



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΤΑΥΡΟΜΗΤΡΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ

**Μελέτη θερμοδυναμικών μεταβάσεων
και μοριακής κινητικής βαθέν
ευτηκτικών διαλυτών**

ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Προηγμένα Τεχνολογικά
Υλικά

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΓΕΩΡΓΑΚΙΛΑΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ

ΚΟΝΤΟΥ - ΔΡΟΥΓΚΑ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ

ΚΥΡΙΤΣΗΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΣΕΜΦΕ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2023

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Προπτυχιακών Σπουδών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για το ακαδημαϊκό έτος 2022 – 2023.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα καθηγητή Απόστολο Κυρίτση για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Χρήστο Πολιτίδη για την άριστη του συνεργασία και βοήθεια κατά την εκπόνηση του εργαστηριακού μέρους αυτής της εργασίας. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια Αναστασία Δέτση και την διδάκτορα Ανδρομάχη Τζάνη από τη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου για την Παρασκευή των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία, αλλά και την υποδειγματική και ευχάριστη συνεργασία τους. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, κυρία Κοντού - Δρούγκα Ευαγγελία και κύριο Γεωργακίλα Αλέξανδρο για τη συμμετοχή τους και τον πολύτιμο χρόνο τους.

.....

Σταυρομήτρου Γεωργία

© (2023) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Την τελευταία δεκαετία, οι Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (DES) κερδίζουν συνεχώς έδαφος ως μία κατηγορία διαλυτών που υποστηρίζουν την πράσινη χημεία και είναι πολύ φιλικό προς το περιβάλλον. Σχηματίζονται από οικονομικά και ασφαλή υλικά, τα οποία έχουν την ικανότητα να συνδέονται με δεσμούς Υδρογόνου. Αν το DES αποτελείται από συστατικά φυσικής προέλευσης, τότε ορίζεται ως ένας Φυσικός Βαθέως Ευτηκτικός Διαλύτης (NaDES). Το κυριότερο πλεονέκτημα τους είναι πως το NaDES έχει σημείο τήξης πολύ χαμηλότερο από το σημείο τήξης των συστατικών του. Για τους παραπάνω λόγους, η επιστημονική κοινότητα πιστεύει ακράδαντα πως αυτή η κατηγορία διαλυτών θα μπορέσει να αντικαταστήσει τους κοινούς οργανικούς διαλύτες.

Για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν δείγματα NaDES στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας που στεγάζεται στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Μελετήθηκαν δύο είδη NaDESs ένας διαλύτης με Βεταΐνη και Γλυκερόλη και ένας διαλύτης με Χλωριούχο Χολίνη και Γλυκερόλη. Η αναλογία και στις δύο περιπτώσεις ήταν 1:2 και χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της θέρμανσης. Μελετήθηκαν οι θερμοδυναμικές φάσεις και η μοριακή τους δυναμική τους με τη βοήθεια της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Το νερό έχει την ικανότητα να μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες του NaDES, για αυτό και μελετήθηκαν NaDES με ποσοστά νερού από πλήρως αφυδατωμένο έως 70% νερό. Οι αναλογίες μορίων ήταν οι ίδιες μεταξύ των δειγμάτων Βεταΐνης – Γλυκερόλης και Χλωριούχου Χολίνης – Γλυκερόλης.

Οι θερμικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν με την βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) στο εύρος -180°C έως 180°C στο εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης. Ο διηλεκτρικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε μέσω της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) στο εύρος -150°C έως 0°C στο εύρος συχνοτήτων 10^{-1} - 10^6 Hz. Τα δύο εργαστήρια στεγάζονται στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών χαρακτηριστικών των NaDES, καθώς και το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης, αλλά και ο ρόλος του νερού ως πλαστικοποιητής στους NaDES.

Λέξεις Κλειδιά: Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες, Βεταΐνη, Χλωριούχος Χολίνη, Γλυκερόλη, Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου, Ποσοστό Νερού, Υαλώδης Μετάβαση, Φαινόμενο Πλαστικοποίησης

Abstract

Within the last decade, the Deep Eutectic Solvents (DES) constantly gain advantage as a category of solvents that support the green chemistry and are environmentally friendly. They are formed by economically affordable and safe materials that can connect by Hydrogen bonds. If the DES is compromised by ingredients of natural origin, it is defined as a Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES). Their main advantage is that NaDES has significantly lower melting point than the melting point of its ingredients. For the reasons above, the scientific community firmly believes that this category of solvents will be able to replace the conventional organic solvents.

For the purposes of the current study, NaDES samples were produced at the laboratory of Organic Chemistry that is located at the department of Chemical Engineering of the National Technical University of Athens (NTUA). Two types of NaDES were prepared, the first was a solvent with Betaine and Glycerol and the second a solvent with Choline Chloride and Glycerol. The proportion in both cases was 1:2 and the method of heating was used. Their thermodynamic phases and molecular dynamics were studied by applying dielectric spectroscopy. Additionally, the water has the ability to significantly alter the properties of the NaDES, hence why the NaDESs were studied with different water percentages from fully dehydrated to 70% water. The molecular fractions were kept the same between the Betaine – Glycerol and Choline Chloride – Glycerol samples.

The thermal properties of the materials were studied through the Differential Scanning Calorimetry (DSC) at the range of -180°C to 180°C at the laboratory of Thermic Analysis. The dielectric characterization was implemented through the Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) at the range of -150°C to 0°C and within the frequency spectrum of 10^{-1} - 10^6 Hz. The two laboratories are located at the Sector of Physics of the School of Applied Mathematical and Physical Sciences of the National Technical School of Athens (NTUA).

The purpose of this thesis is to study the thermal and dielectric characteristics of NaDES, including the glass transition phenomenon, as well as the role water can play as a plasticizer within the NaDES samples.

Keywords: Natural Deep Eutectic Solvents, Betaine, Choline Chloride, Glycerol, Differential Scanning Calorimetry, Dielectric Relaxation Spectroscopy, Water Percentage, Glass Transition, Plasticization Effect

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Abstract.....	4
Περιεχόμενα.....	6
Κεφάλαιο 1^ο: Υλικά	
1.1 Κατηγορίες υλικών.....	9
1.2 Οργανικοί διαλύτες.....	10
1.3 DES και NaDES.....	11
1.3.1 DES.....	12
1.3.2 NaDES.....	13
1.4 Μέθοδος παρασκευής NaDES.....	13
1.5 Ιοντικά υγρά και διαφορές με DES.....	13
1.6 Βιβλιογραφικές αναφορές για NaDES Bet:Gly και ChCl:Gly.....	15
Κεφάλαιο 2^ο: Θεωρητικό Υπόβαθρο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας	
2.1 Η ύλη σε συνεχές πεδίο – Διηλεκτρική πόλωση.....	18
2.2 Η ύλη σε εναλλασσόμενο πεδίο.....	19
2.3 Μηχανισμοί πόλωσης.....	20
2.4 Θεωρία Debye: Μοντέλο αποκατάστασης χρόνου.....	22
2.5 Αποκλίσεις από τη θεωρία Debye.....	24
2.6 Χρόνος αποκατάστασης και εξάρτηση από τη θερμοκρασία.....	26
Κεφάλαιο 3^ο: Θερμικές μεταβάσεις και πλαστικοποίηση	
3.1 Κρυστάλλωση.....	28
3.2 Τήξη.....	28
3.3 Ψυχρή κρυστάλλωση.....	28
3.4 Υαλώδης μετάβαση.....	29
3.5 Πλαστικοποίηση.....	31
Κεφάλαιο 4^ο: Πειραματικές Τεχνικές	
4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry).....	34
4.2 Πειραματική διάταξη DSC.....	35
4.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy).....	36
4.4 Πειραματική διάταξη DRS.....	37
Κεφάλαιο 5^ο: Παρασκευή υλικών	
5.1 Παρασκευή NaDES.....	40
5.1.1 Παρασκευή NaDES Bet:Gly 1:2.....	40
5.1.2 Παρασκευή NaDES ChCl:Gly 1:2.....	40
5.1.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά γλυκερόλης.....	41
5.1.4 Πρωτόκολλα παρασκευής δειγμάτων.....	43
5.2 Πειραματικό πρωτόκολλο DSC.....	45
5.3 Πειραματικό πρωτόκολλο DRS.....	45

Κεφάλαιο 6^ο: Πειραματικά αποτελέσματα (DSC) και παράμετροι

6.1 Συστήματα NaDES όπως κατασκευάστηκαν.....	47
6.1.1 NaDES Bet:Gly.....	47
6.1.2 NaDES ChCl:Gly.....	48
6.1.3 Γλυκερόλη (Glycerol).....	49
6.1.4 Choline Chloride.....	50
6.2 Σύγκριση συστημάτων όπως παρασκευάστηκαν.....	51
6.3 Αφυδατώσεις των συστημάτων.....	52
6.3.1 Αφυδατώσεις NaDES Bet:Gly.....	52
6.3.2 Αφυδατώσεις NaDES ChCl:Gly.....	54
6.3.3 Αφυδάτωση Choline Chloride.....	56
6.3.4 Ενυδάτωση Choline Chloride σε σχετική υγρασία 64% (RH 64%).....	57
6.4 Σύγκριση των συστημάτων NaDES Bet:Gly.....	58
6.5 Σύγκριση των συστημάτων NaDES ChCl:Gly.....	59
6.6 Σύγκριση των δειγμάτων Choline Chloride.....	60
Κεφάλαιο 7^ο: Πειραματικά αποτελέσματα (DSC) και ποσοστά νερού	
7.1 NaDES Bet:Gly και σταδιακές ενυδατώσεις.....	62
7.2 NaDES ChCl:Gly και σταδιακές ενυδατώσεις.....	67
7.3 Παρατηρήσεις και σχόλια για NaDES Bet:Gly και ποσοστά νερού.....	72
7.4 Παρατηρήσεις και σχόλια για NaDES ChCl:Gly και ποσοστά νερού.....	73
7.5 Διάγραμμα φάσης NaDES Bet:Gly.....	74
7.6 Διάγραμμα φάσης NaDES ChCl:Gly.....	77
Κεφάλαιο 8^ο: Πειραματικά αποτελέσματα (DRS)	
8.1 Συστήματα όπως παρασκευάστηκαν.....	80
8.1.1 NaDES Bet:Gly (as received).....	80
8.1.2 NaDES ChCl:Gly (as received).....	81
8.1.3 Γλυκερόλη (Glycerol).....	83
8.2 Σύγκριση των Bet:Gly, ChCl:Gly και Glycerol.....	84
8.3 Υδατώσεις NaDES Bet:Gly.....	87
8.4 Υδατώσεις NaDES ChCl:Gly.....	93
8.5 Σύγκριση υδατώσεων NaDES Bet:Gly και as received.....	99
8.6 Σύγκριση υδατώσεων NaDES ChCl:Gly και as received.....	102
8.7 Παρατηρήσεις σχετικά με την dc αγωγιμότητα.....	105
Κεφάλαιο 9^ο: Συμπεράσματα και παρατηρήσεις.....	108
References.....	110

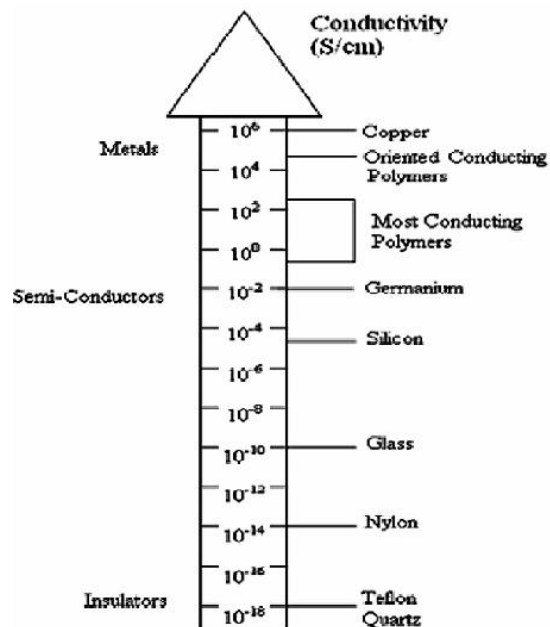
Κεφάλαιο 1^ο

Υλικά

1.1 Κατηγορίες υλικών

Τα υλικά, ανάλογα με τις ιδιότητες που έχουν, μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες. Συγκεκριμένα, αν το κριτήριο διαχωρισμού τους είναι οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες, τότε τα υλικά μπορούν να κατανεμηθούν στις παρακάτω κατηγορίες (**Εικόνα 1.1.1**):

1. Αγωγοί: Είναι τα υλικά που επιτρέπουν τη ροή φορτίου (και συνεπώς ηλεκτρικού ρεύματος) προς μία ή και παραπάνω κατευθύνσεις. Οι τιμές αγωγιμότητας των αγωγών έχουν εύρος από 10^2 S/cm έως 10^8 S/cm. Αγώγιμα υλικά είναι ο χαλκός και το αλουμίνιο.
2. Μονωτές/Διηλεκτρικά: Είναι τα υλικά που δεν επιτρέπουν τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος και έχουν πολύ χαμηλές τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας (10^{-18} – 10^{-8} S/cm). Τέτοια υλικά είναι το γυαλί και το καθαρό διαμάντι.
3. Ημιαγωγοί: Αυτά τα υλικά συμπεριφέρονται είτε ως αγωγοί είτε ως μονωτές. Η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα μεταβάλλεται ανάλογα με τις προσμείξεις έχουν στη δομή τους. Οι τιμές αγωγιμότητας των ημιαγωγών είναι μεταξύ εκείνες των αγωγών και των μονωτών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα ημιαγωγών είναι το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si).



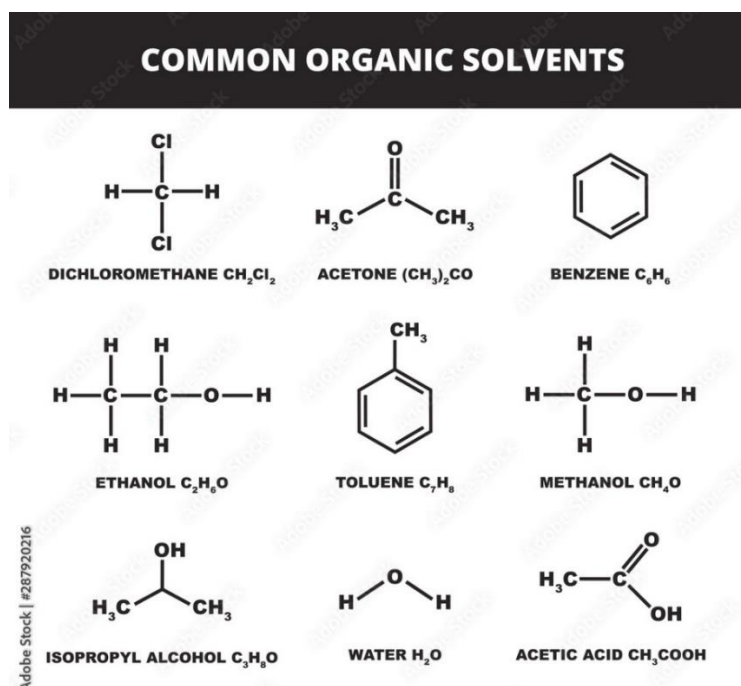
Εικόνα 1.1.1: Χαρακτηριστικές τιμές ηλεκτρικής αντίστασης και αγωγιμότητας αγωγών, ημιαγωγών και μονωτών

Τα υλικά που θα μας απασχολήσουν στην παρούσα εργασία είναι τα διηλεκτρικά. Αν στα διηλεκτρικά εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, αυτά θα πολωθούν. Ωστόσο, τα θετικά και αρνητικά φορτία στο εσωτερικό τους θα παραμείνουν διαχωρισμένα. Επιπλέον, τα διηλεκτρικά μπορούν να διαχωριστούν σε πολικά και μη πολικά. Πολικά ονομάζονται τα υλικά των οποίων τα μόρια έχουν μόνιμη πόλωση και είναι μη συμμετρικά ως προς τη δομή τους. Μη πολικά ονομάζονται τα υλικά που δεν έχουν μόνιμη πόλωση στα μόριά τους και συμμετρία στη δομή τους.

1.2 Οργανικοί Διαλύτες

Οργανικοί είναι οι διαλύτες που περιέχουν δεσμούς άνθρακα – άνθρακα ή και δεσμούς άνθρακα – υδρογόνου στη δομή τους. Οι διαλύτες αυτοί χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για αραίωση και αφαίρεση μπογιάς, στεγνό καθάρισμα και διάλυση κόλλας^[9]. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στη βιομηχανία είναι οι εξής:

- ❖ Αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο)
- ❖ Αλκοόλες (αιθανόλη)
- ❖ Καρβονυλικές ενώσεις (ακετόνη)
- ❖ Αιθέρες και εστέρες (μεθανικό οξύ)



Εικόνα 1.2.1: Χημικοί τύποι συνηθών οργανικών διαλυτών ^[12]

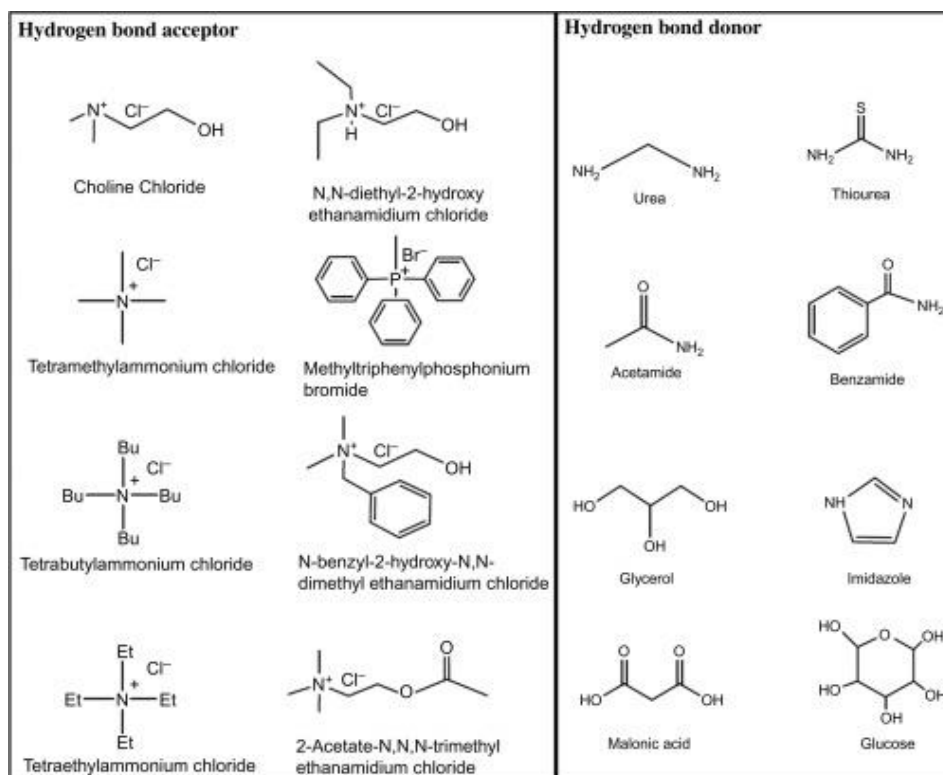
Οι οργανικοί διαλύτες είναι πτητικές ενώσεις, με συνέπεια να εξατμίζονται πολύ εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου και κανονική ατμοσφαιρική πίεση και να ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα και τα ύδατα της Γης. Μπορούν να είναι καρκινογόνοι, νευροτοξίνες και αναπαραγωγικοί κίνδυνοι^[11]. Επιπλέον, μπορούν να προκαλέσουν δερματικές αλλεργίες και παθήσεις (δερματίτιδα) σε περίπτωση άμεσης επαφής με το δέρμα^[10].

Οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν στην δημιουργία διαλυτών, οι οποίοι είναι μη πτητικοί και μη τοξικοί κατά την κατανάλωση και ανακύκλωσή τους. Τέτοιου είδους διαλύτες είναι οι DES/NaDES και ILs.

1.3 DES και NaDES

1.3.1 DES

Οι Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (Deep Eutectic Solvents - DES) είναι διαλύτες που αποτελούνται από δύο ή παραπάνω συστατικά τα οποία όταν αλληλοεπιδράσουν μεταξύ τους, δημιουργούν μία νέα ευτηκτική φάση. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από σημείο τήξης, το οποίο μπορεί να είναι και 100°C χαμηλότερο από το εκάστοτε σημείο τήξης κάθε συστατικού. Το ένα συστατικό είναι δέκτης δεσμού υδρογόνου (Hydrogen Bond Acceptor – HBA) και το άλλο συστατικό είναι δότης δεσμού υδρογόνου (Hydrogen Bond Donor – HBD).



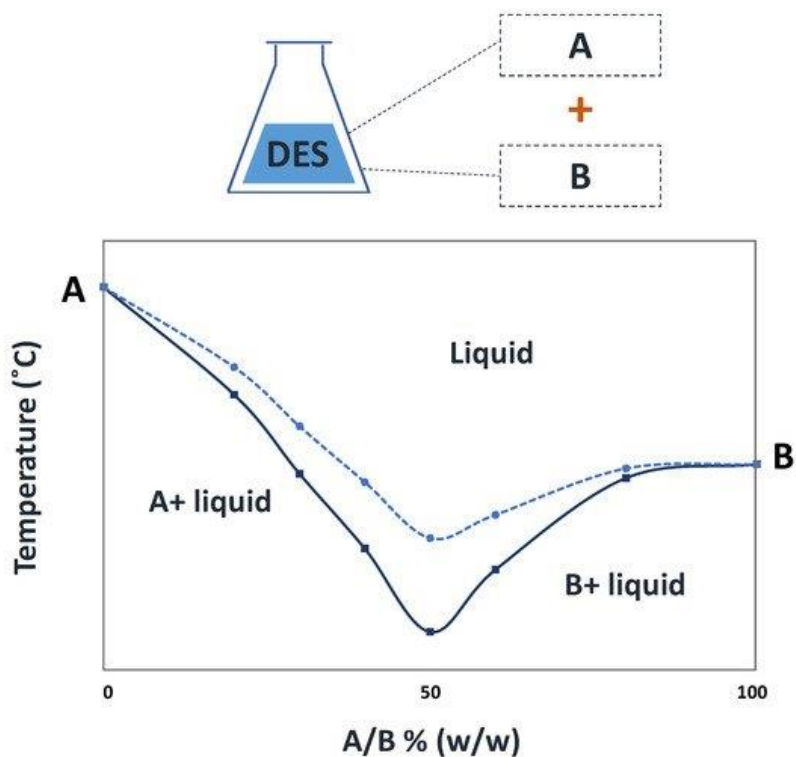
Εικόνα 1.3.1.1: Χημικές δομές τυπικών HBAs και HBDs

Οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τους DES είναι οι παρακάτω:

- ❖ Χαμηλή πτητικότητα
- ❖ Μη – αναφλεξιμότητα
- ❖ Χαμηλή τάση ατμών
- ❖ Χημική και θερμική σταθερότητα
- ❖ Διαλυτοποιούν δραστικά μόρια με πολύ χαμηλή διαλυτότητα ή διαπερατότητα στο νερό.

Οι DES μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κύριους τύπους:

- ❖ Τύπος I: Τετραδικό άλας με ένα χλωριούχο μέταλλο
- ❖ Τύπος II: Τετραδικό άλας με ένα ένυδρο χλωριούχο μέταλλο
- ❖ Τύπος III: Τετραδικό άλας (HBA) με μία ένωση HBD
- ❖ Τύπος IV: Χλωριούχο μέταλλο με μία ένωση HBD ^[15].



Εικόνα 1.3.1.2: Διάγραμμα φάσεων DES (συνεχόμενη γραμμή: υποθετικό σύστημα DES, διακεκομμένη γραμμή: ιδανική συμπεριφορά του ίδιου συστήματος)

1.3.2 NaDES

Όταν για την σύνθεση των DES χρησιμοποιούνται συστατικά φυσικής προέλευσης, τότε τα προϊόντα ονομάζονται Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (Natural Deep Eutectic Solvents – NaDES). Τα συστατικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά ως HBAs και HBDs είναι τα παρακάτω:

- ❖ Αμινοξέα και μικρά οργανικά οξέα
- ❖ Πολυσακχαρίτες
- ❖ Βάσεις
- ❖ Αμίνες Πολυαλκοόλες και πολυόλες

Οι NaDES έχουν τις ίδιες ιδιότητες με τους απλούς DES, ωστόσο παρουσιάζουν μεγαλύτερη βιωσιμότητα, καθώς αποτελούνται από 100% φυσικά συστατικά.

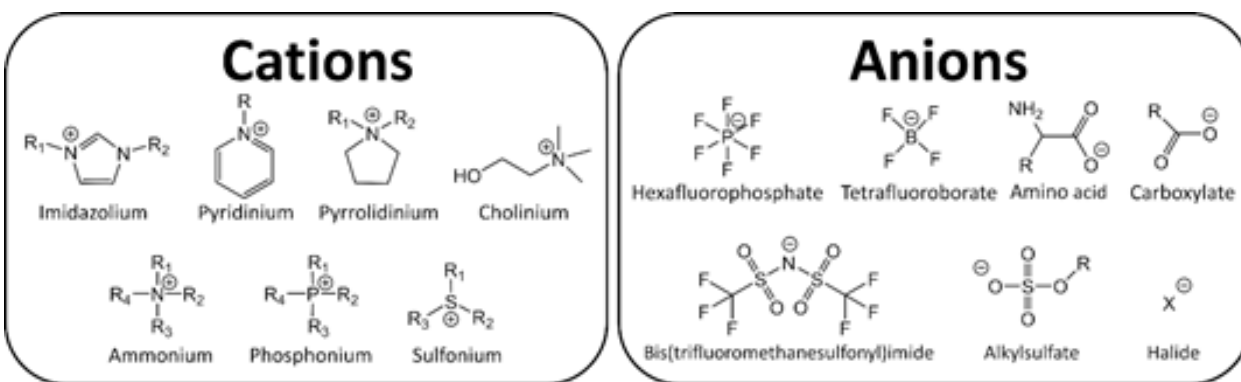
1.4 Μέθοδοι παρασκευής DES - NaDES

Η πιο συνηθισμένη και ασφαλής μέθοδος παρασκευής των DES – NaDES είναι αυτή της θέρμανσης και ανάμιξης των επιμέρους συστατικών.

Τα επιμέρους συστατικά θερμαίνονται και αναμιγνύονται συνεχώς, μέχρις ότου να σχηματιστεί ένα ομοιογενές υγρό. Η θερμοκρασία συνήθως κυμαίνεται από 50°C έως και 100°C. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί πως μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει στην αποικοδόμηση του διαλύτη. Σύμφωνα με την μέθοδο της εξάτμισης υπό κενό, τα συστατικά διαλύονται στο νερό και εξατμίζεται στους 50°C μέσω του περιστροφικού εξατμιστή. Το υγρό που λαμβάνεται, αφήνεται για ξήρανση μέχρι να σταθεροποιηθεί το βάρος του ^[17].

1.5 Ιοντικά υγρά και διαφορές με DES

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα σε υγρή κατάσταση, τα οποία αποτελούνται από ένα ανιόν και ένα κατιόν. Το πρώτο ιοντικό υγρό αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1888 από τους S.Gabriel and J.Weiner, το οποίο ήταν η αιθανολαμίνη, με σημείο τήξης τους 52-55°C. Ωστόσο, το πρώτο ιοντικό υγρό με σημείο τήξης σε θερμοκρασία δωματίου αναφέρθηκε το 1914 από τον Paul Walden. Το υγρό αυτό ήταν η νιτρική αιθυλαμίνη ($[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$).



Εικόνα 1.5.1: Τυπικά κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ILs.

Τα ιοντικά υγρά έχουν τις εξής ιδιότητες:

- ❖ Είναι άχρωμα, ιξώδη υγρά
- ❖ Είναι θερμικά σταθερά
- ❖ Έχουν χαμηλή τάση ατμών
- ❖ Έχουν χαμηλή εκρηκτικότητα.

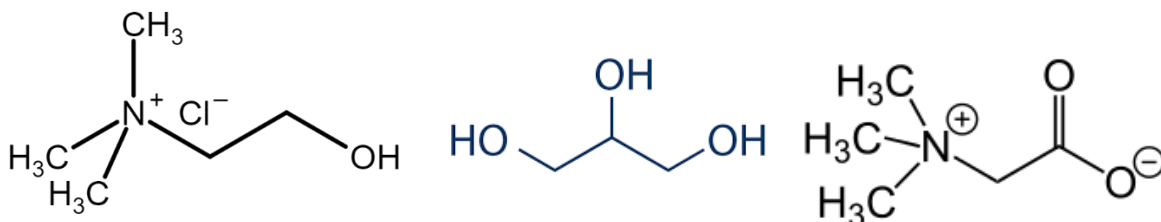
Τα ιοντικά υγρά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες και ως ηλεκτρολύτες. Επιπλέον, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες, για επεξεργασία βιοπολυμερών και στη παρασκευή φαρμάκων.

Τα ιοντικά υγρά παρουσιάζουν τις εξής διαφορές σε σχέση με τους DES:

- ❖ Τα ιοντικά υγρά ιονίζονται πλήρως, ενώ οι DES ιονίζονται μερικώς.
- ❖ Τα ιοντικά υγρά μπορούν να σχηματιστούν από οποιοδήποτε άλας, ενώ οι DES αποτελούνται από δότες και αποδέκτες δεσμού υδρογόνου, τα οποία είναι οξέα και βάσεις κατά Lewis ή Bronsted.
- ❖ Οι πρώτες ύλες των DES είναι βιώσιμες και μη βλαβερές για το περιβάλλον, με το κόστος παραγωγής τους να είναι αρκετά χαμηλό και με απλή διαδικασία. Αντίθετα, τα ILs είναι χρονοβόρα και πολύ δαπανηρά ως προς την παρασκευή τους.

1.6 Βιβλιογραφικές αναφορές για NaDES Bet:Gly και Ch:Gly

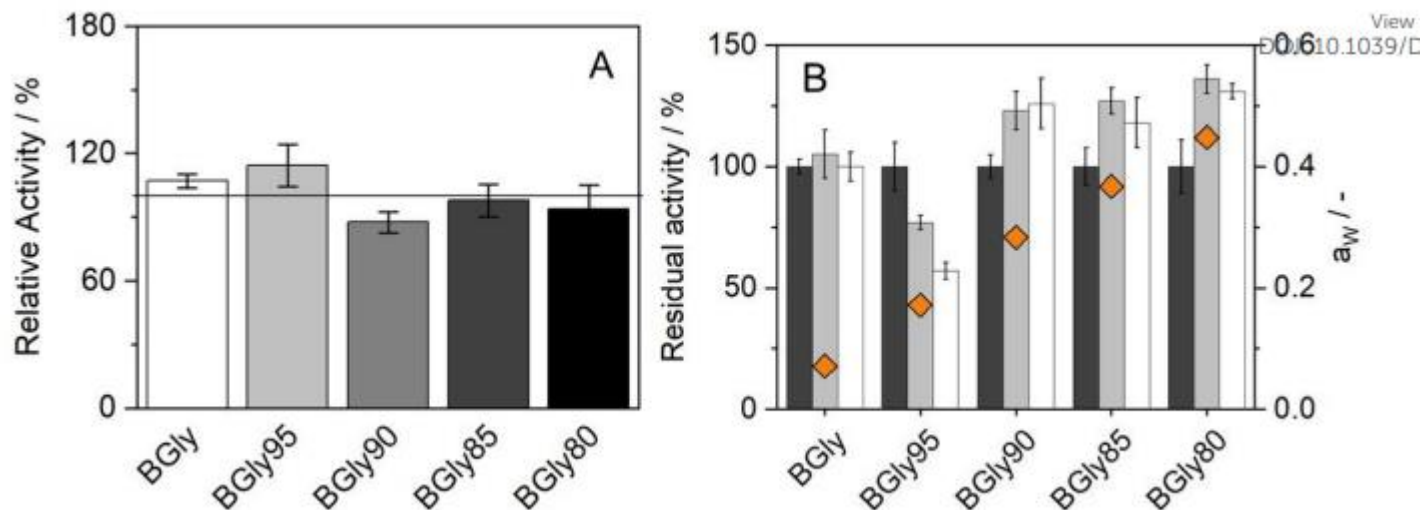
Σε αυτή την εργασία, τα συστήματα NaDES που μελετήθηκαν ήταν τα βεταΐνη - γλυκερόλη (Betaine – Glycerol ή Bet:Gly για ευκολία) και χλωριούχος χολίνη – γλυκερόλη (Choline Chloride – Glycerol ή ChCl:Gly), όλα σε αναλογία 1:2.



Εικόνα 1.6.1α,β,γ: Σχηματική αναπαράσταση των μορίων χλωριούχου χολίνης, γλυκερόλης και βεταΐνης

Οι Che Zain et al.^[29] μελέτησαν το σύστημα ChCl:Gly σε αναλογία 1:3, με 29% w/w νερό, το οποίο είχε και το μεγαλύτερο ιξώδες από τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήθηκαν και είχαν ως βάση τη χλωριούχο χολίνη. Ωστόσο, το σύστημα άρχισε να δείχνει θερμική αποσύνθεση στους 180°C. Επιπλέον, το θερμοδιάγραμμα έδειξε πως η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης βρίσκεται κάτω από τους -50°C, γεγονός που οφείλεται στη σύνθετη υπερμοριακή δομή του διαλύτη, χάρη στην οποία το σύστημα ChCl:Gly άντεξε στις πιο χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι Meneses et al.^[30] εργάστηκαν πάνω σε διάφορα συστήματα NaDES με βάση τη βεταΐνη, ένα από τα οποία ήταν και το σύστημα Bet:Gly 1:2. Για το συγκεκριμένο σύστημα, παρασκευάστηκαν διαλύματα με διάφορες περιεκτικότητες σε νερό (5, 10, 15 και 20%), προκειμένου να μελετηθεί η δράση του νερού στο ένζυμο HRP (Horseradish Peroxidase). Παρατηρήθηκε ότι για κάθε 5% w/w νερού που προστίθενται στον NaDES, ο χρόνος προσαρμογής του ενζύμου στο περιβάλλον αυξανόταν, χωρίς να υπάρξει επώαση του ενζύμου. Με επώαση ενζύμου όμως, το αυξανόμενο ποσοστό νερού οδήγησε σε αυξημένη ενζυμική ικανότητα (*Εικόνα 1.6.1*).



Εικόνα 1.6.1: Διαγράμματα ενζυμικής ικανότητας συναρτήσει της δράσης του νερού του HRP σε κάθε διαφορετικό διάλυμα Bet:Gly – H₂O

Οι A.H. Turner και J.D. Holbrey^[31] μελέτησαν σε βάθος τις φυσικοχημικές ιδιότητες του NaDES ChCl:Gly σε αναλογία 1:2 και 1:1 αντίστοιχα. Το σύστημα 1:2 είχε τρεις φορές μεγαλύτερο ιξώδες από εκείνο της γλυκερόλης και με ευτηκτικό σημείο στους -40°C. Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως τα μίγματα ChCl:Gly παρουσιάζουν ταχείες δυναμικές, οι οποίες δε συνάδουν με τη συμπεριφορά ιξώδους των συνηθισμένων DES. Στα κατιόντα χολίνης παρατηρείται ταχεία διαχυτικότητα μικρής εμβέλειας, η οποία έρχεται σε αντίθεση με τις πιο αργές, μακράς εμβέλειας δυναμικές του συστατικού της γλυκερόλης.

Τα συμπεράσματα ήταν τα εξής – στο σύστημα με αναλογία 1:1, το δίκτυο δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ατόμων γλυκερόλης υφίσταται σημαντικές διασπάσεις και αναδιοργάνωση του υγρού, προκειμένου να αποδεχτεί την περίσσεια χλωριούχου χολίνης. Η δομή του υγρού στην οποία αρχικά κυριαρχούσε το δίκτυο της γλυκερόλης με άτομα χλωριούχου χολίνης διεσπαρμένα σε μια συνεχόμενη φάση γλυκερόλης, αλλάζει σε μία δομή με απομονωμένα σύμπλοκα γλυκερόλης καταναμημένα ως ένα μοριακό αραιωτικό σε ένα περιβάλλον «ιοντικού υγρού» όπου κυριαρχεί η χλωριούχος χολίνη.

Στο σύστημα με αναλογία 1:2, η χλωριούχος χολίνη είναι παρούσα σε αρκετές ποσότητες προκειμένου να διαρρήξει τη στοιβαξη και το δίκτυο δεσμών υδρογόνου της γλυκερόλης, αλλά όχι σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση ώστε να προκαλέσει διακριτό σχηματισμό τομέων (σύστημα με αναλογία 1:1).

Κεφάλαιο 2^ο

Θεωρητικό υπόβαθρο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

2.1 Η ύλη σε συνεχές πεδίο – Διηλεκτρική πόλωση

Έστω ότι ένα διηλεκτρικό υλικό τοποθετείται μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο \mathbf{E}_0 . Αν τα μόρια του υλικού είναι μη πολικά, τότε το πεδίο θα δημιουργήσει σε καθένα από αυτά μια πολύ μικρή διπολική ροπή ομοπαράλληλη προς το πεδίο. Αν όμως τα μόρια είναι πολικά, τότε σε κάθε μόνιμο δίπολο θα ασκηθεί μια ροπή στρέψης που θα τείνει να το ευθυγραμμίσει με την κατεύθυνση του πεδίου. Η διπολική ροπή ορίζεται ως εξής:

$$\vec{P} = q \cdot \vec{d}$$

όπου είναι το γινόμενο του φορτίου του δίπολου επί το διάνυσμα που ορίζει την απόσταση μεταξύ του θετικού και του αρνητικού μέρους του δίπολου.

Το συνολικό πεδίο που ασκείται στο υλικό είναι το διανυσματικό άθροισμα του εξωτερικού πεδίου \mathbf{E}_0 και του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στο υλικό μετά την πόλωση \mathbf{E}' :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}'$$

Σε κάποια διηλεκτρικά, η πόλωση είναι ανάλογη του πεδίου:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E}$$

Ο όρος χ_e είναι η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού και ϵ_0 είναι η δεκτικότητα του κενού.

Στα γραμμικά μέσα ορίζεται και η ηλεκτρική μετατόπιση \mathbf{D} , η οποία εξαρτάται από την πόλωση και το ηλεκτρικό πεδίο:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi_e) \cdot \vec{E}$$

Συνεπώς, το \mathbf{D} είναι επίσης ανάλογο του \mathbf{E} :

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$$

Όπου $\epsilon = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi_e)$ είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του υλικού^[36].

2.2 Η ύλη σε εναλλασσόμενο πεδίο

Στο εναλλασσόμενο πεδίο, η φορά του αλλάζει περιοδικά συναρτήσει του χρόνου. Συνήθως, αυτή η μεταβολή είναι αρμονική συνάρτηση του χρόνου, οπότε έχει περίοδο και φάση^[38]. Ωστόσο η πόλωση δεν μπορεί να ακολουθήσει αυτή την αλλαγή ακαριαία, με αποτέλεσμα να μεσολαβεί ένα χρονικό διάστημα προκειμένου το σύστημα να φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Έτσι, το ηλεκτρικό πεδίο θα περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$E^*(t) = E_0 \cdot e^{i\omega t}$$

Επομένως, η ηλεκτρική μετατόπιση θα γραφτεί ως εξής:

$$D^*(t) \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*(\omega) \cdot E^*(t) = D_0 \cdot e^{i\omega t + \delta} \Rightarrow \varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0 \cdot e^{i\omega t + \delta}}{\varepsilon_0 \cdot E^*(t)} = \frac{D_0}{\varepsilon_0 \cdot E_0} e^{i\delta}$$

Η $\varepsilon^*(\omega)$ είναι η διηλεκτρική συνάρτηση που χαρακτηρίζει ένα υλικό και ορίζεται από τη σχέση $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \cdot \varepsilon''(\omega)$. Το πραγματικό μέρος (ε') συμβολίζει το μέτρο αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας και το φανταστικό μέρος (ε'') συμβολίζει το μέτρο απωλειών. Το πηλίκο του φανταστικού μέρους προς το πραγματικό ορίζεται ως η εφαπτόμενη απωλειών, με τύπο:

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

Με την ίδια λογική μπορούμε να γράψουμε τη συνάρτηση της αγωγιμότητας:

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

όπου σ' είναι το πραγματικό και σ'' το φανταστικό μέρος.

Η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\sigma^*(\omega) = i \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*(\omega)$$

Για το πραγματικό μέρος:

$$\sigma'(\omega) = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(\omega)$$

Για το φανταστικό μέρος:

$$\sigma''(\omega) = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'(\omega)$$

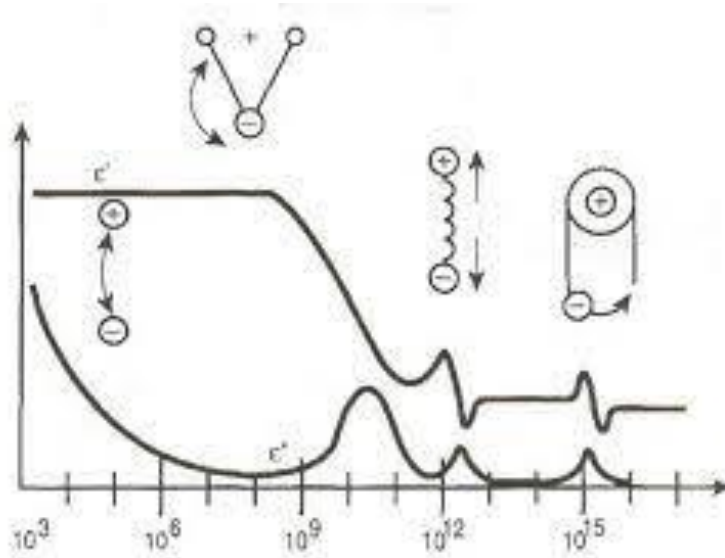
Όταν η συχνότητα τείνει στο μηδέν και το διηλεκτρικό δεν είναι ιδανικό, το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας ισούται με σ_{dc} .

Αντίστοιχα με τη διηλεκτρική συνάρτηση και τη συνάρτηση αγωγιμότητας μπορεί να γραφτεί και το διηλεκτρικό μέτρο: $M = M' + i \cdot M''$ και ισχύει ότι:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \cdot \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$

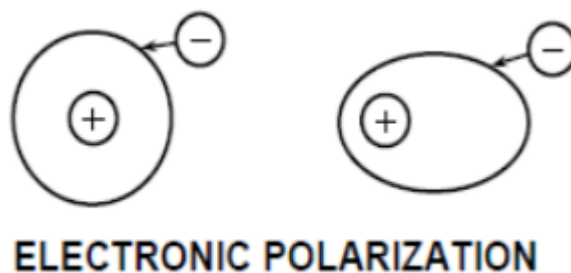
2.3 Μηχανισμοί πόλωσης

Οι μηχανισμοί απόκρισης ενός υλικού σε ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο εξαρτώνται άμεσα από τη συχνότητα και μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες: Ηλεκτρονιακή, ιοντική, διπολική και διεπιφανειακή. Στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 2.3.1**) απεικονίζονται οι μηχανισμοί πόλωσης συναρτήσει της συχνότητας:



Εικόνα 2.3.1: Διάγραμμα ϵ' και ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας, όπου απεικονίζονται και οι μηχανισμοί πόλωσης

- ❖ Ηλεκτρονιακή πόλωση: Το ηλεκτρονιακό νέφος του μορίου παραμορφώνεται εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα τη μετατόπιση του κέντρου του νέφους από τον πυρήνα και τη δημιουργία δίπολων. Δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και είναι πολύ γρήγορος μηχανισμός, καθώς παρατηρείται στο φάσμα $10^{15} - 10^{16}$ Hz (**Εικόνα 2.3.2**)^[39].



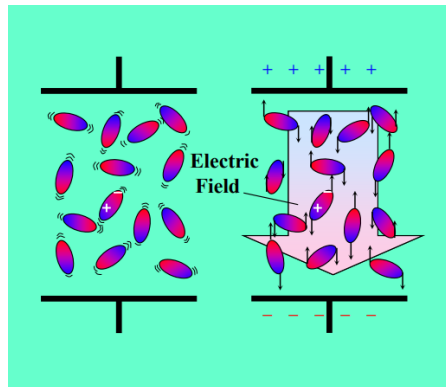
Εικόνα 2.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της ηλεκτρονιακής πόλωσης

- ❖ Ιοντική πόλωση: Τα μόρια που σχηματίζουν ιόντα δεν μπορούν να διαχωριστούν από ασθενή ηλεκτρικά πεδία ή χαμηλές θερμοκρασίες. Η πόλωση αυτού του είδους εμφανίζεται κυρίως στους ιοντικούς κρυστάλλους. Δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία και λειτουργεί στο εύρος $10^{11} - 10^{12}$ Hz (**Εικόνα 2.3.3**).



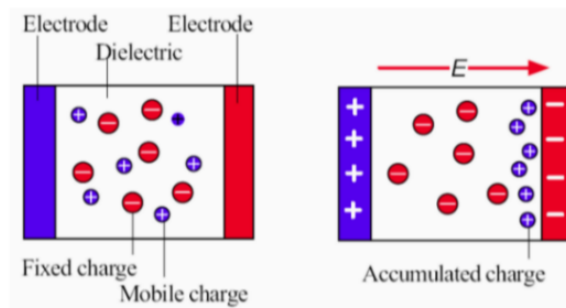
Εικόνα 2.3.3: Σχηματική αναπαράσταση της πόλωσης μεταξύ δύο ιόντων

- ❖ Διπολική πόλωση: Ονομάζεται και πόλωση προσανατολισμού και αφορά τα υλικά των οποίων τα μόρια έχουν μόνιμη πόλωση. Η απόκρισή τους στο εφαρμοζόμενο πεδίο είναι πιο αργή και διάσπαρτη, καθώς οι θερμικές κινήσεις των μορίων εμποδίζουν την εξισορρόπηση του συστήματος (**Εικόνα 2.3.4**).



Εικόνα 2.3.4: Σχηματική αναπαράσταση διπολικής πόλωσης χωρίς και με εφαρμογή πεδίου

- ❖ Διεπιφανειακή πόλωση: Η απόθεση θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών και η δημιουργία των δίπολων οδηγεί στην διεπιφανειακή πόλωση. Το φαινόμενο είναι σχετικά αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων μέχρι 1 kHz. Ο μηχανισμός εξαρτάται από την θερμοκρασία (**Εικόνα 2.3.5**).



Εικόνα 2.3.5: Σχηματική αναπαράσταση διεπιφανειακής πόλωσης

2.4 Μοντέλο απλού χρόνου αποκατάστασης – Θεωρία Debye

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, όταν εφαρμόζεται ένα εξωτερικό πεδίο σε ένα υλικό, τα δίπολά του χρειάζονται ένα χρονικό διάστημα προκειμένου να έρθουν σε συμφωνία με το εφαρμοζόμενο πεδίο και να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο χρόνος αυτός ονομάζεται χρόνος αποκατάστασης και η συνολική διαδικασία απόκρισης στη διέγερση έως την ισορροπία ονομάζεται αποκατάσταση ή χαλάρωση.

Έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες για την περιγραφή της συμπεριφοράς των διηλεκτρικών. Μία από αυτές είναι η θεωρία Debye, γνωστή και ως θεωρία διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η θεωρία αυτή βασίζεται σε τρεις βασικές παραδοχές - το διηλεκτρικό να είναι γραμμικό, το υλικό να είναι ιστροπικό και ομογενές, και τέλος, να υπάρχει ένας μηχανισμός αποκατάστασης, άρα και ένας χρόνος αποκατάστασης.

Σύμφωνα με το μοντέλο του απλού χρόνου αποκατάστασης, ο ρυθμός με τον οποίο φθάνει η πόλωση στην τιμή κόρου, είναι ανάλογος της απόστασης από την ισορροπία $P_s - P(t)$ και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P_s - P(t)}{\tau}$$

όπου P_s είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τ είναι ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Η παραπάνω εξίσωση εκφράζει ότι η πόλωση τείνει στην τιμή ισορροπίας της με ρυθμό ανάλογο της απόστασης από την ισορροπία. Η ηλεκτρονιακή και η ιοντική πόλωση ακολουθούν ακαριαία τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα στις εξεταζόμενες συχνότητες μόνο η πόλωση προσανατολισμού να καθυστερεί. Με τη συνεισφορά των τριών στην πόλωση, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά γράφεται:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i \cdot \omega \cdot \tau}$$

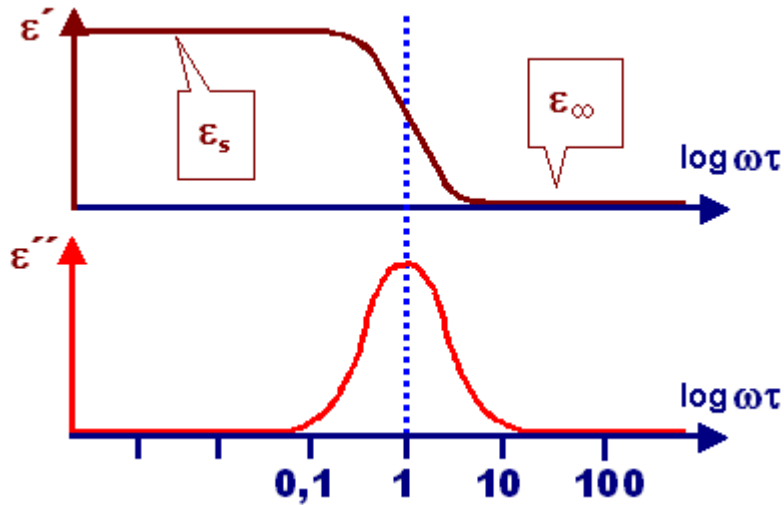
όπου ε_∞ η διηλεκτρική σταθερά στις πολύ μεγάλες συχνότητες, η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονιακή και ιοντική πόλωση.

Το πραγματικό μέρος (**Εικόνα 2.4.1**) της διηλεκτρικής συνάρτησης γράφεται:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}$$

Το φανταστικό μέρος (**Εικόνα 2.4.1**) της διηλεκτρικής συνάρτησης γράφεται:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \cdot \omega \cdot \tau$$



Εικόνα 2.4.1: Σχεδιάγραμμα ϵ' και ϵ'' συναρτήσει του $\log \omega\tau$

Για $\log \omega\tau = 1$, οι τιμές του πραγματικού και του φανταστικού μέρους έχουν ως εξής:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$$

Οι διηλεκτρικές απώλειες εμφανίζουν την μέγιστη τιμή στην συχνότητα ω_0 . Έτσι, από την τιμή του μεγίστου μπορεί να υπολογίζεται ο χρόνος αποκατάστασης κάθε μηχανισμού. Στην ίδια συχνότητα η διηλεκτρική διαπερατότητα παρουσιάζει ένα σκαλοπάτι, το οποίο οφείλεται στο γεγονός πως σε συχνότητες πολύ μικρότερες της ω_0 , τα δίπολα μπορούν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου, ενώ σε μεγαλύτερες της ω_0 , δεν προλαβαίνουν και δεν κινούνται με αποτέλεσμα να μην συνεισφέρουν στην πόλωση. Άρα, σε μικρές συχνότητες ισχύει $\epsilon' = \epsilon_s$, ενώ σε μεγάλες $\epsilon' = \epsilon_\infty$. Ακόμη, η διαφορά $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ ονομάζεται ένταση του μηχανισμού και είναι ανάλογη του εμβαδού της καμπύλης της διηλεκτρικής απώλειας

Επειδή η απόκριση της πόλωσης της ύλης σε μια ηλεκτρομαγνητική διέγερση δεν μπορεί να προηγείται της αιτίας, οι σχέσεις Kramers – Kronig για το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης πρέπει να ισχύουν:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{2P}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \cdot \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

$$\epsilon''(\omega) = -\frac{2\omega P}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon'(\omega') - \epsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'$$

όπου ω είναι η γωνιακή συχνότητα, ϵ_∞ είναι η επιτρεπτότητα όταν το ω τείνει στο άπειρο και P είναι η κύρια τιμή κατά Cauchy. Η σύμβαση της μεταβολής του χρόνου είναι $\exp(i\omega t)$ και η παράγωγος του χρόνου ισούται με πολλαπλασιασμό με $i\omega$.

Οι σχέσεις Kramers – Kronig συνδέουν το πραγματικό με το φανταστικό μέρος των συναρτήσεων απόκρισης. Αν γνωρίζουμε οποιοδήποτε από τα δύο μέρη στο ολοκληρωμένο φάσμα συχνοτήτων, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε το άλλο μέρος με τις σχέσεις Kramers – Kronig. Λόγω της σχέσης αιτιότητας, τα μοντέλα που αναπτύσσονται με διηλεκτρικές συναρτήσεις συναρτήσει της συχνότητας πρέπει να ικανοποιούν τις Kramers – Kronig^[41, 45, 46].

2.5 Αποκλίσεις από τη θεωρία Debye

Το μοντέλο της θεωρίας Debye δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα συστήματα, καθώς οι παραδοχές περί ισοτροπικών υλικών και μοναδικού χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης δεν ισχύουν. Ωστόσο, έχουν κατασκευαστεί εμπειρικές εξισώσεις, οι οποίες μπορούν να περιγράψουν τα πειραματικά αποτελέσματα με μεγαλύτερη ακρίβεια. Οι πιο σημαντικές από αυτές τις εξισώσεις είναι οι Cole – Cole, Cole – Davidson και Havriliak – Negami.

Εξίσωση Cole – Cole:

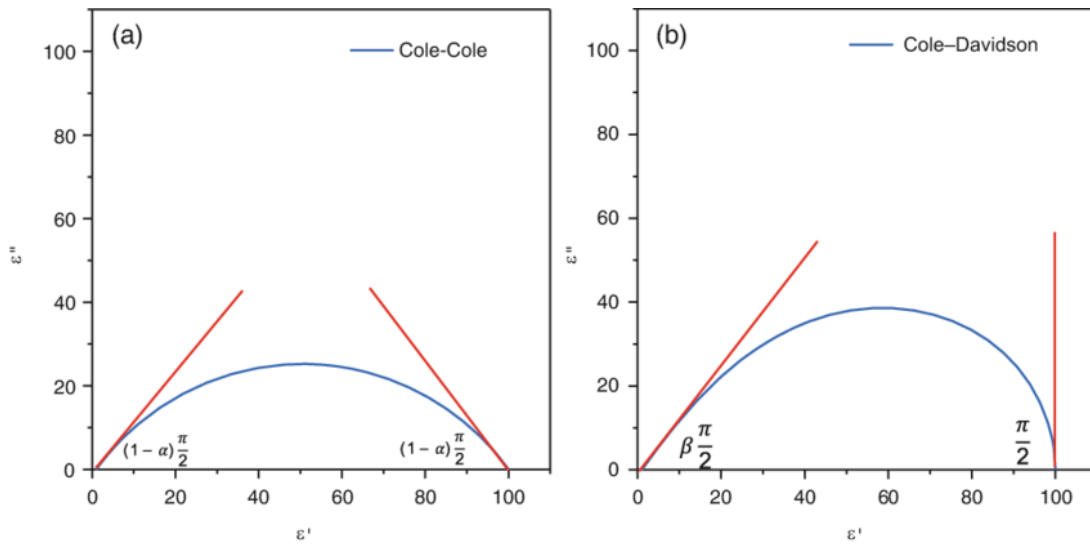
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}$$

Για $\alpha = 0$, η εξίσωση αντιστοιχεί στο μοντέλο Debye, ενώ για $\alpha > 0$, η χαλάρωση εκτείνεται σε φάσμα μεγαλύτερο από το μοντέλο Debye (**Εικόνα 2.5.1**)^[42].

Εξίσωση Cole – Davidson:

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

Ο εκθέτης β αντιπροσωπεύει την εκθετική μείωση της πτέρυγας υψηλών συχνοτήτων του φανταστικού μέρους, $\epsilon''(\omega) \sim \omega^{-\beta}$ ^[43].



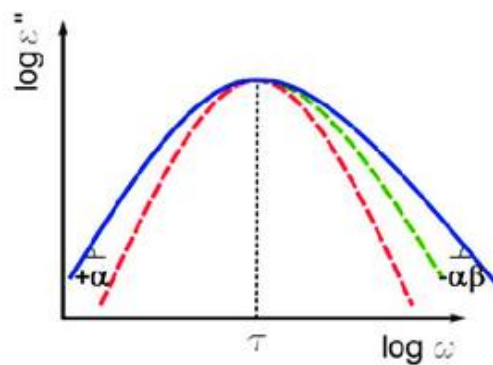
Εικόνα 2.5.1: Μοντέλα Cole – Cole και Cole - Davidson

Εξίσωση Havriliak – Negami:

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

Οι εκθέτες περιγράφουν την ασυμμετρία και το εύρος των αντίστοιχων φασμάτων. Ανάλογα με την εφαρμογή, ο μετασχηματισμός Fourier της «τεντωμένης» εκθετικής συνάρτησης μπορεί να αποτελέσει μια καλή εναλλακτική που περιέχει μία λιγότερη παράμετρο. Η Havriliak – Negami μετασχηματίζεται στην Cole – Cole για $\beta = 1$ και στην Cole – Davidson για $\alpha = 1$ ^[44] (Εικόνα 2.5.2).

(c) Havriliak-Negami



Εικόνα 2.5.2: Μοντέλο Havriliak – Negami

2.6 Χρόνος αποκατάστασης και εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Οι μοριακές κινήσεις ενός συστήματος μπορούν να περιγραφούν μέσω των χρόνων ηρέμησης/ αποκατάστασης τους. Ως χρόνος ηρέμησης ορίζεται το χρονικό διάστημα που χρειάζεται ένα μόριο για να σταματήσει η κίνησή του, που προκλήθηκε από κάποια εφαρμοσμένη διαταραχή. Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ο ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά μειώνεται με την θερμοκρασία. Με αύξηση της θερμοκρασίας, τα μόρια διαθέτουν περισσότερη κινητική ενέργεια, άρα μπορούν να προσανατολιστούν ευκολότερα και γρηγορότερα με το πεδίο. Συνεπώς, ο χρόνος ηρέμησης μειώνεται.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής περιγράφεται από δύο εξισώσεις, την εξίσωση Arrhenius και την Vogel – Fulcher - Tammann - Hesse (VTFH).

Εξίσωση VTFH:

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

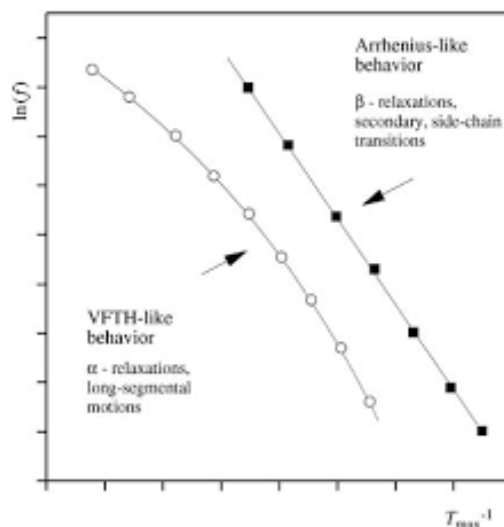
όπου τ_0^{VTFH} είναι μία σταθερά χρόνου που αντιστοιχεί στον χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών, B μία παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και T_0 η θερμοκρασία Vogel.

Εξίσωση Arrhenius:

$$\tau = \tau_0^{Arrh} \cdot e^{E_a/kT}$$

όπου τ_0^{Arrh} ο προεκθετικός παράγοντας, του οποίου το αντίστροφο εκφράζει το σύνολο των προσπαθειών ενός διπόλου να ξεπεράσει το φράγμα δυναμικού E_a και να περάσει στη νέα κατάσταση ισορροπίας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και k η σταθερά Boltzmann.

Ο μηχανισμός κίνησης ή μηχανισμός χαλάρωσης α περιγράφει τις γρήγορες κινήσεις των μορίων μέσα στο υλικό και η εξάρτηση που παρουσιάζει είναι της μορφής VTFH. Ο μηχανισμός β περιγράφει τις πιο αργές κινήσεις του υλικού, οι οποίες περιορίζονται σε πιο τοπικές κινήσεις. Η εξίσωση που περιγράφει αυτόν τον μηχανισμό είναι η Arrhenius (**Εικόνα 2.6.1**).



Εικόνα 2.6.1: Μορφές καμπυλών Arrhenius και VTFH

Κεφάλαιο 3^ο

Θερμικές μεταβάσεις και πλαστικοποίηση

3.1 Κρυστάλλωση (T_c)

Η κρυστάλλωση αποτελεί θερμοδυναμική μετάβαση 1^{ης} τάξεως. Κατά την ψύξη, οι κινήσεις των μορίων επιβραδύνονται, με αποτέλεσμα να παίρνουν κατάλληλη θέση στο χώρο, προκειμένου να σχηματιστεί κρύσταλλος. Ωστόσο, αυτή η διαδικασία απαιτεί κάποιο χρόνο προκειμένου να λάβει χώρα. Ο ιδανικός κρύσταλλος ορίζεται ως η κατάσταση στην οποία το σύστημα αποκτά την πιο σταθερή του κρυσταλλική δομή (μονοκρύσταλλος) με θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c ίση με την θερμοκρασία τήξης ($T_m = T_c$). Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμο φαινόμενο και έχει οριστεί σύμβαση τα εξώθερμα φαινόμενα να απεικονίζονται ως καμπύλες με κορυφή στραμμένη ενός τα κάτω (**Σχήμα 3.1.1**). Το χαμηλότερο σημείο ενός κορυφής ενός ορίζεται ως η θερμοκρασία ψύξης (T_c) του δοκιμίου. Επιπλέον, από το εμβαδό ενός κορυφής ενός μπορούμε να υπολογίσουμε τη διαφορά ενθαλπίας κατά την ψύξη.

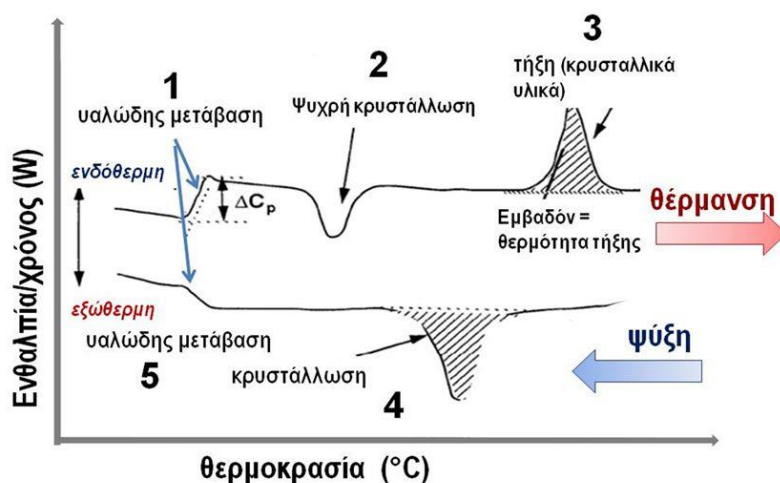
3.2 Τήξη (T_m)

Η τήξη εμφανίζεται μετά την κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Εμφανίζεται ως μία κορυφή στραμμένη προς τα πάνω (**Σχήμα 3.1.1**), το εμβαδόν της οποίας αντιστοιχεί στη λανθάνουσα ενθαλπία τήξης του υλικού. Η τήξη αποτελεί ενδόθερμο φαινόμενο και θερμοδυναμική μετάβαση 1^{ης} τάξης. Όταν το υλικό φτάνει στη θερμοκρασία τήξης, η διάταξη των μορίων αρχίζει να χαλαρεί και τα μόρια μπορούν πάλι να κινηθούν μέσα στο υλικό.

3.3 Ψυχρή κρυστάλλωση (T_{cc})

Εκτός από την κρυστάλλωση, υπάρχει και το φαινόμενο *ψυχρής* κρυστάλλωσης. Είναι ένα εξώθερμο φαινόμενο και θερμοδυναμική μετάβαση 1^{ης} τάξης, με τη διαφορά ότι λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση ενός υλικού. Κατά την ψυχρή κρυστάλλωση, τα μόρια θερμαίνονται και αποκτούν μικρή μεν, αρκετή κινητικότητα δε, ώστε να καταλάβουν πιο ευνοϊκές δομικές θέσεις, με αποτέλεσμα την αυξημένη κρυσταλλικότητα του δοκιμίου/δείγματος. Εμφανίζεται ως κορυφή με τα κοίλα στραμμένα προς τα κάτω, όπως και στην κρυστάλλωση (**Σχήμα 3.1.1**)^[20].

Τυπικό διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC)



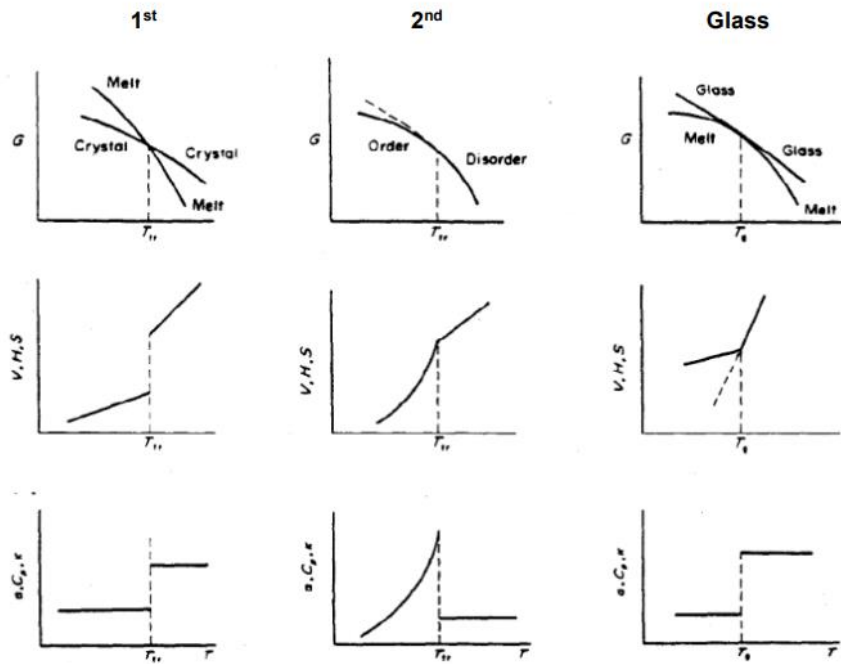
19

Σχήμα 3.1.1: Διάγραμμα θερμοδυναμικών μεταβάσεων ενός υλικού

3.4 Υαλώδης μετάβαση (T_g)

Εκτός από στερεή/κρυσταλλική φάση, πολλά υλικά παρουσιάζουν και τη λεγόμενη άμορφη κατάσταση. Κατά τη θέρμανση, λαμβάνει χώρα ένα φαινόμενο μετά την κρυστάλλωση και πριν την τήξη, το οποίο ονομάζεται υαλώδης μετάβαση. Για να γίνει ένα υγρό ύαλος, πρέπει να ψυχθεί επαρκώς γρήγορα, ώστε να αποφύγει την κρυστάλλωση και να βρεθεί αρχικά σε μια κατάσταση υπέρψυκτου ρευστού (supercooled liquid) και μετά να γίνει ύαλος^[1].

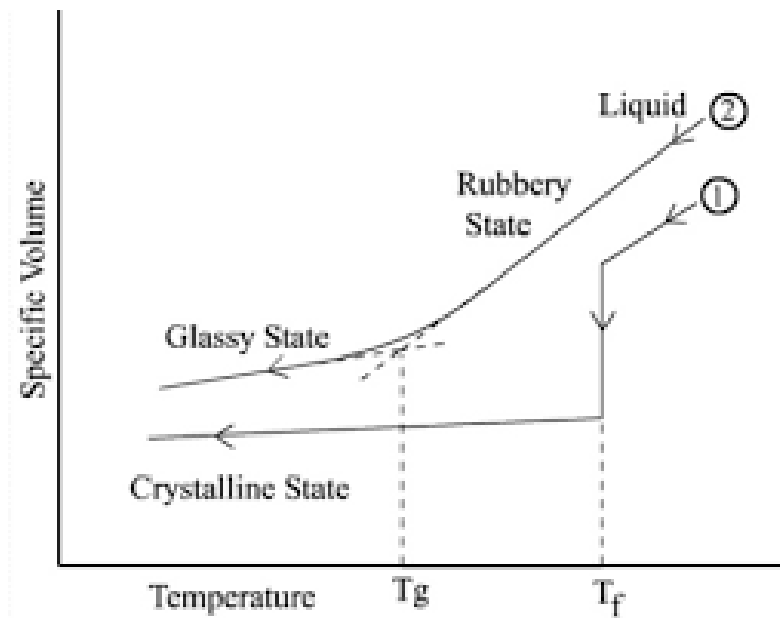
Στην **Εικόνα 3.4.1** απεικονίζονται οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις 1^{ης} και 2^{ης} τάξης κατά Ehrenfest. Οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις 1^{ης} τάξης παρουσιάζουν ασυνέχεια στα μεγέθη V , H , S (όγκος, ενθαλπία και εντροπία) ενώ οι θερμοδυναμικές μεταβάσεις 2^{ης} τάξης παρουσιάζουν ασυνέχεια στα α , β , C_p (συντελεστής θερμικής διαστολής, συμπιεστότητα και ειδική θερμοχωρητικότητα).



Εικόνα 3.4.1: Θερμοδυναμικές μεταπτώσεις 1^{ης} και 2^{ης} τάξης

Η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται ως ένα step (Εικόνα 3.4.2) και υπολογίζεται στο σημείο καμπής, καθώς έχουμε εύρος θερμοκρασιών. Μοιάζει με θερμοδυναμική μετάβαση 2^{ης} τάξης, αλλά στην πραγματικότητα δεν είναι, διότι δεν είναι ένα καθαρά θερμοδυναμικό φαινόμενο. Η υαλώδης μετάβαση είναι και κινητικό φαινόμενο, καθώς εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό ψύξης του υλικού [2].

Τα περισσότερα υλικά ακολουθούν τη διαδρομή (2) για μεγάλους ρυθμούς ψύξης. Η μεταβολή του $V(T)$ είναι συνεχής στο T_g , με μια μικρή μείωση της κλίσης, εξαιτίας του μικρότερου συντελεστή θερμικής διαστολής. Η διαδρομή (1) που οδηγεί στην κρυσταλλική φάση συμβαίνει σε μια θερμοκρασία T_f (σημείο πήξης ή τήξης) και σηματοδοτείται από μια απότομη συστολή του όγκου (ασυνέχεια στη μεταβολή $V(T)$). Αυτή η μεταβολή συμβαίνει όταν ο ρυθμός ψύξης είναι πολύ μικρός. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης μπορεί να εξηγηθεί στα πλαίσια του χρόνου αποκατάστασης τ , που αντιπροσωπεύει το μέσο χρόνο που απαιτείται ώστε το υλικό να προσαρμοστεί σε μια νέα κατάσταση που δημιουργείται από κάποια μεταβολή της θερμοκρασίας ΔT . Η ποσότητα $1/\tau$ είναι ένα μέτρο της ταχύτητας αποκατάστασης του συμπυκνωμένου συστήματος σε μια νέα δομική κατάσταση σε ατομική κλίμακα [28].



Εικόνα 3.4.2: Διάγραμμα όγκου – θερμοκρασίας και καταστάσεις της ύλης

3.5 Πλαστικοποίηση

Οι πλαστικοποιητές παίζουν καθοριστικό ρόλο στη βιομηχανία των ελαστικών, καθώς μπορούν να μειώσουν την ιξωδοελαστικότητα και να βελτιώσουν τις ιδιότητες επεξεργασίας, να αυξήσουν την ελαστικότητα και να ελαττώσουν την καταναλισκόμενη ενέργεια κατά την επεξεργασία. Επιπλέον, μπορούν να καταπιέσουν δομικές ατέλειες και να διαλύσουν επιτυχώς τη μηχανική ενέργεια. Ωστόσο, οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των κλασικών πλαστικοποιητών είναι παράγωγα του πετρελαίου (λ.χ. παραφίνη), οι οποίες δεν είναι βιώσιμες, ούτε φιλικές προς το περιβάλλον ^[19, 27].

Οι πλαστικοποιητές αποτελούνται από μικρά οργανικά μόρια, τα οποία μπορούν να αναμιγνύονται εύκολα με υλικά που έχουν μόρια ή αλυσίδες μεγάλου μήκους (π.χ πολυμερή), με αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων του εκάστοτε υλικού, καθιστώντας τα πιο ελατά ^[32, 33].

Το νερό μπορεί να λειτουργήσει ως ένας πολύ καλός πλαστικοποιητής, καθώς έχει πολύ υψηλή διηλεκτρική σταθερά και είναι ικανό να αλληλοεπιδρά με άλλα πολικά μόρια μέσω των αποδυναμώσεων του δεσμού υδρογόνου. Επιπλέον, είναι εύκολα αναμίξιμο με άλλα υλικά και έχει πολύ χαμηλό ιξώδες ^[8]. Το φαινόμενο της πλαστικοποίησης σε μίγματα με νερό εξηγείται παρακάτω:

Όταν χρησιμοποιούμε την έννοια του ελεύθερου όγκου, η εξίσωση που περιγράφει το φαινόμενο πλαστικοποίησης είναι η εξής:

$$T_{gmix} = \Phi_1 T_{g1} + \Phi_2 T_{g2}$$

όπου Φ_1, Φ_2 είναι τα κλάσματα όγκου των συστατικών 1, 2 αντίστοιχα.

Εισάγοντας το κλάσμα βάρους w (πυκνότητα, θερμική διαστολή) στην προηγούμενη εξίσωση, λαμβάνουμε την παρακάτω εξίσωση, γνωστή και ως εξίσωση Gordon – Taylor:

$$Tg(mix) = \frac{w_1 \cdot Tg_1 + k \cdot w_2 \cdot Tg_2}{w_1 + k \cdot w_2}$$

Αν θεωρήσουμε ως $k = \Delta C_{p2} / \Delta C_{p1}$, τότε η εξίσωση παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$Tg(mix) = \frac{w_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot Tg_1 + w_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot Tg_2}{\Delta C_{p1} \cdot w_1 + \Delta C_{p2} \cdot w_2}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι γνωστή και ως εξίσωση Couchman – Karasz^[34].

Η εξίσωση Couchman – Karasz χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης σε άμορφα μίγματα και τυχαία συμπολυμερή, λαμβάνοντας υπόψη πως η εντροπία είναι συνεχής. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει την εξάρτηση της σύνθεσης αναμίξιμων πολυμερικών μιγμάτων, τα οποία παρουσιάζουν αρνητικές και θετικές παραγώγους. Ωστόσο, η Couchman – Karasz δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε πολυμερικά μίγματα και τυχαία συμπολυμερή με εμφανείς και συγκεκριμένες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, διότι οι μεγάλες αποκλίσεις από την πραγματική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι αναμενόμενες^[35].

Κεφάλαιο 4^ο

Πειραματικές τεχνικές

4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη θερμοδυναμικών μεταβάσεων και των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών ενός υλικού, όπως οι θερμοκρασίες τήξης, υαλώδους μετάβασης, κρυστάλλωσης και ψυχρής κρυστάλλωσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται για τη μελέτη σημαντικών θερμοδυναμικών μεγεθών, όπως η ειδική θερμοχωρητικότητα (C_p) και η λανθάνουσα ενθαλπία (ΔH). Η τεχνική αυτή εντάσσεται στην κατηγορία των θερμικών αναλύσεων και καλύπτει ένα ευρύ φάσμα υλικών, όπως τα πλαστικά, τα πολυμερή και διάφορα οργανικά υλικά.

Η αρχή λειτουργίας της ΔΘΣ βασίζεται στη μέτρηση της ροής θερμότητας (dQ/dt) ενός δείγματος μελέτης σε σχέση με ένα δείγμα αναφοράς συναρτήσει της θερμοκρασίας (T) με εφαρμογή διαφόρων ρυθμών θέρμανσης ή ψύξης ($0.5^\circ\text{C}/\text{min} < b < 20^\circ\text{C}/\text{min}$) σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών ($-170^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$)

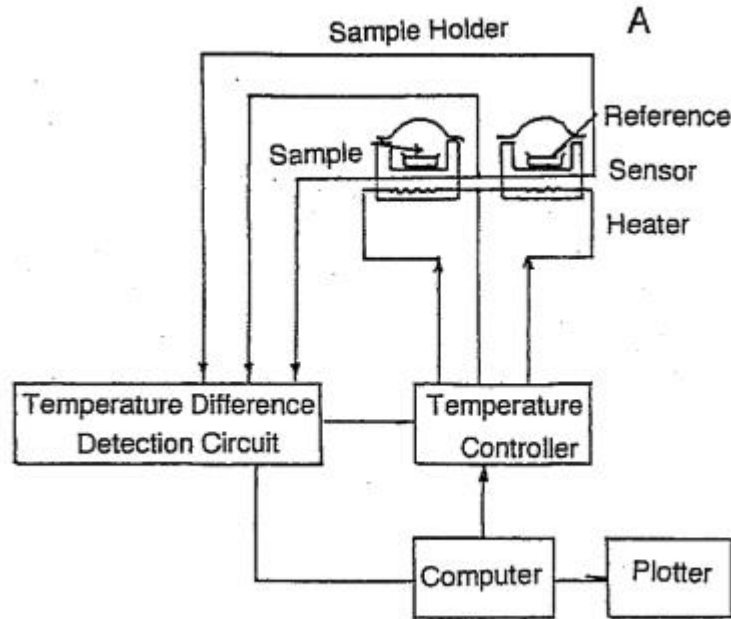
Η ροή θερμότητας και η ειδική θερμοχωρητικότητα έχουν την παρακάτω εξάρτηση:

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dt} &= \frac{\Delta T}{R} \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right) \\ &= \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}\end{aligned}$$

Ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης b_0 εφαρμόζεται γραμμικά και εξαρτάται από την παρακάτω σχέση:

$$T(t) = T_0 + b_0 t \quad [7].$$

Στο παρακάτω διάγραμμα (**Σχήμα 4.1.1**), απεικονίζεται η βασική λειτουργία μιας διάταξης DSC. Υπάρχουν δύο κυψελίδες, μέσα στις οποίες τοποθετούνται τα καψίδια αλουμινίου, το ένα με το δείγμα υλικού και το άλλο ως αναφορά. Η διαφορά θερμοκρασίας ΔT χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα ^[22].



Σχήμα 4.1.1: Μπλοκ διάγραμμα μιας διάταξης DSC

4.2 Πειραματική διάταξη DSC

Η διάταξη που βρίσκεται στο εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα θερμιδομετρίας αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι το μοντέλο Q200 της εταιρείας TA (Thermal Analysis). Χρησιμοποιήθηκε ροή καθαρού ηλίου για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας και ροή καθαρού υγρού αζώτου για την ψύξη της διάταξης. Τα καψίδια που χρησιμοποιούνται για τα εκάστοτε δείγματα είναι Tzero Aluminium και Tzero Aluminium Hermetic για αεροστεγώς κλεισμένα καψίδια ^[21].



Εικόνες 4.2.1α, β: Διάταξη Q200 διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, εξωτερικά με τα καψίδια που χρησιμοποιούνται και εσωτερικά με τις κυψελίδες

4.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy)

Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά τη δεκαετία του 1940 από τον C.P. Smyth στις ΗΠΑ και τους E.H. Grant, J.B. Hasted και J.C.W. Shepherd στο Ηνωμένο Βασίλειο.

Η τεχνική αυτή μελετάει τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών, οι οποίες εκφράζονται με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά: $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$. Το πραγματικό μέρος αντιστοιχεί στο μέτρο αποθήκευσης της ηλεκτρικής ενέργειας και το φανταστικό μέρος αντιστοιχεί στο μέτρο απωλειών. Η ίδια μορφή αντιστοιχεί και στην συνάρτηση αγωγιμότητας $\sigma^*(\omega)$.

Γενικά, η διηλεκτρική σταθερά εξαρτάται άμεσα από τη συχνότητα ω των δίπολων μέσα στο υλικό. Το $\epsilon'(\omega)$ αυξάνεται με την ποσότητα των δίπολων που προσανατολίστηκαν ή των φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν. Το $\epsilon''(\omega)$ μεγιστοποιείται στην περιοχή των συχνοτήτων, όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων μοριακών δίπολων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου ^[25].

4.4 Πειραματική διάταξη DRS

Οι μετρήσεις έγιναν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας που στεγάζεται στον Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. Η διάταξη DRS είναι της εταιρείας nocontrol technologies και αποτελείται από τα παρακάτω εξαρτήματα - τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το πρόγραμμα WinDETA, (**Εικόνα 4.4.1α**), τον κρυοστάτη για τη διατήρηση των χαμηλών θερμοκρασιών, τον πυκνωτή, όπου ανάμεσα στους οπλισμούς του τοποθετείται το προς μελέτη υλικό και αποτελούν την κυψελίδα μετρήσεων (**Εικόνες 4.4.1β, γ**), το σύστημα ψύξης - θέρμανσης του αερίου, τη μονάδα δημιουργίας διαφοράς πίεσης μεταξύ υγρού αζώτου και κυψελίδας, μία αντλία κενού συνδεδεμένη στη μονάδα θέρμανσης αερίου και τον κρυοστάτη, το Dewar για την παροχή υγρού αζώτου, τη γεννήτρια, το Quatro system controller για τον έλεγχο και την παρακολούθηση της θερμοκρασίας και της πίεσης στο Dewar, καθώς και των θερμοκρασιών του δείγματος και του αερίου^[24].



Εικόνες 4.4.1 α, β, γ: Διάταξη DRS, standard κυψελίδα, κυλινδρικές κυψελίδες δειγμάτων υψηλής ακρίβειας

Η συγκεκριμένη διάταξη εφαρμόζει εναλλασσόμενο πεδίο σε ένα φάσμα της τάξης 10^{-4} έως και 10^{11} Hz. Το δείγμα που εισάγεται στην κυψελίδα υψηλής ακρίβειας και σχηματίζει πυκνωτή με τα ηλεκτρόδια της κυψελίδας, συνδέεται στη μεγάλη standard κυψελίδα της διάταξης, στην οποία αφού καλωδιωθεί, εφαρμόζεται ροή υγρού αζώτου. Ωστόσο, απαιτείται ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε τα μόρια του υλικού να αποκτήσουν την ίδια πόλωση με το εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο πεδίο.

Κεφάλαιο 5^ο

Παρασκευή υλικών

Όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση αυτής της εργασίας παρασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

5.1 Παρασκευή NaDES

Οι NaDES που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο μελετήθηκαν ως προς τη διηλεκτρική και θερμική τους συμπεριφορά στις διατάξεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου και Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης.

5.1.1 Παρασκευή NaDES Bet:Gly 1:2

Σε σφαιρική φιάλη των 20mL προστέθηκαν 3g (0,0256 mol) βεταΐνη και 4,717g ή 3,743mL (0,0512mol) γλυκερόλη ($\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$) έτσι ώστε να προκύψει μείγμα με γραμμομοριακή αναλογία βεταΐνης-γλυκερόλης 1:2. Το μίγμα θερμάνθηκε σε ελαιόλουτρο με μαγνητική ανάδευση στους 70°C έως ότου έγινε ένα ομοιογενές και διαυγές ρευστό, δηλαδή για περίπου 30 min. Τέλος, το NaDES Bet:Gly 1:2 μεταγγίστηκε σε γυάλινο φιαλίδιο και αποθηκεύεται σε θερμοκρασία δωματίου.

5.1.2 Παρασκευή NaDES ChCl:Gly 1:2

Σε σφαιρική φιάλη των 20mL προστέθηκαν 3g (0,0215 mol) χλωριούχου χολίνης και 3,96g ή 3,14mL (0,043 mol) γλυκερόλη ($\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$) έτσι ώστε να προκύψει μείγμα με γραμμομοριακή αναλογία χλωριούχου χολίνης-γλυκερόλης 1:2. Το μίγμα θερμάνθηκε σε ελαιόλουτρο με μαγνητική ανάδευση στους 60°C έως ότου το μίγμα έγινε ένα ομοιογενές και διαυγές ρευστό, δηλαδή για περίπου 20min. Έπειτα, το NaDES ChCl:Gly 1:2 μεταγγίστηκε σε γυάλινο φιαλίδιο και αποθηκεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Η τελική μορφή των δειγμάτων ήταν όπως στην παρακάτω εικόνα (*Εικόνα 5.1.1*):



Εικόνα 5.1.1: Μορφή των NaDES Bet:Gly και NaDES ChCl:Gly

5.1.3 Τεχνικά χαρακτηριστικά γλυκερόλης

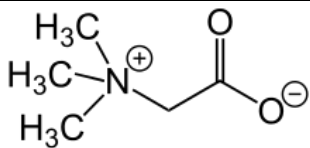
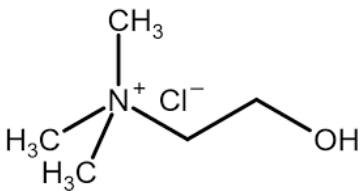
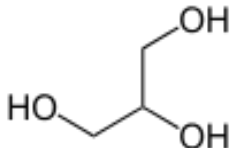
Η γλυκερόλη που χρησιμοποιήθηκε για την Παρασκευή των NaDES είναι άνυδρη με χημικό τύπο $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ και μοριακό βάρος 92,1g/mol. Περιέχει max 0,5% νερό και σε χημική δοκιμή είναι min 99,5% καθαρότητας^[4].

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 5.1.1**) έχουν συμπεριληφθεί οι συμβολισμοί, τα συστατικά και οι μοριακές αναλογίες των NaDES που παρασκευάστηκαν:

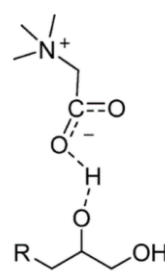
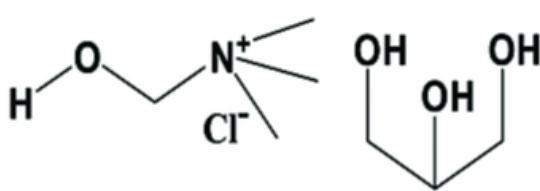
Δείγμα	Συμβολισμός	Συστατικό 1 (HBA)	Συστατικό 2 (HBD)	Μοριακή Αναλογία
NaDES Bet:Gly	Bet:Gly	Βεταΐνη	Γλυκερόλη	1:2
NaDES ChCl:Gly	ChCl:Gly	Χλωριούχος Χολίνη	Γλυκερόλη	1:2

Πίνακας 5.1.1: Συστατικά κάθε συστήματος NaDES και αντίστοιχες μοριακές αναλογίες

Στους παρακάτω πίνακες (**Πίνακας 5.1.2**) αναγράφονται οι ονομασίες και οι χημικές δομές κάθε συστατικού που περιλαμβάνονται στα συστήματα NaDES που μελετήθηκαν εργαστηριακά, αλλά και οι χημικές δομές των συστημάτων NaDES (**Πίνακας 5.1.3**):

Όνομασία	Χημική δομή
Βεταΐνη	
Χλωριούχος Χολίνη	
Γλυκερόλη	

Πίνακας 5.1.2: Ονομασίες και χημικές δομές των συστατικών για τα συστήματα NaDES Bet:Gly και ChCl:Gly

NaDES	Χημική δομή
Bet:Gly	
ChCl:Gly	

Πίνακας 5.1.3: Ονομασίες και χημικές δομές των NaDES Bet:Gly και ChCl:Gly

5.1.4 Πρωτόκολλα παρασκευής δειγμάτων

Τα παρακάτω δείγματα παρασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας (**Πίνακας 5.1.4.1**):

Όνομα δείγματος	Μάζα (mg)
NaDES Bet:Gly (as received)	10,23
NaDES ChCl:Gly (as received)	7,54
Glycerol	12,74
Choline Chloride	7,54
NaDES Bet:Gly (dehydrated in P ₂ O ₅)	15,20
NaDES Bet:Gly (dehydrated with holes)	15,20
NaDES ChCl:Gly (dehydrated in P ₂ O ₅)	15,99
NaDES ChCl:Gly (dehydrated with holes)	15,99
Choline Chloride (dehydrated in P ₂ O ₅)	7,54
Choline Chloride (hydrated in 64% relative humidity)	12,50

Πίνακας 5.1.4.1: Πίνακας δειγμάτων NaDES Bet:Gly, NaDES ChCl:Gly, Glycerol και Choline Chloride

Όλα τα δείγματα κατασκευάστηκαν στο Χημείο του Τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Για όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν Tzero Aluminium hermetic καψίδια.

Τα δείγματα των NaDES που αφυδατώθηκαν μπήκαν σε σφραγισμένη ύαλο με πεντοξείδιο του φωσφόρου για 24 ώρες. Στα ίδια δείγματα ανοίχτηκαν τρύπες στο καψίδιο με τη βοήθεια μιας ακίδας. Η ενυδάτωση της χλωριούχου χολίνης έγινε σε κλειστή ύαλο σε 64% σχετική υγρασία για πάνω από 24 ώρες.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν δείγματα με σταδιακά ποσοστά ενυδάτωσης για τα συστήματα NaDES Bet:Gly (**Πίνακας 5.1.4.2**) και ChCl:Gly (**Πίνακας 5.1.4.3**):

Κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό (w/w)	$N_{\text{NaDES}}/N_{\text{H}_2\text{O}}$	Μάζα δείγματος (mg)
10%	1:2	14,92
21,75%	1:5	15,54
43,025%	1:12	15,06
58,15%	1:25	15,30
69%	1:40	15,70

Πίνακας 5.1.5: Αναλυτικός πίνακας μαζών δειγμάτων, αναλογιών μορίων NaDES Bet:Gly και ποσοστά υδατώσεων

Κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό (w/w)	$N_{\text{NaDES}}/N_{\text{H}_2\text{O}}$	Μάζα δείγματος (mg)
10,625%	1:2	14,92
23,025%	1:5	15,54
41,75%	1:12	15,06
60%	1:25	15,30
70,55%	1:40	15,70

Πίνακας 5.1.6: Αναλυτικός πίνακας μαζών δειγμάτων, αναλογιών μορίων NaDES ChCl:Gly και ποσοστά υδατώσεων

5.2 Πειραματικό πρωτόκολλο DSC

Πριν από κάθε μέτρηση, έγινε βαθμονόμηση θερμοκρασίας – ειδικής θερμότητας της διάταξης με υλικό Indium. Η παροχή ροής στη διάταξη έγινε με 25 ml/min αέριου ηλίου (He) υψηλής καθαρότητας. Το εύρος της μάζας των δειγμάτων μέσα στα καψίδια ήταν 7 – 16 mg διαλύτη.

Πρωτόκολλο 1: Σαρώσεις δειγμάτων όπως παρασκευάστηκαν ψύξης – θέρμανσης (μη αεροστεγώς κλεισμένα καψίδια)

Η ψύξη ξεκινάει από τους 40°C και τελειώνει στους -150°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Η θέρμανση ξεκινάει από τους -150°C και τελειώνει στους 40°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Πρωτόκολλο 2: Σαρώσεις αφυδατωμένων δειγμάτων ψύξης – θέρμανσης (αεροστεγώς κλεισμένα καψίδια)

Το σύστημα θερμαίνεται από τους 20°C μέχρι τους 70°C. Η ψύξη ξεκινά από τους 70°C και τελειώνει στους -165°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Η θέρμανση ξεκινάει από τους -165°C και τελειώνει στους 70°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Πρωτόκολλο 3: Σαρώσεις αφυδατωμένων δειγμάτων ψύξης – θέρμανσης (αεροστεγώς κλεισμένα καψίδια με τρύπες στο καπάκι)

Γίνεται πρώτα ένας κύκλος εξάτμισης του δείγματος από τους 20°C μέχρι τους 155°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Να σημειωθεί πως αυτός ο κύκλος αναγράφεται στα θερμοδιαγράμματα με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή. Η ψύξη ξεκινά από τους 155°C και τελειώνει στους -150°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Η θέρμανση ξεκινά από τους -150°C και τελειώνει στους 20°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

Πρωτόκολλο 4: Σαρώσεις ενυδατωμένων δειγμάτων ψύξης – θέρμανσης (αεροστεγώς κλεισμένα καψίδια)

Γίνεται πρώτα ένας κύκλος εξάτμισης του δείγματος από τους 40°C μέχρι τους 70°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Αυτός ο κύκλος αναγράφεται στα θερμοδιαγράμματα με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή. Η ψύξη ξεκινά από τους 70°C και τελειώνει στους -165°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min. Η θέρμανση ξεκινά από τους -165°C και τελειώνει στους 70°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min.

5.3 Πειραματικό πρωτόκολλο DRS

Όλα τα υλικά μετρήθηκαν με την βαθμονομημένη κυψελίδα υγρών διηλεκτρικών, με χωρητικότητα $C_0 = 1.24$ pF και σε συνεχή τάση 0.1 Volt. Από κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε περίπου 1mL NaDES. Οι μετρήσεις έγιναν στο εύρος συχνοτήτων $10^{-1} - 10^6$ Hz και στο εύρος θερμοκρασιών -150°C μέχρι -10°C.

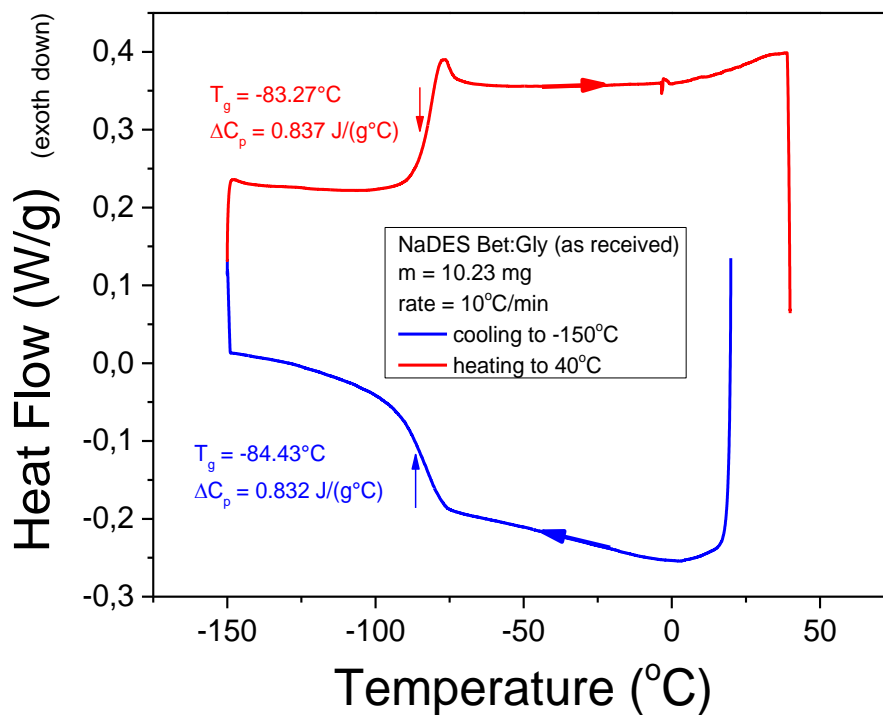
Κεφάλαιο 6^ο

Πειραματικά αποτελέσματα (DSC) και παράμετροι

6.1 Συστήματα NaDES όπως κατασκευάστηκαν

6.1.1 NaDES Bet:Gly (as received)

Το δείγμα ψύχθηκε μέχρι τους -150°C και μετά θερμάνθηκε μέχρι τους 40°C . Στο **Σχήμα 6.1.1.1** απεικονίζεται το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του δείγματος:

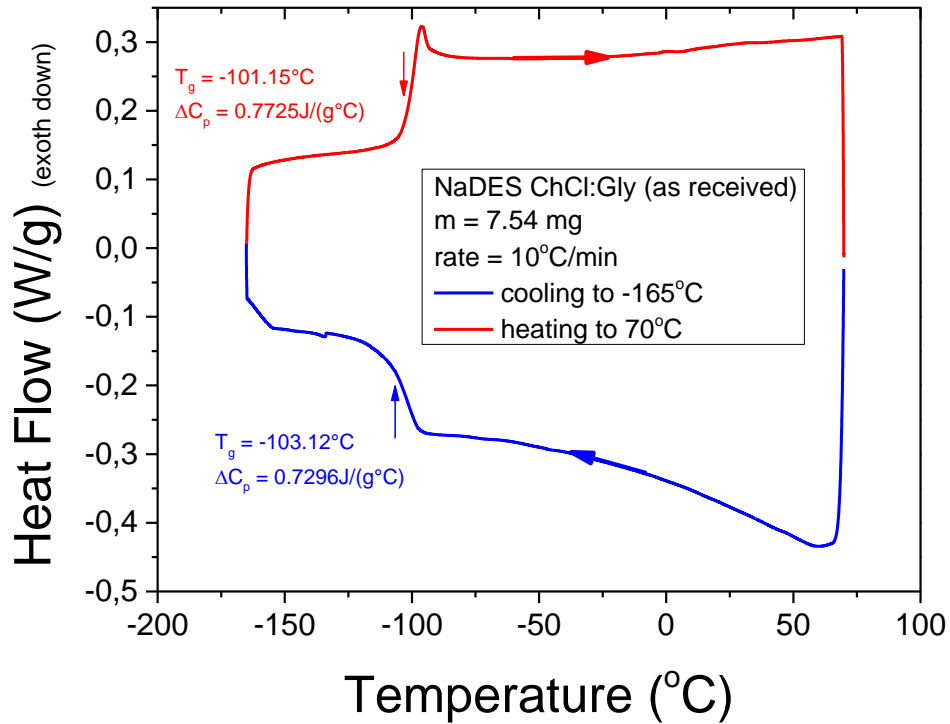


Σχήμα 6.1.1.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly (as received)

Τα αποτελέσματα ψύξης και θέρμανσης είναι παρόμοια μεταξύ τους, ωστόσο εμείς επιλέγουμε να κρατήσουμε τα αποτελέσματα από τον κύκλο της θέρμανσης προς σχολιασμό. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ισούται με -83.27°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι $0.837 \text{ J}/(\text{g}^{\circ}\text{C})$.

6.1.2.1 NaDES ChCl:Gly

Όμοια με το as received δείγμα του NaDES Bet:Gly, το δείγμα ψύχθηκε στους -165°C και μετά θερμάνθηκε μέχρι τους 70°C . Το **Σχήμα 6.1.2.1** απεικονίζει το σχετικό θερμοδιάγραμμα:

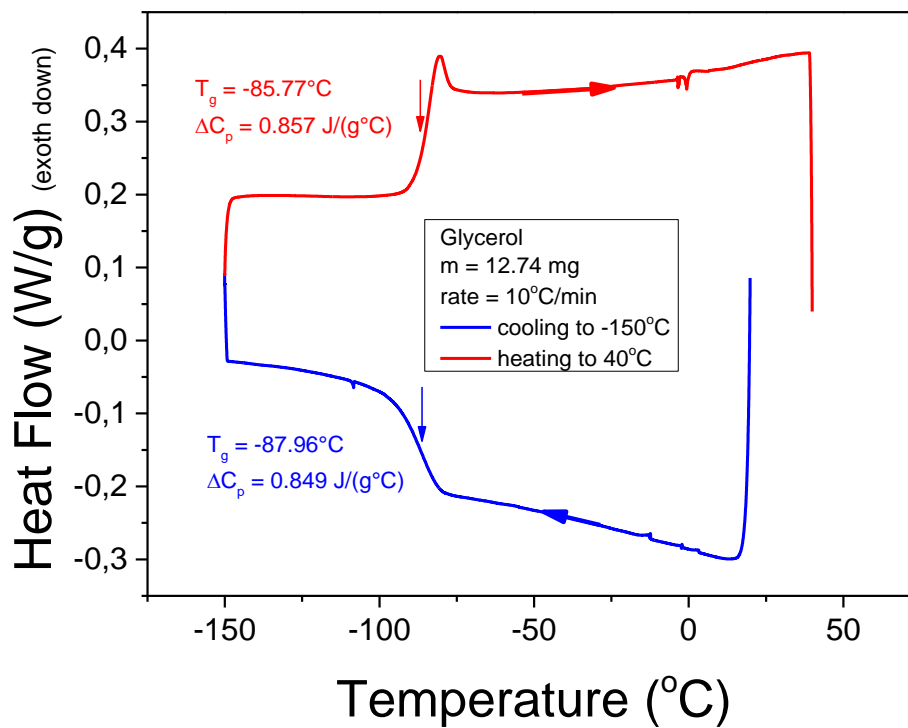


Σχήμα 6.1.2.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly (as received)

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης βρέθηκε ίση με -101.15°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με $0.7725 \text{ J}/(\text{g}^{\circ}\text{C})$.

6.1.3 Γλυκερόλη

Η γλυκερόλη μελετήθηκε ξεχωριστά από τα δύο NaDES, με ψύξη μέχρι τους -150°C και θέρμανση μέχρι τους 40°C . Παρακάτω (Σχήμα 6.1.3.1) φαίνεται το αντίστοιχο θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης:

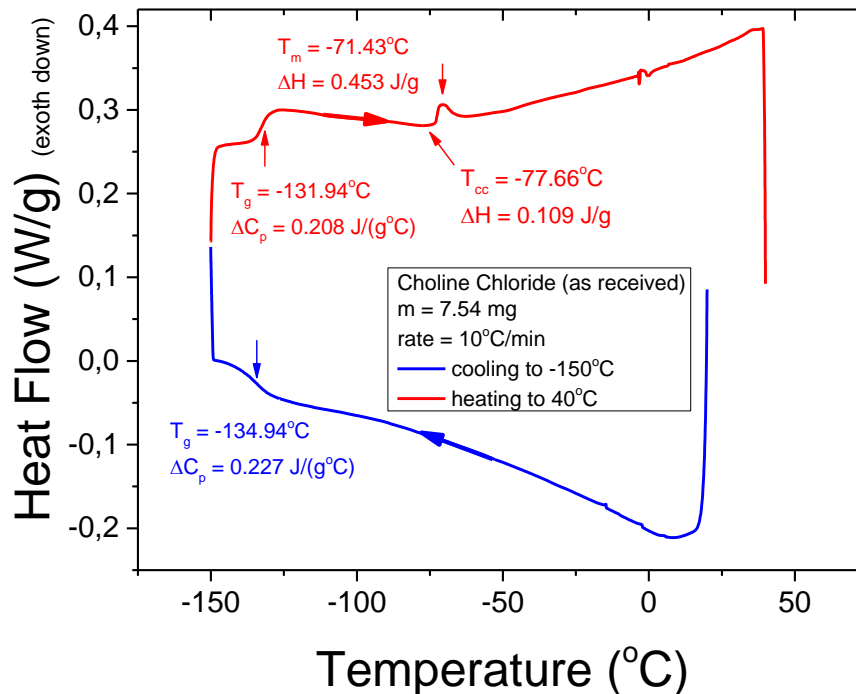


Σχήμα 6.2.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης γλυκερόλης

Το δείγμα αυτό παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους -85.77°C και βήμα θερμοχωρητικότητας $0.857 \text{ J}/(\text{g}^{\circ}\text{C})$. Ωστόσο, δεν παρουσιάζει κάποιο άλλο φαινόμενο.

6.1.4 Choline Chloride

Η as received χλωριούχος χολίνη μετρήθηκε σε Tzero Aluminium hermetic καψίδιο. Ψύχθηκε από τους 20°C μέχρι τους 150°C και μετά θερμάνθηκε από τους -150°C μέχρι τους 40 °C, με σταθερό βήμα 10°C/min σε κάθε κύκλο. Παρακάτω απεικονίζεται το αντίστοιχο θερμοδιάγραμμα (Σχήμα 6.4.1.1):

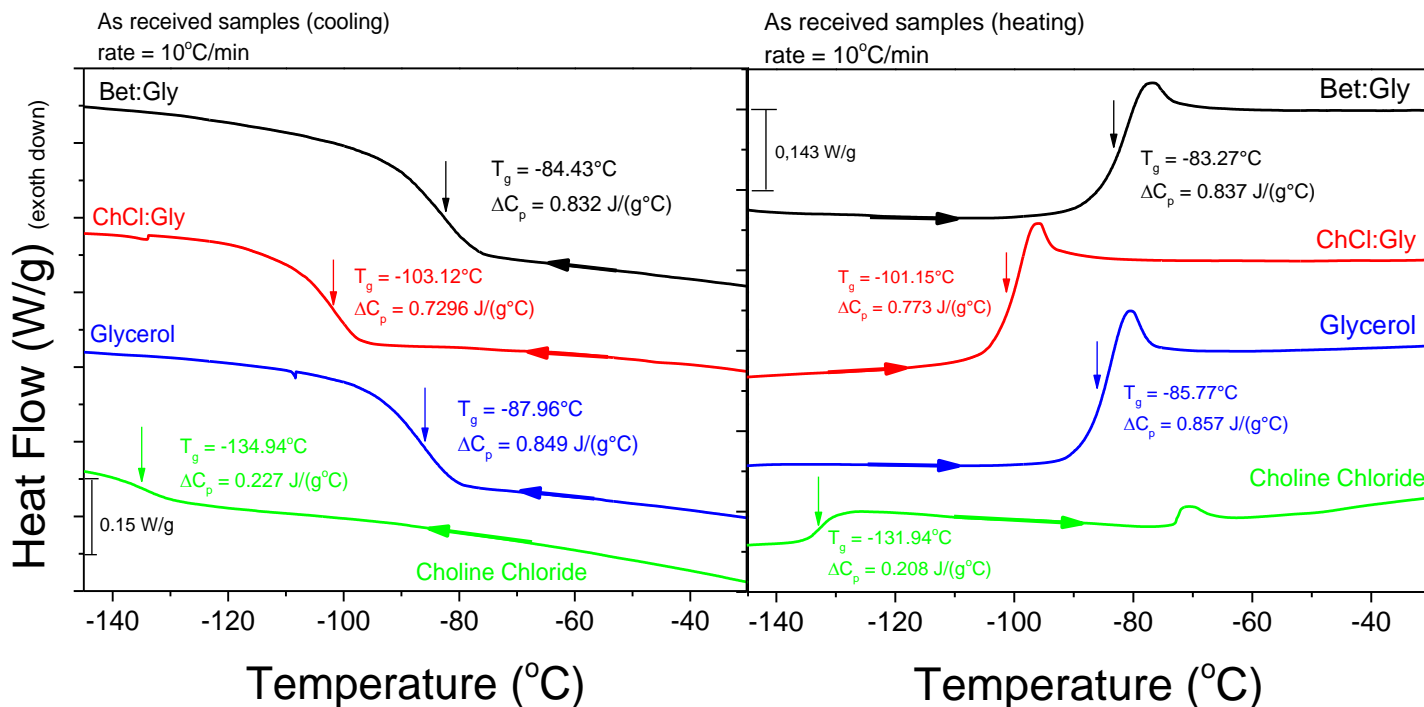


Σχήμα 6.4.1.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης as received χλωριούχου χολίνης

Το δείγμα παρουσιάζει ναλώδη μετάβαση στους -131.94°C με βήμα θερμοχωρητικότητας $0.208 \text{ J/(g}^\circ\text{C)}$ και κορυφή τήξης στους -71.43°C με λανθάνουσα ενθαλπία 0.453 J/g . Επιπλέον, εμφανίζεται ψυχρή κρυστάλλωση στους -77.66°C με λανθάνουσα ενθαλπία 0.109 J/g .

6.2 Σύγκριση συστημάτων όπως παρασκευάστηκαν

Παρακάτω απεικονίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα DSC (Σχήμα 6.2.1α, β) μεταξύ των NaDES Bet:Gly, NaDES ChCl:Gly, γλυκερόλης και χλωριούχου χολίνης. Η γλυκερόλη και το NaDES Bet:Gly ψύχθηκαν από τους 20°C μέχρι τους -150°C και μετά από εκείνη τη θερμοκρασία θερμάνθηκαν μέχρι τους 40°C. Το NaDES ChCl:Gly ψύχθηκε από τους 70°C μέχρι τους -165°C και από εκεί έγινε θέρμανση μέχρι τους 70°C. Τέλος, η χλωριούχος χολίνη ψύχθηκε από τους 20°C ως τους -150°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min και θερμάνθηκε από τους -150°C έως τους 40°C με σταθερό ρυθμό 10°C/min.



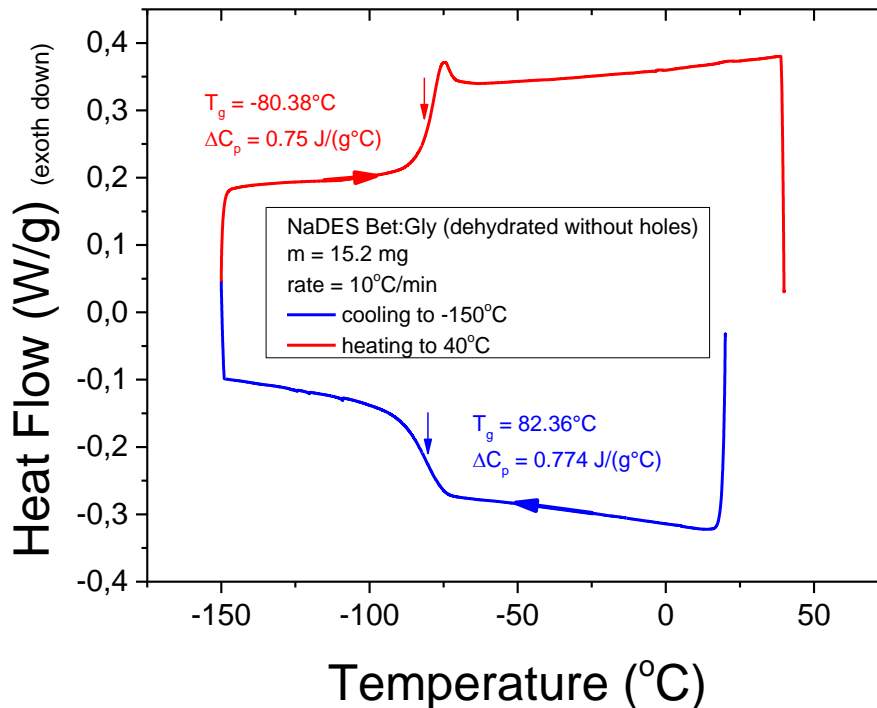
Σχήμα 6.2.1α, β: Θερμοδιαγράμματα ψύξης και θέρμανσης των *as received* δειγμάτων

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης της γλυκερόλης έχει μικρή διαφορά από εκείνη του Bet:Gly, ενώ το ChCl:Gly παρουσιάζει πολύ μεγάλη απόκλιση σε σύγκριση με τα άλλα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα, το NaDES ChCl:Gly έχει διαφορά 17.88°C από το NaDES Bet:Gly και 15.38°C από τη γλυκερόλη. Τέλος, η χλωριούχος χολίνη παρουσιάζει τη χαμηλότερη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, αλλά επίσης παρουσιάζει μία πολύ ήπια κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης αμέσως μετά.

6.3 Αφυδατώσεις των συστημάτων

6.3.1 Αφυδάτωση NaDES Bet:Gly

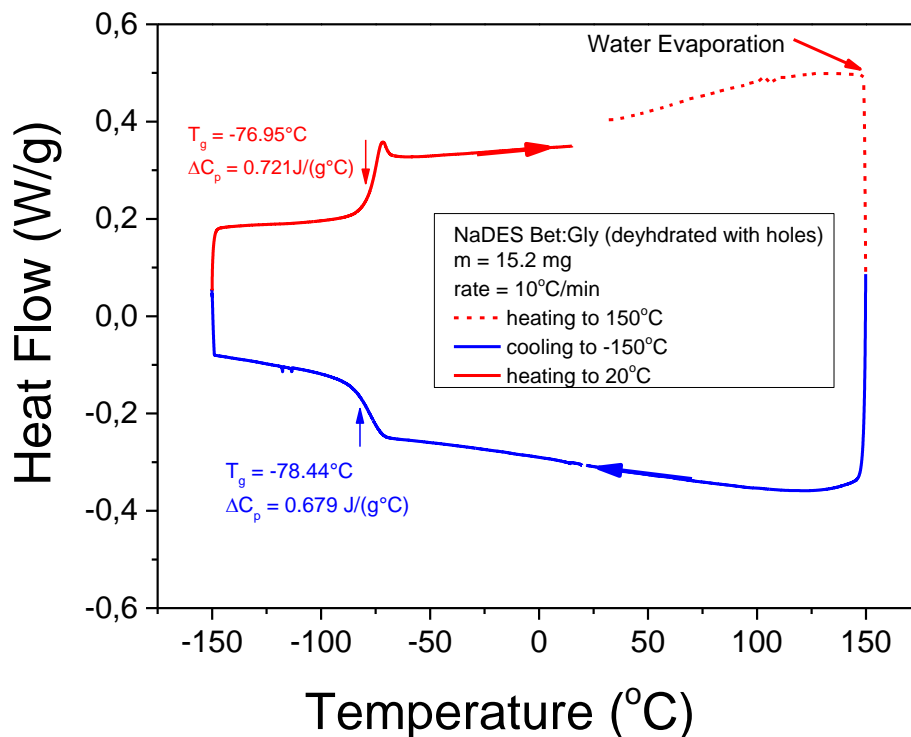
Από το διαλύτη που λάβαμε από το εργαστήριο κατασκευάσαμε ένα διαφορετικό δείγμα, το οποίο παρέμεινε σε αεροστεγώς κλεισμένη ύαλο με αέριο πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) για 24 ώρες. Όταν μπήκε στη διάταξη DSC, το δείγμα ψύχθηκε μέχρι τους $-150^\circ C$ και μετά θερμάνθηκε μέχρι τους $40^\circ C$, όπως φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 6.3.1.1):



Σχήμα 6.3.1.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης αφυδατωμένου NaDES Bet:Gly (χωρίς τρύπες)

Το δείγμα παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους $-80.38^\circ C$ και το βήμα θερμοχωρητικότητας ισούται με $0.75 J/(g^\circ C)$. Ωστόσο, δεν εμφανίζεται κάποιο άλλο αξιοσημείωτο φαινόμενο πέραν της υαλώδους μετάβασης.

Στο ίδιο δείγμα, ανοίξαμε τρύπες στο καπάκι με μία μικρή ακίδα, προκειμένου να κάνουμε εξάτμιση του δείγματος πριν τον κύκλο της ψύξης. Ο κύκλος της ψύξης αρχίζει από τους 150°C και τελειώνει στους -150°C, ενώ ο κύκλος της θέρμανσης αρχίζει από τους -150°C και τελειώνει στους 20°C (Σχήμα 6.3.1.2):

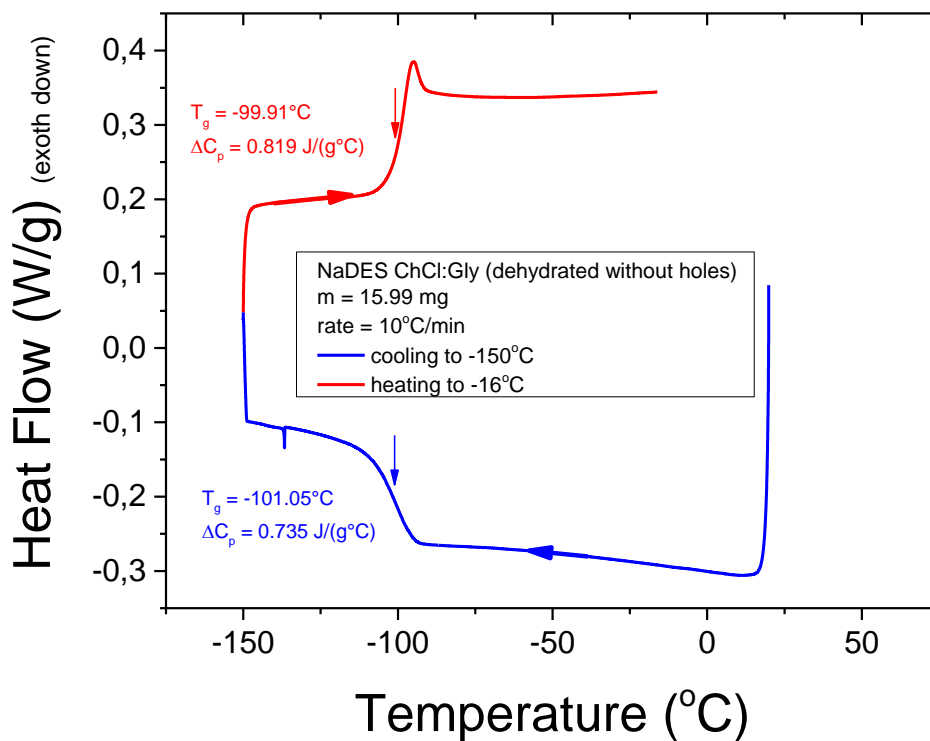


Σχήμα 6.3.1.2: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης αφυδατωμένου NaDES Bet:Gly (με τρύπες)

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης είναι ίση με -76.95°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με $0.721 \text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$. Το δείγμα δεν παρουσιάζει κάποιο άλλο ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η μάζα του δείγματος δεν παρέμεινε ίδια με την αρχική που αναγράφεται στο διάγραμμα.

6.3.2 Αφυδάτωση NaDES ChCl:Gly

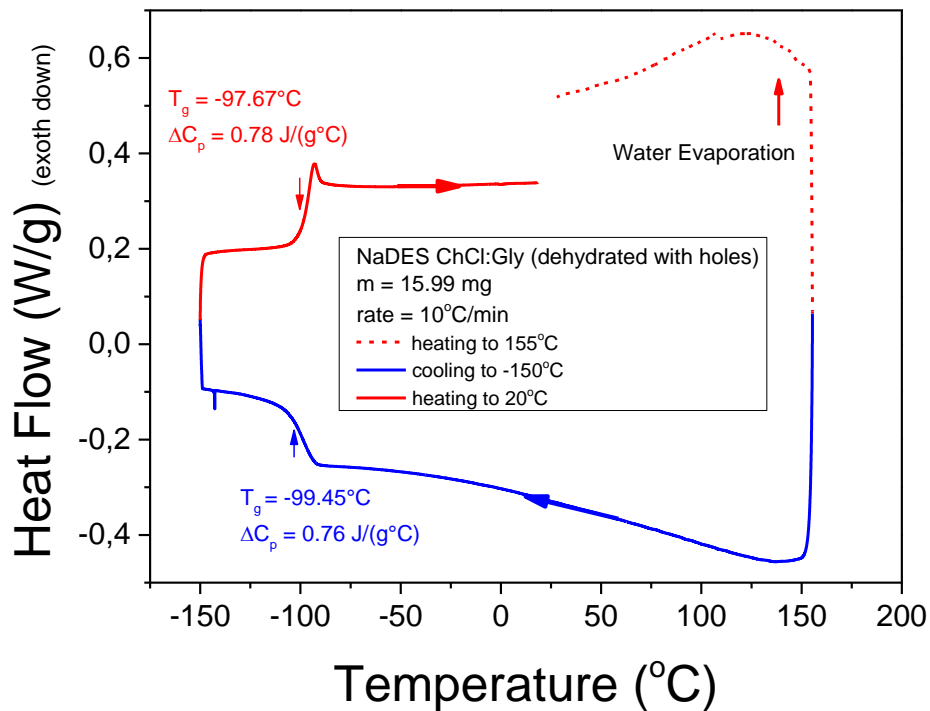
Η ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε στο παρακάτω δείγμα είναι η ίδια με εκείνη του Bet:Gly (24 ώρες σε πεντοξείδιο του φωσφόρου). Στο παρακάτω θερμοδιάγραμμα, ο κύκλος ψύξης ξεκίνησε από τους 20°C και τελείωσε στους -150°C, ενώ ο κύκλος της θέρμανσης ξεκίνησε από τους -150°C και τελείωσε στους -16°C (Σχήμα 6.3.2.1):



Σχήμα 6.3.2.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly χωρίς τρύπες

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης είναι ίση με -99.91°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με $0.735 \text{ J/g}^\circ\text{C}$. Δεν παρατηρείται κάποιο άλλο φαινόμενο στο διάγραμμα.

Όμοια με το σύστημα Bet:Gly, ανοίξαμε τρύπες στο καπάκι του καυιδίου με τη βοήθεια μιας ακίδας και έγινε μια εξάτμιση του δείγματος μέχρι τους 155°C, αμέσως πριν τον κύκλο ψύξης. Ο κύκλος ψύξης ξεκίνησε από τους 155°C και τελείωσε στους -150°C. Ο κύκλος θέρμανσης ξεκίνησε από τους -150°C και τελείωσε στους 20°C. Πρέπει να σημειωθεί πως η μάζα του δείγματος που αναγράφεται στο διάγραμμα είναι η αρχική (Σχήμα 6.3.2.2).

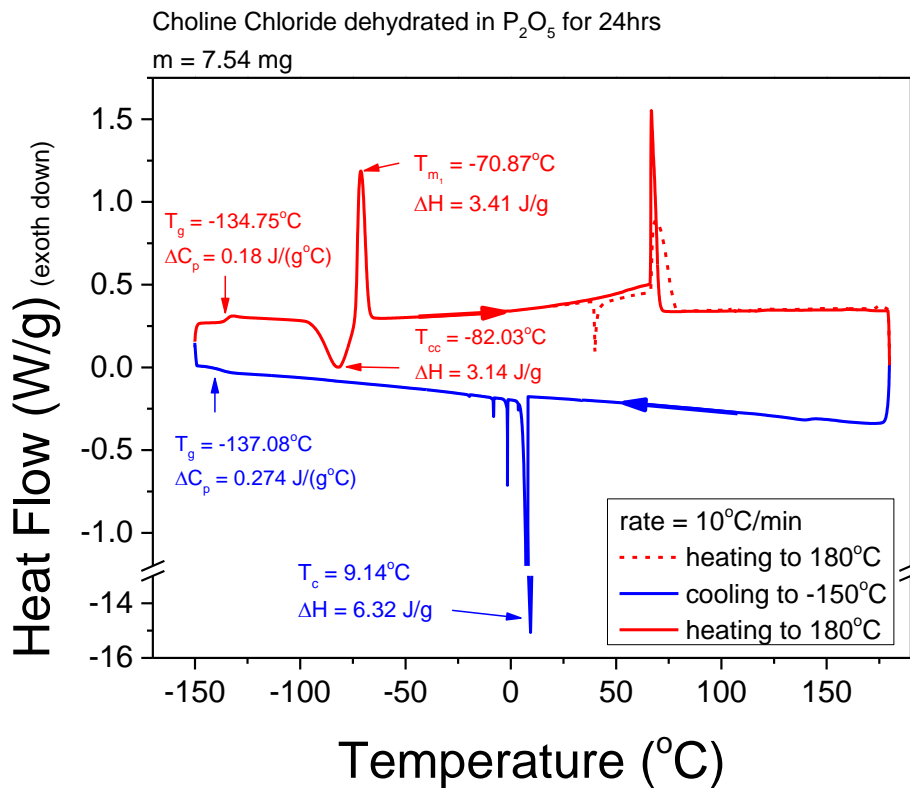


Σχήμα 6.3.2.2: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης για το αφυδατωμένο NaDES ChCl:Gly με τρύπες

Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης βρίσκεται στους -97.67°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με 0.78 J/(g°C). Δεν παρατηρείται κάποιο άλλο φαινόμενο σε αυτό το δείγμα.

6.3.3 Αφυδάτωση Choline Chloride

Το δείγμα αφέθηκε σε σφραγισμένη ύαλο με αέριο P₂O₅ για 24 ώρες και μετρήθηκε στη διάταξη DSC με αεροστεγώς κλεισμένο καψίδιο. Έγινε θέρμανση από τους 20°C μέχρι τους 180°C. Ψύχθηκε από τους 180°C μέχρι τους -150°C και θερμάνθηκε από τους -150°C μέχρι τους 180°C, με σταθερό ρυθμό 10°C/min και στους τρεις κύκλους (Σχήμα 6.3.3.1):

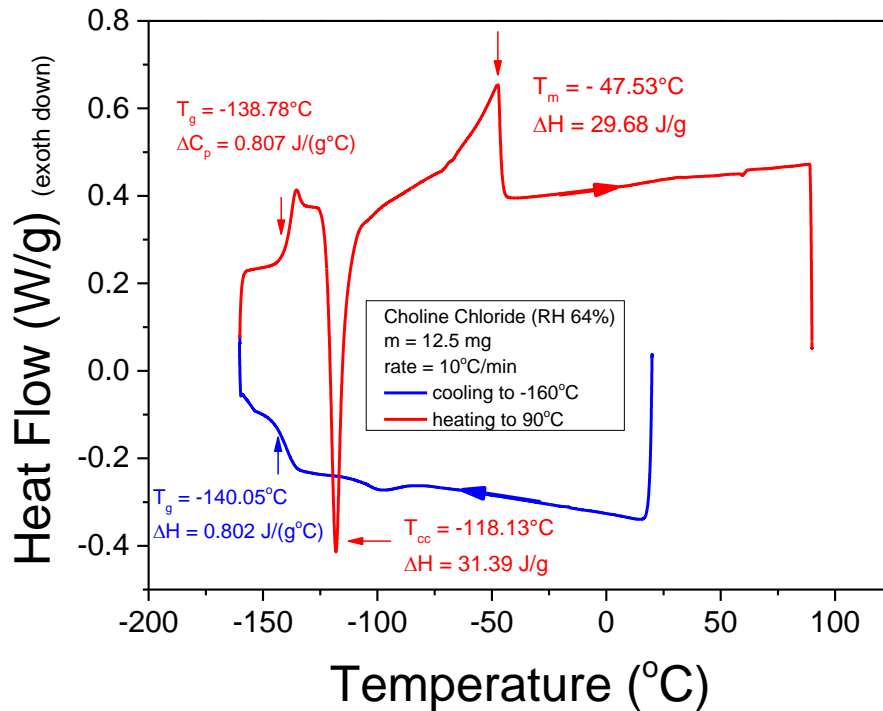


Σχήμα 6.3.3.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης Choline Chloride (dehydrated in P₂O₅ for 24 hrs)

Το δείγμα κρυσταλλώνεται στους 9.14°C με λανθάνουσα ενθαλπία 6.32 J/g. Το δείγμα παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους -134.75°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.18 J/(g°C). Εμφανίζεται ψυχρή κρυστάλλωση στους -82.03°C με λανθάνουσα ενθαλπία 3.14 J/g. Αμέσως μετά την ψυχρή κρυστάλλωση, το δείγμα έδειξε τήξη στους -134.75°C με λανθάνουσα ενθαλπία 3.41 J/g και μία δεύτερη κορυφή τήξης στους 66.89°C με λανθάνουσα ενθαλπία 2.61 J/g.

6.3.4 Ενυδάτωση Choline Chloride σε σχετική υγρασία 64% (RH 64%)

Κατασκευάστηκε νέο δείγμα Choline Chloride, με αρχική μάζα 8.03 mg. Αφότου αφέθηκε για 24 ώρες σε σφραγισμένη ύαλο με σχετική υγρασία 64% (Relative Humidity/RH 64%). Η μάζα του δείγματος αφού βγήκε από την ύαλο βρέθηκε ίση με 12.5 mg. Το δείγμα μετρήθηκε στη διάταξη DSC και το θερμοδιάγραμμα (Σχήμα 6.3.4.1) έχει ως παρακάτω (ψύξη από 20°C μέχρι 160°C με βήμα 10°C/min και θέρμανση από τους -160°C μέχρι τους 90°C με βήμα 10°C/min):

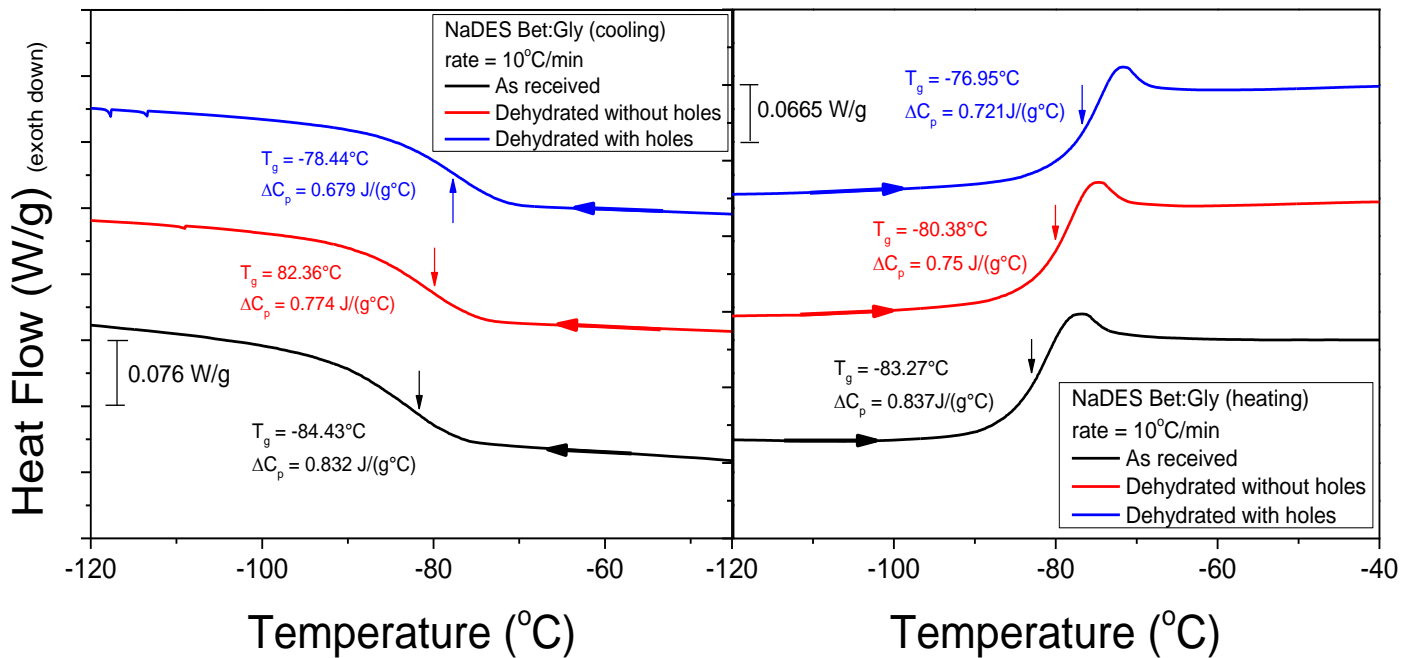


Σχήμα 6.3.4.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης Choline Chloride (RH 64%)

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ισούται με -138.78°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.807 J/(g°C). Το δείγμα έδειξε ψυχρή κρυστάλλωση στους -118.13°C με λανθάνουσα ενθαλπία 31.39 J/g. Τέλος, το δείγμα έδειξε τήξη στους -47.53°C με λανθάνουσα ενθαλπία 29.68 J/g.

6.4 Σύγκριση των συστημάτων NaDES Bet:Gly

Παρακάτω, παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ των αφυδατωμένων δειγμάτων και του as received δοκιμίου του NaDES Bet:Gly (Σχήμα 6.4.1α, β):

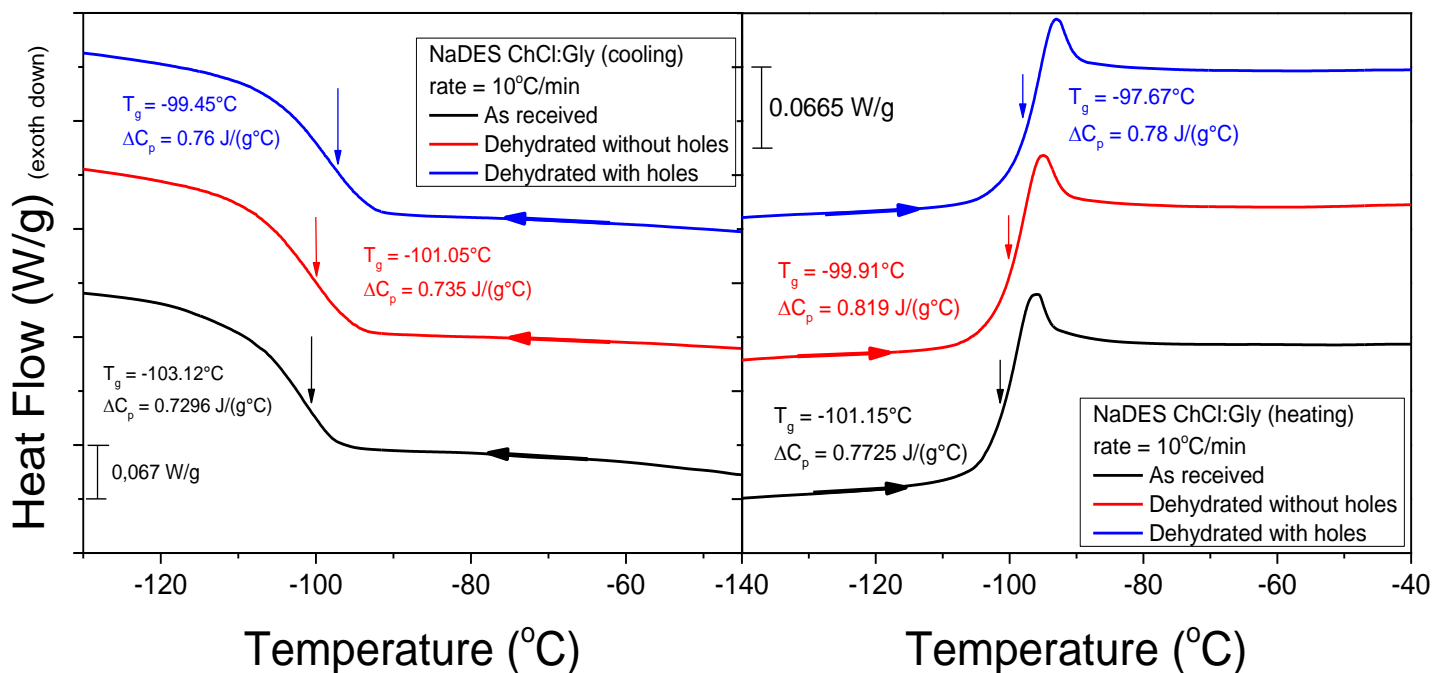


Σχήμα 6.4.1α, β: Συγκριτικά θερμοδιαγράμματα ψύξης και θέρμανσης για NaDES Bet:Gly

Τα διαγράμματα μας δείχνουν ότι τα αφυδατωμένα δείγματα έχουν υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από το as received δείγμα, αλλά έχουν μικρότερο βήμα θερμοχωρητικότητας. Το αφυδατωμένο δείγμα με τις τρύπες παρουσιάζει την υψηλότερη θερμοκρασία από όλα τα δείγματα. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην προεργασία που υπέστη (εξάτμιση του δείγματος πριν τον κύκλο ψύξης

6.5 Σύγκριση των συστημάτων NaDES ChCl:Gly

Παρακάτω απεικονίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ψύξης και θέρμανσης των δειγμάτων NaDES ChCl:Gly, μαζί με τις τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και βημάτων θερμοχωρητικότητας (Σχήμα 6.5.1a, β):

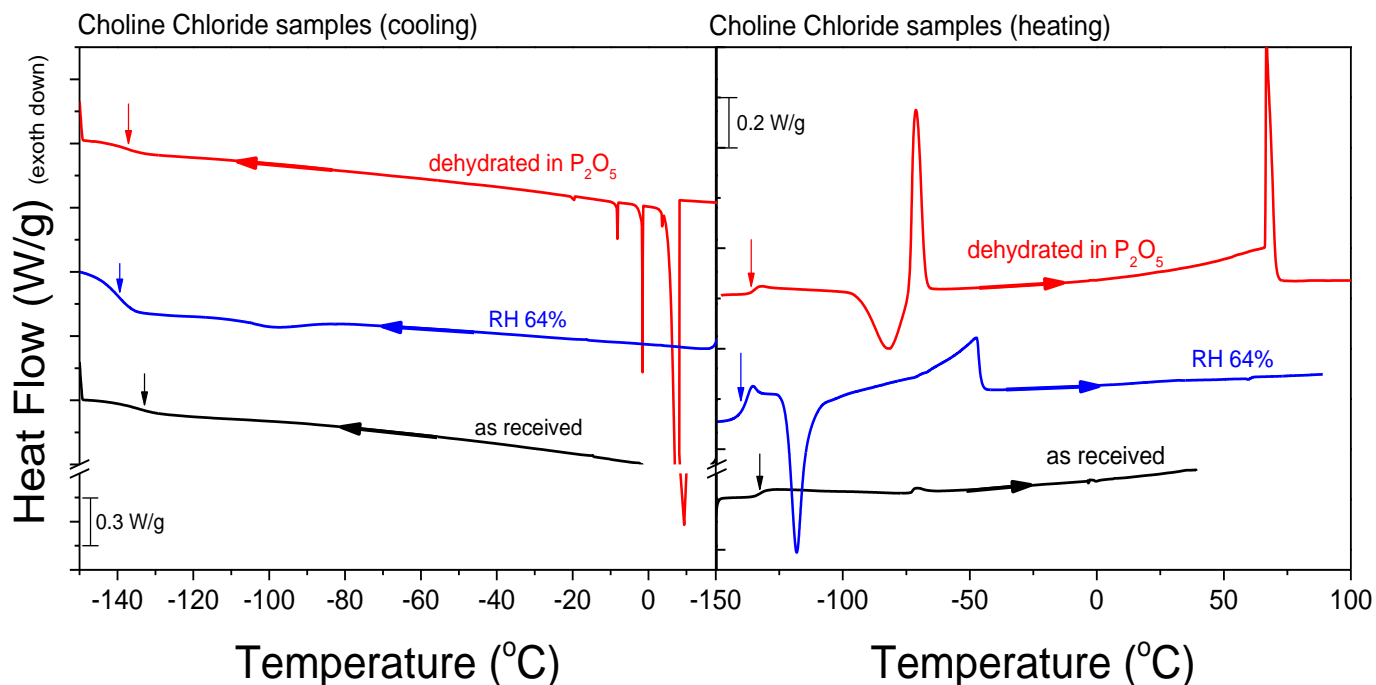


Σχήμα 6.5.1a, β: Συγκριτικά Θερμοδιαγράμματα ψύξης και θέρμανσης για NaDES ChCl:Gly

Παρατηρούμε ότι τα αφυδατωμένα δείγματα παρουσιάζουν υψηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους από ότι το as received δείγμα. Μία αντίστοιχη αύξηση παρουσιάζουν και τα βήματα θερμοχωρητικότητας στο διάγραμμα ψύξης. Στο διάγραμμα θέρμανσης, οι τιμές των βημάτων θερμοχωρητικότητας δεν παρουσιάζουν ομοιόμορφες μεταβολές μεταξύ των δειγμάτων, όπως στο διάγραμμα ψύξης.

6.6 Σύγκριση των δειγμάτων Choline Chloride

Παρακάτω απεικονίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ψύξης και θέρμανσης DSC (Σχήμα 6.6.1a, β) μεταξύ των as received, dehydrated in P₂O₅ και RH 64% δειγμάτων της Choline Chloride.



Σχήμα 6.6.1: Συγκριτικά διαγράμματα ψύξης και θέρμανσης δειγμάτων Choline Chloride

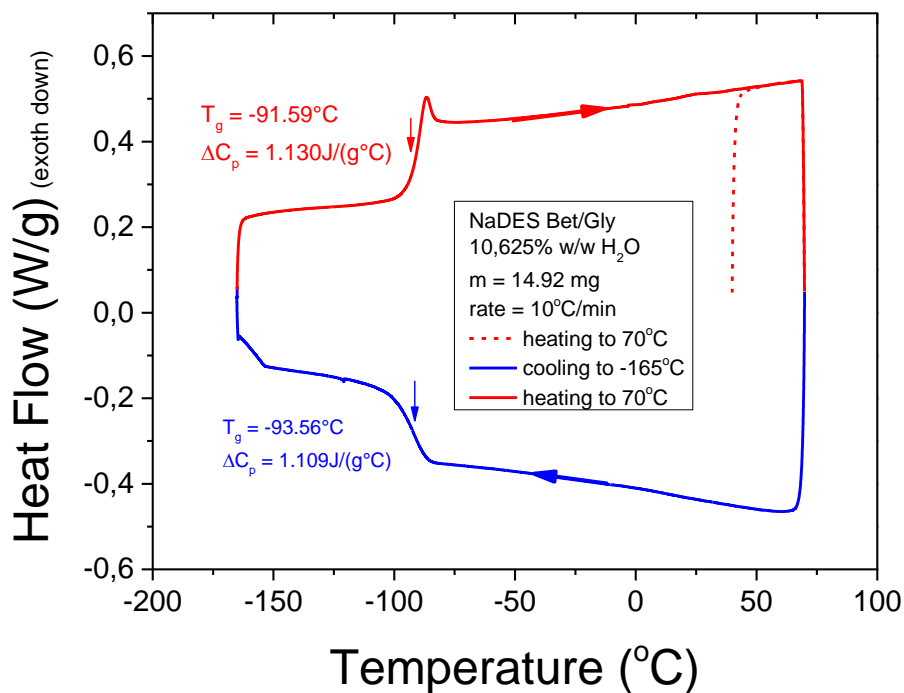
Κατά την ψύξη, το αφυδατωμένο σε P₂O₅ παρουσιάζει πολύ έντονες κορυφές κρυστάλλωσης, ενώ τα άλλα δύο δείγματα παρουσιάζουν μόνο υαλώδη μετάβαση. Κατά τη θέρμανση, το RH 64% παρουσιάζει έντονη κορυφή ψυχρής κρυστάλλωσης και κορυφή τήξης αμέσως μετά. Το αφυδατωμένο σε P₂O₅ παρουσίασε δύο έντονες κορυφές τήξης, αλλά όχι ψυχρή κρυστάλλωση. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του RH 64% έχει τη χαμηλότερη τιμή από όλα τα δείγματα. Επομένως, η παρουσία ευνοεί την ύπαρξη ψυχρής κρυστάλλωσης και την πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Κεφάλαιο 7^ο

Πειραματικά αποτελέσματα (DSC) για διάφορα ποσοστά υδάτωσης

7.1 NaDES Bet:Gly και διάφορα ποσοστά υδάτωσης

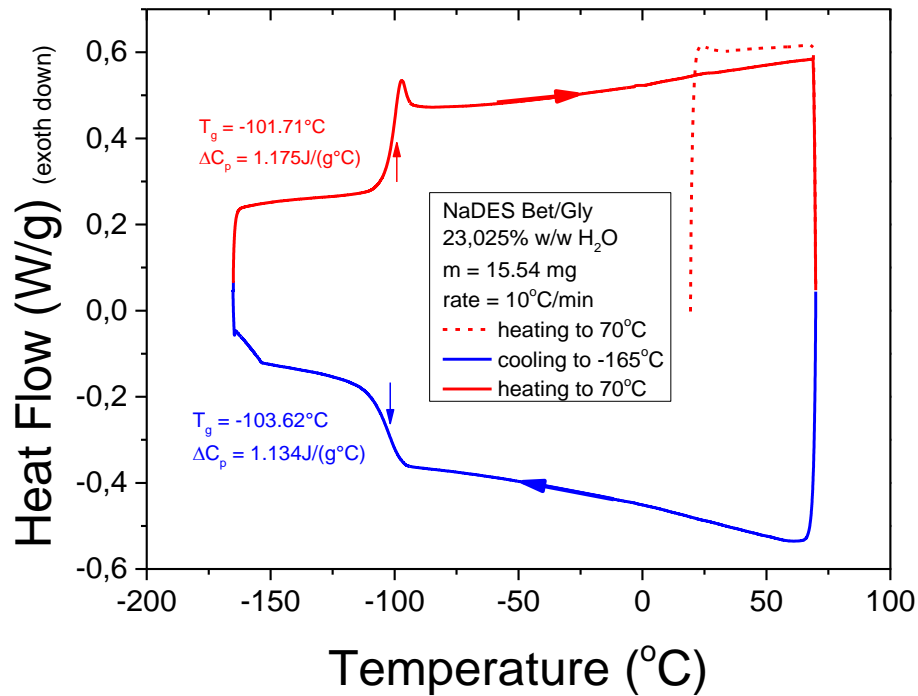
Παρακάτω (Σχήμα 7.1.1) απεικονίζεται το θερμοδιάγραμμα του δείγματος NaDES Bet:Gly 10,625% w/w H₂O, το οποίο ψύχθηκε από τους 70°C μέχρι τους -165°C και μετά θερμάνθηκε από τους -165°C μέχρι τους 70°C. Όλοι οι κύκλοι έγιναν με σταθερό ρυθμό 10°C/min.



Σχήμα 7.1.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly 10,625% w/w H₂O

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ισούται με -91.59°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας ισούται με $1.130\text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$. Δεν παρατηρείται κάποιο άλλο φαινόμενο εκτός της υαλώδους μετάβασης.

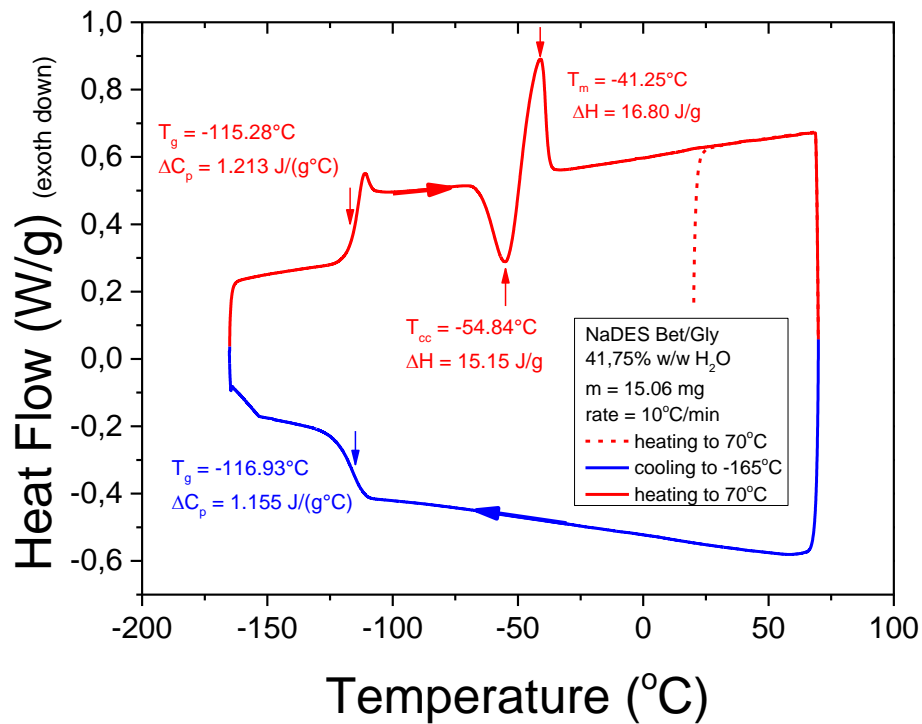
Το επόμενο σχήμα (**Σχήμα 7.1.2**) απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα του δείγματος NaDES Bet:Gly 23,025% w/w H₂O:



Σχήμα 7.1.2: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly 23,025% w/w H₂O

Όμοια με το προηγούμενο δείγμα, δεν παρατηρήθηκε κάποιο άλλο ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο εκτός της ναλώδους μετάβασης. Η τελευταία εμφανίζεται στους -101.71°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με 1.175 J/(g°C).

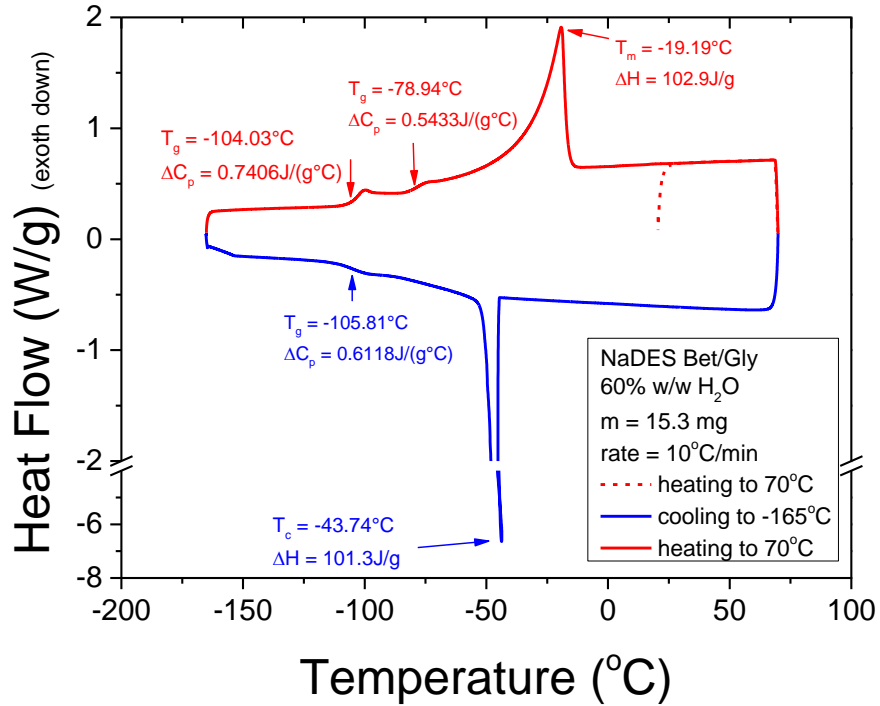
Το επόμενο διάγραμμα (Σχήμα 7.1.3) δείχνει τους κύκλους ψύξης και θέρμανσης του δείγματος NaDES Bet:Gly 41,75% w/w H₂O:



Σχήμα 7.1.3: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly 41,75% w/w H₂O

Το δείγμα παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους -115,28°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 1,213 J/(g°C). Επιπλέον, εμφανίζεται ψυχρή κρυστάλλωση στους -54,84°C με λανθάνουσα ενθαλπία 15,15 J/g. Το δείγμα παρουσιάζει τήξη στους -41,25°C με λανθάνουσα ενθαλπία 16,80 J/g.

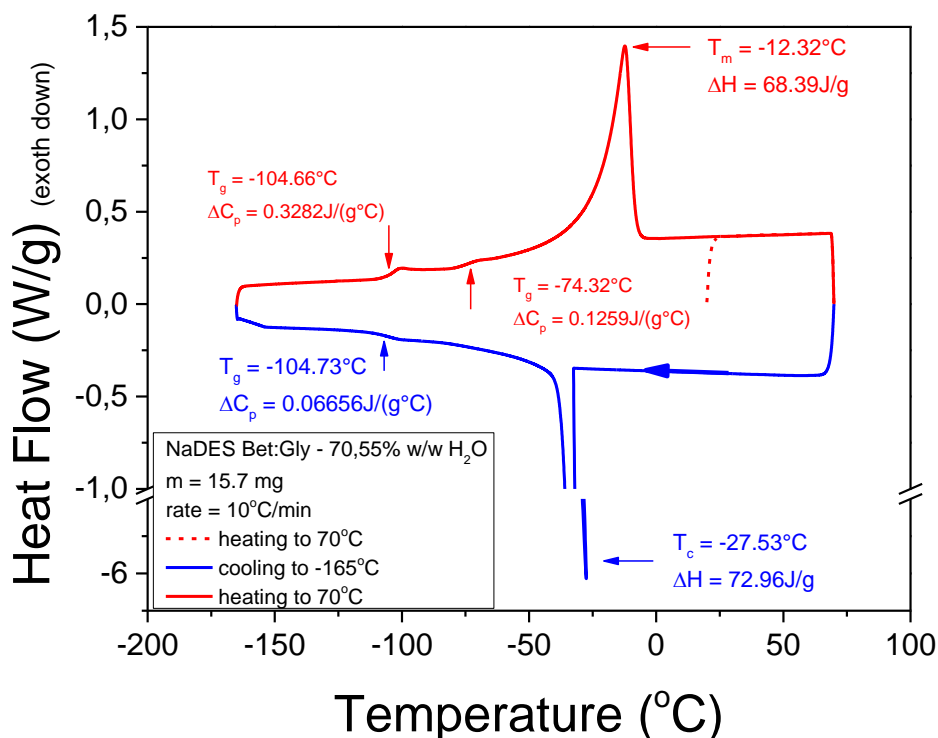
Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7.1.4) απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης - θέρμανσης του δείγματος NaDES Bet:Gly 60% w/w H₂O:



Σχήμα 7.1.4: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly 60% w/w H₂O

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ισούται με -104.03°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας ισούται με 0.7406 J/(g°C). Το δείγμα παρουσιάζει κρυστάλλωση στους -43.74°C με λανθάνουσα ενθαλπία 101.3 J/g και τήξη στους -19.19°C με λανθάνουσα ενθαλπία 102.9 J/g. Επιπλέον, το δείγμα παρουσιάζει ένα δεύτερο step στους -78.94°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.5433 J/(g°C).

Τέλος, το **Σχήμα 7.1.5** απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του δείγματος NaDES Bet:Gly 70,55% w/w H₂O:

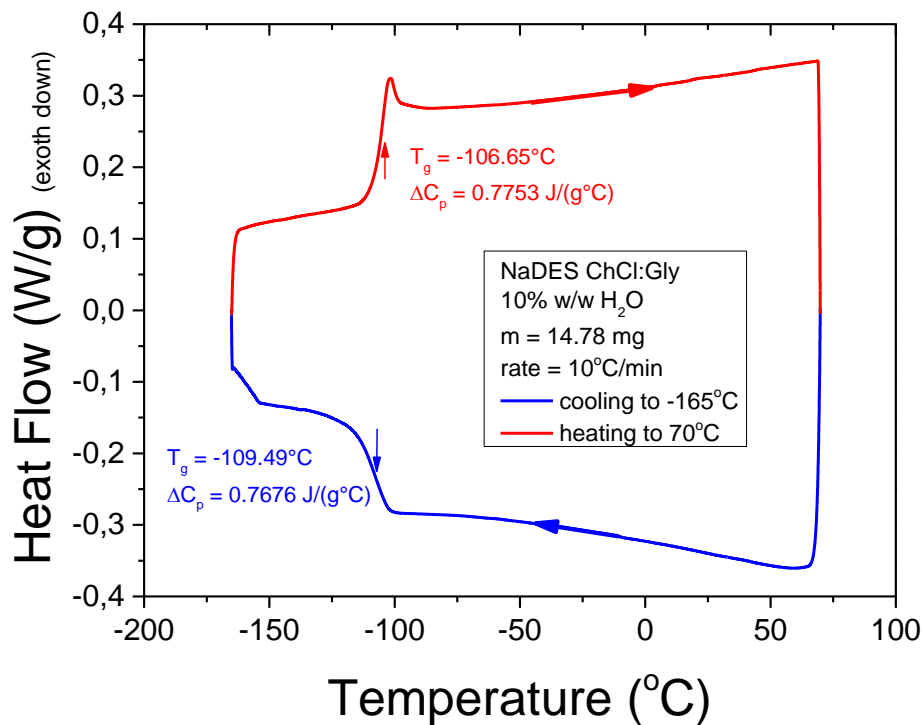


Σχήμα 7.1.5: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES Bet:Gly 70,55% w/w H₂O

Η ναλώδης μετάβαση εμφανίζεται στους -104.66°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.3282 J/(g°C). Το δείγμα παρουσιάζει κρυστάλλωση στους -27.53°C με λανθάνουσα ενθαλπία 72.96 J/g. Εμφανίζεται τήξη στους -12.32°C με λανθάνουσα ενθαλπία 68.39 J/g. Όπως και με το προηγούμενο δείγμα, πάλι εμφανίζεται ένα δεύτερο step στους -74.32°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.1259 J/(g°C).

7.2 NaDES ChCl:Gly και διάφορα ποσοστά υδατώσεων

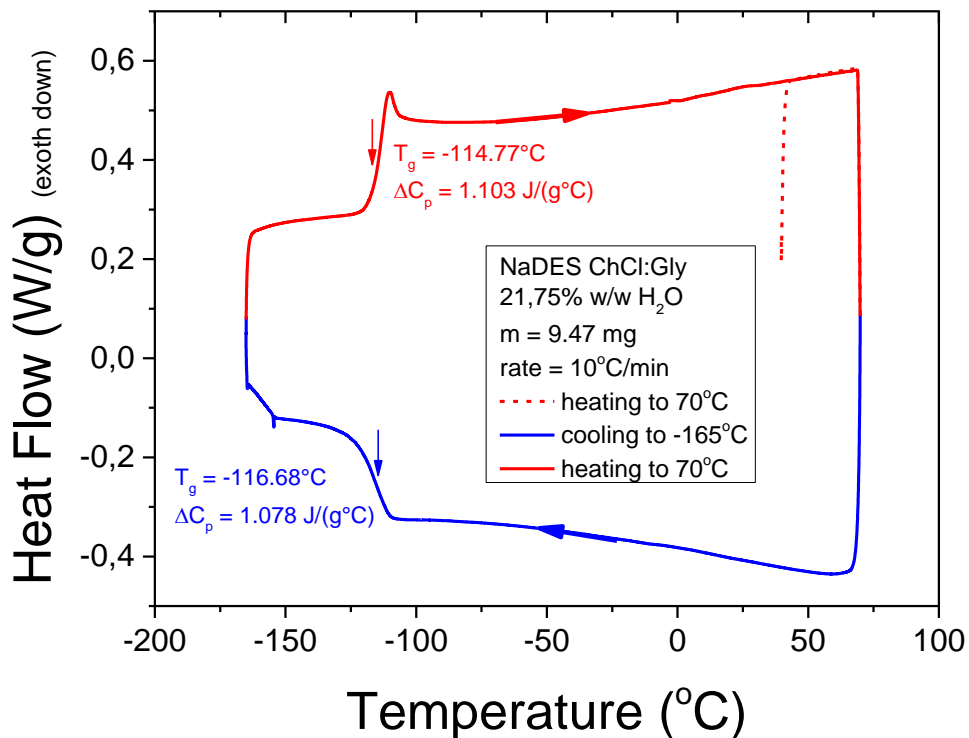
Όμοια διαδικασία με τις ενυδατώσεις του NaDES Bet:Gly ακολουθήθηκε και για τις ενυδατώσεις του NaDES ChCl:Gly. Το παρακάτω σχήμα (**Σχήμα 7.2.1**) απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του δείγματος NaDES ChCl:Gly 10% w/w H₂O:



Σχήμα 7.4.1: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly 10% w/w H₂O

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ισούται με -106.65°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας είναι ίσο με $0.7753 \text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$. Δεν παρατηρήθηκε κάποιο άλλο εξώθερμο ή ενδόθερμο φαινόμενο.

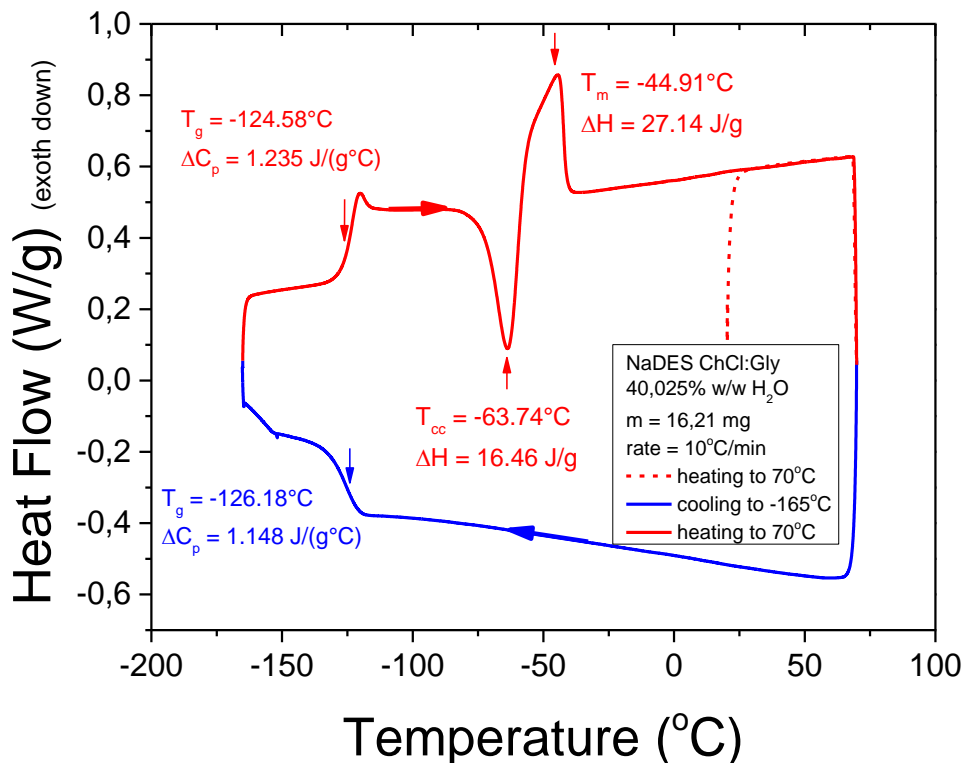
Το επόμενο σχήμα (Σχήμα 7.4.2) απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του δείγματος NaDES ChCl:Gly 21,75% w/w H₂O:



Σχήμα 7.4.2: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly 21,75% w/w H₂O

Το δείγμα παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους -114.77°C με βήμα θερμοχωρητικότητας $1.103 \text{ J}/(\text{g}^\circ\text{C})$. Όμοια με το προηγούμενο δείγμα, ούτε εδώ εμφανίζεται κάποιο άλλο θερμοδυναμικό φαινόμενο.

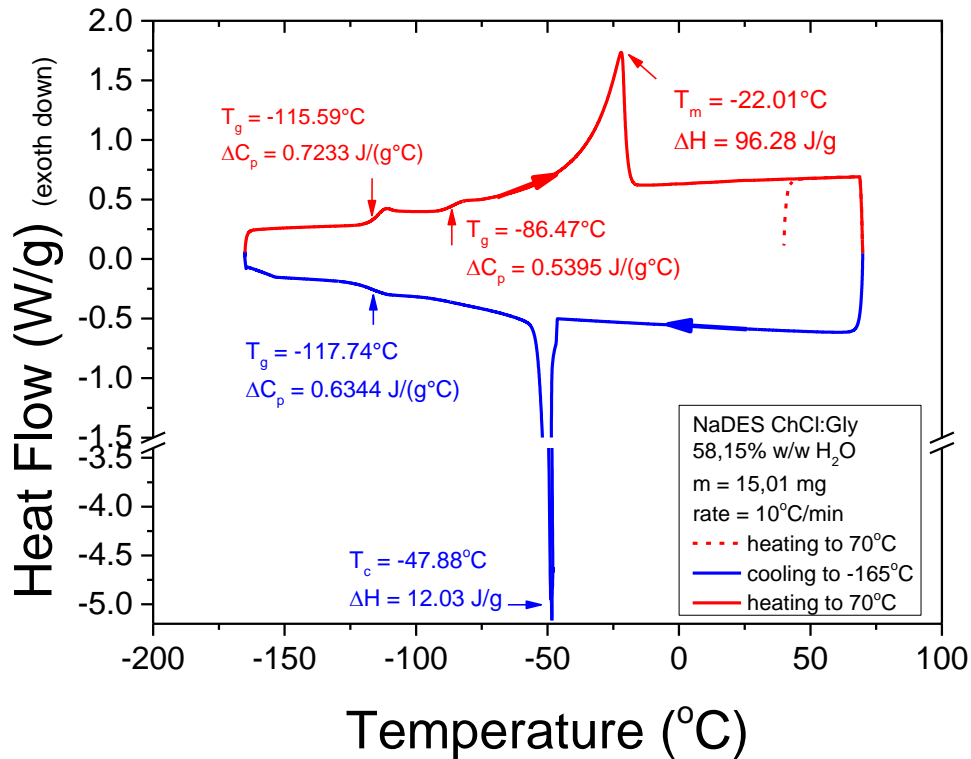
Το επόμενο σχήμα (Σχήμα 7.4.3) απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του NaDES ChCl:Gly 40,025% w/w H₂O:



Σχήμα 7.4.3: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly 40,025% w/w H₂O

Το δείγμα παρουσιάζει υαλώδη μετάβαση στους -124.58°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 1.235 J/(g°C). Εμφανίζεται ψυχρή κρυστάλλωση στους -63.74°C και η λανθάνουσα ενθαλπία είναι ίση με 16.46 J/g. Τέλος, το δείγμα έχει σημείο τήξης στους -44.91°C και λανθάνουσα ενθαλπία τήξης 27.14 J/g.

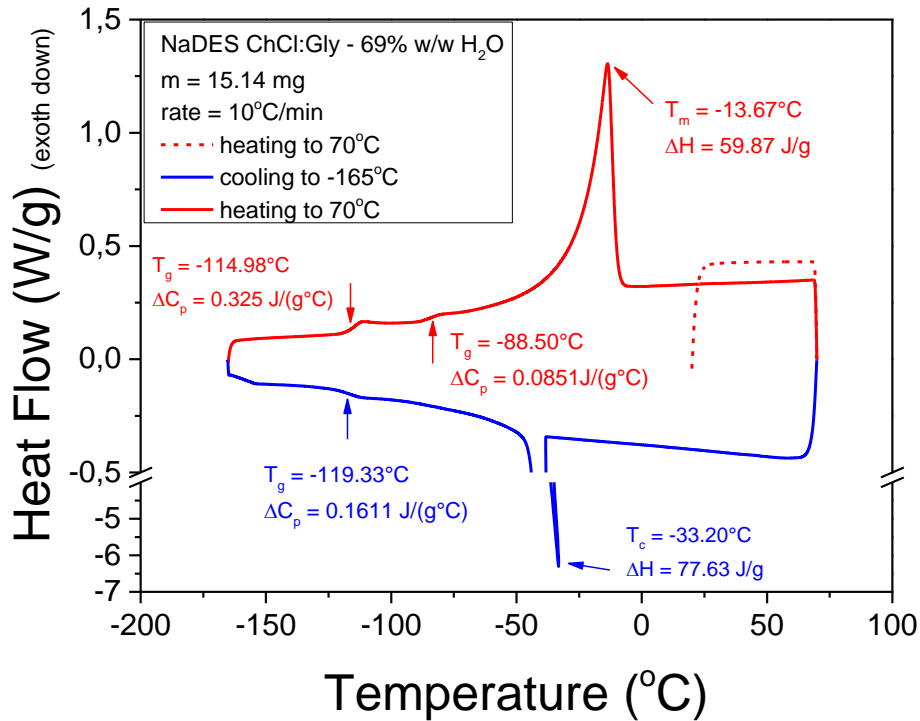
Παρακάτω (Σχήμα 7.4.4) φαίνεται το διάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του NaDES ChCl:Gly 58,15% w/w H₂O:



Σχήμα 7.4.4: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly 58,15% w/w H₂O

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ισούται με -115.59°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας ισούται με 0.7233 J/(g°C). Το δείγμα κρυσταλλώνεται στους -47.88°C με λανθάνουσα ενθαλπία 12.03 J/g. Το σημείο τήξης βρίσκεται στους -22.01°C με λανθάνουσα ενθαλπία 96.28 J/g. Τέλος, το δείγμα παρουσιάζει ένα δεύτερο step στους -86.47°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.5395 J/(g°C).

Τέλος, το **Σχήμα 7.4.5** απεικονίζει το θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης του NaDES ChCl:Gly 69% w/w H₂O:

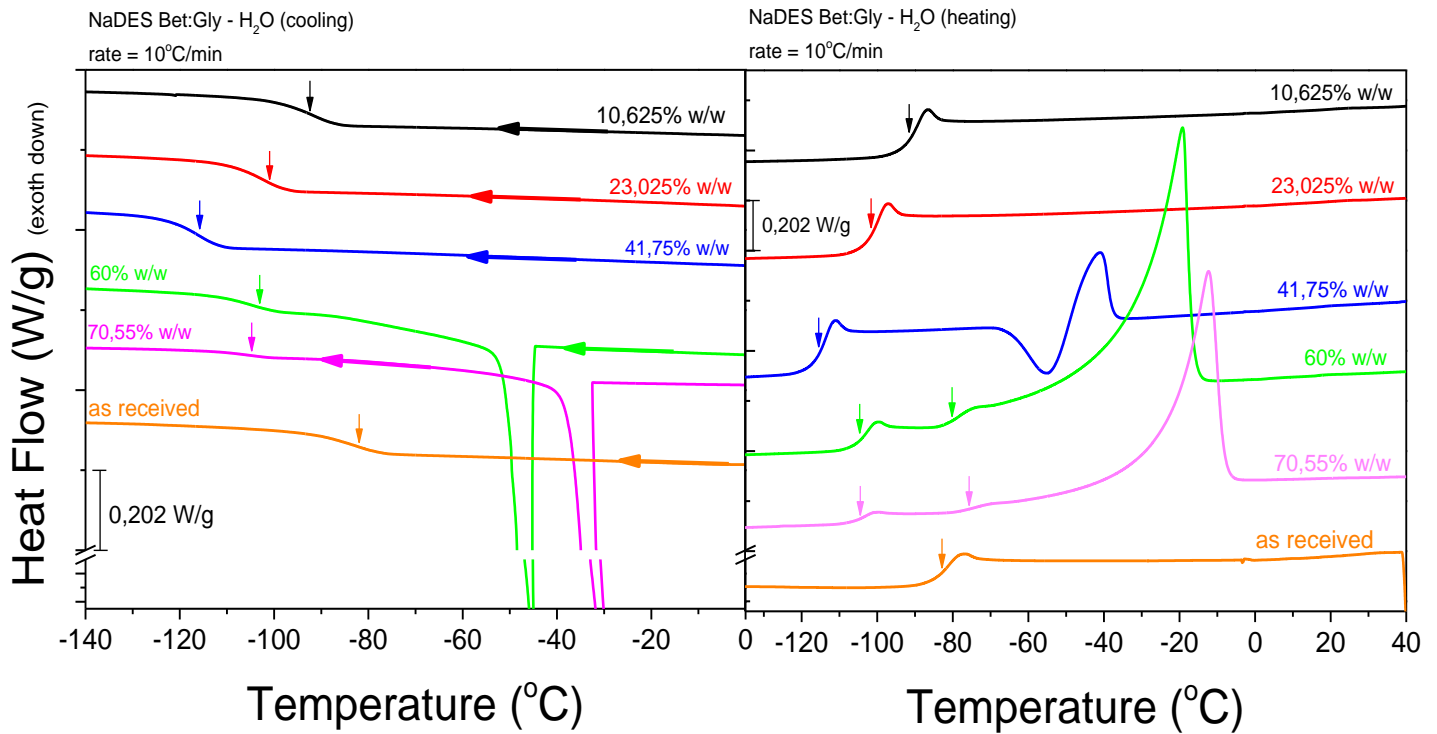


Σχήμα 7.4.5: Θερμοδιάγραμμα ψύξης – θέρμανσης NaDES ChCl:Gly 69% w/w H₂O

Η θερμοκρασία ναλώδους μετάβασης ισούται με -114.98°C και το βήμα θερμοχωρητικότητας ισούται με 0.325 J/(g°C). Το σημείο κρυστάλλωσης βρίσκεται στους -33.20°C με λανθάνουσα ενθαλπία 77.63 J/g. Το σημείο τήξης βρίσκεται στους -13.67°C με λανθάνουσα ενθαλπία 59.87 J/g. Τέλος, το δείγμα παρουσιάζει ένα δεύτερο step στους -88.50°C με βήμα θερμοχωρητικότητας 0.0851 J/(g°C).

7.3 Παρατηρήσεις και σχόλια για NaDES Bet:Gly και ποσοστά νερού

Τα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 7.3.1α, β) απεικονίζουν τις συγκρίσεις μεταξύ των ενυδατώσεων των NaDES Bet:Gly και του as received δείγματος για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης:

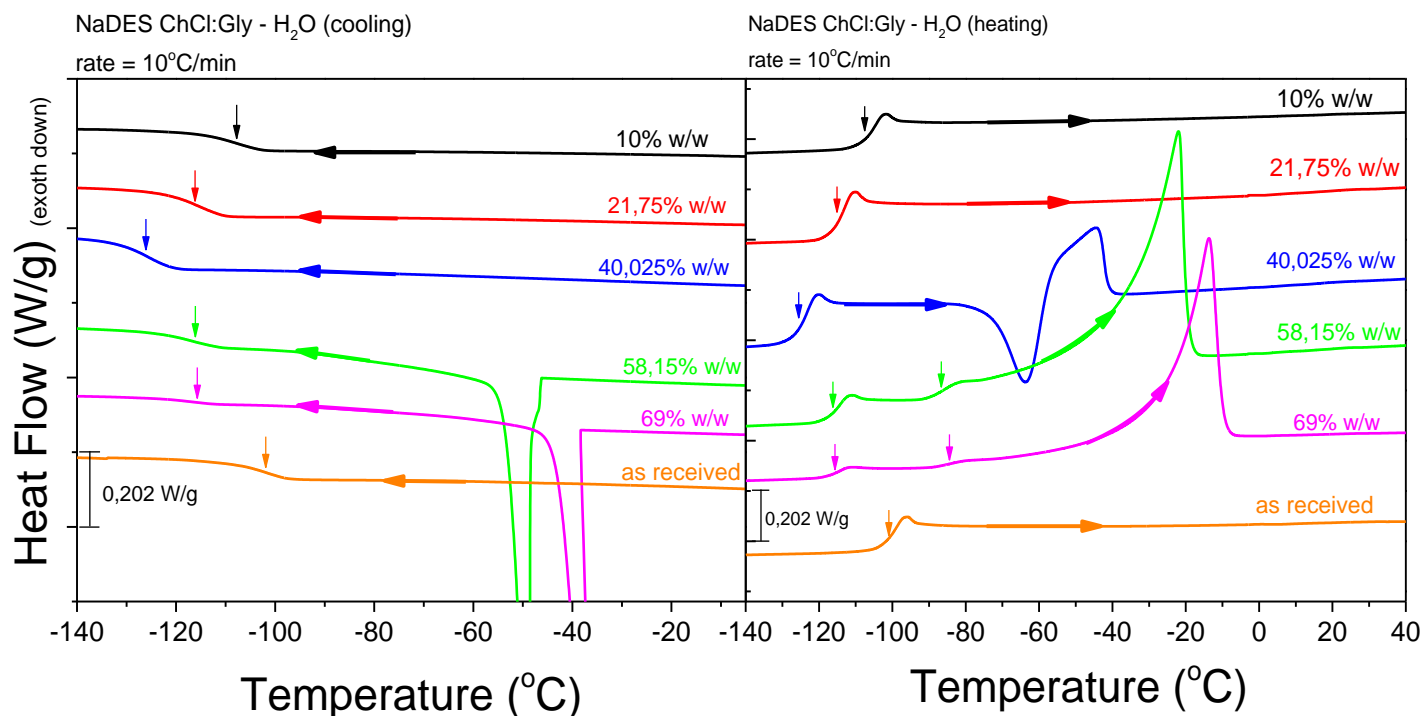


Σχήμα 7.3.1α, β: Συγκριτικά θερμοδιαγράμματα των ενυδατωμένων δειγμάτων NaDES Bet:Gly

Το as received δείγμα έχει την υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από όλα τα δείγματα (-83.27°C). Τα δείγματα που παρουσιάζουν κρυστάλλωση κατά την ψύξη είναι το 60% και το 70,55%, τα οποία παρουσιάζουν και παρόμοια θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με το 23,025%. Στο διάγραμμα θέρμανσης, τα δείγματα που έδειξαν μόνο υαλώδη μετάβαση ήταν τα as received, 10,625% και 23,025%. Το 41,75% είναι το μόνο δείγμα που παρουσιάζει ψυχρή κρυστάλλωση.

7.4 Παρατηρήσεις και σχόλια για NaDES ChCl:Gly και ποσοστά νερού

Τα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 7.4.1α, β) απεικονίζουν τις συγκρίσεις μεταξύ των ενυδατώσεων των NaDES ChCl:Gly και του as received δείγματος για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης:



Σχήμα 7.4.1α, β: Συγκριτικά θερμοδιαγράμματα των ενυδατωμένων δειγμάτων NaDES ChCl:Gly

Παρατηρούμε ότι το as received δείγμα έχει την υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από όλα τα δείγματα των διαγραμμάτων. Τα δείγματα 58,15% και 69% παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά μεταξύ τους (κρυστάλλωση κατά την ψύξη, διπλή υαλώδη μετάβαση και τήξη κατά τη θέρμανση). Το 40,025% είναι το μοναδικό δείγμα που παρουσιάζει ψυχρή κρυστάλλωση κατά τη θέρμανση. Τα δείγματα 10% και 21,75% παρουσιάζουν μόνο υαλώδη μετάβαση, όπως και το as received δείγμα.

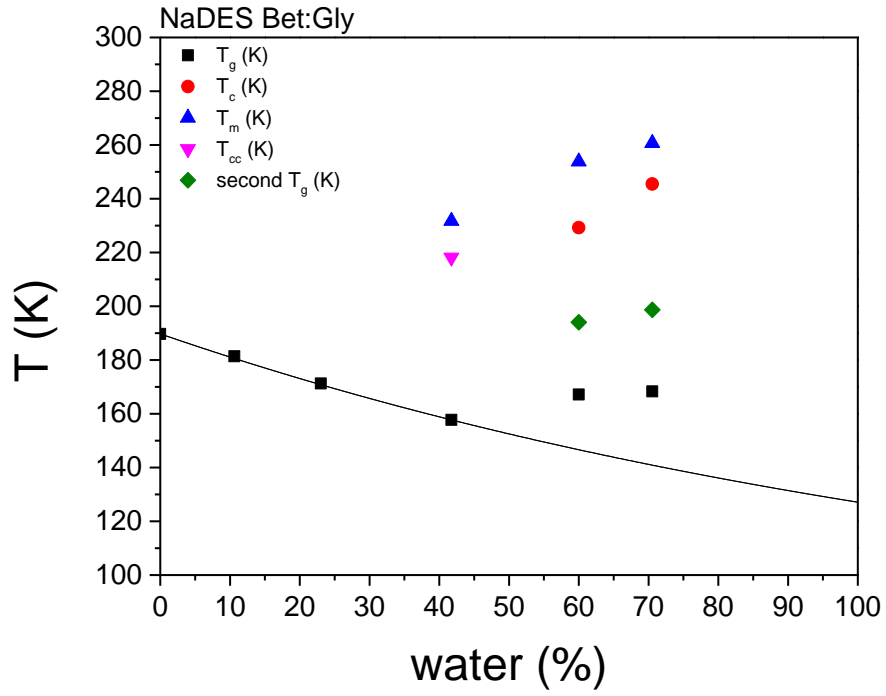
7.5 Διαγράμματα φάσεων NaDES Bet:Gly

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 7.5.1**) είναι συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα από τα δείγματα NaDES Bet:Gly με τα ποσοστά νερού:

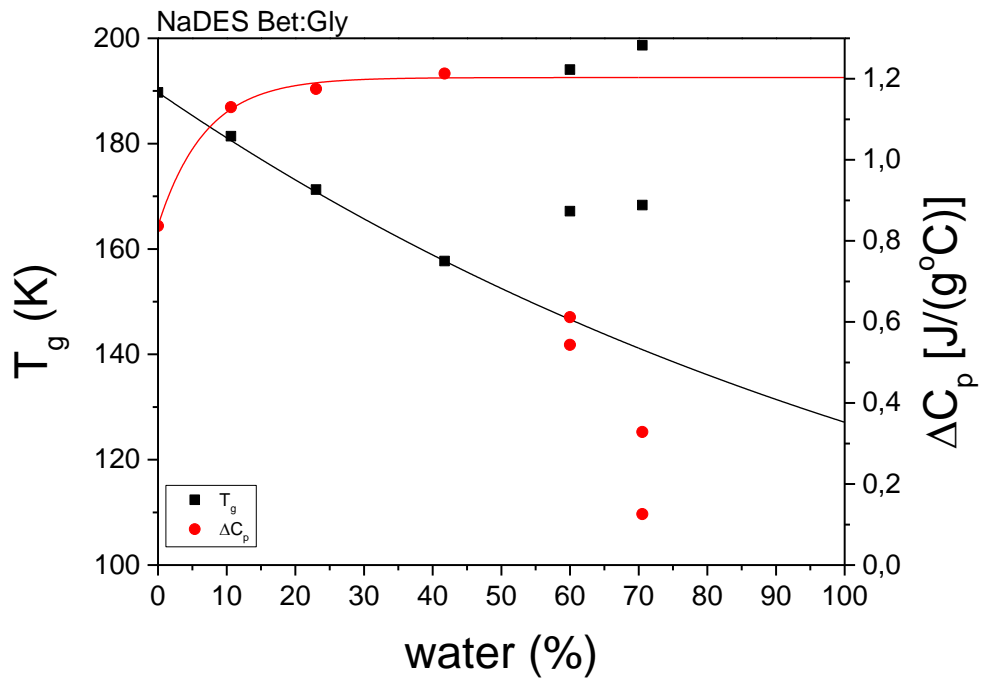
% w/w	T _g (°C)	T _g (K)	ΔC _p [J/(g°C)]	Παρατηρήσεις
0 (as received)	-83.27	189.73	0.837	-
10,625	-91.59	181.41	1.130	-
23,025	-101.71	171.29	1.175	-
41,75	-115.28	157.72	1.213	Ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη
60	-105.81	167.19	0.612	Κρυστάλλωση, δεύτερη υαλώδης μετάβαση και τήξη
	-78.94	194.06	0.543	
70,55	-104.66	168.34	0.328	Κρυστάλλωση, δεύτερη υαλώδης μετάβαση και τήξη
	-74.32	198.68	0.126	

Πίνακας 7.5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των στοιχείων των NaDES Bet:Gly

Τα παρακάτω διαγράμματα (**Σχήμα 7.5.1**, **Σχήμα 7.5.2**) απεικονίζει τις θερμοκρασίες από όλα τα φαινόμενα (υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη, ψυχρή κρυστάλλωση) που έλαβαν χώρα στα δείγματα των NaDES Bet:Gly (as received και σταδιακές ενυδατώσεις), καθώς και τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης με τα αντίστοιχα βήματα θερμοχωρητικότητας:



Σχήμα 7.5.1: Διάγραμμα φάσης NaDES Bet:Gly



Σχήμα 7.5.2: Διάγραμμα valódous μεταβάσεων NaDES Bet:Gly

Τα σημεία που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες τήξης ακολουθούν μια εξάρτηση της μορφής $y = y_0 + Ae^{-x/t}$. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ακολουθούν εκθετική μείωση μέχρι και το 41,75%. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες δεν μπορεί να διατυπωθεί η μορφή της σχέσης από την οποία εξαρτώνται, καθώς δεν υπάρχουν αρκετά σημεία. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης στα 60% και 70,55% δεν ακολουθούν την εκθετική μείωση, διότι οι τιμές τους είναι σχεδόν ίδιες με εκείνη του 23,025%. Όσο αυξάνεται το ποσοστό νερού μέσα στον NaDES, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης πέφτει 10 – 15°C μέχρι και το 41,75% και το βήμα θερμοχωρητικότητας αυξάνεται ανάλογα. Τα δείγματα με 60% και 70,55% νερό παρουσιάζουν διπλή υαλώδη μετάβαση, αλλά οι θερμοκρασίες τους στη δεύτερη υαλώδη μετάβαση είναι πιο υψηλές και από την υαλώδη μετάβαση του as received δείγματος.

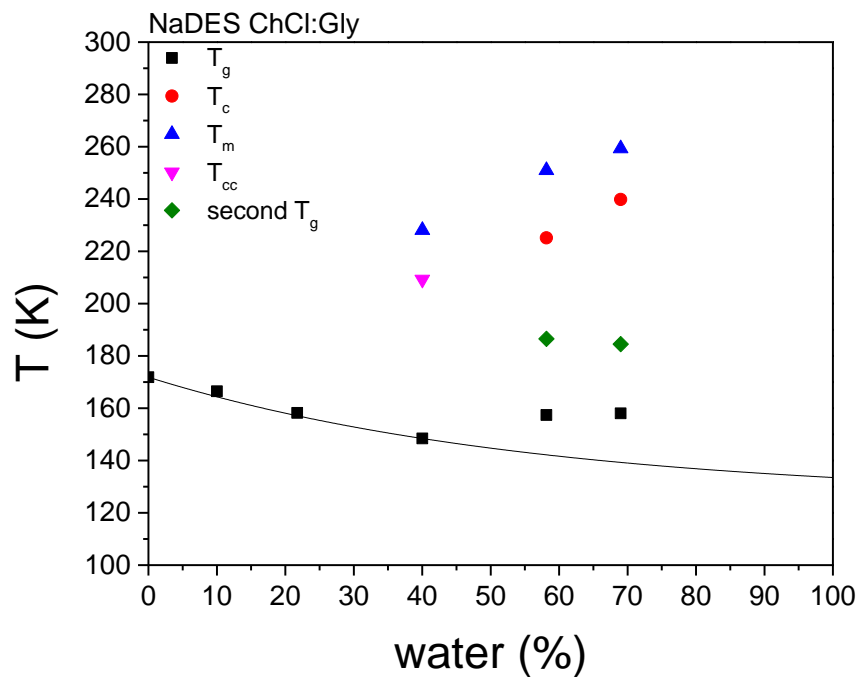
7.6 Διαγράμματα φάσεων NaDES ChCl:Gly

Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 7.6.1**) είναι συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα από τα δείγματα NaDES ChCl:Gly με τα ποσοστά νερού:

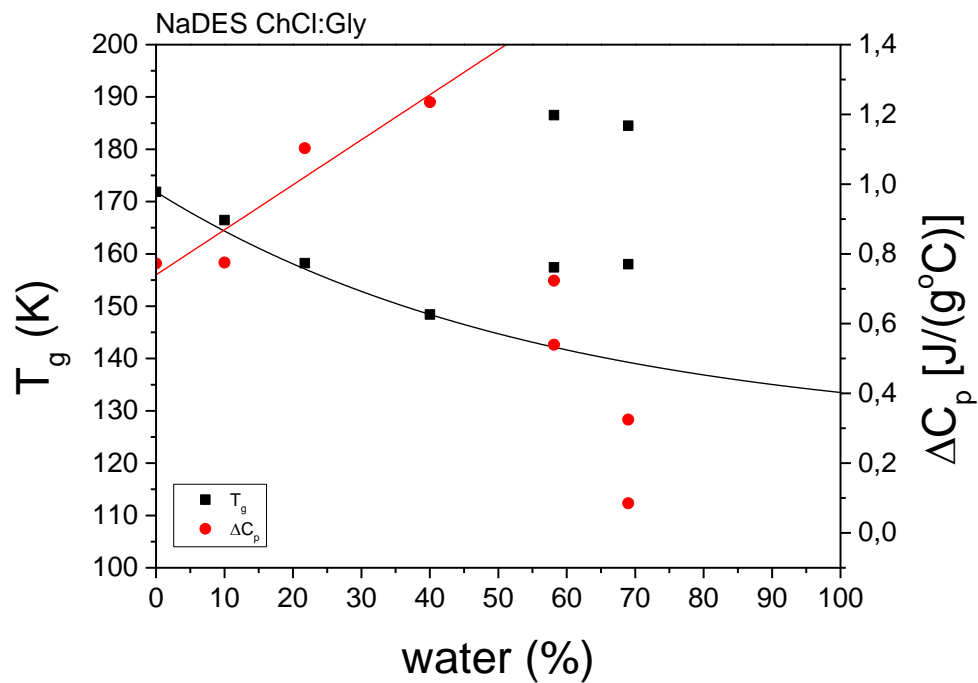
% w/w	T _g (°C)	T _g (K)	ΔC _p [J/(g°C)]	Παρατηρήσεις
0 (as received)				-
10	-106.55	166.45	0.7753	-
21,75	-114.77	158.23	1.103	-
40,025	-124.58	148.42	1.235	Ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη
58,15	-115.59	157.41	0.7233	Κρυστάλλωση, δεύτερη υαλώδης μετάβαση και τήξη
	-86.47	186.53	0.5395	
69	-114.98	158.02	0.325	Κρυστάλλωση, δεύτερη υαλώδης μετάβαση και τήξη
	-88.50	184.50	0.0851	

Πίνακας 7.6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των στοιχείων των NaDES ChCl:Gly

Τα παρακάτω διαγράμματα (**Σχήμα 7.6.1**, **Σχήμα 7.6.2**) απεικονίζει τις θερμοκρασίες από όλα τα φαινόμενα (υαλώδης μετάβαση, κρυστάλλωση, τήξη, ψυχρή κρυστάλλωση) που έλαβαν χώρα στα δείγματα των NaDES ChCl:Gly (as received και σταδιακές ενυδατώσεις), καθώς και τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης με τα αντίστοιχα βήματα θερμοχωρητικότητας:



Σχήμα 7.6.1: Διάγραμμα φάσης NaDES ChCl:Gly



Σχήμα 7.6.2: Διάγραμμα υαλώδους μεταβάσεων NaDES ChCl:Gly

Τα σημεία που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες τήξης ακολουθούν μια εξάρτηση της μορφής $y = y_0 + Ae^{-x/t}$. Στο διάγραμμα φάσεων, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ακολουθούν εκθετική μείωση της μορφής $y = y_0 + A_1e^{-(x-x_0)/t_1}$, μέχρι και το 40,025%. Για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες δεν μπορεί να διατυπωθεί η μορφή της σχέσης από την οποία εξαρτώνται, καθώς δεν υπάρχουν αρκετά σημεία. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης στα 58,15% και 69% δεν ακολουθούν την εκθετική μείωση, διότι οι τιμές τους είναι σχεδόν ίδιες με εκείνη του 21,75%. Το βήμα θερμοχωρητικότητας του as received ChCl:Gly είναι σχεδόν ίδιο με αυτό του 10%. Αυτό σημαίνει πως το as received δείγμα δεν ήταν εντελώς στεγνό. Τα δείγματα με 58,15% και 69% νερό παρουσιάζουν διπλή υαλώδη μετάβαση, των οποίων οι θερμοκρασίες δεν ακολουθούν την εκθετική μείωση.

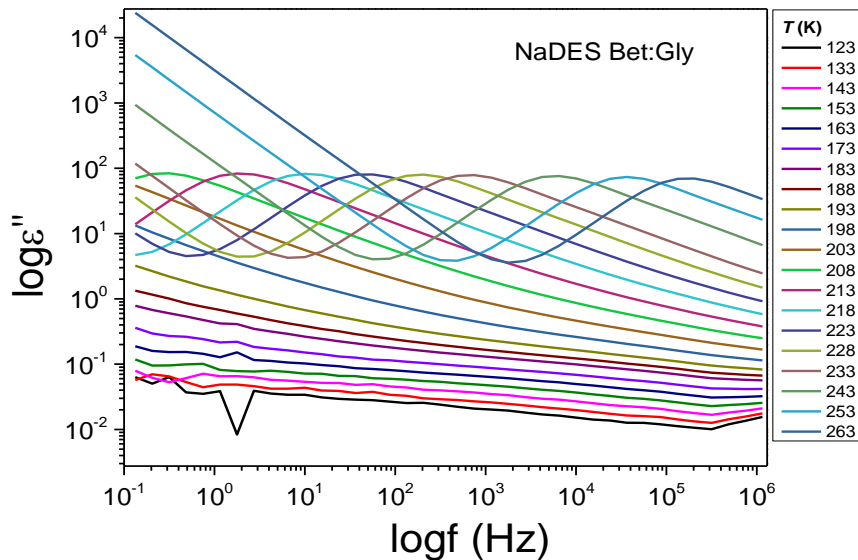
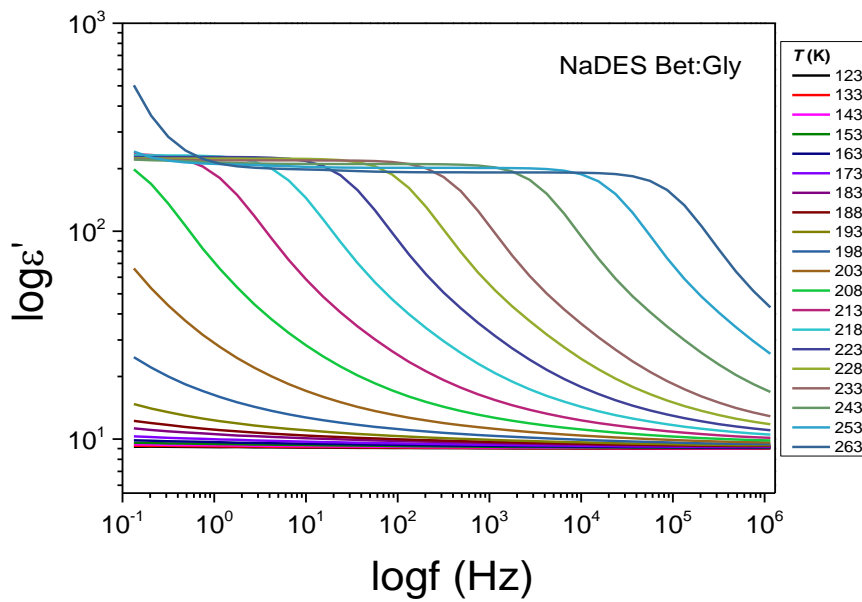
Κεφάλαιο 8^ο

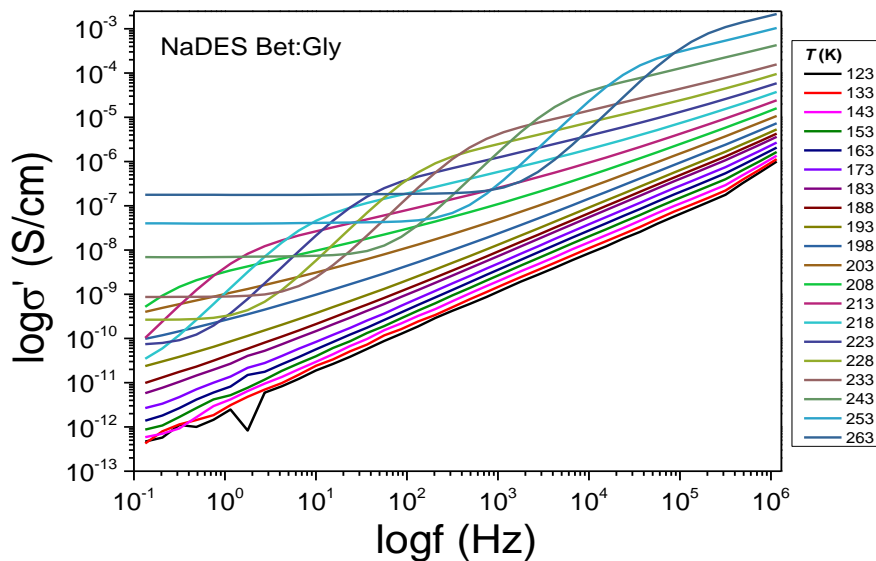
Πειραματικά αποτελέσματα (DRS)

8.1 Συστήματα NaDES όπως παρασκευάστηκαν

8.1.1 NaDES Bet:Gly (as received)

Το as received NaDES Bet:Gly μετρήθηκε στη διάταξη DRS από τους -150°C μέχρι τους 10°C και για συχνότητες $10^{-1} - 10^6$ Hz. Η ψύξη και η θέρμανση έγιναν με τον ίδιο ρυθμό. Θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της θέρμανσης (Σχήμα 8.1.1α, β, γ).



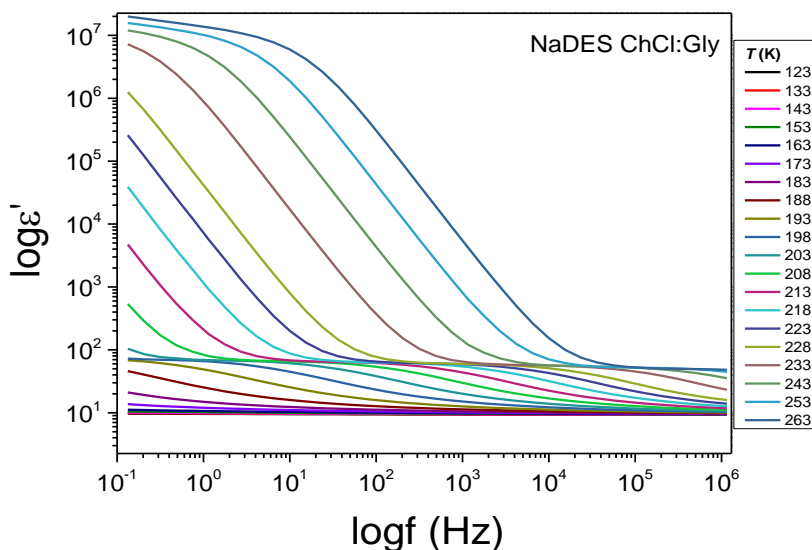


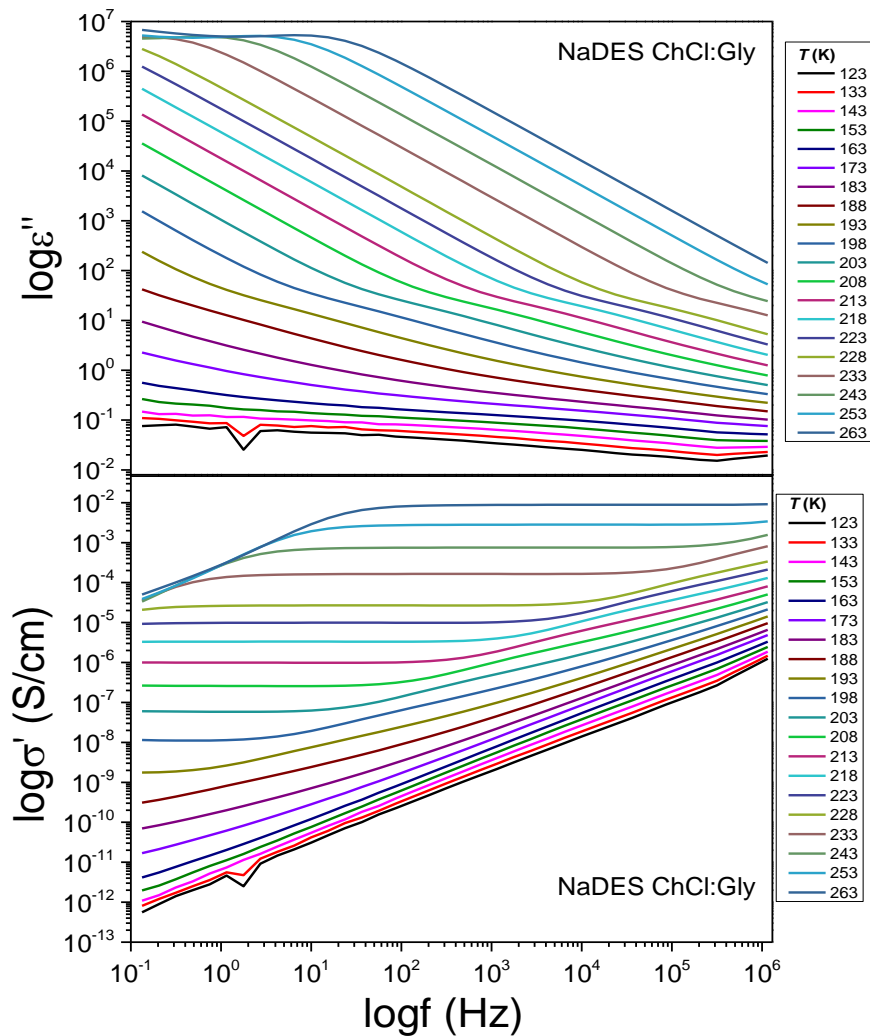
Σχήμα 8.1.1α, β, γ: Διαγράμματα $\epsilon'(f)$, $\epsilon''(f)$ και $\sigma'(f)$ για το NaDES Bet:Gly (as received)

Στο διάγραμμα της ϵ' , παρατηρείται ένα επαναλαμβανόμενο step, το οποίο υποδηλώνει μια συγκεκριμένη μοριακή κίνηση. Στο διάγραμμα της ϵ'' φαίνονται δύο μηχανισμοί μοριακής κίνησης. Στο διάγραμμα της σ' , τα plateau αρχίζουν να εμφανίζονται από $T = 233$ K και έχουν εύρος από 10^{-9} S/cm έως $1,86 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Η μέγιστη τιμή της σ' της Bet:Gly είναι $1,86 \cdot 10^{-7}$ S/cm για $T = 263$ K.

8.1.2 NaDES ChCl:Gly (as received)

Όμοια για το σύστημα NaDES ChCl:Gly (as received) μετρήθηκε στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων με το NaDES Bet:Gly (as received) (Σχήμα 8.1.2.1α, β, γ):



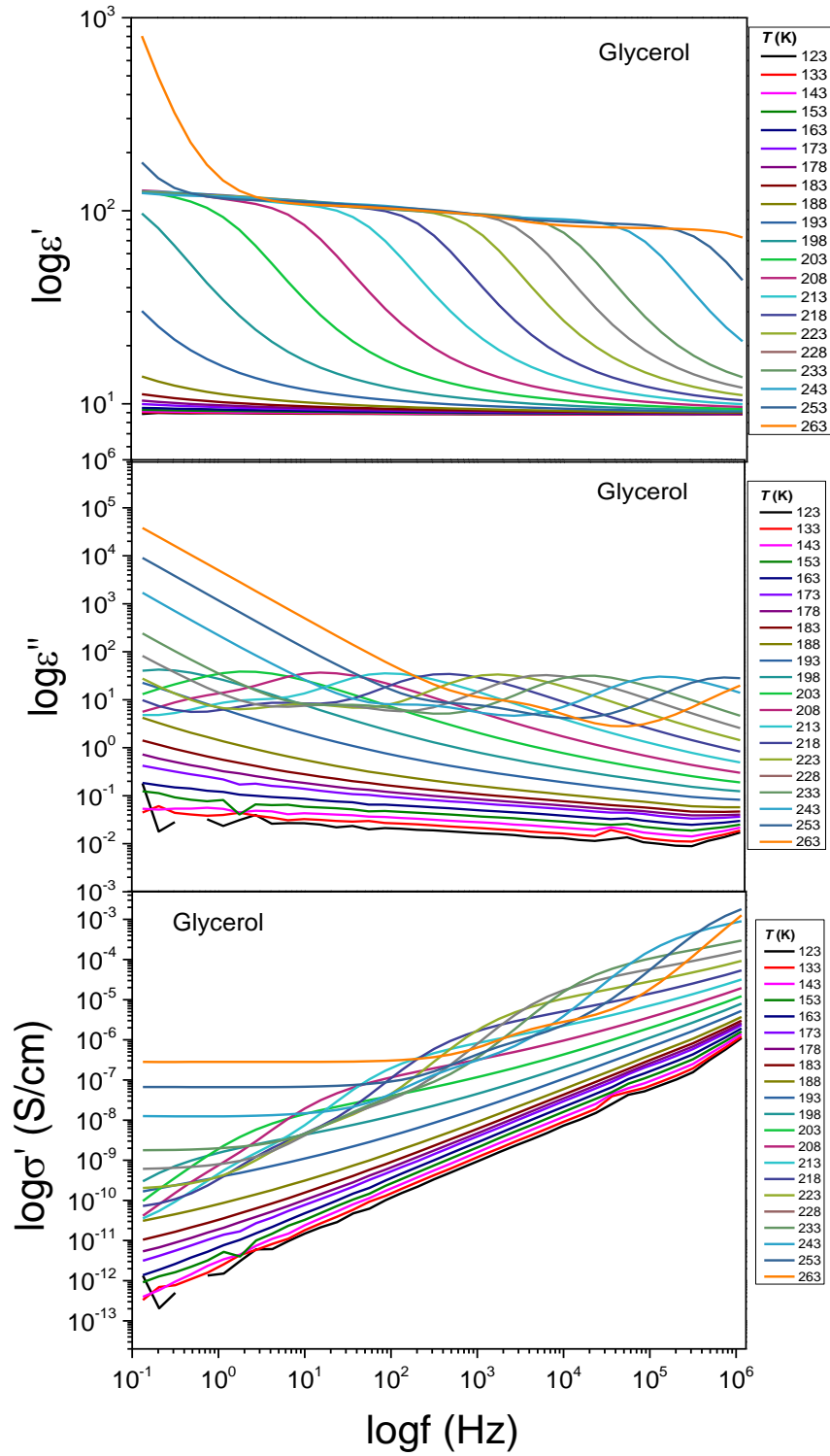


Σχήμα 8.1.2.1α, β, γ: Διαγράμματα $\epsilon''(f)$, $\epsilon''(f)$ και $\sigma'(f)$ για το NaDES ChCl:Gly (as received)

Στο διάγραμμα της ϵ' παρατηρούνται εναλλαγές μεταξύ flat γραμμών και ομοιόμορφων steps. Στο διάγραμμα της ϵ'' , παρατηρούνται δύο μηχανισμοί μοριακής κίνησης. Στο διάγραμμα της σ' , τα plateau αρχίζουν να εμφανίζονται από $T = 193$ K και κυμαίνονται από $1,1 \cdot 10^{-8}$ S/cm έως $0,0088$ S/cm. Η μέγιστη τιμή της σ' είναι $1268,33 \cdot 10^{-2}$ S/cm για $T = 263$ K.

8.1.3 Γλυκερόλη

Τέλος, στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών και συχνοτήτων με τα NaDES Bet:Gly και NaDES ChCl:Gly (as received) μετρήθηκε και η γλυκερόλη (Σχήμα 8.1.3.1α, β, γ):

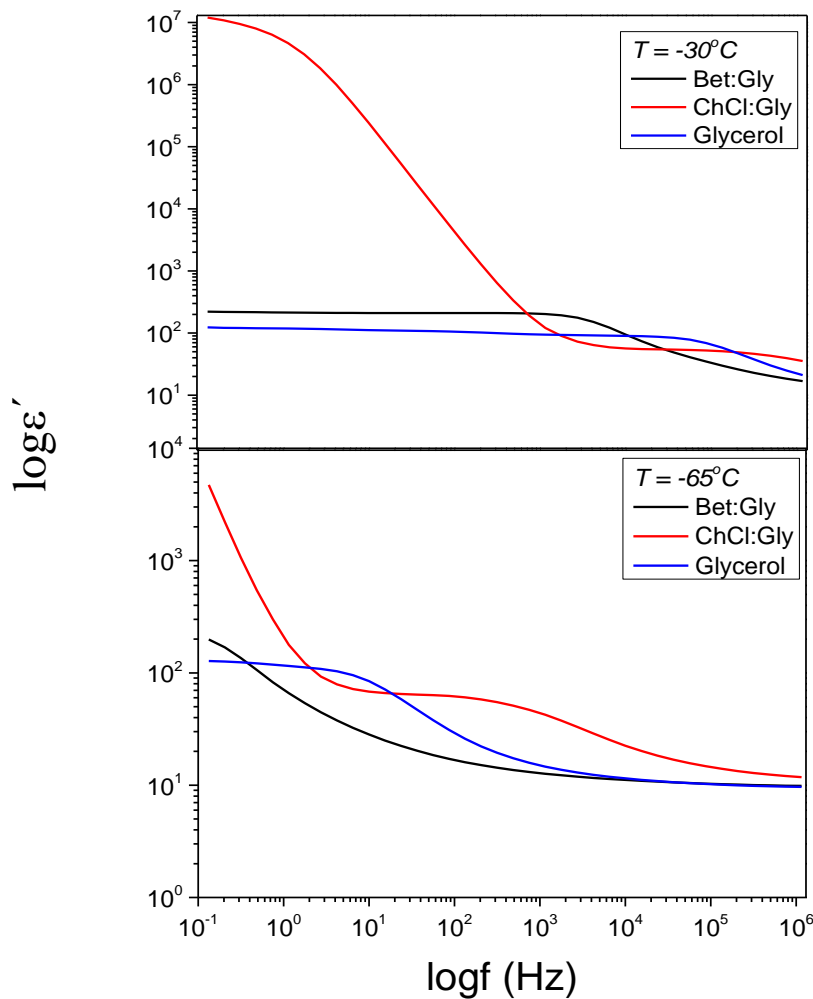


Σχήμα 8.1.3.1α, β, γ: Διαγράμματα $\epsilon''(f)$, $\epsilon'(f)$ και $\sigma'(f)$ για τη γλυκερόλη

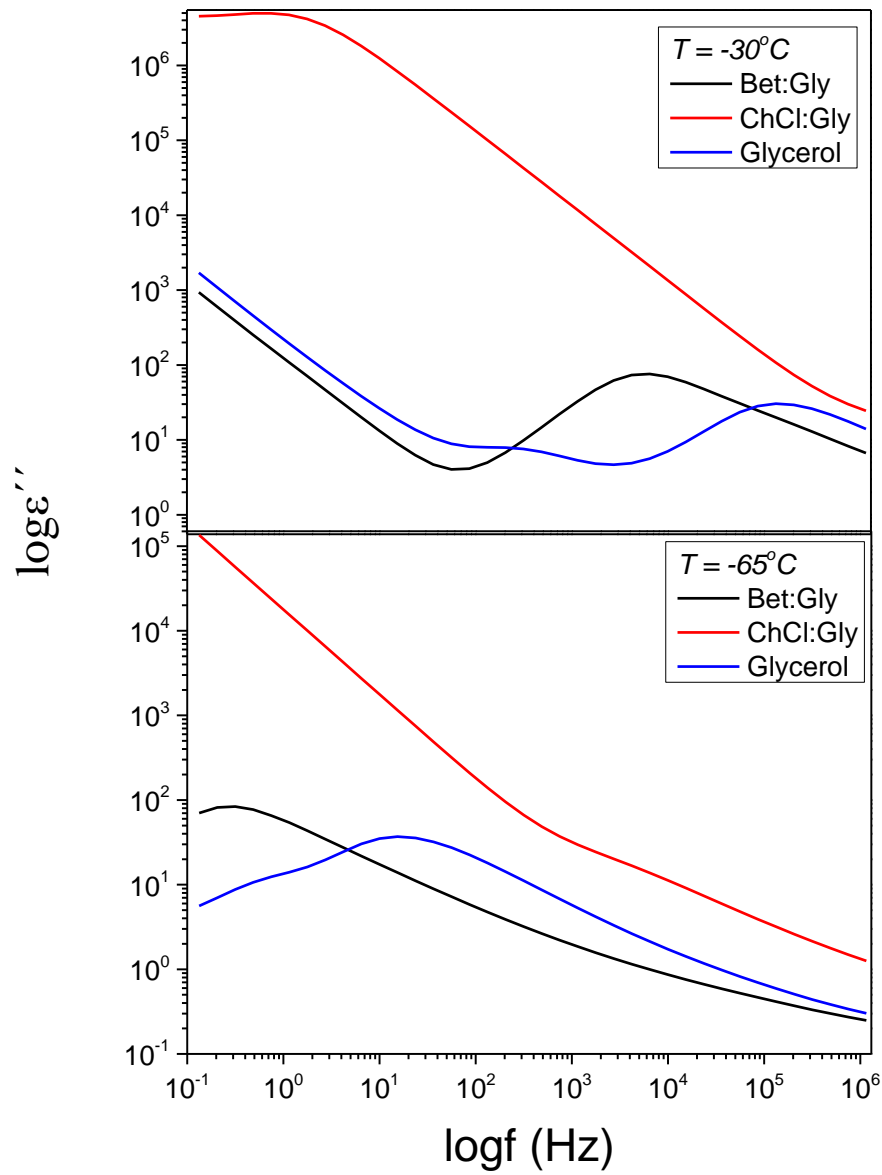
Παρατηρούμε ότι τα διαγράμματα της γλυκερόλης παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες με εκείνα της Bet:Gly, τόσο σε μορφή, όσο και σε τιμές των μεγεθών. Στο διάγραμμα της ϵ'' φαίνονται και οι μηχανισμοί μοριακής κίνησης του δείγματος. Στο διάγραμμα της σ' , τα plateau αρχίζουν να εμφανίζονται από $T = 233$ K. Η υψηλότερη τιμή της σ' είναι ίση με $2,73 \cdot 10^{-7}$ S/cm για $T = 263$ K.

8.2 Σύγκριση των Bet:Gly, ChCl:Gly και Glycerol

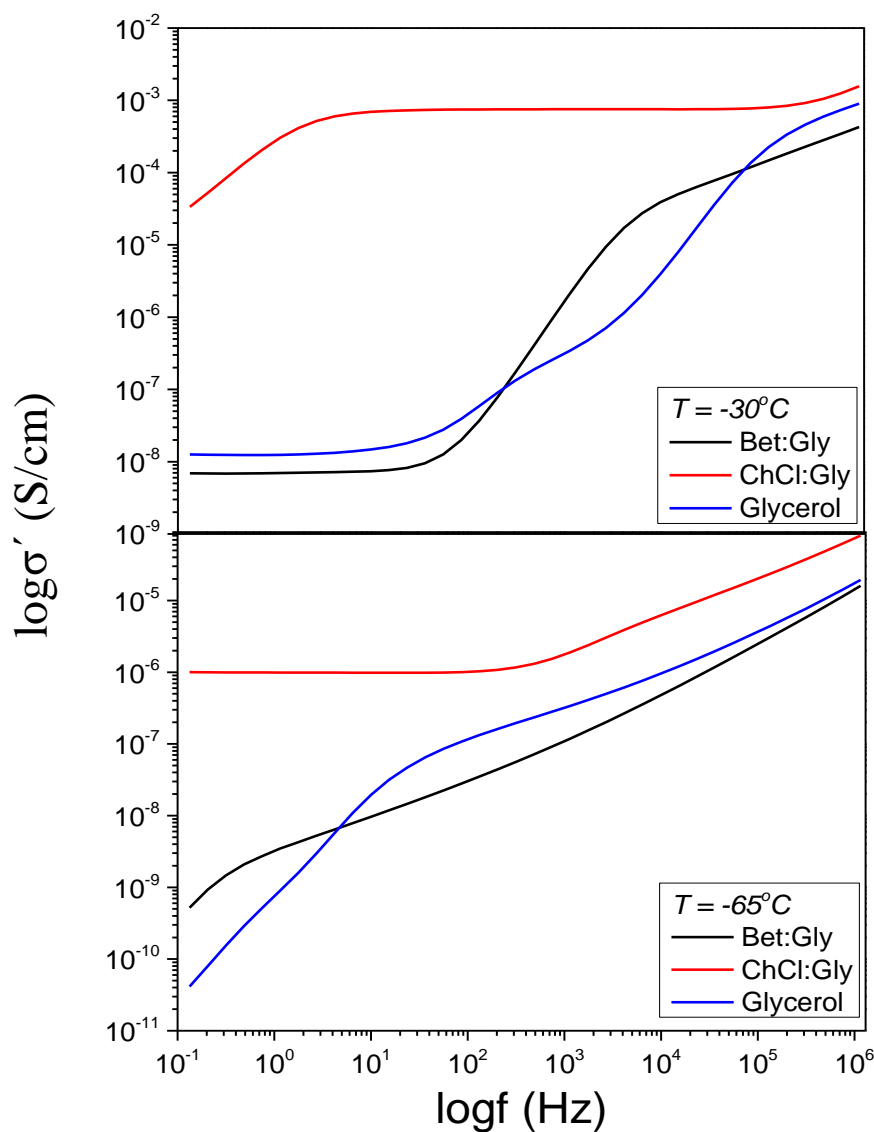
Παρακάτω, έγιναν συγκριτικά διαγράμματα για τα μεγέθη ϵ' (Σχήμα 8.2.1), ϵ'' (Σχήμα 8.2.2) και σ' (Σχήμα 8.2.3) από τα as received NaDES και τη γλυκερόλη, στις θερμοκρασίες -30°C και -65°C :



Σχήμα 8.4.1: Σύγκριση τιμών ϵ' των as received Bet:Gly, ChCl:Gly, Glycerol για -30°C και -65°C



Σχήμα 8.4.2: Σύγκριση τιμών ϵ'' των *as received* Bet:Gly, ChCl:Gly, Glycerol για -30°C και -65°C

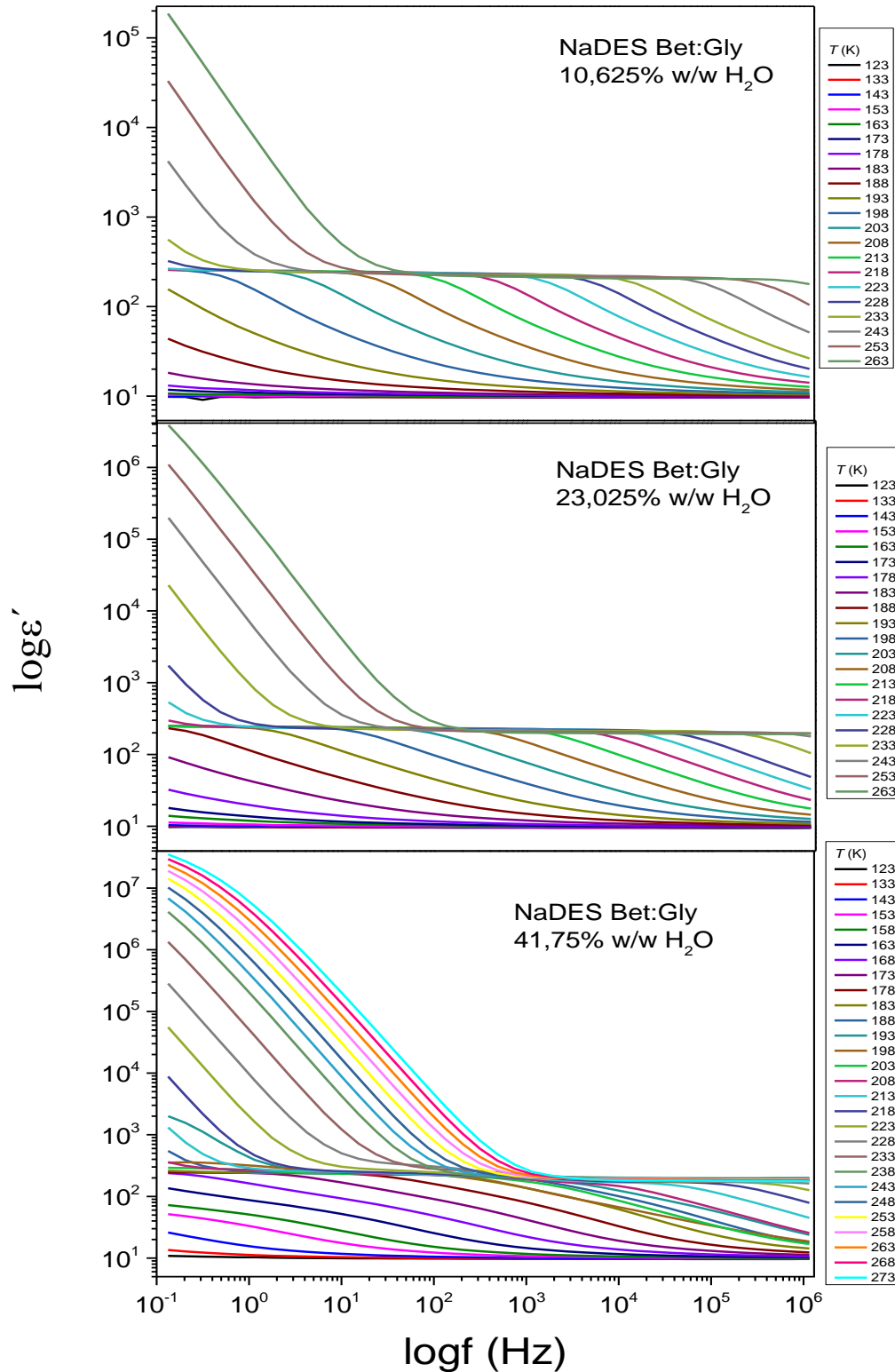


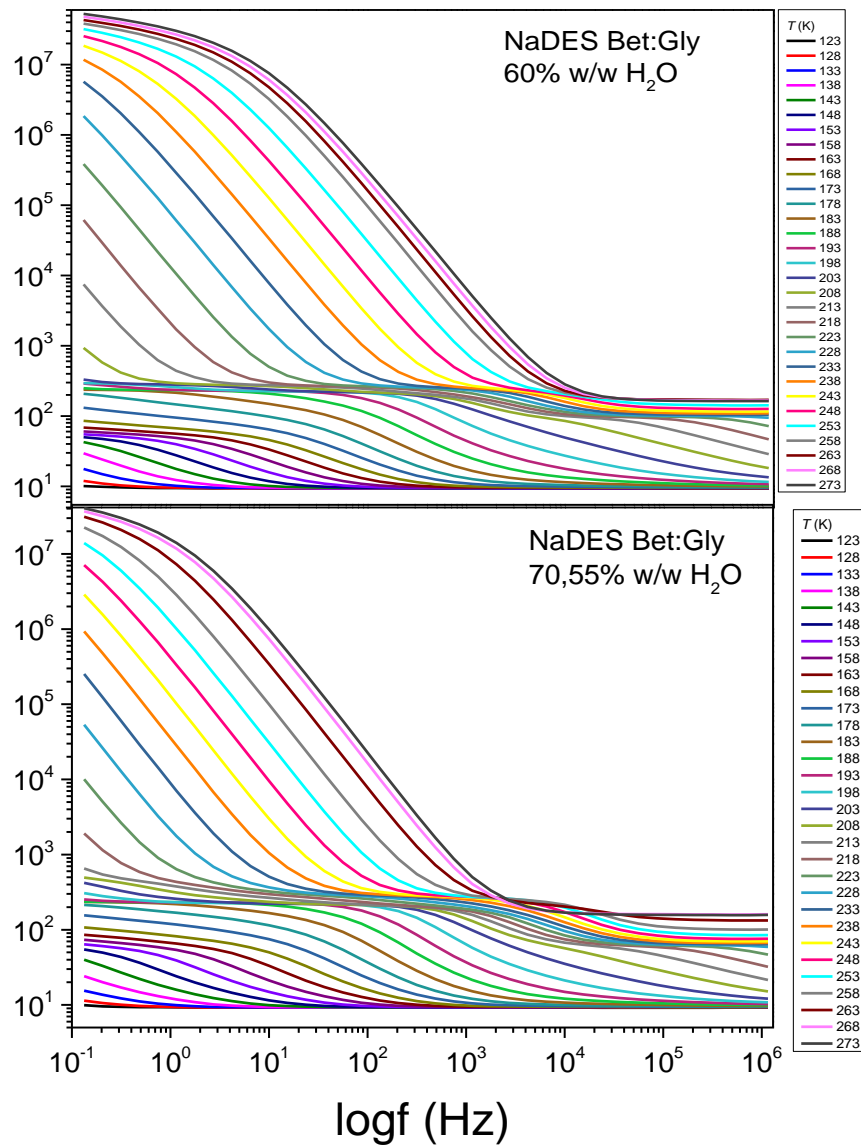
Σχήμα 8.4.3: Σύγκριση τιμών σ' των *as received* Bet:Gly, ChCl:Gly, Glycerol για -30°C και -65°C

Παρατηρούμε ότι η γλυκερόλη και η Bet:Gly παρουσιάζουν όμοια μοριακή κινητικότητα και στις δύο θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, οι κορυφές της καμπύλης της γλυκερόλης φαίνονται να είναι σαν τις καμπύλες της Bet:Gly, αλλά πιο δεξιά μετατοπισμένες. Αντίθετα, η ChCl:Gly συμπεριφέρεται εντελώς διαφορετικά από τα άλλα δύο δείγματα. Επιπλέον, και στις δύο θερμοκρασίες, η γλυκερόλη και η Bet:Gly συμπεριφέρονται ως διηλεκτρικά, ενώ η ChCl:Gly συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός.

8.3 Υδατώσεις NaDES Bet:Gly

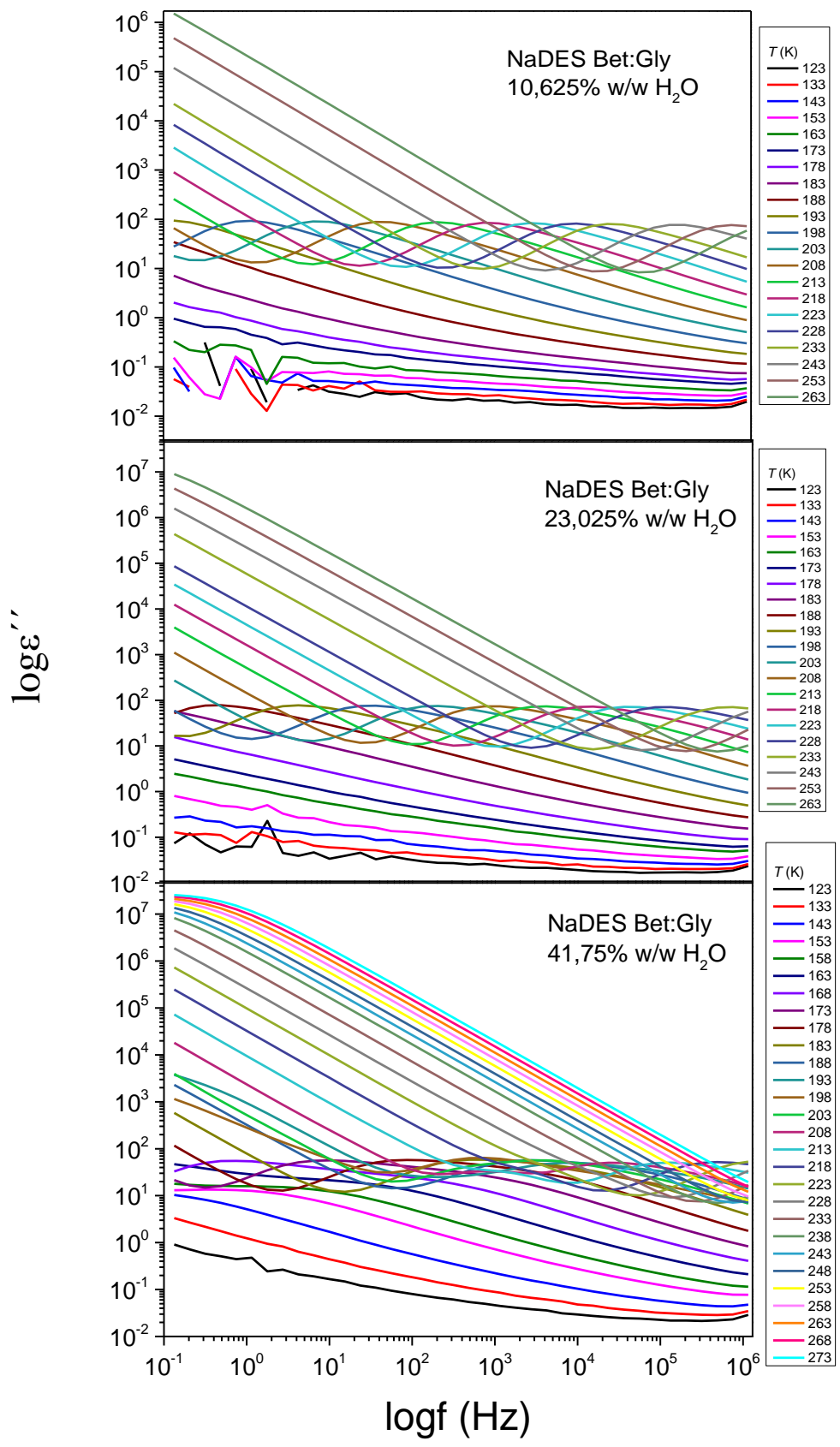
Οι υδατώσεις NaDES Bet:Gly μετρήθηκαν στο εύρος -150°C ως -10°C για 10,625%, 23,025% και 41,75% και στο εύρος -150°C - 0°C για 60% και 70,55% στα 10^{-1} - 10^6 Hz. Παρακάτω εμφανίζονται τα αποτελέσματα των ϵ' (Σχήμα 8.3.1), ϵ'' (Σχήμα 8.3.2) και σ' (Σχήμα 8.3.3):

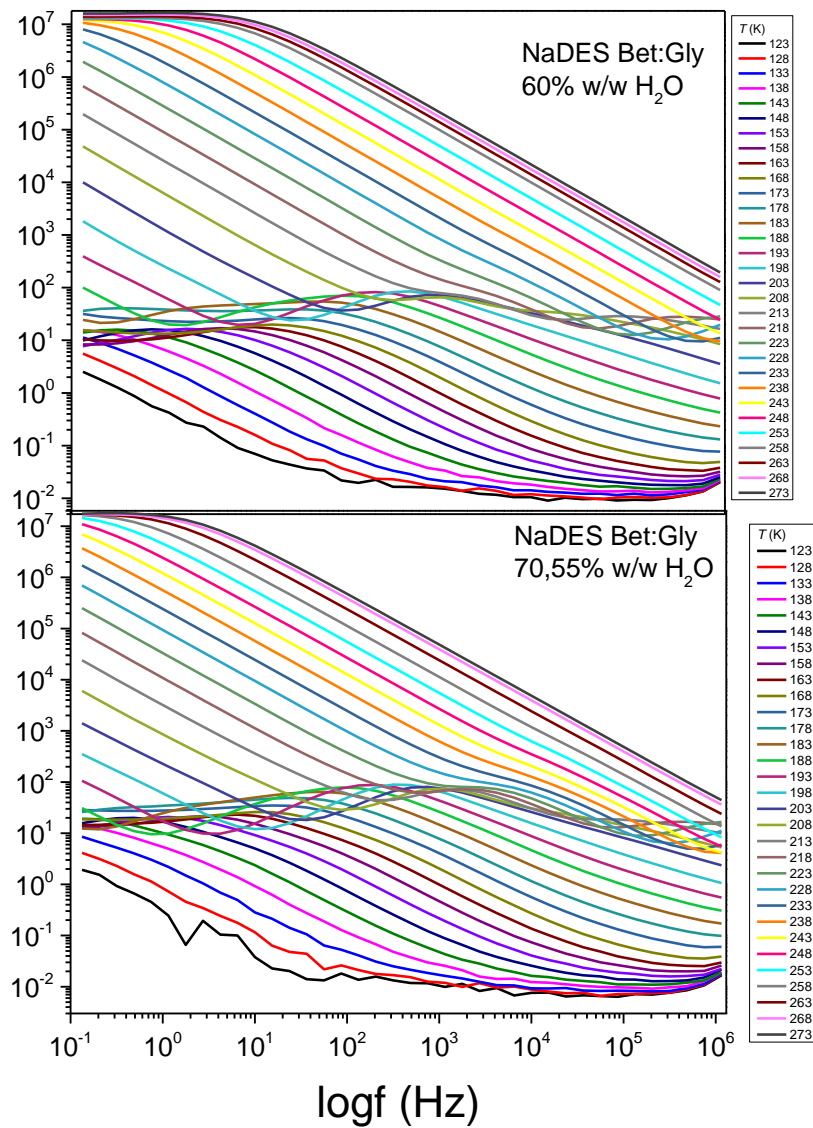




Σχήμα 8.3.1: Διαγράμματα ε' των υδατώσεων NaDES Bet:Gly

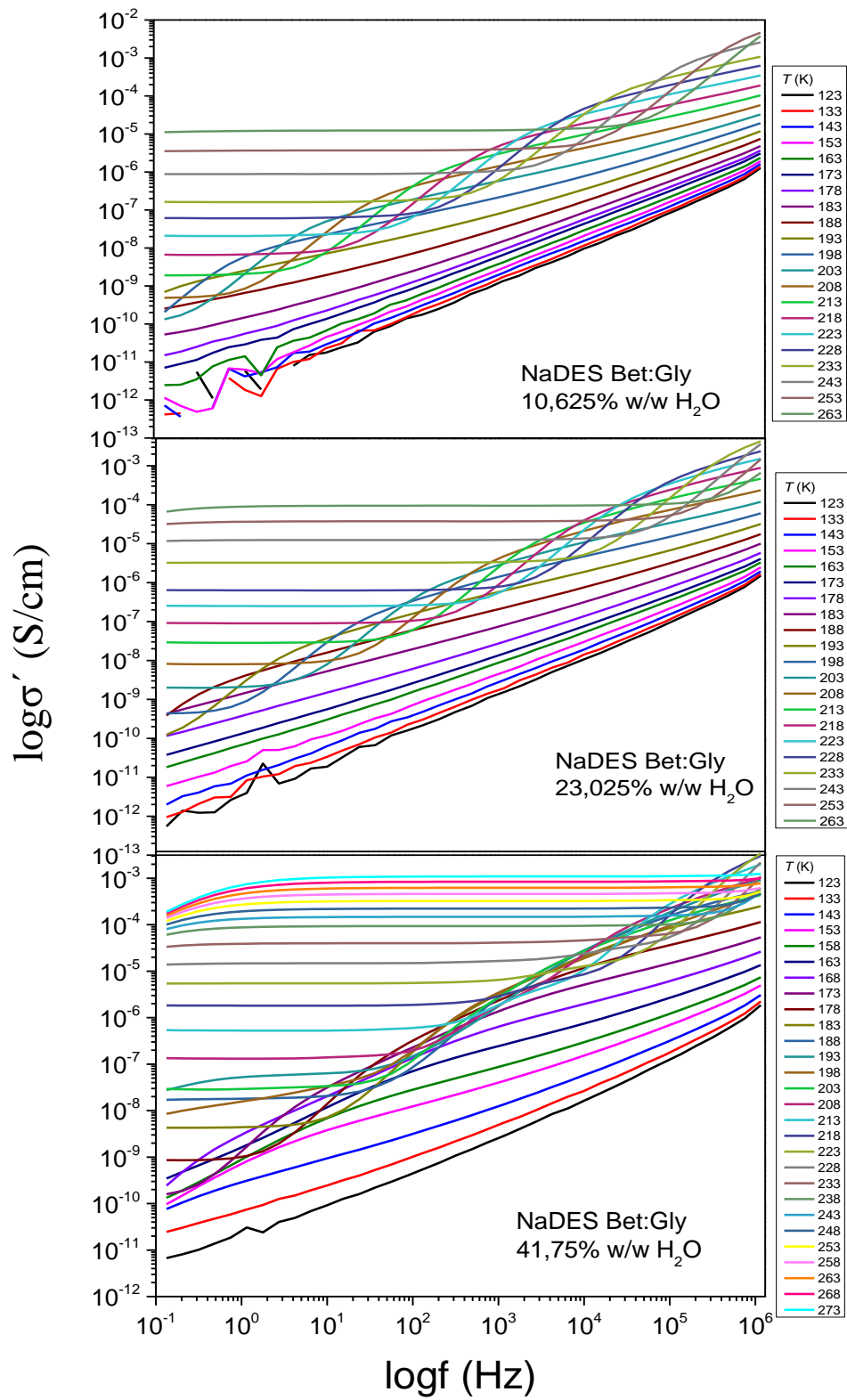
Για τα ποσοστά 10,625% και 23,025%, οι καμπύλες των ε' μοιάζουν με εκείνες της as received Bet:Gly, μετατοπισμένες προς τις υψηλότερες συχνότητες. Για τα ποσοστά 41,75%, 60% και 70,55% εμφανίζονται καμπύλες για περισσότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι καμπύλες και στα πέντε διαλύματα δείχνουν να ακολουθούν την ίδια μορφή.

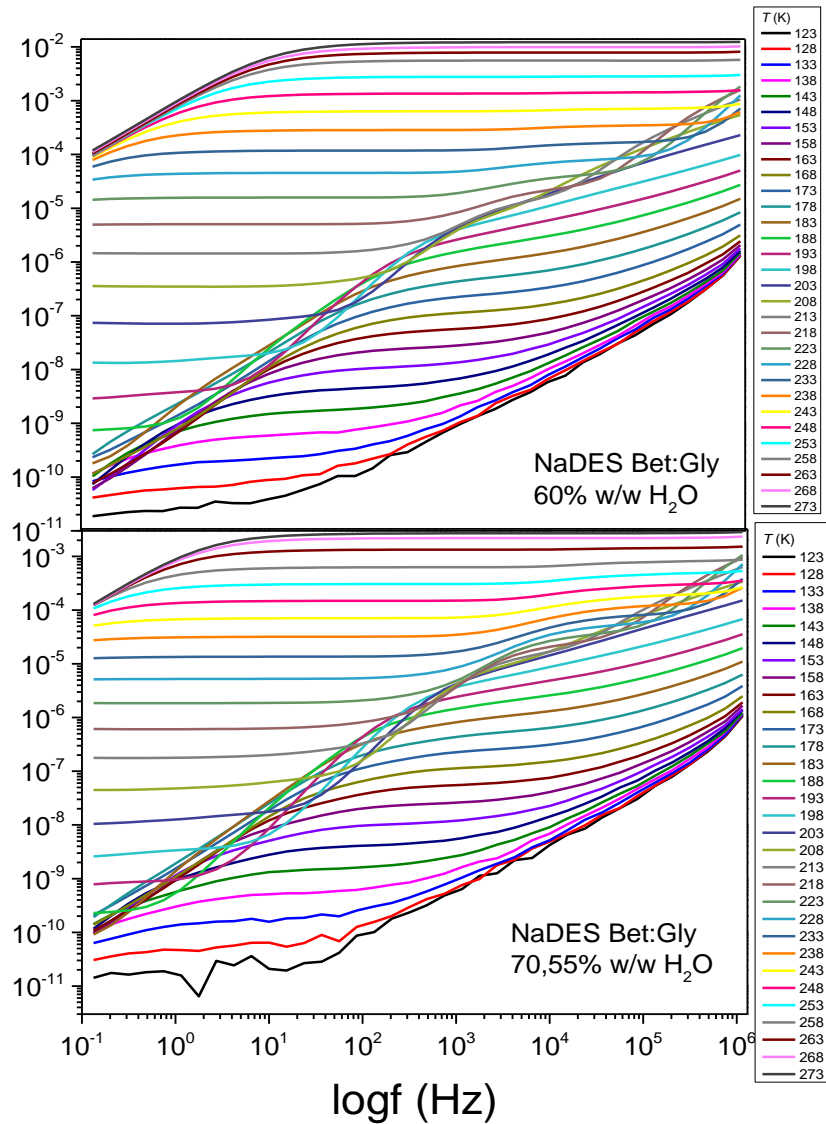




Σχήμα 8.3.2: Διαγράμματα ε'' των υδατώσεων NaDES Bet:Gly

Για τα ποσοστά 10,625% και 23,025%, οι καμπύλες των ε'' μοιάζουν με εκείνες της as received Bet:Gly, με τις κορυφές τους μετατοπισμένες προς τις υψηλότερες συχνότητες. Για τα ποσοστά 41,75%, 60% και 70,55%, οι κορυφές αυτές αρχίζουν να γίνονται ανομοιογενείς. Ωστόσο, τα τρία τελευταία διαγράμματα μεταξύ τους έχουν όμοια μορφή.



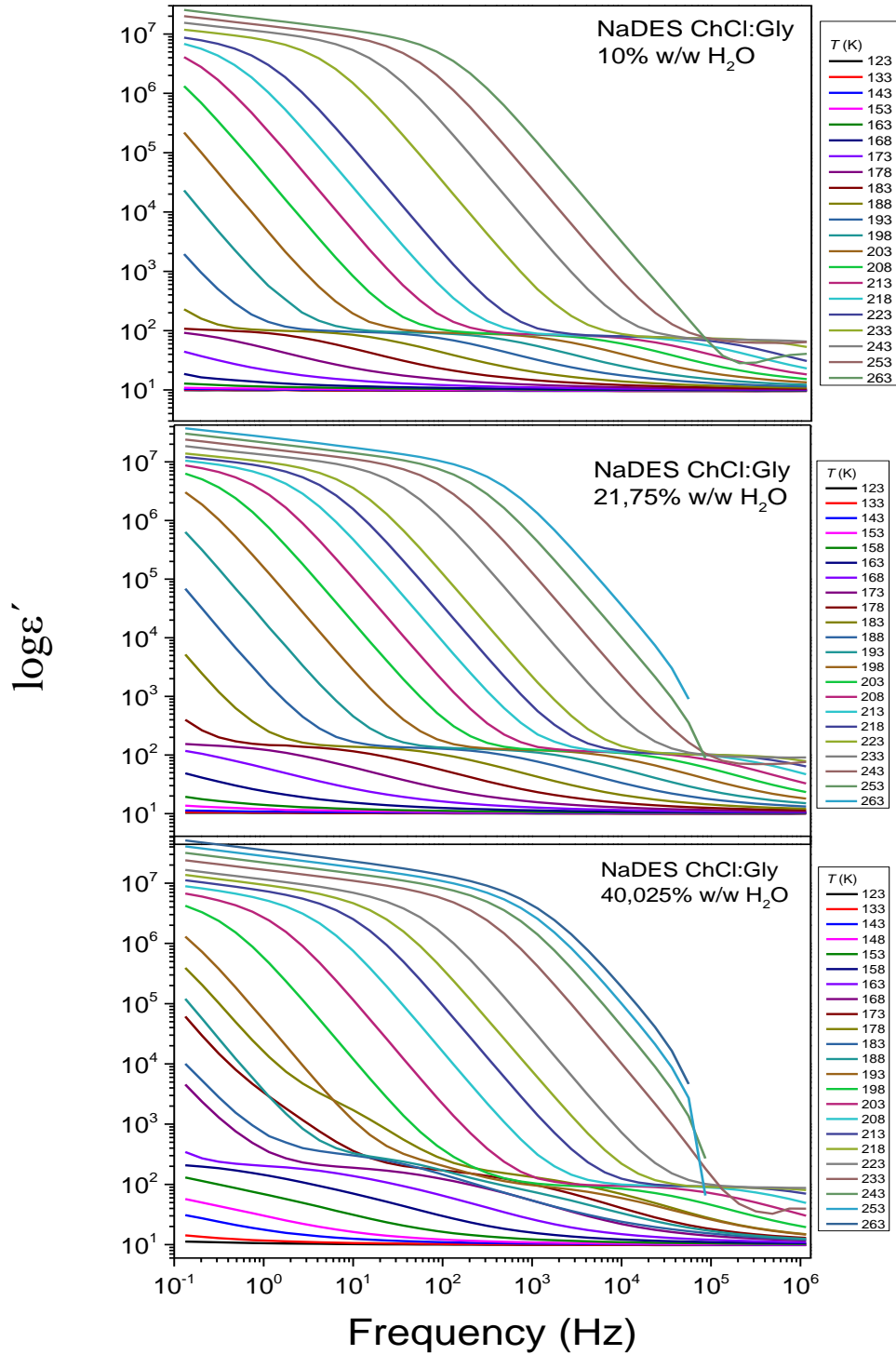


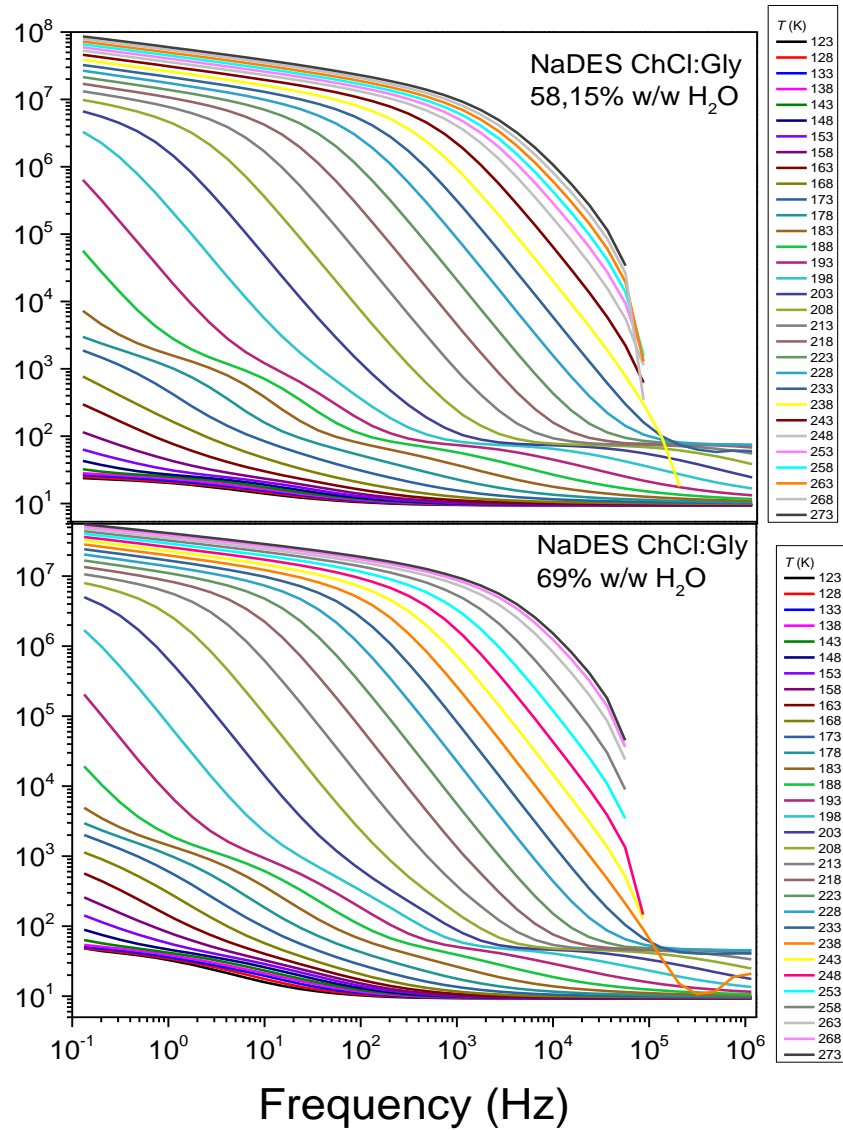
Σχήμα 8.3.3: Διαγράμματα σ' των υδατώσεων NaDES Bet:Gly

Για τα ποσοστά 10,625% και 23,025%, τα plateau αγωγιμότητας εμφανίζονται από θερμοκρασίες 208 K και 203 K αντίστοιχα. Έχουν όμοια μορφή με τα plateau αγωγιμότητας της as received Bet:Gly. Στα ποσοστά 41,75%, 60% και 70,55%, τα plateau αρχίζουν να εμφανίζονται από τις θερμοκρασίες 178 K, 188 K και 193 K αντίστοιχα.

8.4 Υδατώσεις NaDES ChCl:Gly

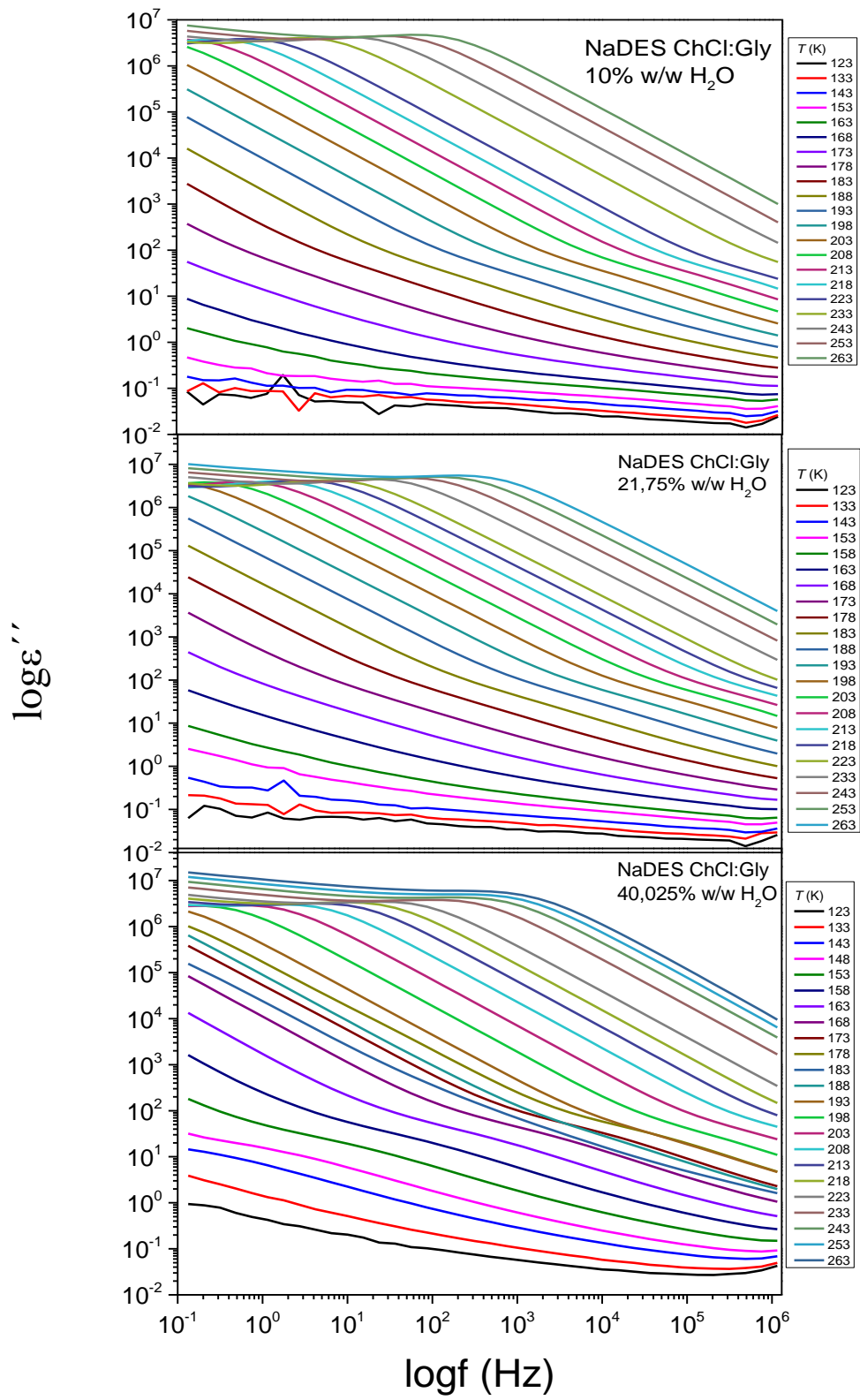
Παρακάτω, έγιναν τα διαγράμματα για τα μεγέθη ϵ' (Σχήμα 8.4.1), ϵ'' (Σχήμα 8.4.2) και σ' (Σχήμα 8.4.3) από τις σταδιακές ενυδατώσεις των NaDES ChCl:Gly:

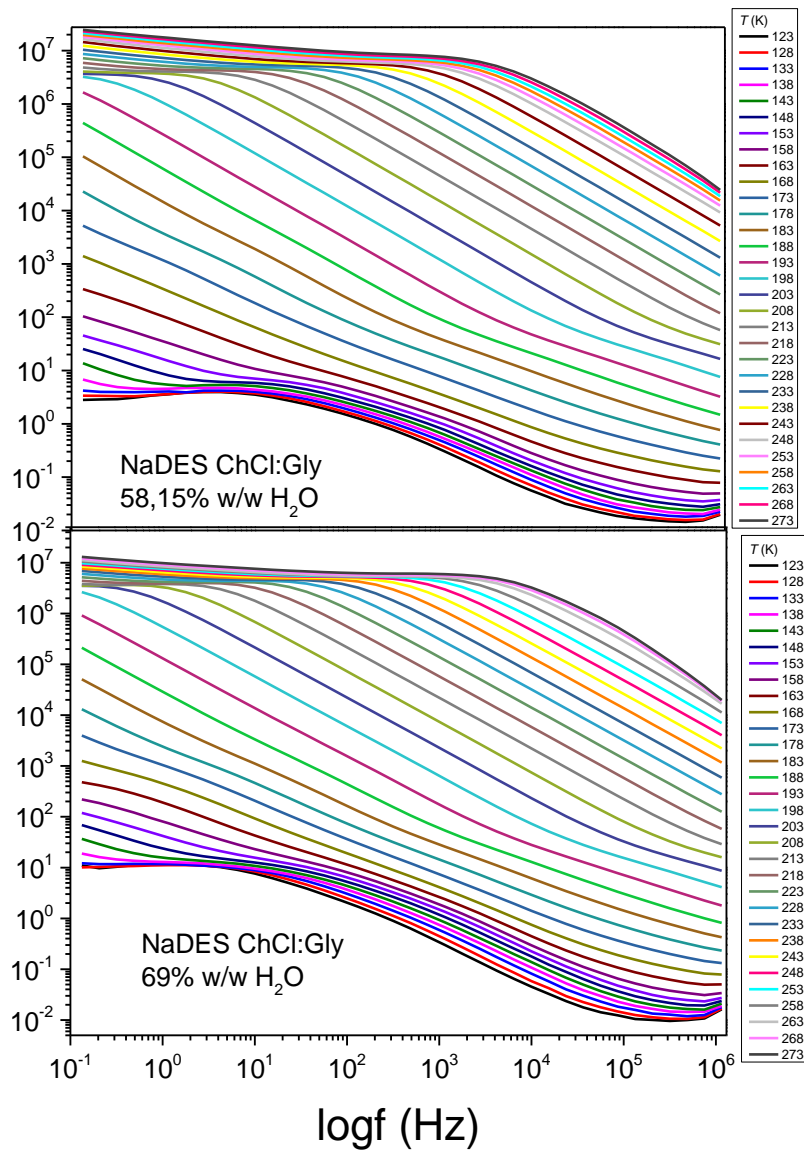




Σχήμα 8.4.1: Διαγράμματα ϵ'' των υδατώσεων NaDES ChCl:Gly

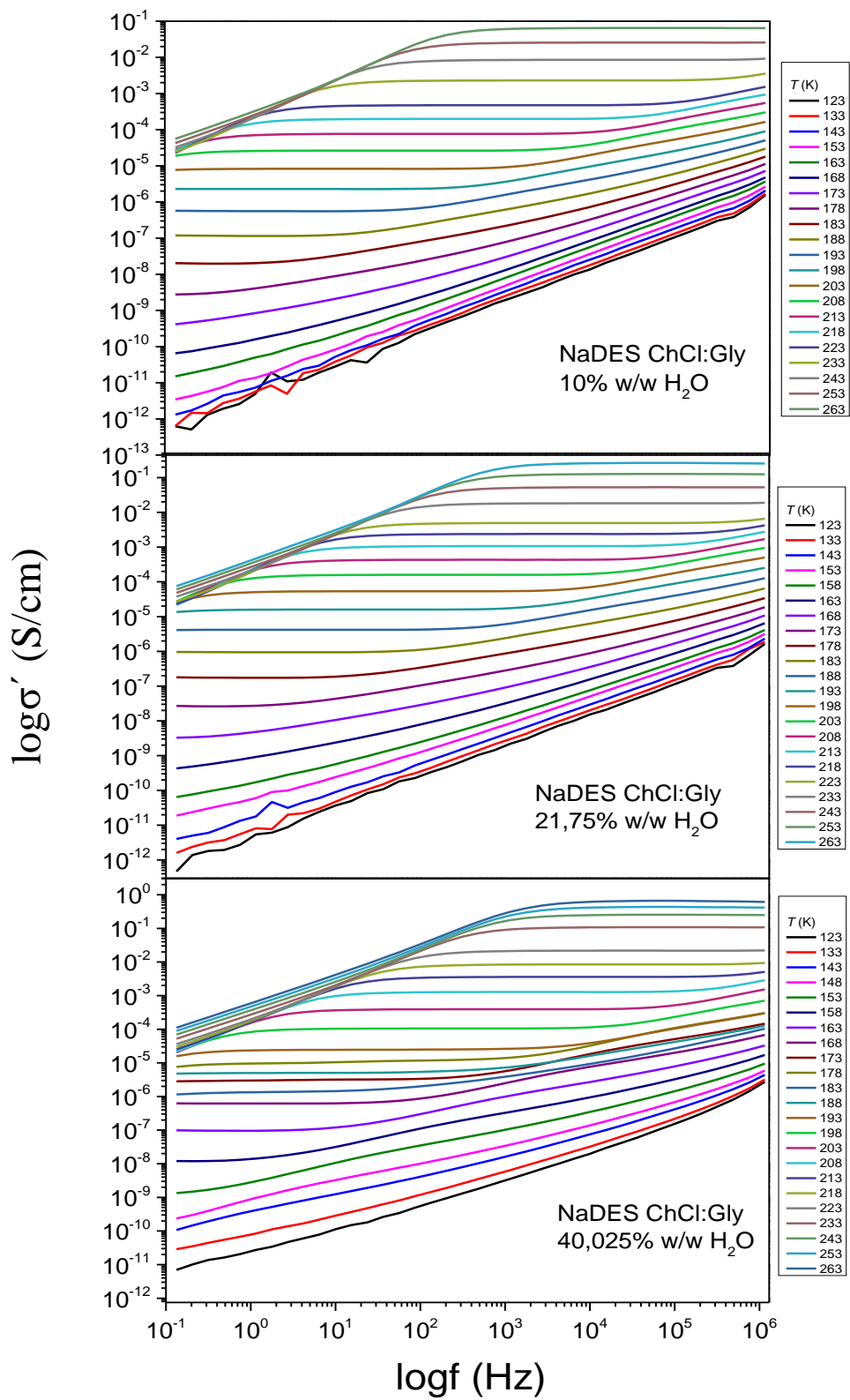
Για τα ποσοστά 10% και 21,75%, οι καμπύλες των ϵ'' μοιάζουν με εκείνες της as received ChCl:Gly, μετατοπισμένες προς τις υψηλότερες συχνότητες. Για τα ποσοστά 40,025%, 58,15% και 69% εμφανίζονται καμπύλες για περισσότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, από το 21,75%, οι καμπύλες των υψηλών θερμοκρασιών αρχίζουν να κόβονται απότομα στις υψηλές συχνότητες. Παρόλα αυτά, οι καμπύλες και στα πέντε διαλύματα δείχνουν να ακολουθούν την ίδια μορφή.

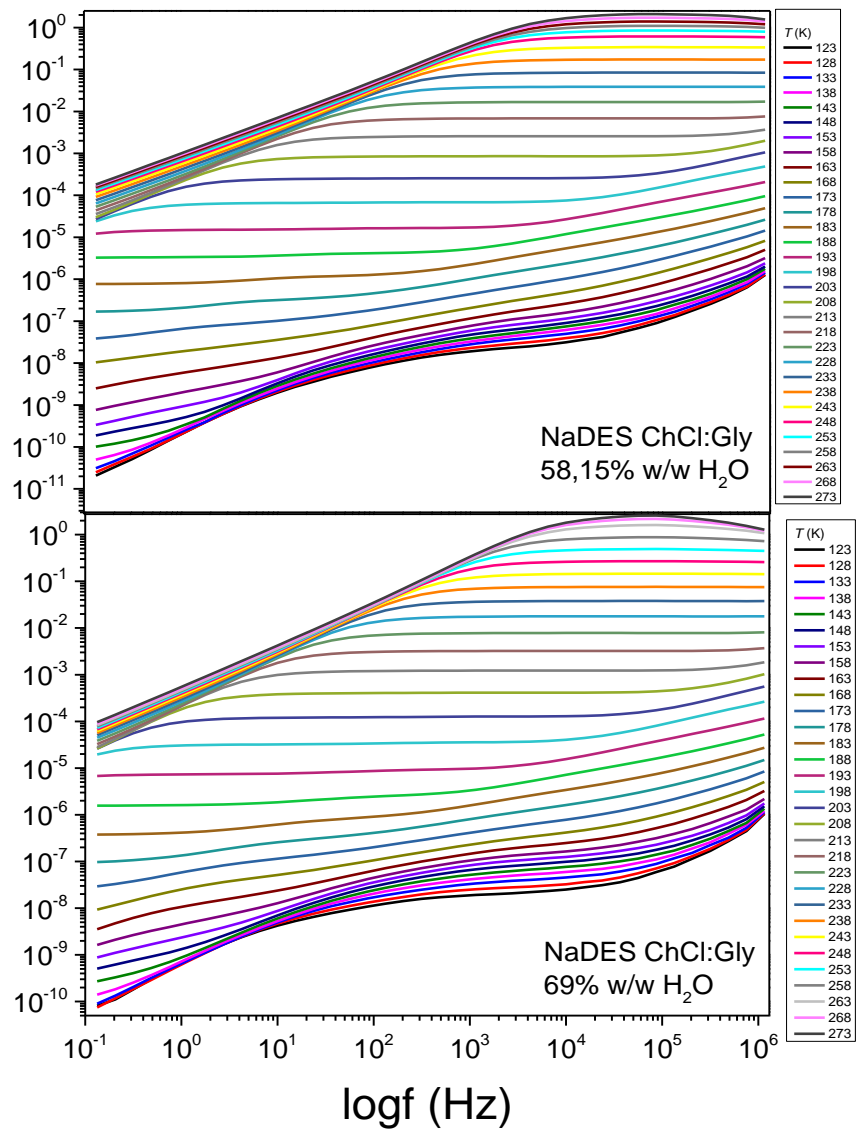




Σχήμα 8.4.2: Διαγράμματα ϵ'' των υδατώσεων NaDES ChCl:Gly

Στα ποσοστά 10% και 21,75%, οι καμπύλες των χαμηλών θερμοκρασιών δεν είναι λείες όπως σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Για μεγαλύτερα ποσοστά νερού, οι καμπύλες των χαμηλών θερμοκρασιών γίνονται πιο ομοιόμορφες. Σε γενικές γραμμές, η μορφή των καμπυλών δεν έχει μεταβληθεί. Ωστόσο, παρατηρείται πάλι το φαινόμενο μετακίνησης των καμπυλών προς τις υψηλότερες συχνότητες με αύξηση του ποσοστού νερού.



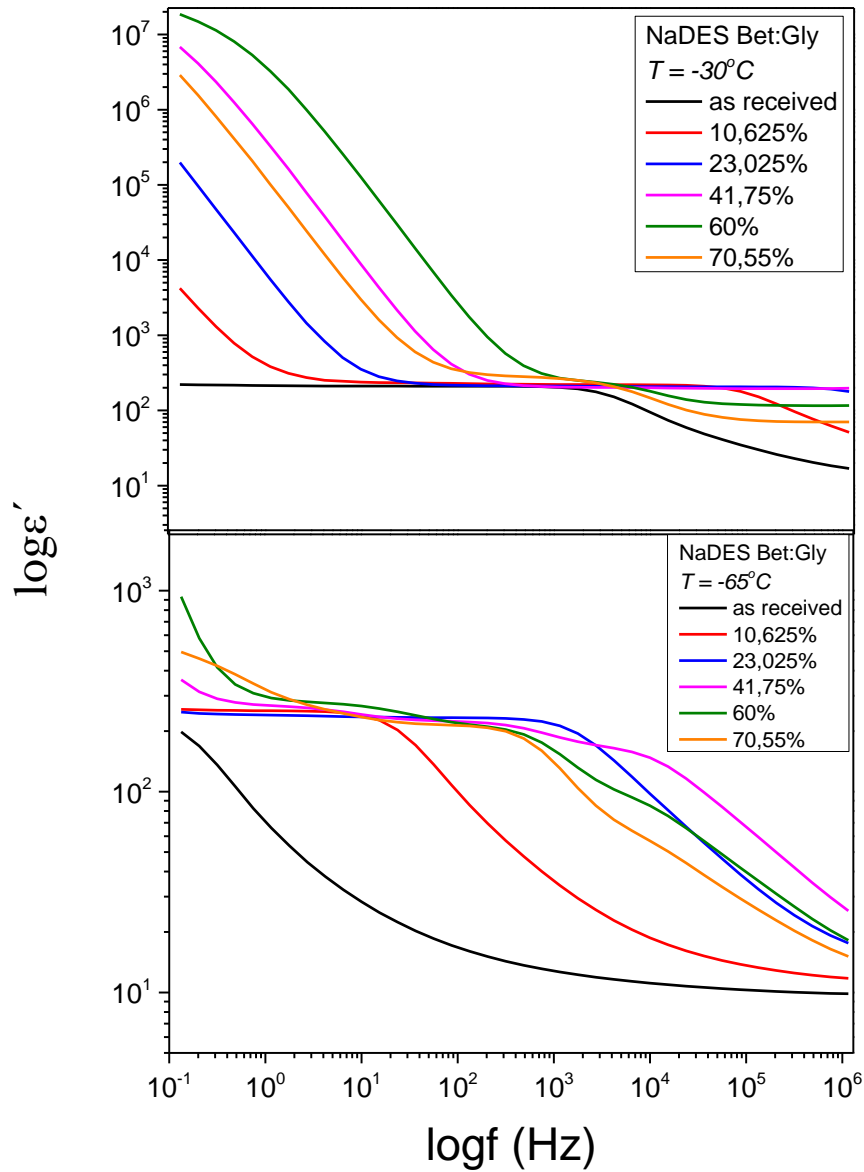


Σχήμα 8.4.3: Διαγράμματα σ' των υδατώσεων NaDES ChCl:Gly

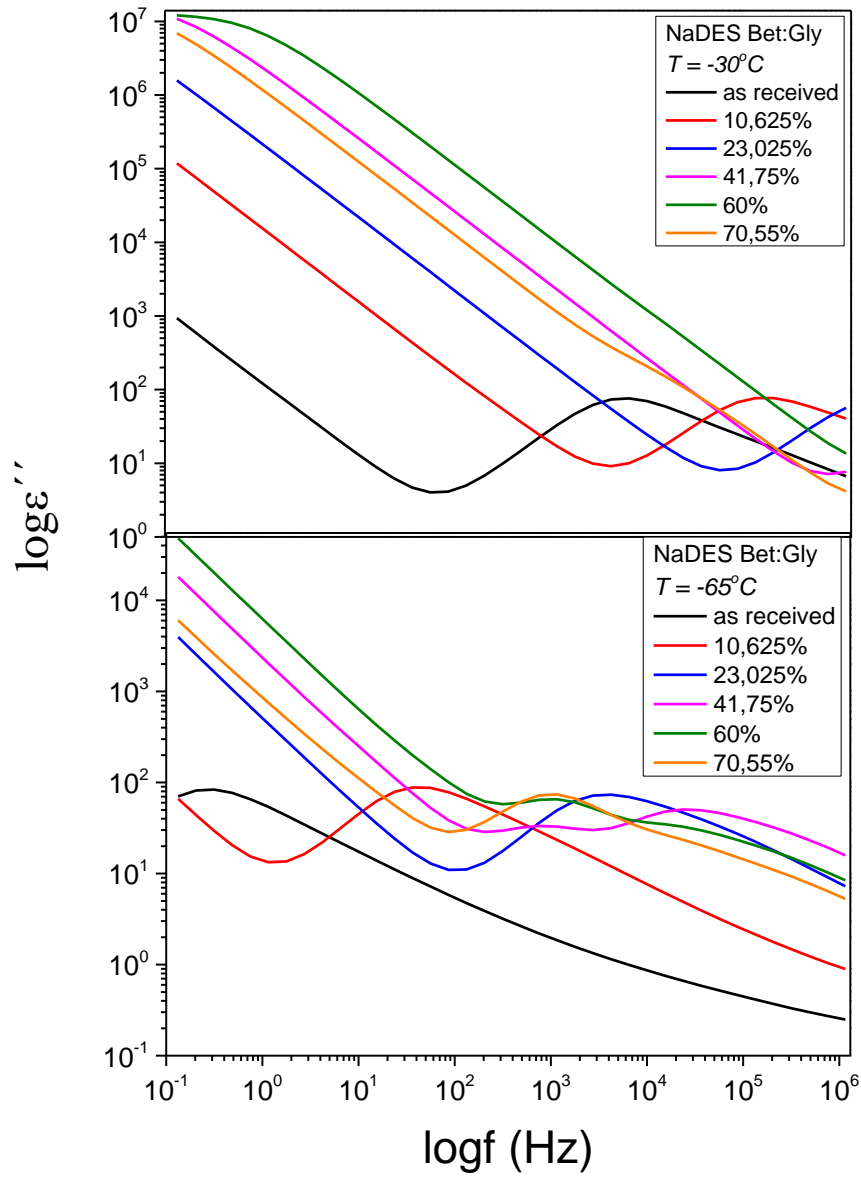
Για τα ποσοστά 10,625% και 23,025%, τα plateau αγωγιμότητας εμφανίζονται από θερμοκρασίες 208 K και 203 K αντίστοιχα. Έχουν όμοια μορφή με τα plateau αγωγιμότητας της as received Bet:Gly. Στα ποσοστά 41,75%, 60% και 70,55%, τα plateau αρχίζουν να εμφανίζονται από τις θερμοκρασίες 178 K, 188 K και 193 K αντίστοιχα.

8.5 Σύγκριση υδατώσεων NaDES Bet:Gly και as received

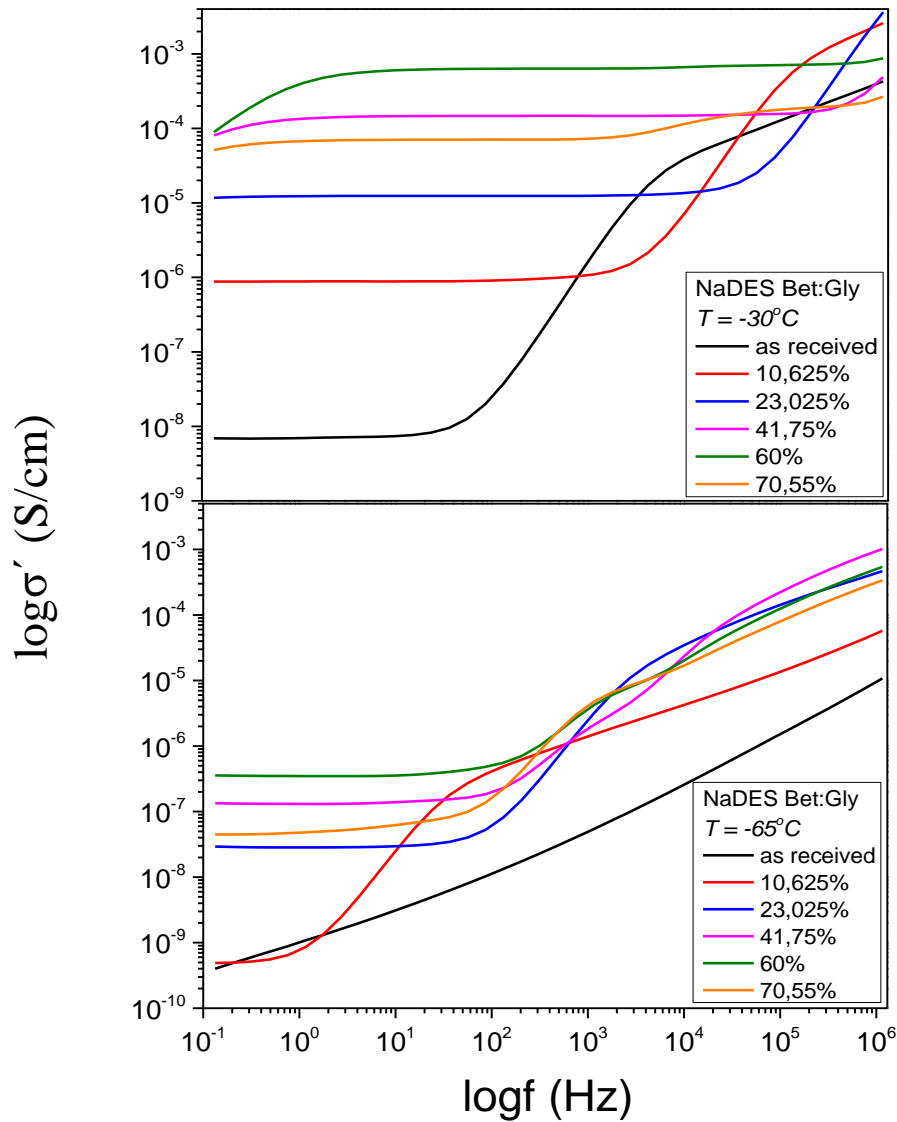
Τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα απεικονίζουν τις τιμές των ϵ' (Σχήμα 8.5.1), ϵ'' (Σχήμα 8.5.2) και σ' (Σχήμα 8.5.3) για τα ενυδατωμένα δείγματα NaDES Bet:Gly, καθώς και το as received δείγμα:



Σχήμα 8.5.1: Σύγκριση τιμών ϵ' των υδατώσεων Bet:Gly για $-30^\circ C$ και $-65^\circ C$



Σχήμα 8.5.2: Σύγκριση τιμών ϵ'' των υδατώσεων Bet:Gly για -30°C και -65°C

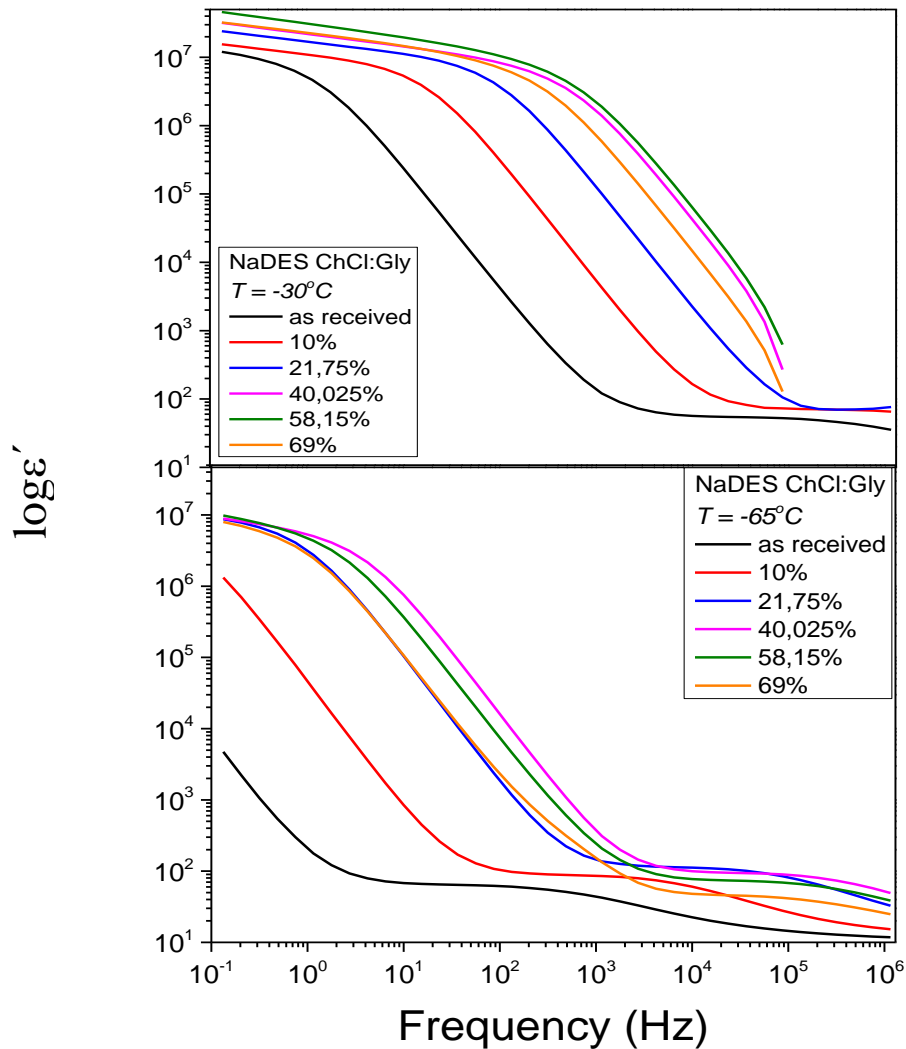


Σχήμα 8.5.3: Σύγκριση τιμών σ' των υδατώσεων των *Bet:Gly* για -30°C και -65°C

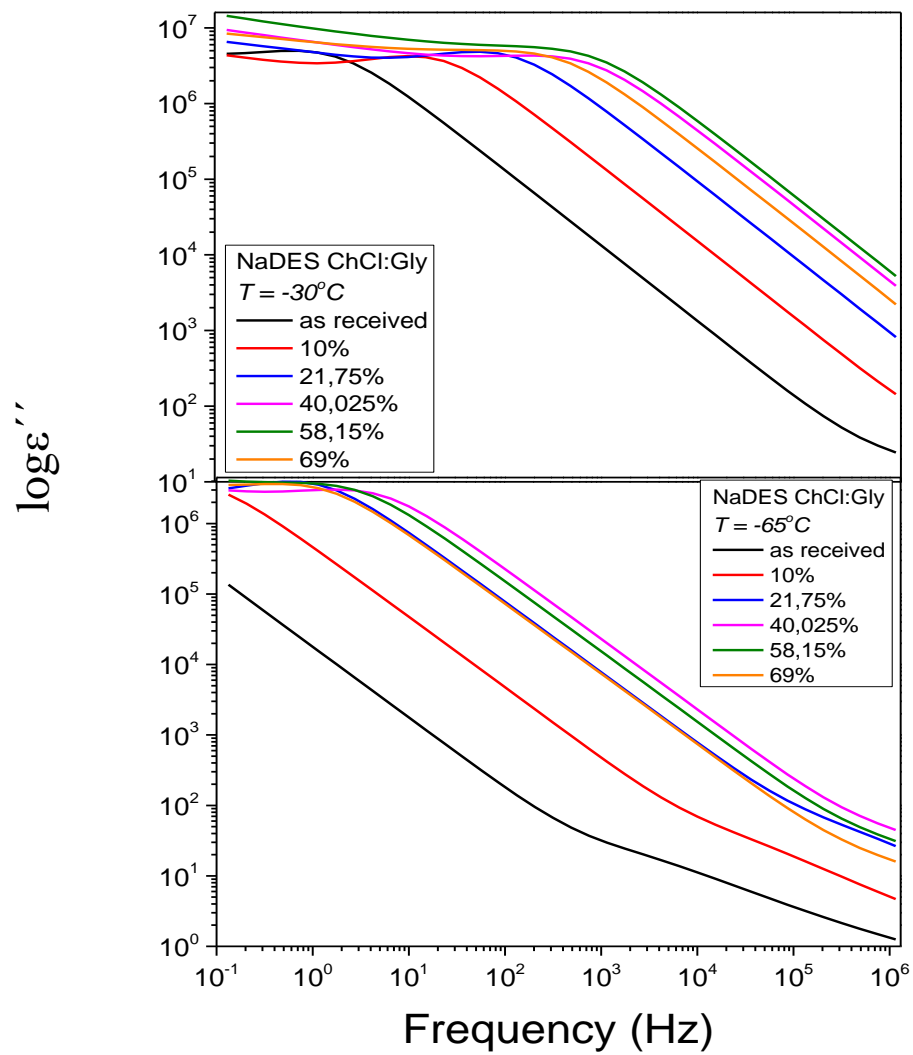
Στους -30°C παρατηρούμε μία αύξηση της αγωγιμότητας με αύξηση του ποσοστού νερού μέχρι και το 60%. Το 70,55% παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με το 23,025% στους -65°C , το οποίο επιβεβαιώνει τις όμοιες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης μεταξύ των δύο ποσοστών. Επίσης, οι μηχανισμοί κίνησης που προκύπτουν από το διάγραμμα των απωλειών δείχνουν πως με αύξηση του νερού μέχρι το 60%, τα τοπικά ελάχιστα μετακινούνται συνεχώς προς μεγαλύτερες συχνότητες.

8.6 Σύγκριση υδατώσεων NaDES ChCl:Gly και as received

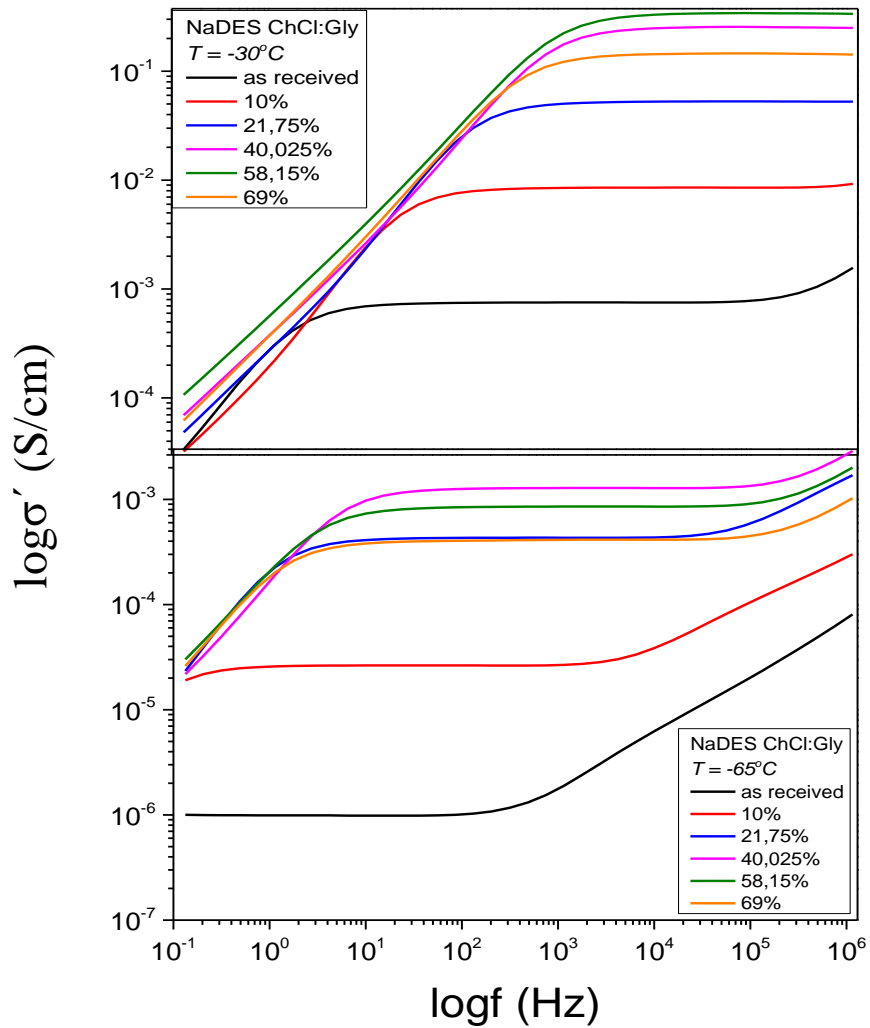
Τα παρακάτω συγκριτικά διαγράμματα απεικονίζουν τις τιμές των ϵ' (Σχήμα 8.6.1), ϵ'' (Σχήμα 8.6.2) και σ' (Σχήμα 8.6.3) για τα ενυδατωμένα δείγματα NaDES ChCl:Gly, καθώς και το as received δείγμα:



Σχήμα 8.6.1: Συγκριτικά διαγράμματα ϵ' των NaDES ChCl:Gly για $-30^\circ C$ και $-65^\circ C$



Σχήμα 8.6.2: Συγκριτικά διαγράμματα ε' των NaDES ChCl:Gly για -30°C και -65°C

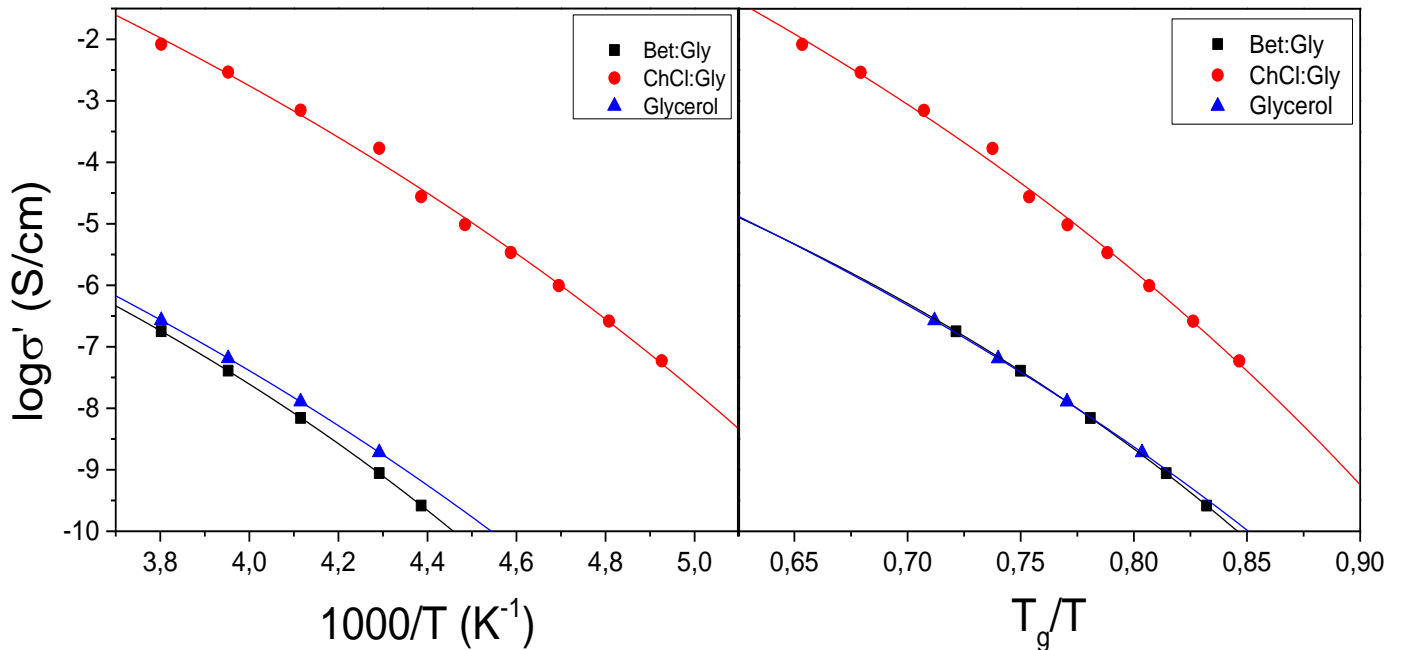


Σχήμα 8.6.3: Σύγκριση τιμών σ' των υδατώσεων των ChCl:Gly για -30°C και -65°C

Στους -30°C παρατηρούμε μία αύξηση της αγωγιμότητας με αύξηση του ποσοστού νερού μέχρι και το 58,15%. Το 69% παρουσιάζει όμοια συμπεριφορά με το 21,75%. Ωστόσο, στους -65°C η αύξηση της αγωγιμότητας με την αύξηση του νερού σταματάει στο 40,025%. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας, οι καμπύλες και στα τρία μεγέθη μετατοπίζονται προς μεγαλύτερες συχνότητες. Τέλος, στο διάγραμμα του μέτρου αποθήκευσης, οι καμπύλες των 40,025%, 58,15% και 69% κόβονται στις υψηλές συχνότητες στους -30°C .

8.7 Παρατηρήσεις σχετικά με την dc αγωγιμότητα

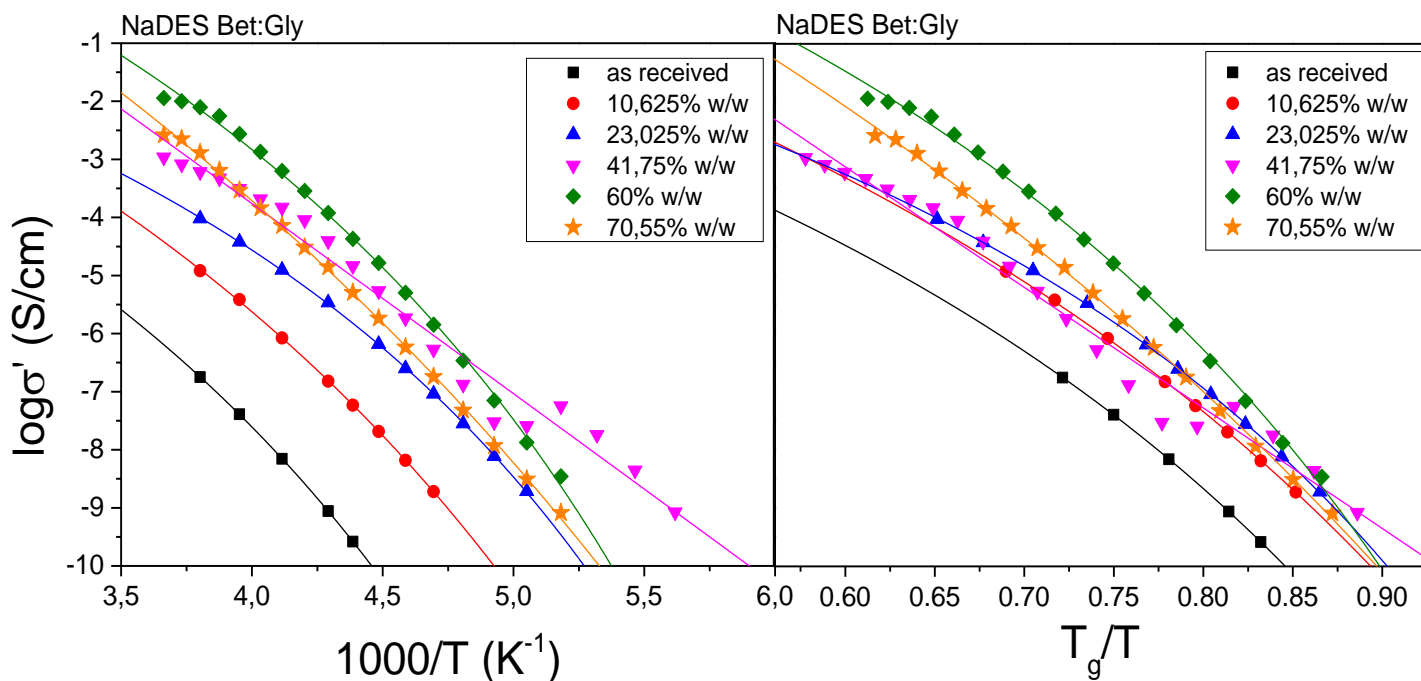
Τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 8.7.1α, β) απεικονίζουν την εξάρτηση του λογαρίθμου της αγωγιμότητας, συναρτήσει του $1000/T$ και του T_g/T για τα as received δείγματα NaDES Bet:Gly, NaDES ChCl:Gly και Glycerol:



Σχήμα 8.7.1α, β: Διαγράμματα λογαρίθμου αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T$ (αριστερά) και του T_g/T (δεξιά) για τα Bet:Gly, ChCl:Gly, Glycerol (as received)

Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες όλων των δειγμάτων ακολουθούν την εξίσωση VFTH, που σημαίνει ότι όλα τα δείγματα έχουν γρήγορο μηχανισμό κίνησης. Επιπλέον, η γλυκερόλη και η Bet:Gly σχεδόν συμπίπτουν και στα δύο διαγράμματα, πράγμα που επιβεβαιώνει τόσο τα αποτελέσματα της τεχνικής DSC, όσο και τα αποτελέσματα από τα φάσματα της τεχνικής DRS. Τέλος, η ChCl:Gly παρουσιάζει υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με τα άλλα δύο δείγματα.

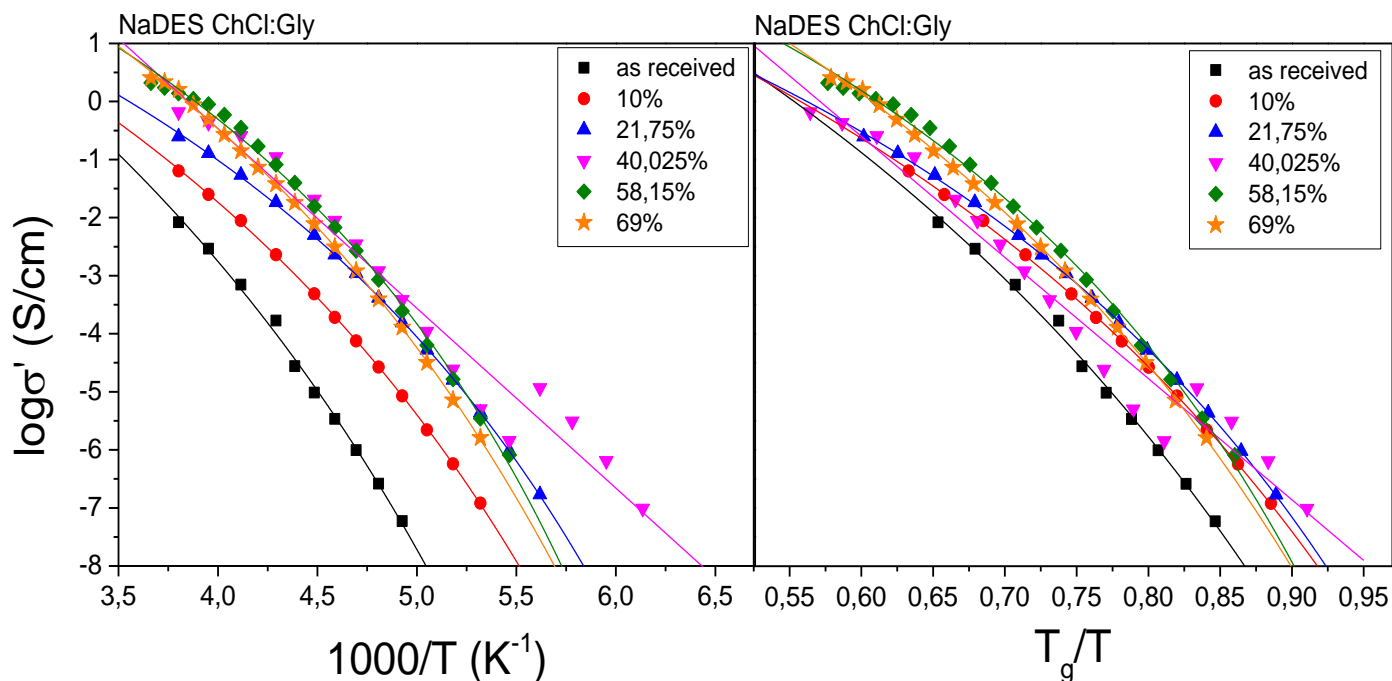
Την ίδια διαδικασία με πριν ακολουθήσαμε και για τις υδατώσεις των NaDES Bet:Gly (Σχήμα 8.7.2α, β):



Σχήμα 8.7.2α, β: Διαγράμματα λογαρίθμου αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T$ (αριστερά) και του T_g/T (δεξιά) για τις σταδιακές ενυδατώσεις Bet:Gly

Σε γενικές γραμμές, οι καμπύλες των δειγμάτων ακολουθούν την εξίσωση VFTH, που σημαίνει ότι όλα τα δείγματα έχουν γρήγορο μηχανισμό κίνησης. Το δείγμα που δεν ακολουθεί 100% την εξίσωση VTFH είναι εκείνο του 41,75%, εξαιτίας της ψυχρής κρυστάλλωσης που υπέστη το δείγμα στους -54.84°C . Επίσης, το as received δείγμα παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας, ενώ το 60% παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές. Τέλος, από το δεύτερο διάγραμμα παρατηρείται ότι το σημείο τομής με τον άξονα T_g/T είναι όμοιο για τα ποσοστά 23,025%, 60% και 70,55%.

Όμοια με πριν, έγιναν τα ίδια διαγράμματα και για τις υδατώσεις των NaDES ChCl:Gly (Σχήμα 8.7.3α, β):



Σχήμα 8.7.3α, β: Διαγράμματα λογαριθμίου αγωγιμότητας συναρτήσει του $1000/T$ (αριστερά) και του T_g/T (δεξιά) για τις σταδιακές ενυδατώσεις ChCl:Gly

Όμοια με τα δείγματα της Bet:Gly, οι καμπύλες των δειγμάτων ακολουθούν την εξίσωση VTFH, που σημαίνει ότι όλα τα δείγματα έχουν γρήγορο μηχανισμό κίνησης. Το δείγμα που δεν ακολουθεί 100% την εξίσωση VTFH είναι εκείνο του 40,025%, εξαιτίας της ψυχρής κρυστάλλωσης που υπέστη το δείγμα στους $-63.74^\circ C$. Επίσης, το as received δείγμα παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας, ενώ το 58,15% παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές. Τέλος, από το δεύτερο διάγραμμα παρατηρείται ότι το σημείο τομής με τον άξονα T_g/T είναι όμοιο για τα ποσοστά 58,15% και 69%, αλλά το 21,75% παρουσιάζει απόκλιση από τα προηγούμενα δύο ποσοστά.

Κεφάλαιο 9^ο

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν οι ιδιότητες δύο NaDESs και η επίδραση που έχει το νερό σε αυτά. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν NaDES με Βεταΐνη και Γλυκερόλη και NaDES με Χλωριούχο Χολίνη και Γλυκερόλη, σε αναλογία 1:2 και για τα δύο συστήματα. Τα συστήματα μελετήθηκαν με DSC και με DRS.

Εκ πρώτης όψεως, το NaDES ChCl:Gly έχει υδρόφιλο χαρακτήρα και απορροφά υγρασία από το περιβάλλον με μεγάλη ευκολία, κάτι που δεν παρατηρείται το ίδιο έντονα στο NaDES Bet:Gly. Η περιεκτικότητα του νερού μεταβάλλεται όταν το NaDES έρθει σε επαφή με το περιβάλλον, γεγονός που είναι αναπόφευκτο. Το νερό δρα τόσο ως δότης, όσο και ως δέκτης δεσμού υδρογόνου, λόγω της μεγάλης πολικότητας που έχουν τα μόριά του.

Από τα διαγράμματα ψύξης – θέρμανσης της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης συμπεραίνουμε πως τα δείγματα όπως παρασκευάστηκαν είναι σταθερά στο εύρος των μετρήσεων, δηλαδή από -150°C έως 150°C . Δεν παρουσίασαν ούτε τήξη, ούτε κρυστάλλωση και συνεπώς συμπεριφέρονται ως άμορφα υλικά. Το NaDES Bet:Gly παρουσιάζει θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης στους -83.27°C και το ChCl:Gly στους -101.15°C .

Με τη βοήθεια της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης μετρήθηκε και η χλωριούχος χολίνη (Choline Chloride), η οποία έδειξε υαλώδη μετάβαση στους -131.94°C στην as received κατάσταση. Σε σχετική υγρασία 64%, η χλωριούχος χολίνη έδειξε έντονη ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη, καθώς και υαλώδη μετάβαση στους -138.78°C . Το αφυδατωμένο σε P_2O_5 δείγμα έδειξε έντονη κρυστάλλωση, αλλά και ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη, με υαλώδη μετάβαση στους -134.75°C .

Το κύριο συμπέρασμα είναι πως το ποσοστό νερού επηρεάζει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τη θερμοχωρητικότητα κάθε υλικού. Και για τα δύο συστήματα δημιουργήθηκε ένα διάγραμμα με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, το ποσοστό νερού και τη θερμοχωρητικότητα, καθώς και ένα διάγραμμα με τις θερμοκρασίες όλων των φαινομένων που παρατηρήθηκαν συναρτήσει του ποσοστού νερού των δειγμάτων. Για το Bet:Gly, τόσο οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, όσο και τα βήματα θερμοχωρητικότητας μειώνονταν εκθετικά μέχρι και τα 41,75% (Bet:Gly) και 40,025% (ChCl:Gly).

Τα NaDESs με ποσοστά νερού 10,625%, 23,025% (Bet:Gly) και 10%, 21,75% (ChCl:Gly) παρουσίασαν μόνο υαλώδη μετάβαση. Τα NaDESs Bet:Gly με 60% και 70,55% νερό και ChCl:Gly με 58,15% και 69% νερό παρουσίασαν δύο βήματα υαλώδους μετάβασης, καθώς και κρυστάλλωση, αλλά και τήξη. Τα δείγματα με 41,75% (Bet:Gly) και 40,025% νερό (ChCl:Gly) παρουσίασαν υαλώδη μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη.

Τα δείγματα με ποσοστά κοντά στο 60% και 70% και για τα δύο συστήματα έδωσαν θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης όμοιες με τα ποσοστά κοντά στο 20%. Από αυτό συμπεραίνουμε πως από ένα συγκεκριμένο ποσοστό νερού και άνω, παύει να υφίσταται σύστημα NaDES και το νερό δεν δρα ως πλαστικοποιητής πλέον, αλλά έχουν σχηματιστεί σύμπλοκα πάγου μέσα στη δομή του διαλύτη.

Συνεχίζοντας στις διηλεκτρικές μετρήσεις, διαπιστώθηκε πως η θέρμανση και η ψύξη έχουν ίδιες τιμές στα διηλεκτρικά μεγέθη. Συνεπώς, στο εύρος των θερμοκρασιών των πειραμάτων οι διαδικασίες είναι αντιστρεπτές για όλα τα δείγματα.

Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του πραγματικού μέρους της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς. Συνεπώς, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τον προσανατολισμό των διπόλων κατά τη φορά που επιβάλλει το εναλλασσόμενο πεδίο. Οι διηλεκτρικοί μηχανισμοί με την αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζονται σε υψηλότερες συχνότητες.

Από την παράγωγο του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς διαπιστώθηκε πως το NaDES Bet:Gly και η σκέτη γλυκερόλη παρουσιάζουν σχεδόν ίδια μοριακή κινητικότητα και πως περιγράφονται από τους ίδιους μηχανισμούς. Ωστόσο, το NaDES ChCl:Gly παρουσίαζε εντελώς διαφορετική μοριακή κινητικότητα, γεγονός που οφειλόταν στην παρουσία της χλωριούχου χολίνης.

Σε όλα τα διαγράμματα της dc αγωγιμότητας, ο μηχανισμός χαλάρωσης κάθε δείγματος περιγράφεται από την εξίσωση VFTH και σχετίζεται με τον α μηχανισμό χαλάρωσης. Τέλος, παρατηρείται πως η αγωγιμότητα επηρεάζεται από το ποσοστό νερού στους διαλύτες, αλλά όχι με ανάλογη σχέση.

Τα αποτελέσματα της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου επιβεβαίωσαν τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης, όπως και περιμέναμε, καθώς είναι μέθοδοι που επιβεβαιώνουν η μία την άλλη.

References

1. P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand & A. Loid (2000) Glassy dynamics, *Contemporary Physics*, 41:1, 15-36
2. Παναγιώτου Κ. Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Κεφάλαιο 9: Μεταπτώσεις Πολυμερών, 283 - 291. 3^η Έκδοση, Θεσσαλονίκη 2006.
3. Floudas G. (2012) *Dielectric Spectroscopy*, Elsevier B.V.
4. <https://www.pentachemicals.eu/en/chemicals/glycerol-anhydrous-132>
5. S. Maity, A. Chatterjee (2015) Conductive Polymer based Electro-conductive Textiles for Novel Applications. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/276417262>
6. Μπαγάκη Δ.Α. Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες ως πλαστικοποιητές και τροποποιητές μηχανικών ιδιοτήτων βιοσυμβατών πρωτεϊνικών φιλμ. Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2022.
7. Πολιτίδης Χ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης. ΜΔΕ Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις, Αθήνα 2021.
8. Ανδριάνη Σ. Θερμοδυναμικές μεταβάσεις φάσεων και μοριακή δυναμική σε Φυσικούς Βαθέως Ευτηκτικούς Διαλύτες και ο ρόλος του νερού. Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα 2022.
9. <https://en.wikipedia.org/wiki/Solvent>
10. I. Lundberg, C.Lidén (1993) Industrial Solvents. *Handbook of Hazardous Materials*, Pages 387-397
11. <https://www.cdc.gov/niosh/topics/organsolv/default.html>
12. https://stock.adobe.com/gr_en/images/vector-set-of-most-common-organic-solvents-with-structural-formula-dichloromethane-acetone-benzene-ethanol-toluene-methanol-isopropyl-alcohol-water-acetic-acid-molecules-isolated-on-white/287920216
13. Ποντίλλο Α.Ρ.Ν. Μελέτη διεργασιών σύνθεσης νανοσυστημάτων και φιλμ χιτοζάνης. Διδακτορική διατριβή, Αθήνα 2021.
14. A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V.Tambyrajah (2002), Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures
15. O.E. Plastiras, E.Andreasidou, V.Samanidou, Microextraction Techniques with Deep Eutectic Solvents, *Molecules* 2020, 25(24), 6026. Available from: <https://doi.org/10.3390/molecules25246026>
16. S. Arriaga, A. Aizpuru (2019) Deep eutectic solvents. *Advances in Chemical Engineering*, Volume 54, Pages 2-371
17. Μπότση Γ. Ανάπτυξη διεργασίας εκχύλισης χαμομηλιού (*Matricaria chamomilla*) με χρήση φυσικών βαθέως ευτηκτικών διαλυτών. Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2022.
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid

19. H. Xu, T. Fan, N. Ye, W. Wu, D. Huang, D. Wang, Z. Wang, L. Zhang (2020) Plasticization Effect of Bio-Based Plasticizers from Soybean Oil for Tire Tread Rubber. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/3/623>
20. Μπογιατζής Δ. Εργαστήριο Επιστήμης Υλικών ΙΙ. Ενότητα 12: Θερμικές μεταβάσεις των πολυμερών: Υαλώδης μετάβαση και τήξη. ΤΕΙ Αθήνας, 2014. Διαθέσιμο από: <https://player.slideplayer.gr/10/2884909/#>
21. TA Instruments DSC Q200 Differential Scanning Calorimeter. Available from: <https://www.allsurplus.com/asset/15610/13424>
22. Π. Πίσσης, Κεφάλαιο 2: Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
23. G. Hefter, R. Buchner (2009) Dielectric relaxation spectroscopy: an old-but-new technique for the investigation of electrolyte solutions, *Pure and Applied Chemistry*, Volume 92 Issue 10. Available from: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2019-1011/html>
24. <https://www.novocontrol.de/php/index.php>
25. Π. Πίσσης, Κεφάλαιο 3: Τεχνικές Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
26. Z. Wei, X. Qi, T. Li, M. Luo, W. Wang, Y. Zu, Y. Fu (2015) Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *Cajanus cajan* leaves by ultra performance liquid chromatography, *Separation and Purification Technology*, Volume 149, Pages 237-244. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.015>
27. (2022) Effect of Plasticization on Stretching Stability of Poly(Vinyl Alcohol) Films: A Case Study Using Glycerol and Water, *Macromolecular Rapid Communications*. Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/marc.202200296>
28. Κ. Ράπτης, Σημειώσεις στην άμορφη κατάσταση της ύλης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
29. M.S. Che Zhen, J. Xen Yeoh, S. Yee Lee, K. Shaari (2021) Physicochemical Properties of Choline Chloride-Based Natural Deep Eutectic Solvents (NaDES) and Their Applicability for Extracting Oil Palm Flavonoids. *Sustainability*, Volume 13.
30. L. Meneses, N.F. Gajardo-Parra, E. Cea-Klapp, J.M. Garrido, C. Held, A.R. Duarte, A. Paiva (2023) Improving the Activity of Horseradish Peroxidase in Betaine based Natural Deep Eutectic Systems. *RSC Sustainability*. Available from: DOI: 10.1039/D2SU00127F.
31. A.H. Turner, J.D. Holbrey (2019) Investigation of glycerol hydrogen-bonding networks in choline chloride/glycerol eutectic forming liquids using neutron diffraction, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, Volume 21, Pages 21782 - 21789. Available from: DOI: 10.1039/c9cp04343h
32. Y. Hu, R. Sang, R. Vroemans, G. Mollaert, R. Razzaq, H. Neumann, H. Junge, R. Franke, R. Jackstell, B.U.W. Maes, Matthias Beller (2022) Efficient Synthesis of Novel Plasticizers by Direct Palladium-Catalyzed Di- or Multi-carbonylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, 62. Available from: <https://doi.org/10.1002/anie.202214706>
33. R. Jamarani, H.C. Erythropel, D. Burkat, J.A. Nicell, R.L. Leask, M. Maric (2017) Rheology of Green Plasticizer/Poly(vinyl chloride) Blends via Time–Temperature Superposition. *Processes*, 5(3), 43. Available from: <https://doi.org/10.3390/pr5030043>
34. T_g equations in water mixtures, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
35. <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Couchman-Karasz.html>

36. David J. Griffiths, Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, Κεφάλαιο 4: Ηλεκτροστατικά πεδία στην ύλη, 173 – 221. 2^η αναθεωρημένη έκδοση, Αθήνα 2021.
37. Γιαννακοπούλου Α. Θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες πολύ (N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου) (PNIPAM) σε μίγματα νερού/μεθανόλης. Διπλωματική εργασία, Αθήνα 2017.
38. https://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρικό_ρεύμα
39. Κυρίτσης Α., Νέα Τεχνολογικά Υλικά, Εισαγωγή στα Διηλεκτρικά. 9^ο εξάμηνο ΣΕΜΦΕ. Ακαδημαϊκό έτος 2022 – 2023.
40. Επιστήμη Υλικών, Διηλεκτρικά Υλικά. Τμήμα Ηλ. Μηχανικών και Μηχ. Υπολογιστών, Τομέας Ηλεκτρονικής και Τεχνολογίας Συστημάτων Πληροφορικής. Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης. Available from:
<https://eclass.duth.gr/modules/document/file.php/TMA385/11%20%CE%94%CE%B9%CE%B7%CE%BB%CE%B5%CE%BA%CF%84%CF%81%CE%B9%CE%BA%CE%AC%20%CF%85%CE%BB%CE%B9%CE%BA%CE%AC.pdf>
41. I. Zivkovic, A. Murk (2012) Free-Space Transmission Method for the Characterization of Dielectric and Magnetic Materials at Microwave Frequencies, *Microwave Materials Characterization*. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/51596>
42. S. Holm (2020) Time Domain Characterization of the Cole-Cole Dielectric Model. *Journal of Electrical Bioimpedance*, 11(1), Pages 101–105. Available from: doi: [10.2478/joeb-2020-0015](https://doi.org/10.2478/joeb-2020-0015)
43. C. Zhao, C.Z. Zhao, M. Werner, S. Taylor (2013) Dielectric relaxation of high-k oxides. *Nanoscale Research Letters* 8(1):456. Available from: DOI: [10.1186/1556-276X-8-456](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-456)
44. V. Aleksandr, G.D. Koposov, R.O. Perfilev, A.V. Tyagunin (2018) Analysis of Experimental Results by the Havriliak–Negami Model in Dielectric Spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*, 124(2), Pages 202-205. Available from: DOI: [10.1134/S0030400X18020200](https://doi.org/10.1134/S0030400X18020200)
45. Γιαννόπαπας Β. Διηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες των υλικών: Σχέσεις αιτιότητας Kramers – Kronig. Τομέας Φυσικής, ΣΕΜΦΕ.
46. F. Kremer, A. Schönhalz (Eds.), *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Chapter 1 Pages 1 - 32, Springer. Berlin 2003.