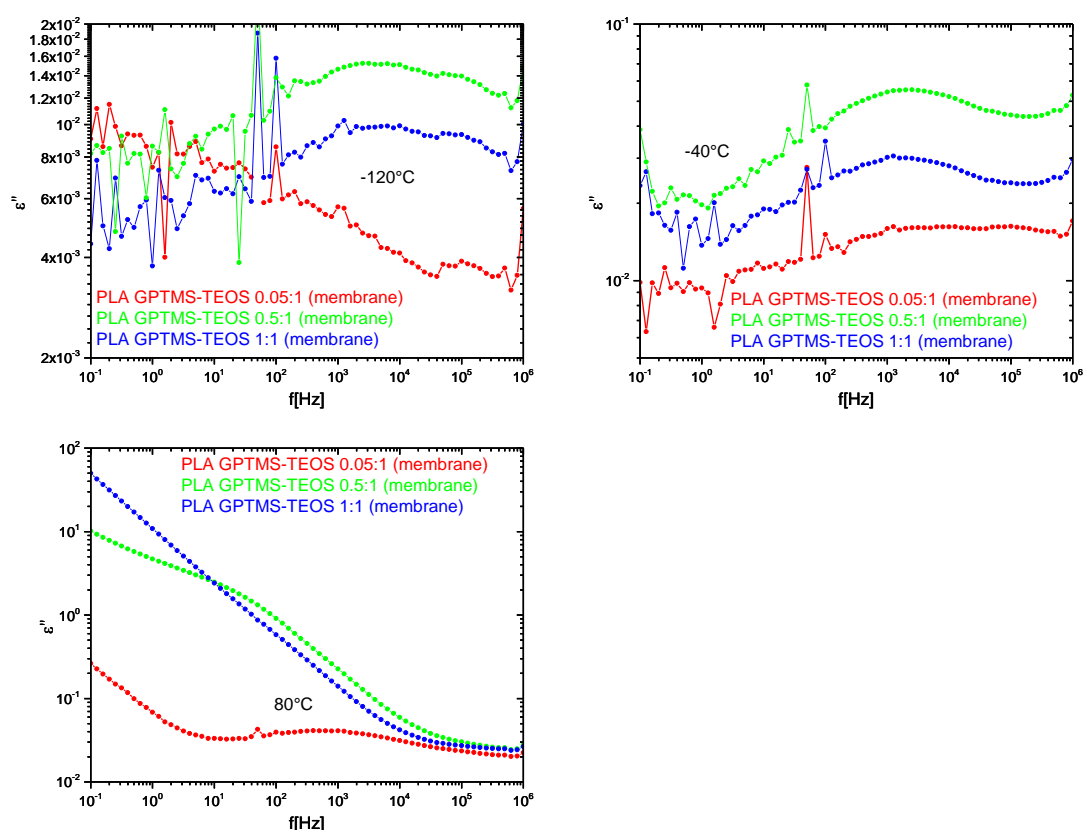
Στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τις σύνθετες μεμβράνες. Δεν παρατηρείται συστηματική συμπεριφορά στο μηχανισμό α του PLA. Ο μηχανισμός α του GPTMS δεν καταγράφεται στο δοκίμιο 0.05:1 αλλά καταγράφεται στα άλλα δύο. Για τις μεμβράνες αναλογιών 0.5:1 και 1:1 παρατηρείται ένας μηχανισμός MWS με συστηματική αύξηση της έντασης του όσο αυξάνεται η αναλογία του εγκλείσματος. Τέλος, οι θέσεις του α GPTMS συνάδουν με την ανάλυση των δεδομένων της τεχνικής DSC (Πίνακας 7), ενώ για τον α PLA δεν έχουμε αξιοποιήσιμα δεδομένα DSC.



Σχήμα 36: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσεως της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται τα φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσεως της συχνότητας για τους 80°C, -40°C και -120°C. Παρατηρείται στους -120°C ο

βGPTMS για τις μεμβράνες αναλογιών 0.5:1 και 1:1. Στους -40°C παρατηρείται ο αGPTMS και στα τρία δοκίμια, ενώ άξιο αναφοράς είναι ότι η μεμβράνη αναλογίας 0.05:1 εμφανίζει έντονη συνεισφορά από το μηχανισμό w-rel με τον οποίο αλληλοεπικαλύπτονται. Τέλος, στους 80°C παρατηρείται για τη μεμβράνη αναλογίας 0.05:1 ο αPLA, για τη μεμβράνη αναλογίας 0.5:1 ένας μηχανισμός MWS που καλύπτεται από έντονη αγωγιμότητα, και η μεμβράνη αναλογίας 1:1 παρουσιάζει μόνο αγωγιμότητα και μία μικρή συνεισφορά πόλωσης αλλά δε σχηματίζεται καθαρά κορυφή όπως στο δοκίμιο αναλογίας 0.5:1.

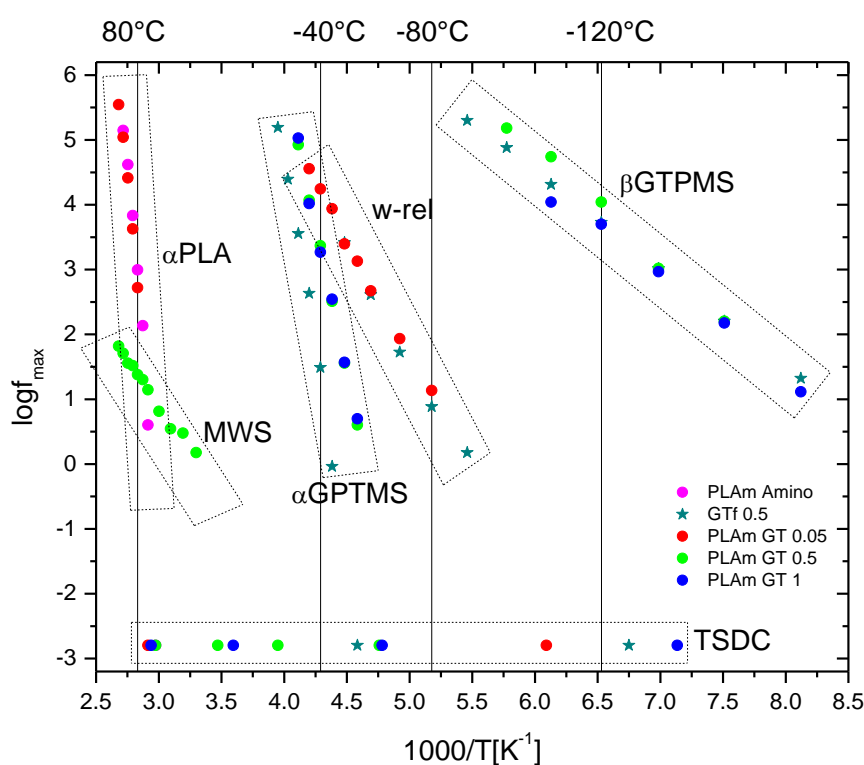


Σχήμα 37: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας στους α) -120°C , β) -40°C και γ) 80°C για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1.

Το παράδοξο που παρατηρείται στο Σχήμα 37 είναι ότι η ένταση των μηχανισμών του GPTMS είναι μεγαλύτερης έντασης στη μεμβράνη αναλογίας 0.5:1 και όχι στην 1:1. Αυτό οφείλεται στις διαφορετικές δομές που δύναται να σχηματίσει το GPTMS συνδεδεμένο με το

TEOS και στις διαφορετικές και άγνωστες ποσότητες του GTPMS που περιέχεται στα δοκίμια.

Στο Σχήμα 38 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1. Παρατηρείται ότι οι αPLA και αGPTMS παρουσιάζουν συμπεριφορά VTFH. Ο διηλεκτρικός υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης συμπίπτει με τη θερμοκρασία που εξάγεται από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής DSC (Πίνακας 7). Εδώ φαίνεται καθαρά ο εντονότερος χαρακτήρας PLA της μεμβράνης αναλογίας 0.05:1, και ο χαρακτήρας GPTMS των μεμβρανών αναλογιών 0.5:1 και 1:1.



Σχήμα 38: Διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια amPLAm, GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.05:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAm+GPTMS/TEOS 1:1.

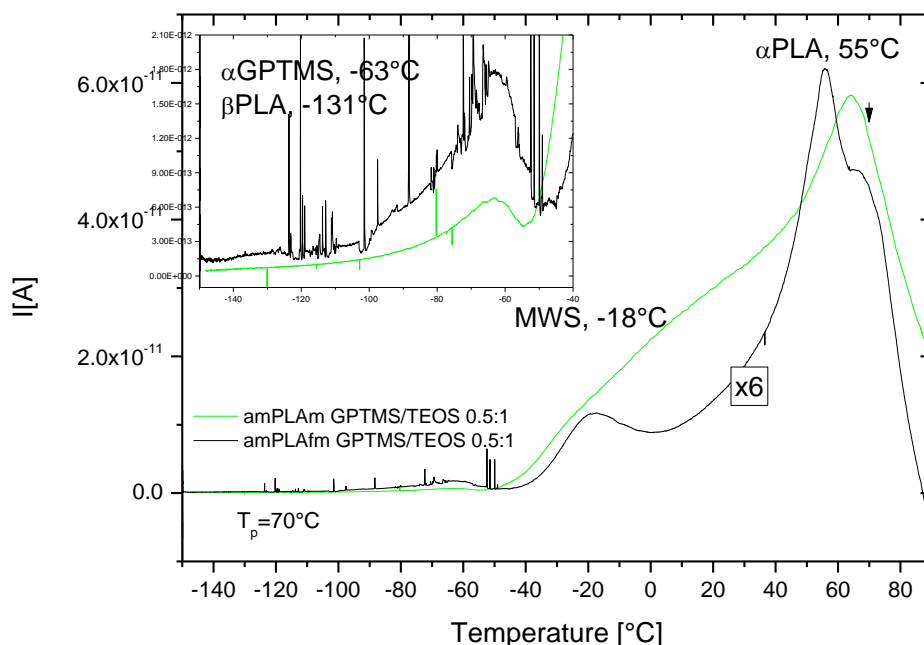
Μία γενικότερη σύγκριση μεταξύ υμενίων και μεμβρανών κρίνεται άσκοπη καθώς παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικό χαρακτήρα λόγω μεθόδου κατασκευής και κατά συνέπεια δομής και περιεκτικότητας σε GPTMS.

Αμινολυμένο υμένιο PLA + GPTMS/TEOS 0.5:1 (Παρασκευασμένο από εμάς)

Ειδικής μνείας χρήζει το υμένιο που παρασκευάστηκε από τη σύνθετη μεμβράνη αναλογίας 0.5:1 μέσω θέρμανσης στους 150 °C επί μια ώρα πάνω σε μία πλάκα θέρμανσης σε συνδυασμό με άσκηση πίεσης με την τοποθέτηση ενός βάρους πάνω της.

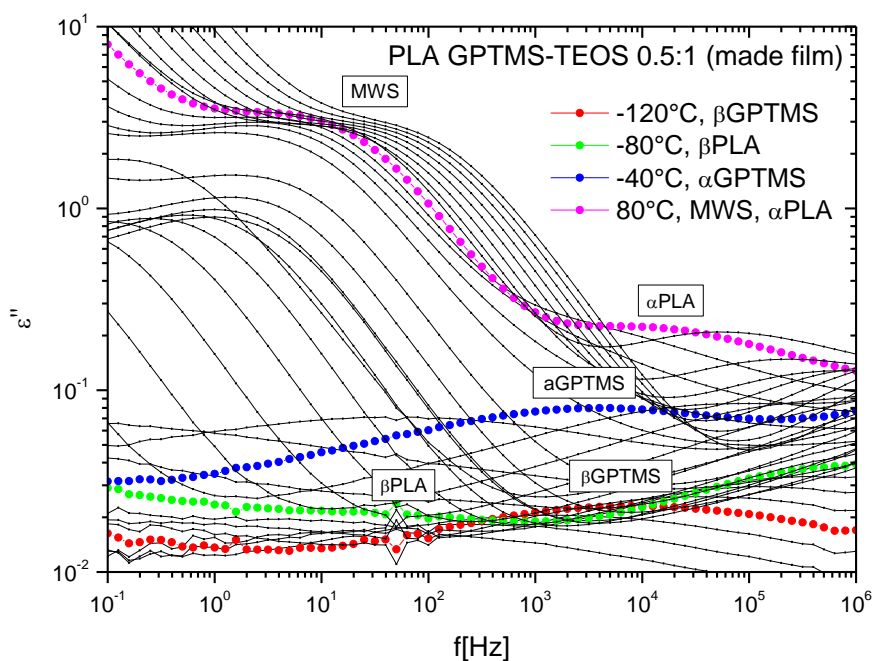
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτού του δοκιμίου παρουσιάζονται παρακάτω.

Στο Σχήμα 39 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των θερμορευμάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C. Εξετάστηκε και πόλωση στους 80°C και 90°C. Φαίνονται οι μηχανισμοί αPLA και αGPTMS, καθώς και ένας μηχανισμός MWS που χάνει τη δομή του με την κατεργασία. Βλέπουμε ότι η θέση του αGPTMS δε μεταβάλεται ενώ η θέση του αPLA κατεβαίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σύγκριση με τη θερμική ανάλυση συμφωνεί ως προς τη συμπεριφορά με τον αPLA αλλά όχι με τον αGPTMS. Πιθανώς πρόκειται για υπολογιστικό σφάλμα της T_g από το θερμοδιάγραμμα του παρασκευασμένου από εμάς δοκιμίου λόγω διευρυμένου βήματος.



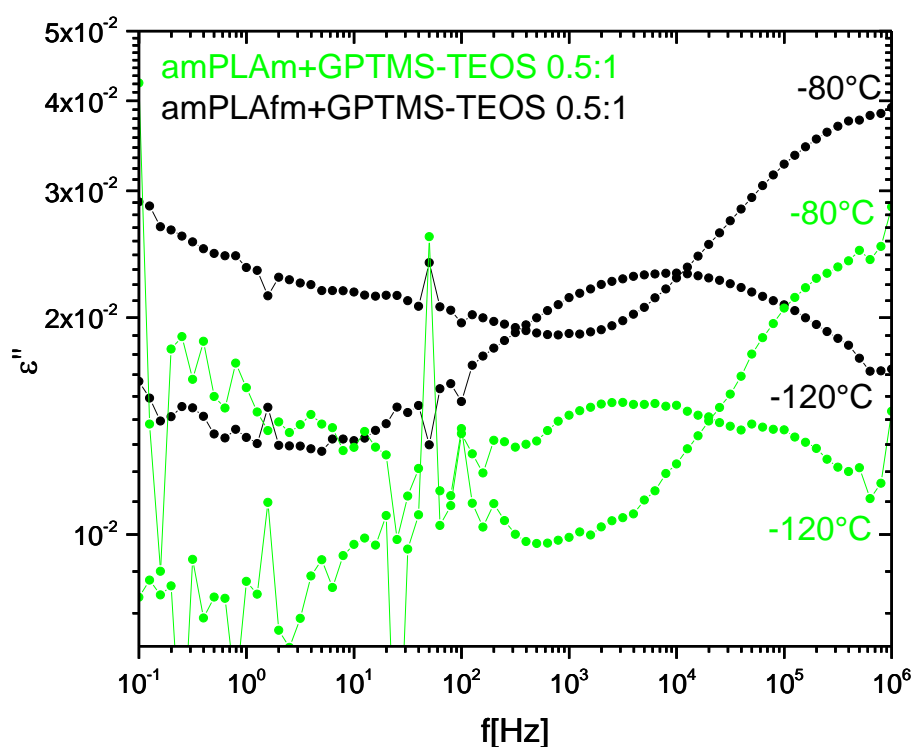
Σχήμα 39: Θερμορεύματα αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασία πόλωσης 70°C.

Στο Σχήμα 40 αναπαριστάται η σχέση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ'' , συναρτήσει της συχνότητας για όλο το φάσμα θερμοκρασιών. Επιλέχθηκαν να τονιστούν οι θερμοκρασίες 80 °C, -40 °C, -80 °C και -120 °C επειδή σε αυτές παρατηρούνται ευκρινώς οι μηχανισμοί χαλάρωσης. Παρατηρείται στο σχήμα ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, η τιμή της συχνότητας που αντιστοιχεί στην κορυφή της κάθε καμπύλης αυξάνεται. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι φαίνονται πέντε μηχανισμοί στο συγκεκριμένο δοκίμιο (οι β GPTMS, β PLA, α GPTMS, α PLA και MWS), πλήθος το οποίο είναι το μεγαλύτερο που εμφανίζεται σε ένα δοκίμιο.

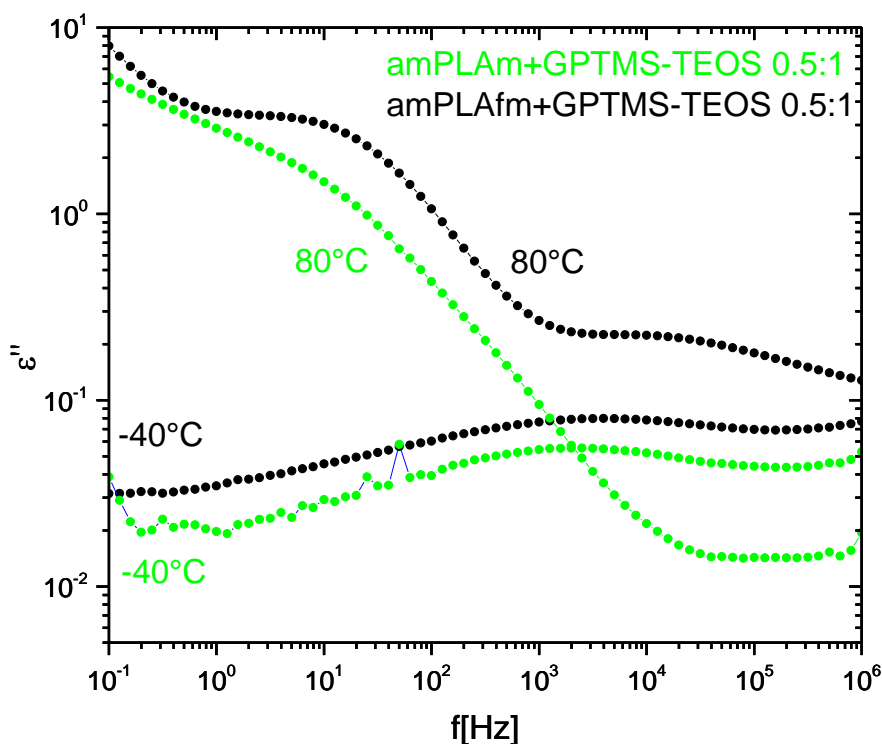


Σχήμα 40: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για το amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1.

Στα Σχήματα 41 και 42 παρουσιάζεται μία σύγκριση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας μεταξύ του amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και της μεμβράνης από την οποία παρασκευάστηκε, για τις ενδεικτικές θερμοκρασίες 80 °C, -40 °C, -80°C και -120°C. Καταγράφονται και στα δύο δοκίμια οι μηχανισμοί του GPTMS, ο βGPTMS στους -120°C και ο αGPTMS στους -40°C αντίστοιχα, με ίδιους χρόνους αποκατάστασης και για τα δύο δοκίμια, καθώς και ένας MWS στους 80 °C. Οι μηχανισμοί του PLA είναι πολύ μικρής έντασης και διακρίνονται καθαρά μόνο μετά την κατεργασία, ο α στους 80°C και ο β στους -80°C αντίστοιχα.



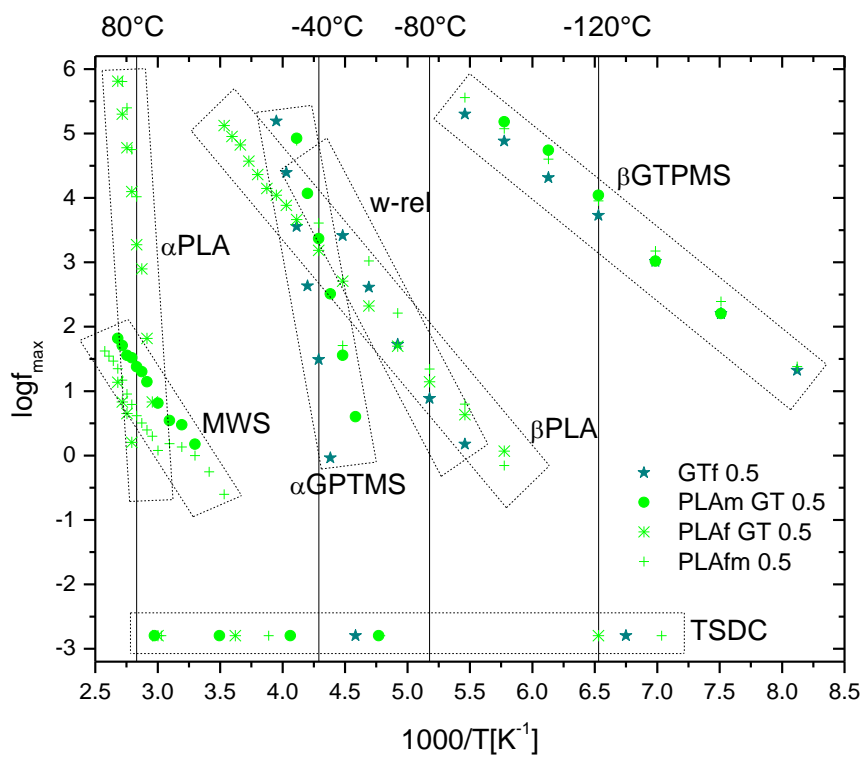
Σχήμα 41: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια $\text{amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1}$ και $\text{amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1}$ για θερμοκρασίες -80°C και -120°C .



Σχήμα 42: Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας για τα δοκίμια amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1 για θερμοκρασίες 80°C και -40°C.

Συνοπτικά, όπως φαίνεται για το φτιαγμένο από εμάς υμένιο, στις υψηλές θερμοκρασίες διακρίνεται καθαρά ο αPLA και ο μηχανισμός MWS ενώ ο βPLA είναι εξαιρετικά χαμηλής έντασης. Οι αGPTMS και βGPTMS είναι επίσης ευδιάκριτοι. Αυτό το δοκίμιο λοιπόν, είναι ουσιαστικά το μοναδικό που παρουσιάζει μια πλήρη εικόνα όλων των μηχανισμών. Αυτό συμβαίνει πιθανώς γιατί επηρεάζεται άρδην η πορωσιμότητα και η κρυσταλλικότητα του καθώς τήκεται και καταρρέει δομικά για να γίνει υμένιο κατά την διαδικασία που ακολουθούμε. Αυτό οδηγεί σε δύο πολύ πιο διακριτές φάσεις στο υλικό και κατά συνέπεια παρουσιάζονται όλα τα σήματα στη διηλεκτρική μελέτη μας.

Στο Σχήμα 43 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1. Παρατηρείται ότι ενώ το υμένιο παρουσιάζει τους μηχανισμούς του PLA και η μεμβράνη τους μηχανισμούς του GPTMS/TEOS film, ενώ το παρασκευασμένο απο εμάς υμένιο παρουσιάζει και τους πέντε επιμέρους μηχανισμούς. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο ότι αλλάξαμε τη δομή, την κρυσταλλικότητα, και πιθανώς και την κατανομή των φάσεων του υλικού με τη διαδικασία που ακολουθήσαμε και έτσι η φάση του PLA έχει πλέον τη δυνατότητα να παράγει αρκετά δυνατό σήμα ώστε να καταγραφούν και οι μηχανισμοί του PLA με την τεχνική DRS.



Σχήμα 43: Διάγραμμα Arrhenius για τα δοκίμια GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAm+GPTMS/TEOS 0.5:1, amPLAf+GPTMS/TEOS 0.5:1 και amPLAfm+GPTMS/TEOS 0.5:1.

Κεφάλαιο 3: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν υβριδικά υλικά παρασκευασμένα από αμινολυμένο πολυγαλακτικό οξύ (PLA) ενισχυμένα με τετρα-αιθυλο-ορθο-πυριτία (TEOS) και γλυκιδ-οξυ-προπυλ-τριμεθ-οξυλάνη (GPTMS). Τα υλικά μελετήθηκαν σε τρεις διαφορετικές αναλογίες GPTMS/TEOS: 0.05:1, 0.5:1 και 1:1, και σε δύο διαφορετικές μορφολογίες: υμενίου και μεμβράνης. Τα σύνθετα δοκίμια συγκρίθηκαν με τις αντίστοιχες απλές συνιστώσες εξ ων συνετέθησαν καθώς και μεταξύ τους.

Η τεχνική DSC χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των θερμικών μεταβάσεων στα υπό μελέτη συστήματα όπως αυτά παραλήφθησαν (πρώτη θέρμανση) και μετά από τη θέρμανσή τους σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τη θερμοκρασία τήξης (δεύτερη θέρμανση). Παρατηρήθηκαν τόσο οι θερμικές μεταβάσεις του PLA (υαλώδης μετάβαση, τήξη/κρυστάλλωση) όσο και αυτές του GPTMS (υαλώδης μετάβαση). Η υαλώδης μετάβαση και η τήξη του PLA παρατηρούνται σε όλα τα συστήματα, ενώ η υαλώδης μετάβαση του GPTMS παρατηρείται μόνο στις μεμβράνες με αναλογίες GPTMS/TEOS 0.5:1 και 1:1. Κατά την πρώτη θέρμανση των μεμβρανών η ποιότητα του βήματος της υαλώδους μετάβασης του PLA δεν επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπεραμάτων. Κατά τη δεύτερη θέρμανση παρατηρείται ότι στις σύνθετες μεμβράνες η υαλώδης μετάβαση του PLA είναι μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη καθαρή συνιστώσα χωρίς ωστόσο να παρουσιάζει συστηματική μεταβολή με την αναλογία GPTMS/TEOS. Για τα υμένια δεν παρατηρήθηκε συστηματική μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του PLA με την προσθήκη των εγκλεισμάτων ή την αναλογία GPTMS/TEOS. Το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PLA στις σύνθετες μεμβράνες, το οποίο καταγράφηκε κατά την πρώτη θέρμανση, είναι συγκρίσιμο με αυτό της αντίστοιχης καθαρής συνιστώσας με εξαίρεση το δοκίμιο με αναλογία GPTMS/TEOS 0.05:1. Κατά την ψύξη των δοκιμίων μετά την τήξη τους δεν παρατηρείται κρυστάλλωση σε κανένα από τα δοκίμια. Καταγράφεται κρυστάλλωση μόνο κατά τη θέρμανση. Στις μεμβράνες η ψυχρή κρυστάλλωση παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και αυξάνεται σε ένταση με αύξηση της αναλογίας GPTMS/TEOS από 1% στην καθαρή συνιστώσα στο 9% για το μέγιστο ποσοστό GPTMS. Στα υμένια δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ποσοστού κρυσταλλικότητας γιατί δεν έχουμε την πληροφορία του ποσοστού του PLA στα δοκίμια. Όμοια με τις μεμβράνες στα υμένια παρατηρείται ψυχρή κρυστάλλωση πολύ μικρότερης έντασης σε σχέση με τις αντίστοιχες μεμβράνες. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι στην περίπτωση των μεμβρανών η προσθήκη των εγκλεισμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ευκαμψίας του PLA, ενώ

στα υμένια η επίδραση είναι λιγότερο σημαντική. Η υαλώδης μετάβαση του GPTMS παρατηρείται μόνο στις μεμβράνες για αναλογίες GPTMS/TEOS 0.5:1 και 1:1, υποδεικνύοντας τη δημιουργία ξεχωριστής φάσης στα δοκίμια αυτά. Παρατηρείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αντίστοιχη της καθαρής συνιστώσας, και μάλιστα συστηματικά χαμηλότερες όσο αυξάνεται η αναλογία GPTMS/TEOS. Η ίδια συμπεριφορά ακολουθείται τόσο στην πρώτη όσο και στη δεύτερη θέρμανση.

Η μοριακή κινητικότητα μελετήθηκε με τις τεχνικές DRS και TSDC. Ο μηχανισμός α του PLA που σχετίζεται με την υαλώδη του μετάβαση καταγράφεται με την τεχνική DRS μόνο για τη μεμβράνη αναλογίας 0.05:1. Με την τεχνική TSDC ο μηχανισμός καταγράφεται και στις τρεις σύνθετες μεμβράνες, σε θερμοκρασίες συγκρίσιμες με την αντίστοιχη της καθαρής συνιστώσας. Στα υμένια ο μηχανισμός α του PLA παρατηρείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες από τον αντίστοιχο της καθαρής συνιστώσας και με τις δύο τεχνικές. Όσον αφορά την υαλώδη μετάβαση του GPTMS, παρατηρείται μόνο στις μεμβράνες αναλογιών 0.5:1 και 1:1, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αντίστοιχη της καθαρής συνιστώσας, και μάλιστα συστηματικά χαμηλότερα όσο αυξάνεται η αναλογία GPTMS/TEOS. Στα υμένια δεν καταγράφεται.

Η υαλώδης μετάβαση του PLA καταγράφεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όσο αυξάνεται η αναλογία GPTMS/TEOS στα δοκίμια. Το φαινόμενο αυτό ακολουθεί και ο μηχανισμός α του PLA. Για τις μεμβράνες η συμπεριφορά αυτή είναι πιο έντονη από ότι στα υμένια, και πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι μεμβράνες, λόγω μεγαλύτερης επιφάνειας κατ' επέκταση της πορωσιμότητας που έχουν, καταλήγουν να έχουν περισσότερο GPTMS κατ' απόλυτη τιμή από ότι τα υμένια. Η υαλώδης μετάβαση του GPTMS παρατηρείται για τις μεμβράνες αναλογίας 0.5:1 και 1:1, χαμηλότερα από την καθαρή συνιστώσα αλλά όχι συστηματικά. Οι δευτερεύοντες μηχανισμοί του PLA και του GPTMS δεν επηρεάζονται ούτε από τη μορφολογία, ούτε από την αναλογία εγκλεισμάτων, το οποίο είναι αναμενόμενο δεδομένου ότι είναι τοπικής φύσεως. Τέλος, η καταγραφή μηχανισμών MWS στα δοκίμια αναλογιών 0.5:1 και 1:1, ανεξαρτήτως μορφολογίας, δηλώνει ετερογένεια στα συστήματα αυτά και ύπαρξη διακριτών φάσεων μεταξύ των συνιστωσών τους. Τελικά, σύμφωνα με την παρούσα μελέτη (η οποία δίνει σαφείς ενδείξεις) αλλά και τη μελέτη (29), συμπεραίνεται ότι το GPTMS που προστέθηκε στο υλικό πιθανώς συνδέεται τόσο με τις ελεύθερες αμινομάδες του PLA όσο και με την πυριτία, λειτουργώντας ως γέφυρα μεταξύ των δύο συνιστωσών.

Βιβλιογραφία

1. Södergård A, Stolt M. Industrial Production of High Molecular Weight Poly(Lactic Acid). *Poly(Lactic Acid)*: John Wiley & Sons, Inc.; 2010. p. 27-41.
2. Madhavan Nampoothiri K, Nair NR, John RP. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*. 2010;101(22):8493-501.
3. Izal I, Aranda P, Sanz-Ramos P, Ripalda P, Mora G, Granero-Molto F, et al. Culture of human bone marrow-derived mesenchymal stem cells on of poly(L-lactic acid) scaffolds: potential application for the tissue engineering of cartilage. *Knee surgery, sports traumatology, arthroscopy : official journal of the ESSKA*. 2013;21(8):1737-50.
4. Kulkarni RK, Pani KC, Neuman C, Leonard F. Polylactic acid for surgical implants. *Archives of surgery*. 1966;93(5):839-43.
5. Cutright DE, Hunsuck EE. Tissue reaction to the biodegradable polylactic acid suture. *Oral surgery, oral medicine, and oral pathology*. 1971;31(1):134-9.
6. Hunsuck EE. A modified intraoral sagittal splitting technic for correction of mandibular prognathism. *Journal of oral surgery*. 1968;26(4):250-3.
7. Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*. 2000;21(23):2335-46.
8. Ueda H, Tabata Y. Polyhydroxyalkanoate derivatives in current clinical applications and trials. *Advanced drug delivery reviews*. 2003;55(4):501-18.
9. Yaszemski MJ, Payne RG, Hayes WC, Langer R, Mikos AG. Evolution of bone transplantation: molecular, cellular and tissue strategies to engineer human bone. *Biomaterials*. 1996;17(2):175-85.
10. Yoshino N, Takai S, Watanabe Y, Kamata K, Hirasawa Y. Delayed aseptic swelling after fixation of talar neck fracture with a biodegradable poly-L-lactide rod: case reports. *Foot & ankle international*. 1998;19(9):634-7.
11. Sukanuma J, Alexander H. Biological response of intramedullary bone to poly-L-lactic acid. *Journal of Applied Biomaterials*. 1993;4(1):13-27.
12. Schiller C, Rasche C, Wehmoller M, Beckmann F, Eufinger H, Epple M, et al. Geometrically structured implants for cranial reconstruction made of biodegradable polyesters and calcium phosphate/calcium carbonate. *Biomaterials*. 2004;25(7-8):1239-47.
13. Eufinger H, Rasche C, Lehmbrock J, Wehmoller M, Weihe S, Schmitz I, et al. Performance of functionally graded implants of polylactides and calcium phosphate/calcium carbonate in an ovine model for computer assisted craniectomy and cranioplasty. *Biomaterials*. 2007;28(3):475-85.
14. Croll TI, O'Connor AJ, Stevens GW, Cooper-White JJ. Controllable surface modification of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) by hydrolysis or aminolysis I: physical, chemical, and theoretical aspects. *Biomacromolecules*. 2004;5(2):463-73.
15. Ikada Y, Tsuji H. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communications*. 2000;21(3):117-32.
16. Jain RA. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. *Biomaterials*. 2000;21(23):2475-90.
17. Jiao YP, Cui FZ. Surface modification of polyester biomaterials for tissue engineering. *Biomedical materials*. 2007;2(4):R24-37.
18. Zhu Y, Mao Z, Gao C. Aminolysis-based surface modification of polyesters for biomedical applications. *RSC Advances*. 2013;3(8):2509-19.
19. Yu L, Dean K, Li L. Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*. 2006;31(6):576-602.

20. Rezwan K, Chen QZ, Blaker JJ, Boccaccini AR. Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2006;27(18):3413-31.
21. Wei G, Ma PX. Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*. 2004;25(19):4749-57.
22. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Polylactide-Layered Silicate Nanocomposite: A Novel Biodegradable Material. *Nano Letters*. 2002;2(10):1093-6.
23. Wu C-S, Liao H-T. Study on the preparation and characterization of biodegradable polylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites. *Polymer*. 2007;48(15):4449-58.
24. Verrier S, Blaker JJ, Maquet V, Hench LL, Boccaccini AR. PDLLA/Bioglass composites for soft-tissue and hard-tissue engineering: an in vitro cell biology assessment. *Biomaterials*. 2004;25(15):3013-21.
25. Papageorgiou GZ, Achilias DS, Nanaki S, Beslikas T, Bikiaris D. PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization. *Thermochimica Acta*. 2010;511(1-2):129-39.
26. Fukushima K, Tabuani D, Abbate C, Arena M, Rizzarelli P. Preparation, characterization and biodegradation of biopolymer nanocomposites based on fumed silica. *European Polymer Journal*. 2011;47(2):139-52.
27. Demirdogen B, Bonilla CE, Trujillo S, Perilla JE, Elcin AE, Elcin YM, et al. Silica coating of the pore walls of a microporous polycaprolactone membrane to be used in bone tissue engineering. *Journal of biomedical materials research Part A*. 2013.
28. Pandis C, Madeira S, Matos J, Kyritsis A, Mano JF, Ribelles JL. Chitosan-silica hybrid porous membranes. *Materials science & engineering C, Materials for biological applications*. 2014;42:553-61.
29. Pandis C, Trujillo S, Matos J, Madeira S, Rodenas-Rochina J, Kriptomou S, et al. Porous polylactic acid-silica hybrids: preparation, characterization, and study of mesenchymal stem cell osteogenic differentiation. *Macromolecular bioscience*. 2015;15(2):262-74.
30. ChemicalBook---Chemical Search Engine 2015 [cited 2015 25/08/2015]. Available from: <http://www.chemicalbook.com>.
31. Ραυτόπουλος Κ. Μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά. Athens: NTUA; 2011.
32. Λογκάκης Ε. Σύνθεση νανο-πολυμερικών υλικών και οι ηλεκτρικές και θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Athens: NTUA; 2009.
33. Κλώνος Π. Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων. Athens: NTUA; 2009.
34. Μαρουλάς Π. Μελέτη σχέσης δομής - ιδιοτήτων σε νανοδομημένα πολυμερικά υλικά προηγμένων τεχνολογιών. Athens: NTUA; 2005.
35. Ho MH, Kuo PY, Hsieh HJ, Hsien TY, Hou LT, Lai JY, et al. Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials*. 2004;25(1):129-38.
36. Siemann U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials. Progress in Colloid and Polymer Science*. 130: Springer Berlin Heidelberg; 2005. p. 1-14.
37. Gong Y, Zhu Y, Liu Y, Ma Z, Gao C, Shen J. Layer-by-layer assembly of chondroitin sulfate and collagen on aminolyzed poly(L-lactic acid) porous scaffolds to enhance their chondrogenesis. *Acta biomaterialia*. 2007;3(5):677-85.
38. Pandis C, Matos J, Madeira S, Kriptomou S, Kyritsis A, Mano J, et al., editors. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid) / silica hybrids. 25th European Conference on Biomaterials, ESB; Madrid, Spain, 8-12 September 2013 (poster presentation).

39. Mano JF, Gómez Ribelles JL, Alves NM, Salmerón Sanchez M. Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity. *Polymer*. 2005;46(19):8258-65.
40. Wang Y, Gómez Ribelles JL, Salmerón Sánchez M, Mano JF. Morphological Contributions to Glass Transition in Poly(l-lactic acid). *Macromolecules*. 2005;38(11):4712-8.