



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΩΝ ΦΙΛΜ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ
ΔΙΑΛΥΤΩΝ – ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ (NaDES-CS) ΚΑΙ
ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (NaDES)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ

Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΛΙΚΩΝ"

ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΩΝ ΦΙΛΜ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΒΑΘΕΩΣ ΕΥΤΗΚΤΙΚΩΝ
ΔΙΑΛΥΤΩΝ – ΧΙΤΟΖΑΝΗΣ (NaDES-CS) ΚΑΙ
ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΔΙΑΛΥΤΩΝ (NaDES)

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΤΩΝΙΟΥ ΖΑΦΕΙΡΟΠΟΥΛΟΥ
Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Σταματίνα Βουγιούκα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αναστασία Δέτση, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Απόστολος Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π. (επιβλέπων)

ΑΘΗΝΑ, Οκτώβριος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (ΔΠΜΣ) «Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το ακαδημαϊκό έτος 2020-2021. Την επίβλεψη της εργασίας είχε ο Αναπληρωτής Καθηγητής Κυρίτσης Απόστολος.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υπεύθυνο καθηγητή Κυρίτση Απόστολο για τη δυνατότητα εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας στο πλαίσιο των Εργαστηρίων Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας και Διαφορικής Θερμιδομετρίας του Τμήματος Φυσικής της Σχολής ΣΕΜΦΕ, φέρνοντας με σε επαφή με καινοτόμες τεχνολογίες και σύγχρονα εργαλεία επιστημονικής έρευνας. Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Πολιτίδη Χρήστο για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την αναπληρώτρια Καθηγήτρια Δέτση Αναστασία και τη διδάκτορα Ανδρομάχη Τζάνη για την παρασκευή των δοκιμίων καθώς και για την δυνατότητα που μου έδωσαν να εργαστώ στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η εργασία αυτή είναι μία διερευνητική μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς και της μοριακής κινητικότητας φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES) και βιοσυμβατών φιλμ φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών – χιτοζάνης (Film NaDES – CS), τα οποία είναι σχετικά νέα σύνθετα υλικά που παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον και βρίσκουν πολλές εφαρμογές στο πεδίο των πράσινων διαλυτών και των βιοσυμβατών υλικών.

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (NaDES) και βιοσυμβατά φιλμ φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών–χιτοζάνης (Film NaDES–CS). Παρασκευάστηκαν δύο ειδών NaDES, ένας διαλύτης με βεταΐνη και γαλακτικό οξύ και ένας διαλύτης με προλίνη και γαλακτικό οξύ, καθώς και φιλμ χιτοζάνης με διαφορετικές συγκεντρώσεις των δύο διαλυτών. Τα υλικά που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο της ανάμιξης και θέρμανσης. Μερικά από τα δοκίμια αφυδατώθηκαν προκειμένου να διερευνηθεί και η επίδραση της υδάτωσης στις φυσικές τους ιδιότητες.

Ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών από (-150°C έως 20°C) και από 10⁻¹ έως 10⁶ Hz. Οι θερμικές ιδιότητες εξετάστηκαν μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) (από -150°C έως 150°C, με βήμα 10°C/min). Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας και Διαφορικής Θερμιδομετρίας του Τμήματος Φυσικής της Σχολής ΣΕΜΦΕ.

Στόχος είναι να μελετήσουμε τα άμορφα αυτά υλικά και να δούμε πως επηρεάζεται και μετατοπίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για τους δύο διαλύτες, τα φιλμ χιτοζάνης με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις των διαλυτών καθώς και την επίδραση του νερού σε αυτά σαν πλαστικοποιητής.

Λέξεις κλειδιά: Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες, Χιτοζάνη, Βιοσυμβατά Φιλμ Φυσικών Βαθέως Ευτηκτικών Διαλυτών – Χιτοζάνης, Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

ABSTRACT

This thesis is an exploratory study of the thermal behavior and molecular mobility of natural deep eutectic solvents (NaDES) and biocompatible films of natural deep eutectic solvents-chitosan (Film NaDES-CS), which are relatively new composites of great interest and find many applications in the field of green solvents and biocompatible materials.

In the present study, natural deep eutectic solvents (NaDES) and biocompatible films of natural deep eutectic solvents-chitosan (Film NaDES-CS) were developed in the Organic Chemistry laboratory of the NTUA department of Chemical Engineering. Two types of NaDES were prepared, a solvent with betaine and lactic acid and a solvent with proline and lactic acid, as well as a chitosan film with different concentrations of the two solvents. The materials were prepared by the method of mixing and heating. Some of the specimens were dehydrated to investigate the effect of hydration on their physical properties.

The dielectric characterization of the samples was performed by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) in a wide range of temperatures from (-150 °C to 20 °C and from 10^{-1} to 10^6 Hz. Thermal properties were tested by Differential Scanning Calorimetry (DSC) (from -150°C to 150°C, in steps of 10 °C /min). The experimental measurements were performed in the laboratories of Dielectric Relaxation Spectroscopy and Differential Calorimetry of the Department of Physics of the SEMFE.

Aim is to study these amorphous materials and see how the glass transition temperature is affected and shifted for the two solvents, the chitosan films with different concentrations of solvents as well as the effect of water on them as a plasticizer.

Keywords: Natural Deep Eutectic Solvents, Chitosan, Biocompatible Films of Natural Deep Eutectic Solvents-Chitosan, Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), Differential Scanning Calorimetry (DSC)

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	3

ΜΕΡΟΣ Ι : ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

Κεφάλαιο 1^ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	7
----------------------------	----------

1.1 Πολυμερή	7
1.2 Διαλύτες	7
1.2.1 Βαθέως Ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES)	7
1.2.2 Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί διαλύτες (Natural Deep Eutectic Solvents, NaDES)	8
1.2.3 Μέθοδοι παρασκευής DES	8
1.2.4 Εφαρμογές των DES και NaDES	9
1.3 Χιτοζάνη (Chitosan, CS)	9
1.3.1 Φιλμ χιτοζάνης	10
1.3.1.1 Ιδιότητες φιλμ χιτοζάνης	10
1.3.1.2 Εφαρμογές φιλμ χιτοζάνης	11

Κεφάλαιο 2^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ	12
---	-----------

2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)	12
2.1.1 Διηλεκτρικά	12
2.1.2 Διηλεκτρικά σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο	13
2.1.3 Πόλωση	13
2.1.4 Μηχανισμοί Πόλωσης	16
2.1.5 Πολωσιμότητα	17
2.1.6 Ηλεκτρική αγωγιμότητα	19
2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	21

Κεφάλαιο 3^ο

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΟΥ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (T_g)	24
--	-----------

3.1 Κατάσταση Υάλου	24
3.2 Δυναμική της «Υαλώδους Μετάβασης»	24
3.3 Αμορφη Κατάσταση	26
3.5 Πλαστικοποίηση	27

Κεφάλαιο 4°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ 29

- 4.1 Πειραματική Διάταξη (DRS) 29
- 4.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) 30

ΜΕΡΟΣ II : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5°

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΛΙΚΩΝ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ 32

- 5.1 Παρασκευή δοκιμίων 32
 - 5.1.1 Υλικά 32
 - 5.1.2 Παρασκευή φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES) 32
 - 5.1.3 Παρασκευή βιοσυμβατών φιλμ φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών–χιτοζάνης (NaDES-CS) 34
 - 5.1.4 Παρασκευή αφυδατωμένων συστημάτων NaDES και φιλμ NaDES-CS 37
- 5.2 Πειραματικά πρωτόκολλα μετρήσεων 37
 - 5.2.1 Πειραματικά πρωτόκολλα μετρήσεων DSC 37
 - 5.2.2 Πειραματικά πρωτόκολλα μετρήσεων DRS 38

Κεφάλαιο 6°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (DSC) 39

- 6.1. Συστήματα με NaDES (Bet:LA) 39
 - 6.1.1. NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅ .. 39
 - 6.1.2 NaDES (Bet:LA) με μεταβλητή υδάτωση 39
 - 6.1.3 NaDES (Bet:LA) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης 41
 - 6.1.4 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅ 41
 - 6.1.5 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) με μεταβλητή υδάτωση 42
 - 6.1.6 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης 42
 - 6.1.7 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/0,5%) όπως παρασκευάστηκε και με μεταβλητή υδάτωση 43
 - 6.1.8 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/0,5%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης 44
 - 6.1.9 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων με NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα (h=0%) και αφυδατωμένα σε P₂O₅ 45
 - 6.1.10 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) 46
- 6.2 Συστήματα με NaDES (Pro:LA) 49
 - 6.2.1 NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅ ... 49
 - 6.2.2 NaDES (Pro:LA) με μεταβλητή υδάτωση 49
 - 6.2.3 NaDES (Pro:LA) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης 50
 - 6.2.4 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅ 51
 - 6.2.5 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) με μεταβλητή υδάτωση 52

6.2.6 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης	52
6.2.7 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων με NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα (h=0%) και αφυδατωμένα σε P ₂ O ₅	53
6.2.8 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα συστήματα με NaDES (Pro:LA)	54
6.3 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων Βεταΐνης – Προλίνης	57
6.3.1 NaDES όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα (h=0%) και αφυδατωμένα σε P ₂ O ₅	57
6.3.2 Φιλμ NaDES-CS όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα (h=0%) και αφυδατωμένα σε P ₂ O ₅	58
6.4 Φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES όπως παρασκευάστηκε	60

Κεφάλαιο 7^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (DRS) 61

7.1 Γενική εικόνα διηλεκτρικών μετρήσεων NaDES και φιλμ NaDES-CS	61
7.2 Συστήματα με NaDES (Bet:LA)	63
7.3 Συστήματα με NaDES (Pro:LA)	69
7.4 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων Βεταΐνης – Προλίνης	74
7.5 Ανάλυση και Επεξεργασία μετρήσεων	76
7.5.1 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί NaDES και φιλμ NaDES-CS	76
7.5.2 Διαγράμματα Arrhenius των συστημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας	77

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 82

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 86

CV 89

ΜΕΡΟΣ Ι : ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

Κεφάλαιο 1^ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Πολυμερή

Με τον όρο πολυμερή αναφερόμαστε σε οργανικές ενώσεις αποτελούμενες από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα που ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή σχηματίζουν δομές που ονομάζονται «πολυμερικές αλυσίδες». Αν οι αλυσίδες αποτελούνται από 10 ή και περισσότερα μονομερή πρόκειται για μακρομόρια. [1] [2] Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι ομοιοπολικοί και σε αυτούς οφείλεται το γεγονός ότι αυτά τα υλικά παρουσιάζουν θερμική και χημική σταθερότητα. Μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων αναπτύσσονται ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμοί υδρογόνου. Σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις οφείλονται οι φυσικές ιδιότητες του υλικού όπως το ιξώδες, η ελαστικότητα και άλλες.

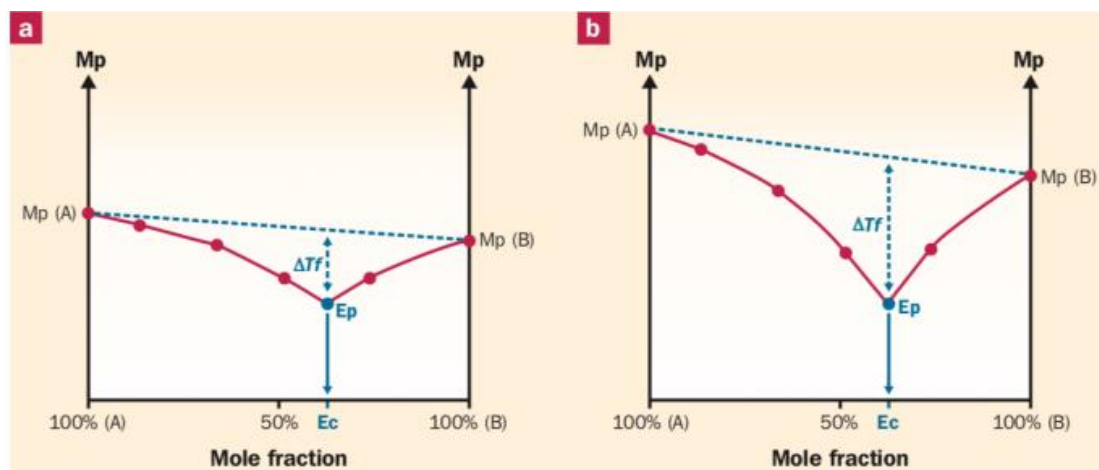
Τα πολυμερή κατατάσσονται επίσης και ανάλογα με τον αριθμό των διαφορετικών μονομερών από τα οποία αποτελούνται. Έτσι έχουμε:

- Ομοπολυμερή: Αποτελούνται από ένα είδος μονομερούς.
- Συμπολυμερή: Αποτελούνται από δύο είδη μονομερών
- Τριπολυμερή: Αποτελούνται από τρία διαφορετικά μονομερή [3]

1.2 Διαλύτες

1.2.1 Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (Deep Eutectic Solvents, DES)

Στα πλαίσια της Πράσινης Χημείας, το ενδιαφέρον έχει στραφεί σημαντικά στη χρήση νέων διαλυτών, λιγότερο τοξικών έναντι των συμβατικών, για την εκχύλιση ή το διαχωρισμό επιθυμητών ουσιών. Παραδείγματα πράσινων διαλυτών αποτελούν τα Ιοντικά Υγρά και οι Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (DES). Τα DESs προκύπτουν από την ανάμιξη δύο ή τριών ουσιών σε συγκεκριμένη αναλογία και θερμοκρασία και χαρακτηρίζονται από σημείο τήξης πολύ χαμηλότερο από αυτό των επιμέρους συστατικών, λόγω ανάπτυξης διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. [4,5] Ο προσδιορισμός «βαθέως» έχει προστεθεί, καθώς, συγκριτικά με άλλα ευτηκτικά μείγματα, η απόκλιση του σημείου τήξης ενός DES από τα συστατικά του μπορεί να είναι 100-200°C.



Εικόνα 1.2.1: (a) ευθηκτικός διαλύτης και (b) βαθέως ευθηκτικός διαλύτης σε διάγραμμα δύο φάσεων, όπου M_p : σημείο τήξης, ΔT_f : πτώση σημείου τήξης, E_c : ευθηκτική σύσταση και E_p : ευθηκτικό σημείο.

Έτσι, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος απαντώνται σε υγρή φάση. [4,5] Τα συγκεκριμένα ευθηκτικά μείγματα προέρχονται από συνδυασμό δεκτών δεσμού υδρογόνου (hydrogen bond acceptors, HBAs), όπως άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου ή φωσφονίου, και δοτών δεσμού υδρογόνου (hydrogen bond donors, HBDs), όπως οργανικά οξέα. Βέβαια, έχει παρατηρηθεί και ο σχηματισμός DES μεταξύ αλάτων μετάλλων και απλών οργανικών αλκοολών ή αμιδίων. [4] Από τον παραπάνω συνδυασμό προκύπτουν διαυγή, ιξώδη ρευστά, η σταθερότητα και το ιξώδες των οποίων εξαρτάται από την αναλογία των επιμέρους συστατικών. [6]

Η μοριακή διάταξη των DESs χαρακτηρίζεται από αυξημένο κενό όγκο μέσω αναδιάταξης των μοριακών δικτύων των επιμέρους συστατικών του. Το ένα συστατικό ενός DES, παρουσιάζει πολύ συμπαγή δομή, με ελάχιστο κενό χώρο μεταξύ των μορίων. Αν, όμως, αλληλοεπιδράσει με δεσμούς υδρογόνου με άλλο συστατικό, δημιουργώντας ένα ευθηκτικό μείγμα, το κρυσταλλικό του πλέγμα διαταράσσεται. Έτσι, οι κοιλότητες μεταξύ των μορίων είναι περισσότερες, επιτρέποντας την διάχυση τους εντός του συστήματος, και το τελικό μείγμα είναι σε υγρή φάση.

1.2.2 Φυσικοί Βαθέως Ευθηκτικοί Διαλύτες (Natural Deep Eutectic Solvents, NaDES)

Υποκατηγορία των DESs αποτελούν οι Φυσικοί Βαθέως Ευθηκτικοί Διαλύτες (NaDES) των οποίων τα επιμέρους συστατικά είναι πρωτογενείς μεταβολίτες κυττάρων και, συνεπώς, ασφαλή, οικολογικά και οικονομικά. Συγκεκριμένα, έχει βρεθεί πως συντίθενται από ουσίες όπως σάκχαρα, πολυαλκοόλες, μικρά οργανικά οξέα και βάσεις, αμίνες, πολυόλες και αμινοξέα. Συγκριτικά με τα ιοντικά και τα DESs, υπερτερούν ως διαλύτες εκχύλισης καθώς χαρακτηρίζονται από ρυθμιζόμενο ιξώδες, είναι βιώσιμα και πολλά παραμένουν στην υγρή φάση ακόμα και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 0°C. [5,7]

1.2.3 Μέθοδοι παρασκευής DES

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προετοιμασίας των DESs με πιο συνηθισμένες τη μέθοδο της θέρμανσης και της λυοφιλίωσης (freeze drying). Κατά την παρασκευή με θέρμανση συγκεκριμένες ποσότητες των επιμέρους συστατικών, βάσει της απαιτούμενης γραμμομοριακής αναλογίας, προστίθενται σε σφαιρική φιάλη, η οποία εισάγεται σε διάταξη ανάδευσης και θέρμανσης σε θερμοκρασίες εύρους 50-80 °C και για χρόνο έως

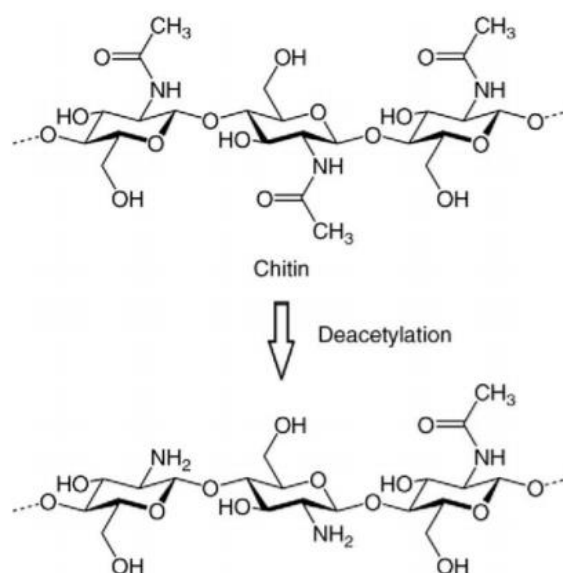
όπου προκύψει διαυγές ρευστό (~3h). Σε περιπτώσεις πολύ ιξώδους DES προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα νερού. [8] Στη μέθοδο της λυοφιλίωσης οι ποσότητες των συστατικών διαλύονται σε νερό. Τα διαλύματα αυτά αναμειγνύονται και το τελικό δείγμα φυγοκεντρείται. Κατόπιν, καταψύχεται σε θερμοκρασίες έως $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και ξηραίνεται μέσω εξάχνωσης του πάγου. [9] Ακόμα, υπάρχει και η μέθοδος εξάτμισης υπό κενό κατά την οποία οι απαιτούμενες ποσότητες των συστατικών, αφού διαλυθούν σε νερό, οδηγούνται προς εξάτμιση στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε περιστροφικό εξάτμιστήρα. Μετά το πέρας της διαδικασίας το προϊόν αφήνεται σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του. Γενικά, προτιμάται η μέθοδος της θέρμανσης ως οικονομικότερη και ασφαλέστερη, κυρίως σε περιπτώσεις που το DES αποτελείται από θερμικά ασταθείς πρώτες ύλες, όπως σάκχαρα ή αμινοξέα. [8]

1.2.4 Εφαρμογές των DES και NaDES

Τα DESs έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής, βιοαποικοδομησιμότητα, φαρμακευτικά αποδεκτή τοξικότητα και ασφάλεια στη χρήση. Γενικά, προτιμώνται έναντι των σχετικά επικίνδυνων και ακριβών ιοντικών υγρών. Τα χαρακτηριστικά αυτά έχουν ως αποτέλεσμα το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον αξιοποίησής τους σε διάφορα επιστημονικά και τεχνολογικά πεδία, όπως είναι η οργανική σύνθεση, η εκχύλιση, η κατάλυση, η ηλεκτροχημεία, η επιστήμη των υλικών και ο καθαρισμός καυσίμων. [5, 9]

1.3 Χιτοζάνη (Chitosan, CS)

Η χιτοζάνη είναι ένα γραμμικό αποακετυλιωμένο πολυμερές της χιτίνης αποτελούμενο από μόρια D-γλυκοζαμίνης (αποακετυλιωμένη μονάδα) συνδεδεμένα με μόρια N-ακέτυλο-D-γλυκοζαμίνης (ακετυλιωμένη μονάδα) με β -1,4 γλυκοζιτικό δεσμό (Εικόνα 1.3.1). Η χιτοζάνη λαμβάνεται με την απομάκρυνση επαρκών ακετυλικών ομάδων ($\text{CH}_3\text{-CO}$) από το οργανικό μόριο της χιτίνης. Ουσιαστικά, όταν ο βαθμός αποακετυλίωσης της χιτίνης υπερβαίνει το 50 %, αυτή διαλυτοποιείται σε όξινα υδατικά διαλύματα και καλείται χιτοζάνη. [10, 11]



Εικόνα 1.3.1: Δομή χιτίνης και χιτοζάνης. [10]

Η διαλυτοποίηση πραγματοποιείται λόγω της πρωτονίωσης της ομάδας $-NH_2$ στον άνθρακα C-2 του επαναλαμβανόμενου μονομερούς D-γλυκοζαμίνη. Δηλαδή, ο πολυσακχαρίτης μετατρέπεται σε πολυηλεκτρολύτη σε όξινα μέσα. [11]

Η χιτοζάνη, σε στερεή κατάσταση, είναι ημικρυσταλλικό πολυμερές. Είναι αδιάλυτη στο νερό και σε οργανικούς διαλύτες ενώ διαλυτοποιείται σε αραιά υδατικά διαλύματα οξέων (π.χ. σε διάλυμα υδροχλωρικού, φορμικού, οξικού, οξαλικού και γαλακτικού οξέος). Η διαλυτότητά της σε αυτά τα μέσα εξαρτάται από το βαθμό αποακετυλίωσης, τη συγκέντρωση ιόντων, το pH, τη φύση του οξέος που προκαλεί την πρωτονίωση, την κατανομή των ομάδων ακετυλίου κατά μήκος της αλυσίδας και τις συνθήκες απομόνωσης και ξήρανσης του πολυσακχαρίτη. Σημειώνεται πως, λόγω φαινομένου εξαλάτωσης (saltingout effect), παρατηρείται πτώση της διαλυτότητας σε αυξημένες συγκεντρώσεις διαλύματος οξέος. [11, 12]

Προερχόμενη από τη χιτίνη, το δεύτερο πιο άφθονο πολυσακχαρίτη στη γη μετά την κυτταρίνη, η χιτοζάνη θεωρείται υλικό βιολογικής προέλευσης, φιλικό προς το περιβάλλον, μη τοξικό, βιοδιασπώμενο με αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες. [13, 14]

Όντας το μοναδικό ψευτοφυσικό κατιοντικό πολυμερές μπορεί να αξιοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών, π.χ. ως κροκιδωτικό για την ανάκτηση πρωτεϊνών ή ως πρώτη ύλη σε διαδικασίες απορρύπανσης, ενώ, λόγω της διαλυτότητάς του μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μορφή διαλύματος, πηκτής, φιλμ ή ινών. [11]

1.3.1 Φιλμ χιτοζάνης

Η χιτοζάνη σχηματίζει ιξώδες διάλυμα όταν διαλυτοποιηθεί με διάφορα οργανικά οξέα. Αυτά τα διαλύματα χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία ταινιών-φιλμ χιτοζάνης. Ανάλογα με το διαλύτη οργανικού οξέος που θα χρησιμοποιηθεί υπάρχει δυνατότητα να παρασκευαστούν φιλμ χιτοζάνης με διαφορετικές ιδιότητες. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν φιλμ χιτοζάνης που σχηματίζονται ενσωματώνοντας διαλύτες DES και NaDES οι οποίοι δρουν ως πλαστικοποιητές.

1.3.1.1 Ιδιότητες φιλμ χιτοζάνης

Οι φυσικές και λειτουργικές ιδιότητες των φιλμ χιτοζάνης καθορίζονται από το μοριακό βάρος του χρησιμοποιούμενου πολυμερούς, το βαθμό αποακετυλίωσης, το είδος, τη συγκέντρωση των όξινων διαλυμάτων και των πλαστικοποιητών, τη θερμοκρασία και το pH κατά την παρασκευή του φιλμ.

Τα φιλμ χιτοζάνης παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε εφελκυσμό). Φιλμ που προέρχονται από χιτοζάνη υψηλότερου βαθμού αποακετυλίωσης παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό λόγω του πυκνότερου δικτύου των πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες διαθέτουν μικρά αμινοξέα ως υποκαταστάτες και έτσι αλληλεπιδρούν ισχυρότερα μεταξύ τους. Ενώ η επιμήκυνση στη θραύση και η απορροφητικότητα τους σε υγρασία είναι πιο χαμηλές. Ακόμα, η αύξηση του μοριακού βάρους της χιτοζάνης περιπλέκει και πυκνώνει το δίκτυο των αλυσίδων με αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης και της επιμήκυνσης κατά τον εφελκυσμό, καθώς και της απορροφούμενης υγρασίας. [10]

Φιλμ χιτοζάνης με υψηλότερο βαθμό ακετυλίωσης διαθέτουν περισσότερα αμινοξέα, δίνοντάς τους υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση.

1.3.1.2 Εφαρμογές φιλμ χιτοζάνης

Τα φιλμ χιτοζάνης έχουν αξιοποιηθεί κυρίως ως συσκευασίες τροφίμων, επίδεσμοι για τη επούλωση πληγών και ως φορείς φαρμακευτικών ουσιών. Λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιμικροβιακής τους δράσης έχουν μεγάλη πιθανότητα να κατοχυρωθούν ως εναλλακτικές, βιοδιασπώμενες, βιοσυμβατές και ενεργές συσκευασίες τροφίμων. Μέσω των μηχανικών ιδιοτήτων τους και της ελεγχόμενης διαπερατότητάς τους μπορούν να προστατεύσουν τα τρόφιμα, να διατηρήσουν τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά και την ασφάλεια κατανάλωσής τους και να παρατείνουν την ημερομηνία λήξης τους. Η δυνατότητα ενσωμάτωσης φυσικών αντιοξειδωτικών στα φιλμ χιτοζάνης επιλύει το ζήτημα χρήσης συνθετικών αντιοξειδωτικών με πιθανές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. [10, 15, 16, 17]

Σταδιακά, πλέον, η χρήση συνθετικών ή φυσικών επιδέσμων, βαμβακιού, μαλλιού ή γαζών αντικαθίσταται από πιο σύγχρονα υλικά, όπως φιλμ, σπόγγοι, υδροκολλοειδή, πηκτές και πάστες, που παρέχουν ένα βέλτιστο περιβάλλον γύρω από την πληγή, μεταφέρουν ενεργά συστατικά και αλληλεπιδρούν τοπικά με τα κύτταρα για τη διευκόλυνση της επούλωσης. Ένας ιδανικός επίδεσμος πρέπει να αποτρέπει μολύνσεις, να αφαιρεί το αίμα και άλλα εκκρίματα, να παρέχει την απαιτούμενη υγρασία και να τη διατηρεί, να επιτρέπει την διαπερατότητα σε ατμό και O_2 , να επιφέρει θερμική μόνωση, να είναι άνετος και να αφαιρείται εύκολα χωρίς πρόκληση πληγής, να είναι μη τοξικός και να μην προκαλεί αλλεργία και να είναι οικονομικά αποδοτικός. Τα φιλμ χιτοζάνης, λοιπόν, όντας μη τοξικά, βιοδιασπώμενα, βιοσυμβατά και αντιμικροβιακά, φαίνονται υποσχόμενα για την επούλωση πληγών.

Τέλος, η ικανότητα της χιτοζάνης να σχηματίζει φιλμ βρίσκει πολλές εφαρμογές στη μηχανική των ιστών και στους φορείς φαρμακευτικών ουσιών, εξαιτίας της υψηλής αντοχής των φιλμ και της αργής βιοαποικοδόμησής τους. Ήδη κάποια φιλμ με ενσωματωμένες δραστικές φαρμακευτικές ουσίες θεωρούνται καινοτόμα συστήματα χορήγησης φαρμάκων, ενώ ορισμένα έχουν την προοπτική χρήσης για παρατεταμένη τοπική παράδοση αντικαρκινικών χημειοθεραπευτικών παραγόντων. [18]

Κεφάλαιο 2^ο

ΘΕΩΡΗΤΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ

2.1 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)

2.1.1 Διηλεκτρικά

Διηλεκτρικό προσδιορίζεται εκείνο το υλικό, που δεν είναι αγωγός και του οποίου η βασική ικανότητα είναι να πολώνεται. Ως μονωτής χαρακτηρίζεται ένα διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται για την παρεμπόδιση της διαρροής ηλεκτρικών φορτίων σε ηλεκτρικές διατάξεις. Τα διηλεκτρικά έχουν τις ακόλουθες ιδιότητες :

1. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων τους είναι ισχυρά δεσμευμένα σε αυτά. Κατά συνέπεια, τα διηλεκτρικά δεν έχουν στη φυσική τους κατάσταση ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια στον όγκο τους όπως οι αγωγοί.
2. Κατά τις διαδικασίες φόρτισής τους, το πλεονάζον φορτίο που προσλαμβάνουν, είναι δυνατόν να κατανέμεται ανάλογα με τον τρόπο φόρτισης, τόσο στην επιφάνεια, όσο και στο σύνολο του όγκου τους, σε αντίθεση με τους αγωγούς όπου το πλεονάζον φορτίο εγκαθίσταται μόνο στην επιφάνειά τους.
3. Το πλεονάζον φορτίο ενός διηλεκτρικού δεν μπορεί να κινηθεί ελεύθερα στον όγκο του. Εν γένει, τα διηλεκτρικά δεν επιτρέπουν τη διέλευση φορτίου μέσα από τον όγκο τους.
4. Στη φυσική τους κατάσταση, τα μόρια των διηλεκτρικών, είναι δυνατόν να εμφανίζουν μόνιμες διπολικές ροπές ή όχι μόνιμες διπολικές ροπές, και το χαρακτηριστικό τους αυτό τα κατατάσσει στις εξής κατηγορίες:

Πολικά διηλεκτρικά χαρακτηρίζονται τα υλικά, τα μόρια των οποίων εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή. Το φαινόμενο οφείλεται στο ότι στα κέντρα βάρους των κατανομών θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν μεταξύ τους.

Μη πολικά διηλεκτρικά χαρακτηρίζονται τα υλικά, τα μόρια των οποίων δεν παρουσιάζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, καθώς τα κέντρα βάρους θετικών και αρνητικών φορτίων τους συμπίπτουν.

Συμμετρικά μόρια όπως το H_2 και O_2 δεν μπορούν να έχουν μόνιμη διπολική ροπή, αφού η κατανομή των φορτίων με δυσκολία μπορεί να θεωρηθεί ασύμμετρη ενώ τα άτομα που το αποτελούν είναι ταυτόσημα.

Στο μόριο του HCl το μοναδικό ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου, βρίσκεται τον περισσότερο χρόνο κινούμενο πιο κοντά στο άτομο του Cl . Έτσι, τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου του μορίου δεν συμπίπτουν, και το μόριο παρουσιάζει μόνιμη διπολική ροπή που κατευθύνεται από το άτομο του Cl στο άτομο του H .

Στο μόριο του H_2O , όπου οι δύο δεσμοί $H-O$ σχηματίζουν γωνία μεγαλύτερη από 90° , τα ηλεκτρόνια των ατόμων του υδρογόνου συγκεντρώνονται περισσότερο χρόνο γύρω από το άτομο του O , που καθίσταται αρνητικότερο σε σχέση με αυτά. Κάθε δεσμός $H-O$ συνεισφέρει μία ηλεκτρική διπολική ροπή. Λόγω συμμετρίας του μορίου η συνισταμένη διπολική ροπή βρίσκεται κατά μήκος του άξονα συμμετρίας του μορίου.

Στο μόριο του CO_2 , κατ' αντιστοιχία οι δύο δεσμοί $O-C$, συνεισφέρουν δύο ίσες και αντίθετες διπολικές ροπές με αποτέλεσμα η συνολική διπολική ροπή του μορίου να είναι μηδέν, οπότε το μόριο CO_2 είναι μη πολικό.

2.1.2 Διηλεκτρικά σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο

Στην περίπτωση όπου εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} σε μη πολικά μόρια, τα κέντρα της κατανομής θετικού και αρνητικού φορτίου διαχωρίζονται και τα μόρια αποκτούν επαγόμενη διπολική ροπή.

Στην περίπτωση όπου εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} σε πολικά μόρια, τα μικροσκοπικά δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές του πεδίου. Ο προσανατολισμός τους, εξαρτάται από τους εξής παράγοντες :

- Τη δομή των μορίων, η οποία καθορίζει και τη μόνιμη διπολική ροπή τους, αφού αυτή αποτελεί ένα μέτρο του πόσο εύκολα μπορεί το δίπολο αυτό να τείνει παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές ενός ηλεκτρικού πεδίου.
- Την ένταση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.
- Η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η οποία τείνει να αποπροσανατολίσει τα δίπολα και να τα επαναφέρει στην τυχαιότητα με την οποία προσανατολίζονται.

Και στις δύο περιπτώσεις η μακροσκοπική εικόνα του υλικού είναι αυτή κατά την οποία εμφανίζεται περίσσεια αρνητικού φορτίου στην μία επιφάνεια και θετικού φορτίου στην άλλη. Το φαινόμενο είναι μακροσκοπικά ανάλογο με την περίπτωση της ανάπτυξης επαγόμενου φορτίου μέσα σε αγωγό που βρίσκεται σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο αιτία ανάπτυξης επαγόμενου φορτίου στους αγωγούς, είναι η μετακίνηση ελεύθερου ευκίνητου φορτίου (ηλεκτρονίων) προς την μία πλευρά του με αποτέλεσμα την διαταραχή της τοπικής ουδετερότητάς του. Στην περίπτωση των διηλεκτρικών, έχουμε ανάπτυξη επιφανειακών φορτίων λόγω προσανατολισμού ολόκληρων των μορίων του υλικού, στα οποία θετικά και αρνητικά φορτία είναι ισχυρά δέσμια. Το υλικό πλέον καθίσταται πρακτικά ένα μεγάλο δίπολο. Το φαινόμενο ονομάζεται **πόλωση** του διηλεκτρικού. Κατά τη διαδικασία της πόλωσης, τόσο τα θετικά, όσο και τα αρνητικά φορτία του μεγάλου αυτού δίπολου, δεν αποχωρίζονται από τα μόρια του υλικού, αλλά παραμένουν δέσμια σε αυτά, γι' αυτό και καλούνται ως **δέσμια φόρτια**. Μετά την απομάκρυνση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου τα μόρια των πολικών διηλεκτρικών επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση με τυχαίους προσανατολισμούς των διπόλων τους. Στα μη πολικά μόρια, η απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, κάνει τα κέντρα των θετικών και αρνητικών φορτίων να συμπίπτουν.

2.1.3 Πόλωση

Όπως είδαμε μέχρι στιγμής, σε ένα διηλεκτρικό υλικό, το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να διατηρηθεί με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος, κοινώς «αποθηκεύει ενέργεια». Πιο συγκεκριμένα, όταν σε ένα διηλεκτρικό υλικό εφαρμοσθεί ηλεκτρικό πεδίο, τότε τα θετικά του φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη κατεύθυνση. Συνεπώς, σε κάθε στοιχειώδη όγκο του υλικού προκύπτει ένας διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορτίων, με αποτέλεσμα να επάγεται ηλεκτρική διπολική ροπή. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται **πόλωση**

(*polarization*) του διηλεκτρικού και παύει να υπάρχει με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, καθώς τα φορτία επιστρέφουν στις αρχικές τους θέσεις.

Σε μακροσκοπικό επίπεδο, ως πόλωση \vec{P} του διηλεκτρικού ορίζεται το διανυσματικό μέγεθος που είναι ίσο με την ολική ηλεκτρική διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού :

$$\vec{P} = \frac{\vec{M}}{V} \quad (2.3.1)$$

Όπου \vec{M} η ολική ηλεκτρική διπολική ροπή και V ο όγκος της κατανομής του διηλεκτρικού.

Η διεύθυνση και η φορά της πόλωσης συμπίπτει με τη φορά της ηλεκτρικής διπολικής ροπής, δηλαδή από το κέντρο του αρνητικού φορτίου προς το κέντρο του θετικού, για οποιοδήποτε σύνολο διπόλων.

Η ολική ηλεκτρική διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{M} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (2.3.2)$$

όπου q το φορτίο και r η απόσταση των δύο κέντρων της κατανομής (θετικού και αρνητικού φορτίου). Ο δείκτης i αναφέρεται στα στοιχειώδη δίπολα της κατανομής.

Εάν \vec{p} είναι η διπολική ροπή κάθε μορίου του διηλεκτρικού και N το πλήθος των μορίων του ανά μονάδα όγκου, η πόλωση ολόκληρου του διηλεκτρικού είναι

$$\vec{P} = N \cdot \vec{p} \quad (2.3.3)$$

Η εμφάνιση της πόλωσης στο διηλεκτρικό συνεπάγεται και την ανάπτυξη ενός ηλεκτρικού πεδίου που οφείλεται στο ίδιο το υλικό και έχει φορά αντίθετη από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Το πεδίο του πολωμένου διηλεκτρικού συμβολίζεται ως \vec{E}_p και το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο συμβολίζεται ως \vec{E}_{ext} . Το ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε σημείο του χώρου θα είναι το συνιστάμενο πεδίο:

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \vec{E}_p \quad (2.3.4)$$

Λόγω της αντίθετης φοράς του πεδίου πόλωσης, το συνιστάμενο πεδίο θα είναι ασθενέστερο από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο. Σε πολλά διηλεκτρικά, η πόλωση \vec{P} είναι ανάλογη του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου \vec{E}_{ext} . Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους μέσω της σχέσης:

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E}_{ext} \quad (2.3.5)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ίση με $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m και ϵ_s η διηλεκτρική σταθερά ή στατική τιμή της ηλεκτρικής διαπερατότητας.

Εν γένει, η πόλωση ενός διηλεκτρικού εξαρτάται από τη διεύθυνση του πεδίου μέσα στο υλικό. Εμφανίζεται όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο επάγει ή προσανατολίζει ατομικά ή μοριακά δίπολα. Υπάρχει όμως μία κατηγορία διηλεκτρικών, στα οποία η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} . Αν το υλικό είναι ισότροπο, η πόλωση θα έχει τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου και δίνεται από τον εξής τύπο:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_s \vec{E} \quad (2.3.6)$$

όπου χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Τα υλικά αυτά καλούνται **γραμμικά διηλεκτρικά**.

Το ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} , που είναι το συνολικό πεδίο στο εσωτερικό του διηλεκτρικού και η πόλωση \vec{P} συνδέονται μεταξύ τους με την ηλεκτρική μετατόπιση \vec{D} . Η ηλεκτρική μετατόπιση είναι ένα μέγεθος που περιγράφει τη συνεισφορά στην πυκνότητα της ηλεκτρικής ροής διηλεκτρικού υλικού το οποίο βρίσκεται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, και ορίζεται από τη σχέση:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.3.7)$$

Η ηλεκτρική μετατόπιση εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο στο διηλεκτρικό, ενώ δεν εξαρτάται από την πόλωση του διηλεκτρικού. Αποδεικνύεται ότι αν \vec{E}_{ext} είναι το εφαρμοζόμενο πεδίο στο διηλεκτρικό, τότε ικανοποιεί τη σχέση:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{ext} \quad (2.3.8)$$

Από τις σχέσεις (2.3.7) και (2.3.8) προκύπτει ότι:

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (2.3.9)$$

Η σχέση (2.3.9) φανερώνει την επίδραση της πόλωσης στο ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο διηλεκτρικό. Όπως φαίνεται η αύξηση της πόλωσης προκαλεί μείωση του ηλεκτρικού πεδίου.

Για τα γραμμικά διηλεκτρικά, με βάσει τις σχέσεις (2.3.6) και (2.3.7), η ηλεκτρική μετατόπιση \vec{D} δίνεται ως εξής :

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (2.3.10)$$

και η πόλωση

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E} \quad (2.3.11)$$

[19]

2.1.4 Μηχανισμοί πόλωσης

Οι μηχανισμοί πόλωσης που αναπτύσσει ένα υλικό στο εσωτερικό του ποικίλουν και σε γενικές γραμμές επηρεάζουν τη μιγαδική του επιτρεψιμότητα. Επίσης το σύνολο των μηχανισμών πόλωσης αποτελεί και τις διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και καθορίζει την εξάρτηση αυτών των ιδιοτήτων από τη συχνότητα του εναλλασσόμενου πεδίου. Οι κυριότεροι από τους μηχανισμούς πόλωσης είναι ο ηλεκτρονιακός, ο ιοντικός, ο διπολικός και ο διεπιφανειακός. Πρακτικά η πόλωση προκαλείται λόγω μετατόπισης φορτίων που απαιτεί κάποιο χρονικό διάστημα για τη πραγματοποίησή της. Ανάλογα με το μηχανισμό αυτός ο χρόνος μπορεί να διαφέρει οπότε σε συχνότητες που δεν αφήνουν το κατάλληλο χρονικό διάστημα ώστε να πραγματοποιηθούν οι μετατοπίσεις για κάθε μηχανισμό, η πόλωση που οφείλεται στον αντίστοιχο μηχανισμό εξαφανίζεται. [20]

➤ Ηλεκτρονιακή Πόλωση

Η πόλωση αυτή οφείλεται στη μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους των ατόμων του υλικού λόγω του πεδίου. Επειδή τα ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρή ενεργό μάζα και γενικά είναι ιδιαίτερα ευκίνητα, αυτός ο τύπος πόλωσης μπορεί να ακολουθεί τις μεταβολές του πεδίου ακόμα και σε συχνότητες $10^{15} - 10^{16}$ Hz. Να σημειωθεί αυτός ο τύπος πόλωσης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας. [19, 20]

➤ Ιοντική πόλωση

Σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα, με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου παρατηρείται ελαστική μετατόπιση που οδηγεί στη δημιουργία διπόλων. Ο συγκεκριμένος τύπος πόλωσης μπορεί να ακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου μέχρι και συχνότητες της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος ($10^{12} - 10^{13}$ Hz). [19, 20]

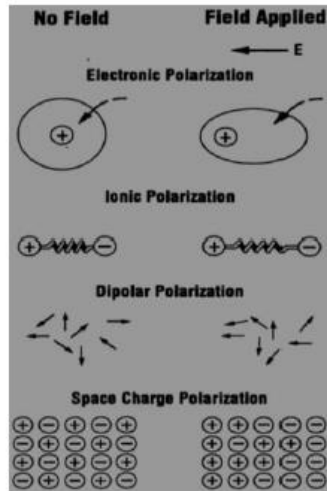
➤ Πόλωση προσανατολισμού

Σε υλικά που αποτελούνται από μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, λόγω της θερμικής ενέργειας, αυτές δε παρουσιάζουν κατευθυντικότητα. Όμως με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου προσανατολίζονται ακολουθώντας το πεδίο. Ο μηχανισμός ακολουθεί τις μεταβολές του πεδίου σε συχνότητες έως $10^{11} - 10^{12}$ Hz. Μια σημαντική παράμετρος για το μηχανισμό αυτόν είναι ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός εξασθενεί καθώς λόγω μεγαλύτερης κινητικής ενέργειας τα δίπολα δεν ακολουθούν στον ίδιο βαθμό το πεδίο. [19, 20]

➤ Διεπιφανειακή πόλωση

Αυτός ο τύπος πόλωσης σε αντίθεση με τους προηγούμενους οφείλεται σε φορείς φορτίου που μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, τα φορτία που κινούνται στο υλικό με τη δράση του ηλεκτρικού πεδίου εγκλωβίζονται σε διεπιφάνειες που το υλικό παρουσιάζει αλλαγές φάσης. Μάλιστα, λόγω αυτής της συσσώρευσης φορτίου προκαλείται και διαταραχή στο πεδίο που προκαλεί την αύξηση της ολικής χωρητικότητας του υλικού και επομένως του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς. Λόγω της μεγάλης μετακίνησης των φορέων που απαιτεί αυτός

ο τύπος πόλωσης, παρατηρείται μέχρι το 1kHz. Σε υψηλότερες συχνότητες τα φορτία δε προλαβαίνουν να συσσωρευτούν οπότε δεν εμφανίζεται πόλωση. [19, 20]



Εικόνα 2.4.1: Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών.

2.1.5 Πολωσιμότητα

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

$$\vec{P} = a\vec{E}$$

όπου P η συνολική διπολική ροπή του ατόμου ή του μορίου υπό την επίδραση πεδίου με ένταση E . Ο παράγοντας a εκφράζει τη δυνατότητα πόλωσης του κάθε ατόμου [20]

Εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικά

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

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

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

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

Γράφοντας την εξίσωση ως:

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

και εισάγοντας:

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

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

η ηλεκτρική μετατόπιση γράφεται ως:

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

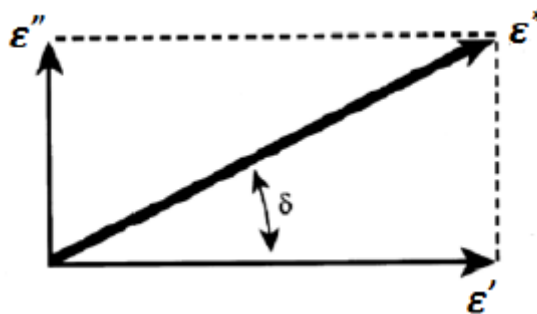
και η διαφορά φάσης δίνεται από τη σχέση:

$$\tan(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega)$$

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

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

Η σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι αδιάστατο μέγεθος και συγκρίνει τη μιγαδική διαπερατότητα του υλικού με αυτή του κενού ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$). Η διηλεκτρική σταθερά περιγράφει τη συμπεριφορά του υλικού στο εσωτερικό του πεδίου και αποτελείται από το πραγματικό μέρος ε' που εκφράζει την αποθήκευση του φορτίου και είναι ένα μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας του πεδίου που αποθηκεύεται στο εσωτερικό του υλικού και από το φανταστικό μέρος ε'' που εκφράζει τις απώλειες του υλικού όταν επιδρά σε αυτό το πεδίο. Το πραγματικό μέρος πρέπει να είναι μεγαλύτερο της μονάδας ενώ το φανταστικό θετικό. Ισχύει επίσης ότι $\varepsilon' > \varepsilon''$. Μπορούμε να σχεδιάσουμε τη σχετική διηλεκτρική σταθερά σε διανυσματικό διάγραμμα όπου τα ε' , ε'' θα έχουν διαφορά φάσης 90° , ενώ η σταθερά θα σχηματίζει γωνία $\delta(\omega)$ με τον πραγματικό άξονα. [21]



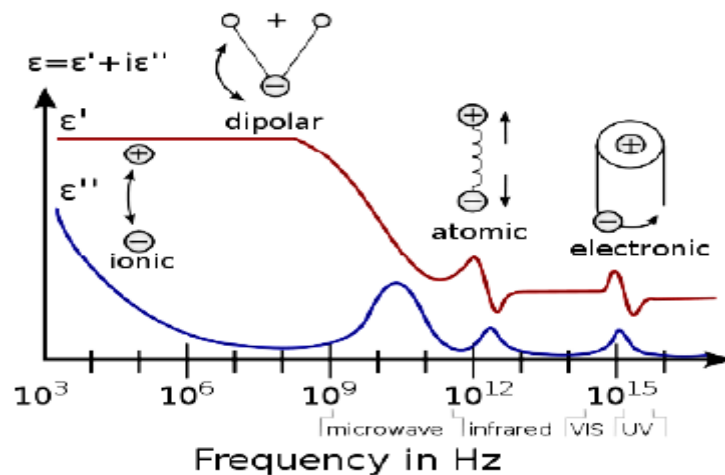
Σχήμα 2.5.1: Διανυσματική απεικόνιση διηλεκτρικής σταθεράς.

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

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

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

όπου α_e η ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα, α_a η ιοντική, α_δ η διεπιφανειακή και $\alpha_{πρ}$ η πολωσιμότητα προσανατολισμού. Όσο η συχνότητα του πεδίου παραμένει χαμηλή όλοι οι τύποι πολωσιμότητας προλαβαίνουν να προσανατολιστούν με το πεδίο και συμπεριφέρονται σαν να βρίσκονται σε συνεχές πεδίο με τιμή όση η τιμή του εναλλασσόμενου τη στιγμή εκείνη. Κάθε τύπος πόλωσης έχει διαφορετικό χρόνο απόκρισης και καθώς η συχνότητα αυξάνει, η πόλωση δε προλαβαίνει να αποκτήσει τη σταθερή τιμή. Στα 10^{10} περίπου Hz, η πόλωση προσανατολισμού χάνει τον συγχρονισμό με το πεδίο οπότε σταδιακά παύει να συνεισφέρει στη πόλωση. Η πτώση της πολωσιμότητας με την αντίστοιχη μείωση της ηλεκτρικής διαπερατότητας συνιστά τη διηλεκτρική χαλάρωση. Σε συχνότητες συγκρινόμενες με τις ταλαντώσεις των ατόμων στα μόρια η ιοντική πολωσιμότητα αποκτά μία τιμή ισορροπίας και δημιουργεί μία καινούργια περιοχή χαλάρωσης. Κάθε μηχανισμός πόλωσης λοιπόν, έχει μία χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς γύρω από αυτή τη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας). Με την αύξηση της συχνότητας και τη μείωση της πολωσιμότητας, ο συντελεστής απωλειών, $\tan(\delta(\omega))$, αυξάνεται σε κάθε κρίσιμη συχνότητα. Σε υψηλές συχνότητες έχουμε φαινόμενα συντονισμού που σχετίζονται με την ηλεκτρονιακή πόλωση ενώ τα φαινόμενα χαλάρωσης που σχετίζονται με την πόλωση των υπόλοιπων τύπων και είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης ιόντων, των διπόλων και χωρικών φορτίων παύουν να συνεισφέρουν στην πόλωση. Τα παραπάνω συνοψίζονται στο παρακάτω διάγραμμα. [20]



Εικόνα 2.5.1: Μεταβολές πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας.

2.1.6 Ηλεκτρική αγωγιμότητα

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

Η ηλεκτρική ειδική αγωγιμότητα σ είναι το φυσικό μέγεθος που δείχνει πόσο εύκολα οι φορείς ηλεκτρικού φορτίου μπορούν να ρέουν διαμέσου των υλικών. Η ηλεκτρική

αγωγιμότητα εναλλασσόμενου πεδίου, περιέχει όλους τους μηχανισμούς απωλειών ενός διηλεκτρικού και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - i\sigma''(\omega) = i\epsilon_0\omega\epsilon''(\omega)$$

Το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας εναλλασσόμενου πεδίου είναι ίσο με:

$$\sigma_{ac} = \omega\epsilon_0\epsilon''$$

Στις χαμηλές συχνότητες η αγωγιμότητα παραμένει σχεδόν σταθερή, δηλαδή ανεξάρτητη της συχνότητας και η τιμή της σε αυτήν την περιοχή είναι η αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} . Στις υψηλότερες συχνότητες εξαρτάται ισχυρά από τη συχνότητα και μεταβάλλεται εκθετικά ως προς αυτή. [21, 22]

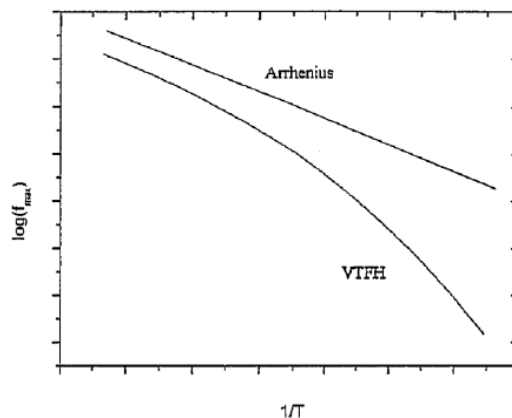
Ενέργεια ενεργοποίησης

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

$$\sigma = A \exp(-E_a/k_B T) \quad [22]$$

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

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



Σχήμα 2.6.1: Διάγραμμα Arrhenius. Φαίνονται οι συναρτήσεις Arrhenius και VTF. [19]

Δύο είναι οι πιο σημαντικοί μηχανισμοί χαλάρωσης που εμφανίζονται κατά τη μελέτη ενός πολυμερούς η ενός άμορφου υλικού:

1. Ο μηχανισμός α, που έχει να κάνει με την κίνηση των κύριων αλυσίδων του πολυμερούς. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση VFT.
2. Ο μηχανισμός β, που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g και ο χρόνος χαλάρωσης ακολουθεί μία θερμοκρασιακή σχέση Arrhenius. [23]

Η καμπύλη της συνάρτησης VFT προσφέρει ακόμα έναν τρόπο υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Εξ ορισμού, ο χρόνος χαλάρωσης σε θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι $\tau(T_g)=100s$. Έτσι, προσαρμόζοντας τη συνάρτηση στα πειραματικά σημεία, υπολογίζεται η θερμοκρασία για συχνότητα που αντιστοιχεί σε χρόνο αποκατάστασης 100s και αυτή είναι η $T_{g,dielectric}$ του υλικού. Ανάλογα με τον αριθμό των πειραματικών σημείων και κατά πόσο ακολουθούν τη συνάρτηση, η τιμή αυτή ανταποκρίνεται ή όχι στην πραγματική. [21]

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της συνάρτησης των Havriliak-Negami [24] που έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο εύχρηστη διηλεκτρική συνάρτηση έχοντας δύο παραμέτρους ασυμμετρίας:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma}$$

όπου $\Delta\varepsilon$ είναι η διηλεκτρική ισχύς του υπό εξέταση μηχανισμού, τ_{HN} είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της συνάρτησης, ενώ οι παράμετροι α και γ περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, αντίστοιχα.

2.2 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) είναι μία από τις κλασικότερες πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταβάσεων των υλικών. Η διάταξη DSC σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία μελετάται το πως αποκρίνεται το υλικό καθώς θερμαίνεται ή ψύχεται.

Τα συστήματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης που χρησιμοποιούνται είναι δύο τύπων: ροής θερμότητας, και αντιστάθμισης ισχύος. Στο σύστημα αντιστάθμισης ισχύος η διαφορά της παρεχόμενης ισχύος μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και ενός δοκιμίου είναι το σήμα εξόδου που λαμβάνουμε. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ώστε να κρατηθεί σταθερή και ίση η θερμοκρασία του δοκιμίου με αυτή του υλικού αναφοράς, είναι το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου (ή του χρόνου) και αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο.

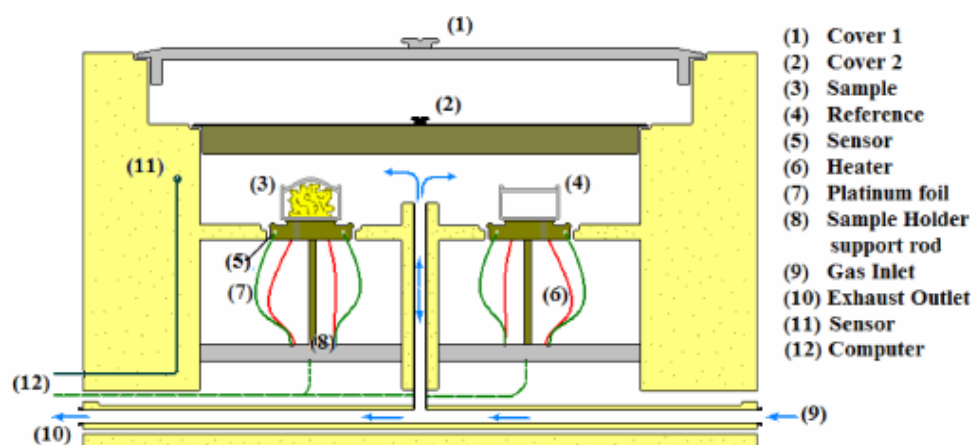
Όρια τεχνικής

Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασισμένης στην αρχή αντισταθμισμένης ισχύος είναι συνήθως μεταξύ 110K (ψύξη με υγρό άζωτο) και 1000K.

Επίσης η διάταξη αυτή έχει ως συνέπεια μεγάλη ευαισθησία (< 1mW) και επιτρέπει μετρήσεις ακριβείας σε δοκίμια μάζας της τάξης (1–10 mg) και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου της τάξης των μερικών s, λόγω της μικρής μονάδας θέρμανσης που χρησιμοποιείται.

Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι μεταξύ 0,3–320 K/min, όπου ρυθμοί μεγαλύτεροι των 50 K/min δεν είναι αξιόπιστοι λόγω της σημαντικής διαφοράς που αναμένεται τότε μεταξύ της ονομαστικής και της πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου. [25]

Το δοκίμιο και το υλικό αναφοράς τοποθετούνται σε ξεχωριστά καψίδια αλουμινίου ειδικής κατασκευής, τα οποία βρίσκονται πάνω σε μία βάση που μπορεί να θερμαίνεται, ή να ψύχεται ομοιόμορφα. Η αδρανής ατμόσφαιρα εντός του φούρνου επιτυγχάνεται με τη ροή αδρανούς αερίου (επιλογή N₂ ή He, βάσει της κατώτερης επιθυμητής θερμοκρασίας που θέλουμε να προσεγγίσουμε). Επίσης, οι ακριβείς θερμοκρασίες των δύο καψιδίων μετρώνται ξεχωριστά με χρήση θερμοστοιχείων που βρίσκονται στη βάση τους. Τα παραπάνω στοιχεία βρίσκονται εντός ενός φούρνου, του οποίου η θερμοκρασία μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό με τη βοήθεια ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας (Σχήμα 2.2.1). Η βασική λειτουργία του προγραμματιστή είναι να διατηρεί τον ίδιο ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας και στα δύο καψίδια. Δεδομένου ότι τα δύο καψίδια περιέχουν διαφορετικά υλικά, απαιτούν και διαφορετικά ποσά θερμότητας ώστε να κρατήσουν τον ίδιο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας σε κάθε φάση του πειράματος. Αυτή ακριβώς η διαφορά θερμότητας μετριέται σε ένα πείραμα DSC και λαμβάνεται το διάγραμμα ροής θερμότητας (ισχύος) συναρτήσει της θερμοκρασίας (θερμόγραμμα) [25]. Αξίζει να αναφέρουμε πως η θερμοκρασία μεταξύ δείγματος και δοκιμίου αναφοράς, τείνει να μεταβληθεί σημαντικά όταν στο πρώτο συντελείται μία αλλαγή φάσης (κρυστάλλωση, τήξη) ή λαμβάνει χώρα το κινητικό φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης.



Σχήμα 2.2.1: Κυψέλιδα μέτρησης (DSC).

Στο **σχήμα 2.2.2** (αριστερά) παρουσιάζεται ένα τυπικό θερμόγραμμα ενός ημικρυσταλλικού υλικού, με τη σύμβαση ότι τα ενδόθερμα γεγονότα απεικονίζονται προς τα πάνω. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η πρώτη μετάβαση που διακρίνεται είναι η υαλώδης μετάπτωση. Ως ενδόθερμη διεργασία, απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας στο δείγμα σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Κανονικοποιώντας

κατάλληλα τον άξονα της ροής θερμότητας μπορούμε (μέσω του ρυθμού θέρμανσης και ψύξης) να τον μετατρέψουμε σε άξονα ειδικής θερμοχωρητικότητας Cp. Το σκαλοπάτι της υαλώδους μετάπτωσης δίνει την αντίστοιχη ΔCp. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης Tg μπορεί να οριστεί κατά σύμβαση ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔCp (Σχήμα 2.2.2 δεξιά). [25, 26]

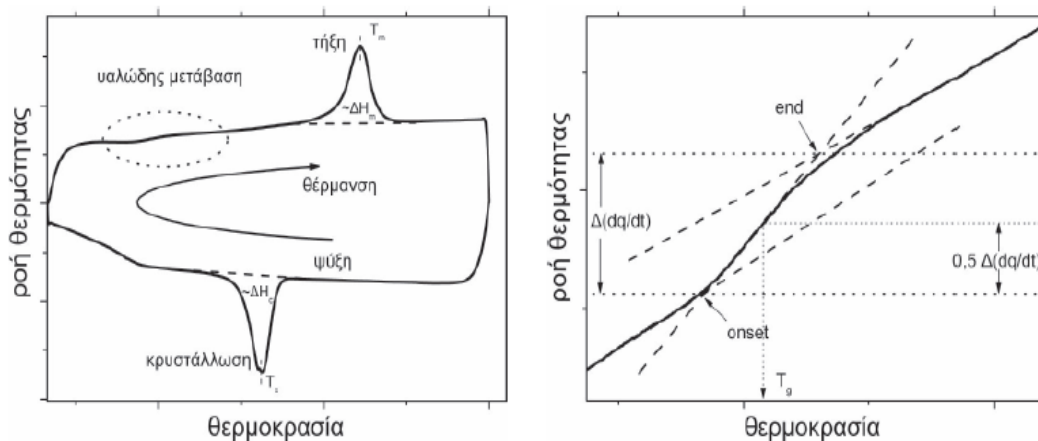
Η ροή θερμότητας (Heat Flow) συνδέεται με την ειδική θερμότητα Cp (υπό σταθερή πίεση) μέσω της σχέσης:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ}{dT} \frac{dT}{dt} = Cp * const$$

Όπου dQ/dt η ροή θερμότητας, dQ/dT η ειδική θερμότητα και dT/dt ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

Η μετατροπή της ροής θερμότητας σε ειδική θερμότητα γίνεται μέσω της σχέσης:

$$Cp \left[\frac{J}{g^{\circ}C} \right] = \frac{\text{Normalized Heat Flow} \left[\frac{J}{sg} \right]}{\frac{\Delta T [^{\circ}C]}{60[s]}}$$



Σχήμα 2.2.2: Θερμόγραμμα DSC (αριστερά) και παράδειγμα τρόπου υπολογισμού μεταβάσεων (δεξιά).

Σε υψηλότερη θερμοκρασία λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση του υλικού (εξώθερμη διεργασία) με ταυτόχρονη έκλυση θερμότητας.

Το εμβαδόν της περιοχής ανάμεσα στην κορυφή και τη baseline, είναι ανάλογο της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔHc και από αυτήν εκτιμούμε τον βαθμό κρυσταλλικότητας (crystallization fraction) μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$CF = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_{c100\%}}$$

ΔHc100% είναι η θεωρητική ενθαλπία για 100% κρυσταλλικό υλικό. Αυξάνοντας περαιτέρω τη θερμοκρασία, προσεγγίζουμε την περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας, (ενδόθερμη διεργασία) και το δοκίμιο απαιτεί μεγαλύτερη ροή θερμότητας ώστε να ακολουθήσει τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η σχετική κορυφή έχει εμβαδόν ανάλογο της ενθαλπίας τήξης ΔHm.

Κεφάλαιο 3^ο

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΟΥ ΑΜΟΡΦΩΝ ΥΛΙΚΩΝ (T_g)

3.1. Κατάσταση Υάλου

Με τη μεταβολή της πίεσης ή της θερμοκρασίας, ένα οποιοδήποτε σύστημα που βρίσκεται στην υγρή κατάσταση μπορεί να μετατραπεί σε στερεό, αποκτώντας νέες ιδιότητες. Τα κρυσταλλικά στερεά χαρακτηρίζονται από τάξη μεγάλης εμβέλειας. Οι κρύσταλλοι είναι το αποτέλεσμα της κατάλληλης διάταξης των ατόμων/μορίων στο χώρο μέσω θερμικών κινήσεων και επομένως, η δημιουργία τους εξαρτάται από την εύκολη ή δύσκολη διάχυση των ατόμων/μορίων μέσα στο τήγμα. Με την απότομη ελάττωση της θερμοκρασίας, οι κινήσεις των ατόμων/μορίων που κυριαρχούν στη διαδικασία της διάχυσης μπορούν να γίνουν τόσο αργές ώστε πρακτικά να μπορούν να θεωρηθούν ως «παγωμένες». Υπό αυτές τις συνθήκες, το σύστημα μπορεί να βρεθεί σε μία κατάσταση όπου τα άτομα/μόρια είναι τοποθετημένα σε θέσεις που συνιστούν ένα μη-περιοδικό πλέγμα ή ένα περιοδικό πλέγμα μικρής εμβέλειας. Σε αυτή την κατάσταση λοιπόν, το σύστημα δεν αποτελεί ένα κρυσταλλικό στερεό αλλά ένα άμορφο.

Για να φτάσει ένα σύστημα από την υγρή φάση με την ελάττωση της θερμοκρασίας στην κατάσταση υάλου, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι διακυμάνσεων των μορίων του, γνωστοί ως «χρόνοι χαλάρωσης», υπόκεινται σε τεράστιες μεταβολές. Αυτές οι κινήσεις μπορεί να εκτείνονται σε κλίμακες χρόνου από ώρες έως s. Αν και οι ορισμοί για την κατάσταση υάλου ποικίλουν, συνηθίζεται να λέμε πως ένα άμορφο στερεό θεωρείται υάλος κάτω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία T_g . Σε αυτή τη θερμοκρασία τα μόριά του παρουσιάζουν χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης της τάξης των 100 s. Αυτή η θερμοκρασία είναι χαρακτηριστική για κάθε άμορφο σύστημα και ονομάζεται θερμοκρασία υάλου (T_g).

Οι διακυμάνσεις ή κινήσεις μορίων με τόσο μεγάλους χρόνους μπορούν να θεωρηθούν «παγωμένες» σε θερμοκρασίες μικρότερες από το T_g . Λόγω των τεράστιων χρόνων των μοριακών κινήσεων σε αυτή την κατάσταση μπορεί κανείς να αντιληφθεί ότι ένα τέτοιο σύστημα θα αποτελεί ένα υγρό με τεράστιο ιξώδες. Σύμφωνα με το νόμο του Maxwell για τη μηχανική το ιξώδες, η , σχετίζεται με το χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης, τ , των μορίων ενός μέσου μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\eta \approx G_g \tau$$

Όπου G_g το μέτρο διάτμησης του υλικού στην κατάσταση υάλου.

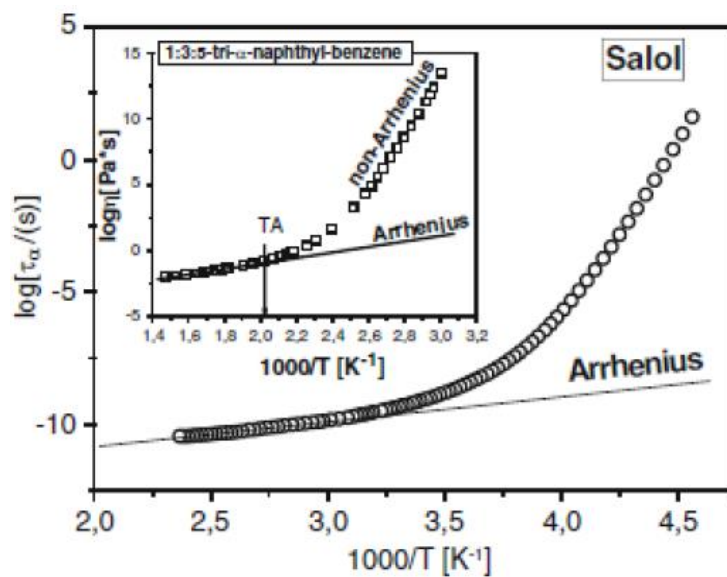
3.2 Δυναμική της «Υαλώδους Μετάβασης»

Όπως αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο, η θερμοκρασία της μετάβασης ενός συστήματος από την κατάσταση του υγρού στην κατάσταση υάλου εξαρτάται έντονα από το ρυθμό ψύξης που εφαρμόζουμε στο σύστημα. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι γιατί μεταβάλλοντας το ρυθμό ψύξης μεταβάλλουμε το χρόνο που διατίθεται στα μόρια

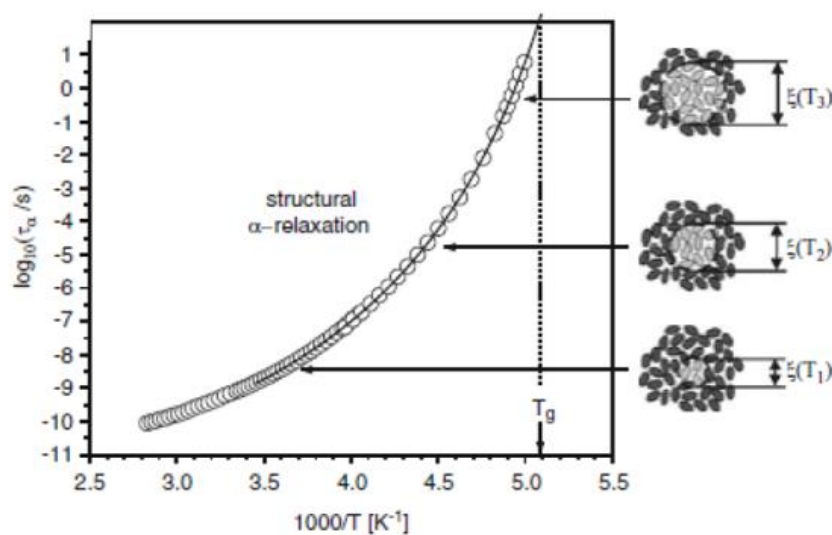
για να καταλάβουν θέσεις στο χώρο οι οποίες οδηγούν σε μία θερμοδυναμική κατάσταση ισορροπίας του μέσου. Σαν αποτέλεσμα, προσεγγίζοντας την κατάσταση υάλου με διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης έχουμε το πάγωμα κινήσεων των μορίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου (T_g).

Οι μοριακές κινήσεις ενός οποιουδήποτε συστήματος μπορούν να περιγραφούν μέσω των χρόνων χαλάρωσης τους. Ο χρόνος χαλάρωσης μιας μοριακής κίνησης μπορεί να οριστεί ως ο χρόνος που χρειάζεται ένα μόριο, στο οποίο έχει εφαρμοστεί μία στιγμιαία διαταραχή (π.χ. ένα ηλεκτρικό πεδίο), για να σταματήσει η κίνηση του μορίου που προκλήθηκε από αυτή. Η εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης των μοριακών κινήσεων από τη θερμοκρασία μπορεί να μας δώσει μια περιγραφή της δυναμικής του συστήματος (Arrhenius Relaxation Map).

(α)



(β)



Σχήμα 3.2.1: (α) Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης - αντίστροφης θερμοκρασίας (Διάγραμμα Arrhenius) (β) Συσχέτιση του μηχανισμού χαλάρωσης της δομής με το μήκος της συνεργατικότητας, ξ . [27]

Ιδιαίτερη σημασία στη δυναμική περιγραφή της υαλώδους μετάβαση έχει ο μηχανισμός χαλάρωσης της δομής ενός άμορφου συστήματος (α -μηχανισμός/structural relaxation). Αυτός ο μηχανισμός αντιστοιχεί σε συνεργατικές μοριακές κινήσεις, το «πάγωμα» των οποίων καθορίζει τη μετάβαση του συστήματος στην κατάσταση υάλου. Στο διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης ο α -μηχανισμός δεν ακολουθεί μία ευθεία γραμμή (εξάρτηση Arrhenius) αλλά παρουσιάζει μία πιο ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από τη συνάρτηση VFT (Vogel-Fulcher-Tammann)

$$\tau = \tau_{VFT} \exp(B/(T-T_0))$$

Όπου, B , μία παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού σε κάθε θερμοκρασία, T_0 , η ιδανική θερμοκρασία υάλου και τ_{VFT} μία σταθερά χρόνου που αντιστοιχεί στο χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών.

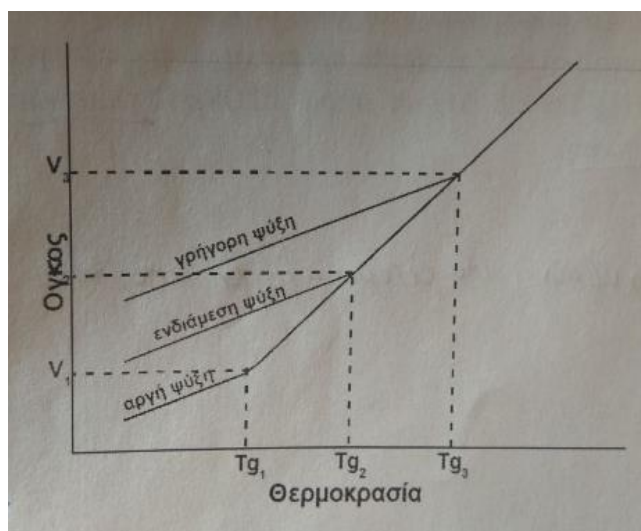
Η θερμοκρασία υάλου (T_g) σε ένα τέτοιο διάγραμμα μπορεί να οριστεί από το «πάγωμα» του α -μηχανισμού, όταν δηλαδή $\tau_a \sim 10^2$ s. Ο λόγος που ο α -μηχανισμός έχει μία τόσο ισχυρή εξάρτηση οφείλεται στο γεγονός ότι εξαρτάται από το μήκος συνεργατικότητας ξ των μορίων (Εικόνα 3.2.1β). Στην περίπτωση των απλών μορίων η συνεργατικότητα αντιστοιχεί σε διαμοριακές συσχετίσεις των κινήσεων ενώ σε πιο περίπλοκα συστήματα (π.χ. πολυμερή) εκφράζεται μέσα από το συνδυασμό διαμοριακών και ενδομοριακών συσχετίσεων. Καθώς το σύστημα προσεγγίζει τη θερμοκρασία υάλου το μήκος συνεργατικότητας, ξ , αυξάνει, οδηγώντας σε όλο και πιο αργούς χρόνους των μοριακών κινήσεων καταλήγοντας τελικά στο «πάγωμα» της κίνησης σε θερμοκρασία T_g . Τυπικά στο T_g η συνεργατικότητα των μορίων λαμβάνει χώρα σε ένα μήκος, $\xi \sim 2-3$ nm. Είναι σημαντικό να τονίσουμε πως ο μηχανισμός χαλάρωσης της δομής μπορεί να διαφέρει για κάθε άμορφο σύστημα και η εξάρτηση του από τη θερμοκρασία σε κάποια συστήματα να προσεγγίζει τη μορφή ευθείας γραμμής. [27]

3.3 Άμορφη Κατάσταση

Άμορφο στερεό είναι οποιοδήποτε μη κρυσταλλικό στερεό του οποίου οι δομικές μονάδες δεν οργανώνονται σε κάποιο τρισδιάστατο, επαναλαμβανόμενο μοτίβο, δεν υπάρχει δηλαδή η έννοια του κρυσταλλικού πλέγματος (δεν υπάρχει τάξη μεγάλης εμβέλειας). Τα άμορφα υλικά εμφανίζουν υαλώδη μετάπτωση σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, η οποία είναι μία μετάβαση που έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής δευτέρας τάξης, αλλά δε θεωρείται αλλαγή φάσης, παρά τη ραγδαία μεταβολή των φυσικών ιδιοτήτων του υλικού. Κάτω από το T_g το υλικό γίνεται ψαθυρό, άκαμπτο και με μεγάλο ιξώδες, ενώ πάνω από το T_g έχει μεγαλύτερη πλαστικότητα και ευκαμψία. Μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως και της θερμοκρασίας τήξης το υλικό θεωρείται ότι είναι υγρό ή τήγμα σε κατάσταση υποψύξεως (υπόψυκτο υγρό).

Η δομή που τελικά θα προκύψει εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το ρυθμό ψύξης. Αν το υλικό υποβληθεί σε χαμηλό ρυθμό ψύξης ώστε ο διαθέσιμος χρόνος για το σχηματισμό της δομής να είναι μεγαλύτερος, η κατάσταση του τήγματος σε υπόψυξη διατηρείται μέχρι χαμηλότερη θερμοκρασία, δηλαδή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μειώνεται με τη μείωση του ρυθμού ψύξης, και τελικά προκύπτει ένα

γυαλί υψηλότερης πυκνότητας. Ο ρυθμός ψύξης επηρεάζει με τον ίδιο τρόπο και τον ειδικό όγκο των άμορφων υλικών. Ψύχοντας το υλικό παρατηρείται μία αλλαγή στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του ειδικού όγκου σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία είναι η T_g του υλικού. Ψύχοντας το υλικό με μεγαλύτερο ρυθμό dT/dt αυτή η αλλαγή στην θερμοκρασιακή εξάρτηση του ειδικού όγκου πραγματοποιείται σε μεγαλύτερη θερμοκρασία T_g , με αποτέλεσμα την αύξηση του ειδικού όγκου του γυαλιού. Τα παραπάνω παρουσιάζονται στο **σχήμα 3.3.1**. [28]



Σχήμα 3.3.1: Ειδικός όγκος συνατήσει της θερμοκρασίας για τρεις διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης για άμορφο υλικό.

3.4 Πλαστικοποίηση

Πλαστικοποιητές (plasticizers) καλούνται υγρές (αλλά και κάποιες στερεές) ουσίες που ταπεινώνουν το T_g , αυξάνουν την ευπλαστότητα και παραμορφωσιμότητα των πολυμερών και άμορφων υλικών. Θεωρείται ότι η λειτουργία των πλαστικοποιητών είναι να ενσωματώνονται στο πολυμερικό δίκτυο ή στο μοριακό δίκτυο των άμορφων υλικών (πχ δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου) με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος μεταξύ των μορίων των άμορφων υλικών, να εξασθενούν οι διαμοριακές και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις και συνεπώς να χαμηλώνει σημαντικά η θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Η πλαστικοποίηση επηρεάζει και τα της μορφοποίησεως. Οι πλαστικοποιητές λειτουργούν όπως περίπου οι διαλύτες, αλλά αναμειγνύονται κυρίως με το άμορφο μέρος και, συνήθως, το προκύπτον μείγμα εμφανίζει, τουλάχιστον μακροσκοπικώς, στερεό χαρακτήρα. [29]

Η θερμοκρασία μετάπτωσης γυαλιού ενός άμορφου στερεού είναι μια κρίσιμη φυσική ιδιότητα που μπορεί να επηρεάσει τη χημική σταθερότητα, τη φυσική σταθερότητα και τις ιξωδοελαστικές του ιδιότητες. Το νερό δρα συχνά ως ισχυρός πλαστικοποιητής για τέτοια υλικά και επειδή πολλά άμορφα στερεά απορροφούν αυθόρμητα νερό από το περιβάλλον τους, η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας μετάβασης γυαλιού και της περιεκτικότητας σε νερό αυτών των υλικών είναι σημαντική. Για ένα ευρύ φάσμα άμορφων και μερικώς άμορφων στερεών, διαπιστώθηκε ότι υπάρχει μια ταχεία αρχική μείωση της θερμοκρασίας μετάβασης του γυαλιού από την ξηρή κατάσταση καθώς απορροφάται το νερό, ακολουθούμενη από μια σταδιακή εξισορρόπηση της απόκρισης σε υψηλότερα περιεχόμενα νερού.

Τα περισσότερα βιολογικά υλικά πλαστικοποιούνται από το νερό (καθώς και άλλα υγρά π.χ. γλυκερόλη). Η πλαστικοποίηση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ελάττωση του T_g όταν αυξηθεί η περιεκτικότητα υγρασίας ενός υλικού. Το νερό είναι ο σημαντικότερος διαλύτης, μέσο διασποράς και πλαστικοποιητής σε βιολογικά συστήματα και βιοπολυμερή. Οι πολυσακχαρίτες αλληλεπιδρούν με το νερό καθώς δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των πολικών ομάδων και των μορίων του νερού. Η υαλώδης μετάβαση είναι, πιθανώς, η πιο σημαντική απεικόνιση του ρόλου του νερού στα βιοπολυμερή. Η υαλώσης μετάβαση των βιοπολυμερών επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις θερμομηχανικές ιδιότητες και τη φυσική και χημική σταθερότητα των τροφίμων.

Σαν πλαστικοποιητές μπορούν να δράσουν και διάφοροι διαλύτες για τα βιοπολυμερή. Η επίδραση του διαλύτη είναι στενά συνδεδεμένη με τη μοριακή δομή του πολυμερούς. Μπορεί να δράσουν με τον τρόπο που δρά το νερό όπως αναφέρθηκε παραπάνω (δημιουργία δεσμών υδρογόνου) ή ακόμα και διογκώνοντας την πολυμερική μήτρα καθώς προσροφούνται και διαχέονται τα μικρότερα μόρια του διαλύτη στην πολυμερική μήτρα.

Επομένως ένας αποτελεσματικός πλαστικοποιητής πρέπει να ελαττώνει τις διαμοριακές και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις, να διευκολύνει την τμηματική μοριακή κίνηση και να μειώνει την εσωτερική τριβή στο βιοπολυμερές υλικό. Επίσης πρέπει να είναι αναμίξιμος με ένα πολυμερές και να έχει πολύ χαμηλότερο T_g και T_g από αυτά του πολυμερούς. Οι καλοί πλαστικοποιητές είναι συνήθως καλοί διαλύτες. Πολλές υδρόφιλες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους μπορούν να λειτουργήσουν ως πλαστικοποιητές για τα περισσότερα βιοπολυμερή. [30]

Κεφάλαιο 4^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

4.1 Πειραματική Διάταξη (DRS)

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



Εικόνα 4.1.1: Πειραματική Διάταξη DRS τμήματος Φυσικής ΣΕΜΦΕ.

Μερικά από τα μεγέθη τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν με αυτή την τεχνική είναι: το πραγματικό (ϵ') και το φανταστικό (ϵ'') μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας, το πραγματικό (M') και το φανταστικό (M'') μέρος του ηλεκτρικού μέτρου, η εφαιτομένη των απωλειών ($\tan\delta$), η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου (σ^*) κ.α. Λόγω του μεγάλου εύρους λειτουργίας και ευαισθησίας της μεθόδου μπορούμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά ηλεκτρικών διπόλων μέσα στο υλικό καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η τεχνική αυτή επομένως ενδείκνυται τόσο για μη αγώγιμα, όσο και για ημιαγώγιμα υλικά.

4.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απαρτίζεται από τα εξής κύρια μέρη:

- Συσκευή DSC Q200 της εταιρίας TA (Thermal Analysis) Instruments (USA) που διαθέτει το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας. Η συγκεκριμένη συσκευή ανήκει στην κατηγορία DSC ροής θερμότητας (Heat Flux).
- Παροχή ροής αερίου Αζώτου (N) ή Ηλίου (He) υψηλής καθαρότητας με στόχο την αδρανοποίηση στο περιβάλλον των δύο δοκιμίων.
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή με το σχετικό λογισμικό της TA, για τον έλεγχο του συστήματος, την λήψη και επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.



Εικόνα 4.2.1: Συσκευή DSCQ200 της εταιρίας TA Instruments (αριστερά). Καψίδια από αλουμίνιο τοποθετημένα εντός του φούρνου (δεξιά).

Μέθοδος

Με χρήση των τεχνικών θερμικής ανάλυσης γίνεται μελέτη της συμπεριφοράς των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη εστιάζει στη μέτρηση κάποιας ιδιότητας που μεταβάλλεται απότομα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όπως συμβαίνει στις αλλαγές φάσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρέως ως εργαλείο χαρακτηρισμού των υλικών και μελέτης των φυσικών ιδιοτήτων τους, για σκοπούς βασικής έρευνας, αλλά και σε εφαρμογές σε Βιομηχανίες (π.χ. για τον έλεγχο ποιότητας στη γραμμή παραγωγής). Τα βασικά χαρακτηριστικά και τα πλεονεκτήματα των τεχνικών θερμικής ανάλυσης, έναντι άλλων τεχνικών, είναι τα παρακάτω:

- Είναι απλές ως προς τις πειραματικές διατάξεις και τις μεθόδους ανάλυσης.
- Μπορούν να λειτουργήσουν σε μία ευρεία ζώνη θερμοκρασιών.
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα από το δοκίμιο.
- Δεν υπάρχει περιορισμός σχετικά με τη φυσική μορφή του δοκιμίου.
- Ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει μία μέτρηση εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει (από μερικά λεπτά ως αρκετές ώρες).
- Η ατμόσφαιρα των μετρήσεων επιλέγεται και μπορεί να αλλάξει εύκολα.

Θα πρέπει ωστόσο να σημειώσουμε πως οι πληροφορίες που παίρνουμε από την ανάλυση των μετρήσεων, αφορούν σε μακροσκοπικά μεγέθη και όχι στο μοριακό επίπεδο, ενώ οι μετρήσεις των μεγεθών γίνονται σε καταστάσεις στις οποίες δεν έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία [19].

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Η αρχή λειτουργίας μιας διάταξης DSC βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απορροφά, ή εκλύει το υπό μελέτη δείγμα, κατά τον εκάστοτε κύκλο θέρμανσης, ή ψύξης. Σε κάθε κύκλο μπορούμε να επιλέξουμε κατά βούληση (εντός των ορίων-δυνατοτήτων της συσκευής) την περιοχή θερμοκρασιών καθώς και το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Το διαφορικό θερμιδόμετρο μπορεί να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας που απαιτείται κατά την αλλαγή φάσης, ή κάποιας χημικής διεργασίας που συμβαίνει στο υλικό μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας, ώστε το υλικό να μπορεί να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 5^ο

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΛΙΚΩΝ – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ

5.1 Παρασκευή δοκιμίων

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης εργασίας, παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας του τμήματος Χημικών Μηχανικών (ΕΜΠ).

5.1.1 Υλικά

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήσαμε για να μετρήσουμε τις θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες τους καθώς και να μελετήσουμε την επίδραση της υδάτωσης τους είναι σύνθετα υλικά. Παρασκευάστηκαν φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (NaDES) και βιοσυμβατά φίλμ NaDES – χιτοζάνης (CS).

5.1.2 Παρασκευή φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών (NaDES)

Για την παρασκευή των NaDES, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ανάμιξης και θέρμανσης, θέρμανση και ανάδευση συγκεκριμένων ποσοτήτων των συστατικών βάσει γραμμομοριακής αναλογίας. Συγκεκριμένα, υπολογίζονται οι απαραίτητες ποσότητες των επιμέρους συστατικών κάθε NaDES βάσει της εκάστοτε γραμμομοριακής αναλογίας και ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας. Οι ζυγισμένες ποσότητες εισάγονται σε σφαιρική φιάλη, ενσωματωμένη σε διάταξη με ψυκτήρα, υπό ήπια ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα και σταθερή θέρμανση, έως ότου μετατραπούν σε διαυγές ρευστό.

Η θερμοκρασία και ο χρόνος ανάδευσης μεταβάλλονται ελαφρώς ανάλογα με το επιθυμητό παραγόμενο NaDES. Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής το NaDES αποθηκεύεται σε ξηραντήρα. Ακολουθεί πίνακας με τα συστατικά και τις συνθήκες παρασκευής των NaDES που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο με τη μέθοδο της θέρμανσης.

Όνομα δοκιμίου	Συμβολισμός NaDES	Συστατικό 1 (HBA)	Συστατικό 2 (HBD)	Μοριακή Αναλογία	T (°C)	t (h)
NADES_Bet	Bet:LA	Βεταΐνη	Γαλακτικό Οξύ	1:2	50	3
NADES_Pro	Pro:LA	Προλίνη	Γαλακτικό Οξύ	1:2	60	3

Πίνακας 5.1.2.1: Συστατικά και συνθήκες παρασκευής των διαλυτών με τη μέθοδο της θέρμανσης. [31]

Να σημειωθεί ότι οι διαλύτες NaDES που παρασκευάστηκαν περιέχουν και νερό (H₂O) καθώς το γαλακτικό οξύ που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη ήταν DL-Lactic-acid 80% aqua solution. Οπότε η πραγματική μοριακή αναλογία των διαλυτών που παρασκευάστηκαν λαμβάνοντας υπόψη και το H₂O είναι η παρακάτω:

Όνομα δοκιμίου	Συμβολισμός NaDES	Συστατικό 1 (HBA)	Συστατικό 2 (HBD)	Συστατικό 3	Μοριακή Αναλογία
NADES_Bet	Bet:LA	Βεταΐνη	Γαλακτικό Οξύ	H ₂ O	1:2:2,5
NADES_Pro	Pro:LA	Προλίνη	Γαλακτικό Οξύ	H ₂ O	1:2:2,5

Πίνακας 5.1.2.2: Συστατικά των διαλυτών με υπολογισμό της περιεκτικότητας σε H₂O.



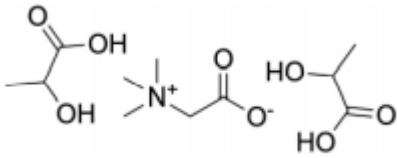
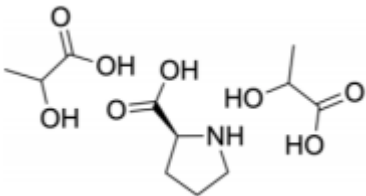
Εικόνα 5.1.2.1: Αριστερά με κίτρινη απόχρωση ο διαλύτης (Pro:LA) και δεξιά με λευκή απόχρωση ο διαλύτης (Bet:LA).

Ακολουθούν πίνακες με τη χημική δομή τόσο των συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των NaDES, όσο και των ίδιων των NaDES.

Συστατικά	Χημική δομή
Βεταΐνη	<chem>CN(C)CC(=O)[O-]</chem>
Προλίνη	<chem>C1CCNC1C(=O)O</chem>

Γαλακτικό Οξύ	
----------------------	--

Πίνακας 5.1.2.3: Χημικές δομές συστατικών HBA και HBD. [31]

NaDES	Χημική δομή
Bet:LA	
Pro:LA	

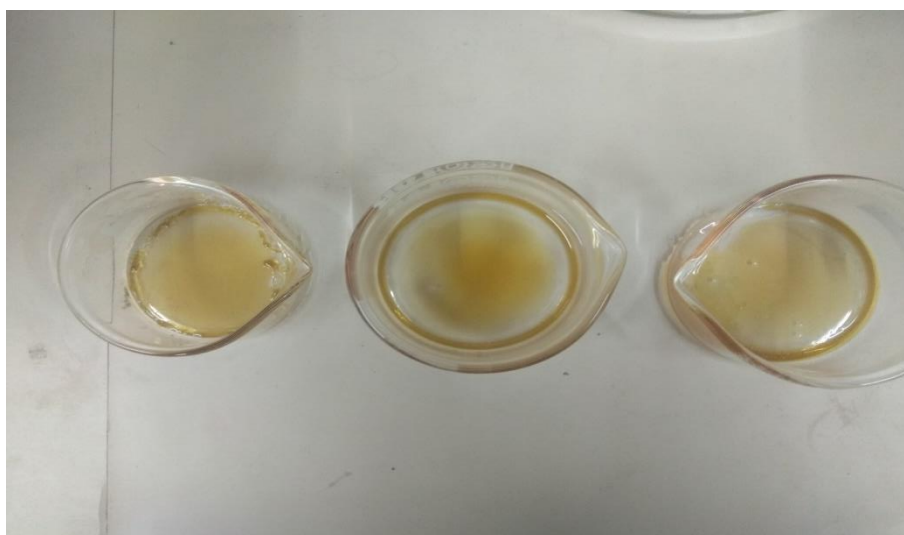
Πίνακας 5.1.2.4: Χημικές δομές διαλυτών NaDES. [31]

5.1.3 Παρασκευή βιοσυμβατών φιλμ φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών–χιτοζάνης (NaDES-CS)

Για το σχηματισμό φιλμ NaDES–CS, διαλύεται κατάλληλη ποσότητα χιτοζάνης 0,2 % w/v χαμηλού μοριακού βάρους σε 100 mL υδατικού διαλύματος το οποίο υδατικό διάλυμα περιέχει και 2%, 1%, 0,6%, 0,5% v/v διαλύτη NaDES, ανάλογα με την παρασκευή του εκάστοτε φιλμ. Το διάλυμα αφήνεται σε σύστημα μαγνητικής ανάδευσης προς πλήρη διάλυση της χιτοζάνης, η οποία μπορεί να υποβοηθηθεί και με χρήση υπερήχων. Σε δύο κρυσταλλωτήρια, με επιφάνεια διατομής 25 cm², προστίθενται 45 mL του διαλύματος. Τα κρυσταλλωτήρια μεταφέρονται σε υδατόλουτρο και αφήνονται σε θερμοκρασία 40 °C για μία με δύο μέρες προς σχηματισμό των φιλμ, καθώς εξατμίζεται το περιεχόμενο νερό. Μετά την «όσο δυνατή με αυτή τη μέθοδο» εξάτμιση του νερού, τα φιλμ που έχουν δημιουργηθεί αποκολλώνται από το σκεύος και αποθηκεύονται σε ξηραντήρα.



Εικόνα 5.1.3.1: Αριστερά σύστημα μαγνητικής ανάδευσης προς πλήρη διάλυση της χιτοζάνης και δεξιά το υδατόλουτρο όπου τοποθετούνται τα κρυσταλλωτήρια προς σχηματισμό των φίλμ.



Εικόνα 5.1.3.2: Σχηματισμένα φίλμ NaDES-CS εντός κρυσταλλωτηρίων.

Όλα τα επιμέρους συστατικά και οι παρασκευές ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας ώστε να ελέγξουμε όσο το δυνατόν περισσότερο τις περιεκτικότητες των επιμέρους συστατικών των σύνθετων υλικών μας (φίλμ NaDES-CS) και την υδάτωση τους. Ακολουθεί Πίνακας 5.1.3.1 στον οποίο αναγράφονται οι ονομασίες όλων των φίλμ που παράχθηκαν στο εργαστήριο σε συνδυασμό με τον περιεχόμενο διαλύτη και την περιεκτικότητα σε χιτοζάνη.

Φιλμ NaDES-CS όπως παρασκευάστηκαν

Όνομα δοκιμίου (Φίλμ)	Συμβολισμός	Περιεκτικότητα σε NaDES	Περιεκτικότητα σε CS
FILM_1_Bet	CS/Bet:LA/1%	1 %	0.2 %
FILM_05_Bet	CS/Bet:LA/0,5%	0,5 %	0.2 %
FILM_06_Pro	CS/Pro:LA/0,6%	0.6 %	0.2 %
FILM_2_Bet	CS/Bet:LA/2%	2 %	0.2 %
FILM_06_Bet	CS/Bet:LA/0,6%	0,6 %	0.2 %
FILM_2_Pro	CS/Pro:LA/2%	2 %	0.2 %
FILM_1_Pro	CS/Pro:LA/1%	1 %	0.2 %

Πίνακας 5.1.3.1: Φιλμ NaDES–CS που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Με πράσινο χρώμα σταθερά φιλμ. Με κοκκινωπό χρώμα μη αξιοποιήσιμα φιλμ.

Τα φιλμ που εμφανίζονται με πράσινο χρώμα στον πίνακα είναι αυτά στα οποία σχηματίστηκε επιτυχώς φιλμ, ήταν αξιοποιήσιμα και χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και διαφορικής θερμιδομετρίας. Τα φιλμ που εμφανίζονται στον πίνακα με κοκκινωπό χρώμα είναι αυτά για τα οποία δεν σχηματίστηκε σαν τελικό προϊόν σταθερό φιλμ το οποίο θα ήταν αξιοποιήσιμο τόσο στη συγκεκριμένη μελέτη όσο και στη γενικότερη έρευνα της παρασκευής βιοσυμβατών φιλμ. Συγκεκριμένα τα φιλμ με «μεγάλες» περιεκτικότητες 2% v/v που αφορούν και τους δύο διαλύτες και 1% v/v σε διαλύτη (Pro:LA) ήταν πολύ κολλώδη και έμοιαζαν περισσότερο με υγρά με πολύ μεγάλο ιξώδες. Το φιλμ (CS/Bet:LA/0,6%) δεν μπορούσε να αποκολληθεί από το κρυσταλλωτήριο και ήταν αρκετά κολλώδες, κάτι μη αναμενόμενο σε συνδυασμό με το γεγονός ότι παρασκευάστηκε σταθερό φιλμ (CS/Bet:LA/1%). Τα φιλμ με διαλύτη (Bet:LA) που παρασκευάστηκαν παρατηρήθηκε ότι ήταν πιο ελαστικά γεγονός που συμφωνεί με τη βιβλιογραφία [31].

Φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES

Επιπλέον παρασκευάστηκε στο εργαστήριο και μας χορηγήθηκε φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES, με περιεκτικότητα 0,2% w/v σε CS, για τη διάλυση της οποίας στο υδατικό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε 0,5% v/v οξικό οξύ. Το φιλμ αυτό δεν ήταν καθόλου ελαστικό και μετρήθηκε και αυτό πειραματικά συγκριτικά με τα φιλμ NaDES–CS.

Όνομα δοκιμίου (Φίλμ)	Διαλύτης	Περιεκτικότητα σε Διαλύτη	Περιεκτικότητα σε CS
FILM_Acetic	Οξικό Οξύ	0,5 %	0.2 %

Πίνακας 5.1.3.2: Φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

5.1.4 Παρασκευή αφυδατωμένων συστημάτων NaDES και φιλμ NaDES-CS

Από τα παραπάνω δοκίμια παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο και τα αντίστοιχα αφυδατωμένα συστήματα των NaDES και φιλμ NaDES-CS. Αυτά προέκυψαν μετά από παραμονή των αρχικών για 10 μέρες σε ξηραντήρα ο οποίος περιείχε πεντοξείδιο του φωσφόρου (P₂O₅) για ισχυρή αφυδάτωση. Τα συστήματα που παρασκευάστηκαν και για τα οποία πραγματοποιήθηκαν θερμικές και διηλεκτρικές μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Όνομα δοκιμίου (NaDES)	Συμβολισμός NaDES	Συστατικό 1 (HBA)	Συστατικό 2 (HBD)	Χρόνος αφυδάτωσης σε P ₂ O ₅
NADES_Bet_deh	Bet:LA	Βεταΐνη	Γαλακτικό Οξύ	10 days
NADES_Pro_deh	Pro:LA	Προλίνη	Γαλακτικό Οξύ	10 days
Όνομα δοκιμίου (Φίλμ)	Διαλύτης	Περιεκτικότητα σε NaDES	Περιεκτικότητα σε CS	Χρόνος αφυδάτωσης σε P ₂ O ₅
FILM_1_Bet_deh	Bet:LA	1 %	0.2 %	10 days
FILM_05_Bet_deh	Bet:LA	0,5 %	0.2 %	10 days
FILM_06_Pro_deh	Pro:LA	0,6 %	0.2 %	10 days

Πίνακας 5.1.4.1: Αφυδατωμένα δοκίμια NaDES και φιλμ NaDES-CS που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

5.2 Πειραματικά πρωτόκολλα μετρήσεων

5.2.1 Πειραματικά πρωτόκολλα πειραμάτων DSC

Πριν τις μετρήσεις, έγινε calibration θερμοκρασίας-ειδικής θερμότητας με πρότυπο υλικό Ίνδιο (Indium). Δοκίμια μάζας από 6-15 mg, σφραγίσθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου (Tzero Aluminium Hermetic). Χρησιμοποιήθηκε παροχή ροής αερίου Ηλίου (He) υψηλής καθαρότητας με στόχο την αδρανοποίηση στο περιβάλλον των δύο δοκιμίων. Η ροή του He ήταν 25 mL/min.

- **Σαρώσεις ψύξης-θέρμανσης δοκιμίων σε αεροστεγώς κλειστά καψίδια:** Τα δοκίμια ψύχθηκαν από τους 20°C έως τους -150°C θερμάνθηκαν απ' τους -150°C έως τους 120°C. Ακολούθησε ψύξη μέχρι τους -150°C και τέλος έγινε ξανά θέρμανση έως τους 20°C. Οι παραπάνω σαρώσεις έγιναν με βήμα 10°C/min.
- **Σαρώσεις ψύξης-θέρμανσης δοκιμίων σε μη αεροστεγώς κλειστά καψίδια (καψίδια με οπές):** Στα πειράματα της εξάτμισης, τα δοκίμια ψύχθηκαν από τους 20°C έως τους -150°C και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σταδιακά έως τους 50°C, 90°C, 150°C επιστέφοντας σε κάθε κύκλο κατά την ψύξη στους -150°C. Οι παραπάνω σαρώσεις έγιναν με βήμα 10°C/min.
- **Προσδιορισμός υδάτωσης δοκιμίων:** Ως ξηρό δοκίμιο (h=0%) θεωρήθηκε εκείνο που αφυδατώθηκε εντός ανοιχτού καψιδίου DSC (καψιδίου με οπές) μετά τη θέρμανση έως τους 150 °C. Με βάση αυτή τη μάζα, ως τελείως αφυδατωμένου υλικού (m_{dry}) υπολογίστηκαν οι υπόλοιπες υδατώσεις, h, που παρουσιάζονται.

Μπορούμε να εκφράσουμε τη σχετική υδάτωση του δοκιμίου με δύο τρόπους. Το ποσοστό υδάτωσης επί της μάζας του ξηρού δοκιμίου δίνεται από τη σχέση:

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

Το ποσοστό υδάτωσης επί της συνολικής μάζας του υδατωμένου δοκιμίου δίνεται από τη σχέση:

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

Τα ποσοστά υδάτωσης, h , που παρουσιάζονται παρακάτω υπολογίστηκαν επί της συνολικής μάζας του υδατωμένου δοκιμίου, δηλαδή από τη σχέση (2).

5.2.2 Πειραματικά πρωτόκολλα DRS

Πριν τις μετρήσεις έγινε προετοιμασία των δοκιμίων. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις των φιλμ πάχους 0,1-0,2mm λειάνθηκαν και καθαρίστηκαν ώστε να απομακρυνθούν τα οξείδια. Οι διαλύτες μετρήθηκαν με την βοήθεια κυψελίδας υγρών για την οποία είχε προηγηθεί βαθμονόμηση και είχε υπολογιστεί η χωρητικότητα της $C_0=1,24\text{pF}$. Στην κυψελίδα προστέθηκε περίπου 1 mL διαλύτη σε κάθε μέτρηση.

- **Στους διαλύτες** πήραμε μετρήσεις στις συχνότητες 10^{-1} - 10^6 Hz και σε θερμοκρασίες από -10°C έως -120°C με βήμα 10°C , ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η ίδια μέτρηση από τους -120°C έως -10°C .
- **Στα φιλμ** πήραμε μετρήσεις στις συχνότητες 10^{-1} - 10^6 Hz και σε θερμοκρασίες από 20°C έως -110°C με βήμα 10°C , ενώ στη συνέχεια ακολούθησε η ίδια μέτρηση από τους -110°C έως 20°C .

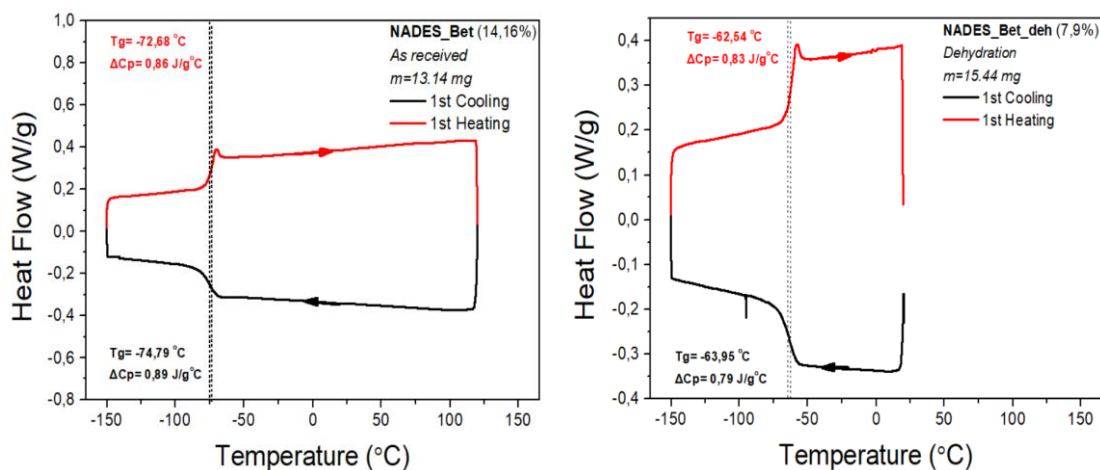
Κεφάλαιο 6°

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (DSC)

Κατά τη διαδικασία της θερμιδομετρίας έγιναν δύο ειδών σαρώσεις και πήραμε τα παρακάτω θερμογράμματα. Στο πρώτο είδος σαρώσεων τα δοκίμια ψύχθηκαν από τους 20°C έως τους -150°C θερμάνθηκαν απ' τους -150°C έως τους 120°C. Ακολούθησε ψύξη μέχρι τους -150°C και τέλος έγινε ξανά θέρμανση έως τους 20°C. Οι παραπάνω σαρώσεις έγιναν με **βήμα 10°C/min**. Δεν έγιναν σε όλα τα δοκίμια οι ίδιες σαρώσεις. Σε κάποιες περιπτώσεις ακολουθήθηκε ένας κύκλος ψύξης-θέρμανσης. Στο δεύτερο είδος σαρώσεων, στα πειράματα της εξάτμισης, τα δοκίμια ψύχθηκαν από τους 20°C έως τους -150°C και στη συνέχεια θερμάνθηκαν σταδιακά έως τους 50°C, 90°C, 150°C επιστέφοντας σε κάθε κύκλο κατά την ψύξη στους -150°C. Και αυτές οι σαρώσεις έγιναν με **βήμα 10°C/min**. Σε αυτές τις μετρήσεις μπορεί να απουσιάζουν σαρώσεις λόγω πτώσης των δοκιμίων από τις βάσεις.

6.1. Συστήματα με NaDES (Bet:LA)

6.1.1 NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅

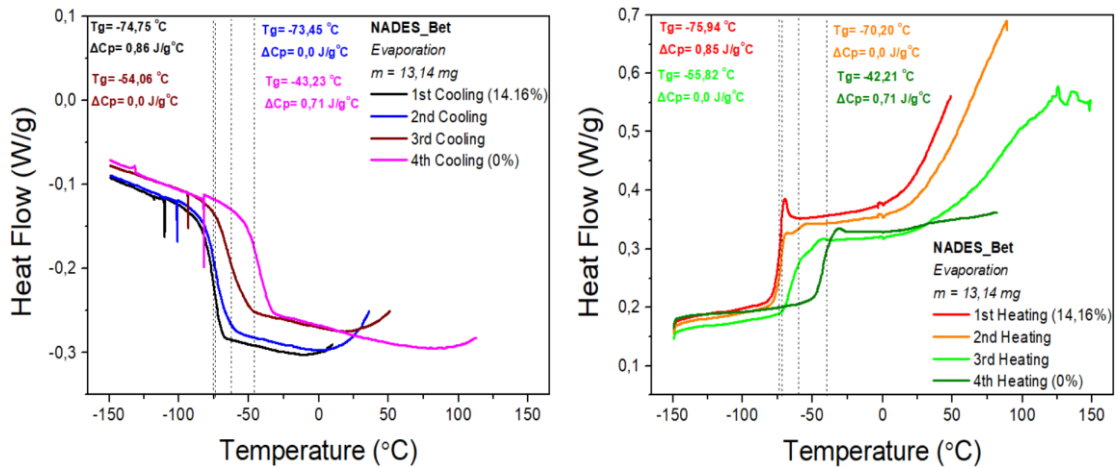


Σχήμα 6.1.1.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Bet:LA), όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅.

Αριστερά έχουμε το διαλύτη (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας και δεξιά έχουμε τον αφυδατωμένο διαλύτη. Παρατηρούμε πως ο διαλύτης συμπεριφέρεται σαν τελείως άμορφο υλικό. Μετά την αφυδάτωση παρατηρούμε ότι το T_g του υλικού αυξάνεται περίπου 10°C. Αυτό φαίνεται κατά την ψύξη και επαληθεύεται στη θέρμανση.

6.1.2 NaDES (Bet:LA) με μεταβλητή υδάτωση

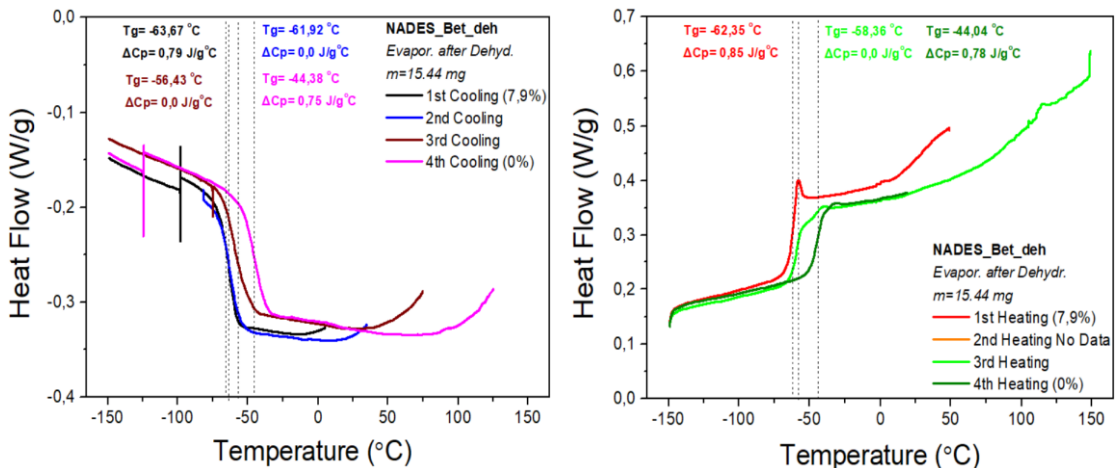
- Πείραμα εξάτμισης του NaDES όπως παρασκευάστηκε



Σχήμα 6.1.2.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε, από τον οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το διαλύτη (Bet:LA) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό του. Αριστερά βλέπουμε την ψύξη και δεξιά τη θέρμανση. Παρατηρούμε πως το T_g αυξάνεται σε κάθε κύκλο και αυτό είναι λογικό, αφού εξαιτίας της θέρμανσης έχουμε επιπλέον εξάτμιση νερού. Η εξάτμιση φαίνεται να κορυφώνεται στους 100°C. Παρατηρούμε ότι καθώς εξατμίζεται το νερό, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται, φτάνοντας στον τέταρτο κύκλο όπως φαίνεται και στο διάγραμμα να μετράμε $T_g = -42^\circ\text{C}$, μία μετατόπιση του T_g κατά 30°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής στο διαλύτη και φαίνεται ότι το ποσοστό του νερού στο διαλύτη μεταβάλλει σημαντικά την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

- **Πείραμα εξάτμισης του αφυδατωμένου NaDES**

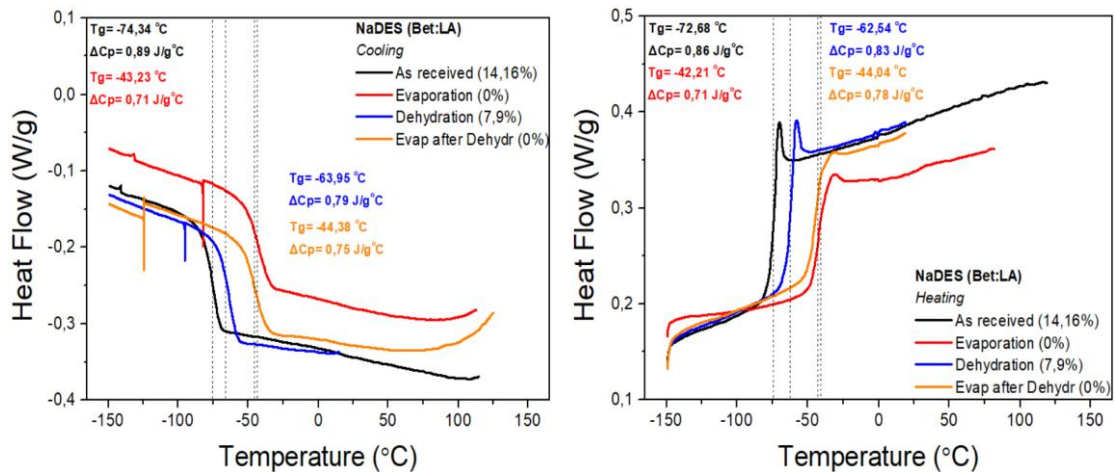


Σχήμα 6.1.2.2: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε αφυδατωμένο NaDES (Bet:LA), από τον οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε τον αφυδατωμένο διαλύτη (Bet:LA) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό που είχε απομείνει στο υλικό, όντας ήδη αφυδατωμένο σε P_2O_5 . Αριστερά βλέπουμε την ψύξη και δεξιά τη θέρμανση. Παρατηρούμε πως το T_g αυξάνεται σε κάθε κύκλο και αυτό είναι λογικό, αφού εξαιτίας της θέρμανσης έχουμε επιπλέον εξάτμιση νερού. Παρατηρούμε ότι μετά τον τέταρτο κύκλο το $T_g = -44^\circ\text{C}$

θερμοκρασία που συμφωνεί με το παραπάνω πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης του διαλύτη (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε. Η δεύτερη θέρμανση απουσιάζει καθώς το δοκίμιο έπεσε από τη βάση και διακόπηκε το πείραμα.

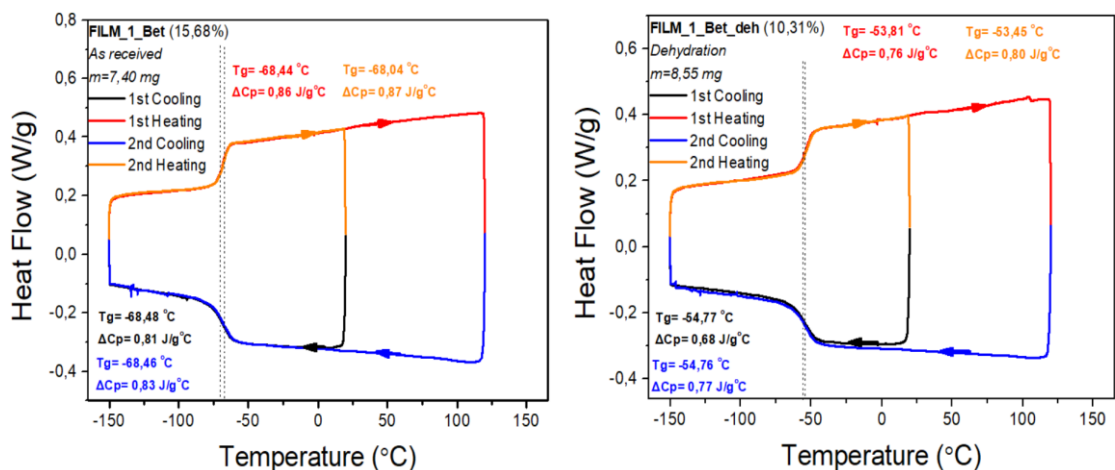
6.1.3 NaDES (Bet:LA) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης



Σχήμα 6.1.3.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Bet:LA), σε διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης.

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το διαλύτη (Bet:LA) στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης στις οποίες βρέθηκε κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη μετατόπιση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης του υλικού προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την ελάττωση του ποσοστού του νερού στον διαλύτη. Συγκεκριμένα μία μεταβολή του T_g της τάξης των 30°C υψηλότερα όταν ο διαλύτης θεωρείται τελείως αφυδατωμένος (h=0%), δηλαδή μετά τα δύο πειράματα του evaporation.

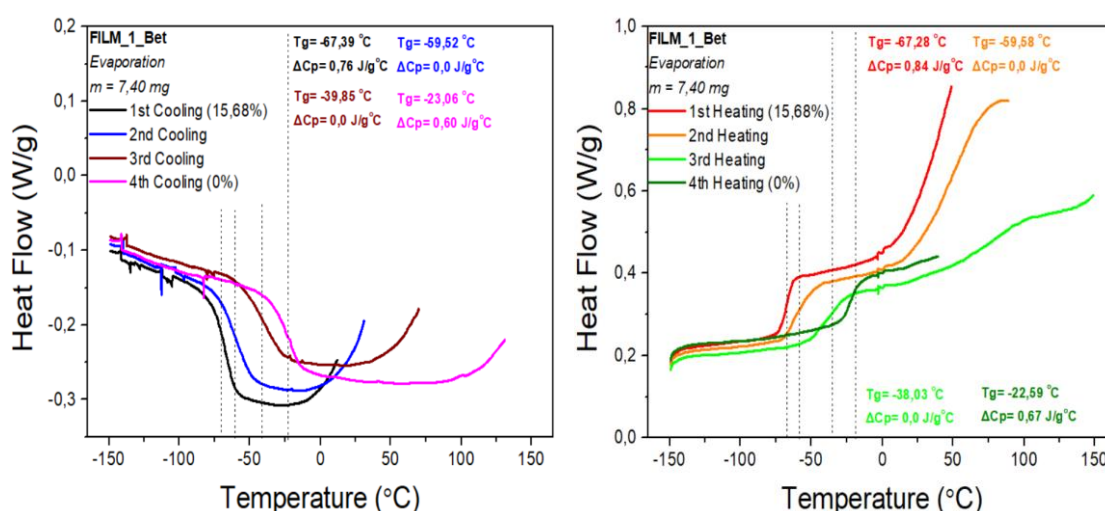
6.1.4 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅



Σχήμα 6.1.4.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Bet:LA/1%), όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅.

Αριστερά έχουμε το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας και δεξιά έχουμε το αφυδατωμένο φιλμ. Παρατηρούμε ότι και το φιλμ συμπεριφέρεται σαν τελείως άμορφο υλικό. Παρατηρούμε πως μετά την αφυδάτωση το T_g του υλικού μετατοπίζεται κατά 15°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες, εξαιτίας της απώλειας νερού από το φιλμ. Αυτό φαίνεται κατά την ψύξη και επαληθεύεται στη θέρμανση. Επομένως το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και στο σύνθετο υλικό του φιλμ. Επιπλέον, οι κύκλοι ψύξης-θέρμανσης καταγράφονται ο ένας πάνω στον άλλο, γεγονός που μαρτυρά πως το υλικό δεν καταπονείται και δε χάνει τις ιδιότητές του.

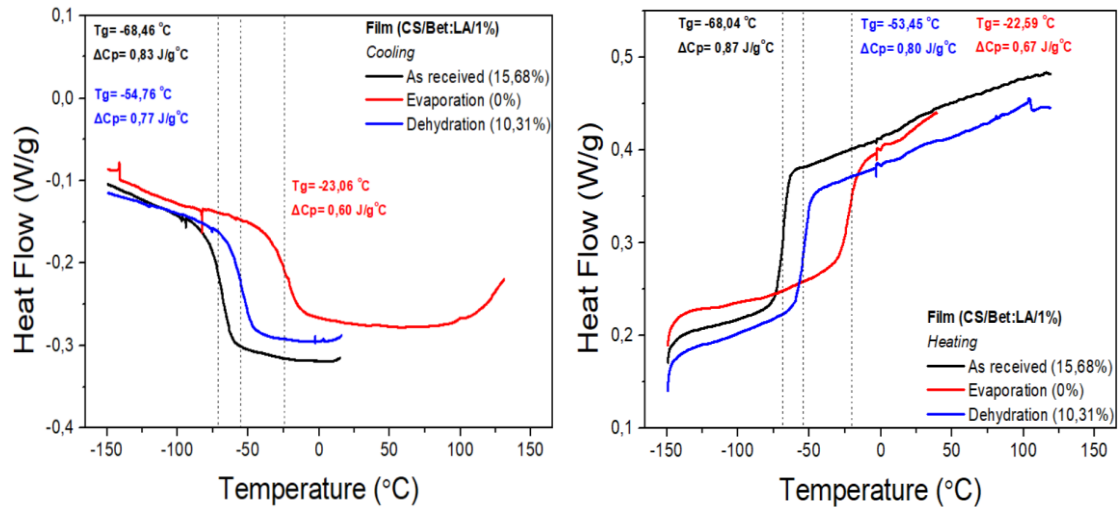
6.1.5 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) με μεταβλητή υδάτωση



Σχήμα 6.1.5.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε, από το οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό του. Αριστερά βλέπουμε την ψύξη και δεξιά τη θέρμανση. Μετά τον τέταρτο κύκλο θέρμανσης και θεωρώντας αυτή την κατάσταση του φιλμ ως dry, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του φιλμ είναι πλέον στους -22,5°C. Δηλαδή η μετάβαση στην glass κατάσταση του τελείως αφυδατωμένου φιλμ (h=0%) γίνεται 45°C υψηλότερα.

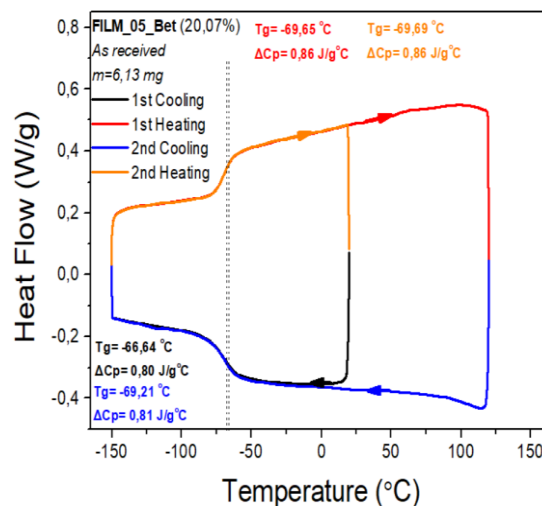
6.1.6 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης

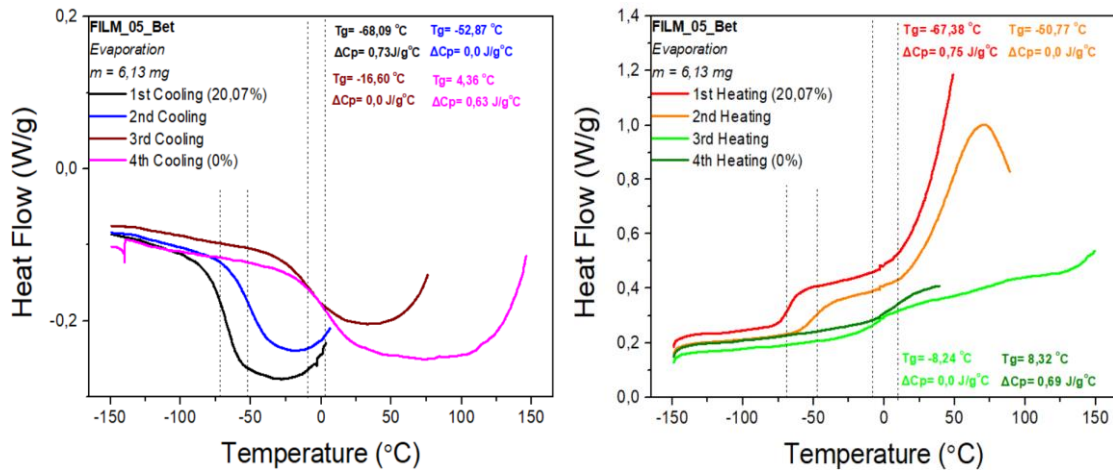


Σχήμα 6.1.6.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Bet:LA/1%), σε διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης.

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης στις οποίες βρέθηκε κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του υλικού προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την ελάττωση του ποσοστού του νερού στο φιλμ. Συγκεκριμένα μία μεταβολή του T_g της τάξης των 45°C υψηλότερα όταν το φιλμ θεωρείται τελείως αφυδατωμένο ($h=0\%$), δηλαδή μετά το πείραμα της εξάτμισης.

6.1.7 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/0,5%) όπως παρασκευάστηκε και με μεταβλητή υδάτωση

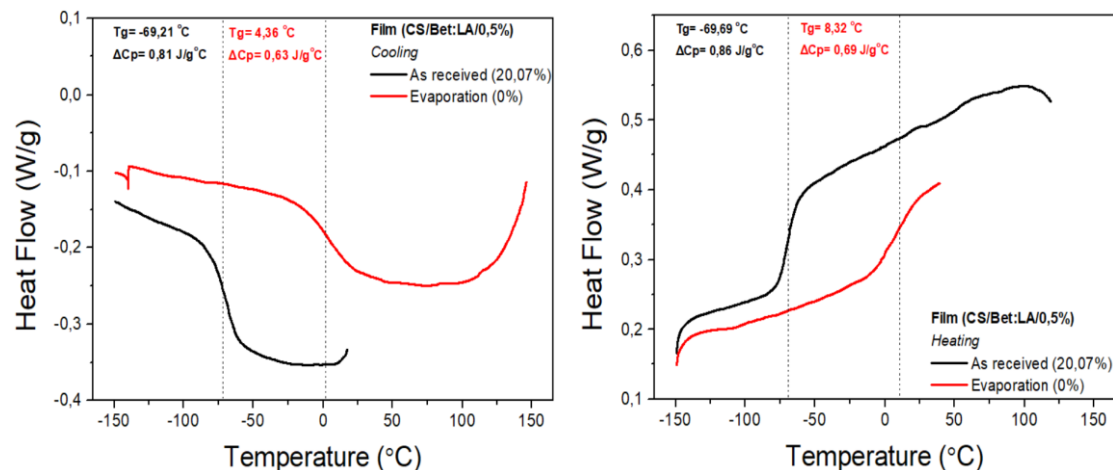




Σχήμα 6.1.7.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%), όπως παρασκευάστηκε και με σταδιακή εξάτμιση του νερού (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) όπως παρασκευάστηκε και στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό του. Παρατηρούμε ότι το $T_g = -69^\circ\text{C}$ θερμοκρασία παρόμοια με το φιλμ (CS/Bet:LA/1%). Μετά τον τέταρτο κύκλο θέρμανσης και θεωρώντας αυτή την κατάσταση του φιλμ ως dry, η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης του φιλμ είναι πλέον στους 5-8°C. Δηλαδή η μετάβαση στην glass κατάσταση του τελείως αφυδατωμένου φιλμ (h=0%) γίνεται 75°C υψηλότερα.

6.1.8 Φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/0,5%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης

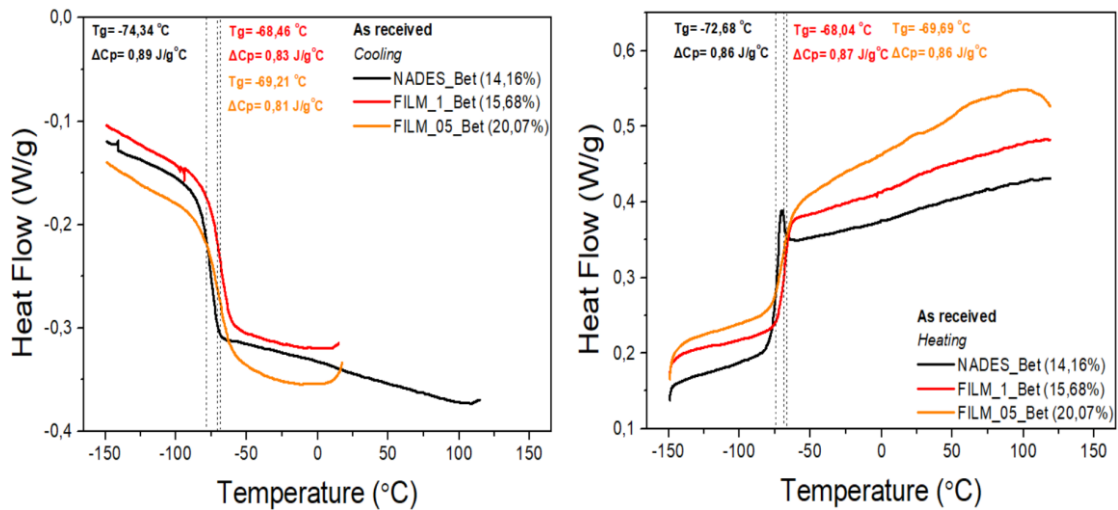


Σχήμα 6.1.8.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%), σε διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης.

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης στις οποίες βρέθηκε κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη μετατόπιση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης του υλικού προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την ελάττωση του ποσοστού του νερού στο φιλμ. Συγκεκριμένα μία μεταβολή του T_g της τάξης των 75°C υψηλότερα όταν το φιλμ θεωρείται τελείως αφυδατωμένο (h=0%), δηλαδή μετά το πείραμα της εξάτμισης.

6.1.9 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων με NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$) και αφυδατωμένα σε P_2O_5

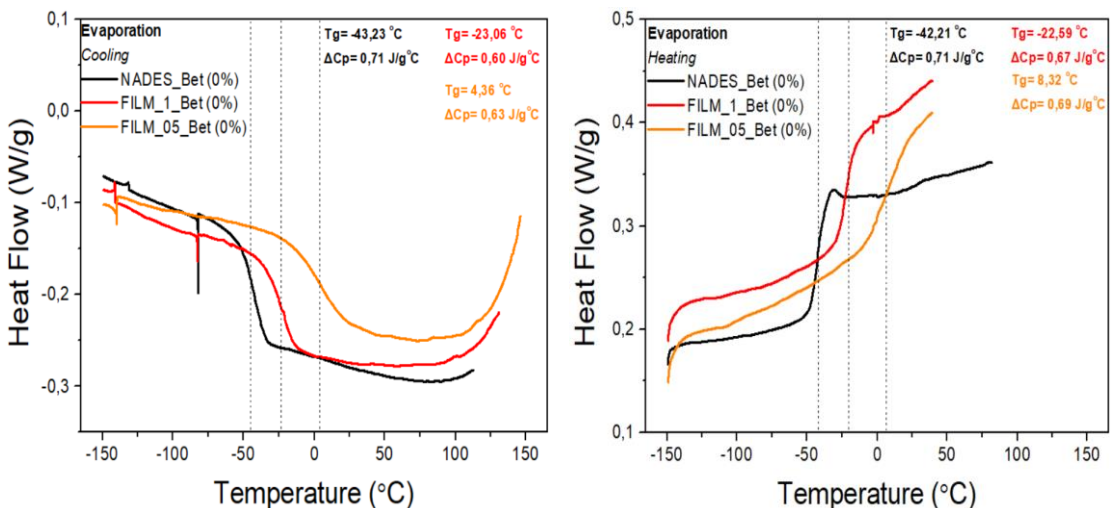
- Όπως παρασκευάστηκαν



Σχήμα 6.1.9.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Bet:LA), όπως παρασκευάστηκαν.

Στις μετρήσεις των συστημάτων με NaDES (Bet:LA), όπως παρασκευάστηκαν, παρατηρούμε ότι το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) ($h=15,68\%$) και το φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) ($h=20,07\%$) εμφανίζουν T_g περίπου 4°C υψηλότερα από το διαλύτη (Bet:LA) ($h=14,16\%$) ενώ η διαφορά στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μεταξύ των φιλμ, αν και το ένα περιέχει διπλάσια ποσότητα διαλύτη, είναι περίπου 1°C που φαίνεται να οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό της υδάτωσης του φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%).

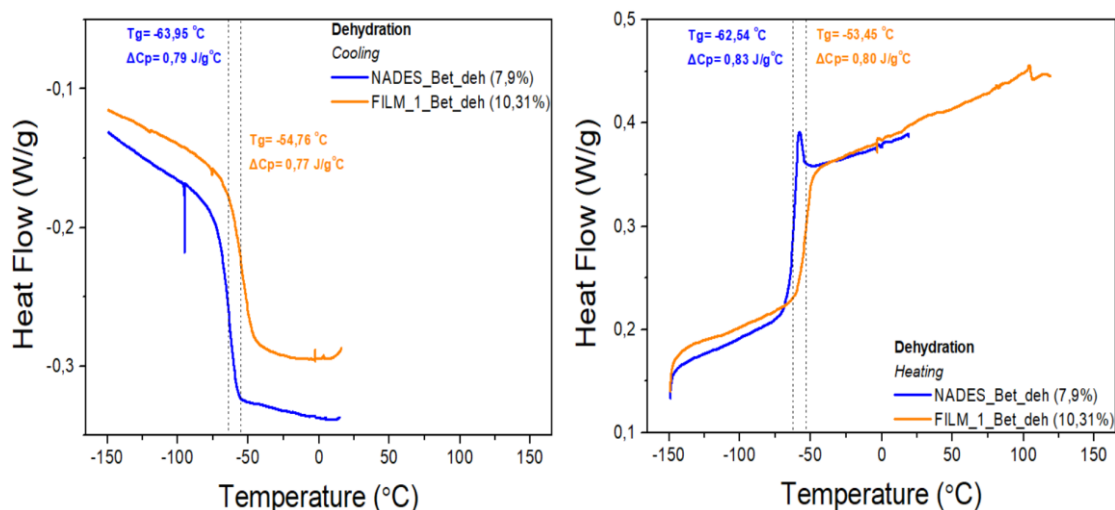
- Τελείως αφυδατωμένα, $h=0\%$



Σχήμα 6.1.9.2: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Bet:LA), τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$).

Στις μετρήσεις των συστημάτων με NaDES (Bet:LA), μετά την εξάτμιση, παρατηρούμε ότι τα τελείως αφυδατωμένα φιλμ εμφανίζουν T_g περίπου 20°C (CS/Bet:LA/1%) και 40°C (CS/Bet:LA/0,5%) υψηλότερα από το διαλύτη (Bet:LA). Από εδώ συμπεραίνουμε ότι ο διαλύτης στο φιλμ δρα σαν πλαστικοποιητής. Συγκεκριμένα απουσία νερού, το ποσοστό του διαλύτη στο φιλμ είναι αυτό που καθορίζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού.

- **Αφυδατωμένα σε P₂O₅**



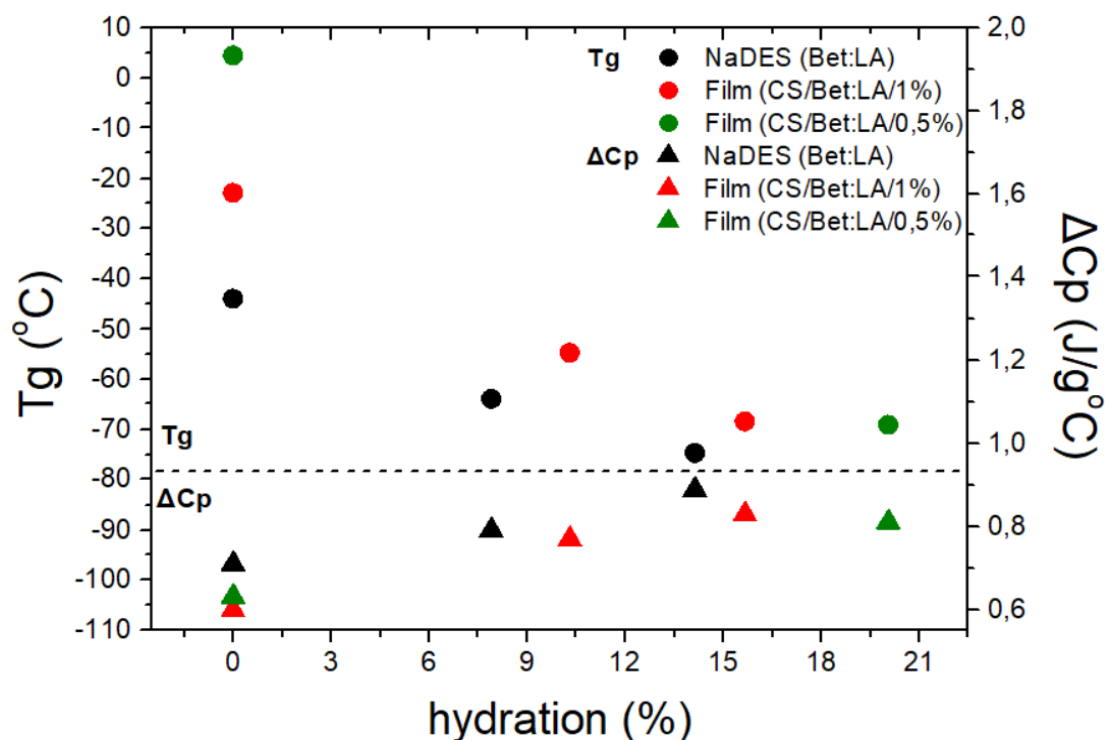
Σχήμα 6.1.9.3: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Bet:LA), αφυδατωμένα σε P₂O₅.

Στις μετρήσεις των συστημάτων με NaDES (Bet:LA), μετά την ήπια αφυδάτωση τους σε P₂O₅, παρατηρούμε ότι το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) ($h=10,31\%$) εμφανίζει T_g περίπου 9°C υψηλότερα από το διαλύτη (Bet:LA) ($h=7,9\%$). Αυτό το αποτέλεσμα σε συνδυασμό με τις παρατηρήσεις των **σχημάτων 6.1.9.1, 6.1.9.2** οδηγεί στο συμπέρασμα ότι καθώς το ποσοστό του νερού στο φιλμ ελαττώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τον διαλύτη με την αντίστοιχη υδάτωση. Δηλαδή φαίνεται ότι στα φιλμ για υδάτωση 20-15% το νερό είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την πλαστικοποίηση ενώ όσο μειώνεται το ποσοστό της υδάτωσης η ποσότητα του διαλύτη είναι αυτή που καθορίζει το T_g .

6.1.10 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα συστήματα με NaDES (Bet:LA)

	Experiment DSC	Details	Tg (°C) from DSC	Απώλεια Μάζας (mg)	Πειραμ Ποσοστό H ₂ O (%)
NADES_Bet	As received	m _{NADES} = 13,14 mg	-74,79	0	14,16
Bet:LA 80% aq sol (1:2)					
	Evaporation	evaporation as received	-74,75	0	14,16
		evaporation at 50 °C	-73,45	?	?
		evaporation at 90 °C	-54,06	?	?
		evaporation at 150 °C	-43,23	1,86	0
	Dehydration (10 days in P ₂ O ₅)	m _{NADES} = 15,44 mg	-63,95	0	7,9
	Evaporation after Dehydration	evaporation as received	-63,67	0	7,9
		evaporation at 50 °C	-61,92	?	?
		evaporation at 90 °C	-56,43	?	?
		evaporation at 150 °C	-44,38	1,22	0
FILM_1_Bet	As received	m _{FILM} = 7,4 mg	-68,46	0	15,68
1% NADES_Bet / 0,2% CS					
	Evaporation	evaporation as received	-67,39	0	15,68
		evaporation at 50 °C	-59,52	?	?
		evaporation at 90 °C	-39,85	?	?
		evaporation at 150 °C	-23,06	1,16	0
FILM_1_Bet	Dehydration (10 days in P ₂ O ₅)	m _{FILM} = 8,55 mg	-54,76	0	>10,31
1% NADES_Bet / 0,2% CS					
FILM_05_Bet	As received	m _{NADES} = 6,13 mg	-69,21	0	20,07
0,5% NADES_Bet / 0,2% CS					
	Evaporation	evaporation as received	-68,09	0	20,07
		evaporation at 50 °C	-52,87	?	?
		evaporation at 90 °C	-16,6	?	?
		evaporation at 150 °C	4,36	1,23	0

Πίνακας 6.1.10.1: Συγκριτικά αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων θερμοκρασίας T_g και μάζας στο διαλύτη και στα φιλμ με βεταΐνη.



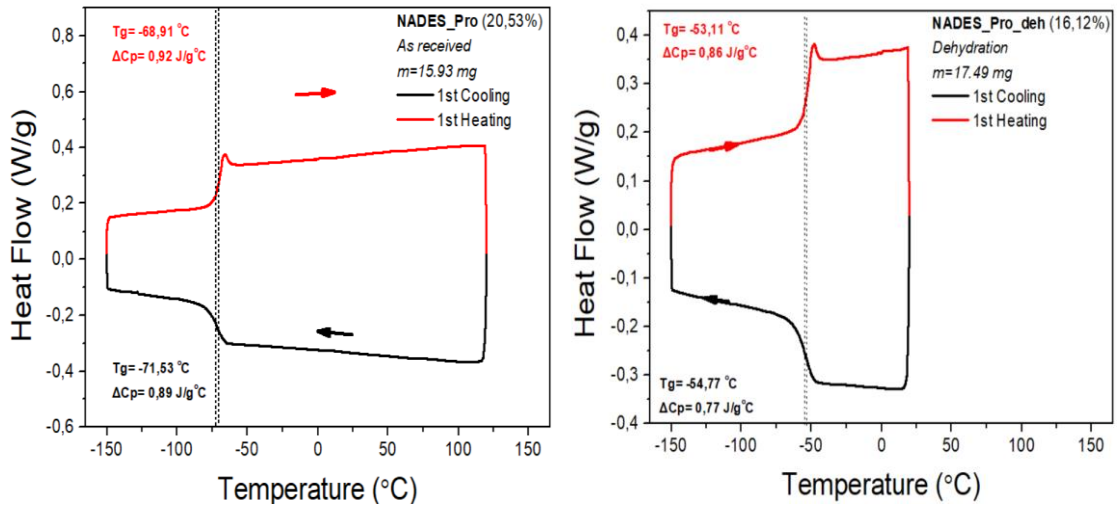
Σχήμα 6.1.10.1: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας ναλόδους μετάβασης T_g και της μεταβολής της ειδικής θερμότητας ΔC_p συναρτήσει του ποσοστού της υδάτωσης h , για τα συστήματα με NaDES (Bet:LA).

Παρατηρήσεις – Αποτελέσματα

- Ο διαλύτης (Bet:LA), όπως παρασκευάστηκε, περιείχε 14,16% H₂O εμφανίζοντας T_g στους 75°C.
- Μετά την αφυδάτωση του σε P₂O₅ για δέκα μέρες ο διαλύτης διατήρησε ένα ποσοστό νερού 7,9% και εμφάνισε T_g στους 64°C με αποτέλεσμα να συμπεραίνουμε ότι στο P₂O₅ έχουμε ήπια αφυδάτωση και δεν απομακρύνεται όλο το νερό, το οποίο μέσα στο διαλύτη μπορεί να είναι και ελεύθερο και δέσιμο. Αυτή η διαφορά στην περιεκτικότητα σε νερό επέφερε μία μετακίνηση του T_g κατά 11°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης από τον **Πίνακα 6.1.10.1**, από τις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά τα πειράματα της εξάτμισης φαίνεται ότι το ποσοστό του νερού στο διαλύτη μεταβάλλει κάθε φορά σημαντικά το T_g (το ίδιο ισχύει και για τα φιλμ).
- Ο dry διαλύτης παρουσιάζει T_g στους -44°C, δηλαδή 30°C υψηλότερα από το διαλύτη με περιεκτικότητα σε νερό 14,16%.
- Ο διαλύτης μετά την εξάτμιση του ελεύθερου και δέσιμου νερού, παραμένει πλαστικοποιημένος εμφανίζοντας καθαρό ενδόθερμο βήμα υαλώδους μετάπτωσης με ΔCp ≈ 73 J/g°C.
- Το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε περιείχε 15,68% νερό εμφανίζοντας T_g στους -68,5°C. Ήπια αφυδατωμένο σε P₂O₅ και έχοντας περιεκτικότητα σε νερό τουλάχιστον 10,31% εμφάνισε T_g στους -55°C, ενώ μετά την εξάτμιση και θεωρώντας το ως dry εμφάνισε T_g στους -23°C με αποτέλεσμα στο υλικό να έχουμε συνολικά μία μετατόπιση του T_g προς υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 45°C.
- Το φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%), όπως παρασκευάστηκε, περιείχε 20,07% σε νερό εμφανίζοντας T_g στους 69°C, συμπεριφορά παρόμοια με το φιλμ (CS/Bet:LA/1%). Μετά την εξάτμιση και θεωρώντας το ως dry εμφάνισε T_g στους 5°C με αποτέλεσμα στο υλικό να έχουμε συνολικά μία μετατόπιση του T_g προς υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 75°C.
- Από τα δύο παραπάνω αποτελέσματα συμπεραίνουμε ότι και ο διαλύτης δρα σαν πλαστικοποιητής αφού το dry φιλμ με διπλάσια συγκέντρωση σε διαλύτη παρουσιάζει T_g περίπου 30°C χαμηλότερα.
- Τα φιλμ μετά την εξάτμιση του ελεύθερου και δέσιμου νερού, παραμένουν πλαστικοποιημένα εμφανίζοντας καθαρό ενδόθερμο βήμα υαλώδους μετάπτωσης με ΔCp ≈ 60 J/g°C.
- Και στο διαλύτη και στα φιλμ το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και μπορεί να απομακρυνθεί φυσικά.
- Τόσο στους διαλύτες όσο και στα φιλμ η σχέση μεταξύ του ποσοστού της υδάτωσης και της μετατόπισης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν είναι γραμμική.

6.2 Συστήματα με NaDES (Pro:LA)

6.2.1 NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅

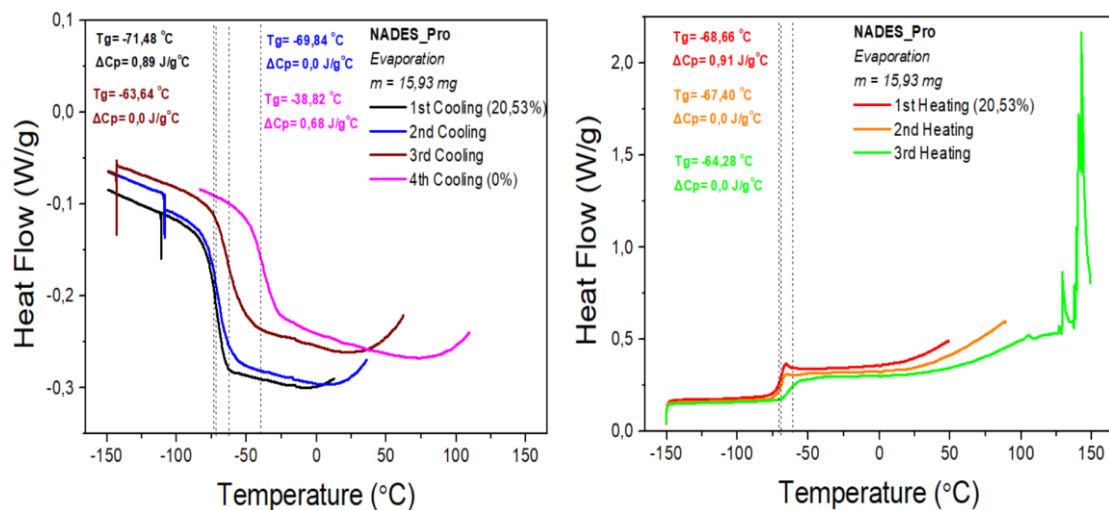


Σχήμα 6.2.1.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Pro:LA), όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένος σε P₂O₅.

Αριστερά έχουμε το διαλύτη (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας και δεξιά έχουμε τον αφυδατωμένο διαλύτη. Παρατηρούμε πως ο διαλύτης συμπεριφέρεται σαν τελείως άμορφο υλικό. Μετά την αφυδάτωση το T_g του υλικού αυξάνεται περίπου 16°C. Αυτό φαίνεται στην ψύξη και επαληθεύεται και στη θέρμανση.

6.2.2 NaDES (Pro:LA) με μεταβλητή υδάτωση

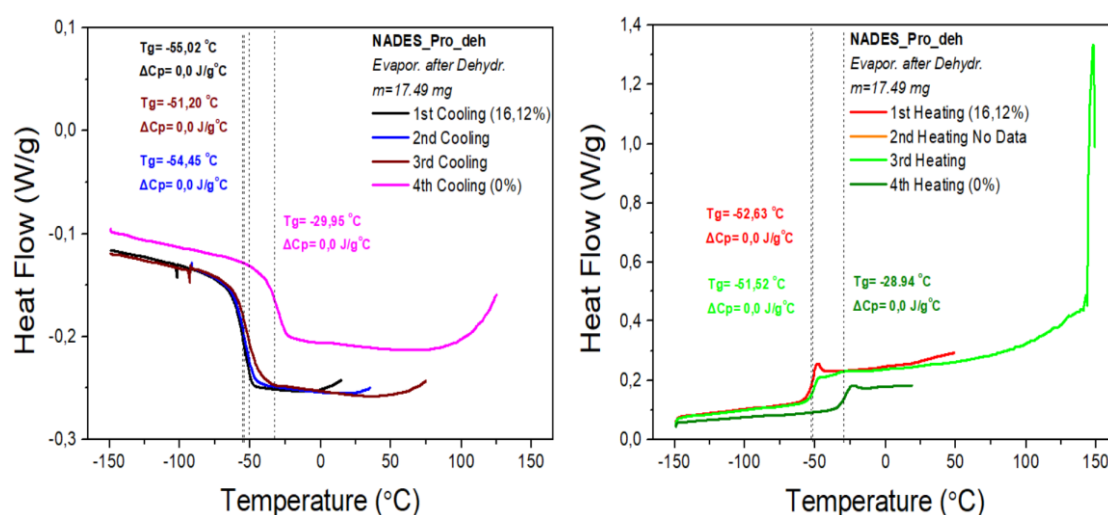
- Πείραμα εξάτμισης του NaDES όπως παρασκευάστηκε



Σχήμα 6.2.2.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε, από τον οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το διαλύτη (Pro:LA) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά τη θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C. Παρατηρούμε πως το ενδόθερμο φαινόμενο της εξάτμισης του νερού φαίνεται να κορυφώνεται στους 100°C, ενώ στο θερμογράμμα κατά τη θέρμανση εμφανίζεται και μία έντονη κορυφή στους 150°C που πιθανόν να οφείλεται σε εξάτμιση νερού. Καθώς εξατμίζεται το νερό η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνεται, φτάνοντας στον τέταρτο κύκλο όπως φαίνεται στο διάγραμμα της ψύξης να μετράμε $T_g = -38,8^\circ\text{C}$, μία μετατόπιση του T_g κατά 32,5°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και φαίνεται ότι και το ποσοστό του νερού μεταβάλλει σημαντικά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Καμπύλη 4^{ης} θέρμανσης δεν έχουμε αφού το δοκίμιο έπεσε από τη βάση και διακόπηκε το πείραμα.

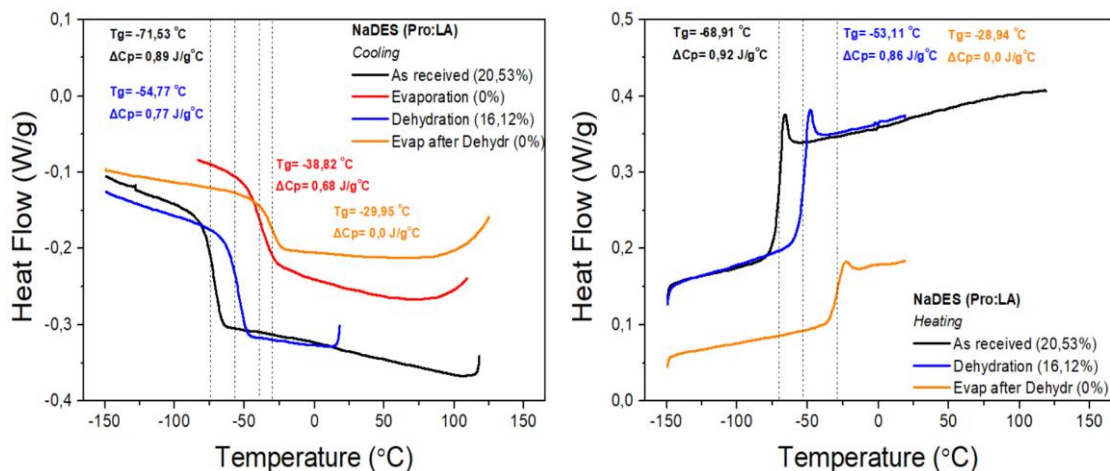
- Πείραμα εξάτμισης του αφυδατωμένου NaDES



Σχήμα 6.2.2.2: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε αφυδατωμένο NaDES (Pro:LA), από τον οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε τον αφυδατωμένο διαλύτη (Pro:LA) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό που είχε απομείνει στο υλικό, όντας ήδη αφυδατωμένο σε P_2O_5 . Αριστερά βλέπουμε την ψύξη και δεξιά τη θέρμανση. Και εδώ παρατηρείται κατά τη θέρμανση μία έντονη κορυφή στους 150°C που πιθανόν να οφείλεται σε εξάτμιση νερού. Παρατηρούμε ότι μετά τον τέταρτο κύκλο το $T_g = -30^\circ\text{C}$, θερμοκρασία που δεν συμφωνεί με το παραπάνω πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης του διαλύτη. Συγκεκριμένα υπάρχει μία απόκλιση της τάξης των 8,8°C ανάμεσα στα δύο $\text{d}T_g$ δοκίμια. Η δεύτερη θέρμανση απουσιάζει καθώς το δοκίμιο έπεσε από τη βάση και διακόπηκε το πείραμα.

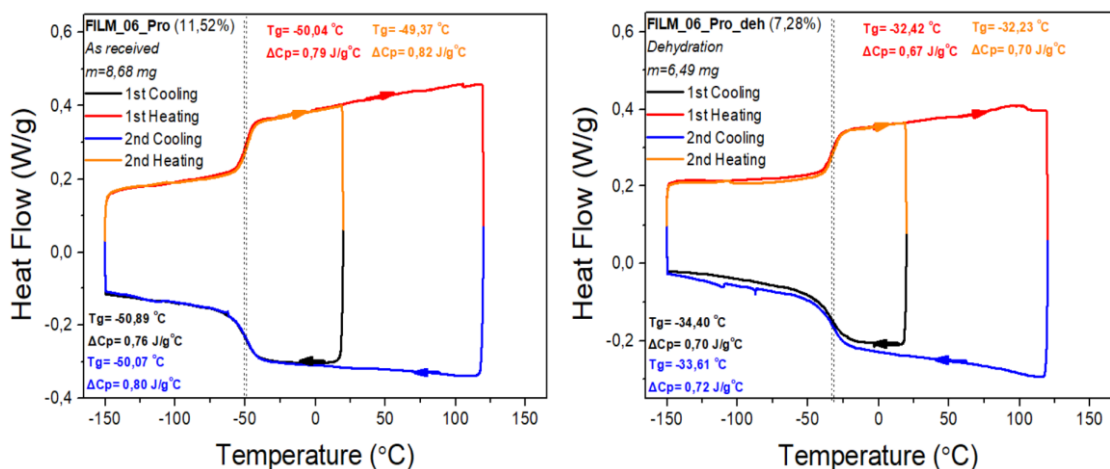
6.2.3 NaDES (Pro:LA) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης



Σχήμα 6.2.3.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε NaDES (Pro:LA), σε διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης.

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το διαλύτη (Pro:LA) στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης στις οποίες βρέθηκε κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη μετατόπιση της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης του υλικού προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την ελάττωση του ποσοστού του νερού στον διαλύτη. Συγκεκριμένα μία μεταβολή του T_g της τάξης των 33°C – 41,5°C υψηλότερα όταν ο διαλύτης θεωρείται τελείως αφυδατωμένος, δηλαδή μετά τα δύο πειράματα του enarotation. Αυτή η διαφορά στο T_g στον dry διαλύτη θα σχολιαστεί παρακάτω. Επίσης η διαφορά στο βήμα ναλώδους μετάβασης κατά το πείραμα του enarotation after dehydration οφείλεται στο γεγονός ότι δεν είχε γίνει calibration κατά τη μέτρηση αυτή.

6.2.4 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅

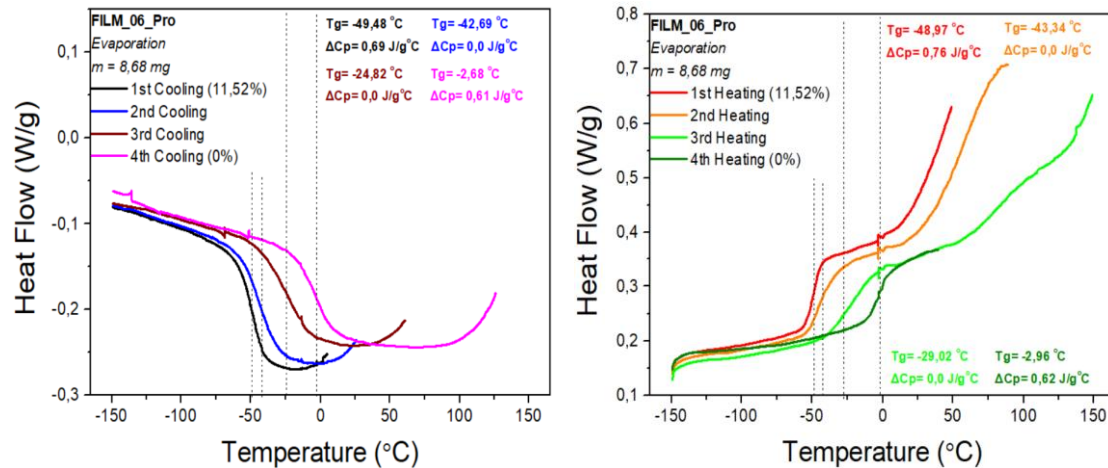


Σχήμα 6.2.4.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%), όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P₂O₅.

Αριστερά έχουμε το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας και δεξιά έχουμε το αφυδατωμένο φιλμ. Παρατηρούμε πως μετά την αφυδάτωση το T_g του υλικού μετατοπίζεται 16°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες,

εξαιτίας της απώλειας νερού από το φιλμ. Επομένως το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και στο σύνθετο υλικό του φιλμ. Επιπλέον, οι κύκλοι ψύξης-θέρμανσης καταγράφονται ο ένας πάνω στον άλλο, γεγονός που μαρτυρά πως το υλικό δεν καταπονείται και δε χάνει τις ιδιότητές του.

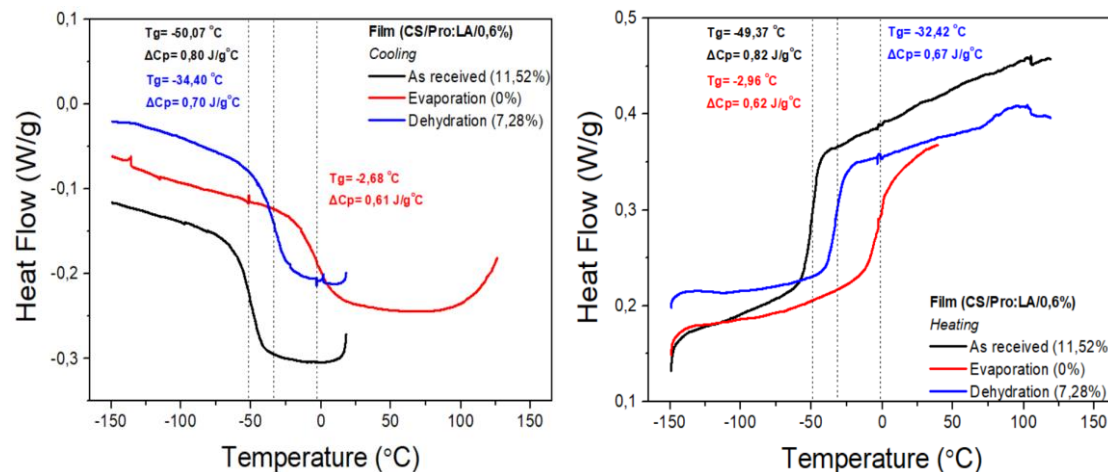
6.2.5 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) με μεταβλητή υδάτωση



Σχήμα 6.2.5.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε, από το οποίο εξατμίστηκε σταδιακά το νερό (μεταβλητή υδάτωση).

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) στο πείραμα της σταδιακής αφυδάτωσης μετά από θέρμανση στους 50°C, 90°C και 150°C όπου εξατμίστηκε το νερό. Μετά τον τέταρτο κύκλο θέρμανσης και θεωρώντας αυτή την κατάσταση του φιλμ ως dry, η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης του είναι πλέον στους -3°C. Δηλαδή η μετάβαση στην glass κατάσταση του τελείως αφυδατωμένου φιλμ (h=0%) γίνεται 47°C υψηλότερα.

6.2.6 Φιλμ NaDES-CS (CS/Pro:LA/0,6%) συγκριτικά στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης

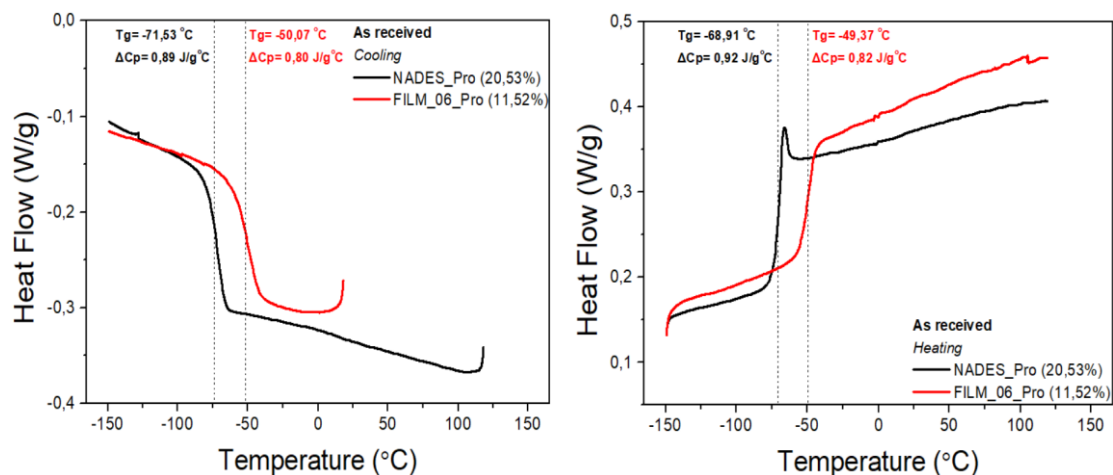


Σχήμα 6.2.6.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%), σε διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης.

Στις παραπάνω γραφικές έχουμε το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) στις διαφορετικές καταστάσεις υδάτωσης στις οποίες βρέθηκε κατά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν. Παρατηρείται μία ξεκάθαρη μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης του υλικού προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την ελάττωση του ποσοστού του νερού στο φιλμ. Συγκεκριμένα μία μεταβολή του T_g της τάξης των 47°C υψηλότερα όταν το φιλμ θεωρείται τελείως αφυδατωμένο ($h=0\%$), δηλαδή μετά το πείραμα της εξάτμισης.

6.2.7 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων με NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$) και αφυδατωμένα σε P_2O_5

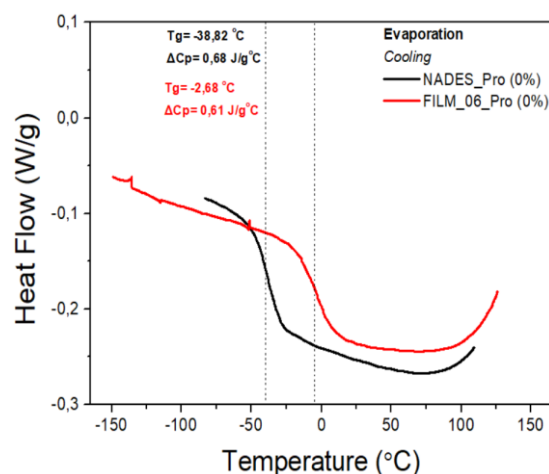
- Όπως παρασκευάστηκαν



Σχήμα 6.2.7.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Pro:LA), όπως παρασκευάστηκαν.

Στις μετρήσεις των δοκιμών με NaDES (Pro:LA), όπως παρασκευάστηκαν, παρατηρούμε ότι το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) ($h=11,52\%$) εμφανίζει T_g περίπου 20°C υψηλότερα από τον διαλύτη (Pro:LA) ($h=20,53\%$).

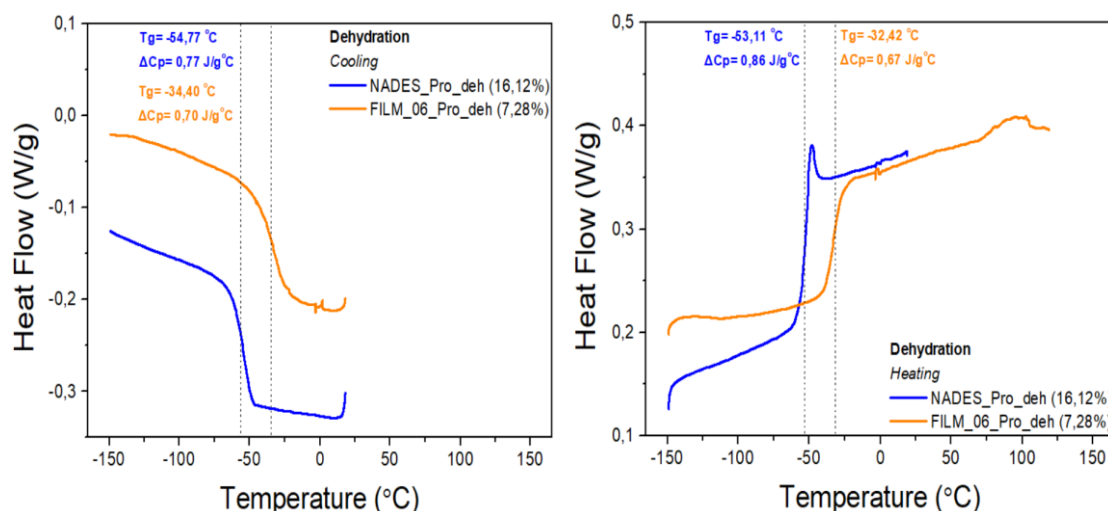
- Τελείως αφυδατωμένα, $h=0\%$



Σχήμα 6.2.7.2: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Pro:LA), τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$).

Στις μετρήσεις των δοκιμών με NaDES (Pro:LA), μετά την εξάτμιση, παρατηρούμε ότι το τελείως αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) ($h=0\%$) εμφανίζει T_g περίπου 36°C υψηλότερα από τον τελείως αφυδατωμένο διαλύτη (Pro:LA) ($h=0\%$). Από εδώ συμπεραίνουμε ότι ο διαλύτης στο φιλμ δρα σαν πλαστικοποιητής. Συγκεκριμένα απουσία νερού, το ποσοστό του διαλύτη στο φιλμ είναι αυτό που καθορίζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού.

- **Αφυδατωμένα σε P_2O_5**



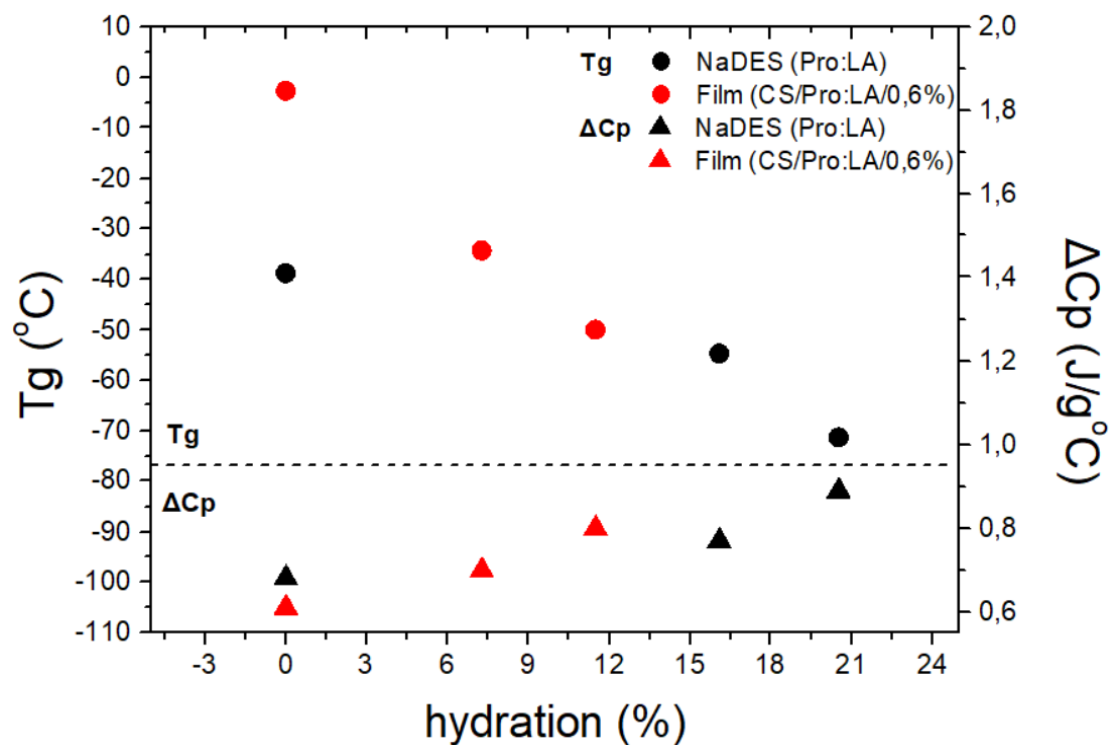
Σχήμα 6.2.7.3: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης σε συστήματα με NaDES (Pro:LA), αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Στις μετρήσεις των δοκιμών με NaDES (Pro:LA), μετά την ήπια αφυδάτωση τους σε P_2O_5 , παρατηρούμε ότι το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) ($h=7,28\%$) εμφανίζει T_g περίπου 20°C υψηλότερα από το διαλύτη (Pro:LA) ($h=16,12\%$). Αυτό το αποτέλεσμα σε συνδυασμό με τις παρατηρήσεις του σχήματος 6.2.7.1, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ποσοστό της υδάτωσης μετατοπίζει το T_g και του διαλύτη και του φιλμ με παρόμοιο τρόπο. Παρ' όλα αυτά λόγω του διαφορετικού ποσοστού της υδάτωσης των δοκιμών το συμπέρασμα αυτό δεν είναι ασφαλές.

6.2.8 Παρατηρήσεις και συμπεράσματα για τα συστήματα με NaDES (Pro:LA)

	Experiment DSC	Details	T _g (°C) from DSC	Απώλεια Μάζας (mg)	Πειραμ Ποσοστό Η ₂ O (%)
NADES_Pro	As received	m _{NADES} = 15,93 mg	-71,53	0	20,53
Pro:LA 80% aq sol (1:2)					
	Evaporation	evaporation as received	-71,48	0	20,53
		evaporation at 50 °C	-69,84	?	?
		evaporation at 90 °C	-63,64	?	?
		evaporation at 150 °C	-38,82	3,27	0
	Dehydration (10 days in P ₂ O ₅)	m _{NADES} = 17,49 mg	-54,77	0	16,12
	Evaporation after Dehydration	evaporation as received	-55,02	0	16,12
		evaporation at 50 °C	-54,45	?	?
		evaporation at 90 °C	-51,2	?	?
		evaporation at 150 °C	-29,95	2,82	0
FILM_06_Pro	As received	m _{FILM} = 8,68 mg	-50,07	0	11,52
0,6% NADES_Pro / 0,2% CS					
	Evaporation	evaporation as received	-49,48	0	11,52
		evaporation at 50 °C	-42,69	?	?
		evaporation at 90 °C	-24,82	?	?
		evaporation at 150 °C	-2,68	1,16	0
FILM_06_Pro	Dehydration (10 days in P ₂ O ₅)	m _{FILM} = 6,49 mg	-34,4	0	>7,28
0,6% NADES_Pro / 0,2% CS					

Πίνακας 6.2.8.1: Συγκριτικά αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων θερμοκρασίας T_g και μάζας στο διαλύτη και στα φιλμ με προλίνη.



Σχήμα 6.2.8.1: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας valόδους μετάβασης T_g και της μεταβολής της ειδικής θερμότητας ΔCp συναρτήσει του ποσοστού της υδάτωσης h, για τα συστήματα με NaDES (Pro:LA).

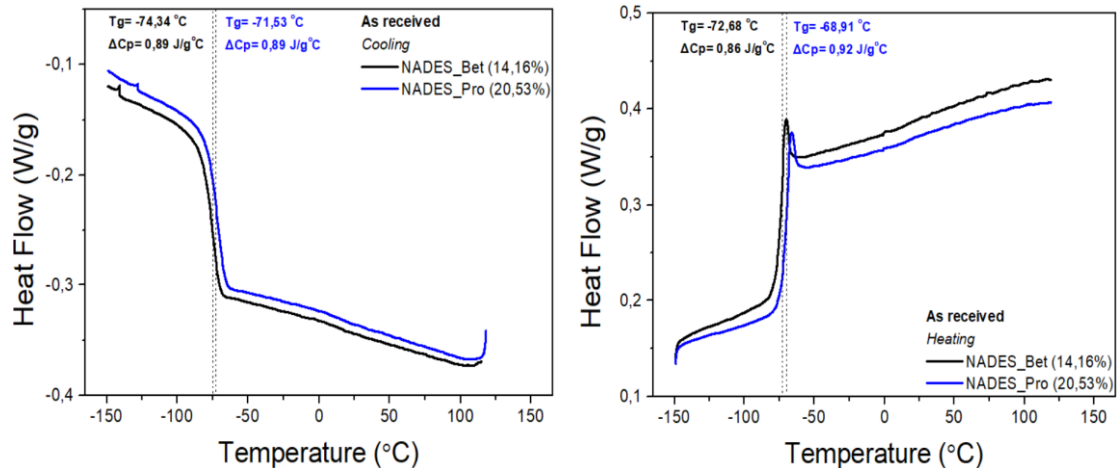
Παρατηρήσεις – Αποτελέσματα

- Ο διαλύτης (Pro:LA), όπως παρασκευάστηκε, περιείχε 20,53% H₂O εμφανίζοντας T_g στους -71,5°C.
- Μετά την αφυδάτωση του σε P₂O₅ για δέκα μέρες ο διαλύτης διατήρησε ένα ποσοστό νερού 16,12% και εμφάνισε T_g στους -55°C με αποτέλεσμα να συμπεραίνουμε ότι στο P₂O₅ έχουμε ήπια αφυδάτωση και δεν απομακρύνεται όλο το νερό, το οποίο μέσα στο διαλύτη μπορεί να είναι και ελεύθερο και δέσιμο. Αυτή η διαφορά στην περιεκτικότητα σε νερό επέφερε μία μετακίνηση του T_g κατά 16,5°C προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης από τον **Πίνακα 6.2.8.1**, από τις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης κατά τα πειράματα της εξάτμισης φαίνεται ότι το ποσοστό του νερού στο διαλύτη μεταβάλλει κάθε φορά σημαντικά το T_g (το ίδιο ισχύει και για το φιλμ).
- Ο dry διαλύτης παρουσιάζει T_g στους -38,8°C και -30°C στα δύο πειράματα σταδιακής αφυδάτωσης που πραγματοποιήθηκαν., δηλαδή αντίστοιχα 33°C και 41,5°C υψηλότερα από το διαλύτη με περιεκτικότητα σε νερό 20,53%. Αυτή η διαφορά ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη θέρμανση στην οριακή θερμοκρασία για το πείραμα μας των 150°C έχουμε μία έντονη εξάτμιση νερού, που έδωσε αυτή τη διαφοροποίηση των πειραματικών τιμών.
- Ο διαλύτης μετά την εξάτμιση του ελεύθερου και δέσιμου νερού, παραμένει πλαστικοποιημένος εμφανίζοντας καθαρό ενδόθερμο βήμα υαλώδους μετάπτωσης με ΔCp ≈ 68 J/g°C.
- Το φιλμ (CS/Bet:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε περιείχε 11,52% νερό εμφανίζοντας T_g στους -50°C. Ήπια αφυδατωμένο σε P₂O₅ και έχοντας περιεκτικότητα σε νερό τουλάχιστον 7,28% εμφάνισε T_g στους -34,4°C, ενώ μετά την εξάτμιση και θεωρώντας το ως dry εμφάνισε T_g στους -3°C με αποτέλεσμα στο υλικό να έχουμε συνολικά μία μετατόπιση του T_g προς υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των 47°C.
- Το φιλμ μετά την εξάτμιση του ελεύθερου και δέσιμου νερού, παραμένει πλαστικοποιημένο εμφανίζοντας καθαρό ενδόθερμο βήμα υαλώδους μετάπτωσης με ΔCp ≈ 60 J/g°C.
- Και στο διαλύτη και στο φιλμ το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και μπορεί να απομακρυνθεί φυσικά.
- Τόσο στους διαλύτες όσο και στο φιλμ η σχέση μεταξύ του ποσοστού της υδάτωσης και της μετατόπισης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν είναι γραμμική.

6.3 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων Βεταΐνης – Προλίνης

6.3.1 NaDES όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$) και αφυδατωμένα σε P_2O_5

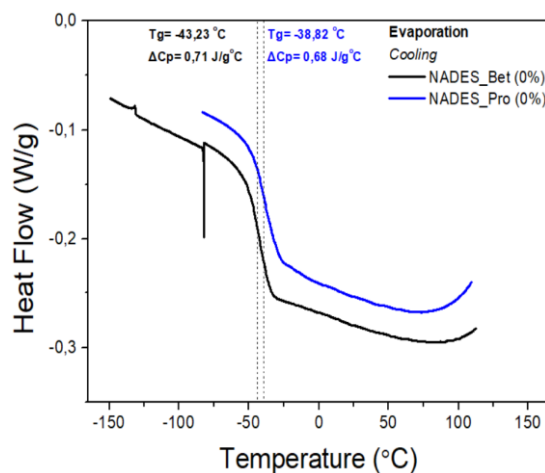
- Όπως παρασκευάστηκαν



Σχήμα 6.3.1.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης των NaDES (Bet:LA) και (Pro:LA), όπως παρασκευάστηκαν.

Παραπάνω συγκρίνονται τα NaDES (Bet:LA) ($h=14,16\%$) και (Pro:LA) ($h=20,53\%$), όπως παρασκευάστηκαν. Παρατηρούμε πως το T_g του διαλύτη (Pro:LA) είναι περίπου 3 °C υψηλότερα, αν και το ποσοστό της υδάτωσης του είναι μεγαλύτερο.

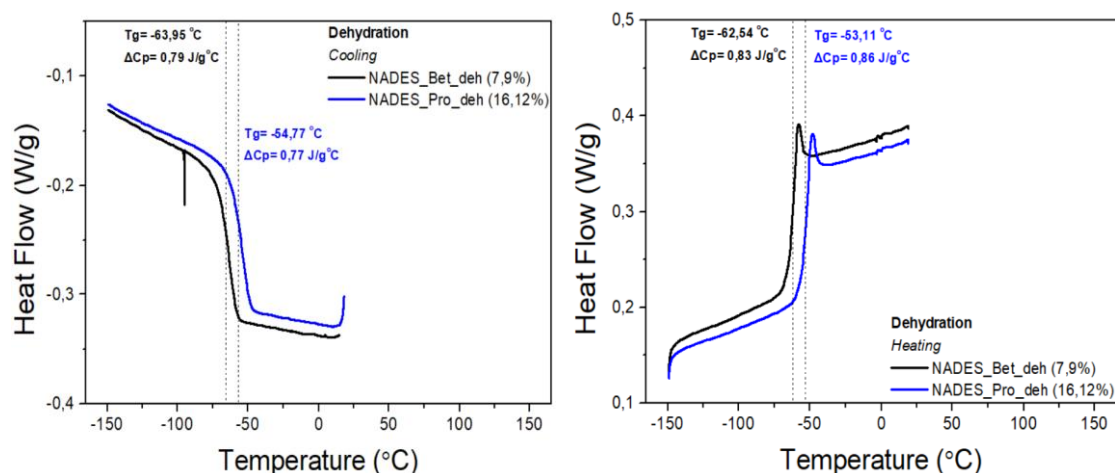
- Τελείως αφυδατωμένοι, $h=0\%$



Σχήμα 6.3.1.2: Θερμογράμματα ψύξης των NaDES (Bet:LA) και (Pro:LA), τελείως αφυδατωμένοι ($h=0\%$).

Παραπάνω συγκρίνονται οι τελείως αφυδατωμένοι διαλύτες (Bet:LA) και (Pro:LA), μετά την εξάτμιση. Παρατηρούμε ότι ο τελείως αφυδατωμένος διαλύτης (Pro:LA) μεταβαίνει στην κατάσταση υάλου σε θερμοκρασία τουλάχιστον 4,5 °C υψηλότερα σε σχέση με τον διαλύτη (Bet:LA). Ενώ και στα δύο υλικά η συνολική μετατόπιση του T_g ήταν περίπου 31 °C.

- Αφυδατωμένοι σε P₂O₅

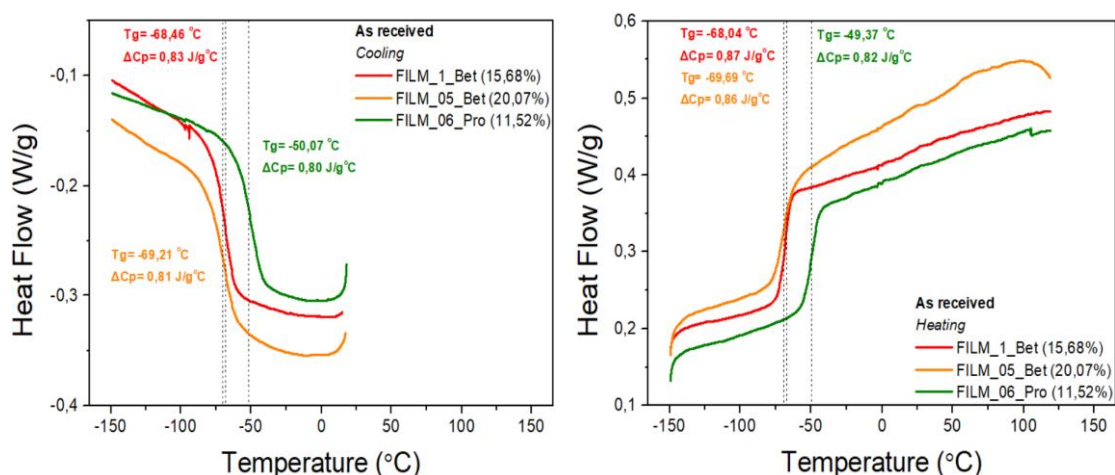


Σχήμα 6.3.1.3: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης των NaDES (Bet:LA) και (Pro:LA), αφυδατωμένοι σε P₂O₅.

Παραπάνω συγκρίνονται τα NaDES (Bet:LA) (h=7,9%) και (Pro:LA) (h=16,12%), μετά την ήπια αφυδάτωση τους σε P₂O₅. Φαίνεται ότι ο διαλύτης (Pro:LA) περιέχει περισσότερο δέσμιο νερό αφού εξακολουθεί να περιέχει 16,12% νερό. Επίσης σε συνδυασμό με το σχήμα 6.3.1.1 φαίνεται ότι η εξάρτηση του T_g με το ποσοστό της υδάτωσης του είναι πιο ισχυρή, αφού χάνοντας 4,41% σε νερό το T_g του μετατοπίστηκε κατά 17°C. Αντίστοιχα ο διαλύτης (Bet:LA) χάνοντας 6,26% σε νερό το T_g του μετατοπίστηκε κατά 10,5°C.

6.3.2 Φιλμ NaDES-CS όπως παρασκευάστηκαν, τελείως αφυδατωμένα (h=0%) και αφυδατωμένα σε P₂O₅

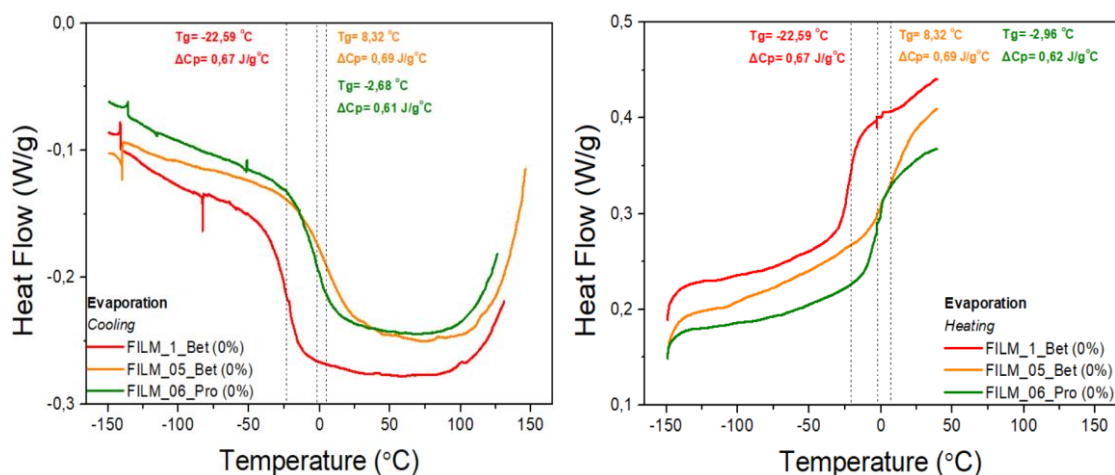
- Όπως παρασκευάστηκαν



Σχήμα 6.3.2.1: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης των φιλμ NaDES-CS, όπως παρασκευάστηκαν.

Παραπάνω συγκρίνονται τα φιλμ (CS/Bet:LA/1%) (h=15,68%), (CS/Bet:LA/0,5%) (h=20,07%) και (CS/Pro:LA/0,6%) (h=11,52%), όπως παρασκευάστηκαν. Παρατηρούμε ότι τα φιλμ με διαλύτη (Bet:LA) εμφανίζουν T_g 18-19°C χαμηλότερα.

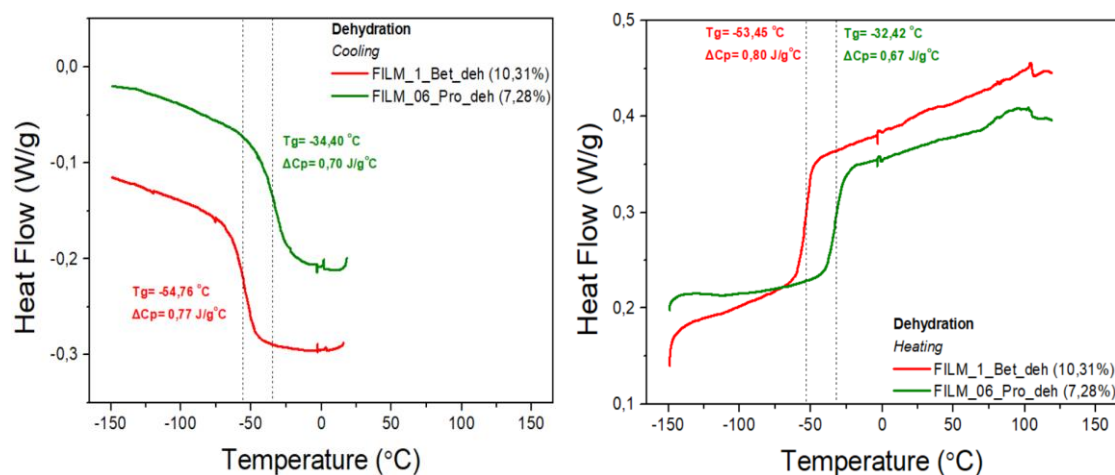
- Τελείως αφυδατωμένα, $h=0\%$



Σχήμα 6.3.2.2: Θερμογράμματα ψύξης των φιλμ NaDES-CS, τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$).

Παραπάνω συγκρίνονται τα φιλμ με NaDES (Bet:LA) και (Pro:LA), μετά την εξάτμιση, δηλαδή όταν είναι τελείως αφυδατωμένα ($h=0\%$). Παρατηρούμε ότι το φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) εμφάνισε T_g περίπου 10°C υψηλότερα από το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%). Φαίνεται ξεκάθαρα ότι απουσία νερού ο διαλύτης είναι αυτός που δρα σαν πλαστικοποιητής και πως η ποσότητα σε διαλύτη που περιέχει το φιλμ είναι αυτή που καθορίζει το T_g , περίπου με τον ίδιο τρόπο και για τους δύο διαλύτες. Αν είχαμε τα φιλμ με τους διαφορετικούς διαλύτες στις ίδιες συγκεντρώσεις θα μπορούσαμε να εξάγουμε πιο ακριβή συμπεράσματα. Επίσης, σε συνδυασμό με το σχήμα 6.3.2.1, από τη συμπεριφορά του φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) συμπεραίνουμε ότι όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των φιλμ σε νερό, το νερό είναι κυρίως αυτό που μετατοπίζει την θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης του υλικού και σε μικρότερο βαθμό η ποσότητα του διαλύτη.

- Αφυδατωμένα σε P_2O_5

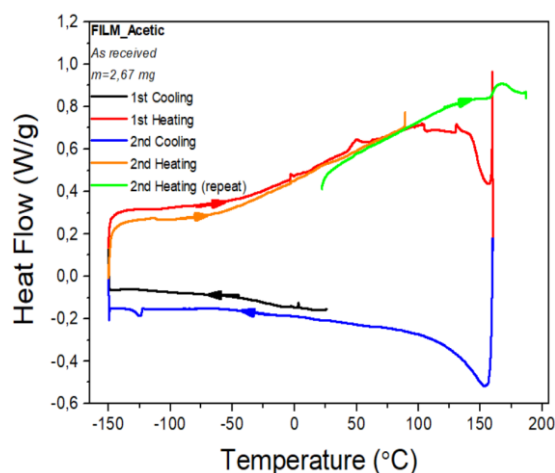


Σχήμα 6.3.2.3: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης των φιλμ NaDES-CS, αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Παραπάνω συγκρίνονται τα φιλμ (CS/Bet:LA/1%) ($h=10,13\%$), και (CS/Pro:LA/0,6%) ($h=7,28\%$), μετά την ήπια αφυδάτωση τους σε P_2O_5 . Παρατηρούμε ότι μετά την απομάκρυνση του ελεύθερου νερού από τα φιλμ, το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) συνεχίζει

να έχει T_g περίπου 20°C χαμηλότερα από το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%). Παρατηρώντας ότι συνολικά και στις τρεις διαφορετικές καταστάσεις η διαφορά του T_g τους είναι περίπου 20°C , συμπεραίνουμε ότι η υδάτωση (αν και διαφέρει ποσοστωτικά στα δύο φιλμ) μετατοπίζει το T_g τους με παρόμοιο τρόπο.

6.4 Φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES όπως παρασκευάστηκε



Σχήμα 6.4.1: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES, όπως παρασκευάστηκε.

Παραπάνω έχουμε το φιλμ χιτοζάνης το οποίο δεν περιέχει NaDES αλλά παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας οξικό οξύ σαν μέσο διάλυσης αυτής. Δεν παρατηρείται στο θερμόγραμμα ξεκάθαρο βήμα υαλώδους μετάβασης για το φιλμ αυτό όπως συμβαίνει για τα φιλμ χιτοζάνης με NaDES, ίσως να υπάρχει μία ένδειξη σκαλοπατιού στους -28°C . Αυτό όμως δεν επιβεβαιώθηκε ούτε στις αναλύσεις των σύνθετων φιλμ (NaDES-CS), ούτε από τις διηλεκτρικές αναλύσεις που ακολούθησαν. Κατά τη θέρμανση πάνω από τους 25°C παρατηρείται εκτεταμένη κορυφή που σχετίζεται πιθανότατα με το ενδόθερμο φαινόμενο της απελευθέρωσης οξικού οξέος (σημείο τήξης $16,5^\circ\text{C}$, σημείο βρασμού $118,1^\circ\text{C}$) από το πολυμερικό δίκτυο της χιτοζάνης και ίσως εξάτμιση νερού το οποίο δεν γνωρίζουμε αν και σε τι ποσότητα περιέχεται στο φιλμ. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα συμφωνούν με τη βιβλιογραφία όπου υπάρχουν αναφορές για αντίστοιχα φιλμ, όπου κατά τη θέρμανση τους πάνω από τους 80°C παρατηρήθηκε απελευθέρωση οξικού οξέος.[32] Επίσης το καμίδιο μετά τη μέτρηση είχε φουσκώσει γεγονός που επιβεβαιώνει τα παραπάνω.

Κεφάλαιο 7^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ (DRS)

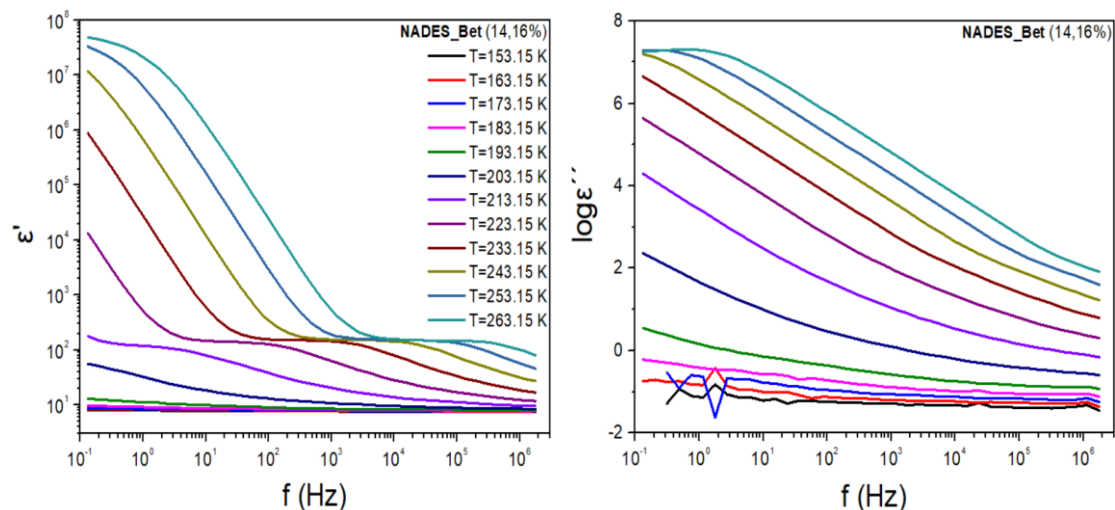
7.1 Γενική εικόνα διηλεκτρικών μετρήσεων NaDES και φιλμ NaDES-CS

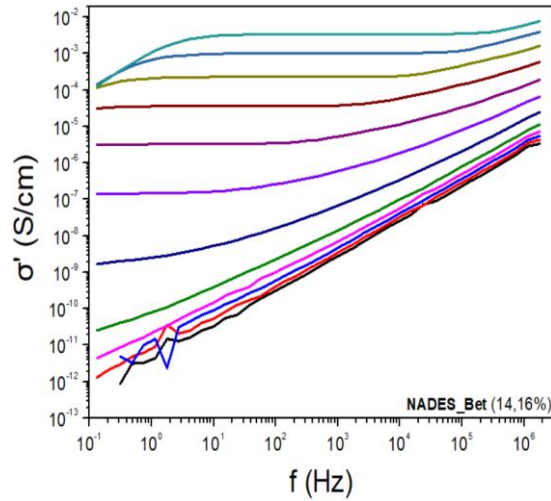
Στο δεύτερο κομμάτι των πειραμάτων, πήραμε διηλεκτρικές μετρήσεις στα παραπάνω δοκίμια. Ακολουθούν κάποιες ενδεικτικές πρωτογενείς μετρήσεις των μεγεθών που υπολογίστηκαν. Στους διαλύτες όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένους σε P₂O₅ πήραμε μετρήσεις στις συχνότητες 10⁻¹-10⁶ Hz και σε θερμοκρασίες από -10°C έως -120°C με βήμα 10 °C. Στα φιλμ όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P₂O₅ πήραμε μετρήσεις στις συχνότητες 10⁻¹-10⁶Hz και σε θερμοκρασίες από 20°C έως -110°C με βήμα 10°C

Τα εκτιμώμενα ποσοστά της υδάτωσης (h) των δοκιμίων για τα οποία πήραμε διηλεκτρικές μετρήσεις είναι υπολογισμένα όπως υπολογίστηκαν από το DSC. Δηλαδή ως ξηρό δοκίμιο (h=0%) θεωρήθηκε εκείνο που αφυδατώθηκε εντός ανοιχτού καυιδίου DSC (καυιδίου με οπές) μετά τη θέρμανση έως τους 150 °C. Με βάση αυτή τη μάζα, ως τελείως αφυδατωμένου υλικού (m_{dry}) υπολογίστηκαν οι υπόλοιπες υδατώσεις (h) των υλικών. Επομένως τα ποσοστά της υδάτωσης των δοκιμίων των διηλεκτρικών μετρήσεων είναι τα ίδια με τα ποσοστά της υδάτωσης των αντίστοιχων δοκιμίων των μετρήσεων της θερμοδομετρίας, καθώς προέκυψαν από τα ίδια αντίστοιχα υλικά τα οποία διατηρούσαμε σε συγκεκριμένες συνθήκες.

Ακολουθούν στοιχειώδεις γραφικές με τον τρόπο μέτρησης των δοκιμίων.

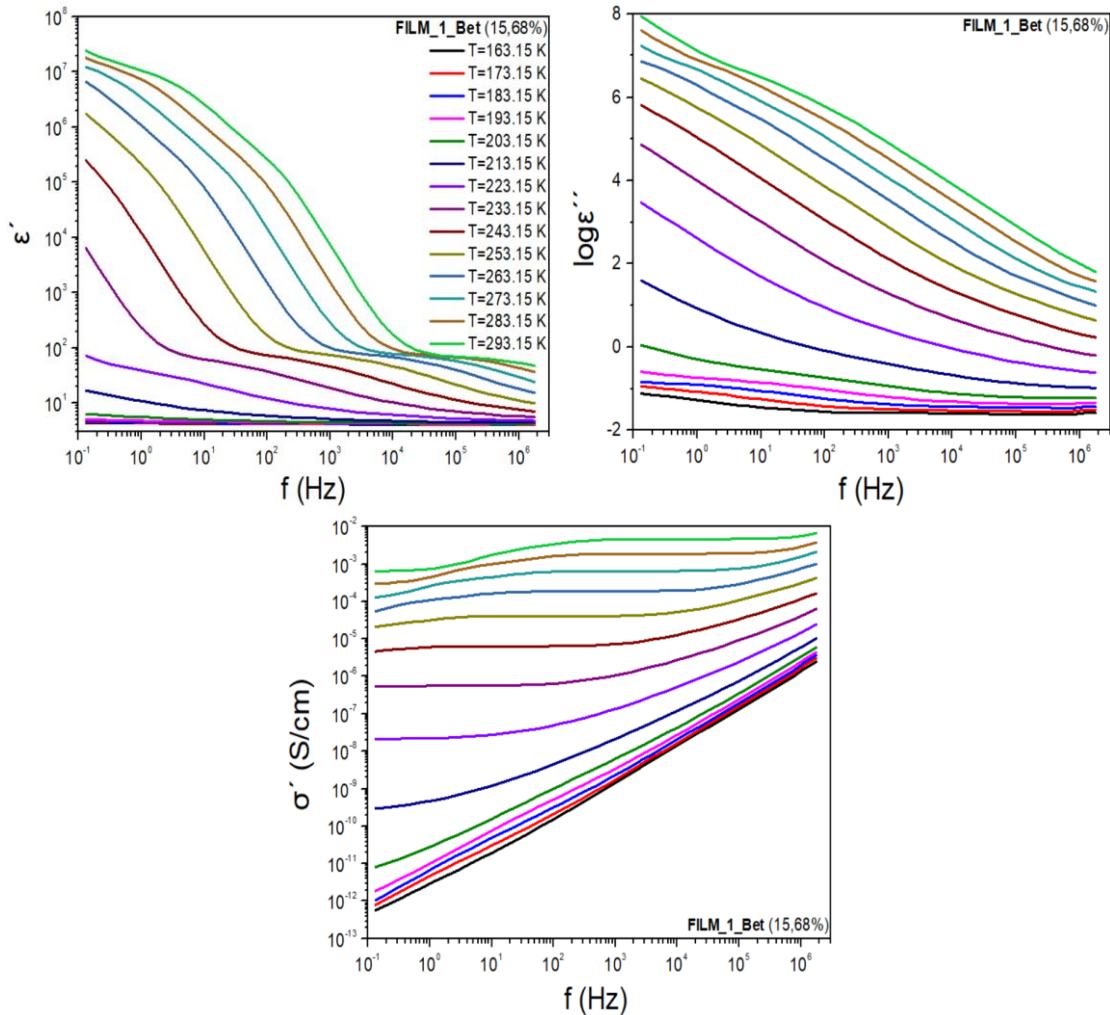
Γραφικές παραστάσεις του ε'(f), logε''(f), σ'(f) για θερμοκρασίες T(-10°C έως -120°C) για το NaDES (Bet:LA)





Σχήμα 7.1.1: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασίες $T(-10^{\circ}\text{C}$ έως -120°C) για το NaDES (Bet:LA) ($h=14,16\%$).

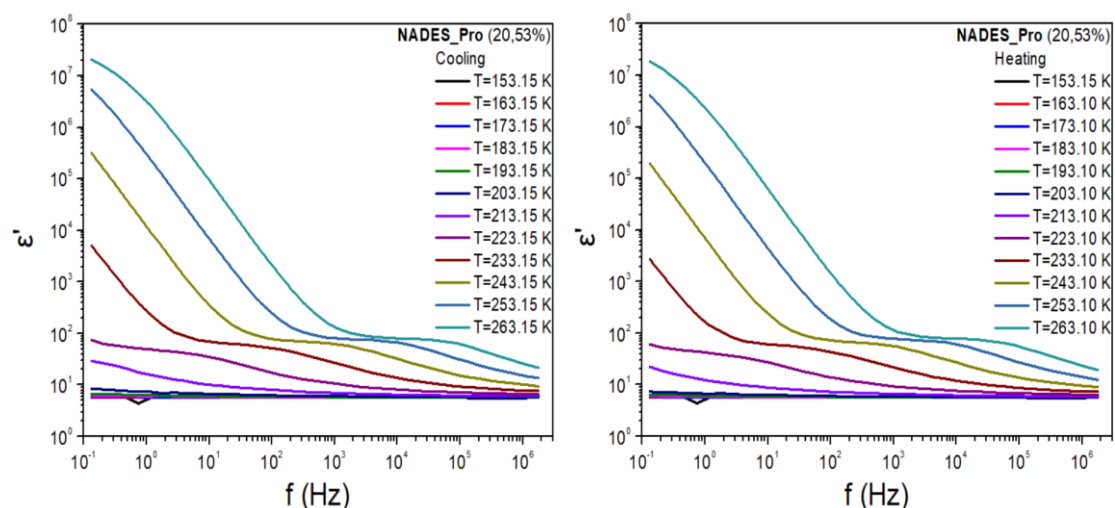
Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασίες $T(20^{\circ}\text{C}$ έως -110°C) για το φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%)



Σχήμα 7.1.2: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασίες $T(20^{\circ}\text{C}$ έως -110°C) για το φιλμ NaDES-CS (CS/Bet:LA/1%) ($h=15,68\%$).

Γραφικές παραστάσεις της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας $\epsilon'(f)$ για την ίδια μέτρηση κατά το Cooling και κατά το Heating σε NaDES (Pro:LA)

Αξίζει να σημειωθεί πως οι μετρήσεις έγιναν με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας (Cooling) και στη συνέχεια με αύξηση αυτής (Heating). Παρακάτω βλέπουμε πως και οι δύο διαδικασίες έδωσαν το ίδιο αποτέλεσμα, άρα θα ασχοληθούμε μόνο με το Cooling.



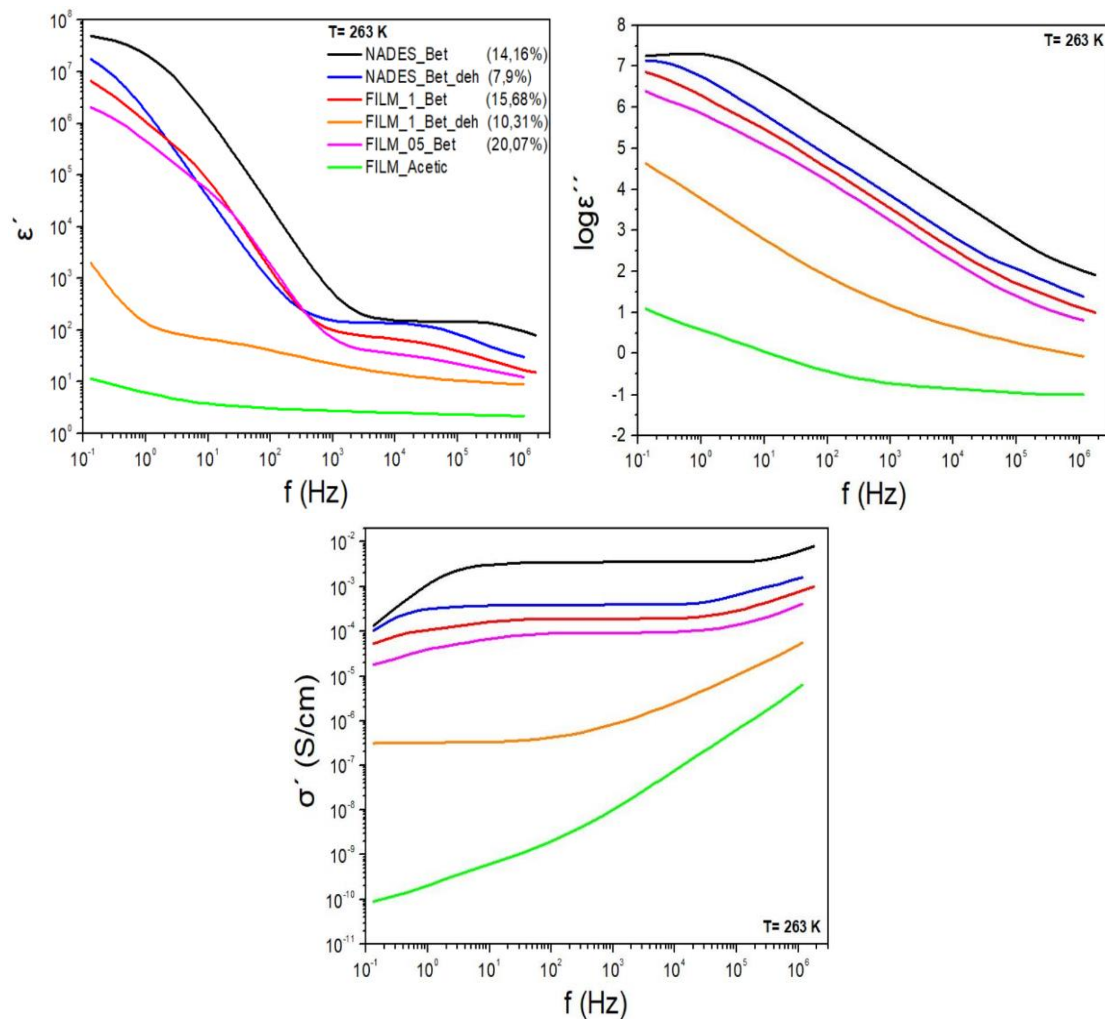
Σχήμα 7.1.3: Γραφικές παραστάσεις της διηλεκτρικής επιτρεπτότητας $\epsilon'(f)$ για την ίδια μέτρηση κατά το Cooling και κατά το Heating σε NaDES (Pro:LA) ($h=20,53\%$).

Οι μετρήσεις που πήραμε ήταν σε ένα πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και όπως παρατηρούμε παραπάνω στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κάτω από το T_g) δεν παρατηρούνται διηλεκτρικοί μηχανισμοί. Γι' αυτό, παρακάτω θα αναλύσουμε τις διηλεκτρικές σταθερές των δοκιμών στις μέγιστες θερμοκρασίες.

7.2 Συστήματα με NaDES (Bet:LA)

Samples	T_g from DSC (°C)	h (%)
NADES_Bet	-74,8	14,16
NADES_Bet_deh	-64,0	7,9
FILM_1_Bet	-68,5	15,68
FILM_05_Bet	-69,2	20,07
FILM_1_Bet_deh	-54,8	10,31

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασία $T= 263\text{K}$ για όλα τα συστήματα με NaDES (Bet:LA)

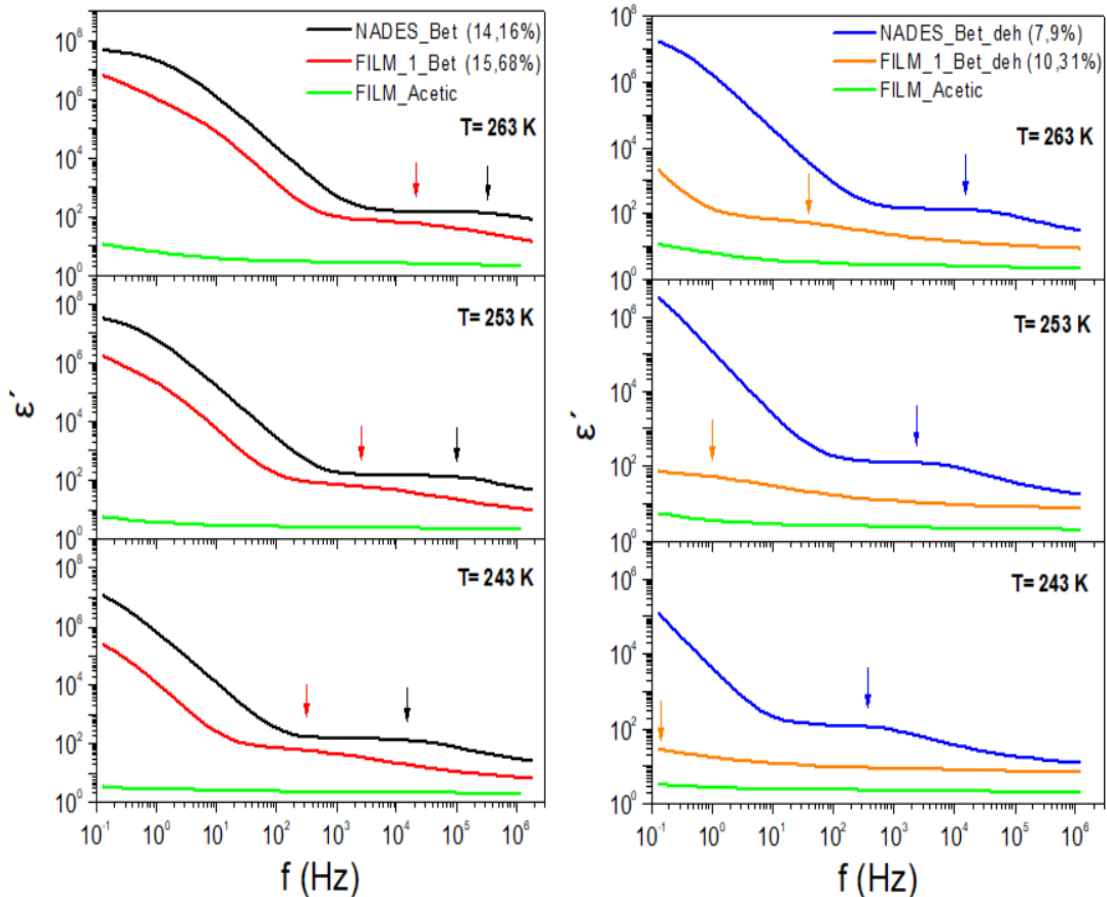


Σχήμα 7.2.1: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασία $T= 263\text{K}$ για όλα τα συστήματα με NaDES (Bet:LA), καθώς και του φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES.

Από την γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon'(f)$ παρατηρούμε ότι τα NaDES και τα φιλμ NaDES-CS έχουν παρόμοια συμπεριφορά και εμφανίζουν κάποιο διηλεκτρικό μηχανισμό σε μεγάλες συχνότητες ενώ σε μικρές συχνότητες έχουμε μεγάλη αύξηση της τιμής του ϵ' . Ωστόσο παρατηρούμε πως το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Bet:LA/1%) ακολουθεί λίγο διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα ενυδατωμένα φιλμ και τους διαλύτες, δηλαδή εμφανίζει το διηλεκτρικό μηχανισμό σε χαμηλότερες συχνότητες και η τιμή του ϵ' στις χαμηλές συχνότητες, που σχετίζεται με το κατά πόσο ακολουθούν τα δίπολα το πεδίο, είναι 3-4 τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Αυτή η διαφορά φαίνεται να οφείλεται στο νερό. Σε συνδιασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμοδομετρίας που προηγήθηκαν και την ανάλυση που ακολουθεί προκύπτει ότι αυτός ο μηχανισμός είναι ο α -μηχανισμός που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση των υλικών. Τα ενυδατωμένα φιλμ με διαλύτη (Bet:LA) και οι διαλύτες εμφανίζουν υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχέση με το αφυδατωμένο φιλμ. Αυτό είναι λογικό καθώς το νερό είναι αγωγίμο. Το σκέτο φιλμ έχει πολύ μικρή αγωγιμότητα, άρα η χιτοζάνη δε δείχνει να επηρεάζει την αγωγιμότητα και τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς των δειγμάτων. Αυτό θα μελετηθεί

αναλυτικότερα παρακάτω. Με τις γραφικές $\log e''$ συναρτήσεις της συχνότητας, δε θα ασχοληθούμε, αφού δεν εντοπίζονται ξεκάθαρα οι κορυφές των διηλεκτρικών μηχανισμών. Αξίζει να σημειωθεί πως τα φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) και (CS/Bet:LA/1%) έχουν παρόμοια συμπεριφορά και γι' αυτό θα εξετάσουμε αναλυτικά μόνο το φιλμ (CS/Bet:LA/1%).

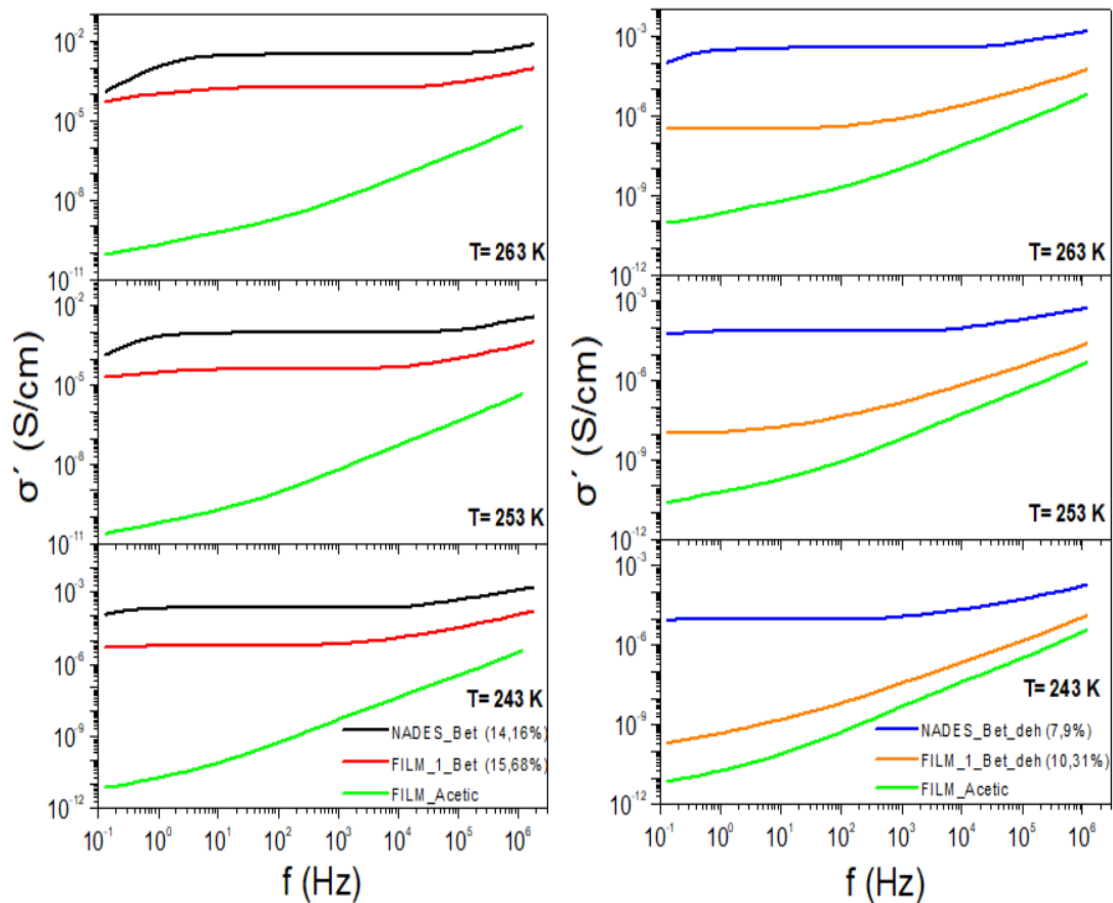
Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Bet:LA), φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5



Σχήμα 7.2.2: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Bet:LA), φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Παραπάνω βλέπουμε το διαλύτη (Bet:LA), το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) και το σκέτο φιλμ συγκριτικά. Αριστερά έχουμε τα παραπάνω δοκίμια με νερό και δεξιά τα ίδια αφυδατωμένα. Στα ενυδατωμένα δοκίμια βλέπουμε πως οι κορυφές του διηλεκτρικού μηχανισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουν μετατοπιστεί προς τα δεξιά, δηλαδή προς μεγαλύτερες συχνότητες, αντίστοιχα κινούνται και στα αφυδατωμένα. Ωστόσο, βλέπουμε πως στα αφυδατωμένα δείγματα οι κορυφές εμφανίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες. Αυτό οφείλεται στη μείωση του ποσοστού της υδάτωσης. Επιπλέον, ο μηχανισμός του διαλύτη εμφανίζεται σε όλα τα φιλμ αλλά σε χαμηλότερες συχνότητες. Η χιτοζάνη δείχνει να μην επηρεάζει τη συμπεριφορά των φιλμ, λογικό αφού έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

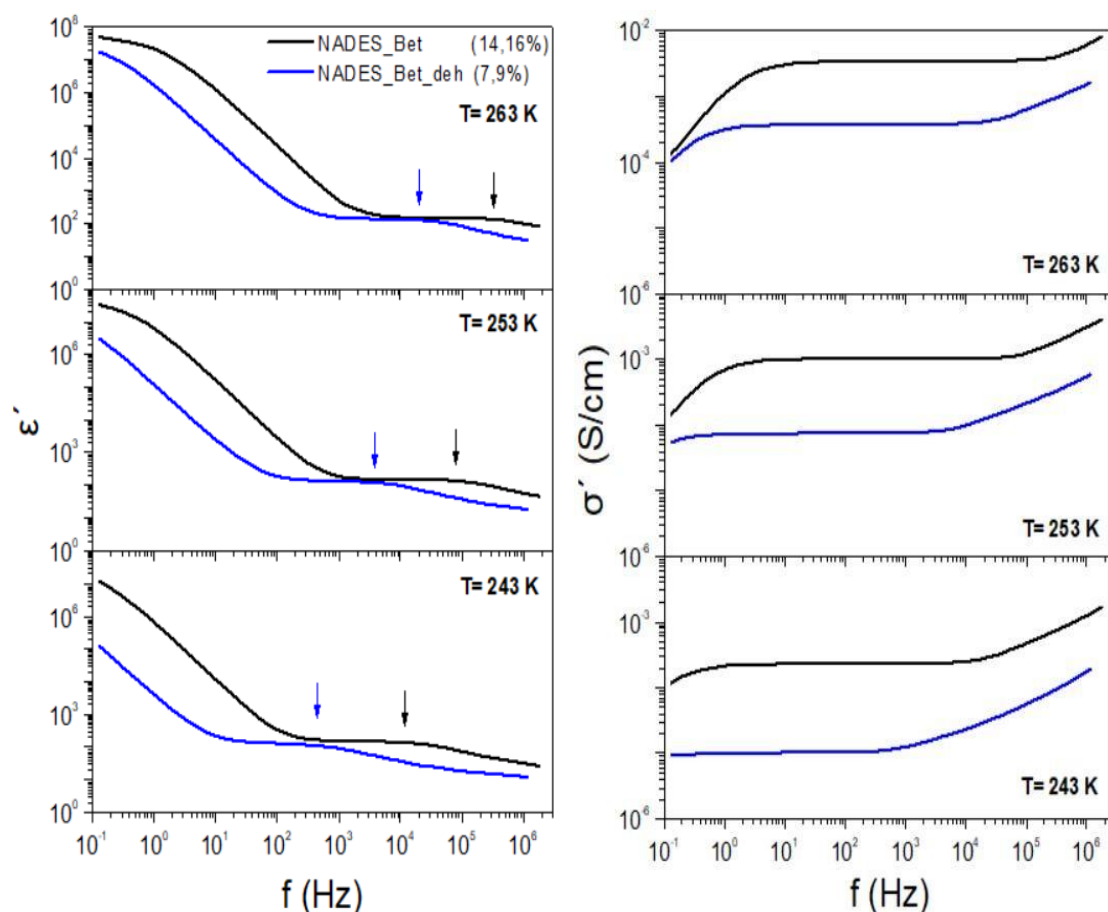
Γραφικές παραστάσεις του $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Bet:LA), φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5



Σχήμα 7.2.3: Γραφικές παραστάσεις του $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Bet:LA), φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Στο **σχήμα 7.2.3** βλέπουμε την αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας βλέπουμε πως η αγωγιμότητα αυξάνεται. Η αγωγιμότητα του σκέτου φιλμ είναι πολύ χαμηλή και αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο. Ενώ εκείνη του διαλύτη και του φιλμ με διαλύτη εμφανίζουν ένα πλατό της σ_{dc} . Επιπλέον, το αφυδατωμένο φιλμ με διαλύτη (πορτοκαλί) παρουσιάζει την μικρότερη αγωγιμότητα και στη θερμοκρασία 243K δεν εμφανίζει πλατο στις χαμηλές συχνότητες, ενώ φαίνεται να ακολουθεί την πορεία του σκέτου φιλμ. Όμως, αυτό δεν οφείλεται στη χιτοζάνη αλλά στη μειωμένη περιεκτικότητα του σε νερό και στο υψηλότερο T_g σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.

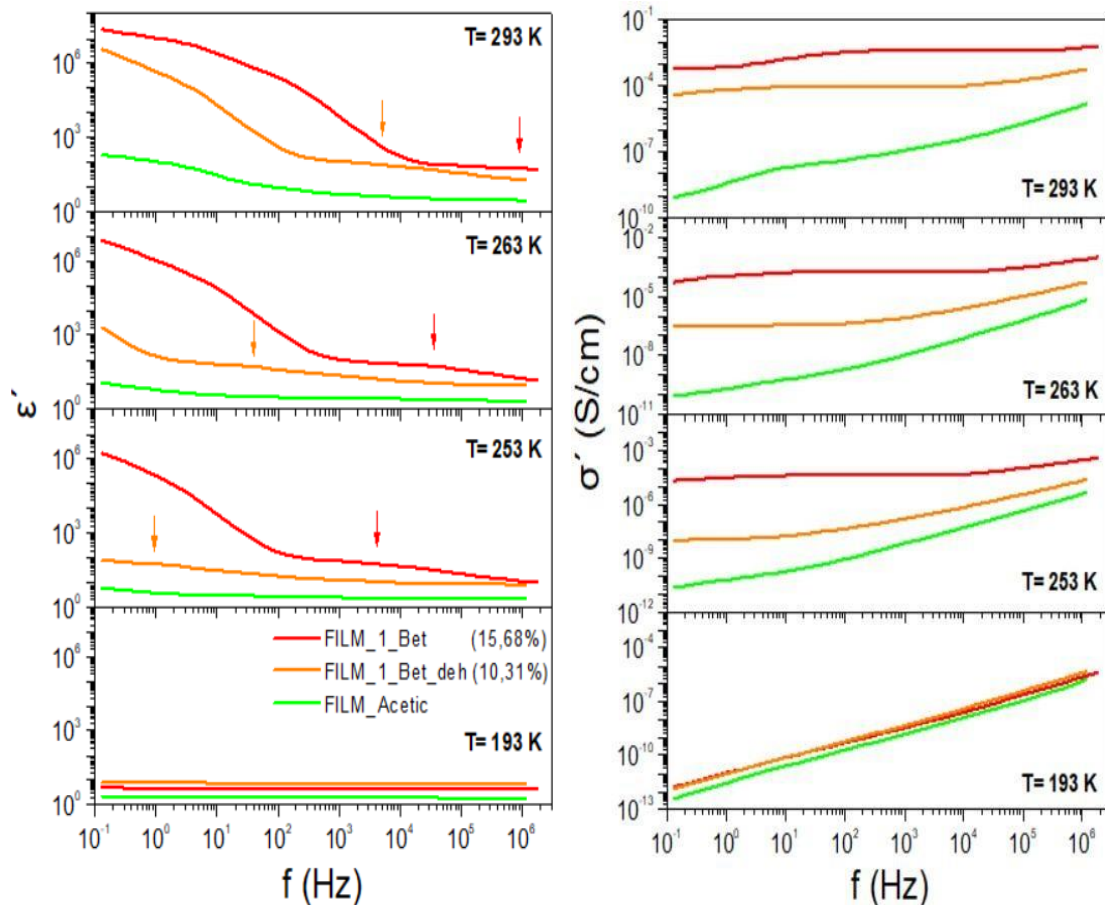
Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263\text{K}$ για NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P_2O_5



Σχήμα 7.2.4: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263\text{K}$ για NaDES (Bet:LA) όπως παρασκευάστηκε ($h=14,16\%$) και αφυδατωμένο σε P_2O_5 ($h=7,9\%$).

Παραπάνω έχουμε τη σύγκριση αφυδατωμένου και μη NaDES (Bet:LA). Στην αριστερή γραφική βλέπουμε τον α -μηχανισμό του διαλύτη και στα δύο δείγματα. Η κορυφή της καμπύλης $\epsilon'(f)$ μετατοπίζεται προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο δοκίμια. Ωστόσο ο α -μηχανισμός του αφυδατωμένου διαλύτη εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες και αυτό είναι λογικό καθώς εμφανίζει T_g 10°C υψηλότερα όπως μετρήθηκε από το DSC. Στη δεξιά γραφική βλέπουμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται και στα δύο δοκίμια, ενώ ο αφυδατωμένος διαλύτης εμφανίζει μικρότερη αγωγιμότητα. Τα προηγούμενα είναι αναμενόμενα καθώς το ενυδατωμένο δείγμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό και χαμηλότερο T_g . Γι αυτές τις μεγάλες θερμοκρασίες στις οποίες οι διαλύτες μας είναι στην υγρή τους φάση, παρατηρείται πλατό στην αγωγιμότητα, δηλαδή η αγωγιμότητα γίνεται ανεξάρτητη από το ηλεκτρικό πεδίο και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Γενικά οι διαλύτες έχουν μεγάλες τιμές αγωγιμότητας της τάξης των 10^{-3} S/cm για $T= 263\text{K}$.

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P_2O_5



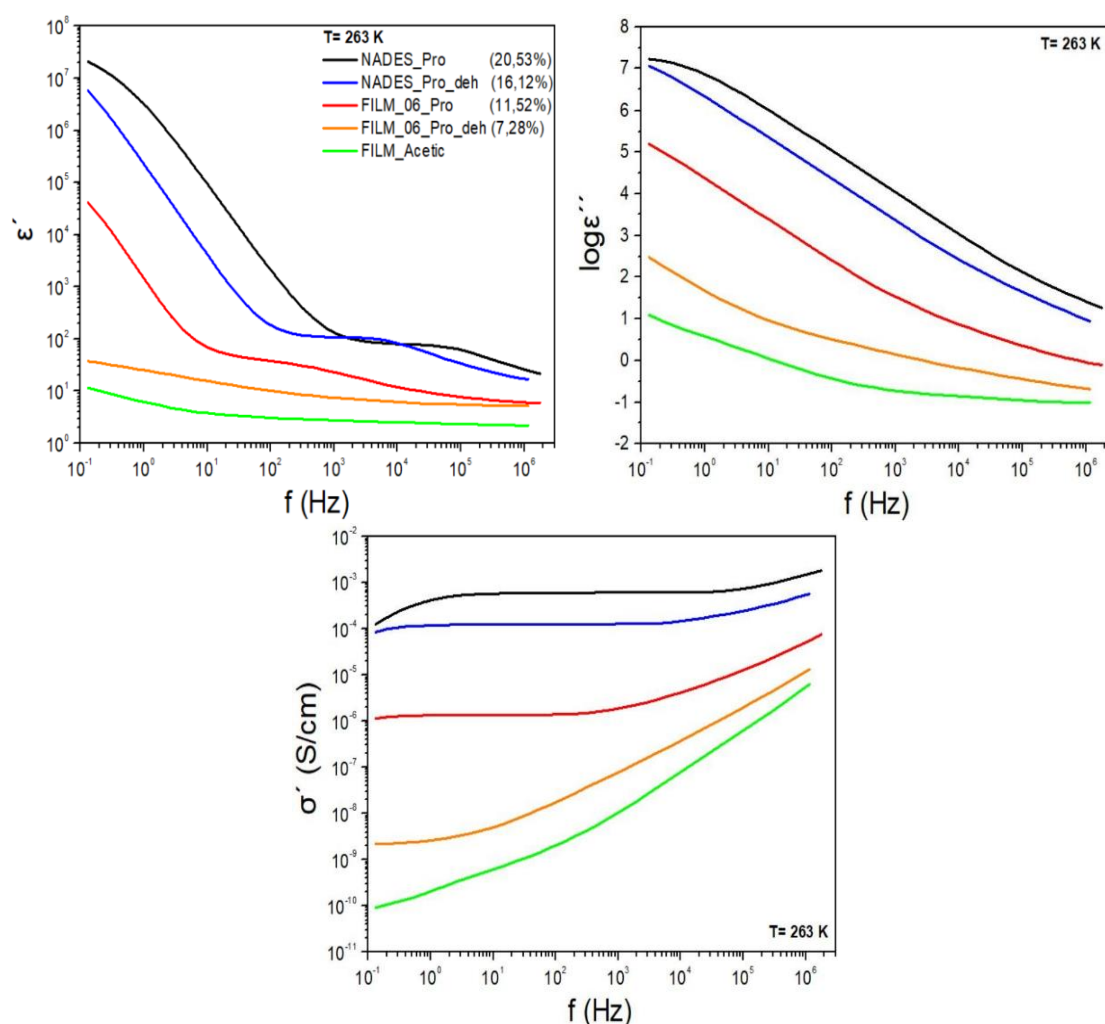
Σχήμα 7.2.5: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Bet:LA/1%) όπως παρασκευάστηκε ($h=15,68\%$) και αφυδατωμένο σε P_2O_5 ($h=10,31\%$).

Στο **σχήμα 7.2.5** βλέπουμε τα φιλμ (CS/Bet:LA/1%) (ενυδατωμένο και αφυδατωμένο) και το σκέτο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (193K) εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, είμαστε σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από τα T_g των υλικών και γι' αυτό είναι όλα παγωμένα, δηλαδή τα υλικά δεν εμφανίζουν τους μηχανισμούς τους και έχουν γραμμική συμπεριφορά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε αρχική απομάκρυνση του ενυδατωμένου φιλμ και ακολουθεί το αφυδατωμένο. Το τελευταίο εμφανίζει μέγιστα σε χαμηλότερες συχνότητες και με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές μετατοπίζονται προς τα δεξιά. Ο α -μηχανισμός του διαλύτη που εμφανίζεται στο **σχήμα 7.2.4** είναι εμφανής και στα φιλμ. Στη γραφική δεξιά παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται και για τα δύο φιλμ, ενώ το αφυδατωμένο φιλμ εμφανίζει μικρότερη αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα του σκέτου φιλμ είναι πολύ χαμηλή και αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τη συχνότητα. Γενικά δείχνει να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αύξηση της θερμοκρασίας.

7.3 Συστήματα με NaDES (Pro:LA)

Samples	T _g from DSC (°C)	h (%)
NADES_Pro	-71,5	20,53
NADES_Pro_deh	-54,8	16,12
FILM_06_Pro	-50,1	11,52
FILM_06_Pro_deh	-34,4	7,28

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασία T= 263K για όλα τα συστήματα με NaDES (Pro:LA)

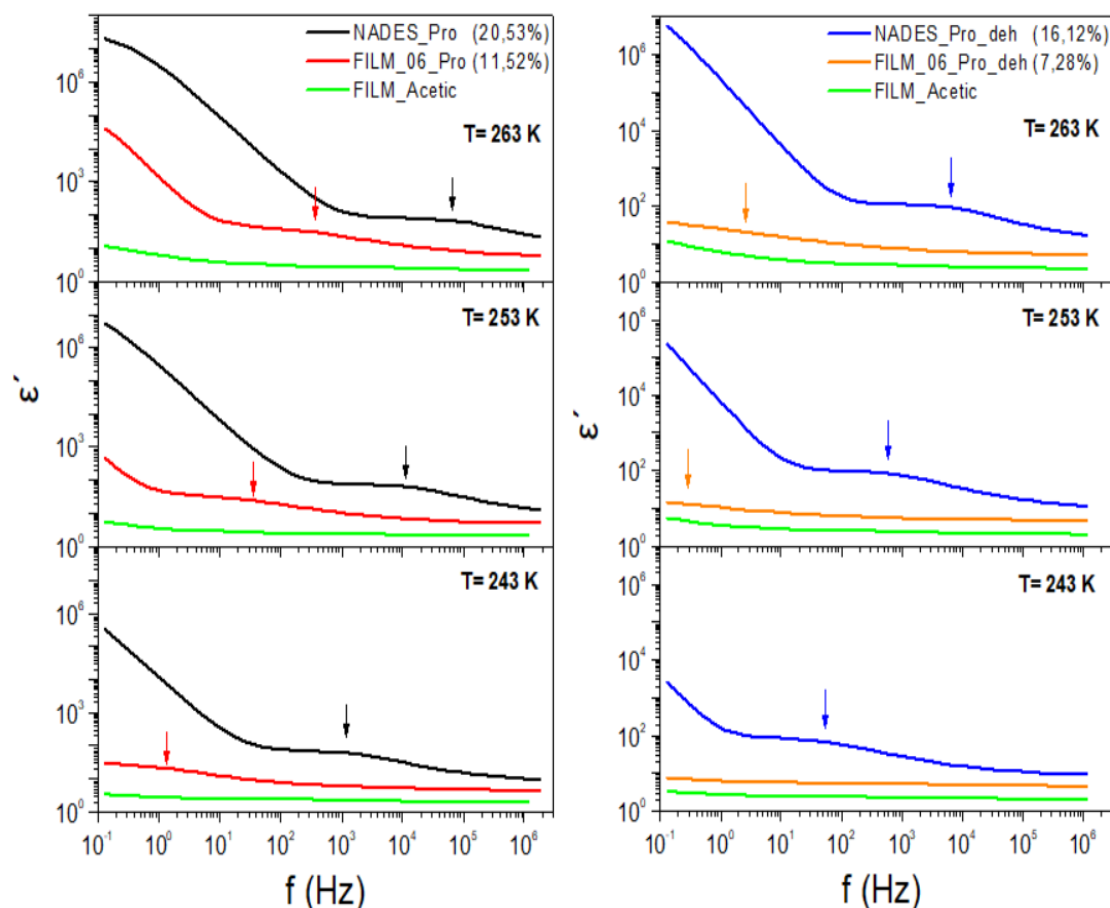


Σχήμα 7.3.1: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\log \epsilon''(f)$, $\sigma'(f)$ για θερμοκρασία T= 263K για όλα τα συστήματα με NaDES (Pro:LA), καθώς και του φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES.

Από την γραφική παράσταση του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon'(f)$ παρατηρούμε ότι οι διαλύτες και τα φιλμ με διαλύτη έχουν παρόμοια συμπεριφορά και εμφανίζουν κάποιο διηλεκτρικό μηχανισμό σε μεγάλες συχνότητες ενώ σε μικρές συχνότητες έχουμε μεγάλη αύξηση της τιμής του ϵ' . Ωστόσο παρατηρούμε πως το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) ακολουθεί λίγο διαφορετική συμπεριφορά σε

σχέση με το ενυδατωμένο φιλμ και τους διαλύτες, δηλαδή εμφανίζει το διηλεκτρικό μηχανισμό σε χαμηλότερες συχνότητες και η τιμή του ϵ' στις χαμηλές συχνότητες, που σχετίζεται με το κατά πόσο ακολουθούν τα δίπολα το πεδίο, είναι 3-5 τάξεις μεγέθους μικρότερη σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Αυτή η διαφορά φαίνεται να οφείλεται στο νερό. Σε συνδιασμό με τα πειραματικά αποτελέσματα της θερμοδομετρίας που προηγήθηκαν και την ανάλυση που ακολουθεί προκύπτει ότι αυτός ο μηχανισμός είναι ο α -μηχανισμός που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση των υλικών. Το ενυδατωμένο φιλμ με διαλύτη και οι διαλύτες εμφανίζουν υψηλότερη αγωγιμότητα σε σχέση με το αφυδατωμένο φιλμ. Αυτό είναι λογικό καθώς το νερό είναι αγωγίμο. Το σκέτο φιλμ έχει πολύ μικρή αγωγιμότητα, άρα η χιτοζάνη δε δείχνει να επηρεάζει την αγωγιμότητα και τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς των φιλμ. Αυτό θα μελετηθεί αναλυτικότερα παρακάτω. Με τις γραφικές $\log \epsilon''$ συναρτήσε της συχνότητας, δε θα ασχοληθούμε, αφού δεν εντοπίζονται ξεκάθαρα οι κορυφές των διηλεκτρικών μηχανισμών.

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για $T=243,253,263K$ για NaDES (Pro:LA), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5

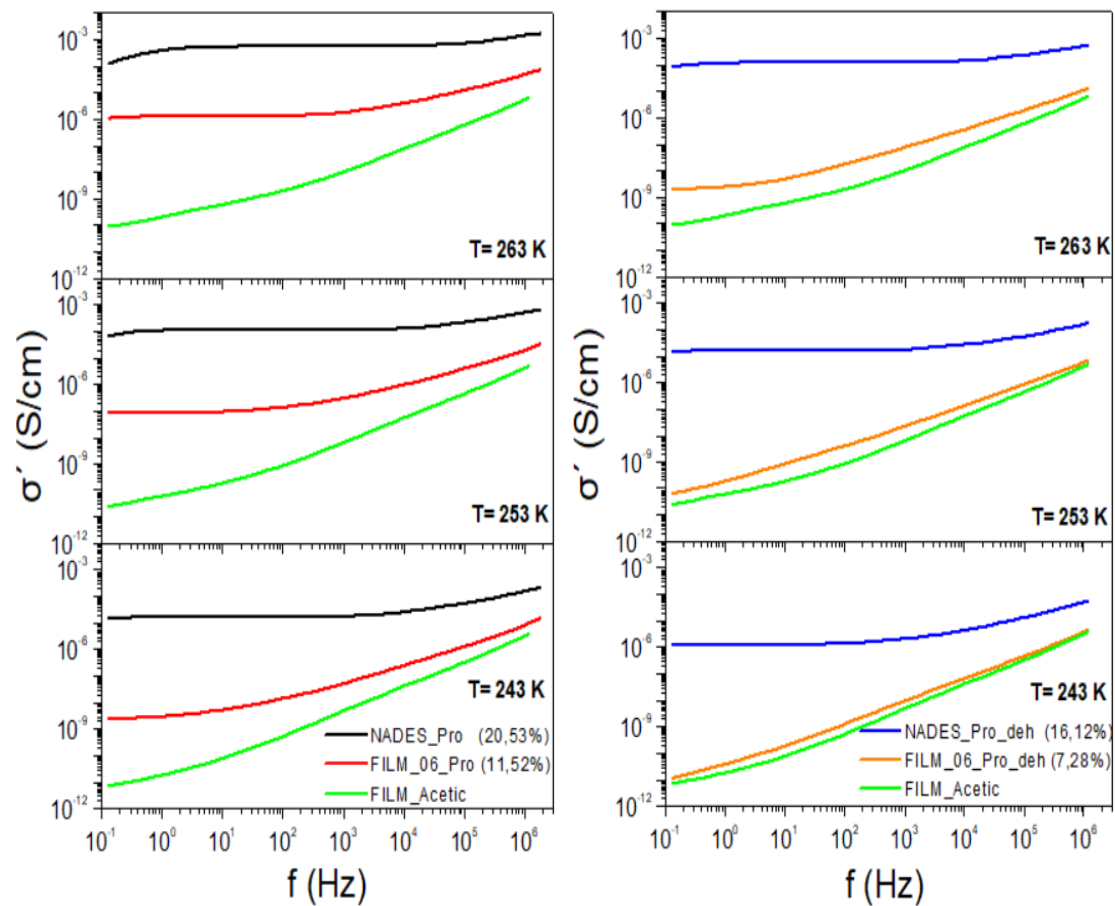


Σχήμα 7.3.2: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για $T=243,253,263K$ για NaDES (Pro:LA), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Στο **σχήμα 7.3.2** βλέπουμε το διαλύτη (Pro:LA), το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) και το σκέτο φιλμ συγκριτικά. Αριστερά έχουμε τα παραπάνω δοκίμια με νερό και δεξιά τα ίδια αφυδατωμένα. Στα ενυδατωμένα δοκίμια βλέπουμε πως οι κορυφές του διηλεκτρικού μηχανισμού με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουν μετατοπιστεί προς

τα δεξιά, δηλαδή προς μεγαλύτερες συχνότητες, αντίστοιχα κινούνται και στα αφυδατωμένα. Ωστόσο, βλέπουμε πως στα αφυδατωμένα δείγματα οι κορυφές εμφανίζονται σε χαμηλότερες συχνότητες. Αυτό οφείλεται στη μείωση του ποσοστού της υδάτωσης. Επιπλέον, ο μηχανισμός του διαλύτη εμφανίζεται και στο φιλμ αλλά σε χαμηλότερες συχνότητες. Η χιτοζάνη δείχνει να μην επηρεάζει τη συμπεριφορά των φιλμ, λογικό αφού έχει πολύ υψηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

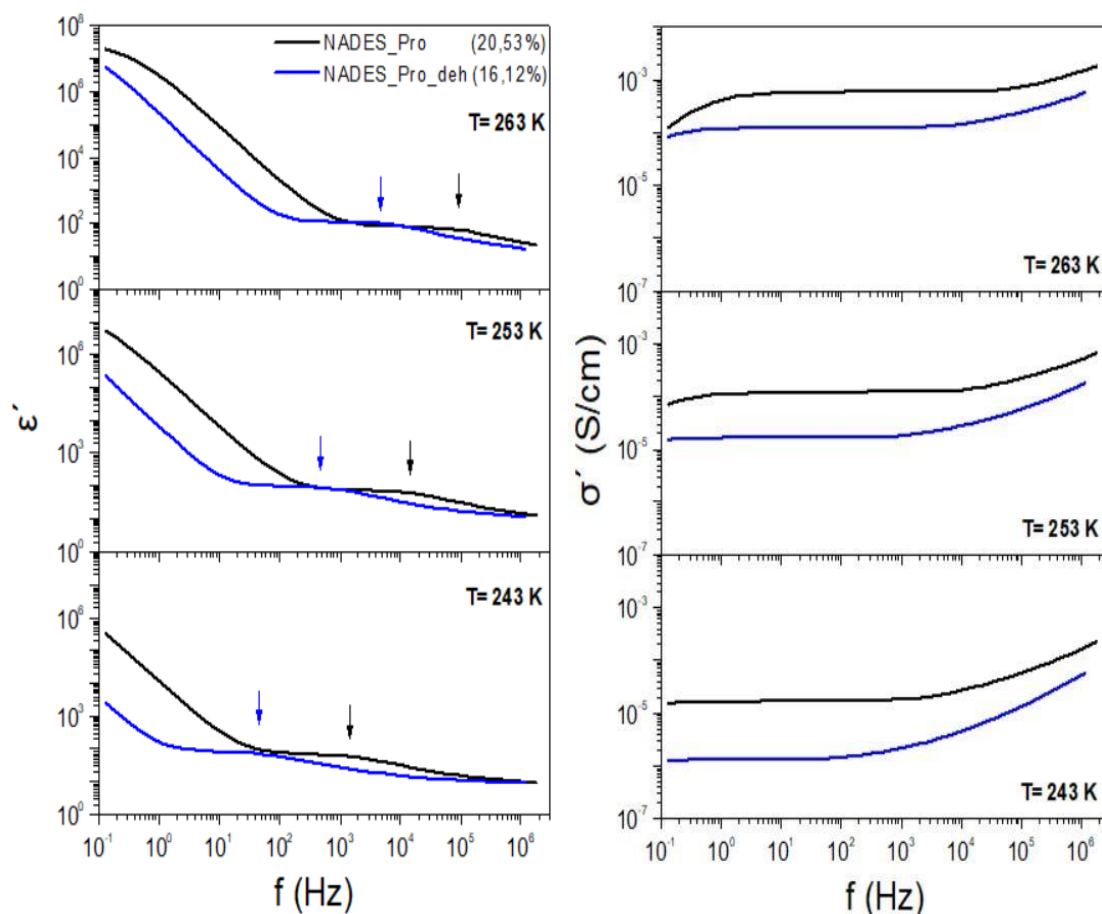
Γραφικές παραστάσεις του $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Pro:LA), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5



Σχήμα 7.3.3: Γραφικές παραστάσεις του $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263K$ για NaDES (Pro:LA), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Στο **σχήμα 7.3.3** βλέπουμε την αγωγιμότητα συναρτήσει της συχνότητας σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Με την αύξηση της θερμοκρασίας βλέπουμε πως η αγωγιμότητα αυξάνεται. Η αγωγιμότητα του σκέτου φιλμ είναι πολύ χαμηλή και αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με το χρόνο. Ενώ εκείνη του διαλύτη και του φιλμ με διαλύτη εμφανίζουν ένα πλατό της σ_{dc} . Επιπλέον, το αφυδατωμένο φιλμ με διαλύτη (πορτοκαλί) παρουσιάζει την μικρότερη αγωγιμότητα και στη θερμοκρασία 243K δεν εμφανίζει πλατο στις χαμηλές συχνότητες, ενώ φαίνεται να ακολουθεί την πορεία του σκέτου φιλμ. Όμως, αυτό δεν οφείλεται στη χιτοζάνη αλλά στη μειωμένη περιεκτικότητα του σε νερό και στο υψηλότερο T_g σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.

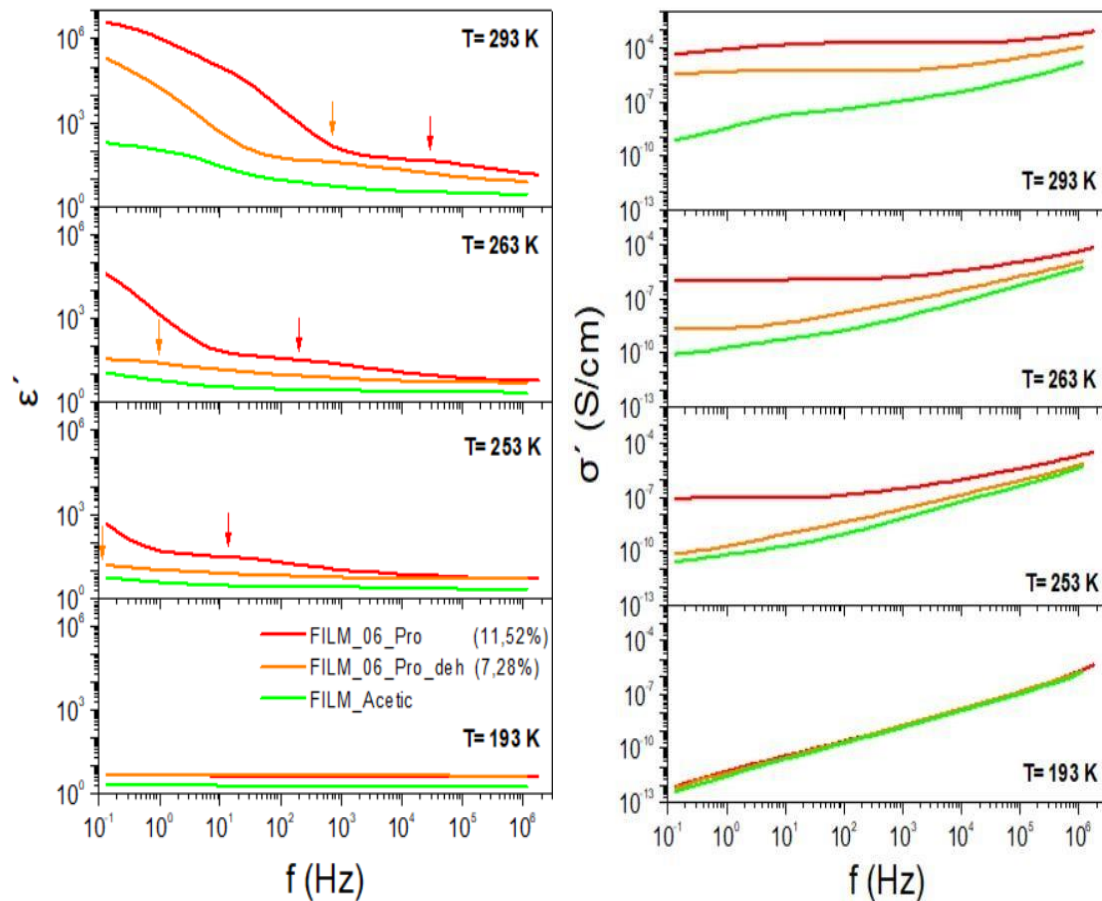
Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263\text{K}$ για NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P_2O_5



Σχήμα 7.3.4: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 243,253,263\text{K}$ για NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκε ($h=20,53\%$) και αφυδατωμένο σε P_2O_5 ($h=16,12\%$).

Στο **σχήμα 7.3.4** έχουμε τη σύγκριση αφυδατωμένου και μη NaDES (Pro:LA). Στην αριστερή γραφική βλέπουμε τον α -μηχανισμό του διαλύτη και στα δύο δείγματα. Η κορυφή της καμπύλης $\epsilon'(f)$ μετατοπίζεται προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα δύο δοκίμια. Ωστόσο ο α -μηχανισμός του αφυδατωμένου διαλύτη εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες και αυτό είναι λογικό καθώς εμφανίζει T_g $16,5^\circ\text{C}$ υψηλότερα όπως μετρήθηκε από το DSC. Στη δεξιά γραφική βλέπουμε πως με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται και στα δύο δοκίμια, ενώ ο αφυδατωμένος διαλύτης εμφανίζει μικρότερη αγωγιμότητα. Τα προηγούμενα είναι αναμενόμενα καθώς το ενυδατωμένο δείγμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό και χαμηλότερο T_g . Γι αυτές τις μεγάλες θερμοκρασίες στις οποίες οι διαλύτες μας είναι στην υγρή τους φάση, παρατηρείται πλατό στην αγωγιμότητα, δηλαδή η αγωγιμότητα γίνεται ανεξάρτητη από το ηλεκτρικό πεδίο και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Γενικά οι διαλύτες έχουν μεγάλες τιμές αγωγιμότητας της τάξης των 10^{-4} - 10^{-3} S/cm για $T= 263\text{K}$.

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε και αφυδατωμένο σε P_2O_5



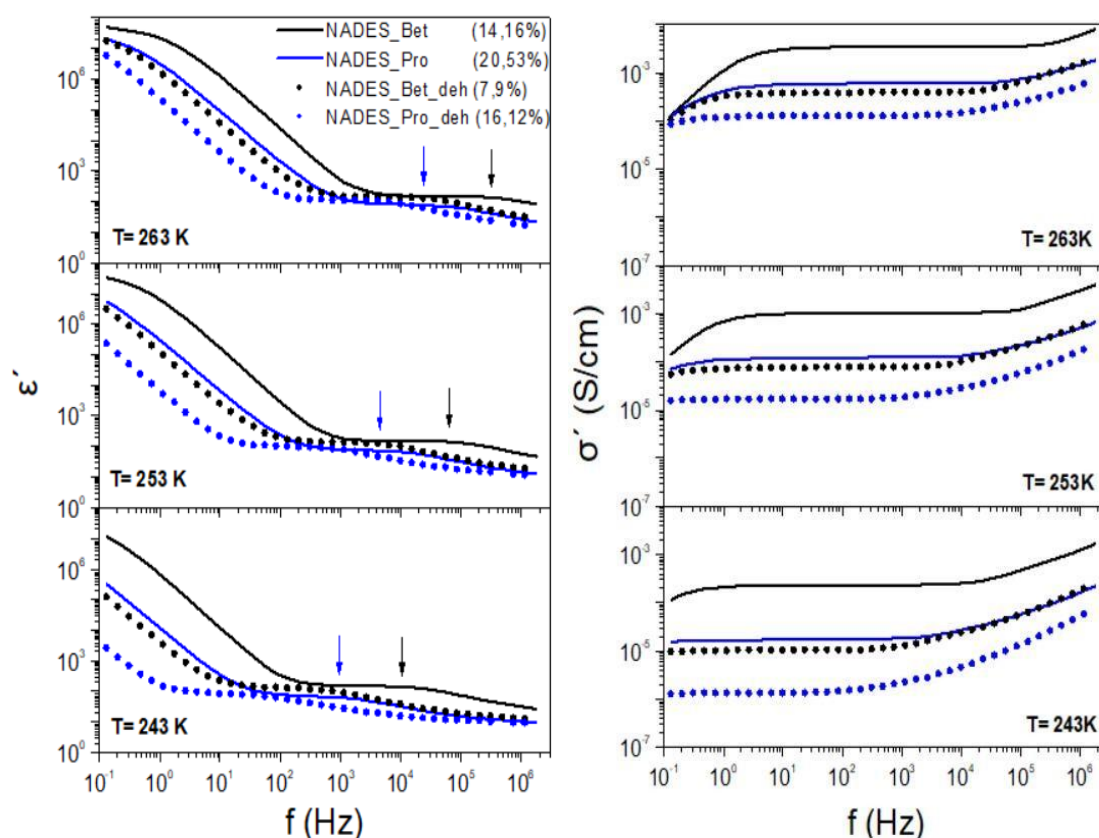
Σχήμα 7.3.5: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκε ($h=11,52\%$) και αφυδατωμένο σε P_2O_5 (7,28%).

Στο **σχήμα 7.3.5** βλέπουμε τα φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) (ενυδατωμένο και αφυδατωμένο) και το σκέτο. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (193K) εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα, είμαστε σε θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από τα T_g των υλικών και γι' αυτό είναι όλα παγωμένα, δηλαδή τα υλικά δεν εμφανίζουν τους μηχανισμούς τους και έχουν γραμμική συμπεριφορά. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε αρχική απομάκρυνση του ενυδατωμένου φιλμ και ακολουθεί το αφυδατωμένο. Το τελευταίο εμφανίζει μέγιστα σε χαμηλότερες συχνότητες και με την αύξηση της θερμοκρασίας οι κορυφές μετατοπίζονται προς τα δεξιά. Ο α-μηχανισμός του διαλύτη που εμφανίζεται στο **σχήμα 7.3.4** είναι εμφανής και στα φιλμ. Στη γραφική δεξιά παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η αγωγιμότητα αυξάνεται και για τα δύο φιλμ, ενώ το αφυδατωμένο φιλμ εμφανίζει μικρότερη αγωγιμότητα. Η αγωγιμότητα του σκέτου φιλμ είναι πολύ χαμηλή και αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με τη συχνότητα. Γενικά δείχνει να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από την αύξηση της θερμοκρασίας.

7.4 Συγκριτικά διαγράμματα συστημάτων Βεταΐνης – Προλίνης

Samples	T _g from DSC (°C)	h (%)
NADES_Bet	-74,8	14,16
NADES_Bet_deh	-64,0	7,9
FILM_1_Bet	-68,5	15,68
FILM_05_Bet	-69,2	20,07
FILM_1_Bet_deh	-54,8	10,31
NADES_Pro	-71,5	20,53
NADES_Pro_deh	-54,8	16,12
FILM_06_Pro	-50,1	11,52
FILM_06_Pro_deh	-34,4	7,28

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για T= 243,253,263K για NaDES (Bet:LA), NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P₂O₅

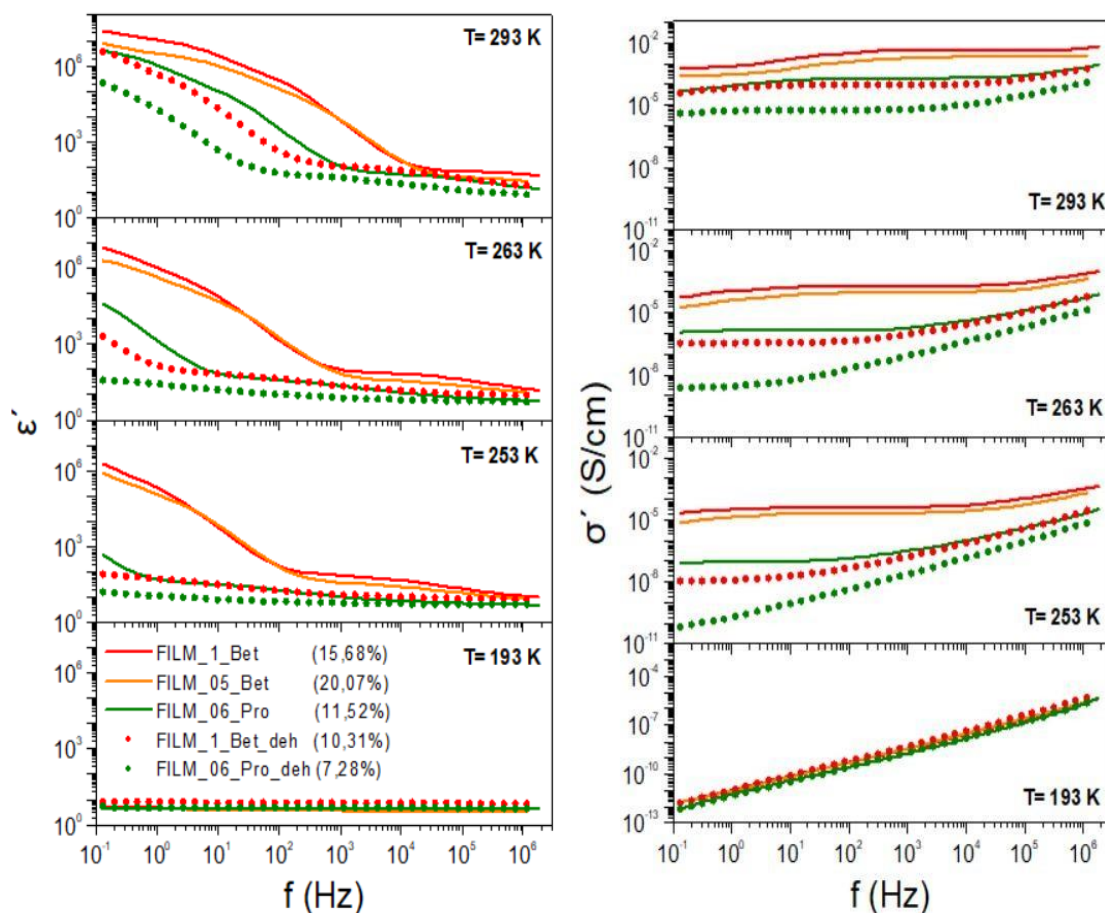


Σχήμα 7.4.1: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για T= 243,253,263K για NaDES (Bet:LA), NaDES (Pro:LA) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P₂O₅.

Παραπάνω έχουμε τους διαλύτες (Pro:LA) (μπλε) και (Bet:LA) (μαύρα) αφυδατωμένους και μη-αφυδατωμένους. Τα αφυδατωμένα δοκίμια έχουν χαμηλότερη αγωγιμότητα λόγω μειωμένης ποσότητας νερού. Επιπλέον, ο διαλύτης (Bet:LA) παρουσιάζει μεγαλύτερη αγωγιμότητα παρότι έχει μικρότερη ποσότητα νερού από το

διαλύτη (Pro:LA). Από τη γραφική του $\epsilon'(f)$ παρατηρούμε ότι οι δύο διαλύτες έχουν παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά, παρόμοια μοριακή κινητικότητα. Στις χαμηλές συχνότητες γίνεται ξεκάθαρο ότι η συγκριτικά μεγαλύτερη τιμή της ϵ' οφείλεται στην υδάτωση. Δηλαδή τα μόρια του νερού στους διαλύτες συνεισφέρουν στην πόλωση. Τα μέγιστα του διηλεκτρικού μηχανισμού του (Bet:LA) βρίσκονται σε μεγαλύτερες συχνότητες για κάθε θερμοκρασία σε σχέση με του (Pro:LA). Συμπερασματικά, οι δύο διαλύτες περιγράφονται από τους ίδιους μηχανισμούς, ενώ ο διαλύτης (Pro:LA) καθυστερεί να αντιδράσει στις μεταβολές του πεδίου και είναι λιγότερο αγωγίμος (αφυδατωμένος και μη) σε σχέση με τον (Bet:LA).

Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Bet:LA/1%), φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5



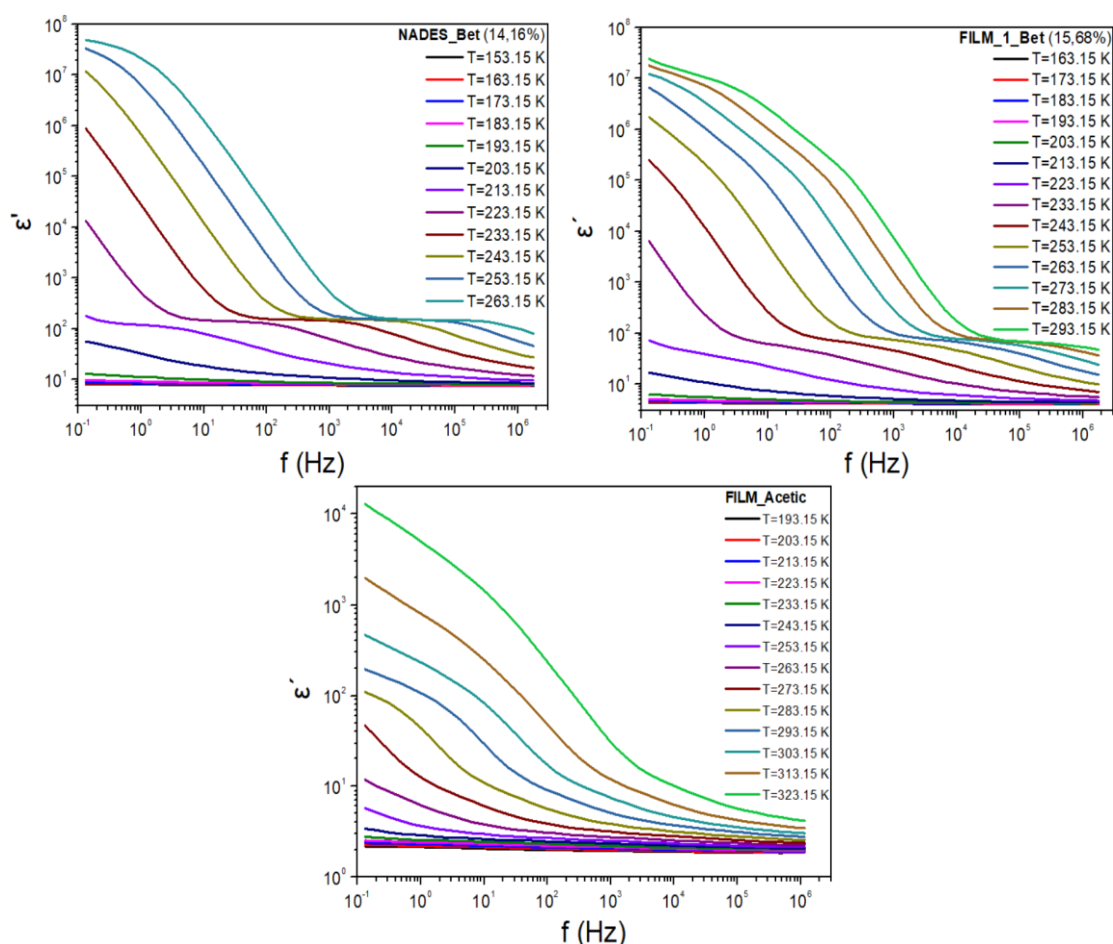
Σχήμα 7.4.2: Γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$, $\sigma'(f)$ για $T= 193,243,253,263K$ για φιλμ (CS/Bet:LA/1%), φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%), φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) όπως παρασκευάστηκαν και αφυδατωμένα σε P_2O_5 .

Παραπάνω βλέπουμε τα φιλμ με NaDES (Bet:LA),(Pro:LA) ενυδατωμένα και τα αντίστοιχα αφυδατωμένα τους. Σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά κι αυτό είναι λογικό, αφού έχουν υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, βρίσκονται στην glass κατάσταση. Με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε αρχική απομάκρυνση των ενυδατωμένων φιλμ και ακολουθούν τα αφυδατωμένα. Ο διηλεκτρικός μηχανισμός που παρατηρήθηκε παραπάνω στους διαλύτες, είναι εμφανέστατος και στα φιλμ. Παρατηρούμε πως το φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) και πάλι καθυστερεί να αντιδράσει, όπως ακριβώς και ο διαλύτης

(Pro:LA). Στα αφυδατωμένα φιλμ ο α -μηχανισμός εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες στις χαμηλές συχνότητες, εξαιτίας της μειωμένης ποσότητας νερού. Τα ενυδατωμένα φιλμ εμφανίζουν υψηλότερη αγωγιμότητα κυρίως αυτά με (Bet:LA). Αυτό συμβαίνει καθώς έχουν μεγαλύτερες ποσότητες νερού και όπως είδαμε παραπάνω ο διαλύτης (Bet:LA) είναι πιο αγωγίμος από τον (Pro:LA). Επίσης το φιλμ (CS/Bet:LA/1%) έχει λίγο μεγαλύτερη αγωγιμότητα σε σχέση με το φιλμ (CS/Bet:LA/0,5%) αν και περιέχει 4,4% λιγότερο νερό. Αυτό φανερώνει ότι η αγωγιμότητα των φιλμ αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού του διαλύτη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (193K) η αγωγιμότητα είναι σχεδόν γραμμική σε σχέση με τη συχνότητα εξαιτίας των υψηλότερων T_g των δειγμάτων.

7.5 Ανάλυση και Επεξεργασία μετρήσεων

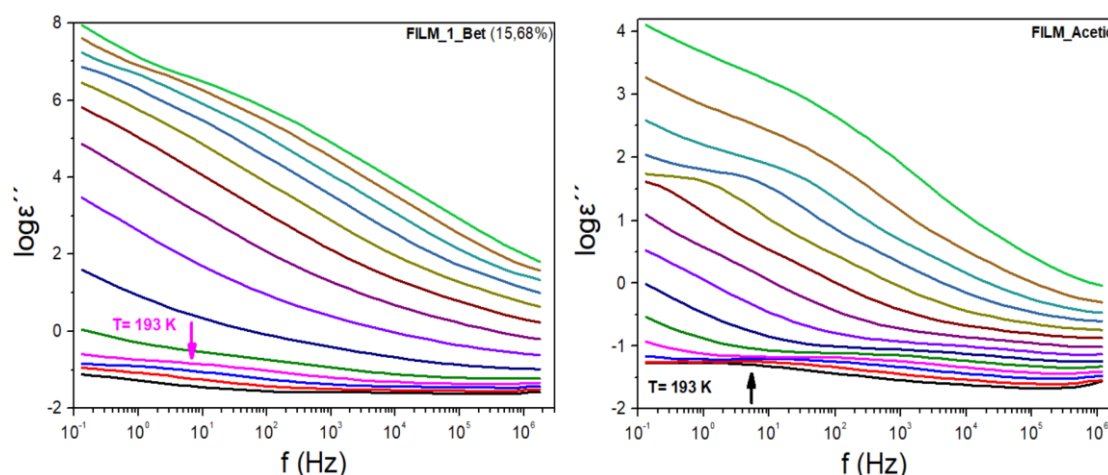
7.5.1 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί NaDES και φιλμ NaDES-CS



Σχήμα 7.5.1.1: Συγκριτικά διαγράμματα της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' συναρτήσει της συχνότητας f , για NaDES (Bet:LA) ($h=14,16\%$), φιλμ (CS/Bet:LA/1%) ($h=15,68\%$) και φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES.

Στο **σχήμα 7.5.1.1** παρατηρούμε ότι ο διηλεκτρικός μηχανισμός του NaDES που οφείλεται στην υαλώδη μετάβαση, εμφανίζεται και στο φιλμ NaDES-CS. Το φιλμ της χιτοζάνης χωρίς διαλύτη, εμφανίζει κάποιους διηλεκτρικούς μηχανισμούς σε χαμηλές συχνότητες αλλά και έναν διηλεκτρικό μηχανισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες (όπως θα δείξουμε παρακάτω). Οι τιμές του ϵ' του φιλμ με διαλύτη είναι πιο χαμηλές σε σχέση με του διαλύτη. Πιο συγκεκριμένα, έχουν περίπου μια τάξη μεγέθους διαφορά.

Επιπλέον, γνωρίζουμε ότι η χιτοζάνη υπάρχει σε πολύ μικρό ποσοστό στο φιλμ 0,2% w/v έναντι 1% v/v του διαλύτη (σε μάζα περίπου 1:6). Η μικρή διαφορά στις τιμές μεταξύ καθαρού διαλύτη και φιλμ με διαλύτη μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη της χιτοζάνης και στο ποσοστό του νερού τους. Γενικά, είναι εμφανές πως το φιλμ επηρεάζεται κυρίως από το διαλύτη καθώς βλέπουμε τις φάσεις του τελευταίου σε αυτό. Όμως, και οι μηχανισμοί της χιτοζάνης γίνονται εμφανείς σε χαμηλές θερμοκρασίες όπως βλέπουμε παρακάτω στη γραφική του $\log \epsilon''$. Άρα, οι μηχανισμοί των δύο δρών ξεχωριστά και σίγουρα η ύπαρξη της χιτοζάνης δεν εμποδίζει το μηχανισμό του διαλύτη, ίσως συνεισφέρει όμως σε αυτόν.



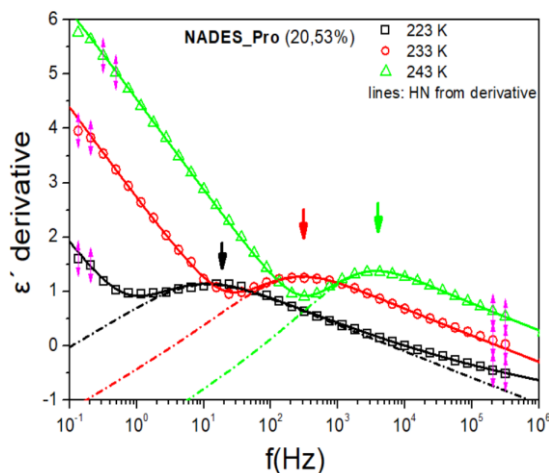
Σχήμα 7.5.1.2: Συγκριτικά διαγράμματα της διηλεκτρικής σταθεράς $\log \epsilon''$ συναρτήσει της συχνότητας f , για φιλμ (CS/Bet:LA/1%) και φιλμ χιτοζάνης χωρίς NaDES. Σε διάφορες θερμοκρασίες με βήμα 10°C .

Στο **σχήμα 7.5.1.2** έχουμε τις γραφικές του $\log \epsilon''$ συναρτήσει της συχνότητας για διάφορες θερμοκρασίες με το ίδιο βήμα 10°C . Αξίζει να σημειωθεί πως στις χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρείται ένας επιπλέον μηχανισμός και στα δύο φιλμ. Επομένως, καταλαβαίνουμε πως αφορά τη χιτοζάνη. Μιλάμε για έναν γρήγορο μηχανισμό, που γίνεται αισθητός μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες (πχ 193K βλ. **σχήμα 7.5.1.2**). Ο συγκεκριμένος μηχανισμός έχει παρατηρηθεί και καταγραφεί και από άλλους συγγραφείς [33]

Συμπερασματικά, από τις γραφικές των **σχημάτων 7.5.1.1, 7.5.1.2** διακρίνουμε εύκολα και μπορούμε να ξεχωρίσουμε τους μηχανισμούς των διαλυτών και της χιτοζάνης. Διακρίνονται ξεκάθαρα οι φάσεις των υλικών. Επιβεβαιώνεται λοιπόν, ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης που βρήκαμε στη θερμοδομετρία είναι αυτή του διαλύτη και δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη χιτοζάνη.

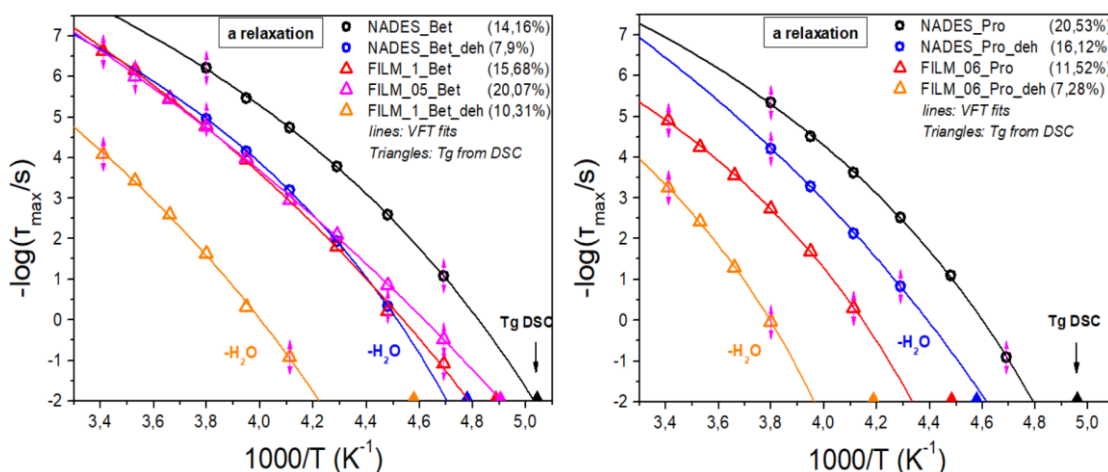
7.5.2 Διαγράμματα Arrhenius των συστημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Με την εύρεση των μεγίστων των καμπυλών στις συναρτήσεις $\epsilon'(f)$ derivative και τη χρήση της παραγώγου HN κατασκευάσαμε το χάρτη του α -μηχανισμού (**σχήμα 7.5.2.2**). Ακολουθεί μία ενδεικτική γραφική (**σχήμα 7.5.2.1**), με τον τρόπο με τον οποίο έγινε το fitting.



Σχήμα 7.5.2.1: Γραφική παράσταση της παραγώγου της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' συναρτήσει της συχνότητας f για το διαλύτη (Pro:LA) σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες. Στις κορυφές των καμπυλών έχει γίνει fitting της παραγώγου HN.

Διαγράμματα Arrhenius για τον χρόνο χαλάρωσης του α-μηχανισμού για όλα τα συστήματα



Σχήμα 7.5.2.2: Γραφική παράσταση του χρόνου χαλάρωσης $\log \tau$ συναρτήσει του $1000/T$ για τον α-μηχανισμό. Αριστερά έχουμε τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) και δεξιά τα συστήματα με NaDES (Pro:LA).

Ο λογάριθμος του χρόνου χαλάρωσης συναρτήσει του $1000/T$ στο παραπάνω **σχήμα 7.5.2.2** δείχνει τη μη γραμμική συμπεριφορά που αναπτύχθηκε στα δείγματα. Αυτή η μη γραμμική εξάρτηση είναι τυπικό χαρακτηριστικό της συμπεριφοράς του α-μηχανισμού χαλάρωσης που σχετίζεται με τη δυναμική γυάλινη μετάβαση. Εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και ακολουθεί τη σχέση VFT. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης και της αγωγιμότητας περιγράφεται από την εξίσωση VFT $\tau = \tau_0 \exp(B/(T-T_0))$ και $\sigma = \sigma_0 \exp(B/(T-T_0))$ στα **σχήματα 7.5.2.2** και **7.5.2.5**

Στο **σχήμα 6.3.2** βλέπουμε πως δεν έχουμε διαγράμματα Arrhenius αλλά VTF. Άρα, δεν μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης από την κλίση της καμπύλης, καθώς έχουμε αλλαγή της κλίσης σε κάθε θερμοκρασία. Αυτή η μικρή

αλλαγή στην κλίση στα $1000/T$ οφείλεται στις εισερχόμενες διαδικασίες, πέρα από τον α-μηχανισμό.

Επίσης, από το **σχήμα 7.5.2.2** διαπιστώνουμε πως οι διηλεκτρικές μετρήσεις επιβεβαιώνουν τη θερμιδομετρία. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης (υπολογισμένη για $\tau = 100s$) για όλα τα δείγματα είναι πολύ κοντά σε αυτή που μετρήθηκε απ' τη θερμιδομετρία. Εξάιρεση αποτελούν το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Bet:LA/1%) και το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%) (πορτοκαλί καμπύλες) τα οποία έμειναν κάποια λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος, προτού μετρηθούν στο DSC, και προφανώς απορρόφησαν ποσότητα νερού από το περιβάλλον. Γι' αυτό παρουσιάζουν τόσο μεγάλη διαφορά στο T_g στις δύο μεθόδους.

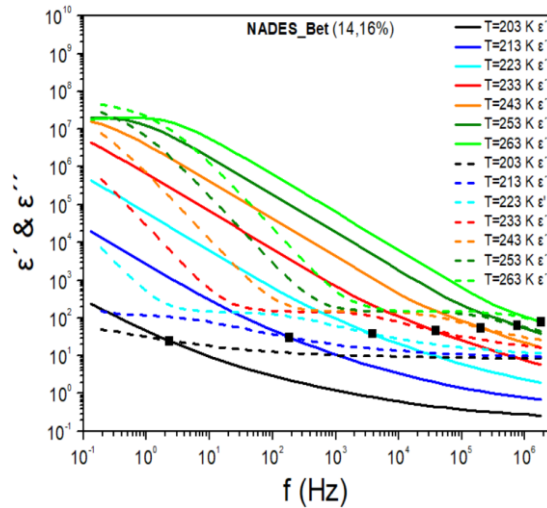
Τέλος, παρατηρούμε ότι το T_g των ενυδατωμένων διαλυτών (μαύρες καμπύλες) είναι χαμηλότερο, ενώ η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης των αφυδατωμένων διαλυτών (μπλε καμπύλες) βρίσκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως συμπεραίνουμε και από τις διηλεκτρικές μετρήσεις ότι το νερό δρά σαν πλαστικοποιητής. Τα φιλμ έχουν T_g κοντά ή σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με τον αφυδατωμένο διαλύτη τους (**σχήμα 6.3.2**). Από τις πορτοκαλί καμπύλες και σε συνδυασμό με τις μετρήσεις DSC μπορούμε να πούμε πως και ο διαλύτης λειτουργεί σαν πλαστικοποιητής στα φιλμ, δεχόμενοι πως οι δύο διαλύτες έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά και συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Bet:LA/1%) έχει T_g σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%). Η χιτοζάνη στα φιλμ δείχνει να μην επηρεάζει το T_g , η ίδια άλλωστε εμφανίζει το δικό της σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες (<150K). [34]

Samples	T_g from DRS (°C)	T_g from DSC (°C)	ΔT (°C)
NADES_Bet	-74,3	-74,8	0,5
NADES_Bet_deh	-60,5	-64,0	3,5
FILM_1_Bet	-64,4	-68,5	4,1
FILM_05_Bet	-69,3	-69,2	0,1
FILM_1_Bet_deh	-36,3	-54,8	18,5
NADES_Pro	-64,4	-71,5	7,1
NADES_Pro_deh	-56,7	-54,8	1,9
FILM_06_Pro	-42,5	-50,1	7,6
FILM_06_Pro_deh	-20,8	-34,4	13,6

Πίνακας 7.5.2.1: Θερμοκρασίες ναλώδους μετάβασης όλων των δοκιμών όπως προέκυψαν πειραματικά από τις διηλεκτρικές μετρήσεις (DRS) και τη θερμιδομετρία (DSC).

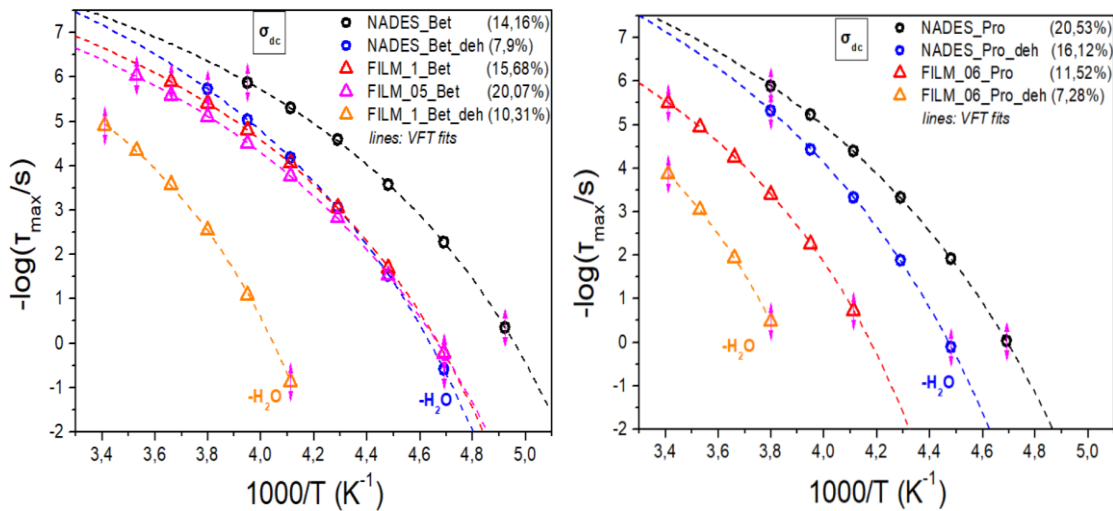
Διαγράμματα Arrhenius για την DC αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T$ για όλα τα συστήματα

Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f , για όλα τα δείγματα σε όλες τις συνθήκες και θερμοκρασίες. Παρακάτω βλέπουμε μία τυχαία γραφική για το διαλύτη (Bet:LA) σε όλες τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 7.5.2.3: Γραφική παράσταση των διηλεκτρικών μεγεθών ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f σε κοινό διάγραμμα, για NaDES (Bet:LA).

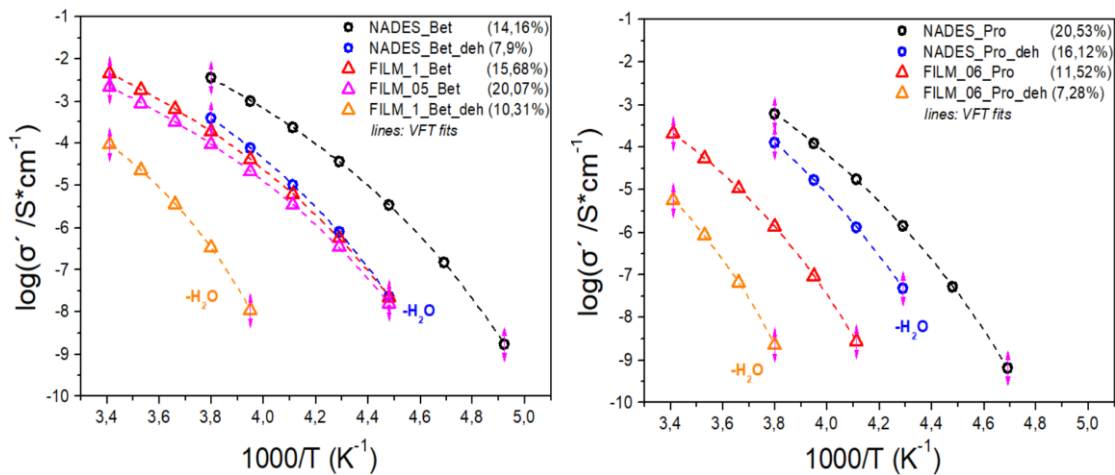
Τα σημεία στα οποία τέμνονται οι δύο καμπύλες (ϵ' και ϵ'') για κάθε θερμοκρασία, καταγράφηκαν και κατασκευάστηκαν οι χάρτες του σχήματος 7.5.2.4.



Σχήμα 7.5.2.4: Γραφική παράσταση του λογαρίθμου του χρόνου χαλάρωσης $\log \tau$ συναρτήσει του $1000/T$ για την αγωγιμότητα. Αριστερά έχουμε τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) και δεξιά τα συστήματα με NaDES (Pro:LA).

Από το παραπάνω **σχήμα 7.5.2.4** μπορούμε να μελετήσουμε την dc αγωγιμότητα των δειγμάτων μας, χωρίς να χρησιμοποιήσουμε τη συνάρτηση σ' . Παρατηρούμε πως τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) και (Pro:LA) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, έχοντας διαφορετική περιεκτικότητα σε νερό και τα φιλμ διαφορετική συγκέντρωση διαλύτη. Στα φιλμ η χιτοζάνη δείχνει να μην επηρεάζει την αγωγιμότητά τους, άρα αυτή οφείλεται αποκλειστικά στο νερό και στο διαλύτη. Εύκολα παρατηρείται πως οι καμπύλες δεν ακολουθούν τη συμπεριφορά Arrhenius αλλά τη VTF. Αυτό υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός της αγωγιμότητας ελέγχεται από την κίνηση των μορίων στην ελαστομερική φάση και τον α-μηχανισμό. Είναι εμφανές πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε νερό τόσο σε διαλύτες όσο και στα φιλμ.

Επίσης από τις πορτοκαλί καμπύλες των αφυδατωμένων φιλμ φαίνεται πως ο μηχανισμός της αγωγιμότητας επηρεάζεται και από την περιεκτικότητα του διαλύτη στα φιλμ.



Σχήμα 7.5.2.5: Γραφική παράσταση της αγωγιμότητας $\log \sigma'$ συναρτήσει του $1000/T$. Αριστερά έχουμε τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) και δεξιά τα συστήματα με NaDES (Pro:LA).

Οι γραφικές (**σχήμα 7.5.2.5**) δείχνουν τη λογαριθμική αγωγιμότητα στο πλατό συναρτήσει του $1000/T$. Τόσο τα συστήματα με NaDES (Bet:LA) όσο και τα συστήματα με NaDES (Pro:LA) παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, έχοντας διαφορετική περιεκτικότητα σε νερό και τα φιλμ διαφορετική συγκέντρωση διαλύτη. Στα φιλμ η χιτοζάνη δείχνει να μην επηρεάζει την αγωγιμότητά τους, άρα αυτή οφείλεται αποκλειστικά στο νερό και στο διαλύτη. Οι διαλύτες παρατηρούμε πως έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα, ενώ τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας τις βλέπουμε στα αφυδατωμένα φιλμ. Χαμηλή αγωγιμότητα σημαίνει χαμηλή κινητικότητα μορίων/διπόλων. Είναι εμφανές πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε νερό τόσο σε διαλύτες όσο και στα φιλμ. Ο διαλύτης (Bet:LA) παρατηρούμε πως έχει υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με τον διαλύτη (Pro:LA). Παρά το γεγονός πως δεν έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό. Τα φιλμ με διαλύτη (Bet:LA) φαίνεται να έχουν μεγαλύτερες αγωγιμότητες σε σχέση με αυτά με διαλύτη (Pro:LA), αλλά δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλές συμπέρασμα λόγω διαφορετικής υδάτωσης και περιεκτικότητας σε διαλύτη. Τέλος, με την αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε υλικό η αγωγιμότητα αυξάνεται το οποίο είναι λογικό εξαιτίας του προσανατολισμού και της κινητικότητας των φορέων.

Γενικά, οι γραφικές των **σχημάτων 7.5.2.4** και **7.5.2.5** επαληθεύουν η μία την άλλη και καταλήγουν στα ίδια αποτελέσματα. Επομένως, οι δύο μέθοδοι είναι φυσικά αποδεκτές.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Παρασκευή NaDES και φιλμ NaDES–CS

- Οι διαλύτες και τα φιλμ απορροφούν νερό, έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται σημαντικά η περιεκτικότητα τους σε H_2O όταν έρθουν σε επαφή με το περιβάλλον. Η πρόσληψη νερού από τους διαλύτες είναι αναπόφευκτη. Το νερό δρα ως δότης και ως αποδέκτης δεσμού υδρογόνου λόγω της μεγάλης πολικότητας του.
- Τα φιλμ NaDES–CS με διαλύτες (Pro:LA) και (Bet:LA) και 0,2% w/v σε χιτοζάνη σχηματίζουν επιτυχώς βιοσυμβατά φιλμ, αλλά για συγκεκριμένες περιεκτικότητες διαλυτών στο υδατικό διάλυμα παρασκευής. Συγκεκριμένα φιλμ με «μεγάλες» περιεκτικότητες 2% v/v που αφορούν και τους δύο διαλύτες δεν σχηματίζονται επιτυχώς. Για το NaDES (Bet:LA) έχουμε παρασκευή επιτυχημένων φιλμ για περιεκτικότητες 0,5-1% v/v, ενώ για το NaDES (Pro:LA) σίγουρα για περιεκτικότητα 0,6% v/v και επιπλέον μικρότερες του 1% v/v.

Μετρήσεις Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

- Από τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) που πραγματοποιήθηκαν διαπιστώθηκε ότι όλα τα δοκίμια είναι σταθερά για θερμοκρασίες από $-150^{\circ}C$ μέχρι $150^{\circ}C$ με μία επιφύλαξη για το NaDES (Pro:LA), ο οποίος στους $150^{\circ}C$ παρουσιάζει μία έντονη ενδόθερμη κορυφή. Το συγκεκριμένο θέμα είναι προς διερεύνηση. Επιπλέον τόσο οι διαλύτες όσο και τα φιλμ συμπεριφέρονται σαν τελείως άμορφα υλικά.
- Οι διαλύτες (Bet:LA) και (Pro:LA) σε θερμοκρασία δωματίου είναι στην υγρή τους φάση και μεταβαίνουν στην κατάσταση υάλου σε θερμοκρασίες $-75^{\circ}C$ και $-71,5^{\circ}C$ αντίστοιχα. Επίσης από την παρασκευή τους υπολογίστηκε ότι περιέχουν μεγάλο ποσοστό νερού 14,16% και 20,53% αντίστοιχα. Τα ποσοστά αυτά υπολογίστηκαν από την απώλεια μάζας, ζυγίζοντας τα δείγματα πριν και μετά το πείραμα της σταδιακή εξάτμισης όπου θεωρήσαμε την τελική κατάσταση ως dry (αντίστοιχος υπολογισμός έγινε και για τα φιλμ NaDES–CS).
- Οι μετρήσεις των αφυδατωμένων NaDES (10 μέρες σε P_2O_5) έδειξαν ότι δεν επέρχεται η πλήρης αφυδάτωση τους με αποτέλεσμα να συμπεραίνουμε ότι το νερό υπάρχει μέσα στον διαλύτη και ως ελεύθερο αλλά και ως δέσμιο δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου με το δίκτυο των μορίων των διαλυτών.
- Με την πλήρη αφυδάτωση των διαλυτών παρατηρείται μία μετατόπιση του T_g τους προς υψηλότερες θερμοκρασίες της τάξης των $31^{\circ}C$ και $33^{\circ}C$ αντίστοιχα για (Bet:LA) και (Pro:LA). Το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής στους διαλύτες.
- Από τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνεται ότι η εξάρτηση του T_g με το ποσοστό της υδάτωσης του διαλύτη (Pro:LA) είναι πιο ισχυρή αφού χάνοντας 4,41% (ήπια αφυδάτωση σε P_2O_5) σε νερό το T_g του μετατοπίστηκε κατά $17^{\circ}C$. Αντίστοιχα ο διαλύτης (Bet:LA) χάνοντας 6,26% σε νερό το T_g του μετατοπίστηκε κατά $10,5^{\circ}C$.
- Τα φιλμ NaDES-CS σε θερμοκρασία δωματίου είναι στην υγρή τους φάση και μεταβαίνουν στην κατάσταση υάλου σε θερμοκρασίες $-68,5^{\circ}C$

((CS/Bet:LA/1%), h=15,68%), -69,2°C ((CS/Bet:LA/0,5%), h=20,07%) και -50,07°C ((CS/Pro:LA/0,6%), h=11,52%).

- Οι μετρήσεις των αφυδατωμένων φιλμ (10 μέρες σε P₂O₅) έδειξαν ότι δεν επέρχεται η πλήρης αφυδάτωση τους με αποτέλεσμα να συμπεραίνουμε ότι το νερό υπάρχει μέσα στο φιλμ και ως ελεύθερο αλλά και ως δέσμιο δημιουργώντας δεσμούς υδρογόνου με το δίκτυο των μορίων του φιλμ.
- Από τις μετρήσεις των συστημάτων με NaDES (Bet:LA), μετά την εξάτμιση, παρατηρούμε ότι τα τελείως αφυδατωμένα φιλμ εμφανίζουν T_g περίπου 20°C (CS/Bet:LA/1%) και 40°C (CS/Bet:LA/0,5%) υψηλότερα από το τελείως αφυδατωμένο NaDES (Bet:LA). Από εδώ συμπεραίνουμε ότι ο διαλύτης στα φιλμ δρα σαν πλαστικοποιητής. Συγκεκριμένα απουσία νερού, το ποσοστό του διαλύτη στο φιλμ είναι αυτό που καθορίζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του υλικού. Σε συνδιασμό με τα πειράματα της ήπιας αφυδάτωσης σε P₂O₅ φαίνεται ότι στα φιλμ για υδάτωση 20-15% το νερό είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την πλαστικοποίηση ενώ όσο μειώνεται το ποσοστό της υδάτωσης η ποσότητα του διαλύτη είναι αυτή που καθορίζει το T_g. Τα συμπεράσματα αυτά ισχύουν και για τα συστήματα με NaDES (Pro:LA).
- Για τα φιλμ με NaDES (Bet:LA) και με (Pro:LA), μετά την εξάτμιση, παρατηρούμε ότι το φιλμ ((CS/Bet:LA/0,5%), h=0%) εμφάνισε T_g περίπου 10°C υψηλότερα από το φιλμ ((CS/Pro:LA/0,6%), h=0%). Φαίνεται ξεκάθαρα ότι απουσία νερού ο διαλύτης είναι αυτός που δρα σαν πλαστικοποιητής και πως η ποσότητα σε διαλύτη που περιέχει το φιλμ είναι αυτή που καθορίζει το T_g, περίπου με τον ίδιο τρόπο και για τους δύο διαλύτες.
- Σαν γενική παρατήρηση προκύπτει ότι το ποσοστό της υδάτωσης μετατοπίζει το T_g και του διαλύτη και του φιλμ με παρόμοιο τρόπο. Παρ' όλα αυτά λόγω του διαφορετικού ποσοστού της υδάτωσης των δοκιμίων το συμπέρασμα αυτό δεν είναι ασφαλές.
- Και στους διαλύτες και στα φιλμ το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής και μπορεί να απομακρυνθεί φυσικά.
- Οι διαλύτες και τα φιλμ μετά την εξάτμιση του ελεύθερου και δέσμιο νερού, παραμένουν πλαστικοποιημένα εμφανίζοντας καθαρό ενδόθερμο βήμα υαλώδους μετάπτωσης.
- Τόσο στους διαλύτες όσο και στα φιλμ η σχέση μεταξύ του ποσοστού της υδάτωσης και της μετατόπισης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης δεν είναι γραμμική. Δεν διερευνήθηκε περαιτέρω αυτή η εξάρτηση εξαιτίας του διαφορετικού ποσοστού της υδάτωσης σε όλα τα δοκίμια, και συγκεκριμένα στα φιλμ, εξαιτίας και της διαφορετικής περιεκτικότητας τους σε διαλύτη.
- Για το σκέτο φιλμ χιτοζάνης το οποίο δεν περιέχει NaDES, δεν παρατηρήθηκε στο θερμόγραμμα ξεκάθαρο βήμα υαλώδους μετάβασης, όπως συμβαίνει για τα φιλμ NaDES-CS. Ίσως να υπάρχει μία ένδειξη σκαλοπατιού στους -28°C. Αυτό όμως δεν επιβεβαιώθηκε στις αναλύσεις των σύνθετων φιλμ NaDES-CS. Κατά τη θέρμανση πάνω από τους 25°C παρατηρείται εκτεταμένη κορυφή που σχετίζεται πιθανότατα με το ενδόθερμο φαινόμενο της απελευθέρωσης οξικού οξέος (σημείο τήξης 16,5°C, σημείο βρασμού 118,1°C) από το πολυμερικό δίκτυο της χιτοζάνης και ίσως εξάτμιση νερού το οποίο δεν γνωρίζουμε αν και σε τι ποσότητα περιέχεται στο φιλμ.

Διηλεκτρικές μετρήσεις

- Κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υλικών, δεν παρατηρείται κάποιος μηχανισμός κίνησης, αφού όλα τα υλικά είναι στην glass κατάσταση και δεν παρατηρούνται μηχανισμοί χαλάρωσης.
- Οι πειραματικές μετρήσεις κατά το cooling και heating έδωσαν ίδιες τιμές όλων των διηλεκτρικών μεγεθών, επομένως σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι αντιστρεπτές διαδικασίες για τα υλικά μας.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση της τιμής του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$, δηλαδή ευνοεί τον προσανατολισμό των διπόλων κατά τη φορά που επιβάλλει το εναλλασσόμενο πεδίο. Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί με την αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζονται προς υψηλότερες συχνότητες
- Από τις γραφικές του $\epsilon'(f)$ παρατηρούμε ότι οι δύο διαλύτες έχουν παρόμοια διηλεκτρική συμπεριφορά, παρόμοια μοριακή κινητικότητα. Στις χαμηλές συχνότητες γίνεται ξεκάθαρο ότι η συγκριτικά μεγαλύτερη τιμή της ϵ' οφείλεται στην υδάτωση. Δηλαδή τα μόρια του νερού στους διαλύτες συνεισφέρουν στην πόλωση. Τα μέγιστα του διηλεκτρικού μηχανισμού, που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση, του NaDES (Bet:LA) βρίσκονται σε μεγαλύτερες συχνότητες για κάθε θερμοκρασία σε σχέση με του (Pro:LA). Συμπερασματικά, οι δύο διαλύτες περιγράφονται από τους ίδιους μηχανισμούς, με τη διαφορά ότι στο διαλύτη (Pro:LA) οι μηχανισμοί φαίνεται να είναι πιο αργοί συγκριτικά με τον (Bet:LA).
- Στα φάσματα του $\epsilon'(f)$ και $\epsilon''(f)$ των φιλμ NaDES-CS διακρίνουμε τόσο τον α -μηχανισμό που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση των διαλυτών, όσο και έναν γρήγορο μηχανισμό σε χαμηλές θερμοκρασίες που είναι της χιτοζάνης, ο οποίος εμφανίζεται και στο φάσμα του σκέτου φιλμ χιτοζάνης. Επομένως στο σύνθετο υλικό του φιλμ διακρίνονται ξεκάθαρα οι φάσεις και του διαλύτη και της χιτοζάνης. Οι όποιες διαφορές που μετριοούνται για τον α -μηχανισμό χαλάρωσης μεταξύ καθαρού NaDES και φιλμ NaDES-CS μπορεί να οφείλονται στην ύπαρξη της χιτοζάνης και στο διαφορετικό ποσοστό της υδάτωσης τους.
- Ο α -μηχανισμός χαλάρωσης που σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση, εμφανίζεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες του T_g των υλικών και ακολουθεί τη σχέση VFT.
- Το T_g των ενυδατωμένων διαλυτών είναι χαμηλότερο σε σχέση με το T_g των αφυδατωμένων διαλυτών που βρίσκεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επομένως συμπεραίνουμε και από τις διηλεκτρικές μετρήσεις ότι το νερό δρά σαν πλαστικοποιητής. Από τις διηλεκτρικές μετρήσεις των αφυδατωμένων φιλμ και σε συνδυασμό με τις μετρήσεις DSC μπορούμε να πούμε πως και ο διαλύτης λειτουργεί σαν πλαστικοποιητής στα φιλμ, δεχόμενοι πως οι δύο διαλύτες έχουν παρόμοια χαρακτηριστικά και συμπεριφορά. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Bet:LA/1%) έχει T_g σε χαμηλότερη θερμοκρασία από το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%).
- Οι διηλεκτρικές μετρήσεις και η θερμιδομετρία είναι μέθοδοι που επαληθεύουν η μία την άλλη. Η $T_{g,dielectric}$ (υπολογισμένη για $\tau = 100s$) για όλα τα δείγματα είναι πολύ κοντά σε αυτή που μετρήθηκε απ' τη θερμιδομετρία. Εξαιρέση αποτελούν το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Bet:LA/1%) και το αφυδατωμένο φιλμ (CS/Pro:LA/0,6%), τα οποία έμειναν κάποια λεπτά σε συνθήκες περιβάλλοντος, προτού μετρηθούν στο DSC, και προφανώς απορρόφησαν

ποσότητα νερού από το περιβάλλον. Γι' αυτό παρουσιάζουν τόσο μεγάλη διαφορά στο T_g στις δύο μεθόδους.

- Στα φιλμ η χιτοζάνη δείχνει να μην επηρεάζει την αγωγιμότητά τους, άρα αυτή οφείλεται αποκλειστικά στο νερό και στο διαλύτη. Οι διαλύτες παρατηρούμε πως έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα, ενώ τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας τις βλέπουμε στα αφυδατωμένα φιλμ. Είναι εμφανές πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε νερό τόσο σε διαλύτες όσο και στα φιλμ. Επίσης από τις μετρήσεις των αφυδατωμένων φιλμ φαίνεται πως ο μηχανισμός της αγωγιμότητας επηρεάζεται και από την περιεκτικότητα του διαλύτη στα φιλμ. Ο διαλύτης (Bet:LA) παρατηρούμε πως έχει υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με τον (Pro:LA), παρά το γεγονός πως δεν έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε νερό. Τα φιλμ με διαλύτη (Bet:LA) φαίνεται να έχουν μεγαλύτερες αγωγιμότητες σε σχέση με τα φιλμ με διαλύτη (Pro:LA), αλλά δεν μπορούμε να βγάλουμε ασφαλές συμπέρασμα λόγω διαφορετικής υδάτωσης και περιεκτικότητας σε διαλύτη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε όλα τα υλικά η αγωγιμότητα αυξάνεται, το οποίο είναι λογικό εξαιτίας της μεγαλύτερης κινητικότητας των φορέων.
- Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας ακολουθεί τη συμπεριφορά VFT και φαίνεται να ελέγχεται από την κίνηση των μορίων στην ελαστομερική φάση και τον α-μηχανισμό.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Henriksen I., Green K. L., Smart J. D., Bioadhesion of hydrated chitosans: an in vitro and in vivo study, *International Journal of Pharmaceutics*, 145 (1996), pp.231–240.
- [2] Ma P.X., Scaffolds for tissue fabrication, *Materials today*, May 2004, pp.30–40.
- [3] ENRIQUE SALDIVAR-GUERRA, EDUARDO VIVALDO-LIMA, HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PROCESSING, ch.1, pages 3-10
- [4] Tang B., Zhang H., Row K. H., Application of Deep Eutectic Solvents in the Extraction and Separation of Target Compounds from Various Samples. *J. Sep. Sci.* 2015, 38 (6), 1053–1064. <https://doi.org/10.1002/jssc.201401347>.
- [5] Wei Z., Qi X., Li T., Luo M., Wang W., Zu Y., Fu Y., Application of Natural Deep Eutectic Solvents for Extraction and Determination of Phenolics in *Cajanus Cajan* Leaves by Ultra Performance Liquid Chromatography. *Sep. Purif. Technol.* 2015, 149, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.015>.
- [6] Laguerre M., Lavaud A., The Rise of Deep Eutectics from Nature to Cosmetics. *Naturex* 2016, 45–47.
- [7] González C. G., Mustafa N.R., Wilson E. G., Verpoorte R., Choi Y. H., Application of Natural Deep Eutectic Solvents for the “Green” Extraction of Vanillin from Vanilla Pods. *Flavour Fragr. J.* 2018, 33 (1), 91–96. <https://doi.org/10.1002/ffj.3425>.
- [8] Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G. J., Verpoorte R., Choi Y. H., Natural Deep Eutectic Solvents as New Potential Media for Green Technology. *Anal. Chim. Acta* 2013, 766, 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2012.12.019>.
- [9] Nam M. W., Zhao J., Lee M. S., Jeong J. H., Lee J., Enhanced Extraction of Bioactive Natural Products Using Tailor-Made Deep Eutectic Solvents: Application to Flavonoid Extraction from *Flos Sophorae*. *Green Chem.* 2015, 17 (3), 1718–1727. <https://doi.org/10.1039/c4gc01556h>.
- [10] Siripatrawan U., Active Food Packaging from Chitosan Incorporated with Plant Polyphenols. *Nov. Approaches Nanotechnol. Food* 2016, 465–507. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804308-0.00014-5>.
- [11] Rinaudo M., Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31 (7), 603–632. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>.
- [12] Kurita K., Controlled Functionalization of the Polysaccharide Chitin. *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26 (9), 1921–1971. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00007-7).

- [13] Xu Y. X., Kim K. M., Hanna M. A., Nag D., Chitosan-Starch Composite Film: Preparation and Characterization. *Ind. Crops Prod.* 2005, 21 (2), 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.03.002>.
- [14] Peng Y., Wu Y., Li Y., Development of Tea Extracts and Chitosan Composite Films for Active Packaging Materials. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013, 59, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.04.019>.
- [15] Siripatrawan U., Vitchayakitti W., Improving Functional Properties of Chitosan Films as Active Food Packaging by Incorporating with Propolis. *Food Hydrocoll.* 2016, 61, 695–702. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.06.001>.
- [16] Siripatrawan U., Harte B. R., Physical Properties and Antioxidant Activity of an Active Film from Chitosan Incorporated with Green Tea Extract. *Food Hydrocoll.* 2010, 24 (8), 770–775. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.04.003>.
- [17] Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R. M., Chiellini E., Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications, *Progress in Polymer Science* 36 (2011) 981–1014. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.001>
- [18] Altıok D., Altıok E., Tihminlioglu F., Physical, Antibacterial and Antioxidant Properties of Chitosan Films Incorporated with Thyme Oil for Potential Wound Healing Applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2010, 21 (7), 2227–2236. <https://doi.org/10.1007/s10856-010-4065-x>.
- [19] Πίσσης Π., Σημειώσεις για την εργαστηριακή άσκηση Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, Κεφάλαιο 3, Τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 1984
- [20] Χατζηδάκης Δ, Μοριακή δυναμική σε μίγματα ζελατίνης και υαλουρονικού οξέος, Μεταπτυχιακή εργασία, ΔΠΜΣ Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις, ΕΜΠ 2019
- [21] Ψαρράς Γ. Χ., Σημειώσεις: Εισαγωγή στην Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών 2016
- [22] Psarras G. C., Hopping Conductivity In – Polymer Matrix – Granular Metal Composites, 11th European Conference on Composite Material, May 31 -June 3, 2004
- [23] Jonscher A. K., Dielectric relaxation in solids., London: Chelsea Dielectrics Press. xiii, p. 380., 1983
- [24] Havriliak S., Negami S., A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers, *Polymer*, 8, 161 (1967), <http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861>
- [25] Πίσσης Π., Εργαστηριακή άσκηση: Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. Βασικές εργαστηριακές ασκήσεις Υλικών-ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών, ΕΜΠ 2009

- [26] Κλώνος Π, Διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και μοριακή δυναμική σε οργανικά-ανόργανα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά, Διδακτορική διατριβή, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ 2015
- [27] Πολιτίδης Χ., Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική άμορφων πολυμερών, μεταπτυχιακή εργασία, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων 2019
- [28] Σταθόπουλος Α. Θ., Μελέτη Σχέσης Δομής-Ιδιοτήτων σε Πολυμερικά Δίκτυα Διογκωμένα σε Πολικούς Διαλύτες, Διδακτορική Διατριβή, ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ 2012
- [29] Bruno C. Zografi H. & G., The Relationship Between the Glass Transition Temperature and the Water Content of Amorphous Pharmaceutical Solids, *Pharmaceutical Research*, volume 11, pages 471–477 (1994), DOI: 10.1023/a:1018941810744
- [30] Matveev Yu. I., Grinberg V. Ya., Tolstoguzov V. B., The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds, *Food Hydrocolloids*, 2000, 425-437, [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00020-5](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00020-5)
- [31] Μπουριώτη Μ., Σχηματισμός βιοσυμβατών φιλμ φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών – χιτοζάνης με ενσωματωμένο εκχύλισμα άγριου τριαντάφυλλου, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ 2020
- [32] Madeleine-Perdrillat C., Karbowiak T, Debeaufort F, Delmotte L., Vaultot C., Champion D., Effect of hydration on molecular dynamics and structure in chitosan films, *Food Hydrocolloids* 61 (2016) 57-65
<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.035>
- [33] Pizzoli M., Ceccorulli G., Scandola M., Molecular motions of chitosan in the solid state, *Carbohydrate Research*, 222 (1991) 205-2 13
- [34] Pandis C., Madeira S., Matos J., Kyritsis A., F.Mano J., Ribelles J. L. G., Chitosan–silica hybrid porous membranes, *Materials Science and Engineering C* 42 (2014) 553–561
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.073>

CV

Ζαφειρόπουλος Αντώνιος

6956213114

Εμμανουηλίδου 1, Παλαιό Φάληρο, Αττική,

17564

26-05-1993

goydlitown@hotmail.com

Εκπαίδευση

Προπτυχιακές Σπουδές

Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών
Επιστημών, Τμήμα Φυσικής

Βαθμός: 6,84

2012 - 2019

Μεταπτυχιακές Σπουδές

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ
Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών

2019 - 2021

Σεμινάρια

Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σεμινάριο "Ειδική
Αγωγή-Μαθησιακές Δυσκολίες"

Διάρκεια: 9 μήνες / 500 ώρες

2019 - 2020

Επαγγελματική εμπειρία

2013 - 2020

Καθηγητής

Ιδιαίτερα μαθήματα Φυσικής και Μαθηματικών

Δεξιότητες

Μητρική Γλώσσα:

Ελληνική

Ξένες Γλώσσες:

Αγγλικά, B2 (Cambridge, Michigan)

Γνώσεις Η/Υ:

Microsoft Office

Στρατιωτικές υποχρεώσεις:

Εκπληρωμένες (11/2018 – 07/2019)