



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥ(N- (ΒΙΝΥΛΟΚΑΠΡΟΛΑΚΤΑΜΗΣ)) (PVCL)

ΚΑΤΣΑΡΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

A.M ge14108

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΟΛΥ(N- (ΒΙΝΥΛΟΚΑΠΡΟΛΑΚΤΑΜΗΣ)) (PVCL)

ΚΑΤΣΑΡΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ

A.M ge14108

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ: Α. ΚΥΡΙΤΗΣ Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Α.ΓΕΩΡΓΑΚΙΛΑΣ Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Ε.ΚΟΝΤΟΥ Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Σεπτέμβριος 2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον εξαιτίας της ικανότητάς τους να αυτο-οργανώνονται σε υδατικά διαλύματα. Τα αποκρινόμενα σε ερεθίσματα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον όσο αφορά τη σύνθεση, την αυτο-οργάνωση σε υδατικά διαλύματα και τις εφαρμογές μεταφοράς φαρμάκων. Η πολυ(N-βινυλοκαπρολακτάμη) (PVCL) είναι ένα θερμοαποκρινόμενο πολυμερές που εμφανίζει χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (LCST) στους 32°C, κοντά στην θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος (37°C), που το καθιστά ελκυστικό για εφαρμογές μεταφοράς φαρμάκων. Τα συμπολυμερή αυτά συνθέτονται μέσω της τεχνικής του πολυμερισμού RAFT. Τα συμπολυμερή αυτά αυτο-οργανώνονται σε συσσωματώματα σε υδατικά διαλύματα όταν η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται πάνω από την τιμή της LCST. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά των θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών του PVCL. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση του φαινομένου της θερμικής απόκρισης των συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα καθώς επίσης και της αυτο-οργάνωσης τους σε αυτά. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκαν συμπολυμερή δυο διαφορετικών μοριακών βαρών, 1600 g/mole και 5200 g/mole αντίστοιχα. Η θερμική μελέτη πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δυο τεχνικών, μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) και μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), η πρώτη χρησιμοποιήθηκε για μικρές συγκεντρώσεις πολυμερούς (της τάξης του 10^{-4} - 10^{-5}) ενώ η δεύτερη για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πολυμερούς (της τάξης του 5-10%). Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων της δυναμικής σκέδασης φωτός προκύπτει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος οδηγεί στην αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας των συσσωματωμάτων PVCL όπως επίσης και στην αύξηση της μάζας τους. Ακόμη από την στατική σκέδαση φωτός προκύπτει συμπέρασμα για το σχήμα των συσσωματωμάτων στο υδατικό διάλυμα. Από την ανάλυση των θερμογραμμάτων της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, για υδατικά διαλύματα μεγαλύτερων συγκεντρώσεων προκύπτουν δεδομένα για τη θερμοκρασία εμφάνισης της μετάβασης (T_{onset}), τις θερμοκρασίες μεγίστου κορυφής (T_m) και (T_c) για τις θερμάνσεις και ψύξεις αντίστοιχα όπως επίσης και τις τιμές των ενθαλπών (ΔH_m), (ΔH_c) αντίστοιχα για την θέρμανση και ψύξη.

Περιεχόμενα

| | |
|---|-----------|
| Περίληψη..... | 3 |
| Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή..... | 7 |
| 1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή..... | 7 |
| 1.2 Αποκρίσιμα πολυμερή..... | 7 |
| 1.3 Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή..... | 8 |
| 1.4 PVCL(poly(N-vinylcarbolactam))..... | 10 |
| 1.5 Πολυμερισμός RAFT..... | 11 |
| Κεφάλαιο 2: Τεχνικές χαρακτηρισμού..... | 13 |
| 2.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)..... | 13 |
| 2.1.1 Εισαγωγή..... | 13 |
| 2.1.2 Οργανολογία..... | 18 |
| 2.1.3 Μέθοδοι ανάλυσης συναρτήσεων συσχέτισης..... | 21 |
| 2.1.4 Πειραματική διάταξη..... | 24 |
| 2.2 ΔιαφορικήΘερμιδομετρία Σάρωσης..... | 24 |
| 2.2.1 Εισαγωγή..... | 24 |
| 2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά των τεχνικών θερμικής ανάλυσης..... | 25 |
| 2.2.3 Βασικές αρχές συμβατικής θερμιδομετρίας σάρωσης..... | 26 |
| 2.2.4 Προετοιμασία δείγματος-Παράμετροι διεργασίας..... | 29 |
| 2.2.5 Μετρήσεις θερμοχωρητικότητας..... | 31 |
| 2.2.6 Ποσοτικός προσδιορισμός-Μέτρηση ενθαλπίας..... | 32 |
| 2.2.7 Πειραματική διάταξη..... | 33 |

| | |
|---|-----------|
| Κεφάλαιο 3: Πειραματικό μέρος..... | 34 |
| 3.1 Υλικά..... | 34 |
| 3.2 Θερμική συμπεριφορά..... | 34 |
| 3.2.1 Πρωτόκολλο μετρήσεων DLS | 34 |
| 3.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της αυτοργάνωσης του PVCL σε υδατικά μέσα..... | 35 |
| 3.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DSC..... | 46 |
| 3.2.4 Θερμογράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=5200\text{g/mole}$ | 47 |
| 3.2.4.1 PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$, 5% w/w..... | 47 |
| 3.2.4.2 PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$, 10% w/w..... | 52 |
| 3.2.4.3 PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$, 1% w/w..... | 55 |
| 3.2.5 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=5200\text{ g/mole}$ | 56 |
| 3.2.5.1 Θερμική απόκριση-θέρμανση PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$ | 56 |
| 3.2.5.2 Θερμική απόκριση-ψύξη PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$ | 58 |
| 3.2.5.3 Σύγκριση θέρμανσης-ψύξης PVCL $M_w=5200\text{ g/mole}$ | 59 |
| 3.2.6 Θερμογράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=1600\text{ g/mole}$ | 61 |
| 3.2.6.1 PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$, 5% w/w..... | 61 |
| 3.2.6.2 PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$, 10% w/w..... | 66 |
| 3.2.6.3 PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$, 1% w/w..... | 69 |
| 3.2.7 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικό διαλυμάτων PVCL με $M_w=1600\text{ g/mole}$ | 70 |
| 3.2.7.1 Θερμική απόκριση-θέρμανση PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$ | 70 |
| 3.2.7.2 Θερμική απόκριση-ψύξη PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$ | 72 |
| 3.2.7.3 Σύγκριση θέρμανσης-ψύξης PVCL $M_w=1600\text{ g/mole}$ | 73 |
| 3.2.8 Σύγκριση των δυο μοριακών βαρών υπό σταθερές συγκεντρώσεις..... | 76 |
| 3.2.8.1 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $C=5\%\text{ w/w}$ | 76 |

3.2.8.2 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με C=10% w/w.....78

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα.....81

Βιβλιογραφία.....84

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή

Τα πολυμερή είναι πολύ μεγάλα μόρια (μακρομόρια) τα οποία αποτελούνται από την επανάληψη μικρότερων χημικών ενώσεων ίδιου ή διαφορετικού είδους συνδεδεμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Στην περίπτωση που οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες ενός πολυμερούς είναι του ίδιου είδους, το πολυμερές ονομάζεται ομοπολυμερές διαφορετικά, όταν δηλαδή οι μονάδες αυτές είναι διαφορετικού είδους το μακρομόριο ονομάζεται συμπολυμερές. Η τοποθέτηση των διαφορετικών μονομερών στην αλυσίδα καθορίζει και το είδος του συμπολυμερούς. Όταν τα συμπολυμεροί αποτελούνται από ομάδες μονομερών οι οποίες διαλύονται σε διαφορετικούς διαλύτες, τότε αυτά ονομάζονται αμφίφιλα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για το θέμα της εργασίας παρουσιάζουν τα αμφίφιλα συμπολυμεροί τα οποία αποτελούνται από υδρόφοβα και υδρόφιλα μονομερή. Τα συγκεκριμένα παρουσιάζουν πολλές ιδιαιτερότητες και το συνεχές ενδιαφέρον για τη μελέτη τους οφείλεται στις ιδιότητές τους, οι οποίες καθορίζονται από τη μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα να τα καθιστούν ελκυστικά διάφορους κλάδους της επιστήμης και της βιομηχανίας. Η ασυμβατότητα των διαφόρων ομάδων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενδιαφερόντων μορφολογιών σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Όταν μελετάται η κατάσταση διαλύματος η χαρακτηριστικότερη ιδιότητα τους είναι εκείνη της αυτο-οργάνωσης η οποία με τη σειρά της οδηγεί στον σχηματισμό οργανομένων δομών όπως αυτής των μικκυλίων, αναλόγως του διαλύτη στον οποίο αυτά διαλύονται.

1.2 Αποκρίσιμα πολυμερή

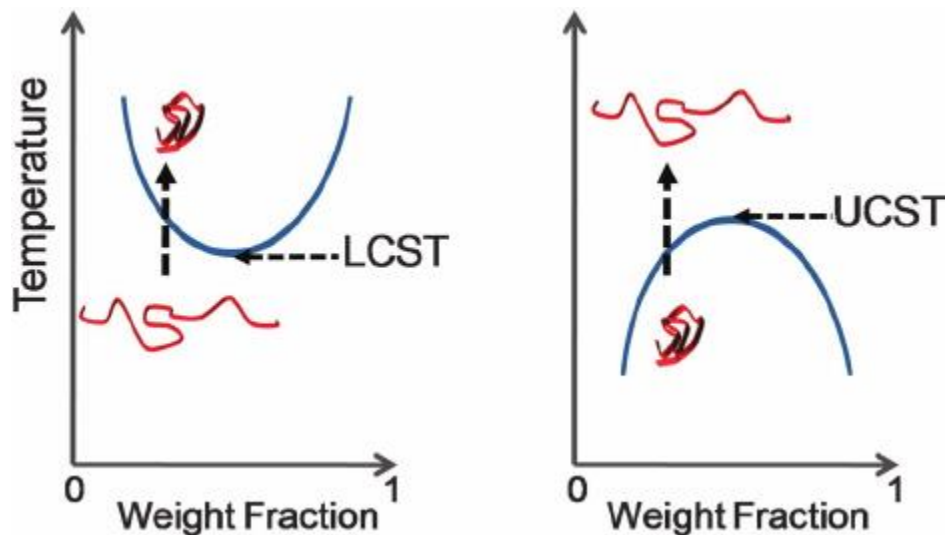
Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστήμης έχει στραφεί σε πολυμερικά υλικά τα οποία ανταποκρίνονται-αντιδρούν σε εξωτερικά ερεθίσματα με αποτέλεσμα να αλλάζουν τη δομή τους, δημιουργώντας πολυμοριακά συσσωματώματα, όπως μικύλλια διαφόρων σχημάτων, άλλωτε σφαιρικών, κυλινδρικών ή και ακανόνιστου σχήματος.

Ως αποκρίσιμα σε εξωτερικά ερεθίσματα πολυμερή ορίζονται εκείνα που υφίστανται σχετικά μεγάλες και ταυτόχρονα άμεσες φυσικές ή χημικές μεταβολές καθώς αλλάζουν οι συνθήκες του περιβάλλοντός τους. Τα συστήματα αυτών των πολυμερών αναγνωρίζουν την αλλαγή αυτή ως σήμα και βάσει του μεγέθους του σήματος μεταβάλλουν τη δομή τους έτσι ώστε να «προσαρμοστούν» όσο το δυνατόν «καλύτερα» στις νέες συνθήκες. Τα ερεθίσματα που

προαναφέρθηκαν μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη φύση τους, σε χημικά ερεθίσματα και φυσικά ερεθίσματα. Στα χημικά ερεθίσματα κατατάσσεται το pH και η ιοντική ισχύς. Στα φυσικά ερεθίσματα ανήκουν η θερμοκρασία, το μαγνητικό πεδίο και η μηχανική τάση τα οποία επηρεάζουν τους θερμοδυναμικούς παράγοντες (ενθαλπία, εντροπία μορίων) και έτσι μεταβάλλουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις. Όλες αυτές οι αποκρίσεις οδηγούν πολλές φορές σε νέες ιδιότητες εκάστοτε πολυμερούς με αποτέλεσμα τα πολυμερή να βρίσκουν θέση σε μεγάλο πλήθος εφαρμογών, είτε βιολογικού-ιατρικού χαρακτήρα είτε σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές.

1.3 Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή

Η θερμοκρασία αποτελεί ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ερεθίσματα στα πολυμερικά συστήματα. Έχει παρατηρηθεί ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ενός πολυμερικού συστήματος επηρεάζεται και η διαλυτότητά του σε υδατικό μέσο. Εδώ υπάρχουν δύο κρίσιμες θερμοκρασίες που αξίζει να αναφερθούν, η χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature) ή αλλιώς LCST, και η υψηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature) ή αλλιώς UCST. Στις θερμοκρασίες αυτές τα αποκρινόμενα πολυμερή παρουσιάζουν μια μετάπτωση όγκου φάσης η οποία προκαλεί απότομη αλλαγή στη διαλυτότητά τους σε υδατικό μέσο. Τα πολυμερή που γίνονται αδιάλυτα με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζουν LCST ενώ αντιθέτως εκείνα που γίνονται διαλυτά με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζουν UCST.



Σχήμα 1.3.1 Αναπαράσταση της μετάπτωσης φάσης που συνδέεται με την LCST και την UCST.

Η απότομη αλλαγή στην κατάσταση ενυδάτωσης η οποία επιφέρει μετάπτωση όγκου φάσης αντικατροπτίζει τις συναγωνιζόμενες ιδιότητες των δεσμών υδρογόνου, οι ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του μακρομορίου με τις υπόλοιπες αλυσίδες του προτιμώνται έναντι της διάλυσης του στο νερό δηλαδή τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Κατά τη θέρμανση του πολυμερικού διαλύματος, το υδρόφοβο τμήμα του πολυμερούς τείνει να συσπειρωθεί μέσω αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων .

Για το λόγο αυτό, ένα διάλυμα θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς σε θερμοκρασία χαμηλότερη της LCST παρατηρείται ως διαυγές και ομοιογενές, ενώ κατά τη θέρμανσή του και κατά συνέπεια την αύξηση της θερμοκρασίας του πάνω από την LCST παρατηρείται θόλωση του αρχικά διαυγούς διαλύματος. Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό οφείλεται στην ενεργειακή εύνοια της μοριακής διάλυσης των αλυσίδων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Λαμβάνοντας υπόψιν την εξίσωση Gibbs δηλαδή $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (όπου G: ελεύθερη ενέργεια, H: ενθαλπία, S: εντροπία) παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοείται η αντίδραση και συνεπώς ο διαχωρισμός φάσεων είναι ευνοϊκότερος, γεγονός που οφείλεται στην εντροπία του συστήματος.

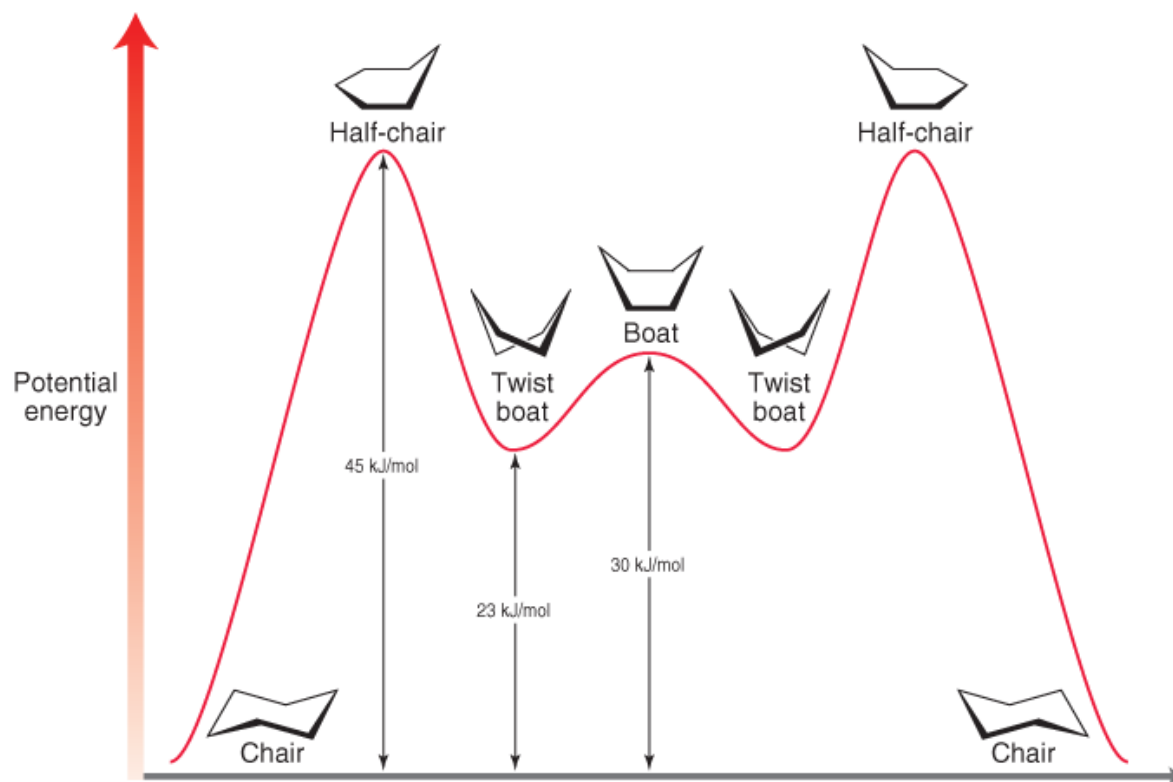
Το αντικείμενο μελέτης της εργασίας, δηλαδή το PVCL παρουσιάζει LCST, το πολυμερές εμφανίζει χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία περίπου στους 32 °C θερμοκρασία χρήσιμη για βιολογικές εφαρμογές, αφού πλησιάζει εκείνη του ανθρώπινου σώματος. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι το μεγάλο πλεονέκτημα του PVCL είναι η βιοσυμβατότητα του σε σχέση με παρόμοιες δομές όπως το PNIPAM, η βιοσυμβατότητα προκύπτει από το γεγονός ότι κατά την υδρόλυση της αμινομάδας του πολυμερούς δεν απελευθερώνονται μικρές αμιδικές ενώσεις, πολλές φορές τοξικές για το ανθρώπινο σώμα. Σε θερμοκρασία δωματίου στην εξίσωση Gibbs κυριαρχεί ο αρνητικός όρος της ενθαλπίας και έτσι το PVCL διαλύεται στο νερό. Έπειτα από αύξηση της θερμοκρασίας ξεκινά να κυριαρχεί ο όρος της εντροπίας αφού σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου και έτσι το πολυμερές από υδρόφιλο εξελίσσεται σε μερικώς υδρόφοβο.

Οι αλυσίδες του PVCL περιέχουν υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα, σε θερμοκρασία μικρότερη της LCST τα υδρόφοβα τμήματα περιβάλλονται από νερό, με την αύξηση της θερμοκρασίας σε τιμή μεγαλύτερη της LCST οι υδρόφοβες ομάδες ξεκινούν να έρχονται σε επαφή τόσο με το νερό αλλά και με τα υδρόφοβα τμήματα άλλων αλυσίδων του πολυμερούς. Συνεπώς και πάνω από την LCST το PVCL δεν αποτελεί ένα καθαρά υδρόφοβο πολυμερές. Τέλος έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να επιτευχθεί μετατόπιση της LCST του PVCL όταν πραγματοποιηθεί συμπολυμερισμός του με άλλα υδρόφοβα ή υδρόφιλα μονομερή τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν τη συνολική υδροφιλικότητα του πολυμερούς. Ένα παράδειγμα υδρόφιλου μονομερούς είναι το PEO (poly(ethylene oxide)) ενώ ένα παράδειγμα υδρόφοβου μονομερούς αποτελεί το PTHF (poly(tetrahydrofuran)).

Όταν πραγματοποιείται συμπολιμερισμός με υδρόφιλα μονομερή η τιμή της της LCST του PVCL αυξάνεται πάνω από τους 32°C ενώ την αντίθετη περίπτωση, δηλαδή εκείνη που γίνεται συμπολιμερισμός με υδρόφωβα μονομερή η LCST μειώνεται κάτω από τους 32°C.

1.4 PVCL (poly(N-vinylcaprolactam))

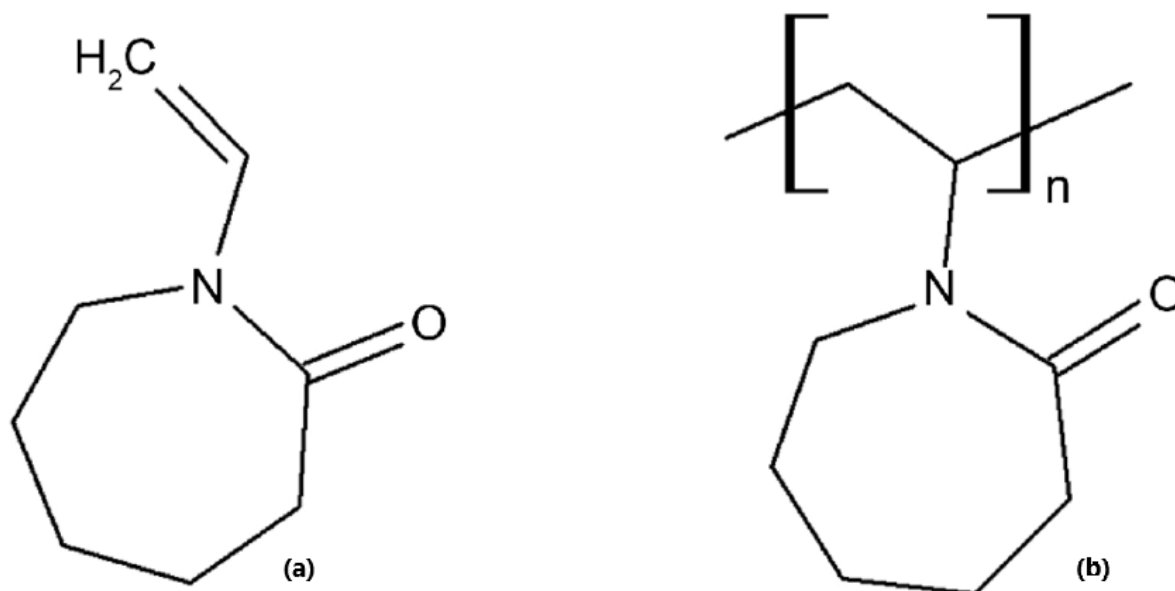
Το μόριο της N-βινυλοκαπρολακτάμης αποτελείται από έναν δακτύλιο ο οποίος με τη σειρά του αποτελείται από επτά άτομα άνθρακα, η διαμόρφωση του έτσι δε μπορεί να είναι επίπεδη. Είναι γνωστό ότι, ο δακτύλιος του κυκλοεπτανίου έχει τους εξής τρόπους διαμόρφωσης, εκείνον γνωστό ως «chair», και εκείνους ως «boat» και «twisted boat». Η πιο κοινή μορφή που συναντάται είναι εκείνη της «chair». Ένας επταμελής δακτύλιος καπρολακτάμης περιλαμβάνει το άκαμπτο ενδιάμεσο μέρος που συνδέεται με το διπλό δεσμό, για το λόγο αυτό η διαμόρφωση αυτή είναι περισσότερο πιθανή. Η θεωρία αυτή έχει αποδειχτεί από θεωρητικές και πειραματικές μελέτες.



Σχήμα 1.3.1 Γραφική απεικόνιση των διαφόρων μορφών σε σχέση με την ενέργεια.

Το PVCL έχει συνδιοτακτική δομή της κύριας αλυσίδας. Η οργάνωση αυτή μπορεί να γίνει καλά κατανοητή έπειτα από εξέταση της κατανομής των μορίων στα κελιά του κρυστάλλου. Δύο

μόρια VCL στη διαμόρφωση «chair» δημιουργούν αυτά τα κελιά στον κρύσταλλο λόγω της αυτοοργάνωσης τους στο χώρο. Στη δομή αυτή οι διπλοί δεσμοί είναι απομακρυσμένοι μεταξύ τους. Μια ένωση δύο μονομερών καταλαμβάνει σχετικά μεγάλο όγκο. Η αλληλεπίδραση των διπλών δεσμών διαφορετικών μονομερών ελέγχεται κυρίως από τη θέση τους στην πολυμερική αλυσίδα. Η σύνθεση του πολυμερούς επιτυγχάνεται μέσω πολυμερισμού RAFT.



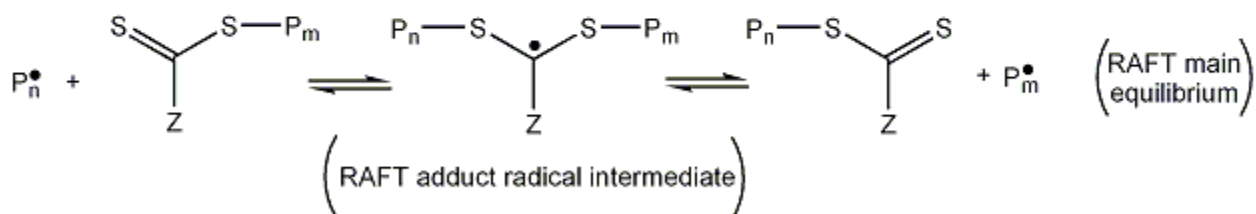
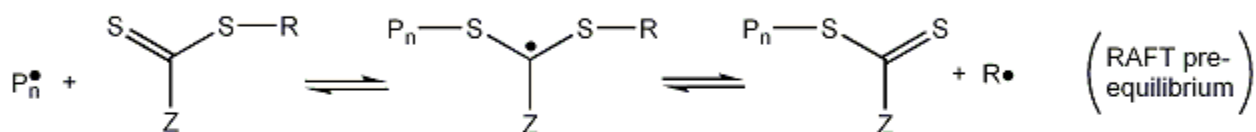
Σχήμα 1.4.1 (a) Μοριακή δομή N-βινυλοκαπρολακτάμης (VCL), **(b)** Μοριακή δομή πολυ(N-βινυλοκαπρολακτάμης) (PVCL).

1.5 Πολυμερισμός RAFT

Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer), δηλαδή ο πολυμερισμός με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας πρωτοεμφανίστηκε στο CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) της Αυστραλίας. Ο πολυμερισμός RAFT στηρίζεται σε μια διαδικασία προσθήκης και απόσπασης μέσω ριζών. Στον πολυμερισμό RAFT χρησιμοποιείται κατάλληλο αντιδραστήριο μεταφοράς CTA (Chain Transfer Agent) σε έναν απλό ριζικό πολυμερισμό. Χρησιμοποιούνται ίδια μονομερή, απαρχητές, διαλύτες και θερμοκρασία πολυμερισμού.

Κατά τον πολυμερισμό, όλες οι αλυσίδες δημιουργούνται στην αρχή του πολυμερισμού και εξακολουθούν να αναπτύσσονται μέχρι να καταναλωθεί όλο το μονομερές. Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του βαθμού της μετατροπής.

Η διαδικασία ξεκινά με τη δημιουργία των πρώτων ριζών μέσω κάποιου απαρχητή (συνήθως αζωενώσεις, υπεροξείδια, οξειδοαναγωγικά συστήματα, φωτοαπαρχητές) και τη δημιουργία των πρώτων μακρο-ριζών (P_n^\bullet) με την προσθήκη μονομερούς. Οι μακρο-ρίζες προστίθενται στο αντιδραστήριο μεταφοράς $RSC(Z)=S$ και ακολουθεί η διάσπαση της ενδιάμεσης ρίζας (R^\bullet). Στη συνέχεια, η νέα ρίζα (R^\bullet) αντιδρά με μονομερές δίνοντας μια νέα μακρο-ρίζα (P_m^\bullet). Γρήγορη εναλλαγή μεταξύ των ενεργών μακρο-ριζών P_n^\bullet ή P_m^\bullet και του αντίστοιχου προσωρινά ανενεργού μακρο-αντιδραστηρίου μεταφοράς $P_n/m S(Z)C=S$ δίνει ίδια δυνατότητα ανάπτυξης όλων των πολυμερικών αλυσίδων οπότε και στενές κατανομές μοριακών βαρών. Όταν ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός οι περισσότερες αλυσίδες βρίσκονται στην προσωρινά ανενεργή κατάσταση, θα περιέχουν την θειοκαρβονυλθιο-ακραία ομάδα και θα μπορούν να απομονωθούν ως σταθερά αντιδραστήρια $P_n/m S(Z)C=S$.



Σχήμα 1.5.1 Μηχανισμός RAFT.

Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Χαρακτηρισμού

2.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

2.1.1 Εισαγωγή

Σε ένα διάλυμα νανοσωματιδίων ή πολυμερούς, τα σωματίδια-μακρομόρια βρίσκονται σε μια διαρκή τυχαία κίνηση η οποία προκαλείται από τη θερμική ενέργεια που τους μεταβιβάζεται μέσω των συγκρούσεών τους με τα μόρια του διαλύτη (κίνηση Brown). Λόγω των συγκρούσεων αυτών, τα σωματίδια-μακρομόρια εκτελούν μεταφορικές και περιστροφικές κινήσεις. Η πιθανότητα $P(X,t)$ να βρεθεί ένα μόριο στη θέση X στη χρονική στιγμή t , αν υποθεθεί ότι βρισκόταν στην αρχή των αξόνων τη χρονική στιγμή $t=0$ δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial P(X,t)}{\partial t} = D_t \cdot \frac{\partial^2 P(X,t)}{\partial X^2} \quad (1)$$

Όπου D_t ο συντελεστής διάχυσης της μεταφορικής κίνησης του μορίου. Αν τώρα ένα μόριο έχει σχήμα κυλίνδρου ή ελλειψοειδούς το ποίο βρίσκεται σε κίνηση Brown η πιθανότητα να βρεθεί στις σφαιρικές πλέον συντεταγμένες θ, ϕ σε χρόνο t είναι $P(\theta_\phi / \theta_0 \phi_0, t)$ με θ_0, ϕ_0 τις αρχικές συντεταγμένες σε χρόνο $t=0$, η παραπάνω πιθανότητα τώρα θα δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \left(\frac{\Omega}{\sin^2 \theta} \right) \cdot \left[\left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] \cdot P \quad (2)$$

Με Ω το συντελεστή διάχυσης περιστροφικής κίνησης. Από τις (1) και (2) παρατηρείται ότι οι συντελεστές διάχυσης των μακρομορίων συνδέονται άμεσα με την κίνησή τους. Τα κινούμενα μόρια σκεδάζουν το φως με τρόπο που σχετίζεται ποσοτικά τις κινήσεις τους, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πειράματα σκέδασης φωτός για τον προσδιορισμό των συντελεστών διάχυσης των μορίων. Οι συντελεστές αυτοί συνδέονται συνδέονται άμεσα με χαρακτηριστικές ιδιότητες των μορίων, όπως για παράδειγμα το μοριακό βάρος, το σχήμα και το μέγεθος των μορίων.

Όταν μονοχρωματική ακτινοβολία στο ορατό φάσμα προσπίπτει σε ένα διαυγές υγρό το φως σκεδάζεται λόγω διακυμάνσεων πυκνότητας. Όταν γίνεται λόγος για διάλυμα η σκέδαση του

φωτός οφείλεται κυρίως σε διακυμάνσεις συγκέντρωσης. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται στις κινήσεις Brown και αν δεν υπάρχει αλλαγή συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με αυτή της προσπίπτουσας η σκέδαση ονομάζεται ελαστική. Αν οι διακυμάνσεις αυτές δεν αλλάζουν πολύ με το χρόνο ή εάν η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετράται για μια χρονική διάρκεια που είναι μεγάλη σε σχέση με το χρόνο μεταβολής των διακυμάνσεων, τότε δεν παρατηρείται αλλαγή στη συχνότητα του σκεδαζόμενου φωτός. Παρ' όλα αυτά οι διακυμάνσεις σε διαλύματα εξαρτώνται από το χρόνο λόγω της κίνησης Brown. Έτσι η σκεδαζόμενη συχνότητα θα έχει ένα φάσμα ανάλογο της χρονικής εξάρτησης των διακυμάνσεων και της κίνησης των μακρομορίων. Η διαφορά συχνότητας μεταξύ προσπίπτουσας και σκεδάζουσας ακτινοβολίας είναι μικρή άρα η σκέδαση από ελαστική μετατρέπεται σε ημιελαστική σκέδαση φωτός.

Σε ένα διάλυμα το μόρια που σκεδάζουν το φως κινούνται με παρόμοιες ταχύτητες σε τυχαίες κατευθύνσεις. Λόγω της ομοιότητας της κίνησης των μορίων το σκεδαζόμενο φως θα έχει συσχέτιση με το χρόνο. Μια συνάρτηση συσχέτισης χρόνου μεταξύ δύο σημάτων A και B δίνεται από τη σχέση:

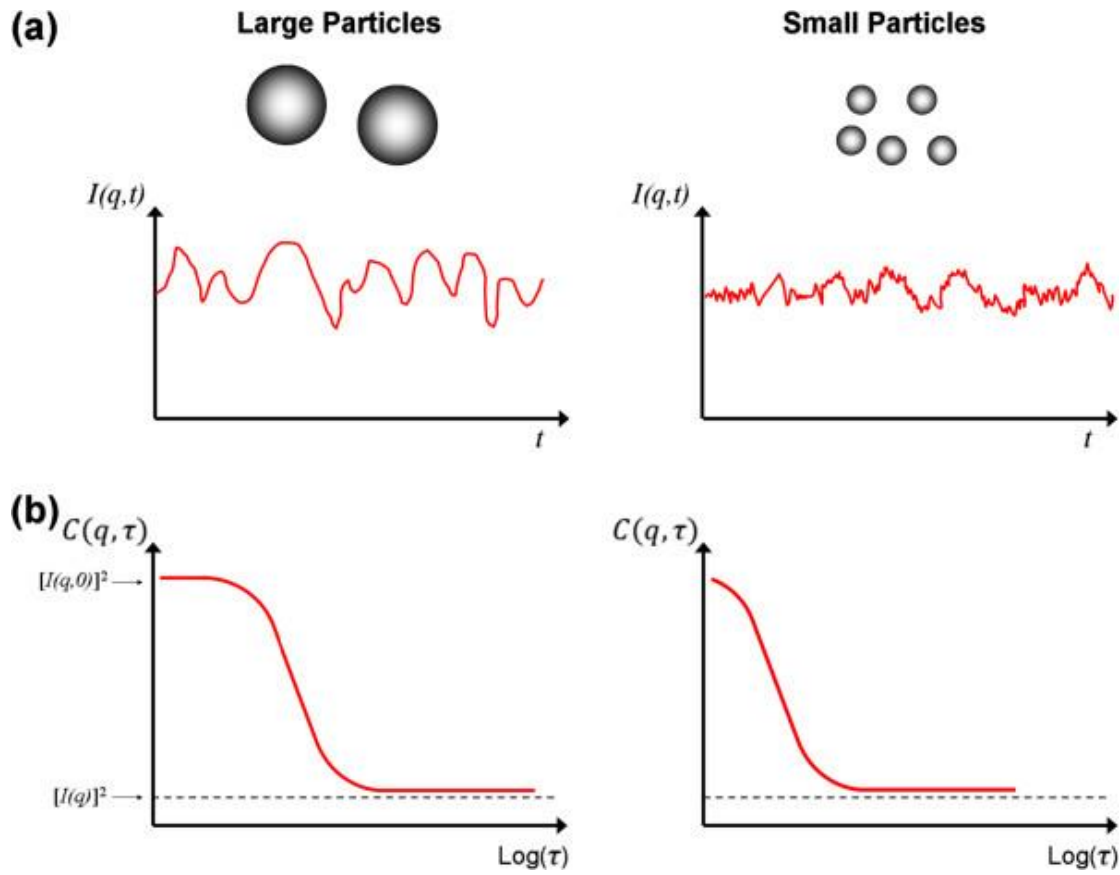
$$g(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \int_{t_0}^{t_0+T} A(t) \cdot B(t - \tau) dt \quad (3)$$

Όπου τ ο χρόνος καθυστέρησης, t_0 ο αρχικός χρόνος και T ο χρόνος διεξαγωγής της μέτρησης. Αν τώρα το B αποτελεί μια «καθυστερημένη» μορφή του σήματος A τότε η παραπάνω σχέση καλείται συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Μια συνάρτηση αυτοσυσχέτισης αποτελεί πραγματική ποσότητα και μπορεί να μετρηθεί με την κατάλληλη πειραματική διάταξη.

Η παραπάνω συνάρτηση $g(t)$ μπορεί, μέσω μετασχηματισμού Fourier να καταλήξει στη συνάρτηση του φάσματος ισχύος $I(\omega)$ η οποία πλέον θα δίνεται από τη σχέση:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-i\omega t} \langle A(t) \cdot A(t - \tau) \rangle dt \quad (4)$$

Συνεπώς ο πειραματικός προσδιορισμός της μίας εκ των δύο συναρτήσεων $g(\tau)$ ή $I(\omega)$ οδηγεί αυτόματα και στον προσδιορισμό της άλλης (της μετασχηματισμένης ή της αρχικής). Η μέθοδος σκέδασης φωτός αυτή ονομάζεται φασματοσκοπία συσχετισμού φωτονίων ή αλλιώς δυναμική σκέδαση φωτός.



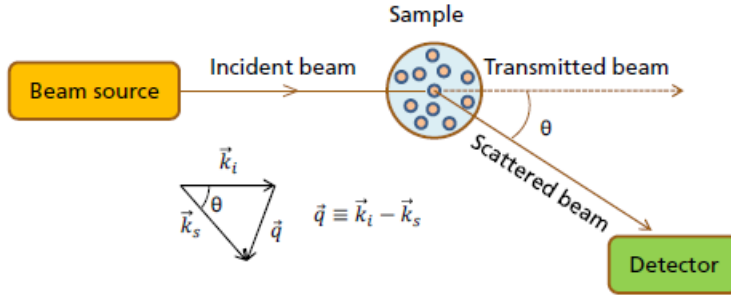
Σχήμα 2.1.1 Αναπαράσταση της χρονικής μεταβολής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λέιζερ από διάλυμα μεγάλων (αριστερά) και μικρών (δεξιά) σωματιδίων (a), λόγω της κίνησης Brown, καθώς και των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση (b).

Στην περίπτωση μελέτης ενός συνόλου από σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα μεταξύ τους ομοειδή σωματίδια που κινούνται σε εάν διάλυμα η σχέση αυτοσυσχέτισης $g(\tau)$ γράφεται:

$$g(\tau) = A_0 + Ae^{-\Gamma\tau} \quad (5)$$

Όπου Γ έχει οριστεί η σταθερά χαλάρωσης της συνάρτησης, με $\Gamma = D_t q^2$, και $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ το διάνυσμα σκέδασης, με n το δείκτη διάθλασης του μέσου, λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και θ η γωνία παρατήρησης.

Από τη στιγμή που το Γ μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και οι παράμετροι που εισάγονται στο διάνυσμα σκέδασης q θεωρούνται γνωστοί είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο D_t .



Σχήμα 2.1.2 Σχηματικό διάγραμμα που αναπαριστά γενικευμένο πείραμα σκέδασης καθώς και τους συσχετισμούς των ανυσμάτων προσπίπτουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, k_i και k_s αντίστοιχα, με το διάνυσμα σκέδασης, q .

Τώρα η αντίστοιχη συνάρτηση φάσματος ισχύος $I(\omega)$ θα γράφεται:

$$I(\omega) = \frac{2D_t q^2 \omega}{\omega^2 + (2D_t q^2)^2} \quad (6)$$

Με τη βοήθεια του D_t μπορούν να προσδιοριστούν ιδιότητες του νανοσωματιδίου-πολυμερούς, καθώς και θερμοδυναμικές ιδιότητες του διαλύματος. Ο D_t εξαρτάται από τη συγκέντρωση όταν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων ή των μορίων. Άρα μπορεί να οριστεί ως:

$$D_t = D_{t,0} \cdot (1 + k_D \cdot c + \dots) \quad (7)$$

Με $D_{t,0}$ να αποτελεί το συντελεστή διάχυσης σε άπειρη αραιώση και k_D σταθερά που περιέχει θερμοδυναμικές και υδροδυναμικές παραμέτρους του συστήματος πολυμερούς που μελετάται. Η k_D παρουσιάζει εξάρτηση από το σύστημα του πολυμερούς, του διαλύτη και της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα:

$$k_D = 2A_2 M - k_f - \left(\frac{N_A V_2}{M} \right) = 2A_2 M - k_f - v_2 \quad (8)$$

Όπου A_2 ο δεύτερος συντελεστής virial, M το μοριακό βάρος, N_A ο αριθμός του Avogadro, V_2 ο όγκος του μορίου του σωματιδίου-πολυμερούς, v_2 ο γραμμομοριακός όγκος του σωματιδίου-πολυμερούς και k_f ένας συντελεστής αναλογίας στη σχέση που δίνει την εξάρτηση του μοριακού συντελεστή τριβής f του σωματιδίου-πολυμερούς από τη συγκέντρωση.

Γενικά ο D_t δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein:

$$D_t = \frac{kT}{f} \quad (9)$$

Όπου k η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία. Στην περίπτωση σφαιρικών μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων ο f γίνεται:

$$f = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \quad (10)$$

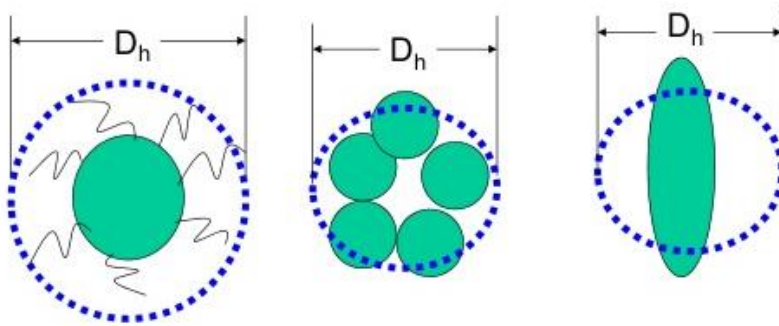
Με n το ιξώδες του ρευστού σε θερμοκρασία T και d η διάμετρος του σωματιδίου. Στην απλή αυτή περίπτωση είναι δυνατόν με τη δυναμική σκέδαση φωτός να προσδιοριστεί το μέγεθος σωματιδίων-πολυμερών στο διάλυμα. Στην περίπτωση που τα σωματίδια δεν είναι σφαιρικά τότε προφανώς δε θα γίνεται λόγος για συγκεκριμένη διάμετρο στην παραπάνω σχέση αλλά για μια μέση τιμή διαμέτρου. Γενικεύοντας τότε προκύπτει:

$$f = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot F \cdot (r^2)^{1/2} \quad (11)$$

Όπου η $F \cdot (r^2)^{1/2}$ αποτελεί έναν παράγοντα δομής και η $(r^2)^{1/2}$ είναι η τετραγωνική ρίζα της μέσης τιμής του τετραγώνου της μέσης απόστασης από το ένα άκρο του σωματιδίου-πολυμερούς στο άλλο άκρο. Για τις περισσότερες εφαρμογές είναι αρκετό να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα ισοδύναμης σφαίρας, $R_h=(d/2)$ η οποία με τη σειρά της θα δίνεται από τη σχέση:

$$R_h = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_{t,o}} \quad (12)$$

Η R_h αποτελεί ένα μέσω έκφρασης του υδροδυναμικού όγκου που καταλαμβάνει το σωματίδιο-πολυμερές στο διάλυμα, όπως αυτός καθορίζεται έπειτα από τις αλληλεπιδράσεις του με το διαλύτη και την επίδραση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.1.3. Σχηματικός ορισμός του μετρούμενου μεγέθους από τη μέθοδο DLS (κατ' επέκταση της υδροδυναμικής διαμέτρου, D_h , και επομένως και της υδροδυναμικής ακτίνας, R_h) ενός σφαιρικού μικκυλίου από αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες (αριστερά), ενός συσσωματώματος σφαιρικών σωματιδίων (κέντρο) και ενός ελλειψοειδούς σωματιδίου (δεξιά), όπου φαίνεται η συσχέτιση μεταξύ των πραγματικών διαστάσεων των σωματιδίων/νανοδομών στο διάλυμα και του προσδιοριζόμενου μεγέθους (με διακεκομμένη γραμμή) κάθε φορά.

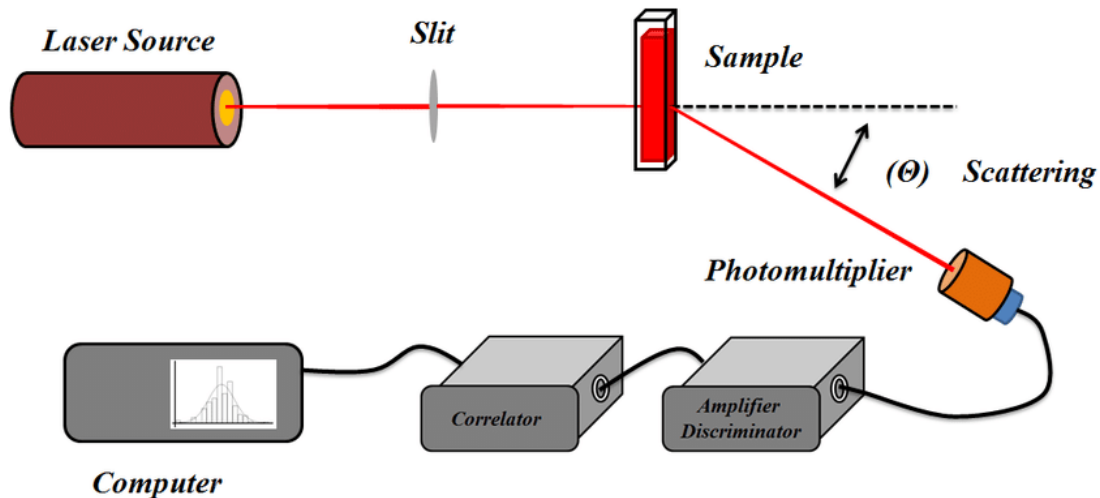
Στην περίπτωση των ομόλογων πολυμερών η σύνδεση του συντελεστή διάχυσης με το μοριακό βάρος είναι:

$$D_{t,o} = K \cdot M^{-b} \quad (13)$$

Οι σταθερές K και b παίρνουν συγκεκριμένες τιμές για δεδομένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και θερμοκρασίας.

2.1.2 Οργανολογία

Η πειραματική διάταξη για τη διεξαγωγή πειραμάτων δυναμικής σκέδασης φωτός αποτελείται από μια πηγή λέιζερ μονοχρωματικής ακτινοβολίας, ένα γωνιόμετρο, φωτοπολλαπλασιαστή, έναν συσχετιστή φωτονίων, μια γεννήτρια χρόνων δειγματοληψίας και έναν υπολογιστή συνδεδεμένο με τα παραπάνω για την επεξεργασία των δεδομένων.



Σχήμα 2.1.4. Σχηματική απεικόνιση φωτομέτρου σκέδασης φωτός με γωνιόμετρο

Η διαφορά ενός φωτομέτρου σκέδασης φωτός για πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός σε σχέση με ένα φωτόμετρο για πειράματα στατικής σκέδασης φωτός (SLS) είναι η ύπαρξη μιας συσκευής για την ανάλυση των φωτονίων που φτάνουν στον φωτοπολλαπλασιαστή, σαν συνάρτηση του χρόνου. Η συσκευή αυτή μπορεί να είναι ένα ανεξάρτητο σύστημα ή μια κάρτα στον υπολογιστή.

Ο συσχετιστής φωτονίων μετράει τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης χάρη στον τρόπο επεξεργασίας των εισερχόμενων σημάτων. Αποτελείται από 64-256 κανάλια μνήμης στο κάθε ένα από τα οποία αποθηκεύονται οι παλμοί, δηλαδή τα φωτόνια που φτάνουν στον ανιχνευτή, τα οποία αντιστοιχούν σε ορισμένη χρονική περίοδο Δt (χρόνος δειγματοληψίας) και καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Η επιλογή του Δt υπαγορεύεται από τη χρονική μεταβολή των διακυμάνσεων στο δείγμα καθώς επίσης και από τον αριθμό των καναλιών.

Πιο συγκεκριμένα, η λειτουργία του συσχετιστή ελέγχεται από τη γεννήτρια χρόνων δειγματοληψίας, η οποία χωρίζει το χρόνο διεξαγωγής του πειράματος σε επιμέρους διαστήματα Δt . Ο αριθμός των φωτονίων που φτάνουν στον ανιχνευτή και στη συνέχεια μεταβιβάζονται στη μνήμη του συσχετιστή μετράται με τον μετρητή μετάθεσης για κάθε περίοδο Δt . Με το πέρας κάθε περιόδου ο αριθμός αυτός εισάγεται στην πρώτη θέση μετάθεσης άρα στη συνέχεια ο αριθμός των παλμών που βρίσκονται στη δεύτερη θέση εισάγεται στην τρίτη κ.ο.κ. Συνεπώς μετά από κάποιο χρόνο η ένταση της πρώτης θέσης είναι $I(t-\Delta t)$ της δεύτερης $I(t-2\Delta t)$, της τρίτης $I(t-3\Delta t)$, της k θέσης με βάση αυτό το συλλογισμό $I(t-k\Delta t)$ (όπου k ο αριθμός των θέσεων μετάθεσης ίσος με τον αριθμό των καναλιών). Κατά τη διάρκεια του «παρόντος» χρόνου δειγματοληψίας οι παλμοί που εισάγονται επεξεργάζονται από τη γεννήτρια άθροισης, στη συνέχεια πολλαπλασιάζονται με τους αριθμούς των παλμών

που είναι αποθηκευμένοι σε κάθε θέση μετάθεσης και το γινόμενο προστίθεται στον αριθμό που βρίσκεται στο αντίστοιχο κανάλι μνήμης. Με τον τρόπο αυτό οι θέσεις μετάθεσης περιέχουν την πληροφορία για το σήμα για όσο χρόνο είναι δυνατόν να την κρατήσει ο συσχετιστής στα κανάλια του. Η μεταβολή των αποθηκευμένων τιμών σε κάθε κανάλι συνδέεται με τις διακυμάνσεις του σήματος.

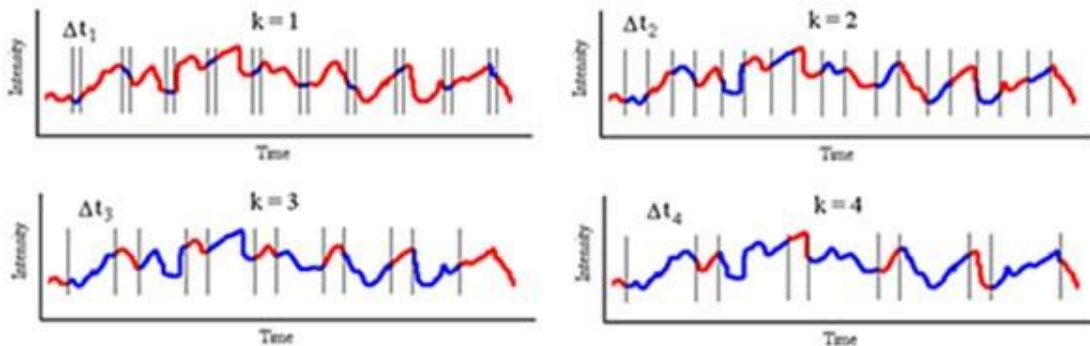
Ο συσχετιστής με τη διαδικασία αυτή θα αποθηκεύει:

$$\text{στο } 1^{\circ} \text{ κανάλι: } G(\Delta\tau) = n_0 n_1 + n_1 n_2 + n_2 n_3 + \dots = \sum n_i n_{i+1}$$

$$\text{στο } 2^{\circ} \text{ κανάλι: } G(2\Delta\tau) = n_0 n_2 + n_1 n_3 + n_2 n_4 + \dots = \sum n_i n_{i+2}$$

$$\text{στο } k \text{ κανάλι: } G(k\Delta\tau) = n_0 n_k + n_1 n_{k+1} + n_2 n_{k+2} + \dots = \sum n_i n_{i+k}$$

Τα δεδομένα αυτά αποτελούν μια καλή προσέγγιση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τον περιορισμό η αλλαγή της συνάρτησης να είναι μικρή κατά το χρόνο Δt . Τα n_i δείχνουν το πόσες φορές τα περιεχόμενα κάθε θέσης μετάθεσης προστέθηκαν στα αντίστοιχα κανάλια μνήμης ενώ τα n_{i+k} είναι οι αριθμοί που αποθηκεύτηκαν στη μνήμη μετάθεσης. Τα απαιτούμενα χαρακτηριστικά ενός συσχετιστή είναι: μεγάλη ταχύτητα λειτουργίας, μεγάλη χωρητικότητα μνήμης, ευρεία περιοχή επιλογής χρόνων δειγματοληψίας και μεγάλος αριθμός καναλιών μνήμης. Όλα τα παραπάνω χρειάζεται να συνδιάζονται με έναν φωτοπολλαπλασιαστή με υψηλή διακριτικότητα και χαμηλό ποσοστό δευτερευόντων παλμών.



Σχήμα 2.1.5. Σχηματική αναπαράσταση που εξηγεί τον έναν από τους τρόπους δειγματοληψίας των σκεδαζόμενων φωτονίων (έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λέιζερ) για την εξαγωγή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με διαφορετικούς χρόνους δειγματοληψίας Δt ($\Delta t_1 < \Delta t_2 < \Delta t_3 < \Delta t_4$) και με διαφορετική στατιστική βαρύτητα ως προς το συνολικό χρονικά μεταβαλλόμενο σκεδαζόμενο σήμα. Κάθε Δt αντιστοιχεί σε ένα κανάλι του συσχετιστή φωτονίων

2.1.3 Μέθοδοι ανάλυσης συναρτήσεων συσχέτισης

Τα πολυμεροί που εξετάζονται συνήθως αποτελούνται από μόρια με μια κατανομή μοριακών βαρών και έτσι ως αποτέλεσμα οι παραγόμενες συναρτήσεις συσχέτισης αποτελούν άθροισμα εκθετικών όρων της μορφής:

$$g(\tau) = \int G(\Gamma) \cdot e^{-\Gamma\tau} d\Gamma \quad (14)$$

Με $G(\Gamma)$ να είναι η κατανομή των χρόνων παρακμής. Η $G(\Gamma)$ εξαρτάται από την κατανομή των μοριακών βαρών αλλά και από τους παράγοντες σκέδασης των μορίων. Αν τώρα γίνει μαθηματική ανάλυση των δεδομένων είναι εφικτό να παρθεί πληροφορία για την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων στο διάλυμα. Οι δυο πιο γνωστές μαθηματικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό είναι η μέθοδος των αθροισμάτων (cumulants method) και οι τεχνικές κανονικοποίησης (Regularisation methods).

Μέθοδος των αθροισμάτων (cumulants method)

Η μέθοδος αυτή αναπτύχθηκε από τους Koppel και Pusey. Σύμφωνα με τη μέθοδο η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης δίνεται από την έκφραση:

$$\ln |g(\tau)| = \sum_{m=1}^{\infty} K_m(\Gamma) \cdot \frac{(-\tau)^m}{m!} \quad (15)$$

Όπου K_m ο συντελεστής m τάξης του αθροίσματος (cumulant). Για την προσαρμογή των πειραματικών σε ένα διάγραμμα $\ln g(\tau)$ χρησιμοποιείται ένα πολυώνυμο συνήθως 2^{ου} ή 3^{ου} βαθμού συναρτήσεως του τ , από τον πρώτο συντελεστή του πολυωνύμου βρίσκεται η τιμή του D , ενώ από το δεύτερο συντελεστή του πολυωνύμου η τιμή μ_2 που αποτελεί τη δεύτερη ροπή της κατανομής $G(\Gamma)$. Σύμφωνα με αυτό η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$\ln g(\tau) = -\Gamma_m \cdot \tau + \mu_2 \cdot \frac{\tau^2}{2!} - \mu_3 \cdot \frac{\tau^3}{3!} \quad (16)$$

$$\text{Όπου: } \Gamma_m = \int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = D_z \cdot q^2 \quad (17)$$

Με Γ_m να αποτελεί μέση τιμή της Γ

$$\text{Και: } \mu_2 = \int_0^{\infty} (\Gamma - \Gamma_m)^2 \cdot G(\Gamma) d\Gamma \quad (18)$$

$$\text{Τέλος: } D_z = \frac{\int f(M) \cdot D(M) \cdot M^2 dM}{\int f(M) \cdot M^2 dM} \quad (19)$$

Η ανάλυση αυτή ισχύει για μικρά μόρια, δηλαδή ($R_g^2 \cdot q^2 \ll 1$). Για μικρές και συμμετρικές κατανομές αποδεικνύεται ότι:

$$\frac{\mu_2}{\Gamma^2} \sim \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{M_z}{M_w} - 1 \right) \quad (20)$$

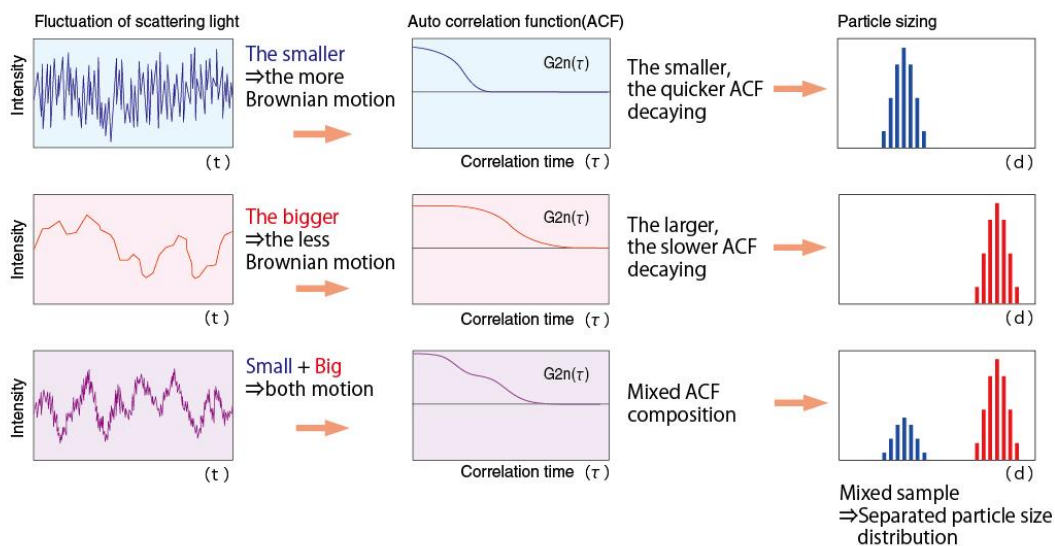
Τα κριτήρια μιας σχεδόν μονομοριακής κατανομής και μικρού μήκους σκεδαστών, δηλαδή ($R_g^2 \cdot q^2 \ll 1$) είναι ο λόγος $\frac{\Gamma}{q^2} = c$, όπου c σταθερά και $\frac{\mu_2}{\Gamma^2} < 0,1$. Αν τώρα $\frac{\Gamma}{q^2} = c$ αλλά

$\frac{\mu_2}{\Gamma^2} > 0,2$ τότε υπάρχει πλατιά κατανομή και μικρό μέγεθος. Τέλος στην περίπτωση που ο λόγος $\frac{\Gamma}{q^2} = f(q)$, τότε υπάρχουν μεγάλοι σκεδαστές με πιθανές συνεισφορές στη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης από ενδομοριακές κινήσεις.

Τεχνικές Κανονικοποίησης

Για να προσδιοριστούν φυσικά αποδεκτές αλλά και ακριβείς τιμές της $G(\Gamma)$ χρειάζεται να εισαχθούν κάποιοι περιορισμοί στην επιλογή των διαθέσιμων λύσεων, για το σκοπό αυτό αναπτύχθηκαν οι τεχνικές κανονικοποίησης. Κύριος υποστηρικτής των τεχνικών κανονικοποιήσεων είναι το πρόγραμμα CONTIN. Η χρήση του προγράμματος είναι να απορίπτει λύσεις της $G(\Gamma)$ οι οποίες θεωρούνται πολύπλοκες βάσει της υπόθεσης ότι είναι λιγότερο φυσικά πιθανές, ενώ υπάρχει πάντα η πιθανότητα να οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα. Στο άθροισμα των τετραγώνων των αποκλίσεων μεταξύ της υπολογισμένης καμπύλης και των πειραματικών δεδομένων, προστίθεται ένας όρος ο οποίος δηλώνει ένα μέτρο του ρυθμού αλλαγής της $G(\Gamma)$. Ο όρος αυτός είναι ανάλογος του ολοκληρώματος της δεύτερης παραγώγου της $G(\Gamma)$ ως προς ολόκληρη την κατανομή. Η σταθερά αναλογίας (α^2) καλείται παράμετρος κανονικοποίησης και μπορεί να μεταβληθεί. Στην αρχή επιλέγεται μια τιμή του (α) η οποία αλλάζει συστηματικά. Σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται το αποτέλεσμα για την $G(\Gamma)$ με ελαχιστοποίηση του αθροίσματος των τετραγώνων των αποκλίσεων και του (α). Καθώς αυξάνεται η τιμή του (α), οι αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στην $G(\Gamma)$ είναι πρώτον η αύξηση του εύρους των κορυφών και δεύτερον η αποβολή στοιχείων λεπτής υφής. Αρχικά εξετάζεται μια περιοχή τιμών (α) και στην συνέχεια επιλέγεται μια μικρότερη περιοχή τιμών μέσα στην οποία επιλέγεται η τελική λύση ελέγχοντας αν η αύξηση στο άθροισμα των τετραγώνων των

αποκλίσεων είναι τυχαία ή όχι. Σε πολλές περιπτώσεις η προτεινόμενη λύση δεν είναι η μοναδική, για το λόγο αυτό χρειάζεται να λαμβάνονται υπ' όψη όλες οι λύσεις του προβλήματος με χρησιμοποίηση προηγούμενης γνώσης για το σύστημα που εξετάζονται, όπου αυτό είναι εφικτό. Το πρόγραμμα CONTIN θεωρείται αξιόπιστο.



Σχήμα 2.1.6. Αναπαράσταση της διαδικασίας μέτρησης/ανάλυσης με τη μέθοδο DLS, από τη μέτρηση της χρονικά μεταβαλλόμενης έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λέιζερ από διάλυμα νανοσωματιδίων, οι μεταβολές της οποίας εξαρτώνται από το μέγεθος των σκεδαζόντων σωματιδίων (αριστερά), στην εξαγωγή των αντίστοιχων συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης (κέντρο) με τη βοήθεια του συσχετιστή φωτονίων, έως την ανάλυση των κατανομών μεγεθών των σωματιδίων που βρίσκονται στο διάλυμα και προκαλούν τη σκέδαση με τη μέθοδο CONTIN (δεξιά). Οι δύο πρώτες περιπτώσεις αντιστοιχούν σε αμιγή νανοσωματίδια (μικρά και μεγάλα σε μέγεθος) και η τρίτη σε μίγμα αυτών.

2.1.4 Πειραματική διάταξη

- Φωτόμετρο σκέδασης φωτός λέιζερ σε πολλαπλές γωνίες ALV CGS-3
- Διάλυμα PVCL προς εξέταση
- Σύριγγες πλαστικές των 10 mL
- Φίλτρα υδρόφιλου PVDF με μέγεθος πόρων 0.45μm
- Γυάλινες κυλινδρικές κυψελίδες μέτρησης (1x7.5 cm)
- Απεσταγμένο νερό για αραιώσεις διαλυμάτων και εκπλύσεις

2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

2.2.1 Εισαγωγή

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποτελεί μια τεχνική θερμικής ανάλυσης. Με τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορεί να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία όπως συμβαίνει π.χ. σε αλλαγές φάσεις, μπορεί από την άλλη να παρουσιάζουν μικρές, συνέχεις μεταβολές όπως συμβαίνει π.χ. με το συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού φυσικών μετρήσεων και λιγότερο τεχνικές χημικής ανάλυσης. Οι βασικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης και τα μεγέθη που μετρώνται σε κάθε μια από αυτές είναι:

- Η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA), στην οποία μετριέται η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ ενός δοκιμίου και μιας θερμοκρασίας αναφοράς.
- Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC), στην οποία μετριέται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο (συνεπώς και η ειδική θερμότητα του δοκιμίου), η οποία αποτελεί και μια εκ των δύο πειραματικών τεχνικών που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.
- Η θερμοβαρυτική ανάλυση (thermogravimetry, TG), στην οποία μετριέται η μεταβολή μάζας του δοκιμίου.

- Η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis , TMA) , στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου.
- Η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical thermomechanical analysis DMA), στην οποία μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου υπό σταθερή συχνότητα φόρτισης.

2.2.2 Γενικά χαρακτηριστικά των τεχνικών θερμικής ανάλυσης

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες τεχνικές ανάλυσης

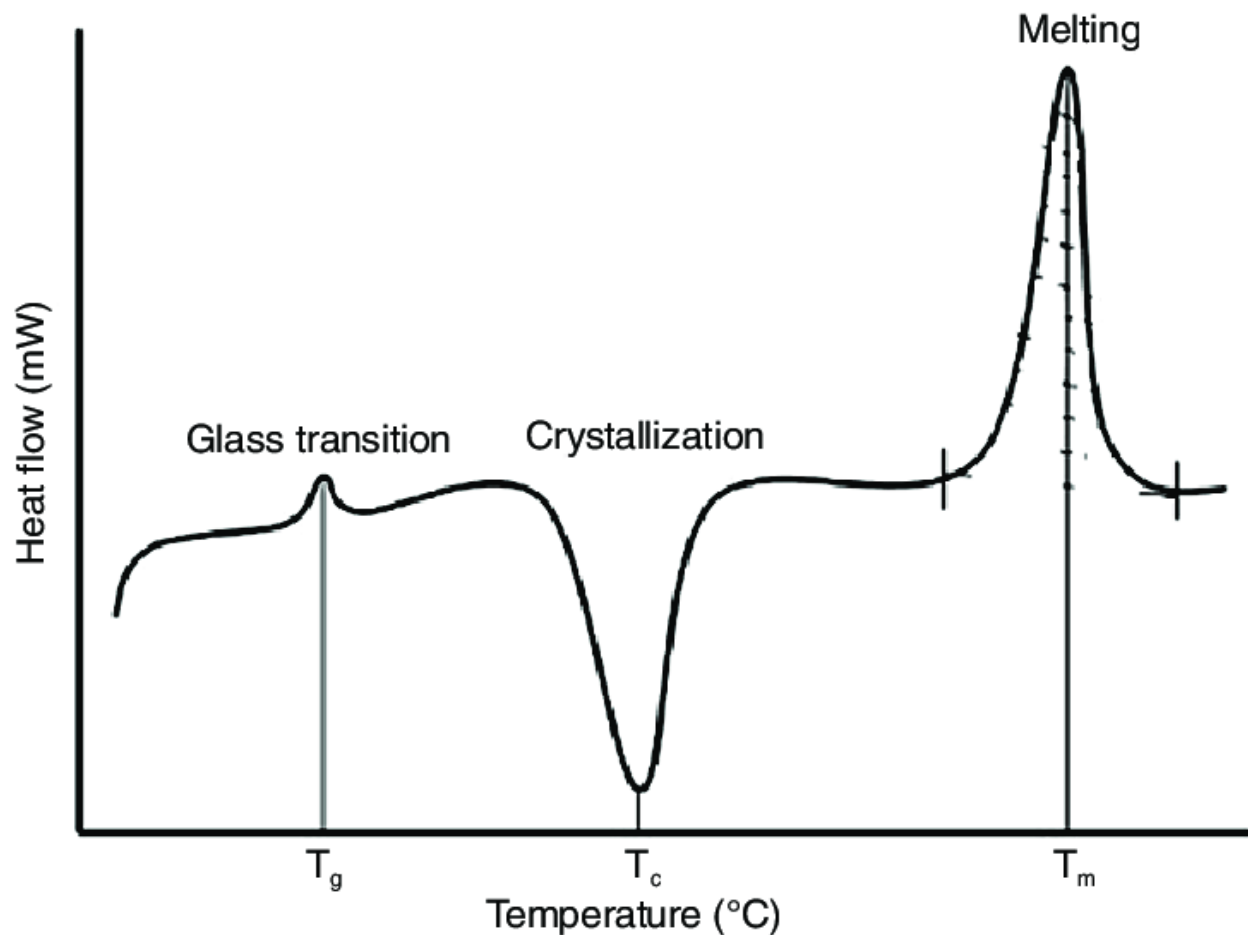
- Είναι σχετικά απλές, τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών καθώς επίσης και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας, όπως θέρμανση-ψύξη, γραμμική μεταβολή θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό, μεταβολή σε βήματα κλπ.
- Έρχονται άνευ περιορισμού ως προς τη φυσική κατάσταση του δοκιμίου(στερεό, υγρό, gel) ή το σχήμα του.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0.1-10 mg.
- Το περιβάλλον διεξαγωγής των μετρήσεων μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα (π.χ. κενό ή ευγενές αέριο).
- Ο χρόνος πραγματοποίησης των μετρήσεων κυμαίνεται από μερικά λεπτά έως μερικές ώρες.

Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και για εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας, όπως τον έλεγχο ποιότητας στη γραμμική παραγωγή. Μια διάταξη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC ίσως είναι το βασικότερο όργανο στο τμήμα ελέγχου ποιότητας πολλών βιομηχανικών μονάδων που ασχολούνται με την Παρασκευή και κατεργασία υλικών. Από τη σκοπιά της βασικής έρευνας πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την επεξεργασία των μετρήσεων θερμικής ανάλυσης αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη και δεν αναφέρονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Τα μειονεκτήματα αυτά όμως μπορούν να μετριασθούν από διάφορες συμπληρωματικές τεχνικές σε μια σύνθετη διάταξη.

2.2.3 Βασικές αρχές συμβατικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) αποτελεί μια διαδεδομένη τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσης σε ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή υγροκρυσταλλικά υλικά κ.α.

Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς μια ουσία δείγμα και μια ουσία αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης-ψύξης. Τα θερμικά φαινόμενα που ανιχνεύονται από την DSC μπορεί να είναι ενδόθερμα (π.χ τήξη, αφυδάτωση), εξώθερμα (π.χ κρυστάλλωση), ή να προκαλούν μεταβολή στην θερμοχωρητικότητα του δείγματος (π.χ. υαλώσης μετάβαση). Στο σχήμα 2.2.1 φαίνεται ένα τυπικό θερμοδιάγραμμα DSC, στο οποίο παρατηρούνται η υαλώδης μετάβαση (glass transition), η ψυχρή κρυστάλλωση (crystallization), η τήξη (melting) καθώς και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες των μεταβάσεων αυτών T_g , T_c , T_m .

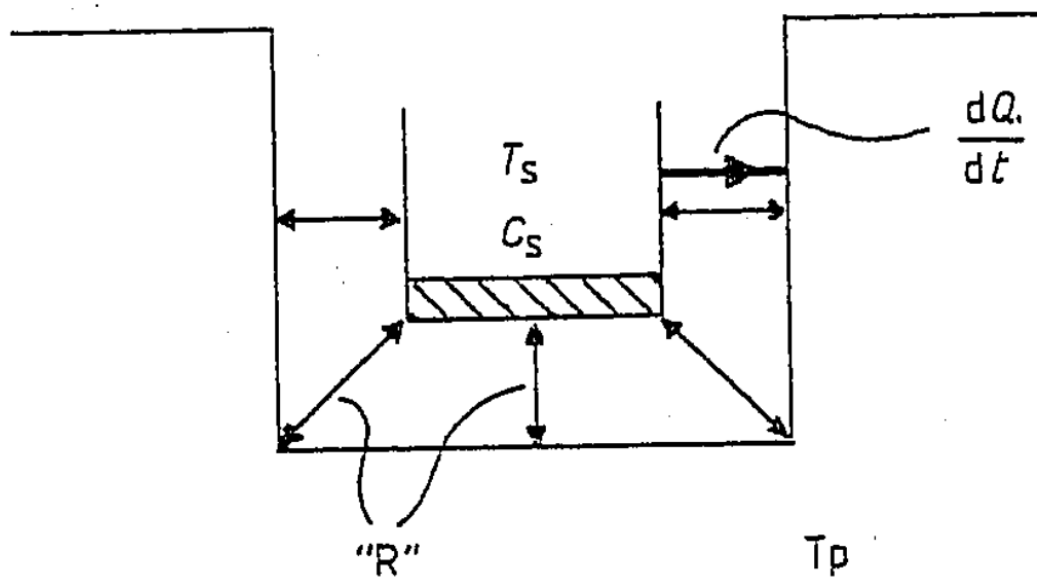


Σχήμα 2.2.1: Χαρακτηριστικό διάγραμμα DSC.

Υπάρχουν δύο είδη διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης:

- I. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ροής θερμότητας (heat flux DSC) η οποία είναι η πιο γνωστή τεχνική κατά την οποία το προς μελέτη δείγμα και ένα δείγμα αναφοράς τοποθετούνται συμμετρικά σε ένα φούρνο. Οι δίσκοι στους οποίους τοποθετούνται τα δύο δείγματα θερμούνται από την ίδια πηγή και κατά τη διάρκεια της θέρμανσης καταγράφεται η διαφορική θερμοκρασία.

Αν θεωρηθεί η ροή θερμότητας με ρυθμό $\frac{dQ_s}{dt}$ από το περιβάλλον προς την κυψελίδα που περιέχει το δοκίμιο, τότε η θερμοκρασία του δοκιμίου είναι T_s ενώ η θερμοκρασία της βάσης είναι T_p , η θερμοχωρητικότητα της κυψελίδας μαζί με το δοκίμιο είναι C_s και η θερμική αντίσταση μεταξύ της κυψελίδας και της βάσης είναι R όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.2.2.



Σχήμα 2.2.2: Μεταφορά θερμότητας σε μια κυψελίδα DSC.

Τότε θα ισχύει :

$$\frac{dQ_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - \frac{dH_s}{dt} \quad (21)$$

Όπου H_s η ενθαλπία του δοκιμίου. Για το ρυθμό ροής θερμότητας ισχύει επίσης ότι:

$$\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R} \quad (22)$$

Εξισώνοντας τις δύο παραπάνω προκύπτει:

$$\frac{dH_s}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - \frac{T_p - T_s}{R} \quad (23)$$

Η αντίστοιχη σχέση για την κυψελίδα που περιέχει το υλικό αναφοράς (θεωρώντας ότι η ενθαλπία της δεν αλλάζει με το χρόνο, όπως αναμένεται για ένα υλικό αναφοράς) είναι:

$$0 = \frac{dH_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} - \frac{T_p - T_r}{R} \quad (24)$$

Έχει υποτεθεί ότι λόγω συμμετρίας στην κατασκευή η θερμική αντίσταση είναι πάλι R. Από τις παραπάνω σχέσεις (23) και (24) προκύπτει ότι:

$$R \frac{dH_s}{dt} = (T_s - T_r) + R(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d(T_s - T_r)}{dt} \quad (25)$$

Και στη συνέχεια θέτοντας $\Delta T = T_s - T_r$ προκύπτει:

$$R \frac{dH}{dt} = \Delta T + R(C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d\Delta T}{dt} \quad (26)$$

Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να τροποποιηθούν όταν πρόκειται για θερμογράμματα DSC με βάση την αντιστάθμιση ισχύος. Στην περίπτωση αυτή προκύπτει από την εξίσωση (21) και την αντίστοιχη εξίσωση για την κυψελίδα αναφοράς:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{d(Q_s - Q_r)}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt} - \frac{dH}{dt} \quad (27)$$

Όπου Q η διαφορά στις ποσότητες θερμότητας που προσφέρονται στις δύο κυψελίδες. Από τη σχέση αυτή προκύπτει:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + C_s \frac{d(T_s - T_r)}{dt} \quad (28)$$

Ισχύει όμως από τη σχέση (22) $\frac{dQ_s}{dt} = \frac{T_p - T_s}{R}$ και $\frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_p - T_r}{R}$ με αποτέλεσμα,

$$\frac{d(Q_s - Q_r)}{dt} = \frac{dQ}{dt} = \frac{T_r - T_s}{R} \quad (29)$$

Συνεπώς από τις σχέσεις (28) και (29) προκύπτει:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dQ}{dt} + (C_s - C_r) \frac{dT_r}{dt} + RC_s \frac{d^2 Q}{dt^2} \quad (30)$$

Η εξίσωση (29) μπορεί να θεωρηθεί το ως το θερμικό ανάλογο του νόμου του Ohm.

- II. Η διαφορική θερμιδομετρία κατανάλωσης ισχύος (power compensation DSC), στην οποία ένα σύστημα στο οποίο οι θερμαινόμενες βάσεις του δείγματος και του

δείγματος αναφοράς τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και θερμαίνονται από την ίδια πηγή. Η διαφορική θερμοκρασία μεταξύ τους διατηρείται στο μηδέν ενώ απαιτείται ισχύς (η οποία προσδίδεται από διαφορικά θερμοστοιχεία), ώστε να διατηρηθεί η ίδια θερμοκρασία και στα δύο δείγματα. Κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας κατανάλωσης θερμότητας, η συσκευή παρέχει στο δείγμα μια μετρούμενη τιμή θερμότητας ανά μονάδα χρόνου (κατα τη διάρκεια ενδόθερμων φαινομένων) ή στο δείγμα αναφοράς(κατα τη διάρκεια εξώθερμων φαινομένων). Η ισχύς που παρέχεται από τα διαφορικά θερμοστοιχεία δίνεται από την σχέση:

$$P = \frac{dQ}{dt} = I^2 R \quad (31)$$

Όπου P η ισχύς σε W, I το ρεύμα που παρέχεται από την πηγή σε A και R η αντίσταση της πηγής σε Ω.

Τα δεδομένα που συλλέγονται από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης παριστάνονται από διαγράμματα, τα οποία ονομάζονται θερμογράμματα, στα οποία απεικονίζεται η διαφορική ισχύς συναρτήσει της θερμοκρασίας (ή του χρόνου, εάν πρόκειται για ισόθερμα προγράμματα θέρμανσης). Συνεπώς, για ένα ιδανικό σύστημα, στο οποίο το δείγμα και το δείγμα αναφοράς είναι πανομοιότυπα (με ίδιες μάζες, ίδιες θερμοχωρητικότητες και ίδιες θερμικές αγωγιμότητες), το σήμα διαφορικής ροής, από και προς το δείγμα, ταυτίζεται με το σήμα του δείγματος αναφοράς. Για συστήματα που το δείγμα και το δείγμα αναφοράς παρουσιάζουν διαφορετικές θερμοχωρητικότητες παρατηρείται μια οριζόντια μετατόπιση της γραμμής βάσης (baseline). Η γραμμή βάσης της θερμοαναλυτικής καμπύλης μετακινείται όταν υπάρχει κάποια μεταβολή στην ενθαλπία του συστήματος, δηλαδή κάποιο ενδόθερμο ή εξώθερμο σύστημα, το οποίο καταγράφεται ως κορυφή ή κοιλάδα στην καμπύλη. Βάσει σύμβασης (η οποία καθορίζεται από τη συσκευή), τα ενδόθερμα φαινόμενα συνήθως εμφανίζονται ως κορυφές προς τα πάνω.

2.2.4 Προετοιμασία του δείγματος-Παράμετροι διεργασίας

Τα δεδομένα που συλλέγονται από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης επηρεάζονται σημαντικά από παράγοντες όπως τη φύση και την προετοιμασία του εσωτερικού του δείγματος όπως επίσης και από την πηγή και τις συνθήκες μέτρησης, δηλαδή το ρυθμό σάρωσης της θέρμανσης, την ατμόσφαιρα, το σύστημα αναφοράς και τη γεωμετρία της βάσης τοποθέτησης του δείγματος. Για τη διασφάλιση της ακρίβειας των μετρήσεων είναι απαραίτητο να μηδενιστούν οι βαθμίδες θερμότητας εντός του δείγματος, γεγονός που σημαίνει ότι χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα δείγματος (μερικά mg). Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι το μέγεθος των σωματιδίων του

δείγματος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη μορφή της θερμοαναλυτικής καμπύλης. Επίσης, για την επίτευξη της μέγιστης θερμικής αγωγιμότητας το δείγμα μπορεί να εγκλειστεί σε κάψουλα αντί να τοποθετηθεί κατευθείαν σε βάση. Ως δείγμα αναφοράς συνήθως χρησιμοποιείται ο αέρας, δηλαδή μια άδεια βάση, ίδιου τύπου και γεωμετρίας με τη βάση του δείγματος. Αν το δείγμα περιέχει διαλύτη τότε το δείγμα αναφοράς είναι ο διαλύτης, σε ποσότητα ίδια με αυτή που περιέχει το δείγμα. Για βάση του υλικού συνήθως χρησιμοποιούνται συνήθως pans από αλουμίνιο, με εξαίρεση συστήματα στα οποία η θερμοκρασία φτάνει στους 600 °C και έτσι υπάρχει αντίδραση με το αλουμίνιο. Για τέτοια συστήματα χρησιμοποιείται χαλκός, λευκόχρυσος ή χρυσός ως υλικό της βάσης, με αποτέλεσμα το σύστημα να είναι σταθερό ακόμα και μετά τους 700 °C. Υπάρχουν οι ανοικτού τύπου βάσεις (open pans) οι οποίες χρησιμοποιούνται όταν το δείγμα δεν επηρεάζεται από το αέριο έκπλυσης της διάταξης ή όταν μελετώνται φαινόμενα εκρόφησης της υγρασίας. Όταν το δείγμα είναι περισσότερο θερμοευαίθητο δηλαδή στις περιπτώσεις των υδατικών διαλυμάτων ή πτητικών υγρών, τότε χρησιμοποιούνται ερμητικά κλειστά δοχεία ως βάσεις. Ωστόσο σε αυτά πρέπει να ληφθεί υπόψη η αντιστάθμιση των εσωτερικών πιέσεων.

Στα περισσότερα πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιείται είναι μεταξύ 10 και 20 °C/min. Με βάση το ρυθμό θέρμανσης επηρεάζεται η μορφή της θερμοαναλυτικής καμπύλης. Όσο χαμηλότερος είναι ο ρυθμός θέρμανσης τόσο υψηλότερη είναι και η ανάλυση (για θεμικά γεγονότα που διεξάγονται στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος) αλλά τόσο χαμηλότερη είναι η ακρίβεια, καθώς μικρά θεμικά φαινόμενα μπορεί να μην είναι ανιχνεύσιμα. Επιπρόσθετα, αν το δείγμα δεν είναι θεμικά σταθερό οι μεγάλοι χρόνοι σάρωσης μπορεί να οδηγήσουν στην αποσύνθεση του υλικού. Το παράδοξο αυτό, ότι οι ψηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ακρίβεια, γίνεται περισσότερο διακριτό κατά τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ροή θερμότητας. Για παράδειγμα κατά την τήξη ενός δείγματος, το υλικό απορροφά θερμότητα, στο εύρος θερμοκρασιών της τήξης. Η θερμοκρασία του δείγματος παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της διεργασίας, αντίθετα η θερμοκρασία του δείγματος αναφοράς θα συνεχίσει να αυξάνεται βάσει του προγράμματος θέρμανσης που εφαρμόζεται. Κατά την ολοκλήρωση της τήξης οι θερμοκρασίες του δείγματος και του δείγματος αναφοράς θα εξισορροπηθούν. Όταν ο ρυθμός θέρμανσης είναι χαμηλός θα υπάρχει ένα «θερμοκρασιακό χάσμα» στη θέρμανση του δείγματος σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, το οποίο είναι σχετικά μικρό. Το χάσμα αυτό αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ των καμπυλών θέρμανσης του δείγματος και του δείγματος αναφοράς και είναι ανάλογο του ρυθμού με τον οποίο γίνεται η θέρμανση καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας.

Σε υψηλότερους ρυθμούς θέρμανσης θα ισχύει το ίδιο και το χάσμα μεταξύ του δείγματος και του δείγματος αναφοράς θα είναι ψηλότερο.

Οι θερμικές διεργασίες μπορούν να χωριστούν σε αναστρέψιμες και μη. Οι αναστρέψιμες διεργασίες μπορούν να αναστραφούν από μια ορισμένη μεταβολή της μεταβλητής ελέγχου. Για τα συστήματα που υποβάλλονται σε αντιστρεπτές μεταβολές θεωρείται ότι υπάρχει ισορροπία, μεταξύ αυτού και του περιβάλλοντος σε κάθε στάδιο της διεργασίας. Συνεπώς για ένα ιδανικό σύστημα διαφορικής θερμοδομετρίας η αναστρέψιμη διεργασία θα απορροφά ή θα εκπέμπει θερμότητα με τρόπο τέτοιο ώστε να ταιριάζει απόλυτα με το πρόγραμμα θέρμανσης. Επομένως, η ροή θερμότητας που αφορά τέτοιες διεργασίες εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης-ψύξης του συστήματος.

Αντιθέτως, για μη αναστρέψιμες διεργασίες δεν βρίσκονται σε ισορροπία με το σύστημα θέρμανσης και τείνουν να ελέγχονται από την κινητική, η οποία εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία. Από μαθηματική πλευρά για ένα δείγμα το οποίο ακολουθεί έναν θερμικό κύκλο (ξεκινά και καταλήγει στην ίδια θερμοκρασία έπειτα από θέρμανση ή ψύξη) το ολοκλήρωμα της ροής θερμότητας θα ισούται με μηδέν εάν η διεργασία είναι αντιστρεπτή, αλλιώς θα είναι πεπερασμένο.

2.2.5 Μετρήσεις θερμοχωρητικότητας

Το μέτρο της θερμοχωρητικότητας (ή της ειδικής θερμοχωρητικότητας όταν αφο'ρα την μονάδα μάζας του δείγματος) ορίζεται ως το ποσό ενέργειας που απαιτείται ώστε να αυξηθεί η ενέργεια ενός υλικού κατά 1K. Η θερμοχωρητικότητα ορίζεται ως:

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P$$

Με C_P να αποτελεί την θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση σε μονάδες JK^{-1} , Q την θερμότητα σε J και T την θερμοκρασία σε K .

Μια άλλη έκφραση της θερμοχωρητικότητας μπορεί να γίνει μέσω μιας εναλλακτικής μορφής της εξίσωσης:

$$C_P = K \cdot \frac{\Delta Y}{b} C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta t}\right)_P \times \left(\frac{\delta t}{\delta T}\right)_P$$

Όπου $\delta Q/\delta t$ εκφράζει τη ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου και ο όρος $\delta t/\delta T$ εκφράζει τον αντίστροφο ρυθμό θέρμανσης.

Από τη στιγμή που η γραμμή βάσης εκφράζει το μέτρο της διαφορικής ροής θερμότητας ($\delta Q/\delta t$), για έναν συγκεκριμένο ρυθμό θέρμανσης, η διαφορά των

γραμμών βάσης παρουσίας και απουσίας δείγματος είναι ανάλογη της θερμοχωρητικότητας σύμφωνα με τη σχέση:

$$C_p = \frac{K \Delta Y}{b}$$

Με K να εκφράζει τη σταθερά αναλογίας ή αλλιώς την θερμοδομετρική ευαισθησία, ΔY να εκφράζει τη διαφορά μεταξύ των γραμμών βάσης παρουσίας ή απουσίας του δείγματος και b να εκφράζει τον ρυθμό θέρμανσης.

Για την εύρεση της θερμοδομετρικής ευαισθησίας γίνεται βαθμονόμηση με μία ουσία γνωστή θερμοχωρητικότητας. Η θερμοχωρητικότητα είναι συνάρτηση θερμοκρασίας και οι τιμές των ουσιών γνωστής θερμοχωρητικότητας συνήθως βρίσκονται από πίνακες.

Η διαδικασία για να προσδιοριστεί η θερμοχωρητικότητα περιλαμβάνει τρεις σαρώσεις διαφορικής θερμοδομετρίας:

- i. Μια μέτρηση της γραμμής βάσης παρουσία δείγματος γνωστής μάζας.
- ii. Μια μέτρηση της γραμμής βάσης για ίδια μάζα της ουσίας βαθμονόμησης
- iii. Μια μέτρηση της γραμμής βάσης απουσία δείγματος και σάρωση στο επιθυμητό θερμοκρασιακό εύρος, με τον επιθυμητό ρυθμό θέρμανσης.

2.2.6 Ποσοτικός προσδιορισμός-Μέτρηση ενθαλπίας

Κάθε κορυφή του σήματος ορίζει από κάτω της κάποιο εμβαδόν, το εμβαδόν αυτό είναι ευθέως ανάλογο με τη θερμότητα που αποβάλλεται ή απορροφάται, καθώς επίσης και με τη μάζα του δείγματος, κατά τη διάρκεια της μετάβασης. Επίσης το ύψος της καμπύλης σε κάθε σύστημα είναι ανάλογο με το ρυθμό δράσης. Τέλος το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη σχετίζεται με τη μεταβολή της ενθαλπίας σύμφωνα με τη σχέση:

$$A = k \cdot m \cdot (-\Delta H)$$

Όπου k η θερμοδομετρική ευαισθησία (ηλεκτρικός παράγοντας μετατροπής, ο οποίος δεν εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του δείγματος), m η μάζα του δείγματος και ΔH η μεταβολή της ενθαλπίας.

Οι μεταβολές της ενθαλπίας αποτελούν ανταλλαγές θερμότητας με το περιβάλλον, υπό σταθερή πίεση (όταν πρόκειται για ανοικτού τύπου βάση). Οι ανταλλαγές θερμότητας που γίνονται υπό σταθερό όγκο με το περιβάλλον (με το δείγμα να βρίσκεται σε βάση ερμητικά κλειστή) αναφέρονται ως μεταβολές εσωτερικής ενθαλπίας. Για λόγους

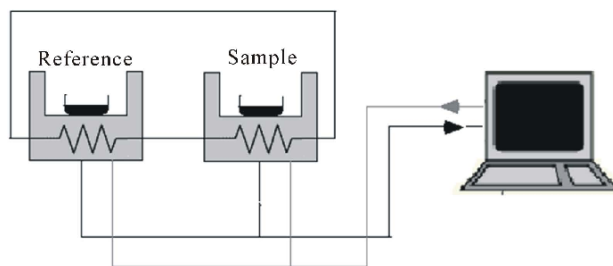
απλοποίησης και οι δυο μεταβολές αναφέρονται ως μεταβολές ενθαλπίας. Η σχέση που προαναφέρθηκε εφαρμόζεται σε συστήματα δεδομένου τύπου δείγματος και ρυθμού θέρμανσης. Η μέτρηση του εμβαδού και συνεπώς και της ενθαλπίας καθορίζεται από την επιστροφή της καμπύλης στη γραμμή βάσης. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό χρειάζεται να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση της κλίμακας της θερμοκρασίας καθώς επίσης και της θερμοδομετρικής ευαισθησίας. Για τη βαθμονόμηση αυτή είναι διαθέσιμο ένα εύρος ουσιών, από τις οποίες η πιο διαδεδομένη αποτελεί το καθαρό ίνδιο με σημείο τήξης 156.61 °C και ενθαλπία τήξης 28.71 J/g.

Οι μεταβλητές της γραμμής βάσης που ακολουθούν τις ενθαλπικές διεργασίες είναι σχεδόν μη αντιστρεπτά εξαρτώμενες από τη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας, η οποία συμβαίνει σε διεργασίες κατά τις οποίες μεταβάλλονται οι ιδιότητες του δείγματος. Η δυσκολία προσδιορισμού της πραγματικής γραμμής βάσης κατά μήκος του εύρους κορυφής αποτελεί πρόβλημα όσον αφορά τον προσδιορισμό του εμβαδού της κορυφής. Για τον προσδιορισμό του εμβαδού της κορυφής γίνεται σχεδιασμός ενός ευθύγραμμου τμήματος το οποίο ενώνει τα σημεία έναρξης και τερματισμού της κορυφής.

2.2.7 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις διαφορικής θερμοδομετρίας σάρωσης αποτελούταν από:

- Συσκευή DSC (Θερμιδόμετρο Q200, TA Instruments)
- Καψίδιο αναφοράς
- Ως προς εξέταση καψίδιο
- Φιάλη υγρού αζώτου
- Υπολογιστής με κατάλληλο λογισμικό (TA Analysis)



Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

3.1 Υλικά

Τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή που μελετώνται στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας (PVCL Poly(N-vinylcarbolactam)) παρασκευάστηκαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών. Η σύνθεση τους πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της τεχνικής του πολυμερισμού RAFT. Ένας από τους πιο σημαντικούς σκοπούς της σύνθεσης των συγκεκριμένων συμπολυμερών είναι η αυτοργάνωση τους σε υδατικά διαλύματα, η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και η μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων σε συνάρτηση αυτής της παραμέτρου. Το πολυμερές είναι διαλυτό στο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, οπότε διαλύθηκε κατευθείαν στο νερό χωρίς την παρουσία κάποιου οργανικού διαλύτη. Όλα τα διαλύματα των συμπολυμερών παρέμειναν ως έχουν για 24 ώρες μετά την παρασκευή τους, πριν τη χρήση τους για φυσικοχημικές μελέτες έτσι ώστε το σύστημα να βρεθεί σε ισορροπία.

3.2 Θερμική συμπεριφορά

Για την μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς του PVCL πραγματοποιήθηκαν δυο ειδών μετρήσεις, μετρήσεις του πολυμερούς σε μικρές συγκεντρώσεις (της τάξης του 10^{-5} - 10^{-3}) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS) και μετρήσεις σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (της τάξης του 1-10%), οι οποίες πραγματοποιήθηκαν με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) . Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν δυο μοριακά βάρη του πολυμερούς. Το πρώτο μοριακό βάρος ανέρχεται στα 1600 g/mole ενώ το δεύτερο και μεγαλύτερο μοριακό βάρος ανέρχεται στα 5200 g/mole.

3.2.1 Πρωτόκολλο μετρήσεων DLS

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany), εξοπλισμένο με λέιζερ JDS Uniphase 22mW He-Ne, που λειτουργεί στα 643.8 nm, συνδεδεμένο με έναν ψηφιακό συσχετιστή 288 καναλιών ALV-5000/EPP multi-tau και μια ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός ALV/LSE-5003, για έλεγχο της σταδιακής κίνησης του γωνιομέτρου και έλεγχο του διακόπτη ακραίας θέσης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης μετρήθηκαν στις 90° σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας . Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης καταγράφηκαν 5 φορές και αναλύθηκαν με τη μέθοδο των αθροισμάτων και τον αλγόριθμο CONTIN, ο οποίος παρέχει τις κατανομές για την φαινόμενη υδροδυναμική

ακτίνα με χρήση αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη βοήθεια της σχέσης Stoke-Einstein. Οι μετρήσεις στατικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο όργανο σε γωνιακό εύρος 30-150°, λαβμάνοντας μέτρηση ανα 10 μοίρες. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό του γυροσκοπικού λόγου έγιναν με τη χρήση της προσέγγισης Guinier 2^{ης} τάξης. Έγιναν μετρήσεις στα δύο πολυμερή διαφορετικού μοριακού βάρους στις κατάλληλες συγκεντρώσεις, έτσι ώστε η ακτίνα λέιζερ να μπορεί να διαπεράσει το δείγμα με την αύξηση της θερμοκρασίας όπου η θολότητα των διαλυμάτων αυξανόταν σημαντικά. Όλα τα διαλύματα περάσανε από φίλτρο πριν εισαχθούν στο μηχάνημα για την μέτρηση και πραγματοποιούνταν κάθε φορά μετρήσεις ξεκινώντας από τους 25°C με βήμα 5°C έως την θόλωση του δείγματος (περίπου στους 55-60 °C). Αναλυτικά τα διαλύματα που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1. Διαλύματα που μετρήθηκαν.

| Διαλύματα | Mw(g/mole) | C(g/ml) |
|-----------|------------|--------------------|
| 1 | 1600 | 5×10^{-4} |
| 2 | 1600 | 8×10^{-5} |
| 3 | 5200 | 8×10^{-5} |

3.2.2 Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός της αυτοργάνωσης του PVCL σε υδατικά μέσα

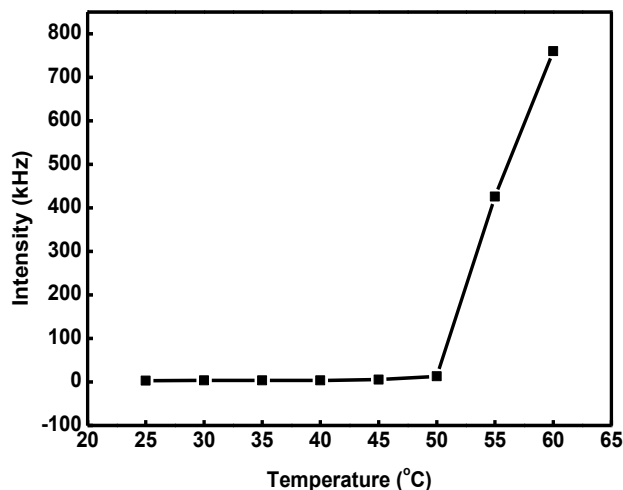
Στα καινοτόμα αυτά πολυμερή που παρασκευάστηκαν, μελετήθηκε η ικανότητά τους να αυτο-οργανώνονται σε νανοδομές σε υδατικά διαλύματα καθώς γίνεται μεταβολή της θερμοκρασίας. Για τον προσδιορισμό της φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) και του δείκτη πολυδιασποράς (PDI) των πολυμερικών συσσωματωμάτων χρησιμοποιήθηκε κυρίως η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός και τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με χρήση του αλγορίθμου CONTIN και τη μέθοδο των αθροισμάτων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το PVCL εμφανίζει απόκριση σε μεταβολές της θερμοκρασίας και έχει κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης (LCST) στο νερό στους 32°C. Η τιμή της LCST όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1.3 εξαρτάται: από τη σύσταση των συμπολυμερών και από τη φύση του μονομερούς με το ποίο θα πραγματοποιηθεί ο συμπολυμερισμός, δηλαδή όταν το μονομερές παρουσιάζει υδρόφοβο χαρακτήρα τότε το LCST μειώνεται ενώ όταν το μονομερές έχει υδρόφιλο χαρακτήρα τότε το LCST αυξάνεται. Στην παρούσα εργασία, στην

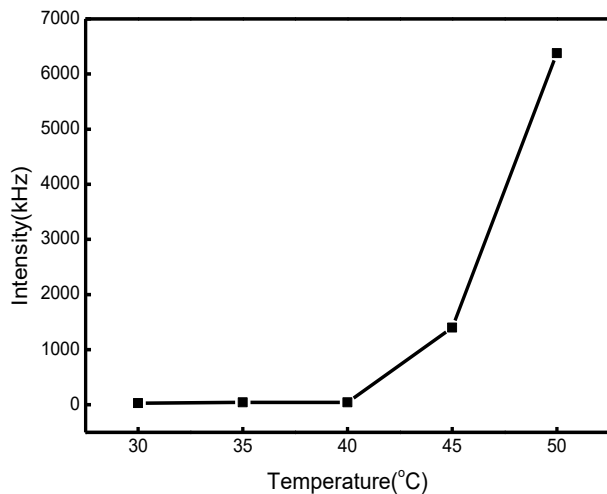
μελέτη της αυτο-οργάνωσης των συμπολιμερών στα υδατικά διαλύματα παρατηρήθηκε ότι η τιμή του LCST επηρεάζεται από το μοριακό βάρος του PVCL. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά διαγράμματα της φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας και της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας των αυτο-οργανωμένων σωματιδίων σε σχέση με τη θερμοκρασία για δύο διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης και διαφορετικού μοριακού βάρους.

Παρατηρείται ότι σε όλα τα συστήματα των διαλυμάτων, με αύξηση της θερμοκρασίας αυτά εμφάνισαν θερμοαποκρινόμενο χαρακτήρα. Η συμπεριφορά αυτή έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία που σχετίζεται με το PVCL και την θερμοαποκρισιμότητά του. Σε χαμηλές θερμοκρασίες κάτω της τιμής του LCST το PVCL είναι υδρόφιλο, συνεπώς και διαλυτό στο νερό, στις θερμοκρασίες αυτές οι πολυμερικές αλυσίδες κινούνται στο διάλυμα χωρίς εμφανή στοιχεία συσσωμάτωσης. Ωστόσο με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από το LCST, το PVCL μετατρέπεται σε ελαφρώς υδρόφοβο με αποτέλεσμα το πολυμερικό σύστημα να οδηγείται σε συσσωμάτωση. Έπειτα το πέρας των μετρήσεων σε εύρος θερμοκρασίας 25-60 °C το σύστημα επαναφέρθηκε στην αρχική θερμοκρασία, δηλαδή στους 25 °C ώστε να ελεγχθεί η αντιστρεψιμότητα της μεταβολής.

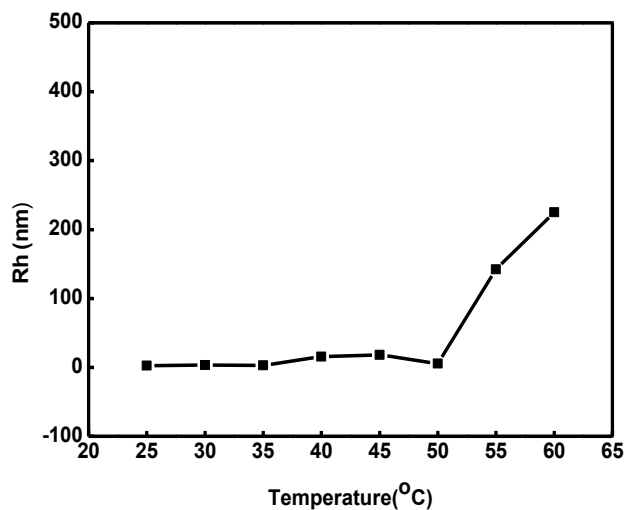
Στο σχήμα 3.2.2.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση των παραμέτρων διαλυμάτων από τη θερμοκρασία των συμπολιμερών PVCL μικρού και μεγάλου μοριακού βάρους (1600 g/mole και 5200g/mole αντίστοιχα) σε υδατικά μέσα, στην ίδια συγκέντρωση (8×10^{-5} g/ml) όσον αφορά την ένταση σκεδάσεως και την υδροδυναμική ακτίνα.



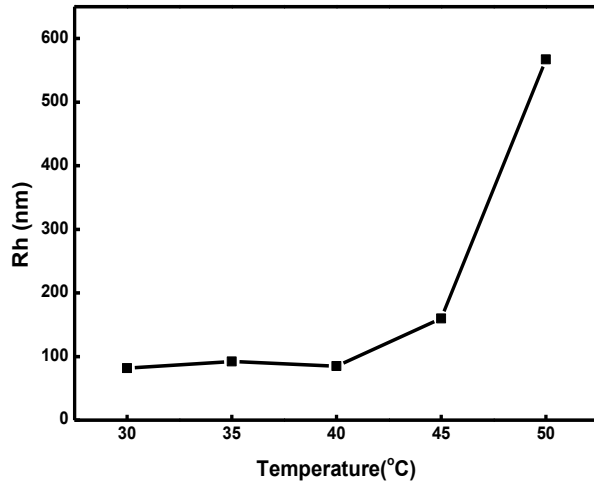
Σχήμα 3.2.2.1.(α): Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει της έντασης για PVCL με $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml



Σχήμα 3.2.2.1.(β): Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει της έντασης για PVCL με $M_w=5200$ g/mole και συγκέντρωσης $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml



Σχήμα 3.2.2.1.(γ): Μεταβολή υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας για PVCL με $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml



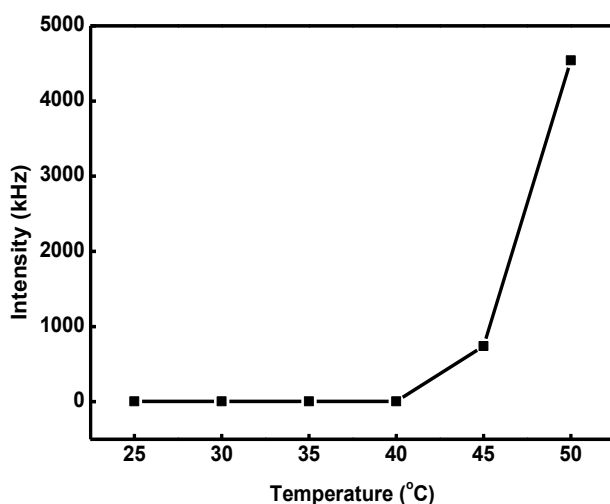
Σχήμα 3.2.2.1.(δ): Μεταβολή υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας για PVCL με $M_w=5200$ g/mole και συγκέντρωσης $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml

Με τη μεταβολή της θερμοκρασίας από τους 25°C στους 60°C στα διαγράμματα της έντασης σκεδάσεως παρατηρείται και στα δυο διαφορετικά σε μοριακό βάρος διαλύματα μια αύξηση της έντασης από κάποια θερμοκρασία και άνω. Στο διάλυμα μικρού μοριακού βάρους παρατηρείται απότομη αύξηση της έντασης από τους 50°C και άνω, ενώ στο διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους παρατηρείται αρχικά μια αύξηση της έντασης από τους 40 °C στους 45 °C η οποία γίνεται έντονη στους 50 °C . Στα διαγράμματα της υδροδυναμικής ακτίνας παρατηρείται και στα δυο διαλύματα μια αρχική, μικρή αύξηση της ακτίνας η οποία αμέσως ακολουθείται από μείωση αυτής, στο διάλυμα μικρού μοριακού βάρους, στο θερμοκρασιακό εύρος από 35°C μέχρι τους 50 °C ενώ στο διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους, στο θερμοκρασιακό εύρος 30 °C με 40 °C . Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται και στα δυο διαλύματα, έντονη αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας με την μετάβαση αυτή να γίνεται έντονη στους 55 °C για το διάλυμα μικρού μοριακού βάρους, και στους 50 °C να γίνεται έντονη για το διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους. Κρίνοντας από τα αποτελέσματα για τα δυο συστήματα παρατηρείται ότι και στα δυο διαλύματα εμφανίζεται μετάβαση. Σε μεγάλες θερμοκρασίες εμφανίζεται συσσωμάτωση και στα δυο διαλύματα, αυτό γίνεται αντιληπτό από την απότομη αλλαγή της έντασης, γεγονός που υποδηλώνει αύξηση της μάζας των συσσωματωμάτων. Λόγω του γεγονότος ότι η ένταση δεν μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας τα συσσωματώματα θα αποκτούν όλο και μεγαλύτερη μάζα συναρτήσει της θερμοκρασίας.

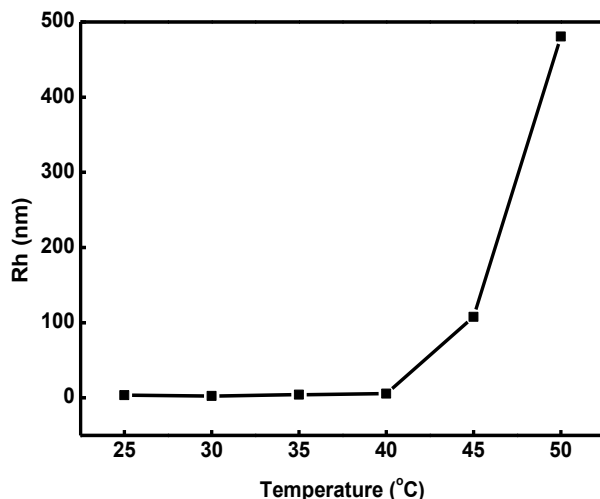
Επίσης επαληθεύεται η εξάρτηση του LCST από το μοριακό βάρος μιας και η μετάβαση στο διάλυμα μικρού μοριακού βάρους πραγματοποιείται 10 °C «αργότερα», σε σχέση με τη μετάβαση του διαλύματος μεγάλου μοριακού βάρους.

Επίσης από τα διαγράμματα της υδροδυναμικής ακτίνας παρατηρείται η μέγιστη τιμή αυτής, στο διάλυμα μικρού μοριακού βάρους η τιμή της ανέρχεται στα 250 nm περίπου, ενώ στο διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους ανέρχεται στα 550 nm περίπου. Από τις μετρήσεις SLS μπορεί να προσδιοριστεί η μορφολογία του πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες όπου το φαινόμενο είναι έντονο. Πιο συγκεκριμένα, για το διάλυμα μικρού μοριακού βάρους σε θερμοκρασίες 55 °C -60 °C, ο λόγος R_g/R_h παίρνει τιμές 0.77-0.72 αντίστοιχα, από τη βιβλιογραφία είναι γνωτό ότι οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε μορφολογία συμπαγών σφαιρών. Από την άλλη πλευρά στο διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους στην θερμοκρασία όπου αρχίζει να γίνεται έντονη η μετάβαση, δηλαδή στους 45 °C, ο λόγος R_g/R_h παίρνει την τιμή 0.76, συνεπώς σε αυτή τη θερμοκρασία η μορφολογία αντιστοιχεί πάλι σε αυτή των συμπαγών σφαιρών, αλλά οι μετρήσεις SLS στην θερμοκρασία 50°C δίνουν αυτή τη φορά λόγο R_g/R_h με τιμή 0.29, η οποία δεν αντιστοιχεί σε κάποια συγκεκριμένη μορφολογία του πολυμερούς, οπότε οι όποιες συμπαγείς σφαίρες δημιουργήθηκαν προηγουμένως, έπειτα από αύξηση 5 °C έχουν σταματήσει να υπάρχουν.

Στα παρακάτω διαγράμματα 3.2.2.2 παρουσιάζονται οι μεταβολές της έντασης και της υδροδυναμικής ακτίνας για το πολυμερές μικρού μοριακού βάρους (1600 g/mole) σε μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτή τη φορά ίση με $C=5 \times 10^{-4}$ g/ml.



Σχήμα 3.2.2.2 (α): Μεταβολή θερμοκρασίας συναρτήσει της έντασης για PVCL με $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης $C=5 \times 10^{-4}$ g/ml

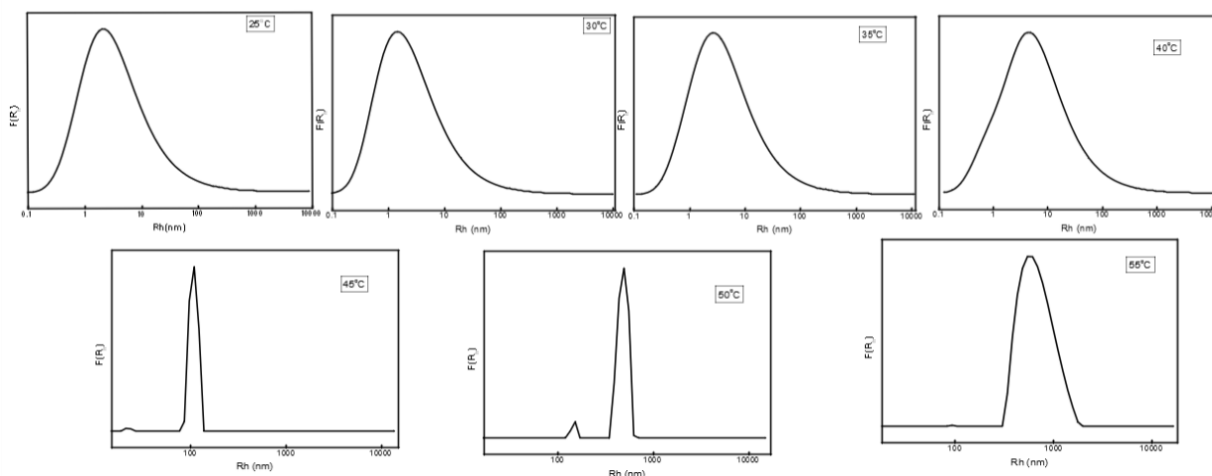


Σχήμα 3.2.2.2.(β): Μεταβολή υδροδυναμικής ακτίνας R_h συναρτήσει της θερμοκρασίας για PVCL με $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης $C=5 \times 10^{-4}$ g/ml

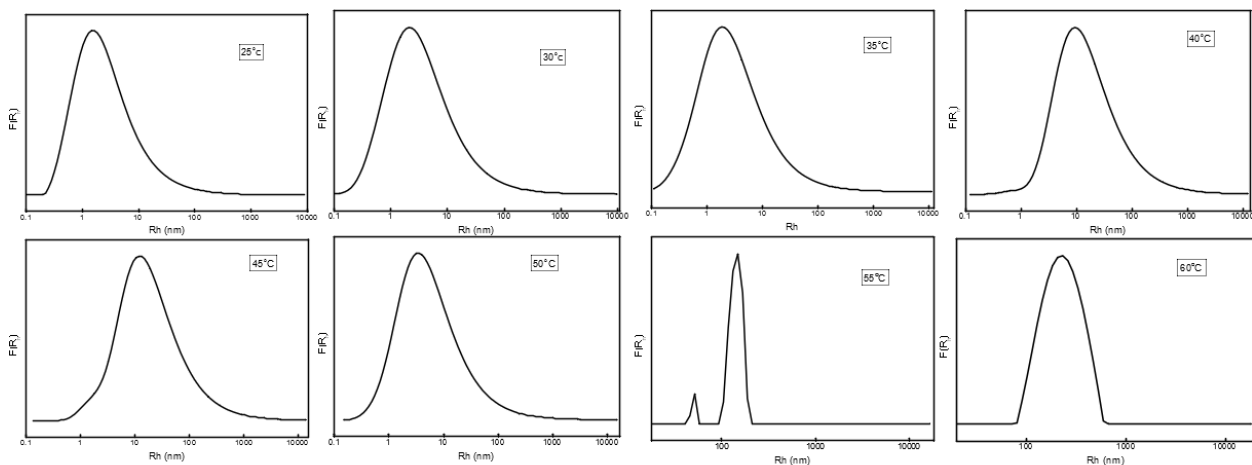
Με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 50 °C στο διάγραμμα της έντασης σκεδάσεως παρατηρείται όπως και προηγουμένως αλλαγή της έντασης από κάποια τιμή της θερμοκρασίας και άνω. Παρατηρείται ότι έπειτα τους 40 °C η ένταση ξεκινά να αυξάνει γραμμικά με απότομη αλλαγή της μετά τους 45 °C. Συνεπώς και εδώ γίνεται συσσωμάτωση λόγω της αύξησης της έντασης που οδηγεί στο συμπέρασμα της αύξησης της μάζας των συσσωματωμάτων. Κρίνοντας από το διάγραμμα της υδροδυναμικής ακτίνας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία η τιμή της ακτίνας παραμένει σταθερή μέχρι τη θερμοκρασία που ξεκινά η μετάβαση, δηλαδή τους 40 °C και στη συνέχεια ακολουθεί την ίδια πορεία με την ένταση, δηλαδή γραμμική αύξηση μέχρι του 45 °C και στη συνέχεια απότομη (γραμμική) αύξηση μέχρι τη θερμοκρασία των 50 °C. Συγκρίνοντας τα διαγράμματα των συμπολιμερών ίδιου μοριακού βάρους (1600 g/mole) και διαφορετικών συγκεντρώσεων (8×10^{-5} g/ml, 5×10^{-4} g/ml αντίστοιχα), παρατηρείται ότι για το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης η μετάβαση ξεκινά στους 50 °C ενώ στο διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης ξεκινά στους 40 °C. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, διότι σε η μεγαλύτερη συγκέντρωση υποδηλώνει μεγαλύτερη μάζα

πολυμερούς σε συγκεκριμένο όγκο άρα και ευκολότερη συσσωμάτωση με την αύξηση της θερμοκρασίας, με μια αλλαγή της τάξης του 10^{-1} της συγκέντρωσης να αλλάζει την θερμοκρασία εκκίνησης του φαινομένου κατά $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Όσον αφορά τη σύγκριση των υδροδυναμικών ακτινών, παρατηρείται ότι στο διάλυμα μεγάλης συγκέντρωσης η μέγιστη τιμή που λαμβάνει η υδροδυναμική ακτίνα ανέρχεται στα 500 nm περίπου, σε αντίθεση με την τιμή της στο διάλυμα μικρής συγκέντρωσης η οποία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ανερχόταν στα 250 nm περίπου. Η διαφορά αυτή είναι επίσης αναμενόμενη εφόσον στη μεγαλύτερη συγκέντρωση η συσσωμάτωση είναι εντονότερη τα συσσωματώματα θα είναι μεγαλύτερα και άρα με μεγαλύτερη ακτίνα. Στη συνέχεια προσδιορίζεται από μετρήσεις SLS η μορφολογία του πολυμερούς μεγαλύτερης συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα σε θερμοκρασία $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ο λόγος R_g/R_h προκύπτει ίσος με 1.06 ο οποίος από τη θεωρία αποδεικνύεται ότι αντιστοιχεί σε κυστίδια, ενώ σε θερμοκρασία $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ η τιμή του ανέρχεται στο 0.51 και συνεπώς σε ακανόνιστο σχήμα του πολυμερούς. Σε σύγκριση με το συμπολυμερές μικρής συγκέντρωσης παρατηρείται ότι το συμπολυμερές μεγάλης συγκέντρωσης δεν παραμένει στην ίδια μορφολογία καθ' όλη τη διάρκεια της μετάβασης, δηλαδή εκείνη των κυστιδίων, ενώ το προηγούμενο παραμένει στη μορφή συμπαγών σφαιρών κατά τη διάρκεια αυτής.

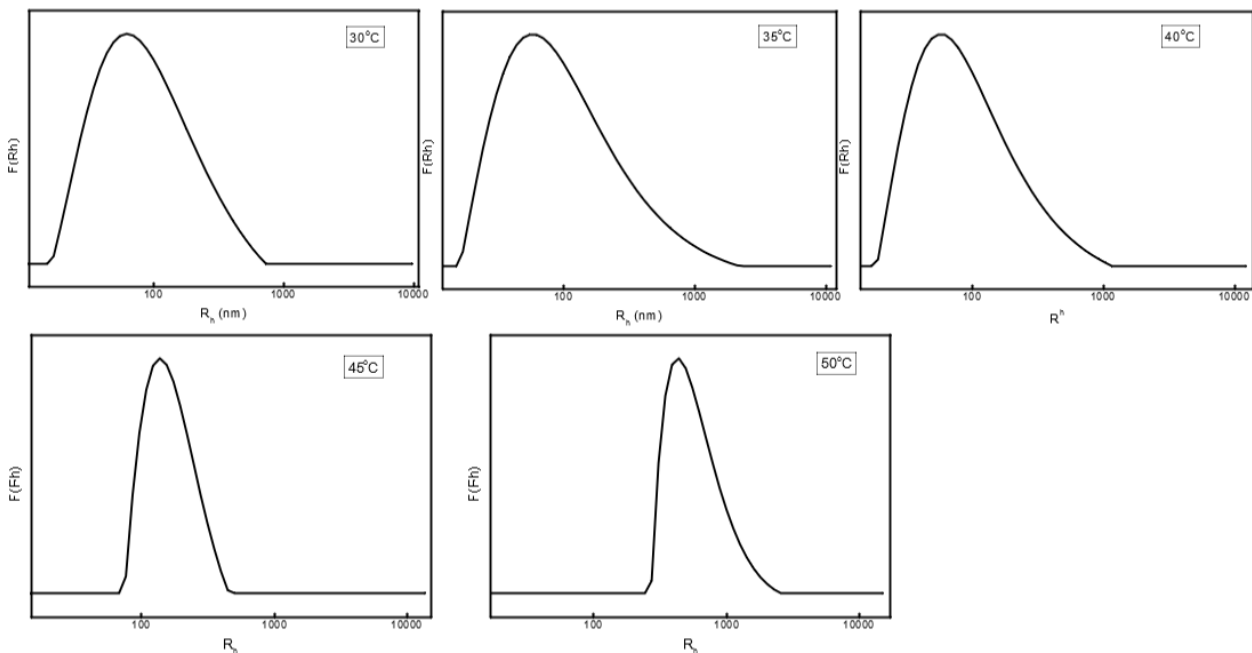
Στα παρακάτω σχήματα 3.2.2.3 παρατίθενται τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών των πολυμερικών συσσωματωμάτων (CONTIN) των συμπολυμερών που μελετήθηκαν προηγουμένως, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων.



Σχήμα 3.2.2.3 (α): Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PVCL με $M_w=1600\text{ g/mole}$ σε συγκέντρωση $C=5 \times 10^{-4}\text{ g/ml}$ σε θερμοκρασίες $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $55\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 3.2.2.3 (β): Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PVCL με $M_w=1600$ g/mole σε συγκέντρωση $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml σε θερμοκρασίες 25 °C-60 °C.



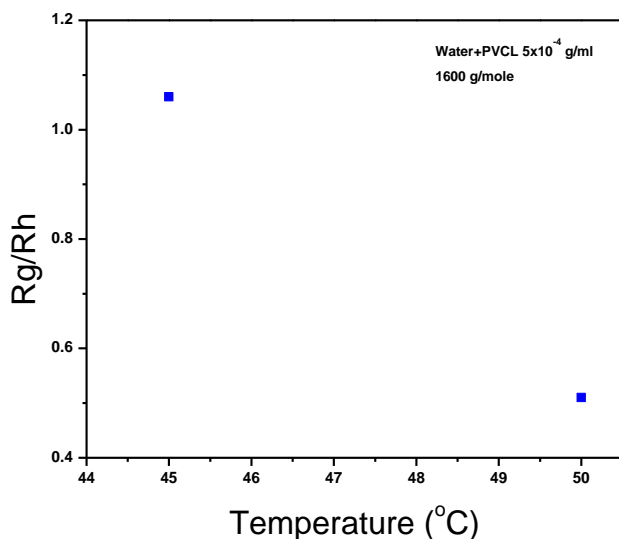
Σχήμα 3.2.2.3 (γ): Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PVCL με $M_w=5200$ g/mole σε συγκέντρωση $C=8 \times 10^{-5}$ g/ml σε θερμοκρασίες 30 °C-50 °C.

Στα υδατικά διαλύματα των συμπολυμερών εμφανίζεται μια κορυφή. Η μια και μοναδική κορυφή παραπέμπει στην ύπαρξη μιας μόνο νανοδομής στα διαλύματα. Στην περίπτωση εμφάνισης δύο κορυφών, στο υδατικό διάλυμα θα υπήρχαν δύο διαφορετικές νανοδομές, όπως αυτό μπορεί να επιτευχθεί με κάποια επιφανειοδραστική ουσία (π.χ το tween 80). Η ευρεία κορυφή με μεγάλη R_h αναφέρεται στις αλληλεπιδρούσες αλυσίδες των συμπολυμερών οι οποίες παρουσιάζουν συσσωμάτωση λόγω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μονομερικών τμημάτων των συστάδων PVCL. Λόγω της ύπαρξης της μια κορυφής σε όλα τα διαλύματα σε όλες τις θερμοκρασίες, παρατηρείται ότι πάνω από το LCST η συστάδα του PVCL μετατρέπεται σε αρκετά υδρόφοβη γεγονός που οδηγεί στον σχηματισμό ενός είδους νανοδομής λόγω κυρίως υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Οι τιμές των παραμέτρων που εξάγονται από τις μεθόδους DLS και SLS παρουσιάζονται στον πίνακα 2.

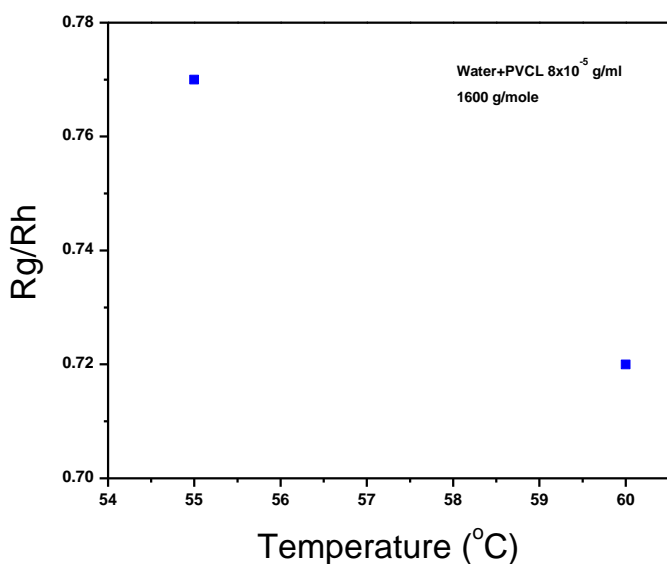
Πίνακας 2. Αποτελέσματα από DLS και SLS για τα συσσωματώματα των συμπολυμερών PVCL

| Mw(g/mole) | C (g/ml) | Θερμοκρασία (°C) | R_h (nm) (DLS) | R_g (nm) (SLS) | PDI (SLS) | R_g/R_h (SLS) |
|------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-----------|-----------------|
| 1600 | 5×10^{-4} | 25 | 3 | - | 0.577 | - |
| | | 45 | 107 | 116 | 0.064 | 1.06 |
| | | 50 | 480 | 210 | 0.111 | 0.51 |
| 1600 | 8×10^{-5} | 25 | 1.78 | - | 0.553 | - |
| | | 55 | 134 | 147 | 0.114 | 0.77 |
| | | 60 | 205 | 217 | 0.169 | 0.72 |
| 5200 | 8×10^{-5} | 30 | 36 | - | 0.537 | - |
| | | 45 | 148 | 205 | 0.147 | 0.76 |
| | | 50 | 524 | 207 | 0.163 | 0.29 |

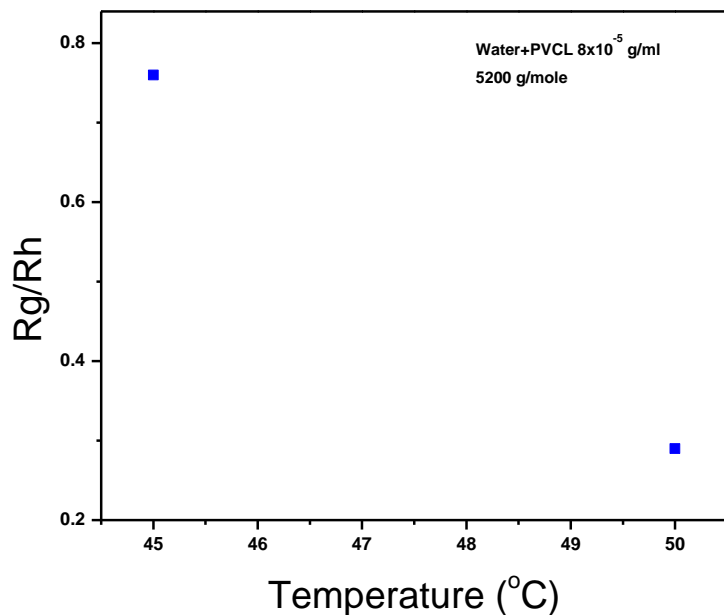
Στη συνέχεια από τα δεδομένα του πίνακα 2 σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις του λόγου R_g/R_h σε σχέση με τη θερμοκρασία για κάθε μοριακό βάρος και συγκέντρωση καθώς επίσης και ένα κοινό διάγραμμα της μεταβολής του R_h σε σχέση με την θερμοκρασία για τα δύο μοριακά βάρη και τις τρεις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν.



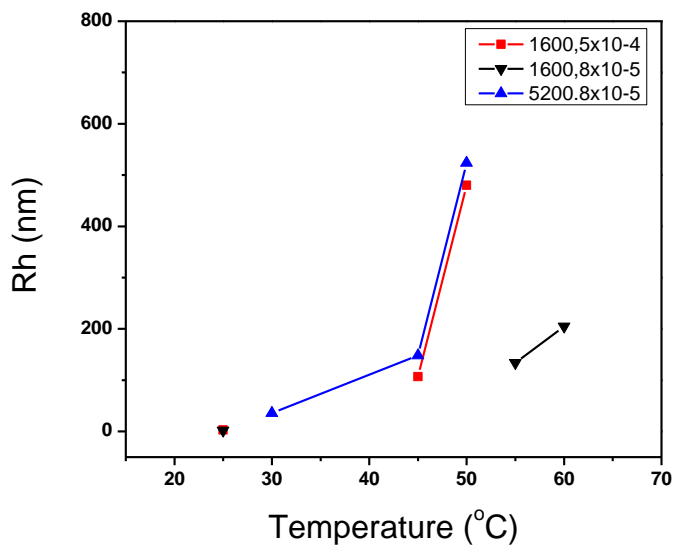
Σχήμα 3.2.2.4 (α) Εξάρτηση του λόγου R_g/R_h από την θερμοκρασία για υδατικό διάλυμα PVCL μοριακού βάρους $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης 5×10^{-4} g/ml



Σχήμα 3.2.2.4 (β) Εξάρτηση του λόγου R_g/R_h από την θερμοκρασία για υδατικό διάλυμα PVCL μοριακού βάρους $M_w=1600$ g/mole και συγκέντρωσης 8×10^{-5} g/ml



Σχήμα 3.2.2.4 (γ) Εξάρτηση του λόγου R_g/R_h από την θερμοκρασία για υδατικό διάλυμα PVCL μοριακού βάρους $M_w=5200$ g/mole και συγκέντρωσης 8×10^{-5} g/ml



Σχήμα 3.2.2.4 (δ): Σύγκριση της υδροδυναμικής ακτίνας R_h για τα μοριακά βάρη και τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται αρχικά η εξάρτηση του λόγου R_g/R_h σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας υπάρχει μείωση της τιμής του λόγου R_g/R_h . Στο σχήμα 3.2.2.4(δ) γίνεται σύγκριση μεταξύ των υδροδυναμικών ακτινών για τα δύο μοριακά βάρη στις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν. Από την σύγκριση αυτή φαίνεται ότι τα νανοσωματίδια με την μεγαλύτερη ακτίνα προκύπτουν από το διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους σε συγκέντρωση 8×10^{-5} g/ml. Από την αλλή πλευρά φαίνεται το αντίστοιχο διάλυμα ίδιας συγκέντρωσης και μικρότερου μοριακού βάρους να σχηματίζει νανοσωματίδια με πολύ μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα, σχεδόν τρεις φορές μικρότερη. Τέλος το διάλυμα μικρού μοριακού βάρους αλλά μεγάλης συγκέντρωσης πλησιάζει αρκετά την τιμή των «μεγάλων» νανοσωματιδίων που σχηματίζει το διάλυμα μεγάλου μοριακού βάρους. Συνεπώς φαίνεται ότι η εμφάνιση νανοσωματιδίων με υδροδυναμική ακτίνα μεγέθους περίπου 500 nm επιτυγχάνεται με δυο τρόπους, είτε με συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους και μικρής συγκέντρωσης είτε με συμπολυμερές μικρού μοριακού βάρους και μεγαλύτερης συγκέντρωσης.

3.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DSC

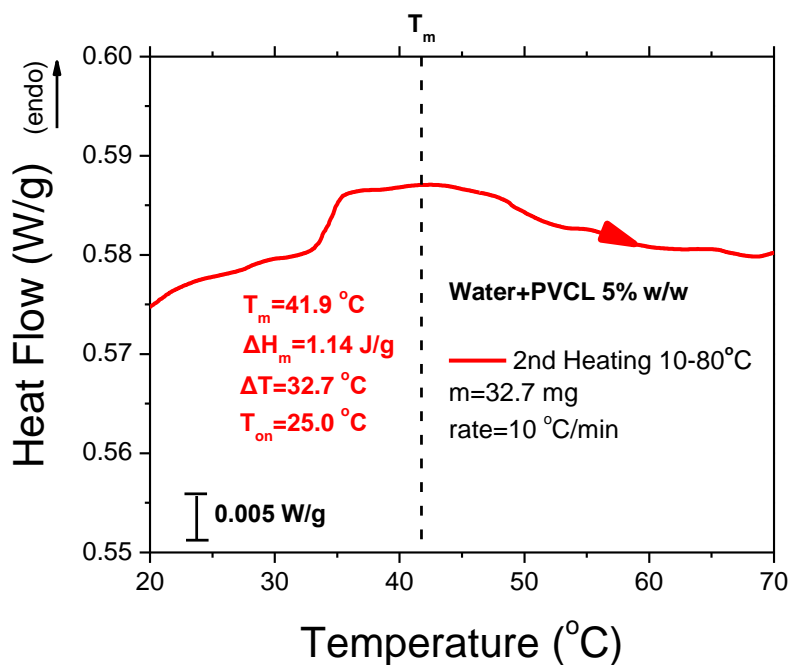
Όλες οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο θερμικής ανάλυσης του τομέα Φυσικής της σχολής ΕΜΦΕ του ΕΜΠ. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με χρήση του μηχανήματος Q200 (TA Instruments). Δείγματα μάζας 29-32mg τοποθετήθηκαν σε ερμητικές κλειστές κυψελίδες αλουμινίου έτσι ώστε να υπάρχει καλή θερμική επαφή με τη συσκευή μέτρησης και ταυτόχρονα να διασφαλιστεί η αποφυγή εξάτμισης του νερού. Ως κυψελίδα αναφοράς (reference) χρησιμοποιήθηκε μια κενή κυψελίδα, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αζώτου. Η βαθμονόμηση της συσκευής έγινε με βάση το Ίνδιο. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 2 κύκλοι ψύξης-θέρμανσης, σε θερμοκρασιακό εύρος -150 °C έως 80 °C, με ρυθμό 10 °C/min και σε μερικά δείγματα με ρυθμό 3 °C/min. Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια έχει γίνει κανονικοποίηση ως προς τη μάζα του δείγματος. Η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η οποιαδήποτε κορυφή στα διαγράμματα ορίζεται ως θερμοκρασία της μετάβασης, ενώ η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου (T_{onset}) καθορίζεται από την τομή της γραμμής βάσης του οργάνου με την προέκταση της εφαπτόμενης με τη μέγιστη κλίση ανόδου. Στα αποτελέσματα παρουσιάζονται θερμογράμματα θέρμανσης και ψύξης στην περιοχή που πραγματοποιείται η θερμοκρασιακή μετάβαση πάνω από τους 0 °C. Αναλυτικά τα δείγματα που μετρήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3. Δείγματα που μετρήθηκαν .

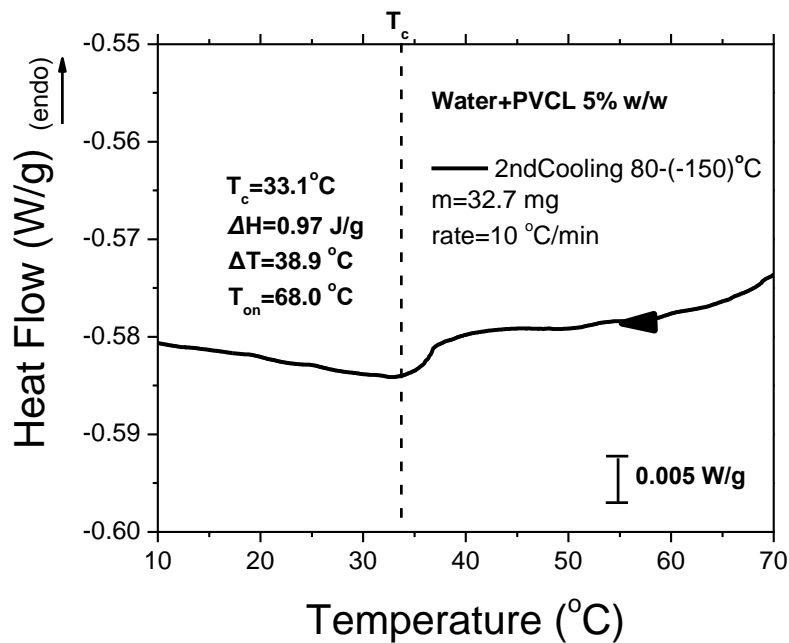
| Mw(g/mole) | C% w/w | Δείγμα |
|------------|--------|--------|
| 1600 | 1 | 1 |
| | 5 | 2 |
| | 10 | 3 |
| 5200 | 1 | 4 |
| | 5 | 5 |
| | 10 | 6 |

3.2.4 Θερμογράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με Mw=5200 g/mole

3.2.4.1 PVCL Mw=5200 g/mole, 5%w/w

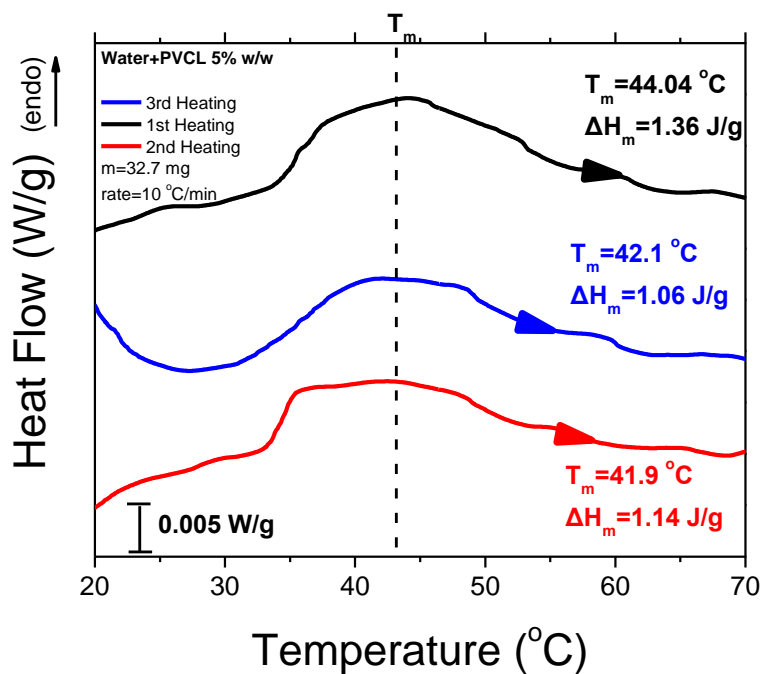


Σχήμα 3.2.4.1 (α): Θερμογράμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

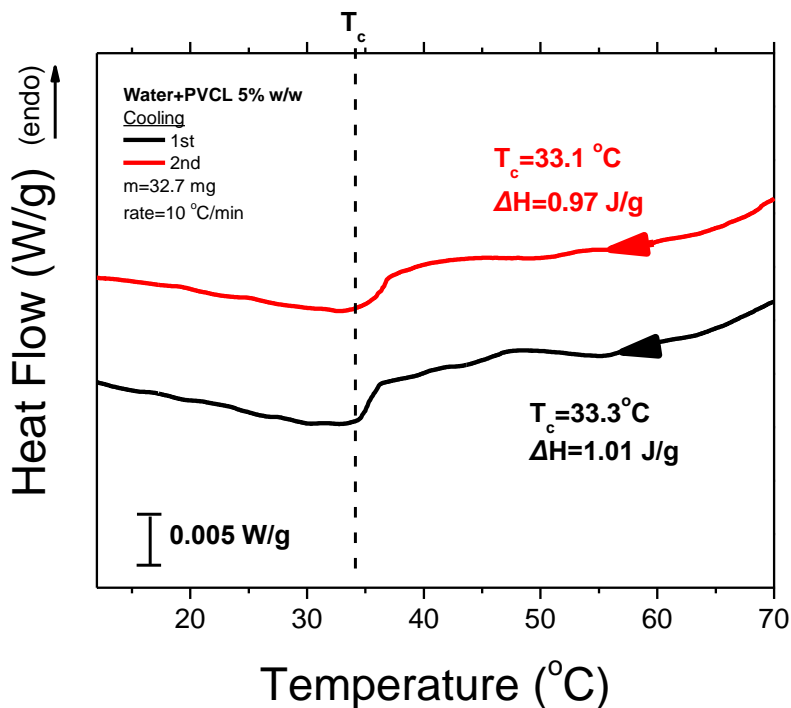


Σχήμα 3.2.4.1 (β): Θερμογράμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

Στα σχήματα 3.2.4.1 απεικονίζονται τα θερμογράμματα του 2^{ου} κύκλου θέρμανσης-ψύξης για δείγμα PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole συγκέντρωσης 5% w/w με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min . Παρατηρείται ότι κατά τη θέρμανση, σε θερμοκρασία $T_{onset}=25^\circ\text{C}$ εμφανίζεται ασύμμετρη καμπύλη , η οποία αντιστοιχεί στη θερμική απόκριση του υλικού. Η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασία $T_m=41.9^\circ\text{C}$ η οποία αντιστοιχεί στην θερμοκρασία τήξης του δείγματος, με ενθαλπία $\Delta H_m=1.14 \text{ J/g}$. Κατα την επερχόμενη ψύξη του ίδιου κύκλου ελέγχεται η αντιστρεψιμότητα του φαινομένου, παρατηρείται η αντίστοιχη αντεστραμμένη καμπύλη, με τη διαφορά ότι το μέγιστο της καμπυλής αυτής παρουσιάζεται σε θερμοκρασία $T_c=33.1^\circ\text{C}$, σαφώς διαφορετικό από εκείνο της θέρμανσης. Η ενθαλπία της παίρνει τιμή $\Delta H_c=0.97 \text{ J/g}$ περίπου δηλαδή όσο και εκείνη της θέρμανσης. Για την καλύτερη μελέτη του φαινομένου πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 κύκλοι μετρήσεων αποτελούμενοι από 3 θερμάνσεις και 2 ψύξεις αντίστοιχα.



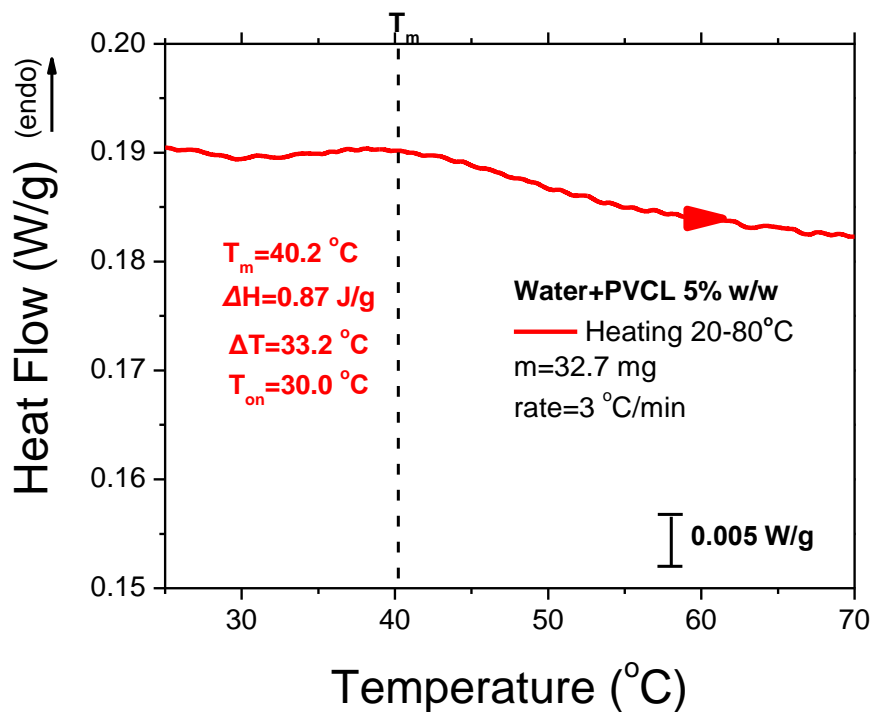
Σχήμα 3.2.4.1 (γ): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης $5\% \text{ w/w}$.



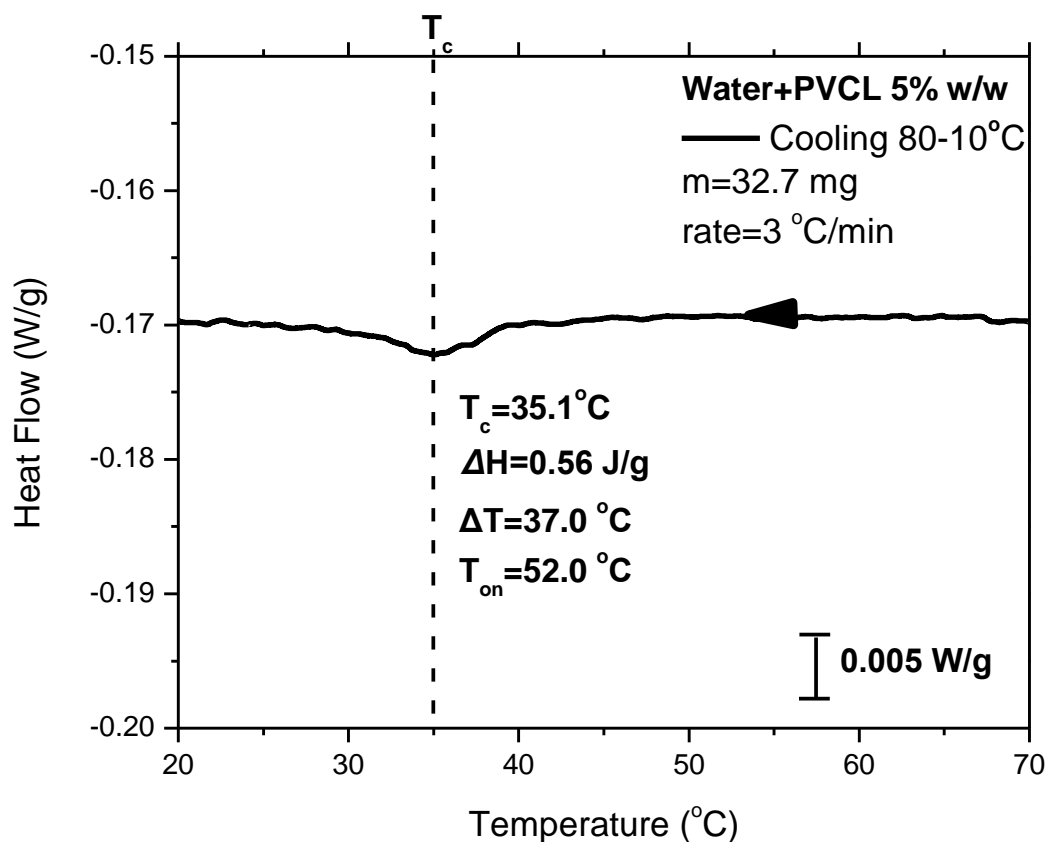
Σχήμα 3.2.4.1 (δ): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης $5\% \text{ w/w}$.

Από τη σύγκριση των θερμογραμμάτων θέρμανσης παρατηρείται ότι το μέγιστο των καμπυλών, δηλαδή η θερμοκρασία T_m , εμφανίζεται περίπου στους 42 °C και στα τρία διαγράμματα πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο επαναλαμβάνεται. Οι τιμές της ενθαλπίας επίσης βρίσκονται κοντά μεταξύ τους ενισχύοντας τον προηγούμενο ισχυρισμό. Τα θερμογράμματα ψύξης έχουν σχεδόν πανομοιότυπη μορφή, με θερμοκρασία μετάβασης στους 33 °C περίπου βαθμούς και ενθαλπία ίση με 1 J/g. Φαίνεται και εδώ η διαφορά στις θερμοκρασίες μετάβασης της θέρμανσης και ψύξης, με την δεύτερη να είναι 9 °C μικρότερη, ωστόσο οι διαφορές στις ενθαλπίες είναι μικρές. Τέλος παρατηρείται ότι το εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιείται η μετάβαση είναι «μεγάλο», κατά την θέρμανση αυτό ανέρχεται στους 33 °C και στην ψύξη στους 39 °C , γεγονός που δείχνει ότι η μετάβαση δεν γίνεται απότομα αλλά σταδιακά

Στη συνέχεια για το ίδιο δείγμα πραγματοποιούνται μετρήσεις, με ρυθμο θέρμανσης-ψύξης 3°C/min όπου η ανάλυση είναι υψηλότερη. Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών.



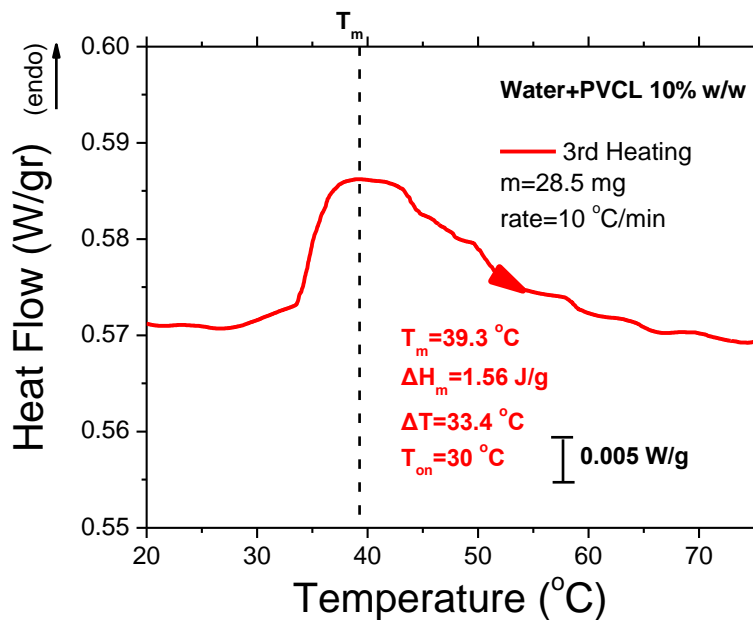
Σχήμα 3.2.4.1 (ε): Θερμογράμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό 3 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.



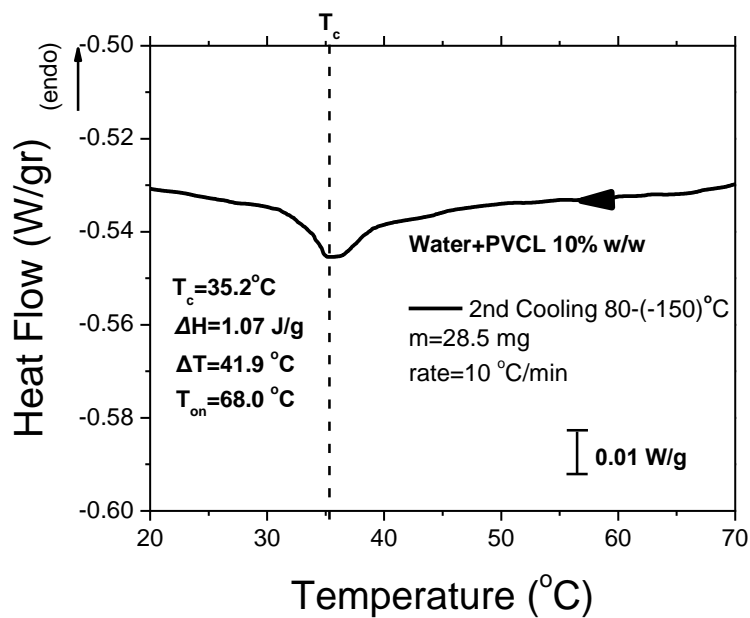
Σχήμα 3.2.4.1 (στ): Θερμόγραμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 3 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

Από την σύγκριση των διαγραμμάτων των δύο διαφορετικών ρυθμών θέρμανσης παρατηρείται μικρή διαφορά στο μέγιστο της καμπύλης, δηλαδή την θερμοκρασία T_m , ενώ στα διαγράμματα υψηλότερου ρυθμού θέρμανσης αυτή εμφανίζεται στους 42 °C, στη χαμηλότερη ροή θέρμανσης εμφανίζεται στους 40 °C. Το θερμοκρασιακό εύρος της μετάβασης παραμένει το ίδιο και για τους δυο ρυθμούς, στους 33 °C. Συγκρίνοντας τώρα τα θερμογράμματα των δυο διαφορετικών ρυθμών ψύξης, φαίνεται ξανά μια μικρή διαφορά στις θερμοκρασίες της μετάβασης, της τάξης των 2 °C καθώς επίσης και μια μικρή διαφορά στο θερμοκρασιακό εύρος της μετάβασης πάλι της τάξης των 2 °C. Τέλος παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των ενθαλπιών των δύο ρυθμών, με αυτές των υψηλότερων ρυθμών να είναι μεγαλύτερες περίπου κατά 0.50 J/g.

3.2.4.2 PVCL Mw=5200 g/mole, 10%w/w

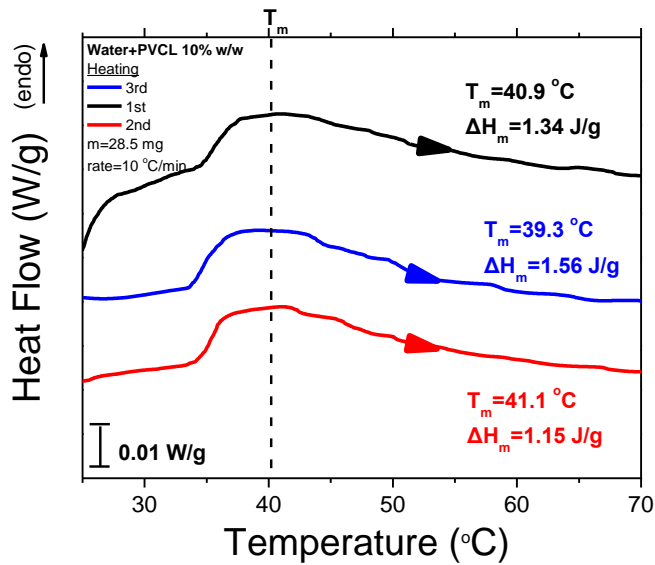


Σχήμα 3.2.4.2 (α): Θερμόγραμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

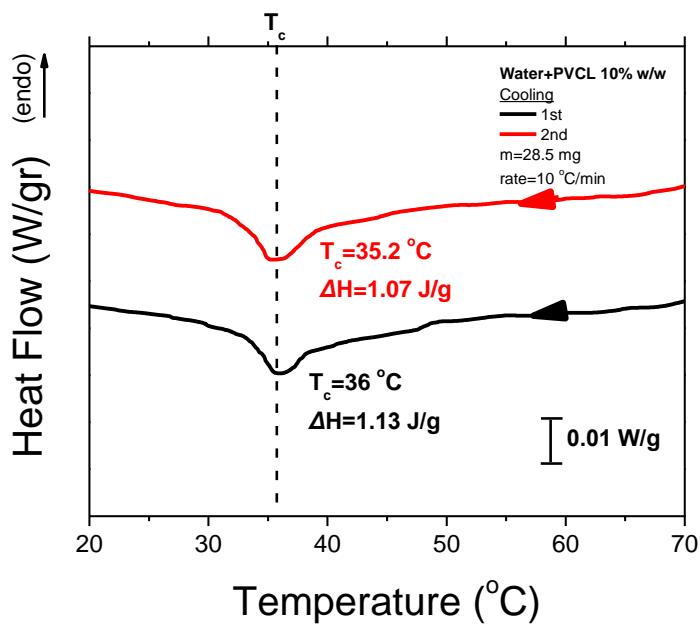


Σχήμα 3.2.4.2 (β): Θερμόγραμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

Στα σχήματα 3.2.4.2 απεικονίζονται ενδεικτικά τα θερμογράμματα της 3^{ης} θέρμανσης και της 2^{ης} ψύξης για δείγμα PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min . Κατά τη θέρμανση, σε θερμοκρασία $T_{\text{onset}}=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ εμφανίζεται ασύμμετρη καμπύλη, που όπως και προηγουμένως αντιστοιχεί στην θερμική απόκριση του υλικού. Το μέγιστο της καμπύλης εντοπίζεται σε θερμοκρασία $T_m=39\text{ }^{\circ}\text{C}$, δηλαδή την θερμοκρασία μετάβασης του υλικού. Η μετάβαση του φαινομένου λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασιακό εύρος $\Delta T=33\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η ενθαλπία ΔH_m ανέρχεται στο 1.56 J/g. Στην αντίστοιχη ανεστραμμένη καμπύλη της ψύξης παρατηρείται μέγιστο στην θερμοκρασία $T_c=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, η οποία αντιστοιχεί στην θερμοκρασία της μετάβασης , το θερμοκρασιακό εύρος της μετάβασης τώρα είναι $\Delta T=42\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 °C περίπου μεγαλύτερο από εκείνο της θέρμανσης. Η τιμή της ενθαλπίας τώρα έχει την τιμή $\Delta H_c=1.07\text{ J/g}$ σαφώς μικρότερη από εκείνη της θέρμανσης. Επίσης λόγω της διαφοράς μεταξύ των θερμοκρασιών μετάβασης της θέρμανσης και ψύξης θα υπάρχει όπως και στο προηγούμενο δείγμα (5% w/w) ασυμμετρία μεταξύ των κορυφών, δηλαδή στο συνολικό θερμογράμμα η μια καμπύλη θα είναι μετατοπισμένη σε σχέση με την άλλη και συγκεκριμένα εκείνη της ψύξης θα είναι μετατοπισμένη αριστερότερα σε σχέση με αυτή της θέρμανσης, αφού παρουσιάζει μέγιστο σε μικρότερη θερμοκρασία. Συνεχίζοντας παρατίθενται σε κοινούς άξονες τα θερμογράμματα των τριών θερμάνσεων και δύο ψύξεων με σκοπό την καλύτερη κατανόηση και σύγκριση των μεταβάσεων.



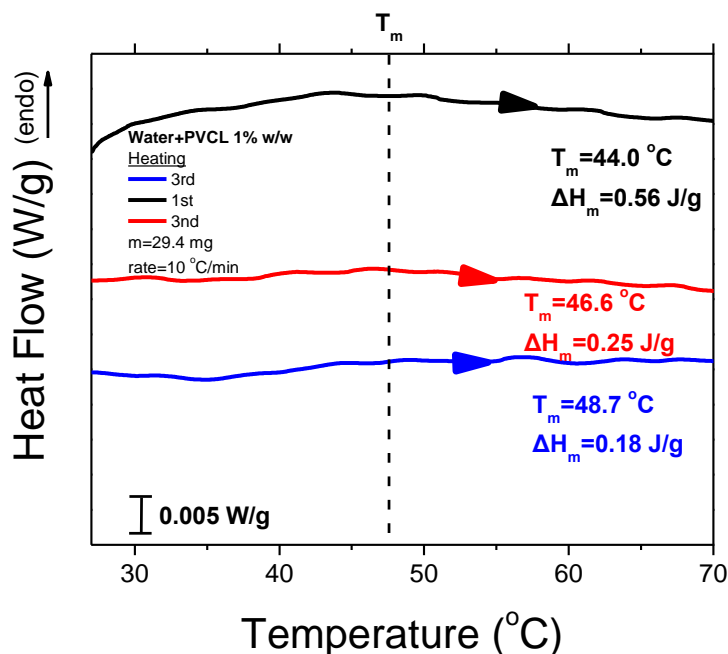
Σχήμα 3.2.4.2 (γ): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.



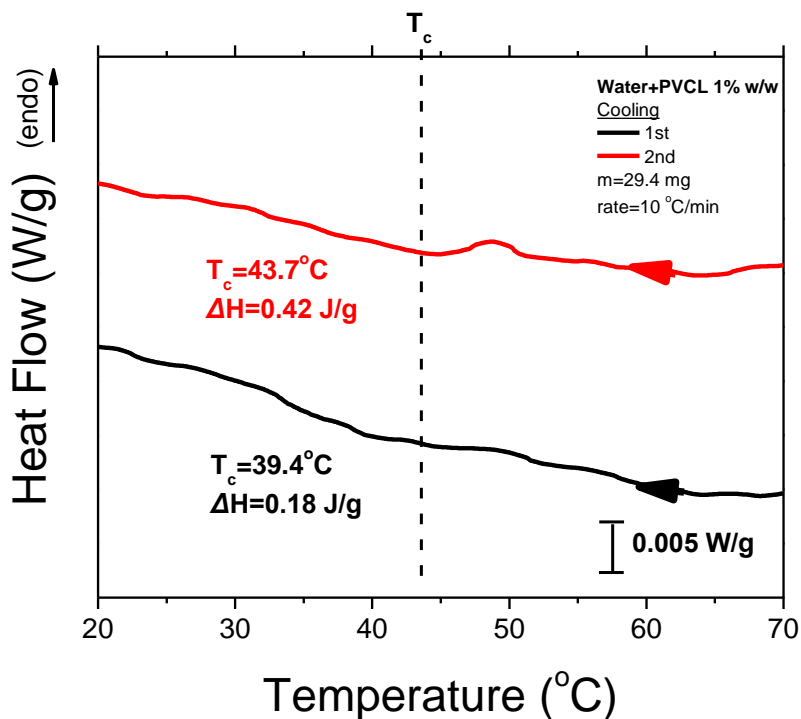
Σχήμα 3.2.4.2 (δ): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

Εστιάζοντας αρχικά στα κοινά θερμογράμματα θέρμανσης παρατηρείται ότι η θερμοκρασία της μετάβασης T_m ανέρχεται στους 40 °C, με το φαινόμενο να έχει επαναληψιμότητα σε κάθε θέρμανση από τη στιγμή που οι θερμοκρασίες της μετάβασης δεν έχουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους. Μικρές διαφορές παρατηρούνται ωστόσο μεταξύ των ενθαλπιών, αλλά αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι αυτές επειδή λαμβάνουν ήδη μικρές τιμές, η ακόμα μικρότερη διαφορά τους εντάσσεται στο σφάλμα μέτρησης του οργάνου. Όσον αφορά τα θερμογράμματα ψύξης υπάρχει εμφανώς «καλύτερη» συμφωνία σε σχέση με αυτά της θέρμανσης (όπως και προηγουμένως), σε ότι αφορά τις θερμοκρασίες της μετάβασης, τη μορφή των καμπυλών και την ενθαλπία. Από τα δυο διαγράμματα ψύξης η θερμοκρασία μεγίστου, T_c εμφανίζεται μεταξύ 35-36 °C. Επίσης οι δυο τιμές της ενθαλπίας ΔH_m ανέρχονται περίπου στην τιμή 1.1 J/g, χωρίς να διαφέρουν ουσιαστικά από εκείνη της προηγούμενης συγκέντρωσης που μετρήθηκε στην αντίστοιχη ψύξη, της οποίας η τιμή ήταν 1J/g. Επιβεβαιώνεται όπως και σε όλες τις προηγούμενες συγκρίσεις ότι το φαινόμενο εμφανίζει διαφορετικές θερμοκρασίες μεγίστου μεταξύ θέρμανσης και ψύξης, με αυτές της ψύξης να είναι μικρότερες.

3.2.4.3 PVCL Mw=5200 g/mole, 1%w/w



Σχήμα 3.2.4.3 (α): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 1% w/w.

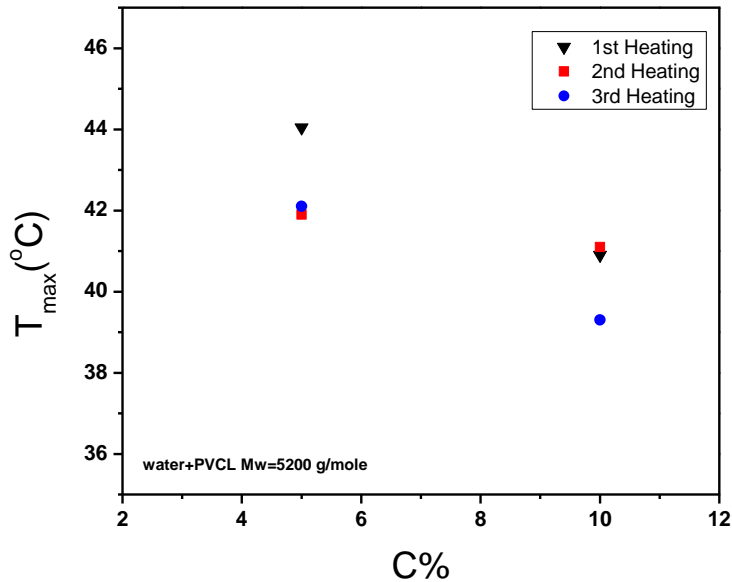


Σχήμα 3.2.4.3 (β): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 5200 g/mole και συγκέντρωσης 1% w/w.

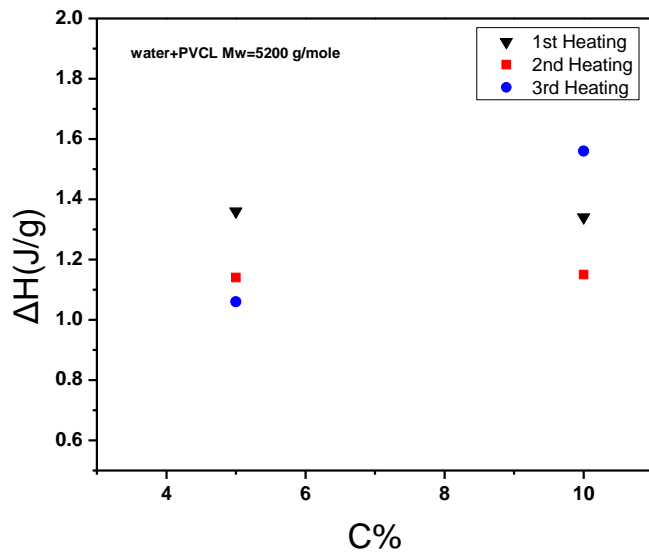
Η μικρότερη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν σε δείγματα 1% w/w, παρ'όλα αυτά όπως φαίνεται και στα παραπάνω θερμογράμματα το φαινόμενο είναι πάρα πολύ ασθενές με αποτέλεσμα η όποια κορυφή υπάρχει τόσο στους κύκλους θέρμανσης αλλά και ψύξης, να είναι τόσο μικρή που να ταυτίζεται με τη γραμμή βάσης, συνεπώς δεν είναι δυνατόν να ληφθούν συμπεράσματα για το δείγμα σε αυτές τις συγκεντρώσεις με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

3.2.5 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=5200$ g/mole

3.2.5.1 Θερμική απόκριση- Θέρμανση PVCL $M_w=5200$ g/mole



Σχήμα 3.2.5.1 (α): Θερμοκρασία μετάβασης (T_{max}) κατά τη θέρμανση, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

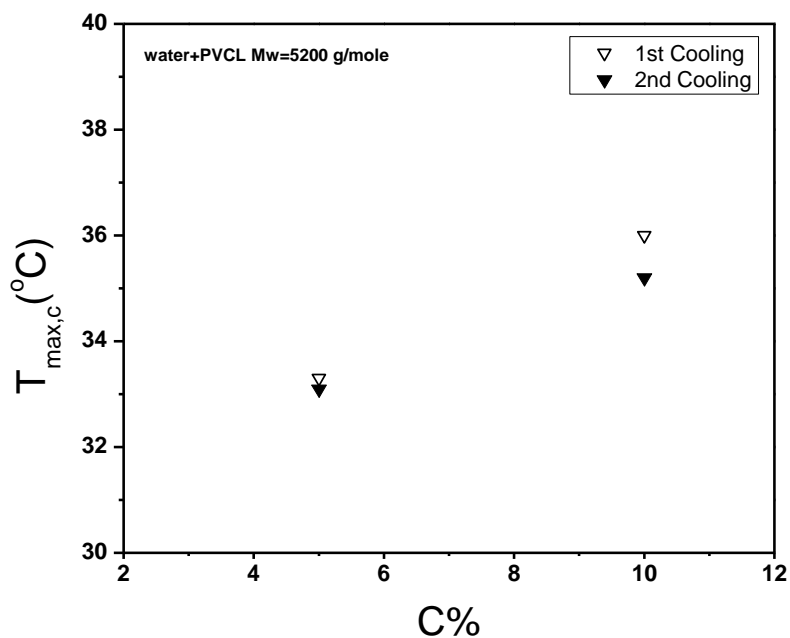


Σχήμα 3.2.5.1 (β): Ενθαλπία (ΔH) κατά τη θέρμανση, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

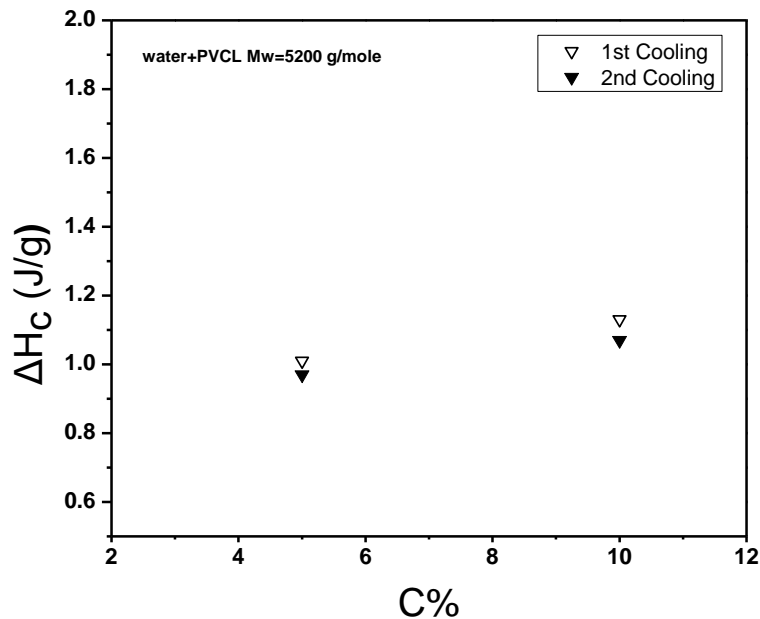
Στο σχήμα 3.2.5.1 (α) παρατηρείται η μείωση της θερμοκρασίας της μετάβασης T_{max} με την αύξηση του ποσοστού συγκέντρωσης του πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα και στις τρεις θερμάνσεις που πραγματοποιήθηκαν. Από την άλλη πλευρά στο σχήμα 3.2.5.1(β) κατά την

πρώτη και δεύτερη θέρμανση η ενθαλπία ΔH παραμένει σταθερή, ενώ κατά την τρίτη θέρμανση παρατηρείται αύξηση της. Η ασυμφωνία αυτή ενδεχομένως οφείλεται σε αυτό που προαναφέρθηκε, ότι επειδή οι τιμές της ενθαλπίας είναι πολύ μικρές, οι αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων οφείλονται στο σφάλμα της μέτρησης.

3.2.5.2 Θερμική απόκριση- Ψύξη PVCL Mw=5200 g/mole



Σχήμα 3.2.5.2 (α): Θερμοκρασία μετάβασης (T_c) κατά την ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

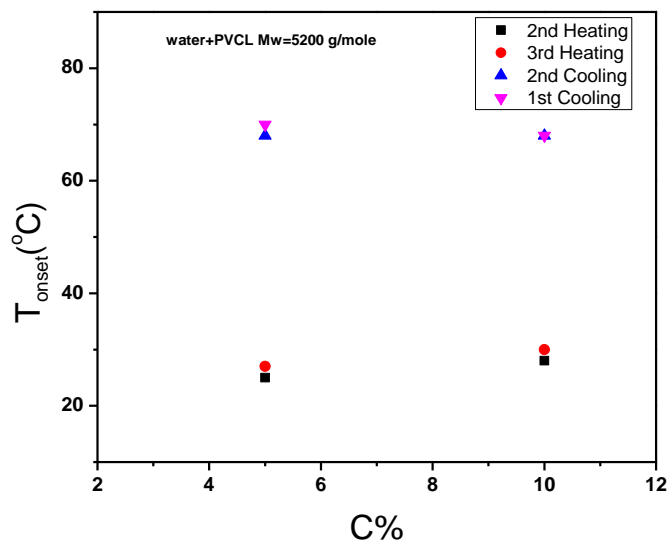


Σχήμα 3.2.5.2 (β): Ενθαλπία (ΔH_c) κατά την ψύξη, συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

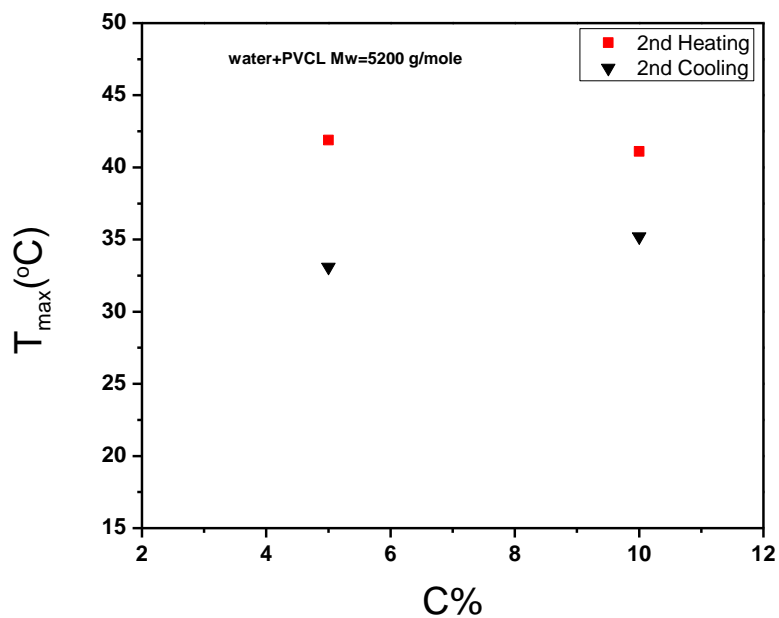
Στα σχήματα 3.2.5.2 φαίνεται η συμπεριφορά της θερμοκρασίας μεγίστου κορυφής T_c και της ενθαλπίας του PVCL συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης αυτού στο νερό. Παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης και στους δύο κύκλους ψύξης η θερμοκρασία της μετάβασης αυξάνεται. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η ενθαλπία.

3.2.5.3 Σύγκριση Θέρμανσης-Ψύξης PVCL Mw=5200 g/mole

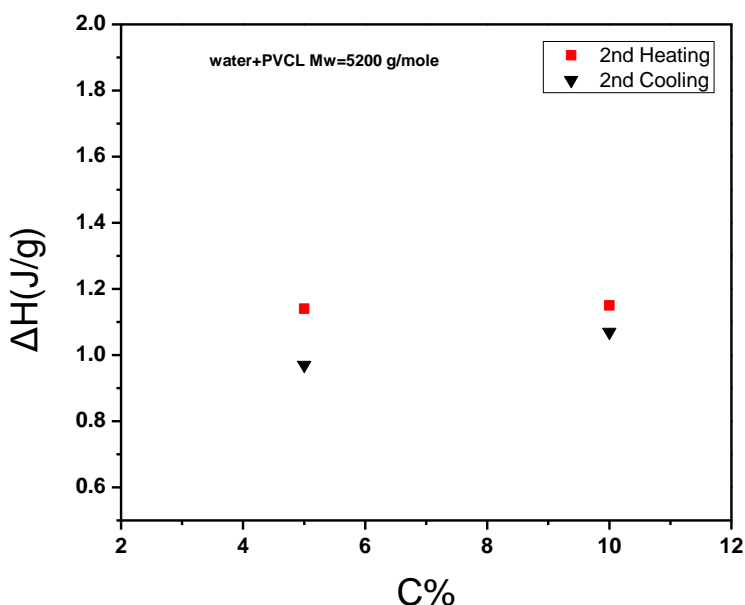
Ο διαχωρισμός των φάσεων στα υδατικά διαλύματα των θερμοαποκρινόμενων πολυμερών αποτυπώνεται ως ενδόθερμη κορυφή κατά τη θέρμανση και ως εξώθερμη κορυφή κατά την ψύξη.



Σχήμα 3.2.5.3 (α): Θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης (T_{onset}) κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.



Σχήμα 3.2.5.3 (β): Θερμοκρασία της θερμικής μετάβασης (T_{max}) κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

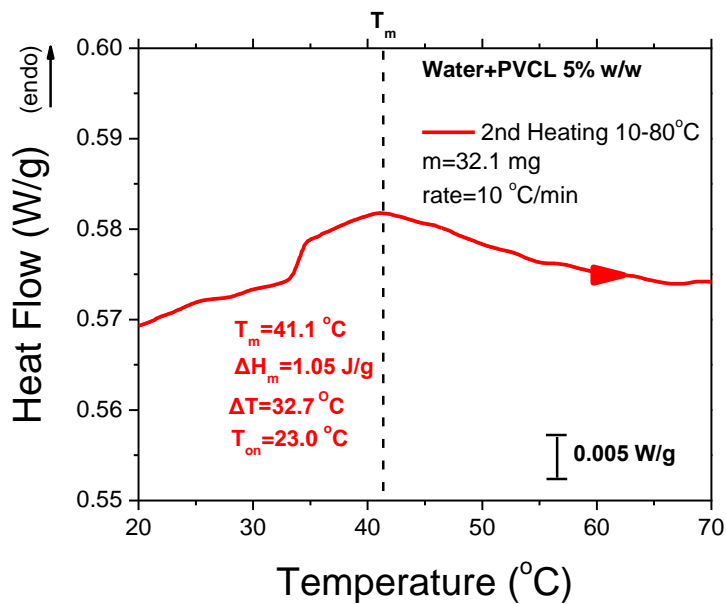


Σχήμα 3.2.5.3 (γ): Μεταβολή ενθαλπίας της της θερμικής μετάβασης κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

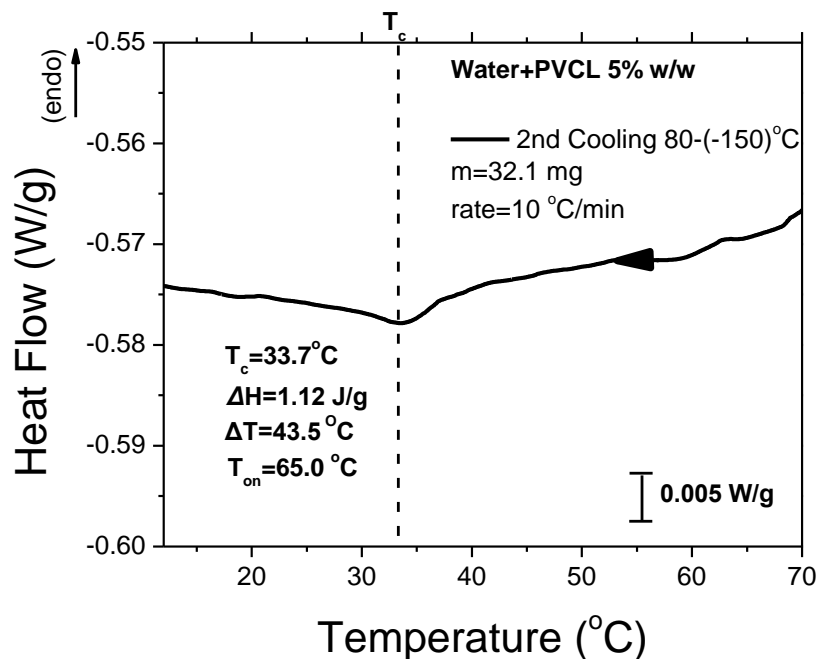
Στα σχήματα 3.2.5.3 απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του φαινομένου της θερμικής μετάβασης των υδατικών διαλυμάτων PVCL σε σχέση με την επι τοις εκατό συγκέντρωση του στο νερό. Στο σχήμα 3.2.5.3 (α) φαίνεται η θερμοκρασία εμφάνισης κορυφής T_{onset} (είτε ενδόθερμης είτε εξώθερμης) στο θερμόγραμμα DSC , συνεπώς και η έναρξη του φαινομένου. Στο σχήμα 3.2.5.3 (β) απεικονίζεται η θερμοκρασία του μεγίστου της κορυφής T_{max} στο θερμόγραμμα DSC. Στο σχήμα 3.2.5.3(γ) γίνεται σύγκριση των ενθαλπίων της μετάβασης κατά την δεύτερη θέρμανση και ψύξη. Από τα παραπάνω σχήματα προκύπτει αρχικά το συμπέρασμα ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς η θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου παραμένει σταθερή (με πολύ μικρές μεταβολές της τάξης των 1-2 °C), παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η μεταβολή της ενθαλπίας. Όσον αφορά τη θερμοκρασία του μεγίστου της κορυφής παρατηρείται ότι, αυτή παραμένει σταθερή κατά τη θέρμανση και ψύξη . Τέλος παρατηρείται ότι η θερμοκρασία μεγίστου της κορυφής διαφέρει ανάμεσα στις θερμάνσεις και της ψύξης, με την ψύξη να προσεγγίζει καλύτερα την LCST, δηλαδή τους 32 °C.

3.2.6 Θερμογράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=1600$ g/mole

3.2.6.1 PVCL $M_w=1600$ g/mole, 5%w/w

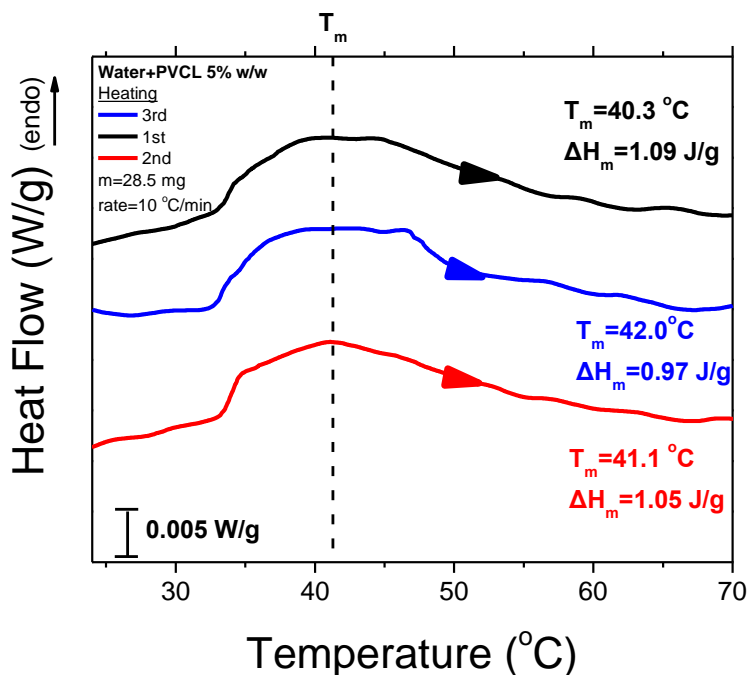


Σχήμα 3.2.6.1 (α): Θερμόγραμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

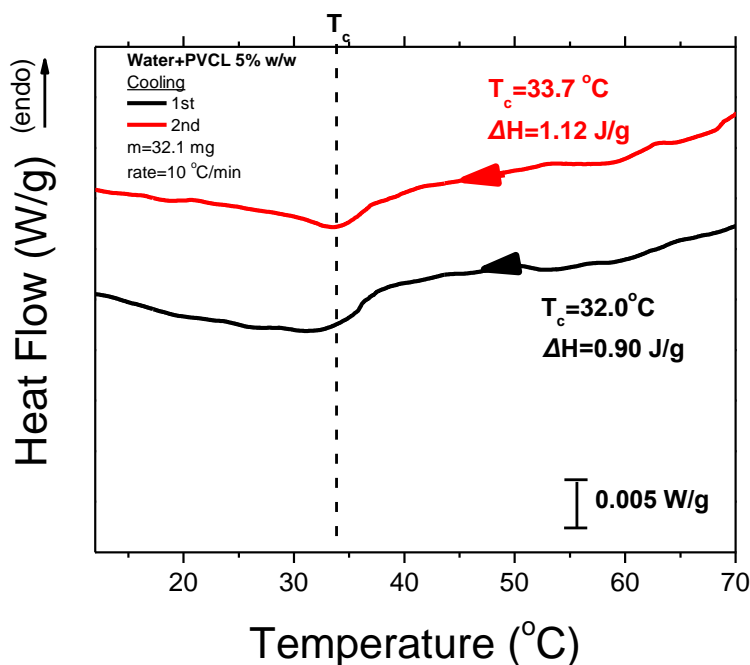


Σχήμα 3.2.6.1 (β): Θερμόγραμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

Στα παραπάνω διαγράμματα 3.2.5.1 απεικονίζονται η δεύτερη θέρμανση και ψύξη του πολυμερούς με μοριακό βάρος 1600 g/mole σε συγκέντρωση 5% w/w, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min . Κατά τη θέρμανση, σε θερμοκρασία $T_{onset}=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται ασύμμετρη καμπύλη , η οποία αντιστοιχεί στη θερμική απόκριση του υλικού. Η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο στην θερμοκρασία $T_m=41.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ η οποία αντιστοιχεί στην θερμοκρασία μετάβασης του δείγματος, με ενθαλπία $\Delta H_m=1.05\text{ J/g}$. Στην ψύξη που ακολουθεί, παρατηρείται ασύμμετρη κορυφή, με το μέγιστο αυτής, δηλαδή τη θερμοκρασία μεγίστου, T_c να εμφανίζεται στους 33.7°C, διαφορετική όπως και προηγουμένως από την θερμοκρασία μετάβασης της θέρμανσης. Η ενθαλπία ΔH_c παίρνει τιμή 1.12 J/g, σχεδόν πανομοιότυπη με αυτή της θέρμανσης. Για την καλύτερη μελέτη του φαινομένου, όπως και για το προηγούμενο δείγμα μεγαλύτερου μοριακού βάρους πραγματοποιήθηκαν συνολικά 3 κύκλοι μετρήσεων αποτελούμενοι από 3 θερμάνσεις και 2 ψύξεις αντίστοιχα.



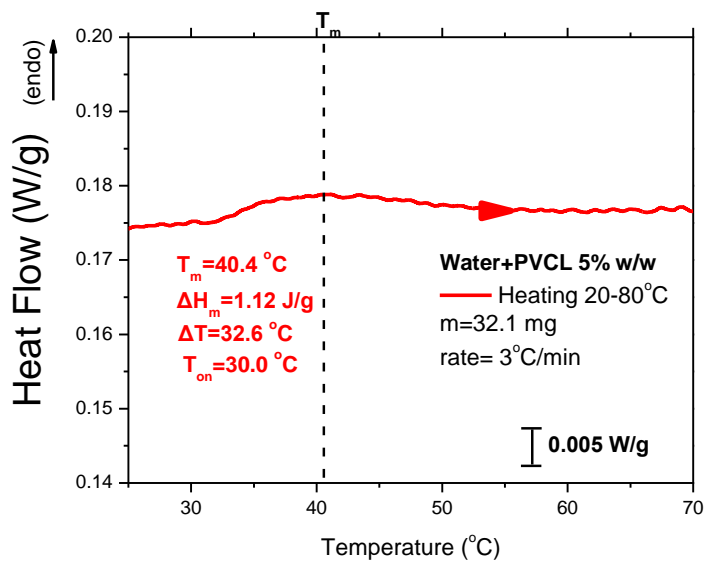
Σχήμα 3.2.6.1 (γ): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.



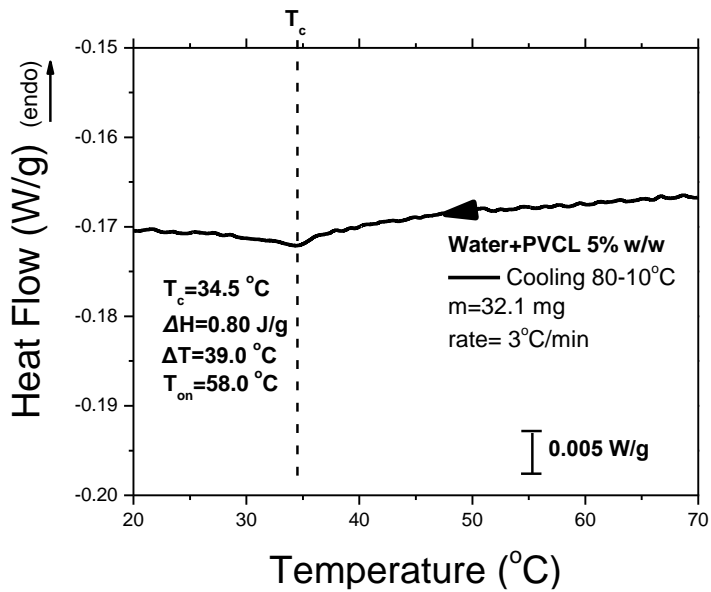
Σχήμα 3.2.6.1 (δ): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

Από τα θερμογράμματα θέρμανσης παρατηρείται ότι η τιμή της θερμοκρασίας της μετάβασης T_m ανέρχεται στους 41 °C κατά μέσο όρο, με το φαινόμενο να επαναλαμβάνεται εφόσον και στις τρεις θερμάνσεις η κορυφές έχουν την ίδια περίπου συμμετρία. Η ενθαλπία δεν παρουσιάζει μεγάλες αποκλίσεις από τη μια θέρμανση στην άλλη, παίρνοντας τιμή κατά μέσο όρο $\Delta H_m = 1.03\text{ J/g}$. Ελέγχοντας τα θερμογράμματα ψύξης στους κοινούς άξονες παρατηρείται μια μικρή διαφορά στην θερμοκρασία μετάβασης σχεδόν 2 °C, αλλά οι τιμές της ενθαλπίας ΔH_c βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους και οι μορφές των καμπυλών είναι σχεδόν πανομοιότυπες. Συνεπώς η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής εμφανίζεται περίπου στους 32-33 °C και η τιμή της ενθαλπίας ανέρχεται περίπου στο 1 J/g, όσο δηλαδή και η τιμή της ενθαλπίας κατά τη θέρμανση. Επιβεβαιώνεται όπως και σε όλες τις προηγούμενες συγκρίσεις ότι το φαινόμενο εμφανίζει διαφορετικές θερμοκρασίες μεγίστου κορυφής μεταξύ θέρμανσης και ψύξης, με αυτές της ψύξης να είναι μικρότερες.

Στη συνέχεια για το ίδιο δείγμα πραγματοποιούνται μετρήσεις, με ρυθμο θέρμανσης-ψύξης 3°C/min όπου η ανάλυση είναι υψηλότερη. Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών.



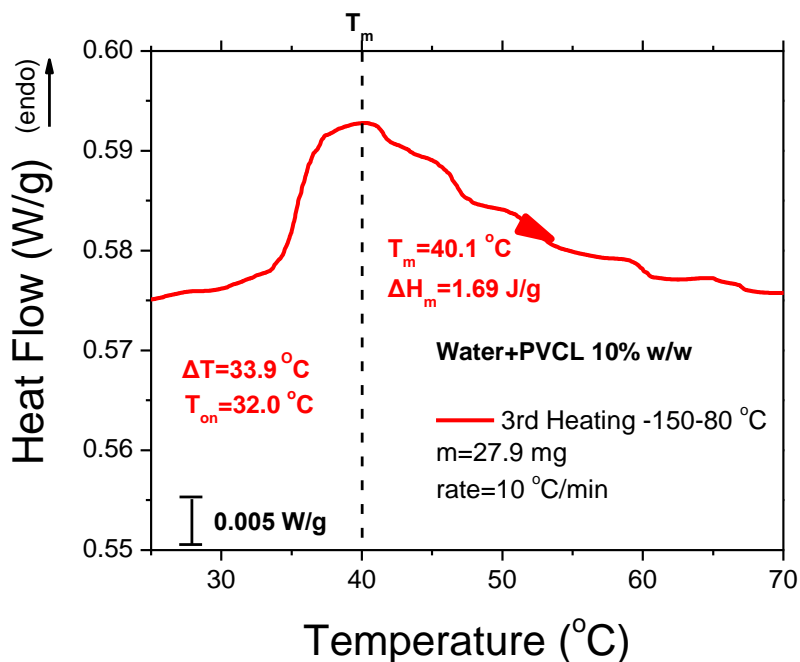
Σχήμα 3.2.6.1 (ε): Θερμόγραμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό 3 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.



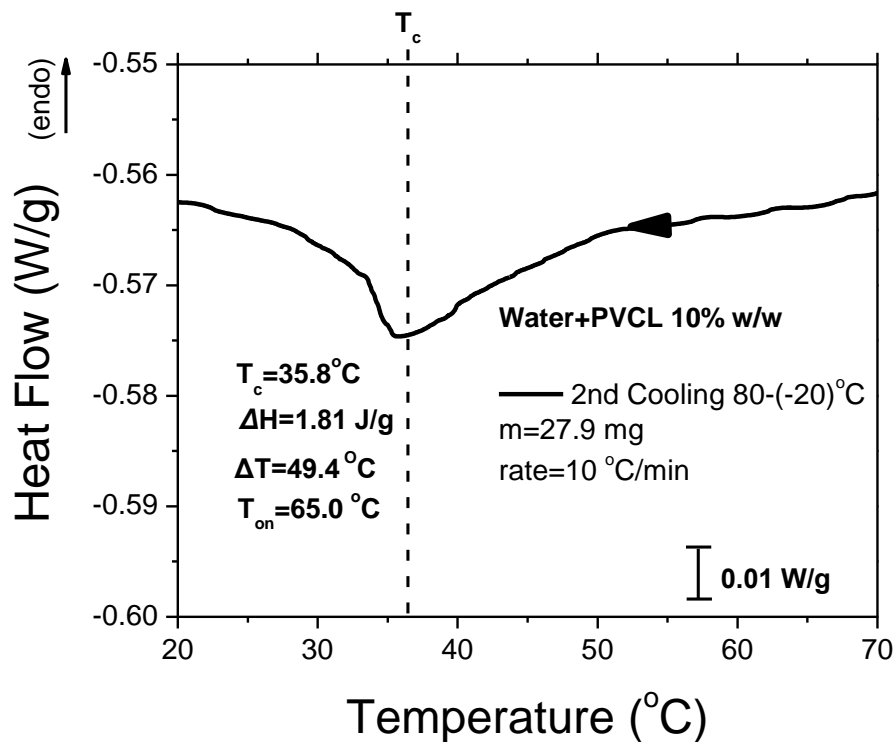
Σχήμα 3.2.6.1 (στ): Θερμόγραμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 3 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 5% w/w.

Συγκρίνοντας τους δυο ρυθμούς θέρμανσης, όπως και προηγουμένως, παρατηρείται μικρή διαφορά στη θερμοκρασία μεγίστου των ενδόθερμων και εξώθερμων κορυφών (T_m και T_c αντίστοιχα) κατά 1°C , ενώ η διαφορά μεταξύ των ενθαλπίων μετάβασης μεταξύ θέρμανσης και ψύξης είναι πολύ μικρές και έτσι υπάρχει συμφωνία μεταξύ των μετρήσεων. Επίσης όπως είναι αναμενόμενο χαμηλότεροι ρυθμοί θέρμανσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά χαμηλότερη ανάλυση και έτσι στα θερμογράμματα που παρουσιάστηκαν το φαινόμενο είναι ασθενέστερο σε σχέση με τα θερμογράμματα μεγαλύτερης ροής θέρμανσης, με τις κορυφές τους να είναι σαφώς πιο ευδιάκριτες.

3.2.6.2 PVCL Mw=1600 g/mole, 10%w/w

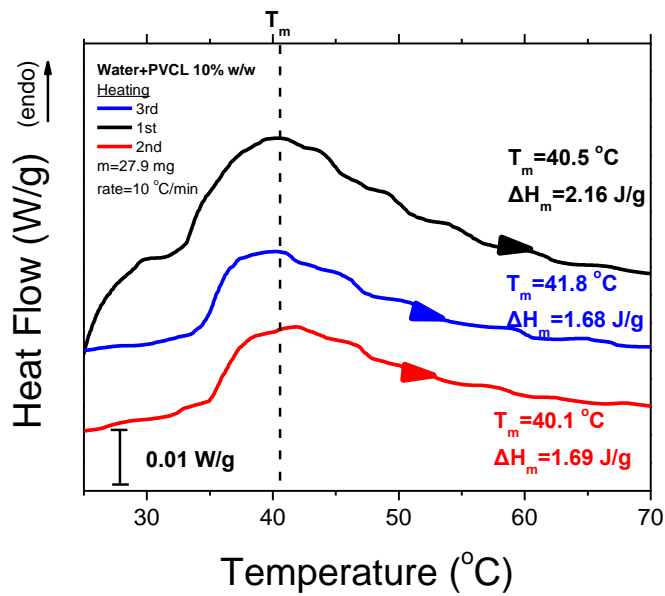


Σχήμα 3.2.6.2 (α): Θερμογράμμα DSC κύκλου θέρμανσης με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$ υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

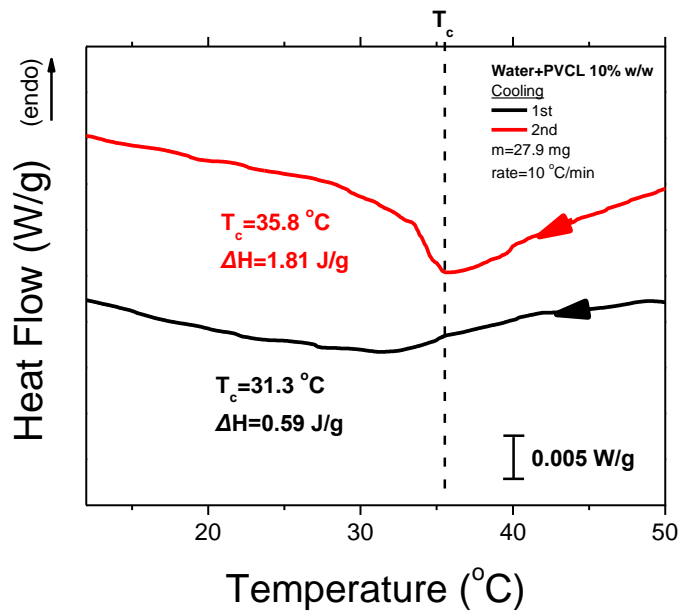


Σχήμα 3.2.6.2 (β): Θερμόγραμμα DSC κύκλου ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικού διαλύματος PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

Στα σχήματα 3.2.4.2 απεικονίζονται ενδεικτικά τα θερμογράμματα της 3^{ης} θέρμανσης και της 2^{ης} ψύξης για δείγμα PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w με ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min . Κατά τη θέρμανση, σε θερμοκρασία $T_{on}=32^\circ\text{C}$ ξεκινά η μετάβαση, με τη θερμοκρασία μετάβασης να παίρνει την τιμή 40.1°C η οποία παρατηρείται στο μέγιστο της καμπύλης, με ενθαλπία $\Delta H_m=1.69 \text{ J/g}$. Στο θερμογράμμα ψύξης, όπως και σε όλες τις υπόλοιπες μετρήσεις φαίνεται η θερμοκρασία μετάβασης T_c να λαμβάνει τιμή μικρότερη από εκείνη της τήξης (35.8°C έναντι 40.1°C), πλησιέστερη στην τιμή της LCST. Παρατηρείται επίσης ότι σε κάθε ψύξη το θερμοκρασιακό εύρος της μετάβασης είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό της θέρμανσης, γεγονός που υποδηλώνει ότι το φαινόμενο κατά την ψύξη εξελίσσεται λιγότερο απότομα σε σχέση με τη θέρμανση. Η τιμή της ενθαλπίας λαμβάνει την τιμή $\Delta H_c=1.81 \text{ J/g}$, η οποία βρίσκεται αρκετά κοντά με αυτή της θέρμανσης.



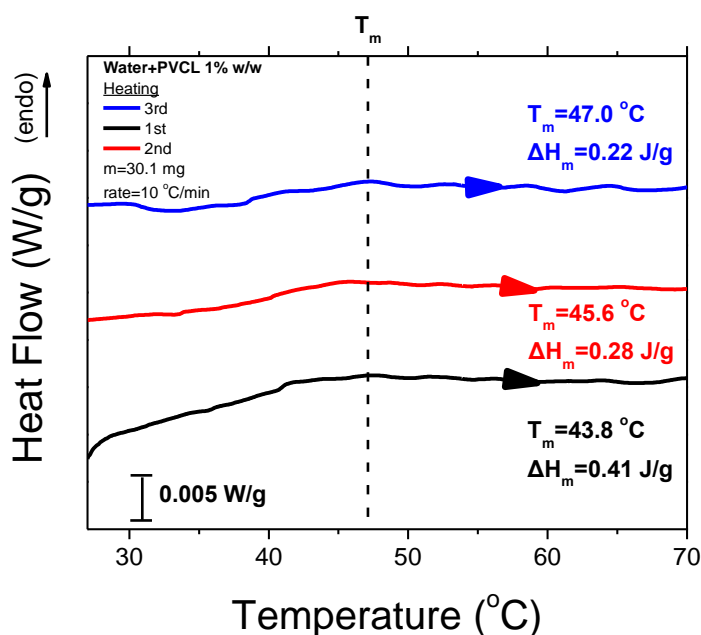
Σχήμα 3.2.6.2 (γ): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.



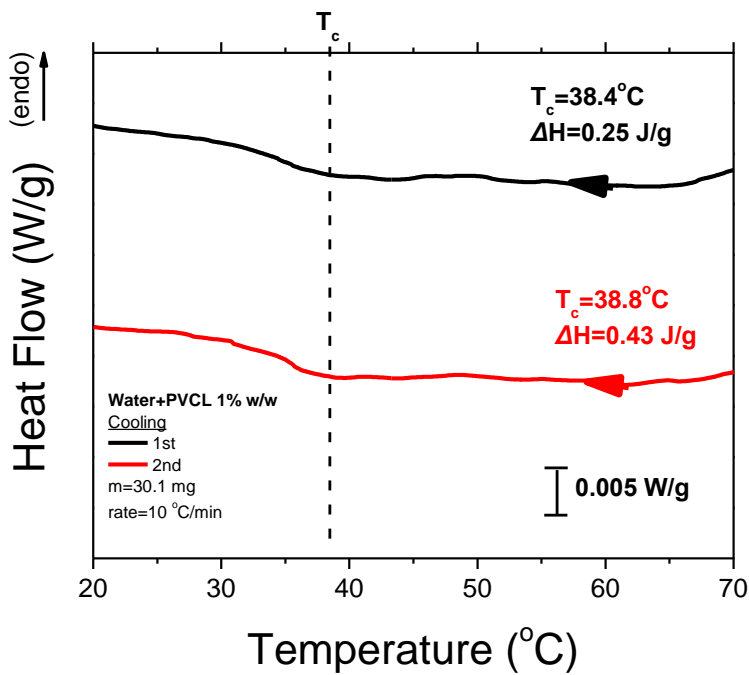
Σχήμα 3.2.6.2 (δ): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 10% w/w.

Στα παραπάνω θερμογράμματα σε κοινούς άξονες, γίνεται όπως προηγουμένως η σύγκριση μεταξύ όλων των θερμάνσεων και ψύξεων για τους κύκλους μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν. Αρχικά, συγκρίνοντας τα θερμογράμματα θερμοκρασίας φαίνεται από κοινού ότι η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής T_m εντοπίζεται μεταξύ 40 °C και 42 °C, ενώ η τιμή της ενθαλπίας κυμαίνεται από 1.68 J/g έως 2.16 J/g. Εστιάζοντας στα θερμογράμματα ψύξης είναι φανερό πως διαφέρουν ως προς τη μορφή, τη θερμοκρασία μετάβασης κατά την ψύξη και την τιμή της ενθαλπίας. Στο σημείο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι η πρώτη ψύξη είναι ανακριβής, λόγω της θερμοκρασίας εμφάνισης μεγίστου, η οποία λαμβάνει τιμή μικρότερη της LCST, λόγω επίσης της «μικρής» τιμής που λαμβάνει η ενθαλπία σε σχέση με αυτή που αναμένεται για την συγκεκριμένη συγκέντρωση (10%w/w) και γενικότερα από τη μορφή της καμπύλης η οποία αναμένεται να εμφανίσει κορυφή όπως όλες οι μετρήσεις στη συγκέντρωση αυτή.

3.2.6.3 PVCL Mw=1600 g/mole, 1%w/w



Σχήμα 3.2.6.3 (α): Θερμογράμματα DSC κύκλων θέρμανσης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 1% w/w.

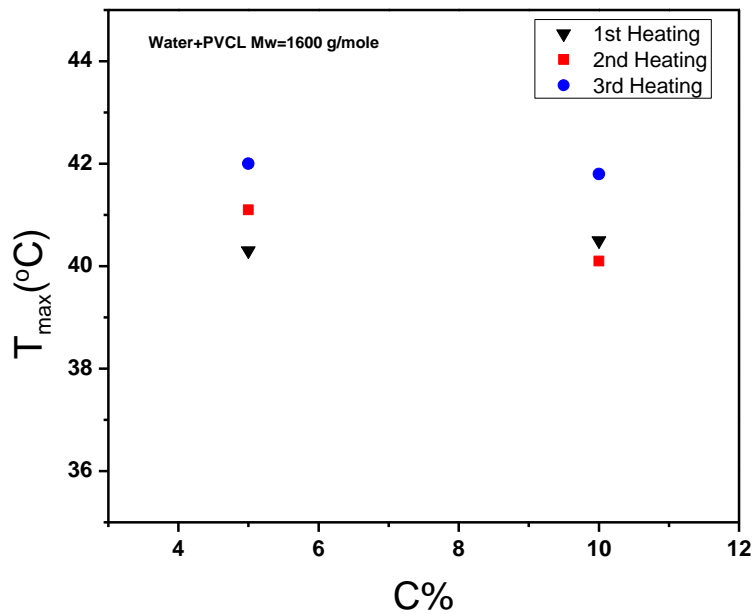


Σχήμα 3.2.6.3 (δ): Θερμογράμματα DSC κύκλων ψύξης με ρυθμό 10 °C/min υδατικών διαλυμάτων PVCL μοριακού βάρους 1600 g/mole και συγκέντρωσης 1% w/w.

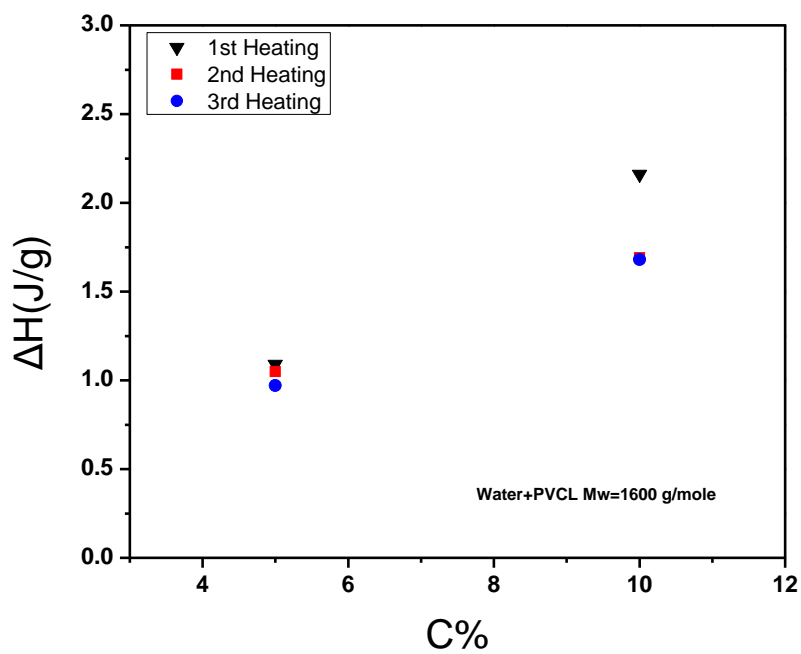
Όπως και στις προηγούμενες μετρήσεις σε συγκέντρωση πολυμερούς 1% w/w, τα θερμογράμματα θέρμανσης και ψύξης ταυτίζονται με τη γραμμή βάσης και έτσι δεν είναι εμφανές το φαινόμενο σε τόσο μικρές συγκεντρώσεις.

3.2.7 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με $M_w=1600$ g/mole

3.2.7.1 Θερμική απόκριση-Θέρμανση PVCL $M_w=1600$ g/mole



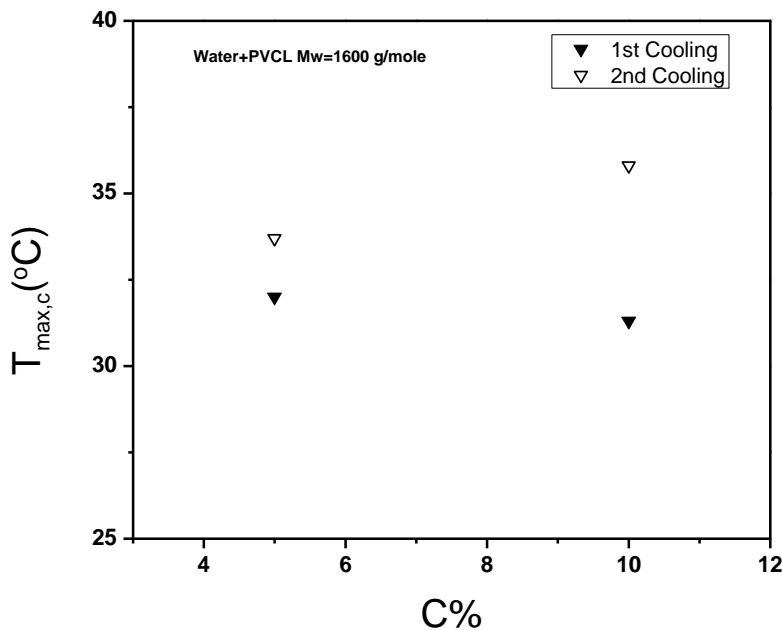
Σχήμα 3.2.7.1(α): Θερμοκρασία μετάβασης (T_{max}) κατά τη θέρμανση, συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.



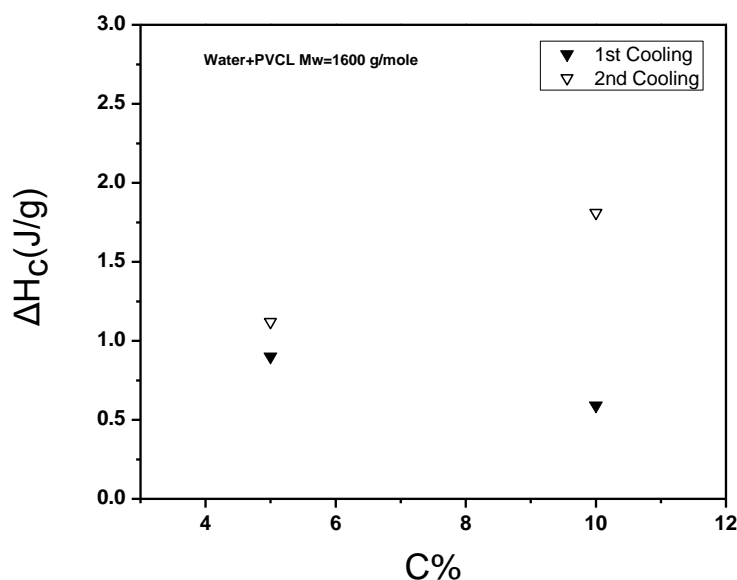
Σχήμα 3.2.7.1 (β): Ενθαλπία (ΔH_m) κατά τη θέρμανση, συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

Στο συγκριτικό διάγραμμα 3.2.7.1(α) διακρίνονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_m , για κάθε θέρμανση που πραγματοποιήθηκε στο PVCL μοριακού βάρους 1600g/mole σε συγκεντρώσεις 5% και 10% w/w. Παρατηρείται ότι η διαφορά ανάμεσα στις θερμοκρασίες τήξης για τις δυο συγκεντρώσεις είναι μικρές, συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι για το συγκεκριμένο μοριακό βάρος η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής του πολυμερούς κυμνείται μεταξύ 40-42 °C. Στο συγκριτικό διάγραμμα 3.2.7.1(β) απεικονίζεται η ενθαλπία για κάθε κύκλο θέρμανσης. Φαίνεται ότι για την συγκέντρωση 5% w/w οι τιμές της ενθαλπίας είναι ίσες, έχοντας τιμή περίπου 1 J/g. Με αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς διακρίνεται παράλληλα και αύξηση της ενθαλπίας, αποτέλεσμα λογικό εφόσον αυξάνεται η μάζα του πολυμερούς στο δείγμα, και εδώ παρατηρείται ταύτιση των τιμών της ειδικά κατά τη δεύτερη και τρίτη θέρμανση, όπου λαμβάνει τιμή περίπου 1.7 J/g.

3.2.7.2 Θερμική απόκριση-Ψύξη PVCL Mw=1600 g/mole



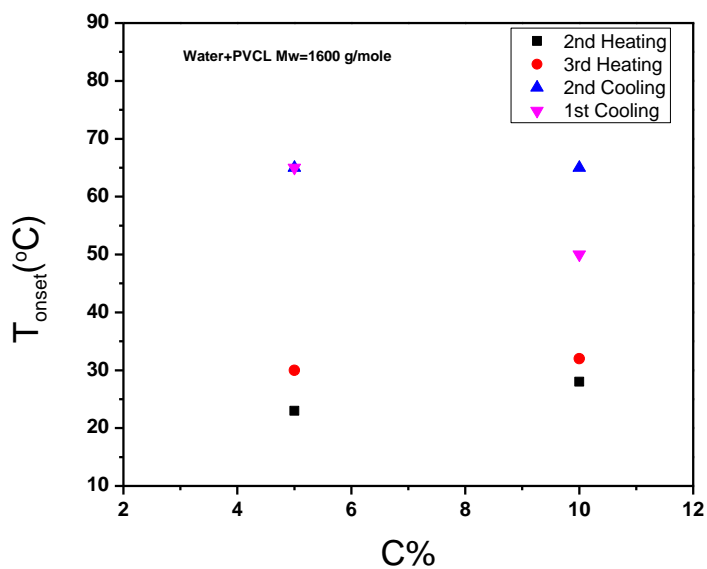
Σχήμα 3.2.7.2 (α): Θερμοκρασία μετάβασης (T_c) κατά την ψύξη, συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.



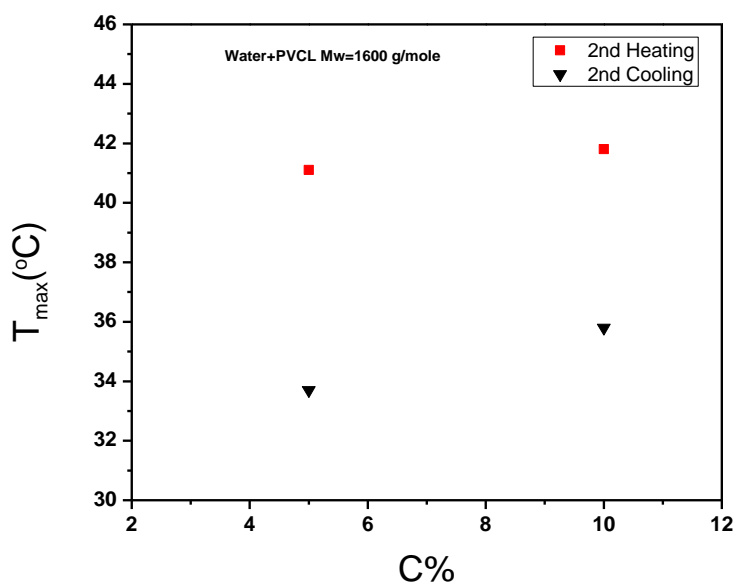
Σχήμα 3.2.7.2 (β): Ενθαλπία (ΔH_c) κατά την ψύξη, συναρτήσεως του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

Στα άνω διαγράμματα φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των θερμοκρασιών της μετάβασης και ενθαλπιών αυτής για τα δυο δείγματα για κάθε κύκλο ψύξης, στις δύο συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για την συγκέντρωση 10% w/w και τον πρώτο κύκλο ψύξης υπάρχει απόκλιση της μέτρησης από το αναμενόμενο αποτέλεσμα. Αρχικά στο θερμόγραμμα αυτής δεν υπάρχει ενδόθερμη κορυφή και η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής στη συγκέντρωση αυτή εμφανίζεται στους 31 °C (χαμηλότερη από την LCST), ενώ η θερμική συμπεριφορά του υλικού δείχνει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης αναμένεται και η αύξηση της θερμοκρασίας της μετάβασης. Το ίδιο συμβαίνει και με την ενθαλπία, η οποία μειώνεται στον πρώτο κύκλο ψύξης με αύξηση της συγκέντρωσης ενώ θα έπρεπε να συμβαίνει το αντίθετο, όπως και γίνεται στον δεύτερο κύκλο ψύξης.

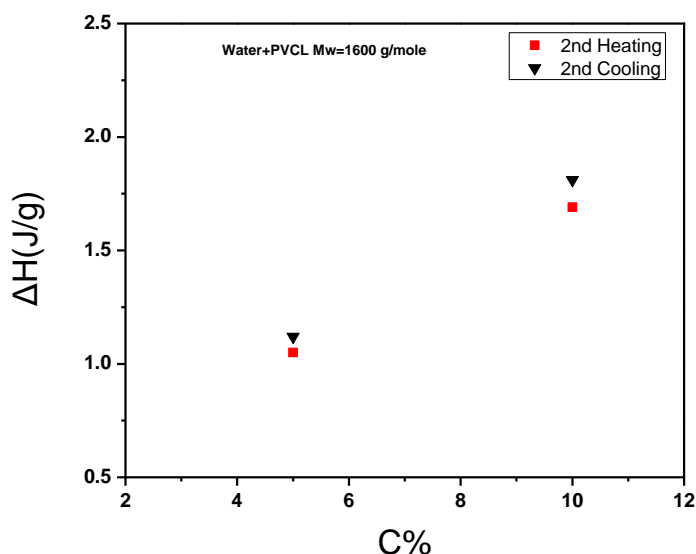
3.2.7.3 Σύγκριση Θέρμανσης-Ψύξης PVCL Mw=1600 g/mole



Σχήμα 3.2.7.3(α): Θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης (T_{onset}) κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.



Σχήμα 3.2.7.3(β): Θερμοκρασία της θερμικής μετάβασης (T_{max}) κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.



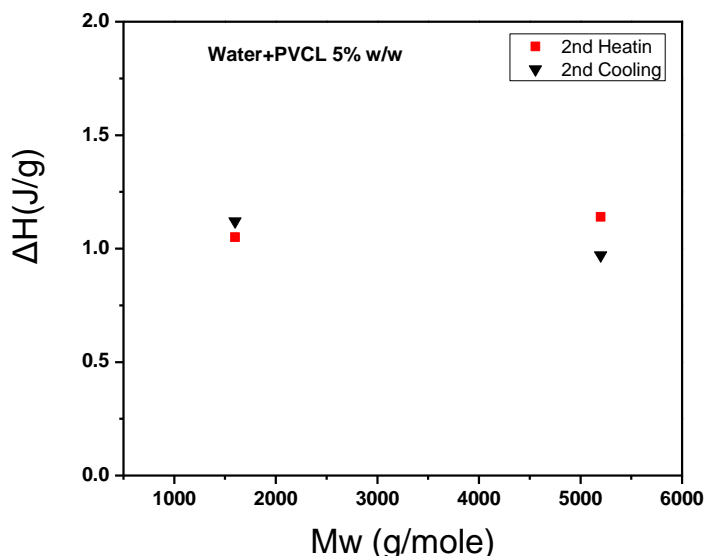
Σχήμα 3.2.7.3(γ): Μεταβολή ενθαλπίας της της θερμικής μετάβασης κατά τη θέρμανση και ψύξη, συναρτήσει του ποσοστού συγκέντρωσης του PVCL στο υδατικό διάλυμα.

Στα σχήματα 3.2.7.3 απεικονίζεται η μεταβολή της θερμοκρασίας του φαινομένου της θερμικής μετάβασης των υδατικών διαλυμάτων PVCL σε σχέση με την επι τοις εκατό συγκέντρωση του στο νερό. Στο σχήμα 3.2.7.3 (α) φαίνεται η θερμοκρασία εμφάνισης κορυφής T_{onset} (είτε ενδόθερμης είτε εξώθερμης) στο θερμόγραμμα DSC , συνεπώς και η έναρξη του φαινομένου. Στο σχήμα 3.2.7.3 (β) απεικονίζεται η θερμοκρασία του μεγίστου της κορυφής T_{max} στο θερμόγραμμα DSC. Αρχικά από το σχήμα (α) παρατηρείται η εμφάνιση της θερμοκρασίας έναρξης του φαινομένου, η οποία κατά τις θερμάνσεις αλλάζει κατά πολύ λίγο με την αύξηση της συγκέντρωσης του πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα, η ίδια κατά την δεύτερη ψύξη είναι ακριβώς ίδια, ενώ κατά την πρώτη ψύξη παρατηρείται μεγάλη διαφορά στις θερμοκρασίες έναρξης περίπου 15 °C. Το φαινόμενο έχει επανληψιμότητα. Από το σχήμα (β) φαίνεται πανομοιότυπη συμπεριφορά της θερμοκρασίας μεγίστου κορυφής ανάμεσα στις θερμάνσεις και τις ψύξεις για κάθε συγκέντρωση. Παρατηρείται και εδώ η μικρότερη θερμοκρασία μεγίστου κορυφής κατα την ψύξη σε σχέση με αυτή της θέρμανσης, με τις δυο κορυφές στον πλήρη κύκλο να μην βρίσκονται η μια κάτω από την άλλη, αλλά εκείνη της ψύξης να βρίσκεται αριστερότερα προς τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος στο σχήμα 3.2.7.3(γ) φαίνεται η σύγκριση μεταξύ των ενθαλπιών της δεύτερης θέρμανσης και ψύξης, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνει και η τιμή της ενθαλπίας και για την θέρμανση και για την ψύξη.

3.2.8 Σύγκριση των δύο μοριακών βαρών (1600 g/mole, 5200 g/mole) υπό σταθερές συγκεντρώσεις

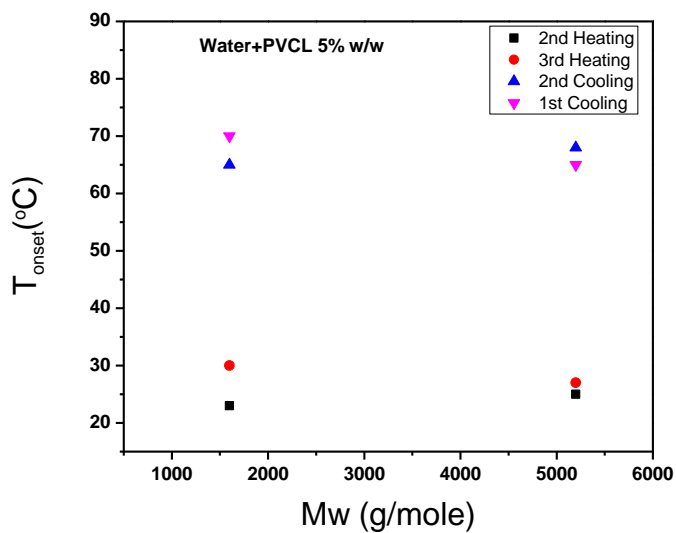
3.2.8.1 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με C=5%w/w

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση υπό σταθερή συγκέντρωση πολυμερούς στο διάλυμα και μεταβολή του μοριακού βάρους

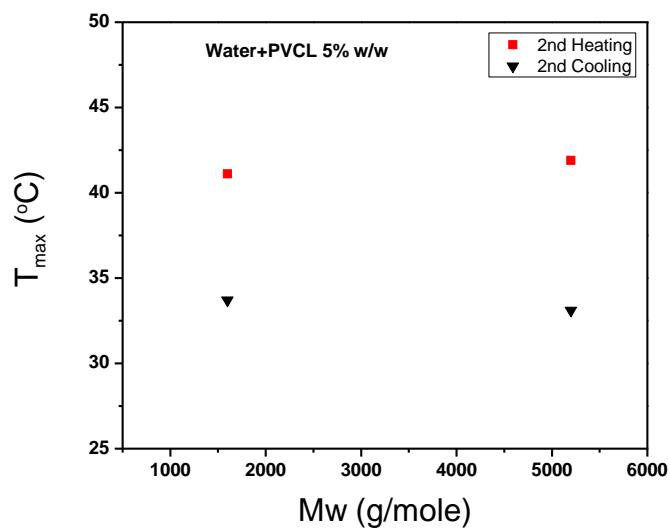


Σχήμα 3.2.8.1(α): Σύγκριση της ενθαλπίας υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 5% w/w κατά τη δεύτερη θέρμανση και ψύξη για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.

Από το σχήμα 3.2.8.1(α) φαίνεται η σύγκριση στην μεταβολή της ενθαλπίας κατά τη δεύτερη θέρμανση και ψύξη για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν. Παρατηρείται ότι και οι τιμές των ενθαλπιών κατά τη θέρμανση αλλά και κατά την ψύξη βρίσκονται κοντά στο 1 J/g συνεπώς μπορεί να θεωρηθεί ότι η σύγκριση μεταξύ των τιμών αυτών της θέρμανσης και ψύξης δίνει ακριβώς το ίδιο αποτέλεσμα, ότι δηλαδή η αύξηση του μοριακού βάρους δεν επηρεάζει την μεταβολή της ενθαλπίας.



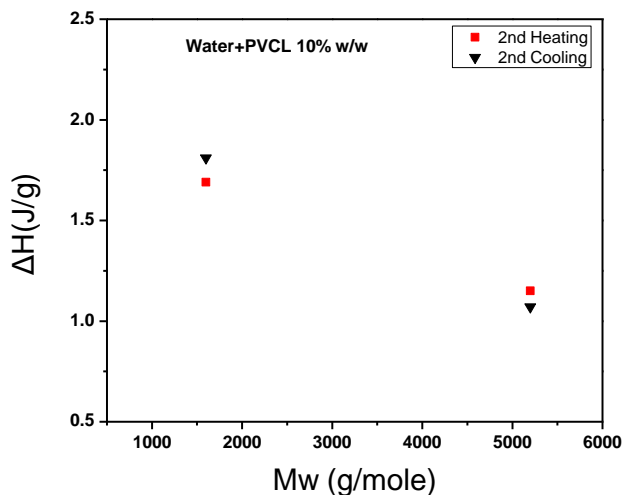
Σχήμα 3.2.8.1(β): Μεταβολή της θερμοκρασίας εμφάνισης κορυφής T_{onset} υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 5% w/w για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.



Σχήμα 3.2.8.1(γ): Μεταβολή της θερμοκρασίας μεγίστου κορυφής T_{max} υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 5% w/w για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.

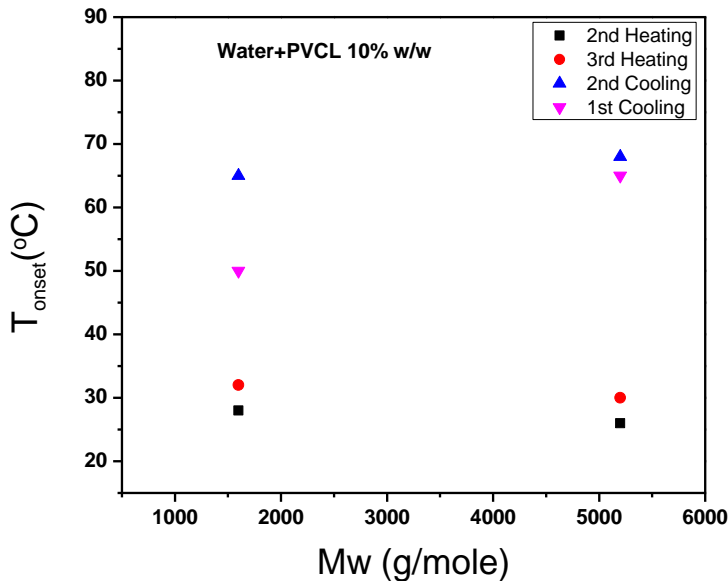
Στα παραπάνω σχήματα απεικονίζεται η θερμοκρασία εμφάνισης της μετάβασης καθώς επίσης και η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής υπό σταθερή συγκέντρωση 5% w/w. Από το σχήμα 3.2.8.1(β) διακρίνεται, για όλες τις μεταβάσεις σταθερή συμπεριφορά του πολυμερούς όσον αφορά την εμφάνιση της μετάβασης, παρατηρείται ότι κατά τη θέρμανση η θερμοκρασία T_{onset} παίρνει τιμή κοντά στους 30 °C, ενώ κατά την ψύξη λαμβάνει τιμή κοντά στους 65 °C και για τα δυο μοριακά βάρη. Η ίδια συμπεριφορά διακρίνεται και στην θερμοκρασία μεγίστου κορυφής T_{max} στο σχήμα 3.2.8.1(γ), για τις θερμάνσεις η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής παραμένει σταθερή με την αύξηση του μοριακού βάρους και λαμβάνει τιμή κοντά στους 42 °C. Για την ψύξη η ίδια θερμοκρασία λαμβάνει τιμή κοντά στους 33 °C, χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των θερμάνσεων όπως σε όλες τις προηγούμενες μετρήσεις. Συνοψίζοντας παρατηρείται ότι η αύξηση του μοριακού βάρους δεν επηρεάζει την θερμοκρασία εμφάνισης της μετάβασης και την θερμοκρασία μεγίστου κορυφής για σταθερή συγκέντρωση πολυμερούς.

3.2.8.2 Συγκριτικά διαγράμματα υδατικών διαλυμάτων PVCL με C=10%w/w

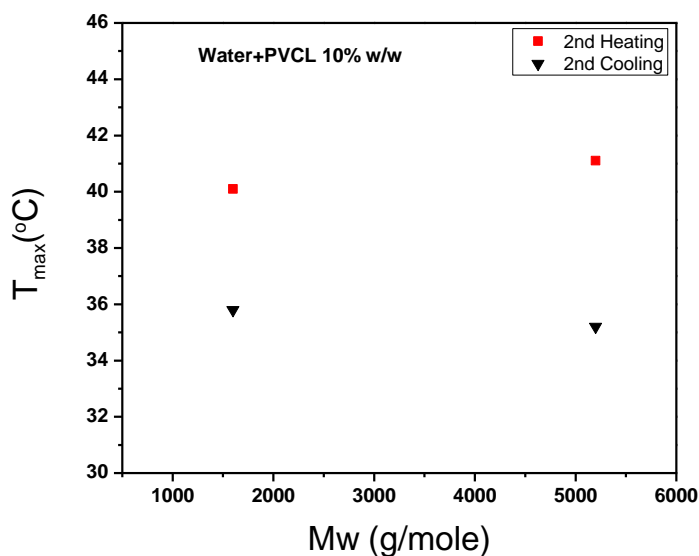


Σχήμα 3.2.8.2(α): Σύγκριση της ενθαλπίας υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 10% w/w κατά τη δεύτερη θέρμανση και ψύξη για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.

Στα παραπάνω σχήματα φαίνεται η μεταβολή της ενθαλπίας κατά την δεύτερη θέρμανση και ψύξη σε σχέση με το μοριακό βάρος, σε υδατικά διαλύματα PVCL συγκέντρωσης 10% w/w. Από την παραπάνω σύγκριση παρατηρείται μια μικρή πτώση της τιμής της ενθαλπίας κατά την θέρμανση και ψύξη σε σχέση με την αύξηση του μοριακού βάρους. Βέβαια λόγω του γεγονότος ότι οι τιμές της ενθαλπίας λαμβάνουν πολύ μικρές τιμές η πτώση τους εντάσσεται στα όρια του σφάλματος, όποτε και εδώ μπορεί να θεωρηθεί ότι η τιμές των ενθαλπιών είναι σχετικά σταθερές με την αύξηση του μοριακού βάρους.



Σχήμα 3.2.8.2(β): Μεταβολή της θερμοκρασίας εμφάνισης κορυφής T_{onset} υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 10% w/w για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.



Σχήμα 3.2.8.2(γ): Μεταβολή της θερμοκρασίας μεγίστου κορυφής T_{max} υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 10% w/w για τα δυο μοριακά βάρη που μετρήθηκαν.

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται η θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης και η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής σε σχέση με το μοριακό βάρος, για τη δεύτερη θέρμανση και ψύξης του δείγματος. Είναι φανερό και από τα δυο διαγράμματα ότι καμία από τις δυο θερμοκρασίες επηρεάζεται από την αύξηση του μοριακού βάρους υπό σταθερή συγκέντρωση PVCL 10% w/w στο υδατικό διάλυμα. Η θερμοκρασία εμφάνισης του φαινομένου για τις θερμάνσεις εντοπίζεται κοντά στους 30 °C ενώ για την ψύξη κοντά στους 65 °C. Όσον αφορά τη θερμοκρασία μεγίστου κορυφής για τις θερμάνσεις αυτή εντοπίζεται μεταξύ 40 °C και 42 °C ενώ για την ψύξη στους 36 °C, όπως σε όλες τις μετρήσεις χαμηλότερα σε σχέση με αυτή της θέρμανσης.

Κεφάλαιο 4: Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η θερμική συμπεριφορά των θερμοαποκρινόμενων συμπολυμερών PVCL (poly(N-vinylcarrolactam)), δύο διαφορετικών μοριακών βαρών 1600g/mole και 5200 g/mole αντίστοιχα, σε υδατικά διαλύματα. Σκοπός της μελέτης ήταν η μελέτη της θερμικής απόκρισης των υδατικών διαλυμάτων του PVCL υλικών αυτών και η συσχέτιση του φαινομένου με τη χημική σύσταση και την αρχιτεκτονική τους, καθώς και με την οργάνωση του νερού στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν. Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε με τη χρήση δύο τεχνικών, την δυναμική σκέδαση φωτός DLS, για μικρές συγκεντρώσεις και τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης DSC για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Ξεκινώντας από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός, παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος οδηγεί στην δημιουργία συσσωματωμάτων. Η δημιουργία αυτή γίνεται αντιληπτή από την αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας του πολυμερούς, η οποία οφείλεται στο υδρόφοβο τμήμα του PVCL και της θερμοαποκρισιμότητας του που το οδηγούν στην συσσωμάτωση. Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων του DLS φαίνεται ότι το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα επηρεάζουν άμεσα την συσσωμάτωση, αποτέλεσμα λογικό αφού στα πυκνότερα διαλύματα τα μόρια του πολυμερούς βρίσκονται κοντά το ένα με το άλλο και έτσι η αυτή γίνεται ευκολότερα. Επίσης επιβεβαιώνεται, όπως προβλέπει και η θεωρία ότι η αύξηση του μοριακού βάρους μετατοπίζει την τιμή της LCST σε χαμηλότερες τιμές όπως αυτό παρατηρείται στον Πίνακα 2 στα αποτελέσματα ίδιας συγκέντρωσης και διαφορετικού μοριακού βάρους.

Περνώντας στο δεύτερο πειραματικό μέρος, στο κομμάτι δηλαδή της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, αρχικά παρατηρείται από τα θερμογράμματα μεγάλη θερμοκρασιακή διάρκεια της μετάβασης, με τα ΔT σε θερμάνσεις και ψύξεις να λαμβάνουν τιμές 30-50 °C. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται λογικά στην αστάθεια των δειγμάτων, όπως αυτή παρατηρήθηκε κατά την παρασκευή τους καθώς γινόταν καθίζηση του πολυμερούς με την πάροδο του χρόνου. Έτσι η μορφές των θερμογραμμάτων λαμβάνουν αυτή την πεπλατισμένη μορφή που παρουσιάζεται, σε αντίθεση με την επιθυμητή απότομη κορυφή που παρουσιάζει αντίστοιχα το PNIPAM. Συνεχίζοντας, σε όλες τις διαφορετικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν για τα δυο μοριακά και στις θερμάνσεις αλλά και στις ψύξεις παρατηρείται επαναληψιμότητα σε ότι αφορά το εύρος, την θερμοκρασία μεγίστου κορυφής, την ενθαλπία και τη θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης. Το φαινόμενο όπως δείχνουν τα θερμογράμματα είναι ασθενές, στην προσπάθεια ανίχνευσης του με μικρότερο ρυθμό θέρμανσης (από 10 °C σε 3 °C) σε συγκέντρωση 5% w/w η κορυφή ταυτιζόταν με την γραμμή βάσης, αφού όπως προαναφέρθηκε στην θεωρία η ακρίβεια μειώνεται στους χαμηλότερους ρυθμούς θέρμανσης

και έτσι η ασθενής μετάβαση του PVCL δεν είναι ανιχνεύσιμη. Επίσης μη ανιχνεύσιμη ήταν η μετάβαση σε συγκέντρωση 1% w/w όπου ομοίως η κορυφή του θερμογράμματος ταυτιζόταν με την γραμμή βάσης και για τα δυο μοριακά βάρη.

Μεταβαίνοντας στα συγκριτικά διαλύματα υπό σταθερό μοριακό βάρος 5200 g/mole, μια πρώτη παρατήρη είναι η θερμοκρασία μεγίστου κορυφής κατά τις θερμάνσεις η οποία παραμένει σταθερή και στις δύο συγκεντρώσεις και ίση περίπου με 42 °C, την ίδια συμπεριφορά φαίνεται να έχει και η ενθαλπία καθ'οτι και η δική της τιμή παραμένει σταθερή με την αύξηση της συγκέντρωσης κοντά στο 1J/g. Ακριβώς την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και η ψύξη και στην θερμοκρασία μεγίστου κορυφής και στην ενθαλπία. Συνεπώς ένα πρώτο συμπέρασμα που μπορεί να παρθεί από τα δεδομένα αυτά είναι ότι στις σχετικά μεγάλες αυτές συγκεντρώσεις (σε σχέση με το DLS) η μετάβαση φαίνεται να μην επηρεάζεται από το ποσοστό του πολυμερούς που βρίσκεται στο υδατικό διάλυμα.

Συνεχίζοντας στη σύγκριση μεταξύ μεταξύ θέρμανσης-ψύξης, μπορεί κανείς να διακρίνει την σταθερή τιμή που λαμβάνει η θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης T_{onset} και στις θερμάνσεις και στις ψύξεις, βεβαίως οι τιμές της T_{onset} μεταξύ θέρμανσης και ψύξης δεν ταυτίζονται στα διαγράμματα διότι η θέρμανση διεξάγεται στην αρχή του κύκλου θέρμανσης-ψύξης, ενώ με την ψύξη ολοκληρώνεται ο παραπάνω κύκλος, οπότε η θέρμανση κινείται με φορά προς τον «θετικό» άξονα, ενώ η ψύξη ξεκινά από εκεί που ολοκληρώνεται η θέρμανση με φορά προς τον «αρνητικό» άξονα. Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των μεγίστων των κορυφών μετάβασης μεταξύ θέρμανσης και ψύξης διακρίνεται καθαρά ότι η μετάβαση κατά την ψύξη λαμβάνει τόπο σε θερμοκρασίες μικρότερες από εκείνες της θέρμανσης και κοντινότερες στην τιμή της LCST, δηλαδή τους 32°C. Η σύγκριση των ενθαλπίων των μεταβάσεων κατά την θέρμανση και ψύξη δείχνει ότι υπάρχει σταθερότητα μεταξύ των τιμών της ενθαλπίας και για τις δυο συγκεντρώσεις και γενικότερα η σταθερή πλέον τιμή αυτής είναι 1J/g.

Για τα δείγματα μοριακού βάρους 1600 g/mole τα αποτελέσματα δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερες αλλαγές σε σχέση με αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω για τα δείγματα μοριακού βάρους 5200 g/mole. Και εδώ κατά τις θερμάνσεις και ψύξεις οι θερμοκρασίες μεγίστου κορυφής παραμένουν σταθερές με την αύξηση της συγκέντρωσης, με εκείνες της θέρμανσης να λαμβάνουν τιμή κοντά στους 42 °C ενώ εκείνες της ψύξης κοντά στους 34 °C. Οι τιμές της ενθαλπίας και στις δύο μεταβάσεις λαμβάνουν τιμές 1-2 J/g, ανάλογα με την συγκέντρωση, εκ πρώτης όψης φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί στην αύξηση της ενθαλπίας, παρ'όλα αυτά οι συγκεκριμένες τιμές είναι πολύ μικρές και βρίσκονται στα όρια του σφάλματος του οργάνου για όλες τις μετρήσεις, οπότε δεν είναι απόλυτα ορθό ένα συμπέρασμα που υποστηρίζει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί στην αύξηση της ενθαλπίας.

Σε ίδιο κλίμα σύγκρισης με προηγουμένως, μεταξύ θέρμανσης-ψύξης παρατηρείται ξανά η σταθερότητα της θερμοκρασίας έναρξης της μετάβασης T_{onset} , από θέρμανση σε θέρμανση και από ψύξη σε ψύξη, με τις θερμοκρασίες έναρξης της ψύξης να είναι μεγαλύτερες για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε προηγουμένως. Οι θερμοκρασίες μεγίστου κορυφής που συγκρίθηκαν μεταξύ δεύτερης θέρμανσης και ψύξης παραμένουν πάλι σταθερές με την αύξηση της συγκέντρωσης και όμοια με πριν εκείνες της ψύξης λαμβάνουν τιμές μικρότερες από εκείνες της θέρμανσης, συγκεκριμένα στη θέρμανση αυτές παρουσιάστηκαν στους 42 °C ενώ στην ψύξη στους 33-34 °C. Τέλος η σύγκριση των ενθαλπίων δείχνει ξανά την σταθερότητα των τιμών της ανεξάρτητα με την αύξηση της συγκέντρωσης, με τις τιμές της όπως και πριν να είναι 1-2 J/g.

Η τελευταία σύγκριση που πραγματοποιήθηκε ήταν μεταξύ δεύτερης θέρμανσης και ψύξης υπό σταθερές συγκεντρώσεις 5% w/w και 10% w/w σε σχέση με το μοριακό βάρος. Με την αύξηση αυτή του μοριακού βάρους και για τις δύο συγκεντρώσεις παρατηρείται σταθερή τιμή της ενθαλπίας σε τιμές 1-2 J/g όπως επίσης σταθερή τιμή των θερμοκρασιών έναρξης της μετάβασης T_{onset} μεταξύ των θερμάνσεων και ψύξεων. Τέλος οι θερμοκρασίες μεγίστου κορυφής μένουν ανεπηρέαστες από την αύξηση του μοριακού βάρους και για τις δύο συγκεντρώσεις με εκείνες της θέρμανσης να λαμβάνουν όπως και όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις τιμές μεγαλύτερες από εκείνες της ψύξης (42 °C έναντι 33 °C).

Καταλήγοντας από τις μετρήσεις της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης προκύπτει το γενικό συμπέρασμα ότι ούτε η αύξηση της συγκέντρωσης αλλά ούτε η αύξηση του μοριακού βάρους επηρεάζουν αισθητά την ενθαλπία της μετάβασης, την θερμοκρασία έναρξης της μετάβασης, αλλά και την θερμοκρασία μεγίστου κορυφής αυτής.

Βιβλιογραφία

- [1] P. J. Flory Disc Farad Soc 1974, 57, 1
- [2] Y. Osada et al., editors, Gels handbook Academic Press, San Diego 2001
- [3] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer Polymer Gels Networks 1993, 1, 5
- [4] J. D. Ferry Viscoelastic properties of polymers Wiley, New York 1980
- [5] A. S. Hoffman J. Controlled release, 1987, 6, 297
- [6] A. S. Hoffman Artif. Organs 1995, 19, 458
- [7] Y. Osada, K. Umezawa, A. Yamauchi Makromol. Chem. 1988, 189, 597
- [8] R. A. Siegel, B. A. Firestone Macromolecules 1988, 21, 3254
- [9] R. A. Siegel, S. G. Plitt J. Controlled Release, 1995, 33, 173
- [10] P. Verdugo, Rev. Physiol. 1990, 52, 157
- [11] A. S. Hoffman Macromol. Symp. 1995, 98, 645
- [12] P. Molyneux Water- soluble synthetic polymers CRC Press, Boca Raton 1984
- [13] F.P. Sidelkovskaya Chemistry of N-Vinylpyrrolidone and Its Polymers, Nauka, Moscow 1970
- [14] Yu. E. Kirsh Prog Polym Sci 1993, 18, 519
- [15] Yu. E. Kirsh Poly-N-vinylpyrrolidone and other N-Vinylamides: Synthesis and PhysicoChemical Properties. Nauka, Moscow 1998
- [16] M. F. Shostakovski, F.P. Sydelkovskaya Vesnik Akad. Nauk SSSR 1957, 7, 127
- [17] E. E. Makhaeva, L. T. M. Thang, S.G. Starodubzev, A.R. Khohlov Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 1973
- [18].M. A. Ward, T. K. Georgiou, Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, Polymers, vol.3, 2011, pp.1215-1242
- [19].J. Seuring, S. Agarwal, Polymers with upper critical solution temperature in aqueous solution, Macromolecular Rapid Communications, vol. 33, 2012, pp.1898-1920

- [20].M. A. Ward, T.K. Georgiou, Thermoresponsive terpolymers based on methacrylate monomers: Effect of architecture and composition. *Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry* vol. 48,2010, pp.775-783.
- [21].V.Butun, S.P Armes, N.C Billingham, Synthesis and aqueous solution properties of near-monodisperse tertiary amine methacrylate homopolymers and diblock copolymers. *Polymer* vol.42,2001,pp. 5993- 6008
- [22]. T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, Polymerization with living characteristics. PATENT WO1998001478A1
- [23]. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, Living Radical Polymerization by the RAFT Process. *Aust. J. Chem.* 2005, 58, 379.
- [24]. G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Second Update *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 1402.
- [25]B. J. Berne, R. Pecora “Dynamic Light Scattering”, Wiley-Interscience, New York 1976.
- [26] B. Chu “Laser Light Scattering”, Academic Press, New York 1974.
- [27] B. E. Dahneke “Measurement of Suspended particles by Quasi-elastic Light Scattering”, Wiley-Interscience, New York 1983.
- [28] D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.* 1972, 57, 4814.
- [29] S. W. Provencher, *Makromol. Chem.* 1979, 180, 201.
- [30] J. C. Brown, P. N. Pusey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1974, 7, L31.
- [31] T. Hazakeyama F.X. Quinn, *Thermal Analysis*, Wiley, New York, 1995.
- [32] L.H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley, New York, 1986.
- [33] U.W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, 1995.
- [34] D. Campbell and J.R. White, *Polymer Characterization*, Chapman and Hall, London, 1989.
- [35] Craig, D.Q.M. and Newton, J.M., Characterisation of polyethylene glycols using differential scanning calorimetry. *Int. J. Pharm.*, 74, 33 41, 1991.
- [36] Miller, T.A. and York, P., Physical and chemical characteristics of some high purity magnesium stearate and palmitate powders. *Int. J. Pharm.*, 23, 55-67, 1985.

[37] Seferis, J.C., Salin, I.M., Gill, P.S. and Reading, M., Characterization of Polymeric Materials by Modulated Differential Scanning Calorimetry. Proceedings of the Greek Academy of Science, 310-346, 1992.