

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΚΕΔΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ ΣΤΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ

**ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ, ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ, ΠΟΛΙΤΙΣΜΙΚΗΣ ΚΛΗΡΟΝΟΜΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**
Συνεργασία του Π.Ι με την Περιφέρεια Ηπείρου στον τομέα της Βιομηχανίας της Εμπειρίας (RIS3)



ΠΑΡΑΔΟΤΕΑ ΠΕ 2.2 & 2.3 - Ε' Εργαστήριο Φυσικής

Υπεύθυνος Καθηγητής - Γ. Φλούδας

- **Π2.2:** Πλήρης δομικός και χημικός χαρακτηρισμός υλικών Πολιτισμικής Κληρονομιάς.
- **Π2.3:** Πλήρης δομικός χαρακτηρισμός ειδών συσκευασίας, ειδών αγροτικής χρήσης, τεχνητών υφασμάτων και συνθετικών νημάτων. Χαρακτηρισμός δευτεροταγούς δομής πρωτεϊνών καθώς και του μεγέθους τους.

Impact Factor (2021) **6.057**

Impact Factor (2021) **4.855**

Macromolecules
pubs.acs.org/Macromolecules Article

Cyclic Topologies in Linear α,ω -Dihydroxy Polyisoprenes by Dielectric Spectroscopy

Achilleas Pipertzis, Konstantinos Ntetsikas, Nikos Hadjichristidis,* and George Floudas*

Cite This: *Macromolecules* 2022, 55, 10491–10501

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: A series of mono- and di-functionalized polyisoprenes (PIs) bearing hydroxyl (OH-) end-group(s) with different molar masses ranging from 2 to 30 kg mol⁻¹ were synthesized and studied by a combination of temperature- and pressure-dependent dielectric spectroscopy and rheology. In the di-functionalized PIs, the -OH end-group interactions result in a mixture of linear and cyclic configurations (up to 45% cyclic configurations for the lower molar masses). The formation of cyclic topologies due to increased H-bonding interactions restricted the backbone mobility and increased the glass temperature, T_g , especially for the lower molar masses. Moreover, an additional process (termed α') was evidenced in the dielectric spectroscopy in the range between the segmental process and the global chain relaxation. It followed a Vogel-Fulcher-Tammann temperature dependence, freezing at a temperature in the vicinity of the liquid-to-glass temperature, being independent of molar mass. Its molecular origin was identified by employing the pressure sensitivity of the characteristic relaxation times and the pressure dependence of T_g . It reflects the relaxation of segments in the vicinity of the H-bonded groups. Overall, this study provided information on the impact of weakly associating polar end-groups (hydroxyl) on the molecular dynamics of type-A polymers. Furthermore, it suggested promising routes for designing polymers with a higher concentration (>50%) of cyclic topologies, for example, by employing (i) short chains with (ii) strongly associating end groups (stronger than the hydroxyl end-groups).

Cyclic Topologies in Linear α,ω -Dihydroxy Polyisoprenes by Dielectric Spectroscopy

Achilleas Pipertzis, Konstantinos Ntetsikas, Nikos Hadjichristidis, and George Floudas
Macromolecules 2022, 55 (23), 10491–10501

Macromolecules
pubs.acs.org/Macromolecules Article

P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition

Achilleas Pipertzis, Kamal Asadi,* and George Floudas*

Cite This: *Macromolecules* 2022, 55, 2746–2757

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: We report on the phase behavior and the respective dynamics in random P(VDF-TrFE) copolymers using standard and temperature-modulated differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, and a combination of temperature- and pressure-dependent dielectric spectroscopy measurements. Depending on the copolymer composition, the coexistence of three/four weakly ordered phases was identified in the vicinity of the Curie transition (T_c). With respect to the dynamics, we demonstrate that the segmental dynamics associated with the relaxation of constrained amorphous VDF segments at the crystal/amorphous "phase" can be used as a marker of the Curie transition. The corresponding segmental relaxation freezes at about 50 K above the lower liquid-to-glass temperature associated with the freezing of amorphous segments away from the interface. Pressure-dependent dielectric measurements provided quantitative insight into (i) the molecular origin of the segmental processes (by employing the pressure sensitivity of relaxation times and the pressure coefficient of the respective T_g 's), (ii) the nature of the phase transition at T_c and (iii) information about the stability of phases under the variation of temperature and pressure (through the T - P phase diagram). We show that T_c increases linearly with pressure and is accompanied by small volume changes, implying a *weakly first-order* thermodynamic transition. Furthermore, pressure stabilizes the ferroelectric phase over a broader temperature range. This could extend the operating temperature range of ferroelectric devices based on P(VDF-TrFE) copolymers.

Dynamics of Poly(cyclohexene carbonate) as a Function of Molar Mass

Marianna Spyridakou, Christina Gardiner, George Papamokos, Holger Frey, and George Floudas
ACS Applied Polymer Materials 2022, 4 (5), 3833–3843

ACS APPLIED POLYMER MATERIALS
pubs.acs.org/acscapm Article

Dynamics of Poly(cyclohexene carbonate) as a Function of Molar Mass

Marianna Spyridakou, Christina Gardiner, George Papamokos, Holger Frey,* and George Floudas*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acscapm.2c00299>

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

ABSTRACT: Stereoregular poly(cyclohexene carbonate) (PCHC) homopolymers were prepared via copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide (CO₂) using (R,R)-(salcy)-CoCl and bis(triphenylphosphine)iminium chloride as a catalyst. The homopolymers had molar masses in the range of 4800–33,000 g mol⁻¹ and relatively narrow dispersity after careful fractionation, as required for the molecular dynamics investigation. We employed differential scanning calorimetry and dielectric spectroscopy, the latter as a function of temperature and pressure, for investigating the thermal properties and the molecular dynamics, respectively. The segmental dynamics in the vicinity of the liquid-to-glass temperature was very complex. The dual segmental processes were inseparable by decreasing the temperature or by increasing the pressure. Based on DFT calculations of the dipole moment, they were ascribed to different stereo sequences of the PCHC backbone. The limiting glass temperature, T_g , for very high molar masses was ~ 125 °C. The high T_g value obtained herein well justifies its application as a CO₂-based alternative for polystyrene (PS) in a variety of materials based on block copolymers. Moreover, fragility increased with increasing molar mass with values intermediate to poly(styrene) and poly(cyclohexyl methacrylate). The flexible cyclohexyl group in PCHC undergoing intramolecular chair-to-chair conversion increases the packing ability and consequently decreases the fragility. PCHC is a brittle material because it lacks entanglements even for the higher molar masses investigated herein, which is relevant for application as a PS substitute. Within the investigated range of molar masses, the dependences of the terminal relaxation times, τ_{200} and of the zero-shear viscosity, η_{sp} , on the molar mass, M_n , are $\tau_{200} \sim M_n^{1.5}$ and $\eta_{sp} \sim M_n^{1.5}$, revealing an intermediate behavior between Rouse and entangled chains.

KEYWORDS: carbon dioxide synthesis, aliphatic polycarbonate, glass temperature, segmental dynamics, rheology

P(VDF-TrFE) Copolymer Dynamics as a Function of Temperature and Pressure in the Vicinity of the Curie Transition

Achilleas Pipertzis, Kamal Asadi, and George Floudas
Macromolecules 2022, 55 (7), 2746–2757

ΕΙΣΑΓΩΓΗ | Οργανολογία Εργαστηρίου Φυσικής

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ



ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ
ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΠΙΕΣΗΣ



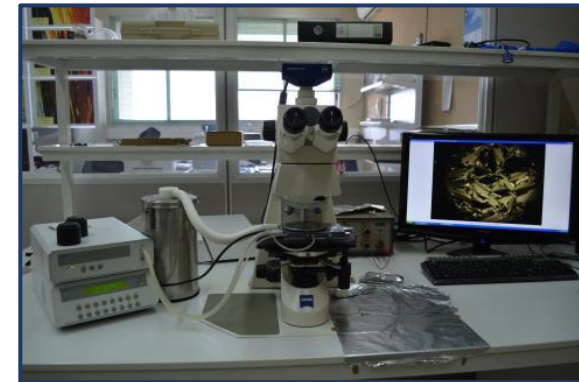
ΡΕΟΛΟΓΙΑ



ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ



ΠΟΛΩΤΙΚΗ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ



Οργανολογία: Σκέδαση Ακτίνων Χ σε μικρές (SAXS) και ευρείες (WAXS) γωνίες

ΠΛΗΡΗΣ ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2023

Αντικείμενα:

(α) Έρευνα υλικών πολιτισμικής κληρονομιάς της Περιφέρειας Ηπείρου (ειδώλια αρχαιολογικού χώρου Δωδώνης – αντικείμενα από το αρχαιολογικό μουσείο Ιωαννίνων – νομίσματα, αργυροχρυσόχοϊα, κ.α.)

(β) Έρευνα υλικών της αλυσίδας αξίας της βιομηχανίας της εμπειρίας (υλικά της αγρο-διατροφής και της βιο-τεχνολογίας)



Τι πληροφορία παίρνουμε από μετρήσεις ακτίνων Χ;

Η περίθλαση/σκέδαση ακτίνων Χ αποτελεί τεχνική χαρακτηρισμού δομής.

- **Οργάνωση στο επίπεδο της μοναδιαίας κυψελίδας (XRD/WAXS) – Πολύ μικρές δομές $\sim \text{\AA}$**
- **Τοπική δομή (SAXS) – περιοδικότητες σε αποστάσεις 10-200 φορές τις ενδο-ατομικές (τυπικές διαστάσεις **10 – 200 nm**)**

Πως αυτές οι πληροφορίες σχετίζονται με υλικά Πολιτισμικής Κληρονομιάς;

- Τα υλικά πολιτισμικής κληρονομιάς είναι συχνά πολύπλοκα, ετερογενή και με πολύ-επίπεδη αρχιτεκτονική στη δομή τους
- Ύπαρξη διαφόρων κρυσταλλογραφικών φάσεων →
 - ❖ Αλληλουχία μετασχηματισμών (**ιστορία υλικού**)
 - ❖ Προέλευση πρώτης ύλης (**εμπορικές οδοί της εποχής**)
 - ❖ Μικροδομή – διαδικασία παραγωγής (**τεχνογνωσία της εποχής**)

- **Βασικά χαρακτηριστικά - Αρχή λειτουργίας N8 Horizon**

- **Πρώτα Αποτελέσματα**

- 1) **πολυ(αιθυλενο-γλυκόλη) - πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) [PEG-PBLG] - Π2.3**

Βιο-συμβατό, συνθετικό, πολυπεπτίδιο

Με εφαρμογές: στη σύνθεση και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, μηχανική ανθρώπινων οστών, αναγνώριση μηχανισμών διάφορων ασθενειών

- 2) **Αστεροειδές πολυ-ισοπρένιο [SPI] - Π2.3**

Βιο-βασιζόμενο συνθετικό πολυμερές

Με εφαρμογές: στην ενθυλάκωση και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, τροποποίηση ιξώδους πχ. σε κόλλες ή άλλες συνθέσεις.

- 3) **Ελάσματα Μαντείου Δωδώνης - Π2.3**

N8 Horizon (Bruker) | Βασικά Χαρακτηριστικά



N8 Horizon

- Σκέδαση σε μικρές γωνίες (SAXS)
- Σκέδαση σε ευρείες γωνίες (WAXS)
- SAXS επιφανειών (GI-SAXS)
- Μέγιστη Ισχύς: **50 W** (50 kV/1mA)
- Μέγεθος δέσμης: **500 μm**
- Heating Stage: **25 to 300 °C**
- Peltier Stage: **-30 to 120 °C**

Vantec-500

- Ενεργός επιφάνεια: 154 cm²
- Ανάλυση: 68 μm x 68 μm
- Εύρος ανίχνευσης (2θ) : 0° - 5°

SAXS

Δομές από 1 nm μέχρι 100 nm

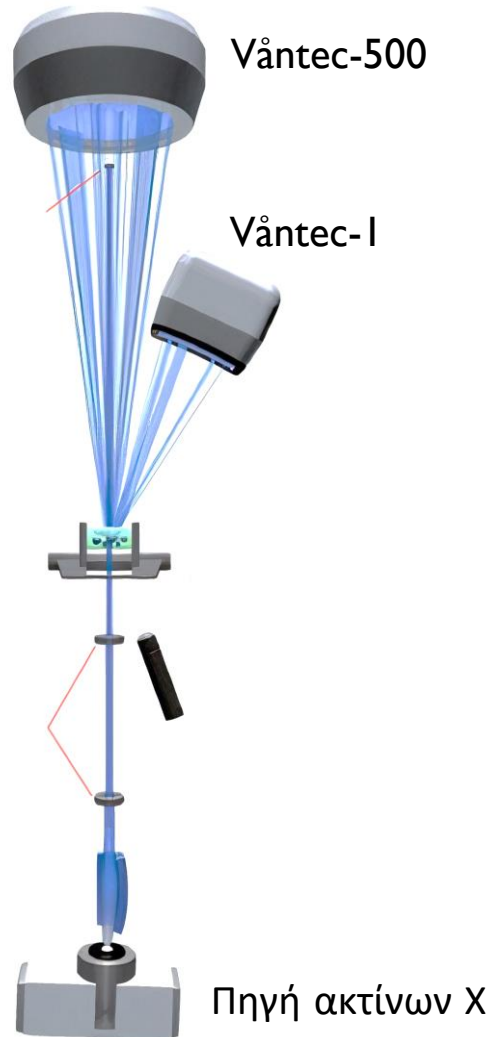
Vantec-I

- Ενεργός επιφάνεια: 50 mm x 16 mm
- Ανάλυση: 65 μm
- Εύρος ανίχνευσης (2θ) : 17.5° – 26.5°

WAXS

Δομές από 0.1nm μέχρι 2 nm (Å)

N8 Horizon (Bruker) | Αρχή Λειτουργίας



Πορεία Ακτίνων Χ και Ανίχνευση

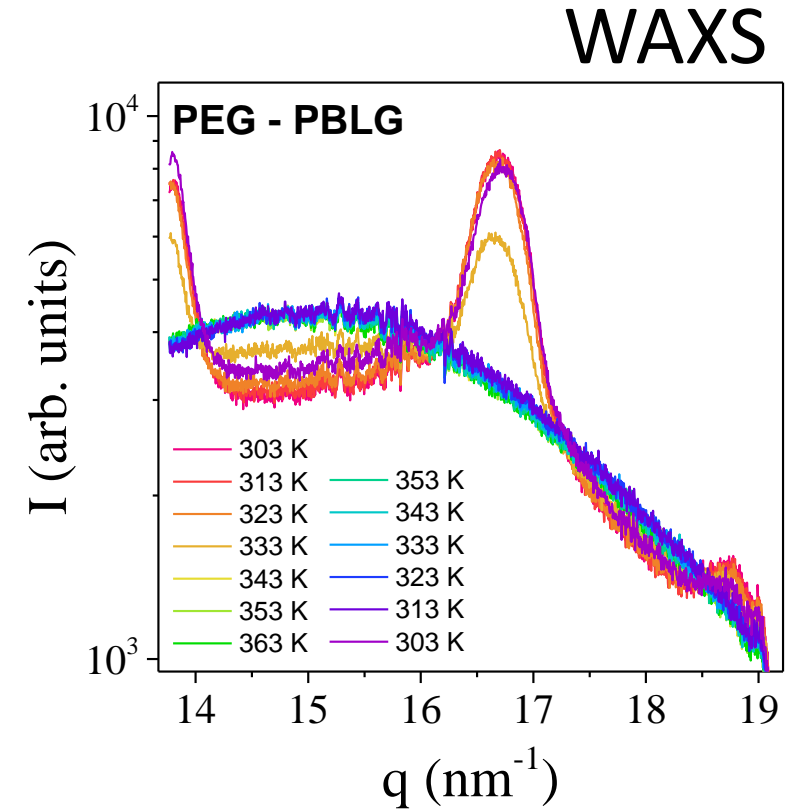
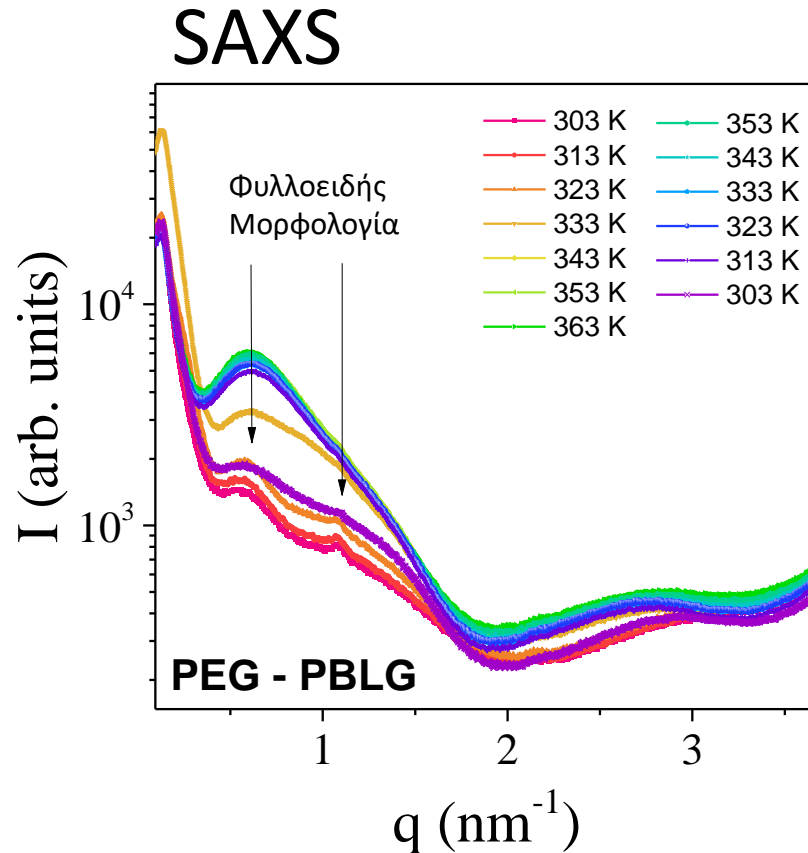
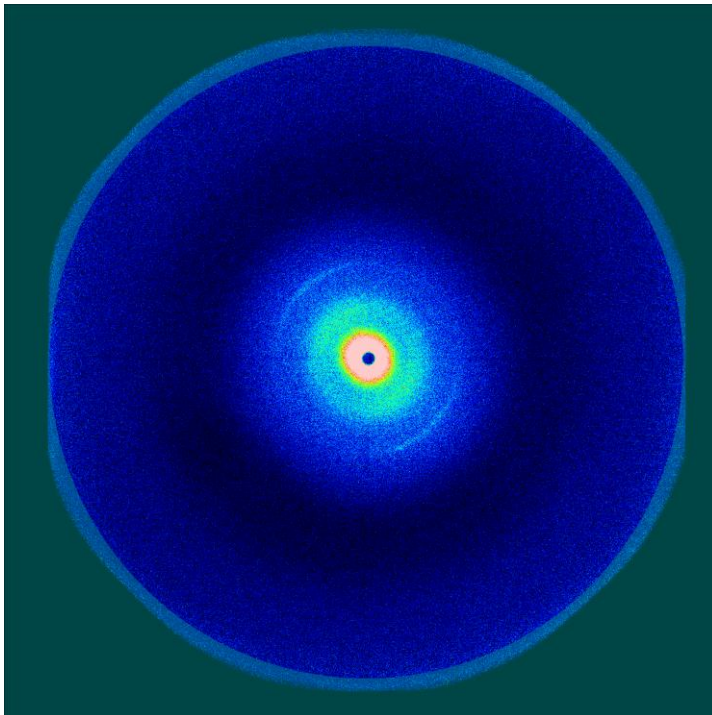
1. Παραγωγή ακτίνων Χ
2. Εστίαση της δέσμης μέσω οπτικής διάταξης (οπτικά Montel, δύο pinholes)
3. Η εστιασμένη δέσμη «χτυπά» το υπό μελέτη δείγμα και σκεδάζεται/περιθλάται
4. Σε μικρές γωνίες, ως προς την αρχική δέσμη, συλλέγονται δεδομένα από τον ανιχνευτή Vântec-500
5. Σε μεγάλες γωνίες, ως προς την αρχική δέσμη, συλλέγονται δεδομένα από τον ανιχνευτή Vântec-1

Πρώτα Αποτελέσματα | Συμπολυμερές PEG-PBLG

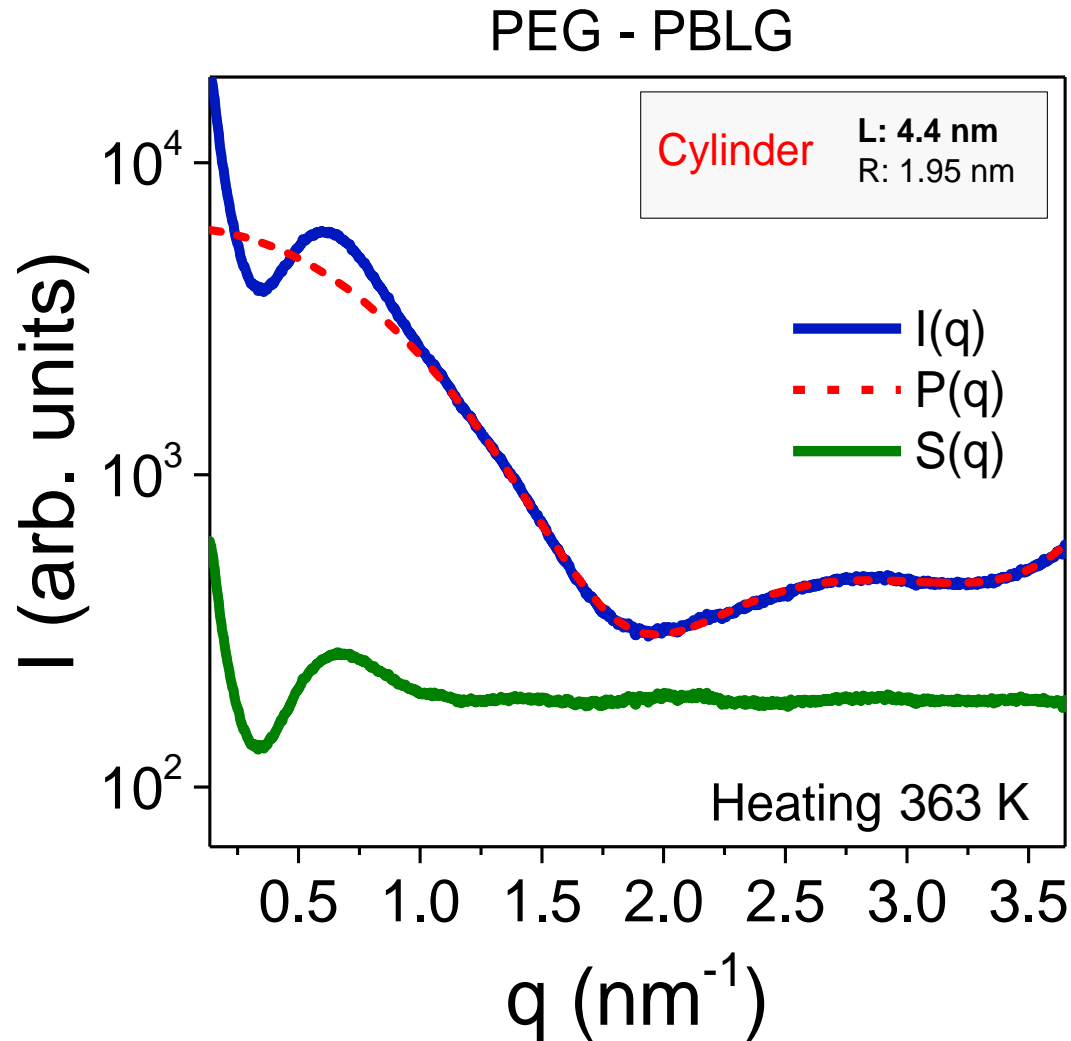
Διυσταδικό Συμπολυμερές

πολυ(αιθυλενο-γλυκόλη) – πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ)

PEG – PBLG (T = 303 K)



Πρώτα Αποτελέσματα | Συμπολυμερές PEG-PBLG

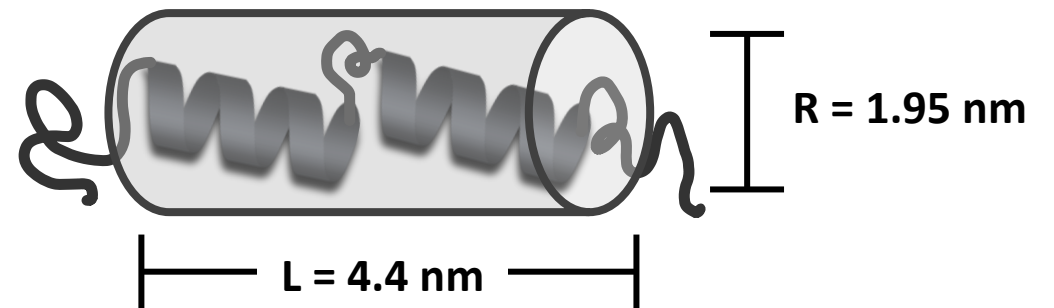


Συντελεστής Δομής (Structure Factor) – S(q)

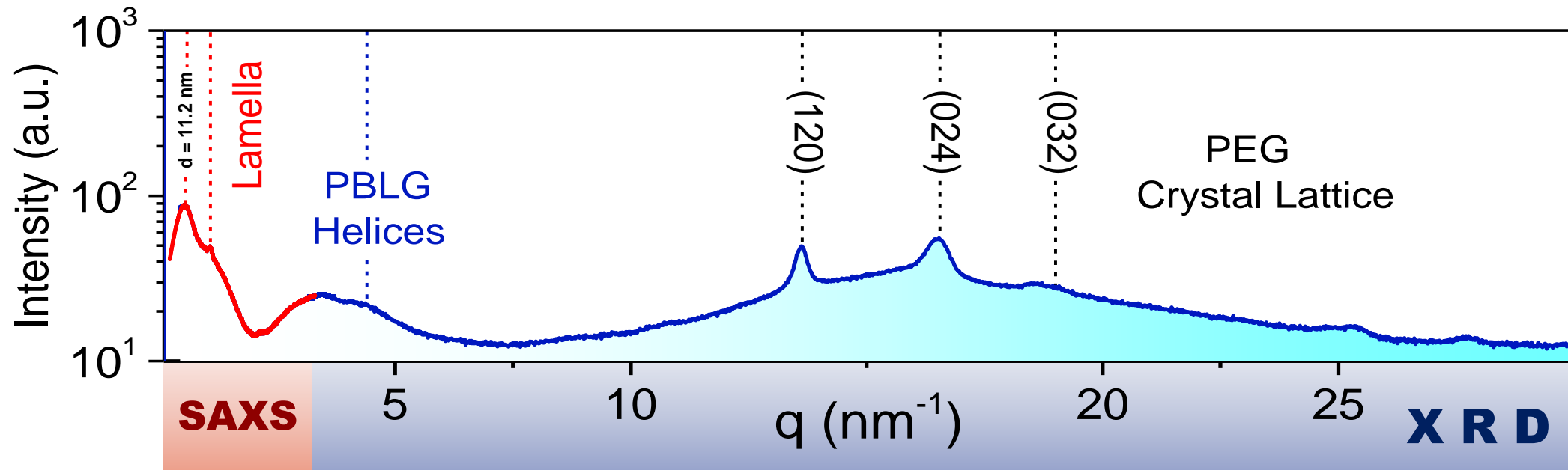
Παρέχει πληροφορία για την οργάνωση μεταξύ των συστατικών του δισυσταδικού συμπολυμερούς.

Συντελεστής Μορφής (Form Factor) – P(q)

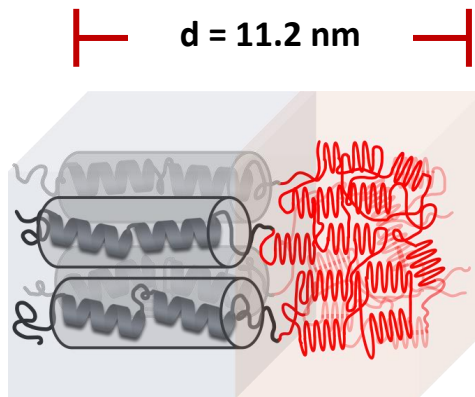
Παρέχει πληροφορία για το μέγεθος και το σχήμα των δομών που σχηματίζονται από το κάθε συστατικό του δισυσταδικού συμπολυμερούς.



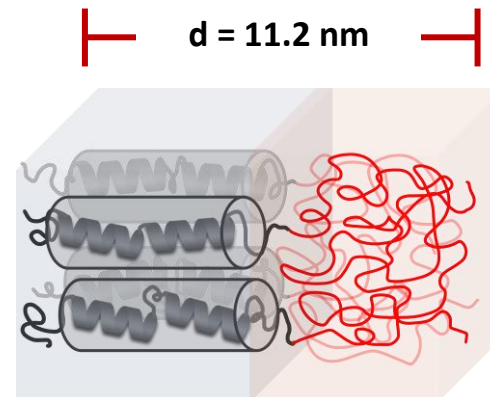
Πρώτα Αποτελέσματα | Συμπολυμερές PEG-PBLG



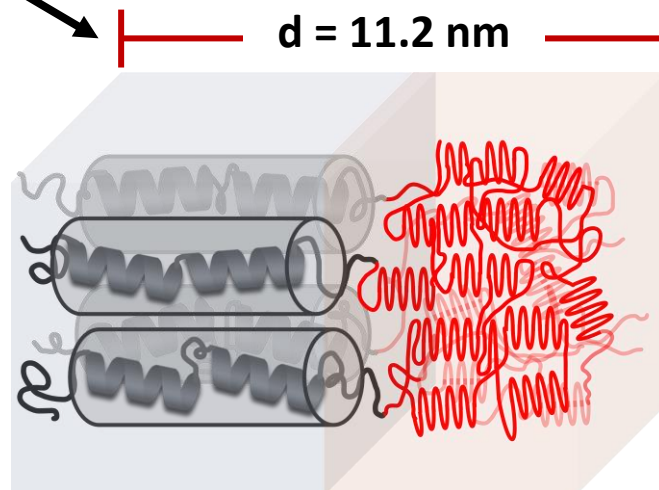
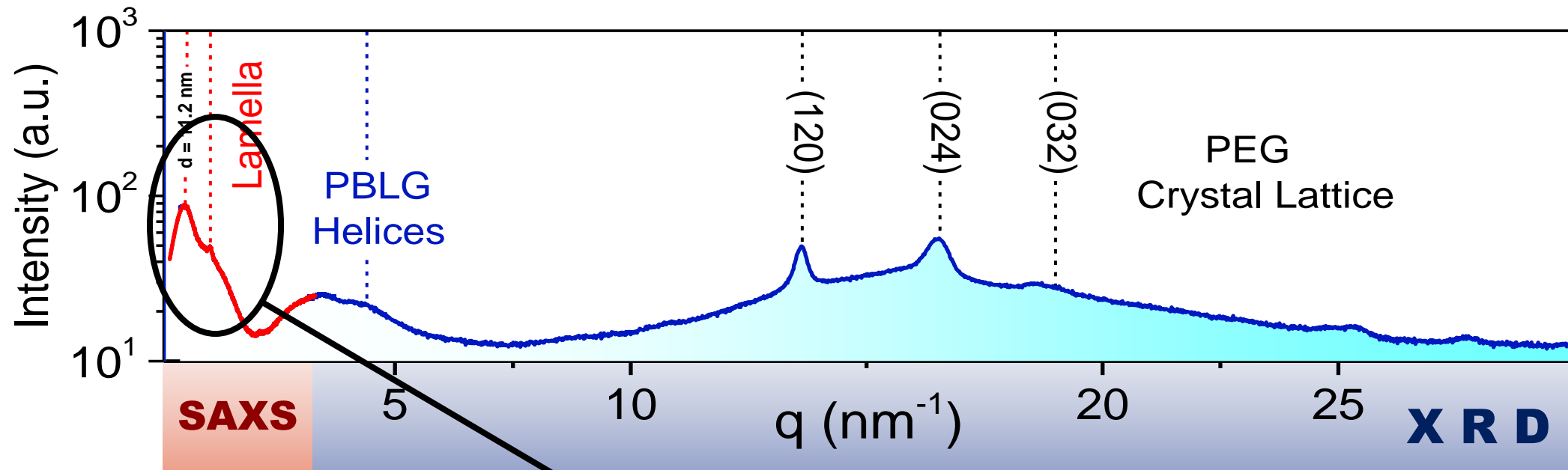
Κρυσταλλωμένο PEG



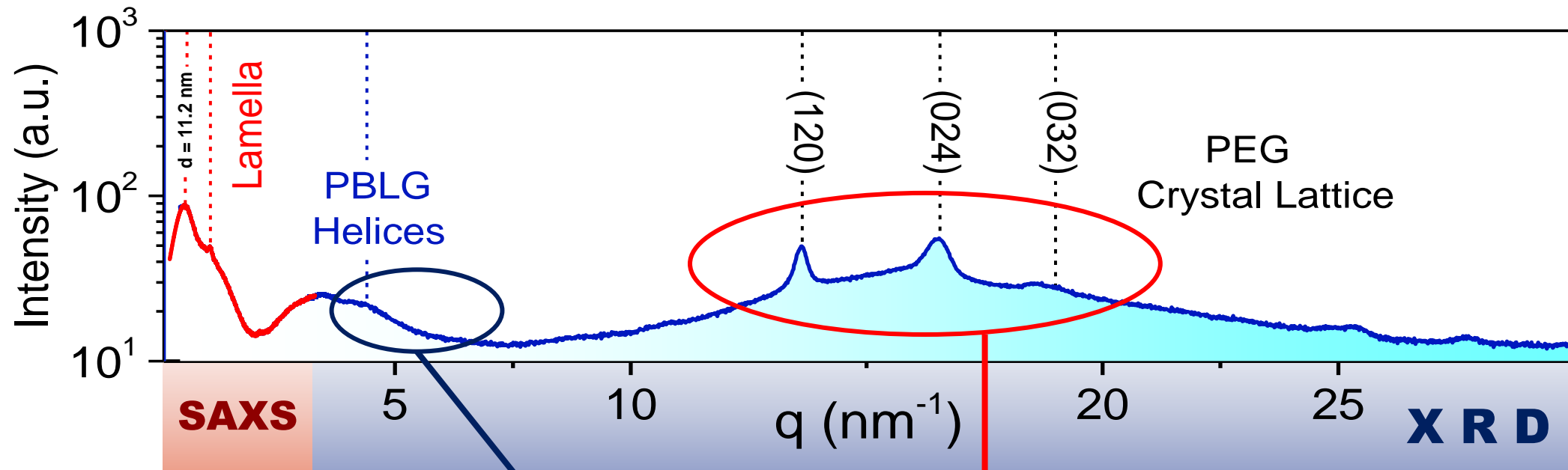
Άμορφο PEG



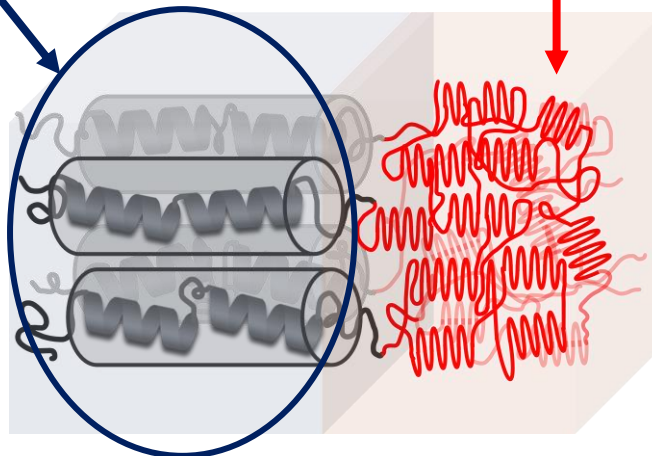
Πρώτα Αποτελέσματα | Συμπολυμερές PEG-PBLG



Πρώτα Αποτελέσματα | Συμπολυμερές PEG-PBLG



Εξαγωνικά Οργανωμένες Έλικες
PBLG

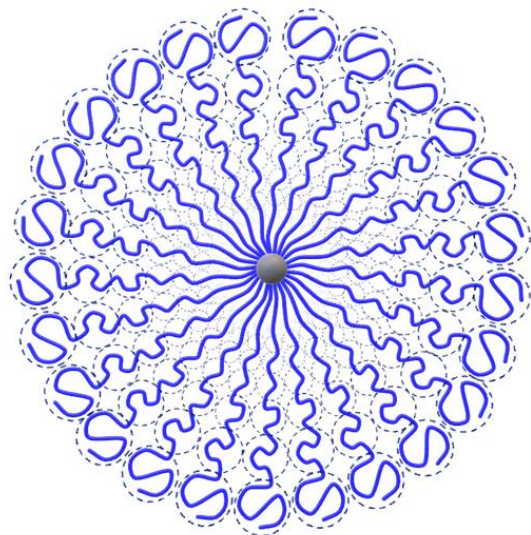


Κρυσταλλικό πλέγμα PEG

Πρώτα Αποτελέσματα | Αστεροειδές PI – 64 κλάδων

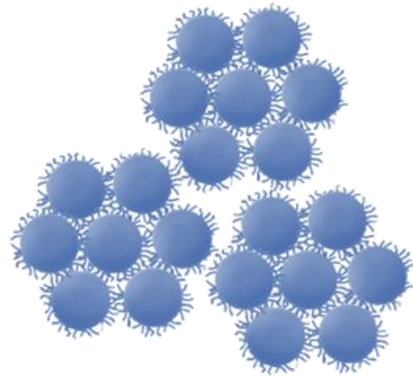
Αστεροειδές πολυ-ισοπρένιο [SPI]

Πυρήνας πυριτίου (Si) – 64 κλάδων PI

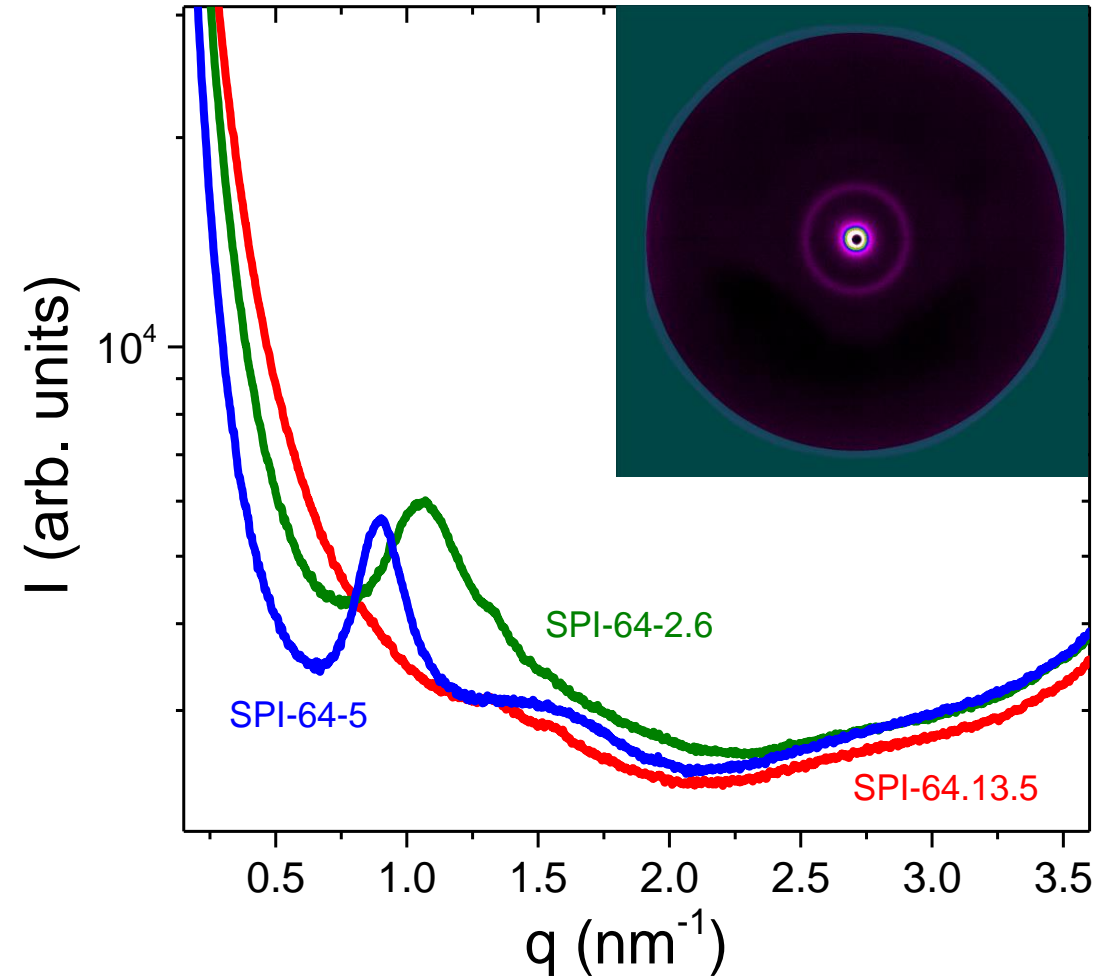


~ 5 nm

Τριχοειδείς
σφαίρες

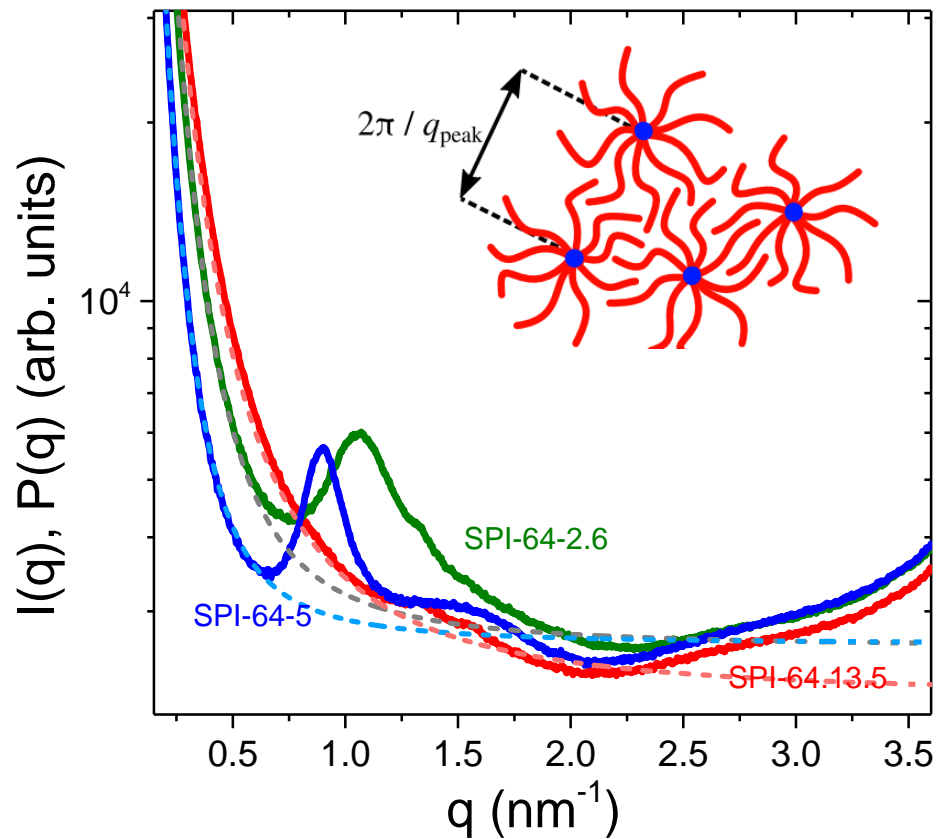


~ 15 nm

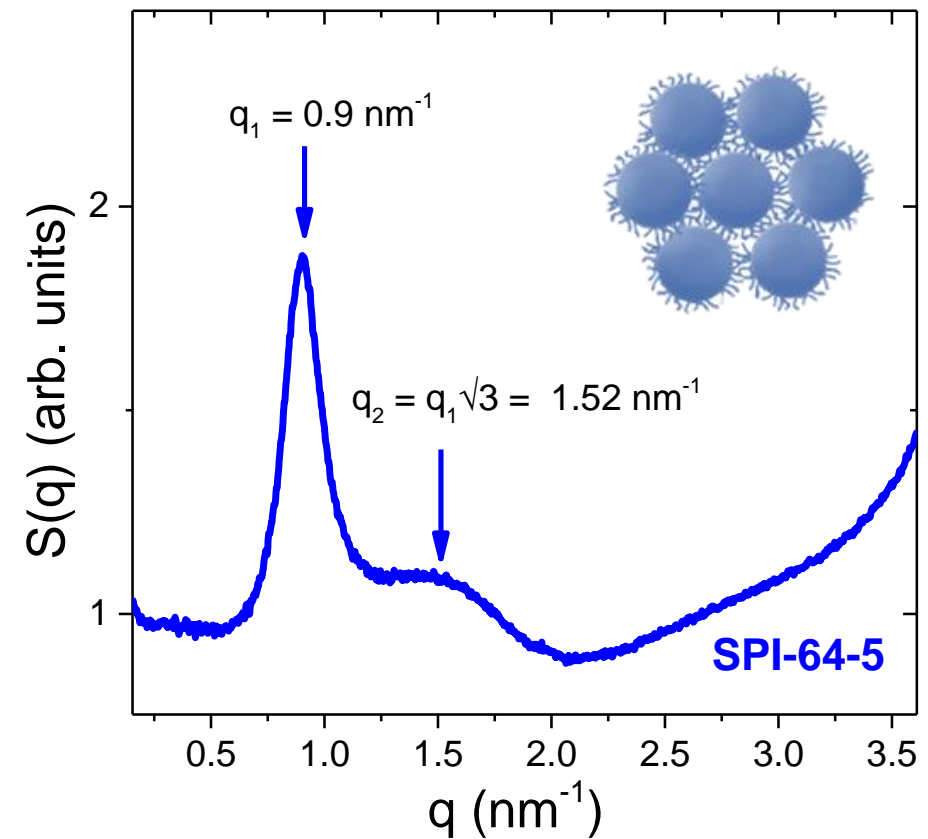


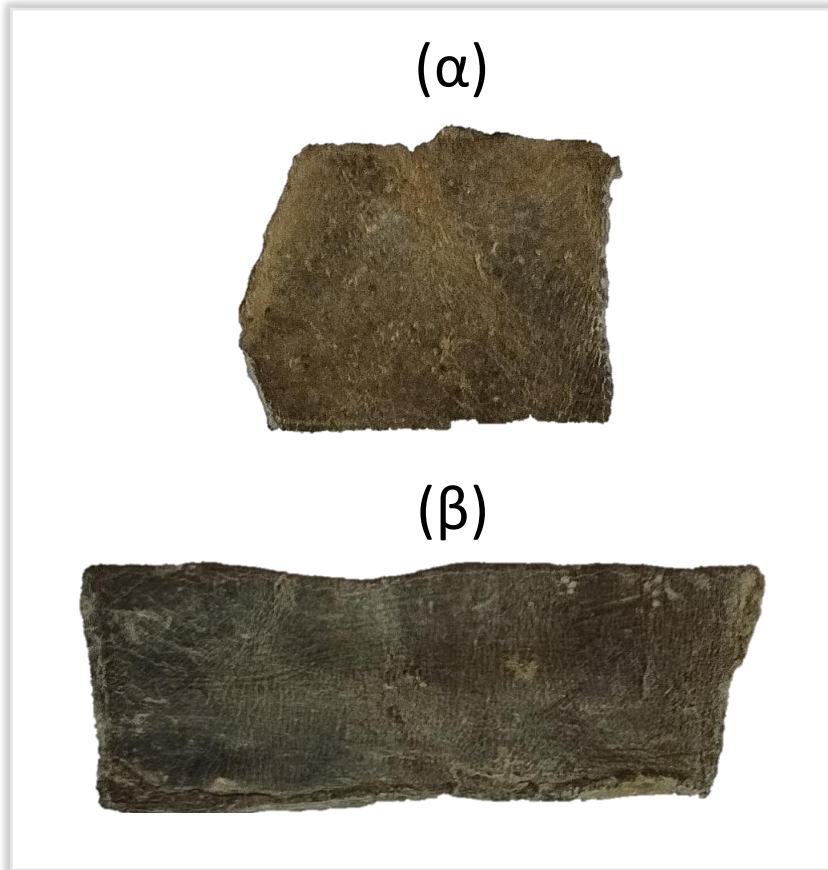
Πρώτα Αποτελέσματα | Αστεροειδές PI - 64 κλάδων

Συντελεστής Μορφής: Αστεροειδές



Συντελεστής Δομής: Εξαγωνική Οργάνωση





Μολύβδινα Ελάσματα
(α): AMI 13647, (β): AMI 13745

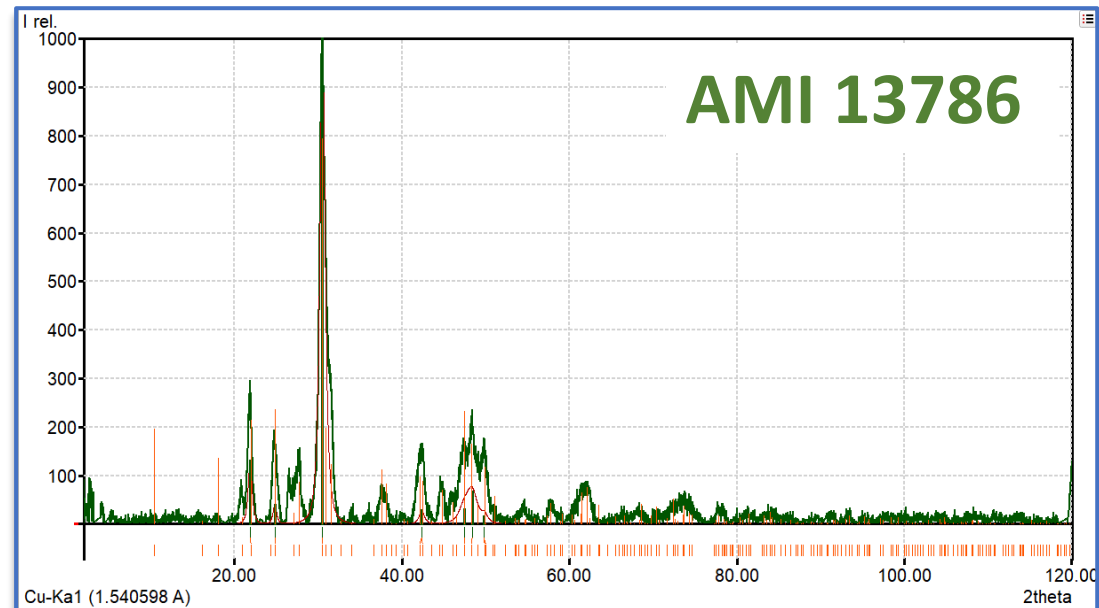
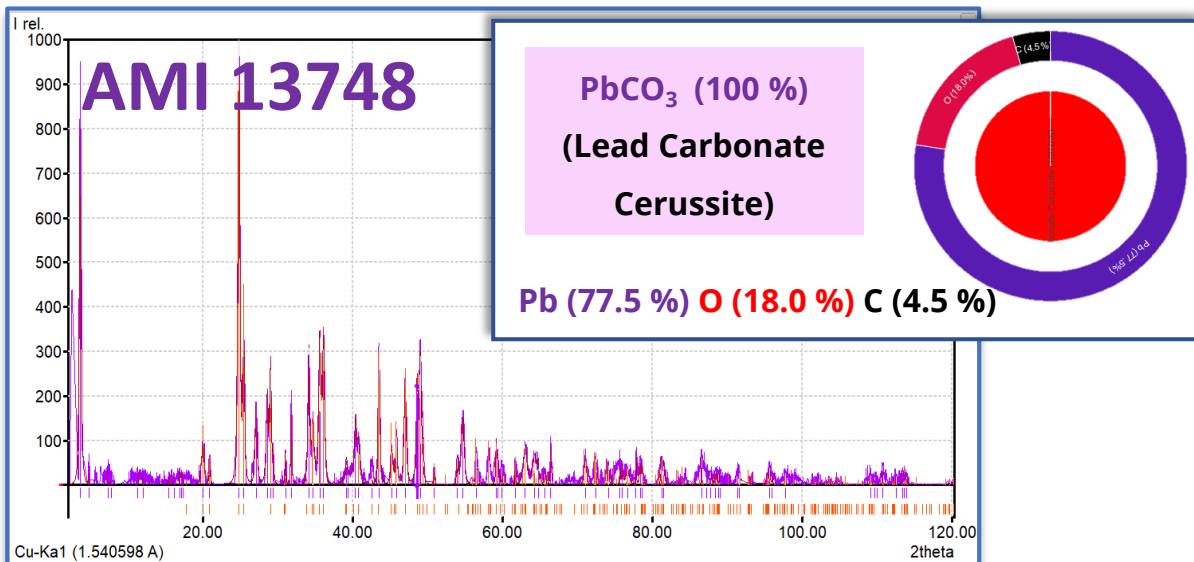
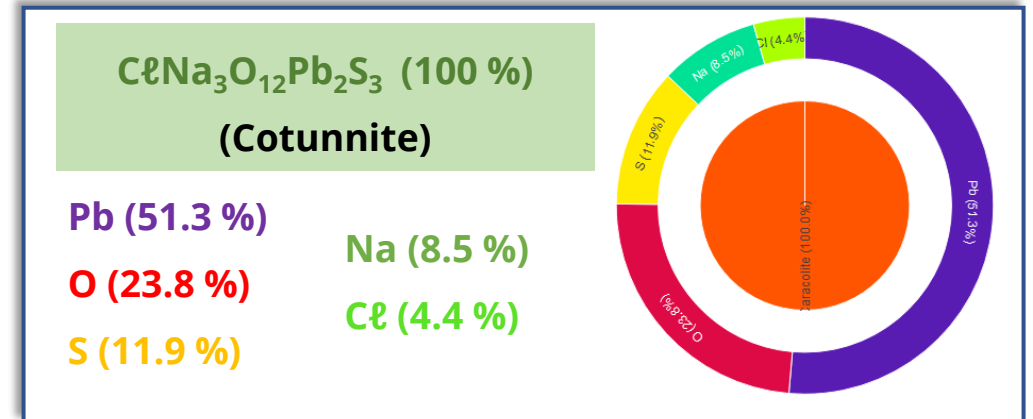
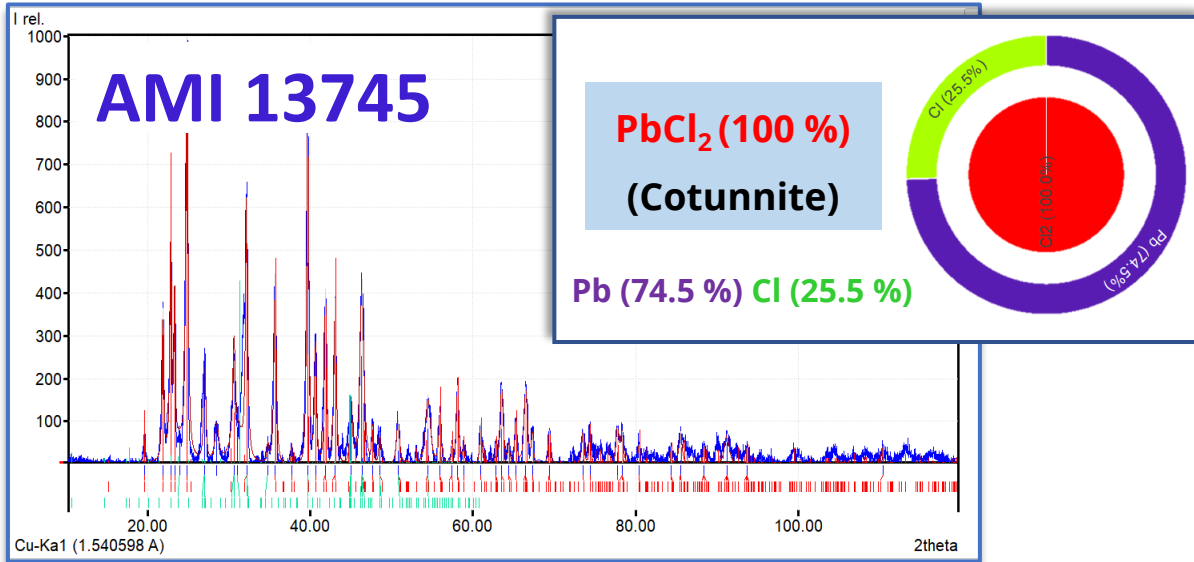
ΕΛΑΣΜΑΤΑ ΜΑΝΤΕΙΟΥ ΔΩΔΩΝΗΣ

“ Είναι **λεπτά φύλλα μολύβδου ορθογώνιου σχήματος** πάνω στα οποία οι επισκέπτες του Μαντείου της Δωδώνης **χάραζαν τα ερωτήματά** τους προς τον θεό Δία και τη σύμμαδό του θεά, Διώνη.

Στην πλειονότητα τους ήταν παλίμψηστα, έφεραν δηλαδή χαραγμένες, περισσότερες από μία ερωτήσεις, και για αυτόν τον λόγο καθίστανται συχνά δυσανάγνωστα.”

Περιοδικό Θέματα Αρχαιολογίας, τόμος 5, τεύχος 2,
Μάιος/Αύγουστος 2021, σ. 226-235

Πρώτα Αποτελέσματα | Ελάσματα Μαντείου Δωδώνης



- **Τρεις (3) δημοσιευμένες εργασίες**, σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά, που αφορούν στο **Π2.3**
- Πλήρης εγκατάσταση και λειτουργία του νέου εξοπλισμού (**N8 Horizon**)
- **Πρώτες μετρήσεις και αποτελέσματα** σκέδασης ακτίνων Χ σε **βιο-υλικά**, **Π2.3** (PEG-PBLG, SPI, κ.α.) και σε **υλικά πολιτισμικής κληρονομιάς Π2.3**

Μελλοντικοί Στόχοι:

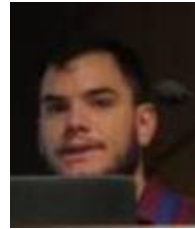
- Συνέχιση μελέτης δομής **ελασμάτων του Μαντείου της Δωδώνης (Π2.2)**
- Μελέτη προϊστορικών και Βυζαντινών **υάλων (Π2.2)**

Περιφερειακή Αριστεία Group

Prof. G.Floudas



Dr. A.Pipertzis



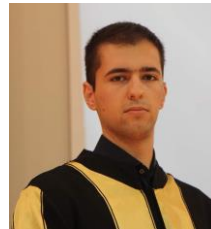
Dr. G.Papamokos



M. Spiridakou



P. Kardasis



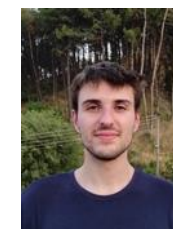
I. Tzourtzouklis



A. Ananiadou



V. Moschos



Soft Matter Physics Lab Group

