



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών στην επιφάνεια
ανόργανων νανοσωματιδίων**

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΠΑΠΠΑΣ
Επιστήμη Υλικών**

**ΑΘΗΝΑ
Σεπτέμβριος 2012**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών στην επιφάνεια
ανόργανων νανοσωματιδίων**

ΓΕΩΡΙΟΣ ΠΑΠΠΑΣ

A.M.: 101008

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Ερμόλαος Ιατρού Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ερμόλαος Ιατρού, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Γεώργιος Κόρδας, Ερευνητής Α

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 25/10/2012

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή έγινε σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PMMA, PSBMA και PPEGMA, στην επιφάνεια νανοσφαιρών SiO₂. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του ελεγχόμενου/ «ζωντανού» πολυμερισμού ATRP και ARGET-ATRP με καταλύτη σύμπλοκο Cu. Αρχικά έγινε σύνθεση νανοσφαιρών SiO₂ με την μέθοδο sol-gel και στη συνέχεια η επιφάνεια τροποποιήθηκε πρώτα με το οργανοσιλάνιο (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) και έπειτα με τον απαρχητή πολυμερισμού 2-bromoisobutyryl bromide (BiBB). Οι τροποποιημένες νανοσφαίρες SiO₂-Br χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό των μονομερών μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA), μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SBMA), και του μακρομονομερούς, πολυαιθυλενο μεθακρυλικής γλυκόλης (PEGMA). Το σύστημα SiO₂-PMMA-Br χρησιμοποιήθηκε ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό του PEGMA και έγινε μελέτη της διασποράς των νανοσφαιρών σε οργανικό και υδατικό διαλύτη.

Το υβριδικό σύστημα SiO₂-PSBMA μελετήθηκε ως προς την θερμοκρασιακή εξάρτηση της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου. Τα αποτελέσματα των πολυμερισμών χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), φασματοσκοπία Raman, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) και θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Πολυμερισμός μέσω μεταφοράς ατόμου

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ελεγχόμενος/«ζωντανός» ριζικός πολυμερισμός, ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου, υβριδικά νανოსωματίδια

ABSTRACT

The research presented in this thesis, is focused in the synthesis of polymer brushes on the surface of SiO₂ nanospheres, utilizing copper mediated ATRP and ARGET-ATRP as controlled/ "living" radical polymerization method. First, SiO₂ were synthesized *via* sol-gel method and the surface was functionalized with the organic silane (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) and further with the ATRP initiator 2-bromoisobutyryl bromide (BiBB). The functionalized SiO₂-Br was used as macroinitiator for the polymerization of methyl methacrylate (MMA), sulfobetaine methacrylate, and the macromonomer, poly(ethylene) glycol methacrylate (PEGMA). The system SiO₂-PMMA-Br, was used as macroinitiator for the polymerization of PEGMA, in order to synthesize block copolymers on the surface of the nanospheres, and dispersion studies in organic and aqueous solvents, were performed.

Temperature dependence studies were performed for the hybrid system SiO₂-PSBMA. The samples were characterized with Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared spectroscopy (IR), Raman spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Dynamic Light Scattering (DLS) and Thermogravimetric Analysis (TGA).

SUBJECT AREA: Atom Transfer Radical Polymerization

KEYWORDS: controlled/"living" radical polymerization, SI-ATRP, ARGET ATRP

Στην μνήμη της Δέσποινας Καναβάκη

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα και Αναπληρωτή καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού για τις επιστημονικές του συμβουλές και την άψογη συνεργασία μας και τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κόρδα για την συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω τον Λέκτορα κ. Γεώργιο Σακελλαρίου, για τη βοήθειά του και τις πολύτιμες συμβουλές του.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους, Παναγιώτη Μπιλάλη, Αναστάση Καρατζά , Ελένη Ευθυμιάδου και Λητώ Τζιβελέκα για τις συμβουλές, την στήριξη και την βοήθεια τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία, τη βοήθεια που μου προσέφεραν και τη συναδελφικότητα που επέδειξαν όλο αυτό το διάστημα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	17
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	18
1.1 Νανοσύνθετα υβριδικά υλικά	18
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ελεγχόμενοι / «ζωντανοί» ριζικοί πολυμερισμοί	21
2.1 Γενικά	21
2.2 Βασικές αρχές ελεγχόμενου/«ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού	23
2.2.1 Ομοιότητες και διαφορές μεταξύ ελευθέρου ριζικού και ελεγχόμενου/«ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού	24
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου	27
3.1 Βασικές Αρχές	27
3.1.1 Η κινητική στον ATRP	28
3.2 Μονομερή	30
3.4 Υποκαταστάτες	32
3.5 Μεταβατικά Μέταλλα	34
3.6 Διαλύτης	35
3.7 ARGET - ATRP	35
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ATRP από επιφάνειες	39
4.1 Γενικά χαρακτηριστικά	39
4.2 SI-ATRP από νανοσωματίδια	42
4.2.1 Νανοσωματίδια SiO ₂ και τροποποιήσεις με απαρχητές ATRP	43
4.3 Εφαρμογές SI-ATRP σε υβριδικά νανοσωματίδια SiO ₂	45
5. Κεφάλαιο 5 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	50
5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	50
5.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία	51

5.2	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση	52
5.3	Φασματοσκοπία RAMAN.....	53
5.4	Δυναμική Σκέδαση Φωτός	55
5.5	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	58
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	62
6.1	Προετοιμασία πειραμάτων	62
6.2	Σύνθεση νανοσφαιρών SiO ₂ με την μέθοδο Stöber	63
6.2.1	Τροποποίηση νανοσφαιρών SiO ₂ με APTES	64
6.2.2	Σύνδεση απαρχητή στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO ₂ -NH ₂	65
6.3	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (SiO ₂ -PMMA).....	66
6.3.1	Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PMMA-PPEGMA στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίου (SiO ₂ -PMMA- <i>b</i> -PPEGMA).	68
6.4	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO ₂ - PSBMA).	69
6.4.1	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO ₂ - PSBMA) με ARGET - ATRP.....	70
6.5	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PEGMA με ATRP (SiO ₂ -PPEGMA).	71
6.6	Χαρακτηρισμός Δειγμάτων	71
6.6.1	Ηλεκτρονιακή Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Στοιχειομετρική Ανάλυση με ακτίνες-Χ.....	71
6.6.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR).....	72
6.6.3	Φασματοσκοπία Raman	72
6.6.4	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	72
6.6.5	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση	73
6.6.6	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ¹ H-NMR..	73
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	74
7.1	Σύνθεση νανοσφαιρών SiO ₂	74

7.2	Τροποποίηση νανοσφαιρών SiO ₂ με APTES	77
7.3	Προσθήκη απαρχηγή στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO ₂ -NH ₂	80
7.4	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PMMA στην επιφάνεια SiO ₂	85
7.4.1	Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PMMA-PPEGMA στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίου (SiO ₂ -PMMA- <i>b</i> -PPEGMA).	93
7.5	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO ₂ - PSBMA).	96
7.5.1	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO ₂ - PSBMA) με ARGET ATRP	102
7.6	Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PEGMA με ATRP (SiO ₂ -PPEGMA).	104
8.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	107
9.	Συντμήσεις – Ακρωνύμια - Αρκτικόλεξα	109
10.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	110

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1 . Ισορροπία μεταξύ ενεργών/ανενεργών ριζών σε ένα ελεγχόμενο σύστημα «ψευδο-ζωντανού» πολυμερισμού	23
Σχήμα 2. Αντιστρεπτή μεταφορά σε αναπτυσσόμενη αλυσίδα	23
Σχήμα 3. Γενικός μηχανισμός ATRP.....	28
Σχήμα 4. Σταθερές ισορροπίας της K_{ATRP}	29
Σχήμα 5. Η επίδραση της δομής διάφορων απαρχητών στην K_{ATRP}	32
Σχήμα 6. Σταθερά ενεργοποίησης διάφορων υποκαταστατών.....	34
Σχήμα 7. Μηχανισμός ARGET - ATRP	36
Σχήμα 8. Εκκίνηση ATRP από επιφάνεια.....	40
Σχήμα 9. Διαμοριακός και ενδομοριακός τερματισμός.....	41
Σχήμα 10. Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων πυριτίου	44
Σχήμα 11. Συνθετικές πορείες για τροποποίηση SiO_2 με απαρχητή ATRP ⁹⁸	45
Σχήμα 12. Χημική δομή του sulfobetaine methacrylate	46
Σχήμα 13. Η χημική δομή του PNaAMPS και η διαμόρφωση της αλυσίδας στην μεταβολή του pH.....	48
Σχήμα 14. Δημιουργία αλυσίδων PAA από την υδρόλυση του PtBA.....	49
Σχήμα 15. Η Υδροδυναμική διάμετρος. $1/K$ είναι το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.....	56
Σχήμα 16. Συσκευή απόσταξης μονομερών με θέρμανση.....	62
Σχήμα 17. Χημική δομή του tetraethyl orthosilicate.....	63
Σχήμα 18. Δομή του APTES.....	64
Σχήμα 19 Δομή του 2-βρωμοϊσοβουτυρύλο βρωμίδιου.....	65
Σχήμα 20. Ο μηχανισμός του καταλυτικού συστήματος $Cu^{I/2,2'}$ -bipyridine.	67
Σχήμα 21. Διαφορετικοί τύποι δεσμών/ αλληλεπιδράσεων του APTES με την επιφάνεια SiO_2	78

Σχήμα 22. Φάσμα Raman των νανοσφαιρών SiO ₂ και SiO ₂ -NH ₂ στην περιοχή 2900-3300 cm ⁻¹	79
Σχήμα 23. Μέτρηση ζ-δυναμικού νανοσφαιρών SiO ₂ και SiO ₂ -NH ₂	80
Σχήμα 24. Σύνδεση του απαρχητή στην επιφάνεια μέσω του APTES	81
Σχήμα 25. Φάσμα FT-IR νανοσφαιρών SiO ₂ , SiO ₂ -NH ₂ και SiO ₂ -Br	81
Σχήμα 26. Φάσμα FT-IR στην περιοχή 1600-1300 cm ⁻¹	82
Σχήμα 27. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση και σύγκριση δειγμάτων με σιλάνιο, απαρχητή και χωρίς τροποποίηση.	83
Σχήμα 28. Φάσμα ¹ H-NMR του μακροαπαρχητή SiO ₂ -Br (70 nm).	85
Σχήμα 29. Ανάλυση EDX του δείγματος SiO ₂ -PMMA. Η κορυφή του Br βρίσκεται στα 1,48 eV	87
Σχήμα 30. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO ₂ 70 nm.	88
Σχήμα 31. Καμπύλη του συντελεστή συσχέτισης για το δείγμα SiO ₂ -PMMA σε THF. ...	89
Σχήμα 32. Κατανομή υδροδυναμικής διαμέτρου στο δείγμα SiO ₂ - PMMA.....	90
Σχήμα 33. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO ₂ 150 nm.	90
Σχήμα 34. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO ₂ 400 nm.	91
Σχήμα 35. Φάσμα FT-IR του SiO ₂ -PMMA	91
Σχήμα 36. Φάσμα ¹ H-NMR του δείγματος SiO ₂ -PMMA (100 nm).....	92
Σχήμα 37. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση και σύγκριση των νανοσφαιρών πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA	93
Σχήμα 38. Φάσμα FT-IR των SiO ₂ -PMMA και SiO ₂ -PMMA- <i>b</i> -PPEGMA.	94
Σχήμα 39. Σύγκριση των φασμάτων Raman στην περιοχή, όπου εμφανίζεται η δόνηση C-O.....	94
Σχήμα 40. Αύξηση της μέσης D _H από 152 σε 266 nm μετά τον πολυμερισμό του PPEGMA.	95

Σχήμα 41.Ανάλυση EDX του δείγματος SiO ₂ -PSBMA.	97
Σχήμα 42. Φάσμα FT-IR του δείγματος SiO ₂ -PSBMA.	97
Σχήμα 43. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του SiO ₂ -PSBMA.....	98
Σχήμα 44. Φάσμα ¹ H-NMR του SiO ₂ – PSBMA σε D ₂ O	100
Σχήμα 45. TGA ανάλυση του δείγματος SiO ₂ –Br (400 nm) και SiO ₂ -PSBMA.....	101
Σχήμα 46.Ανάλυση EDX του δείγματος SiO ₂ -PSBMA μετά τον πολυμερισμό με ARGET ATRP.....	103
Σχήμα 47. Σχήμα 45. TGA ανάλυση του δείγματος SiO ₂ –Br (70 nm) και SiO ₂ -PSBMA μετά τον πολυμερισμό με ARGET ATRP.....	103
Σχήμα 48. Φάσμα FT-IR SiO ₂ - PPEGMA.	105
Σχήμα 49. DLS του δείγματος SiO ₂ –PPEGMA	106

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1. Μέθοδοι σύνδεσης πολυμερικών αλυσίδων σε επιφάνεια	19
Εικόνα 2. Πολυμερικές δομές που μπορούν να παρασκευαστούν με CRP	26
Εικόνα 3. Νανοσφαίρες SiO ₂ 70 nm	75
Εικόνα 4. Νανοσφαίρες SiO ₂ 400 nm	76
Εικόνα 5. Νανοσφαίρες SiO ₂ – Br.....	83
Εικόνα 6. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO ₂ -PMMA (100 nm).....	86
Εικόνα 7.Νανοσφαίρες SiO ₂ (αριστερά) 150 nm και μετά τον πολυμερισμό του PMMA η διάμετρος είναι 165 nm (δεξιά)	87
Εικόνα 8. Νανοσφαίρες SiO ₂ (αριστερά) 400 nm και μετά τον πολυμερισμό του PMMA (δεξιά).....	88
Εικόνα 9. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO ₂ -PSBMA	96
Εικόνα 10. Μηχανισμός δημιουργίας συσσωματωμάτων μεταξύ των νανοσφαιρών SiO ₂ -PSBMA	99
Εικόνα 11. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO ₂ -PSBMA μετά από πολυμερισμό με ARGET ATRP.....	102
Εικόνα 12. Μικρογραφία SEM νανοσφαιρών SiO ₂ -PPEGMA.....	104
Εικόνα 13. Διαμόρφωση των αλυσίδων PPEGMA στην επιφάνεια SiO ₂	105

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Επίδραση των συνθηκών αντίδρασης στη διάμετρο των νανοσφαιρών SiO ₂	77
Πίνακας 2. ζ-δυναμικό των δειγμάτων πριν και μετά την τροποποίηση με APTES.....	80
Πίνακας 3. Ποσοστό κατά βάρος του Br στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές	84

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Στο Κεφάλαιο 1 αναφέρεται γενικά η ανάπτυξη υβριδικών υλικών με τον συνδιασμό ανόργανο υποστρώματος και οργανικού πολυμερικού επιστρώματος. Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται οι βασικές αρχές που διέπουν τους ελεγχόμενους / «ζωντανούς» πολυμερισμούς και το Κεφάλαιο 3 αφιερώνεται στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου (ATRP) και αναλύονται οι βασικές αρχές και μηχανισμοί. Η εκκίνηση πολυμερισμού ATRP από επιφάνεια αναλύεται στο Κεφάλαιο 4, όπου γίνεται και αναφορά εργασιών που έχουν γίνει μέχρι τώρα σε επιφάνειες ανόργανων νανοσωματιδίων. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού περιγράφονται στο Κεφάλαιο 5 ενώ στα Κεφάλαια 6 και 7, αναλύονται η πειραματική διαδικασία και τα αποτελέσματα, αντίστοιχα. Τέλος το Κεφάλαιο 8 περιέχει τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής καθώς και τους μελλοντικούς στόχους.

Όλα τα πειράματα και οι μετρήσεις έγιναν στο Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος στο εργαστήριο Sol-Gel με επιστημονικό υπεύθυνο τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κόρδα. Οι μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης έγιναν στο εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

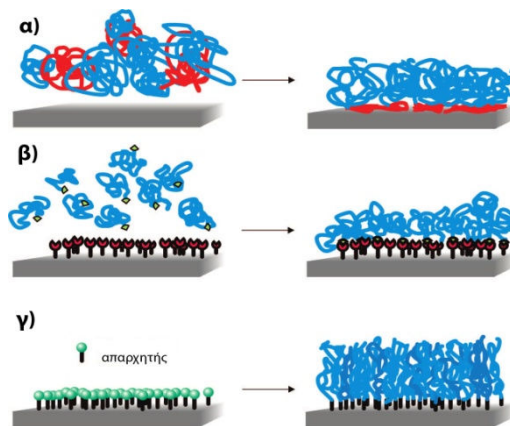
1.1 Νανοσύνθετα υβριδικά υλικά

Η ανάπτυξη νανοσύνθετων ανόργανων/οργανικών υλικών υπήρξε ραγδαία τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της ανάγκης δημιουργίας και μελέτης νέων ιδιοτήτων απαραίτητων για την σύγχρονη τεχνολογία και έρευνα. Η σύνθεση τέτοιων υλικών γίνεται με την τροποποίηση μιας ανόργανης επιφάνειας με κάποιο οργανικό υλικό (ή το αντίστροφο), το οποίο προσδίδει νέες ιδιότητες και λειτουργικότητες. Η ικανότητα ελέγχου των ιδιοτήτων μιας επιφάνειας διέυρυνε την χρήση των συμβατικών υλικών, σε ένα πλήθος νέων εφαρμογών όπως οι οπτοηλεκτρονικές και ημιαγώγιμες διατάξεις¹, οι αισθητήρες και βιοαισθητήρες²⁻³, τα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης⁴, τα βιοϋλικά⁵ και νανοφάρμακα⁶ κ.α.

Τα υβριδικά νανοσωματίδια ανήκουν στην παραπάνω κατηγορία υλικών και συνήθως αποτελούνται από έναν ανόργανο πυρήνα και ένα οργανικό κέλυφος. Τα τελευταία χρόνια βρίσκονται στο επίκεντρο της έρευνας λόγω των ενδιαφέρον ιδιοτήτων που σχετίζονται με τον ανόργανο πυρήνα (οπτικές, μαγνητικές, μηχανικές κ.α.) και των επιθυμητών ιδιοτήτων που προσδίδει το οργανικό κέλυφος (συμβατότητα με το περιβάλλον, ικανότητα τροποποίησης, απόκριση σε εξωτερικές μεταβολές κ.α.)^{7,8}. Όταν το κέλυφος αποτελείται από πολυμερικές αλυσίδες, οι οποίες είναι συνδεδεμένες στην επιφάνεια από το ένα άκρο τους, τότε δημιουργούνται «τριχωτά» νανοσωματίδια, καθώς οι πολυμερικές αλυσίδες αναγκάζονται να επεκταθούν μακριά από το σημείο πρόσδεσης. Η τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με λειτουργικά πολυμερή εκπληρώνει διάφορες ανάγκες⁹ :

- 1) σταθεροποιεί τα νανοσωματίδια σε ένα διάλυμα και ενισχύει την διαλυτότητα τους σε διάφορους διαλύτες
- 2) παρέχει λειτουργικές χημικές ομάδες για νέες τροποποιήσεις
- 3) αλλάζει τις ηλεκτρονικές, οπτικές, φασματικές και χημικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων
- 4) βελτιώνει την μηχανική και χημική απόδοση της επιφάνειας
- 5) μειώνει την τοξικότητα τους σε βιολογικά περιβάλλοντα.

Γενικά, υπάρχουν δύο προσεγγίσεις πρόσδεσης πολυμερικών αλυσίδων σε επιφάνεια (Εικόνα 1). Η πρώτη είναι η «grafting to» μέθοδος, στην οποία πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να συνδεθούν στην επιφάνεια, είτε με φυσική προσρόφηση¹⁰ (Εικόνα 1α) είτε με χημική σύνδεση μέσω μιας δραστηκής ομάδας που φέρουν στο ένα άκρο σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό¹¹ (Εικόνα 1β) και η δεύτερη μέθοδος είναι η «grafting from», όπου ο πολυμερισμός ξεκινάει από κατάλληλους απαρχητές πολυμερισμού οι οποίοι έχουν συνδεθεί στην επιφάνεια (Εικόνα 1γ)¹².



Εικόνα 1. Μέθοδοι σύνδεσης πολυμερικών αλυσίδων σε επιφάνεια

Η πρώτη προσέγγιση παρουσιάζει αρκετούς περιορισμούς, ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους και η αλληλεπίδραση με την επιφάνεια γίνεται λιγότερο αποδοτική. Επίσης, στην περίπτωση της φυσικής προσρόφησης είναι συχνό το φαινόμενο απομάκρυνσης του πολυμερούς, αφού οι δυνάμεις (van der Waals) που το συγκρατούν στην επιφάνεια είναι ασθενής. Αντίθετα, η μέθοδος «grafting from» εξασφαλίζει καλύτερο έλεγχο στην επιφανειακή πυκνότητα και στο μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, είναι λιγότερο περιοριστική ως προς το είδος των μονομερών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τέλος εξασφαλίζει ότι ο πολυμερισμός όχι μόνο είναι επιφανειακός, αλλά παραμένει εντός αυτών των ορίων¹³.

Μεταξύ των διάφορων ελεγχόμενων / «ζωντανών» πολυμερισμών, οι ριζικοί πολυμερισμοί είναι αυτοί που χρησιμοποιούνται συχνότερα αφού έχουν αρκετά πλεονεκτήματα όσον αφορά την συμβατότητα τόσο με οργανικούς όσο και υδατικούς διαλύτες, καθώς επίσης και μεγάλη ανεκτικότητα σε ένα ευρύ φάσμα δραστικών ομάδων. Στα παρακάτω Κεφάλαια αναφέρονται οι βασικές αρχές των ελεγχόμενων/«ζωντανών» ριζικών πολυμερισμών και στη συνέχεια γίνεται αναφορά στον Ριζικό Πολυμερισμό Μεταφοράς Ατόμου που είναι και η μέθοδος πολυμερισμού που πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ελεγχόμενοι / «ζωντανοί» ριζικοί πολυμερισμοί

2.1 Γενικά

Η σύνθεση πολυμερών με καθορισμένη σύσταση, αρχιτεκτονική, και λειτουργικότητα έχει μεγάλο ενδιαφέρον τόσο στον ακαδημαϊκό όσο και στον βιομηχανικό τομέα. Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 90' η έρευνα είχε εστιαστεί στους ιοντικούς πολυμερισμούς και στον πολυμερισμό μετάθεσης με διάνοιξη δακτυλίου¹⁴ (ROMP). Ο ανιοντικός πολυμερισμός ήταν το πρώτο και μόνο παράδειγμα ζωντανού πολυμερισμού για δεκαετίες μετά την ανακάλυψη του το 1956 από τον Michael Szwarc¹⁵. Ο «ζωντανός» χαρακτήρας έγκειται στο γεγονός ότι ο πολυμερισμός σταματάει μόνο όταν καταναλωθεί όλο το μονομερές, έτσι ώστε με την προσθήκη επιπλέον μονομερών η αλυσίδα συνεχίζει να αναπτύσσεται, ενώ απουσιάζει το στάδιο του τερματισμού. Για να θεωρηθεί ένας πολυμερισμός «ζωντανός», θα πρέπει να μην υπάρχουν αντιδράσεις τερματισμού και ο ρυθμός έναρξης του πολυμερισμού να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον ρυθμό διάδοσης, έτσι ώστε να υπάρχει έλεγχος στην ομοιομορφία των πολυμερικών αλυσίδων. Στους ιοντικούς πολυμερισμούς η έλλειψη του σταδίου τερματισμού έδωσε την δυνατότητα για τη σύνθεση πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών¹⁶ και καλώς καθορισμένη αρχιτεκτονική^{17,18}. Για να επιτευχθεί αυτό, απαιτούνται συνθήκες εξαιρετικά υψηλού κενού έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν τα ίχνη υγρασίας και αέρα και να αποφευχθεί ο τερματισμός. Οι συνθήκες που απαιτούνται στον ιοντικό πολυμερισμό μαζί με το γεγονός ότι η ποικιλία των μονομερών που πολυμερίζονται με αυτό το είδος πολυμερισμού είναι περιορισμένη, οδήγησαν την έρευνα στην ανάπτυξη νέων μεθόδων για την δημιουργία καλώς καθορισμένων πολυμερών.

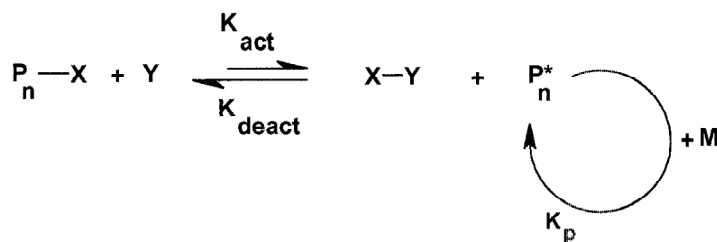
Ο ελεύθερος ριζικός πολυμερισμός FRP (Free Radical Polymerization) είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την σύνθεση μίας πληθώρας πολυμερικών υλικών, αφενός διότι μπορεί να εφαρμοστεί σε μια μεγάλη

ποικιλία μονομερών και αφετέρου διότι μπορεί να εφαρμοστεί σε ήπιες συνθήκες και με αντιδραστήρια που είναι εμπορικά διαθέσιμα¹⁹.

Ο συνδυασμός γρήγορης έναρξης και απουσίας του σταδίου τερματισμού, φαινομενικά έρχεται σε αντίθεση με τις βασικές αρχές του ριζικού πολυμερισμού, όπου η εκκίνηση είναι σχετικά αργή και οι αντιδράσεις τερματισμού λαμβάνουν χώρα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Οι ρίζες που παράγονται κατά τον FRP είναι εξαιρετικά δραστικές και αντίθετα από τα ανιόντα ή κατιόντα, μπορούν να συζευχθούν και να αυξηθούν έτσι οι αντιδράσεις τερματισμού. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δημιουργία πολυμερών με μεγάλο μοριακό βάρος και φαρδιά κατανομή μοριακών βαρών καθώς και αδυναμία σύνθεσης συσταδικών πολυμερών μιας και ο χρόνος ζωής των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι πάρα πολύ μικρός (~ 1 s)²⁰. Παρ' όλα αυτά, η αξιοποίηση της έρευνας που είχε γίνει γύρω από τους ζωντανούς ιοντικούς πολυμερισμούς, οδήγησε στην ανάπτυξη αρκετών νέων μεθόδων ελεγχόμενου / «ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού (controlled/living radical polymerization, CRP). Τέτοιο πολυμερισμοί είναι οι εξής:

- RAFT – Reversible Addition Fragmentation chain Transfer²¹.
- NMP – Nitroxide Mediated Polymerization²²
- ATRR – Atom Transfer Radical Polymerization. Ριζικός πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου^{23,24}

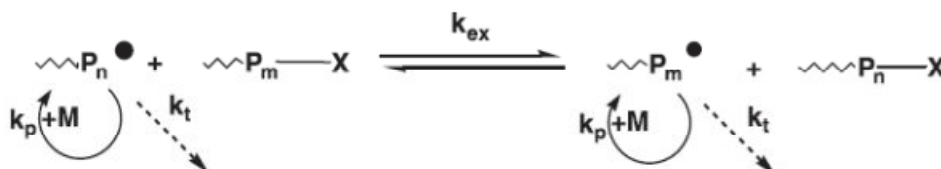
Αυτοί οι τύποι πολυμερισμών είναι γνωστοί και ως «ψευδό - ζωντανοί» αφού υιοθετούν όλα τα βασικά χαρακτηριστικά ενός ζωντανού πολυμερισμού, ελαχιστοποιώντας τις αντιδράσεις τερματισμού. Αυτό επιτυγχάνεται διατηρώντας την συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων ριζών, σε χαμηλά επίπεδα μέσω της εισαγωγής ενός παράγοντα κάλυψης, ο οποίος αντιδρά αντιστρεπτά με τις ρίζες δημιουργώντας έτσι ανενεργά ενδιάμεσα προϊόντα που στην συνέχεια μπορούν να ενεργοποιηθούν ξανά, ώστε να συνεχιστεί η προσθήκη μονομερών (Σχήμα 1)²⁵.



Σχήμα 1 . Ισορροπία μεταξύ ενεργών/ανενεργών ριζών σε ένα ελεγχόμενο σύστημα «ψευδο-ζωντανού» πολυμερισμού

2.2 Βασικές αρχές ελεγχόμενου/«ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού

Η διατήρηση μιας δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των ενεργών ριζών και των διάφορων αδρανοποιημένων στοιχείων, αποτέλεσε την βάση ανάπτυξης όλων των ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών. Οι ρίζες μπορούν είτε να «εγκλωβιστούν» σε ένα κύκλο ενεργοποιήσεων - απενεργοποιήσεων σύμφωνα με το Σχήμα 1, ή να συμμετέχουν σε μία «αντιστρεπτή μεταφορά» εκφυλισμένης ανταλλαγής μεταξύ τους (Σχήμα 2)²⁵.



Σχήμα 2. Αντιστρεπτή μεταφορά σε αναπτυσσόμενη αλυσίδα

Η πρώτη προσέγγιση βασίζεται στο φαινόμενο «σταθερής επίδρασης ριζών», RPE (persistent radical effect)²⁶⁻²⁹. Το φαινόμενο αυτό, είναι ένα ιδιαίζων χαρακτηριστικό κινητικής, η οποία προσδίδει ένα χαρακτήρα αυτορρύθμισης σε συστήματα ελεγχόμενου πολυμερισμού. Οι αναπτυσσόμενες ρίζες P_n^* εγκλωβίζονται ακαριαία σε μια διαδικασία απενεργοποίησης (k_{deact}) από τα στοιχεία X , τα οποία είναι σταθερές ρίζες όπως νιτροξειδία^{30,31}, αλκυλαλογονίδια ή οργανομεταλλικά σύμπλοκα³². Οι αδρανής ρίζες

ενεργοποιούνται (k_{act}) αυθόρμητα παρουσία φωτός ή με την βοήθεια καταλύτη και σχηματίζονται ξανά τα ενεργά κέντρα. Στη συνέχεια οι ρίζες μπορούν να διαδοθούν (k_p) με την προσθήκη μονομερών (M) στο ενεργό κέντρο, ή να τερματιστούν (k_t). Όμως οι σταθερές ρίζες X δεν μπορούν να τερματιστούν μεταξύ τους μέσω σύζευξης παρά μόνο (αντιστρεπτά) με τις αναπτυσσόμενες ρίζες (k_{deact}). Συνεπώς κάθε αντίδραση τερματισμού συνοδεύεται από μια μη αντιστρεπτή και συνεχόμενη αύξηση της συγκέντρωσης των σταθερών ριζών X, με αποτέλεσμα να μειώνεται με τον χρόνο η συγκέντρωση των ενεργών ριζών και η πιθανότητα του τερματισμού. Έτσι, οι αναπτυσσόμενες ρίζες αντιδρούν κυρίως με τις σταθερές ρίζες X οι οποίες είναι πάνω από 1000 φορές σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, παρά μεταξύ τους²⁵.

2.2.1 Ομοιότητες και διαφορές μεταξύ ελευθέρου ριζικού και ελεγχόμενου/ «ζωντανού» ριζικού πολυμερισμού.

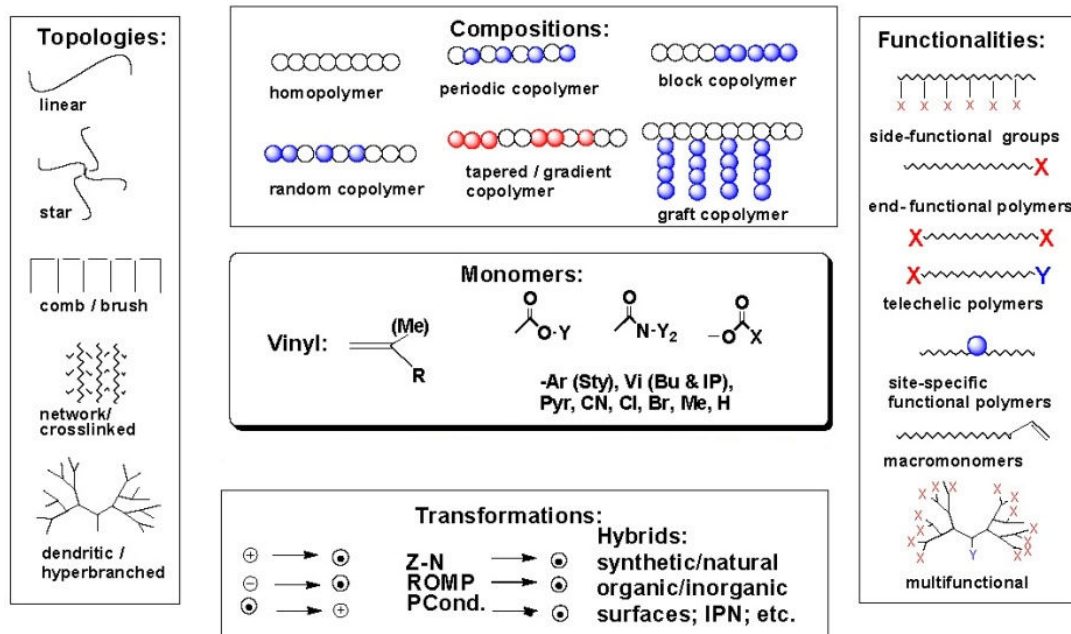
Ο ελεύθερος ριζικός πολυμερισμός καθώς και οι ελεγχόμενοι/«ζωντανοί» πολυμερισμοί εξελίσσονται διά μέσου του ίδιου ριζικού μηχανισμού, παρουσιάζοντας όμοιες χημιοεκλεκτικότητες, τοποεπιλογές και τοποεκλεκτικότητες και μπορούν να πολυμερίσουν τις ίδιες κατηγορίες μονομερών. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν κάποιες σημαντικές διαφορές οι οποίες είναι²⁵:

- 1) Η περιοδική διαδικασία ενεργοποίησης-απενεργοποίησης στον CRP, αυξάνει τον χρόνο ζωή των ενεργών αλυσίδων / ριζών από περίπου 1 s στον FRP σε σχεδόν 1 ώρα στον CRP.
- 2) Στα περισσότερα συστήματα CRP η έναρξη πολυμερισμού είναι γρήγορη και η διάδοση γίνεται ταυτόχρονα σε όλες τις αλυσίδες. Στον συμβατικό FRP η έναρξη είναι αργή και συνήθως στο τέλος του πολυμερισμού υπάρχει ποσότητα απαρχηγή που δεν έχει αντιδράσει.

- 3) Σχεδόν όλες οι αλυσίδες είναι τερματισμένες στον FRP, ενώ το ποσοστό των τερματισμένων αλυσίδων στον CRP είναι λιγότερο από 10%.
- 4) Ο ρυθμός πολυμερισμού στον FRP είναι κατά πολύ μεγαλύτερος από τον CRP (αν και μερικές φορές οι ρυθμοί είναι συγκρίσιμοι όταν παράγονται πολυμερή με μικρό M.B).
- 5) Στον FRP υπάρχει μία σταθερή συγκέντρωση ριζών με ίδιους ρυθμούς έναρξης και τερματισμού, ενώ στα CRP συστήματα που βασίζονται στο φαινόμενο PRE, η σταθερή συγκέντρωση των ριζών επιτυγχάνεται μέσω της ισορροπίας των ρυθμών ενεργοποίησης και απενεργοποίησης.
- 6) Ο τερματισμός συνήθως εμφανίζεται μεταξύ των μεγάλων πολυμερικών αλυσίδων και των παραγόμενων νέων αλυσίδων. Στα ελεγχόμενα συστήματα που βασίζονται στο φαινόμενο PRE, όλες η αλυσίδες είναι μικρές στα πρώτα στάδια της αντίδρασης και εκτείνονται προοδευτικά, έτσι ο ρυθμός τερματισμού μειώνεται με τον χρόνο.

Οι παραπάνω διαφορές είναι αυτές που κατατάσσουν τα παραγόμενα προϊόντα σε διαφορετικές κατηγορίες. Με τον συμβατικό FRP παράγεται σήμερα ένα μεγάλο ποσοστό βιομηχανικών και εμπορικών πολυμερών όπως πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας, πολυστυρένιο και διάφορα συμπολυμερή. Όμως, η σύνθεση συσταδικών συμπολυμερών και γενικότερα πολυμερικών υλικών με ελεγχόμενα και καλώς καθορισμένα μοριακά και δομικά χαρακτηριστικά, είναι αδύνατη. Στην Εικόνα 2, παρουσιάζονται προηγμένα συμπολυμερή τόσο από άποψη σύστασης όσο και αρχιτεκτονικής και συνήθως προέρχονται από τον συνδυασμό των διάφορων ελεγχόμενων/ «ζωντανών» πολυμερισμών που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Μερικά παραδείγματα προηγμένων πολυμερών είναι τα συμπολυμερή με βαθμωτή σύσταση κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας³³, αστεροειδή³⁴,

υπερδίκτυωμένα πολυμερή³⁵⁻³⁷, συμπολυμερή με πλευρικές δραστικές ομάδες³⁸, δίκτυωμένα μυκκίλια³⁹ και πολλά άλλα.



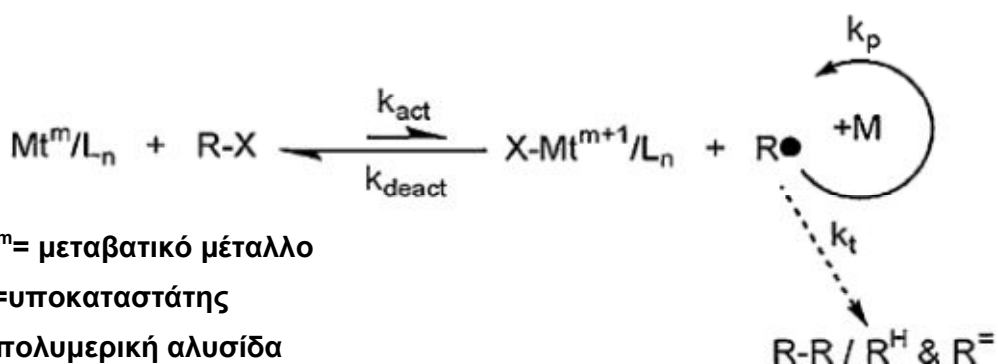
Εικόνα 2. Πολυμερικές δομές που μπορούν να παρασκευαστούν με CRP

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ριζικός Πολυμερισμός Μεταφοράς Ατόμου

3.1 Βασικές Αρχές

Ο ριζικός πολυμερισμός μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1995, σχεδόν ταυτόχρονα και ανεξάρτητα από τους Mitsuo Sawamoto²³ και Krzysztof Matyjaszewski²⁴. Ο ATRP προέρχεται από μία ευρέως χρησιμοποιημένη αντίδραση της οργανικής χημείας γνωστή ως ριζική προσθήκη μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Addition, ATRA), η οποία με την σειρά της είναι μια τροποποίηση της αντίδρασης Kharasch^{40,41}. Ο γενικός μηχανισμός του ATRP (Σχήμα 3)⁴² βασίζεται σε μια αντιστρέψιμη οξειδοαναγωγική ενεργοποίηση ενός αλκυλαλογονιδίου R-X (π.χ. απαρχητής), από ένα καταλυτικό σύμπλοκο αποτελούμενο από ένα αλογονίδιο μεταβατικού μετάλλου (Mt^n), το οποίο μπορεί να επεκτείνει την σφαίρα συντονισμού του και να αυξήσει τον αριθμό οξειδωσής του, και έναν αζωτούχο υποκαταστάτη (Ligand, L). Αυτό το βήμα ενεργοποίησης (k_{act}) βασίζεται στη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από το σύμπλοκο Mt^n-Y/L του μεταβατικού μετάλλου (συνήθως είναι χαλκός) στο άτομο του αλογόνου (X), με ταυτόχρονη οξειδωση του συμπλόκου και διάσπαση του αλογόνου από το στοιχείο R-X⁴².



Σχήμα 3. Γενικός μηχανισμός ATRP.

Η διάσπαση του δεσμού άνθρακα-αλογόνου δημιουργεί μία ελεύθερη και ενεργή ρίζα R^\bullet με κέντρο το άτομο του άνθρακα, η οποία μπορεί να διαδοθεί με την προσθήκη βυνιλικών μονομερών (k_p), να τερματιστεί όπως και στον ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό με σύζευξη των ριζών (k_t) ή να απενεργοποιηθεί (k_{deact}) από το οξειδωμένο μεταλλικό σύμπλοκο $Mt^{n+1}-X/L$ και να σχηματιστεί μια αδρανής αλυσίδα με ένα άτομο αλογόνου στο τελικό άκρο της.

Οι αντιδράσεις τερματισμού είναι ελαχιστοποιημένες στον ATRP λόγω του φαινομένου PRE και η σταθερά ισορροπίας K_{ATRP} μετακινείται προς τα αδρανοποιημένα στοιχεία ($k_{deact} \gg k_{act}$). Αντίθετα από τις αντιδράσεις στον ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό, με τον ATRP κάθε πολυμερική αλυσίδα αναπτύσσεται μέσω επαναλαμβανόμενων κύκλων ενεργοποίησης – απενεργοποίησης με τον περισσότερο χρόνο να παραμένει στην αδρανοποιημένη κατάσταση. Αυτή η κυκλική διαδικασία ελαχιστοποιεί τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις όπως η μεταφορά στην αλυσίδα, η σύζευξη, και η αυτοοξείδωση και μόνο ένα μικρό ποσοστό (~5%) των αλυσίδων τερματίζονται κατά το αρχικό στάδιο του πολυμερισμού⁴³. Σε έναν επιτυχημένο ATRP, εκτός από την ελάχιστη ύπαρξη τερματισμένων αλυσίδων, θα πρέπει να υπάρχει ομοιόμορφη και ταυτόχρονη ανάπτυξη των αλυσίδων, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της γρήγορης έναρξης πολυμερισμού και της αστραπιαίας αντιστρέψιμης απενεργοποίησης των αναπτυσσόμενων αλυσίδων.

3.1.1 Η κινητική στον ATRP

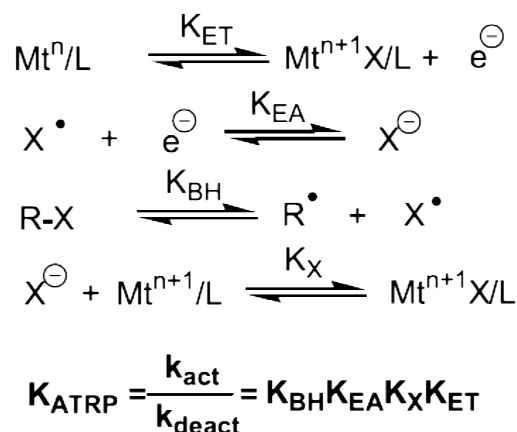
Ο έλεγχος στον ATRP βασίζεται σε μία λεπτή ισορροπία μεταξύ διάφορων ανταγωνιστικών αντιδράσεων οι οποίες πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένα κριτήρια. Η σταθερά ισορροπίας $K_{ATRP} = k_{act}/k_{deact}$ παρέχει την απαραίτητη πληροφορία για την θέση της δυναμικής ισορροπίας μεταξύ των αδρανών και ενεργών στοιχείων του πολυμερισμού. Σύμφωνα με το Σχήμα 1,

υποθέτοντας ότι οι αντιδράσεις τερματισμού είναι αμελητέες λόγω του φαινομένου PRE και κάνοντας την παραδοχή ότι η ισορροπία είναι γρήγορη, ο ρυθμός πολυμερισμού R_p για τον ATRP δίνεται από την εξίσωση⁴⁴ :

$$R_p = k_p[M][P^*] = k_p[M]K_{ATRP}[RX]([M_t^n/L]/[M_t^{n+1}X/L])$$

όπου, $[M]$ η συγκέντρωση μονομερούς, P^* η συγκέντρωση των αναπτυσσόμενων αλυσίδων – ριζών, $[RX]$ η συγκέντρωση του απαρχητή και $[M_t^n/L]$ η συγκέντρωση του καταλύτη. Ο ρυθμός πολυμερισμού αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του απαρχητή και εξαρτάται από τον λόγο ενεργοποιητή/απενεργοποιητή.

Η σταθερά K_{ATRP} μπορεί να εκφραστεί ως συνδυασμός τεσσάρων αντιστρεπτών αντιδράσεων (Σχήμα 4)⁴⁵ : οξείδωση του μεταλλικού συμπλόκου ή μεταφορά ηλεκτρονίου (K_{ET}), αναγωγή ενός αλογόνου σε αλογονίδιο ή έλξη ηλεκτρονίου (K_{EA}), λύση του αλκυαλογονιδίου (K_{BH}) και σύνδεση του αλογονιδίου με το μεταλλικό σύμπλοκο (K_X). Οι σταθερές αυτές και ιδιαίτερα η K_{EA} και η K_X , εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τον διαλύτη⁴⁶. Η τιμές της K_{EA} είναι σχετικά υψηλές σε προτικούς διαλύτες και ομοίως η K_X επηρεάζεται καθώς αλλάζει η πολικότητα του διαλύτη⁴⁷.



Σχήμα 4. Σταθερές ισορροπίας της K_{ATRP}

Το θεωρητικό μοριακό βάρος ή ο βαθμός πολυμερισμού DP αυξάνει αντιστρόφως ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή και δεν επηρεάζεται από την συγκέντρωση του καταλύτη σύμφωνα με την εξίσωση :

$$DP = \frac{[M]_0}{[\text{απαρχητής}]_0} \times \text{απόδοση}$$

όπου, $[M]_0$ η αρχική συγκέντρωση μονομερούς.

Όταν η έναρξη πολυμερισμού είναι γρήγορη και ταυτόχρονη για όλες τις ρίζες που δημιουργούνται, οι πολυμερικές αλυσίδες εφόσον αναπτύσσονται μέσω επαναλαμβανόμενων ενεργοποιήσεων – απενεργοποιήσεων, έχουν την ίδια πιθανότητα να αντιδράσουν με τα μονομερή. Αυτό οδηγεί σε στενή κατανομή μοριακών βαρών . Η πολυδιασπορά στον ATRP δίνεται από την εξίσωση:

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \left(\frac{[RX]_0 k_p}{k_{\text{deact}} [M]_0^{n+1} X/L} \right) \left(\frac{2}{\text{αποδ.}} - 1 \right)$$

Η πολυδιασπορά μειώνεται με: την αύξηση της απόδοσης πολυμερισμού, την αύξηση της συγκέντρωσης του απενεργοποιητή, και την μείωση του λόγου k_p/k_{deact} . Οι πολυμερισμοί που ικανοποιούν τις παραπάνω απαιτήσεις σχηματίζουν πολυμερή με πολυδιασπορές μεταξύ 1.1-1.3 σε αντίθεση με τον συμβατικό ελεύθερο ριζικό πολυμερισμό που είναι 1.5-2.0²⁴.

3.2 Μονομερή

Με τον ATRP έχουν πολυμερίσει με επιτυχία διάφορα μονομερή όπως στυρένιο⁴⁸⁻⁵⁰, μεθακρυλικά⁵¹⁻⁵³, μεθακρυλαμίδια^{54,55}, διένια⁵⁶, ακρυλονιτρίλια⁵⁷⁻⁵⁹ και άλλα μονομερή τα οποία έχουν υποκαταστάτες που μπορούν να σταθεροποιήσουν τις αναπτυσσόμενες ρίζες^{60,61}. Κάθε μονομερές έχει την δική του σταθερά ισορροπίας για τα ενεργά και αδρανή

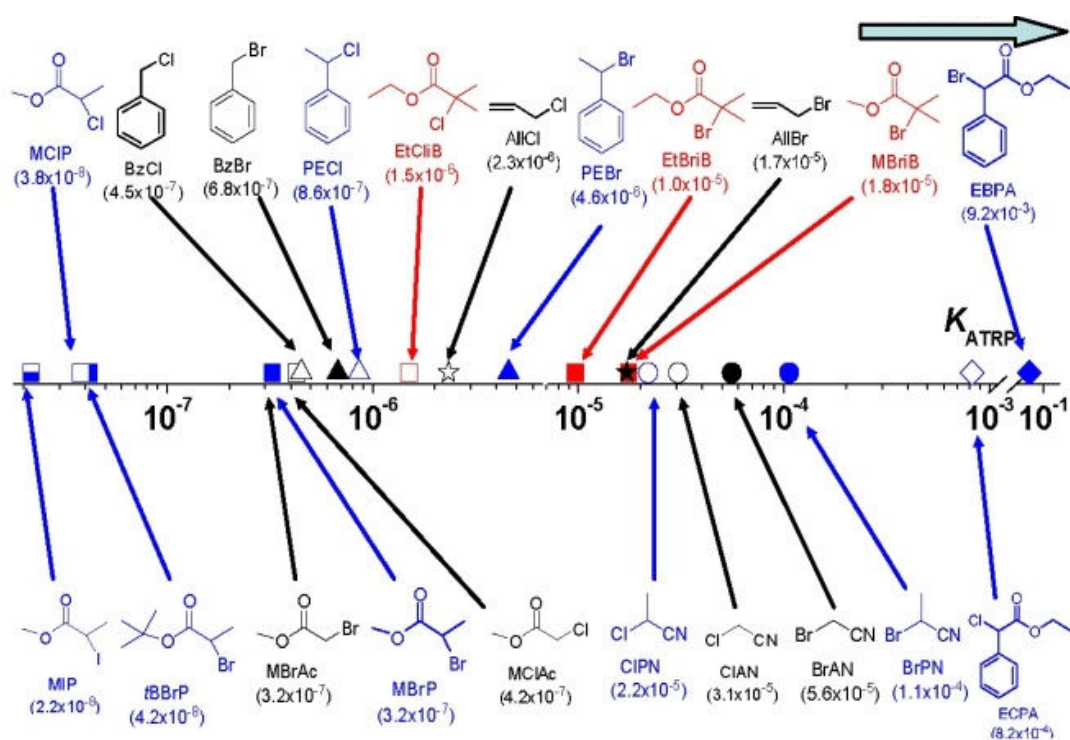
ενδιάμεσα προϊόντα και το γινόμενο της με την k_p ουσιαστικά καθορίζει τον ρυθμό πολυμερισμού. Μονομερή που δεν είναι πολύ δραστικά όπως ολεφίνες, αλογονικά αλκένια και βινυλικά οξέα, έχουν μικρές σταθερές ισορροπίας και έτσι ο πολυμερισμός τους είναι εξαιρετικά αργός ή και αδύνατος⁴². Επίσης, υπάρχουν μονομερή όπως το ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ τα οποία δεν πολυμερίζονται με ελεγχόμενο τρόπο με τους υπάρχοντες καταλύτες, αφού αντιδρούν ακαριαία με το μεταλλικό σύμπλοκο και δημιουργούν μεταλλικά καρβοξύλια που είναι αναποτελεσματικοί απενεργοποιητές για τον ATRP⁶². Σύμφωνα με τα παραπάνω κάθε μονομερές χρειάζεται κατάλληλες συνθήκες για τον επιτυχημένο πολυμερισμό: συγκεκριμένη συγκέντρωση και τύπο καταλύτη, θερμοκρασία, διαλύτη και κάποια πρόσθετα που προάγουν και ελέγχουν τον πολυμερισμό.

Κατά την σύνθεση συσταδικών συμπολυμερών τα πιο δραστικά μονομερή πολυμερίζονται πριν από τα λιγότερο δραστικά για να εξασφαλιστεί η ταυτόχρονη διάδοση της δεύτερης συστάδας από την πρώτη συστάδα-μακροαπαρχητή. Η σειρά αυτή ακολουθείται γενικότερα στα CRP συστήματα και ειδικότερα για τον ATRP ισχύει η σειρά πολυμερισμού: ακρυλονιτρίλια > μεθακρυλικά > στυρένια – ακρυλικά > ακρυλαμιδία > χλωροβινυλικά > βινυλικά οξέα. Η αναστροφή της σειράς οδηγεί σε ανομοιόμορφα συσταδικά συμπολυμερή με μεγάλη κατανομή M.B της δεύτερης συστάδας καθώς το στάδιο της διάδοσης είναι γρηγορότερο από το στάδιο εκκίνησης^{24,63,64}.

3.3 Απαρχητές

Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται στον ATRP είναι οργανικά αλογονίδια όπως αλογονομένα αλκάνια^{24,25}, αλλυλικά και βενζιλικά αλογονίδια, α -αλογονεστέρες, α -αλογονοκετόνες, α -αλογονιτρίλια, και σουλφονύλαλογονίδια⁶⁵⁻⁷⁰. Οι απαρχητές έχουν σχεδιαστεί να είναι αρκετά ενεργοί, ώστε το άτομο του αλογόνου να αποχωρεί ευκολότερα σε σύγκριση με τα ενδιάμεσα απενεργοποιημένα προϊόντα (P_nX), με αποτέλεσμα η εκκίνηση να είναι γρηγορότερη από την διάδοση στον ATRP και η κατανομή του MB στενή. Η ενεργότητα του απαρχητή εξαρτάται από τους εξής παράγοντες: α)

τον βαθμό υποκατάστασης (πρωτοταγής < δευτεροταγής < τριτοταγής), β) το αποχωρών άτομο αλογόνου (Cl < Br < I) και γ) την ομάδα που σταθεροποιεί την ρίζα (-Ph < -C(O)OR < -CN). Στο σχήμα 5⁷¹ φαίνεται η επίδραση της δομής του απαρχητή στην K_{ATRP} . Η ενεργότητα του απαρχητή θα πρέπει να ταιριάζει με αυτή του μονομερούς γι' αυτό επιλέγονται αλογονίδια που έχουν οργανικές ομάδες όμοιες με την δομή των αναπτυσσόμενων ριζών.

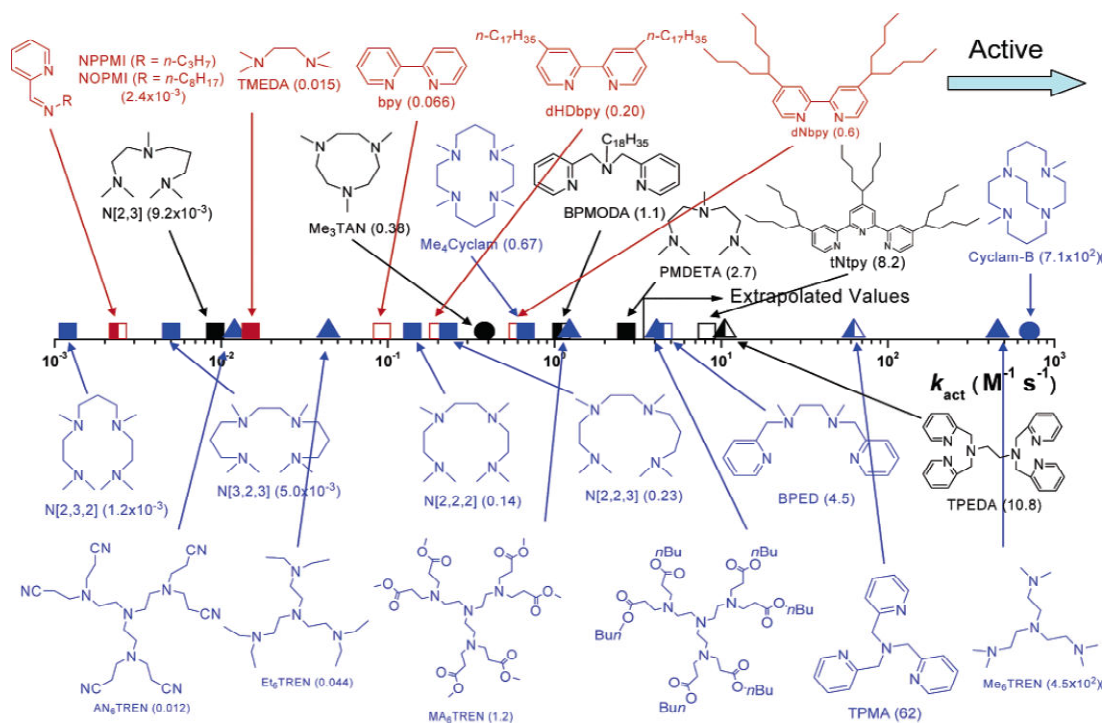


Σχήμα 5. Η επίδραση της δομής διάφορων απαρχητών στην K_{ATRP}

3.4 Υποκαταστάτες

Ο ρόλος του υποκαταστάτη είναι να αυξήσει την διαλυτότητα του μεταλλικού άλατος στον διαλύτη και η ρύθμιση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του μεταλλικού κέντρου ώστε να έχει κατάλληλη ενεργότητα. Υπάρχει μία γραμμική εξάρτηση του οξειδοαναγωγικού δυναμικού του συμπλόκου με τις σταθερές ισορροπίας του ATRP⁷². Για καταλυτικά συστήματα χαλκού,

δισχιδής ή πολυσχιδής υποκαταστάτες με άτομα αζώτου στην δομή τους, λειτουργούν καλύτερα σε σύγκριση με τους μονοσχιδής οι οποίοι αδυνατούν να δημιουργήσουν σταθερά σύμπλοκα και έτσι δεν προάγουν τον πολυμερισμό. Επίσης, υποκατάστατες με άτομα θείου, οξυγόνου ή φωσφόρου είναι λιγότερο αποτελεσματικοί λόγω της διαφορετικής ηλεκτρονιακής τους δομής, λειτουργούν όμως ικανοποιητικά με άλλα μεταβατικά μέταλλα. Οι γεφυρωμένοι και κυκλικοί υποκαταστάτες όπως επίσης και τα γεφυρωμένα αλειφατικά πολυαμίδια αποδίδουν πιο δραστικούς καταλύτες από τους απλούς γραμμικούς υποκαταστάτες. Το σχήμα 6 δείχνει την σταθερά ενεργοποίησης k_{act} του απαρχητή EtBriB από διάφορους υποκαταστάτες, παρουσία $Cu^I Y$ ($Y=Br, Cl$) σε ακετονιτρίλιο στους $35\text{ }^\circ\text{C}$. Η τιμές k_{act} έχουν διαφορά έως και 6 τάξεις μεγέθους ακόμα και σε ίδιες συνθήκες. Γενικά, η δραστηριότητα ενός υποκαταστάτη μειώνεται με τον αριθμό των ατόμων συντονισμού $N_4 > N_3 > N_2 > N_1$ και με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα $C_2 > C_3 > C_4$. Επίσης εξαρτάται από την αρχιτεκτονική του (κυκλικός ~ γραμμικός < δικτυωμένος), την φύση του N-υποκαταστάτη (aryl amine < aryl imine < alkyl imine ~ pyridine) και από την χωρική παρεμπόδιση γύρω από το άτομο μετάλλου (π.χ ο Me_6TREN είναι 1000 φορές πιο δραστικός από τον Et_6TREN)⁷³. Η 2,2'-διπυριδίνη (bpy) είναι ο πρώτος δισχιδής υποκαταστάτης που χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία σε ATRP καταλυόμενο από χαλκό²⁴. Το σύμπλοκο Cu^I με bpy δημιουργείται με αντίδραση ενός άλατος του χαλκού (π.χ. $CuBr$) με 2 μόρια bpy και έχει την γενική μορφή $[Cu^I (bpy)_2][Y]$ (όπου $Y = Br^-, Cl^-, PF_6^-, ClO^-$ κ.α.) .



Σχήμα 6. Σταθερά ενεργοποίησης διάφορων υποκαταστατών.

3.5 Μεταβατικά Μέταλλα

Ο καταλύτης είναι το σημαντικότερο στοιχείο στον ATRP. Όπως αναφέρθηκε στα παραπάνω, το μεταλλικό κέντρο του συμπλόκου θα πρέπει να έχει δύο οξειδωτικές καταστάσεις που να δημιουργούνται από την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου, χημική συγγένεια με ένα αλογόνο, επεκτάσιμη σφαίρα συντονισμού για την σύνδεση του με το αλογόνο, και να συμπλέκετε ισχυρά με τον υποκαταστάτη¹⁹. Ο ATRP έχει επιτευχθεί μέσω διάφορων μετάλλων όπως τιτάνιο, μολυβδαίνιο, ρήνιο, σίδηρος, ρουθίνιο, όσμιο, ρόδιο, κοβάλτιο, νικέλιο, παλλάδιο, και χαλκός. Τα σύμπλοκα χαλκού έχουν μελετηθεί περισσότερο από οποιαδήποτε άλλα στον ATRP και είναι ίσως ο πιο αποδοτικός καταλύτης για τον πολυμερισμό πολλών μονομερών και σε διάφορες συνθήκες αντίδρασης⁷⁴.

3.6 Διαλύτης

Ο ATRP μπορεί να γίνει σε συστήματα χωρίς διαλύτη, παρουσία διαλύτη και σε ετερογενή συστήματα (π.χ. γαλακτώματα, εναιωρήματα). Διάφοροι διαλύτες όπως βενζόλιο, τολουόλιο, ανισόλη, διφαινυλαιθέρας, ακετόνη, μεθανόλη, νερό και πολλοί άλλοι έχουν χρησιμοποιηθεί για διαφορετικά μονομερή. Ο διαλύτης μερικές φορές είναι απαραίτητος όταν το πολυμερές που σχηματίζεται είναι αδιάλυτο στο μονομερές του (π.χ. το πολυακρυλονιτρίλιο). Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη εξαρτάται από το μονομερές που χρησιμοποιείτε και από το καταλυτικό σύστημα. Θα πρέπει οι αντιδράσεις μεταφοράς στον διαλύτη να είναι ελαχιστοποιημένες και να λαμβάνεται υπόψη η αλληλεπίδραση του διαλύτη με το καταλυτικό σύστημα.

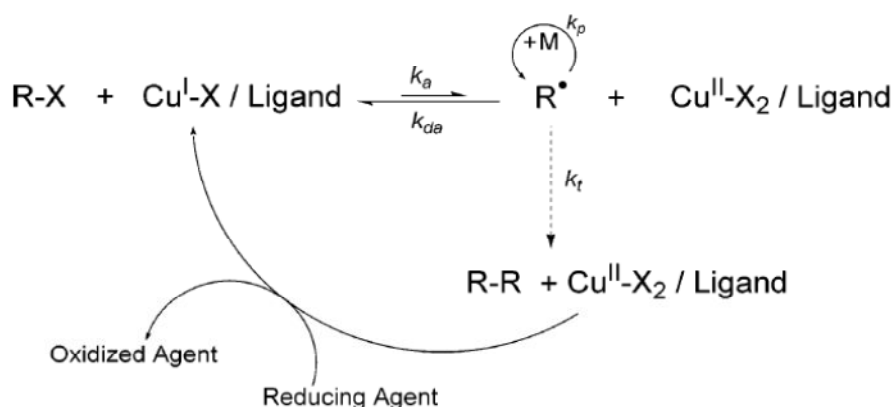
Ο ATRP σε πολικούς διαλύτες όπως είναι το νερό και οι κατώτερες αλκοόλες, έχει μεγαλύτερο ρυθμό πολυμερισμού σε σχέση με λιγότερο πολικούς διαλύτες. Ο πολυμερισμός ATRP σε καθαρό νερό είναι αρκετά γρήγορος αλλά μη ελεγχόμενος και ιδιαίτερα όταν ο στόχος είναι πολυμερή με μεγάλο M.B. Η απώλεια ελέγχου σε υδατικό ATRP οφείλεται σε διάφορες ανεπιθύμητες αντιδράσεις. Η κύρια αντίδραση από αυτές είναι η υδρόλυση του καταλύτη απενεργοποίησης M_t^{n+1}/L με αποτέλεσμα την μείωση της συγκέντρωσης του και άρα την απώλεια ελέγχου του πολυμερισμού (σύμφωνα με τα παραπάνω). Η χρήση μειγμάτων οργανικών-υδατικών διαλυτών και ο πολυμερισμός σε χαμηλές θερμοκρασίες βελτιώνει τον έλεγχο του πολυμερισμού^{49, 75,76}.

3.7 ARGET - ATRP

Ένα από τα μειονεκτήματα του ATRP είναι ότι συνήθως απαιτούνται μεγάλες συγκεντρώσεις καταλύτη ο οποίος στην συνέχεια χρειάζεται να απομακρυνθεί από το σύστημα. Η απομάκρυνση όμως του καταλύτη είναι μια διαδικασία χρονοβόρα και η απώλεια τελικού προϊόντος είναι αναπόφευκτη. Στον ATRP μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρές συγκεντρώσεις Cu καταλυτών όταν αυτοί είναι αρκετά σταθεροί και δραστικοί. Όμως το σύμπλοκο του Cu^I δεν μπορεί να μειωθεί αρκετά, καθώς

μετατρέπεται συνεχόμενα στο αντίστοιχο σύμπλοκο Cu^{II} ως αποτέλεσμα μη επιθυμητών ριζικών τερματισμών και οι αντίδραση δεν προχωράει όταν η ποσότητα του Cu^{I} είναι λιγότερη από 10% mol σε σχέση με τον απαρχητή. Το σύμπλοκο απενεργοποίησης Cu^{II} , συναθροίζεται καθώς προχωράει η αντίδραση, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο χρόνος πολυμερισμού και ο ρυθμός μετατροπής των μονομερών.

Ο ρυθμός κατανάλωσης των μονομερών στον ATRP εξαρτάται μόνο από τον λόγο του ενεργοποιητή Cu^{I} και του απενεργοποιητή Cu^{II} ⁴². Συνεπώς η συνολική ποσότητα του καταλύτη στο σύστημα μπορεί να μειωθεί διατηρώντας τις ίδιες συνθήκες χωρίς να επηρεαστεί ο ρυθμός πολυμερισμού. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την μέθοδο αναπαραγωγής ενεργοποιητή μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου, (Activator Regenerated by Electron Transfer, ARGET) όπου ένας παράγοντας αναγωγής αναπαράγει συνεχόμενα ενεργοποιητές Cu^{I} μέσω της αναγωγής απενεργοποιητών Cu^{II} , χωρίς όμως να δημιουργεί νέες ενεργές ρίζες. Η προσθήκη περίσσιας αναγωγικού μέσου σε σχέση με τον Cu^{I} επιτρέπει να γίνει ο πολυμερισμός με ελάχιστη ποσότητα καταλύτη. Οι αναγωγικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται στον ARGET ATRP είναι συνήθως κασσίτερος (π.χ. tin(II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{EH})_2$), γλυκόζη και ασκορβικό οξύ. Ο γενικός μηχανισμός του ARGET ATRP φαίνεται στο Σχήμα 7 ⁷⁷.



Σχήμα 7. Μηχανισμός ARGET - ATRP

Υπάρχουν κάποιες απαιτήσεις για να είναι ο ARGET - ATRP αποδοτικός ⁷⁸ :

- Η οξειδοαναγωγική αντίδραση πρέπει να λαμβάνει χώρα χωρίς την δημιουργία νέων ριζών.
- Καθώς ο Cu^{II} ανάγεται σε Cu^{I} θα πρέπει η συγκέντρωση του να είναι αρκετή ώστε να διατηρείται ο έλεγχος του πολυμερισμού.
- Η ελάχιστη συγκέντρωση ενεργού καταλύτη εξαρτάται από το εκάστοτε σύστημα πολυμερισμού.
- Η συγκέντρωση του αναγωγικού μέσου θα πρέπει να υπολογίζεται αθροίστηκα για την ποσότητα του Cu^{II} , την ποσότητα αέρα ή άλλων στοιχείων που μπορούν να τερματίσουν μια ρίζα και τέλος την ποσότητα των τερματισμένων αλυσίδων κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού.

Η πρώτη αναφορά στον ARGET - ATRP έγινε από τους Jakubowski και Matyjaszewski όπου κατάφεραν να πετύχουν καλό έλεγχο του πολυμερισμού στυρενίου χρησιμοποιώντας μόνο 10 ppm Cu^{II} και 100 ppm $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ως αναγωγικό μέσο. Το αποτέλεσμα ήταν η σύνθεση πολυστυρενίου μοριακού βάρους $M_n=63000$ ($M_{n,\text{θεωρ.}}=64000$) και κατανομή $M_w/M_n=1.17$ ⁷⁸.

Ένα ακόμα πλεονέκτημα του ARGET - ATRP είναι ότι μπορεί να γίνει σε ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία δωματίου, παρουσία οξυγόνου) και σε διαλύτες φιλικούς στο περιβάλλον όπως το νερό. Ο Matyjaszewski και η ομάδα του δημοσίευσαν πρώτη φορά το 2007 τον πολυμερισμό του oligo(ethylene oxide) methyl ether methacrylate (OEOMA) σε νερό, χρησιμοποιώντας ασκορβικό οξύ ως αναγωγικό μέσο και ποσότητες καταλύτη μεταξύ 100 – 300 ppm. Βελτιστοποιώντας τις συνθήκες πολυμερισμού κατάφεραν να συνθέσουν πολυμερή με κατανομή $M_w/M_n < 1.3$ ακόμα και σε σχετικά υψηλή απόδοση πολυμερισμού (70%). Η μικρή ποσότητα καταλύτη καθώς και το υδατικό περιβάλλον επέτρεψαν τον πολυμερισμό του OEOMA χρησιμοποιώντας ως μακροαπαρχητή την πρωτεΐνη BSA (bovine serum albumin). Η επιτυχία των πειραμάτων

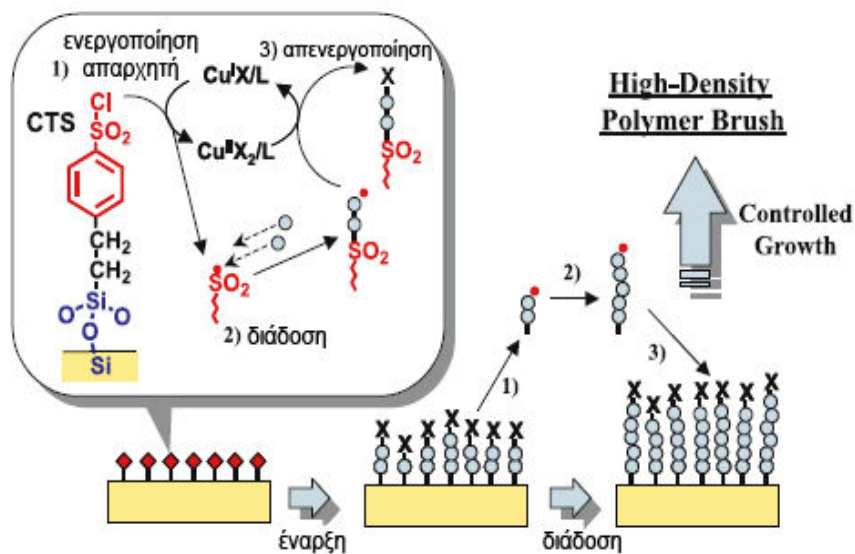
κατέστησαν τον ARGET ATRP ως ένα εξαιρετικό εργαλείο στην σύνθεση πολυμερών για εφαρμογές σε βιολογικά συστήματα⁷⁹.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ATRP από επιφάνειες

4.1 Γενικά χαρακτηριστικά

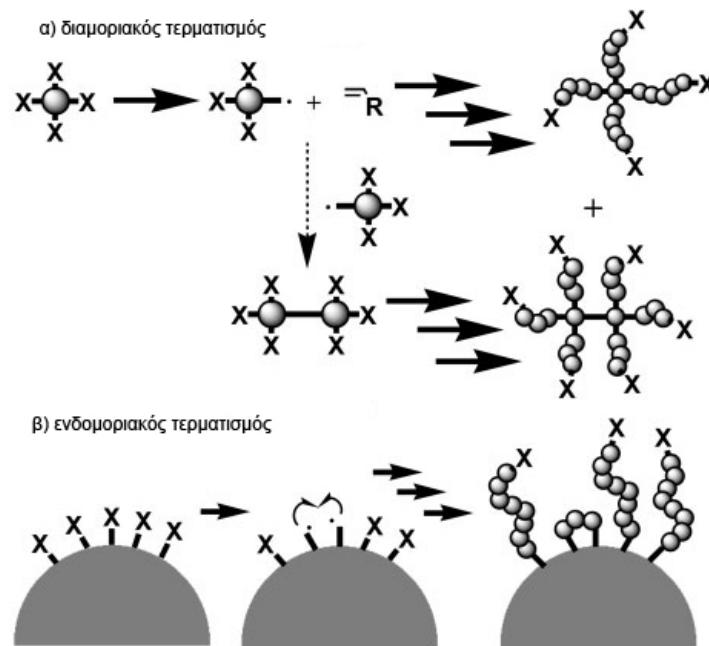
Ο πολυμερισμός ATRP εκκινούμενος από επιφάνεια (Surface-Initiated ATRP, SI-ATRP) αναφέρθηκε πρώτη φορά στην βιβλιογραφία από τους Huang και Wirth το 1997 με την σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PAM στην επιφάνεια gel πυριτίου, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη $\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Cl}$ για τον έλεγχο του πολυμερισμού⁸⁰. Έκτοτε, πολλές ερευνητικές ομάδες δημοσίευσαν εργασίες στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν διάφορες επίπεδες επιφάνειες (χρυσός , πυρίτιο)^{81,82}, και νανοδομές (οργανικά και ανόργανα νανοσωματίδια, δενδριμερή, νανοσωλήνες)⁸³⁻⁸⁶ και μια ποικιλία μονομερών (στυρένιο, ακρυλικά, μεθακρυλικά, ακρυλαμιδία).

Ο SI-ATRP γίνεται με την προσέγγιση «grafting from» και οι πολυμερικές αλυσίδες δημιουργούνται *in situ* ξεκινώντας από την επιφάνεια. Η προσέγγιση «grafting from» είναι μια διαδικασία 2 βημάτων. Πρώτα, η επιφάνεια τροποποιείται με τον κατάλληλο απαρχητή πολυμερισμού και στη συνέχεια η τροποποιημένη επιφάνεια εκτιθείτε στο διάλυμα πολυμερισμού που περιέχει το μονομερές (και τον καταλύτη του ATRP). Η τροποποίηση της επιφάνειας γίνεται με τις μεθόδους Langmuir-Blodgett ή SAM (single molecule monolayer), δημιουργώντας ένα στρώμα μορίων απαρχητή στην επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγάλη επιφανειακή πυκνότητα (πολυμ. αλυσίδες / nm^2) και μεγαλύτερο μέγεθος αλυσίδων καθώς τα μικρά μόρια των μονομερών διαχέονται εύκολα προς τα σημεία έναρξης πολυμερισμού ακόμα και όταν η αλυσίδα έχει ήδη αναπτυχθεί. Στο Σχήμα 8 φαίνεται ένας τυπικός πολυμερισμός ATRP εκκινούμενος από επιφάνεια ⁸⁷.



Σχήμα 8. Εκκίνηση ATRP από επιφάνεια.

Ο έλεγχος του πάχους του πολυμερικού στρώματος των αλυσίδων είναι ίδιος με τον έλεγχο του βαθμού πολυμερισμού σε διάλυμα και καθορίζεται από την αναλογία μονομερούς προς απαρχητή. Επίσης, η επιφανειακή πυκνότητα των αλυσίδων καθορίζεται από την επιφανειακή πυκνότητα του απαρχητή. Ωστόσο σε πολλές περιπτώσεις οι πυκνότητα των αλυσίδων είναι μικρότερη από την πυκνότητα των απαρχητών στην επιφάνεια υποδεικνύοντας μικρότερη ικανότητα έναρξης πολυμερισμού σε σύστημα SI-ATRP συγκριτικά με ATRP σε διάλυμα. Μια πιθανή αιτία είναι ότι στα πρώτα στάδια πολυμερισμού οι ρίζες εντοπίζονται κοντά στην επιφάνεια και έτσι μπορούν να τερματιστούν μεταξύ τους. Στο σχήμα 9, ο τερματισμός είναι διαμοριακός όταν ο πολυμερισμός γίνεται σε διάλυμα ενώ σε SI-ATRP σύστημα υπάρχει σύζευξη μεταξύ γειτονικών αλυσίδων (ενδομοριακός τερματισμός)⁸⁸.



Σχήμα 9. Διαμοριακός και ενδομοριακός τερματισμός

Αντίθετα από τον ATRP σε διάλυμα, στους πολυμερισμούς ATRP από επιφάνεια μετά την μεταφορά ατόμου του αλογόνου στο καταλυτικό σύμπλοκο, η συγκέντρωση του απενεργοποιητή Cu^{II} είναι αρκετά μικρή ώστε να «παγιδεύσει» τις ενεργοποιημένες ρίζες, οδηγώντας σε μη-ελεγχόμενη ανάπτυξη των πολυμερικών αλυσίδων. Οι λύσεις για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος είναι να προστεθεί στο διάλυμα σε κατάλληλη συγκέντρωση ελεύθερος απαρχητής ή απενεργοποιητής⁸⁹. Η προσθήκη μορίων απαρχητή στο διάλυμα πολυμερισμού μαζί με την τροποποιημένη επιφάνεια χρησιμεύει τόσο στην σύνθεση (έλεγχος της κινητικής)^{89, 90} όσο και στον χαρακτηρισμό των πολυμερικών αλυσίδων της επιφάνειας αν και η προσέγγιση αυτή επιβάλλει ένα περιορισμό στο μέγιστο πάχος των πολυμερικών αλυσίδων, διότι τα περισσότερα μονομερή καταναλώνονται με ομοπολυμερισμό στη φάση του διαλύματος. Με την προσθήκη ελεύθερου απαρχητή παράγεται επαρκής συγκέντρωση απενεργοποιητή Cu^{II} μέσω του τερματισμού ριζών στο διάλυμα. Επιπλέον, ο μέσος βαθμός πολυμερισμού \overline{DP} των αγκυρωμένων στην επιφάνεια αλυσίδων μπορεί να υπολογιστεί από

την συγκέντρωση του ελεύθερου απαρχητή που προστέθηκε στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού.

Ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών αλυσίδων της επιφάνειας είναι άλλη μια πρόκληση αφού η ανάλυση απαιτεί την αποκοπή τους από την επιφάνεια. Όμως, έχει αποδειχθεί ότι οι ελεύθερες αλυσίδες έχουν όμοια χαρακτηριστικά με της αλυσίδες της επιφάνειας κι έτσι αναλύοντας τις ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες, με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, GC και SEC μπορεί να προσδιοριστεί με πολύ καλή προσέγγιση η απόδοση πολυμερισμού, το μοριακό βάρος και η κατανομή M.B των αλυσίδων της επιφάνειας⁹¹.

Η δεύτερη λύση στη οποία προστίθεται περίσσια συμπλόκου απενεργοποιητή Cu^{II} , επιτρέπει την ανάπτυξη αλυσίδων μεγάλου M.B καθώς η πολυμερισμός γίνεται ταχύτερα και όλο το μονομερές καταναλώνεται στον πολυμερισμό της επιφάνειας και όχι στο διάλυμα (δεν υπάρχουν ελεύθερες αλυσίδες). Ο χαρακτηρισμός των αλυσίδων γίνεται μόνο με την αποκοπή τους από την επιφάνεια και σε πολλές περιπτώσεις η διαδικασία αυτή (π.χ. χρήση HF) υποβαθμίζει ή καταστρέφει το πολυμερές. Επίσης η ποσότητα των αλυσίδων στην επιφάνεια είναι πολύ μικρή (συγκριτικά με την συγκέντρωση τους σε ATRP διαλύματος). Μόνο 0.01mg πολυμερούς μπορούν να ληφθούν από μια επιφάνεια 1 cm² και πάχους 100 nm. Συνεπώς η ποσότητα των πολυμερικών αλυσίδων που λαμβάνονται δεν είναι αρκετή ώστε να γίνει ακριβής χαρακτηρισμός του μοριακού βάρους και της πολυδιασποράς^{90,92}.

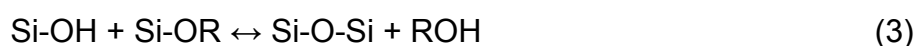
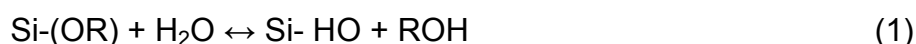
4.2 SI-ATRP από νανοσωματίδια

Πολλές επιστημονικές ομάδες έχουν μελετήσει τον πολυμερισμός ATRP από επιφάνεια ανόργανων νανοσωματιδίων στα οποία περιλαμβάνονται νανοσωματίδια πυριτίου, αλουμίνιας, χρυσού, αργύρου μαγνητικά νανοσωματίδια και ημιαγώγιμες κβαντικές τελείες¹². Η πρώτη αναφορά στην βιβλιογραφία για SI-ATRP από νανοσωματίδια ήταν το 1999 από τους von

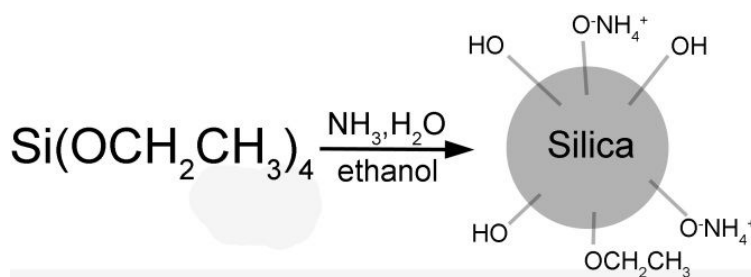
Werne και Patten⁹³. Στην εργασία αυτή έγινε σύνθεση πουλερικών αλυσίδων PS και PMMA από την επιφάνεια νανοσωματιδίων πυριτίου (SiO₂ NP) με διάμετρο 75 και 300 nm. Έκτοτε έχουν δημοσιευθεί αρκετές εργασίες στην σύνθεση υβριδικών νανοσωματιδίων πυριτίου με διάφορα μονομερή⁹⁴. Ο Matyjaszewski σύνθεσε τροποποιημένα με απαρχητή SiO₂ NP, διαμέτρου 20 nm με την μέθοδο sol-gel και στην συνέχεια έγινε σύνθεση ομοπολυμερών και δισυσταδικών πολυμερών με SI-ATRP⁹⁵. Τα περισσότερα τροποποιημένα με απαρχητή νανοσωματίδια έχουν υδρόφοβο χαρακτήρα. Ο Armes ανέπτυξε μια απλή μέθοδο για την προετοιμασία υδατο-διάσπαρτων νανοσωματιδίων SiO₂, η οποία βασίζεται στην φυσική προσρόφηση πολυηλεκτρολυτικού μάκρο-απαρχητή πάνω στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των SiO₂ NP⁹⁶.

4.2.1 Νανοσωματίδια SiO₂ και τροποποιήσεις με απαρχητές ATRP

Τα κολλοειδή νανοσωματίδια SiO₂ έχουν μελετηθεί περισσότερο από οποιαδήποτε άλλα, λόγω του ότι συνθέτονται εύκολα και με ακριβή έλεγχο του μεγέθους και της κατανομής. Ο Stöber συνέθεσε για πρώτη φορά μονοδιάσπαρτα σφαιρικά σωματίδια SiO₂ σε διάφορες διαστάσεις (50 nm - 2 μm) με μία απλή μέθοδο sol-gel⁹⁷. Η σύνθεση γίνεται με την υδρόλυση και πολυσυμπύκνωση ενός αλκοξειδίου του πυριτίου (π.χ. Tetraethyl orthosilicate, TEOS) σε διάλυμα αλκοόλης, νερού και αμμωνίας (καταλύτης). Οι αντιδράσεις υδρόλυσης και συμπύκνωσης φαίνονται στις εξισώσεις 1-3. Γενικά, η αντίδραση υδρόλυσης (1), μέσω της προσθήκης H₂O, αντικαθιστά τις ομάδες αλκοξειδίων (OR) με τις ομάδες υδροξυλίου (OH). Οι επόμενες αντιδράσεις συμπύκνωσης (2) και (3) περιλαμβάνοντας τις ομάδες σιλανόλης (Si-OH) παράγουν δεσμούς Si-O-Si, συν τα υποπροϊόντα νερό ή αλκοόλη.

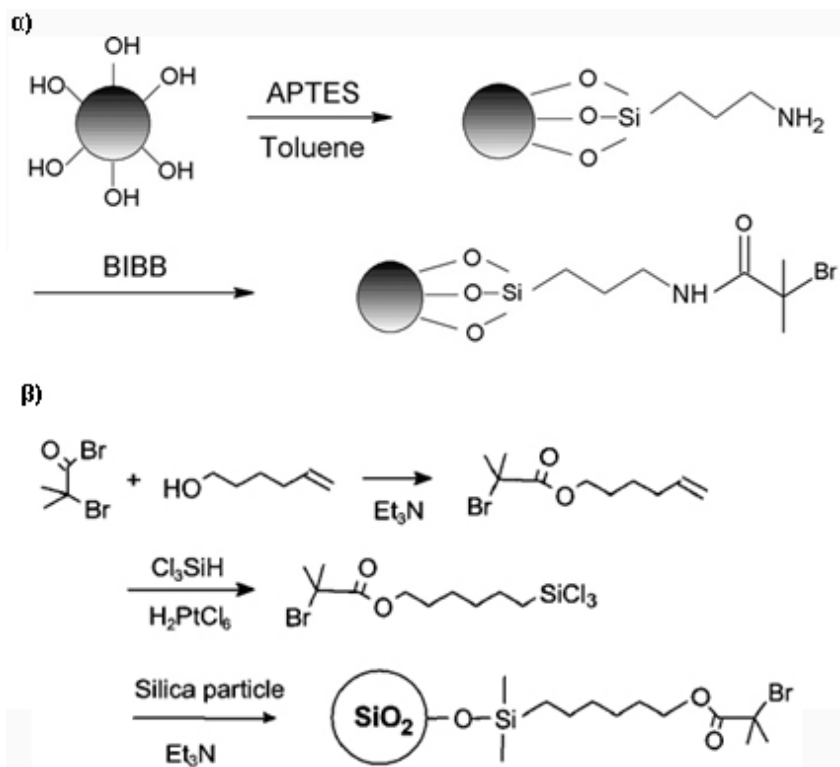


Η δημιουργία νανοσωματιδίων γίνεται με την σταθεροποίηση των προϊόντων της συμπύκνωσης με ηλεκτροστατικές δυνάμεις λόγω των ιόντων της αμμωνίας (Σχήμα 10)⁹⁴. Τα επιφανειακά υδροξύλια των νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται έπειτα για την τροποποίησης της επιφάνειας.



Σχήμα 10. Σταθεροποίηση νανοσωματιδίων πυριτίου

Η τροποποίηση της επιφάνειας των SiO₂ NP γίνεται κυρίως με μια διαδικασία 2 βημάτων η οποία έχει δυο προσεγγίσεις. Στην πρώτη προσέγγιση χρησιμοποιούνται οργανοσιλάνια για την δημιουργία δεσμού Si_{substrate}-O-Si μεταξύ της επιφάνειας και των ομάδων Si-OH από τα υδρολυμένα σιλάνια. Τα οργανοσιλάνια έχουν αλκοξει-ομάδες υποκατεστημένες με άλλες οργανικές ομάδες που συνδέονται μέσω δεσμού Si-C ο οποίος δεν υφίσταται υδρόλυση. Το APTES ((3-aminopropyl)triethoxysilane) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο σιλάνιο το οποίο έχει μια δραστική ομάδα -NH₂ στο ένα άκρο. Υπάρχουν οργανοσιλάνια με διάφορες χαρακτηριστικές ομάδες οι οποίες είναι πιο δραστικές από τα επιφανειακά -OH και μπορούν να χρησιμοποιηθούν έπειτα για την σύνδεση απαρχητών πολυμερισμού. Στη δεύτερη προσέγγιση γίνεται τροποποίηση του ίδιου του απαρχητή με κάποιο σιλάνιο και στη συνέχεια συνδέεται στην επιφάνεια μέσω των αλκοξειομάδων του σιλανίου. Και στις δύο αυτές προσεγγίσεις έχουν γίνει αρκετές αναφορές^{12,13,88,94}.

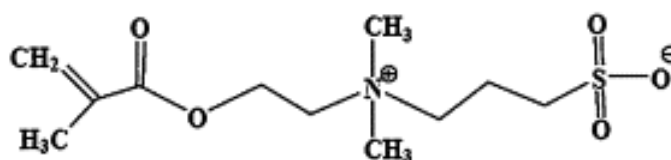


Σχήμα 11. Συνθετικές πορείες για τροποποίηση SiO_2 με απαρχητή ATRP⁹⁸

4.3 Εφαρμογές SI-ATRP σε υβριδικά νανοσωματίδια SiO_2

Η θερμοκρασία είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο ερέθισμα σε αποκρινόμενα πολυμερικά συστήματα. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν είναι μόνο σχετικά εύκολα να ελεγχθεί, αλλά επίσης και εφαρμόσιμη σε βιολογικά συστήματα τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*. Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των thermoresponsive πολυμερών είναι η ελάχιστη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Low Critical Solution Temperature, LCST). Η κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος είναι η θερμοκρασία στην οποία η φάση του πολυμερούς και του διαλύματος αλλάζει ασυνεχώς. Σε θερμοκρασίες κάτω από την LCST τα πολυμερή αυτά είναι υδρόφιλα ενώ αλλάζουν την διαμόρφωσή τους και γίνονται υδρόφοβα πάνω από την LCST. Η απότομη αλλαγή της διαμόρφωσης του πολυμερούς οφείλεται στην μεταβολή της

κατάστασης ενυδάτωσης όπου οι ενδομοριακές και διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς, προτιμώνται έναντι της αλληλεπίδρασης με τον διαλύτη (δεσμοί υδρογόνου). Το PNIPAM είναι το πιο καλά μελετημένο *thermoresponsive* πολυμερές και παρουσιάζει LCST στους 32°C. Οι πολυμερικές αλυσίδες PNIPAM που είναι αγκυρωμένες σε κάποια επιφάνεια παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά και η LCST εκτείνεται από τους 29°C έως τους 40°C. Αυτό το θερμοκρασιακό εύρος οφείλεται τόσο στο M.B όσο και στην επιφανειακή πυκνότητα των αλυσίδων και έχει βρεθεί ότι τα τμήματα των αλυσίδων που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια αλλάζουν την διαμόρφωσή τους σε χαμηλότερη θερμοκρασία συγκριτικά με τα εξωτερικά τμήματα⁹⁹⁻¹⁰¹. Παρόμοια συμπεριφορά έχει βρεθεί και για άλλα θερμοευαίσθητα πολυμερή όπως το poly(DEGMMA) και το poly(TEGMMA)¹⁰². Υπάρχουν όμως και *thermoresponsive* πολυμερή που παρουσιάζουν μέγιστη κρίση θερμοκρασία διαλύματος (*upper critical solution temperature*, UCST). Ένα πολυμερές που παρουσιάζει τέτοια συμπεριφορά είναι το poly(sulfobetaine methacrylate) (PSBMA). Στο σχήμα 12 παρουσιάζεται η δομή του μονομερούς.



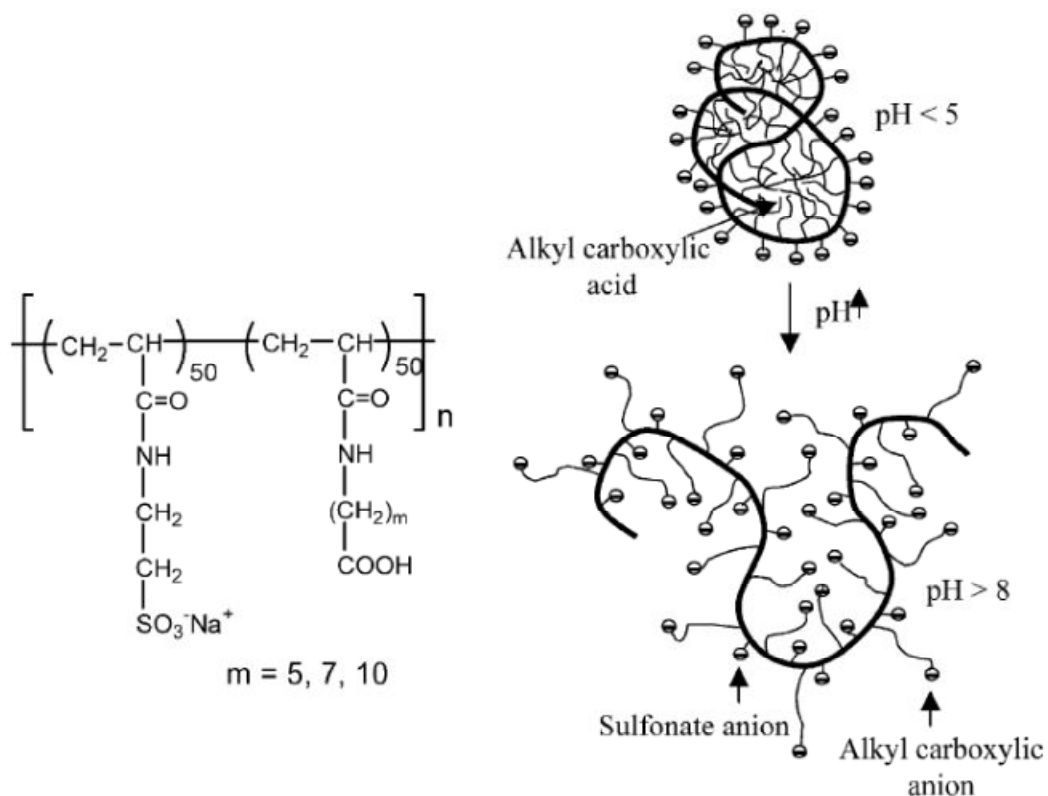
Σχήμα 12. Χημική δομή του sulfobetaine methacrylate

Το SBMA ανήκει στην κατηγορία των πολυμερών που έχουν στη κύρια αλυσίδα πλευρική ομάδα με διπολικό ιόν (*zwitterionic polymer*). Ο Dong και οι συνεργάτες του συνέθεσαν με SI-ATRP πολυμερικές αλυσίδες PSBMA από την επιφάνεια SiO₂ NP και μελέτησαν την συμπεριφορά τους σε μεταβολές θερμοκρασίας και την σταθερότητά τους σε διάλυμα πρωτεϊνών. Ο πολυμερισμός έγινε μέσω καταλύτη Cu σε διάλυμα μεθανόλης/νερού με αναλογίες 4:1 και 1:1. Η μείωση του λόγου μεθανόλη/νερό οδήγησε σε

αύξηση του M.B αλλά και σε απώλεια του ελέγχου πολυμερισμού αφού η πολυδιασπορά αυξήθηκε από 1.46 σε 2.33. Η UCST αυξήθηκε ως αποτέλεσμα της αύξησης του M.B¹⁰³.

Μια συνηθισμένη συμπεριφορά των πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε βιοεφαρμογές, είναι η αλλαγή της διαμόρφωσης τους στον χώρο ως απόκριση στις μεταβολές του pH (pH-responsive polymers). Τα pH-responsive πολυμερή αποτελούνται από πλευρικά μόρια ή άτομα που μπορούν να δέχονται και να δίνουν πρωτόνια. Καθώς το pH μεταβάλλεται, ο βαθμός ιονισμού των ασθενώς ιονισμένων ομάδων του πολυμερούς, αλλάζει δραματικά σε μια συγκεκριμένη τιμή του pH που ονομάζεται pK_a . Αυτή η απότομη αλλαγή στο συνολικό φορτίο των πλευρικών ομάδων, προκαλεί μια μεταβολή στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς. Η μετάπτωση από την συσπειρωμένη στην εκτεταμένη κατάσταση, εξηγείται από την οσμωτική πίεση που προκαλούν τα ιόντα που συνδέονται στις πλευρικές ομάδες του πολυμερούς με σκοπό την ουδετεροποίηση του συνολικού φορτίου. Τα πολυμερή που περιέχουν πλευρικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα τους σχηματίζουν πολυ-ηλεκτρολύτες σε υδατικά διαλύματα.

Υπάρχουν δύο τύποι pH-responsive πολυ-ηλεκτρολύτες: τα ασθενή πολυοξέα και οι ασθενής πολυβάσεις. Η αντιπροσωπευτική πλευρική ομάδα των πολύ-οξέων είναι η καρβοξυλομάδα. Τα ασθενή πολυοξέα όπως το πολυακρυλικό οξύ (PAA), δέχονται πρωτόνια σε χαμηλό pH και απελευθερώνουν πρωτόνια σε ουδέτερο ή υψηλό pH. Από την άλλη πλευρά, οι ασθενής πολυβάσεις όπως η poly(4-vinylpyridine), δέχονται πρωτόνια σε υψηλό pH ενώ ιονίζονται θετικά σε ουδέτερο ή χαμηλό pH. Επομένως πρέπει να γίνεται κατάλληλη επιλογή μεταξύ των πολυβάσεων και των πολυοξέων για την επιθυμητή εφαρμογή. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η χημική δομή και η μεταβολή της διαμόρφωση του συμπολυμερούς Poly(sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate) (PNaAMPS)¹⁰⁴.

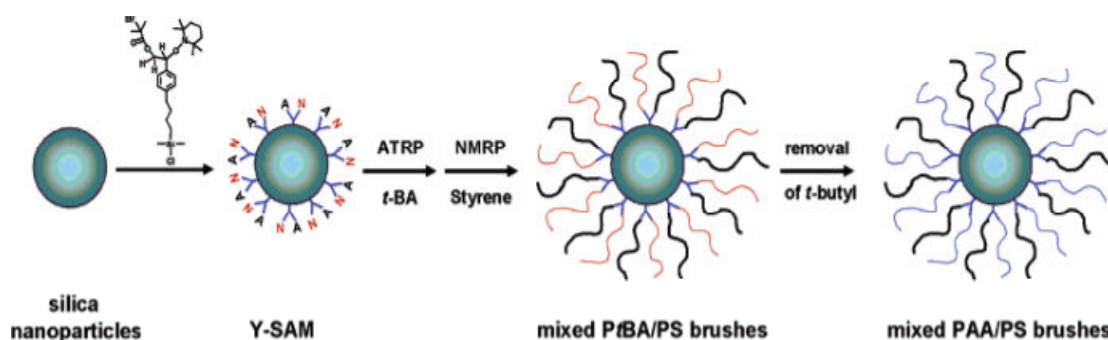


Σχήμα 13. Η χημική δομή του PNaAMPS και η διαμόρφωση της αλυσίδας στην μεταβολή του pH.

Ο ελεγχόμενος πολυμερισμός με ATRP πολυοξέων όπως το πολυμεθακρυλικό οξύ (PMAA) αποτελεί μία πρόκληση διότι τα όξινα μονομερή αποσταθεροποιούν τον καταλύτη μέσω του συντονισμού τους με το μεταβατικό μέταλλο. Επίσης, οι υποκαταστάτες που έχουν άτομα αζώτου, μπορούν να πρωτονιοθούν και η δημιουργία του συμπλόκου να είναι δυσκολότερη. Για να επιτευχθεί ελεγχόμενος πολυμερισμός είναι απαραίτητη η κατάλληλη επιλογή του απαρχητή και του pH του διαλύματος, ώστε να υπάρχει ισορροπία μεταξύ της μειωμένης διάδοσης (υψηλό pH) και της πρωτονίωσης του υποκαταστάτη (χαμηλό pH)¹⁰⁵.

Η σύνθεση του PMAA με ATRP μπορεί να γίνει εναλλακτικά πολυμερίζοντας τα μονομερή *tert*-butyl methacrylate (tBMA) ή sodium meth(acrylate) αντί του μεθακρυλικού οξέος. Στην περίπτωση του tBMA ο πολυμερισμός ακολουθείτε από την υδρόλυση ή πυρόλυση των εστερικών βουτυλωμάδων ώστε να προκύψει η ομάδα του καρβοξυλικού οξέος. Στον SI-ATRP η

στρατηγική αυτή έχει το μειονέκτημα ότι αφού η υδρόλυση γίνεται χρησιμοποιώντας κάποιο ισχυρό οξύ όπως το trifluoroacetic acid (TFA) ή το υδροχλωρικό οξύ, ταυτόχρονα υδρολύεται και η εστερική ομάδα του απαρχητή αποκόπτοντας το πολυμερές από την επιφάνεια. Για τον λόγο αυτό, είναι προτιμότερος ο πολυμερισμός του sodium meth(acrylate) καθώς τα ιόντα Na^+ μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα με νερό¹³. Ο Zhao και οι συνεργάτες τροποποίησαν νανοσφαίρες SiO_2 με διδραστικό απαρχητή και στη συνέχεια έγινε πολυμερισμός του tert-butyl acrylate και του στυρενίου με ATRP και ΝΜΠ, αντίστοιχα. Στη συνέχεια μέσω υδρόλυσης των βουτυλομάδων δημιουργήθηκε το υβριδικών σύστημα PAA/PS/ SiO_2 και έγινε μελέτη της διασποράς σε διάφορους διαλύτες πριν και μετά την υδρόλυση¹⁰⁶. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η στρατηγική που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 14. Δημιουργία αλυσίδων PAA από την υδρόλυση του PtBA.

Κεφάλαιο 5 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Η λήψη μιας μικρογραφίας με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, γίνεται με την επιφανειακή εξέταση του στερεού δείγματος και την παλινδρομική σάρωση με μια εξαιρετικά εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας που κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες eV ως 50 keV. Η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται σε μέγεθος κουκίδας από 5-200 nm με την βοήθεια μαγνητικού συστήματος εστίασης. Μια δέσμη ηλεκτρονίων αρχικά σαρώνει την επιφάνεια σε ευθεία γραμμή. Ύστερα επιστρέφει αμέσως στην αρχική της θέση και τέλος μετατοπίζεται προς τα κάτω κατά ένα σταθερό διάστημα. Η σάρωση επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων και επαναλαμβάνεται αρκετές φορές έως ότου σαρωθεί η επιθυμητή περιοχή της επιφάνειας. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας λαμβάνεται σήμα που αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο σημείο της επιφάνειας, αποθηκεύεται στον υπολογιστή και τελικά μετατρέπεται σε εικόνα.

Τα σήματα που λαμβάνονται από τη σάρωση της επιφάνειας, παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ατόμων ή των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων του δείγματος. Τα σήματα αυτά είναι συνήθως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια ή μπορεί επίσης να είναι εκπομπή ακτινών X και ηλεκτρόνια Auger.

Η ακτινοβολία X που παράγεται χρησιμεύει ως βάση για τον ηλεκτρονικό δειγματολήπτη EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy). Η μέθοδος χρησιμοποιείται μαζί με το SEM. Ο ανιχνευτής είναι ένας ημιαγωγός, ο οποίος πολώνεται σε υψηλό δυναμικό όταν ένα φωτόνιο χτυπήσει την επιφάνειά του και έτσι μετατρέπει τις ακτίνες X σε ηλεκτρική τάση. Οι ακτίνες X είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο οπότε με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η μέτρηση του ενεργειακού φάσματος και άρα η στοιχειομετρική ανάλυση του δείγματος. Τα ηλεκτρικώς αγωγιμα δείγματα είναι πολύ εύκολο

να εξετασθούν σε αντίθεση με τα ηλεκτρικώς μη αγώγιμα δείγματα, τα οποία χρειάζονται κάποια επεξεργασία πριν από τη λήψη απεικονίσεων SEM. Η επεξεργασία αυτή συνήθως περιλαμβάνει την επικάλυψη του δείγματος με λεπτό μεταλλικό φιλμ, που παράγεται με επιμετάλλωση ή με εξάχνωση μετάλλου σε κενό. Αυτό που θέλουμε να επιτύχουμε με αυτόν τον τρόπο είναι η μέγιστη δυνατή ομοιόμορφη επικάλυψη του δείγματος σε βαθμό που δε θα παρενοχλεί την παρατήρηση των λεπτομερειών της επιφάνειας¹⁰⁷.

5.1 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία

Η απορρόφηση στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δόνησεως και περιστροφής του μορίου, τα δε φάσματα υπέρυθρου χαρακτηρίζονται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους. Ένα μόριο απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία της περιοχής του υπέρυθρου όταν η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας συμπίπτει με την ενέργεια μίας δονητικής μετάβασης του μορίου. Η ακτινοβολία αυτή απορροφάται με την προϋπόθεση ότι το μόριο περιέχει ένα δίπολο που πάλλεται με συχνότητα ίση με αυτή του παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου του προσπίπτοντος κύματος. Δηλαδή, ένα μόριο θα απορροφήσει υπέρυθρη ακτινοβολία μόνο όταν η διπολική του ροπή μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης. Σε αντίθετη περίπτωση, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι η απορρόφηση. Η περιοχή της υπέρυθρου ακτινοβολίας εκτείνεται από του ορατού μέχρι των μικροκυμάτων, 0,75-1000 μm . Για το χαρακτηρισμό του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται μονάδες μήκους κύματος (λ σε μm) και συχνότητας (σε cm^{-1} , διαφορά από τη συνήθη συχνότητα ν σε Hz ή s^{-1}). Ισχύει η σχέση :

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}$$

Η συχνότητα είναι γνωστή και ως αριθμός κυμάτων ανά εκατοστόμετρο (cm) ή ως το αντίστροφο του μήκους κύματος στο κενό σε εκατοστόμετρα ή ως

κυματαριθμός. Η περιοχή της υπερύθρου ακτινοβολίας υποδιαιρείται στο εγγύς υπέρυθρο (0,75-2,5 μm , 13300-4000), τη θεμελιώδη περιοχή ή απλώς υπέρυθρο (2,5-25 μm , 4000-400 cm^{-1}) και το άπω υπέρυθρο (25-1000 μm , 400-10 cm^{-1}). Η θεμελιώδης περιοχή είναι η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη στη χημεία, υποδιαιρείται δε στην περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων (2,5-8 μm , 4000-1250 cm^{-1}), και στην περιοχή των αποτυπωμάτων (8-25 μm , 1250-400 cm^{-1}). Η περιοχή από 4000 cm^{-1} έως 2500 cm^{-1} αντιστοιχεί σε απορροφήσεις που προκαλούνται από δονήσεις, επιμηκύνσεις(τάσεις) των απλών δεσμών N-H, C-H, και O-H . Οι δεσμοί N-H και O-H απορροφούν στην περιοχή 3300-3600 cm^{-1} , ενώ ο δεσμός C-H απορροφά γύρω στα 3000 cm^{-1} . Στην περιοχή 2500-2000 cm^{-1} λαμβάνει χώρα η δόνηση επιμήκυνσης(τάσης) του τριπλού δεσμού. Στην περιοχή από 2000-1500 cm^{-1} απορροφούν όλοι οι διπλοί δεσμοί. Οι καρβονυλικές ομάδες απορροφούν γενικά στην περιοχή μεταξύ 1680 και 1750 cm^{-1} , ενώ η επιμήκυνση του δεσμού των αλκενίων συμβαίνει συνήθως σε μια περιορισμένη περιοχή μεταξύ 1640 και 1680 cm^{-1} . Η περιοχή κάτω από τα 1500 cm^{-1} είναι περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος. Εδώ εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις που οφείλονται σε μια ποικιλία δεσμών όπως C-C, C-O, C-N, C-X¹⁰⁷.

5.2 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι μία αναλυτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει τη θερμική σταθερότητα ενός υλικού και το κλάσμα των πτητικών συστατικών του παρακολουθώντας¹⁰⁷. Η μάζα καταγράφεται συνεχώς σε μία ελεγχόμενη ατμόσφαιρα που είναι αέρας ή αδρανές αέριο όπως ήλιο ή αργό. Η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει συνήθως γραμμικά με το χρόνο. Η περιεκτικότητα υγρασίας και η παρουσία πτητικών ουσιών μπορούν επίσης να καθοριστούν μέσω της τεχνικής αυτής. Μερικές φορές, η μέτρηση εκτελείται σε ατμόσφαιρα ηλίου ή αζώτου που περιέχει 1 με 5 % οξυγόνο, με σκοπό τη πραγματοποίηση αργής οξειδωσης. Διάφορα γραφήματα, ελεγχόμενα μέσω υπολογιστή, μπορούν να δώσουν την επί τοις εκατό απώλεια μάζας ενός δείγματος. Τα όργανα που

χρησιμοποιούνται για θερμοβαρυμετρική ανάλυση μπορούν να χωριστούν σε δύο τύπους: κατακόρυφης και οριζόντιας ισορροπίας. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει ένα όργανο μέτρησης είναι στους 1250 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης κυμαίνεται από 1 έως 100 °C/min.

5.3 Φασματοσκοπία RAMAN

Όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με ένα μόριο τότε η ακτινοβολία αυτή μπορεί να απορροφηθεί ή να σκεδασθεί. Στο φαινόμενο Tyndall, η ακτινοβολία σκεδάζεται από σωματίδια (π.χ. καπνός, ομίχλη κ.τ.λ.). στη περίπτωση Rayleigh, μόρια σκεδάζουν το φως. Στο φαινόμενο Tyndall όπως και στη σκέδαση Rayleigh δεν έχουμε αλλαγή στη συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων. Το 1928 ο C. V. Raman περιέγραψε ένα άλλο τύπο σκέδασης όπου παρατηρείται μεταβολή στη συχνότητα των σκεδαζόμενων φωτονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε σκέδαση Raman. Αν χρησιμοποιηθεί ακτίνα μονοχρωματικής ακτινοβολίας, τότε η ενέργεια που σκεδάζεται αποτελείται σχεδόν εξολοκλήρου (98%) από ακτινοβολία συχνότητας της ίδιας με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Rayleigh). Ένα μέρος της όμως αποτελείται από μερικές διακεκριμένες συχνότητες μεγαλύτερες και μικρότερες από τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (σκέδαση Raman).

Η εξήγηση του φαινομένου κβαντικά έχει ως εξής: όταν ακτινοβολία συχνότητας ν_i και ενέργειας $h\nu_i$ πέσει πάνω σε μόρια μιας ένωσης, τότε υπόκεινται ελαστικές σκεδάσεις (σχεδόν χωρίς απώλεια ενέργειας) δηλαδή η δονητική και περιστροφική ενέργεια του μορίου δε μεταβάλλεται και ένας ανιχνευτής σε ορθή γωνία ως προς τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, μπορεί να δεχθεί σκεδαζόμενα φωτόνια ενέργειας $h\nu_i$, συχνότητας ν_i (σκέδαση Rayleigh). Αυτή θα είναι και το ισχυρότερο συστατικό της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Αν όμως υπάρξει ανταλλαγή ενέργειας κατά τη διάρκεια ανελαστικών συγκρούσεων μεταξύ φωτονίων και μορίων (φαινόμενο Raman - Raman effect), τότε τα μόρια κερδίζουν ή χάνουν

ενέργεια. Η διαφορά ενέργειας ΔE_m μεταξύ δύο επιτρεπτών καταστάσεων αντιπροσωπεύει αλλαγές στη δονητική και/ή στη περιστροφική ενέργεια του μορίου. Η ενέργεια του σκεδαζόμενου φωτονίου $h\nu_s$ διαφέρει από την ενέργεια του αρχικού - πριν τη σύγκρουση - φωτονίου $h\nu_i$ κατά το ποσό ΔE_m ώστε η ενέργεια να διατηρείται. Αν το μόριο κερδίζει ενέργεια, τότε το ΔE_m είναι θετικό και $\nu_s < \nu_i$ δίνοντας τις γραμμές Stokes στο φάσμα Raman. Αν το μόριο χάνει ενέργεια τότε το ΔE_m είναι αρνητικό και $\nu_s > \nu_i$ παίρνοντας τις anti-Stokes γραμμές στο φάσμα Raman.

Στο φαινόμενο Raman οι κβαντικές ενεργειακές μεταβολές οφείλονται στη δυνατότητα πολωσιμότητας (polarizability) του μορίου, δηλαδή στην ικανότητα του μορίου ή ατόμου να υποστεί διαχωρισμό των κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Κατά τη κλασική θεωρία, το μόριο εντός του ηλεκτρικού πεδίου υφίσταται ένα είδος ελαστικής παραμόρφωσης του σχήματος της δομής του, με αποτέλεσμα οι θετικά φορτισμένοι πυρήνες έλκονται προς τον αρνητικό πόλο του πεδίου και τα ηλεκτρόνια προς το θετικό. Η μετατόπιση των κέντρων των φορτίων προκαλεί μια επαγωγική ηλεκτρική διπολική ροπή (Induced electric dipole moment) και το μόριο λέγεται ότι είναι πολωμένο. Η τιμή του επαγόμενου διπόλου μ , εξαρτάται από το μέγεθος του εφαρμοζόμενου πεδίου και από την ευκολία παραμόρφωσης του μορίου. Μια μοριακή δόνηση είναι ενεργή στο Raman (Raman active), όταν η δόνηση αυτή συνοδεύεται από μια μεταβολή στη πολωσιμότητα του μορίου. Ένα τέτοιο δονούμενο δίπολο εκπέμπει ακτινοβολία προς όλες τις διευθύνσεις με συχνότητα αυτή στις ταλαντωμένης διπολικής ροπής (κλασική εξήγηση σκέδασης Rayleigh) και ως εκ τούτου με εκείνη της ακτινοβολίας που επιδρούμε στο μόριο και με ένταση που είναι ανάλογη προς το τετράγωνο της μέγιστης τιμής της μ . Οι μεταβολές πολωσιμότητας είναι δύο ειδών. α) ποσοτική και β) μεταβολή του ελλειψοειδούς πολωσιμότητας.

Η διαφορά των φασμάτων Raman από τα φάσματα υπερύθρου και μικροκυμάτων είναι ότι στα τελευταία, η μοριακή δόνηση παράγει αλλαγές του ηλεκτρικού δίπολου και όχι της πολωσιμότητας. Στην περίπτωση των δονήσεων Raman υπάρχουν δύο γενικοί κανόνες: α) οι συμμετρικές

δονήσεις εμφανίζουν έντονες φασματικές γραμμές ενώ οι μη συμμετρικές δίνουν ασθενείς έως πολύ ασθενείς γραμμές και β) ισχύει ο κανόνας του αμοιβαίου αποκλεισμού που υπογραμμίζει ότι, εάν ένα μόριο έχει κέντρο συμμετρίας τότε οι δονήσεις του είναι ενεργές στο Raman ενώ είναι ανενεργές το υπέρυθρο και εκείνες που είναι ενεργές στο υπέρυθρο είναι ανενεργές στο Raman. Αν το μόριο δεν έχει κέντρο συμμετρίας τότε μερικές (αλλά όχι υποχρεωτικά και όλες) είναι ενεργές στο Raman και στο υπέρυθρο¹⁰⁷.

5.4 Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS) είναι μία τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του προφίλ διασποράς μεγέθους μικρών σωματιδίων σε αιώρημα ή πολυμερών σε $I \propto d^6$ διάλυμα. Επίσης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για διερεύνηση της συμπεριφοράς σύμπλοκων ρευστών όπως κορεσμένων διαλυμάτων πολυμερών. Όταν ακτινοβολία χτυπήσει μικρά σωματίδια, η ακτινοβολία σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις (σκέδαση Rayleigh) τόσο πολύ ώστε τα σωματίδια είναι μικρά συγκρινόμενα με το μήκος κύματος (κάτω από 250 nm). Η προσέγγιση Rayleigh μας λέει ότι :

$$I \propto d^6$$
$$I \propto 1/\lambda^4$$

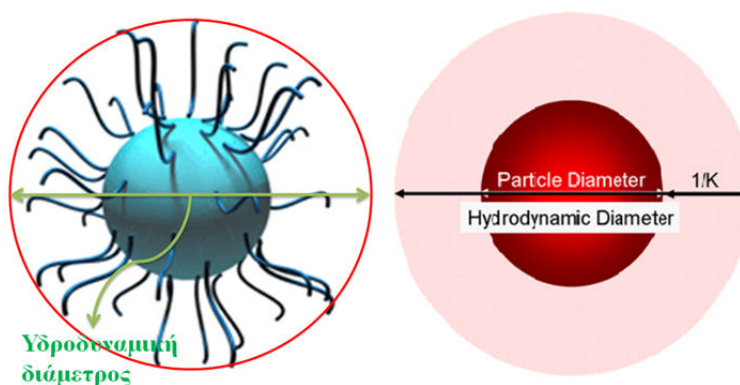
όπου I είναι ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, d είναι διάμετρος του σωματιδίου και λ είναι μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Εάν η πηγή φωτός είναι ένα λέιζερ, και έτσι είναι μονοχρωματική και συνεκτική, τότε παρατηρείται μία εξαρτώμενης-χρόνου διακύμανση στην ένταση σκεδάσεως. Αυτές οι διακυμάνσεις οφείλονται στο γεγονός ότι τα μικρά μόρια στα διαλύματα υφίστανται κίνηση Brown και έτσι η απόσταση μεταξύ των σκεδαζόμενων στο διάλυμα σταθερά μεταβάλλεται με το χρόνο.

Αυτό το σκεδαζόμενο φως στη συνέχεια υφίσταται είτε μη καταστροφική είτε καταστροφική αλληλεπίδραση με τα περιβάλλοντα σωματίδια και εντός αυτής της διακύμανσης έντασης, εμπεριέχεται η πληροφορία για την κλίμακα χρόνου κίνησης των σκεδαζόμενων.

Η ταχύτητα στην κίνηση Brown ορίζεται από τον Μεταφορικό Συντελεστή Διάχυσης (D). Η κίνηση Brown είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους (Τα μεγάλα σωματίδια διαχέονται πιο αργά σε σύγκριση με τα μικρότερα). Για τη μελέτη της κίνησης Brown είναι απαραίτητο να υπάρχει σταθερή θερμοκρασία γιατί τα ρεύματα μεταφοράς θα προκαλέσουν κίνηση η οποία επηρεάζει την εξαγωγή σωστού αποτελέσματος για το μέγεθος. Επίσης, πρέπει η θερμοκρασία και το ιξώδες να είναι γνωστά με ακρίβεια. Η θερμοκρασία είναι ανάλογη του ρυθμού διάχυσης. Μια αύξηση στη θερμοκρασία θα επιφέρει και αύξηση της κίνησης Brown.

Η διάμετρος που μετράμε με DLS είναι μία τιμή που αναφέρεται στο πώς κινείται ένα σωματίδιο μέσα σε ένα υγρό και ονομάζεται Υδροδυναμική Διάμετρος. Η διάμετρος που εμφανίζεται στις μετρήσεις είναι η διάμετρος μιας σφαίρας η οποία έχει τον ίδιο μεταφορικό συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο. Ένα στρώμα μορίων πάνω στη επιφάνεια του σωματιδίου θα ελαττώσει την ταχύτητα διάχυσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η υδροδυναμική διάμετρος (Σχήμα 15).



Σχήμα 15. Η Υδροδυναμική διάμετρος. $1/K$ είναι το πάχος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας

Η υδροδυναμική διάμετρος επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ του μέσου. Σε διαλύτη χαμηλής ιοντικής ισχύος η διπλοστιβάδα είναι εκτεταμένη, ενώ σε διαλύματα υψηλής ιοντικής ισχύος είναι συμπιεσμένη. Η έκταση της διπλοστιβάδας ορίζεται από το μήκος Debye. Το μήκος Debye και ιοντική ισχύς υπολογίζονται από τις εξισώσεις :

$$K^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2N_A e^2 I}}$$

όπου ϵ_0 είναι διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r είναι διηλεκτρική σταθερά, K είναι σταθερά Boltzmann, T είναι θερμοκρασία, N_A είναι αριθμός Avogadro, e είναι ηλεκτρικό φορτίο και I είναι ιοντική ισχύς, και

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2$$

όπου c_i είναι μοριακή συγκέντρωση και z_i είναι ατομικός αριθμός. Για μη σφαιρικά σωματίδια η μετρούμενη υδροδυναμική διάμετρος θα βασίζεται σε μία σφαίρα η οποία έχει τον ίδιο μέσο συντελεστή διάχυσης με το σωματίδιο.

Υπάρχουν πολύ τρόποι για εξαγωγή δυναμικών πληροφοριών σχετικά με την κίνηση σωματιδίων σε ένα διάλυμα με κίνηση Brown. Μία τέτοια μέθοδος είναι η δυναμική σκέδαση φωτός. Η δυναμική πληροφορία των σωματιδίων εξάγεται από μία συσχέτιση του ίχνους έντασης κατά τη διάρκεια του πειράματος. Η δευτέρα τάξης καμπύλη συσχέτισης παράγεται από τα ίχνη έντασης όπως παρακάτω:

$$g^2(q;\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2$$

όπου $g^2(q;\tau)$ είναι η συνάρτηση συσχέτισης σε ένα συγκεκριμένο δάνυσμα κύματος, q , και χρόνου υστέρησης τ και I είναι η ένταση. Σε μικρούς χρόνους υστέρησης, η συσχέτιση είναι υψηλή επειδή τα σωματίδια δεν έχουν την επιλογή να κινηθούν σε μεγάλη έκταση από την αρχική τους κατάσταση. Τα δύο σήματα έτσι είναι ουσιαστικά αμετάβλητα όταν συγκρίνονται μετά από μόνο ένα μικρό χρονικό διάστημα. Όταν οι χρόνοι υστέρησης γίνονται μεγαλύτεροι, η συσχέτιση αρχίζει εκθετικά να ελαττώνεται στο μηδέν,

υποδηλώνοντας ότι μετά από το πέρας μακράς χρονικής περιόδου, δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της σκεδαζόμενης έντασης της αρχικής και τελικής κατάστασης. Αυτή η εκθετική μείωση σχετίζεται με την κίνηση των σωματιδίων, ειδικά με το συντελεστή διάχυσης. Για την εκτίμηση της μείωσης (πχ. συνάρτηση συσχέτισης), αριθμητικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται, που βασίζονται σε υπολογισμούς από εκτιμώμενες διασπορές. Εάν ένα δείγμα είναι μονοδιάσπαρτο τότε η μείωση είναι απλά μία μονή εκθετική. Η εξίσωση Siegert αναφέρει μία δευτέρου βαθμού συνάρτηση συσχέτισης με μία πρώτου βαθμού συνάρτηση συσχέτισης $g^1(q;t)$ όπως παρακάτω

$$g^2(q;t) = 1 + \beta [g^1(q;t)]^2$$

όπου η παράμετρος β είναι ένας παράγοντας συσχέτισης ο οποίος εξαρτάται από τη γεωμετρία και την ευθυγράμμιση της ακτίνας του λέιζερ στην εγκαθίδρυση της σκέδασης φωτός. Η πιο σημαντική χρησιμότητα της συνάρτησης συσχέτισης είναι η χρησιμοποίησή της για προσδιορισμό μεγέθους^{108,109}.

5.5 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR) αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους εύρεσης της δομής της ύλης και οι εφαρμογές της καλύπτουν όλους σχεδόν τους χώρους της χημείας. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια με την ανάπτυξη των παλμικών τεχνικών μετασχηματισμού Fourier και του NMR δύο διαστάσεων είναι δυνατό να ληφθούν φάσματα μεγάλης διακριτικής ικανότητας και να αντληθούν πολλές πληροφορίες για τη δομή των ενώσεων. Στο χώρο των πολυμερών με πρωτοπόρο τον Bovey και τις κλασικές εργασίες του η τεχνική του NMR βρήκε τεράστια εφαρμογή στην εύρεση της στερεοχημικής απεικόνισης (τακτικότητα), γεωμετρικής ισομέρειας, regio-κανονικότητας, στη μελέτη των συμπολυμερών (σύσταση και δομή), αλλά και στη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση. Το φαινόμενο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού εκδηλώνουν όλοι οι

πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και όλοι οι πυρήνες με περιττό αριθμό νετρονίων. Μόνο οι πυρήνες με άρτιο αριθμό νετρονίων και πρωτονίων ταυτόχρονα δεν προξενούν μαγνητικά φαινόμενα. Έτσι, οι πυρήνες πολλών ατόμων (^1H , ^{13}C) συμπεριφέρονται σαν να περιστρέφονται γύρω από κάποιον άξονα (πυρηνικό spin, σ). Οι περιστρεφόμενοι πυρήνες φέρουν θετικό φορτίο και λειτουργούν ως μικροσκοπικοί μαγνήτες και κατά συνέπεια αλληλεπιδρούν με ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο H_0 . Τα πυρηνικά spin των μαγνητικών πυρήνων προσανατολίζονται, απουσία εξωτερικού μαγνητικού πεδίου κατά τυχαίο τρόπο. Όταν, όμως, ένα δείγμα που περιέχει αυτούς τους πυρήνες τοποθετηθεί ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη, οι πυρήνες αποκτούν συγκεκριμένους προσανατολισμούς. Ο πυρήνας μπορεί να διαταχθεί έτσι ώστε το δικό του εξαιρετικά μικρό μαγνητικό πεδίο να είναι είτε παράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με κβαντικό μαγνητικό αριθμό spin, $m_i = 1/2$) είτε αντιπαράλληλο (ενεργειακή κατάσταση με $m_i = -1/2$) προς το εξωτερικό πεδίο. Οι δύο προσανατολισμοί δεν έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς δεν είναι εξίσου πιθανοί. Ο παράλληλος προσανατολισμός είναι χαμηλότερης ενέργειας, ευνοώντας σχετικά αυτή την κατάσταση του spin έναντι του αντιπαράλληλου προσανατολισμού. Αν οι προσανατολισμένοι πυρήνες ακτινοβοληθούν τώρα με κατάλληλης συχνότητας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, λαμβάνει χώρα απορρόφηση ενέργειας και μεταβάλλονται οι πληθυσμοί πυρήνων στις δύο καταστάσεις (αναστροφή spin). Όταν πραγματοποιηθεί αυτή η αναστροφή, λέγεται ότι οι πυρήνες έχουν συντονιστεί με την εφαρμοζόμενη ακτινοβολία. Η ακριβής συχνότητα που απαιτείται για το συντονισμό εξαρτάται από την ισχύ του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου και από το είδος του πυρήνα.

Όλοι οι πυρήνες στα μόρια περιβάλλονται από ηλεκτρόνια. Όταν ασκηθεί ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο σε κάποιο μόριο, τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τα δικά τους μικροσκοπικά τοπικά μαγνητικά πεδία. Αυτά τα τοπικά μαγνητικά πεδία δρουν αντίθετα προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, έτσι ώστε το πραγματικό πεδίο στον πυρήνα να είναι λίγο μικρότερο από το εξωτερικό.

$$H_{\text{πραγματικό}} = H_{\text{εφαρμοζόμενο}} - H_{\text{τοπικό}} .$$

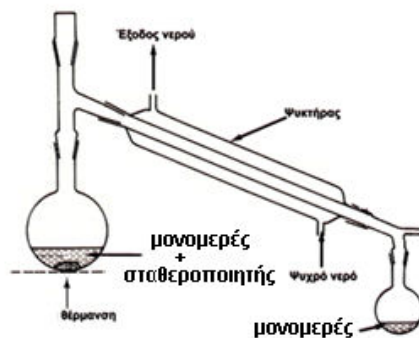
Τα ηλεκτρόνια δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία, που προασπίζουν τον πυρήνα, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται πεδίο B_{eff} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο B_0 : $B_{eff} = B_0(1-\sigma)$, όπου σ είναι η σταθερά προασπίσεως (shielding ή screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος, που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και κατά συνέπεια το βαθμό θωράκισής του. Λόγω αυτών των διαφορών είναι λογικό να παρατηρείται το φαινόμενο οι πυρήνες σε διαφορετικά χημικά περιβάλλοντα να δίνουν διαφορετική γραμμή συντονισμού. Για να εκφραστούν με έναν ενιαίο τρόπο οι μεταβολές των γραμμών συντονισμού, στους διάφορους πυρήνες, χρησιμοποιούνται πρότυπες ουσίες αναφοράς και εισάγεται η έννοια της χημικής μετατόπισης. Ως ουσία αναφοράς χρησιμοποιείται συνήθως το τετραμεθυλοσιλάνιο [TMS, $(CH_3)_4Si$], που έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση ορίζεται από τις σχέσεις: $\delta = (B_a - B_\delta) / B_a \times 10^6$ ppm και $\delta = (\nu_a - \nu_\delta) / \nu_a \times 10^6$ ppm, όπου B_a και B_δ τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_a και ν_δ οι συχνότητες συντονισμού της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Όπως ορίζεται το δ είναι αδιάστατο και ανεξάρτητο του B_0 . Από τις ίδιες εξισώσεις φαίνεται ότι όσο πιο θωρακισμένος είναι ένας πυρήνας, τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία, όταν σαρώνεται το μαγνητικό πεδίο, αλλά σε χαμηλότερη συχνότητα, όταν μεταβάλλεται η ραδιοσυχνότητα. Η συνολική περιοχή χημικών μετατοπίσεων πρωτονίου είναι της τάξης των 10 ppm στις οργανικές ενώσεις (ως προς το TMS). Αντίθετα για τον ^{13}C και για άλλους πυρήνες είναι μεγαλύτερη των 200 ppm γεγονός που τονίζει τη σημασία της φασματοσκοπίας του ^{13}C NMR στη μελέτη των πολυμερών. Όπως είδαμε ο συντονισμός ενός πυρήνα μετατοπίζεται σε υψηλότερα ή χαμηλότερα πεδία ανάλογα με το ηλεκτρονικό του περιβάλλον. Το μαγνητικό πεδίο που δέχεται ένας πυρήνας όμως δεν επηρεάζεται μόνο από τα ηλεκτρόνια που τον περιβάλλουν, αλλά και από τους γειτονικούς του πυρήνες. Το φαινόμενο αυτό της αλληλεπίδρασης των πυρήνων μεταξύ τους αναφέρεται ως πυρηνική σύζευξη. Η σύζευξη αυτή μπορεί να γίνει μεταξύ πυρήνων που συνδέονται άμεσα με χημικό δεσμό. Το

φαινόμενο αυτό εμφανίζεται κυρίως στη φασματοσκοπία ^{13}C NMR. Για παράδειγμα, αν ένας πυρήνας έχει n γειτονικούς πυρήνες με $spin\ I = \frac{1}{2}$, τότε το σήμα που θα δίνει θα διαχωρίζεται σε $n+1$ κορυφές, που αντιστοιχούν στις $n+1$ καταστάσεις $spin$ των γειτονικών πυρήνων. Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος $(1+x)^n$. Έτσι όταν ένας πυρήνας διαχωρίζεται από ένα άλλο γειτονικό πυρήνα θα δίνει δύο κορυφές με λόγο 1:1, από δύο γειτονικούς θα δίνει μία τριπλή κορυφή (1:2:1), ενώ από τρεις θα δίνει μία τετραπλή κορυφή (1:3:3:1). Η απόσταση των κορυφών καλείται σταθερά σύζευξης $spin-spin$ και συμβολίζεται με το J . Η τιμή της σταθεράς σύζευξης είναι ανεξάρτητη του εξωτερικά εφαρμοζόμενου πεδίου και μετρείται σε Hz. Στην πυρηνική σύζευξη μεταξύ πρωτονίων παίρνουμε αρκετές πληροφορίες για τη μοριακή δομή. Αντίθετα στη φασματοσκοπία ^{13}C NMR η πολυπλοκότητα που δημιουργείται απ' τη σύζευξη $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ κάνει πολύ δύσκολη την ανάλυση, ώστε να είναι ανεπιθύμητη. Με τεχνικές διπλού συντονισμού αποτρέπεται η σύζευξη και απλοποιείται το λαμβανόμενο φάσμα. Τέλος, στη φασματοσκοπία ^1H -NMR και όχι στη ^{13}C -NMR (λόγω του πυρηνικού φαινομένου Overhauser, Nuclear Overhauser Effect, NOE) το εμβαδόν που περικλείει κάθε κορυφή είναι ανάλογο προς τον αριθμό των πρωτονίων που προκαλούν την κορυφή. Ολοκληρώνοντας το εμβαδόν κάθε κορυφής είναι δυνατό να μετρήσουμε το σχετικό αριθμό των κάθε είδους πρωτονίων σε ένα μόριο. Με τον τρόπο αυτό εξάγονται ποσοτικά συμπεράσματα συγκρίνοντας το εμβαδόν χαρακτηριστικών κορυφών πρωτονίων ενός μορίου (π. χ. αν μία δραστική ομάδα έχει αντιδράσει με όλες τις μακρομοριακές αλυσίδες)¹⁰⁷.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Προετοιμασία πειραμάτων

Η σύνθεση των πολυμερικών αλυσίδων έγινε με τη μέθοδο πολυμερισμού SI-ATRP στην επιφάνεια νανοσφαιρών SiO_2 , οι οποίες τροποποιήθηκαν αρχικά με οργανοσιλάνιο και έπειτα με τον απαρχητή του πολυμερισμού. Όλα τα πειράματα έγιναν σε απαγωγό και οι γυάλινες συσκευές πλύθηκαν με αποσταγμένο νερό και ακετόνη, και αφήθηκαν σε φούρνο για να στεγνώσουν πριν από τη χρήση. Όλα τα αντιδραστήρια ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς επιπλέον διεργασίες καθαρισμού. Για τον καθαρισμό μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από τους αναστολείς και σταθεροποιητές ακολουθήθηκε η διαδικασία της απόσταξης με θέρμανση. Τα μονομερή SBMA και PEGAM χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

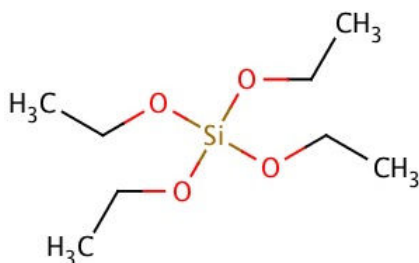


Σχήμα 16. Συσκευή απόσταξης μονομερών με θέρμανση

Σε μια σφαιρική φιάλη 250 ml προστίθεται το εμπορικά διαθέσιμο μονομερές το οποίο περιέχει και μερικά ppm σταθεροποιητή. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε μανδύα θέρμανσης με ανάδευση και συνδέεται με ένα ψυκτήρα με παροχή νερού και στο άλλο άκρο του ψυκτήρα συνδέεται σφαιρική φιάλη, για την συλλογή του αποσταγμένου μονομερούς, η οποία βρίσκεται σε δοχείο με πάγο.

6.2 Σύνθεση νανοσφαιρών SiO₂ με την μέθοδο Stöber

Η σύνθεση των νανοσφαιρών SiO₂ έγινε σύμφωνα με την μέθοδο Stöber, αλλά με κάποιες τροποποιήσεις, ώστε να δημιουργηθούν νανοσφαίρες με διάφορα μεγέθη. Στο Σχήμα 17 φαίνεται η χημική δομή του tetraethyl orthosilicate (TEOS), που χρησιμοποιήθηκε ως πηγή πυριτίου. Παρακάτω περιγράφεται μια τυπική διαδικασία για τη σύνθεση νανοσφαιρών με μέση διάμετρο 70 nm. Στο υποκεφάλαιο 7 αναφέρονται οι τροποποιήσεις στην διαδικασία, ώστε να δημιουργηθούν νανοσφαίρες με διάφορα μεγέθη.



Σχήμα 17. Χημική δομή του tetraethyl orthosilicate.

Αντιδραστήρια:

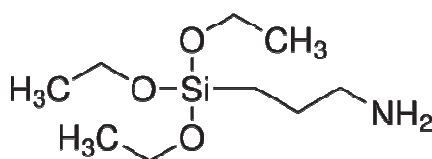
- Tetraethyl orthosilicate 98%
- Αιθανόλη
- Αμμωνία 25% v/v υδατικό διάλυμα

Σε μία σφαιρική φιάλη των 1000 ml προστίθενται 500 ml αιθανόλης και 25 ml υδατικό διάλυμα αμμωνίας NH₄OH 25%, υπό μαγνητική ανάδευση στις 350 rpm και σε θερμοκρασία δωματίου. Σε μία προχοΐδα προστίθενται 14 ml αιθανόλη και 12,5 ml TEOS. Στη συνέχεια η προχοΐδα τοποθετείται πάνω από το άνοιγμα της σφαιρικής φιάλης και ρυθμίζεται, ώστε το διάλυμα του αλκοξειδίου να πέφτει στάγδην με ρυθμό 1ml/min. Αφού αδειάσει η προχοΐδα η σφαιρική πωματίζεται και το διάλυμα παραμένει υπό ανάδευση για 20 ώρες. Η συλλογή του προϊόντος γίνεται με φυγοκέντριση στις 19.000 rpm.

Μετά την πρώτη φυγοκέντριση, αποχύνεται το υπερκείμενο διάλυμα και οι νανοσφαίρες SiO₂ επαναδιαλύονται σε αιθανόλη με την βοήθεια συσκευής υπερήχων. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές ώστε το δείγμα να καθαριστεί από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν. Το στερεό δείγμα διαλύεται σε 50 ml αιθανόλης και παραμένει σκεπασμένο υπό μαγνητική ανάδευση μέχρι να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση.

6.2.1 Τροποποίηση νανοσφαιρών SiO₂ με APTES

Η τροποποίηση των νανοσφαιρών SiO₂ έγινε με το οργανοσιλάνιο (3-Aminopropyl) triethoxysilane (Σχήμα 18). Η πορεία της αντίδρασης και οι ποσότητες των αντιδραστηρίων είναι ίδιες για όλα τα πειράματα τροποποιήσεων που έγιναν.



Σχήμα 18. Δομή του APTES

Αντιδραστήρια:

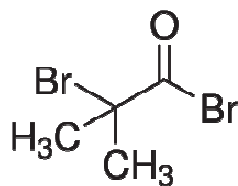
- Νανοσφαίρες SiO₂ σε αιθανόλη
- (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)
- Αιθανόλη
- Αμμωνία NH₄OH 25%
- Τολουόλιο

Σε μία σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθενται 45 ml διαλύματος αιθανόλης με νανοσφαίρες SiO₂ από το προηγούμενο πείραμα. Η σφαιρική τοποθετείται σε κάψα με λάδι πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η ανάδευση ρυθμίζεται στις 300 rpm και η θερμοκρασία στους 60 °C. Στο στόμιο της σφαιρικής

φιάλης τοποθετείται ψυκτήρας ώστε να αποφευχθεί η απώλεια διαλύτη λόγω εξάτμισης. Κατόπιν 50 ml υδατικού διαλύματος NH_4OH 25%, προστίθεται στο διάλυμα με πιπέτα. Μετά από 10 min, προστίθενται 0,6 ml APTES και το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση για 20 ώρες. Η συλλογή του προϊόντος γίνεται με φυγοκέντριση στις 19.000 rpm. Μετά την πρώτη φυγοκέντριση, αποχύνεται το υπερκείμενο διάλυμα και οι τροποποιημένες νανοσφαίρες $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ επαναδιαλύονται σε τολουόλιο με την βοήθεια συσκευής υπερήχων. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές ώστε το δείγμα να καθαριστεί από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν. Το στερεό δείγμα διαλύεται σε 50 ml τολουόλιο και παραμένει σκεπασμένο υπό μαγνητική ανάδευση μέχρι να χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση με τον απαρχητή πολυμερισμού.

6.2.2 Σύνδεση απαρχητή στην επιφάνεια των νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Ο απαρχητής ATRP πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε είναι το 2-βρωμοϊσοβουτυρυλο βρωμίδιο (2-bromoisobutyryl bromide, BiBB) και η πορεία της αντίδρασης για την σύνδεση του στην επιφάνεια των τροποποιημένων νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ είναι ίδια για όλα τα αντίστοιχα πειράματα.



Σχήμα 19 Δομή του 2-βρωμοϊσοβουτυρύλο βρωμίδιου

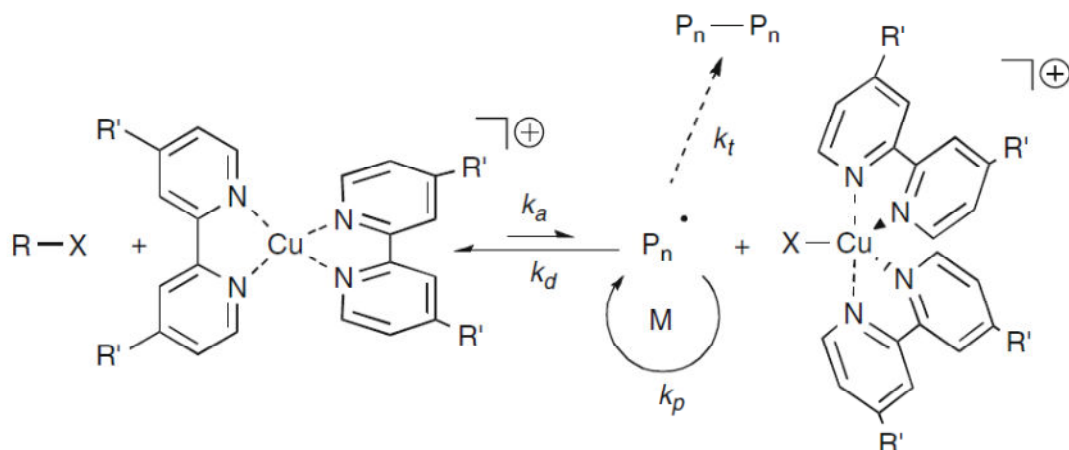
Αντιδραστήρια:

- Τροποποιημένες νανοσφαίρες SiO₂-NH₂
- Τολουόλιο
- 2-βρωμοϊσοβουτυλ βρωμίδιο (BiBB)
- Πυριδίνη
- αιθανόλη

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml προστίθενται 45 ml τροποποιημένες με APTEs νανοσφαίρες SiO₂-NH₂ (από το προηγούμενο πείραμα) και 0,3 ml πυριδίνη. Η φιάλη τοποθετείται σε δοχείο με πάγο πάνω σε μαγνητικό αναδευτήρα και απαερώνεται με αέριο άζωτο για 10 λεπτά. Αφού το διάλυμα έρθει σε θερμοκρασία 0°C, με μια γυάλινη σύριγγα η οποία έχει απαερωθεί με N₂, προστίθενται στάγδην 0,5 ml BiBB και στη συνέχεια η φιάλη πωματίζεται. Το διάλυμα αφήνεται υπό ανάδευση στις 300 rpm και στους 0°C για 1 ώρα και στη συνέχεια σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Χρησιμοποιήθηκε περίσσεια BiBB καθώς είναι μία ένωση που υδρολύεται πολύ εύκολα και είναι φωτοευαίσθητη ως προς την απόσπαση του Br και γι' αυτόν τον λόγο σε όλη την διάρκεια του πειράματος η σφαιρική φιάλη ήταν καλυμμένη έτσι ώστε να υπάρχει όσο το δυνατόν ελάχιστο φώς. Η συλλογή του προϊόντος γίνεται με φυγοκέντριση στις 19.000 rpm . Μετά την πρώτη φυγοκέντριση, αποχύνεται το υπερκείμενο διάλυμα και οι νανοσφαίρες Stöber-Br επαναδιαλύονται σε τολουόλιο με την βοήθεια συσκευής υπερήχων. Μετά από άλλη μία φυγοκέντριση το δείγμα διαλύεται σε αιθανόλη και γίνεται ξανά φυγοκέντριση. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές ώστε το δείγμα να καθαριστεί από τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν. Το στερεό δείγμα αφήνεται να ξηρανθεί σε κενό για 24 ώρες και στη συνέχεια σε φούρνο στους 60°C για άλλες 24 ώρες.

6.3 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (SiO₂ – PMMA)

Ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα έγινε με SI-ATRP από επιφάνεια νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-Br}$ οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές. Χρησιμοποιήθηκε CuCl ως μεταβατικό μέταλλο και διπυριδίνη ως υποκαταστάτης για την δημιουργία του καταλυτικού συμπλόκου του πολυμερισμού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός του καταλυτικού συστήματος $\text{Cu}^I/2,2'\text{-bipyridine}$ ⁷⁴.



Σχήμα 20. Ο μηχανισμός του καταλυτικού συστήματος $\text{Cu}^I/2,2'\text{-bipyridine}$.

Ένα τυπικό πείραμα πολυμερισμού γίνεται ως εξής:

Αντιδραστήρια:

- Μακροαπαρχητής: $\text{SiO}_2\text{-Br}$ (70 nm)
- Υποκαταστάτης: Διπυριδίνη (bipy)
- Διαλύτης: Μεθανόλη
- Διαλύτης: Νερό
- Μονομερές: MMA
- Καταλύτης: CuCl
- Θερμοκρασία : 25°C
- THF (πλύσεις)

Σε σφαιρική φιάλη 50 ml προστίθενται 0,3 g $\text{SiO}_2\text{-Br}$, 0,920 g bipy, 10 ml μεθανόλη και 2,5 ml νερό. Η φιάλη τοποθετείται για 2 min σε λουτρό υπερήχων και στην συνέχεια αφήνεται υπό ανάδευση μέχρι να διαλυθούν

όλα τα αντιδραστήρια. Στη συνέχεια προστίθενται 12,5 ml MMA και η φιάλη συνδέεται στην γραμμή κενού. Έπειτα τοποθετείται δοχείο με υγρό άζωτο κάτω από την φιάλη ώστε να παγώσει και ακολουθεί η απαέρωση για 30 min. Μετά την πρώτη απαέρωση η φιάλη αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Γίνονται συνολικά 3 κύκλοι απαέρωσης για να φύγει ο αέρας από το διάλυμα και η πίεση ελέγχεται σε κάθε κύκλο ώστε να είναι τουλάχιστον 10^{-5} mbar. Μετά τον τελευταίο κύκλο απαέρωσης και όσο η φιάλη είναι παγωμένη, αποσυνδέεται από την γραμμή κενού και προστίθενται 0,2 g CuCl υπό την προστασία αερίου N_2 . Η ροή αζώτου είναι συνεχόμενη για όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Καθώς το διάλυμα τήκεται το χρώμα αλλάζει από λευκό σε καφέ λόγω της δημιουργίας του συμπλόκου $Cu(bipy)_2Cl$. Μετά από 2 ώρες η φιάλη αποσυνδέεται από την γραμμή κενού και αφήνεται ανοικτή στον αέρα. Η συλλογή του προϊόντος γίνεται με φυγοκέντριση του δείγματος. Το υπερκείμενο διάλυμα από την φυγοκέντριση αποχύνεται και ακολουθούν 3 πλύσεις με ακετόνη. Το δείγμα χωρίστηκε σε δυο ποσότητες στις οποίες έγιναν επιπλέον πλύσεις με νερό και THF, αντίστοιχα. Ο λόγος ήταν ότι οι πλύσεις με ακετόνη δεν καθάρισαν σχεδόν καθόλου το δείγμα από τον Cu. Μετά την διεργασία των πλύσεων τα δείγματα ξηράθηκαν σε κενό. Η παραπάνω πειραματική πορεία επαναλήφθηκε, χρησιμοποιώντας ως μακροαπαρχητές νανοσφαίρες SiO_2 -Br με διαμέτρους 150 και 400 nm.

6.3.1 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PMMA-PPEGMA στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίου (SiO_2 -PMMA-*b*-PPEGMA).

Οι νανοσφαίρες SiO_2 -PMMA (διαμέτρου 100 nm) χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό της μεθακρυλικής πολύ(αιθυλενογλυκόλης) (PEGMA) και την δημιουργία δεύτερης συστάδας, θεωρώντας την ύπαρξη τερματικού Br στην αλυσίδα του PMMA. Σκοπός του πειράματος ήταν η διαπίστωση του «ζωντανού» χαρακτήρα του πολυμερισμού καθώς και η μελέτη της διασποράς των υβριδικών νανοσφαιρών σε υδατικό διάλυμα, αφού το PPEGMA είναι υδρόφιλο

πολυμερές. Το μακρομονομερές PEGMA που χρησιμοποιήθηκε είχε μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό, $M_n=475$ και χρησιμοποιήθηκε χωρίς κάποια επεξεργασία καθαρισμού.

Αντιδραστήρια - Ποσότητες:

- Μακροαπαρχητής : $\text{SiO}_2\text{-PMMA-Br}$ (100 nm) – 0,1 g
- Υποκαταστάτης : Bipy – 80 mg
- Διαλύτης : DMF – 4 ml
- Μονομερές: PEGMA ($M_n = 475$) – 0,5 ml
- Καταλύτης: CuCl_2 – 1,7 mg
- Καταλύτης: CuCl – 18 mg
- Θερμοκρασία: 25°C

Η πειραματική πορεία είναι όμοια με την πορεία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.3 με την διαφορά ότι η αντίδραση είχε διάρκεια 24 ώρες.

6.4 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO_2 - PSBMA).

Αντιδραστήρια - Ποσότητες:

- Μακροαπαρχητής : $\text{SiO}_2\text{-Br}$ (400 nm) – 0,3 g
- Υποκαταστάτης : Bipy – 244 mg
- Διαλύτης : Μεθανόλη – 10 ml
- Διαλύτης : Νερό – 2,5 ml
- Μονομερές: SBMA – 1,5 g
- Καταλύτης : CuCl_2 – 8 mg
- Καταλύτης : CuCl – 58 mg
- Θερμοκρασία : 25°C

Η πειραματική πορεία είναι όμοια με την πορεία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.3 με την διαφορά ότι η αντίδραση είχε διάρκεια 24 ώρες. Επίσης προστέθηκε μικρή ποσότητα CuCl_2 για να επιτευχθεί έλεγχος του πολυμερισμού. Οι πλύσεις έγιναν με νερό σε θερμοκρασία $65\text{ }^\circ\text{C}$ καθώς το πολυμερές PSBMA έχει UCST στους $40\text{-}55\text{ }^\circ\text{C}$ όπου οι πολυμερικές αλυσίδες είναι στην εκτεταμένη κατάσταση. Το πείραμα επαναλήφθηκε σε διαλύτη μεθανόλη/νερό 1:1. (20 ml).

6.4.1 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO_2 - PSBMA) με ARGET - ATRP

Αντιδραστήρια - Ποσότητες:

- Μακροαπαρχητής : $\text{SiO}_2\text{-Br}$ (70 nm) – 0,3 g
- Υποκαταστάτης : Bipy – 244 mg
- Διαλύτης : Μεθανόλη – 10 ml
- Διαλύτης : Νερό – 2,5 ml
- Μονομερές : SBMA – 1,5 g
- Καταλύτης : CuCl_2 – 58 mg
- Αναγωγικό μέσο : Stannous octate (Sn(II) oct.) – 0,25 ml
- Θερμοκρασία : $25\text{ }^\circ\text{C}$

Η πειραματική πορεία είναι όμοια με την πορεία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.4 με την διαφορά ότι η αντίδραση έγινε σε θερμοκρασία $50\text{ }^\circ\text{C}$ για να αυξηθεί η διαλυτότητα του Sn(II) oct. και χρησιμοποιήθηκαν οι νανοσφαίρες $\text{SiO}_2\text{-Br}$ (70 nm) ως μακροαπαρχητής.

6.5 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PEGMA με ATRP (SiO₂-PPEGMA).

Αντιδραστήρια - Ποσότητες:

- Μακροαπαρχητής : SiO₂-Br (400 nm) – 0,3 g
- Υποκαταστάτης : Bipy – 244 mg
- Διαλύτης : μεθανόλη – 6 ml
- Διαλύτης : νερό – 6 ml
- Μονομερές : PEGMA (M_n=475) – 0,6 ml
- Καταλύτης : CuCl – 58 mg

Η πειραματική πορεία είναι όμοια με την πορεία που περιγράφεται στην παράγραφο 6.3 με την διαφορά ότι η αντίδραση είχε διάρκεια 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και οι πλύσεις έγιναν με αιθανόλη και νερό.

6.6 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων

6.6.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Στοιχειομετρική Ανάλυση με ακτίνες-Χ

Η μελέτη της μορφολογίας των νανοσφαιρών πριν και μετά τους πολυμερισμούς έγινε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Η προετοιμασία των δειγμάτων περιλαμβάνει την επιχρύσωση τους σε εξαχνωτή. Η μικρογραφίες των δειγμάτων λήφθησαν με το όργανο FEI Inspect Quanta Microscope με λυχνία βολφραμίου και τάση λειτουργίας 25kV. Το ίδιο όργανο διαθέτει Στοιχειομετρικό Αναλυτή Ακτίνων - Χ (EDX analysis) και χρησιμοποιήθηκε για τον ποιοτικό προσδιορισμό της σύστασης όλων των δειγμάτων.

6.6.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR)

Τα φάσματα υπερύθρου λήφθηκαν στην περιοχή $4000-380\text{ cm}^{-1}$ με φασματοφωτόμετρο Perkin Elmer Precisely Spectrum 100 το οποίο διαθέτει διάταξη μειωμένης ολικής ανάκλασης (ATR) με κρύσταλλο GeSe (γερμάνιο-σελίνιο). Όλα τα δείγματα κονιορτοποιήθηκαν πριν από την μέτρηση και χρησιμοποιήθηκε το ίδιο ποσοστό πίεσης στον κρύσταλλο για να είναι όσο τον δυνατόν συγκρίσιμες οι εντάσεις των κορυφών. Για το κάθε φάσμα έγιναν 20 σαρώσεις της φασματικής περιοχής.

6.6.3 Φασματοσκοπία Raman

Οι μετρήσεις σκέδασης Raman έγιναν σε όργανο Renishaw Invia Raman Spectrometer το οποίο διαθέτει οπτικό μικροσκόπιο Leica. Το μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε είναι 785 nm από πηγή φωτοδιόδου και όλες οι μετρήσεις έγιναν με αντικειμενικό φακό διαφράγματος $NA=0.85$ και ισχύς λειτουργίας 30 mW . Όλα τα φάσματα λήφθηκαν μετά από χρόνο έκθεσης 10 min και 3 σαρώσεις της φασματικής περιοχής.

6.6.4 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής διαμέτρου και του ζ-δυναμικού. Τα δείγματα προετοιμάστηκαν φτιάχνοντας αραιά διαλύματα ($<0.1\text{ mg/L}$) και για κάθε δείγμα χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος διαλύτης. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο Malvern Zetasizer Nano με λέιζερ He-Ne στα 633 nm και οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι μετρήσεις ζ-δυναμικού έγιναν σε υδατικό διάλυμα 10mM NaCl και η ηλεκτρική τάση ήταν 150 V. Το δείγμα $\text{SiO}_2\text{-PSBMA}$

μετρήθηκε σε θερμοκρασίες από 25-50 °C και με χρόνο ισοστάθμισης 500 s για κάθε θερμοκρασία που επιλέχτηκε.

6.6.5 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση

Οι μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης έγιναν σε όργανο TA Instruments TGA Q50, σε θερμοκρασίες από 25 έως 650 °C με ρυθμό αύξησης θερμοκρασίας 20°/min. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε ατμόσφαιρα N₂.

6.6.6 Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ¹H-NMR

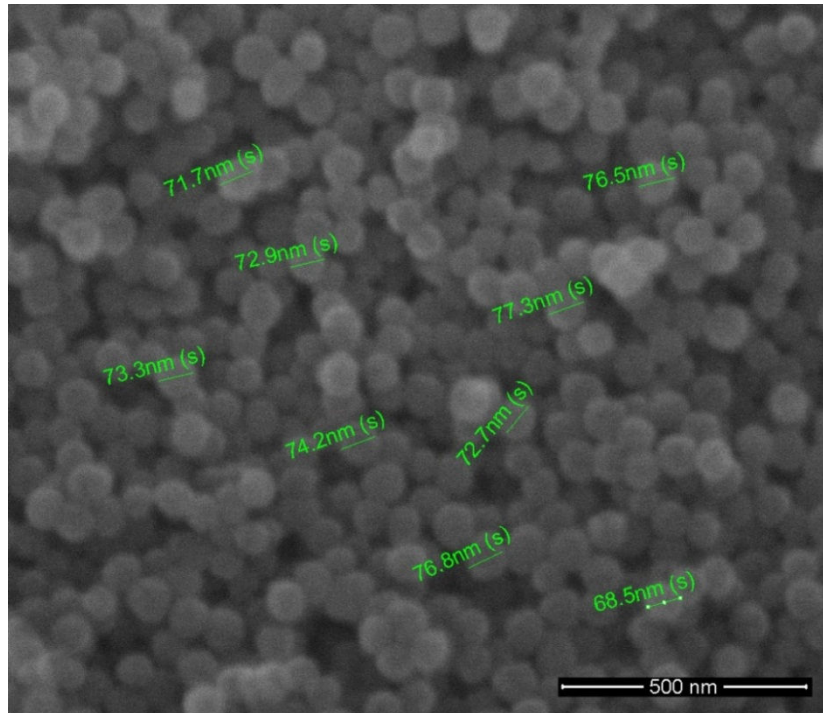
Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού υδρογόνου (¹H-NMR), χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των πολυμερών και τον προσδιορισμό της σύστασης των συμπολυμερών. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν φάσματα NMR αραιών διαλυμάτων των πολυμερών σε διαλύτη δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃), και δευτεριωμένο νερό D₂O, σε NMR Bruker 500. Τα φάσματα ¹H-NMR ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η χρησιμοποίηση του ATRP για τον πολυμερισμό διάφορων μονομερών, τα οποία παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε βιοεφαρμογές. Αρχικά έγινε σύνθεση νανοσφαιρών SiO_2 με διάφορες διαμέτρους και έγινε τροποποίηση της επιφάνειας με το οργανοσιλάνιο APTES. Στην συνέχεια η ακραία ομάδα NH_2 του APTES χρησιμοποιήθηκε ως ενεργό κέντρο για την σύνδεση του απαρχητή πολυμερισμού ATRP. Το σύστημα SiO_2 -απαρχητής χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό του MMA, SBMA και PEGMA με ATRP καταλυόμενο από Cu. Το σύστημα SiO_2 -PMMA χρησιμοποιήθηκε περαιτέρω σαν μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό του PPEGMA, ώστε να προκύψει δισυσταδικό πολυμερές και να αποδειχθεί ο «ψευδο-ζωντανός» χαρακτήρας του πολυμερισμού.

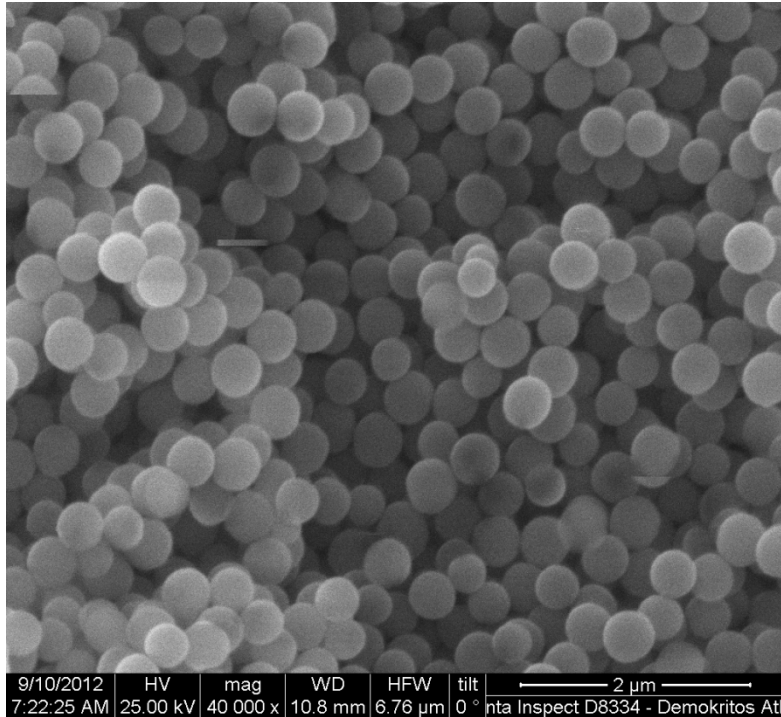
7.1 Σύνθεση νανοσφαιρών SiO_2

Η σύνθεση των νανοσφαιρών SiO_2 έγινε με την μέθοδο sol-gel χρησιμοποιώντας ως πηγή πυριτίου το αλκοξείδιο TEOS. Τα δείγματα που συντέθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στους πολυμερισμούς έχουν μέση διάμετρο από 70 έως 400 nm. Δύο παράμετροι που επηρεάζουν την διάμετρο των νανοσφαιρών, είναι ο ρυθμός προσθήκης του TEOS στο διάλυμα που περιέχει τον καταλύτη και ο λόγος νερό/TEOS. Όπως αναφέρθηκε και στο υποκεφάλαιο 6.2 χρησιμοποιήθηκε υδατικό διάλυμα NH_4OH ως καταλύτης και αιθανόλη ως διαλύτης. Κρατώντας σταθερές τις συγκεντρώσεις όλων των αντιδραστηρίων και μεταβάλλοντας τον ρυθμό προσθήκης του TEOS και τον λόγο νερό/TEOS, συντέθηκαν 5 δείγματα με μέση διάμετρο από 70 έως 400 nm. Στις παρακάτω μικρογραφίες από SEM φαίνεται η μορφολογία του νανοσφαιρών SiO_2 με μέση διάμετρο 70 και 400 nm, αντίστοιχα. Η μέση διάμετρος υπολογίστηκε στατιστικά, μετρώντας 100 διαμέτρους σε κάθε δείγμα.



Εικόνα 3. Νανοσφαίρες SiO₂ 70 nm

Από τις μικρογραφίες SEM φαίνεται ότι η κατανομή της διαμέτρου είναι στενή και ομοιόμορφη σε όλο το δείγμα. Επίσης η επιφάνεια δεν παρουσιάζει κάποια τραχύτητα και είναι εμφανής η απουσία των συσσωματωμάτων. Σε ενδιάμεσα πειράματα που έγιναν (δεν παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία) χρησιμοποιήθηκε πολύ αργός ρυθμός προσθήκης του TEOS (0,5 ml/min) με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν πληθυσμοί νανοσφαιρών με πολύ διαφορετικές διαμέτρους. Ο λόγος είναι ότι μετά από κάποια συγκέντρωση αλκοξειδίου στο διάλυμα, η επιπλέον προσθήκη οδηγεί σε εκκίνηση νέων νανοσφαιρών και το αλκοξείδιο δεν «καταναλώνεται» στις ήδη υπάρχουσες νανοσφαίρες στο διάλυμα.



Εικόνα 4. Νανοσφαίρες SiO₂ 400 nm

Εξίσου σημαντικός παράγοντας με το ρυθμό προσθήκης αλοκοξειδίου είναι και ο λόγος νερό/TEOS. Η παρουσία νερού σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την στοιχειομετρική (4:1) επιταχύνει την υδρόλυση και την πολυσυμπύκνωση του TEOS με αποτέλεσμα να δημιουργούνται μεγαλύτερες δομές.

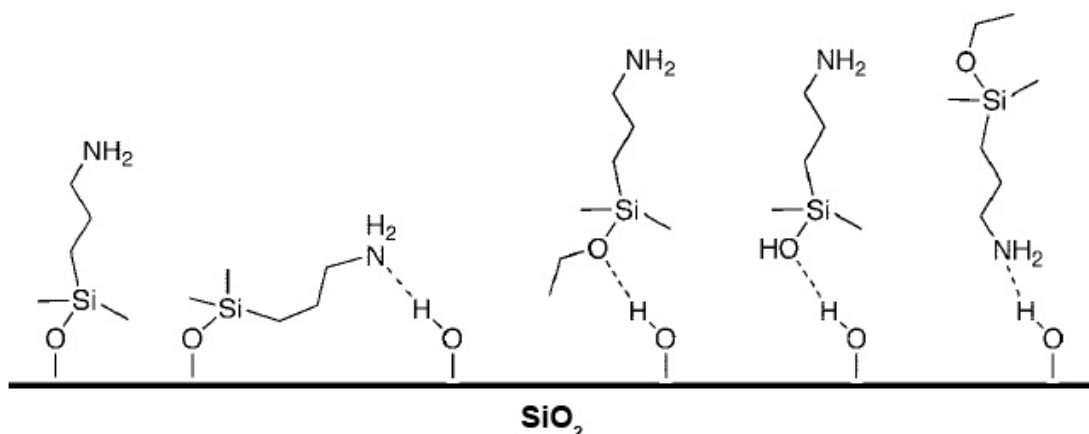
Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν και πως επηρεάζεται η διάμετρος από το ρυθμό προσθήκης του TEOS.

Πίνακας 1. Επίδραση των συνθηκών αντίδρασης στη διάμετρο των νανοσφαιρών SiO₂

Δείγμα	Ρυθμός προσθήκης TEOS (ml/min)	Νερό/TEOS	Αμμωνία (mM)	Μέση διάμετρος (nm)
SiO ₂ 70	1	1,5	320	70
SiO ₂ 150	1,2	1,8	320	150
SiO ₂ 400	2,65	3,1	320	400

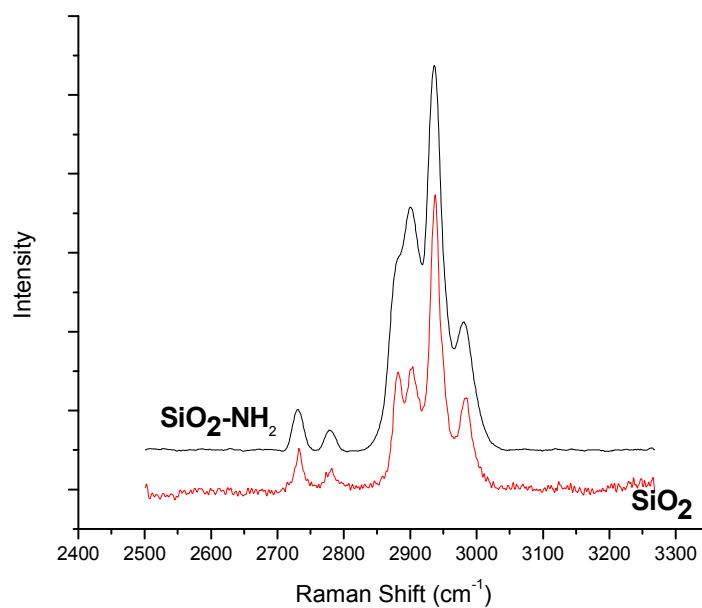
7.2 Τροποποίηση νανοσφαιρών SiO₂ με APTES

Η τροποποίηση των νανοσφαιρών SiO₂ έγινε μέσω της αντίδρασης των επιφανειακών –OH ομάδων των νανοσφαιρών με τις CH₃CH₂O- ομάδες του οργανοσιλανίου APTES. Η αντίδραση έγινε σε αιθανόλη απουσία νερού, ώστε η υδρόλυση και η συμπύκνωση του σιλανίου να γίνει εντοπισμένα στην επιφάνεια των νανοσφαιρών και όχι στο διάλυμα. Το υδατικό διάλυμα NH₄OH χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης, όπως και στην σύνθεση των νανοσφαιρών SiO₂ και η ελάχιστη ποσότητα νερού δεν επηρεάζει την συνολική αντίδραση. Η χρησιμοποίηση NH₄OH βοηθάει επίσης στην σωστή πρόσδεση των μορίων στη επιφάνεια, καθώς οι ομάδες NH₃⁺ του καταλύτη που εντοπίζονται κοντά στα επιφανειακά –OH, προσελκύουν ηλεκτροστατικά τα υδρολυμένα μόρια του σιλανίου, αλλά ταυτόχρονα εμποδίζουν μέσω ηλεκτροστατικής άπωσης την ακραία ομάδα NH₂ του APTES να κάνει δεσμό υδρογόνου με τα επιφανειακά –OH. Η «σωστή» διεύθυνση των μορίων APTES έχει σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη επιφανειακή πυκνότητα. Επίσης η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στον τρόπο που τα σιλάνια προσδένονται στην επιφάνεια και έχει βρεθεί¹¹⁰ ότι δημιουργούνται σταθερότερα στρώματα σιλανίων σε μια επιφάνεια SiO₂ όταν η αντίδραση γίνεται σε θερμοκρασία 70°C.



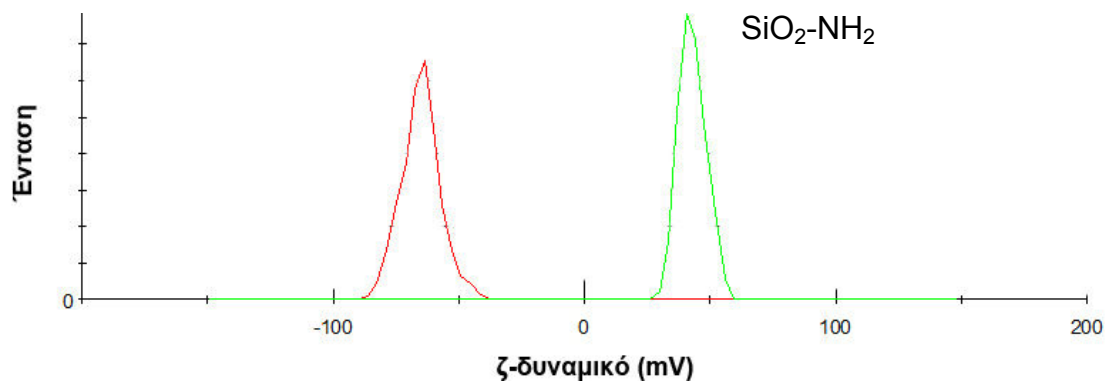
Σχήμα 21. Διαφορετικοί τύποι δεσμών/ αλληλεπιδράσεων του APTES με την επιφάνεια SiO₂

Τα τροποποιημένα δείγματα με APTES ήταν δύσκολο να χαρακτηριστούν με φασματοσκοπία IR, επειδή μετά την μέτρηση τα μόρια του APTES «κολλούσαν» στον κρύσταλλο του ATR και έτσι επηρεαζόταν το background. Για τον λόγο αυτό τα δείγματα SiO₂-NH₂ δεν μετρήθηκαν με IR. Στο υποκεφάλαιο 7.3 φαίνεται ενδεικτικά μία μόνο μέτρηση από το δείγμα SiO₂-NH₂, το οποίο συγκρίνεται με τα δείγματα SiO₂ και SiO₂-Br. Επίσης, με τη φασματοσκοπία Raman έγιναν μετρήσεις στα δείγματα νανοσφαιρών SiO₂ και στα τροποποιημένα με APTES δείγματα, αλλά δεν ήταν δυνατή η εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος, αφού και στις δυο περιπτώσεις τα φάσματα είχαν κορυφές στην περιοχή 2800 - 3000 cm⁻¹ από τις δονήσεις τάσης του δεσμού C-H (εντός και εκτός φάσης). Αυτό δείχνει ότι οι νανοσφαίρες SiO₂ έχουν στην δομή τους ομάδες CH₃ και CH₂ που προέρχονται από επιφανειακά-τερματικά μόρια TEOS που δεν έχουν υδρολυθεί. Το APTES επίσης φέρει της ίδιες ομάδες στην δομή του, οπότε η διαπίστωση της τροποποίησης ήταν αδύνατη με αυτόν τον τρόπο.



Σχήμα 22. Φάσμα Raman των νανοσφαιρών SiO_2 και $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ στην περιοχή $2900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$.

Η διαπίστωση της τροποποίησης έγινε κυρίως με την μέτρηση του ζ-δυναμικού η οποία έδωσε αναμενόμενα αποτελέσματα, αφού η αρχικά αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO_2 , είχε θετικό φορτίο μετά την τροποποίηση, λόγω της ομάδας NH_2 του APTES, η οποία στο υδατικό διάλυμα NaCl και σε $\text{pK}_a < 10.8$ είναι πρωτονιομένη (NH_3^+). Στο Σχήμα 23 φαίνεται η μέτρηση του ζ-δυναμικού των νανοσφαιρών SiO_2 (150 nm), πριν και μετά την τροποποίηση με APTES και στον Πίνακα 2 παρατίθενται οι μετρήσεις σε όλα τα δείγματα.



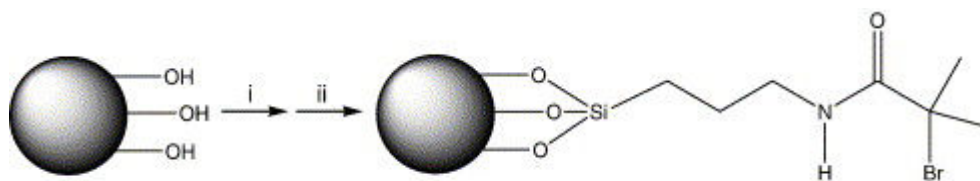
Σχήμα 23. Μέτρηση ζ-δυναμικού νανοσφαιρών SiO₂ και SiO₂-NH₂

Πίνακας 2. ζ-δυναμικό των δειγμάτων πριν και μετά την τροποποίηση με APTES

Δείγμα	ζ-δυναμικό (mV)	ζ-δυναμικό μετά την τροποποίηση με APTES (mV)
SiO ₂ 70nm	-42	38
SiO ₂ 150nm	-38	27
SiO ₂ 400nm	-82,4	33,5

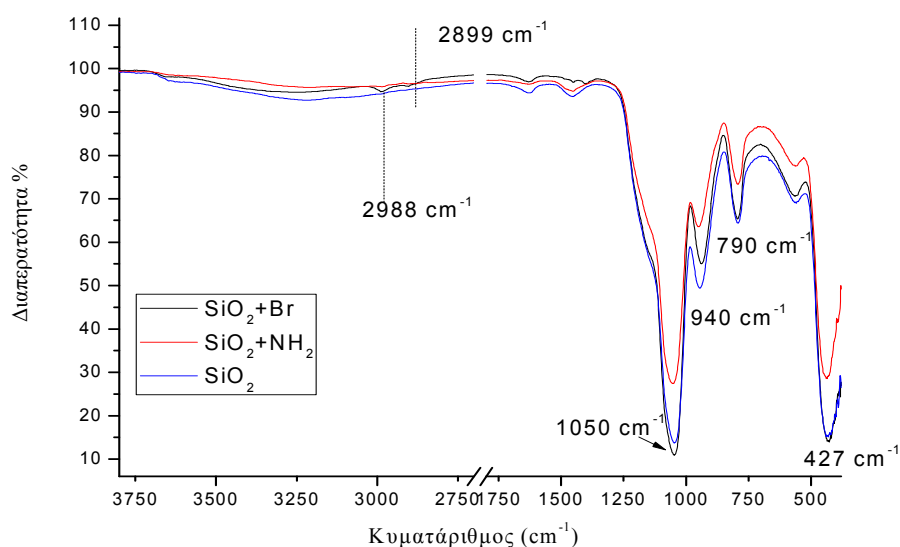
7.3 Προσθήκη απαρχητή στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂-NH₂

Οι τροποποιημένες με απαρχητή νανοσφαίρες προετοιμάστηκαν με τον σχηματισμό αμιδικού δεσμού μεταξύ των αμινομάδων του σιλανίου και του απαρχητή 2-bromoisobutryl bromide σχηματίζοντας τον μακροαπαρχητή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 24. Σύνδεση του απαρχητή στην επιφάνεια μέσω του APTES

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα φάσματα FT-IR των νανοσφαιρών SiO_2 χωρίς καμία τροποποίηση (μπλε), τροποποιημένα με APTES (κόκκινο) και τροποποιημένα με τον απαρχητή BiBB (μαύρο).

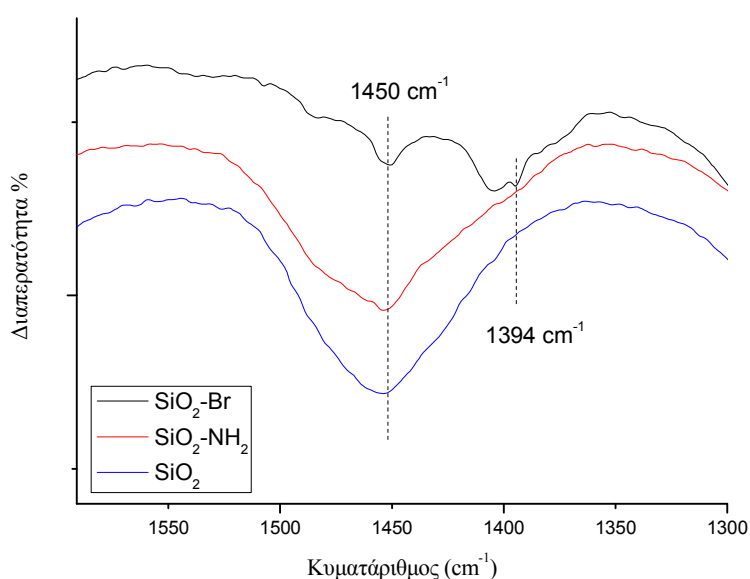


Σχήμα 25. Φάσμα FT-IR νανοσφαιρών SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ και $\text{SiO}_2\text{-Br}$

Η έντονη κορυφή στους 1050 cm^{-1} αποδίδεται στην ασύμμετρη δόνηση του δεσμού Si-O-Si, η κορυφή στους 427 cm^{-1} είναι χαρακτηριστική της κάμψης του δεσμού Si-O-Si, η συμμετρική δόνηση του δεσμού Si-O εμφανίζεται στους 790 cm^{-1} και η δόνηση κάμψης στους 940 cm^{-1} . Οι δονήσεις στους

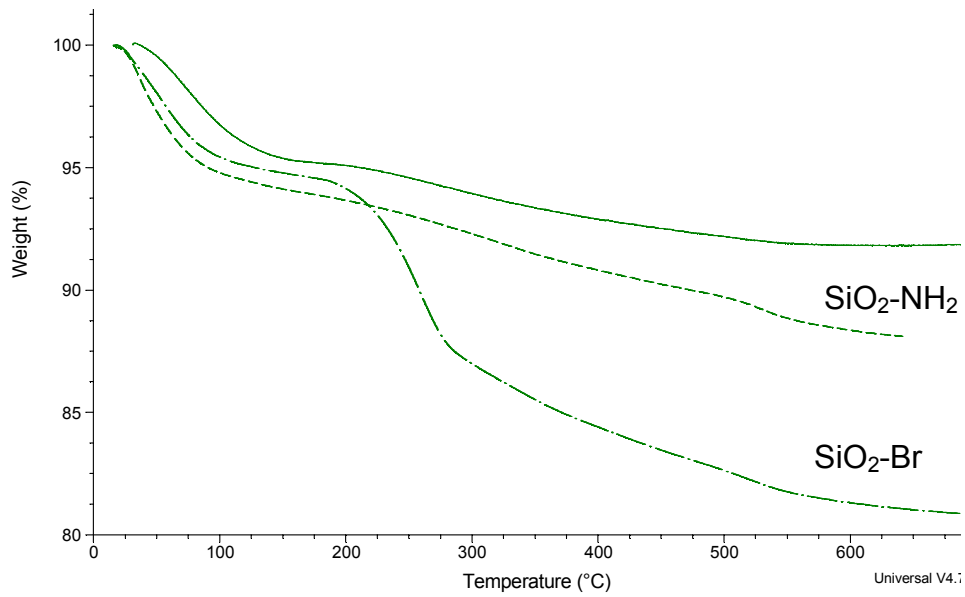
2988 και 2899 cm^{-1} αντιστοιχούν στις ομάδες CH_3 και CH_2 αντίστοιχα, οι οποίες προέρχονται από τη δομή του απαρχητή (βλ. Σχήμα 19).

Το παρακάτω φάσμα είναι στην περιοχή 1600-1300 cm^{-1} , όπου διακρίνονται δύο συμμετρικές δονήσεις κάμψης στους 1450 και 1394 cm^{-1} που ανήκουν επίσης στις ομάδες CH_3 και CH_2 απαρχητή. Είναι εμφανής η απουσία των κορυφών στα προηγούμενα δείγματα, γεγονός το οποίο δείχνει ότι ο απαρχητής βρίσκεται στην επιφάνεια του δείγματος.



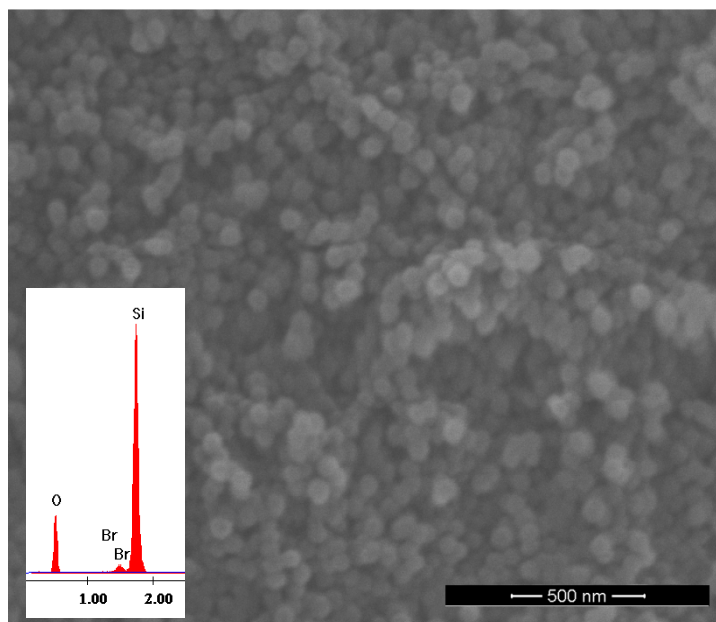
Σχήμα 26. Φάσμα FT-IR στην περιοχή 1600-1300 cm^{-1}

Στο Σχήμα 27 φαίνονται τα διαγράμματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τα δείγματα SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Br}$. Η απώλεια μάζας μεταξύ SiO_2 και $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ είναι 3,8 % και η απώλεια μάζας μεταξύ $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Br}$ είναι 8,9 %. Από τους 190 °C έως τους 400 °C γίνεται αποικοδόμηση και καύση του οργανικού υλικού που προέρχεται από το σιλάνιο και τον απαρχητή.



Σχήμα 27. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση και σύγκριση δειγμάτων με σιλάνιο, απαρχητή και χωρίς τροποποίηση.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η μικρογραφία SEM του δείγματος SiO₂-Br και στην ένθετη εικόνα φαίνεται η στοιχειομετρική ανάλυση EDX όπου είναι χαρακτηριστική η κορυφή του Br στα 1,48 keV.



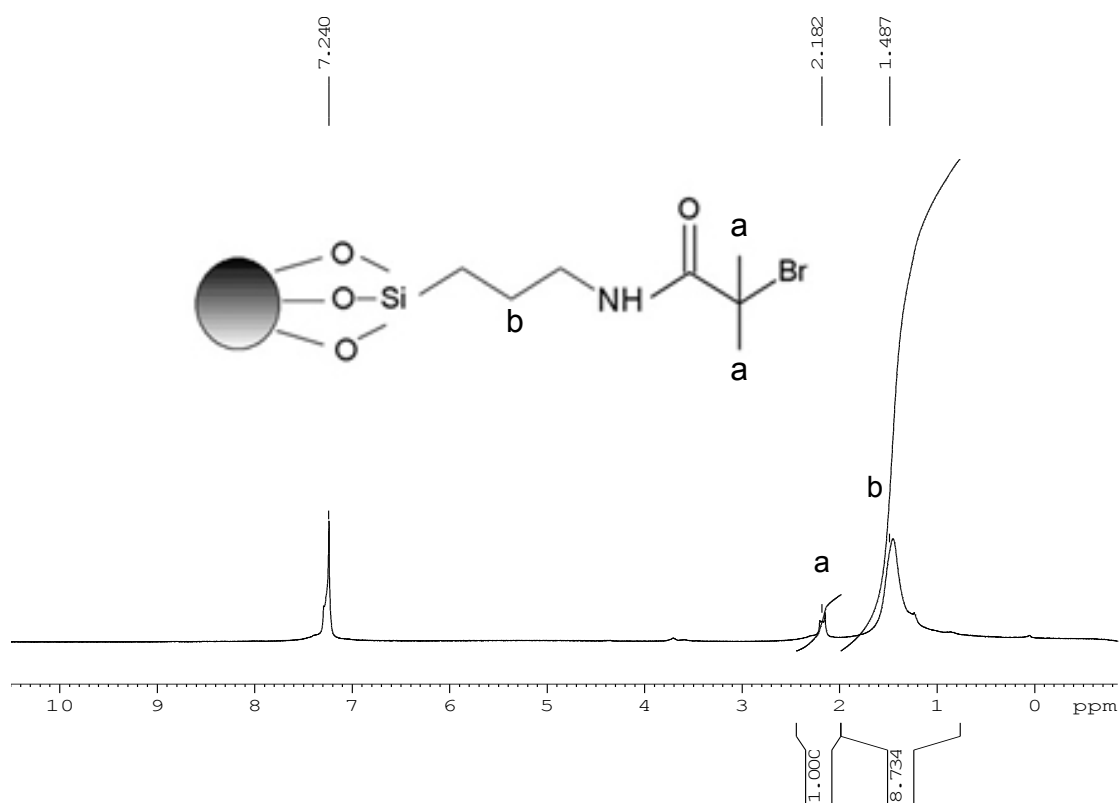
Εικόνα 5. Νανοσφαίρες SiO₂ – Br

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDX σε όλα τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν. Διακρίνεται ότι καθώς αυξάνεται η διάμετρος των νανοσφαιρών το ποσοστό του Br μειώνεται. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη ποσότητα απαρχητή που υπάρχει στην επιφάνεια (στη σύνθεση χρησιμοποιήθηκε περίσσεια απαρχητή) καθώς οι μικρότερες νανοσφαίρες, λόγω καμπυλότητας έχουν περισσότερα υδροξύλια στην επιφάνεια σε σύγκριση με τις μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει διότι τα επιφανειακά τερματικά –OH μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας γέφυρες Si-O-Si¹¹. Η μειωμένη επιφανειακή πυκνότητα των –OH επηρεάζει το ποσοστό του απαρχητή που προσδένεται στην επιφάνεια καθώς εξαρτάται άμεσα από το ποσοστό των μορίων APTES που έχουν αντιδράσει στο ενδιάμεσο βήμα της τροποποίησης.

Πίνακας 3. Ποσοστό κατά βάρος του Br στα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές

Δείγμα	Br (Wt %)
SiO ₂ 70nm	3,5
SiO ₂ 150nm	2,2
SiO ₂ 400nm	1,73

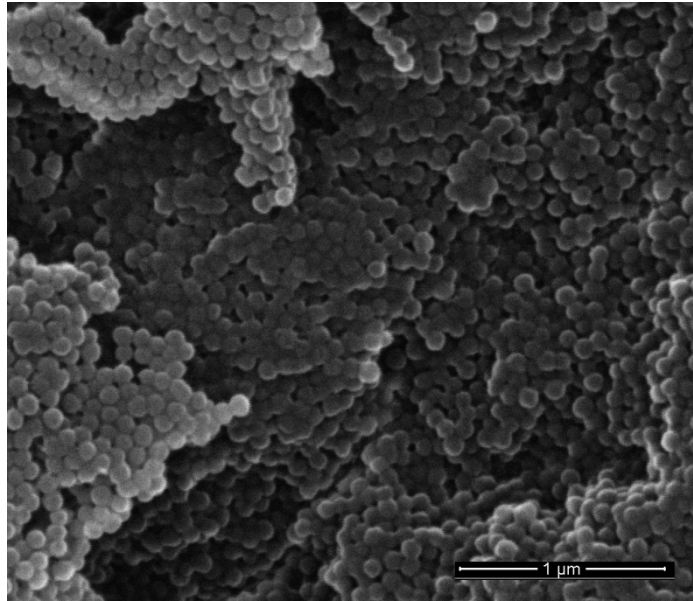
Η αντίδραση του απαρχητή επιβεβαιώθηκε και με φασματοσκοπία ¹H-NMR. Στο παρακάτω φάσμα ¹H-NMR του δείγματος SiO₂-Br σε CDCl₃, η κορυφή που εμφανίζεται στα 2,1 ppm αποδίδεται στα μεθύλια του απαρχητή (6H). Η κορυφή στα 1,2 -1.55 ppm αντιστοιχεί στα πρωτόνια της ομάδας CH₂ που βρίσκεται στη δομή του σιλανίου καθώς και σε πρωτόνια από την ομάδα CH₃ που δεν έχει υδρολυθεί. Η απουσία της κορυφής στα 2,68 ppm από τα πρωτόνια της ομάδας CH₂ που βρίσκεται δίπλα στην ομάδα NH₂ του σιλανίου δείχνει τη δημιουργία του αμιδικού δεσμού με τον απαρχητή.



Σχήμα 28. Φάσμα ¹H-NMR του μακροαπαρχητή SiO₂-Br (70 nm).

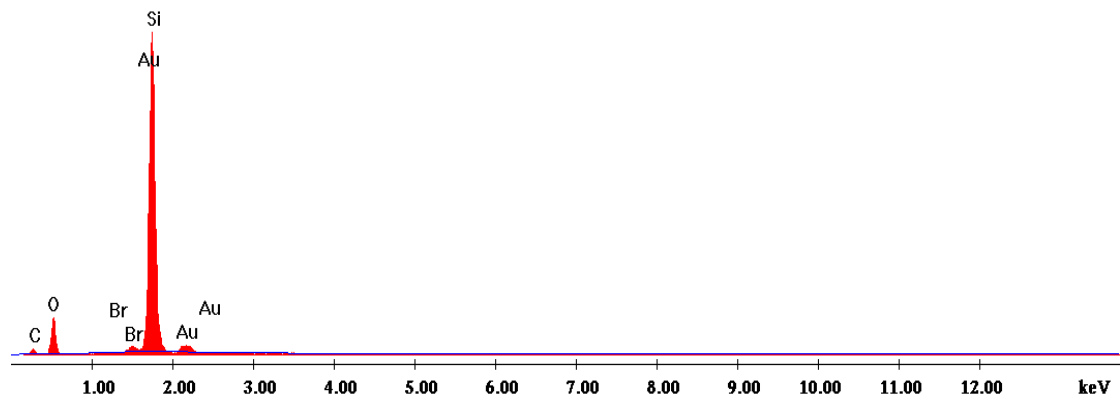
7.4 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PMMA στην επιφάνεια SiO₂

Ο πολυμερισμός του PMMA έγινε σε 3 διαφορετικά δείγματα SiO₂-Br με διαμέτρους 70, 150 και 400 nm και μελετήθηκε η διασπορά τους και η αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου σε THF. Η εξέταση του δείγματος στο SEM έδειξε ότι η μέση διάμετρος των νανοσφαιρών αυξήθηκε από τα 70 nm στα 100 nm λόγω της δημιουργίας του πολυμερικού στρώματος στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂. Στην Εικόνα 6 φαίνεται η μορφολογία των νανοσφαιρών μετά τον πολυμερισμό και μετά από πλύσεις με νερό. Οι αρχικές πλύσεις με THF δεν καθάρισαν το δείγμα επαρκώς από τον Cu με συνέπεια να εμφανίζονται άμορφες περιοχές.



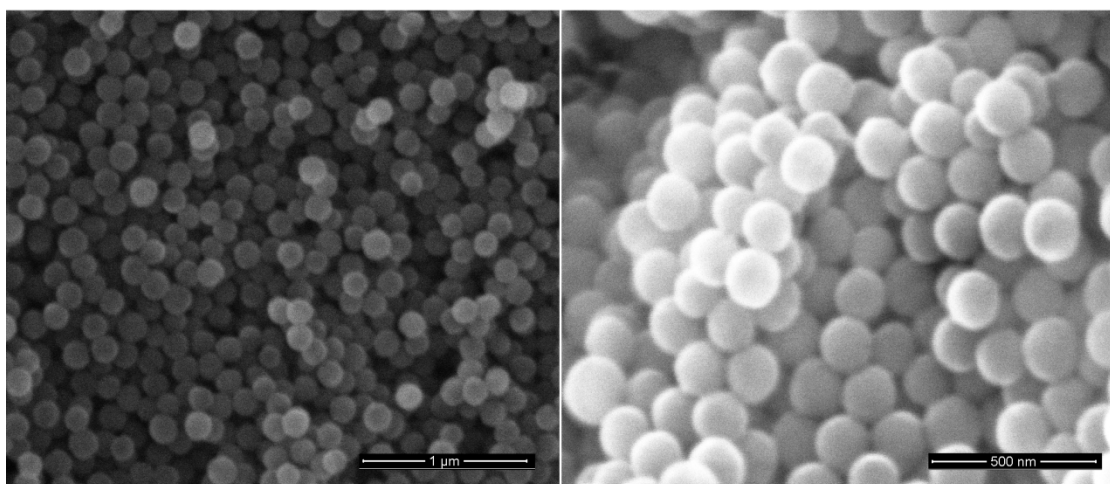
Εικόνα 6. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO₂-PMMA (100 nm)

Στο Σχήμα 28 φαίνεται η στοιχειομετρική ανάλυση EDX του δείγματος SiO₂ – PMMA (100 nm) και διακρίνεται μια κορυφή στα 1,48 keV που αντιστοιχεί στο άτομο του Br. Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν CuCl, όμως στην ανάλυση δεν υπήρχε κορυφή του Cl ή και του Cu που εμφανίζονται στα 2,6 και 8 keV, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι μία ένδειξη ότι οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν ένα άτομο Br στο άκρο τους, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό άλλου μονομερούς με ATRP. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα δείγματα. Η παρουσία του Au είναι λόγω της επιχρύσωσης του δείγματος. Το ποσοστό του Br είναι 3 wt%.

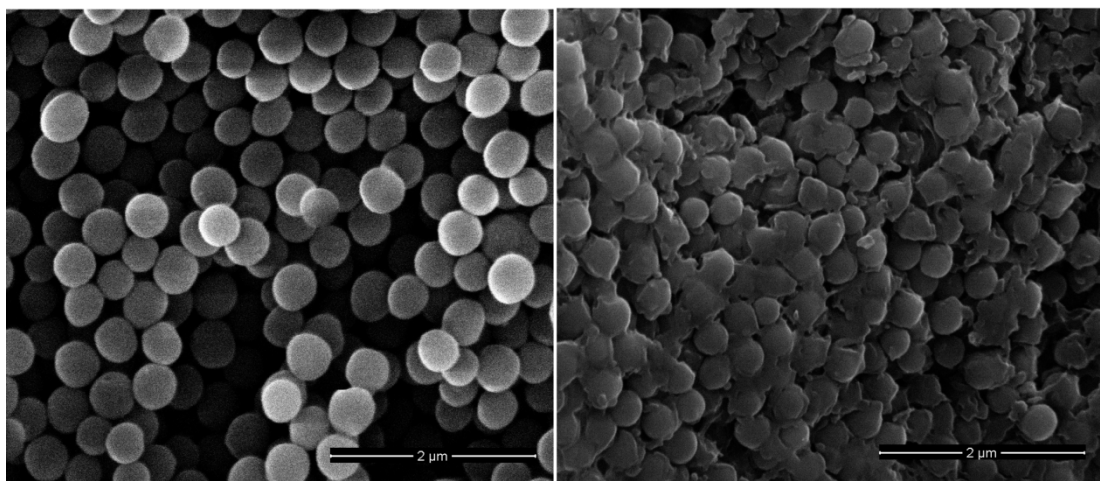


Σχήμα 29. Ανάλυση EDX του δείγματος SiO₂-PMMA. Η κορυφή του Br βρίσκεται στα 1,48 eV

Στις Εικόνες 7 και 8 φαίνονται οι νανοσφαίρες SiO₂ 150 και 400 nm πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA. Το δείγμα SiO₂-PMMA στην Εικόνα 8 παρουσιάζει ανομοιομορφία στην επιφάνεια και το πολυμερικό στρώμα του PMMA είναι διακριτό. Η αιτία αυτού του αποτελέσματος είναι ότι χρησιμοποιήθηκε η ίδια ποσότητα μονομερούς, όπως και στα προηγούμενα πειράματα αλλά, το ποσοστό απαρχητή στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂ (400nm) ήταν μικρότερο.

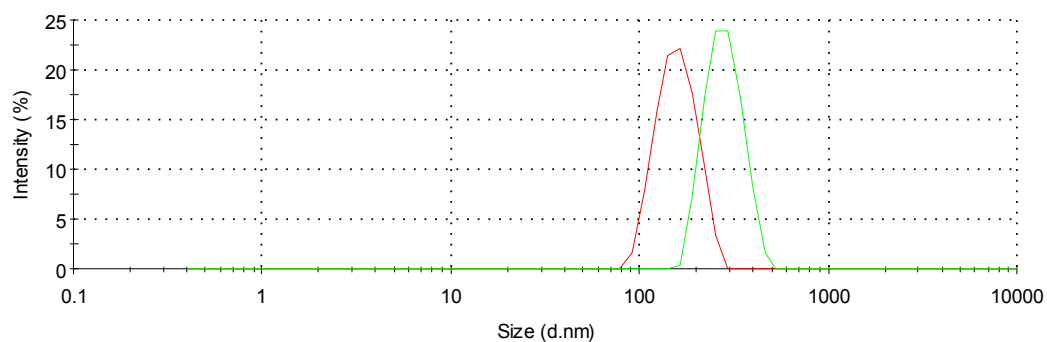


Εικόνα 7.Νανοσφαίρες SiO₂ (αριστερά) 150 nm και μετά τον πολυμερισμό του PMMA η διάμετρος είναι 165 nm (δεξιά)



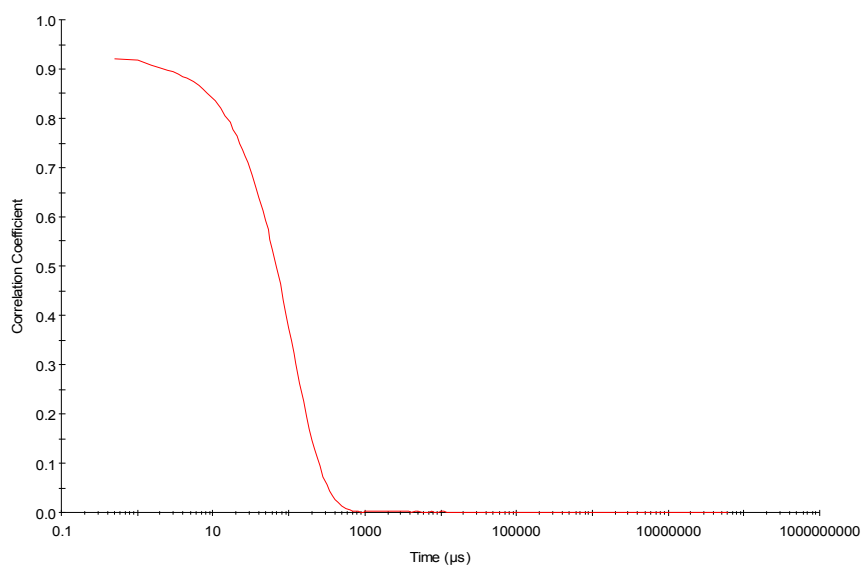
Εικόνα 8. Νανοσφαίρες SiO₂ (αριστερά) 400 nm και μετά τον πολυμερισμό του PMMA (δεξιά)

Η μέτρηση της υδροδυναμικής διαμέτρου με DLS έγινε σε THF, αφού πρώτα το δείγμα παρέμεινε 24 ώρες στο διαλύτη. Η αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου σε σύγκριση με την υδροδυναμική διάμετρο των νανοσφαιρών πριν τον πολυμερισμό, καθώς και η μικρή κατανομή των νανοσφαιρών είναι μία ένδειξη ότι έχουν δημιουργηθεί πολυμερικές αλυσίδες στην επιφάνεια χωρίς να έχουν τερματιστεί διαμοριακά δημιουργώντας συσσωματώματα. Στο Σχήμα 30 φαίνεται η κατανομή της υδροδυναμικής διαμέτρου των νανοσφαιρών SiO₂ (70 nm) πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA.



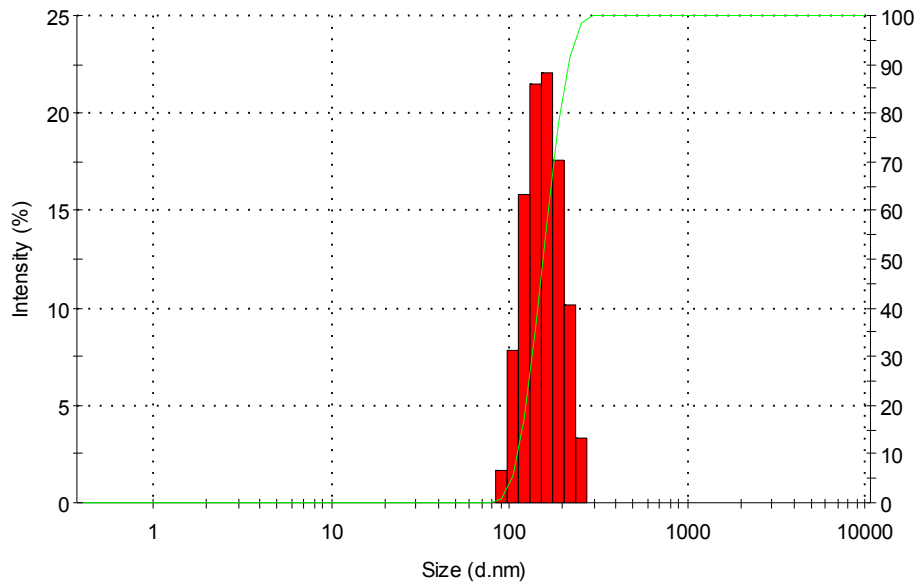
Σχήμα 30. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO₂ 70 nm.

Στο Σχήμα 31 φαίνεται η καμπύλη του συντελεστή συσχέτισης η οποία αποσβένει εκθετικά και με μεγάλο ρυθμό το οποίο δείχνει την μικρή κατανομή του μεγέθους των νανοσφαιρών με τις αλυσίδες PMMA στην επιφάνεια. Επίσης σε μεγάλους χρόνους (>1000μs) δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στην τιμή του συντελεστή συσχέτισης αποδεικνύοντας την μηδενική συσσωμάτωση των νανοσφαιρών στον οργανικό διαλύτη.



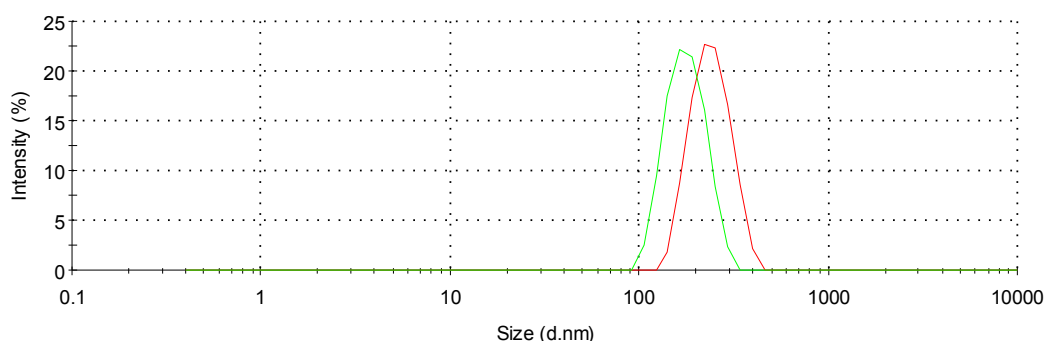
Σχήμα 31. Καμπύλη του συντελεστή συσχέτισης για το δείγμα SiO₂-PMMA σε THF.

Στο Σχήμα 32 φαίνεται η κατανομή της υδροδυναμικής διαμέτρου με βάση την ένταση της σκεδαζόμενη ακτινοβολίας. Η πολυδιασπορά είναι 0.025 και η μέση υδροδυναμική διάμετρος 152 nm.

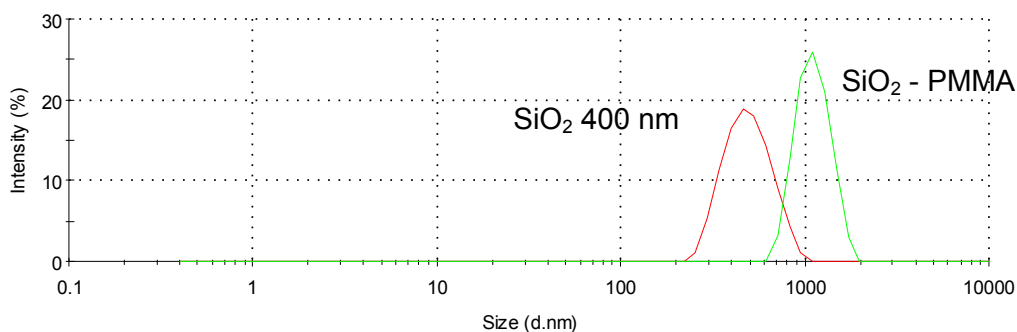


Σχήμα 32. Κατανομή υδροδυναμικής διαμέτρου στο δείγμα SiO₂ - PMMA

Στα παρακάτω Σχήματα 33 και 34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων δυναμικής σκέδασης για τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO₂ διαμέτρου 150 και 400 nm, αντίστοιχα. Στο πρώτο σχήμα, η υδροδυναμική διάμετρος πριν τον πολυμερισμό είναι 170 nm με πολυδιασπορά 0,046, ενώ με την δημιουργία των πολυμερικών αλυσίδων PMMA η μέση υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε στα 232 nm με πολυδιασπορά 0,017. Στο δεύτερο σχήμα, η μέση υδροδυναμική διάμετρος των νανοσφαιρών SiO₂ (400 nm) είναι 465 nm με πολυδιασπορά 0,081, ενώ μετά τον πολυμερισμό αυξήθηκε στα 1130 nm με πολυδιασπορά 0.068.

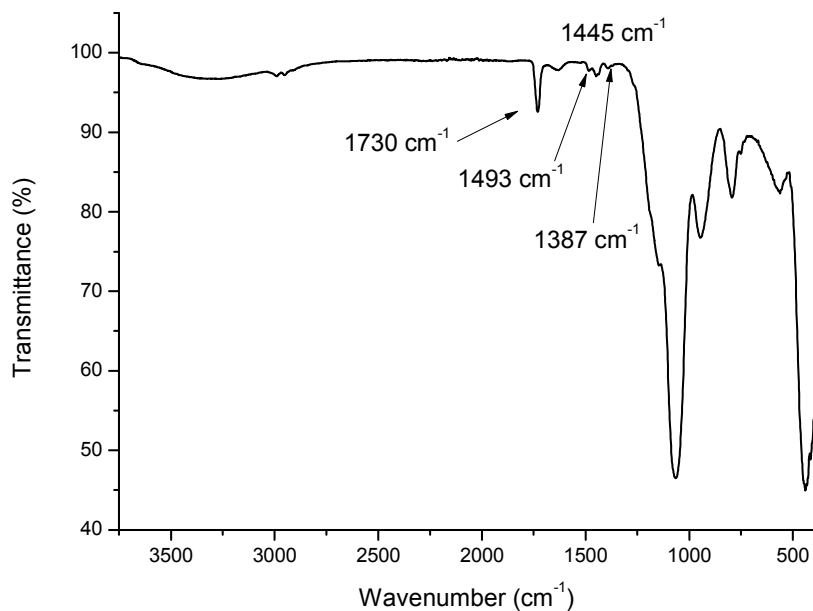


Σχήμα 33. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO₂ 150 nm.



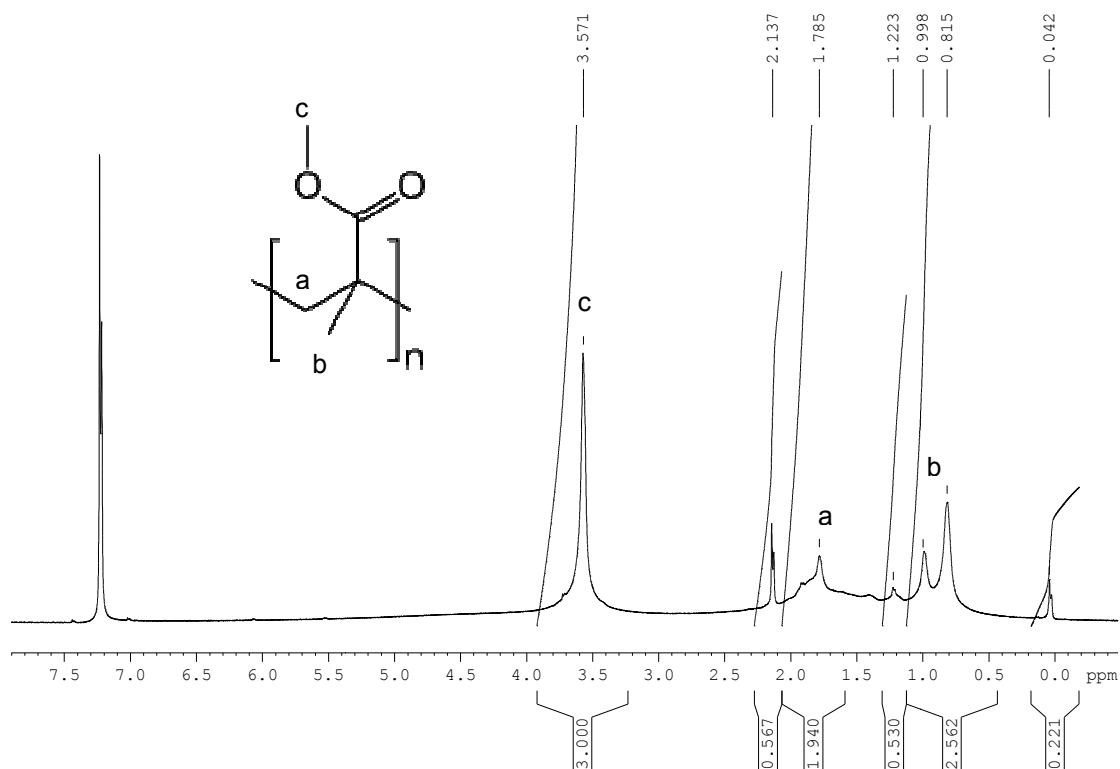
Σχήμα 34. Κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA σε νανοσφαίρες SiO₂ 400 nm.

Στο φάσμα FT-IR του Σχήματος 35 φαίνεται η δόνηση έκτασης του καρβονυλίου στους 1730 cm^{-1} και οι πιο μικρές κορυφές στους 1493 cm^{-1} και $1445, 1387\text{ cm}^{-1}$ από τις ομάδες CH₃ και CH₂, αντίστοιχα που είναι χαρακτηριστικές του PMMA. Τα φάσματα όλων των δειγμάτων παρουσίασαν τις ίδιες δονήσεις.



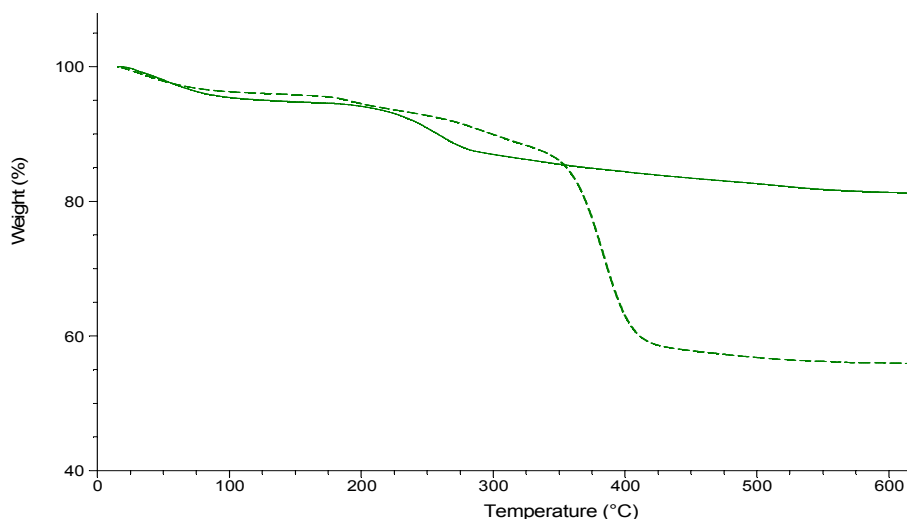
Σχήμα 35. Φάσμα FT-IR του SiO₂-PMMA

Η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιήθηκε συμπληρωματικά, για τον ποιοτικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Παρακάτω φαίνεται ενδεικτικά το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ (100 nm) και ταυτοποιούνται οι κορυφές. Η κορυφή στα 2,1 ppm προέρχεται από την δομή του απαρχητή (βλ. Σχήμα 28) και η κορυφή κοντά στα 0 ppm προέρχεται από το εσωτερικό πρότυπο του NMR, τετραμέθυλο σιλάνιο (tetramethylsilane, TMS).



Σχήμα 36. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ (100 nm).

Παρακάτω φαίνεται η θερμοβαρυμετρική ανάλυση των νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-Br}$ πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA από την επιφάνεια. Η απώλεια μάζας στους 600°C είναι 25% και υπάρχει μία απότομη απώλεια μάζας που ξεκινάει από τους 350°C μέχρι τους 400°C και οφείλεται στην καύση του PMMA.

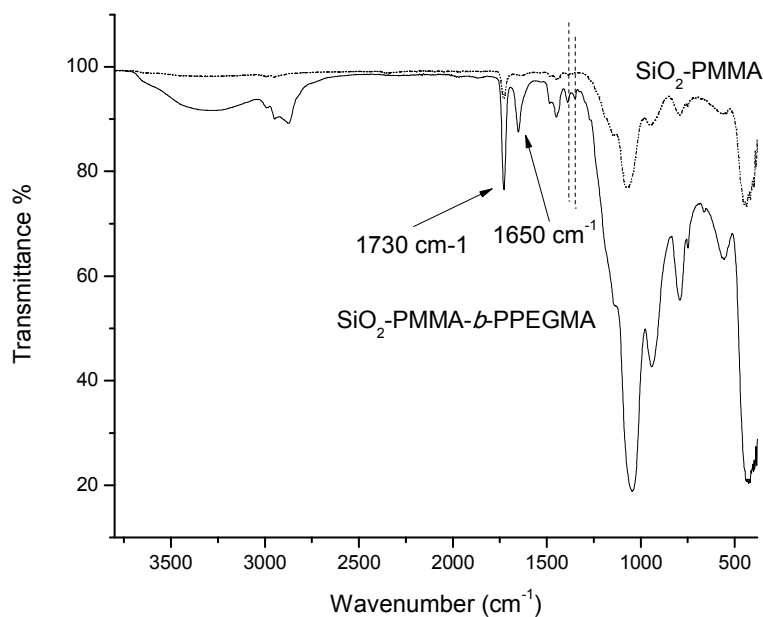


Σχήμα 37. Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση και σύγκριση των νανοσφαιρών πριν και μετά τον πολυμερισμό του PMMA

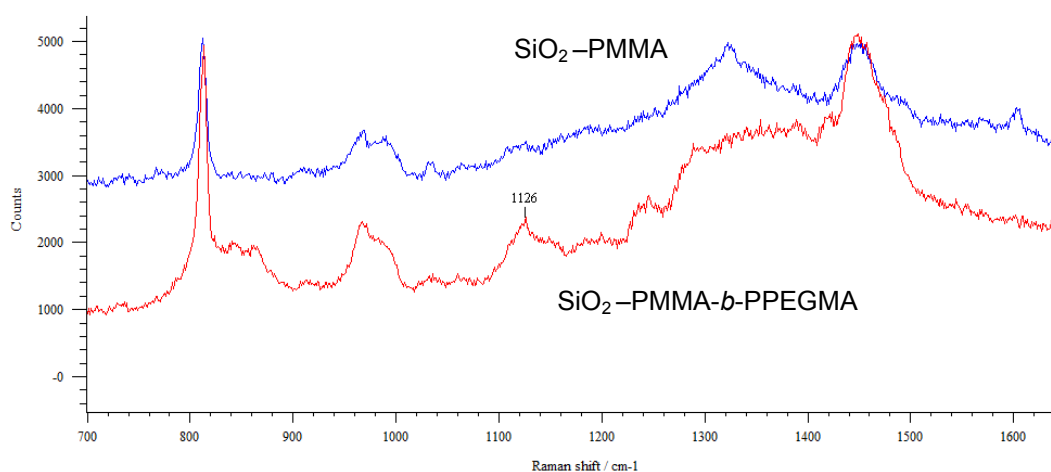
7.4.1 Σύνθεση δισυσταδικού συμπολυμερούς PMMA-PPEGMA στην επιφάνεια νανοσφαιρών πυριτίου (SiO₂-PMMA-*b*-PPEGMA).

Ο στόχος αυτού του πειράματος ήταν η χρησιμοποίηση του δείγματος SiO₂-PMMA (100 nm) ως μακροαπαρχητή, για τον πολυμερισμό του PEGMA. Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι οι αλυσίδες του PMMA έχουν άτομα Br από τα οποία μπορεί να εκκινηθεί πολυμερισμός ATRP. Ο πολυμερισμός έγινε σε DMF, το οποίο είναι καλός διαλύτης τόσο για το μονομερές όσο και για το PMMA. Οι πολυμερικές αλυσίδες του PMMA πρέπει να βρίσκονται σε εκτεταμένη διαμόρφωση, έτσι ώστε η προσθήκη των μονομερών PEGMA να μην παρεμποδίζεται, αλλά και για να αποφευχθούν παράπλευρες αντιδράσεις διαμοριακού τερματισμού. Στο παρακάτω σχήμα συγκρίνεται το φάσμα IR του δείγματος SiO₂-PMMA (100 nm) και του ίδιου δείγματος μετά τον πολυμερισμό του PEGMA. Είναι εμφανής η παρουσία της δόνησης του καρβονυλίου από το PPEGMA, η οποία εμφανίζεται χαμηλότερα στους 1650 cm⁻¹. Επίσης, εμφανίζονται οι δονήσεις στις περιοχές 2900 cm⁻¹ και 1450-1350 cm⁻¹ που αντιστοιχούν στην δόνηση C-H των ομάδων CH₃ και CH₂.

Η χαρακτηριστική δόνηση C-O των πλευρικών ομάδων του PPEGMA, εμφανίζεται στους 1096 cm^{-1} , αλλά αλληλεπικαλύπτεται με την απορρόφηση της ασύμμετρης δόνησης του δεσμού Si-O-Si. Η φασματοσκοπία Raman χρησιμοποιήθηκε ώστε να γίνει η ταυτοποίηση της δόνησης C-O, η οποία είναι ενεργή στο Raman στην περιοχή $1060\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (Σχήμα 39).

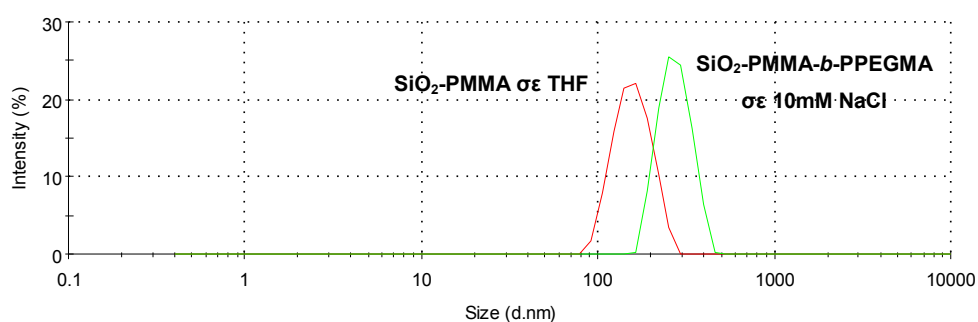


Σχήμα 38. Φάσμα FT-IR των SiO₂-PMMA και SiO₂-PMMA-b-PPEGMA.



Σχήμα 39. Σύγκριση των φασμάτων Raman στην περιοχή, όπου εμφανίζεται η δόνηση C-O.

Στο δείγμα $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}b\text{-PPEGMA}$ έγιναν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης σε υδατικό διάλυμα NaCl και THF, για να διαπιστωθεί η αλλαγή της διασποράς των νανοσφαιρών, λόγω της παρουσίας του PPEGMA σαν συστάδα της πολυμερικής αλυσίδας. Στις προηγούμενες μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι το δείγμα $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ είχε καλή διασπορά στον οργανικό διαλύτη THF. Μετά τον πολυμερισμό του PPEGMA σαν εξωτερική συστάδα, το δείγμα $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}b\text{-PPEGMA}$, δημιούργησε συσσωματώματα όταν διασπάρθηκε σε THF και η μέτρηση της υδροδυναμικής ακτίνας ήταν αδύνατη. Αντίθετα, η διασπορά του δείγματος στον υδατικό διαλύτη έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η μέση υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε στα 266 nm με πολυδιασπορά 0,020. Στο παρακάτω Σχήμα φαίνεται η κατανομή της μέσης υδροδυναμικής διαμέτρου για τα δείγματα $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ και $\text{SiO}_2\text{-PMMA-}b\text{-PPEGMA}$ σε THF και υδατικό διάλυμα NaCl 10mM, αντίστοιχα.

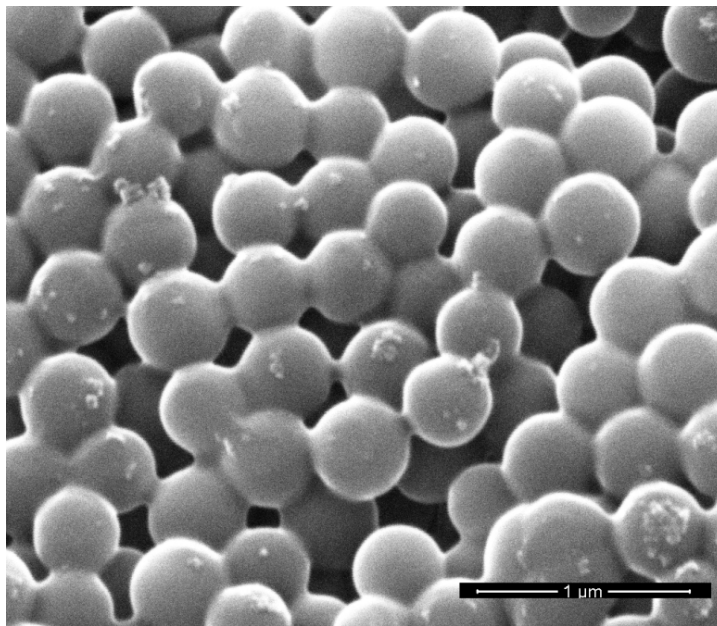


Σχήμα 40. Αύξηση της μέσης D_H από 152 σε 266 nm μετά τον πολυμερισμό του PPEGMA.

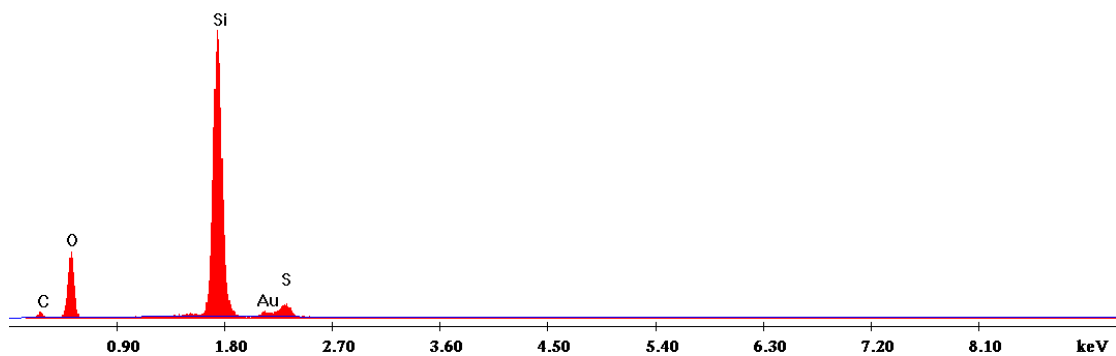
Τα παραπάνω αποτελέσματα αποτελούν ενδείξεις για τον επιτυχή πολυμερισμό του PPEGMA και τη δημιουργία δισυσταδικού πολυμερούς στην επιφάνεια των νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-PMMA}$. Η μέτρηση του M_w με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) σε κάθε στάδιο πολυμερισμού, είναι καταλληλότερη μέθοδος για την εξαγωγή ασφαλούς συμπεράσματος. Η μικρή ποσότητα δείγματος και η χρήση ισχυρού οξέος για την απομάκρυνση του ανόργανου πυρήνα SiO_2 αποτέλεσαν ανασταλτικούς παράγοντες για την μέτρηση των πολυμερών με SEC.

7.5 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO₂ - PSBMA).

Ο πολυμερισμός του PSBMA στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂-Br ήταν επιτυχής. Η εξέταση του δείγματος στο SEM έδειξε ότι η μέση διάμετρος των νανοσφαιρών αυξήθηκε από τα 400 nm στα 470 nm, λόγω της δημιουργίας του πολυμερικού στρώματος στην επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂-Br. Επίσης φαίνεται ότι σε κάποιο ποσοστό του δείγματος οι νανοσφαίρες είναι κολλημένες μεταξύ τους. Στην Εικόνα 9 φαίνεται η μορφολογία των νανοσφαιρών μετά από τον πολυμερισμό και το Σχήμα 41 δείχνει την ανάλυση EDX. Η κορυφή στα 2,3 keV προέρχεται από το άτομο S που υπάρχει στην πλευρική ομάδα του πολυμερούς. Επίσης η απουσία Cu και Cl δείχνει ότι το δείγμα καθαρίστηκε από τον καταλύτη (CuCl).

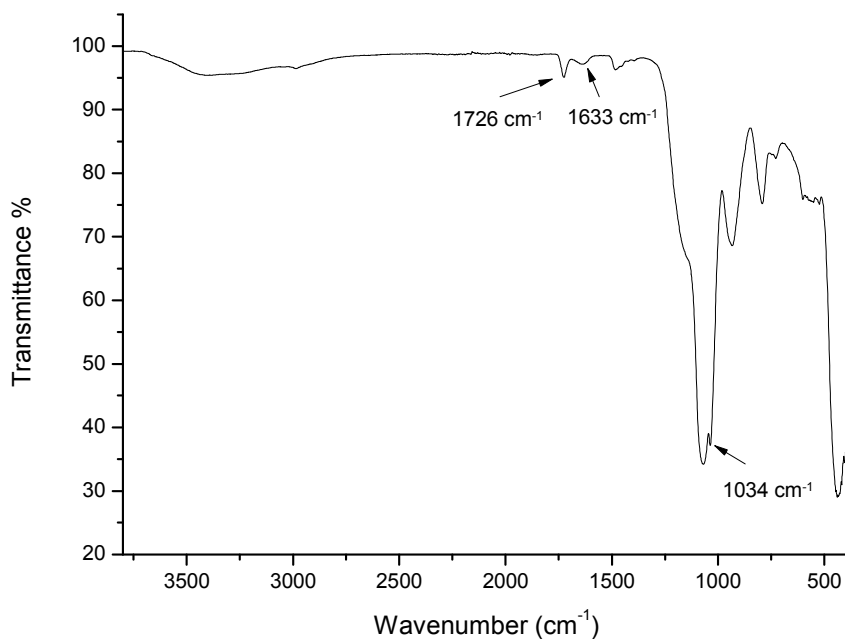


Εικόνα 9. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO₂-PSBMA



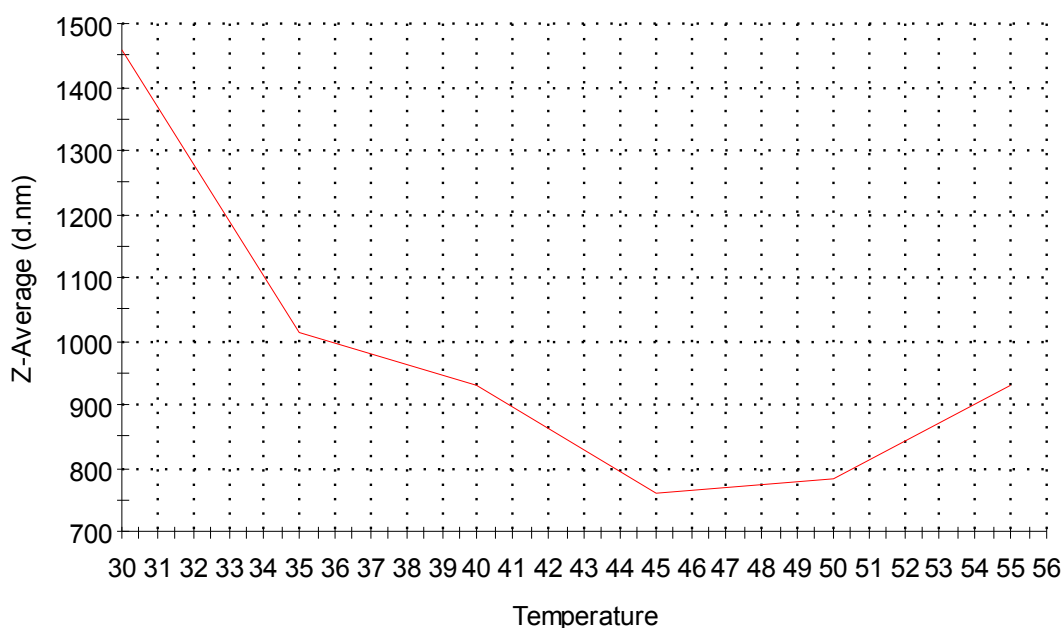
Σχήμα 41. Ανάλυση EDX του δείγματος SiO₂-PSBMA.

Το φάσμα FT-IR του δείγματος SiO₂-PSBMA παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές δονήσεις του καρβονυλίου στους 1726 cm⁻¹ και του δεσμού N-H από την πλευρική ομάδα του πολυμερούς (1633 cm⁻¹). Στους 1033 cm⁻¹ εμφανίζεται η δόνηση της ακραίας ομάδας SO₃⁻, η οποία αλληλεπικαλύπτεται μερικώς με την δόνηση Si-O-Si στους 1070 cm⁻¹.



Σχήμα 42. Φάσμα FT-IR του δείγματος SiO₂-PSBMA.

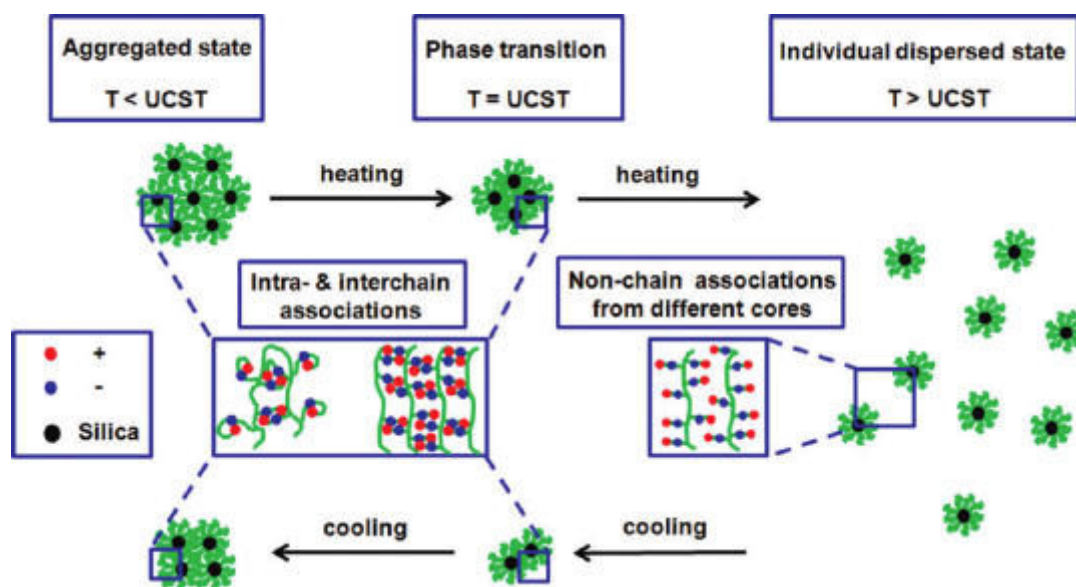
Παρακάτω φαίνονται οι μετρήσεις υδροδυναμικής διαμέτρου με DLS σε θερμοκρασίες 30-55 °C. Αρχικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οι πολυμερικές αλυσίδες αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά μεταξύ τους λόγω των φορτίων από το άτομο του αζώτου και του θείου που βρίσκονται στις πλευρικές ομάδες της κύριας αλυσίδας. Αποτέλεσμα είναι η πολυμερικές αλυσίδες να «μπλέκονται» μεταξύ τους ενδομοριακά και διαμοριακά με αλυσίδες από γειτονικές νανοσφαίρες, δημιουργώντας έτσι συσσωματώματα. Με αύξηση της θερμοκρασίας οι πλευρικές ομάδες αποκτούν ουδέτερο φορτίο μέσω της πρωτονίωσης τους κι έτσι οι αλυσίδες εκτείνονται αλλάζοντας την διαμόρφωση τους με αποτέλεσμα να διασπείρονται, τα αρχικά συσσωματώματα.



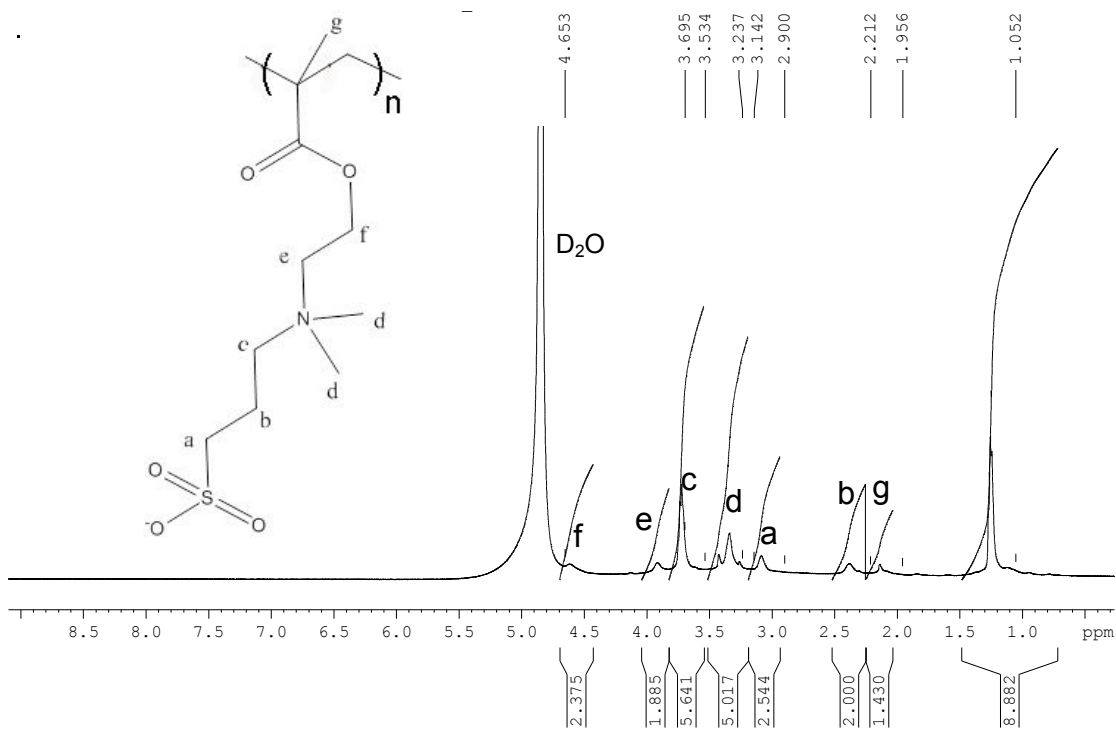
Σχήμα 43. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του SiO₂-PSBMA

Το πολυμερές PSBMA παρουσιάζει UCST περίπου στους 40 °. Στην συγκεκριμένη περίπτωση που το πολυμερές είναι αγκυροβολημένο στην επιφάνεια παρουσιάζει ένα θερμοκρασιακό εύρος, όπου η UCST εμφανίζεται σε θερμοκρασία 35°C και στους 42°C περίπου.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ο προτεινόμενος μηχανισμός¹⁰³ δημιουργίας και διάλυσης των συσσωματωμάτων. Οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς – πολυμερούς σε θερμοκρασίες κάτω από την UCST, υπερισχύουν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-διαλύτη. Το αντίθετο παρατηρείται όταν η θερμοκρασία αυξηθεί και ξεπεράσει την UCST. Η συσσωμάτωση γίνεται λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των φορτισμένων πλευρικών ομάδων του πολυμερούς, οι οποίες φέρουν αρνητικό και θετικό φορτίο. Η ενέργεια που παρέχεται μέσω της θέρμανσης του διαλύματος, είναι ικανή να σπάσει τους ασθενείς δεσμούς μεταξύ των αλυσίδων με συνέπεια την διάλυση των συσσωματωμάτων.

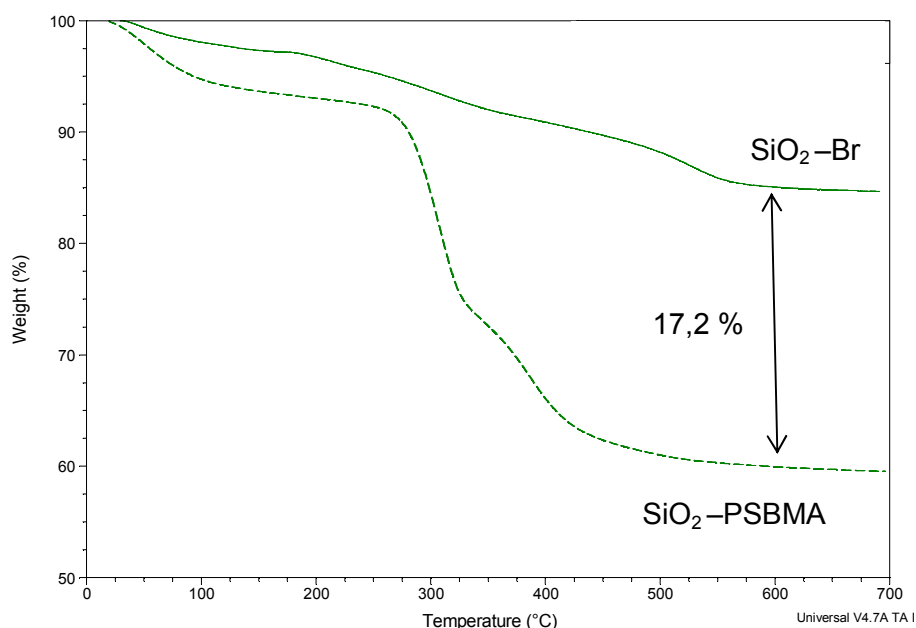


Εικόνα 10. Μηχανισμός δημιουργίας συσσωματωμάτων μεταξύ των νανοσφαιρών SiO₂-PSBMA



Σχήμα 44. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του $\text{SiO}_2 - \text{PSBMA}$ σε D_2O

Στο Σχήμα 44 φαίνεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του δείγματος $\text{SiO}_2\text{-PSBMA}$ σε D_2O . Δεν εμφανίζεται καμία κορυφή μεταξύ 6 – 6,5 ppm οπότε το δείγμα είναι καθαρό από μονομερές. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 3,5 ppm αποδίδεται στα πρωτόνια των ομάδων CH_3 που βρίσκονται στο άτομο του αζώτου. Η κορυφή στο 1,3 ppm οφείλεται στην ύπαρξη ομάδων CH_3 , οι οποίες είναι κοντά σε άτομο Si και μπορούν να αποδοθούν σε μεθυλ-ομάδες από το APTES που δεν έχει υδρολυθεί πλήρως.



Σχήμα 45. TGA ανάλυση του δείγματος SiO₂-Br (400 nm) και SiO₂-PSBMA.

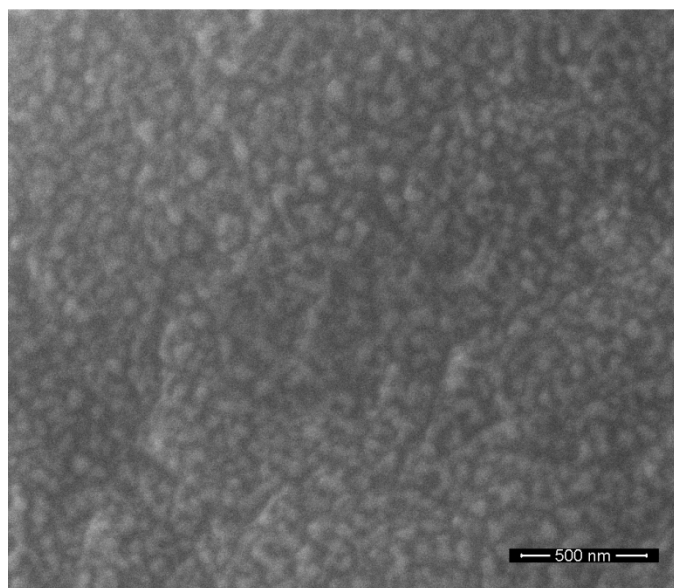
Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η ανάλυση TGA του δείγματος SiO₂-Br (400 nm) και SiO₂-PSBMA. Η διαφορά στην απώλεια μάζας είναι 17,2%.

Ο πολυμερισμός επαναλήφθηκε με τα ίδια αντιδραστήρια αυξάνοντας μόνο το ποσοστό νερού, ώστε ο λόγος μεθανόλη/νερό να είναι 1. Κατά την διάρκεια των φυγοκεντρίσεων παρατηρήθηκε ότι υπήρχε αρκετό ποσοστό πολυμερούς στο υπερκείμενο διάλυμα, το οποίο καταβυθίστηκε σε αιθέρα. Επίσης, το φάσμα FT-IR δεν παρουσίασε καμία χαρακτηριστική κορυφή από το πολυμερές. Ο λόγος είναι ότι το νερό επιταχύνει τον πολυμερισμό ATRP και σε συνδυασμό με τη μείωση του λόγου μεθανόλη/νερό από 4 σε 1, δημιουργούνται πολυμερικές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους και ο έλεγχος του πολυμερισμού είναι αδύνατος οδηγώντας σε μεγάλες πολυδιασπορές¹⁰³. Η απώλεια ελέγχου του πολυμερισμού και η δημιουργία αλυσίδων μεγάλου M_w έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μηχανικών τάσεων στις αλυσίδες του πολυμερούς, ικανές να αποκόψουν τις αλυσίδες από την επιφάνεια των νανοσφαιρών SiO₂.¹²

7.5.1 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων μεθακρυλικής σουλφοβεταΐνης (SiO₂ - PSBMA) με ARGET ATRP

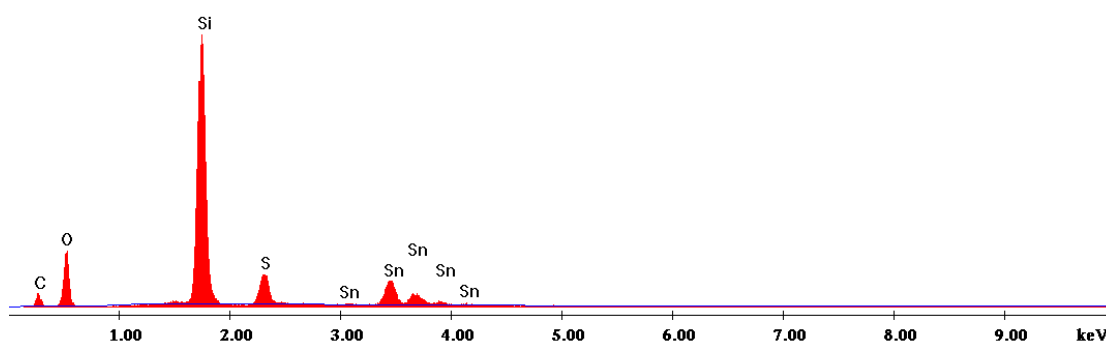
Ο πολυμερισμός του SBMA πραγματοποιήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας το σύστημα ARGET ATRP. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων ήταν ίδιες με το προηγούμενο πείραμα, με τη διαφορά ότι ο ενεργοποιητής CuCl δημιουργήθηκε από την αναγωγή του CuCl₂ χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό μέσο κασσίτερο. Οι νανοσφαίρες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο 70 nm.

Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η μορφολογία των νανοσφαιρών μετά τον πολυμερισμό. Η μορφολογία του δείγματος παρουσιάζει ανομοιομορφία και η διακριτική ικανότητα είναι περιορισμένη για την εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος.



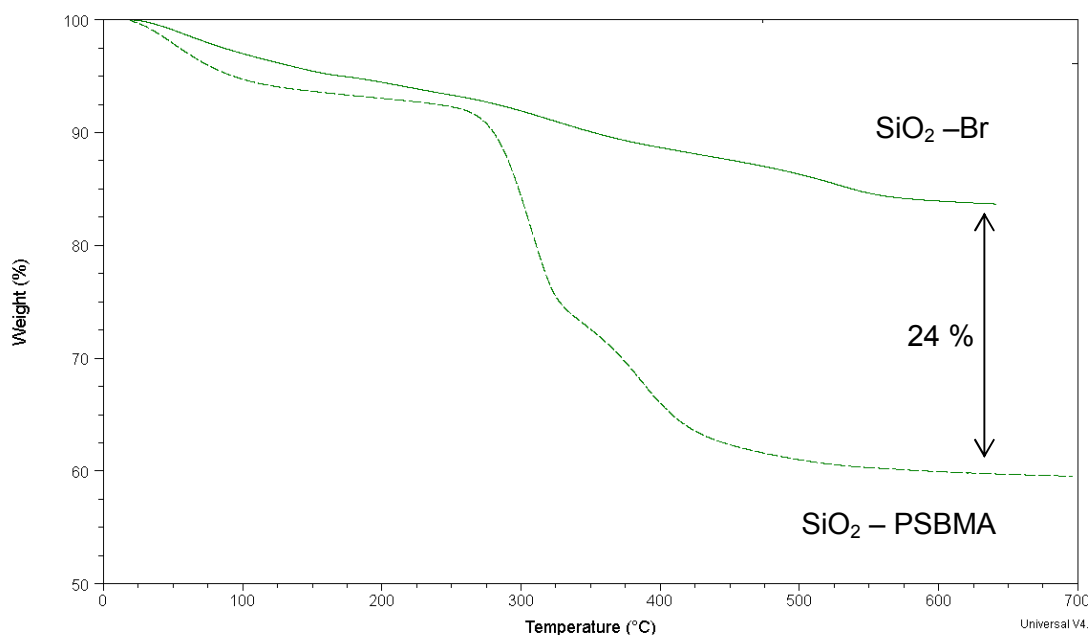
Εικόνα 11. Μορφολογία νανοσφαιρών SiO₂-PSBMA μετά από πολυμερισμό με ARGET ATRP.

Η στοιχειομετρική ανάλυση έδειξε την παρουσία Sn στο δείγμα σε ποσοστό 11,5% Wt. Επίσης είναι εμφανής η κορυφή του S από τις πλευρικές ομάδες του πολυμερούς. Η απουσία των αλογόνων Br, Cl δείχνει ότι οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν τερματιστεί.



Σχήμα 46. Ανάλυση EDX του δείγματος SiO_2 -PSBMA μετά τον πολυμερισμό με ARGET ATRP.

Η ανάλυση TGA στο παρακάτω σχήμα έδειξε ότι η διαφορά 24% στην απώλεια μάζας στους 650°C πριν και μετά τον πολυμερισμό.



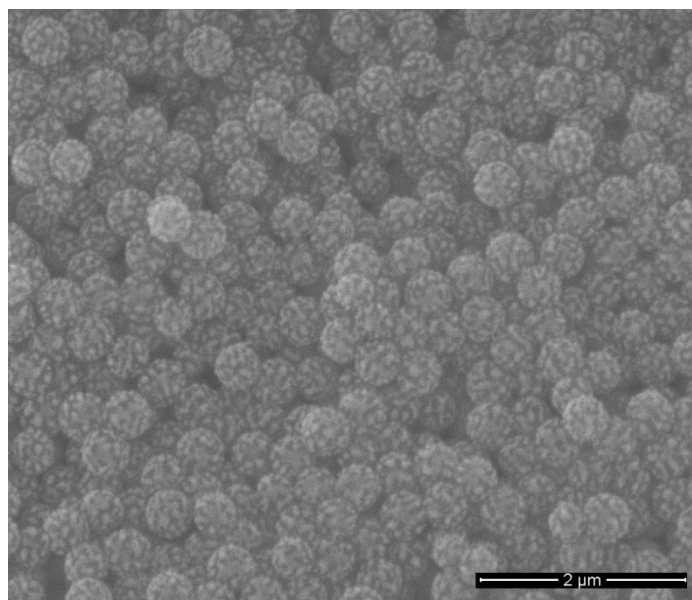
Σχήμα 47. Σχήμα 45. TGA ανάλυση του δείγματος SiO_2 -Br (70 nm) και SiO_2 -PSBMA μετά τον πολυμερισμό με ARGET ATRP.

Οι μετρήσεις της υδροδυναμικής διαμέτρου δεν ήταν εφικτές καθώς υπήρχαν μεγάλα συσσωματώματα κατά τη διασπορά του δείγματος σε υδατικό διάλυμα ακόμα και μετά από χρήση λουτρού υπερήχων. Η παρατήρηση αυτή

σε συνδυασμό με τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνει ότι οι πολυμερικές αλυσίδες ίσως έχουν μεγάλο M_w και έχουν τερματιστεί διαμοριακά με αλυσίδες γειτονικών νανοσφαιρών.

7.6 Σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων PEGMA με ATRP (SiO_2 -PPEGMA).

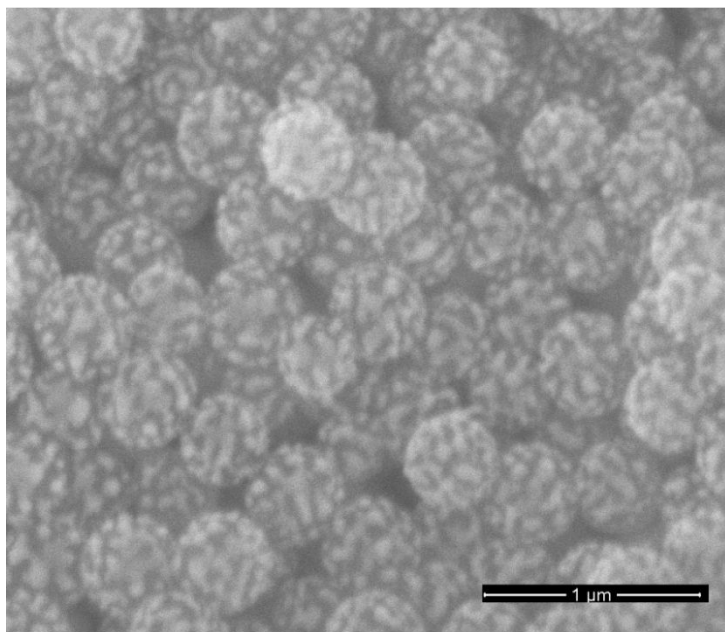
Ο πολυμερισμός του PEGMA έγινε σε διάλυμα μεθανόλης/νερού με καταλύτη CuBr χρησιμοποιώντας ως μακροαπαρχητή της νανοσφαίρες SiO_2 -Br (400 nm). Στις παρακάτω μικρογραφίες SEM φαίνεται η μορφολογία της επιφάνειας των νανοσφαιρών μετά τον πολυμερισμό.



Εικόνα 12. Μικρογραφία SEM νανοσφαιρών SiO_2 -PPEGMA

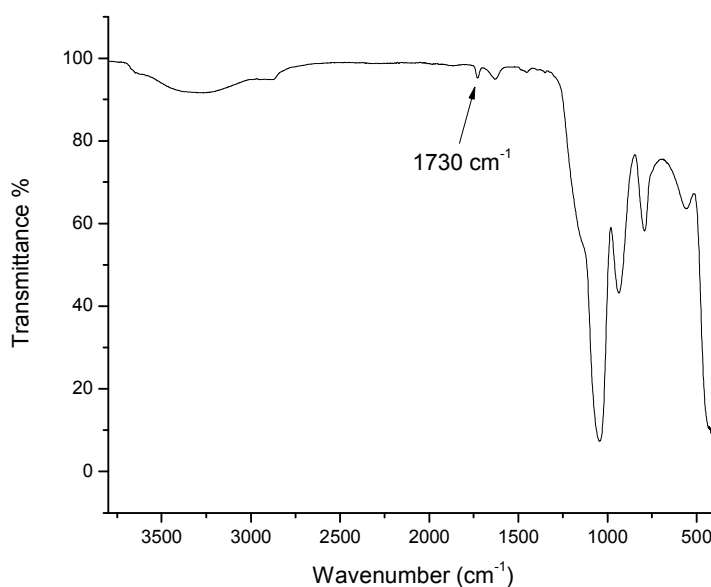
Η μορφολογία της επιφάνειας οφείλεται στην διαμόρφωση των πολυμερικών αλυσίδων σε σχήμα μανιταριού. Η εξήγηση μπορεί να δωθεί μέσω της επιφανειακής πυκνότητας του απαρχητή. Όταν η επιφανειακή πυκνότητα πυκνότητα του απαρχητή είναι μεγάλη, οι αλυσίδες καθώς διαδίδονται εκτείνονται μακριά από την επιφάνεια, διότι υπάρχει χωρική παρεμπόδιση από τις γειτονικές αλυσίδες. Στην περίπτωση που η επιφανειακή πυκνότητα

είναι μικρή, η χωρική παρεμπόδιση είναι ασθενής και οι αλυσίδες αναπτύσσονται κοντά στην επιφάνεια δημιουργώντας δομές μανταριού.

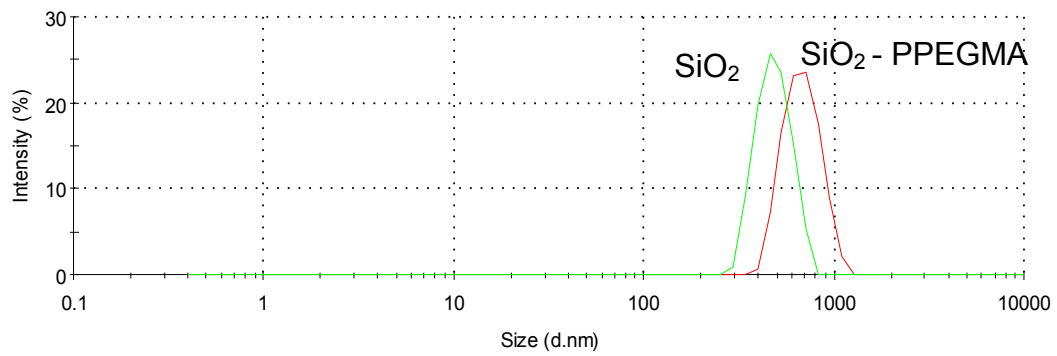


Εικόνα 13. Διαμόρφωση των αλυσίδων PPEGMA στην επιφάνεια SiO₂

Το φάσμα FT-IR παρουσιάζει στους 1730 cm⁻¹ την κορυφή του καρβονυλίου η οποία όμως είναι μικρής έντασης, δείχνοντας το μικρό ποσοστό πολυμερούς στο δείγμα.



Σχήμα 48. Φάσμα FT-IR SiO₂ - PPEGMA.



Σχήμα 49. DLS του δείγματος SiO₂ -PPEGMA

Η μέση υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε από 465 nm στα 523 nm μετά τον πολυμερισμό και ο δείκτης πολυδιασποράς είναι 0,070.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε σύνθεση πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια νανοσφαιρών SiO_2 . Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε ο πολυμερισμός ATRP καταλυόμενος από σύμπλοκο χαλκού. Τροποποιημένες νανοσφαίρες SiO_2 με τον απαρχητή 2-bromoisobutyryl bromide, χρησιμοποιήθηκαν ως μακροαπαρχητές για τον πολυμερισμό των μονομερών MMA, SBMA και PEGMA. Όσον αφορά στη σύνθεση των νανοσφαιρών SiO_2 , παρατηρήθηκε ότι η διάμετρος εξαρτάται από τον ρυθμό προσθήκης του αλκοξειδίου και τον λόγο νερό/TEOS.

Ο πολυμερισμός του PMMA στην επιφάνεια νανοσφαιρών $\text{SiO}_2\text{-Br}$ 70, 150 και 400nm ήταν επιτυχής και οι μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης σε THF έδειξαν ότι η μέση υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε και η κατανομή τους ήταν στενή. Μία ένδειξη του «ζωντανού» χαρακτήρα του πολυμερισμού είναι η παρουσία Br και στα τρία δείγματα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της στοιχειομετρικής ανάλυσης EDX. Το δείγμα $\text{SiO}_2 - \text{PMMA}$ (100nm) χρησιμοποιήθηκε ως μακροαπαρχητής για τον πολυμερισμό του PEGMA και τη δημιουργία δισυσταδικού πολυμερούς στην επιφάνεια των νανοσφαιρών. Η μελέτη της διασποράς σε THF μετά τον πολυμερισμό του PEGMA έδειξε τη δημιουργία συσσωματωμάτων, ενώ η αντίστοιχη μέτρηση σε υδατικό διάλυμα έδειξε την παρουσία μονοδιάσπαρτων νανοσφαιρών.

Το δείγμα $\text{SiO}_2 - \text{PSBMA}$ μελετήθηκε ως προς τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής διαμέτρου. Βρέθηκε ότι η UCST έχει εύρος 35-42 °C και πάνω από αυτή τη θερμοκρασία οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς γίνονται ασθενείς και παύουν να εμφανίζονται συσσωματώματα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας το λόγο μεθανόλη/νερό, ο πολυμερισμός είναι πιο γρήγορος και μη ελεγχόμενος με συνέπεια οι πολυμερικές αλυσίδες να αποκόπτονται από την επιφάνεια. Ο πολυμερισμός του PSBMA με ARGET ATRP σε νανοσφαίρες $\text{SiO}_2\text{-Br}$ (70nm), ήταν επιτυχής, αλλά διαπιστώθηκε ότι υπήρχε εκτεταμένος διαμοριακός τερματισμός μεταξύ γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων.

Επιπλέον, έγινε πολυμερισμός του PEGMA σε επιφάνεια νανοσφαιρών διαμέτρου 400nm. Οι μικρογραφίες SEM έδειξαν ότι η διαμόρφωση του πολυμερούς στην επιφάνεια έχει τη μορφολογία «μανιταριού», το οποίο οφείλεται στην μικρή επιφανειακή πυκνότητα του απαρχητή.

Μελλοντικοί στόχοι είναι η περαιτέρω μελέτη των πολυμερικών αλυσίδων για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους με την μέθοδο SEC και η σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών στην επιφάνεια νανοσφαιρών SiO₂ τα οποία θα αποκρίνονται σε μεταβολές θερμοκρασία και pH. Τέλος, στόχος είναι η δημιουργία σταυροδεσμών στην εσωτερική συστάδα του υβριδικού συστήματος και η απομάκρυνση του ανόργανου πυρήνα για τη δημιουργία δομών κατάλληλων για τη χρήση τους ως μεταφορείς φαρμάκων.

Συντμήσεις – Ακρωνύμια - Αρκτικόλεξα

ROMP	Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου με μετάθεση
ATRP	NAtom Transfer Radical Polymerization
bipy	bipyridyl
MMA	Methyl methacrylate
PNIMAP	Poly(N-isopropylacrylamide
THF	Τετραϋδροφουράνιο
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού
IR	Φασματοσκοπία υπερύθρου
SBMA	Sulfobetaine methacrylate
PEGMA	Poly(ethylene glycol) methacrylate
$I=M_w/M_n$	Συντελεστής κατανομής μοριακών βαρών
ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer
SI-ATRP	Surface Initiated - ATRP
t-BMA	Tert-butyl methacrylate
BBiB	Bromoisobutyryl bromide
LCST	Lower critical solution temperature
UCST	Upper critical solution temperature
SAM	single molecule monolayer
NMP	Nitroxide-mediated Polymerization
RAFT	Reversible Addition Fragmentation chain Transfer
FRP	Free Radical Polymerization
CRP	Controlled Radical Polymerization
DLS	Dynamic Light Scattering
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric Analysis

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Lebeau B. and Innocenzi P., Hybrid materials for optics and photonics, *Chem.Soc.Rev*, vol.40, 2011, p.886
2. R. Ionescu, et al, Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides, *Sensors and Actuators B*, vol. 131, 2008, p. 174
3. Mayra S. Artilles, Chandra Sekhar Rout, Timothy S. Fisher, Graphene-based hybrid materials and devices for biosensing, *Adv. Drug Delivery Rev.* vol. 63, 2011, p. 1352
4. S.D. Miao et al., Highly Efficient Nanocatalysts Supported on Hollow Polymer Nanospheres: Synthesis, Characterization, and Applications, *J.Phys. Chem. C*, vol. 112, 2008, p. 774
5. H.E. Davis and J.K. Leach, Hybrid and Composite Biomaterials for Tissue Engineering, In *Topics in Multifunctional Biomaterials & Devices*, N. Ashammakhi, Eds. Vol.1, 2008
6. M. De, P.S. Ghosh and V.M. Rotello, Applications of Nanoparticles in Biology, *Adv. Mater.* vol. 20, 2008, p. 1–17
7. J. Pyun and K. Matyjaszewski, Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/“Living” Radical Polymerization, *Chem.Mater.* vol.13, 2001, p.3436-3445
8. R.C. Advincula, Surface Initiated Polymerization from Nanoparticle Surfaces, vol.24, 2003, p.343
9. A.S. de Dios, M.E. Díaz-García, Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects, *Anal. Chim. Acta.* vol.666, 2010, p.1
10. G.B. Sukhorukov et al., *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 137, 1998, pp. 253-9
11. V. Koutsos, E. W. van der Vegte, E. Pelletier, A. Stamouli, and G. Hadziioannou, Structure of Chemically End-Grafted Polymer Chains

- Studied by Scanning Force Microscopy in Bad-Solvent Conditions, *Macromolecules*, vol.30, 1997, p.4719
12. R.Barbey, L.Lavanant, D.Paripovic, N.Schuwer, C.Sugnaux, S.Tugulu, S., and H.-A.Klok, Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.* vol. 109, 2009, pp. 5437
 13. F.J. Xua, K.G. Neoh, E.T. Kang, Bioactive surfaces and biomaterials via atom transfer radical polymerization, *Prog. Polym. Science*, vol.34, 2009, p.719
 14. N. Calderon, Ring-opening polymerization of cycloolefins, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* vol.7, 1972, p. 105
 15. M. Szwarc, "Living" Polymers, *Nature*, vol.178, 1956, p. 1168
 16. D. Pantazis, I. Chalari, and N. Hadjichristidis, Anionic Polymerization of Styrenic Macromonomers, *Macromolecules*, vol.36, 2003, p.3783
 17. N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, Star-Branched Polymers. 4. Synthesis of 18-Arm Polyisoprenes, *Macromolecules*, vol.13, 1980, p.191
 18. H. Iatrou, A. Avgeropoulos, and N. Hadjichristidis, Synthesis of Model Super H-Shaped Block Copolymers, *Macromolecules*, vol.27, 1994, p. 6232
 19. G. Odian, *Principles of Polymerization* (4th ed.), Wiley-Interscience, New York, 2004
 20. Richard W. Fessenden, Measurement of Short Radical Lifetimes by Electron Spin Resonance Methods, *J. Phys. Chem.*, 1964, vol. 68, pp. 1508–1515
 21. S.H. Thang et al., Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process, *Macromolecules*, vol.31, 1998, p.5559

22. G. Moad and E. Rizzardo, Alkoxyamine-Initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates, *Macromolecules*, vol.28, 1995, p.8722
23. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) ruthenium(II)/Methylaluminum Bis (2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, vol. 28, 1995, p. 1721
24. J. Wang, K. Matyjaszewski, Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *J. Am. Chem. Soc.* vol.117, 1995, pp. 5614-22
25. W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.* vol.32, 2007, p.93
26. A. Goto, T. Fukuda, Kinetics of living radical polymerization, *Prog. Polym. Sci.* vol.29, 2004, p.329
27. H. Fischer, The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations, *Chem. Rev.* vol.101, 2001, p.3581
28. W. Tang, N.V Tsarevsky, K. Matyjaszewski, Determination of equilibrium constants for atom transfer radical polymerization, *J. Am. Chem. Soc.* vol.128, 2006, p.1598
29. W. Tang, T. Fukuda, K. Matyjaszewski, Reevaluation of persistent radical effect in NMP, *Macromolecules*, vol.39, 2006, p.4332
30. M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process, *Macromolecules*, vol.26, 1993, p.2987

31. C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations, *Chem. Rev.* vol.101, 2001, p.3661
32. B.B. Wayland, G. Poszmik, S.L. Mukerjee, M. Fryd, Living radical polymerization of acrylates by organocobalt porphyrin complexes, *J. Am. Chem. Soc.* vol.116, 1994, p.7943
33. C. Xu, T. Wu, Y. Mei, C.M. Drain, J. D. Batteas, and K. L. Beers, Synthesis and Characterization of Tapered Copolymer Brushes via Surface-Initiated Atom Transfer Radical Copolymerization, *Langmuir*, vol.21, 2005, p.11136
34. H.Gao and K. Matyjaszewski, Low-Polydispersity Star Polymers with Core Functionality by Cross-Linking Macromonomers Using Functional ATRP Initiators, *Macromolecules*, vol.40, 2007, p.399
35. C. Zhang, Y. Zhou, Q. Liu, S. Li, S. Perrier, and Y. Zhao, Facile Synthesis of Hyperbranched and Star-Shaped Polymers by RAFT Polymerization Based on a Polymerizable Trithiocarbonate, *Macromolecules*, vol.44, 2011, p 2034
36. M. L. Koh, D. Konkolewicz, and S. Perrier, A Simple Route to Functional Highly Branched Structures: RAFT Homopolymerization of Divinylbenzene, *Macromolecules*, vol.44, 2011, p.2715
37. W. M. Wan and C. Y. Pan, Direct Growth of Hyperbranched Polymers on Both Ends of a Linear Polymer, *Macromolecules*, vol.41, 2008, p.5085.
38. M. Bathfield, F. D'Agosto, R. Spitz, M. T. Charreyre, and T. Delair, Versatile Precursors of Functional RAFT Agents. Application to the Synthesis of Bio-Related End-Functionalized Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.128, 2006, p. 2546
39. C. Cheng, K. Qi, E. Khoshdel, and K. L. Wooley, Tandem Synthesis of Core-Shell Brush Copolymers and Their Transformation to

- Peripherally Cross-Linked and Hollowed Nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.128, 2006, p.6808
40. M. S. Kharash, E.V. Jensen, W. H. Urry, Addition of carbon tetrachloride and chloroform to olefins, *Science*, vo.102, 1945, p.128
41. M. S. Kharasch, W. H. Urry, Elwood V. Jensen, Addition of derivatives of chlorinated acetic acids to olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.67, 1945, p.1626
42. K. Matyjaszewski and J. Xia, Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, vol.101, 2001, p.2921
43. H. Fischer, The Persistent Radical Effect in Controlled Radical Polymerizations, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* vol.37, 1999, p.1885
44. K. Matyjaszewski, Mechanistic and synthetic aspects of atom transfer radical polymerization, *J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem.* 1997, A34, p.1785
45. T. Pintauer, B. McKenzie, K. Matyjaszewski. Toward structural and mechanistic understanding of transition metal-catalyzed atom transfer radical processes. *ACS Symp. Ser.* 2003, vol.854, p.130
46. Matyjaszewski K, Nakagawa Y, Jasieczek CB. Polymerization of n-butyl acrylate by atom transfer radical polymerization, Remarkable effect of ethylene carbonate and other solvents, *Macromolecules*, vol.31, 1998, p.1535
47. Arshadi M, Yamdagni R, Kebarle P. Hydration of the halide negative ions in the gas phase. II. Comparison of hydration energies for the alkali positive and halide negative ions, *J. Phys. Chem.* vol.74, 1970, p.1475
48. Matyjaszewski K, Wei M, Xia J, McDermott NE., Controlled/"living" radical polymerization of styrene and methyl methacrylate catalyzed by iron complexes. *Macromolecules*, 1997, vol.30, p.8161

49. Matyjaszewski K, Patten TE, Xia J. Controlled/"living" radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, vol.119, p.674-680
50. Arehart SV, Matyjaszewski K., Atom transfer radical copolymerization of styrene and n-butyl acrylate, *Macromolecules*, 1999, vol.32, p.2221
51. Ziegler MJ, Matyjaszewski K., Atom transfer radical copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate, *Macromolecules*, 2001, vol.34, pp.415-423
52. Miura Y, Satoh T, Narumi A, Nishizawa O, Okamoto Y, Kakuchi T. Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in fluoroalcohol: simultaneous control of molecular weight and tacticity, *Macromolecules*, 2005, vol.38, pp.104-112
53. Haddleton DM, Jasieczek CB, Hannon MJ, Shooter AJ., Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate initiated by alkyl bromide and 2-pyridinecarbaldehyde imine copper(I) complexes, *Macromolecules*, 1997, vol.30, pp.2190-2199
54. Huang X., Wirth M. J., Surface Initiation of Living Radical Polymerization for Growth of Tethered Chains of Low Polydispersity, *Macromolecules*, 1999, vol. 32, pp.1694-1702
55. Teodorescu M., Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylamides, *Macromolecules*, 1999, vol.32, p.4826.
56. M.M. Abdellatif and K. Nomura, Precise Synthesis of Amphiphilic Multiblock Copolymers by Combination of Acyclic Diene Metathesis (ADMET) Polymerization with Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Click Chemistry, *Macro Lett.*, 2012, vol.1, p.423
57. Tang C, Kowalewski T, Matyjaszewski K., RAFT polymerization of acrylonitrile and preparation of block copolymers using 2-cyanoethyl

- dithiobenzoate as the transfer agent, *Macromolecules*. 2003, vol.36, p.8587
58. Matyjaszewski K, Jo SM, Paik H-j, Gaynor SG., Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 1997, vol.30, p.6398
59. Matyjaszewski K, Jo SM, Paik H, Shipp DA. An investigation into the CuX/2,20-bipyridine (XQBr or Cl) mediated atom transfer radical polymerization of acrylonitrile, *Macromolecules*, 1999, vol.32, p.6431
60. J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, Atom Transfer Radical Polymerization of 4-Vinylpyridine, *Macromolecules*, 1999, vol.32, pp.3531
61. Matyjaszewski, K., Wang J. S., WO Pat. 9630421, U.S. Pat. 5,763,548.
62. K. Matyjaszewski et al. , Synthesis of Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), *ACS Symp. Series*, 1998, vol.16, pp.704-9
63. Lin C. Y., Coote M. L., Gennaro A., Matyjaszewski K., Ab Initio Evaluation of the Thermodynamic and Electrochemical Properties of Alkyl Halides and Radicals and Their Mechanistic Implications for Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol.130, pp. 12762-80
64. C. H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, and K. Matyjaszewski, Mechanism of halogen exchange in ATRP, *Macromolecules*, vol.44, 2011, pp.7546-51
65. Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M., Design of initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by ruthenium(II) complex, *Tetrahedron* 1997, vol.53 pp.15445-450
66. Davis KA, Matyjaszewski K. Effect of (pseudo)halide initiators and copper complexes with non-halogen anions on the atom transfer

- radical polymerization. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 2004,A41, pp.449–65
67. Chambard G, Klumperman B, German AL. Effect of solvent on the activation rate parameters for polystyrene and poly(butyl acrylate) Macroinitiators in atom transfer radical polymerization. *Macromolecules*, 2000, vol.33, pp.4417–21.
68. Xia J, Matyjaszewski K. Controlled/“living” radical polymerization. Homogeneous reverse atom transfer radical polymerization using AIBN as the initiator. *Macromolecules*, 1997, vol.30, pp.7692–6.
69. Angot S, Murthy S, Taton D, Gnanou Y. Atom transfer radical polymerization of styrene using a novel octafunctional initiator: synthesis of well-defined polystyrene stars. *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp.7218-22
70. Peggion, E., Cosani, A., Mattucci, A.M. & Scoffone, E. Polymerization of -ethyl-L-glutamate-N-carboxyanhydride initiated by di-n-butyl and diisopropyl amine. *Biopolymers*, 1964, vol.2, pp.69-78.
71. Matyjaszewski Polymer Group, <http://www.cmu.edu/maty/chem/fundamentals-atrp/atrp.html>
72. W. Tang and K. Matyjaszewski, Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP, *Macromolecules*, 2006, vol.39. p.4953-60
73. Inoue Y, Matyjaszewski K. New amine-based tripodal copper catalysts for atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 2004, vol.37, pp.4014–21.
74. Tomislav Pintauer and Krzysztof Matyjaszewski, Structural and Mechanistic Aspects of Copper Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, in *Topics of Organometallic Chemistry*, K. Matyjaszewski and T. Pintauer, eds, Springer, 2008
75. K. Matyjaszewski, K. Davis, T. Patten and M. Wei, Observations and analysis of a slow termination process in atom transfer radical polymerization of styrene, *Tetrahedron*, vol.53, 1997, pp.15321-29

76. K. Matyjaszewski and J. Xia, Fundamentals of Atom Transfer Radical Polymerization, in Handbook of Radical polymerization, K. Matyjaszewski and T.P. Davis, eds, Wilie-Interscience, Oct.2002, ch.11, p.558
77. Jakubowski W, Matyjaszewski K. Activators regenerated by electron transfer for atom-transfer radical polymerization of (meth)acrylates and related block copolymers, *Angew. Chem. Int., Ed.*, 2006, vol.45, pp.4482–6.
78. Jakubowski W, Min K, Matyjaszewski K., Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene, *Macromolecules*, 2006, vol.39, pp. 39–45.
79. A. Simakova, S. E. Averick, D. Konkolewicz, and K. Matyjaszewski, Aqueous ARGET ATRP, *Macromolecules*, 2012, vol. 45, pp.6371–6379
80. X. Huang and M. J. Wirth, Surface-Initiated Radical Polymerization on Porous Silica, *Anal. Chem.*, 1997, vol. 69, pp.4577-4580
81. Jong-Bum Kim, M. L. Bruening, and G. L. Baker, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Gold at Ambient Temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, vol.122, pp. 7616-7617
82. F. J. Xu, Q. J. Cai, E. T. Kang, and K. G. Neoh, Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization from Halogen-Terminated Si(111) (Si-X, X = Cl, Br) Surfaces for the Preparation of Well-Defined Polymer-Si Hybrids, *Langmuir* 2005, vol. 21, pp. 3221-3225
83. Guodong Zheng and Harald D. H. Stöver, Formation and Morphology of Methacrylic Polymers and Block Copolymers Tethered on Polymer Microspheres, *Macromolecules* 2003, vol.36, pp. 1808-1814
84. A. Barros-Timmons et al., Polymer Grafting from CdS Quantum Dots via AGET ATRP in Miniemulsion, *Small* 2007, vol. 3, pp. 1230 – 1236
85. K. Inoue, Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, *Prog. Polym. Sci.* 2000, vol.25, pp. 453-571
86. H. Kong, W. Li, C. Gao, D. Yan, Y. Jin, David R. M. Walton, and Harold W. Kroto, Poly(N-isopropylacrylamide)-Coated Carbon Nanotubes:

- Temperature-Sensitive Molecular Nanohybrids in Water, *Macromolecules* 2004, vol. 37, pp. 6683-6686
87. Y. Tsujii, K. Ohno, S. Yamamoto, A. Goto, T. Fukuda, Structure and Properties of High-Density Polymer Brushes Prepared by Surface-Initiated Living Radical Polymerization, in *Advances in Polymer Science*, vol. 197, Surface-Initiated Polymerization I, Volume Editor: Rainer Jordan, Springer, 2006.
88. J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, Synthesis of Polymer Brushes Using Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, vol. 24, pp. 1043–1059
89. Ejaz M., Yamamoto S., Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T., Controlled Graft Polymerization of Methyl Methacrylate on Silicon Substrate by the Combined Use of the Langmuir–Blodgett and Atom Transfer Radical Polymerization Techniques, *Macromolecules*, 1998, vol. 31, pp. 5934–5936
90. Krzysztof Matyjaszewski et al., Polymers at Interfaces: Using Atom Transfer Radical Polymerization in the Controlled Growth of Homopolymers and Block Copolymers from Silicon Surfaces in the Absence of Untethered Sacrificial Initiator, *Macromolecules* 1999, vol. 32, pp. 8716-8724
91. M. Husseman et al., Controlled Synthesis of Polymer Brushes by “Living” Free Radical Polymerization Techniques, *Macromolecules* 1999, vol. 32, pp. 1424-1431
92. M. Biesalski and J. R uhe, Tailoring the Charge Density of Surface-Attached Polyelectrolyte Brushes, *Macromolecules* 2004, vol. 37, pp. 2196-2202
93. Timothy von Werne and Timothy E. Patten, Preparation of Structurally Well-Defined Polymer–Nanoparticle Hybrids with Controlled/Living Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, vol. 121, pp. 7409-7410

94. B. Radhakrishnan, R. Ranjan and W. J. Brittain, Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles, *Soft Matter*, 2006, vol.2 pp. 386-396
95. J. Pyun, S. Jia, T. Kowalewski, G. D. Patterson, and K. Matyjaszewski, Synthesis and Characterization of Organic/Inorganic Hybrid Nanoparticles: Kinetics of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Morphology of Hybrid Nanoparticle Ultrathin Films, *Macromolecules* 2003, vol. 36, pp. 5094-5104
96. X.-S. Wang and S. P. Armes, Facile Atom Transfer Radical Polymerization of Methoxy-Capped Oligo(ethylene glycol) Methacrylate in Aqueous Media at Ambient Temperature, *Macromolecules* 2000, vol. 33, pp. 6640-6647
97. W. Stöber and A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci.* 1968, vol. 26, pp. 62-69
98. H. Mori, D. C. Seng, M. Zhang, and Axel H. E. Muller, Hybrid Nanoparticles with Hyperbranched Polymer Shells via Self-Condensing Atom Transfer Radical Polymerization from Silica Surfaces, *Langmuir* 2002, vol. 18, pp. 3682-3693
99. Qiang He, A. Küller, M. Grunze, and Junbai Li, Fabrication of Thermosensitive Polymer Nanopatterns through Chemical Lithography and Atom Transfer Radical Polymerization, *Langmuir* 2007, vol. 23, pp. 3981-3987
100. Qingshan Wei, Jian Ji, Jiacong Shen, Synthesis of Near-Infrared Responsive Gold Nanorod/PNIPAAm Core/Shell Nanohybrids via Surface Initiated ATRP for Smart Drug Delivery, *Macromol. Rapid Commun.* 2008, vol.29, pp.645-650
101. Tao Wu, Y. Zhang, X. Wang, S. Liu, Fabrication of Hybrid Silica Nanoparticles Densely Grafted with Thermoresponsive Poly(N-isopropylacrylamide) Brushes of Controlled Thickness via Surface-

- Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Mater.* 2008, vol. 20, pp. 101–109
102. Dejin Li, G. L. Jones, J. R. Dunlap, F. Hua, B. Zhao, Thermosensitive Hairy Hybrid Nanoparticles Synthesized by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *Langmuir* 2006, vol. 22, pp. 3344-3351
103. Zhixin Dong, Jun Mao, Muquan Yang, Dapeng Wang, Shuqin Bo, and Xiangling Ji, Phase Behavior of Poly(sulfobetaine methacrylate)-Grafted Silica Nanoparticles and Their Stability in Protein Solutions, *Langmuir*, 2011, vol.27,pp.15282–15291
104. Eun Seok Gil, Samuel M. Hudson, Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates, *Prog. Polym. Sci.* 2004, vol. 29, pp. 1173–1222
105. E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham and S. P. Armes, First example of the atom transfer radical polymerisation of an acidic monomer: direct synthesis of methacrylic acid copolymers in aqueous media, *Chem. Commun.* 1999, p. 1285
106. Dejin Li, Xia Sheng, and Bin Zhao, Environmentally Responsive “Hairy” Nanoparticles: Mixed Homopolymer Brushes on Silica Nanoparticles Synthesized by Living Radical Polymerization Techniques, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, vol. 127, pp. 6248-6256
107. Skoog, Holler, Nieman, “Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης”, (Μεταφρασμένη Πέμπτη έκδοση 2002)
108. B. Chu, *Laser Light Scattering*, 2nd Edition. Academic Press 1991.
109. Schatzl, K. in “Dynamic Light Scattering: the Method and Some Applications”, Brown, W., ed. Cambridge Press: New York, 1993.
110. R. M. Pasternack, S. Rivillon Amy, and Yves J. Chabal, Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on Silicon Oxide Surfaces: Dependence on Solution Temperature, *Langmuir* 2008, vol.24, pp. 12963-12971

111. Ismail Ab Rahman and Vejayakumaran Padavettan, Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 132424, 15 pages, 2012.