



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Φυσικής με  
ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική

**Μοριακή Δυναμική Συμπολυμερών  
Πολυπεπτιδίων υπό Περιορισμό**

**Μαρία-Ιωάννα Σπυριδάκου**

Επιβλέπων Καθηγητής: Γ. Φλούδας

Ιωάννινα 2021



## Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ε΄ Εργαστήριο Φυσικής (Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών) του Τμήματος Φυσικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γεώργιο Φλούδα για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος. Η συνεχής καθοδήγηση και επίβλεψη, αλλά και οι ουσιαστικές συμβουλές του συνέβαλαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής κ. Περικλή Παπαδόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας κ. Γεώργιο Παπαγεωργίου, για το χρόνο τους.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα του χημικούς συνεργάτες, τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου της Μασαχουσέτης Λόουελ Μ. Γκίκα και την ερευνητική του ομάδα (Τ. Maji και Κ. Τσιμενίδη) για τη σύνθεση των ομοπολυπεπτιδίων και των υβριδικών συμπολυμερών, όπως και τον Καθηγητή Μ. Steinhart του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου του Osnabruck για την παρασκευή των μεμβρανών νανοπορώδους αλουμίνας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και το καθημερινά ευχάριστο κλίμα. Ακόμη ένα ευχαριστώ στον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γ. Τσουμάνη για την τεχνική υποστήριξη και τις άρτιες συμβουλές του.

Ευχαριστώ το ΕΛΙΔΕΚ για την υποτροφία μέσω του Προγράμματος για την ενίσχυση των μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών και την προμήθεια ερευνητικού εξοπλισμού μεγάλης αξίας το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Τράπεζα Επενδύσεων. Έργο 183: "Δυναμική Πολυμερών υπό Διάστατο Περιορισμό (POLYCONF)"

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου και του κοντινούς μου ανθρώπους για τη διαρκή τους στήριξη κατά την εκπόνηση της εργασίας.



## Περίληψη

Τα συνθετικά πολυπεπίδια αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της βιοφυσικής των πρωτεϊνών, αλλά και την πιο σημαντική κατηγορία του τομέα των βιοσυμβατών πολυμερών. Η ικανότητά τους να προσομοιάζουν τη δομή, την οργάνωση και τη λειτουργία των πρωτεϊνών επιτρέπει τη στοχευμένη σύνθεση φαρμάκων για την καταπολέμηση ασθενειών. Το πολυ( $\gamma$ -βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) (PBLG) είναι ένα από τα πρότυπα και πιο μελετημένα συνθετικά πολυπεπίδια. Ο έλεγχος της δευτεροταγούς δομής, αλλά και της δυναμικής, ιδίως υπό περιορισμό, αποτελεί πρόκληση για βιολογικές εφαρμογές. Ωστόσο, η επίδραση περιοριστικής γεωμετρίας με ένθεση του πολυμερούς σε τεχνητούς νανοπόρους μελετάται για πρώτη φορά. Η ένθεση πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια διαλύτη (THF) λόγω του μεγάλου ιξώδους του PBLG, ενώ για τη μελέτη της δυναμικής χρησιμοποιήθηκαν πειράματα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας ( $\Delta\Phi$ ).

Αρχικά, μελετήθηκαν ομοπολυπεπίδια PBLG δύο μοριακών μαζών με συνδυαστική χρήση στατικών (περίθλαση ακτίνων-X) και δυναμικών ( $\Delta\Phi$ ) μετρήσεων. Απουσία περιορισμού το PBLG οργανώνεται σε  $\alpha$ -ελικοειδή δευτεροταγή δομή, με τις έλικες να διατάσσονται σε εξαγωνικό πλέγμα. Η εμφάνιση θερμοκρασίας υάλου και η τμηματική δυναμική υποδηλώνουν πως οι έλικες διακόπτονται από άμορφες/τυχαίες διαμορφώσεις. Η διαπλάτυνση της τμηματικής δυναμικής αποδίδεται σε διαφορετικές συνεργατικές περιοχές που "στερεοποιούνται" σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η κίνηση των  $\alpha$ -ελίκων και το μήκος συνοχής τους προσδιορίζεται από τον αργό διηλεκτρικά μηχανισμό. Ο περιορισμός εξετάστηκε σε τεχνητούς νανοπόρους διαμέτρων από 400 nm έως 40 nm. Με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων το μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος μειώνεται, καθώς και το μήκος εμμονής των ελίκων. Παράλληλα, η τμηματική δυναμική επιταχύνεται, με ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας υάλου. Η μέθοδος ένθεσης στους νανοπόρους αναγκάζει το πολυπεπίδιο να "σπάσει" τις σχεδόν ιδανικές έλικες που σχηματίζει στο διάλυμα κατά την είσοδο στους πόρους, ενώ οι συνεχείς εξατμίσεις του διαλύτη δεν επιτρέπουν την ανάκτηση του ιδανικού μήκους εμμονής των  $\alpha$ -ελίκων.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε το δισυσταδικό συμπολυμερές πολυ( $\gamma$ -βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος)-*b*-πολυϊσοβουτυλενίου (PBLG-*b*-PIB), ως προς την επίδραση του εύκαμπτου PIB στην οργάνωση του πολυπεπτιδίου και την ένθεσή του στους νανοπόρους. Το βασικό ερώτημα είναι αν

η πρόσδεση μιας εύκαμπτης αλυσίδας (PIB) στο PBLG βοηθάει την ένθεση των ελίκων στους πόρους. Στατικές μετρήσεις έδειξαν ανάμιξη των δύο συστάδων, με επίπτωση στο μήκος εμμόνης των  $\alpha$ -ελίκων, το οποίο προκύπτει μικρότερο σε σχέση με το ομοπολυπεπτίδιο. Η ανάμιξη εμφανίζεται και στη συστάδα του PIB, αφού η τμηματική δυναμική του μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Υπό περιορισμό η ανάμιξη αποσταθεροποιεί ταχύτερα την εξαγωγική διάταξη των ελίκων. Το μήκος εμμόνης των  $\alpha$ -ελίκων μειώνεται με την αύξηση του περιορισμού και το συμπολυμερές αποκτά περισσότερες άμορφες διαμορφώσεις (λιγότερες έλικες). Η "σύνδεση" με το άμορφο, αλλά μικρής μοριακής μάζας PIB δεν αποτρέπει τη χρήση διαλύτη για την ένθεση στους νανοπόρους.

Τέλος, η πρόσθετη μελέτη της δυναμικής του PIB ως ομοπολυμερές οδήγησε στην ταυτοποίηση του αργού μηχανισμού που παρατηρείται στις διηλεκτρικές μετρήσεις και αυτό παρά τη μικρή διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού. Από μετρήσεις συναρτήσεως της μοριακής μάζας,  $M$ , προέκυψε η εξάρτηση:  $\tau \sim M^{0.33}$ . Η ασθενής αυτή εξάρτηση από τη μοριακή μάζα απέδωσε την προέλευσή του σε τοπικές κινήσεις (sub-Rouse), με χαρακτηριστικά παραπλήσια της τμηματικής δυναμικής.

## Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>Κεφάλαιο 1</b>	<b>1</b>
1.1	Εισαγωγή	1
1.1.1	Αμινοξέα και πεπτιδικός δεσμός	2
1.1.2	Επίπεδα οργάνωσης πολυπεπτιδίων	3
1.1.3	Πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) (PBLG)	5
1.1.4	Εισχώρηση πρωτεϊνών σε μεμβράνες	7
1.2	Αυτο-οργάνωση και Δυναμική PBLG απουσία και παρουσία περιορισμού	9
1.2.1	Μελέτη της αυτο-οργάνωσης και της δυναμικής του PBLG απουσία περιορισμού	9
1.2.2	Επίδραση του περιορισμού στην αυτο-οργάνωση και τη δυναμική του PBLG	12
1.3	Αυτο-οργάνωση και Δυναμική Συμπολυμερών	14
1.3.1	Μελέτη κατά συστάδες συμπολυμερών	14
1.3.2	Επίδραση της αρχιτεκτονικής στη δευτεροταγή δομή και τη δυναμική του PBLG	20
1.3.3	Σύνοψη	22
1.4	Αναφορές	24
<b>2</b>	<b>Κεφάλαιο 2</b>	<b>29</b>
2.1	Εισαγωγή	29
2.2	Περιοριστικό μέσο	29
2.3	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία ( $\Delta\Phi$ )	31
2.3.1	Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου	33
2.3.2	Απόκριση σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο	36
2.3.3	Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye	38
2.3.4	Πειραματική διάταξη	41
2.3.5	Ανάλυση μετρήσεων $\Delta\Phi$	43
2.3.6	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία υπό περιορισμό	44
2.4	Διαφορική Θερμιδομετρίας Σάρωσης ( $\Delta\Theta\Sigma$ )	51
2.4.1	$\Delta\Theta\Sigma$ διαμορφωμένου ρυθμού θέρμανσης/ψύξης	53
2.5	Περίθλαση ακτίνων-X	57
2.5.1	Περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (Small-Angle X-ray Scattering)	58
2.5.2	Περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (Wide-Angle X-ray Diffraction)	59
2.5.3	Περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (XRD)	59
2.6	Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR)	60

2.7	Ρεολογία.....	61
2.8	Αναφορές.....	65
<b>3</b>	<b>Κεφάλαιο 3.....</b>	<b>67</b>
3.1	Αυτο-οργάνωση και δυναμική του πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PBLG) απουσία και παρουσία περιορισμού.....	67
3.1.1	Συμπεράσματα .....	83
3.1.2	Αναφορές .....	86
3.2	Δυναμική πολυϊσοβουτυλενίου (PIB) .....	87
3.2.1	Συμπεράσματα .....	99
3.2.2	Αναφορές .....	100
3.3	Επίδραση του περιορισμού στην αυτο-οργάνωση και δυναμική συμπολυμερών του πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PBLG) με πολυϊσοβουτυλενίου (PIB) .....	102
3.3.1	Συμπεράσματα .....	117
3.3.2	Αναφορές .....	119
<b>4</b>	<b>Κεφάλαιο 4.....</b>	<b>121</b>
	Συμπεράσματα.....	121
<b>5</b>	<b>Παράρτημα Α.....</b>	<b>123</b>
	Μοντέλο πόλωσης ηλεκτροδίων και διεπιφανειακής πόλωσης WMS .....	123







# Κεφάλαιο 1

## Συνθετικά Πολυπεπίδια

### 1.1 Εισαγωγή

Η κατανόηση του μηχανισμού με τον οποίο η αλληλουχία των αμινοξέων που απαρτίζουν τις πρωτεΐνες "ρυθμίζει" τη λειτουργία τους στα κύτταρα αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα άλυτα προβλήματα της εποχής μας (M. Karpus, Nobel, Chemistry 2013). Ένα από τα σημαντικότερα επιτεύγματα των τελευταίων ετών ήταν η σύνθεση μακρομορίων με την ικανότητα να μιμούνται τις πρωτεΐνες. Πράγματι, τα συνθετικά πολυπεπίδια κατέχουν κυρίαρχο ρόλο στην έρευνα, καθώς προσομοιάζουν με μέγιστη ακρίβεια τη δομή, την αλληλουχία, αλλά και τη λειτουργία των πρωτεϊνών. Με την κατάλληλη χημική διεργασία, τα συνθετικά πολυπεπίδια μπορούν να αποτελέσουν εξαιρετικά σταθερά μακρομόρια, με μεγάλο εύρος βιολογικών εφαρμογών.<sup>1-8</sup> Η σύνθεση και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων, η μηχανική των ανθρώπινων ιστών, η «ανάγνωση» μηχανισμών διαφόρων ασθενειών, αλλά και η ανάπτυξη τεχνικών για την καταπολέμησή τους, είναι κάποια από τα σπουδαία πλεονεκτήματά τους.<sup>9-11</sup> Τα προηγούμενα χρόνια συνθετικά πολυπεπίδια έχουν μελετηθεί σε διάλυμα και στη στερεά κατάσταση και έχουν προκύψει σημαντικά αποτελέσματα.<sup>12-16</sup> Η ύπαρξη *μετάβασης υάλου* και *ατελειών* στις δευτεροταγείς δομές είναι κάποια από τα κυριότερα. Η ακρίβεια στη σύνθεση, αλλά η αρχιτεκτονική των δομών τους είναι ζητούμενο για βιομηχανικές κατασκευές με σκοπό την αντιμετώπιση ασθενειών.<sup>9</sup> Αντικείμενο συστηματικής έρευνας αποτελεί επίσης και η δυναμική πολυμερικών συστημάτων σε ανόργανους νανοπόρους, προσφέροντας καινοτόμες εφαρμογές.<sup>17-19</sup> Η κατασκευή νανοσύνθετων υλικών με σημαντικές μηχανικές ιδιότητες στον τομέα των ηλεκτρονικών, αλλά και η σχεδίαση εξειδικευμένων μεμβρανών και επιστρώσεων είναι μερικές από αυτές. Αντίθετα, στον τομέα των βιομορίων, λίγα είναι γνωστά για την επίδραση του περιορισμού στη δομή και τη δυναμική. Το επιστημονικό υπόβαθρο της συγκεκριμένης έρευνας βασίζεται σε προσομοιώσεις πρωτεϊνών σε οργανικούς νανοπόρους, αλλά και τη δυνατότητα σύνθεσης πολυπεπτιδίων στο εσωτερικό ανόργανων νανοπόρων.<sup>20-24</sup> Η γνώση των διαμορφώσεων και της δυναμικής απλούστερων συνθετικών πολυπεπτιδίων στο εσωτερικό νανοπόρων θα επιτρέψει την κατανόηση των αντίστοιχων ιδιοτήτων σύνθετων πρωτεϊνών και πιθανώς θα οδηγήσει στο σχεδιασμό νέων βιοπολυμερών με "ρυθμιζόμενες" ιδιότητες. Στη συγκεκριμένη

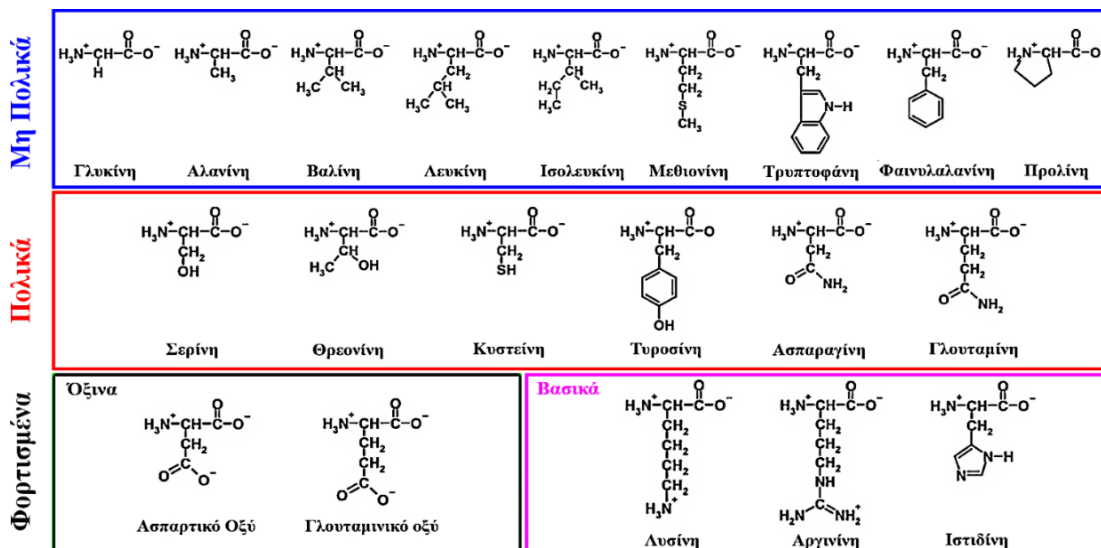
εργασία, συνθετικά πολυπεπίδια διέρχονται για πρώτη φορά μέσα από ανόργανους τεχνητούς νανοπόρους με καλά καθορισμένη γεωμετρία, επιφέροντας αλλαγές στην οργάνωση και τη δυναμική τους. Τα βασικά ερωτήματα που θα μας απασχολήσουν είναι:

- (α) Πώς τα πολυπεπίδια εισχωρούν σε νανοπόρους;
- (β) Ποια είναι η επίδραση της περιοριστικής γεωμετρίας στη δευτεροταγή τους δομή;
- (γ) Ποια η επίδραση στη δυναμική (δηλαδή το σημείο υάλου και τη δυναμική της δευτεροταγούς δομής);
- (δ) Ποια η επίδραση της αρχιτεκτονικής (π.χ. σε δισυσταδικά συμπολυμερή) και του περιορισμού στη δομή και τη δυναμική;

Η γνώση της συμπεριφοράς των πολυπεπτιδίων, αλλά και πιο περίπλοκων βιοσυμβατών συστημάτων σε νανοπόρους επεκτείνει την έρευνα του τομέα των βιολογικών εφαρμογών και μας φέρνει ένα βήμα πιο κοντά στην κατανόηση του κόσμου των πρωτεϊνών.

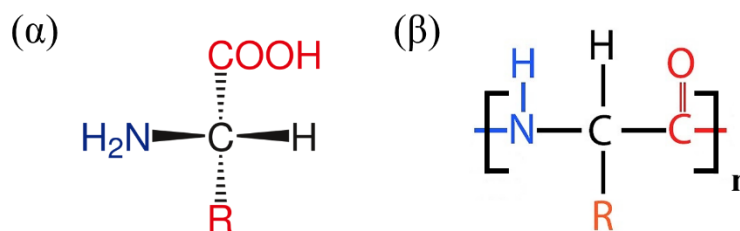
### 1.1.1 Αμινοξέα και πεπτιδικός δεσμός

Η δομή των πολυπεπτιδίων εξαρτάται από την αλληλουχία των δομικών συστατικών τους, τα αμινοξέα. Στη φύση υπάρχουν 20 φυσικά αμινοξέα και είναι όλα  $\alpha$ -αμινοξέα, δηλαδή η αμινική ομάδα αποτελεί υποκαταστάτη στο άτομο άνθρακα που βρίσκεται σε θέση  $\alpha$  ως προς το καρβονύλιο. Στον  $\alpha$ -άνθρακα είναι επίσης συνδεδεμένα ένα υδρογόνο -H και μία πλευρική ομάδα -R, χαρακτηριστική για κάθε αμινοξύ.



**Σχήμα 1.1.** Η χημική δομή των 20 αμινοξέων. Με βάση την πολικότητα των πλευρικών ομάδων ταξινομούνται σε μη πολικά, πολικά και φορτισμένα (όξινα και βασικά).

Ο πολυμερισμός των αμινοξέων, είτε με χημικό είτε με φυσικό τρόπο, περιλαμβάνει το σχηματισμό της πεπτιδικής μονάδας. Οι ιδιότητες της χαρακτηριστικής πλευρικής ομάδας -R θα ελέγχουν, σε μεγάλο βαθμό, τις ιδιότητες του πολυπεπτιδίου. Σύμφωνα με τους Walton et al.,<sup>25</sup> για ομοπολυπεπίδια, όταν ο βαθμός πολυμερισμού,  $n$ , είναι μικρός (2-25), το προϊόν ανήκει στην κατηγορία των πεπτιδίων (ολιγομερών). Στα πολυπεπίδια, ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεταξύ  $25 < n < 500$ , ενώ για τις πρωτεΐνες  $n > 500$ .

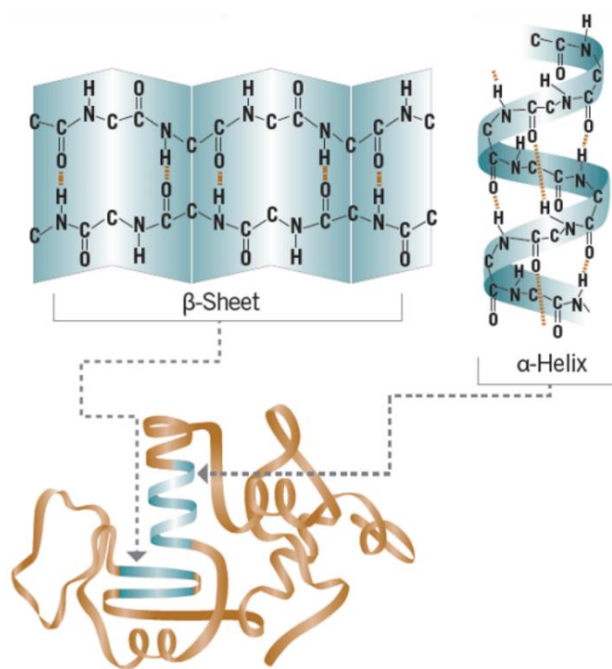


**Σχήμα 1.2.** (α) Δομή του L-αμινοξέος. (β) Σχηματική απεικόνιση της πεπτιδικής επαναλαμβανόμενης μονάδας.

### 1.1.2 Επίπεδα οργάνωσης πολυπεπτιδίων

Τα πολυπεπίδια είναι μόρια που σχηματίζονται από την επανάληψη αμινοξέων με πεπτιδικούς δεσμούς, που οδηγούν στο σχηματισμό πεπτιδικών αλυσίδων. Υπάρχουν τέσσερα επίπεδα οργάνωσης. Το πρώτο επίπεδο ονομάζεται *πρωτοταγής δομή* και είναι η αλληλουχία των

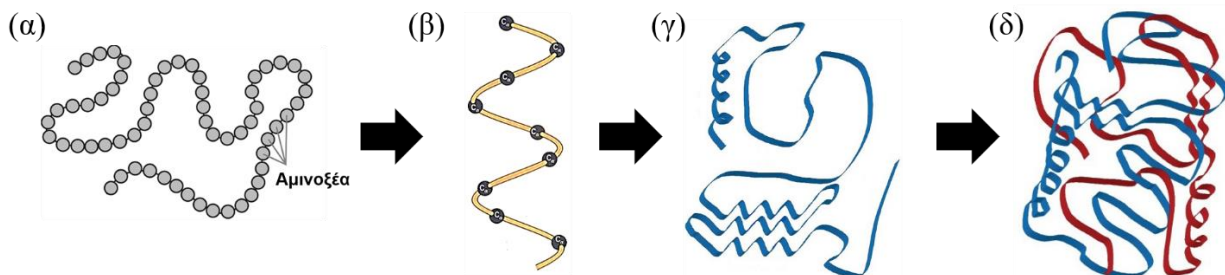
αμινοξέων στην πεπτιδική αλυσίδα. Η ειδική και μοναδική σειρά διάταξης των αμινοξέων προσδιορίζει τον τρόπο με τον οποίο η πεπτιδική αλυσίδα θα περιστραφεί και θα αναδιπλωθεί, καθορίζοντας τα ανώτερα επίπεδα οργάνωσης. Οι συγκεκριμένες διαμορφώσεις που λαμβάνουν τα τμήματα των πεπτιδικών αλυσίδων ονομάζονται *δευτεροταγείς δομές των πολυπεπτιδίων*. Οι δευτεροταγείς δομές χαρακτηρίζονται από μια περιοδικά επαναλαμβανόμενη διάταξη των τμημάτων αυτών, με κυριότερες διαμορφώσεις την  $\alpha$ -έλικα και τα  $\beta$ -φύλλα. Η  $\alpha$ -έλικα είναι μία δεξιόστροφη περιέλιξη των αμινοξέων που αποτελούν την πολυπεπτιδική αλυσίδα και σταθεροποιείται μέσω *ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου*. Η πεπτιδική αλυσίδα σχηματίζει τον κορμό της έλικας και οι πλευρικές ομάδες εκτείνονται προς τα έξω. Στα  $\beta$ -φύλλα, οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες είναι πλήρως εκτεταμένες και συνδέονται παράλληλα μέσω *διαμοριακών δεσμών υδρογόνου*. Σε ένα πολυπεπίδιο μπορούν να συνυπάρχουν περισσότερες από μία δευτεροταγείς δομές.



**Σχήμα 1.3.** Πρωτεϊνικό μόριο που εμφανίζει δύο δευτεροταγείς δομές,  $\alpha$ -έλικες και  $\beta$ -φύλλα.

Το επόμενο επίπεδο οργάνωσης καλείται *τριτοταγής δομή* και περιγράφει την τρισδιάστατη διαμόρφωση της αλυσίδας. Στην τριτοταγή δομή, η πεπτιδική αλυσίδα αναδιπλώνεται σε συμπαγείς δομές, ενώ σταθεροποιείται μέσω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πλευρικών ομάδων των αμινοξέων. Το ανώτερο επίπεδο οργάνωσης, η *τεταρτοταγής δομή*, συναντάται σε πολυπεπίδια που αποτελούνται από δύο ή περισσότερες πολυπεπτιδικές αλυσίδες. Η

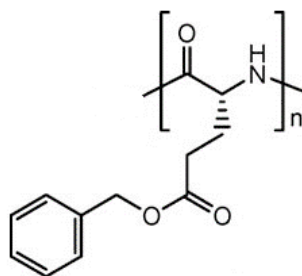
τεταρτοταγής δομή καθορίζεται από τη διαμόρφωση στο χώρο και τη δομή των υπομονάδων των πολυπεπτιδίων. Η σταθεροποίηση της δομής επιτυγχάνεται μέσω δεσμών υδρογόνου, ηλεκτροστατικών ή υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πεπτιδικών αλυσίδων.



**Σχήμα 1.4.** Τα τέσσερα επίπεδα οργάνωσης πολυπεπτιδίων: (α) πρωτοταγής δομή, (β) δευτεροταγής δομή α-έλικας, (γ) τριτοταγής δομή, (δ) τεταρτοταγής δομή.

### 1.1.3 Πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) (PBLG)

Το πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) (PBLG) είναι ένα πρότυπο συνθετικό πολυπεπίδιο,<sup>13,15</sup> με χαρακτηριστική πλευρική ομάδα  $-R=CH_2CH_2CO_2CH_2C_6H_5$ . Ανήκει στην κατηγορία των πολυπεπτιδίων που σχηματίζουν και τις δύο δευτεροταγείς δομές, α-έλικες και β-φύλλα, με τις α-έλικες να προσελκύουν μεγάλο ενδιαφέρον. Η α-έλικα του PBLG περιγράφεται ως μία 18/5 έλικα, δηλαδή σε 5 στροφές περιέχει 18 επαναλαμβανόμενες μονάδες (3.6 επαναλαμβανόμενες μονάδες ανά στροφή). Οι Watanabe et al.<sup>26</sup> έδειξαν πως το πολυπεπίδιο σχηματίζει και μία μετασταθή 7/5 έλικα, η οποία με θέρμανση μετατρέπεται μη αντιστρεπτά σε 18/5 έλικα. Το βήμα της α-έλικας, το μήκος κατά άξονα μιας πλήρους στροφής επάνω στην έλικα, είναι 0.54 nm. Καθώς όλες οι πεπτιδικές μονάδες είναι προσανατολισμένες κατά μήκος της έλικας εξαιτίας των ενδομοριακών δεσμών υδρογόνου, σχηματίζεται μία ισχυρή διπολική ροπή κατά μήκος της (3.4 Debye/επαναλαμβανόμενη μονάδα), κατατάσσοντας το PBLG στην κατηγορία των πολικών μορίων.

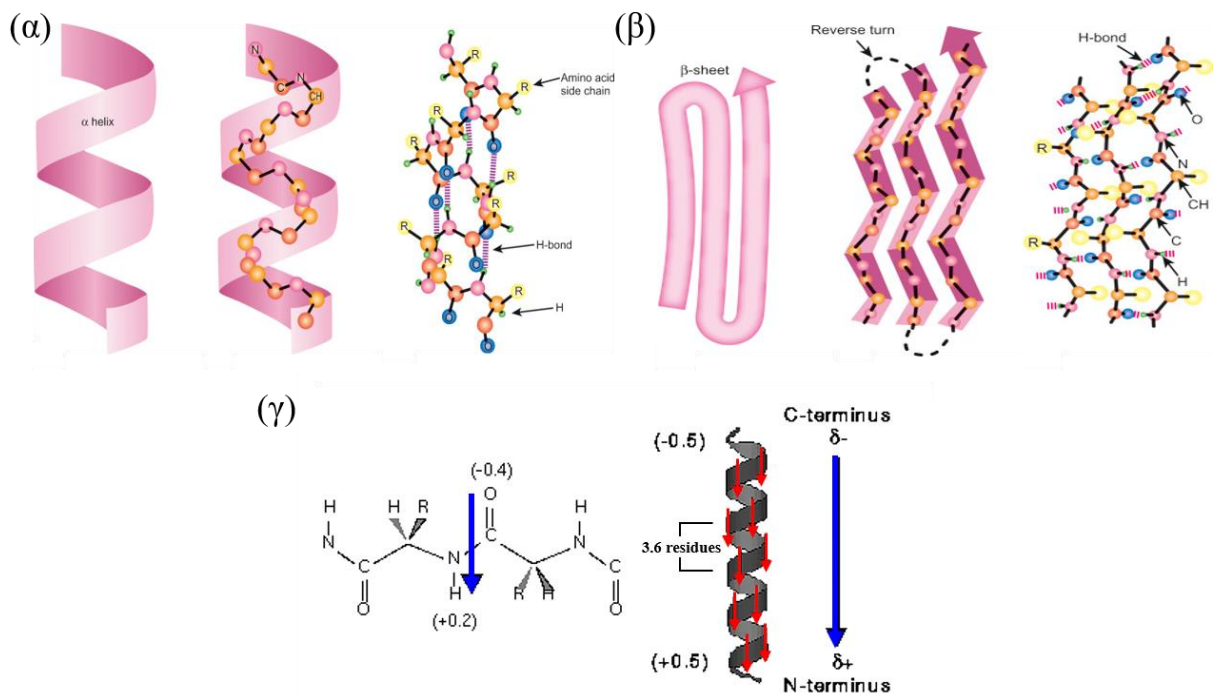


**Σχήμα 1.5.** Χημική δομή της επαναλαμβανόμενης μονάδας του PBLG.

Πρώιμες θεωρητικές μελέτες έδειξαν ότι η  $\alpha$ -ελικοειδής διαμόρφωση είναι ιδιαίτερα σταθερή (άκαμπτη), ιδίως σε αραιά διαλύματα. Στους επονομαζόμενους "ελικογενείς" διαλύτες, το PBLG πιστευόταν ότι σχημάτιζε μία άθικτη  $\alpha$ -ελικοειδή διαμόρφωση – ως άκαμπτη ράβδος – με ιδιαίτερα μεγάλο μήκος εμμοής. Μετρήσεις της διπολικής ροπής της  $\alpha$ -έλικας πραγματοποιήθηκαν από τον Wada<sup>12</sup> παρουσιάζοντας μία γραμμική εξάρτηση από το βαθμό πολυμερισμού του PBLG, με τη διπολική ροπή ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα  $\sim 3.4$  Debye. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τη θεώρηση των προηγούμενων μελετών για την ακαμψία της  $\alpha$ -έλικας. Λίγα χρόνια μετά οι Muroga και Nagasawa<sup>15</sup> δημοσίευσαν μία συγκεντρωτική μελέτη στην οποία παρουσίασαν μία σχεδόν γραμμική εξάρτηση του μήκους εμμοής των ελίκων από τη μοριακή μάζα. Μικρές αποκλίσεις παρατηρήθηκαν μόνο στις μεγαλύτερες μοριακές μάζες και αποδόθηκαν σε περιστασιακές διαταραχές των άκρων ή διάσπαρτα τυχαία τμήματα. Σήμερα γνωρίζουμε πως οι  $\alpha$ -έλικες ανεξάρτητα από τη μοριακή μάζα του πολυπεπτιδίου δεν είναι ιδανικές, αλλά περιέχουν σπασίματα (ατέλειες) που οφείλονται σε ατελείς δεσμούς υδρογόνου.

Η παρουσία ατελειών συνδέει τα συγκεκριμένα πολυπεπίδια με μία μεγάλη κατηγορία πρωτεϊνών, τις ενδογενώς διαταραγμένες πρωτεΐνες (intrinsically disordered proteins – IDP).<sup>27,28</sup> Ο χαρακτηρισμός τους προκύπτει από τη δομή τους, είτε αναφερόμαστε σε διαταραγμένες περιοχές ενός μορίου πρωτεΐνης, είτε σε ολόκληρο το μόριο. Οι ενδογενώς διαταραγμένες πρωτεΐνες αδυνατούν να σχηματίσουν μία σταθερή τεταρτοταγή δομή. Αποτελούν μία πρόκληση για τους σημερινούς ερευνητές, καθώς συναντώνται στο 35% των ανθρώπινων πρωτεϊνών. Κάποιες από τις σημαντικότερες λειτουργίες τους σχετίζονται με διαδικασίες σηματοδότησης και ρύθμισης μέσω μετάφρασης και μεταγραφής, ενώ μπορούν να εκτελέσουν και λειτουργίες συγκρίσιμες με αυτές οργανωμένων μορίων.

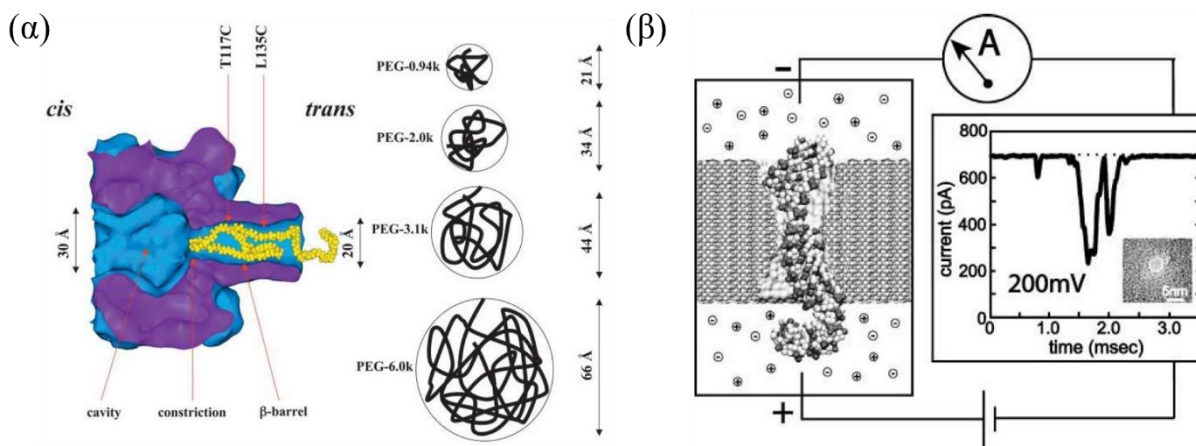




**Σχήμα 1.6.** Σχηματική αναπαράσταση (α) α-έλικας και (β) β-φύλλων, με τους ενδο- και διαμοριακούς υδρογονικούς δεσμούς αντίστοιχα. (γ) Το δίπολο μιας πεπτιδικής ομάδας (αριστερά) και τα δίπολα των πεπτιδικών ομάδων (δεξιά), όπως στοιχίζονται κατά μήκος του άξονα της α-έλικας και δημιουργούν μία συνολική διπολική ροπή, θετική στο αμινοτελικό άκρο (N-terminus) και αρνητική στο καρβοξυτελικό άκρο (C-terminus).

#### 1.1.4 Εισχώρηση πρωτεϊνών σε μεμβράνες

Η αρχή της έρευνας της εισχώρησης πρωτεϊνών σε μεμβράνες τοποθετείται περίπου μισό αιώνα πριν και αφορά τη μετατόπιση πρωτεϊνών διαμέσου μεμβρανών, με έμφαση στις διαμορφώσεις της πρωτεΐνης. Οι Blobel και Dobberstein<sup>29</sup> παρατήρησαν πως οι πρωτεΐνες διαθέτουν μία ακολουθία σήματος (signal sequence), μία μοναδική σειρά αμινοξέων στο τερματικό άκρο, που βοηθούν τη διέλευση της πρωτεΐνης μέσα από το διάλυο της κυτταρικής μεμβράνης. Οι διάλυοι αυτοί μοιάζουν με πόρους, δηλαδή εμφανίζεται ως περιοριστικά κανάλια στην κίνηση των πρωτεϊνών. Τα επόμενα χρόνια αρκετές έρευνες προσανατολίστηκαν στην εύρεση του μηχανισμού της εισχώρησης, αλλά και στη διερεύνηση του μεγέθους και σχήματος του καναλιού ως περιοριστικού μέσου.



**Σχήμα 1.7.** (α) Σχηματική αναπαράσταση του πρωτεϊνικού πόρου aHL καθώς το πολυμερές PEG εξέρχεται από αυτόν, μαζί με τις μοριακές μάζες PEG που χρησιμοποιήθηκαν. Από την αναφορά [21]. (β) Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση ηλεκτρικών σημάτων DNA κατά την εισχώρηση σε συνθετικό πόρο. Από την αναφορά [22].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν μελέτες της κινητικής πολυμερών σε οργανικούς νανοπόρους. Συγκεκριμένα, το 2003 οι Movable et al.<sup>21</sup> μελέτησαν την αλληλεπίδραση της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (PEG) με πρωτεϊνικούς πόρους (διαμέτρου περίπου 20 Å) από σταφυλοκοκκική α-αιμολυσίνη (aHL), μέσω ηλεκτρικής καταγραφής σημάτων. Το περιοριστικό σύστημα αποτελούνταν από έναν προθάλαμο που ήταν γειωμένος και από τον οποίο εισερχότανε το πολυμερές στον φορτισμένο πόρο. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές μοριακές μάζες PEG, με τις μικρότερες να εμφανίζουν μικρότερο χρόνο παραμονής στους πόρους (Σχήμα 1.7 (α)). Η ένθεση PEG στους πόρους παρήγαγε αναστρέψιμους αποκλεισμούς στο διερχόμενο ρεύμα, ενώ το πολυμερές παρουσίασε ασθενή αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα των πόρων. Παράλληλα στον τομέα των προσομοιώσεων, οι Aksimentiev et al.<sup>22</sup> μελέτησαν την κινητική της εισχώρησης DNA σε συνθετικούς νανοπόρους με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Στην αρχή της προσομοίωσης, το μόριο DNA βρίσκεται σε ρυθμιστικό (ιοντικό) διάλυμα. Υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα ιόντα του διαλύματος διέρχονται από τον πόρο και δίνουν ρεύμα. Καθώς το DNA εισέρχεται στον πόρο μειώνεται το διερχόμενο ιοντικό ρεύμα, ενώ στη συνέχεια το DNA επιμηκώνεται υπό την επίδραση του εστιασμένου ηλεκτρικού πεδίου, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαμέτρου του, προκαλώντας την ταχεία έξοδό του από τον πόρο. Η έξοδος αυτή συνοδεύεται από την αύξηση του συνολικού ρεύματος (Σχήμα 1.7 (β)). Για να συσχετιστεί η ακολουθία DNA με τα μετρούμενα ηλεκτρικά σήματα, είναι απαραίτητο να χαρακτηριστούν οι διαμορφώσεις του

DNA εντός του πόρου με ατομική ακρίβεια. Επιπλέον η μελέτη έδειξε ισχυρές αλληλεπιδράσεις του μακρομορίου με τα τοιχώματα του νανοπόρου.

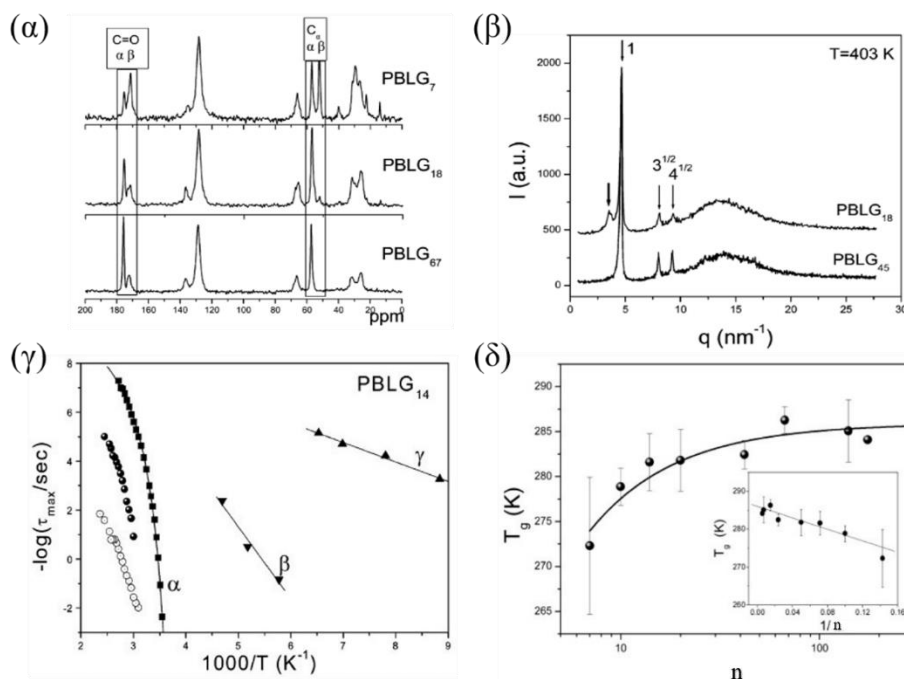
Παρότι σήμερα γνωρίζουμε ότι πρωτεΐνες εισχωρούν σε βιολογικούς πόρους, δεν είναι ακόμη γνωστό πως το πορώδες επηρεάζει τη δευτεροταγή δομή, αλλά και τη δυναμική των πρωτεϊνών. Η κατανόηση του μηχανισμού απαιτεί γνώση των διαμορφώσεων και της δυναμικής των πρωτεϊνικών αλυσίδων, τόσο σε τοπικό επίπεδο (τμηματική κίνηση), όσο και στο επίπεδο ολόκληρης της αλυσίδας.

## 1.2 Αυτο-οργάνωση και Δυναμική PBLG απουσία και παρουσία περιορισμού

### 1.2.1 Μελέτη της αυτο-οργάνωσης και της δυναμικής του PBLG απουσία περιορισμού

Το PBLG αποτελεί ένα από τα πιο μελετημένα πολυπεπίδια, ιδίως ως προς τη δευτεροταγή του δομή και τις διαμορφώσεις της.<sup>25,30</sup> Η πρώτη πλήρης μελέτη της αυτο-οργάνωσης και της δυναμικής ομοπολυπεπτιδίων PBLG απουσία διαλύτη αποδίδεται στους Papadopoulos et al.<sup>31</sup> Όπως γνωρίζουμε, το PBLG σχηματίζει δύο δευτεροταγείς δομές,  $\alpha$ -έλικες και  $\beta$ -φύλλα. Η μελέτη έδειξε πως όταν ο βαθμός πολυμερισμού του πολυπεπτιδίου είναι μικρότερος από  $n \leq 18$ , εμφανίζονται και οι δύο δομές, ενώ για μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού σταθεροποιούνται μόνο οι  $\alpha$ -έλικες. Η παραπάνω πρόταση επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις δομικών χαρακτηριστικών. Στις καμπύλες  $^{13}\text{C-NMR}$  στερεάς κατάστασης (Σχήμα 1.8 (α)) εμφανίζονται οι κορυφές των εκάστοτε δευτεροταγών δομών: για  $\alpha$ -έλικες κορυφές με χημική μετατόπιση  $\delta \sim 175.9$  ppm και 57.1 ppm, ενώ για  $\beta$ -φύλλα κορυφές με χημική μετατόπιση  $\delta \sim 171.5$  ppm και 52.2 ppm. Μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X δείχνουν εξαγωνικά διατεταγμένες έλικες σε PBLG με  $n > 18$ , ενώ για  $n \leq 18$  εμφανίζεται μία επιπλέον κορυφή χαρακτηριστική των  $\beta$ -φύλλων (Σχήμα 1.8 (β)). Η άμορφη οργάνωση κυρίως των πλευρικών ομάδων του PBLG δίνει μια ευρεία άμορφη άλω ( $q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$ ). Δυναμικές μετρήσεις του συστήματος (Σχήμα 1.8 (γ)) εμφάνισαν πέντε διηλεκτρικά ενεργούς μηχανισμούς. Για θερμοκρασίες  $T < T_g$  οι δύο γρήγοροι μηχανισμοί ( $\gamma$ - και  $\beta$ - μηχανισμός) με θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius ( $\tau = \tau_0 \exp \frac{E}{RT}$ ; όπου  $E_\gamma = 20.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  και  $E_\beta = 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) αποδίδονται σε τοπικές κινήσεις των πλευρικών αλυσίδων του PBLG, ενώ ο κύριος μηχανισμός του συστήματος – τμηματικός  $\alpha$ -μηχανισμός – συνδέεται με τη μετάβαση υάλου του πολυπεπτιδίου (Σχήμα 1.8 (δ)). Επιπλέον διηλεκτρικές μετρήσεις υπό εξωτερική πίεση στο PBLG, αλλά και σε δύο ακόμη πολυπεπίδια έδειξαν ότι η θερμοκρασία παίζει κυρίαρχο ρόλο στη

δυναμική του  $\alpha$ -μηχανισμού<sup>32</sup>. Η υαλοποίηση του συστήματος βρέθηκε να οφείλεται κυρίως στη μείωση της θερμικής ενέργειας, παρά στην έλλειψη του ελεύθερου όγκου. Ο  $\alpha$ -μηχανισμός αποδόθηκε σε περιοχές με σπασμένους δεσμούς υδρογόνου, δηλαδή στην ύπαρξη ατελειών (άμορφων τμημάτων) της δευτεροταγούς δομής. Επόμενος θερμοκρασιακά στο διάγραμμα Arrhenius εμφανίζεται ο ενδιάμεσος μηχανισμός, που ταυτοποιήθηκε με την κίνηση άμορφων αλυσίδων, ενώ ο πιο αργός και διηλεκτρικά ισχυρότερος μηχανισμός είναι ο μηχανισμός με τη μεγαλύτερη ένταση και βρέθηκε ότι σχετίζεται με την κίνηση των  $\alpha$ -ελίκων. Τα χαρακτηριστικά του αργού μηχανισμού δείχνουν πως οι έλικες δεν είναι τέλειες και άκαμπτες, αλλά εμφανίζουν ατέλειες (σπασμένους υδρογονικούς δεσμούς). Η εμφάνιση θερμοκρασίας υάλου και τμηματικής δυναμικής υποστηρίζουν την παραπάνω πρόταση, καθώς δεν θα υπήρχαν στην περίπτωση σχηματισμού τέλειων ελίκων (κρυσταλλικό στερεό).



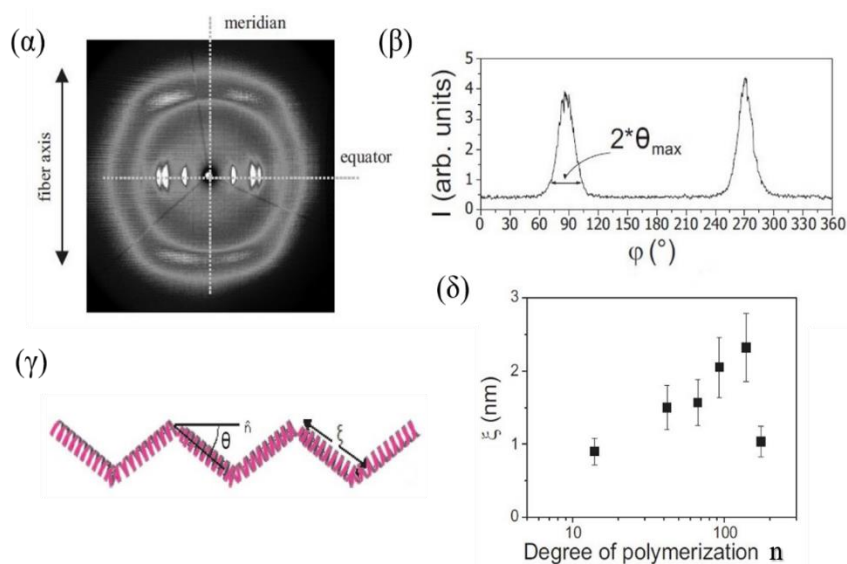
**Σχήμα 1.8.** (α) Καμπύλες  $^{13}\text{C}$ -NMR στερεάς κατάστασης για πολυπεπίδια PBLG, με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού. Διακρίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στους άνθρακες  $\text{C}_\alpha$  και  $\text{C}=\text{O}$  για τις δύο δευτεροταγείς δομές ( $\alpha$ -έλικες και  $\beta$ -φύλλα). (β) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες για PBLG με βαθμούς πολυμερισμού  $n=18$  και  $45$ , αντίστοιχα. Από τις θέσεις των μεγίστων περίθλασης, το πρώτο δείγμα περιέχει  $\beta$ -φύλλα (ανάκλαση στα  $3.5\text{ nm}^{-1}$ ) και εξαγωνικά οργανωμένες  $\alpha$ -έλικες (μέγιστα περίθλασης με σχετικές θέσεις με λόγο  $1:3^{1/2}:4^{1/2}$  ως προς το πρώτο μέγιστο), ενώ το δεύτερο μόνο  $\alpha$ -έλικες. (γ) Διάγραμμα Arrhenius των χρόνων ηρέμησης του PBLG με βαθμό πολυμερισμού  $n=14$ . (δ) Θερμοκρασία υάλου ομοπολυπεπτιδίων PBLG

συναρτήσει του βαθμού πολυμερισμού. Το ένθετο παρουσιάζει τα ίδια δεδομένα συναρτήσει του  $1/n$ , ώστε να φανεί η γραμμική εξάρτηση. Από την αναφορά [31].

Για να περιγραφεί το σύστημα προτάθηκε το μοντέλο της «σπασμένης έλικας»<sup>33</sup>. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, η έλικα αποτελείται από  $N_p$  ιδανικά ελικοειδή τμήματα μήκους  $\xi_{helix}$  (το μήκος εμμονής), που μπορούν να περιστρέφονται σε κώνο γωνίας  $\theta$ . Η περιστροφή κάθε τμήματος είναι ανεξάρτητη από τα υπόλοιπα, αλλά οι άξονες των κώνων είναι παράλληλοι. Ο υπολογισμός γίνεται με χρήση της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού μέσω της σχέσης:

$$\Delta\varepsilon = \frac{N_A\rho}{3\varepsilon_0kTM_m} (3.4Debye)^2 \left(\frac{\xi_{helix}}{0.15nm}\right) \sin^2\theta \quad (1.1)$$

όπου,  $\varepsilon_0$  είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $M_m$  η μοριακή μάζα της επαναλαμβανόμενης ομάδας,  $\rho$  η πυκνότητα του ομοπολυπεπτιδίου και 3.4 Debye η διπολική ροπή ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα κατά μήκος της έλικας. Η σκέδαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες δίνει ένα ανώτατο όριο για τη γωνία,  $\theta_{max}$ , από το οποίο υπολογίζεται μία ελάχιστη τιμή για το μήκος εμμονής,  $\xi_{helix}$ , των ελίκων. Το μήκος εμμονής των ελίκων υπολογίστηκε για διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού του πολυπεπτιδίου και βρέθηκε περίπου 2 nm (Σχήμα 1.9 (δ)).

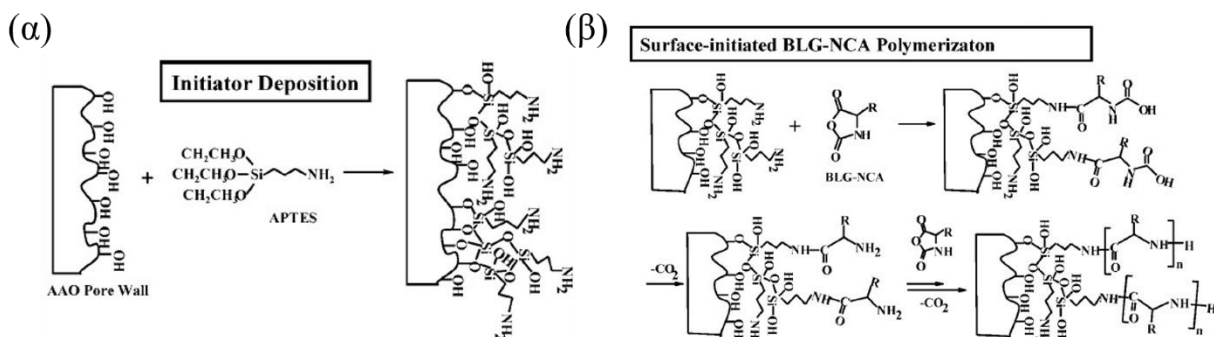


**Σχήμα 1.9.** (α) Δισδιάστατη εικόνα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες, από εφελκυσμένες ίνες ομοπολυπεπτιδίου. Οι ανακλάσεις στον ισημερινό άξονα υποδεικνύουν την εξαγωγική οργάνωση των ελίκων, ενώ οι ανακλάσεις στο μεσημβρινό άξονα επιβεβαιώνουν την ύπαρξη της

$\alpha$ -έλικας. (β) Σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας  $\varphi$ , που αντιστοιχεί στην πρώτη ισημερινή ανάκλαση. (γ) Μοντέλο «σπασμένης» έλικας. (δ) Μήκος εμμονής της  $\alpha$ -έλικας για διάφορους βαθμούς πολυμερισμού του ομοπολυπεπτιδίου PBLG. Από την αναφορά [33].

### 1.2.2 Επίδραση του περιορισμού στην αυτο-οργάνωση και τη δυναμική του PBLG

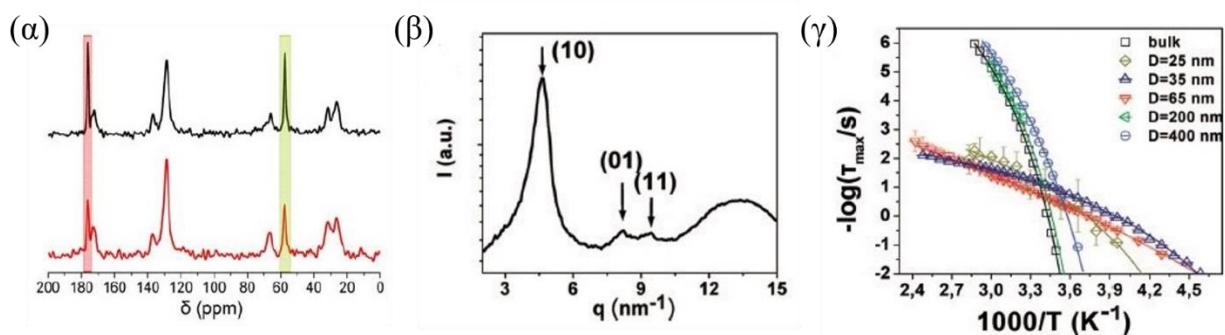
Η πρώτη (και μοναδική) αναφορά στη βιβλιογραφία για την επίδραση του περιορισμού σε συνθετικά πολυπεπίδια αποδίδεται στους Gitsas et al.<sup>34</sup> Συγκεκριμένα, νανοράβδοι PBLG συντέθηκαν στο εσωτερικό νανοπόρων δισκίων ανοδιωμένης πορώδους αλουμίνας (AAO) με διαμέτρους από 25 nm έως 400 nm και μήκος 100  $\mu\text{m}$ . Η ένθεση στο εσωτερικό των δισκίων πραγματοποιήθηκε μέσω μορίων εκκινητή APTES, από τα άκρα των οποίων ξεκίνησε ο πολυμερισμός (Σχήμα 1.10). Η σύνθεση οδήγησε σε πλήρωση των νανοπόρων με PBLG, όπως αυτό φάνηκε μετά τη χημική απομάκρυνση της νανοπορώδους αλουμίνας.<sup>34</sup> Οι ελεύθερες νανοράβδοι του PBLG – ακριβές αντίγραφο των πόρων – παρουσίαζαν ελάχιστη διασπορά στις διαστάσεις τους.



**Σχήμα 1.10.** (α) Εναπόθεση του εκκινητή APTES στην επιφάνεια των νανοπόρων δισκίων ανοδιωμένης πορώδους αλουμίνας. (β) Πολυμερισμός του PBLG στο εσωτερικό νανοπόρων. Από την αναφορά [34].

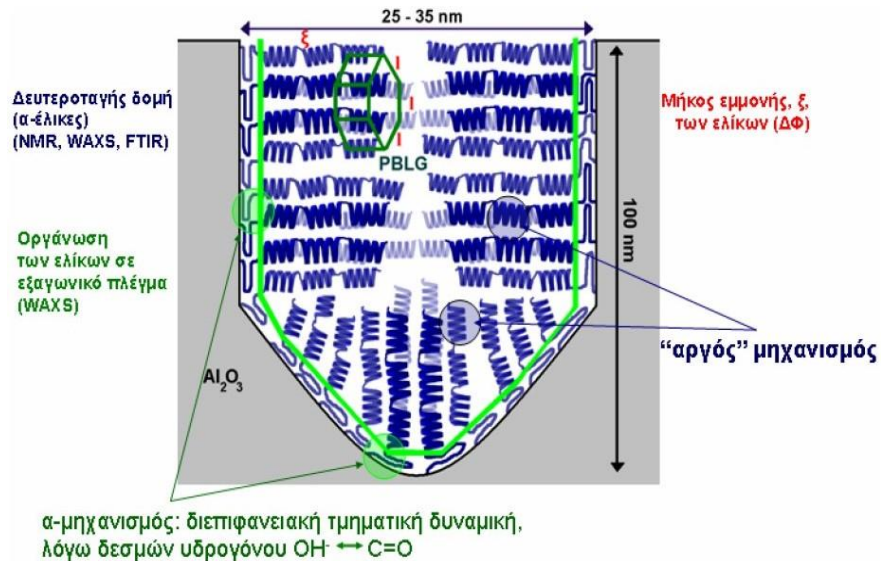
Από ανεξάρτητα πειράματα NMR, XRD και FTIR βρέθηκε ότι ο γεωμετρικός περιορισμός δεν επηρέασε τη δευτεροταγή δομή του πολυπεπτιδίου, με το PBLG να οργανώνεται σε  $\alpha$ -έλικες με εξαγωνική διάταξη σε μικρότερη βέβαια έκταση. Δυναμικές μετρήσεις σε πόρους διαμέτρων άνω των 65 nm έδειξαν ότι η τοπική ( $\alpha$ ) δυναμική του περιορισμένου πολυπεπτιδίου προσέγγιζε τη δυναμική του καθαρού PBLG. Παρατηρήθηκε μία παρόμοια εξάρτηση των χαρακτηριστικών  $\tau(T)$  χρόνων για πόρους διαμέτρων 400 nm και 200 nm, με μικρή μετατόπιση του μηχανισμού προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντίθετα, σε πόρους μικρότερους των 65 nm, η δυναμική του

συστήματος,  $\tau(T)$ , παρουσίαζε μία ασθενή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η θερμοκρασία υάλου μειώθηκε κατά 50 K, συγκριτικά με το PBLG σε πόρους διαμέτρων άνω των 65 nm. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην ισχυρή αλληλεπίδραση των επαναλαμβανόμενων μονάδων με την επιφάνεια των πόρων, όπου ορισμένες υδροξυλομάδες δεν καλύπτονταν από το APTES. Ο διαρκής σχηματισμός και η καταστροφή δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλομάδων και του PBLG είχε ως αποτέλεσμα τη διαφορετική δυναμική συμπεριφορά του πολυπεπτιδίου στους πόρους με τις μικρότερες διαμέτρους.



**Σχήμα 1.11.** (α) Καμπύλες  $^{13}\text{C}$ -NMR στερεάς κατάστασης για τις ελεύθερες νανοράβδους PBLG (πάνω) και τις νανοράβδους PBLG υπό περιορισμό (κάτω). (β) Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες για τα πολυπεπίδια PBLG σε περιορισμό. Η διάμετρος του πόρου, στον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι συγκεκριμένες μετρήσεις, ήταν 25 nm. (γ) Διάγραμμα Arrhenius των χρόνων ηρέμησης της τμηματικής κίνησης του PBLG, περιορισμένες σε AAO δισκία με πόρους διαφόρων διαμέτρων, συγκριτικά με τη τμηματική κίνηση του PBLG απουσία περιορισμού [34].

Συμπερασματικά, η σύνθεση του PBLG με τη χρήση APTES στην επιφάνεια της νανοπορώδους αλουμίνας οδήγησε στο σχηματισμό  $\alpha$ -ελίκων σε εξαγωνική διάταξη ανεξάρτητα από τη διάμετρο των πόρων. Η τμηματική δυναμική του PBLG στους μεγαλύτερους πόρους δεν επηρεάστηκε σημαντικά από τον περιορισμό. Σε πόρους μικρότερης διαμέτρου οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ της επιφάνειας και του πολυπεπτιδίου μετέβαλαν τη δυναμική του συστήματος, προκαλώντας ισχυρή μείωση της θερμοκρασίας υάλου.



**Σχήμα 1.12.** Σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης του PBLG στο εσωτερικό των νανοπόρων. Από την αναφορά [35].

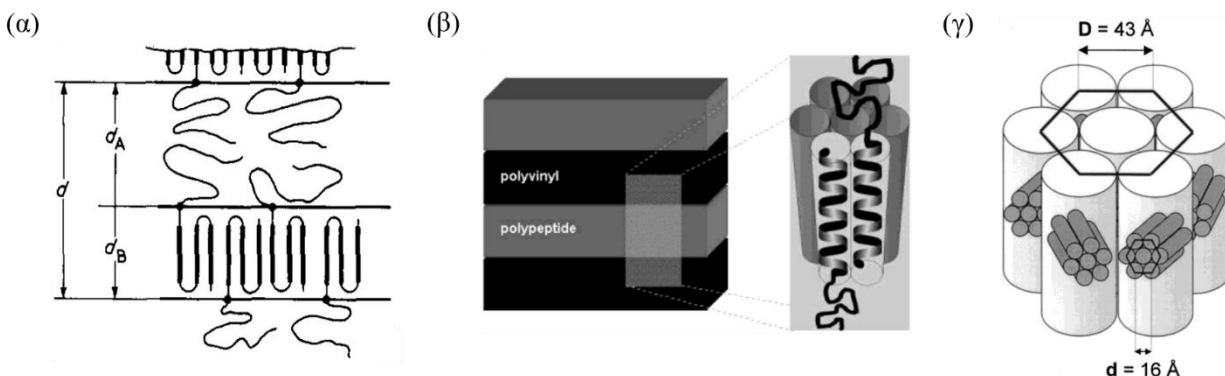
### 1.3 Αυτο-οργάνωση και Δυναμική Συμπολυμερών

#### 1.3.1 Μελέτη κατά συστάδες συμπολυμερών

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή προσεγγίζουν τις πιο πολύπλοκες δομές των πρωτεϊνών, επομένως η μελέτη τους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Ένα από τα κυριότερα συνθετικά πολυπεπίδια που μελετήθηκαν σε συμπολυμερή ήταν το PBLG για την ικανότητά του να διαλύεται σε μερικούς διαλύτες, αλλά και να σχηματίζει σταθερή έλικα απουσία και παρουσία διαλύτη. Μία από τις πρώτες αναφορές στην αυτο-οργάνωση συμπολυμερών πολυπεπτιδίου με άμορφο πολυμερές είναι των Gallot et al.<sup>36</sup> για τα συστήματα πολυβουταδιενίου-*b*-πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PB-*b*-PBLG) και πολυβουταδιενίου-*b*-πολυ(*N*-υδροξυπροπυλογλουταμίνης) (PB-*b*-PHPG), με μικρή διασπορά. Τα συμπολυμερή κάλυπταν ένα μεγάλο εύρος συστάσεων (από 25 έως 75 % σύσταση σε πεπτίδιο). Η μελέτη έδειξε διαχωρισμό των συστάδων με καλά καθορισμένες φυλλοειδείς νανοφάσεις για τα συστήματα, με τα πολυπεπίδια να οργανώνονται σε α-έλικες με εξαγωνική διάταξη. Παρά την αντίληψη ότι οι έλικες ήταν άκαμπτες, για πολυπεπίδια μεγάλων μοριακών μαζών προτάθηκε πως οι έλικες αναδιπλώνονται στη συστάδα του πεπτιδίου. Η δομή εξαγωνικό πλέγμα PBLG στο εσωτερικό της φυλλοειδούς μορφολογίας συναντάται λίγα χρόνια αργότερα από την ίδια ομάδα σε δείγματα πολυστυρενίου-*b*-πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PS-*b*-PBLG) με συστάσεις



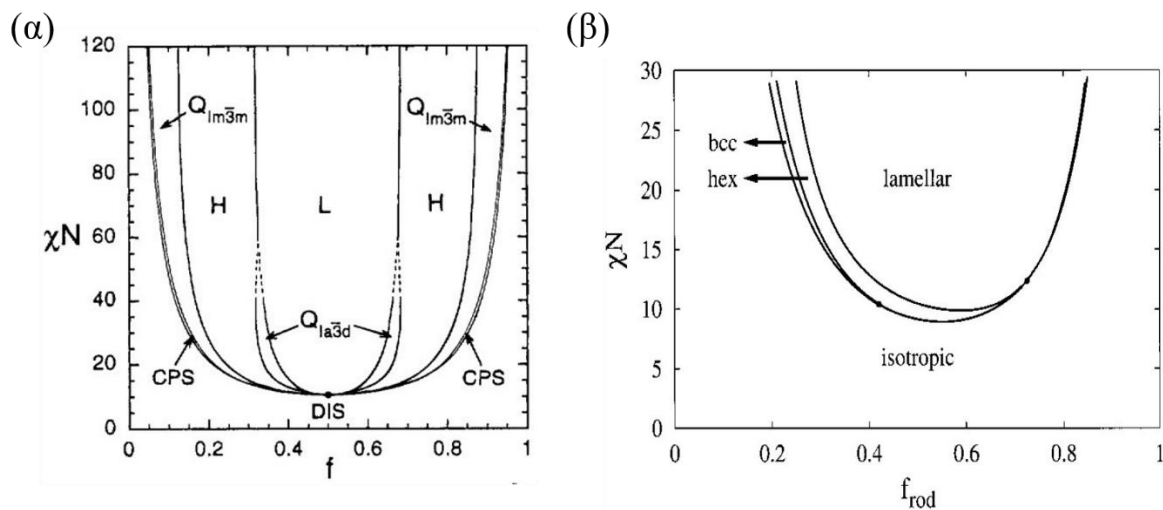
πολυπεπτιδίου από 18 έως 84%. Η δομή αυτή επαληθεύτηκε από διάφορα συμπολυμερή με πολυπεπίδιο το PBLG ή PZLL (πολυ-(ε-καρβοβενζοξυ-L-λυσίνη)) και άμορφα πολυμερή τα PS (πολυστυρένιο), PB (πολυβουταδιένιο), PI (πολυισοπρένιο).<sup>37,38</sup> Παράλληλα, οι Klok και Lecommandoux<sup>39</sup> βρήκαν πως για μικρές μοριακές μάζες του συμπολυμερούς PS-*b*-PBLG η οργάνωση ήταν διπλό εξαγωνικό πλέγμα, μία δομή που δεν είχε παρατηρηθεί μέχρι τότε σε συμπολυμερή.<sup>40-43</sup>



**Σχήμα 1.13.** (α) Μοντέλο της οργάνωσης δισυσταδικού συμπολυμερούς πολυπεπτιδίου με γραμμικό άμορφο πολυμερές σε καλά καθορισμένες φυλλοειδείς νανοφάσεις. Παρατηρήθηκε αναδίπλωση του πολυπεπτιδίου στη νανοφάση του. Από την αναφορά [37]. (β) Μοντέλο κυλίνδρων σε φυλλοειδή μορφολογία για συμπολυμερή πολυπεπτιδίου με άμορφο γραμμικό πολυμερές. Από την αναφορά [38]. (γ) Σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης "διπλό εξαγωνικό πλέγμα" ή κύλινδροι μέσα σε κύλινδρους δισυσταδικού συμπολυμερούς PBLG-*b*-PS. Οι μικροί ράβδοι αναπαριστούν τις εξαγωνικά διατεταγμένες α-έλικες της συστάδας του PBLG, ενώ το PS γεμίζει τα κενά μεταξύ των εξαγωνικά οργανωμένων (εγκάρσια στο μεγάλο τους άξονα) δεσμίδων του PBLG. Από την αναφορά [39].

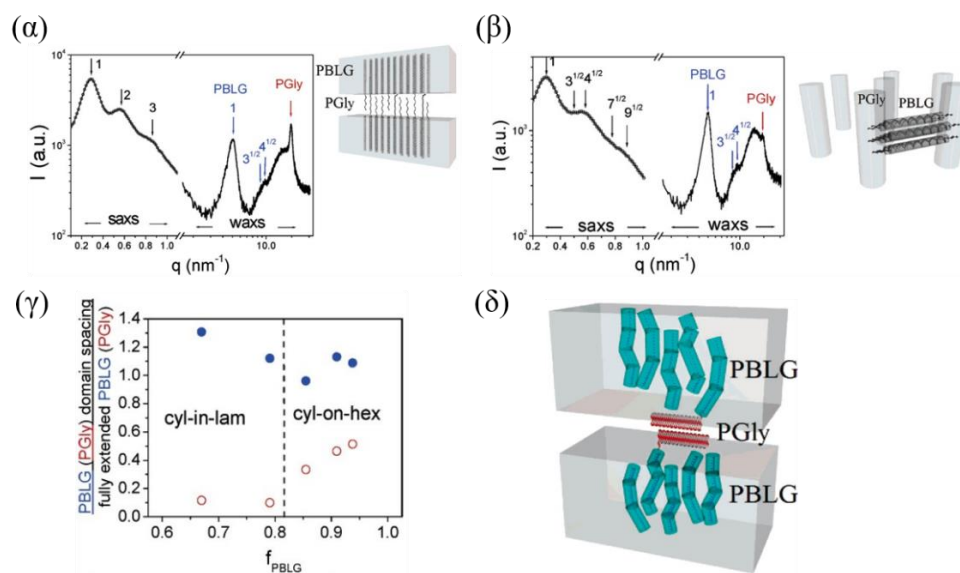
Γενικά, ο διαχωρισμός φάσεων σε δισυσταδικά συμπολυμερή με άμορφες συστάδες καθορίζεται από δύο παραμέτρους, το γινόμενο  $\chi N$  και το κλάσμα όγκου του ενός συστατικού,  $f$ . Η παράμετρος  $\chi N$  είναι το γινόμενο του παράγοντα αλληλεπίδρασης Flory-Huggins,  $\chi$ , μεταξύ ανόμοιων μονομερών επί το συνολικό βαθμό πολυμερισμού του συμπολυμερούς,  $N$  ( $N=N_A+N_B$ ). Ο παράγοντας αλληλεπίδρασης περιγράφει την ενέργεια αλληλεπίδρασης (ενθαλπία) μεταξύ ανόμοιων μονομερών και έχει αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Θετικές τιμές του  $\chi$  υποδηλώνουν απωστικές αλληλεπιδράσεις, δηλαδή νανοφασικό διαχωρισμό, ενώ αρνητικές τιμές φανερώνουν ανάμιξη των επαναλαμβανόμενων μονάδων, με το σύστημα να καταλήγει σε αταξία. Ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού,  $N$ , καθορίζει την εντροπία του συστήματος λόγω των διαφορετικών διαμορφώσεων. Μεγάλες τιμές του  $N$  περιορίζουν τους βαθμούς ελευθερίας του

συστήματος, οδηγώντας σε μείωση των πιθανών επαφών μεταξύ των ανόμοιων μονομερών και αύξηση της τάσης για οργάνωση. Στο θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή άμορφων συστάδων<sup>44</sup> (coil-coil phase diagram) εμφανίζονται τέσσερις χαρακτηριστικές μορφολογίες (Σχήμα 1.14 (α)): η φυλλοειδής μορφολογία (L), οι εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι (H), οι σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα ( $Q_{Im\bar{3}m}$ ) και η διπλή γυροειδής μορφολογία ( $Q_{Ia\bar{3}d}$ ). Τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων συμπολυμερών όπου η μία συστάδα αποτελείται από ένα πολυπεπίδιο (rod) και η άλλη από ένα εύκαμπτο πολυμερές (coil) παρουσιάζουν μεγάλες διαφοροποιήσεις. Συγκριτικά με το "κλασικό" διάγραμμα ισορροπίας φάσεων για δισυσταδικά συμπολυμερή, οι Reenders et al.<sup>45</sup> πρότειναν ένα θεωρητικό διάγραμμα φάσεων για rod-coil συμπολυμερή πολυπεπτιδίου (Σχήμα 1.14 (β)). Κοινές φάσεις εμφανίζονται στα δύο διαγράμματα ( $L \Leftrightarrow \text{lamellar}$ ,  $H \Leftrightarrow \text{hex}$ ,  $Q_{Im\bar{3}m} \Leftrightarrow \text{bcc}$ ,  $\text{Dis} \Leftrightarrow \text{isotropic}$ ), όμως τα όρια των φάσεων είναι πολύ διαφορετικά. Η φυλλοειδής μορφολογία κυριαρχεί στο διάγραμμα φάσεων rod-coil εξαιτίας των ισχυρών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των άκαμπτων τμημάτων των πολυπεπτιδίων. Για ασύμμετρα συμπολυμερή εμφανίζονται επιπλέον διαμορφώσεις (bcc, hex), ενώ η έκταση της περιοχής της αταξίας (isotropic), όπου τα δύο χημικά ασυμβίβαστα συστατικά εμφανίζουν ανάμιξη είναι μεγάλη.



**Σχήμα 1.14.** (α) Θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών συμπολυμερών, από την αναφορά [44]. (β) Θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών συμπολυμερών πολυπεπτιδίου με ραβδοειδή διαμόρφωση και γραμμικού άμορφου πολυμερούς, από την αναφορά [45].

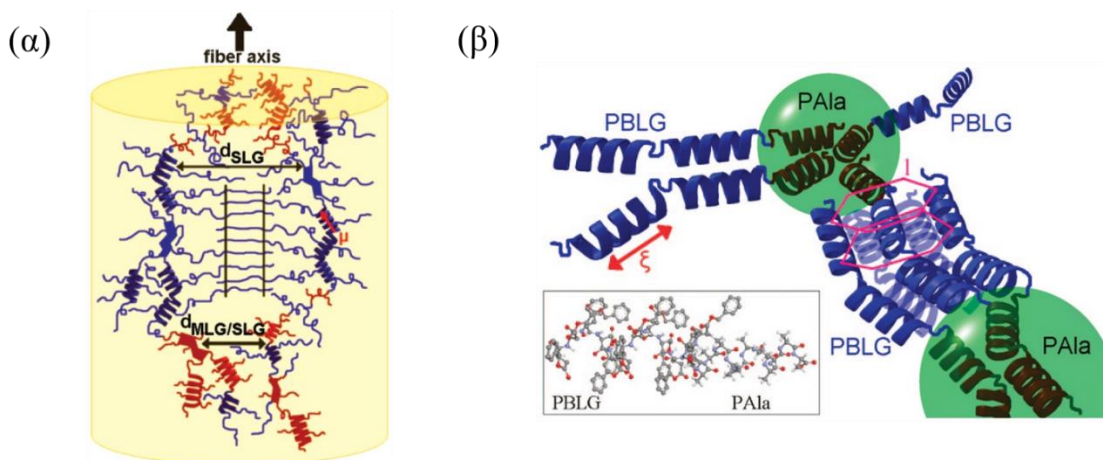
Στη συνέχεια, η έρευνα προσανατολίστηκε σε συμπολυμερή πολυπεπτιδίων με ή χωρίς βιοσυμβατά πολυμερή<sup>46</sup>. Τα πρώτα μιμούνται τις πιο απλές πρωτεΐνες, ενώ τα δεύτερα παρέχουν βιοσυμβατότητα. Η σύνθεση συμπολυμερών πολυπεπτιδίων πραγματοποιήθηκε από τους H. Iatrou και N. Hadjichristidis<sup>6</sup>, ενώ μελετήθηκαν στο εργαστήριό μας από τους Papadopoulos et al.<sup>47</sup> Η πρώτη μελέτη αφορούσε σε συμπολυμερή πολυπεπτιδίων με διαφορετική δευτεροταγή δομή; πολυ( $\gamma$ -βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ)-*b*-(πολυγλυκίνη) (PBLG-*b*-PGly). Σε όλα τα συστήματα το PBLG σχηματίζει  $\alpha$ -έλικες εξαγωνικά διατεταγμένες, με τη PGly να οργανώνεται σε  $\beta$ -φύλλα. Για τα συστήματα με  $f_{\text{PBLG}}=0.86$  παρατηρήθηκε εξαγωνική οργάνωση των νανοφάσεων (Σχήμα 1.15 (α)), ενώ για  $f_{\text{PBLG}}=0.79$  φυλλοειδής μορφολογία με νανοφασικό διαχωρισμό των συστάδων (Σχήμα 1.15 (β)). Η δεύτερη περίπτωση μελετήθηκε περαιτέρω αποκαλύπτοντας πως λόγω του θερμοδυναμικού περιορισμού και της διαφορετικής πυκνότητας των δύο συστάδων αυξάνονται οι ατέλειες των  $\alpha$ -ελίκων του PBLG με την αύξηση της μοριακής μάζας, ενώ οι αλυσίδες του PGly αναδιπλώνονται πολλές φορές εντός της νανοφάσης για τη σταθεροποίηση της φυλλοειδούς μορφολογίας. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα της μελέτης οι συγγραφείς πρότειναν ένα ρεαλιστικό μοντέλο για τη μορφολογία των συμπολυπεπτιδίων με  $f_{\text{PBLG}} < 0.8$  (Σχήμα 1.15 (δ)).



**Σχήμα 1.15.** (α) Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές και ευρείες γωνίες και σχηματικό της εξιδανικευμένης μορφολογίας για το συμπολυπεπτιδικό σύστημα PBLG<sub>15</sub>-*b*-PGly<sub>8</sub> και (β) PBLG<sub>15</sub>-*b*-PGly<sub>5</sub>. (γ) Λόγος του μεγέθους των νανοφάσεων προς το μήκος των ιδανικών δευτεροταγών δομών ( $\alpha$ -έλικες,  $\beta$ -φύλλα), για ίδιες μοριακές μάζες, συναρτήσεως του κλάσματος όγκου του πολυπεπτιδίου PBLG. (δ) Σχηματικό μοντέλο μιας ρεαλιστικής μορφολογίας των συμπολυπεπτιδίων με  $f_{\text{PBLG}} < 0.8$ . Από την αναφορά [47].

Μία δεύτερη μελέτη, από τους Gitsas et al.,<sup>48</sup> παρουσίασε την επιρροή της εναλλαγής των επαναλαμβανόμενων μονάδων δύο πεπτιδίων, του πολυ(γ-μεθυλεστέρα-L-γλουταμικού οξέος) (PMLG) και του πολυ(γ-στεαρυλεστέρα-L-γλουταμικού οξέος) (PSLG) με διαφορετικές δευτεροταγείς δομές, στην αυτο-οργάνωση και τη δυναμική του τελικού συμπολυπεπτιδίου PMLG-co-PSLG (στατιστικό συμπολυμερές). Τα ομοπολυμερή και τα στατιστικά συμπολυμερή εμφάνισαν και τις δύο δευτεροταγείς δομές (α-έλικες και β-φύλλα), με την αναλογία τους να εξαρτάται από το ποσοστό του PSLG και τη μέθοδο καταβύθισης. Η κρυστάλλωση των στεαρυλίων παρατηρήθηκε μόνο σε συμπολυμερή με μεγάλη περιεκτικότητα σε μονάδες SLG. Η δυναμική έδειξε μία σχετικά άκαμπτη αλυσίδα στο PSLG και στα συμπολυμερή, με κυρίαρχη την τμηματική κίνηση. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του α-μηχανισμού στα συμπολυμερή ελεγχόταν από την αναλογία σε SLG, ενώ οι α-έλικες παρουσίασαν μικρό μήκος εμμοής. Η σχηματική εικόνα της τρισδιάστατης οργάνωσης σε μία προσανατολισμένη ίνα αποτελείται από πολυμερικές αλυσίδες με α-έλικες και β-φύλλα προσανατολισμένες παράλληλα προς τον άξονα της ίνας με εικόνα "φιάλης", με άμορφα τμήματα MSG/SLG να σχηματίζουν το "λαιμό", ενώ απομακρυσμένες ομάδες του SLG να σχηματίζουν τη "φιάλη" (Σχήμα 1.16 (α)). Η τρίτη μελέτη, από τους Gitsas et al.,<sup>49</sup> πραγματοποιήθηκε σε συμπολυμερή πολυπεπτιδίων με παρόμοια δευτεροταγή δομή (α-έλικες). Στο σύστημα των δυσσταδικών συμπολυπεπτιδίων πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμικού οξέος)-b-πολυαλανίνης (PBLG-b-PAIa) παρατηρήθηκε νανοφασικός διαχωρισμός μεταξύ των συστάδων, με τις ενθάλπικες αλληλεπιδράσεις των ανόμοιων νανοφάσεων να αποσταθεροποιούν τα β-φύλλα της PAIa και να μειώνουν τις ατέλειες των α-ελίκων του PBLG προς το σχηματισμό των πιο σταθερών α-ελίκων PAIa (Σχήμα 1.16 (β)). Την ίδια χρονιά, οι ίδιοι συγγραφείς παρουσίασαν αποτελέσματα από συμπολυπεπίδια PBLG-b-PZLL, με τα δύο πολυπεπίδια να έχουν ακριβώς την ίδια δευτεροταγή δομή (α-έλικες) και το σύστημα να εμφανίζει φυλλοειδή μορφολογία μεταξύ των συστάδων.<sup>50</sup> Ο θερμοδυναμικός περιορισμός επηρέασε το μήκος εμμοής των α-ελίκων των δύο συστάδων, με τις έλικες να εμφανίζουν περισσότερες ατέλειες (μικρότερο μήκος εμμοής) στα συμπολυμερή. Λίγα χρόνια μετά, οι Floudas et al. επιβεβαιώνουν με δύο ακόμη μελέτες<sup>51,52</sup> πως το PBLG διατηρεί τη δευτεροταγή του δομή, αλλά και την εξαγωνική διάταξη των ελίκων κάτω από θερμοδυναμικό περιορισμό. Στα συστήματα πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμικού οξέος)-b-πολυ(L-λευκίνης) (PBLG-b-PLU) και πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμικού οξέος)-b-πολυ(O-βενζυλ-L-τυροσίνης) (PBLG-b-POBT) της πρώτης τους μελέτης<sup>51</sup> η επίδραση του περιορισμού αποτυπώνεται στην

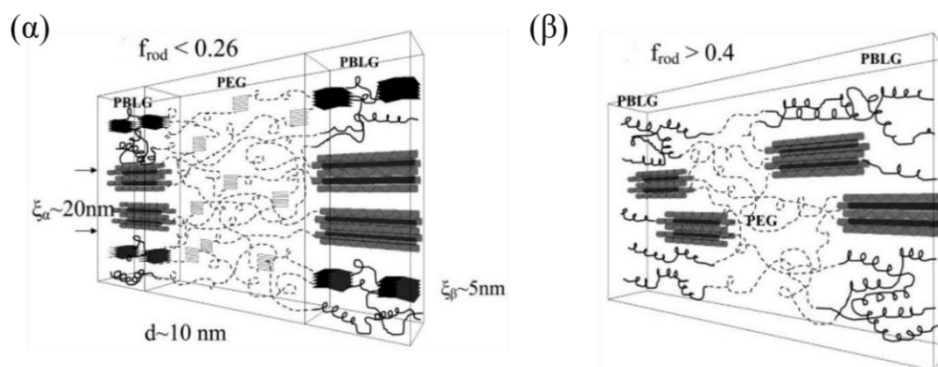
έλλειψη τάξης μεγάλης εμβέλειας της διαμόρφωσης των δευτεροταγών δομών, με τα β-φύλλα του POBT να αναδιπλώνονται πολλές φορές εντός της νανοφάσης και τις έλικες των PBLG και PLEU να εμφανίζουν ατέλειες και περιορισμένη πλευρική συνοχή. Στη δεύτερη μελέτη<sup>52</sup> ο περιορισμός στο σύστημα πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος)-*b*-πολυ(L-προλίνη) (PBLG-*b*-PLP) αποτυπώνεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των δύο δομών. Η πολυ(L-προλίνη) είναι το μοναδικό πολυπεπίδιο στο οποίο οι α-έλικες σταθεροποιούνται από στερεοχημικές επιδράσεις και όχι υδρογονικούς δεσμούς. Τα δύο πολυπεπίδια αναμιγνύονται σε μοριακό επίπεδο αλλά διατηρούν τη δευτεροταγή τους δομή.



**Σχήμα 1.16.** (α) Σχηματική αναπαράσταση της τρισδιάστατης οργάνωσης του συμπολυμερούς με συστάδες PMLG και PSLG. Πολυμερικές αλυσίδες με α-έλικες και β-φύλλα προσανατολισμένες παράλληλα προς τον άξονα της ίνας σχηματίζουν μία εικόνα "φιάλης", με άμορφα τμήματα MSG/SLG να σχηματίζουν το "λαιμό", ενώ απομακρυσμένες ομάδες του SLG τη "φιάλη". Από την αναφορά [48]. (β) Σχηματική αναπαράσταση της αυτο-οργάνωσης του συμπολυπεπτιδίου PBLG-*b*-PAla, η οποία απεικονίζει τις α-έλικες της PAla και του PBLG, με τις τελευταίες να είναι διατεταγμένες σε εξαγωνικό πλέγμα. Από την αναφορά [49].

Παράλληλα με την έρευνα σε δισυσταδικά συμπολυμερή<sup>53-55</sup> μελετήθηκε και η επίδραση της αρχιτεκτονικής με χρήση τρισυσταδικών συμπολυμερών πολυπεπτιδίων. Αναφορές σε τρισυσταδικά συμπολυμερή του PBLG υποστηρίζουν πως το πολυπεπίδιο διατηρεί τη δευτεροταγή δομή και την οργάνωση του και διαχωρίζεται νανοφασικά από τις υπόλοιπες συστάδες. Η μελέτη των Floudas et al.<sup>56</sup> στο σύστημα πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος)-*b*-πολυ(αιθυλενογλυκόλης)-*b*-πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PBLG-*b*-PEG-*b*-PBLG) παρουσιάζει ενδιαφέρον, καθώς, εκτός από το πρότυπο πολυπεπίδιο περιλαμβάνει ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές. Τα συμπολυμερή PBLG-*b*-PEG εμφανίζουν ανταγωνιστικές

αλληλεπιδράσεις με δομές που σταθεροποιούνται μέσω δεσμών υδρογόνου (PBLG) ή van der Waals (PEG) και οδηγούν στο σχηματισμό δευτεροταγούς δομής ( $\alpha$ -έλικας) ή κρυστάλλωσης (PEG) αντίστοιχα. Το ενδιαφέρον εστιάστηκε στην επίδραση της κρυστάλλωσης του PEG στο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων (Σχήμα 1.14 (β)). Για μικρά κλάσματα όγκου του πολυπεπτιδίου παρατηρήθηκε νανοφασικός διαχωρισμός, ενώ για μεγάλα κλάσματα όγκου του PBLG, ανάμιξη των δύο συστατικών. Αποτέλεσμα της ανάμιξης αποτέλεσε η αποσταθεροποίηση της λιγότερο συνεκτικής δευτεροταγούς δομή του πολυπεπτιδίου ( $\beta$ -φύλλων). Δύο μοντέλα προτάθηκαν για τη δομή του τρισυσταδικού συμπολυμερούς, ανάλογα με το κλάσμα όγκου του PBLG (Σχήμα 1.17). Η κρυστάλλωση του PEO διαφοροποιεί το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ως προς το θεωρητικό (Σχήμα 1.14 (β)).

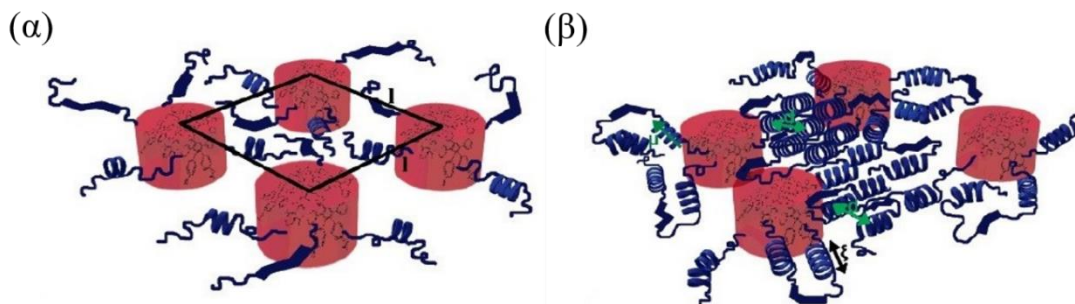


**Σχήμα 1.17.** (α) Σχηματική αναπαράσταση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PBLG-*b*-PEG-*b*-PBLG, με κλάσμα όγκου του PBLG  $f_{PBLG} < 0.26$ . Παρατηρείται νανοφασικός διαχωρισμός μεταξύ των συστάδων. (β) Σχηματική αναπαράσταση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PBLG-*b*-PEG-*b*-PBLG, με κλάσμα όγκου του PBLG  $f_{PBLG} > 0.4$ . Διακρίνεται η ανάμιξη των συστατικών και οι περιορισμοί στη δομή των συστάδων. Από την αναφορά [56].

### 1.3.2 Επίδραση της αρχιτεκτονικής στη δευτεροταγή δομή και τη δυναμική του PBLG

Η αρχιτεκτονική αποτελεί έναν από τους κυριότερους παράγοντες για την οργάνωση και τη δυναμική σε συμπολυμερή, ιδιαίτερα όταν συμμετέχουν πολυπεπίδια. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο έλεγχος των δομών των διαφορετικών συστάδων είναι απαιτούμενος σε περίπλοκες αρχιτεκτονικές, με τέτοια συστήματα να βρίσκουν εφαρμογή σε βιολογικές διεργασίες.<sup>57</sup> Μία τέτοια μελέτη παρουσιάστηκε από τους Mondeshki et al.<sup>58</sup> για δενδριμερή πολυφαινυλενίων με προσαρτημένα πεπίδια πολυ-L-λυσίνης (PPGs). Τα αποτελέσματα αποτυπώνονται στο Σχήμα 1.18. Βρέθηκε ένας ανταγωνισμός ως προς την οργάνωση; Για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού

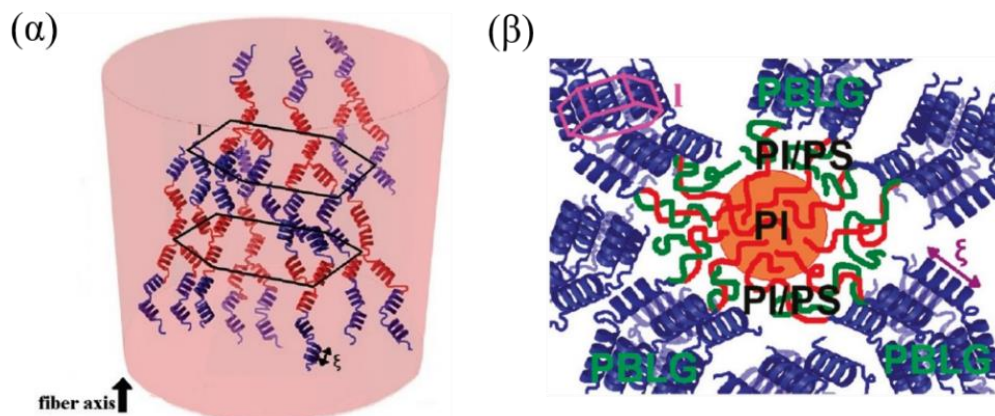
της PLys (πολυλυσίνη) η δευτεροταγής δομή της αποσταθεροποιήθηκε, ενώ οι πυρήνες των πολυφαινυλενίων οργανώθηκαν σε πλέγμα. Αντίθετα, μεγάλοι βαθμοί πολυμερισμού ευνόησαν τη δευτεροταγή δομή ( $\alpha$ -έλικες) της PLys, αλλά η εξαγωνική διάταξη των  $\alpha$ -ελίκων οδήγησε στην αποσταθεροποίηση της οργάνωσης των πυρήνων των πολυφαινυλενίων. Από δυναμικές μετρήσεις του συστήματος βρέθηκε πως οι έλικες της πολυ-L-λυσίνης περιείχαν ατέλειες, με την ενεργό διπολική ροπή του πολυπεπτιδίου να απέχει πολύ από αυτή της ιδανικής  $\alpha$ -έλικας.



**Σχήμα 1.18.** Ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις σε δενδριμερή πολυφαινυλενίων με προσαρτημένα πεπίδια πολυ-L-λυσίνης (PLys). (α) Σχηματική αναπαράσταση των δενδριμερών πολυφαινυλενίων με προσαρτημένα ολιγοπεπίδια πολυ-L-λυσίνης (PLys). Οι πυρήνες πολυφαινυλενίων οργανώνονται σε πλέγμα, ενώ το πεπίδιο δεν εμφανίζει σαφώς καθορισμένες δευτεροταγείς δομές. (β) Σχηματική αναπαράσταση των δενδριμερών πολυφαινυλενίων με προσαρτημένα πολυπεπίδια πολυ-L-λυσίνης (PPGs). Δεν υπάρχουν συσχετίσεις μεταξύ των πυρήνων των πολυφαινυλενίων, ενώ το πολυπεπίδιο οργανώνεται σε εξαγωνικά διατεταγμένες  $\alpha$ -έλικες. Από την αναφορά [58].

Δύο επιπλέον μελέτες παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην κατηγορία των πολυπεπτιδίων πολύπλοκης αρχιτεκτονικής. Η πρώτη μελέτη από τους Gitsas et al.<sup>50</sup> εστίαστηκε στο συμπολυπεπίδιο PBLG-*b*-PZLL με αστεροειδή διαμόρφωση. Στη μελέτη αυτή εξετάστηκε η επίδραση της τοπολογίας στο νανοφασικό διαχωρισμό και το μήκος εμμόνης της δευτεροταγούς δομής των πεπτιδίων. Τα πολυπεπίδια εμφάνισαν ανάμιξη, αλλά η δευτεροταγής δομής των  $\alpha$ -ελίκων παρέμεινε ανεπηρέαστη, σε συμφωνία με τις προηγούμενες μελέτες. Η δυναμική του συστήματος εμφάνισε ένα τμηματικό μηχανισμό, αποτέλεσμα της ανάμιξης των πεπτιδίων, ενώ παρατηρήθηκε μικρότερο μήκος εμμόνης των  $\alpha$ -ελίκων. Η δεύτερη μελέτη, πάλι από τους Gitsas et al.<sup>59</sup>, αποδίδεται στο σύστημα (PS)(PI)(PBLG) (PS: πολυστυρένιο, PI: *cis*-1,4-πολυϊσοπρένιο) με αστεροειδή διαμόρφωση (μικτόκλωνο αστεροειδές "χιμέρα" – mikroarm star chimera), το οποίο συνδυάζει δύο από τα σημαντικότερα άμορφα πολυμερή (PS και PI) με το πιο μελετημένο και γνωστό πολυπεπίδιο (PBLG). Εικόνες μικροσκοπίας περιγράφουν την αυτο-οργάνωση του

συστήματος ως μία εσωτερική περιοχή με PI διατεταγμένο σε κυλίνδρους, μία ενδιάμεση περιοχή που αποτελείται από μεικτά τμήματα PS/PI και μία εξωτερική "φάση" του PBLG. Παρά την ιδιαίτερη αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς, το PBLG διατηρεί τη δευτεροταγή του δομή α-έλικες και την εξαγωνική τους διαμόρφωση. Δυναμικές μετρήσεις επιβεβαίωσαν την ανάμιξη των άμορφων PI και PS, ενώ το PBLG προκύπτει νανοφασικά διαχωρισμένο από το υπόλοιπο σύστημα, με το μήκος εμμονής των ελίκων να εμφανίζεται μικρότερο συγκριτικά με το ομοπολυπεπίδιο.



**Σχήμα 1.19.** (α) Σχηματική αναπαράσταση του συμπολυμερούς PZLL-*b*-PBLG σε αστεροειδή διαμόρφωση. Οι δύο συστάδες αναμιγνύονται χωρίς να επηρεάζεται η δευτεροταγής δομή τους. Το εξαγωνικό πλέγμα των ελίκων παρουσιάζει ατέλειες. Από την αναφορά [50]. (β) Σχηματική αναπαράσταση του συμπολυμερούς (PS)(PI)(PBLG) σε διαμόρφωση μικτόκλωνο αστεροειδές "χιμέρα". Το εσωτερικό στρώμα αποτελείται από PI σε κυλινδρική μορφολογία, το ενδιάμεσο στρώμα από μεικτά τμήματα PS/PI ενώ το εξωτερικό στρώμα καθορίζεται από νανοφασικά διαχωρισμένες α-έλικες PBLG, εξαγωνικά διατεταγμένες στο χώρο. Από την αναφορά [59].

### 1.3.3 Σύνοψη

Τα αποτελέσματα των μελετών σε συμπολυμερή πολυπεπτιδίων, τα οποία μιμούνται τις πιο απλές πρωτεϊνικές δομές συνοψίζονται ως εξής:

- (1) Σε συμπολυμερή πολυπεπτιδίων το πακετάρισμα των τμημάτων ελέγχει τη δευτεροταγή δομή (α/β) που τελικά επικρατεί, καθώς και τη δυναμική τους.
- (2) Παρουσία και των δύο δευτεροταγών δομών η ανάμιξη επηρεάζει λιγότερο τις α-έλικες, ενώ αποσταθεροποιεί τα β-φύλλα.



- (3) Προέκυψαν νέα, μη-συμβατικά διαγράμματα ισορροπίας φάσεων στα οποία η φυλλοειδής μορφολογία είναι η κυρίαρχη.
- (4) Μη γραμμικές αρχιτεκτονικές οδηγούν γενικά σε ανάμιξη των συστάδων και αποσταθεροποίηση των λιγότερο σταθερών δευτεροταγών δομών.
- (5) Ανταγωνισμός για οργάνωση εμφανίζεται όταν τα πολυπεπίδια βρίσκονται συνδεδεμένα με δενδριμερή πολυφαινυλενίων με ισχυρές π-π αλληλεπιδράσεις. Σε αυτήν την περίπτωση το μήκος του πολυπεπτιδίου "ρυθμίζει" την τελική μορφολογία.

## 1.4 Αναφορές

1. Deming, T. J. Facile synthesis of block copolypeptides of defined architecture. *Nature* **1997**, 390, 386.
2. Yu, S. M.; Tirrell, D. A. Thermal and Structural Properties of Biologically Derived Monodisperse Hairy-Rod Polymers. *Biomacromolecules* **2000**, 1, 310-312.
3. Yu, S. M.; Soto, C. M.; Tirrell, D. A. Nanometer-Scale Smectic Ordering of Genetically Engineered Rodlike Polymers: Synthesis and Characterization of Monodisperse Derivatives of Poly( $\gamma$ -benzyl  $\alpha$ ,L-glutamate). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6552-6559.
4. Cheng, J.; Deming, T.J. Synthesis and Conformational Analysis of Optically Active Poly( $\beta$ -peptides). *Macromolecules* **2001**, 34, 5169-5174.
5. Bellomo, E.; Davidson, P.; Imperor-Clerc, M.; Deming, T.J. Aqueous Cholesteric Liquid Crystals Using Uncharged Rodlike Polypeptides. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9101-9105.
6. Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Living Polypeptides. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1653-1656.
7. Kricheldorf, H. R. Polypeptides and 100 Years of Chemistry of  $\alpha$ -Amino Acid N-Carboxyanhydrides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5752-5784.
8. Deming, T.J. Polypeptide and Polypeptide Hybrid Copolymer Synthesis via NCA Polymerization. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 202, 1-18.
9. Duncan, R. The Dawning Era of Polymer Therapeutics. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2003**, 2, 347
10. Duncan, R. Polymer-drug conjugates in "*Handbook of Anticancer Drug Development*".
11. Osada, K.; Kataoka, K. Drug and Gene Delivery Based on Supramolecular Assembly of PEG-Polypeptide Hybrid Block Copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 202, 113-153.
12. Wada, A. *J. Chem. Phys.* 29, 674 (**1958**); 30, 328 (**1959**); 30, 324 (**1959**).
13. Flory, P. J. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 6. Rods Connected by Flexible Joints. *Macromolecules* **1978**, 11, 1141-1144.
14. Flory P. J.; Frost, R. S. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 3. The Most Probable Distribution. *Macromolecules* **1978**, 11, 1126-1133.
15. Muroga, Y.; Nagasawa, M. On the Flexibility of Poly( $\gamma$ -Benzyl L-Glutamate) in Helicogenic Solvents. *Biopolymers* **1998**, 45, 281-288.
16. Schlaad, H. Solution Properties of Polypeptide-based Copolymers. *Adv. Polym. Sci.* **2006**, 202, 53-73.
17. Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Unentangled *cis*-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2014**, 47, 3895-3900.
18. Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Butt, H-J.; Floudas, G. Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2016**, 49, 7400-7414.
19. Politidis, C.; Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. Dynamics of Entangled *cis*-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2019**, 52, 4185-4195
20. Movileanu, L.; Bayley, H. Partitioning of a polymer into a nanoscopic protein pore obeys a simple scaling law. *PNAS* **2001**, 98, 10137-10141.
21. Movileanu, L.; Cheley, S.; Bayley, H. Partitioning of Individual Flexible Polymers into a Nanoscopic Protein Pore. *Biophysical Journal* **2003**, 85, 897-910.
22. Aksimentiev, A.; Heng, J. B.; Timp, G.; Schulten, K. Microscopic Kinetics of DNA Translocation through Synthetic Nanopores. *Biophysical Journal* **2004**, 87, 2086-2097.

23. Heng, J. B.; Ho, C.; Kim, T.; Timp, R.; Aksimentiev, A.; Grinkova, Y. V.; Sligar, S.; Schulten, K.; Timp, G. Sizing DNA Using a Nanometer-Diameter Pore. *Biophysical Journal* **2004**, *87*, 2905-2911.
24. Hawkins, K. M.; Wang, S. S.-S.; Ford, D. M.; Shantz, D. F. Poly-L-Lysine Templated Silicas: Using Polypeptide Secondary Structure to Control Oxide Pore Architectures. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9112-9119.
25. Walton, A.G.; Blackwell, J. "Biopolymers" Academic Press: New York **1973**.
26. Watanabe, J.; Uematsu, I. Anomalous properties of poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) film composed of unusual 7/2 helices. *Polymer* **1984**, *25*, 1711.
27. Dunker, A.K. Intrinsically disordered protein. *J. Mol. Graph Model* **2001**, *19*, 26-59.
28. Wright, P.; Dyson, H.J. Intrinsically Unstructured Proteins: Re-assessing the Protein Structure-Function Paradigm. *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 321-331.
29. Blobel, G.; Dobberstein, B. Transfer of Proteins Across Membranes. *J. Cell Biol.* **1975**, *67*, 835-851.
30. Block, H. "Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) and other glutamic acid containing polymers." Gordon and Breach Science Publishers, **1983**.
31. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Klok, H.-A.; Schnell, I.; Pakula, T. Self-Assembly and Dynamics of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Peptides. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 81.
32. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Klok, H.-A.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. "Glass transition" in peptides: Temperature and pressure effects. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224906.
33. Papadopoulos, P.; Floudas, G. Polypeptide Dynamics: Glass "Transition" and "Broken" Helices. *Dielectr. Newsl.* **2005**, Issue Nov.
34. Duran, H.; Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Steinhart, M.; Knoll, W. Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Peptides Confined to Nanoporous Alumina: Pore Diameter Dependence of Self-Assembly and Segmental Dynamics. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2881-2885.
35. Gitsas, A., Ph.D. Thesis, Ioannina, (**2008**).
36. Perly, B.; Douy, A.; Gallot, B. Block Copolymers Polybutadiene/Poly(benzyl-L-glutamate) and Polybutadiene/Poly( $N^5$ -hydroxypropylglutamine) Preparation and Structural Study by X-Ray and Electron Microscopy. *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2569-2589.
37. Douy, A.; Gallot, B. Block copolymers with a polyvinyl and a polypeptide block: factors governing the folding of the polypeptide chains. *Polymer* **1982**, *23*, 1039.
38. Schlaad, H.; Smarsly, B.; Losik, M. The Role of Chain-Length Distribution in the Formation of Solid-State Structures of Polypeptide-Based Rod-Coil Block Copolymers. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2210-2214.
39. Klok, H. A.; Langenwalter, J. F.; Lecommandoux, S. Self-Assembly of Peptide-Based Diblock Oligomers. *Macromolecules*. **2000**, *33*, 7819-7826.
40. Lecommandoux, S.; Achard, M. F.; Langenwalter, J. F.; Klok, H. A. Self-Assembly of Rod-Coil Diblock Oligomers Based on  $\alpha$ -Helical Peptides. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9100-9111.
41. Minich, E. A.; Nowak, A. P.; Deming, T. J.; Pochan, D. J. Rod-rod and rod-coil self-assembly and phase behavior of polypeptide diblock copolymers. *Polymer* **2004**, *45*, 1951-1957.
42. Ludwigs, S.; Krausch, G.; Reiter, G.; Losik, M.; Antonietti, M.; Schlaad, H. Structure Formation of Polystyrene-*block*-poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) in Thin Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7532-7535.

43. Babin, J.; Rodriguez-Hernandez, J.; Lecommandoux, S.; Klok, H.A.; Achard, M.F. Self-assembled nanostructure from peptide-synthetic hybrid block copolymers: Complex, stimuli-responsive rod-coil architectures. *Faraday Discuss.* **2005**, 128, 179-192.
44. Matsen, M.W.; Bates, F.S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, 29, 1091-1098.
45. Reenders, M.; Brinke, G. Compositional and Orientational Ordering in Rod-Coil Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **2002**, 35, 3266-3280.
46. Floudas, G.; Spiess, H.W. Self-Assembly and Dynamics of Polypeptides. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 278-298.
47. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Nanodomain-Induced Chain Folding in Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)-*b*-polyglycine Diblock Copolymers. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 2352-236.
48. Gitsas, A.; Floudas, G.; Dietz, M.; Mondeshki, M.; Spiess, H.W.; Wegner, G. Self-Assembly and Molecular Dynamics of Copolymers of  $\gamma$ -Methyl-L-glutamate and Stearyl-L-glutamate. *Macromolecules* **2007**, 40, 8311-8322.
49. Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H.W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Control of Peptide Secondary Structure and Dynamics in Poly( $\beta$ -benzyl-L-glutamate)-*b*-polyalanine Peptides. *Biomacromolecules* **2008**, 41, 8072-8080.
50. Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Effect of Chain Topology on the Self-Organization and Dynamics of Block Copolypeptides: From Diblock Copolymers to Stars. *Biomacromolecules* **2008**, 9, 1959-1966.
51. Mondeshki, M.; Spiess, H. W.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Floudas, G. Hierarchical self-assembly in diblock copolypeptides of poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) with poly(L-leucine) and poly(*O*-benzyl-L-tyrosine). *Eur. Pol. J.* **2011**, 47, 668-674.
52. Graf, R.; Spiess, H. W.; Floudas, G.; Butt, H.-J.; Gkikas, M.; Iatrou, H. Conformational Transitions of Poly(L-proline) in Copolypeptides with Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) induced by Packing. *Macromolecules* **2012**, 45, 9326-9332.
53. Rubatat, L.; Kong, X.; Jenekhe, S. A.; Ruokolainen, J.; Hojeij, M.; Mezzenga, R. Self-Assembly of Polypeptide/ $\pi$ -Conjugated Polymer/Polypeptide Triblock Copolymers in Rod-Rod-Rod and Coil-Rod-Coil Conformations. *Macromolecules* **2008**, 41, 1846-1852.
54. Tanaka, S.; Ogura, A.; Kaneko, T.; Murata, Y.; Akashi, M. Precise Synthesis of ABA Triblock Copolymers Comprised of Poly(ethylene oxide) and Poly( $\beta$ -benzyl-L-aspartate): A Hierarchical Structure Inducing Excellent Elasticity. *Macromolecules* **2004**, 37, 1370-1377.
55. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Lieberwirth, I.; Nguyen, T.Q.; Klok, H.A. Thermodynamic Confinement and  $\alpha$ -Helix Persistence Length in Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)-*b*-poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Triblock Copolymers. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 618-626.
56. Floudas, G.; Papadopoulos, P.; Klok, H.A.; Vandermeulen, G.W.M.; Rodriguez-Hermamdez, J. Hierarchical Self-Assembly of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)-Poly(ethyleneglycol)-Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Rod-Coil-Rod Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, 36, 3676-3683.
57. Canilho, N.; Scholl, M.; Klok, H. A.; Mezzenga, R. Thermotropic Ionic Liquid Crystals via Self-Assembly of Cationic Hyperbranched Polypeptides and Anionic Surfactants. *Macromolecules* **2007**, 40, 8374-8383.

58. Mondeshki, M.; Mihov, G.; Graf, R.; Spiess, H.W.; Müllen, K.; Papadopoulos, P.; Gitsas, A.; Floudas, G. Self Assembly and Molecular Dynamics of Peptide-Functionalized Polyphenylene Dendrimers. *Macromolecules* **2006**, 39, 9605-9613.
59. Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Lieberwirth, I.; Spiess, H.W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Hirao, A. Hierarchical Self-Assembly and Dynamics of a Miktoarm Star *chimera* Composed of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate), Polystyrene, and Polyisoprene. *Macromolecules* **2010**, 43, 1874-1881.



## Κεφάλαιο 2

### Περιοριστικά μέσα και Πειραματικές τεχνικές

#### 2.1 Εισαγωγή

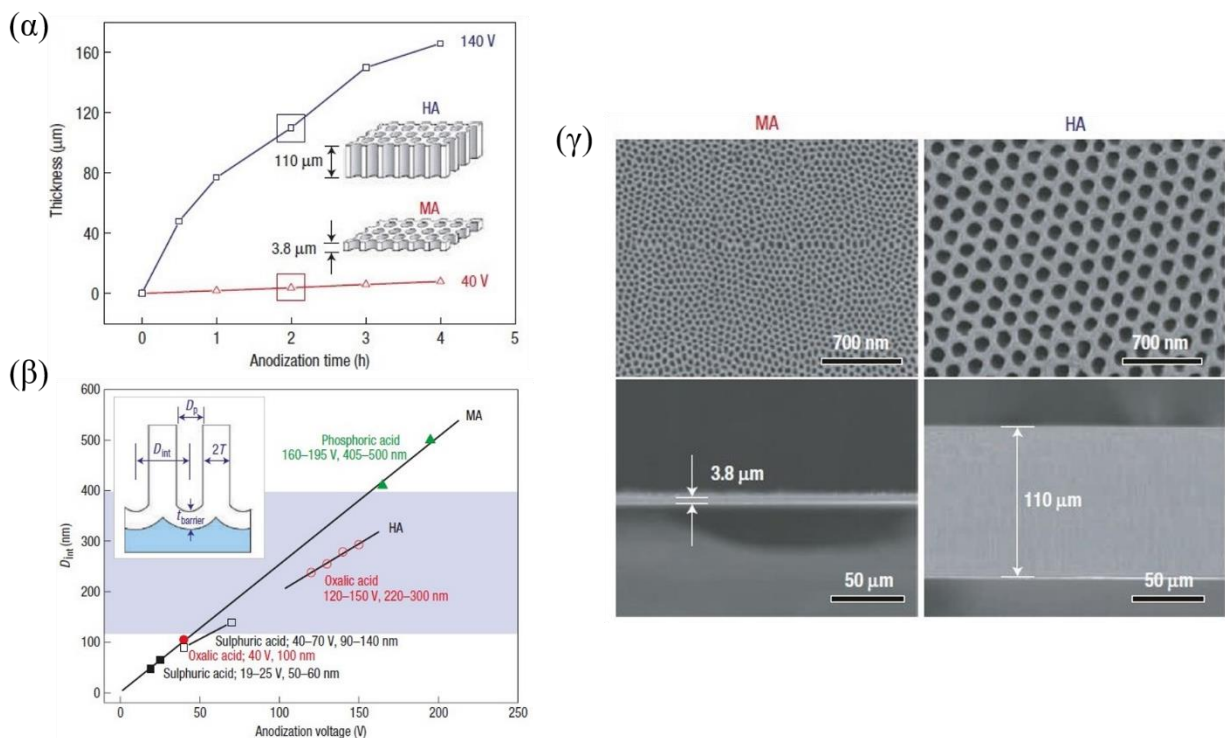
Τα πολυμερικά συστήματα της εργασίας μελετήθηκαν στην καθαρή τους μορφή, αλλά και υπό περιορισμό. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό τους είναι οι εξής: Διηλεκτρική Φασματοσκοπία (ΔΦ), Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ), Περίθλαση ακτίνων-Χ, Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός (NMR) και Ρεολογία. Ακολουθεί περιγραφή των περιοριστικών μέσων, όπως και των τεχνικών χαρακτηριστικών των συγκεκριμένων τεχνικών.

#### 2.2 Περιοριστικό μέσο

Στη συγκεκριμένη εργασία, ως περιοριστικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν δισκία Ανοδιωμένου Οξειδίου του Αλουμινίου (ΑΑΟ). Η γεωμετρία των δισκίων είναι συνήθως κυκλική, αποτελούμενη από παράλληλους κυλινδρικούς πόρους μήκους 100 μm.

Πρώτοι οι Masuda και Fukuda<sup>1</sup> κατασκεύασαν δισκία ανοδιωμένου οξειδίου του αλουμινίου με τη μέθοδο της ήπιας ανοδίωσης, αλλά με πάχος δισκίων μερικά μικρόμετρα (1-3 μm). Δισκία όμοια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία, κατασκευάστηκαν πρώτη φορά από τους Lee et al.<sup>2</sup> με τη μέθοδο της σκληρής ανοδίωσης (Σχήμα 2.1). Σημαντικό επίτευγμα της συγκεκριμένης εργασίας, εκτός από το εύρος σε μήκη και διαμέτρους πόρων, αποτελεί η τάξη μεγάλης εμβέλειας στους πόρους των δισκίων.

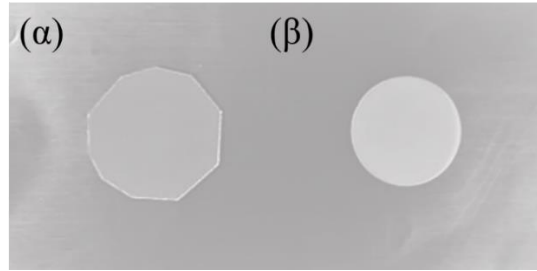
Οι διάμετροι των νανοπόρων που ερευνήθηκαν είναι 400 nm, 100 nm και 40 nm. Τα δισκία ΑΑΟ, με διάμετρο πόρων 400 nm, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, κατασκευάστηκαν από τον καθηγητή Martin Steinhart στο Πανεπιστήμιο του Osnabruck. Τα συγκεκριμένα δισκία είναι κλειστά στο κάτω μέρος, καθώς διαθέτουν πάτο από στρώμα αλουμινίου. Αντίθετα, τα δισκία με διάμετρο πόρων 100 nm και 40 nm αγοράστηκαν από την εταιρία InRedox (Η.Π.Α) και είναι ανοιχτά και από τις δύο πλευρές. Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται οι δύο κατηγορίες ΑΑΟ δισκίων.



**Σχήμα 2.1.** (α) Εξάρτηση του μήκους των πόρων από το χρόνο ανοδίωσης για τη μέθοδο ήπιας ανοδίωσης (mild anodization – MA) και σκληρής ανοδίωσης (hard anodization – HA), με τάσεις ανοδίωσης 40 V και 140 V, αντίστοιχα. (β) Διάγραμμα της διαμέτρου των πόρων συναρτήσει της τάσης ανοδίωσης για τις δύο μεθόδους, αλλά και τα αντίστοιχα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν. (γ) Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης AAO δισκίων. Οι εικόνες αριστερά αντιστοιχούν σε δισκία κατασκευασμένα με τη μέθοδο ήπιας ανοδίωσης (MA), ενώ οι εικόνες δεξιά σε δισκία με μέθοδο σκληρής ανοδίωσης (HA). Από την αναφορά [2].

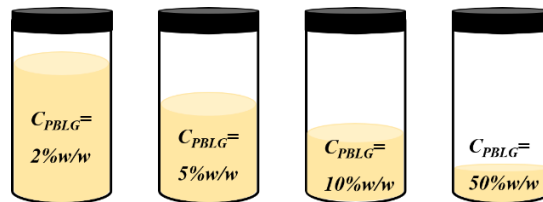
Καθώς το ιξώδες του πολυπεπτιδίου PBLG είναι εξαιρετικά υψηλό<sup>3</sup> (σε θερμοκρασία 190 K το ιξώδες είναι περίπου  $10^7$  Pa·s), η εισαγωγή των δειγμάτων στους πόρους έγινε υπό τη μορφή διαλύματος. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τετραϋδροφουράνιο (Tetrahydrofuran – THF), ένας μέτρια πολικός διαλύτης ( $\epsilon^{RT} = 7.6$ ) και άχρωμο υγρό, με χαμηλό ιξώδες σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος. Για το γέμισμα των δισκίων παρασκευάστηκαν διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις PBLG (Σχήμα 2.3), με ανάδευση για μια ημέρα και έπειτα απευθείας χρήση (διαλύματα δημιουργήθηκαν από τα καθαρά πολυπεπίδια και τα συμπολυμερή που μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία). Η πλήρωση των πόρων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας διαδοχικά τα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων PBLG, ξεκινώντας πρώτα με τις μικρότερες συγκεντρώσεις.





**Σχήμα 2.2.** (α) ΑΑΟ δισκίο με διάμετρο πόρων 400 nm, κλειστό στο κάτω μέρος και (β) ΑΑΟ δισκία με διάμετρο 100 nm, ανοιχτό και από τις δύο πλευρές.

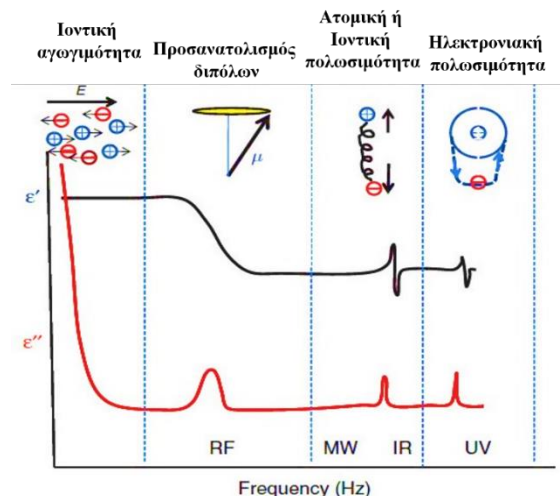
Η διάρκεια της διαδικασίας της πλήρωσης ήταν περίπου μία εβδομάδα, με τοποθέτηση των ΑΑΟ δισκίων υπό κενό ( $T=308$  K) μεταξύ των διαφόρων πληρώσεων, ώστε να εξατμίζεται ο διαλύτης.



**Σχήμα 2.3.** Διάλυμα διαφορετικών συγκεντρώσεων PBLG, με διαλύτη THF.

### 2.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία ( $\Delta\Phi$ )

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία διαθέτει μία ευρεία περιοχή μεταβολής συχνότητας διέγερσης, γενικά από  $10^{-6}$  έως  $10^{12}$  Hz<sup>4,5</sup>. Αποτελεί μία από τις κυριότερες τεχνικές για τη μελέτη της δυναμικής εύπλαστων υλικών (π.χ. συνθετικών και βιολογικών μακρομορίων, υγρών κρυστάλλων κ.α.) και ιδιαίτερα πολυπεπτιδίων, μέσω των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων που διαθέτουν. Η βάση της μεθόδου έγκειται στο συντονισμό που παρατηρείται όταν εσωτερικοί βαθμοί ελεύθερης κίνησης διεγείρονται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Κάθε υλικό αποκρίνεται διαφορετικά παρουσία εναλλασσόμενου εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί απορρόφησης παρατηρούνται σε συγκεκριμένη συχνότητα συντονισμού,  $\omega$ , ή χρόνο ηρέμησης,  $\tau=1/\omega$ , όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4.



**Σχήμα 2.4.** Διάγραμμα των διηλεκτρικών μηχανισμών ηρέμησης όπως εμφανίζονται στη διηλεκτρική διαπερατότητα ( $\epsilon'$ ) και τις διηλεκτρικές απώλειες ( $\epsilon''$ ) σε συνάρτηση της συχνότητας. Ανάλογα με την περιοχή συχνοτήτων του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου εμφανίζονται διάφορα είδη πόλωσης (διπολική, ιοντική, ατομική και ηλεκτρονιακή).

Στο Σχήμα 2.4 απεικονίζεται το πραγματικό,  $\epsilon'$ , και το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''$ , της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , για ένα εύρος συχνοτήτων από 1 Hz έως  $10^{16}$  Hz. Η διηλεκτρική συνάρτηση περιγράφει την απόκριση ενός υλικού, λόγω φαινομένων ηρεμίας, στο εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Το  $\epsilon'(\omega)$  ονομάζεται διηλεκτρική διαπερατότητα (ή διηλεκτρική σταθερά) και είναι ανάλογο της ενέργειας που αποθηκεύεται αντιστρεπτά ανά περίοδο. Το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''(\omega)$ , ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση (ή διηλεκτρική απώλεια) και είναι ανάλογο της ενέργειας που δαπανάται ανά περίοδο.

Οι μηχανισμοί που διακρίνουμε, ξεκινώντας από τις υψηλές συχνότητες, είναι οι εξής:

- (i) Ηλεκτρονιακή πολωσιμότητα: εμφανίζεται σε άτομα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το ηλεκτρονιακό φορτίο σε σχέση με τον πυρήνα ( $f \sim 10^{15}$  Hz).
- (ii) Πυρηνική ή ατομική ή ιοντική πολωσιμότητα: εμφανίζεται όταν γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ( $f \sim 10^{13}$  Hz) (π.χ. σε ιοντικούς κρυστάλλους).
- (iii) Διπολική πόλωση ή πόλωση από προσανατολισμό: οφείλεται στον προσανατολισμό των ενδογενών διπολικών ροπών του υλικού ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ( $f \sim 10^{-2}$ - $10^9$  Hz).
- (iv) Ιοντική κίνηση: ιοντική αγωγιμότητα ή διεπιφανειακή ή χωρική πολωσιμότητα ( $f < 10^4$  Hz). Η κίνηση των ιόντων εμφανίζεται ως μεγάλοι μεγέθους διηλεκτρικές απώλειες σε μικρές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες. Παρατηρούνται επιπλέον φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων (λόγω συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων), όπως και φαινόμενα ενδο-επιφανειακής πόλωσης (π.χ. πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars).

### 2.3.1 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Ο Debye ήταν ο πρώτος που μελέτησε την επίδραση ενός στατικού ηλεκτρικού πεδίου σε σύστημα μορίων σε αραιά διαλύματα που έφεραν ισχυρά ηλεκτρικά δίπολα. Η πόλωση,  $\mathbf{P}$ , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ηλεκτρικής μετατόπισης,  $\mathbf{D}$ , εξαιτίας των δέσμιων φορτίων και της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου εξαιτίας των ελεύθερων φορτίων:<sup>6</sup>

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{D} - \mathbf{E}}{4\pi} \quad (2.1)$$

Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, μόρια με μόνιμη διπολική ροπή,  $\boldsymbol{\mu}$ , από αρχικό τυχαίο προσανατολισμό τείνουν να προσανατολιστούν και στο υλικό επάγεται διπολική ροπή. Η μακροσκοπική πόλωση,  $\mathbf{P}$ , εντός του όγκου,  $V$ , δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i + \mathbf{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle + \mathbf{P}_\infty \quad (2.2)$$

όπου,  $\boldsymbol{\mu}_i$  τα μόνιμα ηλεκτρικά δίπολα,  $N$  ο αριθμός των διπόλων,  $\mathbf{P}_\infty$  η συνολικά επαγόμενη ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση σε υψηλές συχνότητες (στην παρούσα εργασία δε θα εξεταστούν) και  $V$  ο όγκος των μορίων. Η διηλεκτρική συνάρτηση,  $\epsilon^*$ , σχετίζεται με τη μακροσκοπική πόλωση ως:

$$\mathbf{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0\mathbf{E} \quad (2.3)$$

όπου,  $\epsilon_0 \left( = 8.854 \times 10^{-12} \frac{F}{m} \right)$  είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Η Εξ. 2.3 περιγράφει μόνο τις διηλεκτρικές ιδιότητες στη γραμμική περιοχή (ένταση εξωτερικού πεδίου,  $E < 10^6 Vm^{-1}$ ) με τις οποίες και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Υποθέτοντας ότι τα δίπολα είναι μεμονωμένα, ώστε το τοπικό πεδίο,  $\mathbf{E}_{\text{τοπικό}}$ , στην περιοχή ενός διπόλου να ισούται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ενέργεια ενός διπόλου είναι:  $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}$ . Σύμφωνα με τη στατιστική Boltzmann, η μέση διπολική ροπή δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \boldsymbol{\mu} \exp\left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (2.4a)$$

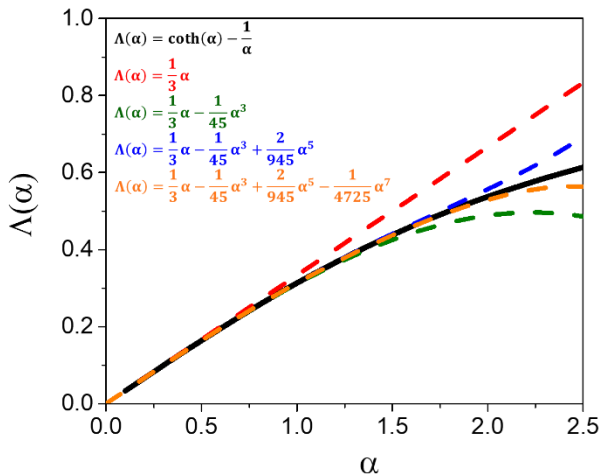
όπου,  $T$  είναι η θερμοκρασία,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann και  $d\Omega$  η στοιχειώδης στερεά γωνία. Για ισότροπο μέσο, στην πόλωση συνεισφέρει μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής που είναι παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο και η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι  $U = -|\mu||E| \cos \theta$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, η Εξ. (2.4α) απλοποιείται σε:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta \exp\left(\frac{|\mu||E| \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{|\mu||E| \cos \theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin \theta d\theta} \quad (2.4\beta)$$

Ο όρος,  $\frac{1}{2} \sin \theta d\theta$ , αντιστοιχεί στη στερεά γωνία στη διεύθυνση  $\theta$ . Θέτοντας  $a = \frac{|\mu||E|}{k_B T}$  και  $x = \frac{|\mu||E| \cos \theta}{k_B T}$  προκύπτει  $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos \theta \rangle$ . Όπου,

$$\begin{aligned} \langle \cos \theta \rangle &= \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = \coth(a) - \frac{1}{a} \\ &= \Lambda(\alpha) \end{aligned} \quad (2.5)$$

και  $\Lambda(\alpha)$  είναι η συνάρτηση Langevin που δίνεται από το ανάπτυγμα  $\Lambda(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha - \frac{1}{45}\alpha^3 + \frac{2}{945}\alpha^5 - \frac{1}{4725}\alpha^7 + \dots$  (Σχ. 5.3).



**Σχήμα 2.5.** Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin,  $\Lambda(\alpha)$ , από το  $\alpha$  (μαύρη γραμμή) και το ανάπτυγμα μέχρι τέταρτης τάξης της σειράς Taylor.

Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ( $E \ll k_B T/\mu$ , π.χ. για  $\mu \sim 1$  D και  $k_B T \sim 0.025$  eV) προκύπτει  $E \ll 10^6 \frac{V}{m}$ , και  $a = \frac{|\mu||E|}{k_B T} = 0.83 \times 10^{-3} < 0.1$ ) ισχύει η προσέγγιση  $\Lambda(\alpha) \approx \frac{\alpha}{3}$ . Η μέση διπολική ροπή θα ακολουθεί μια γραμμική εξάρτηση με το ηλεκτρικό πεδίο:

$$\langle \mu \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} E \quad (2.6)$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε στα πειράματα της παρούσης εργασίας ήταν  $E = \frac{V}{l} = \frac{1 [\text{Volt}]}{50 \times 10^{-6} [\text{m}]} = 2 \cdot 10^4 \text{ V/m}$  (για τάση  $V = 1 \text{ Volt}$  και πάχος δείγματος μεγάλου όγκου  $l = 50 \text{ }\mu\text{m}$ ), που είναι εντός της γραμμικής περιοχής. Από τις εξισώσεις 2.2, 2.3 και 2.6 απουσία αλληλεπιδράσεων (αραιά διαλύματα) προκύπτει η σχέση:

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2 N}{k_B T V}, \quad \epsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\epsilon_0 E} \quad (2.7)$$

όπου  $\epsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega)$  και  $\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega)$  είναι οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας σε χαμηλές και υψηλές συχνότητες αντίστοιχα.

Η Εξ. 2.7 επιτρέπει μια εκτίμηση της μέσης μοριακής διπολικής ροπής  $\langle \mu^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$  από μετρήσεις της διηλεκτρικής διαπερατότητας. Παρόλα αυτά, τονίζεται πως για τον υπολογισμό της έγιναν δύο βασικές παραδοχές: (i) τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, κάτι που είναι αληθές μόνο για πολύ αραιά συστήματα και (ii) οι επιδράσεις του τοπικού πεδίου είναι αμελητέες. Ο Onsager, λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος (αφαιρώντας τη συνεισφορά της πόλωσης των γειτονικών διπόλων στη μόνιμη διπολική ροπή του μορίου) και για σφαιρικά μόρια, κατέληξε στη σχέση:<sup>7</sup>

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} F \frac{\mu^2 N}{k_B T V} \quad (2.8)$$

όπου,

$$F = \frac{\epsilon_S(\epsilon_\infty + 2)^2}{3(2\epsilon_S + \epsilon_\infty)} \quad (2.9)$$

είναι ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager).

Η Εξ. 2.9 ισχύει μόνο για αραιά διαλύματα, ενώ παρουσιάζονται αποκλίσεις όταν τα δίπολα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Η λύση δόθηκε από τους Kirkwood-Fröhlich με την εισαγωγή του παράγοντα συσχέτισης των διπόλων,<sup>8,9</sup>

$$g = \frac{\langle \sum_i \mu_i \sum_j \mu_j \rangle}{N|\mu|^2} = 1 + \frac{\langle \sum_i \sum_{i < j} \mu_i \mu_j \rangle}{N|\mu|^2} \quad (2.10)$$

ο οποίος εισάγει τη συνεισφορά της πόλωσης από προσανατολισμό στη διηλεκτρική συνάρτηση. Ο παράγοντας,  $g$ , μπορεί να είναι μεγαλύτερος ή μικρότερος από τη μονάδα, ανάλογα με τον προσανατολισμό των μορίων (παράλληλα ή αντιπαράλληλα αντίστοιχα). Σε μια πρώτη προσέγγιση και λαμβάνοντας υπόψη μόνο τους πλησιέστερους γείτονες, ο παράγοντας  $g$  δίνεται από τη σχέση:

$$g = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle \quad (2.11)$$

όπου,  $z$  είναι ο αριθμός των πλησιέστερων γειτόνων και,  $\gamma$  η γωνία μεταξύ δύο γειτονικών διπόλων. Γνώση του  $g$  απαιτεί μετρήσεις της διπολικής ροπής των μορίων,  $\mu$ , σε αραιό διάλυμα ή στην αέρια φάση (από DFT υπολογισμούς). Συνήθως το  $g$  είναι δύσκολο να μετρηθεί και υπολογίζεται μόνο η ενεργός διπολική ροπή,  $\mu_{eff}$ :

$$\mu_{eff} = (g\mu^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

### 2.3.2 Απόκριση σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο

Η πόλωση που δημιουργείται από ένα χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο,  $E(t)$ , στα πλαίσια της γραμμικής απόκρισης δίνεται από τη σχέση:

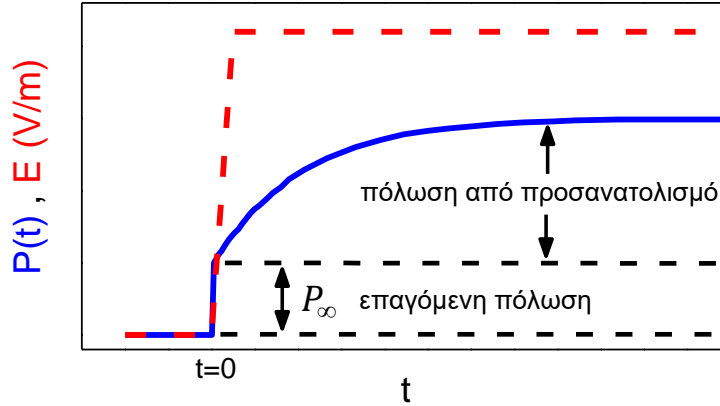
$$P(t) = P_{\infty} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (2.13)$$

όπου,  $\varepsilon(t)$  είναι η χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και,  $P_{\infty}$  η συνολική επαγόμενη πόλωση σε υψηλές συχνότητες. Η Εξ. 2.13 βασίζεται στη γραμμικότητα (η απόκριση του συστήματος σε δύο διεγέρσεις είναι το άθροισμα των δύο αποκρίσεων) και στην αιτιότητα (μόνο παρελθούσες διεγέρσεις συνεισφέρουν στην απόκριση κατά το χρόνο  $t$ ). Η  $\varepsilon(t)$  μπορεί να μετρηθεί απευθείας ως η χρονικά εξαρτώμενη απόκριση, που προκαλείται από μία κλιμακωτή μεταβολή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου:

$$\frac{dE(t)}{dt} = E_0 \delta(t) \quad (2.14)$$

$$\varepsilon(t) = (\mathbf{P}(t) - \mathbf{P}_\infty)/E\varepsilon_0 \quad (2.15)$$

Στην περίπτωση όπου ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται σε  $t=0$ , έχουμε  $P(t) = P_\infty + E\varepsilon_0\varepsilon(t)$ .



**Σχήμα 2.6.** Πόλωση ενός υλικού συναρτήσει του χρόνου, μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου  $E$  σε χρόνο  $t=0$ . Η ηλεκτρονιακή και η ατομική πόλωση,  $\mathbf{P}_\infty$ , επάγεται σχεδόν ακαριαία, εξαιτίας των γρήγορων μηχανισμών, ενώ η πόλωση από προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων πλησιάζει ασυμπτωτικά την τελική της τιμή. Από την αναφορά [9].

Αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο ως μια περιοδική συνάρτηση,  $\mathbf{E}(t, \omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ , όπου,  $\omega = 2\pi f$  είναι η γωνιακή συχνότητα, η εξίσωση 2.13 μετατρέπεται σε:

$$\mathbf{P}(t, \omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(t, \omega) \quad (2.16)$$

Μέσω ενός μετασχηματισμού Fourier προκύπτει η συσχέτιση μεταξύ της διηλεκτρικής συνάρτησης στο πεδίο των συχνοτήτων,  $\varepsilon^*(\omega)$ , και στο πεδίο των χρόνων,  $\varepsilon(t)$ :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.17)$$

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του,  $\varepsilon^*(\omega)$ , συνδέονται μεταξύ τους με τις εξισώσεις Kramers-Krönig:<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi(\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \end{aligned} \quad (2.18)$$

όπου,  $\xi$  μία μιγαδική συνάρτηση. Οι εξισώσεις 2.18 δίνουν την ίδια πληροφορία, με τη διαφορά ότι στο φανταστικό μέρος συνεισφέρει και ο όρος της ιοντικής αγωγιμότητας,  $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$ .

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί ακόμη να εκφραστεί και μέσω του ηλεκτρικού μέτρου,  $M^*(\omega)$ , το οποίο συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$M^*(\omega)\epsilon^*(\omega) = 1 \quad (2.19)$$

Το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης (Fluctuation Dissipation Theorem-FDT)<sup>9</sup> εγγυάται ότι τα μακροσκοπικά μεγέθη  $\epsilon^*(\omega)$ ,  $M^*(\omega)$  αντανακλούν τις μικροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα την κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης:

$$\Phi(t) = \frac{\epsilon(t) - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \quad (2.20)$$

Η διηλεκτρική συνάρτηση σχετίζεται με τη συνάρτηση συσχέτισης μέσω της σχέσης:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (2.21)$$

Από την Εξ. (2.21), το πραγματικό μέρος,  $\epsilon'(\omega)$ , και το φανταστικό μέρος,  $\epsilon''(\omega)$ , υπολογίζονται από τη συνάρτηση συσχέτισης μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt$$

$$\frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_S - \epsilon_\infty} = \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \quad (2.22)$$

### 2.3.3 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye

Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα τίθεται εκτός ισορροπίας, ενώ μετά την απομάκρυνση του επανέρχεται σε κατάσταση ισορροπίας. Αν ο χρόνος χαλάρωσης είναι μοναδικός (μοντέλο Debye), τότε ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από την απλή διαφορική εξίσωση:



$$\frac{d\mathbf{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \mathbf{P}(t) \quad (2.23)$$

όπου,  $\tau_D$  είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος ηρέμησης του μοντέλου Debye. Η Εξ. 2.23 έχει λύση εκθετικής μορφής:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.24)$$

Αντίστοιχα, η διηλεκτρική συνάρτηση στην περιοχή των χρόνων έχει την μορφή:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.25)$$

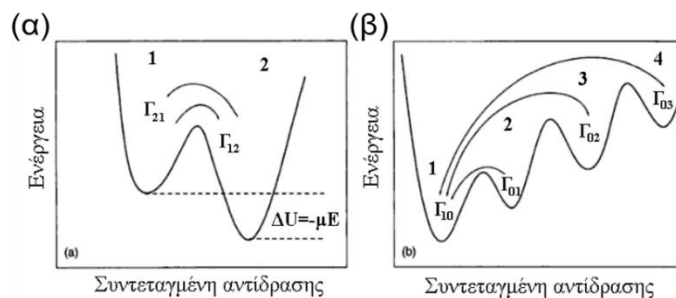
ενώ αντίστοιχα στην περιοχή των συχνοτήτων:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left(1 - i\omega \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp(-i\omega t) dt\right) \quad (2.26\alpha)$$

$$= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \left(1 - \frac{i\omega\tau_D}{1 + i\omega\tau_D}\right) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \begin{cases} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \\ \varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \end{cases} \quad (2.26\beta)$$

Η περίπτωση αυτή είναι η απλούστερη και ονομάζεται χαλάρωση Debye, με κύριο χαρακτηριστικό τη συμμετρική κατανομή χρόνων ως προς τη συχνότητα  $f_{max} = \omega_{max}/2\pi = 1/2\pi\tau_{max}$  (με το εύρος της καμπύλης στο μισό του μεγίστου να είναι 1.14 δεκάδες). Οι εξισώσεις Debye έχουν περιορισμένη ισχύ, καθώς σπάνια παρατηρείται μία τέτοια συμμετρική κατανομή χρόνων (σε μικρά μόρια και για  $T \gg$ ). Τα ενεργειακά διαγράμματα στη στερεά κατάσταση και ιδίως στα πολυμερή είναι πιο πολύπλοκα. Η χαλάρωση Debye μπορεί να ερμηνευτεί μέσω ενός μοντέλου δύο καταστάσεων, σύμφωνα με το οποίο ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διαταράσσει μία συμμετρική κατανομή ισοενεργειακών πληθυσμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας ευρείας (μη-συμμετρικής) κατανομής χρόνων ηρέμησης.



**Σχήμα 2.7.** Μοντέλο δύο καταστάσεων για το μοντέλο Debye. (α) Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Αυτό κάνει εφικτή τη μελέτη της χαλάρωσης μέσω της μεταβολής των πληθυσμών 1 και 2. (β) Πολύπλοκο ενεργειακό διάγραμμα με πολλά τοπικά ελάχιστα και πολλές μεταβάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα μια ευρεία κατανομή χρόνων ηρέμησης. Από την αναφορά [10].

Με κατάλληλη τροποποίηση των εξισώσεων Debye προκύπτουν εμπειρικές συναρτήσεις συσχέτισης που περιγράφουν πολύπλοκους μηχανισμούς χαλάρωσης πραγματικών συστημάτων. Η πιο συνήθης συνάρτηση,  $\Phi(t)$ , για μεγάλο εύρος υλικών/θερμοκρασιών είναι η συνάρτηση των Kohlrausch–Williams–Watts (KWW):<sup>9</sup>

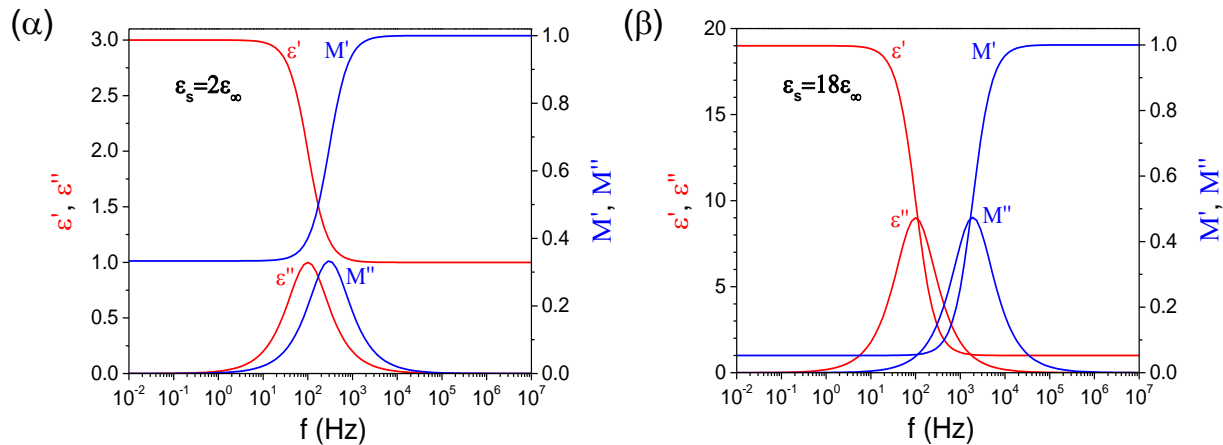
$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (2.27)$$

όπου, ο εκθέτης,  $\beta_{KWW}$ , λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Άλλες σημαντικές εμπειρικές εξισώσεις είναι των Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) και Havriliak-Negami (HN), με πιο ακριβή την τελευταία, την οποία θα χρησιμοποιήσουμε.

**Πίνακας 2.1.** Τρόποι περιγραφής της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι αντίστοιχες σχέσεις συσχέτισης των χαρακτηριστικών χρόνων με προσαρμογή (μέσω των παραπάνω εξισώσεων) στη διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*$ , και το ηλεκτρικό μέτρο,  $M^*$ .

Debye:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)$
KWW:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \times \left[1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]\right]$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{\beta}}$
CC:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^a}$	$\tau_M = \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{a}}$
CD:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$
HN:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{[1 + (i\omega\tau)^a]^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \times \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_\infty}\right)^{-\frac{1}{a}}$

Μία σύγκριση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\varepsilon^*$ , και του ηλεκτρικού μέτρου,  $M^*$ , για τη συνάρτηση Debye παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Η πρώτη περίπτωση,  $\varepsilon'_s = 2\varepsilon'_\infty$ , αντιστοιχεί σε μη πολικά μόρια, ενώ η δεύτερη,  $\varepsilon'_s = 18\varepsilon'_\infty$ , σε πολικά μόρια.

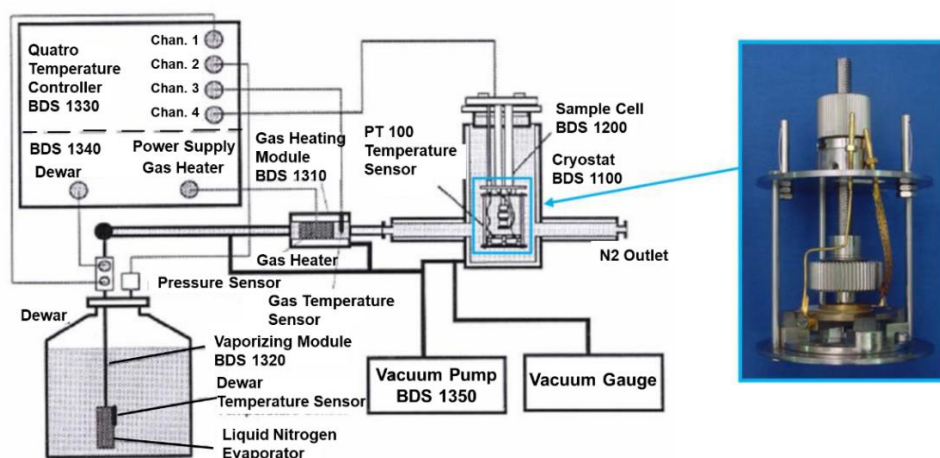


**Σχήμα 2.8.** Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού και του φανταστικού μέρους του  $\varepsilon^*$  και  $M^*$  για (α) μη πολικά και (β) πολικά μόρια. Τα μέγιστα των  $\varepsilon''$  και  $M''$  απομακρύνονται με την αύξηση της πολικότητας του μορίου.

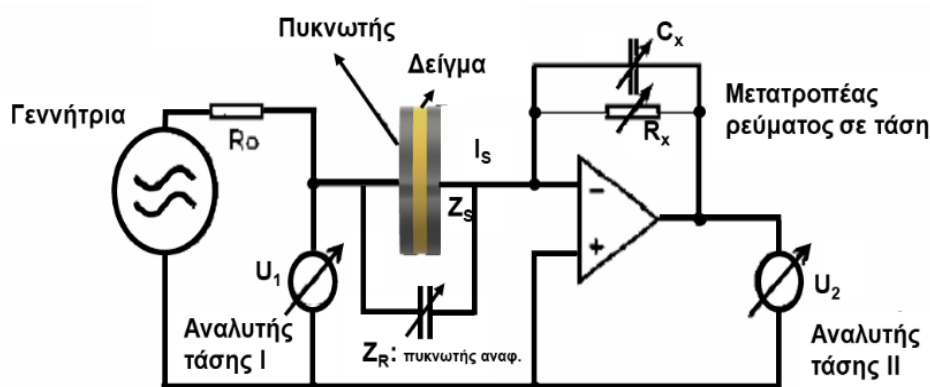
### 2.3.4 Πειραματική διάταξη

Για τη μέτρηση της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της θερμοκρασίας ( $P=1$  atm), χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS της εταιρείας Novocontrol, αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha και Solartron Schlumberger FRA1260) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης (Σχήμα 2.9). Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 153-433 K και για συχνότητες από  $10^{-2}$  έως  $10^7$  Hz. Το δείγμα αποτελείται από δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Για δείγματα μεγάλου όγκου, το κάτω ηλεκτρόδιο έχει διάμετρο 40 mm και το πάνω ηλεκτρόδιο 20 mm ή 10 mm, με πάχος δείγματος 50  $\mu\text{m}$ . Για τα δείγματα υπό περιορισμό σε AAO δισκία με κλειστό κάτω μέρος, που κατασκευάστηκαν από τον καθηγητή Martin Steinhart στο πανεπιστήμιο του Osnabruck, τα ηλεκτρόδια είχαν διάμετρο 10 mm, με μήκος δισκίου 100  $\mu\text{m}$ . Αντίστοιχα, για τα δείγματα υπό περιορισμό σε AAO δισκία με ανοιχτό το κάτω μέρος που αγοράστηκαν από την εταιρία InRedox (U.S.A.), τα ηλεκτρόδια είχαν διάμετρο 10 mm, με μήκος δισκίου 100  $\mu\text{m}$ . Όλα τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο κενό για μία ημέρα πριν τη μέτρηση, για να απομακρυνθεί τυχόν υγρασία. Η θερμοκρασία ελεγχόταν με

ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem, συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια  $\pm 0.05$  °C.



**Σχήμα 2.9.** (αριστερά) Η πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία υπό ατμοσφαιρική πίεση, μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας. (δεξιά) Μεγέθυνση τμήματος της κυβελίδας με τα δύο ηλεκτρόδια.



**Σχήμα 2.10.** Το κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων. Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση, από την οποία προκύπτει η διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*(\omega)$ .

Στο Σχήμα 2.10 παρουσιάζεται η διάταξη για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός πυκνωτή, που έχει ως διηλεκτρικό το προς μελέτη δείγμα. Εφαρμόζοντας στους οπλισμούς του πυκνωτή ένα ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο,  $E^*(\omega) = E_0 \exp(i\omega t)$ , με γωνιακή συχνότητα,  $\omega = 2\pi f$ , και με ένταση πεδίου μέσα στα όρια της γραμμικής απόκρισης, η ηλεκτρική διαπερατότητα προκύπτει από τη μιγαδική εμπέδηση,  $Z^*(\omega)$ , ως:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_1}{I_S} = -\frac{U_1}{U_2} Z_X \quad (2.28)$$

όπου,  $Z_X$  είναι η σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων  $R_X$  και  $C_X$ . Η διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*(\omega)$ , υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad (2.29)$$

όπου,  $C_0$  είναι η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού, η οποία υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του. Μετά τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης, εύκολα προκύπτουν οι αντίστοιχες εξισώσεις για το ηλεκτρικό μέτρο,  $M^*(\omega)$ :

$$M^*(\omega) \equiv M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad (2.30)$$

### 2.3.5 Ανάλυση μετρήσεων $\Delta\Phi$

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση Havriliak-Negami (HN), ως η πιο κατάλληλη και εύχρηστη διηλεκτρική συνάρτηση που περιγράφει ασύμμετρες κατανομές:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega, T) - \varepsilon_\infty(T)}{\Delta\varepsilon(T)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad (2.31)$$

όπου,  $\Delta\varepsilon = (\varepsilon'_s - \varepsilon_\infty)$  είναι η ένταση του μηχανισμού χαλάρωσης,  $\tau_{HN}$  είναι ο χαρακτηριστικός του μοντέλου Havriliak Negami και,  $\alpha$  και  $\gamma$  είναι οι παράμετροι που περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων ηρέμησης αντίστοιχα. Οι μέγιστοι χρόνοι ηρέμησης,  $\tau_{max}$ , εξήχθησαν από τις θέσεις των μεγίστων στα φάσματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\varepsilon''$ , και συνδέονται με το χρόνο,  $\tau_{HN}$ , ως εξής:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[ \frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2.32)$$

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα έγινε με άθροισμα τόσων συναρτήσεων Havriliak-Negami όσοι είναι και οι μηχανισμοί που εμφανίζονται ταυτόχρονα. Για την ανάλυση των καμπυλών χρησιμοποιήθηκε το φανταστικό μέρος,  $\varepsilon''$ , αλλά περισσότερο η παράγωγος του πραγματικού μέρους,  $\varepsilon'$ , μέσω της σχέσης:<sup>11</sup>

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\varepsilon'}{d \ln \omega}, \omega = 2\pi f \quad (2.33)$$

Εξαιτίας της μεγάλης επιπλάτυνσης της τμηματικής κίνησης του πολυπεπτιδίου και την ύπαρξη μηχανισμών που υπερκαλύπτονται από την ιοντική αγωγιμότητα, η παράγωγος του  $\varepsilon'$  είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, καθώς δίνει στενότερες κορυφές και δεν επηρεάζεται από την αγωγιμότητα. Αναλυτικά, οι εξισώσεις που συνδέουν το  $\varepsilon'$ , το  $\varepsilon''$  και το  $\varepsilon''_{der}$  με τη συνάρτηση HN είναι:

$$\varepsilon'_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\cos \theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon''_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\sin \theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.35)$$

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha \left(\cos\left(\theta - \frac{\alpha\pi}{2}\right) + \cos \theta (\omega\tau)^\alpha\right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{(1+\gamma)/2}} \quad (2.36)$$

όπου,

$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left( \frac{(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)} \right) \quad (2.37)$$

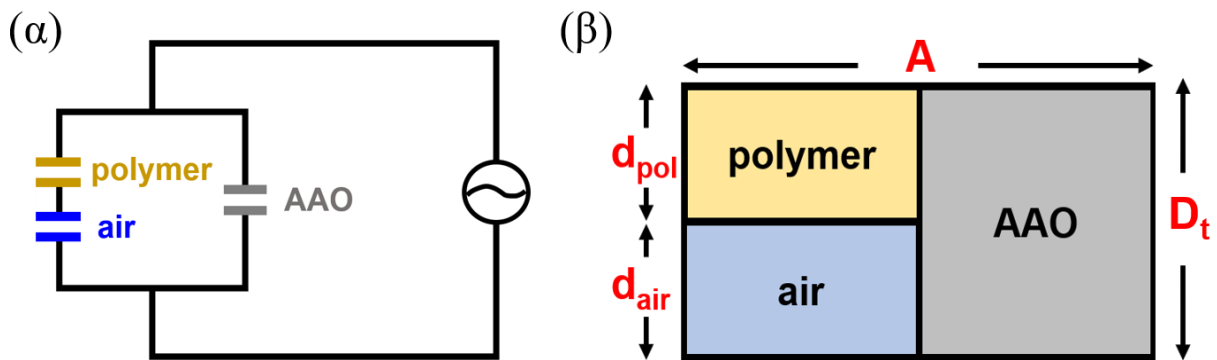
### 2.3.6 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία υπό περιορισμό

Πριν τις διηλεκτρικές μετρήσεις, κάθε ΑΑΟ δισκίο υπέστη ανόπτηση στους 180 °C για τουλάχιστον 8 ώρες, για να απομακρυνθεί οποιαδήποτε ποσότητα υγρού έχουν απορροφήσει οι πόροι. Λόγω του υψηλού ιξώδους του PBLG, τα δείγματα προετοιμάστηκαν υπό μορφή διαλυμάτων με διαλύτη το THF ( $\varepsilon^{RT} = 7.6$ ). Έπειτα ακολούθησε η εισαγωγή των διαλυμάτων

στους νανοπόρους, θέτοντας τα δισκία υπό κενό μετά το κάθε γέμισμα ώστε να εξατμίζεται ο διαλύτης.

Όπως γνωρίζουμε από προηγούμενες μελέτες, το υπό μελέτη σύστημα (πολυμερές μέσα σε ΑΑΟ δισκίο) είναι ένα ετερογενές διηλεκτρικό μέσο, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ισχυρών φαινομένων διεπιφανειακής πόλωσης.<sup>12-15</sup> Η απόκριση του συστήματος σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, συγκριτικά με το ομοπολυμερές, παρουσιάζει συγκεκριμένες διαφορές. Καθώς περιορίζουμε το υλικό σε πόρους παρατηρούμε μείωση της διηλεκτρικής έντασης των μηχανισμών, μετατόπιση των κορυφών, αλλά και διεύρυνση των κατανομών.<sup>16</sup> Οι παραπάνω διαφορές είναι λιγότερο ή περισσότερο έντονες, ανάλογα με την τιμή του  $\varphi$  (πορώδες του ΑΑΟ δισκίου).

Όπως αναφέρθηκε στην αρχή του κεφαλαίου, εξαιτίας της φύσης της διαδικασίας γεμίματος των δισκίων (χρήση διαλύτη), αλλά και έπειτα από μετρήσεις της μάζας των γεμάτων ΑΑΟ δισκίων, ένα σημαντικό ποσοστό των πόρων είναι κατειλημμένο από αέρα.



**Σχήμα 2.11.** (α) Σχηματική αναπαράσταση του θεωρητικού κυκλώματος (τριπλό σύστημα) υπό την παρουσία αέρα στους πόρους των ΑΑΟ δισκίων και (β) του ισοδύναμου κυκλώματος.

Για να υπολογίσουμε τη διηλεκτρική συνάρτηση του τριπλού συστήματος θεωρούμε ότι έχουμε συνδεδεμένους σε σειρά έναν πυκνωτή με αέρα ( $\epsilon^*_{air}$ ) με έναν πυκνωτή με το πολυμερές ( $\epsilon^*_{pol}$ ). Η ολική χωρητικότητα του υποσυστήματος ( $C^*_{pol,air}$ ) θα συνδέεται με τις αντίστοιχες των ξεχωριστών πυκνωτών ( $C^*_{pol}$ ,  $C^*_{air}$ ) μέσω της σχέσης:

$$\frac{1}{C_{pol,air}^*} = \frac{1}{C_{pol}^*} + \frac{1}{C_{air}^*} \Rightarrow \frac{D_t}{A\varepsilon_{pol,air}^*} = \frac{d_{pol}}{A\varepsilon_{pol}^*} + \frac{d_{air}}{A\varepsilon_{air}^*}$$

$$\xrightarrow{\varepsilon_{air}^*=1} \frac{D_t}{\varepsilon_{pol,air}^*} = \frac{d_{pol}}{\varepsilon_{pol}^*} + d_{air} \Rightarrow \varepsilon_{pol,air}^* = \frac{D_t\varepsilon_{pol}^*}{d_{pol} + d_{air}\varepsilon_{pol}^*} \quad (2.38)$$

Η ολική χωρητικότητα, θεωρώντας ότι έχουμε σε παράλληλη σύνδεση έναν πυκνωτή με ΑΑΟ δισκίο ( $\varepsilon_{AAO}^*$ ) με τον παραπάνω σύνθετο πυκνωτή ( $\varepsilon_{pol,air}^*$ ) υπολογίζεται ως εξής:

$$C_{total}^* = C_{pol,air}^* + C_{AAO}^* \Rightarrow \varepsilon_{total}^* = \varphi\varepsilon_{pol,air}^* + (1 - \varphi)\varepsilon_{AAO}^* \quad (2.39)$$

όπου,  $\varphi$  είναι το πορώδες (porosity), το οποίο εκφράζει το ποσοστό του συνολικού κενού όγκου των ΑΑΟ δισκίων. Ενδεικτικά για δισκία ΑΑΟ με διάμετρο πόρων 400 nm, 100 nm και 40 nm το πορώδες είναι  $\varphi=0.38$ , 0.24 και 0.12 αντίστοιχα.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (2.38) και (2.39) λύνουμε ως προς τη διηλεκτρική συνάρτηση του συνολικού συστήματος ( $\varepsilon_{total}^*$ ):

$$\varepsilon_{total}^* = \frac{\varphi D_t \varepsilon_{pol}^*}{d_{pol} + d_{air} \varepsilon_{pol}^*} + (1 - \varphi) \varepsilon_{AAO}^* \quad (2.40)$$

Αναλύοντας κάθε επιμέρους διηλεκτρική συνάρτηση,  $\varepsilon^*$ , σε πραγματικό και φανταστικό μέρος προκύπτει:

$$\varepsilon_{total}^* = \frac{(C + iD)(A + iB)}{(A - iB)(A + iB)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon'_{total} = \frac{CA - DB}{A^2 + B^2} \\ \varepsilon''_{total} = \frac{-(DA + CB)}{A^2 + B^2} \end{cases} \quad (2.41)$$

όπου,

$$A = d_{pol} + d_{air}\varepsilon'_{pol} \quad (2.42)$$



$$B = d_{air}\varepsilon''_{pol} \quad (2.43)$$

$$C = (\varphi D_t + d_{air}\varepsilon'_{AAO} - \varphi d_{air}\varepsilon'_{AAO})\varepsilon'_{pol} - (d_{air}\varepsilon''_{AAO} - \varphi d_{air}\varepsilon''_{AAO})\varepsilon''_{pol} + (d_{pol}\varepsilon'_{AAO} - \varphi d_{pol}\varepsilon'_{AAO}) \quad (2.44)$$

$$D = (-d_{air}\varepsilon''_{AAO} + \varphi d_{air}\varepsilon''_{AAO})\varepsilon'_{pol} + (-\varphi D_t - d_{air}\varepsilon'_{AAO} + \varphi d_{air}\varepsilon'_{AAO})\varepsilon''_{pol} + (-d_{pol}\varepsilon''_{AAO} + \varphi d_{pol}\varepsilon''_{AAO}) \quad (2.45)$$

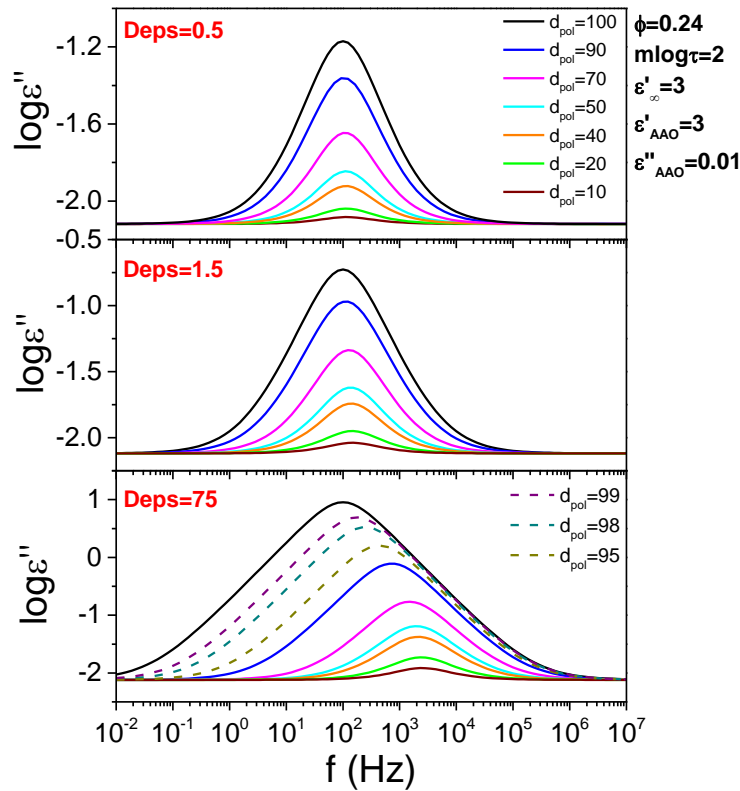
Το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης του συνολικού συστήματος,  $\varepsilon''_{total}$ , γράφεται:

$$\varepsilon''_{total} = \frac{(1 - \varphi)\varepsilon''_{AAO}[2d_{pol}d_{air}\varepsilon'_{pol} + d_{air}^2(\varepsilon'^2_{pol} + \varepsilon''^2_{pol}) + d_{pol}^2] + \varphi D_t d_{pol}\varepsilon''_{pol}}{d_{pol}^2 + 2d_{pol}d_{air}\varepsilon'_{pol} + d_{air}^2(\varepsilon'^2_{pol} + \varepsilon''^2_{pol})} \quad (2.46)$$

Στη συνέχεια, χρησιμοποιούμε ως διηλεκτρική συνάρτηση του πολυμερούς,  $\varepsilon^*_{pol}$ , την εξίσωση Debye ως εξής:

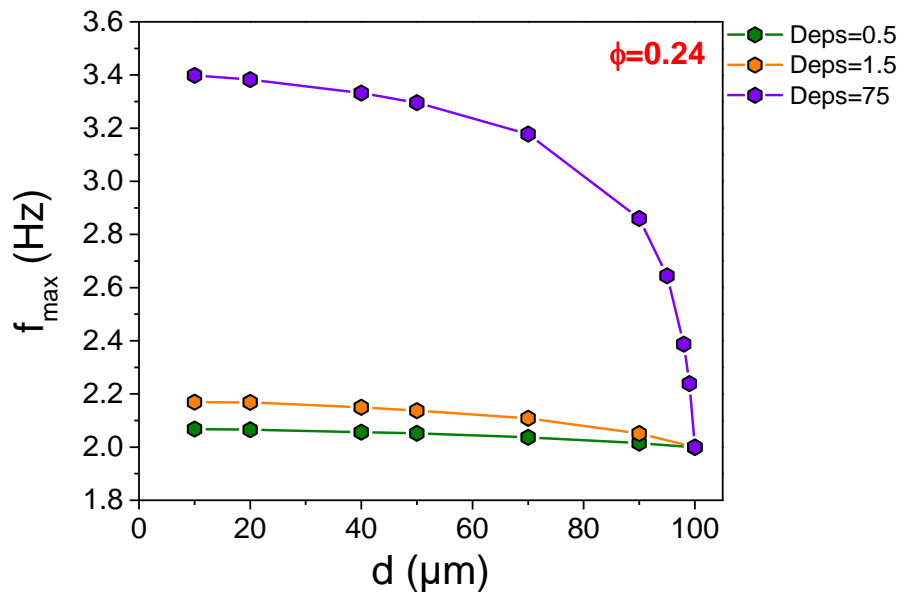
$$\varepsilon^*_{pol} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\tau_D} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon'_{pol} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \\ \varepsilon''_{pol} = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} + \frac{\sigma_{dc}}{\omega\varepsilon_0} \end{cases} \quad (2.47)$$

και προσομοιώνουμε το λογάριθμο του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης του ολικού συστήματος,  $\varepsilon''_{total}$ , για τρεις ενδεικτικές τιμές της διηλεκτρικής έντασης με κυμαινόμενο το ποσοστό του αέρα στο εσωτερικό των πόρων των ΑΑΟ δισκίων.



**Σχήμα 2.12.** Διηλεκτρική απορρόφηση του συστήματος,  $\varepsilon''_{total}$ , για διαφορετικά ποσοστά αέρα σε AAO δισκίο με διάμετρο πόρων 100 nm ( $\phi=0.24$ ).

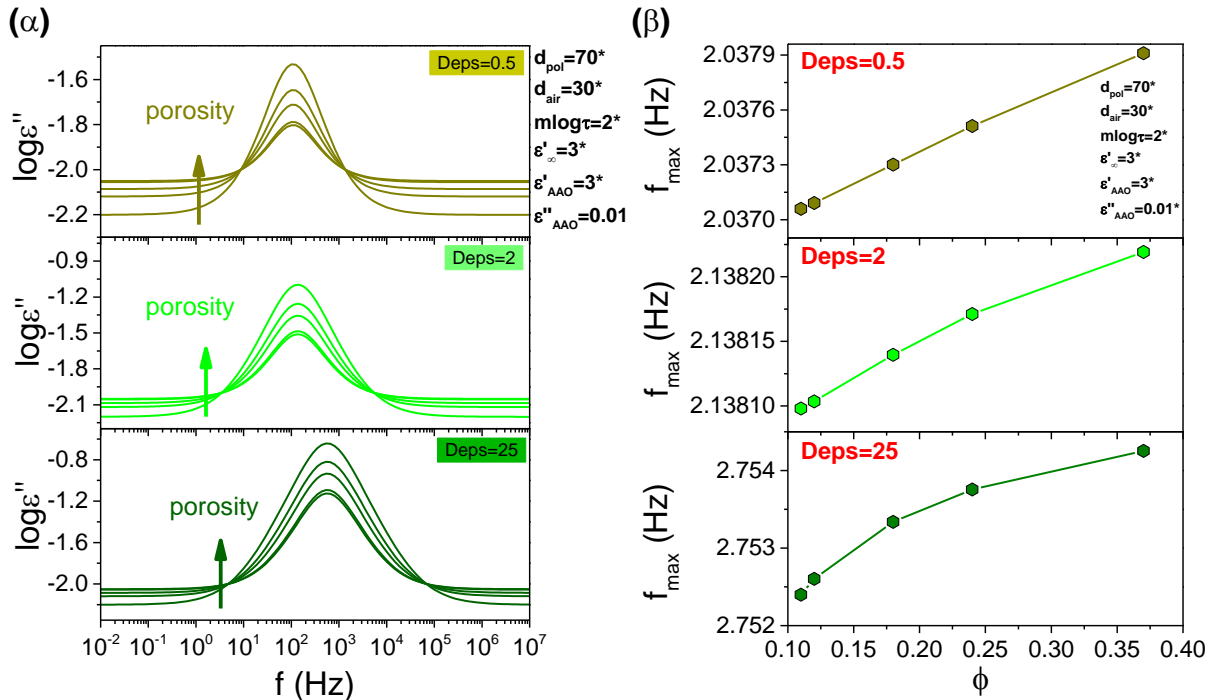
Στο Σχήμα 2.12 παρατηρούμε πως όσο μικρότερη η ποσότητα του πολυμερούς στο AAO δισκίο, δηλαδή όσο μεγαλύτερο το ποσοστό του αέρα στους πόρους, η καμπύλη μετατοπίζεται σε υψηλότερες συχνότητες. Η μετατόπιση αυτή είναι πιο έντονη για μηχανισμούς με μεγάλες διηλεκτρικές εντάσεις (π.χ. πολικά μόρια). Επομένως, γνωρίζοντας τη θεωρητική μάζα του υλικού που χωράει σε κάθε AAO δισκίο και τη μάζα υλικού που περιέχεται στο δισκίο μετά το γέμισμα, μπορούμε να υπολογίσουμε (προσεγγιστικά) το ποσοστό του αέρα στο δείγμα. Στη συνέχεια, σύμφωνα με το Σχήμα 2.13, που παρουσιάζει την ποσοτική μεταβολή της συχνότητας, υπολογίζουμε τους πραγματικούς χρόνους χαλάρωσης των μηχανισμών που εμφανίζονται στο σύστημα.



**Σχήμα 2.13.** Ποσοτική μεταβολή της μέγιστης συχνότητας της καμπύλης της διηλεκτρικής απορρόφησης του συστήματος, συναρτήσει της ποσότητας του πολυμερούς, που περιέχεται σε ΑΑΟ δισκίο με διάμετρο πόρων 100 nm ( $\phi=0.24$ ), σύμφωνα με την εξίσωση Debye.

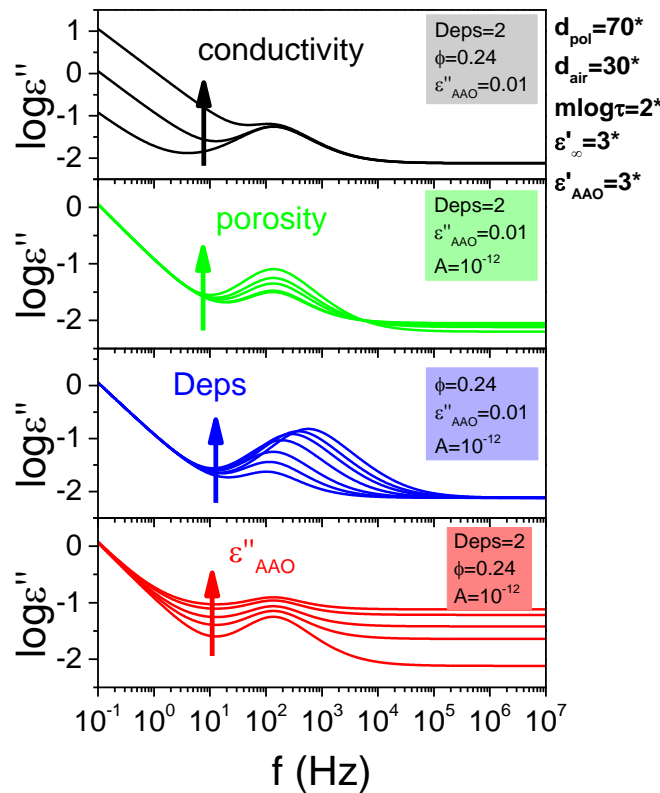
Στα συστήματα της εργασίας, οι διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών υπό περιορισμό κυμαίνονται από 0.01 έως 0.5. Επομένως, η μέγιστη μετατόπιση (αύξηση) που μπορεί να παρατηρηθεί στους χρόνους χαλάρωσης είναι κατά ένα ποσοστό 7%. Η μετατόπιση αυτή στα σημεία των χρόνων χαλάρωσης στο διάγραμμα Arrhenius είναι πρακτικά μη παρατηρήσιμη.

Προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν και για το πορώδες των ΑΑΟ δισκίων. Στο Σχήμα 2.14 (α) απεικονίζεται ο λογάριθμος του  $\varepsilon''_{total}$  για τρεις ενδεικτικές τιμές της διηλεκτρικής έντασης με κυμαινόμενο πορώδες από 0.11 έως 0.37. Μία μικρή μετατόπιση παρατηρείται στους χρόνους χαλάρωσης, σύμφωνα με το Σχήμα 2.14 (β), αλλά όχι ικανή να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα.



**Σχήμα 2.14.** (α) Διηλεκτρική απορρόφηση του συστήματος,  $\epsilon''_{\text{total}}$ , για διαφορετικό πορώδες των AAO δισκίων με τιμές από  $\phi=0.11$  έως  $\phi=0.37$ . (β) Ποσοτική μεταβολή της μέγιστης συχνότητας της καμπύλης της διηλεκτρικής απορρόφησης του συστήματος, συναρτήσεως του πορώδους των AAO δισκίων, σύμφωνα με την εξίσωση Debye.

Στη συνέχεια, στο Σχήμα 2.15 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά περιπτώσεις προσομοιώσεων που απεικονίζουν την επιρροή συγκεκριμένων παραγόντων στο χρόνο χαλάρωσης ενός διηλεκτρικά ενεργού μηχανισμού. Εκτός από το πορώδες που συζητήθηκε παραπάνω, η υψηλή αγωγιμότητα κατέχει σημαντικό ρόλο καθώς μπορεί να επικαλύψει έναν μηχανισμό, δυσκολεύοντας τον προσδιορισμό του. Ίδια συμπεριφορά εμφανίζει και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης των AAO δισκίων, γι' αυτό και δισκία με μεγάλο  $\epsilon''_{\text{AAO}}$  πρέπει να απορρίπτονται. Τέλος, όσο μεγαλύτερη είναι η διηλεκτρική ένταση ενός μηχανισμού, τόσο περισσότερο θα αποκλίνει ο χρόνος χαλάρωσής του από τον πραγματικό, αναλογικά πάντα με το ποσοστό αέρα που περιέχεται στο AAO δισκίο.



**Σχήμα 2.15.** Προσομοιώσεις διηλεκτρικής απορρόφησης του συστήματος,  $\varepsilon''_{total}$ , για διαφορετικές τιμές της αγωγιμότητας ( $A=10^{-13}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-11}$ ), του πορώδους ( $\phi$ : 0.11, 0.12, 0.18, 0.24, 0.37), της διηλεκτρικής έντασης ( $\Delta\varepsilon=0.5$ , 1, 2, 5, 10, 15, 25) και του  $\varepsilon''_{AAO}$  ( $\varepsilon''_{AAO}$ : 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1).

## 2.4 Διαφορική Θερμιδομετρίας Σάρωσης (ΔΘΣ)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια ευρέως διαδεδομένη θερμοαναλυτική τεχνική, που χρησιμοποιείται για τη μελέτη μεταβάσεων φάσεων σε ένα ευρύ φάσμα υλικών όπως κεραμικά, πολυμερή, υγροκρυσταλλικά υλικά κ.ά. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου στηρίζεται στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας μίας ουσίας-δείγμα ως προς μία ουσία αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης ή/και ψύξης. Για τις μετρήσεις των θερμικών ιδιοτήτων των υπό μελέτη συστημάτων χρησιμοποιήθηκε το θερμιδόμετρο του Ε' Εργαστηρίου Φυσικής Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή 93-700 K, με ακρίβεια  $\pm 0.1$  K και ευαισθησία 0.2  $\mu$ W.

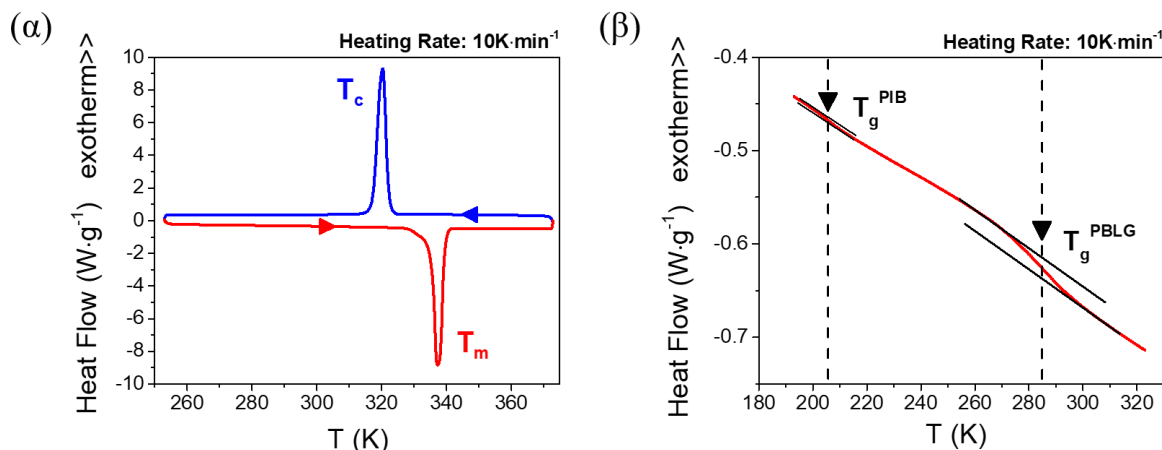
Ένα θερμιδόμετρο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης αποτελείται από ένα σύστημα δύο κυψελίδων, οι οποίες θερμαίνονται ή ψύχονται ομοίωμα από διαφορετικά θερμαντικά σώματα με σταθερό ρυθμό, σε αδρανές περιβάλλον αζώτου-ηλίου. Στη μία κυψελίδα περιέχεται το υλικό αναφοράς (στην περίπτωση μας, άδεια κυψελίδα), ενώ στην άλλη η ουσία-δείγμα. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες και καπάκια αλουμινίου, τα οποία κλείνουν ερμητικά, με επίσημη ονομασία Tzero Aluminum Hermetic Pan/Lid.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, καταγράφεται η διαφορά στη ροή θερμότητας που απαιτείται για να διατηρηθούν το υπό μελέτη δείγμα και το υλικό αναφοράς στην ίδια θερμοκρασία, καθώς θερμαίνονται ή ψύχονται με καθορισμένη ταχύτητα. Όταν το υπό μελέτη δείγμα υπόκειται σε μετατροπή φάσεων, περισσότερη (ή λιγότερη) θερμότητα προσφέρεται σε αυτό προκειμένου η θερμοκρασία του να διατηρηθεί ίση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Η θερμότητα που ρέει στο δείγμα εξαρτάται από τη φύση της διαδικασίας, *ενδόθερμη* (απορρόφηση θερμότητας) ή *εξώθερμη* (έκλυση θερμότητας). Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει ότι η ροή θερμότητας είναι:

$$\frac{dH}{dt} = mc_p \frac{dT}{dt} \quad (2.48)$$

όπου,  $\Delta H = \int c_p dt$  είναι η μεταβολή της ενθαλπίας του υλικού,  $m$  η μάζα του δείγματος,  $c_p = \frac{1}{m} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$  η ειδική θερμότητα και  $dT/dt = \beta$  ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας.

Τα διαγράμματα που λαμβάνονται παρουσιάζουν κορυφές απορρόφησης (ή απόδοσης) θερμότητας από το σύστημα σε ορισμένες θερμοκρασίες, τις θερμοκρασίες των μεταβάσεων φάσης (Σχήμα 2.16). Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας. Στα άμορφα πολυμερή εμφανίζεται μόνο μετάβαση υάλου, ως σκαλοπάτι, λόγω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας. Στα συμπολυμερή, το κάθε συστατικό εμφανίζει τη δική του ξεχωριστή μετάβαση υάλου.



**Σχήμα 2.16.** (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ροής θερμότητας της πολυαιθυλενογλυκόλης (PEO) με  $M_w = 20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  κατά τη δεύτερη ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση. Οι κορυφές υποδηλώνουν τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ) και τήξης ( $T_m$ ). (β) Θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  για το δισυσταδικό συμπολυμερές του πολυ( $\gamma$ -βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος)-*b*-πολυϊσοβουτυλενίου (PIB-PBLG) κατά τη θέρμανση. Παρατηρείται μία θερμοκρασία υάλου για το κάθε συστατικό.

Τα δείγματα αρχικά ψύχθηκαν με ρυθμό  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  από τους 373 K στους 173 K και στη συνέχεια θερμάνθηκαν έως τους 373 K. Πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι ψύξης και θέρμανσης με ρυθμό  $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ο πρώτος κύκλος πραγματοποιείται για να διαγραφεί η θερμική ιστορία του δείγματος. Στα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος κύκλος θέρμανσης. Η χαρακτηριστική συχνότητα της υαλώδους μετάβασης υπολογίστηκε ως  $f = \frac{\beta}{2\pi \cdot 15 \text{ K}}$ ,<sup>17</sup> Για  $\beta=10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  προκύπτει  $\log f = -2.752$ .

#### 2.4.1 $\Delta\Theta\Sigma$ διαμορφωμένου ρυθμού θέρμανσης/ψύξης

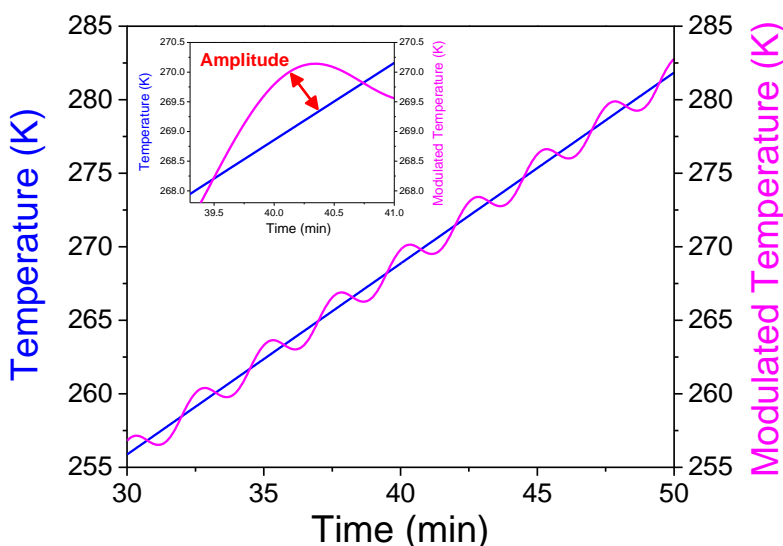
Η  $\Delta\Theta\Sigma$  με διαμόρφωση θερμοκρασίας αποτελεί μία πολύ χρήσιμη συμπληρωματική τεχνική, καθώς προσφέρει βελτιωμένη ευαισθησία και ανάλυση (resolution) στη μελέτη των θερμικών χαρακτηριστικών διαφόρων συστημάτων.<sup>18-23</sup> Δίνει τη δυνατότητα διάκρισης διαφορετικών φαινομένων (π.χ. κρυστάλλωση-θερμοκρασία υάλου) που συμβαίνουν στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, αλλά και επιτρέπει την απευθείας μέτρηση της θερμοχωρητικότητας.<sup>21</sup> Επιπλέον, επιτρέπει τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης του υλικού, μέσω μετρήσεων του  $C_p^*(\omega)$ , που σχετίζονται με το μηχανισμό της θερμοκρασίας υάλου. Η διαφορά με τη συμβατική  $\Delta\Theta\Sigma$  έγκειται στο ότι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας αποκτά μία ημιτονοειδώς διαμορφωμένη

διαταραχή πλάτους  $A$  και γωνιακής συχνότητας  $\omega$ , που επικαλύπτει το γραμμικά μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, σύμφωνα με τη σχέση:<sup>23</sup>

$$T(t) = T_0 + \beta t + \frac{4A}{\pi} \left[ \frac{\sin \omega t}{1^2} - \frac{\sin 3\omega t}{3^2} + \frac{\sin 5\omega t}{5^2} \mp \dots \right] \quad (2.49)$$

$$\Rightarrow T(t) = T_0 + \beta t + A \sin \omega t$$

όπου,  $\beta$  ο σταθερός ρυθμός θέρμανσης/ψύξης της συμβατικής ΔΘΣ. Το εύρος της γωνιακή συχνότητας,  $\omega$ , κυμαίνεται από 0.001 έως 0.1 rad/s, ενώ το πλάτος,  $A$ , από 0 έως 10 K. Ο κυρίαρχος όρος της σειράς Fourier είναι ο όρος της πρώτης αρμονικής. Στο Σχήμα 2.17 απεικονίζεται ο γραμμικός και ο αρμονικός ρυθμός θέρμανσης κατά τη διάρκεια του πειράματος για το ομοπολυμερές PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Σχήμα 2.17.** Θερμοκρασιακή εξάρτηση από το χρόνο σε ένα πείραμα ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας, για το ομοπολυμερές PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Παρατηρούμε το γραμμικό και τον αρμονικό ρυθμό θέρμανσης στη διάρκεια του πειράματος, από τους οποίους μπορούμε να εξάγουμε το πλάτος (ένθετο) και την περίοδο του αρμονικού ρυθμού θέρμανσης.

Η επιβολή μιας ημιτονοειδούς διαταραχής στη μεταβολή της θερμοκρασίας μάς δίνει τη δυνατότητα να διαχωρίσουμε τις εντός και εκτός φάσης συνιστώσες της μιγαδικής θερμοχωρητικότητας,  $C_p^*$ . Ο διαχωρισμός αυτός περιγράφεται μέσα από τη διαφορά φάσης,  $\delta$ ,



μεταξύ του ημιτονοειδούς ρυθμού θερμότητας,  $dT_{sin}/dt$ , και της ημιτονοειδούς ροής θερμότητας,  $dQ_{sin}/dt$ :<sup>19</sup>

$$\frac{dT_{sin}}{dt} = A_{HR} \cos \omega t \quad (2.50)$$

$$\frac{dQ_{sin}}{dt} = A_{HRF} \cos(\omega t + \delta) \quad (2.51)$$

όπου,  $A_{HR}$  και  $A_{HF}$  τα αντίστοιχα πλάτη. Χρησιμοποιούμε μιγαδικό συμβολισμό για να περιγράψουμε τις εντός και εκτός φάσης συνιστώσες της θερμοχωρητικότητας, συναρτήσει μίας πραγματικής,  $C_p'$ , (αποθήκευση) και μίας φανταστικής,  $C_p''$ , (απώλειες) συνιστώσας:<sup>19</sup>

$$C_p^* = C_p' - iC_p'' \Rightarrow \begin{cases} C_p' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \cos \delta & (\text{εντός φάσης}) \\ C_p'' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \sin \delta & (\text{εκτός φάσης}) \end{cases} \quad (2.52)$$

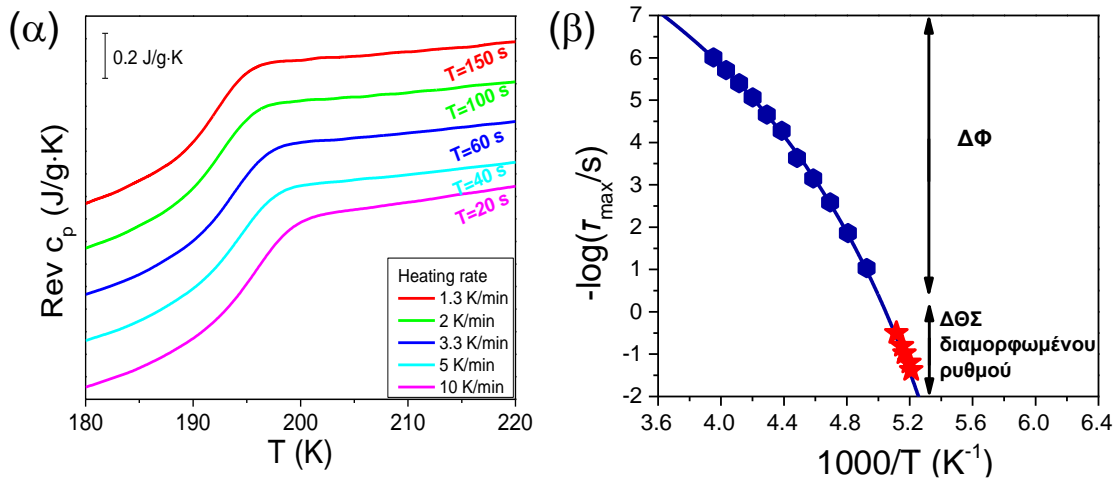
Οι μεταβολές που παρατηρούνται στο  $C_p'$  αντιστοιχούν σε φαινόμενα που σχετίζονται με αντιστρεπτές διαδικασίες και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την ημιτονοειδή διαταραχή (εντός φάσης). Τέτοια φαινόμενα είναι η τήξη ενός κρυστάλλου ή η μεταβολή του  $C_p'$  στη θερμοκρασία υάλου. Αντίθετα, οι μεταβολές στο  $C_p''$  σχετίζονται με μη αντιστρεπτές διαδικασίες κινητικής φύσεως, που συμβαίνουν εκτός ισορροπίας, όπως το φαινόμενο της κρυστάλλωσης και της επαναφοράς ενθαλπίας κατά τη θέρμανση από την υαλώδη κατάσταση. Στις μετρήσεις  $\Delta\Theta\Sigma$  με μεταβαλλόμενο ρυθμό θέρμανσης/ψύξης χρησιμοποιήθηκε ένα πλάτος ταλάντωσης του 1 K, περίοδοι με εύρος από 20 έως 200 s, με αντίστοιχους γραμμικούς ρυθμούς στο εύρος από 10 K·min<sup>-1</sup> έως 1 K·min<sup>-1</sup>. Συγκεκριμένα, ο γραμμικός ρυθμός θέρμανσης/ψύξης για κάθε περίοδο ταλάντωσης προσδιορίστηκε μέσω της σχέσης:<sup>23</sup>

$$\beta = \frac{\Delta T}{nP} 60 \text{ s} \cdot \text{min}^{-1} \quad (2.53)$$

όπου,  $\Delta T$  είναι το θερμοκρασιακό εύρος της θερμοκρασίας υάλου (από την αρχή της μετάβασης έως το τέλος),  $n$  ο αριθμός των κύκλων ταλάντωσης και  $P$  η περίοδος της διακύμανσης. Στις μετρήσεις των συστημάτων μας χρησιμοποιήθηκαν 6 κύκλοι διακύμανσης και 5 περίοδοι (150, 100, 60, 40 και 20 s). Αν το εύρος του  $T_g$  είναι περίπου 20 K, τα ζεύγη ρυθμού περιόδου που

προκύπτουν είναι:  $20 \text{ s}|10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $40 \text{ s}|5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $60\text{s}|3.3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $100 \text{ s}|2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $150 \text{ s}|1.3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Σύμφωνα με το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης,<sup>23</sup> η περιοχή συνεργατικότητας σχετίζεται με τις θερμικές διακυμάνσεις. Συνεπώς, από την τιμή της θερμοκρασίας υάλου (στο μέσο από το σκαλοπάτι), μπορούμε να υπολογίσουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του  $\alpha$ -μηχανισμού,  $\tau_{\alpha,\Delta\theta\Sigma} = 1/\omega_{\Delta\theta\Sigma} = P/2\pi$ , από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου για τις διαφορετικές περιόδους ταλάντωσης ( $\omega = 2\pi f = 2\pi/P$ ). Στο Σχήμα 2.18 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα των καμπυλών της  $\Delta\theta\Sigma$  διαμορφώμενου ρυθμού και ένα διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης.

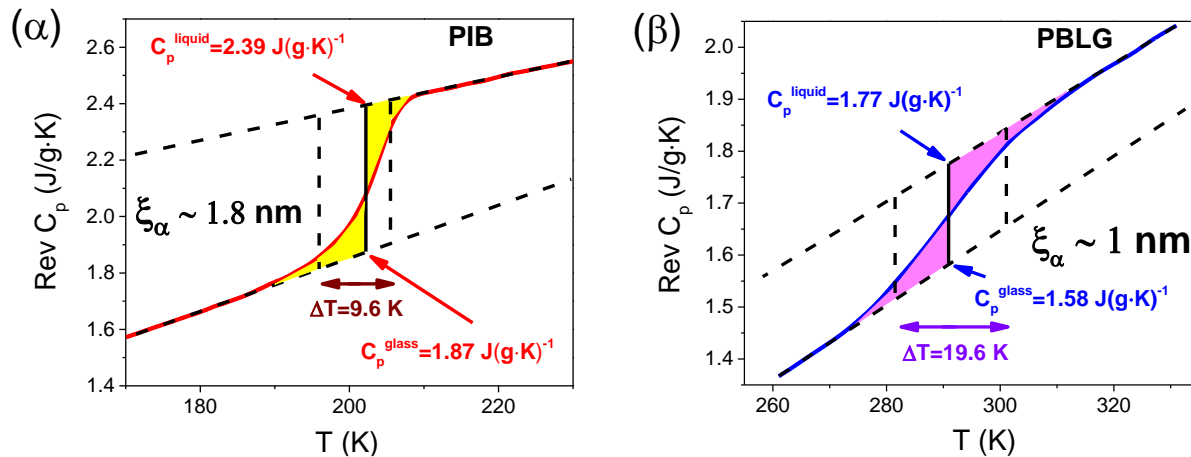


**Σχήμα 2.18.** (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας (Reversible capacity) για το πολυϊσοβουτυλένιο, με μοριακή μάζα  $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , για πέντε διαφορετικές περιόδους και γραμμικούς ρυθμούς θέρμανσης. (β) Διάγραμμα των χρόνων ηρέμησης από  $\Delta\Phi$  (μπλε σύμβολα), στο οποίο έχουν προστεθεί τα πειραματικά αποτελέσματα από  $\Delta\theta\Sigma$  με διαμόρφωση ρυθμού (κόκκινα σύμβολα).

Επιπλέον, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Donth<sup>24</sup>, μπορούμε να υπολογίσουμε τη χαρακτηριστική κλίμακα μήκους που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου (περιοχή συνεργατικότητας), μέσω της χρήσης δεδομένων  $\Delta\theta\Sigma$  διαμορφώμενου ρυθμού θέρμανση/ψύξης, σύμφωνα με τη σχέση:<sup>24</sup>

$$N_{\alpha} = \frac{\xi_{\alpha}^3 \rho N_A}{M} = \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_V)}{M(\delta T)^2} \approx \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_p)}{M(\delta T)^2} \quad (2.54)$$

όπου,  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων,  $N_A$  ο αριθμός Αβογαδρό,  $M$  η μοριακή μάζα της επαναλαμβανόμενης ομάδας,  $\Delta(1/C_p) = 1/C_p^{\text{υάλου}} - 1/C_p^{\text{υγρού}}$  που υπολογίζεται στο  $T_g$  και  $\Delta T = \Delta T/2.5$  είναι η θερμοκρασιακή διακύμανση στο εύρος  $\Delta T$  της θερμοκρασίας υάλου. Το χαρακτηριστικό μήκος της μετάβασης υάλου που προκύπτει, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.19, είναι  $\xi \sim 1-2$  nm.



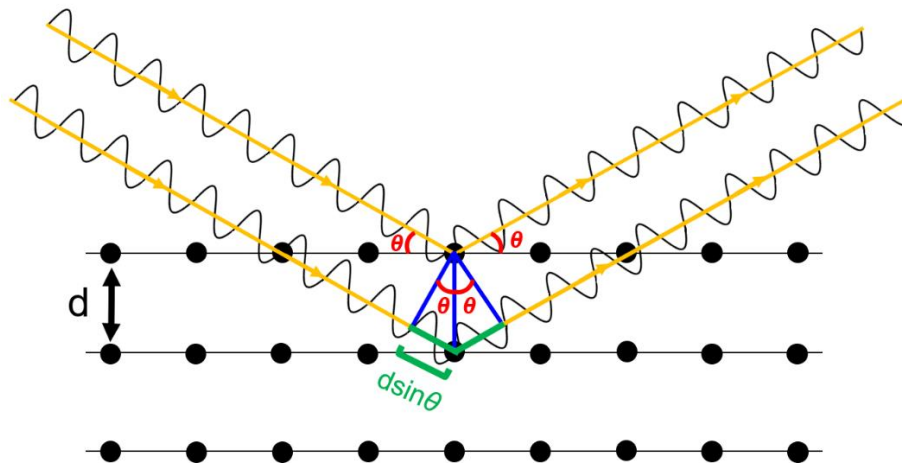
**Σχήμα 2.19.** (α) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας για το πολυϊσοβουτυλένιο, με μοριακή μάζα  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και (β) το ομοπολυπεπτίδιο PBLG, με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Από το μοντέλο του Donth υπολογίστηκε το χαρακτηριστικό μήκος της μετάβασης υάλου.

## 2.5 Περίθλαση ακτίνων-X

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης βασίζεται στη ανάκλαση μιας δέσμης ακτίνων-X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα ( $hkl$ ) που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης,  $\theta$ . Σύμφωνα με το νόμο του Bragg, αν η διαφορά του οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων-X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα της ίδιας πλεγματικής οικογένειας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος, έχουμε φαινόμενο συμβολής με μέγιστο έντασης. Κάθε σύνολο επιπέδων αντανακλά συγκεκριμένα μήκη κύματος, σύμφωνα με τη σχέση:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.55)$$

όπου,  $d$  είναι η χαρακτηριστική πλεγματική απόσταση,  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και  $\theta$  η γωνία περίθλασης των ακτίνων-X.



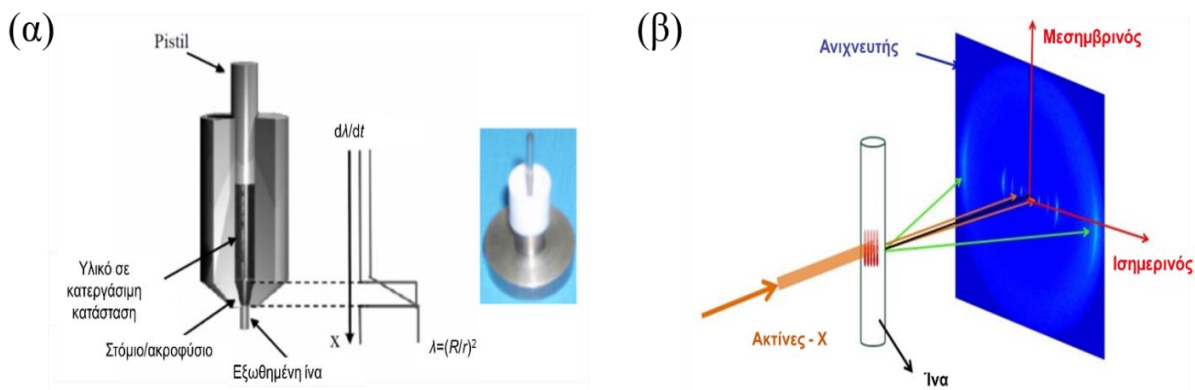
**Σχήμα 2.20.** Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής για την οποία ισχύει η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg.

### 2.5.1 Περίθλασης ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (Small-Angle X-ray Scattering)

Η περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS) περιγράφει την ελαστική σκέδαση ακτίνων-X από δείγμα, στο οποίο η δέσμη προσπίπτει υπό μικρή γωνία ( $0.1^\circ$ - $1^\circ$ ). Το εύρος γωνιών παρέχει πληροφορίες σχετικά με χαρακτηριστικές αποστάσεις σε συστήματα που εμφανίζουν διαχωρισμό φάσεων ή ανάμιξη. Το υπό μελέτη σύστημα αρχικά θερμαίνεται και στη συνέχεια ωθείται μέσω μιας λεπτής οπής με τη βοήθεια ενός εμβόλου κατά μήκος του κυλίνδρου (εξωθητής/extruder). Η οπή έχει διάμετρο 1 mm. Η πειραματική διάταξη περίθλασης από μία εφελκυσμένη ίνα δίνεται στο Σχήμα 2.20(α). Η ίνα τοποθετήθηκε κάθετα στη δέσμη των ακτίνων-X και παράλληλα προς την επιφάνεια του ανιχνευτή. Όταν ένα πολυμερές εξωθείται μέσω της συσκευής, οι αλυσίδες προσανατολίζονται παράλληλα στη διεύθυνση της εξώθησης. Χρησιμοποιήθηκε μία πηγή ακτίνων-X Rigaku MicroMax 007 και ένας δισδιάστατος ανιχνευτής Mar345. Η καταγεγραμμένη ένταση ολοκληρώθηκε κατά τον μεσημβρινό και ισημερινό άξονα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συναρτήσει του μέτρου του ανύσματος σκέδασης,  $q$ :

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.56)$$

όπου,  $\lambda = 0.154$  nm είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X και  $2\theta$  η γωνία σκέδασης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Max Planck για πολυμερή υλικά.



**Σχήμα 2.20.** (α) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης εξώθησης για την παραγωγή προσανατολισμένων ινών υβριδικών συμπολυεπετιδίων με φωτογραφία του εξωθητή και (β) της πειραματικής διάταξης δισδιάστατων μετρήσεων ακτίνων-X (WAXS).

### 2.5.2 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (Wide-Angle -ray Diffraction)

Η περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (WAXS) είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, αφού επιτρέπει την ταυτόχρονη μελέτη της διάταξης σε δύο κατευθύνσεις. Περιγράφει την ελαστική σκέδαση ακτίνων-X από δείγμα στο οποίο η δέσμη προσπίπτει υπό μεγάλες γωνίες ( $0.1^{\circ}$ - $30^{\circ}$ ). Από τις θέσεις των ανακλάσεων εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με τις ενδομοριακές και διαμοριακές συσχετίσεις. Η πειραματική διάταξη περίθλασης που χρησιμοποιήθηκε είναι ίδια με την περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες. Καθώς η ίνα είναι τοποθετημένη κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, οι μεσημβρινές ανακλάσεις προέρχονται από την ενδομοριακή οργάνωση, ενώ οι ισημερινές ανακλάσεις από τη διαμοριακή, όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 2.20 (β).

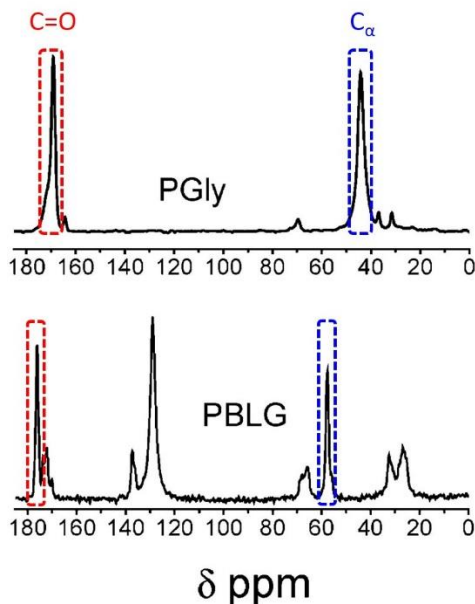
### 2.5.3 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (XRD)

Για τη μονοδιάστατη εικόνα περίθλασης ακτίνων-X χρησιμοποιήθηκε ένα D8 Advance περιθλασίμετρο (Bruker AXS GmbH), με γεωμετρία Bragg-Brentano σε  $\theta$ - $\theta$  διάταξη και πηγή ακτίνων λυχνία Cu-K $\alpha$ . Ένας μονοχρωμάτορας γραφίτη τοποθετήθηκε μπροστά από τον ανιχνευτή για να καταστείλει το υπόβαθρο και την ακτινοβολία φθορισμού. Το δείγμα τοποθετείται σε σταθερό υποδοχέα και η ακτινοβολία προσπίπτει σε αυτό υπό σταθερή γωνία. Ένας στρεφόμενος ανιχνευτής σαρώνει γύρω από το δείγμα σε γωνιακή θέση  $2\theta$  και καταγράφει την ένταση των σκεδαζόμενων ακτίνων-X. Το γωνιακό εύρος των μετρήσεων ήταν  $2\theta=1.5$ - $30^{\circ}$  και ο ρυθμός ήταν 16 s/βήμα για τα καθαρά δείγματα και 32 s/βήμα για τα δείγματα υπό

περιορισμό. Οι μετρήσεις XRD πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων από την Δρ. Χ. Παπαχριστοδούλου.

## 2.6 Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (Nuclear Magnetic Resonance – NMR)

Η φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού είναι μια από τις βασικότερες μεθόδους εύρεσης της δευτεροταγούς δομής. Οι ιδιότητες του μαγνητικού σπιν των ατομικών πυρήνων χρησιμοποιούνται στο NMR για την εύρεση των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων στο μόριο, μέσω των οποίων προσδιορίζεται η τρισδιάστατη δομή του πολυπεπτιδίου. Οι χημικές μετατοπίσεις που παρατηρούνται πειραματικά είναι αποτέλεσμα της πυρηνικής θωράκισης, η οποία επιδρά στην κατανομή φορτίων, στους δεσμούς και στις διαμορφώσεις των μακρομορίων. Οι συσχετίσεις μεταξύ των δομικών επαναλαμβανόμενων μονάδων επιτρέπουν την απόδοση των χημικών μετατοπίσεων στον ακριβή τύπο και κατάσταση των ατόμων στην πολυπεπτιδική αλυσίδα. Οι καμπύλες  $^{13}\text{C}$  NMR ενός πολυπεπτιδίου εξαρτώνται από την ευκινησία των ατόμων άνθρακα και είναι ξεχωριστές για κάθε πολυπεπίδιο. Τέτοιες αντιπροσωπευτικές καμπύλες παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.21 για δύο πολυπεπίδια με διαφορετικές δευτεροταγείς δομές.<sup>25</sup> Η πολυγλυκίνη (PGly) οργανώνεται σε β-φύλλα, με χημικές μετατοπίσεις 169.3 ppm του άνθρακα C=O και 44.3 ppm του άνθρακα C<sub>α</sub>. Αντίθετα, η επικρατέστερη δομή για το πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικό οξύ) (PBLG) είναι οι α-έλικες, με χημικές μετατοπίσεις 175.9 και 57.1 ppm των ανθράκων C=O και C<sub>α</sub> αντίστοιχα. Στα συμπολυμερή πολυπεπτιδίων οι κορυφές συχνά εμφανίζονται είτε ελαφρώς μετατοπισμένες, είτε και διευρυμένες, λόγω του γεωμετρικού περιορισμού της δομής. Οι μετρήσεις NMR στερεάς κατάστασης πραγματοποιήθηκαν στο Ινστιτούτο Max Planck για πολυμερή υλικά από τον Δρ. R. Graf.



**Σχήμα 2.21.** (πάνω) Καμπύλη  $^{13}\text{C}$ -NMR της PGly με δευτεροταγή δομή β-φύλλα από τις χημικές μετατοπίσεις 169.3 ppm του άνθρακα C=O και 44.3 ppm του άνθρακα C $_{\alpha}$ . (κάτω) Καμπύλη  $^{13}\text{C}$ -NMR του PBLG με χημικές μετατοπίσεις 175.9 και 57.1 ppm των ανθράκων C=O και C $_{\alpha}$  αντίστοιχα με δευτεροταγή δομή α-έλικες. Από την αναφορά [25].

## 2.7 Ρεολογία

Η εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των υλικών συναρτήσκει της συχνότητας επιτυγχάνεται μέσω πειραμάτων ρεολογίας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ένα AR-G2 ρεολογικό σύστημα της TA Instruments στο Ε΄ Εργαστήριο του Τμήματος Φυσικής. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.22 (α). Για τις μετρήσεις των πολυμερών της εργασίας χρησιμοποιήθηκε γεωμετρία παράλληλων πλακών διαμέτρου 8 mm, εξαιτίας του υψηλού ιξώδους των συστημάτων, με το δείγμα ανάμεσά τους να υπόκειται σε ακριβή θερμοκρασιακό έλεγχο (με χρήση αισθητήρα θερμοκρασίας).

Η αρχή λειτουργίας του ρεομέτρου βασίζεται στην άσκηση ελεγχόμενης διατμητικής τάσης,  $\sigma$ , με αποτέλεσμα να προκαλείται παραμόρφωση,  $\gamma$ . Η σταθερά αναλογίας μεταξύ της διατμητικής τάσης και της παραμόρφωσης είναι το διατμητικό μέτρο ελαστικότητας,  $G$ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (2.57)$$

Στο ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας του ρεομετρικού συστήματος η γωνία,  $\theta$ , και επομένως όλα τα εξαρτώμενα από αυτή μεγέθη, μεταβάλλονται ημιτονοειδώς με το χρόνο (Σχήμα 2.22 (β)). Επομένως, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \theta_0 \sin(\omega t) \\ \gamma &= \frac{\theta_0 r}{h} \sin(\omega t) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2.58\alpha)$$

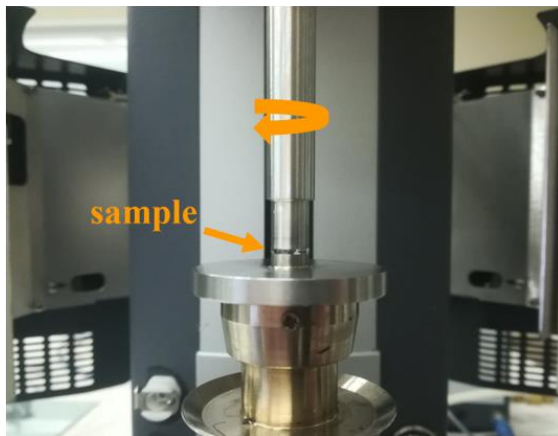
$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos\delta \cdot \sin\omega t + \sigma_0 \sin\delta \cdot \cos\omega t \quad (2.58\beta)$$

Και με γενίκευση:

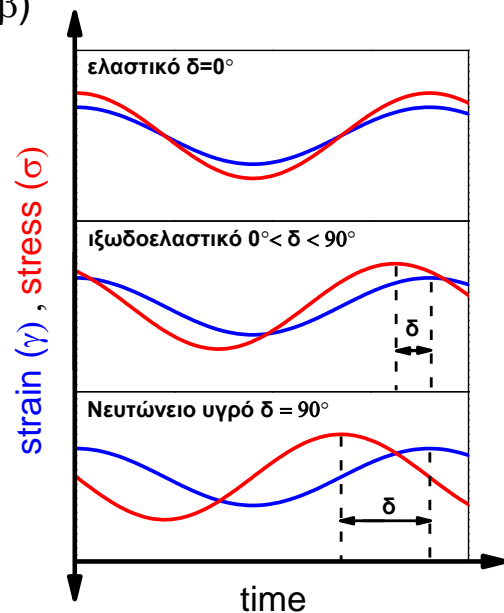
$$\begin{aligned} \gamma^* &= \gamma_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i\omega t + i\delta) \end{aligned} \quad (2.59)$$

όπου,  $\delta$  είναι η διαφορά φάσης τάσης-παραμόρφωσης.

(α)



(β)



**Σχήμα 2.22.** (α) Πειραματική διάταξη του ρεολογικού συστήματος και της γεωμετρίας που χρησιμοποιήθηκε. (β) Χρονική εξάρτηση των κυματομορφών της παραμόρφωσης (strain) και της τάσης (stress).

Το μέτρο διάτμησης,  $G^*(\omega)$ , που προκύπτει, είναι μιγαδικό:



$$G^* = G' + iG'' \Rightarrow G^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \xrightarrow{\text{Εξ. 2.59}} G^* = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} e^{i\delta} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow G^* = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} (\cos\delta + i\sin\delta) \xrightarrow{\text{Εξ. 2.58β}} \begin{cases} G' = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \cos\delta \\ G'' = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \sin\delta \end{cases} \quad (2.60)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0} \\ \frac{G''}{G'} = \tan\delta \end{cases} \quad (2.61)$$

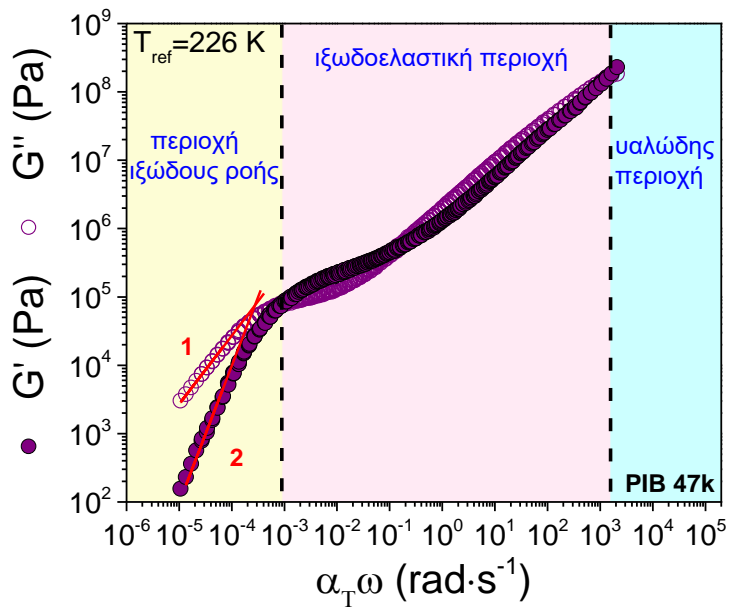
όπου,  $\theta$  είναι η γωνία περιστροφής. Το  $G'$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και εκφράζει το ποσό της ενέργειας που αποθηκεύεται ανά κύκλο παραμόρφωσης. Αντίθετα, το μέτρο απωλειών,  $G''$ , είναι εκτός φάσης με την παραμόρφωση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας (μέτρο απωλειών) στον αντίστοιχο κύκλο. Ο λόγος των δύο μέτρων περιγράφει το βαθμό ιξωδοελαστικότητας και ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών.

Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορούμε να υπολογίσουμε το δυναμικό ιξώδες,  $\eta^*(\omega)$ , μέσω των σχέσεων:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \begin{cases} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{cases} \quad (2.62)$$

$$|\eta| = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0 \omega} \quad (2.63)$$

Συγκεκριμένα, ένα διάγραμμα ρεολογίας χωρίζεται σε τρεις περιοχές, την *υαλώδη περιοχή* όπου το υλικό προσεγγίζει συμπεριφορά ελαστικού στερεού (μεγάλες συχνότητες, με  $G' > G''$ ), την *ιξωδοελαστική περιοχή* (ενδιάμεσες συχνότητες) και την *περιοχή ιξώδους ροής*, όπου το σύστημα ρέει (μικρές συχνότητες,  $G' < G''$ ). Σε χαμηλότερες συχνότητες τα μέτρα διάτμησης εμφανίζουν κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$  χαρακτηριστικές της συμπεριφοράς ενός Νευτωνικού υγρού σύμφωνα με το μοντέλο του Maxwell.



**Σχήμα 2.23.** Πραγματικό,  $G'$ , και φανταστικό,  $G''$ , μέρος του μέτρου διάτμησης του πολυϊσοβουτυλενίου με μοριακή μάζα  $47 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 2.8 Αναφορές

1. Masuda, H.; Fukuda, K.; Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **1995**, 268, 1466.
2. Lee, W.; Ji, R.; Gosele, U.; Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 741.
3. Papadopoulos, P., Ph.D. Thesis, Ioannina, (2005).
4. Kremer, F.; Schönhals, A. “*Broadband Dielectric Spectroscopy*”, Springer, Berlin, **2002**.
5. Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. “*Molecular Dynamics of Glassforming systems: Effects of Pressure*”, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
6. McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover, New York, **1991**.
7. Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 58, 1486.
8. (a): Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **1939** 58, 911. (b): Kirkwood, J. G. *Ann. NY Acad. Sci.* **1940**, 40, 315. (c): Kirkwood, J. G. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, 42A, 7. (d): Fröhlich, H. “*Theory of Dielectrics*”, Oxford University Press, London, **1958**.
9. (a) Kohlrausch, R. *Pogg. Ann. Phys.* **1847**, 12, 393. (b) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 80. (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **1971**, 67, 1323.
10. Genzel, L.; Kremer, F.; Poslitsch, A.; Bechthold, G. *Biopolymers* **1983**, 22, 1715.
11. Steeman, P. A. M.; Tumhout, J. *Macromolecules* **1994**, 27, 5421.
12. Maxwell, J.C. *Electricity and Magnetism*, Oxford: Clarendon, 452, **1892**.
13. Wagner, KW., Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen, *Arch. Electrotechn.* **1914**, 2,371-387.
14. Sillars, R.W., *J. Inst. Electr. Eng.* **1937**, 80, 378-394.
15. Richert, R., *Eur. Phys. J. Special Topics* **2010**, 189, 37-46.
16. Alexandris, S., Ph.D. Thesis, Ioannina, (2017).
17. Hensel, A.; Dobbertin, J.; Schawe, J.E.K.; Boller, A.; Schick, C. Temperature Modulated Calorimetry and Dielectric Spectroscopy in the Glass Transition Region of Polymers. *J. Therm. Anal.* **1996**, 46, 935-954.
18. Wunderlich, B.; Jin, Y.; Boller, A. Mathematical description of differential scanning calorimetry based on periodic temperature modulation. *Thermochimica Acta* **1994**, 238, 277-293.
19. Simon, S. Temperature-modulated differential scanning calorimetry: theory and application. *Thermochimica Acta* **2001**, 374, 55-71.
20. Donth, E.; Korus, J.; Hempel, E.; Beiner, M. Comparison of DSC heating rate and HCS frequency at the glass transition. *Thermochimica Acta* **1997**, 304, 239-249.
21. Reading, M.; Luget, A.; Wilson, R. Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Thermochimica Acta* **1994**, 238, 295-307.
22. Schawe, J. E. K.; Hutter, T.; Heitz, C.; Alig, I.; Lellinger, D. Stochastic temperature modulation: A new technique intemperature-modulated DSC. *Thermochimica Acta* **2006**, 446, 147-155.
23. Hensel, A.; Debbertin, J.; Schawe, J.E.K.; Boller, A.; Schick, C. Temperature-Modulated Calorimetry and Dielectric Spectroscopy in the Glass Transition Region of Polymers. *J. Thermal Anal.*, **1996**, 46, 935-954.

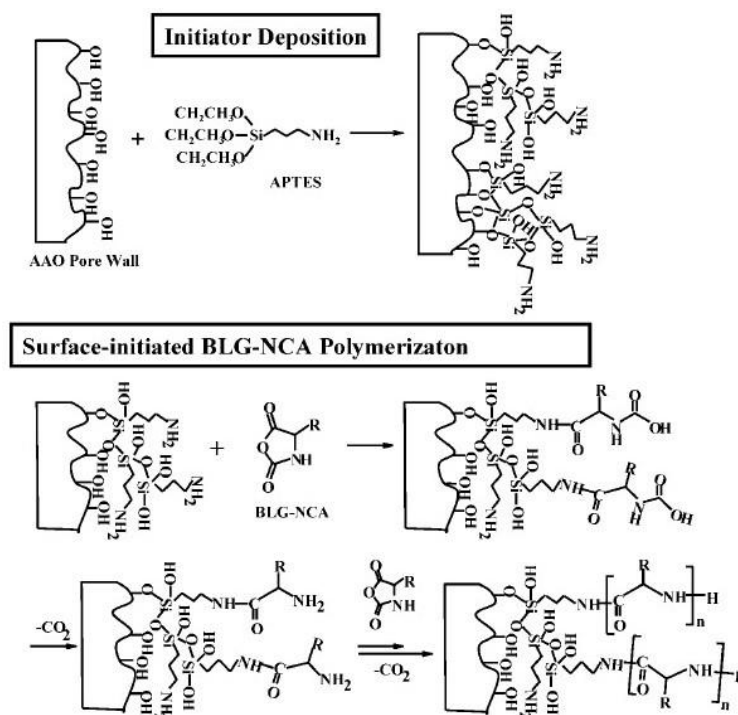
24. Donth, E. The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 53, 325–330.
25. Floudas, G.; Spiess, H.W.; Self-Assembly and Dynamics of Polypeptides. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 278-298.

## Κεφάλαιο 3

### Αποτελέσματα

#### 3.1 Αυτο-οργάνωση και δυναμική του πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PBLG) απουσία και παρουσία περιορισμού

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, η αυτο-οργάνωση και η δυναμική του PBLG στη στερεά του κατάσταση είναι ήδη γνωστή.<sup>1,2</sup> Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο εξετάζεται η επίδραση του περιορισμού. Η μελέτη των δομικών, θερμικών και δυναμικών ιδιοτήτων του πραγματοποιήθηκε, αντίστοιχα, μέσω των πειραματικών τεχνικών ΔΘΣ, περίθλασης ακτίνων-X και ΔΦ. Η συγκεκριμένη μελέτη διαφέρει από την εργασία των Gitsas et al.<sup>3</sup>, όπου η σύνθεση του PBLG πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό των νανοπόρων με χρήση της ένωσης APTES (Σχήμα 3.1.1).



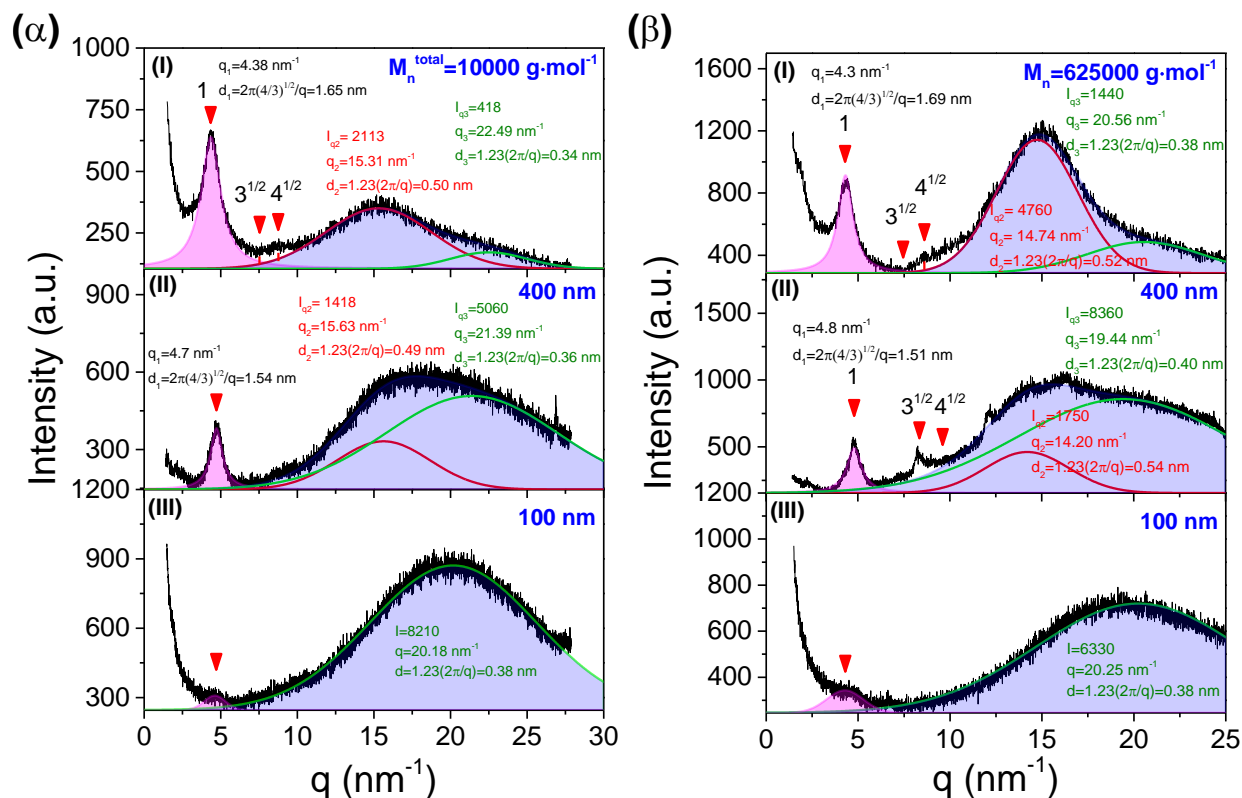
**Σχήμα 3.1.1.** Σύνθεση του PBLG στο εσωτερικών πόρων AAO με χρήση εκκινητή APTES. Από την αναφορά [3].

Στην παρούσα εργασία, η σύνθεση του PBLG πραγματοποιήθηκε πριν την ένθεση στους νανοπόρους, ενώ η ένθεση πραγματοποιήθηκε υπό μορφή διαλύματος (εξαιτίας του υψηλού

ιξώδους του πολυπεπτιδίου). Τα βασικά ερωτήματα που θα προσπαθήσουμε να απαντήσουμε είναι:

- (α) Ποια η επίδραση της περιοριστικής γεωμετρίας στη δευτεροταγή δομή του PBLG κατά την είσοδό του στους νανοπόρους;
- (β) Πώς συγκρίνεται η δομή του PBLG στο εσωτερικό της νανοπορώδους αλουμίνας με τις δύο μεθόδους (δηλαδή η σύνθεση στο εσωτερικό των νανοπόρων και η ένθεση από διάλυμα);
- (γ) Πώς συγκρίνεται η δυναμική του PBLG υπό περιορισμό με τις δύο αυτές μεθόδους;

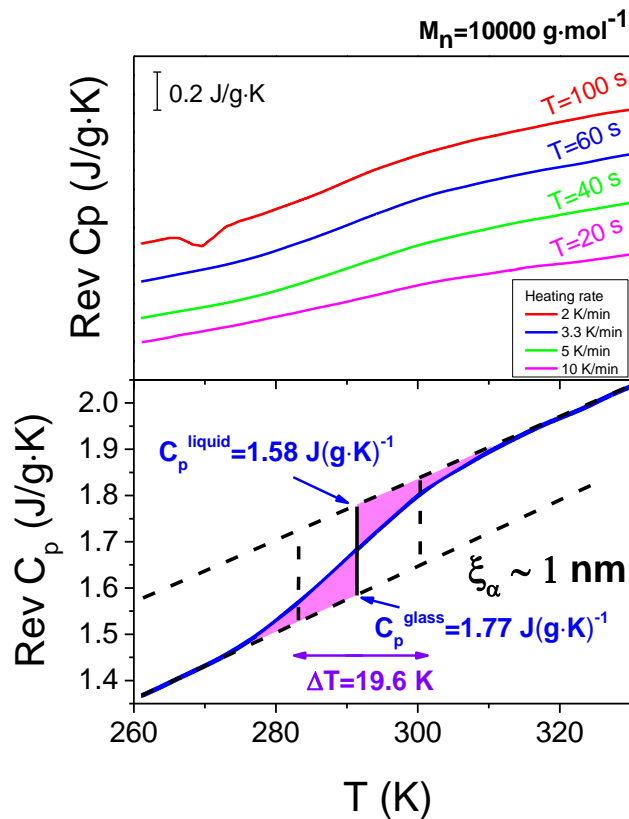
Η περίθλαση ακτίνων-X είναι μία ευαίσθητη τεχνική στην ανίχνευση της οργάνωσης της δευτεροταγούς δομής του πολυπεπτιδίου, από την οποία προκύπτει το είδος της μοναδιαίας κυψελίδας και η σχετική απόσταση μεταξύ των ελίκων.<sup>4,5</sup> Τα διαγράμματα XRD για το PBLG απουσία και παρουσία περιορισμού απεικονίζονται στο Σχήμα 3.1.2. Απουσία περιορισμού (Σχήμα 3.1.2 (I)) παρατηρούμε την ύπαρξη τριών χαρακτηριστικών ανακλάσεων Bragg με σχετικές θέσεις  $1:3^{1/2}:4^{1/2}$ . Συμπεραίνουμε ότι το PBLG οργανώνεται σε α-έλικες με εξαγωνική διάταξη, οι οποίες συνυπάρχουν με τα άμορφα τμήματα των αλυσίδων<sup>1</sup> (το πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος, όπως προκύπτει από το πλάτος της πρώτης ανάκλασης θα συζητηθεί παρακάτω συγκριτικά με τα αποτελέσματα της αυτο-οργάνωσης των ομοπολυπεπτιδίων υπό περιορισμό). Η ευρεία άμορφη άλως προέρχεται από δύο διαφορετικές van der Waals αλληλεπιδράσεις, με δύο πλατιές κορυφές να εμφανίζονται σε μεγάλα  $q$ . Η πρώτη έντονη κορυφή σε  $q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$  (χαρακτηριστική απόσταση  $d = 1.23 \cdot (2\pi/q) = 0.51 \text{ nm}$ , όπου ο συντελεστής 1.23 χαρακτηρίζει αποστάσεις μεταξύ λιγότερο οργανωμένων δομών – απουσία τάξης μεγάλης εμβέλειας<sup>6</sup>) αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων των πλευρικών ομάδων της έλικας και είναι η εντονότερη κορυφή απουσία περιορισμού. Η δεύτερη πλατιά κορυφή σε  $q \sim 20 \text{ nm}^{-1}$  (χαρακτηριστική απόσταση  $d = 1.23 \cdot (2\pi/q) = 0.39 \text{ nm}$ ), η οποία είναι εντονότερη υπό περιορισμό, αποδίδεται – για λόγους που εξηγούνται παρακάτω – σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων των άμορφων περιοχών των αλυσίδων. Η μελέτη της αυτο-οργάνωσης του PBLG απουσία περιορισμού θα ολοκληρωθεί με τα αποτελέσματα της ΔΦ σχετικά με το μήκος εμμονής των ελίκων.



**Σχήμα 3.1.2.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X για το PBLG με μοριακή μάζα (α)  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και (β)  $625 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Τα πάνω διαγράμματα αντιστοιχούν στο πολυπεπτιδίο απουσία περιορισμού, τα μεσαία διαγράμματα αντιστοιχούν στο PBLG υπό περιορισμό σε δισκία AAO με διάμετρο 400 nm, ενώ τα κάτω διαγράμματα σε δισκία διαμέτρου 100 nm. Τα βέλη δείχνουν τις κύριες ανακλάσεις τύπου Bragg της εξαγωνικής κυψελίδας.

Απουσία περιορισμού, θερμικές μετρήσεις μέσω  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού έδειξαν την ύπαρξη θερμοκρασίας υάλου και στις δύο μοριακές μάζες που μελετήθηκαν, που επιβεβαιώνει ότι οι δευτεροταγείς δομές που σχηματίζονται ( $\alpha$ -έλικες) δεν είναι τέλειες, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες (οι πλήρεις/ιδανικές έλικες είναι κρυσταλλικά στερεά που χαρακτηρίζονται μόνο από θερμοκρασία τήξης/κρυστάλλωσης).<sup>1,7-9</sup> Το χαρακτηριστικό θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.3. Από τις περιόδους που χρησιμοποιήθηκαν υπολογίζουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του  $\alpha$ -μηχανισμού μέσω της σχέσης  $\tau_{\alpha,\text{TMDSC}} = \frac{1}{2\pi f^{\text{TMDSC}}} = \frac{T^{\text{TMDSC}}}{2\pi}$  και τους εντάσσουμε στο διάγραμμα Arrhenius. Επιπλέον, για περίοδο  $T=60 \text{ s}$  υπολογίζουμε το χαρακτηριστικό μήκος,  $\xi_{\alpha}$ , που σχετίζεται με το πάγωμα των βαθμών ελευθερίας κίνησης των άμορφων τμημάτων ( $\alpha$ -μηχανισμός) στη θερμοκρασία υάλου (σύμφωνα με το μοντέλο του

Donth<sup>10</sup>), που προκύπτει  $\sim 1$  nm. Το μήκος αυτό αντιστοιχεί στο μήκος των άμορφων περιοχών συνεργατικότητας καθώς "ξεπαγώνει" το σύστημα.

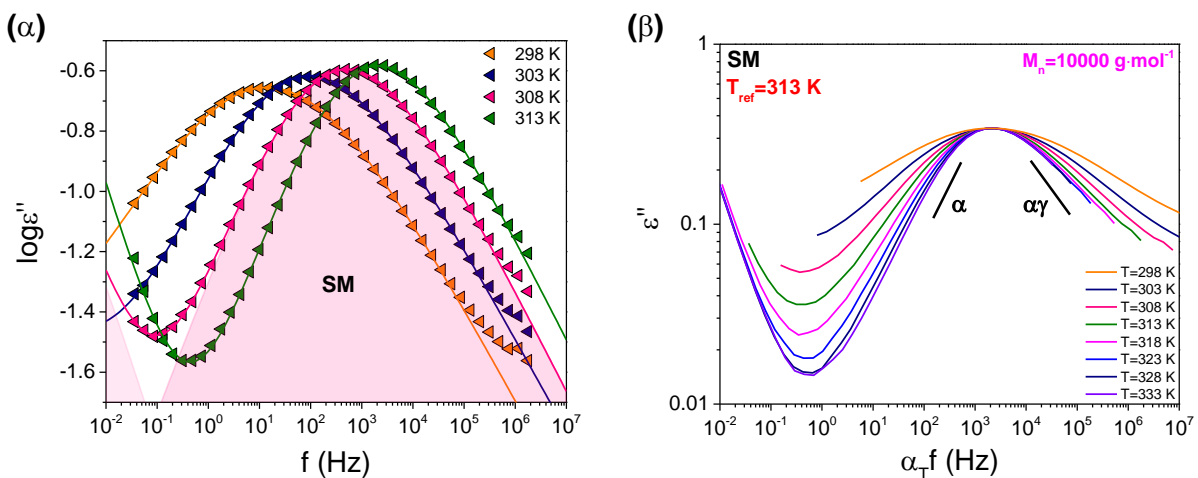


**Σχήμα 3.1.3.** Θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και το χαρακτηριστικό μήκος που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου,  $\xi_\alpha$ , υπολογισμένο για  $T=60 \text{ s}$ .

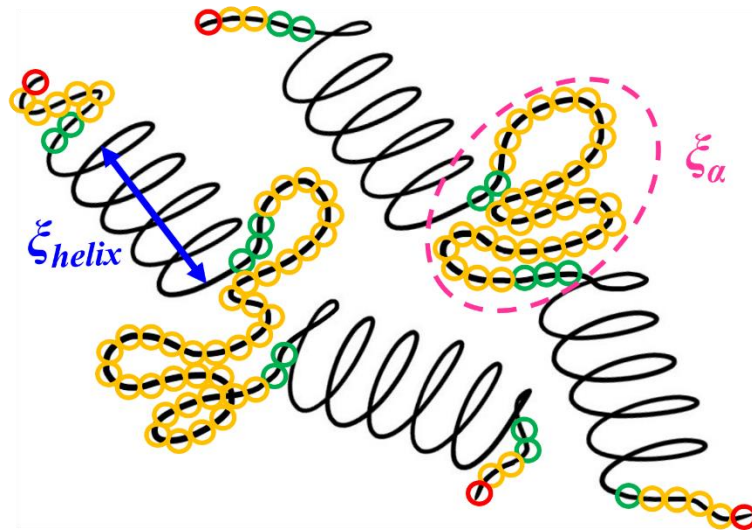
Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η μελέτη της δυναμικής του συστήματος μέσω  $\Delta\Phi$ , ιδανική τεχνική εξαιτίας της μεγάλης διπολικής ροπής κατά μήκος των ελίκων του PBLG. Ο κυρίαρχος μηχανισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι ο τμηματικός  $\alpha$ -μηχανισμός (Segmental Mode – SM). Παρουσιάζει VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση και σχετίζεται με τη μετάβαση υάλου του συστήματος.<sup>1,8,9</sup> Στο Σχήμα 3.1.4 (α) παρουσιάζονται καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της τμηματικής κίνησης του πολυπεπτιδίου. Από το Σχήμα 3.1.4 (β) παρατηρούμε έντονη διεύρυνση στις καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών του συγκεκριμένου μηχανισμού. Η έντονη διεύρυνση του μηχανισμού, όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στις κλίσεις  $\alpha$  και  $\alpha\gamma$  της εμπειρικής εξίσωσης HN, υποδηλώνει την κατάρρευση της αρχής της υπέρθεσης των φασμάτων χρόνου – θερμοκρασίας (το σύστημα δεν είναι θερμορολογικά απλό) για την τμηματική κίνηση. Αυτή η "δυναμική"



απεικόνιση του PBLG είναι συμβατή με την ύπαρξη διαφορετικών περιοχών οργάνωσης ( $\alpha$ -έλικες που διακόπτονται από άμορφα τμήματα), που "στερεοποιούνται" σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Σχήμα 3.1.5). Το μήκος των περιοχών συνεργατικότητας προκύπτει από τη  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού ( $\xi_\alpha \sim 1\text{nm}$ ). Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι στο  $T_g$  "παγώνει" μια σειρά τμημάτων του πεπτιδίου (τμήματα με διαφορετικά χρώματα στο Σχήμα 3.1.5 παγώνουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες). Επειδή και οι δύο κλίσεις ( $\alpha$ ,  $\alpha\gamma$ ) επηρεάζονται από την ελάττωση της θερμοκρασίας συμπεραίνουμε ότι μηχανισμοί μικρής και μεγάλης εμβέλειας παγώνουν διαφορετικά στην περιοχή του  $T_g$ .

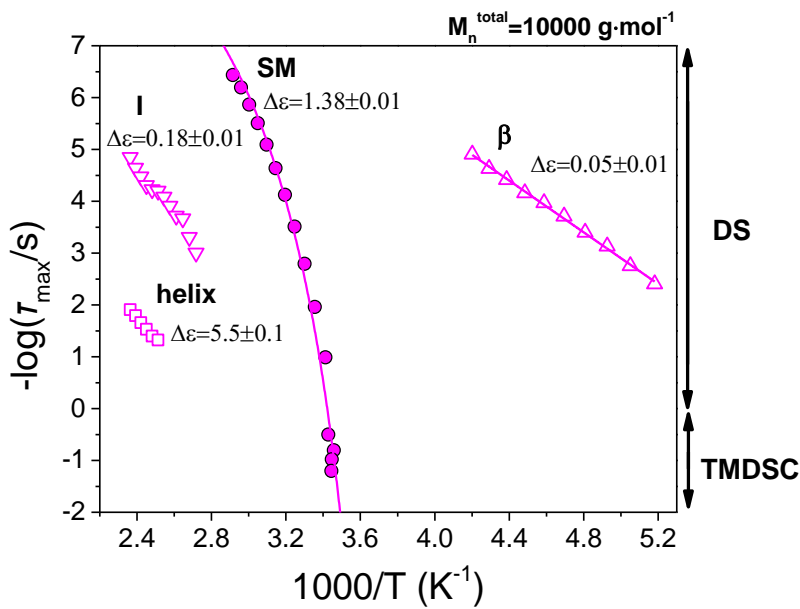


**Σχήμα 3.1.4.** (α) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες. Οι γραμμές αναπαριστούν προσομοιώσεις των συναρτήσεων HN. (β) Υπέρθυση καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για το ίδιο PBLG ως προς τη θέση του μεγίστου του τμηματικού μηχανισμού στη θερμοκρασία αναφοράς ( $T_{\text{ref}}=313 \text{ K}$ ). Η κατάρρευση της υπέρθεσης είναι εμφανής τόσο σε χαμηλές ( $\alpha$ ) συχνότητες όσο και σε μεγαλύτερες ( $\alpha\gamma$ ) συχνότητες του μεγίστου.



**Σχήμα 3.1.5.** "Δυναμική" σχηματική αναπαράσταση αλυσίδων PBLG. Οι διαφορετικές περιοχές συνεργατικότητας των άμορφων τμημάτων του πολυπεπτιδίου "παγώνουν" με διαφορετικό τρόπο, όπως φανερώνει η διεύρυνση του  $\alpha$ -μηχανισμού. Με την ελάττωση της θερμοκρασίας, τα τμήματα της αλυσίδας με το πράσινο χρώμα στα όρια των  $\alpha$ -ελίκων "στερεοποιούνται" πρώτα, ενώ τα τμήματα με το κόκκινο χρώμα, τα ελεύθερα άκρα, τελευταία. Τα κίτρινα τμήματα ακολουθούν μία ενδιάμεση συμπεριφορά.

Το διάγραμμα Arrhenius μαζί με τους χρόνους ηρέμησης από τη  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.6. Σε  $T < T_g$  εμφανίζεται ένας γρήγορος  $\beta$ -μηχανισμός, με θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius ( $-\log(\tau_0/s) = 15.4 \pm 0.2$  και με ενέργεια ενεργοποίησης  $E = 48 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), που αποδίδεται σε τοπικές κινήσεις πλευρικών τμημάτων των αλυσίδων ( $\gamma$ -βενζυλο).<sup>1</sup> Ακολουθεί η τμηματική δυναμική του PBLG, που καθορίζει τη θερμοκρασία υάλου του συστήματος. Ο επόμενος θερμοκρασιακά μηχανισμός είναι ο ενδιάμεσος μηχανισμός (Intermediate – I), αρκετά ασθενής σε ένταση που οφείλεται στην κίνηση άμορφων αλυσίδων.<sup>1</sup> Ο πιο αργός μηχανισμός (helix) είναι ο μηχανισμός με τη μεγαλύτερη διηλεκτρική ένταση και αντιστοιχεί στην κίνηση των  $\alpha$ -ελίκων.<sup>1</sup>

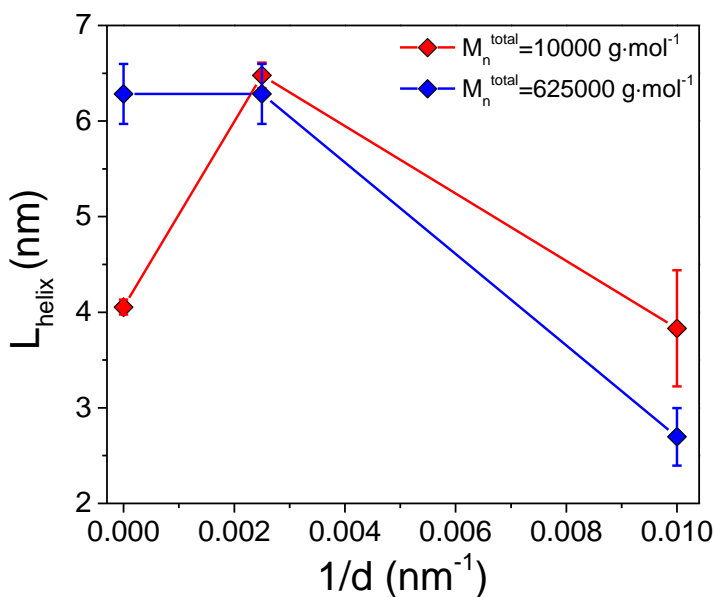


**Σχήμα 3.1.6.** Διάγραμμα Arrhenius PBLG μοριακής μάζας  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Παρατηρούνται τέσσερις διηλεκτρικά ενεργοί μηχανισμοί. Ο β-μηχανισμός (άδεια πάνω τρίγωνα) αποδίδεται σε τοπικές κινήσεις των πλευρικών ομάδων του μορίου, ο α-μηχανισμός (γεμάτα σύμβολα) σχετίζεται με τη μετάβαση υάλου, ο ενδιάμεσος μηχανισμός (άδεια κάτω τρίγωνα) αντιστοιχεί σε κινήσεις άμορφων αλυσίδων, ενώ ο αργός μηχανισμός (άδεια τετράγωνα) αποδίδεται στην κίνηση των α-ελίκων. Οι γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης VFT (α-μηχανισμός) και της Arrhenius (β-μηχανισμός).

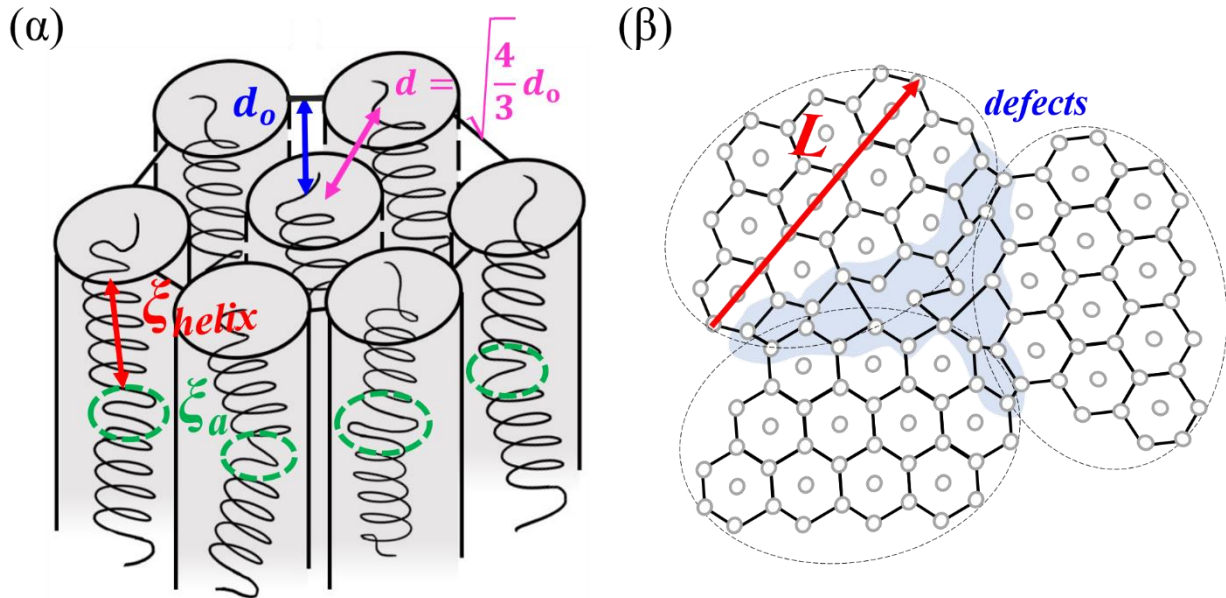
Στη συνέχεια, τα συγκεκριμένα δείγματα μελετήθηκαν υπό περιορισμό σε δισκία AAO με διαμέτρους πόρων 400 nm, 100 nm και 40 nm. Η αυτο-οργάνωση των συστημάτων μέσω περίθλασης ακτίνων-X, για τις διαμέτρους 400 και 100 nm, παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.2 (II) και (III). Τα αντίστοιχα διαγράμματα διαφοροποιούνται σημαντικά από του ομοπολυπεπτιδίου απουσία περιορισμού, ενώ η επίδραση του περιορισμού στην οργάνωση του PBLG είναι εμφανής. Η πρώτη χαρακτηριστική ανάκλαση του εξαγωνικού πλέγματος σε μικρότερα  $q$  εξασθενεί και γίνεται πιο πλατιά υποδηλώνοντας την κατάρρευση των α-ελίκων. Όσο περιορίζεται το σύστημα λιγότερες έλικες σχηματίζονται στους νανοπόρους, ενισχύοντας τα άμορφα τμήματα των αλυσίδων. Καθώς οι α-έλικες καταρρέουν, η ένταση της πιο έντονης κορυφής της άμορφης άλω, που αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις των πλευρικών ομάδων με τη διαμόρφωση της α-έλικας αρχικά ελαττώνεται ( $d=400 \text{ nm}$ ) και τελικά χάνεται ( $d=100 \text{ nm}$ ). Ταυτόχρονα, η κορυφή που αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις των άμορφων τμημάτων των αλυσίδων αυξάνει σε ένταση ( $d=400 \text{ nm}$ ) και κυριαρχεί στις μικρότερες διαμέτρους ( $d=100 \text{ nm}$ ) (η ένταση της 1<sup>ης</sup> ανάκλασης του εξαγωνικού πλέγματος, αλλά και των άμορφων τμημάτων των πολυπεπτιδίων υπολογίστηκαν

από το εμβαδόν των αντίστοιχων κορυφών και η σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα από διηλεκτρικές μετρήσεις θα παρουσιαστεί παρακάτω). Από το εύρος της κύριας κορυφής Bragg υπολογίζουμε το πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των ελίκων μέσω της σχέσης  $L = 2\pi/w$ , όπου  $w$  το εύρος FWHM της 1<sup>ης</sup> ανάκλασης Bragg. Στο Σχήμα 3.1.7 απεικονίζεται το πλευρικό μήκος συνοχής των ελίκων, για τις δύο μοριακές μάζες του PBLG, συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Παρατηρούμε την ελάττωση του πλευρικού μήκους συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των ελίκων στην αλουμίνα με τη μικρότερη διάμετρο νανοπόρων.

Στο Σχήμα 3.1.8 (α) παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης του PBLG σε εξαγωνικό πλέγμα. Το PBLG χαρακτηρίζεται ως πολυμερές με "ραβδοειδή" διαμόρφωση. Οι ράβδοι αναπαριστούν τις εξαγωνικά διατεταγμένες α-ελίκες, το μήκος  $d_0$  χαρακτηρίζει την απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων Bragg, το  $d$  την απόσταση των κυλίνδρων στο εξαγωνικό πλέγμα, το  $\xi_{\text{helix}}(\Delta\Phi)$  το μήκος εμμονής των α-ελίκων και το  $\xi_a(\Delta\Theta\Sigma)$  το χαρακτηριστικό μήκος των άμορφων τμημάτων του PBLG που σχετίζεται με το  $T_g$ . Στο Σχήμα 3.1.8 (β) αναπαρίσταται το εξαγωνικό πλέγμα των α-ελίκων, με πλευρικό μήκος συνοχής  $L$ .

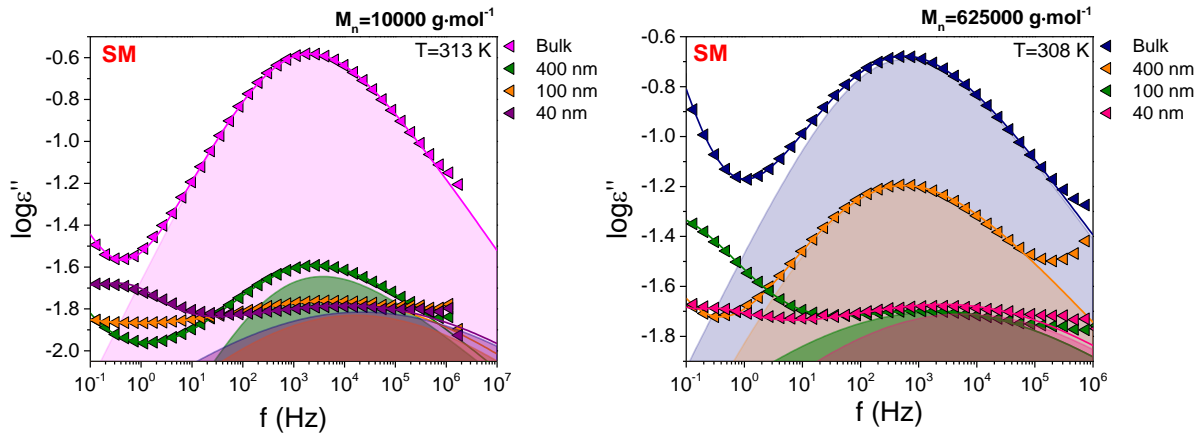


**Σχήμα 3.1.7.** Πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των α-ελίκων,  $L$ , όπως υπολογίστηκε από το εύρος της πρώτης χαρακτηριστικής κορυφής Bragg των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X, συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων, για τις δύο υπό μελέτη μοριακές μάζες του PBLG.



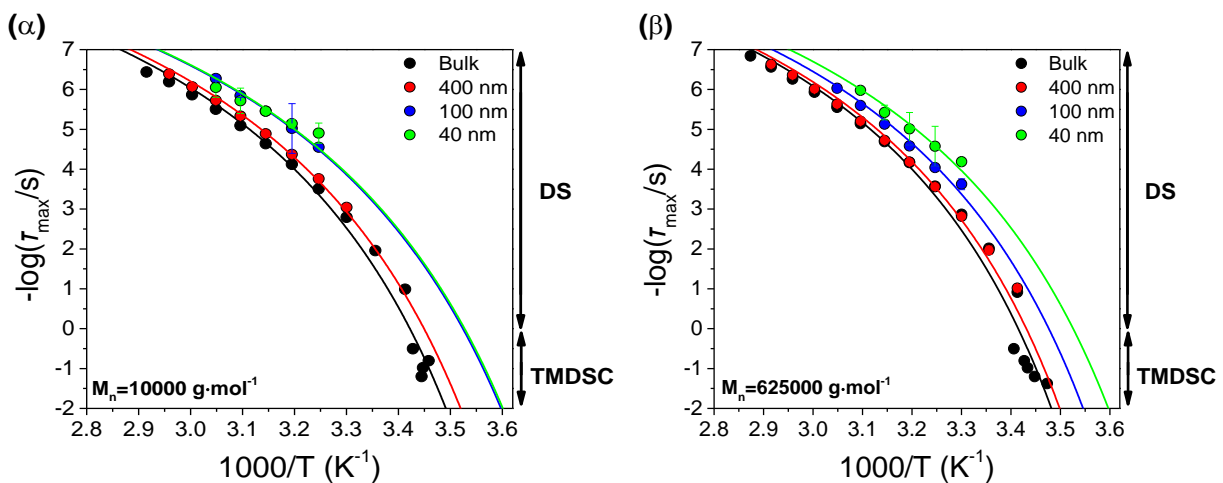
**Σχήμα 3.1.8.** (α) Σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης του PBLG σε εξαγωνικό πλέγμα, με το  $d_0$  να αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων Bragg, το  $d$  στην απόσταση των κυλίνδρων στο εξαγωνικό πλέγμα, το  $\xi_{helix}$  στο μήκος εμμονής των  $\alpha$ -ελίκων ( $\Delta\Phi$ ) και το  $\xi_\alpha$  στο χαρακτηριστικό μήκος των άμορφων τμημάτων του PBLG που σχετίζεται με το  $T_g$  ( $\Delta\Theta_S$ ). (β) Σχηματική αναπαράσταση του εξαγωνικού πλέγματος των  $\alpha$ -ελίκων, με το μήκος  $L$  να αντιστοιχεί στο πλευρικό μήκος συνοχής του.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η δυναμική του PBLG υπό περιορισμό. Αντιπροσωπευτικές καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών της τμηματικής δυναμικής απουσία και παρουσία περιορισμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.9. Παρατηρείται μία μείωση στις διηλεκτρικές εντάσεις (μη κανονικοποιημένες) καθώς αυξάνεται ο περιορισμός, αλλά και μια διαπλάτυνση στο εύρος τους, όπως και στο καθαρό PBLG. Ομοίως, οι κλίσεις  $\alpha$  και  $\alpha\gamma$  της τμηματικής κίνησης του καθαρού PBLG ( $\langle\alpha\rangle=0.55$  και  $\langle\alpha\gamma\rangle=0.35$ ) ελαττώνονται υπό περιορισμό ( $\langle\alpha\rangle=0.25$  και  $\langle\alpha\gamma\rangle=0.2$ ), καθώς διευρύνονται οι καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών του συγκεκριμένου μηχανισμού με τη μείωση της διαμέτρου των νανοπόρων.



**Σχήμα 3.1.9.** Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $625 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , απουσία περιορισμού και εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm, 100 nm και 40 nm, σε θερμοκρασίες  $T=313 \text{ K}$  (αριστερά) και  $T=308 \text{ K}$  (δεξιά), αντίστοιχα.

Τα διαγράμματα Arrhenius της τμηματικής δυναμικής των πολυπεπτιδίων απεικονίζονται στο Σχήμα 3.1.10. Στο καθαρό (bulk) PBLG οι χαρακτηριστικοί χρόνοι του τμηματικού μηχανισμού εμφανίζονται πιο αργό στο TM-DSC σε σχέση με τους χρόνους της ΔΦ. Είναι πιθανό οι πιο αργές κινήσεις της διηλεκτρικής τμηματικής δυναμικής να σχετίζονται με τη θερμοδυναμική μετάβαση τήγμα – ύαλος. Η επίδραση του περιορισμού είναι πιο σημαντική στην τμηματική δυναμική. Με τη μείωση της διαμέτρου των νανοπόρων, η τμηματική δυναμική επιταχύνεται. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο κυρίως στις μικρότερες διαμέτρους. Παρόλα αυτά, διατηρείται η ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση με το PBLG απουσία περιορισμού. Οι VFT παράμετροι των τμηματικών κινήσεων υπό περιορισμό συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.1.



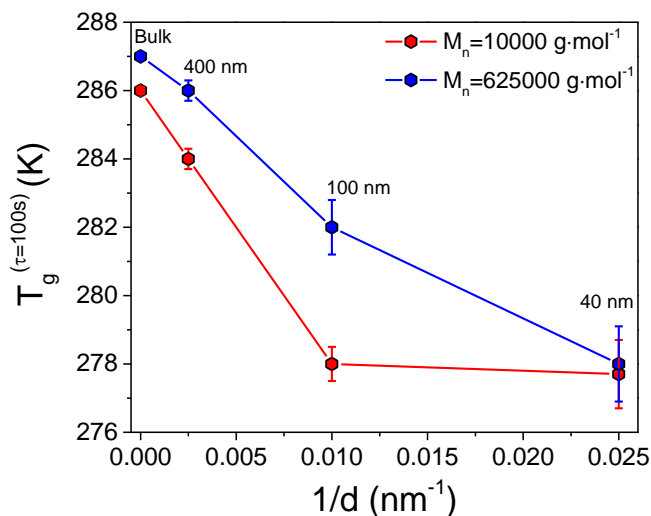
**Σχήμα 3.1.10.** Διαγράμματα Arrhenius των χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής δυναμικής για το PBLG (α) με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και (β)  $625 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Με διαφορετικά χρώματα συγκρίνεται η δυναμική του καθαρού PBLG με τη δυναμική του πολυπεπτιδίου υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 400, 100 και 40 nm. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της εξίσωσης VFT.

**Πίνακας 3.1.1.** VFT παράμετροι της τμηματικής δυναμικής του PBLG απουσία περιορισμού και εντός διαμέτρων 400 nm, 100 nm και 40 nm.

PBLG $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$		$-\log(\tau_0/\text{s})$	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$T_g^{\text{DS}}$ (K) ( $\tau=100\text{s}$ )
	Bulk	$-12^*$	$1120 \pm 50$	$252 \pm 2$	$286 \pm 1$
400 nm	$-12^*$	$1120^*$	$249 \pm 1$	$284 \pm 1$	
100 nm	$-12^*$	$1120^*$	$246 \pm 1$	$278 \pm 1$	
40 nm	$-12^*$	$1120^*$	$241 \pm 1$	$276 \pm 1$	
PBLG $625 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$		$-\log(\tau_0/\text{s})$	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$T_g^{\text{DS}}$ (K) ( $\tau=100\text{s}$ )
	Bulk	$-12^*$	$1090 \pm 50$	$254 \pm 2$	$287 \pm 1$
400 nm	$-12^*$	$1090^*$	$251 \pm 1$	$286 \pm 1$	
100 nm	$-12^*$	$1090^*$	$248 \pm 1$	$282 \pm 1$	
40 nm	$-12^*$	$1090^*$	$244 \pm 1$	$278 \pm 1$	

\* κρατήθηκαν σταθερά.

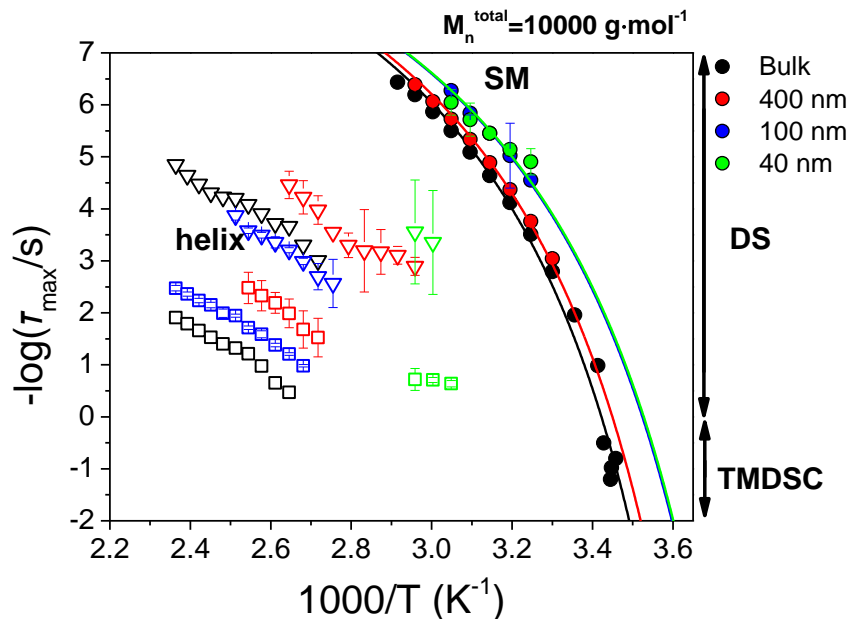
Η μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου με την αύξηση του περιορισμού απεικονίζεται στο Σχήμα 3.1.11. Η μείωση του  $T_g$  καθώς μειώνεται η διάμετρος των πόρων είναι εμφανής, ανεξαρτήτως της μοριακής μάζας. Παλαιότερη μελέτη<sup>11</sup> απέδωσε την ελάττωση του σημείου υάλου υπό περιορισμό στην αύξηση της διεπιφανειακής ενέργειας, δηλαδή στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων των πολυπεπτιδικών αλυσίδων και των τοιχωμάτων των νανοπόρων.



**Σχήμα 3.1.11.** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από το αντίστροφο της διαμέτρου των νανοπόρων.

Εκτός από την τμηματική δυναμική, εξετάσαμε και τη συμπεριφορά των υπόλοιπων μηχανισμών υπό περιορισμό. Το ενδιαφέρον έγκειται στον πιο αργό μηχανισμό και στην αποσαφήνιση της δυναμικής των ελίκων υπό περιορισμό. Το διάγραμμα Arrhenius για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1.12 και απεικονίζει τους χαρακτηριστικούς μηχανισμούς του πολυπεπτιδίου απουσία και παρουσία περιορισμού. Παρατηρούμε πως υπό περιορισμό εμφανίζονται οι ίδιοι μηχανισμοί με το καθαρό PBLG, με εξαίρεση τον β-μηχανισμό (που δεν παρατηρείται λόγω πολύ μικρής έντασης). Ο αργός μηχανισμός επιταχύνεται συγκριτικά με τον αντίστοιχο του καθαρού PBLG. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η τμηματική κίνηση – που αντιστοιχεί στα άμορφα τμήματα ενδιάμεσα και στα άκρα των ελίκων (Σχήμα 3.1.5) – επίσης επιταχύνεται υπό περιορισμό. Επιπλέον, η κατάρρευση των ελίκων οδηγεί σε μικρότερο  $\zeta_{\text{helix}}$  και άρα σε ταχύτερη δυναμική. Παρόλα αυτά, η αύξηση της ιοντικής αγωγιμότητας που οδηγεί σε πόλωση των ηλεκτροδίων δυσχεραίνει την εξαγωγή των χαρακτηριστικών χρόνων (Παράρτημα Α).

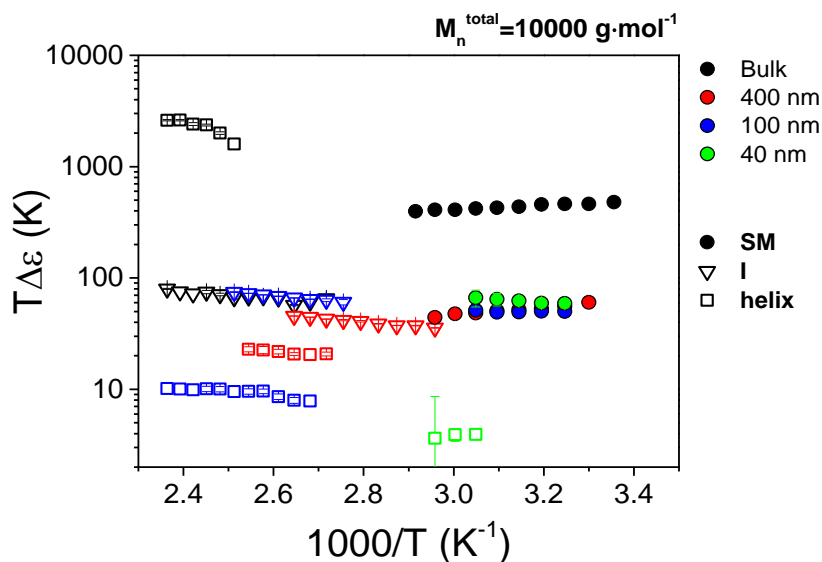




**Σχήμα 3.1.12.** Διάγραμμα Arrhenius των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στη σύγκριση της δυναμικής του καθαρού PBLG με το PBLG υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 400, 100 και 40 nm. Με γεμάτα σύμβολα παρουσιάζεται ο  $\alpha$ -μηχανισμός και με άδεια τετράγωνα ο αργός μηχανισμός που αντιστοιχεί στη συνεργατική κίνηση των  $\alpha$ -ελίκων.

Περισσότερες πληροφορίες για την αυτο-οργάνωση του συστήματος θα εξάγουμε από τις σχετικές διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών, συγκριτικά με τις αντίστοιχες για τα καθαρά PBLG. Όπως οι χρόνοι ηρέμησης των μηχανισμών υπό περιορισμό, έτσι και οι εντάσεις τους παρουσιάζουν μεγάλα σφάλματα, χωρίς να επηρεάζουν τη συνολική εικόνα. Οι διηλεκτρικές εντάσεις για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , απουσία και παρουσία περιορισμού, παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.13. Καθώς η ένταση του αργού μηχανισμού είναι ανάλογη με το μήκος εμμονής των ελίκων,  $\xi_{\text{helix}}$ , παρατηρούμε ότι όσο περισσότερο περιορίζονται οι έλικες, τόσο μειώνεται η ένταση του μηχανισμού και άρα τόσο ελαττώνεται το μήκος εμμονής της δευτεροταγούς δομής. Ο περιορισμός που επιφέρουν οι νανοπόροι στη δευτεροταγή δομή κατά την ένθεση του PBLG από διάλυμα είναι σημαντικός, με τη διαμόρφωση του πολυπεπτιδίου να αποκτά άμορφο χαρακτήρα (Σχήμα 3.1.2). Πιθανή εξήγηση στο φαινόμενο αυτό αποτελεί η χρήση διαλύτη για την εισαγωγή του πολυπεπτιδίου στους νανοπόρους. Γνωρίζουμε πως σε διάλυμα οι έλικες περιγράφονται ως άκαμπτες ράβδοι (το μήκος της τέλει  $\alpha$ -έλικας είναι  $0.15 \text{ nm}$ /επαναλαμβανόμενη μονάδα<sup>12-14</sup>), με το μήκος εμμονής τους να γίνεται συγκρίσιμο με τη μεγαλύτερη περιοριστική διάμετρο που χρησιμοποιούμε ( $d=400 \text{ nm}$ ). Για το PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  το μήκος εμμονής της

τέλειας έλικας ισούται με  $\xi_{helix,ideal} \approx \left(\frac{10000}{219} \cdot 0.15\right) nm \approx 6.8 nm$ , όπου  $M_{repeat}=219 g \cdot mol^{-1}$  η μοριακή μάζα της επαναλαμβανόμενης ομάδας. Αντίστοιχα, για το PBLG με μοριακή μάζα  $625 kg \cdot mol^{-1}$  το μήκος εμμονής της τέλειας έλικας ισούται με  $\xi_{helix,ideal} \approx \left(\frac{625000}{219} \cdot 0.15\right) nm \approx 428 nm$ . Κατά την είσοδο του διαλύματος στην περιοριστική γεωμετρία, οι σχεδόν τέλειες α-έλικες λόγω του μεγάλου μήκους τους δεν "χωράνε" στους πόρους και αναγκάζονται να "σπάσουν" σε μικρότερα τμήματα. Ιδιαίτερα σε μικρότερες διαμέτρους το μήκος των α-ελίκων πρέπει να μειωθεί σημαντικά ώστε να πραγματοποιηθεί η ένθεση στους πόρους. Στη συνέχεια, η εξάτμιση του διαλύτη οδηγεί σε αύξηση του ξώδους, που δεν επιτρέπει στις έλικες να επανακτήσουν το μήκος εμμονής που είχαν στο διάλυμα.



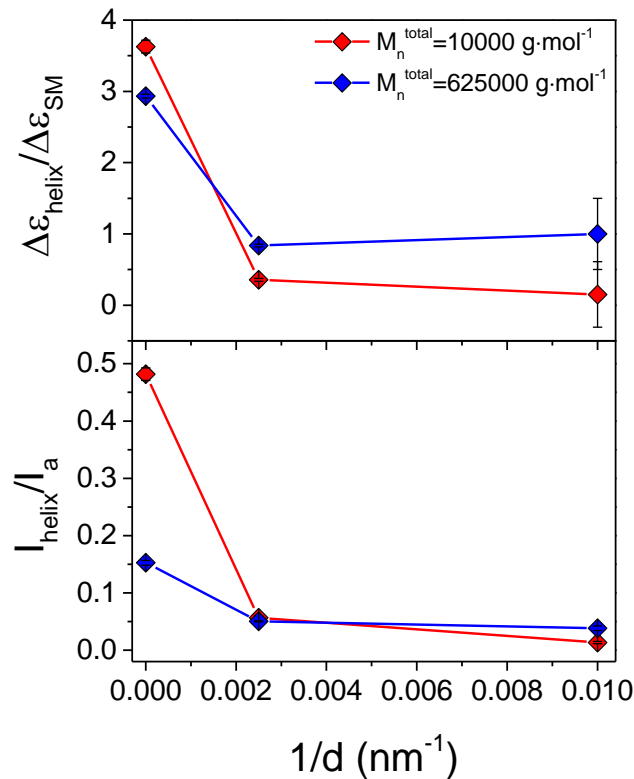
**Σχήμα 3.1.13.** Διηλεκτρικές εντάσεις της τμηματικής κίνησης, του ενδιάμεσου και του αργού μηχανισμού συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στη σύγκριση μεταξύ καθαρού PBLG και υπό περιορισμό σε νανοπόρους διαμέτρων 400, 100 και 40 nm.

Στη συνέχεια, εξετάζουμε την εξάρτηση των διηλεκτρικών εντάσεων των αργών μηχανισμών από τη διάμετρο των πόρων. Εξαιτίας του πιθανού εγκλωβισμού αέρα εντός των νανοπόρων μετά τις συνεχείς διαδικασίες πλήρωσης των πόρων από διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης συζητούμε μόνο την κανονικοποιημένη ένταση, δηλαδή το λόγο της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού ως προς την ένταση της τμηματικής κίνησης. Τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών εντάσεων που προκύπτουν από τις διηλεκτρικές μετρήσεις συγκρίνονται με τα

αντίστοιχα αποτελέσματα από την περίθλαση ακτίνων-Χ στο Σχήμα 3.1.14. Παρατηρούμε πως η σχετική ένταση των ελίκων μειώνεται όσο ελαττώνεται η διάμετρος των πόρων και επειδή  $\Delta\varepsilon \sim \xi_{helix}$  από τη σχέση:<sup>9</sup>

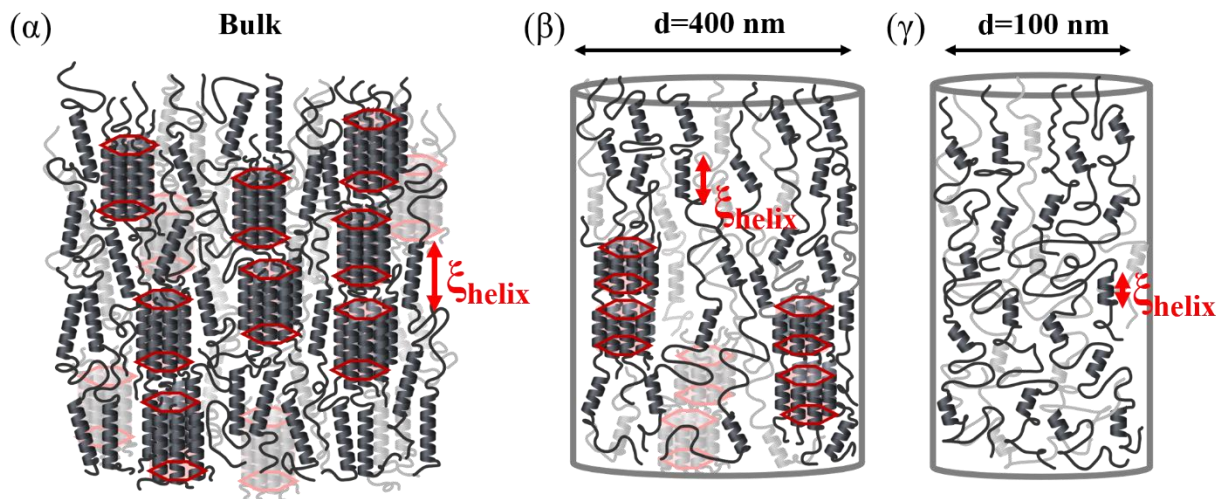
$$\Delta\varepsilon = \frac{N_A \rho}{3\varepsilon_0 k_B T M_{repeat}} (3.4 Debye)^2 \left( \frac{\xi_{helix}}{0.15 nm} \right) \sin^2 \theta \quad (3.1)$$

όπου,  $\varepsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $M_{repeat}$  η μοριακή μάζα της επαναλαμβανόμενης ομάδας,  $\rho$  η πυκνότητα του ομοπολυπεπτιδίου και 3.4 Debye η διπολική ροπή ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα κατά μήκος της έλικας, μικρότερες α-έλικες σχηματίζονται με την αύξηση του περιορισμού. Η δυναμική εικόνα της αυτο-οργάνωσης των συστημάτων από τη  $\Delta\Phi$  συμφωνεί με τη στατική εικόνα των αποτελεσμάτων της περίθλασης ακτίνων-Χ. Στο Σχήμα 3.1.15 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης του PBLG απουσία και παρουσία περιορισμού.



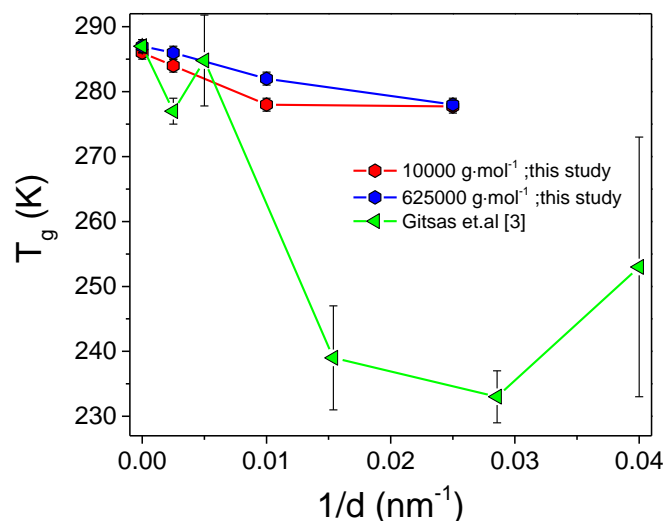
**Σχήμα 3.1.14.** (πάνω) Διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού (έλικες) κανονικοποιημένη ως προς τη διηλεκτρική ένταση του τμηματικού μηχανισμού συναρτήσει του αντιστρόφου της

διαμέτρου των νανοπόρων και (κάτω) σύγκρισή της με τα αντίστοιχα αποτελέσματα  $I_{helix}/I_{amorphous}$ , όπου  $I_{helix}$  είναι η ένταση της πρώτης ανάκλασης Bragg του εξαγωνικού πλέγματος και  $I_{amorphous}$  η ένταση της άμορφης άλω στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X.



**Σχήμα 3.1.15.** Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων του PBLG (α) απουσία περιορισμού και παρουσία περιορισμού σε νανοπορώδη αλουμίνα διάμετρο πόρων (β) 400 nm και (γ) 100 nm, βασισμένη στα πειραματικά μας αποτελέσματα. Εξαιτίας της μεθόδου ένθεσης του PBLG στους νανοπόρους, οι α-έλικες παρουσιάζουν μείωση του χαρακτηριστικού μήκους εμμονής,  $\xi_{helix}$ , καθώς παρατηρείται και κατάρρευση του εξαγωνικού πλέγματος (100 nm).

Τέλος, συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της τμηματικής δυναμικής και συγκεκριμένα της θερμοκρασίας υάλου από αυτήν την εργασία με τα αντίστοιχα των Gitsas et al.<sup>3</sup> όπου πραγματοποιήθηκε σύνθεση του PBLG στο εσωτερικό των νανοπόρων. Το Σχήμα 3.1.16 απεικονίζει τη θερμοκρασία υάλου συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων για τις δύο διαφορετικές μεθόδους περιορισμού του ομοπολυπεπτιδίου.



**Σχήμα 3.1.16.** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από το αντίστροφο της διαμέτρου των περιοριστικών νανοπόρων για το PBLG της συγκεκριμένης εργασίας, με μοριακές μάζες  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $625 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και για το PBLG της εργασία των Gitsas et al.<sup>3</sup>, όπου πραγματοποιήθηκε σύνθεση του πολυπεπτιδίου στο εσωτερικό των νανοπόρων.

Παρατηρούμε πως στις μεγαλύτερες διαμέτρους τα αποτελέσματα συμφωνούν για τις δύο μεθόδους. Η θερμοκρασία υάλου μειώνεται με την αύξηση της διαμέτρου των νανοπόρων, παρουσιάζοντας την ίδια εξάρτηση εντός ορίων σφάλματος. Αντίθετα, στις μικρότερες διαμέτρους η θερμοκρασία υάλου για σύνθεση του PBLG στο εσωτερικό των νανοπόρων μειώνεται δραματικά σε σχέση με το  $T_g$  για ένθεση του PBLG στους πόρους σε μορφή διαλύματος. Η ασυμφωνία αυτή είναι αποδεκτή καθώς η μελέτη των Gitsas et al.<sup>3</sup> έδειξε πως σε μικρές διαμέτρους οι επαναλαμβανόμενες μονάδες του PBLG αλληλεπιδρούν σημαντικά με υδροξυλομάδες της επιφάνειας των πόρων που δεν καλύπτονται από τον εκκινητή APTES. Ο διαρκής σχηματισμός και η καταστροφή των δεσμών υδρογόνου ευθύνονται για τη διαφορετική δυναμική στο PBLG υπό περιορισμό.

### 3.1.1 Συμπεράσματα

Η αυτο-οργάνωση και η δυναμική του PBLG μελετήθηκε απουσία και παρουσία περιορισμού, με συνδυαστική χρήση περίθλασης ακτίνων-Χ, ΔΘΣ και ΔΦ. Απουσία περιορισμού τα αποτελέσματα συμπίπτουν με αυτά από παλαιότερες μελέτες. Η δευτεροταγής δομή του ομοπολυπεπτιδίου είναι η ελικοειδής, με οργάνωση των ελίκων σε εξαγωνικό πλέγμα (WAXS).

Η άμορφη άλως στο διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X εμφανίζει δύο κορυφές, χαρακτηριστικές των διαφορετικών van der Waals αλληλεπιδράσεων που κυριαρχούν στο σύστημα: η πρώτη κορυφή ( $q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$ ) αντιστοιχεί στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλευρικών ομάδων των ελίκων, ενώ η δεύτερη ( $q \sim 20 \text{ nm}^{-1}$ ) στις αλληλεπιδράσεις των άμορφων τμημάτων των αλυσίδων. Δυναμικές μετρήσεις ( $\Delta\Phi$ ) έδειξαν τέσσερις ενεργά διηλεκτρικούς μηχανισμούς: το γρήγορο τοπικό μηχανισμό στην υαλώδη κατάσταση, την τμηματική κίνηση με VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση, τον ενδιάμεσο μηχανισμό που οφείλεται σε άμορφες αλυσίδες και τον αργό μηχανισμό που αντιστοιχεί στη δυναμική κίνηση των  $\alpha$ -ελίκων. Η έντονη μείωση των παραμέτρων  $a$  και  $\alpha\gamma$  της τμηματικής δυναμικής αποδόθηκε σε διαφορετικές περιοχές οργάνωσης που "παγώνουν" σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Η μελέτη συνεχίστηκε με την είσοδο του PBLG στους νανοπόρους μέσω διαλυμάτων εξαιτίας του υψηλού ιξώδους του πολυπεπτιδίου. Μετρήσεις των δομικών χαρακτηριστικών (WAXS) υπό περιορισμό έδειξαν τη μείωση του αριθμού των ελίκων όσο μικραίνει η διάμετρος των πόρων. Ιδιαίτερα στις μικρότερες διαμέτρους, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλευρικών ομάδων των ελίκων (WAXS) χάνονται καθώς οι έλικες καταρρέουν και η άμορφη διαμόρφωση κυριαρχεί στο περιορισμένο σύστημα. Παράλληλα, με την αύξηση του περιορισμού ελαττώνεται και το πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των  $\alpha$ -ελίκων. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τη μελέτη των Gitsas et al.<sup>3</sup>, όπου η παρουσία των  $\alpha$ -ελίκων βρέθηκε να είναι ανεξάρτητη της διαμέτρου των νανοπόρων και η οργάνωσή τους σε εξαγωνικό πλέγμα δεν επηρεαζόταν από τον περιορισμό. Ακόμη και μετά τη χημική απομάκρυνση της νανοπορώδους αλουμίνας, οι μελετητές έδειξαν πως οι ελεύθερες νανοράβδοι του PBLG παρέμειναν οργανωμένες σε  $\alpha$ -έλικες. Δυναμικές μετρήσεις υπό περιορισμό εμφάνισαν τρεις διηλεκτρικά ενεργούς μηχανισμούς για  $T > T_g$ , όπως και στο PBLG απουσία περιορισμού. Σχετικά με την τμηματική δυναμική παρατηρήθηκε μία επιτάχυνση στους χρόνους ηρέμησης, διατηρώντας όμως τη VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η θερμοκρασία υάλου μειώθηκε διαδοχικά με τη μείωση της διαμέτρου, ανεξάρτητα από τη μοριακή μάζα του PBLG. Η δυναμική συμπεριφορά της τμηματικής κίνησης συμφωνεί με τα αποτελέσματα των Gitsas et al.<sup>3</sup> σε μεγάλες διαμέτρους. Στις μικρότερες διαμέτρους στη μελέτη των Gitsas et al.<sup>3</sup> τα επιφανειακά φαινόμενα μεταξύ του PBLG και των υδροξυλομάδων που δεν καλύπτονται από τον εκκινητή APTES προσδίδουν μία πολύ διαφορετική δυναμική συμπεριφορά στο PBLG. Η επίδραση του περιορισμού στη χαλάρωση των ελικοειδών τμημάτων μελετήθηκε μέσω των διηλεκτρικών εντάσεων του αργού μηχανισμού,

κανονικοποιημένες ως προς την ένταση της τμηματικής κίνησης. Η μείωση της έντασης του μηχανισμού με τη μείωση της διαμέτρου έδειξε πως το μήκος εμμονής των ελίκων ελαττώθηκε υπό περιορισμό και άρα μικρότερες α-έλικες σχηματίζονται στους νανοπόρους. Το αποτέλεσμα αυτό συμπληρώνει τα αποτελέσματα της στατικής εικόνας των πειραμάτων WAXS του PBLG. Πιθανή αιτία του μικρού μήκους εμμονής των α-ελίκων και της αύξησης των άμορφων διαμορφώσεων αποτελεί η χρήση του διαλύτη. Στο διάλυμα οι έλικες εμφανίζονται ως τέλειες με μεγάλο μήκος εμμονής, όμως η είσοδος στους νανοπόρους τις αναγκάζει να "σπάσουν", ενώ η συστηματική εξάτμιση του διαλύτη και η αύξηση του ιξώδους δεν τους επιτρέπει να ανακτήσουν το μήκος εμμονής τους. Ως τελικό συμπέρασμα, προκύπτει ότι η μέθοδος ένθεσης του PBLG στους νανοπόρους επηρεάζει τόσο τις διαμορφώσεις των αλυσίδων όσο και τη δυναμική των οργανωμένων και των άμορφων τμημάτων.

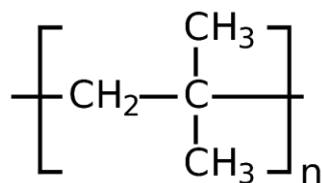
### 3.1.2 Αναφορές

1. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Klok, H.-A.; Schnell, I.; Pakula, T. Self-Assembly and Dynamics of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Peptides. *Biomacromolecules* **2004**, 5, 81.
2. Floudas, G.; Spiess, H.W. Self-Assembly and Dynamics of Polypeptides. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 278-298.
3. Duran, H.; Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Steinhart, M.; Knoll, W. Poly( $\beta$ -benzyl-L-glutamate) Peptides Confined to Nanoporous Alumina: Pore Diameter Dependence of Self-Assembly and Segmental Dynamics. *Macromolecules* **2009**, 42, 2881-2885.
4. Cochran, W.; Crick, F. H. C.; Vand, V. The structure of synthetic polypeptides. I. The transform of atoms on a helix. *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 581.
5. Branden, C.; Tooze, J. “*Introduction to Protein Structure*”, Garland Publishing, New York, **1999**.
6. Guinier, A. “*X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*”, Freeman, W.H., San Francisco, **1963**.
7. Floudas, G. *Prog. Pol. Sci.* **2004**, 29, 1143.
8. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Klok, H.-A.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. “Glass transition” in peptides: Temperature and pressure effects. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 224906.
9. Papadopoulos, P.; Floudas, G. Polypeptide Dynamics: Glass “Transition” and “Broken” Helices. *Dielectr. Newsl.* **2005**, Issue Nov.
10. Donth, E. The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 53, 325–330.
11. Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina. *Macromolecules* **2016**, 49, 7400-7414.
12. Flory, P. J. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 6. Rods Connected by Flexible Joints. *Macromolecules* **1978**, 11, 1141-1144.
13. Flory P. J.; Frost, R. S. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 3. The Most Probable Distribution. *Macromolecules* **1978**, 11, 1126-1133.
14. Muroga, Y.; Nagasawa, M. On the Flexibility of Poly( $\gamma$ -Benzyl L-Glutamate) in Helicogenic Solvents. *Biopolymers* **1998**, 45, 281-288.



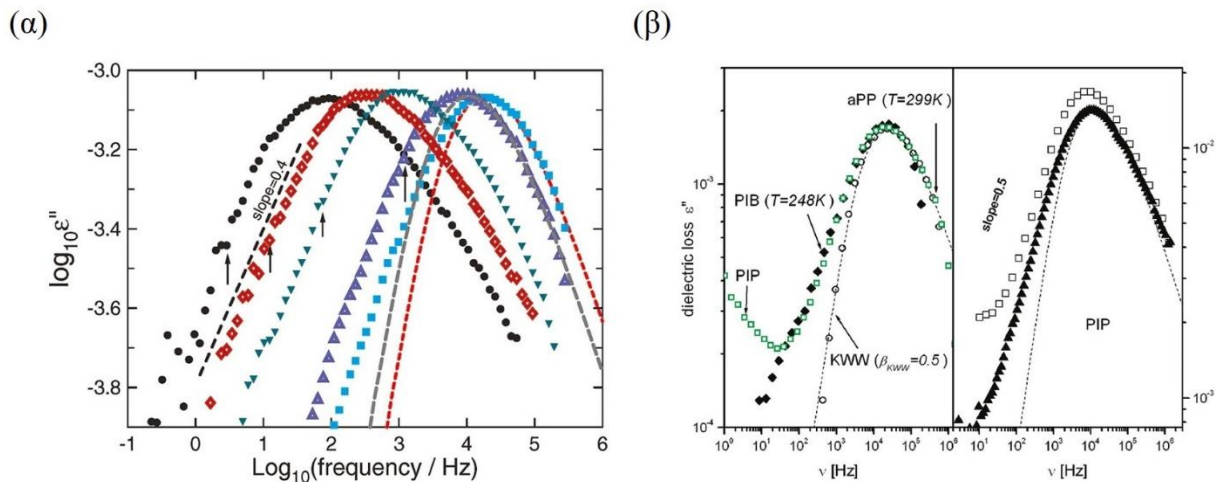
### 3.2 Δυναμική πολυϊσοβουτυλενίου (PIB)

Το PIB αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά άμορφα πολυμερή με συμμετρική μοριακή δομή (Σχήμα 3.2.1). Ωστόσο, παρουσιάζει χαρακτηριστικά που αποκλίνουν από τη "συνηθισμένη" συμπεριφορά πολλών όμοιων πολυμερών (πολυστυρένιο, πολυπροπυλένιο κ.α.). Η εξαιρετικά μικρή διαπερατότητα,<sup>1</sup> η χαμηλή ευθραυστότητα (fragility),<sup>2,3</sup> η μικρή διασπορά στις θερμοκρασιακές εξαρτήσεις της τμηματικής δυναμικής και της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας,<sup>2,3</sup> αλλά και η ευρύτερη διασπορά της τμηματική χαλάρωσης στις μηχανικές μετρήσεις<sup>4</sup> ξεχωρίζουν το PIB μεταξύ των υπόλοιπων άμορφων πολυμερών. Στο παρελθόν έχει μελετηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες ως προς τα δυναμικά του χαρακτηριστικά και τις μηχανικές του ιδιότητες.<sup>5-16</sup> Ως διηλεκτρικά ενεργούς μηχανισμούς εμφανίζει τη χαρακτηριστική τμηματική δυναμική των άμορφων πολυμερών και πιο γρήγορους μηχανισμούς που σχετίζονται με τοπικές κινήσεις.



Σχήμα 3.2.1. Χημική δομή του PIB.

Η ευρεία διασπορά της τμηματικής χαλάρωσης έχει αποδοθεί σε κινήσεις του τύπου sub-Rouse. Sub-Rouse κινήσεις στο PIB έχουν ταυτοποιηθεί στο παρελθόν με μεθόδους Ρεολογίας και Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων σε αρκετά πολυμερή, αλλά όχι και με διηλεκτρικές μεθόδους.<sup>2,4,12,13</sup> Υπάρχουν κάποιες ενδείξεις για την ύπαρξη των sub-Rouse κινήσεων με  $\Delta\Phi$  σε PI, hhPP (πολυπροπυλένιο), PIB και PIP, η προέλευση τους όμως παραμένει άγνωστη, όπως και η εξάρτησή τους από τη μοριακή μάζα.<sup>17</sup> Οι Paluch et al.<sup>17</sup> σε πρόσφατη μελέτη τους παρατήρησαν μία διαπλάτνση στις διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών των τριών πολυμερών (Σχήμα 3.2.2), η οποία αποδόθηκε σε sub-Rouse κινήσεις εξαιτίας της κανονικότητας στην επανάληψη των μονάδων της βάσης (tacticity) που εμφάνιζαν τα πολυμερή.



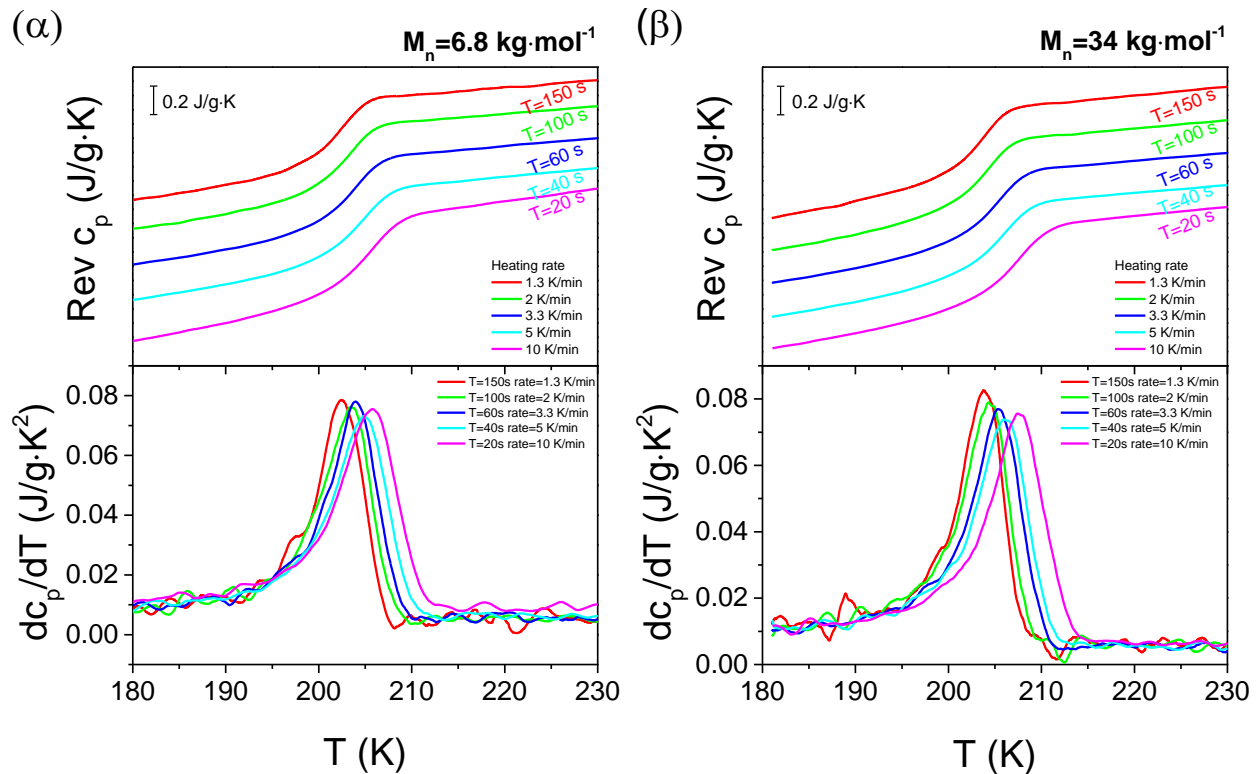
**Σχήμα 3.2.2.** (α) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών του PIB, με μικρή διαπλάτυνση να παρατηρείται στις χαμηλές συχνότητες (βέλη). (β) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών των PIP (polyisoprene) (ανοιχτά τετράγωνα), aPP (atactic polypropylene) (ανοιχτοί κύκλοι) και PIB (γεμάτα σύμβολα). Παρατηρείται μία διαπλάτυνση στις χαμηλές συχνότητες των PIP και PIB συγκριτικά με το aPP. Από την αναφορά [17].

Η συγκεκριμένη εργασία αποσκοπεί στο να αποσαφηνίσουμε την προέλευση του μηχανισμού sub-Rouse στο PIB. Για το σκοπό αυτό, εξετάζουμε πέντε δείγματα PIB με μοριακές μάζες από  $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  έως  $47 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Πίνακας 3.2.1) με χρήση ΔΘΣ, ΔΦ και Ρεολογίας, ώστε να διερευνήσουμε και να συγκρίνουμε τα χαρακτηριστικά μικρών και μεγάλων μοριακών μαζών. Επίσης, θα συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής με προηγούμενες μελέτες.<sup>16,17</sup>

**Πίνακας 3.2.1.** Μοριακά χαρακτηριστικά των PIB πολυμερών.

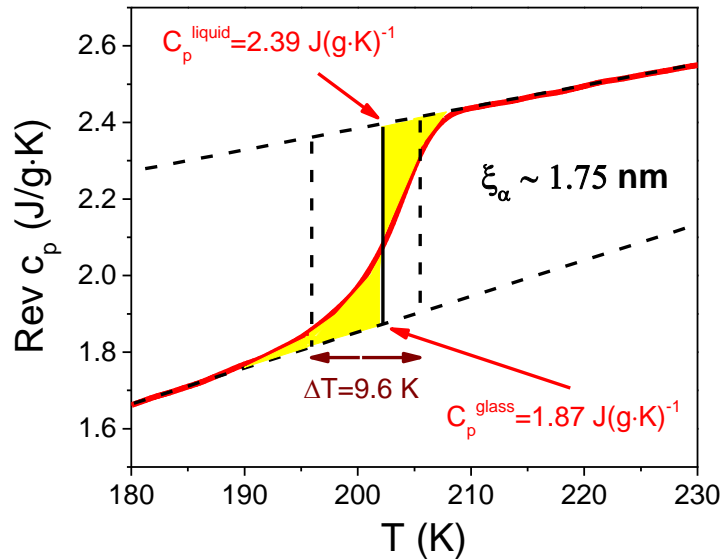
$M_n$ ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$D=M_w/M_n$
2.8	1.39
6.8	1.28
32.1	1.44
34	1.32
47	1.31

Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν θερμικές μετρήσεις μέσω ΔΘΣ διαμορφωμένου ρυθμού. Στο Σχήμα 3.2.3 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα για τα δύο πολυμερή με μοριακή μάζα  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



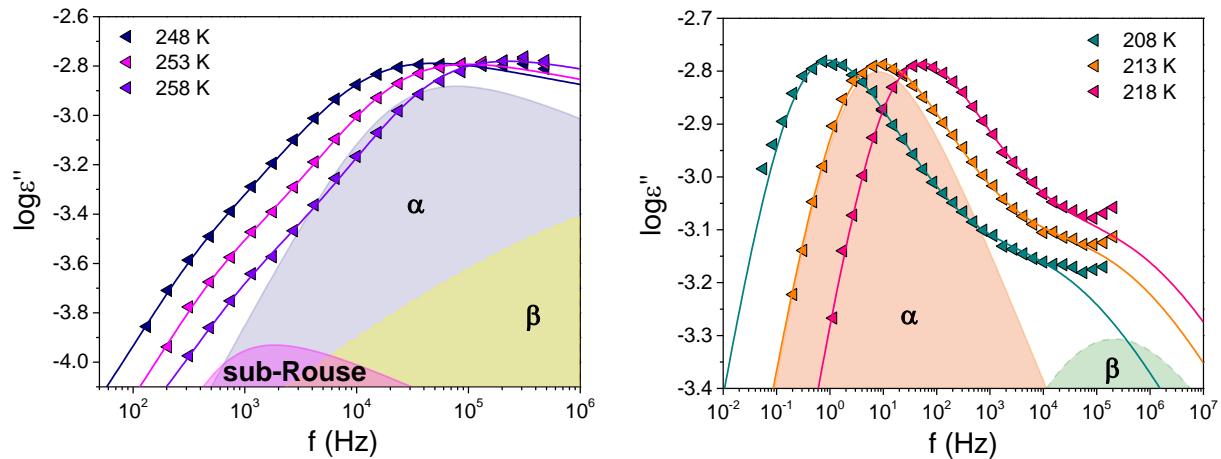
**Σχήμα 3.2.3.** (πάνω) Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας και (κάτω) της παραγώγου της για τα PIB με μοριακές μάζες (α)  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και (β)  $34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Το θερμοκρασιακό εύρος της θερμοκρασίας υάλου είναι αρκετά μικρό ( $\Delta T \sim 10 \text{ K}$ ), με την παράγωγο της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας να αποδίδει με ακρίβεια τη θερμοκρασία υάλου του συστήματος για κάθε περίοδο ταλάντωσης. Όπως και στο PBLG, μέσω του μοντέλου του Donth<sup>18</sup> μπορούμε να υπολογίσουμε το χαρακτηριστικό μήκος,  $\xi_a$ , που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου του συστήματος (Σχήμα 3.2.4). Το μήκος αυτό προκύπτει  $\sim 1.75 \text{ nm}$  και αντιστοιχεί στο μήκος των άμορφων περιοχών συνεργατικότητας καθώς "ξεπαγώνει" το σύστημα.



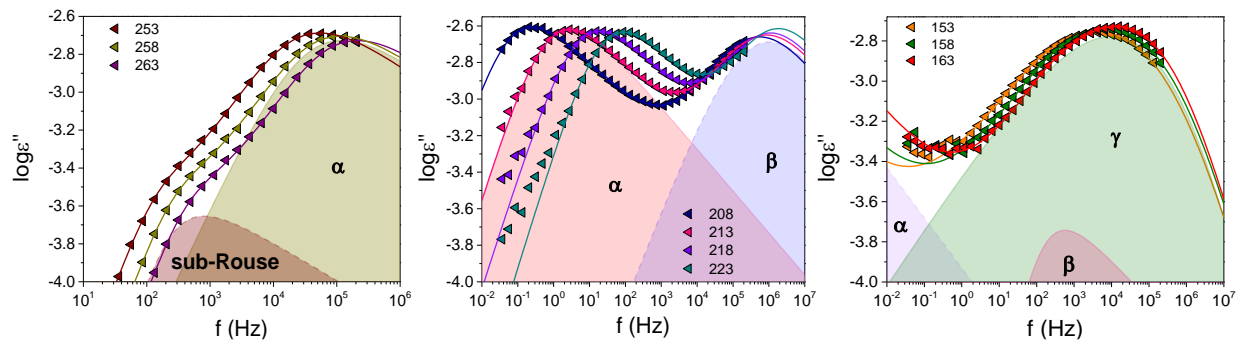
**Σχήμα 3.2.4.** Θερμογράφημα  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για περίοδο ταλάντωσης  $T=60 \text{ s}$  για το PIB με μοριακή μάζα  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και το χαρακτηριστικό μήκος που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου,  $\xi_\alpha$ .

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μελέτη της δυναμικής του PIB για τις παραπάνω μοριακές μάζες μέσω  $\Delta\Phi$ , με σκοπό την εύρεση της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης και τον προσδιορισμό των μοριακών κινήσεων του πολυμερούς. Από παλαιότερες μελέτες είναι γνωστό πως το PIB εμφανίζει το χαρακτηριστικό τμηματικό μηχανισμό των άμορφων πολυμερών, μαζί με ένα γρήγορο β-μηχανισμό σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υάλου του συστήματος. Μερικές χαρακτηριστικές καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών με προσαρμογή της εξίσωσης HN για το PIB με μοριακή μάζα  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (μικρή μοριακή μάζα) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.5. Παρατηρούμε, πως εκτός από τον ισχυρό τμηματικό α-μηχανισμό εμφανίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες ένας γρήγορος β-μηχανισμός, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες είναι εμφανής ένας ακόμη μηχανισμός.



**Σχήμα 3.2.5.** Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για το PIB με μοριακή μάζα  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες.

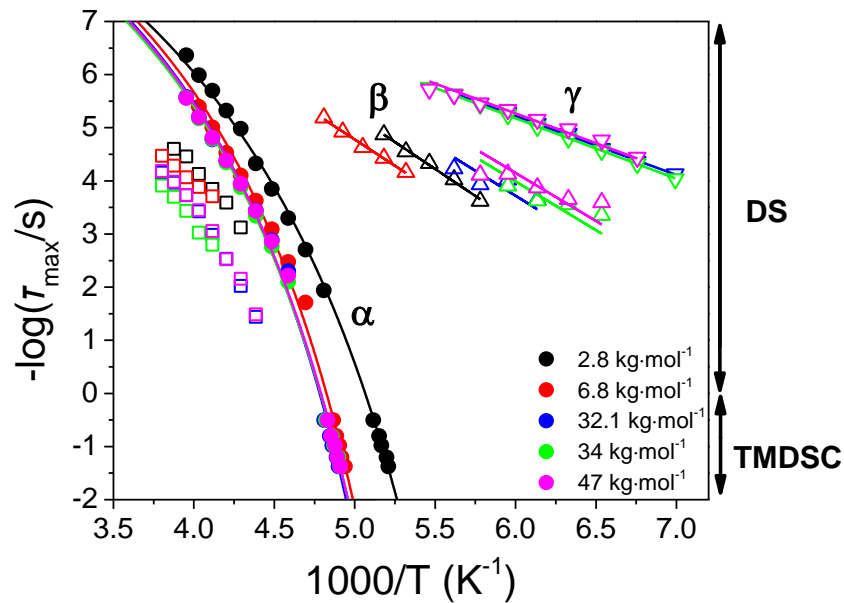
Μερικές χαρακτηριστικές καμπύλες για το PIB με μοριακή μάζα  $34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2.6. Συγκρίνοντας μικρές και μεγάλες μοριακές μάζες, παρατηρούμε πως και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζεται ο αργός μηχανισμός. Επιπλέον, εκτός από τον β-μηχανισμό στις μεγάλες μοριακές μάζες εμφανίζεται και ένας πιο γρήγορος γ-μηχανισμός με μεγαλύτερη ένταση.



**Σχήμα 3.2.6.** Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για το PIB με μοριακή μάζα  $34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες.

Οι χρόνοι ηρέμησης των μηχανισμών που παρατηρούνται για τις μοριακές μάζες του PIB της εργασίας απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2.7. Ο κύριος μηχανισμός του συστήματος είναι η τμηματική δυναμική του πολυμερούς, όπου παρουσιάζει VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση. Σχετικά με τους γρήγορους μηχανισμούς σε  $T < T_g$  και για μικρές μοριακές μάζες ( $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $6.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) εμφανίζεται ένας β-μηχανισμός ( $\langle\alpha\rangle=0.30\pm 0.05$ ,  $\langle\alpha\gamma\rangle=0.20\pm 0.05$ ,  $\langle T\Delta\varepsilon\rangle=1.1\pm 0.1 \text{ K}$ ), ενώ για μεγαλύτερες μοριακές μάζες εμφανίζονται δύο μηχανισμοί στην υαλώδη κατάσταση, ο β-

( $\langle\alpha\rangle=0.8\pm 0.1$ ,  $\langle\alpha\gamma\rangle=0.20\pm 0.05$ ,  $\langle T\Delta\varepsilon\rangle=0.2\pm 0.1$  K) και ο  $\gamma$ -μηχανισμός ( $\langle\alpha\rangle=0.30\pm 0.03$ ,  $\langle\alpha\gamma\rangle=0.20\pm 0.05$ ,  $\langle T\Delta\varepsilon\rangle=1.7\pm 0.1$  K). Οι μηχανισμοί αυτοί αντανακλούν τοπικές κινήσεις και εμφανίζουν εξάρτηση τύπου Arrhenius. Παλαιότερες μελέτες<sup>9</sup> αναφέρουν την εμφάνιση δύο τοπικών μηχανισμών, χωρίς διάκριση σε μοριακές μάζες, ενώ πιο σύγχρονες μελέτες<sup>14</sup> σε μεγάλες μοριακές μάζες υποδεικνύουν ένα μόνο τοπικό μηχανισμό. Ο αργός μηχανισμός παρατηρείται σε όλες τις μοριακές μάζες να εμφανίζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Η προέλευσή του θα συζητηθεί παρακάτω μαζί με τα αποτελέσματα από τη Ρεολογία. Οι παράμετροι των VFT και Arrhenius εξισώσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.2 και Πίνακα 3.2.3, αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.2.7.** Διάγραμμα Arrhenius για το PIB διαφορετικών μοριακών μαζών. Με γεμάτα σύμβολα παρουσιάζεται ο  $\alpha$ -μηχανισμός, με άδεια πάνω τρίγωνα ο  $\beta$ -μηχανισμός, με άδεια κάτω τρίγωνα ο  $\gamma$ -μηχανισμός και με άδεια τετράγωνα ο αργός μηχανισμός. Με συνεχείς γραμμές παρουσιάζονται οι VFT και Arrhenius εξαρτήσεις του  $\alpha$ -, του  $\beta$ - και του  $\gamma$ -μηχανισμού αντίστοιχα.

**Πίνακας 3.2.2.** VFT παράμετροι της τμηματικής δυναμικής του PIB.

$M_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	SM <sub>PIB</sub>			$T_g^{DS}$ (K)
	$-\log(\tau_0/s)$	$B$ (K)	$T_0$ (K)	
2.8	-12*	1540 ± 10	142 ± 1	190 ± 1
6.8	-12*	1320 ± 30	160 ± 1	200 ± 1
32.1	-12*	1344 ± 30	160 ± 1	202 ± 1
34	-12*	1390 ± 20	159 ± 1	202 ± 1
47	-12*	1365 ± 20	159 ± 1	202 ± 1

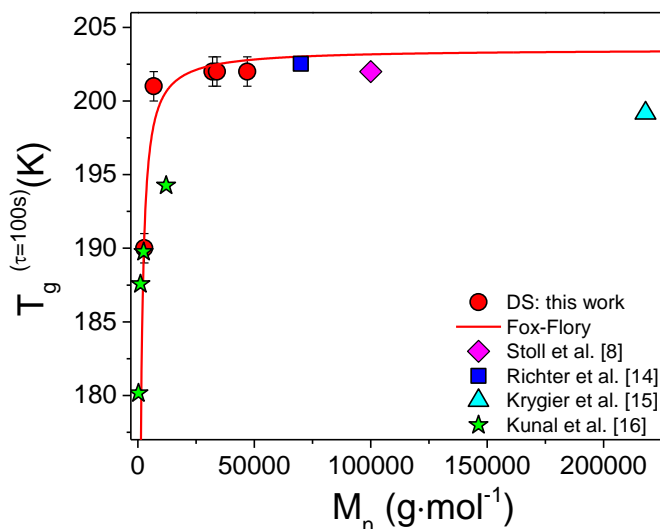
\*κρατήθηκαν σταθερά

**Πίνακας 3.2.3.** Arrhenius παράμετροι των β- και γ-μηχανισμών του PIB.

$M_n$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	β-process		γ-process	
	$-\log(\tau_0/s)$	$E$ (kJ/mol)	$-\log(\tau_0/s)$	$E$ (kJ/mol)
2.8	15.4 ± 0.5	39 ± 2	-	-
6.8	14.7 ± 0.4	38 ± 2	-	-
32.1	15*	36.0 ± 0.4	11.9 ± 0.1	21.2 ± 0.3
34	15*	35.1 ± 0.4	12.0 ± 0.1	21.8 ± 0.2
47	15*	34.6 ± 0.4	12*	21.5 ± 0.1

\*κρατήθηκαν σταθερά

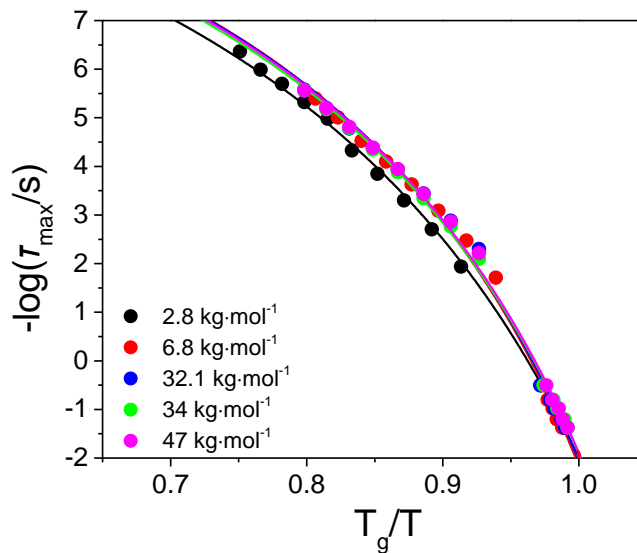
Η θερμοκρασία υάλου, όπως εξάγεται από τη προσαρμογή της VFT εξίσωσης στους χρόνους της τμηματικής χαλάρωσης συναρτήσει της μοριακής μάζας παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2.8. Η εξάρτηση είναι χαρακτηριστική άμορφων πολυμερών, τύπου Fox-Flory,  $T_g(M_n) = T_g^\infty - K/M_n$ , με  $T_g^\infty = (203 \pm 1)$  K και  $K=35144$  kg·mol<sup>-1</sup>.

**Σχήμα 3.2.8.** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου του PIB από τη μοριακή μάζα. Η γραμμή είναι προσαρμογή της εξίσωσης Fox-Flory. Χρησιμοποιούνται δεδομένα από τις αναφορές [8,14-16].

Η ευθραυστότητα χαρακτηρίζει την απόκλιση της εξάρτησης από τη θερμοκρασία των τμηματικών χρόνων ηρέμησης κοντά στη θερμοκρασία υάλου. Ένα "σκληρό" (strong) υλικό έχει θερμοκρασιακή συμπεριφορά που προσεγγίζει την εξάρτηση Arrhenius, ενώ ένα "εύθραυστο" (fragile) υλικό εμφανίζει ισχυρή μη-Arrhenius συμπεριφορά. Η παράμετρος ευθραυστότητας "fragility" (ή αλλιώς δείκτης κλίσης (steepness index)),  $m^*$ , ορίζεται ως  $\theta \log \tau / \theta (T_g/T)|_{T=T_g}$  και είναι ισοδύναμη με την κλίση στο διάγραμμα  $\log \tau$  συναρτήσει του  $T_g/T$ .<sup>19</sup> Ο συντελεστής της ευθραυστότητας μπορεί επίσης να υπολογιστεί μέσω της εξίσωσης:

$$m^* = \frac{BT_g}{2.303(T_g - T_o)^2} \quad (3.2)$$

όπου  $B$  είναι μία παράμετρος ενεργοποίησης και  $T_o$  η ιδανική θερμοκρασία υάλου. Στο Σχήμα 3.2.9 παρουσιάζεται η εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης της τμηματικής δυναμικής του PIB συναρτήσει της θερμοκρασίας κανονικοποιημένη ως προς το  $T_g$  της εκάστοτε μοριακής μάζας.

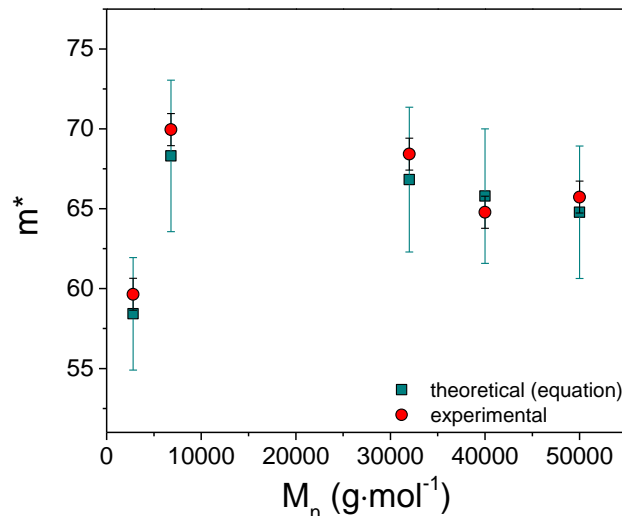


**Σχήμα 3.2.9.** Χαρακτηριστικοί χρόνοι ηρέμησης της τμηματικής δυναμικής του PIB συναρτήσει της θερμοκρασίας, κανονικοποιημένη ως προς το  $T_g$  της εκάστοτε μοριακής μάζας.

Οι διαφορετικές μοριακές μάζες του PIB εμφανίζουν όμοια εξάρτηση από την κανονικοποιημένη θερμοκρασία, με μικρή απόκλιση της μικρότερης μοριακής μάζας. Περισσότερες πληροφορίες προκύπτουν από το θεωρητικό και πειραματικό υπολογισμό του συντελεστή ευθραυστότητας,  $m^*$ ,

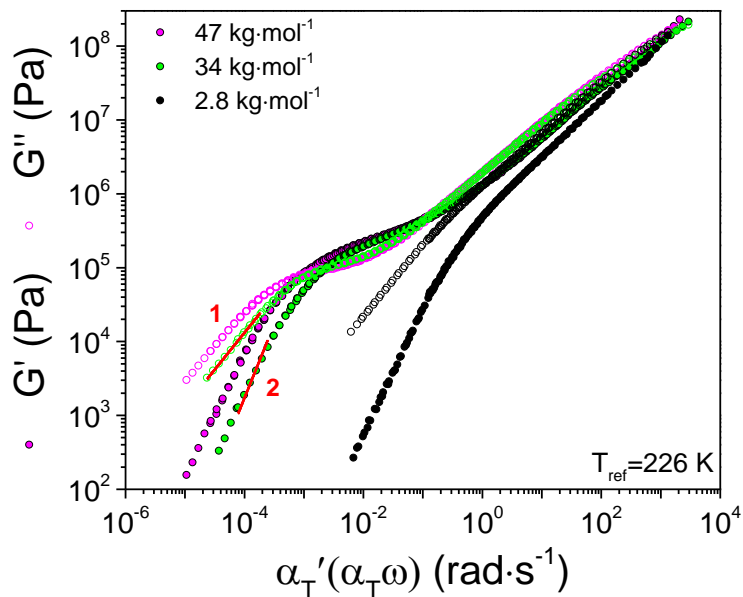


συναρτήσει της μοριακής μάζας (Σχήμα 3.2.10). Για  $M < M_e$ , όπου  $M_e = 6690 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  η μοριακή μάζα μεταξύ των εμπλοκών, ο δείκτης απόκλισης αυξάνεται, ενώ για  $M > M_e$  φαίνεται να σταθεροποιείται. Η εξάρτηση αυτή θυμίζει την εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από τη μοριακή μάζα και είναι πολύ διαφορετική συγκριτικά με τη μελέτη των Kunal et al.,<sup>16</sup> όπου οι συγγραφείς παρατήρησαν μείωση του δείκτη απόκλισης με την αύξηση του  $M$ , για μικρότερες μοριακές μάζες σε σχέση με την παρούσα έρευνα.



**Σχήμα 3.2.10.** Εξάρτηση του συντελεστή ευθραυστότητας,  $m^*$ , από τη μοριακή μάζα. Οι τιμές με κυκλικά σύμβολα υπολογίστηκαν πειραματικά από την κλίση στο διάγραμμα  $\log t$  συναρτήσει του  $T_g/T$ , ενώ οι τιμές με τετράγωνα σύμβολα υπολογίστηκαν από τη θεωρητική εξίσωση της παραμέτρου της ευθραυστότητας (Εξ. 3.2), μέσω των παραμέτρων της VFT εξίσωσης.

Πληροφορίες για τους μοριακούς μηχανισμούς και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του συστήματος προκύπτουν από μηχανικές μετρήσεις Ρεολογίας. Η Ρεολογία αποτελεί την κατάλληλη τεχνική ανίχνευσης της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας, ιδίως για πολυμερή που δεν έχουν δίπολα παράλληλα στην κύρια αλυσίδα, καθώς ο μηχανισμός αυτός δεν εμφανίζεται στη  $\Delta\Phi$ . Ισόθερμες ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν για τρεις μοριακές μάζες του PIB,  $2.8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $34 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  και  $47 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Οι γενικευμένες καμπύλες με χρήση της υπέρθεσης καμπυλών χρόνου-θερμοκρασίας ( $tT$ s) απεικονίζονται στο Σχήμα 3.2.11. Η υπέρθεση έγινε ως προς τη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{\text{ref}}=226 \text{ K}$ .



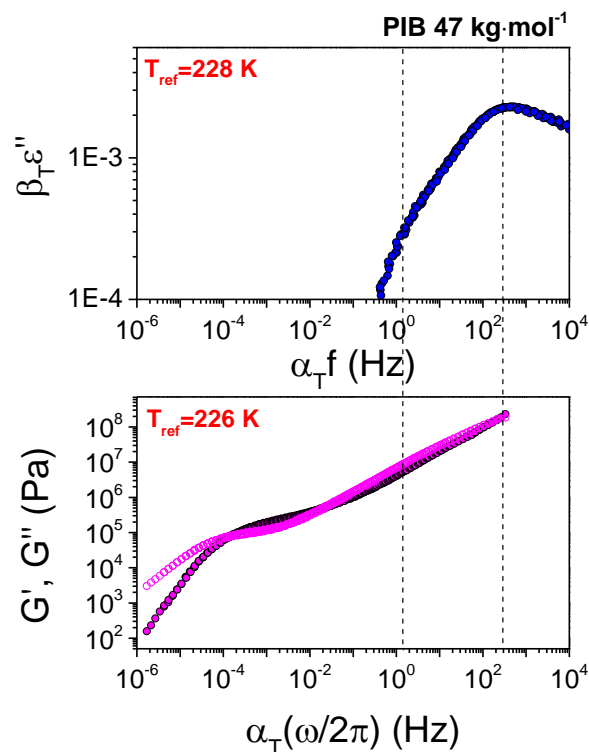
**Σχήμα 3.2.11.** Γενικευμένες καμπύλες του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (άδεια σύμβολα), όπως προέκυψαν από την παράλληλη μετατόπιση ισόθερων μετρήσεων ως προς τη θερμοκρασία αναφοράς,  $T_{ref}=226$  K. Οι κόκκινες γραμμές υποδεικνύουν τις χαρακτηριστικές κλίσεις 1 και 2 των μέτρων απωλειών και αποθήκευσης αντίστοιχα στις χαμηλές συχνότητες.

Η ιξωδοελαστική απόκριση των πολυμερών διέπεται από δύο χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης, ένα χρόνο στις υψηλές συχνότητες και ένα στις χαμηλές συχνότητες. Ο χρόνος στις υψηλές συχνότητες αντιστοιχεί στη χαλάρωση της τμηματικής δυναμικής και καθορίζεται από την τομή των διατμητικών μέτρων (πιο σωστά από το  $G''_{max}$ ), η οποία σηματοδοτεί τη μετάβαση από το τήγμα στην ύαλο. Στις χαμηλές συχνότητες η τομή των διατμητικών μέτρων αποθήκευσης και χαλάρωσης (πιο σωστά η προέκταση με τις προβλεπόμενες κλίσεις) ορίζει το χρόνο χαλάρωσης ολόκληρων των αλυσίδων του πολυμερούς. Σε χαμηλότερες συχνότητες τα μέτρα διάτμησης εμφανίζουν κλίσεις  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$  χαρακτηριστικές της συμπεριφοράς ενός Νευτωνικού υγρού, σύμφωνα με το μοντέλο του Maxwell. Στις ενδιάμεσες συχνότητες και για μοριακές μάζες πάνω από τη μοριακή μάζα μεταξύ των εμπλοκών παρατηρείται μία επιπλέον τομή των μέτρων που αντιστοιχεί στον χρόνο χαλάρωσης των τμημάτων που εμφανίζουν εμπλοκές, σύμφωνα με το μοντέλο του ερπυσμού. Για ένα μικρό εύρος συχνοτήτων στην περιοχή αυτή το  $G'$  είναι ανεξάρτητο της συχνότητας διάτμησης. Από την τιμή του στο ελαστικό αυτό πλατώ μπορούμε να υπολογίσουμε τη μοριακή μάζα μεταξύ των εμπλοκών μέσω της σχέσης:

$$G_e \approx \frac{\rho RT}{M_e} \quad (3.3)$$

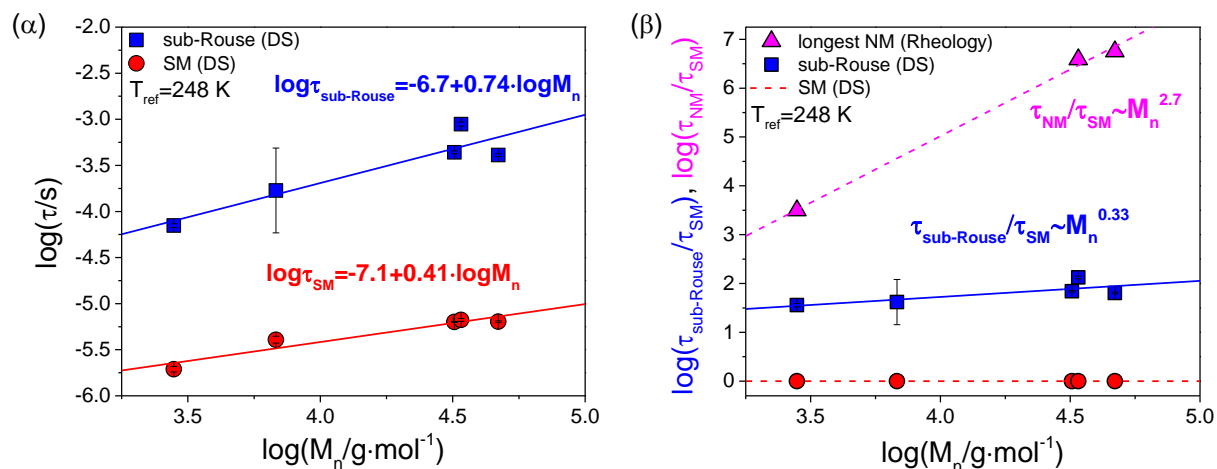
όπου,  $\rho=0.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  η πυκνότητα του πολυμερούς.<sup>20</sup> Για το PIB το χαρακτηριστικό μήκος μεταξύ των εμπλοκών είναι  $M_e = 6690 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>21</sup>

Για να αποσαφηνίσουμε την προέλευση του αργού διηλεκτρικά μηχανισμού συγκρίνουμε στο Σχήμα 3.2.12 τις γενικευμένες καμπύλες των μέτρων διάτμησης και απωλειών με την υπέρθεση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon''$ , για το PIB μοριακής μάζας  $47 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Παρατηρούμε πως ο αργός διηλεκτρικά μηχανισμός εμφανίζεται σε συχνότητες ενδιάμεσα της περιοχής συχνοτήτων του χρόνου χαλάρωσης των τμημάτων που εμφανίζουν εμπλοκές και του χρόνου της τμηματικής δυναμικής του πολυμερούς. Γι' αυτό ονομάζεται sub-Rouse. Η περιοχή αυτή μεταξύ των δύο χρόνων χαλάρωσης εμφανίζεται ιδιαίτερα διευρυμένη στο PIB.



**Σχήμα 3.2.12.** (πάνω) Υπέρθεση του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon''$  και (κάτω) των γενικευμένων καμπυλών του μέτρου διάτμησης,  $G^*$ , για το PIB μοριακής μάζας  $48 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Οι χρόνοι του αργού διηλεκτρικά μηχανισμού (sub-Rouse) και της τμηματικής δυναμικής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.13 (α). Για πιο λεπτομερή σύγκριση παραθέτουμε στο Σχήμα 3.2.13 (β) τους κανονικοποιημένους χρόνους του αργού sub-Rouse μηχανισμού και της χαλάρωσης της αλυσίδας ως προς τη τμηματική κίνηση του PIB, συναρτήσει της μοριακής μάζας. Τα δεδομένα για την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας δεν αρκούν για να υπολογίσουμε την εκθετική εξάρτηση του χρόνου απεγκλωβισμού της αλυσίδας (μοντέλο ερπυσμού) από τη μοριακή μάζα. Εξάγουμε όμως σημαντικές πληροφορίες για τον αργό μηχανισμό (sub-Rouse) του PIB. Παρατηρούμε μία ασθενή εξάρτηση από τη μοριακή μάζα,  $\tau_{sub-Rouse}/\tau_{SM} \sim M^{0.33}$ , πολύ διαφορετική από την εξάρτηση της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας. Σύμφωνα με το μοντέλο του Rouse,<sup>22</sup> για  $M < M_e$  οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας έχουν εξάρτηση  $\tau_{Rouse} \sim M^2$ , ενώ για  $M > M_e$  σύμφωνα με το μοντέλο του ερπυσμού (de Gennes,<sup>23</sup> Doi και Edwards<sup>24</sup>)  $\tau_{rep} \sim M^3$ . Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν λίγο μεγαλύτερη εξάρτηση,  $\tau_{exp} \sim M^{3.4}$ . Αυτό υποδεικνύει πως ο αργός μηχανισμός που εμφανίζεται στις διηλεκτρικές μετρήσεις (sub-Rouse) δε σχετίζεται με την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας, αλλά προσεγγίζει σε χαρακτηριστικά τον α-μηχανισμό του πολυμερούς, είναι δηλαδή τοπικής προέλευσης. Το αποτέλεσμα αυτό "επιβεβαιώνεται" από τη μελέτη των Paluch et al.,<sup>17</sup> όπου αποδίδουν το μηχανισμό σε κινήσεις υπο-αλυσίδων Rouse, με τη χαρακτηριστική κλίμακα μήκους του μηχανισμού να είναι παραπλήσια της τμηματικής δυναμικής, παρότι δεν είχαν εξετάσει την εξάρτηση από το  $M_n$ .



**Σχήμα 3.2.13.** (α) Λογάριθμος των χρόνων του αργού μηχανισμού sub-Rouse (τετράγωνα) και της τμηματικής δυναμικής (τρίγωνα) ως προς τη μοριακή μάζα. (β) Λογάριθμος των χρόνων του αργού μηχανισμού sub-Rouse (τετράγωνα) και της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας (τρίγωνα),

κανονικοποιημένα ως προς τη τμηματική κίνηση του PIB (διακεκομμένη κόκκινη γραμμή), συναρτήσει του λογαρίθμου της μοριακής μάζας.

### 3.2.1 Συμπεράσματα

Στο Κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε το άμορφο πολυμερές PIB μέσω θερμικών, δυναμικών και μηχανικών μετρήσεων, για ένα εύρος μικρών και μεγάλων μοριακών μαζών. Στις μικρές μοριακές μάζες, μέσω ΔΦ ανιχνεύθηκαν τρεις διηλεκτρικά ενεργοί μηχανισμοί, ο τμηματικός α-μηχανισμός που συνδέεται με τη μετάβαση υάλου, ένας γρήγορος β-μηχανισμός που σχετίζεται με τοπικές κινήσεις και ένας αργός μηχανισμός. Στις μεγάλες μοριακές μάζες παρατηρούνται οι ίδιοι μηχανισμοί, με έναν επιπλέον πιο γρήγορο γ-μηχανισμό για την υαλώδη κατάσταση. Η τμηματική δυναμική του PIB εμφανίζει χαρακτηριστική εξάρτηση τύπου Fox-Flory με τη μοριακή μάζα, ενώ ο συντελεστής ευθραυστότητας του πολυμερούς αυξάνεται και σταθεροποιείται σε μεγάλες μοριακές μάζες. Για συγκεκριμένες μοριακές μάζες πραγματοποιήθηκαν επιπλέον μηχανικές μετρήσεις, με τα ρεολογικά αποτελέσματα να δίνουν τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας (λόγω περιορισμένων μοριακών μαζών όμως, δεν υπολογίστηκε η εκθετική εξάρτηση του χρόνου απεγκλωβισμού των αλυσίδων από τη μοριακή μάζα). Από σύγκριση των υπερθέσεων των διηλεκτρικών και ρεολογικών καμπυλών παρατηρήθηκε πως ο αργός διηλεκτρικά μηχανισμός παρουσιάζεται κοντά στο εύρος συχνοτήτων της τμηματικής δυναμικής. Επιπλέον, βρέθηκε ότι ο αργός (sub-Rouse) μηχανισμός έχει ασθενή εξάρτηση από τη μοριακή μάζα ( $\tau_{sub-Rouse}/\tau_{SM} \sim M^{0.33}$ ), που τον διαφοροποιεί από κινήσεις τύπου Rouse. Η προέλευση του μηχανισμού είναι πιθανώς τοπική, παρόμοια με τον α-μηχανισμό. Παραμένει όμως το ερώτημα γιατί δεν μπορεί να ανιχνευτεί στη ΔΘΣ, όπως π.χ. ο τοπικός α-μηχανισμός. Σε κάθε περίπτωση, οι διηλεκτρικές μετρήσεις απέδειξαν την ύπαρξη διαφορετικών μηχανισμών στο συμμετρικό μόριο του PIB, παρά τη μικρή του διπολική ροπή. Για πρώτη φορά μελετήθηκε η εξάρτηση του sub-Rouse μηχανισμού από τη μοριακή μάζα.

### 3.2.2 Αναφορές

1. Boyd, R.H.; Krishna Pant, P.V. Molecular Packing and Diffusion in Polyisobutylene. *Macromolecules* **1991**, 24, 6325-6331.
2. Plazek, D.J.; Zheng, X.D.; Ngai, K.L. Viscoelastic Properties of Polymers. 1. Different Temperature Dependence of Segmental Relaxation and Terminal Dispersion. *Macromolecules* **1992**, 25, 4920-4924.
3. Ngai, K.L.; Plazek, D.J. Identification of Different Modes of Molecular Motion in Polymers that cause Thermorheological Complexity. *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 68, 376-434.
4. Santangelo, P.G.; Ngai, K.L.; Roland, C.M. Distinctive Manifestations of Segmental Motion in Amorphous Poly(tetrahydrofuran) and Polyisobutylene. *Macromolecules* **1993**, 26, 2682-2687.
5. Fitzgerald, E.; Grandine, L.D.; Ferry, J.D. Dynamic Mechanical Properties of Polyisobutylene. *J. Appl. Sci.* **1953**, 24, 650.
6. Ferry, J.D.; Grandine, L.D.; Fitzgerald, E.R. The Relaxation Distribution Function of Polyisobutylene in the Transition from Rubber-Like to Glass-Like Behavior. *J. Appl. Sci* **1953**, 24, 911.
7. Tobolsky, A.V.; Catsiff, E. Elastoviscous Properties of Polyisobutylene (and Other Amorphous Polymers) from Stress-Relaxation Studies. IX. A Summary Results. *J. Polym. Sci.* **1956**, 19, 111-121.
8. Stoll, B.; Pechhold, W.; Blasenbrey, S. Zur Deutung von dielektrischen Relaxationserscheinungen im Bündelmodell. *Kolloid-Z* **1972**, 250, 1111.
9. Törmälä, P. Spin Label and Probe Studies of Polymeric Solids and Melts. *J. Macromol. Sci.* **1979**, 17, 297-357.
10. Suter, U.W.; Saiz, E.; Flory, P.J. Conformation Characteristics of Polyisobutylene. *Macromolecules* **1983**, 16, 1317-1328.
11. Ngai, K.L.; Plazek, D.J.; Bero, C.A. Viscoelastic Properties of Amorphous Polymers. 2. Anomalous Temperature Dependence of the Steady-State Recoverable Compliance in Low Molecular Weight Polymers. *Macromolecules* **1993**, 26, 1065-1071.
12. Plazek, D.J.; Chay, L.-C.; Ngai, K.L.; Roland, C.M. Viscoelastic Properties of Polymers. 4. Thermorheological Complexity if the Softening Dispersion in Polyisobutylene. *Macromolecules* **1995**, 28, 6432-6436.
13. Ngai, K.L.; Plazek, D.J.; Rizo, A.K. Viscoelastic Properties of Amorphous Polymers. 5. A Coupling Model Analysis of the Thermorheological Complexity of Polyisobutylene in the Glass-Rubber Softening Dispersion. *J. Polym. Sci.* **1997**, 35, 599-614.
14. Richter, D.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Monkenbusch, M.; Farago, B.; Faust, R. Molecular Motions of Polyisobutylene: A Neutron Spin-Echo and Dielectric Investigation. *Macromolecules* **1998**, 31, 1133-1143.
15. Krygier, E.; Lin, G.; Mendes, J.; Mukandela, G.; Azar, D.; Jones, A.A.; Pathak, J.A.; Colby, R.H.; Kumar, S.K.; Floudas, G.; Krishnamoorti, R.; Faust, R. Segmental Dynamics of Head-to-Head Polypropylene and Polyisobutylene in Their Blend and Pure Components. *Macromolecules* **2005**, 38, 7721-7729.
16. Kunal, K.; Paluch, M.; Roland, C.M.; Puskas, J.E.; Chen, Y.; Sokolov, A.P. Polyisobutylene: A Most Unusual Polymer. *J. Polym. Sci* **2008**, 46, 1390-1399.
17. Paluch, M.; Pawlus, S.; Sokolov, A.P.; Ngai, K.L. Sub-Rouse Modes in Polymers Observed by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **2010**, 43, 3103-3106.

18. Donth, E. The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 53, 325–330.
19. Ngai, K.L.; Floudas, G.; Rizo, A.K.; Plazek, D.J. *Amorphous Polymers. In Encyclopedia of Polymer Properties*; John Wiley & Sons: New York, **2002**.
20. Polymerdatabase.com
21. Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Colby, R.H. Chain Dimensions and Entanglement Spacings. “*Physical Properties of Polymers Handbook*”, Springer, **2007**.
22. Rouse, P.E., A Theory of Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1272.
23. de Gennes, P.G., *Cornell University Press*, **1979**.
24. Doi, M., Edwards, S. *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, **1986**.

### 3.3 Επίδραση του περιορισμού στην αυτο-οργάνωση και δυναμική συμπολυμερών του πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος) (PBLG) με πολυϊσοβουτυλενίου (PIB)

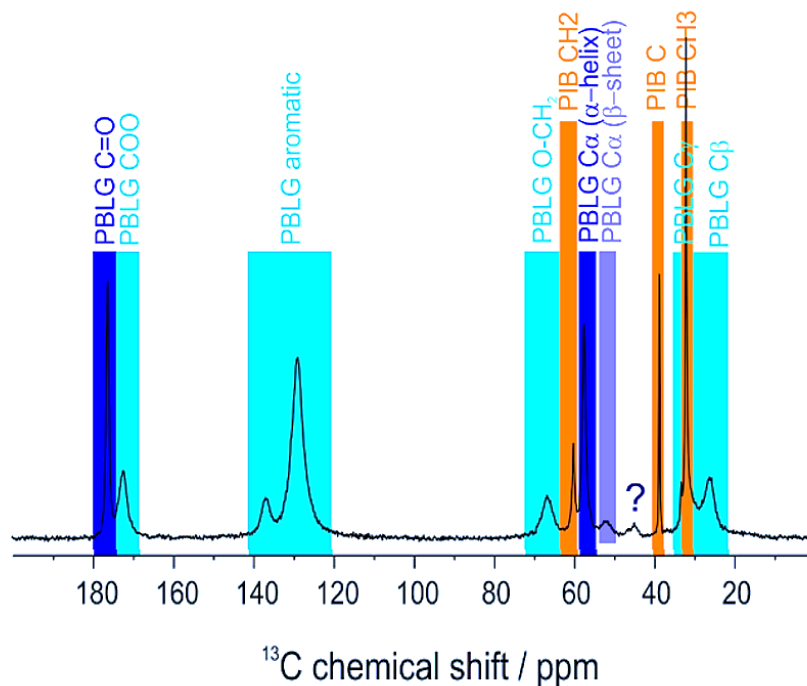
Έπειτα από αναλυτική εξέταση του καθαρού PBLG απουσία και παρουσία περιορισμού, η έρευνα προσανατολίζεται στη μελέτη κατά συστάδων συμπολυμερών πολυ(γ-βενζυλο-L-γλουταμινικού οξέος)-*b*-πολυϊσοβουτυλενίου (PBLG-*b*-PIB). Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των συγκεκριμένων δισυσταδικών συμπολυμερών είναι ότι αποτελούνται από μια συστάδα με καλά καθορισμένη δευτεροταγή δομή  $\alpha$ -έλικας 18/5 (PBLG) και μια άμορφη συστάδα (PIB) για το οποίο έχει επίσης προταθεί η οργάνωση σε μια μορφή έλικας 8/5.<sup>1,2</sup> Το κλάσμα όγκου του PBLG στο δισυσταδικό συμπολυμερές που μελετήθηκε είναι  $f_{\text{PBLG}}=0.68$  και οι αντίστοιχοι βαθμοί πολυμερισμού είναι  $N_{\text{PBLG}}=102$  και  $N_{\text{PIB}}=121$  (PBLG<sub>102</sub>-*b*-PIB<sub>121</sub>). Βασικός στόχος της μελέτης είναι η εύρεση της επίδρασης της θερμοδυναμικής του συμπολυμερούς (όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στο γινόμενο  $\chi N$ ) και του περιορισμού στην αυτο-οργάνωση και τη δυναμική του PBLG. Ειδικότερα, ερωτήματα της συγκεκριμένης έρευνας αποτελούν:

- (α) βοηθάει η "σύνδεση" των ελίκων PBLG με ένα εύκαμπτο πολυμερές ως προς την ένθεσή του σε νανοπόρους; (αναμένουμε στην ένθεση οδηγός να είναι το εύκαμπτο πολυμερές PIB)
- (β) η αυτο-οργάνωση του συμπολυμερούς (υπάρχει νανοφασικός διαχωρισμός ή ανάμιξη των συστάδων και πώς αυτό επηρεάζει τη δευτεροταγή δομή του PBLG;)
- (γ) η επίδραση της συστάδας του PIB στη δυναμική του PBLG
- (δ) η σύγκριση της αυτο-οργάνωσης και της δυναμικής του ομοπολυπεπτιδίου του PBLG με την αυτο-οργάνωση και τη δυναμική του PBLG στο συμπολυμερές απουσία και παρουσία περιορισμού.

Η αυτο-οργάνωση του συμπολυμερούς PBLG-*b*-PIB απουσία περιορισμού μελετήθηκε με NMR και περίθλαση ακτίνων-X. Η τοπική διαμόρφωση των πεπτιδίων μπορεί να προσδιοριστεί από τις διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις των ανθράκων C <sub>$\alpha$</sub>  και C=O του πεπτιδικού δεσμού σε πειράματα NMR.<sup>3</sup> Η καμπύλη <sup>13</sup>C-NMR στερεάς κατάστασης του συμπολυμερούς παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.1. Οι χαρακτηριστικές κορυφές με χημικές μετατοπίσεις  $\delta \sim 176$  ppm του άνθρακα C <sub>$\alpha$</sub>  και  $\delta \sim 57$  ppm του άνθρακα C=O αντιστοιχούν σε σχηματισμό  $\alpha$ -ελίκων.<sup>1,4-11</sup> Επιπλέον, οι  $\alpha$ -



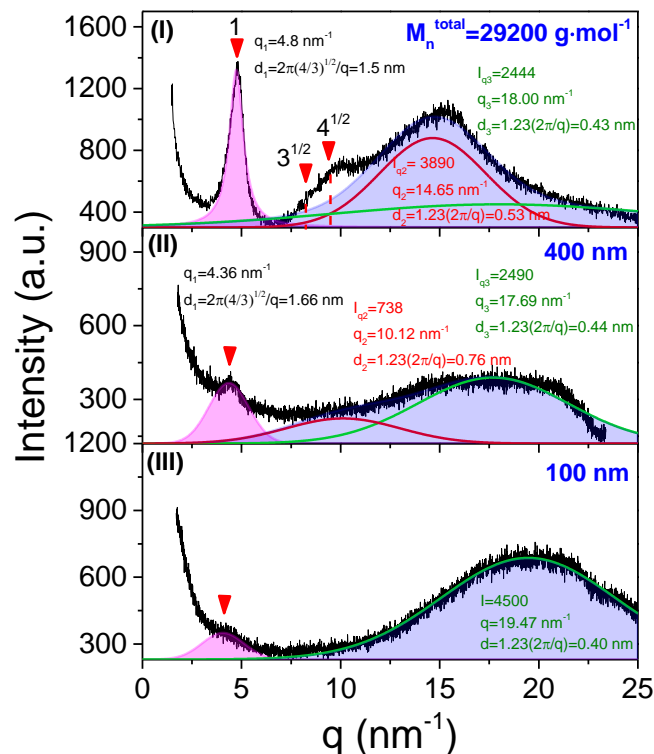
έλικες είναι η μοναδική δευτεροταγής δομή του πολυπεπτιδίου, καθώς ο μεγάλος βαθμός πολυμερισμού του δεν επιτρέπει το σχηματισμό β-φύλλων, σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.<sup>1</sup>



**Σχήμα 3.3.1.** Καμπύλη  $^{13}\text{C}$ -NMR στερεάς κατάστασης του συμπολυμερούς PBLG-*b*-PIB με κλάσμα όγκου  $f_{\text{PBLG}}=0.68$ . Οι ισχυρές κορυφές με χημική μετατόπιση  $\delta \sim 176$  ppm και  $\delta \sim 57$  ppm οφείλονται στον άνθρακα  $\text{C}_\alpha$  και  $\text{C}=\text{O}$  αντίστοιχα και υποδηλώνουν το σχηματισμό α-ελίκων.

Τα πειράματα NMR έδειξαν τη δευτεροταγή δομή του PBLG, αλλά δεν μας παρέχουν πληροφορίες ως προς την πιθανή ανάμιξη με το PIB. Η περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές και ευρείες γωνίες είναι η κατάλληλη τεχνική για την εύρεση της διαμόρφωσης της δευτεροταγούς δομής του πολυπεπτιδίου, αλλά και της μορφολογίας των νανοπεριοχών του συμπολυμερούς<sup>4-11</sup>. Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες για το συμπολυμερές απουσία και παρουσία περιορισμού απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3.2. Απουσία περιορισμού (Σχήμα 3.3.2 (I)) παρατηρούμε τρεις ανακλάσεις Bragg με σχετικές θέσεις  $1:3^{1/2}:4^{1/2}$ , χαρακτηριστικές της εξαγωνικής διαμόρφωσης των α-ελίκων. Οι έλικες της συστάδας του PBLG οργανώνονται σε εξαγωνικό πλέγμα, όπως παρατηρείται και στο ομοπολυμερές. (Η σύγκριση του πλευρικού μήκους συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος της συστάδας του PBLG στο συμπολυμερές με το καθαρό PBLG παρουσιάζεται παρακάτω). Η ευρεία άμορφη άλως που παρατηρείται σε

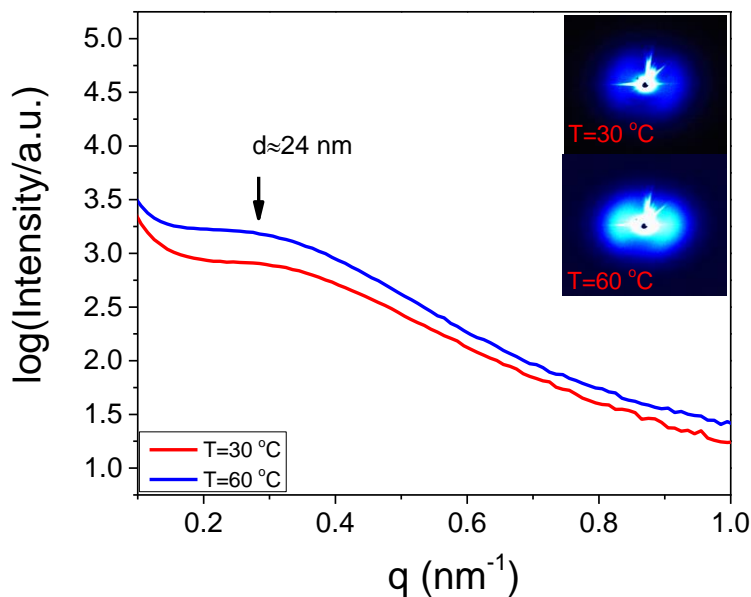
μεγαλύτερα  $q$  εμφανίζει δύο κορυφές που αποδίδονται σε van der Waals αλληλεπιδράσεις. Η πρώτη κορυφή σε  $q \sim 15 \text{ nm}^{-1}$  (χαρακτηριστική απόσταση  $d = 1.23 \cdot (2\pi/q) = 0.53 \text{ nm}$ <sup>12</sup>) αντιστοιχεί σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων των πλευρικών ομάδων των  $\alpha$ -ελίκων, ενώ η δεύτερη κορυφή σε  $q \sim 20 \text{ nm}^{-1}$  (χαρακτηριστική απόσταση  $d = 1.23 \cdot (2\pi/q) = 0.43 \text{ nm}$ ) σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των άμορφων τμημάτων του PBLG, αλλά και μεταξύ των άμορφων αλυσίδων του PIB. Αν υπάρχει ανάμιξη μεταξύ των δύο συστάδων δεν μπορεί να αποσαφηνιστεί μόνο μέσω WAXS, γι' αυτό και στο συγκεκριμένο δείγμα πραγματοποιήθηκαν και πειράματα SAXS.



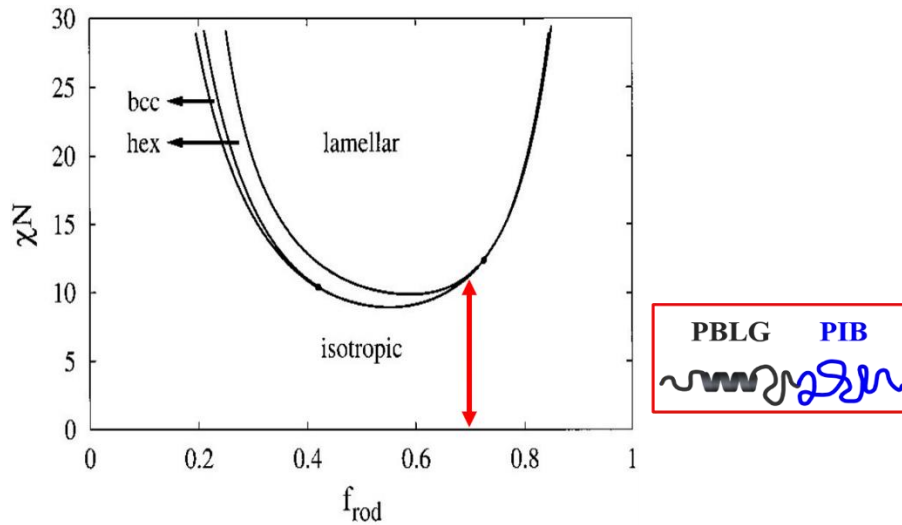
**Σχήμα 3.3.2.** Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB με  $f_{\text{PBLG}} = 0.68$ . Το πάνω διάγραμμα αντιστοιχεί στο συμπολυμερές απουσία περιορισμού, το μεσαίο διάγραμμα αντιστοιχεί σε περιορισμό σε δισκία AAO με διάμετρο 400 nm, ενώ το κάτω διάγραμμα σε δισκία διαμέτρου 100 nm.

Η περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες παρέχει πληροφορίες για την παρουσία/απουσία νανοφασικού διαχωρισμού μεταξύ των συστάδων του PBLG και PIB. Στο Σχήμα 3.3.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες SAXS και οι αντίστοιχες δισδιάστατες εικόνες για δύο θερμοκρασίες. Διακρίνεται μια ευρεία κορυφή χωρίς ανακλάσεις ανώτερης τάξης,

χαρακτηριστική συσταδικών συμπολυμερών με ανάμιξη μεταξύ των συστάδων. Η απόσταση που προκύπτει (ως  $d \approx 2\pi/q$ ) είναι  $d \sim 24$  nm και είναι χαρακτηριστική του φαινομένου σκέδασης γνωστού ως "correlation hole" (de Gennes<sup>13</sup>) από τη φάση της αταξίας (disordered phase). Το μήκος αυτό είναι χαρακτηριστικό της μέσης απόστασης μεταξύ του κέντρου βάρους της συστάδας του PBLG και του PIB. Στο Σχήμα 3.3.4 παρουσιάζεται το θεωρητικό διάγραμμα δισυσταδικών συμπολυμερών πολυπεπτιδίου με ραβδοειδή διαμόρφωση και γραμμικού άμορφου πολυμερούς<sup>14</sup>, με το PBLG-*b*-PIB να τοποθετείται κατά μήκος της ευθείας  $f_{\text{rod(PBLG)}}=0.68$  στην ισοτροπική (άμορφη) φάση, όπου τα δύο συστατικά εμφανίζουν ανάμιξη.

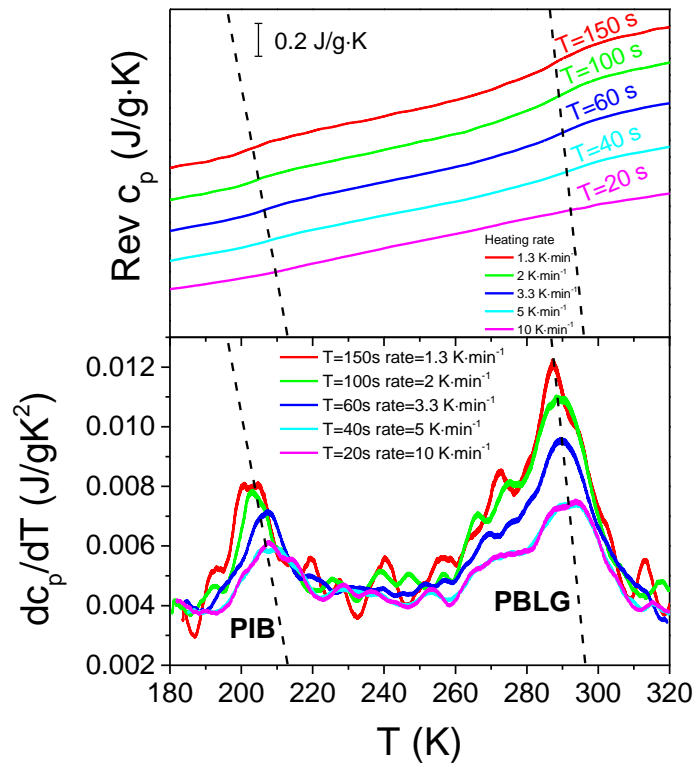


**Σχήμα 3.3.3.** Καμπύλες SAXS για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB με  $f_{\text{PBLG}}=0.68$ , για δύο θερμοκρασίες. Οι αντίστοιχες δισδιάστατες εικόνες περίθλασης ακτίνων-X από εφελκυσμένες ίνες του συμπολυμερούς απεικονίζονται στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.



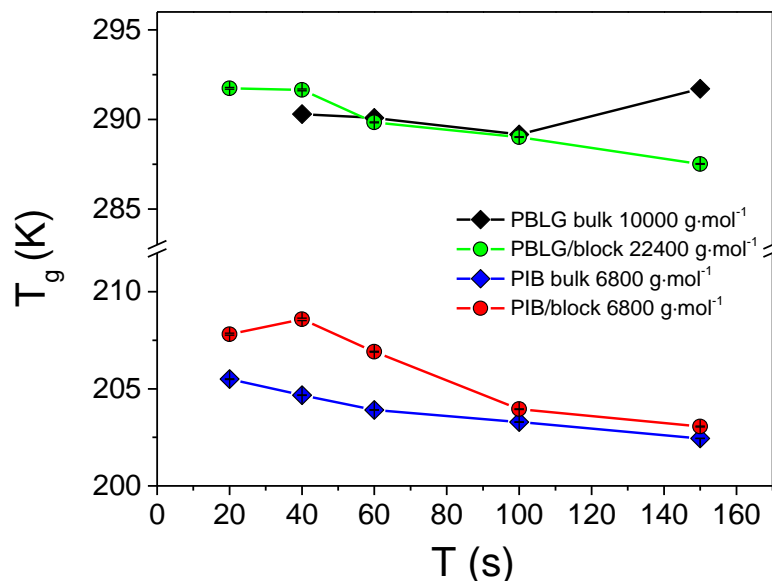
**Σχήμα 3.3.4.** Θεωρητικό διάγραμμα ισορροπίας φάσεων δισυσταδικών συμπολυμερών πολυπεπτιδίου με ραβδοειδή διαμόρφωση και γραμμικού άμορφου πολυμερούς (από την αναφορά [14]). Η κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε  $f_{rod(PBLG)}=0.68$  και δηλώνει τις πιθανές θέσεις στην ισότροπη φάση του PBLG-*b*-PIB στο διάγραμμα.

Πληροφορία σχετική με το πώς η ανάμιξη των δύο συσταδών επηρεάζει τη δυναμική των τμημάτων PBLG και PIB προκύπτει από τα συνδυαστικά πειράματα  $\Delta\Theta\Sigma$  και  $\Delta\Phi$ . Τα θερμογραφήματα  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για το συμπολυμερές παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.4, όπου παρατηρούνται δύο θερμοκρασίες υάλου, μία για την κάθε συστάδα του συστήματος.<sup>15-17</sup> Από τις περιόδους που χρησιμοποιήθηκαν υπολογίζουμε τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης του  $\alpha$ -μηχανισμού για τα δύο συστατικά. Σχεδιάζουμε το διάγραμμα της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου συναρτήσει των διαφορετικών περιόδων ταλάντωσης της  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήμα 3.3.5).



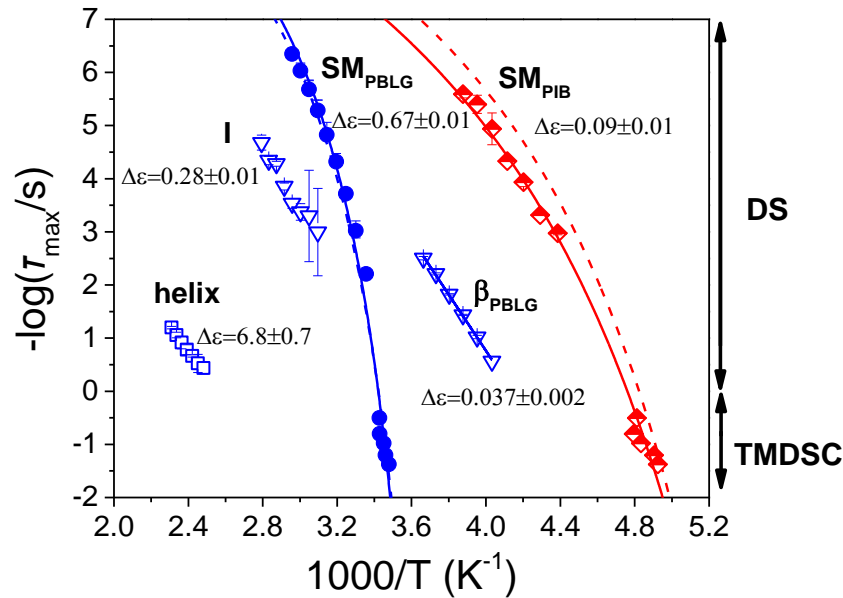
**Σχήμα 3.3.4.** (πάνω) Θερμογραφήματα  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB με  $f_{\text{PBLG}}=0.68$ . Είναι εμφανής η παρουσία δύο μηχανισμών υάλου στο συμπολυμερές. (κάτω) Παράγωγος της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το συμπολυμερές.

Σχετικά με τη συστάδα του PBLG παρατηρούμε πως το  $T_g^{\text{PBLG/block}}$  δεν έχει μεταβληθεί συγκριτικά με αυτό του ομοπολυπεπτιδίου. Ως προς το PIB, παρατηρείται μία μείωση του  $T_g^{\text{PIB/block}}$  κατά περίπου 2 K. Η θερμοκρασία υάλου της συστάδας του PIB πλησιάζει αυτή της συστάδας του PBLG, ως αποτέλεσμα της ανάμιξης των συστάδων. Η συνολική εικόνα του συστήματος προκύπτει από τη συνδυαστική χρήση των πειραματικών τεχνικών, καθώς προσφέρεται περισσότερη πληροφορία από την καθεμία ξεχωριστά. Μετρήσεις  $\Delta\Phi$  εμβαθύνουν στη μοριακή δυναμική του συμπολυμερούς. Οι χρόνοι χαλάρωσης των διηλεκτρικά ενεργών μηχανισμών απεικονίζονται στο διάγραμμα Arrhenius του Σχήματος 3.3.6.



**Σχήμα 3.3.5.** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου των συστάδων PBLG και PIB του συμπολυμερούς από τις περιόδους ταλάντωσης της  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού και σύγκριση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα ομοπολυμερή.

Για το συμπολυμερές εμφανίζονται συνολικά πέντε μηχανισμοί. Αρχικά, παρατηρούμε τους δύο τμηματικούς μηχανισμούς που αντιστοιχούν στο PBLG και στο PIB αντίστοιχα, που εμφανίζουν τη συνήθη θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου VFT.<sup>1,15,16</sup> Η εμφάνιση δύο τμηματικών μηχανισμών δεν υποδηλώνει διαχωρισμό των δύο συστάδων, αφού είναι γνωστό ότι και θερμοδυναμικά αναμίξιμα πολυμερή έχουν δύο σημεία υάλου. Ο τμηματικός μηχανισμός του PIB πλησιάζει προς την τμηματική δυναμική της συστάδας του PBLG, που φανερώνει τη μερική ανάμιξη των δύο συστατικών. Εκτός από τις τμηματικές δυναμικές, παρατηρούνται τρεις επιπλέον ενεργοί μηχανισμοί, οι οποίοι αντιστοιχούν στο PBLG. Ο γρήγορος  $\beta$ -μηχανισμός ( $-\log(\tau_0/s)=22.1\pm 0.4$  και με ενέργεια ενεργοποίησης  $E=101\pm 2$  kJ·mol<sup>-1</sup>), ο ενδιάμεσος και ο αργός μηχανισμός που σχετίζεται με τη χαλάρωση των ελίκων εμφανίζονται στο διάγραμμα Arrhenius, με ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση όπως στο καθαρό PBLG.<sup>1</sup> Σχετικά με το PIB, δεν εμφανίζονται επιπλέον μηχανισμοί, πέραν του τμηματικού μηχανισμού, εξαιτίας της μικρής διηλεκτρικής έντασης των μηχανισμών και της επικάλυψης του μηχανισμού sub-Rouse με το  $\beta$ -μηχανισμό του PBLG.

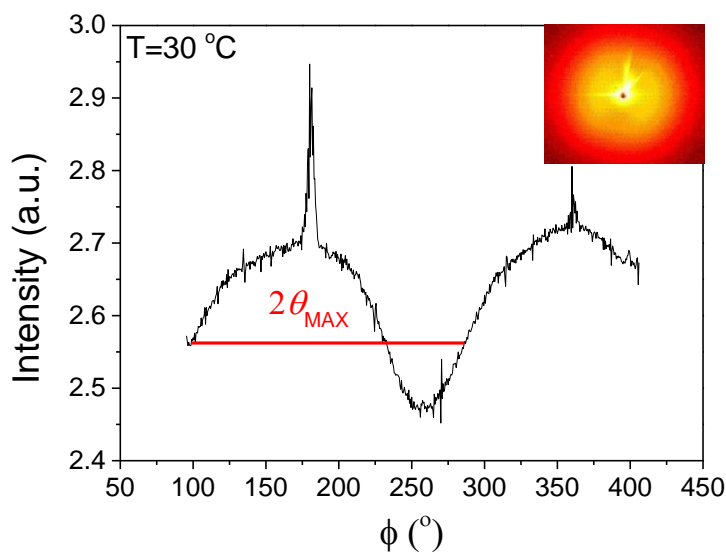


**Σχήμα 3.3.6.** Διάγραμμα Arrhenius για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB με  $f_{PBLG}=0.68$ . Οι χρόνοι ηρέμησης είναι από πειράματα  $\Delta\Phi$  και  $\Delta\Theta\Sigma$  διαμορφωμένου ρυθμού. Με γεμάτα σύμβολα παρουσιάζεται ο  $\alpha$ -μηχανισμός του PBLG, με μισά γεμάτα σύμβολα ο  $\alpha$ -μηχανισμός του PIB, με άδεια πάνω τρίγωνα ο γρήγορος  $\beta$ -μηχανισμός, με άδεια κάτω τρίγωνα ο ενδιάμεσος μηχανισμός και με άδεια τετράγωνα ο αργός μηχανισμός που αντιστοιχεί στην κίνηση των ελίκων. Με συνεχείς γραμμές παρουσιάζονται οι VFT χρόνοι των συστάδων PBLG και PIB και η Arrhenius εξάρτηση του  $\beta$ -μηχανισμού της συστάδας του PBLG. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στους VFT χρόνους των ομοπολυμερών PBLG και PIB.

Η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού δίνει πληροφορίες, μέσω του μοντέλου της σπασμένης έλικας, για μία ελάχιστη τιμή του μήκους εμμονής των ελίκων,  $\xi_{helix}$ , στο συμπολυμερές.<sup>16</sup> Από τη δισδιάστατη απεικόνιση της περίθλαση ακτίνων-*X* σχηματίζουμε το διάγραμμα της έντασης της πρώτης ανάκλασης συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας  $\varphi$  (Σχήμα 3.3.7) και κάνουμε μία εκτίμηση για την ανώτατη τιμή της γωνίας του μοντέλου της σπασμένης έλικας,  $\theta_{max} \approx 90^\circ$ . Σε τέλεια προσανατολισμένο δείγμα με ιδανικές  $\alpha$ -έλικες οι ανακλάσεις προκύπτουν πολύ στενές. Σε αυτήν την περίπτωση, οι έλικες περιέχουν ατέλειες, η εξαγωγική οργάνωση δεν είναι τέλεια ορισμένη και οι ακτίνες-*X* δίνουν πλατιές κορυφές. Με χρήση της εξίσωσης:<sup>16</sup>

$$\Delta\epsilon = \frac{N_A \rho f_{PBLG}}{3\epsilon_0 k T M_{repeat}} (3.4 Debye)^2 \left( \frac{\xi_{helix}}{0.15nm} \right) \sin^2 \theta \quad (3.4)$$

όπου,  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού,  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $N_A$  ο αριθμός Avogadro,  $M_{repeat}$  η μοριακή μάζα της επαναλαμβανόμενης ομάδας,  $f_{PBLG}=0.68$ ,  $\rho_{PBLG}=1.278 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  για  $\alpha$ -ελικοειδή διαμόρφωση και 3.4 Debye η διπολική ροπή ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα κατά μήκος της έλικας, κάνουμε μία εκτίμηση για την ελάχιστη τιμή του μήκους εμμονής των ελίκων της συστάδας του PBLG στο συμπολυμερές, το οποίο προκύπτει  $\zeta_{helix}\approx 0.5 \text{ nm}$ . Η τιμή αυτή είναι σαφώς μικρότερη συγκριτικά με τα ομοπολυμερή του PBLG ( $\zeta_{helix/bulk}\sim 2 \text{ nm}$ ).<sup>1</sup> Η ανάμιξη των συστάδων (ισότροπη φάση) οδηγεί σε μικρότερες έλικες για το PBLG.

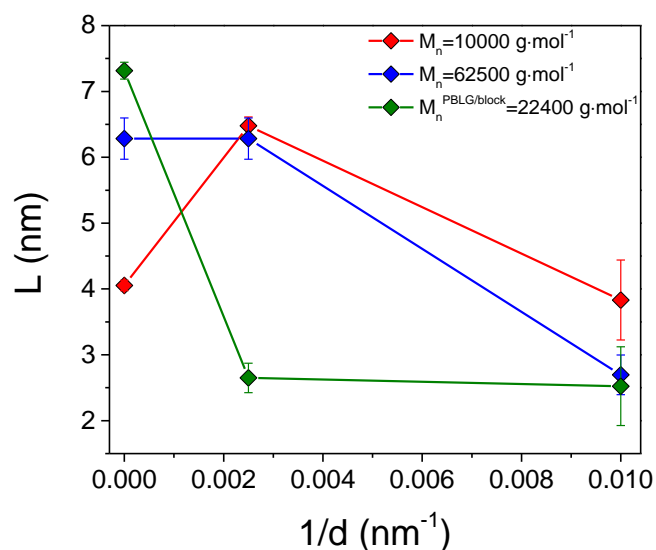


**Σχήμα 3.3.7.** Σκεδαζόμενη ένταση από εφελκυσμένη ίνα PBLG-*b*-PIB συναρτήσει της αζιμουθιακής γωνίας  $\phi$ , για κυματάνυσμα  $q=4.8 \text{ nm}^{-1}$  και  $d=2\pi/q=1.3 \text{ nm}$  που αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των ελίκων. Ως ένθετο παρουσιάζεται η δισδιάστατη εικόνα περίθλασης ακτίνων-X για το συμπολυμερές.

Στη συνέχεια μελετάμε την επίδραση του εύκαμπτου πολυμερούς (PIB) στην ένθεση του συμπολυμερούς σε νανοπόρους. Για τη μελέτη της επίδρασης του περιορισμού στο συμπολυμερές χρησιμοποιήθηκαν δισκία AAO με διαμέτρους πόρων 400, 100 και 40 nm. Για να αποσαφηνιστεί η αυτο-οργάνωση του περιορισμένου συστήματος πραγματοποιήθηκαν πειράματα ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες σε διαμέτρους 400 και 100 nm. Τα διαγράμματα συγκριτικά με το συμπολυμερές απουσία περιορισμού παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.2 (II) και (III). Παρατηρούμε πως η εξαγωνική οργάνωση των  $\alpha$ -ελίκων εξασθενεί όσο αυξάνεται ο περιορισμός και κυριαρχεί η



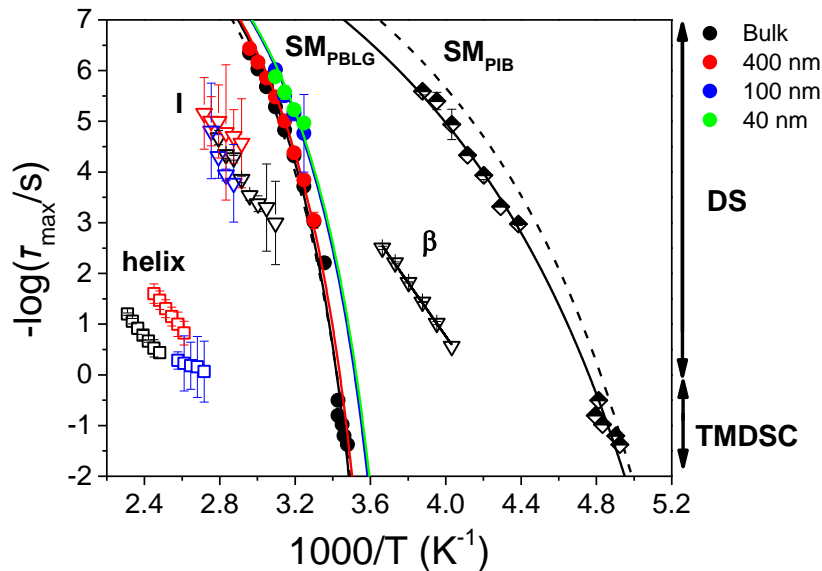
άμορφη άλως. Για  $d=400$  nm η πρώτη χαρακτηριστική ανάκλαση Bragg του εξαγωνικού πλέγματος εξασθενεί σημαντικά, ενώ για  $d=100$  nm δε διακρίνεται. Από το εύρος της κύριας αυτής κορυφής ανάκλασης υπολογίζουμε το πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των ελίκων (Σχήμα 3.3.8) μέσω της σχέσης,  $L = 2\pi/w$ , όπου  $w$  το εύρος FWHM της 1<sup>ης</sup> ανάκλασης Bragg, συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων και το συγκρίνουμε με τα ομοπολυπεπίδια της προηγούμενης υποενότητας. Το μήκος  $L$  παρουσιάζει μία πιο απότομη πτώση στο συμπολυμερές συγκριτικά με το καθαρό PBLG, που υποδηλώνει πως ο περιορισμός σε συνδυασμό με την άμορφη συστάδα του PIB εξασθενούν πιο γρήγορα την εξαγωνική οργάνωση των  $\alpha$ -ελίκων. Η διαδοχική μεταβολή στην ένταση διατηρείται, με την πρώτη κορυφή των πλευρικών ομάδων να ελαττώνεται σε ένταση ( $d=400$  nm) και να χάνεται στα  $d=100$  nm, ενώ η κορυφή των αλληλεπιδράσεων των άμορφων τμημάτων του PBLG και του PIB αυξάνεται σε ένταση και κυριαρχεί στη μικρότερη διάμετρο, που υποδηλώνει την κατάρρευση των  $\alpha$ -ελίκων. Η αυτο-οργάνωση του συμπολυπεπτιδίου επηρεάζεται τόσο από την ανάμιξη με το πιο γρήγορο PIB, όσο και από το γεωμετρικό περιορισμού που επιβάλλουν οι νανοπόροι.



**Σχήμα 3.3.8.** Πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος των  $\alpha$ -ελίκων,  $L$ , της συστάδας τους PBLG όπως υπολογίστηκε από το εύρος της πρώτης ανάκλασης Bragg των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X, συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων και σύγκριση με το πλευρικό μήκος συνοχής των ομοπολυπεπτιδίων.

Τα αποτελέσματα της δυναμικής του συμπολυμερούς υπό περιορισμό απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3.9, όπου παρουσιάζεται το διάγραμμα των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης που

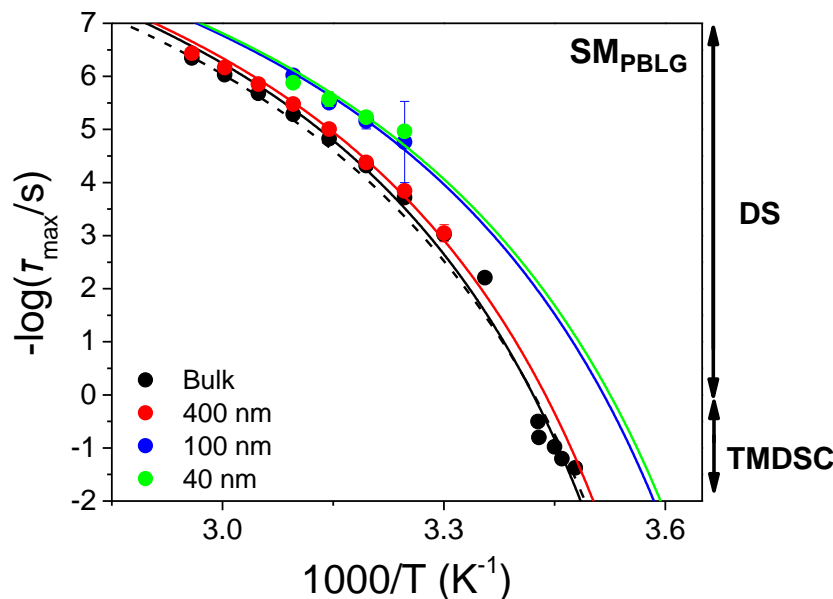
παρατηρούνται σε πόρους διαμέτρων 400, 100 και 40 nm, συγκριτικά με τη δυναμική του καθαρού συμπολυμερούς.



**Σχήμα 3.3.9.** Διάγραμμα Arrhenius των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB απουσία και παρουσία περιορισμού. Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στη σύγκριση της δυναμικής του συμπολυμερούς απουσία και παρουσία περιορισμού σε πόρους με διαμέτρους 400, 100 και 40 nm. Με γεμάτα σύμβολα παρουσιάζεται ο α-μηχανισμός του PBLG, με μισά γεμάτα σύμβολα ο α-μηχανισμός του PIB, με άδεια πάνω τρίγωνα ο γρήγορος β-μηχανισμός, με άδεια κάτω τρίγωνα ο ενδιάμεσος μηχανισμός και με άδεια τετράγωνα ο αργός μηχανισμός που αντιστοιχεί στην κίνηση των ελίκων. Με συνεχείς γραμμές παρουσιάζονται οι VFT χρόνοι των συστάδων PBLG και PIB και η Arrhenius εξάρτηση του β-μηχανισμού της συστάδας του PBLG. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στους VFT χρόνους των ομοπολυμερών PBLG και PIB απουσία περιορισμού.

Ο γρηγορότερος μηχανισμός που εμφανίζεται υπό περιορισμό είναι ο α-μηχανισμός του PBLG. Ο β-μηχανισμός του πολυπεπτιδίου και ο α-μηχανισμός του PIB, δεν διακρίνονται λόγω μικρής έντασης. Εξαιτίας της ιοντικής αγωγιμότητας λόγω πόλωσης ηλεκτροδίων, αλλά και των ισχυρών φαινομένων διεπιφανειακής πόλωσης λόγω της ετερογένειας του συστήματος, ο προσδιορισμός των χρόνων χαλάρωσης του ενδιάμεσου και του αργού μηχανισμού γίνεται εξαιρετικά δύσκολος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι μηχανισμοί να μην είναι διακριτοί στους πόρους με διάμετρο 40 nm. Η επίδραση του περιορισμού στη δυναμική του συμπολυμερούς εμφανίζεται με την επιτάχυνση των επιμέρους μηχανισμών όσο αυξάνεται ο περιορισμός, συγκριτικά με τους αντίστοιχους στο συμπολυμερές απουσία περιορισμού. Αντίθετα, η τμηματική χαλάρωση της συστάδας του PBLG,

που απεικονίζεται ξεχωριστά στο Σχήμα 3.3.10, εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με την τμηματική δυναμική του ομοπολυπεπτιδίου του PBLG υπό περιορισμό. Η επιτάχυνση των χρόνων της τμηματικής δυναμικής αυξάνεται όσο μειώνεται η διάμετρος των πόρων, με τη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση να παραμένει VFT. Οι VFT παράμετροι της τμηματικής δυναμικής απουσία και παρουσία περιορισμού παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.1.



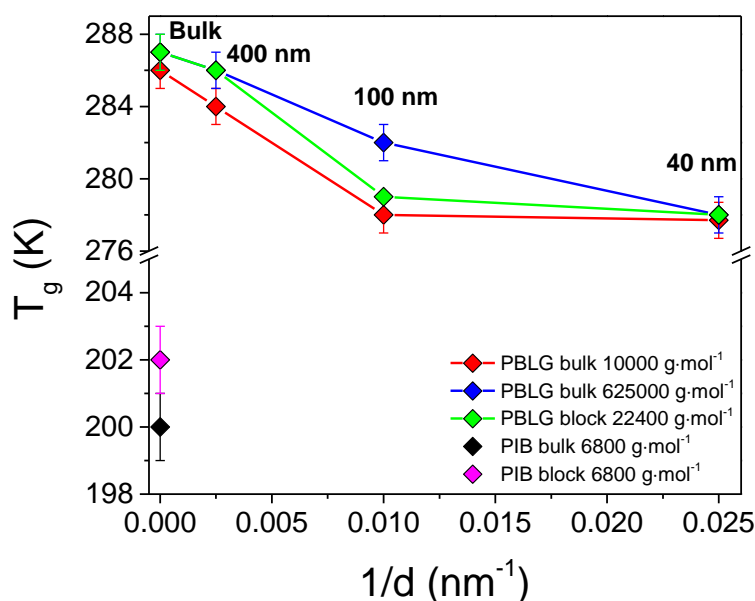
**Σχήμα 3.3.10.** Διάγραμμα Arrhenius των χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής δυναμικής του PBLG για το δισυσταδικό συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB με  $f_{\text{PBLG}}=0.68$ . Με διαφορετικά χρώματα συγκρίνεται η δυναμική του καθαρού συμπολυμερούς με τη δυναμική του υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 400 nm, 100 nm και 40 nm. Οι συνεχείς γραμμές είναι προσομοιώσεις της εξίσωσης VFT.

**Πίνακας 3.3.1.** VFT παράμετροι της τμηματικής δυναμικής του συμπολυμερούς απουσία περιορισμού και εντός διαμέτρων 400 nm, 100 nm και 40 nm.

PBLG- <i>b</i> -PIB ( $f_{\text{PBLG}}=0.68$ )				
	$-\log(\tau_0/s)$	$B$ (K)	$T_0$ (K)	$T_g^{\text{DS}}$ (K) ( $\tau=100s$ )
Bulk	$-12^*$	$1045 \pm 40$	$254 \pm 2$	$287 \pm 1$
400 nm	$-12^*$	$1045^*$	$253 \pm 1$	$286 \pm 1$
100 nm	$-12^*$	$1045^*$	$246 \pm 1$	$279 \pm 1$
40 nm	$-12^*$	$1045^*$	$246 \pm 1$	$278 \pm 1$

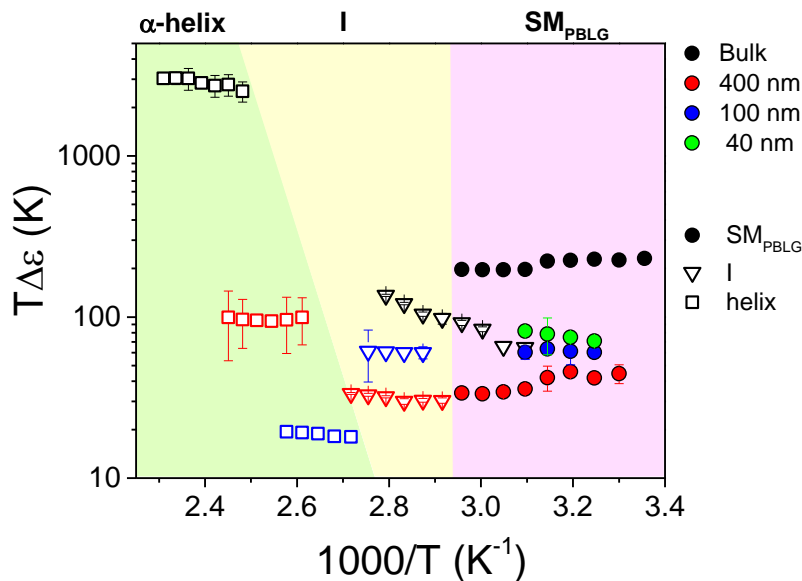
\* κρατήθηκαν σταθερά.

Η επίδραση του περιορισμού στη θερμοκρασία υάλου στις συστάδες PBLG και PIB του συμπολυμερούς παρουσιάζεται συνοπτικά στο Σχήμα 3.3.11, συγκριτικά με τα αποτελέσματα των ομοπολυμερών. Η μείωση του  $T_g^{\text{PBLG/block}}$  με την αύξηση του περιορισμού είναι εμφανής. Η εξάρτηση από τη διάμετρο των νανοπόρων εμφανίζει ποιοτικά την ίδια συμπεριφορά με τα ομοπολυπεπτίδια. Η ελάττωση του σημείου υάλου της συστάδας του PBLG σχετίζεται και με τη μοριακή μάζα της συστάδας, αλλά και με το αποτέλεσμα της ανάμιξης με το πιο γρήγορο PIB. Επιπλέον, στο διάγραμμα απεικονίζεται και η μικρή αύξηση του  $T_g^{\text{PIB/block}}$  συγκριτικά με το ομοπολυμερές, φανερώνοντας την επιρροή της ανάμιξης στην άμορφη συστάδα του PIB.



**Σχήμα 3.3.11.** Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου των συστάδων PBLG και PIB του συμπολυμερούς από το αντίστροφο της διαμέτρου των περιοριστικών νανοπόρων σε σύγκριση με το PIB-*b*-PIB απουσία περιορισμού.

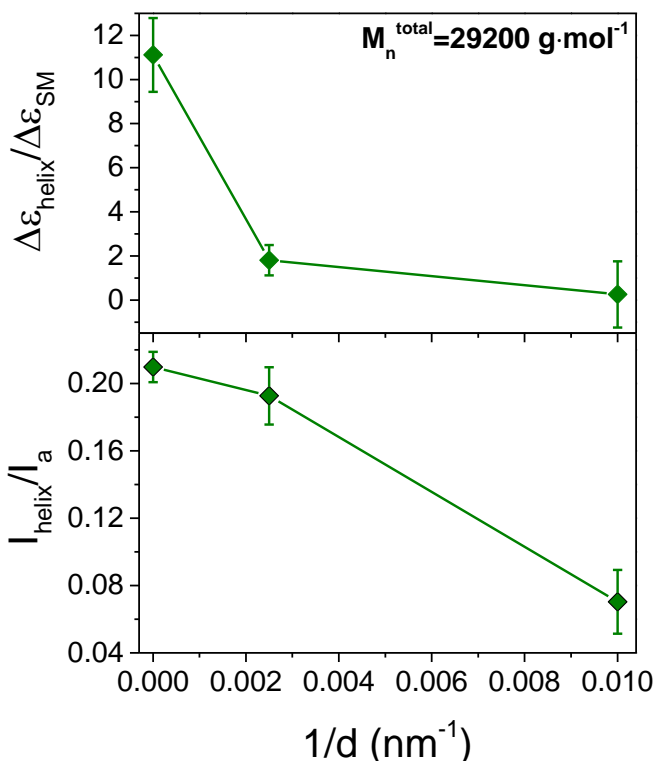
Στη συνέχεια, εξετάζουμε τις διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών που εμφανίζονται υπό περιορισμό, οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 3.3.12, συγκριτικά με αυτές του συμπολυμερούς απουσία περιορισμού. Η επιτάχυνση των χρόνων χαλάρωσης της τμηματικής δυναμικής της συστάδας του PBLG υπό περιορισμό συνδυάζεται με τη μείωση των εντάσεων των αργών μηχανισμών. Ιδιαίτερα η διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού μειώνεται διαδοχικά όσο μειώνεται η διάμετρος των πόρων. Αυτό έχει επίπτωση στο μήκος εμμονής των ελίκων της συστάδας του PBLG, το οποίο μειώνεται υπό περιορισμό.



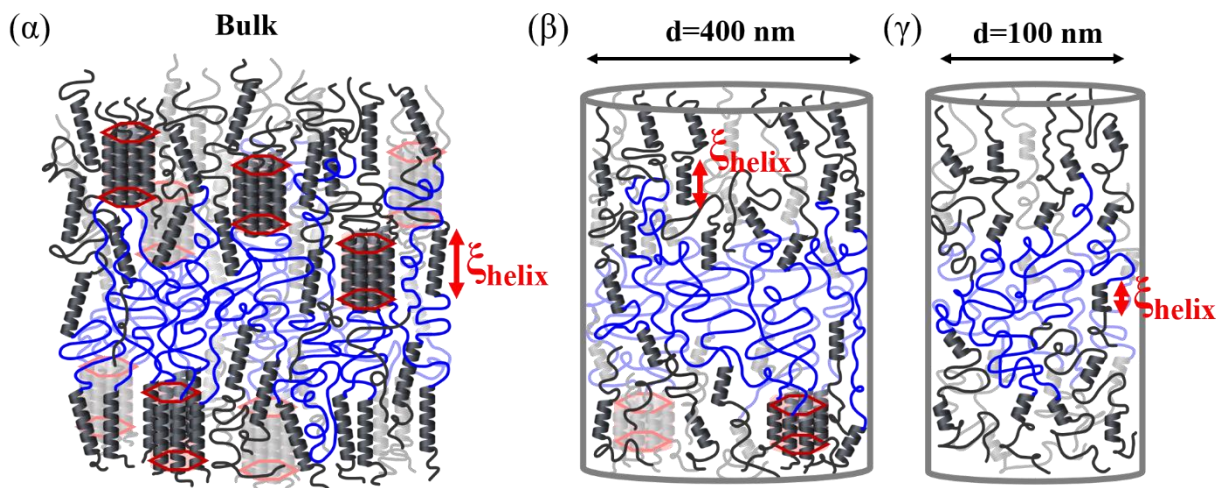
**Σχήμα 3.3.12.** Διηλεκτρικές εντάσεις της τμηματικής δυναμικής της συστάδας του PBLG, του ενδιάμεσου και του αργού μηχανισμού για το συμπολυμερές συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας. Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στη σύγκριση του συμπολυμερούς απουσία και παρουσία περιορισμού σε νανοπόρους διαμέτρων 400 nm, 100 nm και 40 nm. Με γεμάτα σύμβολα παρουσιάζεται ο  $\alpha$ -μηχανισμός της συστάδας του PBLG, με άδεια κάτω τρίγωνα ο ενδιάμεσος μηχανισμός και με άδεια τετράγωνα ο αργός μηχανισμός που αντιστοιχεί στην κίνηση των ελίκων. Οι τρεις σκιαγραφημένες περιοχές αντιστοιχούν στις εντάσεις των τριών μηχανισμών απουσία και παρουσία περιορισμού, όπου ροζ περιοχή –  $\alpha$ -μηχανισμός, κίτρινη περιοχή – ενδιάμεσος μηχανισμός, πράσινη περιοχή – αργός μηχανισμός.

Όπως και στο ομοπολυπεπτίδιο, εξαιτίας της διαδικασίας ένθεσης του συμπολυμερούς στους νανοπόρους (από διαλύματα), ο εγκλωβισμός αέρα εντός των πόρων έχει επίπτωση στις διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών. Παρόλα αυτά, πληροφορίες για το μήκος συνοχής μπορούμε να εξάγουμε έμμεσα από το λόγο της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού ως προς την ένταση της τμηματικής δυναμικής της συστάδας του PBLG. Στο Σχήμα 3.3.13 συγκρίνουμε τη δυναμική εικόνα του λόγου των εντάσεων των δύο μηχανισμών από τη  $\Delta\Phi$  με την αντίστοιχη στατική εικόνα των εντάσεων των  $\alpha$ -ελίκων ως προς το άμορφο τμήμα του συμπολυμερούς από την περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες. Παρατηρούμε πως οι δύο εικόνες συμφωνούν, με την κανονικοποιημένη ένταση του αργού μηχανισμού να ελαττώνεται με την αύξηση του περιορισμού, που υποδηλώνει την ταυτόχρονη ελάττωση του μήκους εμμονής των ελίκων. Όσο αυξάνεται ο περιορισμός μικρότερες έλικες σχηματίζονται στους νανοπόρους. Όπως αναφέραμε και στην προηγούμενη ενότητα για τα ομοπολυπεπτίδια, η χρήση διαλύτη παίζει

σημαντικό ρόλο στην οργάνωση του συστήματος υπό περιορισμό. Για τη συστάδα του PBLG με μοριακή μάζα  $22.4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  το μήκος εμμονής της τέλει έλικας ισούται με  $\xi_{\text{helix,ideal}} \approx \left(\frac{22400}{219} \cdot 0.15\right) \text{ nm} \approx 15 \text{ nm}$ . Οι τέλει α-έλικες που σχηματίζονται στο διάλυμα<sup>17-19</sup> αναγκάζονται να "σπάσουν" λόγω της μικρής (συγκριτικά με το μήκος εμμονής των τέλει α-ελίκων) διαμέτρου των νανοπόρων. Μία σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της ανάμιξης και του περιορισμού του συμπολυμερούς παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.14.



**Σχήμα 3.3.13.** (πάνω) Διηλεκτρική ένταση του αργού μηχανισμού της συστάδας του PBLG κανονικοποιημένη ως προς τη διηλεκτρική ένταση του τμηματικού μηχανισμού του συναρτήσει του αντιστρόφου της διαμέτρου των νανοπόρων. (κάτω) Σύγκρισή της με τα αντίστοιχα αποτελέσματα  $I_{\text{helix}}/I_{\text{amorphous}}$ , όπου  $I_{\text{helix}}$  είναι η ένταση της πρώτης ανάκλασης Bragg του εξαγωνικού πλέγματος και  $I_{\text{amorphous}}$  η ένταση της άμορφης άλω στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X.



**Σχήμα 3.3.14.** Σχηματική αναπαράσταση των αλυσίδων του PBLG (γκρι) και του PIB (μπλε) (α) απουσία περιορισμού και παρουσία περιορισμού σε διάμετρο πόρων (β) 400 nm και (γ) 100 nm, βασισμένη σε πειραματικά αποτελέσματα. Το χαρακτηριστικό μήκος εμμονής,  $\xi_{helix}$ , των  $\alpha$ -ελίκων μειώνεται με την αύξηση του περιορισμού εξαιτίας του τρόπου ένθεσης του συμπολυμερούς στους νανοπόρους.

### 3.3.1 Συμπεράσματα

Στην υποενότητα αυτή μελετήθηκε η αυτο-οργάνωση και η δυναμική δισυσταδικών συμπολυμερών PBLG-*b*-PIB απουσία και παρουσία περιορισμού σε νανοπόρους με διαμέτρους 400 nm, 100 nm και 40 nm. Η συνδυαστική χρήση πειραματικών τεχνικών για τη μελέτη της δομής, των θερμικών ιδιοτήτων και της δυναμικής ήταν απαραίτητη για το λεπτομερή χαρακτηρισμό των συστημάτων. Τα αρχικά συμπεράσματα αφορούν το συμπολυμερές απουσία περιορισμού. Σχετικά με την αυτο-οργάνωση, η δευτεροταγής δομή της συστάδας του PBLG είναι οι  $\alpha$ -έλικες (χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις  $\delta \sim 176$  ppm του άνθρακα  $C_\alpha$  και  $\delta \sim 57$  ppm του άνθρακα C=O στο  $^{13}C$ -NMR), οργανωμένες σε εξαγωνικό πλέγμα (WAXS), όπως και στο ομοπολυπεπτίδιο. Ο θερμοδυναμικός περιορισμός μεταξύ των δύο συστάδων έχει ως αποτέλεσμα την ανάμιξη (SAXS). Σχετικά με τη δυναμική του συμπολυμερούς ( $\Delta\Phi$ ), παρατηρούνται πέντε ενεργά διηλεκτρικοί μηχανισμοί, από τους οποίους οι δύο αντιστοιχούν στις τμηματικές δυναμικές των δύο συστάδων, ενώ οι υπόλοιποι αναφέρονται στη συστάδα του PBLG. Ο τμηματικός μηχανισμός του PIB μετατοπίζεται σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, πλησιάζοντας την τμηματική δυναμική του PBLG και επιβεβαιώνοντας την ανάμιξη (SAXS). Από την ένταση του αργού μηχανισμού του PBLG έγινε μία εκτίμηση του μήκους εμμονής των ελίκων στο

συμπολυμερές, με την τιμή να εμφανίζεται αρκετά μικρότερη από το καθαρό PBLG. Η συστάδα του πιο γρήγορου PIB επηρεάζει τη δομή και τη διαμόρφωση των α-ελίκων.

Η αυτο-οργάνωση και η δυναμική του συμπολυμερούς υπό περιορισμό, ιδίως της συστάδας του PBLG παρουσιάζει κάποιες χαρακτηριστικές διαφορές. Ως προς τη δομή (WAXS-SAXS), η ανάμιξη των δύο συστάδων οδηγεί σε ταχύτερη εξασθένιση της εξαγωνικής διάταξης των α-ελίκων συγκριτικά με το καθαρό πολυπεπτίδιο. Όσο μειώνεται η διάμετρος των νανοπόρων τόσο λιγότερες έλικες σχηματίζονται. Ως προς τη δυναμική ( $\Delta\Phi$ ), οι ενεργά διηλεκτρικοί μηχανισμοί που εμφανίζονται υπό περιορισμό είναι ο α-μηχανισμός της συστάδας του PBLG και οι δύο θερμοκρασιακά υψηλότεροι μηχανισμοί. Για  $T < T_g^{\text{PBLG}}$  δεν είναι ορατός κανένας μηχανισμός. Η δυναμική της συστάδας του PBLG επιταχύνεται διαδοχικά υπό περιορισμό, διατηρώντας τη VFT θερμοκρασιακή της εξάρτηση. Η ελάττωση του  $T_g^{\text{PBLG/block}}$  εμφανίζει ποιοτικά την ίδια εξάρτηση από τη διάμετρο των νανοπόρων όπως και το καθαρό PBLG. Οι δυναμικές μετρήσεις ( $\Delta\Phi$ ) συμφωνούν με τις στατικές μετρήσεις (WAXS). Η μείωση στην ένταση του αργού μηχανισμού της συστάδας του PBLG υποδηλώνει την ελάττωση του μήκους εμμονής των ελίκων όσο αυξάνεται ο περιορισμός. Η χρήση διαλύτη για την ένθεση του συμπολυμερούς στους νανοπόρους αναγκάζει το πολυπεπτίδιο να "σπάσει" τις τέλειες α-έλικες που σχηματίζει στο διάλυμα για να εισέλθει στους πόρους. Ως τελικό συμπέρασμα προκύπτει πως η εύκαμπτη συστάδα του PIB δεν αποτρέπει τη χρήση διαλύτη για την ένθεση του PBLG στους νανοπόρους. Συνδυαστικά, το άμορφο PIB και ο περιορισμός προσδίδουν περισσότερες άμορφες διαμορφώσεις στο συμπολυμερές.



### 3.3.2 Αναφορές

1. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Klok, H.-A.; Schnell, I.; Pakula, T. Self-Assembly and Dynamics of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Peptides. *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 81.
2. Stoll, B.; Pechhold, W.; Blasenbrey, S. Zur Deutung von dielektrischen Relaxationserscheinungen im Bündelmodell. *Kolloid-Z* **1972**, *250*, 1111.
3. Saito, H.; Tabeta, R.; Shoji, A.; Ozaki, T. Ando I. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1050.
4. Floudas, G.; Papadopoulos, P.; Klok, H.A.; Vandermeulen, G.W.M.; Rodriguez-Hermamdez, J. Hierarchical Self-Assembly of Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)-Poly(ethyleneglycol)-Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) Rod-Coil-Rod Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3676-3683.
5. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Nanodomain-Induced Chain Folding in Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate)-*b*-polyglycine Diblock Copolymers. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2352-236.
6. Gitsas, A.; Floudas, G.; Dietz, M.; Mondeshki, M.; Spiess, H.W.; Wegner, G. Self-Assembly and Molecular Dynamics of Copolymers of  $\gamma$ -Methyl-L-glutamate and Stearyl-L-glutamate. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8311-8322.
7. Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Spiess, H.W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Control of Peptide Secondary Structure and Dynamics in Poly( $\beta$ -benzyl-L-glutamate)-*b*-polyalanine Peptides. *Biomacromolecules* **2008**, *41*, 8072-8080.
8. Gitsas, A.; Floudas, G.; Mondeshki, M.; Butt, H.-J.; Spiess, H. W.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. Effect of Chain Topology on the Self-Organization and Dynamics of Block Copolypeptides: From Diblock Copolymers to Stars. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1959-1966.
9. Floudas, G.; Spiess, H.W. Self-Assembly and Dynamics of Polypeptides. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 278-298.
10. Mondeshki, M.; Spiess, H. W.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Floudas, G. Hierarchical self-assembly in diblock copolypeptides of poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) with poly(L-leucine) and poly(*O*-benzyl-L-tyrosine). *Eur. Pol. J.* **2011**, *47*, 668-674.
11. Graf, R.; Spiess, H. W.; Floudas, G.; Butt, H.-J.; Gkikas, M.; Iatrou, H. Conformational Transitions of Poly(L-proline) in Copolypeptides with Poly( $\gamma$ -benzyl-L-glutamate) induced by Packing. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9326-9332.
12. Guinier, A. “X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies”, Freeman, W.H., San Francisco, **1963**.
13. De Gennes, P.G. Theory of X-ray Scattering by Liquid Macromolecules with Heavy Atom Labels. *J. Phys. France* **1970**, *31*, 235.
14. Reenders, M.; Brinke, G. Compositional and Orientational Ordering in Rod-Coil Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3266-3280.
15. Papadopoulos, P.; Floudas, G.; Schnell, I.; Klok, H.-A.; Aliferis, T.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. “Glass transition” in peptides: Temperature and pressure effects. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224906.
16. Papadopoulos, P.; Floudas, G. Polypeptide Dynamics: Glass “Transition” and “Broken” Helices. *Dielectr. Newsl.* **2005**, Issue Nov.
17. Flory, P. J. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 6. Rods Connected by Flexible Joints. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1141-1144.
18. Flory P. J.; Frost, R. S. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Rodlike Particles. 3. The Most Probable Distribution. *Macromolecules* **1978**, *11*, 1126-1133.

19. Muroga, Y.; Nagasawa, M. On the Flexibility of Poly( $\gamma$ -Benzyl L-Glutamate) in Helicogenic Solvents. *Biopolymers* **1998**, 45, 281-288.

## Κεφάλαιο 4

### Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση της περιοριστικής γεωμετρίας στην αυτο-οργάνωση και τη δυναμική ομοπολυπεπτιδίων και συμπολυμερών PBLG, αλλά και η επίδραση της άμορφης συστάδας στην οργάνωση και την ένθεση του πολυπεπτιδίου στους νανοπόρους. Σε αντίθεση με τη μοναδική προηγούμενη μελέτη (σύνθεση του PBLG στο εσωτερικό των νανοπόρων), η ένθεση στους νανοπόρους πραγματοποιήθηκε από το διάλυμα λόγω του υψηλού ιξώδους του πολυπεπτιδίου. Τα κυριότερα αποτελέσματα συνοψίζονται παρακάτω.

Τα ομοπολυπεπτίδια PBLG οργανώνονται σε εξαγωνικά διατεταγμένες α-έλικες με μικρό μήκος εμμοής λόγω των άμορφων τμημάτων που περιέχουν. Η δυναμική τους έδειξε διαφορετικές περιοχές οργάνωσης που "στερεοποιούνται" σε διαφορετικές θερμοκρασίες, προσδίδοντας μεγάλη κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων. Ο περιορισμός έχει ως αποτέλεσμα (i) την εξασθένηση του πλευρικού μήκους συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος, (ii) την ελάττωση του μήκους εμμοής των α-ελίκων και (iii) την επιτάχυνση της τμηματικής δυναμικής με ταυτόχρονη μείωση της θερμοκρασίας υάλου. Το τελευταίο αποτέλεσμα συμφωνεί με την προηγούμενη μελέτη της σύνθεσης του PBLG στο εσωτερικό των νανοπόρων για μεγάλες διαμέτρους, επιδεικνύοντας πως οι διαφορετικοί "τρόποι" περιορισμού του πολυπεπτιδίου προκαλούν όμοια επίδραση στη δυναμική του. Αντίθετα, από τα συνδυαστικά αποτελέσματα των ακτίνων-X και της ΔΦ βρέθηκε ότι η μέθοδος ένθεσης αυτής της εργασίας του PBLG στους πόρους (διάλυμα) επηρεάζει τις διαμορφώσεις και την οργάνωση των αλυσίδων.

Τα συμπολυμερή PBLG-*b*-PIB εμφανίζουν διαφορές στη μορφολογία. Βρέθηκε ανάμιξη μεταξύ των δύο συστάδων, με την αυτο-οργάνωση του PBLG να διατηρείται σε εξαγωνικά διατεταγμένες α-έλικες, αλλά με μικρότερο πλευρικό μήκος συνοχής και μήκος εμμοής. Η "σύνδεση" με το εύκαμπτο PIB δεν απέτρεψε τη χρήση διαλύτη για την ένθεση του συμπολυμερούς στους νανοπόρους. Υπό περιορισμό, η ανάμιξη μειώνει δραστικά το πλευρικό μήκος συνοχής του εξαγωνικού πλέγματος, ενώ η μέθοδος ένθεσης εξαναγκάζει τη μείωση του μήκους εμμοής των α-ελίκων. Συνδυαστικά, το άμορφο PIB και ο περιορισμός αποσταθεροποιούν τη δευτεροταγή δομή του PBLG και προσδίδουν περισσότερες άμορφες διαμορφώσεις στο συμπολυμερές.

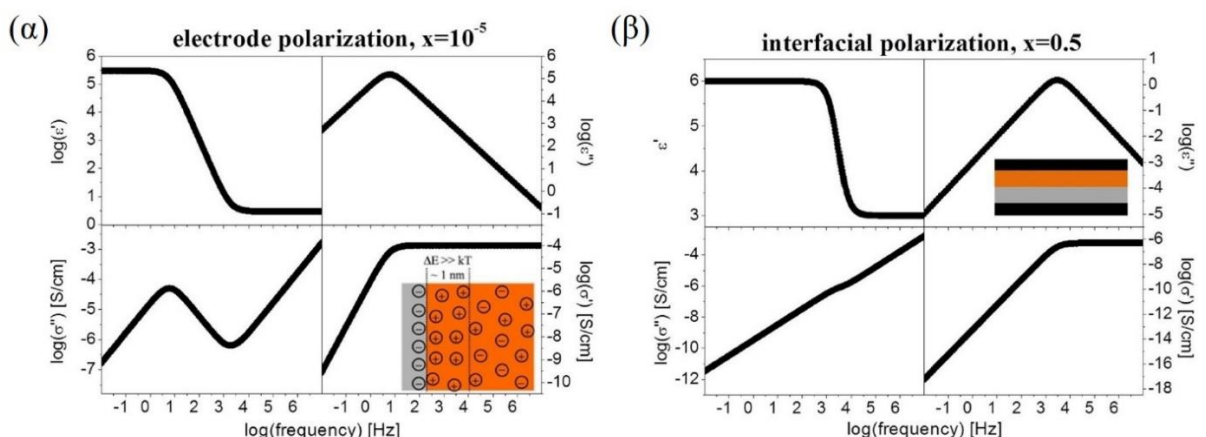
Η πρόσθετη μελέτη του ομοπολυμερούς PIB συναρτήσει της μοριακής μάζας οδήγησε στην ταυτοποίηση του συνόλου των μοριακών μηχανισμών. Ιδιαίτερα ο αργός μηχανισμός, που είχε παρατηρηθεί με διάφορες τεχνικές στο παρελθόν, αλλά πρώτη φορά μελετήθηκε σε αυτήν την εργασία η εξάρτησή του από τη μοριακή μάζα, αποδόθηκε σε τοπικής κλίμακας κινήσεις (δηλαδή sub-Rouse).

Ο έλεγχος της δευτεροταγούς δομής σε συμπολυμερή αποτελεί ζητούμενο για βιολογικές εφαρμογές. Μελλοντικό στόχο αποτελεί η μελέτη συμπολυμερών PBLG με PIB μεγαλύτερης μοριακής μάζας, ώστε να επιτευχθεί νανοφασικός διαχωρισμός και σταθεροποίηση της δευτεροταγούς δομής του πολυπεπτιδίου. Επιπλέον, η "σύνδεση" του PBLG με ένα πιο εύκαμπτο πολυμερές (π.χ. πολυϊσοπρένιο) ίσως επιτρέψει την ένθεση σε νανοπόρους απουσία διαλύτη και προσφέρει διαφορετική οργάνωση στο σύστημα.

## Παράρτημα Α

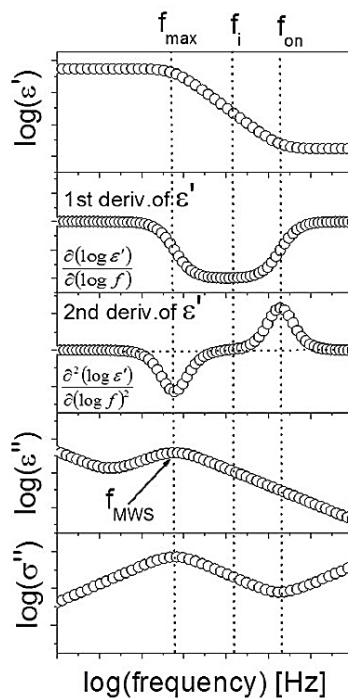
### Μοντέλο πόλωσης ηλεκτροδίων και διεπιφανειακής πόλωσης WMS

Το φαινόμενο της πόλωσης εμφανίζεται συχνά στα διηλεκτρικά φάσματα των υλικών. Η πόλωση των ηλεκτροδίων και η διεπιφανειακή πόλωση αποτελούν δύο από τις πιο συχνές εκδηλώσεις του φαινομένου αυτού. Η πόλωση των ηλεκτροδίων (electrode polarization – EP) σχετίζεται με το μπλοκάρισμα των ιόντων του υλικού μεταξύ των ηλεκτροδίων με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, δηλαδή αλλαγές στην αγωγιμότητα σε διεπιφανειακά στρώματα νανομετρικών διαστάσεων που σχηματίζονται στην επαφή μεταξύ του αγώγιμου υλικού που μελετάται και των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πειράματος, όπως το πάχος του δείγματος, την τιμή του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόζεται και τα υλικά των ηλεκτροδίων. Η διεπιφανειακή πόλωση ή φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) εμφανίζεται σε υλικά που παρουσιάζουν ετερογένεια, όπως τα κατά συστάδες συμπολυμερή, ειδικά όταν οι δύο φάσεις έχουν αρκετά διαφορετικά χαρακτηριστικά μεταξύ τους. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα ελεύθερα φορτία στο υλικό μετακινούνται στις εσωτερικές διεπιφάνειες των φάσεων, μεταβάλλοντας την τοπική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων διπόλων στο εσωτερικό του. Τα δύο φαινόμενα παρουσιάζουν παρόμοια φασματικά χαρακτηριστικά (Σχήμα A.1). Εμφανίζονται στις διηλεκτρικές μετρήσεις κυρίως στις χαμηλές συχνότητες, σε υψηλές θερμοκρασίες και προκαλούν μεγάλη αύξηση της διηλεκτρικής διαπερατότητας και των διηλεκτρικών απωλειών.



**Σχήμα Α.1.** Διηλεκτρικές καμπύλες του πραγματικού και του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης ( $\epsilon', \epsilon''$ ) και της αγωγιμότητας ( $\sigma', \sigma''$ ). Το κλάσμα όγκου της διεπιφανειακής ζώνης είναι τάξεις μεγέθους μικρότερο από κλάσμα όγκου της αγωγίμης ζώνης για το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων, ενώ για την MWS διεπιφανειακή πόλωση τα δύο στρώματα έχουν όμοιο κλάσμα όγκου.

Οι Samet et al.<sup>1</sup> πρότειναν ένα μοντέλο για το διαχωρισμό των πολώσεων, όπου η κάθε πόλωση καθορίζεται από ένα σύνολο τεσσάρων χαρακτηριστικών συχνοτήτων (Σχήμα Α.2). Η συχνότητα  $f_{on}$  είναι η συχνότητα στην οποία αρχίζουν τα φαινόμενα πόλωσης και όπου το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon'$ , αυξάνεται με την αύξηση της συχνότητας, η δεύτερη παράγωγος του  $\epsilon'$  εμφανίζει μέγιστο και το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας,  $\sigma''$ , εμφανίζει ελάχιστο. Η  $f_{max}$  αντιστοιχεί στη μέγιστη πολωσιμότητα και ορίζεται ως η συχνότητα στην οποία η αύξηση του  $\epsilon'$  εμφανίζει πλατώ, ενώ παράλληλα παρατηρείται ελάχιστο στην δεύτερη παράγωγο του  $\epsilon''$  και μέγιστο στο  $\sigma''$ . Η  $f_x$  (στη μελέτη αναφέρεται ως  $f_{MWS}$ ) αντιστοιχεί στη συχνότητα όπου το  $\epsilon''$  εμφανίζει μέγιστο, ενώ η  $f_i$  είναι η συχνότητα στην οποία η αύξηση του  $\epsilon'$  παρουσιάζει σημείο καμψής.



**Σχήμα Α.2.** Διηλεκτρικές καμπύλες του  $\epsilon'$ , της πρώτης και της δεύτερης παραγώγου του  $\epsilon'$ , του  $\epsilon''$  και του  $\sigma''$  συναρτήσει της συχνότητας. Οι χαρακτηριστικές συχνότητες,  $f_{on}$ ,  $f_{max}$  και  $f_i$  παρουσιάζονται με διακεκομμένες γραμμές, ενώ η  $f_x$  (στη μελέτη αναφέρεται ως  $f_{MWS}$ ) υποδεικνύεται με βέλος.

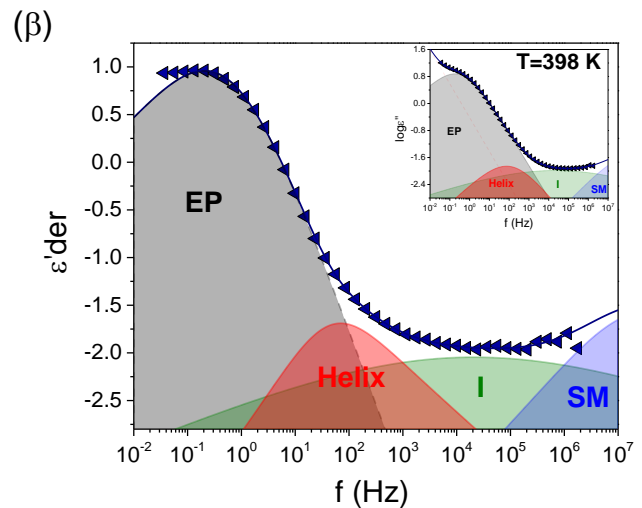
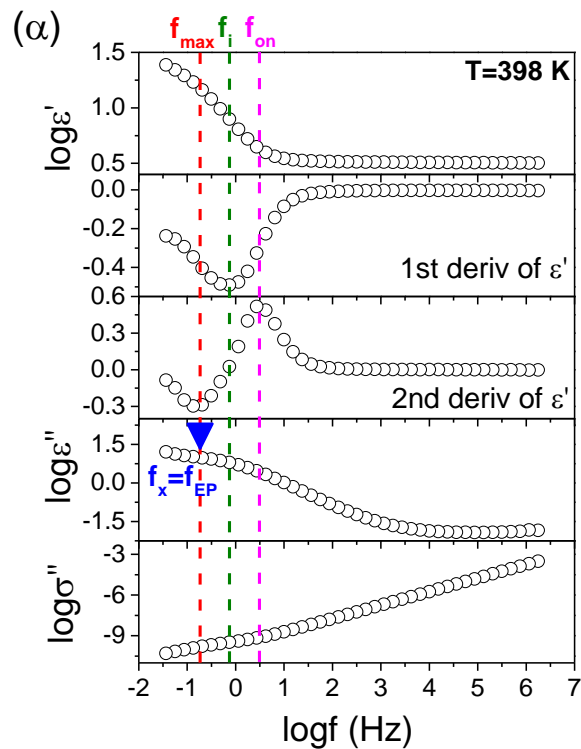
Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, όταν στο υλικό εμφανίζονται φαινόμενα πόλωσης ηλεκτροδίων ισχύει η σχέση:

$$f_x = f_{max} \tag{A.1}$$

ενώ αντίστοιχα όταν στο υλικό εμφανίζονται φαινόμενα διεπιφανειακής πόλωσης MWS ισχύει:

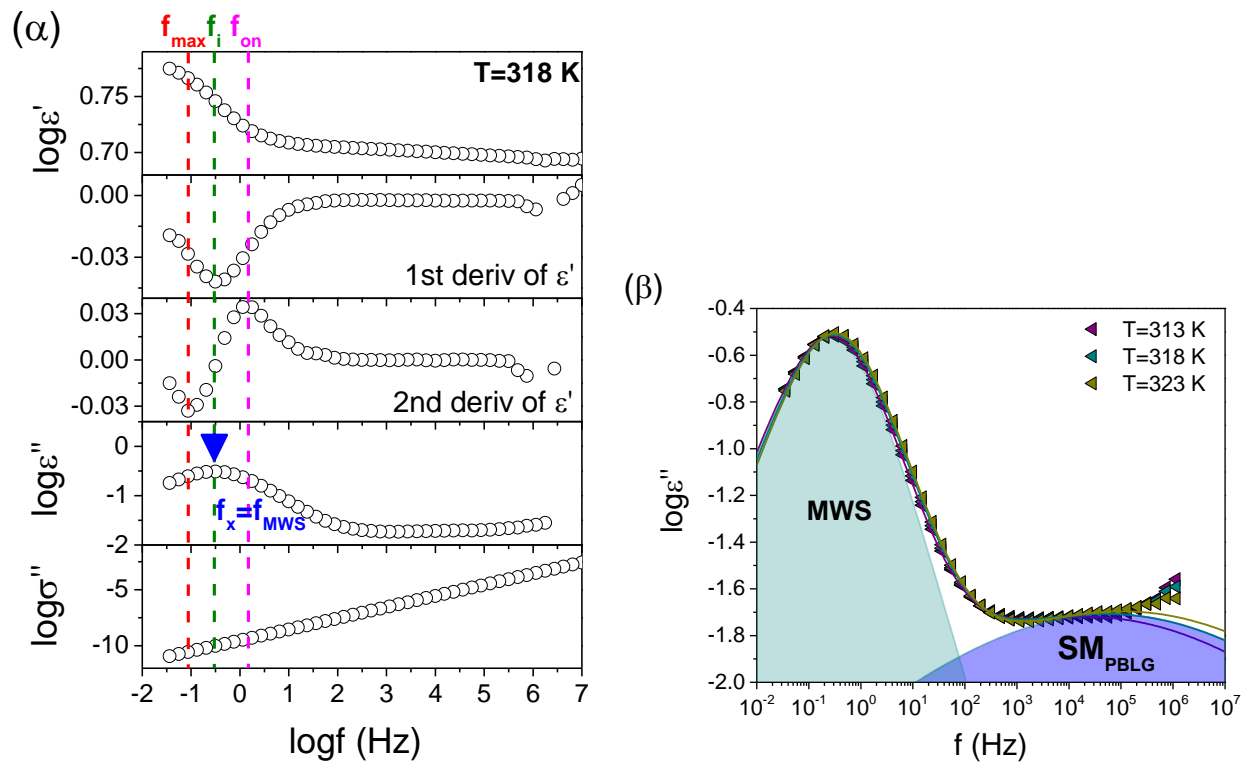
$$f_x = f_i \tag{A.2}$$

Καθώς τα υπό μελέτη δείγματα εμφάνισαν έντονα φαινόμενα πόλωσης, ιδίως υπό περιορισμό, κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα για να αποσαφηνιστεί το είδος της πόλωσης. Στο Σχήμα A.3 (α) παρουσιάζονται οι αντιπροσωπευτικές καμπύλες του μοντέλου σε  $T=398$  K για το καθαρό PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  υπό περιορισμό σε νανοπόρους διαμέτρου 400 nm. Παρατηρούμε πως το μέγιστο του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης,  $\epsilon''$ , αντιστοιχεί σε ελάχιστο της δεύτερης παραγώγου του  $\epsilon'$ , δηλαδή ισχύει  $f_x = f_{max}$ . Το συγκεκριμένο φαινόμενο, όπως εμφανίζεται στις διηλεκτρικές καμπύλες στο Σχήμα A.3(β) αντιστοιχεί σε πόλωση των ηλεκτροδίων. Η μεγάλη έντασή του δυσκολεύει το προσδιορισμό των επιμέρους μηχανισμών του συστήματος, ιδιαίτερα σε μικρότερες διαμέτρους νανοπόρων.



**Σχήμα Α.3.** (α) Χαρακτηριστικό διάγραμμα του μοντέλου της πόλωσης σε  $T=398$  K για το καθαρό PBLG με μοριακή μάζα  $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  υπό περιορισμό σε νανοπόρους διαμέτρου 400 nm. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο μέγιστο του  $\epsilon''$ , το οποίο συμπίπτει σε ελάχιστο της δεύτερης παραγώγου του  $\epsilon'$  και υποδηλώνει πόλωση ηλεκτροδίων. (β) Διηλεκτρικές καμπύλες του PBLG που υποδεικνύουν την μεγάλη ένταση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων συγκριτικά με τους υπόλοιπους μοριακούς μηχανισμούς του συστήματος.

Το φαινόμενο της πόλωσης των ηλεκτροδίων εμφανίζεται σε όλα τα ομοπολυμερή υπό περιορισμό της εργασίας αυτής. Στα συμπολυμερή PBLG-*b*-PIB, λόγω της ετερογένειας μεταξύ των δύο συστάδων, στους νανοπόρους με μικρές διαμέτρους παρατηρείται το φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης MWS ( $f_x = f_i$ ). Ιδιαίτερα, για διάμετρο νανοπόρων 40 nm η ένταση του φαινομένου είναι τόσο μεγάλη που καθιστά αδύνατο το προσδιορισμό πιο αργών μηχανισμών από την τμηματική δυναμική της συστάδας του PBLG (Σχήμα Α.4).



**Σχήμα Α.4.** (α) Χαρακτηριστικό διάγραμμα του μοντέλου της πόλωσης σε  $T=318$  K για το συμπολυμερές PBLG-*b*-PIB υπό περιορισμό σε νανοπόρους διαμέτρου 40 nm. Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στο μέγιστο του  $\epsilon''$ , το οποίο συμπίπτει σε ελάχιστο της πρώτης παραγώγου του  $\epsilon'$  και υποδηλώνει διεπιφανειακή πόλωση MWS. (β) Διηλεκτρικές καμπύλες απωλειών του συμπολυμερούς που υποδεικνύουν την μεγάλη ένταση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων συγκριτικά με την τμηματική δυναμική της συστάδας του PBLG.



### Αναφορές

1. Samet, M.; Levchenko, V.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Kallel, A; Sergei, A. Electrode polarization vs. Maxwell-Wagner-Sillars interfacial polarization in dielectric spectra of materials: Characteristic frequencies and scaling laws. *J. Chem. Phys.* **2015**, 142, 194703.