



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΣΤΗ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΤΙΤΛΟΣ

**ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ
ΦΘΟΡΙΩΜΕΝΕΣ ΟΜΑΔΕΣ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΑΥΤΟΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

**ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΔΙΔΑΣΚΑΛΟΥ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2022**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΚΑΤΙΟΝΤΙΚΟΙ ΠΟΛΥΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΦΘΟΡΙΩΜΕΝΕΣ ΟΜΑΔΕΣ: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΥΤΟΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΚΛΗΣ ΔΙΔΑΣΚΑΛΟΥ

A.M.: 202303

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Αστέριος Πίσπας, Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- 1** Αστέριος Πίσπας, Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών
- 2** Ερμόλαος Ιατρού, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
- 3** Μαρίνος Πιτσικάλης, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 18/02/2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ερευνητική εργασία συντέθηκαν και μελετήθηκαν φθοριωμένοι κατιοντικοί πολυηλεκτρολύτες με βάση τον Μεθακρυλικό Εστέρα της Διμεθυλοαμινοαιθανόλης. Ο Μεθακρυλικός Εστέρας της Διμεθυλοαμινοαιθανόλης είναι ένα υδρόφιλο μονομερές, τα πολυμερή του οποίου όταν βρεθούν σε υδατικά διαλύματα δίνουν δομές με χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από εξωτερικούς παράγοντες (θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς). Η ύπαρξη υδρόφοβων φθοριωμένων ομάδων στην πολυμερική αλυσίδα προσδίδει στο πολυμερές αμφίφιλο χαρακτήρα και μεταβάλλει τις ιδιότητες του.

Αρχικά συντέθηκε ένα ομοπολυμερές πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της διμεθυλοαμινοαιθανόλης) με χρήση της τεχνικής του πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης-μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (RAFT). Η εισαγωγή των φθοριωμένων ομάδων έγινε μέσω μιας αντίδρασης τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας κατά την οποία προστέθηκαν στην αλυσίδα του πολυμερούς ομάδες δεκαεπταφθορο-10-ιωδοδεκανίου. Με τον τρόπο αυτό προέκυψαν τα αμφίφιλα συμπολυμερή που μελετήθηκαν.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν με χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και των φασματοσκοπικών μεθόδων $^1\text{H-NMR}$ και FT-IR. Στη συνέχεια μελετήθηκε η αυτοοργάνωση των συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα και η εξάρτηση των ιδιοτήτων των συσσωματωμάτων που προέκυψαν από το pH, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Για τη μελέτη αυτή αξιοποιήθηκαν μέθοδοι σκέδασης φωτός (DLS, ELS) και φασματοσκοπία φθορισμού (FS).

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυμερών

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή, πολυμερισμός RAFT, συσσωματώματα, πολυηλεκτρολύτες, φθοριωμένα πολυμερή

ABSTRACT

In this research the synthesis and the study of fluorinated cationic polyelectrolytes based on dimethylaminoethyl-methacrylate is presented. Dimethylamino ethyl methacrylate is a hydrophilic monomer, whose polymers, when dissolved in water they give molecular structures whose properties depend on the pH, temperature and ionic strength of the solution. The existence of hydrophobic fluorinated groups in the polymer chain will give the polymer amphiphilic properties and is expected to affect its self-organization properties in aqueous media.

A homopolymer of poly(2-dimethylamino ethyl methacrylate) was first synthesized using the RAFT method. The introduction of the fluorinated groups in the polymer chain was done by means of a quaternization reaction of the amino group, in which heptadecafluoro-10-iododecane groups were added to the polymer chain.

The molecular characteristics of the copolymers were determined using size exclusion chromatography (SEC) and the $^1\text{H-NMR}$ and FT-IR spectroscopic methods. The self-assembly of the copolymers in aqueous solutions along with the dependence of the properties of the resulting aggregates on the pH, temperature and ionic strength of the solution were then studied. Light scattering methods (DLS, ELS) and fluorescence spectroscopy (FS) were used for this study.

SUBJECT AREA: Polymer synthesis and characterization

KEYWORDS: Amphiphilic statistical copolymers, RAFT polymerization, aggregates, polyelectrolytes, fluorinated polymers

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών στα πλαίσια απόκτησης του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης στην Επιστήμη Πολυμερών και τις Εφαρμογές της στη Βιομηχανία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα μου Δρ. Αστέριο Πίσπα, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την πολύτιμη συμβολή και καθοδήγηση του και για την αρμονική συνεργασία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ερευνητές του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών, καθώς και τους διδακτορικούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του Ινστιτούτου για τις πολύτιμες συμβουλές τους και το ευχάριστο περιβάλλον εργασίας. Κυρίως θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μάρθα Καφετζή για την αμέριστη βοήθεια και τις πολύτιμες συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου και τους ανθρώπους που με στήριξαν με την εμπιστοσύνη και τη συμπαράσταση που μου παρείχαν όλη αυτή την περίοδο.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1 Αμφίφιλα συμπολυμερή.....	4
1.1.1 Αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες.....	5
1.1.2 Αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή	6
1.2 Αυτοοργάνωση αμφίφιλων συμπολυμερών	7
1.2.1 Αυτοοργάνωση αμφίφιλων στατιστικών συμπολυμερών.....	7
1.2.2 Αυτοοργάνωση συσταδικών συμπολυμερών	8
1.2.3 Κρίσιμη συγκέντρωση συσώματωσης (Critical agregation concentration CAC)	9
1.3 Πολυηλεκτρολύτες.....	10
1.4 Αποκρίσιμα Πολυμερή.....	12
1.4.1 pH-αποκρινόμενα πολυμερή.....	13
1.4.2 Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή	15
1.4.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος	17
1.5 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση (RAFT polymerization)	18
1.5.1 Επιλογή κατάλληλου CTA.....	23
1.6 Σκοπός της παρούσας εργασίας	23
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	25
2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	25
2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	27
2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)	28
2.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού (FS)	31
2.5 Σκέδαση Φωτός (LS).....	33

2.5.1	Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS).....	34
2.5.2	Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	38
2.5.3	Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (ELS) – ζ δυναμικό	41
3.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	44
3.1	Υλικά και αντιδραστήρια	44
3.2	Οργανολογία και μέθοδοι χαρακτηρισμού	44
3.3	Σύνθεση ομοπολυμερούς Μεθακρυλικού Εστέρα της Διμεθυλοαμινοαιθανόλης (PDMAEMA)	46
3.4	Χημική τροποποίηση του ομοπολυμερούς PDMAEMA	47
3.4.1	Σύνθεση των συμπολυμερών P(DMAEMA-co-QDMAEMA).....	48
3.5	Αυτοοργάνωση των P(DMAEMA-co-QPDMAEMA) σε υδατικά διαλύματα	48
3.6	Επίδραση φυσικοχημικών παραμέτρων στα υδατικά διαλύματα των P(DMAEMA-co-QPDMAEMA)	49
3.6.1	Επίδραση της Θερμοκρασίας.....	49
3.6.2	Επίδραση του pH	50
3.6.3	Επίδραση της ιοντικής ισχύος	50
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	52
4.1	Σύνθεση των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%.....	52
4.2	Μοριακός χαρακτηρισμός του ομοπολυμερούς PDMAEMA	54
4.3	Μοριακός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20% ...	56
4.4	Μοριακός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των συσσωματωμάτων των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20% σε υδατικά διαλύματα.....	60
4.4.1	Μελέτη της επίδρασης του pH σε διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%	63
4.4.2	Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%	79
4.4.3	Μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος σε διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%.....	93

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	98
6. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	100
7. ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	101
8. ΑΝΑΦΟΡΕΣ	102

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1 Δομικά χαρακτηριστικά των thiocarbonylthio CTAs και το ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται κατά την προσθήκη ριζών	19
Σχήμα 1-2 Μηχανισμός Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Προσθήκης - Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση (RAFT)	21
Σχήμα 3-1 Χημική δομή του DMAEMA	47
Σχήμα 3-2 Χημική δομή του AIBN	47
Σχήμα 3-3 Χημική δομή του 4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid	47
Σχήμα 3-4 Χημική δομή του heptadecafluoro-10-iododecane (qf17)	48
Σχήμα 4-1 Συνθετική πορεία παρασκευής του ομοπολυμερούς PDMAEMA	53
Σχήμα 4-2 Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας του DMAEMA με εισαγωγή της φθοριωμένης αλυσίδας qf17	53
Σχήμα 4-3 Χρωματογράφημα SEC ομοπολυμερούς PDMAEMA	54
Σχήμα 4-4 Φάσμα FT-IR ομοπολυμερούς PDMAEMA	55
Σχήμα 4-5 Φάσμα FT-IR για το συμπολυμερές PQFD 10%	56
Σχήμα 4-6 Φάσμα FT-IR για το συμπολυμερές PQFD 20%	57
Σχήμα 4-7 Σύγκριση των φασμάτων FT-IR των PDMAEMA και PQFD 10%	57
Σχήμα 4-8 Σύγκριση των φασμάτων FT-IR των PDMAEMA και PQFD 20%	58
Σχήμα 4-9 Φάσμα ¹ H-NMR του συμπολυμερούς PQFD 10%	58
Σχήμα 4-10 Φάσμα ¹ H-NMR του συμπολυμερούς PQFD 20%	59
Σχήμα 4-11 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I ₁ / I ₃ του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 20% σε πρωτόκολλο H ₂ O	61
Σχήμα 4-12 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I ₁ / I ₃ του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 10% σε πρωτόκολλο H ₂ O	62

Σχήμα 4-13 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF.....	62
Σχήμα 4-14 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF.....	63
Σχήμα 4-15 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού	65
Σχήμα 4-16 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10.....	66
Σχήμα 4-17 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού.....	67
Σχήμα 4-18 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10	67
Σχήμα 4-19 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF.....	69
Σχήμα 4-20 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10.....	69
Σχήμα 4-21 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF	70
Σχήμα 4-22 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10.....	71
Σχήμα 4-23 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού	72
Σχήμα 4-24 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού και σε pH 3, 7 και 10	73

Σχήμα 4-25 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού.....	74
Σχήμα 4-26 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10	74
Σχήμα 4-27 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF.....	76
Σχήμα 4-28 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF και σε pH 3, 7 και 10	76
Σχήμα 4-29 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF	77
Σχήμα 4-30 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10.....	78
Σχήμα 4-31 Διάγραμμα έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το ομοπολυμερές PDMAEMA	80
Σχήμα 4-32 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού	81
Σχήμα 4-33 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού στις θερμοκρασίες 25 και 50°C	82
Σχήμα 4-34 Διαγράμματα Έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF.	83
Σχήμα 4-35 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF στις θερμοκρασίες 25, 30, 35 και 55°C	84
Σχήμα 4-36 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού.	86
Σχήμα 4-37 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού στις θερμοκρασίες 25, 30, 40 και 45°C	87

Σχήμα 4-38 Διαγράμματα Έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF	88
Σχήμα 4-39 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQD 20% σε πρωτόκολλο νερού	89
Σχήμα 4-40 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQFD 10% απο πρωτόκολλο νερού σε θερμοκρασίες 25 και 50°C	91
Σχήμα 4-41 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQFD 10% από πρωτόκολλο THF σε θερμοκρασίες 25 και 50°C	91
Σχήμα 4-42 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQFD 20% από πρωτόκολλο νερού σε θερμοκρασίες 25 και 50°C	92
Σχήμα 4-43 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQFD 20% από πρωτόκολλο THF σε θερμοκρασίες 25 και 50°C	92
Σχήμα 4-44 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο Νερού	94
Σχήμα 4-45 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF	95
Σχήμα 4-46 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο Νερού	96
Σχήμα 4-47 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο Νερού	97

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1-1 Σχηματική απεικόνιση ενός στατιστικού/τυχαίου και ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς.....	4
Εικόνα 1-2 Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα.....	11
Εικόνα 2-1 Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού ενός αραιού πουμερικού διαλύματος με χρήση της χρωματογραφίας SEC.....	25
Εικόνα 2-2 Ο χρωματογράφος αποτελείται απο μια αποθήκη διαλύτη (α), την αντλία (β), τον εισαγωγέα δείγματος (γ), τις στήλες (δ), τους ανιχνευτές που συνδέονται σε σειρά (ε, στ) και ένα καταγραφικό σύστημα (ζ).....	26
Εικόνα 2-3 Σχηματικό διάγραμμα φασματομέτρου NMR.	28
Εικόνα 2-4 Η τεχνική ATR.....	31
Εικόνα 2-5 Σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά το φαινόμενο του φθορισμού.....	32
Εικόνα 2-6 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης φασματοσκοπίας φθορισμού.....	33
Εικόνα 2-7 Διάγραμμα Zimm.....	36
Εικόνα 2-8 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης στατικής σκέδασης φωτός.....	38
Εικόνα 2-9 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και των επιμέρους επιπέδων που την αποτελούν.....	42
Εικόνα 2-10 Σχηματική αναπαράσταση μιας πειραματικής διάταξης μέτρησης ζ-δυναμικού. Τα σωματίδια κινούνται προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια και με μια δέσμη laser μετράται η ταχύτητά τους.....	43

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 4-1 Μοριακά χαρακτηριστικά του ομοπολυμερούς PDMAEMA απο χρωματογραφία SEC.....	54
Πίνακας 4-2 Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%	60
Πίνακας 4-3 Τιμές Κρίσιμης Συγκέντρωσης σχηματισμού Συσσωματώματων για τα συμπολυμερή PQFD 10% και PQFD 20%.....	63
Πίνακας 4-4 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού συναρτήσεως του pH.....	68
Πίνακας 4-5 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF συναρτήσεως του pH.....	71
Πίνακας 4-6 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού συναρτήσεως του pH.....	75
Πίνακας 4-7 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF συναρτήσεως του pH.....	78
Πίνακας 4-8 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 10% συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο νερού	82
Πίνακας 4-9 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 10% συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο THF	85
Πίνακας 4-10 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 20% συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο νερού	87
Πίνακας 4-11 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 20% συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο THF	90
Πίνακας 4-12 Οι λόγοι I_1/I_3 για διαλύματα των PQFD 10% και PQFD 20% συναρτήσεως της θερμοκρασίας	93

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματεύεται τη σύνθεση αμφίφιλων στατιστικών συμπολυμερών που περιέχουν φθοριωμένες ομάδες ως υδρόφοβες δομές, καθώς και το χαρακτηρισμό τους και τη μελέτη της αυτοοργάνωσής τους σε υδατικά διαλύματα. Τα συμπολυμερή αυτά παρασκευάστηκαν με τη χρήση της τεχνικής πολυμερισμού RAFT και περαιτέρω χημική τροποποίηση μετά το τέλος του πολυμερισμού. Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται βασικές πληροφορίες για τα αμφίφιλα συμπολυμερή, τις ιδιότητες αυτοοργάνωσής τους σε υδατικά διαλύματα και περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία του ζωντανού/ ελεγχόμενου πολυμερισμού RAFT. Στο τέλος του πρώτου κεφαλαίου παρουσιάζεται ο σκοπός της εργασίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται οι αρχές λειτουργίας των τεχνικών ενόργανης ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη και τον χαρακτηρισμό των πολυμερών που παρασκευάστηκαν, καθώς και οι διατάξεις τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των αμφίφιλων συμπολυμερών καθώς και τον χαρακτηρισμό τους. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση και η συζήτηση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν, παραθέτοντας διαγράμματα, σχήματα, εικόνες και πίνακες για την ανάλυσή τους. Το τελευταίο κεφάλαιο αναφέρεται στα συμπεράσματα που προέκυψαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων και κυρίως κατα την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

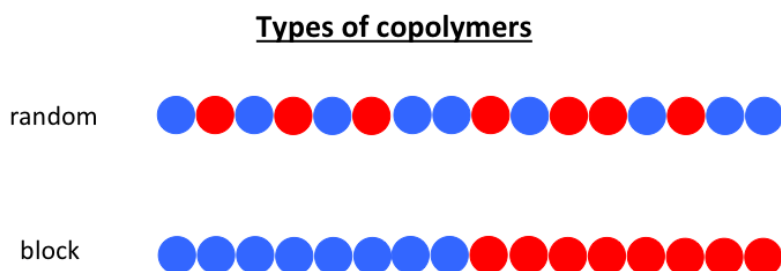
Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αμφίφιλα συμπολυμερή

Πολυμερές είναι ένα μακρομόριο το οποίο αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων, που ονομάζονται μονομερή και συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολυμερή τα οποία αποτελούνται από δύο διαφορετικά είδη μονομερών ονομάζονται συμπολυμερή, ενώ αυτά που αποτελούνται από τρία διαφορετικά είδη μονομερών ονομάζονται τριπολυμερή. Όταν τα διαφορετικά είδη των επαναλαμβανόμενων μονάδων εντοπίζονται σε διακριτές συστάδες (blocks) κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας το συμπολυμερές ονομάζεται δισυσταδικό συμπολυμερές (diblock copolymer), ενώ το αντίστοιχο τριπολυμερές ονομάζεται τριπολυμερές κατά συστάδες (triblock terpolymer). Στην περίπτωση όπου οι δομικές μονάδες του πολυμερούς είναι τυχαία κατανεμημένες κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας το πολυμερές λέγεται τυχαίο ή στατιστικό (random or statistical). Τα κατά συστάδες συμπολυμερή διατηρούν τις ιδιότητες των συστατικών ομοπολυμερικών συστάδων πολύ καλύτερα από τα αντίστοιχα στατιστικά συμπολυμερή, όπου τα δύο ή τρία είδη μονομερών είναι τυχαία κατανεμημένα κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Σε αυτή την περίπτωση οι ιδιότητες που εμφανίζει το στατιστικό συμπολυμερές είναι συνδυασμός των ιδιοτήτων των επιμέρους μονομερικών ομάδων που το απαρτίζουν. Άλλες κατηγορίες συμπολυμερών είναι τα εμβολιασμένα και τα αστεροειδή.



Εικόνα 1-1 Σχηματική απεικόνιση ενός στατιστικού/τυχαίου και ενός δισυσταδικού συμπολυμερούς

Όταν τα συμπολυμερή αποτελούνται από μονομερικές ομάδες οι οποίες διαλύονται σε διαφορετικούς διαλύτες, τότε ονομάζονται αμφίφιλα (amphiphilic copolymers). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αμφίφιλα συμπολυμερή που αποτελούνται από υδρόφοβα και υδρόφιλα μονομερή καθώς παρουσιάζουν πολλές ιδιαιτερότητες αλλά και δυσκολίες στη σύνθεσή τους, λόγω δυσκολίας εύρεσης κοινών διαλυτών. Το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτά τα πολυμερή οφείλεται στις ενδιαφέρουσες ιδιότητές τους που καθορίζονται από τη μοριακή δομή τους, και τα καθιστούν ελκυστικά τόσο στον τομέα της νανοεπιστήμης όσο και στον τομέα της βιομηχανίας. Η ασυμβατότητα των διαφορετικών ομάδων έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενδιαφέρουσων νανοσκοπικών μορφολογιών σε στερεά κατάσταση και σε διαλύματα. Όσον αφορά τα διαλύματα η πιο χαρακτηριστική και ενδιαφέρουσα ιδιότητά τους είναι αυτή της αυτοοργάνωσης η οποία οδηγεί και στο σχηματισμό οργανωμένων δομών, συνήθως μικκυλίων, διαφορετικών μορφολογιών, ανάλογα με τη σύσταση και τον διαλύτη στον οποίο είναι διαλυμένα.

1.1.1 Αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες

Αμφίφιλο συμπολυμερές κατά συστάδες (amphiphilic block copolymer) είναι το πολυμερές το οποίο αποτελείται από μια λυόφιλη και μια λυόφοβη συστάδα. Η λυόφιλη συστάδα αρέσκεται στο να βρίσκεται σε επαφή με το διαλύτη, ενώ οι αλληλεπιδράσεις των λυόφοβων συστάδων με το διαλύτη δεν ευνοούνται [1]. Όταν ο διαλύτης είναι νερό, τότε οι συστάδες καλούνται υδρόφιλες και υδρόφοβες. Η ασυμβατότητα μεταξύ των διαφορετικών τους τμημάτων έχει σαν συνέπεια την αυτοοργάνωσή τους σε διαλύματα σχηματίζοντας μικκύλια (micelles) [2]. Συγκεκριμένα, οι υδρόφοβες συστάδες συσσωματώνονται και σχηματίζουν τον πυρήνα του μικκυλίου και οι υδρόφιλες συστάδες εκτείνονται προς το διάλυμα και σχηματίζουν την κορώνα του μικκυλίου που περιβάλλει τον υδρόφοβο πυρήνα. Έτσι η μικκυλιοποίηση των συσταδικών συμπολυμερών σε ένα εκλεκτικό για τη μία συστάδα διαλύτη είναι η αιτία των κολλοειδών ιδιοτήτων τους. Τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν ποικίλες εφαρμογές. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές και ως τροποποιητές του ιξώδους σε πολλές βιομηχανικές και φαρμακευτικές εφαρμογές [3]. Οι κολλοειδείς διασπορές που δημιουργούν βρίσκουν επίσης εφαρμογή στον τομέα της ελεγχόμενης μεταφοράς και αποδέσμευσης φαρμακευτικών ουσιών. Η αυτοοργάνωση των αμφίφιλων συμπολυμερών κατά συστάδες σε υδατικά διαλύματα

συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, αλλά και λόγω των ευρέων δυνατοτήτων τους για εφαρμογές στον τεχνολογικό τομέα και κυρίως στον τομέα της βιοϊατρικής.

1.1.2 Αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή

Σε αντίθεση με τα συσταδικά συμπολυμερή που προκειμένου να συντεθούν απαιτούν πολυμερισμό μέσω πολλών σταδίων, τα στατιστικά συμπολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν με τον συμπολυμερισμό δύο διαφορετικών μονομερών σε ένα μόνο στάδιο. Ο γρήγορος και εύκολος τρόπος πολυμερισμού των αμφίφιλων στατιστικών συμπολυμερών (Amphiphilic statistical copolymers) τα κάνει ιδιαίτερα ελκυστικά για την παραγωγή τους στον τομέα της βιομηχανίας. Επίσης, τα αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή όταν αυτο-οργανώνονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζουν ιδιαίτερες νανοδομές που αξίζει να μελετηθούν εκτενέστερα [4]. Οι νανοδομές που προκύπτουν από στατιστικά συμπολυμερή δημιουργούνται από την αυτο-οργάνωση σε έναν εκλεκτικό διαλύτη τα οποία έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα μικύλια που προέρχονται από συμπολυμερή κατά συστάδες. Παραδείγματος χάρη οι δομές από στατιστικά συμπολυμερή μπορούν να επωφεληθούν περισσότερο από μια ασθενή αλληλεπίδραση παράγοντας έτσι περισσότερο δυναμικά αναστρέψιμες δομές σε αντίθεση με τις συνήθως κινητικά παγωμένες δομές από τα συμπολυμερή κατά συστάδες.

Αυτό το είδος συμπολυμερών μπορεί να συντεθεί με δυο τρόπους: α) με μερική χημική τροποποίηση μιας συστάδας ομοπολυμερούς [5, 6, 7, 8] και β) με συμπολυμερισμό ενός μίγματος μονομερών. Στη δεύτερη περίπτωση έχει παλαιότερα παρατηρηθεί μικρός έλεγχος στα μακρομοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς, όπως το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών [9, 10, 11]. Μετά από μια αξιοσημείωτη πρόοδο στις μεθόδους “ζωντανού” ριζικού πολυμερισμού έγινε δυνατός ο σχεδιασμός των στατιστικών συμπολυμερών και ο έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών τους. Τα κατά συστάδες συμπολυμερή, που ενσωματώνουν στατιστικά συμπολυμερή στη μια συστάδα, μπορούν να παραχθούν μέσω της μακρομοριακής χημείας [12, 13, 14].

1.2 Αυτοοργάνωση αμφίφιλων συμπολυμερών

Η πιο σημαντική ιδιότητα των αμφίφιλων συμπολυμερών είναι η αυτοοργάνωσή τους σε νανοδομές όταν εισέρχονται σε έναν εκλεκτικό διαλύτη, δηλαδή έναν διαλύτη που είναι καλός μόνο για ένα από τα μονομερικά/πολυμερικά συστατικά. [4]

1.2.1 Αυτοοργάνωση αμφίφιλων στατιστικών συμπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια αρκετές ερευνητικές ομάδες μελετούν τη σύνθεση και την αυτοοργάνωση σε διαλύματα των αμφίφιλων στατιστικών συμπολυμερών. Τα στατιστικά συμπολυμερή δεν προτιμούνταν λόγω των μη καλά καθορισμένων ιδιοτήτων τους και των ευρέων κατανομών μοριακού βάρους. Κάθε αλυσίδα ενός στατιστικού αμφίφιλου συμπολυμερούς αποτελείται από υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα, σε αντίθεση με τα συστατικά που οι επαναλαμβανόμενες μονάδες εντοπίζονται σε διακριτές συστάδες. Συνήθως τα στατιστικά συμπολυμερή όταν διαλυθούν στο νερό αυτοοργανώνονται μέσω ενδομοριακής αλλαγής της διαμόρφωσης της αλυσίδας τους (ενδομοριακή αναδίπλωση-intramolecular self-folding) δημιουργώντας μονομοριακά μικκύλια (unimer micelles), ενώ τα συστατικά αυτοοργανώνονται συνήθως σε πολυμοριακά μικκύλια. Η αναλογία υδρόφοβου/υδρόφιλου τμήματος και το μήκος της αλυσίδας (βαθμός πολυμερισμού, DP) καθορίζουν την αυτοοργάνωση των στατιστικών συμπολυμερών.[10, 15] Όταν το υδρόφοβο ποσοστό είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με το υδρόφιλο, τα στατιστικά συμπολυμερή αυτο-αναδιπλώνονται ενδομοριακά σχηματίζοντας unimer micelles με υδρόφοβους πυρήνες διότι οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, εξαιτίας του μικρού ποσοστού υδρόφοβου τμήματος, δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τους δεσμούς υδρογόνου με το περιβάλλον νερό. Αύξηση του υδρόφοβου τμήματος έχει σαν αποτέλεσμα την διαμοριακή αυτοοργάνωση του στατιστικού συμπολυμερούς σε νερό, σχηματίζοντας συσσωματώματα πολλαπλών αλυσίδων (multichain aggregates).[10, 15] Για κάθε σύστημα στατιστικού συμπολυμερούς υπάρχει ένας συγκεκριμένος βαθμός πολυμερισμού που εξαρτάται από τη σύστασή του και θεωρείται ως κατώφλι (composition-depedent threshold degree of polymerization, DP_{th}). Στατιστικά συμπολυμερή με μικρότερο DP του DP_{th} αυτοοργανώνονται διαμοριακά σχηματίζοντας συσσωματώματα, με το μέγεθός τους να αυξάνεται όσο αυξάνεται το υδρόφοβο ποσοστό.[10] Λόγω της εξάρτησης του μοριακού βάρους από τη σύσταση των συμπολυμερών, στατιστικά συμπολυμερή με ευρεία κατανομή

μοριακών βαρών αυτοοργανώνονται σε νανο-συσσωματώματα εξαιτίας της ταυτόχρονης ενδομοριακής αναδίπλωσης των πολυμερικών αλυσίδων με DP μεγαλύτερο του DP_{th} και της διαμοριακής αυτοοργάνωσης των πολυμερικών αλυσίδων με DP μικρότερο του DP_{th} . [15]

1.2.2 Αυτοοργάνωση συσταδικών συμπολυμερών

Όταν ένα συσταδικό πολυμερές διαλύεται σε ένα διαλύτη, ο οποίος είναι θερμοδυναμικά καλός για τα μία συστάδα και κακός για την άλλη, οι πολυμερικές αλυσίδες οργανώνονται προς σχηματισμό μικκυλίων. Ο διαλύτης αυτός ονομάζεται εκλεκτικός. [16] Οι αδιάλυτες συστάδες συσσωματώνονται σχηματίζοντας έναν πυρήνα ο οποίος περιβάλλεται από τις διαλυτές συστάδες που αποτελούν την κορώνα, η οποία αποτρέπει την καθίζηση των συσσωμάτων και σταθεροποιεί το σχηματιζόμενο νανοσωματίδιο στο διάλυμα. [6] Οι δομές που δημιουργούνται ονομάζονται μικκύλια.

Όταν οι αδιάλυτες συστάδες που αποτελούν τον πυρήνα είναι μικρότερες από τις διαλυτές σχηματίζονται μικκυλιακές δομές που αποτελούνται από ένα μικρό και συμπαγή πυρήνα και μια μεγάλη σε μέγεθος κορώνα και έχουν σφαιρικό σχήμα με δομή "πυρήνα-κελύφους", (core-shell micelles). Αντίθετα όταν οι αδιάλυτες αλυσίδες είναι μεγαλύτερες των διαλυτών σχηματίζονται μικκύλια που διαθέτουν μεγάλο και συμπαγή πυρήνα και μια μικρή και εκτεταμένη κορώνα. Αυτά αναφέρονται ως "crew cut" micelles. [7, 8] Έχουν παρατηρηθεί και άλλες δομές όπως τα ραβδόμορφα μικκύλια (rod-like micelles). [5, 9] Τα αμφίφιλα συσταδικά συμπολυμερή μπορεί να αποτελούνται από μια υδρόφοβη και μια υδρόφιλη συστάδα. Στην περίπτωση λοιπόν που ο διαλύτης είναι νερό, ο πυρήνας σχηματίζεται από τη αυτοοργάνωση των υδρόφοβων συστάδων και η κορώνα που τον περιβάλλει από τις υδρόφιλες συστάδες. Η συμπεριφορά κατά την αυτοοργάνωση σε διαλύματα ελέγχεται από τη στενή κατανομή μοριακών βαρών και το μήκος της συστάδας. Συνεπώς οι τροποποιήσεις στη δομή των νανοδομών μπορούν να επιτευχθούν ρυθμίζοντας τις κατάλληλες παραμέτρους (σύσταση και μοριακό βάρος) κατά τη σύνθεση του συμπολυμερούς. [9] Η αυτοοργάνωση των αμφίφιλων συμπολυμερών προς το σχηματισμό μικκυλίων σε υδατικό διάλυμα έχει μελετηθεί λεπτομερώς. Μια από τις πιο χρήσιμες ιδιότητες των μικκυλίων που σχηματίζουν τα υδατοδιαλυτά συσταδικά συμπολυμερή είναι η ικανότητα να διαλυτοποιούν στο νερό υδρόφοβα μόρια. Αυτό

γίνεται διότι ο υδρόφοβος πυρήνας του μικκυλίου αποτελεί ένα συμβατό, φιλόξενο μικροπεριβάλλον για υδρόφοβα μόρια είτε αυτά είναι μικρού μοριακού βάρους είτε μακρομόρια. Το γεγονός αυτό υπόσχεται πολλές περιβαλλοντικά φιλικές εφαρμογές αφού το νερό μπορεί να αντικαταστήσει τους οργανικούς διαλύτες σε πολλούς τομείς.

1.2.3 Κρίσιμη συγκέντρωση συσώματωσης (Critical aggregation concentration CAC)

Η τιμή της κρίσιμης μικκυλιακής συγκέντρωσης (Critical Aggregation Concentration), δηλαδή της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς στο διάλυμα πάνω από την οποία σχηματίζονται συσωματώματα, μπορεί να προσδιοριστεί από την αλλαγή των φυσικοχημικών παραμέτρων της επιφανειοδραστικής ουσίας όταν η επιφανειοδραστική συγκέντρωση αυξάνεται. Πειραματικά, η CAC υπολογίζεται συχνά από διαγράμματα επιφανειακής τάσης σε συνάρτηση με τον λογάριθμο της συγκέντρωσης και προσδιορίζεται στη συγκέντρωση στην οποία η επιφανειακή τάση σταματάει να μειώνεται και φτάνει σε ένα πλάτω. Απότομη αλλαγή στην κλίση σηματοδοτεί τη CAC. Η επιλογή της CAC δεν είναι ξεκάθαρη, δεδομένου ότι η αλλαγή σε κλίση εμφανίζεται σε ένα περισσότερο ή λιγότερο στενό εύρος συγκεντρώσεων, του οποίου το μέγεθος εξαρτάται από τη μέτρηση της φυσικής ιδιότητας που μετρείται και μερικές φορές από τη φύση των δεδομένων και τον τρόπο με τον οποίο απεικονίζονται. [9, 17]

1.2.3.1 Προσδιορισμός της CAC

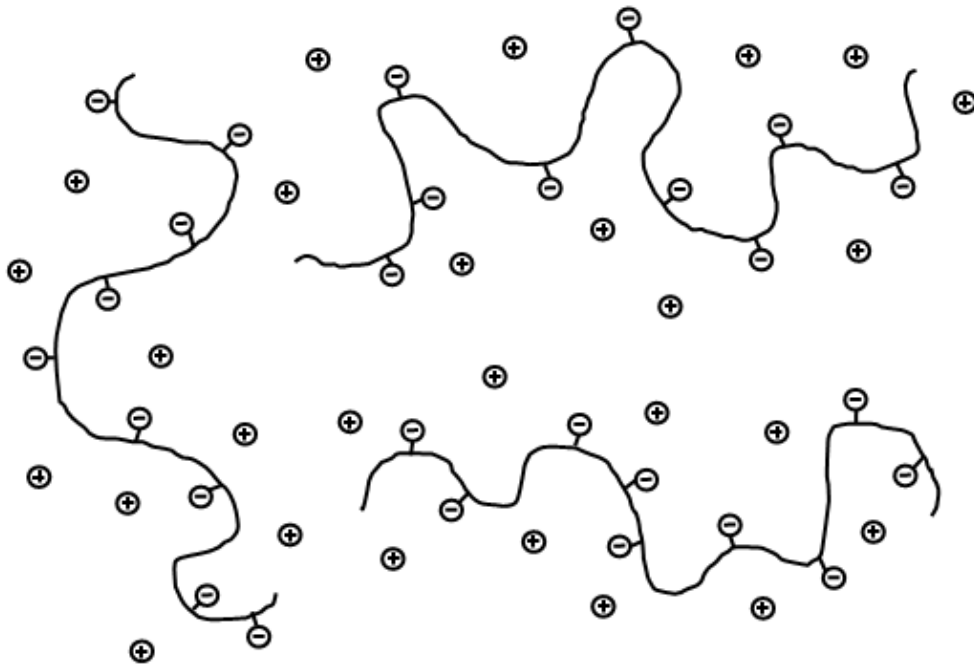
Η τεχνική ιχνηθέτησης, είτε με ελεύθερους φθορίζοντες ιχνηθέτες, όπως είναι το πυρένιο, είτε με ομοιοπολικά συνδεδεμένες φθορίζουσες ομάδες, είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον προσδιορισμό της CAC. Το πυρένιο είναι έντονα υδρόφοβο και έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Είναι ένας φθορίζων ιχνηθέτης, αποτελούμενος από τέσσερις συμπυκνωμένους δακτυλίους, με υψηλή συμμετρία χημικής δομής. Εκπέμπει φως με φωτοδιέγερση στα 335 nm και χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση της πολικότητας του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο. Η διαλυτότητα του πυρενίου στο νερό είναι αρκετά περιορισμένη, αλλά μπορεί να αυξηθεί σημαντικά σε λιγότερο πολικό περιβάλλον, όπως σε υδατικά διαλύματα μικκυλίων ή αμφίφιλων συσωματωμάτων, αφού, όντας υδρόφοβο, μπορεί να εισχωρήσει στο υδρόφοβο εσωτερικό τους. Έτσι στην περίπτωση σχηματισμού συσωματωμάτων από αμφίλα συμπολυμερή, το πυρένιο

διαλύεται εκλεκτικά στον υδρόφοβο πυρήνα. Στο φάσμα εκπομπής του πυρενίου εμφανίζονται πέντε δονητικές κορυφές. Τα μήκη κύματος στα οποία εμφανίζονται διαφοροποιούνται σημαντικά, καθώς η πολικότητα του περιβάλλοντος του πυρενίου μεταβάλλεται. Ωστόσο, ο λόγος I_1/I_3 , δηλαδή ο λόγος της έντασης της πρώτης προς την ένταση της τρίτης κατά σειρά ενέργειας δονητικής κορυφής, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στις μεταβολές της πολικότητας του διαλύτη/περιβάλλοντος που αισθάνεται το μόριο του πυρενίου. Στις μελέτες ιχνηθέτησης με πυρένιο, ο λόγος I_1/I_3 χρησιμοποιείται με σκοπό να ανιχνευθεί η ύπαρξη υδρόφοβου μικροπεριβάλλοντος, όπως π.χ στην περίπτωση ανάπτυξης μικκυλίων ή μικτών συσσωμάτων πολυμερούς-επιφανειοδραστικής ένωσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις μια μείωση του λόγου I_1/I_3 από μια τιμή 1.8-1.9 που αντιστοιχεί σε πολύ πολικό για τον ιχνηθέτη μικροπεριβάλλον (σε διαλύτη νερό), σε μια τιμή 1.2-1.3, ή και χαμηλότερα, που αντιπροσωπεύει υδρόφοβο μικροπεριβάλλον [18, 19, 20].

1.3 Πολυηλεκτρολύτες

Πολυηλεκτρολύτες ονομάζονται τα πολυμερικά μακρομόρια που φέρουν μεγάλο αριθμό ιοντιζόμενων ομάδων. Οι ομάδες αυτές δίστανται σε διάλυμα υπό συγκεκριμένες συνθήκες, με αποτέλεσμα το μακρομόριο να καθίσταται άκρως φορτισμένο.[21] Η διάσταση της κάθε ομάδας δημιουργεί ένα αντισταθμιστικό ιόν αντίθετου φορτίου στο διάλυμα [22], όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2.

Οι πολυηλεκτρολύτες διαχωρίζονται σε δυο κατηγορίες, τους ασθενείς και τους ισχυρούς. Ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται στο βαθμό διάστασης. Κατά τη διαλυτοποίηση σε ένα υδατικό μέσο, οι ιοντιζόμενες ομάδες των ισχυρών πολυηλεκτρολυτών δίστανται πλήρως, ενώ στην περίπτωση των ασθενών πολυηλεκτρολυτών υπάρχει μερική διάσταση. Ωστόσο, οι ομάδες των ασθενών πολυηλεκτρολυτών δίστανται πλήρως κατά την εξουδετέρωση, δηλαδή την αλλαγή του pH του διαλύματος. Ως εκ τούτου, οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες δεν είναι πλήρως φορτισμένοι σε διάλυμα και το συνολικό τους φορτίο μπορεί να μεταβληθεί συναρτήσει του pH, της συγκέντρωσης των αντισταθμιστικών ιόντων ή/και της ιοντικής ισχύος του διαλύματος.[13]



Εικόνα 1-2 Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα

Μια ακόμα κατηγοριοποίηση των πολυηλεκτρολυτών αφορά τον τρόπο σύνθεσής τους. Στην περίπτωση αυτή έχουμε τους φυσικούς (π.χ DNA) και τους χημικά συντεθειμένους πολυηλεκτρολύτες. Επίσης, διαχωρίζονται σε σχέση με την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά σε πολυοξέα, πολυβάσεις και πολυαμφολύτες. Τα πολυοξέα έχουν στην αλυσίδα τους ομάδες ηλεκτρολυτών, όπως: $-\text{COOH}$, SO_3H κ.α. Αυτές κατά τη διάστασή τους διαχωρίζονται σε πολυανιόντα και θετικά φορτισμένα πρωτόνια (H^+). Στις πολυβάσεις οι ομάδες ηλεκτρολυτών μπορεί να είναι $-\text{NH}_2$ οι οποίες με την πρόσληψη ενός πρωτονίου μετατρέπονται σε πολυκατιόντα. Οι πολυαμφολύτες περιέχουν τόσο όξινες όσο και βασικές ομάδες και είναι θετικά φορτισμένοι σε χαμηλό pH και αρνητικά φορτισμένοι σε υψηλό pH.

Η διαμόρφωση ενός πολυμερούς σε διάλυμα επηρεάζεται από πλήθος παραγόντων και ιδιαίτερα από την αρχιτεκτονική του μακρομορίου και τη συνάφεια με το διαλύτη. Στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτών η παρουσία των φορτίων διαδραματίζει μείζονα ρόλο, καθώς οι ιδιότητες των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων καθορίζονται κυρίως από τις ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις του συστήματος. Επομένως, οι φορτισμένες αλυσίδες των πολυηλεκτρολυτών υιοθετούν περισσότερο εκτεταμένες διαμορφώσεις, συγκριτικά με τις ουδέτερες πολυμερικές αλυσίδες, λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των φορτισμένων τμημάτων της αλυσίδας. Στην περίπτωση που αυξηθεί η ιοντική ισχύς του διαλύματος μέσω της προσθήκης

άλατος επέρχεται προάσπιση των φορτίων και εξασθένηση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του συστήματος, με αποτέλεσμα οι πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες να μεταβαίνουν σε λιγότερο εκτεταμένες διαμορφώσεις, παρόμοιες με αυτές των ουδέτερων πολυμερών σε συνθήκες καλού διαλύτη. Αυτό ονομάζεται και ως φαινόμενο του πολυηλεκτρολύτη (polyelectrolyte effect).

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι μια ιδιαίτερα σημαντική κατηγορία πολυμερών και γι' αυτό το λόγο υπάρχει έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον γύρω από αυτούς. Μια από τις σημαντικότερες ιδιότητές τους είναι η διαλυτότητά τους στο νερό (πολικός διαλύτης). Επίσης, μπορούν να προσδώσουν φορτίο σε ουδέτερα σωματίδια, καθιστώντας δυνατή τη διασπορά τους σε υδατικό διάλυμα. Εκτός από τον υδροφιλικό χαρακτήρα των πολυηλεκτρολυτών ένα επιπρόσθετο και σπουδαίο φαινόμενο που πρέπει να ληφθεί υπόψη έρχεται από την πολύ ευνοϊκή εντροπική συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων στην ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης του πολυμερούς με το διαλύτη. [23] Η διαλυτότητα στο νερό σε συνδυασμό με την τάση που έχουν οι πολυηλεκτρολύτες να διασυνδέονται με αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες και να σχηματίζουν σύμπλοκα, έχει οδηγήσει σε μεγάλο αριθμό χρήσεων όπως τα "έξυπνα" υλικά που χρησιμοποιούνται σαν μεταφορείς φαρμακευτικών ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα επιλογής της περιοχής που θα απελευθερωθεί η φαρμακευτική ουσία. Επίσης χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εμφυτευμάτων με αυξανόμενη βιοσυμβατότητα. Ακόμα χρησιμοποιούνται στη δημιουργία μεμβρανών για διάλυση και διήθηση.

1.4 Αποκρίσιμα Πολυμερή

Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστήμης πολυμερών έχει αρχίσει να στρέφεται σε υλικά ικανά να αποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα (μεταξύ των οποίων το pH, η θερμοκρασία και η ιονική ισχύς) και δημιουργούν πολυμοριακά συσσωματώματα, όπως σφαιρικά και κυλινδρικά μικκύλια, κυστίδια (vesicles), σύμπλοκα πολυηλεκτρολυτών και «σχιζοφρενικά» μικκύλια.[24] Το ενδιαφέρον για το συγκεκριμένο είδος πολυμερών έχει αυξηθεί εκθετικά λόγω των εφαρμογών τους στη βιομηχανία των χρωμάτων, των καλλυντικών, τον καθαρισμό του νερού, αλλά κυρίως στο πεδίο της βιοϊατρικής. Ως αποκρίσιμα σε εξωτερικά ερεθίσματα πολυμερή ορίζονται τα πολυμερή που υφίστανται σχετικά μεγάλες και άμεσες φυσικές ή χημικές μεταβολές αποκρινόμενα σε μικρές εξωτερικές αλλαγές στις συνθήκες του

περιβάλλοντος τους. [25, 26] Σε αυτά τα πολυμερή έχουν δοθεί ονομασίες όπως αποκρίσιμα (responsive polymers) [26], έξυπνα (smart polymers) [27] και περιβαλλοντικά ευαίσθητα [28] πολυμερή (environmentally sensitive polymers). Αυτά τα συστήματα αναγνωρίζουν ένα ερέθισμα ως σήμα, κρίνουν το μέγεθος του σήματος και μεταβάλλουν τη διαμόρφωση της αλυσίδας με άμεση απόκριση. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά ερεθίσματα που ρυθμίζουν την απόκριση των πολυμερών και μπορούν να ταξινομηθούν είτε ως χημικά, είτε ως φυσικά ερεθίσματα. Τα χημικά ερεθίσματα, όπως το pH, η ιοντική ισχύς, οι ιονικοί και χημικοί παράγοντες, αλλάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων ή μεταξύ των αλυσίδων και του διαλύτη σε μοριακό επίπεδο. Τα φυσικά ερεθίσματα, όπως η θερμοκρασία, το ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο και η μηχανική τάση, επηρεάζουν τους θερμοδυναμικούς παράγοντες (ενθαλπία και εντροπία) και μεταβάλλουν τις μοριακές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι αποκρίσεις των πολυμερικών συστημάτων είναι πολύ χρήσιμες σε βιολογικές εφαρμογές, όπως στη μεταφορά φαρμάκων, [26, 29] στη βιοτεχνολογία [30] και στη χρωματογραφία. [29] Ορισμένα πολυμερικά συστήματα συνδυάζουν απόκριση σε δυο ή περισσότερα ερεθίσματα, για παράδειγμα είναι θερμοαποκρινόμενα, αλλά και αποκρίσιμα σε μεταβολές του pH. [31, 32] Από την άλλη μεριά υπάρχουν εργασίες που αναφέρουν την ταυτόχρονη επιβολή δυο ερεθισμάτων για να υπάρξει απόκριση από το πολυμερές, το οποίο ονομάζεται διπλοαποκρινόμενο. [31] Μια καινούργια κατηγορία εξωτερικού ερεθίσματος θεωρείται το βιοχημικό ερέθισμα, το οποίο περιλαμβάνει απόκριση σε αντιγόνα, ένζυμα, υποκαταστάτες και βιοχημικούς παράγοντες. [31]

1.4.1 pH-αποκρινόμενα πολυμερή

Τα pH-αποκρινόμενα πολυμερή είναι μια κατηγορία αποκρίσιμων πολυμερών που υφίστανται αλλαγές στη δομή και στις ιδιότητές τους, όπως η επιφανειακή τάση, η διαμόρφωση της αλυσίδας, η διαλυτότητα και η χωροδιάταξή τους, όταν μεταβάλλεται το pH του διαλύματος. [33] Αποτελούνται από μονομερή που μπορούν να ιονιστούν, δηλαδή να δώσουν ή να λάβουν πρωτόνια σε απόκριση με τη μεταβολή του pH. Τα pH-αποκρινόμενα πολυμερικά συστήματα λόγω των αξιόλογων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών, όπως στη μεταφορά φαρμάκων, στη γονιδιακή θεραπεία, σε αισθητήρες, μεμβράνες και σε μεθόδους χρωματογραφίας.

Τα πολυμερή που αποκρίνονται στο pH μπορεί να είναι γραμμικά, διακλαδισμένα ή δικτυωμένα. Μπορεί να δείχνουν διαφορετική απόκριση σε συνθήκες διαλύματος και διαφορετικές συμπεριφορές κατά την αυτοοργάνωσή τους, ανάλογα με τη δομή τους. Για παράδειγμα, η μεταβολή του pH μπορεί να προκαλέσει πρωτονίωση ή αποπρωτονίωση των δραστικών ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας. Σε ορισμένες περιπτώσεις όταν πρόκειται για ομοπολυμερή η (απο)πρωτονίωση των δραστικών ομάδων μπορεί να προκαλέσει κροκκίδωση, κατάρρευση της αλυσίδας, καταβύθιση, αλλά και να έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκυλίων, ελεύθερων αλυσίδων, κυστιδίων, διόγκωση ή αποδιόγκωση. Καθώς το pH αλλάζει, ο βαθμός ιονισμού του πολυμερούς αλλάζει δραματικά γύρω από μια συγκεκριμένη τιμή pH, που ονομάζεται pKa. Αυτή η γρήγορη αλλαγή στο συνολικό φορτίο της αλυσίδας προκαλεί μεταβολή του υδροδυναμικού όγκου των πολυμερικών αλυσίδων. Η μετάβαση από συρρικνωμένη σε εκτεταμένη διαμόρφωση ερμηνεύεται από την οσμωτική πίεση, που προκαλούν τα αντισταθμιστικά ιόντα των φορτίων των αλυσίδων.[33]

Υπάρχουν δυο είδη αποκρινόμενων στο pH πολυηλεκτρολυτών: ασθενή πολυοξέα και ασθενείς πολυβάσεις. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα ασθενούς πολυοξέως είναι το πολυακρυλικό οξύ, το οποίο είναι ουδέτερο σε χαμηλό pH, ενώ ιονίζεται σε υψηλό pH. [28] Από την άλλη μεριά πολυβάσεις, όπως η 4-βινυλοπυριδίνη, ο πολυ(μεθακρυλικός εστέρας της διμεθυλοαμινοαιθανόλης) (PDMAEMA) και ο πολυ(μεθακρυλικός εστέρας της διαιθυλοαμινοαιθανόλης) (PDEAEMA) είναι πρωτονιωμένοι σε χαμηλό pH και ουδέτεροι σε υψηλό pH. [34] Πιο συγκεκριμένα η αμινομάδα των PDMAEMA και PDEAEMA είναι ουδέτερη σε αλκαλικό περιβάλλον, ενώ φορτίζεται θετικά (προσλαμβάνοντας ένα πρωτόνιο) σε όξινο περιβάλλον. Οι μεγαλύτερες υδρόφοβες ομάδες του PDEAEMA το καθιστούν συνολικά πιο υδρόφοβο και προκαλούν ισχυρότερες υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις σε υψηλό pH. Τόσο το PDMAEMA, όσο και το PDEAEMA καταβυθίζονται σε $pH > 8$ λόγω της αποπρωτονίωσης των αμινο-ομάδων. [35] Η πολυ(4 ή 2-βινυλοπυριδίνη) (PVP) εμφανίζει επίσης ευαισθησία σε μεταβολές του pH. Στο πολυμερές αυτό παρατηρείται μεταβολή φάσεων σε $pH < 5$, που οφείλεται στην πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των ομάδων της πυριδίνης. [36] Συνεπώς η κατάλληλη επιλογή μεταξύ πολυοξέων και πολυβάσεων πρέπει να γίνει για κάθε διαφορετική εφαρμογή. Τα υδρόφοβα τροποποιημένα pH-ευαίσθητα πολυμερή έχουν μια ευαίσθητη ισορροπία μεταξύ ηλεκτροστατικών απώσεων και υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων. Όταν οι

ηλεκτροστατικές απωστικές δυνάμεις εξαφανίζονται, τότε υπερισχύουν οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, με αποτέλεσμα να προκαλείται συσσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων σε υδατικό περιβάλλον. Η ρύθμιση του κατάλληλου κρίσιμου pH (pH^*), στο οποίο παρατηρούνται αντιστρεπτές μεταβολές στη διαμόρφωση των αλυσίδων, είναι ένας σημαντικός παράγοντας στις εφαρμογές των pH-αποκρίσιμων πολυμερών. Η περιοχή pH, στην οποία παρατηρείται μια αντιστρεπτή μεταβολή της φάσης μπορεί να ρυθμιστεί με δυο τρόπους είτε επιλέγοντας πολυοξέα και πολυβάσεις, των οποίων τα pK συμπίπτουν με εκείνη την περιοχή pH, είτε με ενσωμάτωση ενός υδρόφοβου τμήματος στην πολυμερική αλυσίδα του πολυοξέος ή της πολυβάσης με αποτέλεσμα το pK να συμπίπτει με το pH^* . Η δεύτερη περίπτωση έχει μελετηθεί συστηματικά αλλάζοντας το ποσοστό του υδρόφοβου τμήματος στην πολυμερική αλυσίδα.

1.4.2 Θερμοαποκρινόμενα πολυμερή

Η θερμοκρασία είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ερέθισμα στα αποκρίσιμα πολυμερικά συστήματα. Η μεταβολή της θερμοκρασίας δεν είναι μόνο σχετικά εύκολο να ελεγχθεί, αλλά επίσης είναι εύκολο να χρησιμοποιηθεί τόσο *in vitro* όσο και *in vivo*. Για παράδειγμα θερμοαποκρινόμενα υδροπηκτώματα ή μικκύλια, που περιέχουν φάρμακα μπορούν να εφαρμοστούν *in vivo*. Μια από τις μοναδικές ιδιότητες των θερμοαποκρινόμενων πολυμερών είναι η ύπαρξη μιας κατώτερης κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST). Η LCST είναι η θερμοκρασία στην οποία η φάση του πολυμερούς και του διαλύματος αλλάζουν ασυνεχώς σύμφωνα με τη σύστασή τους. Αν το διάλυμα του πολυμερούς (κυρίως υδατικό) έχει μια φάση κάτω από μια θερμοκρασία, ενώ παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων πάνω από τη θερμοκρασία αυτή, τότε αυτό το πολυμερές έχει LCST. Αλλιώς ονομάζεται ανώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature, UCST). Ωστόσο οι περισσότερες εφαρμογές σχετίζονται με πολυμερικά συστήματα που εμφανίζουν LCST. [37] Συρρίκνωση των αλυσίδων λαμβάνει χώρα πριν τη διαμοριακή συσσωμάτωση στην LCST και αυτή η συρρίκνωση των μεμονωμένων αλυσίδων αυξάνει τη σκεδαζόμενη ακτινοβολία από το διάλυμα (σημείο θολώσεως, cloud point). Ο διαχωρισμός φάσεων μεταξύ του πολυμερούς και του διαλύτη παρατηρείται στο σημείο θολώσεως.

Ο λόγος για τον οποίο ο διαχωρισμός φάσεων ευνοείται περισσότερο όταν αυξάνεται η θερμοκρασία είναι κυρίως εξαιτίας της εντροπίας του συστήματος.

Συγκεκριμένα, η κινητήρια δύναμη είναι η εντροπία του νερού, που όταν το πολυμερές δεν βρίσκεται εντός του διαλύματος, το νερό είναι λιγότερο οργανωμένο και έχει μεγαλύτερη εντροπία. Αυτό ονομάζεται επίσης "φαινόμενο υδροφοβικότητας". Γενικά δυο είδη διαμοριακών δυνάμεων θεωρείται ότι υπάρχουν: οι δεσμοί υδρογόνου και οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Με μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να δημιουργούνται ή να καταστρέφονται δεσμοί υδρογόνου με συνέπεια υδροπηκτώματα αποτελούμενα από πολυοξέα (πρωτονιοδότης σε χαμηλό pH) και πολυαμίδια (πρωτονιοδέκτης) να διογκώνονται και να συρρικνώνονται αντιστρεπτά γύρω από μια κρίσιμη θερμοκρασία. [38, 39] Από την άλλη μεριά η διαμοριακή συσσωμάτωση μπορεί να ελεγχθεί από την ισορροπία υδρόφιλου-υδρόφοβου και τη θερμοκρασία. [39] Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυμερούς με LCST είναι το πολυ(N-ισοπροπυλ-ακρυλαμίδιο), PNIPAAm, το οποίο εμφανίζει απότομη μεταβολή φάσης στο νερό στους 32°C. [37]

Η LCST ενός θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς επηρεάζεται από την ύπαρξη υδρόφιλων ή υδρόφοβων τμημάτων στις πολυμερικές αλυσίδες. Γενικά για να αυξηθεί η LCST ενός τέτοιου πολυμερούς αρκεί ο στατιστικός συμπολυμερισμός του με ένα μικρό ποσοστό υδρόφιλου μονομερούς. [39] Αντίθετα μικρή ποσότητα υδρόφοβου συστατικού έχει παρατηρηθεί να ελαττώνει την LCST του συμπολυμερούς. [38] Συνεπώς η LCST θα μπορούσε να ελεγχθεί με ενσωμάτωση υδρόφιλων ή υδρόφοβων τμημάτων σε μια επιθυμητή τιμή. Η ρύθμιση της LCST κοντά στη θερμοκρασία του σώματος είναι πολύ σημαντική για εφαρμογές μεταφοράς φαρμάκων.

Όπως περιγράφηκε και προηγουμένως τα θερμο-αποκρίσιμα πολυμερή (PNIPAAm, PEO, PEGMA) εμφανίζουν LCST σε υδατικά μέσα, πάνω από την οποία η συμπεριφορά αυτών των πολυμερών μετατρέπεται από υδρόφιλη σε υδρόφοβη (λιγότερο υδρόφιλη). Αυτή η ρυθμιζόμενη ιδιότητα έχει αξιοποιηθεί ως βασική αρχή για τη δημιουργία ενός πολυμερικού συστήματος, του οποίου η αμφιφιλικότητα θα μεταβάλλεται σύμφωνα με αλλαγές στη θερμοκρασία γύρω από την LCST, με αποτέλεσμα το σχηματισμό ή τη διάλυση θερμοαποκρινόμενων μικκυλίων. Δυο είδη μικκυλιακών δομών από πολυμερή με μια θερμοαποκρινόμενη συστάδα μπορούν να δημιουργηθούν είτε με θερμοαποκρινόμενη κορώνα, είτε με θερμοαποκρινόμενο πυρήνα. Στη μια περίπτωση η θερμοαποκρινόμενη συστάδα έχει συνδυαστεί με μια υδρόφοβη συστάδα, ενώ στην άλλη περίπτωση έχει συνδυαστεί με μια υδρόφιλη

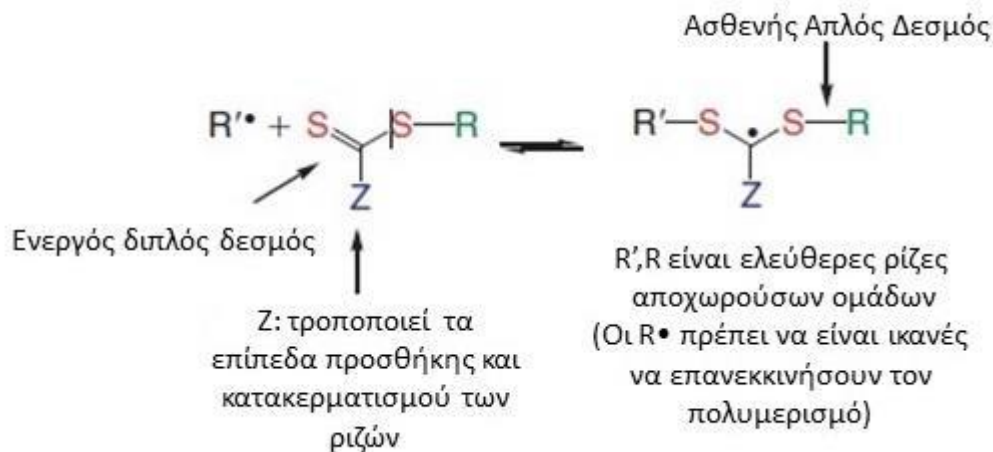
συστάδα. [40] Ο Armes και οι συνεργάτες του [41] επίσης ανέφεραν τη δημιουργία θερμοαποκρινόμενων μικκυλίων. Χρησιμοποίησαν δισυσταδικά συμπολυμερή των DMAEMA/MEMA, τα οποία έχουν θερμο-εξαρτώμενη υδροφιλικότητα. Αρχικά τα μικκύλια σταθεροποιήθηκαν στους 60°C και με ψύξη στους 25°C παρατηρήθηκε διόγκωση του πυρήνα λόγω αύξησης της υδροφιλικότητάς του. Αυτό το φαινόμενο ήταν αντιστρεπτό μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους θέρμανσης/ψύξης.

1.4.3 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η αποκρισιμότητα στην ιοντική ισχύ είναι μια τυπική ιδιότητα των πολυμερών που περιέχουν ιοντικές ομάδες. Αλλαγές στην ιοντική ισχύ μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στο μέγεθος των πολυμερικών μικκυλίων, στη διαλυτότητα του πολυμερούς και στην κινητική απόσβεσης φθορισμού των χρωμοφόρων που είναι δεσμευμένες. Οι πολυαμφολύτες περιέχουν ανιοντικά και κατιοντικά φορτία στην ίδια πολυμερική αλυσίδα και για τον λόγο αυτό η συμπεριφορά τους σε διαλύματα εξαρτάται από την αναλογία ιόντων που είναι ενσωματωμένα στο πολυμερές. Η αναλογία αυτή μπορεί να τροποποιηθεί μέσω συνθετικών πορειών και εξωγενών αλλαγών στο υδατικό περιβάλλον, συγκεκριμένα μεταβάλλοντας το pH. [42] Η προσθήκη άλατος στο σύστημα πολυμερούς/διαλύτη μπορεί να επηρεάσει την θέση της μετάπτωσης φάσης. Η παρουσία αλάτων διαταράσσει την δομή του υδατικού στρώματος ενυδάτωσης γύρω από τις πολυμερικές αλυσίδες με αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας διαχωρισμού φάσεων. [27] Αυτή η δράση εξαρτάται από το είδος των ιόντων και περιγράφεται από τις σειρές Hofmeister. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω μεταβολή της ιοντικής ισχύος επιφέρει αλλαγές στη διαλυτότητα. Ειδικότερα, λόγω του ανταγωνισμού των πολυμερικών μορίων με τα ιόντα του άλατος για τα μόρια νερού που απαιτούνται για την επιδιαλύτωσή τους, η διαλυτότητα μειώνεται (γνωστό και σαν φαινόμενο εξαλάτωσης-salting out). Σε υψηλές συγκεντρώσεις αλάτων τα μόρια του νερού που είναι διαθέσιμα για την διαλύτωση των πολυμερών δεν είναι αρκετά καθώς η πλειονότητά τους συνδέεται ισχυρά με τα άλατα. Έτσι, οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς υπερτερούν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νερού, οπότε σχηματίζονται συσσωματώματα με αποτέλεσμα την καταβύθιση των πολυμερικών μορίων.

1.5 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση (RAFT polymerization)

Ο πολυμερισμός αντιστρεπτής προσθήκης μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (Reversible Addition – Fragmentation Chain Transfer, RAFT) ανήκει στην οικογένεια των ζωντανών/ελεγχόμενων ριζικών πολυμερισμών. Οι πρώτες ερευνητικές αναφορές εμφανίστηκαν στο τομέα της συνθετικής οργανικής χημείας στις αρχές της δεκαετίας του 1970 και από τότε έχει εξελιχθεί σε μια πολυχρηστική τεχνική για τη σύνθεση πολύπλοκων πολυμερικών αρχιτεκτονικών. Πιο συγκεκριμένα, τα υδατοδιαλυτά, εμβολιασμένα και αστεροειδή πολυμερή είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την στοχευμένη χορήγηση διαγνωστικών και θεραπευτικών μέσων. Ο πολυμερισμός RAFT επιτρέπει τη σύνθεση όχι μόνο συμπολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική όπως τα κατά συστάδες, εμβολιασμένα, διακλαδισμένα και αστεροειδή, αλλά και πολυμερών αποκρίσιμων σε χημικά και φυσικά ερεθίσματα τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιολογικές εφαρμογές. Με τη χρήση της τεχνικής RAFT συντίθεται σύνθετες πολυμερικές αρχιτεκτονικές με προβλεπόμενο μοριακό βάρος, στενές κατανομές μοριακών βαρών, ακραίες ομάδες υψηλής πιστότητας και δυνατότητα για συνεχιζόμενη αύξηση της αλυσίδας. Ο πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης νερό, επίσης η διαδικασία διεξαγωγής του δεν είναι τόσο σύνθετη και απαιτητική σε αντίθεση πχ. με τον ανιοντικό πολυμερισμό. Επίσης, η ενσωμάτωση λειτουργικών μονομερών και η επιλογή του κατάλληλου μέσου μεταφοράς αλυσίδας (Chain Transfer Agent, CTA) επιτρέπει την εύκολη τροποποίηση των πλευρικών ή ακραίων ομάδων μετά τον πολυμερισμό.



Σχήμα 1-1 Δομικά χαρακτηριστικά των thiocarbonylthio CTAs και το ενδιάμεσο προϊόν που σχηματίζεται κατά την προσθήκη ριζών

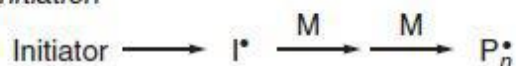
Ο RAFT βασίζεται στην ισορροπία μεταξύ ενεργών και αδρανών αλυσίδων και επιτυγχάνεται μέσω εκφυλιστικής μεταφοράς. Σε ένα σύστημα εκφυλιστικής μεταφοράς ο συνολικός αριθμός ριζών κατά τη διαδικασία ενεργοποίησης-απενεργοποίησης δεν μεταβάλλεται και ως εκ τούτου απαιτείται μια πηγή παραγωγής ριζών, συνήθως ένας ριζικός απαρχητής. Καθώς ο RAFT αποτελεί ουσιαστικά ριζικό πολυμερισμό που διεξάγεται με την παρουσία ενός CTA, το στάδιο της εκκίνησης μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση παραδοσιακών ριζικών απαρχητών, όπως αζωενώσεις, υπεροξειδία, οξειδοαναγωγικά συστήματα έναρξης, φωτοαπαρχητές και ακτινοβολία-γ.

Ο μηχανισμός RAFT (σχήμα 1.2) είναι αποτέλεσμα της ισορροπίας μεταξύ προσθήκης και απόσπασης. Η έναρξη και ο τερματισμός πραγματοποιείται όπως και στον κλασικό ριζικό πολυμερισμό. Η πρόδρομη ρίζα $I\cdot$ πιστεύεται γενικά ότι προστίθεται στο μονομέρες πριν από την προσθήκη του CTA, λόγω της υψηλής σχετικής συγκέντρωσης του μονομερούς σε σχέση με το CTA. Ωστόσο, αυτή η υπόθεση μπορεί να αποδειχθεί εσφαλμένη σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του μονομερούς είναι χαμηλή ή τα CTAs έχουν υψηλή ενεργότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συγκέντρωση του απαρχητή είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του CTA, έτσι ώστε να διασφαλίζεται ότι η έναρξη της πλειοψηφίας των αλυσίδων γίνεται από θραύσματα CTA ($R\cdot$), επειδή οι αλυσίδες που συμπληρώνονται από τον απαρχητή έχουν αρνητικές επιπτώσεις στον έλεγχο του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς.

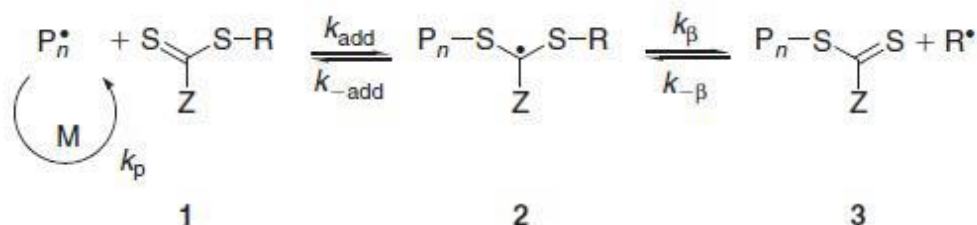
Οι συμβατικοί θερμικοί απαρχητές λόγω της εκθετικής τους αποσύνθεσης συμβάλλουν στο να δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, γεγονός που είναι πιθανό να οδηγήσει σε διμοριακό τερματισμό. Η συνεχής παραγωγή ριζών έχει επίσης το πλεονέκτημα ότι μπορεί να αντικαταστήσει ρίζες που χάθηκαν σε τυχόν αντιδράσεις τερματισμού και βοηθά στη διατήρηση του ρυθμού πολυμερισμού σε σταθερά επίπεδα.

Μετά την αντίδραση της αρχικής ρίζας $I\cdot$ με το μονομερές, που έχει ως αποτέλεσμα μία διαδιδόμενη ολιγομερική αλυσίδα ($P_n\cdot$), το CTA αντιδρά με την $P_n\cdot$ για να δώσει μια ενδιάμεση ρίζα. Αυτή η ενδιάμεση ρίζα, αν έχει γίνει κατάλληλη επιλογή CTA, θρυμματίζεται και δημιουργείται ένα νέο είδος ρίζας $R\cdot$. Το στάδιο προ-ισορροπίας (pre-equilibrium) ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε όλα τα θραύσματα $R\cdot$ να προσθέσουν μονομερικές μονάδες για να σχηματιστούν διαδιδόμενες αλυσίδες $P_m\cdot$ και διέπεται από τις τέσσερις σταθερές k_{add} , k_{-add} , k_{β} και $k_{-\beta}$. Επίσης για να επιτευχθούν στενές κατανομές μοριακών βαρών θα πρέπει το στάδιο της προ-ισορροπίας να ολοκληρωθεί νωρίς για όλες τις αλυσίδες προκειμένου να περάσουν την ίδια χρονική στιγμή στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας.

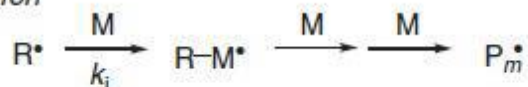
Initiation



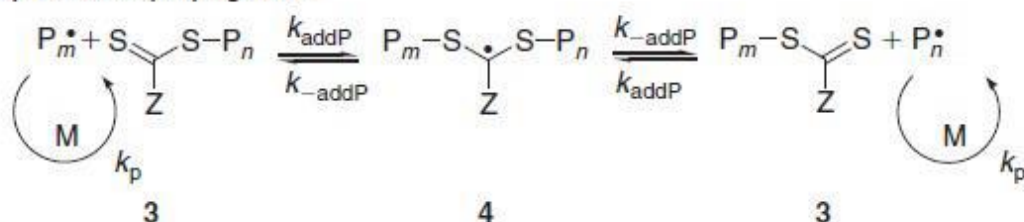
Reversible chain transfer/propagation



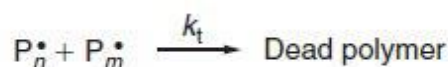
Reinitiation



Chain equilibration/propagation



Termination



Σχήμα 1-2 Μηχανισμός Πολυμερισμού Αντιστρεπτής Προσθήκης - Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση (RAFT)

Αυτό είναι ανάλογο με άλλα συστήματα ζωντανού πολυμερισμού, στα οποία υποτίθεται ότι η έναρξη συμβαίνει ποσοτικά και ακαριαία. Όταν ολοκληρωθεί το στάδιο προ-ισορροπίας, ο πολυμερισμός μπαίνει στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει την εκφυλιστική μεταφορά της ακραίας μεταφερόμενης ομάδας του CTA πχ. την ομάδα θειοκαρβόνυλοθειο (thiocarbonylthio) ανάμεσα στις διαδιδόμενες αλυσίδες, μέσω του σχηματισμού και της απόσπασης μιας ενδιάμεσης ρίζας. Η ανταλλαγή μεταξύ των ενεργών και αδρανών αλυσίδων επιτυγχάνεται με την άμεση απόσπαση της ενδιάμεσης ρίζας προς τις δύο κατευθύνσεις, επιτρέποντας την ελεγχόμενη προσθήκη μονομερών σε κάθε αλυσίδα με τις ίδιες πιθανότητες. Η μεγαλύτερη κατανάλωση μονομερούς συμβαίνει κατά τη διάρκεια της κυρίως ισορροπίας και ο αριθμός των προστιθέμενων μονομερών μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση. Όπως σε όλες τις τεχνικές ζωντανού πολυμερισμού, ο RAFT στοχεύει στον περιορισμένο αριθμό

των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού, ελαχιστοποιώντας την συγκέντρωση ριζών που είναι διαθέσιμες για τερματισμό κάθε στιγμή. Ωστόσο, οι αντιδράσεις τερματισμού λαμβάνουν χώρα εξαιτίας της σύζευξης των ελευθέρων ριζών και η δυσαναλογία μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή. Όταν ο αρχικός τρόπος τερματισμού είναι διμοριακός συνδυασμός (bimolecular combination), ο αριθμός των νεκρών αλυσίδων δημιουργείται με το μισό των αλυσίδων να προέρχονται από τον απαρχητή. Στην περίπτωση όπου η ανακατανομή (disproportionation) είναι ο κυρίαρχος τρόπος τερματισμού, ο αριθμός των νεκρών αλυσίδων δημιουργείται με τον συνολικό αριθμό των αλυσίδων που προέρχονται από τον απαρχητή.

Τα δύο πιο σημαντικά κριτήρια ώστε να υπάρχει έλεγχος του μοριακού βάρους σε έναν πολυμερισμό RAFT είναι η επιλογή του κατάλληλου CTA για τον πολυμερισμό του επιθυμητού μονομερούς και η επαρκώς υψηλότερη συγκέντρωση CTA σε σχέση με αυτή του απαρχητή. Σύμφωνα με τον μηχανισμό RAFT, οι πιθανές πηγές παραγωγής πολυμερικών αλυσίδων είναι δύο: τα θραύσματα του απαρχητή και η αποχωρούσα ομάδα του CTA (R•).

Έτσι το θεωρητικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό $\langle M_n \rangle$ μπορεί να προσδιοριστεί σύμφωνα με την εξίσωση:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW} \rho}{[CTA]_0 + 2f[I]_0(1 - e^{-k_d t})} + CTA_{MW} \quad (1.1)$$

Όπου $[M]_0$ η αρχική συγκέντρωση μονομερούς, M_{MW} το μοριακό βάρος του μονομερούς, ρ είναι η μετατροπή του μονομερούς, $[CTA]_0$ η αρχική συγκέντρωση του CTA, f η αποδοτικότητα του απαρχητή, $[I]_0$ η αρχική συγκέντρωση του απαρχητή, k_d η σταθερά ρυθμού αποσύνθεσης του απαρχητή και CTA_{MW} είναι το μοριακό βάρος του αντιδραστηρίου μεταφοράς.

Σε έναν καλά σχεδιασμένο πολυμερισμό RAFT, με υψηλή συγκέντρωση CTA σε σχέση με τον απαρχητή, το ποσοστό των αλυσίδων που προέρχονται από τον απαρχητή είναι μικρότερο του 5% και έτσι οι όροι που αντιστοιχούν σε αυτές τις αλυσίδες μπορούν να παραληφθούν και η εξίσωση να πάρει τη μορφή:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_0 M_{MW} \rho}{[CTA]_0} + CTA_{MW} \quad (1.2)$$

1.5.1 Επιλογή κατάλληλου CTA

Η αποτελεσματικότητα του CTA εξαρτάται από το επιλεγμένο μονομερές και καθορίζεται από τις ιδιότητες της αποχωρούσας ομάδας R καθώς και της ομάδας Z η οποία καθορίζει την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση του διπλού δεσμού του CTA με αποτέλεσμα την τροποποίηση της σταθερότητας των ενδιάμεσων ριζών. Προκειμένου να θεωρείται κατάλληλο το CTA πρέπει να περιέχεται σε αυτόν ένας ενεργός διπλός δεσμός C=S ώστε η k_{add} να παραμένει υψηλή ενώ οι ενδιάμεσες ρίζες πρέπει να αποσπώνονται εύκολα. Αυτό σημαίνει πως η σταθερά k_{β} πρέπει να είναι υψηλή, ο δεσμός S-R ασθενής στο ενδιάμεσο στάδιο και να μην πραγματοποιούνται παράπλευρες αντιδράσεις. Τέλος οι ελεύθερες ρίζες που έχουν αποσπαστεί πρέπει να είναι ικανές να επανεκκινήσουν τον πολυμερισμό, δηλαδή η k_i να είναι επαρκώς μεγαλύτερη από την k_p . [43, 44, 45, 46, 47]

1.6 Σκοπός της παρούσας εργασίας

Βασικός στόχος της παρούσας ερευνητικής εργασίας είναι η σύνθεση κατιοντικών πολυηλεκτρολυτών που περιέχουν φθοριωμένες ομάδες με τη χρήση της τεχνικής του πολυμερισμού RAFT. Οι πολυηλεκτρολύτες που συντέθηκαν προέκυψαν από μερική χημική τροποποίηση του πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της διμεθυλοαμινοαιθανόλης) (PDMAEMA). Σε πρώτο στάδιο συντέθηκε ένα ομοπολυμερές PDMAEMA, στο οποίο μετά το τέλος του πολυμερισμού εισάχθηκαν φθοριωμένες ομάδες μέσω μιας αντίδρασης τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας (quaternization). Εισαγωγή διαφορετικών ποσοστών φθοριωμένων ομάδων οδήγησε σε διαφορετικής σύστασης αμφίφιλα συμπολυμερή. Ο αμφίφιλος χαρακτήρας των συμπολυμερών αποδίδεται στο ότι οι ομάδες DMAEMA είναι υδρόφιλες ενώ οι φθοριωμένες ομάδες DMAEMA (QDMAEMA) είναι υδρόφοβες.

Το PDMAEMA ανήκει στην κατηγορία των μεθακρυλικών εστέρων και διαθέτει μια ακραία ομάδα τριτοταγούς αμίνης. Πρόκειται για έναν ασθενή κατιοντικό πολυηλεκτρολύτη ο οποίος εμφανίζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες και ανταποκρίνεται σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς. Η τροποποίηση της τριτοταγούς του αμίνης σε τεταρτοταγή του προσδίδει επιπλέον

ιδιότητες, πέραν της απόκρισης του σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως την σύμπλεξη των θετικά φορτισμένων αλυσίδων του με αρνητικά φορτισμένα μακρομόρια (DNA, πρωτεΐνες). Επίσης η τεταρτοταγοποίηση της αμίνης οδηγεί στη μετατροπή του από ασθενή σε ισχυρό ηλεκτρολύτη (λόγω του μόνιμου θετικού φορτίου στο αζωτο).

Μετά την επιτυχή σύνθεση των συμπολυμερών, το ενδιαφέρον στράφηκε στη μελέτη τους σε δομικό και μοριακό επίπεδο. Πρωταρχικό μέλημα ήταν να μελετηθεί η αυτοοργάνωσή τους σε συσσωματώματα όταν βρεθούν σε υδατικά μέσα και η εξάρτηση των ιδιοτήτων τους από τη μεταβολή των φυσικοχημικών παραμέτρων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Από τη μελέτη αυτή στόχος ήταν να προκύψει μια σαφής εικόνα για το κατά πόσο επηρεάζεται η απόκριση των πολυηλεκτρολυτών αυτών σε εξωτερικά ερεθίσματα με την αύξηση του ποσοστού υδρόφοβων ομάδων στο πολυμερές.

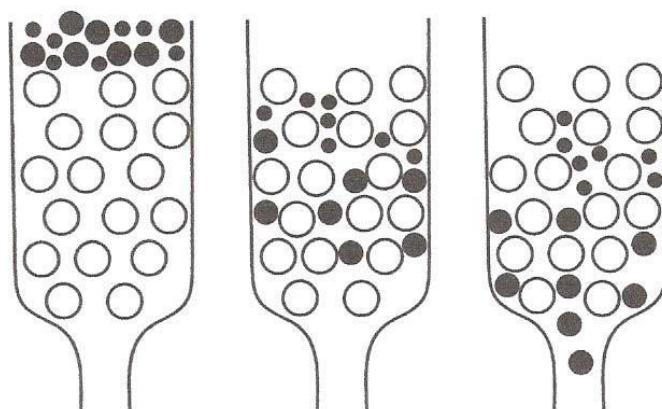
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

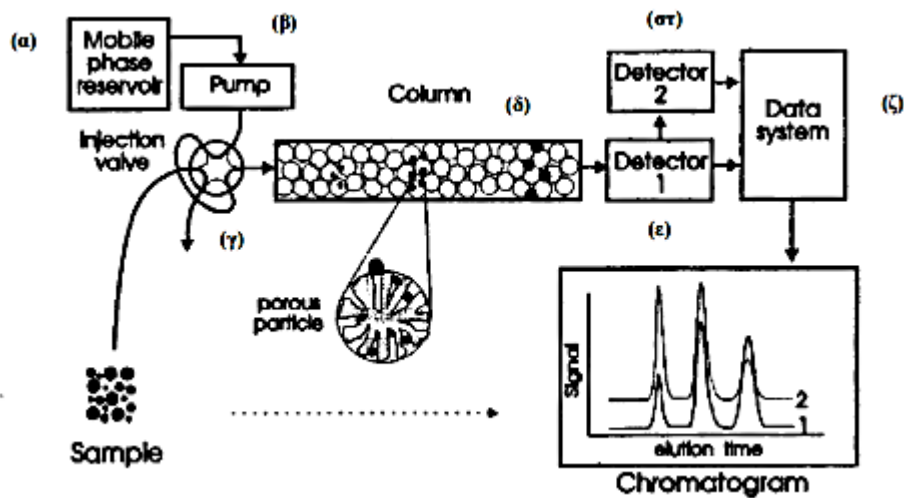
Η χρωματογραφία διαπερατότητας μέσω πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) βασίζεται στον διαχωρισμό των μακρομοριακών αλυσίδων βάσει του μεγέθους τους και για τον λόγο αυτόν η τεχνική ονομάζεται και χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography, SEC). Σήμερα αποτελεί μια από τις δυναμικότερες μεθόδους χαρακτηρισμού πολυμερών, τόσο σε εργαστηριακό, όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. [48]

Ο διαχωρισμός των διαφόρων μοριακών βαρών γίνεται στις στήλες, οι οποίες περιέχουν πορώδες υλικό. Οι πόροι έχουν περίπου ίδιο μέγεθος με την περιοχή μεγεθών των μακρομορίων. Στις ιδανικές στήλες, ο διαχωρισμός οφείλεται μόνο στο μέγεθος του μακρομορίου και δεν υπάρχει κανενός άλλου είδους αλληλεπίδραση μεταξύ πορώδους υλικού και μακρομορίων. Ο μηχανικός διαχωρισμός (αποκλεισμός λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης/αποκλεισμού) επιτρέπει στα μεγαλύτερα μόρια να περάσουν μέσα από ένα μικρό ποσοστό πόρων, ενώ τα μικρότερα περνάνε από τους περισσότερους πόρους. [49] Κατά συνέπεια οι πολυμερικές αλυσίδες διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθός τους, αφού τα μεγαλύτερα εκλούνται πρώτα, επειδή διανύουν μικρότερη απόσταση μέσα στις στήλες διαχωρισμού. [50] Ο μηχανισμός στον οποίο βασίζεται ο διαχωρισμός παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2-1 Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού ενός αραιού πουμερικού διαλύματος με χρήση της χρωματογραφίας SEC

Στην Εικόνα 2.2 που ακολουθεί δίνονται τα βασικά τμήματα ενός χρωματογράφου αποκλεισμού μεγεθών [51]:



Εικόνα 2-2 Ο χρωματογράφος αποτελείται από μια αποθήκη διαλύτη (α), την αντλία (β), τον εισαγωγέα δείγματος (γ), τις στήλες (δ), τους ανιχνευτές που συσυνδέονται σε σειρά (ε, στ) και ένα καταγραφικό σύστημα (ζ)

Διάφοροι ανιχνευτές έχουν ανακαλυφθεί για τη συνεχή παρακολούθηση των μορίων που εκλύονται. Αυτοί μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- i. Ανιχνευτές μάζας (διαφορικό διαθλασίμετρο, πυκνόμετρο)
- ii. Ειδικό Ανιχνευτές (ανιχνευτές απορρόφησης)
- iii. Ανιχνευτές ευαίσθητοι σε μοριακή μάζα (φωτόμετρο σκέδασης φωτός λέιζερ σε μικρές γωνίες)

Το πακεταριστικό υλικό των στηλών μπορεί να είναι οργανικής φύσεως όπως πολυστυρένιο δικτυωμένο με διβινυλοβενζόλιο ή ανόργανο όπως σίλικα ή πορώδες γυαλί. Συνήθως προτιμάται πακεταριστικό υλικό από πολυστυρένιο και όχι από ανόργανες ύλες, επειδή έτσι δεν δημιουργούνται δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις, οι οποίες θα οδηγούσαν σε δευτερογενείς διαδικασίες κατανομής. Οι λόγοι για τέτοιες δευτερογενείς διαδικασίες είναι προσρόφηση, κατανομή, ασυμβατότητα κ.α. Γενικά, τέτοιες διαδικασίες αυξάνουν τον όγκο έκλουσης, δίνοντας έτσι μειωμένο μοριακό βάρος για το άγνωστο δείγμα. [52]

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με τη χρήση πρότυπων πολυμερών, των οποίων τα μοριακά βάρη είναι γνωστά, γιατί έχουν χαρακτηριστεί με απόλυτες μεθόδους, όπως η ωσμωμετρία και η στατική σκέδαση φωτός. Με τον τρόπο αυτό

γίνεται γνωστός ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη για μόρια συγκεκριμένου MB και με βάση αυτά μπορούν να μετατραπούν οι χρόνοι κατακράτησης αγνώστων δειγμάτων σε ισοδύναμα MB, με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες διεξαγωγής της βαθμονόμησης και ανάλυσης ενός δείγματος αγνώστου MB παραμένουν οι ίδιες (π.χ. η στήλη, ο φέρων διαλύτης, η ροή του διαλύτη και η πίεση). [53]

2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) αποτελεί την πιο χρήσιμη τεχνική ταυτοποίησης μορίων στην χημεία, καθώς προσδιορίζει τον αριθμό και το είδος των ατόμων σε ένα μόριο, καθώς και τον τρόπο σύνδεσής τους. Παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες για τη σύσταση των δομικών μονάδων και τη στερεοχημική διαμόρφωση των μορίων. Η τεχνική λαμβάνει χώρα είτε σε διάλυμα είτε σε στερεή κατάσταση για μη διαλυτά υλικά και βασίζεται στην αναλογία μεταξύ της μέγιστης παρατηρούμενης έντασης του φάσματος NMR και τον αριθμό των πυρήνων που παράγουν αντίστοιχο σήμα.

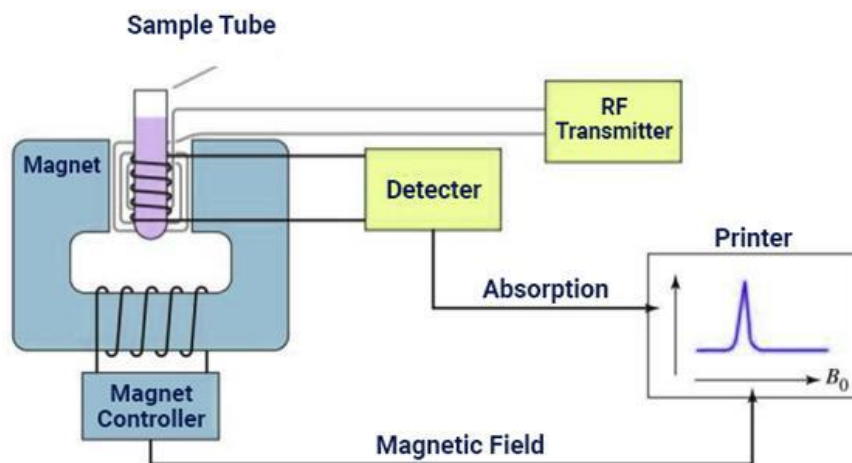
Η φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιείται για την μελέτη μιας μεγάλης ποικιλίας πυρήνων, όπως ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F και ^{31}P . Οι πυρήνες πρωτονίου (^1H) και άνθρακα (^{13}C), θεωρούνται από τους οργανικούς χημικούς οι χρησιμότεροι, αφού το υδρογόνο και ο άνθρακας αποτελούν τα κύρια συστατικά των οργανικών ενώσεων. Η σημαντικότερη και συνηθέστερη χρήση του NMR στα πολυμερή είναι η εύρεση της σύστασης συμπολυμερών. Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη αναλογίας μεταξύ του σήματος και του αριθμού των πυρήνων που το δημιουργούν.

Η οργανολογία ενός απλούστερου τύπου φασματομέτρου NMR αποτελείται από τέσσερα μέρη όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.3.

- Ένα σταθερό μαγνήτη με ευαίσθητο ελεγκτή, για την παραγωγή μαγνητικού πεδίου ακριβείας
- Μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF Transmitter), η οποία εκπέμπει σε σταθερή συχνότητα
- Έναν ανιχνευτή (Detector) για τη μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος, ενέργειας RF

• Έναν καταγραφέα/υπολογιστή για τη σχεδίαση του γραφήματος των ευρημάτων του ανιχνευτή συναρτήσει του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Ο καταγραφέας καταγράφει το γράφημα της απορρόφησης (άξονας y) σε σχέση με το εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο (άξονας x). Οι μεγαλύτερες τιμές του μαγνητικού πεδίου εντοπίζονται προς τα δεξιά, δηλαδή προς την πλευρά υψηλού πεδίου (upfield), ενώ οι μικρότερες προς τα αριστερά, προς την πλευρά χαμηλού πεδίου (downfield). Οι απορροφήσεις των περισσότερο προστατευμένων πρωτονίων εμφανίζονται προς το υψηλότερο πεδίο, ενώ των περισσότερο αποπροστατευμένων, προς το χαμηλότερο πεδίο. [54]



Εικόνα 2-3 Σχηματικό διάγραμμα φασματομέτρου NMR.

2.3 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (Infrared Spectroscopy, IR) αποτελεί κλάδο της δονητικής φασματοσκοπίας και αφορά την αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Δίνει δηλαδή ένα μέτρο της ικανότητας του υλικού να απορροφά ή να ανακλά την υπέρυθρη ακτινοβολία, λόγω συντονισμού με τους κανονικούς τρόπους δόνησής του. Το φάσμα υπερύθρου συνδέεται άμεσα με τη δομή και τη χημική σύσταση ενός υλικού και έμμεσα με τις ιδιότητές του. Για τον λόγο αυτόν αποτελεί μια μέθοδο εύκολης και γρήγορης ταυτοποίησης της ύπαρξης χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα μόριο. Τα σημεία που καθιστούν την φασματοσκοπία IR ιδιαίτερα χρήσιμη και εύχρηστη μέθοδο στην ταυτοποίηση ενός

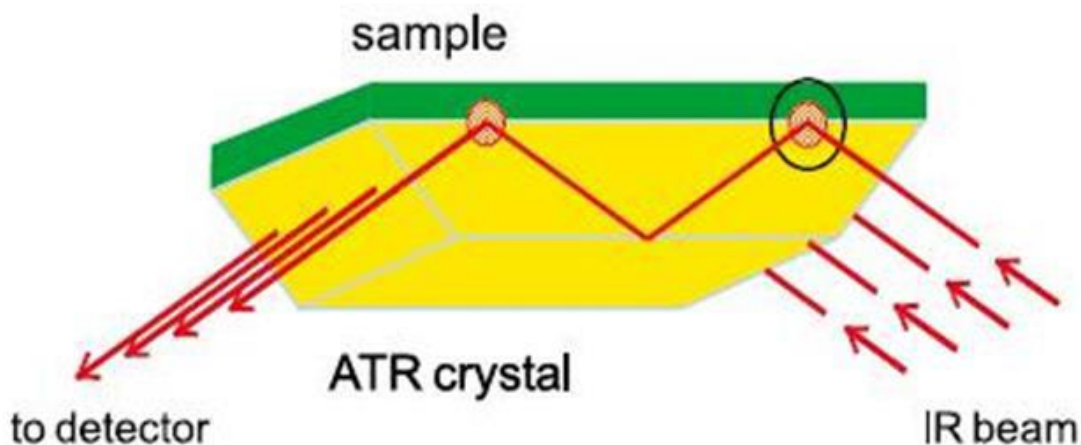
άγνωστου δείγματος είναι η ελάχιστη απαιτούμενη ποσότητα δείγματος και η ταχύτητα λήψης του φάσματος IR.

Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολία στην περιοχή από 14000 cm^{-1} μέχρι 10 cm^{-1} . Το φάσμα της υπέρυθρης ακτινοβολίας υποδιαιρείται συμβατικά σε τρεις περιοχές: την εγγύς περιοχή ($14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), τη μέση περιοχή ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) και την άπω περιοχή ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$). Η αρχή στην οποία βασίζεται η μέθοδος IR είναι ότι κάθε χημικός δεσμός απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία, χαρακτηριστικής ενέργειας, και κάθε δείγμα παράγει ένα φάσμα το οποίο απεικονίζει τη συνδυασμένη απορρόφηση των ατόμων που το αποτελούν. Επειδή κάθε διαφορετικό υλικό είναι ένας μοναδικός συνδυασμός ατόμων, καμία ένωση δύο ατόμων δεν παράγει ακριβώς το ίδιο φάσμα υπέρυθρου. Επομένως, η φασματοσκοπία υπέρυθρου μπορεί να οδηγήσει σε έναν σαφή προσδιορισμό (ποιοτική ανάλυση) των διαφορετικών ειδών του υλικού. [55]

Όταν μια ποσότητα ύλης ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα ποσοστό από τα μόρια που δέχονται την ακτινοβολία διεγείρονται, αυξάνοντας την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους. Για να λάβει χώρα η απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια, θα πρέπει η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με την συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού. Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στο μόριο εξαρτώνται μόνο από τις μάζες των ατόμων, τον τύπο του δεσμού και το σχήμα του μορίου. Αν ένα μόριο είναι συμμετρικό δεν παρατηρείται απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ένα μόριο θα απορροφήσει στο IR μόνο αν μεταβάλλεται η διπολική ροπή του κατά την διάρκεια της δόνησης. Διαφορετικά, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο IR. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση. Στη φασματοσκοπία IR έχουμε απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις των ατόμων στα μόρια και στους κρυστάλλους. Σε ένα μόριο κάθε δεσμός απορροφά ακτινοβολία σε ορισμένα μήκη κύματος δίνοντας κβαντωμένες διεγερμένες καταστάσεις δόνησης. Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα διακρίνονται σε δονήσεις τάσης και κάμψης. Στις δονήσεις τάσης, τα άτομα δονούνται με ένα συγκεκριμένο τρόπο, πλησιάζουν ή απομακρύνονται μεταξύ τους κινούμενα κατά μήκος του δεσμού. Αυτό χαρακτηρίζεται ως τάση δεσμού. Υπάρχουν δύο είδη τάσης: η συμμετρική όπου και τα άτομα πλησιάζουν ή απομακρύνονται συγχρόνως και η αντισυμμετρική όπου το ένα άτομο πλησιάζει όταν το άλλο απομακρύνεται. Στις δονήσεις κάμψης μόρια με περισσότερα

από δύο άτομα σχηματίζουν γωνίες που μεταβάλλονται συνεχώς. Εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων όπως αιωρήσεις (rocks), σείσεις (wags) και συστροφές (twists). Μόνο οι δονήσεις που προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής οδηγούν σε ταινίες απορρόφησης .[56]

Η τεχνική εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR) χρησιμοποιείται για τη λήψη φασμάτων υπερύθρου πολλών ουσιών όπως πολυμερή, ελαστικά και άλλα στερεά. [57] Η αρχή της μεθόδου περιγράφεται ως εξής. Όταν μια δέσμη ακτινοβολίας διέρχεται από ένα πυκνότερο σε ένα αραιότερο υλικό συμβαίνει ανάκλαση. Το ανακλώμενο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας αυξάνει με αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης και μετά από μια κρίσιμη γωνία η ανάκλαση γίνεται ολική. Έχει αποδειχθεί θεωρητικά και πειραματικά ότι κατά την ανάκλαση η δέσμη στην πραγματικότητα συμπεριφέρεται σαν να διεισδύει σε μικρό βάθος στο αραιότερο μέσο πριν συμβεί ανάκλαση. Το βάθος αυτό κυμαίνεται από κλάσμα του μήκους κύματος μέχρι αρκετά μήκη κύματος και εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τον δείκτη διάθλασης των δύο υλικών και τη γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα δέσμη με τη διεπιφάνεια των δύο υλικών. Η ακτινοβολία που διεισδύει καλείται αποσβεννύμενη. Αν το αραιότερο μέσο απορροφά την αποσβεννύμενη ακτινοβολία, η δέσμη εξασθενεί στα μήκη κύματος των ζωνών απορρόφησης. Το δείγμα τοποθετείται στις απέναντι πλευρές ενός διαφανούς κρυσταλλικού υλικού με μεγάλο δείκτη διάθλασης. Με κατάλληλη ρύθμιση της γωνίας πρόσπτωσης η ακτινοβολία υπόκειται σε πολλές εσωτερικές ανακλάσεις πριν περάσει από τον κρύσταλλο προς τον ανιχνευτή. Σε κάθε ανάκλαση συμβαίνει απορρόφηση και εξασθένιση. Η εφαρμογή της τεχνικής ATR απαιτεί καλή επαφή κρυστάλλου-δείγματος, η οποία εξασφαλίζεται με εφαρμογή πίεσης. Η τεχνική ATR δίνει τη δυνατότητα μη καταστρεπτικής ανάλυσης υμενίων με σχετικά μεγάλο πάχος ή πολύ υψηλούς συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας. Επίσης, είναι δυνατή η ανάλυση πολυστρωματικών δειγμάτων και τα φάσματα λαμβάνονται άμεσα και με ελάχιστη προετοιμασία. [58, 59]



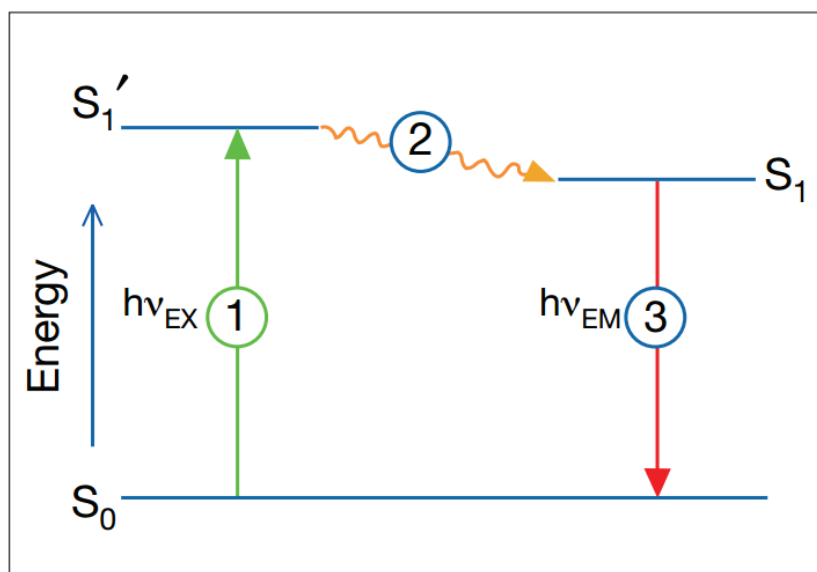
Εικόνα 2-4 Η τεχνική ATR

2.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού (FS)

Η τεχνική της φασματοσκοπίας φθορισμού (Fluorescence Spectroscopy) βασίζεται στο φαινόμενο του φθορισμού, δηλαδή την εκπομπή ακτινοβολίας από ένα διεγερμένο μόριο. [60] Όταν ένα μόριο που βρίσκεται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση αλληλεπιδρά με ακτινοβολία κατάλληλης συχνότητας, το μόριο απορροφά την ενέργεια της ακτινοβολίας και διεγείρεται, δηλαδή μεταπίπτει σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Η διέγερση αυτή διατηρείται για μικρό χρονικό διάστημα, καθώς το μόριο αποβάλλει την απορροφημένη ενέργεια είτε υπό μορφή θερμότητας, είτε μέσω εκπομπής ακτινοβολίας και επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση. Η αποδιέγερση του μορίου μέσω εκπομπής ακτινοβολίας, ονομάζεται φωταύγεια και όταν συμβαίνει σε σύντομο χρονικό διάστημα (10^{-9} - 10^{-6} s) από τη στιγμή της διέγερσης, χαρακτηρίζεται ως φθορισμός.

Πιο αναλυτικά το φαινόμενο του φθορισμού μπορεί να περιγραφεί ως μία διαδικασία τριών σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο, ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_{EX}$, το οποίο παρέχεται από μία εξωτερική πηγή ακτινοβολίας, απορροφάται από το μόριο που βρίσκεται στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή κατάσταση S_0 . Αποτέλεσμα της απορρόφησης αυτής, είναι η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση S_0 στη πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονιακή απλή κατάσταση S_1' . Κάθε ηλεκτρονιακή κατάσταση διαχωρίζεται σε επιμέρους δονητικά επίπεδα και η μετάβαση συνήθως πραγματοποιείται στο υψηλότερο ενεργειακά δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης (S_1'). Στο δεύτερο στάδιο, κατά τη διάρκεια

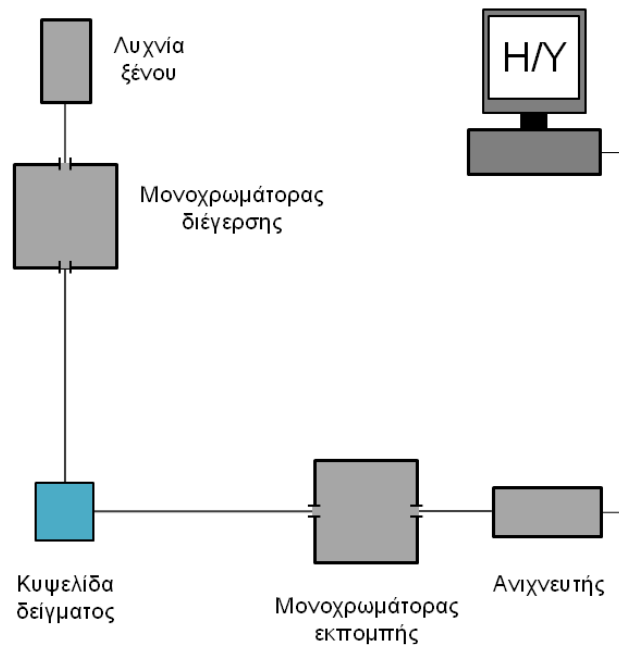
ζωής της διεγερμένης κατάστασης, το μόριο χάνει ενέργεια λόγω των αλλαγών της διαμόρφωσης του ή των συγκρούσεων με τα μόρια του περιβάλλοντός του. Η απώλεια της ενέργειας αυτής, οδηγεί στη μετάβαση του ηλεκτρονίου από το υψηλότερο στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της πρώτης διεγερμένης κατάστασης S_1 και η διαδικασία αυτή καλείται δονητική επαναφορά. Τέλος, στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η αποδιέγερση του μορίου, δηλαδή η μετάπτωση του ηλεκτρονίου από το χαμηλότερο ενεργειακά δονητικό επίπεδο της κατάστασης S_1 στη θεμελιώδη κατάσταση S_0 με παράλληλη εκπομπή ακτινοβολίας ενέργειας $h\nu_{EM}$ (Εικόνα: 2.5).



Εικόνα 2-5 Σχηματική αναπαράσταση των επιμέρους διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα κατά το φαινόμενο του φθορισμού

Η πειραματική διάταξη φθορισμομετρίας διαθέτει ως πηγή ακτινοβολίας μία λυχνία ξένου η οποία παρέχει ακτινοβολία στην περιοχή 250-700 nm. Μέσω ενός μονοχρωμάτορα διέγερσης πραγματοποιείται η ανάλυση της πολυχρωματικής ακτινοβολίας με τη χρήση διπλού φράγματος περίθλασης και παραγωγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Η μονοχρωματική ακτινοβολία κατευθύνεται στην κυψελίδα του δείγματος και η εκπεμπόμενη ακτινοβολία ανιχνεύεται στις 90° , ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ανίχνευση της ακτινοβολίας διέγερσης (παράσιτη ακτινοβολία). Η ακτινοβολία εκπομπής, μετά τη διέλευση από ένα μονοχρωμάτορα εκπομπής μονού φράγματος περίθλασης, φθάνει στον ανιχνευτή ο οποίος είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής που καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας και παρέχει τα δεδομένα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στην είσοδο και την έξοδο κάθε

μονοχρωμάτορα υπάρχουν σχισμές διέλευσης ακτινοβολίας μεταβλητού εύρους, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη ρύθμιση της ευαισθησίας και της διακριτικής ικανότητας της τεχνικής. Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.6 [13].



Εικόνα 2-6 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης φασματοσκοπίας φθορισμού

2.5 Σκέδαση Φωτός (LS)

Οι τεχνικές σκέδασης φωτός χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μελέτη πολυμερικών διαλυμάτων και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τις στατικές, υδροδυναμικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερικών μορίων στο διάλυμα. Η σκέδαση φωτός επιτρέπει τον προσδιορισμό του απόλυτου $\langle M_w \rangle$ και της γυροσκοπικής ακτίνας, $\langle R_g^2 \rangle$ (στατική σκέδαση φωτός), καθώς και της υδροδυναμικής ακτίνας R_h (δυναμική σκέδαση φωτός).

Η βασική αρχή λειτουργίας των τεχνικών αυτών έγκειται στη μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Όταν μια δέσμη φωτός προσπέσει σ' ένα κολλοειδές διάλυμα ένα μέρος της ακτινοβολίας διέρχεται μέσα από το διάλυμα και το υπόλοιπο σκεδάζεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Στην περίπτωση διαλυμάτων μακρομορίων η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των διαλυμάτων των "μικρών" μορίων. Το φως είναι μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία

που αποτελείται από ένα ηλεκτρικό και ένα μαγνητικό πεδίο, τα οποία είναι κάθετα μεταξύ τους. Όταν μια δέσμη φωτός προσπέσει σε ένα υλικό, τα ηλεκτρόνια του υλικού αλληλεπιδρούν με το φως, διεγείρονται και γίνονται δευτερογενείς πηγές ακτινοβολίας, επανεκπέμποντας την απορροφούμενη ενέργεια προς όλες τις κατευθύνσεις με το ίδιο ακριβώς μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η τεχνική της σκέδασης του φωτός συνίσταται στη μέτρηση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός εξαρτάται από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, το μέγεθος και το σχήμα των κέντρων σκέδασης, τις οπτικές ιδιότητες των σκεδαστών και τη γωνία παρατήρησης [61].

Η τεχνική της σκέδασης του φωτός είναι μια γρήγορη μέθοδος, μη καταστρεπτική για το δείγμα, απόλυτη γιατί δεν χρειάζεται βαθμονόμηση και μπορεί να εφαρμοστεί σε συστήματα, τα οποία αποτελούνται από μεγάλο αριθμό σωματιδίων. Υπάρχουν όμως και δυο μειονεκτήματα: το δείγμα δεν θα πρέπει να έχει καθόλου σκόνη γιατί τα σωματίδια σκόνης αποτελούν και αυτά με τη σειρά τους κέντρα σκέδασης και δεν θα πρέπει να είναι πολύ πυκνό για να μην γίνεται πολλαπλή σκέδαση.

2.5.1 Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)

Στην περίπτωση της στατικής σκέδασης φωτός [62, 63, 64, 65] η μέση χρονική τιμή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, μετράται συναρτήσει της γωνίας θ και της συγκέντρωσης του διαλύματος c και εκφράζεται μέσω του λόγου Rayleigh, R_θ , ο οποίος ορίζεται ως:

$$R_\theta = \frac{d^2 I_s}{V f I_0} \quad (2.1)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή, V ο όγκος σκέδασης, f ο παράγοντας διόρθωσης ως προς το επίπεδο πόλωσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και I_s , I_0 οι εντάσεις της σκεδαζόμενης και προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αντίστοιχα.

Σε ένα αραιό σύστημα, όπως για παράδειγμα ένα αέριο, τα μόρια κατανέμονται τυχαία στο χώρο και σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους, οπότε η συνεισφορά κάθε μορίου στην ένταση σκέδασης μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη του αριθμού τους. Στην

περίπτωση όμως πυκνών συστημάτων, όπως τα καθαρά υγρά και τα διαλύματα, τα μόρια βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις, οπότε η ακτινοβολία που σκεδάζεται από κάθε μόριο αλληλεπιδρά με εκείνη που προέρχεται από άλλα μόρια. Η πιθανότητα για καταστρεπτική συμβολή αυξάνεται και το φαινόμενο αυτό μειώνει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η περιγραφή του φαινομένου αυτού μπορεί να γίνει μέσω της θεωρίας των διακυμάνσεων Einstein-Smoluchowski, η οποία λαμβάνει υπόψη τις τοπικές διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς, σε κλίμακα της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος, οι οποίες προέρχονται από διακυμάνσεις πυκνότητας σε ένα καθαρό υγρό ή/και από διακυμάνσεις συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η συνεισφορά των διακυμάνσεων συγκέντρωσης στη σκέδαση εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta, \text{διαλύματος}} - R_{\theta, \text{διαλύτη}} \quad (2.2)$$

Όπως φαίνεται στη σχέση (2.1), ο λόγος R_{θ} εξαρτάται από τη γεωμετρία της πειραματικής διάταξης. Για το λόγο αυτό στην πράξη υπολογίζεται ο απόλυτος λόγος R_{θ} , ο οποίος κανονικοποιείται ως προς πρότυπους διαλύτες όπως το τολουόλιο ως εξής:

$$R_{\theta} = R_T \frac{n_0^2}{n_T^2} \frac{I_S}{I_{S,T}} \quad (2.3)$$

όπου R_T ο λόγος Rayleigh του τολουολίου, n_0 και n_T οι δείκτες διάθλασης του διαλύτη και του τολουολίου και I_S και $I_{S,T}$ οι εντάσεις της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας του διαλύματος και του τολουολίου, αντίστοιχα.

Στην περίπτωση των πολυμερικών διαλυμάτων, η διαφορά ΔR_{θ} συνδέεται με τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του διαλύματος μέσω της εξίσωσης Zimm:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) + 2A_2c \quad (2.4)$$

όπου M_w το μοριακό βάρος του πολυμερούς, R_θ η γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς, A_2 ο δεύτερος συντελεστής Virial, ο οποίος εκφράζει αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο μορίων και q το διάνυσμα σκέδασης, το οποίο ορίζεται ως:

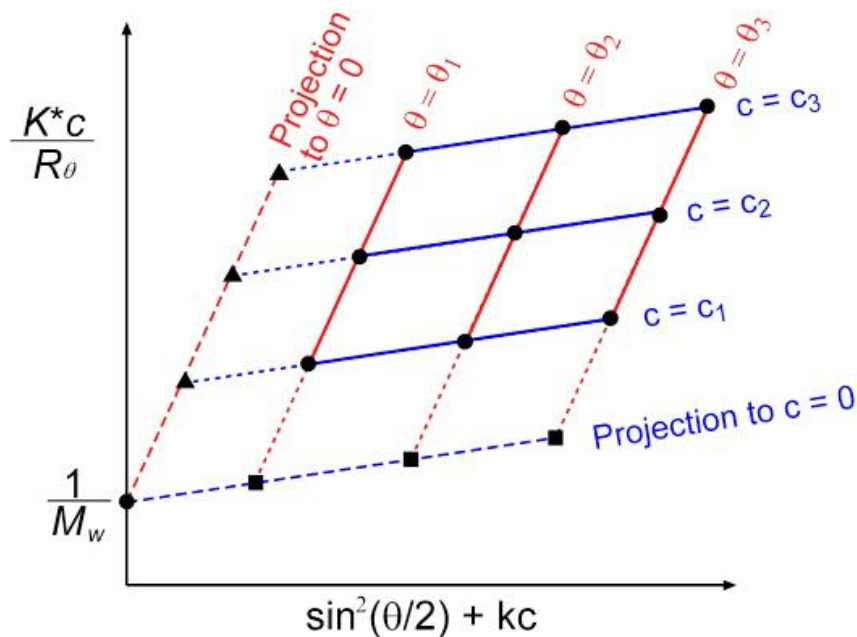
$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.5)$$

όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η σταθερά K δίνεται από τη σχέση:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2 \quad (2.6)$$

όπου N_A ο αριθμός του Avogadro και $\partial n/\partial c$ ο διαφορικός δείκτης διάθλασης.

Μέσω της εξίσωσης (2.4) και με βάση μετρήσεις σε πολλαπλές γωνίες θ και συγκεντρώσεις c , προκύπτει το διάγραμμα Zimm. Από το διάγραμμα αυτό με διπλή προέκταση των μετρούμενων τιμών του λόγου $Kc/\Delta R_\theta$ σε μηδενική γωνία σκέδασης και μηδενική συγκέντρωση, εξαγεται το μοριακό βάρος M_w ως το αντίστροφο της κοινής τεταγμένης επί της αρχής, ενώ ο συντελεστής A_2 και η γυροσκοπική ακτίνα R_g υπολογίζεται από τις κλίσεις των ευθειών για $\theta=0$ και $c=0$, αντίστοιχα.



Εικόνα 2-7 Διάγραμμα Zimm

Μέσω της σχέσης (2.4) διαπιστώνεται ότι ο διαφορικός δείκτης διάθλασης $\partial n/\partial c$ του πολυμερικού διαλύματος, είναι παράμετρος απαραίτητη για την ανάλυση των μετρήσεων στατικής σκέδασης φωτός. Η παράμετρος αυτή αποτελεί το μέτρο της μεταβολής του δείκτη διάθλασης του διαλύματος συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς, είναι χαρακτηριστική του κάθε συστήματος πολυμερούς-διαλύτη και μετράται με τη χρήση διαφορικών διαθλασιμέτρων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση συμπολυμερών κατά συστάδες και διαλυμάτων που περιέχουν δύο ή περισσότερα μόρια τα οποία δεν παρουσιάζουν ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, ο διαφορικός δείκτης διάθλασης του διαλύματος $(\partial n/\partial c)_{\text{ολικό}}$ μπορεί να υπολογιστεί ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των διαφορικών δεικτών διάθλασης $(\partial n/\partial c)_1$ και $(\partial n/\partial c)_2$ των επιμέρους συστατικών, ως εξής:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{\text{ολικό}} = w_1 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_2 \quad (2.7)$$

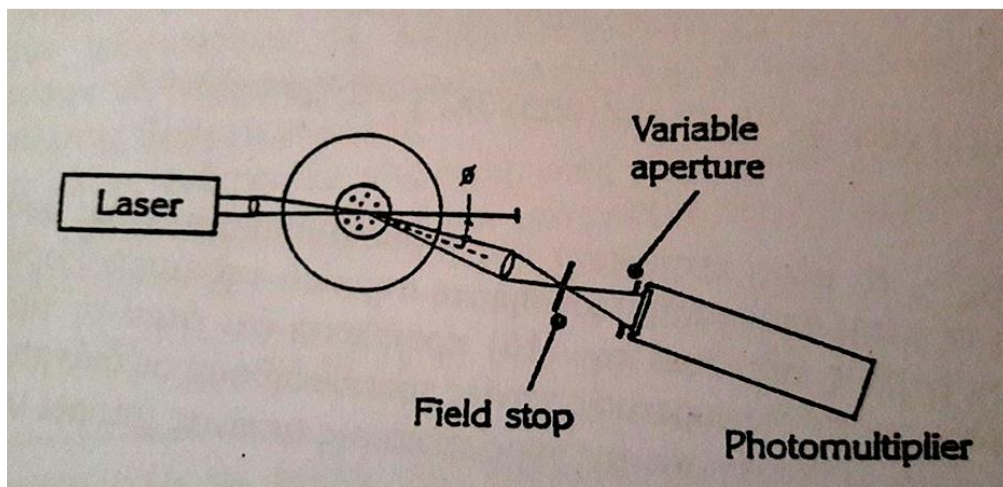
όπου w_1 και w_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών.

Στην εικόνα 2.8 παρουσιάζεται η οργανολογία που χρησιμοποιείται για πειράματα σκέδασης φωτός σε πολλαπλές γωνίες. [52] Τα σημαντικότερα τμήματα μιας τέτοιας διάταξης είναι η πηγή φωτός, η κυψελίδα μέτρησης, ο ανιχνευτής σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και το σύστημα συλλογής και ανάλυσης δεδομένων.

- Πηγή φωτός: Πρόκειται για λέιζερ μονοχρωματικής ακτινοβολίας καθορισμένου μήκους κύματος με αρκετά μεγάλη ένταση, καλώς καθορισμένη διάμετρο δέσμης και γενικότερα γεωμετρικά χαρακτηριστικά. Το εκπεμπώμενο φως είναι συνήθως πολωμένο.
- Κυψελίδα μέτρησης: Συνήθως κυλινδρική για ευκολία μέτρησης της έντασης σκεδάσεως σε πολλές γωνίες (30-150° συνήθως). Τις περισσότερες φορές είναι τοποθετημένη σε λουτρό με ελεγχόμενη θερμοκρασία και το υγρό που την περιβάλλει έχει δείκτη διάθλασης παρόμοιο με του γυαλιού της κυψελίδας.
- Ανιχνευτής σκεδαζόμενης ακτινοβολίας: Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συνήθως μετράται με φωτοπολλαπλασιαστές ευαίσθητους στο χρησιμοποιούμενο μήκος κύματος. Η ευαισθησία του φωτοπολλαπλασιαστή

πρέπει να είναι υψηλή μιας και η ένταση σκεδάσεως είναι 10^6 φορές μικρότερη από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Ο φωτοπολλαπλασιαστής κατά κύριο λόγο τοποθετείται σε περιστρεφόμενη διάταξη που μετακινείται (γωνιόμετρο) ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διαφορετικές γωνίες.

- Σύστημα συλλογής και ανάλυσης δεδομένων: Στα σύγχρονα φωτόμετρα αυτό είναι ένας υπολογιστής μέσω του οποίου καταγράφονται οι μετρούμενες παράμετροι. Μέσω του υπολογιστή ελέγχονται και η θερμοκρασία του λουτρού, η κίνηση του γωνιομέτρου καθώς και άλλες πειραματικές συνθήκες.



Εικόνα 2-8 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης στατικής σκέδασης φωτός.

2.5.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός [62, 63, 65] στηρίζεται στο γεγονός ότι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ενός συστήματος, είτε πρόκειται για καθαρό υγρό είτε για πολυμερικό διάλυμα, παρουσιάζει διακυμάνσεις συναρτήσει του χρόνου. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται στο ότι τα μόρια του συστήματος βρίσκονται σε κίνηση Brown και οι μεταξύ τους αποστάσεις διαρκώς μεταβάλλονται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η σκεδαζόμενη ακτινοβολία να υπόκειται σε ενισχυτική ή καταστροφική συμβολή και οι διακυμάνσεις της έντασης που προκύπτουν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη χρονική κλίμακα της κίνησης των μορίων.

Οι διακυμάνσεις της έντασης I της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει του t , εκφράζονται μέσω της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης:

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (2.8)$$

όπου q το διάνυσμα σκέδασης και τ ο χρόνος υστέρησης ή ο χρόνος δειγματοληψίας. Για μικρούς χρόνους υστέρησης η συσχέτιση είναι ισχυρή, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους υστέρησης η συσχέτιση φθίνει εκθετικά, υποδηλώνοντας την απώλεια συσχέτισης μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης του συστήματος κατά την πάροδο μεγάλων χρονικών διαστημάτων, συγκριτικά με τους χαρακτηριστικούς χρόνους της διαδικασίας διάχυσης. Η εκθετική αυτή μείωση της συσχέτισης συνδέεται με την κίνηση των μορίων του συστήματος και συγκεκριμένα με τον συντελεστή διάχυσης D .

Η μετρούμενη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης $g_2(q, \tau)$, συνδέεται με την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου ηλεκτρικού πεδίου $g_1(q, \tau)$, μέσω της εξίσωσης Siegert:

$$g_2(q, \tau) = 1 + \beta g_1^2(q, \tau) \quad (2.9)$$

όπου β είναι ένας συντελεστής διόρθωσης, ο οποίος εξαρτάται από την πειραματική διάταξη.

Στην απλή περίπτωση διάχυσης μονοδιάσπαρτων μη αλληλεπιδρώντων σωματιδίων η $g_1(q, \tau)$ δίνεται από τη σχέση:

$$g_1(q, \tau) = \exp(-\Gamma \tau) \quad (2.10)$$

όπου Γ ο ρυθμός υστέρησης ή σταθερά χαλάρωσης του συστήματος, ο οποίος συνδέεται με το συντελεστή διάχυσης D και το διάνυσμα σκέδασης q , ως εξής:

$$\Gamma = D q^2 \quad (2.11)$$

Μέσω του συντελεστή διάχυσης D μπορεί να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα R_h των σωματιδίων, με χρήση της σχέσης Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_h} \quad (2.12)$$

όπου k_B η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία και η το ιξώδες του διαλύματος.

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα συστήματα είναι πολυδιάσπαρτα και η $g_1(q, \tau)$ εκφράζεται ως άθροισμα των εκθετικών μειώσεων που αντιστοιχούν σε κάθε ένα είδος σωματιδίων του συστήματος, οπότε:

$$g_1(q, \tau) = \sum_{i=1}^n G_i(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau) = \int G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma \quad (2.13)$$

όπου $G(\Gamma)$ η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, η οποία εξαρτάται από την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων του συστήματος.

Για την ανάλυση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $g_1(q, \tau)$ έχουν αναπτυχθεί διάφορες μαθηματικές διαδικασίες. Δύο από τις πλέον διαδεδομένες διαδικασίες αυτές, είναι η μέθοδος των αθροισμάτων (cumulant method) [66] και οι τεχνικές κανονικοποίησης (regularization method), οι οποίες εφαρμόζονται μέσω του προγράμματος CONTIN [67].

Σύμφωνα με τη μέθοδο των αθροισμάτων, η $g_1(q, \tau)$ εκφράζεται ως ένα πολυώνυμο 2^{ης} ή 3^{ης} τάξης ως προς το χρόνο τ , μέσω της σχέσης :

$$\ln g_1(q, \tau) = -\bar{\Gamma} \tau + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 \quad (2.14)$$

όπου $\bar{\Gamma}$ η μέση τιμή της σταθεράς χαλάρωσης και μ_2, μ_3 οι 2^{ης} και 3^{ης} τάξης συντελεστές του πολυωνύμου. Μέσω του υπολογισμού του $\bar{\Gamma}$ μπορεί να εξαχθεί η z-μέση τιμή του συντελεστή D σε μία ή περισσότερες γωνίες, μέσω της σχέσης (2.11) η οποία μετασχηματίζεται σε :

$$\bar{\Gamma} = D_z q^2 \quad (2.15)$$

Επιπροσθέτως, μέσω του συντελεστή μ_2 υπολογίζεται ο δείκτης πολυδιασποράς (polydispersity index) του συστήματος, PDI ο οποίος ορίζεται ως:

$$PDI = \frac{\mu_2}{\bar{I}^2} \quad (2.16)$$

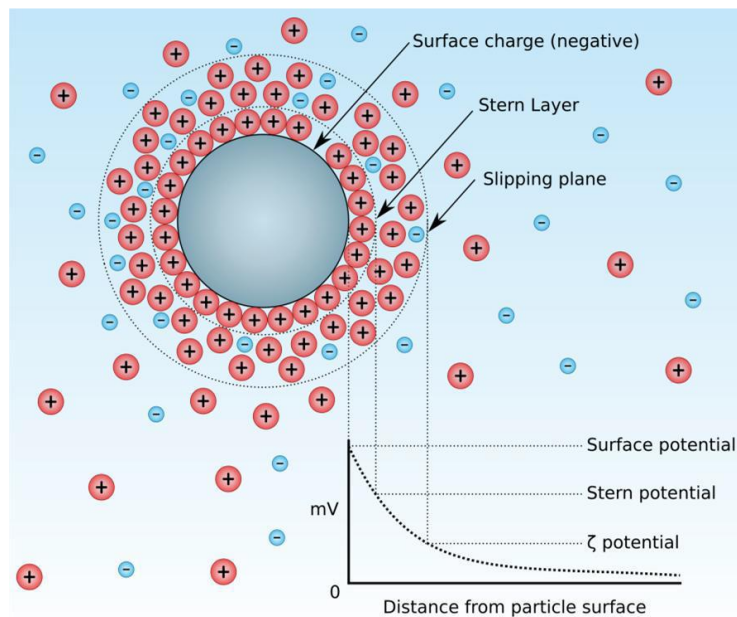
Με χρήση του προγράμματος CONTIN υπολογίζονται οι πιθανές λύσεις της εξίσωσης (2.13) για την συνάρτηση $G(\Gamma)$, μέσω ενός αντιστρόφου μετασχηματισμού Laplace. Εν συνεχεία, το πρόγραμμα επιλέγει τη βέλτιστη δυνατή λύση για την $G(\Gamma)$, απορρίπτοντας λύσεις που παρουσιάζουν πολυπλοκότητα, υποθέτωντας είτε ότι αυτές είναι λιγότερο πιθανές από φυσική άποψη, είτε ότι οφείλονται σε πειραματικές απροσδιοριστίες. Με τον τρόπο αυτό εξάγεται η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης του συστήματος, η οποία μπορεί να μετασχηματιστεί σε συνάρτηση κατανομής της υδροδυναμικής ακτίνας των σωματιδίων του συστήματος, μέσω των σχέσεων (2.11) και (2.12)

2.5.3 Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (ELS) – ζ δυναμικό

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο ή μακρομόριο βρεθεί σε περιβάλλον πολικού διαλύτη, τα επιφανειακά φορτία του σωματιδίου αλληλεπιδρούν με τα ιόντα του διαλύτη μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων, με αποτέλεσμα το σχηματισμό γύρω από το σωματίδιο μίας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας (Electrical Double Layer, EDL), η οποία καλείται και στοιβάδα Debye. Η διπλοστοιβάδα αυτή αποτελείται κυρίως από ιόντα αντίθετου φορτίου ως προς το επιφανειακό φορτίο του σωματιδίου, των οποίων η συγκέντρωση μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την επιφάνεια του φορτίου. Ως αποτέλεσμα, το δυναμικό της διπλοστοιβάδας παρουσιάζει εκθετική μείωση συναρτήσει της απόστασης από την επιφάνεια του σωματιδίου. [68, 69]

Η διπλή αυτή στοιβάδα μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από δύο τμήματα όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.9, μια εσωτερική περιοχή, η οποία περιλαμβάνει ιόντα δεσμευμένα σχετικά ισχυρά με τη φορτισμένη επιφάνεια και ονομάζεται στοιβάδα Stern (Stern Layer), και μια εξωτερική (διαχυτική) περιοχή που δημιουργείται από διάχυση ασθενέστερα συνδεδεμένων ιόντων του μίγματος και ονομάζεται στοιβάδα Gouy-Charman. Στο διάχυτο στρώμα υπάρχει ένα νοητό όριο μέσα στο οποίο ιόντα και μόρια διαλύτη αλληλεπιδρούν αρκετά ισχυρά με τη φορτισμένη επιφάνεια του

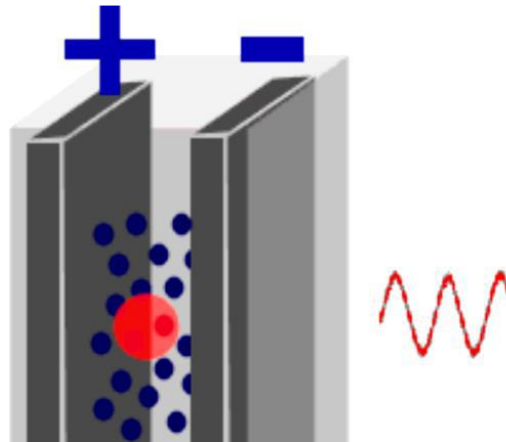
σωματιδίου ώστε σχηματίζουν μια σταθερή οντότητα με το σωματίδιο. Το όριο αυτό ονομάζεται επίπεδο ολίσθησης (Slipping plane). Όταν ένα σωματίδιο κινείται, τα ιόντα μέσα σε αυτό το όριο κινούνται μαζί του. Το ηλεκτρικό δυναμικό το οποίο υπάρχει στο εξωτερικό μέρος αυτού του ορίου (επίπεδο ολίσθησης) ονομάζεται δυναμικό ζ (ζ -potential) ή αλλιώς ηλεκτροκινητικό δυναμικό, και αποτελεί ένδειξη του επιφανειακού φορτίου του σωματιδίου. [70]



Εικόνα 2-9 Σχηματική απεικόνιση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας και των επιμέρους επιπέδων που την αποτελούν.

Σε μια τυπική μέτρηση ζ-δυναμικού ή ηλεκτροφορητικής σκέδασης του φωτός (Electrophoretic Light Scattering, ELS), ένα μέρος από το δείγμα του κολλοειδούς τοποθετείται σε μία τριχοειδή κυψελίδα με ένα ηλεκτρόδιο στις δύο εισόδους της και εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδιά της. Στο δείγμα προσπίπτει μια δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας (Laser) και η σκεδαζόμενη από το διάλυμα ακτινοβολία συλλέγεται από έναν ανιχνευτή (Εικόνα 2.10). Όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα των σωματιδίων του κολλοειδούς, η οποία εξαρτάται από το φορτίο τους, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η μεταβολή στη συχνότητα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (φαινόμενο Doppler). Ένας διαχωριστής (splitter) χρησιμοποιείται ώστε ένα μέρος της ακτινοβολίας που εκπέμπει το Laser να φτάνει απευθείας στον ανιχνευτή χωρίς να προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Συσχετίζοντας τις δύο διαφορετικές ακτινοβολίες που φτάνουν στον ανιχνευτή (προσπίπτουσα και σκεδαζόμενη) είναι εύκολο και

προσδιοριστεί η μετατόπιση Doppler, η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ταχύτητας των σωματιδίων.



Εικόνα 2-10 Σχηματική αναπαράσταση μιας πειραματικής διάταξης μέτρησης ζ-δυναμικού. Τα σωματίδια κινούνται προς τα αντίθετα φορτισμένα ηλεκτρόδια και με μια δέσμη laser μετράται η ταχύτητά τους.

Η εξίσωση που συνδέει την ταχύτητα του σωματιδίου, το ιξώδες και τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη με το ζ-δυναμικό είναι η εξίσωση Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon} U_e \quad (2.17)$$

όπου η είναι το ιξώδες, ϵ η διηλεκτρική σταθερά του μέσου και U_e η ηλεκτροφορητική κινητικότητα (electrophoretic mobility) των σωματιδίων, που εκφράζεται ως:

$$U_e = \frac{v}{V/L} \quad (2.18)$$

όπου, v , η ταχύτητα των σωματιδίων, V , η εφαρμοζόμενη τάση και L η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Εφόσον όλα τα μεγέθη των σχέσεων 2.17 και 2.18 είναι γνωστά, είναι πολύ εύκολο να προσδιοριστεί το ζ-δυναμικό των σωματιδίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Τα υλικά και αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής:

Μονομερή: Μεθακρυλικός εστέρας της διμεθυλοαμινοαιθανόλης (n-Dimethylamino ethyl methacrylate, DMAEMA) (Alfa Aesar)

Μέσο μεταφοράς αλυσίδας (CTA):

- 4-κυανο-4-[(δωδεκυλο σουλφανυλοθειο καρβονυλο) σουλφάνυλο] πεντανοϊκό οξύ (4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid) (Sigma Aldrich)

Απαρχητής: Αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (azobisisobutyronitrile, AIBN) (Sigma Aldrich)

Ρητίνες: Απομάκρυνσης σταθεροποιητών 311332 (Sigma Aldrich)

Αντιδραστήριο τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας του PDMAEMA: δεκαεπταφθορο-10-ιωδοδεκάνιο (heptadecafluoro-10-iododecane, qf17) (Sigma Aldrich)

Διαλύτες: Τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF), Κανονικό εξάνιο (n-Hexane), 1,4-Διοξάνιο (1,4 dioxane), Δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (deuterated chloroform, CDCL₃) (Sigma Aldrich)

3.2 Οργανολογία και μέθοδοι χαρακτηρισμού

Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές μοριακών βαρών των πολυμερών που συντέθηκαν προσδιορίστηκαν με τη χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, χρησιμοποιώντας ένα όργανο Waters, αποτελούμενο από μια ισοκρατική αντλία Waters 1515, ένα σετ τριών στηλών διαχωρισμού μεικτής σύστασης μ-Styragel (εύρος πόρων 102-106 Å), έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης Waters 2414 (ισορροπημένος στους 40°C) και ελεγχόμενο από το λογισμικό Breeze. Η κινητή φάση είναι τετραϋδροφουράνιο, το οποίο περιέχει 5%v/v τριαιθυλαμίνη με ρυθμό

ροής 1mL/min στους 30°C. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου με στενές κατανομές μοριακών βαρών και μέσα μοριακά βάρη στο εύρος 2.500 έως 123.000 g/mol. Τα δείγματα ήταν ήδη διαλυμένα στην κινητή φάση σε συγκεντρώσεις της κλίμακας των 2-4mg/mL.

Φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$

Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ ελήφθησαν από ένα φασματόμετρο Bruker AC 600 FT-NMR. Οι χημικές μετατοπίσεις παρουσιάζονται σε ppm με σημείο αναφοράς το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS). Η προετοιμασία των δειγμάτων για τις μετρήσεις $^1\text{H-NMR}$ ήταν η εξής: διάλυση 10 mg δείγματος σε 0.7ml δευτεριωμένο χλωροφόρμιο και εισαγωγή του διαλύματος στα σωληνάκια NMR (NMR tubes). Η ανάλυση των φασμάτων έγινε με χρήση του λογισμικού MestReNova της εταιρίας MestRelabs.

Φασματοσκοπία ATR-FTIR

Οι μετρήσεις στην περιοχή του εγγύς υπερύθρου ($550-4000\text{ cm}^{-1}$) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier (Equinox 55 από την Bruker Optics), εξοπλισμένο με διαμάντι ATR μονής αντανάκλασης (Dura-SampIR II της εταιρίας SensIR Technologies).

Φασματοσκοπία Φθορισμού

Τα φάσματα καταγράφηκαν με φθορισμόμετρο NanoLog (Horiba Jobin Yvon), χρησιμοποιώντας μία δίοδο λέιζερ ως πηγή διέγερσης (NanoLED, 440 nm, εύρος παλμού 100 ps) και ανιχνευτή UV TBX-PMT series (250-850 nm) από την Horiba Jobin Yvon. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται παρακάτω. Έγινε προετοιμασία μικκυλιακών διαλυμάτων σε εύρος συγκεντρώσεων από 10^{-3} - 10^{-8} g/mL και ιχνηθέτηση των διαλυμάτων αυτών με διάλυμα πυρενίου (σε ακετόνη) σε αναλογία 1μL / mL διαλύματος. Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία για 24 ώρες, ώστε να γίνει εγκλωβισμός του πυρενίου στον υδρόφοβο πυρήνα των πολυμερικών συσσωματωμάτων και έπειτα μετρήθηκαν και έγινε αποτίμηση του λόγου I_1 / I_3 σε σχέση με τη συγκέντρωση.

Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδαση φωτός πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany), εξοπλισμένο με λέιζερ JDS Uniphase 22mW He-Ne, που λειτουργεί στα 632.8 nm, συνδεδεμένο με έναν ψηφιακό συσχετιστή 288 καναλιών ALV-5000/EPP multi-tau και

μία ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός ALV/LSE-5003 για έλεγχο της σταδιακής κίνησης του γωνιομέτρου και έλεγχο του διακόπτη ακραίας θέσης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και οι συναρτήσεις συσχέτισης καταγράφηκαν πέντε φορές και αναλύθηκαν με τη μέθοδο των αθροισμάτων (cumulants) και τον αλγόριθμο CONTIN, ο οποίος παρέχει τις κατανομές για την φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα με χρήση αντιστρόφου μετασχηματισμού Laplace της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη βοήθεια της σχέσης Stokes–Einstein.

Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός ζ-δυναμικό

Το ζ-δυναμικό μετρήθηκε σε σύστημα της εταιρίας Malvern (Nano Zeta Sizer) εφοδιασμένο με λέιζερ He-Ne 4mW μήκους κύματος $\lambda=633\text{nm}$. Χρησιμοποιείται μία φωτοδίοδος ως ανιχνευτής και η σκεδαζόμενη ακτινοβολία μετρείται σε γωνία 173° . Οι ηλεκτροκινητικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό της κινητικότητας και των τιμών ζ_p των κολλοειδών, πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής LDV (Laser Doppler Velocimetry) και με την προσέγγιση κατά Smoluchowski. Οι αναφερόμενες τιμές ζ_p είναι η μέση τιμή 100 μετρήσεων.

3.3 Σύνθεση ομοπολυμερούς Μεθακρυλικού Εστέρα της Διμεθυλοαμινοαιθανόλης (PDMAEMA)

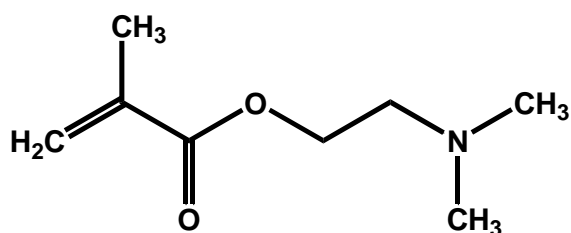
Η σύνθεση του ομοπολυμερούς PDMAEMA έγινε όπως περιγράφεται ακολούθως.

Αρχικά το μονομερές καθαρίστηκε από τον παραμποδιστή που περιείχε (μονομεθυλαιθέρας της υδροκινόνης), διαπερνώντας τα από στήλη, πληρωμένη με τη κατάλληλη ρητίνη (311332 της Sigma Aldrich).

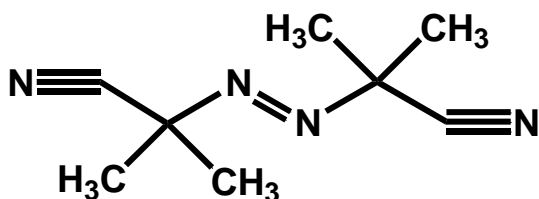
Σε σφαιρική φιάλη τοποθετούνται 3g απο το πλέον απαλλαγμένο από παρεμποδιστή μονομερές DMAEMA (3,2 mL), 0,1211g του CTA (4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid), 0,00493g αζωδιισοβουτυρονιτριλίου (AIBN) που είναι ο απαρχητής και 11,8 mL διαλύτη διοξάνιο. Ο τελικός όγκος του διαλύματος είναι 15 mL. Το θεωρητικό μοριακό βάρος (10.000 g/mol) του πολυμερούς ήταν αυτό που καθόρισε την απαιτούμενη ποσότητα του CTA. Η αναλογία CTA / απαρχητή (σε mol) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς είναι CTA / AIBN = 10 και ο όγκος διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν τέτοιος ώστε η συγκέντρωση του μονομερούς στο διαλύτη να είναι 20%.

Στη συνέχεια ακολούθησε η απαέρωση του διαλύματος με τη χρήση αερίου αζώτου για είκοσι λεπτά. Μετά το τέλος της απαέρωσης, η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε

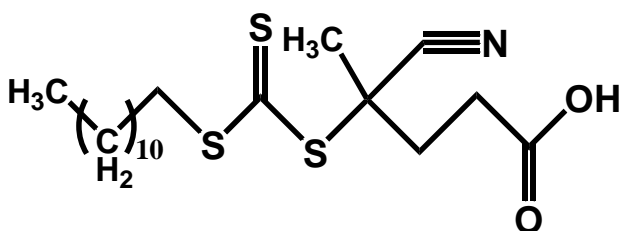
ελαιόλουτρο θερμοκρασίας 70°C. Η διάρκεια του πολυμερισμού ήταν 18 ώρες. Μετά το πέρας των 18 ωρών, το διάλυμα ψύχθηκε για περίπου 15 λεπτά σε χαμηλή θερμοκρασία -8°C με σκοπό τον τερματισμό των ελεύθερων ριζών που δεν έχουν αντιδράσει και επαναφέρεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, η ανάκτηση του πολυμερούς γίνεται με καταβύθιση σε δεκαπλάσια ποσότητα διαλύτη καλού για το μονομερές αλλά όχι για το πολυμερές. Ο διαλύτης που επιλέχθηκε ήταν το εξάνιο. Μετά την καταβύθιση, το υπερκείμενο διάλυμα απομακρύνθηκε και το πολυμερές απαλλαγμένο από μονομερές που δεν αντέδρασε, συλλέχθηκε και τοποθετήθηκε στο φούρνο κενού για μια εβδομάδα για ξήρανση.



Σχήμα 3-1 Χημική δομή του DMAEMA



Σχήμα 3-2 Χημική δομή του AIBN

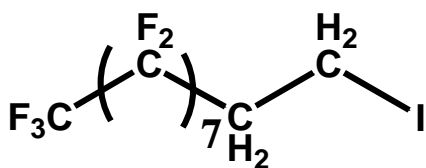


Σχήμα 3-3 Χημική δομή του 4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid

3.4 Χημική τροποποίηση του ομοπολυμερούς PDMAEMA

Στο ομοπολυμερές που συντέθηκε πραγματοποιήθηκε μετατροπή της τριτοταγούς αμίνης του DMAEMA σε τεταρτοταγή με τη χρήση του αντιδραστήριου επταδεκαφθορο-10-ιωδοδεκάνιο (heptadecafluoro-10-iododecane). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολυηλεκτρολυτών όπου με τη φορτισμένη θετικά

αμινομάδα τροποποιούνται και οι ιδιότητες του πολυμερούς. Επίσης η προσθήκη των υδρόφοβων φθοριωμένων ομάδων μετατρέπει το σύστημα σε αμφίφιλο.



Σχήμα 3-4 Χημική δομή του heptadecafluoro-10-iododecane (qf17)

3.4.1 Σύνθεση των συμπολυμερών P(DMAEMA-co-QDMAEMA)

Παρασκευάστηκαν δυο διαφορετικών συστάσεων συμπολυμερή, ένα με ποσοστό τροποποίησης της αμινομάδας 10% (κατα mol) και ένα με ποσοστό τροποποίησης της αμινομάδας 20% (κατα mol). Η μέθοδος παρασκευής ήταν ίδια και στις 2 περιπτώσεις και το μόνο που άλλαξε ήταν η ποσότητα του αντιδραστηρίου τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας.

Η αντίδραση που έλαβε χώρα για τη τεταρτοταγοποίηση της αμινομάδας του PDMAEMA όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.5 πραγματοποιήθηκε σε μια σφαιρική φιάλη όπου περιέχει αραιό διάλυμα (2% w/v) του πολυμερούς σε τετραϋδροφουράνιο (THF) και υπό μέτρια ανάδευση προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα του αντιδραστηρίου qf17. Η αντίδραση διήρκησε 72 ώρες υπό συνεχή ανάδευση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των 72 ωρών ακολούθησε καταβύθιση των πολυμερών σε δεκαπλάσια ποσότητα εξανίου και φύλαξη στο ψυγείο για μια μέρα. Έπειτα απομακρύνθηκε το υπερκείμενο υγρό και τα πολυμερή τοποθετήθηκαν στο φούρνο κενού για ξήρανση.

3.5 Αυτοοργάνωση των P(DMAEMA-co-QPDMAEMA) σε υδατικά διαλύματα

Τα αμφίφιλα συμπολυμερή που παρουσιάστηκαν παραπάνω μελετήθηκαν τόσο σε επίπεδο μοριακής δομής όσο και βάσει της ικανότητάς τους να αυτοοργανώνονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας συσσωματώματα. Έγινε χρήση δυο διαφορετικών πρωτοκόλλων για την παρασκευή πολυμερικών νανοσωματιδίων. Τα δυο πρωτόκολλα παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

1ο Πρωτόκολλο: Απευθείας διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε υδατικό μέσο (απιονισμένο νερό). Το απιονισμένο νερό τοποθετείται σε φιαλίδιο (vial) στο οποίο

προστίθεται μικρή ποσότητα πολυμερούς και αναδεύεται περιοδικά έως ότου να διαλυτοποιηθεί πλήρως.

2ο Πρωτόκολλο: Το πολυμερές διαλύεται σε μικρή ποσότητα (1 mL) τετραυδροφουρανίου και στη συνέχεια προστίθεται με μεγάλη ταχύτητα σε ποσότητα απιονισμένου νερού (10mL), το οποίο βρίσκεται υπό έντονη ανάδευση. Το διάλυμα παραμένει 2-3 λεπτά υπό έντονη ανάδευση και στη συνέχεια, θερμαίνεται υπο ανάδευση με αποτέλεσμα να εξατμίζεται το τετραυδροφουράνιο, και να προκύπτει διάλυμα του πολυμερούς στον εκλεκτικό διαλύτη (νερό) που έχει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως οπότε δεν εξατμίζεται.

3.6 Επίδραση φυσικοχημικών παραμέτρων στα υδατικά διαλύματα των P(DMAEMA-co-QPDMAEMA)

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ανάλογα συστήματα συμπολυμερών που περιέχουν τμήματα PDMAEMA αποκρίνονται σε μεταβολές της θερμοκρασίας [71, 72], του pH [73] και της ιοντικής ισχύος [71]. Οπότε μετά την αυτοοργάνωση των δύο πολυμερών σε υδατικό διάλυμα μελετήθηκε η επίδραση των παραμέτρων αυτών στα συσσωματώματά τους. Το διαφορετικό ποσοστό τροποποίησης των αμινομάδων στα δύο πολυμερή αναμένεται να μας δώσει πληροφορίες για το πόσο επηρεάζονται οι ιδιότητες του πολυμερούς με αύξηση του ποσοστού υδρόφοβων ομάδων, αλλά και με αύξηση του ποσοστού των μόνιμα θετικά φορτισμένων αμινοομάδων.

3.6.1 Επίδραση της Θερμοκρασίας

Με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης των μεταβολών της θερμοκρασίας στις ιδιότητες των διαλύματων των πολυμερών διεξήχθησαν μετρήσεις στατικής, δυναμικής σκέδασης φωτός και φασματοσκοπίας φθορισμού. Αρχικά, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα συγκεντρώσεων $1.0 \cdot 10^{-3}$ g/mL σε pH 7. Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών από 25°C έως 55°C, ανά 5°C και το διάλυμα παρέμενε σε κάθε θερμοκρασία 15 λεπτά, πριν από τη μέτρηση, προκειμένου να επέλθει ισορροπία. Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης έγιναν υπό γωνία 90°. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού έγιναν σε θερμοκρασία 25°C και 50°C. Παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $1.0 \cdot 10^{-3}$ g/mL σε pH 7 και ιχνηθετήθηκαν με πυρένιο, σε αναλογία 1 μL διαλύματος πυρενίου (C= 1mM σε ακετόνη)/ 1 mL διαλύματος πολυμερούς. Τα δείγματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες, ώστε να εγκλωβιστεί το πυρένιο στον

υδρόφοβο πυρήνα των νανοσωματιδίων και έπειτα μετρήθηκαν. Πρώτα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στους 25°C και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 50°C, όπου κάθε διάλυμα παρέμεινε για 15 λεπτά προκειμένου να επέλθει εξισσορόπηση και έπειτα πραγματοποιήθηκε η μέτρηση στη νέα θερμοκρασία. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού πραγματοποιήθηκαν υπό γωνία 90°.

3.6.2 Επίδραση του pH

Η επίδραση της μεταβολής του pH στις ιδιότητες των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται ως συνέπεια της αυτοοργάνωσης των στατιστικών συμπολυμερών P(DMAEMA-co-QDMAEMA) σε υδατικά διαλύματα εξετάστηκε με τις τεχνικές δυναμικής και ηλεκτροφορετικής σκέδασης φωτός καθώς και με φασματοσκοπία φθορισμού. Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης $1.0 \cdot 10^{-3}$ g/mL σε pH 7. Αφού έμειναν σε ηρεμία για μια μέρα, από τα διαλύματα αυτά αφαιρέθηκαν απαραίτητες ποσότητες για αλλαγή του pH σε 3 και 10 για να μελετηθούν οι ιδιότητες σε pH ουδέτερο, όξινο και βασικό αντίστοιχα. Για να πραγματοποιηθεί η αλλαγή του pH από ουδέτερο σε βασικό προστέθηκε στάγδην κατάλληλος όγκος υδατικού διαλύματος NaOH 0.1M ώστε να ρυθμιστεί το pH από τη τιμή 7 στη τιμή 10. Αντίστοιχα για την αλλαγή του pH από ουδέτερο σε όξινο χρειάστηκε προσθήκη κατάλληλου όγκου υδατικού διαλύματος HCl 1M ώστε το pH να μετατραπεί από 7 σε 3. Και στις δύο περιπτώσεις τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για μια μέρα ώστε να επέλθει ισορροπία και έπειτα πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις. Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης του φωτός πραγματοποιήθηκαν υπό γωνία 90°. Για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού, παρασκευάστηκαν με αντίστοιχο τρόπο διαλύματα σε pH 7, από τα οποία παρασκευάστηκαν διαλύματα σε pH 3 και 10. Αφού τα διαλύματα έμειναν σε ηρεμία για λίγες ώρες, έγινε προσθήκη διαλύματος πυρενίου (σε αναλογία 1 μ L / 1 mL διαλύματος πολυμερούς) και τα vials που περιείχαν τα δείγματα σκεπάστηκαν με αλουμινόχαρτο και αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες πρώτου πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις ώστε να επέλθει ισορροπία.

3.6.3 Επίδραση της ιοντικής ισχύος

Η επίδραση της ιοντικής ισχύος μελετήθηκε στα συμπολυμερή P(DMAEMA-co-QDMAEMA) με τη χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός. Με σταδιακή προσθήκη διαφορετικών ποσοτήτων υδατικού διαλύματος NaCl 1M επιτεύχθηκαν διαφορετικές

συγκεντρώσεις άλατος στο δείγμα. Οι μετρήσεις έγιναν υπο γωνία 90° και σε τελικές συγκεντρώσεις άλατος:

C_{NaCl}	0,001 M	0,011 M	0,021 M	0,03 M	0,048 M	0,092 M	0,201 M	0,334 M	0,429 M	0,5 M
-------------------------	---------	---------	---------	--------	---------	---------	---------	---------	---------	-------

Τα αρχικά διαλύματα πολυμερούς ήταν υδατικά (σε απιονισμένο νερό) και είχαν συγκέντρωση $1.0 \cdot 10^{-3}$ g/mL και η κάθε προσθήκη πραγματοποιούνταν στο ίδιο διάλυμα ανά 15 λεπτά. Αφού περνούσαν 15 λεπτά από την κάθε προσθήκη, πραγματοποιούταν η εκάστοτε μέτρηση και γινόταν η επόμενη προσθήκη. Στην ανάλυση των αποτελεσμάτων έχει ληφθεί υπόψιν η μικρή αλλαγή της συγκέντρωσης του διαλύματος μετά από κάθε προσθήκη υδατικού διαλύματος NaCl 1M.

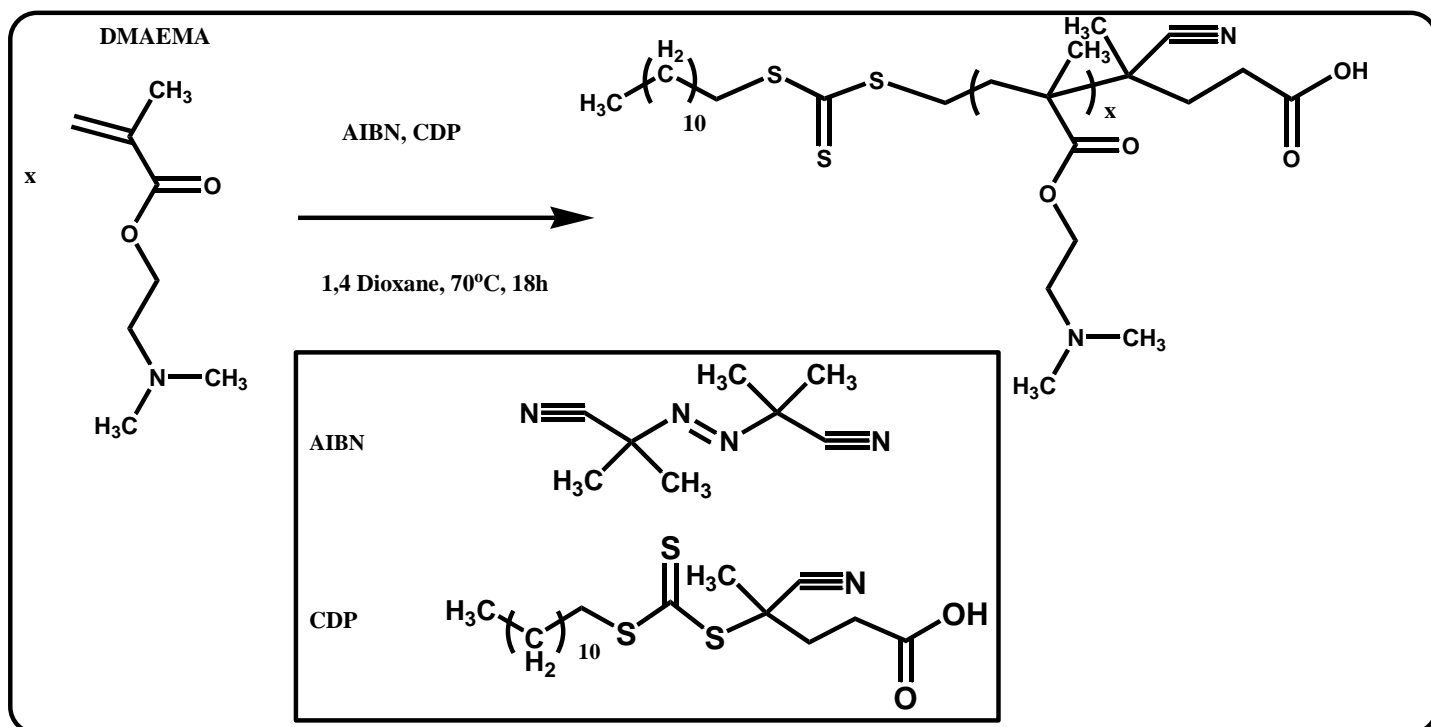
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η πορεία σύνθεσης του ομοπολυμερούς PDMAEMA και των αμφίφιλων συμπολυμερών P(DMAEMA-co-QDMAEMA) 90:10 και 80:20 (PQFD 10% και PQFD 20% αντίστοιχα για συντομία) που προκύπτουν από τη μερική τεταρτοταγοποίηση των αμινομάδων του ομοπολυμερούς, καθώς και τα μοριακά χαρακτηριστικά τους. Ο μοριακός χαρακτηρισμός τους, επιτεύχθηκε μέσω των τεχνικών της Χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), Φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) και Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FT-IR). Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι ιδιότητές τους σε υδατικά διαλύματα υπό την επίδραση φυσικοχημικών παραμέτρων. Ειδικότερα, οι ιδιότητες των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20% σε υδατικά διαλύματα εξετάστηκαν υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και του pH μέσω των τεχνικών φασματοσκοπίας Φθορισμού (FS), Δυναμικής (DLS) και Ηλεκτροφορετικής (ELS) σκέδασης φωτός. Επίσης, με την τεχνική της Δυναμικής σκέδασης φωτός μελετήθηκε η επίδραση της ιοντικής ισχύος στα υδατικά διαλύματα των συμπολυμερών. Τέλος μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού ανιχνεύτηκε η κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης (CAC), σε δείγματα που το επέτρεπε η αναλογία υδρόφοβου/ υδρόφιλου τμήματος.

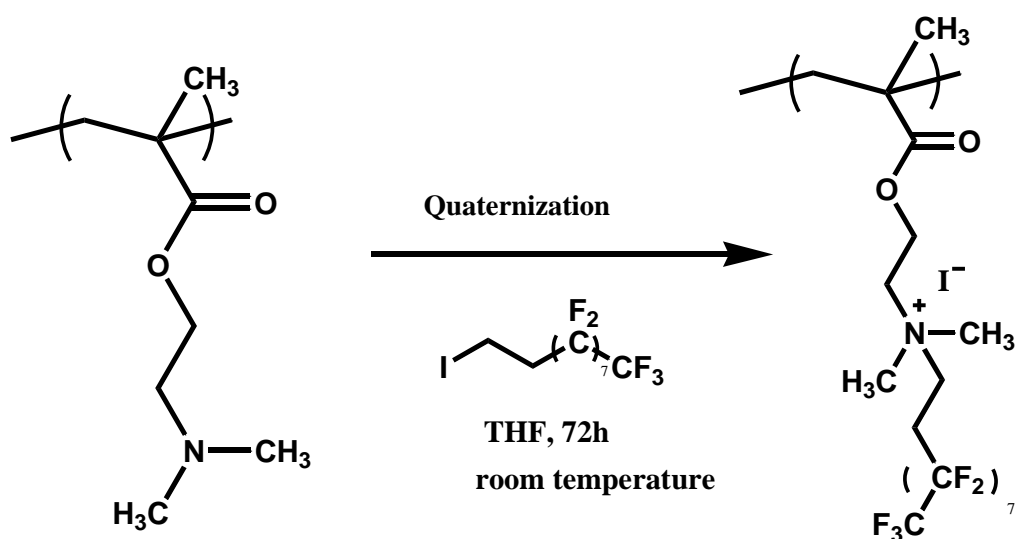
4.1 Σύνθεση των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%

Η σύνθεση του ομοπολυμερούς PDMAEMA (όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο) έγινε με την τεχνική πολυμερισμού RAFT. Χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση, το μονομερές του μεθακρυλικού εστέρα της διμεθυλοαμινοαιθανόλης (DMAEMA), ως CTA το 4-κυανο-4 - [(δωδέκυλο σουλφανυλοθειό καρβονύλο) σουλφάνυλο] πεντανοϊκό οξύ, το οποίο είναι αρκετά δραστικό για μεθακρυλικά μονομερή, και ως απαρχητής το AIBN. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε διαλύτη 1,4 διοξάνιο, στους 70°C για 18 ώρες και περιγράφεται παρακάτω στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4-1 Συνθετική πορεία παρασκευής του ομοπολυμερούς PDMAEMA

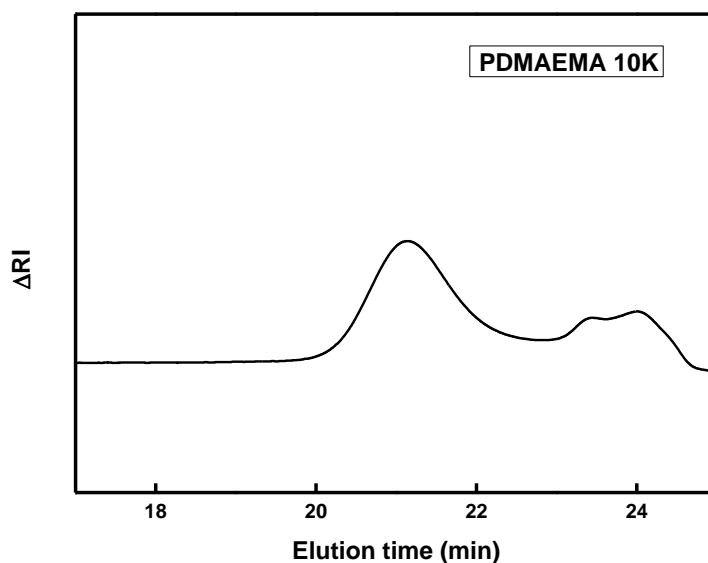
Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση τεταρτοταγοποίησης που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (Σχήμα 3-5) για την παρασκευή των συμπολυμερών. Απο την προσθήκη του αντιδραστήριου qf17 σε ποσοστό 10% κατά mol προέκυψε το συμπολυμερές PQFD 10% και απο αντίστοιχη προσθήκη σε ποσοστό 20% κατά mol προέκυψε το συμπολυμερές PQFD 20%.



Σχήμα 4-2 Αντίδραση τεταρτοταγοποίησης της αμινομάδας του DMAEMA με εισαγωγή της φθοριωμένης αλυσίδας qf17

4.2 Μοριακός χαρακτηρισμός του ομοπολυμερούς PDMAEMA

Το μοριακό βάρος και η κατανομή μοριακών βαρών του ομοπολυμερούς PDMAEMA που συντέθηκε με την τεχνική του πολυμερισμού RAFT προσδιορίστηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μοριακών βαρών (SEC) και παρουσιάζονται παρακάτω μαζί με το χρωματογράφημα.



Σχήμα 4-3 Χρωματογράφημα SEC ομοπολυμερούς PDMAEMA

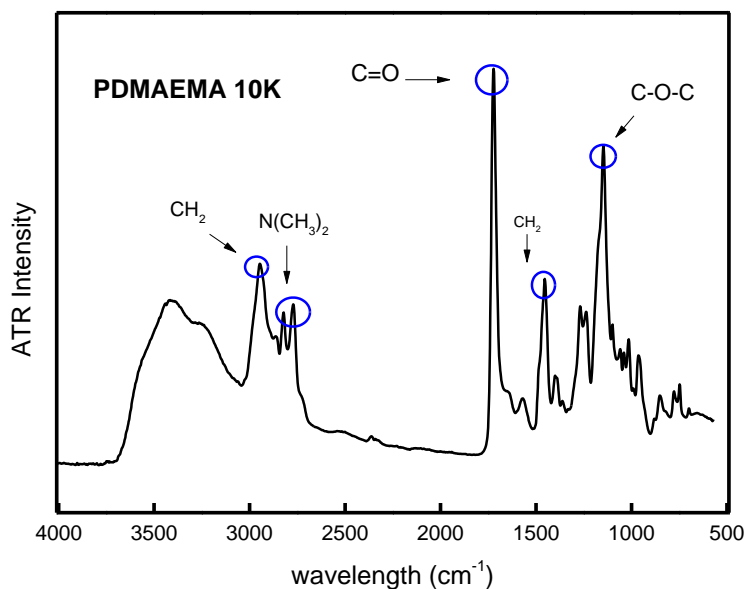
Peak	Elution time (min)	M_w (g/mol)	Polydispersity ($I=M_w/M_n$)
1	21.1	6450	1.14

Πίνακας 4-1 Μοριακά χαρακτηριστικά του ομοπολυμερούς PDMAEMA από χρωματογραφία SEC

Εκτός από την κορυφή του πολυμερούς στα 21 λεπτά παρατηρείται και μια κορυφή στα 24 λεπτά. Πιο πιθανό είναι να πρόκειται για κάποιο κατάλοιπο από τον διαλύτη που εμφανίζεται σε αυτό το χρόνο.

Η ταυτοποίηση της χημικής δομής του ομοπολυμερούς έγινε ποιοτικά και με την εφαρμογή της φασματοσκοπίας ATR FT-IR. Παρουσιάζεται παρακάτω το φάσμα μαζί

με την αποτίμηση των κορυφών για τις χαρακτηριστικές χημικές ομάδες που φέρει το πολυμερές.

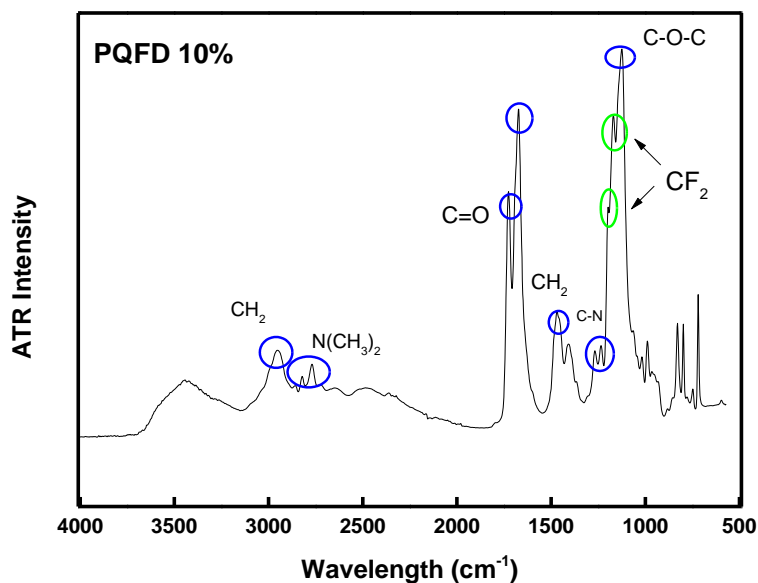


Σχήμα 4-4 Φάσμα FT-IR ομοπολυμερούς PDMAEMA

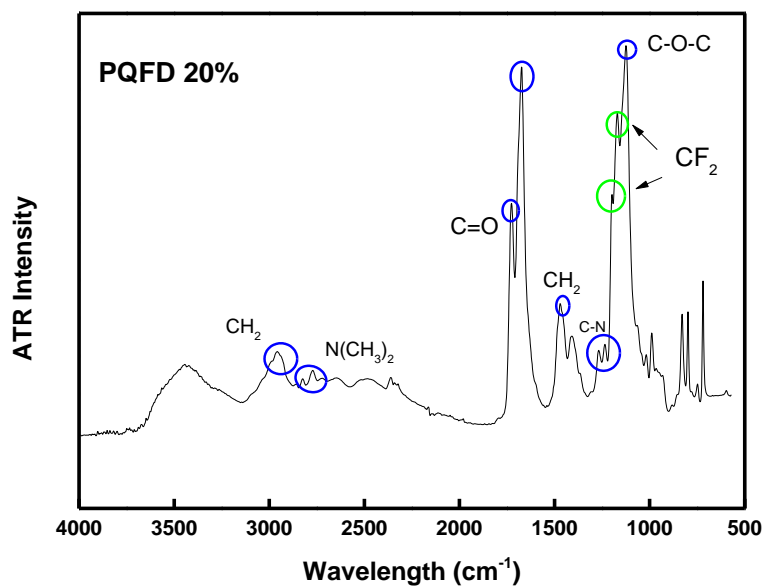
Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζεται το φάσμα του ομοπολυμερούς PDMAEMA. Από την αποτίμηση των κορυφών, οι μπάντες απορρόφησης: στα 2948 cm⁻¹ αντιστοιχούν σε δονήσεις έκτασης δεσμών C-H των ομάδων -CH₂ (ασύμμετρη έκταση) [74], στους κυματαριθμούς 2821 cm⁻¹ και 2771 cm⁻¹ σε δονήσεις έκτασης δεσμών της ομάδας της τριτοταγούς αμίνης -N(CH₃)₂ [75, 76]. Η κορυφή που εμφανίζεται στα 1719 cm⁻¹ αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης του καρβονυλίου της εστερικής ομάδας του PDMAEMA. Στα 1454 cm⁻¹ παρατηρείται μια ασύμμετρη κάμψη που αντιστοιχεί στους δεσμούς C-H των -CH₂. [74] Στα 1146 cm⁻¹ παρατηρείται μια δόνηση έκτασης δεσμών της ομάδας O=C-O-C της εστερικής ομάδας. [77] Σύμφωνα όμως με βιβλιογραφικές αναφορές σε αυτούς τους κυματαριθμούς αναμένεται και η δόνηση έκτασης δεσμού του C-N. [78] Θεωρούμε λοιπόν ότι υπάρχει αλληλεπικάλυψη των κορυφών με αποτέλεσμα να μην μπορούμε να διακρίνουμε ποια μπάντα αντιστοιχεί σε κάθε μια από τις δύο χημικές ομάδες. Κρίνοντας από βιβλιογραφικά στοιχεία, η δόνηση της O=C-O-C θεωρείται πως είναι ισχυρότερη.

4.3 Μοριακός χαρακτηρισμός των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%

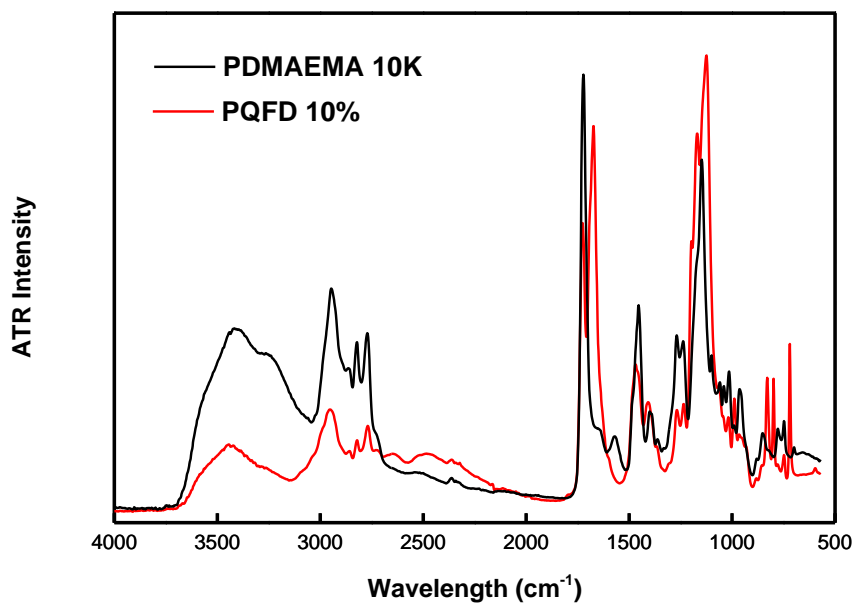
Για τον μοριακό χαρακτηρισμό των συμπολυμερών που προέκυψαν από τη χημική τροποποίηση του ομοπολυμερούς PDMAEMA χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές ATR-FTIR και $^1\text{H-NMR}$. Από το $^1\text{H-NMR}$ προσδιορίστηκε η χημική σύσταση των συμπολυμερών και δεδομένου ότι ήταν γνωστό το μοριακό βάρος του ομοπολυμερούς PDMAEMA προσδιορίστηκε θεωρητικά το μοριακό βάρος των συμπολυμερών. Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ και FT-IR, καθώς και οι αποτιμήσεις των χαρακτηριστικών κορυφών τους παρουσιάζονται παρακάτω.



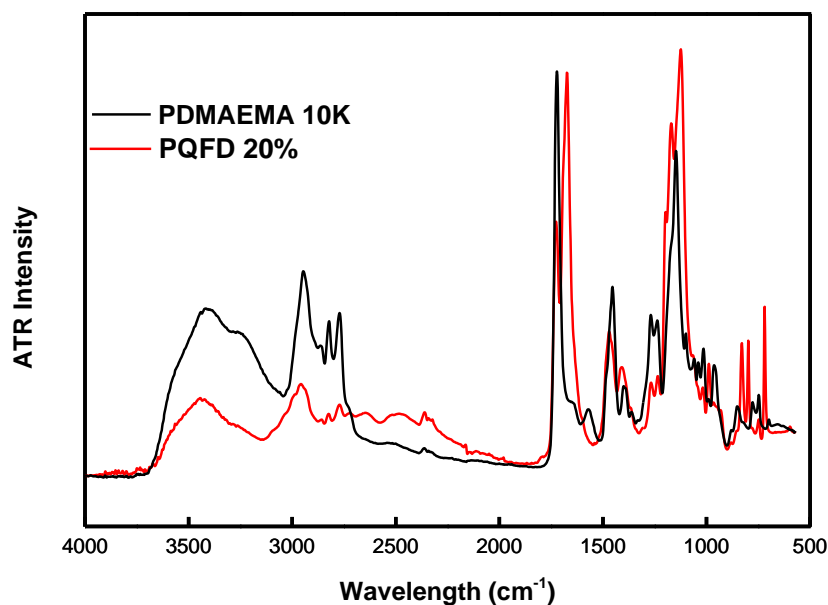
Σχήμα 4-5 Φάσμα FT-IR για το συμπολυμερές PQFD 10%



Σχήμα 4-6 Φάσμα FT-IR για το συμπολυμερές PQFD 20%

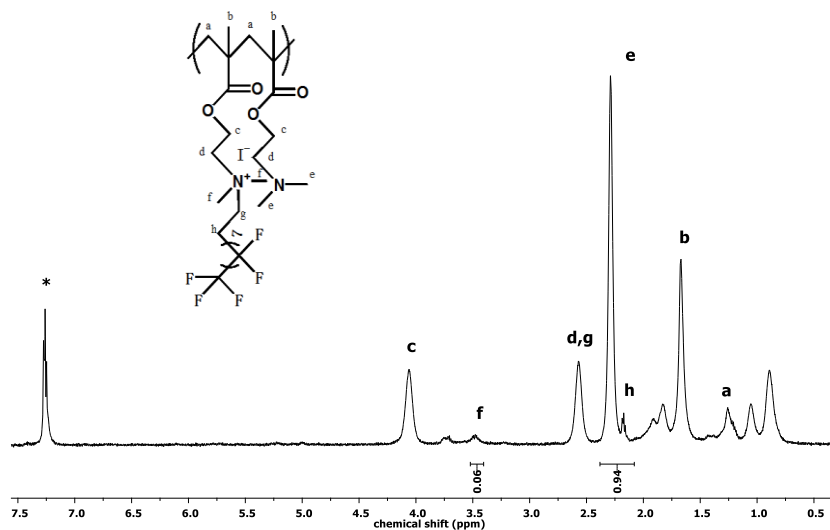


Σχήμα 4-7 Σύγκριση των φασμάτων FT-IR των PDMAEMA και PQFD 10%

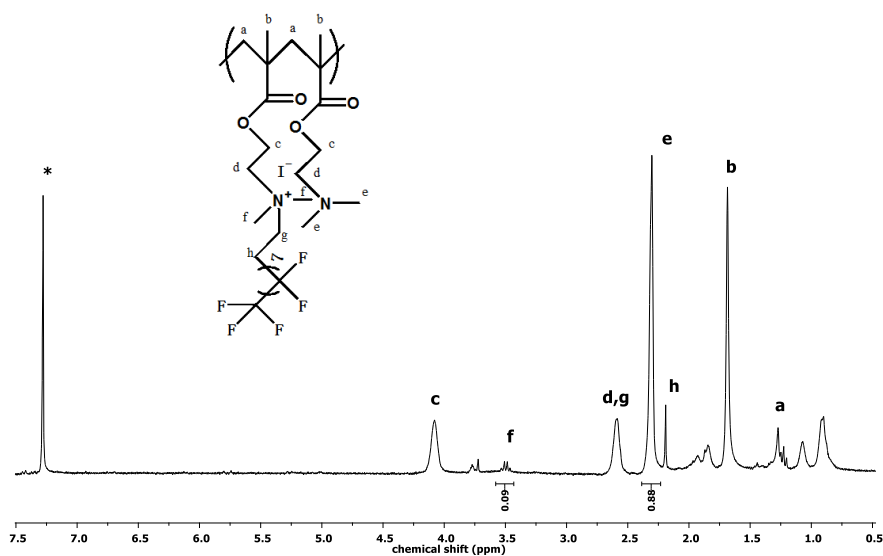


Σχήμα 4-8 Σύγκριση των φασμάτων FT-IR των PDMAEMA και PQFD 20%

Στα Σχήματα 4-5 και 4-6 εμφανίζονται τα φάσματα FT-IR για τα συμπολυμερή PQFD 10% και PQFD 20% αντίστοιχα. Η αντιστοίχιση των κορυφών έγινε με τη βοήθεια του φάσματος του PDMAEMA για το μεγαλύτερο μέρος των κορυφών. Από τη βιβλιογραφία ταυτοποιήθηκαν επίσης οι κορυφές συμμετρικής δόνησης έκτασης των δεσμών C-F των ομάδων CF_2 περίπου στα 1170 cm^{-1} και 1195 cm^{-1} [79]. Η κορυφή στα 1675 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση τάσης του δεσμού C=O του εστερικού καρβονυλίου.[80]



Σχήμα 4-9 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς PQFD 10%



Σχήμα 4-10 Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς PQFD 20%

Στα Σχήματα 4-9 και 4-10 παρουσιάζονται τα φάσματα χημικής μετατόπισης των πυρήνων πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για τα συμπολυμερή PQFD 10% και PQFD 20% αντίστοιχα.

Οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια της βιβλιογραφίας. [81] Η κορυφή στα 7,27 ppm αποδίδεται στο διαλύτη CDCl_3 (δευτεριωμένο χλωροφόρμιο). Τα υδρογόνα a της σκελετικής ομάδας CH_2 εμφανίζονται στα 1,28 ppm ενώ τα υδρογόνα b της μεθυλικής ομάδας εμφανίζονται στα 1,65 ppm. Τα αιθυλικά υδρογόνα c και d εμφανίζονται στα 4,07 και 2,62 ppm αντίστοιχα. Τα μεθυλικά υδρογόνα e, οι άνθρακες των οποίων συνδέονται με την τριτοταγή αμινομάδα εμφανίζονται στα 2,32 ppm. Τα υδρογόνα της ομάδας qf17 που έχει συνδεθεί σε κάποιες αμινομάδες είναι τα αιθυλικά g και h που εμφανίζονται στα 2,62 και 2,18 ppm αντίστοιχα. Είναι φανερό ότι τα υδρογόνα d και g αλληλεπικαλύπτονται. Τέλος έχουμε τα μεθακρυλικά υδρογόνα f που οι άνθρακες τους συνδέονται με την τεταρτογή αμινομάδα που έχει προσβληθεί από το αντιδραστήριο qf17, τα οποία εμφανίζονται στα 3,5 ppm.

Για τον προσδιορισμό της σύστασης των δύο συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν τα υδρογόνα των κορυφών e στα 2,32 ppm και f στα 3,5 ppm. Μετά την ολοκλήρωση των κορυφών και έχοντας κατά νου σε πόσα υδρογόνα αντιστοιχεί η κάθε κορυφή προκύπτει η σύσταση των PQFD 10% και PQFD 20%. Γνωρίζοντας τη σύσταση των συμπολυμερών, το μοριακό βάρος του αρχικού ομοπολυμερούς PDMAEMA και το

μοριακό βάρος του αντιδραστήριου qf17 μπορούν να υπολογιστούν και τα μοριακά βάρη των συμπολυμερών.

Ο τρόπος υπολογισμού των συστάσεων και των μοριακών βαρών είναι ο εξής. Το μοριακό βάρος του ομοπολυμερούς PDMAEMA (αφού αφαιρεθεί το μοριακό βάρος του CTA) διαιρείται με το μοριακό βάρος της μονομερικής μονάδας του DMAEMA και έτσι προκύπτει ο αριθμός των δομικών μονάδων DMAEMA που υπάρχουν στο ομοπολυμερές. Γνωρίζοντας τη σύσταση των συμπολυμερών, μπορούμε να υπολογίσουμε σε πόσες αμινομάδες έχει ενσωματωθεί το αντιδραστήριο qf17 και το ίδιο ως αντισταθμιστικό ιόν. Οπότε προσθέτουμε στο μοριακό βάρος του ομοπολυμερούς PDMAEMA το μοριακό βάρος του qf17 αντιδραστήριου όσες φορές χρειάζεται και προκύπτει το μοριακό βάρος του κάθε στατιστικού συμπολυμερούς PQFD. Στον Πίνακα 4-2 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

Sample name	M _w (g/mol)	DMAEMA %wt	QDMAEMA %wt
PQFD 10%	8200	93%	7%
PQFD 20%	8750	90%	10%

Πίνακας 4-2 Μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%

4.4 Μοριακός και φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των συσσωματωμάτων των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20% σε υδατικά διαλύματα.

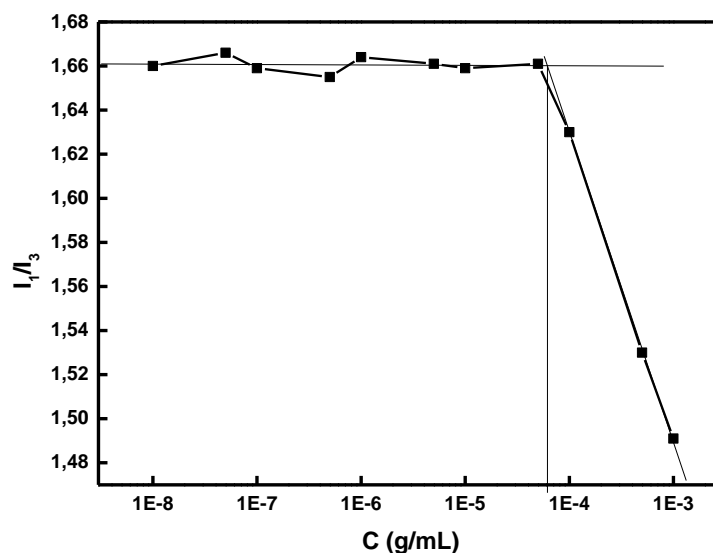
Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τη μελέτη της αυτοοργάνωσης των συγκεκριμένων συμπολυμερών σε διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικά πρωτόκολλα. Τα αποτελέσματα και των δυο πρωτοκόλλων θα παρουσιάζονται παράλληλα για την περίπτωση του κάθε συμπολυμερούς.

Παρουσιάζεται αρχικά η μελέτη για τον προσδιορισμό της CAC των συμπολυμερών και στη συνέχεια η διερεύνηση για την απόκριση των υδατικών διαλυμάτων των συμπολυμερών σε εξωτερικούς παράγοντες.

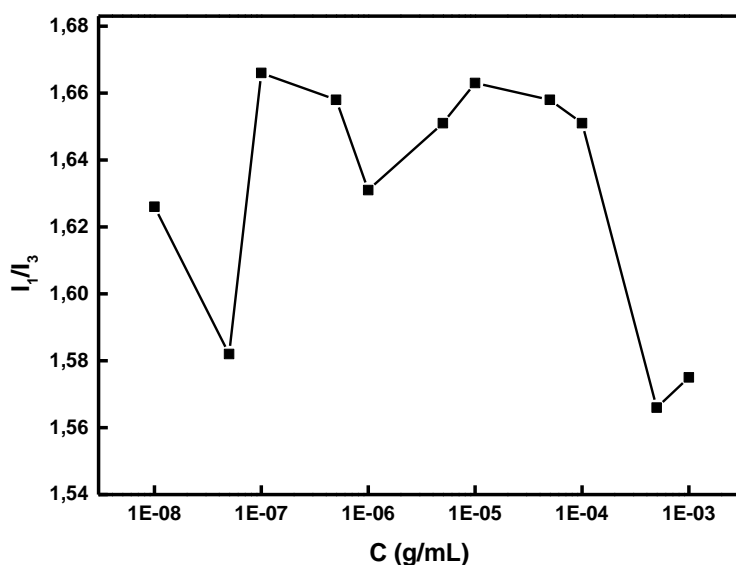
Τα υδατικά διαλύματα των συμπολυμερών διερευνήθηκαν μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού προκειμένου να διερευνηθεί εάν παρουσιάζουν κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού συσσωματωμάτων (CAC). Οι μετρήσεις

πραγματοποιήθηκαν με εγκλωβισμό του πυρενίου στο υδρόφοβο τμήμα των συσσωματωμάτων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αναμένεται η μείωση της CAC με την αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου τμήματος .[20]

Όπως επεξηγήθηκε στο πρώτο κεφάλαιο χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης το πυρένιο γιατί αποτελεί υδρόφοβη ένωση με μικρή διαλυτότητα στο νερό που μπορεί όμως να αυξηθεί σημαντικά σε λιγότερο πολικό περιβάλλον, αφού ως υδρόφοβη ουσία μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό των υδρόφοβων περιοχών των συσσωματωμάτων. Ο λόγος I_1/I_3 είναι πολύ ευαίσθητος στις μεταβολές πολικότητας του διαλύτη. Αύξηση του υδρόφοβου συστατικού σημαίνει ότι μεγαλύτερο ποσοστό πυρενίου θα εγκλωβιστεί στα συσσωματώματα καθώς ανιχνεύει την ύπαρξη υδρόφοβου μικροπεριβάλλοντος και άρα αναμένεται η τιμή του λόγου I_1/I_3 να αντιπροσωπεύει υδρόφοβο μικροπεριβάλλον.

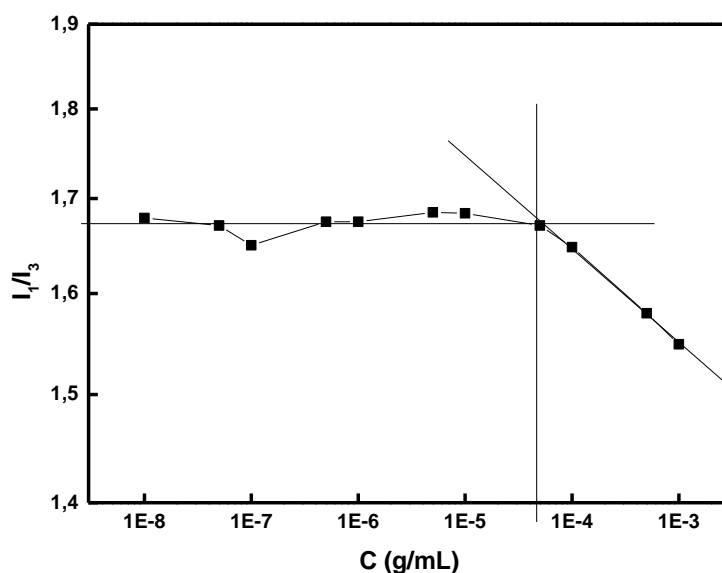


Σχήμα 4-11 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQQD 20% σε πρωτόκολλο H_2O

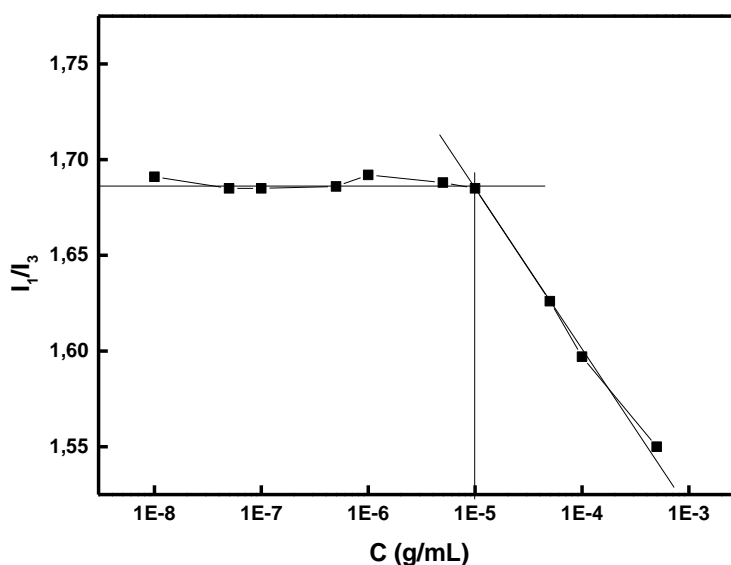


Σχήμα 4-12 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 10% σε πρωτόκολλο H₂O

Είναι φανερό πως η μορφή του διαγράμματος για το πολυμερές PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού δεν είναι αρκετά καλή ώστε να μπορεί να προκύψει ακριβής τιμή για την CAC καθώς δεν εμφανίζεται το χαρακτηριστικό πλάτω σε μικρές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 4-13 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF



Σχήμα 4-14 Διάγραμμα του λόγου της έντασης των σχετικών κορυφών I_1 / I_3 του πυρενίου συναρτήσει της συγκέντρωσης για το συμπολυμερές PQQD 20% σε πρωτόκολλο THF

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές CAC όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την παραπάνω μελέτη.

Δείγμα	CAC
PQQD 20% (απο πρωτόκολλο H ₂ O)	$6,2 \cdot 10^{-5}$ g/mL
PQQD 10% (απο πρωτόκολλο THF)	$4,7 \cdot 10^{-5}$ g/mL
PQQD 20% (απο πρωτόκολλο THF)	$9,9 \cdot 10^{-6}$ g/mL

Πίνακας 4-3 Τιμές Κρίσιμης Συγκέντρωσης σχηματισμού Συσωματωμάτων για τα συμπολυμερή PQQD 10% και PQQD 20%

4.4.1 Μελέτη της επίδρασης του pH σε διαλύματα των συμπολυμερών PQQD 10% και PQQD 20%

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο για τη μελέτη αυτή αξιοποιήθηκαν οι τεχνικές Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS), Ηλεκτροφορετικής Σκέδασης Φωτός (ELS) και Φασματοσκοπίας Φθορισμού (FS). Σε κάθε περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα σε pH 3, 7 και 10. Τα διαλύματα με pH 3 και 10 παρασκευάστηκαν από το

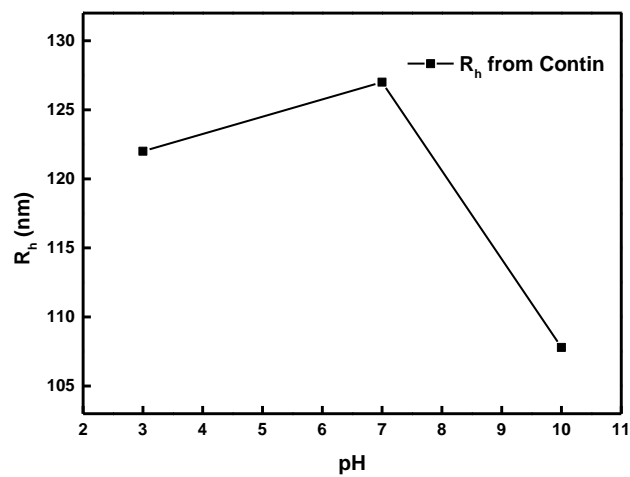
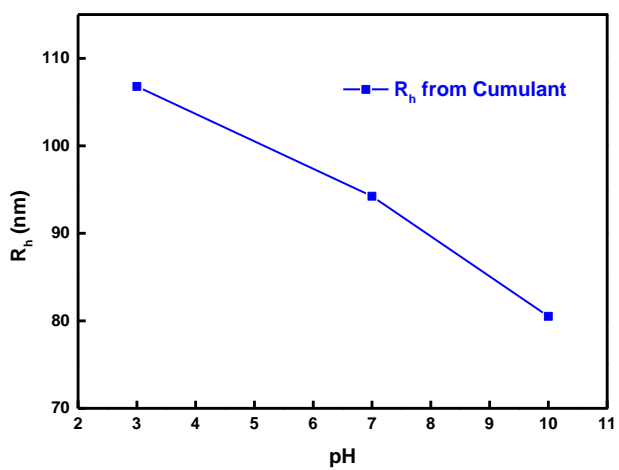
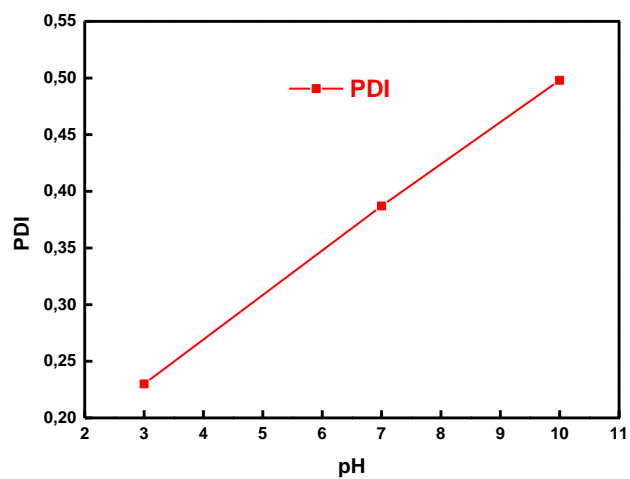
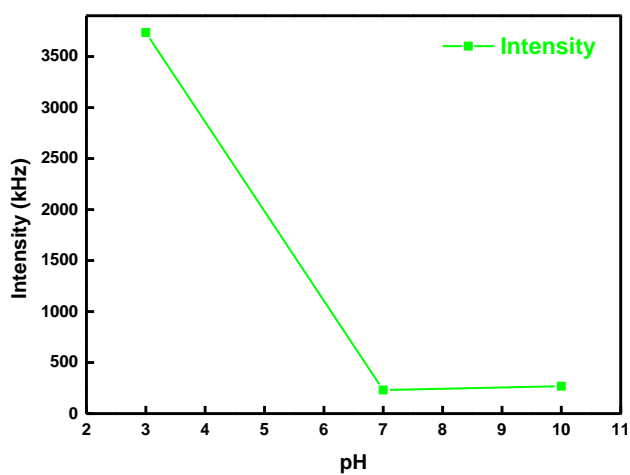
διάλυμα με pH 7 με προσθήκη HCl και NaOH αντίστοιχα. Όλα τα διαλύματα είχαν συγκέντρωση $1,0 \cdot 10^{-3}$ g/mL.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το ομοπολυμερές PDMAEMA αποτελεί μια ασθενή πολυβάση και συμπεριφέρεται ως αποκρινόμενος κατιοντικός πολυηλεκτρολύτης λόγω της ισορροπίας μεταξύ πρωτονίωσης-αποπρωτονίωσης της αμινιμάδας η οποία εξαρτάται από τη μεταβολή του pH. Σε ουδέτερα pH αποτελεί ένα υδρόφιλο ομοπολυμερές λόγω της μερικής πρωτονίωσης των αμινοομάδων και τα σωματίδια που υπάρχουν στο διάλυμα και είναι σε μορφή ελεύθερων αλυσίδων (unimers). Με την αύξηση του pH σε βασικές τιμές (9 και άνω) συμβαίνει πλήρης αποπρωτονίωση των αμινομάδων με αποτέλεσμα την μείωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων και τον σχηματισμό συσσωματωμάτων. Η μείωση του pH σε όξινες τιμές έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη πρωτονίωση των αμινομάδων του PDMAEMA, οπότε οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αυξάνονται και άρα αυξάνεται και η υδροφιλικότητα. Συνεπώς σε όξινα pH το PDMAEMA είναι περισσότερο διαλυτό από ότι σε βασικές τιμές pH και άρα αναμένονται σωματίδια μικρότερης μάζας.

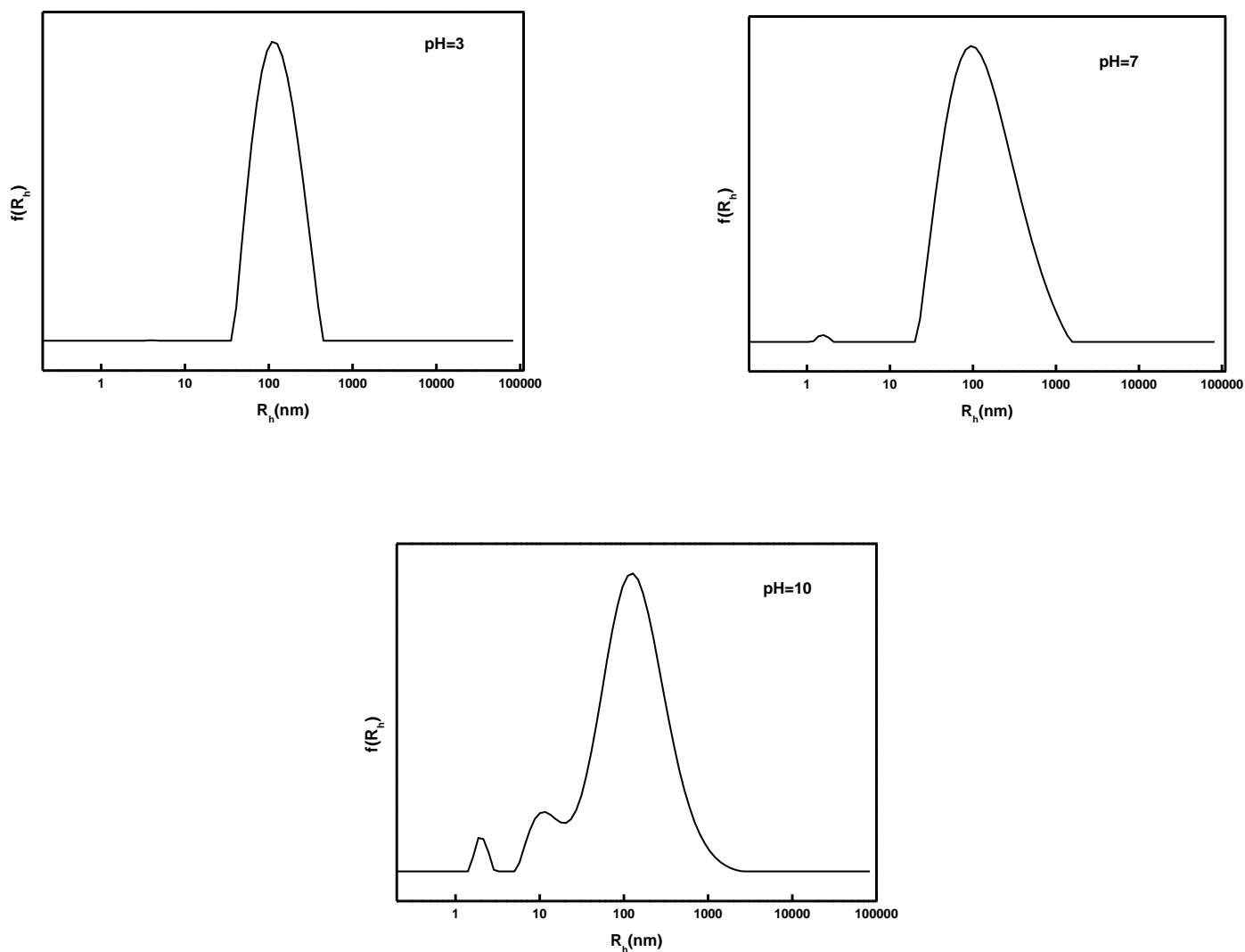
Το γεγονός ότι μέρος των αμινομάδων είναι μόνιμα φορτισμένο λόγω της μερικής προσθήκης του αντιδραστηρίου qf17 είναι αναμενόμενο να επηρεάσει τις ιδιότητες ανάλογα με το ποσοστό της προσθήκης. Επίσης δεν πρέπει να παραλειφθεί το γεγονός ότι κάθε τεταρτοταγής αμινομάδα φέρει μια αλυσίδα με 17 φθόρια. Αυτό σημαίνει ότι σε κάθε διάλυμα διαφορετικού pH θα υπάρχουν υδρόφοβα τμήματα στις πολυμερικές αλυσίδες και για το λόγο αυτό θα έχουμε συσσωματώματα στο διάλυμα. Το μέγεθος των συσσωματωμάτων θα επηρεάζεται από το pH σύμφωνα με τις ιδιότητες του PDMAEMA όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

4.4.1.1 Μελέτη για τα διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10%

Πρωτόκολλο Νερού

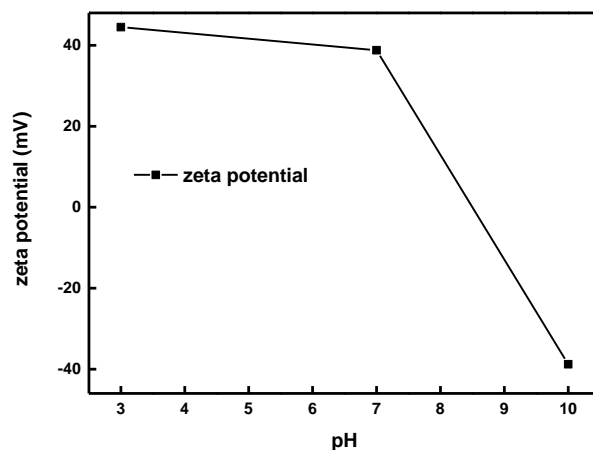


Σχήμα 4-15 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού



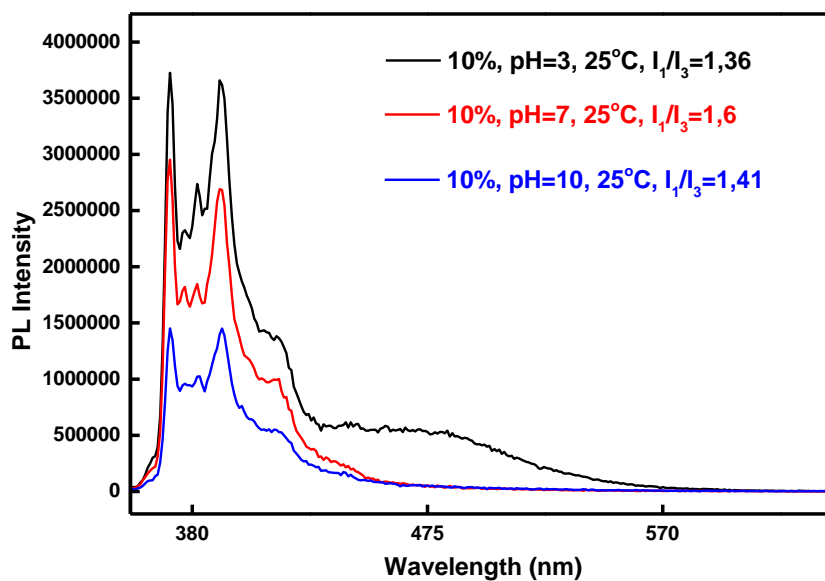
Σχήμα 4-16 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10

Απο τα αποτελέσματα της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός βλέπουμε ότι η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι πολύ μεγαλύτερη σε όξινο pH το οποίο συνοδεύεται και από τη μεγαλύτερη τιμή υδροδυναμικής ακτίνας σύμφωνα με τη μέθοδο Cumulant. Το αποτέλεσμα αυτό μας δείχνει ότι το συγκεκριμένο σύστημα διαλύεται σε pH 3 καλύτερα από ότι θα ήταν αναμενόμενο για ένα ομοπολυμερές PDMAEMA. Η απόκλιση αυτή μας δείχνει ότι η προσθήκη υδρόφοβων τμημάτων στην αλυσίδα του PDMAEMA επηρεάζει τη διαλυτότητα του πολυμερούς. Η τιμή της έντασης στο pH 10 είναι λίγο μεγαλύτερη από ότι στο pH 7 το οποίο ήταν αναμενόμενο και τα σωματίδια στο βασικό pH παρουσιάζουν τη μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα.



Σχήμα 4-17 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού

Το ζ-δυναμικό παρατηρείται να έχει θετική τιμή σε pH 3 και pH 7 και αρνητική τιμή σε pH 10. Η θετική τιμή του ζ-δυναμικού οφείλεται στη πρωτονίωση της αμινοομάδας σε όξινο pH. Σε ουδέτερο pH η τιμή είναι μικρότερη από ότι σε θετικό καθώς εδώ έχουμε μερική πρωτονίωση της αμινομάδας. Οι αρνητικές τιμές του ζ-δυναμικού αποδίδονται στο συνδυασμό της αποπρωτονίωσης των αμινομάδων και στην απορρόφηση των αντισταθμιστικών ιόντων ιωδίου (που συνοδεύουν το θετικό φορτίο των τεταρτοταγών αμινών).



Σχήμα 4-18 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10

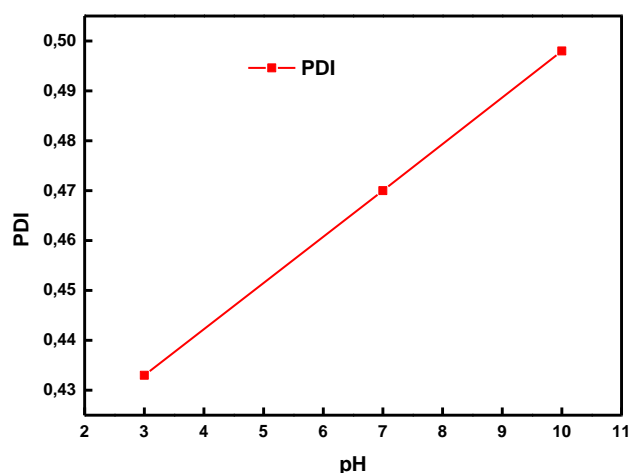
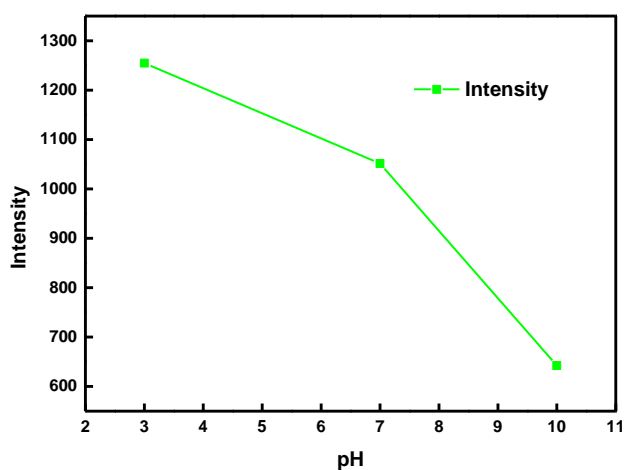
Όπως ήταν αναμενόμενο, σε pH 10 ο λόγος I_1/I_3 είναι μικρότερος από ότι σε pH 7 καθώς η αποπρωτονίωση των αμινομάδων των μονάδων DMAEMA οδηγεί σε αύξηση της υδροφοβικότητας και επομένως μείωση της πολικότητας. Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι σε pH 3 ο λόγος I_1/I_3 είναι μικρότερος από ότι σε pH 7 και 10. Το αποτέλεσμα αυτό δε φαίνεται λογικό καθώς η πλήρης πρωτονίωση των αμινομάδων σε pH 3 υπό φυσιολογικές συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα αύξηση της υδροφιλικότητας και άρα αύξηση του λόγου I_1/I_3 . Αυτό αρχικά αποδόθηκε σε σφάλμα και η μέτρηση επαναλήφθηκε εκ νέου χωρίς να αλλάξει όμως το αποτέλεσμα. Ίσως αυτό να σηματοδοτεί την αποτελεσματικότερη δημιουργία υδρόφοβων νανοπεριοχών σε αυτό το pH. Σε αυτό συνηγορεί και η εμφάνιση κορυφής excimer στο φάσμα (περίπου στα 480 nm).

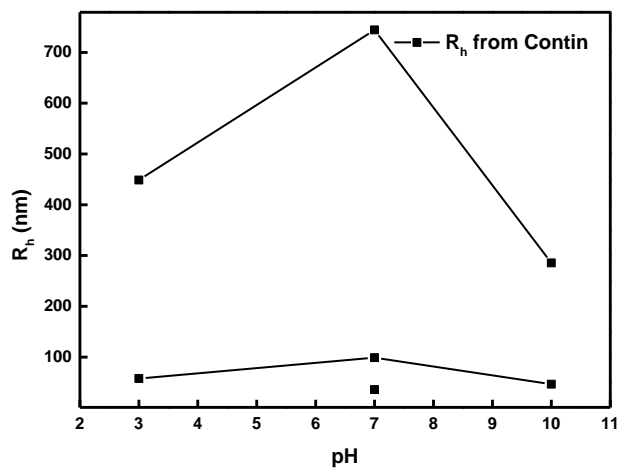
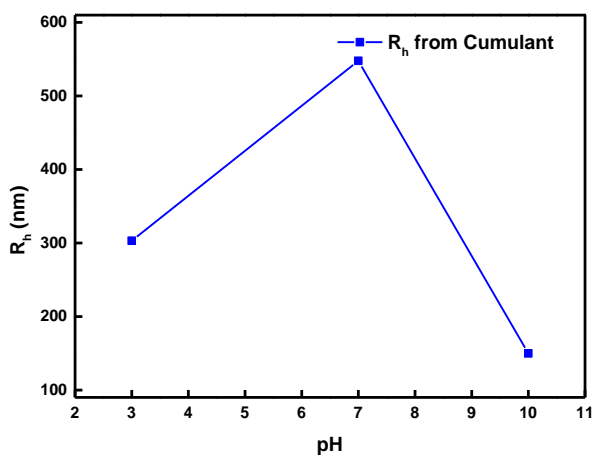
Στον παρακάτω πίνακα συγκεντρώνονται τα αποτελέσματα όλων των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

pH	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt	z-potential	I_1/I_3
7	232	94,2	0,387	4-105	127	98	+38,8 mV	1,6
3	3743	106,8	0,230	4-104	122	99	+44,5 mV	1,36
10	268	80,5	0,498	4-111	107,8	97	-38,8 mV	1,41

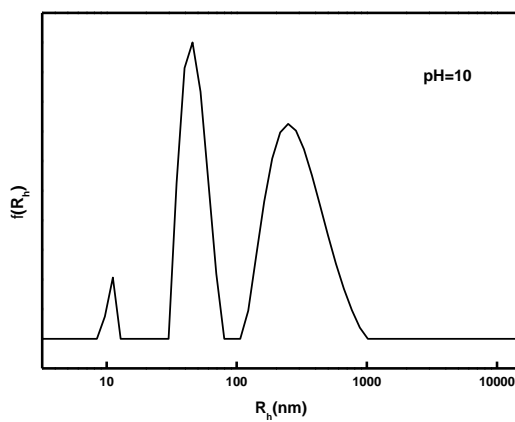
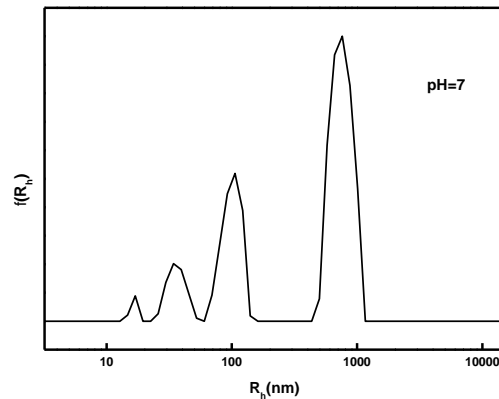
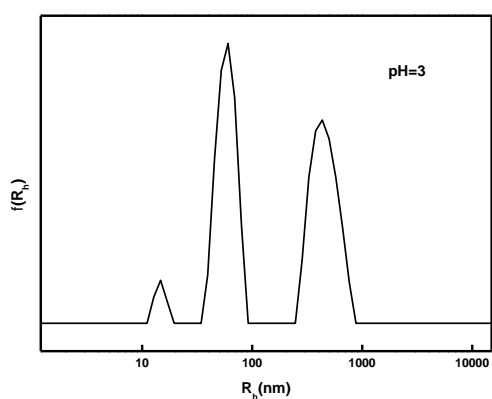
Πίνακας 4-4 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού συναρτήσει του pH

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου



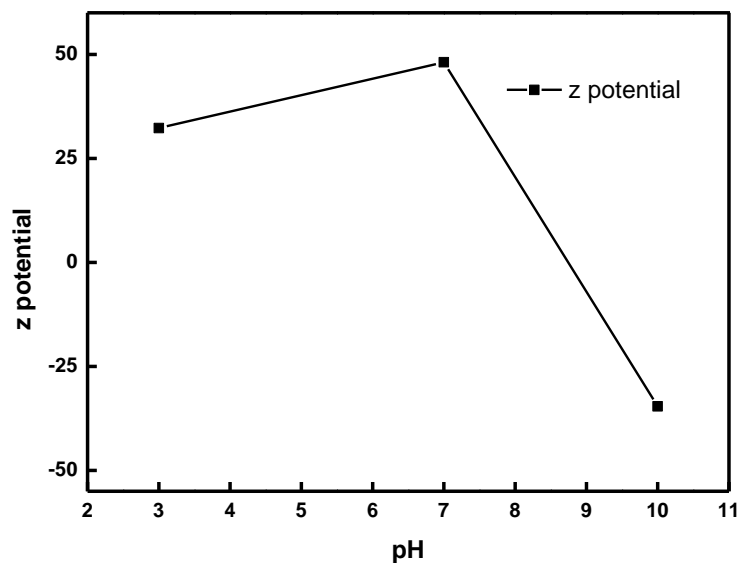


Σχήμα 4-19 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF



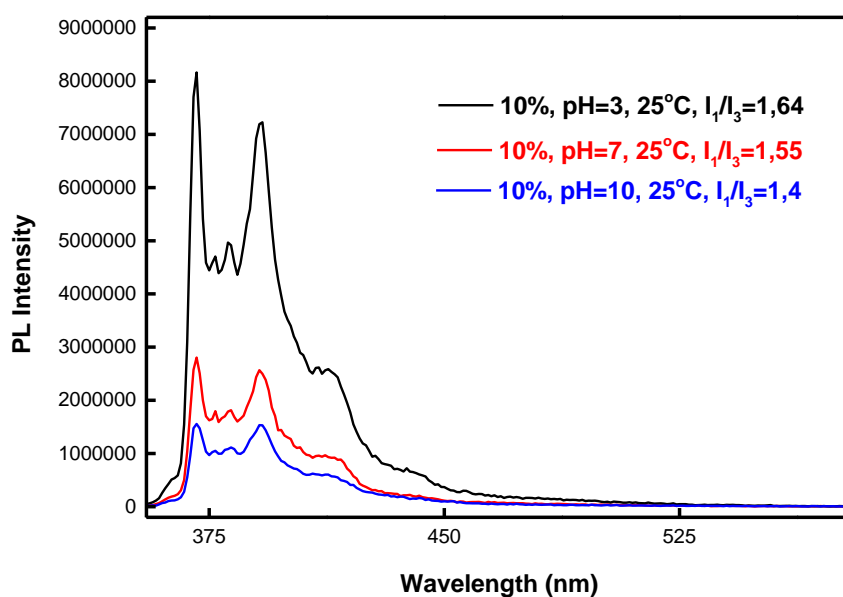
Σχήμα 4-20 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10

Από τα αποτελέσματα της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός βλέπουμε ότι με την αύξηση του pH μειώνεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Σε αυτόν τον τύπο διαλυμάτων παρατηρείται μεγαλύτερος αριθμός πληθυσμών καθώς διακρίνουμε δυο πληθυσμούς σε μεγάλο ποσοστό μέσα στα διαλύματα, το οποίο φαίνεται και από τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών. Η τεχνική cumulant αυτή τη φορά δίνει αποτελέσματα πιο κοντά στα αναμενόμενα με τα σωματίδια σε pH 7 να έχουν το μεγαλύτερο μέγεθος και αυτά σε pH 10 το μικρότερο.



Σχήμα 4-21 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF

Όπως ήταν αναμενόμενο οι τιμές του ζ-δυναμικού είναι θετικές σε pH 3 και 7 και σε pH 10 η τιμή είναι αρνητική λόγω της αποπρωτονίωσης των αμινομάδων και της προσρόφησης των ιόντων Ιωδίου. Αυτή τη φορά όμως η τιμή σε pH 7 είναι μεγαλύτερη της τιμής σε pH 3, το οποίο δε θα έπρεπε να συμβαίνει καθώς σε pH 3 είναι πλήρως πρωτονιωμένες οι αμινομάδες. Αυτό μπορεί να αποδοθεί ίσως στο γεγονός ότι η μέθοδος αυτή μετράει το φορτίο στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων. Είναι πιθανό τα συσσωματώματα στο διάλυμα που μετρήθηκε να έχουν τέτοια δομή ώστε κάποια από τα θετικά φορτία να είναι “κρυμμένα” μέσα στο συσσωμάτωμα.



Σχήμα 4-22 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10

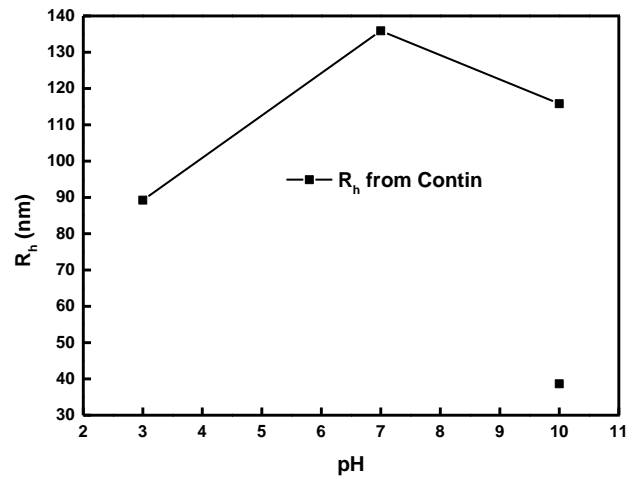
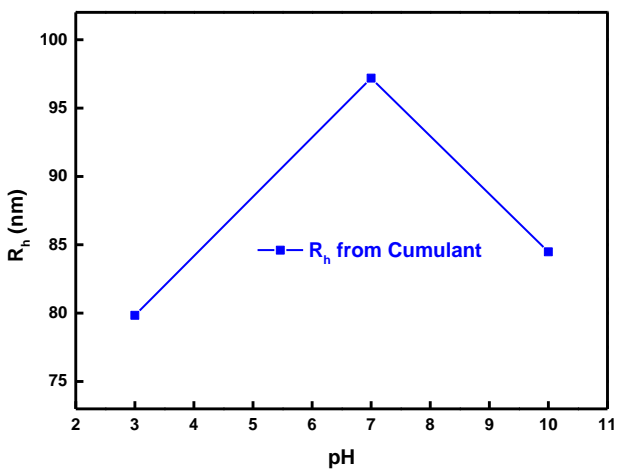
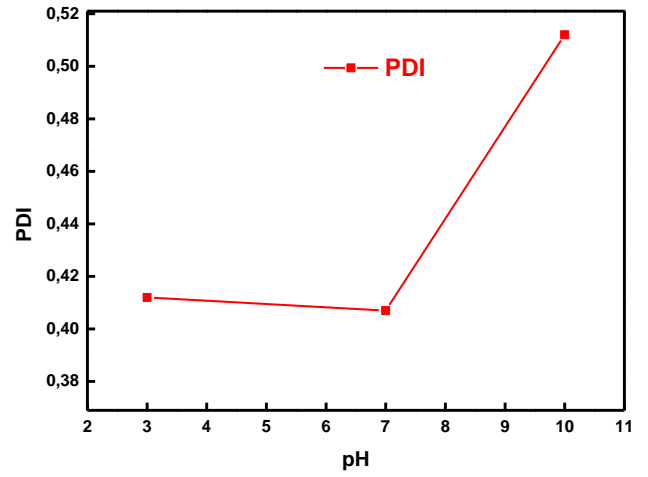
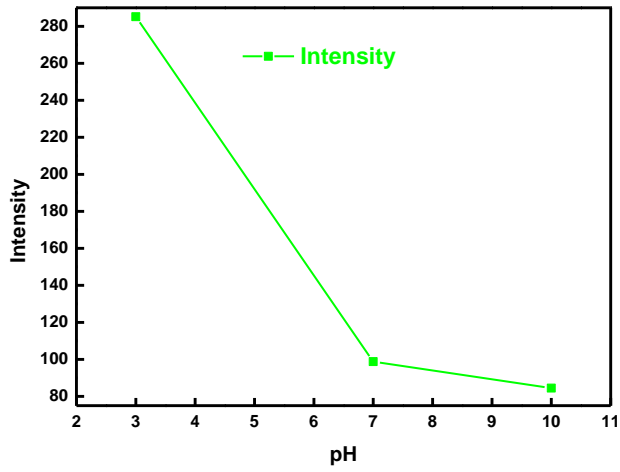
Με αυτό το πρωτόκολλο τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού είναι πιο κοντά στα αναμενόμενα με βάση τη βιβλιογραφία καθώς βλέπουμε ότι με μείωση του pH αυξάνεται ο λόγος I_1/I_3 , καθώς με μείωση του pH αυξάνεται το ποσοστό πρωτονίωσης των αμινομάδων με αποτέλεσμα την αύξηση της υδροφιλικότητας και άρα αύξηση του λόγου I_1/I_3 . Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα από όσες μεθόδους χρησιμοποιήθηκαν.

pH	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt	z-potential	I_1/I_3
7	1052	548	0,47	4-128	36	10	+32,3 mV	1,64
					99	27		
					744	61		
3	389	303	0,433	4-114	58	47	+48,1 mV	1,55
					449	48		
10	642	150	0,498	4-110	47	38	-34,6 mV	1,4
					285	58		

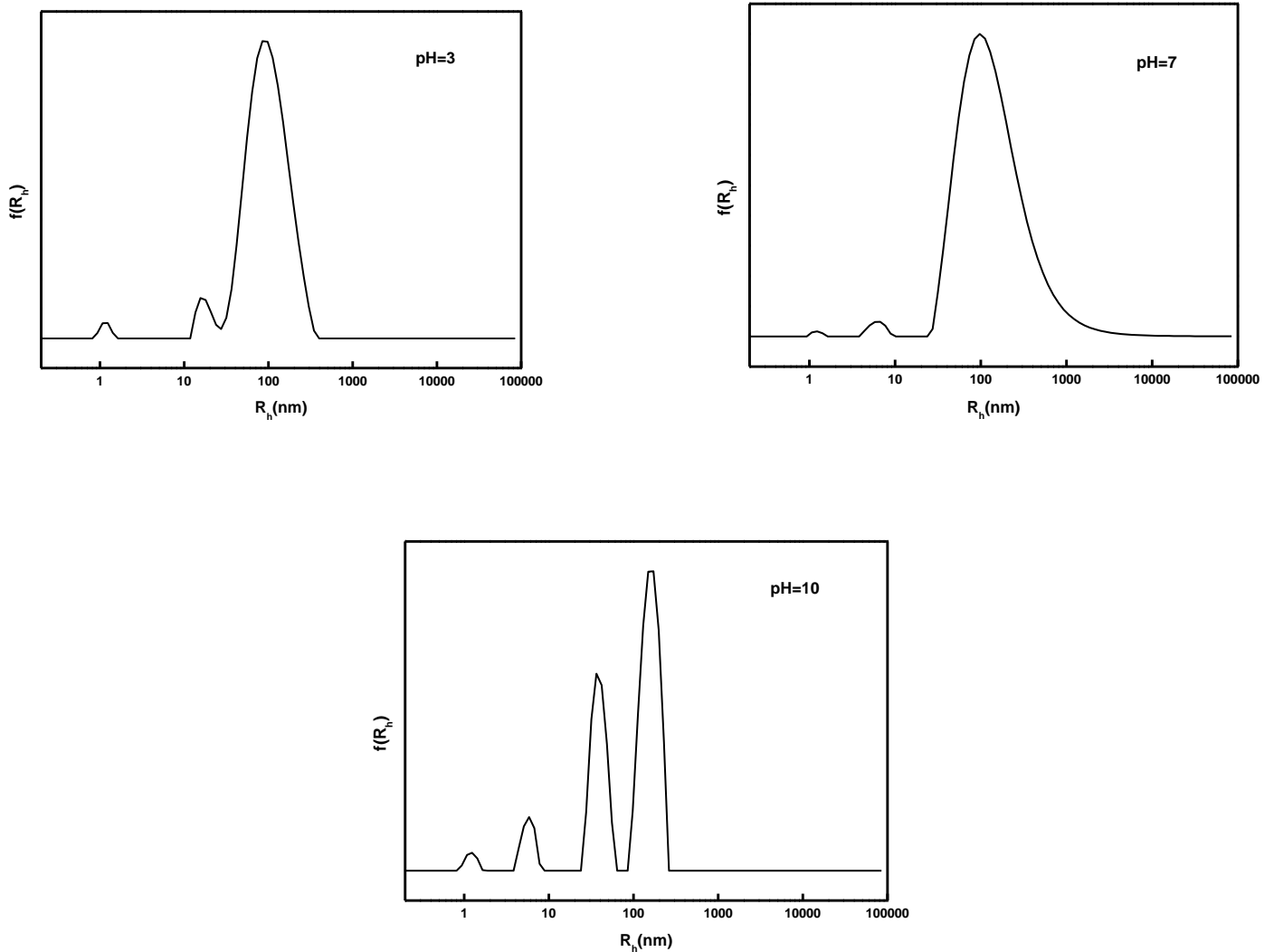
Πίνακας 4-5 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF συναρτήσει του pH

4.4.1.2 Μελέτη για τα διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20%

Πρωτόκολλο Νερού

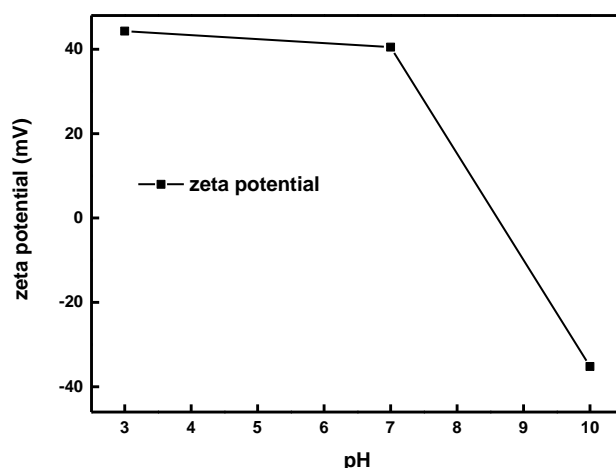


Σχήμα 4-23 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού



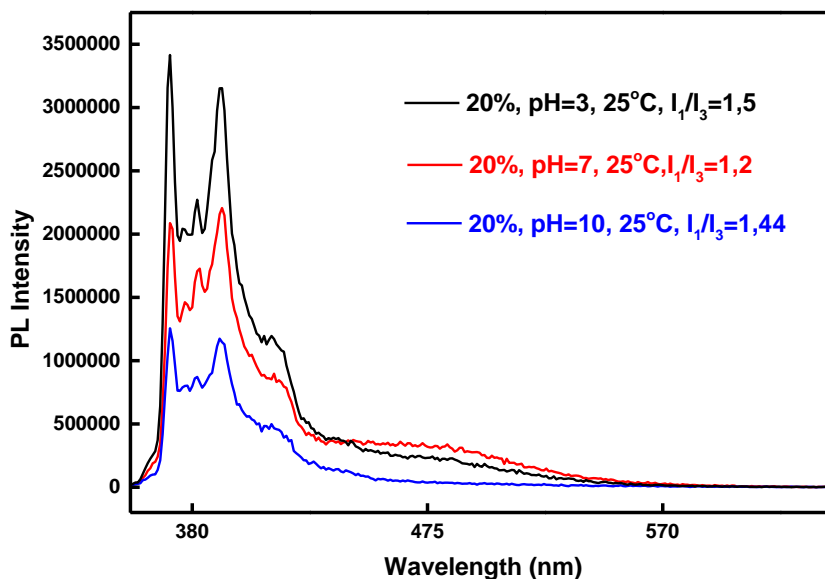
Σχήμα 4-24 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού και σε pH 3, 7 και 10

Απο τα αποτελέσματα της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός βλέπουμε ότι με την αύξηση του pH μειώνεται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Διακρίνουμε δυο πληθυσμούς σε μεγάλο ποσοστό μέσα στα διαλύματα με pH 10 και υπάρχει η πιθανότητα να υπάρχουν δυο πληθυσμοί και στα διαλύματα με pH 3 και 7 οι οποίοι να μην είναι δυνατό να διαχωριστούν. Τα αποτελέσματα για την υδροδυναμική ακτίνα και με την τεχνική CONTIN και με την τεχνική Cumulant είναι σύμφωνα με αυτό που αναμενόταν δηλαδή τα σωματίδια σε pH 7 έχουν το μεγαλύτερο μέγεθος.



Σχήμα 4-25 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού

Όπως ήταν αναμενόμενο οι τιμές του ζ-δυναμικού είναι θετικές σε pH 3 και 7 και σε pH 10 η τιμή είναι αρνητική λόγω της αποπρωτονίωσης των αμινομάδων και της προσρόφησης των ιόντων Ιωδίου. Λόγω της πλήρους πρωτονίωσης των αμινομάδων των ομάδων DMAEMA, η τιμή ζ-δυναμικού σε pH 3 είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε pH 7 όπου έχουμε μόνο μερική πρωτονίωση.



Σχήμα 4-26 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού και pH 3, 7 και 10

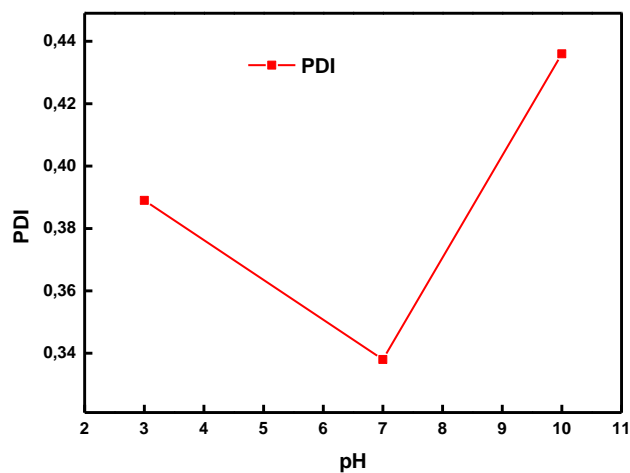
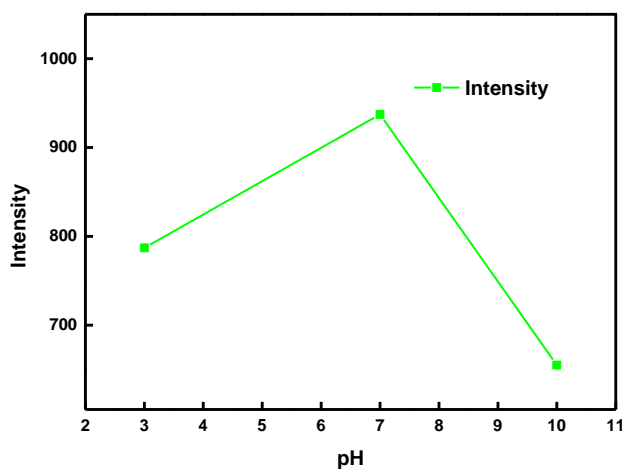
Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού και σε αυτή την περίπτωση διαφωνούν με τα προβλεπόμενα από τη θεωρία. Η τιμή του λόγου I_1/I_3 είναι η μεγαλύτερη στο διάλυμα με pH 3, το οποίο είναι λογικό, όμως έχουμε τιμή του λόγου σε pH 7 να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή σε pH 10. Η αποπρωτονίωση των αμινομάδων των μονάδων DMAEMA σε pH 10 οδηγεί σε αύξηση της υδροφοβικότητας και επομένως μείωση της πολικότητας, άρα θα έπρεπε να έχουμε μικρότερη τιμή I_1/I_3 σε pH 10.

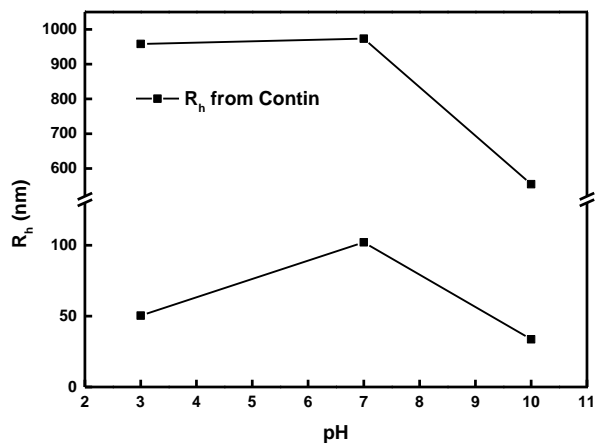
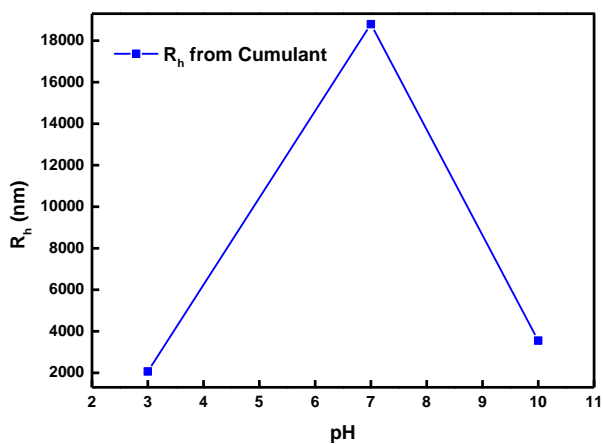
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα συνολικά αποτελέσματα από τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν.

pH	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt	z-potential	I_1/I_3
7	99	97	0,407	4-105	136	94	+40,5 mV	1,21
3	285	80	0,412	4-105	89	98	+44,3 mV	1,5
10	150	84	0,512	4-110	39 116	31 58	-35,2 mV	1,44

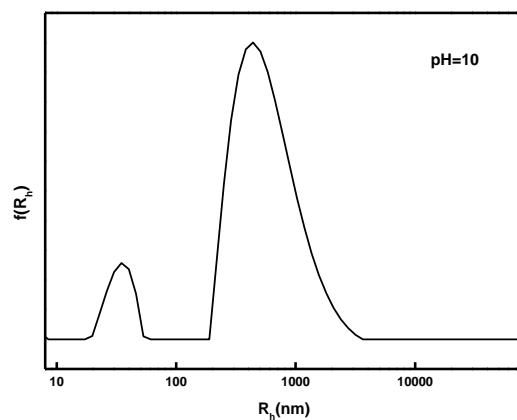
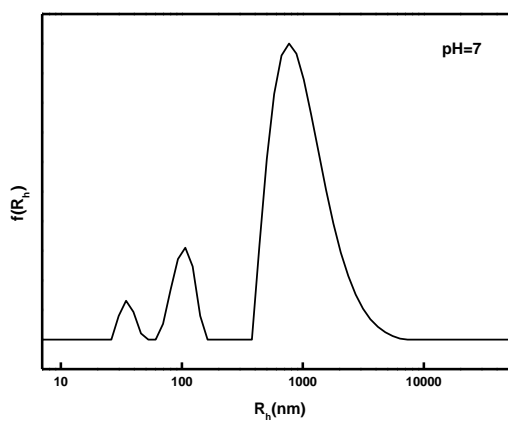
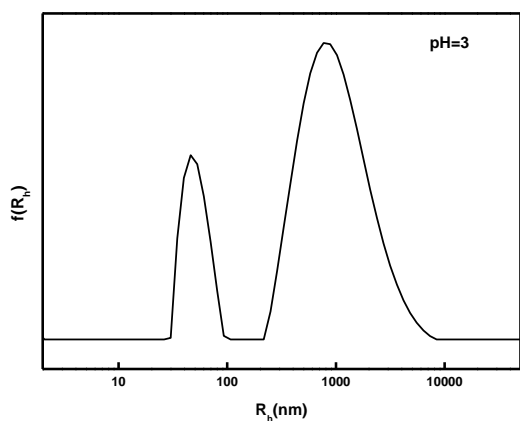
Πίνακας 4-6 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού συναρτήσει του pH

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου



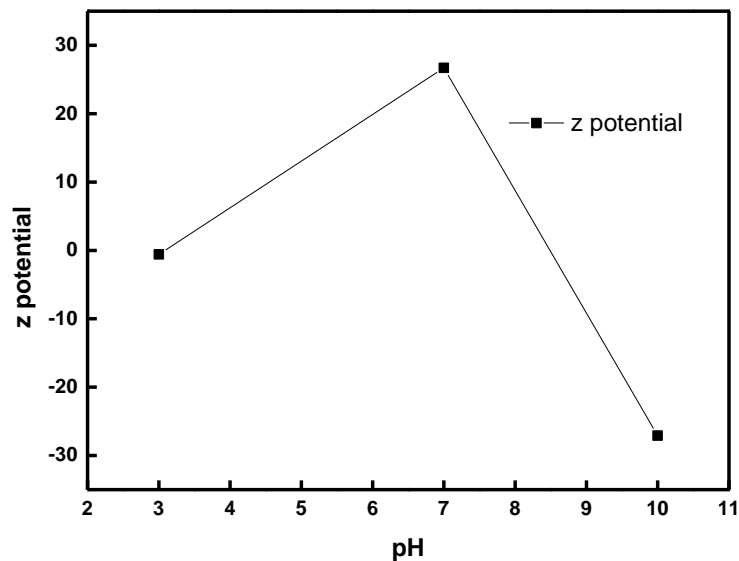


Σχήμα 4-27 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF



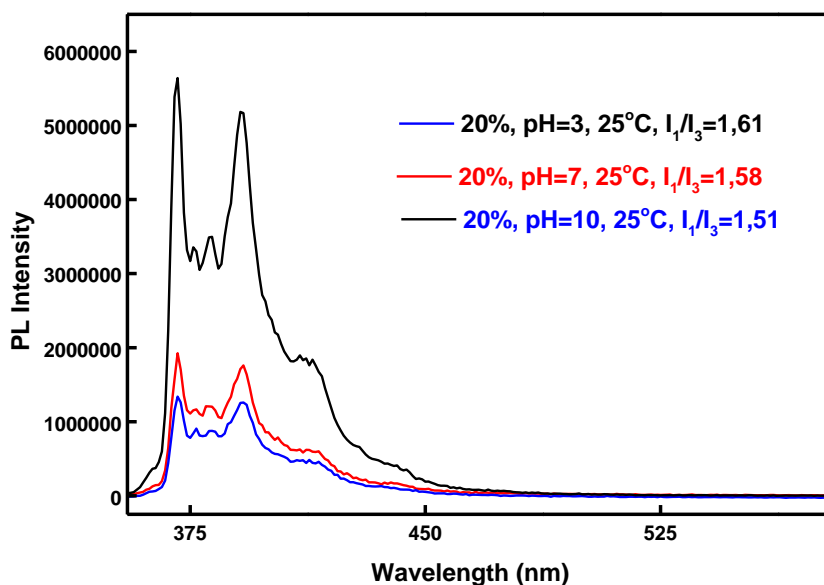
Σχήμα 4-28 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF και σε pH 3, 7 και 10

Απο τα αποτελέσματα της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός βλέπουμε ότι σύμφωνα με την τεχνική CONTIN και τα τρία διαλύματα περιέχουν δυο πληθυσμούς. Στο διάλυμα με pH 7 εμφανίζονται τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια ενώ σε αυτό με pH 10 τα μικρότερα. Όσο αφορά την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ένταση αντιστοιχεί στο ουδέτερο διάλυμα, με την ένταση στο βασικό διάλυμα να είναι η μικρότερη.



Σχήμα 4-29 Διάγραμμα ζ-δυναμικού συναρτήσει του pH για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF

Όπως είναι αναμενόμενο η τιμή ζ-δυναμικού είναι αρνητική σε pH 10 λόγω της αποπρωτονίωσης της αμινομάδας των μονάδων DMAEMA και της ύπαρξης των ιόντων ιωδίου και θετική σε pH 7 λόγω της μερικής πρωτονίωσης των αμινομάδων. Σε pH 3 η τιμή του ζ-δυναμικού θα έπρεπε να είναι υψηλότερη από του pH 7 λόγω της πλήρους πρωτονίωσης των αμινομάδων. Παρ όλα αυτά η τιμή του ζ-δυναμικού προέκυψε ελάχιστα κάτω από το μηδέν. Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι λογικό οπότε η μέτρηση επαναλήφθηκε αλλά και πάλι το αποτέλεσμα δεν άλλαξε. Υπάρχει η πιθανότητα λόγω της δομής των συσσωματωμάτων κάποια θετικά φορτία να είναι κρυμμένα μέσα στη δομή και περισσότερα ανιόντα ιωδίου να βρίσκονται στην επιφάνεια και να προκύπτει αρνητικό το ζ-δυναμικό.



Σχήμα 4-30 Φάσματα εκπομπής φθορισμού πυρενίου για διαλύματα PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF και pH 3, 7 και 10

Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού σε αυτή την περίπτωση είναι σύμφωνα με τα προβλεπόμενα από τη βιβλιογραφία. Η τιμή του λόγου I_1/I_3 αυξάνεται με τη μείωση του pH, γεγονός που προκύπτει από την αύξηση της υδροφιλικότητας όσο μειώνεται το pH καθώς αυξάνεται το ποσοστό πρωτονίωσης των αμινομάδων με αποτέλεσμα την αύξηση του λόγου I_1/I_3 .

pH	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt	z-potential	I_1/I_3
7	937	18977	0,338	4-130	102	11	+26,7 mV	1,58
					973	84		
3	787	2061	0,389	4-133	50	20	-0,575 mV	1,61
					958	79		
10	655	3549	0,436	4-121	34	10	-27,1 mV	1,51
					555	87		

Πίνακας 4-7 Χαρακτηριστικά συσσωματωμάτων του PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF συναρτήσει του pH

4.4.2 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%

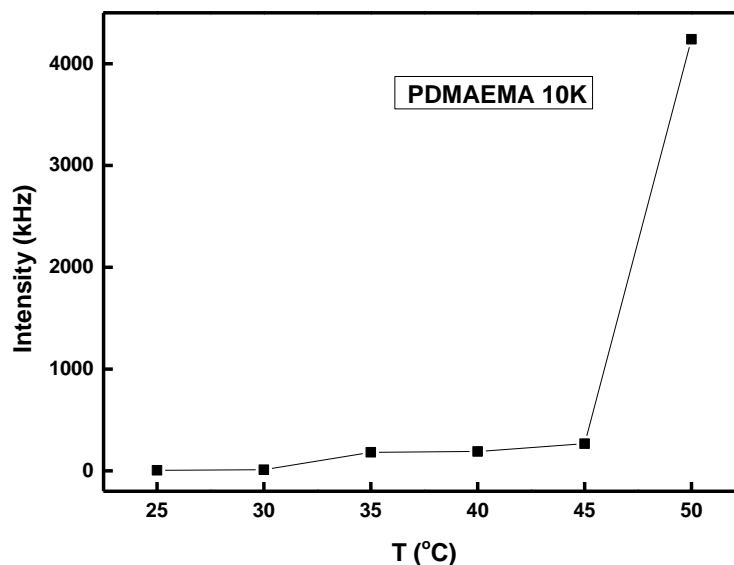
Για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης μελέτης, αξιοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS) και της Φασματοσκοπίας Φθορισμού (FS). Για την παρασκευή των διαλυμάτων και για τα δυο πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν και πάλι δυο πρωτόκολλα, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Στην περίπτωση του DLS χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20% σε pH 7 και συγκέντρωση $1,0 \cdot 10^{-3}$ g/mL. Εξετάστηκε εύρος θερμοκρασιών (ανά 5°C) από 25°C έως και 50-55°C.

Για τη μέθοδο FS επίσης χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης $1,0 \cdot 10^{-3}$ g/mL αλλά σε pH 7, 3 και 10. Τα διαλύματα pH 3 και 10 παρασκευάστηκαν από το διάλυμα με pH 7 με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην προηγούμενη υποενότητα και όλα τα διαλύματα ιχνηθετήθηκαν με πυρένιο σε συγκέντρωση 1μL διαλύματος πυρενίου/ 1mL διαλύματος πολυμερούς. Ο φθορισμός των διαλυμάτων μελετήθηκε σε θερμοκρασίες 25°C και 50°C.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, το ομοπολυμερές PDMAEMA είναι αποκρίσιμο στις θερμοκρασιακές μεταβολές και έχει ως κρίσιμη κατώτερη θερμοκρασία διάλυσης (LCST) στο νερό τους 40°C με 50°C [71]. Επομένως το PDMAEMA σε θερμοκρασίες κάτω της LCST είναι υδρόφιλο και οι αλυσίδες του παραμένουν διαλυμένες στο νερό. Αυτό συμβαίνει καθώς σε θερμοκρασίες κάτω της LCST οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ H₂O και πολυμερούς κυριαρχούν έναντι των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων. Συνεπώς οι αλυσίδες του PDMAEMA παραμένουν διαλυμένες στο υδατικό μέσο και δεν σχηματίζονται συσσωματώματα. Σε αντίθετη περίπτωση, σε θερμοκρασίες άνω της LCST το PDMAEMA είναι υδρόφοβο καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζονται οι διαμοριακοί δεσμοί με αποτέλεσμα να καταστρέφονται οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μονάδων του PDMAEMA και του υδατικού μέσου και άρα υπερισχύουν οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.[71] Η τιμή της LCST για τα ομοπολυμερή εξαρτάται από το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τη συγκέντρωση του διαλύματος, την ιοντική ισχύ, αλλά και το pH καθώς σε όξινες τιμές pH αναμένεται να μην υπάρχει θερμοκρασιακή απόκριση. [72] Στην περίπτωση των συστημάτων που εξετάζονται όμως αναμένεται να δούμε μικρότερη τιμή για την LCST καθώς διάσπαρτες στη δομή της πολυμερικής

αλυσίδας βρίσκονται οι φθοριωμένες πλευρικές ομάδες τις οποίες ενθέσαμε σε διαφορετικά ποσοστά στο αρχικό ομοπολυμερές PDMAEMA. Οι δομές αυτές είναι υδρόφοβες οπότε είναι λογικό να περιμένουμε συσσωμάτωση από μικρές θερμοκρασίες. Για καλύτερη μελέτη της αλλαγής της LCST, παρασκευάστηκε ένα υδατικό διάλυμα του PDMAEMA σε συγκέντρωση $1,0 \cdot 10^{-3}$ g/mL χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο απευθείας διάλυσης σε νερό και μελετήθηκε η απορρόφηση του συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

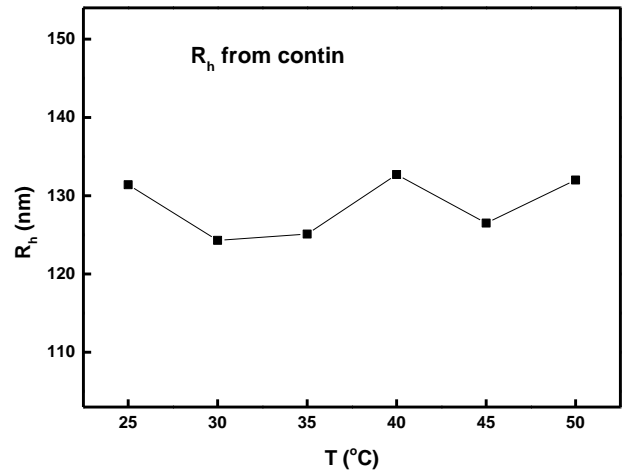
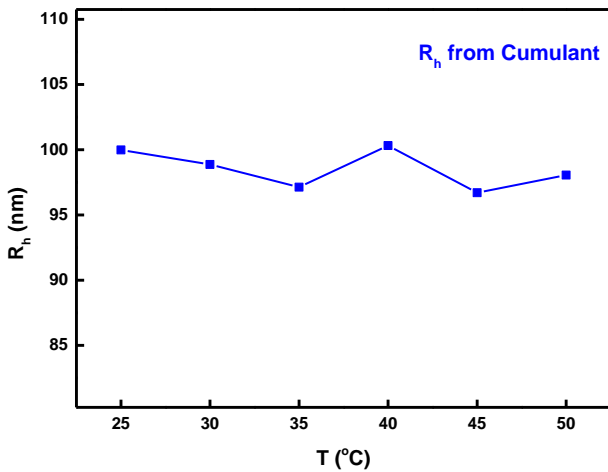
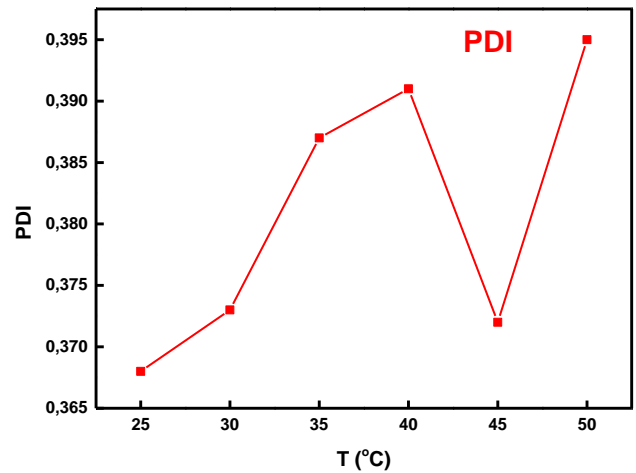
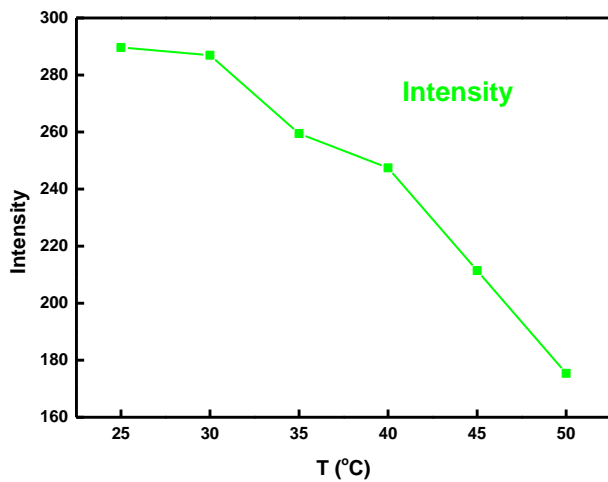


Σχήμα 4-31 Διάγραμμα έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συναρτήσει της θερμοκρασίας για το ομοπολυμερές PDMAEMA

Όπως ήταν αναμενόμενο από τη βιβλιογραφία παρατηρείται ότι η LCST είναι μεταξύ 45 και 50°C.

4.4.2.1 Μελέτη της LCST για τα διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% με τη μέθοδο DLS

Πρωτόκολλο Νερού

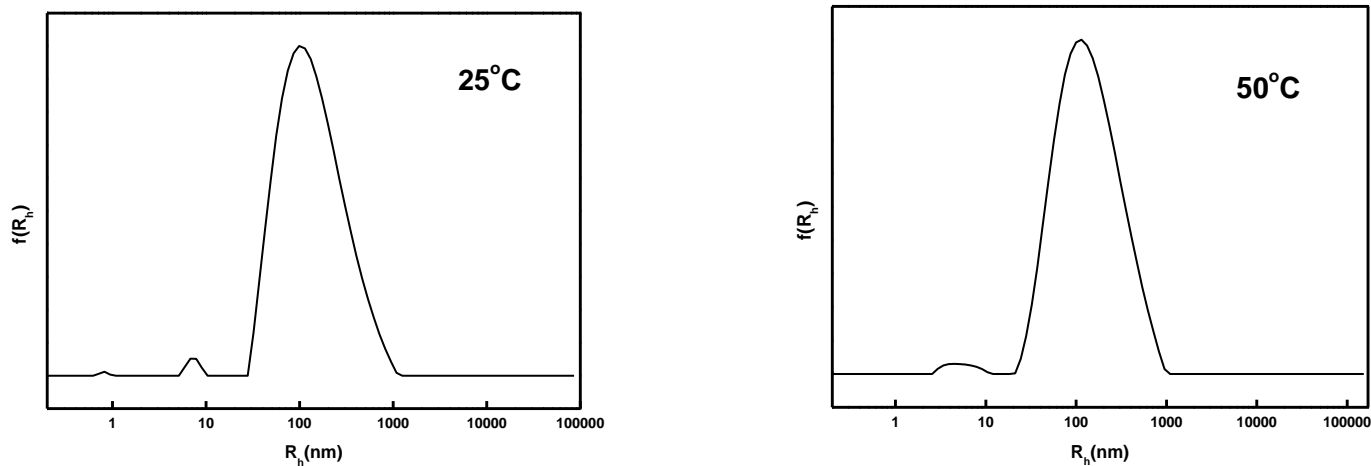


Σχήμα 4-32 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού

Παρατηρείται ότι σε αυτή την περίπτωση η ένταση ξεκινάει από μεγαλύτερη τιμή από ότι στο αρχικό ομοπολυμερές PDMAEMA. Αυτό οφείλεται στο ότι υπάρχουν υδρόφοβα τμήματα στην αλυσίδα, οπότε σχηματίζονται συσσωματώματα όπως ήταν αναμενόμενο. Επίσης παρατηρείται ότι υπάρχει σταδιακή πτώση της έντασης με αύξηση της θερμοκρασίας ενώ τα μεγέθη των συσσωματωμάτων παραμένουν σχετικά σταθερά.

Από τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών που προκύπτουν από τη μέθοδο CONTIN επιβεβαιώνεται ότι στο διάλυμα βρίσκεται ένας πληθυσμός και ότι το μέγεθός του

μένει σχεδόν το ίδιο με αύξηση της θερμοκρασίας. Ενδεικτικά παρατίθενται παρακάτω τα διαγράμματα για τους 25°C και 50°C.



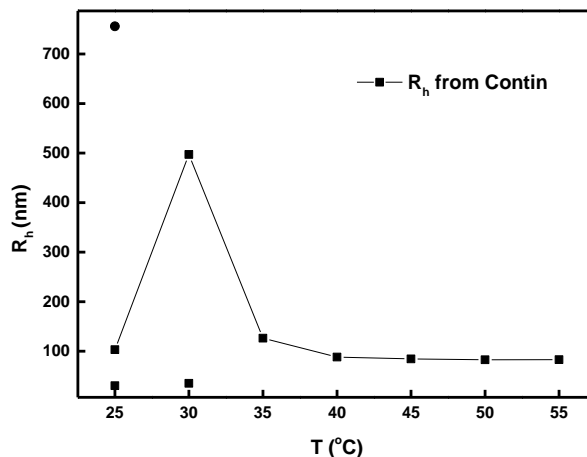
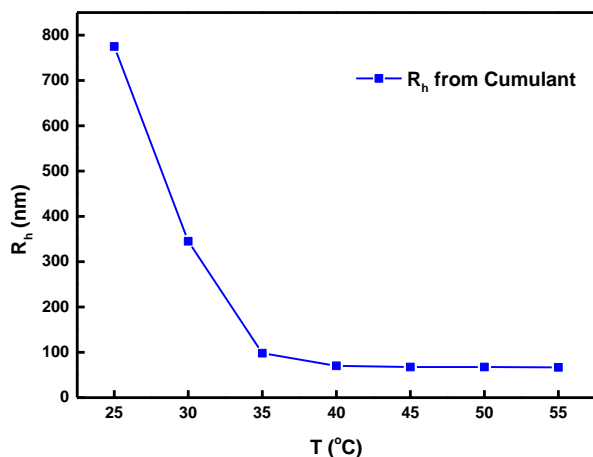
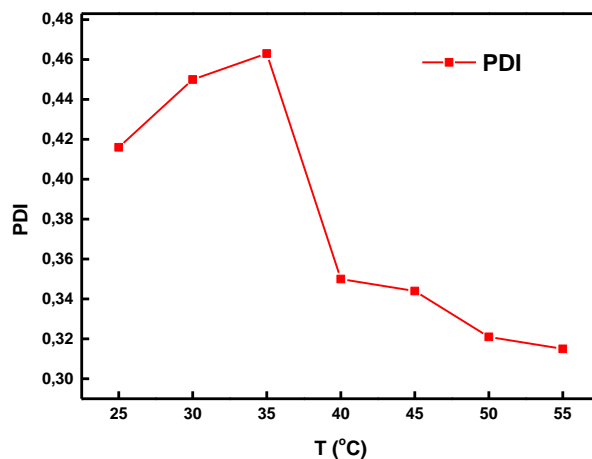
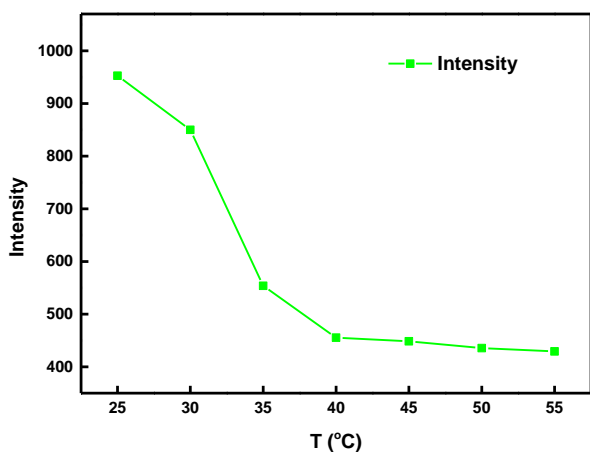
Σχήμα 4-33 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο νερού στις θερμοκρασίες 25 και 50°C

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων με τη μέθοδο DLS.

T (°C)	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt
25	290	100	0,368	4-105	131	97
30	287	99	0,373	4-104	124	97
35	260	97	0,387	4-102	125	95
40	247	100	0,391	4-95	133	97
45	211	97	0,372	4-98	127	97
50	175	98	0,395	4-89	132	96

Πίνακας 4-8 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 10% συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο νερού

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου

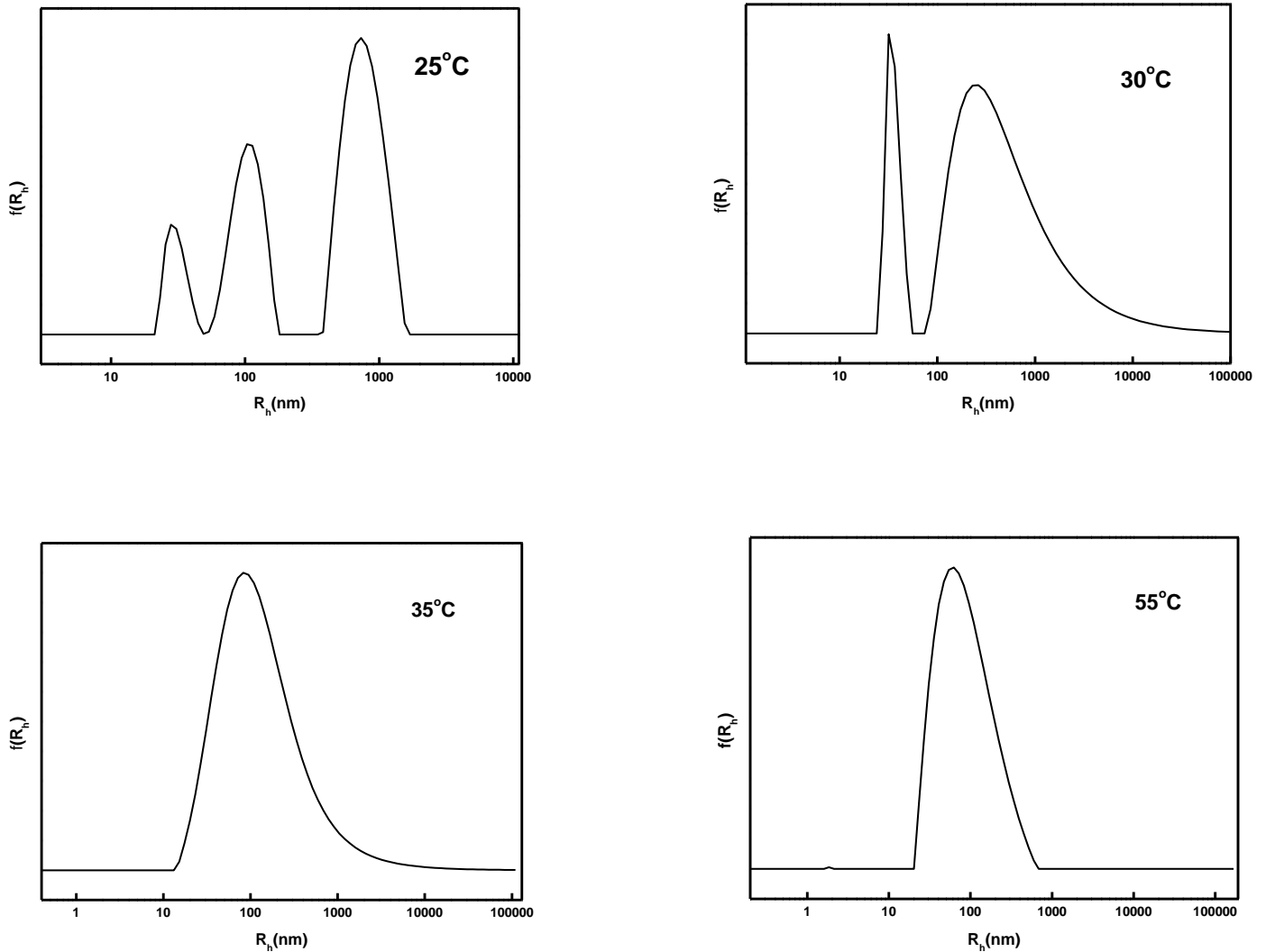


Σχήμα 4-34 Διαγράμματα Έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσε της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF.

Με τη χρήση του πρωτοκόλλου THF παρατηρείται και πάλι πτώση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Αυτή τη φορά η πτώση αυτή είναι μεγαλύτερη από την περίπτωση του πρωτοκόλλου νερού και εξηγείται από την αντίστοιχη δραστική μείωση στο μέγεθος των συσσωματωμάτων από αρχικό R_h περίπου 775nm σε τελικό R_h περίπου 67nm, σύμφωνα με τη μέθοδο Cumulant. Με την αύξηση της υδροφοβικότητας των ομάδων DMAEMA όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τόσο μειώνεται σε μέγεθος το συσσωμάτωμα καθώς όλο και μεγαλύτερο μέρος των μονάδων του δε θέλει να έρχεται σε επαφή με το νερό.

Από τη μέθοδο CONTIN και τα διαγράμματα κατανομής πληθυσμών φαίνεται αυτή τη φορά να υπάρχουν περισσότεροι πληθυσμοί στο διάλυμα σε συνθήκες

περιβάλλοντος οι οποίοι με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται σε μέγεθος και τελικά έχουμε από τους 35°C και μετά έναν μόνο πληθυσμό, το μέγεθος του οποίου συνεχίζει να μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Για την καλύτερη αξιολόγηση των δεδομένων αυτών παρατίθενται στη συνέχεια τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών για τις θερμοκρασίες 25, 30, 35 και 55°C καθώς και ένας πίνακας με τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που λήφθηκαν από τη μέθοδο DLS.



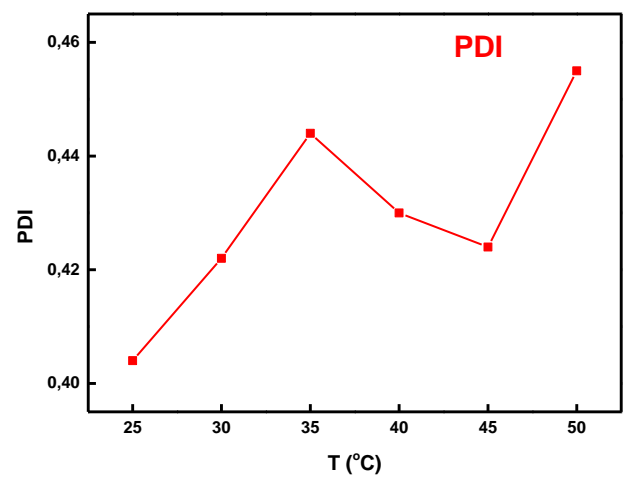
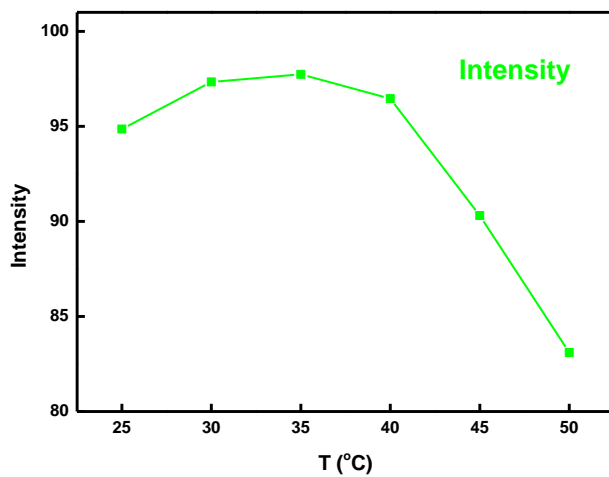
Σχήμα 4-35 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF στις θερμοκρασίες 25, 30, 35 και 55°C

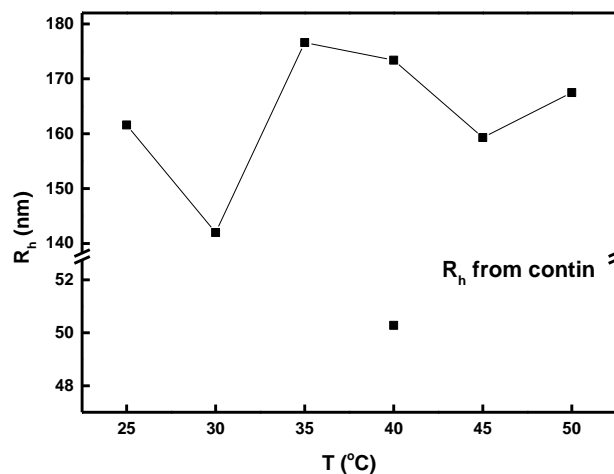
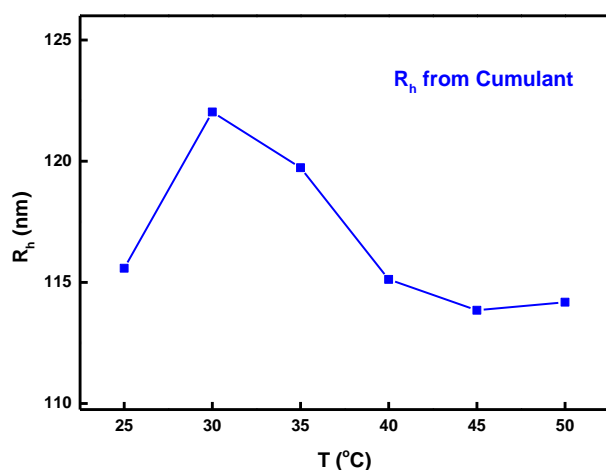
T (°C)	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt
25	953	775	0,416	4-125	30	11
					103	29
					756	59
30	850	345	0,45	4-84	35	18
					497	82
35	554	98	0,463	4-106	126	99
40	454	70	0,35	4-90	88	99
45	449	68	0,344	4-90	84	99
50	436	68	0,321	4-87	83	99
55	429	67	0,315	4-80	83	99

Πίνακας 4-9 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 10% συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο THF

4.4.2.2 Μελέτη της LCST για τα διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% με τη μέθοδο DLS

Πρωτόκολλο Νερού

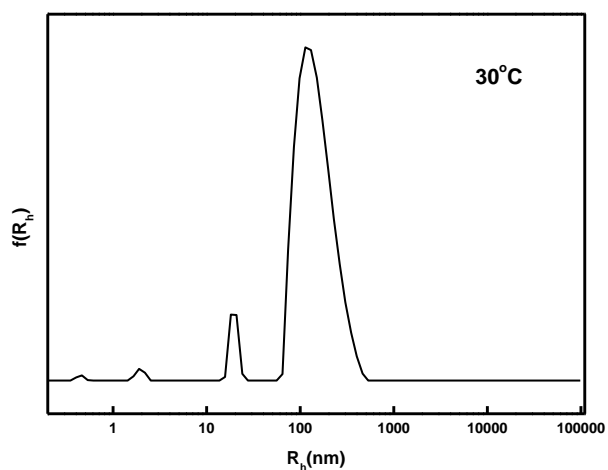
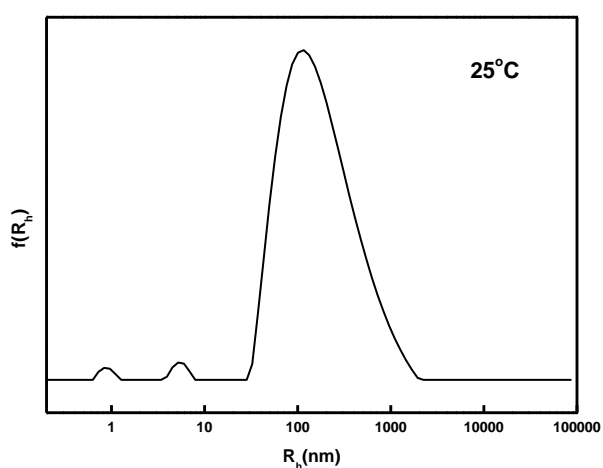


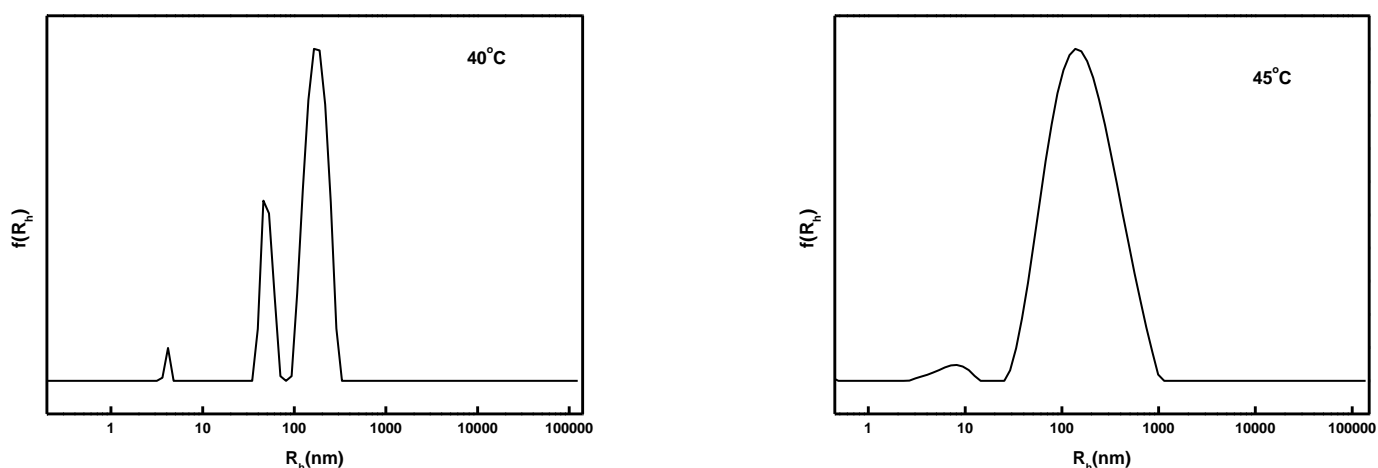


Σχήμα 4-36 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού.

Παρατηρείται ότι σε πρωτόκολλο νερού στα διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% τα συσσωματώματα έχουν περίπου σταθερό μέγεθος και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι περίπου η ίδια σε όλες τις θερμοκρασίες.

Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά ορισμένα από τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών σύμφωνα με τη μέθοδο CONTIN καθώς και ένας πίνακας με τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων σε κάθε θερμοκρασία.





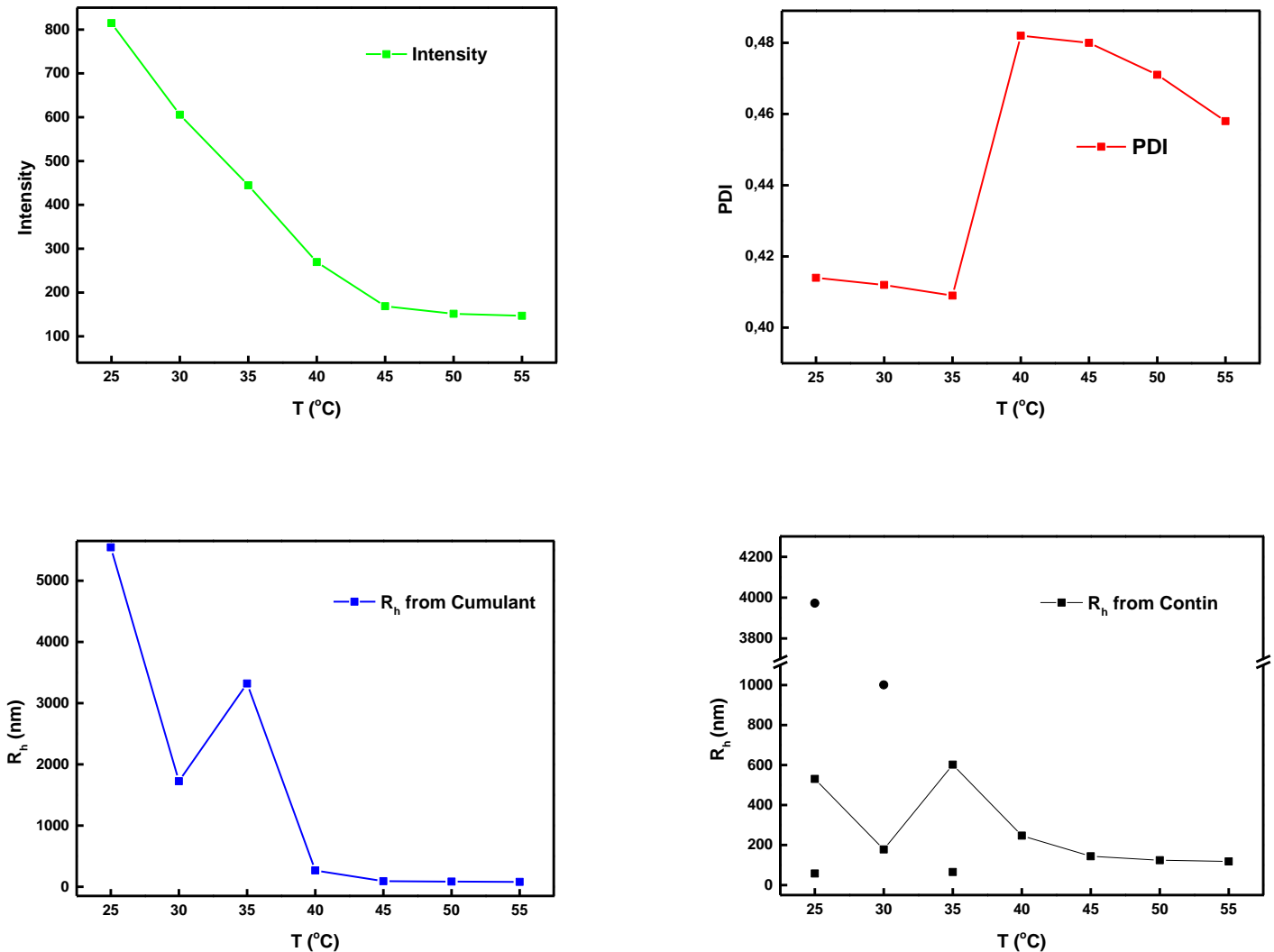
Σχήμα 4-37 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQFD 20% σε πρωτόκολλο νερού στις θερμοκρασίες 25, 30, 40 και 45°C

Είναι πιθανό οι δυο πλυθησμοί που φαίνονται στους 40°C να βρίσκονται και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες και να μη μπορούν να διαχωριστούν πλήρως.

T (°C)	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt
25	95	116	0,404	4-105	162	96
30	97	122	0,422	4-105	142	90
35	98	120	0,444	4-103	177	94
40	96	115	0,430	4-104	50 173	21 73
45	90	114	0,424	4-99	159	94
50	84	114	0,455	4-97	168	94

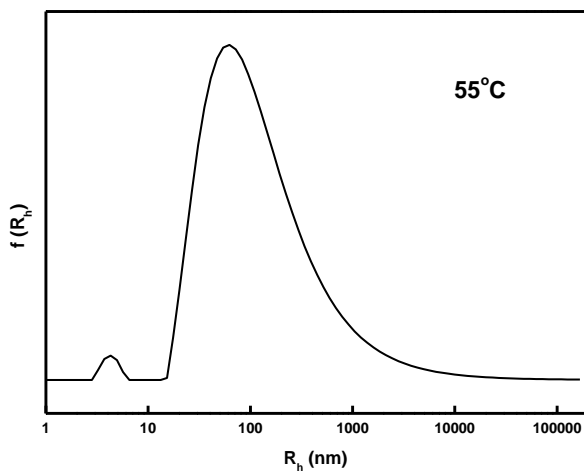
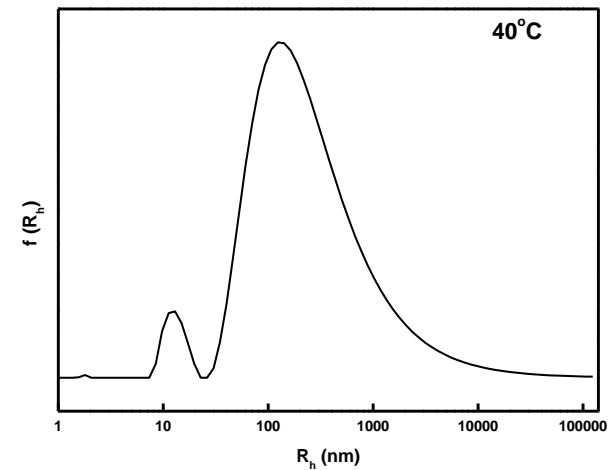
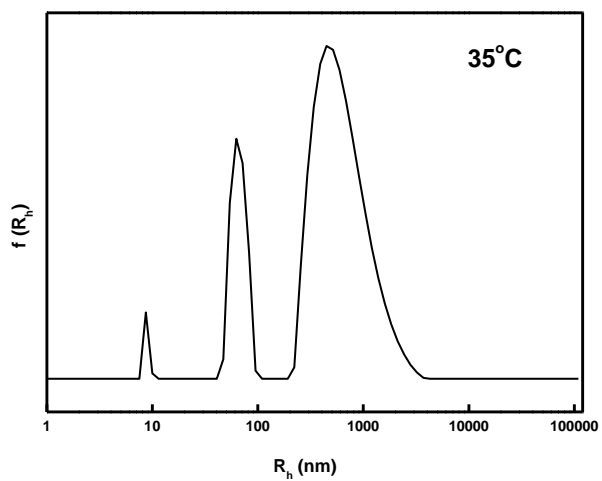
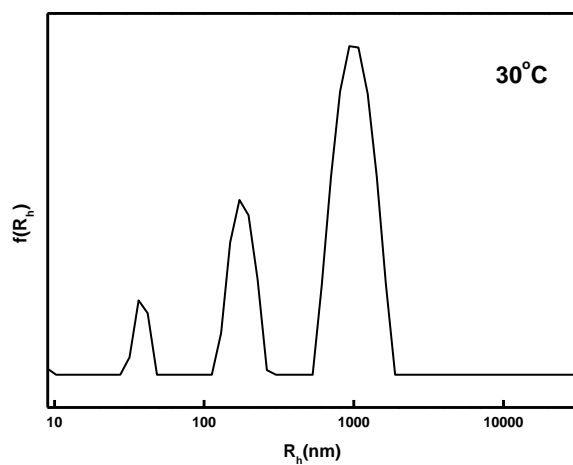
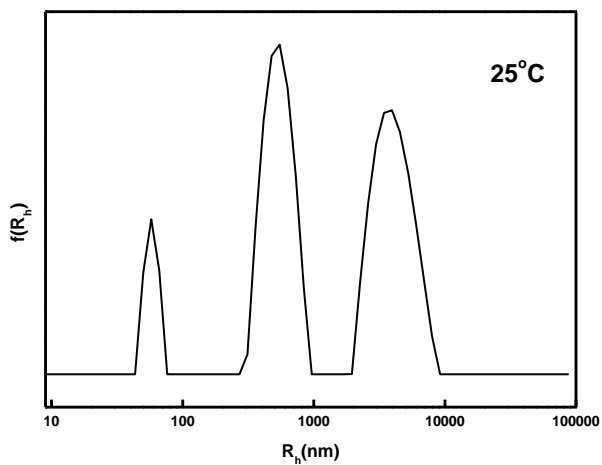
Πίνακας 4-10 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 20% συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο νερού

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου



Σχήμα 4-38 Διαγράμματα Έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο THF

Όπως και στην περίπτωση των διαλυμάτων του PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF, έτσι και εδώ παρατηρείται ότι αρχικά έχουμε πολύ μεγάλου μεγέθους συσσωματώματα τα οποία με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονται σε μέγεθος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και τη μείωση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 4-39 Διαγράμματα κατανομής μεγεθών για το PQD 20% σε πρωτόκολλο νερού

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα κατανομής μεγεθών, σύμφωνα με τη μέθοδο CONTIN, εμφανίζονται περισσότερα είδη συσσωματωμάτων στο διάλυμα σε μικρές θερμοκρασίες, αλλά με αύξηση της θερμοκρασίας τα μεγέθη μειώνονται και τελικά σχηματίζεται ένας μόνο πληθυσμός.

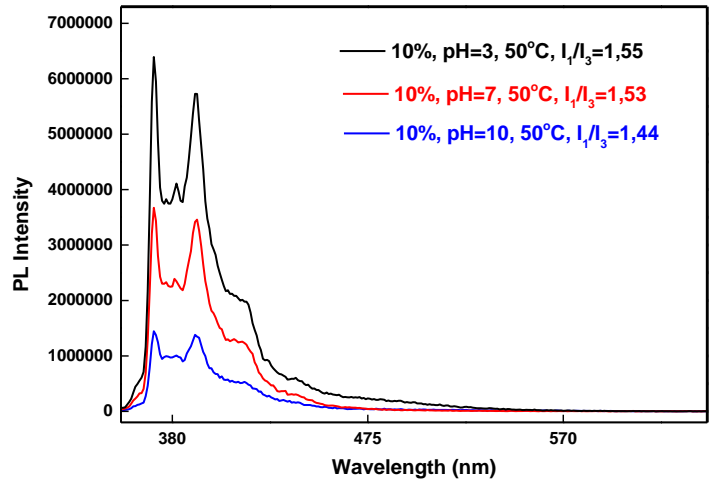
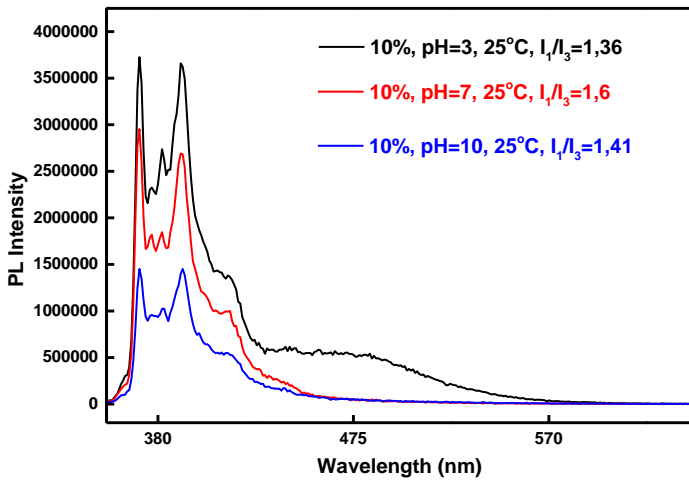
T (°C)	Int (KHz)	Cum(nm)	PDI	Channels	Contin(nm)	%wt
25	815	5546	0,414	4-143	58	10
					530	43
					3973	46
30	606	1725	0,412	4-131	178	23
					1001	69
35	445	3321	0,409	4-113	66	19
					602	78
40	270	267	0,482	4-88	247	94
45	169	91	0,48	4-81	144	96
50	151	84	0,471	4-78	124	95
55	147	79,6	0,458	4-76	118	97

Πίνακας 4-11 Χαρακτηριστικά του πολυμερούς PQFD 20% συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πρωτόκολλο THF

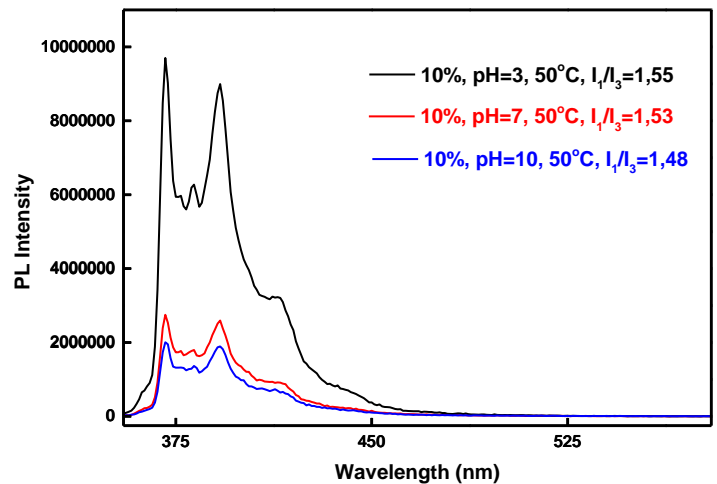
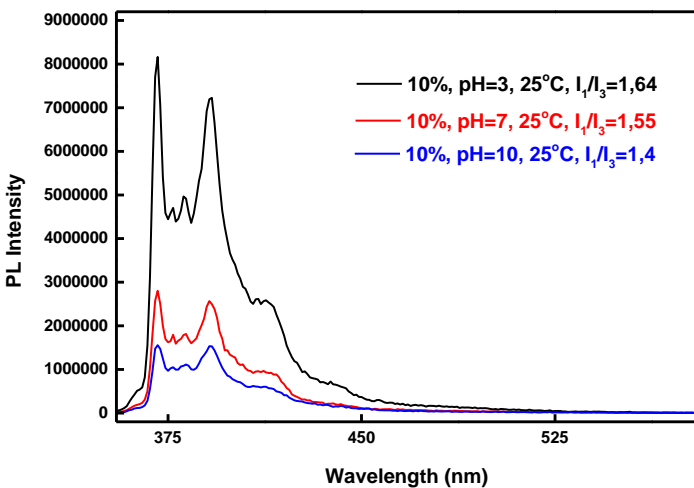
4.4.2.3 Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας με χρήση της Φασματομετρίας Φθορισμού (FS)

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας με τη μέθοδο φασματομετρίας φθορισμού χρησιμοποιήθηκαν συνολικά έξι διαφορετικά διαλύματα για κάθε συμπολυμερές. Είχαμε διαλύματα σε pH 3, 7 και 10 από πρωτόκολλο νερού και αντίστοιχων pH διαλύματα από πρωτόκολλο THF. Για τις μετρήσεις αυτές που πραγματοποιήθηκαν αναμενόταν να δούμε να μειώνεται ο

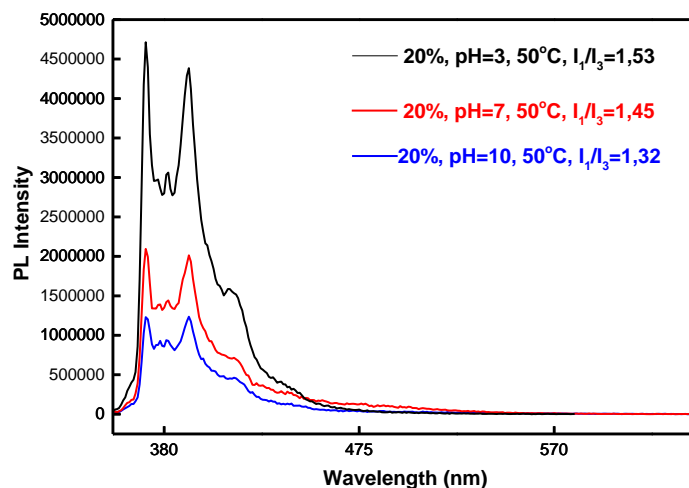
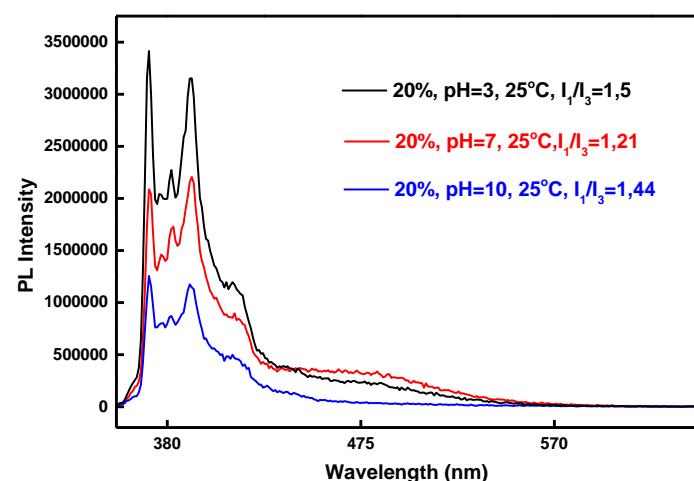
λόγος I_1/I_3 με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αυξάνεται η υδροφοβικότητα των μονάδων DMAEMA. Στα παρακάτω σχήματα παρατίθενται τα φάσματα εκπομπής φθορισμού για όλα τα διαλύματα καθώς και ένας πίνακας με τα συνολικά αποτελέσματα.



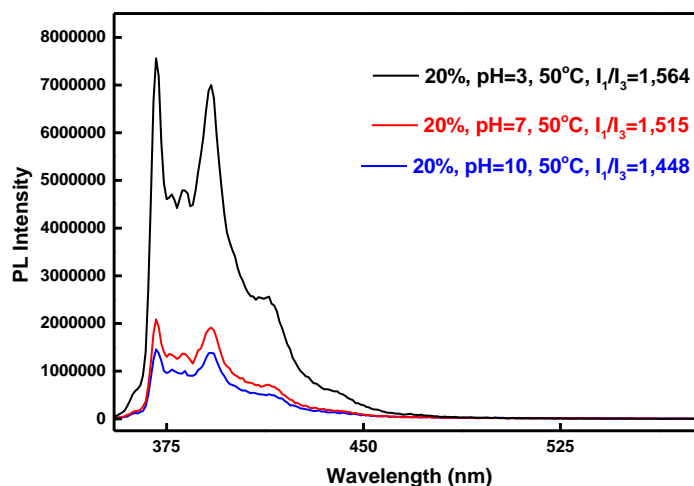
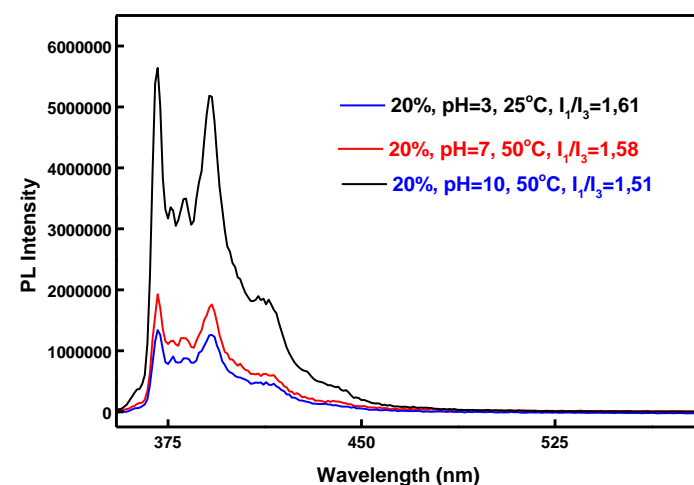
Σχήμα 4-40 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQQD 10% από πρωτόκολλο νερού σε θερμοκρασίες 25 και 50°C



Σχήμα 4-41 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQQD 10% από πρωτόκολλο THF σε θερμοκρασίες 25 και 50°C



Σχήμα 4-42 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQQD 20% από πρωτόκολλο νερού σε θερμοκρασίες 25 και 50°C



Σχήμα 4-43 Φάσματα φθορισμού πυρενίου για διαλύματα του PQQD 20% από πρωτόκολλο THF σε θερμοκρασίες 25 και 50°C

Παρατηρείται πως σε ορισμένες περιπτώσεις αντί να μειωθεί ο λόγος I_1/I_3 , αυξάνεται. Στις περιπτώσεις που αυτό συμβαίνει και έχουμε pH όξινο ή βασικό είναι πιθανό να δικαιολογείται εν μέρη αυτό το αποτέλεσμα καθώς οι ιδιότητες του DMAEMA επηρεάζονται και από τη θερμοκρασία και από το pH οπότε η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάζει διαφορετικά το κάθε διάλυμα (στις περιπτώσεις των διαφορετικών pH).

Sample name			I ₁ /I ₃	
			25°C	50°C
PQFD 10%	H2O protocol	pH 3	1,36	1,55
		pH 7	1,6	1,53
		pH 10	1,41	1,43
	THF protocol	pH 3	1,64	1,55
		pH 7	1,55	1,53
		pH 10	1,4	1,48
PQFD 20%	H2O protocol	pH 3	1,5	1,53
		pH 7	1,21	1,45
		pH 10	1,44	1,31
	THF protocol	pH 3	1,61	1,56
		pH 7	1,58	1,51
		pH 10	1,51	1,41

Πίνακας 4-12 Οι λόγοι I₁/I₃ για διαλύματα των PQFD 10% και PQFD 20% συναρτήσει της θερμοκρασίας

4.4.3 Μελέτη της επίδρασης της ιοντικής ισχύος σε διαλύματα των συμπολυμερών PQFD 10% και PQFD 20%.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο, το αρχικό ομοπολυμερές PDMAEMA είναι ασθενής πολυηλεκτρολύτης και οι ιδιότητες των συσσωματωμάτων του (παραδείγματος χάρη η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και η υδροδυναμική ακτίνα) μεταβάλλονται με αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Τα συστήματα που μελετάμε όμως έχουν και μονάδες φθοριωμένων QDMAEMA, μονάδες με τεταρτοταγείς αμίνες που είναι μόνιμα θετικά φορτισμένες και αποτελούν ισχυρούς ηλεκτρολύτες. Οι μονάδες αυτές βρίσκονται σε μικρά ποσοστά στις πολυμερικές αλυσίδες, αλλά αυτό δε σημαίνει ότι δε θα επηρεάσουν τις ιδιότητες του συστήματος.

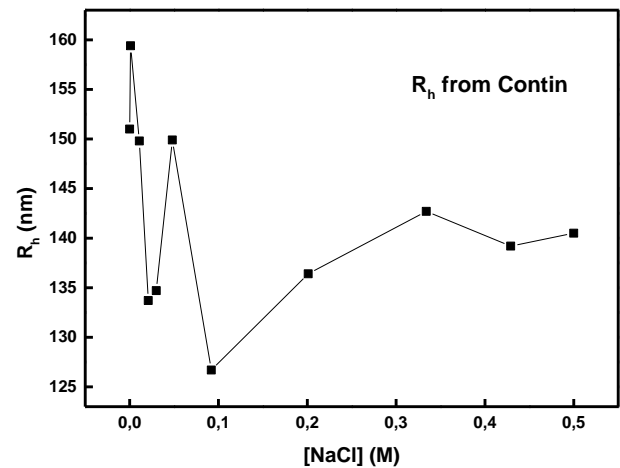
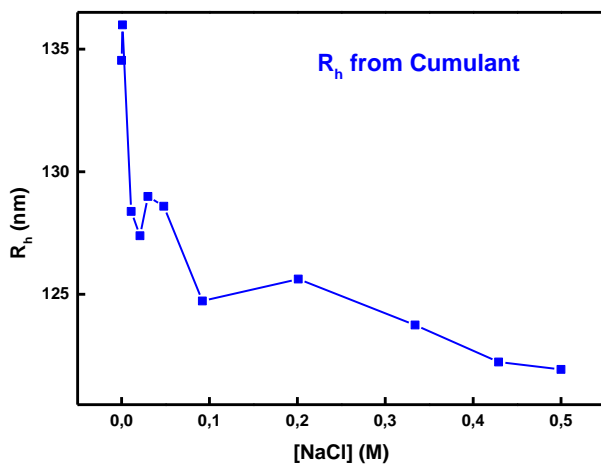
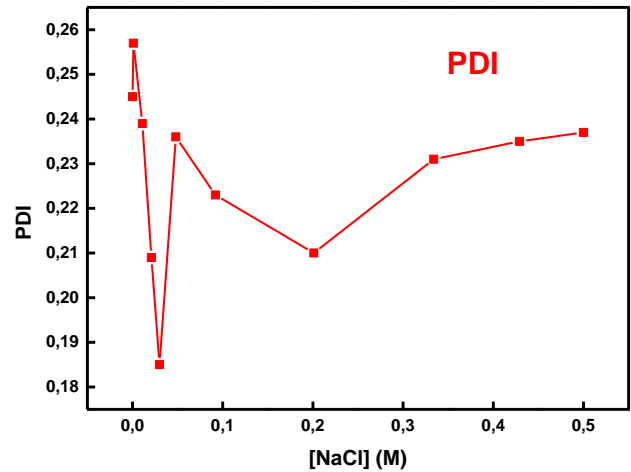
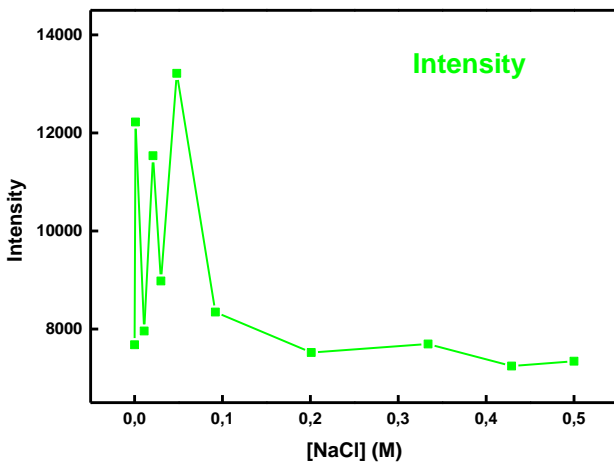
Οι παρατηρούμενες αυξομειώσεις της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας οφείλονται στην αλλαγή του μεγέθους των συσσωματωμάτων καθώς αυξάνεται η ιοντική ισχύς. Αντίστοιχα σταθεροποίηση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας γύρω από μια συγκεκριμένη τιμή εξηγείται από τη σταθεροποίηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων (παραδείγματος χάρη μετά από εισχώρηση της μέγιστης ποσότητας διαλύτη στο συσσωμάτωμα και διόγκωση του συσσωματώματος σταθεροποιείται το μέγεθος του).

Για ακόμα μια φορά βλέπουμε ότι το πρωτόκολλο παρασκευής των διαλυμάτων επηρεάζει εμφανώς τις ιδιότητες των συσσωματωμάτων που προκύπτουν.

4.4.3.1 Μελέτη για τα διαλύματα των PQFD 10% με τη χρήση DLS

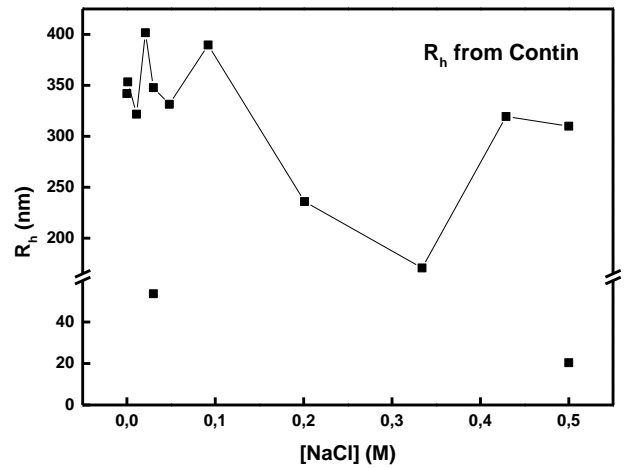
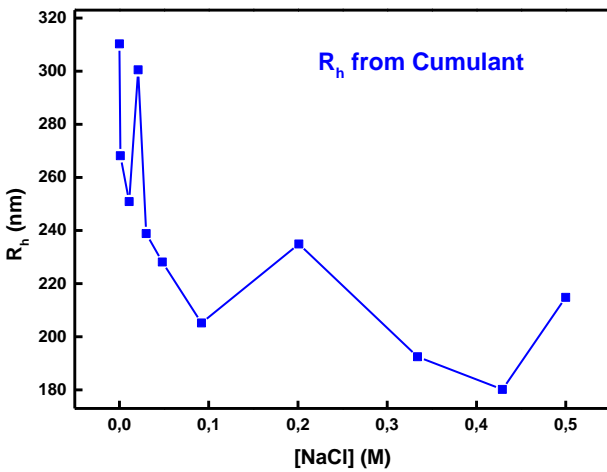
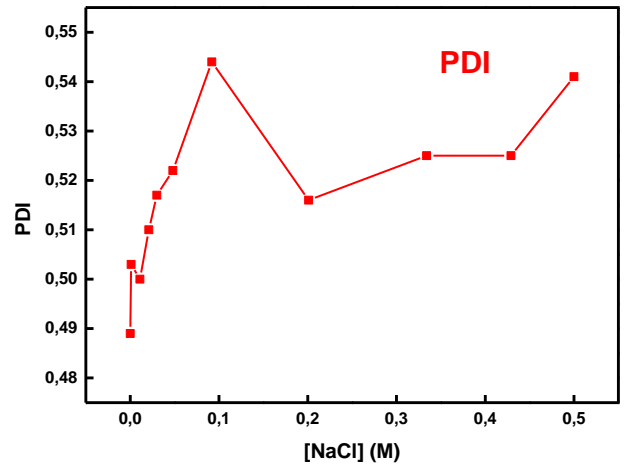
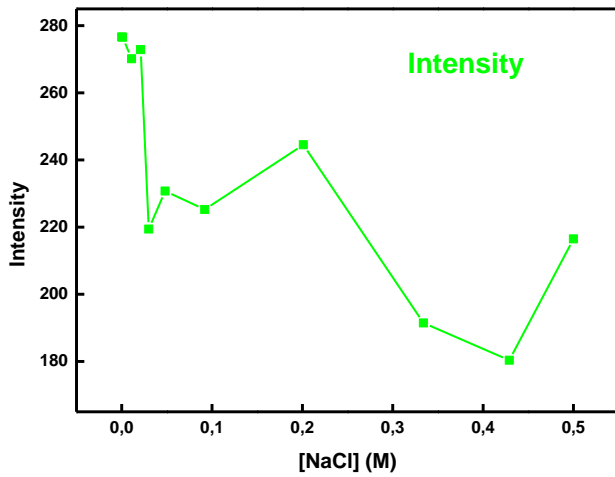
Πρωτόκολλο Νερού

Παρατηρείται κατά κύριο λόγο μείωση του μεγέθους με αύξηση της συγκέντρωσης άλατος στο διάλυμα και σε συγκέντρωση πάνω από 0,1 M φαίνεται να σταθεροποιείται η τιμή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.



Σχήμα 4-44 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσεως της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο Νερού

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου

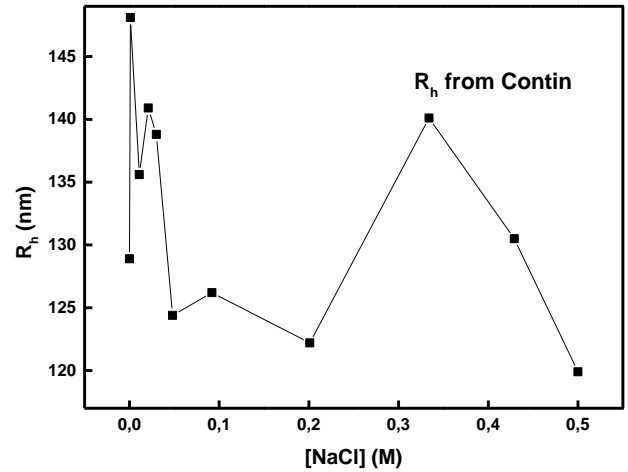
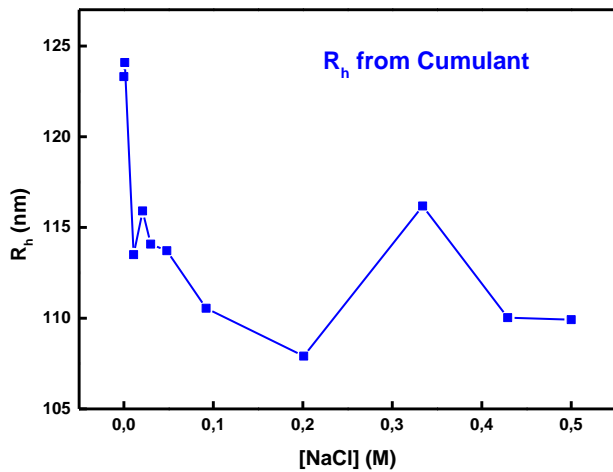
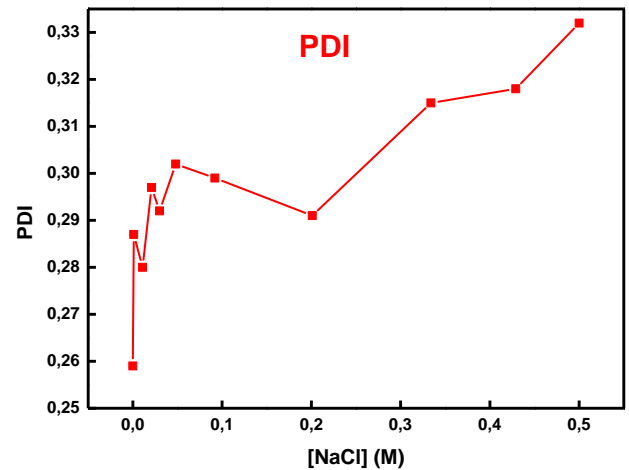
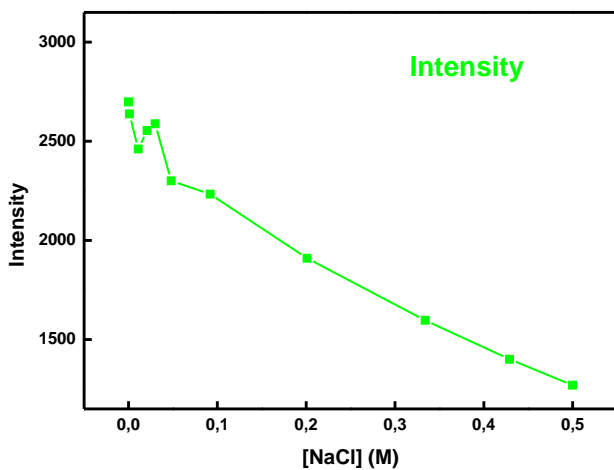


Σχήμα 4-45 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 10% σε πρωτόκολλο THF

4.4.3.2 Μελέτη για τα διαλύματα των PQFD 20% με τη χρήση DLS

Πρωτόκολλο Νερού

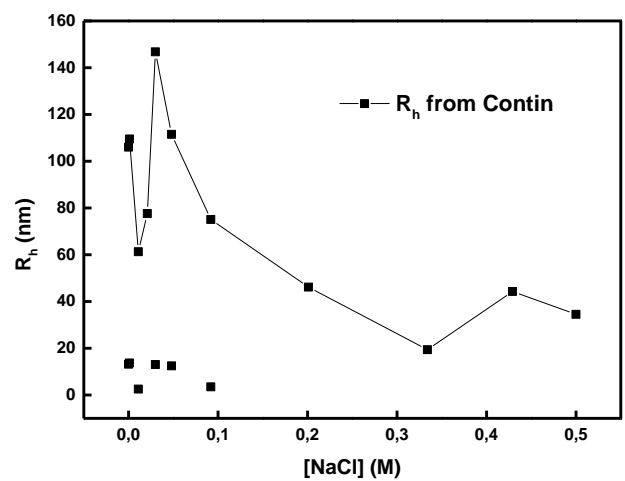
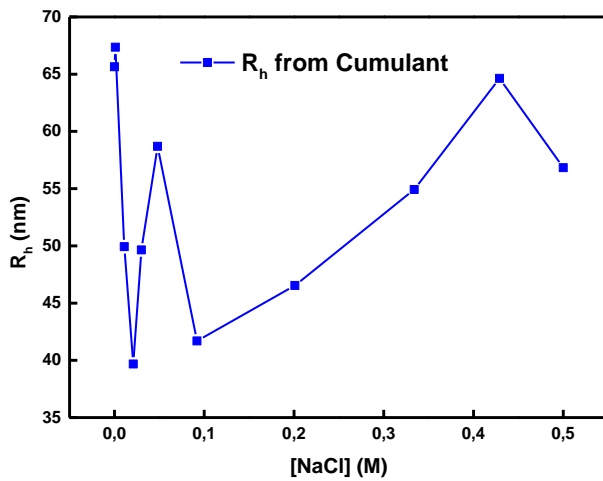
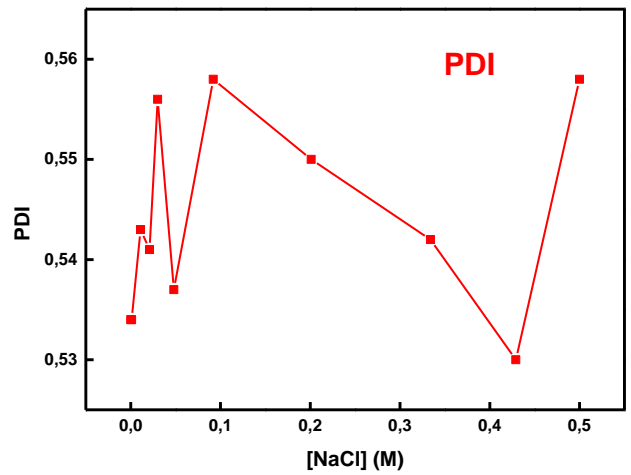
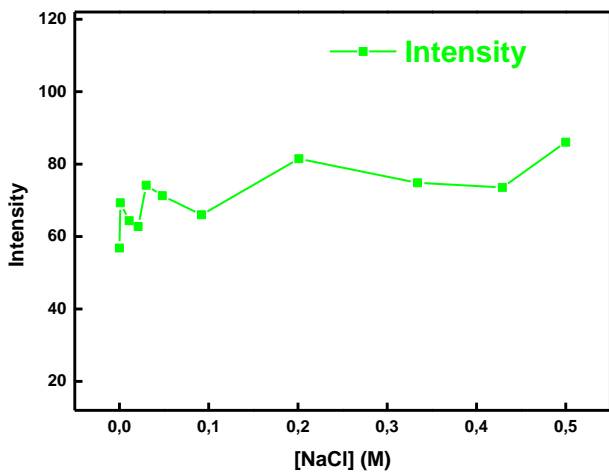
Με εξαίρεση την αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων κατά την όγδοη προσθήκη διαλύματος άλατος, παρατηρείται γενικά μείωση της έντασης και της υδροδυναμικής ακτίνας όσο αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα.



Σχήμα 4-46 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο Νερού

Πρωτόκολλο Τετραϋδροφουρανίου

Παρατηρείται ότι στο διάλυμα αυτό δεν έχουμε σημαντική μεταβολή της έντασης με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Επίσης σε μικρές συγκεντρώσεις άλατος εμφανίζεται ένας πληθυσμός μικρού μεγέθους σε μικρό, αλλά υπολογίσιμο ποσοστό (της τάξης του 10-15%).



Σχήμα 4-47 Διαγράμματα έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, PDI και υδροδυναμικής ακτίνας (απο μεθόδους CONTIN και Cumulant) συναρτήσει της ιοντικής ισχύος για διαλύματα του συμπολυμερούς PQFD 20% σε πρωτόκολλο Νερού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά συντέθηκε με επιτυχία ένα ομοπολυμερές PDMAEMA με χρήση της τεχνικής του πολυμερισμού RAFT, τα μοριακά χαρακτηριστικά του οποίου προσδιορίστηκαν με χρήση χρωματογραφίας SEC και φασματοσκοπίας FT-IR. Στη συνέχεια ακολούθησε η χημική τροποποίηση του ομοπολυμερούς για την παρασκευή αμφίφιλων συμπολυμερών του τύπου poly[(2-dimethylaminoethyl methacrylate)-co-(quaternized 2-dimethylaminoethyl methacrylate)]. Η τροποποίηση αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω μιας αντίδρασης τεταρτοταγοποίησης της αμίνης των ομάδων DMAEMA και έγινε εισαγωγή μιας υπερφθοριωμένης αλυσίδας (heptadecafluoro-10-iododecane) σε δυο διαφορετικά ποσοστά ώστε να σχηματιστούν δυο συμπολυμερή, των οποίων η μόνη διαφορά είναι το ποσοστό υδρόφοβων αλυσίδων που έχουν εισαχθεί. Μέσω της φασματοσκοπίας FT-IR και NMR επιβεβαιώθηκε η επιτυχία της αντίδρασης καθώς και το ποσοστό υδρόφοβων αλυσίδων που εισήχθησαν πραγματικά σε κάθε ένα εκ των, συμπολυμερών πια, PQFD 10% και PQFD 20%. Γνωρίζοντας τη σύσταση των συμπολυμερών και το μοριακό βάρος του αρχικού ομοπολυμερούς προσδιορίστηκαν και τα μοριακά βάρη των τελικών συμπολυμερών.

Έπειτα έγινε η μελέτη των ιδιοτήτων αυτοοργάνωσης των συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα και της εξάρτησης των ιδιοτήτων αυτών από εξωτερικούς παράγοντες (pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς). Τα διαλύματα που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν με δυο πρωτόκολλα. Το πρωτόκολλο απευθείας διάλυσης σε νερό και το πρωτόκολλο οργανικού διαλύτη (στη συγκεκριμένη περίπτωση Τετραϋδροφουρανίου).

Όπως αποδείχθηκε το πρωτόκολλο παρασκευής των διαλυμάτων επηρέασε τα χαρακτηριστικά των συσσωματωμάτων που προέκυψαν. Παρατηρήθηκε και διαφορά του μεγέθους των σωματιδίων, αλλά και διαφορά στον αριθμό των διαφορετικών πληθυσμών μέσα στο διάλυμα. Η επίδραση εξωτερικών παραγόντων στην αυτοοργάνωση των συστημάτων επίσης παρουσίαζε διαφορές ανάλογα με το εκάστοτε πρωτόκολλο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στην υψηλή υδροφοβικότητα των φθοριωμένων ομάδων.

Επίσης είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι σε κάθε περίπτωση τα διαλύματα που προέκυψαν δεν ήταν σταθερά με την πάροδο του χρόνου και υπήρχε καταβύθιση,

οπότε για τις διαφορετικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν χρειαζόταν να παρασκευάζονται εκ νέου τα διαλύματα. Αυτό είναι πιθανό να επηρέασε τα αποτελέσματα που λήφθηκαν κυρίως σε μετρήσεις για τις οποίες χρειαζόταν τα διαλύματα να παρασκευαστούν λίγες μέρες πριν γίνει η ίδια η μέτρηση (όπως στην περίπτωση της Φασματοσκοπίας Φθορισμού που χρειαζόταν τα διαλύματα να παρασκευαστούν μια μέρα, τη δεύτερη μέρα να προστεθεί πυρένιο και την τρίτη να πραγματοποιηθεί η μέτρηση). Αυτό μπορεί να υποδηλώνει και την ύπαρξη κινητικών παραγόντων που επηρεάζουν τη αυτοοργάνωση των συγκεκριμένων συμπολυμερών.

Οι μελέτες αυτοοργάνωσης, που πραγματοποιήθηκαν με εφαρμογή τεχνικών σκέδασης φωτός (δυναμική και ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός) και Φασματοσκοπίας Φθορισμού, έδειξαν ότι τα αμφίφιλα στατιστικά συμπολυμερή PQFD 10 και 20% αυτοοργανώνονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας συσσωματώματα των οποίων οι ιδιότητες όντως αποκρίνονται σε εξωτερικούς παράγοντες του περιβάλλοντός τους. Παρατηρήθηκε εξάρτηση των ιδιοτήτων και από το pH του διαλύματος και από τη θερμοκρασία, αλλά και από την ιοντική ισχύ. Η εξάρτηση αυτή δεν ήταν πάντα η αναμενόμενη και αυτό μπορεί να οφείλεται και στην ασταθή φύση των διαλυμάτων αλλά και στη διαφορετική συμπεριφορά του ίδιου συμπολυμερούς σε διαφορετικό πρωτόκολλο παρασκευής.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate)	πολυ(μεθακρυλικός εστέρας της διμεθυλοαμινοαιθανόλης)
4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid	4-κυανο-4-[(δωδεκυλο σουλφανυλοθειο καρβονυλο) σουλφάνυλο] πεντανοϊκό οξύ
heptadecafluoro-10-iododecane	δεκαεπταφθορο-10-ιωδοδεκάνιο
Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer	Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση
Chain Transfer Agent	Μέσο Μεταφοράς Αλυσίδας
Quaternization	Τεταρτοταγοποίηση
Polyelectrolytes	Πολυηλεκτρολύτες
Critical aggregation concentration	Κρίσιμη Συγκέντρωση Συσσωμάτωσης
Lower Critical Solution Temperature	Κατώτερη Κρίσιμη Θερμοκρασία Διαλύματος
Size Exclusion Chromatography	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών
Nuclear Magnetic Resonance	Πυρηνικός Μαγνητικός Συντονισμός
Dynamic Light Scattering	Δυναμική Σκέδαση Φωτός
Static Light Scattering	Στατική Σκέδαση Φωτός
Electrophoretic Light Scattering	Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός
Zeta-Potential	ζ-δυναμικό
Fluorescence Spectroscopy	Φασματομετρία Φθορισμού

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

PDMAEMA	poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate)
qf17	heptadecafluoro-10-iododecane
QPDMAEMA	Quaternized poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate)
PQFD 10%	poly[(2-dimethylaminoethyl methacrylate)-co-(quaternized 2-dimethylaminoethyl methacrylate)] 90:10
PQFD 20%	poly[(2-dimethylaminoethyl methacrylate)-co-(quaternized 2-dimethylaminoethyl methacrylate)] 80:20
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
AIBN	Αζω-διισοβουτυρονιτρίλιο
CDP	4-cyano-4-[(dodecyl sulfanylthio carbonyl)-sulfanyl] pentanoic acid
SEC	Size Exclusion Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
¹ HNR	Proton Nuclear Magnetic Resonance
CDCl ₃	Deuterium Chloroform
FT-IR	Fourier Transmission Infra Red
DLS	Dynamic Light Scattering
SLS	Static Light Scattering
ELS	Electrophoretic Light Scattering
FS	Fluorescence Spectroscopy

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Dicker, I. B., Cohen, G. M., Farnham, W. B., Hertler, W. R., Laganis, E. D., and Sogah, D. Y. Oxyanions Catalyze Group-Transfer Polymerization to Give Living Polymers, *Macromolecules*, **1990**, *23*, 4034-4041.
- [2] Angelini, A., Fodor, C., Yave, W., Leva, L., Car, A., and Meier, W. Ph-Triggered Membrane in Pervaporation Process, *ACS omega*, **2018**, *3*, 18950-18957.
- [3] Förster, S., and Antonietti, M. Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids, *Advanced Materials*, **1998**, *10*, 195-217.
- [4] Hadjichristidis, N., Pispas, S., and Floudas, G., *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, John Wiley & Sons, **2003**.
- [5] Adams, M. L., Lavasanifar, A., and Kwon, G. S. Amphiphilic Block Copolymers for Drug Delivery, *Journal of pharmaceutical sciences*, **2003**, *92*, 1343-1355.
- [6] Blanz, A., Armes, S. P., and Ryan, A. J. Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and Their Biological Applications, *Macromolecular rapid communications*, **2009**, *30*, 267-277.
- [7] Kataoka, K., Harada, A., and Nagasaki, Y. Block Copolymer Micelles for Drug Delivery: Design, Characterization and Biological Significance, *Advanced drug delivery reviews*, **2001**, *47*, 113-131.
- [8] Torchilin, V. P., *Nanoparticulates as Drug Carriers*, Imperial college press, **2006**.
- [9] Gohy, J.-F. Block Copolymer Micelles, *Block copolymers II*, **2005**, 65-136.
- [10] Kimura, Y., Terashima, T., and Sawamoto, M. Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolyacrylamides into Uniform and Necklace Micelles in Water, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2017**, *218*, 1700230.
- [11] Schärfl, W., *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer Science & Business Media, **2007**.
- [12] Radeva, T., "Electric Light Scattering of Colloid Particles in Polyelectrolyte Solutions: Tsetska Radeva Bulgarian Academy of Sciences", *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*, CRC Press, 2001, pp. 327-368.
- [13] Καραγιάννη Μαρία, Αυτοοργάνωση Πολυμερών: Πολυηλεκτρολύτες και Σύμπλοκά τους με Πρωτεΐνες, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ, **2012**.
- [14] Οικονόμου Ευδοκία, Μελέτη αποδέσμευσης ιόντων δισθενούς χαλκού από σύμπλοκα πολυηλεκτρολυτών με αντίθετα φορτισμένες επιφανειοδραστικές ενώσεις, Πανεπιστήμιο Πατρών, **2009**.
- [15] Li, L., Raghupathi, K., Song, C., Prasad, P., and Thayumanavan, S. Self-Assembly of Random Copolymers, *Chemical Communications*, **2014**, *50*, 13417-13432.
- [16] Mai, Y., and Eisenberg, A. Self-Assembly of Block Copolymers, *Chemical Society Reviews*, **2012**, *41*, 5969-5985.
- [17] Domínguez, A., Fernández, A., González, N., Iglesias, E., and Montenegro, L. Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques, *Journal of chemical education*, **1997**, *74*, 1227.
- [18] Wilhelm, M., Zhao, C. L., Wang, Y., Xu, R., Winnik, M. A., Mura, J. L., Riess, G., and Croucher, M. D. Poly (Styrene-Ethylene Oxide) Block Copolymer Micelle Formation in Water: A Fluorescence Probe Study, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1033-1040.

- [19] Winnik, F. M., Ringsdorf, H., and Venzmer, J. Interactions of Surfactants with Hydrophobically-Modified Poly (N-Isopropylacrylamides). 1. Fluorescence Probe Studies, *Langmuir*, **1991**, 7, 905-911.
- [20] Zhao, C. L., Winnik, M. A., Riess, G., and Croucher, M. D. Fluorescence Probe Techniques Used to Study Micelle Formation in Water-Soluble Block Copolymers, *Langmuir*, **1990**, 6, 514-516.
- [21] Oosawa, F., *Polyelectrolytes*, M. Dekker, **1971**.
- [22] Miyajima, T., and Radeva, T. Physical Chemistry of Polyelectrolytes, Surfactant Science Series Vol. 99, **2001**.
- [23] Mandel, M. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, by HF Mark, N. Bikales, CG Overberger, G. Menges, and JI Kroschwitz, Wiley, New York, **1988**, 11.
- [24] Canning, S. L., Neal, T. J., and Armes, S. P. Ph-Responsive Schizophrenic Diblock Copolymers Prepared by Polymerization-Induced Self-Assembly, *Macromolecules*, **2017**, 50, 6108-6116.
- [25] Kopeček, J., "Biodegradation of Polymers for Biomedical Use", *Macromolecules*, Elsevier, **1982**, pp. 305-320.
- [26] Moradi-Araghi, A., Beardmore, D., and Stahl, G., "The Application of Gels in Enhanced Oil Recovery: Theory, Polymers and Crosslinker Systems", *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*, Springer, **1988**, pp. 299-312.
- [27] Van Durme, K., Rahier, H., and Van Mele, B. Influence of Additives on the Thermoresponsive Behavior of Polymers in Aqueous Solution, *Macromolecules*, **2005**, 38, 10155-10163.
- [28] Philippova, O. E., Hourdet, D., Audebert, R., and Khokhlov, A. R. Ph-Responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly (Acrylic Acid), *Macromolecules*, **1997**, 30, 8278-8285.
- [29] Gupta, P., Vermani, K., and Garg, S. Hydrogels: From Controlled Release to Ph-Responsive Drug Delivery, *Drug discovery today*, **2002**, 7, 569-579.
- [30] Schmaljohann, D. Thermo- and Ph-Responsive Polymers in Drug Delivery, *Advanced drug delivery reviews*, **2006**, 58, 1655-1670.
- [31] Kurisawa, M., and Yui, N. Dual-Stimuli-Responsive Drug Release from Interpenetrating Polymer Network-Structured Hydrogels of Gelatin and Dextran, *Journal of controlled release*, **1998**, 54, 191-200.
- [32] Gan, L., Gan, Y., and Deen, G. R. Poly (N-Acryloyl-N '-Propylpiperazine): A New Stimuli-Responsive Polymer, *Macromolecules*, **2000**, 33, 7893-7897.
- [33] Kocak, G., Tuncer, C., and Bütün, V. Ph-Responsive Polymers, *Polymer Chemistry*, **2017**, 8, 144-176.
- [34] Pinkrah, V., Snowden, M., Mitchell, J., Seidel, J., Chowdhry, B., and Fern, G. Physicochemical Properties of Poly (N-Isopropylacrylamide-Co-4-Vinylpyridine) Cationic Polyelectrolyte Colloidal Microgels, *Langmuir*, **2003**, 19, 585-590.
- [35] Lee, A. S., Bütün, V., Vamvakaki, M., Armes, S. P., Pople, J. A., and Gast, A. P. Structure of Ph-Dependent Block Copolymer Micelles: Charge and Ionic Strength Dependence, *Macromolecules*, **2002**, 35, 8540-8551.
- [36] Gohy, J.-F., Lohmeijer, B. G., and Varshney, S. K.; Décamps, Brigitte; Leroy, Eric; Boileau, Sylvie; Schubert, Ulrich, S. Stimuli-responsive Aqueous Micelles from an ABC Metallo-Supramolecular Triblock Copolymer, *Macromolecules*, **2002**, 35, 9748-9755.
- [37] Ward, M. A., and Georgiou, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications, *Polymers*, **2011**, 3, 1215-1242.
- [38] Shibayama, M., and Tanaka, T. Volume Phase Transition and Related Phenomena of Polymer Gels, *Responsive gels: volume transitions I*, **1993**, 1-62.
- [39] Chen, G., and Hoffman, A. S. Graft Copolymers That Exhibit Temperature-Induced Phase Transitions over a Wide Range of Ph, *Nature*, **1995**, 373, 49-52.

- [40] Cammas-Marion, S., Okano, T., and Kataoka, K. Functional and Site-Specific Macromolecular Micelles as High Potential Drug Carriers, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **1999**, *16*, 207-215.
- [41] Bütün, V., Billingham, N., and Armes, S. Unusual Aggregation Behavior of a Novel Tertiary Amine Methacrylate-Based Diblock Copolymer: Formation of Micelles and Reverse Micelles in Aqueous Solution, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 11818-11819.
- [42] Mintzer, M. A., and Simanek, E. E. Nonviral Vectors for Gene Delivery, *Chemical reviews*, **2009**, *109*, 259-302.
- [43] Madruga, E. L. From Classical to Living/Controlled Statistical Free-Radical Copolymerization, *Progress in polymer science*, **2002**, *27*, 1879-1924.
- [44] Moad, G., Rizzardo, E., and Thang, S. H. Living Radical Polymerization by the Raft Process—a Second Update, *Australian journal of chemistry*, **2009**, *62*, 1402-1472.
- [45] Smith, A. E., Xu, X., and McCormick, C. L. Stimuli-Responsive Amphiphilic (Co) Polymers Via Raft Polymerization, *Progress in polymer science*, **2010**, *35*, 45-93.
- [46] Moad, G. Raft Polymerization to Form Stimuli-Responsive Polymers, *Polymer Chemistry*, **2017**, *8*, 177-219.
- [47] Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: Raft Polymerization 瑕 a User Guide, *Macromolecules*, **2017**, *50*, 7433-7447.
- [48] Douglas, A., and Skoog, F., Harcourt Brace College Publishers, USA, **1998**.
- [49] Hiemenz, P. C. Polymer Chemistry-the Basic Concepts, Mar-Cel Dekker, Inc. New York and Basel, **1984**, 211-215.
- [50] Gedde, U. W., "A Brief Introduction to Polymer Science", *Polymer Physics*, Springer, 1999, pp. 1-18.
- [51] Ιατρού Ε., Σιακαλή Α, Χατζηχρησιδής Ν, Σημειώσεις εργαστηριακών ασκήσεων “Χημείας πολυμερών”, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, **2002**.
- [52] Ιατρού Ε, Πίσπας Α, Πιτσικάλης Μ, “Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών”, Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος Μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυμερών, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών: Επιστήμη πολυμερών και εφαρμογές της, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- [53] Παναγιώτου, Κ. Επιστήμη Και Τεχνολογία Πολυμερών, Εκδ. Πήγασος, **2000**.
- [54] L.G. Wade, JR Withman College, Οργανική χημεία, 7η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα.
- [55] Ε. Ι. Καμίτσος, *Σημειώσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου*, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”, **2002**.
- [56] Βαλαβανίδης, Α. Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας Και Εφαρμογές Στην Οργανική Χημεία, *Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα–Μη Κερδοσκοπική Εταιρεία*, **2008**, 60-61.
- [57] Wokaun, A. B. Schrader: Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications. Vch, Weinheim, 1995, Dm 298,-, Isbn 3-527-26446-9, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **1996**, *100*, 1268-1268.
- [58] Fahrenfort, J. Attenuated Total Reflection: A New Principle for the Production of Useful Infra-Red Reflection Spectra of Organic Compounds, *Spectrochimica Acta*, **1961**, *17*, 698-709.
- [59] Kortüm, G., *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [60] Sharma, A., and Schulman, S. G., *Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Vol. 13, Wiley-interscience, **1999**.
- [61] Cowie, J. M. G., and Arrighi, V., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, CRC press, **2007**.

- [62] Kratochvíl, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, **1987**.
- [63] Ν. Χατζηρησιτίδης, Κ. Βύρας, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Π. Πίσσης, Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”, **1998**.
- [64] Berne, B. J., and Pecora, R., *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Courier Corporation, **2000**.
- [65] Chu, B., *Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice*, Courier Corporation, **2007**.
- [66] Koppel, D. E. Analysis of Macromolecular Polydispersity in Intensity Correlation Spectroscopy: The Method of Cumulants, *The Journal of Chemical Physics*, **1972**, *57*, 4814-4820.
- [67] Provencher, S. W. Inverse Problems in Polymer Characterization: Direct Analysis of Polydispersity with Photon Correlation Spectroscopy, *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, **1979**, *180*, 201-209.
- [68] Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., and Lyklema, J. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena, *Journal of colloid and interface science*, **2007**, *309*, 194-224.
- [69] Hunter, R. J., *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*, Vol. 2, Academic press, **2013**.
- [70] Zetasizer Nano Series, “Zeta Potential Theory”, Chapter 16, Malvern Instruments Ltd.
- [71] Mohammadi, M., Salami-Kalajahi, M., Roghani-Mamaqani, H., and Golshan, M. Effect of Molecular Weight and Polymer Concentration on the Triple Temperature/Ph/Ionic Strength-Sensitive Behavior of Poly (2-(Dimethylamino) Ethyl Methacrylate), *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, **2017**, *66*, 455-461.
- [72] Plamper, F. A., Ruppel, M., Schmalz, A., Borisov, O., Ballauff, M., and Müller, A. H. Tuning the Thermoresponsive Properties of Weak Polyelectrolytes: Aqueous Solutions of Star-Shaped and Linear Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate), *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8361-8366.
- [73] Xu, Y., Bolisetty, S., Drechsler, M., Fang, B., Yuan, J., Ballauff, M., and Müller, A. H. Ph and Salt Responsive Poly (N, N-Dimethylaminoethyl Methacrylate) Cylindrical Brushes and Their Quaternized Derivatives, *Polymer*, **2008**, *49*, 3957-3964.
- [74] John Coates, “Interpretation of Infrared Spectra: A practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry”, pp. 10815-10837, *Chichester*, (**2000**).
- [75] Colthup, N., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, **2012**.
- [76] Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [77] Li, J., Jiang, T.-T., Shen, J.-n., and Ruan, H.-M. Preparation and Characterization of Pmma and Its Derivative Via Raft Technique in the Presence of Disulfide as a Source of Chain Transfer Agent, *Journal of Membrane and Separation Technology*, **2012**, *1*, 117.
- [78] Σκανδάλης, Α., Μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο: Αμφίφιλα Κατα Συστάδες Συμπολυμερή PLMA-b-POEGMA: Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Ιδιότητες σε Διαλύματα, Αθήνα, **2016**
- [79] Mihály, J., Sterkel, S., Ortner, H. M., Kocsis, L., Hajba, L., Furdyga, É., and Mink, J. Ftir and Ft-Raman Spectroscopic Study on Polymer Based High Pressure Digestion Vessels, *Croatica chemica acta*, **2006**, *79*, 497-501.
- [80] Okten, N. S., Canakci, C. C., and Orakdogan, N. Hertzian Elasticity and Triggered Swelling Kinetics of Poly (Amino Ester)-Based Gel Beads with Controlled Hydrophilicity and Functionality: A Mild and Convenient Synthesis Via Dropwise Freezing into Cryogenic Liquid, *European Polymer Journal*, **2019**, *114*, 176-188.

- [81] Manouras, T., Koufakis, E., Anastasiadis, S. H., and Vamvakaki, M. A Facile Route Towards Pdmaema Homopolymer Amphiphiles, *Soft Matter*, **2017**, *13*, 3777-3782.