

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΩΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

***“ ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΙΝΩΔΟΥΣ
ΕΛΑΣΤΙΝΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΥΔΑΤΩΣΗΣ”***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρίνα -Παρασκευή Βώδινα

Επιβλέπων: Απόστολος Κυρίτσης,
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

***“ΜΕΛΕΤΗ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΙΝΩΔΟΥΣ
ΕΛΑΣΤΙΝΗΣ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΟΣΟΣΤΑ ΥΔΑΤΩΣΗΣ”***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαρίνα -Παρασκευή Βώδινα

Επιβλέπων Καθηγητής Απόστολος Κυρίτσης,
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Πολύκαρπος Πίσσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Απόστολος Κυρίτσης
Επίκουρος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Χ Μακροπούλου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

Αθήνα, 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή φυσικής του Ε.Μ.Π. Απόστολο Κυρίτη για την καθοδήγησή του και το χρόνο που πρόθυμα μου διέθεσε.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα την Άννα Παναγοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια και συμπαράστασή της.

Τέλος, ευχαριστώ όλα τα μέλη της ομάδας του εργαστηρίου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας του Τομέα Φυσικής του Ε.Μ.Π.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Περίληψη.....	iii
Abstract.....	iv
Κεφάλαιο 1: Θεωρία Πρωτεϊνών.....	1
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ.....	1
1.2 ΟΙ ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΑΠΟΤΕΛΟΥΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΟΜΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΕΝΑ ΣΥΝΟΛΟ 20 ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ.....	2
1.3 Η ΠΟΛΥΠΕΠΤΙΔΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ.....	4
1.4 ΔΟΜΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ.....	5
1.5 ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΗΣ ΔΟΜΗ: α -έλικα, β -πτυχωτή επιφάνεια, στροφές και θηλιές.....	6
1.6 ΔΕΣΜΟΙ ΠΟΥ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΔΙΠΛΩΣΗ ΤΗΣ ΠΡΩΤΕΙΝΗΣ.....	8
1.7 ΥΔΑΤΩΣΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ.....	9
1.8 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ.....	11
1.9.1 ΙΝΩΔΕΙΣ ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ.....	11
1.9.2 ΕΛΑΣΤΙΝΗ.....	12
Κεφάλαιο 2: Θεωρία Πολυμερών.....	16
2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	16
2.2 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ.....	19
2.3 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	22
2.5 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.....	23
2.6 ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ.....	24
Κεφάλαιο 3: Θεωρία Διηλεκτρικών Ιδιοτήτων.....	25
3.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	25
3.4 ΥΛΗ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΠΕΔΙΟ.....	26
3.3 ΥΛΗ ΣΕ ΕΝΑΛΑΣΣΟΜΕΝΟ ΠΕΔΙΟ.....	29
3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΕΝΑΝ ΜΟΝΟ ΧΡΟΝΟ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (DEBYE).....	29
3.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	31
3.6 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	32
3.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	33
3.8 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	36
Κεφάλαιο 4: Πειραματικοί μέθοδοι και Διατάξεις.....	38
4.1.1 ΘΕΩΡΙΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ.....	38
4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ.....	41
4.2.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ.....	43
4.2.2 ΘΕΡΜΟΓΡΑΜΜΑΤΑ DSC.....	45
4.3.1 ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ (TSDC).....	46
4.3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ.....	51

4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ DRS.....	52
Κεφάλαιο 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	55
5.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ-ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	55
5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΥΔΑΤΩΣΗ ESI.....	57
5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC.....	61
5.4 ΤΕΧΝΙΚΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ TSDC.....	68
5.5 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS).....	80
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	91

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία μελετάται η δυναμική του συστήματος ελαστίνη-νερό. Η ινώδης πρωτεΐνη ελαστίνη περιγράφεται ως ένα ιδίμορφο ανομοιογενές σύστημα δυο φάσεων αποτελούμενη από υδρόφοβα άμορφα τμήματα αμινοξέων και υδρόφιλα τμήματα διασταυρώσεων.

Σκοπός της μελέτης είναι η διερεύνηση του βαθμού στον οποίο το νερό επηρεάζει την δυναμική της ελαστίνης, η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, καθώς και των μηχανισμών διαφορετικής χρονικής κλίμακας μέσω των οποίων εκφράζεται η επιρροή αυτή. Για αυτό το σκοπό μελετήθηκαν υδατωμένα στερεά δοκίμια ελαστίνης σε εύρος περιεκτικότητας 2% - 23% κ.β.

Χρησιμοποιήθηκαν οι πειραματικές τεχνικές ισόθερμης υδάτωσης (ESI), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), η μέθοδος θερμικώς διηγερόμενων θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS).

Από τα πειράματα ισόθερμης υδάτωσης προέκυψε ότι η ελαστίνη χαρακτηρίζεται από ένα χαμηλό βαθμό υδροφιλικότητας (μέγιστη κ.β. υδάτωση 25% σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 98%). Επίσης, εκτιμήθηκε μία κρίσιμη τιμή $h_m=0.055$, η οποία εκφράζει το ποσοστό νερού (gr νερού/ gr ξηρής πρωτεΐνης) που καταλαμβάνει τις πρωταρχικές θέσεις υδάτωσης (πρώτο επίπεδο υδάτωσης) σε θερμοκρασία δωματίου, σύμφωνα με την εξίσωση Gügenheim-Anderson-De Boer (GAB).

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων της υπό μελέτη πρωτεΐνης μέσω της τεχνικής DSC ανέδειξε την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) του συστήματος πρωτεΐνης-νερό, από το ποσοστό υδάτωσης και την παρουσία χαλάρωσης δομής σε θερμοκρασία λίγο κάτω από την T_g .

Οι μετρήσεις των μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (TSDC, DRS) επέτρεψαν την παρακολούθηση της δυναμικής της πρωτεΐνης και συγκεκριμένα την ανίχνευση των εξής μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης, κατά σειρά φθίνουσας συχνότητας:

- του δευτερεύοντος β -μηχανισμού αποκατάστασης, ο οποίος σχετίζεται με γρήγορες τοπικές κινήσεις μικρών πολικών πλευρικών ομάδων της πρωτεΐνης και ενισχύεται ή επικαλύπτεται από συνεισφορές μη κρυσταλλωμένων μορίων νερού στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης.
- ενός επιπλέον μηχανισμού β_2 μέσω της μεθόδου θερμορευμάτων αποπόλωσης, για ποσοστιαίες υδατώσεις 10% και 18%, η προέλευση του οποίου δεν διασαφηνίστηκε πλήρως
- του μη-συνεργειακού p -μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης, που πιθανότατα σχετίζεται με την δυναμική του νερού.

Abstract

The present master thesis deals with the dynamical study of the fibilar hydrated elastin. This fibrous protein, can be described as a multiphase system, consisting of hydrophobic domains and hydrophilic cross-linking domains.

The purpose of this study is to investigate the degree to which the dynamics of the insoluble elastin is affected by the dynamics of water, as well as the mechanism through which this takes place. For this reason, hydrated solid pellets of elastin were studied in the range of 2 to 23 wt% of hydration.

The experimental methods used for this aim, include Equilibrium Sorption Isotherms (ESI), Differential Scanning Calorimetry (DSC) , Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC), and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS).

The results of Equilibrium Sorption Isotherms (ESI) showed that hydrated elastin is characterized by a low degree of hydrophilicity (25% maximum water content in an environment of 98% relative humidity). The critical value of h_m (0.55) was also estimated, expressing the water content (gr of water / gr of dry protein) corresponding to water molecules directly attached to primary sorption sites (first layer of hydration) at room temperature , according to the Gügenheim-Anderson-De Boer (GAB) equation.

DSC experimental measurements was employed in order to study the thermal properties of the protein. The dependence of the glass transition temperature (T_g) of the hydrated elastin was studied, while the presence of a structural relaxation a few degrees below the T_g was also recorded

Dielectric measurements showed the following relaxation modes:

- the fast β -relaxation mode originating from fast local motions of small side polar groups of the protein which is enhanced or overlapped by the contribution of the non-crystallized water molecules in the first hydration layer.
- an additional β_2 -relaxation mode, which was detected through the TSDC experiments, at hydration levels 10% and 18% , the origin of which was not fully clarified.
- a non-cooperative p -relaxation mode which is propably associated with the dynamics of water.

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ:

Οι πρωτεΐνες αποτελούν τα πιο πολυδύναμα μακρομόρια στους ζωντανούς οργανισμούς και εξυπηρετούν βασικές λειτουργίες σε σχεδόν όλες τις βιολογικές διεργασίες. Λειτουργούν ως καταλύτες, μεταφορείς και αποθηκευτές άλλων μορίων, όπως το οξυγόνο, παρέχουν μηχανική στήριξη και ανοσοπροστασία, δημιουργούν κίνηση, διαβιβάζουν νευρικές ώσεις και ρυθμίζουν την ανάπτυξη και την διαφοροποίηση.

Διάφορες βασικές ιδιότητες επιτρέπουν στις πρωτεΐνες να συμμετέχουν σε ένα ευρύ φάσμα λειτουργιών [1].

1. Οι πρωτεΐνες είναι γραμμικά πολυμερή δομούμενα από μονομερή αμινοξέων. Έτσι δημιουργούνται μεγάλες αλυσίδες μακρομορίων που δομούνται από περιορισμένο αριθμό μονομερών. Η λειτουργία μιας πρωτεΐνης εξαρτάται άμεσα από τη τρισδιάστατη δομή της που καθορίζεται από την αλληλουχία των αμινοξέων του πρωτεϊνικού πολυμερούς.
2. Οι πρωτεΐνες περιέχουν μια μεγάλη σειρά λειτουργικών ομάδων, οι οποίες όταν συνδυάζονται σε διάφορες αλληλουχίες, οι λειτουργικές αυτές ομάδες ερμηνεύουν το φάσμα λειτουργιών των πρωτεϊνών.
3. Οι πρωτεΐνες μπορούν να αλληλεπιδρούν με άλλα βιολογικά μακρομόρια, για να δημιουργήσουν πολύπλοκα συσσωματώματα, στα οποία οι πρωτεΐνες δρουν συνεργειακά και εμφανίζουν ιδιότητες που δεν προϋπήρχαν στα ανεξάρτητα μακρομόρια, τέτοια συσσωματώματα είναι π.χ. μακρομοριακές μηχανές μεταγωγής σήματος στα κύτταρα.
4. Οι περισσότερες πρωτεΐνες είναι άκαμπτες ή έχουν μια σχετική ευκαμψία Οι άκαμπτες μονάδες μπορούν να λειτουργούν ως δομικά στοιχεία του κυτταρικού σκελετού ή του συνδετικού ιστού. Αντίθετα τα εύκαμπτα τμήματα των πρωτεϊνών λειτουργούν ως αρθρωτά μέρη ελατήρια ή μοχλοί απαραίτητα για την πρωτεϊνική λειτουργία, την μεταβίβαση πληροφοριών μέσα στα κύτταρα και μεταξύ κυττάρων, καθώς και για την σύνδεση πρωτεϊνών μεταξύ τους ή με άλλα μόρια.

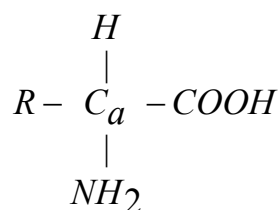
Παρά την διαφοροποιημένη δράση των πρωτεϊνών στους ζωντανούς οργανισμούς, αυτές αποτελούν μια ομογενή τάξη μορίων. Το τελικό τους σχήμα καθορίζει το κατά πόσο είναι διαλυτές ή αδιάλυτες στο νερό και μπορεί να είναι είτε *σφαιρικό*, είτε *ινώδες*. *Σφαιρικές πρωτεΐνες* όπως η λευκωματίνη στο ασπράδι του αυγού, ένζυμα (όπως η λυσοζύμη) κ.τ.λ. εμφανίζονται διαλυτές στο νερό. Αντίθετα *ινώδεις πρωτεΐνες* όπως το κολλαγόνο στον συνδετικό ιστό, η κερατίνη των τριχών και των ονύχων, η ελαστίνη είναι αδιάλυτες στο νερό.

1.2 ΟΙ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΑΠΟΤΕΛΟΥΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΟΜΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΕΝΑ ΣΥΝΟΛΟ 20 ΑΜΙΝΟΞΕΩΝ

Οι πρωτεΐνες μπορούν να χαρακτηριστούν ως πολύπλοκες πολυμερικές ενώσεις σε σχέση με τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή εξαιτίας του ότι μπορούν να περιλαμβάνουν είκοσι διαφορετικά αμινοξέα ενώ εντυπωσιακό είναι το γεγονός ότι δομικά είναι λιγότερο πολύπλοκες σε σχέση με άλλα πολυμερή. Συνεπώς οι φυσικές πρωτεΐνες αποτελούν γραμμικά πολυμερή χωρίς διακλαδώσεις με ακριβή μήκη και αλληλουχία αμινοξέων, που μόνο οι διαφορές στο μήκος τους και στην αλληλουχία των αμινοξέων τους, διαχωρίζουν την κάθε πρωτεΐνη από οποιαδήποτε άλλη καθιστώντας δυνατή την διαφορετικότητα τους ως προς την δομή και την λειτουργία τους [1].

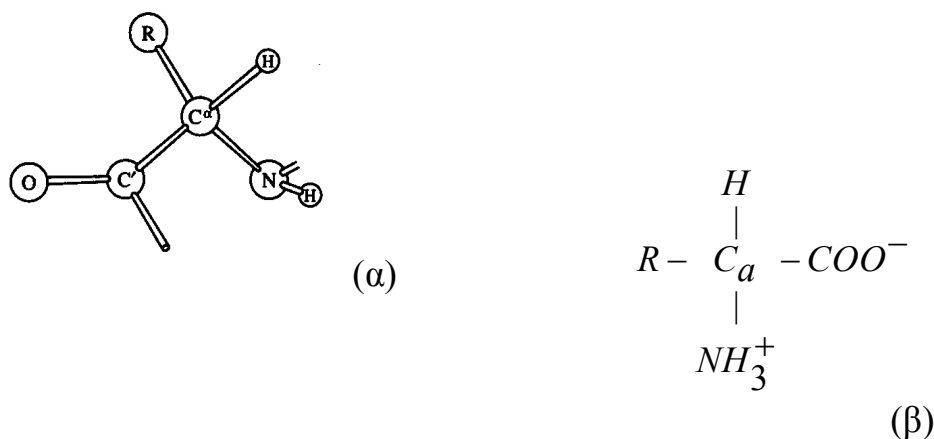
Ως αποτέλεσμα, η διαφορετικότητα των πρωτεϊνών ως προς τη δομή και την λειτουργία τους οφείλεται, είτε στο γεγονός διαφορετικής αλληλουχίας αμινοξέων, είτε γιατί οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες διαφέρουν ως προς τον αριθμό αμινοξέων, είτε γιατί τα αμινοξέα κατανέμονται σε δυο ή περισσότερες πολυπεπτιδικές αλυσίδες, ή είτε γιατί η διάταξη τους στον χώρο είναι διαφορετική.

Συνεπώς τα αμινοξέα είναι δομικές μονάδες των πρωτεϊνών: Ένα α-αμινοξύ αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο άνθρακα, που καλείται α-άνθρακας συνδεδεμένο με μια αμινική ομάδα (-NH₂), μια καρβοξυλική ομάδα (-COOH), ένα άτομο υδρογόνου (-H) και μια χαρακτηριστική ομάδα R. Η ομάδα R πολλές φορές καλείται και πλευρική αλυσίδα.



Σχήμα 1.1 Απεικόνιση αμινοξέος.

Μόνο L-αμινοξέα απαντούν στις πρωτεΐνες και για σχεδόν όλα τα αμινοξέα, το L-ισομερές έχει διαμόρφωση S και όχι R. Σε διάλυμα με ουδέτερο pH τα αμινοξέα συμπεριφέρονται ως δίπολα ιόντα. Στην διπολική μορφή η αμινική ομάδα είναι πρωτονιωμένη (-NH³⁺) και η καρβοξυλική ομάδα αποπρωτονιωμένη (-COO⁻). Ο βαθμός ιοντισμού ενός αμινοξέος ποικίλει ανάλογα με το pH.



Σχήμα 1.2 (α). L-ισομερές αμινοξέων, (β). Μορφή αμφοτερικού ιόντος.

Σε όξινο pH, η αμινική ομάδα είναι πρωτονιωμένη, με το άζωτο να συνδέεται με δυο ομοιοπολικούς δεσμούς με τα άτομα του υδρογόνου και με έναν τρίτο με το άτομο του α -άνθρακα ($-NH_3^+$), ενώ η καρβοξυλική ομάδα παραμένει ανέπαφη ($-COOH$). Καθώς όμως το pH ανεβαίνει, η πρώτη ομάδα που απελευθερώνει άτομα πρωτονίων είναι η καρβοξυλική ομάδα. Η διπολική μορφή συνεχίζεται, ωστόσο το pH να πλησιάσει το 9, όπου πρωτονιωμένη αμινική ομάδα χάνει ένα πρωτόνιο ($-NH_2$).

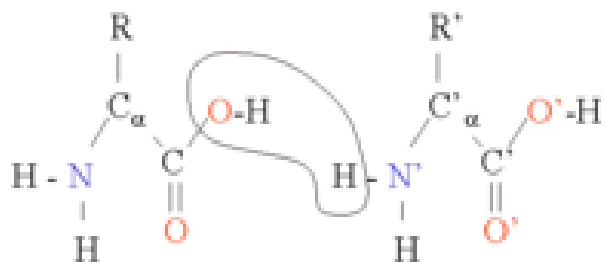
Υπάρχουν 20 είδη πλευρικών αλυσίδων στις πρωτεΐνες, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το μέγεθος, το σχήμα και την χημική αντιδραστικότητα. Έτσι όλες οι πρωτεΐνες είναι δομημένες από τα ίδια 20 αμινοξέα, όπου οι ιδιότητες των αμινοξέων καθορίζονται από τη φύση των πλευρικών ομάδων και την ισομέρεια τους.

Δυο από τα απλούστερα αμινοξέα είναι η γλυκίνη και η αλανίνη που ανήκουν στις αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες με την ιδιότητα της υδροφοβικότητας. Στην γλυκίνη δύο άτομα υδρογόνου βρίσκονται συνδεδεμένα με το άτομο του α -άνθρακα, ενώ μόνο το ένα άτομο υδρογόνου λειτουργεί ως πλευρική αλυσίδα. Σε παρόμοια διαμόρφωση το επόμενο απλούστερο αμινοξύ, η αλανίνη, έχει μια μεθυλική ομάδα ($-CH_3$) για πλευρική αλυσίδα.

Συνεπώς τα αμινοξέα μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής γενικές ομάδες: (1) αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες, (2) αρωματικές πλευρικές αλυσίδες π.χ. τυροσίνη, θρυπτοφάνη, (3) υδροξυλικές-αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες, π.χ. σερίνη, θρεονίνη, (4) κυστεΐνες που περιέχουν σουλφιδρύλια, (5) βασικές πλευρικές αλυσίδες, π.χ. λυσίνη, αργινίνη, (6) όξινες πλευρικές αλυσίδες, π.χ. ασπαραγινικό και γλουταμινικό οξύ, (7) αμιδικές πλευρικές αλυσίδες π.χ. ασπαραγίνη, γλουταμίνη.

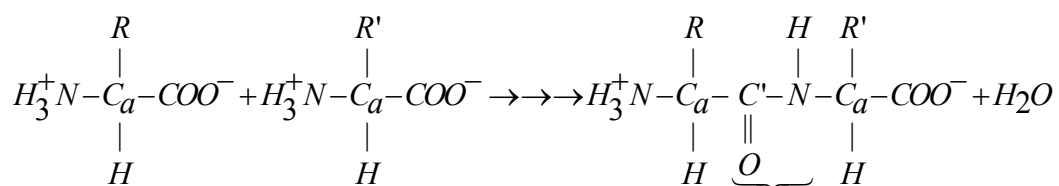
1.3 Η ΠΟΛΥΠΕΠΤΙΔΙΚΗ ΑΛΥΣΙΔΑ

Οι πρωτεΐνες ως γραμμικά πολυμερή δημιουργούνται δεσμεύοντας την α -καρβοξυλική ομάδα ενός αμινοξέος στην α -αμινική ομάδα ενός άλλου αμινοξέος με έναν πεπτιδικό δεσμό. Η δημιουργία ενός διπεπτιδίου συνοδεύεται με την απώλεια ενός μορίου ύδατος. Η ισορροπία της αντίδρασης βρίσκεται προς την πλευρά της υδρόλυσης παρά της σύνθεσης. Άρα, η βιοσύνθεση του πεπτιδικού δεσμού απαιτεί την προσθήκη ελεύθερης ενέργειας [1].



Σχήμα 1.3 Διπεπτίδιο: απώλεια ενός μορίου νερού.

Μια σειρά αμινοξέων που ενώνονται με πεπτιδικούς δεσμούς δημιουργούν μια πολυπεπτιδική αλυσίδα και κάθε μονάδα αμινοξέος στο πολυπεπτίδιο καλείται κατάλοιπο. Μια πολυπεπτιδική αλυσίδα έχει πολικότητα αφού τα δυο άκρα της είναι διαφορετικά: μια α -αμινική ομάδα στο ένα άκρο, μια α -καρβοξυλική ομάδα στο άλλο άκρο. Συμβατικά το αμινοξυ-τελικό άκρο θεωρείται ως η αρχή της πολυπεπτιδικής αλυσίδας.



Σχήμα 1.4 Σχηματισμός πεπτιδικού δεσμού.

Μια πολυπεπτιδική αλυσίδα αποτελείται από ένα σταθερά επαναλαμβανόμενο τμήμα, που καλείται κύρια αλυσίδα ή κορμός και ένα μεταβλητό τμήμα, που αποτελείται από τις διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες. Ο κορμός του πολυπεπτιδίου έχει αρκετές δυνατότητες δημιουργίας δεσμών υδρογόνου. Κάθε κατάλοιπο έχει μια καρβονυλική ομάδα, που είναι καλός δέκτης δεσμών υδρογόνου και μια αμιδική ομάδα (εκτός προλίνης), που είναι καλός δότης δεσμών υδρογόνου. Αυτές οι

ομάδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και με τις λειτουργικές ομάδες των πλευρικών αλυσίδων και έτσι σταθεροποιούνται σε συγκεκριμένες δομές για κάθε πολυπεπτιδική αλυσίδα.

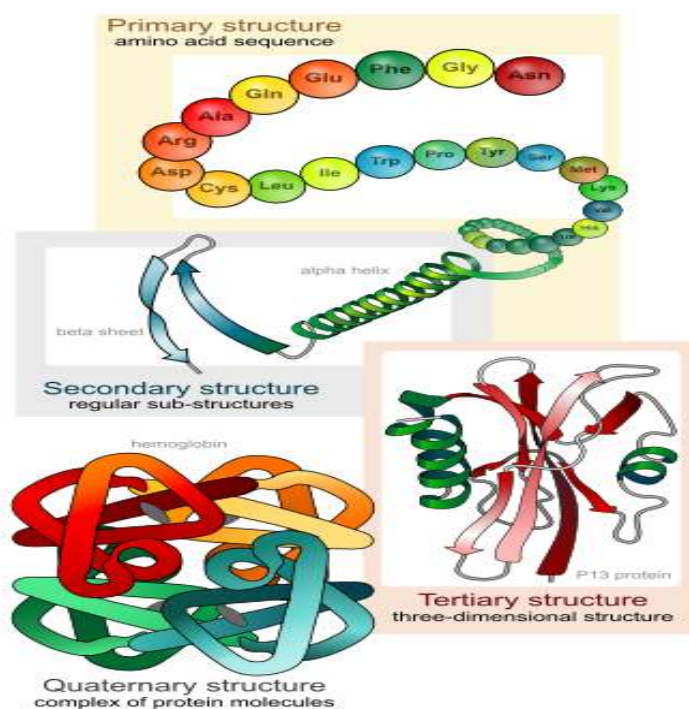
Σε μερικές πρωτεΐνες, υπάρχουν διασυνδέσεις στην γραμμική πολυπεπτιδική αλυσίδα. Οι πιο κοινές διασυνδέσεις είναι οι δισουλφιδικοί δεσμοί, που σχηματίζονται από την οξείδωση ενός ζεύγους καταλοίπων κυστεΐνης. Το αποτέλεσμα της σύνδεσης δυο κυστεϊνών είναι μια μονάδα κυστίνης. Παράδειγμα αυτού είναι οι κολλαγόνες ίνες του συνδετικού ιστού και το ινώδες που συμμετέχει στην πήξη του αίματος, όπου ενισχύουν την δομή τους με διασυνδέσεις μεταξύ των καταλοίπων τους.

1.4 ΔΟΜΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

Στην πρωτεϊνική αρχιτεκτονική συνήθως αναφερόμαστε σε τέσσερα επίπεδα δομών [1].

- *Στην πρωτοταγή δομή*, η οποία αναφέρεται στην αλληλουχία των αμινοξέων. Η μοναδική σειρά με την οποία βρίσκονται οι διάφορες πλευρικές αλυσίδες των αμινοξέων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα προσδιορίζει τον τρόπο με τον οποίο η πολυπεπτιδική αλυσίδα μπορεί να περιστραφεί και να αναδιπλωθεί. Με τις περιστροφές και τις αναδιπλώσεις κάθε πρωτεΐνη αποκτά μια καθορισμένη και χαρακτηριστική δομή που την διαχωρίζει από οποιαδήποτε άλλη.
- *Στην δευτεροταγή δομή*, αναφέρεται στην χωροταξική τοποθέτηση των αμινοξέων που γειτονεύουν στην πρωτοταγή δομή. Ορισμένες από τις τοποθετήσεις αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν περιοδικές επαναλήψεις επιμέρους δομών, όπως η α -έλικα και η β -πτυχώση, που αποτελούν στοιχεία της δευτεροταγούς δομής.
- *Στην τριτοταγή δομή*, η οποία αναφέρεται στην χωροταξική σχέση των αμινοξέων που απέχουν μεταξύ τους στην αλληλουχία και στην θέση των δισουλφιδικών δεσμών. Η κινητήρια δύναμη των αναδιπλώσεων των υδατοδιαλυτών πρωτεϊνών είναι οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις των αμινοξέων του εσωτερικού.
- *Στην τεταρτοταγή δομή*, όπου οι πρωτεΐνες εμφανίζονται στο τέταρτο επίπεδο της δομικής οργάνωσης και αναφέρεται στη χωροδιάταξη των υπομονάδων και τα είδη αλληλεπίδρασης που εμφανίζουν. Η δομή αυτή εμφανίζεται σε πρωτεΐνες που αποτελούνται από περισσότερες από μια

πολυπεπτιδικές αλυσίδες και το καθένα από τα ανεξάρτητα πολυπεπτίδια ονομάζονται υπομονάδα. Οι τερτατοταγείς δομές μπορεί να είναι απλές, όταν αποτελούνται από δυο ίδιες υπομονάδες ή πολύπλοκες, όταν αποτελούνται από πολλές διαφορετικές υπομονάδες. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι υπομονάδες συγκρατούνται με μη ομοιοπολικούς δεσμούς.



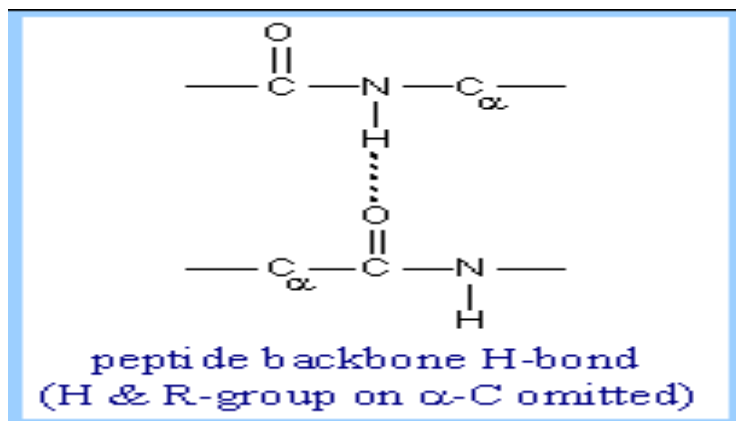
Σχήμα 1.5 Δομική αρχιτεκτονική των πρωτεϊνών: Πρωτοταγής δομή, Δευτεροταγής δομή, Τριτοταγής δομή, Τερτατοταγής δομή.

1.5 ΔΕΥΤΕΡΟΤΑΓΗΣ ΔΟΜΗ: Α-ΕΛΙΚΑ, Β-ΠΤΥΧΩΤΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ, ΣΤΡΟΦΕΣ ΚΑΙ ΘΗΛΙΕΣ

Το 1951 ο Linus Pauli και ο Robert Corey πρότειναν δυο περιοδικές δομές που τις ονόμασαν ***α-έλικα*** και ***β-πτυχωτή επιφάνεια***. Στην συνέχεια καθορίστηκαν και άλλες δομές όπως η ***β-στροφή*** και ***Ω-θηλιές***. Παρόλο που οι δομές αυτές δεν είναι περιοδικές, αποτελούν καλά προσδιορισμένες στροφές ή θηλιές και συνοδεύουν τις ***α-έλικες*** και ***β-πτυχωτές επιφάνειες*** στην τελική τρισδιάστατη δομή της πρωτεΐνης [1].

α-έλικα: Είναι μια ραβδόμορφη δομή. Ο κορμός της που έχει σχήμα σπειράματος, σχηματίζει το εσωτερικό της ράβδου και οι πλευρικές αλυσίδες εκτείνονται προς τα έξω, σε μια ελικοειδή διάταξη. Η ***α-έλικα*** σταθεροποιείται από δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των ομάδων NH και CO

της κύριας αλυσίδας. Συγκεκριμένα, η ομάδα CO κάθε αμινοξέος σχηματίζει έναν δεσμό υδρογόνου με την ομάδα NH του αμινοξέος

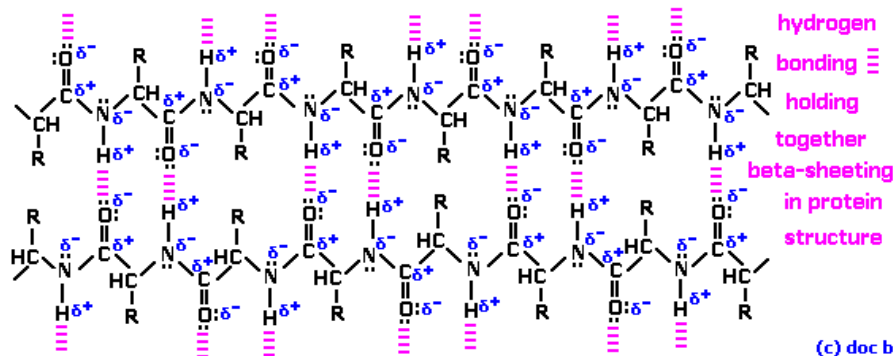


Σχήμα 1.6 Δημιουργία δεσμών H σε μια α -έλικα.

που βρίσκεται τέσσερα κατάλοιπα μπροστά στην αλληλουχία. Έτσι στην δομή αυτή, όλες οι ομάδες NH και CO του πεπτιδικού κορμού συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου, εκτός από εκείνες που βρίσκονται στα άκρα της έλικας. Κάθε κατάλοιπο απέχει από το επόμενο κατά 1,5 Å κατά μήκος του άξονα της έλικας και είναι περιστραμμένο κατά 100 μοίρες. Η στροφή της έλικας μπορεί να είναι δεξιόστροφη (κατά τους δείκτες του ρολογιού) ή αριστερόστροφη. Ωστόσο οι δεξιόστροφες έλικες είναι πιο ευνοούμενες ενεργειακά διότι παρουσιάζουν λιγότερες στερικές συγκρούσεις μεταξύ των πλευρικών αλυσίδων και του κορμού.

β -πτυχωτή επιφάνεια: Διαφέρει σημαντικά από την α -έλικα. Μια πολυπεπτιδική αλυσίδα που ονομάζεται β -πτύχωση, σε μια β -επιφάνεια είναι σχεδόν απόλυτα απλωμένη, αντίθετα από το σφικτό σπείρωμα της α -έλικας. Η απόσταση μεταξύ γειτονικών αμινοξέων σε μια β -πτύχωση είναι περίπου 3,5 Å. Οι πλευρικές αλυσίδες των γειτονικών αμινοξέων έχουν αντίθετη κατεύθυνση όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα 1.7. Μια β -επιφάνεια δημιουργείται όταν δυο ή περισσότερες β -πτυχώσεις συνδεθούν με δεσμούς υδρογόνου. Οι διαδοχικές β -πτυχώσεις μπορεί να έχουν την ίδια κατεύθυνση (παράλληλη β -επιφάνεια) ή την αντίθετη κατεύθυνση (αντιπαράλληλη β -επιφάνεια). Στην αντιπαράλληλη β -επιφάνεια οι ομάδες NH και CO ενός αμινοξέος συνδέονται αντίστοιχα με δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες CO και NH του αμινοξέος της γειτονικής β -πτύχωσης. Στην παράλληλη β -επιφάνεια η διάταξη των δεσμών υδρογόνου είναι πιο περίπλοκη. Για κάθε αμινοξύ η ομάδα NH συνδέεται στον CO του αμινοξέος της γειτονικής β -πτύχωσης, ενώ η ομάδα CO συνδέεται στο NH του αμινοξέος που βρίσκεται δυο κατάλοιπα πιο κάτω στην αλυσίδα. Γενικά οι β -επιφάνειες παρουσιάζουν

μεγαλύτερη ποικιλία από τις α -έλικες, μπορεί να είναι σχετικά ευθείες αλλά οι περισσότερες εμφανίζονται με την κάθε πτύχωση ελαφρά στριμμένη.



Σχήμα 1.7 Δημιουργία δεσμών H στην β -πτυχώση.

β -στροφές και Ω -θηλιές: Πολλές από τις αναστροφές επιτυγχάνονται με ένα κοινό δομικό στοιχείο που καλείται *στροφή αναστροφής* ή *β -στροφή*. Σε πολλές β -στροφές η ομάδα CO του καταλοίπου i της αλυσίδας του πολυπεπτιδίου δημιουργεί δεσμό υδρογόνου με την ομάδα NH του καταλοίπου $i+3$. Η αλληλεπίδραση αυτή σταθεροποιεί την απότομη αλλαγή στην κατεύθυνση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις, όπου η αναστροφή της αλυσίδας γίνεται μέσω πιο πολύπλοκων δομών που ονομάζονται θηλιές ή Ω -θηλιές. Οι θηλιές σε αντίθεση με τις α -έλικες και τις β -πτυχώσεις, δεν έχουν κανονικές περιοδικές δομές. Ωστόσο, οι δομές αυτές έχουν συχνά σταθερή και καθορισμένη δομή.

1.6 ΔΕΣΜΟΙ ΠΟΥ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΟΥΝ ΤΗΝ ΑΝΑΔΙΠΛΩΣΗ ΤΗΣ ΠΡΩΤΕΪΝΗΣ

Η αναδίπλωση των πρωτεϊνών σταθεροποιείται από ασθενείς μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Οι ασθενείς μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από τις ηλεκτροστατικές έλξεις από αντίθετα φορτισμένες ομάδες. Τα φορτία μπορεί να είναι μόνιμα ή κυμαινόμενα ή μονήρη [1].

1. Ηλεκτροστατικές δυνάμεις: Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναφέρονται σε ηλεκτροστατικά φορτία. Συγκεκριμένα, όλες οι πολικές αλληλεπιδράσεις είναι ηλεκτροστατικές, όπου θετικά πολωμένα μόρια συνδέονται με αρνητικά πολωμένα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις δεν απαιτούν μεγάλη ενθαλπία όπως οι ομοιοπολικοί δεσμοί, αλλά σε μια

αναδιπλωμένη πρωτεΐνη μπορεί να υπάρχουν χιλιάδες από αυτές και να συνεισφέρουν αρκετά.

2. *Van der Waals αλληλεπιδράσεις:* Σε αυτές τις αλληλεπιδράσεις η κατανομή των ηλεκτρονικών φορτίων γύρω από ένα άτομο αλλάζει με την πάροδο του χρόνου. Σε μια δεδομένη στιγμή η κατανομή του φορτίου δεν είναι απολύτως συμμετρική. Αυτή η πρόσκαιρη ασύμμετρη κατανομή ηλεκτρικών φορτίων γύρω από ένα άτομο προκαλεί μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, μια συμπληρωματική ασυμμετρία στην κατανομή ηλεκτρονίων γύρω από τα γειτονικά του άτομα. Η συνεπαγόμενη έλξη μεταξύ ενός ζεύγους ατόμων αυξάνεται καθώς αυτά πλησιάζουν, μέχρι να φθάσουν στην απόσταση επαφής Van der Waals. Η ενέργεια που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση Van der Waals είναι πολύ μικρή. Οι συνήθεις αλληλεπιδράσεις συνεισφέρουν 0.5 έως 1 kcal mol⁻¹.

3. *Υδρογονικός δεσμός:* Είναι σχετικά ασθενείς αλληλεπιδράσεις. Είναι υπεύθυνες για πολλές από τις ιδιότητες του νερού οι οποίες το καθιστούν ως ένα πολυσχιδή διαλύτη. Σε έναν δεσμό υδρογόνου, το άτομο του υδρογόνου μοιράζεται μεταξύ δυο άλλων σχετικά ηλεκτραρνητικών ατόμων. Ο δότης υδρογόνου είναι η ομάδα εκείνη που περιέχει τόσο το άτομο του υδρογόνου, όσο και το άτομο στο οποίο το υδρογόνο είναι πιο σθεναρά συνδεδεμένο. Αντίθετα ο δέκτης δεσμού υδρογόνου είναι το άτομο με την σθεναρότερη δέσμευση στο υδρογόνο. Το σχετικά πιο ηλεκτραρνητικό άτομο στο οποίο το υδρογόνο είναι δεσμευμένο ομοιοπολικά έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού μακριά από το άτομο του υδρογόνου, ώστε το τελευταίο να αναπτύσσει μερικώς θετικό φορτίο. Άρα μπορεί να αλληλεπιδράσει ηλεκτροστατικά με άτομο το οποίο έχει μερικώς αρνητικό φορτίο. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι πολύ ασθενέστεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι ενέργειες τους κυμαίνονται από 1-3 kcal mol⁻¹. Οι πιο ισχυροί δεσμοί υδρογόνου έχουν την τάση να είναι σχεδόν ευθείς.

1.7 ΥΔΑΤΩΣΗ ΠΡΩΤΕΙΝΩΝ

Είναι γνωστό ότι η πλειονότητα των βιολογικών λειτουργιών λαμβάνει χώρα στο νερό. Το νερό παίζει σημαντικό ρόλο στην λειτουργία των βιολογικών συστημάτων, όπως το να βοηθά τις πρωτεΐνες να οργανώνονται και να αποδιοργανώνονται, καθορίζει την κινητικότητα τους και διευκολύνει την μεταφορά πρωτονίων. Τρεις ιδιότητες του νερού είναι ιδιαίτερα σημαντικές από βιολογική άποψη [1,2]:

1. Το νερό είναι πολικό μόριο. Το τριγωνικό του σχήμα δίνει ασύμμετρη κατανομή φορτίων. Ο πυρήνας του οξυγόνου έλκει τα ηλεκτρόνια μακριά από τους πυρήνες του υδρογόνου, αφήνοντας την περιοχή γύρω από τους πυρήνες θετικά φορτισμένη.
2. Το νερό παρουσιάζει μεγάλη συνοχή. Έτσι τα μόρια του ύδατος αλληλεπιδρούν σθεναρά μέσω υδρογονικών δεσμών.
3. Το νερό είναι ένας πολύ καλός διαλύτης για πολικά μόρια. Ο λόγος είναι ότι αποδυναμώνει τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις και τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ πολικών μορίων.

Έτσι οι δομές και οι τρόποι αλληλεπίδρασης στην διεπιφάνεια μεταξύ πρωτεΐνης και νερού αποτελούν σημαντικό παράγοντα, ώστε να κατανοήσουμε την αναδίπλωση και την βιολογική λειτουργία των πρωτεϊνών.

Επιπλέον το ποσοστό νερού που απορροφάται στην πρωτεΐνη συσχετίζεται με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες και τις βιολογικές λειτουργίες των πρωτεϊνών. Ειδικές θερμάνσεις πρωτεϊνών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το επίπεδο υδάτωσης και μια ελάχιστη μονοστρωματική υδάτωση της πρωτεΐνης φαίνεται να είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση των βιολογικών λειτουργιών της. Έτσι τα μόρια του νερού, στις υδατωμένες πρωτεΐνες διαχωρίζονται ανάλογα με τις σχετικές θέσεις που καταλαμβάνουν στα πρωτεϊνικά μόρια και των τρόπων αλληλεπίδρασης τους σε τέσσερα επίπεδα φάσεων:

1. Την εσωτερική υδάτωση. Τα μόρια του νερού εντοπίζονται στο εσωτερικό της πρωτεΐνης και καταλαμβάνουν κοιλότητες στα πρωτεϊνικά μόρια. Είναι περιορισμένα κατά την διαδικασία της αναδίπλωσης και απλώς ανταλλάσσονται με τα μόρια νερού σε ογκώδη διαλύτη. Σε πρωτεΐνες με μεγάλο αριθμό αμινοξέων, τα μόρια του νερού εντοπίζονται στην επιφάνεια των υπομονάδων. Τα μόρια του νερού μεσολαβούν στις αλληλεπιδράσεις των ενδό-υπομονάδων έμμεσα και κανονίζουν το σχήμα της επιφάνειας για αλληλεπίδραση στην επιφάνεια της ενδό-υπομονάδας να είναι συμπληρωματικό.
2. Επαφής υδάτωση. Τα μόρια του νερού εντοπίζονται έξω από την πρωτεΐνη και μεσολαβούν στις ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ παρακείμενων μορίων. Το ποσοστό των μορίων του νερού εξαρτάται από την κρυσταλλική περιοχή επαφής των πρωτεϊνικών μορίων. Περιέχουν τρεις ή τέσσερις υδρογονικούς δεσμούς που η απόστασή τους είναι 2,9Å από πολικά άτομα της πρωτεΐνης.

3. *Πρώτο και δεύτερο επίπεδο υδάτωσης.* Τα μόρια του νερού στο πρώτο και δεύτερο επίπεδο υδάτωσης εντοπίζονται έξω από την πρωτεΐνη. Τα μόρια του νερού στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης περιορίζονται σε εκείνα που αλληλεπιδρούν απευθείας με τα άτομα της επιφάνειας της πρωτεΐνης μέσω υδρογονικών δεσμών με τις υδρόφοβες ομάδες στα αμινοξιδετικά κατάλοιπα ή μέσω επαφών μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals. Τα μόρια του νερού, όμως στο δεύτερο επίπεδο υδάτωσης δεν έχουν απευθείας αλληλεπίδραση με την πρωτεΐνη, αφού συνδέονται με την πρωτεΐνη μέσω υδρογονικών δεσμών με τα μόρια του νερού στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης.

Τα μόρια στο πρώτο επίπεδο φάσης σχηματίζουν σύνολα συνδεόμενα μέσω υδρογονικών δεσμών και τα σύνολα αυτά καλύπτουν την επιφάνεια της πρωτεΐνης σαν μια μορφή "κουρελού". Η πυκνή διανομή των μορίων και των συνόλων προεξέχει όχι μόνο στην επιφάνεια των αυλακίων αλλά και στην επίπεδη επιφάνεια. Οι θέσεις υδάτωσης γύρω από την πρωτεΐνη είναι αρκετά συντηρημένες μεταξύ κρυσταλλικών συστημάτων με διαφορετικό μοριακό πακετάρισμα.

1.8 ΥΔΡΟΦΟΒΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η δόμηση των πρωτεϊνών διαμορφώνεται από την τάση των υδρόφοβων *R* ομάδων να απομακρύνονται από το νερό. Ωστόσο το σύστημα είναι πιο σταθερό θερμοδυναμικά όταν οι υδρόφοβες υπομονάδες συγκεντρώνονται στον ίδιο χώρο και όχι όταν βρίσκονται διασκορπισμένες στο υδάτινο περιβάλλον. Άρα μη πολικά μόρια έχουν την τάση να θάβονται στο εσωτερικό της πρωτεΐνης και να δημιουργούν συσσωματώματα σε υδάτινο διάλυμα. Πολλές α -έλικες και β -πτυχώσεις είναι αμφιπαθής, δηλαδή έχουν ένα υδρόφοβο τμήμα προς την πλευρά του εσωτερικού της πρωτεΐνης και ένα υδρόφιλο τμήμα προς την πλευρά του διαλύματος. Ο πεπτιδικός δεσμός που συνοδεύει τις υδρόφοβες πλευρικές αλυσίδες παίζει σπουδαίο ρόλο. Ένα πεπτίδιο που έχει ελεύθερες ομάδες CO ή NH σίγουρα προτιμά το νερό από ότι ένα μη πολικό περιβάλλον. Το κλειδί για την τοποθέτηση του πεπτιδικού κορμού σε υδρόφοβο περιβάλλον είναι η δέσμευση όλων των ομάδων CO και NH με δεσμούς υδρογόνου. Η δέσμευση αυτή επιτυγχάνεται θαυμάσια μέσα σε μια α -έλικα και β -επιφάνεια, μέσω αλληλεπιδράσεων Van der Waals μεταξύ πλευρικών αλυσίδων υδρογονανθράκων που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους σταθεροποιούν ακόμη περισσότερο την πρωτεΐνη [1].

1.9.1 ΙΝΩΔΕΙΣ ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ

Αν και οι περισσότερες πρωτεΐνες έχουν σφαιρικό συμπαγές σχήμα, εντούτοις σημαντικό ρόλο κατέχουν και οι ινώδεις πρωτεΐνες στην δόμηση των πρωτεϊνών. Χαρακτηριστικά, οι *ινώδεις πρωτεΐνες* αποτελούνται από πολυπεπτιδικές αλυσίδες που οργανώνονται παράλληλα κατά μήκος του ίδιου άξονα, δημιουργώντας μεγάλες *γραμμικές αλυσίδες* ή *μεγάλες πτυχώσεις*. Είναι μηχανικά ισχυρές και κατέχουν ένα εξέχοντα δομικό ρόλο στην φύση. Οι περισσότερες από αυτές είναι αδιάλυτες στο νερό και το μήκος των αλυσίδων που σχηματίζονται στις ινώδεις πρωτεΐνες μπορεί να είναι της τάξης εκατοντάδων νανομέτρων, ενώ η λειτουργία τους είναι περισσότερο *δομική*. Κατά κύριο λόγο σχηματίζουν μικρό-νημάτια, μικρό-σωλήνες, και ινίδια και ενισχύουν μεμβράνες και συντηρούν την δομή κυττάρων και ιστών [1,3].

Οι ινώδεις πρωτεΐνες έχουν την ιδιότητα να εμφανίζουν δομές όπως:

- *α-έλικας*
- *β-στροφές, β-πτυχώσεις*
- *δομή τριπλής έλικας*

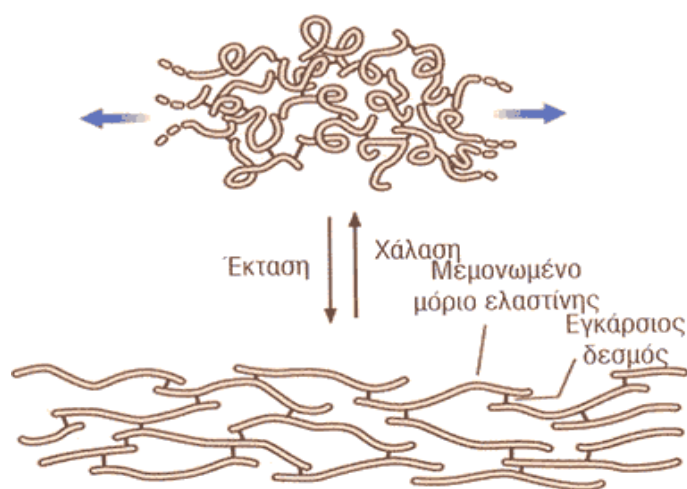
Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων πρωτεϊνών είναι το κολλαγόνο, η *α-κερατίνη* και η *ελαστίνη*.

1.9.2 ΕΛΑΣΤΙΝΗ

Η ελαστίνη είναι μια εξωκυττάρια πρωτεΐνη που είναι γνωστό το ότι παρέχει ελαστικότητα στους ιστούς και τον οργανισμό. Ως αποτέλεσμα, η ελαστίνη είναι περισσότερο άφθονη στους οργανισμούς όπου η ελαστικότητα είναι κύριας σημασίας, όπως στα αγγεία του αίματος, στους ελαστικούς συνδέσμους, στο δέρμα και στους πνεύμονες [3,4,5].

Η ελαστίνη έχει μια ασυνήθιστη σύνθεση περίπου 750 αμινοξέων. Η ελαστίνη αποτελείται από δυο τύπους μικρών τμημάτων που εναλλάσσονται κατά μήκος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας: 75% από υδρόφοβα τμήματα (όπως βαλίνης-προλίνης-γλυκίνης) που είναι υπεύθυνα για τις ελαστικές ιδιότητες του μορίου και από τμήματα *α-έλικας* πλούσια σε αλανίνη και λυσίνη, τα οποία δημιουργούν τις συνδέσεις μεταξύ των γειτονικών κυττάρων. Αυτή η μοριακή αρχιτεκτονική είναι καθοριστική για τις ελαστικές ιδιότητες, την αδιαλυτότητα και την αντοχή της πρωτεΐνης στην πρωτεόλυση.

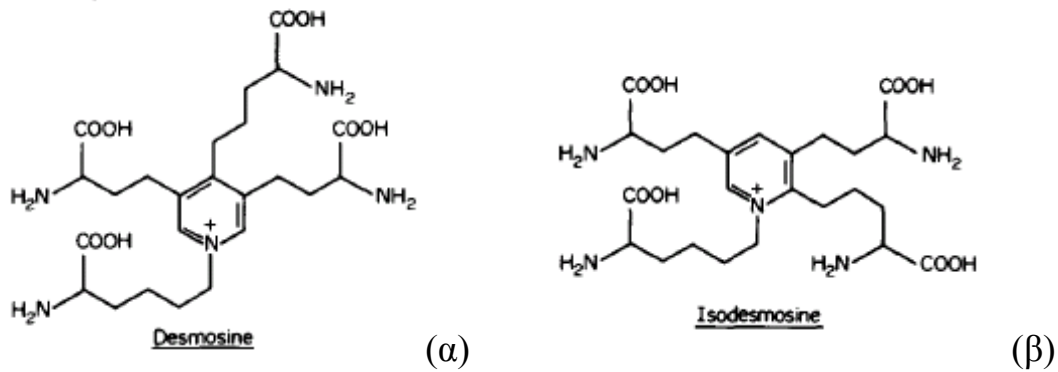
Τα μόρια της ελαστίνης σχηματίζονται από χαλαρά συνδεδεμένες πολυπεπτιδικές αλυσίδες χωρίς ιδιαίτερη δομική οργάνωση και οι οποίες συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς για να σχηματίσουν ένα εκτεταμένο δίκτυο με εγκάρσιους δεσμούς. Επειδή κάθε μόριο ελαστίνης μπορεί να εκτείνεται και να ξανασυσπειρώνεται σε μια τυχαία διάταξη, όπως ένα σπείραμα, το συνολικό δίκτυο μπορεί να εκτείνεται και να συστρέφεται ως μια ελαστική ταινία.



Σχήμα 1.8 Ελαστίνη – ένα εκτεταμένο δίκτυο εγκάρσιων δεσμών.

Συνεπώς η υδατωμένη ελαστίνη μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα ελαστομερές. Ένα τυπικό ελαστομερές αποτελείται από μακριές πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες είναι διασταυρωμένες η μια με την άλλη και είναι ελεύθερες να κινούνται η μία ως προς την άλλη εκτός από τα σημεία διασταυρώσεων. Ωστόσο αυτές οι διασταυρώσεις πρέπει να απέχουν αρκετά, ώστε να επιτρέπουν περαιτέρω ξεδλίπωμα των αλυσίδων χωρίς να σπάσουν οι ομοιοπολικοί δεσμοί αλλά επίσης πρέπει να απέχουν τόσο όσο η ίνα να μπορεί να εκτύσεται. Επίσης είδαμε ότι η ελαστίνη θεωρείται ως ένα άμορφο σύστημα πεπτιδικών αλυσίδων ομοιοπολικά διασταυρωμένες.

Οι κυριότερες διασταυρώσεις στην ελαστίνη είναι δυο πολύλειτουργικά αμινοξέα Desmosine και Isodesmosine. Σχηματίζονται από την οξειδωτική απαμίνωση της $-NH_2$ ομάδας τριών από των τεσσάρων πλευρικών αλυσίδων λυσίνης, οι οποίες ακολούθως συμπυκνώνονται ώστε να παράγουν ισομερή Desmosine και Isodesmosine. Έρευνες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι μετά την οξειδωτική απαμίνωση των αμινομάδων από την οξείδωση της λυσίνης, αυθόρμητες συνεχείς αλληλεπιδράσεις συμβαίνουν, οδηγώντας στον σχηματισμό Desmosine και Isodesmosine [1].



Σχήμα 1.9 Δομές: (α). Desmosine και (β). Isodesmosine.

Η κλασική μέθοδος ανάλυσης αλληλουχιών δεν μπορεί να περιγράψει πλήρως τις αλληλουχίες της ελαστίνης, λόγω του υψηλού βαθμού διασταυρώσεων, πράγμα το οποίο οδηγεί στην αδιαλυτότητα της πρωτεΐνης σε μη-υδροφοβικούς διαλύτες. Μελέτες, όμως οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι λυσίνες οργανώνονται σε ζεύγη διαχωριζόμενα από δυο ή τρία κατάλοιπα αμινοξέων αλανίνης (Ala). Όταν δυο τέτοια ζεύγη ευθυγραμμίζονται, οδηγούν στον σχηματισμό Desmosine και Isodesmosine.

Οι αλληλουχίες γύρω από τις λυσίνες είναι τέτοιες, ώστε να σχηματίζουν α -έλικες και με τις λυσίνες να βρίσκονται στη ίδια πλευρά της έλικας. Σε αντίθεση με αλληλουχίες γύρω από άλλες λυσίνες που κοντά τους περιέχουν κατάλοιπα προλίνης. Τα κατάλοιπα προλίνης εμποδίζουν την διαμόρφωση α -έλικας και κάνουν τον πεπτιδικό κορμό πιο άκαμπτο.

Η έρευνα πάνω στις αλληλουχίες των αμινοξέων της ελαστίνης έδειξε δυο ειδών αλληλουχίες: **1.** πλούσιες περιοχές σε αλληλουχίες αλανίνης-λυσίνης (περιοχές διασταυρώσεων) και **2.** πλούσιες περιοχές γλυκίνης-βαλίνης-προπαλίνης (υδροφοβικές περιοχές).

Οι διαφορές στις αλληλουχίες των αμινοξέων σε διαφορετικά είδη ελαστίνης που απαντώνται στους ζωντανούς οργανισμούς έχει επιπτώσεις στην δομή και την λειτουργία της πρωτεΐνης. Οι περιοχές διασταυρώσεων θεωρείται ότι είναι άκαμπτες δομές που δεν συνεισφέρουν στις ελαστικές ιδιότητες της ελαστίνης, αυτό συνεπάγεται ότι η δομή των πολυπεπτιδικών αλυσίδων μεταξύ των διασταυρώσεων είναι υπεύθυνη για τις ελαστικές ιδιότητες της ελαστίνης.

Σύμφωνα με αυτό ένα νέο μοντέλο αναπτύσσεται: Στο μοντέλο αυτό, οι πεπτιδικές αλυσίδες είναι άμορφες σχηματίζοντας μια ευρεία δομή σπειράματος, στο οποίο οι γλυκίνες κατέχουν εξωτερικές θέσεις εκτειθόμενες στο διαλύτη, ενώ υδροφοβικά κατάλοιπα προλίνης, βαλίνης

θάβονται στο εσωτερικό της δομής. Αυτού του είδους η δομή είναι μια χωρίς διάταξη διαμόρφωση και καλείται "coil".

Επιπλέον στο μοντέλο αυτό, μια ασταθής δομή ***β-στροφής*** αναπτύσσεται από την ύπαρξη επαναλαμβανόμενων πεπτιδικών αλληλουχιών. Η δομή αυτή σχηματίζεται από το τετραπεπίδιο -Pro.Gly.Gly.Val-, το οποίο σχηματίζει ένα συμπαγές δίκτυο από τα ογκώδη υδροφοβικά κατάλοιπα στο ένα άκρο και με τις λυσίνες στο άλλο. Όταν τέτοια δίκτυα σχηματίζονται μια αριστερής-διαμόρφωσης έλικα με τις ογκώδης πλευρικές αλυσίδες στο κέντρο και τις γλυκίνες προς τα έξω παράγεται. Αυτή η διαμόρφωση δημιουργεί ένα εσωτερικό και εξωτερικό μέσο, με τον πολυπεπτιδικό κορμό να εκτείνεται στο υδάτινο περιβάλλον. Υδρογονικοί δεσμοί δεν σχηματίζονται κατά μήκος της διεύθυνσης των αξόνων της έλικας και έτσι το σπείρωμα μπορεί να περιστραφεί γύρω από τον δεσμό C_α-CO της προλίνης και γύρω από τον δεσμό C_α της βαλίνης.

2.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ:

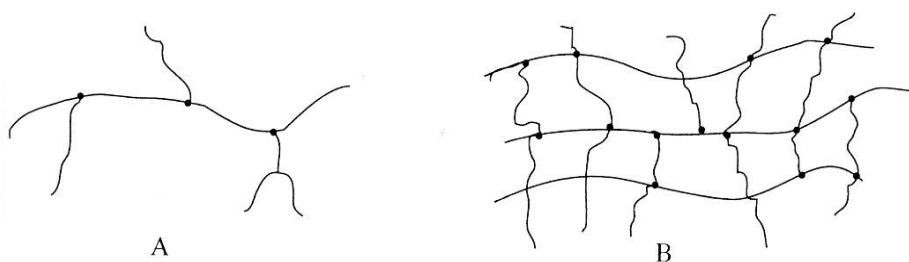
Οι πρωτεΐνες μπορούν να χαρακτηριστούν ως γραμμικά πολυμερή και πιο συγκεκριμένα μια τάξη συμπολυμερών με δομικές μονάδες τα αμινοξέα. Έτσι με τον όρο *Πολυμερή* ονομάζονται *μεγάλα μακρομόρια* τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, όπου συνδεδεμένες μεταξύ τους σχηματίζουν τις λεγόμενες πολυμερικές αλυσίδες. Πολυμερικές αλυσίδες με μεγάλο αριθμό μονομερών καλούνται μακρομόρια [6,10].

Στις πολυμερικές αλυσίδες τα *μονομερή* συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, που καθορίζουν την θερμική και χημική σύσταση του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες με την σειρά τους ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις, όπως *δεσμούς υδρογόνου* ή *δυνάμεις Van der Waals*, οι οποίες καθορίζουν τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Κανείς μπορεί να ταξινομήσει τα πολυμερή ως εξής:

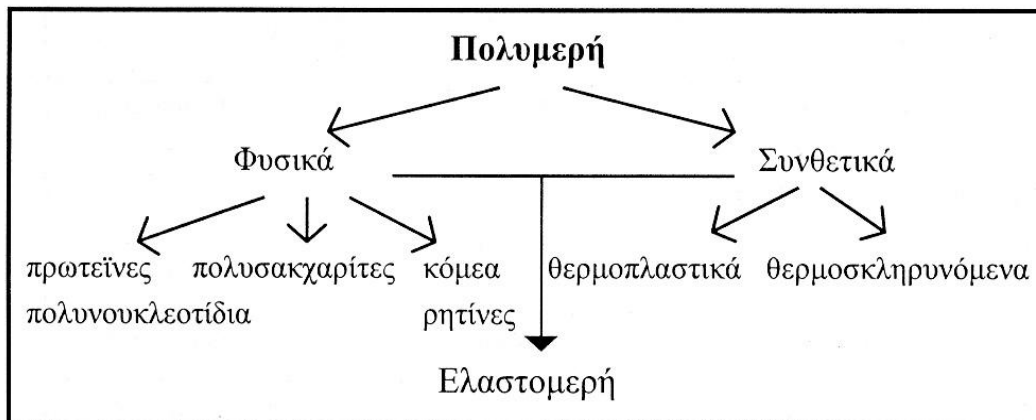
- Ανάλογα με την ικανότητα τους να διαχέονται εύκολα ή όχι σε διάλυμα: σε *κρυσταλλοειδή* και σε *κολλοειδή* αντίστοιχα.
- Ανάλογα με το αν αποτελούνται από ένα ή δυο είδη δομικών ομάδων: σε *ομοπολυμερή* ή *συμπολυμερή*.
- Ανάλογα με το αν σχηματίζουν γραμμικές ή όχι γραμμικές αλυσίδες: σε *γραμμικά* και *μη γραμμικά*.

Στα *μη γραμμικά πολυμερή* ανήκουν τα *διακλαδισμένα* και τα *δικτυωτά* πολυμερή.



Σχήμα 2.1 Α. Διακλαδισμένο πολυμερές, Β. Δικτυωτό πολυμερές.

Ένας εύχρηστος τρόπος κατάταξης των πολυμερών είναι:



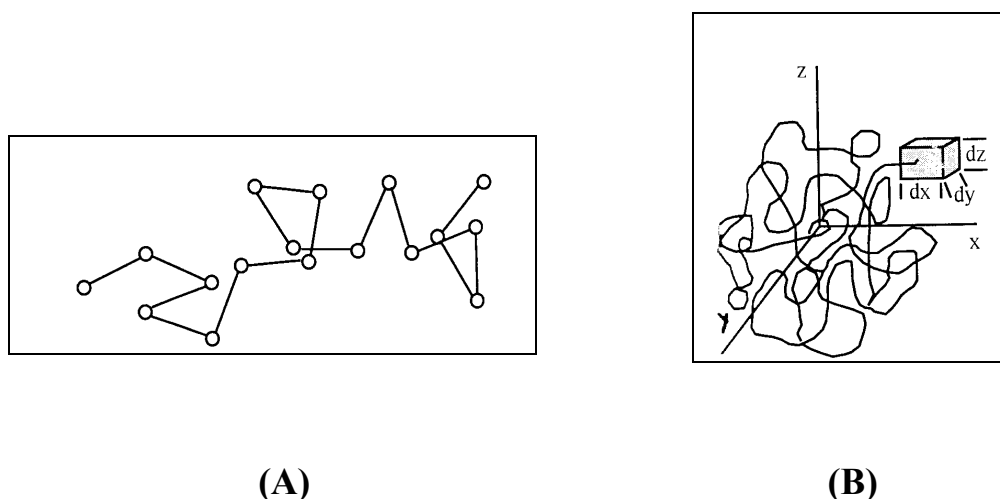
Σχήμα 2.2 Κατάταξη πολυμερών.

Τα ελαστομερή μπορεί να είναι τόσο φυσικά όσο και συνθετικά γι' αυτό ανήκουν και στις δυο κατηγορίες. Τα συνθετικά όμως πολυμερή διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- **Θερμοπλαστικά:** Γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή των οποίων τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς και αυξάνοντας την θερμοκρασία καθιστάτε εύκολη η μορφοποίηση τους. Πάνω από μια θερμοκρασία το πολυμερές γίνεται μαλακό και ευκατέργαστο, ενώ ψυχόμενο μετατρέπεται ξανά σε σκληρό και δύσκαμπτο υλικό.
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Είναι πολυμερή που έχουν συμπεριφορά ενός θερμοπλαστικού υλικού κατά την πρώτη θέρμανση και ψύξη, ενώ σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Οι πολυμερικές αλυσίδες τους σχηματίζουν τρισδιάστατα πλέγματα, που με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ιξώδες τους. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία και με εκ νέου θέρμανση τα θερμοσκληρυνόμενα υλικά είναι μόνιμα σκληρά και δύσκαμπτα.
- **Ελαστομερή:** Παρουσιάζουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με συνέπεια σε θερμοκρασία δωματίου να βρίσκονται στην ελαστική φάση. Αυτού του είδους τα πολυμερή μπορούν να υποστούν μεγάλες και αντιστρεπτές παραμορφώσεις, χωρίς θραύση υπό την επίδραση τάσεων.

Για την κατανόηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς των πολυμερών και ειδικά των διαλυμάτων τους, είναι απαραίτητη η κατανόηση των διαμορφώσεων-διευθετήσεων στον χώρο των μακροαλύσεων. Στα

εύκαμπτα μακρομόρια όπου οι ειδικοί δεσμοί (δεσμοί υδρογόνου, ιόντος-ιόντος, ιόντος-διπόλου κλπ.) είναι περιορισμένοι, ενώ οι διαμορφώσεις είναι άπειρες και ως εκ τούτου θα περιγράφονται στατιστικά. Το θέμα των τυχαίων διαμορφώσεων των μακρομορίων είναι ανάλογο του προβλήματος της διάχυσης των κολλοειδών σωματιδίων στο μέσο διασποράς, τα οποία κινούνται άτακτα στο μέσον, λόγω της θερμικής κίνησης των μορίων του μέσου διασποράς. Η κίνηση αυτή είναι γνωστή ως *κίνηση Brown* στον τρισδιάστατο χώρο. Οι διαμορφώσεις των μακρομορίων αναπτύσσονται επίσης στον τρισδιάστατο χώρο. Η περιγραφή αυτού του στατιστικού φαινομένου γίνεται με την *Στατιστική των τυχαίων πτήσεων*. Σε αυτό το μοντέλο, σε μια αλυσίδα ο προσανατολισμός του κάθε δεσμού σε σχέση με τους προηγούμενους δεσμούς είναι εντελώς τυχαίος.



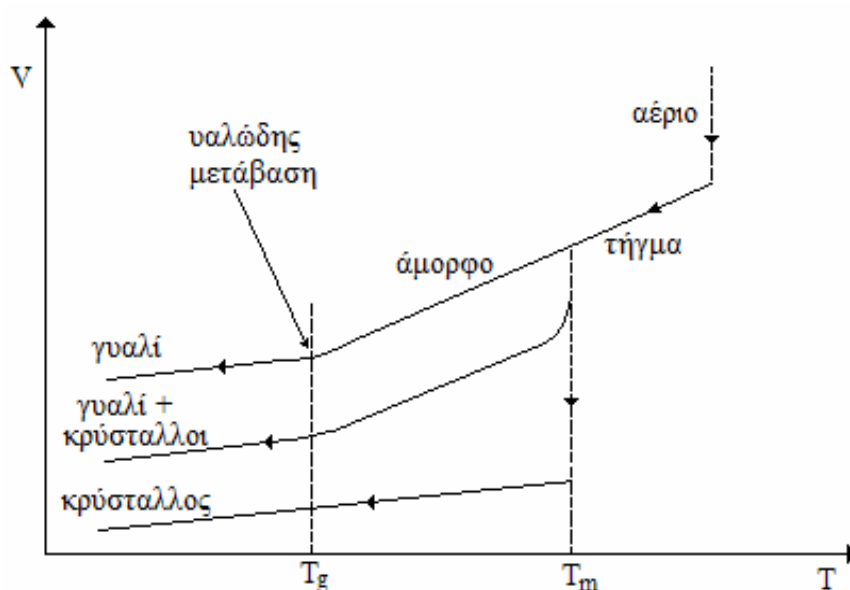
Σχήμα 2.3 (A). Μοντέλο τυχαίων πτήσεων, (B). Σχηματική αναπαράσταση τρισδιάστατης διαμόρφωσης (τυχαίο σπείρωμα).

Τα πολυμερή μπορούν να διαχωριστούν ανάλογα με την δυνατότητα τους να κρυσταλλωθούν σε δυο κατηγορίες. Στα *κρυσταλλικά* πολυμερή, που είναι αυτά που μπορούν να κρυσταλλωθούν και σε αυτά που δεν εμφανίζουν κρυσταλλικότητα τα *άμορφα πολυμερή*. Μια υποκατηγορία τέτοιων πολυμερών και στην οποία ανήκουν τα περισσότερα πολυμερή, είναι αυτά τα οποία παρουσιάζουν κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές στο εσωτερικό τους και ονομάζονται *ημικρυσταλλικά πολυμερή*.

Τα άμορφα πολυμερή δεν έχουν σημείο τήξης T_m αλλά εμφανίζουν μετάπτωση, η οποία καλείται *υαλώδης μετάπτωση* ή *υαλώδης μετάβαση* και η θερμοκρασία στην οποία συντελείται καλείται *θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης* (T_g).

2.2 ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ

Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , τα πολυμερή συμπεριφέρονται ως σκληρά και υαλώδη υλικά με διαστατική σταθερότητα. Στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης το μέτρο ελαστικότητας των πολυμερών μειώνεται δραματικά προσδίδοντας ένα χαρακτήρα δερματώδους υλικού, ενώ περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ελαστική συμπεριφορά του υλικού μέχρι την ρευστοποίηση του [6,10,14,15].



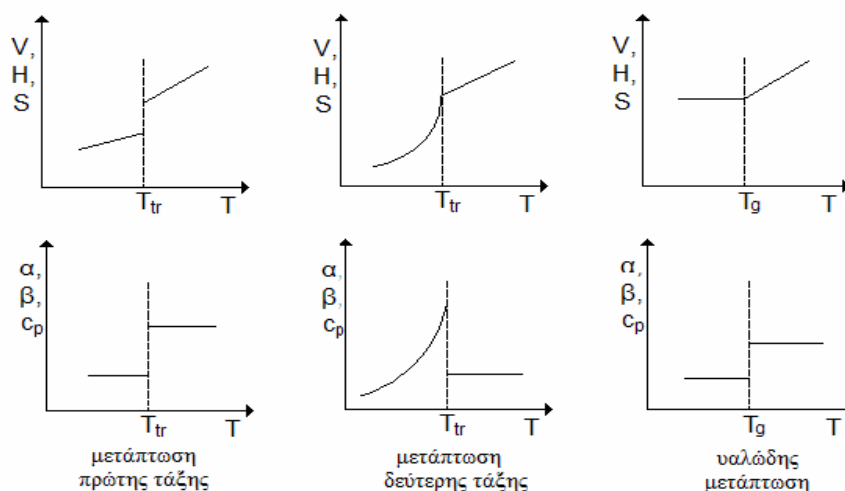
Σχήμα 2.4.: Η μεταβολή του σχετικού όγκου με τη θερμοκρασία σε ένα πολυμερές.

Η υαλώδης μετάβαση μπορεί να χαρακτηριστεί περισσότερο ως ένα κινητικό φαινόμενο, αφού κατά την ψύξη του υλικού, όπου συμβαίνει η υπέρψυξη του και κατόπιν η μετάβαση του στην υαλώδη μετάβαση, οι πολυμερικές αλυσίδες αδρανοποιούνται και οργανώνονται σε μια άτακτη δομή. Η αιτία είναι η πολυπλοκότητα των μορίων και ο υψηλός ρυθμός ψύξης τα οποία δεν επιτρέπουν στα μόρια να διευθετηθούν με τέτοιο τρόπο, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ενέργεια Gibbs και να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία.

Ωστόσο η υαλώδης μετάβαση έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξεως. Αυτό μπορεί να διαπιστωθεί από τα παρακάτω διαγράμματα μεταπτώσεων πρώτης και δευτέρας τάξης σε θερμοκρασία T_{tr} , στην οποία συντελείται μετάπτωση φάσεων. Στα διαγράμματα αυτά V, H, S είναι ο όγκος, η ενθαλπία και η εντροπία αντίστοιχα, ενώ α, β, C_p ο συντελεστής θερμικής διαστολής, η συμπιεστότητα και η ειδική θερμότητα του υλικού.

Από τα παρακάτω διαγράμματα παρατηρούμε ότι ο όγκος και η ενθαλπία παρουσιάζουν συνέχεια στην θερμοκρασία μετάβασης, σε αντίθεση με τις παράγωγους τους α , C_p , όπου εμφανίζουν ασυνέχεια. Επιπλέον παρατηρούμε διαφορές σε σχέση με την θερμοδυναμική αλλαγή φάσης. Μέσω αυτών των διαφορών και συνδυάζοντας και το γεγονός ότι η T_g , μπορεί να μετατοπίζεται είτε προς τα πάνω εάν αυξάνεται ο ρυθμός ψύξης του υλικού, είτε προς τα κάτω αν μειώνεται.

Κανείς μπορεί να συμπεράνει ότι η υαλώδης μετάβαση εμφανίζει και κινητικό χαρακτήρα, δηλαδή, είναι μια φαινομενική μετάβαση δευτέρας τάξεως με κινητικό χαρακτήρα.



Σχήμα 2.5: Οι θερμοδυναμικές μεταπτώσεις πρώτης και δευτέρας τάξης και η υαλώδης μετάπτωση.

Τα άμορφα υλικά συμπεριφέρονται ως γυαλί όταν ο χρόνος που απαιτείται για τις δομικές των μορίων είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο παρατήρησης. Έτσι η συμπεριφορά του υλικού εξαρτάται από τους δυο χαρακτηριστικούς αυτούς χρόνους, με τον πρώτο να αντιστοιχεί στον χρόνο αποκατάστασης, όπου είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε μια μεταβλητή να επανέλθει στην τιμή ισορροπίας της μετά από μια διέγερση και τον δεύτερο, ο χρόνος του πειράματος, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται το υλικό να αποκατασταθεί.

Συνεπώς, όταν ο χρόνος αποκατάστασης είναι μεγαλύτερος από τον χρόνο πειράματος το υλικό δεν προλαβαίνει να αποκατασταθεί και η δομή παραμένει παγωμένη. Η ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης, οδηγεί στο γεγονός ότι η μετάβαση από υγρή φάση σε υαλώδη κατάσταση, υφίστανται σε μια στενή θερμοκρασιακή περιοχή. Η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης έτσι εξαρτάται από την χρονική κλίμακα του πειράματος και οι πιθανές τιμές της πρέπει να συνοδεύονται από τους ρυθμούς θέρμανσης / ψύξης.

Κατά το πέρας των χρόνων αναπτύχθηκαν διάφορες θεωρίες για την περιγραφή του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης. Σύμφωνα με τους Fox και Flory υαλώδης μετάβαση λαμβάνει χώρα όταν ο ελεύθερος όγκος του υλικού φθάσει σε μια χαμηλή σταθερή τιμή, όπου περαιτέρω μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την T_g δεν την επηρεάζει [14,15].

Έτσι η εξάρτηση της T_g από την μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους του πολυμερούς \bar{M} δίνεται από την εξίσωση Fox:

$$T_g = T_\infty - \frac{K}{M} \quad (2.5)$$

όπου T_∞ η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για πολυμερές άπειρου μήκους και μοριακού βάρους και K χαρακτηριστική σταθερά για κάθε πολυμερές. Στην περίπτωση μιγμάτων, δηλαδή αναμιξιμών πολυμερών που είναι συμβατά και το καθένα χαρακτηρίζεται από την δική του T_g , υπάρχει μια χαρακτηριστική υαλώδης μετάβαση του μίγματος.

Η αναμιξιμότητα πολυμερών εξαρτάται από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, έτσι απαιτείται ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας ανάμιξης ΔG_m Gibbs για αναμιξιμότητα πολυμερών και δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.6)$$

με ΔH_m και ΔS_m η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα. Για τα μίγματα αναμιξιμών πολυμερών έχουν προταθεί εμπειρικές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την μεταβολή της υαλώδους μετάβασης του μίγματος ως συνάρτηση της κατά βάρος περιεκτικότητας w και της T_g κάθε υλικού και είναι:

- αθροιστικός κανόνας

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$$

- εξίσωση Fox

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

- εξίσωση Gordon-Taylor

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}, k \quad \text{Φαινομενική παράμετρος.}$$

- εξίσωση Couchman

$$\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g1} + kw_2 \ln T_{g2}}{w_1 + kw_2}, k \quad \text{Φαινομενική παράμετρος.}$$

- εξίσωση Kwei

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} + qw_1 w_2, q \quad \text{Παράμετροι αλληλεπίδρασης.}$$

2.3 ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Τα πολυμερή και κατ'επέκταση τα βιολογικά μακρομόρια, όπως οι πρωτεΐνες χαρακτηρίζονται από την διαλυτότητα τους. Με τον όρο *διαλυτότητα πολυμερών* χαρακτηρίζουμε την ικανότητα των πολυμερών να διαλύονται σε μια ποσότητα διαλύτη. Αυτή η ικανότητα προσδιορίζεται από τη μέγιστη ποσότητα πολυμερούς που μπορεί να διαλυθεί σε καθορισμένη ποσότητα διαλύτη και σε ορισμένη θερμοκρασία. Με το κριτήριο αυτής της ικανότητας τα πολυμερή διακρίνονται σε *διαλυτά* και *αδιάλυτα*. Στην κατηγορία των *διαλυτών πολυμερών* ανήκουν τα γραμμικά πολυμερή, ενώ στην αντίθετη περίπτωση *αδιάλυτων πολυμερών* κατατάσσουμε τα δικτυωμένα πολυμερή, όπου εμφανίζουν την ικανότητα να διογκώνονται παρουσία διαλυτών. Μια επιπλέον παράμετρος που καθορίζει την διαλυτότητα πολυμερών είναι ο χαρακτηρισμός του διαλύτη σε *καλό* ή *κακό*.

Συνεπώς στην περίπτωση καλού διαλύτη, η ισχύς των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαλύτη και πολυμερούς, οδηγούν το τυχαίο σπείρωμα του πολυμερούς σε σχετικά εκτεταμένες διαμορφώσεις. Σύμφωνα με το μοντέλο Flory-Huggins η διάλυση πολυμερούς σε ένα διαλύτη αποτελεί μηχανισμό δυο σταδίων [6]:

- Πρώτο στάδιο η μακροάλυσος του πολυμερούς περνά από την τέλεια καθαρή και προσανατολισμένη κατάσταση της, σε μια κατάσταση αταξίας στην οποία η μακροάλυσος μπορεί με σχετική ελευθερία να διευθετηθεί τυχαία στον τρισδιάστατο χώρο.
- Δεύτερο στάδιο την ανάμιξη εύκαμπτων μακροαλύσων των πολυμερών με τα μόρια του διαλύτη.

2.4 ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΥΔΑΤΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Με τον όρο *υδάτωση ή ρόφηση* αναφερόμαστε σε καταστάσεις, όπου φαινόμενα *απορρόφησης* και *προσρόφησης* διεξάγονται ταυτόχρονα. Σε αυτήν την κατάσταση, αέρια ή υγρά ενσωματώνονται σε ένα υλικό διαφορετικής φάσης και συντάσσονται στην επιφάνεια ενός άλλου μορίου. Έτσι κατά την *απορρόφηση* μια ουσία διαφορετικής φάσης ενσωματώνεται σε μια άλλη ουσία που βρίσκεται σε άλλη φάση. Ανάλογα κατά την *προσρόφηση* λαμβάνουν χώρα φαινόμενα συγκόλλησης ή προσκόλλησης ιόντων και μορίων στην επιφάνεια ενός διαφορετικού μορίου [14,12].

Η απορρόφηση μπορεί να είναι ένα φυσικό ή χημικό φαινόμενο ή ακόμα και μια διαδικασία στην οποία ιόντα, άτομα ή μόρια εισέρχονται σε μεγάλο όγκου φάσεις στερεών, υγρών ή αέριων υλικών. Η απορρόφηση των μορίων συμβαίνει σε όλο τον όγκο της ουσίας και όχι από την επιφάνεια της.

Το νερό αποτελεί τον χαρακτηριστικότερο διαλύτη που απαντάται σχεδόν σε όλα τα πολυμερή. Μπορεί να βρίσκεται ελεύθερο σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις από το πολυμερές χωρίς να αλληλεπιδρά μαζί του ή να είναι δέσμιο ή ημιδέσμιο, όταν τα μόρια του αλληλεπιδρούν με τις μακροαλύσους του πολυμερούς.

Η *υδάτωση* ενός πολυμερούς μπορεί να πραγματοποιηθεί με δυο τρόπους (α) με *υδρόφιλη υδάτωση*, κατά την οποία τα μόρια του νερού προσδένονται στο πολυμερές με τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με τις υδρόφιλες (πολικές) πλευρικές ομάδες της πολυμερικής αλυσίδας και (β) με *υδρόφοβη υδάτωση* (παρουσία μη-πολικών ομάδων), κατά την οποία σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ίδιων των μορίων του νερού λαμβάνει χώρα, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη συσσωμάτων [6,14].

Η υδάτωση των πολυμερών ευνοείται από την τάση του νερού να εμφανίζει μοναδικές ιδιότητες όπως, την ικανότητα του να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου είτε με πολικά μόρια είτε με άλλα μόρια νερού καθώς και από την δυνατότητα του να εισβάλλει εύκολα σε μικρά διάκενα που σχηματίζονται στον κρυσταλλικό πλέγμα του πολυμερούς.

Συνεπώς, πολυμερή με πολλές πολικές ομάδες έχουν την τάση να απορροφούν μεγαλύτερο ποσοστό νερού, αφού οι πολικές ομάδες τους δρουν ως θέσεις πρόσδεσης μορίων νερού. Ωστόσο αρνητικοί παράγοντες στην υδάτωση των πολυμερών μπορεί να αποτελούν η υψηλή κρυσταλλικότητα ενός πολυμερούς και το πυκνό πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων του. Τέλος το πρόβλημα υδάτωσης υδρόφοβων πολυμερών εξαιτίας της ύπαρξης υδρόφοβων πλευρικών ομάδων μπορεί να αντιμετωπιστεί με την εμπότιση οξυγονούχων προσμίξεων.

2.5 ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ

Ένα ακόμη ενδιαφέρον φαινόμενο που παρατηρείται στην διαδικασία υδάτωσης των πολυμερών είναι η *πλαστικοποίηση*. Η πλαστικοποίηση λαμβάνει χώρα μέσω μικρών μορίων του διαλύτη που εμφανίζουν μικρές θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τα οποία έχουν την τάση να διαχωρίζουν τις πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους. Οι διαλύτες αυτοί ονομάζονται *πλαστικοποιητές*. Συγκεκριμένα, έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν δεσμούς με επιλεκτικές ομάδες του πολυμερούς, με συνέπεια να διασπούν υπάρχοντες δεσμούς που συγκρατούν τις πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους. Μέσω αυτή της δράσης το μέσο μοριακό βάρος της κάθε αλυσίδας μειώνεται, ενώ αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος του υλικού και οι αλυσίδες μπορούν να κινηθούν ελεύθερα. Έτσι οι αλυσίδες αυξάνουν σε ευκινησία και διευκολύνεται το πακετάρισμα των πολυμερικών αλυσίδων [10,12].

Από δυναμικής απόψεως η αύξηση της συγκέντρωσης του πλαστικοποιητή στο πολυμερές σημαίνει μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και του χρόνου αποκατάστασης των μηχανισμών καθώς και του συντελεστή τριβής ολίσθησης (ιξώδες) του πολυμερούς.

Η ιδιότητα του νερού ως τέλειου διαλύτη και άρα ως πλαστικοποιητή στα πολυμερή έχει ως στόχο την δημιουργία ενός εύπλαστου και ευλύγιστου συστήματος, που μπορεί να μορφοποιηθεί και επεξεργαστεί καλύτερα.

3.0 ΘΕΩΡΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Μια πρωτεΐνη σε διάλυμα μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μια συλλογή πολωμένων δίπολων ενσωματωμένα σε μια κοιλότητα στο εσωτερικό ενός διηλεκτρικού μέσου. Η δυνατότητα πόλωσης των 20 αμινοξέων θεωρείται ότι είναι εφικτή σε όλες τις φυσικές πρωτεΐνες. Για τον λόγο αυτό η μοριακή δυναμική των πρωτεϊνών μπορεί να μελετηθεί μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.

Διηλεκτρικά υλικά ονομάζονται τα υλικά στα οποία οι φορείς των ηλεκτρικών φορτίων μπορούν να κινηθούν μόνο στη κλίμακα του χρόνου των ενδοατομικών αποστάσεων. Στην περίπτωση αυτή οι φορείς αυτοί είναι ιόντα και ηλεκτρόνια, όπου σε αντίθεση με τα μέταλλα όπου υπάρχουν ελεύθερα, στα διηλεκτρικά υλικά οι φορείς είναι σχεδόν κολλημένοι σε συγκεκριμένα άτομα και μόρια. Συνεπώς ένα διηλεκτρικό υλικό ενώ επιτρέπει την διέλευση ηλεκτρικού πεδίου μέσα από τον όγκο του εντούτοις δεν επιτρέπει την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος εάν δεν υπάρχουν οι κατάλληλοι φορείς [8,9,10,15].

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα στα υλικά αυτά είναι η δυνατότητα μεταβολής της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας όταν εφαρμοστεί σε αυτά εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο είτε θα επάγει νέα δίπολα, είτε θα προσανατολίσει προς μια κατεύθυνση τα μόνιμα δίπολα του υλικού.

3.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Με τις τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μελετώνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού, οι οποίες εκφράζονται μέσα από την διηλεκτρική σταθερά. Η μιγαδική σταθερά δίνεται ως:

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

Η μιγαδική σταθερά συνδέει το ηλεκτρικό πεδίο κυκλικής συχνότητας ω που εφαρμόζεται στο δοκίμιο με την απόκριση του υλικού, την πόλωση. Από την εξίσωση (3.1) το ε' είναι το μέτρο της ηλεκτρικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό ενώ το ε'' εκφράζει τις διηλεκτρικές απώλειες και είναι ένα μέτρο της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα.

Ο χαρακτηρισμός των διηλεκτρικών ιδιοτήτων παρουσιάζει ενδιαφέρον για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές όπως σε διηλεκτρικά υλικά μικροηλεκτρονικής, σε υλικά ηλεκτρικής μόνωσης καλωδίων και σε ενεργά διηλεκτρικά υλικά. Ακόμα πιο συχνά χρησιμοποιούνται όμως οι

τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ως προς την μελέτη των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό και την συμβολή του στη μελέτη της σχέσης μεταξύ σύνθεσης, δομής, μορφολογίας και ιδιοτήτων του υλικού.

Το κύριο πλεονέκτημα των τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε σχέση με άλλες τεχνικές είναι η εξαιρετικά ευρεία περιοχή μεταβολής της συχνότητας διέγερσης δηλαδή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου που βρίσκεται από $10^{-3} - 10^{-4} \text{ Hz}$ ως $10^{10} - 10^{11} \text{ Hz}$.

3.2 ΥΛΗ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΠΕΔΙΟ

Όταν ένα υλικό βρεθεί σε στατικό εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα δεχτούν δυνάμεις που θα τείνουν να τα μετακινήσουν προς την διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να είναι λιγότερο ή περισσότερο ευκίνητα ενώ στο βαθμό που μετακινούνται καθένα συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού. Συνεπώς η συνολική μακροσκοπική πόλωση του υλικού, που προέρχεται από την συνεισφορά όλων των δίπολων, ανά μονάδα όγκου θα είναι το διανυσματικό άθροισμα όλων των διπολικών ροπών:

$$\bar{P} = \sum_i \bar{p}_i \quad (3.2)$$

Έτσι η πόλωση προκύπτει από την ανομοιογένεια της κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου. Ωστόσο στην πόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού μπορούν να συνεισφέρουν οι εξής μηχανισμοί [14,15]:

- **Πόλωση προσανατολισμού** η οποία εμφανίζεται όταν στο υλικό εμφανίζονται μόνιμα μοριακά δίπολα απουσία ηλεκτρικού πεδίου. Όταν εφαρμοστεί εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο τα δίπολα αυτά τείνουν να προσανατολιστούν προς την διεύθυνση του πεδίου, εκτελώντας περιστροφικές κινήσεις.
- **Ηλεκτρονική πόλωση** που οφείλεται σε μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους εξαιτίας του εφαρμοζόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση του ηλεκτρονιακού νέφους εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονίων και του πυρήνα, οι οποίες καθορίζουν την ηλεκτρονική πολωσιμότητα των ατόμων.
- **Ατομική ή ιοντική πόλωση** η οποία οφείλεται στην μετατόπιση των ιόντων των κρυστάλλων ή στην μετατόπιση των ιόντων μεταξύ τους.

Έτσι όταν σε ένα μόριο όπου τα άτομα του συνδέονται με ετεροπολικούς δεσμούς τοποθετηθεί εντός ηλεκτρικού πεδίου θα εμφανιστεί σχετική μετατόπιση των ατόμων του δεσμού.

- **Πόλωση φορτίων χώρου** οφείλεται στην μακροσκοπική μετακίνηση φορτίων λόγω αγωγιμότητας. Στα διηλεκτρικά υλικά τα φορτία χώρου είναι ενδογενή ελεύθερα φορτία, τα οποία παρουσία εξωτερικού πεδίου μετατοπίζονται κατά μήκος του υλικού, δρώντας ως ολικά ή μερικά φράγματα δημιουργώντας ένα μεγάλο ηλεκτρικό δίπολο με αντίθετη φορά από αυτή του εξωτερικού πεδίου.

- **Πόλωση ενδοεπιφάνειας (φαινόμενο Maxwell-Wanger-Sillars)** η οποία οφείλεται στην ύπαρξη μιας επιπλέον διηλεκτρικής αποκατάστασης στα υλικά. Κατά την πόλωση αυτή ενδογενή ελεύθερα φορτία περιορίζονται σε περιοχές στο εσωτερικό ανομοιογενών υλικών με διαφορετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και διηλεκτρική σταθερά. Οι περιοχές ασυνέχειας που εμφανίζουν τα υλικά αυτά μπορεί να οφείλονται σε ατέλειες του υλικού, κοιλότητες ή σε διαχωριστικές επιφάνειες δυο φάσεων. Κατά την παγίδευση των φορτίων σε τέτοιες περιοχές φορτισμένα επίπεδα στις ενδοεπιφάνειες του υλικού εμφανίζονται και συμπεριφέρονται ως μεγάλα δίπολα που συνεισφέρουν στην πόλωση και που ακολουθούν το εναλλασσόμενο πεδίο.

Έτσι εάν θεωρήσουμε ένα υλικό μέσα σε στατικό ηλεκτρικό πεδίο E_0 τότε ένα νέο συνολικό πεδίο στο υλικό προκύπτει:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}' \quad (3.3)$$

όπου E' είναι το πεδίο που οφείλεται στην πόλωση του υλικού. Αν το υλικό είναι ισότροπο, τότε η επαγόμενη πόλωση θα έχει την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου [14,15]:

$$\vec{P} = \chi_s \vec{E} \quad (3.4)$$

με χ_s η ηλεκτρική επιδεκτικότητα. Για την ηλεκτρική μετατόπιση ισχύει:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_s \vec{E} \Leftrightarrow \vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_s) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_s \vec{E} \text{ και } \vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) \vec{E} \quad (3.5)$$

με ϵ_s η σχετική διηλεκτρική σταθερά και ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Από την παραπάνω σχέση της διηλεκτρικής μετατόπισης μια πρώτη σύνδεση μακροσκοπικών (ϵ_s) και μοριακών μεγεθών (P)

προκύπτει: η πόλωση P μπορεί να υπολογιστεί θεωρητικά με την ύπαρξη μοριακού μοντέλου για το υλικό ενώ με βάση την εξίσωση αυτή το μοντέλο μπορεί να ελεγχθεί ως προς την ακρίβεια του. Τέλος στην περίπτωση που το υλικό είναι ανισότροπο η σχετική διηλεκτρική σταθερά είναι ένας τανυστής.

3.3 ΥΛΗ ΣΕ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟ ΠΕΔΙΟ

Στην περίπτωση εναλλασσόμενου πεδίου, το πεδίο μεταβάλλεται με τον χρόνο. Έτσι ο μηχανισμός πόλωσης ανάλογα με την μεταβολή της συχνότητας του πεδίου και το χρόνο αποκατάστασης, ακολουθεί ή όχι το πεδίο. Εξαιτίας όμως της καθυστέρησης πόλωσης να ακολουθήσει ακαριαία το πεδίο, ο προσανατολισμός των διπόλων ή η μετακίνηση φορτίου, απαιτεί την μεσολάβηση ενός χρονικού διαστήματος ώσπου το σύστημα να φθάσει σε ισορροπία. Ο χρόνος αυτός εξαρτάται από το μηχανισμό κίνησης, τη μοριακή δομή και την θερμοκρασία. Συνεπώς απώλειες ενέργειας με την μορφή θερμότητας παρατηρούνται [7,14,15].

Στην περίπτωση εναλλασσόμενου πεδίου το πεδίο έχει την μιγαδική μορφή:

$$\vec{E}^*(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (3.6)$$

Η ηλεκτρική μετατόπιση τώρα γράφεται :

$$\vec{D}^*(t) = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \vec{E}^*(t) \Rightarrow \vec{D}^*(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.7)$$

με δ την διαφορά φάσης η οποία εκφράζει την αδράνεια της πόλωσης του διηλεκτρικού υλικού να ακολουθήσει την διεύθυνση του πεδίου. Η διηλεκτρική συνάρτηση με την σειρά της είναι μιγαδικής μορφής και γράφεται:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{i\delta} = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.8)$$

στην εξίσωση αυτή το πηλίκο $\tan\delta = \varepsilon''(\omega) / \varepsilon'(\omega)$, ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών και είναι ο λόγος της ενέργειας που μετατρέπεται σε θερμότητα προς αυτήν που αποθηκεύεται. Ανάλογα το πραγματικό μέρος της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\varepsilon'(\omega)$ εκφράζει την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και το φανταστικό κομμάτι $\varepsilon''(\omega)$ την απώλεια της ενέργειας. Οι δυο διηλεκτρικές σταθερές δεν είναι ανεξάρτητες αλλά συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Kramer-

Kronig. Επιπλέον η διηλεκτρική σταθερά φαίνεται να είναι εξαρτώμενη από την συχνότητα, γιατί ανάλογα με την ταχύτητα εναλλαγής πεδίου, κάθε μηχανισμός πόλωσης προλαβαίνει ή όχι να παρακολουθήσει το πεδίο. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι το $\epsilon'(\omega)$ αυξάνει με την ποσότητα διπόλων που προσανατολίστηκαν ή φορτίων που μετακινήθηκαν ή των ιόντων που απομακρύνθηκαν ενώ το $\epsilon''(\omega)$ μεγιστοποιείται στην περιοχή συχνοτήτων, όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος της κίνησης των μόνιμων διπόλων είναι συγκρίσιμος με την περίοδο του πεδίου, άρα έχουμε μέγιστη απορρόφηση ενέργειας και μετατροπής της σε θερμότητα.

3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΕΝΑΝ ΜΟ ΝΟ ΧΡΟΝΟ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ (DEBYE)

Το μοντέλο του απλού χρόνου περιγράφει την χρονική εξέλιξη των προσανατολισμένων μόνιμων διπόλων με το πεδίο. Όταν έχουμε ένα υλικό σε εναλλασσόμενο πεδίο όπως είδαμε παραπάνω η χρήση φαινομενολογικών μοντέλων καθιστά δυνατή την σύνδεση των πειραματικών παρατηρήσιμων μεγεθών ϵ' , ϵ'' , και τ με την απόκριση των μορίων [14,15]. Θεωρώντας τις εξής παραδοχές όπως:

1. Το υπό μελέτη υλικό να είναι ομοιογενές και ισότροπο δηλαδή τα μεγέθη ϵ και χ να είναι βαθμωτά.
2. Το διηλεκτρικό να είναι γραμμικό, ώστε να ισχύει η αρχή της υπέρθεσης.
3. Ύπαρξη ενός χρόνου αποκατάστασης και άρα ένας χρόνος αποκατάστασης (τ), δηλαδή να υπάρχει ένα είδος διπόλων στο ίδιο περιβάλλον χωρίς να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Τότε η πιο απλή υπόθεση που μπορούμε να κάνουμε για την μεταβολή της πόλωσης με βάση το χρόνο δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{P_s - P(t)}{\tau} \quad (3.9)$$

όπου ο ρυθμός με τον οποίο η πόλωση φθάνει στην τιμή ισορροπίας είναι ανάλογη της απόστασης από την ισορροπία. Στην παραπάνω σχέση P_s είναι η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας και τ ο χρόνος της διηλεκτρικής αποκατάστασης, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται μετά την απομάκρυνση του πεδίου για να μειωθεί η πόλωση στο $1/e$ της τιμής ισορροπίας της.

Η διηλεκτρική σταθερά τώρα μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα συνεισφορών της πόλωσης προσανατολισμού, της ατομικής και της ηλεκτρονικής. Θεωρώντας στις εξεταζόμενες συχνότητες ότι η ατομική και ηλεκτρονική πόλωση ακολουθούν το πεδίο χωρίς καθυστέρηση σε σχέση με την διπολική, από την θεωρία προκύπτει η σχέση διηλεκτρικής σταθεράς:

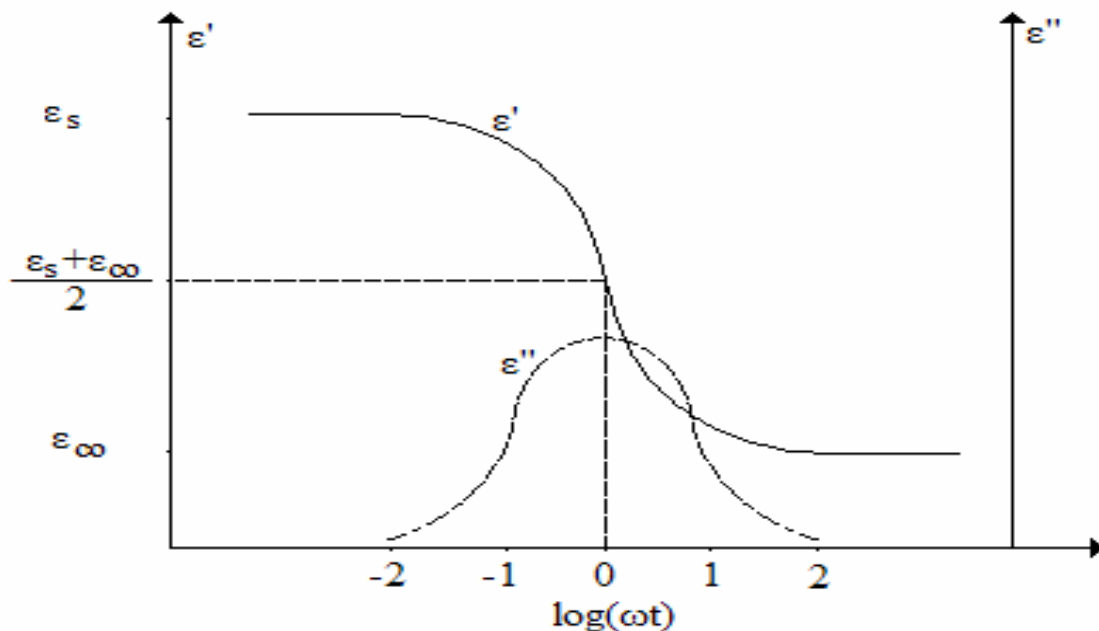
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (3.10)$$

όπου ε_∞ η διηλεκτρική σταθερά σε μεγάλες συχνότητες η οποία οφείλεται στην ηλεκτρονική και ατομική πόλωση.

Έτσι για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης προκύπτουν οι εξισώσεις Debye:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \omega\tau \quad (3.12)$$



Σχήμα 3.13 Διάγραμμα πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για ένα μηχανισμό Debye.

Από το παραπάνω σχήμα του πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς για ένα μηχανισμό Debye γύρω σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή $\omega=1/\tau$ έχω:

- Κορυφή στο ε'' , όπου στην περιοχή αυτή τα δίπολα συντονίζονται με το πεδίο και έχουμε μεγιστοποίηση των απωλειών ενέργειας, και οι συχνότητες ω και $1/\tau$ γίνονται συγκρίσιμες. Ενώ το μέγιστο της κορυφής βρίσκεται στην συχνότητα $\omega_{max}=1/\tau$. Οι παραπάνω σχέσεις αναγράφονται στις εξής:

$$\varepsilon''(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \quad \text{και} \quad \varepsilon'(\omega_{max}) = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \quad (3.14)$$

- Ένα σκαλοπάτι στο ε' το οποίο οφείλεται στο ότι σε πολύ μικρές συχνότητες από το ω_{max} τα δίπολα καταφέρνουν να ακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου ενώ σε μεγαλύτερες συχνότητες καθυστερούν να ακολουθήσουν το πεδίο και δεν συμμετέχουν στην πόλωση. Έτσι για μικρές συχνότητες ισχύει $\varepsilon'=\varepsilon_s$ και σε μεγάλες $\varepsilon'=\varepsilon_\infty$.

3.5 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΧΡΟΝΩΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Στην πραγματικότητα λίγα υλικά συμπεριφέρονται σύμφωνα με τις εξισώσεις Debye. Στα περισσότερα υγρά και στερεά όπως τα πολυμερή οι πειραματικές κορυφές που παίρνουμε για τους μηχανισμούς αποκατάστασης είναι ασύμμετρες και ευρείες. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι ο μηχανισμός αποκατάστασης δεν παρουσιάζει ένα μόνο χρόνο αποκατάστασης αλλά κατανομή χρόνων αποκατάστασης. Για τον λόγο αυτό προτάθηκαν εμπειρικές σχέσεις για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στο σημείο αυτό παραθέτουμε ενδεικτικά μερικές από αυτές όπου με παραδοχές των παραμέτρων α και β μπορούν να αναχθούν ξανά στις γνωστές εξισώσεις Debye:

- Εξίσωση cole-cole:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.15)$$

με τ_0 ο χρόνος αποκατάστασης και $0 \leq \alpha < 1$

- Εξίσωση Cole-Davidson:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3.16)$$

με $0 \leq \beta \leq 1$

- Εξίσωση Havriliak-Negami:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\right]^\beta} \quad (3.17)$$

με $0 \leq \alpha < 1$ και $0 \leq (1-\alpha)\beta \leq 1$

3.6 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ο ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά μειώνεται με την θερμοκρασία. Όταν αυξάνεται η θερμοκρασία τα μόρια του υλικού αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα να προσανατολίζονται εύκολα και γρήγορα με το ηλεκτρικό πεδίο. Επομένως ο χρόνος αποκατάστασης μειώνεται. Δυο παρατηρήσιμες σχέσεις $\tau(T)$ προκύπτουν: η εξίσωση Arrhenious και η εξίσωση Vogel-Tammann - Fulcher-Hesse (VTFH) [14,15].

- Εξίσωση Arrhenious:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (3.18)$$

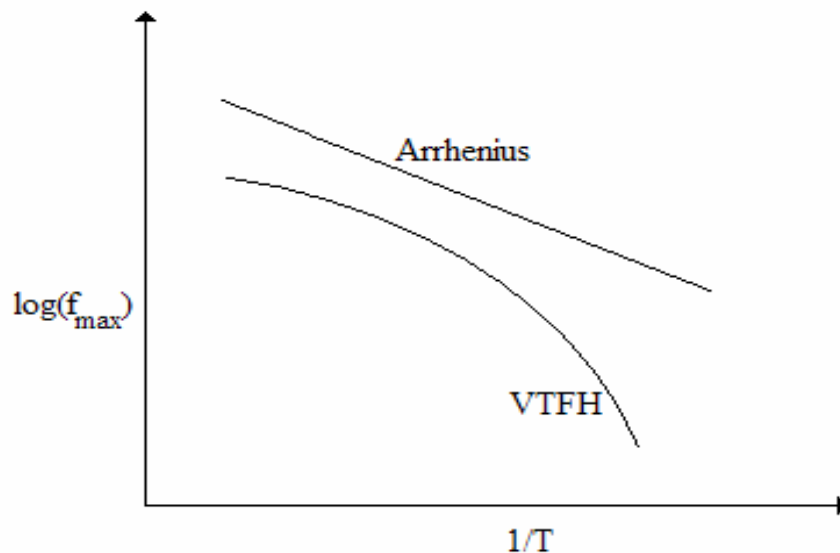
όπου W είναι η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού, τ_0 ο προεκθετικός παράγοντας και K η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση αυτή υποδηλώνει ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αλλά μόνο με το πεδίο. Μπορεί να προκύψει από το μοντέλο Frolich, σύμφωνα με το οποίο το δίπολο για να κινηθεί πρέπει να ξεπεράσει ένα φράγμα δυναμικού με ύψος w .

- Εξίσωση VTFH:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.19)$$

όπου το B , τ_0 , T_0 (θερμοκρασία Vogel) είναι παράμετροι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Τέτοιου είδους εξάρτηση είναι χαρακτηριστική για μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργειακές κινήσεις των διπόλων όπως συμβαίνει στην υαλώδη μετάβαση των πολυμερών.

Συνεπώς τα πειραματικά αποτελέσματα για την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από την θερμοκρασία παρουσιάζονται σε διαγράμματα Arrhenius του \log_{\max} συνάρτηση του $1/T$, όπου $f_{\max} = 1/2\pi\tau$. Οι δύο συναρτήσεις που έχουν την παρακάτω μορφή:



Σχήμα 3.20. Διάγραμμα Arrhenius.

3.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Η αποκατάσταση ενός πολυμερούς που υποβάλλεται σε μια εξωτερική διέγερση επιτυγχάνεται με μοριακές κινήσεις. Οι κινήσεις αυτές προσδιορίζονται από τις συναρτήσεις αποκατάστασης $\Phi(t)$ και επιδεκτικότητας $\chi(\omega)$ του υλικού. Ωστόσο σε ένα υλικό μπορεί να συνυπάρχουν μοριακές κινήσεις σε διαφορετικές χωρικές κλίμακες και κατ'επέκταση διαφορετικοί χρόνοι αποκατάστασης. Συνεπώς όπως αναφέρεται και παραπάνω η συνάρτηση αποκατάστασης προέρχεται από την συνεισφορά όλων των μοριακών κινήσεων. Το ερώτημα που τελικά

τίθεται είναι ποιοί μηχανισμοί παρατηρούνται και με τι μοριακές κινήσεις συνδέονται. Δυο μηχανισμοί έχουν κυρίως παρατηρηθεί: ο μηχανισμός α και ο μηχανισμός β [10,13,15,14,12].

• **Μηχανισμός α ή κύριος μηχανισμός:**

Έχει βρεθεί ότι οι μοριακές κινήσεις που αντιστοιχούν στην υαλώδη μετάβαση είναι συνεργειακές κινήσεις, στις οποίες ένα πλήθος μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας κινείται ταυτόχρονα. Ο αντίστοιχος αυτός μηχανισμός ονομάζεται μηχανισμός α ή κύριος μηχανισμός.

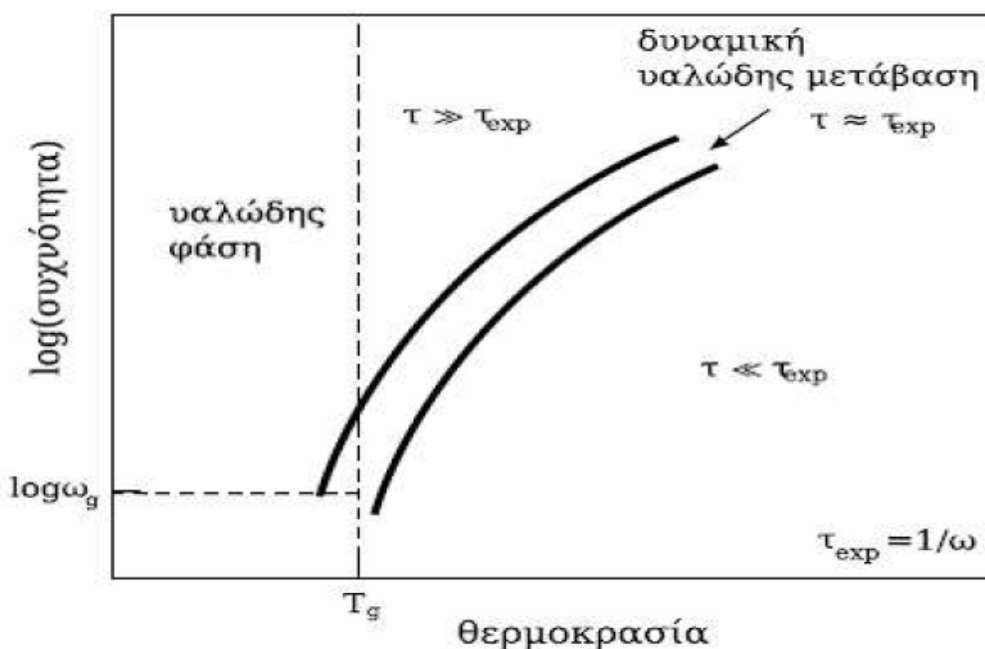
Εάν σε μια σταθερή θερμοκρασία και άρα σε σταθερό χρόνο αποκατάστασης υλικού μεταβάλλεται σταδιακά η χρονική κλίμακα της μέτρησης από τ_a σε $\tau_{exp} = \tau_a$, τότε παρουσιάζεται πάγωμα της κινητικότητας του υλικού, όπως σε ένα πείραμα ψύξης μέσα από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Η μεταβολή αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με την μεταβολή της συχνότητας ω μιας εφαρμοζόμενης περιοδικής διαταραχής στο υλικό. Το σημείο όπου το $\tau_{exp} = 1/\omega$, ορίζει το όριο μεταξύ της περιοχής που το υλικό προλαβαίνει να αποκατασταθεί κατά το χρονικό διάστημα της μέτρησης και της περιοχής που οι μοριακές κινήσεις δεν προλαβαίνουν να ακολουθήσουν τη εφαρμοζόμενη διαταραχή. Για τον λόγο αυτό ο μηχανισμός α καλείται και *δυναμική υαλώδους μετάβασης*.

Η συνάρτηση αποκατάστασης $\Phi(t)$ που χαρακτηρίζει τον μηχανισμό α είναι μη εκθετική και για πολλά υλικά περιγράφεται από τη συνάρτηση Kohlrausch-William-Watts:

$$\phi_{\alpha}(t) = e^{-(t/\tau)^{\beta}_{κww}} \quad (3.21)$$

Για χαμηλές θερμοκρασίες και συχνότητες η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης για τον μηχανισμό α περιγράφεται από την εξίσωση Vogel-Tamman-Fulcher-Hesse (VTFH).



Σχήμα 3.22 Δυναμική υαλώδους μετάβασης. Η περιοχή μεταξύ των έντονων γραμμών αντιστοιχεί στο χρόνο αποκατάστασης του μηχανισμού α .

Η εξίσωση VTFH είναι μαθηματικώς μια φθίνουσα συνάρτηση και ισοδύναμη με την εξίσωση Williams-Landel-Ferry(WLF) η οποία χρησιμοποιείται για την περιγραφή του χρόνου αποκατάστασης και του ιξώδους των πολυμερών, ενώ έχει την μορφή:

$$\log \left[\frac{\tau}{\tau(T_{ref})} \right] = \frac{c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}} \quad (3.23)$$

όπου c_1 και c_2 σταθερές που συνδέονται με τις σταθερές της εξίσωσης VTFH και T_{ref} θερμοκρασία αναφοράς όπου συνήθως είναι η T_g .

• **Δευτερεύοντες μηχανισμοί:**

Οι μηχανισμοί που εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης καλούνται δευτερεύοντες μηχανισμοί αποκατάστασης ή μηχανισμοί β , γ , δ , καθώς η θερμοκρασία μειώνεται για ισόχρονα πειράματα ή η συχνότητα αυξάνεται σε ισόθερμα πειράματα αντίστοιχα.

Οι μηχανισμοί αυτοί οφείλονται σε τοπικές κινήσεις μικρής κλίμακας των αλυσίδων των πολυμερών, οι οποίες αντιστοιχούν σε περιστροφή πλευρικών ομάδων ή κινήσεις τερματικών ομάδων της κύριας αλυσίδας.

Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτήν της υαλώδους μετάβασης, οι τοπικές αυτές κινήσεις εξελίσσονται αρκετά αργά. Οι χρόνοι αποκατάστασης που σχετίζονται με τις μεταβολές των διπόλων μεταξύ γειτονικών καταστάσεων, όπου η ενέργεια εμφανίζει ελάχιστο, εμφανίζουν θερμοκρασιακή εξάρτηση σύμφωνα με τον νόμο Arrhenious.

Από την παραπάνω σχέση Arrhenious:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{act}}{kT}\right) \quad (3.18)$$

Ο παράγοντας τ_0 που κυμαίνεται από $10^{-12} - 10^{-14}$ sec περιγράφει την μεταβολή της εντροπίας, λόγω της κίνησης των ομάδων των ατόμων που βρίσκονται σε διεγερμένη και μη διεγερμένη κατάσταση. Η ενέργεια ενεργοποίησης σχετίζεται με την κλίση $\log\tau=f(1/T)$ και εξαρτάται από το περιβάλλον των διπόλων και τους φραγμούς δυναμικού για περιστροφικές κινήσεις πλευρικών ομάδων.

Τέλος οι δευτερεύοντες μηχανισμοί στο πεδίο συχνοτήτων που μελετώνται αποτυπώνονται ως συμμετρικές κορυφές μεγάλου εύρους. Το εύρος αυτό περιγράφεται μέσω κατανομών στην ενέργεια ενεργοποίησης και στον προεκθετικό παράγοντα τ_0 . Επίσης μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, ενώ για το διηλεκτρικό μέτρο ισχύει $\Delta\epsilon_\beta = \Delta\epsilon_\alpha$ για άμορφα πολυμερή με δίπολα στενά συνδεδεμένα με την κύρια αλυσίδα.

3.8 ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Στη διηλεκτρική συνάρτηση $\epsilon^*(\omega)$ εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς πόλωσης συμμετέχουν και οι μηχανισμοί ηλεκτρικής αγωγιμότητας που εμφανίζονται στο υλικό λόγω μετατόπισης ηλεκτρικών φορτίων. Έτσι η αγωγιμότητα συνεισφέρει με τον όρο $\sigma_0/(\epsilon_0\omega)$ στο φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης. Η αγωγιμότητα σ_0 ονομάζεται και *dc αγωγιμότητα*. Σε χαμηλές συχνότητες η αγωγιμότητα αυτή είναι σταθερή, ενώ για μεγάλες συχνότητες μηδενίζεται [10]. Συνεπώς η εξίσωση που συνδέει την διηλεκτρική σταθερά ϵ'' με την αγωγιμότητα είναι:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_\mu(\omega) + \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega} = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0\omega} \quad (3.24)$$

όπου $\epsilon''_\mu(\omega)$ η συνεισφορά από τους μηχανισμούς πόλωσης.

Έτσι για κάθε υλικό τα φορτία μπορούν να ταξινομηθούν ως:

-Ελεύθερα φορτία που είναι αυτά που μπορούν να κινηθούν κατά μήκος του υλικού και συνεισφέρουν στην dc αγωγιμότητα.

-Ημιελεύθερα φορτία όπου η κίνηση τους οδηγεί στην δημιουργία πόλωσης και σε στατικές (ω) ή ημιστατικές συνθήκες μπορούν να συνεισφέρουν και στην dc αγωγιμότητα.

-Δέσμια φορτία που συνεισφέρουν μόνο στην πόλωση προσανατολισμού. Τα φορτία αυτά προσανατολίζονται με την διεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου και ακολουθούν τις εναλλαγές του. Κατά αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μια αγωγιμότητα εναλλασσόμενου, η οποία αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

4.1.1 ΘΕΩΡΙΑ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ

Με τη μέθοδο της *ισόθερμης υδάτωσης (Equilibrium Sorption Isotherms, ESI)* μελετάται η συμπεριφορά των πολυμερών ως προς την υδροφιλικότητα τους, ποσοτικά και ποιοτικά. Καταγράφοντας την κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό στο πολυμερές (*Moisture Content*), για διαφορετικές σχετικές πιέσεις ατμών νερού, του περιβάλλοντος του υλικού (δηλαδή τη σχετική υγρασία (*Relative Humidity, RH*)), λαμβάνονται πληροφορίες για το πόσο νερό έχει απορροφηθεί στο υλικό καθώς και με ποιους μηχανισμούς πραγματοποιήθηκε αυτή η αλληλεπίδραση [14].

Το σημαντικότερο μέγεθος στην μέθοδο της ισόθερμης υδάτωσης είναι κυρίως η *κατά βάρος υδάτωση του υλικού w (moisture content)* που αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα του νερού στο πολυμερές και ορίζεται από το ακόλουθο κλάσμα:

$$w = \frac{m_{\text{νερού}}}{m_{\text{dry}}} = \frac{m - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \quad (4.1)$$

όπου m_{dry} η μάζα του ξηρού δοκιμίου, $m_{\text{νερού}}$ η μάζα του νερού που έχει απορροφηθεί και υπολογίζεται αν αφαιρέσουμε την μάζα του ξηρού δοκιμίου από την μάζα του υδατωμένου δοκιμίου m . Η μάζα του ξηρού δοκιμίου λαμβάνεται ύστερα από θέρμανση του δοκιμίου σε φούρνο.

Πολλά θεωρητικά και εμπειρικά μοντέλα έχουν προταθεί για να περιγράψουν τον μηχανισμό ισόθερμης υδάτωσης, ωστόσο αδυνατούν να περιγράψουν τα πειραματικά αποτελέσματα σε όλο το εύρος τιμών των σχετικών υγρασιών (0-1.0). Για τον λόγο αυτό πάνω σε αυτά τα θεωρητικά μοντέλα έχουν ληφθεί σχετικές παραδοχές όπως:

- Η ομοιογενής διασπορά των μορίων του νερού, στο πολυμερές.
- Τα πρώτα μόρια που απορροφώνται στο πολυμερές καλύπτουν τις πρώτες θέσεις υδάτωσης του πολυμερούς (υδρόφιλες ομάδες).
- Οι υδρόφοβες ομάδες του υλικού είτε δεν απορροφούν καθόλου νερό, είτε συγκρατούν ελάχιστα μόρια νερού μέσω άλλων αλληλεπιδράσεων.

Το πρώτο θεωρητικό μοντέλο που προτάθηκε βασίστηκε στον νόμο του Henry και έχει την μορφή:

$$w(a_w) = k_D \cdot a_w = w_H \quad (4.2)$$

όπου k_D είναι μια σταθερά και a_w η μερική πίεση των ατμών του νερού σε σταθερή θερμοκρασία (δηλαδή η σχετική υγρασία (water activity)) και ισούται με το κλάσμα P/P_0 με P την πίεση ατμών του νερού. Έτσι η καμπύλη $w = w(a_w)$ προβλέπεται να είναι ευθεία γραμμή [15].

Όμως περαιτέρω πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι, για *μεγαλύτερες* τιμές σχετικής υγρασίας ($a_w > 0.5$), οι τιμές της υδάτωσης αυξάνουν με *μη γραμμικό* τρόπο. Η παρατήρηση αυτή προήλθε από το γεγονός, ότι δεν συμβαίνουν μόνο αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του νερού και των μορίων του πολυμερούς αλλά και με τα ίδια μόρια του νερού. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται *συσσωματώματα νερού (water clusters)*, που σταδιακά αυξάνονται σε *αριθμό* και *όγκο*.

Πάνω σε αυτή την παρατήρηση ένα νέο μοντέλο ήρθε να συμπληρώσει την θεωρία της ισόθερμης υδάτωσης, το μοντέλο *Flory-Huggins*. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το σύστημα αποτελεί *τυχαία ανάμειξης σύστημα πολυμερούς-νερού*, ενώ τη δημιουργία συσσωμάτων την αντιμετωπίζει ως *μη τυχαία ανάμειξη*. Έτσι η εξίσωση *Henry* μπορεί να γραφτεί:

$$\frac{1}{w_H} = \frac{k_1}{a_w} \quad (4.3)$$

που είναι όμως *γραμμική* και για πειραματικά σημεία, τα οποία δεν ακολουθούν το νόμο του *Henry*. Στην περίπτωση που, λαμβάνεται υπόψιν και ο τρόπος υδάτωσης του πολυμερούς, εφαρμόζεται η εμπειρική εξίσωση:

$$\frac{1}{w_H} = \frac{k_1}{a_w} - k_2 \quad (4.4)$$

όπου k_2 παράμετρος που μεταβάλλεται ανάλογα με το μηχανισμό υδάτωσης. Επιπλέον σε αυτό μπορεί να οριστεί και ένα ακόμη βοηθητικό μέγεθος, το N_d το οποίο αντιστοιχεί σε μέτρο των επιπλέον μορίων νερού που απορροφούνται στο πολυμερές σε μεγαλύτερες τιμές σχετικής υγρασίας και ορίζεται ως η απόκλιση απορροφούμενης ποσότητας νερού στο υλικό λόγω μη τυχαίας ανάμειξης:

$$N_e = \frac{w}{w_H} = \frac{k_1}{k_1 - k_2 a_w} = 1 + k_2 w \quad (4.5)$$

Ωστόσο η απόκλιση από την γραμμικότητα της καμπύλης $w=w(a)$ μπορεί να εξηγηθεί μέσω ενός νέου μοντέλου. Το μοντέλο αυτό αποτελεί μια εξίσωση δυο παραμέτρων και ονομάζεται μοντέλο **BET** (Brunauer Emmet-Teller):

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C a_w}{(1 - a_w)(1 - a_w + C \cdot a_w)} \quad (4.6)$$

Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, θέσεις υδάτωσης στο πολυμερές θεωρούνται, εκεί όπου προσδένονται τα μόρια του νερού (*πρώτο επίπεδο υδάτωσης*), ενώ πρόσδεση άλλων μορίων γίνονται με τα ήδη υπάρχοντα μόρια (*δεύτερο επίπεδο υδάτωσης*).

Στην παραπάνω εξίσωση n είναι ο αριθμός απορροφούμενων μορίων νερού και n_m ο αριθμός θέσεων του πρώτου επιπέδου υδάτωσης, ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα πολυμερούς. Η παράμετρος C εκφράζει τον λόγο των σταθερών σύνδεσης των μορίων του νερού στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης προς αυτών που συνδέονται με άλλα μόρια νερού. Η εξίσωση BET δίνει καλά πειραματικά αποτελέσματα για τιμές σχετικής υγρασίας 0.4 – 0.5.

Ωστόσο για συστήματα σχετικής υγρασίας έως και 0.9 η καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών αποτελεσμάτων γίνεται μέσω μιας εξίσωσης τριών παραμέτρων που απορρέει από την εξίσωση BET. Η εξίσωση αυτή είναι η εξίσωση **GAB** (Guggenheim-Anderson – de Boer) ή μοντέλο **GAB** και έχει την συνήθη μορφή [16]:

$$w(a_w) = \frac{w_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)[1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} \quad (4.7)$$

όπου $w(a_w)$ η κατά βάρος υδάτωση του υλικού και a_w η σχετική υγρασία ($0 < a_w < 1$). Οι παράμετροι w_m , C και K είναι οι τρεις ελεύθερες παράμετροι υδάτωσης που χαρακτηρίζουν ιδιότητες υδάτωσης του υλικού.

Το w_m υποδηλώνει την κατά βάρος υδάτωση του υλικού που αντιστοιχεί στο 'μονομοριακό στρώμα σε ολόκληρη την ελεύθερη επιφάνεια του υλικού. Το w_m ορίζεται αλλιώς ως υδάτωση πρώτου επιπέδου [14,16].

Το 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). Εδώ χρησιμοποιείται άλλωστε και ο όρος της λεγόμενης ανάπτυξης συσσωματωμάτων νερού (water clustering). Αντίστοιχα το C είναι όμοια σταθερά ίδια με αυτή που εμφανίζεται στην εξίσωση BET.

Η μεταβολή των παραμέτρων K και C περιγράφεται από εξισώσεις τύπου Arrhenius με αντίστοιχες μοριακές ενθαλπίες υδάτωσης. Οι παράμετροι K και C πρέπει να ικανοποιούν τις ακόλουθες σχέσεις: $0 < K \leq 1$, ενώ το C πρέπει να είναι μεγαλύτερο του 0. Για $C \geq 2$, η εξίσωση GAB δίνει μια σιγμοειδή καμπύλη με σημείο καμπής (τύπος II της ταξινόμησης ισόθερμων υδάτωσης Brunauer), ενώ για $C \leq 2$, το ισόθερμο υδάτωσης είναι της τάξης III μόνο και δεν παρουσιάζει σημείο καμπής. Παρόλα αυτά το μοντέλο GAB αποτυγχάνει να περιγράψει ισόθερμα υδάτωσης, για τιμές σχετική υγρασίας πάνω από 0.9-1.0.

4.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ

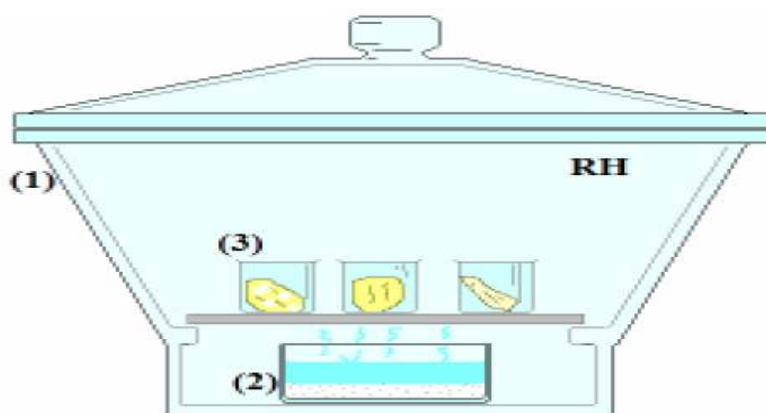
Στην βάση κατάλληλου γυάλινου υγραντήρα τοποθετείται, δοχείο που περιέχει το κορεσμένο (ή υπέρκορο) υδατικό διάλυμα άλατος, μιας κατεπιλογήν αντίστοιχης σχετικής υγρασίας ισορροπίας. Έτσι με την χρήση ηλεκτρολυτών διαφορετικής σχετικής υγρασίας ισορροπίας καταφέρνουμε να μεταβάλουμε την περιεκτικότητα του πολυμερούς σε νερό και συνεπώς την κατά βάρος υδάτωση της [14,15].

Στην συνέχεια πάνω από το δοχείο διαλύματος τοποθετείται μια βάση με κυκλικές μικρές οπές, ώστε να διευκολύνουν την διαδικασία ρόφησης, ενώ πάνω στην βάση αυτή τοποθετείται το υπό μελέτη δοκίμιο. Δεδομένου ότι ο γυάλινος υγραντήρας κλείνει ερμητικά κλειστά μέσω ενός γυάλινου καπακίου, το υλικό μπορεί να ενυδατωθεί με την σχετική υγρασία περιβάλλοντος εντός του υγραντήρα. Ωστόσο, όμως η σχετική υγρασία περιβάλλοντος, καθορίζεται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα άλατος. Άρα το πόσο θα μεταβληθεί η περιεκτικότητα του πολυμερούς σε νερό εξαρτάται από το πόσο αραιό ή πυκνό είναι το κορεσμένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα άλατος. Έτσι όσο μεγαλύτερη είναι η σχετική

υγρασία του περιβάλλοντος στην γυάλα τόσο περισσότερο νερό απορροφάται και κατ'επέκταση μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του υλικού σε νερό. Επίσης ένα πυκνό κορεσμένο διάλυμα άλατος προκαλεί μείωση της περιεκτικότητας του υλικού σε νερό, σε αντίθεση με ένα αραιό κορεσμένο διάλυμα άλατος.

Τα δισκία του πολυμερούς βρίσκονται σε μορφή συμπιεσμένης παστίλιας, η οποία έχει παραχθεί με συμπίεση σκόνης πολυμερούς ως πρώτη ύλη. Τα δοκίμια αυτά παραμένουν στην γυάλα για περίπου επτά ημέρες, ώσπου να επέλθει εξισορρόπηση ισορροπίας ανάμεσα στο πολυμερές και στους υδρατμούς στην γυάλα.

Για κάθε δοκίμιο είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την ξηρή του μάζα, για τον λόγο αυτό τα ξηραίνουμε μέσω κατάλληλης διαδικασίας ξήρανσης, ώστε να χάσουν το ποσοστό υγρασίας που απορρόφησαν. Η διαδικασία ξήρανσης ακολουθεί κατά σειρά συνήθως δυο βήματα. Στο πρώτο βήμα, τα δοκίμια τοποθετούνται σε περιβάλλον ατμών πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5), που είναι ένας αφυδατικός διαλύτης (για πέντε ημέρες) και κατόπιν στο δεύτερο βήμα, τοποθετούνται σε φούρνο, όπου ξηραίνονται για 48h στους $98^{\circ}C$, υπό συνθήκες κενού.



Σχήμα 4.8 Σχηματική απεικόνιση μιας διάταξης ESI: (1). Γυάλινος υγραντήρας, (2).το κορεσμένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα άλατος, (3). τα υπό μελέτη δοκίμια.

4.2.1 ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

Με την τεχνική Διαφορικής θερμιδομετρίας Σάρωσης(DSC) μελετάται το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο (ως εκ τούτου, η ειδική θερμότητα του δοκιμίου). Η τεχνική αυτή ανήκει στις τεχνικές θερμικής ανάλυσης, οι οποίες μελετούν γενικά την συμπεριφορά

των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής και γενικότερα της ευρείας οικογένειας των τεχνικών θερμικής ανάλυσης έγκειται [14,8]:

- στην σχετική απλότητα της μεθόδου, τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται, όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων.
- στο ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ευρεία περιοχή θερμοκρασιών με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση-ψύξη).
- στο ότι δεν υπάρχει περιορισμός της φυσικής μορφής του δοκιμίου ή του σχήματος του.
- στο ότι δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0.1 mg-10 mg.
- στο ότι η ατμόσφαιρα στην οποία, γίνονται μετρήσεις μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί π.χ. κενό ή αδρανές αέριο.
- ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί μια μέτρηση εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλει από μερικά λεπτά ως και μερικές ώρες.

Στην *Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης* το υπό μελέτη δοκίμιο τοποθετείται σε έναν φούρνο, όπου η θερμοκρασία του μεταβάλλεται με το χρόνο με ρυθμό dT/dt μέσω ενός προγραμματιστή θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα στο φούρνο ελέγχεται μέσω μιας κατάλληλης διάταξης (που εξασφαλίζει π.χ. σταθερό ρυθμό ροής του αδρανούς αερίου).

Ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές της υπό μελέτης ιδιότητας του υλικού και δίνει ένα αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα. Το σήμα ενισχύεται και στη συνέχεια συλλέγεται και επεξεργάζεται σε ένα σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων, μαζί με την πληροφορία της θερμοκρασίας του δοκιμίου.

Όπως αναφέραμε η θερμοκρασία του δοκιμίου μετριέται με έναν αισθητήρα θερμοκρασίας με ένα θερμοστοιχείο. Ο αισθητήρας αυτός τοποθετείται πολύ κοντά στο δείγμα, με αποτέλεσμα να υπάρχει μια μικρή διαφορά μεταξύ της ένδειξης του αισθητήρα και πραγματικής θερμοκρασίας του δοκιμίου και η οποία αυξάνει με την αύξηση του ρυθμού θέρμανσης ή ψύξης του δοκιμίου. Εντούτοις η θερμοκρασία του δοκιμίου δεν είναι παντού ίδια, αν το δείγμα δεν είναι μικρών διαστάσεων, υπάρχει μια βαθμίδα θερμοκρασίας που αυξάνει με τον ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης του δοκιμίου και μειώνεται με την αύξηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και που συνεισφέρει στην μεταξύ διαφορά θερμοκρασίας που μετρά ο αισθητήρας και της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος. Για τον λόγο αυτό γίνονται ειδικά πειράματα βαθμονόμησης διάταξης.

Η τεχνική *Διαφορικής θερμιδομετρίας (DSC)* αξιοποιεί την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, όπου δυο δείγματα ένα υλικό αναφοράς και το υπό

μελέτη δοκίμιο τοποθετούνται σε δυο διαφορετικές κυψελίδες. Αυτό γίνεται ώστε να μην παρουσιάζονται αλλαγές φάσης στην περιοχή των θερμοκρασιών, στην οποία θα μελετηθεί το δοκίμιο. Οι δυο κυψελίδες βρίσκονται πάνω σε μια βάση που μπορεί να ψύχεται ή να θερμαίνεται με έναν σταθερό ρυθμό. Η θερμοκρασία βάσης καταγράφεται ως συνάρτηση του χρόνου, όπως και η θερμοκρασιακή διαφορά ΔT μεταξύ υλικού αναφοράς και δοκιμίου. Η διαφορά αυτή παρουσιάζει σημαντική αλλαγή, όταν σημειωθεί αλλαγή φάσης.

Στο σύστημα DSC η απόκριση σε μια διεργασία στο δοκίμιο είναι μια διαφορά θερμοκρασίας ΔT που χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δυο θερμοκρασίες αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου ή του χρόνου και αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορρόφησε ή εκλύεται από το δοκίμιο.

Η μεγάλη ευαισθησία της διάταξης ($< 1 \mu W$) επιτρέπει μετρήσεις ακρίβειας με πολύ μικρές ποσότητες δοκιμίου και αμελητέα σταθερά χρόνου (μερικά sec).

Οι ρυθμοί θέρμανσης και ψύξης κυμαίνονται από 0.3 έως 320 K/min, είναι όμως σύνηθες να προτιμάται ταχεία ψύξη και μέγιστος ρυθμός ψύξης, ώστε να διατηρούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες που χαρακτηρίζουν το υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις DSC της παρούσας διπλωματικής εργασίας περιλαμβάνει:

- Τη συσκευή DSC 'Q200'. Αυτή περιέχει αισθητήρες θερμοκρασίας Χρωμίου-Νικελίου και χαρακτηρίζεται από ακρίβεια $\pm 2^{\circ} \%$. Η θερμοκρασιακή περιοχή λειτουργίας είναι από -120 έως $450^{\circ} C$ και η μέγιστη θερμική ισχύς, που δύναται να παρέχει είναι $\pm 250 mW$.
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής με το κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του συστήματος, την επεξεργασία και την λήψη των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Παροχή ροής υγρού αερίου αζώτου, για την ψύξη και αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας των δυο δοκιμίων ώστε να αποφευχθούν τυχόν οξειδώσεις.

4.2.2 ΘΕΡΜΟΓΡΑΜΜΑΤΑ DSC

Η κύρια εφαρμογή της *Διαφορικής Θερμιδομετρίας (DSC)* είναι να μελετήσει, τις μεταβολές φάσης όπως η τήξη, η υαλώδης μετάβαση ή τις εξώθερμες διασπάσεις. Οι μεταβάσεις αυτές αφορούν σε ενεργειακές μεταβολές ή μεταβολές θερμοχωρητικότητας[14,8].

Έτσι όταν ένα υλικό υφίστανται απότομες μεταβολές της διαφοράς ΔT οφείλεται σε αλλαγές φάσεως, τότε για να διατηρήσει την ίδια θερμοκρασία με το υλικό αναφοράς πρέπει να του προσφερθεί θερμότητα διαφορετική από αυτή στο δείγμα αναφοράς. Το πόσο θερμότητας που απαιτείται εξαρτάται αν η μετάβαση φάσης είναι εξώθερμο ή ενδόθερμο φαινόμενο.

Έτσι τα θερμογράμματα που λαμβάνουμε από ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

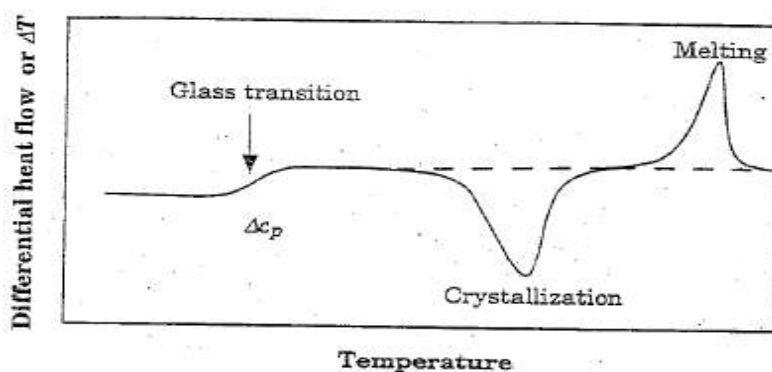
Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σχετίζεται με την κίνηση στις άμορφες περιοχές ενός υλικού και λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασιακή κλίμακα μεγάλου εύρους. Κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g , τα υλικά χαρακτηρίζονται ως υαλώδη και τα μόρια τους είναι περιπλεγμένα μεταξύ τους και δύσκολα μπορεί να εκδηλωθεί αλλαγή θέσης των τμημάτων τους. Σε αυτή την κατάσταση το υλικό είναι σκληρό και εύθραυστο, ενώ απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο για να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή του υλικού αναφοράς. Σε πειράματα DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, εμφανίζεται ως αύξηση στην θερμοχωρητικότητα, λόγω έναρξης επιπρόσθετων μοριακών κινήσεων, η οποία οδηγεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς.

Η διαδικασία *τήξης* η οποία συμβαίνει σε μια θερμοκρασία T_m , περιλαμβάνει σημαντικές πληροφορίες τόσο για την ποιότητα, όσο και για την ποσότητα κρυσταλλικότητας σε ένα υλικό. Είναι μια θερμοδυναμική αλλαγή φάσης πρώτης τάξεως (ενδόθερμη), η οποία απαιτεί μεγαλύτερη προσφορά θερμότητας στο δείγμα, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία με τον ίδιο ρυθμό που αυξάνεται στο δείγμα αναφοράς. Το κρυσταλλικό σημείο τήξης αντιστοιχεί σε μια αλλαγή κατάστασης από στερεό σε υγρό και προκαλεί μια ενδόθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC. Το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την ενδόθερμη κορυφή δίνει την ενθαλπία τήξης ΔH_m .

Ανάμεσα στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και τη θερμοκρασία τήξης, μπορεί να εντοπιστεί και μια άλλη μετάβαση. Κατά την κατάσταση αυτή οι αλυσίδες ενός πολυμερούς που μπορούν να κρυσταλλωθούν έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα κι έτσι η κρυστάλλωση τους μπορεί να λάβει χώρα. Η θερμοκρασία αυτή, ονομάζεται θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c και αναπαριστά την καθαρή απόδοση

θερμότητας και έχει σαν αποτέλεσμα μια εξώθερμη κορυφή στην καμπύλη DSC. Επιπλέον κατά την κρυστάλλωση απαιτείται λιγότερη θερμότητα για να εξισωθεί ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

Παρακάτω δίνεται το συνολικό θερμογράμμα DSC για ημικρυσταλλικό πολυμερές.



Σχήμα 4.9 Θερμογράμμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς που παρουσιάζει τρεις διεργασίες: υαλώδη μετάβαση, τήξη κρυσταλλικότητας, ψυχρή κρυστάλλωση.

4.3.1 ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ (TSDC)

Η τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης είναι μια τεχνική θερμικής αποκατάστασης και συγχρόνως τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε μια περιοχή θερμοκρασιών, όπου η θερμοκρασία είναι ανεξάρτητη μεταβλητή. Όπως και άλλες τεχνικές διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, η τεχνική TSDC δίνει σημαντικές πληροφορίες για τους διάφορους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό, στην περίπτωση που αυτοί συνδέονται με μεταβολές της ηλεκτρικής διπολικής ροπής ή με μετακινήσεις ελεύθερων φορτίων [8,9,15].

Σε πειράματα θερμορευμάτων η πόλωση και αποπόλωση λαμβάνουν χώρα σε ξεχωριστά στάδια. Έτσι η μέθοδος χρησιμοποιείται σε έρευνες γύρω από αποκαταστάσεις δίπολων οι οποίες παρατηρούνται κατά τη θέρμανση υλικών μέσα σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα αφού αυτά πρώτα έχουν πολωθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία T_p , μέσω ενός ηλεκτροστατικού πεδίου εντάσεως από $10^1 - 10^4$ KV/m.

Το φαινόμενο αποπόλωσης εμφανίζεται, εξαιτίας προσανατολισμένων ιόντων και διπόλων, όταν βρεθούν σε ένα ηλεκτροστατικό πεδίο. Ο προσανατολισμός ενός τέτοιου συστήματος διπόλων και η κατανομή του φορτίου χαρακτηρίζονται από μια δομική ή χωρική «μνήμη» που είναι συγκεκριμένη για κάθε υλικό. Τα χαρακτηριστικά αυτής της μνήμης συνδέονται με την εξάρτηση την χρόνου/θερμοκρασίας αποκατάσταση των διπόλων και των ελεύθερων φορτίων. Ωστόσο η αποκατάσταση των

φορτίων οδηγεί σε συνεχές ρεύμα (**dc**).

Σε μία δεδομένη θερμοκρασία T_p , μεγαλύτερη της θερμοκρασίας στην οποία η κίνηση των μορίων είναι αυξημένη, ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται για χρόνο t_p . Ο χρόνος αυτός πρέπει να είναι επαρκής έτσι ώστε να επιτρέπει στις διάφορες κινούμενες οντότητες του υλικού να αναπροσανατολιστούν μέσα στο πεδίο. Επιπλέον, οι συνθήκες αυτές επιλέγονται έτσι, ώστε ο χρόνος πόλωσης να είναι κατά πολύ μεγαλύτερος του χρόνου αποκατάστασης $\tau(T_p)$, των μηχανισμών μοριακής κινητικότητας, και η πόλωση να βρεθεί σε ισορροπία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (πόλωση κορεσμού).

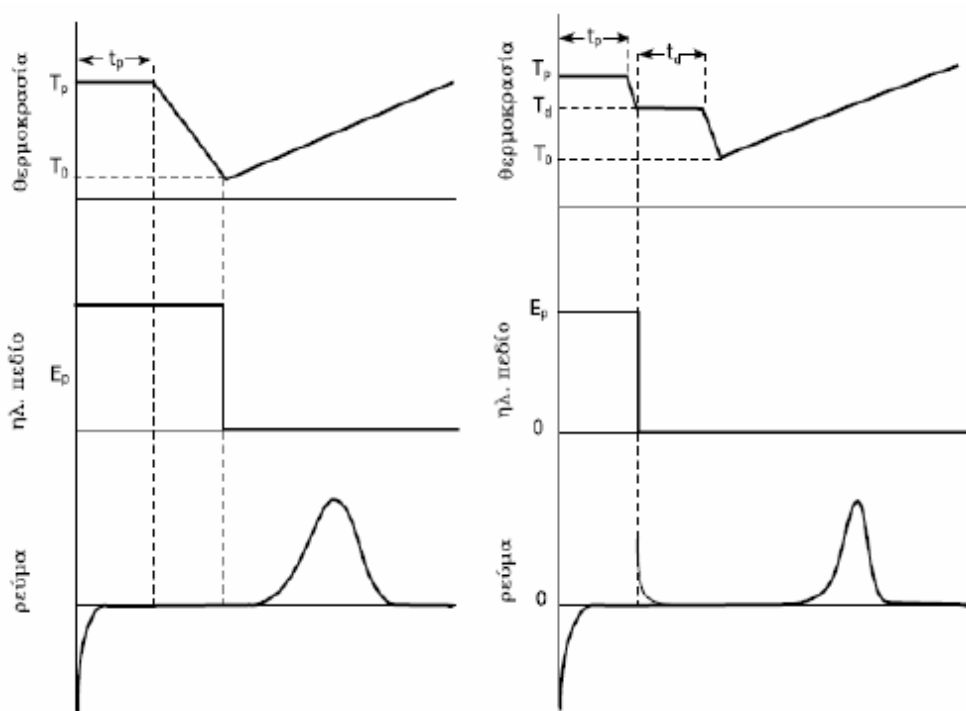
Στην συνέχεια το δοκίμιο ψύχεται με μια γρήγορη διαδικασία ψύξης, με το πεδίο να είναι ακόμη σε εφαρμογή, έως ότου φτάσει σε μια επιθυμητή ελάχιστη θερμοκρασία T_0 , αρκετά χαμηλή ούτως ώστε η μοριακή κινητικότητα να θεωρείται μηδενική. Στην θερμοκρασία T_0 το πεδίο απομακρύνεται και το δείγμα βραχυκυκλώνεται για χρόνο t_0 (αποπόλωση στους T_0) έτσι ώστε να μην παρατηρηθεί η πάρα πολύ γρήγορη αποκατάσταση των φορτίων (ηλεκτρονική πόλωση) και να σταθεροποιηθεί το δείγμα σε αυτήν τη θερμοκρασία. Φυσικά με την αφαίρεση του ηλεκτρικού πεδίου, το υλικό παραμένει πολωμένο. Στη συνέχεια οι οπλισμοί του πυκνωτή βραχυκυκλώνονται, και το υλικό θερμαίνεται υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης $b = dT / dt$.

Κατά τη διάρκεια της γραμμικής αύξησης της θερμοκρασίας, η επιστροφή των προσανατολισμένων οντοτήτων στην προηγούμενη κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας δημιουργεί *ρεύμα αποπόλωσης* (I_d) το οποίο καταγράφεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας μέσω ενός πολύ ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου. Το υλικό βρίσκεται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια και αποτελεί μέρος ενός κυκλώματος με χωρητικότητα και μια αντίσταση.

Καθώς τα δίπολα προσανατολίζονται και τα φορτία κινούνται προς την διεύθυνση του πεδίου, δημιουργείται φόρτιση εξ επαγωγής στα ηλεκτρόδια. Όταν απομακρύνεται το πεδίο και το υλικό θερμαίνεται, καθώς τα δίπολα αναπροσανατολίζονται, τα φορτία εξ επαγωγής που δημιουργήθηκαν στα μεταλλικά ηλεκτρόδια είναι ελεύθερα να φύγουν και ρεύμα διαρρέει το κύκλωμα. Αυτό το ρεύμα ανιχνεύεται από ένα ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο. Η καταγραφή των άμεσων πειραματικών αποτελεσμάτων μέσω του ηλεκτρομέτρου (που χρησιμοποιεί κατάλληλο καταγραφικό σύστημα) γίνεται με ένα διάγραμμα του ρεύματος αποπόλωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας, που ονομάζεται *θερμόγραμμα αποπόλωσης*.

Κάθε τέτοιο διάγραμμα αποτελείται από διάφορες κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν σε μοριακές κινήσεις, που ενεργοποιήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, δηλαδή αντιστοιχούν σε διαφορετικούς μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι δίνεται γρήγορα και μη καταστροφικά για το δοκίμιο μία συνολική εικόνα των μηχανισμών που εμφανίζονται στο υλικό σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.

Κατά την παύση της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που συνεισφέρουν στην αποπόλωση ενός διηλεκτρικού υλικού. Στα υλικά με μόνιμα δίπολα, ο αποπροσανατολισμός και η τυχαία ανακατανομή των πολικών ομάδων του υλικού είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός καταστροφής της υπάρχουσας πόλωσης. Είναι θερμικά ενεργή διαδικασία και είναι δυνατό να επισπευθεί μέσω της θέρμανσης του υλικού.



Σχήμα 4.10 Μεταβολή της θερμοκρασίας, του επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου και του παρατηρούμενου θερμορεύματος αποπόλωσης κατά τη διάρκεια πειράματος TSDC (αριστερά) και πειράματος επιλεκτικής πόλωσης (δεξιά).

Αυτή η μέθοδος είναι πολύ ευαίσθητη και επιτρέπει μετρήσεις πολύ χαμηλού ρεύματος (μέχρι $10^{-17} A$). Αναλυτικότερα, όπως έχει προαναφερθεί, αυτό το ρεύμα σχετίζεται με τον αναπροσανατολισμό πολικών τμημάτων (για παράδειγμα στα πολυμερή και στα βιομακρομόρια), ή μοριακών δίπολων (μικρών μορίων όπως το νερό) καθώς και ελεύθερων φορτίων. Το πεδίο που εφαρμόζεται προκαλεί τον

αναπροσανατολισμό των δίπολων από τη μέση αρχική τους κατάσταση χωρίς το πεδίο, και οδηγεί στην μακροσκοπική κίνηση φορτίων χώρου. Απομάκρυνση του εξωτερικού πεδίου και θέρμανση των παγωμένων συστημάτων έχουν σαν αποτέλεσμα την αποκατάσταση των δίπολων και την εμφάνιση ρεύματος αποφόρτισης λόγω αποκατάστασης των ελεύθερων φορτίων (π.χ. αποκατάσταση κινούμενων φορτίων όπως πρωτόνια και άλλα ιόντα καθώς και φορτία χώρου) σε θερμοκρασίες χαμηλότερες και ψηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης [12].

Έτσι από ένα θερμόγραμμα TSDC μπορούν να παρατηρηθούν οι εξής μηχανισμοί αποκατάστασης:

-Τοπικές κινήσεις μικρών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας (*δευτερεύον μηχανισμός*).

-Αναπροσανατολισμό συμπλόκων μοριακών δίπολων (*δευτερεύον μηχανισμός*).

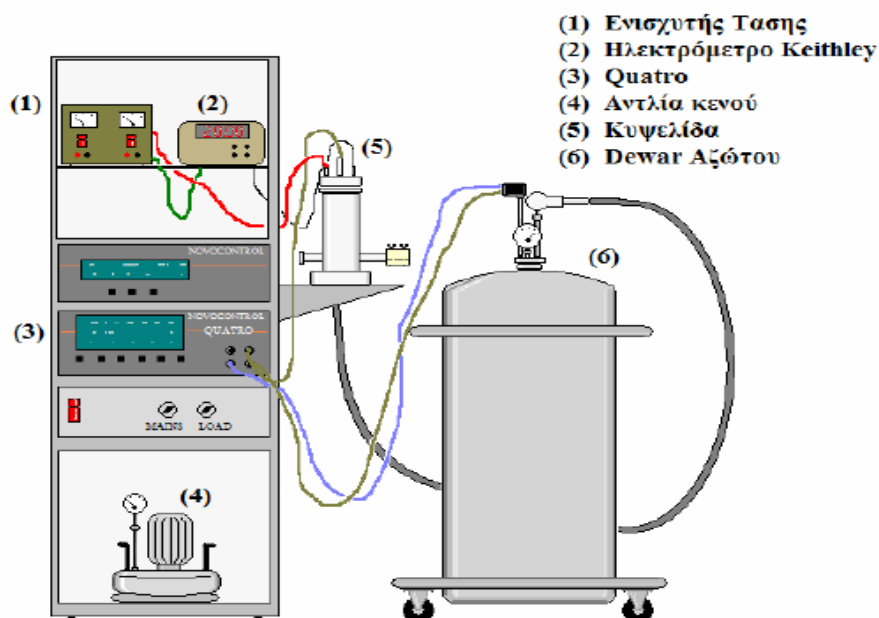
-Συνεργασιακή κίνηση των μορίων (ή των αλυσίδων στα πολυμερή) κατά την υαλώδη μετάβαση (*κύριος μηχανισμός ή μηχανισμός α*).

Εκτός από τους διπολικούς μηχανισμούς τα διηλεκτρικά υλικά συνήθως εμφανίζουν και μηχανισμούς *φορτίων χώρου*. Πρόκειται για φορτία ομογενώς αποθηκευμένα μέσα στο υλικό, κυρίως κοντά στα ηλεκτρόδια. Κατά τη θέρμανση του υλικού καθίστανται πιο ευκίνητα και ουδετεροποιούνται, είτε στα ηλεκτρόδια είτε μέσα στο διηλεκτρικό, μέσω αλληλεπίδρασης με άλλα αντίθετα φορτία. Σε υψηλές θερμοκρασίες η κίνηση των φορτίων χώρου συνοδεύεται και από έναν άλλο μηχανισμό, ο οποίος οδηγεί στην εκφόρτιση τους, την επανασύνδεση με φορείς που παράγονται θερμικά, ομοιόμορφα μέσα στο δοκίμιο, όταν ουδέτερες οντότητες διαχωρίζονται σε θετικά και αρνητικά φορτία. Ο *δεύτερος αυτός μηχανισμός* είναι υπεύθυνος για την αγωγιμότητα του υλικού, που μπορεί να είναι ηλεκτρονική ή ιοντική αγωγιμότητα. Η ισχυρή εξάρτηση της πόλωσης φορτίων χώρου από τις πειραματικές συνθήκες (πεδίο, θερμοκρασία και χρόνο), ο τύπος των ηλεκτροδίων, οι διαστάσεις του δοκιμίου και το ίδιο το υλικό είναι οι βασικοί παράγοντες που βοηθούν στη διάκρισή της από την διπολική πόλωση.

Σε μη ομογενή υλικά (ή γενικά έχουν μικρό βαθμό ομογένειας) συσσωρεύονται φορτία στις διαχωριστικές επιφάνειες των περιοχών διαφορετικών φάσεων. Οι περιοχές αυτές μπορεί να είναι άμορφες, με μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, ή κρυσταλλικές, με μικρή ιοντική αγωγιμότητα. Η συσσώρευση φορτίων σε αυτές τις διαχωριστικές

επιφάνειες ονομάζεται ενδοεπιφανειακή πόλωση ή τύπου *Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)*. Η πολικότητα και η αγωγιμότητα που χαρακτηρίζουν τις φάσεις του υλικού, επιδρούν καταλυτικά στην ενδοεπιφανειακή πόλωση.

Παρακάτω δίνεται η εικόνα της πειραματικής διάταξης TSDC που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.



Με τα βασικά μέρη της διάταξης να είναι:

1) Ένα ηλεκτρόμετρο Keithley μεγάλης ευαισθησίας (10^{-14} Α), όπου συνδεδεμένο με ένα καλώδιο BNC, παρέχεται η επιθυμητή τάση πόλωσης και καταγράφεται το ρεύμα αποπόλωσης.

2) Μια κυψελίδα μετρήσεων (Quatro Novocontrol) στην οποία τοποθετούνται τα δοκίμια μεταξύ των οπλισμών (ηλεκτρόδια) για μελέτη.

3) Ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας, όπου χρησιμοποιήθηκε το Quatro της Novocontrol.

4.3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ

Κατά το στάδιο της αποπόλωσης το υλικό θερμαίνεται με ρυθμό b . Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα μόρια αποκτούν μεγαλύτερη θερμική ενέργεια και ο χαρακτηριστικός χρόνος αποκατάστασης μειώνεται.

Στην περίπτωση που το διηλεκτρικό υλικό περιέχει ένα μόνο είδος διπόλων με χαρακτηριστικό χρόνο αποκατάστασης $\tau=\tau(T)$ και ισχύει κινητική πρώτης τάξης για την μεταβολή της πόλωσης P του υλικού με τον χρόνο στο στάδιο της αποπόλωσης (θέρμανση), η πόλωση μειώνεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P(t)}{\tau(T)} \quad (4.11)$$

Η πυκνότητα ρεύματος που προκαλείται από την αποπόλωση ενός μηχανισμού διηλεκτρικής αποκατάστασης είναι:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (4.12)$$

Στην περίπτωση που η θερμοκρασιακή εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης ακολουθεί τον νόμο του Arrhenious,

$$\tau(T) = \tau_0 \exp(E_{act} / kT) \quad (3.18)$$

ισχύει:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp\left(-\frac{E_{act}}{kT} - \frac{1}{b \cdot \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{E_{act}}{kT'}\right) dT'\right) \quad (4.13)$$

με τ_0 ένας προεκθετικός παράγοντας, E_{act} η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και K η σταθερά Boltzmann. Η συνάρτηση $J(T)$ έχει ένα μέγιστο, στην θερμοκρασία T_m το οποίο αντιστοιχεί στην κορυφή αποπόλωσης. Στην περίπτωση που ο χρόνος αποκατάστασης ακολουθεί την εξίσωση Arrhenious τότε η θερμοκρασία μεγίστου έχει την μορφή:

$$T_m = \sqrt{\frac{bE_{act}}{\tau(T_m)}} \quad (4.14)$$

Αντίστοιχα στην περίπτωση που ο χρόνος αποκατάστασης ακολουθεί την εξίσωση Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse η εξίσωση της θερμοκρασίας μεγίστου παίρνει την μορφή:

$$T_m = T_0 + \sqrt{\frac{bB}{\tau(T_m)}} \quad (4.15)$$

Εξαιτίας ότι η περιοχή συχνοτήτων, που περιγράφει η μέθοδος θερμορευμάτων αποπόλωσης είναι σχετικά στενή, δύσκολα κανείς διακρίνει τις διαφορετικές εξαρτήσεις $\tau(T)$ των χρόνων αποκατάστασης. Για τον λόγο αυτό η εξίσωση Arrhenious εφαρμόζεται τις περισσότερες φορές ακόμα και όταν η συμπεριφορά του μηχανισμού δεν είναι τύπου Arrhenious αλλά VTFH.

Η συνεισφορά μιας κορυφής θερμορευμάτων αποπόλωσης στη στατιστική διηλεκτρικά σταθερά προκύπτει από την σχέση:

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{b \cdot \epsilon_0 \cdot E_p \cdot A} \int_{T_0}^{T_f} I(T) dT \quad (4.16)$$

όπου Q το φορτίο αποπόλωσης, το οποίο είναι ανάλογο του εμβαδού κάτω από την καμπύλη του εκάστοτε μηχανισμού. Το εμβαδόν αυτό προκύπτει από την απλή ολοκλήρωση του θερμογράμματος, με E_p το πεδίο πόλωσης και S το εμβαδό του διηλεκτρικού.

4.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ DRS

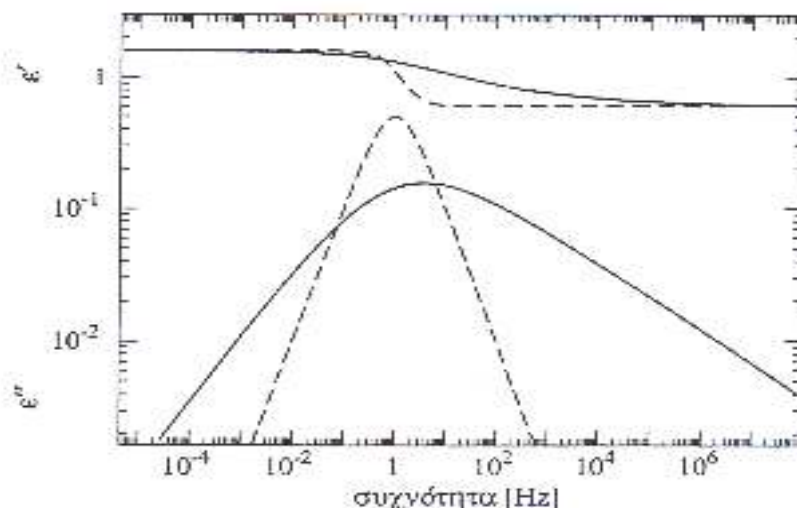
Η *διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (Dielectric relaxation spectroscopy)* ανήκει σε μια οικογένεια μεθόδων που μετρούν την σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση ως συνάρτηση της συχνότητας, καλύπτοντας ένα φάσμα συχνοτήτων από $10^{-5} - 10^{12}$ Hz. Η δυνατότητα πόλωσης ενός υλικού εξαρτάται από τη δομή του υλικού και τις μοριακές ιδιότητες του και ως εκ τούτου οι διηλεκτρικές μετρήσεις και κατ' επέκταση η *διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου* μπορούν να μας δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τον χαρακτηρισμό των υλικών[13].

Οι λεπτομέρειες σχετικά με την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από την θερμοκρασία διαφοροποιούνται μεταξύ της συμπεριφοράς Arrhenious και άλλων τύπων συμπεριφορών, όπως Vogel-Tamman-Fuelcher-Hesse (VTFH). Η συμπεριφορά Arrhenious είναι τυπική της εντοπισμένης κίνησης των διπολικών ομάδων, ενώ η VTFH είναι τυπική για τις συνεργειακές κινήσεις.

Η τεχνική DRS διερευνά την αλληλεπίδραση ενός μακροσκοπικού δείγματος με ένα ηλεκτρικό πεδίο εξαρτώμενο από τον χρόνο. Η πόλωση που προκύπτει είτε εκφράζεται με μια σύνθετη αγωγιμότητα που εξαρτάται από την συχνότητα, είτε ως φάσμα μιας σύνθετης αντίστασης. Η πόλωση αυτή χαρακτηρίζει το πλάτος και την διαβάθμιση του χρόνου (μέσω του χρόνου χαλάρωσης) των διακυμάνσεων φορτίων και της πυκνότητας στο δείγμα. Αυτές οι διακυμάνσεις προκύπτουν από επαναπροσανατολισμό των μόνιμων διπόλων των μορίων ή από την περιστροφή διπόλων κατά το ήμισυ σε εύκαμπτα μόρια, όπως αυτά των πολυμερών. Άλλοι πιθανοί μηχανισμοί περιλαμβάνουν την μεταφορά ιόντων, ή την εμφάνιση ενδοεπιφανειακών φορτίων σε ετερογενή συστήματα. Η χρονική κλίμακα των διακυμάνσεων αυτών εξαρτάται από το δείγμα, από τον σχετικό μηχανισμό χαλάρωσης και έντονα από την θερμοκρασία. Οι χρόνοι χαλάρωσης ποικίλουν από μερικά picoseconds ως μερικές ώρες για υαλώδη υλικά, γεγονός που καθιστά την τεχνική DRS ως μια τεχνική με την πιο ευρύ κάλυψη σε δυναμικές διαδικασίες.

Σε αντίθεση με τις συμβατικές μεθόδους φασματοσκοπίας, το DRS είναι ευαίσθητο σε ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις. Με την τεχνική αυτή μπορούμε να εντοπίσουμε και να παρακολουθήσουμε συνεργασιακές διαδικασίες και άρα να βρούμε μια σχέση μεταξύ της μοριακής φασματοσκοπίας των τεχνικών χαρακτηρισμού των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του δείγματος. Η αποδόμηση του διηλεκτρικού φάσματος σε κάθε ξεχωριστή διαδικασία χαλάρωσης μας ενημερώνει σχετικά με το πλάτος και τους χαρακτηριστικούς χρόνους των μοριακών κινήσεων.

Έτσι η συνεισφορά στην πόλωση ενός υλικού σε εναλλασσόμενο πεδίο μπορεί να προέρχεται από τους μηχανισμούς πόλωσης που αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Σύμφωνα με το μοντέλο Debye γύρω σε μια περιοχή συχνοτήτων γύρω από την τιμή $f=1/(2\pi\tau)$ παρατηρείται ότι το φανταστικό κομμάτι της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ'' εμφανίζει μια κορυφή με μέγιστο στην συχνότητα $\omega_{max}=1/\tau$, η οποία αντιστοιχεί στην μεγιστοποίηση των απωλειών ενέργειας, ενώ το πραγματικό κομμάτι της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' εμφανίζει ένα σκαλοπάτι, με ύψος $\Delta\epsilon$. Παρακάτω παρατίθεται η μορφή του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σύμφωνα με το μοντέλο Debye και της εξίσωσης HN (συνεχής γραμμή).



Σχήμα 4.17 Πραγματικό μέρος ϵ' και φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας για ένα μηχανισμό τύπου Debye και τύπου HN (Havriliak -Negami).

Όπως αναφέραμε στο προηγούμενο κεφάλαιο στην θεωρία εναλλασσόμενου πεδίου, ο χρόνος αποκατάστασης ενός μηχανισμού δεν είναι ο ίδιος σε όλες τις θερμοκρασίες, αλλά μειώνεται με την θερμοκρασία εξαιτίας του πλεονάσματος κινητικής ενέργειας που έχουν τα μόρια ενός υλικού σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας οι μετρήσεις διαφορικής διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου, χρησιμοποιήθηκε διάταξη DRS, η οποία διέθετε Dewar υγρού αζώτου, αντλία κενού, αναλυτή απόκρισης συχνότητας Alpha Analyzer καθώς και μια κυψελίδα στην οποία τοποθετήθηκαν τα υπό μελέτη δείγματα τύπου BDS 1200 της Novocontrol. Η διάταξη παρέχει ακρίβεια μετρήσεων των διηλεκτρικών ιδιοτήτων στην περιοχή συχνοτήτων 10^{-1} – 10^6 HZ, ενώ το επιτρεπόμενο εύρος θερμοκρασιών κυμαίνεται από -150° C έως 400° C.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΦΟΡΑ – ΥΛΙΚΑ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε μια σειρά ενυδατωμένων στερεών δοκιμίων ελαστίνης, η οποία χαρακτηρίζεται ως μια αδιάλυτη και υδρόφοβη πρωτεΐνη.

Κάνοντας μια γρήγορη αναφορά στην θεωρία που περιγράψαμε παραπάνω το μόριο της ελαστίνης αποτελεί ένα τριών διαστάσεων δίκτυο 60-70 αμινοξέων μεταξύ δυο σημείων διασταύρωσης. Η ελαστίνη ως μια ινώδης πρωτεΐνη αποτελείται από μια ιδιόμορφη σύνθεση αμινοξέων, πλούσια σε προλίνη και γλυκίνη, δίνοντας ένα υδροφοβικό χαρακτήρα στην πρωτεΐνη. Σύμφωνα με μελέτες η ελαστίνη μπορεί να περιγραφεί ως ένα ανομοιογενές μοντέλο δυο φάσεων αποτελούμενη από υδρόφιλα τμήματα διασταυρώσεων, πλούσια σε αλανίνη και λυσίνη και από υδρόφοβα τμήματα που είναι υπεύθυνα για την ελαστικότητα της. Τα υδρόφοβα αυτά τμήματα μπορούν να περιγραφούν ως μια συμπαγής άμορφη δομή με κυμαινόμενες στροφές, θαμμένες υδροφοβικές υπομονάδες στο εσωτερικό της πρωτεΐνης και πολικά άτομα της κύριας πολυπεπτιδικής αλυσίδας που σχηματίζουν υδρογονικούς δεσμούς με το νερό[19].

Γνωρίζοντας ότι η πρωτεϊνική δραστηριότητα συνδέεται στενά με την παρουσία του νερού, η επιφανειακή υδάτωση των πρωτεϊνών αποτελεί σημαντικό στοιχείο της σταθερότητας της δομής της και της ευκαμψίας της. Μάλιστα, οι περισσότερες μελέτες δείχνουν ότι η δομή και η δυναμική των μορίων του νερού επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία της πρωτεΐνης, εξαιτίας επιφανειακών αλληλεπιδράσεων και χωρικού περιορισμού λόγω της τοπολογίας του πρωτεϊνικού μορίου. Συνεπώς, οι πρωτεϊνικές κινήσεις θα μπορούσαμε να πούμε ότι καθορίζονται κυρίως από την δυναμική του νερού, αφού για πολλές πρωτεΐνες η κινητικότητα τους συνδέεται άμεσα με τη δυναμική του νερού ή πλαστικοποιείται από την παρουσία του [17,18].

Σύμφωνα με πειραματική μελέτη στην υδατωμένη ελαστίνη για ποσοστά υδάτωσης κάτω από 25%, οι τοπικές κινήσεις εντοπίζονται στο εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών μέσω των μεθόδων DDS και TSDC. Η ένταση των τοπικών διπολικών διακυμάνσεων φαίνεται να εξαρτάται, από τα διαφορετικά επίπεδα υδάτωσης, αποκαλύπτοντας την πολυπλοκότητα του συστήματος ελαστίνης/νερού καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης [19].

Ωστόσο η μελέτη αποκάλυψε την παρουσία ενός β_1 μηχανισμού αποκατάστασης στο εύρος πολύ χαμηλών θερμοκρασιών όπου έδειξε να

σχετίζεται με τις συνεισφορές λόγω μορίων νερού που δεν κρυσταλλώνονται για ποσοστά υδάτωσης κάτω από 25%.

Επιπλέον η ένδειξη της παρουσίας ενός δεύτερου μηχανισμού αποκατάστασης β_2 σε λίγο υψηλότερη θερμοκρασία δεν αποσαφηνίστηκε πλήρως, αφού ο μηχανισμός δεν ήταν πλήρως εμφανής χωρίς την χρήση μονωτικών ηλεκτροδίων. Πάρα ταύτα ο μηχανισμός β_2 εντοπίστηκε για ποσοστά υδάτωσης 10% και 25% και αποδόθηκε σε τοπικές μη-συνεργειακές κινήσεις στο σύστημα ελαστίνης/νερού. Η δυναμική του νερού ωστόσο φάνηκε να καθοδηγεί τις τοπικές πρωτεϊνικές κινήσεις που σχετίζονται με τον β_2 -μηχανισμό.

Τέλος ο εντοπισμός ενός τρίτου μηχανισμού αποκατάστασης p στο εύρος πολύ υψηλών θερμοκρασιών δεν αποσαφηνίστηκε πλήρως, αλλά αποδόθηκε σε συνεργειακές κινήσεις στο σύστημα ελαστίνης/νερού και για πολύ υψηλά ποσοστά υδάτωσης πάνω από 25%, συσχετίστηκε με μια υαλώδη συμπεριφορά δέσμιου νερού στην ελαστίνη.

Έτσι στην παρούσα διπλωματική εργασία τα δοκίμια που μελετήθηκαν προήλθαν από ελαστίνη που απομονώθηκε από ιστούς του λαιμού των βοοειδών. Η πρώτη ύλη της ελαστίνης βρισκόταν σε μορφή σκόνης και κατασκευάστηκε από την εταιρεία Sigma Aldrich(E1625), ενώ περιείχε 10% κ.β. ποσοστό νερού όπως προμηθεύτηκε από την εταιρεία. Το εύρος περιεκτικότητας νερού των δοκιμίων είναι 2% - 23% περίπου.

5.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΥΔΑΤΩΣΗΣ (ESI)

Για την μελέτη της ενυδάτωσης της ελαστίνης μέσω της μεθόδου της ισόθερμης υδάτωσης (ESI) για διάφορες συνθήκες σχετικής υγρασίας στο διάστημα 0%-99%, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα αλάτων σε θερμοκρασία δωματίου (RT), σύμφωνα με τον Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1

Όνομασία άλατος	Χημικός τύπος άλατος	Relative Humidity (%)
Phosphorus Pentoxide	P ₂ O ₅	0
Lithium Bromide	LiBr	7
Potassium Hydroxide	KOH	9
Potassium Acetate	CH ₃ CO ₂ K	23
Magnesium Chloride	MgCl ₂	33
Sodium Iodide	NaI	40
Potassium Carbonate	K ₂ CO ₃	43
Magnesium Nitrate	Mg(NO ₃) ₂	55
Sodium Bromide	NaBr	59
Cobalt Chloride	CoCl ₂	65
Calcium Iodide	CaI ₂	70
Sodium Chloride	NaCl	75
Ammonium Chloride	NH ₄ Cl	79
Calcium Bromide	CaBr ₂	82
Potassium Chloride	KCl	85
Potassium Nitrate	KNO ₃	95
Calcium Sulfate	K ₂ SO ₄	98

Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε αεροστεγείς γυάλινες σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας για χρονικό διάστημα 7 ημερών, προκειμένου να αποκατασταθεί η ισορροπία. Η κατά βάρος υδάτωση του δοκιμίου σε κάθε σχετική υγρασία, υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την παρακάτω σχέση:

$$h = \frac{m_{\text{νερού}}}{m_{\text{dry}}} = \frac{m - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \quad (5.1)$$

όπου h το ποσοστό υδάτωσης (gr νερού/gr ξηρής πρωτεΐνης), m η μάζα του ενυδατωμένου δοκιμίου, και m_{dry} η μάζα της ξηρής πρωτεΐνης, έτσι

όπως προκύπτει μετά από παραμονή σε περιβάλλον P_2O_5 . Η σύμβαση αυτή έγινε διότι το δοκίμιο ακόμη μετριέται κατά τη διαδικασία εκρόφησης, και επομένως δεν ήταν δυνατή η ξήρασή του. Το γεγονός αυτό προσδίδει ένα συστηματικό σφάλμα στους υπολογισμούς, διότι η ελαστίνη περιέχει ~ 1-2% εγγενές, ισχυρά δέσμιο νερό.

Οι πειραματικές τιμές των εκάστοτε μαζών φαίνονται στον Πίνακα 5.2.

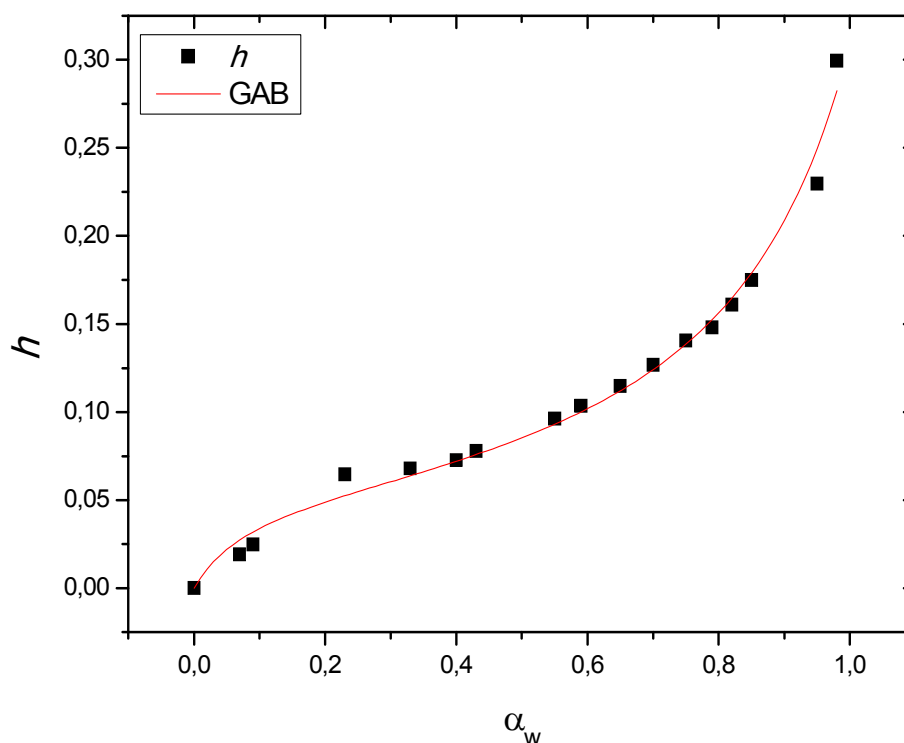
Πίνακας 5.2

Ισόθερμη Υδάτωση (ESI)
 $m_{dry} = 0,121\text{gr}$
 $m_o = 0,135\text{gr}$
(μάζα παρασκευής δοκιμίου)

Σχετική υγρασία	Μάζα δοκιμίου	Μάζα Νερού που Απορροφήθηκε	Κατά Βάρος υδάτωση
α_w %	m (gr)	m - m_{dry} (gr)	h %
7	0.124	0,00234	2.0
9	0.124	0,00301	2.5
23	0.129	0,00785	6.5
33	0.129	0,00823	6.8
40	0.130	0,00881	7.3
43	0.131	0,00945	7.8
55	0.133	0,01168	9.6
59	0.134	0,01255	10.3
65	0.135	0,01394	11.5
70	0.137	0,01539	12.7
75	0.138	0,01707	14.1
79	0.139	0,01796	15.0
82	0.141	0,01951	16.1
85	0.142	0,02123	17.5
95	0.149	0,02785	22.9
98	0.157	0,03632	29.9

Στο σχήμα 5.1 φαίνεται το ποσοστό υδάτωσης h συναρτήσει σχετικής υγρασίας α_w για ένα δοκίμιο ελαστίνης. Παρατηρούμε ότι για τη μέγιστη σχετική υγρασία, η ελαστίνη προσροφά $h=0.3$ (που αντιστοιχεί σε ποσοστό % κ.β. στη συνολική μάζα του υδατωμένου δοκιμίου 23%). Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει τη υδροφοβικότητα της συγκεκριμένης

πρωτεΐνης. Επιπλέον, η υδάτωση για τιμές σχετικής υγρασίας μεγαλύτερες από 80% αυξάνεται κατά πολύ. Η απόκλιση αυτή από την σχεδόν γραμμική συμπεριφορά για χαμηλότερες σχετικές υγρασίες, είναι χαρακτηριστική για πολυμερή, και υποδηλώνει ότι πλέον στο σύστημα εμφανίζονται εκτεταμένα συσσωματώματα νερού (*water clusters*).



Σχήμα 5.1: Ποσοστό υδάτωσης h συναρτήσει σχετικής υγρασίας α_w για ένα δοκίμιο ελαστίνης. Η κόκκινη καμπύλη αποτελεί προσαρμογή των πειραματικών σημείων στην εξίσωση GAB (βλέπε παραπάνω).

Για να πραγματοποιηθεί η ποσοτική ανάλυση των πειραματικών σημείων, προσαρμόσαμε τα πειραματικά δεδομένα σε όλο το εύρος των σχετικών υγρασιών στην εξίσωση GAB τριών παραμέτρων [16]. Η συνάρτηση GAB κατασκευάστηκε με το υπολογιστικό λογισμικό Origin. Το συγκεκριμένο λογισμικό χρησιμοποιεί μεθόδους αριθμητικής ανάλυσης και συγκεκριμένα, της αριθμητικής μεθόδου που βασίζεται στον αλγόριθμο Levenberg-Marquardt.

Η μορφή της GAB είναι (βλέπε παραγράφους 4.1.1 , 4.1.2):

$$w(a_w) = \frac{w_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) [1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w]} \quad (5.2)$$

και η μορφή της συνάρτησης που κατασκευάστηκε είναι:

$$y = h_m * C * f^x / (1 + (C-2) * f^x - (C-1) * f^x * x) \quad (5.3)$$

όπου από τον παραπάνω τύπο 5.3 η παράμετρος K αντιστοιχεί στην νέα παράμετρο f της συνάρτησης που κατασκευάστηκε, και αντίστοιχα η w_m στην h_m .

Από το διάγραμμα ισόθερμης υδάτωσης (σχήμα 5.4), φαίνεται ότι η εξίσωση GAB μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά τα πειραματικά σημεία.

Από την ανάλυση υπολογίστηκε η παράμετρος $h_m=0.055$, η οποία αντιστοιχεί στο ποσοστό μορίων νερού που είναι προσροφημένα σε πρωτογενείς θέσεις υδάτωσης, και περιγράφει το μονομοριακό στρώμα σε ολόκληρη την επιφάνεια του υλικού, δηλαδή αντιστοιχεί στο πρώτο επίπεδο υδάτωσης του υλικού.

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ DSC

Για τις μετρήσεις DSC δοκίμια ελαστίνης (μάζας της τάξης των 10-12 mg) τοποθετήθηκαν σε ερμητικά σφραγισμένες κυψελίδες αλουμίνιας (hermetic pans), ώστε να αποφευχθεί το ενδεχόμενο απώλειας ποσότητας νερού από τα υπό μελέτη δείγματα ελαστίνης κατά τη μέτρηση.

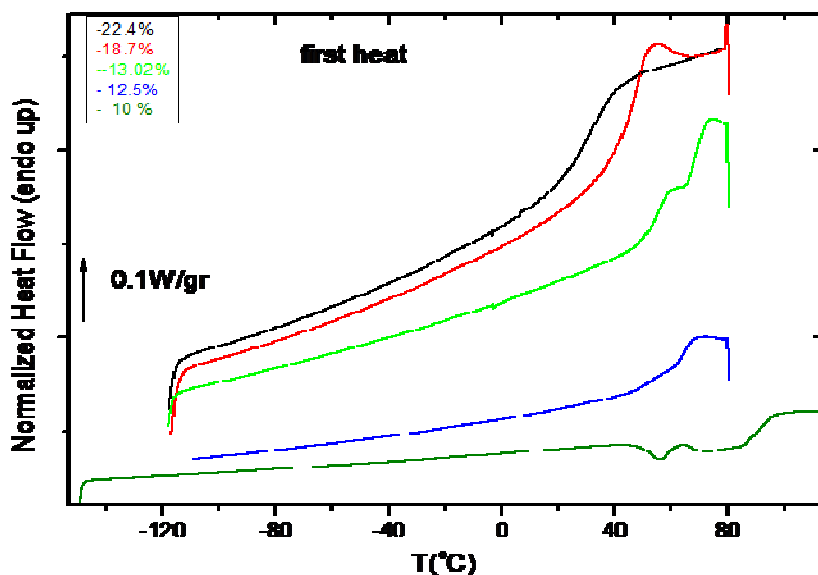
Το βασικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε περιελάμβανε τρεις κύκλους μετρήσεων θέρμανσης και ψύξης με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10 K/min.

- Ο πρώτος κύκλος μετρήσεων περιελάμβανε ψύξη από τους 40°C έως τους -120°C και θέρμανση από τους -120°C έως τους 80°C .
- Ο δεύτερος κύκλος περιελάμβανε ψύξη από τους 80°C έως τους -120°C και θέρμανση από τους -120°C ως τους 120°C .
- Τέλος ο τρίτος κύκλος μετρήσεων περιελάμβανε ψύξη από τους 120°C έως τους -60°C και θέρμανση από τους -60°C ως τους 40°C .

Ο πρώτος κύκλος θέρμανσης και ψύξης πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αναίρεση της θερμικής ιστορίας των δειγμάτων. Ο δεύτερος κύκλος θέρμανσης πραγματοποιήθηκε για να εντοπίσουμε την παρουσία θερμικών μεταβάσεων και για να διαπιστωθεί εάν χάνεται νερό από τα δείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, ο τρίτος κύκλος πραγματοποιήθηκε για να επιβεβαιωθεί, αν οποιαδήποτε απώλεια νερού από τα δείγματα επέφερε κάποια αλλαγή στις θερμικές μεταβάσεις που παρουσίαζε η πρωτεΐνη.

Τα συγκεντρωτικά θερμογράμματα που προέκυψαν από τα πειράματα DSC σε διάφορες περιεκτικότητες της πρωτεΐνης σε νερό, φαίνονται στα σχήματα 5.2 και 5.3. Τα δεδομένα έχουν κανονικοποιηθεί ως προς την μάζα των δειγμάτων.

Στην θερμοκρασιακή περιοχή του σχήματος 5.2 από τους -120°C έως τους 30°C είναι εμφανές ότι καμιά θερμική μετάβαση δεν παρατηρείται για κανένα από τα δείγματα διαφορετικής υδάτωσης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι το νερό δεν κρυσταλλώνεται στο σύστημα ελαστίνη/νερό, τουλάχιστον στο εύρος περιεκτικότητας 0-22% (εύρος πειραματικών μετρήσεων). Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με πειραματικές μελέτες [19] που απέδειξαν ότι για ποσοστά υδάτωσης $h < 20\%$ (gr νερού/ gr υδατωμένης πρωτεΐνης) το σύστημα ελαστίνη/νερό περιέχει αποκλειστικά μη-κρυσταλλωμένα μόρια νερού.

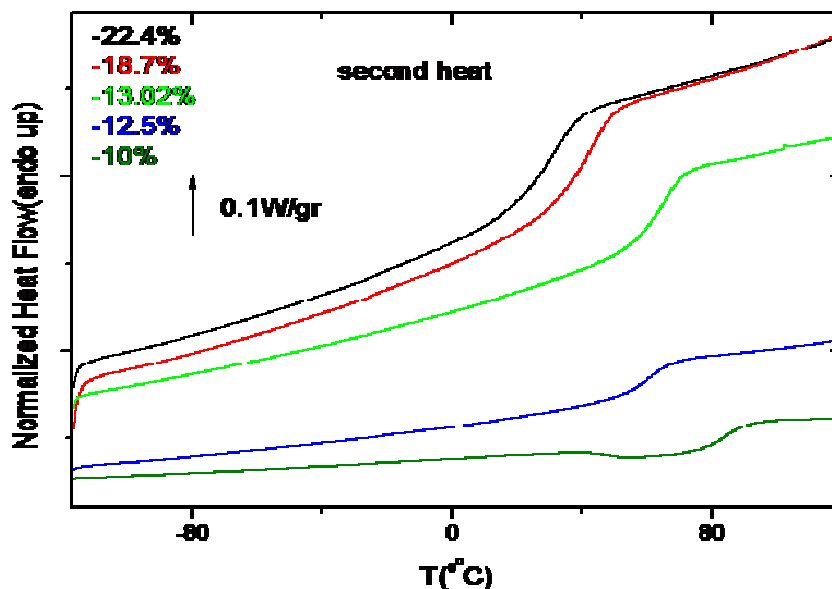


Σχήμα 5.2. Θερμόγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τον πρώτο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων, με ρυθμό θέρμανσης 10 K/min, για δοκίμια ελαστίνης περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα των δειγμάτων.

Αντίθετα στην θερμοκρασιακή περιοχή γύρω από τους 40⁰ C έως τους 80⁰ C, παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση στη ροή θερμότητας με την μορφή "σκαλοπατιού", η οποία διακόπτεται από μια ενδόθερμη μετάβαση. Η μετάβαση αυτή θα εξηγηθεί παρακάτω, είναι όμως αξιοσημείωτο να δούμε ότι η συμπεριφορά αυτή δεν παρατηρήθηκε για το υδατωμένο δείγμα περιεκτικότητας 22.4% σε νερό.

Κατά τον δεύτερο κύκλο μετρήσεων (σχήμα 5.3), στην θερμοκρασιακή περιοχή των 25⁰ C με 80⁰ C, η παρουσία της ενδόθερμης κορυφής εξαφανίζεται και η καθαρή θερμική μετάβαση που εμφανίζουν όλα τα δείγματα, είναι μια καθαρή ενδόθερμη απόκριση με μετατόπιση της γραμμής αναφοράς, η οποία εμφανίζεται ως μορφή σκαλοπατιού στην ροή θερμότητας. Αυτό μας δίνει την ένδειξη ότι σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος εμφανίζεται η υαλώδης μετάβαση της υδατωμένης ελαστίνης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η υαλώδης μετάβαση είναι ένα θερμικό φαινόμενο που συνδέεται με την μετάβαση από την υαλώδη κατάσταση σε μια ελαστική κατάσταση και εξαρτάται σημαντικά από την αύξηση του επιπέδου υδάτωσης στην πρωτεΐνη [17,18,20]. Πειραματικές μελέτες δείχνουν ότι η θερμοκρασιακή θέση της θερμικής αυτής μετάβασης (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g) εντοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς αυξάνεται το ποσοστό νερού στην πρωτεΐνη (206⁰ C για την ξηρή ελαστίνη, και 0⁰ C για δοκίμιο 30% κ.β.

σε νερό [20]). Επιπλέον, στο θερμοκρασιακό εύρος από τους -120°C έως γύρω τους 20°C (σχήμα 5.3), η απουσία οποιασδήποτε μετάβασης επαληθεύει τα πειραματικά αποτελέσματα που διεξάχθηκαν κατά τον πρώτο κύκλο μετρήσεων θέρμανσης. Ο τρίτος κύκλος μετρήσεων δεν θα παρουσιαστεί εδώ, αφού το συγκεντρωτικό θερμογράμμα που προέκυψε επαναλάμβανε τα αποτελέσματα του δεύτερου κύκλου μετρήσεων θέρμανσης.



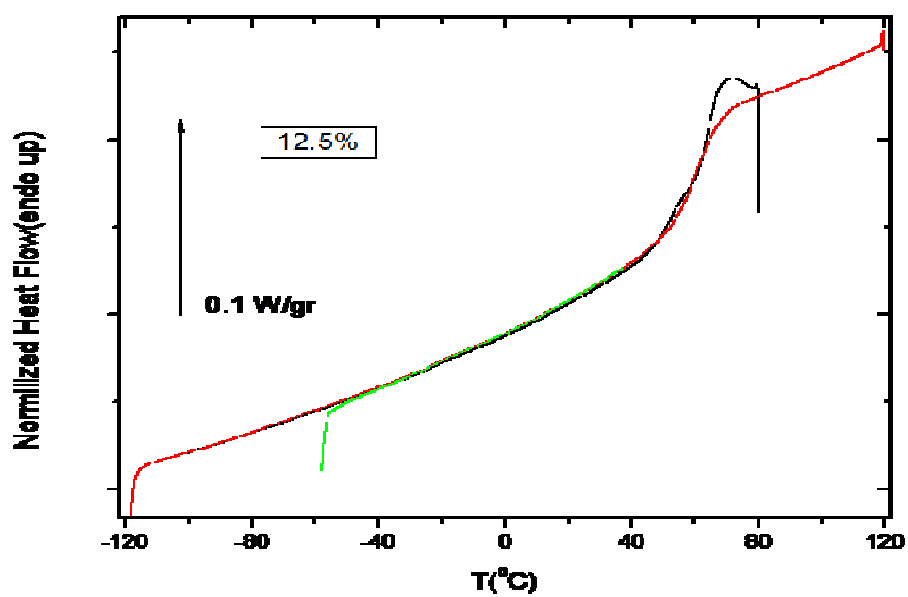
Σχήμα 5.3. Θερμογράμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τον δεύτερο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων, με ρυθμό θέρμανσης 10 K/min , για δοκίμια ελαστίνης περιεκτικότητας νερού % κ.β. που αναγράφονται στο διάγραμμα. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα των δειγμάτων. Στο διάγραμμα παρακολουθείται η εμφάνιση του σκαλοπατιού υαλώδους μετάβασης.

Για να εξακριβωθεί ο λόγος ύπαρξης της ενδόθερμης κορυφής στην περιοχή της υαλώδους μετάβασης κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης και να αιτιολογηθεί, στην συνέχεια παρατίθενται τα συνολικά θερμογράμματα και για τους τρεις κύκλους μετρήσεων θέρμανσης, ξεχωριστά για κάθε δείγμα αντίστοιχης % σχετικής υδάτωσης (σχήματα 5.4, 5.5, 5.6, 5.7). Η προπορευόμενη ενδόθερμη κορυφή λίγο κάτω από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης, που χαρακτηρίζει το πρώτο θερμογράμμα για τις υδατώσεις έως 18.7% , φαίνεται να εξαφανίζεται κατά τους επόμενους κύκλους θέρμανσης ενώ μετατοπίζει ελαφρά την T_g σε υψηλότερη θερμοκρασία κατά το δεύτερο κύκλο θέρμανσης. Η ενδόθερμη αυτή κορυφή σχετίζεται με δομή χαλάρωσης. Σύμφωνα με ερευνητικές μελέτες πάνω σε δοκίμια ξηρής ελαστίνης [20], η μικρή μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (206°C) σε

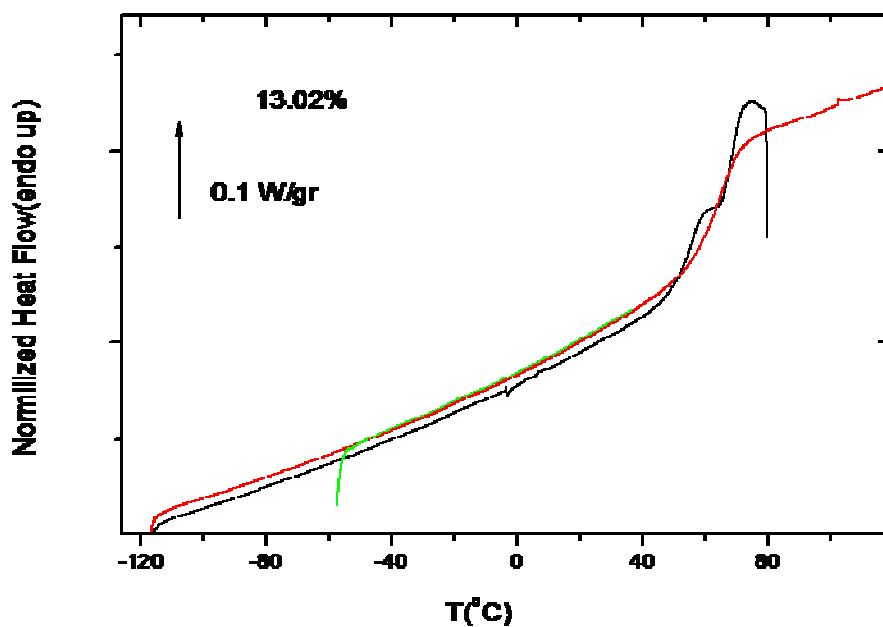
χαμηλότερη τιμή κατά τον δεύτερο κύκλο μετρήσεων θέρμανσης, εξαιτίας της παρουσίας του μοριακού αυτού μηχανισμού, κοντά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της ξηρής πρωτεΐνης κατά την πρώτη θέρμανση, σχετίζεται με την φυσική γήρανση της πρωτεΐνης, δηλαδή την διατάραξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ N-H και C=O της πολυπεπτιδικής αλυσίδας, που σχηματίζονται κατά την αναδιάταξη της πρωτεΐνης σε μια θερμοκρασία κάτω από την T_g . Επιπλέον, μελέτες δείχνουν ότι με ανόπτηση της ελαστίνης 15°C κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, η πρωτεΐνη στο ακόλουθο θερμόγραμμα παρουσιάζει έντονη δομή χαλάρωσης, ενώ η υαλώδης μετάβαση της μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι η ελαστίνη, σύμφωνα με πολλούς ερευνητές συμπεριφέρεται ως ένα άμορφο συνθετικό πολυμερές, το οποίο όταν υπόκειται σε ανόπτηση λίγους βαθμούς κάτω από την T_g , η υαλώδης φάση που βρίσκεται εκτός ισορροπίας τείνει να φθάσει σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας σχηματίζοντας φυσικούς δεσμούς, όπως είναι οι υδρογονικοί δεσμοί [20].

Και από τα τρία παραπάνω συνολικά θερμογράμματα η T_g της πρωτεΐνης πλαστικοποιείται ισχυρά με το νερό, καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, ενώ οι καμπύλες που προκύπτουν και από τα τρία στάδια θέρμανσης, για κάθε δείγμα διαφορετικής υδάτωσης, σχεδόν συμπίπτουν, πράγμα που υποδηλώνει ότι δεν παρουσιάζεται καμία μεταβολή στην ποσότητα νερού που συμμετέχει στην πλαστικοποίηση. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία [19] το φαινόμενο πλαστικοποίησης συνδέεται με την αύξηση της ελεύθερης κίνησης των πολυπεπτιδικών αλυσίδων της ελαστίνης. Από την σύγκριση των παραπάνω θερμογραμμάτων βλέπει κανείς ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, καθώς αυξάνεται το ποσοστό σχετικής υγρασίας στα δείγματα, δηλαδή η συγκέντρωση του πλαστικοποιητή (νερό) μετατοπίζεται προς χαμηλότερες τιμές, πράγμα το οποίο μπορεί να διαπιστωθεί και στον πίνακα 5.3 (βλέπε παρακάτω).

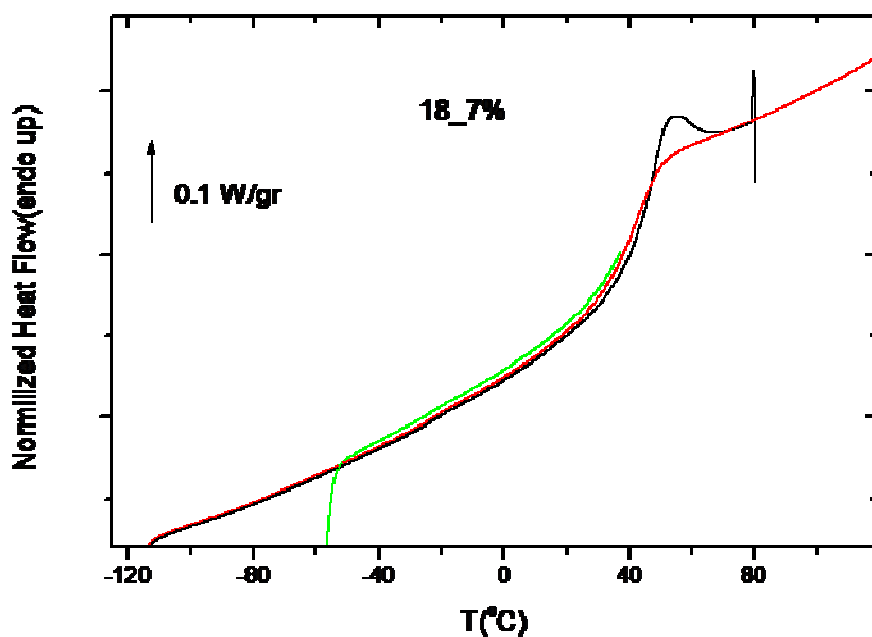
Τέλος, παρατίθεται το συνολικό θερμόγραμμα του σχήματος 5.7 για περιεκτικότητα 22.4%. Όπως διαπιστώνεται η παρουσία προπορευόμενης ενδόθερμης κορυφής στην περιοχή υαλώδους μετάβασης δεν υφίσταται, γεγονός που έχει παρατηρηθεί για ποσοστά υδατωμένης ελαστίνης πάνω από 22% [19].



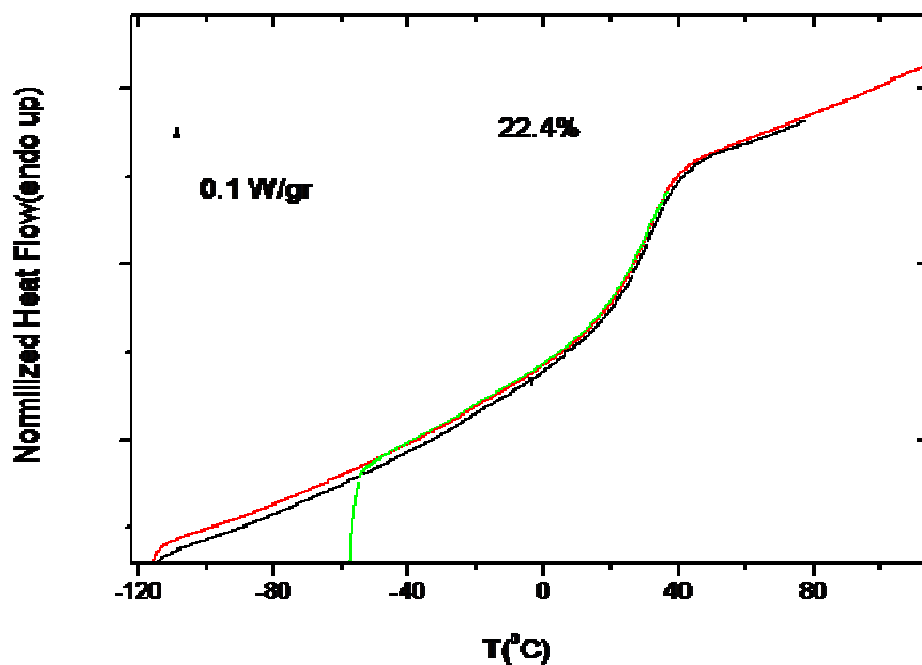
Σχήμα 5.4. Θερμόγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τους τρεις κύκλους θέρμανσης του δείγματος σχετικής υδάτωσης 12.5 %. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του δείγματος.



Σχήμα 5.5. Θερμόγραμμα DSC κατά τους τρεις κύκλους θέρμανσης του δείγματος σχετικής υδάτωσης 12.5 %. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του δείγματος.



Σχήμα 5.6. Θερμόγραμμα DSC (ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τους τρεις κύκλους θέρμανσης του δείγματος σχετικής υδάτωσης 18.7 %. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του δείγματος.



Σχήμα 5.7. Θερμόγραμμα DSC(ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας), κατά τους τρεις κύκλους θέρμανσης του δείγματος σχετικής υδάτωσης 22.4 %. Η ροή θερμότητας είναι κανονικοποιημένη ως προς τη μάζα του δείγματος.

Στον πίνακα 5.3 καταγράφονται οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης T_g , οι οποίες προέκυψαν από τον δεύτερο κύκλο μετρήσεων θέρμανσης και επαληθεύτηκαν από τον τρίτο κύκλο μετρήσεων ψύξης-θέρμανσης, καθώς και της ειδικής θερμοχωρητικότητας ΔC_p . Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, εμφανίζει αύξηση της ειδικής θερμοχωρητικότητας καθώς το ποσοστό υδάτωσης σε κάθε δείγμα αυξάνει. Αυτή η αύξηση στο ΔC_p επιβεβαιώνει την θεωρία, η οποία συνδέει το γεγονός αυτό με την έναρξη επιπρόσθετων μοριακών κινήσεων, λόγω της πλαστικοποίησης.

Πίνακας 5.3

Καταγραφή των τιμών υαλώδους μετάβασης και της ειδικής θερμοχωρητικότητας, για κάθε ποσοστιαία υδάτωση, υπολογιζόμενη από τον δεύτερο και τρίτο κύκλο θέρμανσης.

Content %	T_g heat C	ΔC_p heat J/(gC)	T_g Cool	ΔC_p Cool
10	83.55	0.3199	-	-
12.5	59.98	0.4461	53.08	0.4125
13.02	63.31	0.6915	68.14	0.7019
18.7	39.55	0.8347	30.94	0.8714
22.4	28.63	0.8761	20.66	0.7752

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης και του βήματος της θερμοχωρητικότητας έγιναν με χρήση του λογισμικού της διάταξης σύμφωνα με την μέθοδο του μέσου βήματος C_p . Έτσι η μεταβολή (σκαλοπάτι υαλώδους μετάβασης) στην καμπύλη του θερμογράμματος δίνει την αντίστοιχη ΔC_p , ενώ κατά σύμβαση η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης υπολογίστηκε ως η τιμή της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο ήμισυ του βήματος ΔC_p .

5.4 ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΡΕΥΜΑΤΩΝ ΑΠΟΠΟΛΩΣΗΣ TSDC

Με την τεχνική των θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC) μελετήθηκαν υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης με περιεκτικότητες σε εύρος 2-22% περίπου. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε η διαδικασία μετρήσεων για κάθε δείγμα είχε ως εξής: Αρχικά πολώσαμε τα δοκίμια με μια τάση πόλωσης για κάποιο χρονικό διάστημα t_p σε μια θερμοκρασία πόλωσης T_p που επιλέχθηκε. Αφού έγινε η πόλωση των δοκιμίων στην θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν, ακολούθησε ψύξη έως μια κατάλληλη χαμηλή θερμοκρασία με σταθερό ρυθμό ψύξης, όπου αφαιρέθηκε το πεδίο. Στη συνέχεια ακολούθησε θέρμανση με σταθερό ρυθμό.

Το θερμοκρασιακό φάσμα όπου έγιναν οι μετρήσεις εκτεινόταν από τους -150°C έως 20°C . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης $10\text{K}/\text{min}$ και $3\text{K}/\text{min}$ αντίστοιχα. Ο χρόνος επιβολής της τάσης πόλωσης ήταν 5min και η τιμή της τάσης πόλωσης ήταν $V_p = 1000\text{V} / \text{cm}$ (πίνακας 5.4). Στους -150°C πραγματοποιήθηκε στάδιο αποπόλωσης διάρκειας 1min .

Ως θερμοκρασία πόλωσης, αρχικά επιλέξαμε για κάθε δοκίμιο τους 0°C ώστε να έχουμε καθαρή εικόνα των μηχανισμών αποκατάστασης, και να εξασφαλίσουμε την ελάχιστη απώλεια νερού. Στην συνέχεια ακολούθησαν μετρήσεις σε χαμηλότερες θερμοκρασίες πόλωσης -20°C , οι οποίες έγιναν διαδοχικά, μετά τη μέτρηση με θερμοκρασία πόλωσης στους 0°C , για το εκάστοτε δοκίμιο.

Η πρώτη σειρά μετρήσεων έγινε με βάση το προαναφερθέν πρωτόκολλο για όλα τα δοκίμια. Επιπλέον, έγιναν δυο ακόμη σειρές μετρήσεων, για δυο δοκίμια, με περιεκτικότητες 10 ως 18,4%, με ή χωρίς τοποθέτηση τεφλόν, που ως μονωτικό υλικό περιορίζει φαινόμενα πόλωσης φορτίων χώρου, μεταξύ του δοκιμίου και του πάνω ηλεκτροδίου. Ως θερμοκρασία πόλωσης για το δοκίμιο με περιεκτικότητα 10% επιλέχθηκε $T_p = 90^{\circ}\text{C}$, ενώ για το δοκίμιο ποσοστού υδάτωσης 18% η θερμοκρασία πόλωσης ήταν $T_p = 80^{\circ}\text{C}$.

Το ποσοστό μάζας νερού στην συνολική μάζα της υδατωμένης ελαστίνης, ορίστηκε από το παρακάτω κλάσμα:

$$w_p (\%) = \frac{m_{\text{νερού}}}{m_a} \cdot 100\% = \frac{m_a - m_{\text{dry}}}{m_a} \cdot 100\%$$

όπου m_{dry} η μάζα του ξηρού δοκιμίου ελαστίνης, $m_{\text{νερού}}$ η μάζα του νερού που απορροφήθηκε

και υπολογίζεται αν αφαιρεθεί η m_{dry} , από την μάζα του υδατωμένου δοκιμίου m_a .

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφέρουμε ότι ο τρόπος καταγραφής της μάζας των ξηρών δοκιμίων έγινε με ξήρανση των υδατωμένων δοκιμίων σε φούρνο στους 60 °C, υπό κενό για 24 h.

Παρακάτω δίνεται ο πίνακας 5.4 με τις μάζες όπως μετρήθηκαν αναλυτικά, για τις μετρήσεις σύμφωνα με το γενικό πρωτόκολλο.

Πίνακας 5.4

Ξηρή μάζα δοκιμίου (gr)	Μάζα δοκιμίων πριν τη Μέτρηση (gr)	Ποσοστιαία υδάτωση δοκιμίων $h_w(\%)$
$m_{dry} = 0,055$	0.056	1.4
$m_{dry} = 0,094$	0.105	10
$m_{dry} = 0,077$	0.087	12.3
$m_{dry} = 0,055$	0.064	14.0
$m_{dry} = 0,077$	0.090	14.7
$m_{dry} = 0,077$	0.092	16.5
$m_{dry} = 0,086$	0.105	17.4
$m_{dry} = 0,101$	0.123	18.0
$m_{dry} = 0,055$	0.068	19.4
$m_{dry} = 0,101$	0.129	22.0

Ακολουθεί ο πίνακας 5.5 με τις παραμέτρους που λήφθηκαν υπόψιν για τις μετρήσεις σύμφωνα με το γενικό πρωτόκολλο.

Πίνακας 5.5

Ποσοστιαία υδάτωση δοκιμίων $h_w(\%)$	Πάχος πάνω ηλεκτροδίου h_{top} (mm)	Πάχος κάτω ηλεκτροδίου h_{bottom} (mm)	Πάχος δείγματος h_{sample} (mm)	Διάμετρος κάτω ηλεκτροδίου d (mm)	Τάση V (volt)
1.4	0.570	0.571	0.473	13	500
10	0.796	0.563	0.747	13	750
12.3	0.80	0.57	0.718	13	750
14.0	0.601	0.554	0.47	12	500
14.7	0.792	0.587	0.674	13	750
16.5	0.787	0.555	0.703	13	700
17.4	0.673	0.693	0.722	13	750
18.0	0.785	0.554	0.894	13	900
19.4	0.553	0.550	0.592	12	600
22.0	0.568	0.561	1.199	12	900

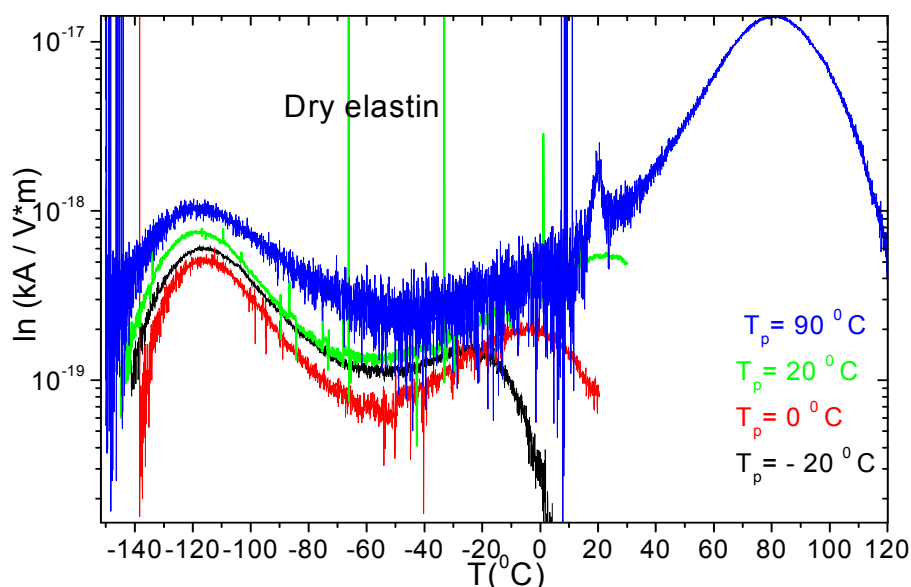
Αντίστοιχα ακολουθεί ο πίνακας 5.6 με τις παραμέτρους που λήφθηκαν υπόψιν για τις δυο σειρές μετρήσεων θερμορευμάτων αποπόλωσης, για δοκίμια 10% και ~18.4% με ή χωρίς τοποθέτηση τεφλόν στο πάνω ηλεκτρόδιο.

Πίνακας 5.6

Ποσοστιαία υδάτωση δοκιμίων $h_w(\%)$	Πάχος πάνω ηλεκτροδίου h_{top} (mm)	Πάχος κάτω ηλεκτροδίου h_{bottom} (mm)	Πάχος δείγματος h_{sample} (mm)	Διάμετρος κάτω ηλεκτροδίου d (mm)	Τάση V (volt)
18	0.787	0.555	0.969	12	970
18.4 teflon	0.558	0.553	2.218	12	980
18.3 teflon	0.553	1.582	0.890	12	900
10.0	0.305	0.552	0.857	13	750
10.0 teflon	0.558	0.553	0.725	12	750

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.

Το θερμογράμμα θερμορευμάτων αποπόλωσης που προέκυψε για το πρακτικά ξηρό δοκίμιο ελαστίνης με ποσοστό νερού 1.4% σε όλες τις θερμοκρασίες πόλωσης, φαίνεται στο σχήμα 5.8.



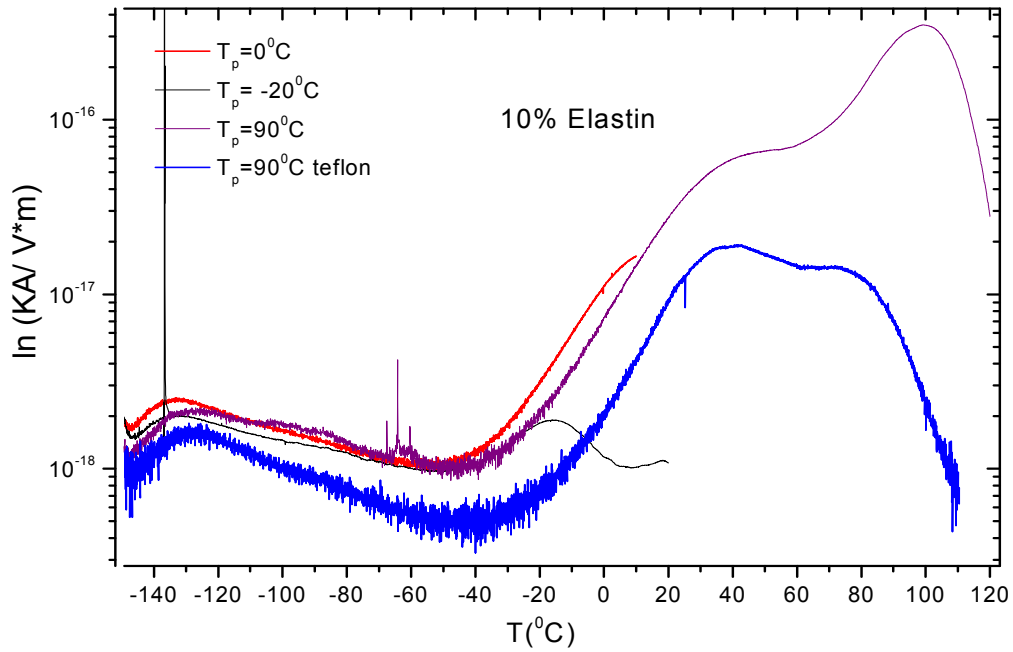
Σχήμα 5.8. Θερμογράμμα TSDC για όλες τις πολώσεις για το πρακτικά ξηρό δοκίμιο ελαστίνης με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το θερμογράμμα του ξηρού δοκιμίου για $T_p = 90^\circ \text{C}$ προκύπτει με χρήση τεφλόν. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών του θερμογράμματος TSDC του σχήματος 5.8, τα δοκίμια χαρακτηρίζονται από μια ευδιάκριτη συμμετρική κορυφή που ακολουθεί την θερμοκρασία πόλωσης. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η κορυφή δεν οφείλεται σε διπολικό μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης. Η αυξημένη ένταση της κορυφής αυτής και στην περίπτωση που έγινε χρήση τεφλών, δίνει μια πιθανή ένδειξη ότι ο μηχανισμός δεν οφείλεται αποκλειστικά σε φαινόμενα αγωγιμότητας αλλά πιθανόν σε διπολική συνεισφορά, από δίπολα που πολώθηκαν στα άκρα των ηλεκτροδίων. Παρόλα αυτά απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για αποσαφήνιση της προέλευσης της εν λόγω κορυφής.

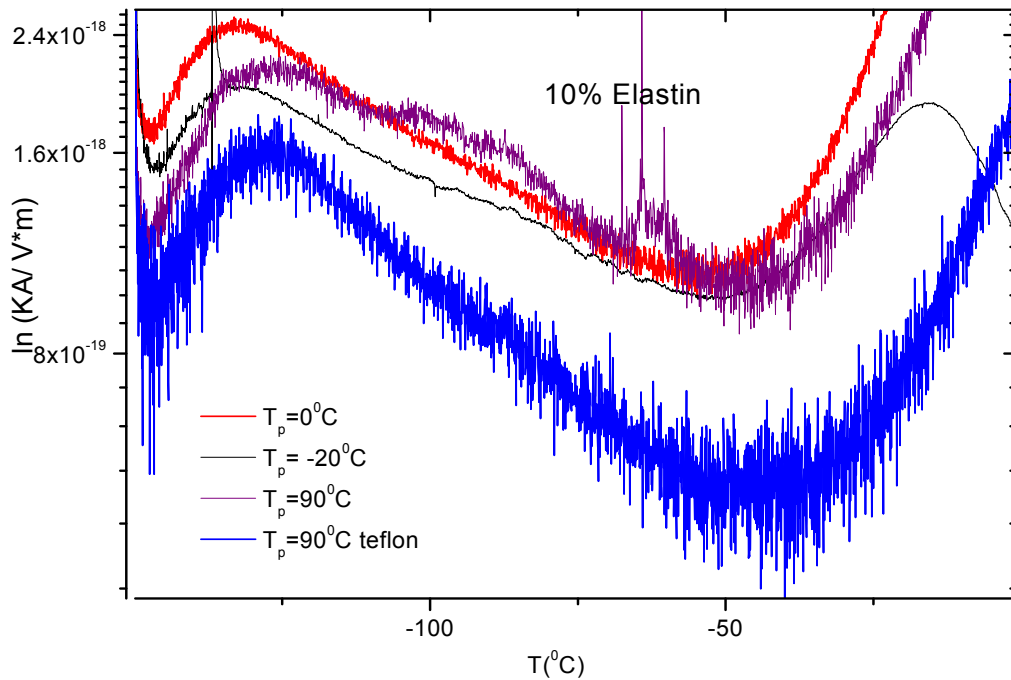
Στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών του σχήματος 5.8, παρακολουθείται μια ευρεία συμμετρική κορυφή, η θέση της οποίας δεν μεταβάλλεται με την θερμοκρασία πόλωσης, και η θερμοκρασιακή θέση μεγίστου αυτής είναι περίπου -118°C . Το γεγονός ότι είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας πόλωσης δηλώνει ότι αντιστοιχεί σε έναν μηχανισμό διπολικής αποκατάστασης. Ο ίδιος μηχανισμός αποκατάστασης παρατηρήθηκε, ελαφρά μετατοπισμένος στο θερμογράμμα του σχήματος 5.9 και 5.10, για υδατωμένο δοκίμιο περιεκτικότητας 10% στους -133°C στο εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αυτός ο χαμηλών θερμοκρασιών συμμετρικά ευρύς μηχανισμός, που έχει παρατηρηθεί για αρκετά συστήματα υδατωμένων πρωτεϊνών καθώς και για την ελαστίνη, καλείται β -μηχανισμός αποκατάστασης και αντιστοιχεί στις γρήγορες τοπικές διακυμάνσεις μικρών πολικών ομάδων στην επιφάνεια της πρωτεΐνης [19,18].

Επιπλέον, στο σχήμα 5.10, ο β -μηχανισμός ακολουθείται σε υψηλότερη θερμοκρασία από έναν επιπλέον ευρύ μηχανισμό β_2 , με την μορφή "ώμου", γύρω από τους -84°C . Ο μηχανισμός αυτός παρατηρήθηκε έντονα για όλες τις θερμοκρασίες πόλωσης, σε ποσοστό υδάτωσης 10%, όταν οι μετρήσεις έγιναν χωρίς χρήση τεφλών (σχήματα 5.9, 5.10). Η ανίχνευση του β_2 μηχανισμού στα μέχρι τώρα θερμογράμματα TSDC που παρατέθηκαν, έχει παρατηρηθεί και σε άλλες πειραματικές μελέτες πάνω σε δοκίμια υδατωμένης ελαστίνης σε συγκρίσιμα ποσοστά υδάτωσης [19], και η προέλευση του θα συζητηθεί παρακάτω.

Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών του σχήματος 5.9, εμφανίζεται ένας τρίτος ευρύς συμμετρικός μηχανισμός με την μορφή "ώμου", γύρω από τους 38°C , όταν η πόλωση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία $T_p = 90^{\circ}\text{C}$. Τέλος, η κορυφή που εντοπίστηκε για κάθε δοκίμιο σε θερμοκρασία συγκρίσιμη με τη θερμοκρασία πόλωσης ($\sim 80^{\circ}\text{C}$, 90°C για πολώσεις στους 80°C και 90°C αντίστοιχα στο σχήμα 5.9), σχετίζεται πιθανότατα με συνεισφορές λόγω φορτίων χώρου, είτε με φαινόμενα αγωγιμότητας.



Σχήμα 5.9. Θερμογράμματα με πόλωση στους 0°C , -20°C και 90°C για υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης 10%, στη θερμοκρασιακή περιοχή (-150°C έως τους 120°C), με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

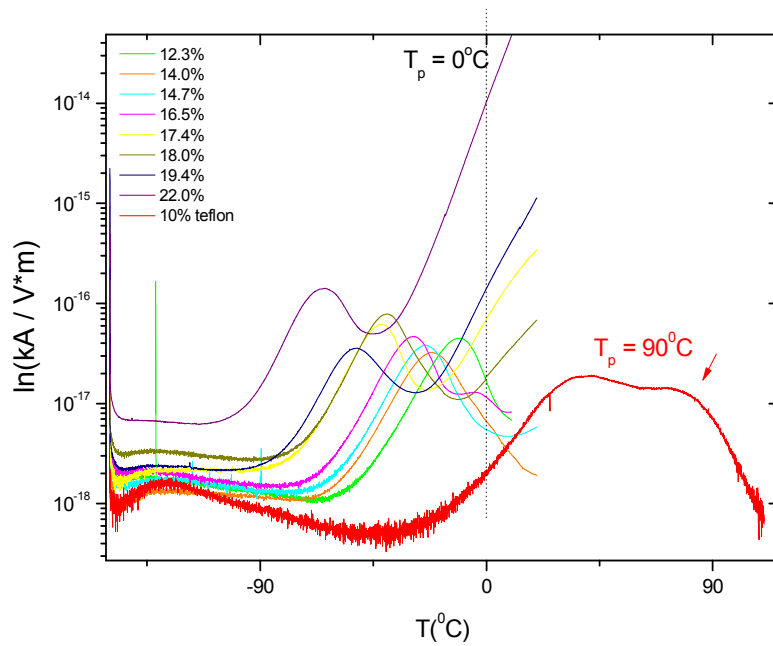


Σχήμα 5.10. Μεγέθυνση του σχήματος 5.9 στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών.

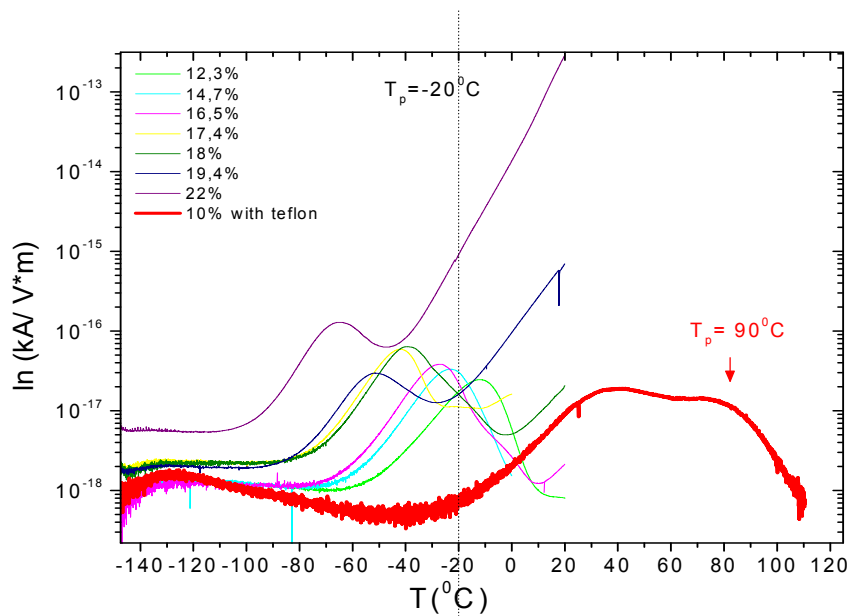
Στα σχήματα 5.11 και 5.12 δίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των μηχανισμών αποκατάστασης συναρτήσεως του αυξανόμενου ποσοστού υδάτωσης στα δοκίμια ελαστίνης, για ενδιάμεσα ποσοστά υδάτωσης από 10% έως 22%, σε θερμοκρασίες πόλωσης $T_p = 0^{\circ}\text{C}$ και $T_p = -20^{\circ}\text{C}$.

Η συνολική εικόνα που λαμβάνεται από τα σχήματα 5.11 και 5.12, φαίνεται να είναι παρόμοια. Στην περιοχή υψηλών θερμοκρασιών, παρατηρείται μια ευρεία και συμμετρική κορυφή για όλα τα υδατωμένα δοκίμια, η οποία αυξάνει συστηματικά ως προς την ένταση και το εύρος της με την αύξηση του ποσοστού υδάτωσης, ενώ παρατηρείται συστηματική μετατόπιση του θερμοκρασιακού μεγίστου της κορυφής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Τα χαρακτηριστικά αυτά δηλώνουν ότι η εν λόγω κορυφή αντιστοιχεί σε έναν μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης, ο οποίος είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με συνεισφορές που οφείλονται στο νερό, αφού με αύξηση του ποσοστού υδάτωσης αυξάνεται η ένταση αλλά και παρατηρείται πλαστικοποίηση της κορυφής. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία από χημικής άποψης η επίδραση της πλαστικοποίησης στην νανομετρική κλίμακα προέρχεται από την αντικατάσταση των υδρογονικών δεσμών μεταξύ πρωτεΐνης-πρωτεΐνης με υδρογονικούς δεσμούς μεταξύ πρωτεΐνης-νερού με συνέπεια την αύξηση της κινητικότητας των αλυσίδων, αφού τα μόρια του νερού δρουν ως ηλεκτροστατικά προπετάσματα μεταξύ πολικών ομάδων (κυρίως C=O και N-H), εξουδετερώνοντας της αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλου-διπόλου ανάμεσα στις πολυπεπτιδικές ομάδες των αναδιπλωμένων πρωτεϊνών[20]. Βέβαια, ο μηχανισμός που παρατηρείται στα σχήματα 5.11 και 5.12 δεν μπορεί να αποδοθεί σε συνεργασιακές κινήσεις μορίων ελαστίνης-νερού οι οποίες να ισοδυναμούν με μηχανισμό υαλώδους μετάβασης, αφού από τις μετρήσεις της θερμιδομετρίας η T_g παρατηρήθηκε σε άλλες θερμοκρασιακές θέσεις.

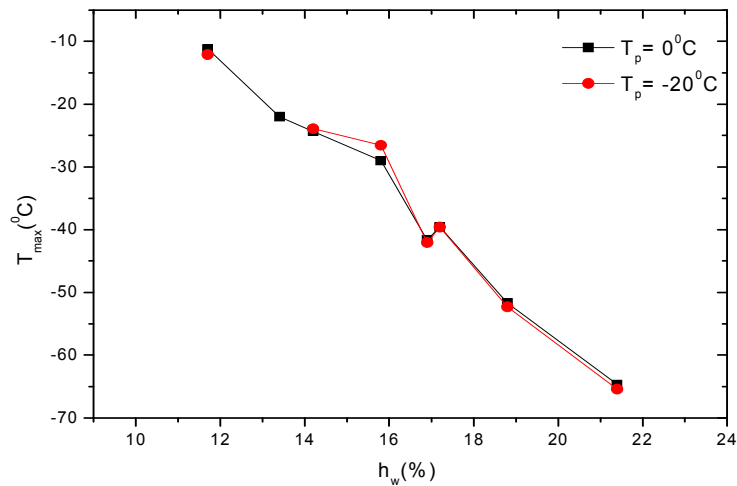
Όμως, όπως παρατηρείται στο σχήμα 5.13, όπου απεικονίζονται τα μέγιστα της κορυφής αυτής συναρτήσεως του ποσοστού υδάτωσης και για τις δύο θερμοκρασίες πόλωσης $T_p = 0^{\circ}\text{C}$ και $T_p = -20^{\circ}\text{C}$, η θέση της κορυφής δεν μεταβάλλεται με μεταβολή της T_p , γεγονός που ενισχύει την άποψη ότι ο μηχανισμός συνδέεται με διπολική συνεισφορά. Εδώ πρέπει να αναφερθεί, ότι συγκεκριμένα για το δοκίμιο 10% η κορυφή αυτή αντιστοιχεί στον 'ώμο' που παρατηρήθηκε με μετρήσεις με τεφλόν στο σχήμα 5.9, αφού η κορυφή για τις συμβατικές μετρήσεις βρίσκεται σε θερμοκρασία συγκρίσιμη της θερμοκρασίας πόλωσης, και δεν είναι εύκολη η αξιολόγησή της. Στο εξής θα ονομάσουμε αυτόν το μηχανισμό **p**, και θα επανέλθουμε αργότερα στον σχολιασμό του.



Σχήμα 5.11. Θερμογράμματα TSDC με πόλωση στους 0°C για τα δοκίμια ελαστικής με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης $10\text{K}/\text{min}$ και $3\text{K}/\text{min}$ αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

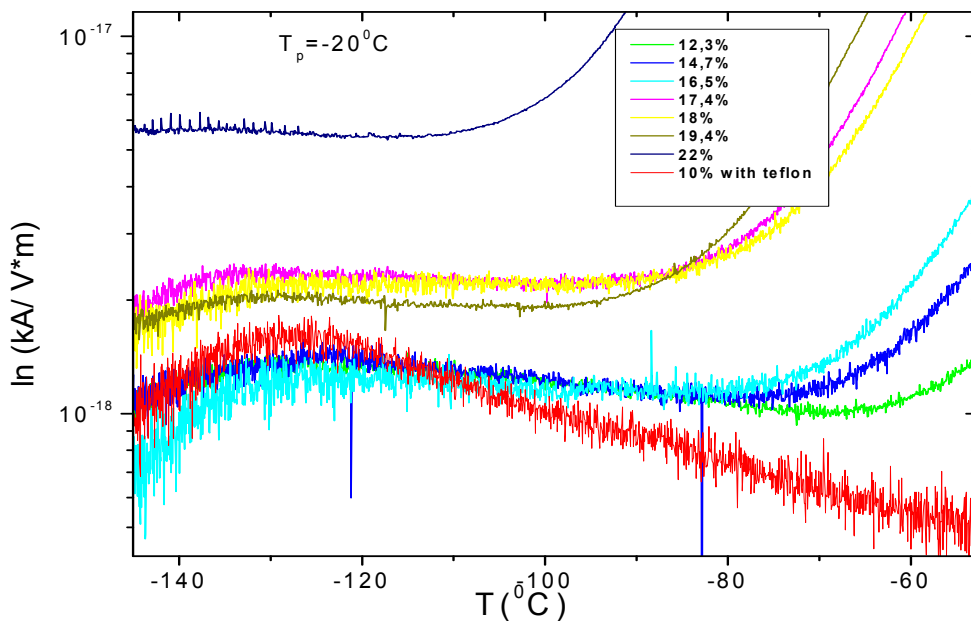


Σχήμα 5.12. Θερμογράμματα TSDC με πόλωση στους -20°C για τα δοκίμια ελαστικής με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης $10\text{K}/\text{min}$ και $3\text{K}/\text{min}$ αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.



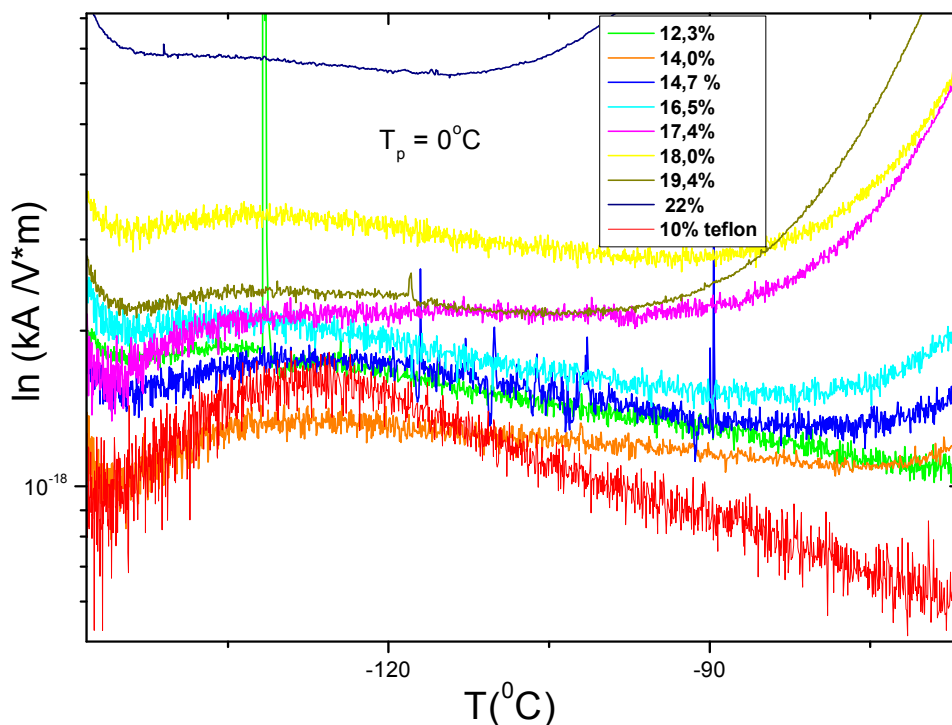
Σχήμα 5.13. Διάγραμμα μεγίστων του μηχανισμού p συναρτήσει της υδάτωσης, σε θερμοκρασίες πόλωσης $T_p = 0^\circ\text{C}$ και $T_p = -20^\circ\text{C}$, συναρτήσει του ποσοστιαίας υδάτωσης.

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών των σχημάτων 5.11, 5.12. Για καλύτερη ευκρίνεια, οι μεγεθύνσεις στις περιοχές αυτές, φαίνονται στα σχήματα 5.14 και 5.15 αντίστοιχα.



Σχήμα 5.14. Θερμογράμματα TSDC με πόλωση στους -20°C για δοκίμια ελαστίνης στη θερμοκρασιακή περιοχή I (-150°C έως τους -60°C), με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων

Από την μεγέθυνση των σχημάτων 5.11 και 5.12 στο εύρος των χαμηλών θερμοκρασιών, οι μηχανισμοί β και β_2 για ενδιάμεσα ποσοστά υδάτωσης, παρουσιάζουν μια εντελώς διαφορετική εικόνα, από αυτήν που παρατηρήθηκε για το δοκίμιο περιεκτικότητας 10% στο σχήμα 5.13. Ο εντοπισμένος β -μηχανισμός φαίνεται να μετακινείται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και να πλαστικοποιείται άμεσα σε σχέση με το ξηρό δοκίμιο (σύγκρινε σχήμα 5.8), με την βαθμιαία προσρόφηση νερού στα πιο χαμηλά υδατωμένα 10% και 12%, ενώ σταθεροποιείται στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ των -140°C και -80°C , με αυξομείωση της έντασης του, για τα δοκίμια μεγαλύτερης υδάτωσης. Η ανεύρεση του β_2 -μηχανισμού για υδατωμένα δοκίμια με ποσοστό υδάτωσης μεγαλύτερο του 10%, δεν έγινε εφικτή. Ωστόσο, η μεγάλη αύξηση του πλάτους της ευρείας κορυφής του β -μηχανισμού, δίνει την υποψία ότι καθώς αυξάνεται η υδάτωση ο μηχανισμός εξελίσσεται βαθμιαία σε ένα ευρύ φάσμα που εμπεριέχει συνεισφορές και από τους δύο μηχανισμούς, με τη μορφή ενός πλατού. Ως εκτούτου η τελική εικόνα που λαμβάνουμε αποκαλύπτει ότι αυξανόμενη προσρόφηση νερού στα δοκίμια ελαστίνης διαφοροποιεί την εικόνα των μηχανισμών οδηγώντας μάλλον σε ένα πιο πολύπλοκο σύστημα ελαστίνης-νερού.



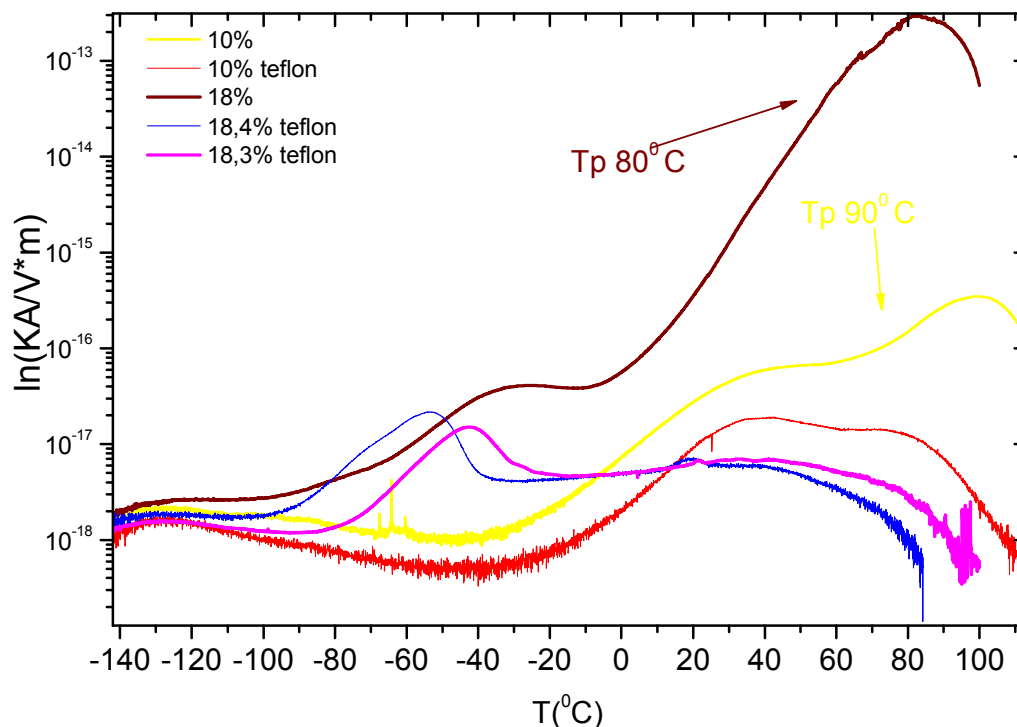
Σχήμα 5.15. Θερμογράμματα TSDC με πόλωση στους 0°C για δοκίμια ελαστίνης στη θερμοκρασιακή περιοχή I (-150°C έως τους -60°C), με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Με στόχο την περαιτέρω διερεύνηση των χαρακτηριστικών των μηχανισμών που παρατηρήθηκαν στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε θερμοκρασίες πόλωσης $T_p = 90^\circ \text{C}$ και $T_p = 80^\circ \text{C}$ για υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης 10% και ~18% αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.16.

Όσον αφορά στον μηχανισμό **p** στην περίπτωση των δοκιμίων περιεκτικότητας 10% και ~18%, φαίνεται ότι ο μηχανισμός αυτός ανιχνεύεται είτε με την χρήση τεφλόν, είτε όχι. Επομένως, αποκλείεται για μία ακόμα φορά το ενδεχόμενο η κορυφή αυτή να προέρχεται αποκλειστικά από φορτία χώρου.

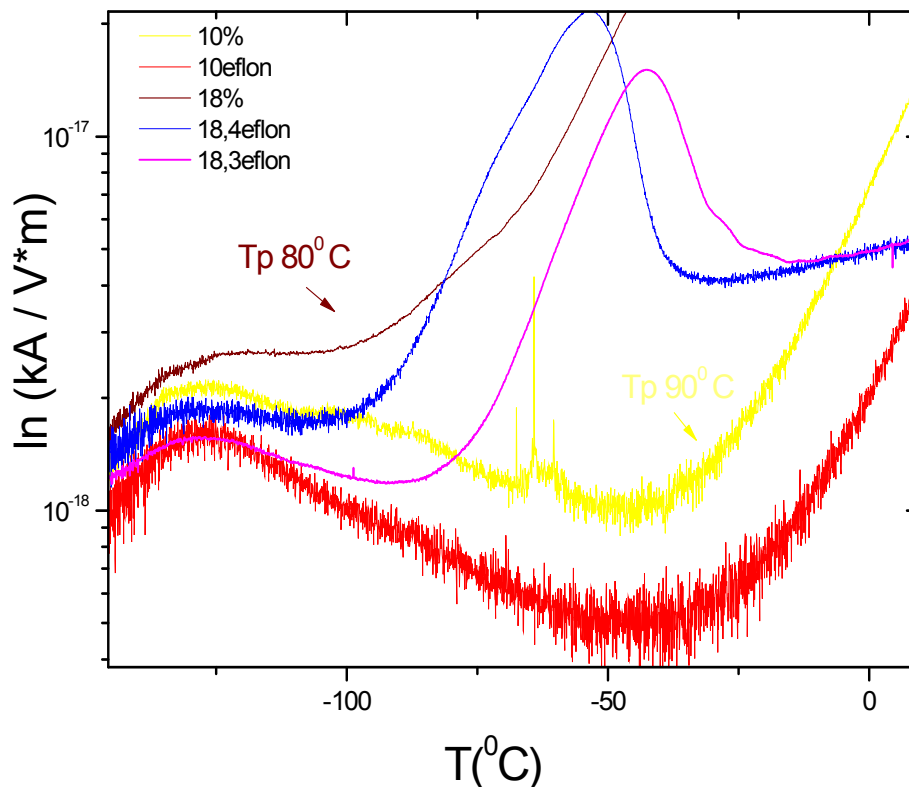
Το μέγιστο της κορυφής του για υδατωμένα δοκίμια 10% και 18% χωρίς τεφλόν, ήταν 40°C και -35°C αντίστοιχα. Ενώ το μέγιστο της κορυφής κατά τις μετρήσεις με τεφλόν, υπολογίστηκε για τα αντίστοιχα υδατωμένα δοκίμια, στους 38°C για το 10%, και στους -42°C για το 18.3% (βλέπε σχήμα 5.16). Μάλιστα η θερμοκρασιακή θέση του μηχανισμού για το υδατωμένο δοκίμιο ~18% κατά τις δυο σειρές μετρήσεων, βρίσκεται πολύ κοντά με αυτή που εντοπίστηκε σε πρόσφατη μελέτη υδατωμένης ελαστίνης σε ποσοστό νερού 20% [19]. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι πρόκειται για τον ίδιο μηχανισμό αποκατάστασης, όπου σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν για την ελαστίνη, προέρχεται από την οργάνωση των μορίων νερού στο σύστημα ελαστίνης-νερού.

Εδώ αναφέρουμε και μία επιπλέον μέτρηση που έγινε σε δοκίμιο περιεκτικότητας 18.4% με τεφλόν. Το συγκεκριμένο δοκίμιο διαφοροποιείται από τα υπόλοιπα με συγκρίσιμα ποσοστά υδάτωσης, στο ότι μετρήθηκε άμεσα μετά από την προσρόφηση νερού, δηλαδή χωρίς να επιδιώξουμε αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, και παρατίθεται στο θερμόγραμμα TSDC για σύγκριση. Το γεγονός ότι η κορυφή του είναι ελαφρά μετατοπισμένη, αλλά συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες κορυφές του **p** μηχανισμού δηλώνει ότι ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται επιπλέον από την αναδιοργάνωση του νερού στο δοκίμιο.



Σχήμα 5.16. Θερμογράμματα με πόλωση στους 90 °C και 80 °C για υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης (με τεφλόν και χωρίς τεφλόν) με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποπόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Εστιάζοντας την ανάλυση μας στο εύρος χαμηλών θερμοκρασιών του σχήματος 5.16 που δίνεται σε μεγέθυνση στο σχήμα 5.17, ο συμμετρικά ευρύς β -μηχανισμός κατά τις δυο σειρές μετρήσεων μετακινείται ελαφρά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες αυξάνοντας ως προς το εύρος του καθώς το ποσοστό υδάτωσης αυξάνεται. Την ίδια παρατήρηση μπορούμε να κάνουμε και για τον β_2 -μηχανισμό, που όμως δεν είναι εύκολα ανιχνεύσιμος για τα δοκίμια που μετρήθηκαν με τεφλόν. Σύμφωνα με το σχήμα 5.17, ο β_2 -μηχανισμός ανιχνεύτηκε στους -101 °C και -106 °C για ποσοστιαία υδάτωση 10% και 18% αντίστοιχα (χωρίς τεφλόν). Η μετατόπιση του β_2 -μηχανισμού προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά το πέρας των δυο σειρών μετρήσεων αποδεικνύει την εξάρτηση του από το ποσοστό νερού που προσροφάτε στην ελαστίνη και την πλαστικοποίηση του μηχανισμού από το νερό. Ο σχολιασμός των μηχανισμών β και β_2 έγινε και προηγουμένως στην περίπτωση των γενικών πρωτοκόλλων μέτρησης.



Σχήμα 5.17. Θερμογράμματα TSDC με πόλωση στους 90 ° C και 80 ° C για υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης 10% και 18% στο θερμοκρασιακό περιοχή I(-150 ° C έως τους -60 ° C), με ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης 10K/min και 3K/min αντίστοιχα. Το ρεύμα αποδόλωσης έχει κανονικοποιηθεί ως προς τη γεωμετρία των δοκιμίων.

Με βάση πειραματικές μελέτες [18,19], οι δυο μηχανισμοί συνδέονται με την δυναμική των μορίων του νερού. Συγκεκριμένα ο β -μηχανισμός αποδίδεται σε τοπικές κινήσεις των πολικών ομάδων της πρωτεΐνης που πλαστικοποιούνται με το νερό, ενώ ο β_2 -μηχανισμός σε περιοχές της ελαστίνης, όπου μόρια νερού που δεν κρυσταλλώνονται, βρίσκονται κοντά συνδεδεμένα, μέσω δεσμών υδρογόνου, κοντά στην επιφάνεια της ελαστίνης. Η δυναμική του β_2 -μηχανισμού εξαρτάται σημαντικά από το είδος του διαλύτη, και αυξάνει σε ένταση με βάση το μέγεθος του. Το γεγονός αυτό, ίσως ερμηνεύει την δυσκολία να ανιχνευτεί ο μηχανισμός αυτός [19].

5.5 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

Η διηλεκτρική μελέτη και η εύρεση των μηχανισμών αλληλεπίδρασης της ελαστίνης με το νερό πραγματοποιήθηκε και με την τεχνική διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου.

Έτσι για κάθε δοκίμιο που μετρήθηκε δίνονται οι πίνακες 5.7 και 5.8 με τις παραμέτρους που λήφθηκαν υπ' όψιν:

Πίνακας 5.7

Ποσοστιαία υδάτωση δοκιμίων h_w (%)	Πάχος πάνω ηλεκτροδίου h_{top} (mm)	Πάχος κάτω ηλεκτροδίου h_{bottom} (mm)	Πάχος δείγματος h_{sample} (mm)	Διάμετρος κάτω ηλεκτροδίου d (mm)
0.7	0.401	0.562	0.593	13
5.7	0.566	0.554	0.458	12
10	0.800	0.570	0.718	13
14.1	0.307	0.556	0.655	13
15.7	0.557	0.565	0.569	12
16.7	0.798	0.552	0.810	13
18.2	0.318	0.566	0.714	13
23.0	0.560	0.556	1.044	12

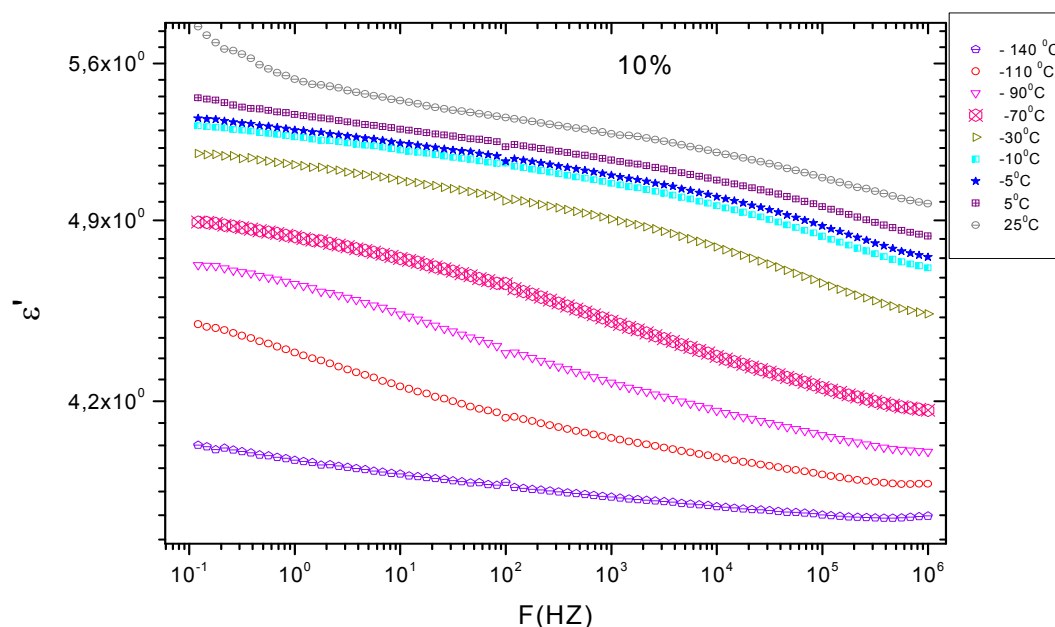
Οι μετρήσεις DRS πραγματοποιήθηκαν για όλα τα δοκίμια στο θερμοκρασιακό παράθυρο από $-150^{\circ}C$ ως τους $30^{\circ}C$ και για εύρος συχνοτήτων από $0,1-10^6$ HZ.

Πίνακας 5.8

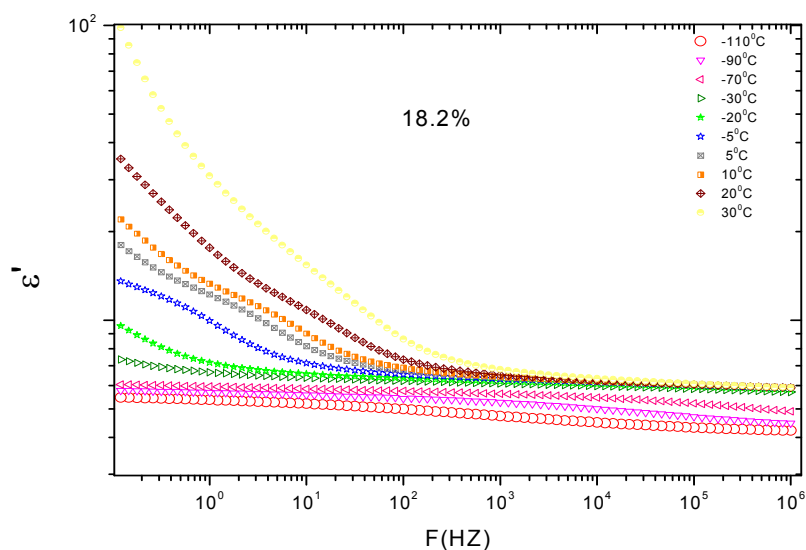
Ξηρή μάζα δοκιμίου (gr)	Μάζα δοκιμίων πριν τη Μέτρηση (gr)	Ποσοστιαία υδάτωση δοκιμίων h_w (%)
$m_{dry} = 0,077$	0.077	0.7
$m_{dry} = 0,055$	0.058	5.6
$m_{dry} = 0,094$	0.099	10.0
$m_{dry} = 0,077$	0.089	14.1
$m_{dry} = 0,055$	0.065	15.7
$m_{dry} = 0.101$	0.121	16.7
$m_{dry} = 0,077$	0.094	18.2
$m_{dry} = 0,086$	0.112	23.0

Το πρωτόκολλο των μετρήσεων που ακολουθήθηκε ήταν το εξής: Τοποθετήσαμε τα δοκίμια μεταξύ ηλεκτροδίων ανάλογης διαμέτρου, για το κάθε δοκίμιο σύμφωνα με τον πίνακα 5.7 και 5.8 και τα ψύξαμε έως τους -150°C με ρυθμό ψύξης 10 K/min ενώ κατόπιν ακολούθησε θέρμανση και παράλληλη καταγραφή των τιμών του πραγματικού μέρους (ϵ') και του φανταστικού μέρους (ϵ'') της διηλεκτρικής συνάρτησης. Ενδεικτικά παραθέτουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων DRS για τα δοκίμια 10% και 18.2%. Παρουσιάζονται δηλαδή:

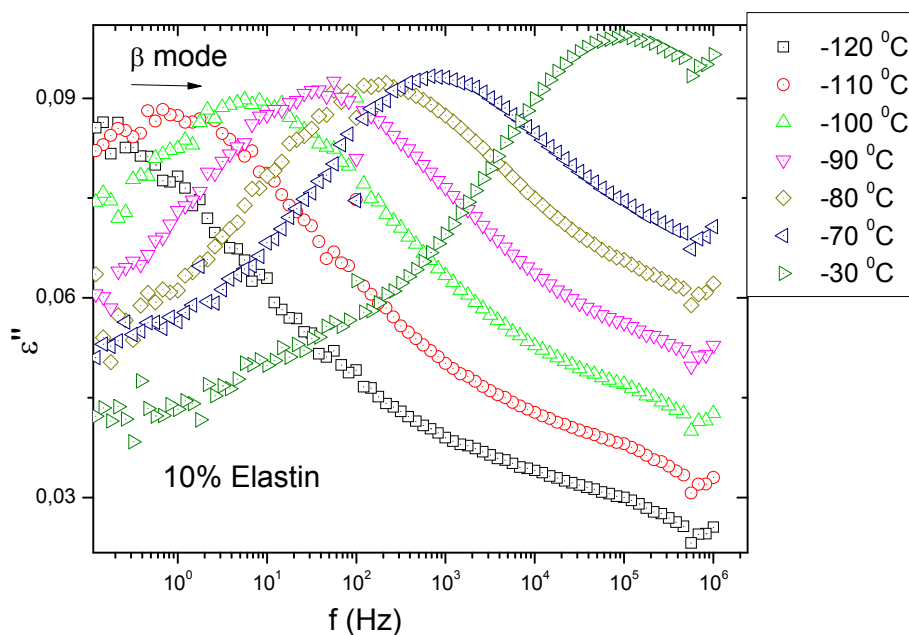
- Η θερμοκρασιακή εξέλιξη της μεταβολής του πραγματικού (ϵ') μέρους και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης καθώς και η μεταβολή της AC αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου.



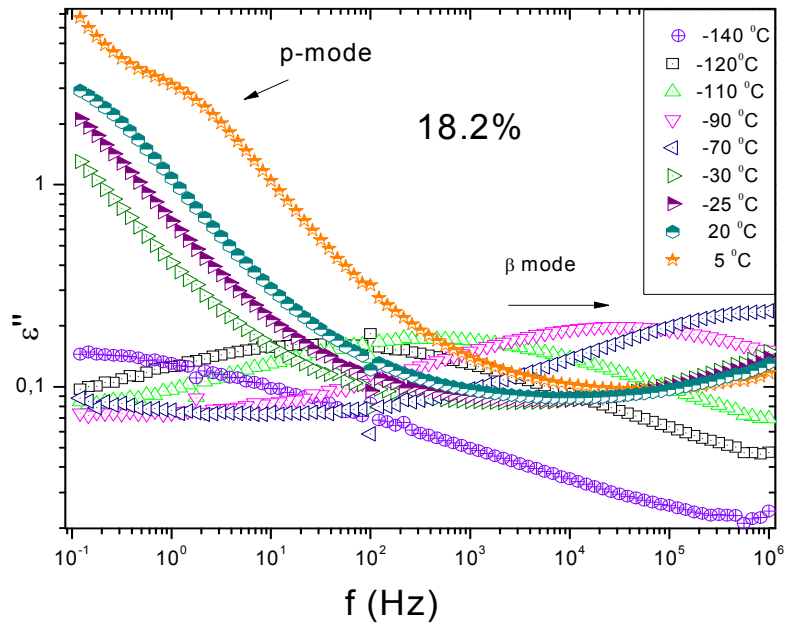
Σχήμα 5.18 Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης (ϵ'), για το δοκίμιο περιεκτικότητας 10% σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 25°C .



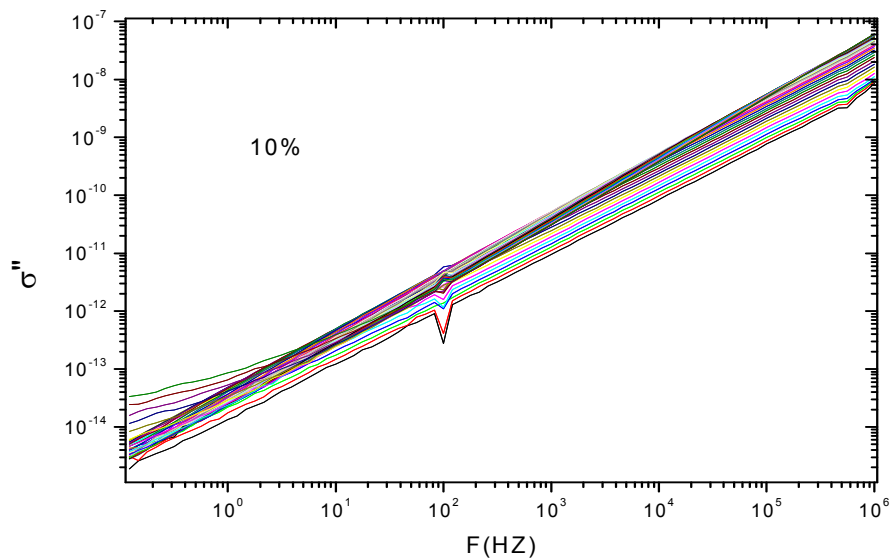
Σχήμα 5.19. Πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'), για δοκίμιο περιεκτικότητας 17.6% σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 30°C .



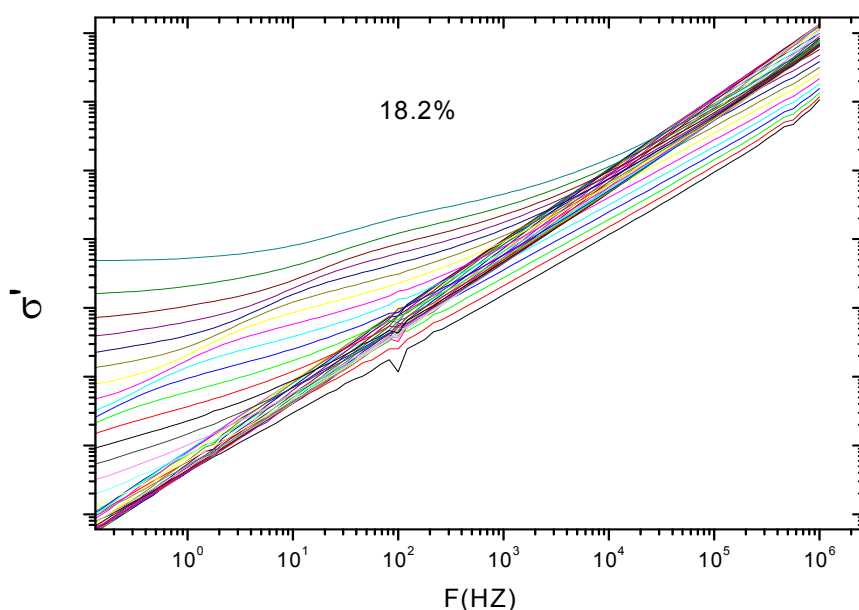
Σχήμα 5.20. Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), για δοκίμιο περιεκτικότητας 10% σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 20°C .



Σχήμα 5.21. Φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), για δοκίμιο 17.6% σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 20°C .



Σχήμα 5.22. Μεταβολή της AC αγωγιμότητας, για δοκίμιο 10% σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 20°C , ανά 10°C .



Σχήμα 5.23. Μεταβολή της AC αγωγιμότητας, για δοκίμιο 18.2 % σε νερό ως συνάρτηση της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου, σε θερμοκρασίες από -150°C ως 20°C , ανά 10°C .

Στα σχήματα 5.20 και 5.21 παρατηρούμε τη θερμοκρασιακή εξέλιξη της μεταβολής του μέτρου του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'') συναρτήσει της συχνότητας του διεγείροντος πεδίου. Το μέγεθος αυτό 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 μια κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας πριν από την διέγερση, σε μια επόμενη. Στην περίπτωση αυτή οι μοριακοί μηχανισμοί κινητικότητας αντικατοπτρίζονται στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου.

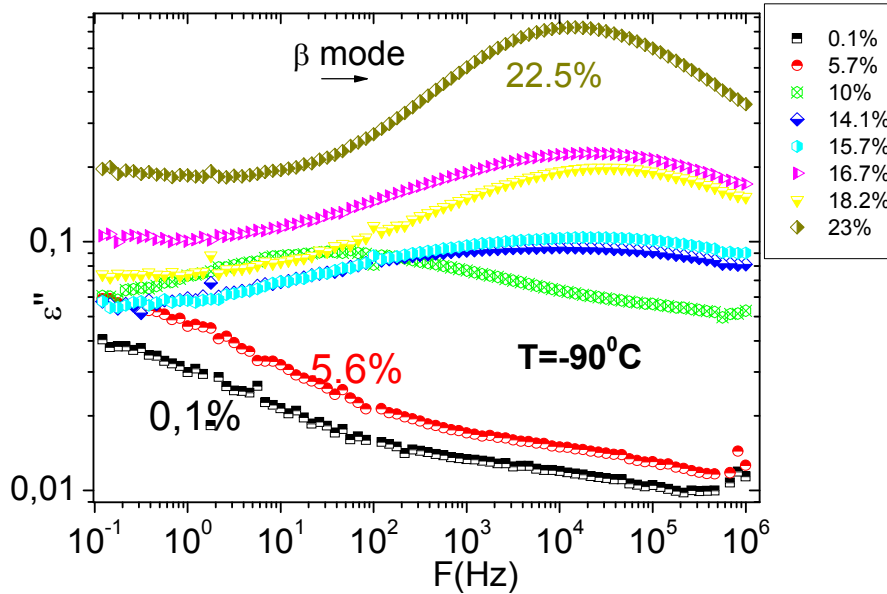
Στο παράθυρο συχνοτήτων των διαγραμμάτων 5.20 και 5.21 διηλεκτρικής απώλειας σε διάφορες θερμοκρασίες για δυο δοκίμια πρωτεΐνης διαφορετικής υδάτωσης, παρατηρήθηκαν δυο μηχανισμοί. Πρώτον ο ευρύς μηχανισμός αποκατάστασης β , που δίνεται ως μέγιστο (κορυφή) του ϵ'' που μετατοπίζεται σε υψηλότερη συχνότητα, ενώ αυξάνει σε ένταση, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Και δεύτερον ένας επιπλέον μηχανισμός με την μορφή ώμου, που εντοπίζεται στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων, όπου συναρτήσει της αύξησης της θερμοκρασίας αυξάνει σε ένταση και μετακινείται σε υψηλότερες συχνότητες. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι ο μηχανισμός αυτός έγινε εμφανής μόνο για το δοκίμιο υψηλής υδάτωσης στην θερμοκρασιακή τιμή των -15°C . Η παρατήρηση αυτή θα αναλυθεί περαιτέρω παρακάτω.

Για το δοκίμιο περιεκτικότητας σε νερό 10%, η απότομη αύξηση στην καμπύλη του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (σχήμα 5.18) δίνεται με την μορφή *σκαλοπατιού* που μετατοπίζεται προς το εύρος των υψηλών συχνοτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας ως ένδειξη ενός φαινομένου αποκατάστασης. Για το υψηλότερης υδάτωσης δοκίμιο 18.2% η εικόνα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (σχήμα 5.19) που λαμβάνουμε είναι λίγο διαφορετική. Όπως και στο σχήμα 5.21, έτσι και για το ϵ' για ποσοστό υδάτωσης 18.2% οι μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, αποκαλύπτουν την παρουσία ενός επιπλέον μηχανισμού αποκατάστασης στο εύρος χαμηλών συχνοτήτων.

Στην περιοχή των πολύ χαμηλών συχνοτήτων των διαγραμμάτων της διηλεκτρικής απώλειας, οι καμπύλες της ϵ'' είναι γραμμικές και η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία φαινομένων αγωγιμότητας. Πιθανώς η έντονη παρουσία φαινομένων αγωγιμότητας επικαλύπτουν το πιθανό μέγιστο της ϵ'' . Αντίστοιχη εικόνα παίρνουμε εξαιτίας της υψηλής έντασης της αγωγιμότητας, και για το ϵ' του σχήματος 5.19 στο εύρος χαμηλών συχνοτήτων για το υδατωμένο δοκίμιο ελαστίνης 18.2%.

Από τα διαγράμματα του μέτρου αγωγιμότητας AC του διηλεκτρικού σ' (σχήμα 5.22 και 5.23) και για τα δυο δοκίμια, παρατηρήθηκε μια απότομη αύξηση με την μορφή ανοδικού βήματος, η οποία έγινε εμφανής για το πιο υδατωμένο δοκίμιο ελαστίνης 18.2% στο εύρος υψηλών θερμοκρασιών.

Η επίδραση του ποσοστού νερού στην διηλεκτρική απόκριση λαμβάνεται από τα παρακάτω ισόθερμα διαγράμματα του φανταστικού (ϵ'') της διηλεκτρικής σταθεράς, για όλες τις υδατώσεις που επιτεύχθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις DRS.



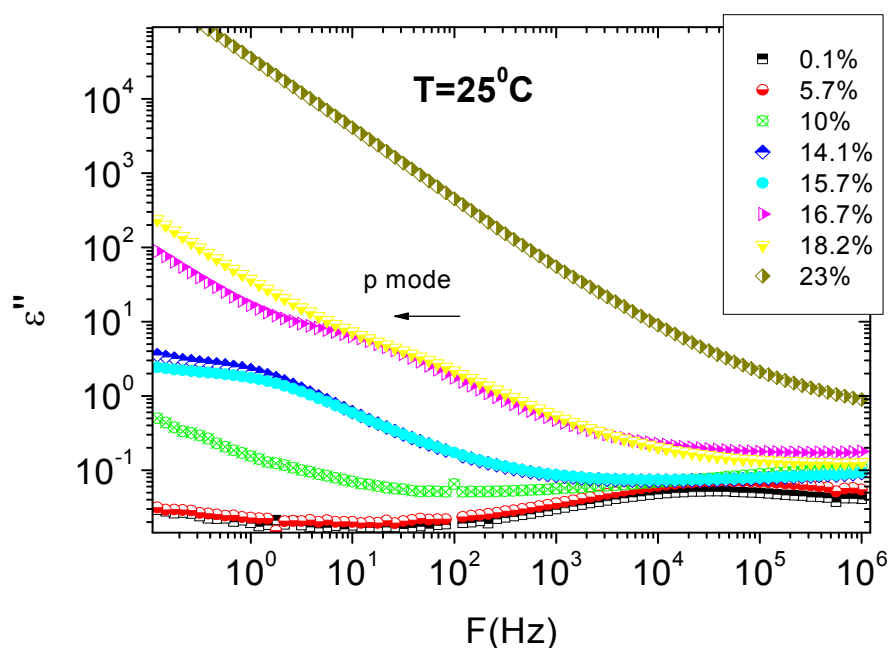
Σχήμα 5.24 Συγκριτικό διάγραμμα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), ως συνάρτηση της συχνότητας σε θερμοκρασία -90°C .

Στο σχήμα 5.24 φαίνονται οι διηλεκτρικές απώλειες συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δοκίμια διαφόρων υδατώσεων σε θερμοκρασία -90°C . Στο παράθυρο συχνοτήτων εισέρχεται ο δευτερεύον μηχανισμός διηλεκτρικής αποκατάστασης, το μέγιστο του οποίου μετατοπίζεται σε σχέση με τη συχνότητα, με σχετικά γρήγορο ρυθμό. Συνεπώς, καθώς η υδάτωση της πρωτεΐνης αυξάνεται, ο μηχανισμός αποκατάστασης αυτός πλαστικοποιείται με την προσθήκη νερού προς υψηλότερες συχνότητες και σταθεροποιείται ως προς την θέση του για ποσοστό υδάτωσης μεγαλύτερο του 13%. Συγχρόνως, η κορυφή απωλειών αυξάνει ως προς την ένταση και το εύρος της.

Σε πιο υψηλή θερμοκρασία 25°C (σχήμα 5.25), η ισόθερμη καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για όλα τα δοκίμια διαφόρων υδατώσεων, παρουσιάζει διαφορετική εικόνα. Ο εν λόγω μηχανισμός στα δοκίμια πολύ χαμηλής υδάτωσης έχει μετατοπιστεί ως προς τη θέση του σε πολύ υψηλότερες συχνότητες, αντίθετα το αντίστοιχο μέγιστο της κορυφής του β -μηχανισμού, που παρατηρήσαμε για τα υψηλής υδάτωσης δοκίμια στη θερμοκρασία των -85°C , τώρα έχει εξέλθει από το παράθυρο μετρήσεων. Επιπλέον, σε περαιτέρω αυξημένες περιεκτικότητες σε νερό, εμφανίζεται μια απότομη αύξηση της ισόθερμης καμπύλης των διηλεκτρικών απωλειών, με την μορφή "ώμου". Η παρουσία αυτού του φαινομένου αποκατάστασης, που έχει ήδη παρατηρηθεί παραπάνω στην περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών και που αποδόθηκε σε έναν νέο μηχανισμό αποκατάστασης ρ , φαίνεται να εξαρτάται σημαντικά από το ποσοστό υδάτωσης της πρωτεΐνης. Τον

μηχανισμό αυτό καλύπτουν φαινόμενα αγωγιμότητας στο δοκίμιο της μεγαλύτερης υδάτωσης (23.0%), πιθανόν εξαιτίας φορτίων χώρου. Τα φαινόμενα αγωγιμότητας αυτά, όπως έχουμε αναφέρει παραπάνω εντείνονται με την παρουσία του νερού και γι'αυτό δεν παρατηρούνται στο συγκριτικό διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών για τα πιο ξηρά δοκίμια.

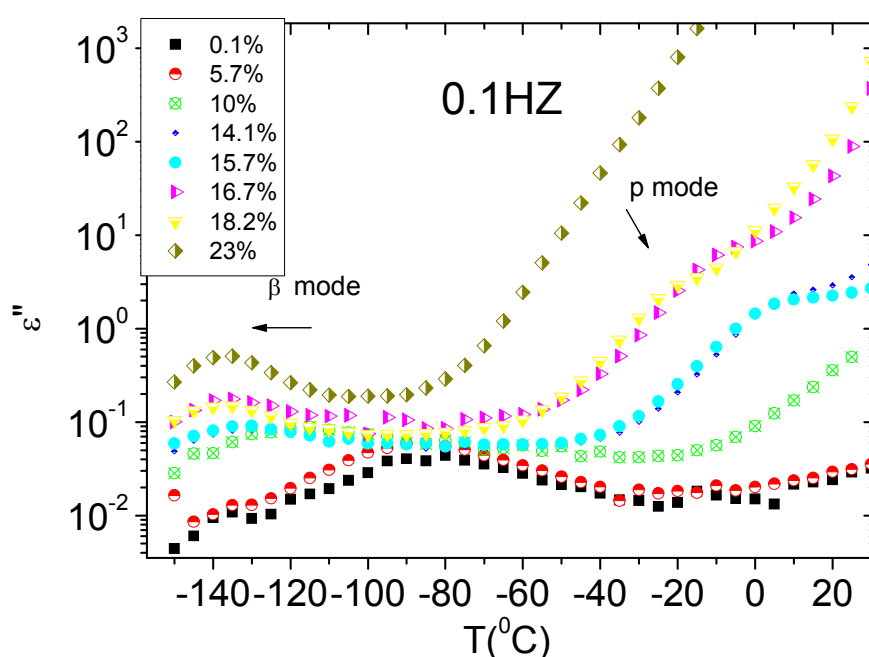
Η συνολική πληροφορία που έχει ληφθεί για την κατανομή των διηλεκτρικών απωλειών των μηχανισμών αποκατάστασης στην πρωτεΐνη κατά τις μετρήσεις DRS, λαμβάνεται από το ισόχρονο διάγραμμα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης. Γενικά, τα ισόχρονα διαγράμματα διηλεκτρικών απωλειών μπορούν να δώσουν μια συγκριτική εικόνα μεταξύ των μηχανισμών αποκατάστασης που λαμβάνουν χώρα στο υλικό σε μετρήσεις DRS, και αυτών που παίρνουμε από τα συνολικά θερμογράμματα των θερμορευμάτων αποπόλωσης. Προς διευκόλυνση σύγκρισης με τα TSDC πειραματικά δεδομένα, παρατίθεται το ισόχρονο διάγραμμα του ϵ'' σε χαμηλή συχνότητα 0.1Hz και θερμοκρασία 25⁰ C.



Σχήμα 5.25 Συγκριτικό ισόθερμο διάγραμμα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), ως συνάρτηση της συχνότητας σε θερμοκρασία 25⁰ C.

Από το σχήμα 5.26 παρατηρούνται οι δυο κύριοι μηχανισμοί αποκατάστασης. Ο β -μηχανισμός αποκατάστασης που λαμβάνει χώρα στο εύρος πολύ χαμηλών θερμοκρασιών και ο οποίος μετακινείται και σταθεροποιείται, με την περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας σε νερό

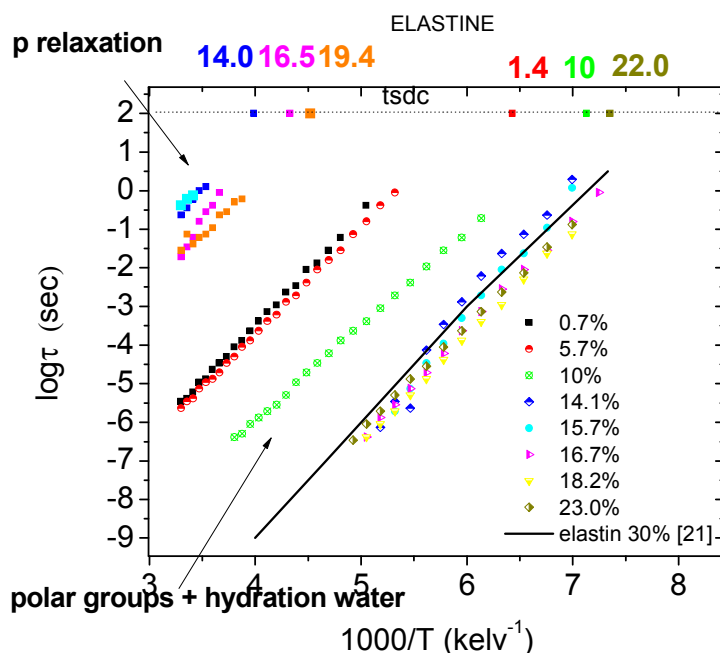
στα δοκίμια και αντιστοιχεί στον τοπικής φύσης δευτερεύοντα μηχανισμό, και ο p - μηχανισμός σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες με την μορφή του ώμου. Όπως και στο σχήμα 5.25 στο εύρος υψηλών θερμοκρασιών του σχήματος 5.26, φαινόμενα αγωγιμότητας κάνουν την εμφάνιση τους σε δοκίμια υψηλής υδάτωσης, με αποτέλεσμα η κορυφή του μηχανισμού p να είναι δύσκολο να διακριθεί. Λαμβάνοντας υπόψιν το χαμηλό εύρος συχνοτήτων που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις TSDC, το οποίο μετατοπίζει το μέγιστο των κορυφών σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, τα πειραματικά αποτελέσματα μεταξύ DRS και TSDC βρίσκονται σε αναλογία.



Σχήμα 5.26 Ισόχρονο διάγραμμα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ''), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας σε συχνότητα 0,1Hz.

Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα Arrhenious (σχήμα 5.27) που προκύπτει από το σύνολο των μετρήσεων με την καταγραφή της συχνότητας μεγίστου των κορυφών διηλεκτρικής αποκατάστασης από το ισόθερμο διάγραμμα των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' . Προκύπτει ότι ο ευρύς μηχανισμός β , διηλεκτρικής αποκατάστασης ακολουθεί γραμμική συμπεριφορά τύπου Arrhenious και είναι εντοπισμένος με μεγάλη ακρίβεια σε χαμηλές θερμοκρασιακές περιοχές, για όλες τις υπό μελέτη υδατώσεις. Στην υψηλότερη θερμοκρασιακή περιοχή, καταγράφεται ο μηχανισμός p του οποίου η συμπεριφορά δεν είναι εμφανής, λόγω της υψηλής αγωγιμότητας στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων. Η δυναμική

του συμπεριφορά παρουσιάζει μεγάλη ανακρίβεια στον εντοπισμό του, ιδιαίτερα για δοκίμια σχετικά χαμηλής υδάτωσης. Ωστόσο καμιά καταγραφή δεν παρουσιάζει ο μηχανισμός αυτός για τα πιο ξηρά δοκίμια, γεγονός που ενισχύει την άποψη, ότι σε μικρά ποσοστά υδάτωσης, τα μόρια νερού κατανέμονται κατά ένα καλύτερο ομοιογενή τρόπο στην πολυπεπτιδική αλυσίδα της πρωτεΐνης, χωρίς να σχηματίζονται άμορφες περιοχές από τα μόρια του νερού.



Σχήμα 5.27. Διάγραμμα Arrhenious για μια σειρά % υδατωμένα δοκίμια ελαστίνης, όπου έχουν προστεθεί σημεία από μετρήσεις TSDC στην ισοδύναμη συχνότητα = 10^{-3} Hz.

Στο διάγραμμα Arrhenious έχουν προστεθεί ως μέτρο σύγκρισης και πειραματικά σημεία (στο σχήμα απεικονίζεται η ευθεία που διέρχεται από τα πειραματικά αυτά σημεία) που αντιστοιχούν στον μηχανισμό β για υδατωμένη ελαστίνη 30%, σύμφωνα με άλλη πειραματική μελέτη [21]. Όπως παρατηρείται, η θέση και η κλίση του μηχανισμού β (21%), είναι συγκρίσιμα με αυτά των πειραματικών μας σημείων για ποσοστά υδάτωσης μεγαλύτερα από 14%.

Επιπλέον για κάθε μηχανισμό έχουν προστεθεί και τα αντίστοιχα σημεία TSDC για λόγους πληρότητας και σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δυο μεθόδων. Τα σημεία TSDC είναι η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία θεωρούμε ότι έχουμε εμφάνιση του κάθε μηχανισμού για κάθε δοκίμιο. Έτσι παρατηρούμε ότι τα σημεία για τον μηχανισμό β είναι σε καλή συμφωνία με το DRS. Η θέση του μηχανισμού μετακινείται προς

χαμηλότερες θερμοκρασιακές περιοχές καθώς αυξάνει η περιεκτικότητα σε νερό, ενισχύοντας την άποψη περί πλαστικοποίησης, ενώ σταθεροποιείται γύρω από μια θερμοκρασιακή τιμή για πολύ υψηλές υδατώσεις. Επιπλέον, από το διάγραμμα Arrhenious τα σημεία που αποδόθηκαν στον μηχανισμό p για το DRS συμφωνούν πλήρως με αυτά που εντοπίστηκαν για το TSDC. Ο μηχανισμός αυτός που εντοπίστηκε με ευκολία για δοκίμια μεγαλύτερης περιεκτικότητας, μετακινείται με την σειρά του, σε υψηλότερη θερμοκρασία όπως και ήταν αναμενόμενο, καθώς το ποσοστό υδάτωσης μεγαλώνει.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο συνδυασμός θερμικής ανάλυσης και διηλεκτρικών τεχνικών συνεισέφερε στο να χαρακτηριστεί η πρωτεΐνη ελαστίνη στην υδατωμένη κατάσταση, σε κατά βάρος ποσοστιαίες υδατώσεις από 2% - 23%. \

Η εξίσωση 5.3 GAB, περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα του διαγράμματος ισόθερμης υδάτωσης. Η παράμετρος h_m η οποία περιγράφει το ποσοστό νερού, που σχετίζεται με μόρια νερού που προσδένονται σε υδρόφιλες θέσεις πρόσδεσης στην ελαστίνη (πρώτο επίπεδο υδάτωσης) εκτιμήθηκε σε $h_m = 0.055$.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DSC μας έδωσαν πληροφορίες για την κρυστάλλωση/τήξη του νερού και την υαλώδη μετάβαση της υδατωμένης ελαστίνης σε υδατώσεις < 22.4%. Σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις για υδατώσεις κάτω από 20%, το νερό συμπεριφέρεται σαν ένα μακροσκοπικό υγρό που δεν κρυσταλλώνεται. Το μη-κρυσταλλωμένο νερό συνδέεται στα διπολικά άτομα της αλυσίδας μέσω υδρογονικών δεσμών, και παίζει καθοριστικό ρόλο στην αυξανόμενη κινητικότητα της ελαστίνης στην κατάσταση αποκατάστασης. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης της υδατωμένης ελαστίνης, πλαστικοποιείται έντονα από την παρουσία του νερού. Η δραματική πτώση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με την αύξηση της υδάτωσης, επιβεβαιώνει τον σημαντικό ρόλο του νερού στην μοριακή δυναμική της ελαστίνης. Αναμφίβολα η δυναμική του νερού καθοδηγεί τις κινήσεις των πολυπεπτιδικών αλυσίδων και η υδατωμένη ελαστίνη υφίστανται μια χαοτική διεύθετηση. Η παρουσία της μη αμελητέας χαλάρωσης δομής, γύρω από τους 70⁰ C εμφανίζεται ως ένα αντιστρέψιμο φαινόμενο που μπορεί να παραγκωνιστεί με περαιτέρω διαδοχικούς κύκλους θέρμανσης και ψύξης.

Η θερμική υαλώδης μετάβαση της ελαστίνης δεν κατέσκει δυνατόν να ανιχνευτεί με τις διηλεκτρικές τεχνικές. Ωστόσο καταγράφηκαν οι τοπικές κινήσεις της υδατωμένης ελαστίνης που δεν ανιχνεύτηκαν με την τεχνική θερμικής ανάλυσης, στο εύρος χαμηλών θερμοκρασιών με την βοήθεια των διηλεκτρικών τεχνικών DRS και TSDC. Οι πληροφορίες που προέκυψαν αποκάλυψαν δυο μηχανισμούς αποκατάστασης στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ -140⁰ C και -85⁰ C. Ο τοπικά ευρύς συμμετρικά β-μηχανισμός αποκατάστασης στο εύρος πολύ χαμηλών θερμοκρασιών, που συνδέεται με την ενίσχυση της τοπικής κίνησης των πολικών πλευρικών ομάδων της ελαστίνης και την συνεισφορά μορίων του νερού του πρώτου επιπέδου υδάτωσης, με την αύξηση του ποσοστού νερού και της θερμοκρασίας. Ο μηχανισμός ακολουθεί συμπεριφορά Arrhenious.

Η πλαστικοποίηση του β μηχανισμού παρατηρήθηκε μόνο για ποσοστά υδάτωσης 10% και 12%, ενώ η αυξομείωση της έντασης του σε ποσοστιαία υδάτωση μεταξύ 13% και 16% αποκάλυψε την εμφάνιση ενός πολύπλοκου συστήματος καθώς εντείνεται η παρουσία του νερού στην πρωτεΐνη. Η ανίχνευση ενός ευρύ β₂- μηχανισμού γύρω από τους -106 °C, έγινε μόνο για υδατωμένα δοκίμια σχετικής υγρασίας 10% και 18% χωρίς την χρήση μονωτικών ηλεκτροδίων (τεφλόν), μέσω της διηλεκτρικής μεθόδου TSDC, ενώ παρατηρήθηκε η εξάρτηση του από την αγωγιμότητα. Ο β₂-μηχανισμός δεν αποσαφηνίστηκε πλήρως αλλά φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση του ποσοστού νερού στην πρωτεΐνη ενώ σύμφωνα με την βιβλιογραφία [19] προέρχεται από την συνεισφορά μορίων νερού που προσδένονται σε άλλα μόρια νερού σε θέσεις πολύ κοντά στις πλευρικές ομάδες της ελαστίνης. Το νερό αυτό συνδέεται με νερό που δεν κρυσταλλώνεται, για κατά βάρος υδατώσεις κάτω από 25%.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (DRS , TSDC) αποκάλυψε και έναν τρίτο μηχανισμό αποκατάστασης στο εύρος πολύ υψηλών θερμοκρασιών, ο οποίος επικαλύπτεται από την υψηλής έντασης αγωγιμότητα σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν χωρίς την χρήση μονωτικών ηλεκτροδίων. Ο μηχανισμός αποκατάστασης αυτός που αποδόθηκε στον p-μηχανισμό, συσχετίζεται με συνεισφορές μορίων νερού, που αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια της πρωτεΐνης τρόπο που δεν αποσαφηνίστηκε. Κατά την φάση αυτή το νερό οργανώνεται εκ νέου στο σύστημα ελαστίνης-νερού. Ο p-μηχανισμός φάνηκε να πλαστικοποιείται έντονα από την παρουσία του νερού στην πρωτεΐνη, αυξάνοντας σε ένταση και εύρος συναρτήσει της βαθμιαίας αυξανόμενης υδάτωσης. Περισσότερες πληροφορίες για την δυναμική του μηχανισμού αυτού προήλθαν από την τεχνική θερμορευμάτων αποπόλωσης (TSDC). Από την διηλεκτρική φασματοσκοπία (DRS), έγινε δυνατός μόνο ο εντοπισμός του μηχανισμού, αφού το στενό θερμοκρασιακό εύρος όπου αυτός ήταν εμφανής, εμπόδισε την εύρεση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του χρόνου αποκατάστασης.

Βιβλιογραφία:

- (1) J. M. Berg John L., Tymoczko Lubert Styer, Βιβλίο Βιοχημείας Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης τόμος Ι τέταρτη έκδοση Ηράκλειο (2005).
- (2) M. Nakasako, Phil. Trans. R. Soc. Lond. B **359** 1191–1206 (2004).
- (3) A. J. Bailey, J. Clin. Path., **31**, Suppl. (Roy. Coll. Path.), **12**, 49-58.
- (4) S. M Partridge, Elastin. Advances in Protein Chemistry, **17** 227-297 (1962).
- (5) S. M.Partridge, Biosynthesis and nature of Elastin Structure, Federation Processing, **25** 1023-1029.
- (6) Κ. Παναγιώτου, 'Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών, Εκδόσεις Πήγασος Θεσσαλονίκη (2000).
- (7) Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης, Κεραμικά–Διηλεκτρικά, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2003).
- (8) Β. Πέογλος, Κ. Χριστοδουλίδης, Ι. Ράπτης, Τεχνικές Πειραματικής Φυσικής, Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα (2004).
- (9) Π. Πίσσης, Δ. Παπαδημητρίου, Μέθοδοι χαρακτηρισμού υλικών, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα (2002).
- (10) L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006).
- (11) D. J. Griffiths, Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, Τόμος Ι, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτη (2005).
- (12) Χ. Α. Κυρίτσης, Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς Πολυμερών και συστημάτων πολυμερών-νερού, διδακτορική διατριβή, Αθήνα (1994).
- (13) Δ. Φραγκιαδάκης, Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά. Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (2006).
- (14) Π. Κλώνος, Μετρήσεις ενυδάτωσης και μοριακής κινητικότητας σε νανοσύνθετες πολυμερικές υδροπηκτές, Διπλωματική εργασία, Αθήνα (2007).

- (15)A. Σταθόπουλος, Μελέτη των θερμικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων εποξικής ρητίνης και πολυαιθυλενοξειδίου χαμηλού μοριακού βάρους, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα (2005).
- (16)J. Blahovec, S. Yanniotis, GAB Generalized Equation for Sorption Phenomena, Food Bioprocess Technol **1** 82-90 (2008).
- (17)P. Pissis Dielectric Studies of Protein Hydration Journal of Molecular Liquids, **41** 271-289 (1989).
- (18)A. Papagiannopoulos, P. Pissis, A. Kyritsis, N. Shinyashiki, S. Yagihara, W. Yamamoto and T. Yoshinari 'Water and protein dynamics in protein-water mixtures studied by dielectric techniques (2004).
- (19)V. Samouillan, D. Tintar, C. Lacabanne, Chemical Physics **385** 19-26 (2011).
- (20)V. Samouillan, D. Tintar, C. Lacabanne, Chemical Physics **255** 259-271 (2000).
- (21)C. Gainaru, A. Fillmer, R. Böhmer, J. Phys. Chem. B **113** 12628-12631 (2009).