



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιου Σαρρή

**«Πολυλειτουργικές υδρογέλες χιτοζάνης με φυσικούς βαθέως
ευτηκτικούς διαλύτες: Επίδραση της υδάτωσης στις θερμικές μεταβάσεις
και την μοριακή δυναμική τους.»**

ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:

Προηγμένων τεχνολογικών υλικών.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Απόστολος Κυρίτσης, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Κυρίτσης, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

Αλέξανδρος Γεωργακίλας, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

Εύη Κοντού-Δρούγκα, Ομ. Καθηγήτρια, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γεώργιου Σαρρή

**«Πολυλειτουργικές υδρογέλες χιτοζάνης με φυσικούς βαθέως
ευτηκτικούς διαλύτες: Επίδραση της υδάτωσης στις θερμικές μεταβάσεις
και την μοριακή δυναμική τους.»**

ΣΤΗΝ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:

Προηγμένων τεχνολογικών υλικών.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Απόστολος Κυρίτσης, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Απόστολος Κυρίτσης, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

Αλέξανδρος Γεωργακίλας, Καθηγητής, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

Εύη Κοντού-Δρούγκα, Ομ. Καθηγήτρια, Σ.Ε.Μ.Φ.Ε.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ την Γιώτα για όλη την συμπαράσταση και την αγάπη που μου έχει δώσει.

Ευχαριστώ την οικογένεια μου για όλη την στήριξη.

.....

Γεώργιος Σαρής

© (2024) 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.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προπτυχιακού Προγράμματος σπουδών της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (Ε.Μ.Π.). Το ερευνητικό πεδίο της εργασίας είναι η μελέτη φυσικών πολυμερών όπως οι πολυσακχαρίτες, οι οποίοι έχουν αυξανόμενο ενδιαφέρον στην επιστημονική κοινότητα καθώς πρόκειται για βιοδιασπώμενα και χαμηλού κόστους υλικά με εφαρμογές στην βιοϊατρική, φαρμακοβιομηχανία, βιομηχανία τροφίμων κ.α..

Συγκεκριμένα, στο εργαστήριο Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π. στο οποίο εκπονήθηκε η διπλωματική μου εργασία, δόθηκαν 4 δοκίμια υλικών υδρογέλης, από το εργαστήριο πράσινης χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών, με κύριο συστατικό την Χιτοζάνη. Η εργασία έχει ως σκοπό την μελέτη της διηλεκτρικής και θερμικής συμπεριφοράς των υδρογελών καθώς και την απορρόφηση και συγκράτηση του νερού.

Ο επιβλέπων της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο καθηγητής κ. Απόστολος Κυρίτσης, τον οποίο ευχαριστώ πολύ για την ανάθεση της διπλωματικής εργασίας και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντάς μου ένα θέμα σύγχρονο και υψηλού επιστημονικού ενδιαφέροντος καθώς και για την βοήθεια που παρείχε καθόλη την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Σωκράτη Τεγόπουλο για την συνεργασία στην διεξαγωγή των πειραμάτων και περισσότερο για τον χρόνο που αφιέρωσε με σκοπό να με βοηθήσει στην κατανόηση της θεωρίας των πειραματικών διαδικασιών και να μου εξηγήσει λεπτομερώς όλα τα βήματα ούτως ώστε να μπορέσω να ανταπεξέλθω σε ένα παρόμοιο εργαστηριακό περιβάλλον.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη	1
Abstract	2
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2 ΘΕΩΡΙΑ	4
2.1 Πολυμερή	4
2.1.1 Καταστάσεις Πολυμερών	7
2.1.2 Κρυστάλλωση πολυμερών	8
2.1.3 Μοριακή Κινητικότητα	9
2.1.4 Υαλώδης Μετάβαση.....	10
2.2 Πλαστικοποίηση	12
2.3 Πολυσακχαρίτες.....	12
2.3.1 Χιτίνη - Χιτοζάνη	14
2.4 Υδρογέλες (hydrogels).....	15
2.5 Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (DES)	16
2.5.1 Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (NaDES).....	17
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ	18
3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	18
3.1.1 Μέθοδος.....	18
3.1.2 Πειραματική διάταξη.....	20
3.1.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DSC	21
3.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS).....	22
3.2.1 Μέθοδος.....	22
3.2.2 Πειραματική διάταξη.....	23
3.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DRS	24
4 ΥΛΙΚΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ	25
4.1 Παρασκευή Υλικών	25
4.1.1 Χαρακτηριστικά υλικών.....	25

4.1.2 Παρασκευή μειγμάτων υλικών.....	26
4.1.3 Τεχνική ξήρανσης στο φούρνο.....	28
4.1.4 Τεχνική ξήρανσης λυοφιλοποίηση.....	28
4.2 Παρασκευή Δοκιμίων Μετρήσεων.....	29
5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	30
5.1 Υδατώσεις Δοκιμίων.....	30
5.2 Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης (DSC).....	32
5.2.1 Σύστημα Cs-ChCl:LA (Oven).....	32
5.2.2 Σύγκριση Cs-ChCl:LA (Oven) και (Lyophilization).....	35
5.2.3 Σύστημα Cs-ChCl:LA-OI (Oven).....	38
5.2.4 Σύγκριση Cs-ChCl:LA-OI (Oven) και (Lyophilization).....	41
5.2.5 Σύγκριση Cs-ChCl:LA (Oven) και Cs-ChCl:LA-OI (Oven).....	43
5.2.6 Υαλώδης Μετάβαση - Συγκριτικά διαγράμματα.....	45
5.3 Αποτελέσματα Διηλεκτρικής Ανάλυσης (DRS).....	50
5.3.1 Σύστημα Cs-ChCl:LA (Oven).....	50
5.3.2 Σύστημα Cs-ChCl:LA-OI (Oven).....	57
5.3.3 Διαγράμματα Arrhenius αγωγιμότητας.....	64
5.3.4 Επίδραση της υδάτωσης στην διηλεκτρική συμπεριφορά.....	67
6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
Βιβλιογραφία.....	72

Περίληψη

Το ερευνητικό ενδιαφέρον της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι οι θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες συστημάτων υδρογέλης χιτοζάνης (Cs) με φυσικό βαθέως ευτηκτικό διαλύτη (NaDES). Η μελέτη θα επικεντρωθεί στο θερμοκρασιακό εύρος από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως και $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τις θερμικές ιδιότητες, το οποίο άλλαξε σε $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ επειδή τα καψίδια άνοιγαν κατά την θέρμανση, ενώ για τις διηλεκτρικές από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ακόμα θα μελετηθεί η ικανότητα των υδρογελών στην αυθόρμητη απορρόφηση νερού από το περιβάλλον και πως μεταβάλλονται οι αντίστοιχες ιδιότητες τους σε συνάρτηση με την υδάτωση.

Τα συστήματα υδρογέλης που τέθηκαν υπό μελέτη είναι τέσσερα και δημιουργήθηκαν από δύο μείγματα, με κύρια συστατικά την χιτοζάνη και NaDES, τα οποία υποβλήθηκαν σε δύο διαφορετικές μεθόδους ξήρανσης, θερμού αέρα και λυοφιλοποίησης. Για την μελέτη της απορρόφησης νερού αλλά και την μεταβολή των ιδιοτήτων σε συνάρτηση με την υδάτωση τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε γυάλες που εξασφαλίζουν σχετικές υγρασίες 33%, 65%, 75%, 85%, 98% καθώς και σε γυάλα με πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) για την μελέτη του αφυδατωμένου δοκιμίου. Παρατηρήθηκε όμως από τα πρώτα αποτελέσματα ότι οι σχετικές υγρασίες 33% και 75% μπορούν να αφαιρεθούν, καθώς δεν παρουσιάζονται σημαντικές αλλαγές στις υδατώσεις και στις μετρήσεις. Οι θερμικές ιδιότητες μελετήθηκαν με την πειραματική μέθοδο της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και οι διηλεκτρικές ιδιότητες με την μέθοδο της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS). Όλα τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα πειράματα παρατίθενται στο τελευταίο κεφάλαιο της εργασίας.

Ως προς την απορρόφηση του νερού, η αύξηση της υδάτωσης μπορεί να θεωρηθεί εκθετική ως προς την αύξηση της σχετικής υγρασίας, για όλα τα συστήματα. Παρατηρήθηκε επίσης ότι το νερό λειτουργεί σαν πλαστικοποιητής για τα συστήματα υπό μελέτη κατεβάζοντας την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και ότι μέχρι υδατώσεις περίπου 30% το νερό δεν δημιουργεί δομές οι οποίες κρυσταλλώνονται. Τέλος δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στις διηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες ούτε μεταξύ των δύο μειγμάτων ούτε μεταξύ των δύο διαφορετικών τρόπων ξήρανσης.

Λέξεις Κλειδιά: Χιτοζάνη, πολυσακχαρίτες, πολυμερή, υδρογέλες, φυσικοί βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου

Abstract

The research interest of this thesis is the thermal and dielectric properties of chitosan (Cs) hydrogel systems with a natural deep eutectic solvent (NaDES). The study will focus on the temperature range from -150°C to $+150^{\circ}\text{C}$ for thermal properties, which was changed to $+120^{\circ}\text{C}$ because the capsules opened during heating, while for the dielectric properties from -150°C to $+20^{\circ}\text{C}$. Additionally, the ability of hydrogels to spontaneously absorb water from the environment will be studied, as well as how their properties change with hydration.

The hydrogel systems under study are four and were created from two mixtures, with chitosan and NaDES as the main components, subjected to two different drying methods, hot air and lyophilization also known as freeze-drying. For the study of water absorption and the change in properties with hydration, the samples were placed at the following relative humidities: 33%, 65%, 75%, 85%, 98%, and in phosphorus pentoxide (P_2O_5) for the study of the dehydrated sample. However, it was observed from the initial results that the relative humidities of 33% and 75% can be excluded, as there were no significant changes in water absorption and measurements. The thermal properties were studied using the experimental method of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the dielectric properties using the method of Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). All conclusions drawn from the experiments are presented in the final chapter of the thesis.

Regarding water absorption, the increase in hydration can be considered exponential with respect to the increase in relative humidity for all systems. It was also observed that water acts as a plasticizer for the systems under study by lowering the glass transition temperature, and that at hydrations of about 30%, water does not create structures that crystallise. Finally, no differences were observed in the dielectric and thermal properties neither between the two mixtures nor between the two different drying methods.

Keywords: Chitosan, polysaccharides, polymers, hydrogels, NaDES, differential scanning calorimetry (DSC), dielectric relaxation spectroscopy (DRS)

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συστήματα υδρογελών με μη τοξικά, βιοσυμβατά και βιοδιασπώμενα υλικά συγκεντρώνουν αυξημένο ενδιαφέρον, λόγω των ποικίλων εφαρμογών που παρουσιάζουν ιδιαίτερα στον φαρμακευτικό και βιοϊατρικό τομέα. Ο λόγος που βρίσκουν πολλές εφαρμογές σε αυτούς τους τομείς είναι η υψηλή απορρόφηση νερού και βιολογικών υγρών καθώς και ο συνδυασμός βιοσυμβατότητας και βιοδιάσπασης. Η χιτοζάνη είναι ένα υδρόφιλο πολυμερές το οποίο μπορεί να διασπαστεί από ένζυμα στον ανθρώπινο οργανισμό, ιδιότητα που την καθιστά έναν σημαντικό υποψήφιο στην κατασκευή υδρογελών για φαρμακευτικές και βιοϊατρικές τεχνολογίες. Επομένως η μελέτη της αυθόρμητης απορρόφησης νερού από το περιβάλλον για διαφορετικές σχετικές υγρασίες καθώς και το πώς επηρεάζονται οι θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες είναι σημαντική για τον χαρακτηρισμό της υδρογέλης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα συστήματα υπό μελέτη έχουν ως κύριο συστατικό την χιτοζάνη και μελετάται η απορρόφηση νερού από το περιβάλλον και πώς αυτή επηρεάζει τις ιδιότητες της υδρογέλης που σχηματίζεται. Η μελέτη ως προς την απορρόφηση νερού από το περιβάλλον πραγματοποιήθηκε τοποθετώντας δοκίμια από τα υλικά σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες, συγκεκριμένα σε σχετικές υγρασίες 33%, 65%, 75%, 85%, 98% και σε πεντοξείδιο του φωσφόρου για αφυδάτωση του υλικού. Από την διαφορά μάζας του δοκιμίου πριν και μετά την τοποθέτηση του στην σχετική υγρασία υπολογίζεται η μάζα του νερού και συνεπώς το ποσοστό υδάτωσης. Έπειτα τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων καθώς και τα συμπεράσματα που εξάγονται από αυτά παρατίθενται στην εργασία στα δύο τελευταία κεφάλαια, αφού πρώτα παρατεθεί η απαραίτητη θεωρία, η ανάλυση των πειραματικών διατάξεων αλλά και η ανάλυση των συστημάτων υπό μελέτη ως προς την σύσταση και παρασκευή τους.

2 ΘΕΩΡΙΑ

Το κεφάλαιο αυτό περιέχει τα θεωρητικά στοιχεία γύρω από τα υλικά υπό μελέτης της διπλωματικής εργασίας. Ο σκοπός του κεφαλαίου είναι να διαμορφώσει μια πιο εύκολη ανάγνωση της εργασίας.

2.1 Πολυμερή

Τα πολυμερή είναι μακρομόρια οργανικών ενώσεων (όταν πρόκειται για οργανικά πολυμερή) τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα τα οποία ονομάζονται μονομερή. Το κάθε μονομερές συνδέεται με το επόμενο μέσω ομοιοπολικών δεσμών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την θερμική και χημική σταθερότητα των πολυμερών, και η διαδικασία δημιουργίας του πολυμερικού υλικού λέγεται πολυμερισμός. Στα πολυμερή εκτός από τους ομοιοπολικούς δεσμούς υπάρχουν οι διαμοριακές δυνάμεις όπως δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις διασποράς (dispersion) London γνωστές και ως δυνάμεις van der Waals, που αναπτύσσονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με διαφορετικά κριτήρια όπως την μοριακή δομή τους, την προέλευση τους, τις διαμοριακές δυνάμεις, τον τρόπο σύνθεσης, τον τρόπο πολυμερισμού και την φύση των μονομερών τους.

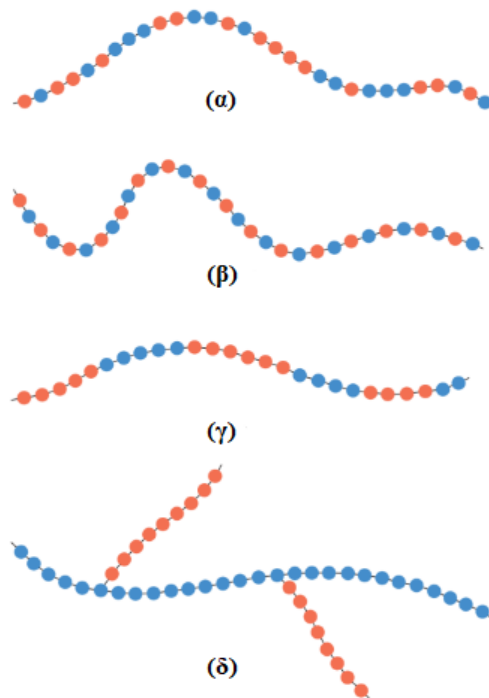
Ως προς την προέλευση τους τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις κατηγορίες:

- **Φυσικά πολυμερή:** Είναι τα πολυμερή που προέρχονται από την φύση (από ζώα και φυτά), όπως η κυτταρίνη, η χιτίνη, το άμυλο και πολλά ακόμη.
- **Συνθετικά πολυμερή:** Είναι τα πολυμερή τα οποία συντίθενται στο εργαστήριο, όπως, το πολυαιθυλένιο το νάιλον το PVC και πολλά ακόμη.
- **Ημισυνθετικά πολυμερή:** Είναι τα πολυμερή που προέρχονται από χημική διεργασία φυσικών πολυμερών, όπως η χιτοζάνη που προκύπτει από την ακετυλίωση της χιτίνης (κεφάλαιο 2.3.1).

Ως προς τον τρόπο σύνθεσης τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες [1,2,3]:

- **Ομοπολυμερή:** Τα πολυμερή τα οποία προέρχονται από τον πολυμερισμό ενός μόνο μονομερούς, δηλαδή έχουν ένα μόνο επαναλαμβανόμενο μέρος.
- **Συμπολυμερή:** Τα πολυμερή τα οποία προέρχονται από τον πολυμερισμό δύο ή περισσότερων μονομερών, δηλαδή η πολυμερική τους αλυσίδα περιέχει τουλάχιστον δύο διαφορετικά μονομερή. Οι τρόποι διάταξης των μονομερών είναι τέσσερις:
 - Τυχαία ή Στατιστική διάταξη, όπου τα μονομερή καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στην πολυμερική αλυσίδα (**εικόνα 2.1 (α)**), μπορούμε να έχουμε μικρής εμβέλειας τάξη από προτιμώμενη αλληλουχία όμως χωρίς καμία τάξη μεγάλης εμβέλειας (στατιστική) [4].
 - Εναλλασσόμενη διάταξη, όπου τα μονομερή εναλλάσσονται μεταξύ τους ένα προς ένα (**εικόνα 2.1 (β)**).

- Κατά συστάδες πολυμερή, όπου η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται από συστάδες (blocks) μονομερών διαφορετικών ειδών που επαναλαμβάνονται (εικόνα 2.1 (γ)).
- Εμβολιασμένα συμπολυμερή, όπου η πολυμερική τους αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος μονομερούς και στην συνέχεια γίνεται εμβολιασμός διακλαδώσεων άλλου τύπου ομοπολυμερικών αλυσίδων με αποτέλεσμα το τελικό πολυμερές να είναι ένα διακλαδωμένο συμπολυμερές, όπου η κύρια αλυσίδα αποτελείται από διαφορετικά μονομερή από ότι (με ομοπολυμερική κύρια αλυσίδα και διαφορετικού μονομερούς ομοπολυμερικές διακλαδώσεις (εικόνα 2.1 (δ)).



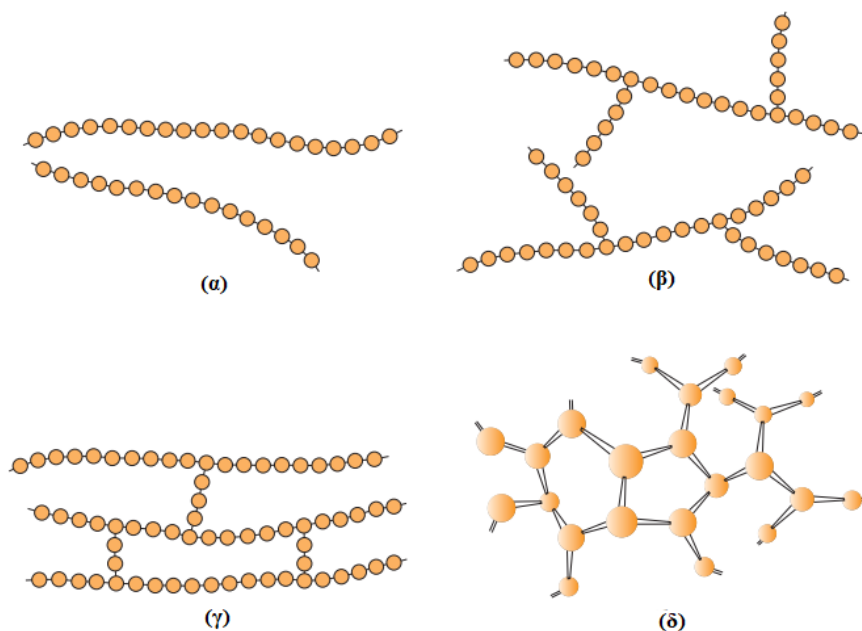
Εικόνα 2.1: Γραφική απεικόνιση των (α) Τυχαίων, (β) εναλλασσόμενων, (γ) κατά συστάδες και (δ) εμβολιασμένων συμπολυμερών. Τα δύο εναλλασσόμενα μονομερή συμβολίζονται με μπλε και κόκκινο χρώμα [2].

Ως προς την μοριακή δομή τους τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν επίσης σε τέσσερις κατηγορίες [2]:

- **Γραμμικά πολυμερή:** Είναι τα πολυμερή των οποίων τα μονομερή τμήματα συνδέονται μεταξύ τους με τρόπο ώστε να σχηματίσουν μια γραμμική αλυσίδα (εικόνα 2.2 (α)).
- **Διακλαδωμένα πολυμερή:** Είναι τα πολυμερή των οποίων τα μονομερή τμήματα σχηματίζουν μια μακρά πολυμερική αλυσίδα η οποία έχει πλευρικές αλυσίδες (κλαδιά) διαφορετικών μηκών (εικόνα 2.2 (β)).
- **Πολυμερή σταυροδεσμών:** Είναι τα πολυμερή των οποίων οι προσκείμενες γραμμικές αλυσίδες ενώνονται σε πολλά διαφορετικά σημεία με ομοιοπολικούς δεσμούς (εικόνα 2.2 (γ)). Οι σταυροδεσμοί επιτυγχάνονται είτε κατά την σύνθεση είτε με μη αναστρέψιμη χημική αντίδραση, συνήθως με την πρόσθεση ατόμων ή

μορίων που κάνουν ομοιοπολικούς δεσμούς με την αλυσίδα, όπως ο βουλκανισμός του καουτσούκ με θείο (S).

- **Πολυμερή πλέγματα:** Είναι τα πολυμερή των οποίων τα μονομερή τμήματα σχηματίζουν πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες όμως διασταυρώνονται μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πολυμερικό δίκτυο (**εικόνα 2.2 (δ)**). Ένα πολυμερές με πολλούς σταυροδεσμούς μπορεί να θεωρηθεί πολυμερές πλέγματος [2].



Εικόνα 2.2: Γραφική απεικόνιση της μοριακής δομής των πολυμερών: (α) γραμμική, (β) διακλαδισμένη, (γ) με σταυροδεσμούς και (δ) πλέγματος [2].

Ως προς τις διαμοριακές δυνάμεις και τις θερμικές ιδιότητες τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες:

- **Ελαστομερή:** Τα πολυμερή τα οποία έχουν μεγάλη ελαστικότητα, λόγω των μικρών διαμοριακών δυνάμεων το πολυμερές μπορεί να τεντωθεί και να επανέλθει στο αρχικό του σχήμα. Το πιο χαρακτηριστικό ελαστομερές είναι το φυσικό καουτσούκ.
- **Ίνες:** Είναι τα πολυμερή όπου οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων είναι μεγάλες, συνήθως δεσμοί υδρογόνου ή αλληλεπίδραση δίπολων, και λόγω αυτών οι αλυσίδες είναι σφιχτά δομημένες και το πολυμερές έχει κρυσταλλική μορφή. Οι ίνες χαρακτηρίζονται από εφελκυστική αντοχή και αντοχή στην παραμόρφωση. Παραδείγματα αυτών των πολυμερών είναι ο πολυεστέρας και το Nylon 66.
- **Θερμοπλαστικά:** Τα πολυμερή τα οποία κατά την θέρμανση γίνονται εύκαμπτα και μπορεί να τροποποιηθεί το σχήμα τους και κατά την ψύξη γίνονται πιο σκληρά και γίνεται η σταθεροποίηση του σχήματος τους. Οι διαμοριακές δυνάμεις στα πολυμερή αυτά είναι ενδιάμεσα από των ελαστομερών και των ινών. Μερικά παραδείγματα θερμοπλαστικών είναι το PVC, το πολυαιθυλένιο και το Nylon.
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Τα πολυμερή τα οποία κατά την θέρμανση υποβάλλονται σε κάποια χημική αλλαγή και μετατρέπονται σε σκληρές άηκτες μάζες. Κατά την

θέρμανση δημιουργούνται πολλοί σταυροδεσμοί και το πολυμερές γίνεται υψηλά διασταυρωμένο και συνεπώς έχουμε μεγάλες διαμοριακές δυνάμεις.

Ως προς την βάση της πολυμερικής αλυσίδας τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες:

- **Οργανικά:** Τα πολυμερή των οποίων η πολυμερική αλυσίδα αποτελείται κυρίως από άτομα άνθρακα.
- **Ανόργανα:** Τα πολυμερή των οποίων η πολυμερική αλυσίδα δεν αποτελείται από άτομα άνθρακα.

Ως προς τον τρόπο πολυμερισμού τα πολυμερή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο κατηγορίες [3,4]:

- **Προσθήκης ή Αλυσιδωτός:** Τα πολυμερή των οποίων ο πολυμερισμός γίνεται με την επαναλαμβανόμενη προσθήκη του μονομερούς (διπλού ή τριπλού δεσμού) χαλώντας έναν δεσμό και επιτρέποντας την ένωση των μονομερών.
- **Συμπύκνωσης ή Σταδιακός:** Τα πολυμερή όπου κατά την διάρκεια του πολυμερισμού αποβάλλεται ένα μέρος του μονομερούς, το οποίο είναι μικρό μόριο όπως το νερό, η αλκοόλη, το υδροχλώριο. Έτσι επειδή η μάζα του πολυμερούς είναι μικρότερη από όση θα ήταν του συνόλου των μονομερών η διαδικασία ονομάζεται πολυμερισμός συμπύκνωσης.

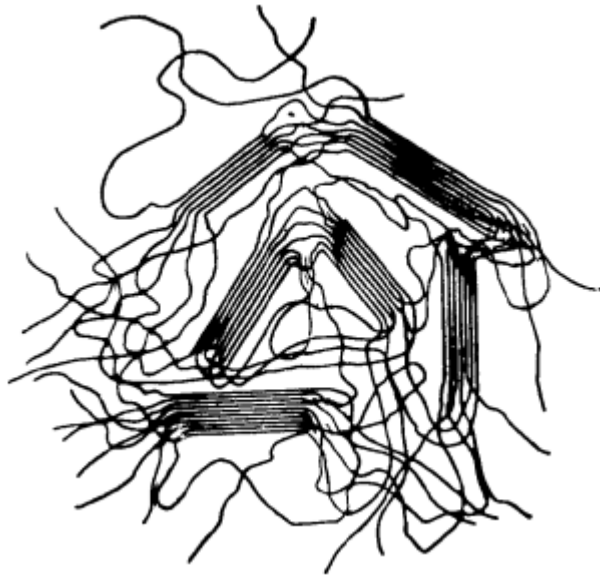
2.1.1 Καταστάσεις Πολυμερών

Υπάρχουν πολλές κλίμακες στις οποίες μπορούμε να παρατηρήσουμε ένα πολυμερές όπως η κλίμακα των μονομερών (Ångström), της πολυμερικής αλυσίδας και συμπλεγμάτων πολυμερικών αλυσίδας. Την απάντηση για την κατάσταση των πολυμερών δίνει η παρατήρηση των συμπλεγμάτων πολυμερικών αλυσίδων ως προς την τάξη και αταξία που υπάρχει σε αυτά. Οι διατεταγμένες περιοχές, στις οποίες υπάρχει τάξη, ονομάζονται κρυσταλλικές και οι μη διατεταγμένες περιοχές, στις οποίες υπάρχει αταξία, ονομάζονται άμορφες [3]. Με βάση αυτά τα πολυμερή στην στερεά τους κατάσταση μπορεί να χαρακτηριστούν σε άμορφα, ή ημικρυσταλλικά δεδομένου ότι δεν υπάρχουν 100% κρυσταλλικά πολυμερή.

Στα άμορφα πολυμερή οι πολυμερικές αλυσίδες δεν οργανώνονται σε επαναλαμβανόμενες δομές και δεν δημιουργούν κάποια δομή τρισδιάστατου πλέγματος αλλά η διεύθυνση τους είναι άτακτη. Αυτή διεύθυνση οφείλεται στην χημική δομή της αλυσίδας, όσο περισσότερο άκαμπτη είναι η κύρια αλυσίδα ή ύπαρξη μεγάλων πλευρικών ομάδων τόσο πιο δύσκολη είναι η περιοδική διάταξη των αλυσίδων και συνεπώς το πολυμερές να είναι άμορφο. Μια ακόμα παράμετρος που είναι ο ρυθμός ψύξης στην περιοχή της κρυστάλλωσης του υλικού, εάν αυτός είναι πολύ γρήγορος δεν δίνεται στο υλικό ο απαιτούμενος χρόνος ούτως ώστε να κρυσταλλωθεί. Όμως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση κατά την οποία χάνουν την πλαστικότητα τους και γίνονται άκαμπτα με μεγάλο ιξώδες.

Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή υπάρχουν άμορφες περιοχές, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες διευθετούνται τυχαία και κρυσταλλικές περιοχές, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες

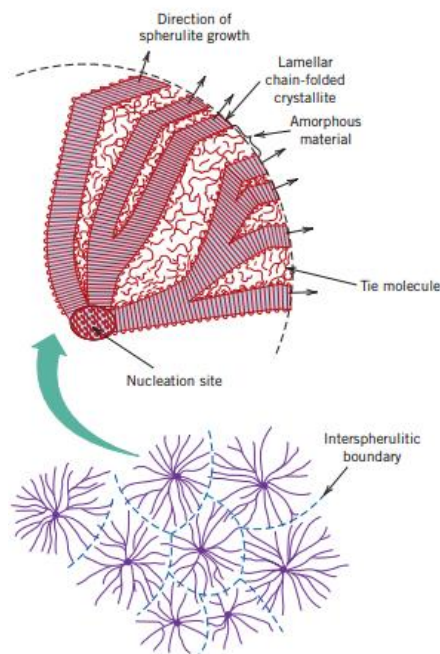
είναι διευθετημένες περιοδικά (**εικόνα 2.3**). Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή πρέπει να γίνει αναφορά στον βαθμό κρυσταλλικότητας (crystallinity degree), δηλαδή τον αριθμό της μάζας των κρυσταλλικών περιοχών προς την συνολική μάζα. Επειδή αυτό είναι αδύνατο, υπάρχουν διάφοροι τρόποι για τον υπολογισμό της κρυσταλλικότητας, ένας εκ των οποίων χρησιμοποιεί την ενθαλπία κρυστάλλωσης του πολυμερούς ως προς την θεωρητική ενθαλπία κρυστάλλωσης του εάν ήταν 100% κρυσταλλικό [5].



Εικόνα 2.3: Γραφική αναπαράσταση ημικρυσταλλικού υλικού σύμφωνα με το μοντέλο Fringed Micelle [5]. Οι κρυσταλλικές περιοχές είναι αυτές όπου οι αλυσίδες είναι σε τάξη ενώ οι υπόλοιπες είναι οι άμορφες..

2.1.2 Κρυστάλλωση πολυμερών

Για τα πολυμερή υλικά οι πιο σημαντικές μεταπτώσεις είναι αυτή της κρυστάλλωσης και της υαλώδους μετάπτωσης, όπου θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο. Η κρυστάλλωση των πολυμερών είναι θερμοδυναμικό φαινόμενο εξαρτώμενο κυρίως από την θερμοκρασία και αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της πυρήνωσης και το στάδιο της ανάπτυξης κρυσταλλιτών. Η θερμοκρασιακή περιοχή λίγο κάτω από τη θερμοκρασία ισορροπίας της τήξης αποτελεί μια μετασταθερή ζώνη, όπου κάτω από αυτήν αρχίζει ο σχηματισμός των πυρήνων κρυστάλλωσης (μικρότερη κρυσταλλική δομή) και σε δεύτερο στάδιο, όσο η θερμοκρασία κατεβαίνει, να γίνει η ανάπτυξη τους [5]. Η ανάπτυξη των πυρήνων κρυστάλλωσης γίνεται σφαιρικά γύρω από αυτούς και αυτή η δομή που δημιουργείται ονομάζεται σφαιρουλίτης (**εικόνα 2.4**). Ένας σφαιρουλίτης αποτελείται από τον πυρήνα κρυστάλλωσης, τις κρυσταλλικές περιοχές που αναπτύσσονται ακτινικά από τον πυρήνα και ονομάζονται λαμέλες και τέλος τις άμορφες περιοχές ανάμεσα στις λαμέλες (**εικόνα 2.4**) [2]. Οι λαμέλες είναι κρυσταλλικές δομές, όπου η πολυμερική αλυσίδα αναδιπλώνεται εμπρός και πίσω σχηματίζοντας αυτή την κρυσταλλική δομή. Το πάχος τους είναι συνήθως 10-20 nm και το μήκος τους περίπου 10 μm [2].



Εικόνα 2.4: Εικονική αναπαράσταση της δομής του σφαιρουλίτη, καθώς και πως συνορεύουν γειτονικοί σφαιρουλίτες μεταξύ τους [2].

2.1.3 Μοριακή Κινητικότητα

Τα μόρια ενός υλικού στην στερεή του φύση πραγματοποιούν μικρές κινήσεις διαφόρων μορφών, ανάλογα με την φύση του υλικού. Τα κρυσταλλικά υλικά όπου η δομή τους είναι περιοδική επιτρέπουν στα μόρια τους μικρές ταλαντώσεις γύρω από τις θέσεις ισορροπίας τους. Από την άλλη τα υλικά τα οποία δεν έχουν περιοδική δομή, τα άμορφα υλικά, τα μόρια τους εκτελούν κινήσεις στον ελεύθερο όγκο γύρω τους. Με την μεταβολή θερμοκρασίας μεταβάλλεται και η κινητικότητα των μορίων, όταν αυξάνεται η θερμοκρασία έχουμε αύξηση της κινητικότητας και όταν μειώνεται η θερμοκρασία έχουμε μείωση της κινητικότητας.

Αυτές οι μοριακές κινήσεις μπορούν να περιγράψουν από τον χρόνο χαλάρωσης τ , δηλαδή τον χρόνο που χρειάζονται τα μόρια προκειμένου να εκτελέσουν την κίνηση τους ή τον χρόνο που χρειάζονται προκειμένου να επέλθει η ισορροπία μετά από μια μεταβολή στην πίεση ή την θερμοκρασία ή με την στιγμιαία παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Η περιγραφή των μοριακών κινήσεων γίνεται με την χρήση της συνάρτησης χαλάρωσης $\varphi(t)$ όπου είναι η εκθετική εξίσωση 2.1 [6].

$$\varphi(t) = e^{-t/\tau} \quad (2.1)$$

Τα πολυμερικά όπως έχουμε αναφέρει είναι, είτε άμορφα, είτε ημικρυσταλλικά υλικά δηλαδή δεν έχουν περιοδική δομή. Αποτελούνται από την κεντρική πολυμερική αλυσίδα και τις πλευρικές ομάδες που συνδέονται με αυτή. Έτσι διαφορετική ελευθερία κινήσεων έχουν οι ομάδες μορίων που βρίσκονται στις διακλαδώσεις από ομάδες μορίων που βρίσκονται στην κύρια πολυμερική αλυσίδα. Οι πλευρικές ομάδες είναι πιο εύκολο να κινηθούν περιστροφικά γύρω από την κεντρική αλυσίδα στον ελεύθερο όγκο ενώ τα μόρια της

κεντρικής αλυσίδας προκειμένου να πραγματοποιήσουν τις κινήσεις τους χρειάζονται την συνεργασία των γειτονικών μορίων. Έτσι υπάρχουν δύο μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας ο α-μηχανισμός ή αλλιώς κύριος και ο μηχανισμός β_{JG} (Johari-Goldenstone) ή αλλιώς δευτερεύον. Ο α-μηχανισμός είναι αυτός που σχετίζεται με την μοριακή κινητικότητα των μορίων της κύριας αλυσίδας και ονομάζεται συνεργατικός μηχανισμός. Η σχέση που περιγράφει τον χρόνο χαλάρωσης για τον α-μηχανισμό είναι η εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher (**εξίσωση 2.2**) [7] ενώ για τον μηχανισμό β_{JG} η εξίσωση που περιγράφει τον χρόνο χαλάρωσης είναι η εξίσωση Arrhenius (**εξίσωση 2.3**) [6,7].

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad (2.2)$$

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_{\text{act}}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Όπου τ_0 , D και T_0 είναι σταθερές η k_B η σταθερά Boltzmann και η E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού. Το τ_0 είναι κατά προσέγγιση 10^{-14} s και προσεγγίζει τον χρόνο κινήσεων στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών και T_0 αναφέρεται σαν θερμοκρασία Vogel ή ιδανική θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [7].

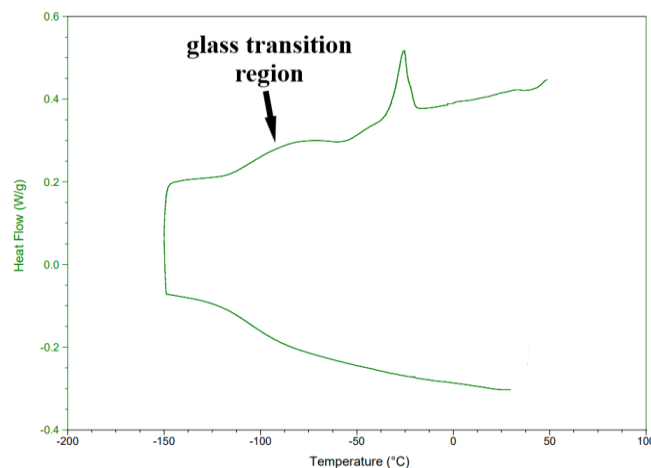
2.1.4 Υαλώδης Μετάβαση

Είναι γνωστό ότι ένα υλικό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία τήξης του T_m , είναι στην ρευστή του φύση. Όταν το υλικό ψύχεται κάτω από αυτή την θερμοκρασία δημιουργούνται προϋποθέσεις της κρυστάλλωσης του υλικού. Ψύχοντας λοιπόν ένα υλικό με μεγάλο ρυθμό ψύξης, όταν περάσει η T_m μπορεί να μην παρατηρηθεί η κρυστάλλωση του υλικού, επειδή η διαδικασία της κρυστάλλωσης απαιτεί χρόνο που δεν του δίνεται και έτσι το υλικό βρίσκεται στη φάση του υπέρψυκτου υγρού (supercooled liquid). Το υλικό έχει μια ελαστική φύση και καθώς ψύχεται περισσότερο μεταβαίνει στην υαλώδη φύση του. Αυτή η μετάβαση ονομάζεται υαλώδης (Glass Transition), το υλικό από την ελαστική φάση εισέρχεται στην άκαμπτη φάση ή υαλώδης φάση, και η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ή μετάπτωσης (T_g). Η υαλώδης μετάβασης αφορά μόνο το άμορφο κομμάτι ενός υλικού και για αυτό είναι πολύ σημαντική για το χαρακτηρισμό πολυμερικών υλικών καθώς αυτά κρυσταλλώνονται δύσκολα ή και καθόλου, αφού όπως αναφέρθηκε στο **κεφάλαιο 2.1.1** οι καταστάσεις των πολυμερών είναι είτε 100% άμορφα ή ημικρυσταλλικά.

Ένα πολυμερές όταν βρίσκεται θερμοκρασιακά πάνω από την T_g είναι στην υπέρψυκτη φάση του, όπως προαναφέρθηκε, όπου οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν και εκτελούν περιστροφικές και άλλες κινήσεις. Καθώς το πολυμερές όμως ψύχεται οι αλυσίδες του χάνουν αυτή την κινητικότητα και τελικώς “παγώνουν” σε μία άτακτη μορφή, σε αντίθεση με την κρυστάλλωση, και περνάει στην υαλώδη φάση στην θερμοκρασία T_g . Η κινητικότητα το μορίων μειώνεται γιατί όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο τα μόρια της κεντρικής αλυσίδας πραγματοποιούν τις κινήσεις υπό την προϋπόθεση ότι ένα μέρος γειτονικών μορίων συνεργάζεται και κινείται ταυτόχρονα. Αυτό το μέρος το καθορίζουμε ως μήκος συνεργατικότητας (μερικά νανόμετρα) και όσο η

θερμοκρασία μειώνεται το μήκος συνεργατικότητας αυξάνεται και οι κινήσεις γίνονται σε μεγαλύτερους χρόνους. Συγκεκριμένα όταν οι χρόνοι αυτοί είναι της τάξης του 10^2 s και άνω τα μόρια θεωρούνται “παγωμένα” και το υλικό βρίσκεται στη υαλώδη φάση. Με βάση αυτών γίνεται προφανές ότι η δομή της πολυμερικής αλυσίδας επηρεάζει την τιμή της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης καθώς όσο περισσότερο δύσκαμπτη είναι αυτή τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η τιμή της T_g καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα μόρια της αλυσίδας θα παγώσουν. Η ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων μειώνεται από τις ογκώδεις πλευρικές αλυσίδες, από πολικές ομάδες και από διπλούς δεσμούς ή αρωματικές ενώσεις στην κεντρική αλυσίδα. Ακόμα η αύξηση του μοριακού βάρους αυξάνει την T_g , αλλά και παρουσία πολλών διακλαδώσεων ή σταυροσυνδέσμων όπου μειώνει την ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων και άρα αυξάνει την T_g [1,2].

Ως προς τον πειραματικό υπολογισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης υπάρχουν ποικίλες μέθοδοι. Λόγω του ότι η υαλώδης μετάβαση είναι μια θερμοδυναμική μετάβαση δεύτερης τάξης, παρουσιάζει ασυνέχεια στην δεύτερη μερική παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας, η θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιείται αυτή η μετάβαση μπορεί να υπολογισθεί από το διάγραμμα ροής θερμότητας εκεί που δημιουργείται ένα “σκαλοπάτι” στην ροή θερμότητας **εικόνα 2.5** και θα αναλυθεί στο **κεφάλαιο 3.1**.



Εικόνα 2.5: Θερμόγραμμα υλικού με υαλώδη μετάβαση.

Τέλος πρέπει να γίνει αναφορά ότι η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης εξαρτάται από τον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η ψύξη ή θέρμανσης του υλικού. Συγκεκριμένα με την μείωση του ρυθμού μεταβολής θερμοκρασίας μειώνεται και η τιμή της T_g καθώς το υλικό λαμβάνει περισσότερο χρόνο να ακολουθήσει τη μεταβολή θερμοκρασίας που δέχεται και συνεπώς περισσότερο χρόνο τα μόρια να καταλάβουν θέσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας ακόμα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Συνεπώς όταν γίνεται αναφορά για τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης πρέπει να γίνεται και αναφορά στον ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης [8].

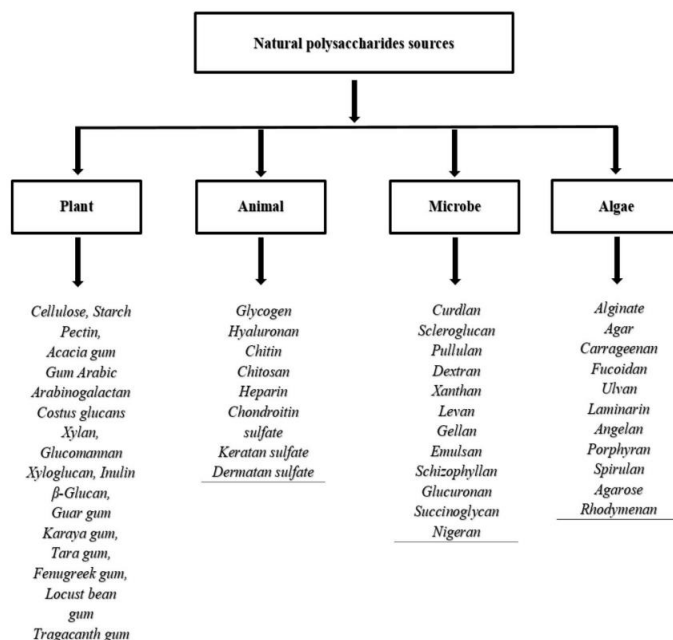
2.2 Πλαστικοποίηση

Πλαστικοποίηση είναι η διαδικασία κατά την οποία γίνεται αύξηση της παραμορφωσιμότητας και η ευπλαστικότητα ενός άμορφου υλικού ή του άμορφου μέρους ενός υλικού. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται μέσω ουσιών που ονομάζονται πλαστικοποιητές και είναι συνήθως σε υγρή μορφή. Ως προς τα πολυμερή, οι πλαστικοποιητές εισέρχονται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες και ενσωματώνονται συνήθως με δεσμούς υδρογόνου αυξάνοντας έτσι τον ελεύθερο όγκο μεταξύ των μορίων και των πολυμερικών αλυσίδων και μειώνοντας τις διαμοριακές δυνάμεις των πολυμερικών αλυσίδων [9]. Λόγω της μείωσης των διαμοριακών δυνάμεων και της αύξησης του ελεύθερου όγκου, αυξάνεται η τμηματική μοριακή κινητικότητα και συνεπώς μειώνεται η τιμή της T_g . Εάν το πολυμερές είναι ημικρυσταλλικό τότε οι πλαστικοποιητές μειώνουν και την θερμοκρασία τήξης του υλικού T_m . Συνεπώς οι πλαστικοποιητές πρέπει να είναι αναμίξιμοι με το πολυμερές και να έχουν χαμηλότερο T_g και T_g , συνήθως οι καλοί πλαστικοποιητές είναι και καλοί διαλύτες [10].

Το νερό σαν ισχυρός διαλύτης είναι και ισχυρός πλαστικοποιητής, ιδιαίτερα για τα υδρόφιλα βιοπολυμερή [1,7], όπως η χιτοζάνη και το άμυλο. Η ιδιότητα του ως πλαστικοποιητής οφείλεται στο ότι μπορεί και δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με υδρόφιλες φορτισμένες ομάδες των πολυμερών όπως $-NH_2$, $=NH$, $-OH$, $-COOH$, $-COO^-$ [10]. Σε συνάρτηση με το ότι το άμορφο μέρος αυτών των υλικών απορροφάει αυθόρμητα νερό από την ατμόσφαιρα, λόγω της υγρασίας της, χρήζει ιδιαίτερης σημασίας η μελέτη της σχέσης της θερμοκρασίας T_g με την περιεκτικότητα σε νερό του υλικού. Επιπλέον ισχυροί πλαστικοποιητές είναι τα DES (βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες) καθώς, όπως θα δούμε και στο **κεφάλαιο 2.5**, περιέχουν δότες και δέκτες δεσμού υδρογόνου με περισσότερο διαδεδομένο την χλωριούχο χολίνη [11].

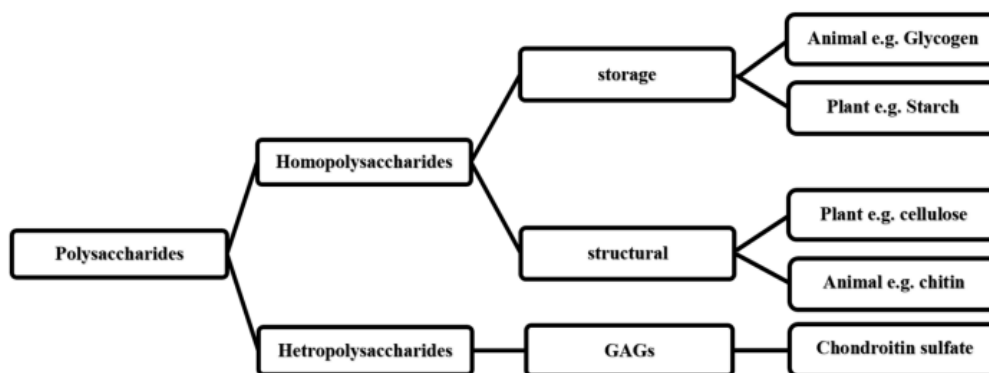
2.3 Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες υπάγονται στην κατηγορία των φυσικών πολυμερών, είναι μακρομόρια φυσικής προέλευσης (υδατάνθρακες) που βρίσκονται σχεδόν σε όλες της μορφές ζωής γύρω μας, με πολύ σημαντικές βιολογικές λειτουργίες [12]. Λόγω των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων μπορούν να τροποποιηθούν είτε με φυσικές είτε με χημικές διεργασίες, με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Η συλλογή τους γίνεται από φυτά, φύκια, ζώα και μικροοργανισμούς (**εικόνα 2.6**), καθιστώντας τους χαμηλού κόστους υλικά όπου σε συνδυασμό με τις φαρμακευτικές ιδιότητες τους δικαιολογείται το ερευνητικό ενδιαφέρον που εμφανίζουν [12].



Εικόνα 2.6: Παραδείγματα Πολυσακχαριτων και η πηγή προέλευσης [12].

Έχουν σημαντικό ρόλο σε διαφορετικές διεργασίες των βιολογικών συστημάτων όπως η επικοινωνία των κυττάρων μεταξύ τους, ανταπόκριση σε ερεθίσματα, δομή στήριξης, προστασία, επούλωση πληγών και πολλά ακόμη. Ως προς τον διαχωρισμό τους μπορεί να γίνει κατηγοριοποίηση ως προς την σύνθεση τους σε δύο μεγάλες κατηγορίες τους ομοπολυσακχαρίτες και τους ετεροπολυσακχαρίτες (εικόνα 2.7). Οι ομοπολυσακχαρίτες είναι δομές επανάληψης ενός μονοσακχαρίτη ενώ οι ετεροπολυσακχαρίτες δομές επανάληψης διαφορετικών μονοσακχαρίτων. Σημαντικός είναι και ο διαχωρισμός τους σε πολυηλεκτρολύτες θετικού φορτίου (χιτοζάνη) και αρνητικού φορτίου (άλας αλγινικού οξέος, ηπαρίνη) [12]. Συνήθως ως προς την δομή τους οι πολυσακχαρίτες είναι είτε γραμμικοί είτε με διακλαδώσεις

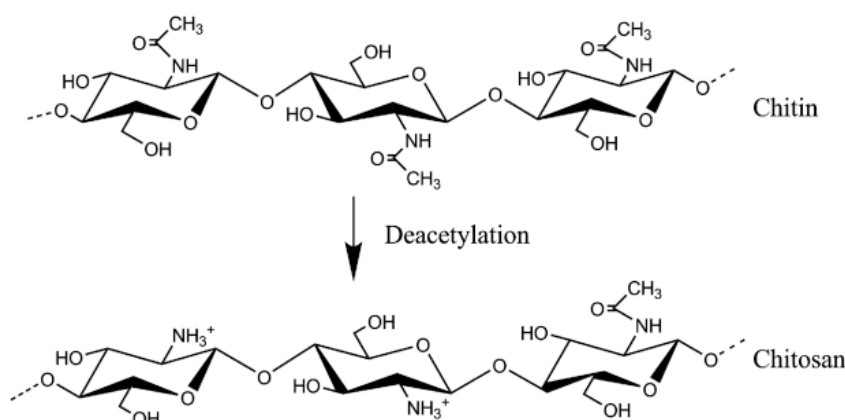


Εικόνα 2.7: Κατηγοριοποίηση πολυσακχαριτών ως προς την δομή των μονοσακχαριτών [12].

2.3.1 Χιτίνη - Χιτοζάνη

Η χιτίνη (Chitin) είναι ένας γραμμικός υδρόφοβος πολυσακχαρίτης που αποτελείται από μόρια N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνης που συνδέονται μέσω β δεσμών [13]. Η χιτίνη όπως είδαμε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο κατατάσσεται στους πολυσακχαρίτες ζωικής προέλευσης και συγκεκριμένα στα κυτταρικά τοιχώματα από μύκητες και στον εξωσκελετό αρθρόποδων. Κύρια πηγή της χιτίνης είναι τα οστρακόδερμα όπως καβούρια, αστακοί και γαρίδες, καθιστώντας την έτσι έναν πολυσακχαρίτη σε πληθώρα λόγω της αλίευσης. Έτσι πέρα από τις καλές ιδιότητες της, η αξιοποίηση της έχει και οικονομικό όφελος καθώς πρόκειται για ένα φθινό υλικό αλλά και περιβαλλοντικό καθώς γίνεται αξιοποίηση ενός υλικού που αλλιώς θα αντιμετωπιζόταν ως απόβλητο.

Η χιτοζάνη (Chitosan) είναι ένας γραμμικός υδρόφιλος πολυσακχαρίτης που συντίθεται από τυχαία διανομή β δεσμών μορίων D-γλυκοζαμίνης και N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνης [13]. Προέρχεται από την χημική επεξεργασία της χιτίνης η οποία ονομάζεται αποακετυλίωση (εικόνα 2.8). Η αποακετυλίωση είναι η χημική διεργασία κατά την οποία πραγματοποιείται η απομάκρυνση των ακετυλομάδων (-COCH₃) και γίνεται με την χρήση συμπυκνωμένου υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) [12,11]. Η μετατροπή της χιτίνης σε χιτοζάνη λαμβάνει χώρα όταν ο βαθμός αποακετυλίωσης (degree of Deacetylation, DD) είναι μεγαλύτερος από 50% [14] ενώ η εμπορική χιτοζάνη είναι στο εύρος 60-100%. Ο βαθμό DD χαρακτηρίζεται χαμηλός για τιμές από 55-70%, μέσος για 70-85%, υψηλός για 85-95% και πολύ μεγάλος 95-100% [15], στην περίπτωση που ο βαθμός DD είναι 100% η χιτοζάνη αποτελείται μόνο από μόρια D-γλυκοζαμίνης.



Εικόνα 2.8: Διαδικασία αποακετυλίωσης της χιτίνης σε χιτοζάνη [16].

Σε στερεή κατάσταση η χιτοζάνη είναι ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές και αδιάλυτη σε pH μεγαλύτερα από 6-6.5 [17] και στο νερό σε ουδέτερο pH [18]. Αυτό οφείλεται στην αμινο ομάδα (-NH₃), όπου σε χαμηλά pH πραγματοποιείται η πρωτονίωση της και αποκτά θετικό φορτίο μετατρέποντας το διάλυμα σε ένα κατιονικό πολυηλεκτρολύτη, ενώ αντίθετα σε pH μεγαλύτερα από 6-6.5 γίνεται αποπρωτονίωση της αμίνης με αποτέλεσμα το πολυμερές να χάνει φορτίο και να είναι αδιάλυτο [17]. Συνεπώς η διαλυτότητα της χιτοζάνης εξαρτάται από τον βαθμό DD, τον τρόπο της αποακετυλίωσης καθώς και το pH. Με βάση τα

παραπάνω η χιτοζάνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατιονικό πολυμερές με διαλυτότητα σε όξινα υδατικά διαλύματα όπου το τελικό διάλυμα είναι ένας κατιονικός πολυηλεκτρολύτης.

Η χιτοζάνη είναι το μόνο μη τοξικό, βιοδιασπώμενο και θετικά φορτισμένο (σε όξινες τιμές pH) βιοπολυμερές [16]. Η διάλυση της σε όξινα υδατικά διαλύματα επιτρέπει την διαχείριση της σε διαφορετικές μορφές είτε σαν διάλυμα ή γέλη ή φίλμ ακόμα και ίνες [14], και βρίσκει ποικίλες εφαρμογές σε τομείς όπως ο φαρμακευτικός, ο βιοϊατρικός, στη συσκευασία τροφίμων, κοσμητολογίας [12,14]. Ιδιαίτερο ρόλο στις βιοϊατρικές εφαρμογές έχει η βιοσυμβατότητα της χιτοζάνης. Μια ερευνώμενη εφαρμογή, για φίλμ χιτοζάνης είναι στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων, όπου μελετάται η δημιουργία λεπτών ενεργών φίλμ χιτοζάνης τα οποία θα έχουν δύο ρόλους, την αύξηση της ζωής του προϊόντος αλλά και τον έλεγχο ποιότητας του με βάση τις συνθήκες στις οποίες έχει βρεθεί [19]. Στον φαρμακευτικό και βιοϊατρικό τομέα η χιτοζάνη έχει ποικίλες εφαρμογές με αυξανόμενο ενδιαφέρον στη δημιουργία ιστών, επούλωση πληγών και στο drug delivery, συνήθως με την μορφή υδρογέλης (hydrogel) [20]. Δικαιολογημένα λοιπόν η έρευνα της χιτοζάνης θεωρείται έρευνα αιχμής και έχει αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον το οποίο παρατηρείται από τον αριθμό των δημοσιεύσεων και των πατεντών [21].

2.4 Υδρογέλες (hydrogels)

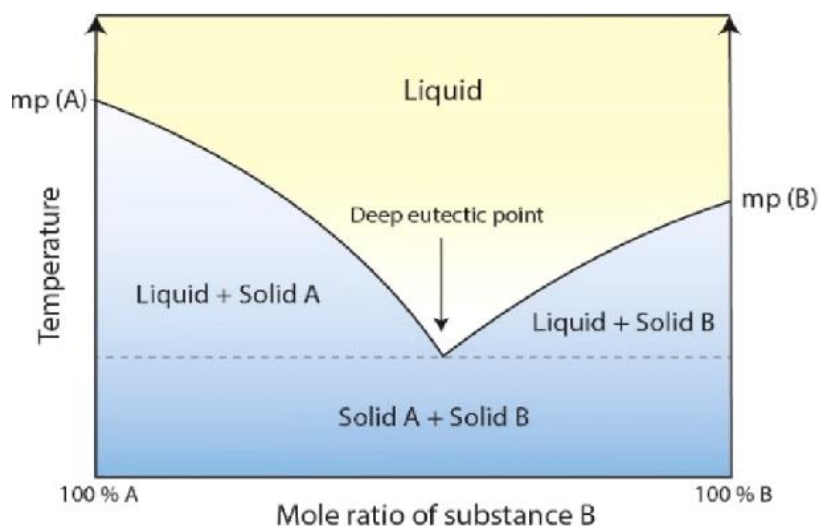
Υδρογέλες είναι συστήματα ενός ή παραπάνω πολυμερών με δομή πλέγματος και σταυροδεσμών, τα οποία έχουν υψηλή ικανότητα απορρόφησης και αποθήκευσης νερού. Η ικανότητα αυτή οφείλεται σε υδρόφιλες ομάδες στην πολυμερική δομή της, όπως είναι οι αμίνες (-NH₂), τα υδροξύλια (-OH), τα αμίδια (-CONH₂, -CONH-) και το θειικό άλας (-SO₃H) [20]. Καθώς η υδρογέλη απορροφά νερό αυξάνεται ο όγκος το βάρος της και διαστέλλεται. Λόγω της δομής του πλέγματος με τους σταυροδεσμούς, η υδρογέλη έχει την ικανότητα να διαστέλλεται χωρίς να καταστρέφεται ή να γίνεται διάλυση αυτής (swelling). Συνεπώς οι υδρόφιλες ομάδες είναι υπεύθυνες για την υψηλή απορροφητική ικανότητα της υδρογέλης και η δομή της για την συγκράτηση του νερού χωρίς την καταστροφή του υλικού. Μέσα στη υδρογέλη τα μόρια του νερού που απορροφούνται μπορούν να υπάρξουν σε τρεις καταστάσεις, ελεύθερη, ενδιάμεση και δεσμευμένη. Τα ελεύθερα μόρια είναι αυτά που δέν έχουν δημιουργήσει δεσμό με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς και τα οποία θα κρυσταλλωθούν στο σημείο τήξης τους κατά την ψύξη ενώ τα μόρια σε ενδιάμεση κατάσταση είναι αυτά τα οποία σχηματίζουν ασθενείς αλληλεπιδράσεις με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς και τα δεσμευμένα μόρια νερού τα οποία είναι αυτά που δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με τις λειτουργικές ομάδες του πολυμερούς. Τα μόρια νερού σε ελεύθερη κατάσταση υφίστανται κρυστάλλωση (free ή freezing water) στα σημεία τήξης τους κατά την ψύξη ενώ τα μόρια νερού σε ενδιάμεση (intermediate) και δεσμευμένη (bound) κατάσταση δεν υφίστανται κρυστάλλωση (non-freezing water) [22]. Οι πιο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απορρόφηση νερού στις υδρογέλες είναι η πυκνότητα των σταυροδεσμών, οι συνθήκες του περιβάλλοντος και η χημική δομή του πολυμερούς, όπως το πόσες υδρόφιλες ομάδες υπάρχουν στο πολυμερές [16]. Τέλος η ταξινόμηση των υδρογελών μπορεί να γίνει με βάση διάφορα κριτήρια, όπως εάν είναι φυσικές ή συνθετικές [23], εάν είναι ουδέτερες ή ιονικές λόγω των πλευρικών ομάδων, εάν το πλέγμα τους συντίθεται από ομοπολυμερικές

αλυσίδες ή συμπολυμερικές αλυσίδες και εάν το πλέγμα τους είναι άμορφο ή ημικρυσταλλικό [24].

Για να δημιουργηθεί το πλέγμα μίας υδρογέλης χρειάζεται να λάβει χώρα η διαδικασία δημιουργίας σταυροσυνδέσεων είτε φυσικό τρόπο είτε χημικό (μόνιμοι δεσμού). Οι φυσικές σταυροσυνδέσεις οφείλονται σε ηλεκτροστατικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου, δημιουργία κρυστάλλων ή φυσικό μπλέξιμο των πολυμερικών αλυσίδων. Οι χημικές σταυροσυνδέσεις επιτυγχάνονται συνήθως κατά τον πολυμερισμό είτε με φωτοπολυμερισμό, είτε με πολυμερισμό ελεύθερων ριζών, είτε με πολυμερισμό με την βοήθεια χημικών ουσιών που ονομάζονται ενεργοποιητές σταυροσυνδέσεων (cross-linkers ή cross-linking agents), αλλιώς με αντιδράσεις με την χρήση ενζύμων και με την δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών.

2.5 Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (DES)

Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (deep eutectic solvents, DES) μαζί με τους φυσικούς βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες ανήκουν στην κατηγορία των πράσινων διαλυτών και μπορούν να θεωρηθούν εναλλακτική των ιοντικών υγρών (Ionic Liquids, IL). Η παραγωγή των DESs γίνεται συνήθως με την ανάμειξη δύο υλικών με μέτρια θέρμανση, καθιστώντας τους χαμηλού κόστους διαλύτες, και το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι το κατά πολύ χαμηλότερο σημείο τήξης σε σχέση με των επιμέρους συστατικών τους (εικόνα 2.9), για αυτό και γίνεται η χρήση του όρου “βαθέως ευτηκτικού”. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στην μοριακή διάταξη των DESs, καθώς υπάρχει αυξημένος χώρος ανάμεσα στα ιόντα, και συνεπώς χαμηλή ενέργεια πλέγματος [25]. Ακόμα τα DESs έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με τα ILs, όπως χαμηλή τάση ατμών, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή διαλυτική ικανότητα και δεν είναι εύφλεκτα, με επιπλέον πλεονεκτήματα την χαμηλή τοξικότητα, χαμηλό κόστος και εύκολη παραγωγή [25]. Τα συστατικά που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τέτοιων διαλυτών είναι δέκτες δεσμού υδρογόνου (HBA, hydrogen bond acceptor) και δότες δεσμού υδρογόνου (HBD, hydrogen bond donor). Τα HBAs είναι συνήθως άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου, όπως η γλωριούχος χολίνη (choline chloride) που είναι από τους κυριάρχους υποψήφιους για την παρασκευή ενός DES [26] και τα HBDs μπορεί να είναι οργανικά οξέα, όπως το γαλακτικό οξύ ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$). Αξίζει να σημειωθεί ότι αντί για κάποιο HBD μπορεί να αναμειχθεί κάποιο άλας μετάλλου. Ακόμα είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα περισσότερα DESs είναι υγροσκοπικά (hygroscopic) [27], έχουν την ικανότητα δηλαδή να απορροφούν και να συγκρατούν μόρια νερού από την ατμόσφαιρα. Συνεπώς τα DESs είναι σημαντικοί υποψήφιοι για την δημιουργία υδρογελών, καθώς όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως υδρογέλη πρέπει να έχει υψηλή απορροφητικότητα και συγκράτηση υγρών.



Εικόνα 2.9: Ένα διάγραμμα φάσεων δύο συστατικών ενός βαθύς ευτηκτικού διαλύτη [28]

2.5.1 Φυσικοί Βαθέως Ευτηκτικοί Διαλύτες (NaDES)

Οι φυσικοί βαθύς ευτηκτικοί διαλύτες (Natural Deep Eutectic Solvents, NaDES) είναι υποκατηγορία των DESs, όπου τα συστατικά που αναμειγνύονται για την σύνθεση του διαλύτη είναι φυσικής προέλευσης συστατικά όπως τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα, οι αλκοόλες, τα αμινοξέα, η ουρία, η χλωριούχος χολίνη και το νερό [29]. Τα NaDESs είναι περισσότερο οικολογικά και οικονομικά, καθώς δεν γίνεται χρήση ακριβών συνθετικών συστατικών αλλά συστατικών που έχουν φυσική προέλευση. Τα πιο διαδεδομένα NaDESs είναι της χλωριούχου χολίνης (ChCl) σε συνδυασμό με κάποιο από τα προαναφερθέντα συστατικά και στην παρούσα διπλωματική το υλικό προς μελέτη περιείχε NaDES με χλωριούχο χολίνη και γαλακτικό οξύ (ChCl:LA). Η ανάγκη για την μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος σε όλους τους τομείς των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων, έχει αυξήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον για ανάπτυξη της πράσινης χημείας και των πράσινων διαλυτών. Για τον λόγο αυτό τα NaDESs και τα DESs έχουν αυξημένο ενδιαφέρον σε σχέση με τα ILs, καθώς τα ILs είναι περισσότερο τοξικά και μη βιοδιασπώμενα.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΚΑΙ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει ανάλυση των δύο πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις της εργασίας καθώς και οι διατάξεις στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις αυτές. Οι δύο πειραματικές μέθοδοι που θα αναλυθούν είναι, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.

3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η θερμική ανάλυση έχει ως σκοπό την μέτρηση της απόκρισης ενός υλικού όταν αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται, μέσω της οποίας γίνεται η μελέτη της συμπεριφοράς των ιδιοτήτων του υλικού με την μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς και η παρατήρηση της αλλαγής φάσης του υλικού αλλά και άλλων θερμικών ιδιοτήτων. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των πολυμερών η θερμική ανάλυση χρησιμοποιείται για την διευκρίνιση της θερμικής και μηχανικής ιστορίας ενός πολυμερούς, για τον χαρακτηρισμό και σχεδιασμό βιομηχανικής παραγωγής και για την εκτίμηση του χρόνου ζωής τους σε διάφορα περιβάλλοντα. Οι πειραματικές τεχνικές θερμικής ανάλυσης ποικίλουν και έχουν εφαρμογές τόσο στην έρευνα (χαρακτηρισμός υλικών) όσο και στην βιομηχανία (ποιοτικός έλεγχος). Αναφορικά μερικές από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι [30]:

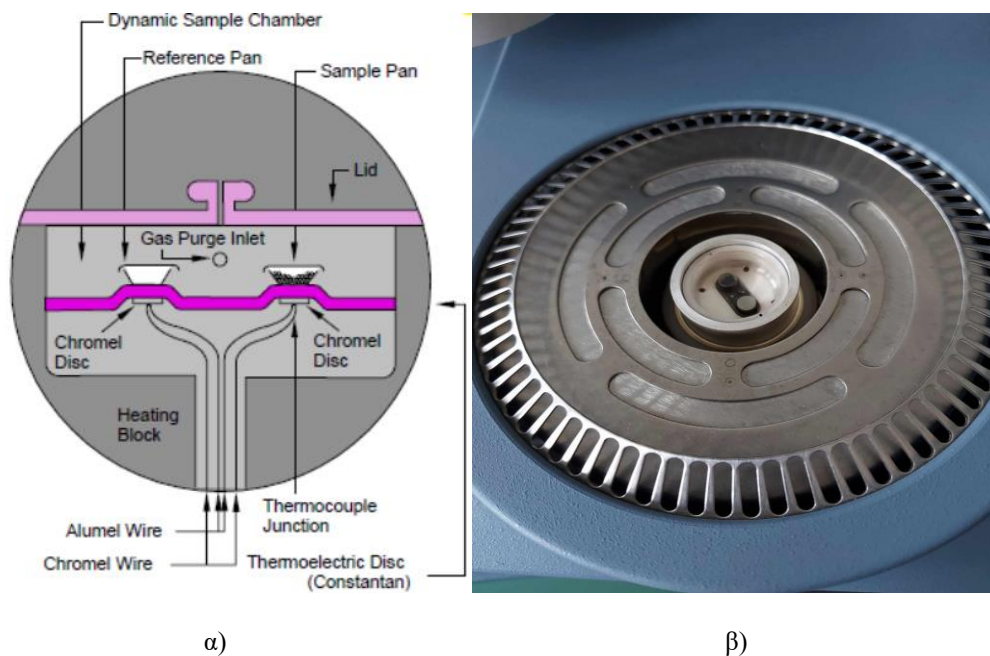
- Διηλεκτρική Θερμική Ανάλυση
- Διαφορική Θερμική Ανάλυση
- Θερμοβαρυντική Ανάλυση
- Θερμομηχανική Ανάλυση
- Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης
- Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση
- Laser Flash Analysis

3.1.1 Μέθοδος

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) μετράει την ροή θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται από το μελετώμενο δείγμα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (θέρμανσης και ψύξης) αλλά και του χρόνου. Το εύρος των θερμοκρασιών που θα μελετηθεί εξαρτάται από το υλικό προς μελέτη αλλά και από τις δυνατότητες της συσκευής DSC. Στις DSC μετρήσεις εκτός από το εύρος των θερμοκρασιών ελεγχόμενος είναι και ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας, ο οποίος έχει καίρια σημασία στην εύρεση θερμικών ιδιοτήτων (υαλώδης μετάβαση). Οι μετρήσεις της τεχνικής DSC βασίζονται στο διαφορικό θερμιδόμετρο, το οποίο έχει την ικανότητα να μετράει την θερμότητα ενός δοκιμίου (στόχος ή υπό μελέτη δοκίμιο) σε σχέση με το δείγμα αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα η συσκευή διατηρεί σταθερό ρυθμό θέρμανσης και ψύξης στο δοκίμιο και στο δείγμα αναφοράς, έτσι όταν στο υπό μελέτη δοκίμιο λαμβάνει χώρα μια αλλαγή φάσης ή κάποια διεργασία η απαιτούμενη διαφορά στην ροή θερμότητας καταγράφεται [31]. Από τα πειράματα DSC μπορούν να αντληθούν οι θερμοκρασίες Τήξης, κρυστάλλωσης, ψυχρής

κρυστάλλωσης και υαλώδους μετάβασης μαζί με τις ενθαλπίες και την ειδική θερμοχωρητικότητα, ακόμα ο χρόνος κρυστάλλωσης και το ποσοστό κρυσταλλικότητας [31].

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων με την τεχνική αυτή χρειάζεται μια συσκευή η οποία να παρέχει σταθερό ρυθμό θέρμανσης και ψύξης στο δείγμα αναφοράς και στο υπό μελέτη δοκίμιο, αδρανή ατμόσφαιρα εντός του χώρου θέρμανσης και έναν υπολογιστή να καταγράφει τις μετρήσεις. Για να έχουμε μια πιο καλή εικόνα της τεχνικής, το δείγμα αναφοράς και το υπό μελέτη υλικό τοποθετούνται ξεχωριστά σε δύο αλουμινένια ερμητικά κλειστά καψίδια που τοποθετούνται πάνω σε δύο μικρές βάσεις, οι οποίες παρέχουν ομοιόμορφη θέρμανση και ψύξη, που βρίσκονται εντός του 'χώρου θέρμανσης. Όπως προαναφέρθηκε εντός αυτού του χώρου η ατμόσφαιρα πρέπει να είναι αδρανής κάτι που επιτυγχάνεται με ροή ενός αδρανούς αερίου (He ή N₂) η επιλογή του οποίου γίνεται με βάση το εύρος της θερμοκρασίας που θέλουμε να μελετήσουμε. Για την μέτρηση των θερμοκρασιών των δύο καψιδίων υπάρχουν δύο θερμοστοιχεία στις βάσεις που τοποθετούνται τα καψίδια. Όλα τα στοιχεία που αναφέρθηκαν υπάρχουν μέσα στον φούρνο της συσκευής, ο οποίος έχει δύο καπάκια για την απομόνωση του συστήματος καθώς και έναν μηχανισμό εξαέρωσης.



Εικόνα 3.1: Ο θάλαμος που τοποθετούνταν τα δοκίμια α) Ονοματολογία κάθε μέρους του θαλάμου [31], β) ο θάλαμος στην συσκευή του εργαστηρίου.

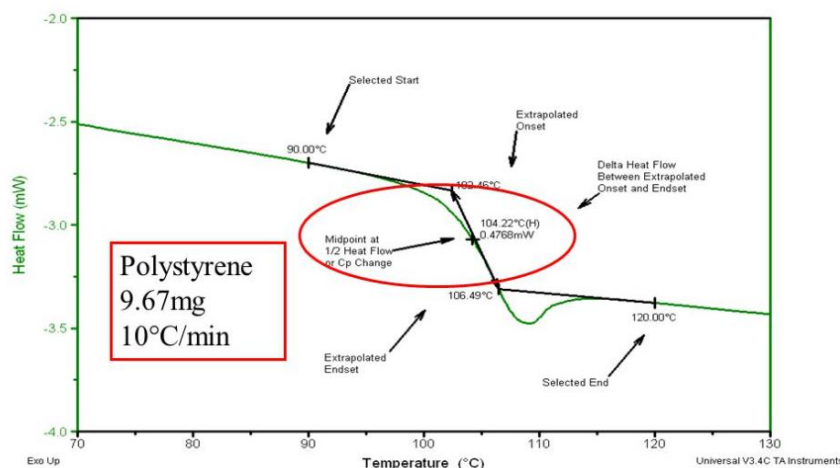
Επίσης θα πρέπει να αναφερθούν οι βασικές πηγές σφαλμάτων κατά την διαδικασία του πειράματος. Αυτές είναι η μόλυνση του δείγματος από εξωγενή παράγοντα, η μη βαθμονόμηση της διάταξης πριν από την διεξαγωγή του πειράματος (ιδιαίτερα εάν πριν στην ίδια συσκευή έχει διεξαχθεί πείραμα από άλλον ερευνητή), η ανεπαρκής ή υπερβολική ποσότητα δείγματος του υλικού στο καψίδιο, η λάθος τοποθέτηση των καψιδίων στις επιφάνειες μέτρησης της συσκευής και τέλος λάθος ρυθμός μεταβολής θερμοκρασίας [31].

Υπολογισμός θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης

Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης πραγματοποιείται από το θερμόγραμμα της μέτρησης DSC στο θερμοκρασιακό εύρος που εμφανίζεται ένα “σκαλοπάτι” στην ροή θερμότητας, γιατί η ασυνέχεια της ειδικής θερμότητας C_p , λόγω της υαλώδους μετάβασης, δεν υφίσταται πειραματικά σε μία θερμοκρασία αλλά σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Έτσι η απότομη αλλαγή στην κλίση της ροής θερμότητας μεταφράζεται στην θεωρητική ασυνέχεια της C_p , αφού ο τύπος της C_p σε συνάρτηση με την ροή θερμότητας σε ένα πείραμα DSC είναι η **εξίσωση 3.1** [31],

$$C_p = \frac{E \times H \times 60}{H_r \times m} \quad (3.1)$$

όπου H η ροή θερμότητας, H_r ο ρυθμός θέρμανσης, m η μάζα του δείγματος, E η σταθερά βαθμονόμησης και το 60 για την μετατροπή των λεπτών του ρυθμού θέρμανσης σε δευτερόλεπτα ούτως ώστε η C_p να έχει τις σωστές μονάδες μέτρησης. Ο υπολογισμός τελικώς πραγματοποιείται από το θερμόγραμμα με την κατασκευή των επεκτάσεων των εφαπτομένων της καμπύλης πριν και μετά την μετάβαση και της εφαπτομένης της καμπύλης στην υαλώδη μετάβαση. Οι τομές των επεκτάσεων με την εφαπτομένη δίνουν δύο τιμές ροής θερμότητας και η T_g ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται το μισό της διαφοράς της ροής θερμότητας στην καμπύλη (**εικόνα 3.2**).



Εικόνα 3.2: Θερμόγραμμα εστιασμένο στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης, για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας T_g (Training Seminars DSC TA Instruments 2004).

3.1.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της παρούσας εργασίας ως προς το κομμάτι των θερμικών ιδιοτήτων είναι η εξής:

- Η συσκευή DSC Q200 (μοντέλο) της TA Instruments (εταιρεία παραγωγής) η οποία είναι συσκευή ροής θερμότητας DSC **εικόνα 3.3**.
- Το σύστημα ψύξης LNCS (Liquid Nitrogen Cooling System) της TA Instruments, το οποίο παρέχει σταθερό έλεγχο της θερμοκρασίας σε εύρος από -180°C μέχρι 550°C .

- Μια δεξαμενή υγρού αζώτου για την παροχή προς το σύστημα ψύξης.
- Μια παροχή ροής αζώτου, για την αδρανοποίηση του χώρου θέρμανσης όπου βρίσκονται τα καψίδια. Η παροχή αυτή ήταν 25 ml/min.
- Έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό της εταιρείας TA, για την ρύθμιση των συνθηκών και την εφαρμογή του πρωτοκόλλου μέτρησης καθώς και την λήψη των δεδομένων.



Εικόνα 3.3: Συσκευή DSC Q200 του εργαστηρίου Δηλεκτρικών ΕΜΠ της ομάδας Επιστήμη των υλικών.

3.1.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DSC

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν για μέτρηση δεν ήταν σταθερής μάζας, αλλά είχαν εύρος από ~6mg έως ~18mg και κλείστηκαν σε καψίδια αλουμινίου με καπάκι που κλείνει ερμητικά. Τα δοκίμια δεν είχαν σταθερή μάζα καθώς κάθε δοκίμιο απο κάθε υλικό όπως θα αναφερθεί και παρακάτω στο κεφάλαιο 4 τοποθετούνταν σε μία σχετική υγρασία με σκοπό την μελέτη της απορρόφησης νερού από το υλικό, και η αποκοπή ενός μέρους απο το συνολικό υλικό ήταν δύσκολη.

Πριν από κάθε μέτρηση, πραγματοποιούνταν μια βαθμονόμηση με την χρήση ενός δοκιμίου από ίνδιο. Το εύρος θερμοκρασίας των μετρήσεων ήταν από -150 °C έως 120 °C (στις πρώτες μετρήσεις των δύο πρώτων υλικών το άνω όριο της θερμοκρασίας ήταν 150 °C και άλλαξε σε 120 °C διότι παρατηρήθηκε ότι το υλικό διογκωνόταν τόσο ώστε να ανοίγει το καψίδιο). Παρακάτω ακολουθεί το πρωτόκολλο θερμοκρασιών του κύκλου ψύξης και θέρμανσης, ο οποίος πραγματοποιείται δύο φορές:

Κύκλος ψύξης και θέρμανσης

- Από θερμοκρασία δωματίου (20 °C με 25 °C) ξεκινάει η καταγραφή των τιμών.
- Ψύξη με ρυθμό 10 °C/min έως τους -150 °C
- Ισόθερμη παύση για ένα λεπτό.
- Θέρμανση με ρυθμό 10 °C/min έως τους 120 °C
- Ισόθερμη παύση για ένα λεπτό.
- Ψύξη με ρυθμό 10 °C/min έως τους 25 °C.

3.2 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS)

Η αλληλεπίδραση ύλης και ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας περιγράφεται από ποικίλες τεχνικές. Οι τεχνικές αυτές περιγράφουν τον τρόπο που δονήσεις, περιστροφές και ηλεκτρονικές μεταβάσεις ατόμων, μορίων ή και ολόκληρων υλικών σχετίζονται με το υπέρυθρο, το υπεριώδες και το ορατό φάσμα εκπομπής και απορρόφησης [32]. Αυτή η διεργασία αναφέρεται ως “φασματοσκοπία” και αναφέρεται σε συχνότητες μεγαλύτερες από 10^{11} Hz. Οι τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι οι τεχνικές που αναφέρονται στο υπόλοιπο φάσμα συχνοτήτων, από 10^{-6} έως 10^{11} Hz. Αυτές οι τεχνικές παρέχουν την δυνατότητα της μελέτης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και της μοριακής κινητικότητας των υλικών. Αναφορικά μερικές τεχνικές είναι οι εξής:

- Διηλεκτρική Φασματοσκοπία.
- Φασματοσκοπία εμπέδησης.
- Διηλεκτρική Φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου.

Εφαρμογές των τεχνικών της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι η μελέτη μοριακής δυναμικής υγρών, υγρών κρυστάλλων και πολυμερών, μελέτη δομικών μεταβολών όπως οι μεταβάσεις φάσεων και η κρυστάλλωση, μελέτη μη-γραμμικών ηλεκτρικών και οπτικών φαινομένων και μελέτη των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε ημιαγωγούς, οργανικούς κρυστάλλους, κεραμικά, σύνθετα υλικά και πολλά ακόμα. Επίσης οι τεχνικές αυτές έχουν και εφαρμογές και σε βιομηχανικό επίπεδο όπως καταγραφή και παρακολούθηση χημικών αντιδράσεων και διεργασιών πολυμερισμού σε συνθήκες πραγματικού χρόνου αλλά και χαρακτηρισμό ημιαγωγών και μονωτών [32].

3.2.1 Μέθοδος

Η βάση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου είναι ο προσανατολισμός των δίπολων ενός υλικού μέσα σε ένα εναλλασσόμενο πεδίο, δηλαδή πόσα δίπολα μπορούν και προσανατολίζονται με το πεδίο σε συνάρτηση με την κυκλική συχνότητα εναλλαγής του πεδίου. Από αυτόν τον προσανατολισμό εξαρτώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού και εκφράζονται από την **εξίσωση 3.1** [32,33].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.1)$$

Όπου το ω είναι η κυκλική συχνότητα εναλλαγής του πεδίου, $\varepsilon'(\omega)$ το μέγεθος που σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό ενώ το $\varepsilon''(\omega)$ το μέγεθος που σχετίζεται με την απώλεια ενέργειας. Τα μεγέθη αυτά υπολογίζονται με διάφορες μετρήσεις άλλων φυσικών μεγεθών του πυκνωτή στον οποίο τοποθετούνται τα υλικά σε συνάρτηση του εναλλασσόμενου πεδίου που εφαρμόζεται **εξίσωση 3.2** με την μορφή εναλλασσόμενης τάσης $V^*(\omega, t)$.

$$E(\omega, t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (3.2)$$

Αυτά τα μεγέθη είναι η εμπέδηση **εξίσωση 3.3** , το φορτίο στους οπλισμούς του πυκνωτή **εξίσωση 3.4**, την χωρητικότητα του πυκνωτή **εξίσωση 3.5** και η ένταση του ρεύματος του κυκλώματος **εξίσωση 3.6** [32,33].

$$Z^*(\omega) = \frac{V^*(\omega,t)}{I^*(\omega)} \quad (3.3)$$

$$Q^*(\omega, t) = C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (3.4)$$

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

$$I^*(\omega, t) = \frac{dQ^*(\omega,t)}{dt} = i\omega C^*(\omega) V^*(\omega, t) \quad (3.6)$$

Η **εξίσωση 3.5**, λόγω ότι η διαπερατότητα είναι μιγαδικός αριθμός (**εξίσωση 3.1**), γίνεται ως εξής και ονομάζεται σύνθετη χωρητικότητα **εξίσωση 3.7**

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) C_0$$

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (3.7)$$

Όπου οι όροι $C'(\omega)$ και $C''(\omega)$ εμπεριέχουν τον όρο $C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}$. Συνεπώς με την μέτρηση και της σύνθετης χωρητικότητας μπορεί να γίνει ο προσδιορισμός των $\varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon''(\omega)$. Ενώ μέσω του ε'' υπολογίζεται ένα ακόμα σημαντικό μέγεθος η αγωγιμότητα AC από την **εξίσωση 3.8**, όπου ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού [32,33].

$$\sigma_{AC} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad (3.8)$$

Το ενδιαφέρον κρύβεται και στην εξάρτηση από την θερμοκρασία του υλικού καθώς όπως είναι λογικό για χαμηλές θερμοκρασίες τα δίπολα του υλικού δυσκολεύονται περισσότερο να ακολουθήσουν την εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου, λόγω των υψηλών χρόνων χαλάρωσης, και μπορεί να γίνει παρατήρηση των μοριακών μηχανισμών κινητικότητας. Έτσι στις μετρήσεις DRS μπορεί να εισαχθεί η παράμετρος της θερμοκρασίας και να λαμβάνουμε μετρήσεις σε συνάρτηση με την συχνότητα αλλά και την θερμοκρασία.

3.2.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα της παρούσας εργασίας ως προς το κομμάτι των διηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι η εξής:

- Μια δεξαμενή υγρού αζώτου, για την παροχή ατμών υγρού αζώτου στην συσκευή μετρήσεων.
- Η συσκευή Broadband Dielectric Spectrometry της Novocontrol, η κύρια συσκευή που παρέχει την απόκριση συχνότητας και την ρύθμιση της θερμοκρασίας **εικόνα 3.4**.
- Η κυψελίδα στην οποία εισάγεται το υλικό για την εφαρμογή του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου **εικόνα 3.4**.
- Έναν υπολογιστή για την χρήση του λογισμικού WinDETA, μέσω του οποίου δίνονται οι προδιαγραφές της μέτρησης και εξάγονται οι μετρήσεις.



Εικόνα 3.4: Στην αριστερή εικόνα φαίνεται η πειραματική διάταξη DRS (ο H/Y, η συσκευή BDS και η δεξαμενή υγρού αζώτου), στην δεξιά εικόνα η κυψελίδα της συσκευής που εισάγεται το υλικό.

3.2.3 Πρωτόκολλο μετρήσεων DRS

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε ηλεκτρόδια διαμέτρου 8mm και 10mm, το πάχος δοκιμίου μαζί με τα ηλεκτρόδια ήταν ~1.5 - 2.0mm. Αρχικά γινόταν προσεκτικός καθαρισμός των ηλεκτροδίων και μέτρηση της μάζας, του πάχους και της διαμέτρου τους. Έπειτα γίνεται η τοποθέτηση του υλικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και η τοποθέτηση των ηλεκτροδίων με το υλικό στους οπλισμούς της κυψελίδας. Στη συνέχεια ορίζουμε τις προδιαγραφές της μέτρησης μέσω του προγράμματος WinDETA, όπου για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

1) Ισόχρονες μετρήσεις

- Προσδιορισμός των μεταβλητών του πάχους και της διαμέτρου του δοκιμίου μαζί με τα ηλεκτρόδια στην κυψελίδα.
- Ψύξη έως τους -150°C με βήμα $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Συνεχείς μετρήσεις τεσσάρων συχνοτήτων ($10^6, 10^5, 10^4$ και 10^3 Hz).

2) Ισόθερμες μετρήσεις (Tscan)

- Προσδιορισμός των μεταβλητών του πάχους και της διαμέτρου του δοκιμίου μαζί με τα ηλεκτρόδια στην κυψελίδα.
- Σάρωση συχνοτήτων από 10^{-1} Hz μέχρι 10^6 Hz (10 σημεία συχνότητας ανα δύναμη του 10 με την χρήση του παράγοντα 1.258925).
- Για θερμοκρασίες από -150°C μέχρι 20°C (θέρμανση) με βήμα 10°C .

4 ΥΛΙΚΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ

Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει ανάλυση της παρασκευής των υλικών, ως προς τα συστατικά μείγματος αλλά και την τεχνική ξήρανσης. Επίσης θα αναλυθεί η προεργασία για την παρασκευή δοκιμίων και για τις δύο πειραματικές τεχνικές που αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 3.

4.1 Παρασκευή Υλικών

4.1.1 Χαρακτηριστικά υλικών

Τα υλικά τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν από την ομάδα Πράσινης Χημείας των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Πρόκειται για δύο διαφορετικά μείγματα υδρογελών με κύριο συστατικό την χιτοζάνη (Cs) με την παρουσία ενός φυσικού βαθιά ευτηκτικού διαλύτη (NaDES), το οποίο αποτελείται από χλωριούχο χολίνη και γαλακτικό οξύ (ChCl:LA), και μια μικρή ποσότητα μιας επιφανειοδραστικής ουσίας/γαλακτωματοποιητή (tween 80). Η διαφορά τους ενός μείγματος από το άλλο είναι η παρουσία εκχυλίσματος από φύλλο ελιάς (OI) μαζί με το NaDES. Τα δύο μείγματα υποβλήθηκαν σε διαφορετικούς τρόπους ξήρανσης, την λυοφιλοποίηση και την ξήρανση σε φούρνο, παράγοντας έτσι τέσσερα διαφορετικά υλικά (πίνακας 4.1). Οι διαφορετικοί μέθοδοι ξήρανσης μορφοποίησαν δύο διαφορετικά υλικά μεταξύ τους ως προς την όψη. Η ξήρανση με την χρήση φούρνου δημιούργησε ένα λεπτό πορτοκαλί φιλμ, το οποίο ήταν πολύ σταθερό και δύσκολα αποκοβόταν μέρος από το υλικό. Σε αντίθεση η ξήρανση με την χρήση της τεχνικής της λυοφιλοποίησης δημιούργησε ένα πιο παχύ υλικό χρώματος γκρι που είχε την όψη σπόγγου.

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά των μειγμάτων των Υλικών.

Κωδικός Δοκιμίου	Συστατικά Μείγματος	Μέθοδος Ξήρανσης
Cs-ChCl:LA (Oven)	Χιτοζάνη 10% w/v / NaDES 7% w/v / tween80 0.55% w/v	Φούρνος
Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization)	Χιτοζάνη 10% w/v / NaDES-εκχύλισμα ελιάς 7% w/v / tween80 0.55% w/v	Λυοφιλοποίηση
Cs-ChCl:LA (Lyophilization)	Χιτοζάνη 10% w/v / NaDES 7% w/v / tween80 0.55% w/v	Λυοφιλοποίηση
Cs-ChCl:LA-OI (Oven)	Χιτοζάνη 10% w/v / NaDES-εκχύλισμα ελιάς 7% w/v / tween80 0.55% w/v	Φούρνος

4.1.2 Παρασκευή μειγμάτων υλικών

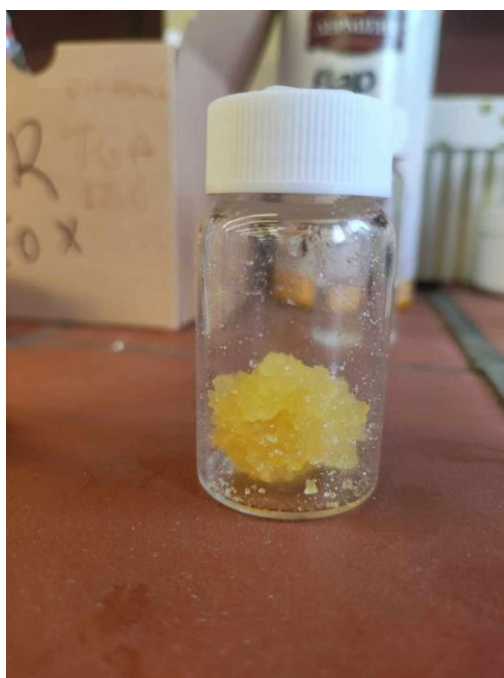
Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.1.1 τα συστατικά του μείγματος είναι η χιτοζάνη, το NaDES, το εκχύλισμα από φύλλα ελιάς και το tween80 με τις αναλογίες που φαίνονται στον πίνακα 4.1. Σημαντικό είναι λοιπόν να αναλύσουμε την διαδικασία παραγωγής αυτών των δύο μειγμάτων και έπειτα στα επόμενα δύο κεφάλαια τους τρόπους ξήρανσης.

1) Πρώτο μείγμα

Για το πρώτο μείγμα (χωρίς το απόσταγμα από φύλλα ελιάς) τα συστατικά με τις ακριβείς ποσότητες είναι τα εξής:

- 10 ml H₂O (απιονισμένο)
- 0.7g NaDES (ChCl:LA)
- 0.055g tween80
- 0.3g Χιτοζάνη (Cs)

Η διαδικασία ξεκινάει με την παρασκευή του NaDES, το οποίο αποτελείται από Choline Chloride (Χλωριούχος Χολίνη) και Lactic Acid (Γαλακτικό Οξύ) με νερό σε αναλογία 1:2.5. Η ανάμειξη των συστατικών γίνεται με σφαιρική ανάδευση στους 60 °C για μία με τρεις ώρες. Έπειτα γίνεται η μέτρηση όλων των συστατικών όπως αναφέρθηκαν και ακολουθεί η εξής διαδικασία. Πρώτα αναμειγνύεται το tween80 με το NaDES, στη συνέχεια προστίθεται το H₂O και προκύπτει ένα μείγμα. Στη συνέχεια παίρνουμε 3 ml από τό διάλυμα και με αργό ρυθμό προσθέτουμε την χιτοζάνη αναμειγνύοντας. Όταν προστεθεί όλη η ποσότητα της χιτοζάνης και έχει γίνει η ανάμειξη της, η υδρογέλη της χιτοζάνης είναι έτοιμη (εικόνα 4.1).



Εικόνα 4.1 Υδρογέλη χιτοζάνης Cs-ChCl:LA πριν τη διαδικασία ξήρανσης.

2) Δεύτερο μείγμα

Για το δεύτερο μείγμα (με το εκχύλισμα από φύλλα ελιάς) τα συστατικά με τις ακριβείς τους ποσότητες είναι τα εξής:

- 10 ml H₂O (απιονισμένο)
- 0.7g NaDES (ChCl:LA) + εκχύλισμα φύλλων ελιάς (OI)
- 0.055g tween80
- 0.3g Χιτοζάνη (Cs)

Η διαδικασία όπως και στο προηγούμενο μείγμα αρχίζει με την κατασκευή του NaDES, με ακριβώς τις ίδιες αναλογίες. Στη συνέχεια πρέπει να κατασκευαστεί το μείγμα του NaDES με το εκχύλισμα με αναλογία 30:1 (NaDES:φύλλα ελιάς). Τα φύλλα πρέπει να είναι θρυμματισμένα για να τοποθετηθούν στο διάλειμμα του NaDES και με την χρήση υπερήχων για 15 λεπτά γίνεται ή διάλυση τους μέσα στο μείγμα. Το μείγμα αυτό φιλτράρεται με την βοήθεια ενός φίλτρου και τό μείγμα NaDES-εκχύλισμα φύλλων ελιάς είναι έτοιμο. Έπειτα ζυγίζουμε 0.7g του μείγματος και τα τοποθετούμε σε έναν ογκομετρικό σωλήνα μαζί με το tween80 και το νερό. Αναμειγνύουμε και παίρνουμε 3ml απο το διάλυμα σε νέο δοχείο και προσθέτουμε αργά και αναμειγνύοντας τη χιτοζάνη. Μόλις έχει προστεθεί όλη η ποσότητα της χιτοζάνης και έχει γίνει η ανάμειξη, η υδρογέλη χιτοζάνης είναι έτοιμη (εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2 Υδρογέλη χιτοζάνης Cs-ChCl:LA-OI πριν την διαδικασία ξήρανης.

4.1.3 Τεχνική ξήρανσης στο φούρνο

Η ξήρανση σε φούρνο είναι απλή διαδικασία κατά την οποία το υλικό τοποθετείται σε ένα φούρνο ξήρανσης σε χαμηλή θερμοκρασία για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση των δικό μας υλικών τοποθετήθηκαν στον φούρνο στους 50-60 °C για μία έως δύο ημέρες. Σκοπός είναι να αποβάλλει το υλικό όσο περισσότερο νερό γίνεται. Μέσω του θερμού αέρα γίνεται μείωση της σχετικής υγρασίας, αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού, η οποία αυξάνει τον ρυθμό με τον οποίο διαχέεται το νερό από το εσωτερικό του υλικού προς το εξωτερικό, και έτσι έχουμε αύξηση της ισχύος ξήρανσης.

Με αυτή την τεχνική διαμορφώθηκαν τα δύο από τα τέσσερα δοκίμια (ένα από κάθε μείγμα) με κωδική ονομασία Cs-ChCl:LA (Oven) και Cs-ChCl:LA-OI (Oven) όπως φαίνονται στον **πίνακα 4.1**. Η ξήρανση μέσω θερμού αέρα επηρέασε την μορφή της υδρογέλης και την μορφοποίησε σε ένα λεπτό φιλμ (**εικόνα 4.3**) χρώματος πορτοκαλί, το οποίο ήταν πολύ σταθερό ως προς την δομή και παράμεινε σταθερό και σε όλες τις σχετικές υγρασίες που τοποθετήθηκε (**κεφάλαιο 4.2**).



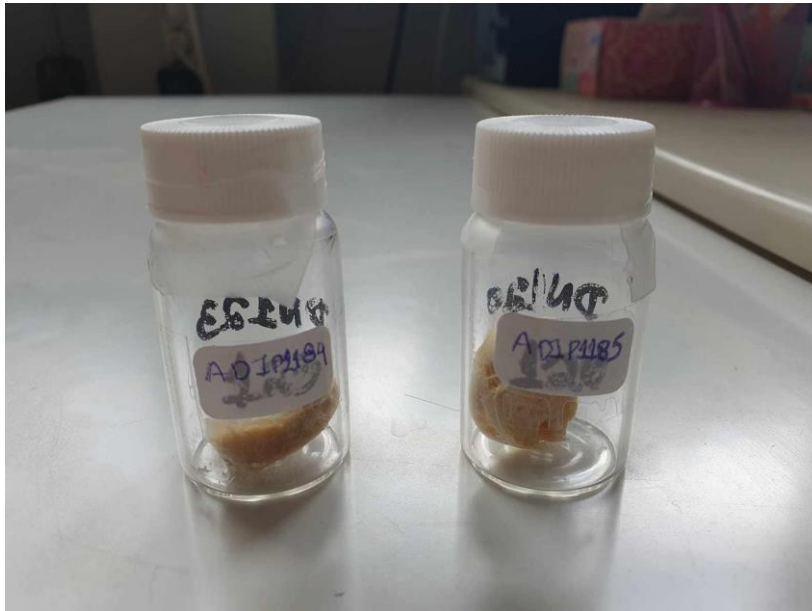
Εικόνα 4.3: Τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA (Oven) και Ch-ChCl:LA-OI (Oven) που υποβλήθηκαν σε ξήρανση με την τεχνική θερμού αέρα (φούρνου).

4.1.4 Τεχνική ξήρανσης λυοφιλοποίηση

Η λυοφιλοποίηση ή αλλιώς κρυοξηρανση είναι η διαδικασία κατά την οποία το υλικό πρώτα ψύχεται και η ξήρανση προκύπτει από την εξάχνωση των μορίων του πάγου που έχουν δημιουργηθεί. Η τεχνική αυτή αποτελείται από τρία στάδια, την ψύξη, την κύρια ξήρανση μέσω εξάχνωσης και την δευτερεύουσα ξήρανση μέσω διάχυσης του νερού [34]. Το πρώτο στάδιο είναι το στάδιο της ψύξης, με σκοπό την μετατροπή των μορίων του νερού σε πάγο. Το δεύτερο στάδιο της τεχνικής ονομάζεται κύριο στάδιο ξήρανσης το οποίο είναι και το πιο χρονοβόρο. Σε αυτό το στάδιο η πίεση στο θάλαμο, όπου βρίσκεται το υλικό, μειώνεται κάτω από το όριο ισορροπίας ατμού - πάγου και μερική αύξηση της θερμοκρασίας του θαλάμου, με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξάχνωση του πάγου σε ατμό και συνεπώς η απομάκρυνση του από το υλικό. Το τρίτο και τελευταίο στάδιο είναι το δεύτερο στάδιο ξήρανσης, στο

οποίο γίνεται αύξηση της θερμοκρασίας, όπου όποια ποσότητα νερού δεν πάγωσε στο πρώτο στάδιο απομακρύνεται σε αυτό μέσω διάχυσης και εκρόφησης [34].

Με αυτή την τεχνική διαμορφώθηκαν τα υπόλοιπα δύο από τα τέσσερα δοκίμια (ένα από κάθε μείγμα) με κωδική ονομασία Cs-ChCl:LA (Lyophilization) και Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization) όπως φαίνονται στον **πίνακα 4.1**. Η ξήρανση μέσω λυοφιλοποίησης επηρέασε την μορφή της υδρογέλης και την μορφοποίησε σε ένα σπογγώδες υλικό (**εικόνα 4.4**), το οποίο οφείλεται στη δημιουργία κενών κατά την εξάχνωση του πάγου από το υλικό.



Εικόνα 4.4: Τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA (Lyophilization) και Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization) που υποβλήθηκαν σε ξήρανση με την τεχνική λυοφιλοποίησης.

4.2 Παρασκευή Δοκιμίων Μετρήσεων

Όπως αναφέρθηκε, ο σκοπός της μελέτης είναι να γίνει ανάλυση των διηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων των δοκιμίων σε συνάρτηση με την απορρόφηση νερού της υδρογέλης. Συνεπώς τα δείγματα έπρεπε να τοποθετηθούν σε σχετικές υγρασίες ούτως ώστε να μελετηθεί η απορρόφηση νερού από το υλικό αλλά και τί δομές δημιουργεί το νερό μέσα στην υδρογέλη. Τα υλικά τοποθετούνταν σε αεροστεγείς γυάλες που στο εσωτερικό τους υπήρχε ένα διάλυμα νερού με άλας (διαφορετικό για κάθε σχετική υγρασία) και μία γυάλα για το dry όπου μέσα της υπήρχε πεντοξείδιο του φωσφόρου P_2O_5 . Τα υλικά για να σταθεροποιηθούν παρέμεναν στις γυάλες για τουλάχιστον 5 ημέρες. Για τον προσδιορισμό της μάζας νερού που απορροφήθηκε γινόταν μέτρηση της μάζας γρήγορα με το άνοιγμα της γυάλας. Για τις μετρήσεις DSC, έπρεπε να απομονωθεί μια ποσότητα του υλικού και να τοποθετηθεί σε ειδικό καψίδιο το οποίο σφραγίζεται ερμητικά με καπάκι με την χρήση χειροκίνητης πρέσας. Για τις μετρήσεις DRS το υλικό έμπαινε ολόκληρο στα κατάλληλα ηλεκτρόδια και στη συνέχεια στην κυψελίδα όπου πραγματοποιείται η μέτρηση.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς και σχολιασμός αυτών. Πρώτα θα δοθούν τα ποσοστά υδάτωσης των δοκιμίων για κάθε σχετική υγρασία και έπειτα τα αποτελέσματα των πειραμάτων DSC και DRS με την μορφή διαγραμμάτων. Τα διαγράμματα θα είναι και μεμονωμένα για κάθε υλικό αλλά και συγκριτικά μεταξύ διαφορετικών δοκιμίων.

5.1 Υδατώσεις Δοκιμίων

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (4.2), οι υδρογέλες που μας παραδόθηκαν από τους χημικούς μηχανικούς τοποθετήθηκαν σε διάφορες σχετικές υγρασίες αλλά και σε P₂O₅ με σκοπό να μελετηθεί η απορρόφηση νερού από τις υδρογέλες. Η τοποθέτηση των υδρογελών στο P₂O₅ γίνεται με σκοπό να βρεθεί η μάζα του αφυδατωμένου δοκιμίου αλλά και για να βρεθεί το αρχικό ποσοστό υδάτωση όταν αυτά παραδόθηκαν. Έτσι και για τα τέσσερα υλικά έχουμε τις τιμές στον **πίνακα 5.1**.

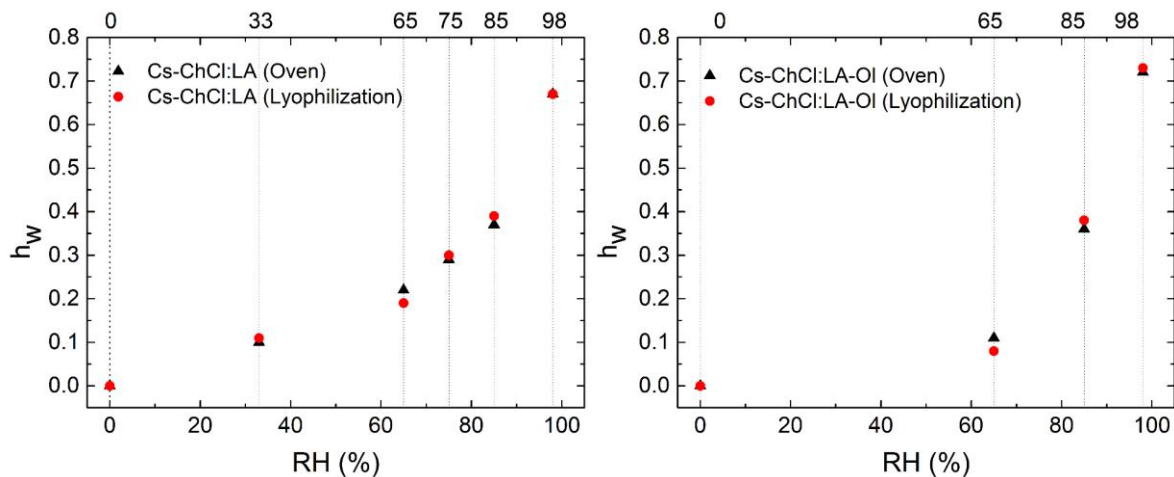
Πίνακας 5.1: Υδατώσεις υλικών για διαφορετικές σχετικές υγρασίες, η υδάτωση δίνεται σε δεκαδική μορφή ποσοστού.

Υδατώσεις Δοκιμίων					
Υλικό	Σχετική Υγρασία (RH)	Υδάτωση h _w	Υλικό	Σχετική Υγρασία (RH)	Υδάτωση h _w
Cs-ChCl:LA (Oven)	Dry	0	Cs-ChCl:LA (Lyophilization)	Dry	0
	33%	0.10		33%	0.11
	65%	0.22		65%	0.19
	75%	0.29		75%	0.30
	85%	0.37		85%	0.39
	98%	0.67		98%	0.67
Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization)	Dry	0	Cs-ChCl:LA-OI (Oven)	Dry	0
	65%	0.11		65%	0.08
	85%	0.36		85%	0.38
	98%	0.72		98%	0.73

Για να γίνει ο υπολογισμός των υδατώσεων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία, μέτρηση της μάζας πριν την τοποθέτηση σε γυάλα ορισμένης (RH) και μέτρηση της μάζας αφού σταθεροποιηθεί (4-5 μέρες). Από τις μετρήσεις αυτές βρίσκουμε την ποσοστιαία διαφορά μάζας αλλά και το ποσοστό υδάτωσης με την με βοήθεια της εξίσωσης 5.1

$$h_w = \frac{m_{sample} - m_{dry}}{m_{sample}} \quad (5.1)$$

Όπου m_{sample} είναι η μάζα του υλικού μετά την σταθεροποίηση και m_{dry} η μάζα του υλικού χωρίς την μάζα του νερού που περιέχει. Ο υπολογισμός του m_{dry} γίνεται από την μάζα του υλικού πριν τοποθετηθεί σε γυάλα σχετική υγρασίας, αφαιρώντας από την μάζα αυτή το γινόμενο της μάζας με το ποσοστό υδάτωσης που ήδη είχε το υλικό. Στην **εικόνα 5.1** φαίνεται η συνάρτηση της υδάτωσης με την σχετική υγρασία.

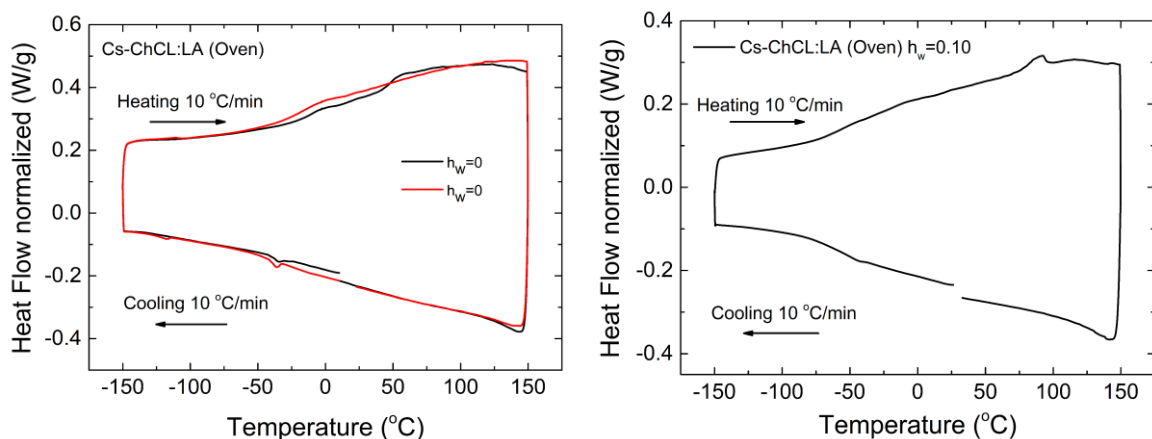


Εικόνα 5.1: Απεικόνιση διαγραμμάτων συνάρτησης σχετικής υγρασίας με υδάτωση για τα τέσσερα υλικά, οι κατακόρυφες διακεκομμένες είναι τοποθετημένες στις τιμές σχετικής υγρασίας που τοποθετήθηκαν τα υλικά.

Βλέποντας τον **πίνακα 5.1** και την **εικόνα 5.1** παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες διαφορές στην απορρόφηση νερού από τις υδρογέλες, με εξαίρεση τα δύο συστήματα που περιέχουν το εκχύλισμα φύλλων ελιάς όπου στην σχετική υγρασία 65% έχουν σχεδόν το μισό αντίστοιχο ποσοστό υδάτωσης των υδρογελών που δεν περιέχουν το εκχύλισμα ενώ στις υψηλότερες σχετικές υγρασίες έχουν τα ίδια ποσοστά με τα άλλα δύο συστήματα. Με βάση αυτά συμπεραίνουμε ότι ο τρόπος ξήρανσης δεν επηρεάζει την απορροφητικότητα του υλικού ενώ η προσθήκη του εκχυλίσματος φύλλων ελιάς παρατηρούμε ότι επηρέασε την απορρόφηση νερού για την σχετική υγρασία 65%, καθώς σε μεγαλύτερες σχετικές υγρασίες οι διαφορές μεταξύ των δύο μειγμάτων είναι 5%.

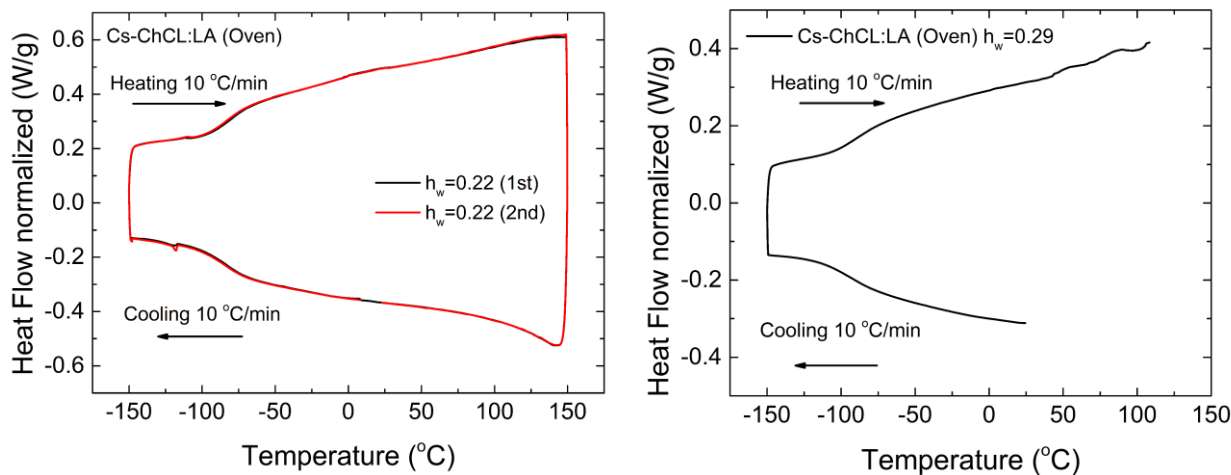
5.2 Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης (DSC)

5.2.1 Σύστημα Cs-ChCl:LA (Oven)



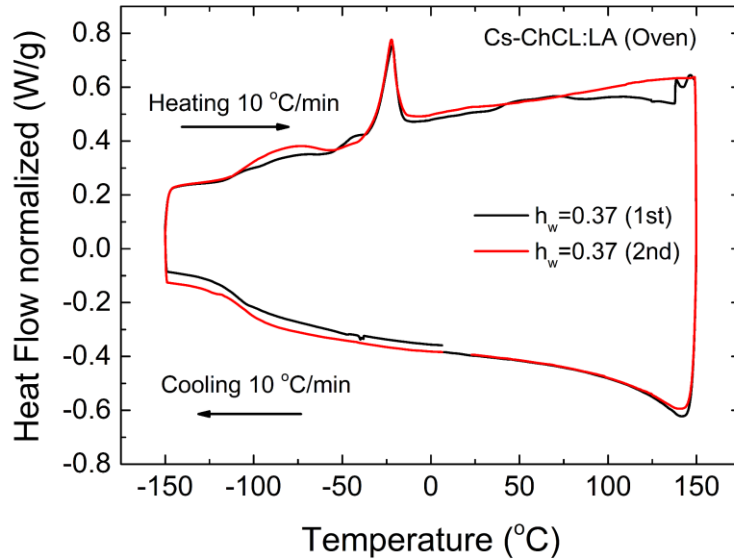
Σχήμα 5.2: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA (Oven) αφυδατωμένο σε P_2O_5 και με υδάτωση 10%. Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

Στο **σχήμα 5.2** φαίνονται τα θερμογράμματα για το αφυδατωμένο δοκίμιο και για αυτό που είχε τοποθετηθεί σε RH 33%. όπου η υδάτωση του είναι στο 10%. Από τα δύο θερμογράμματα παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει κάποιο θερμοδυναμικό φαινόμενο εκτός από την υαλώδη μετάβαση που θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο.



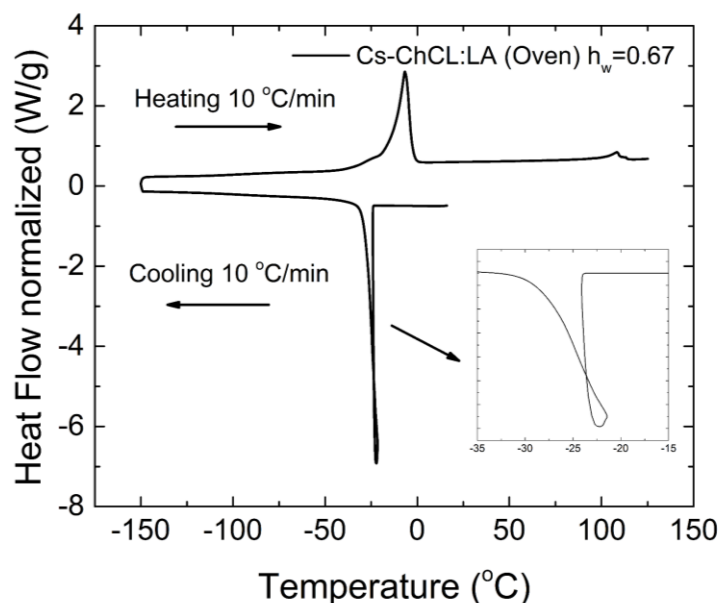
Σχήμα 5.3: Θερμογράμματα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA (Oven) υδάτωσης 22% και υδάτωσης 29%. Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

Στο **σχήμα 5.3** απεικονίζονται τα θερμογράμματα των δύο επόμενων υδατώσεων του υλικού $h_w = 0.22$ και 0.29 . Σε αυτά τα δύο διαγράμματα επίσης δεν φαίνεται να λαμβάνει χώρα κάποιο θερμοδυναμικό φαινόμενο εκτός της υαλώδους μετάβασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης διακρίνεται πιο εύκολα, η αλλαγή κλίσης στην ροή θερμότητας είναι περισσότερο απότομη και άρα μεγαλύτερη διαφορά θερμοχωρητικότητας.



Σχήμα 5.4: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA (Oven) υδάτωσης 37%. Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

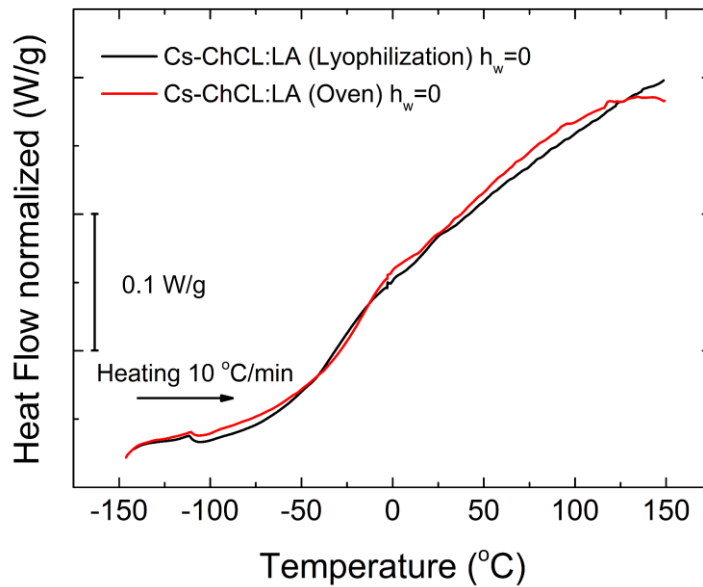
Για το δοκίμιο Cs-ChCl:LA (Oven) με υδάτωση $h_w = 0.37$, πέρα από την ναλώδη μετάβαση, διακρίνονται ακόμα δύο θερμοδυναμικά φαινόμενα, αυτό της ψυχρής κρυστάλλωσης και της τήξης. Η ψυχρή κρυστάλλωση είναι η εξώθερμη διαδικασία που λαμβάνει χώρα μεταξύ θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης και θερμοκρασίας τήξης [27], μόρια που δεν κατάφεραν να κρυσταλλωθούν κατά την ψύξη καταφέρνουν να δημιουργήσουν κρυσταλλικές δομές κατά την θέρμανση. Το ενδιαφέρον αυτού του φαινομένου είναι ότι πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της θέρμανσης και όχι της ψύξης όπου γίνεται η κρυστάλλωση. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα κατά την θέρμανση στην θερμοκρασία $T_{c,cr} = -56 \text{ } ^\circ\text{C}$ πραγματοποιείται η ψυχρή κρυστάλλωση και διακόπτεται απότομα από την τήξη των κρυστάλλων που δημιουργήθηκαν, στην θερμοκρασία $T_m = -22 \text{ } ^\circ\text{C}$. Κοιτώντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι η καμπύλη της ψυχρής κρυστάλλωσης είναι μικρή, δηλαδή δεν είναι έντονο το φαινόμενο. Ακόμα παρατηρούμε από το σήμα του πρώτου κύκλου ότι έχει ατέλειες, που στο δεύτερο κύκλο δεν υπάρχουν. Αυτός ίσως να οφείλεται σε διαγραφή θερμικής ιστορίας του υλικού.



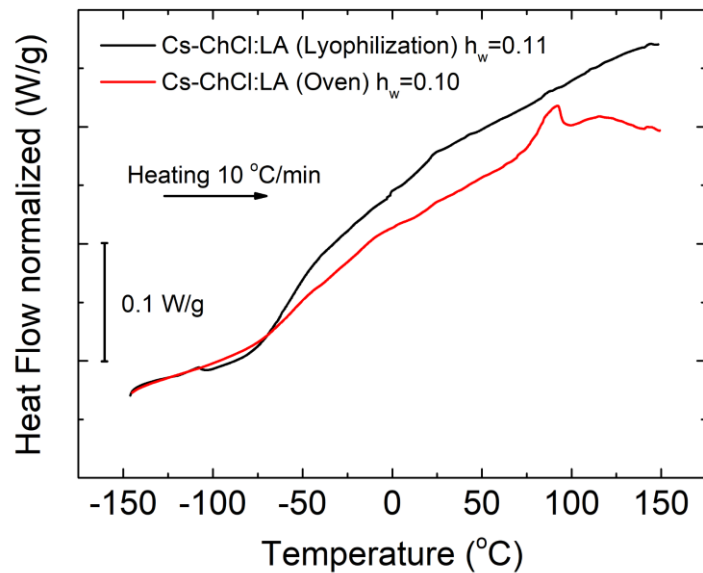
Σχήμα 5.5: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA (Oven) υδάτωσης 67% και εστιασμένη η περιοχή της κρυστάλλωσης.

Στην υδάτωση 67% κατά την ψύξη το Cs-ChCl:LA (Oven) παρουσιάζει κρυστάλλωση στην θερμοκρασία $T_{cr} = -22\text{ }^{\circ}\text{C}$ και κατά την θέρμανση παρουσιάζει τήξη στην θερμοκρασία $T_m = -7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η κρυστάλλωση που καταγράφεται οφείλεται σε μη δέσμιες δομές νερού οι οποίες κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες πιο χαμηλές από το μακροσκοπικό νερό. Κατά την κρυστάλλωση παρατηρούμε ότι ενώ το υλικό ψύχεται αρχίζει και θερμαίνεται και στη συνέχεια ψύχεται ξανά και έτσι στο θερμόγραμμα δημιουργείται μια θηλιά που είναι περισσότερο ευδιάκριτη αν εστιάσουμε πιο κοντά σε εκείνη την περιοχή (**σχήμα 5.5** μικρό διάγραμμα). Αυτό οφείλεται στο ότι είναι έντονο το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και όντας εξώθερμο φαινόμενο αυξάνει την θερμοκρασία. Η τήξη που παρατηρούμε είναι των κρυστάλλων νερού που δημιουργήθηκαν κατά την κρυστάλλωση στην ψύξη.

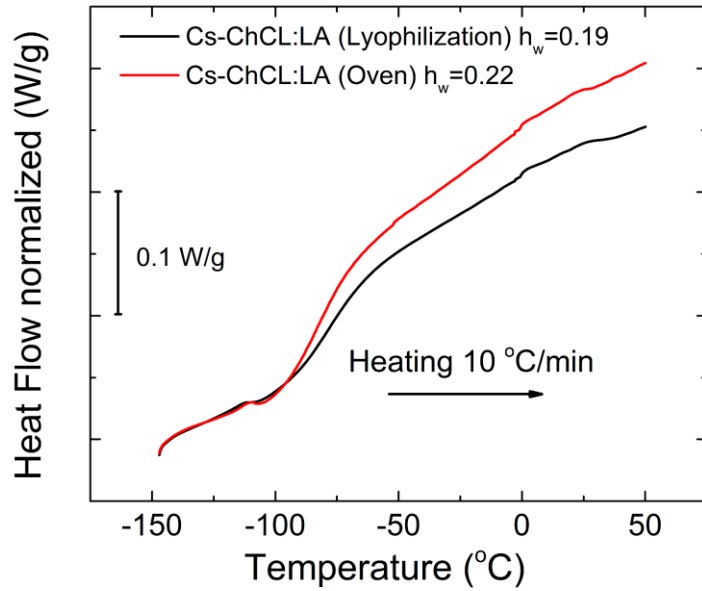
5.2.2 Σύγκριση Cs-ChCl:LA (Oven) και (Lyophilization)



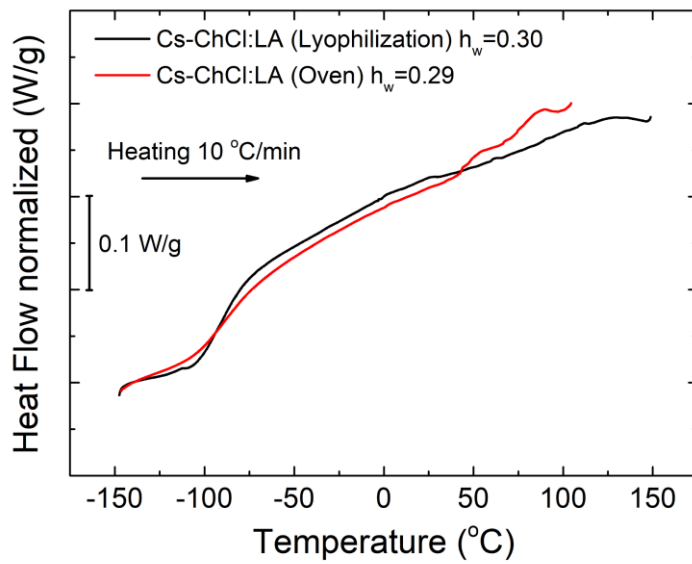
Σχήμα 5.6: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε P_2O_5 για αφυδάτωση.



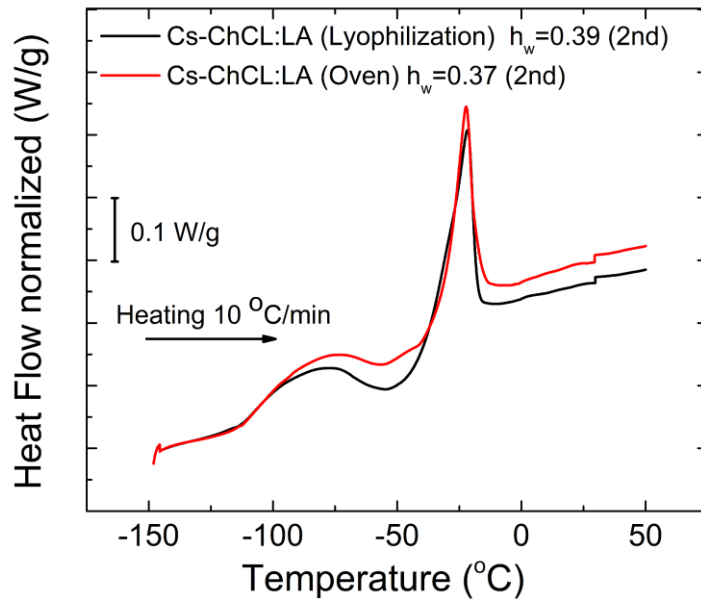
Σχήμα 5.7: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=33%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



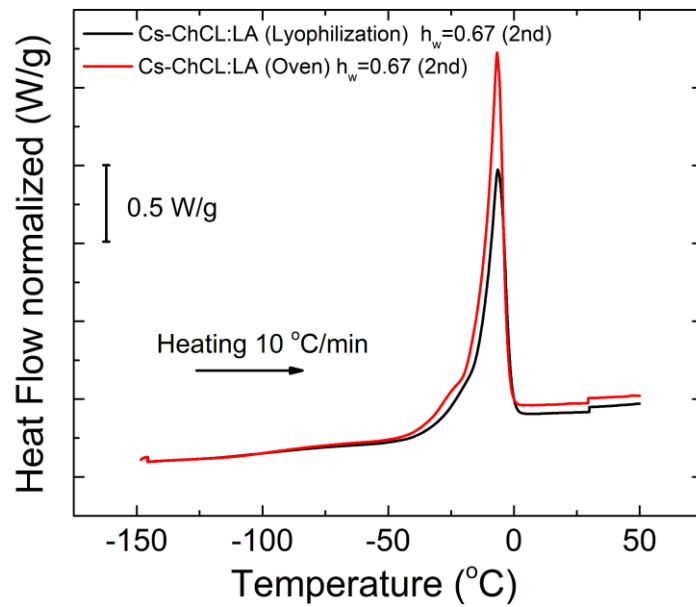
Σχήμα 5.8: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=65%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



Σχήμα 5.9: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=75%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



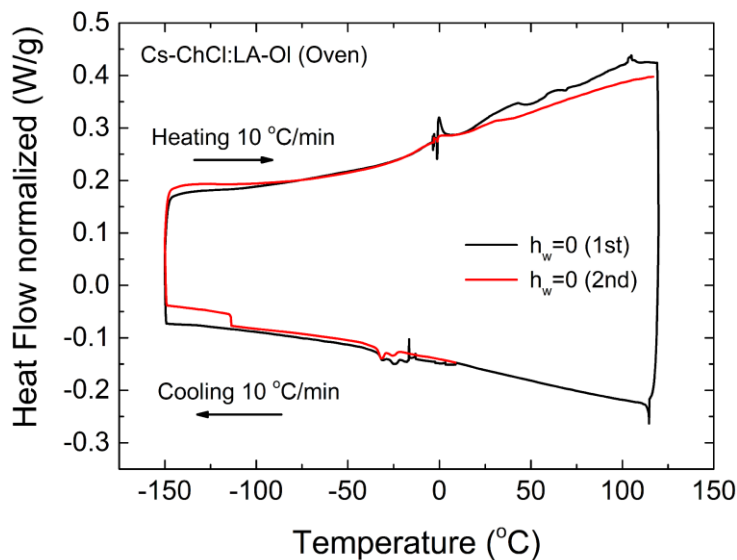
Σχήμα 5.10: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=85%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



Σχήμα 5.11: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=98%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.

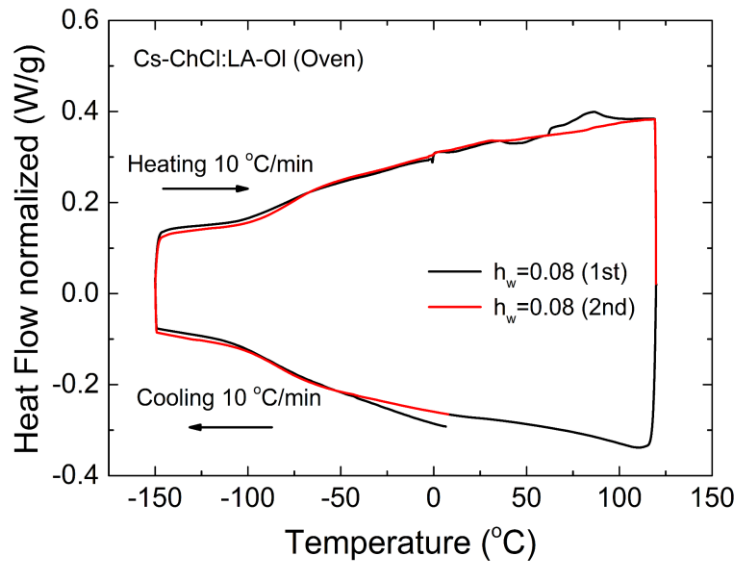
Οι συγκρίσεις γίνονται για κάθε σχετική υγρασία καθώς τα υλικά αποκτούν κοντινά ποσοστά υδάτωσης σε κάθε σχετική υγρασία. Από τα **σχήματα 5.6-5.11** παρατηρούμε ότι τα θερμογράμματα του υλικού Cs-ChCl:LA (Lyophilization) είναι πολύ κοντά σε αυτά του αντίστοιχού υλικού που υποβλήθηκε σε ξήρανση σε φούρνο και είδαμε στο **κεφάλαιο 5.2.1**. Παρουσιάζονται τα ίδια φαινόμενα στις κοντινές υδατώσεις και σε κοντινές θερμοκρασιακές περιοχές, όπως η ψυχρή κρυστάλλωση που εμφανίζεται και στα δύο υλικά όταν αυτά τοποθετήθηκαν σε RH=85% και είχαν υδατώσεις $h_w = 0.37$ και 0.39 . Ακόμα και για τα θερμογράμματα των **σχημάτων 5.7** και **5.9** οι διαφορές οφείλονται στο ότι σε αυτές τις υδατώσεις για το Cs-ChCl:LA (Oven) έγινε ένας κύκλος ψύξης-θέρμανσης (λόγω τεχνικού προβλήματος) και συνεπώς χρησιμοποιήθηκε αυτός για την σύγκριση ενώ για το δεύτερο υλικό πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ψύξης-θέρμανσης και χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος και πιο ομαλός. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι ο τρόπος ξήρανσης δεν διαφοροποίησε σε κάτι τα δύο υλικά στις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες.

5.2.3 Σύστημα Cs-ChCl:LA-OI (Oven)



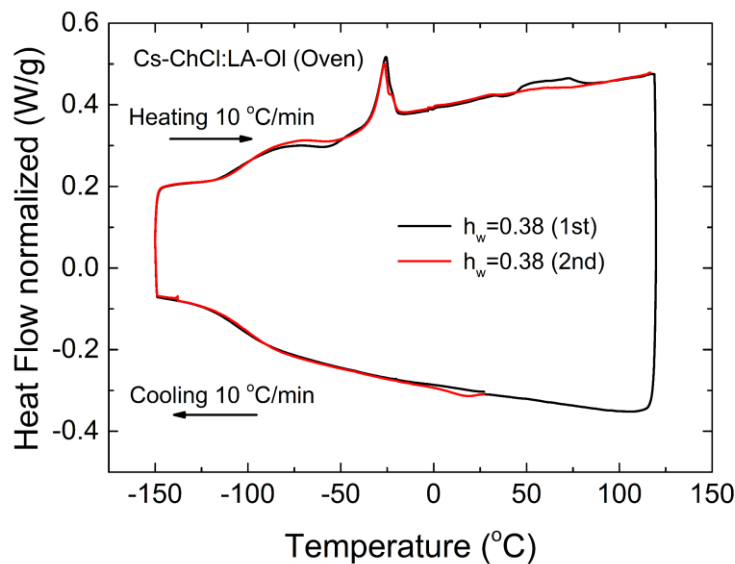
Σχήμα 5.12: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA-OI (Oven) αφυδατωμένο σε P_2O_5 . Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

Το θερμογράμμα του αφυδατωμένου δοκιμίου ($h_w = 0$) Cs-ChCl:LA-OI (Oven) απεικονίζεται στο **σχήμα 5.12**. Δεν παρατηρούμε κάποιο θερμοδυναμικό φαινόμενο ούτε και υαλώδης μετάβαση. Παρατηρείται όμως ότι ο πρώτος κύκλος εμφανίζει κάποιες ατέλειες που δεν υπάρχουν στο δεύτερο κύκλο, το οποίο ίσως να υποδηλώνει ότι γίνεται διαγραφή θερμικής ιστορίας. Το “σκαλοπάτι” που παρατηρείται στον δεύτερο κύκλο κατά την ψύξη στην θερμοκρασία περίπου -120 °C δεν μπορεί να θεωρηθεί υαλώδης μετάβαση καθώς δεν εμφανίζεται και κατά την θέρμανση.



Σχήμα 5.13: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA-OI (Oven) με υδάτωση 8%. Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

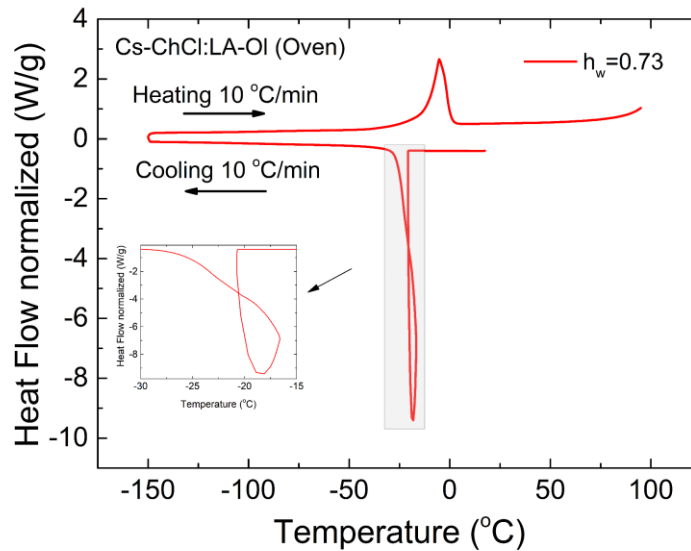
Ακριβώς στην επόμενη υδάτωση $h_w = 0.08$ που δημιουργήσαμε με την τοποθέτηση του υλικού σε RH=65% έχουμε το **σχήμα 5.13**, όπου διακρίνεται η υαλώδης μετάβαση στην θερμοκρασία $T_g = -88 \text{ }^\circ\text{C}$. Δεν διακρίνεται κάποιο άλλο θερμοδυναμικό φαινόμενο και φαίνεται οι δύο κύκλοι να έχουν συνέπεια. Με μικρές ατέλειες του πρώτου κύκλου να διαγράφονται



Σχήμα 5.14: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA-OI (Oven) με υδάτωση 38%. Με μαύρο χρώμα είναι ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης ενώ με κόκκινο ο δεύτερος κύκλος.

Το υλικό Cs-ChCl:LA-OI (Oven) με υδάτωση $h_w = 0.38$ παρουσιάζει και αυτό ψυχρή κρυστάλλωση **σχήμα 5.14** όπως το Cs-ChCl:LA (Oven) με υδάτωση 37%, και όπως έχουμε ήδη δει η ψυχρή κρυστάλλωση διακόπτεται απότομα από την τήξη των κρυστάλλων που ξεκίνησαν να δημιουργηθούν. Οι θερμοκρασίες των φαινομένων είναι $T_{c,cr} = -71 \text{ }^\circ\text{C}$

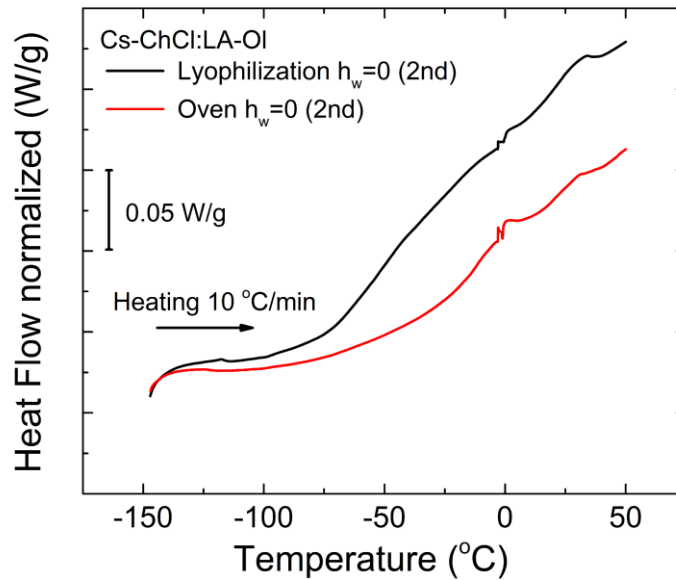
για την ψυχρή κρυστάλλωση και $T_m = -26\text{ }^\circ\text{C}$ για την τήξη. Από το διάγραμμα επίσης εξάγεται η τιμή της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης $T_g = -108\text{ }^\circ\text{C}$.



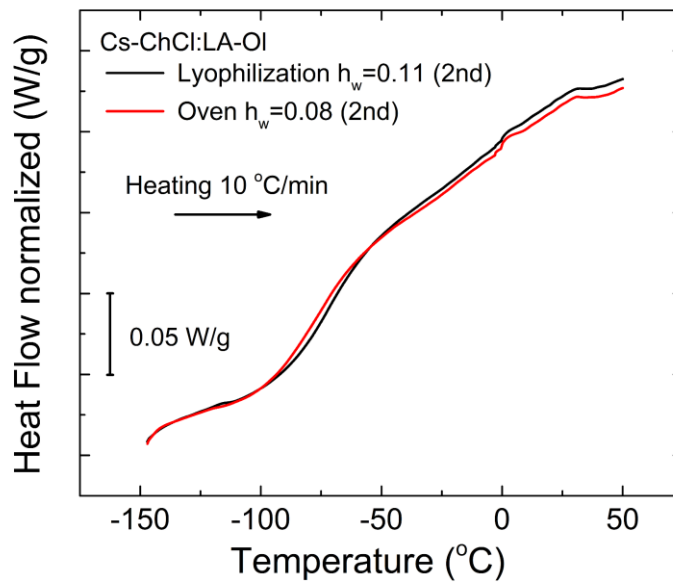
Σχήμα 5.15: Θερμόγραμμα ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA-OI (Oven) με υδάτωση 73% και εστιασμένη η περιοχή της κρυστάλλωσης.

Στο **σχήμα 5.15** φαίνεται ο πρώτος κύκλος ψύξης-θέρμανσης του Cs-ChCl:LA-OI (Oven) με υδάτωση $h_w = 0.73$, δεύτερος κύκλος δεν απεικονίζεται γιατί κατά την θέρμανση όταν το υλικό έφτασε την θερμοκρασία $T = 95\text{ }^\circ\text{C}$ το καψίδιο άνοιξε και με την αύξηση της θερμοκρασίας τα μόρια νερού εξατμίστηκαν από την υδρογέλη. Από τον πρώτο κύκλο όμως μπορούμε να διακρίνουμε την κρυστάλλωση των δομών των μορίων του νερού στη θερμοκρασία $T_{cr} = -19\text{ }^\circ\text{C}$, όπου όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο **υποκεφάλαιο 5.2.1** επειδή είναι έντονο το φαινόμενο αυξάνει την θερμοκρασία και έτσι δημιουργείται η “θηλιά” που φαίνεται στο εστιασμένο διάγραμμα στο **σχήμα 5.15**. Η υαλώδης μετάβαση λόγω της κλίμακας της κρυστάλλωσης και της τήξης δεν διακρίνεται όμως θα συζητηθεί σε επόμενο κεφάλαιο όπου θα περιέχονται τα εστιασμένα διαγράμματα στις περιοχές των υαλωδών μεταβάσεων. Τέλος στη θέρμανση παρατηρείται η τήξη των κρυστάλλων των μορίων του νερού, που δημιουργήθηκαν κατά την ψύξη, στη θερμοκρασία $T_m = -5\text{ }^\circ\text{C}$.

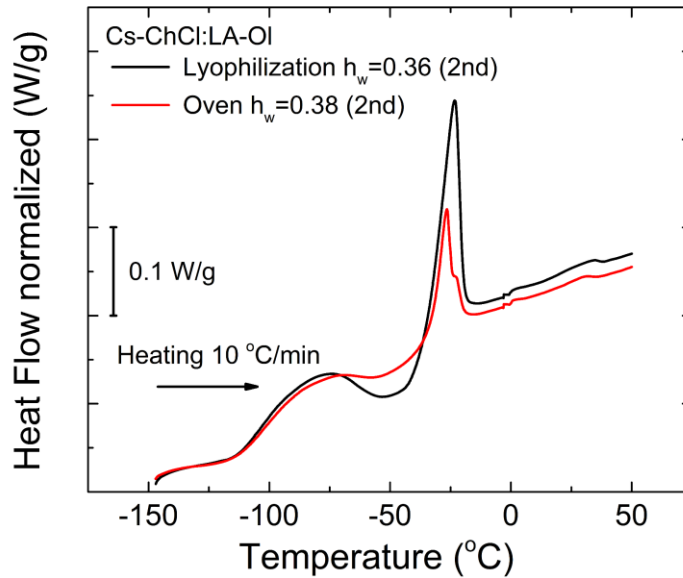
5.2.4 Σύγκριση Cs-ChCl:LA-OI (Oven) και (Lyophilization)



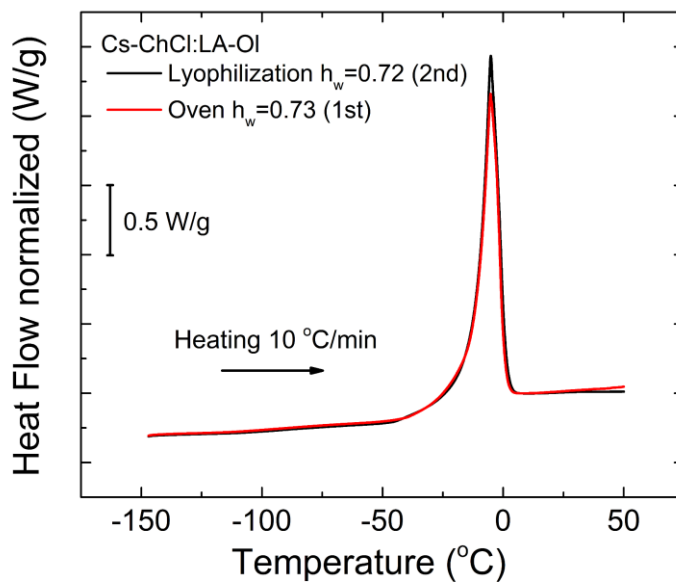
Σχήμα 5.16: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA-OI για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε P_2O_5 για αφυδάτωση.



Σχήμα 5.17: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA-OI για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε $RH=65\%$, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



Σχήμα 5.18: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA-OI για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=85%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.

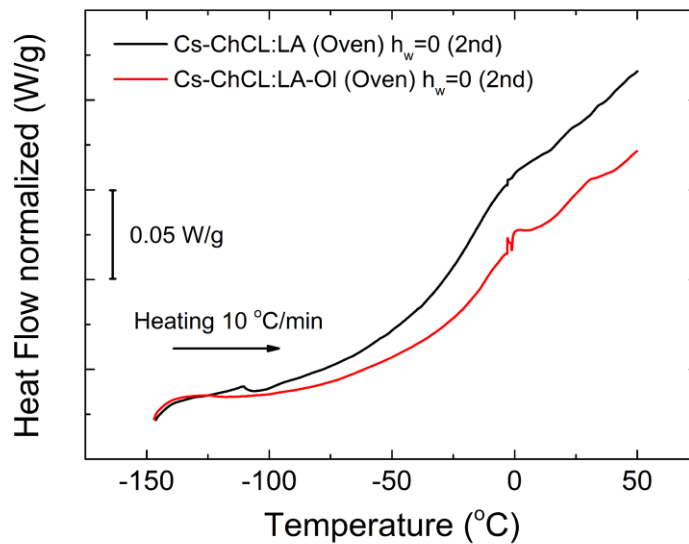


Σχήμα 5.19: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA-OI για τους δύο τρόπους ξήρανσης, στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=98%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.

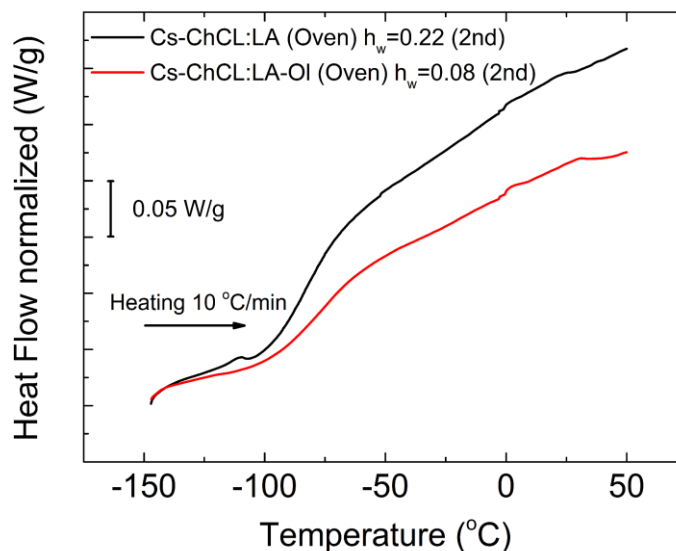
Από τα **σχήματα 5.16-5-19**, συγκριτικά θερμογράμματα με κοινή γραμμή αναφοράς (same base-line), παρατηρούμε ότι τα δοκίμια του υλικού Cs-ChCl:LA-OI για τους δύο διαφορετικούς τρόπους ξήρανσης έχουν παρόμοια συμπεριφορά. Ψυχρή κρυστάλλωση λαμβάνει χώρα και στις δύο περιπτώσεις στη σχετική υγρασία RH=85%, στις κοντινές υδατώσεις $h_w = 0.36$ και 0.39 . Για τα αφυδατωμένα δείγματα παρατηρείται μια διαφορά στην κλίση του θερμογράμματος κατά την θέρμανση και από το **σχήμα 5.18** παρατηρούμε ότι τα φαινόμενα του δοκιμίου λυοφιλοποίησης είναι ελάχιστα πιο έντονα. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο διαφορετικός τρόπος ξήρανσης δεν επηρεάζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ούτε του υλικού που εμπεριέχει το εκχύλισμα φύλλων ελιάς.

5.2.5 Σύγκριση Cs-ChCl:LA (Oven) και Cs-ChCl:LA-OI (Oven)

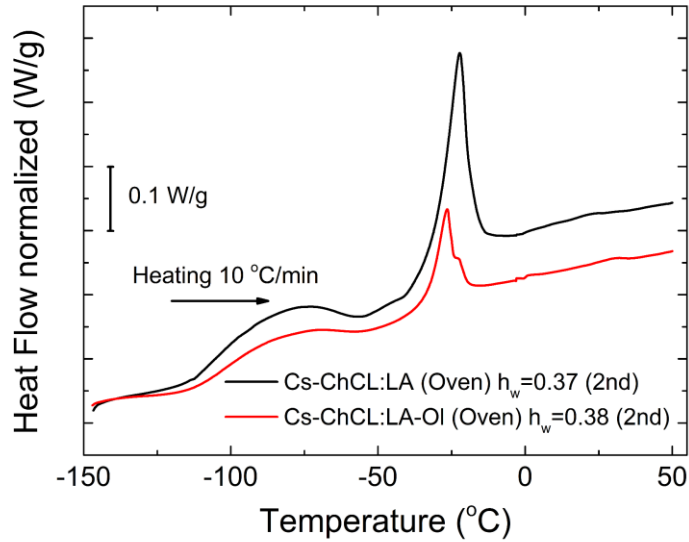
Στα προηγούμενα υποκεφάλαια διαπιστώθηκε από τα θερμογράμματα ότι τα σετ των υλικών που είχαν ίδια σύσταση αλλά διαφορετικό τρόπο ξήρανσης δεν παρουσιάζουν διαφορές ως προς τις θερμοδυναμικές τους ιδιότητες σε συνάρτηση με την υδάτωση τους. Σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει σύγκριση των θερμογραμμάτων των δύο διαφορετικών δοκιμίων ως προς την σύσταση αλλά με τον ίδιο τρόπο ξήρανσης και συγκεκριμένα του φούρνου.



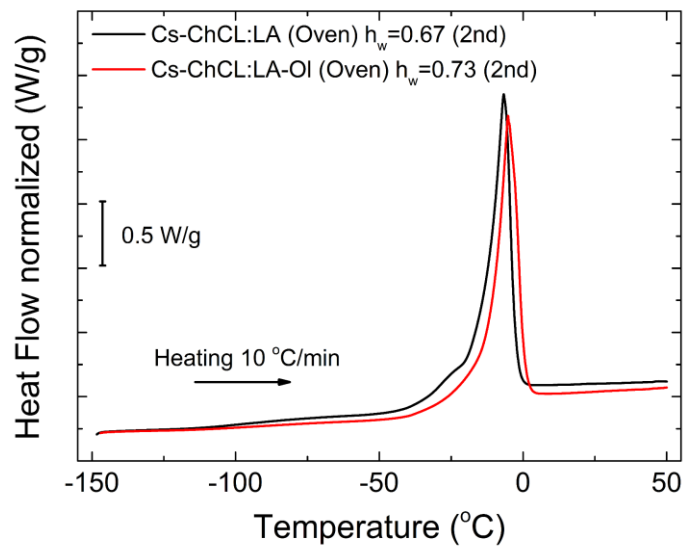
Σχήμα 5.20: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA (Oven) και του Cs-ChCl:LA-OI (Oven), αφυδατωμένα.



Σχήμα 5.21: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA (Oven) και του Cs-ChCl:LA-OI (Oven), στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=65%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



Σχήμα 5.22: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA (Oven) και του Cs-ChCl:LA-OI (Oven), στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=85%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.



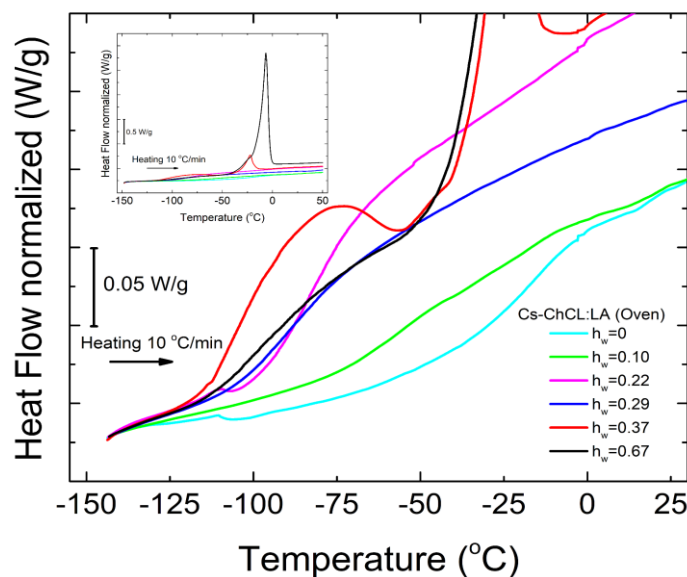
Σχήμα 5.23: Συγκριτικό διάγραμμα θέρμανσης (δεύτερου κύκλου) του Cs-ChCl:LA (Oven) και του Cs-ChCl:LA-OI (Oven), στα δοκίμια που τοποθετήθηκαν σε RH=98%, με τις αντίστοιχες υδατώσεις τους.

Τα διαγράμματα των **σχημάτων 5.20-5.23**, έχουν κοινή γραμμή αναφοράς, με σκοπό να γίνει η σύγκριση των καμπυλών. Με βάση λοιπόν τα διαγράμματα φαίνεται ότι τα δύο υλικά έχουν παρόμοια συμπεριφορά, με το υλικό που έχει και το εκχύλισμα των φύλλων ελιάς να έχει μικρότερες κλίσεις στο αφυδατωμένο δοκίμιο (**σχήμα 5.20**) και στην σχετική υγρασία 65% (**σχήμα 5.21**) που ίσως να οφείλεται στην κατά τρεις φορές περίπου μικρότερη υδατώση που απέκτησε το δοκίμιο με το εκχύλισμα. Στο **σχήμα 5.22** παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης είναι λιγότερο ευδιάκριτο στο δοκίμιο με το εκχύλισμα και ως αποτέλεσμα η τήξη στο ίδιο δοκίμιο να είναι πιο μικρή σε μέγεθος. Στη σχετική υγρασία 98% το δοκίμιο με την εκχύλιση έχει 5% περισσότερο νερό αλλά τα διαγράμματα και των δύο είναι πανομοιότυπα (**σχήμα 5.23**).

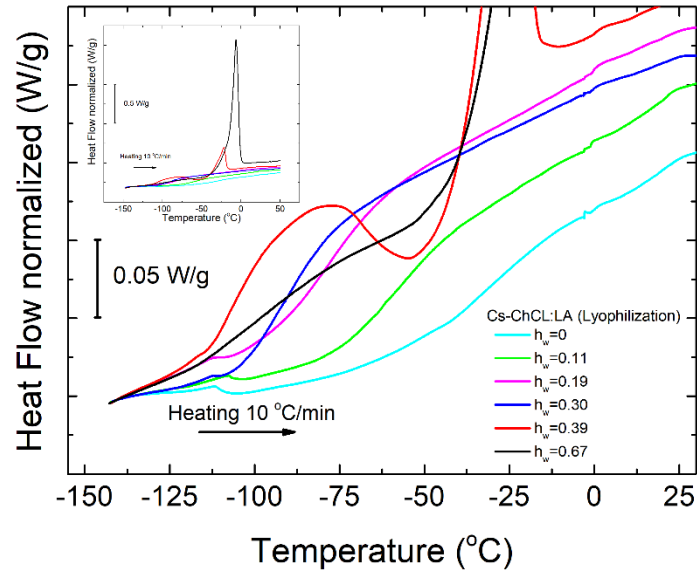
Με βάση τις συγκρίσεις που έγιναν στα θερμογράμματα των DSC πειραμάτων δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις θερμικές ιδιότητες τους, έχουν κοινές καμπύλες στις κοντινές υδατώσεις με μικρές διαφορές στις κλίσεις (χαμηλές υδατώσεις) και μικρές διαφορές σε τήξη και ψυχρή κρυστάλλωση ως προς το μέγεθος. Όμως ως προς τις θερμοκρασιακές περιοχές που εμφανίζονται οι μεταβάσεις δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο (πίνακας 5.2).

5.2.6 Υαλώδης Μετάβαση - Συγκριτικά διαγράμματα

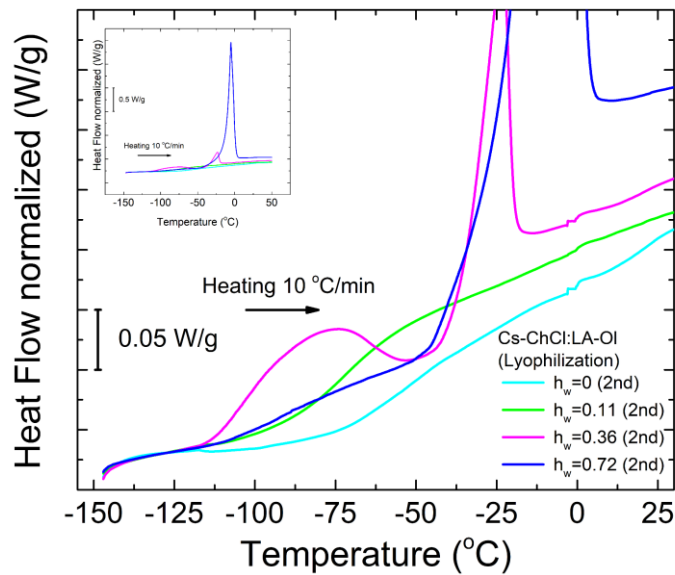
Χρησιμοποιώντας τα διαγράμματα θέρμανσης, όλων των υδατώσεων για το κάθε υλικό, εστιασμένα στην θερμοκρασιακή περιοχή από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ έχουμε τα διαγράμματα των σχημάτων 5.24-5.27, όπου έχουν κοινή γραμμή αναφοράς και μπορούμε να παρατηρήσουμε τις διαφορές στη ροή θερμότητας σε σχέση με την αύξηση της υδατώσης και τις υαλώδεις μεταβάσεις.



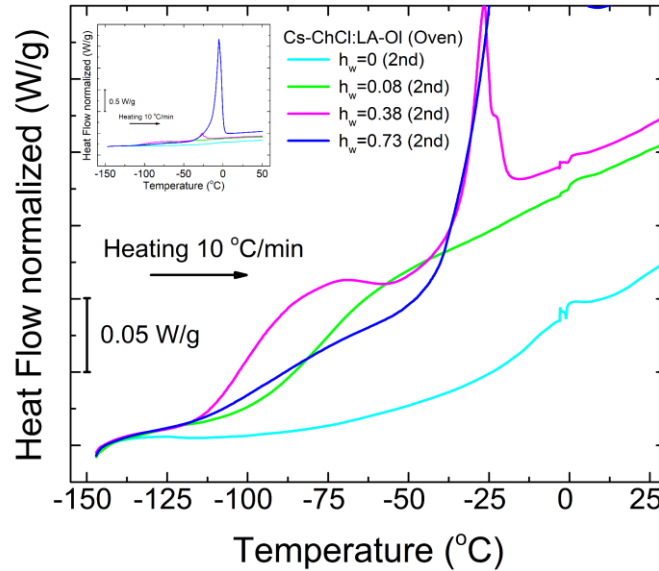
Σχήμα 5.24: Διάγραμμα θέρμανσης του υλικού Cs-ChCl:LA (Oven) για όλες τις υδατώσεις, εστιασμένο στην θερμοκρασιακή περιοχή των υαλωδών μεταβάσεων.



Σχήμα 5.25: Διάγραμμα θέρμανσης του υλικού Cs-ChCl:LA (Lyophilization) για όλες τις υδατώσεις, εστιασμένο στην θερμοκρασιακή περιοχή των υαλωδών μεταβάσεων.



Σχήμα 5.26: Διάγραμμα θέρμανσης του υλικού Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization) για όλες τις υδατώσεις, εστιασμένο στην θερμοκρασιακή περιοχή των υαλωδών μεταβάσεων.



Σχήμα 5.27: Διάγραμμα θέρμανσης του υλικού Cs-ChCl:LA-OI (Oven) για όλες τις υδατώσεις, εστιασμένο στην θερμοκρασιακή περιοχή των υαλωδών μεταβάσεων.

Με την χρήση του προγράμματος της TA Instruments υπολογίσαμε όλες τις κρίσιμες θερμοκρασίες μαζί με τις ενθαλπίες και τις ειδικές θερμοχωρητικότητες. Ο **πίνακας 5.2** περιέχει όλα τα εξαγόμενα αποτελέσματα από την παραπάνω ανάλυση, καθώς και το ποσοστό του νερού το οποίο δεν κρυσταλλώθηκε ($h_{w-nonFreeze}$) το οποίο υπολογίζεται με την βοήθεια των δύο παρακάτω **εξισώσεων 5.2** και **5.3**.

$$h_{w-nonFreeze} = h_w - h_{w-cr} \quad (5.2)$$

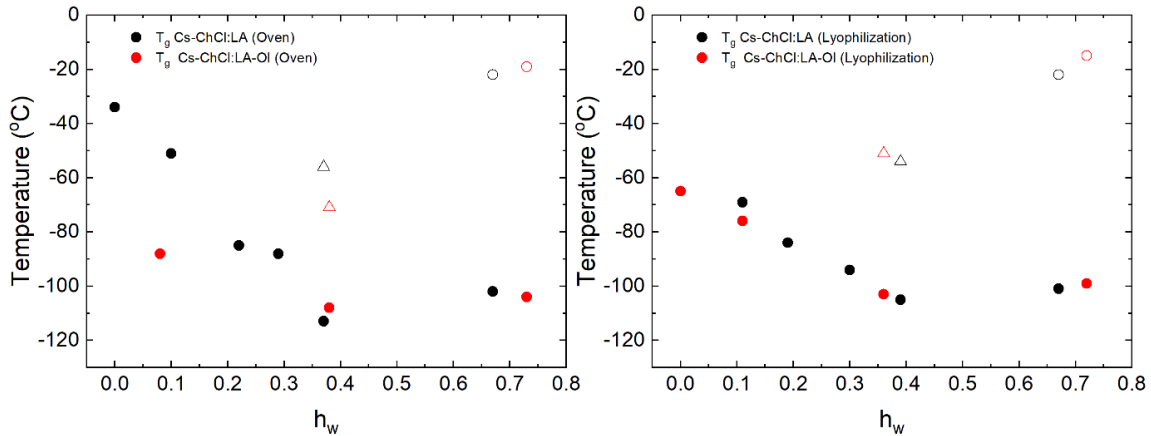
$$h_{w-cr} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o} \quad (5.3)$$

Όπου h_{w-cr} το ποσοστό νερού που κρυσταλλώθηκε $\Delta H_o = 333.5 (J/g)$ η ενθαλπία του καθαρού νερού και ΔH_m η ενθαλπία τήξης. Για τις υδατώσεις που δεν παρατηρήθηκε τήξη ισχύει ότι το ποσοστό υδάτωσης είναι ίσο με το ποσοστό νερού που δεν πάγωσε $h_w = h_{w-nonFreeze}$ και για αυτό δεν αναγράφεται κάποια τιμή στο $h_{w-nonFreeze}$. Από τις τιμές του $h_{w-nonFreeze}$ στον **πίνακα 5.2** συμπεραίνουμε ότι η τιμή της υδάτωσης για την οποία το νερό δεν δημιουργεί δομές οι οποίες κρυσταλλώνονται είναι περίπου το ποσοστό 30%. Αυτό το συμπέρασμα εξάγεται από τις υδατώσεις $h_w = 0.29$ και 0.30 των υλικών Cs-ChCl:LA (Oven) και Cs-ChCl:LA (Lyophilization) στις οποίες δεν παρατηρείται κρυστάλλωση και από το γεγονός ότι στις υδατώσεις όπου παρατηρείται κρυστάλλωση (ή ψυχρή) το ποσοστό που νερού που δεν κρυσταλλώνεται είναι στο εύρος 26-36%.

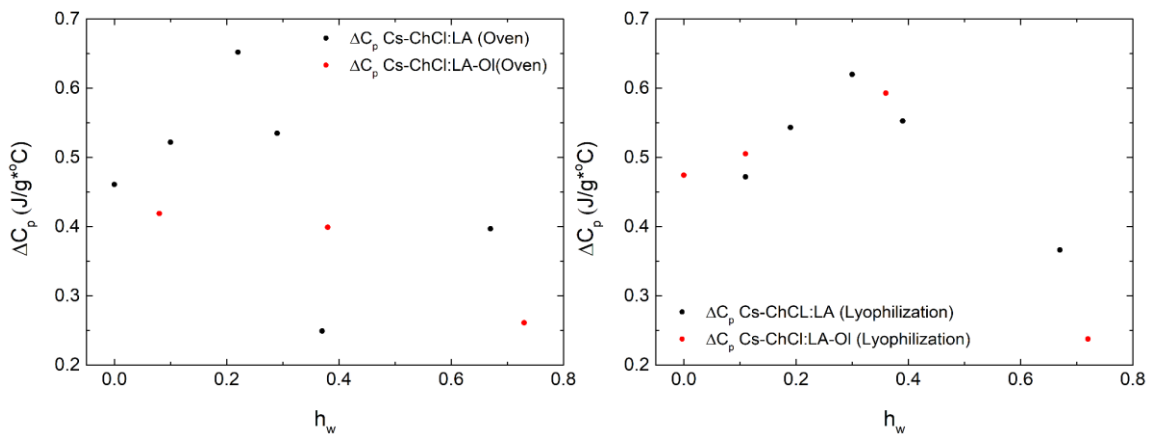
Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικός πίνακας χαρακτηριστικών τιμών του κάθε υλικού.

Υλικό	h_w	T_g (°C) (± 0.5)	ΔC_p (J/g°C) (± 0.02)	T_{cr} (°C) (± 0.5)	$T_{c,cr}$ (°C) (± 0.5)	T_m (°C) (± 0.5)	ΔH_{cr} (J/g) (± 1)	$\Delta H_{c,cr}$ (J/g) (± 1)	ΔH_m (J/g) (± 1)	h_{w-} nonFreeze
Cs-ChCl:LA (Oven)	0	-34	0.46	-	-	-	-	-	-	-
	0.10	-51	0.52	-	-	-	-	-	-	-
	0.22	-85	0.65	-	-	-	-	-	-	-
	0.29	-88	0.54	-	-	-	-	-	-	-
	0.37	-113	0.25	-	-56	-22	-	3.58	16.1	0.32
	0.67	-102	0.40	-22	-	-7	125.7	-	137.7	0.26
Cs-ChCl:LA (Lyophilization)	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.11	-69	0.47	-	-	-	-	-	-	-
	0.19	-84	0.54	-	-	-	-	-	-	-
	0.30	-94	0.62	-	-	-	-	-	-	-
	0.39	-105	0.55	-	-54	-22	-	6.40	18.66	0.33
	0.67	-101	0.37	-22	-	-6	91.91	-	105.5	0.35
Cs-ChCl:LA-OI (Oven)	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.08	-88	0.42	-	-	-	-	-	-	-
	0.38	-108	0.10	-	-71	-26	-	2.32	6.979	0.36
	0.73	-104	0.26	-19	-	-5	122.2	-	132.3	0.33
Cs-ChCl:LA-OI (Lyophilization)	0	-65	0.47	-	-	-	-	-	-	-
	0.11	-76	0.51	-	-	-	-	-	-	-
	0.36	-103	0.59	-	-51	-23	-	4.85	12.89	0.32
	0.72	-99	0.24	-15	-	-5	135.2	-	142	0.29

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κρυστάλλωση, η ψυχρή κρυστάλλωση και η τήξη που λαμβάνει χώρα στις υψηλές υδατώσεις δεν είναι της χιτοζάνης αλλά των δομών νερού που έχουν δημιουργηθεί στο υλικό. Καθώς εάν ήταν της χιτοζάνης θα έπρεπε να παρατηρήσουμε τήξη σε υψηλότερες θερμοκρασίες στα δοκίμια τα οποία έχουν μικρότερα ποσοστά υδάτωσης, το οποίο δεν παρατηρείται. Ακόμα δεν παρατηρήθηκε υαλώδης μετάβαση στα αφυδατωμένα δοκίμια των Cs-ChCl:LA (Lyophilization) και Cs-ChCl:LA-OI (Oven). Με βάση τον **πίνακα 5.2** μπορούν να διαμορφωθούν τα διαγράμματα υδάτωσης και θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και υδάτωσης και ειδικής θερμοχωρητικότητας **σχήμα 5.28-5.29**.



Σχήμα 5.28: Διάγραμμα θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g , σε συνάρτηση με την υδάτωση h_w , τα (open shapes) είναι ψυχρή κρυστάλλωση $T_{c,cr}$ τα τρίγωνα και κρυστάλλωση T_c οι κύκλοι.



Σχήμα 5.29: Διάγραμμα ειδικής θερμοχωρητικότητας ΔC_p σε συνάρτηση με την υδάτωση h_w .

Από το **σχήμα 5.28** παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία T_g μειώνεται με την αύξηση της υδάτωσης μέχρι και την υδάτωση $h_w = 0.35 - 0.40$ με σχεδόν γραμμική εξάρτηση, ενώ για τις πολύ υψηλές υδατώσεις η τιμή της T_g αυξάνεται και δεν ακολουθεί την αναμενόμενη τιμή της εάν ακολουθούσε την γραμμική εξάρτηση. Αυτό συμβαίνει λόγω της πλαστικοποίησης που λαμβάνει χώρα στα υλικά λόγω της προσθήκης νερού. Μετά την τιμή υδάτωσης $h_w=0.35-0.40$ το νερό κάνει δομές οι οποίες κρυσταλλώνονται και συνεπώς η θερμοκρασία T_g αυξάνεται καθώς το κρυσταλλικό μέρος δεν συνεισφέρει στην υαλώδη μετάβαση και οι δομές του νερού που δημιουργούνται μειώνουν τον ελεύθερο όγκο ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες και συνεπώς την κινητικότητα τους. Ακόμα παρατηρούμε παρόμοιες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης στις κοινές υδατώσεις με εξαίρεση Cs-ChCl:LA-OI (Oven) για υδάτωση $h_w = 0.08$.

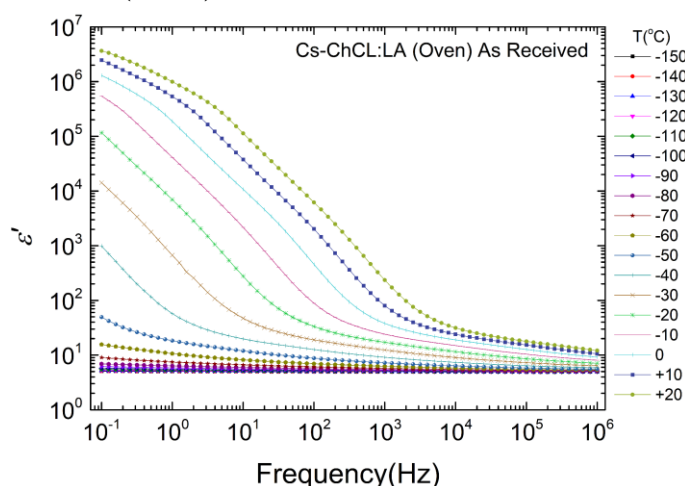
Παρατηρούμε ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα (**σχήμα 5.29**) της υαλώδους μετάβασης για τα υλικά λαμβάνει αύξηση με την αύξηση της υδάτωσης μέχρι και $h_w = 0.30 - 0.40$ ενώ έπειτα μειώνεται στην υψηλή υδάτωση. Παρατηρούμε ότι όσο το νερό δεν κάνει δομές που κρυσταλλώνονται και όλο το ποσοστό του λειτουργεί σαν πλαστικοποιητής έχουμε αύξηση του ΔC_p ενώ όταν δημιουργούνται κρυσταλλικές δομές έχουμε μείωση.

5.3 Αποτελέσματα Διηλεκτρικής Ανάλυσης (DRS)

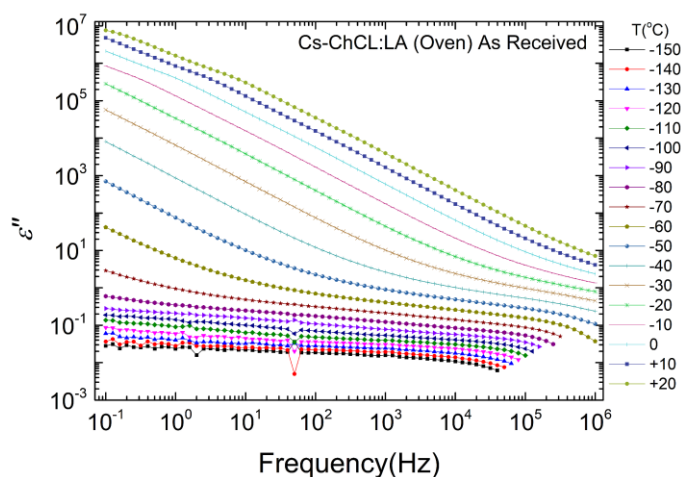
Σε μετρήσεις διηλεκτρικής ανάλυσης υποβλήθηκαν τα δύο από τα τέσσερα υλικά, το Cs-ChCl:LA (Oven) και Cs-ChCl:LA-OI (Oven). Η επιλογή αυτών των δύο υλικών, που υποβλήθηκαν σε ξήρανση με φούρνο, έγινε γιατί λόγω της μορφής τους η τοποθέτησή τους στους οπλισμούς της κυψελίδας ήταν εφικτή και γιατί με βάση τα αποτελέσματα των υδατώσεων και της θερμικής ανάλυσης, διαπιστώθηκε ότι ο τρόπος ξήρανσης δεν επηρεάζει την απορρόφηση νερού του υλικού αλλά ούτε τις θερμικές του ιδιότητες. Το πειραματικό πρωτόκολλο είναι αυτό που αναφέρεται στο κεφάλαιο 3.2 .

5.3.1 Σύστημα Cs-ChCl:LA (Oven)

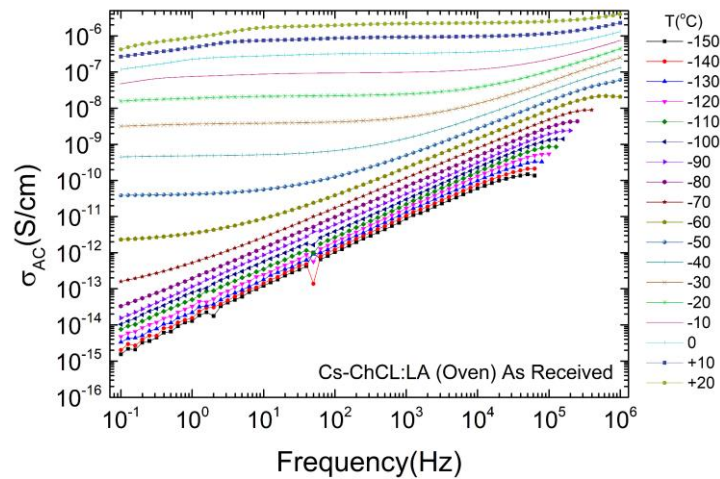
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA (Oven) As Received



Σχήμα 5.30: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, as received.



Σχήμα 5.31: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, as received.



Σχήμα 5.32: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως +20°C με βήμα +10°C, as received.

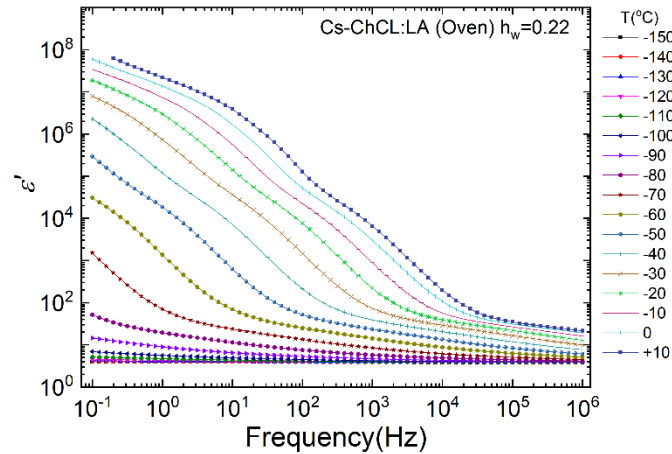
Στο **σχήμα 5.30** φαίνεται η διηλεκτρική διαπερατότητα ϵ' σε συνάρτηση με την συχνότητα του δοκιμίου Cs-ChCl:LA (Oven) όπως παρασκευάστηκε στο από το εργαστήριο. Παρατηρούμε ότι για θερμοκρασίες από $T = -150^\circ\text{C}$ έως και $T = -70^\circ\text{C}$ η τιμή του ϵ' , που όπως έχει αναφερθεί έχει σχέση με την ενέργεια που αποθηκεύεται και η μέτρηση της γίνεται με το πόσα δίπολα προσανατολίζονται στις εναλλαγές του πεδίου, παραμένει χαμηλή μικρότερη του 10^1 . Με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή του ϵ' αρχίζει και αυξάνεται εκθετικά. Αυτό συμβαίνει γιατί σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αλυσίδες του πολυμερούς μας έχουν χαμηλή μοριακή κινητικότητα και συνεπώς χαμηλό ποσοστό δίπολων που προσανατολίζονται στην εναλλαγή του πεδίου. Όσο όμως η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται και η μοριακή κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και έτσι περισσότερα δίπολα προσανατολίζονται στην εναλλαγή του πεδίου. Αυτή η συμπεριφορά ακολουθείται σε όλες τις υδατώσεις και στους άλλους δύο τύπους διαγραμμάτων ϵ'' και σ_{AC} με την θερμοκρασία έναρξης της εκθετικής αύξησης να μεταβάλλεται ανάλογα με την υδάτωση. Επίσης στο διάγραμμα ϵ' παρατηρούμε την ύπαρξη κορυφών (αλλαγή κλίσης) για θερμοκρασίες από -30°C έως $+20^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^0 - 300 \text{ Hz}$ και μια δεύτερη κορυφή για θερμοκρασίες -10°C έως $+20^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 0.3 - 10^1 \text{ Hz}$. Για το ϵ'' παρατηρούμε έναν ασθενή μηχανισμό για θερμοκρασίες από 0°C έως $+20^\circ\text{C}$ και συχνότητες $f \sim 10^0 - 10^1 \text{ Hz}$. Τέλος στο **σχήμα 5.32** παρουσιάζεται η αγωγιμότητα AC όπου, παρόμοια με τα ϵ' και ϵ'' αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και την αύξηση της συχνότητας, παρατηρούμε ότι για χαμηλές θερμοκρασίες η αγωγιμότητα έχει μεγαλύτερη αύξηση ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία η αγωγιμότητα είναι μεγαλύτερη αλλά μειώνεται η αύξηση της σε λογαριθμική κλίμακα. Αυτό παρατηρείται και στις υπόλοιπες υδατώσεις και είναι αναμενόμενο καθώς η θεωρητική τιμή της αγωγιμότητας AC δίνεται από την **εξίσωση 5.4**, όπως αναφέραμε και στο **κεφάλαιο 3.2**.

$$\sigma_{AC} = \epsilon_0 \epsilon'' 2\pi f \quad (5.4)$$

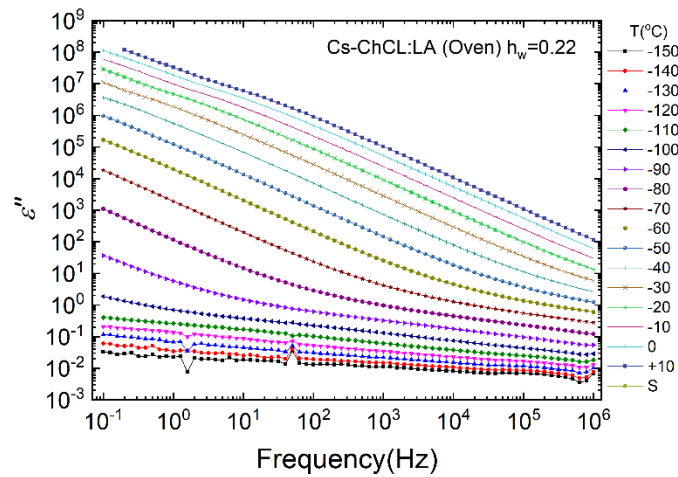
Η μείωση της διαφοράς της αγωγιμότητας για την μέγιστη και ελάχιστη τιμή συχνότητας για υψηλές θερμοκρασίες οφείλεται στο ότι η τιμή του ϵ'' μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας. Τέλος παρατηρούμε ένα πλατώ (plateau) αγωγιμότητας DC το οποίο

εμφανίζεται στην θερμοκρασία -50°C για συχνότητες $f \sim 10^{-1}-10^0$ Hz και μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες για μεγαλύτερες συχνότητες, δηλαδή έχει μια διαγώνια (πάνω-δεξιά) μετατόπιση στο διάγραμμα.

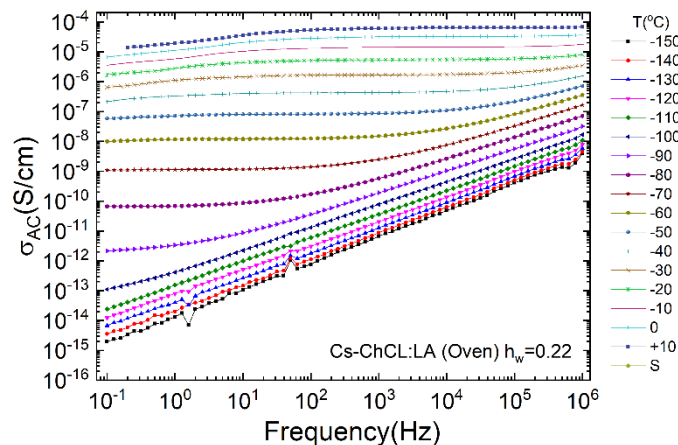
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA (Oven) $h_w = 0.22$



Σχήμα 5.33: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+10^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, για υδάτωση 22%.



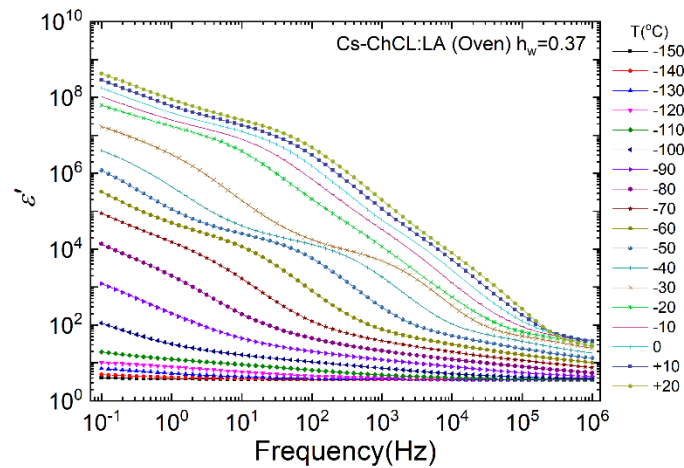
Σχήμα 5.34: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+10^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, για υδάτωση 22%.



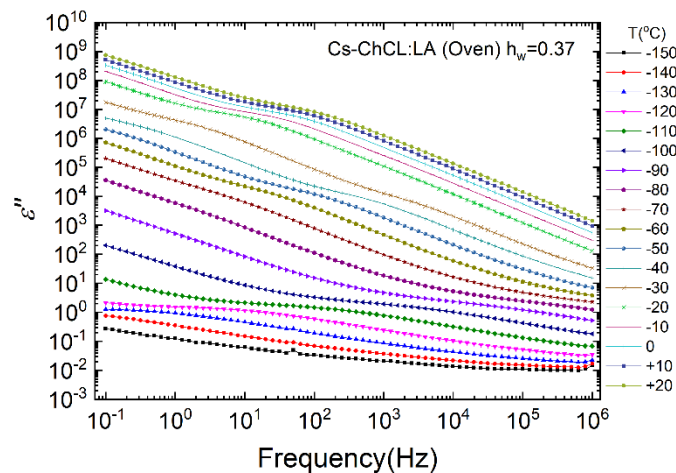
Σχήμα 5.35: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, για υδάτωση 22%.

Για το ϵ' από το **σχήμα 5.33** παρατηρούμε μια κορυφή να εμφανίζεται από την ισόθερμη $-60\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+10\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^0$ έως 10^3 Hz αντίστοιχα, και μια δεύτερη κορυφή για τις ισόθερμες $-30\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+10\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 0.5$ έως 30 Hz . Για το ϵ'' , από το **σχήμα 5.34**, παρατηρούμε έναν ασθενή μηχανισμό για τις ισόθερμες από $-30\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+10\text{ }^\circ\text{C}$ και για συχνότητες $f \sim 0.7$ έως 10 Hz αντίστοιχα. Για την αγωγιμότητα **σχήμα 5.35** παρατηρούμε πλατώ αγωγιμότητας DC που ξεκινάει στην ισόθερμη $-80\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^{-1}$ έως 10^0 Hz και ο οποίος μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες για υψηλότερες συχνότητες.

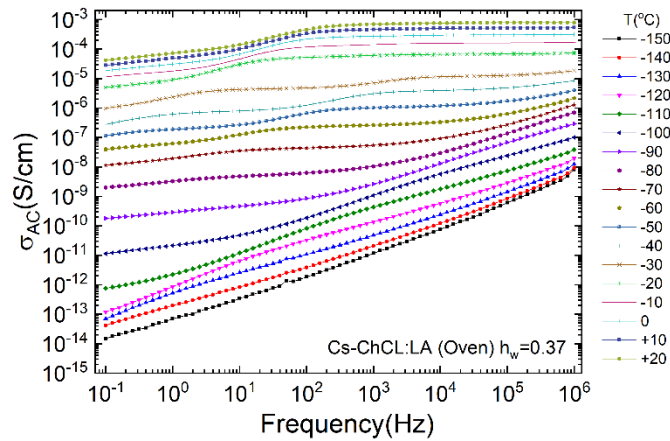
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA (Oven) $h_w = 0.37$



Σχήμα 5.36: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από $-150\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $+10\text{ }^\circ\text{C}$, για υδάτωση 37%.



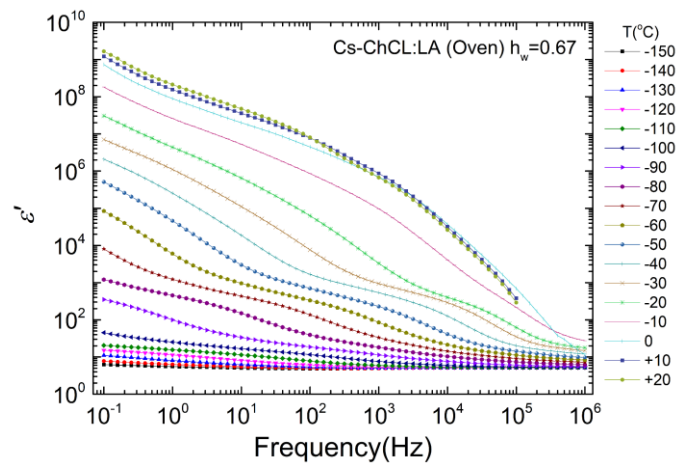
Σχήμα 5.37: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από $-150\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $+10\text{ }^\circ\text{C}$, για υδάτωση 37%.



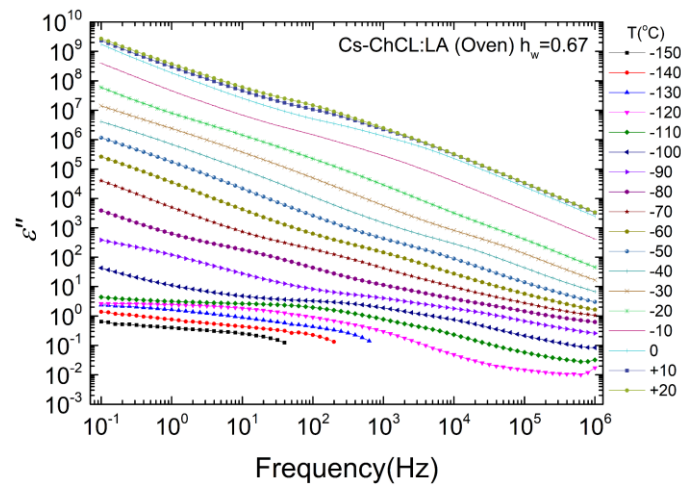
Σχήμα 5.38: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως +20°C με βήμα +10°C, για υδάτωση 37%.

Για το ϵ' εντοπίζουμε την εμφάνιση μια κορυφής στην ισόθερμη -80 °C για συχνότητα $f \sim 2$ Hz, η οποία μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Μέχρι την ισόθερμη -30 °C για συχνότητα $f \sim 2 \times 10^3$ Hz είναι εύκολα αντιληπτή, ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες διακρίνουμε την υπέρθεση της μαζί με μια ακόμη κορυφή που ξεκινάει στην ισόθερμη -30 °C για συχνότητα $f \sim 2$ Hz. Αυτή η υπέρθεση φαίνεται καθαρά στις ισόθερμες +10 °C και +20 °C, όπου διακρίνουμε τις αλλαγές στις κλίσεις του ϵ' στις συχνότητες $f \sim 10^2$ Hz και $f \sim 2 \times 10^4$ Hz. Για το ϵ'' παρατηρούμε από το **σχήμα 5.37** ότι στην ισόθερμη -130 °C για συχνότητα $f \sim 1$ Hz εμφανίζεται ένας μηχανισμός και μετατοπίζεται μέχρι και την ισόθερμη -90 °C για συχνότητα $f \sim 2 \times 10^4$ Hz. Έναν δεύτερο μηχανισμό παρατηρούμε για θερμοκρασίες από -80 °C έως -30 °C και συχνότητες $f \sim 10$ Hz και $f \sim 2 \times 10^3$ Hz αντίστοιχα. Στην ισόθερμη -30 °C εμφανίζεται ένας ακόμα μηχανισμός για συχνότητα $f \sim 3$ Hz, ο οποίος μετατοπίζεται για μέχρι την ισόθερμη +20 °C για συχνότητα $f \sim 70$ Hz. Έτσι για την αγωγιμότητα διακρίνουμε ένα πλατώ αγωγιμότητας στην ισόθερμη -70 °C για εύρος συχνοτήτων $f \sim 60-200$ Hz το οποίο μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συχνότητες. Στην ισόθερμη των -30 °C παρατηρούμε ένα δεύτερο πλατώ για συχνότητες $f \sim 10-10^2$ Hz, όπου στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρούμε την υπέρθεση τους σαν ένα πλατώ μεγαλύτερου εύρους συχνοτήτων ή δύο διαφορετικά πολύ κοντινών τιμών αγωγιμότητας. Στο διάγραμμα Arrhenius αυτής της υδάτωσης δεν χρησιμοποιήθηκαν τιμές του δεύτερου πλατώ αγωγιμότητας καθώς διακρίνεται καθαρά για μία ισόθερμη και έπειτα έχουμε την υπέρθεση.

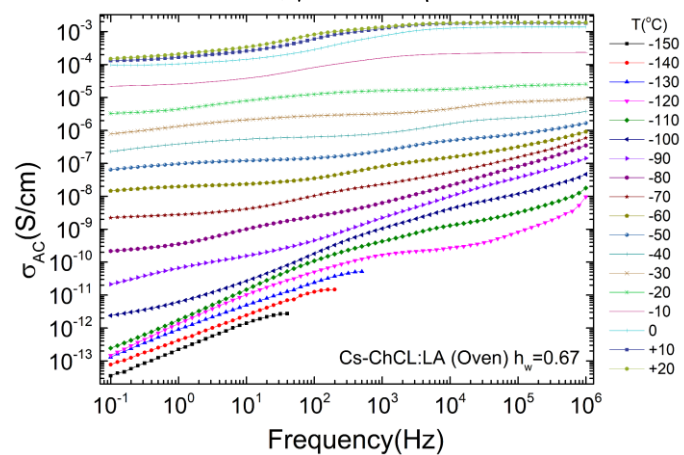
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA (Oven) $h_w = 0.67$



Σχήμα 5.39: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 67%.

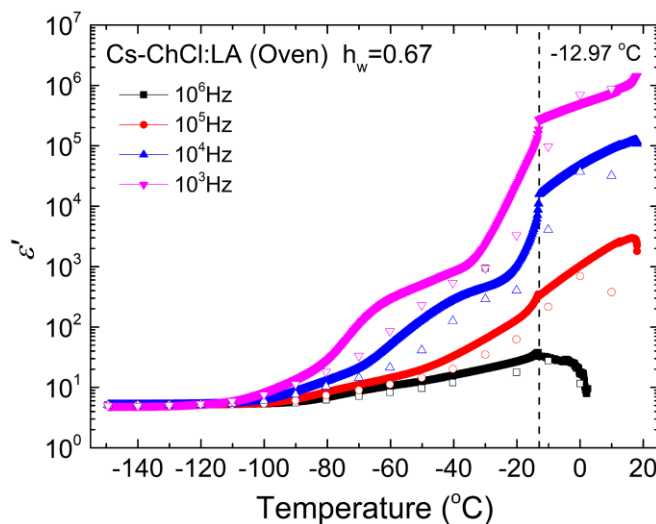


Σχήμα 5.40: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 67%.



Σχήμα 5.41: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 67%.

Για το ϵ' παρατηρούμε, από το **σχήμα 5.39**, μια κορυφή που εμφανίζεται για θερμοκρασίες από $-80\text{ }^\circ\text{C}$ έως $-20\text{ }^\circ\text{C}$ και για συχνότητες $f \sim 5 - 6 \times 10^4\text{ Hz}$ αντίστοιχα και μια δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε θερμοκρασίες $-20\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$ για αντίστοιχες συχνότητες $f \sim 50 - 10^3\text{ Hz}$. Για το ϵ'' **σχήμα 5.40** παρατηρούμε έναν μηχανισμό στην ισόθερμη $-120\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 3 \times 10^2\text{ Hz}$ ο οποίος μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη $-90\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 3 \times 10^3\text{ Hz}$. Ένας δεύτερος μηχανισμός διακρίνεται στην ισόθερμη $-20\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 0.2\text{ Hz}$ και μετατοπίζεται έως την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 20\text{ Hz}$. Τέλος για την σ_{AC} το πλατώ αγωγιμότητας DC εμφανίζεται στην θερμοκρασία $-70\text{ }^\circ\text{C}$ και συχνότητες $10^{-1} - 10^0\text{ Hz}$ και μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και μεγαλύτερες συχνότητες π.χ. για την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ το πλατώ επεκτείνεται για συχνότητες $f \sim 10^4 - 10^6\text{ Hz}$.

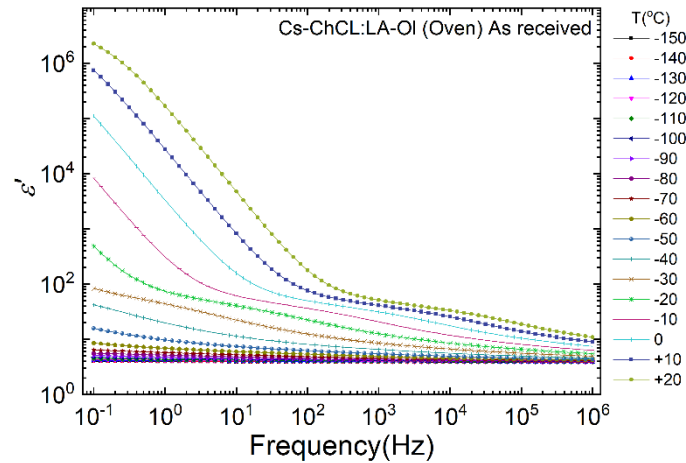


Σχήμα 5.42: Ισόχρονες γραφικές του $\epsilon''(T)$, με ρυθμό ψύξης $2^\circ\text{C}/\text{min}$, τεσσάρων συχνοτήτων, για υδάτωση 73%, τα open shapes είναι οι τιμές κατά την θέρμανση.

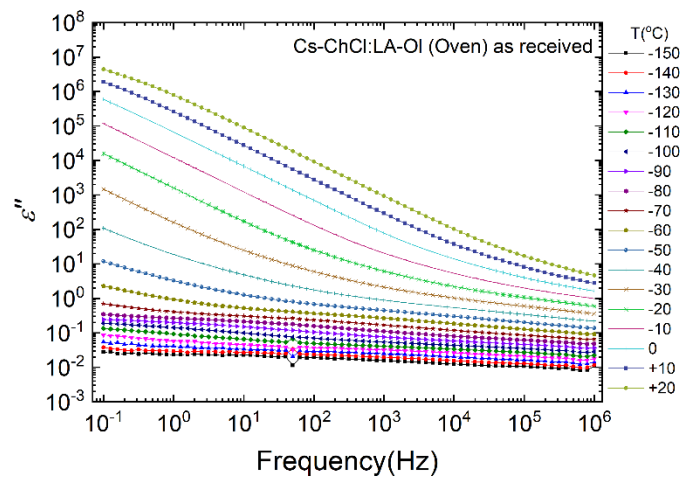
Από το διάγραμμα των ισόχρονων πειραμάτων παρατηρούμε ότι για όλες τις συχνότητες υπάρχουν αποκλίσεις από την θερμοκρασία $T = -80\text{ }^\circ\text{C}$ και πάνω, ενώ κάτω από αυτή υπάρχει ταύτιση των σημάτων για ψύξη και θέρμανση. Για τις υψηλές συχνότητες, κόκκινη και μαύρη καμπύλη, οι αποκλίσεις είναι μικρότερης κλίμακας, ενώ για τις χαμηλότερες συχνότητες βλέπουμε μεγαλύτερες αποκλίσεις μέχρι και μια τάξης μεγέθους σε μερικές περιπτώσεις. Στη διακεκομμένη γραμμή παρατηρούμε μια απότομη μείωση στα σήματα για τις συχνότητες 10^3 Hz και 10^4 Hz το οποίο υποδηλώνει την κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα, καθώς για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $-13\text{ }^\circ\text{C}$ οι αποκλίσεις μειώνονται. Οι αποκλίσεις οφείλονται σε διαφορές της οργάνωσης του νερού στις δομές του υλικού κατά την ψύξη και κατά την θέρμανση. Το κρυσταλλωμένα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν την εναλλαγή του ηλεκτρικού πεδίου και δεν συνεισφέρουν στο ϵ' , όμως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές της διακεκομμένης έχουμε τήξη των κρυστάλλων και συνεπώς μικρότερες αποκλίσεις.

5.3.2 Σύστημα Cs-ChCl:LA-OI (Oven)

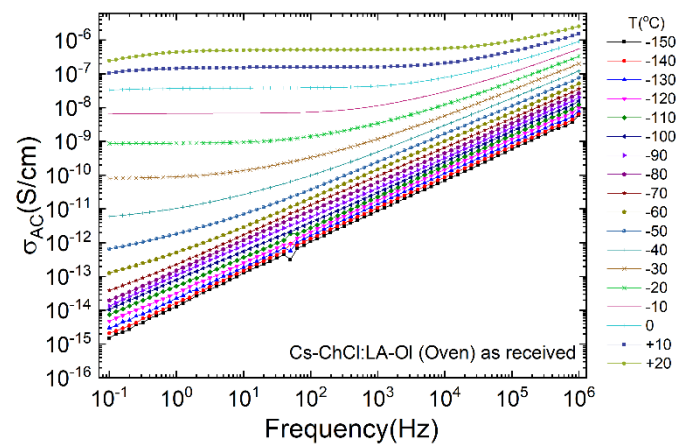
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA-OI (Oven) As Received



Σχήμα 5.43: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, as received.



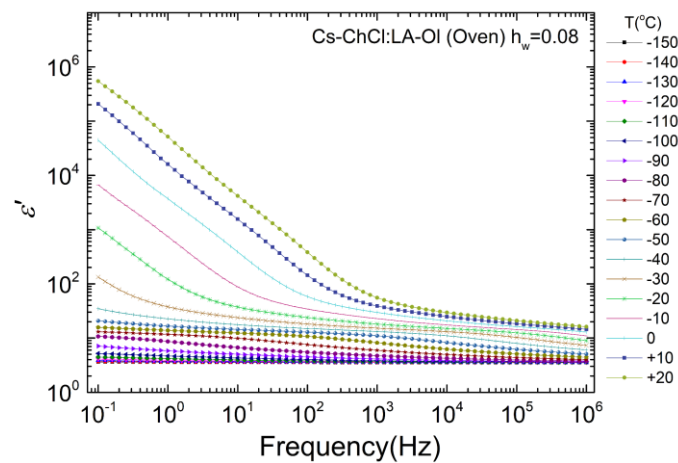
Σχήμα 5.44: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, as received.



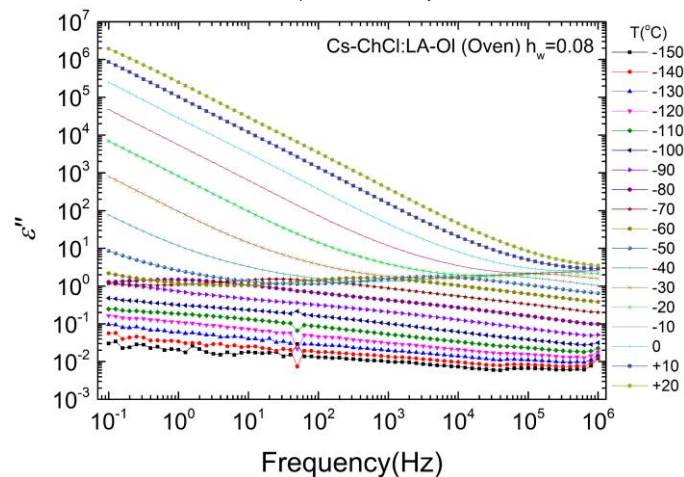
Σχήμα 5.45: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^{\circ}\text{C}$ με βήμα $+10^{\circ}\text{C}$, as received.

Από τα διαγράμματα **σχήματα 5.43-45** μπορούμε να εξάγουμε τις εξής πληροφορίες. Για το διάγραμμα του ϵ' στην ισόθερμη των $-30\text{ }^\circ\text{C}$ εμφανίζεται μια μικρή κορυφή για συχνότητα $f \sim 2\text{ Hz}$, η οποία μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 2 \times 10^4\text{ Hz}$, στην ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ επίσης εμφανίζεται μια ακόμη κορυφή για συχνότητα $f \sim 0.2\text{ Hz}$. Για το ϵ'' **σχήμα 5.44** παρατηρούμε έναν μικρό μηχανισμό να εμφανίζεται στην ισόθερμη $-100\text{ }^\circ\text{C}$ μέχρι και την ισόθερμη $-50\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 1\text{ Hz}$ και $f \sim 10^3\text{ Hz}$ αντίστοιχα. Ακόμα παρατηρείται η έναρξη ενός ακόμα μηχανισμού στην ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ και συχνότητα $f \sim 0.5\text{ Hz}$. Τέλος από το τρίτο διάγραμμα της σ_{AC} διακρίνουμε το πλατώ αγωγιμότητα DC που εμφανίζεται στην ισόθερμη $-30\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^{-1}-10^0\text{ Hz}$ και μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και συχνότητες, π.χ. για την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ το πλατώ έχει εύρος συχνότητας $f \sim 2 - 10^4\text{ Hz}$.

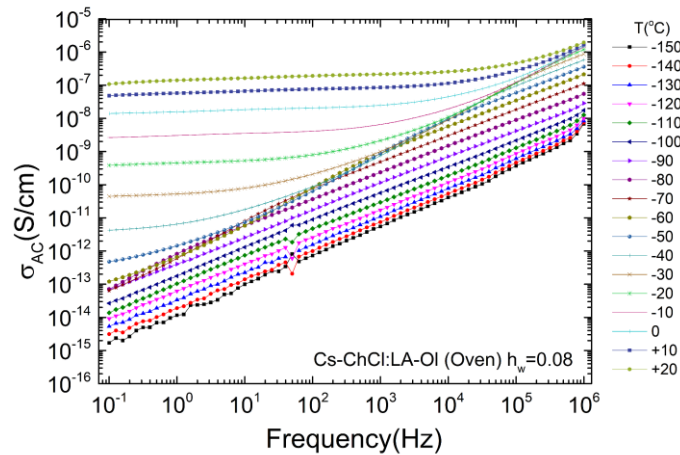
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA-OI (Oven) $h_w = 0.08$



Σχήμα 5.46: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από $-150\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $+10\text{ }^\circ\text{C}$, για υδάτωση 8%.

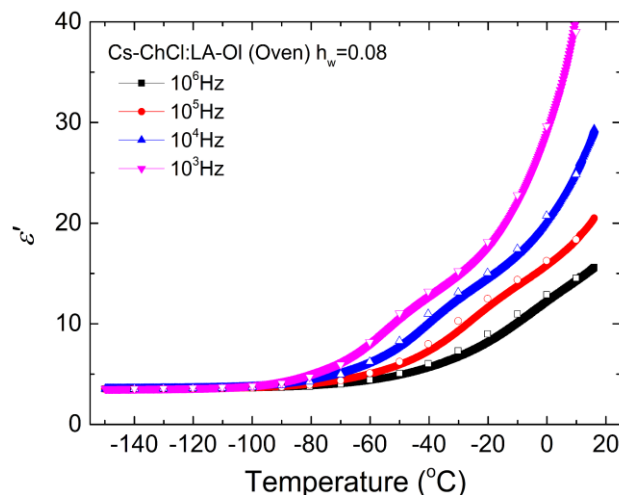


Σχήμα 5.47: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από $-150\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$ με βήμα $+10\text{ }^\circ\text{C}$, για υδάτωση 8%.



Σχήμα 5.48: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως +20°C με βήμα +10°C, για υδάτωση 8%.

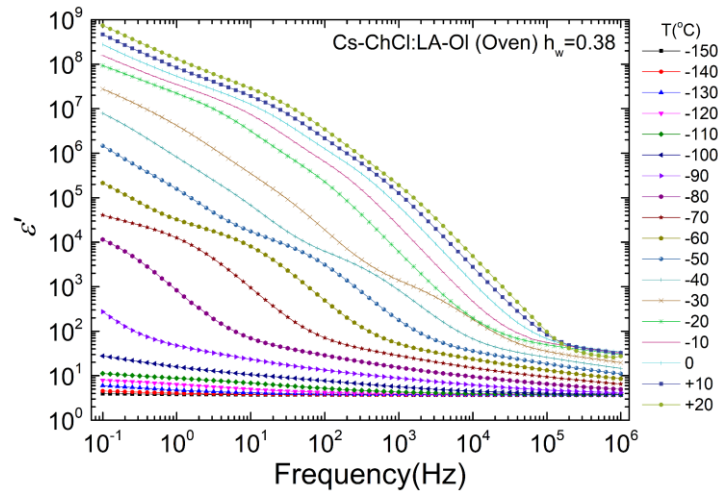
Το ϵ' παρουσιάζεται στο **σχήμα 5.46**, παρατηρούμε μία μικρή αλλαγή κλίσης η οποία εμφανίζεται στην ισόθερμη -80 °C για συχνότητα $f \sim 1$ Hz και μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη -10 °C για συχνότητα $f \sim 10^6$ Hz. Ακόμα παρατηρείται κορυφή στις ισόθερμες από -10 έως +20 °C, η οποία μετατοπίζεται περίπου για συχνότητες $f \sim 1 - 60$ Hz. Για το ϵ'' **σχήμα 5.47** καταγράφουμε έναν μηχανισμό στις ισόθερμες -80 °C έως -10 °C για συχνότητες $f \sim 1 - 10^6$ Hz αντίστοιχα. Η διάκριση αυτού του μηχανισμού δεν είναι εύκολη στο διάγραμμα καθώς λόγω της αυξομείωσης οι καμπύλες είναι η μία πάνω στην άλλη. Στο **σχήμα 5.48** φαίνεται η σ_{AC} για την οποία παρατηρούμε ένα πλατώ αγωγιμότητας DC το οποίο εμφανίζεται στην ισόθερμη -40° C για συχνότητες 10^{-1} Hz και το οποίο μετατοπίζεται στις μεγαλύτερες ισόθερμες για μεγαλύτερες συχνότητες. Για την ισόθερμη +20 °C το πλατώ είναι στο εύρος συχνοτήτων $2 \times 10^2 - 10^3$ Hz.



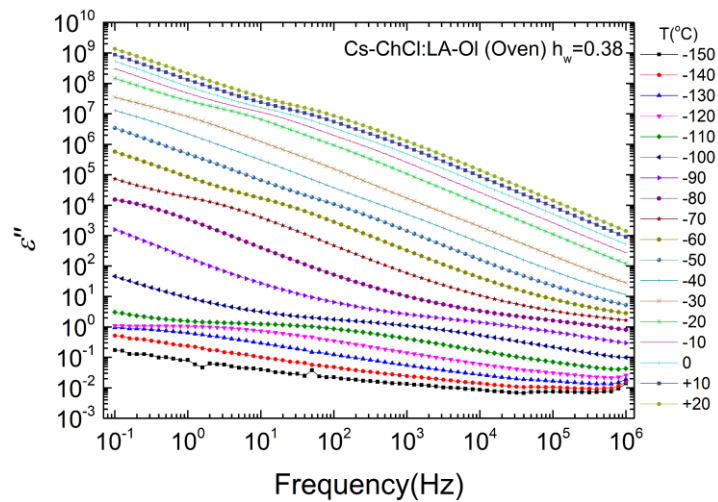
Σχήμα 5.49: Ισόχρονες γραφικές του $\epsilon'(T)$, με ρυθμό ψύξης 2°C/min, τεσσάρων συχνοτήτων, για υδάτωση 73%, τα open shapes είναι οι τιμές κατά την θέρμανση.

Από το **σχήμα 5.49** παρατηρούμε ότι οι τιμές που λάβαμε κατά τη θέρμανση αντιστοιχούν στις τιμές από το ισόχρονο πείραμα (ψύξης) το οποίο υποδηλώνει ότι δεν έχουμε κρυστάλλωση νερού το οποίο είχαμε παρατηρήσει και στα πειράματα DSC. Υπάρχει ταύτιση των μετρήσεων κατά την ψύξη και κατά την θέρμανση.

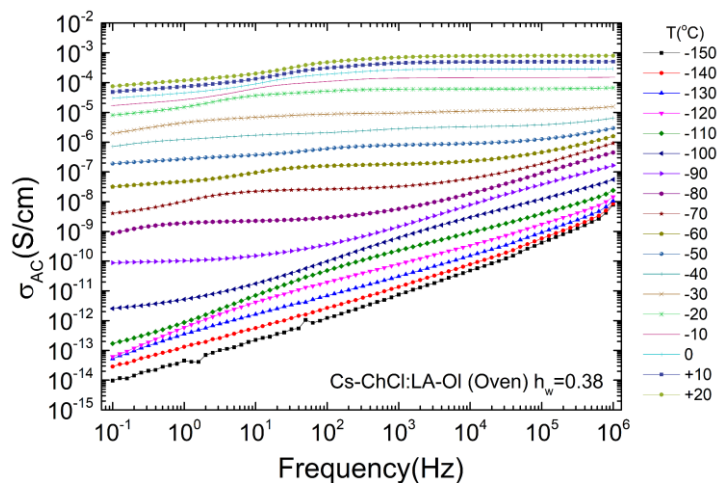
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA-OI (Oven) $h_w = 0.38$



Σχήμα 5.50: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 38%.



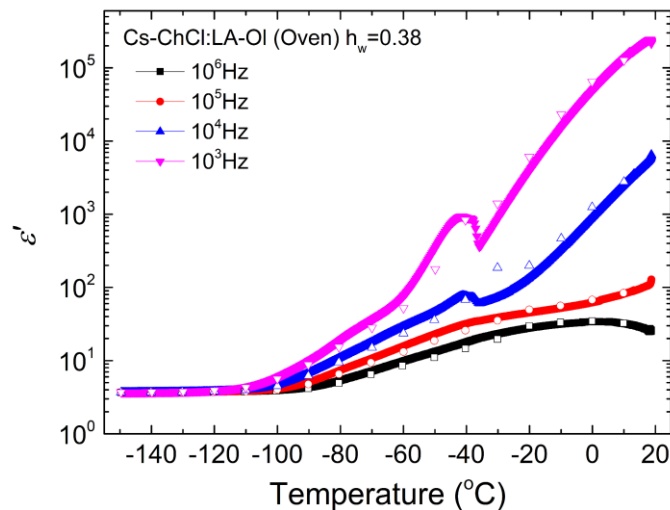
Σχήμα 5.51: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 38%.



Σχήμα 5.52: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 38%.

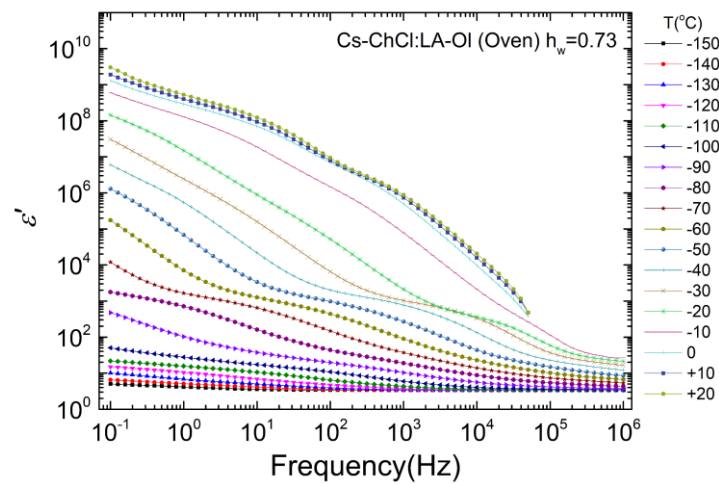
Στο **σχήμα 5.50** φαίνεται το διάγραμμα του ϵ' , παρατηρούμε μια κορυφή να εμφανίζεται από την ισόθερμη $-80\text{ }^\circ\text{C}$ σε χαμηλές συχνότητες $f \sim 0.3\text{ Hz}$ και μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες μέχρι την ισόθερμη $-30\text{ }^\circ\text{C}$ σε συχνότητα $f \sim 3 \times 10^3\text{ Hz}$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρούμε μια υπέρθεση δύο κορυφών στο εύρος συχνοτήτων $f \sim 10^1\text{-}10^3\text{ Hz}$ για τις ισόθερμες $-20\text{ }^\circ\text{C}$ έως $+20\text{ }^\circ\text{C}$. Το ϵ'' του δοκιμίου φαίνεται στο **σχήμα 5.51**, παρατηρούμε έναν ασθενή μηχανισμό να εμφανίζεται στην ισόθερμη $-130\text{ }^\circ\text{C}$ και να μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη $-90\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 0.3\text{ Hz}$ και $f \sim 10^4\text{ Hz}$ αντίστοιχα. Στις ισόθερμες $-80\text{ }^\circ\text{C}$ έως και $-50\text{ }^\circ\text{C}$ διακρίνεται ένας ακόμα μηχανισμός για συχνότητες $f \sim 0.5\text{ Hz}$ και $f \sim 20\text{ Hz}$ αντίστοιχα. Ακόμα διακρίνεται ένας ακόμα μηχανισμός στην ισόθερμη $-30\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 0.4\text{ Hz}$, ο οποίος μετατοπίζεται μέχρι και την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 40\text{ Hz}$. Για την αγωγιμότητα παρατηρούμε την εμφάνιση πλατώ αγωγιμότητας DC στην ισόθερμη $-90\text{ }^\circ\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^1\text{-}10^0\text{ Hz}$, το οποίο μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες για μεγαλύτερες συχνότητες, για την ισόθερμη $+20\text{ }^\circ\text{C}$ το πλατώ εκτείνεται σε εύρος συχνοτήτων $f \sim 10^3\text{-}10^6\text{ Hz}$.

Από το διάγραμμα του ισόχρονου πειράματος, **σχήμα 5.53**, παρατηρούμε ότι για τις δύο υψηλές συχνότητες 10^5 και 10^6 Hz υπάρχει απόλυτη ταύτιση ενώ στις άλλες δύο συχνότητες παρατηρούμε μικρές αποκλίσεις, με την μεγαλύτερη αυτή για την καμπύλη της $f \sim 10^4\text{ Hz}$ στην θερμοκρασία $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Ακόμα στο εύρος θερμοκρασιών -40 με $-30\text{ }^\circ\text{C}$ στις καμπύλες των 10^3 και 10^4 Hz παρατηρείται μια στιγμιαία αύξηση (ασυνέχεια) και στην συνέχεια μείωση. Δεν παρατηρούμε όμως αποκλίσεις μεταξύ των σημάτων θέρμανσης και ψύξης πριν και μετά της ασυνέχειας, όποτε είτε το φαινόμενο αυτό που λαμβάνει χώρα είναι πολύ ασθενές είτε κάτι επηρέασε το σήμα σε εκείνη την θερμοκρασία κατά την ψύξη.

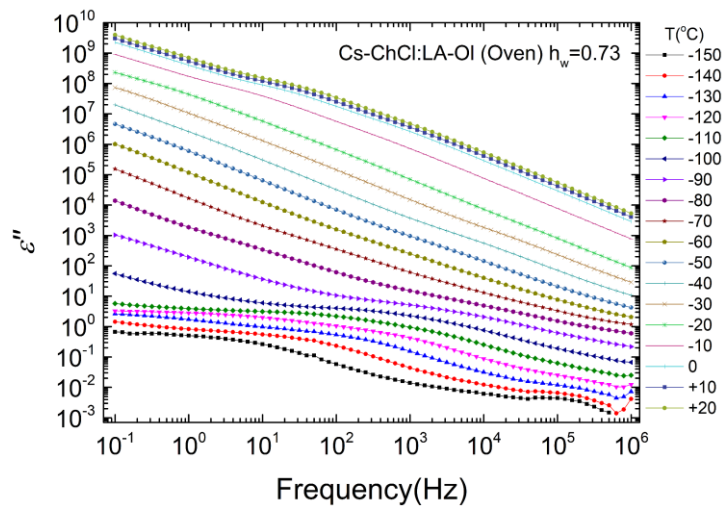


Σχήμα 5.53: Ισόχρονες γραφικές του $\epsilon'(T)$, με ρυθμό ψύξης $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, τεσσάρων συχνοτήτων, για υδάτωση 38%, τα open shapes είναι οι τιμές κατά την θέρμανση.

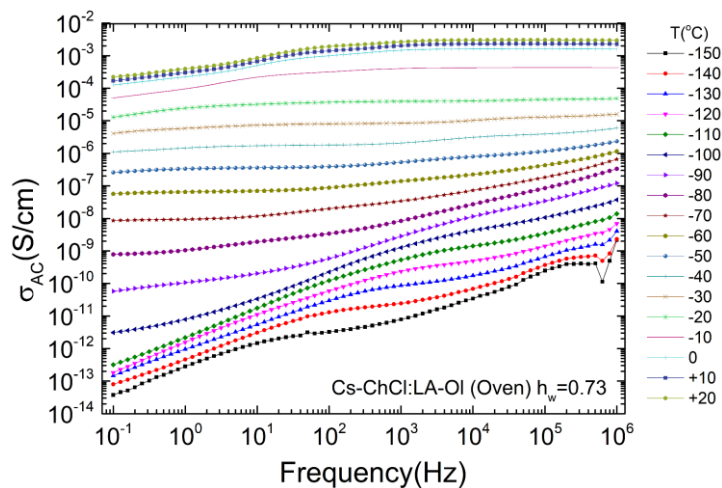
Διαγράμματα Cs-ChCl:LA-OI (Oven) $h_w = 0.73$



Σχήμα 5.54: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon'(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 73%.

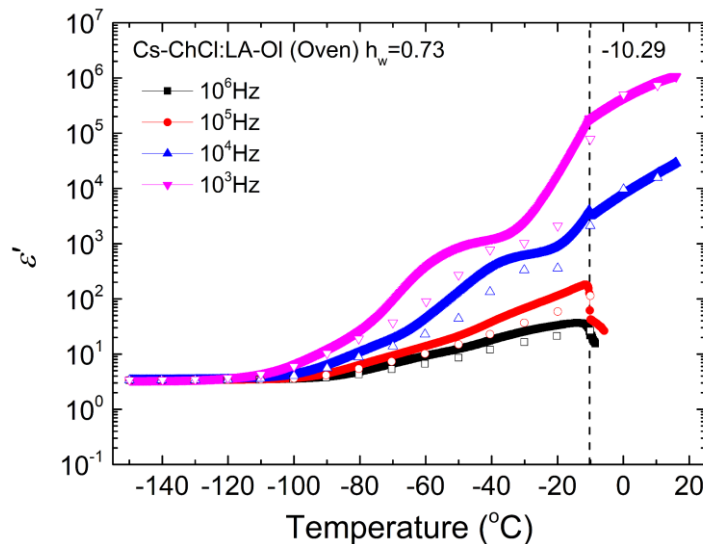


Σχήμα 5.55: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις του $\epsilon''(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 73%.



Σχήμα 5.56: Ισόθερμες γραφικές παραστάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma_{AC}(f)$ για θερμοκρασίες από -150°C έως $+20^\circ\text{C}$ με βήμα $+10^\circ\text{C}$, για υδάτωση 73%.

Από το **σχήμα 5.54** παρατηρούμε μια μικρή αλλαγή κλίσης στην ισόθερμη $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 0.8\text{ Hz}$ μέχρι και την ισόθερμη $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 10^3\text{ Hz}$. Ακόμα παρατηρούμε την εμφάνιση μιας κορυφής στην ισόθερμη $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 1\text{ Hz}$ και ο οποίος μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 10^5\text{ Hz}$. Τέλος για τις ισόθερμες $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια υπέρθεση δύο κορυφών για το εύρος συχνοτήτων $f \sim 10^1\text{-}10^3\text{ Hz}$ και η απώλεια του σήματος για συχνότητες μεγαλύτερες από $4 \times 10^4\text{ Hz}$. Για το ε'' από το **σχήμα 5.55** παρατηρούμε έναν μηχανισμό για τις ισόθερμες από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως και $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10\text{ Hz}$ και $f \sim 10^4\text{ Hz}$. Διακρίνουμε ακόμα έναν μηχανισμό να εμφανίζεται στην ισόθερμη $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 0.8\text{ Hz}$ και να μετατοπίζεται μέχρι την ισόθερμη $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητα $f \sim 20\text{ Hz}$. Από το διάγραμμα της αγωγιμότητας παρατηρούμε πλατώ αγωγιμότητας το οποίο εμφανίζεται στην ισόθερμη $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ για συχνότητες $f \sim 10^{-1}\text{-}10^0\text{ Hz}$ και μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και συχνότητες, π.χ. στην ισόθερμη $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ το πλατώ εκτείνεται για συχνότητες $f \sim 10^4\text{-}10^6\text{ Hz}$.



Σχήμα 5.57: Ισόχρονες γραφικές του $\varepsilon'(T)$, με ρυθμό ψύξης $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, τεσσάρων συχνοτήτων, για υδάτωση 73%, τα open shapes είναι οι τιμές κατά την θέρμανση.

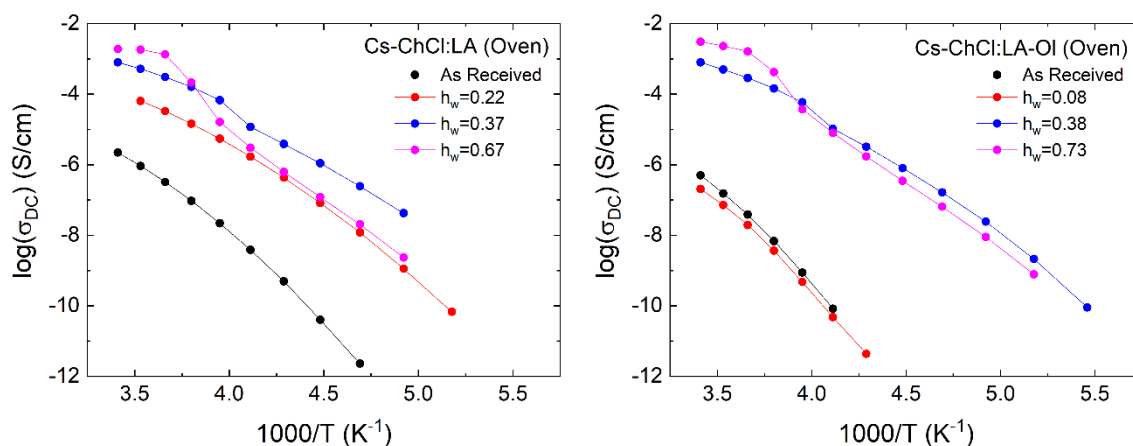
Από το **σχήμα 5.57** παρατηρούμε ότι για όλες τις συχνότητες υπάρχουν αποκλίσεις από την θερμοκρασία $T = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ και πάνω, ενώ κάτω από αυτή υπάρχει ταύτιση των σημάτων για ψύξη και θέρμανση. Για τις υψηλές συχνότητες, κόκκινη και μαύρη καμπύλη, οι αποκλίσεις είναι μικρές ενώ για τις πιο χαμηλές συχνότητες, μπλε και ροζ καμπύλη, οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες. Στη διακεκομμένη γραμμή παρατηρούμε μια εναλλαγή στα σήματα για όλες τις συχνότητες το οποίο υποδηλώνει την κρυστάλλωση που λαμβάνει χώρα. Οι αποκλίσεις βρίσκονται σε θερμοκρασίες μικρότερες από $T = -10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουμε ταύτιση του σήματος θέρμανσης και ψύξης. Αυτό οφείλεται στις διαφορές της οργάνωσης του νερού στις δομές του υλικού κατά την ψύξη και κατά την θέρμανση, όπως αναφέραμε και για το δοκίμιο Cs-ChCl:LA (Oven) $h_w=0.67$. Ενώ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές της διακεκομμένης έχουμε ταύτιση του σήματος.

Σχολιασμός διηλεκτρικών μηχανισμών

Στα προηγούμενα **υποκεφάλαια 5.3.1** και **5.3.2** έγινε αναφορά στην παρατήρηση διαφόρων διηλεκτρικών μηχανισμών που οφείλονται είτε σε μοριακή κινητικότητα πλευρικών αλυσίδων ή μορίων κεντρικής αλυσίδας είτε σε πλατώ αγωγιμότητας είτε σε παγωμένο νερό. Ο προσδιορισμός του τύπου κάθε μηχανισμού απαιτεί εκτεταμένη μελέτη, καθώς κάθε μηχανισμός μπορεί να οφείλεται σε συνδυασμό των παραπάνω. Αυτή η μελέτη δεν θα γίνει στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας και για τον λόγο αυτό δεν γίνεται αναφορά στον τύπο μηχανισμού που παρατηρούμε.

5.3.3 Διαγράμματα Arrhenius αγωγιμότητας

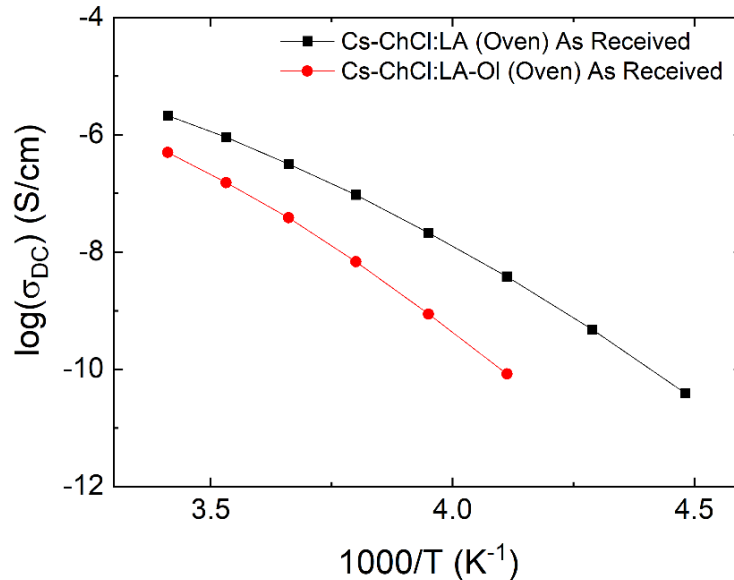
Λαμβάνοντας τις τιμές της αγωγιμότητας AC στα πλατώ αγωγιμότητας για κάθε υδάτωση μπορούμε να υπολογίσουμε τα διαγράμματα Arrhenius λογαριθμικής αγωγιμότητας στο πλατώ (DC) συναρτήσει του $1000/T$, για το κάθε υλικό **σχήμα 5.3**.



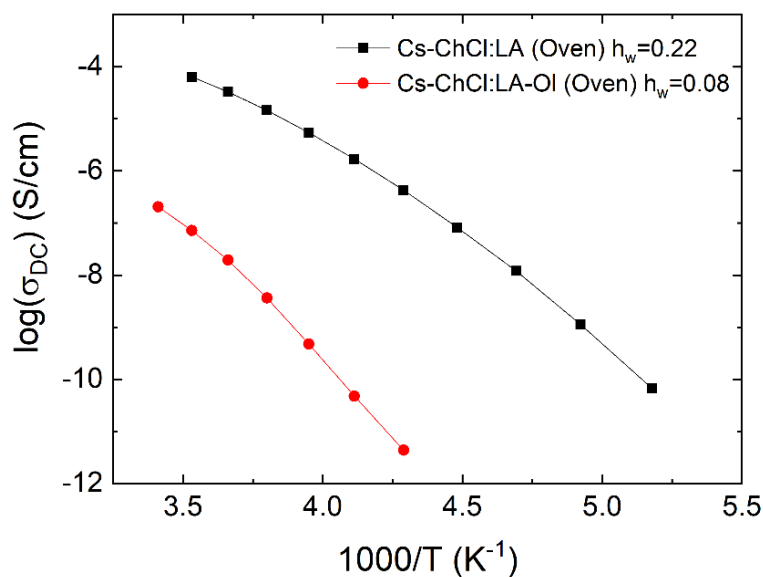
Σχήμα 5.58: Διαγράμματα Arrhenius, λογαριθμικής αγωγιμότητας πλατώ σε συνάρτηση με $1000/T$, για τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA και Cs-ChCl:LA-OI (Oven) για όλες τις υδατώσεις.

Από τα διαγράμματα Arrhenius παρατηρούμε ότι τα δύο δοκίμια έχουν παρόμοια συμπεριφορά, το οποίο θα το διαπιστώσουμε και στα συγκριτικά διαγράμματα Arrhenius των κοντινών υδατώσεων στα δύο υλικά. Οι διαφορές στις τιμές της αγωγιμότητας οφείλεται στο γεγονός που αναφέραμε στα **κεφάλαια 5.3.1 & 5.3.2**, δηλαδή σε λάθος γεωμετρία της κυψελίδας και συνεπώς χαμηλότερες αντίστοιχες τιμές. Ακόμα παρατηρούμε ότι και στα δύο υλικά ότι στις υψηλές υδατώσεις, μπλε και ροζ καμπύλες, υπάρχει μια απότομη αλλαγή στην κλίση τους. Αυτή η αλλαγή υποδεικνύει ότι σε εκείνο το θερμοκρασιακό εύρος λαμβάνει χώρα η τήξη της κρυστάλλωσης των δομών των μορίων του νερού, καθώς έχουμε θέρμανση. Με την τήξη των κρυστάλλων του νερού δημιουργούνται δρόμοι αγωγιμότητας και για αυτό παρατηρείται απότομη αύξηση στην DC αγωγιμότητα. Για τις υδατώσεις $h_w = 0.67$ και $h_w = 0.73$ των δύο υλικών αντίστοιχα είναι στο εύρος θερμοκρασιών από -20 °C έως 0 °C, το οποίο συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα από τα πειράματα DSC όπου οι θερμοκρασίες τήξης είχαν υπολογιστεί $T_m = -7$ °C και $T_m = -5$ °C αντίστοιχα. Για την ακριβώς χαμηλότερη υδάτωση και των δύο υλικών $h_w = 0.37$ και $h_w = 0.38$ η αλλαγή κλίσης είναι πολύ μικρότερη και σε μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος -30 °C έως -20 °C. Στα

πειράματα DSC δεν παρατηρήθηκε κρυστάλλωση κατά την ψύξη σε αυτές τις υδατώσεις, αλλά ψυχρή κρυστάλλωση κατά την θέρμανση, όμως είναι πιθανό, επειδή η ψύξη του υλικού στο DRS έγινε με πιο αργό ρυθμό και κατά την θέρμανση κάθε 10 °C παρέμενε ισόθερμα, να πραγματοποιηθεί κρυστάλλωση. Οι θερμοκρασίες τήξης των ψυχρών κρυσταλλώσεων που υπολογίστηκαν στο DSC είναι $T_m = -22\text{ }^\circ\text{C}$ και $T_m = -26\text{ }^\circ\text{C}$ αντίστοιχα και ανήκουν στο παραπάνω εύρος. Ακόμα παρατηρούμε την θερμοκρασιακή εξάρτηση της DC αγωγιμότητας, με την αύξηση της θερμοκρασία έχουμε και αύξηση της λόγω της αύξησης της κινητικότητας των φορέων, αλλά και την αύξηση της αγωγιμότητας για τις υψηλότερες υδατώσεις. Συνεπώς η περιεκτικότητα σε νερό των δοκιμίων επηρεάζει την αγωγιμότητα τους.

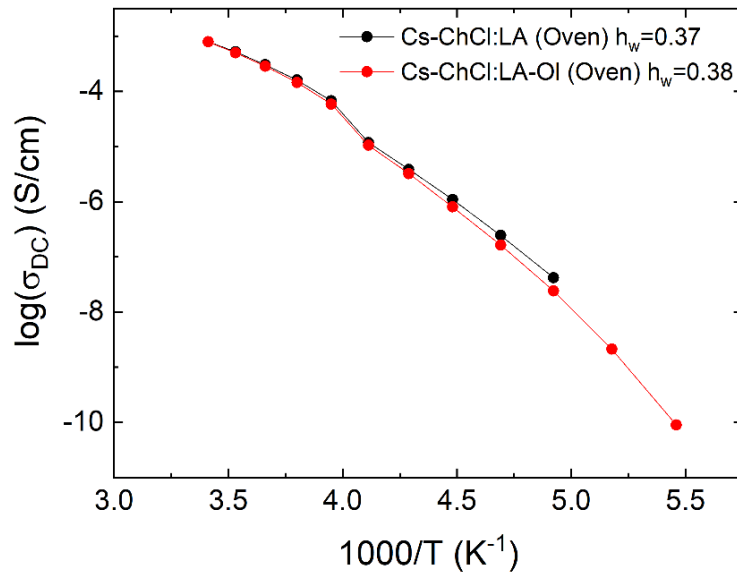


Σχήμα 5.59: Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius, λογαριθμικής αγωγιμότητας πλατώ σε συνάρτηση με 1000/T, για τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA και Cs-ChCl:LA-OI (Oven) as received.

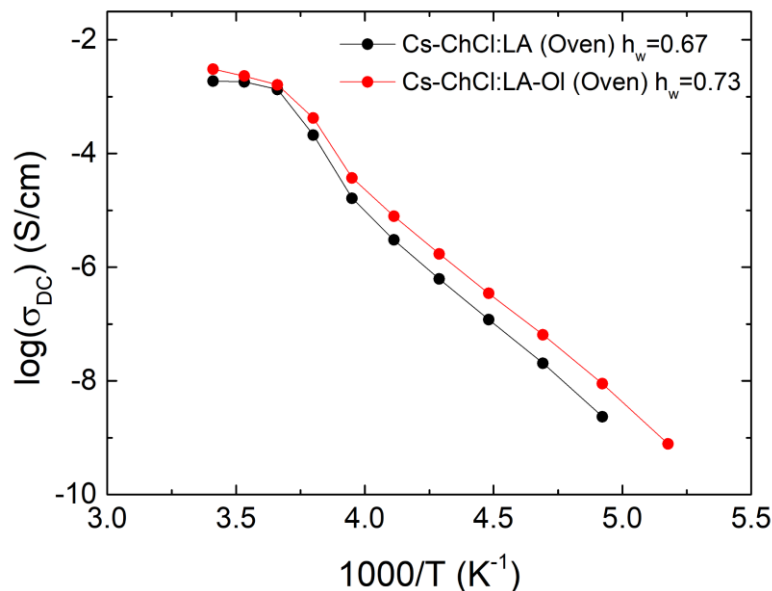


Σχήμα 5.60: Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius, λογαριθμικής αγωγιμότητας πλατώ σε συνάρτηση με 1000/T, για τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA και Cs-ChCl:LA-OI (Oven), για υδατώσεις $h_w=0.22$ και $h_w=0.08$ αντίστοιχα.

Από τα **σχήματα 5.59 & 5.60** διακρίνουμε ότι η αγωγιμότητα και των δύο υλικών, as received και για τις υδατώσεις τους $h_w = 0.22$ (χωρίς εκχύλισμα) $h_w = 0.08$ (με εκχύλισμα), ακολουθεί συμπεριφορά VTF. Η αγωγιμότητα DC έχει μη γραμμική εξάρτηση με την θερμοκρασία για τα παραπάνω δοκίμια.



Σχήμα 5.61: Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius, λογαριθμικής αγωγιμότητας πλατώ σε συνάρτηση με $1000/T$, για τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA και Cs-ChCl:LA-OI (Oven), για υδατώσεις $h_w=0.37$ και $h_w=0.38$ αντίστοιχα.

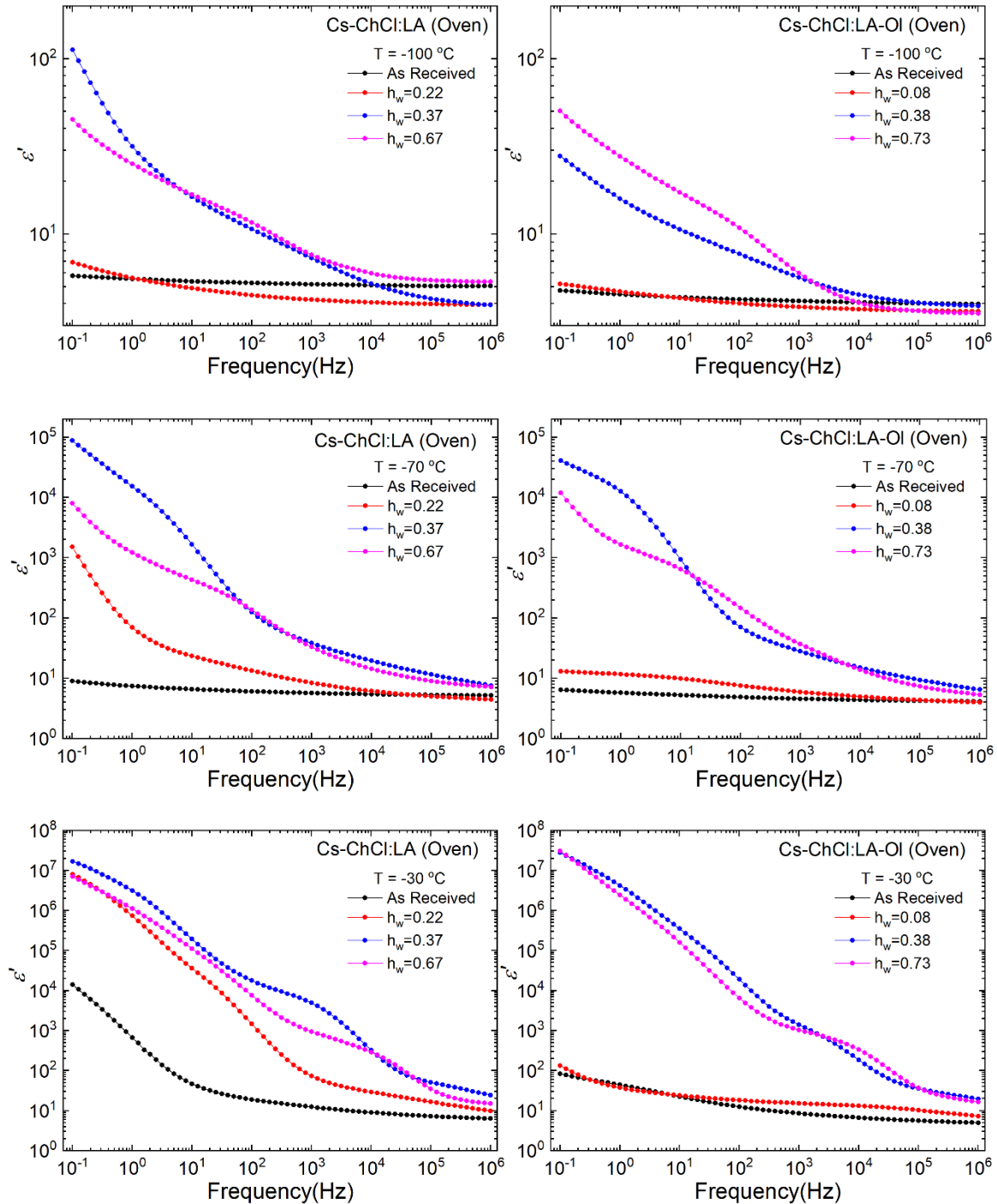


Σχήμα 5.62: Συγκριτικό διάγραμμα Arrhenius, λογαριθμικής αγωγιμότητας πλατώ σε συνάρτηση με $1000/T$, για τα δύο υλικά Cs-ChCl:LA και Cs-ChCl:LA-OI (Oven), για υδατώσεις $h_w=0.67$ και $h_w=0.73$ αντίστοιχα.

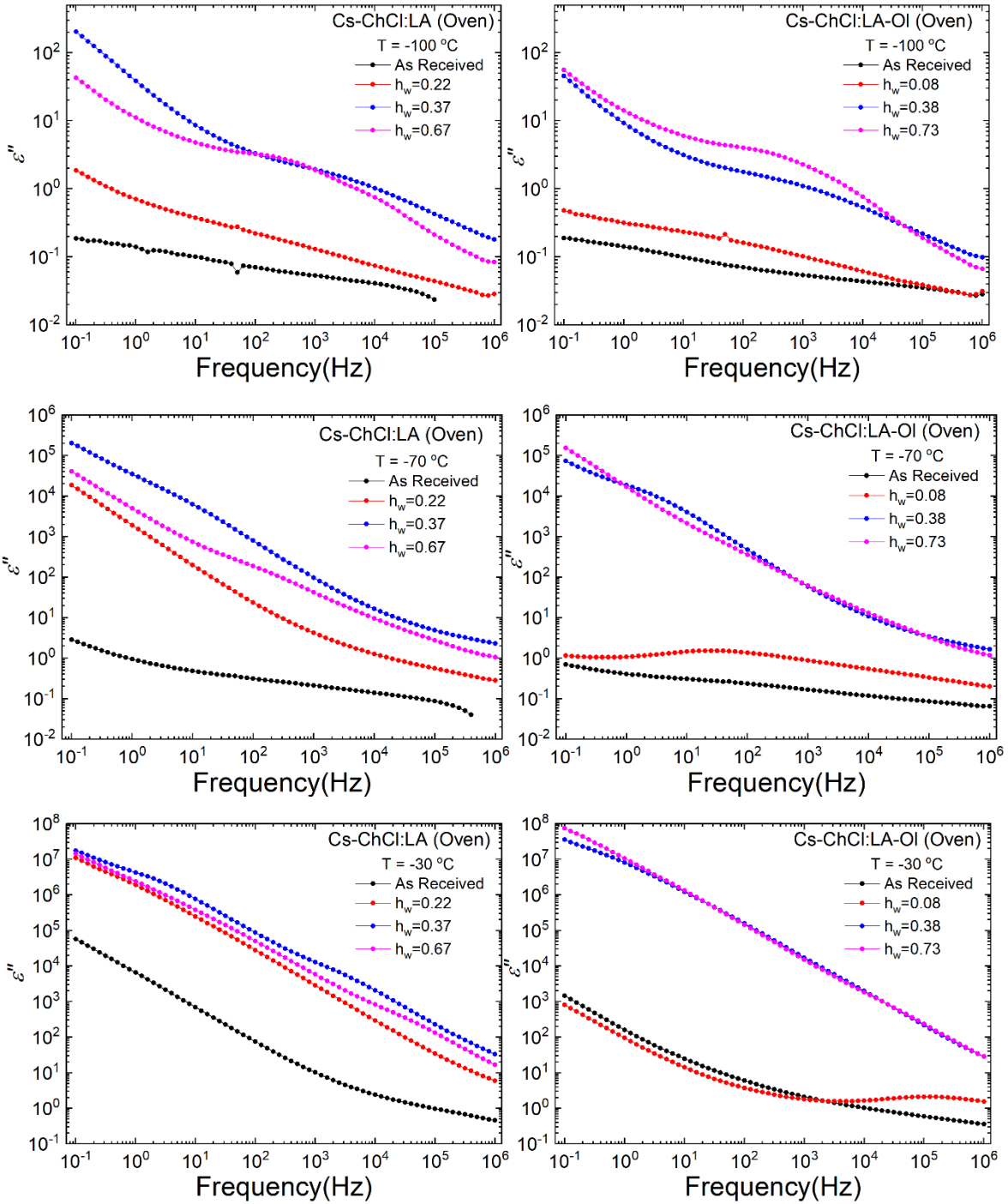
Από το **σχήμα 5.61 & 5.62** διακρίνονται πιο εύκολα οι αλλαγές κλίσης στην αγωγιμότητα που προαναφέρθηκαν. Για το Cs-ChCl:LA με $h_w = 0.37$ παρατηρούμε ότι για θερμοκρασίες κάτω από -30 °C η αγωγιμότητα του ακολουθεί συμπεριφορά VTF ενώ για μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρούμε μια γραμμική συμπεριφορά τύπου Arrhenius. Για το Cs-ChCl:LA-OI με $h_w = 0.38$ για όλες τις θερμοκρασίες παρατηρούμε συμπεριφορά Arrhenius. Για το Cs-ChCl:LA και το Cs-ChCl:LA-OI με $h_w = 0.67$ και $h_w = 0.73$ αντίστοιχα, παρατηρούμε ότι τα δύο υλικά έχουν την ίδια συμπεριφορά. Σε θερμοκρασίες

χαμηλότερες από εκεί που λαμβάνει χώρα η κρυστάλλωση η συμπεριφορά της αγωγιμότητας DC είναι τύπου Arrhenius, γραμμική εξάρτηση λόγω του πάγου που έχει δημιουργηθεί.

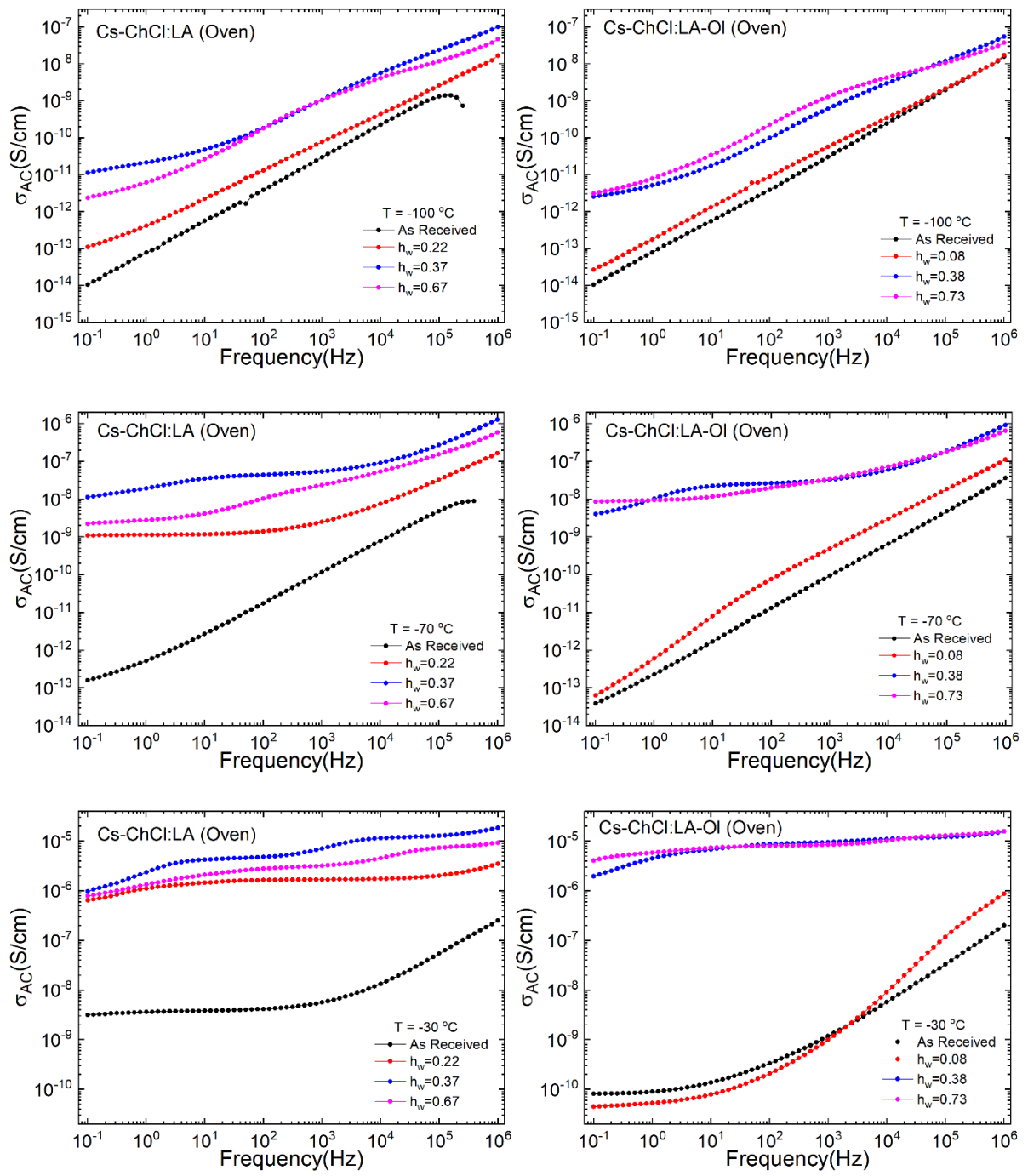
5.3.4 Επίδραση της υδάτωσης στην διηλεκτρική συμπεριφορά



Σχήμα 5.63: Συγκριτικά διαγράμματα του $\epsilon''(f)$, των δύο υλικών σε όλες τις υδατώσεις τους για θερμοκρασίες -100 °C, -70 °C και -30 °C.



Σχήμα 5.64: Συγκριτικά διαγράμματα του $\epsilon''(f)$, των δύο υλικών σε όλες τις υδατώσεις τους για θερμοκρασίες $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.65: Συγκριτικά διαγράμματα του $\sigma_{AC}(f)$, των δύο υλικών σε όλες τις υδατώσεις τους για θερμοκρασίες -100 °C, -70 °C και -30 °C.

Με σκοπό την σύγκριση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, των δύο υλικών, στις κοντινές υδατώσεις επιλέχθηκαν τρεις θερμοκρασίες $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τις οποίες δημιουργήθηκαν τα συγκριτικά διαγράμματα των **σχημάτων 5.63-5.65**. Από το **σχήμα 5.63** έχουμε μια σύγκριση της συμπεριφοράς του ϵ' . Παρατηρούμε λοιπόν ότι το ϵ' έχει παρόμοια συμπεριφορά με την αύξηση υδάτωσης, αλλά και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι διαφορές των κόκκινων καμπυλών οφείλονται στην κατά τρεις φορές μικρότερη υδάτωση που απέκτησε το υλικό με το εκχύλισμα ελιάς στην σχετική υγρασία 65%, συνεπώς και δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σύγκριση, μεταξύ των υλικών. Ιδιαίτερα για τις υψηλές υδατώσεις τα ϵ' έχουν πανομοιότυπη συμπεριφορά, εμφανίζουν αλλαγές κλίσης σε κοντινές συχνότητες. Παρατηρούμε ακόμα ότι και για τα δύο υλικά οι καμπύλες των δύο υψηλών υδατώσεων (μπλε και ροζ) λαμβάνουν κοντινές τιμές ενώ σε μερικές περιπτώσεις η καμπύλη της χαμηλότερης υδάτωσης έχει μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με αυτή της υψηλότερης υδάτωσης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο ποσοστό κρυσταλλωμένου νερού που περιέχει το δοκίμιο με την υψηλή υδάτωση, καθώς τα παγωμένα μόρια νερού δεν μπορούν να ακολουθήσουν την εναλλαγή του πεδίου και συνεπώς λαμβάνουμε χαμηλότερες τιμές του ϵ' . Τέλος στα διαγράμματα για $T = -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται μια διαφορά στην συμπεριφορά των δοκιμίων as received, συγκεκριμένα το δοκίμιο του Cs-ChCl:LA έχει μια μεγάλη αύξηση στις χαμηλές συχνότητες την οποία δεν παρατηρούμε στο υλικό με το εκχύλισμα.

Από το **σχήμα 5.64** παρατηρούμε την παρόμοια εξάρτηση από την υδάτωση και την θερμοκρασία για το ϵ'' με αυτή του ϵ' . Για τις υψηλές υδατώσεις έχουμε πανομοιότυπη συμπεριφορά, όπως έχουμε ήδη παρατηρήσει και για το ϵ' , για τα δύο υλικά στις μεταξύ τους κοντινές υδατώσεις. Αντίστοιχα δεν μπορούμε να συγκρίνουμε τις κόκκινες καμπύλες λόγω της διαφοράς των υδατώσεων. Παρατηρείται όμως οι παρόμοια συμπεριφορά των as received δοκιμίων με το δοκίμιο με $h_w=0.08$ του υλικού με το εκχύλισμα.

Ως προς την αγωγιμότητα **σχήμα 5.65**, όπως για τα ϵ' και ϵ'' , παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά με την προσθήκη νερού και στα δύο υλικά. Μεταξύ των δύο υλικών παρατηρούμε πανομοιότυπη συμπεριφορά στις δύο υψηλές υδατώσεις. Για τις κόκκινες καμπύλες η διαφορά στις υδατώσεις δεν επιτρέπει κάποια ουσιαστική σύγκριση μεταξύ των δύο όπως έχουμε ήδη αναφέρει, παραταύτα παρατηρούμε ότι η συμπεριφορά της αγωγιμότητας του Cs-ChCl:LA-OI με $h_w = 0.08$ είναι περισσότερο κοντά σε αυτή των as received δοκιμίων που περιέχουν χαμηλά ποσοστά υδάτωσης. Τέλος για τα as received παρατηρούμε κοινή συμπεριφορά, με διαφορές στο εύρος διαφοράς της αγωγιμότητας για χαμηλές και υψηλές συχνότητες, στο υλικό με το εκχύλισμα διακρίνονται μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης τιμής της αγωγιμότητας.

Συνολικά παρατηρούμε παρόμοια συμπεριφορά των καμπυλών ϵ' , ϵ'' και σ_{AC} , μεταξύ των δύο υλικών, καθώς και εξάρτηση από την υδάτωση και την θερμοκρασία, με διαφορές ως προς τις τιμές σε ορισμένες περιπτώσεις.

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η αύξηση της υδάτωσης των δοκιμίων με την αύξηση της σχετικής υγρασίας, έχει μορφή εκθετικής αύξησης. Αυτό φαίνεται έντονα από το γεγονός ότι τα υλικά στην σχετική υγρασία 85% έχουν ποσοστό υδάτωσης μισό από ότι στην σχετική υγρασία 98%.
- Το γενικό μείγμα χιτοζάνης με χλωριούχο χολίνη και γαλακτικό οξύ (Cs-ChCl:LA), δημιουργεί υδρογέλες ικανές στην απορρόφηση και συγκράτησης μεγάλης ποσότητας νερού.
- Το εκχύλισμα φύλλων ελιάς φαίνεται να επηρεάζει την απορρόφηση νερού από το υλικό στις σχετικές υγρασίες μέχρι και 65%, καθώς τα υλικά με το εκχύλισμα φύλλων ελιάς εμφάνισαν το μισό ποσοστό υδάτωσης στην αντίστοιχη σχετική υγρασία.
- Το νερό λειτουργεί ως πλαστικοποιητής στα υλικά υπό μελέτη, καθώς έχουμε μείωση της T_g με αύξηση της υδάτωσης σε όλα τα δοκίμια, αλλά και αυξήσεις της μοριακής κινητικότητας σύμφωνα με το πείραμα DRS.
- Μέχρι την υδάτωση $h_w = 0.30$ δεν δημιουργούνται δομές νερού, οι οποίες κρυσταλλώνονται.
- Ο διαφορετικός τρόπος ξήρανσης φαίνεται να μην επηρέασε τις θερμικές και διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών.

Βιβλιογραφία

- [1] Sebastian Koltzenburg, Michael Maskos, Oskar Nuyken, *Polymer Chemistry*, Springer, 2017, Germany.
- [2] William D. Callister, Jr., David G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering an Integrated Approach*, John Wiley & Sons, Inc., 2015, 5th Edition, USA.
- [3] Enrique Saldivar-Guerra, Eduardo Vivaldo-Lima, *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc., 2013, USA.
- [4] Gert Strobl, *The Physics of Polymers Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, Springer, 2007, 3rd Edition, USA.
- [5] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier, 2008 3rd Edition, Slovenia.
- [6] F. Kremer, A. Schönhal, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 2002, USA.
- [7] C.A. Angell, *Glass Transition*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Pages 1-11, 2001, Elsevier.
- [8] Τεγόπουλος Σ., *Θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας πολυαιθυλενίου και εγκλεισμάτων νανοσωλήνων άνθρακα*, Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα, 2018.
- [9] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc., 2006 4th Edition, USA.
- [10] Yu.I. Matveev, V.Ya. Grinberg, V.B. Tolstoguzov, *The plasticizing effect of water on proteins, polysaccharides and their mixtures. Glassy state of biopolymers, food and seeds*, Food Hydrocolloids, 14, 425-437, 2000, Elsevier.
- [11] Jiahao Yu, Shanlin Xu, Gulden Goksen, Caifu Yi, Ping Shao, *Chitosan films plasticized with choline-based deep eutectic solvents: UV shielding, antioxidant, and antibacterial properties*, Food Hydrocolloids, 135, Article 108196, 2023, Elsevier.
- [12] Aiman Saleh A. Mohammed, Muhammad Naveed, Norbert Jost, *Polysaccharides; Classification, Chemical Properties, and Future Perspective Applications in Fields of Pharmacology and Biological Medicine (A Review of Current Applications and Upcoming Potentialities)*, Journal of Polymers and the Environment, 29, 2359-2371, 2021, Springer.
- [13] Ololade Olatunji, *Natural Polymers Industry Techniques and Applications*, Springer, 2016, Switzerland.
- [14] Marguerite Rinaudo, *Chitin and chitosan: Properties and applications*, Progress in Polymer Science, 31, 603-632, 2006, Elsevier.
- [15] Loleny Tavares, Elí Emanuel Esparza Flores, Rafael Costa Rodrigues, Plinho Francisco Hertz, Cacioano Pelayo Zapata Norena, *Effect of deacetylation degree of chitosan on rheological properties and physical chemical*

- characteristics of genipin-crosslinked chitosan beads*, Food Hydrocolloids, 106, Article 105876, 2020, Elsevier.
- [16] Julie Nilsen-Nygaard, Sabina P. Strand, Kjell M. Vårum, Kurt I. Draget and Catherine T. Nordgård, *Chitosan: Gels and Interfacial Properties*, Polymers, 7, 552-579, 2015, MDPI.
- [17] M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, E. Chiellini, *Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications*, Progress in Polymer Science, 36, 981-1014, 2011, Elsevier.
- [18] Christopher A. Murray and John R. Dutcher, *Effect of Changes in Relative Humidity and Temperature on Ultrathin Chitosan Films*, Biomacromolecules, 7(12), 3460-3465, 2006.
- [19] María Florez, Esther Guerra-Rodríguez, Patricia Cazon, Manuel Vazquez, *Chitosan for food packaging: Recent advances in active and intelligent films*, Food Hydrocolloids, 124, Article 107328, 2022, Elsevier.
- [20] F. Ahmadi, Z. Oveisi, S. Mohammadi Samani¹, Z. Amoozgar, *Chitosan based hydrogels: characteristics and pharmaceutical applications*, Research in Pharmaceutical Sciences, 10(1), 1-16, 2015.
- [21] Inmaculada Aranaz, Andrés R. Alcántara, María Concepción Civera, Concepción Arias, Begoña Elorza, Angeles Heras Caballero, Niuris Acosta, *Chitosan: An Overview of Its Properties and Applications*, Polymers, 13(19), Article 3256, 2021, MDPI.
- [22] Polycarpos Pissis, Apostolos Kyritsis, *Hydration Studies in Polymer Hydrogels*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 51, 159-175, 2013, Wiley.
- [23] Jaya Maitra, Vivek Kumar Shukla, *Cross-linking in Hydrogels - A Review*, American Journal of Polymer Science, 4(2), 25-31, 2014, Scientific & Academic Publishing.
- [24] N.A. Peppas, P. Bures, W. Leobandung, H. Ichikawa, *Hydrogels in pharmaceutical formulations*, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 50, 27-46, 2000, Elsevier.
- [25] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, Karl S. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications*, Chemical Reviews, 114, 11060-11082, 2014, American Chemical Society.
- [26] Baokun Tang, Heng Zhang, Kyung Ho Row, *Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples*, Journal Separation Science, 38, 1053–1064, 2015, Wiley.
- [27] Payam Kalhor, Khashayar Ghandi, *Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste*, Molecules, 24(22), 4012, 2019, MDPI.
- [28] Frederik A. Hansen, Stig Pedersen-Bjergaard, *Emerging Extraction Strategies in Analytical Chemistry*, Analytical Chemistry, 92(1), 2-15, 2020, American Chemical Society.
- [29] Matías L. Picchio, Daniela Minudri, Daniele Mantione, Miryam Criado-Gonzalez, Gregorio Guzmán-González, Ruth Schmarsow, Alejandro J. Müller,

- Liliana C. Tomé, Roque J. Minari, David Mecerreyes, *Natural Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Phenolic Compounds as Efficient Bioadhesives and Corrosion Protectors*, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 10, 8135-8142, 2022, American Chemistry Society.
- [30] Π. Πίσσης, *Εργαστηριακή άσκηση Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)*, 2005, ΕΜΠ.
- [31] Γ. Χ. Ψαρράς, *Εισαγωγή στην Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος*, Εργαστηριακός οδηγός, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [32] Γ. Χ. Ψαρράς, *Εισαγωγή στην Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Ευρέως Φάσματος*, Εργαστηριακός οδηγός, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [33] Π. Πίσσης, *Εργαστηριακή άσκηση Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας*, 2005, ΕΜΠ.
- [34] Hidenori Kawasaki, Toshinori Shimanouchi, Yukitaka Kimura, *Recent Development of Optimization of Lyophilization Process*, *Journal of Chemistry*, 2019, 2019, John Wiley & Sons, Inc., Hindawi.