



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

**“ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΜΕΤΑΠΤΩΣΕΩΝ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ
ΚΟΛΛΑΓΟΝΟΥ- ΝΕΡΟΥ”**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όλγα Βασιλειάδη

Επιβλέπων: Α.Κυρίτσης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, 2014

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α.ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

Π.ΠΙΣΣΗΣ, Καθηγητής ΕΜΠ

Α.ΓΕΩΡΓΑΚΙΛΑΣ, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Ευχαριστίες.....	4
Περίληψη.....	5
Abstract.....	6
Εισαγωγή.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ	
1.1 Εισαγωγή.....	9
1.2 Αμινοξέα.....	10
1.3 Πεπτιδικός δεσμός – Πολυπεπτιδική αλυσίδα.....	12
1.4 Επίπεδα οργάνωσης πρωτεϊνών: Πρωτοταγής, δευτεροταγής, τριτοταγής και τεταρτοταγής δομή.....	13
1.5 Δεσμοί που σταθεροποιούν την πρωτεϊνική δομή.....	15
1.6 Μετουσίωση πρωτεϊνών.....	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΝΕΡΟΥ- ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ	
2.1 Δομή μορίου νερού.....	19
2.2 Υδρόφοβη ενυδάτωση- Υδρόφοβη αλληλεπίδραση.....	19
2.3 Υδάτωση πρωτεϊνών.....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΟΛΛΑΓΟΝΟ	
3.1 Δομή, σύνθεση και τύποι κολλαγόνου.....	21
3.2 Υδάτωση κολλαγόνου.....	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ	
4.1 Εισαγωγή.....	26
4.2 Μηχανισμοί πόλωσης.....	26

4.3	Διηλεκτρικά σε συνεχές ηλεκτρικό πεδίο.....	29
4.4	Διηλεκτρικά σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο.....	30
4.5	Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης.....	33
4.5.1	Συστήματα με ένα χρόνο αποκατάστασης – Εξισώσεις Debye...33	
4.5.2	Εμπειρικές εξισώσεις.....	35
4.6	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης.....	37
4.7	Αγωγιμότητα.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ – ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ		
5.1	Μέθοδοι θερμικής ανάλυσης – Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC).....	40
5.2	Διηλεκτρική φασματοσκοπία – Διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS).....	43
5.3	Διηλεκτρική φασματοσκοπία θερμικά διεγερόμενων διαδικασιών –(TSDC).....	45
5.4	Σύγκριση μεθόδων DRS και TSDC.....	50
5.5	Ισόθερμες μετρήσεις σε ισορροπία ρόφησης- εκρόφησης νερού – (ESI).....	51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ		
6.1	Προετοιμασία δοκιμών.....	53
6.2	Αποτελέσματα ESI.....	54
6.3	Αποτελέσματα DSC.....	56
6.4	Αποτελέσματα TSDC.....	65
6.5	Αποτελέσματα DRS.....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		
	Βιβλιογραφία.....	85

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή του ΕΜΠ Απόστολο Κυρίτση για το καλό κλίμα συνεργασίας και την ουσιαστική συνδρομή του στην παρούσα εργασία μέσω των καίριων παρατηρήσεών του κατά τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Διδάκτορα Άννα Παναγοπούλου της οποίας η πολύτιμη βοήθεια και συμπαράσταση στάθηκε καθοριστική για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετάται η μοριακή δυναμική καθώς και οι μεταπτώσεις φάσης που παρουσιάζουν συστήματα κολλαγόνου-νερού σε μια ευρεία περιοχή κλασμάτων υδάτωσης της ινώδους πρωτεΐνης.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο η προσθήκη νερού στα μητρικά δοκίμια επηρεάζει τη δυναμική και θερμική απόκριση αφενός του κολλαγόνου και αφετέρου του νερού, καθώς αυτό εμφανίζει δυναμική συμπεριφορά που διαφοροποιείται ανάλογα με τον χωρικό εντοπισμό του εντός της δομής της πρωτεΐνης.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των μετρήσεων είναι η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης-[Differential Scanning Calorimetry], η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης-[Thermally Stimulated Depolarization Currents], η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου-[Dielectric Relaxation Spectroscopy] και οι μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης νερού σε ισορροπία και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος-[Equilibrium Sorption Isotherms]. Πρόκειται για τεχνικές που εφαρμόζονται ως επί το πλείστον σε συστήματα πολυμερικών υλικών και γι'αυτό το λόγο το κολλαγόνο αντιμετωπίστηκε ως ένα φυσικό πολυμερές ή αλλιώς βιοπολυμερές, αποτελούμενο από μία αλληλουχία μονομερών-αμινοξέα- που σχηματίζουν τις γνωστές πολυπεπτιδικές αλυσίδες.

Από τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης-ESI-εκτιμήθηκε το ποσοστό νερού που καταλαμβάνει τις πρωταρχικές θέσεις υδάτωσης- πρώτο επίπεδο υδάτωσης- και καταγράφηκε βρόχος υστέρησης κατά τη διαδικασία της εκρόφησης νερού.

Με την τεχνική DSC παρατηρήθηκαν τα φαινόμενα κρυστάλλωσης και τήξης των ξηρών ή ενυδατωμένων δοκιμίων κολλαγόνου και καταγράφηκαν επίσης μεταβολές στη θερμοκρασία και την ενθαλπία των εν λόγω μεταπτώσεων φάσης με την αλλαγή της περιεκτικότητας σε νερό. Σημειώθηκε επίσης η απουσία υαλώδους μετάβασης- T_g - του συστήματος για τη θερμοκρασιακή περιοχή του πειράματος.

Τέλος, οι μετρήσεις των μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας-TSDC,DRS-επέτρεψαν τον εντοπισμό μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η εξέλιξη αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας για τα δοκίμια διαφορετικών κλασμάτων υδάτωσης παρείχε πληροφορίες για τη δυναμική της πρωτεΐνης αλλά και των μορίων νερού που συνδέονται χαλαρά ή ισχυρά στη δομή της, προσδίδοντάς της νέες ιδιότητες.

ABSTRACT

In the present master thesis, we study the molecular dynamics as well as the phase transitions in the case of collagen-water systems, over a wide range of hydration levels of the fibrous protein.

The aim of this work was to investigate the degree to which the addition of water to native samples affects the dynamic and thermal response of both, collagen and water. Especially in the case of water, it was found that its dynamic behavior varies, depending on its spatial localization within the protein structure.

The experimental methods used for this purpose include Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermally Stimulated Polarization Currents (TSDC), Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) and Equilibrium Sorption Isotherms (ESI). These are techniques mostly used in polymeric materials and for this reason collagen was treated as a natural biological polymer, consisting of a sequence of monomers -amino acids -, linked together in order to form the polypeptide chain.

Using ESI results it became feasible to estimate the percentage of water molecules occupying the primary hydration sites -first hydration layer- at room temperature. At the same time an hysteresis loop was recorded during the desorption process.

Crystallization and melting events concerning dry or hydrated collagen samples were observed by the DSC technique. Fluctuations in temperature and enthalpy corresponding to these phase transitions and directly associated with the change of water content, were also recorded. No glass transition was detected in the experimental temperature range.

Dielectric spectroscopy measurements -(TSDC, DRS)- allowed the identification of several relaxation modes. Their evolution with hydration level as a function of temperature and frequency, provided information about the dynamics of both collagen and water molecules loosely or tightly bound to its structure, attributing new properties to the protein.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το 1^ο κεφάλαιο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας περιλαμβάνει γενικές πληροφορίες για τις πρωτεΐνες, οι οποίες μαζί με τα νουκλεϊκά οξέα και τους πολυσακχαρίτες αποτελούν τις τρεις μεγάλες κατηγορίες βιοπολυμερών. Ειδικότερα γίνεται αναφορά στα μονομερή που τις συγκροτούν, δηλαδή στα αμινοξέα, και στον τρόπο που αυτά δομούν τις πολυπεπτιδικές αλυσίδες, καθώς και στους δεσμούς που σταθεροποιούν την πρωτεϊνική δομή, η οποία εμφανίζει τέσσερα επίπεδα οργάνωσης. Τέλος γίνεται περιγραφή της μετουσίωσης των πρωτεϊνών, της διαδικασίας δηλαδή αποδιάταξής τους λόγω ποικίλων εξωτερικών παραγόντων.

Το 2^ο κεφάλαιο ασχολείται με τις αλληλεπιδράσεις των πρωτεϊνών με το νερό, αφού προηγηθεί μια συνοπτική περιγραφή της στερεοδιάταξης του μορίου του νερού και του βαθμού που επηρεάζει τις παραπάνω. Επίσης αναλύεται ενδελεχέστερα η υδρόφοβη αλληλεπίδραση, η οποία και σχετίζεται άμεσα με τη διαδικασία αναδίπλωσης των πρωτεϊνών, καθώς και τα διαδοχικά στάδια υδάτωσης μιας πρωτεΐνης.

Το 3^ο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο στο κολλαγόνο, δίνοντας πληροφορίες για την δομή, τη χημική του σύσταση και τους τύπους με τους οποίους απαντάται στους έμβιους οργανισμούς. Επιπλέον ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στην ενυδάτωση του κολλαγόνου ενώ συγχρόνως αναδεικνύεται η ύπαρξη τριών διαφορετικών πληθυσμών νερού που συνδέονται με αυτή και διαφοροποιούνται ως προς τη φυσική τους συμπεριφορά στο σύστημα της ενυδατωμένης πρωτεΐνης.

Το 4^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρουσίαση της θεωρίας των διηλεκτρικών και πιο συγκεκριμένα της συμπεριφοράς τους σε συνεχές και εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο η οποία καθορίζεται από τους μηχανισμούς πόλωσης που αναπτύσσονται στα υλικά αυτά. Επίσης γίνεται περιγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης και ειδικότερα κάποιων από τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία τους, ενώ αναλύεται και η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης των διηλεκτρικών εντός των ηλεκτρικών πεδίων. Τέλος ξεχωριστή παράγραφος αναφέρεται στην αγωγιμότητα που εμφανίζουν και στην επίδραση παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η μορφολογία των ίδιων των υλικών και η συχνότητα του πεδίου, στον καθορισμό της τιμής της.

Στο 5^ο κεφάλαιο δίνονται οι αρχές λειτουργίας των πειραματικών μεθόδων και η περιγραφή των διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη των δοκιμών της παρούσας εργασίας. Οι τεχνικές που αναπτύσσονται περιλαμβάνουν την Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), την Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσομένου Πεδίου (DRS), τη μέθοδο Θερμορευμάτων Αποπόλωσης (TSDC) και τη μέθοδο των Ισόθερμων μετρήσεων σε Ισορροπία, Ρόφησης- Εκρόφησης νερού (ESI). Επιπρόσθετα, γίνεται σύγκριση των μεθόδων DRS και TSDC.

Στο 6^ο κεφάλαιο, μετά από μια σύντομη περιγραφή του τρόπου προετοιμασίας των δοκιμών, παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ, σε συνδυασμό με διερεύνηση και σχολιασμό αυτών. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από ισόθερμες μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης νερού (ESI), μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), μετρήσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσομένου πεδίου (DRS).

Το 7^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει γενικά συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη των αποτελεσμάτων του 6^{ου} κεφαλαίου.

Η εργασία ολοκληρώνεται με τη βιβλιογραφία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ

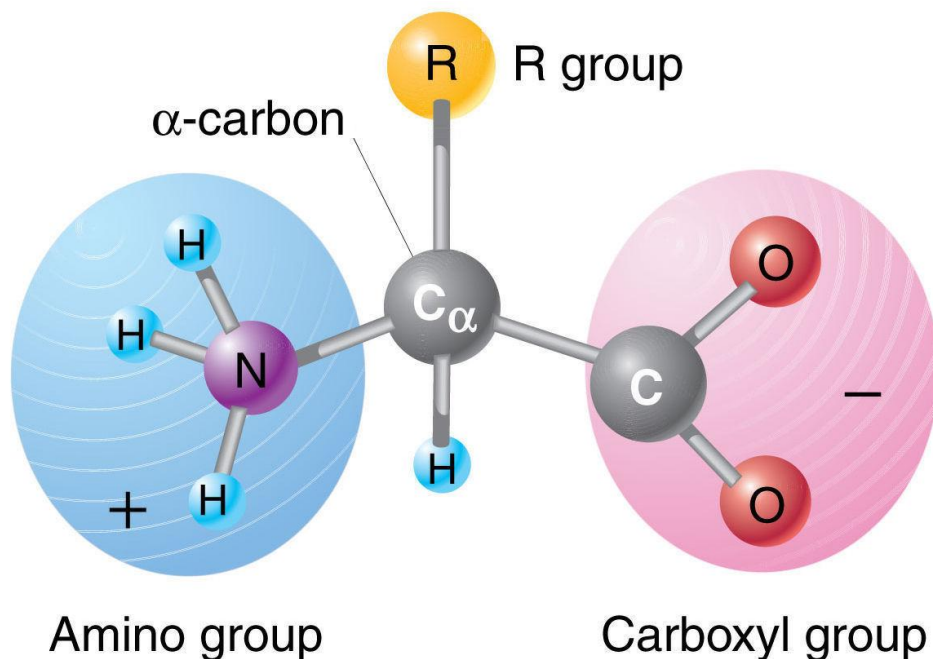
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πρωτεΐνες θεωρούνται ως τα πιο διαδεδομένα και πολυδιάστατα τόσο στη μορφή όσο και στη λειτουργία τους βιολογικά μακρομόρια, είτε αποτελώντας δομικά συστατικά των κυττάρων-*δομικές πρωτεΐνες*- είτε συνεργώντας σε πλήθος άλλων διεργασιών εντός ή εκτός των κυττάρων, όπως, η ανοσοπροστασία των οργανισμών-*{αντισώματα}*-, η καταλυτική και ρυθμιστική δράση-*{ένζυμα-ορμόνες}*-, η μεταφορά και αποθήκευση ουσιών, η κίνηση, ο έλεγχος της γονιδιακής έκφρασης και της ανάπτυξης-*λειτουργικές πρωτεΐνες*. Επίσης ανάλογα με την τρισδιάστατη διαμόρφωσή τους διακρίνονται σε *ινώδεις* και *σφαιρικές*. Το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται μεταξύ 5000 και εκατομμυρίων Daltons. Όλες οι πρωτεΐνες περιέχουν άνθρακα, οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο και οι περισσότερες εξ αυτών και θείο ενώ η χημική σύσταση μερικών περιλαμβάνει και σίδηρο, ψευδάργυρο, χαλκό και φώσφορο.

Κάθε πρωτεΐνη είναι ένα φυσικό πολυμερές ή αλλιώς βιοπολυμερές, καλούμενο και πολυπεπίδιο αφού αποτελείται από μια αλληλουχία α-αμινοξέων, *{μονομερή}*, που σχηματίζουν μακριές αλυσίδες τέτοιων φυσικών διαστάσεων που τις κατατάσσουν στην κατηγορία των νανοσωματιδίων. Τα μονομερή στα πρωτεϊνικά μόρια αναφέρονται συχνά και ως αμινοξικά κατάλοιπα ή απλά κατάλοιπα-residues.

Με κριτήριο τη σύνθεσή τους διακρίνονται σε *ομοπρωτεΐνες* (όταν αποτελούνται μόνο από αμινοξέα) ή αν περιέχουν και άλλες μη πρωτεϊνικής φύσεως ομάδες (προσθετικές), χαρακτηρίζονται ως *ετεροπρωτεΐνες*. Αναλόγως της πρόσθετης ομάδας που περιέχουν μπορεί να χαρακτηρίζονται ως νουκλεοπρωτεΐνες (όπως τα ριβοσώματα), λιποπρωτεΐνες (όπως β-λιποπρωτεΐνη), γλυκοπρωτεΐνες (όπως η γ-γλοβουλίνη), φωσφοπρωτεΐνες (καζεΐνη), αιμοπρωτεΐνες (αιμογλοβίνη) και μεταλλοπρωτεΐνες (αλκοολική δεϋδρογενάση). [24]

1.2 AMINOΞΕΑ



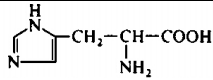
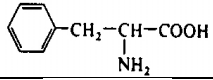
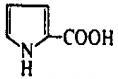
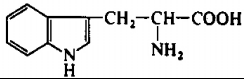
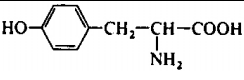
© 2010 Pearson Education, Inc.

Σχήμα 1.1: Στεreoχημικός τύπος α-αμινοξέος $\rightarrow C_{\alpha}$ –κεντρικό άτομο άνθρακα συνδεδεμένο με μία ιονισμένη αμινομάδα $-NH_3^+$ στα αριστερά του, μία ιονισμένη καρβοξυλομάδα $-O=C-O^-$ στα δεξιά του καθώς και μία πλευρική ομάδα R [2010 PJ Russell, iGenetics 3rd ed.]

Το κάθε αμινοξύ αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο άνθρακα (τον α - άνθρακα) το οποίο συνδέεται με ένα άτομο υδρογόνου, μία καρβοξυλο-ομάδα, μία αμινο-ομάδα, και μία πλευρική αλυσίδα (την οποία χαρακτηρίζουμε, όπως και στο σχήμα 1.1, ως R). Σε συνθήκες φυσιολογικού pH, τόσο η αμινο- όσο και η καρβοξυλο-ομάδα των αμινοξέων είναι ιονισμένες, όπως επίσης φαίνεται στο σχήμα (1.1).

Η πλευρική ομάδα είναι διαφορετική για κάθε αμινοξύ και σύμφωνα με το είδος της, διαφοροποιεί και την χημική και φυσική συμπεριφορά τους, καθιστώντας τα για παράδειγμα υδρόφιλα, υδρόφοβα και αμφίφιλα ενώ άλλος τρόπος ταξινόμησής τους βασίζεται στην πολικότητά τους και τα χαρακτηρίζει ως μη πολικά, πολικά αλλά μη ιονισμένα, όξινα και βασικά.[8]

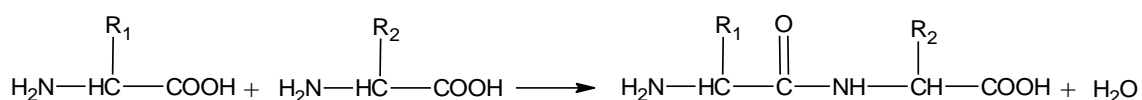
Τα είκοσι κυριότερα α-αμινοξέα των πρωτεϊνών φαίνονται στον πίνακα 1.1:

Όνομα	Συμβολισμός Γράμματα		Μοριακό βάρος	Χημική ονοματολογία	Συντακτικός τύπος
	3	1			
Αλανίνη	Ala	L	89.1	α-αμινο προπιονικό οξύ	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Αργινίνη	Arg	R	174.2	α-αμινο-δ-ουρεϊνο-βαλεριανικό οξύ	$\text{H}_2\text{N}-\underset{\text{NH}}{\text{C}}-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Ασπαραγίνη	Asn	N	132.1	Αμίδιο του Asp	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Ασπαραγινικό οξύ	Asp	P	133.1	α-αμινο ηλεκτρικό οξύ	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Κυστεΐνη	Cys	C	121.1	α-αμινο-β-μερκαπτο-προπιονικό οξύ	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Γλουταμίνη	Glu	Q	146.1	Αμίδιο του Glu	$\text{H}_2\text{NOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Γλουταμινικό οξύ	Glu	E	147.1	α-αμινογλουταρικό οξύ	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Γλυκίνη	Gly	G	75.1	α-αμινο-οξικό οξύ	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Ιστιδίνη	His	H	155.2	α-αμινο-β-ιμιδαζολ-προπιονικό οξύ	
Ισολευκίνη	Ile	I	131.2	α-αμινο-β-μεθυλ-βαλεριανικό οξύ	$\text{C}_2\text{H}_5-\underset{\text{H}_3\text{C}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Λευκίνη	Leu	L	131.2	α-αμινο-ισοκαπροϊκό οξύ	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Λυσίνη	Lys	K	146.2	α-ε-διαμινο-καπροϊκό οξύ	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Μεθειονίνη	Met	M	149.2	α-αμινο-γ-μεθυλ-θειο-η-βουτυρικό οξύ	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Φαινυλαλανίνη	Phe	F	165.2	α-αμινο-β-φαινυλο-προπιονικό οξύ	
Προλίνη	Pro	P	151.1	πυρολιδινό-2 καρβοξυλικό οξύ	
Σερίνη	Ser	S	105.1	α-αμινο-β-υδροξυ-προπιονικό οξύ	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Θρεονίνη	Thr	T	119.1	α-αμινο-β-υδροξυ-η-βουτυρικό οξύ	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$
Τρυπτοφάνη	Trp	W	204.2	α-αμινο-β-3-ινδοлил-προπιονικό οξύ	
Τυροσίνη	Tyr	Y	181.2	α-αμινο-β-(ρ-υδροξυ-φαινυλ)-προπιονικό οξύ	
Βαλίνη	Val	V	117.1	α-αμινο-ισοβαλεριανικό οξύ	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

Πίνακας 1.1: Τα είκοσι πρωτεϊνικά αμινοξέα [23]

1.3 ΠΕΠΤΙΔΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ – ΠΟΛΥΠΕΠΤΙΔΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

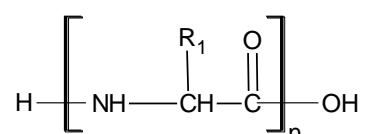
Η σύνθεση των αμινοξέων για σχηματισμό πεπτιδίων και πρωτεϊνών γίνεται μέσω πεπτιδικών δεσμών. Οι δεσμοί αυτοί αποτελούν το κοινό χαρακτηριστικό της ομάδας των βιοπολυμερών- πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, πολυσακχαρίτες-. Σ' αυτούς η καρβοξυλική ομάδα ενός αμινοξέος αντιδρά με την αμινομάδα ενός άλλου αμινοξέος με παράλληλη απομάκρυνση ενός μορίου νερού ενώ αντίθετα, κατά την αποικοδόμησή τους- υδρόλυση-, για κάθε τέτοιο δεσμό που σπάει ενσωματώνεται ένα μόριο νερού.



Υπάρχουν δύο επιτρεπτές διαμορφώσεις: η διαμόρφωση trans στην οποία τα δύο άτομα C_α-κεντρικά άτομα άνθρακα των δύο αμινοξέων- βρίσκονται απέναντι και η διαμόρφωση cis στην οποία βρίσκονται στην ίδια πλευρά του πεπτιδικού δεσμού. Λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των πλευρικών ομάδων που συνδέονται στα άτομα C_α όλοι σχεδόν οι πεπτιδικοί δεσμοί που ευνοούνται στις πρωτεΐνες είναι trans. Ο δεσμός αυτός έχει πολλές σημαντικές ιδιότητες:

1. Είναι εντυπωσιακά ανθεκτικός στην υδρόλυση, με αποτέλεσμα οι πρωτεΐνες να χαρακτηρίζονται από κινητική σταθερότητα.
2. Η πεπτιδική μονάδα είναι άκαμπτη και επίπεδη διότι ο δεσμός C-N έχει μερικώς χαρακτήρα διπλού δεσμού, (~40%), αποκλείοντας περιστροφή γύρω από τον άξονά του.
3. Κάθε πεπτιδική μονάδα έχει έναν δότη (N-H) και έναν δέκτη (C=O) δεσμών υδρογόνου. Η δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων αυτών του κορμού είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό της πρωτεϊνικής δομής.
4. Δεν έχει φορτίο, επιτρέποντας έτσι στις πρωτεΐνες να δημιουργούν συμπαγείς σφαιρικές δομές, με το μεγαλύτερο μέρος του κορμού βυθισμένο στο εσωτερικό της πρωτεΐνης.

Σχηματικά η πολυπεπτιδική αλυσίδα μπορεί να παρασταθεί με το γενικό τύπο:

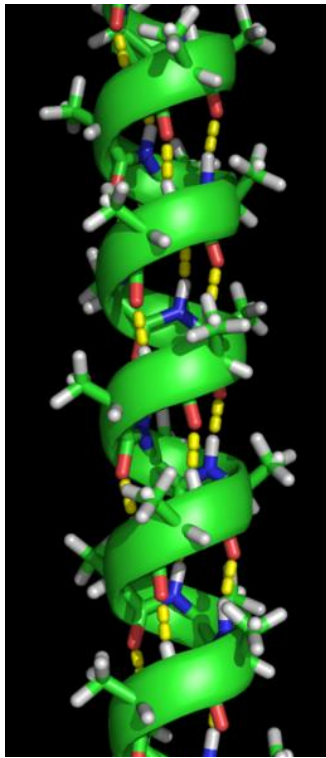


όπου n ο αριθμός των αμινοξέων που την αποτελούν.

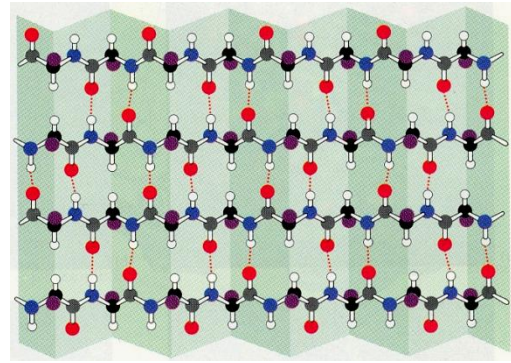
1.4 ΕΠΙΠΕΔΑ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ: ΠΡΩΤΟΤΑΓΗΣ, ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΗΣ, ΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ ΚΑΙ ΤΕΤΑΡΤΟΤΑΓΗΣ ΔΟΜΗ

Ο αριθμός και η αλληλουχία των αμινοξέων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα χαρακτηρίζει μια πρωτεΐνη με μοναδικό και αναμφισβήτητο τρόπο. Η αλληλουχία αυτή αποτελεί την πρωτοταγή δομή των πρωτεϊνών. Η **πρωτοταγής δομή** **-[primary structure]**-μιας πρωτεΐνης της προσδίδει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τα οποία θα καθορίσουν τις ανώτερες δομές της και τη βιολογική της δράση.

Η **δευτεροταγής δομή** **-[secondary structure]**- αφορά στον τρόπο προσανατολισμού τμήματος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας λόγω ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων. Οι σημαντικότερες και συνηθέστερες δευτεροταγείς δομές είναι τρεις: i) Η λεγόμενη "**α-έλικα**", μια δεξιόστροφη περιέλιξη των αμινοξέων με βήμα σπείρας $\sim 0,54$ nm ,όπου οι σπείρες διατηρούνται στη θέση τους με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των καρβοξυλομάδων και των αμινομάδων των αμινοξέων ενώ οι πλευρικές ομάδες εκτείνονται προς τα έξω. ii) Η γνωστή ως "**β-πτυχωτή επιφάνεια**" όπου στη περίπτωση αυτή διασταυρώνονται παράλληλες σχεδόν, εντελώς εκτεταμένες αλυσίδες πολυπεπτιδίων, ίδιας ή αντίθετης κατεύθυνσης, που ενώνονται στις διασταυρώσεις με δεσμούς υδρογόνου σχηματίζοντας έτσι μια εξαιρετικά σφιχτή δομή, ενώ οι πλευρικές ομάδες R εκτείνονται εκατέρωθεν των επιπέδων των πτυχωτών φύλλων. Σε πολλές πρωτεΐνες οι δομές των β-φύλλων σχηματίζονται με σύνδεση διαφορετικών τμημάτων της ίδιας πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Να σημειώσουμε εδώ ότι η ικανότητα μιας πρωτεΐνης να δημιουργεί α-έλικες εξαρτάται από την πρωτοταγή της δομή: μερικά αμινοξέα ευνοούν τη δημιουργία έλικας ενώ άλλα την παρεμποδίζουν. iii) Η **τριπλή έλικα**, η οποία απαντάται σε πρωτεΐνες όπως το κολλαγόνο όπου δεν είναι εφικτός ο σχηματισμός α-έλικας λόγω ακαμψίας των ομάδων R οπότε η σταθεροποίηση της δομής επιτυγχάνεται με διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τριών πολυπεπτιδικών αλυσίδων οι οποίες περιστρέφονται η μία γύρω από την άλλη, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ισχυρής και σταθερής δομής που δεν είναι εκτατή. Για την συγκεκριμένη δομή θα μιλήσουμε αναλυτικότερα σε επόμενη παράγραφο.



Σχήμα 1.2: Δομή α-έλικα [25]

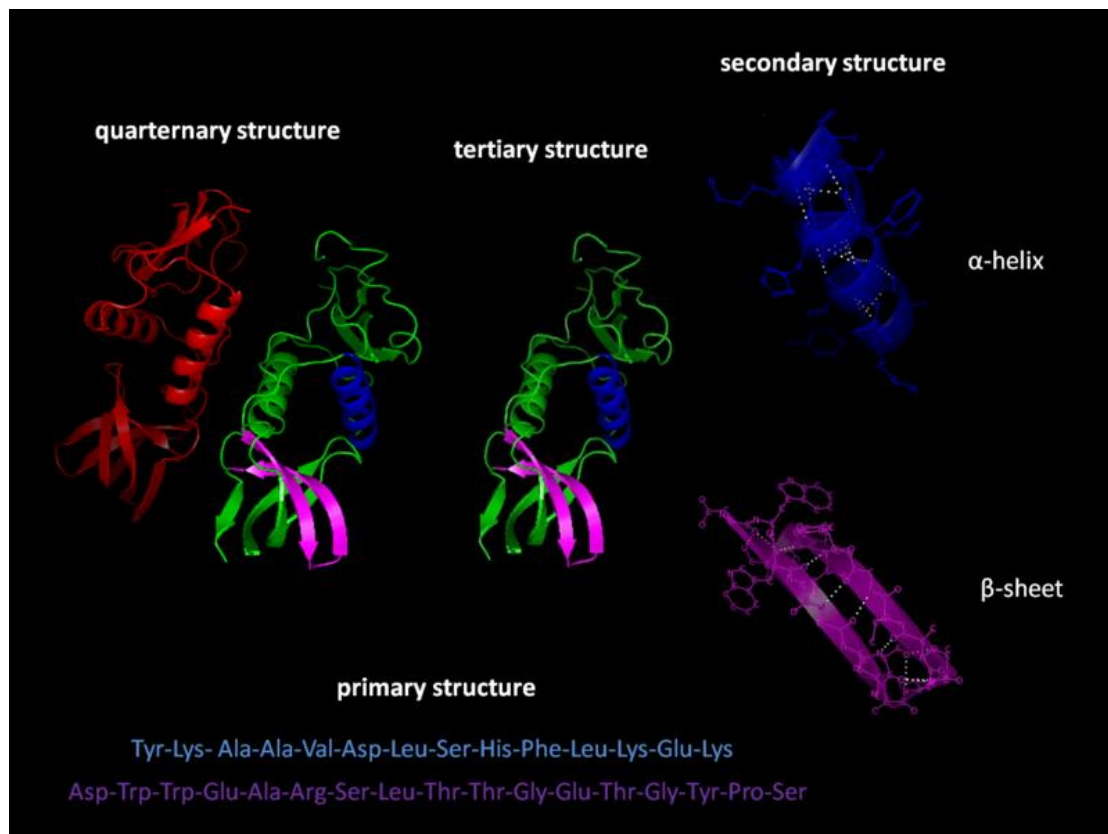


Σχήμα 1.3: Δομή β-πτυχωτής επιφάνειας

[K. Purves, G. H. Orians, and H. Craig Heller, in "Life, the Science of Biology", 4th ed., W. H. Freeman and Co, NY, 1995]

Η τριτοταγής δομή-[tertiary structure]- αναφέρεται στην τρισδιάστατη οργάνωση μεγάλων τμημάτων της πολυπεπτιδικής αλυσίδας που περιέχει περιοχές σαφώς καθορισμένης δευτεροταγούς δομής και περιοχές με ασαφή ή χωρίς δευτεροταγή δομή. Προσδίδει το τελικό και λειτουργικό σχήμα στο πολυπεπτίδιο, που ονομάζεται πλέον πρωτεΐνη και έχει καθορισμένη βιολογική δράση. Η δομή αυτή είναι αποτέλεσμα της τελικής αναδίπλωσης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας στο χώρο μέσω δεσμών υδρογόνου μεταξύ των πλευρικών ομάδων των διαφόρων αμινοξέων. Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει σημαντικά την τριτοταγή δομή είναι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις οι οποίες οφείλονται στην τάση των μη πολικών πλευρικών ομάδων να βρίσκονται στο εσωτερικό της πρωτεϊνικής δομής, μακριά από το υδατικό περιβάλλον. Επιπρόσθετα, ιοντικές έλξεις μεταξύ θετικά και αρνητικά φορτισμένων ομάδων, βοηθούν σημαντικά στη σταθεροποίηση της τριτοταγούς δομής.

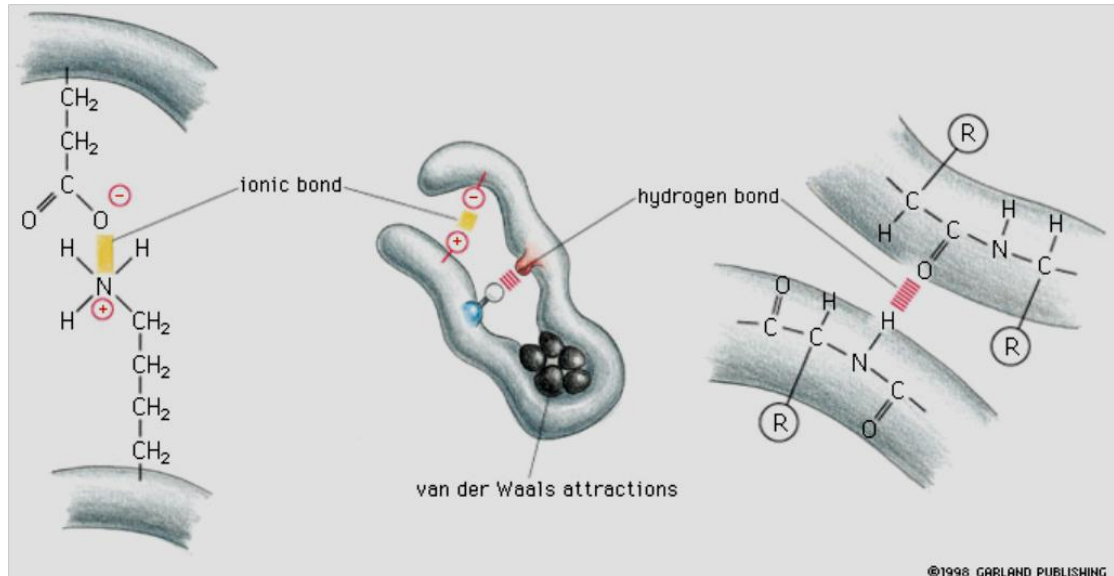
Η τεταρτοταγής δομή-[quaternary structure]- αφορά στον τρόπο που δύο ή περισσότερες πρωτεϊνικές υπομονάδες-ανεξάρτητες πολυπεπτιδικές αλυσίδες- διατάσσονται στον χώρο, ή συνδέονται η μία με την άλλη, όχι απαραίτητα με καθορισμένη συμμετρία, για να αποτελέσουν ένα ενιαίο πρωτεϊνικό μόριο με κάποια συγκεκριμένη λειτουργική ιδιότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι υπομονάδες συγκρατούνται με μη ομοιοπολικούς δεσμούς.[8]



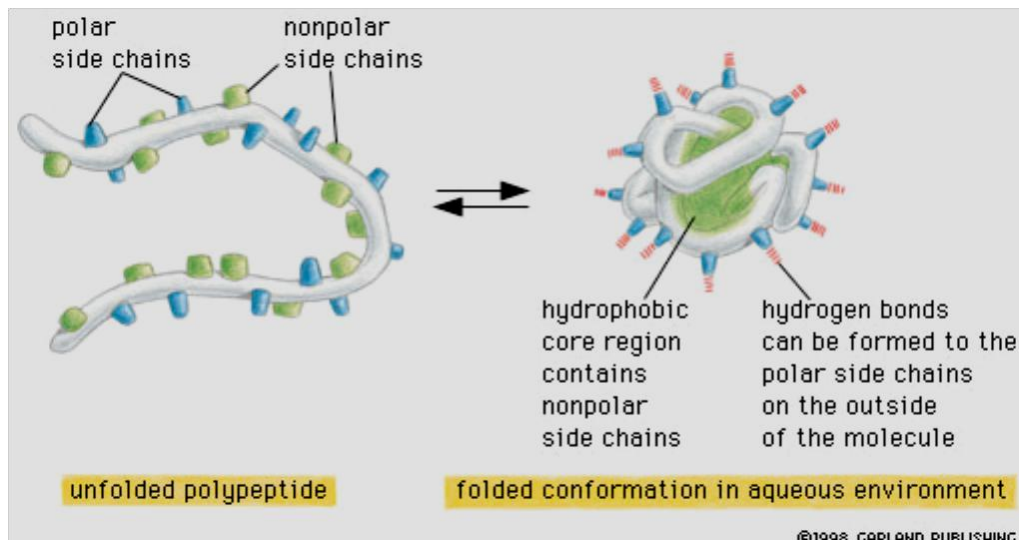
Σχήμα 1.4: Απεικόνιση των τεσσάρων επιπέδων οργάνωσης των πρωτεϊνών [26]

1.5 ΔΕΣΜΟΙ ΠΟΥ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΩΤΕΙΝΙΚΗ ΔΟΜΗ

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι η φυσική χωρική διαμόρφωση -(native)- των πρωτεϊνών, τείνει στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειάς τους [$\Delta G = \min$]. Το χαρακτηριστικό αυτό ενεργειακό ελάχιστο τους επιτρέπει να αναδιπλώνονται με χαρακτηριστική ταχύτητα. Οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί που εμπλέκονται σε όλες τις προαναφερθείσες πρωτεϊνικές διαμορφώσεις μπορούν να διακριθούν σε δύο βασικές κατηγορίες: i) τις υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις στις οποίες ανήκουν οι ιοντικοί δεσμοί, οι δυνάμεις Van der Waals και οι δεσμοί υδρογόνου και ii) τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Ομοιοπολικοί δεσμοί που σταθεροποιούν ανώτερες δομές πρωτεϊνών είναι κυρίως οι δισουλφιδικοί δεσμοί [S-S]. Όλοι οι προαναφερθέντες δεσμοί διαφέρουν ως προς την ένταση και επηρεάζονται σημαντικά από την ύπαρξη νερού.



Σχήμα 1.5: Υδρόφιλες –(πολικές) – αλληλεπιδράσεις: i. Ιοντικοί δεσμοί ii. Δυνάμεις Van der Waals iii. Δεσμοί υδρογόνου.



Σχήμα 1.6: Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις : i. αποδιαταγμένη πρωτεΐνη ii. πλήρως αναδιπλωμένη πρωτεΐνη σε υδατικό περιβάλλον.

Ειδικότερα, οι δεσμοί υδρογόνου είναι κατά πολύ ασθενέστεροι των ομοιοπολικών δεσμών με τις ενέργειες τους να κυμαίνονται από $4-13 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τους ομοιοπολικούς δεσμούς είναι της τάξης των μερικών εκατοντάδων $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Τέλος, οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals που εμφανίζονται λόγω της πρόσκαιρης ασύμμετρης κατανομής του ηλεκτρονικού νέφους γύρω από δύο άτομα η οποία με τη σειρά της

επιφέρει την έλξη τους έως ότου αυτά πλησιάσουν μέχρι μια ελάχιστη δυνατή απόσταση επαφής, συνεισφέρουν από 2-4 KJ·mol⁻¹ ανά ζεύγος ατόμων.

1.6 ΜΕΤΟΥΣΙΩΣΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

Η αλλαγή στη δομή και στη διαμόρφωση του καλά οργανωμένου πρωτεϊνικού μορίου στο χώρο σε μία μορφή ανοργάνωτη και καθαρά τυχαία ονομάζεται μετουσίωση ή αποδιάταξη, [denaturation]. Κατά την διαδικασία αυτή καταστρέφεται η τριτοταγής δομή της πρωτεΐνης λόγω διάσπασης των δεσμών μεταξύ των πλευρικών ομάδων, με αποτέλεσμα να χάνεται η λειτουργικότητά και ο βιολογικός της ρόλος. Ωστόσο η πρωτοταγής δομή παραμένει αναλλοίωτη αφού δεν επηρεάζονται οι πεπτιδικοί δεσμοί μεταξύ των αμινοξικών καταλοίπων, [residues]. Η μετουσίωση παρομοιάζεται συχνά με την τήξη μίας κρυσταλλικής ουσίας - όπως το κρυσταλλικό πλέγμα εξαφανίζεται με την τήξη, έτσι και η υψηλού βαθμού τάξης διαμόρφωση της φυσικής πρωτεΐνης καταστρέφεται κατά την πορεία της μετουσίωσης.

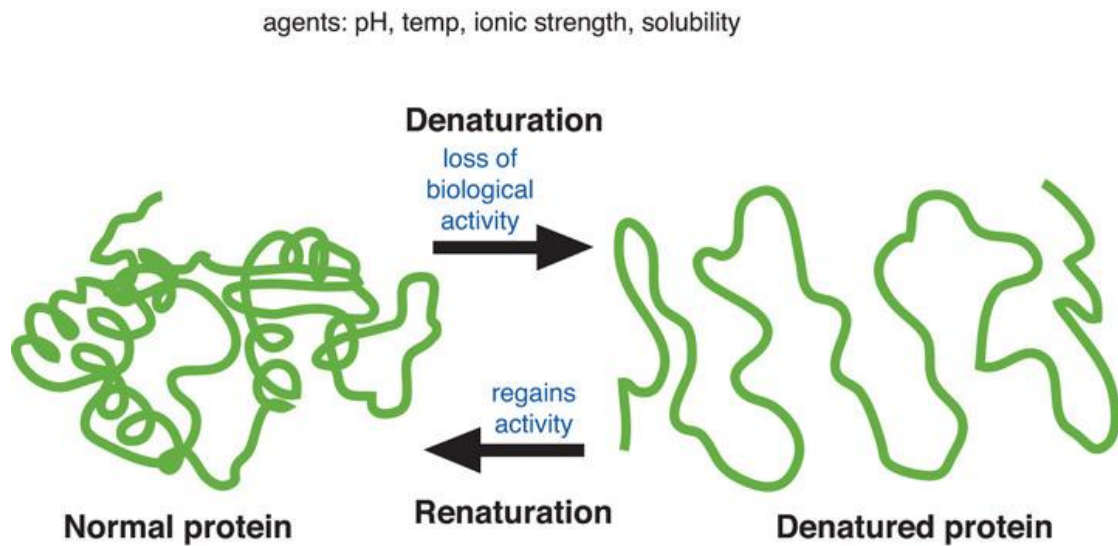
Από θερμοδυναμική άποψη, πολλές φορές η μετουσίωση παρουσιάζεται ως διαδικασία δύο σταδίων ή ακριβέστερα ως σταδιακό φαινόμενο, με πολλές ενδιάμεσες καταστάσεις που αντιστοιχούν σε διαφορετικές ενδιάμεσες διαμορφώσεις του πρωτεϊνικού μορίου ενώ, σε υδατικά μέσα, και σε διαφορετικές κατανομές των μορίων νερού στην πρωτεΐνη.

Ο σπουδαιότερος παράγοντας που προκαλεί μετουσίωση των πρωτεϊνών είναι η θέρμανση. Ο ρυθμός μετουσίωσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και αυξάνεται κατά 600 φορές για αύξηση θερμοκρασίας 10°C, λόγω της χαμηλής ενέργειας των αλληλεπιδράσεων που σταθεροποιούν τις δομές των πρωτεϊνών.

Η ευαισθησία των πρωτεϊνών στη μετουσίωση λόγω θέρμανσης εξαρτάται από παράγοντες όπως: η φύση της πρωτεΐνης, η συγκέντρωσή της, η ενεργότητα του νερού, το pH, η ιοντική ισχύς και το είδος των υπάρχοντων ιόντων. Πολύ συχνά η μετουσίωση ακολουθείται από μείωση της διαλυτότητας, εξαιτίας της αποκάλυψης υδρόφοβων ομάδων και της συσσωμάτωσης των ξεδιπλωμένων πρωτεϊνικών μορίων. Γενικά, η μετουσίωση των πρωτεϊνών είναι μεγαλύτερου βαθμού, όταν η θέρμανση γίνεται παρουσία νερού (υγρασίας). Ήπια θέρμανση έχει ως αποτέλεσμα αλλαγή μόνο στην τριτοταγή δομή των πρωτεϊνών. Άλλοι παράγοντες που προκαλούν μετουσίωση των πρωτεϊνών είναι: η ψύξη, η μηχανική καταπόνηση, η υδροστατική πίεση (>50-60 kPa), η υπεριώδης ακτινοβολία (δόσεις >1 Mrad), η έκθεση σε ακραίες (πολύ υψηλές ή χαμηλές) τιμές pH, η απορρόφηση σε διεπιφάνειες μεταξύ νερού και αερίου, μη υδατικού διαλύτη ή στερεού, τα αλκάλια, τα στοιχεία μετάπτωσης, οι οργανικοί διαλύτες, τα πυκνά υδατικά διαλύματα (4-8 M) οργανικών ενώσεων και οι επιφανειακά ενεργές ενώσεις ή αναγωγικές ουσίες που ανάγουν τους δισουλφιδικούς δεσμούς και τροποποιούν την πρωτεϊνική διαμόρφωση.

Συνήθως η μετουσίωση είναι πρακτικά μη αντιστρεπτή, αλλά με εξαιρετικά ήπιες συνθήκες ή όταν ο παράγοντας που προκαλεί μετουσίωση παύει να υφίσταται, μπορεί να γίνει και αντιστρεπτή μετουσίωση - πρακτικά μη αντιστρεπτή σημαίνει ότι η αντίστροφη πορεία

ώστε η πρωτεΐνη να επανέλθει στη λειτουργική της μορφή,[renaturation], είναι πολύ πιο βραδεία-.



Σχήμα 1.7: Αναπαράσταση μετουσίωσης πρωτεΐνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΝΕΡΟΥ- ΒΙΟΜΟΡΙΩΝ

2.1 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΔΟΜΗ ΜΟΡΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

Είναι γενικά αποδεκτό ότι το νερό είναι ένα υγρό με υψηλό βαθμό διασύνδεσης με δεσμούς υδρογόνου και ότι αυτή η διασύνδεση έχει πολλά χαρακτηριστικά κοινά με εκείνα του πάγου. Η γεωμετρία του μορίου H_2O δείχνει ότι το μήκος $O-H$ είναι $0,096\text{nm}$ και η γωνία $H-O-H$, $104^{\circ}27'$. Το άτομο του οξυγόνου είναι τοποθετημένο στο κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου και τα κλάσματα φορτίου είναι τοποθετημένα στις κορυφές του τετραέδρου σε αποστάσεις $0,1\text{nm}$ από το κέντρο. Η διάμετρος Van der Waals που αποδίδεται σε αυτό το μόριο είναι $0,282\text{nm}$. Σύμφωνα με αυτά οι κορυφές που φέρουν θετικό φορτίο είναι οι θέσεις των δύο ατόμων υδρογόνου, με τα δύο ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων να κατευθύνονται προς τις άλλες δύο κορυφές. Παρατηρούμε ότι αν δυο τέτοια μόρια αφεθούν να προσεγγίσουν μεταξύ τους η αλληλεπίδρασή τους θα είχε χαρακτηριστικά δεσμού υδρογόνου, λόγω των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φορτίων. Δοθείσης της δομής του απομονωμένου μορίου του νερού, όλοι οι υπολογισμοί προβλέπουν ότι η επικρατέστερη μορφή αλληλεπίδρασης είναι ο γραμμικός δεσμός υδρογόνου. Η γραμμομοριακή ενέργεια διάσπασης εκτιμάται μεταξύ των 20 και 35KJ και η απόσταση $O...O$ μεταξύ $0,26$ και $0,30\text{nm}$. Το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό κατά το σχηματισμό του διμερούς ύδατος είναι η μετατόπιση του φορτίου επί του μορίου που έχει σαν συνέπεια τα τριμερή και μεγαλύτερα συσσωματώματα των μορίων του νερού να είναι σταθερότερα από το απλό διμερές.[22]

2.2 ΥΔΡΟΦΟΒΗ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ – ΥΔΡΟΦΟΒΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ

Η ισχυρή τάση των μορίων του νερού να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό και τις αλληλεπιδράσεις τους με μη πολικά μόρια, τα οποία δεν μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου. Η πιο σημαντική συνέπεια λοιπόν όταν φέρουμε κοντά μόρια νερού και μη πολικά μόρια είναι ο αναπροσανατολισμός των μορίων του νερού έτσι ώστε να μπορούν να συμμετέχουν σε σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, όπως και στη κύρια μάζα του νερού, χωρίς να επέρχεται καμία διάσπαση δεσμών υδρογόνου. Πιο συγκεκριμένα, λόγω της δυνατότητάς τους να συνδέονται μεταξύ τους γύρω από ένα αδρανές μόριο, σχεδόν οποιουδήποτε μεγέθους ή σχήματος, τα μόρια του νερού διατηρούν την τετραεδρική διάταξη, ώστε να σχηματίζουν μεταξύ τους δεσμούς υδρογόνου, παρά οποιοδήποτε από τα τέσσερα φορτία ανά μόριο να κατευθύνεται προς το αδρανές μόριο, χάνοντας έτσι τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου. Τα μόρια του νερού που σχηματίζουν αυτούς τους "κλωβούς" παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση σε σύγκριση με το καθαρό νερό. Είναι φανερό επίσης ότι τα μεγέθη και τα σχήματα των μη πολικών μορίων

είναι αρκετά κρίσιμα στον προσδιορισμό της δομής που το νερό υιοθετεί γύρω τους. Το παραπάνω φαινόμενο ονομάζεται υδρόφοβη ενυδάτωση χαρακτηριζόμενη από μείωση της ενθαλπίας και της εντροπίας. Πράγματι ο αναπροσανατολισμός των μορίων του νερού γύρω από τις μη πολικές ουσίες δεν συμφέρει από άποψη εντροπίας, αφού το μη πολικό μόριο επιβάλλει μια περισσότερο διατεταγμένη δομή στα μόρια του νερού που το περιβάλλουν. Εκτός όμως από την υδρόφοβη ενυδάτωση υπάρχει και η υδρόφοβη αλληλεπίδραση, η οποία συμβαίνει όταν ενυδατωμένα μη πολικά μόρια επιτραπεί να αλληλεπιδράσουν και προέρχεται από τις αναδιατάξεις των συνδεδεμένων με δεσμούς υδρογόνου μορίων νερού στις αλληλοεπικαλυπτόμενες ζώνες ενυδάτωσης όταν τα δύο υδρόφοβα είδη πλησιάσουν. Η υδρόφοβη αλληλεπίδραση είναι εντροπικό φαινόμενο και δεν σχετίζεται με κάποιο άλλο είδος δεσμού. Η υδρόφοβη αλληλεπίδραση παίζει σημαντικό ρόλο σε πολλά φαινόμενα που συμβαίνουν πάνω σε επιφάνειες, στη δημιουργία μικκυλίων, στον καθορισμό της δομής των βιολογικών μεμβρανών, στην σύνθεση ενζύμου υποστρώματος αλλά και στη συμπεριφορά των πρωτεϊνών όπως περιγράψαμε και παραπάνω.[22] Η αναδίπλωση ειδικότερα των πρωτεϊνών μπορεί να λάβει χώρα όταν ο συνδυασμός της εντροπίας που σχετίζεται με το φαινόμενο της υδροφοβικότητας και η μεταβολή της ενθαλπίας λόγω των δεσμών υδρογόνου και των αλληλεπιδράσεων Van der Waals καταστήσουν την συνολική ελεύθερη ενέργεια αρνητική.

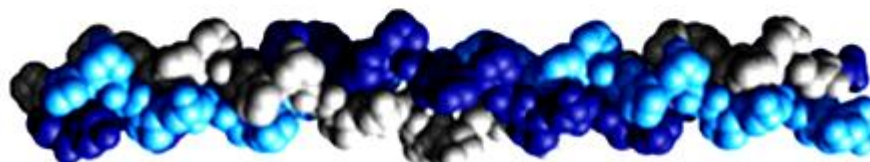
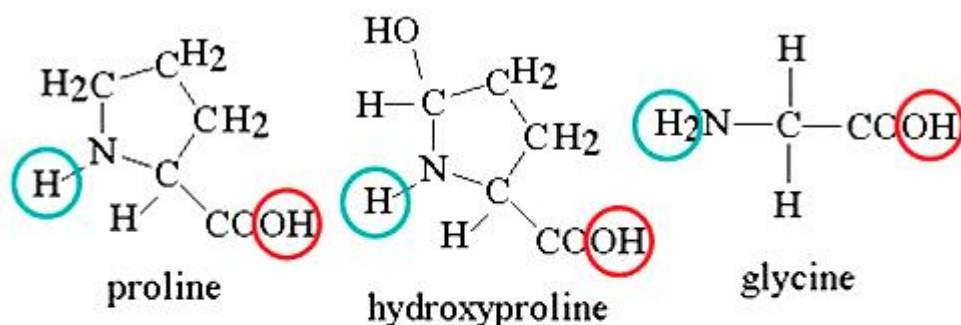
2.3 ΥΔΑΤΩΣΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

Οι εσωτερικές μοριακές κινήσεις, όπως αυτές που επιτρέπουν την αναδίπλωση των πρωτεϊνών και είναι απαραίτητες για τη βιολογική δραστηριότητά τους εξαρτώνται άμεσα από το βαθμό πλαστικοποίησης, ο οποίος καθορίζεται από το επίπεδο ενυδάτωσης. Το πρώτο «κέλυφος» ενυδάτωσης-**[hydration shell]**- γύρω από την πρωτεΐνη (0.2-0.4g/g) είναι διατεταγμένο, με υψηλά ποσοστά μεταφοράς πρωτονίων και κατά 10-20% πυκνότερο από τον κύριο όγκο του νερού **-[bulk water]**- ενώ οι δεσμοί υδρογόνου που συγκρατούν τα μόρια νερού στην επιφάνεια της πρωτεΐνης είναι επίσης ισχυρότεροι και με μεγαλύτερο χρόνο ζωής από αυτούς του νερού όγκου. Επειδή οι πολύ κοντινές θέσεις υδάτωσης συχνά αποκλείονται αμοιβαία, το ποσοστό κατάληψής τους εξαρτάται περισσότερο από την δομή μιας πρωτεΐνης- με την περίσσεια των πολικών θέσεων υδάτωσης, που τείνουν να αυξήσουν την επιφανειακή πυκνότητα, να εξουδετερώνουν τις υπόλοιπες επιφανειακές μη πολικές ομάδες- και όχι τόσο από το πλήθος των διαθέσιμων θέσεων υδάτωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΚΟΛΛΑΓΟΝΟ

3.1 ΔΟΜΗ, ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΤΥΠΟΙ ΚΟΛΛΑΓΟΝΟΥ

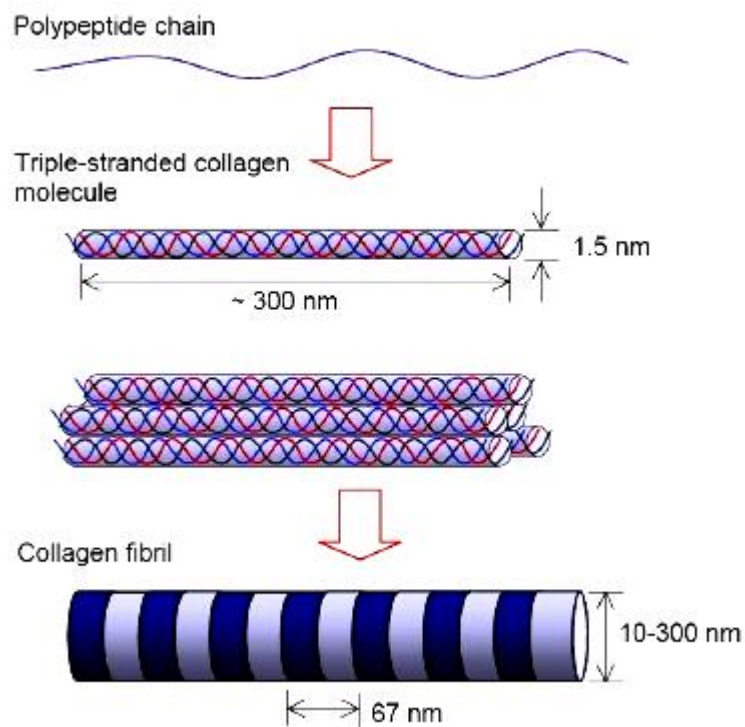
Το κολλαγόνο αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές εξωκυττάρειες δομικές πρωτεΐνες αφού θεωρείται ως η πιο διαδεδομένη στον οργανισμό των θηλαστικών συνιστώντας πάνω από το 25% των πρωτεϊνών του οργανισμού, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας απαντάται στον οστέινο ιστό. Η βασική δομή του είναι αυτή της τριπλής έλικας, μιας συνεργατικής τεταρτοταγούς δομής, η οποία δημιουργείται από δύο πανομοιότυπες αλυσίδες, (α1) και μία τρίτη που διαφέρει ελάχιστα ως προς την χημική της σύσταση, (α2). Η πιο κοινή αλληλουχία αμινοξέων των επαναλαμβανόμενων τριπεπτιδίων του κολλαγόνου είναι είτε γλυκίνη-προλίνη-Χ είτε γλυκίνη-Χ-υδροξυπρολίνη, όπου Χ κάποιο αμινοξύ διάφορο από τα τρία προηγούμενα, με τη γλυκίνη να εντοπίζεται σχεδόν σε κάθε τρίτη θέση αμινοξικού καταλοίπου. Το γεγονός αυτό συνδράμει στη σταθεροποίηση της έλικας του κολλαγόνου διευκολύνοντας το σχηματισμό υδρογονικών δεσμών και διαμοριακών διασυνδέσεων αφού η γλυκίνη, $[\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}]$, ως το μικρότερο αμινοξύ χωρίς πλευρική αλυσίδα, τοποθετείται στο εσωτερικό της έλικας όπου δεν υπάρχει χώρος παρά μόνο για ένα άτομο υδρογόνου, προσδίδοντας καλή συνοχή στο μόριο. Ο αριθμός των αμινοξέων σε μία αλυσίδα ανέρχεται σε 1.000 κατά μέσο όρο. Τέλος, το κολλαγόνο περιέχει ομοιοπολικά συνδεδεμένα μόρια υδατανθράκων σε ποσοστά που κυμαίνονται από 0.4% -τύπος I- έως 12% κατά βάρος, που πιθανώς συνδράμουν στη διαμόρφωση της τεταρτοταγούς δομής του μορίου.



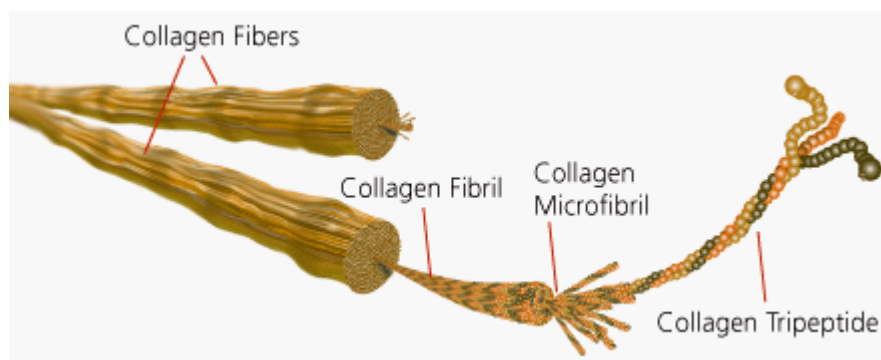
Σχήμα 3.1: Συντακτικοί τύποι των τριών αμινοξέων, προλίνης, υδροξυπρολίνης και γλυκίνης που συγκροτούν τις πολυπεπτιδικές αλυσίδες της έλικας του κολλαγόνου

Η σύνθεση του κολλαγόνου πραγματοποιείται στο εσωτερικό των κυττάρων, με τη μορφή ενός μορίου που ονομάζεται προκολλαγόνο. Ακολούθως, το προκολλαγόνο οδηγείται εκτός κυττάρου, υπόκειται σε υδρόλυση ενώ μειώνεται και το μήκος του με την απομάκρυνση κάποιων αμινοξέων του από τα άκρα και έτσι μετατρέπεται σε κολλαγόνο το οποίο ονομάζεται και τροποκολλαγόνο, μήκους $\sim 300\text{nm}$ και διαμέτρου 1.5nm .

Το χαρακτηριστικό ενός τυπικού μορίου κολλαγόνου είναι η μακριά, άκαμπτη τρίκλινη ελικοειδής μορφή του, στην οποία οι τρεις πεπτιδικές αλυσίδες που προαναφέραμε, περιελίσσονται η μια γύρω από την άλλη σε μια σχοινοειδή έλικα. Οι πλευρικές αλυσίδες των καταλοίπων κάθε έλικας διατάσσονται με τέτοιο τρόπο ώστε οι υδρόφοβες να βρίσκονται στο εσωτερικό της δέσμης και οι πολικές και φορτισμένες στην εξωτερική επιφάνεια της δέσμης. Με τη σειρά τους τα μόρια αυτά συναρμολογούνται σε πολυμερή γνωστά ως *ινίδια κολλαγόνου* και αυτά με τη σειρά τους σε ακόμη παχύτερες *ίνες κολλαγόνου*. Άλλα μόρια κολλαγόνου βρίσκονται στην επιφάνεια των ινιδίων κολλαγόνου και διασυνδέουν τα ινίδια τόσο το ένα με το άλλο, όσο και με άλλα συστατικά του εξωκυττάρου χώρου. Το ινιδιακού τύπου κολλαγόνο αποτελείται από ίνες διαμέτρου $50-200\text{nm}$ με εγκάρσιες ραβδώσεις περιοδικότητας 67nm . [27]



Σχήμα 3.2: Σχηματικό διάγραμμα δομής ινιδίου κολλαγόνου τύπου I



Σχήμα 3.3: Τριπλή έλικα, μικροινίδια, ινίδια και ίνες κολλαγόνου

Μέχρι σήμερα, 28 τύποι κολλαγόνου έχουν αναγνωριστεί και περιγραφεί, με το κολλαγόνο τύπου I να είναι το μοναδικό ετεροπολυμερές μεταξύ αυτών και να αποτελεί πάνω από το 90% του συνόλου στον ανθρώπινο οργανισμό σαν δομικό συστατικό κυρίως του δέρματος, των τενόντων, των οστών και των χόνδρων. Αναλυτικότερα οι δεκαοκτώ κυριότεροι τύποι φαίνονται στον πίνακα (3.1).

Τύπος Κολλαγόνου	Κατανομή στους οργανισμούς
I	Δέρμα, τένοντες, οστά
II	Χόνδρος
III	Μεγάλα αιμοφόρα αγγεία
IV	Βασικές μεμβράνες
V	Εμβρυϊκές μεμβράνες
VI	Δέρμα, χόνδρος, αγγεία
VII	Μεμβράνη του επιθηλιακού ιστού
VIII	Descemet's μεμβράνη
IX	Χόνδρος, υαλοειδές υγρό οφθαλμού
X	Οδοντοστοιχία
XI	Χόνδρος, οστά, πλακούντας
XII	Δέρμα, εμβρυϊκός τένοντας
XIII	Διάφοροι ιστοί
XIV	Εμβρυϊκό δέρμα και τένοντες
XV	Ινοβλάστες
XVI	Ινοβλάστες
XVII	Επιθηλιακά ημιδεσμοσωμάτια
XVIII	Ήπαρ, πνεύμονες

Πίνακας 3.1: Οι δεκαοκτώ κυριότεροι τύποι κολλαγόνου

3.2 ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΚΟΛΛΑΓΟΝΟΥ

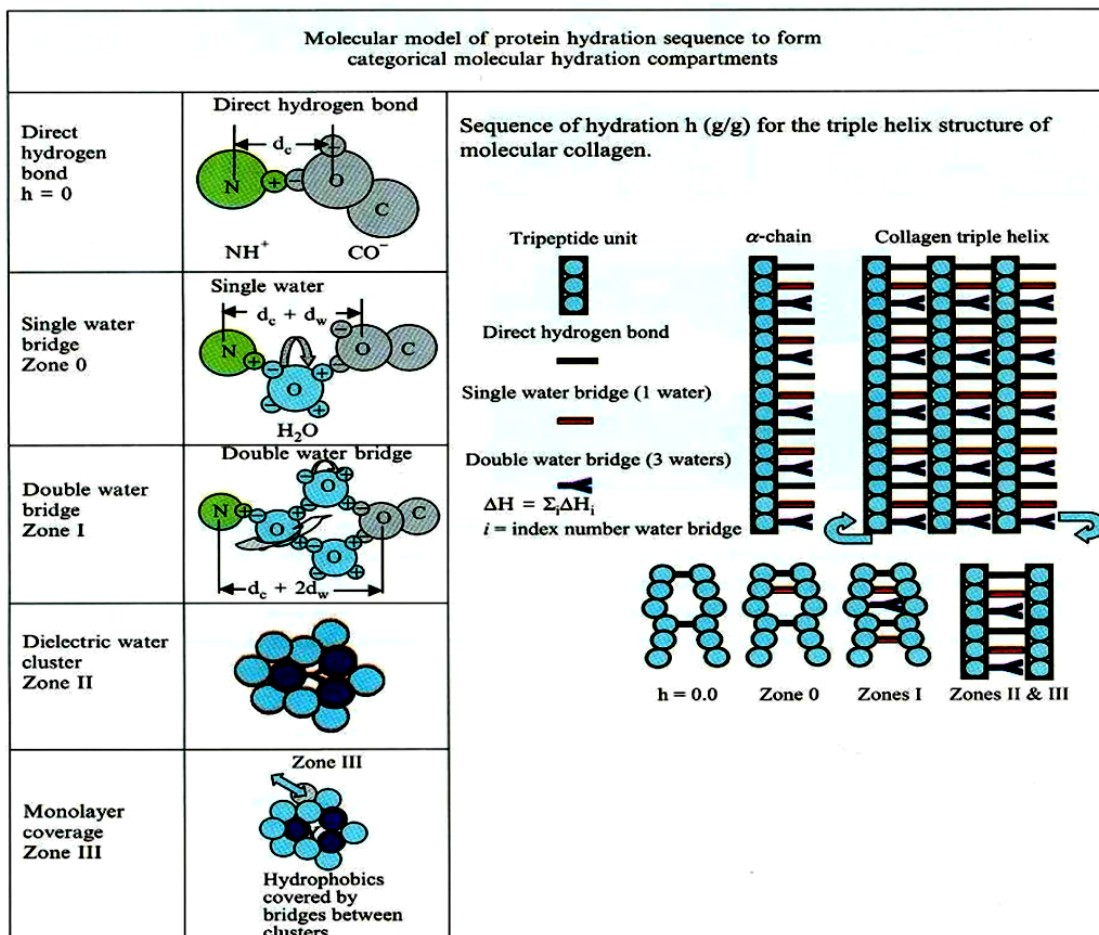
Όπως προαναφέραμε, ο βασικός παράγοντας σταθεροποίησης της δομής των πρωτεϊνών είναι η συμμετοχή του καρβονυλίου και της αμιδικής ομάδας στη δημιουργία δεσμών του τύπου $NH\dots C=O$. Στην περίπτωση όμως του κολλαγόνου παρατηρείται σημαντική έλλειψη αυτών των δεσμών, οι οποίοι είναι αρκετά λιγότεροι από όσους θα αναμένονταν. Από την άλλη, σε κάθε τριπλέτα αμινοξέων του μοτίβου Gly-X-Y η αμιδική ομάδα της γλυκίνης σχηματίζει δεσμό υδρογόνου με το καρβονύλιο του αμινοξέος στη θέση X της γειτονικής αλυσίδας. Από αυτό το γεγονός προκύπτει ότι τα καρβονύλια της γλυκίνης και του αμινοξέος στη θέση Y μένουν χωρίς διαθέσιμη αμιδική ομάδα ώστε να σχηματίσουν με τη σειρά τους δεσμούς υδρογόνου. Επιπλέον, επειδή το υδροξύλιο της υδροξυπρολίνης βρίσκεται σε απομακρυσμένη θέση σε σχέση με τον κύριο σκελετό της τριπλής έλικας, δεν έχει την κατάλληλη απόσταση ώστε να σχηματίσει αυτό δεσμούς υδρογόνου με τα διαθέσιμα καρβονύλια. Η σταθεροποίηση της δομής όμως επιτυγχάνεται όταν η ξηρή πρωτεΐνη $-[dry\ collagen]-$ ενυδατωθεί στο περιβάλλον $-[native\ collagen]-$. Στην νέα αυτή κατάσταση τα μόρια του νερού που έχουν προστεθεί στη δομή του κολλαγόνου σχηματίζουν «γέφυρες νερού» $-[water\ bridges]-$ με υψηλή ενέργεια σύνδεσης, που αποτελούνται από ένα $-[single\ water\ bridge]-$ ή τρία μόρια $H_2O-[double\ water\ bridge]-$ και η απόσπαση ή η τήξη τους απαιτεί πλέον ενέργεια για να επιτευχθεί. [1],[30]

Μελέτες περίθλασης ακτίνων X αποκάλυψαν την ύπαρξη ενός υδάτινου «κυλίνδρου» που περιβάλλει την τριπλή έλικα του κολλαγόνου, με τα μόρια του νερού να συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου με τα κατάλοιπα της υδροξυπρολίνης, ενώ πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, θερμομετρίας και διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ανέδειξαν τελικά τρεις διαφορετικούς πληθυσμούς νερού που σχετίζονται μ'αυτό και παρουσιάζουν διαφορετική φυσική συμπεριφορά: i. Πολύ ισχυρά συνδεδεμένο νερό- $[interstitial\ or\ structural\ water]-$ εντός της έλικας που αλληλεπιδρά με τους πεπτιδικούς δεσμούς της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Πρόκειται για τις γέφυρες μορίων νερού που αναφέραμε παραπάνω. Τέτοια εσωτερικά, σταθερά προσδεμένα, μόρια νερού μπορούν να θεωρηθούν ως εγγενή τμήματα της πρωτεϊνικής δομής. ii. Δεσμευμένο νερό $-[bound\ water]-$ που αντιστοιχεί σε πιο χαλαρά συνδεδεμένα συμπλέγματα μορίων νερού- $[water\ clusters]-$ στις υδροφιλικές πλευρικές ομάδες της τριπλής πρωτεϊνικής έλικας καθώς και σε μόρια νερού, που μέσω δεσμών υδρογόνου συνδέουν αυτά τα συμπλέγματα μεταξύ τους ώστε να καλυφθούν και οι υδρόφοβες, μη πολικές περιοχές της έλικας. Η υπόθεση της ύπαρξης των τελευταίων ενισχύθηκε και από μελέτες με φασματοσκοπία υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier, FTIR. Οι δύο αυτοί αυτοί πληθυσμοί δεσμευμένου νερού συνιστούν το «κέλυφος» ενυδάτωσης- $[hydration\ shell]-$ των πρωτεϊνών που αναφέραμε και σε προηγούμενη παράγραφο. iii. Ελεύθερο νερό $-[free\ or\ bulk\ water]-$ εντοπισμένο στα κενά μεταξύ των ινιδίων και των ινών του κολλαγόνου. [5]

Να προσθέσουμε εδώ ότι στη βιβλιογραφία τα μόρια του «δομικού» νερού και αυτά που συμμετέχουν στα συμπλέγματα που συνδέονται με τις πολικές ομάδες αναφέρονται ως υδάτωση πρώτου επιπέδου- $[primary\ hydration]-$, ενώ τα μόρια που συνδέουν τα συμπλέγματα νερού μεταξύ τους και γύρω από τις μη πολικές ομάδες αναφέρονται ως υδάτωση δεύτερου επιπέδου- $[secondary\ hydration]$. [1]

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειώσουμε ότι μόρια νερού από το εσωτερικό της πρωτεΐνης μπορούν να μεταπηδήσουν στον όγκο του ελεύθερου νερού και να αντικατασταθούν από μόρια νερού του «κελύφους» που είναι άμεσα συνδεδεμένο με την εξωτερική επιφάνεια της έλικας. Οι μεταβολές αυτές ωστόσο στο πλήθος των «δομικών» μορίων νερού, κάποιες φορές μπορούν να διαταράξουν το βασικό δίκτυο αλληλεπίδρασης των αλυσίδων της έλικας, προκαλώντας αποσταθεροποίηση του πρωτεϊνικού μορίου.

Ένα άλλο σημαντικό γεγονός είναι ότι η ύπαρξη του διατεταγμένου δικτύου των μορίων νερού, διάσπαρτων μέσα στην ινώδη μήτρα της πρωτεΐνης, υποστηρίζει τα άλατα στην αγωγιμότητα των πρωτονίων, η οποία παρουσιάζει μεγάλη αύξηση με την συγκέντρωση του νερού στο κολλαγόνο (0.1 σε 0.3g/g ξηρού κολλαγόνου)[16]. Οι κολλαγονούχες έτσι υγροκρυσταλλικές μεσοφάσεις στους συνδετικούς ιστούς, μαζί με το ενσωματωμένο δομικό νερό τους, αποτελούν ένα ημιαγώγιμο υψηλής απόκρισης δίκτυο, που, συνδεδεμένο με τις ενδοκυτταρικές μήτρες μεμονωμένων κυττάρων μέσω διαμεμβρανικών πρωτεϊνών, εξασφαλίζει την ταχεία ενδοεπικοινωνία στους οργανισμούς.



Πίνακας 3.2: Μοριακό μοντέλο που αναπαριστά τα διαδοχικά στάδια ενυδάτωσης του κολλαγόνου μέσω «γεφυρών νερού» [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα διηλεκτρικά αποτελούν, μαζί με τους αγωγούς και τους ημιαγωγούς, τις τρεις μεγάλες κατηγορίες υλικών ως προς τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και παρουσιάζουν τα εξής βασικά χαρακτηριστικά:

Α. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων τους είναι ισχυρά δεσμευμένα σε αυτά και κατά συνέπεια τα διηλεκτρικά δεν διαθέτουν ελεύθερα κινούμενα ηλεκτρόνια στον όγκο τους στη φυσική τους κατάσταση όπως οι αγωγοί. Έτσι, κατά την πόλωσή τους, τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από τις θεμελιώδεις θέσεις τους κατά αποστάσεις μικρότερες των ατομικών διαμέτρων και προφανώς δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου σε μακροσκοπικές αποστάσεις, όπως συμβαίνει σε έναν αγωγό.

Β. Κατά τις διαδικασίες φόρτισής τους, το φορτίο κατανέμεται, ανάλογα με τον τρόπο φόρτισης, τόσο στην επιφάνεια όσο και στο σύνολο του όγκου τους, σε αντίθεση με τους αγωγούς όπου το πλεονάζον φορτίο κατανέμεται μόνο στην επιφάνειά τους.

Γ. Το φορτίο ενός διηλεκτρικού δεν μπορεί να κινηθεί ελεύθερα στον όγκο του υπό μη καταστροφικές συνθήκες.

Δ. Στη φυσική τους κατάσταση τα μόρια των διηλεκτρικών εμφανίζουν μόνιμες και μη διπολικές ροπές.

4.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΟΛΩΣΗΣ

Ένα υλικό μπορεί να αναπτύξει αρκετούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς, που συμβάλλουν στην διαμόρφωση της μιγαδικής του επιτρεπτότητας. Όλοι οι μηχανισμοί πόλωσης των υλικών αποτελούν τη φυσική αιτία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και της εξάρτησης τους από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι ο ηλεκτρονικός, ο ιοντικός, ο διπολικός και ο διεπιφανειακός. Επειδή η πόλωση περιλαμβάνει κίνηση φορτίων, απαιτεί ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα για να ολοκληρωθεί. Επομένως, για κάθε διηλεκτρικό μηχανισμό υπάρχει

ένα όριο συχνότητας, πάνω από το οποίο η πόλωση δεν είναι δυνατό να παρακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου.

- Ηλεκτρονική Πόλωση

Όλα τα υλικά αποτελούνται από πυρήνες ατόμων περιβαλλόμενους από νέφη ηλεκτρονίων. Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι πολύ ευκίνητα και χαρακτηρίζονται από μικρή ενεργό μάζα, έχουν μία πολύ γρήγορη αντίδραση στις αλλαγές του πεδίου. Μπορούν δηλαδή να ακολουθούν τις πεδιακές αλλαγές ακόμα και σε οπτικές συχνότητες (10^{15} - 10^{16} Hz). Είναι ουσιαστικά η συνεισφορά στην διπολική ροπή λόγω της παραμόρφωσης των ηλεκτρονικών φλοιών εξαιτίας του πεδίου και είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας .

- Ιοντική Πόλωση

Παρατηρείται σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά δεν διαχωρίζονται από ασθενή πεδία ή χαμηλές θερμοκρασίες, μπορούν όμως να υποστούν μικρές ελαστικές μετατοπίσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και να σχηματίσουν δίπολα. Λόγω της μεγαλύτερης μάζας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια, η πόλωση μπορεί να ακολουθήσει το πεδίο μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες (10^{12} - 10^{13} Hz) που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος.

- Πόλωση Προσανατολισμού ή Διπολική Πόλωση

Αναφέρεται σε υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένους, λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Έτσι χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση είναι μηδέν. Όμως κάτω από την επιρροή του Η.Π., τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του \vec{P} με το \vec{E} του Η.Π. Είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των 10^{11} – 10^{12} Hz. Επηρεάζεται από τη θερμοκρασία καθώς όσο αυτή αυξάνεται ο μηχανισμός εξασθενεί.

Μπορεί κανείς να αναρωτηθεί γιατί σε ένα ασθενές πεδίο όλα τα μόρια δεν ευθυγραμμίζονται τελικά. Αν το έκαναν, αυτή θα ήταν η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση για το σύστημα, αλλά γνωρίζουμε από τις στατιστικές Boltzmann ότι σε θερμική ισορροπία, ο αριθμός των μορίων με ενέργεια E είναι ανάλογος με $\exp(-E/kT)$, έτσι σε οποιαδήποτε άλλη κατάσταση θα υπάρχουν κι άλλοι προσανατολισμοί.

- Διεπιφανειακή Πόλωση ή Πόλωση φορτίων χώρου

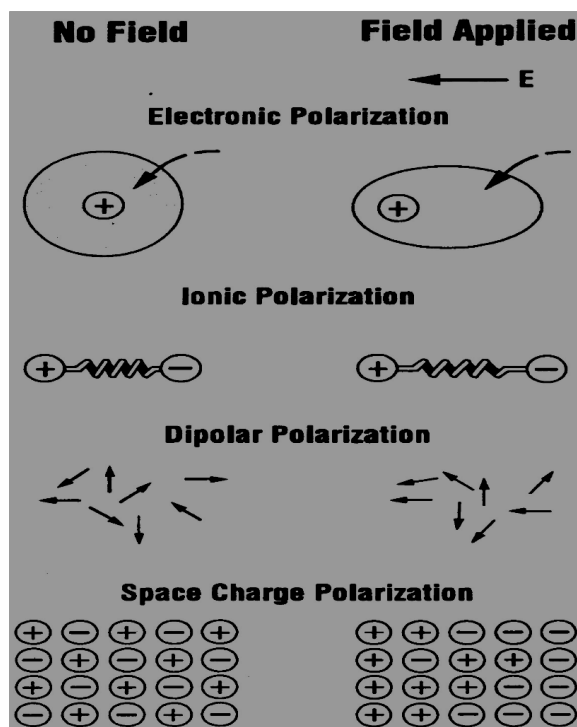
Η ηλεκτρονιακή, η ιοντική και η πόλωση εκ προσανατολισμού συμβαίνουν όταν φορτία είναι δεσμευμένα τοπικά σε άτομα, μόρια ή δομές στερεών ή υγρών. Υπάρχουν ωστόσο επιπλέον φορείς φορτίου μέσα στο υλικό που μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλη απόσταση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η ενδοεπιφανειακή πόλωση ή πόλωση φορτίων χώρου συμβαίνει όταν η κίνηση αυτών των κινούμενων φορτίων εμποδίζεται, γιατί τα φορτία παγιδεύονται στις ενδοεπιφάνειες του υλικού που παρουσιάζει διαφορετικές φάσεις. Η διαταραχή του πεδίου που προκαλείται από τη συσσώρευση αυτών των φορτίων,

αυξάνει την ολική χωρητικότητα του υλικού και κατά συνέπεια το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς.

Σε ετερογενή υλικά με ηλεκτρικά αγώγιμες περιοχές που δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (χωρισμένες από μη αγώγιμες περιοχές) εμφανίζεται το φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars. Σε χαμηλές συχνότητες τα φορτία έχουν χρόνο να συσσωρευτούν στα όρια των αγώγιμων περιοχών, προκαλώντας αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ_r'). Σε υψηλότερες ωστόσο συχνότητες τα φορτία δεν προλαβαίνουν να συσσωρευτούν και δεν εμφανίζεται πόλωση-οι μετατοπίσεις φορτίων είναι μικρές συγκρινόμενες με τις διαστάσεις των αγώγιμων περιοχών-. Αυτό το φαινόμενο είναι συχνά πολύ αργό, έντονα εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και γενικά γίνεται αντιληπτό σε συχνότητες μέχρι 1 kHz.

- Πόλωση λόγω “αλμάτων” φορέων φορτίου (hopping)

Μεταξύ των διπόλων και των ελεύθερων φορτίων υπάρχει ένα άλλο είδος φορέων φορτίου που χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι βρίσκονται σε εντοπισμένες πλεγματικές ή ενδοπλεγματικές θέσεις στις οποίες υφίστανται μικρές θερμικές ταλαντώσεις. Περιστασιακά, υπερβαίνοντας το φράγμα δυναμικού, μπορούν και μεταβαίνουν με άλματα σε γειτονικές θέσεις που βρίσκονται σε απόσταση μιας ή και περισσότερων πλεγματικών σταθερών. Πρόκειται είτε για μια θερμικά διεγερόμενη διαδικασία είτε για μια μετάβαση μέσω του φαινομένου σήραγγας (tunneling transition) που υποβοηθείται από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου που κατεβάζει το φραγμό δυναμικού.



Σχήμα 4.1: Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών

Μια σημαντική μικροσκοπική παράμετρος είναι ο συντελεστής πόλωσης ή πολωσιμότητα α ο οποίος για τα γραμμικά διηλεκτρικά ορίζεται ως εξής:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E} \quad (4.1)$$

όπου \vec{P} η συνολική διπολική ροπή, την οποία αποκτά ένα άτομο ή μόριο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου \vec{E} . Η πολωσιμότητα α εκφράζει την ικανότητα πόλωσης των ατόμων ή μορίων του διηλεκτρικού υλικού. Στα πολυατομικά υλικά η σχέση (4.1) γράφεται ως εξής:

$$\alpha = \sum (P_i / E_i) \quad (4.2)$$

όπου ο δείκτης αναφέρεται στα i διαφορετικά είδη ατόμων.

Ανάλογα με τη δομή των μορίων τα οποία αποτελούν ένα υλικό υπάρχουν διάφορα είδη πολωσιμότητας που οδηγούν στις αντίστοιχες διαδικασίες πόλωσης του υλικού που αναφέρθηκαν παραπάνω. [6]

4.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

Τα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν μια χωρική κατανομή των ηλεκτρικών φορτίων, που μπορεί να μεταβληθεί κατά την επιβολή εξωτερικού πεδίου. Τα θετικά και αρνητικά φορτία προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ώστε το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την πόλωση να αντισταθμίζει μερικώς το εξωτερικά επιβαλλόμενο.

Η συμπεριφορά των διηλεκτρικών με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου διαφοροποιείται ανάλογα με το αν αυτά διαθέτουν πολικά ή μη πολικά μόρια. Στην πρώτη περίπτωση τα υπάρχοντα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα με το πεδίο, με τον προσανατολισμό τους να εξαρτάται από τρεις βασικούς παράγοντες: i. Τη δομή των μορίων που καθορίζει και τη μόνιμη διπολική ροπή τους ii. Την ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου και iii. Τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος που τείνει να αποπροσανατολίσει τα δίπολα και να τα επαναφέρει στον τυχαίο προσανατολισμό τους. Στη δεύτερη περίπτωση, διαχωρίζονται τα κέντρα κατανομής θετικού και αρνητικού φορτίου και τα μόρια αποκτούν επαγόμενη διπολική ροπή. Το φαινόμενο αυτό καλείται πόλωση του διηλεκτρικού και παρουσιάζει εξάρτηση από τη διεύθυνση μέσα στο υλικό. Για την κατηγορία ισότροπων και γραμμικών διηλεκτρικών όπου η πόλωση είναι ανάλογη του συνολικού πεδίου \vec{E} {εξωτερικού+ πεδίου λόγω μόνιμων διπόλων}, το διάνυσμα της πόλωσης δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P} = \chi_e \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (4.3)$$

όπου χ_ϵ καθαρός αριθμός που καλείται ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού και αποτελεί μέτρο της απόκρισης του υλικού στην εφαρμογή του πεδίου.

Το άνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης \vec{D} που εκφράζει πώς το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο \vec{E} θα επαναπροσανατολίσει τα ηλεκτρικά δίπολα στο υλικό και θα προκαλέσει μετακίνηση φορτίων, συνδέεται εξ ορισμού με την πόλωση μέσω της σχέσης:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (4.4)$$

περιλαμβάνοντας τη συνεισφορά από το κενό και τη συνεισφορά από το υλικό. Για τα γραμμικά και ιστροπικά υλικά, προκύπτει τελικά ότι:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot (1 + \chi_\epsilon) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (4.5)$$

όπου η σταθερά ϵ_r ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

4.4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΣΕ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ

Στην περίπτωση του συνεχούς πεδίου, το υλικό πολώνεται όταν εισέρχεται σε αυτό και παραμένει πολωμένο. Σημαντικότερη και με περισσότερες εφαρμογές είναι βέβαια η απόκριση ενός υλικού στο οποίο εφαρμόζεται ένα χρονοεξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο που μεταβάλλεται αρμονικά με το χρόνο:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (4.6)$$

όπου E_0 το πλάτος του πεδίου και $\omega = 2\pi f$ η γωνιακή του συχνότητα.

Τα περισσότερα υλικά παρουσιάζουν πάνω από μια ορισμένη συχνότητα, (συνήθως μεταξύ 1 MHz και 1GHz), μια διαφορά φάσης $\delta(\omega)$, μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και της ηλεκτρικής μετατόπισης. Θα ισχύει δηλαδή:

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta(\omega)) \quad (4.7)$$

Η εξίσωση (4.7) μπορεί να γραφτεί ως:

$$D(t) = D_0 \cos(\delta(\omega)) \cos(\omega t) + D_0 \sin(\delta(\omega)) \sin(\omega t) \quad (4.8)$$

Εισάγοντας:

$$D_0 \cos(\delta(\omega)) = \epsilon'(\omega) \epsilon_0 E_0 \quad (4.9)$$

$$D_0 \sin(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 E_0 \quad (4.10)$$

η ηλεκτρική μετατόπιση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$D(t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 E_0 \sin(\omega t) \quad (4.11)$$

με διαφορά φάσης, που θα δίνεται από τη σχέση:

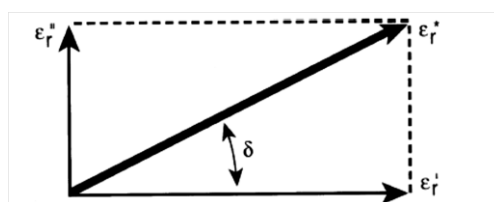
$$\tan(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega) \quad (4.12)$$

Έτσι, η σχέση μεταξύ $D(t)$ και $E(t)$ δεν χαρακτηρίζεται από το πλάτος D_0 και τη διαφορά φάσης $\delta(\omega)$, αλλά από το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (4.13)$$

Η σχετική μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι ένα αδιάστατο μέγεθος, που συγκρίνει τη μιγαδική διαπερατότητα ε ενός υλικού με την διαπερατότητα του κενού, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{F/m}$. Περιγράφει την αλληλεπίδραση ενός υλικού με το ηλεκτρικό πεδίο και αποτελείται από το πραγματικό μέρος (ε'), που αντιπροσωπεύει την αποθήκευση φορτίου και από το φανταστικό μέρος (ε'') που αντιπροσωπεύει τις απώλειες. Το πραγματικό μέρος είναι ένα μέτρο για το πόση ενέργεια από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο αποθηκεύεται από ένα υλικό και συχνά αναφέρεται ως διηλεκτρική σταθερά. Το φανταστικό μέρος είναι ένα μέτρο για το πόσες απώλειες εμφανίζει το υλικό υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου. Σύμφωνα με τη θεωρία $\varepsilon' > 1$ και $\varepsilon'' > 0$ αλλά $\varepsilon'' \ll \varepsilon'$. Σχεδιάζοντας τη μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά σε ένα ανυσματικό διάγραμμα, το πραγματικό μέρος έχει διαφορά φάσης 90° από το φανταστικό. [28]

Το ανυσματικό τους άθροισμα σχηματίζει γωνία δ με τον πραγματικό άξονα (ε').



Σχήμα 4.2: Ανυσματική απεικόνιση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης

Ο λόγος $\tan\delta$ ονομάζεται συντελεστής απωλειών ή εφαιπτομένη απωλειών-[dissipation factor]-και είναι ανάλογη του λόγου της ενέργειας που χάνεται προς αυτή που αποθηκεύεται σε κάθε κύκλο εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου.

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η εξέταση της πολωσιμότητας, την οποία επάγει ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Καθένας από τους τύπους πολωσιμότητας είναι συνάρτηση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου. Όταν η συχνότητα του πεδίου είναι

μικρή , όλοι οι τύποι της πόλωσης προλαβαίνουν να αποκτήσουν την τιμή που θα είχαν αν το πεδίο ήταν συνεχές, με τιμή ίση με τη στιγμιαία τιμή του εναλλασσόμενου πεδίου. Τότε η ολική πολωσιμότητα είναι :

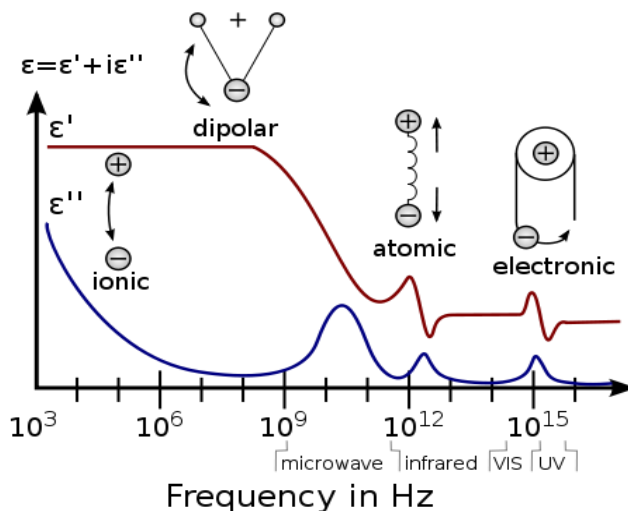
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_\alpha + \alpha_\delta + \alpha_{\pi\rho} \quad (4.14)$$

όπου α_e η ηλεκτρονική πολωσιμότητα, α_α η ιοντική, α_δ η διεπιφανειακή πολωσιμότητα και $\alpha_{\pi\rho}$ η πολωσιμότητα προσανατολισμού.

Καθώς όμως η συχνότητα αυξάνει, η πόλωση δεν προλαβαίνει να αποκτήσει τη σταθερή της τιμή. Για παράδειγμα στην περιοχή συχνοτήτων 10^{10} με 10^{12} Hz, η πόλωση προσανατολισμού δεν έχει τον απαιτούμενο χρόνο να αποκτήσει την τιμή ισορροπίας και συνεισφέρει όλο και λιγότερο στην πόλωση. Αυτή ακριβώς η πτώση της πολωσιμότητας με την αντίστοιχη πτώση της ηλεκτρικής διαπερατότητας, συνιστά τη διηλεκτρική χαλάρωση. Όταν η συχνότητα του πεδίου αποκτήσει συχνότητες συγκρινόμενες με αυτές της ταλάντωσης των ατόμων στα μόρια τότε η α_α αποκτά την τιμή της ισορροπίας της και συνεπώς θα δημιουργηθεί μια νέα περιοχή χαλάρωσης.

Επομένως, καθένας από τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς γύρω από τη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση της συχνότητας). Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται, αφήνοντας μόνο τους ταχύτερους να συμβάλλουν στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας. Αντίστοιχα, ο συντελεστής απωλειών ($\tan\delta$) αυξάνεται σε κάθε κρίσιμη συχνότητα. Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική πόλωση και παρατηρούνται σε πολύ υψηλές συχνότητες. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση των υπόλοιπων τύπων και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, διπόλων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο.

Ο χρόνος αποκατάστασης τ -[relaxation time]-, δηλαδή ο χρόνος στον οποίο μετά την απομάκρυνση του πεδίου η πόλωση έχει μειωθεί στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας και είναι ένα μέτρο της κινητικότητας των μορίων στο υλικό της, διαφέρει για το κάθε είδος πόλωσης και λαμβάνει τιμές που κυμαίνονται από 10^{-15} s και 10^{-12} - 10^{-14} s για την ηλεκτρονική και την ιοντική πόλωση αντίστοιχα και μεγαλύτερους από 10^{-12} s για την διπολική πόλωση έως 10^{-3} s για την πόλωση φορτίων χώρου και μεταξύ 10^{-3} και 10^4 s για τη διεπιφανειακή πόλωση ανάλογα πάντα με το είδος του υλικού.



Σχήμα 4.3: Πραγματικό και φανταστικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς

4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Για την περιγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε ένα υλικό, διαφορετικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί και προταθεί κατά καιρούς. Για την ερμηνεία ωστόσο των διηλεκτρικών φασμάτων πολύπλοκων συστημάτων απαιτείται συνήθως ο συνδυασμός διαφόρων εξισώσεων. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή του μοντέλου Debye καθώς και διαφόρων πιο περίπλοκων εμπειρικών μοντέλων.

4.5.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΕΝΑ ΧΡΟΝΟ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ- ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ DEBYE

Η εξίσωση Debye περιγράφει την περίπτωση ενός υλικού όπου τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Προφανώς δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα στερεό υλικό και βρίσκει εφαρμογή μόνο σε πολικά υγρά.

Η μεταβολή της πόλωσης συναρτήσει του χρόνου δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \frac{\vec{P}_s - \vec{P}(t)}{\tau} \quad (4.15)$$

όπου P_s η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος αποκατάστασης. Θεωρείται ότι η ηλεκτρονική και η ιοντική πόλωση ακολουθούν ακαριαία τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου και ότι στις εξεταζόμενες συχνότητες μόνο η διπολική πόλωση καθυστερεί, υπακούοντας στη προηγούμενη σχέση. Με τη βοήθεια των τριών συνεισφορών στην πόλωση, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά γράφεται :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (4.16)$$

όπου ϵ_∞ η διηλεκτρική σταθερά στις πολύ μεγάλες συχνότητες, η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονική και ιοντική πόλωση. Με τη βοήθεια της σχέσης αυτής το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς δίνεται από τις εξισώσεις του Debye:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.17)$$

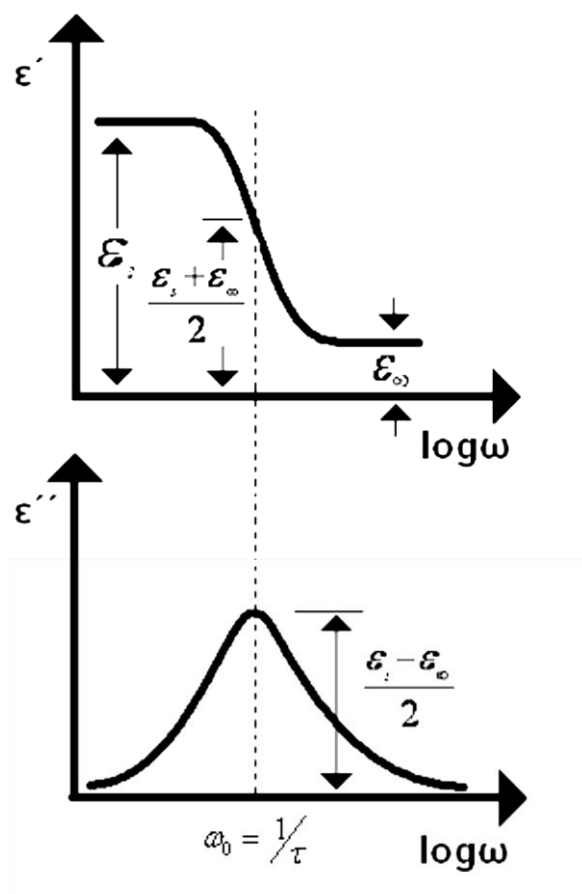
$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (4.18)$$

Στο σχήμα (4.4) αποδίδεται η εξάρτηση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς από τη συχνότητα ω . Παρατηρούμε ότι το $\epsilon''(\omega)$ παρουσιάζει ένα μέγιστο στη συχνότητα $\omega_0 = 1/\tau$. Στη συχνότητα αυτή οι διηλεκτρικές απώλειες του υλικού παίρνουν τη μέγιστη τιμή τους :

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad (4.19)$$

Στην ίδια συχνότητα το $\varepsilon'(\omega)$ είναι ίσο με :

$$\varepsilon'(\omega_0) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (4.20)$$



Σχήμα 4.4: Εξάρτηση του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης από τη συχνότητα στο μοντέλο Debye

Για μικρές τιμές της συχνότητας, όπου τα δίπολα ακολουθούν τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου, ισχύει ότι $\epsilon'(\omega) = \epsilon_s$, ενώ για υψηλές συχνότητες, όπου τα δίπολα δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τις εναλλαγές του ηλεκτρικού πεδίου και δεν συμμετέχουν στην πόλωση, ισχύει ότι $\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty$

Η ποσότητα $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ είναι ανάλογη του εμβαδού κάτω από την κορυφή του $\epsilon''(\omega)$ και συχνά αναφέρεται ως ένταση του μηχανισμού.

Εξαιτίας της ανομοιογένειας και της πολυπλοκότητας των περισσότερων υλικών, η διηλεκτρική τους απόκριση αποκλίνει από την απόκριση Debye εμφανίζοντας μεγαλύτερο εύρος από ό,τι προβλέπει η θεωρία Debye. Είναι γενικά ασύμμετρη ως προς τη συχνότητα $\omega_0 = 1/\tau$ ενώ ερμηνεύεται από μία κατανομή χρόνων αποκατάστασης $g(\tau)$ με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά να δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\ln\tau)}{1+i\omega\tau} d\ln\tau \quad (4.21)$$

$$\text{με } \int_0^\infty g(\ln\tau) d\tau = 1 \quad (4.22)$$

Επειδή η συνάρτηση $g(\tau)$ δεν μπορεί να προκύψει από τα δεδομένα με ακριβή τρόπο, χρησιμοποιούνται εμπειρικές παράμετροι για την περιγραφή της μορφής και του εύρους της κατανομής των χρόνων αποκατάστασης. [28]

4.5.2 ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

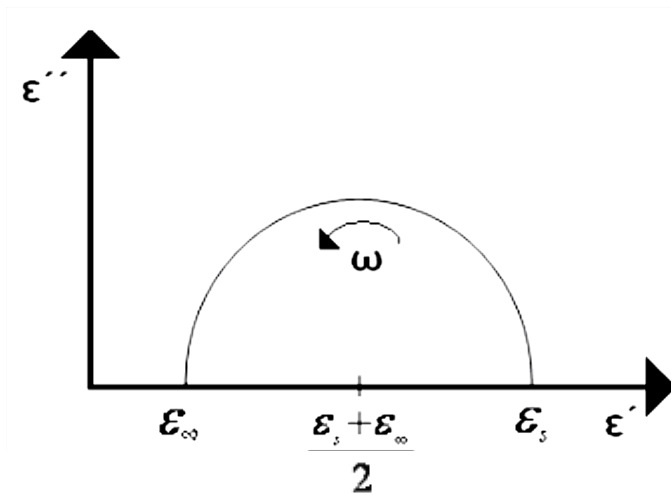
Κατά καιρούς προτάθηκαν διάφορες εμπειρικές εξισώσεις που να αποδίδουν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα από ότι οι εξισώσεις Debye. Οι πιο σημαντικές από αυτές είναι:

i. Η εξίσωση που προτάθηκε από τους Cole-Cole:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1+(i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (4.23)$$

όπου τ_0 ο χρόνος χαλάρωσης και α μια παράμετρος με τιμές $0 < \alpha < 1$. Η εξίσωση αυτή περιγράφει καλά τα πειραματικά αποτελέσματα όταν το φάσμα απόκρισης είναι λίγο ευρύτερο από ότι στην απόκριση Debye. Η παράμετρος α δεν έχει φυσική σημασία, είναι εμπειρική και καθορίζεται από τη μορφή των διαγραμμάτων Cole-Cole.

Για $\alpha = 0$ η εξίσωση Cole-Cole είναι ίδια με την εξίσωση Debye. Η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης είναι συμμετρική γύρω από την τιμή τ_0 . Το αντίστοιχο διάγραμμα Cole - Cole θα παριστάνεται από ένα ημικύκλιο.



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Cole-Cole

Στο διάγραμμα φαίνονται και οι τιμές των $\epsilon'(\omega)$ και $\epsilon''(\omega)$, που αντιστοιχούν στις οριακές τιμές της συχνότητας (για $\omega \rightarrow 0$: $\epsilon'(0) = \epsilon_s$, $\epsilon''(0) = 0$ και για $\omega \rightarrow \infty$: $\epsilon'(\infty) = \epsilon_\infty$ και $\epsilon''(\infty) = 0$).

ii. Η εξίσωση που πρότειναν οι Cole και Davidson:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (4.24)$$

η οποία για $\beta = 1$ ($0 < \beta < 1$) καταλήγει και αυτή στην εξίσωση Debye. Η εξίσωση των Cole και Davidson περιγράφει τη συμπεριφορά συστημάτων, τα οποία αποκλίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την έκφραση των Cole-Cole, από την απόκριση Debye.

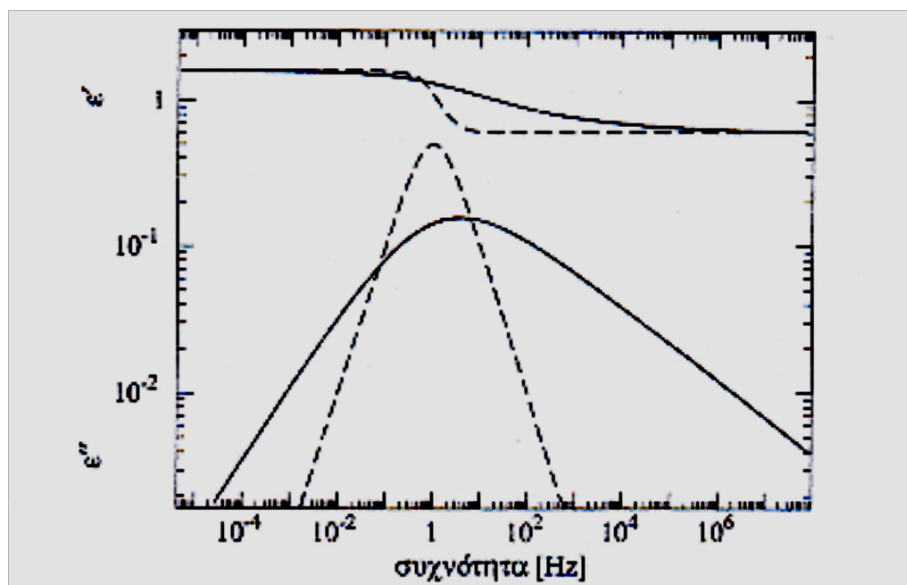
Συνεπώς η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης δεν είναι συμμετρική γύρω από το τ_0 . Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon''(\omega)$ εμφανίζεται ασύμμετρο ως προς τη συχνότητα $\omega_0 = 1/\tau_0$. Η παράμετρος β , όπως και η παράμετρος α , δεν έχει φυσική σημασία και καθορίζεται από τη μορφή της απόκρισης.

iii. Η εξίσωση των Havriliak και Negami:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4.25)$$

όπου $0 < \alpha < 1$ και $0 < (1-\alpha)\beta < 1$. Η εξίσωση των Havriliak και Negami αποτελεί μια συγχώνευση των δύο παραπάνω περιπτώσεων, οι οποίες είχαν μόνο μια παράμετρο και δεν μπορούσαν να περιγράψουν το σχήμα των μιγαδικών καμπύλων. Η σχέση για $\beta = 1$ καταλήγει στην εξίσωση Cole-Cole, για $\alpha = 0$ στην εξίσωση των Cole-Davidson και για $\beta = 1$ και $\alpha = 0$ στην εξίσωση Debye. Με την εξίσωση αυτή επιτυγχάνεται η υπέρθεση της συμμετρικής (Cole-Cole) και της μη συμμετρικής (Cole-Davidson) κατανομής των χρόνων

χαλάρωσης. Συνεπώς οι παράμετροι α και β καθορίζουν αντίστοιχα τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση ενός μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.



Σχήμα 4.6: Πραγματικό μέρος ϵ' και φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για ένα μηχανισμό Debye [διακεκομμένη γραμμή] και τύπου Havriliak-Negami

4.6 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η θερμοκρασία επιδρά στους χρόνους χαλάρωσης, καθώς τα δίπολα ή τα φορτία αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια ώστε να προσανατολίζονται πιο εύκολα και πιο γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο, πράγμα που οδηγεί στη μείωση του χρόνου χαλάρωσης.

Οι σχέσεις, που περιγράφουν την εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από την θερμοκρασία και χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι :

i. Η εξίσωση Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_\alpha}{KT}\right) \quad (4.26)$$

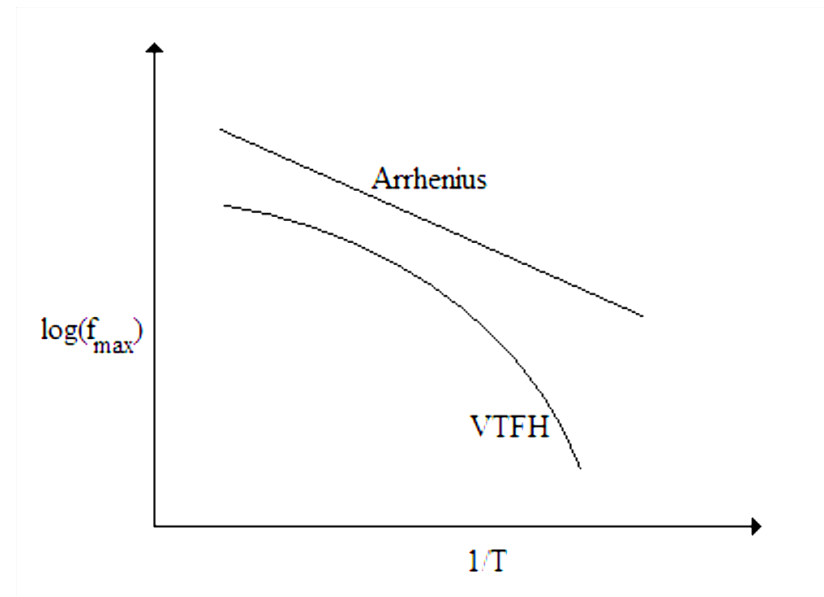
όπου τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας που συνδέεται με τη μεταβολή της εντροπίας, E_α η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, K η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση τα δίπολα κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο, δηλαδή ισχύει μόνο για την περίπτωση ιδανικού μοντέλου Debye σε ισότροπο μέσο.

ii. Η εξίσωση Vogel-Tamman-Fuelcher-Hesse (VTFH):

$$\tau = \tau_0 \exp \left(- \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (4.27)$$

όπου B μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και T_0 η θερμοκρασία Vogel. Η θερμοκρασία Vogel συνδέεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Οι παράμετροι αυτές είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Η εξίσωση VTFH περιγράφει την εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από τη θερμοκρασία για διεργασίες που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα για την θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης μηχανισμών παρουσιάζονται συνήθως σε διαγράμματα του $\log(f_{\max})$ με το $1/T$, όπου f_{\max} ισούται με $1/2\pi\tau$.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα Arrhenius

4.7 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Εκτός από τις καμπύλες $\epsilon'(f)$ και $\epsilon''(f)$, οι οποίες περιγράφουν τις διεργασίες χαλάρωσης σε ένα διηλεκτρικό υλικό, ανάλογα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και από τη μελέτη της εξάρτησης της αγωγιμότητας από τη συχνότητα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου περιέχει όλους τους μηχανισμούς απωλειών ενός διηλεκτρικού και μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = i\epsilon_0\omega\epsilon^* = \epsilon_0\omega\epsilon'' + i\epsilon_0\omega\epsilon' \quad (4.28)$$

Σε ένα μη ιδανικό διηλεκτρικό υπάρχει πάντα ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχούς σ_{dc} , η οποία συνεισφέρει στη μετρούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα σ^* . Η σ_{dc} είναι η τιμή του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής αγωγιμότητας $\sigma'(\omega)$ όταν η συχνότητα ω τείνει στο

μηδέν. Για σταθερή θερμοκρασία η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (4.29)$$

Οι παράμετροι A και n ($0 < n < 1$) εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, τη σύνθεση και τη μορφολογία των υλικών. Η σχέση αυτή είναι εμπειρική και είναι γνωστή στη βιβλιογραφία ως "Νόμος της Παγκόσμιας Διηλεκτρικής Απόκρισης".

Σε χαμηλές συχνότητες η ολική αγωγιμότητα μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς. Σε υλικά ωστόσο με υψηλό ποσοστό υγρασίας κυριαρχεί η ιοντική αγωγιμότητα, λόγω της παρουσίας ελεύθερων ιόντων, ενώ σε μεγάλες συχνότητες η συνεισφορά της μηδενίζεται. [28]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ- ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

5.1 ΜΕΘΟΔΟΙ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ – ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ - [DSC]

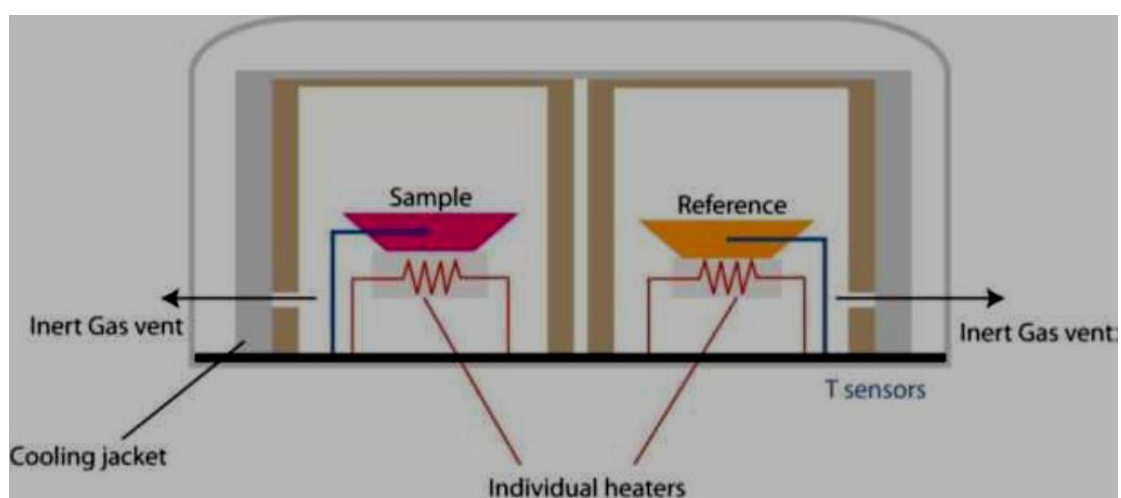
Το σύνολο των φυσικοχημικών μεθόδων κατά τις οποίες μελετάται και καταγράφεται η συμπεριφορά υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο, ονομάζονται μέθοδοι θερμικής ανάλυσης. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού υλικών και φυσικών μετρήσεων και όχι τεχνικές χημικής ανάλυσης.

Οι κυριότερες κατηγορίες των θερμικών τεχνικών καθώς και τα φυσικά μεγέθη των οποίων οι μεταβολές μετρώνται, είναι:

- Η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA) στην οποία μετράται η διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας του δοκιμίου και μιας θερμοκρασιακής αναφοράς.
- Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC), στην οποία μετράται το ποσό θερμότητας που απορροφά ή εκλύεται από το δοκίμιο, επομένως η ειδική θερμότητα του δοκιμίου.
- Η θερμοβαρυντική ανάλυση (thermogravimetry, TG) , στην οποία μετράται η μεταβολή μάζας του δοκιμίου.
- Η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA) στην οποία μετρώνται οι μεταβολές στις διαστάσεις του δοκιμίου.
- Η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (dynamical thermomechanical analysis, DTMA ή dynamical mechanical analysis, DMA) κατά την οποία μετρώνται οι δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του δοκιμίου σε σταθερή συχνότητα φόρτισης.

ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ-DSC

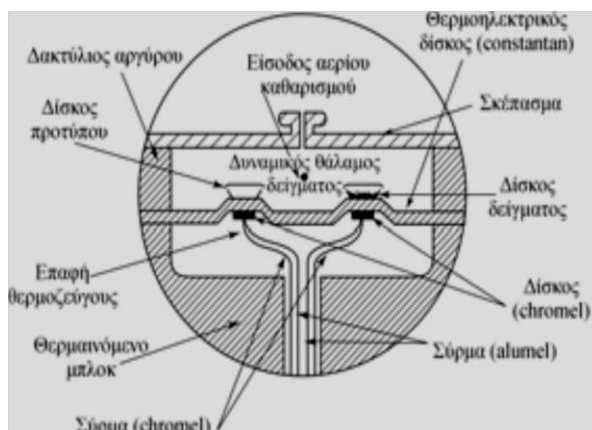
Υπάρχουν δύο τύποι διατάξεων DSC, οι οποίοι διαφοροποιούνται ως προς τη λειτουργία τους: i. DSC αντιστάθμισης ισχύος [power compensated DSC] και ii. DSC ροής θερμότητας [heat flux DSC][19]. Στην πρώτη διάταξη δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά. Στην δεύτερη διάταξη μετράται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς το υλικό αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος.



Σχήμα 5.1: Διάγραμμα φούρνων διάταξης DSC αντιστάθμισης ισχύος

Για T_s = θερμοκρασία δείγματος και T_r = θερμοκρασία ουσίας αναφοράς:

- Αν $T_s = T_r$, τότε παρέχεται η ίδια ισχύς στο δείγμα και την ουσία αναφοράς και η διαφορική ισχύς είναι μηδέν.
- Αν $T_s > T_r$, τότε λαμβάνει χώρα εξώθερμη μεταβολή στο δείγμα και η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα μειώνεται ως προς την ισχύ της ουσίας αναφοράς και η διαφορική ισχύς είναι αρνητική.
- Αν $T_s < T_r$, τότε λαμβάνει χώρα ενδόθερμη μεταβολή στο δείγμα και η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα αυξάνεται ως προς την ισχύ της ουσίας αναφοράς και η διαφορική ισχύς είναι θετική.



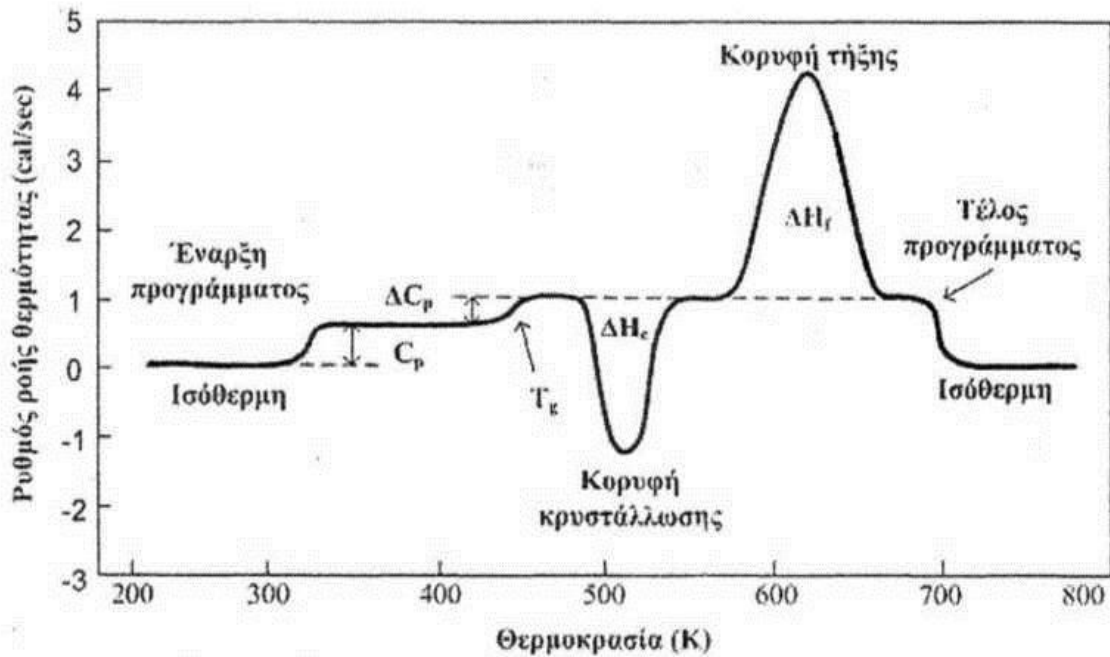
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα κυψελίδας DSC ροής θερμότητας

Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, DSC [Differential Scanning Calorimetry]. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας προς ένα υλικό-δείγμα και ένα υλικό αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν τα δύο δοκίμια υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης υπό μια κοινή ατμόσφαιρα, αδρανής-άζωτο ή ήλιο- ή οξειδωτική-αέρας ή οξυγόνο-.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος η θερμοκρασία του υπό μελέτη δείγματος παραμένει συνεχώς ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς με τη βοήθεια θερμοζευγών, ενώ η θερμοκρασία και των δύο αυξάνει (ή μειώνεται) γραμμικά με το χρόνο ακολουθώντας τον προκαθορισμένο ρυθμό θέρμανσης (ή ψύξης). Κατά την εφαρμογή της μεθόδου μετράται η διαφορά στη ροή θερμότητας που προσφέρεται (ή απάγεται) στο υπό μελέτη δείγμα για την αύξηση (ή μείωση) της θερμοκρασίας του, έναντι αυτής που προσφέρεται (ή απάγεται) στο δείγμα αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε αλλαγή φάσης, απάγεται, αν πρόκειται για εξώθερμη διεργασία, ή προσφέρεται, αν πρόκειται για ενδόθερμη διεργασία, θερμότητα σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς.

Παρατηρώντας τις διαφορές ροής θερμότητας ανάμεσα στο δείγμα και το δοκίμιο αναφοράς, μπορούμε να καταγράψουμε τα ποσά ενέργειας που απορροφώνται ή απελευθερώνονται κατά τη μετατροπή των διαφόρων φάσεων. Συμπληρωματικά να αναφέρουμε ότι είναι επίσης δυνατό να παρατηρηθεί υπό σταθερή θερμοκρασία η εξέλιξη μίας διεργασίας (κρυστάλλωση, χημική αντίδραση) συναρτήσει του χρόνου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται σε διαγράμματα ροής θερμότητας (ισχύος) ως προς τη θερμοκρασία, ένα τυπικό παράδειγμα των οποίων φαίνεται στο σχήμα (5.3).



Σχήμα 5.3: Τυπικό διάγραμμα ισχύος – θερμοκρασίας που προκύπτει από μέτρηση DSC

Στον άξονα των τετμημένων εμφανίζεται η θερμοκρασία (ή ο χρόνος), ενώ στον άξονα των τεταγμένων η παρεχόμενη ισχύς η οποία είναι ανάλογη της μεταβολής του θερμικού περιεχομένου του δείγματος, δηλαδή της ενθαλπίας της συγκεκριμένης μεταβολής. Θεωρώντας την ενδόθερμη κορυφή προς τα επάνω, οι αλλαγές φάσης ή μεταπτώσεις που παρατηρούνται στο υλικό κατά την θέρμανση είναι η υαλώδης μετάβαση με τη μορφή σκαλοπατιού και η τήξη, ενώ κατά την ψύξη η κρυστάλλωση. Από ένα παρόμοιο θερμόγραμμα υπολογίζονται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , και η θερμοκρασία τήξης, T_m , από τις κορυφές κρυστάλλωσης και τήξης αντίστοιχα, οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης από τα εμβαδά των κοιλοτήτων που σχηματίζουν αυτές οι κορυφές, όπως επίσης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g .

Τέλος ο βαθμός κρυσταλλικότητας, ο οποίος εκφράζει το ποσοστό του κρυσταλλικού υλικού επί του συνόλου, μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση:

$$X_{cr} = \Delta H_{cr} / \Delta H_0 \quad (5.1)$$

όπου ΔH είναι η τιμή της ενθαλπίας τήξης ή κρυστάλλωσης και ΔH_0 η ενθαλπία κρυστάλλωσης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, όπως δίνεται από τη βιβλιογραφία.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC

Για τις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Perkin Elmer, PYRIS DSC 6 στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ.

Η διάταξη περιέχει αισθητήρα Νικελίου-Χρωμίου (90%Ni/10%Cr). Η ακρίβεια υπολογισμού της παρεχόμενης θερμικής ισχύος είναι περίπου 2%, ενώ η μέγιστη απόκλιση της από την

πραγματική τιμή είναι μικρότερη από 1% και η μέγιστη θερμική ισχύς που δύναται να παρέχει είναι 250 mW.

Το επιτρεπόμενο φάσμα σάρωσης θερμοκρασιών κυμαίνεται από -120°C έως 450°C . Η ακρίβεια στον υπολογισμό των θερμοκρασιών είναι καλύτερη από 0.2°C , ενώ η μέγιστη απόκλιση από την πραγματική τιμή είναι μικρότερη από 0.1°C . Τα δοκίμια που μετρούνται εγκλείονται σε κυψελίδες Al για την επίτευξη καλύτερης θερμικής επαφής. Οι επιτρεπόμενοι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης είναι 0.1 έως 100 deg/min. Η ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δύο δοκιμών εξασφαλίζεται με την παροχή ροής υγρού και αερίου αζώτου. Για την επεξεργασία των μετρήσεων η διάταξη διαθέτει λογισμικό Pyris Software for Windows.



Σχήμα 5.4: Πειραματική διάταξη DSC του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ

5.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ – ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ –[DRS]

Με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι δυνατόν να μετρηθεί το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς, της εμπίδησης, της αγωγιμότητας όπως και άλλα μεγέθη, συναρτήσει της συχνότητας, της εφαρμοζόμενης τάσης και της θερμοκρασίας. Αυτό επιτυγχάνεται με τη μέτρηση χαρακτηριστικών μεγεθών ηλεκτρικού κυκλώματος τμήμα του οποίου είναι πυκνωτής, όπου μεταξύ των οπλισμών του τοποθετείται το διηλεκτρικό ενώ στα άκρα του εφαρμόζεται εναλλασσόμενη ή βηματική τάση. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην ανίχνευση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς διπόλων και εντοπισμένων φορτίων μέσα σε ένα υλικό και προσδιορίζει την κινητική τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Για το λόγο αυτό η

διηλεκτρική φασματοσκοπία αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό μη αγώγιμων ή ημιαγώγιμων υλικών.

Μερικά από τα πλεονεκτήματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι:

1. Η σχετικά απλή προετοιμασία δειγμάτων.
2. Η ποικιλία στο μέγεθος και τη μορφή των δειγμάτων που είναι δυνατό να μετρηθούν.
3. Οι μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, πιέσεων και υγρασίας.
4. Η δυνατότητα μετρήσεων σε μια ευρεία ζώνη συχνοτήτων, από 10^{-5} - 10^{-4} Hz έως $2 \cdot 4 \cdot 10^{10}$ Hz, επιτρέποντας τον εντοπισμό διαφορετικών διεργασιών στο ευρύ φάσμα των συχνοτήτων, με τη χρήση ωστόσο διαφορετικών τεχνικών.

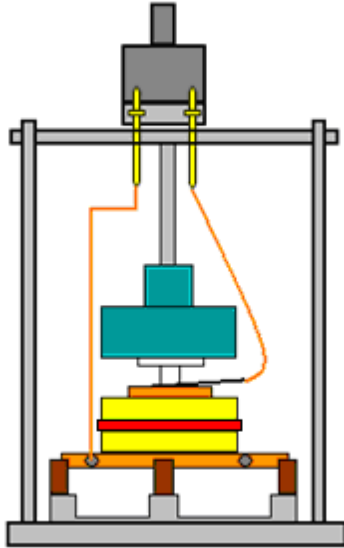
Οι διηλεκτρικές πειραματικές τεχνικές διαχωρίζονται στις μεθόδους εναλλασσόμενου και συνεχούς πεδίου. Οι πρώτες αποτελούν φασματοσκοπικές μετρήσεις στην περιοχή των συχνοτήτων και οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται σε αυτές είναι τα κυκλώματα συντονισμού, οι μικροκυματικές διατάξεις καθώς και οι «γέφυρες» που είναι οι πιο διαδεδομένες διατάξεις με ένα εύρος συχνοτήτων από 10^{-3} Hz έως 10^7 Hz. Στις δεύτερες περιλαμβάνονται οι φασματοσκοπικές μέθοδοι στην περιοχή του χρόνου-[time domain spectroscopy]-.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DRS

Στη συγκεκριμένη μελέτη εφαρμόζεται η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy - DRS), στην περιοχή συχνοτήτων 10^{-1} Hz έως 10^6 Hz. Η διάταξη DRS του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ περιλαμβάνει αναλυτή απόκρισης συχνότητας, (frequency response analyzer, FRA), της Alpha Analyzer, σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας Quattro, κυψελίδα μέτρησης τύπου BDS 1200 της Novocontrol, Dewar υγρού αζώτου, αντλία κενού καθώς και ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο της ροής των μετρήσεων και την επεξεργασία τους. Το εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης κυμαίνεται από $10\text{m}\Omega$ έως $100\text{M}\Omega$ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$. Το επιτρεπόμενο εύρος θερμοκρασιών είναι από -150°C έως 400°C .

Για τη διεξαγωγή των διηλεκτρικών μετρήσεων το δείγμα τοποθετείται σε κυψελίδα, ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χαλκού, σχηματίζοντας ένα πυκνωτή με διηλεκτρικό το δείγμα. Στον πυκνωτή εφαρμόζεται, μέσω γεννήτριας εναλλασσόμενης τάσης, αρμονική τάση V_0 συχνότητας ω , η οποία προκαλεί την εμφάνιση ρεύματος I_0 στο δείγμα, ίδιας συχνότητας. Οι τιμές της τάσης, του ρεύματος καθώς και η διαφορά φάσης τους προσδιορίζονται από κατάλληλο μετρητικό σύστημα. Από τις πρωτογενείς μετρήσεις υπολογίζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της εμπέδησης, της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας.

Να σημειωθεί εδώ, ότι η επιφάνεια των δειγμάτων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν επίπεδη, ώστε να επιτυγχάνεται η βέλτιστη επαφή με τα ηλεκτρόδια. Η κακή επαφή των δειγμάτων με τα δύο ηλεκτρόδια αποτελεί τη συχνότερη πηγή σφαλμάτων κατά τις διηλεκτρικές μετρήσεις. Σε αυτή την περίπτωση μόνο ένα μέρος του δείγματος είναι σε επαφή με τα ηλεκτρόδια, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται γενικά μειωμένες τιμές για τη διηλεκτρική σταθερά.



Σχήμα 5.5: Σχηματική απεικόνιση κυψελίδας τύπου BDS 1200 της διάταξης του DRS



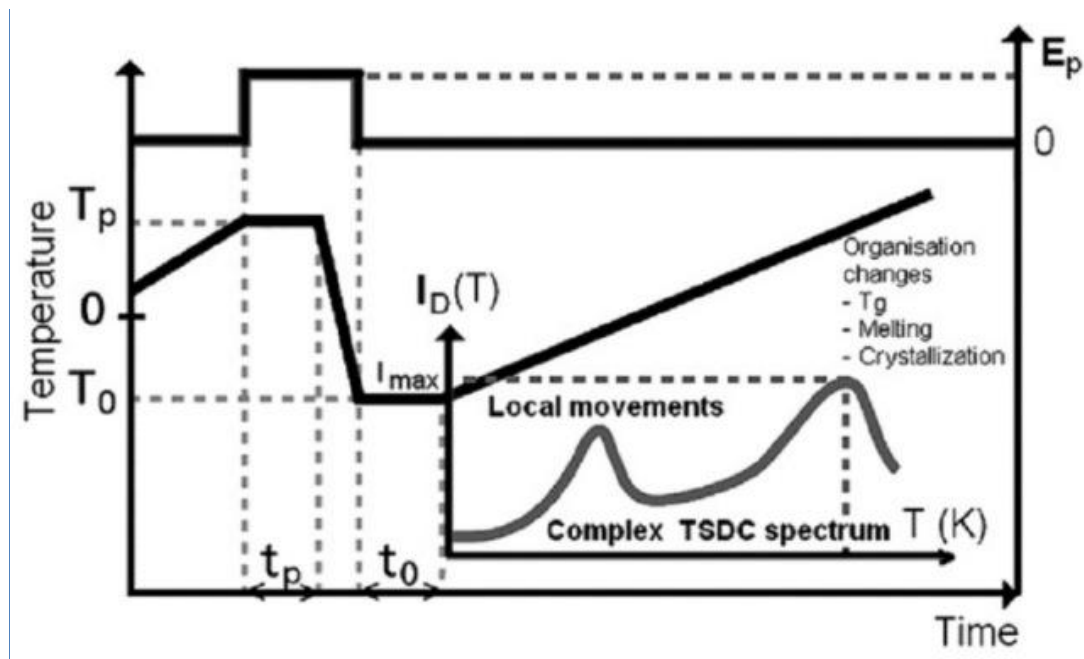
Σχήμα 5.6: Φωτογραφία κυψελίδας BDS 1200 της Novocontrol της διάταξης του DRS

5.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΘΕΡΜΙΚΑ ΔΙΕΓΕΙΡΟΜΕΝΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ – [TSDC]

Δύο από τις σημαντικότερες τεχνικές θερμικά διεγερόμενων διαδικασιών είναι οι dc μέθοδοι των Θερμικά Διεγερόμενων Ρευμάτων Πόλωσης-[Thermally Stimulated Polarization Currents, TSPC]- και Θερμικά Διεγερόμενων Ρευμάτων Αποπόλωσης-[TSDC]-. Η δεύτερη μέθοδος που θα αναλυθεί στην παρούσα εργασία στηρίζεται στην πολύ ισχυρή εξάρτηση του χρόνου διηλεκτρικής αποκατάστασης, τ , από την θερμοκρασία για την οποία υποθέσαμε ότι ακολουθεί τη σχέση Arrhenius.

Το υπό εξέταση διηλεκτρικό υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών πυκνωτή στα άκρα του οποίου εφαρμόζεται συνεχές ηλεκτρικό πεδίο με συνέπεια την πόλωση του διηλεκτρικού. Η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το δείγμα όταν εφαρμόζεται το πεδίο και ο χρόνος που παραμένει σε αυτή τη θερμοκρασία ονομάζονται θερμοκρασία πόλωσης, T_p , και χρόνος πόλωσης, t_p , αντίστοιχα. Διατηρώντας στη συνέχεια το ηλεκτρικό πεδίο, το δείγμα ψύχεται σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία, T_0 , οπότε ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πολύ μεγάλος και η πόλωση παραμένει ή αλλιώς «παγώνει». Το επόμενο βήμα είναι η παύση του ηλεκτρικού πεδίου και η σύνδεση του πυκνωτή με ηλεκτρόμετρο. Ακολουθεί θέρμανση του δείγματος με σταθερό ρυθμό b , επομένως και ελάττωση του χρόνου

αποκατάστασης, γεγονός που δίνει τη δυνατότητα στα δίπολα, από την αδρανοποιημένη κατάσταση στην οποία βρισκόντουσαν στην ελάχιστη θερμοκρασία T_0 , να αρχίσουν να ανακατανέμονται στατιστικά. Η αποπόλωση έχει σαν αποτέλεσμα να απελευθερώνονται από τους σπλισμούς του πυκνωτή τα φορτία που είχαν αναπτυχθεί, για την εξισορρόπηση της πόλωσης, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος στο εξωτερικό κύκλωμα. Η τεχνική ολοκληρώνεται με καταγραφή σε διάγραμμα του θερμορεύματος αποπόλωσης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, χρησιμοποιώντας ειδική διάταξη όπου με κατάλληλη διαδικασία γίνεται δυνατός ο υπολογισμός μεγεθών που χαρακτηρίζουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του εξεταζόμενου υλικού. Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, αντιστοιχούν δηλαδή σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης.



Σχήμα 5.7: Απεικόνιση των μεγεθών E , T και I κατά τις διαδικασίες πόλωσης και αποπόλωσης συναρτήσει του χρόνου t

ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ TSDC

Εφαρμόζοντας σε διηλεκτρικό υλικό ηλεκτρικό πεδίο E_p για χρονικό διάστημα t , παρατηρείται ανάπτυξη πόλωσης η οποία, στη μονάδα του όγκου, περιγράφεται από τη σχέση:

$$P(t) = P_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (5.2)$$

όπου τ ο χρόνος αποκατάστασης και P_s η πόλωση κόρου, που δίνεται από την εξίσωση Langevin:

$$P_s = \frac{sN_d p_\mu^2 k E_p}{KT_p} \quad (5.3)$$

όπου s γεωμετρικός παράγοντας που εξαρτάται από τους δυνατούς τρόπους προσανατολισμού των διπόλων, N_d η συγκέντρωση των διπόλων στο υλικό, p_μ η ηλεκτρική ροπή των διπόλων και kE_p το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που προσανατολίζει τα δίπολα.

Η διπολική πόλωση που εμφανίζεται στο υλικό αυξάνεται μέχρι την τιμή P_s -πόλωση κόρου ή πόλωση ισορροπίας- λόγω του προσανατολισμού που επιβάλλει το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο E_p . Η «αντίσταση» στην τάση προσανατολισμού των διπόλων προέρχεται από την θερμική τους κίνηση, με αναπόφευκτη συνέπεια την καταστροφή της πόλωσης μετά την παύση του πεδίου. Αν θεωρήσουμε ότι οι χρόνοι αποκατάστασης πόλωσης και αποπόλωσης ακολουθούν τη σχέση Arrhenius, η καταστροφή της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$P(t) = P_s \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.4)$$

όπου t ο χρόνος που έχει παρέλθει από την παύση του πεδίου.

Η μέθοδος TSDC όμως δεν είναι ούτε ισόθερμη ούτε ισόχρονη. Η μεταβολή της θερμοκρασίας με το χρόνο μας δίνει τη δυνατότητα να εκφράσουμε το χρόνο αποκατάστασης τ συναρτήσει του χρόνου t , οπότε μπορούμε να ξαναγράψουμε την σχέση (5.4) στη μορφή:

$$P(t) = P_s \left[\exp\left(-\int_0^t \frac{dt'}{\tau(t')}\right) \right] \quad (5.5)$$

Η μεταβολή της πόλωσης του διηλεκτρικού έχει ως συνέπεια την εμφάνιση θερμορεύματος αποπόλωσης η πυκνότητα του οποίου $[J_D = I_D/S]$ συναρτήσει του χρόνου δίνεται από τη σχέση:

$$J_D = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau} \quad (5.6)$$

Μπορούμε επίσης να εκφράσουμε την πόλωση του υλικού καθώς και την πυκνότητα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας αφού η τελευταία μεταβάλλεται με σταθερό ρυθμό $b = dT/dt$ ή αλλιώς σύμφωνα με τη σχέση:

$$T = T_0 + bt \quad (5.7)$$

Οπότε η πόλωση γράφεται:

$$P(T) = P_s \left[\exp \left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right) \right] \quad (5.8)$$

Ενώ η πυκνότητα ρεύματος αποπόλωσης γράφεται:

$$J_D = -\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{dP(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = -b \frac{dP(T)}{dT} \quad (5.9)$$

Να σημειώσουμε ότι η θεωρητική προσέγγιση που προηγήθηκε βασίστηκε σε δύο παραδοχές: α. ο χρόνος πόλωσης είναι πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο αποκατάστασης- $t_p \gg \tau(T_p)$ - και β. το σύστημα διπόλων του διηλεκτρικού μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο Debye.

Αν θεωρήσουμε τέλος ότι η ψύξη γίνεται ακαριαία, τότε η πόλωση στην ελάχιστη θερμοκρασία $P(T_0)$, είναι ίση με την πόλωση κόρου, $P_s(T_p)$, στη θερμοκρασία πόλωσης και η πυκνότητα ρεύματος αποπόλωσης τώρα γράφεται:

$$J_D(T) = \frac{P_s(T_p)}{\tau_0} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \exp \left[-\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (5.10)$$

Η θερμοκρασία πόλωσης T_p αντικαθίσταται συνήθως από μια ενεργό θερμοκρασία πόλωσης T_{eff} , η οποία εκφράζει τη θερμοκρασία στην οποία αν διατηρηθεί το διηλεκτρικό για αρκετό χρονικό διάστημα θα πολωθεί ίδιο ποσοστό διπόλων με αυτό που πολώνεται κατά την πειραματική διαδικασία.

Η γραφική αναπαράσταση της παραπάνω σχέσης αποδίδεται με μία ασύμμετρη καμπύλη- [glow curve]- γύρω από τη θερμοκρασία μεγίστου, T_M , και με μέγιστο ρεύμα J_M , ανάλογο του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου. Ο πρώτος εκθετικός παράγοντας της σχέσης είναι υπεύθυνος για την αύξηση του ρεύματος λόγω μείωσης του χρόνου αποκατάστασης και επικρατεί στις χαμηλές θερμοκρασίες ενώ ο δεύτερος εκθετικός παράγοντας ευθύνεται για την σταδιακή κάμψη της ανόδου του ρεύματος αποπόλωσης και την πολύ γρήγορη πτώση της τιμής του στη συνέχεια, ειδικά για πολύ μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης.

Παραγωγίζοντας ως προς τη θερμοκρασία την παραπάνω σχέση- $\frac{dJ_D}{dT} = 0$ για $T=T_M$ - υπολογίζουμε τη θερμοκρασία μεγίστου της καμπύλης των θερμορευμάτων:

$$T_M = \left[\frac{E}{k} b\tau_0 \exp \left(\frac{E}{kT_M} \right) \right]^{1/2} \quad (5.11)$$

Η διερεύνηση αυτής της σχέσης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μόνη εξωτερική πειραματική παράμετρος που επηρεάζει την τιμή της θερμοκρασίας μεγίστου καθώς και το σχήμα της καμπύλης είναι ο ρυθμός θέρμανσης b .

Μελετώντας την κορυφή που μας δίνει ένας μηχανισμός αποπόλωσης, μπορούμε να προσδιορίσουμε το είδος του μηχανισμού και τις διάφορες παραμέτρους του, όπως την ενέργεια ενεργοποίησης E και τον προεκθετικό παράγοντα τ_0 . Είναι επίσης δυνατός ο

υπολογισμός της διπολικής ροπής των ηλεκτρικών διπόλων καθώς και η συγκέντρωσή τους. Επιπλέον, από το εμβαδόν της κορυφής θερμορεύματος το οποίο ισούται με την πόλωση κόρου στη θερμοκρασία T_p , μπορούμε να βρούμε το φορτίο Q που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία της αποπόλωσης, χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$P_s(T_p) = \frac{Q}{S} = \int_0^{\infty} J_D(T) dT \quad (5.12)$$

όπου S το εμβαδόν της διατομής του διηλεκτρικού.

Τέλος με την προϋπόθεση ότι $P(T_0) = P_s(T_p)$, υπολογίζουμε τη συνεισφορά του μηχανισμού στη στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, $\Delta\epsilon$, στη θερμοκρασία πόλωσης T_p :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty} = \frac{P_s(T_p)}{\epsilon_0 E_p} = \frac{\int_0^{\infty} J_D(T) dT}{\epsilon_0 E_p} \quad (5.13)$$

Ανάλογες εξισώσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης, $J_D(T)$, προκύπτουν και για τους υπόλοιπους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης.

Ωστόσο, η απαίτηση για συμπεριφορά Debye σε ένα διηλεκτρικό δύσκολα ικανοποιείται. Στις περισσότερες των περιπτώσεων υπάρχουν πολλοί μηχανισμοί πόλωσης και αποπόλωσης από τους οποίους κάποιοι χαρακτηρίζονται από έναν χρόνο αποκατάστασης ενώ κάποιοι από μία κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Ως αποτέλεσμα αυτών έχουμε αλληλοεπικάλυψη κορυφών διακεκριμένων μηχανισμών με συγκεκριμένους χρόνους αποκατάστασης που δε διαφέρουν πολύ μεταξύ τους ή εμφάνιση διαπλατυσμένων κορυφών καθώς και κορυφών έντονα συμμετρικών.

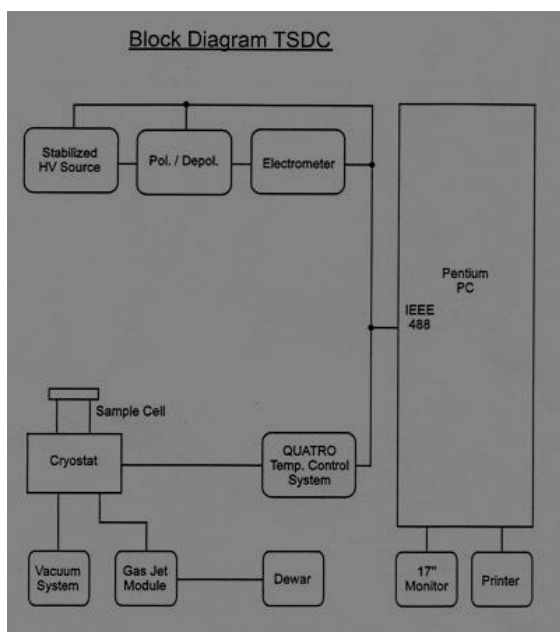
Τα φυσικά αίτια της κατανομής στους χρόνους αποκατάστασης εντοπίζονται στις αλληλεπιδράσεις των διπόλων, στη στερεομετρία τους ή ακόμα και στην ανισοτροπία του εσωτερικού πεδίου που αποπροσανατολίζει τα δίπολα. Τα πιο πάνω φαινόμενα εμφανίζονται συνήθως σε υλικά με πολύπλοκα μόρια, όπως συνθετικά ή φυσικά πολυμερή, λόγω των διαφορετικών τρόπων περιστροφής, προσανατολισμού και κάμψης δεσμών των μορίων, καθώς επίσης και σε υλικά με υψηλή συγκέντρωση διπόλων.

Κλείνοντας, να σημειώσουμε ότι για τα συστήματα αυτά που αποκλίνουν από τη συμπεριφορά Debye, η θερμοκρασία μεγίστου καθώς και η αναλογία μεταξύ του πλάτους μιας κορυφής και της συγκέντρωσης των διπόλων του συστήματος, δεν εξαρτάται μόνο από το ρυθμό θέρμανσης b αλλά και από τις υπόλοιπες πειραματικές παραμέτρους. [6]

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ TSDC

Για τις μετρήσεις θερμορευμάτων αποπόλωσης της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η διάταξη TSDC του Εργαστηρίου Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ. Η διάταξη περιλαμβάνει κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων-οπλισμών, ηλεκτρόμετρο Keithley 617 μεγάλης ευαισθησίας ($10^{-14}A$), καθώς και σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro Novocontrol. Το ηλεκτρόμετρο χρησιμοποιείται τόσο για την

επιβολή της τάσης, όσο και για την καταγραφή του ρεύματος αποπόλωσης. Η επιτρεπόμενη περιοχή σάρωσης θερμοκρασιών είναι από -160 έως 400°C.



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα διάταξης TSDC

Σχήμα 5.9: Λεπτομέρεια κυψελίδας TSDC

5.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ TSDC και DRS

Η μέθοδος TSDC πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων συνεχούς και εναλλασσόμενου πεδίου όσον αφορά:

- Το διαχωρισμό αλληλοεπικαλυπτόμενων μηχανισμών διηλεκτρικής χαλάρωσης με παραλλαγές των πειραματικών διαδικασιών.
- Την ευαισθησία, αφού με κατάλληλα ηλεκτρικά κυκλώματα είναι δυνατή η ανίχνευση πολύ ασθενών ρευμάτων ακόμα και της τάξης των 10^{-15} A σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.
- Τη διακριτική ικανότητα.

Αν η μελέτη με τη μέθοδο TSDC δίνει ένα μηχανισμό με τη μορφή μιας κορυφής σε κάποια θερμοκρασία T_M με ρυθμό θέρμανσης b , η συχνότητα στην οποία θα είχαμε μέγιστο διηλεκτρικών απωλειών, αν μελετούσαμε με τη μέθοδο DRS σε σταθερή θερμοκρασία T_M , είναι η ισοδύναμη συχνότητα μετρήσεων με τη μέθοδο TSDC. Για τυπικές όμως τιμές των b , E και T , η ισοδύναμη συχνότητα είναι συνήθως πολύ μικρή, της τάξης των 10^{-4} έως 10^{-1} Hz. Όσο μικρότερη όμως η συχνότητα τόσο μεγαλύτερη η διακριτική ικανότητα μηχανισμών χαλάρωσης, ακόμα κι αυτών που προέρχονται από μικρής συγκέντρωσης πολικές ομάδες.

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου TSDC εστιάζονται στο γεγονός ότι:

- Η μέθοδος δεν είναι ούτε ισόθερμη ούτε ισόχρονη δυσκολεύοντας την ανάλυση των αποτελεσμάτων.
- Ενώ μπορεί να δώσει απαντήσεις για τα χαρακτηριστικά των διηλεκτρικών μηχανισμών αποκατάστασης και για την κινητικότητα των διπόλων, δεν μπορεί να δώσει άμεσες πληροφορίες σε μικροσκοπικό επίπεδο.

Παρόλα αυτά, η μέθοδος των θερμικά διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο στη μελέτη των διηλεκτρικών.

5.5 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ_ EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS-[ESI]

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΡΟΦΗΣΗΣ

Κατά τη φυσική ρόφηση αερίων σε στερεά, το ροφούμενο αέριο συγκρατείται με φυσικές δυνάμεις [δυνάμεις van der Waals, δυνάμεις έλξης δίπολου με άπολο ,για δίπολο στερεό ή για δίπολο αέριο, δυνάμεις έλξης δίπολου με δίπολο ,για δίπολο στερεό και αέριο]. Κάθε νέο μόριο που φθάνει στην επιφάνεια του στερεού καταλαμβάνει μία νέα θέση προσρόφησης. Όταν όλες οι θέσεις προσρόφησης καταληφθούν, έχει σχηματιστεί στο διδιάστατο πλέγμα των επιφανειακών ατόμων του στερεού μια «μονοστοιβάδα»- [μονομοριακή ρόφηση]- από τα άτομα του προσροφημένου αερίου ενώ σε μεγαλύτερες σχετικές πιέσεις σχηματίζεται δεύτερη στοιβάδα και σε ακόμα υψηλότερες πιέσεις πολυστοιβάδες-[πολυμοριακή ρόφηση]-. Στα πραγματικά συστήματα ωστόσο, πριν σχηματιστεί μια πλήρης μονοστοιβάδα τα μόρια καταλαμβάνουν θέση στη δεύτερη στοιβάδα. Το ποσοστό αερίου ή ατμού που ροφάται σε συγκεκριμένη μάζα στερεού είναι συνάρτηση του είδους του αερίου και του στερεού καθώς και των εξωτερικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται το σύστημα. Επίσης σημαντική παράμετρος είναι και ο χρόνος που διατίθεται για την επίτευξη ισορροπίας.

Οι ιδιότητες του στερεού που συμβάλλουν στην αύξηση του ροφούμενου αερίου[7] είναι: i. η επιφανειακή τάση, ii. η επιφάνεια, iii. το μέγεθος των ατόμων του, iv. η ύπαρξη «ενεργών κέντρων» στην επιφάνεια, που προέρχονται από τον τρόπο δημιουργίας του στερεού και v. η ύπαρξη ιόντων ή πολικών ομάδων ή π-ηλεκτρονίων που δημιουργούν ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ του ροφητικού μέσου και της προς ρόφηση ουσίας. Οι ιδιότητες του ροφούμενου αερίου που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι: i. η συμπεριφορά του αερίου στις συνθήκες ρόφησης (κατάσταση κοντά ή μακριά των συνθηκών υγροποίησής του), ii. η μόνιμη διπολική ροπή των μορίων του αερίου και iii. το μέγεθος των μορίων του αερίου και η δυνατότητα δημιουργίας διπόλου λόγω παραμόρφωσης.

ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Η κατάσταση ισορροπίας σε περιπτώσεις διεργασιών ρόφησης επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός προσρόφησης γίνει ίδιος με το ρυθμό εκρόφησης. Η παρουσίαση σε κατάλληλο διάγραμμα της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας, ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της ουσίας σε σταθερή θερμοκρασία καλείται ισόθερμη ρόφησης.

Για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί διάφορα πρότυπα[7]. Μερικές από τις συνήθεις εξισώσεις, θεωρητικές ή ημιεμπειρικές, που χρησιμοποιούνται για την προτυποποίηση των πειραματικών ισόθερμων καμπύλων είναι οι Langmuir, Freundlich, BET, GAB, Dubinin, Harkins-Jura, Frenkel-Halsey-Hill και Kelvin. Στην παρούσα μελέτη θα αναλύσουμε μόνο τις εξισώσεις BET και GAB, αφού η τελευταία ειδικότερα είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Το πρότυπο της εξίσωσης BET δέχεται ότι η επιφάνεια του στερεού αποτελείται από ισοενεργειακές θέσεις προσρόφησης στις οποίες προσροφάται από ένα μόνο μόριο αερίου. Επιπλέον, χρησιμοποιεί τις ακόλουθες παραδοχές: i. τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στοιβάδας αποτελούν νέες θέσεις προσρόφησης για το σχηματισμό της επόμενης στοιβάδας κ.ο.κ., ii. οι συνθήκες εξάτμισης-συμπύκνωσης είναι ίδιες καθώς και η μοριακή θερμότητα προσρόφησης είναι ίση με τη θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου σε όλες τις στοιβάδες εκτός από την πρώτη, iii. όταν η πίεση του αερίου P γίνει ίση με την τάση ατμών P_0 το αέριο υγροποιείται στην επιφάνεια του στερεού, δηλαδή ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος. Η εξίσωση BET συμφωνεί ικανοποιητικά με τις πειραματικές ισόθερμες σε σχετικές πιέσεις από 0.05 έως 0.35.

Η εξίσωση GAB-Guggenheim-Anderson-de Boer-είναι εξίσωση τριών παραμέτρων που ικανοποιεί δεδομένα προσρόφησης σε μεγαλύτερο εύρος σχετικών πιέσεων-μέχρι $P/P_0 \approx 0.9$ - από ότι η εξίσωση BET και ειδικά για την περίπτωση της ρόφησης υδρατμών, έχει τη μορφή:

$$W = \frac{CKa_w w_m}{(1-Ka_w)(1-Ka_w + CKa_w)} \quad (5.14)$$

όπου w η περιεκτικότητα σε νερό, a_w η ενεργότητα του νερού και w_m, K, C , οι τρεις ελεύθερες παράμετροι ρόφησης που χαρακτηρίζουν τις ιδιότητες ρόφησης του εκάστοτε υλικού. Ειδικότερα, w_m είναι η περιεκτικότητα σε νερό της πρώτης μονομοριακής στοιβάδας και K είναι η σταθερά που εκφράζει την αναλογία των χημικών δυναμικών των μορίων νερού στο δεύτερο και τα διαδοχικά επίπεδα υδάτωσης (ημιδέσμιο νερό) προς αυτό των υπολοίπων μορίων νερού (συσσωματώματα). Οι παράμετροι K και C παρουσιάζουν μια εξάρτηση από τη θερμοκρασία που περιγράφεται από μια σχέση Arrhenius. Τέλος η ενεργότητα του νερού δίνεται από τη σχέση:

$$a_w = \frac{P_0}{P} = \frac{Rh}{100} \% \quad (5.15)$$

όπου Rh η σχετική υγρασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

6.1 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

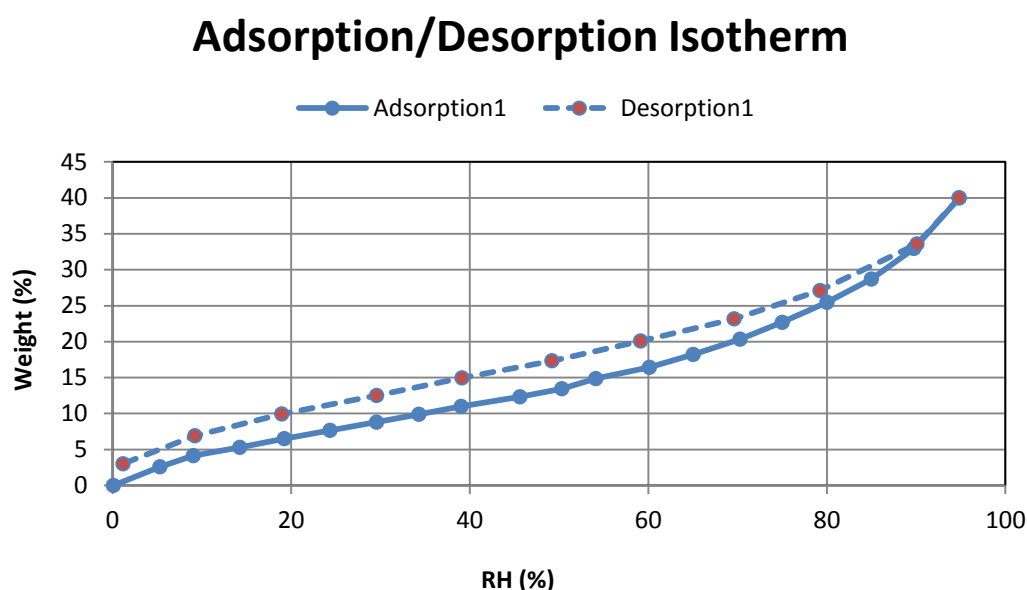
Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε κολλαγόνο τύπου I από Αχίλλειο τένοντα βοοειδών σε στερεά μορφή με αρκετά όμως ανομοιογενή υφή, περιέχοντας επιμήκη ινίδια που, σε μικρές συγκεντρώσεις, σχηματίζουν και συμπαγή συσσωματώματα. Το κολλαγόνο προέρχεται από την εταιρεία Sigma Aldrich και απαιτεί συντήρηση σε θερμοκρασία 2-8 °C. Για τις μετρήσεις DRS και TSDC παρασκευάστηκαν από το πρωτογενές υλικό δισκία-[pellets]- σε ειδική πρέσα χειρός και κυψελίδα μορφοποίησης της εταιρίας Perkin Elmer, ενώ για τις μετρήσεις DSC τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε σφραγισμένες κυψελίδες αλουμινίου.

Τα στέρεα δοκίμια και στις τρεις πειραματικές τεχνικές μετρήθηκαν στις εξής καταστάσεις: α. αμέσως μετά την παρασκευή τους, χωρίς καμία επιπλέον διεργασία-[native state]- β. μετά από ξήρανση σε περιβάλλον P₂O₅, ισχυρά αφυδατικού μέσου, σε αεροστεγώς κλειστή γυάλα-[dry state]- γ. ενυδατωμένα με εξισορρόπηση πάνω από κορεσμένα διαλύματα αλάτων με διαφορετικά ποσοστά σχετικής υγρασίας σε αεροστεγώς κλειστές γυάλες με σκοπό την επίτευξη των διαφορετικών ποσοστών υδάτωσης της πρωτεΐνης και δ. ενυδατωμένα με τη μέθοδο της εμβάπτισης-[immersion]- σε αποσταγμένο νερό.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ESI

Οι παράμετροι που ορίστηκαν για την πραγματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας στη διάταξη του εργαστηρίου του Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ είναι οι εξής: α) θερμοκρασία ξήρανσης= 60°C, β) ρυθμός θέρμανσης= 1°C/min, γ) μέγιστο χρόνου ξήρανσης=180 min, δ) θερμοκρασία δοκιμίου= 25°C, ε) μέγιστο χρόνου ισορροπίας= 360 min.

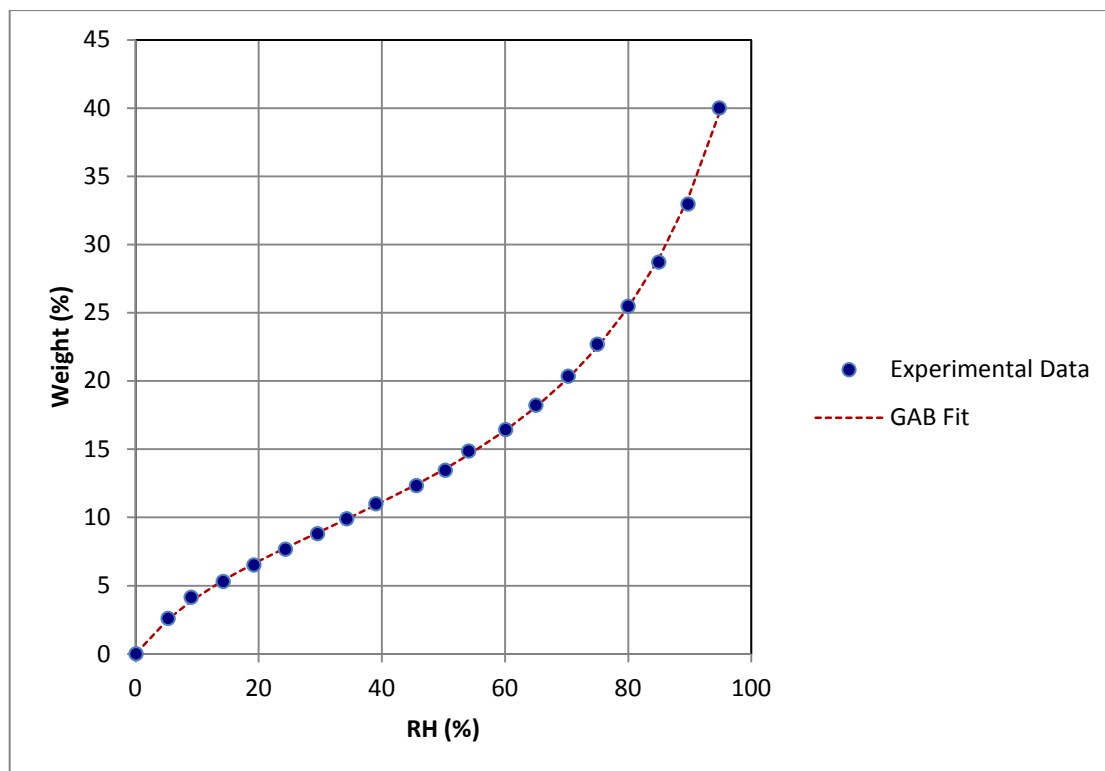


Σχήμα 6.1: Ισόθερμες καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης δοκιμίου κολλαγόνου σε θερμοκρασία 25 °C

Παρατηρούμε ότι όταν επιτυγχάνεται το υψηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας, ~ 95%, το μέγιστο ποσοστό υδάτωσης-[$m_{\text{νερού}}/m_{\text{ξηρής πρωτεΐνης}}$]- του κολλαγόνου φτάνει το 40%. Επίσης, κατά τη διαδικασία της εκρόφησης και για τιμή ~ 90% σχετικής υγρασίας, αρχίζει η απόκλιση από την ισόθερμη καμπύλη ρόφησης, δημιουργώντας βρόχο υστέρησης. Από τη βιβλιογραφία είναι γνωστά τρία κύρια αίτια που οδηγούν στην εμφάνιση ενός τέτοιου βρόχου στην περίπτωση των πρωτεϊνών: μη αντιστρέψιμη δέσμευση των ατμών στην πρωτεϊνική δομή, αργή εξισορρόπηση του συστήματος πρωτεΐνης-προσοφημένου νερού και δομική χαλάρωση της πρωτεΐνης μέσω δομικών ανακατατάξεων. Το μέγεθος του βρόχου εξαρτάται από το ποιος από τους παραπάνω μηχανισμούς συμβάλλει στη δημιουργία του και φυσικά διαφοροποιείται για κάθε πρωτεΐνη αλλά και για διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των μετρήσεων. Επίσης να προσθέσουμε εδώ τον σημαντικό ρόλο της θερμικής ιστορίας των υπό μέτρηση δοκιμίων στη δημιουργία και τη μορφή του βρόχου.

Στην περίπτωση του κολλαγόνου, πιθανολογούμε ότι ο βρόχος υστέρησης οφείλεται είτε σε δομικές ή αλλιώς μηχανικές αλλαγές στα μόριά του λόγω της διόγκωσης που προκαλείται

με την προσρόφηση του νερού, είτε σε αυξημένη συγκράτηση των μορίων νερού λόγω της διάχυσης και αναδιοργάνωσής του σε νέες θέσεις εντός της δομής του κολλαγόνου.



Σχήμα 6.2: Ισόθερμη καμπύλη ρόφησης : ●πειραματικά δεδομένα --- προσαρμογή μέσω εξίσωσης GAB

Στο σχήμα (6.2) απεικονίζονται τα πειραματικά σημεία και τα σημεία που προέκυψαν από την προσαρμογή μέσω της εξίσωσης GAB. Παρατηρούμε ότι η καμπύλη αποκλίνει από τη γραμμική εξάρτηση για ποσοστά υδάτωσης μεγαλύτερα του 15%. Το γεγονός αυτό συνάδει με τη βιβλιογραφία,[29],καθώς στο συγκεκριμένο ποσοστό ξεκινά ο σχηματισμός συσσωματωμάτων-clusters- νερού σε μεγαλύτερη κλίμακα και σε άλλα παρόμοια συστήματα ενυδατωμένων πρωτεϊνών, μεταβάλλοντας τη δυναμική τους συμπεριφορά.

Οι σταθερές της εξίσωσης GAB, όπως αυτή παρουσιάζεται στη σχέση [5.14], έχουν τις τιμές: $K=0.81$, $C= 7.624$ και $w_m =9.579$. Ειδικότερα η σταθερά w_m αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα σε νερό της πρώτης μονομοριακής στοιβάδας που σχηματίζεται στο κολλαγόνο κατά τη ρόφηση-[monolayer capacity]-.

6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC

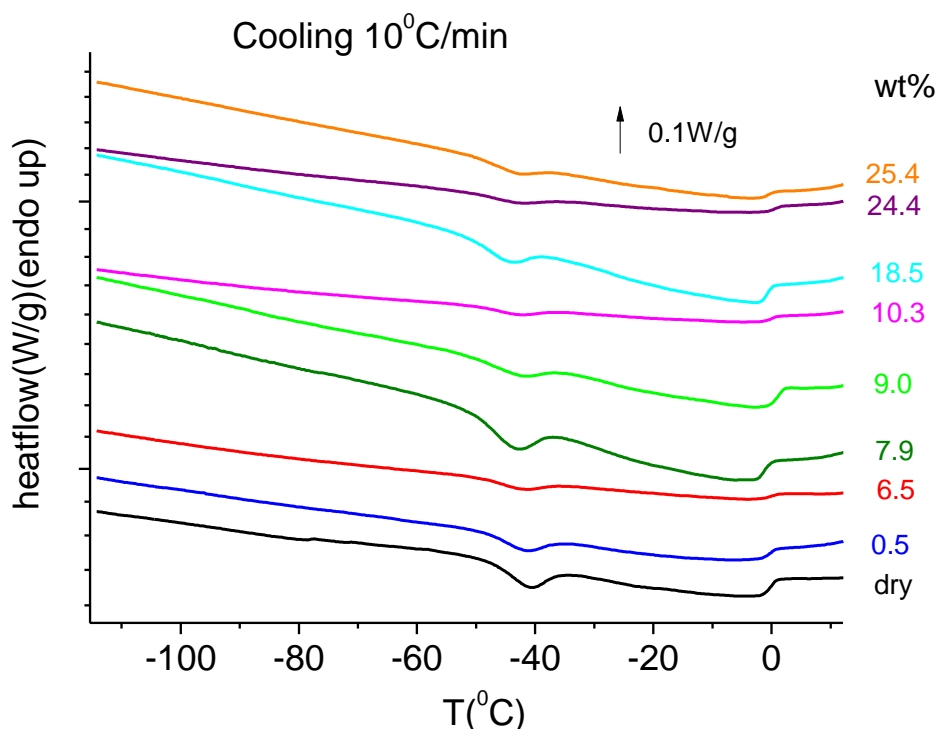
Το βασικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε σε όλες τις μετρήσεις περιλαμβάνει κύκλους ψύξης και θέρμανσης με ρυθμό ψύξης 10 °C/min και ρυθμό θέρμανσης 10 °C/min. Η πρώτη σειρά μετρήσεων αφορά στο δοκίμιο που ξηράνθηκε σε περιβάλλον P₂O₅ καθώς και στα δοκίμια που ενυδατώθηκαν πάνω από ατμούς κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων με σχετική υγρασία Rh, έως 98%, καλύπτοντας μία περιοχή κατά βάρος συγκεντρώσεων νερού wt%, από 3.1% έως 25.4%.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι οι κατά βάρος συγκεντρώσεις του νερού υπολογίστηκαν με βάση τη σχέση:

$$\text{wt}\% = \frac{m - m_{\text{dry}}}{m} 100\% = \frac{m - (m_0 - 0.12m_0)}{m} 100\% \quad (6.1)$$

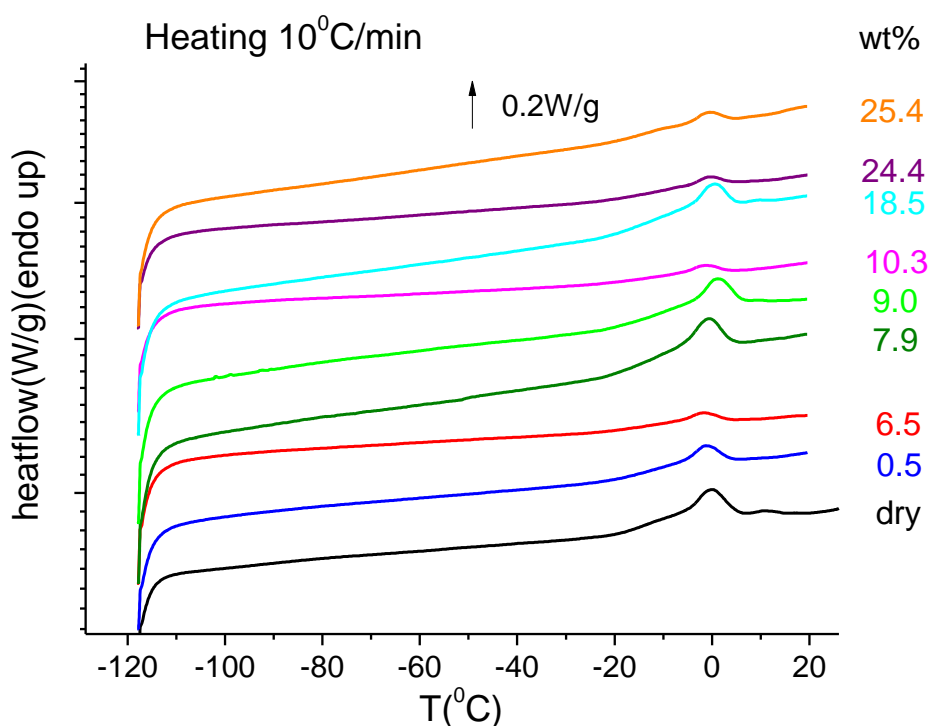
όπου m η ολική μάζα του ενυδατωμένου δοκιμίου, m₀ η μάζα παρασκευής και m_{dry} η μάζα του ξηρού δοκιμίου.

Οι διαδικασίες ψύξης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος από +20°C έως -120°C, ενώ οι διαδικασίες θέρμανσης ακολούθησαν την αντίστροφη πορεία, από -120°C έως 20°C για όλα τα δοκίμια της πρώτης σειράς μετρήσεων. Τα συγκεντρωτικά θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Τα δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την μάζα των δειγμάτων.



Σχήμα 6.3: Θερμογράμματα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων, με ρυθμό ψύξης 10 °C/min, για δοκίμια κολλαγόνου περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα.

Για όλα τα δοκίμια παρατηρούνται δύο κορυφές κρυστάλλωσης: Η πρώτη είναι αρκετά ευρεία και ανιχνεύεται σε ένα διάστημα από -1°C έως -5°C περίπου και η δεύτερη τοποθετείται σε μια περιοχή από -41°C έως -45°C περίπου. Το εμβαδόν και των δύο καμπυλών κρυστάλλωσης, που αντιπροσωπεύει την ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c , δεν παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από τις κατά βάρος περιεκτικότητες του νερού στα δείγματα. Επίσης δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός πάγου.



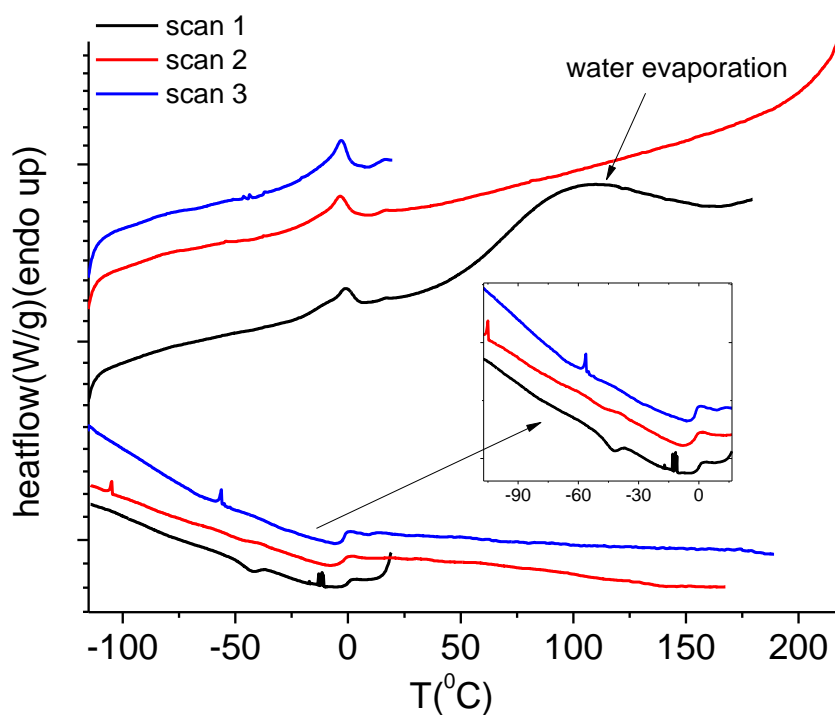
Σχήμα 6.4: Θερμόγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων, με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, για δοκίμια κολλαγόνου περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα.

Παρατηρείται μία ευρεία κορυφή τήξης για όλα τα δοκίμια γύρω από τους 0°C , ωστόσο τα όρια έναρξης και τερματισμού του φαινομένου της τήξης δεν ήταν ευδιάκριτα. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια να μην καθίσταται δυνατός ο σαφής καθορισμός του εμβαδού της καμπύλης τήξης ΔH_m , το οποίο συγκρινόμενο με τα εμβαδά των καμπυλών κρυστάλλωσης ΔH_c , να αποδοθεί σε κάποια από τις παρατηρούμενες κρυσταλλώσεις. Για το λόγο αυτό υποθέτουμε αρχικά ότι η παρατηρούμενη τήξη μάλλον περιλαμβάνει παραπάνω από μία συνεισφορές.

Για την αποσαφήνιση της προέλευσης των δύο κορυφών κρυστάλλωσης, πραγματοποιήσαμε πείραμα σε ξηρό δοκίμιο που περιλαμβάνει τρεις διαδοχικούς

κύκλους: i.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 150°C ii.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 230°C και τέλος iii.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 20°C .

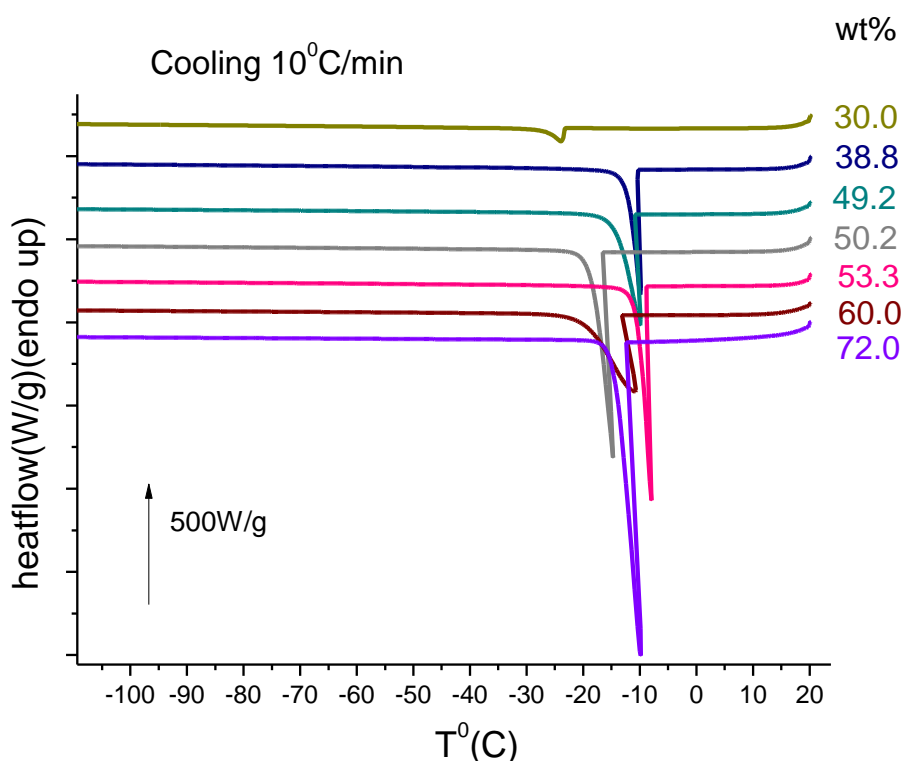
Να σημειώσουμε εδώ ότι κατά τη θέρμανση ξηρού κολλαγόνου στους $(220\pm 10)^{\circ}\text{C}$, είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία [11], ότι εμφανίζονται αλλαγές στη διαμόρφωση του μορίου του κολλαγόνου, από τη δομή της τριπλής έλικας σε δομή τυχαίας σπείρας. Το φαινόμενο αυτό αντιστοιχεί στη μετουσίωση-[denaturation]- του κολλαγόνου.



Σχήμα 6.5: Κοινό θερμόγραμμα τριών κύκλων διαδοχικών ψύξεων και θερμάνσεων σε ξηρό δοκίμιο: i.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 150°C ii.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 230°C iii.ψύξη στους -120°C και θέρμανση έως τους 20°C .

Παρατηρούμε ότι η κορυφή κρυστάλλωσης γύρω στους -45°C δεν ανιχνεύεται μετά την πρώτη θέρμανση ενώ αντιθέτως η κρυστάλλωση γύρω στους -5°C εξακολουθεί να εντοπίζεται ακόμα και μετά τη δεύτερη θέρμανση όπου θεωρούμε ότι το κολλαγόνο έχει υποστεί μετουσίωση. Η κορυφή τήξης γύρω στους 0°C δεν έχει υποστεί κάποια μετατόπιση ούτε κάποια μεταβολή του εμβαδού που περικλείει, ενώ εμφανίζεται μία δεύτερη ευρεία κορυφή στους $(100\pm 5)^{\circ}\text{C}$ κατά την πρώτη θέρμανση του δοκιμίου και η οποία μπορεί να αποδοθεί στην εξάτμιση του ισχυρά δέσμιου, με δεσμούς υδρογόνου, νερού που σταθεροποιεί την τριπλή έλικα του κολλαγόνου[11],[16]. Για την παρατηρούμενη κρυστάλλωση γύρω στους -5°C υποθέτουμε ότι μπορεί να αποδοθεί σε κρυστάλλωση τμημάτων του κολλαγόνου ενώ για την κρυστάλλωση γύρω στους -45°C υποθέτουμε ότι αφορά στο ισχυρά δέσιμο νερό που θεωρείται εγγενές τμήμα της πρωτεϊνικής δομής και είναι αυτό που εξατμίστηκε, όπως προαναφέραμε, γύρω στους 100°C .

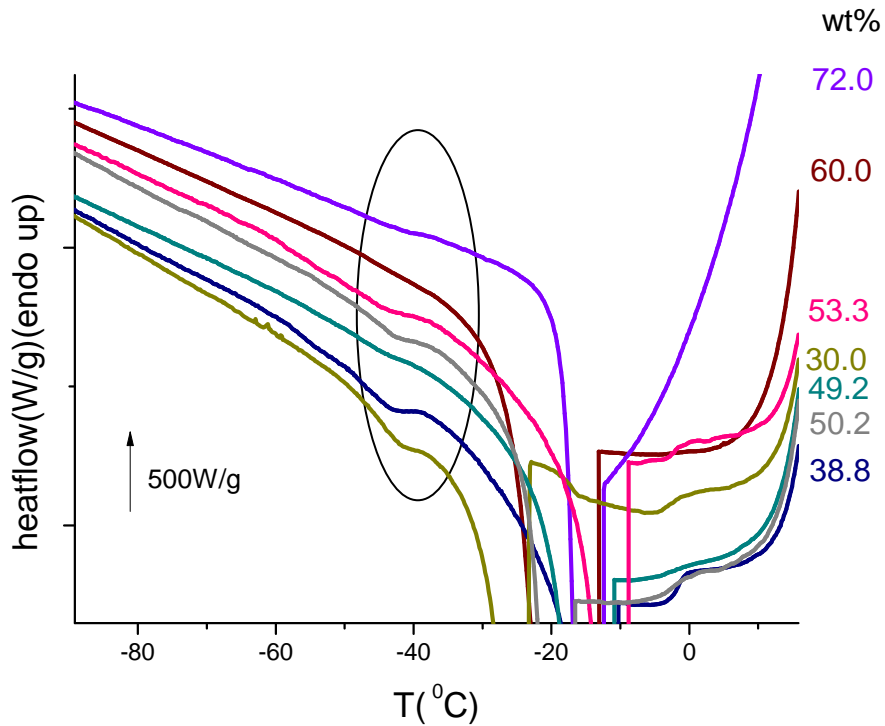
Η δεύτερη σειρά μετρήσεων αφορά στα δοκίμια που ενυδατώθηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης σε αποσταγμένο νερό-[immersion]-.Μετά την εμβάπτιση τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν σε αεροστεγώς κλειστές γυάλιες σε περιβάλλον υδρατμών σχετικής υγρασίας 100%.Οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε νερό wt%,καλύπτουν μία περιοχή από 30%έως 72%. Οι διαδικασίες ψύξης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος από +20°C έως -120°C, ενώ οι διαδικασίες θέρμανσης ακολούθησαν την αντίστροφη πορεία, από -120°C έως 20°C για όλα τα δοκίμια και της δεύτερης σειράς μετρήσεων. Τα συγκεντρωτικά θερμογράμματα που προέκυψαν φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Τα δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την μάζα των δειγμάτων.



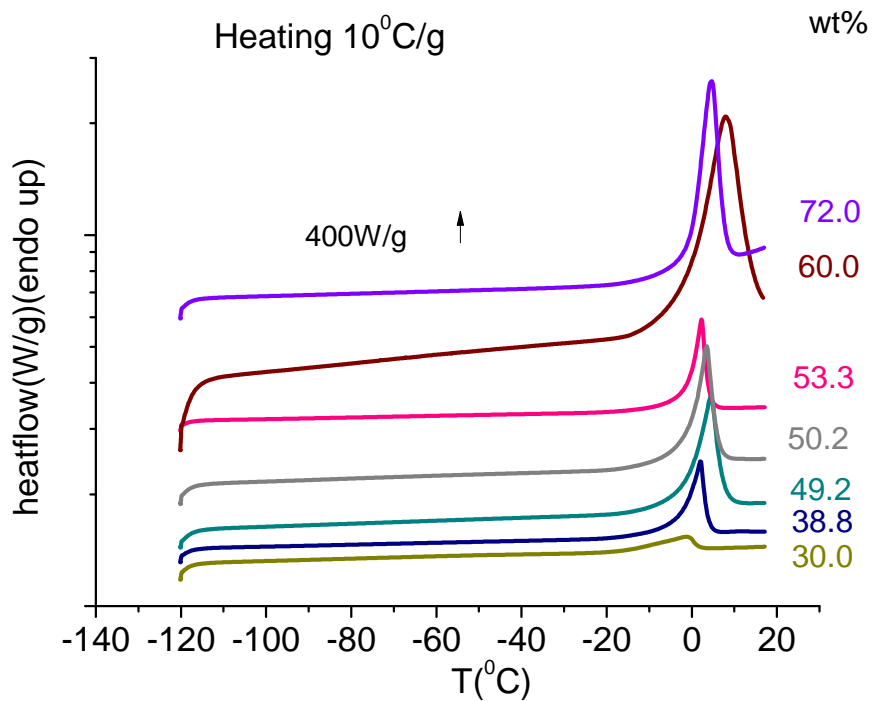
Σχήμα 6.6: Θερμογράμματα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων, με ρυθμό ψύξης 10 °C/min, για δοκίμια κολλαγόνου περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα.

Σε όλα τα δοκίμια παρατηρείται σχηματισμός πάγου με τις αντίστοιχες κορυφές κρυστάλλωσης να κυμαίνονται από περίπου -23°C έως -8°C, χωρίς οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης να μεταβάλλονται γραμμικά με τις κατά βάρος συγκεντρώσεις νερού. Αντιθέτως η ενθαλπία σχηματισμού του πάγου, ΔH_{ice} , που υπολογίζεται από το περικλειόμενο στην καμπύλη κρυστάλλωσης εμβαδόν μέσω του προγράμματος Pyris 6 της Perkin-Elmer, εμφανίζει μία γραμμική εξάρτηση με την κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό.

Κάνοντας μία μεγέθυνση στην θερμοκρασιακή περιοχή που είχε παρατηρηθεί η κρυστάλλωση γύρω στους -45°C στα δοκίμια με συγκεντρώσεις από 0 έως 25.4% της πρώτης σειράς μετρήσεων, διαπιστώνουμε ότι η κρυστάλλωση αυτή ανιχνεύεται ακόμα και στα εμβαπτισμένα δοκίμια, γεγονός που ενισχύει την άποψή μας ότι πρόκειται για δέσμια μόρια νερού εντός της δομής της έλικας του κολλαγόνου.



Σχήμα 6.7: Μεγέθυνση θερμογράμματος DSC (ροή θερμότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας), κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων, με ρυθμό ψύξης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, στην περιοχή εμφάνισης μίας από τις κρυσταλλώσεις των δοκιμίων.



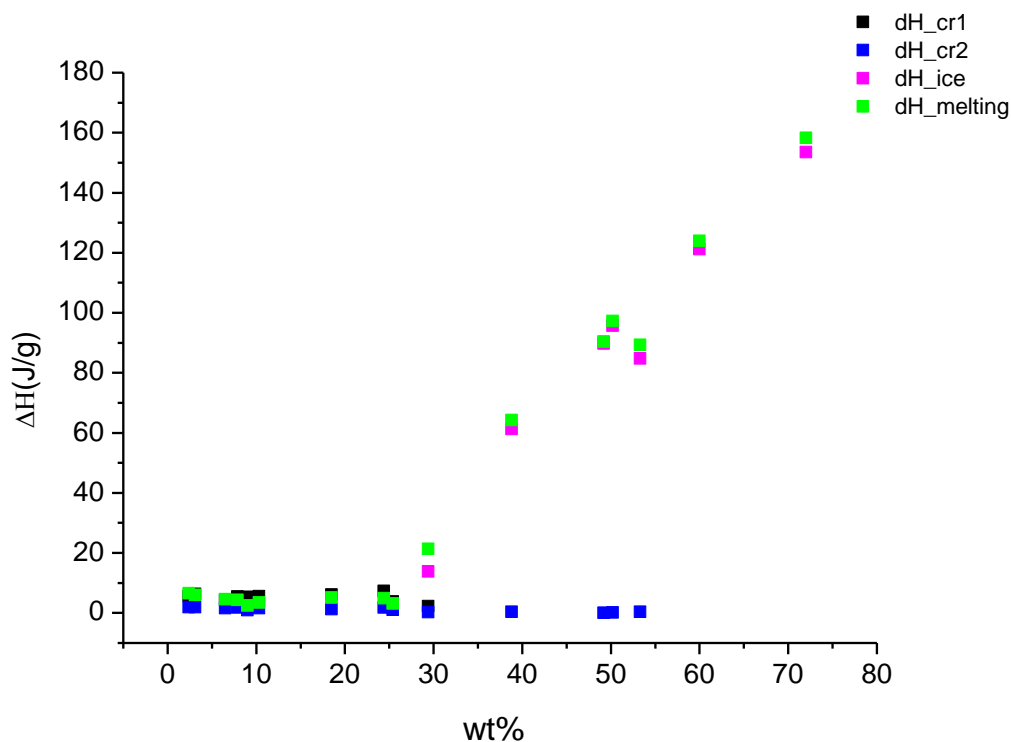
Σχήμα 6.8: Θερμόγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσεως της θερμοκρασίας), κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων, με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, για δοκίμια κολλαγόνου περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα.

Κατά την τήξη παρατηρούνται πιο έντονες κορυφές από αυτές των δοκιμών της πρώτης σειράς μετρήσεων, που κυμαίνονται από περίπου -1°C έως 8°C . Οι ενθαλπίες τήξης παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση από τις κατά βάρος συγκεντρώσεις νερού. Εδώ πρέπει να αναφέρουμε ότι για τους υπολογισμούς, θεωρήσαμε το εμβαδόν της καμπύλης που περιλαμβάνει την τήξη του πάγου αλλά και του δέσμιου νερού που κρυσταλλώνεται γύρω στους -45°C , αν και η συνεισφορά του δεύτερου είναι πολύ μικρή. Τέλος, μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων όλων των δοκιμών, διαπιστώνουμε ότι δεν παρατηρήθηκε υαλώδης μετάβαση για κανένα ποσοστό υδάτωσης του κολλαγόνου [14].

Στη συνέχεια παραθέτουμε τον πίνακα (6.1) και το αντίστοιχο διάγραμμα (6.9) των ενθαλπιών των δύο παρατηρούμενων κρυσταλλώσεων, ΔH_{cr1} και ΔH_{cr2} , του σχηματισμού του πάγου, ΔH_{ice} καθώς και την ενθαλπία τήξης, ΔH_m , συναρτήσεως των κατά βάρος περιεκτικότητων σε νερό όλων των δοκιμών που μετρήθηκαν και στις δύο σειρές μετρήσεων με DSC.

wt%	$\Delta H_{cr1}(\text{J/g})$	$\Delta H_{cr2}(\text{J/g})$	$\Delta H_{ice}(\text{J/g})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$
2.4 [dry sample]	5.52039	1.91529		6.5372
3.1	6.36386	1.96946		6.03673
6.5	4.3156	1.61628		4.60153
7.9	5.44973	1.84051		4.32044
9.0	5.30028	0.92298		2.47385
10.3	5.55561	1.56406		3.44988
18.5	6.12891	1.25928		5.1261
24.4	7.30167	1.80446		4.92906
25.4	3.82975	1.0884		3.13429
29.4	2.2181	0.2753	13.886	21.3115
38.8		0.3844	61.2808	64.2884
49.2		0.0951	89.712	90.3569
50.2		0.1751	95.7246	97.2983
53.3		0.3644	84.7972	89.3253
60.0			121.2447	123.9883
72.0			153.5686	158.2498

Πίνακας 6.1: Μεταβολές ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης συναρτήσεως των περιεκτικότητων νερού % κ.β.



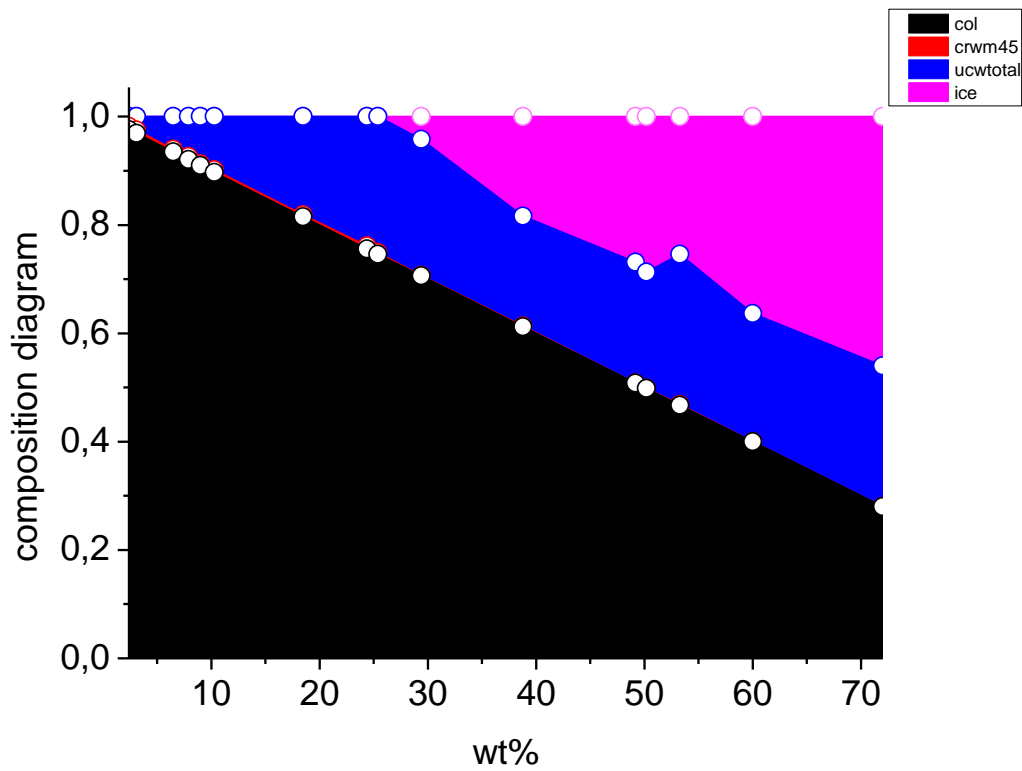
Σχήμα 6.9: Μεταβολή ενθαλπίας κρυσταλλώσεων, σχηματισμού πάγου και τήξης συναρτήσει της κατά βάρος περιεκτικότητας των δοκιμών σε νερό.

Από την ενθαλπία κρυστάλλωσης υπολογίστηκε το ποσοστό κρυσταλλωμένου νερού από τον παρακάτω τύπο [12]:

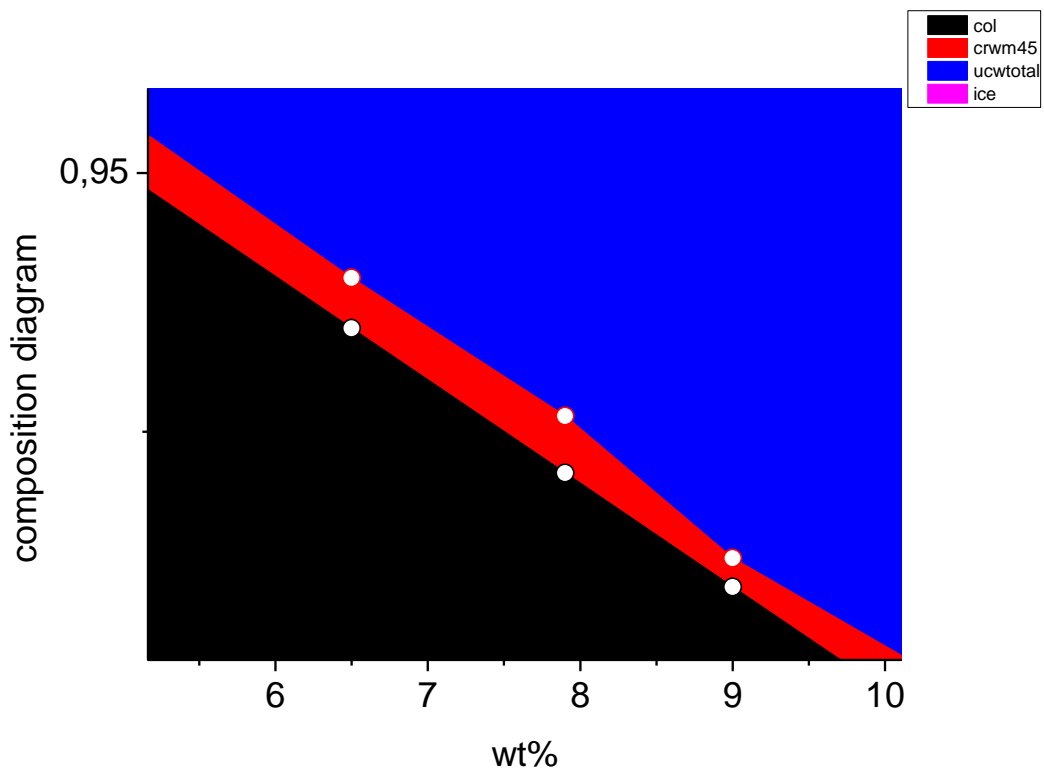
$$X_c = \frac{\Delta H_{cr2}}{\Delta H_0} \quad (6.2)$$

όπου ΔH_{cr} η μεταβολή ενθαλπίας της κρυστάλλωσης που αποδώσαμε στο δέσμιο νερό της δομής του κολλαγόνου, ενώ ΔH_0 η βιβλιογραφική τιμή της ενθαλπίας τήξης του καθαρού πάγου που ισούται με 333.55 J/g.

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε το διάγραμμα σύστασης-[composition diagram]-, στο οποίο απεικονίζονται τα ποσοστά του μη κρυσταλλωμένου νερού, του πάγου, του κρυσταλλωμένου νερού γύρω στους -45°C καθώς και το ποσοστό του κολλαγόνου.



Σχήμα 6.10: Διάγραμμα σύστασης που περιλαμβάνει όλα τα δοκίμια κολλαγόνου που μετρήθηκαν με τη μέθοδο του DSC



Σχήμα 6.11: Μεγέθυνση του διαγράμματος σύστασης όπου διακρίνεται το ποσοστό του δέσμιου νερού που κρυσταλλώνεται.

Από το διάγραμμα σύστασης διαπιστώνουμε ότι στα ενυδατωμένα δοκίμια έως ~ 30 wt%, ένα μικρό μόνο ποσοστό νερού, που κυμαίνεται από 0.3 έως 0.6%, κρυσταλλώνεται. Πρόκειται για μόρια νερού που είτε, σύμφωνα με την υπόθεση που έχουμε διατυπώσει παραπάνω, δημιουργούν τις «γέφυρες νερού» που σταθεροποιούν την τριπλή έλικα του κολλαγόνου είτε υπό μία πιο γενική έννοια, μόρια νερού υπό χωρικό περιορισμό. Επίσης, για όλα τα ενυδατωμένα δοκίμια έως ~70%, το ποσοστό του μη κρυσταλλωμένου νερού παραμένει σχεδόν σταθερό και υπολογίζεται μεταξύ 20 και 28%. Τέλος, το ποσοστό του πάγου εξαρτάται σχεδόν γραμμικά από τη συγκέντρωση νερού στα δοκίμια που προέκυψαν από εμβάπτιση.

6.4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TSDC

Με τη μέθοδο των θερμορευμάτων αποπόλωσης μετρήθηκαν δοκίμια σε μορφή συμπιεσμένων δισκίων-[pellets]-. Το θερμοκρασιακό φάσμα όπου πραγματοποιήθηκαν όλες οι μετρήσεις εκτεινόταν από τους $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως τους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης των δοκιμίων ήταν $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αντίστοιχα. Όλα τα δείγματα πολώθηκαν σε θερμοκρασία πόλωσης $T_p=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ ο χρόνος επιβολής της DC τάσης πόλωσης ήταν 5 min . Η τιμή της καθοριζόταν με βάση το πάχος του δείγματος οπότε κυμάνθηκε από 180 έως 600V , με χρήση ενισχυτή τάσης όπου ήταν απαραίτητο. Τα υδατωμένα δοκίμια που μελετήθηκαν κάλυπταν κατά βάρος περιεκτικότητες νερού εύρους από περίπου 5% έως 66% . Υπενθυμίζουμε εδώ ότι το ποσοστό μάζας νερού στην συνολική μάζα του υδατωμένου κολλαγόνου ορίστηκε, όπως και στις μετρήσεις του DSC αλλά και στις μετρήσεις του DRS που θα ακολουθήσουν, από τη σχέση:

$$\text{wt}\% = \frac{m - m_{\text{dry}}}{m} 100\% \quad (6.3)$$

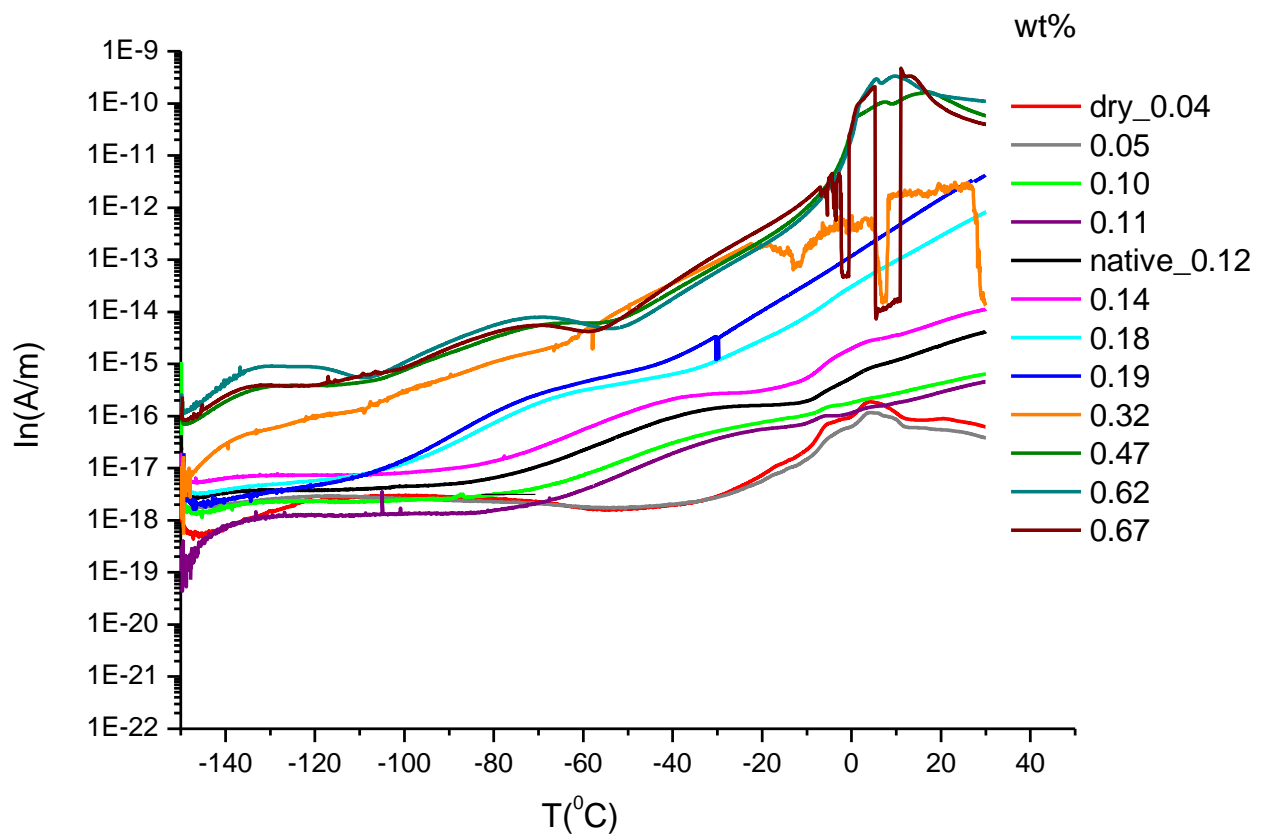
όπου m η μάζα του υδατωμένου δοκιμίου και m_{dry} η μάζα του ξηρού δοκιμίου.

Στα διαγράμματα θερμορευμάτων αποπόλωσης που ακολουθούν, χρησιμοποιείται η λογαριθμική κλίμακα στον άξονα των ρευμάτων, έτσι ώστε να είναι δυνατή η ταυτόχρονη παρατήρηση όλων των μηχανισμών. Επίσης το ρεύμα αποπόλωσης είναι κανονικοποιημένο ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων σύμφωνα με τη σχέση:

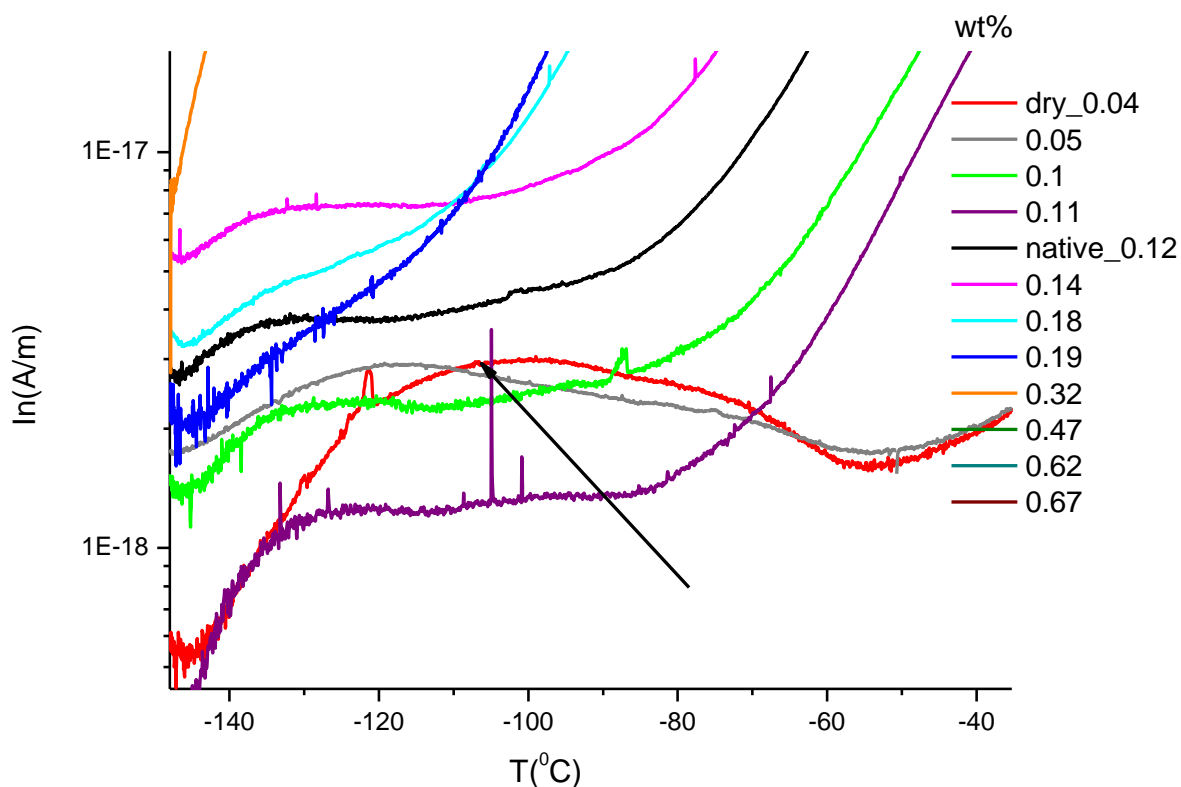
$$I_n = I_d \frac{h}{VS} \quad (6.4)$$

όπου I_d το ρεύμα πριν την κανονικοποίηση, h το πάχος του δοκιμίου, V η συνεχής τάση που εφαρμόζουμε κατά την πόλωση και S το εμβαδόν των οπλισμών του πυκνωτή. Το τελευταίο υπολογίζεται από τη διάμετρο των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούμε, στο εσωτερικό των οποίων τοποθετείται το δείγμα για να σχηματιστεί ο πυκνωτής που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση.

Το συγκεντρωτικό θερμόγραμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης φαίνεται στο σχήμα (6.12):



Σχήμα 6.12: Συγκεντρωτικό θερμόγραμμα TSDC με πόλωση στους 20 °C με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10 °C/min και 3 °C/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

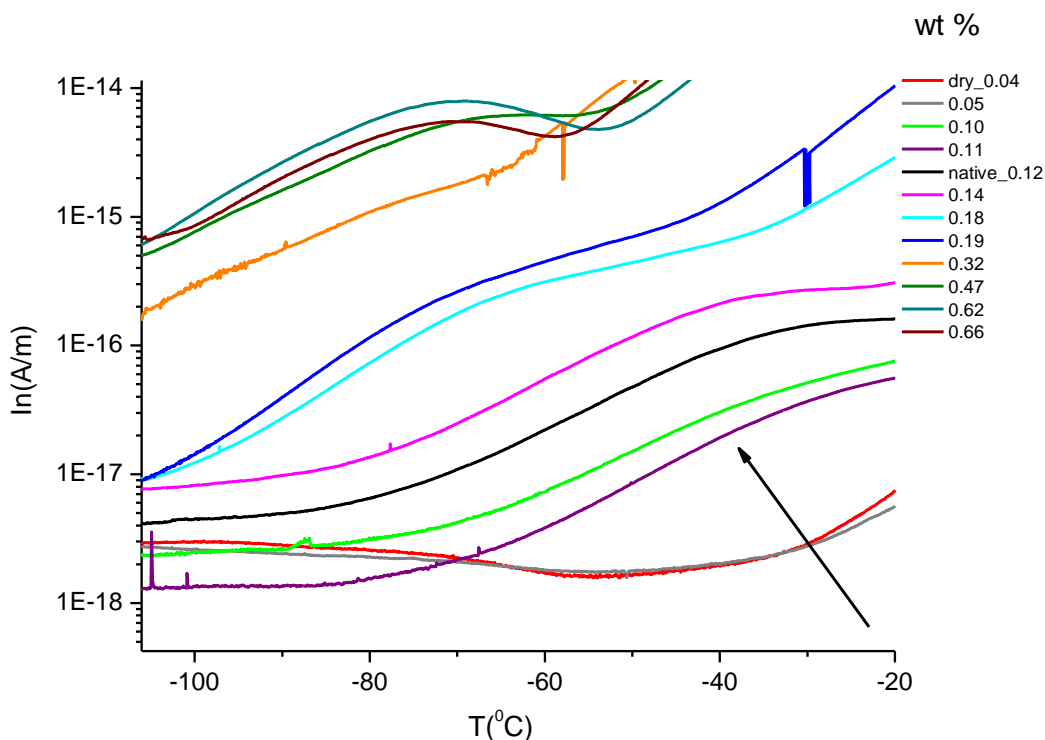


Σχήμα 6.13: Μεγέθυνση συγκεντρωτικού θερμογράμματος TSDC στην περιοχή θερμοκρασιών από $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ Η πόλωση έχει πραγματοποιηθεί στους $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης είναι $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Μελετώντας τα παραπάνω θερμογράμματα TSDC, παρατηρούμε αρχικά για το πρακτικά ξηρό δοκίμιο καθώς και για τα ενυδατωμένα δοκίμια μέχρι και $\sim 14\%$ κατά βάρος περιεκτικότητας, ότι εμφανίζουν μία ευρεία κορυφή στις χαμηλές θερμοκρασίες που έχει περισσότερο τη μορφή «ώμου», και η οποία μετατοπίζεται προς μικρότερες τιμές με την αύξηση του ποσοστού υδάτωσης. Η θερμοκρασιακή θέση μεγίστου αυτής της κορυφής εντοπίζεται περίπου στους $-104\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το ξηρό δοκίμιο και φθάνει στους $\sim -135\text{ }^{\circ}\text{C}$ για το ενυδατωμένο δοκίμιο περιεκτικότητας 14% κ.β.

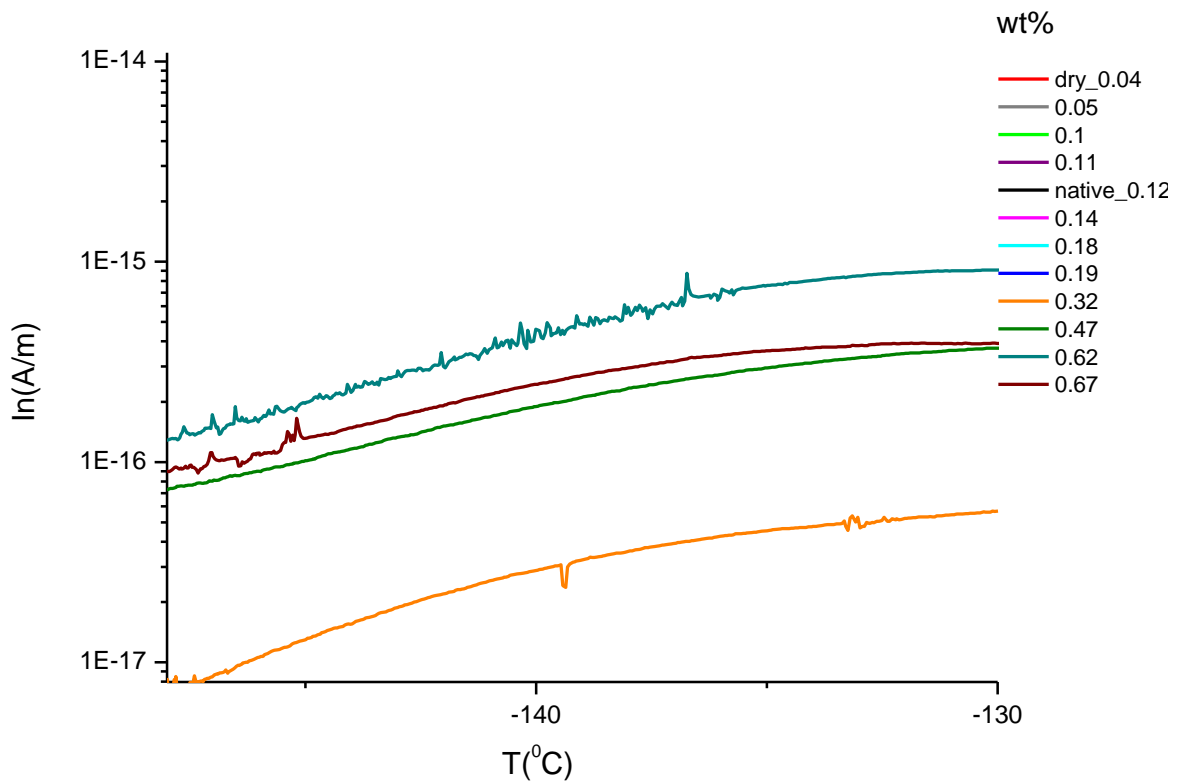
Πρόκειται πιθανότατα για τοπικό μηχανισμό χαλάρωσης ο οποίος σχετίζεται με διακυμάνσεις μεμονωμένων αρχικά μορίων νερού [15] που συνδέονται στις υδρόφιλες πολικές ομάδες του κολλαγόνου και στη συνέχεια, καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, με τον ισότροπο ή ανισότροπο επαναπροσανατολισμό τους εντός των συσσωματωμάτων που έχουν αρχίσει να δημιουργούνται. Ο εντοπισμένος αυτός μηχανισμός φαίνεται να μετακινείται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και να πλαστικοποιείται άμεσα σε σχέση με το ξηρό δοκίμιο με την βαθμιαία προσρόφηση νερού ενώ σταθεροποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος που προαναφέραμε, με αυξομείωση της έντασης του, για τα δοκίμια

μεγαλύτερης υδάτωσης. Για τα δοκίμια περιεκτικότητας wt>15%, ο μηχανισμός δεν μπορεί πλέον να καταγραφεί με τη μέθοδο του TSDC.



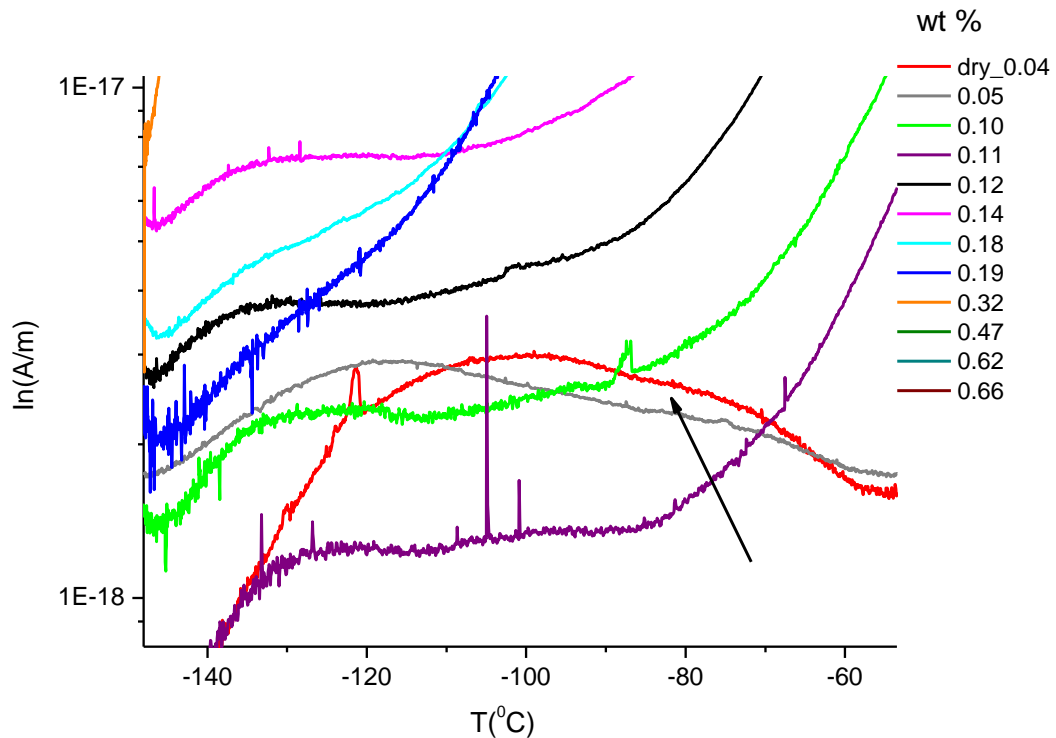
Σχήμα 6.14: Μεγέθυνση συγκεντρωτικού θερμογράμματος TSDC στην περιοχή θερμοκρασιών από -100 °C έως -20 °C. Η πόλωση έχει πραγματοποιηθεί στους 20 °C, ενώ οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης είναι 10 °C/min και 3 °C/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Η δεύτερη θερμοκρασιακή περιοχή που παρατηρείται μέγιστο εκτείνεται από τους -30°C για το δοκίμιο στη φυσική κατάσταση-[native]- έως τους περίπου -70°C για το ενυδατωμένο δοκίμιο 66 wt%, όπως φαίνεται στο σχήμα (6.14). Η μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ποσοστού υδάτωσης καταδεικνύει ότι και αυτός ο μηχανισμός πλαστικοποιείται με την παρουσία του νερού. Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η ένταση καθώς και η θέση του θερμοκρασιακού μεγίστου είναι σχεδόν σταθερές για τα δοκίμια με 47%, 62% και 66% κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό και μπορεί να αποδοθεί είτε στην αλληλεπίδραση των συσσωματωμάτων νερού με τμήματα της επιφάνειας της πρωτεΐνης, αφού έχει ολοκληρωθεί ο σχηματισμός του πρώτου επιπέδου υδάτωσης, είτε στη σχετική κίνηση αυτών των συσσωματωμάτων που εντοπίζονται στα κενά μεταξύ των ινιδίων και των ινών του κολλαγόνου. Αυτός ο μηχανισμός χαλάρωσης θα αναφέρεται στο εξής ως μηχανισμός p. [2]



Σχήμα 6.15: Μεγέθυνση συγκεντρωτικού θερμογράμματος TSDC στην περιοχή των -140°C . Η πόλωση έχει πραγματοποιηθεί στους 20°C , ενώ οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης είναι $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμών.

Όπως φαίνεται στο σχήμα (6.15), ένας τρίτος μηχανισμός παρατηρείται στα δοκίμια με περιεκτικότητες $\text{wt}\% > 30\%$ και για θερμοκρασιακό εύρος από -134°C έως -128°C . Μπορεί να συσχετισθεί με τη δυναμική του πάγου, αφού για το συγκεκριμένο ποσοστό καταγράφηκε για πρώτη φορά σχηματισμός πάγου και με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας - DSC-.



Σχήμα 6.16: Μεγέθυνση συγκεντρωτικού θερμογράμματος TSDC στην περιοχή θερμοκρασιών από $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η πόλωση έχει πραγματοποιηθεί στους $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ οι ρυθμοί ψύξης και θέρμανσης είναι $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ και $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Τέλος ένας τέταρτος μηχανισμός παρατηρείται όπως καταδεικνύει το βέλος στο μεγεθυμένο σχήμα (6.16) με τη μορφή «σπασίματος» της καμπύλης του θερμογράμματος, στη θερμοκρασιακή περιοχή από $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Εμφανίζεται στο ξηρό δοκίμιο και στα ενυδατωμένα δοκίμια έως και $\sim 20\%$ κ.β. περιεκτικότητας σε νερό. Πρόκειται έναν μηχανισμό χαλάρωσης ο οποίος πιθανά οφείλεται σε ενδομοριακές ανακατατάξεις είτε υδρόφοβων τμημάτων των αλυσίδων που περιβάλλονται από μόρια νερού τα οποία δεν κρυσταλλώνονται ή από τα μόρια του «δομικού», εγγενούς στη δομή του κολλαγόνου νερού που επίσης δεν μπορούν να κρυσταλλωθούν λόγω του χωρικού περιορισμού τους [9],[20]. Ωστόσο ενδέχεται ακόμα και να οφείλεται σε «αρχέγονες» μορφές πάγου. Ο μηχανισμός αυτός λόγω της χαμηλής του ισχύος πιθανώς επικαλύπτεται από άλλους με την αύξηση του κλάσματος υδάτωσης.

6.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DRS

Οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δοκίμια στο θερμοκρασιακό εύρος από τους -150°C έως τους 30°C και για συχνότητες από 10^{-1} έως 10^6Hz . Πιο συγκεκριμένα, αφού ψύχθηκαν όλα τα δείγματα στους -150°C , στη συνέχεια θερμάνθηκαν με βήμα ανόδου τους 5°C . Καταγράφηκαν οι τιμές του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' και ϵ'' αντίστοιχα, και το μέτρο της α σ αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Το λογισμικό της μέτρησης υπολογίζει αυτόματα την εφαπτομένη διηλεκτρικών απωλειών $\tan\delta$.

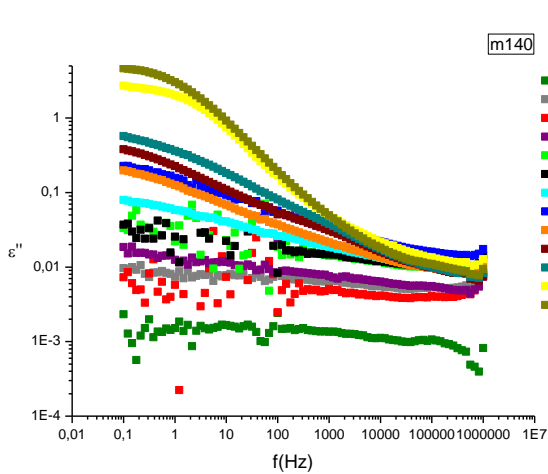
Υπενθυμίζουμε εδώ ότι το ϵ'' εκφράζει τις απώλειες του υλικού και αποτελεί ένδειξη για το πόσο πολικά χαλαρό αναμένεται ότι θα αποδειχθεί το υλικό ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο Η.Π. Σημειώνουμε ότι χαλαρό υλικό σε μια συχνότητα έχουμε όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης του υλικού είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου σε αυτό πεδίου. Επομένως το ϵ'' αντιστοιχεί στο ποσοστό της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα για να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης, μικρής και μεγάλης κλίμακας, κατά τη διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μία κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σε μία επόμενη, λαμβάνοντας υπ' όψιν του και την αγωγιμότητα όγκου των υλικών. Η προσφερόμενη αυτή ενέργεια τελικά χάνεται από το σύστημα ως θερμότητα.

Οι περιεκτικότητες σε νερό των δοκιμίων που μετρήθηκαν καθώς και οι μέθοδοι που εφαρμόστηκαν για την υδάτωσή τους παρουσιάζονται στον πίνακα (6.2):

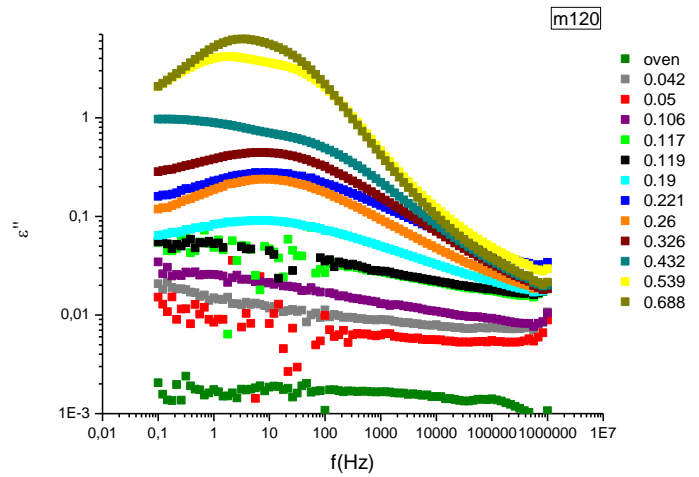
wt%	Μέθοδος υδάτωσης
	Oven
11.9	native state
5.0	P ₂ O ₅
4.2	Ισορροπία πάνω από κορεσμένα διαλύματα αλάτων
10.6	»
11.7	»
19.0	»
22.1	»
26.0	»
32.6	Εμβάπτιση σε αποσταγμένο νερό
43.2	»
53.9	»
68.8	»

Πίνακας 6.2: Ποσοστά περιεκτικότητας σε νερό και μέθοδοι υδάτωσης των δοκιμίων που μετρήθηκαν με τη διάταξη του DRS.

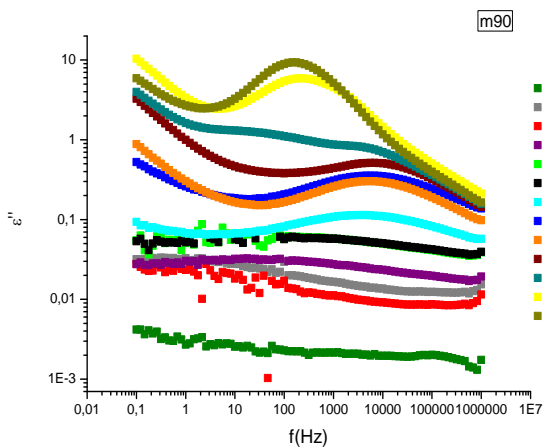
Στη συνέχεια παραθέτουμε τα συγκριτικά διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ε'' συναρτήσει της συχνότητας, σε διαφορετικές θερμοκρασίες που επιλέξαμε ενδεικτικά ώστε να παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δοκιμίων σε όλες τις θερμοκρασιακές περιοχές- χαμηλές, μεσαίες και υψηλές τιμές- που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.



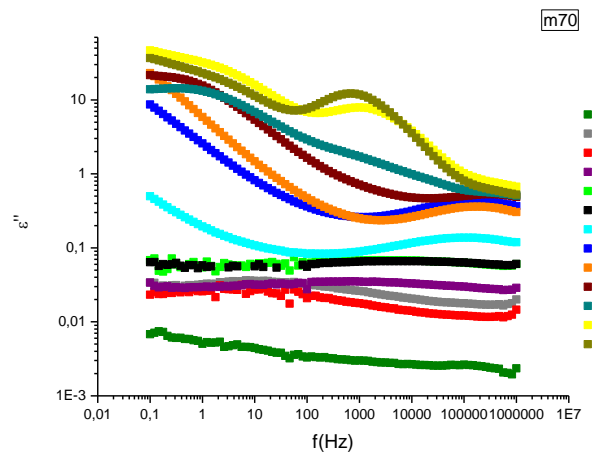
Σχήμα 6.17: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$



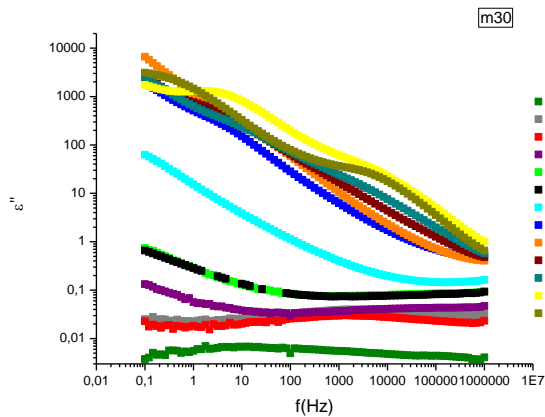
Σχήμα 6.18: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$



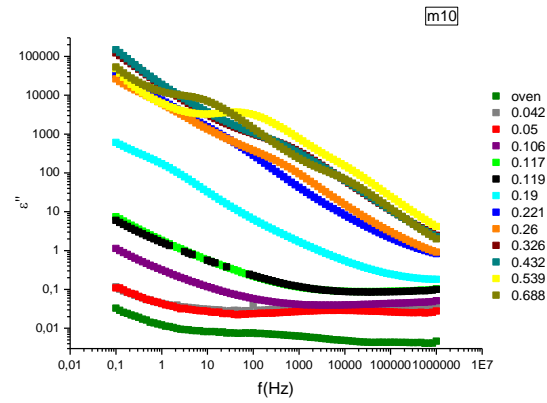
Σχήμα 6.19: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$



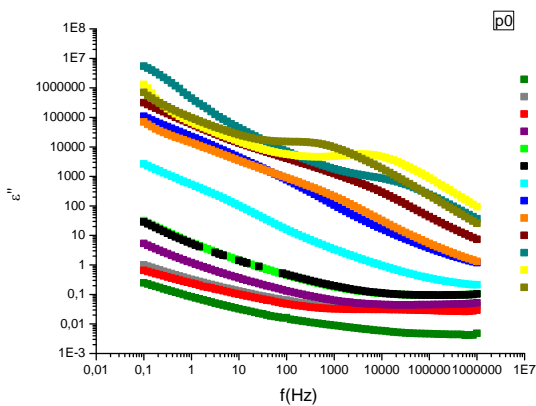
Σχήμα 6.20: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$



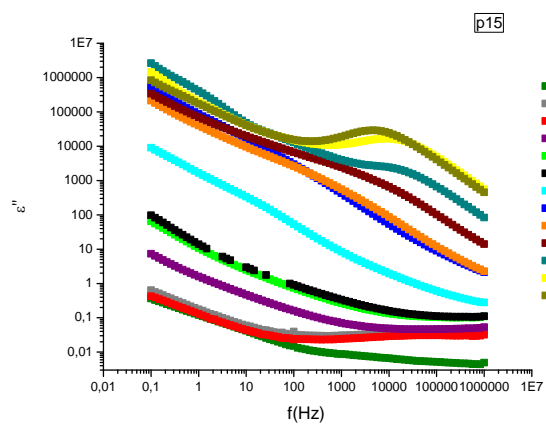
Σχήμα 6.21: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 6.22: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 6.23: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$



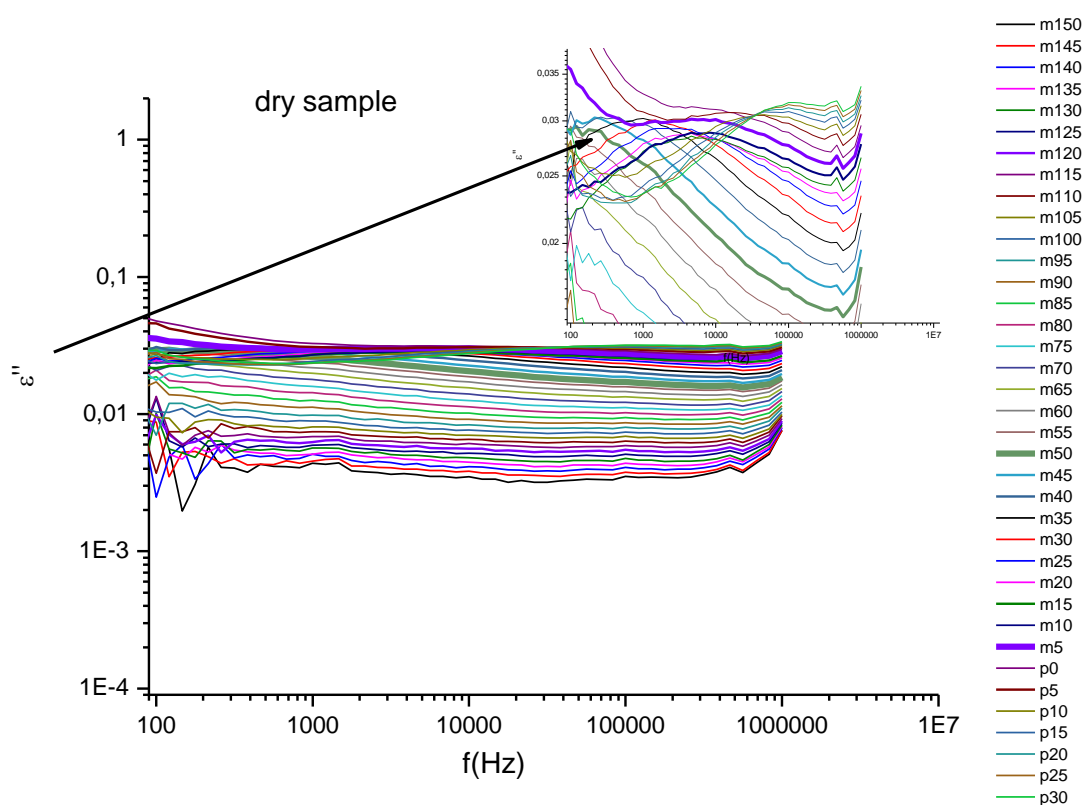
Σχήμα 6.24: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f στους $+15\text{ }^{\circ}\text{C}$

Παρατηρούμε αρχικά ότι στους $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ δεν εντοπίζεται κανένας μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης για κανένα δοκίμιο. Στους $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τα σχετικά ξηρά δοκίμια, εντοπίζεται ένα ευρύ μέγιστο με τη μορφή «ώμου», το οποίο μετακινείται προς χαμηλότερες συχνότητες για h_w από 0.04 έως 0.05. Σε σχετικά χαμηλές επίσης συχνότητες, εμφανίζεται ένας μηχανισμός στα δοκίμια με τιμές κλασμάτων υδάτωσης h_w από 0.1 έως 0.3, του οποίου η ένταση αυξάνει με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε νερό. Η συμπεριφορά αυτή αλλάζει για τις υψηλότερες τιμές h_w , 0.4 έως 0.7, όπου εμφανίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες ένας δεύτερος μηχανισμός, μεγαλύτερης ισχύος, που πιθανώς επικαλύπτει τον πρώτο. Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ και μέχρι τους $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ παρατηρούμε

την μετατόπιση και των δύο αυτών μηχανισμών σε υψηλότερες συχνότητες ενώ η ένταση τους παραμένει σχεδόν σταθερή.

Στους -30°C και για τα δοκίμια με κλάσματα υδάτωσης h_w από 0.2 έως 0.7, εισέρχεται στο παράθυρο των μετρήσεων ένας νέος μηχανισμός στην περιοχή των πολύ χαμηλών συχνοτήτων ο οποίος μετατοπίζεται προς μικρότερες τιμές με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό. Τέλος, στις υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή μέχρι τους 25°C που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, αυτός ο μηχανισμός είναι ο μοναδικός που «επιβιώνει» μετακινούμενος προς τις υψηλότερες συχνότητες.

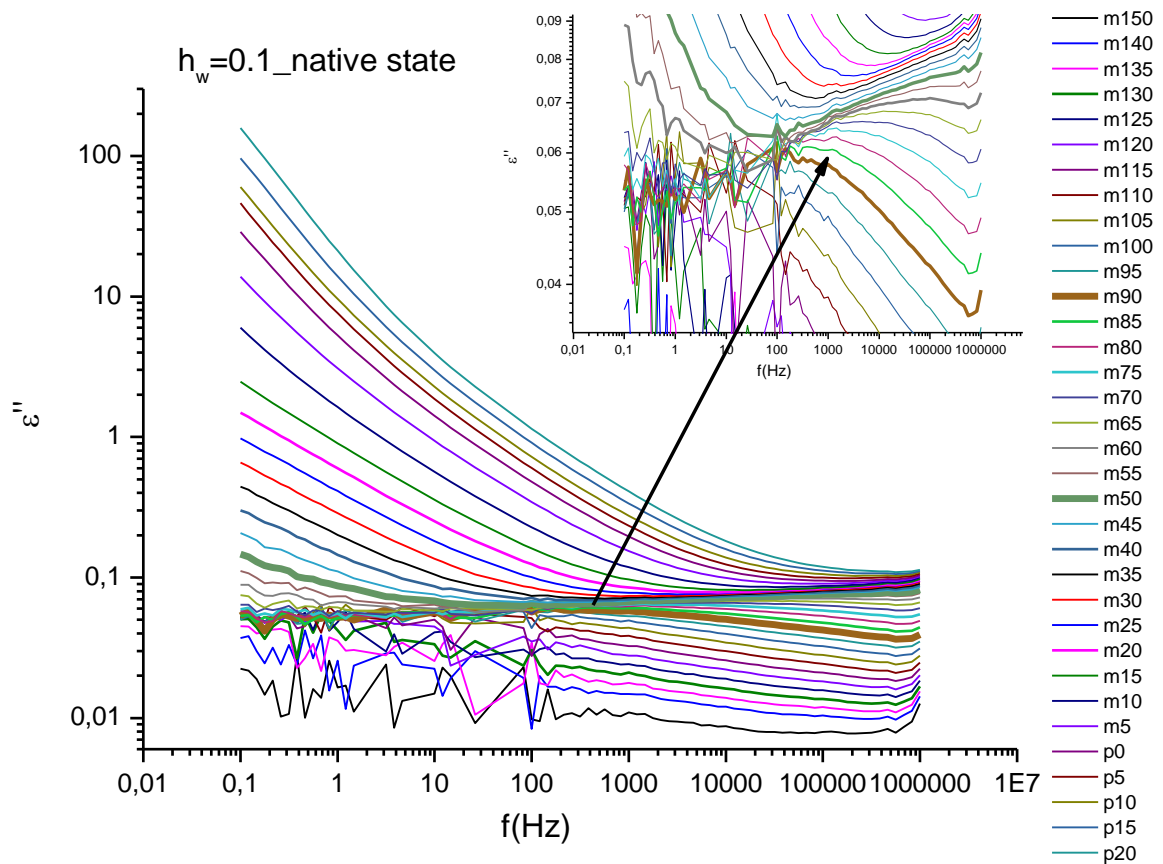
Στη συνέχεια παραθέτουμε τα διαγράμματα που παρουσιάζουν τη συμπεριφορά του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ϵ'' συναρτήσει της συχνότητας f του εφαρμοζόμενου πεδίου, για όλες τις θερμοκρασίες που έγιναν οι μετρήσεις.



Σχήμα 6.25: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για το ξηρό δοκίμιο-[dry sample]

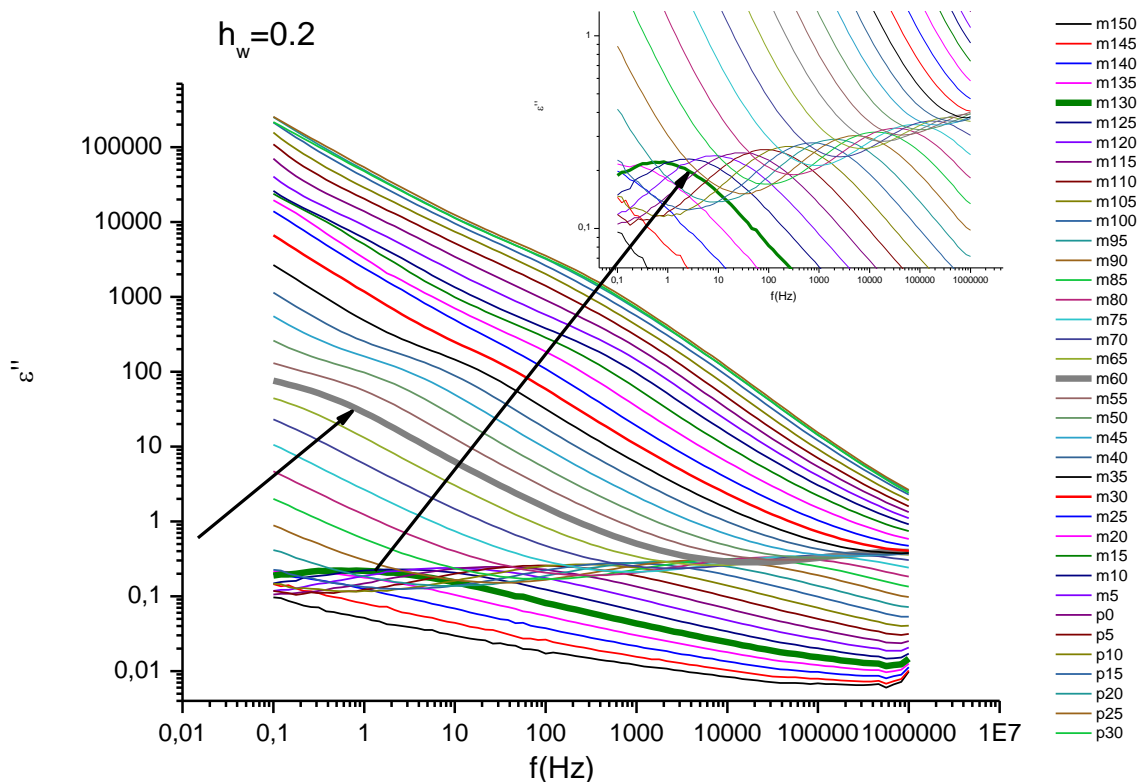
Για το ξηρό δοκίμιο παρατηρούμε έναν μηχανισμό διηλεκτρικής χαλάρωσης που γίνεται ευδιάκριτος από τους -50°C και για χαμηλές συχνότητες της τάξης μερικών εκατοντάδων Hz. Πιθανώς να υπάρχει και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αλλά ο εντοπισμός του δυσχεραίνεται από την παρουσία «θορύβου» στη καταγραφή του σήματος. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός μετατοπίζεται προς υψηλότερες συχνότητες και η ισχύς του δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις έως τους -10°C , ενώ από τους -5°C έως τους

+30°C παρουσιάζει μικρή αύξηση. Στο σημείο αυτό να υπενθυμίσουμε ότι τα αποτελέσματα του DSC είχαν καταδείξει την ύπαρξη κορυφής κρυστάλλωσης στους -45°C για όλα τα δοκίμια-ανεξαρτήτως κλάσματος υδάτωσης-που είχε συσχετιστεί με τα εγγενή στη δομή του κολλαγόνου μόρια νερού τα οποία και εξασφαλίζουν τη σταθερότητα της μοριακής του δομής.



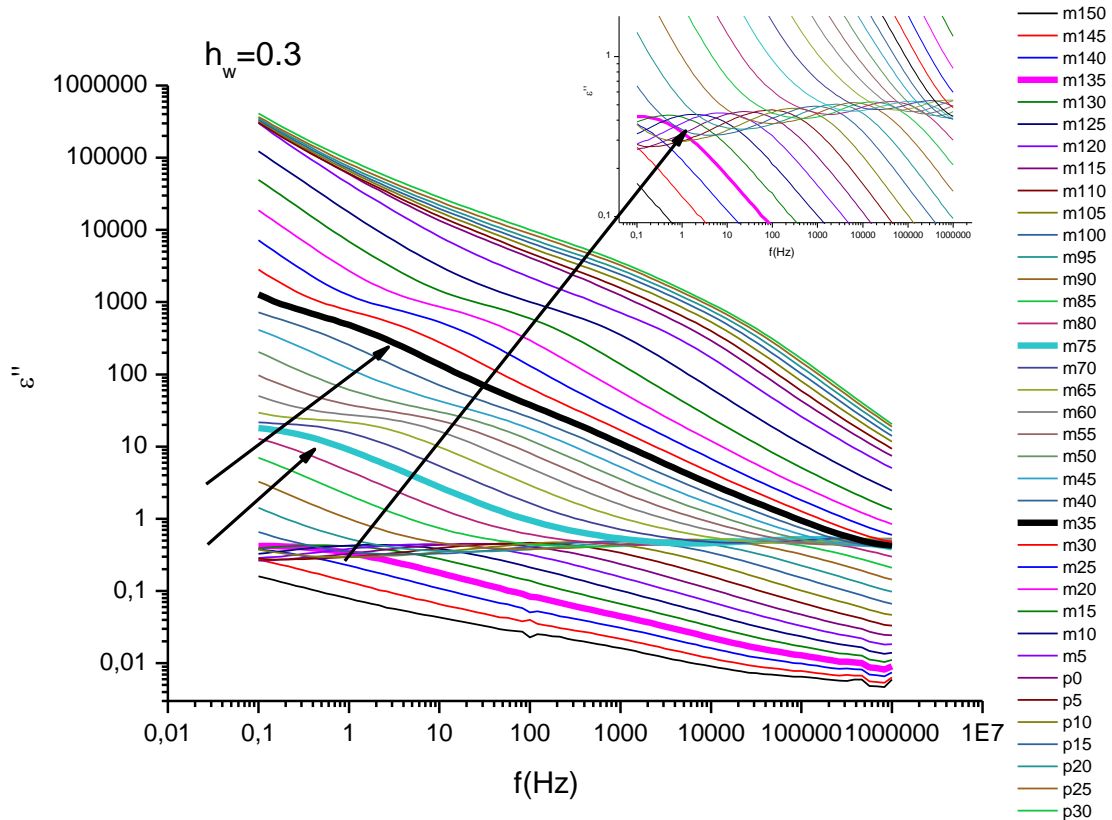
Σχήμα 6.26: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για το δοκίμιο στην «φυσική» κατάσταση-[native state]

Στο δοκίμιο που μετρήθηκε στην «φυσική» κατάσταση, χωρίς δηλαδή να έχει υποστεί ξήρανση ή υδάτωση, παρατηρήθηκε ένας μηχανισμός που εμφανίζεται στους -90°C στις χαμηλές και πάλι συχνότητες και ο οποίος μετακινείται προς υψηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πρόκειται για έναν σχετικά «αργό» μηχανισμό σταθερής διηλεκτρικής ισχύος.



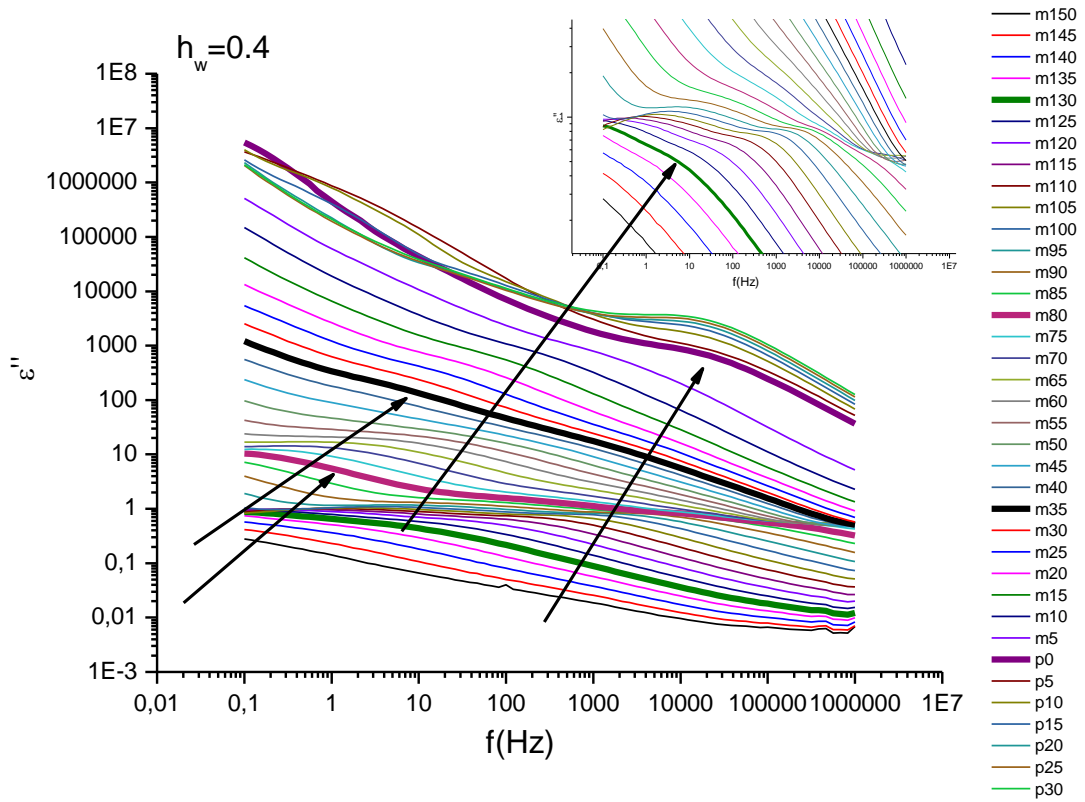
Σχήμα 6.27: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για δοκίμιο με $h_w = 0.2$

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα (6.27), για το δοκίμιο με κλάσμα υδάτωσης $h_w = 0.2$ παρατηρείται ένας μηχανισμός στους -130°C και σε τιμές συχνοτήτων πολύ χαμηλές, της τάξης των δεκάδων Hz. Πρόκειται πιθανότατα για τον μηχανισμό ο οποίος με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενώ η καταγραφή του είναι δυνατή μέχρι τους -70°C . Στους -60°C εισέρχεται στο «παράθυρο» των μετρήσεων ένας δεύτερος μηχανισμός επίσης στην περιοχή των πολύ χαμηλών συχνοτήτων με τη μορφή «ώμου». Ο μηχανισμός αυτός εξακολουθεί να διακρίνεται μέχρι και τους $+30^\circ\text{C}$ όπου είναι και το ανώτερο θερμοκρασιακό όριο των μετρήσεών μας, εξελίσσεται με αργό ρυθμό και είναι σχετικά χαμηλής ισχύος.

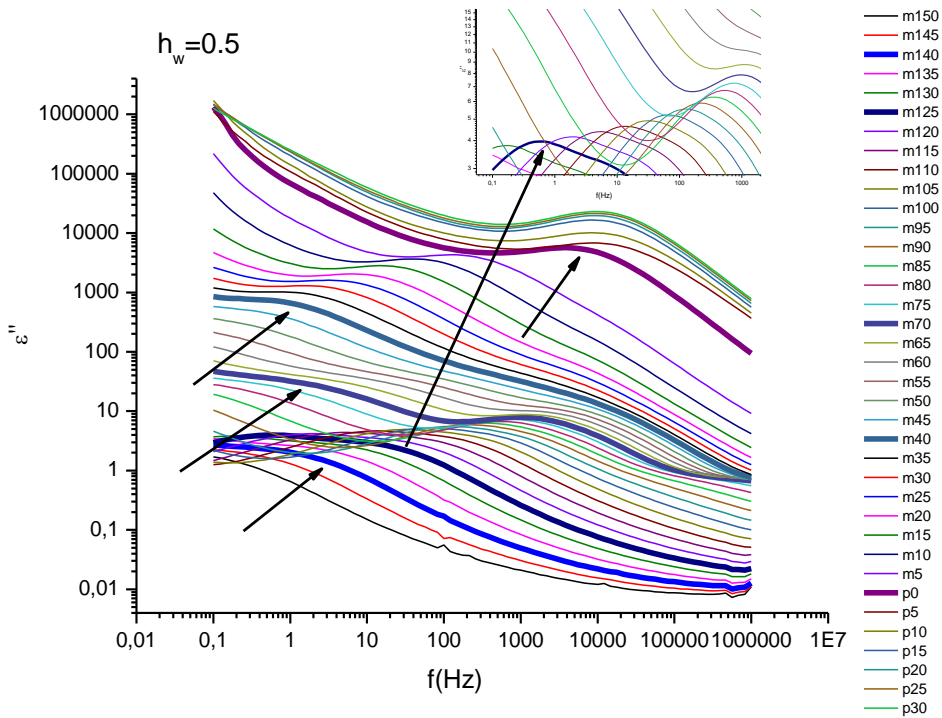


Σχήμα 6.28: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για δοκίμιο με $h_w = 0.3$

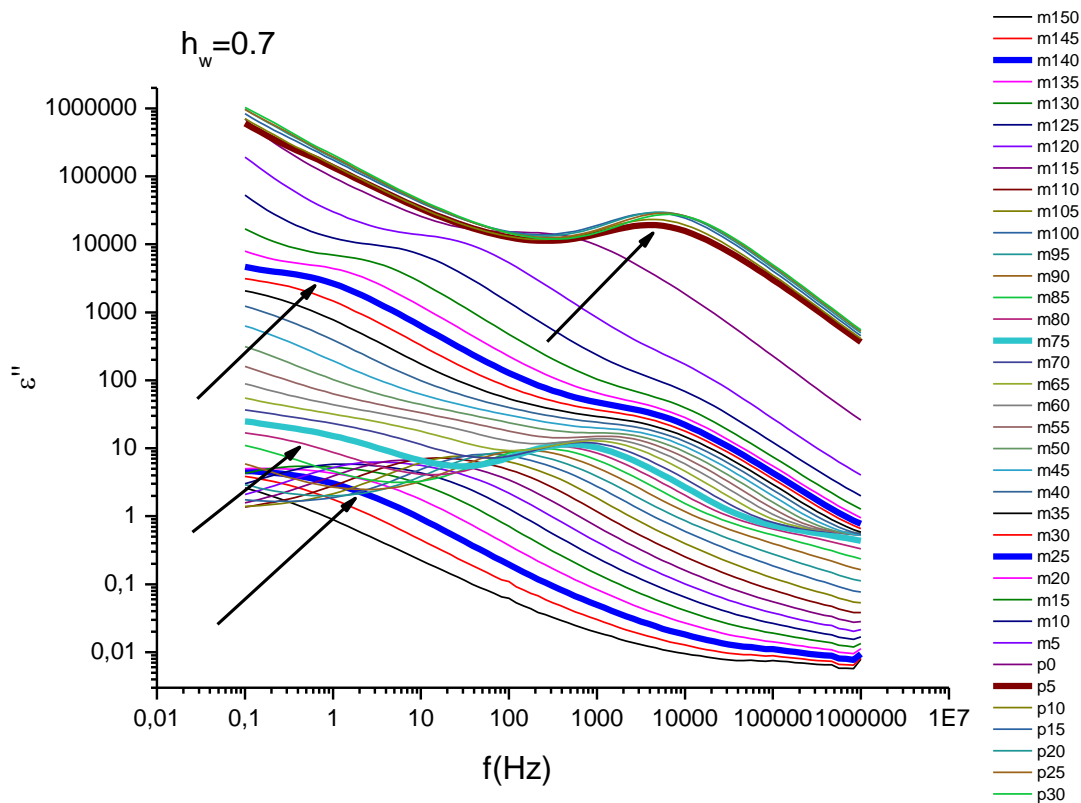
Στο δοκίμιο με $h_w = 0.3$ εξακολουθούν να παρατηρούνται οι δύο προηγούμενοι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης οι οποίοι εδώ εμφανίζονται στους -135°C και στους -75°C αντίστοιχα, ενώ παρατηρείται και ένας νέος μηχανισμός με τη μορφή «ώμου», που καθίσταται ευδιάκριτος στους -35°C και στις χαμηλές συχνότητες, και ο οποίος μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ συγχρόνως αυξάνει σε ισχύ. Σε αυτό το σημείο να αναφέρουμε ότι το κλάσμα υδάτωσης 0.3 ήταν το πρώτο για το οποίο παρατηρήθηκε σχηματισμός πάγου με την μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης-DSC.



Σχήμα 6.29: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για δοκίμιο με $h_w = 0.4$



Σχήμα 6.30: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για δοκίμιο με $h_w = 0.5$



Σχήμα 6.31: Φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας f για δοκίμιο με $h_w = 0.7$

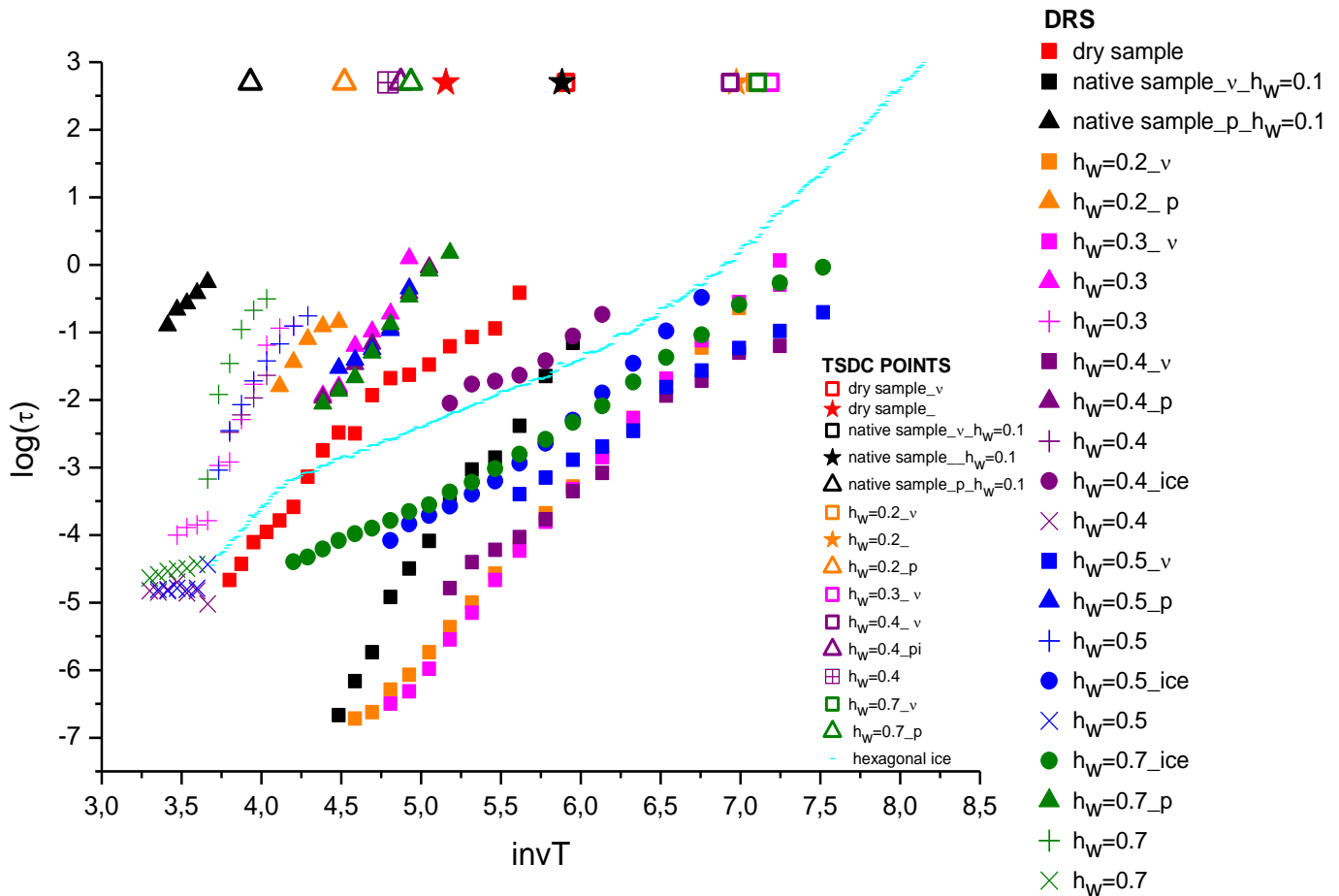
Όσον αφορά στα μεγαλύτερα κλάσματα υδάτωσης που αντιστοιχούν στα δοκίμια που προέκυψαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης σε νερό, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, αφού ανιχνεύονται οι ίδιοι μηχανισμοί που προαναφέραμε για $h_w = 0.3$ και σχεδόν στις ίδιες θερμοκρασιακές περιοχές των -135°C , -75°C και -35°C ενώ για $h_w = 0.4$, $h_w = 0.5$ και $h_w = 0.7$ παρατηρείται και ένας μηχανισμός στις υψηλές θερμοκρασίες, στους 0° με 5°C , και υψηλές συχνότητες ο οποίος παραμένει σταθερός σε θέση και ισχύ. Επιπλέον για $h_w = 0.5$ καταγράφεται και ένας μηχανισμός χαλάρωσης στους -125°C .

ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ- ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ARRHENIUS

Στη συνέχεια παρουσιάζουμε το συνολικό διάγραμμα Arrhenius (6.32), που περιλαμβάνει όλους τους καταγεγραμμένους μηχανισμούς με τη βοήθεια της μεθόδου DRS καθώς και τα αντίστοιχα σημεία που προέκυψαν με τη μέθοδο του TSDC για τα δοκίμια με παραπλήσια κλάσματα υδάτωσης. Να σημειώσουμε εδώ ότι το διάγραμμα Arrhenius προκύπτει από το σύνολο των μετρήσεων με καταγραφή της συχνότητας μεγίστου των κορυφών διηλεκτρικής

αποκατάσταση από το ισόθερμο διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών ε'ένω ο χρόνος χαλάρωσης τ που τελικά φαίνεται στο διάγραμμα ισούται με:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}}$$



Σχήμα 6.32: Διάγραμμα Arrhenius όπου έχουν προστεθεί σημεία από μετρήσεις TSDC αντίστοιχων περιεκτικότητων σε νερό, στην ισοδύναμη συχνότητα =10⁻³ Hz.

Από το διάγραμμα (6.32) προκύπτει ότι ο μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης που καταγράφεται για τις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ακολουθεί σχεδόν γραμμική συμπεριφορά τύπου Arrhenius αποδεικνύοντας ότι πρόκειται για τοπικό δευτερεύοντα μηχανισμό που αφορά στις κινήσεις μορίων του μη κρυσταλλωμένου νερού[20] και δεν συνδέεται με τη δυναμική του κολλαγόνου. Στη βιβλιογραφία είναι γνωστός ως μηχανισμός χαλάρωσης ν. Ο μηχανισμός αυτός μετατοπίζεται σε μικρότερες θερμοκρασίες με την αύξηση του ποσοστού υδάτωσης και σταθεροποιείται για περιεκτικότητες νερού wt ~ 30%, γεγονός που σημαίνει ότι δεν μπορεί να συνεχιστεί η πλαστικοποίησή του με την

περαιτέρω προσθήκη νερού στο σύστημα [31]. Να σημειώσουμε ότι ο κορεσμός του φαινομένου της πλαστικοποίησης του μηχανισμού παρατηρείται για ποσοστό υδάτωσης στο οποίο έχουμε την έναρξη σχηματισμού πάγου στο σύστημα [17],[20].

Ο δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης που φαίνεται στο διάγραμμα Arrhenius καταγράφεται στις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, πλαστικοποιείται με την αύξηση της περιεκτικότητας των δοκιμών σε νερό μετατοπιζόμενος προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και σταθεροποιείται επίσης για $w_t > 30\%$. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε κινήσεις των συσσωματωμάτων νερού που έχουν σχηματιστεί λόγω της περίσσειάς του στο σύστημα ή σε αλληλεπίδραση αυτών με την επιφάνεια της πρωτεΐνης [4],[20]. Ωστόσο η θέση σταθεροποίησής του είναι συγκρίσιμη και με την προέκταση της γραμμής του εξαγωνικού πάγου [20] στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών, αφού όπως διακρίνεται και στο σχήμα (6.32) η κλίση των δύο γραμμών είναι ίδια. Ο μηχανισμός αυτός όμως ανιχνεύεται σε όλα τα δοκίμια πλην του ξηρού, γεγονός που ενισχύει την πρώτη υπόθεση για την προέλευσή του και τον ταυτίζει κατά πάσα πιθανότητα στον μηχανισμό χαλάρωσης ρ , όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία.

Για τα ενυδατωμένα δοκίμια με περιεκτικότητες 40%, 50% και 70%, καταγράφεται μηχανισμός που αντιστοιχεί στη δυναμική του πάγου. Ειδικότερα για $h_w = 0.4$, η μορφή του πάγου ταυτίζεται σχεδόν με αυτή του εξαγωνικού πάγου όπως είναι γνωστή από τη βιβλιογραφία [20] και έχει παρουσιαστεί και στο σχήμα (6.32). Για τα κλάσματα υδάτωσης 0.5 και 0.7 η μορφή του πάγου αλλάζει πιθανώς λόγω μιας αναδιοργάνωσης του νερού στο σύστημα η οποία δημιουργεί νέες χωρικές συνθήκες. Ανάλογη συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί σε αντίστοιχα ποσοστά και σε άλλα συστήματα ενυδατωμένων πρωτεϊνών [13],[21].

Τέλος παρατηρούνται άλλοι δύο μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης στα υψηλά ποσοστά υδάτωσης και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ειδικότερα αυτός που καταγράφεται για τις θερμοκρασίες από -20°C έως 0°C μπορεί να αποδοθεί σε φορτία χώρου που εμφανίζονται λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των δοκιμών, ενώ αυτός που ανιχνεύεται σε θερμοκρασίες από 0°C έως $+30^{\circ}\text{C}$, όπου έχει πλέον επέλθει η τήξη του πάγου, μπορεί να αποδοθεί στη δυναμική του ελεύθερου άμορφου νερού- [free or bulk water] - εντοπισμένου στα κενά μεταξύ των ινιδίων και των ινών του κολλαγόνου.

Υπενθυμίζουμε ότι για κάθε μηχανισμό έχουν προστεθεί και τα αντίστοιχα σημεία TSDC για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων. Τα σημεία TSDC αντιστοιχούν στην τιμή της θερμοκρασίας στην οποία θεωρούμε ότι έχουμε εμφάνιση του κάθε μηχανισμού. Λαμβάνοντας υπόψιν και το χαμηλό εύρος συχνοτήτων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις TSDC παρατηρούμε ότι τα σημεία είναι σε καλή συμφωνία με το DRS.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν οι μεταπτώσεις φάσης και η δυναμική συμπεριφορά που παρουσιάζουν συστήματα κολλαγόνου – νερού σε ένα ευρύ φάσμα κλασμάτων υδάτωσης που εκτείνεται από τα ξηρά δοκίμια έως 70% κατά βάρος περιεκτικότητας σε νερό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές των μετρήσεων ρόφησης- εκρόφησης νερού σε συνθήκες ισορροπίας και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, η μέθοδος των θερμορευμάτων αποπόλωσης και η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα είναι τα εξής:

Equilibrium Sorption Isotherms –ESI

Το μέγιστο ποσοστό υδάτωσης του κολλαγόνου για περιβάλλον σχετικής υγρασίας 95% ήταν 40%. Παρατηρήθηκε βρόχος υστέρησης κατά τη διαδικασία της εκρόφησης που αποδόθηκε είτε στις δομικές αλλαγές που υφίσταται το κολλαγόνο με την προσθήκη νερού είτε σε αυξημένη μη αντιστρεπτή συγκράτηση μορίων νερού εντός της πρωτεϊνικής δομής. Η σταθερά w_m η οποία αντιστοιχεί στο ποσοστό νερού που προσδένεται σε υδρόφιλες πολικές θέσεις του κολλαγόνου σχηματίζοντας την πρώτη μονομοριακή στοιβάδα υδάτωσης, εκτιμήθηκε σε $w_m = 9.579$.

Differential Scanning Calorimetry – DSC

Κατά τη διαδικασία της ψύξης καταγράφηκαν δύο κορυφές κρυστάλλωσης στους -45°C και στους -5°C στα δοκίμια από 5% έως 72% κατά βάρος περιεκτικότητας σε νερό, εκ των οποίων η πρώτη αποδόθηκε σε ισχυρά δέσμιο νερό που σταθεροποιεί την τριπλή έλικα του κολλαγόνου και είτε βρίσκεται υπό χωρικό περιορισμό, είτε δημιουργεί τις «γέφυρες νερού» μέσω δεσμών υδρογόνου- *water bridges* – και θεωρείται εγγενές τμήμα της δομής της πρωτεΐνης και η δεύτερη σε πιθανή κρυστάλλωση τμημάτων του κολλαγόνου. Το ποσοστό του ισχυρά δέσμιου νερού που κρυσταλλώνεται υπολογίστηκε σε 0.3 έως 0.6% από διάγραμμα σύστασης.

Σχηματισμός πάγου παρατηρήθηκε για κλάσματα υδάτωσης μεγαλύτερα από 0.3 και μόνο για εμβαπτισμένα σε νερό δοκίμια, ενώ το ποσοστό του μη κρυσταλλωμένου νερού παραμένει σχεδόν σταθερό για όλα τα ενυδατωμένα δοκίμια και κυμαίνεται από 20 έως 28%.

Φαινόμενο υαλώδους μετάβασης δεν καταγράφηκε.

Thermally Stimulated Depolarization Currents- TSDC

Καταγράφηκε αρχικά τοπικός δευτερεύων μηχανισμός αποκατάστασης στο θερμοκρασιακό εύρος από -105°C ως -135°C που αποδόθηκε σε διακυμάνσεις στις κινήσεις μορίων νερού που συνδέονται με τις υδρόφιλες πολικές ομάδες του κολλαγόνου και δεν υφίστανται κρυστάλλωση. Το μέγιστο κλάσμα υδάτωσης που κατέστη δυνατή η καταγραφή του ήταν 0.14 ενώ εντοπίστηκε και στο ξηρό δοκίμιο.

Δεύτερος μηχανισμός αποκατάστασης καταγράφηκε στη θερμοκρασιακή περιοχή από -70°C έως -20°C για όλα τα δοκίμια πλην του ξηρού, και αποδόθηκε είτε στη σχετική κίνηση συσσωματωμάτων μη κρυσταλλωμένων μορίων νερού, είτε στην αλληλεπίδραση αυτών με την επιφάνεια της πρωτεΐνης. Ονομάστηκε μηχανισμός ρ .

Ο τρίτος μηχανισμός που καταγράφηκε αφορά στα ενυδατωμένα δοκίμια με κατά βάρος περιεκτικότητες σε νερό 30% έως 70% και αποδόθηκε στη δυναμική του πάγου.

Dielectric Relaxation Spectroscopy –DRS

Ο πρώτος μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης καταγράφηκε στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών και χαρακτηρίστηκε δευτερεύων τοπικός μηχανισμός αφού παρουσιάζει συμπεριφορά Arrhenius. Πλαστικοποιείται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό μέχρι το ποσοστό 30% όπου το φαινόμενο εμφανίζει κορεσμό. Πρόκειται για τον μηχανισμό ν όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία. [31]

Ο δεύτερος μηχανισμός χαλάρωσης ανιχνεύθηκε σε υψηλές σχετικά θερμοκρασίες σε όλα τα δοκίμια εκτός του ξηρού. Πλαστικοποιείται με την αύξηση του κλάσματος υδάτωσης και υποθέτουμε ότι πρόκειται για συνεργασιακό μηχανισμό επειδή πιθανώς αποδίδεται στην αλληλεπίδραση συσσωματωμάτων νερού με τμήματα της επιφάνειας της πρωτεΐνης. Πρόκειται για τον μηχανισμό ρ που εντοπίσαμε και στα αποτελέσματα των μετρήσεων TSDC.

Ένας τρίτος μηχανισμός καταγράφεται για τα κλάσματα υδάτωσης 0.4, 0.5 και 0.7 και αποδίδεται στη δυναμική του πάγου. Ειδικότερα η μορφή του πάγου για $h_w = 0.4$ είναι εξαγωνική ενώ μεταβάλλεται για τα υψηλότερα κλάσματα. Η συμπεριφορά αυτή πιθανά οφείλεται σε μια αναδιοργάνωση του νερού στο σύστημα η οποία και δημιουργεί νέες χωρικές συνθήκες με αποτέλεσμα να τροποποιείται και η στερεοδιάταξη του πάγου.

Ένας τέταρτος μηχανισμός ανιχνεύεται στα υψηλά επίσης κλάσματα υδάτωσης, 0.4-0.7, και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ο οποίος μπορεί να αποδοθεί σε φορτία χώρου που εμφανίζονται λόγω της υψηλής αγωγιμότητας των δοκιμίων.

Τέλος ένας πέμπτος μηχανισμός καταγράφεται για τα δοκίμια με κλάσματα υδάτωσης από 0.4 έως 0.7 και για θετικές θερμοκρασίες όπου έχει επέλθει η τήξη του πάγου. Αποδίδεται στη δυναμική του νερού που βρίσκεται σε περίσσεια στα συγκεκριμένα δοκίμια και συμπεριφέρεται πλέον ως ελεύθερο νερό – *free or bulk water*.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] G.D.Fullerton, M.R.Amuraο, "Evidence that collagen and tendon have monolayer water coverage in the native state", *Cell Biology International*, 30, (2006), p. 56-65
- [2] B. Nasser, "Rehydration mechanism in collagen as seen by thermally stimulated current", *European Scientific Journal*, (2013), edition vol.9, No 9
- [3] S.A.Lusceac, M.Rosenstihl, M.Vogel, C.Gainaru, A.Fillmer, R.Bohmer, "NMR and dielectric studies of hydrated collagen and elastin: Evidence for a delocalized secondary relaxation", *Journal of Non-Crystalline Solids*, (2011), vol.357, issue 2
- [4] I.L.Cameron, G.D.Fullerton,"Interfacial water compartments on tendon/collagen and in cells", *Phase Transitions in Cell Biology*, (2008), p.43-50
- [5] B.Brodsky, A.V.Persikov, "Molecular structure of the collagen triple helix", *Advances in Protein Chemistry*, vol.70, (2005), p.301-339
- [6] Η.Χρηστάκης, "Διηλεκτρική μελέτη υλικών βραδείας καύσεως", *Μεταπτυχιακή εργασία*, Αθήνα,2001
- [7] Π.Γαλατσιάτου, Β.Χαβρεδάκη, "Χαρακτηρισμός υλικών με ισόθερμους ρόφησης", *Γεωργική Έρευνα*, 20,(1996),p.93-108
- [8] Α.Γίτσας,"Επίδραση της αρχιτεκτονικής και του περιορισμού στην αυτοοργάνωση και στη δυναμική των πολυπεπτιδίων", *Διδακτορική διατριβή*, Ιωάννινα,2008
- [9] J.C.Rasaiah, S.Garde,G.Hummer, "Water in nonpolar confinement: From nanotubes to proteins and beyond", *Annual Review of Physical Chemistry*, 59,(2008),p.713-740
- [10] I.L.Cameron, A.C.Lanctot, G.D. Fullerton, "The molecular stoichiometric hydration model (SHM) as applied to tendon/collagen, globular proteins and cells", *Cell Biology International*,35, (2011), p.1205-1215
- [11] V.Samouillan, F.Delaunay, J.Dundurand, N.Merbahi, J.P.Gardou, M.Yousfi, A.Gandaglia, M.Spina, C.Lacabanne, "The use of thermal techniques for the characterization and selection of natural biomaterials", *Journal of Functional Biomaterials*, 2, (2011), p. 230-248
- [12] Α.Παναγοπούλου, "Μελέτη μοριακής δυναμικής και ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξανίου/τιτανίας", *Μεταπτυχιακή εργασία*, Αθήνα,2008
- [13] Δ.Αραβοπούλου, "Ιδιότητες ενυδάτωσης, θερμικές μεταπτώσεις φάσης και δυναμική σε συστήματα πρωτεΐνης- νερού", *Μεταπτυχιακή εργασία*, Αθήνα,2012
- [14] S.L.Shamblin, B.C.Hancock, G.Zografι,"Water vapor sorption by peptides,proteins and their formulations", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*,45, (1998),p.239-247

- [15] E.Marzec,"The dielectric relaxation time of collagen over a wide temperature range", Journal of material science 30, (1995), p.5237-5240
- [16] T.Z.Rizvi, M.A.Khan,"Dielectric relaxation in slightly hydrated bovine tendon collagen", Journal of physics D: Applied Physics, (2007), vol.40 no1
- [17] C.Gainaru, A.Fillmer, R.Bohmer,"Dielectric response of deeply supercooled hydration water in the connective tissue proteins collagen and elastin", The Journal of Physical Chemistry Letters, 113, (2009), p.12628-12631
- [18] H.E.Stanley, P.Kumar, S.Han, M.G. Mazza, K. Stokely,S. V. Buldyrev, G. Franzese,F. Mallamace, L. Xu,"Heterogeneities in confined water and protein hydration water", Journal of Physics: Condensed matter,21,(2009)
- [19] Π.Πίσσης, Δ.Παπαδημητρίου, "Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών", Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2002
- [20] A. Panagoroulou, A. Kyritsis, N. Shinyashiki,,P. Pissis,"Protein and Water Dynamics in Bovine Serum Albumin–Water Mixtures over Wide Ranges of Composition", The Journal of Physical Chemistry Letters B, 116(15), (2012),p. 4593-4602
- [21] Μ.Π.Βώδινα, "Μελέτη μοριακής δυναμικής και θερμικών ιδιοτήτων της ινώδους ελαστίνης σε διάφορα ποσοστά υδάτωσης", Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα, 2011
- [22] Θ.Ασημακόπουλος, "Μελέτη των αλληλεπιδράσεων της αλβουμίνης ορού βοοειδούς με κατιοντικούς πολυηλεκτρολύτες σε φυσιολογικές συνθήκες ", Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα 2012
- [23] Διαθέσιμο στο δικτυακό τόπο:
www.chemeng.ntua.gr/courses/emt/files/Ch1XHMEIA2007.doc
- [24] Διαθέσιμο στο δικτυακό τόπο: <http://el.wikipedia.org/wiki/>
- [25] Διαθέσιμο στο δικτυακό τόπο:
http://en.wikipedia.org/wiki/Protein_secondary_structure
- [26] Διαθέσιμο στο δικτυακό τόπο: http://en.wikipedia.org/wiki/Protein_structure
- [27] Ι.Καραμπά, " Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας για την εκτίμηση της ποιότητας των οστών", Διδακτορική διατριβή, Πάτρα 2011
- [28] Γ.Κοντός, "Φαινόμενα ηλεκτρικής χαλάρωσης σε σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης κεραμικού TiO_2 ", Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα, 2008
- [29] A. Panagoroulou, A. Kyritsis , R. Sabater i Serra , J.L. Gómez Ribelles , N. Shinyashiki , P.Pissis, "Glass transition and dynamics in BSA–water mixtures over wide ranges of composition studied by thermal and dielectric techniques", Biochimica et Biophysica Acta 1814,(2011),p.1984–1996

[30] Jordi Bella, Barbara Brodsky, Helen M Berman, " Hydration structure of a collagen peptide", Structure, Volume 3, Issue 9,(1995),p. 893–906

[31] K.L.Ngai, S.Capaccioli, S.Ancherbak, N. Shinyashiki, "Resolving the ambiguity of the dynamics of water and clarifying its role in hydrated proteins", Philos. Mag., vol. 91, (2011), p.1809-1835
