

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών
Γραμμικών Συμπολυμερών και Συμπολυμερικών Πλεγμάτων**

Ναταλία Α. Χατζηαντωνίου

Ερευνητικός Σύμβουλος: Καθηγητής Δρ. Κώστας Σ. Πατρίκιος

Λευκωσία

Μάρτιος 2010

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών
Γραμμικών Συμπολυμερών και Συμπολυμερικών Πλεγμάτων**

Ναταλία Α. Χατζηαντωνίου

Ερευνητικός Σύμβουλος:

Δρ. Κώστας Σ. Πατρίκιος, Καθηγητής

Εξεταστική Επιτροπή:

Δρ. Αναστάσιος Ι. Τασιόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Πρόεδρος)

Δρ. Σοφία Χαραλάμπους-Hayes, Λέκτορας (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Εσωτερικό μέλος)

Δρ. Κωνσταντίνος Παπασπυρίδης, Καθηγητής (Ε.Μ.Π., Εξωτερικό μέλος)

Δρ. Γεώργιος Φλούδας, Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Εξωτερικό μέλος)

*Στον πατέρα μου, Αντρέα, που έφυγε νωρίς
Στη μητέρα μου, Φρόσω
Στην αδερφή μου, Τατιάνα
Στον αγαπημένο μου, Ευτύχιο*

ΔΗΛΩΣΗ

Αναφορικά με την πνευματική ιδιοκτησία του περιεχομένου της Διδακτορικής Διατριβής και της διεξαγωγής των πειραμάτων, επιθυμώ να δηλώσω τα ακόλουθα:

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Επιστήμης Πολυμερών, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Δρ. Κώστα Σ. Πατρίκιου (Σεπτέμβριος 2004-Μάρτιος 2010).

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των οκτώ οικογενειών πολυμερών καθώς και τα πειράματα απόδοσης ασπιρίνης έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Επιστήμης Πολυμερών. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των δύο πρώτων οικογενειών πολυμερών είχα και τη βοήθεια της Δρος Θεοδώρας Κρασιά-Χριστοφόρου και της Δρος Αγγελικής Τ. Τριφταρίδου, οι οποίες εργάζονταν τότε στο ίδιο Εργαστήριο. Οι μετρήσεις Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία (SANS) έγιναν στο Εργαστήριο Léon Brillouin (LLB) του Ερευνητικού Κέντρου CEA-CNRS στο Saclay της Γαλλίας από το Δρ. Δημήτρη Καφούρη, τη Dr. Laurence Noirez, Prof. Michael Gradzielski και τον Καθηγητή Κώστα Πατρίκιο. Πειράματα SANS πραγματοποιήθηκαν επίσης και στο Center for Neutron Research του National Institute of Standards and Technology (NIST) στο Gaithersburg (Maryland) των ΗΠΑ καθώς και στο Institut Laue Langevin (ILL) στην Grenoble της Γαλλίας από τον Dr. Lionel Porcar. Τέλος, οι προσαρμογές των δεδομένων SANS σε κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο έγιναν από τους Δρ. Δημήτρη Καφούρη και Δρ. Έλενα Λοΐζου, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Οι μετρήσεις μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) πραγματοποιήθηκαν από τους Dr. Yi Thomann και Dr. Joerg C. Tiller στο Freiburg Materials Research Center, Institute for Macromolecular Chemistry του Τμήματος Χημείας, στο University of Freiburg, στο Freiburg της Γερμανίας.

Ημερομηνία.....

Υπογραφή.....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα άτομα που συνέβαλαν στην διεκπεραίωση της.

Πρώτα από όλα οφείλω ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στον ερευνητικό μου σύμβουλο Καθηγητή Κώστα Σ. Πατρίκιο για την άψογη συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια, τις πολύτιμες συμβουλές που μου παρείχε, την ανελλιπή βοήθεια και προσφορά του στη διεκπεραίωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας (ΕΝΙΣΧ/0505/19) για τη χρηματοδότηση του μεγαλύτερου μέρους της έρευνας αυτής.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Αγγελική Τ. Τριφαρίδου, καθώς και τη Δρ. Θεοδώρα Κρασιά-Χριστοφόρου για την πολύτιμη βοήθεια τους και την πολύ καλή και φιλική συνεργασία κατά τις πρώτες συνθέσεις.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Δημήτρη Καφούρη, τον Καθηγητή Michael Gradzielski του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου του Βερολίνου, τη Dr. Laurence Noirez του Εργαστήριο Laboratoire Léon Brillouin (LLB) του Ερευνητικού Κέντρου CEA-CNRS στο Saclay της Γαλλία, καθώς και τον Dr. Lionel Porcar του National Institute for Standards and Technology (NIST) στο Gaithersburg (Maryland) των ΗΠΑ για τη διεξαγωγή των πειραμάτων SANS.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Dr. Yi Thomann και τον Dr. Joerg C. Tiller του Freiburg Materials Research Center του Πανεπιστημίου του Freiburg, της Γερμανίας για τα πειράματα AFM.

Θερμά ευχαριστώ όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας Πολυμερών για την πολύ καλή συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια: Μαρία Ρίγκου, Κυριακή Παφίτη και Έλενα Κασσή, καθώς και τα παλαιότερα μέλη της ερευνητικής ομάδας Πολυμερών με τα οποία συνεργαστήκαμε στα πλαίσια της απόκτησης του Διδακτορικού τους, Δημήτρη Καφούρη, Θεώνη Γεωργίου και Φρόσω Θεμιστού.

Φυσικά, ευχαριστώ και όλους τους φίλους και την οικογένεια μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες στην αδελφή μου Τατιάνα για όλη τη συμπαράσταση, τη στήριξη και κατανόηση που μου έδειξε. Δε θα μπορούσα να παραλείψω τη μητέρα μου, Φρόσω, στην οποία οφείλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου για όλη τη στήριξη, τη συμπαράσταση, τη βοήθεια και την αγάπη που μου έδειξε όλα αυτά τα χρόνια.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στον πατέρα μου, Αντρέα, που δυστυχώς δεν πρόλαβε την ολοκλήρωση του Διδακτορικού μου, αλλά είμαι σίγουρη πως η ψυχή του ήταν πάντα δίπλα μου και τώρα θα είναι περήφανος.

Τελειώνοντας ευχαριστώ ολόψυχα τον αγαπημένο μου Δρ. Ευτύχιο Αριστοδήμου για τη συμπαράσταση, την κατανόηση και κυρίως για την τόση αγάπη που μου έδειξε.

Ναταλία Α. Χατζηπαντωνίου

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συντέθηκαν με χρήση ζωντανών μεθόδων πολυμερισμού γραμμικά αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή (ΓΑΠΣ) και αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα (ΑΠΣΠ) τα οποία είχαν από δύο μέχρι και εννέα τμήματα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν πέντε οικογένειες ΓΑΠΣ και τρεις οικογένειες ΑΠΣΠ με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) με διαδοχικές προσθήκες μονομερών, ενώ μία οικογένεια ΓΑΠΣ συντέθηκε με χρήση πολυμερισμού ριζών μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη και απόσπαση (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) με σταδιακές προσθήκες μονομερών. Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις συνθέσεις ήταν ο μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA], που είναι υδρόφιλο και θετικά ιοντιζόμενο σε χαμηλά pH, ο μεθακρυλικός 2-(διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρας [2-(diethylamino)ethyl methacrylate, DEAEMA], που είναι υδρόφοβο και ιοντιζόμενο σε χαμηλά pH, καθώς και τα υδρόφοβα μη ιοντιζόμενα μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl methacrylate, MMA) και μεθακρυλικός κ-βουτυλεστέρας (*n*-butyl methacrylate, BuMA). Ο διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) χρησιμοποιήθηκε ως ο διασταυρωτής για την αποτελεσματική διασύνδεση των γραμμικών αλυσίδων των ΑΠΣΠ. Ο μονοδραστικός εκκινητής GTP 1-μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-2-μεθυλοπροπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS) χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση μίας από τις οικογένειες ΓΑΠΣ, ενώ ο δισθενής εκκινητής GTP 1,4-δισ(μεθοξυτριμεθυλοσιλοξυμεθυλενο)κυκλοεξάνιο (1,4-bis(methoxytrimethylsilyloxymethylene)cyclohexane, MTSCH) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τριών από τις οικογένειες ΓΑΠΣ και των τριών οικογενειών ΑΠΣΠ. Ο διθειοβενζοϊκός 2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρας (2-phenyl-prop-2-yl dithiobenzoate) χρησιμοποιήθηκε σαν το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA) για τη σύνθεση της εναπομένουσας οικογένειας ΓΑΠΣ που συντέθηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT. Τρεις από τις ΓΑΠΣ και μία από τις οικογένειες ΑΠΣΠ είχαν αυξανόμενο μοριακό βάρος (MB) με τον αριθμό των τμημάτων, ενώ δύο από τις οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών και δύο από τις οικογένειες πολυαδρομερών συμπολυμερικών πλεγμάτων είχαν σταθερό MB και σύσταση.

Τα MB και οι κατανομές των MB όλων των ΓΑΠΣ, τα πρόδρομά τους καθώς και τα γραμμικά πρόδρομα των ΑΠΣΠ λήφθηκαν με χρήση χρωματογραφίας αποκλεισμού πηκτικής (gel permeation chromatography, GPC) σε τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran,

THF) και βρέθηκαν να συμφωνούν αρκετά καλά με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές. Οι συστάσεις όλων των συμπολυμερών καθορίστηκαν με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (proton nuclear magnetic resonance, ^1H NMR) και ήταν σε ικανοποιητική συμφωνία με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές.

Η συμπεριφορά κυκλοποίησης όλων των γραμμικών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα χαρακτηρίστηκε με χρήση των τεχνικών δυναμικής σκέδασης φωτός (dynamic light scattering, DLS) και σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS). Οι τιμές των υδροδυναμικών ακτινών, των γυροσκοπικών ακτινών και οι αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων καθορίστηκαν με DLS και SANS υποδηλώνοντας αναδίπλωση των αλυσίδων των συμπολυμερών με αριθμό τμημάτων ≥ 4 στα μικύλιά τους. Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών επίσης καθορίστηκαν με χρήση της μεθόδου νεφελομετρίας και βρέθηκαν να επηρεάζονται από τη σύσταση και τα MB τους.

Όλα τα ΑΠΣΠ χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους (BΔ) σε THF και σε νερό συναρτήσει του pH του διαλύματος. Για όλα τα ΑΠΣΠ, οι υψηλότεροι BΔ παρατηρήθηκαν σε νερό χαμηλού pH, ενδιάμεσες τιμές BΔ σε THF, και οι χαμηλότεροι σε καθαρό νερό. Για τα ΑΠΣΠ με αυξανόμενο MB, οι BΔ σε THF αυξάνονταν με το MB του (τελικού) γραμμικού πρόδρομού του, ενώ σε νερό χαμηλού pH οι BΔ αυξάνονταν με την περιεκτικότητα σε DMAEMA των ΑΠΣΠ. Για τα ΑΠΣΠ με σταθερό MB και σύσταση οι BΔ σε νερό χαμηλού pH οι BΔ παρουσίασαν μικρή αύξηση με τον αριθμό των τμημάτων υποδηλώνοντας τη μείωση της κινητήριας δύναμης για μικροφασικό διαχωρισμό που ήταν αποτέλεσμα της μείωσης του μήκους του υδρόφοβου τμήματος. Αυτό ενισχύθηκε και από τις εικόνες μικροσκοπίας ατομικής δύναμης των ΑΠΣΠ στην απουσία διαλύτη των οποίων τα μεγέθη των νανοπεριοχών μειώνονταν με τον αριθμό των τμημάτων.

ABSTRACT

Linear amphiphilic multiblock copolymers (LAMC) and amphiphilic multiblock copolymer conetworks (AMCC) bearing from two to nine blocks were synthesized using living polymerization methods. In particular, five families of LAMC and three families of AMCC were synthesized using group transfer polymerization (GTP) by sequential monomer additions, while one family of LAMC were synthesized using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization by step-wise monomer additions. 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA, temperature- and pH-sensitive) was employed as the hydrophilic monomer, whereas either methyl methacrylate (MMA) or *n*-butyl methacrylate (BuMA) served as the hydrophobic monomer. Ethylene glycol dimethacrylate was used as the cross-linker to effect the interconnection of the linear chains to conetworks. 1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methylpropene was employed as a monofunctional GTP initiator for the synthesis of one family of LAMC, whereas 1,4-bis(methoxytrimethylsilyloxymethylene)cyclohexane served as a bifunctional GTP initiator for the preparation of three families of LAMC and all three families of the conetworks. 2-Phenyl-prop-2-yl-dithiobenzoate served as the chain transfer agent (CTA) for the synthesis of the remaining family of LAMC prepared via RAFT polymerization. Three of the families of the LAMC and one family of the AMCC had increasing molecular weight (MW) with the number of blocks, whereas two families of LAMC and two families of AMCC had constant MW and composition. The MWs and MW distributions of all the LAMC, their precursors and the linear precursors to the AMCC were obtained using gel permeation chromatography (GPC) in tetrahydrofuran (THF) and were found to agree reasonably well with their theoretically expected values. The copolymer compositions were determined by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) spectroscopy and agreed with the theoretically expected values.

The aqueous micellization behavior of all the LAMC was characterized using dynamic light scattering (DLS), and small-angle neutron scattering (SANS). The values of the hydrodynamic radii, the radii of gyration and the aggregation numbers of the micelles as determined by DLS and SANS implied extensive folding of the chains of the copolymers with a number of blocks ≥ 4 in their micelles. The cloud points of the LAMC were also determined using turbidimetry and were found to be influenced by their composition and their MW.

All AMCC were characterized in terms of their degrees of swelling (DSs) in THF, and in water as a function of the solution pH. For all conetworks, the highest DSs were

observed in acidic water, intermediate values in THF, whereas the lowest DSs in pure water. For the AMCC with increasing MW, the DSs in THF increased with the MWs of the (final) linear copolymer precursors, while in acidic water the DSs increased with the DMAEMA content in the conetworks. For the AMCC with constant MW and composition, the DSs in acidic water presented a small increase with the number of blocks, manifesting the reduction of the driving force for microphase separation resulting from the reduction of the length of the hydrophobic segments. This was supported by the atomic force microscopy images of the conetworks in the bulk whose domain size decreased with the number of blocks.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδες

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ABSTRACT

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

I

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

VII

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

X

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1

1.1. Εισαγωγή: Στόχος και Καινοτομία

1

1.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

3

1.2.1. Αδρομερή Συμπολυμερή και Πολυαδρομερή συμπολυμερή

3

1.2.2. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών

5

1.2.2.1. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών με Πολυσυμπύκνωση

5

1.2.2.2. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών με «Ζωντανούς» /

Ελεγχόμενους Πολυμερισμούς

15

1.2.2.1. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών με Χρήση

Πολυδραστικών Εκκινητών

26

1.2.3. Πολυμερικά Πλέγματα

41

1.3. Θεωρητικό Υπόβαθρο

57

1.3.1. «Ζωντανές» Μέθοδοι Πολυμερισμού

57

1.3.1.1. Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας

57

1.3.1.2. Πολυμερισμός Ριζών Μεταφοράς Αλυσίδας με Αντιστρεπτή

Προσθήκη και Απόσπαση

60

1.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών

64

1.3.2.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής

64

1.3.2.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων

66

1.3.2.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός

67

1.3.2.4. Νεφελομετρία

69

1.3.2.5. Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία

70

1.3.2.6. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

74

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	76
2.1. Χημικά Αντιδραστήρια	76
2.2. Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτή, Εκκινητή και Διαλύτη	
Πολυμερισμού	77
2.3. Σύνθεση Εκκινητών	77
2.3.1. Σύνθεση Δισθενούς Εκκινητή για το GTP	77
2.3.2. Σύνθεση Μορίου Μεταφοράς Αλυσίδας για το RAFT	78
2.4. Σύνθεση Πολυμερών	80
2.4.1. Σύνθεση Γραμμικών Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών	80
2.4.1.1. Σύνθεση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο RAFT	80
2.4.1.2. Σύνθεση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο GTP	81
2.4.2. Σύνθεση Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερικών Πλεγμάτων	83
2.5. Χαρακτηρισμός Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών	84
2.5.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής	84
2.5.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων	85
2.5.3. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων	85
2.5.3.1. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων Γραμμικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών	85
2.5.3.2. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων Πολυαδρομερών Συμπολυμερών Πλεγμάτων	86
2.5.4. Διαλυτοποίηση Πυρενίου	86
2.5.5. Νεφελομετρία	86
2.5.6. Δυναμική Σκέδαση Φωτός	87
2.5.7. Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία	87
2.5.8. Ποσοστά Διαλυτού Κλάσματος	88
2.5.9. Βαθμοί Διόγκωσης	89
2.5.9.1 Βαθμοί Διόγκωσης σε Οργανικούς Διαλύτες	89
2.5.9.2 Βαθμοί Διόγκωσης σε Νερό Συναρτήσει του pH	89
2.5.10. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης	90
2.6. Μελέτη των Αμφιφιλικών Συμπολυμερικών Πλεγμάτων σαν Συστήματα	
Απόδοσης Ασπιρίνης	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	91
3.1. Γραμμικά Αμφιφιλικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή	93
3.1.1. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-MMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Μονοσθενή Εκκινητή GTP	93
3.1.1.1. Σύνθεση	93
3.1.1.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	94
3.1.1.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά Διαλύματα	95
3.1.1.3.1. Φαινόμενα pK	95
3.1.1.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης	97
3.1.1.3.3. Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλοποίησης	98
3.1.1.3.4. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης	100
3.1.2. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-MMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με RAFT	106
3.1.2.1. Σύνθεση	106
3.1.2.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	107
3.1.2.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά Διαλύματα	109
3.1.2.3.1. Φαινόμενα pK	109
3.1.2.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης	110
3.1.2.3.3. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης	111
3.1.3. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-BuMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP	117
3.1.3.1. Σύνθεση	117
3.1.3.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	118
3.1.3.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα	119
3.1.3.3.1. Φαινόμενα pK	119
3.1.3.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης	120
3.1.3.3.3. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης	122
3.1.4. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DEAEEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP	127
3.1.4.1. Σύνθεση	127

3.1.4.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	128
3.1.4.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα	129
3.1.4.3.1. Φαινόμενα pK	129
3.1.4.3.2. Ακτίνες Μικυλίων	130
3.1.5. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP	133
3.1.5.1. Σύνθεση	133
3.1.5.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	134
3.1.5.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα	136
3.1.5.3.1. Φαινόμενα pK	136
3.1.5.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης	137
3.1.5.3.3. Ακτίνες Μικυλίων	138
3.2. Αμφιφιλικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα	141
3.2.1. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση	141
3.2.1.1. Σύνθεση	141
3.2.1.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	143
3.2.1.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος	145
3.2.1.4. Βαθμοί Διόγκωσης	146
3.2.1.5. Φαινόμενα pK	149
3.2.2. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 48	150
3.2.2.1. Σύνθεση	150
3.2.2.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	151
3.2.2.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος	153
3.2.2.4. Βαθμοί Διόγκωσης	154
3.2.2.5. Φαινόμενα pK	156
3.2.2.6. Νανοφασική Συμπεριφορά των Πλεγμάτων	157

3.2.3. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 72	159
3.2.3.1. Σύνθεση	159
3.2.3.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση	160
3.2.3.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος	162
3.2.3.4. Βαθμοί Διόγκωσης	163
3.2.3.5. Φαινόμενα pK	165
3.3. Μελέτη Πλεγμάτων σαν Συστήματα Απόδοσης Ασπιρίνης	167
3.3.1. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση	167
3.3.2. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 48	170
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</u>	173
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</u>	181

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

2VP	2-βινυλική πυριδίνη 2-vinylpyridine
4-VP	4-βινυλική πυριδίνη 4-vinylpyridine
AA	Ακρυλικό οξύ Acrylic acid
ADCB	Asymmetric double cantilever beam
AFM	Μικροσκοπία Ατομική Δύναμης Atomic force microscopy
AIBN	2,2'-αζω-δισοβουτυρονιτρίλιο 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile
ATRP	Πολυμερισμός ριζών με μεταφορά ατόμου Atom transfer radical polymerization
<i>n</i>-BA	<i>n</i> -Ακρυλικός βουτυλεστέρας <i>n</i> -butyl acrylate
BDATC	S,S'-bis(α,α'-dimethyl-α''-acetic acid)-trithiocarbonate
BOS_t	<i>p</i> -τρι- <i>t</i> -βουτοξυστυρενίου <i>p</i> - <i>tert</i> -butoxystyrene
BuMA	Μεθακρυλικός <i>n</i> -βουτυλεστέρας <i>n</i> -butyl methacrylate
BzMA	Μεθακρυλικός βενζυλεστέρας benzyl methacrylate
ΒΔ	Βαθμός διόγκωσης Degree of swelling
ΒΠ	Βαθμός πολυμερισμού Degree of polymerization
CDCl₃	Δευτεριωμένο χλωροφόρμιο Deuterium chloroform
CL	ϵ -καπρολακτόνη ϵ -caprolactone
CTA	Μόριο μεταφοράς αλυσίδας Chain transfer agent
CTTC	Κυκλικά τριθειοανθρακικά μόρια

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

	Cyclic trithiocarbonate
D₂O	Δευτεριωμένο νερό Deuterium oxide
DBTDL	διδωδεκυλικός διβουτυλοκασσίτερος dibutyltindilaureate
DCI	Χλωριούχο δευτέριο Deuterium chloride
DEAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διαιθυλαμινο) αιθυλεστέρας 2-(diethylamino)ethyl methacrylate
DLS	Δυναμική σκέδαση φωτός Dynamic light scattering
DMA	<i>N,N</i> -διμεθυλακεταμίδιο <i>N,N</i> -dimethylacetamide
DMAAm	<i>N,N</i> -διμεθυλακρυλαμίδιο <i>N,N</i> -dimethylacrylamide
DMAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρας 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο Dimethylformamide
DMTA	Δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση Dynamic mechanical thermal analysis
DMS	Διμεθυλοσιλοξάνιο Dimethylsiloxane
DO	1,4-διοξάνιο 1,4-dioxane
DPPH	2,2-διφαινυλο-1-πικρυλδραζύλη 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate
DSC	Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης Differential scanning calorimetry
EGDMA	Διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης Ethylene glycol dimethacrylate
Et₂AlCl	Χλωριούχο διαιθυλαλουμίνιο Diethylaluminum chloride
FTIR	Φασματομετρία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier Fourier transform infrared spectroscopy

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

GPC	Χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής Gel permeation chromatography
GTP	Πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας Group transfer polymerization
HEMA	Μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας 2-hydroxyethyl methacrylate
I	Ισοπρένιο Isoprene
IB	Ισοβουτυλένιο Isobutylene
IDI	Ισοκυανικός 3-ισοπροπενυλο- α,α -διμεθυλοβενζυλεστέρας 3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl isocyanate
iOA	ακρυλικό ισοοκτυλεστέρας Isooctyl acrylate
iPP	Ισοτακτικό πολυπροπυλένιο Isotactic polypropylene
LCST	Χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διάλυσης Lower critical solution temperature
LLS	Σκέδαση φωτός Laser light scattering
LM	<i>n</i> -δωδεκυλοθειόλη Lauryl mercaptane
MA	Ακρυλικός μεθυλεστέρας Methyl acrylate
MAA	Μεθακρυλικό οξύ Methacrylic Acid
MB	Μοριακό βάρος Molecular weight
MMA	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας Methyl methacrylate
M_n	Μέσου αριθμού μοριακό βάρος
MTS	1-μεθοξυ-1-τριμεθυλοσιλοξυ-2-μεθυλο-1-προπένιο 1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene
MTSCH	1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) κυκλοεξάνιο 1,4-bis(methoxytrimethylsilyloxymethylene)cyclohexane

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

M_w	Μέσου βάρος μοριακό βάρος
<i>n</i>-AMA	Μεθακρυλικός <i>κ</i> -αλκυλεστέρας <i>n</i> -alkyl methacrylate
NIPAM	<i>N</i> -ισοπροπυλακρυλαμίδιο N-isopropylacrylamide
NMP	Πολυμερισμού ριζών διαμέσου νιτροξειδίου Nitroxide-mediated living free radical polymerization
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού Nuclear magnetic resonance
$N_{\text{συσ.}}$	Αριθμός συσσωμάτωσης Aggregation number
P2VP	Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) Poly(2-vinylpyridine)
PDI	Δείκτης πολυδιασποράς Polydispersity
PDMA	Πολυ(<i>N,N</i> -διμεθυλακεταμίδιο) Poly(<i>N,N</i> -dimethylacetamide)
PDMAAm	Πολυ(<i>N,N</i> -διμεθυλακρυλαμίδιο) Poly(<i>N,N</i> -dimethylacrylamide)
PDMS	Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο) Poly(dimethylsiloxane)
PDSC	Φαινοξυβενζόλιο-4,4'-δισουλφονυλοχλωρίδιο Phenoxybenzene-4,4'-disulfonyl chloride
PEO	Πολυ(αιθυλενοξείδιο) Poly(ethylene oxide)
PEGDMA-23	Διμεθακρυλική εικοσιτριαιθυλενογλυκόλη Tricosaeethylene glycol dimethacrylate
PMDETA	<i>N,N,N,N,N</i> -πενταμεθυλοδιαιθυλενοτριαμίνη <i>N,N,N,N,N</i> -pentamethyldiethylenetriamine
PIB	Πολυ(ισοβουτυλένιο) Polyisobutylene
PLLA	Πολυ(_L -γαλακτικού οξέος) Poly(_L -lactic acid)
PLCA	Πολυ(κιτρικό οξύ) Poly(citric acid)

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

PMAA	Πολυ(μεθακρυλικό οξύ) Poly(methacrylic acid)
PNIPAM	Πολυ(<i>N</i> -ισοπροπυλακρυλαμίδιο) Poly(<i>N</i> -isopropylacrylamide)
PtBuMA	Πολυ(μεθακρυλικός <i>τριτ</i> -βουτυλεστέρας)
RAFT	Πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
R_g	Γυροσκοπική ακτίνα Radius of gyration
R_h	Υδροδυναμική ακτίνα Hydrodynamic radius
R_{max}	Μέγιστη δυνατή θεωρητική ακτίνα
ROP	Πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου Ring opening polymerization
SANS	Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία Small-angle neutron scattering
SAXS	Σκέδαση ακτινών- <i>X</i> υπό μικρή γωνία Small-angle X-ray scattering
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης Scanning electron microscopy
SERP	Πολυμερισμός σταθερής ελεύθερης ρίζας Stable Free Radical Polymerization, SERP
St	Στυρένιο Styrene
tBA	Ακρυλικός <i>τριτ</i> -βουτυλεστέρας <i>Tert</i> -butyl acrylate
TBABB	Διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο Tetrabutylammonium bibenzoate
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης Transition electron microscopy
THF	Τετραϋδροφουράνιο Tetrahydrofuran
THPVP	Τηλεχηλική διυδροξυπολυ(2-βινυλοπυριδίνη) Telechelic dihydroxy poly(2-vinylpyridine)

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

T_g	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης Glass-transition temperature
TGIC	Χρωματογραφία έκλουσης, με βαθμίδα θερμοκρασίας Temperature gradient interaction chromatography
UV	Υπεριώδες Ultraviolet
WAXD	Wide-Angle X-Ray Diffraction Περίθλαση ακτίνων X υπό μεγάλη γωνία

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

- Πίνακας 1.1.** Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν με πολυσυμπύκνωση
- Πίνακας 1.2.** Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με «ζωντανούς» / ελεγχόμενους πολυμερισμούς.
- Πίνακας 1.3.** Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση πολυδραστικών εκκινητών.
- Πίνακας 1.4.** Συστάσεις, αριθμοί τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων της βιβλιογραφίας.
- Πίνακας 3.1.** Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Πίνακας 3.2.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.
- Πίνακας 3.3.** Γυροσκοπικές, υδροδυναμικές και μέγιστες δυνατές ακτίνες, μέσου-βάρους M_B και αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων σχηματιζόμενων από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή σε 1% κ.μ. συγκέντρωση πολυμερούς σε υδατικά διαλύματα $pH \sim 3$ στην παρουσία 1 M NaCl.
- Πίνακας 3.4.** Μετατροπή μονομερούς, μοριακά βάρη και συστάσεις όλων των (συμ)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- Πίνακας 3.5.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των πολυαδρομερών (συμ)πολυμερών.
- Πίνακας 3.6.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h), και μέγιστη δυνατή ακτίνα (R_{max}) των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας σε υδατικό διάλυμα.
- Πίνακας 3.7.** Μοριακά βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

- Πίνακας 3.8.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συν)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.
- Πίνακας 3.9.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h), και μέγιστη ακτίνα (R_{max}) των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή (συν)πολυμερή σε υδατικό διάλυμα.
- Πίνακας 3.10.** Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συν)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Πίνακας 3.11.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DEAEMA και pH καταβύθισης των (συν)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.
- Πίνακας 3.12.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) και μέγιστη ακτίνα των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή σε υδατικό διάλυμα.
- Πίνακας 3.13.** Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συν)πολυμερών της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Πίνακας 3.14.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συν)πολυμερών όπως αυτά καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.
- Πίνακας 3.15.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) και μέγιστη ακτίνα των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή σε υδατικό διάλυμα.
- Πίνακας 3.16.** Μοριακά βάρη και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας.
- Πίνακας 3.17.** Ποσοστό, μοριακά βάση και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομπών
- Πίνακας 3.18.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πλέγματα της πρώτης οικογένειας.
- Πίνακας 3.19.** Μοριακά βάρη και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Πίνακας 3.20.** Εκατοστιαίο ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Πίνακας 3.21.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας.

- Πίνακας 3.22.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας.
- Πίνακας 3.23.** Εκατοστιαίο ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομών των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.
- Πίνακας 3.24.** Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας.
- Πίνακας 3.25.** Χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφιση της ασπιρίνης.
- Πίνακας 3.26.** Χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφιση της ασπιρίνης.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

- Σχήμα 1.1.** Παραδείγματα δομών από τις κατηγορίες συμπολυμερών. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα. Ο αριθμός (1) αντιστοιχεί στο τυχαίο συμπολυμερές, ο αριθμός (2) αντιστοιχεί στο εναλλασσόμενο συμπολυμερές, ο αριθμός (3) στο ενοφθαλμισμένο και ο αριθμός (4) στο αδρομερές συμπολυμερές.
- Σχήμα 1.2.** Δομή επτααδρομερούς συμπολυμερούς. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικό χρώμα.
- Σχήμα 1.3.** Πορεία πολυμερισμού με τη μέθοδο συμπύκνωσης, όπου τα x και y αντιπροσωπεύουν τις χημικές ομάδες των ομοπολυμερών που αντιδρούν μεταξύ τους.
- Σχήμα 1.4.** Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PLLA-PEO.
- Σχήμα 1.5.** ATRP των βινυλομονομερών από μακροεκκινητή $i\text{PP-Br}$ και ATRC.
- Σχήμα 1.6.** Σύνθεση του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς $(-\text{PEO-}b\text{-PPO-}b\text{-PEO-})_n-$ με συνδυασμό αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και αυτοσυσσωμάτωσης.
- Σχήμα 1.7.** Σύνθεση μίας σειράς πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση μίας επαναλαμβανόμενης μεθόδου τριών σταδίων.
- Σχήμα 1.8.** Σχηματική απεικόνιση των πιθανών διαμορφώσεων των αδρομερών συμπολυμερών σε μία κορεσμένη διεπιφάνεια PSt/PMMA.
- Σχήμα 1.9.** Σύνθεση του πενταδρομερούς τριπολυμερούς $\text{PIB-}b\text{-PSt-}b\text{-PMMA-}b\text{-PSt-}b\text{-PIB}$.
- Σχήμα 1.10.** Πολυμερισμός του IB με χρήση ενός α,ω -διχλωρο-ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς ($A = \text{PSt}$ και $B = \text{PMMA}$) και ο ρόλος που έχουν τα ίχνη νερού.
- Σχήμα 1.11.** Αντιδράσεις του μίγματος $\text{Cl-PSt-}b\text{-PMMA-}b\text{-PSt-Cl/Et}_2\text{AlCl}$ με το IB.
- Σχήμα 1.12.** Διαδικασία παρασκευής του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς $\text{PSt-}b\text{-PBOSt}$ (5) με χρήση μακροεκκινητή πολυαλκοξυαμίνης (3).
- Σχήμα 1.13.** CTTC που χρησιμοποιήθηκε σαν CTA για τη σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών.

- Σχήμα 1.14.** CTTC που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση πολυαδρομερών κ-BA.
- Σχήμα 1.15.** Μηχανισμός σχηματισμού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς στην παρουσία κυκλικού τριθειανθρακικού μορίου.
- Σχήμα 1.16.** Παρασκευή *n*-τριαδρομερών συμπολυμερών με χρήση πολυδραστικού εκκινητή που περιέχει *n* φωτοεκκινούμενες ομάδες.
- Σχήμα 1.17.** Σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών NIPAM/DMAEMA με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT.
- Σχήμα 1.18.** Μηχανισμός πολυμερισμού RAFT με χρήση CTTC, ακολουθούμενος από αμινόλυση του λαμβανόμενου πολυμερούς.
- Σχήμα 1.19.** Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε εστέρα με αρχικό αντιδραστήριο τη διόλη PDMS.
- Σχήμα 1.20.** Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε αμίδιο.
- Σχήμα 1.21.** Σύνθεση του αμφιφιλικού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς (PEO-*b*-PS)_{*n*}.
- Σχήμα 1.22.** Μορφολογίες αυτοσυσσωμάτωσης των πολυαδρομερών συμπολυμερών A. [PEO(50)-*b*-PSt(25)]_{*n*} B. [PEO(50)-*b*-PSt(92)]_{*n*} C. [PEO(50)-*b*-PSt(107)]_{*n*} D. [PEO(50)-*b*-PSt(150)]_{*n*} E. [PEO(50)-*b*-PSt(167)]_{*n*} και F. [PEO(50)-*b*-PSt(218)]_{*n*}
- Σχήμα 1.23.** Διαδικασία σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών (PEO-*b*-PSt-*b*-P^tBA-*b*-PSt)_{*m*}. (i) SOCl₂, 60 °C, 1 h, (ii) πυριδίνη, 0 °C, 24 h, (iii) διοξάνιο, AIBN, (iv) διοξάνιο, AIBN, (v) CH₂Cl₂, τριφθοροξικό οξύ, 25 °C, 24 h.
- Σχήμα 1.24.** Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού πλέγματος.
- Σχήμα 1.25.** Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PDMAEMA/PIB ή PDMAAm/PIB ή PNIPAM/PIB σε μία διαδικασία δύο σταδίων.
- Σχήμα 1.26.** Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PHEMA/PIB.
- Σχήμα 1.27.** Σχηματισμός και χημική δομή αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελούμενων από ομοιοπολικά συνδεδεμένες πολυμερικές αλυσίδες PIB και PHEMA.
- Σχήμα 1.28.** Σύνθεση του αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος PMAA/PIB.

- Σχήμα 1.29.** Σύνθεση αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος με χρήση “Click Chemistry”
- Σχήμα 1.30.** Στρατηγική σύνθεσης αμφιφιλικών πλεγμάτων βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή, όπου τα τόξα δηλώνουν ότι συνεχίζονται τα τμήματα.
- Σχήμα 1.31.** Σύνθεση του διδραστικού μορίου διασταύρωσης-επέκτασης [SiPh(SiH)₂OEt].
- Σχήμα 1.32.** Χημικές δομές των μεθακρυλικών και ακρυλικών μονομερών.
- Σχήμα 1.33.** Τα στάδια του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας GTP, όπου η έναρξη πραγματοποιείται με διάσταση του εκκινητή.
- Σχήμα 1.34.** Στάδια του πολυμερισμού RAFT.
- Σχήμα 1.35.** Γενικός χημικός τύπος διθειοκαρβονυλικών ενώσεων.
- Σχήμα 1.36.** Οργανολογία του GPC και τρόπος διαχωρισμού των μορίων στη στήλη.
- Σχήμα 1.37.** Οργανολογία φασματογράφου NMR.
- Σχήμα 1.38.** Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, η οποία χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη νανομετρική δομή δειγμάτων.
- Σχήμα 1.39.** Ταύτιση λαμπρότητας στη σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία.
- Σχήμα 1.40.** Παρουσίαση του συστήματος πρόσπτωσης της δέσμης laser στο έλασμα και η ανάκλαση της στον ανιχνευτή.
- Σχήμα 3.1.** Χημικές δομές και ονόματα των εκκινητών, του μορίου μεταφοράς αλυσίδας, του διασταυρωτή, του καταλύτη και των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.
- Σχήμα 3.2.** Δομές όλων των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.3.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του επταδρομερούς συμπολυμερούς. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με

ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

- Σχήμα 3.4.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα (συμ)πολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.
- Σχήμα 3.5.** Καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.6.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε καθαρό νερό και σε μίγματα νερού : THF σύστασης 70 : 30 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.7.** Κρίσιμες συγκεντρώσεις μικυλιοποίησης όλων των συμπολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων τους.
- Σχήμα 3.8.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα έξι συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (κυκλικά συμβολα) στο μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή. M: MMA και D: DMAEMA.
- Σχήμα 3.9.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσής τους σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε 1% κ.μ. συγκέντρωση πολυμερούς, σε υδατικά διαλύματα pH ~ 3 στην παρουσία 1 M NaCl.
- Σχήμα 3.10.** Προτεινόμενες δομές των μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών σε υδατικά (D₂O) διαλύματα συγκέντρωσης συμπολυμερούς 1% κ.μ. σε pH~3 στην παρουσία 1 M NaCl. Για τα ανώτερα πολυαδρομερή (τετραδρομερές και πάνω), φαίνεται επίσης η αναδιπλωμένη διαμόρφωση μίας πολυμερικής αλυσίδας, όπως αυτή βρίσκεται στο μικύλιο. Για τα δύο μεγαλύτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, το εξαδρομερές και το επταδρομερές, απεικονίζονται δύο διαφορετικές διαμορφώσεις αναδίπλωσης αλυσίδας και τρεις διαφορετικές πιθανές δομές μικυλίων. Για κάθε πολυαδρομερές συμπολυμερές φαίνονται και οι πειραματικοί αριθμοί συσσωμάτωσης $N_{\text{συσ.}}$ και οι ακτίνες των μικυλίων R_g και R_h .

- Σχήμα 3.11.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.12.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.13.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα (συν)πολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.
- Σχήμα 3.14.** Καμπύλες τιτλοδότησης των (συν)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.15.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA σε συνάρτηση με τον αριθμό των τμημάτων για όλα τα (συν)πολυμερή αυτής της οικογένειας σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.16.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα σε ανοικτό γαλάζιο χρώμα) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.
- Σχήμα 3.17.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφοφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).
- Σχήμα 3.18.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται δύο διαφορετικές δομές μικυλίων, μία με αναδιπλωμένη (προτιμάται) πολυμερική αλυσίδα και μία με μη-αναδιπλωμένη
- Σχήμα 3.19.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών που συντέθηκαν για την τρίτη οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.

- Σχήμα 3.20.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.21.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.22.** Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συν)πολυμερών.
- Σχήμα 3.23.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων για όλα τα (συν)πολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε τρεις διαφορετικούς υδατικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.24.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. (συν)πολυμερούς σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα με ανοικτό γαλάζιο) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.
- Σχήμα 3.25.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά τους διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).
- Σχήμα 3.26.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.
- Σχήμα 3.27.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών που συντέθηκαν για την τέταρτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DEAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.28.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας. Οι μονάδες του DEAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DEAEMA, Bu: BuMA.

- Σχήμα 3.29.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DEAEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.30.** Καμπύλες τιτλοδότησης των υδρογονοϊόντων (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.31.** Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτινών των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.
- Σχήμα 3.32.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων σχηματιζόμενων από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.
- Σχήμα 3.33.** Δομές όλων των (συμ)πολυμερών που συντέθηκαν για την πέμπτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.34.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συμ)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.35.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.36.** Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συμ)πολυμερών.
- Σχήμα 3.37.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε μίγματα νερού : THF 75 : 25 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.38.** Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτινών των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.
- Σχήμα 3.39.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και

με μη-αναδιπλωμένη.

- Σχήμα 3.40.** Συνθετική διαδικασία και δομές των πέντε (συν)πολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας πλεγμάτων. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D, Bu και E είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τα DMAEMA, BuMA και EGDMA, αντίστοιχα.
- Σχήμα 3.41.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Σχήμα 3.42.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και των βαθμών ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.43.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.
- Σχήμα 3.44.** Επίδραση (α) μοριακού βάρους και (β) της περιεκτικότητας σε DMAEMA των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.45.** Δομές όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας πλεγμάτων που συντέθηκε. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.
- Σχήμα 3.46.** Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο εννιαδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.47.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Σχήμα 3.48.** Φάσμα ^1H NMR του γραμμικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς $\text{Bu}_4\text{-}b\text{-D}_{40}\text{-}b\text{-Bu}_4$, πρόδρομου του τριαδρομερούς συμπολυμερούς πλέγματος.
- Σχήμα 3.49.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.50.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.

- Σχήμα 3.51.** Τοπογραφία AFM (πάνω) και εικόνες φάσης (κάτω) για τα (συμ)πολυμερικά πλέγματα βασισμένα στα (α) ομοπολυμερές $E_4-b-D_{48}-b-E_4$, (β) τριαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_4-b-D_{40}-b-Bu_4-b-E_4$, (γ) πενταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-E_4$, (δ) επταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-E_4$, και (ε) εννιαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-E_4$. Κάθε εικόνα έχει διαστάσεις 500 nm × 500 nm.
- Σχήμα 3.52.** Σχηματικές αναπαραστάσεις των δομών όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας που συντέθηκαν. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.
- Σχήμα 3.53.** Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.54.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομών των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.55.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.56.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.
- Σχήμα 3.57.** Απορρόφηση στο UV της εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.
- Σχήμα 3.58.** (α) Ποσοστό ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.
- Σχήμα 3.59.** (α) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμός διόγκωσης σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (β) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (γ) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμοί διόγκωσης σε σχέση με την εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA
- Σχήμα 3.60.** Απορρόφηση εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.

Σχήμα 3.61. (α) Συγκέντρωση ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.

Σχήμα 3.62. (α) Συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, (β) συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

- Σχήμα 1.1.** Παραδείγματα δομών από τις κατηγορίες συμπολυμερών. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα. Ο αριθμός (1) αντιστοιχεί στο τυχαίο συμπολυμερές, ο αριθμός (2) αντιστοιχεί στο εναλλασσόμενο συμπολυμερές, ο αριθμός (3) στο ενοφθαλμισμένο και ο αριθμός (4) στο αδρομερές συμπολυμερές.
- Σχήμα 1.2.** Δομή επταδρομερούς συμπολυμερούς. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικό χρώμα.
- Σχήμα 1.3.** Πορεία πολυμερισμού με τη μέθοδο συμπύκνωσης, όπου τα x και y αντιπροσωπεύουν τις χημικές ομάδες των ομοπολυμερών που αντιδρούν μεταξύ τους.
- Σχήμα 1.4.** Φάσμα $^1\text{H NMR}$ του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PLLA-PEO.
- Σχήμα 1.5.** ATRP των βινυλομονομερών από μακροεκκινητή $i\text{PP-Br}$ και ATRC.
- Σχήμα 1.6.** Σύνθεση του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς $(-\text{PEO-}b\text{-PPO-}b\text{-PEO-})_n-$ με συνδυασμό αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και αυτοσυσσωμάτωσης.
- Σχήμα 1.7.** Σύνθεση μίας σειράς πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση μίας επαναλαμβανόμενης μεθόδου τριών σταδίων.
- Σχήμα 1.8.** Σχηματική απεικόνιση των πιθανών διαμορφώσεων των αδρομερών συμπολυμερών σε μία κορεσμένη διεπιφάνεια PSt/PMMA.
- Σχήμα 1.9.** Σύνθεση του πενταδρομερούς τριπολυμερούς PIB- b -PSt- b -PMMA- b -PSt- b -PIB.
- Σχήμα 1.10.** Πολυμερισμός του IB με χρήση ενός α,ω -διχλωρο-ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς (A = PSt και B = PMMA) και ο ρόλος που έχουν τα ίχνη νερού.
- Σχήμα 1.11.** Αντιδράσεις του μίγματος Cl-PSt- b -PMMA- b -PSt-Cl/ Et_2AlCl με το IB.
- Σχήμα 1.12.** Διαδικασία παρασκευής του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PSt- b -PBOSt (5) με χρήση μακροεκκινητή πολυαλκοξυαμίνης (3).
- Σχήμα 1.13.** CTTC που χρησιμοποιήθηκε σαν CTA για τη σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών.

- Σχήμα 1.14.** CTTC που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση πολυαδρομερών κ-BA.
- Σχήμα 1.15.** Μηχανισμός σχηματισμού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς στην παρουσία κυκλικού τριθειανθρακικού μορίου.
- Σχήμα 1.16.** Παρασκευή *n*-τριαδρομερών συμπολυμερών με χρήση πολυδραστικού εκκινητή που περιέχει *n* φωτοεκκινούμενες ομάδες.
- Σχήμα 1.17.** Σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών NIPAM/DMAEMA με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT.
- Σχήμα 1.18.** Μηχανισμός πολυμερισμού RAFT με χρήση CTTC, ακολουθούμενος από αμινόλυση του λαμβανόμενου πολυμερούς.
- Σχήμα 1.19.** Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε εστέρα με αρχικό αντιδραστήριο τη διόλη PDMS.
- Σχήμα 1.20.** Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε αμίδιο.
- Σχήμα 1.21.** Σύνθεση του αμφιφιλικού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς (PEO-*b*-PS)_{*n*}.
- Σχήμα 1.22.** Μορφολογίες αυτοσυσσωμάτωσης των πολυαδρομερών συμπολυμερών A. [PEO(50)-*b*-PSt(25)]_{*n*} B. [PEO(50)-*b*-PSt(92)]_{*n*} C. [PEO(50)-*b*-PSt(107)]_{*n*} D. [PEO(50)-*b*-PSt(150)]_{*n*} E. [PEO(50)-*b*-PSt(167)]_{*n*} και F. [PEO(50)-*b*-PSt(218)]_{*n*}
- Σχήμα 1.23.** Διαδικασία σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών (PEO-*b*-PSt-*b*-P^tBA-*b*-PSt)_{*m*}. (i) SOCl₂, 60 °C, 1 h, (ii) πυριδίνη, 0 °C, 24 h, (iii) διοξάνιο, AIBN, (iv) διοξάνιο, AIBN, (v) CH₂Cl₂, τριφθοροξικό οξύ, 25 °C, 24 h.
- Σχήμα 1.24.** Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού πλέγματος.
- Σχήμα 1.25.** Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PDMAEMA/PIB ή PDMAAm/PIB ή PNIPAM/PIB σε μία διαδικασία δύο σταδίων.
- Σχήμα 1.26.** Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PHEMA/PIB.
- Σχήμα 1.27.** Σχηματισμός και χημική δομή αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελούμενων από ομοιοπολικά συνδεδεμένες πολυμερικές αλυσίδες PIB και PHEMA.
- Σχήμα 1.28.** Σύνθεση του αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος PMAA/PIB.

- Σχήμα 1.29.** Σύνθεση αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος με χρήση “Click Chemistry”
- Σχήμα 1.30.** Στρατηγική σύνθεσης αμφιφιλικών πλεγμάτων βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή, όπου τα τόξα δηλώνουν ότι συνεχίζονται τα τμήματα.
- Σχήμα 1.31.** Σύνθεση του διδραστικού μορίου διασταύρωσης-επέκτασης [SiPh(SiH)₂OEt].
- Σχήμα 1.32.** Χημικές δομές των μεθακρυλικών και ακρυλικών μονομερών.
- Σχήμα 1.33.** Τα στάδια του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας GTP, όπου η έναρξη πραγματοποιείται με διάσταση του εκκινητή.
- Σχήμα 1.34.** Στάδια του πολυμερισμού RAFT.
- Σχήμα 1.35.** Γενικός χημικός τύπος διθειοκαρβονυλικών ενώσεων.
- Σχήμα 1.36.** Οργανολογία του GPC και τρόπος διαχωρισμού των μορίων στη στήλη.
- Σχήμα 1.37.** Οργανολογία φασματογράφου NMR.
- Σχήμα 1.38.** Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, η οποία χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη νανομετρική δομή δειγμάτων.
- Σχήμα 1.39.** Ταύτιση λαμπρότητας στη σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία.
- Σχήμα 1.40.** Παρουσίαση του συστήματος πρόσπτωσης της δέσμης laser στο έλασμα και η ανάκλαση της στον ανιχνευτή.
- Σχήμα 3.1.** Χημικές δομές και ονόματα των εκκινητών, του μορίου μεταφοράς αλυσίδας, του διασταυρωτή, του καταλύτη και των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.
- Σχήμα 3.2.** Δομές όλων των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.3.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του επταδρομερούς συμπολυμερούς. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με

ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

- Σχήμα 3.4.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα (συμ)πολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.
- Σχήμα 3.5.** Καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.6.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε καθαρό νερό και σε μίγματα νερού : THF σύστασης 70 : 30 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.7.** Κρίσιμες συγκεντρώσεις μικυλιοποίησης όλων των συμπολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων τους.
- Σχήμα 3.8.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα έξι συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (κυκλικά συμβολα) στο μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή. M: MMA και D: DMAEMA.
- Σχήμα 3.9.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσής τους σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε 1% κ.μ. συγκέντρωση πολυμερούς, σε υδατικά διαλύματα pH ~ 3 στην παρουσία 1 M NaCl.
- Σχήμα 3.10.** Προτεινόμενες δομές των μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών σε υδατικά (D₂O) διαλύματα συγκέντρωσης συμπολυμερούς 1% κ.μ. σε pH~3 στην παρουσία 1 M NaCl. Για τα ανώτερα πολυαδρομερή (τετραδρομερές και πάνω), φαίνεται επίσης η αναδιπλωμένη διαμόρφωση μίας πολυμερικής αλυσίδας, όπως αυτή βρίσκεται στο μικύλιο. Για τα δύο μεγαλύτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, το εξαδρομερές και το επταδρομερές, απεικονίζονται δύο διαφορετικές διαμορφώσεις αναδίπλωσης αλυσίδας και τρεις διαφορετικές πιθανές δομές μικυλίων. Για κάθε πολυαδρομερές συμπολυμερές φαίνονται και οι πειραματικοί αριθμοί συσσωμάτωσης $N_{\text{συσ.}}$ και οι ακτίνες των μικυλίων R_g και R_h .

- Σχήμα 3.11.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.12.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.13.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα (συν)πολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.
- Σχήμα 3.14.** Καμπύλες τιτλοδότησης των (συν)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.15.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA σε συνάρτηση με τον αριθμό των τμημάτων για όλα τα (συν)πολυμερή αυτής της οικογένειας σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.16.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα σε ανοικτό γαλάζιο χρώμα) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.
- Σχήμα 3.17.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφοφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).
- Σχήμα 3.18.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται δύο διαφορετικές δομές μικυλίων, μία με αναδιπλωμένη (προτιμάται) πολυμερική αλυσίδα και μία με μη-αναδιπλωμένη
- Σχήμα 3.19.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών που συντέθηκαν για την τρίτη οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.

- Σχήμα 3.20.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.21.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.22.** Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συν)πολυμερών.
- Σχήμα 3.23.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων για όλα τα (συν)πολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε τρεις διαφορετικούς υδατικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.24.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. (συν)πολυμερούς σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα με ανοικτό γαλάζιο) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.
- Σχήμα 3.25.** Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά τους διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).
- Σχήμα 3.26.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.
- Σχήμα 3.27.** Δομές όλων των (συν)πολυμερών που συντέθηκαν για την τέταρτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DEAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.28.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας. Οι μονάδες του DEAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DEAEMA, Bu: BuMA.

- Σχήμα 3.29.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DEAEEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.30.** Καμπύλες τιτλοδότησης των υδρογονοϊόντων (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.31.** Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτινών των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.
- Σχήμα 3.32.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων σχηματιζόμενων από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.
- Σχήμα 3.33.** Δομές όλων των (συμ)πολυμερών που συντέθηκαν για την πέμπτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.34.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συμ)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.35.** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.36.** Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συμ)πολυμερών.
- Σχήμα 3.37.** Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε μίγματα νερού : THF 75 : 25 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.
- Σχήμα 3.38.** Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτινών των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.
- Σχήμα 3.39.** Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και

με μη-αναδιπλωμένη.

- Σχήμα 3.40.** Συνθετική διαδικασία και δομές των πέντε (συν)πολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας πλεγμάτων. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D, Bu και E είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τα DMAEMA, BuMA και EGDMA, αντίστοιχα.
- Σχήμα 3.41.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Σχήμα 3.42.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και των βαθμών ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας. D: DMAEMA, Bu: BuMA.
- Σχήμα 3.43.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.
- Σχήμα 3.44.** Επίδραση (α) μοριακού βάρους και (β) της περιεκτικότητας σε DMAEMA των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες.
- Σχήμα 3.45.** Δομές όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας πλεγμάτων που συντέθηκε. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.
- Σχήμα 3.46.** Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο εννιαδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.47.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.
- Σχήμα 3.48.** Φάσμα ^1H NMR του γραμμικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς $\text{Bu}_4\text{-}b\text{-D}_{40}\text{-}b\text{-Bu}_4$, πρόδρομου του τριαδρομερούς συμπολυμερούς πλέγματος.
- Σχήμα 3.49.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.50.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.

- Σχήμα 3.51.** Τοπογραφία AFM (πάνω) και εικόνες φάσης (κάτω) για τα (συμ)πολυμερικά πλέγματα βασισμένα στα (α) ομοπολυμερές $E_4-b-D_{48}-b-E_4$, (β) τριαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_4-b-D_{40}-b-Bu_4-b-E_4$, (γ) πενταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-E_4$, (δ) επταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-E_4$, και (ε) εννιαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-E_4$. Κάθε εικόνα έχει διαστάσεις 500 nm × 500 nm.
- Σχήμα 3.52.** Σχηματικές αναπαραστάσεις των δομών όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας που συντέθηκαν. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.
- Σχήμα 3.53.** Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.
- Σχήμα 3.54.** Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομών των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.
- Σχήμα 3.55.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.56.** Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.
- Σχήμα 3.57.** Απορρόφηση στο UV της εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.
- Σχήμα 3.58.** (α) Ποσοστό ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.
- Σχήμα 3.59.** (α) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμός διόγκωσης σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (β) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (γ) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμοί διόγκωσης σε σχέση με την εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA
- Σχήμα 3.60.** Απορρόφηση εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.

Σχήμα 3.61. (α) Συγκέντρωση ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.

Σχήμα 3.62. (α) Συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, (β) συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή: Στόχος και Καινοτομία

Ο στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η διερεύνηση της δυνατότητας σύνθεσης αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών τόσο σε γραμμική μορφή όσο και σε μορφή πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα. Εκτός από τη δυνατότητα σύνθεσης των πολυμερών αυτών, επιπλέον στόχος ήταν και η μελέτη της εξάρτησης της ποιότητας των παραγόμενων συμπολυμερών (του δείκτη πολυδιασποράς) από τον αριθμό των τμημάτων τους, καθώς και από το μοριακό τους βάρος. Τελευταίος στόχος ήταν ο χαρακτηρισμός των γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών ως προς την αυτοσυσσωμάτωσή τους σε υδατικό διάλυμα, καθώς και των πολυμερικών πλεγμάτων ως προς τη συμπεριφορά δίογκωσής τους και τη νανοφασική συμπεριφορά τους καθώς και της ικανότητάς τους να χρησιμοποιηθούν σαν συστήματα μεταφοράς φαρμάκων.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή αποτελούν μία πολύ σημαντική κατηγορία υλικών, η οποία παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες και ευρεία γκάμα πιθανών εφαρμογών, γι' αυτό και τα τελευταία χρόνια αποτελεί το επίκεντρο της προσοχής πολλών ερευνητών. Αρκετοί από αυτούς τους ερευνητές ασχολήθηκαν με τη σύνθεση τέτοιων υλικών, ενώ λιγότεροι προχώρησαν παράλληλα και στο χαρακτηρισμό των νεοσυντεθέντων υλικών τους. Οι αναφορές που υπάρχουν για το χαρακτηρισμό των πολυαδρομερών συμπολυμερών αφορούν κυρίως χαρακτηρισμό τους στην απουσία διαλύτη, ενώ για το χαρακτηρισμό πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικό διάλυμα δεν υπάρχουν σχεδόν καθόλου αναφορές, αφού τα περισσότερα συντεθέντα πολυαδρομερή συμπολυμερή ήταν υδρόφοβα.

Τα πολυμερικά πλέγματα βασισμένα σε πολυαδρομερή συμπολυμερή αποτελούν μία νέα κατηγορία υλικών, αποτελούμενα από ομοιοπολικά συνδεδεμένα υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα. Τα υλικά αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες υδροπλεγμάτων και επιφανειοδραστικών ουσιών. Η σύσταση που έχουν τα υλικά αυτά τους επιτρέπει να διογκώνονται και σε υδατικά και σε μη-υδατικά περιβάλλοντα, να απορροφούν και πολικά και μη-πολικά διαλύματα, ενώ σε εκλεκτικούς διαλύτες παρουσιάζουν νανοφασικό διαχωρισμό. Η μελέτη των ιδιοτήτων τους καθώς και των εφαρμογών τους αποτελεί το στόχο αρκετών ερευνητικών ομάδων παγκοσμίως. Ωστόσο, οι περισσότερες αναφορές αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων αφορούν μη-καλώς ορισμένα υλικά, καθώς οι αλυσίδες μεταξύ των διασταυρώσεών τους παρουσιάζουν ανομοιογένεια.

Έτσι, για επίτευξη των στόχων της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής συντέθηκαν συνολικά πέντε οικογένειες γραμμικών αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών και

τρεις οικογένειες πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στα άκρα, βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή. Για τη σύνθεση όλων των πολυμερών, τόσο των γραμμικών όσο και των πολυμερικών πλεγμάτων, έγινε χρήση ζωντανών μεθόδων πολυμερισμού οι οποίες παρέχουν έλεγχο στο συνολικό μοριακό βάρος και τη σύσταση των πολυμερών. Επιπλέον, με τη χρήση ζωντανών μεθόδων πολυμερισμού παρέχεται η δυνατότητα παραγωγής πολυαδρομερών συμπολυμερών με εναλλασσόμενα υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα.

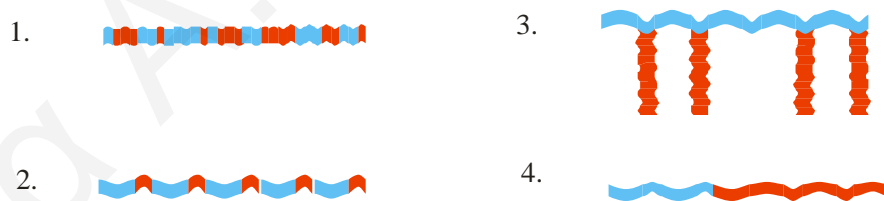
Για τα γραμμικά πολυαδρομερή συμπολυμερή έγινε χρήση της μεθόδου πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας για τις τέσσερις οικογένειες ενώ για μία από τις οικογένειες έγινε χρήση της μεθόδου πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση (Reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT). Επίσης, οι τρεις από τις οικογένειες των γραμμικών πολυμερών που συντέθηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) συντέθηκαν με χρήση δισθενούς εκκινητή, ενώ μία από αυτές συντέθηκε με χρήση μονοσθενούς εκκινητή. Η οικογένεια πολυμερών που συντέθηκε με τη μέθοδο RAFT και δύο από τις οικογένειες που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP είχαν αυξανόμενο μοριακό βάρος και μεταβαλλόμενη σύσταση με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων τους. Στις υπόλοιπες δύο οικογένειες, το μοριακό βάρος και η σύστασή τους διατηρούνταν σταθερά με τον αριθμό των τμημάτων τους. Έτσι, ήταν δυνατή η εκπλήρωση του πρώτου και δεύτερου στόχου της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής για το κομμάτι που αφορά τα γραμμικά πολυμερή. Για την κάλυψη και του τρίτου στόχου, η σύσταση των γραμμικών πολυμερών στο υδρόφοβο τμήμα διατηρήθηκε χαμηλή, διασφαλίζοντας έτσι την υδατοσυμβατότητα των πολυμερών αυτών και καθιστώντας δυνατό το χαρακτηρισμό τους σε υδατικά διαλύματα.

Όλες οι οικογένειες των πολυμερικών πλεγμάτων συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP με χρήση δισθενούς εκκινητή. Μία από τις οικογένειες που παρασκευάστηκαν είχε αυξανόμενο μοριακό βάρος και μεταβαλλόμενη σύσταση με τον αριθμό των τμημάτων, ενώ οι άλλες δύο είχαν σταθερό μοριακό βάρος και σύσταση. Και στην περίπτωση των πλεγμάτων, όπως και στα γραμμικά πολυμερή, η σύστασή τους στο υδρόφοβο κομμάτι διατηρήθηκε και πάλι χαμηλή για να εξασφαλίσει υδατοσυμβατότητα των πλεγμάτων.

1.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.2.1. Αδρομερή Συμπολυμερή και Πολυαδρομερή Συμπολυμερή

Συμπολυμερή είναι τα πολυμερή τα οποία αποτελούνται από περισσότερες του ενός είδους μονομερείς επαναλαμβανόμενες μονάδες. Ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης και κατανομής των μονομερών μονάδων στη μακρομοριακή αλυσίδα τα συμπολυμερή διακρίνονται σε: (i) τυχαία (ii) εναλλασσόμενα (iii) ενοφθαλισμένα και (iv) αδρομερή. Στα τυχαία συμπολυμερή οι μονομερείς μονάδες κατανέμονται τυχαία μέσα στη μακρομοριακή αλυσίδα, δηλαδή υπάρχει τυχαία αλληλουχία της μορφής: $AB_3A_2BA_4BAB_2$. Οι ιδιότητές τους διαφέρουν από αυτές των δύο ομοπολυμερών. Στα εναλλασσόμενα συμπολυμερή υπάρχει σταθερή εναλλαγή των μονομερών μονάδων, όπως για παράδειγμα η αλληλουχία της μορφής: $ABABABAB$ και οι ιδιότητές τους επίσης διαφέρουν από αυτές των δύο ομοπολυμερών. Τα ενοφθαλισμένα συμπολυμερή περιέχουν μία κύρια πολυμερική αλυσίδα από μονάδες A στις οποίες αναπτύσσονται διακλαδώσεις B, για παράδειγμα $A(B_5)AA(B_5)A(B_5)AAA(B_5)AAA(B_5)AA(B_5)$, ενώ τα συμπολυμερή αυτά διατηρούν τις ιδιότητες και των δύο ομοπολυμερών. Στα αδρομερή συμπολυμερή 2-3 τμήματα ομοπολυμερών είναι ενωμένα μεαξύ τους, όπως για παράδειγμα το διαδρομερές συμπολυμερές A_nB_m και, όπως στην περίπτωση των ενοφθαλισμένων συμπολυμερών διατηρούν και αυτά τις ιδιότητες των ομοπολυμερών που τα αποτελούν. Παραδείγματα δομών από τις κατηγορίες συμπολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.1 που ακολουθεί.



Σχήμα 1.1. Παραδείγματα δομών από τις κατηγορίες συμπολυμερών. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικά χρώματα. Ο αριθμός (1) αντιστοιχεί στο τυχαίο συμπολυμερές, ο αριθμός (2) αντιστοιχεί στο εναλλασσόμενο συμπολυμερές, ο αριθμός (3) στο ενοφθαλισμένο και ο αριθμός (4) στο αδρομερές συμπολυμερές.

Η κατηγορία συμπολυμερών που θα μελετηθεί στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή είναι τα πολυαδρομερή συμπολυμερή, τα οποία είναι γραμμικά πολυμερή αποτελούμενα από αρκετά τμήματα (blocks) πολυμερών, ομοιοπολικά συνδεδεμένων, και βασισμένων σε δύο διαφορετικά ομοπολυμερή. Μία τέτοια δομή είναι η $A_nB_mA_nB_mA_nB_mA_n$, η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή, εκτός από το χαρακτηρισμό τους ως προς το συνολικό τους μέγεθος και τη σύσταση του ολικού

πολυαδρομερούς συμπολυμερούς, είναι απαραίτητο να χαρακτηριστούν και ως προς το μέγεθος και τον αριθμό των ομοπολυμερικών τμημάτων που τα αποτελούν, καθώς και τη σειρά διαδοχής τους, δηλαδή να διευκρινιστεί για παράδειγμα εάν υπάρχει (ή όχι) κανονική εναλλαγή ανάμεσα στα δύο διαφορετικά είδη τμημάτων. Η φύση των δύο τύπων των επαναλαμβανόμενων μονάδων μονομερών καθορίζει τις λειτουργικές ιδιότητες των πολυαδρομερών συμπολυμερών, όπως η ικανότητα για μικροφασικό διαχωρισμό στη στερεά φάση ή στο διάλυμα, και οι λαμβανόμενες μορφολογίες.



Σχήμα 1.2. Δομή επταδρομερούς συμπολυμερούς. Οι διαφορετικές μονάδες μονομερών παρουσιάζονται με διαφορετικό χρώμα.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή είναι γνωστά εδώ και αρκετό καιρό και έχουν μελετηθεί, αλλά όχι τόσο όσο τα κατώτερα ομόλογά τους, δηλαδή τα διαδρομερή και τα ABA τριαδρομερή συμπολυμερή (Hadjichristidis et al. 2002, Alexandridis et al. 2000, Hamley et al. 1998), με τα οποία έχουν κοινές πολλές ιδιότητες και μπορούν να έχουν παρόμοιες εφαρμογές. Λόγω της υψηλής δομικής πολυπλοκότητάς τους, ομογενή πολυαδρομερή συμπολυμερή είναι πιο δύσκολο να συντεθούν από ό,τι τα διαδρομερή και τα ABA τριαδρομερή συμπολυμερή, και είναι κατά συνέπεια, και πιο ακριβά. Έτσι, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή χρησιμοποιούνται μόνο όταν παρέχουν σαφές πλεονέκτημα σε σχέση με τα κατώτερα ομόλογά τους. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η χρήση τους σαν συμβατοποιητές μιγμάτων (blends) ομοπολυμερών, όπου δύο θερμοδυναμικά ασύμβατα ομοπολυμερή διασπείρονται και σταθεροποιούνται με τη βοήθεια ενός διεπιφανειακά ενεργού μορίου, ενός αδρομερούς συμπολυμερούς σε αυτή την περίπτωση. Η καλή εμπλοκή και στερέωση (anchoring in) του αδρομερούς συμπολυμερούς ανάμεσα στις δύο ομοπολυμερικές μικροφάσεις είναι απαραίτητη για την αποτελεσματική μεταφορά της μηχανικής τάσης μέσω του μίγματος, το οποίο μπορεί να διασφαλίσει καλές μηχανικές ιδιότητες για το δείγμα. Μετρήσεις αντοχής σε θραύση πραγματοποιήθηκαν από τους Dadmun και συνεργάτες, οι οποίες έδειξαν ότι τα πενταδρομερή συμπολυμερή ABABA και BABAB είναι καλύτεροι συμβατοποιητές μιγμάτων από τα αντίστοιχα διαδρομερή και τριαδρομερή συμπολυμερή τύπου ABA και BAB, καθώς τα ανώτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή διασφαλίζουν καλύτερη σταθεροποίηση των μικροφάσεων μέσω της πολλαπλής διέλευσής τους από τη διεπιφάνεια (Eastwood και Dadmun 2002, Eastwood et al. 2005). Ωστόσο, αυτό ίσχυε μόνο όταν τα τμήματα είχαν αρκετό μήκος για

των τμημάτων. Ωστόσο, εναλλαγή των τμημάτων μπορεί να επιτευχθεί εάν σαν αρχικά αντιδραστήρια χρησιμοποιηθούν ABA τριαδρομερή συμπολυμερή, αντί δύο διαφορετικά ομοπολυμερή. (Wang et al. 2008, Sasaki et al. 2008).

Παραδείγματα σύνθεσης πολυαδρομερών συμπολυμερών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.1, όπου φαίνονται τα είδη των συνιστώντων μονομερών, ο αριθμός των τμημάτων και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού των συμπολυμερών αυτών. Η μέθοδος του πολυμερισμού συμπύκνωσης θεωρείται μία σχετικά εύκολη μέθοδος και ίσως αυτός να ήταν και ο λόγος που πολλές ερευνητικές ομάδες έδειξαν προτίμηση σε αυτή για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών. Ο Imai και συνεργάτες είναι από τις πρώτες ερευνητικές ομάδες που ανέφεραν τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με πολυσυμπύκνωση. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή πολυαιθέρα-αρωματικού πολυαμιδίου (aromatic polyamide, aramide) με πολυσυμπύκνωση α,ω-δικαρβοξυλικού πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) με τηλεχηλικά αρωματικά πολυαμίδια, τα οποία είχαν τερματικές ομάδες αμίνης (Imai et al. 1984). Σαν μόρια συμπύκνωσης χρησιμοποίησαν τριφαινυλοφωσφίνη (triphenyl phosphine) και πυριδίνη. Λόγω των σχετικά μεγάλων MB των τμημάτων αραμιδίου που χρησιμοποίησαν στη μελέτη τους, ο ακριβής καθορισμός της βέλτιστης γραμμομοριακής (στοιχειομετρικής) αναλογίας των αντιδρώντων για λήψη πολυαδρομερών συμπολυμερών με το μέγιστο MB δεν ήταν εύκολος. Έτσι, για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό σχεδίασαν μία σειρά πειραμάτων. Οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν το εσωτερικό ιξώδες των προϊόντων πολυσυμπύκνωσης του δικαρβοξυλικού PEO και του ολιγομερούς με τερματικές ομάδες αμίνης με διαφορετικούς λόγους τμημάτων και βρήκαν ότι ο λόγος αυτός έχει μεγάλη επίδραση στο εσωτερικό ιξώδες. Επιπλέον, διερεύνησαν την επίδραση που είχε η συγκέντρωση των ολιγομερών στο μίγμα της αντίδρασης και αφού βρήκαν τις βέλτιστες συνθήκες πραγματοποίησαν τις αντιδράσεις πολυμερισμού σε αυτές τις συνθήκες. Τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή βρέθηκαν να έχουν υψηλά ιξώδη, κάτι το οποίο ήταν ένδειξη ικανοποιητικά υψηλού MB, ενώ η δομή τους επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία IR και στοιχειακή ανάλυση. Ακολούθως, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τη διαλυτότητά τους και βρέθηκαν να έχουν παρόμοια συμπεριφορά διαλυτότητας με τα ολιγομερή αραμιδίου, και συγκεκριμένα βρέθηκαν να διαλύονται σε *N,N*-διμεθυλακεταμίδιο (DMAc), αλλά σε άλλους οργανικούς διαλύτες παρέμειναν αδιάλυτα. Από διαλύματα των πολυαδρομερών συμπολυμερών σε DMAc παρασκευάστηκαν διάφανα και ελαστομερικά υμένα, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως προς την τάση εφελκυσμού τους και την επιμήκυνση.

Πίνακας 1.1. Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν με πολυσυμπύκνωση.

Αναφορά	Μονομερές 1	Μονομερές 2	Αμφιφιλικά	Αρ. τμημάτων	PDI	Χαρακτηρισμός
Imai et al. 1984	PEO	Αραμίδιο	Όχι	μ.δ.	μ.δ.	Τιτλοδότηση, DTA, TGA
Imai et al. 1985	PEO	δισ(4-αμινοφαινυλαιθέρας)	Όχι	μ.δ.	μ.δ.	Τιτλοδότηση, IR, Small-angle X-ray diffraction, ιδιότητες εφελκυσμού
Luo et al. 2002	PEO	PLLA	Όχι	4-14	1.3-1.5	GPC, NMR, X-ray diffraction, DSC
Lee et al. 1999	PLLA	PEO	Όχι	6-12	1.3-1.6	NMR, GPC, WAXD, DSC
Yao et al. 2003	PLLA	1. PEO 2. PLCA	Όχι	~ 4	3.1-3.5	GPC, NMR, DSC
Zhang et al. 2008	PEO	NIPAM	Όχι	~750	1.5	LLS, fluorescence spectrometry, microcalorimetry
Sasaki et al. 2008	IPP	1. PST 2. PMMA	Όχι	9	2.8	GPC, NMR, GC, DSC
Fang et al. 2006	PEO	1. MDI 2. PDMS	Ναι	μ.δ.	μ.δ.	FTIR, AFM
Lee et al. 2007	BPSH	Ιμίδιο	Ναι	μ.δ.	μ.δ.	NMR, AFM
Wang et al. 2003	PEO	P2VP	Ναι	~10	μ.δ.	IR, ¹ H NMR
Wang et al. 2008	PEO	PPO	Ναι	~ 15	1.7	NMR, GPC, DLS

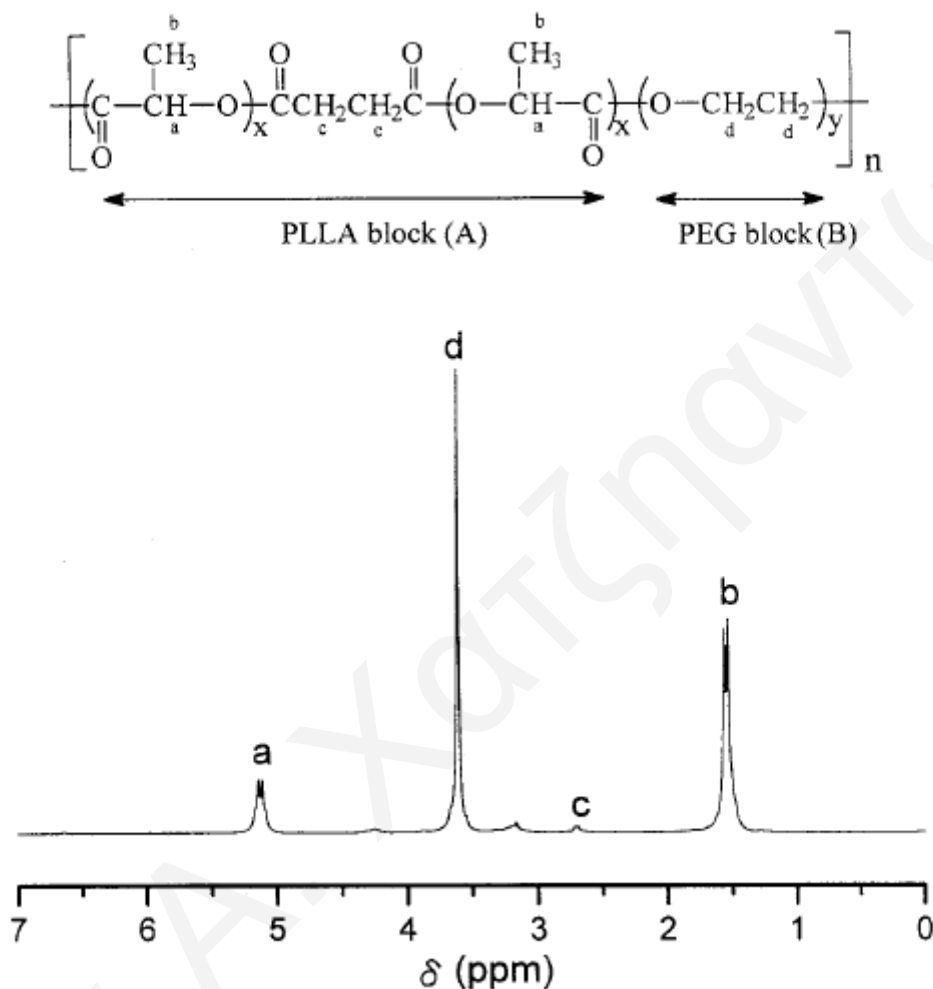
μ.δ.: μη διαθέσιμο

Οι Imai και συνεργάτες στην προσπάθειά τους να βελτιώσουν τα αποτελέσματά τους στην έρευνα που έκαναν, η οποία αναφέρεται στην πιο πάνω παράγραφο, πραγματοποίησαν πολυσυμπύκνωση των ίδιων ολιγομερών με χρήση και πάλι της τριφαινυλοφωσφίνης και της πυριδίνης σαν μόρια συμπύκνωσης με μία μέθοδο δύο σταδίων (Imai et al. 1985). Στη μέθοδο αυτή, παρασκευάστηκαν *in situ* οι διαμίνες αραμιδίου και ακολούθως πραγματοποιήθηκε πολυσυμπύκνωση με δικαρβοξυλικά PEO. Και σε αυτή την περίπτωση επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών, τα οποία παρουσίασαν την ίδια συμπεριφορά διαλυτότητας με αυτή που είχαν τα πολυμερή που συντέθηκαν στην πρώτη μελέτη. Παρασκευάστηκαν και πάλι υμένια, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως προς την τάση εφελκυσμού τους και την επιμήκυνση και βρέθηκαν μεγαλύτερα σε αυτή την περίπτωση, υποδηλώνοντας την καλύτερευση της ποιότητας των πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση αυτής της μεθόδου σύνθεσης δύο σταδίων.

Η σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών από πολυσυμπύκνωση διολών με διοξέα ήταν το θέμα της έρευνας και των Luo και συνεργατών (Luo et al. 2002). Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί συνέθεσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή PEO / πολυ(L-γαλακτικού οξέος) (PLLA) με πολυσυμπύκνωση διολών PLA και διοξέων PEO. Τα πολυαδρομερή αυτά είχαν προκαθορισμένα μήκη τμημάτων. Από χαρακτηρισμό τους με $^1\text{H NMR}$ βρέθηκαν μόνο λίγες τερματικές ομάδες οι οποίες δεν αντέδρασαν κάτι το οποίο επιβεβαίωσε την επιτυχία του συμπολυμερισμού. Ακολούθως, ο χαρακτηρισμός των πολυμερών με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) υπήρξε ακόμη μία απόδειξη της επιτυχίας της σύνθεσης αφού λήφθηκαν μονοκόρυφες κατανομές MB με πολυδιασπορές μεταξύ 1.3 και 1.5, ενώ από τα λαμβανόμενα MB υπολογίστηκαν ότι υπήρχαν 4 – 14 τμήματα στα συντεθέντα πολυαδρομερή συμπολυμερή. Στη συνέχεια, οι θερμικές ιδιότητες των πολυαδρομερών και των μακρομονομερών τους μελετήθηκαν με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC). Τα συμπολυμερή έδειξαν μόνο ένα μέσο T_g παρά δύο ξεχωριστά τμήματα, κάτι το οποίο υποδηλώνει αναμιξιμότητα των δύο συστατικών των πολυαδρομερών. Επιπλέον, η κρυσταλλικότητα των συμπολυμερών παρουσίασε μείωση σε σχέση με αυτή των ομοπολυμερών PLA και PEO, ενώ και η υδροφιλικότητά τους παρουσιάστηκε αυξημένη σε σχέση με αυτή του ομοπολυμερούς PLA. Οι παρατηρούμενες ιδιότητες θα μπορούσαν να είναι χρήσιμες για βιοιατρικές χρήσεις, όπως η μεταφορά φαρμάκου για ελεγχόμενη απόδοση.

Ενδιαφέρον για τη σύνθεση και χαρακτηρισμό πολυαδρομερών συμπολυμερών PLLA-PEO έδειξαν και οι Lee και συνεργάτες, οι οποίοι παρασκεύασαν ανάλογα

πολυαδρομερή συμπολυμερή με αντίδραση πολυεστεροποίησης (Lee et al. 1999). Τα πολυαδρομερή αυτά μετά από χαρακτηρισμό τους με GPC βρέθηκαν να έχουν 6 - 12 τμήματα με πολυδιασπορές 1.3 – 1.6. Η δομή τους επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR. Ένα τέτοιο φάσμα φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Φάσμα ^1H NMR του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PLLA-PEO.

Στη συνέχεια, οι Lee και συνεργάτες χαρακτήρισαν τα πολυαδρομερή με DSC και wide-angle X-ray diffraction (WAXD). Η συμπεριφορά κρυσταλλοποίησης του κάθε τμήματος του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς βρέθηκε να επηρεάζεται από την παρουσία και το μήκος του γειτονικού του τμήματος. Επιπλέον, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή που κρυσταλλοποιήθηκαν από το τήγμα τους παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά κρυσταλλοποίησης από αυτά που κρυσταλλοποιήθηκαν από το διάλυμά τους παρόλο που είχαν την ίδια δομή και το ίδιο MB.

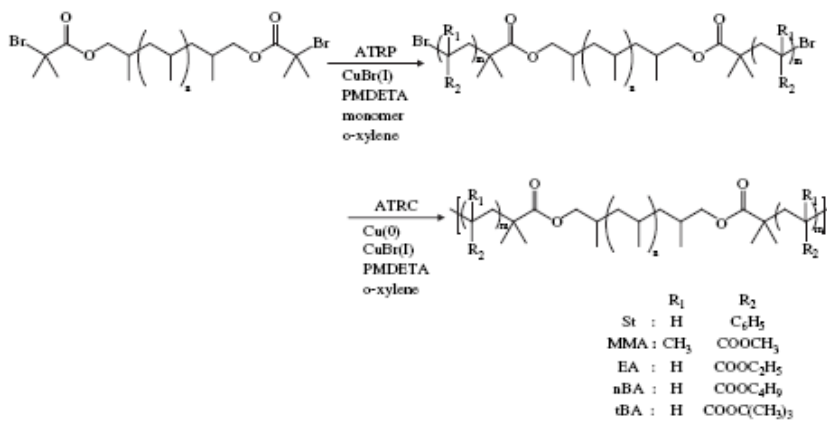
Το PLLA που χρησιμοποίησαν οι πιο πάνω ερευνητές είναι ένας βιοαποικοδομήσιμος εστέρας ο οποίος έχει καλή βιοσυμβατότητα και χρησιμοποιείται ως

βιολικό. Ωστόσο, το υδρόφοβο PLLA δεν έχει καθόλου δραστικές ομάδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζει περιορισμένες εφαρμογές. Για αύξηση της υδροφιλικότητας του PLLA και επιτάχυνση της βιοαποικοδομησιμότητας μπορούν να εισαχθούν σε αυτό λειτουργικές ομάδες και τμήματα μέσω συμπολυμερισμού με κιτρικό οξύ και PEO, αντίστοιχα. Αυτός ήταν και ο στόχος των Yao και συνεργατών, οι οποίοι παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή πολυ(κιτρικού οξέος-co-L-γαλακτικού οξέος) (PLCA)-PLLA και PLCA-PEO αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης (Yao et al. 2003). Η σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών επιβεβαιώθηκε με φάσματα ^1H NMR και GPC. Οι πολυδιασπορές που λήφθηκαν για τα πολυαδρομερή κυμαίνονταν από 3.1 – 3.5. Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή μελετήθηκαν ως προς τις θερμικές τους ιδιότητες με DSC οπότε τα αποτελέσματα βρέθηκαν να συμφωνούν με αυτά των Lee και συνεργατών (Lee et al. 1999), δηλαδή ότι τα πολυαδρομερή συμπολυμερή που κρυσταλλοποιήθηκαν από το τήγμα τους παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά κρυσταλλοποίησης από αυτά που κρυσταλλοποιήθηκαν από το διάλυμά τους. Επιπλέον, από μελέτες υδρόλυσης που έγιναν στα πολυαδρομερή συμπολυμερή βρέθηκε αυξημένος ρυθμός υδρόλυσης σε σύγκριση με το PLLA και η υδροφιλικότητα ήταν επίσης αυξημένη, λόγω της ενσωμάτωσης των καρβοξυλικών ομάδων. Ο συμπολυμερισμός των τμημάτων PEO οδήγησαν σε αυξημένη υδροφιλικότητα των PLCA, ενώ παρατηρήθηκε μεγαλύτερος ρυθμός αποικοδόμησης των PLCA-PEO σε σχέση με αυτό των PLCA-PLLA. Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή θα μπορούσαν να είναι χρήσιμα σε βιοιατρικές εφαρμογές, λόγω των ιδιοτήτων τους.

Το PEO ήταν ένα από τα μακρομονομερή που χρησιμοποίησαν και οι Zhang και συνεργάτες για τη σύνθεση πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PEO-πολυ(*N*-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PEO-PNIPAM) με οξειδωτική συμπύκνωση των δύο μερκαπτομάδων στα άκρα του τριαδρομερούς συμπολυμερούς PNIPAM-*b*-PEO-*b*-PNIPAM, το οποίο είχε συντεθεί με τη μέθοδο RAFT (Zhang et al. 2008). Με χαρακτηρισμό σκέδασης φωτός (laser light scattering, LLS) βρέθηκαν το MB, οι γυροσκοπική και η υδροδυναμική ακτίνα καθώς και οι πολυδιασπορές του πολυαδρομερούς. Το MB ήταν πολύ μεγάλο, με αποτέλεσμα να μην ήταν δυνατός ο χαρακτηρισμός του πολυμερούς με GPC. Μετά από υπολογισμούς βρέθηκε ότι κάθε αλυσίδα πολυαδρομερούς συμπολυμερούς περιείχε κατά προσέγγιση 750 αλυσίδες του αρχικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς. Ακολούθως, μελετήθηκε η αναδίπλωση των αλυσίδων των πολυαδρομερών συμπολυμερών σε πολύ αραιά διαλύματα με χρήση LLS, και επιπλέον μελετήθηκε η συσσωμάτωση των πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης με συνδυασμό LLS, φασματοσκοπίας φθορισμού και θερμιδομετρίας. Από τα πειράματα αυτά βρέθηκε ότι στη διαδικασία

αναδίπλωσης της αλυσίδας η μέση γυροσκοπική ακτίνα ($\langle R_g \rangle$) παραμένει σταθερή σε ένα κύκλο θέρμανσης-ψύξης, ενώ η μέση υδροδυναμική ακτίνα ($\langle R_h \rangle$) μειώνεται καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται. Επιπλέον, τα λαμβανόμενα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαδικασία αναδίπλωσης συμβαίνει σε δύο στάδια (~ 32 και ~ 40 °C), πιθανόν λόγω αυξημένης συγκέντρωσης των θερμοευαίσθητων τμημάτων PNIPAM στη μέση γύρω από τα σημεία σύνδεσης S – S και κοντά στα υδρόφιλα τμήματα PEO. Η συσσωμάτωση των αλυσίδων των πολυαδρομερών συμπολυμερών επίσης πραγματοποιείται σε δύο στάδια κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, σε αντίθεση με τη συσσωμάτωση των αλυσίδων του τριαδρομερούς συμπολυμερούς που γίνεται σε ένα στάδιο και σε πιο χαμηλή θερμοκρασία.

Οι Sasaki και συνεργάτες αποτέλεσαν ακόμη μία ερευνητική ομάδα η οποία μελέτησε τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό πολυαδρομερών συμπολυμερών. Οι ερευνητές αυτοί συνέθεσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή ισοτακτικού πολυπροπυλενίου (iPP)-πολυστυρενίου (PSt) και πολυαδρομερή συμπολυμερή iPP-πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA) με πολυσυμπύκνωση ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polycondensation, ATRC) των τριαδρομερών συμπολυμερών PSt-iPP-PSt και PMMA-iPP-PMMA, τα οποία τριαδρομερή συμπολυμερή συντέθηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού ριζών μεταφοράς ατόμου (ATRP) του στυρενίου (St) και του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (MMA), αντίστοιχα, με χρήση του διβρωμοϊσοβουτυρικού ολιγοπροπυλοδιεστέρα (iPP-Br) (Sasaki et al. 2008). Τα πολυμερή που λήφθηκαν με τη μέθοδο ATRP και έχουν τερματικές ομάδες αλογόνου χρησιμοποιούνται συχνά για συμπολυμερισμό και αυτά τα αλογόνα συνήθως μετατρέπονται σε άλλες λειτουργικές ομάδες. Συγκεκριμένα, η μέθοδος ATRC, η οποία παρέχει συμπύκνωση με αύξηση της συγκέντρωσης των ριζών στην αντίδραση με χρήση συμπλόκου Cu, χρησιμοποιείται για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με αρχικό αντιδραστήριο πολυμερές που περιέχει αλογόνα και στα δύο άκρα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, οι Sasaki και συνεργάτες αναφέρουν τη μέθοδο ATRC με χρήση ενός συστήματος Cu/PMDETA για το PSt-iPP-PSt και ενός συστήματος Cu/PMDETA/St για το PMMA-iPP-PMMA (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5. ATRP των βινυλομονομερών από μακροεκκινητή iPP-Br και ATRC.

Τα λαμβανόμενα προϊόντα από το ATRC χαρακτηρίστηκαν με GPC και ¹H NMR. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του χρόνου αντίδρασης, το MB αυξανόταν, αλλά παράλληλα αυξανόταν και η πολυδιασπορά. Η χημική δομή των πολυαδρομερών συμπολυμερών επιβεβαιώθηκε από τα φάσματα ¹H NMR. Οι θερμικές ιδιότητες των πολυαδρομερών συμπολυμερών iPP-PSt χαρακτηρίστηκαν με DSC. Για το iPP-Br το ενδοθερμικό σημείο που βρέθηκε στους 85 °C αντιστοιχούσε στο T_m των ισοτακτικών επαναλαμβανόμενων μονάδων του πολυπροπυλενίου. Ωστόσο, για το τριαδρομερές συμπολυμερές PSt-iPP-PSt αυτό το ενδοθερμικό σημείο εξαφανίστηκε, ενώ παρατηρήθηκε ένα T_g στους 50 °C. Παράλληλα, στην καμπύλη DSC του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς iPP-PSt το T_g αυξήθηκε σημαντικά στους 60 °C. Θεωρήθηκε ότι το T_m του ολιγοπροπυλενίου εξαφανίστηκε και ανιχνεύτηκε το T_g του PSt στο τριαδρομερούς και του πολυαδρομερούς συμπολυμερών, διότι οι αλυσίδες PSt παρεμπόδιζαν την κρυσταλλικότητα του ολιγοπροπυλενίου.

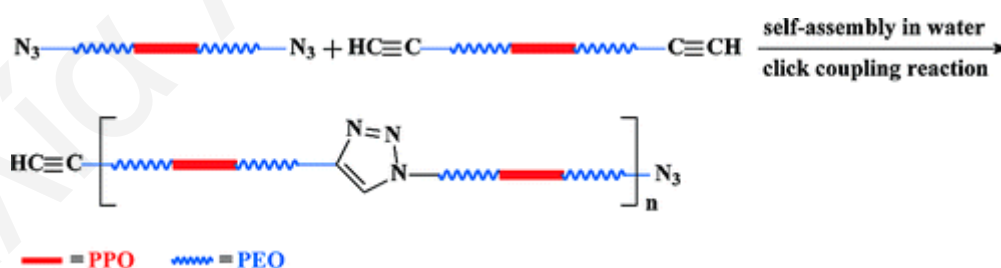
Το ενδιαφέρον των ερευνητικών ομάδων στη σύνθεση και χαρακτηρισμό αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών πρόσφατα παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον. Μία από τις ερευνητικές ομάδες που μελέτησαν αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή ήταν οι Fang και συνεργάτες, οι οποίοι παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή PEO-4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI)-πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) με σταδιακό πολυμερισμό συμπύκνωσης (Fang et al. 2006). Ο λόγος για τον οποίο η πολυσυμπύκνωση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια ήταν η διαφορά στη δραστηριότητα αντίδρασης των αλκοολών και των αμινών με τα ισοκυανικά. Το πρώτο στάδιο αποτέλεσε η σύνθεση των πρόδρομων πολυμερών PEO-MDI σε διαλύτη THF με χρήση του καταλύτη διωδεκυλικός διβουτυλοκασιτέρος (dibutyltindilaureate, DBTDL). Ακολούθως, μετά από επιβεβαίωση της επιτυχίας της σύνθεσης αυτής με FTIR, το δεύτερο στάδιο αποτέλεσε η σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών PEO-MDI-

PDMS. Τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή μελετήθηκαν με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), οπότε βρέθηκε ότι η μορφολογία της επιφάνειάς τους επηρεάζεται άμεσα από την περιεκτικότητα σε PDMS και από το μήκος της αλυσίδας του PEO. Επίσης, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή παρουσίασαν πολύ χαμηλή ελεύθερη ενέργεια επιφάνειας (surface free energy), η οποία ήταν χαμηλότερη από αυτή των τριαδρομερών συμπολυμερών.

Τα αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή τράβηξαν το ενδιαφέρον και της ερευνητικής ομάδας των Lee και συνεργατών, οι οποίοι συνέθεσαν και χαρακτήρισαν μία σειρά αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών. Συγκεκριμένα, τα πολυαδρομερή αυτά συντέθηκαν από amine sulfonated poly(arylene ether sulfone) σαν το υδρόφιλο τμήμα και πολυϊμίδιο με τερματικές ομάδες ανυδρίτη σαν το υδρόφοβο τμήμα με αντίδραση συμύκνωσης μιθοποίησης (Lee et al. 2007). Από αυτά τα πολυαδρομερή συμπολυμερή παρασκευάστηκαν μεμβράνες, οι μορφολογίες των οποίων μελετήθηκαν με AFM, ενώ οι μετρήσεις αυτές έδειξαν ότι τα πολυαδρομερή συμπολυμερή είχαν καλά καθορισμένες μορφολογίες, οι οποίες παρουσίαζαν μικροφασικό διαχωρισμό. Επιπλέον, οι μορφολογίες αυτές είχαν εμφανή εξάρτηση από τον αριθμό των τμημάτων. Οι ερευνητές πραγματοποίησαν επίσης και πειράματα ελέγχου της υδρολυτικής σταθερότητας σε νερό στους 80 °C, τα οποία έδειξαν επανάκτηση της ευκαμνίας τους μετά από 1000 ώρες, κάτι το οποίο θεωρείται αρκετά βελτιωμένο σε σχέση με άλλα τυχαία συμπολυμερικά συστήματα τα οποία συντέθηκαν και μελετήθηκαν παλαιότερα (Einsla 2004, Einsla 2005)

Οι Wang και συνεργάτες παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (P2VP) και του PEO με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης τηλεχηλικής διυδροξυπολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (THPVP), η οποία συντέθηκε με ανιοντικό πολυμερισμό, και του PEO με διχλωρομεθάνιο στην παρουσία υδροξειδίου του καλίου (Wang et al. 2003). Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών αντίδρασης μελέτησαν το χρόνο της αντίδρασης, τα MB των THPVP και PEO καθώς και το λόγο PEO / THPVP κ.μ. Έτσι, ο χρόνος αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης ήταν 20 ώρες, ενώ τα MB των PEO και THPVP ήταν 600 και 4600 g mol⁻¹, αντίστοιχα. Ακολούθως, τα συμπολυμερή καθαρίστηκαν με χρήση μίγματος νερού-THF. Τα προϊόντα, μετά από τον καθαρισμό τους, χαρακτηρίστηκαν με IR και ¹H NMR, ενώ η περιεκτικότητα των συμπολυμερών στα τμήματα PEO υπολογίστηκε από τα λαμβανόμενα φάσματα ¹H NMR. Τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν την επιτυχία της σύνθεσης και έδειξαν ότι τα πολυαδρομερή συμπολυμερή ενώνονται μέσω των οξυμεθυλενίων.

Η ερευνητική ομάδα των Wang και συνεργατών σε μετέπειτα μελέτες τους παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή των PEO και πολυπροπυλενοξειδίου (PPO) με αντίδραση πολυσυμπύκνωσης σε συνδυασμό με αυτοσυσσωμάτωση (Wang et al. 2008). Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν ισομοριακά τερματισμένα διενο-αζιδο-τερματισμένα και διενο-αλκυνυλο-τερματισμένα τριαδρομερή συμπολυμερή PEO-*b*-PPO-*b*-PEO (Σχήμα 1.6) τα οποία σε εκλεκτικό διαλύτη που στη συγκεκριμένη περίπτωση ήταν το νερό, σχημάτιζαν μικύλια με τα αδιάλυτα και συρρικνωμένα τμήματα PPO να αποτελούν τον πυρήνα και τα διαλυτά και εκτεταμένα τμήματα PEO να αποτελούν το κέλυφος. Έτσι, η αυτοσυσσωμάτωση οδήγησε με αυτό τον τρόπο σε αυξημένης συγκέντρωσης εκτεθειμένες αζιδο και αλκυνυλο τερματικές ομάδες, γεγονός που έκανε την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης πιο αποτελεσματική, όπως και το ισομοριακό μίγμα, αφού η παρουσία περίσσειας ενός εκ των δύο πρόδρομων ABA τριαδρομερών συμπολυμερών θα μείωνε την αποτελεσματικότητα της πολυσυμπύκνωσης (Hong et al. 2008), διότι η ποσότητα περίσσειας θα μπορούσε να δράσει σαν τερματιστής της πολυμερικής αλυσίδας. Η υψηλή αποτελεσματικότητα της σύνθεσης φάνηκε από το χαρακτηρισμό των πολυαδρομερών συμπολυμερών με GPC, ο οποίος έδειξε ότι τα MB των προϊόντων πολυσυμπύκνωσης ήταν περίπου πέντε φορές πιο μεγάλα από αυτό του ABA πρόδρομου τριαδρομερούς συμπολυμερούς με πολυδιασπορά 1.7. Επιπλέον, η επιτυχία της σύνθεσης επιβεβαιώθηκε και από τα φάσματα ¹H NMR που λήφθηκαν για τα πολυαδρομερή συμπολυμερή. Επιπρόσθετα, η ανάλυση με DLS έδωσε μεγαλύτερες υδροδυναμικές ακτίνες *R_h* για τα πολυαδρομερή συμπολυμερή σε σύγκριση με αυτές για τα τριαδρομερή συμπολυμερή.



Σχήμα 1.6. Σύνθεση του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς $(-PEO-b-PPO-b-PEO-)_n$ με συνδυασμό αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης και αυτοσυσσωμάτωσης.

Οι ερευνητές μελέτησαν επίσης και την επίδραση που είχε και η θερμοκρασία στη μέθοδο που χρησιμοποίησαν. Τα αποτελέσματα των MB σε εύρος θερμοκρασιών 25 – 45 °C ήταν σχετικά αμετάβλητα. Ωστόσο, όταν η θερμοκρασία για την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης ήταν πάνω από 45 °C τα MB των λαμβανόμενων πολυαδρομερών συμπολυμερών ήταν

χαμηλότερα. Η μείωση των MB με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της διαλυτότητας του PEO στο νερό με την αύξηση της θερμοκρασίας (Alexandridis et al. 1996) το οποίο θα είχε σαν αποτέλεσμα τη μετακίνηση των ενεργών ομάδων προς το εσωτερικό των συρρικνωμένων αλυσίδων. Για σύγκριση των αποτελεσμάτων τους, η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης πραγματοποιήθηκε και σε διάλυμα DMF, όπου δεν συμβαίνει αυτοσυσσώματωση των πρόδρομων ABA τριαδρομερών συμπολυμερών. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της πολυσυμπύκνωσης σε αυτή την περίπτωση ήταν αρκετά χαμηλή και δεν λήφθηκαν μεγάλες αλυσίδες πολυαδρομερών συμπολυμερών.

1.2.2.2. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών με «Ζωντανούς» / Ελεγχόμενους Πολυμερισμούς

Οι ζωντανοί / ελεγχόμενοι πολυμερισμοί αποτελούν μία άλλη στρατηγική με την οποία μπορούν να συντεθούν πολυαδρομερή συμπολυμερή στην οποία πραγματοποιούνται πολλαπλές (διαδοχικές ή σταδιακές) προσθήκες μονομερών. Αυτές οι μέθοδοι σύνθεσης πολυμερών είναι σχετικά απαιτητικές και χρειάζονται εξειδικευμένους εκκινητές, μονομερή και διαλύτες μεγάλης καθαρότητας, καθώς και αδρανείς συνθήκες αντίδρασης (απουσία οξυγόνου και υγρασίας), αλλά μπορούν εύκολα να διασφαλίσουν καλή ομοιογένεια μεγεθών και συστάσεων, ένα προκαθορισμένο αριθμό τμημάτων (ίσο με τον αριθμό των προσθηκών μονομερών, στην περίπτωση που γίνεται χρήση μονοσθενούς εκκινητή), καθώς και κανονική εναλλαγή των τμημάτων.

Παραδείγματα σύνθεσης πολυαδρομερών συμπολυμερών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.2, όπου φαίνονται τα είδη μονομερών που αποτελούν τα συμπολυμερή, ο αριθμός των τμημάτων και οι μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού. Η ερευνητική ομάδα του Spontak ήταν μία από τις πρώτες ομάδες που έδειξαν ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με τη στρατηγική αυτή. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν ένα διαδρομερές συμπολυμερές και ένα οκταδρομερές συμπολυμερές St και ισοπρενίου (I) με χρήση «ζωντανού» ανιοντικού πολυμερισμού σε διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 60 °C, ενώ σαν καταλύτη χρησιμοποίησαν δευτεροταγές-βουτυλολίθιο (Spontak et al. 1996).

Πίνακας 1.2. Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με «ζωντανούς» / ελεγχόμενους πολυμερισμούς.

Αναφορά	Μονομερές 1	Μονομερές 2	Μέθοδος πολυμερισμού	Αμφιφιλικά	Αρ. τμημάτων	PDI	Χαρακτηρισμός
Spontak 1996	Στυρένιο	Ισοπρένιο	Ανιοντικός	Όχι	8	1.09	GPC, NMR, TEM
Wu et al. 2004	Στυρένιο	Ισοπρένιο	Ανιοντικός	Όχι	2 - 20	–	GPC, NMR, DMS, TEM, SAXS
Nagata et al. 2005	Στυρένιο	Ισοπρένιο	Ανιοντικός	Όχι	11	1.08	GPC, NMR, SAXS, TEM
Sugiyama et al. 2010	Στυρένιο	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας	Ανιοντικός	Όχι	4 - 10	1.06	GPC, NMR, RALLS
Eastwood et al. 2001	Στυρένιο	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας	ATRP	Όχι	5	1.6-2	GPC, NMR
Eastwood et al. 2002	Στυρένιο	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας	ATRP	Όχι	2,3,5,7	1.2-1.6	GPC, NMR, Fracture Toughness measurement
Ramakrishnan et al. 2003	Στυρένιο	1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας 2. ακρυλικός τρι-βουτυλεστέρας	ATRP	Όχι Ναι, μετά από υδρόλυση του <i>t</i> BA	2,3,5	1.1-1.4	GPC, NMR
Toman et al. 2004	Στυρένιο	1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας 2. ισοβουτυλένιο	ATRP και κατιοντικός	Όχι	5	1.4-1.7	GPC, NMR, DSC
Toman et al. 2005	Στυρένιο	1. Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας 2. ισοβουτυλένιο	ATRP και κατιοντικός	Όχι	5	1.4-1.7	GPC, NMR, TGA

Στόχος της μελέτης τους ήταν να διερευνήσουν την επίδραση της μοριακής αρχιτεκτονικής στην αναμιξιμότητα μιγμάτων (blends) των αδρομερών αυτών συμπολυμερών. Έτσι, μελέτησαν ένα ισομοριακό μίγμα των δύο αυτών συμπολυμερών που παρασκεύασαν. Οι συστάσεις των συμπολυμερών και τα MB και πολυδιασπορές χαρακτηρίστηκαν με ^1H NMR και GPC, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν την επιτυχία της σύνθεσης. Τα MB ήταν ταυτόσημα, έτσι ώστε ο λόγος του μήκους των τμημάτων ήταν 4:1 St-I : (St-I)₄. Σύμφωνα με μία θεωρητική μελέτη (Matsen 1995), με βάση αυτή την τιμή του λόγου, σε μίγματα διαδρομερούς συμπολυμερούς αναμενόταν μία φάση. Αντιθέτως, στην περίπτωση αυτή, τα πειράματα TEM που πραγματοποίησαν οι ερευνητές αυτοί έδειξαν ότι το μίγμα διαδρομερούς/πολυαδρομερούς ήταν μικροφασικά διαχωρισμένο, κάτι το οποίο οφειλόταν στην αρχιτεκτονική του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς και τις διαμορφώσεις των μεσαίων τμημάτων του συμπολυμερούς (St-I)₄. Η περιοδικότητα των φυλλωδών μικροφάσεων (lamellae) St-I και (St-I)₄ όπως μετρήθηκαν από τα μικρογραφήματα ήταν 60 και 18 nm, αντίστοιχα, κάτι το οποίο ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με μελέτες που είχαν γίνει παλαιότερα σε ανάλογα πολυμερή που είχαν συντεθεί (Smith et al. 1993, Smith et al. 1994).

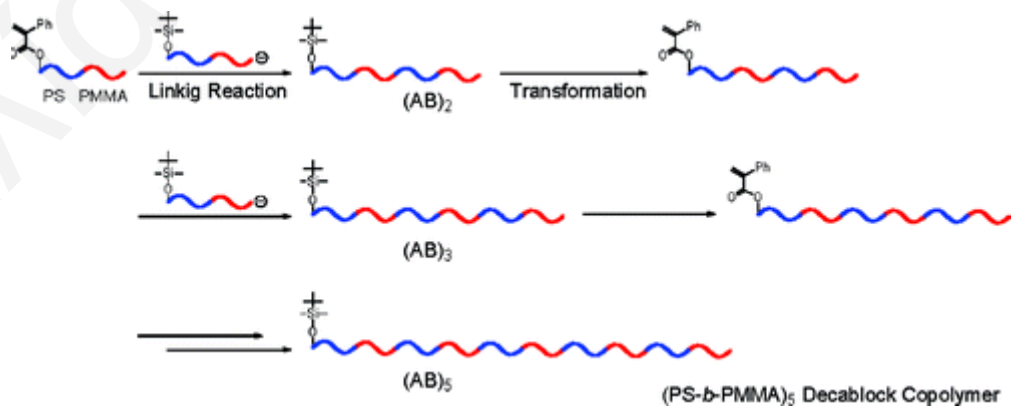
Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή St-I ήταν και το θέμα μελέτης της ερευνητικής ομάδας των Wu και συνεργατών. Στόχος τους ήταν να μελετήσουν την επίδραση του αριθμού των τμημάτων στη μετάπτωση τάξης-αταξίας (order-disorder transition, ODT) και τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες των πολυαδρομερών συμπολυμερών. Για το σκοπό αυτό, οι ερευνητές αυτοί παρασκεύασαν συμμετρικά πολυαδρομερή St-I με 2 έως 20 τμήματα με τη μέθοδο του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού (Wu et al. 2004). Οι συστάσεις των συμπολυμερών επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία ^1H NMR, ενώ τα MB και οι κατανομές των MB βρέθηκαν με GPC. Τα χρωματογραφήματα GPC έδειξαν στενές κατανομές MB για όλα τα συμπολυμερή εκτός από το επταδρομερές και το εντεκαδρομερές, τα οποία είχαν δικόρυφες κατανομές. Το γεγονός αυτό όμως δεν προκάλεσε έκπληξη, αφού τα δύο αυτά πολυαδρομερή συμπολυμερή ήταν τα μόνα που δεν συντέθηκαν με ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό, αλλά με διμερισμό με συμπύκνωση του ζωντανού τετραδρομερούς και του εξαδρομερούς συμπολυμερούς, αντίστοιχα. Από τα εμβάδα των λαμβανόμενων κορυφών, βρέθηκε η αποτελεσματικότητα συμπύκνωσης για το εντεκαδρομερές ίση με 88%, ενώ για το επταδρομερές ίση με 94%. Ακολούθως, τα συντεθέντα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τη θερμοδυναμική συμπεριφορά τους και στη συνέχεια ως προς τις ιξωδοελαστικές και μορφολογικές ιδιότητές τους. Για το χαρακτηρισμό αυτό έγινε χρήση των μεθόδων δυναμικής μηχανικής φασματοσκοπίας (dynamic mechanical spectroscopy, DMS), SAXS και μικροσκοπία

ηλεκτρονιακής εκπομπής (transmission electron microscopy, TEM). Τα λαμβανόμενα αποτελέσματα έδειξαν ότι, καθώς ο αριθμός των τμημάτων αυξάνεται οι θερμοκρασίες μετάπτωσης τάξης-αταξίας (T_{ODT}) επίσης αυξάνονται, όπως προβλέπει και η θεωρία. Μία συστηματική διαφορά ανάμεσα στα πειραματικά και τα θεωρητικά αποτελέσματα οφείλεται σε επιδράσεις των διακυμάνσεων και δεν εξαρτάται από τον αριθμό των τμημάτων. Η προσθήκη κάποιου μη-εκλεκτικού διαλύτη βρέθηκε να μειώνει την T_{ODT} και πάλι ανεξάρτητα από τον αριθμό των τμημάτων. Ο παράγοντας αλληλεπίδρασης κατά τη μετάπτωση, χ_{ODT} , βρέθηκε να μειώνεται με το κλάσμα όγκου του πολυμερούς, γεγονός που βρισκόταν σε συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έγιναν για διαδρομερή συμπολυμερή (Lodge 1995, Lodge 2003). Αντιθέτως, η ιξωδοελαστικότητα παρουσίασε ισχυρή εξάρτηση από τον αριθμό των τμημάτων. Η αύξηση του αριθμού των τμημάτων οδήγησε σε αύξηση του χρόνου χαλάρωσης τήξης (melt relaxation time). Όλα τα δείγματα τα οποία ψύχθηκαν από την κατάσταση αταξίας ανέπτυξαν ξεχωριστές φυλλώδεις μορφολογίες (lamella) με το μέγεθος των σχηματιζόμενων φύλλων να μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων. Γενικά, τα αποτελέσματα προκάλεσαν έκπληξη στους ερευνητές αφού δεν παρατήρησαν ποιοτικές αλλαγές στη δομική ή τη δυναμική συμπεριφορά σαν συνάρτηση της αύξησης του αριθμού των τμημάτων.

Οι Nagata και συνεργάτες μελέτησαν και αυτοί πολυαδρομερή συμπολυμερή St-I με σκοπό να μελετήσουν τις διαμορφώσεις τους και να διερευνήσουν την πιθανότητα ύπαρξης μικροφασικά διαχωρισμένων δομών. Έτσι, συνέθεσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή με έντεκα τμήματα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού με χρήση μίας τεχνικής διαδοχικής προσθήκης μονομερών έξι σταδίων, ακολουθούμενης από διμερισμό με συμπύκνωση (Nagata et al. 2005). Ο χαρακτηρισμός του λαμβανόμενου εντεκαδρομερούς συμπολυμερούς καθώς και των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων έδειξαν την επιτυχία των αντιδράσεων, αφού παρατηρήθηκε διαδοχική αύξηση των MB, ενώ οι κατανομές των MB ήταν αρκετά στενές. Η καθαρότητα του εντεκαδρομερούς συμπολυμερούς και των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων καθορίστηκαν με χρωματογραφία έκλουσης με βαθμίδα θερμοκρασίας (temperature gradient interaction chromatography, TGIC). Γενικά, στην TGIC η κατακράτηση αυξάνεται με το MB του πολυμερικού δείγματος. Ωστόσο, για τα υπό μελέτη πολυαδρομερή συμπολυμερή, η κατακράτηση ελεγχόταν από τη χημική τους σύσταση και, συγκεκριμένα, μειωνόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας των συμπολυμερικών δειγμάτων σε PSt. Από τα αποτελέσματα βρέθηκε ότι το ποσοστό των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων (προσμίξεις) το οποίο περιείχε το εντεκαδρομερές συμπολυμερές ήταν 5.5%. Το πολυαδρομερές και οι πρόδρομες πολυμερικές του

αλυσίδες χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ^1H NMR όποτε επιβεβαιώθηκε η επιθυμητή παρασκευή εννέα μικρών τμημάτων στο κέντρο του μορίου του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς και δύο μεγάλων τμημάτων PSt στα δύο άκρα της πολυμερικής αλυσίδας. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε μορφολογικός χαρακτηρισμός με TEM και SAXS. Από το χαρακτηρισμό αυτό, η κυριότερη φυλλώδης δομή (lamella) που παρατηρήθηκε αποτελείτο από δύο διαφορετικές αποστάσεις ανάμεσα σε ένα επαναλαμβανόμενο φύλλο (repeating cell). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι για τα μικρά τμήματα στο κέντρο του πολυμερικού μορίου ευνοείται η αναδιπλωμένη διαμόρφωση (loop conformation), παρά η διαμόρφωση γέφυρας.

Οι Sugiyama και συνεργάτες ανέπτυξαν μία νέα μέθοδο για τη σύνθεση καλά καθορισμένων πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού για την παρασκευή, αρχικά, διαδρομερούς συμπολυμερούς με τερματικές λειτουργικές ομάδες (Sugiyama et al. 2010). Τα μονομερή που χρησιμοποίησαν για τη σύνθεση ήταν το St και το MMA, ενώ η μεθοδολογία που χρησιμοποίησαν περιελάμβανε τα ακόλουθα τρία στάδια αντίδρασης: (1) διαδοχικό ζωντανό ανιοντικό συμπολυμερισμό για την παρασκευή ενός διαδομερούς συμπολυμερούς με 3-τριτοταγείς-βουτυλοδιμεθυλοσιλοξυπροπυλομάδες (SiOP) στο ένα άκρο της αλυσίδας του, (2) εισαγωγή μίας ακρυλικής α-φαινυλομάδας (PA) μέσω αποπροστασίας της ομάδας SiOP ακολουθούμενης από εστεροποίηση Mitsunobu και (3) μία αντίδραση σύνδεσης ενός AB διαδρομερούς συμπολυμερούς με λειτουργική ομάδα PA στο ένα άκρο της αλυσίδας του με ένα ζωντανό διαδρομερές συμπολυμερές με ένα ανιόν στο ένα του άκρο και μία ομάδα SiOP στο άλλο άκρο της αλυσίδας του. Τα τρία αυτά στάδια απεικονίζονται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7. Σύνθεση μίας σειράς πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση μίας επαναλαμβανόμενης μεθόδου τριών σταδίων.

Μετά την πραγματοποίηση των τριών αυτών σταδίων και την επανάληψή τους για τουλάχιστο τέσσερις φορές, συντέθηκε με επιτυχία μία σειρά πολυαδρομερών συμπολυμερών μέχρι το στάδιο του ABABABABAB δεκαδρομερούς συμπολυμερούς αποτελούμενο από τμήματα PSt και PMMA. Τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τα MB τους και τις κατανομές των MB με GPC και ως προς τις συστάσεις τους με φασματοσκοπία ^1H NMR. Από τα λαμβανόμενα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκε ο καλός έλεγχος των MB και των συστάσεων, καθώς και οι πολύ στενές κατανομές των MB ($M_w/M_n \leq 1.06$). Σε αυτή τη μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση, τα MB και οι συστάσεις μπορούν να προκαθοριστούν με την αναλογία των μονομερών προς τον εκκινητή όπως και στο ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό. Επιπλέον, είναι δυνατή η σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων, αφού το τελικό συμπολυμερές περιέχει και αυτό την τερματική ομάδα SiOP ώστε να μπορεί να ακολουθήσει και αυτό τη διαδικασία που περιγράφηκε πιο πάνω. Οι Sugiyama και συνεργάτες χρησιμοποιώντας την ίδια στρατηγική πολυμερισμού συνέθεσαν επίσης ακόμη δύο σειρές πολυαδρομερών συμπολυμερών με μέχρι και έξι τμήματα αποτελούμενα από PSt με είτε πολυ(μεθακρυλικό τριτοταγή-βουτυλεστέρα) (P^tBMA) είτε P2VP. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι πολυαδρομερή συμπολυμερή αποτελούμενα από τμήματα PSt και PMMA, P^tBMA ή P2VP που παρασκεύασαν οι ερευνητές αυτοί δεν μπορούν να συντεθούν με διαδοχική προσθήκη δύο μονομερών με ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό, λόγω της μεγάλης διαφοράς στη δραστικότητα μεταξύ των ανιόντων στα άκρα των αλυσίδων των PSt και PMMA, P^tBMA ή P2VP.

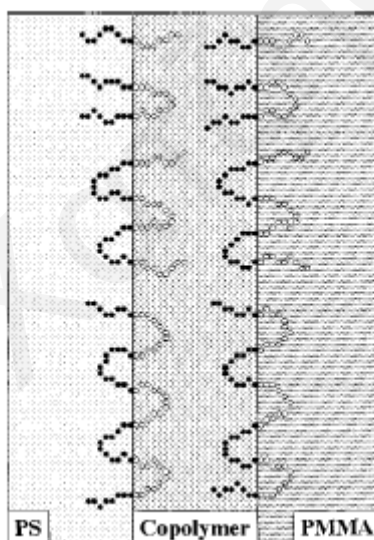
Η σύνθεση καλά καθορισμένων πολυαδρομερών συμπολυμερών εκτός από τη μέθοδο του ζωντανού ανιοντικού πολυμερισμού και της στρατηγικής που μόλις έχει αναφερθεί μπορεί να πραγματοποιηθεί και με άλλες ζωντανές μεθόδους πολυμερισμού, όπως είναι ο πολυμερισμός ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP). Η ATRP είναι μία συνθετική τεχνική η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή πολυαδρομερών συμπολυμερών που δεν μπορούν να συντεθούν με άλλες συμβατικές μεθόδους όπως είναι ο ανιοντικός πολυμερισμός. Η μέθοδος ATRP πραγματοποιείται με διαδοχική προσθήκη μονομερών και η διαδικασία αυτή παρέχει πολυμερή με σχετικά στενές κατανομές MB μέσω ενός «ζωντανού» μηχανισμού ριζών (Matyjaszewski et al. 1997).

Ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με ATRP έδειξε η ερευνητική ομάδα του Dadmun, οι οποίοι χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αυτή παρασκεύασαν ομοπολυμερή, τριαδρομερή και πενταδρομερή συμπολυμερή St και MMA

(Eastwood και Dadmun 2001). Για τη σύνθεση χρησιμοποίησαν ένα δισθενές αρενοσουλφονυλοχλωρίδιο (arenesulfonyl chloride), το φαινοξυβενζόλιο-4,4'-δισουλφονυλοχλωρίδιο (phenoxybenzene-4,4'-disulfonyl chloride, PDSC), ενώ σαν καταλύτη χρησιμοποίησαν ένα σύμπλοκο χλωριούχου χαλκού/2,2'-διπυριδίνης. Η αντίδραση πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε στην απουσία διαλύτη. Τα λαμβανόμενα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC και NMR, επιβεβαιώνοντας την επιτυχία της σύνθεσης των (συμ)πολυμερών ανεξάρτητα με τη σειρά διαδοχικής προσθήκης των μονομερών. Έτσι, συντέθηκαν τριαδρομερή και πενταδρομερή συμπολυμερή τόσο με κεντρικό τμήμα St όσο και με κεντρικό τμήμα MMA. Τα αποτελέσματα των ερευνητών αυτών έδειξαν ότι αυτή η μέθοδος παρέχει μηχανισμό με τον οποίο η σειρά διαδοχής των τμημάτων St και MMA μπορεί να εναλλαγεί κανονα με έλεγχο του αριθμού των τμημάτων αλλά και το μήκος του κάθε τμήματος. Παρόλαυτα, με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων παρατηρήθηκε αύξηση στις πολυδιασπορές. Αυτό όμως μπορεί να βελτιωθεί με εκχύλιση Soxhlet, με την οποία απομακρύνεται το ομοπολυμερές που δεν αντέδρασε.

Οι Eastwood και συνεργάτες συνέχισαν τη μελέτη τους σε πολυαδρομερή συμπολυμερή με το χαρακτηρισμό των πολυαδρομερών συμπολυμερών που συνέθεσαν στην προηγούμενη μελέτη τους. Οι ερευνητές σε αυτή την περίπτωση είχαν σαν στόχο τους τη διερεύνηση της ικανότητας των πολυαδρομερών συμπολυμερών με διαφορετικές αρχιτεκτονικές να δρουν σαν συμβατοποιητές διεπιφάνειας PSt/PMMA (Eastwood και Dadmun 2002). Για το σκοπό χρησιμοποίησαν μετρήσεις αντοχής σε θραύση (fracture toughness) με χρήση asymmetric double cantilever beam (ADCB). Τα αποτελέσματα που αφορούσαν τα διαδρομερές, τριαδρομερές, πενταδρομερές και επταδρομερές πολυαδρομερή συμπολυμερή συγκρίθηκαν με ένα τυχαίο συμπολυμερές. Μετά από κορεσμό της επιφάνειας με συμπολυμερές, οι διεπιφάνειες PSt/PMMA βρέθηκαν να συμβατοποιούνται καλύτερα με τα πενταδρομερή συμπολυμερή (St-M-St-M-St και M-St-M-St-M), ακολουθούμενα από τα τριαδρομερή συμπολυμερή (St-M-St και M-St-M) και έπειτα τα διαδρομερή συμπολυμερή (St-M). Οι λιγότερο παρεμποδισμένες δομές, το επταδρομερές συμπολυμερές και το τυχαίο (St-M-St-M-St-M-St και M-St-M-St-M-St-M) παρείχαν τις ασθενέστερες διεπιφάνειες κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Τα περισσότερα από αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν με το επιχείρημα ότι τα ανώτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή δρουν σαν καλύτεροι συμβατοποιητές αφού ο μεγαλύτερος αριθμός τμημάτων που φέρουν τους επιτρέπει να διέρχονται τη/τις διεπιφάνεια/ες περισσότερες φορές και να εμπλέκονται με τα δύο ομοπολυμερή πιο αποτελεσματικά. Η αποτυχία του επταδρομερούς συμπολυμερούς να δώσει ισχυρές διεπιφάνειες αποδόθηκε

στο σχετικό μικρό μήκος των τμημάτων του, το οποίο δεν ήταν αρκετό για εμπλοκή και πρόσδεση με τα δύο ομοπολυμερή. Στο Σχήμα 1.7 απεικονίζονται οι πιθανές διευθετήσεις των αλυσίδων των πολυαδρομερών συμπολυμερών σε μία κορεσμένη διεπιφάνεια PSt/PMMA. Επιπλέον, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή κάθε τύπου (τριαδρομερές, πενταδρομερές ή επταδρομερές) με μεσαία τμήματα St ή MMA έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Εκτός από την αρχιτεκτονική των συμπολυμερών, οι Eastwood και Dadmun μελέτησαν και την επίδραση που είχε το μήκος των τμημάτων των πολυαδρομερών συμπολυμερών, το οποίο βρέθηκε να παίζει σημαντικό ρόλο κατά την τροποποίηση της διεπιφάνειας. Η αύξηση του μήκους των τμημάτων είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διεπιφανειακής προσκόλλησης. Επιπλέον, βρέθηκε ότι τα MB των τμημάτων πρέπει να είναι αρκετά μεγάλα ώστε να δημιουργείται σημαντική εμπλοκή στα ομοπολυμερή. Τα τμήματα με $21\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ δεν ήταν ικανοποιητικά μεγάλα για να επιτευχθεί αυτό, αλλά τα τμήματα με $30\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ φάνηκαν να είναι επαρκή.

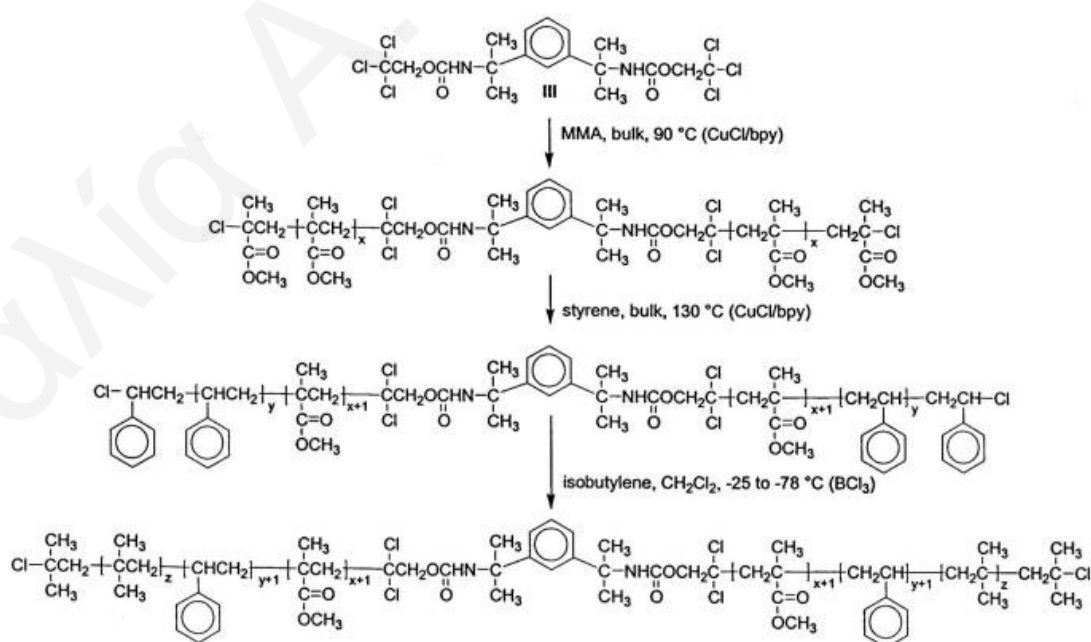


Σχήμα 1.8. Σχηματική απεικόνιση των πιθανών διαμορφώσεων των αδρομερών συμπολυμερών σε μία κορεσμένη διεπιφάνεια PSt/PMMA.

Μία ακόμη ερευνητική ομάδα που μελέτησε τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με τη μέθοδο ATRP ήταν οι Ramakrishnan και συνεργάτες. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί συνέθεσαν ABΓ τριαδρομερή και ΓBABΓ πενταδρομερή τριπολυμερή των St, *t*BA και MMA με χρήση ενός αλογονιδίου του χαλκού σαν καταλύτη, και του *N,N,N,N,N*-πενταμεθυλοδιαθυλενοτριαμίνης (*N,N,N,N,N*-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) σαν υποκαταστάτη (Ramakrishnan et al. 2003). Για την επιτυχία της σύνθεσης των επιθυμητών καλά-καθορισμένων αδρομερών τριπολυμερών χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές συνθήκες πολυμερισμού, όπως είναι δύο διαφορετικά μέσα αντίδρασης και αλλαγή του αλογόνου. Τα τριαδρομερή και

πενταδρομερή τριπολυμερή συντέθηκαν σε τρία βήματα. Στο πρώτο βήμα συντέθηκαν μονοδραστικά και διδραστικά πολυστυρένια με τερματικές ομάδες βρωμίου. Στο δεύτερο στάδιο συντέθηκαν AB και BAB συμπολυμερικοί μακροεκκινητές. Τέλος, στο τρίτο στάδιο πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός του MMA, σε θερμοκρασία δωματίου και σε διαλύτη ανισόλης, με τα AB διαδρομερές συμπολυμερές και BAB τριαδρομερές συμπολυμερές, το οποίο είχε σαν αποτέλεσμα τη λήψη των επιθυμητών πολυαδρομερών τριπολυμερών. Η επιτυχία των αντιδράσεων επιβεβαιώθηκε με χαρακτηρισμό των ομοπολυμερών και των αδρομερών συμπολυμερών και τριπολυμερών με GPC και FTIR, ενώ με ανάλυση ^1H NMR καθορίστηκαν οι συστάσεις των πολυμερών που παρασκευάστηκαν. Ακολούθως, η υδρόλυση των *τριτ*-βουτυλεστερομάδων είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αμφιφιλικών αδρομερών τριπολυμερών αποτελούμενων από PSt-PMMA υδρόφοβα τμήματα και υδρόφιλα τμήματα πολυ(ακρυλικού οξέος).

Οι Toman και συνεργάτες συνδύασαν τη μέθοδο ATRP με «ζωντανό» καρβοκατιοντικό πολυμερισμό για τη σύνθεση πολυαδρομερών τριπολυμερών MMA, St και IB (Toman et al. 2004). Αρχικά, παρασκευάσαν PMMA με χρήση της μεθόδου ATRP με ένα διδραστικό εκκινητή που περιείχε ενεργές ομάδες μεθυλοτριχλωρομεθανίου. Τα πολυμερή που παρασκευάζονται με τη μέθοδο ATRP περιέχουν τερματικές ενεργές ομάδες αλογόνου, με αποτέλεσμα η περαιτέρω προσθήκη μονομερών να οδηγεί στη σύνθεση αδρομερών συμπολυμερών. Αυτή ήταν και η διαδικασία που χρησιμοποίησαν αυτοί οι ερευνητές στη συγκεκριμένη μελέτη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9.

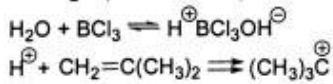


Σχήμα 1.9. Σύνθεση του πενταδρομερούς τριπολυμερούς PIB-*b*-PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt-*b*-PIB.

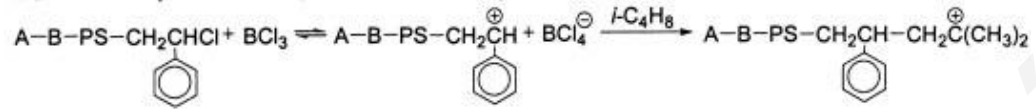
Τα α,ω-διχλωρο-PMMA χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια σαν διδραστικός μακροεκκινητής για το ATRP του St, οδηγώντας στο συμπολυμερές (St-*b*-MMA-*b*-St), του οποίου ο μετέπειτα χαρακτηρισμός με GPC και NMR έδειξε την επιτυχία της σύνθεσής του. Το λαμβανόμενο συμπολυμερές ήταν επίσης τηλεχηλικό και, συγκεκριμένα, είχε τερματικές ομάδες βενζυλοχλωριδίου [$-\text{CH}_2\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$], κάτι το οποίο επιβεβαιώθηκε από τη χαμηλή πολυδιασπορά, την ανάλυση με NMR και το μηχανισμό ATRP του St. Με βάση παλαιότερες αναφορές για την παρασκευή συμπολυμερών με τμήματα PIB, ικανοποιητική εκκίνηση κατιοντικού πολυμερισμού για το σκοπό αυτό μπορεί να γίνει στην παρουσία TiCl_4 , ενός μίγματος $\text{BCl}_3 / \text{TiCl}_4$ ή Et_2AlCl σαν συνεκκινητή (coinitiator). Για επέκταση των αλυσίδων του τριαδρομερούς συμπολυμερούς PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt με IB κατιοντικά, έγινε χρήση του BCl_3 , το οποίο είναι ασθενέστερο οξύ Lewis από το ισχυρό TiCl_4 και μπορεί να δράσει αποτελεσματικά σε συνδυασμό με ποικιλία εκκινητών, οδηγώντας σε ελεγχόμενο τερματισμό και σύνθεση των α,ω-διχλωρο ή ω-χλωρο-PIB. Το τελικό προϊόν θεωρείται ότι είναι και αυτό τηλεχηλικό, δηλαδή α,ω-διχλωρο-PIB-*b*-PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt-*b*-PIB, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Η ανάλυση του λαμβανόμενου πενταδρομερούς τριπολυμερούς με GPC και NMR έδειξε επιτυχή σύνθεση. Τα πειραματικά αποτελέσματα των Tompa και συνεργατών έδειξαν ότι η θερμοκρασία πολυμερισμού είχε σημαντική επίδραση στο γραμμομοριακό κλάσμα των μονάδων PIB στις τριπολυμερικές αλυσίδες. Σε χαμηλή θερμοκρασία (-78°C), ίχνη νερού σαν ακαθαρσία στο σύστημα αντίδρασης, πιστεύεται ότι είναι πιθανό να εκκινούν τον πολυμερισμό του IB με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σχέση με αυτή του τριαδρομερούς συμπολυμερούς. Το κλάσμα του PIB στο τριπολυμερές βρέθηκε να αυξάνεται με τη θερμοκρασία, και στους -25°C η αποτελεσματικότητα εκκίνησης του τριαδρομερούς συμπολυμερούς ήταν υψηλότερη, έτσι το λαμβανόμενο πενταδρομερές τριπολυμερές περιείχε μεγαλύτερο ποσοστό μονάδων IB με τις πολυδιασπορές να είναι περίπου ίδιες. Με βάση τα αποτελέσματα και τον πιθανό ρόλο που παίζουν τα ίχνη νερού, ο πολυμερισμός του IB (ο μηχανισμός εκκίνησης, η μεταφορά αλυσίδας και ο τερματισμός) στην παρουσία του τριαδρομερούς συμπολυμερούς PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt και του BCl_3 πιστεύεται ότι προχωρά με βάση το Σχήμα 1.10.

Initiation (ion generation)

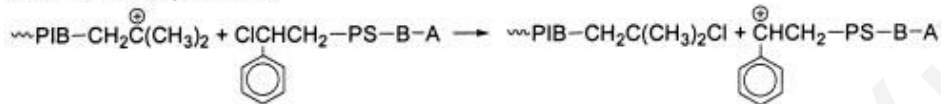
with H₂O (fast at -78 °C)



with A-B-A (slow at -78 °C, faster at T > -40 °C)



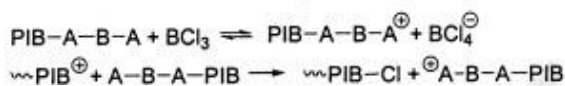
Chain Transfer by A-B-A



Termination



Initiation and Chain Transfer by PIB-A-B-A

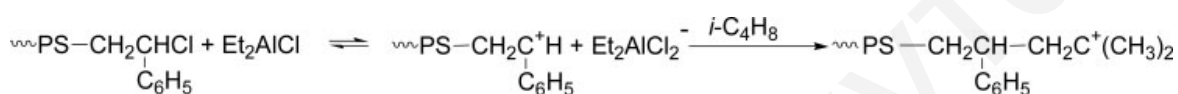


Σχήμα 1.10. Πολυμερισμός του IB με χρήση ενός α,ω-διχλωρο-ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς (A = PSt και B = PMMA) και ο ρόλος που έχουν τα ίχνη νερού.

Τα αδρομερή συμπολυμερή με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε PIB που συνέθεσαν οι Toman και συνεργάτες χαρακτηρίστηκαν με DSC. Στα τριαδρομερή συμπολυμερή παρατηρήθηκε μόνο μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) επειδή οι τιμές των T_g των τμημάτων PSt και PMMA ήταν πολύ κοντά μεταξύ τους και δεν ξεχώριζαν. Η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε PIB στο πενταδρομερές τριπολυμερές πολυ(IB-St-MMA-St-IB) ευθυνόταν για τη μη εμφάνιση του T_g των PIB. Για το πενταδρομερές τριπολυμερές με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PIB, βρέθηκαν τρία T_g που αντιστοιχούσαν στα διαφορετικά τμήματα PIB, PSt και PMMA. Η σχετικά υψηλή συγκέντρωση των PIB στο συμπολυμερές αύξησε την κινητικότητα των συμπολυμερικών αλυσίδων με αποτέλεσμα ο διαχωρισμός των T_g των τμημάτων PSt και PMMA να είναι εφικτός.

Σε μετέπειτα μελέτη τους οι Toman και συνεργάτες παρασκεύασαν και πάλι ABGBA πενταδρομερή τριπολυμερή των MMA, St και IB με συνδυασμό των μεθόδων ATRP και ζωντανού καρβοκατιοντικού πολυμερισμού (Toman et al. 2005). Η διαφορά σε αυτή τους τη μελέτη ήταν ότι για τον ζωντανό καρβοκατιοντικό πολυμερισμό του IB μαζί με το α,ω-διχλωρο-St-MMA-St τριαδρομερές συμπολυμερές που χρησιμοποιήθηκε σαν μακροεκκινητής, σαν συνεκκινητής (coinitiator) χρησιμοποιήθηκε το χλωριούχο διαιθυλαλουμίνιο (diethylaluminum chloride, Et₂AlCl) αντί του BCl₃ που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη ερευνητική τους εργασία. Οι αντιδράσεις ανάμεσα

στο μίγμα Cl-PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt-Cl/Et₂AlCl και το IB πιστεύεται ότι προχωρά με βάση το Σχήμα 1.11. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με επιτυχία όπως έδειξαν τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των λαμβανόμενων συμπολυμερών με GPC και NMR. Η θερμοκρασία πολυμερισμού βρέθηκε και στη συγκεκριμένη μελέτη τους να επηρεάζει την περιεκτικότητα των μονάδων IB στις συμπολυμερικές αλυσίδες, αλλά σε αντίθεση με την προηγούμενη μελέτη, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρέθηκε στην περίπτωση που η θερμοκρασία πολυμερισμού ήταν -78 °C, παρά στους -25 °C. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των συμπολυμερών με DSC ήταν σε συμφωνία με αυτά που βρέθηκαν στην πρώτη τους μελέτη.



Σχήμα 1.11. Αντιδράσεις του μίγματος Cl-PSt-*b*-PMMA-*b*-PSt-Cl/Et₂AlCl με το IB.

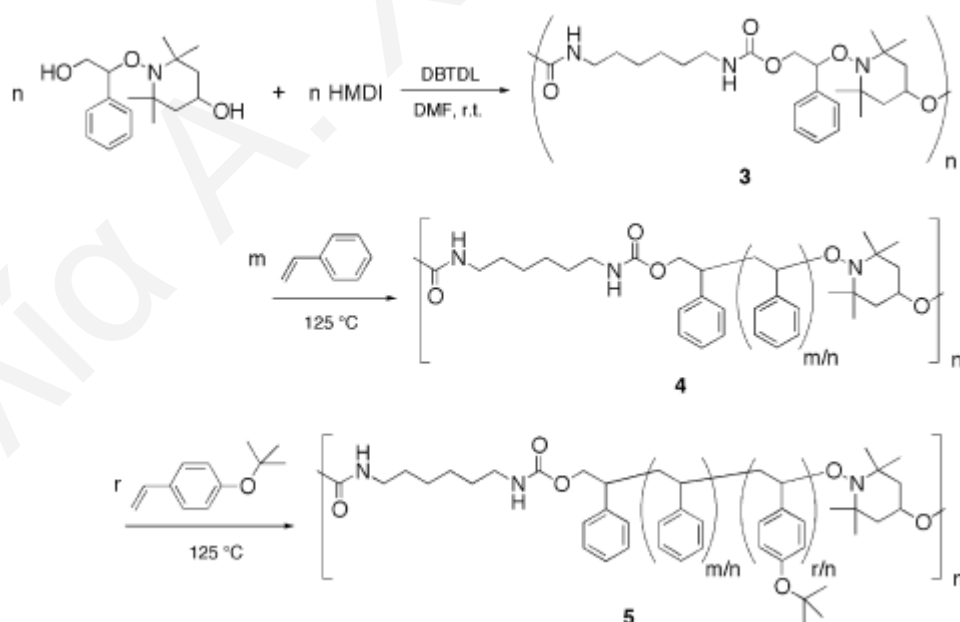
1.2.2.1. Σύνθεση Πολυαδρομερών Συμπολυμερών με Χρήση Πολυδραστικών Εκκινητών

Μία νέα στρατηγική που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών, η οποία βασίζεται και πάλι σε ελεγχόμενους πολυμερισμούς, κάνει χρήση πολυδραστικών εκκινητών που φέρουν δέκα ή περισσότερα ενεργά κέντρα, αντί των απλών μονο- ή διδραστικών εκκινητών που χρησιμοποιούνται συνήθως. Κατά συνέπεια, με αυτή τη νέα στρατηγική μπορούν να παρασκευαστούν καλά καθορισμένα εικοσαδρομερή συμπολυμερή με εναλλασσόμενα είδη τμημάτων σε δύο μόνο στάδια προσθήκης μονομερούς. Ωστόσο, λόγω της ύπαρξης περιορισμών στη μέθοδο αυτή, τα προϊόντα που λαμβάνονται παρουσιάζουν πλατειές κατανομές μεγεθών (που πηγάζουν από την πολυδιασπορά στο μέγεθος του ολιγομερούς εκκινητή) και ο αριθμός των τμημάτων είναι μικρότερος από τον αριθμό που υπαγορεύει ο αριθμός των ενεργών κέντρων του πολυδραστικού εκκινητή. Ο Πίνακας 1.3 συνοψίζει διάφορα παραδείγματα σύνθεσης πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση τέτοιων πολυδραστικών εκκινητών και καταγράφει τα συνιστώμενα μονομερή, τους αριθμούς των τμημάτων και τις μεθόδους σύνθεσης και χαρακτηρισμού.

Πίνακα 1.3. Σύσταση, αριθμός τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού πολυαδρομερών συμπολυμερών με χρήση πολυδραστικών εκκινητών.

Αναφορά	Μονομερές 1	Μονομερές 2	Μέθοδος πολυμερισμού	Αμφιφιλικά	Αρ. τμημάτων	PDI	Χαρακτηρισμός
Higaki et al. 2003	Στυρένιο	π-τριτ-βουτοξυστυρένιο	NMP	Όχι	4-5	1.8	GPC, NMR, FTIR
Wang et al. 2006	Στυρένιο	Στυρένιο	RAFT	Όχι	~7	2.2-9.2	GPC, NMR
Lei et al. 2006	κ-ακρυλικός βουτυλεστέρας	κ-ακρυλικός βουτυλεστέρας	RAFT	Όχι	7-16	1.8-3.2	GPC
Bussels et al. 2004	κ-ακρυλικός βουτυλεστέρας	Ακρυλικός ισοοκτυλεστέρας	RAFT	Όχι	7	1.5-3.1	GPC
Hong et al. 2006	κ-ακρυλικός βουτυλεστέρας	Στυρένιο	RAFT	Όχι	~4	1.9-2.4	GPC, NMR
You et al. 2002	Στυρένιο	Ακρυλικός μεθυλεστέρας	RAFT	Όχι	7	1.7-1.9	GPC, NMR
You et al. 2007	DMAEMA	NIPAM	RAFT	Όχι	7-20	2.8-7.0	GPC, NMR, DLS, AFM
Zhang et al. 2007	Στυρένιο	4-βινυλοπυριδίνη	RAFT	Ναι	5-25	1.5-1.9	GPC, NMR
Pavlović et al. 2008	<i>N,N</i> -διμεθυλακρυλαμίδιο	Διμεθυλοσιλοξάνιο	RAFT	Ναι	2-13	1.2-2.3	GPC, NMR, DSC
Jia et al. 2006 (α)	PEO	Στυρένιο	RAFT	Ναι	4	1.5-1.7	GPC, NMR, FTIR, TEM
Jia et al. 2006 (β)	PEO	1. Στυρένιο 2. ακρυλικός τριτ-βουτυλεστέρας	RAFT	Ναι	3-25	1.4	GPC, NMR, FTIR, TEM

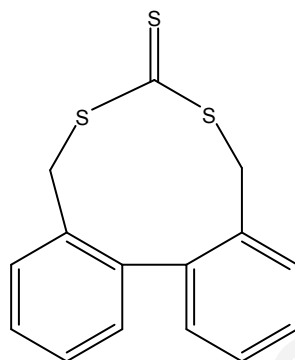
Ενδιαφέρον για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με τη μέθοδο αυτή έδειξαν οι Higaki και συνεργάτες, οι οποίοι παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή St και *π-τριτ-βουτοξυστυρενίου* (*p-tert-butoxystyrene*, BOST) (Higaki et al 2003). Συγκεκριμένα, έγινε χρήση της μεθόδου πολυμερισμού ριζών διαμέσου νιτροξειδίου (nitroxide-mediated living free radical polymerization, NMP), ενώ σαν μακροεκκινητής χρησιμοποιήθηκε μία πολυαλκοξυαμίνη. Η χρήση μακροεκκινητή πολυαλκοξυαμίνης επιτρέπει τον έλεγχο των MB και των πολυδιασπορών των λαμβανόμενων πολυμερικών αλυσίδων, ενώ παράλληλα η σταδιακή προσθήκη μονομερών επιτρέπει το σχηματισμό πολυαδρομερών συμπολυμερών. Η διαδικασία παρασκευής πολυαδρομερών συμπολυμερών PSt-*b*-PBOST από τους Higaki και συνεργάτες απεικονίζεται στο Σχήμα 1.12. Σαν μακροεκκινητής χρησιμοποιήθηκε μία πολυαλκοξυαμίνη (3, Σχήμα 1.12), ενώ ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε στην απουσία διαλύτη στους 125 °C. Ο χαρακτηρισμός των λαμβανόμενων πολυαδρομερών με GPC έδειξε γραμμική αύξηση των M_n , γεγονός που επιβεβαιώνει το ζωντανό χαρακτήρα του πολυμερισμού. Ωστόσο, οι λαμβανόμενες πολυδιασπορές ήταν 1.7-1.8, οι οποίες είναι σχετικά υψηλές, κάτι το οποίο αποδίδεται στην υψηλή πολυδιασπορά του μακροεκκινητή (1.6). Ο δομικός χαρακτηρισμός των πολυαδρομερών συμπολυμερών επιτεύχθηκε με τις τεχνικές ^1H και ^{13}C NMR και FTIR, ο οποίος επιβεβαίωσε και αυτός την επιτυχία του πολυμερισμού.



Σχήμα 1.12. Διαδικασία παρασκευής του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς PSt-*b*-PBOST (5) με χρήση μακροεκκινητή πολυαλκοξυαμίνης (3).

Τα κυκλικά τριθειοανθρακικά μόρια (CTTC), τα οποία μπορούν να δράσουν σαν μόρια μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA) στη μέθοδο πολυμερισμού RAFT

ήταν η επιλογή των περισσότερων ερευνητών που παρασκεύασαν πολυαδρομερή συμπολυμερή με χρήση πολυδραστικών εκκινητών. Μία από αυτές τις ερευνητικές ομάδες ήταν οι Wang και συνεργάτες, οι οποίοι συνέθεσαν πολυαδρομερή PSt στην παρουσία CTTC, το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.13 και μπορεί να υφίσταται πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου και να δρα σαν CTA για τη μέθοδο RAFT, αφού η δομή του ήταν παρόμοια με αυτή των κοινών CTA που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο RAFT (Wang et al. 2006).

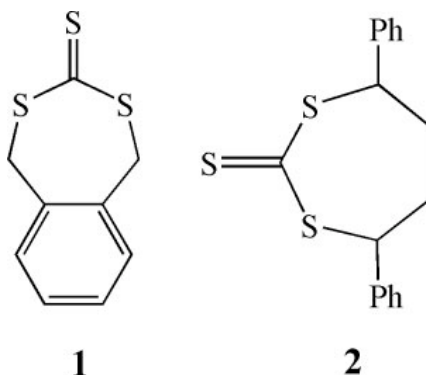


Σχήμα 1.13. CTTC που χρησιμοποιήθηκε σαν CTA για τη σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών.

Τα λαμβανόμενα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC και τα MB που λήφθηκαν από το χαρακτηρισμό αυτό ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά υπολογιζόμενα με βάση τη μετατροπή του μονομερούς και τη συγκέντρωση των ολιγομερών τριθειοανθρακικών ειδών, ενώ οι πολυδιασπορές δεν ήταν στενές και ήταν πιο πλατειές από αυτές που λαμβάνονται με απλά τριθειοανθρακικά μόρια (Mayadunne et al. 2000). Τα μεγαλύτερα από τα αναμενόμενα MB υποδηλώνουν ότι ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων είναι μικρότερος από τον αριθμό των τριανθρακικών ολιγομερών μακροεκκινητών.

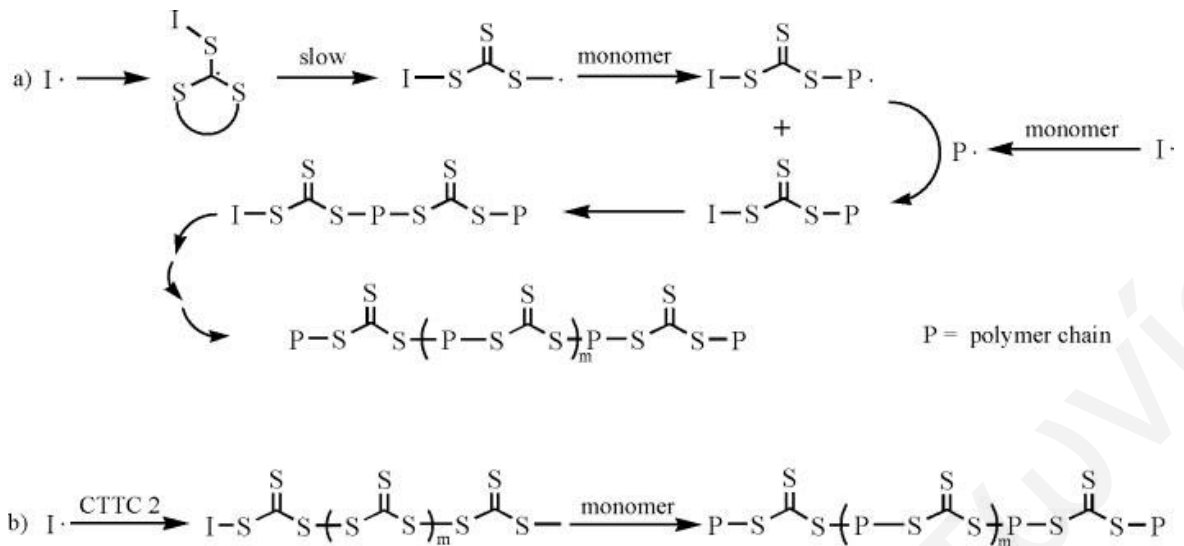
Οι Lei και συνεργάτες παρασκεύασαν πολυαδρομερή ακρυλικού κ-βουτυλεστέρα (κ-BA) στην παρουσία δύο κυκλικών τριθειοανθρακικών μορίων, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.14 (Lei et al. 2006). Από κινητικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στους πολυμερισμούς, παρατηρήθηκε περίοδος υστέρησης (inhibition period) κατά τον πολυμερισμό του κ-BA στην παρουσία CTTC. Σε προηγούμενη κινητική μελέτη του πολυμερισμού του St στην παρουσία CTTC δεν είχε παρατηρηθεί περίοδος υστέρησης (Hong et al. 2005), αλλά αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το μεγάλο ρυθμό πολυμερισμού του κ-BA σε σχέση με αυτό του St. Τα MB των παραγομένων πολυμερών που βρέθηκαν μετά από χαρακτηρισμό τους με GPC ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά υπολογιζόμενα και οι πολυδιασπορές ήταν μεγαλύτερες από 2 για τα περισσότερα δείγματα, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από αυτές που

λαμβάνονται με χρήση γραμμικών τριθειοανθρακικών μορίων. Τα μεγαλύτερα MB δείχνουν ότι σχηματίστηκαν λιγότερες πολυμερικές αλυσίδες από τις αναμενόμενες.



Σχήμα 1.14. CTTC που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση πολυαδρομερών κ-BA.

Τα τριθειοανθρακικά είδη μπορούν να διασπαστούν από κάποια αμίνη, οδηγώντας σε πολυμερές με τερματικές ομάδες θειόλης. Με χρήση του τριθειοανθρακικού μορίου 1, το μοριακό βάρος του αρχικού πολυμερούς παρουσίασε γραμμική αύξηση με τη μετατροπή του μονομερούς, αλλά στην αρχή του πολυμερισμού του κ-BA το MB ήταν πολύ μεγάλο. Επιπλέον, μετά από διάσπαση του πολυμερούς, τα λαμβανόμενα MB ήταν και πάλι υψηλότερα από τα θεωρητικά υπολογιζόμενα με βάση την παραδοχή ότι ανά πολυμερική αλυσίδα (ληφθείσα μετά τη διάσπαση) αντιστοιχούσε ένα τριθειοανθρακικό τμήμα. Στην περίπτωση χρήσης του CTTC 2 τα MB τόσο των αρχικών πολυμερών όσο και των πολυμερών που λήφθηκαν μετά από διάσπαση παρουσίασαν χαρακτηριστικά ζωντανού/ελεγχόμενου πολυμερισμού ριζών. Με βάση τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι ο πολυμερισμός του κ-BA παρουσιάζει μεγαλύτερο έλεγχο με χρήση του κυκλικού τριθειοανθρακικού μορίου 2 παρά με χρήση του 1. Για περαιτέρω διερεύνηση των δύο μορίων πραγματοποιήθηκε ομοπολυμερισμός των δύο μορίων με εκκινητή το 2,2'-αζω-δισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) στους 60 °C και με διαλύτη το τολουόλιο, οπότε μόνο για το CTTC2 λήφθηκε προϊόν. Συνδυάζοντας τα λαμβανόμενα αποτελέσματα του πολυμερισμού του κ-BA θεωρήθηκε ότι στα αρχικά στάδια πολυμερισμού συμβαίνουν διαφορετικές αντιδράσεις όταν χρησιμοποιούνται τα μόρια 1 και 2, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15.



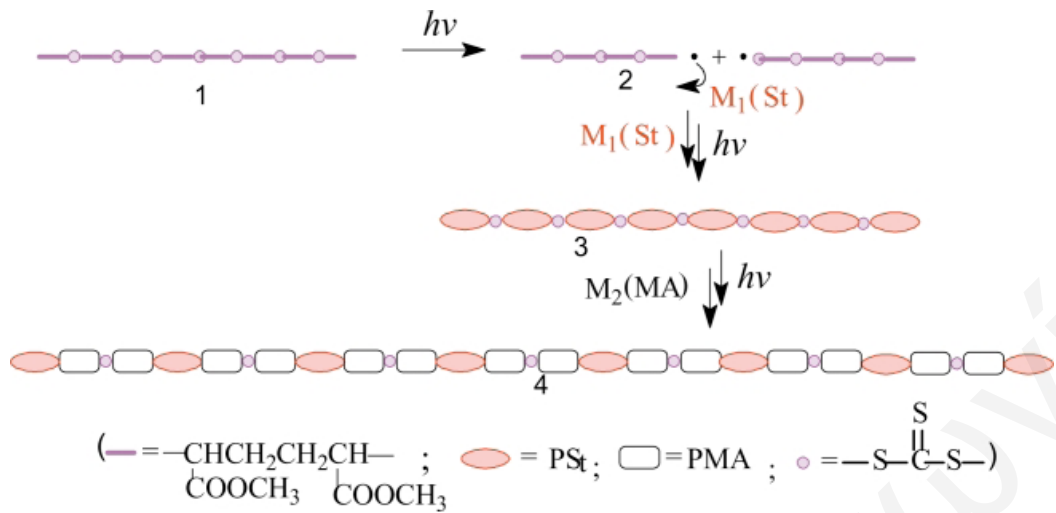
Σχήμα 1.15. Μηχανισμός σχηματισμού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς στην παρουσία κυκλικού τριθειανθρακικού μορίου.

Οι Bussels και συνεργάτες συνέθεσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή κ -BA με ακρυλικό ισοοκτυλεστέρα (iOA) χρησιμοποιώντας πολυδραστικό CTA με περίπου 12 ενεργά κέντρα, γεγονός που έκανε δυνατή την παρασκευή πολυαδρομερών συμπολυμερών σε δύο μόνο στάδια (Bussels et al. 2004). Τα λαμβανόμενα αυτά πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC, οπότε επιβεβαιώθηκε η επιτυχία της σύνθεσης, ενώ η γραμμική αύξηση του M_n με τη μετατροπή μονομερούς έδειξε τον ελεγχόμενο τρόπο με τον οποίο πραγματοποιείται η αντίδραση πολυμερισμού. Οι πολυδιασπορές, όπως αυτές καθορίστηκαν από το GPC, βρέθηκαν να είναι πλατειές, γεγονός που εξηγήθηκε από την υψηλή πολυδιασπορά του πολυδραστικού εκκινητή. Στη συνέχεια, ο αριθμός των τμημάτων του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς υπολογίστηκε μετά από υδρόλυση των πολυμερών ακολουθούμενη από χαρακτηρισμό των προϊόντων της με GPC και βρέθηκε ότι υπήρχαν τέσσερα τμήματα PBA και τρία τμήματα PiOA. Ο λόγος για τον οποίο ο αριθμός των τμημάτων ήταν αρκετά χαμηλότερος από τον αριθμό των δραστικών κέντρων του πολυδραστικού εκκινητή είναι ότι κατά το στάδιο της απόσπασης δεν διασπώνται όλες οι αλυσίδες. Το φαινόμενο αυτό προκαλεί επιπρόσθετη διεύρυνση των πολυδιασπορών.

Οι Hong και συνεργάτες συνέθεσαν και αυτοί με τη χρήση πολυδραστικού εκκινητή πολυαδρομερή συμπολυμερή του κ -BA, ενώ σαν δεύτερο μονομερές χρησιμοποίησαν το St. Για το σκοπό αυτό και οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τα δύο CTTC του Σχήματος 1.14 (Hong et al. 2006). Αρχικά πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός St με τη μέθοδο RAFT χρησιμοποιώντας ως CTA το CTTC 2 (Σχήμα 1.14) με εκκινητή το AIBN και διαλύτη το τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF) στους 60 °C. Ακολούθως, το

λαμβανόμενο PSt, χρησιμοποιήθηκε ως μακρο-RAFT CTA για το συμπολυμερισμό του με το κ -BA, κάτω από τις ίδιες συνθήκες πολυμερισμού. Οι ίδιες αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν και με το CTTC 1. Τα παραγόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC και NMR, ο οποίος χαρακτηρισμός επιβεβαίωσε την επιτυχία της σύνθεσης. Βρέθηκαν μονοδιάσπαρτες κατανομές των MB. Τα προϊόντα διάσπασης των συμπολυμερών είχαν μικρότερες πολυδιασπορές, γεγονός που δείχνει τον ελεγχόμενο συμπολυμερισμό. Το CTTC 2 έδωσε πολυαδρομερή συμπολυμερή με μικρότερες πολυδιασπορές από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή που συντέθηκαν με το CTTC 1. Οι πιο στενές πολυδιασπορές των τμημάτων των πολυαδρομερών που συντέθηκαν με το CTTC 2 αποδίδονται στην ομοιότητα που έχει το μόριο αυτό με τα κοινά CTA. Στη μέθοδο RAFT κάποιες φορές η σειρά με την οποία κατασκευάζονται τα τμήματα των συμπολυμερών παίζει σημαντικό ρόλο στη σύνθεση (Chong et al. 1999). Κατά συνέπεια, πιθανόν αυτός να ήταν και ο λόγος της αποτυχίας της σύνθεσης πολυαδρομερών συμπολυμερών με τμήματα που να έχουν στενές πολυδιασπορές κατά τον ομοπολυμερισμό του κ -BA στην απουσία διαλύτη με χρήση του CTTC 2 σαν RAFT CTA.

Πολυαδρομερή συμπολυμερή St με χρήση πολυδραστικού εκκινητή παρασκεύασαν και οι You και συνεργάτες, οι οποίοι σαν δεύτερο μονομερές χρησιμοποίησαν τον ακρυλικό μεθυλεστέρα (methyl acrylate, MA) (You et al. 2002). Στόχος των ερευνητών αυτών ήταν ο σχηματισμός ενός πολυδραστικού εκκινητή από την ένωση n φωτο-εκκινούμενων ομάδων, με χρήση του οποίου θα μπορούσαν να παρασκευαστούν n -τριαδρομερή συμπολυμερή αποτελούμενα από διάφορα είδη μονομερών, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.16. Κάτω από ακτινοβολία UV, ο ασθενής δεσμός S-C διασπάται σε μία ενεργή ρίζα και μία αδρανή και σταθεροποιημένη ρίζα. Ακολούθως, η δραστική ρίζα μπορεί να εκκινήσει τον πολυμερισμό του μονομερούς, ενώ η μη-δραστική ρίζα μετατρέπει την αλυσίδα-ρίζα που πολυμερίζεται σε μία «κοιμώμενη» (dormant) αλυσίδα (3), η οποία περιέχει n τριθειοανθρακικές ομάδες ενσωματωμένες στη μακριά πολυμερική αλυσίδα. Στη συνέχεια, εάν χρησιμοποιηθεί το 3 σαν πολυδραστικός εκκινητής στο συμπολυμερισμό, τότε σχηματίζονται n -τριαδρομερές συμπολυμερές (4) το οποίο έχει n τριαδρομερή συμπολυμερή σαν τμήματα.



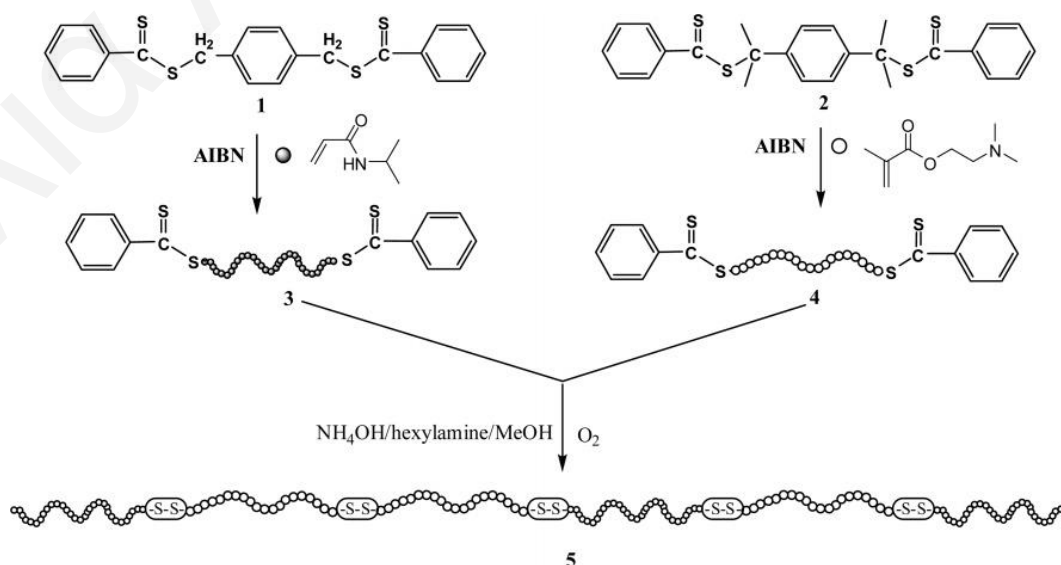
Σχήμα 1.16. Παρασκευή *n*-τριαδρομερών συμπολυμερών με χρήση πολυδραστικού εκκινήτη που περιέχει *n* φωτοεκκινούμενες ομάδες.

Για τον έλεγχο της πιο πάνω ιδέας, οι You και συνεργάτες αρχικά πολυμέρισαν το St με ακτινοβολία UV (310 nm) για 48 ώρες στους 18 °C στην παρουσία του 1 (Σχήμα 1.17) με αποτέλεσμα τη λήψη PSt με ενσωματωμένες τριθειοανθρακικές ομάδες στην πολυμερική αλυσίδα, ενώ η επιτυχία της αντίδρασης επιβεβαιώθηκε με GPC και NMR. Ακολούθως για τη σύνθεση του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς χρησιμοποιήθηκε το 3 σαν πολυδραστικός εκκινήτης για τον πολυμερισμό του MA κάτω από ακτινοβολία UV στους 18 °C, ενώ το λαμβανόμενο πολυαδρομερές συμπολυμερές χαρακτηρίστηκε και πάλι με GPC και NMR που έδειξαν ότι και αυτός ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε με επιτυχία. Περαιτέρω επιβεβαίωση της σύνθεσης του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς έγινε με διάσπαση των πολυμερικών αλυσίδων με αμινόλυση και τα λαμβανόμενα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν με NMR που έδειξε ότι αυτά ήταν τριαδρομερή συμπολυμερή PMA-*b*-PSt-*b*-PMA με δύο τερματικές ομάδες θειόλης. Επίσης, ο χαρακτηρισμός με GPC έδειξε ότι το 4 είχε αρκετά μεγαλύτερο M_n από αυτό που είχαν τα προϊόντα αμινόλυσης. Γενικά, τα αποτελέσματα των ερευνητών αυτών έδειξαν επιτυχία σύνθεσης *n*-τριαδρομερούς συμπολυμερούς με εναλλασσόμενα τμήματα και ελεγχόμενα μήκη τμημάτων.

Οι You και συνεργάτες παρασκεύασαν θερμοευαίσθητα και pH-ευαίσθητα πολυαδρομερή συμπολυμερή των N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου (N-isopropylacrylamide, NIPAM) και του μεθακρυλικού 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρα (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA) με χρήση της μεθόδου RAFT σε δύο μόνο στάδια (You et al. 2007). Η διαδικασία σύνθεσης των πολυαδρομερών συμπολυμερών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.17. Αρχικά παρασκευάστηκαν PNIPAM και PDMAEMA με α,ω-δι-(διθειοεστερικές) ομάδες με χρήση των CTA 1 και 2 (Σχήμα 1.17), αντίστοιχα.

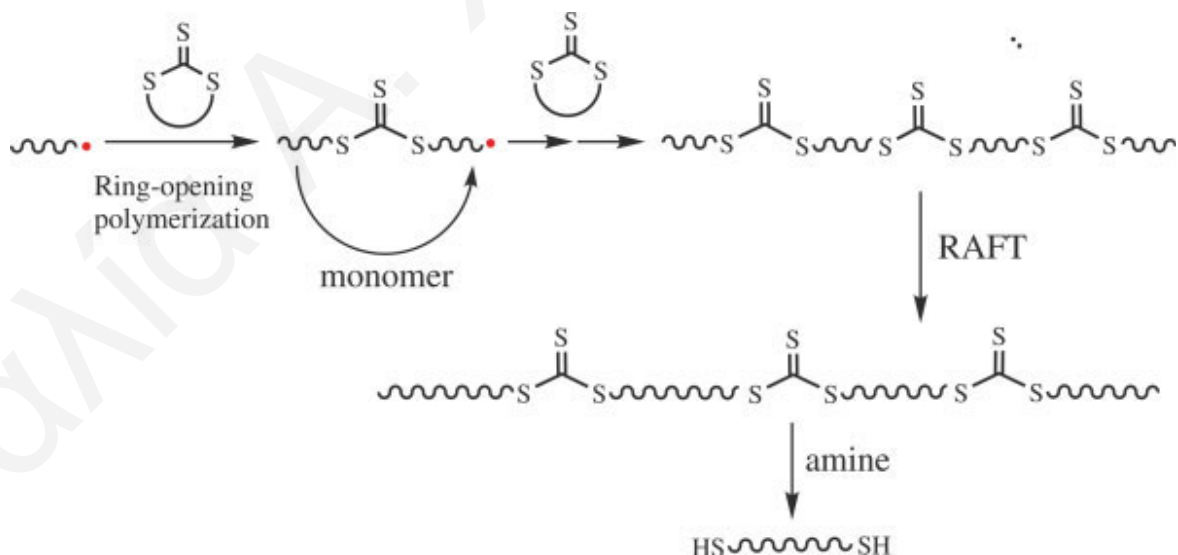
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ακολουθως τα πολυαδρομερή συμπολυμερή λήφθηκαν σε ένα στάδιο αμινόλυσης / οξειδωσης που οδήγησε στην ένωση των θερμοευαίσθητων τμημάτων PNIPAM και των κατιοντικών τμημάτων DMAEMA με διασπώμενους δισουλφιδικούς δεσμούς. Παρασκευάστηκαν πολυαδρομερή συμπολυμερή με διάφορες συστάσεις, τα οποία χαρακτηρίστηκαν με GPC και NMR, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχία της σύνθεσής τους. Από το GPC βρέθηκαν υψηλά MB, ενώ οι πολυδιασπορές ήταν σχετικά πλατειές. Από τα MB κάθε τμήματος και το MB του τελικού πολυαδρομερούς υπολογίστηκαν ~7-20 τμήματα PNIPAM και PDMAEMA. Από το NMR επιβεβαιώθηκε η δομή και η σύσταση των πολυαδρομερών. Στη συνέχεια, αυτοί οι ερευνητές μελέτησαν την επίδραση που είχε η θερμοκρασία στις ιδιότητες των πολυαδρομερών λόγω της γνωστής συμπεριφοράς καταβύθισης του πολυμερούς μετά από θέρμανση του διαλύματός του πάνω από κάποια κρίσιμη θερμοκρασία (lower critical solution temperature, LCST) που παρουσιάζουν τα PNIPAM και PDMAEMA. Η LCST συμπεριφορά του DMAEMA επηρεάζεται ισχυρά από τον ιοντισμό των διμεθυλαμινομάδων. Οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι κάτω από 40 °C δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο της συμπεριφοράς αυτής. Σε θερμοκρασίες κάτω από την LCST οι αλυσίδες του PNIPAM είναι διαλυτές στο νερό. Σε θερμοκρασίες πάνω από την LCST το PNIPAM σε υδατικούς διαλύτες βρίσκεται σε συρρικνωμένη διαμόρφωση. Επίσης, οι ερευνητές μελέτησαν τη συσσωμάτωση των πολυαδρομερών με δυναμική σκέδαση φωτός (dynamic light scattering, DLS) και AFM οπότε πάνω από τη θερμοκρασία φασικής μετάπτωσης (phase transition temperature) παρατηρήθηκαν νανοδομές πυρήνα-κελύφους με το υδρόφοβο PNIPAM να σχηματίζει τον πυρήνα και το κατιοντικό DMAEMA να σχηματίζουν το κέλυφος.



Σχήμα 1.17. Σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών NIPAM/DMAEMA με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT.

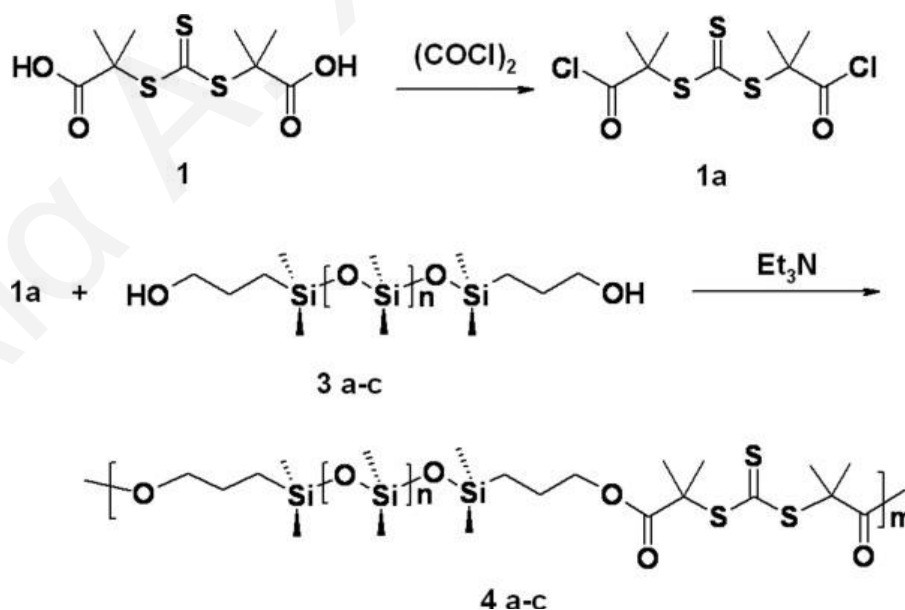
Κάποιες από τις ερευνητικές ομάδες που χρησιμοποίησαν πολυδραστικούς εκκινητές για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών έδειξαν ενδιαφέρον σε αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή. Μία από αυτές τις ερευνητικές ομάδες ήταν οι Zhang και συνεργάτες, οι οποίοι σαν υδρόφοβο μονομερές χρησιμοποίησαν το St, ενώ σαν υδρόφιλο μονομερές χρησιμοποίησαν την 4-βινυλοπυριδίνη (4-VP) (Zhang et al. 2007). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν το CTTC 2 που μελέτησαν και οι Hong και συνεργάτες (Hong et al. 2006) και η δομή του φαίνεται στο Σχήμα 1.14. Οι ερευνητές αυτοί παρασκεύασαν δύο είδη πολυαδρομερών συμπολυμερών. Το ένα είδος είχε το PSt σαν κεντρικό τμήμα, ενώ το άλλο είχε σαν κεντρικό τμήμα την P4VP. Το CTTC χρησιμοποιήθηκε όπως και στις άλλες μελέτες σαν το RAFT CTA. Αρχικά, το CTTC υφίσταται διάνοιξη δακτυλίου για να δώσει το τριθειοανθρακικό είδος, το οποίο αυτό είναι που δρα σαν CTA. Μέσω αυτού του μηχανισμού, ο οποίος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.18, παρασκευάστηκαν και τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της μελέτης αυτής. Η επιτυχία της σύνθεσης επιβεβαιώθηκε από το χαρακτηρισμό των λαμβανόμενων πολυαδρομερών συμπολυμερών με GPC και NMR. Από το GPC λήφθηκαν μονοδιάσπαρτες κατανομές MB με σχετικά υψηλές πολυδιασπορές, ενώ με διάσπαση των πολυαδρομερών με κ-βουτυλαμίνη οι πολυδιασπορές μειώθηκαν, γεγονός που δείχνει την ελεγχόμενη φύση του πολυμερισμού.



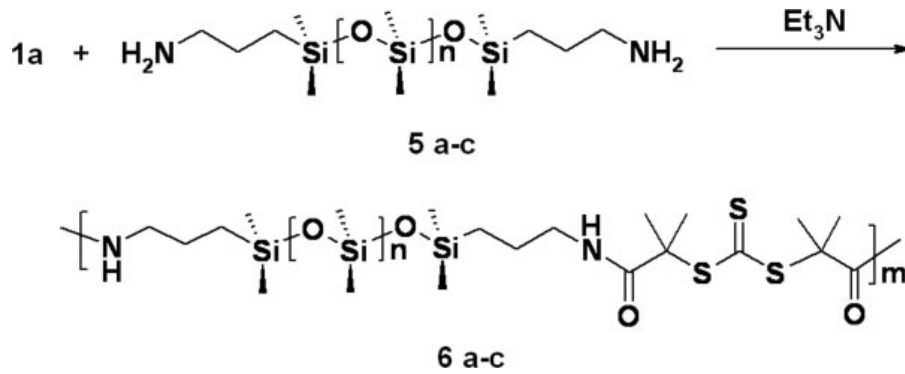
Σχήμα 1.18. Μηχανισμός πολυμερισμού RAFT με χρήση CTTC, ακολουθούμενος από αμινόλυση του λαμβανόμενου πολυμερούς.

Σύνθεση αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών με μία διαδικασία που περιλαμβάνει μόνο δύο στάδια πραγματοποίησαν και οι Ρανλονιό και συνεργάτες, οι

οποίοι σαν υδρόφοβο μονομερές χρησιμοποίησαν το διμεθυλοσιλοξάνιο (dimethylsiloxane, DMS), ενώ σαν υδρόφιλο μονομερές χρησιμοποίησαν το *N,N*-διμεθυλακρυλαμίδιο (*N,N*-dimethylacrylamide, DMA) (Pavlonić et al. 2008). Όλοι οι πολυμερισμοί του DMA πραγματοποιήθηκαν στην παρουσία του μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε PDMS (Σχήμα 1.19 (4a-c) και Σχήμα 1.20 (6a-c)) σε διαλύτη THF, στους 60 °C με εκκινητή το AIBN. Τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC και NMR που επιβεβαίωσαν την επιτυχία των πολυμερισμών. Η ανάλυση GPC έδωσε μονοδιάσπαρτες κατανομές με χαμηλές πολυδιασπορές για αυτά που συντέθηκαν με μακρο-RAFT CTA βασισμένο σε εστέρα και υψηλότερες για αυτά που συντέθηκαν με μακρο-RAFT CTA βασισμένο σε αμίδιο. Ακολούθως, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με DSC. Με DSC χαρακτηρίστηκαν επίσης τα ομοπολυμερή PDMS και PDMA για σύγκριση των αποτελεσμάτων. Τα τμήματα PDMA στα πολυαδρομερή βρέθηκαν να έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από αυτή των ομοπολυμερών PDMA. Αυτό πιστεύεται ότι οφείλεται στο σχετικά χαμηλό MB των τμημάτων PDMA στο πολυαδρομερές. Αντιθέτως, τα τμήματα PDMS στα πολυαδρομερή βρέθηκαν να έχουν παρόμοια θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης από αυτή των ομοπολυμερών PDMS. Επιπλέον, τα πολυαδρομερή ήταν διαλυτά σε ποικιλία διαλυτών υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο τον αμφιφιλικό χαρακτήρα τους.

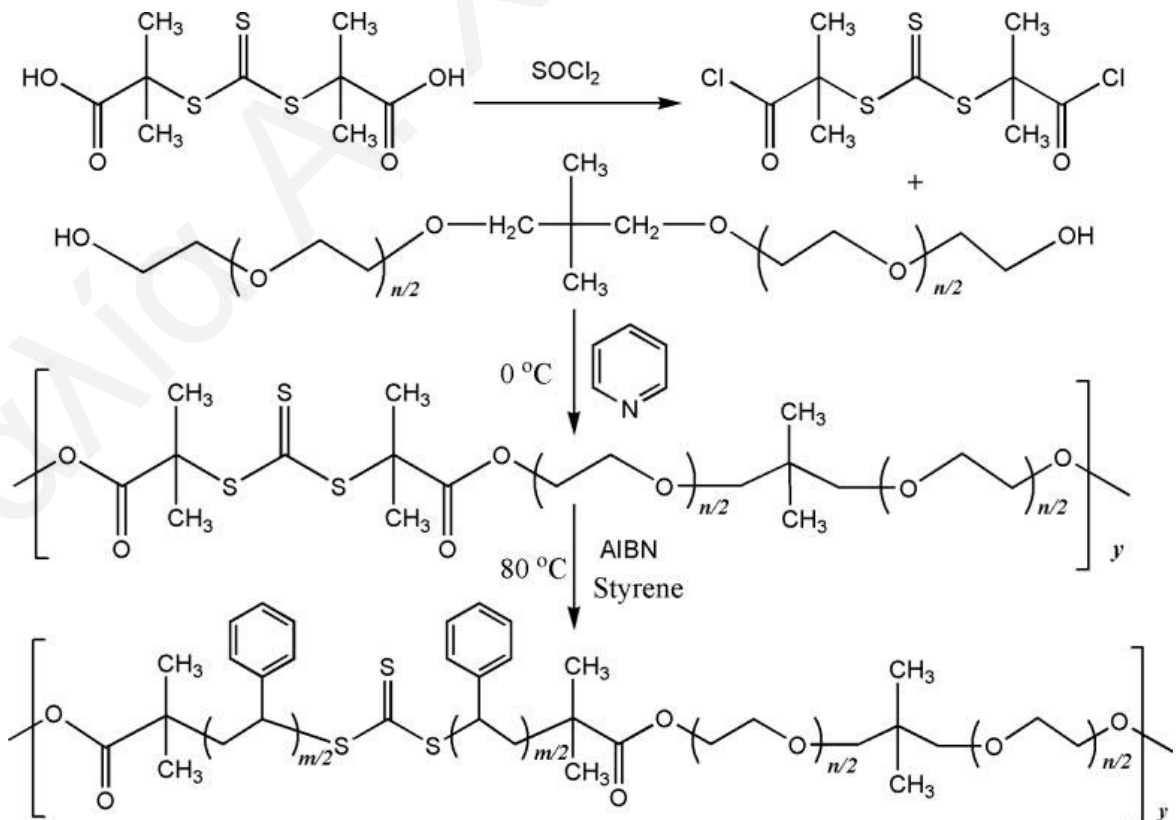


Σχήμα 1.19. Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε εστέρα με αρχικό αντιδραστήριο τη διόλη PDMS.



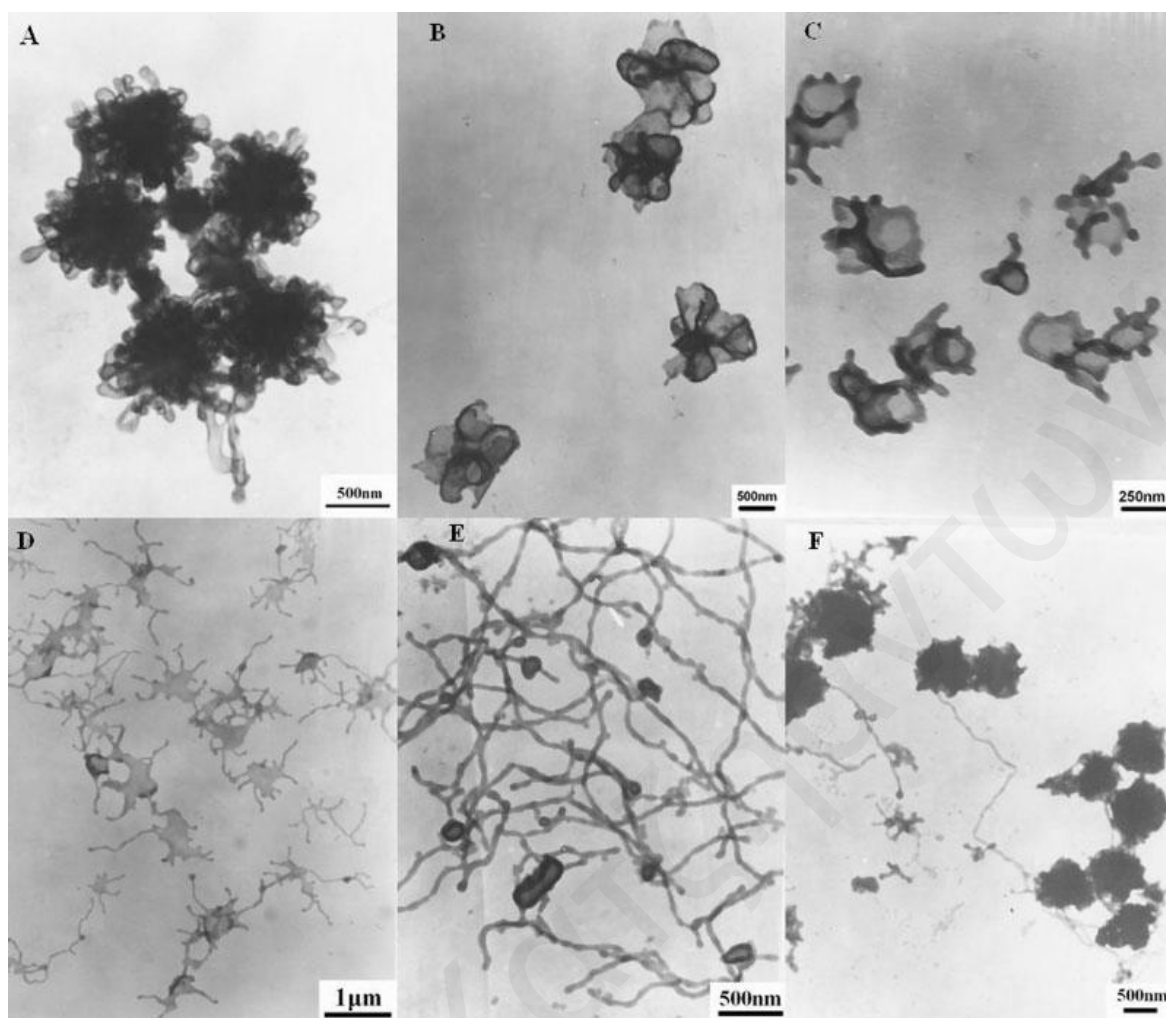
Σχήμα 1.20. Σύνθεση του πολυδραστικού μακρο-RAFT CTA βασισμένου σε αμίδιο.

Οι Jia και συνεργάτες έδειξαν και αυτοί ενδιαφέρον σε αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή. Συγκεκριμένα, με χρήση τριθειοανθρακικού μορίου παρασκεύασαν με τη μέθοδο RAFT πολυαδρομερή συμπολυμερή βασισμένα στα PEO και St (Jia et al. 2006). Το CTA που χρησιμοποίησαν στην εργασία τους αυτή ήταν το *S,S'*-bis(α,α'-dimethyl-α'-acetic acid)-trithiocarbonate (BDATC), το οποίο είναι πολύ αποτελεσματικό CTA λόγω της σταθεροποίησης της ρίζας του τριτοταγή άνθρακα με καρβοξυλομάδα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Το μακρο-RAFT CTA με ενσωματωμένο BDATC συντέθηκε με συμπύκνωση του α,ω-διυδροξυ-PEO με BDATC-ακετυλοχλωρίδιο στους 0 °C. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στο Σχήμα 1.21.



Σχήμα 1.21. Σύνθεση του αμφιφιλικού πολυαδρομερούς συμπολυμερούς (PEO-*b*-PS)_n.

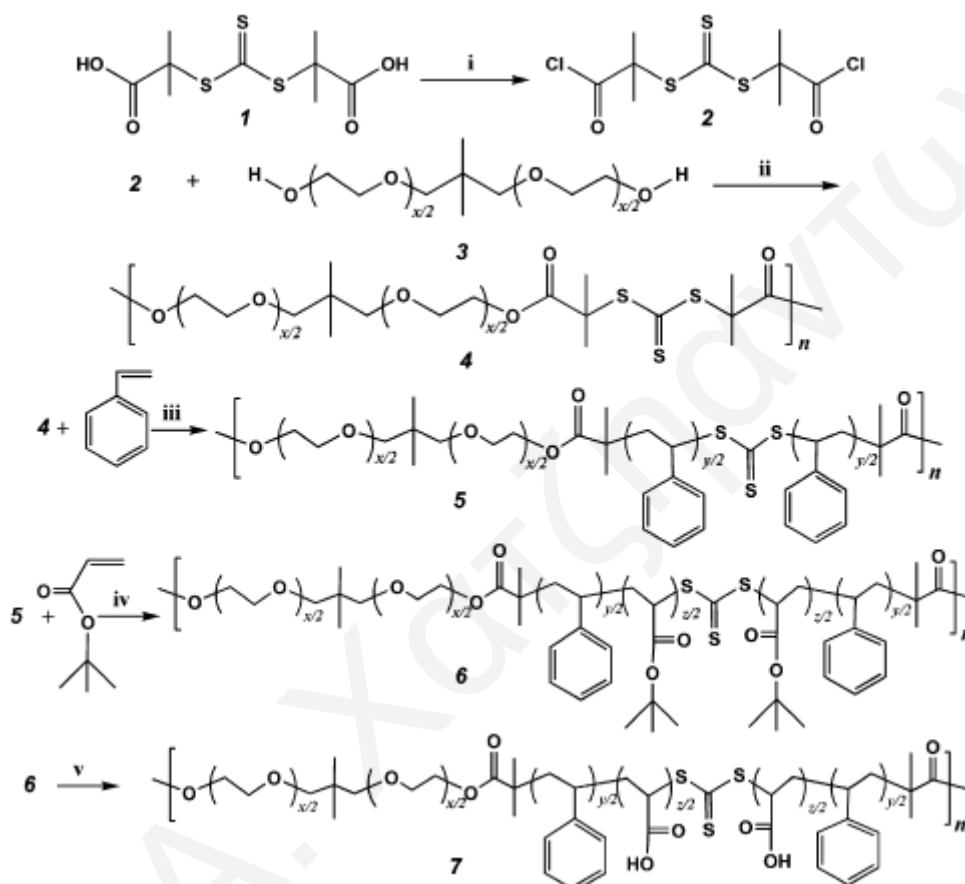
Μετά από χαρακτηρισμό και καθαρισμό του PEO μακρο-RAFT CTA, αυτό χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών PEO/St με διαφορετικές περιεκτικότητες σε St. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν στους 80 °C με χρήση του εκκινητή AIBN και τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC και NMR, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτυχία της σύνθεσής τους. Επιπλέον, η γραμμική σχέση της μετατροπής του μονομερούς με τον χρόνο του πολυμερισμού, η οποία υποδηλώνει τη σταθερή συγκέντρωση των αλυσίδων-ριζών που πολυμερίζονται, έδειξε τον ελεγχόμενη φύση του πολυμερισμού του St με το (CTA-*b*-PEO)_n. Αυτό, ενισχύθηκε και από τις σχετικά αμετάβλητες κατανομές MB των τελικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε σχέση με το μακρο-RAFT CTA (CTA-*b*-PEO)_n. Στη συνέχεια, οι Jia και συνεργάτες μελέτησαν με TEM τη συμπεριφορά αυτοσυσσωμάτωσης των παραγόμενων πολυαδρομερών συμπολυμερών με διαφορετικές περιεκτικότητες σε St σε υδατικά μέσα. Τα αποτελέσματα έδειξαν κάποιες καινούριες μορφολογίες για τα πολυαδρομερή συμπολυμερή, όπως είναι μεγάλα συσσωματώματα που έμοιαζαν είτε με φύλλα, είτε με χταπόδι, αλλά παρατηρήθηκαν και μορφολογίες που παρατηρούνται συνήθως, όπως φυλλώδεις, ραβδοειδείς και κυστίδια. Επίσης, βρέθηκε ότι η σύσταση του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς και η περιεκτικότητα σε νερό είχαν ισχυρή επίδραση στις λαμβανόμενες μορφολογίες. Στο Σχήμα 1.22 παρουσιάζονται μορφολογίες που παρατηρήθηκαν με TEM για πολυαδρομερή συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις.



Σχήμα 1.22. Μορφολογίες αυτοσυσσωμάτωσης των πολυαδρομερών συμπολυμερών A. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(25)]_n$ B. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(92)]_n$ C. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(107)]_n$ D. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(150)]_n$ E. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(167)]_n$ και F. $[\text{PEO}(50)\text{-}b\text{-PSt}(218)]_n$

Οι Jia και συνεργάτες συνέχισαν τις μελέτες τους σε αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή και σε μετέπειτα εργασία τους αναφέρουν τη σύνθεση αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών τριών συστατικών. Συγκεκριμένα, πραγματοποίησαν ανάλογη πειραματική διαδικασία με την προηγούμενη μελέτη τους, και έτσι με χρήση του ίδιου CTA και των ίδιων συνθηκών πολυμερισμού συνέθεσαν το μακρο-RAFT CTA $(\text{CTA}\text{-}b\text{-PEO})_n$ και ακολούθως προσθήκη του St οδήγησε στην παρασκευή του $(\text{PEO}\text{-}b\text{-PSt})_n$. Στη συνέχεια, για την παρασκευή των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών τριών συστατικών, σαν CTA χρησιμοποιήθηκε το παραγόμενο $(\text{PEO}\text{-}b\text{-PSt})_n$ και σαν τρίτο μονομερές χρησιμοποιήθηκε το P^tBA. Λόγω του συμμετρικού τριθειοανθρακικού μορίου που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη αυτή, το τμήμα του P^tBA προστέθηκε στο τμήμα του PSt με αποτέλεσμα τη λήψη του $(\text{PEO}\text{-}b\text{-PSt}\text{-}b\text{-P}^t\text{BA}\text{-}b\text{-PSt})_m$. Η διαδικασία σύνθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.23. Τα λαμβανόμενα πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τα MB τους και τις κατανομές των MB. Το M_n του

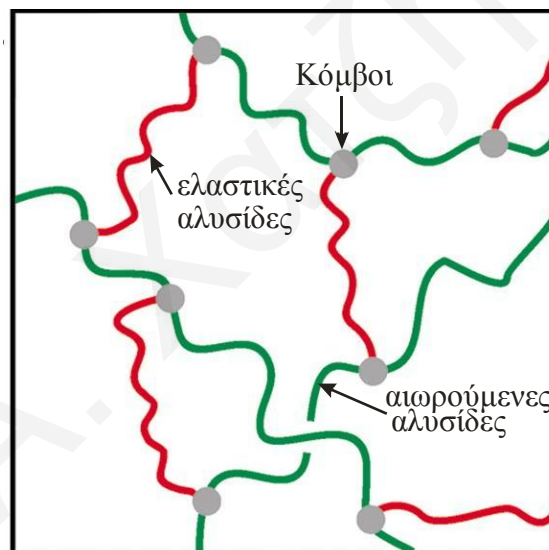
πολυαδρομερούς συμπολυμερούς ήταν $43\ 000\ \text{g mol}^{-1}$, ενώ οι κατανομές των MB ήταν μονοδιάσπαρτες με πολυδιασπορές παρόμοιες με αυτές του μακρο-RAFT CTA. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαίωσαν την επιτυχία της σύνθεσης και έδειξαν ότι ο πολυμερισμός και του τρίτου μονομερούς είναι ελεγχόμενος. Η επιτυχία της παρασκευής του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς επιβεβαιώθηκε και με χαρακτηρισμό του με NMR.



Σχήμα 1.23. Διαδικασία σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών $(\text{PEO-}b\text{-PSt-}b\text{-PBA-}b\text{-PSt})_m$. (i) SOCl_2 , $60\ ^\circ\text{C}$, 1 h, (ii) πυριδίνη, $0\ ^\circ\text{C}$, 24 h, (iii) διοξάνιο, AIBN, (iv) διοξάνιο, AIBN, (v) CH_2Cl_2 , τριφθοροξικό οξύ, $25\ ^\circ\text{C}$, 24 h.

1.2.3. Αμφιφιλικά Συμπολυμερικά Πλέγματα

Τα πολυμερικά πλέγματα είναι τρισδιάστατα πολυμερή στα οποία οι πολυμερικές αλυσίδες είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένες μεταξύ τους με χημικές διασταυρώσεις σε σημεία που ονομάζονται κόμβοι (Allcock και Lampe 1990, Flory 1953, Grosberg και Khokhlov 1997). Οι αλυσίδες οι οποίες συνδέουν δύο κόμβους ονομάζονται *ελαστικές αλυσίδες*, ενώ οι αλυσίδες με ένα μόνο συνδεδεμένο άκρο ονομάζονται *αιωρούμενες (dangling) αλυσίδες*. Τα δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος φαίνονται στο Σχήμα 1.24. Ανάλογα με το εάν οι γραμμικές αλυσίδες του πολυμερούς διασταυρωθούν σε συγκεκριμένες ή τυχαίες θέσεις προκύπτουν τα πρότυπα ή τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα, αντίστοιχα. Λόγω της ευκολότερης σύνθεσής τους, τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα έχουν μελετηθεί περισσότερο από τα άλλα. Τα πρότυπα πλέγματα έχουν ελαστικές αλυσίδες με ομοιόμορφο και επακριβές μήκος και καλά καθορισμένο αριθμό βραχιόνων στους κόμβους (Hild 1998).



Σχήμα 1.24. Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού πλέγματος.

Τα υλικά αυτά είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες, αλλά, ανάλογα με τη συμβατότητά τους με το διαλύτη, έχουν την ικανότητα να απορροφούν μεγάλες ποσότητες κάποιου διαλύτη και να αυξάνουν το μέγεθός τους λόγω της ανάπτυξης ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαλύτη και πλέγματος (Osada και Ross-Murphy 1993, Tanaka 1981). Ανάλογα με τη φύση του πλέγματος και του διαλύτη, αναπτύσσονται διάφορες αλληλεπιδράσεις τόσο μεταξύ των διαφορετικών ομάδων του πλέγματος, όσο και μεταξύ πλέγματος και διαλύτη. Τα πιο σημαντικά είδη αλληλεπιδράσεων που παρουσιάζονται είναι οι ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι αλληλεπιδράσεις ανάμιξης και οι ειδικές αλληλεπιδράσεις. Οι ελαστικές αλληλεπιδράσεις είναι οι δυνάμεις επαναφοράς κατά την

έκταση των πλεγμάτων, ενώ οι δυνάμεις ανάμιξης είναι η τάση για απορρόφηση διαλύτη στο πλέγμα. Στις ειδικές αλληλεπιδράσεις ανήκουν οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals (όπως αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου), οι δεσμοί υδρογόνου και οι ηλεκτροστατικές-ιοντικές αλληλεπιδράσεις (ελκτικές ή απωστικές). Υπάρχουν βέβαια και περιπτώσεις όπου ο διαλύτης δεν αλληλεπιδρά ευνοϊκά με το πλέγμα, με αποτέλεσμα αυτό να διογκώνεται ελάχιστα ή να συρρικνώνεται, δηλαδή τα τμήματα μεταξύ των διαδοχικών διασταυρώσεων να χαλαρώνουν.

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα (Patrickios και Georgiou 2003, Erdodi και Kennedy 2006, Gitsov 2008, Mesrouille et al. 2009) αποτελούν μία σχετικά καινούρια τάξη πολυμερικών υλικών, τα οποία αποτελούνται από διασταυρωμένα υδρόφιλα και υδρόφοβα τμήματα, τα οποία συνδυάζουν τις ιδιότητες των υδροπλεγμάτων (πλέγματα που έχουν την ικανότητα να απορροφούν νερό) και των επιφανειοδραστικών ουσιών. Με βάση τη σύσταση αυτή που έχουν τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα μπορούν να απορροφούν νερό, αλλά όχι στον ίδιο βαθμό με τα υδροπλέγματα, λόγω της παρουσίας των υδρόφοβων τμημάτων, η οποία τα καθιστά ικανά να διογκώνονται και σε οργανικούς διαλύτες. Όσον αφορά την ομοιότητά τους με επιφανειοδραστικές ουσίες, όταν τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα τοποθετηθούν μέσα σε κάποιο εκλεκτικό διαλύτη, είτε αυτός είναι υδατικός είτε μη-πολικός, τότε τα ασύμβατα με το διαλύτη τμήματα οργανώνονται σε δομές όμοιες με μικύλια, οδηγώντας έτσι σε νανοφασικό διαχωρισμό (Park et al. 1997, Vamvakaki και Patrickios 2002, Bruns και Tiller 2005, Bruns et al. 2005).

Η μελέτη των ιδιοτήτων και η διερεύνηση των εφαρμογών αυτών των υλικών αποτελεί το στόχο πολλών ερευνητικών ομάδων παγκοσμίως. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, οι αναφορές στα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα αφορούν μη-καλώς ορισμένα υλικά, καθώς οι αλυσίδες μεταξύ των διασταυρώσεων είναι ανομοιογενείς ως προς τα MB τους και τις συστάσεις. Αυτό είναι άμεση συνέπεια της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθείται, στην οποία συνήθως η αντίδραση διασταύρωσης γίνεται με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Ο Πίνακας 1.4 συνοψίζει διάφορες πρόσφατες έρευνες σε αμφιφιλικά πλέγματα, καταγράφοντας τη σύσταση και τις μεθόδους σύνθεσης και χαρακτηρισμού τους.

Πίνακας 1.4. Συστάσεις, αριθμοί τμημάτων και μέθοδοι σύνθεσης και χαρακτηρισμού αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων της βιβλιογραφίας.

Αναφορά	Υδρόφιλο Μονομερές	Υδρόφοβο Μονομερές	Μέθοδος πολυμερισμού	Αρ. τμημάτων	PDI	Χαρακτηρισμός
Siegel και Firestone 1988	DMAEMA	<i>n</i> -AMA	ελευθέρων ριζών	μ.δ.	μ.δ.	DSC, βαθμοί διόγκωσης
Doura et al. 2004	PEO	BzMA	Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	μ.δ.	μ.δ.	GPC, βαθμοί διόγκωσης
Doura et al. 2005	1. PEO 2. HEMA	BzMA	ελευθέρων ριζών	μ.δ.	μ.δ.	LS, βαθμοί διόγκωσης
Lequieu και Du Prez 2004	PNIPAM	PTHF	PTHF: ζωντανός κατιοντικός Συμπολυμερή: ελευθέρων ριζών Πλέγματα: ελευθέρων ριζών	μ.δ.	μ.δ.	NMR, TGA, DSC, θερμοκρασίες νεφέλωσης
Park et al. 1997	1. PHEMA 2. PDMAAm	PIB	Πρόδρομα γραμμικά συμπολυμερή: πολυσυμπύκνωση Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	2	μ.δ.	Ιδιότητες εφελκυσμού, SAXS, TGA, DMTA, DSC
Toman et al. 2006 (α)	1. PDMAEMA 2. PNIPAM 3. PDMAAm	PIB	Πρόδρομα γραμμικά συμπολυμερή: πολυσυμπύκνωση Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	2	μ.δ.	¹³ C NMR, βαθμοί διόγκωσης, DSC
Toman et al. 2006 (β)	PHEMA	PIB	Πρόδρομα γραμμικά συμπολυμερή: κατιοντικός Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	2	2.6-3.1	FTIR, NMR, GPC, DSC, βαθμοί διόγκωσης
Scherble et al. 2001	PHEMA	PIB	Πρόδρομα γρ. συμπολυμερή: ζωντανό καρβοκατιοντικό Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	3	1.08	AFM, TEM, SAXS
Haraszti et al. 2006	PMAA	PIB	Πρόδρομα γραμμικά συμπολυμερή: ζωντανό καρβοκατιοντικό Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	3	1.1	NMR, GPC, DSC, βαθμοί διόγκωσης

Iván et al. 2005	1. PHEMA 2. PMAA 3. PDMAEMA	PIB	Πρόδρομα γραμμικά συμπολυμερή: ζωντανό καρβοκατιοντικό Διασταύρωση: ελευθέρων ριζών	3	μ.δ.	AFM, βαθμοί διόγκωσης
Mespouille et al. 2008	PDMAEMA	PCL	Συνδυασμός ATRP, ROP και "Click Chemistry"	2	1.7-3.0	NMR, GPC, SEM, βαθμοί διόγκωσης
Triftaridou et al. 2002	DMAEMA	MMA	GTP	3	1.1-1.2	NMR, GPC, βαθμοί διόγκωσης
Kali et al. 2007	MA	MMA	GTP	3	1.2-1.4	FTIR, NMR, GPC, βαθμοί διόγκωσης
Georgiou et al. 2007	DMAEMA	PIBMA	ζωντανό καρβοκατιοντικό και GTP	3		NMR, GPC, βαθμοί διόγκωσης
Krasia και Patrickios 2006	DMAEMA	BuMA	RAFT	3	1.3-1.7	NMR, GPC, βαθμοί διόγκωσης
Erdodi και Kennedy (2005) (α)	PEO	PDMS	Πολυσυμπύκνωση πολυαδρομερών συμπολυμερών	6-20	2.4-2.9	NMR, GPC
Erdodi και Kennedy (2005) (β)	PEO	PDMS	Πολυσυμπύκνωση πολυαδρομερών συμπολυμερών	6-20	2.4-2.9	βαθμοί διόγκωσης, μηχανικές ιδιότητες, DSC

Μία από τις ερευνητικές ομάδες που χρησιμοποίησαν τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών για την αντίδραση διασταύρωσης για τη σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων ήταν οι Siegel και Firestone (Siegel και Firestone 1988). Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί μελέτησαν τις ιδιότητες διόγκωσης σε υδατικά μέσα μίας σειράς διασταυρωμένων συμπολυμερικών πολυηλεκτρολυτών που περιείχαν μονάδες DMAEMA και μονάδες μεθακρυλικών *n*-αλκυλεστέρων (*n*-alkyl methacrylate, *n*-AMA) διαφόρων μηκών αλυσίδας, σε συνάρτηση με το pH στους 25 °C και σε σταθερή ιοντική ισχύ. Η διόγκωση των πλεγμάτων βρέθηκε να έχει ισχυρή εξάρτηση από το pH, με τις περιεκτικότητες σε νερό να ποικίλουν σε εύρος από 10% σε υψηλά pH και 90% σε χαμηλά pH. Η έκταση της μετάβασης από τη συρρικνωμένη υδρόφοβη κατάσταση στην υδρόφιλη κατάσταση και το διάστημα του pH στο οποίο συμβαίνει βρέθηκε να εξαρτάται από τη σύσταση των συμπολυμερών. Το είδος των ιόντων του διαλύματος σε σταθερό pH και σταθερή ιοντική ισχύ είχε και αυτό επίδραση στην έκταση της διόγκωσης. Η εξάρτηση της ιοντικής ισχύος από την ισορροπία διόγκωσης βρέθηκε να εξαρτάται από τα σθένη των ιόντων του ρυθμιστικού διαλύματος, όπως προβλέπει και η θεωρία ισορροπίας Donnan.

Η σύνθεση αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού ελευθέρων ριζών ήταν και το θέμα μελέτης των Doura και συνεργατών (Doura et al. 2004). Τα πλέγματα που συνέθεσαν οι ερευνητές αυτοί αποτελούνταν από μικρές, μη πολικές πολυμερικές αλυσίδες και μακριές μονάδες διασταύρωσης και ακολούθως αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τη συμπεριφορά διόγκωσής τους, επικεντρώνοντας στο ενδιαφέρον τους στην επίδραση που είχαν οι αιωρούμενες αλυσίδες. Για το σχηματισμό των πλεγμάτων, πραγματοποιήθηκε συμπολυμερισμός του μεθακρυλικού βενζυλεστέρα (benzyl methacrylate, BzMA) με τη διμεθακρυλική εικοσιτριαιθυλενογλυκόλη (tricosaeethylene glycol dimethacrylate, PEGDMA-23) σε διαλύτη 1,4-διοξάνιο (1,4-dioxane, DO) με εκκινήτη το AIBN στους 50 °C στην παρουσία διαφορετικών ποσοτήτων *n*-δωδεκυλοθειόλης (lauryl mercaptane, LM) που χρησιμοποιήθηκε σαν μόριο μεταφοράς αλυσίδας. Οι διαφορετικές ποσότητες LM που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε αντίδραση είχαν αποτέλεσμα τα διαφορετικά μήκη αλυσίδων BzMA. Ακολούθως η συμπεριφορά διόγκωσης των πλεγμάτων μελετήθηκε σε μίγματα διαλυτών αποτελούμενα από το μη πολικό *n*-βουτυλοβενζόλιο και την πολική μεθανόλη. Η εισαγωγή των αλυσίδων PEO βρέθηκε να αυξάνει τη διόγκωση των πλεγμάτων. Μελετήθηκε επίσης και η συμπεριφορά διόγκωσης των πλεγμάτων καθώς άλλαζε η πολικότητα του διαλύτη.

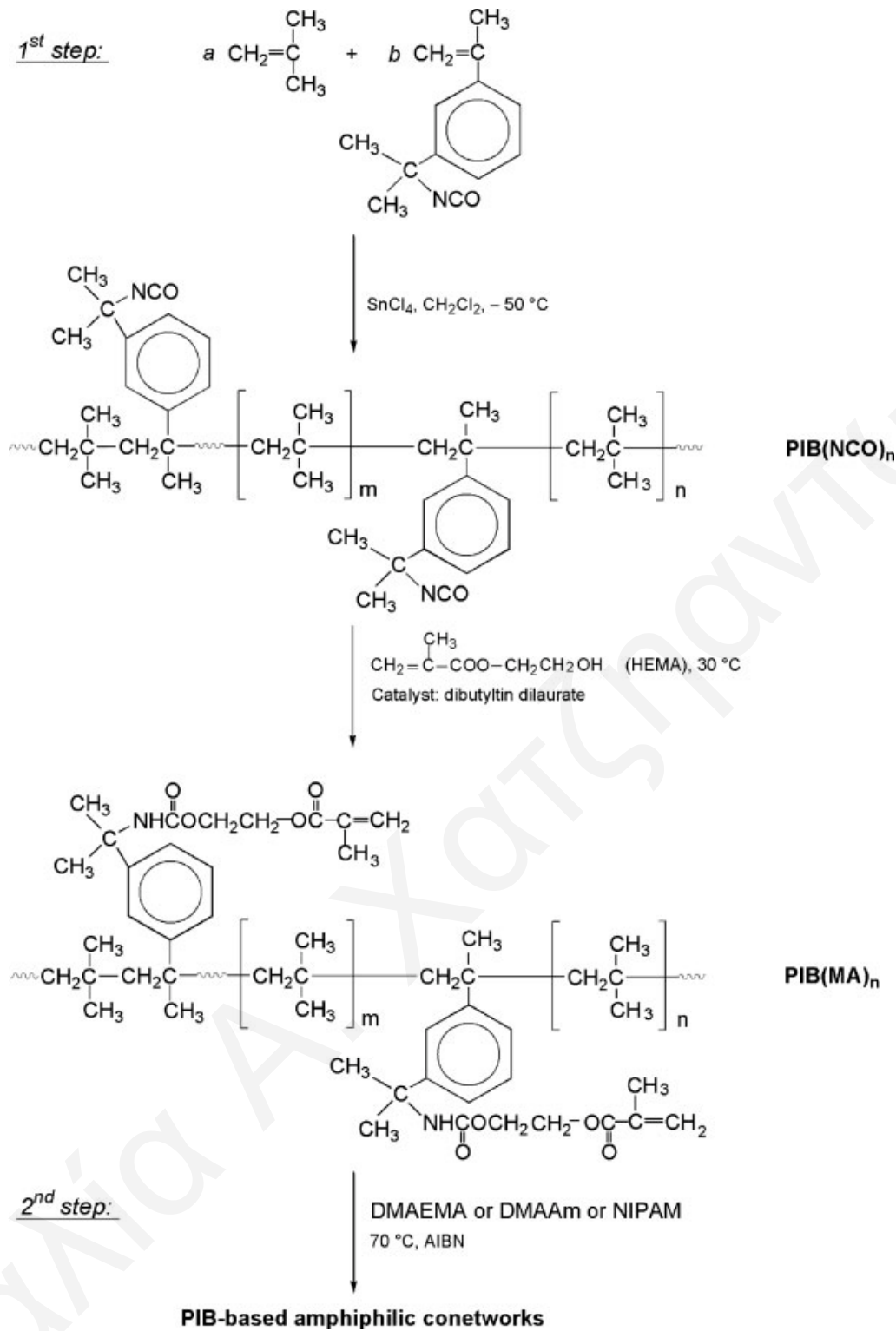
Σε μετέπειτα μελέτη τους οι Douira και συνεργάτες συνέθεσαν και πάλι αμφιφιλικά πλέγματα των PEO και BzMA, ενώ συνέθεσαν επίσης και πλέγματα των HEMA και BzMA (Douira et al. 2005). Οι συνθήκες και η μέθοδος πολυμερισμού σε αυτή την περίπτωση ήταν ίδιες με την προηγούμενη μελέτη τους, με τη διαφορά ότι εδώ διερεύνησαν την επίδραση του διαλύτη πολυμερισμού στη διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι μελέτησαν διάφορους διαλύτες επικεντρώνοντας τη μελέτη τους στο ακετονιτρίλιο (acetonitrile, ACN) και το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο (*N,N*-dimethylformamide, DMF). Ο λόγος που μελετήθηκαν περισσότερο οι δύο αυτοί διαλύτες ήταν ότι το λαμβανόμενο πλέγμα παρουσίαζε διόγκωση στο DMF, ενώ στο ACN παρουσίαζαν συρρίκνωση. Ωστόσο, οι πρόδρομες πολυμερικές αλυσίδες δεν συσσωματώνονταν σε DMF, ενώ σε ACN συσσωματώνονταν. Η συσσωμάτωση αυτή στο ACN είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αύξησης του MB με τη μετατροπή του μονομερούς, σαν αποτέλεσμα της περιορισμένης κίνησης της πολυμερικής ρίζας κατά τη διάδοση του πολυμερισμού. Κατά συνέπεια, η συσσωμάτωση των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων μειώνει την αντίδραση διασταύρωσης.

Οι Lequieu και Du Prez υπηρξαν ακόμη μία ερευνητική ομάδα που έδειξαν ενδιαφέρον για τη σύνθεση αμφιφιλικών πλεγμάτων, των οποίων η διασταύρωση πραγματοποιήθηκε με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών (Lequieu και Du Prez 2004). Τα μονομερή που χρησιμοποίησαν ήταν το THF και το NIPAM, ενώ το ομοπολυμερές PTHF με τερματικές ομάδες ακρυλικού εστέρα ή ακρυλαμιδίου λήφθηκε με ζωντανό κατιοντικό πολυμερισμό, του οποίου η επιτυχία σύνθεσής του επιβεβαιώθηκε με GPC και NMR. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε θερμικός πολυμερισμός ελευθέρων ριζών με το NIPAM στην παρουσία κουμυλοϋπεροξειδίου στην απουσία διαλύτη στους 65 °C για τη λήψη των αμφιφιλικών πλεγμάτων. Στη συνέχεια τα πλέγματα αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία τους με DSC και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους (ΒΔ) σε νερό σαν συνάρτηση της σύστασής τους και της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων DSC έδειξαν ότι η φασική μορφολογία των αμφιφιλικών αυτών πλεγμάτων είχε ισχυρή επίδραση και μπορούσε να προσαρμοστεί ανάλογα με τη φύση των τερματικών ομάδων των μακρομονομερών που χρησιμοποιούνταν κατά τη σύνθεση. Πειράματα διόγκωσης και πειράματα DSC στα διογκωμένα πλέγματα έδειξαν ότι οι ιδιότητες διόγκωσης και η θερμοκρασία νεφέλωσης μπορούσαν να ρυθμιστούν με βάση τη σύσταση των πλεγμάτων.

Οι Park και συνεργάτες παρασκεύασαν αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή των οποίων η διασταύρωση επιτεύχθηκε και σε αυτή την περίπτωση με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών, ενώ ο κύριος στόχος της έρευνάς τους ήταν η μελέτη των ιδιοτήτων αυτών των υλικών στην απουσία διαλύτη (Park et al. 1997). Συγκεκριμένα, παρασκεύασαν

δύο τύπους αμφιφιλικών πλεγμάτων στα οποία το υδρόφοβο μονομερές ήταν το PIB, ενώ το υδρόφιλο μονομερές στη μία περίπτωση ήταν το PHEMA (πλέγμα-H), ενώ στην άλλη ήταν το πολυ(*N,N*-διμεθυλακρυλαμίδιο) (poly(*N,N*-dimethylacrylamide, PDMAAm) (πλέγμα-D). Η τάση εφελκυσμού βρέθηκε να μειώνεται σημαντικά με τη διόγκωση των πλεγμάτων, ενώ η μείωση αυτή ήταν μεγαλύτερη όταν η διόγκωση ήταν σε νερό παρά σε κ-επτάνιο και ακόμη μεγαλύτερη ήταν στην περίπτωση των πλεγμάτων-A. Το γεγονός αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού ο αριθμός των αλυσίδων ανά μονάδα όγκου μειωνόταν με την παρουσία διαλύτη στο πλέγμα. Ακόμη, όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση, τόσο μεγαλύτερη είναι η μείωση της τάσης εφελκυσμού και τα πλέγματα παρουσίαζαν μεγαλύτερη διόγκωση στο νερό παρά στο επτάνιο με τα πιο υδρόφιλα πλέγματα-A να διογκώνονται περισσότερο από τα πλέγματα-H. Αντιθέτως, η επιμήκυνση των πλεγμάτων-H παρουσίασε αύξηση με τη διόγκωση στο νερό, ωστόσο, η αλλαγή δεν ήταν σύμφωνη με την περίπτωση που η διόγκωση γινόταν σε νερό. Με τη διόγκωσή τους σε νερό, οι υαλώδεις υδρόφιλες αλυσίδες γίνονται πιο μαλακές και εύκαμπτες, λόγω της απορρόφησης νερού. Η σκληρότητα των ξηρών πλεγμάτων βρέθηκε να μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε PIB. Σύμφωνα με τη δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA), η T_g των αντίστοιχων υδρόφιλων και υδρόφιλων συστατικών μετατοπίζονταν η μία προς την άλλη με αύξηση της περιεκτικότητας σε PIB.

Οι Toman και συνεργάτες συνθέσαν και αυτοί αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα με χρήση του υδρόφοβου μονομερούς IB, ενώ σαν υδρόφιλο μονομερές χρησιμοποίησαν είτε το DMAEMA, είτε το NIPAM, είτε το DMAAm (Toman et al. 2006 (α)). Τα πλέγματα αυτά συντέθηκαν σε μία διαδικασία δύο σταδίων η οποία παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.25. Στο πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε ένας πολυδραστικός διασταυρωτής PIB με μεθακρυλικές δραστικές ομάδες με χρήση ζωντανού καρβοκατιοντικού συμπολυμερισμού του IB με ισοκυανικό 3-ισοπροπενυλο- α,α -διμεθυλοβενζυλεστέρα (3-isopropenyl- α,α -dimethylbenzyl isocyanate, IDI). Στο δεύτερο στάδιο, ο λαμβανόμενος από το πρώτο στάδιο διασταυρωτής με κατά προσέγγιση 4 δραστικές ομάδες συμπολυμερίστηκε με το υδρόφιλο μονομερές με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών δίνοντας αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με περιεκτικότητα 42-47% στο υδρόφιλο μονομερές.

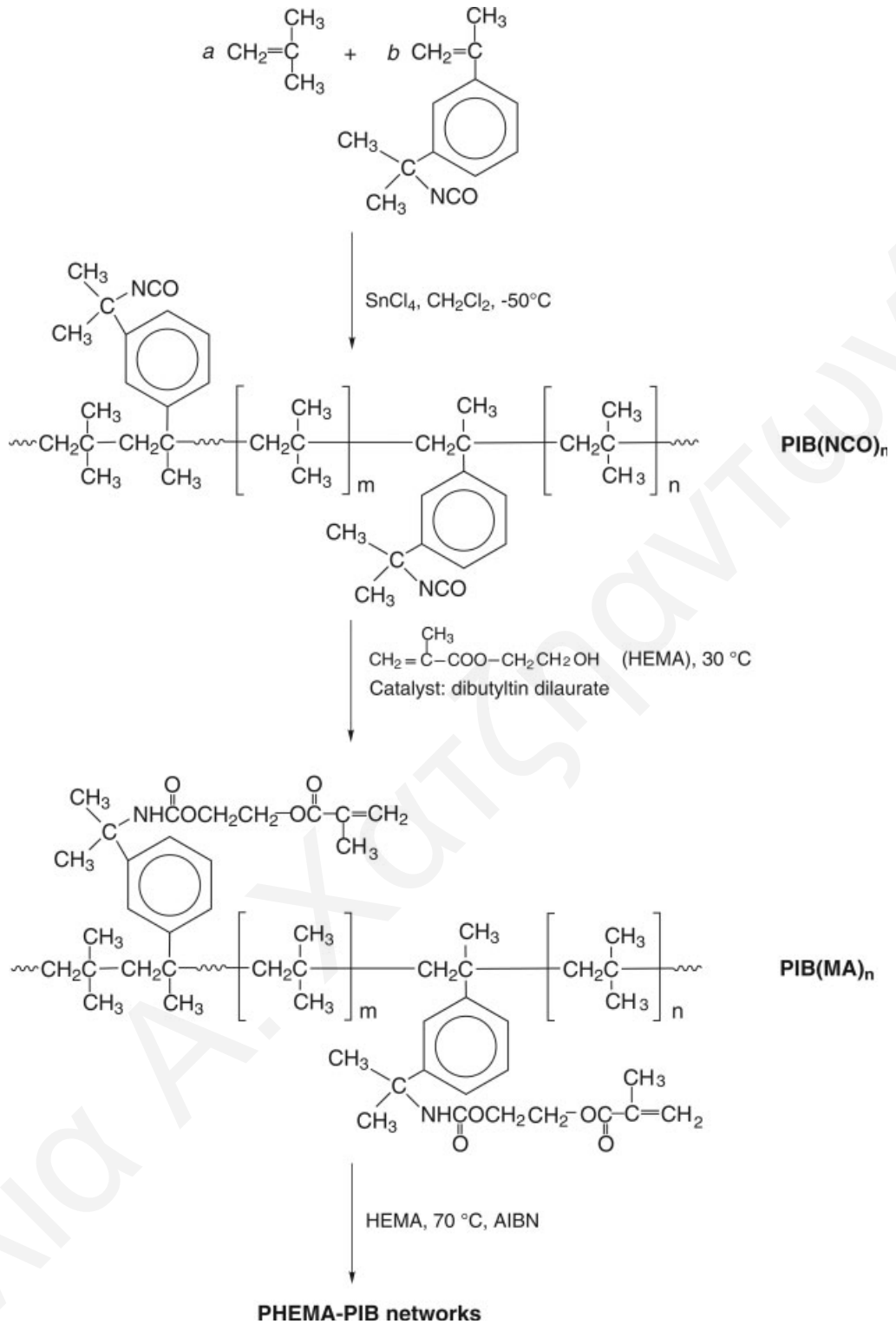


Σχήμα 1.25. Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PDMAEMA/PIB ή PDMAAm/PIB ή PNIPAM/PIB σε μία διαδικασία δύο σταδίων.

Τα συντεθέντα συμπολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ^{13}C NMR στερεάς κατάστασης και με DSC. Με DSC χαρακτηρίστηκαν επίσης και τα ομοπολυμερή. Το PIB και τα υδρόφιλα πολυμερή που χρησιμοποίησαν οι ερευνητές είναι μη αναμίξιμα με αποτέλεσμα τα λαμβανόμενα πλέγματα ήταν ετερογενή και για κάθε συμπολυμερικό πλέγμα λήφθηκαν δύο T_g επιβεβαιώνοντας την ετερογένειά τους.

Βρέθηκαν αυξημένες τιμές T_g για τα δύο συστατικά που ενσωματώνονται στο πλέγμα σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των συστατικών πριν την ενσωμάτωση. Αυτό αποδόθηκε στην περιορισμένη κίνηση των τμημάτων των συμπολυμερικών αλυσίδων του πλέγματος. Επιπλέον, τα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους ΒΔ τους σε νερό και σε επτάνιο. Η διόγκωση των συμπολυμερικών πλεγμάτων και στους δύο διαλύτες επιβεβαίωσε τον αμφιφιλικό χαρακτήρα τους. Τη μεγαλύτερη διόγκωση στο νερό παρουσίασε το πλέγμα του οποίου το υδρόφιλο τμήμα το αποτελούσε το PNIPAM και αφού όλα τα πλέγματα είχαν σχεδόν ίδια σύσταση στο υδρόφιλο μονομερές, το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το πλέγμα αυτό ήταν το πιο υδρόφιλο. Στο επτάνιο τα πλέγματα παρουσίασαν μικρότερους ΒΔ παρά στο νερό με εξαίρεση το πλέγμα στο οποίο το υδρόφιλο τμήμα ήταν το DMAEMA. Αν και αυτό δεν ήταν αναμενόμενο, ήταν σε συμφωνία με παλαιότερες αναφορές σε παρόμοια με αυτό πλέγματα (Domjan et al. 2000).

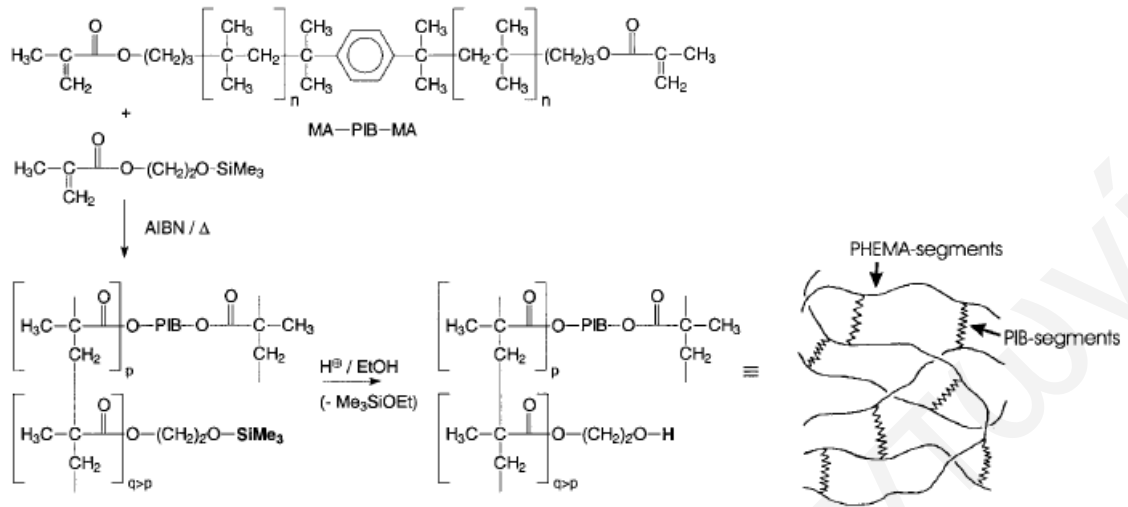
Σε μετέπειτα μελέτες τους οι Toman συνεργάτες παρασκεύασαν και πάλι συμπολυμερικά πλέγματα με χρήση του υδρόφοβου IB, ενώ σε αυτή την περίπτωση, σαν υδρόφιλο μονομερές χρησιμοποίησαν ο μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας (HEMA) (Toman et al. 2006 (β)). Τα πλέγματα αυτά συντέθηκαν με κατιοντικό συμπολυμερισμό του IB με IDI στους $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε διχλωρομεθάνιο στην παρουσία SiCl_4 . Στη συνέχεια, οι ισοκυανικές ομάδες σε αυτό το τυχαίο συμπολυμερές $\text{PIB}(\text{NCO})_n$ μετατράπηκαν *in situ* σε μεθακρυλικές ομάδες στην αντίδραση με HEMA με χρήση του καταλύτη DBTDL στους $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το λαμβανόμενο $\text{PIB}(\text{MA})_n$ με περίπου 4 δραστικές ομάδες ανά αλυσίδα συμπολυμερίστηκε *in situ* με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών με το HEMA στους $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, οδηγώντας στη σύνθεση των αμφιφιλικών πλεγμάτων με περιεκτικότητα 41 και 67% στο υδρόφιλο HEMA. Η αμφιφιλική φύση των πλεγμάτων αποδείχτηκε από τη διόγκωσή τους σε νερό, αλλά και σε κ-επτάνιο. Τα $\text{PIB}(\text{NCO})_n$ και $\text{PIB}(\text{MA})_n$ χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία FTIR και GPC, ενώ το $\text{PIB}(\text{MA})_n$ χαρακτηρίστηκε επίσης και με φασματοσκοπία ^1H NMR. Επιπλέον, τα πλέγματα PHEMA-PIB χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία ^{13}C NMR στερεάς κατάστασης. Μελετήθηκαν επίσης και οι T_g των πλεγμάτων αλλά και του διασταυρωμένου PIB που παρασκευάστηκε με αντίδραση του $\text{PIB}(\text{NCO})_n$ με νερό. Για το διασταυρωμένο PIB βρέθηκε $T_g = -67.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ για τα πλέγματα με περιεκτικότητες 67 και 41 % HEMA βρέθηκαν δύο T_g : -70.4 και $102.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, και -63 και $107.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα.



Σχήμα 1.26. Σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων PHEMA/PIB.

Τα ίδια μονομερή χρησιμοποιήσαν και οι Scherble και συνεργάτες για τη σύνθεση αμφιφιλικών πλεγμάτων (Scherble et al. 2001). Οι ερευνητές αυτοί παρασκεύασαν τα πλέγματα με διασταύρωση του PIB, το οποίο είχε τερματικές ομάδες μεθακρυλικού εστέρα, μέσω συμπολυμερισμού με μεθακρυλικό 2-τριμεθυλοσιλοξαιθυλεστέρα (2-

trimethylsilyloxyethyl methacrylate) ακολουθούμενο από υδρόλυση των τριμεθυλοσιλοξυ-ομάδων. Η διαδικασία αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.27.

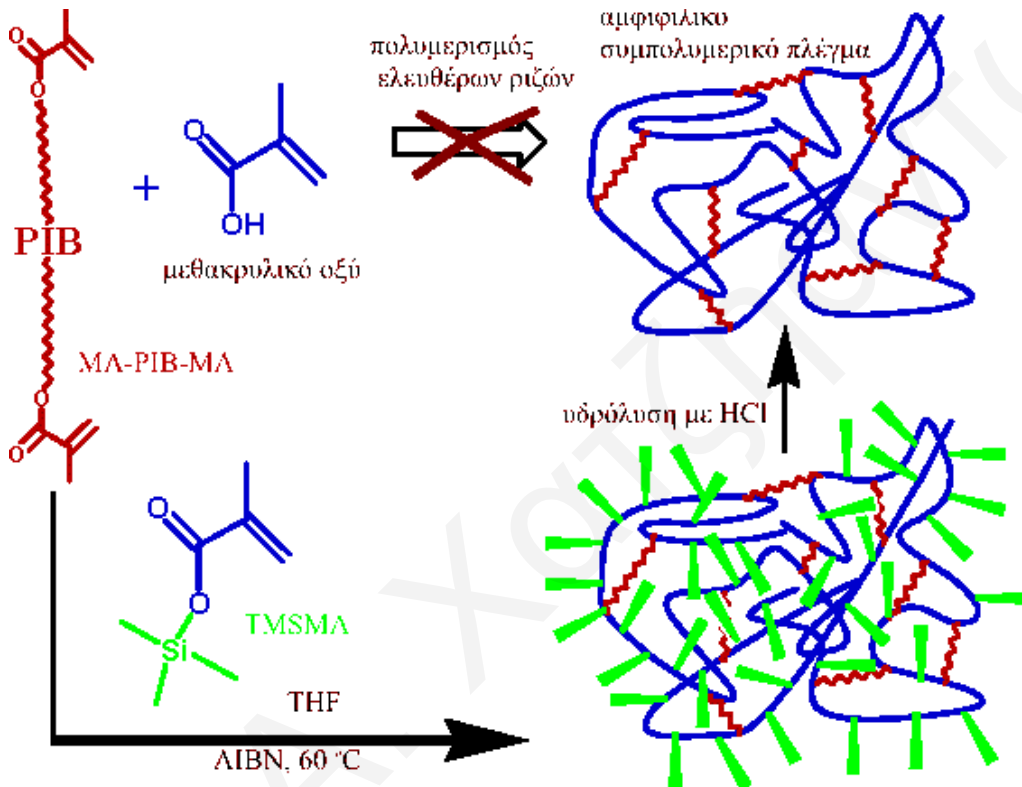


Σχήμα 1.27. Σχηματισμός και χημική δομή αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελούμενων από ομοιοπολικά συνδεδεμένες πολυμερικές αλυσίδες PIB και PHEMA.

Στη συνέχεια, οι ερευνητές πραγματοποίησαν μορφολογικό χαρακτηρισμό ενός δείγματος με 64% περιεκτικότητα σε PIB με χρήση των μεθόδων TEM, AFM και σκέδαση ακτινών-X υπό μικρή γωνία (SAXS). Για σύγκριση μελετήθηκε επίσης και η μορφολογία ενός δείγματος με 53% PIB με χρήση της μεθόδου AFM. Τα ξηρά πλέγματα έδειξαν υδρόφιλες και υδρόφοβες φάσεις με μέσο μέγεθος νανοπεριοχών 8-10 nm και διογκώνονταν τόσο σε νερό όσο και σε επτάνιο. Διόγκωση των συμπολυμερικών πλεγμάτων σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου καδμίου με μετέπειτα έκθεση σε H₂S είχε σαν αποτέλεσμα σχηματισμό συσσωματωμάτων CdS νανομεγέθους να βρίσκονται μέσα στα αμφιφιλικά πλέγματα.

Οι Haraszti και συνεργάτες περιέγραψαν τη σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων πολυμεθακρυλικού οξέος (poly(methacrylic acid), MAA)-PIB (Haraszti et al. 2006). Τα προϊόντα της σύνθεσης χαρακτηρίστηκαν με στοιχειακή ανάλυση, DSC και βασικές μελέτες διόγκωσης. Συγκεκριμένα συντέθηκαν τρεις σειρές αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων με μεγάλο εύρος συστάσεων με χρήση διδραστικών τηλεηλικών-μεθακρυλικών διασταυρωτών PIB (MA-PIB-MA) με τρία διαφορετικά MB. Οι μακρομοριακοί διασταυρωτές (MA-PIB-MA) παρασκευάστηκαν με ζωντανό καρβοκατιοντικό πολυμερισμό. Για να παρεμποδιστεί ο φασικός διαχωρισμός και επομένως ο ανεπαρκής σχηματισμός πλέγματος κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, τα πολυμερικά πλέγματα συντέθηκαν με θερμικό συμπολυμερισμό ελευθέρων ριζών του MA-PIB-MA με μεθακρυλικό τριμεθυλοσιλλυλεστέρα (trimethylsilyl methacrylate), ένα υδρόφοβο πρόδρομο μόριο του μεθακρυλικού οξέος. Μετά από το κρίσιμο συνθετικό

στάδιο πραγματοποιήθηκε ποσοτική διάσπαση με υδρόλυση των τριμεθυλοσιλλομάδων, με αποτέλεσμα να ληφθούν 5-8 διαφορετικές συστάσεις από κάθε σειρά πλεγμάτων PMMA/PIB. Η πιο πάνω διαδικασία σύνθεσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.28. Τα χαμηλά ποσοστά διαλυτού κλάσματος (extractables) (< 8 - 10%) και η στοιχειακή ανάλυση έδειξαν υψηλές αποδόσεις συμπολυμερισμού και συστάσεις κοντά στις επιθυμητές. Τα πειράματα DSC έδειξαν φασικό διαχωρισμό των συστατικών PMAA και PIB. Ο αμφιφιλικός χαρακτήρας αυτών των υλικών επιβεβαιώθηκε με διόγκωσή τους τόσο σε υδατικά όσο και σε μη πολικά μέσα.

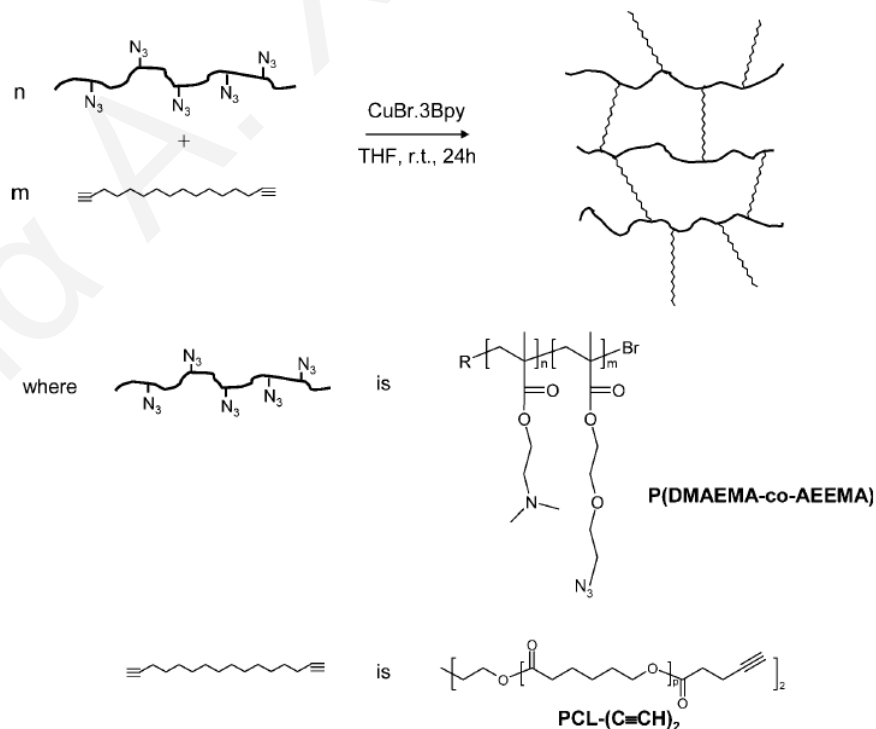


Σχήμα 1.28. Σύνθεση του αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος PMAA/PIB.

Με χρήση των ίδιων μονομερών και της ίδιας συνθετικής διαδικασίας οι Ιβάν και συνεργάτες παρασκεύασαν παρόμοια πολυμερή, ενώ παρασκεύασαν και αμφιφιλικά συμπολυμερή με χρήση των υδρόφιλων μονομερών HEMA και DMAEMA και το ίδιο υδρόφοβο μονομερές IB (Iván et al. 2005). Τα λαμβανόμενα αμφιφιλικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν με AFM οπότε βρέθηκε και πάλι μικροφασικός διαχωρισμός με νανοπεριοχές μεγέθους 2-20 nm. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της μελέτης των Haraszti και συνεργατών.

Οι Mesrouille και συνεργάτες παρασκεύασαν αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με συνδυασμό των μεθόδων ATRP, πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου (ring opening polymerization, ROP) και “Click Chemistry”, χρησιμοποιώντας το υδρόφιλο

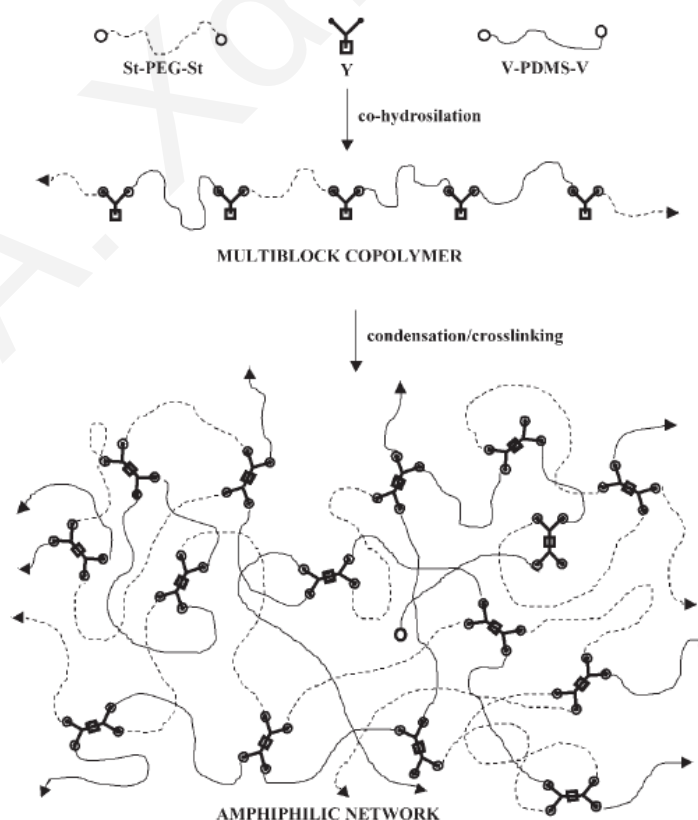
μονομερές DMAEMA και το υδρόφοβο μονομερές ϵ -καπρολακτόνη (ϵ -caprolactone, CL) (Mesrouille et al. 2008). Η διαδικασία σύνθεσης με τη μέθοδο “Click Chemistry” φαίνεται στο Σχήμα 1.29. Τηλεχηλικοί διασταυρωτές με τερματικές ομάδες αλκινίων στα δύο άκρα λήφθηκαν με ROP του CL σε THF στους 80 °C με εκκινητή την 1,4-βουτανодиόλη και με καταλύτη το tin(II) 2-ethyl hexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) και ακολούθως ποσοτική εστεροποίηση των τερματικών ομάδων υδροξυλίου με χρήση 4-πεντυνικού οξέος (4-pentynoic acid). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε συμπολυμερισμός του DMAEMA με το μονομερές μεθακρυλικό 2-αζιδοαιθοξυαιθυλεστέρα, το οποίο μονομερές συντέθηκε με πυρηνόφιλη υποκατάσταση ενός ατόμου χλωρίου της 2-(χλωροαιθοξυ)αιθανόλης από μία αζιδομάδα και ακολούθως πραγματοποιήθηκε αντίδραση εστεροποίησης μίας υδροξυλομάδας με ένα μεθακρυλικό ανυδρίτη. Ο συμπολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε ισομοριακό μίγμα H_2O και ισοπροπανόλης σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση ενός μακροεκκινητή ω -βρωμοϊσοβουτυρυλο-ολιγο-PEO στην παρουσία διάφορων καταλυτών χαλκού(I). Στο τελευταίο στάδιο, τα δύο πρόδρομα πολυμερή συνδέθηκαν χημικά με Huisgen-1,3-διπολική κυκλοπροσθήκη σε THF σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ σαν καταλύτης στην αντίδραση αυτή χρησιμοποιήθηκε σύμπλοκο $\text{CuBr} \cdot 3\text{Bpy}$ με υποκαταστάτη την 2,2'-διπυριδίνη. Στη συνέχεια, τα τελικά υλικά χαρακτηρίστηκαν με DSC και μικροσκοπία σκέδασης ηλεκτρονίων (SEM) τα οποία έδειξαν ομογενή κατανομή των διασταυρωτών PCI και υψηλά πορώδη δομή.



Σχήμα 1.29. Σύνθεση αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος με χρήση “Click Chemistry”

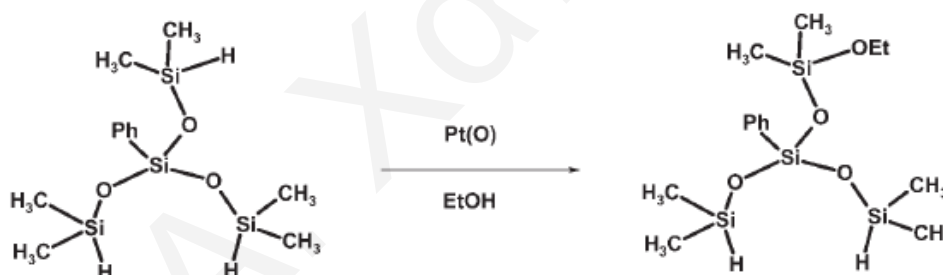
Η ερευνητική μας ομάδα, τα τελευταία δέκα χρόνια επιδεικνύει αυξημένο ενδιαφέρον στη σύνθεση αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων, και για το σκοπό αυτό ανέπτυξε μία συνθετική στρατηγική για τη βελτίωση των δομών αυτών των πλεγμάτων τα οποία είναι βασισμένα σε καλώς-ορισμένες αλυσίδες μεταξύ των διασταυρώσεων (Triftaridou et al. 2007). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) (Triftaridou et al. 2002, Kali et al. 2007, Georgiou et al. 2007, Triftaridou et al. 2007) και ο πολυμερισμός RAFT (Krasia και Patrickios 2006) για την παρασκευή αμφιφιλικών τριαδρομερών συμπολυμερών διασταυρωμένων στα άκρα. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται είναι μεθακρυλικά (υδρόφοβα και υδρόφιλα) και ο εκκινητής είναι διδραστικός. Ο διασταυρωτής που χρησιμοποιείται είναι συνήθως ο διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA).

Οι Erdodi και Kennedy έδειξαν ενδιαφέρον για τη σύνθεση αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελούμενων από καλά καθορισμένα υδρόφιλα τμήματα PEO και υδρόφοβα τμήματα PDMS (Erdodi και Kennedy 2005 (α)). Στο Σχήμα 1.30 απεικονίζεται σχηματικά η στρατηγική για τη σύνθεση των πλεγμάτων βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή.



Σχήμα 1.30. Στρατηγική σύνθεσης αμφιφιλικών πλεγμάτων βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή, όπου τα τόξα δηλώνουν ότι συνεχίζονται τα τμήματα.

Τα πλέγματα αυτά, όμως, δεν ήταν πρότυπα, αφού η αντίδραση διασταύρωσης ήταν βασισμένη σε πολυσυμπύκνωση με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν ατέλειες, αφού ήταν τυχαία και δεν είχαν καθορισμένη αρχιτεκτονική. Η σύνθεση των συμπολυμερικών πλεγμάτων επιτεύχθηκε με τη χρήση ενός νέου διδραστικού διασταυρωτή-επέκτασης Y (bis[(dimethylsilyl)oxy]-[(ethoxydimethylsilyl)oxy]phenylsilane, (SiPh(SiH)₂OEt)), σε δύο στάδια: (1) σύνθεση ενός νέου γραμμικού τυχαίου πολυαδρομερούς συμπολυμερούς (MCB) (AY)_n(BY)_m, όπου το A είναι το υδρόφιλο PEO και B το υδρόφοβο τμήμα, και (2) διασταύρωση των πολυαδρομερών με καταλυτική ενδομοριακή συμπύκνωση των ομάδων SiOEt και των μονάδων Y. Ο διασταυρωτής-επέκτασης ικανοποιούσε δύο εντελώς διαφορετικές λειτουργίες: Αρχικά, επέκτεινε δύο μη-συμβατά υδρόφιλα και υδρόφοβα πρόδρομα πολυμερή (PEO και PDMS) σε τυχαίο πολυαδρομερές συμπολυμερές. Μετέπειτα, διασταύρωνε τα πολυαδρομερή στο επιθυμητό αμφιφιλικό συμπολυμερικό πλέγμα με όξινη καταλυτική συμπύκνωση των μονάδων Y. Στην αναφορά τους αυτή, οι ερευνητές παρουσίασαν επίσης τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό του διασταυρωτή-επέκτασης. Η σύνθεση του διδραστικού μορίου διασταύρωσης-επέκτασης φαίνεται στο Σχήμα 1.31.



Σχήμα 1.31. Σύνθεση του διδραστικού μορίου διασταύρωσης-επέκτασης [SiPh(SiH)₂OEt].

Το μεγαλύτερο εμπόδιο στη σύνθεση των υλικών αυτών ήταν το ξεπέραςμα του μαζικού μακροσκοπικού διαχωρισμού των ασύμβατων υδροφιλικών και υδρόφοβων πρόδρομων πολυμερών. Η λύση που δόθηκε στο πρόβλημα αυτό ήταν ότι σε πρώτο βήμα να συζευκτούν τα δύο ασύμβατα τηλεχηλικά πρόδρομα πολυμερή δίνοντας πολυαδρομερές συμπολυμερές με τερματικές δραστικές ομάδες με χρήση του μορίου Y σε καλό διαλύτη και για τα δύο πρόδρομα πολυμερή. Λόγω της ακριβούς στοιχειομετρίας των αντιδρώντων λήφθηκαν τυχαία πολυαδρομερή με ελεγχόμενα MB. Το MB σε πολυαδρομερές συμπολυμερές μπορεί να ελεγχθεί με τις σχετικές συγκεντρώσεις των αντιδραστηρίων της αντίδρασης. Το στοιχείο κλειδί στην όλη εργασία αποτέλεσε το μόριο Y. Κατά προτίμηση, το μόριο αυτό είναι τριδραστικό: δύο δραστικές ομάδες οι οποίες

είναι σχεδιασμένες για την επέκταση των τηλεχηλικών πρόδρομων πολυμερών σε τυχαίο πολυαδρομερές συμπολυμερές με τερματικές δραστικές ομάδες, ενώ η τρίτη δραστική ομάδα παραμένει ανενεργή κατά τη διάρκεια της επέκτασης. Σε δεύτερο βήμα, το μόριο Y μεταμορφώνεται σε διασταυρωτή των νεοσυντεθέντων πολυαδρομερών.

Οι Erdodi και Kennedy επέκτειναν την εργασία τους και στο χαρακτηρισμό των συμπολυμερικών δικτύων αυτών. Σε μετέπειτα αναφορά τους (Erdodi και Kennedy 2005 (β)) καθορίστηκαν επιλεγμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες της σειράς των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελούμενων από τυχαία διασταυρωμένα τμήματα PEO και PDMS. Η όλη σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων κυμαινόταν σε εύρος 16-40% PEO και οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν με πολυμερισμό/διασταύρωση σε καλούπια. Οι μεμβράνες χαρακτηρίστηκαν με διόγκωση σε ισορροπία (σε νερό και σε κ-επτάνιο) και με καθορισμό της διαπερατότητάς τους σε οξυγόνο και συγκεκριμένων μηχανικών ιδιοτήτων. Η διόγκωσή τους στο νερό παρουσίασε αύξηση, ενώ στο επτάνιο παρουσίασε μείωση με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEO. Η σημαντική διόγκωση και στους δύο διαλύτες έδειξε δυσανεγείς φάσεις PEO και PDMS. Η δυσανεγία άρχισε με περιεκτικότητα 13% σε PEO στα συμπολυμερικά πλέγματα. Οι διαπερατότητες οξυγόνου οπτικά καθαρών και διογκωμένων στο νερό μεμβρανών βρέθηκαν να μειώνονται με αύξηση της σύστασης στο υδροφιλο συστατικό. Αυτές οι διαπερατότητες οξυγόνου είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από αυτές των σύγχρονων μαλακών φακών επαφής. Οι τάσεις εφελκυσμού και το μέτρο διόγκωσης στο νερό των μεμβρανών μειώνονταν, ενώ οι επιμηκύνσεις αυξάνονταν με αύξηση της περιεκτικότητας σε PEO. Ξηρές μεμβράνες παρουσίασαν πρώτης τάξης φασικές μεταπτώσεις στους $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $\sim 46\text{ }^{\circ}\text{C}$ δηλώνοντας έτσι διαχωρισμό φάσεων των κρυσταλλικών PEO και PDMS τμημάτων, αντίστοιχα. Ξηρές και διογκωμένες στο νερό μεμβράνες ήταν οπτικά καθαρές δηλώνοντας την παρουσία των PEO και PDMS τμημάτων με διαστάσεις αρκετά μικρότερες από το μήκος κύματος του ορατού φωτός.

1.3. Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.3.1. «Ζωντανές» Μέθοδοι Πολυμερισμού

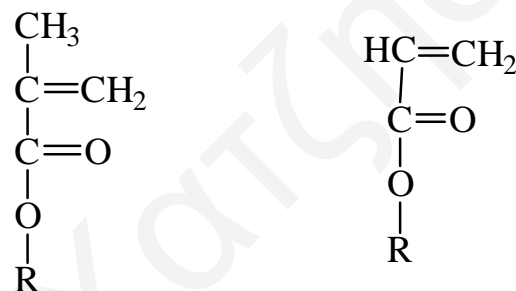
Οι μέθοδοι πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους «ζωντανούς» και τους «μη ζωντανούς» πολυμερισμούς. Σε μία «ζωντανή» μέθοδο πολυμερισμού τα ενεργά κέντρα στο τέλος κάθε πολυμερικής αλυσίδας διατηρούνται ενεργά καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, μέχρι και την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς. Έτσι, με προσθήκη νέας ποσότητας μονομερούς, τότε αυτό μπορεί να πολυμεριστεί περαιτέρω. Αντιθέτως, στους «μη ζωντανούς» πολυμερισμούς τα ενεργά άκρα δε διατηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στην κατηγορία του «ζωντανού» πολυμερισμού συμπεριλαμβάνονται ο ανιοντικός πολυμερισμός, ο GTP καθώς και μία σχετικά νέα κατηγορία «ζωντανών» πολυμερισμών, οι ελεγχόμενοι πολυμερισμοί ελευθέρων ριζών, όπως ο πολυμερισμός RAFT (Rizzardo et al. 1995), ο πολυμερισμός σταθερής ελεύθερης ρίζας (SERP) (Solomon et al. 1986) και ο πολυμερισμός ATRP (Matyjaszewski et al. 1995). Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των «ζωντανών» μεθόδων πολυμερισμού είναι ότι με χρήση των τεχνικών αυτών, τα πολυμερή που λαμβάνονται έχουν στενή κατανομή MB (MB). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο ρυθμός εκκίνησης του πολυμερισμού είναι ίσος με ή και γρηγορότερος από το ρυθμό της προόδου του πολυμερισμού και επειδή δεν συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς ή τερματισμού. Κάθε αλυσίδα έχει στην αρχή της ένα μόριο εκκινητή, έτσι ώστε ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων στο διάλυμα να ισούται με τον αριθμό των μορίων του εκκινητή, και ο βαθμός πολυμερισμού (BΠ) να ισούται με το πηλίκο των γραμμομορίων του μονομερούς διά τον αριθμό των γραμμομορίων του εκκινητή. Αντίθετα, στην κατηγορία των «μη ζωντανών» πολυμερισμών ανήκουν ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών και ο κατιοντικός πολυμερισμός. Σε αυτή την κατηγορία πολυμερισμών, τα πολυμερή που λαμβάνονται έχουν πλατειές κατανομές MB, λόγω τερματισμού της αλυσίδας που μπορεί να συμβεί, με αποτέλεσμα την ποικιλία στο BΠ των πολυμερικών αλυσίδων (Allcock και Lampe 1990, Rempp και Merrill 1991).

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή χρησιμοποιήθηκε κυρίως η μέθοδος GTP, εκτός από μία περίπτωση στην οποία έγινε χρήση του πολυμερισμού RAFT. Πιο κάτω ακολουθεί σύντομη περιγραφή των δύο αυτών μεθόδων πολυμερισμού.

1.3.1.1. Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας

Η μέθοδος GTP ανακαλύφθηκε το 1979 από τον Webster στα κεντρικά ερευνητικά εργαστήρια της DuPont στις ΗΠΑ και δημοσιεύτηκε το 1983 (Webster et al. 1983). Η ανακάλυψη αυτή αποτέλεσε μία πολυσήμαντη εξέλιξη στο χώρο των ανιοντικών πολυμερισμών, αφού η ίδια αποτελεί μία πολύ πρακτική μέθοδο που επωφελείται τα

πλεονεκτήματα του ανιοντικού πολυμερισμού των ακρυλικών μονομερών έχοντας την ικανότητα να ελέγχει τη δομή του πολυμερούς, το MB, καθώς και να διατηρεί στενή την κατανομή MB σε θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτές που απαιτούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό. Η μέθοδος GTP είναι ιδανική για την παρασκευή πολυμεθακρυλικών με στενή κατανομή MB και ΒΠ ίσο με τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς προς εκκινητή. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτή τη μέθοδο είναι ακρυλικά και κυρίως τα μεθακρυλικά, των οποίων οι χημικές δομές φαίνονται στο Σχήμα 1.32 Η πλευρική ομάδα R μπορεί να είναι αλειφατική, αρωματική, τριτοταγής αμίνη, αλλά δεν μπορεί να περιέχει ομάδες με όξινα άτομα υδρογόνου όπως είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες και οι φαινόλες. Αυτό οφείλεται στο ότι ο GTP προχωρά με ενεργά κέντρα που εξουδετερώνονται στην παρουσία όξινων ατόμων υδρογόνου. Όταν ο σκοπός είναι η παρασκευή πολυμερών με πλευρικές ομάδες που περιέχουν όξινα άτομα υδρογόνου, τότε αυτές θα πρέπει πρώτα να προστατεύονται χημικά.



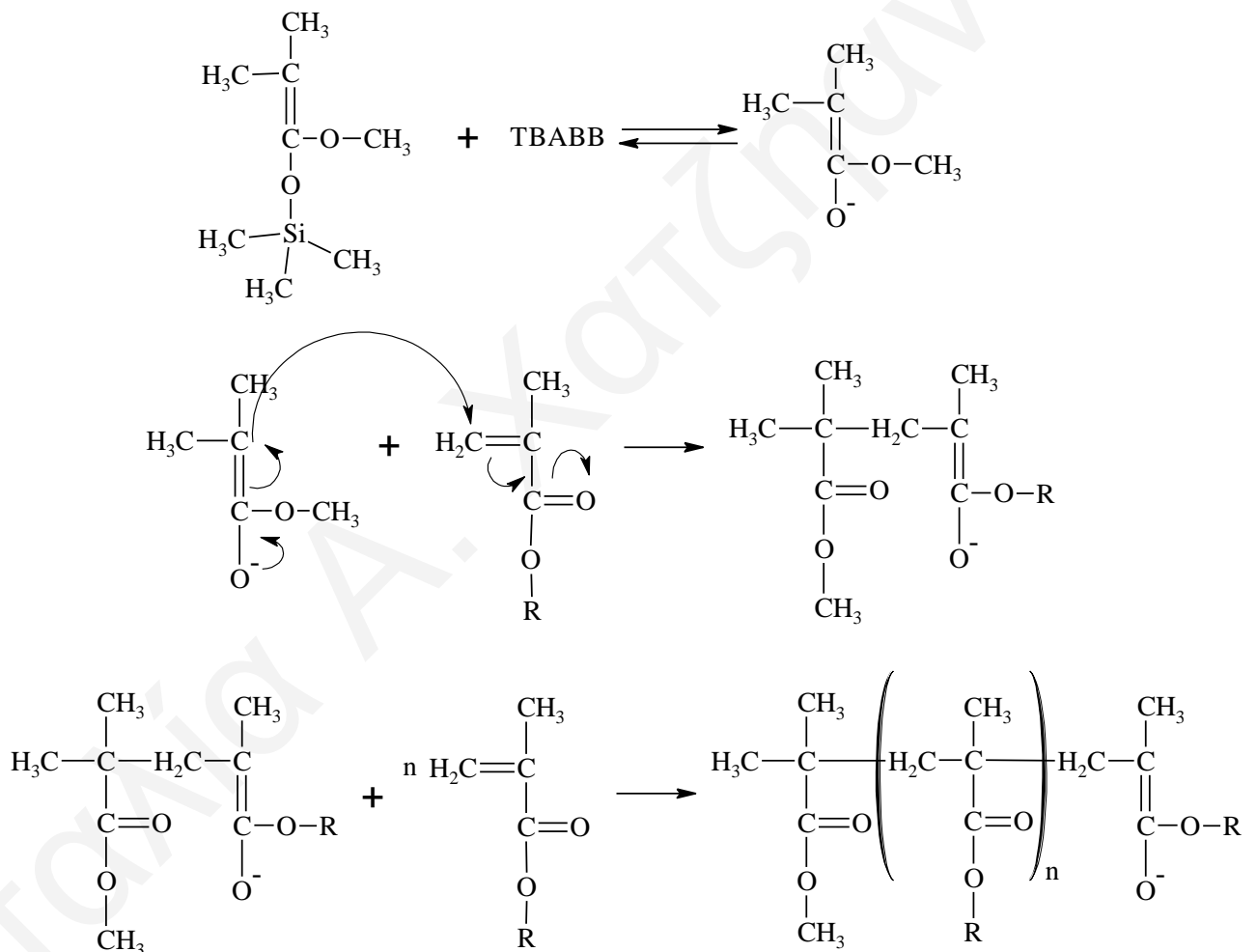
Μεθακρυλικός εστέρας

Ακρυλικός εστέρας

Σχήμα 1.32. Χημικές δομές των μεθακρυλικών και ακρυλικών μονομερών.

Ως εκκινητές του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται πυριτικές κετενικές ακετάλες ή άλλες παρόμοιες ενώσεις του πυριτίου και ως καταλύτες χρησιμοποιούνται πυρηνόφιλα ιόντα φθοριδίου, διφθοριδίου (F_2^-), κυανιδίου, αζιδίου και τα οξυανιόντα (COO^-) ή διοξυανιόντα. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οξέα ή βάσεις Lewis και ζεόλιθοι. Πολυμερισμός είναι δυνατό να επιτευχθεί και στην απουσία καταλύτη σε πολύ υψηλές πιέσεις (Webster et al. 1983, Sogah et al. 1987, Dicker et al. 1990, Webster 2000 και 2004). Στην παρούσα Διδακτορική Εργασία έγινε χρήση του διβενζοϊκού τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium bibenzoate, TBABB) ως καταλύτη, ενώ σαν εκκινητές χρησιμοποιήθηκαν το 1-μεθοξυ-1-τριμεθυλοσιλοξυ-2-μεθυλο-1-προπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS) και ο διδραστικός εκκινητής 1,4-δισ(μεθοξυτριμεθυλοσιλοξυμεθυλενο)κυκλοεξανίου [1,4-bis(methoxytrimethylsiloxymethylene)cyclohexane MTSCH].

Ο μηχανισμός του GTP δεν έχει διαλευκανθεί πλήρως μέχρι στιγμής. Ωστόσο, από τους διάφορους προτεινόμενους μηχανισμούς, δύο είναι οι επικρατέστεροι, αμφότεροι των οποίων γίνονται μέσω της αντίδρασης Mukiyama-Michael. Ο ένας από τους δύο μηχανισμούς προϋποθέτει διάσταση του εκκινητή (dissociative), ενώ ο άλλος μηχανισμός δεν την προϋποθέτει (Webster 2004). Από τους δύο αυτούς μηχανισμούς, ο πιο πιθανός πιστεύεται ότι είναι αυτός που προϋποθέτει τη διάσταση του εκκινητή. Στο Σχήμα 1.33 παρουσιάζονται οι χημικές αντιδράσεις για τα στάδια του GTP (έναρξη και πρόοδος), με την έναρξη του πολυμερισμού να πραγματοποιείται με το μηχανισμό που θεωρείται ο πιο πιθανός (μηχανισμός διάστασης του εκκινητή).



Σχήμα 1.33. Τα στάδια του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας GTP, όπου η έναρξη πραγματοποιείται με διάσταση του εκκινητή.

Η μέθοδος GTP παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα (Allcock και Lampe 1990, Rempp και Merrill 1991, Webster 2004), όπως τα ακόλουθα:

1. Ποσοτική απόδοση σε πολυμερές
2. Στενή κατανομή των MB
3. Μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης
4. Διεξαγωγή της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου.
5. Δυνατότητα παρασκευής αδρομερών ή πολυαδρομερών συμπολυμερών, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερες αλυσίδες διαφορετικών ομοπολυμερών ενωμένων στη σειρά.
6. Έλεγχο του ΒΠ από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς προς εκκινητή.
7. Είναι εφικτή η χρήση διασταυρωτή για τη διασύνδεση ενεργών πολυμερών και την παρασκευή πολυμερών με διάφορες αρχιτεκτονικές δομές όπως είναι τα αστεροειδή πολυμερή και τα πλέγματα πολυμερών.

Είναι προφανές λοιπόν ότι η μέθοδος GTP υπερτερεί του ανιοντικού πολυμερισμού και αυτό φαίνεται πιο έντονα από τα σημεία 3 και 4 που αναφέρθηκαν αμέσως πιο πάνω.

Εκτός από τα πολλά πλεονεκτήματα, η μέθοδος GTP έχει και ορισμένα μειονεκτήματα:

1. Τα πολυμερή που λαμβάνονται με τη μέθοδο αυτή έχουν σχετικά χαμηλό MB ($\leq 50000 \text{ g mol}^{-1}$) και επομένως και μικρό ΒΠ (≤ 500).
2. Μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε περιορισμένο αριθμό μονομερών, κυρίως τα μεθακρυλικά.
3. Δεν προσφέρει στερεοτακτικότητα.
4. Είναι ευαίσθητη μέθοδος με αποτέλεσμα να τερματίζεται εύκολα.

1.3.1.2. Πολυμερισμός Ριζών Μεταφοράς Αλυσίδας με Αντιστρεπτή Προσθήκη και Απόσπαση

Ο πολυμερισμός RAFT αποτελεί μία πρόσφατη σχετικά μέθοδο η οποία έχει αναφερθεί για πρώτη φορά από τους Rizzardo και συνεργάτες το 1995 (Rizzardo et al. 1995) και ανήκει στην ομάδα των «ζωντανών» πολυμερισμών ριζών.

Η μέθοδος RAFT, σε σχέση με άλλους πολυμερισμούς ριζών, παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι είναι ελεγχόμενη μέθοδος και μπορούν έτσι να παραχθούν πολυμερή με

επιθυμητό MB και στενή κατανομή MB. Επιπλέον, σε σχέση με άλλους ζωντανούς πολυμερισμούς, οι οποίοι είναι επίσης ελεγχόμενοι, έχει λιγότερους περιορισμούς όσον αφορά τα είδη μονομερών και τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται ο πολυμερισμός. Συγκεκριμένα, μερικά από τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου πολυμερισμού είναι τα ακόλουθα:

1. Δυνατότητα πολυμερισμού διαφόρων ειδών μονομερών με λειτουργικές ομάδες όπως $-OH$, $-COOH$, $-CONR_2$, $-NR_2$, $-SO_3Na$, χωρίς να απαιτούνται αντιδράσεις προστασίας-αποπροστασίας.
2. Δυνατότητα διεξαγωγής πολυμερισμού κάτω από διάφορες συνθήκες (σε διάλυμα, γαλάκτωμα, αιώρημα και στην απουσία διαλύτη).
3. Το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA), μπορεί να δράσει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150 °C).
4. Επίτευξη επιθυμητών MB.
5. Στενές κατανομές MB.
6. Σύνθεση πολυμερών διαφόρων αρχιτεκτονικών (π.χ αστεροειδή πολυμερή, μικύλια, αδρομερή κ.α).
7. Γραμμική σχέση μεταξύ MB και βαθμού μετατροπής του μονομερούς (ελεγχόμενη διαδικασία πολυμερισμού).

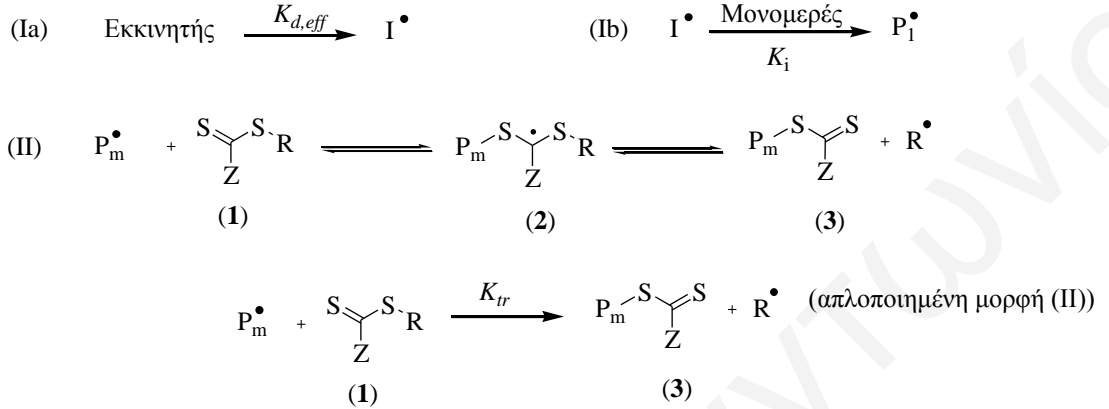
Ο «ζωντανός» χαρακτήρας του πολυμερισμού επιτυγχάνεται με τη χρήση διθειοενώσεων, οι οποίες δρουν με πολύ αποτελεσματικό τρόπο σαν μόρια μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση.

Συγκεκριμένα, ο έλεγχος στον πολυμερισμό επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης-απόσπασης του είδους $S=C(Z)S$, μεταξύ της ενεργού και της μη ενεργού αλυσίδας, η οποία γίνεται με γρήγορο ρυθμό, ώστε να μην προλαβαίνουν να γίνουν οι αντιδράσεις τερματισμού και κατά συνέπεια τα κέντρα να παραμένουν ενεργά.

Τα στάδια του πολυμερισμού RAFT φαίνονται στο Σχήμα 1.34. Το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού (I) αντιστοιχεί στην εκκίνηση του πολυμερισμού, η οποία είναι η ίδια με την εκκίνηση στο συμβατικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Το πρώτο βήμα (Ia) είναι η διάσπαση του μορίου του εκκινήτη σε θραύσματα ριζών, οι οποίες στη συνέχεια εκκινούν τον πολυμερισμό αντιδρώντας με το μονομερές (Ib). Το επόμενο στάδιο (II) περιλαμβάνει το αρχικό αντιδραστήριο RAFT (1) και τη μακροRAFT ρίζα (2). Αυτή η ισορροπία μπορεί να θεωρηθεί σαν η αντίδραση μεταφοράς (απλοποιημένη μορφή (II)), στην οποία η αποχωρούσα ομάδα, R, απελευθερώνεται σαν ελεύθερη ρίζα-εκκινήτης. Το

τρίτο βήμα (III) αποτελούν η διάδοση και η επανεκκίνηση. Ο πυρήνας της πορείας RAFT είναι η κύρια ισορροπία, η οποία παρουσιάζεται στην αντίδραση (IV), με κινητικές σταθερές K_β και $K_{-\beta}$ να ελέγχουν τη θέση ισορροπίας.

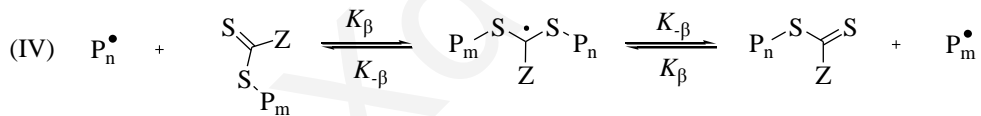
Εκκίνηση:



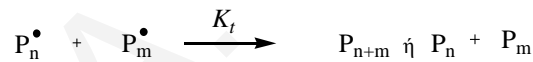
(III) Διάδοση:



(IV) Κύρια ισορροπία:



(V) Τερματισμός:



Σχήμα 1.34. Στάδια του πολυμερισμού RAFT.

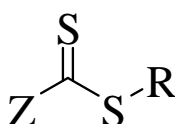
Στο στάδιο της προσθήκης, η κινητική σταθερά k_β , ελέγχει τη μοριακή αντίδραση μεταξύ των πολυμερικών ριζών και του πολυμερικού αντιδραστηρίου RAFT, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μακρο-RAFT ρίζας (4), ενώ η κινητική σταθερά $k_{-\beta}$ μπορεί να ερμηνευτεί σαν το αντίστροφο του μέσου χρόνου ζωής της ενδιάμεσης μακρο-RAFT ρίζας (4). Τέλος, το πέμπτο βήμα (V) περιγράφει το διμοριακό τερματισμό του πολυμερισμού ριζών οδηγώντας στο σχηματισμό ανενεργών (“dead”) πολυμερών. Στο Σχήμα 1.4 δεν φαίνονται οι αντιδράσεις τερματισμού μεταξύ των ελευθέρων ριζών και των ριζών που παράγονται από τη διάσπαση του εκκινητή I^\bullet , ή των ριζών R^\bullet που παράγονται από το αρχικό μόριο μεταφοράς ομάδας.

Ο Hawthorne και συνεργάτες (Hawthorne et al. 1999), μελέτησαν τις ενδιάμεσες ρίζες που σχηματίζονται κατά τον πολυμερισμό RAFT, χρησιμοποιώντας ως μόριο

μεταφοράς αλυσίδας το διθειοβενζοϊκό 2-φαινυλοπροπ-2-υλεστέρα, με άμεσες παρατηρήσεις φασματοσκοπίας ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (ESR). Από τα φάσματα ESR που λήφθηκαν, επιβεβαιώθηκαν οι προτεινόμενες ενδιάμεσες ρίζες.

Ο γενικός χημικός τύπος των διθειοκαρβονυλικών ενώσεων που χρησιμοποιούνται σαν CTA στη μέθοδο πολυμερισμού RAFT παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.35. Η αποτελεσματικότητά τους σαν μεταφορείς ομάδας εξαρτάται από το μονομερές που συμμετέχει στον πολυμερισμό και καθορίζεται από τις ομάδες R και Z, που επιλέγονται έτσι ώστε να ενεργοποιούν το δεσμό C=S του CTA, για τη σωστή εκκίνηση του πολυμερισμού και να ενεργοποιούν τα ενδιάμεσα των αντιδράσεων προσθήκης-απόσπασης. Η τερματική ομάδα S=C(Z)S διατηρείται στο πολυμερικό προϊόν. Η αποτελεσματικότητα των CTA οφείλεται στην πολύ μεγάλη σταθερά μεταφοράς, η οποία εξασφαλίζει γρήγορη ανταλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και ανενεργή αλυσίδα. Οι χαμηλοί δείκτες πολυδιασποράς στα πολυμερή που λαμβάνονται, ακόμα και στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού, υποδηλώνουν ότι αυτή η αντιστρεπτή διεργασία γίνεται πολύ γρήγορα. Για να θεωρηθεί ένα CTA αποτελεσματικό, πρέπει να πληρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Οι ρυθμοί προσθήκης και απόσπασης πρέπει να είναι παρόμοιοι με το ρυθμό διάδοσης του πολυμερισμού, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η γρήγορη κατανάλωση του αρχικού CTA και η γρήγορη ισορροπία ανάμεσα στις ενεργές και ανενεργές ενώσεις. Για να ευνοείται η προσθήκη ρίζας πρέπει η ομάδα Z να ενεργοποιεί το δεσμό C=S.
2. Για να εξασφαλίζεται η πρόοδος του πολυμερισμού μέχρι τον επιθυμητό βαθμό, πρέπει η αποχωρούσα ομάδα R• να είναι καλή αποχωρούσα ομάδα σαν ρίζα και να έχει την ικανότητα να επανενεργοποιεί τον πολυμερισμό (R= CH₂Ph, C(CH₃)₂Ph, C(CH₃)₂CN). Σε περίπτωση που δεν συμβαίνει αυτό, υπάρχει αυξημένος κίνδυνος καθυστέρησης του μηχανισμού και εμφάνισης ανεπιθύμητων αντιδράσεων μέσω ριζών, όπως, για παράδειγμα, πρόωρος τερματισμός.



Σχήμα 1.35. Γενικός χημικός τύπος διθειοκαρβονυλικών ενώσεων.

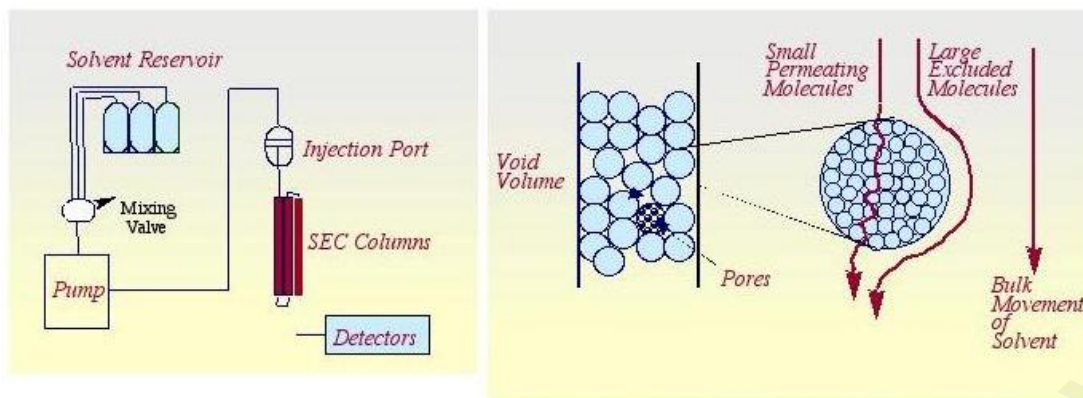
Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η επίδραση της ομάδας R στην πρόοδο της αντίδρασης οφείλεται κυρίως σε στερεοχημικούς, πολικούς παράγοντες, όπως επίσης και στη διαφορά που υπάρχει στο μήκος δεσμού S-R του ενδιάμεσου, ανάλογα με την ομάδα.

1.3.2. Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών

1.3.2.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής

Η μέθοδος GPC είναι μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διαχωρισμού ενώσεων μεγάλου ΜΒ. Διαχωρίζει πολυμερή με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο, ενώ ταυτόχρονα δίνει και το ΜΒ του πολυμερούς καθώς και την κατανομή των ΜΒ μέσα στο δείγμα.

Το υπόστρωμα της στατικής φάσης μπορεί να είναι υδρόφιλο έτσι ώστε να μπορούν να διαχωριστούν υδρόφιλα μόρια στο νερό (aqueous GPC) ή υδρόφοβο όπου χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF-GPC) και να διαχωρίζονται υδρόφοβα μόρια. Το υπόστρωμα αποτελείται από μικρά πορώδη σωματίδια σίλικας (SiO_2) ή πολυμερούς, διαμέτρου 5 ως 10 μm όπου μέσα στους πόρους τους είναι εγκλωβισμένος ο διαλύτης. Αυτός ο εγκλωβισμένος διαλύτης αποτελεί τη στατική φάση, σε αντίθεση με άλλες χρωματογραφίες όπου συνήθως το υπόστρωμα αποτελεί και τη στατική φάση. Το δείγμα διαλύεται στον ίδιο διαλύτη ο οποίος χρησιμοποιείται στη στήλη και εισάγεται στη στήλη από την ειδική υποδοχή. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται λόγω των διαφορετικών χρόνων διάχυσης των πολυμερών από τη στατική φάση στην κινητή φάση την οποία αποτελεί ο διαλύτης έκλουσης. Ο χρόνος έκλουσης εξαρτάται από το πόσο γρήγορα τα μόρια θα διαχυθούν και θα περάσουν μέσα από τους πόρους για να εκλουθούν. Τα πιο μεγάλα μόρια καθυστερούν λιγότερο, λόγω του όγκου τους, διότι δεν μπορούν να περάσουν μέσα από τους πόρους και έτσι εκλούνται πρώτα. Αντίθετα, τα μικρά μόρια, τα οποία έχουν μικρότερη διάμετρο από αυτή του μεγέθους των πόρων, διαχέονται μέσα σε αυτούς και καθυστερούν με αποτέλεσμα να εκλούνται σε μεγαλύτερους χρόνους. Η οργανολογία του GPC καθώς και ο τρόπος διαχωρισμού των μορίων στις στήλες του GPC απεικονίζεται στο Σχήμα 1.36. Στη χρωματογραφία GPC, σε αντίθεση με άλλες χρωματογραφικές μεθόδους, υπάρχει ένα ανώτατο όριο στο χρόνο έκλουσης, διότι κανένα προς ανάλυση είδος δεν μπορεί να κατακρατηθεί περισσότερο από αυτό που διεισδύει στη στατική φάση, δηλαδή το διαλύτη.

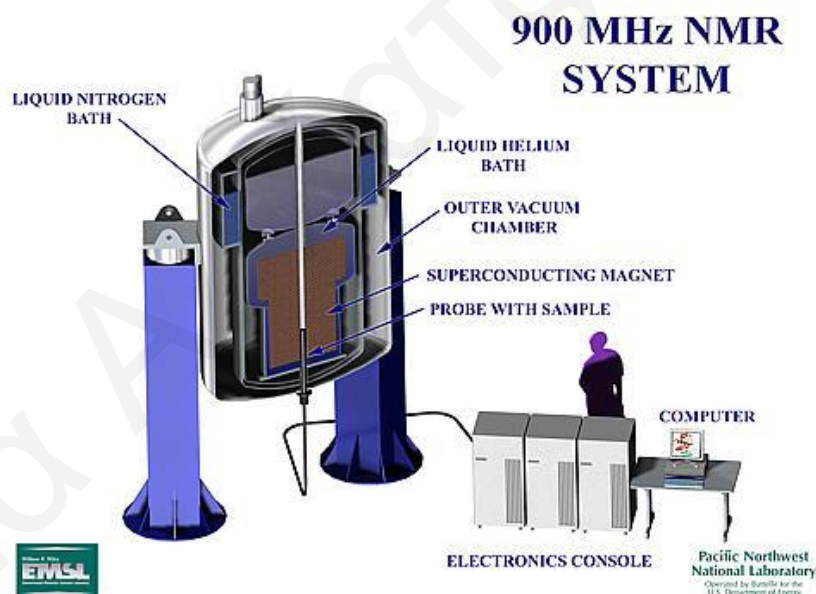


Σχήμα 1.36. Οργανολογία του GPC και τρόπος διαχωρισμού των μορίων στη στήλη.

Το λαμβανόμενο χρωματογράφημα παρουσιάζει το σήμα του ανιχνευτή (συνήθως ανιχνευτή δείκτη διάθλασης) ως προς το χρόνο έκλουσης. Στην πραγματικότητα αυτό που ανιχνεύεται είναι το σήμα του ανιχνευτή ως προς τον όγκο έκλουσης. Από τη βαθμονόμηση που γίνεται, συνδέονται οι τιμές του χρόνου έκλουσης με το σχετικό MB και έτσι λαμβάνεται η τιμή του MB. Από την ανάλυση του χρωματογραφήματος GPC, μπορούν να ληφθούν τιμές για τα M_n , M_p , M_w και M_w / M_n . Το M_n είναι το μέσου-αριθμού MB και εκφράζει το μέσο MB με κριτήριο το σχετικό πλήθος πολυμερών. Το M_w είναι το μέσου-βάρους MB και εκφράζει το MB με κριτήριο το σχετικό MB των πολυμερών. Ο λόγος των δύο, M_w / M_n , ορίζει το δείκτη πολυδιασποράς ο οποίος λαμβάνει τιμές από το 1 μέχρι το άπειρο. Αν ο λόγος αυτός ισούται με 1, τότε η κατανομή των MB είναι τέλεια, δηλαδή όλα τα μόρια έχουν ακριβώς το ίδιο MB. Όσο το M_w / M_n μεγαλώνει, οι κατανομές των MB γίνονται πιο ευρείες. Το M_p είναι το MB στο μέγιστο της κορυφής που λαμβάνεται από το χρωματογράφημα. Τέλος, το θεωρητικό MB του πολυμερούς που λαμβάνεται από ένα «ζωντανό» πολυμερισμό μπορεί να υπολογιστεί σαν το γινόμενο του MB του μονομερούς επί το θεωρητικό ΒΠ, συν το MB του κομματιού του εκκινητή το οποίο ενσωματώνεται στο πολυμερές.

1.3.2.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού είναι ένα από τα σημαντικότερα εργαλεία που διαθέτει ο χημικός και ο βιοχημικός για τον προσδιορισμό της δομής διαφόρων χημικών ουσιών. Είναι η πρώτη μέθοδος προσδιορισμού της δομής των μορίων. Η τεχνική είναι επίσης χρήσιμη για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που απορροφούν. Στη διαδικασία της απορρόφησης, μετέχουν οι πυρήνες των ατόμων και όχι τα ηλεκτρόνια. Οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία όταν βρίσκονται εντός ισχυρού μαγνητικού πεδίου. Η φασματοσκοπία αυτή βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων από 4 έως 900 MHz. Με αυτή τη φασματοσκοπική μέθοδο μπορούν να χαρακτηριστούν μικρά οργανικά μόρια, καθώς επίσης και μόρια μεγάλου μεγέθους όπως τα πολυμερή, λαμβάνοντας πληροφορίες για τον ανθρακικό σκελετό και τα υδρογόνα των προς μελέτη μορίων. Στο Σχήμα 1.37 φαίνεται η οργανολογία ενός φασματομέτρου NMR.



Σχήμα 1.37. Οργανολογία φασματογράφου NMR.

Όταν ένας πυρήνας βρεθεί σε μαγνητικό πεδίο, τότε το μαγνητικό πεδίο προκαλεί μία περιστροφική κίνηση του πυρηνικού spin γύρω από τον άξονα του μαγνητικού πεδίου. Αυτή η συχνότητα περιστροφής, ονομάζεται συχνότητα Larmor. Τα spin μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μία ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ίση με αυτή της Larmor, οπότε παρατηρείται και το φαινόμενο του συντονισμού, όπου έχουμε μετάπτωση από μία

κατάσταση σε άλλη. Στη συνέχεια, ο κάθε συντονισμένος πυρήνας απελευθερώνει ενέργεια σε μία χαρακτηριστική συχνότητα η οποία εμφανίζεται σαν κορυφή στο φάσμα.

Οι πυρήνες που παρουσιάζουν μονό αριθμό πρωτονίων, όπως ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , αλλά και όσοι παρουσιάζουν μη μηδενικό spin, π.χ. ^{14}N , ^{17}O , μπορούν να μελετηθούν με NMR.

Η κάθε κορυφή παρουσιάζει μία χημική μετατόπιση, η οποία προκαλείται από μικρά μαγνητικά πεδία, τα οποία δημιουργούνται από τα ηλεκτρόνια καθώς αυτά κινούνται γύρω από τους πυρήνες. Τα πεδία αυτά συνήθως αντιτίθενται στο εφαρμοζόμενο πεδίο με αποτέλεσμα οι πυρήνες να εκτίθενται σε ένα πεδίο λίγο μικρότερο από το εξωτερικό. Η χημική μετατόπιση (δ) δίνεται από τον τύπο:

$$\delta = (\nu - \nu_0) / \nu_0 \times 10^6$$

όπου ν , η συχνότητα συντονισμού του μορίου και ν_0 , η συχνότητα συντονισμού της ένωσης αναφοράς, που συνήθως είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS), το οποίο εμφανίζει μία οξεία κορυφή σε υψηλό πεδίο, που σχεδόν πάντα είναι απομονωμένη και μακριά από τις κορυφές ενδιαφέροντος σε ένα φάσμα.

Σε ένα φάσμα NMR, πολλές φορές οι απορροφήσεις σχάζονται σε $n+1$ κορυφές, όπου n είναι ο αριθμός των γειτονικών ατόμων που επιδρούν στο μαγνητικό πεδίο του συντονισμένου πυρήνα, μεταβάλλοντας τη συχνότητα συντονισμού τους. Η κορυφή συντονισμού διασπάται με διάστημα J , από ένα άλλο πυρήνα.

Ένα μοναδικό χαρακτηριστικό των φασμάτων NMR πρωτονίων, είναι η άμεση αναλογία μεταξύ των εμβαδών των κορυφών και του αριθμού των πυρήνων που ευθύνονται για την κορυφή αυτή. Έτσι, μπορεί να γίνει η χαρτογράφηση του ανθρακικού σκελετού με τα υδρογόνα σε ένα μόριο.

1.3.2.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Σε αυτή τη μέθοδο χαρακτηρισμού μετράται η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός υπό μία συγκεκριμένη γωνία. Το δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική δέσμη φωτός με τη χρήση ενός laser. Η ακτινοβολία αυτή σκεδάζεται από τα σωματίδια στο δείγμα. Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός υπό μία συγκεκριμένη γωνία σε συνάρτηση του χρόνου. Συγκεκριμένα, μετρά τη διακύμανση από μία μέση τιμή της έντασης σε σχέση με το χρόνο (σε msec). Αυτό αποτελεί τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function):

$$C(t) = [A \cdot \exp(-2\Gamma \cdot t)] + B \quad (1.1)$$

όπου το A είναι μία σταθερά που καθορίζεται από το σχεδιασμό του οργάνου, το B είναι η γραμμή αναφοράς (baseline) και το Γ είναι ο συντελεστής αυτοσυσχέτισης.

Από αυτή την εξίσωση 1.1 υπολογίζεται το Γ . Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας την πιο κάτω εξίσωση, υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης D :

$$\Gamma = D \cdot q^2 [\text{rad} \cdot \text{sec}^{-1}] \quad (1.2)$$

Η τιμή του q υπολογίζεται από την εξίσωση 1.3:

$$q = \left(\frac{2\pi \cdot n}{\lambda_o} \right) \cdot 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.3)$$

όπου λ_o είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser, θ η γωνία σκέδασης και n ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη.

Ακολουθώς, γνωρίζοντας το συντελεστή διάχυσης και με βάση την πιο κάτω εξίσωση, υπολογίζεται η υδροδυναμική διάμετρος του μορίου, D_h , με την παραδοχή ότι το μόριο είναι σφαιρικό:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi \cdot \eta \cdot d} [\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}] \quad (1.4)$$

όπου το k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, το T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και το η το δυναμικό ιξώδες του διαλύτη.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου σκέδασης φωτός σε σχέση με άλλες μεθόδους προσδιορισμού του μεγέθους ενός μορίου είναι:

1. Απαιτεί μικρό όγκο δείγματος.
2. Είναι απόλυτη μέθοδος.
3. Είναι γρήγορη μέθοδος.
4. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος για το δείγμα.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζει η μέθοδος αυτή είναι η ευαισθησία της στη σκόνη, για αυτό και τα δείγματα διηθούνται πριν χρησιμοποιηθούν.

1.3.2.4. Νεφελομετρία

Η μέθοδος της νεφελομετρίας χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των θερμοκρασιών νεφέλωσης των διαλυμάτων των πολυμερών. Στη μέθοδο αυτή, καταγράφονται οι αλλαγές στην οπτική πυκνότητα, σε σταθερό μήκος κύματος, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύματος του πολυμερούς. Η τιμή της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται απότομη αύξηση στην οπτική πυκνότητα του διαλύματος λαμβάνεται σαν η θερμοκρασία νεφέλωσης. Φυσικοχημικά, ο όρος «θερμοκρασία νεφέλωσης» είναι η θερμοκρασία στην οποία ο διαλύτης παύει να είναι καλός διαλύτης για το δείγμα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων συσσωματωμάτων που προκαλεί αύξηση στη σκέδαση φωτός που ανιχνεύεται από το φασματοφωτόμετρο. Το φαινόμενο αυτό αναλύθηκε από τον Flory (Flory 1953), σύμφωνα με τον οποίο η θερμοκρασία θ (Θ) περιγράφεται από την έκφραση:

$$\Theta = \frac{\kappa_1 T}{\psi_1} \quad 1.5$$

όπου κ_1 είναι μία ενθαλπική παράμετρος, ψ_1 είναι μέτρο της εντροπίας του διαλύτη και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Αυτές οι παράμετροι σχετίζονται με την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins πολυμερούς-διαλύτη, χ , μέσω της έκφρασης:

$$\kappa_1 - \psi_1 = \chi - \frac{1}{2} \quad 1.6$$

Συνδυασμός των εξισώσεων 1.5 και 1.6 δίνει την ακόλουθη έκφραση για το χ :

$$\frac{1}{2} - \chi = \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T} \right) \quad 1.7$$

Από την εξίσωση 1.7 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Το ψ_1 πρέπει να είναι αδιάστατη ποσότητα
- ii. Το Θ πρέπει να έχει τις ίδιες διαστάσεις όπως η θερμοκρασία
- iii. Οι ίδιες αρνητικές και θετικές τιμές θα πρέπει να λαμβάνονται για $T > \Theta$ και $T < \Theta$, αντίστοιχα, δεδομένου ότι το ψ_1 είναι θετικό (π.χ. διαλύματα πολυμερών σε οργανικό διαλύτη, παρουσιάζουν UCST).

Παρατηρώντας την εξίσωση 1.7, όταν το ψ_1 παίρνει αρνητικές τιμές, όπως στην περίπτωση των πολυμερών με LCST (π.χ. πολυμερή σε υδατικά διαλύματα), τότε, καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται, το χ θα αυξάνεται και αυτό και ο διαλύτης θα γίνεται φτωχότερος.

Επιπρόσθετα με την ποιότητα του διαλύτη, για την καταβύθιση των αμφοφιλικών πολυμερών, θα πρέπει να ληφθούν υπόψη οι επιδράσεις της στερεικής σταθεροποίησης. Αμφοφιλικά μόρια μπορούν να σταθεροποιούνται σε ένα διαλύτη λόγω της ικανότητάς

τους να σχηματίζουν μικύλια. Στην απουσία φορτίου, η σταθεροποίηση αυτών των τμημάτων ελέγχεται κυρίως από αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται λόγω στερικών παρεμποδίσεων των λυόφιλων τμημάτων που σχηματίζουν την κορώνα του μικυλίου. Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs της στερικής σταθεροποίησης μεταξύ δύο μικυλίων δίνεται από την εξίσωση 1.8 (Hunter 2001):

$$\Delta G = 2kT \left(\frac{V_s}{V_1} \right) v^2 i^2 \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\int_0^d \hat{\rho}_d \hat{\rho}'_d dx \right) \quad 1.8$$

όπου το V_s είναι ο όγκος μίας επαναλαμβανόμενης μονάδας λυόφιλου μονομερούς, το V_1 είναι ο όγκος ενός μορίου διαλύτη, το v υποδηλώνει τον αριθμό των αλυσίδων ανά μονάδα επιφάνειας, το i είναι ο αριθμός των λυόφιλων μονάδων ανά αλυσίδα (βαθμός πολυμερισμού), το d είναι η απόσταση μεταξύ δύο μικυλίων, και $\hat{\rho}_d$ και $\hat{\rho}'_d$ είναι οι αριθμοί πυκνότητας του πρώτου και δεύτερου μικυλίου, αντίστοιχα. Σύμφωνα με την εξίσωση 1.8, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός αλυσίδων ανά μονάδα επιφάνειας και όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός πολυμερισμού των λυόφιλων μονάδων, τόσο θετικότερη είναι η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για στερική σταθεροποίηση, με αποτέλεσμα την άπωση των δύο μικυλίων. Επιπλέον, η εξίσωση 1.8 δείχνει ότι όταν $\chi < 1/2$, δεν ευνοείται διαμικυλιακή συσσωμάτωση, διότι το ΔG παραμένει πάντοτε θετικό, ανεξάρτητα από το πόσο κοντά βρίσκονται τα δύο μικύλια, λόγω των πιο ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων που πηγάζουν ανάμεσα στο πολυμερές και το διαλύτη σε σχέση με τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα μικύλια. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη γίνονται λιγότερο ευνοϊκές από τις διαμικυλιακές αλληλεπιδράσεις, οδηγώντας σε διαμικυλιακή συσσωμάτωση που προκαλεί αυξημένη σκέδαση.

1.3.2.5. Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία

Τα νετρόνια παράγονται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες ή επιταχυντές από πυρηνικές αντιδράσεις. Κατά την παραγωγή τους έχουν πολύ υψηλή ενέργεια για να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα σκέδασης και για αυτό πρέπει να επιβραδυνθούν (με επιβραδυντές νετρονίων) μέχρις ότου η κινητική τους ενέργεια να αντιστοιχεί με αυτή σε θερμοκρασία δωματίου (θερμά νετρόνια) ή μικρότερη (ψυχρά νετρόνια), στο σημείο όπου τα νετρόνια χαρακτηρίζονται από μήκος κύματος de Broglie $\lambda = \frac{h}{(m_n v)} \approx 1 - 10 \text{ \AA}$, όπου m_n η μάζα του νετρονίου και v η ταχύτητά του, συγκρίσιμο με τυπικές διατομικές διαστάσεις. Για το λόγο αυτό, η σκέδαση νετρονίων αναλύεται με τη θεωρία σκέδασης Debye-Gans από μεγάλα σωματίδια. Η διαφορά με την περίπτωση του ορατού φωτός είναι ότι εδώ δεν είναι χρήσιμη η έννοια του δείκτη διάθλασης. Επίσης, τα νετρόνια είναι

αρκετά βαριά σωματίδια και δεν σκεδάζονται από τα ηλεκτρόνια όπως γίνεται με το φως και τις ακτίνες X. Τα νετρόνια έχουν μαγνητική ροπή, αλλά έχουν μηδενική ηλεκτρική διπολική ροπή και μηδενικό ηλεκτρικό φορτίο, γι αυτό έχουν αμελητέα αλληλεπίδραση με τα ηλεκτρόνια. Κατά συνέπεια, τα νετρόνια σκεδάζονται μόνο από τους πυρήνες των ατόμων, με τους οποίους η αλληλεπίδραση είναι πολύ ισχυρή αλλά και εξαιρετικά μικρής εμβέλειας (10^{-15} m). Η ακριβής γνώση όλων των αλληλεπιδράσεων ενός σύνθετου συστήματος με δέσμη νετρονίων δεν είναι δυνατή, και για το λόγο αυτό γίνεται αντικατάσταση της πραγματικής αλληλεπίδρασης με άθροισμα ψευδοδυναμικών:

$$U(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (1.9)$$

όπου $U(\vec{r})$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης, j είναι ο σκεδάζων πυρήνας στη θέση \vec{R}_j και η ποσότητα b_j έχει διαστάσεις μήκους και ονομάζεται μήκος σκέδασης νετρονίων του πυρήνα j , δ είναι η συνάρτηση δέλτα Dirac και $\hbar = h / 2\pi$ (Hunter 2001).

Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι τιμές b_j για διάφορους πυρήνες.

Πυρήνας	^1H	^2H	C	N	O	Na	Si	Cl	Ti
b (10^{-15} m)	-3.741	6.674	6.648	9.36	5.805	3.63	4.15	9.58	-3.30

Αξιοσημείωτα είναι τα εξής: (1) Δεν υπάρχει συστηματική εξάρτηση από τον ατομικό αριθμό. Σε αντίθεση λοιπόν με τις ακτίνες X που σκεδάζονται ικανοποιητικά από βαριά άτομα με πολλά ηλεκτρόνια, τα νετρόνια σκεδάζονται έντονα και από πολύ μικρά άτομα. (2) Τα b_j μπορούν να είναι θετικά ή αρνητικά, με τις αρνητικές τιμές b_j να δείχνουν ότι μπορεί να υπάρξει εύκολα καταστρεπτική συμβολή, διαφορετικού τύπου από ό,τι αυτή του φωτός, και καθορισμένη αυστηρά από τη χημική σύσταση. Η μέση τιμή του δυναμικού αλληλεπίδρασης των νετρονίων με ένα υλικό όγκου V είναι:

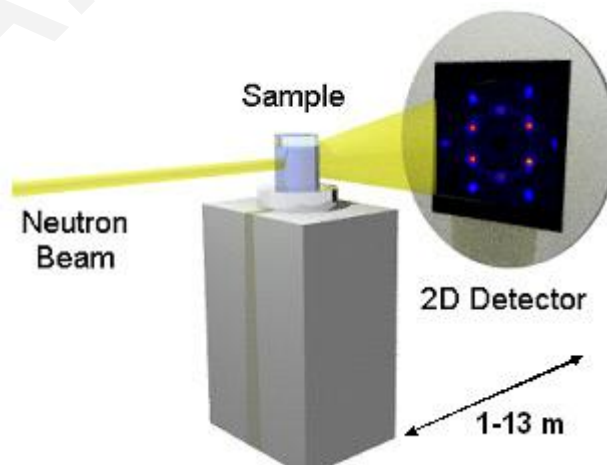
$$\bar{U} = \frac{1}{V} \int_V U(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \int_V \sum_j \frac{b_j}{V} \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \Rightarrow$$

$$\bar{U} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j \frac{b_j}{V} \quad (1.10)$$

Η ποσότητα $B = \sum_j \frac{b_j}{V}$ λέγεται πυκνότητα μήκους σκέδασης. Δύο υλικά με τελείως διαφορετική σύσταση, αλλά με την ίδια πυκνότητα μήκους σκέδασης, θα έχουν

την ίδια σκέδαση. Η διαφορά $B_1 - B_2$ μεταξύ δύο υλικών ονομάζεται αντίθεση λαμπρότητας (contrast). Σημαντική εφαρμογή αυτής της ιδιαίτερης ιδιότητας των νετρονίων αποτελεί η τεχνική contrast matching, δηλαδή ταύτιση λαμπρότητας. Ταύτιση μίας περιοχής του σκεδαστή με το διαλύτη οδηγεί σε εξαφάνιση αυτής της περιοχής και εστίαση του υπόλοιπου σωματιδίου. Έτσι, με τον τρόπο αυτό, τμήματα του ίδιου σωματιδίου μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά.

Τα νετρόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος επιλέγονται από μία δέσμη με ανάκλαση Bragg από ένα κατάλληλο κρύσταλλο (π.χ. γραφίτη) είτε με πέρασμά τους μέσω μίας περιστρεφόμενης έλικας της οποίας η ταχύτητα και το βήμα είναι ρυθμισμένα έτσι ώστε να επιτρέπουν τη μεταφορά μόνο των νετρονίων με την επιθυμητή ταχύτητα. Ακολούθως, η μονοχρωματική δέσμη ευθυγραμμίζεται με κατάλληλα διαφράγματα πριν προσκρούσει στο δείγμα, και η σκεδαζόμενη ένταση μετράται σε κάποιον ανιχνευτή (Σχήμα 1.38). Τα νετρόνια σκεδαζονται κατά Debye-Gans και, λόγω του πολύ μικρού κύματός τους, χρειάζεται πάντα ο υπολογισμός του παράγοντα μορφής. Για να απλοποιηθεί η σχετική θεωρία, τα πειράματα σκέδασης γίνονται πάντα σε πολύ μικρές γωνίες, $0.05^\circ < \theta < 5^\circ$, $0.4 \text{ nm} < \lambda < 1.2 \text{ nm}$, $0.01 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$, όπου q ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης, $q = ((4\pi/\lambda)\sin(\theta/2))$, γνωστά σαν πειράματα SANS (Higgins και Benoit 1996). Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου SANS είναι ότι για την ανάλυση του παράγοντα μορφής απαιτείται μόνο η γνώση της τοπικής χημικής σύστασης που καθορίζει πλήρως την πυκνότητα μήκους σκέδασης $B(\vec{r})$.



Σχήμα 1.38. Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, η οποία χρησιμοποιείται για να καθορίσει τη νανομετρική δομή δειγμάτων.

Η ανάλυση των πειραμάτων σκέδασης νετρονίων γίνεται με τη βοήθεια της στατιστικής μηχανικής και της μαθηματικής μεθόδου των μετασχηματισμών Fourier

(Higgins and Benoît 1996, Hunter 2001). Για τη σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ ισχύει η εξίσωση 1.11:

$$I(q) = \left\langle \left| \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_j \sum_k b_j b_k \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)) \right\rangle \quad 1.11$$

Η ανάλυση δυσχεραίνεται από την παρουσία αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κέντρων σκέδασης, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι πυρήνες ατόμων. Σε σχετικά αραιά συστήματα ισχύει ότι:

$$I(q) \sum_n \left| F_n(\vec{q}) \right|^2, \quad F_n(\vec{q}) = \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \quad 1.12$$

Όπου τώρα το n είναι σωματίδιο και το άθροισμα στη σχέση $F_n(q)$ γίνεται πάνω σε άτομα που υπάρχουν σε ένα συγκεκριμένο σωματίδιο. Η ποσότητα $F_n(q)$ είναι ο παράγοντας μορφής του συγκεκριμένου σωματιδίου.

Το άθροισμα μετατρέπεται σε ολοκλήρωμα επάνω στον όγκο του σωματιδίου, οπότε:

$$F(\vec{q}) = \int [B(\vec{r}) - B_s] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad 1.13$$

όπου B_s είναι η πυκνότητα μήκους σκέδασης για το διαλύτη. Ο παράγοντας μορφής $F(\vec{q})$ εξαρτάται από το σχετικό προσανατολισμό του σωματιδίου και του διανύσματος \vec{q} (γωνία θ). Σε ισότροπα σωματίδια, στα οποία η συνάρτηση $B(\vec{r})$ είναι η συνάρτηση μόνο του $r = |\vec{r}|$, ισχύει ότι:

$$F(\vec{q}) = 4\pi \int [B(\vec{r}) - B_s] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad 1.14$$

Εάν, για παράδειγμα, το σωματίδιο είναι μία σφαίρα με ομοιόμορφη πυκνότητα μήκους σκέδασης B_p , τότε προκύπτει:

$$F(q) = 3V (B_p - B_s) \frac{\sin(qR_p) - \cos(qR_p)}{(qR_p)^3} \quad 1.11$$

Ο παράγοντας μορφής $F(\vec{q})$ συνδέεται με τον $P(\theta)$ (σκέδαση φωτός) μέσω της σχέσης $P = F^2$.

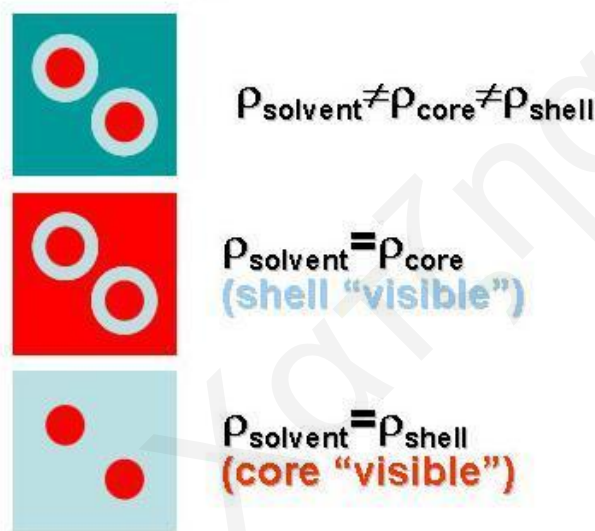
Η δύναμη της μεθόδου SANS βασίζεται στην τεχνική contrast matching. Θεωρώντας ένα σφαιρικό σωματίδιο με πυρήνα ακτίνας a , με πυκνότητα B_c και φλοιό πάχους b με πυκνότητα B_{sh} η ολοκλήρωση του $F(\vec{q})$ στην περίπτωση αυτή δίνει:

$$F(q) = V_c (B_c - B_{sh}) f(qa) + V (B_{sh} - B_s) f(q(a+b))$$

$$f(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3}$$
1.15

Με χρήση της ισοτοπικής αντικατάστασης του ^1H και του ^2H είναι δυνατόν να επιτευχθεί ο εκμηδενισμός της σκεδαζόμενης έντασης (ταύτιση λαμπρότητας) από τμήματα του σωματιδίου. Εάν, για παράδειγμα, $B_c = B_{sh}$, τότε είναι «ορατό» ολόκληρο το σωματίδιο ακτίνας $a + b$. Αν $B_{sh} = B_s$ και $B_c \neq B_{sh}$, τότε είναι «ορατός» μόνο ο πυρήνας ακτίνας a του σωματιδίου (Σχήμα 1.39).

Small-Angle Neutron Scattering:

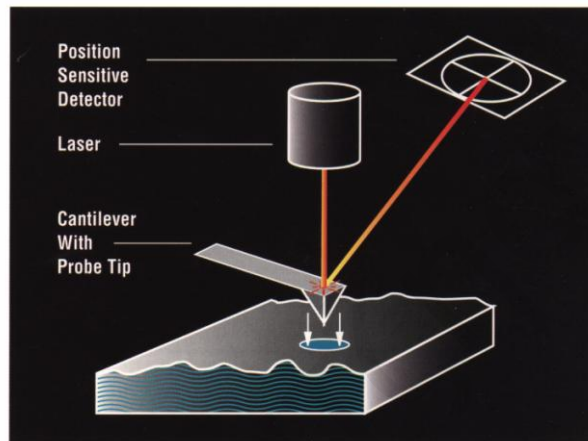


Σχήμα 1.39. Ταύτιση λαμπρότητας στη σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία.

1.3.2.6. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

Η μικροσκοπία ατομικής δύναμης βασίζεται στη μέτρηση των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ μίας αιχμηρής ακίδας και της επιφάνειας του προς ανάλυση δείγματος. Η ακίδα είναι προσκολλημένη στο άκρο ενός ελάσματος, το οποίο χρησιμεύει σαν αισθητήρας της δύναμης. Κατά τη σάρωση της επιφάνειας του δείγματος από την ακίδα αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων της ακίδας και αυτών της επιφάνειας. Αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης είναι η ανάπτυξη ελκτικών ή απωστικών δυνάμεων. Οποιαδήποτε εκτροπή στην υψομετρική θέση ή τις δυναμικές ιδιότητες του ελάσματος που προκαλείται από ανάπτυξη δυνάμεων μεταξύ δείγματος και ακίδας μπορεί να μετρηθεί άμεσα. Με χρήση του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης υπάρχει η δυνατότητα δημιουργίας έγχρωμων δισδιάστατων και τρισδιάστατων τοπογραφιών της επιφάνειας με ανάλυση σε κλίμακα νανομέτρων. Η τεχνική AFM αποτελεί ένα πολύ βασικό όργανο για

μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους των πολυμερών. Η μέτρηση βασίζεται στην ανάκλαση δέσμης laser που προσπίπτει και ανακλάται από την πάνω επιφάνεια του ελάσματος που φέρει την ακίδα. Μία φωτοδίοδος που λειτουργεί σαν ανιχνευτής προσαρμόζεται πάνω στο σαρωτή. Η φωτοδίοδος περιλαμβάνει ένα κυκλικό αισθητήρα, ο οποίος χωρίζεται σε τέσσερα τεταρτημόρια, το κάθε ένα από τα οποία είναι ανεξάρτητος αισθητήρας (Σχήμα 1.40). Από την ανίχνευση της ανακλώμενης δέσμης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η κάθετη μετατόπιση του ελάσματος. Επεξεργασία της ανακλώμενης δέσμης μέσω ψηφιακού συστήματος οδηγεί τελικά στη λήψη τοπογραφιών.



Σχήμα 1.40. Παρουσίαση του συστήματος πρόσπτωσης της δέσμης laser στο έλασμα και η ανάκλαση της στον ανιχνευτή.

Οι μέθοδοι λειτουργίας του AFM διαχωρίζονται σε στατικές και δυναμικές, ανάλογα με το αν μετράται η στατική εκτροπή ή η μεταβολή στις δυναμικές ιδιότητες του ελάσματος. Επιπλέον, οι μέθοδοι λειτουργίας του AFM διαχωρίζονται σε επαφής και μη επαφής, με βάση τον τρόπο σάρωσης του δείγματος από την ακίδα. Αρχικά, αναπτύχθηκαν δύο μέθοδοι μικροσκοπίας ατομικής δύναμης. Αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν χωρίς μεγάλη επιτυχία για μετρήσεις σε ένα ευρύ φάσμα υλικών. Οι μέθοδοι αυτές είναι η μέθοδος επαφής (contact mode) και η μέθοδος μη επαφής (non-contact mode). Πρόσφατη εξέλιξη της μεθόδου μη επαφής είναι η μέθοδος tapping mode (διακοπτόμενης επαφής).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**2.1. Χημικά Αντιδραστήρια**

Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του δισθενούς εκκινητή, του καταλύτη, του μορίου μεταφοράς αλυσίδας και των πολυμερών αγοράστηκαν από την Aldrich Γερμανίας. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του δισθενούς εκκινητή 1,4-δισ(μεθοξυτριμεθυλοσιλοξυμεθυλενο)κυκλοεξανίου [1,4-bis(methoxytrimethylsiloxymethylene)cyclohexane MTSCH] ήταν ο 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας, η διίσοπροπυλαμίνη, διάλυμα 2.5 M του κ-βουτυλολίθιου σε εξάνιο, το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο και ο διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF).

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του μορίου μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA) διθειοβενζοϊκού 2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρα (2-phenyl-prop-yl dithiobenzoate) ήταν το βενζυλοχλωρίδιο, η μεθανόλη, το θείο, το μεθοξείδιο του νατρίου, ο διαιθυλαιθέρας, διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 1 M, πυκνό υδροχλωρικό οξύ (HCl 35 %), το άνυδρο θειικό μαγνήσιο, το α-μεθυλοστυρένιο, ο τετραχλωράνθρακας (CCl₄) και το εξάνιο.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πολυμερών ήταν ο μονοδραστικός εκκινητής 1-μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-2-μεθυλοπροπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS), ο διδραστικός εκκινητής MTSCH, ο εκκινητής αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο (azobisisobutyronitrile, AIBN) το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA) ο διθειοβενζοϊκός 2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρας (2-phenyl-prop-2-yl dithiobenzoate), τα υδρόφοβα μονομερή μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl methacrylate, MMA) και μεθακρυλικός κ-βουτυλεστέρας (*n*-butyl methacrylate, *n*-BuMA) το υδρόφιλο ιοντιζόμενο μονομερές μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας [2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA), το υδρόφοβο και ιοντιζόμενο μονομερές μεθακρυλικός 2-(διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρας [2-(diethylamino)ethyl methacrylate, DEAEMA), ο καταλύτης του πολυμερισμού GTP διθειοβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο (tetrabutylammonium bibenzoate, TBBAB) και ο διασταυρωτής διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA). Σαν ξηραντικό χρησιμοποιήθηκε το υδρίδιο του ασβεστίου (calcium hydride, CaH₂) και σαν παρεμποδιστής ελευθέρων ριζών η ένυδρη 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλη (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate, DPPH).

Το THF αγοράστηκε από τη Labscan Ιρλανδίας και χρησιμοποιήθηκε σαν κινητή φάση στη χρωματογραφία (HPLC grade), και σαν διαλύτης (reagent grade) στους πολυμερισμούς με τη μέθοδο GTP. Το μεταλλικό νάτριο και κάλιο που χρησιμοποιήθηκαν για τη ξήρανση του διαλύτη του πολυμερισμού τα προμηθευτήκαμε από τη Fluka Γερμανίας. Για το χαρακτηρισμό των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι δευτεριωμένοι διαλύτες χλωροφόρμιο (CDCl_3) για τη φασματοσκοπία NMR και νερό (D_2O) και υδροχλωρικό οξύ (HCl) για τη σκέδαση νετρονίων καθώς επίσης και άλας χλωριούχου νατρίου (NaCl).

2.2. Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτή, Εκκινητή και Διαλύτη

Για την απομάκρυνση διαφόρων όξινων ακαθαρσιών καθώς και των παρεμποδιστών που υπάρχουν στα μονομερή DMAEMA, MMA, *n*-BuMA και το διασταυρωτή EGDMA, αυτά περάστηκαν δύο φορές από γυάλινες στήλες πακεταρισμένες με βασική αλουμίνα (Al_2O_3), η οποία έχει την ιδιότητα να κατακρατεί τους παρεμποδιστές και τις όξινες ακαθαρσίες. Στη συνέχεια, στα μονομερή και στο διασταυρωτή προστέθηκε μικρή ποσότητα ξηραντικού CaH_2 και αφήθηκαν υπό ανάδευση για τρεις μέρες ούτως ώστε να απομακρυνθεί και το τελευταίο ίχνος υγρασίας, ενώ για την αποτροπή πιθανού θερμικού πολυμερισμού προστέθηκε και μικρή ποσότητα παρεμποδιστή DPPH. Τα αντιδραστήρια φυλάχθηκαν στο ψυγείο και πριν από τη χρήση τους αποστάχθηκαν υπό κενό.

Το THF (διαλύτης για GTP) πριν από τη χρήση του αποστάχθηκε για μία περίπου ώρα σε ειδική αποστακτική στήλη, η οποία περιείχε ευτηκτικό κράμα νατρίου/καλίου για εξουδετέρωση κάθε πιθανού ίχνους υγρασίας. Η απόσταξη επαναλήφθηκε δύο φορές για επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας του διαλύτη. Το βενζόλιο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης για τη μέθοδο του πολυμερισμού RAFT, πριν από τη χρήση του αποστάχθηκε υπό κενό. Ο εκκινητής (CTA) που χρησιμοποιήθηκε στους πολυμερισμούς με τη μέθοδο RAFT και ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε στον πολυμερισμό με τη μέθοδο GTP τοποθετήθηκαν υπό κενό το βράδυ πριν από τον πολυμερισμό για πλήρη ξήρανσή του.

2.3. Σύνθεση Εκκινητών

2.3.1. Σύνθεση Δισθενούς Εκκινητή για το GTP

Η σύνθεση του δισθενούς εκκινητή MTSCH για το GTP πραγματοποιήθηκε με βάση τη βιβλιογραφία (Steinbrecht και Bandermann, 1989). Συγκεκριμένα, σε δίλιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL η οποία βρισκόταν υπό ατμόσφαιρα αζώτου προστέθηκαν με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας 45 mL φρεσκοαπεσταγμένου THF. Ακολούθως, προστέθηκαν

και πάλι με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας 10.2 mL δίσοπροπυλαμίνης (7.32 g, 0.0723 mol). Η δίλαιμη σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ψύχθηκε στους 0 °C. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε εξισορροποιητική χοάνη, η οποία ήταν ενωμένη με το πλάγιο στόμιο της σφαιρικής φιάλης, 29 mL διαλύματος κ-βουτυλολίθιου 2.5 M (0.0725 mol) σε εξάνιο και προστέθηκαν στάγδην στο περιεχόμενο της φιάλης. Παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από τους -0.1 °C στους 10.8 °C. Το σύστημα ενώ βρισκόταν ακόμη υπό ατμόσφαιρα αζώτου αφέθηκε υπό ανάδευση για 90 λεπτά.

Στη συνέχεια, η φιάλη τοποθετήθηκε σε Dewar που περιείχε ποσότητα ακετόνης και στερεού CO₂, μέχρι που η θερμοκρασία μειώθηκε στους -78 °C, οπότε με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας προστέθηκαν 7.5 mL 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (8.33 g, 0.0416 mol), ο οποίος είχε τοποθετηθεί από το προηγούμενο βράδυ σε CaH₂ και είχε αποσταχθεί πριν από τη χρήση του. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 120 λεπτά σε θερμοκρασία -78 °C.

Μετά την πάροδο των 120 λεπτών, παρατηρήθηκε πήξη του περιεχομένου της φιάλης, το οποίο είχε υποκίτρινο χρώμα. Λόγω της πήξης αυτής, προστέθηκαν με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας 20 mL THF. Μετά τη διάλυση του στερεού, προστέθηκαν 11.5 mL τριμεθυλοχλωροσιλάνιου (9.89 g, 0.0919 mol) και το μίγμα αφέθηκε σε ανάδευση για άλλα 120 λεπτά στους -78 °C.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε διήθηση του περιεχομένου της φιάλης με τη βοήθεια πλαστικών φίλτρων σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και εξάτμιση του THF καθώς και της περίσσειας του τριμεθυλοχλωροσιλάνιου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Ο ανακτηθείς εκκινητής MTSCH που λήφθηκε με τη διαδικασία που μόλις περιγράφηκε καθαρίστηκε περαιτέρω με απόσταξη του υπό κενό σε θερμοκρασία ~103 °C δίνοντας άχρωμο ελαιώδες υγρό.

2.3.2. Σύνθεση Μορίου Μεταφοράς Ομάδας για το RAFT

Η σύνθεση του μορίου μεταφοράς ομάδας του πολυμερισμού RAFT, ο διθειοβενζοϊκός 2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρας έγινε με βάση τη βιβλιογραφία (Becke και Hagen, 1968). Συγκεκριμένα, η σύνθεση ολοκληρώνεται σε δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η σύνθεση του διθειοβενζοϊκού οξέος με αρχικά αντιδραστήρια το βενζυλοχλωρίδιο, το θείο και το μεθοξείδιο του νατρίου, ενώ στο δεύτερο στάδιο λαμβάνεται το επιθυμητό προϊόν με αντίδραση του διθειοβενζοϊκού οξέος που παράγεται στο πρώτο στάδιο με α-μεθυλστυρένιο.

Για το πρώτο στάδιο, σε σφαιρική φιάλη των 250 mL διαλύθηκαν 6.403 g θείου (0.2 mol) σε 50 mL μεθανόλης και ακολούθως προστέθηκαν 38 mL μεθοξειδίου του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

νατρίου (30 % διάλυμα σε μεθανόλη) (0.2 mol). Το όλο σύστημα τέθηκε υπό ατμόσφαιρα αζώτου και ενώ βρισκόταν υπό ανάδευση προστέθηκαν στάγδην 11.5 mL βενζυλοχλωριδίου (11.3 g, 0.1 mol). Η προσθήκη αυτή διήρκησε περίπου μία ώρα.

Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του βενζυλοχλωριδίου, το μείγμα θερμάνθηκε στους 70 °C και διατηρήθηκε σε αυτή τη θερμοκρασία για όλη τη νύκτα. Έπειτα, το μείγμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια διηθήθηκε για απομάκρυνση του NaCl και το στερεό ξεπλύθηκε με 30 mL μεθανόλης. Αφού εξατμίστηκε η μεθανόλη από το λαμβανόμενο διήθημα με τη βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα, σε αυτό προστέθηκαν 100 mL νερού το οποίο επαναδιάλυσε το μίγμα (καφέ χρώματος).

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση της καφετιάς υδατικής φάσης με διαιθυλαιθέρα (3 × 50 mL). Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν 50 mL διαιθυλαιθέρα πάνω από την υδατική φάση μέσα στην εκχυλιστική χοάνη και έπειτα τοποθετήθηκε πυκνό HCl (35 %), οπότε το χρώμα μετακινήθηκε στην οργανική φάση. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για άλλες 5 φορές, μέχρι που η υδατική φάση σχεδόν αποχρωματίστηκε.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση της οργανικής φάσης με διάλυμα NaOH (1 M, 4 × 50 mL) και ακολούθως τοποθετήθηκε στρώμα διαιθυλαιθέρα (50 mL) πάνω από την υδατική φάση στην εκχυλιστική χοάνη και πάλι τοποθετήθηκε πυκνό διάλυμα HCl στην υδατική φάση. Πραγματοποιήθηκαν 3 εκχυλίσεις με διαιθυλαιθέρα (3 × 50 mL).

Η οργανική φάση διαχωρίστηκε και ξηράθηκε με χρήση άνυδρου θειικού μαγνησίου, ενώ ο διαλύτης απομακρύνθηκε με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα οπότε λήφθηκε το διθειοβενζοϊκό οξύ ως σκουρόχρωμη βιολετιά ουσία με ελαιώδη υφή. Το προϊόν αυτό θεωρήθηκε αρκετά καθαρό, οπότε χρησιμοποιήθηκε αμέσως για το δεύτερο στάδιο, επειδή είναι ασταθές και δεν μπορεί να αποθηκευτεί.

Στο δεύτερο στάδιο, σε σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκαν 9.047 g διθειοβενζοϊκού οξέος, 9.188 g α-μεθυλοστυρενίου (0.0777 mol) και 40 mL τετραχλωράνθρακα. Το μίγμα αυτό τέθηκε υπό ανάδευση και θερμάνθηκε στους 70 °C για 20 ώρες. Το λαμβανόμενο προϊόν καθαρίστηκε με χρωματογραφία στήλης σε silica gel (40, 70-230) χρησιμοποιώντας ως διαλύτη το εξάνιο. Στη συνέχεια, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα (με θέρμανση στους 40 °C) οπότε λήφθηκε το τελικό προϊόν ως σκουρόχρωμη βιολετιά ουσία με ελαιώδη υφή.

Το τελικό προϊόν ξηράθηκε σε φούρνο κενού για μία μέρα και ακολούθως φυλάχτηκε στο ψυγείο.

2.4. Σύνθεση Πολυμερών

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συντέθηκαν τόσο γραμμικά πολυμερή όσο και πλέγματα πολυμερών. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν 5 οικογένειες γραμμικών πολυμερών και 3 οικογένειες πολυμερικών πλεγμάτων.

2.4.1. Σύνθεση Αμφιφιλικών Γραμμικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών

Από τις πέντε οικογένειες γραμμικών πολυμερών αυτής της Διδακτορικής Διατριβής, όλες συντέθηκαν με GTP, εκτός από μία που συντέθηκε με πολυμερισμό RAFT.

2.4.1.1. Σύνθεση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο RAFT

Η οικογένεια γραμμικών πολυμερών που συντέθηκε με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT αποτελείται από τέσσερα αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή DMAEMA-MMA με δύο έως και πέντε τμήματα, ενώ επίσης συντέθηκε και το ομοπολυμερές του DMAEMA. Η σύνθεση των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με σταδιακή προσθήκη των μονομερών.

Πιο κάτω περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσής τους. Για τη σύνθεση του ομοπολυμερούς του DMAEMA, σε μία σφαιρική φιάλη αναμίχθηκαν 2.5 mL βενζόλιο (διαλύτης), 7 mL μονομερές DMAEMA (6.53 g, 42 mmol), 0.070 g εκκινητή AIBN (0.426 mmol) και 0.220 g CTA (0.808 mmol). Έπειτα, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι κατά τους οποίους ψύχθηκε με τη βοήθεια υγρού αζώτου μέχρι πήξεως το περιεχόμενο της φιάλης, εφαρμόστηκε κενό και τέλος αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου (freeze-thaw-evacuate cycles). Ακολούθως, το περιεχόμενο της φιάλης, ενώ βρισκόταν υπό ανάδευση, θερμάνθηκε στους 63 °C για 19 ώρες, οπότε λήφθηκε το ομοπολυμερές του DMAEMA, το οποίο καταβυθίστηκε σε εξάνιο και ξηράθηκε σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου. Για τη λήψη των συμπολυμερών με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά στη φιάλη του πολυμερισμού αντί να διαλυθεί καθαρό CTA, διαλύθηκε ποσότητα του ομοπολυμερούς του DMAEMA που μόλις συντέθηκε και στην αλυσίδα του οποίου ήταν ενσωματωμένο το CTA (macroCTA). Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση του διαδρομερούς συμπολυμερούς, 31 mg AIBN (0.189 mmol) και 5.0 g από το ομοπολυμερές του DMAEMA που συντέθηκε (0.0354 mmol) διαλύθηκαν σε 6.1 mL βενζολίου. Έπειτα, προστέθηκαν 1.2 mL MMA (1.12 g, 11 mmol) ενώ ακολούθησαν και πάλι οι τρεις κύκλοι κατά τους οποίους ψήχθηκε μέχρι πήξεως το περιεχόμενο της φιάλης, εφαρμόστηκε κενό και τέλος αφέθηκε να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της φιάλης τέθηκε υπό ανάδευση και θερμάνθηκε στους 63 °C για 19.5 ώρες με αποτέλεσμα τη σύνθεση του διαδρομερούς συμπολυμερούς. Τα υπόλοιπα συμπολυμερή

με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων συντέθηκαν με ανάλογο τρόπο και παρασκευάστηκαν μέχρι και το πεντααδρομερές συμπολυμερές.

2.4.1.2. Σύνθεση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο GTP

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή συντέθηκαν τέσσερις οικογένειες γραμμικών συμπολυμερών με τη μέθοδο GTP. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη μέθοδος, για αυτό τα γυαλικά που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις συνθέσεις έπρεπε να είναι πολύ καθαρά και απαλλαγμένα από κάθε υγρασία. Έτσι, όλα τα γυαλικά πλύθηκαν πολύ καλά διαδοχικά σε λουτρό βάσης και λουτρό οξέος, ξεπλύθηκαν προσεκτικά με νερό και ακετόνη και ακολούθως ξηράθηκαν σε φούρνο στους 120 °C κατά τη διάρκεια της νύκτας πριν από τη μέρα της σύνθεσης. Αμέσως πριν από τη χρήση τους τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα μέχρι να κρυσώσουν.

Η σύνθεση όλων των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Για την πρώτη οικογένεια που συντέθηκε με τη μέθοδο αυτή έγινε χρήση μονοσθενούς εκκινητή και όλα τα συντεθέντα (συμ)πολυμερή λήφθηκαν από την ίδια φιάλη της αντίδρασης, λαμβάνοντας μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς αρκετό δείγμα, το οποίο στη συνέχεια καταβυθιζόταν σε εξάνιο και ξηραινόταν σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου. Για τις άλλες τρεις οικογένειες γραμμικών συμπολυμερών που συντέθηκαν έγινε χρήση δισθενούς εκκινητή και για κάθε διαφορετικό (συμ)πολυμερές έγινε χρήση διαφορετικής φιάλης αντίδρασης.

Στην πρώτη οικογένεια συμπολυμερών που συντέθηκε με τη μέθοδο GTP συντέθηκαν συνολικά επτά πολυμερή: το ένα από αυτά ήταν το ομοπολυμερές του υδρόφιλου DMAEMA και τα υπόλοιπα έξι ήταν συμπολυμερή του DMAEMA με το υδρόφοβο MMA, έχοντας από δύο μέχρι και επτά τμήματα. Όλα τα τμήματα του DMAEMA είχαν θεωρητικό βαθμό πολυμερισμού (BΠ) ίσο με 20 και όλα τα τμήματα του MMA είχαν θεωρητικό BΠ ίσο με 10. Η διαδικασία σύνθεσης αυτής της οικογένειας πολυμερών, δηλαδή η λήψη όλων των πολυμερών από την ίδια φιάλη αντίδρασης, εξασφάλισε πανομοιότυπα τμήματα σε όλα τα συμπολυμερή. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα που πηγάζει από τις αβεβαιότητες στις πυκνότητες των διαλυμάτων των (συμ)πολυμερών στα διάφορα στάδια του πολυμερισμού, και για να εξασφαλιστεί η προσθήκη της σωστής ποσότητας μονομερούς σε κάθε στάδιο, η ακριβής μάζα του πολυμερικού διαλύματος που λαμβανόταν κάθε φορά καθοριζόταν σταθμικά και έτσι η απαραίτητη ποσότητα μονομερούς που έπρεπε να προστεθεί μπορούσε να υπολογιστεί με ακρίβεια. Πιο κάτω περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης του τριαδρομερούς συμπολυμερούς της οικογένειας αυτής. Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα καταλύτη TBABB, 90 mL φρεσκοαπεσταγμένου διαλύτη THF και

ακολούθως προστέθηκαν 1.1 mL εκκινητή MTS (0.94 g, 5.4 mmol). Όλες οι προσθήκες έγιναν με τη βοήθεια γυάλινων συριγγών, ενώ η αντίδραση διεξαγόταν κάτω από ατμόσφαιρα αζώτου και υπό συνεχή ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκαν κατά σταγόνες 17.7 mL DMAEMA (16.5 g, 105 mmol) οπότε παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας από τους 23.4 °C στους 37.7 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά ~5 °C, λήφθηκε δείγμα (0.2 mL) για χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (GPC) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (¹H NMR) και επιπλέον 31 mL (29.03 g) από το διάλυμα της αντίδρασης ώστε να ληφθούν 4.9 g ομοπολυμερούς του DMAEMA. Ακολούθως, προστέθηκαν 3.9 mL MMA (3.66 g, 36.5 mmol) οπότε παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας (27.1 – 33.1 °C). Μετά από μείωση της θερμοκρασίας λήφθηκε μικρό δείγμα (0.2 mL) από το σχηματιζόμενο διαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA_{20-b}-MMA₁₀ για ανάλυση με GPC και με φασματοσκοπία ¹H NMR, ενώ λήφθηκαν επίσης άλλα 24.5 mL (24.44 g) διαλύματος για ανάκτηση του διαδρομερούς συμπολυμερούς κι έπειτα προστέθηκαν 8.3 mL DMAEMA (7.74 g, 49.3 mmol) τα οποία οδήγησαν στο σχηματισμό του τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA₂₀. Και πάλι, λήφθηκε μικρό δείγμα (0.2 mL) από το σχηματιζόμενο τριαδρομερές συμπολυμερές για ανάλυση με GPC και με φασματοσκοπία ¹H NMR, ενώ λήφθηκαν επίσης άλλα 15,6 mL (15.24 g) διαλύματος για ανάκτηση 4.9 g του τριαδρομερούς συμπολυμερούς. Στη συνέχεια, με περαιτέρω ανάλογες προσθήκες λήφθηκαν τα τετραδρομερές, πενταδρομερές, εξαδρομερές και επταδρομερές συμπολυμερή. Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση του τετραδρομερούς συμπολυμερούς DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA₁₀ προστέθηκαν 1.9 mL MMA (1.78 g, 17.6 mmol) και ακολούθως λήφθηκαν 14.2 mL διαλύματος (13.78 g). Η σύνθεση του πενταδρομερούς συμπολυμερούς DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA₂₀ επιτεύχθηκε με προσθήκη 3.9 mL DMAEMA (3.64 g, 23.2 mmol) και λήψη 11.4 mL δείγματος από το πολυμερικό διάλυμα (11.22 g). Έπειτα, το εξαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA₁₀ συντέθηκε με προσθήκη 0.8 mL MMA (0.75 g, 7.2 mmol) και λήψη δείγματος 10.8 mL του διαλύματος του εξαδρομερούς συμπολυμερούς (10.40 g). Τέλος, το επταδρομερές συμπολυμερές DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA_{20-b}-MMA_{10-b}-DMAEMA₂₀ λήφθηκε με προσθήκη 1.1 mL DMAEMA (1.01 g, 6.4 mmol).

Η σύνθεση των συμπολυμερών των άλλων οικογενειών πραγματοποιήθηκε με χρήση δισθενούς εκκινητή. Για κάθε οικογένεια παρασκευάστηκαν πέντε γραμμικά αμφιφιλικά (συμ)πολυμερή, τα οποία ήταν το ομοπολυμερές του DMAEMA ή DEAEEMA,

ενώ τα υπόλοιπα ήταν το τριαδρομερές, το πενταδρομερές, το επταδρομερές και το εννιαδρομερές συμπολυμερή των DMAEMA (ή DEAEEMA) και BuMA. Η διαφορά των συμπολυμερών των δύο αυτών οικογενειών ήταν ότι στη δεύτερη οικογένεια με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων αυξανόταν παράλληλα και το MB, ενώ η σύσταση αυξομειωνόταν. Αντιθέτως, στην τρίτη οικογένεια το MB και η σύσταση των συμπολυμερών διατηρούνταν σταθερά με αύξηση του αριθμού των τμημάτων και ο συνολικός ΒΠ παρέμενε σταθερός. Στα συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας όλα τα τμήματα του DMAEMA είχαν ΒΠ ίσο με 25 και όλα τα τμήματα του BuMA είχαν ΒΠ ίσο με 5.

Πιο κάτω δίνεται μία τυπική διαδικασία σύνθεσης για την παρασκευή του γραμμικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς της δεύτερης οικογένειας. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL στην οποία είχε τοποθετηθεί μικρή ποσότητα καταλύτη TBABB και τέθηκε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου προστέθηκαν με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας 23.4 mL φρεσκοαποσταγμένου THF και μετά 0.3 mL εκκινητή MTSCH (0.36 g, 1.05 mmol). Ακολούθως, το όλο σύστημα τέθηκε υπό ανάδευση και προστέθηκαν με αργό ρυθμό 4.4 mL μονομερούς DMAEMA (4.11 g, 26.11 mmol), οπότε παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 27.8 °C σε 44.3 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά ~5 °C, λήφθηκε μικρό δείγμα (0.2 mL) από το σχηματιζόμενο ομοπολυμερές για ανάλυση με GPC και με φασματοσκοπία ¹H NMR. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 1.7 mL μονομερούς BuMA (1.52 g, 10.69 mmol) προκαλώντας και πάλι αύξηση της θερμοκρασίας από 36.0 °C στους 39.8 °C. Τέλος, λήφθηκε και πάλι μικρό δείγμα (0.2 mL) από το σχηματιζόμενο τριαδρομερές συμπολυμερές (BuMA₅-*b*-DMAEMA₂₅-*b*-BuMA₅) για ανάλυση με GPC και με φασματοσκοπία ¹H NMR. Έπειτα, το συμπολυμερές καταβυθίστηκε σε εξάνιο και ξηράθηκε σε φούρνο κενού. Για τη λήψη των συμπολυμερών με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, με μεγαλύτερο αριθμό διαδοχικών προσθηκών.

2.4.2. Σύνθεση Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερικών Πλεγμάτων

Παρασκευάστηκαν τρεις οικογένειες αμφιφιλικών πολυαδρομερών πλεγμάτων με τη μέθοδο GTP με χρήση του διδραστικού εκκινητή MTSCH και των μονομερών DMAEMA και BuMA. Κάθε οικογένεια την αποτελούσαν πέντε πρότυπα πλέγματα: το ένα βασισμένο στο ομοπολυμερές του DMAEMA ενώ τα υπόλοιπα ήταν βασισμένα στα τρι-, πεντα-, επτα- και εννιαδρομερές συμπολυμερή, αντίστοιχα. Η πρώτη οικογένεια συμπολυμερικών πλεγμάτων ήταν η αντίστοιχη της δεύτερης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών που συντέθηκαν με GTP, στην οποία δηλαδή παρουσιάζεται αύξηση του MB και αυξομείωση της σύστασης με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων. Στις άλλες

δύο οικογένειες το MB και η σύστασή τους διατηρούνταν σταθερά με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων, όπου η τρίτη οικογένεια πλεγμάτων ήταν η αντίστοιχη της τρίτης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP, ενώ τη δεύτερη οικογένεια αποτελούσαν ανάλογα πολυμερή, αλλά με μικρότερο συνολικό ΒΠ. Η διαδικασία σύνθεσης των συμπολυμερκών πλεγμάτων ήταν η ίδια με αυτή της σύνθεσης των γραμμικών συμπολυμερών με τη διαφορά ότι η σύνθεση ολοκληρώνετο με προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA, με αποτέλεσμα τη διασύνδεση των ενεργών άκρων των πολυμερών, παρέχοντας έτσι ένα τρισδιάστατο πολυμερές. Στις δύο πρώτες οικογένειες συμπολυμερκών πλεγμάτων ο διασταυρωτής EGDMA είχε αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή 1 : 8, ενώ στην τελευταία σειρά η αναλογία αυτή ήταν 1 : 2.

2.5. Χαρακτηρισμός Γραμμικών Αμφιφιλικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών

Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των (συμ)πολυμερών εξήχθησαν δείγματα των πολυμερών από τη φιάλη του πολυμερισμού σε κάθε στάδιο για ανάλυση. Τα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν με GPC σε THF για προσδιορισμό των MB και των κατανομών των MB. Η σύσταση των συμπολυμερών προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR. Τα φαινόμενα pK των ιοντιζόμενων μονάδων του DMAEMA των πολυμερών προσδιορίστηκαν με τιτλοδότηση των υδρογονοιδόντων τους, ενώ με πειράματα διαλυτοποίησης πυρενίου προσδιορίστηκε η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης των γραμμικών συμπολυμερών. Το σημείο θολώσεως υδατικών διαλυμάτων των γραμμικών πολυμερών βρέθηκε με ταυτόχρονη μέτρηση της θερμοκρασίας και της οπτικής πυκνότητάς τους. Με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός (dynamic light scattering, DLS) υπολογίστηκε το υδροδυναμικό μέγεθος των συσσωματωμάτων που σχημάτιζαν τα γραμμικά συμπολυμερή σε υδατικά τους διαλύματα, ενώ με σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS) ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας και των MB των συσσωματωμάτων αυτών.

2.5.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (GPC)

Με τη χρωματογραφία GPC προσδιορίστηκαν τα MB και οι κατανομές των MB των γραμμικών πολυμερών, των γραμμικών προπομπών των πολυμερκών πλεγμάτων καθώς και των διαλυτών κλασμάτων των πολυμερκών πλεγμάτων. Τα δείγματα που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (0.1 mL) αραιώθηκαν με την κατάλληλη ποσότητα διαλύτη THF έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του πολυμερούς στο δείγμα να είναι ίση με 1 - 4%. Στη συνέχεια, τα δείγματα διηθήθηκαν με τη βοήθεια σύριγγας διαμέσου μικροφίλτρου σύριγγας με μεμβράνη Teflon με μέγεθος πόρων 0.45 μm .

Για το χαρακτηρισμό με χρωματογραφία GPC χρησιμοποιήθηκε σύστημα της Polymer Laboratories εξοπλισμένο με μία χρωματογραφική στήλη PL Mixed “D”. Ο φέρων διαλύτης ήταν το THF με ροή 1 mL min^{-1} , η οποία επιτεύχθηκε με χρήση μίας ισοκρατικής αντλίας HPLC μοντέλο 515 της Waters. Ο δείκτης διάθλασης μετρήσταν χρησιμοποιώντας ένα ανιχνευτή δείκτη διάθλασης μοντέλο ERC-7515A της Polymer Laboratories. Η βαθμονόμηση των μοριακών βαρών έγινε με οκτώ πρότυπα γραμμικά PMMA ($630, 2680, 4250, 13000, 28900, 50000, 128000$ και $260000 \text{ g mol}^{-1}$) τα οποία αγοράστηκαν επίσης από την Polymer Laboratories. Συγκεκριμένα, με τη μέθοδο αυτή, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ποσότητες: τα μέσου αριθμού και μέσου βάρους M_n και M_w , αντίστοιχα, οι πολυδιασπορές ($PDI = M_w / M_n$), καθώς επίσης και το M_B που αντιστοιχεί στο μέγιστο των κορυφών (M_p) που λαμβάνονται από το χρωματογράφημα.

2.5.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων ($^1\text{H NMR}$)

Με τη φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ προσδιορίστηκε η μέση σύσταση όλων των συμπολυμερών. Η δυνατότητα προσδιορισμού της σύστασης των συμπολυμερών με $^1\text{H NMR}$ οφείλεται στην εμφάνιση των πρωτονίων που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες σε διαφορετική συχνότητα, που είναι αποτέλεσμα του διαφορετικού βαθμού ηλεκτρονιακής προστασίας των πυρήνων από το τοπικό τους περιβάλλον, και στο ότι τα εμβαδά των κορυφών του φάσματος είναι ευθέως ανάλογα του πλήθους των πρωτονίων στα οποία οφείλονται. Μετά από ξήρανση των συμπολυμερών, λήφθηκαν δείγματα ($\sim 20 \text{ mg}$) τα οποία διαλύθηκαν σε 0.5 mL δευτεριωμένου διαλύτη χλωροφορμίου (CDCl_3) παρασκευάζοντας έτσι διαλύματα συγκέντρωσης $4\% \text{ μ.κ.ο.}$ Τα φάσματα $^1\text{H NMR}$ των πολυμερικών διαλυμάτων λήφθηκαν με χρήση φασματογράφου 300 MHz μοντέλου Avance της Bruker.

2.5.3. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων

Έγινε τιτλοδότηση υδρογονοϊόντων υδατικών διαλυμάτων των πολυμερών για υπολογισμό των φαινόμενων σταθερών διάστασης των ιοντιζόμενων ομάδων. Οι ομάδες που τιτλοδοτούνται είναι οι τριτοταγείς αμίνες του DMAEMA που περιέχονται σε όλες τις οικογένειες συμπολυμερών εκτός από μία η οποία περιέχει DEAEMA αντί DMAEMA. Τα pK υπολογίστηκαν σαν το pH σε 50% ιοντισμό.

2.5.3.1. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων Γραμμικών Πολυαδρομερών Συμπολυμερών

Παρασκευάστηκαν 5 g 1% κ.μ. διαλύματος του κάθε συμπολυμερούς σε απιονισμένο νερό, οξινίστηκαν με την προσθήκη 2.0 M HCl μέχρι και $pH 2$, και τιτλοδοτήθηκαν με 0.5 M NaOH από $pH 2$ ως 12 . Κατά τις τιτλοδοτήσεις, το pH μετρήθηκε με τη βοήθεια ενός φορητού pH -μέτρου μοντέλου PS30 της Corning.

2.5.3.2. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων Πολυαδρομερών Συμπολυμερών Πλεγμάτων

Ξηρό δείγμα 0.02-0.15 g από κάθε πλέγμα τοποθετήθηκε σε 5 mL απιονισμένου νερού και ακολούθως προστέθηκε σε αυτο ο κατάλληλος αριθμός σταγόνων πρότυπου διαλύματος HCl 0.5 M, ώστε το pH να ρυθμιστεί σε εύρος μεταξύ 2 και 6.5, αντιστοιχώντας σε εύρος βαθμών ιονισμού μεταξύ 100 % και 10%. Ο απαιτούμενος αριθμός των mole HCl σε κάθε περίπτωση υπολογίστηκε από το γινόμενο του επιθυμητού βαθμού ιονισμού επί τα mole των μονάδων του DMAEMA που ήταν παρόντα σε κάθε δείγμα πλέγματος. Επιπλέον, για την τιτλοδότηση των πλεγμάτων, για να καλυφθεί και το εύρος pH από 8 μέχρι 12, σε δύο δείγματα (στα οποία δεν είχε προστεθεί οξύ) πλεγμάτων προστέθηκαν μία και δύο σταγόνες πρότυπου διαλύματος NaOH 0.5 M, ενώ σε ένα τρίτο δείγμα πλέγματος δεν προστέθηκε ούτε βάση ούτε οξύ (pH ~ 8). Το pH μετρήθηκε και πάλι με τη βοήθεια ενός φορητού pH-μέτρου μοντέλου PS30 της Corning.

2.5.4. Διαλυτοποίηση Πυρενίου

Ετοιμάστηκαν υδατικά διαλύματα έντεκα διαφορετικών συγκεντρώσεων συμπολυμερούς με εύρος τιμών μεταξύ 5×10^{-6} και 0.5 % κ.μ. για κάθε γραμμικό συμπολυμερές της πρώτης σειράς, τα οποία περιείχαν NaCl 1 M και είχαν προσαρμοστεί σε pH ~ 3. Σε αυτά προστέθηκε ίσος όγκος υδατικού διαλύματος πυρενίου, ώστε η τελική συγκέντρωση του πυρενίου να γίνει ίση με 5×10^{-7} M. Ακολούθως, μετρήθηκε η απορρόφηση των διαλυμάτων των συμπολυμερών με το πυρένιο σε εύρος μηκών κύματος 300 – 500 nm με χρήση ενός φασματοφωτομέτρου UV-1601 της Shimadzu.

2.5.5. Νεφελομετρία

Τα σημεία θολώσεως διαλυμάτων 1 % κ.μ. των γραμμικών πολυμερών σε τρεις υδατικούς διαλύτες προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της νεφελομετρίας. Ο πρώτος διαλύτης ήταν το καθαρό νερό, το οποίο όμως, σε κάποιες περιπτώσεις δεν μπορούσε να διαλύσει τα συμπολυμερή με μεγάλους αριθμούς τμημάτων. Οι άλλοι δύο διαλύτες ήταν μίγμα νερού-THF και ένα υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM Tris με pH 8. Για την ετοιμασία των διαλυμάτων των (συμ)πολυμερών στο μίγμα διαλυτών νερού-THF, τα (συμ)πολυμερή αρχικά διαλύθηκαν στο THF, και ακολούθως, το διάλυμα αυτό αραιώθηκε με τον κατάλληλο όγκο νερού. Για τις μετρήσεις των θερμοκρασιών νεφέλωσης χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο απλής δέσμης UV/vis Lambda 10 της Perkin-Elmer. Το διάλυμα του πολυμερούς τοποθετήθηκε σε κυψελίδα χαλαζία με μήκος διαδρομής 10 mm στον πυθμένα της οποίας υπήρχε μικρός μαγνητικός αναδευτήρας. Στο πάνω μέρος του θερμαινόμενου διαλύματος βρισκόταν βυθισμένος ένας μικρός θερμοκρασιακός

αισθητήρας. Η οπτική πυκνότητα στα 500 nm και η θερμοκρασία καταγράφονταν με χρήση του λογισμικού πακέτου TempLab (version 1.56) μαζί με το UVWinLab (version 2.7). Σαν θερμοκρασία νεφέλωσης λήφθηκε η θερμοκρασία στην οποία παρουσιάστηκε η πρώτη απότομη αύξηση στην οπτική πυκνότητα.

2.5.6. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Υδατικά διαλύματα των γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών συγκέντρωσης 1% κ.μ., στην παρουσία άλατος NaCl συγκέντρωσης 1 M σε pH ~ 3, χαρακτηρίστηκαν ως προς τις υδροδυναμικές τους διαμέτρους με DLS. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο δυναμικής σκέδασης φωτός 90Plus της Brookhaven, εξοπλισμένο με το Particle Sizing Software Version 2.31 και με laser ισχύος 30 mW το οποίο εκπέμπει ακτινοβολία στα 673 nm. Ο ανιχνευτής είναι τοποθετημένος σε γωνία 90° σε σχέση με το laser. Πριν από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός, τα πολυμερικά διαλύματα διηθήθηκαν με μικρόφιλτρα σύριγγας με μεμβράνη Teflon (PTFE) μεγέθους πόρων 0.45 μm για να απομακρυνθούν τα σωματίδια σκόνης που τυχόν υπήρχαν στα διαλύματα και αφέθηκαν σε ηρεμία για μία περίπου ώρα ώστε τυχόν φυσαλίδες να μπορέσουν να διαφύγουν. Το φασματοφωτόμετρο ρυθμίστηκε να λαμβάνει πέντε μετρήσεις για το ίδιο δείγμα και λήφθηκε ο μέσος όρος των μετρήσεων. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με χρήση ανάλυσης πολυπληθυσμιακής κατανομής μεγεθών (multimodal size distribution, MSD) που απαγορεύει τις αρνητικές διαμέτρους.

2.4.7. Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (SANS)

Η γυροσκοπική ακτίνα, R_g , και το απόλυτο M_w των σχηματιζόμενων μικυλίων από τα γραμμικά πολυαδρομερή συμπολυμερή σε 1% κ.μ. υδατικά διαλύματα σε D₂O που περιείχε NaCl 1M σε pH~3 μετρήθηκαν με χρήση σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS). Τα πειράματα χαρακτηρισμού της πρώτης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών πραγματοποιήθηκαν στο Laboratoire Léon Brillouin (LLB) (CEA-CNRS, Saclay, Γαλλία) με χρήση του φασματομέτρου PAXE. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν 6 Å και οι αποστάσεις δείγματος ανιχνευτή ήταν 1.055 m και 4.055 m, ώστε να καλυφθεί το εύρος τιμών για το διάνυσμα σκέδασης q [$q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$] 0.009-0.33 Å⁻¹. Τα πειράματα χαρακτηρισμού της δεύτερης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών πραγματοποιήθηκαν στο Center for Neutron Research του National Institute of Standards and Technology (NIST) στο Gaithersburg (Maryland) των ΗΠΑ με χρήση του φασματομέτρου 30 m NG3. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν επίσης 6 Å και οι αποστάσεις δείγματος ανιχνευτή ήταν 1.00 m και 5.00 m, ώστε να καλυφθεί το εύρος τιμών q 0.01-0.55 Å⁻¹. Τέλος, τα πειράματα

χαρακτηρισμού της τρίτης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών πραγματοποιήθηκαν στο Institut Laue Langevin (ILL) στην Grenoble της Γαλλίας με χρήση του φασματομέτρου D22. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν επίσης 6 Å, ενώ έγινε χρήση δύο αποστάσεων δείγματος ανιχνευτή, ώστε να καλυφθεί το εύρος τιμών q 0.01-0.5 Å⁻¹. Τα διαλύματα των συμπολυμερών είχαν τοποθετηθεί σε κυψελίδες χαλαζία μάρκας Hellma διαδρομής ακτινοβολίας 2 mm. Κατά τη διαδικασία καταγραφής των δεδομένων αφαιρέθηκε ο ηλεκτρονικός θόρυβος και η σκέδαση από την άδεια κυψελίδα. Η ανάλυση των δεδομένων SANS έγινε με προσαρμογή τους στο μοντέλο αστεροειδών πολυμερών με συμπεριφορά Gauss (Benoit 1953) για υπολογισμό του R_g και του M_w των μικυλίων. Σε αυτό το μοντέλο η σκεδαζόμενη ένταση δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση 1:

$$I(q) = c_g \frac{M_w}{N_{AV} \rho^2} (\rho_p - \rho_s)^2 \times \frac{2}{fx^2} \left[x - (1 - e^{-x}) + \frac{f-1}{2} (1 - e^{-x})^2 \right] \quad (1)$$

όπου: $x = \frac{f}{3f-2} q^2 R_g^2$

Με $I(q)$ συμβολίζεται η σκεδαζόμενη ένταση, q είναι το διάνυσμα σκέδασης, c_g είναι η συγκέντρωση του πολυμερούς, M_w το μοριακό βάρος, N_{AV} είναι ο αριθμός Avogadro, ρ η πυκνότητα του πολυμερούς, η οποία λήφθηκε ίση με 1.19 g mL⁻¹, ρ_p και ρ_s οι πυκνότητες μήκους σκέδασης του πολυμερούς και του διαλύτη, αντίστοιχα, και f είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης του μικυλίου, που δίνεται από τη σχέση M_w (μικυλίου) / M_n (αλυσίδα). Για το ρ_s χρησιμοποιήθηκε η τιμή για το οξείδιο του δευτερίου ίση με 6.37×10^{10} cm⁻². Οι τιμές ρ_p υπολογίστηκαν με βάση τη σύσταση των συμπολυμερών χρησιμοποιώντας τις τιμές ρ_p των ομοπολυμερών, και συγκεκριμένα, τις τιμές 8.23×10^9 cm⁻², 10.5×10^9 cm⁻² και 6.26×10^9 cm⁻² για τα polyDMAEMA, polyMMA και polyBuMA, αντίστοιχα. Επομένως, τα υπολογιζόμενα ρ_p των συμπολυμερών κυμαίνονταν στο εύρος τιμών μεταξύ 8.46×10^9 cm⁻² και 8.77×10^9 cm⁻².

2.5.8. Ποσοστά διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων (extractables)

Τα πολυμερικά πλέγματα που παρασκευάστηκαν αφαιρέθηκαν από τις φιάλες πολυμερισμού μετά από θραύση των φιαλών. Ακολούθως, μεταφέρθηκαν σε γυάλινες μπουκάλες, όπου και ξεπλύθηκαν σε περίπου 200 mL THF και το κάθε πλέγμα αφέθηκε εκεί για μία βδομάδα για απομάκρυνση του διαλυτού κλάσματος (extractables). Στη συνέχεια, το διάλυμα του THF λήφθηκε με διήθηση. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε για ακόμη μία φορά και έπειτα ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα για προξήρανση του πολυμερικού διαλυτού κλάσματος. Το διαλυτό κλάσμα που

ανακτήθηκε τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για δύο μέρες σε θερμοκρασία δωματίου για πλήρη ξήρανση. Το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος υπολογίστηκε σαν ο λόγος της ξηρής μάζας των extractables προς τη θεωρητική ξηρή μάζα των πολυμερικών πλεγμάτων. Η τελευταία εκτιμήθηκε ως το άθροισμα των μαζών των μονομερών, του διασταυρωτή και του εκκινητή που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεσή τους. Τα extractables χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια με GPC και ^1H NMR, όπως περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

2.5.9. Βαθμοί διόγκωσης

Οι βαθμοί διόγκωσης (ΒΔ) των πολυμερικών πλεγμάτων μετρήθηκαν σε THF και σε νερό συναρτήσει του pH. Οι ΒΔ υπολογίστηκαν ως ο λόγος της μάζας του διογκωμένου πλέγματος προς την ξηρή του μάζα. Όλοι οι ΒΔ προσδιορίστηκαν πέντε φορές και λήφθηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95 %.

2.5.9.1. Βαθμοί διόγκωσης σε οργανικούς διαλύτες

Από το κάθε πλέγμα το οποίο βρισκόταν σε ισορροπία σε THF λήφθηκαν δείγματα περίπου κυβικού σχήματος και μήκους ακμής 5-10 mm, και τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά προζυγισμένα γυάλινα φιαλίδια, οπότε μετρήθηκε η μάζα τους για να προσδιοριστεί έτσι η διογκωμένη μάζα του κάθε δείγματος. Ακολούθως, το THF απομακρύνθηκε με τοποθέτηση όλων των δειγμάτων σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου για τέσσερις μέρες και στη συνέχεια, αφού ξηράθηκαν πλήρως, ζυγίστηκαν ξανά για να προσδιοριστεί έτσι η ξηρή τους μάζα.

2.5.9.1. Βαθμοί διόγκωσης σε νερό συναρτήσει του pH

Για τον προσδιορισμό των ΒΔ σε νερό συναρτήσει του pH έγινε χρήση των ξηραμένων δειγμάτων που λήφθηκαν από τον προσδιορισμό των ΒΔ σε THF. Σε κάθε δείγμα προστέθηκαν 5 mL απιονισμένου νερού milli-Q. Για κάθε πλέγμα, δέκα περίπου δείγματα οξινίστηκαν με προσθήκη συγκεκριμένων σταγόνων πρότυπου διαλύματος HCl 0.5 M έτσι ώστε να επιτευχθούν βαθμοί ιοντισμού μεταξύ 10% και 100%. Ο υπολογισμός των απαιτούμενων σταγόνων οξέως βασίστηκε στην ξηρή μάζα του κάθε δείγματος (από όπου προσδιορίστηκε ο αριθμός των ισοδυνάμων των μονάδων του DMAEMA) και την υπόθεση ότι καμία μονάδα DMAEMA δεν ήταν ιοντισμένη πριν από την προσθήκη του HCl. Τα pH αυτών των οξινισμένων δειγμάτων κάλυπταν εύρος pH μεταξύ 2 και 6.5. Δύο από τα μη-οξινισμένα δείγματα για κάθε πλέγμα έγιναν αλκαλικά με προσθήκη μίας και δύο σταγόνων πρότυπου διαλύματος NaOH 0.5 M, αντίστοιχα, ενώ ένα δείγμα από το κάθε πλέγμα παρέμεινε ουδέτερο, δηλαδή δεν προστέθηκε σε αυτό καθόλου οξύ ή βάση (pH ~ 8). Όλα

τα δείγματα αφέθηκαν να διογκωθούν και να φτάσουν σε ισορροπία το λιγότερο για δύο εβδομάδες. Ακολούθως, μετρήθηκε το pH του κάθε δείγματος, καθώς και η μάζα του διογκωμένου πλέγματος.

2.5.10. Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης

Λεπτές φέτες πάχους 100 nm αποκόπηκαν από ξηρά δείγματα των πλεγμάτων σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση διαμαντένιου μαχαιριού ULTRACUT UCT της Leica. Απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια αρκετές φέτες, ούτως ώστε οι μορφολογίες να μην έχουν επιφανειακές ατέλειες που τυχόν δημιουργήθηκαν κατά τη σύνθεση. Οι εικόνες AFM των δειγμάτων λήφθηκαν με χρήση μικροσκοπίου ατομικής δύναμης μοντέλου Nanoscope III της Digital Instruments με χρήση ακίδας Si (ακτίνα περίπου 5 nm) και με συχνότητα δόνησης της ακίδας ~200 kHz.

2.6. Μελέτη των Αμφιφιλικών Συμπολυμερικών Πλεγμάτων σαν Συστήματα

Απόδοσης Ασπιρίνης

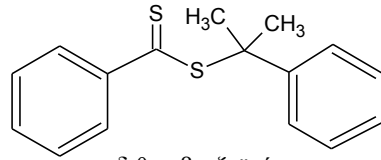
Πραγματοποιήθηκε μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης του φαρμάκου ασπιρίνης *in vitro* από τα συμπολυμερικά πλέγματα. Αρχικά, έγινε η καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης της ασπιρίνης ως προς τη συγκέντρωση με χρήση φασματοσκοπίας UV με χρήση φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού Shimadzu, μοντέλου UV-1601. Λήφθηκε ένα δείγμα από κάθε πολυμερικό πλέγμα, το οποίο ήταν διογκωμένο σε υδατικό διάλυμα με pH ~ 4-5 και τοποθετήθηκε σε υδατικό διάλυμα ασπιρίνης 0.1 % κ.μ. για μία μέρα. Στη συνέχεια, κάθε ένα από τα δείγματα των πλεγμάτων τοποθετήθηκε σε 10 mL καθαρού απιονισμένου νερού και ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβανόταν φάσμα UV του υπερκείμενου διαλύματος για περίπου δύο ώρες για ανίχνευση της απελευθερούμενης ασπιρίνης. Οι μετρήσεις που λαμβάνονταν ήταν κάθε 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 και 120 λεπτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

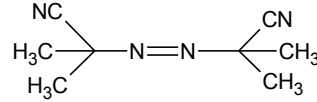
Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματεύεται την παρασκευή και το χαρακτηρισμό αμφιφιλικών πολυαδρομερών συστημάτων πολυμερών. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν πέντε οικογένειες γραμμικών αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών και τρεις οικογένειες αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερικών πλεγμάτων. Η παρασκευή των περισσοτέρων οικογενειών των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών έγινε με τη μέθοδο GTP (Webster et al. 1983, Sogah et al. 1987, Dicker et al. 1990, Webster 2000, Webster 2004) εκτός από μία οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών, η οποία συντέθηκε με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT.

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις συνθέσεις ήταν το DMAEMA, το DEAEEMA, το MMA και το BuMA. Το DMAEMA είναι υδρόφιλο και θετικά ιοντιζόμενο σε χαμηλά pH, ενώ τα MMA και BuMA είναι υδρόφοβα μη ιοντιζόμενα. Το DEAEEMA είναι υδρόφοβο και ιοντιζόμενο σε χαμηλά pH. Ως εκκινητής του πολυμερισμού RAFT χρησιμοποιήθηκε το AIBN, ενώ σαν μόριο μεταφοράς αλυσίδας χρησιμοποιήθηκε ο διθειοβενζοϊκός 2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρας. Μία από τις οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο GTP συντέθηκε με χρήση του μονοδραστικού εκκινητή MTS, ενώ για τις άλλες δύο οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών καθώς και για όλες τις οικογένειες συμπολυμερικών πλεγμάτων έγινε χρήση του διδραστικού εκκινητή MTSCl. Επιπλέον, για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο διασταυρωτής EGDMA, το οποίο είναι υδρόφοβο μη-ιοντικό. Τα ονόματα και οι χημικές δομές των μονομερών, των εκκινητών, του διασταυρωτή και του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκαν στους πολυμερισμούς δίνονται στο Σχήμα 3.1.

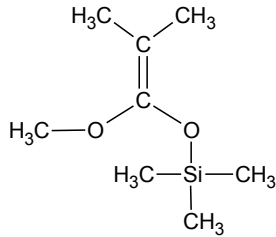
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται και συζητούνται τα αποτελέσματα της κάθε οικογένειας πολυμερών ξεχωριστά. Αρχικά γίνεται συζήτηση όσον αφορά τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών και στη συνέχεια πραγματοποιείται συζήτηση των αποτελεσμάτων που λήφθηκαν από τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των πολυαδρομερών συμπολυμερικών πλεγμάτων. Τέλος, τα πολυαδρομερή συμπολυμερή πλέγματα αξιολογούνται σαν συστήματα απόδοσης ασπιρίνης.



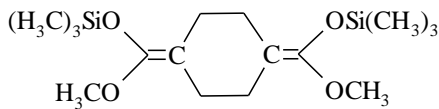
διθειοβενζοϊκός
2-φαινυλο-προπ-2-υλεστέρας,
μόριο μεταφοράς αλυσίδας RAFT



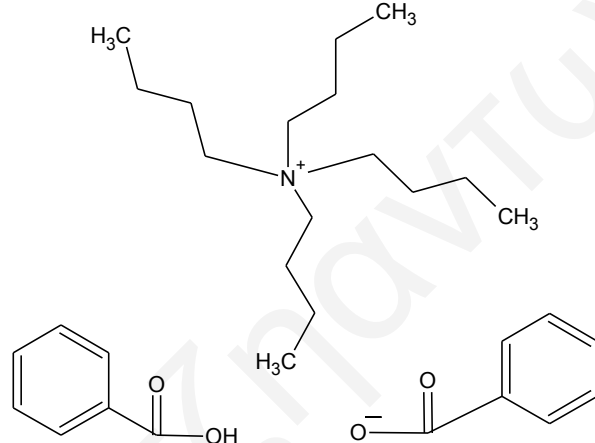
αζωδισισοβουτυρονιτρίλιο,
εκκινητής
(AIBN)



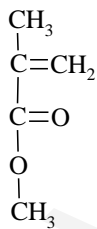
1-Μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-
2-μεθυλοπροπένιο,
μονοσθενής εκκινητής GTP
(MTS)



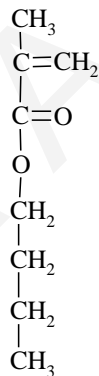
1,4-δισ(μεθοξυτριμεθυλοσιλοξυμεθυλενο)
κυκλοεξάνιο,
δισθενής εκκινητής GTP
(MTSCH)



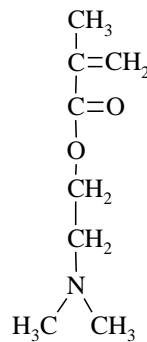
Διβενζοϊκό
τετραβουτυλαμμώνιο (TBABB):
καταλύτης



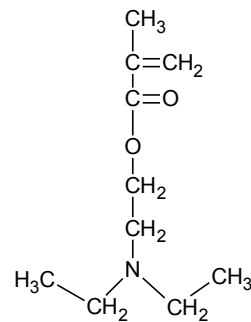
Μεθακρυλικός
μεθυλεστέρας,
υδρόφοβο μονομερές
(MMA)



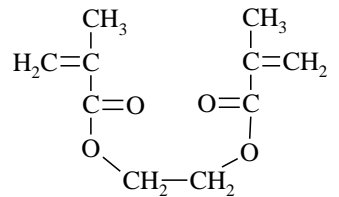
Μεθακρυλικός
κ-βουτυλεστέρας,
υδρόφοβο μονομερές
(n-BuMA)



Μεθακρυλικός
2-(διμεθυλαμινο)
αιθυλεστέρας,
υδρόφιλο μονομερές
(DMAEMA)



Μεθακρυλικός
2-(διαιθυλαμινο)
αιθυλεστέρας,
υδρόφοβο μονομερές
(DEAEMA)



Διμεθακρυλική
αιθυλενογλυκόλη,
διασταυρωτής
(EGDMA)

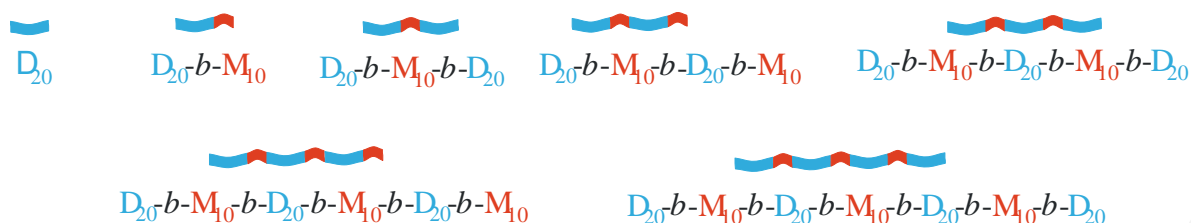
Σχήμα 3.1. Χημικές δομές και ονόματα των εκκινητών, του μορίου μεταφοράς αλυσίδας, του διασταυρωτή, του καταλύτη και των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

3.1. Γραμμικά Αμφιφιλικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή

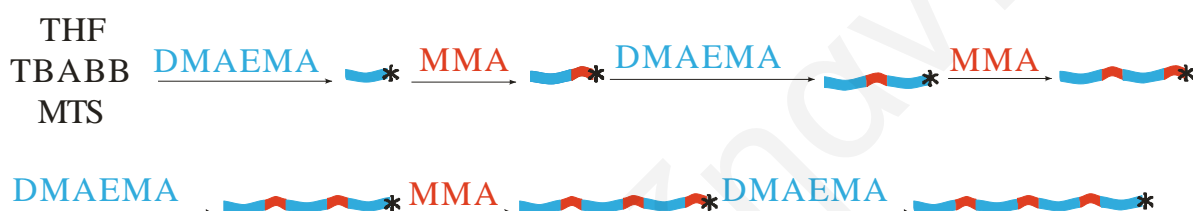
3.1.1. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-MMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Μονοσθενή Εκκινητή GTP

3.1.1.1. Σύνθεση

Η πρώτη σειρά γραμμικών πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από επτά αμφιφιλικά (συμ)πολυμερή, διαγραμματικές αναπαραστάσεις των οποίων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2. Συγκεκριμένα, συντέθηκε το ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα έξι πολυμερή ήταν συμπολυμερή του DMAEMA και MMA με αριθμούς τμημάτων από 2 μέχρι και 7. Η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 3.3. Η σύνθεση των (συμ)πολυμερών αυτής της οικογένειας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GTP με διαδοχική προσθήκη των μονομερών σε μία μόνο φιάλη, από την οποία λήφθηκαν όλα τα (συμ)πολυμερή. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς DMAEMA₂₀, έχοντας το ένα άκρο ενεργό (υποδηλώνεται με αστεράκι στο Σχήμα 3.3). Το δεύτερο βήμα οδήγησε στη σύνθεση του διαδρομερούς συμπολυμερούς DMAEMA₂₀-*b*-MMA₁₀, και πάλι με το ένα άκρο ενεργό. Περαιτέρω διαδοχικές προσθήκες μονομερών έδωσαν τα άλλα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων, αλλά με τους ίδιους ΒΠ στα αντίστοιχα τμήματα. Η στρατηγική σύνθεσης που επιλέγηκε είχε δύο συνέπειες στα μοριακά χαρακτηριστικά των (συμ)πολυμερών που λήφθηκαν. Πρώτον, τα συμπολυμερή με περισσότερα τμήματα είχαν και μεγαλύτερο ΒΠ και υψηλότερα MB. Δεύτερον, όλα τα συμπολυμερή με ζυγό αριθμό τμημάτων είχαν το ίδιο εκατοστιαίο ποσοστό υδρόφοβων μονάδων, το οποίο ήταν μεγαλύτερο από αυτό που είχαν τα συμπολυμερή με μονό αριθμό τμημάτων· η υδροφοβική σύσταση του τελευταίου τύπου αδρομερών συμπολυμερών αυξανόταν με τον αριθμό των τμημάτων (φαίνεται στην επόμενη παράγραφο και στον Πίνακα 3.1)



Σχήμα 3.2. Δομές όλων των (συν)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.



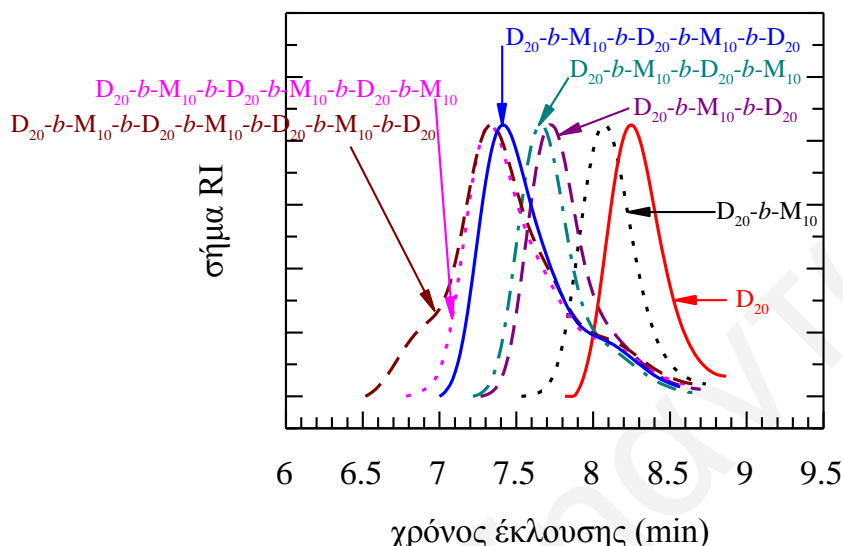
Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του επταδρομερούς συμπολυμερούς. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

3.1.1.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Τα MB, M_n και M_p , και οι συστάσεις των συμπολυμερών όπως προσδιορίστηκαν με GPC και φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Το Σχήμα 3.4 παρουσιάζει τα χρωματογραφήματα GPC όλων των (συν)πολυμερών. Τα M_n s ήταν κοντά στα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεσή τους. Οι κατανομές MB (MWD) ήταν σχετικά στενές με πολυδιασπορές που στις περισσότερες περιπτώσεις ήταν μικρότερες από 1.4, και υψηλότερες (μεταξύ 1.5 και 1.7) για το εξαδρομερές και το επταδρομερές συμπολυμερή. Επιπλέον, το επταδρομερές συμπολυμερές παρουσίαζε μικρό ώμο στην πλευρά των υψηλών MB στα GPC χρωματογραφήματά του, πιθανόν λόγω της μεγάλης πυκνότητας του διαλύματος συμπολυμερισμού και των πολλών δειγμάτων που λήφθηκαν. Οι εκατοστιαίες συστάσεις που καθορίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τις γραμμομοριακές αναλογίες των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρη μετατροπή μονομερούς κατά τον πολυμερισμό. Η θεωρητική περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε MMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 33 mol % ή χαμηλότερη, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η διαλυτότητα των (συμ)πολυμερών στο νερό.



Σχήμα 3.4. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα τα (συμ)πολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.

Πίνακας 3.1. Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρητ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			Σύστ. MMA (mol %)	
			M_n	M_w / M_n	M_p	Θεωρητ.	¹ H NMR
1	D ₂₀	3241	3790	1.10	4390	0	0
2	D ₂₀ -b-M ₁₀	4241	5270	1.11	6080	33.3	37.0
3	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	7381	8360	1.21	11400	20.0	21.6
4	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀	8381	9140	1.24	12400	33.3	29.6
5	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	11521	11400	1.38	19400	25.0	21.5
6	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀	12521	11900	1.52	22500	33.3	28.9
7	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	15661	12800	1.73	22500	27.3	24.2

^α D: DMAEMA, M: MMA.

^β Στον υπολογισμό λήφθηκε υπόψη και η συνεισφορά από το κλάσμα του εκκινητή 101 g mol⁻¹.

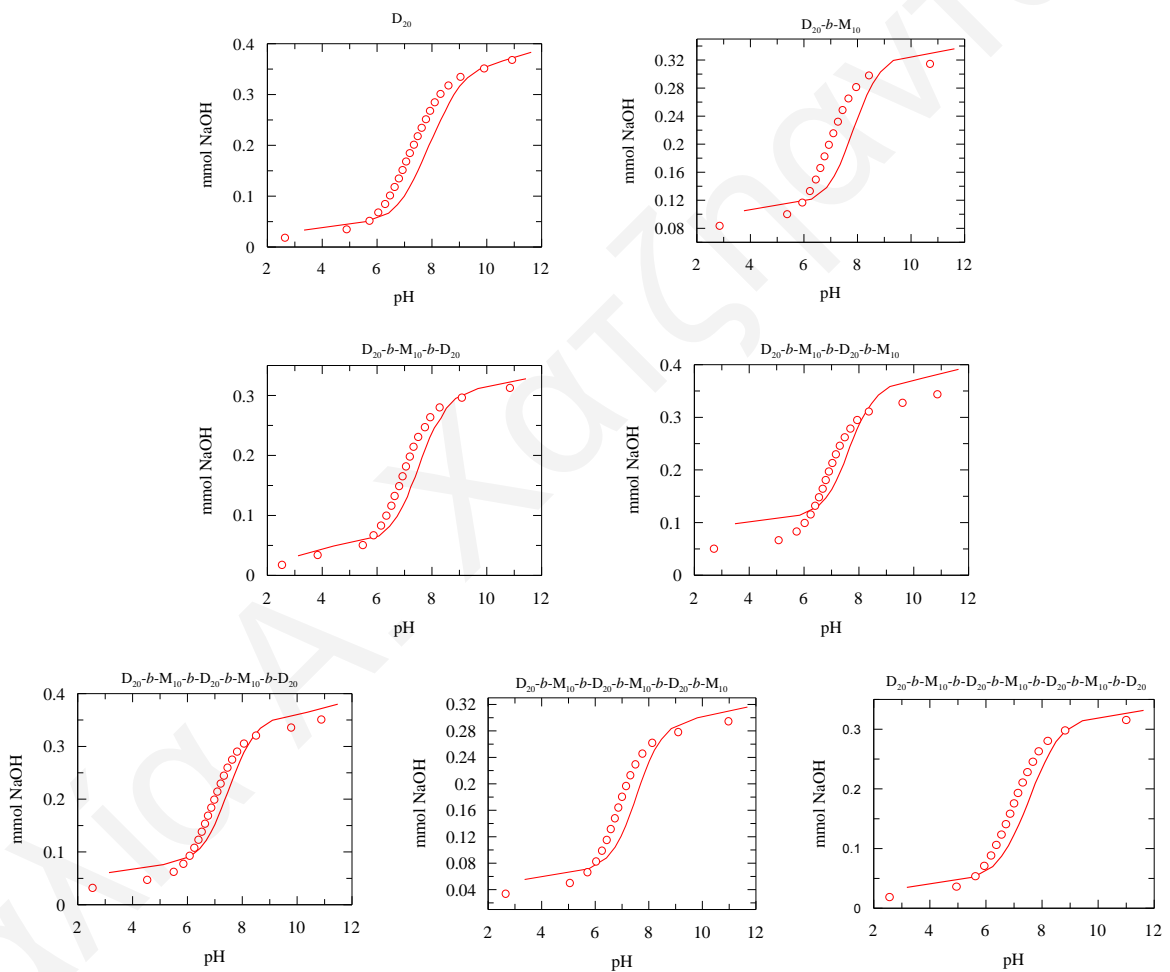
3.1.1.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα

3.1.1.3.1. Φαινόμενα pK

Οι καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.5, ενώ τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA όπως υπολογίστηκαν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

από τιτλοδοτήσεις υδρογονοιδόντων φαίνονται στον Πίνακα 3.2. Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA βρέθηκαν να είναι όλα κοντά στο 7, που είναι σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε γραμμικά πολυμερή που περιείχαν τμήματα πολυDMAEMA (Simmons και Patrickios 1998). Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων παρατηρήθηκε καταβύθιση του διαδρομερούς, του τετραδρομερούς, του εξαδρομερούς και του επταδρομερούς συμπολυμερών. Το ομοπολυμερές, το τριαδρομερές και το πενταδρομερές συμπολυμερές δεν καταβυθίστηκαν κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων, λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητάς τους στο υδρόφιλο μονομερές DMAEMA. Το pH στο οποίο παρατηρήθηκε καταβύθιση επίσης σημειώνεται στον Πίνακα 3.2.



Σχήμα 3.5. Καμπύλες τιτλοδότησης των (συν)πολυμερών της πρώτης οικογένειας.

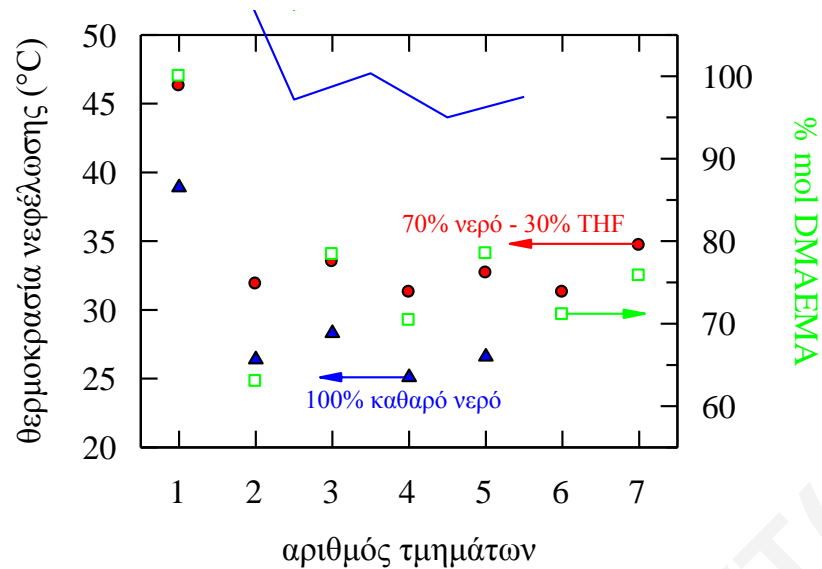
Πίνακας 3.2. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.

α/α	Πολυμερές^α	pH καταβύθισης	pK
1	D ₂₀	–	7.15
2	D ₂₀ -b-M ₁₀	10.35	7.05
3	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	–	7.12
4	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀	11.07	7.10
5	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	–	7.11
6	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀	11.01	7.00
7	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	11.64	7.06

^α D: DMAEMA, M: MMA.

3.1.1.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης

Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης όλων των (συμ)πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6 συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων. Στο Σχήμα 3.6, φαίνεται επίσης η πειραματική εκατοστιαία σύσταση των (συμ)πολυμερών ως προς DMAEMA και πάλι συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων. Ένα γενικό χαρακτηριστικό αυτών των γραφημάτων είναι ότι κάθε καμπύλη θερμοκρασίας νεφέλωσης σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων ακολουθεί την αντίστοιχη καμπύλη εκατοστιαίας σύστασης σε DMAEMA συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων, με το ομοπολυμερές του DMAEMA να παρουσιάζει την υψηλότερη θερμοκρασία νεφέλωσης, επιβεβαιώνοντας τη σημαντικότητα της επίδρασης που έχει η σύσταση των συμπολυμερών στις θερμοκρασίες νεφέλωσής τους. Αυτό ήταν αναμενόμενο, αφού το DMAEMA είναι υδρόφιλο και, επομένως, συμπολυμερή με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε DMAEMA θα καταβυθίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των διαλυμάτων των συμπολυμερών σε μίγματα νερού : THF 70 : 30 κ.ο. ήταν περίπου 5 °C υψηλότερες σε σχέση με αυτές σε καθαρό νερό.



Σχήμα 3.6. Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε καθαρό νερό και σε μίγματα νερού : THF σύστασης 70 : 30 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συμ)πολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

Τα αποτελέσματα αυτά των θερμοκρασιών νεφέλωσης ήταν σημαντικά για την επιλογή του κατάλληλου υδατικού περιβάλλοντος στο οποίο θα γινόταν μετέπειτα χαρακτηρισμός τους ως προς τις ιδιότητες μικυλιοποίησης. Το νερό αποκλείστηκε σε αυτή την περίπτωση αφού δεν μπορούσε να διαλύσει τα δύο πολυαδρομερή συμπολυμερή με τους μεγαλύτερους αριθμούς τμημάτων, και, επιπλέον, οι μετρηθείσες θερμοκρασίες νεφέλωσης ήταν πολύ κοντά στη θερμοκρασία δωματίου. Η παρουσία κάποιου οργανικού διαλύτη, όπως το THF, που θα βελτιώνει τη διαλυτότητα των συμπολυμερών δεν ήταν κατάλληλη επιλογή διότι τέτοιοι διαλύτες είναι πολύ πτητικοί, και, επομένως, η διάλυση των συμπολυμερών επιτεύχθηκε με πλήρη ιοντισμό των μονάδων του DMAEMA σε pH~3, στην παρουσία όμως άλατος NaCl σε συγκέντρωση 1 M για μείωση των διαμοριακών απωστικών δυνάμεων Coulomb.

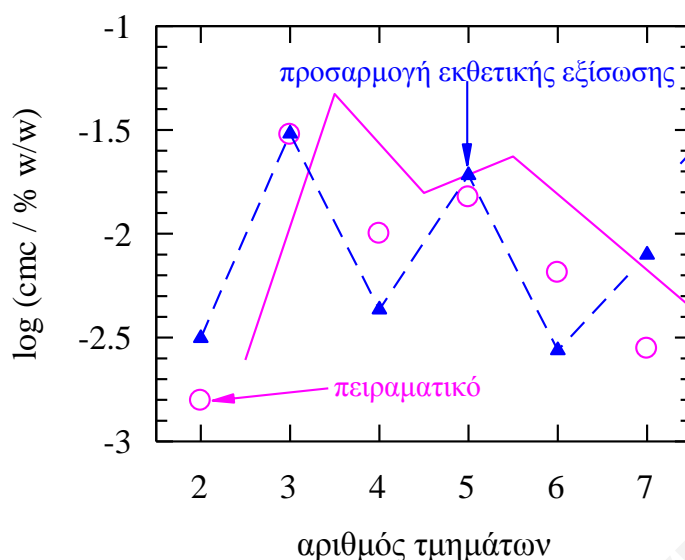
3.1.1.3.3. Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικυλιοποίησης

Έγινε διάγραμμα της μέγιστης απορρόφησης του πυρενίου (με μήκος κύματος $\lambda_{max} = 334.2 - 337.4 \text{ nm}$) σε διαλύματα των συμπολυμερών με διαφορετικές συγκεντρώσεις συναρτήσει της συγκέντρωσης του συμπολυμερούς. Καθώς η συγκέντρωση του συμπολυμερούς αυξανόταν, παρατηρήθηκε αύξηση στην απορρόφηση του πυρενίου, λόγω της τάσης που παρουσιάζει το υδρόφοβο πυρένιο να βρίσκεται σε μη-πολικό περιβάλλον, το οποίο παρείχε ο πυρήνας των σχηματιζόμενων μικυλίων. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης (critical micelle concentration, *cmc*) υπολογίστηκε ως η

συγκέντρωση του συμπολυμερούς στην οποία παρατηρήθηκε η πρώτη αύξηση στην απορρόφηση (Patrickios et al. 1994). Το Σχήμα 3.7 παρουσιάζει το λογάριθμο των cmc (σε % κ.μ.) σε συνάρτηση με τον αριθμό των τμημάτων. Οι τιμές $\log(cm_c)$ αυξομειώνονταν με τον αριθμό των τμημάτων, παρουσιάζοντας παρόμοια τάση με αυτή που παρατηρήθηκε στο Σχήμα 3.6 για τις θερμοκρασίες νεφέλωσης (με εξαίρεση το επταδρομερές συμπολυμερές). Ουσιαστικά, τα πιο υδρόφοβα διαδρομερές, τετραδρομερές και εξαδρομερές συμπολυμερή παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές cmc από τα ομόλογά τους τριαδρομερές και πενταδρομερές συμπολυμερή. Η απόκλιση που παρουσιάζεται από το επταδρομερές συμπολυμερές να έχει μικρότερη από την αναμενόμενη τιμή cmc , πιθανόν να οφείλεται στο υψηλότερο MB αυτού του συμπολυμερούς ή και το σχετικά υψηλό δείκτη πολυδιασποράς του. Τα δεδομένα για όλα τα πολυαδρομερή συμπολυμερή προσαρμόστηκαν σε μία εκθετική έκφραση σε σχέση με την πειραματική περιεκτικότητα σε % mol MMA και της τιμής του M_n . Με μη-γραμμική παλινδρόμηση των cmc στην πιο πάνω εκθετική εξίσωση προσδιορίστηκαν οι βέλτιστοι εκθέτες και σταθερά της εξίσωσης όπως φαίνεται αμέσως παρακάτω:

$$\log(cm_c) = -6.5 \times 10^{-4} \times (\text{mol \% MMA})^{1.29} \times M_n^{0.42} \quad (3.1)$$

Οι τιμές $\log(cm_c)$ που προβλέπονται από την εξίσωση αυτή φαίνονται και αυτές στο Σχήμα 3.7 και βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις πειραματικές τιμές. Η Εξίσωση (3.1) εισηγείται ότι το $\log(cm_c)$ μειώνεται τόσο με την υδροφοβική περιεκτικότητα, όσο και με το συνολικό MB, όπως και αναμενόταν. Ωστόσο, με βάση τους προσδιορισθέντες εκθέτες αυτή η μείωση ήταν περίπου τρεις φορές πιο μεγάλη ως προς το πρώτο σε σύγκριση με το δεύτερο, επισημαίνοντας τη μεγαλύτερη σημαντικότητα της υδροφοβικότητας στη μικυλιοποίηση από ό,τι το συνολικό μέγεθος του συμπολυμερούς.



Σχήμα 3.7. Κρίσιμες συγκεντρώσεις μικυλιοποίησης όλων των συμπολυμερών της πρώτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων τους.

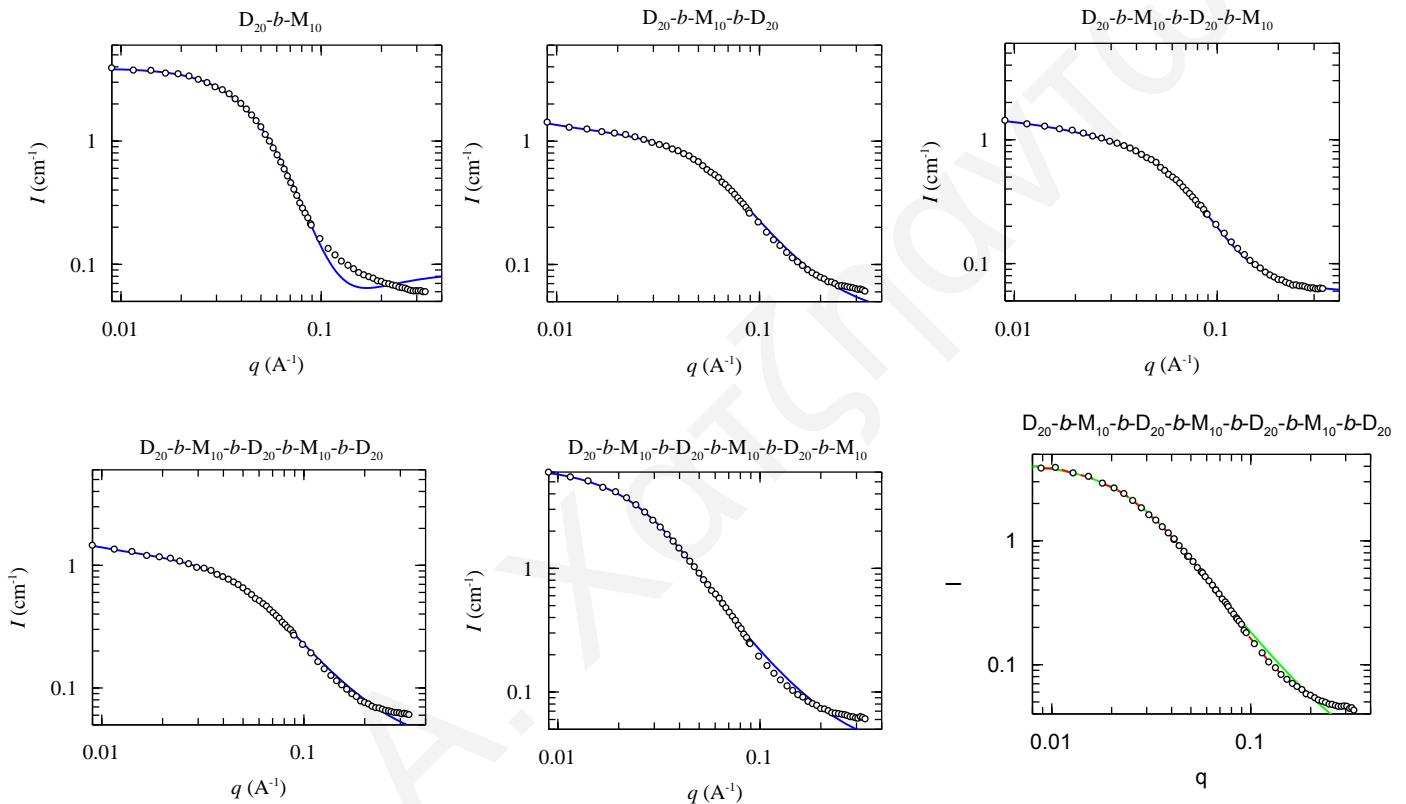
3.1.1.3.4. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης

Το Σχήμα 3.8 παρουσιάζει τις καμπύλες σκέδασης νετρονίων που λήφθηκαν με SANS από διαλύματα 1% κ.μ. συμπολυμερών σε D₂O με pH ~ 3, τα οποία περιείχαν NaCl 1 M. Έγινε προσαρμογή των καμπυλών αυτών σε μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή με σκοπό να ληφθούν πληροφορίες για τα μεγέθη των μικυλίων. Οι προσαρμογές του μοντέλου παρουσιάζονται και αυτές στο Σχήμα 3.8 ως συνεχείς καμπύλες. Τα αποτελέσματα για τα μεγέθη των μικυλίων, όπως προσδιορίστηκαν από το SANS και το DLS, φαίνονται στον Πίνακα 3.3 και στο Σχήμα 3.9, ενώ στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται σχηματικές απεικονίσεις των μικυλιακών δομών βασισμένες σε αυτά τα δεδομένα. Οι τιμές R_g και $N_{\text{σοσ}}$ υπολογίστηκαν από το SANS, ενώ οι τιμές R_h λήφθηκαν από το DLS. Οι μέγιστες δυνατές ακτίνες των μικυλίων υπολογίστηκαν από το πλήρως εκτεταμένο σχετικό τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας. Για τον υπολογισμό αυτό έγινε χρήση των τιμών M_h που λήφθηκαν από το GPC.

Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω, κάνοντας αρχή με τις ακτίνες των μικυλίων, και, συγκεκριμένα, τις οικογένειες δεδομένων R_g και R_h , στο Σχήμα 3.9. Σε αυτό το Σχήμα, οι τιμές των R_h ήταν υψηλότερες από τις τιμές των R_g για όλα τα αδρομερή συμπολυμερή, με το λόγο R_h/R_g να είναι ίσος ή λίγο μεγαλύτερος από την τιμή για συμπαγείς σφαίρες, υποδηλώνοντας ότι τα συγκεκριμένα μικύλια είναι συμπαγή. Και οι δύο οικογένειες δεδομένων παρουσιάζουν την ίδια τάση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. Αρχικά, η σημαντικότερη παρατήρηση ήταν οι σχεδόν σταθερές τιμές των R_g και R_h των μικυλίων που σχηματίζονται από το τριαδρομερές, το τετραδρομερές και το

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

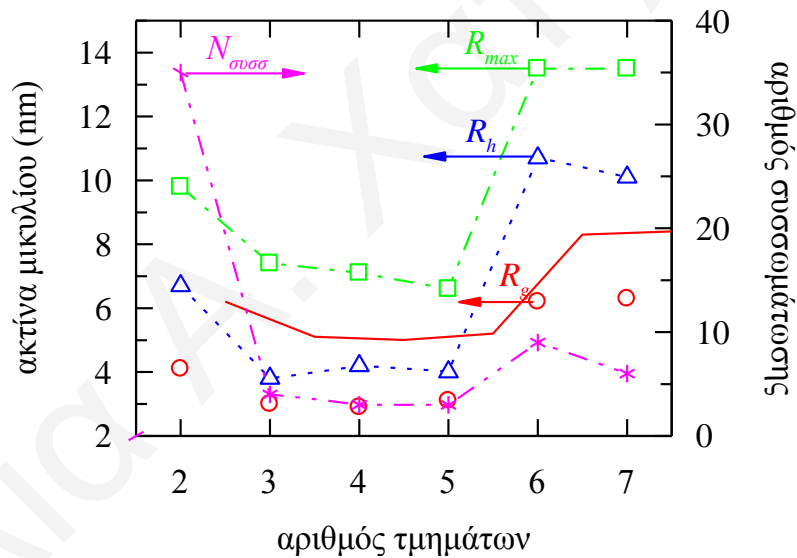
πενταδρομερές συμπολυμερή. Επιπλέον, τα μικύλια που σχηματίζονται από το διαδρομερές συμπολυμερές παρουσίασαν τιμές R_g και R_h , οι οποίες ήταν κατά 50% υψηλότερες από αυτές του τριαδρομερούς, του τετραδρομερούς και του πενταδρομερούς συμπολυμερών. Τέλος, τα μικύλια που σχηματίστηκαν από το εξαδρομερές και το επταδρομερές συμπολυμερή παρουσίασαν τις υψηλότερες τιμές R_g και R_h , οι οποίες ήταν κατά προσέγγιση διπλάσιες από αυτές των μικυλίων που σχηματίστηκαν από το τριαδρομερές, το τετραδρομερές και το πενταδρομερές συμπολυμερή.



Σχήμα 3.8. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα έξι συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών πολυδρομερών συμπολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D_2O με $pH \sim 3$, στην παρουσία $NaCl$ 1 M. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (κυκλικά συμβολα) στο μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή. M: MMA και D: DMAEMA.

Ακολουθεί συζήτηση για τις διαφορές των τιμών των R_g και R_h ανάμεσα στα μικύλια που σχηματίζονται από το διαδρομερές συμπολυμερές και το τριαδρομερές συμπολυμερές. Σε μία πρώτη προσέγγιση, θα αναμενόταν ότι το μέγεθος σφαιρικών μικυλίων σχηματιζόμενων από ένα διαδρομερές συμπολυμερές να ήταν το ίδιο με αυτό σφαιρικού μικυλίου σχηματιζόμενου από ένα ABA τριαδρομερές συμπολυμερές (με υδρόφοβο κεντρικό τμήμα B), εφόσον το τριαδρομερές αποτελεί διμερές του διαδρομερούς συμπολυμερούς. Παρολαυτά, δεν ήταν αυτό που παρατηρήθηκε σε αυτήν

την περίπτωση: παρά το ότι το ABA τριαδρομερές συμπολυμερές είχε δύο όμοια υδρόφιλα τμήματα A, κάθε ένα από τα οποία είχε τον ίδιο ΒΠ με το υδρόφιλο τμήμα του διαδρομερούς συμπολυμερούς, το υδρόφοβο κεντρικό τμήμα B του τριαδρομερούς συμπολυμερούς δεν ήταν διπλάσιο σε μέγεθος από αυτό του διαδρομερούς συμπολυμερούς, αλλά είχε ακριβώς το ίδιο μέγεθος. Επομένως, το τοπογραφικό μήκος του διαδρομερούς, υπολογιζόμενο από το M_n του να είναι στα 9.8 nm, το οποίο θα αποτελεί και το ανώτατο όριο για την ακτίνα μικυλίου του, ήταν μεγαλύτερο από το μισό του τοπογραφικού μήκους του τριαδρομερούς συμπολυμερούς, υπολογισμένο στα 7.4 nm, που αντιστοιχεί στη μέγιστη ακτίνα του αντίστοιχου μικυλίου. Στο Σχήμα 3.9 φαίνονται και αυτές οι τιμές στην οικογένεια δεδομένων R_{max} και δηλώνονται με τόξα στο Σχήμα 3.10. Εκτός από τις διαφορές στα αντίστοιχα τοπογραφικά μήκη, υπήρχε και μεγαλύτερη τάση για μικυλιοποίηση από το διαδρομερές συμπολυμερές σαν αποτέλεσμα της μεγαλύτερης υδροφοβικότητάς του σε σύγκριση με το ABA τριαδρομερές συμπολυμερές. Και οι δύο αυτοί παράγοντες καθώς και εντροπικοί παράγοντες οδήγησαν σε μεγαλύτερες ακτίνες μικυλίων που σχηματίζονται από το διαδρομερές παρά από το ABA τριαδρομερές, παρά του μεγαλύτερου MB της πολυμερικής αλυσίδας του δεύτερου από το πρώτο.



Σχήμα 3.9. Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσής τους σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε 1% κ.μ. συγκέντρωση πολυμερούς, σε υδατικά διαλύματα pH ~ 3 στην παρουσία 1 M NaCl.

Πίνακας 3.3. Γυροσκοπικές, υδροδυναμικές και μέγιστες δυνατές ακτίνες, μέσου-βάρους MB και αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων σχηματιζόμενων από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή σε 1% κ.μ. συγκέντρωση πολυμερούς σε υδατικά διαλύματα pH ~ 3 στην παρουσία 1 M NaCl.

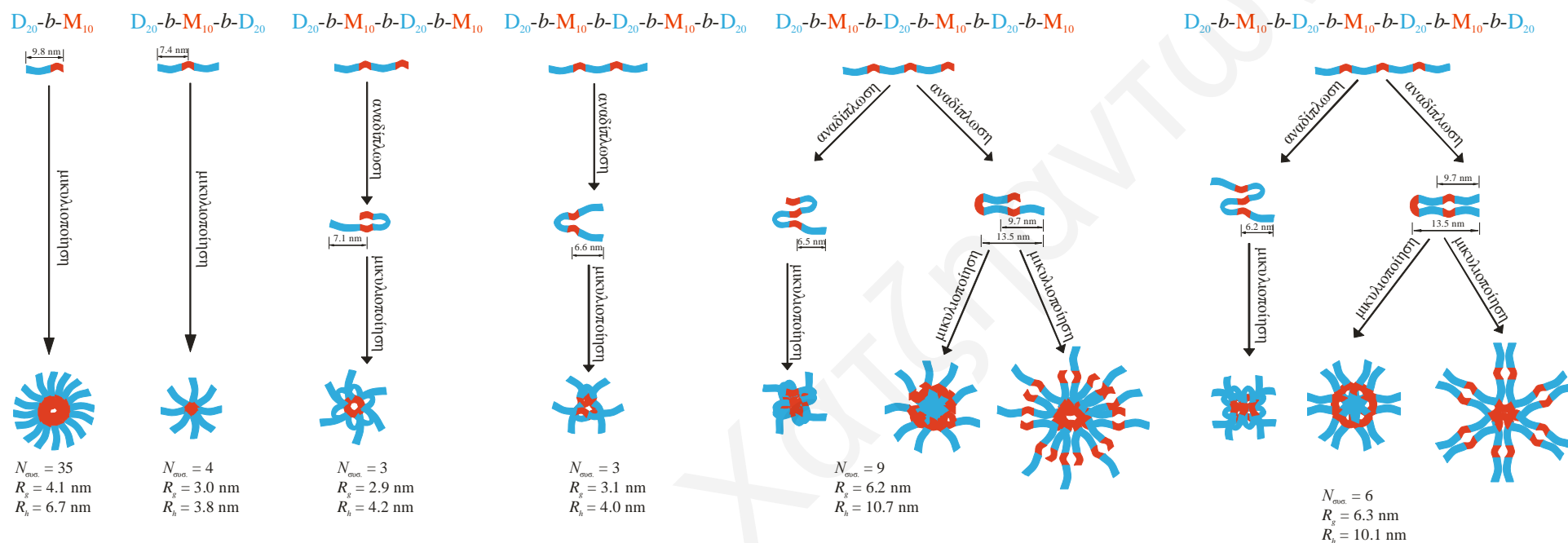
a/a	Πολυμερές ^a	R_g (nm) (SANS)	R_h (nm) (DLS)	R_h / R_g	R_{max} (nm)	M_w (g mol ⁻¹) (SANS)	M_n (g mol ⁻¹) (GPC)	$N_{\text{συσ.}} = \frac{M_w(\text{SANS})}{M_n(\text{GPC})}$
1	D ₂₀ -b-M ₁₀	4.1	6.7	1.63	9.8	182000	5270	34.5
2	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	3.0	3.8	1.27	7.4	33100	8360	3.9
3	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀	2.9	4.2	1.45	7.1	30500	9140	3.3
4	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ - b-D ₂₀	3.1	4.0	1.29	6.6	33000	11400	2.9
5	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ - b-D ₂₀ -b-M ₁₀	6.2	10.7	1.73	13.5	119000	11900	9.0
6	D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀ -b-M ₁₀ - b-D ₂₀ -b-M ₁₀ -b-D ₂₀	6.3	10.1	1.60	13.5	133000	12800	10.4

^a D: DMAEMA, M: MMA.

Οι όμοιες ακτίνες των μικυλίων του τριαδρομερούς, του τετραδρομερούς και του πενταδρομερούς συμπολυμερών που βρέθηκαν πειραματικά, υποδηλώνουν αναδίπλωση των αλυσίδων του τετραδρομερούς και του πενταδρομερούς συμπολυμερών στα μικυλία τους, όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 3.10. Επομένως, σε αυτά τα τρία αδρομερή συμπολυμερή, η μέγιστη ακτίνα μικυλίων καθορίστηκε από το ίδιο τοπογραφικό μήκος, αποτελούμενο από ένα υδρόφιλο τμήμα και μισό υδρόφοβο τμήμα, φθάνοντας τα 7 nm. Η εντροπικά μη-ευνοϊκή αναδίπλωση (Balsara et al. 1991) στο τετραδρομερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερή (μία αναδίπλωση ανά αλυσίδα) αντισταθμιζόταν ικανοποιητικά από την υδρόφοβη κινητήρια δύναμη για μικυλιοποίηση σε αυτό το ισχυρά μικροφασικά διαχωρισμένο σύστημα (Förster et al. 1996). Επίσης, σημαντικό είναι να σημειωθεί ότι μία μόνο ελαφριά εξάρτηση της γυροσκοπικής ακτίνας των μικυλίων που σχηματίζονται από αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή με εναλλασσόμενα τμήματα από τον αριθμό των τμημάτων προβλέπεται από μία πρόσφατη προσομοίωση Monte Carlo (Gindy et al. 2008).

Τέλος, οι τιμές R_g και R_h των μικυλίων που σχηματίζονται από το εξαδρομερές και το επταδρομερές συμπολυμερή δεν ήταν ίσες, αλλά υψηλότερες (κατά ένα παράγοντα δύο) από αυτές των τριών πολυαδρομερών συμπολυμερών που μόλις αναφέρθηκαν. Για να είχαν τα μικύλια του εξαδρομερούς και επταδρομερούς την ίδια ακτίνα με αυτά των μικρότερων πολυαδρομερών, αυτό θα απαιτούσε ότι κάθε αλυσίδα εξαδρομερούς και επταδρομερούς συμπολυμερούς θα αναδιπλωνόταν δύο φορές (Σχήμα 3.10), το οποίο, προφανώς, ήταν πολύ απαιτητικό εντροπικά. Αντιθέτως, οι μετρούμενες τιμές R_g και R_h ήταν πιο συνεπείς με μία αναδίπλωση ανά πολυμερική αλυσίδα, οδηγώντας σε μεγαλύτερες δομές μικυλίων οι οποίες επίσης απεικονίζονται στο Σχήμα 3.10

Παρατηρώντας το $N_{\text{σπ.}}$ στο Σχήμα 3.9, αυτό παρουσιάζει την ίδια ποιοτική εξάρτηση από τον αριθμό των τμημάτων με τις ακτίνες των μικυλίων. Αυτό βρίσκεται σε αρκετά καλή συμφωνία με αυτό που αναμενόταν, ότι δηλαδή τα μεγαλύτερα μικύλια θα παρουσίαζαν τόσο μεγαλύτερες ακτίνες όσο και μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης, και επιπλέον υποδηλώνει ότι όλα τα μικύλια ήταν το ίδιο συμπαγή, το οποίο συμφωνεί με τους παρόμοιους λόγους R_h/R_g που σημειώθηκαν πιο πάνω.



Σχήμα 3.10. Προτεινόμενες δομές των μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών σε υδατικά (D_2O) διαλύματα συγκέντρωσης συμπολυμερούς 1% κ.μ. σε $pH \sim 3$ στην παρουσία 1 M NaCl. Για τα ανώτερα πολυαδρομερή (τετραδρομερές και πάνω), φαίνεται επίσης η αναδίπλωμένη διαμόρφωση μίας πολυμερικής αλυσίδας, όπως αυτή βρίσκεται στο μικύλιο. Για τα δύο μεγαλύτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, το εξαδρομερές και το επταδρομερές, απεικονίζονται δύο διαφορετικές διαμορφώσεις αναδίπλωσης αλυσίδας και τρεις διαφορετικές πιθανές δομές μικυλίων. Για κάθε πολυαδρομερές συμπολυμερές φαίνονται και οι πειραματικοί αριθμοί συσσωμάτωσης N_{agg} , και οι ακτίνες των μικυλίων R_g και R_h .

3.1.2. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-MMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση που Συντέθηκαν με RAFT

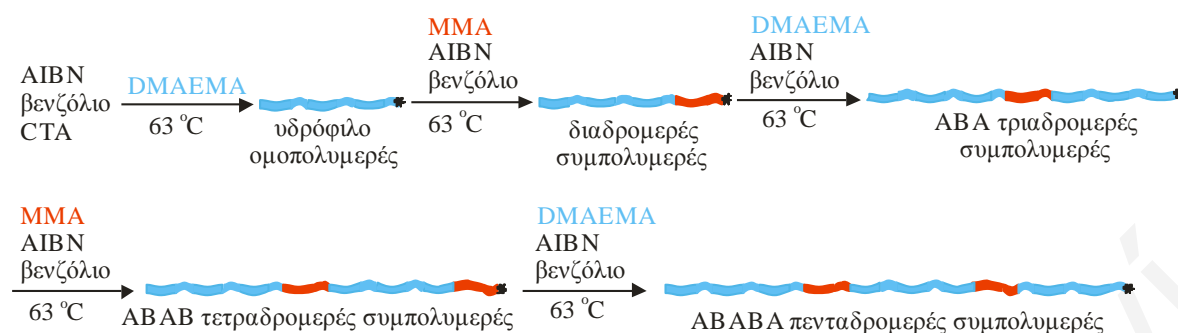
Τα πειράματα σκέδασης που πραγματοποιήθηκαν για υδατικά διαλύματα των πολυαδρομερών συμπολυμερών της πρώτης οικογένειας έδειξαν ότι το τριαδρομερές, τετραδρομερές και πενταδρομερές συμπολυμερή σχηματίζουν μικύλια, αλλά με πολύ μικρό αριθμό συσσωμάτωσης, $N_{\text{συσ.}}$, και ίσο περίπου με 3. Οι μικροί αυτοί $N_{\text{συσ.}}$ αποδόθηκαν στα μικρά μήκη των υδρόφιλων τμημάτων με $\text{BPI} = 20$, οι οποίοι καθιστούσαν δύσκαμπτα τα τμήματα αυτά και προκαλούσαν αύξηση στο ενεργειακό κόστος της αναδίπλωσης. Για έλεγχο της υπόθεσης αυτής, σαν δεύτερη σειρά γραμμικών πολυμερών σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή παρασκευάστηκαν μεγαλύτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, των οποίων τα υδρόφιλα τμήματα ήταν περίπου 2.5 φορές μεγαλύτερα ($\text{BPI} = 50$) σε σχέση με αυτά της πρώτης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών. Ωστόσο, αυτό απαιτούσε τη χρήση μίας διαφορετικής συνθετικής μεθόδου. Έτσι αντί για GTP έγινε χρήση του πολυμερισμού RAFT, ο οποίος επιτρέπει την παρασκευή μεγαλύτερων πολυμερών.

3.1.2.1. Σύνθεση

Η δεύτερη αυτή οικογένεια γραμμικών πολυμερών αποτελείται από πέντε αμφιφιλικά (συμ)πολυμερή τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.11. Συγκεκριμένα, συντέθηκε το ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα πολυμερή ήταν συμπολυμερή του DMAEMA και του MMA με αριθμούς τμημάτων από 2 μέχρι και 5. Η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.12. Η σύνθεση των (συμ)πολυμερών πραγματοποιήθηκε με σταδιακή προσθήκη των μονομερών. Το πρώτο στάδιο είχε σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση του ομοπολυμερούς DMAEMA_{52} , το οποίο είχε το ένα άκρο ενεργό (υποδεικνύεται με αστεράκι στο Σχήμα 3.12). Το δεύτερο στάδιο οδήγησε στην παρασκευή του διαδρομερούς συμπολυμερούς $\text{DMAEMA}_{52}\text{-}b\text{-MMA}_{18}$, το οποίο και πάλι είχε το ένα άκρο ενεργό. Περαιτέρω σταδιακές προσθήκες μονομερών έδωσαν τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων.



Σχήμα 3.11. Δομές όλων των (συμ)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκαν. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.



Σχήμα 3.12. Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συμ)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του MMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

3.1.2.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται οι % μετατροπές μονομερούς στους πολυμερισμούς, τα μέσου αριθμού MB, M_n , τα M_p , οι πολυδιασπορές, PDIs (M_w/M_n), και οι συστάσεις όλων των (συμ)πολυμερών, όπως αυτά μετρήθηκαν σταθμικά, με GPC και φασματοσκοπία 1H NMR, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.13 φαίνονται τα γραφήματα GPC για όλα τα (συμ)πολυμερή. Από τον Πίνακα 3.4 φαίνεται ότι οι τιμές M_n όλων των (συμ)πολυμερών ήταν κοντά στα θεωρητικά αναμενόμενες τιμές MB, οι οποίες υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / μορίου μεταφοράς αλυσίδας που χρησιμοποιήθηκε κατά τους πολυμερισμούς και τη μετατροπή του μονομερούς. Το γεγονός αυτό δηλώνει καλό έλεγχο του πολυμερισμού. Οι κατανομές MB (MWD) ήταν σχετικά στενές, αλλά με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων γίνονταν πιο πλατειές, με τα PDIs να αυξάνονται από 1.26 για το ομοπολυμερές σε 1.83 για το πενταδρομερές συμπολυμερές. Οι κατανομές MB για το ομοπολυμερές και το διαδρομερές συμπολυμερές ήταν σχετικά στενές, με PDIs 1.26 και 1.32, και δεν παρουσίασαν ώμο ή ουρά στις κορυφές που λήφθηκαν από το GPC. Το τριαδρομερές και τετραδρομερές συμπολυμερή είχαν επίσης σχετικά στενές κατανομές MB, με PDIs μικρότερες από 1.6, αλλά οι κορυφές που λήφθηκαν από το GPC παρουσίασαν ουρά στην πλευρά των χαμηλών MB. Η κορυφή που λήφθηκε από το GPC για το πενταδρομερές συμπολυμερές παρουσίασε ουρά στην περιοχή των χαμηλών MB και μικρό ώμο στην περιοχή των υψηλών MB, με σχετικά μεγάλο PDI με τιμή ίση με 1.83, και που μπορεί να αποδοθεί στο μεγάλο αριθμό προσθήκης μονομερών.

Η μετατροπή του μονομερούς ήταν υψηλή σε όλες τις περιπτώσεις και διατηρήθηκε πάντοτε ίση ή μεγαλύτερη από 87%. Οι συστάσεις των συμπολυμερών, όπως

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

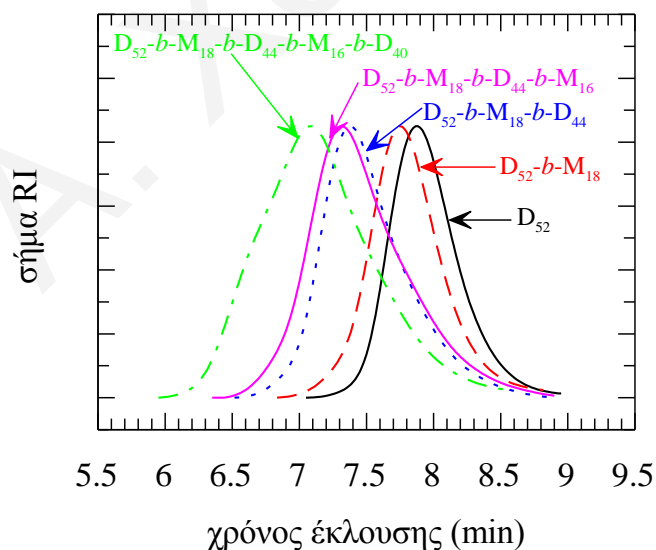
καθορίστηκαν από φασματοσκοπία ^1H NMR, ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τις ποσότητες μονομερών που προστέθηκαν κατά τη σύνθεση και τη μετρούμενη μετατροπή μονομερούς. Η περιεκτικότητα σε MMA σε όλα τα συμπολυμερή διατηρήθηκε σχετικά χαμηλή, στα 26 % mol ή χαμηλότερη, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η διαλυτότητα των συμπολυμερών στο νερό.

Πίνακας 3.4. Μετατροπή μονομερούς, μοριακά βάρη και συστάσεις όλων των (συμ)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

α/α	Πολυμερές ^α	Μετατρ. Μονομερ. (%)	Θεωρητ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			Συστάση % mol MMA	
				M _n	M _p	M _w /M _n	Θεωρ.	^1H NMR
1	D ₅₂	87	7031	8480	10900	1.26	0	0
2	D ₅₂ -b-M ₁₈	96	10234	10600	13700	1.32	25.7	25.2
3	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄	93	17173	16400	26200	1.48	15.8	15.4
4	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄ -b-M ₁₆	99	18803	17300	29400	1.58	26.2	26.0
5	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄ -b-M ₁₆ -b-D ₄₀	95	25065	23100	36400	1.83	20.0	19.9

^α D: DMAEMA, M: MMA. Οι ΒΠ για κάθε τμήμα υπολογίστηκαν από τις συστάσεις που καθορίστηκαν από τη φασματοσκοπία ^1H NMR και το M_n του ομοπολυμερούς, που λήφθηκε από το GPC.

^β Σε αυτό τον υπολογισμό λήφθηκαν υπόψη η μετατροπή μονομερούς και το ενσωματωμένο κομμάτι από το μόριο μεταφοράς αλυσίδας.

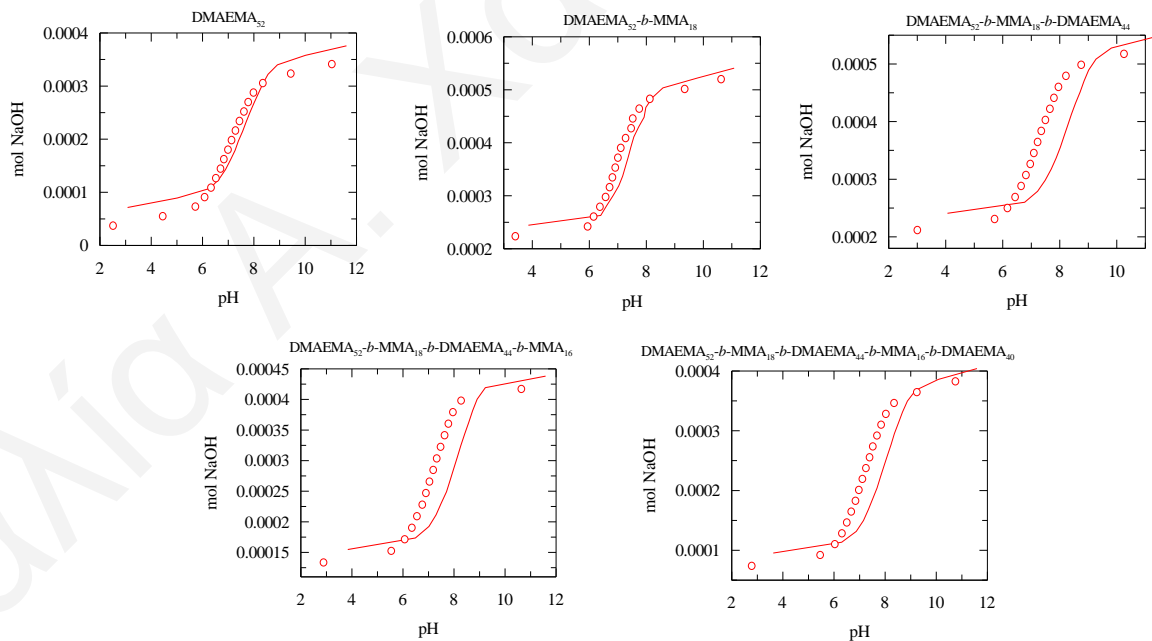


Σχήμα 3.13. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα (συμ)πολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και M: MMA.

3.1.2.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά Διαλύματα

3.1.2.3.1. Φαινόμενα pK

Οι καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.14, ενώ τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και τα pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως αυτά βρέθηκαν από τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων φαίνονται στον Πίνακα 3.5. Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA βρέθηκαν για όλα τα (συμ)πολυμερή να είναι κοντά στο 7, το οποίο βρίσκεται σε ικανοποιητική συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε γραμμικά πολυμερή τα οποία περιείχαν τμήματα πολυDMAEMA (Simmons και Patrickios 1998). Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων, παρατηρήθηκε καταβύθιση του διαδρομερούς, του τετραδρομερούς και του πενταδρομερούς συμπολυμερών. Το ομοπολυμερές και το τριαδρομερές συμπολυμερές δεν καταβυθίστηκαν κατά τις τιτλοδοτήσεις, λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητάς τους στις υδρόφιλες επαναλαμβανόμενες μονάδες του μονομερούς DMAEMA. Το πενταδρομερές συμπολυμερές, παρά την υψηλή περιεκτικότητά του σε DMAEMA επίσης καταβυθίστηκε και αυτό πολύ πιθανό να οφείλεται στο υψηλότερο MB του.



Σχήμα 3.14. Καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

Πίνακας 3.5. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των πολυαδρομερών (συμ)πολυμερών.

α/α	Πολυμερές ^a	pK	pH καταβύθισης
1	D ₅₂	7.06	—
2	D ₅₂ - <i>b</i> -M ₁₈	7.00	9.47
3	D ₅₂ - <i>b</i> -M ₁₈ - <i>b</i> -D ₄₄	7.06	—
4	D ₅₂ - <i>b</i> -M ₁₈ - <i>b</i> -D ₄₄ - <i>b</i> -M ₁₆	7.05	10.28
5	D ₅₂ - <i>b</i> -M ₁₈ - <i>b</i> -D ₄₄ - <i>b</i> -M ₁₆ - <i>b</i> -D ₄₀	7.12	10.67

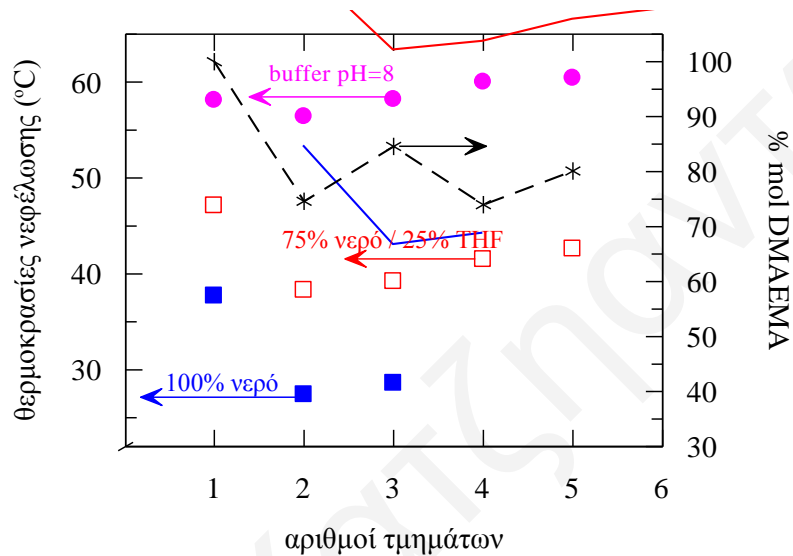
^a D: DMAEMA, M: MMA.

3.1.2.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης

Το Σχήμα 3.15 παρουσιάζει τις θερμοκρασίες νεφέλωσης για όλα τα (συμ)πολυμερή αυτής της οικογένειας πολυμερών σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες: καθαρό νερό, μίγμα από 75% νερό και 25% THF, και ένα υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM Tris με pH 8. Στο ίδιο Σχήμα, φαίνεται επίσης και η σύσταση % mol DMAEMA, όπως καθορίστηκε από φασματοσκοπία ¹H NMR, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων των πολυμερών. Και στους τρεις διαλύτες, το ομοπολυμερές του DMAEMA παρουσίασε την υψηλότερη θερμοκρασία νεφέλωσης, ενώ το διαδρομερές συμπολυμερές παρουσίασε τη χαμηλότερη. Τα άλλα τρία συμπολυμερή με μεγαλύτερους αριθμούς τμημάτων παρουσίασαν μικρή αύξηση των θερμοκρασιών νεφέλωσης με τον αριθμό των τμημάτων. Αναμενόταν ότι η καμπύλη που αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες νεφέλωσης θα ακολουθούσε την καμπύλη σύστασης σε DMAEMA με τον αριθμό των τμημάτων όπως ακριβώς παρατηρήθηκε στην προηγούμενη οικογένεια πολυμερών (Σχήμα 3.6). Ωστόσο, δεν ήταν αυτό που παρατηρήθηκε σε αυτή την περίπτωση, αλλά οι θερμοκρασίες νεφέλωσης ακολούθησαν τα MB, τα οποία είχαν μονοτονική αύξηση με τον αριθμό των τμημάτων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η επίδραση των MB στις θερμοκρασίες νεφέλωσης υπερिशύχει της επίδρασης που έχει η σύσταση. Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των συμπολυμερών στα διαλύματα μίγματος νερού : THF 75 : 25 κ.ο. ήταν περίπου 10 °C υψηλότερες από αυτές σε καθαρό νερό, ενώ αυτές στο υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM Tris με pH 8 ήταν περίπου 30 °C υψηλότερες από αυτές σε καθαρό νερό.

Τα αποτελέσματα αυτά που αφορούν τις θερμοκρασίες νεφέλωσης των πολυμερών, όπως αναφέρθηκε και για την προηγούμενη σειρά γραμμικών πολυαδρομερών πολυμερών, ήταν σημαντικά για την επιλογή του καταλληλότερου υδατικού περιβάλλοντος για το μετέπειτα χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων μικυλιοποίησης των πολυαδρομερών συμπολυμερών. Το καθαρό νερό και πάλι δεν επιλέγηκε σαν κατάλληλος διαλύτης καθώς αυτό δεν μπορούσε να διαλύσει όλα τα πολυαδρομερή συμπολυμερή. Ωστόσο, ένα μικρό εκατοστιαίο ποσοστό οργανικού διαλύτη όπως το THF

θα μπορούσε να αποτελέσει ένα κατάλληλο διαλύτη, αλλά αυτό αποφεύχθηκε λόγω της μεγάλης πηκτικότητας που παρουσιάζουν οργανικοί διαλύτες όπως το THF. Αντιθέτως, και σε αυτή την περίπτωση η διάλυση όλων των συμπολυμερών επιτεύχθηκε με πλήρη ιοντισμό των μονάδων του DMAEMA σε pH~3. Επιπλέον, για μείωση των διαμοριακών απωστικών δυνάμεων Coulomb σε αυτό το υψηλά φορτισμένο σύστημα, που θα μπορούσε να παρεμποδίσει τη μικυλιοποίηση, αποφασίστηκε η προσθήκη άλατος NaCl 1 M.



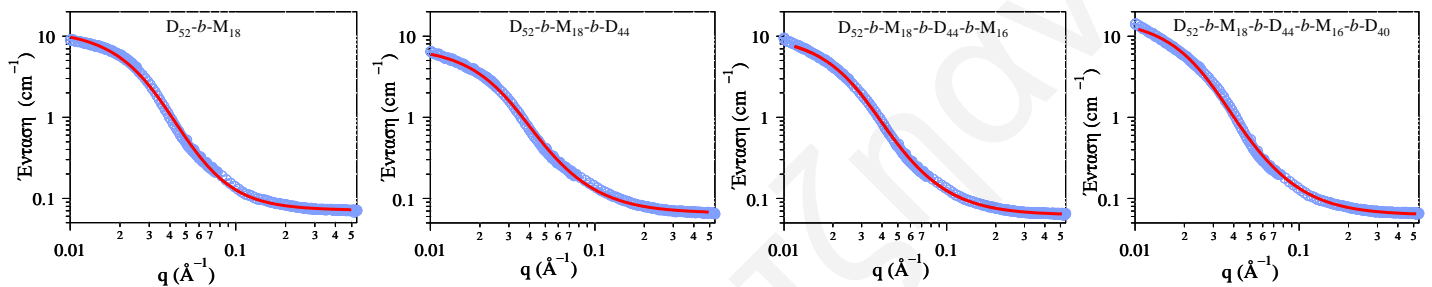
Σχήμα 3.15. Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA σε συνάρτηση με τον αριθμό των τμημάτων για όλα τα (συμ)πολυμερή αυτής της οικογένειας σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες.

3.1.2.3.3. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης

Τα DLS και SANS χρησιμοποιήθηκαν για τον καθορισμό των μεγεθών των μικυλίων των πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Το Σχήμα 3.16 παρουσιάζει τις καμπύλες SANS όλων των συμπολυμερών, τα οποία λήφθηκαν από διαλύματα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, τα οποία περιείχαν NaCl 1 M. Σε αυτές τις αραιές διασπορές των συμπολυμερών, η πυκνότητα σκέδασης εξαρτάται από τον παράγοντα μορφής του μορίου. Έγινε προσαρμογή των καμπυλών σκέδασης στο μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή, όπως ακριβώς έγινε και για την προηγούμενη οικογένεια συμπολυμερών, με σκοπό να ληφθούν πληροφορίες για τα μεγέθη των μικυλίων. Οι προσαρμογές του μοντέλου παρουσιάζονται και αυτές στο Σχήμα 3.16 και φαίνεται να ακολουθούν αρκετά καλά τα δεδομένα σε όλο το εύρος του q που μελετήθηκε. Οι παράμετροι R_g και M_w των μικυλίων που λήφθηκαν από αυτές τις προσαρμογές φαίνονται στον Πίνακα 3.6 μαζί με τις R_h που λήφθηκαν από πειράματα DLS. Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται επίσης και οι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μέγιστες δυνατές ακτίνες των μικυλίων, R_{max} , οι οποίες υπολογίστηκαν από το πλήρως εκτεταμένο κατάλληλο τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας που αντιστοιχεί στην ακτίνα του σχηματιζόμενου μικυλίου. Για την R_{max} του τετραδρομερούς και πενταδρομερούς συμπολυμερών δίνονται δύο πιθανές τιμές, μία για τα μικύλια που σχηματίζονται από αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες και μία χωρίς αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στα αντίστοιχα μικύλια. Για τον υπολογισμό των R_{max} , χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές M_n που λήφθηκαν από το GPC. Τέλος, στον Πίνακα 3.6 καταγράφονται και οι αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλίων, $N_{συσ.}$, οι οποίοι υπολογίστηκαν ως ο λόγος του M_w των μικυλίων που βρέθηκε από το SANS διά το M_n των πολυμερικών αλυσίδων που καθορίστηκε από το GPC.



Σχήμα 3.16. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα σε ανοικτό γαλάζιο χρώμα) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.

Πίνακας 3.6. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h), και μέγιστη δυνατή ακτίνα (R_{max}) των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας σε υδατικό διάλυμα.

a/a	Πολυμερές ^a	R_g (nm) (SANS)	R_h (nm) (DLS)	R_h/R_g	R_{max} (nm)	$M_{w,μικυλίου}$ (g mol ⁻¹) (SANS)	$M_{n,πολυμερούς}$ (g mol ⁻¹) (GPC)	$N_{συσσ}$
1	D ₅₂ -b-M ₁₈	8.1	9.8	1.21	17.8	322 000	10600	31
2	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄	8.1	9.2	1.14	15.5	202 000	16400	12
3	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄ -b-M ₁₆	8.5	11.0	1.29	33.0 ^β 23.4 ^γ	281 000	17300	16
4	D ₅₂ -b-M ₁₈ -b-D ₄₄ -b-M ₁₆ -b-D ₄₀	9.3	11.6	1.25	31.0 ^β 23.4 ^γ	456 000	23100	20

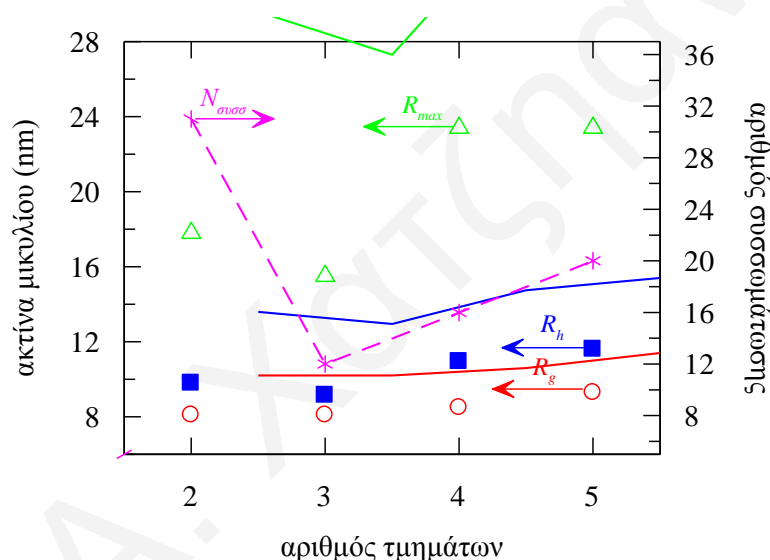
^a D: DMAEMA, M: MMA.

^β ο υπολογισμός του έγινε θεωρώντας μη-αναδιπλωμένες τις πολυμερικές αλυσίδες στα πολυμερή.

^γ ο υπολογισμός του έγινε θεωρώντας αναδιπλωμένες τις πολυμερικές αλυσίδες στα πολυμερή.

Το Σχήμα 3.17 παρουσιάζει τις ακτίνες των μικυλίων R_g και R_h και τους αριθμούς συσσωμάτωσης των μικυλίων $N_{συσ.}$ συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων των πολυδρομερών συμπολυμερών. Και τα τρία μεγέθη μικυλίων παρουσίασαν μείωση από το διαδρομερές συμπολυμερές στο τριαδρομερές συμπολυμερές, και ακολούθως ελαφριά

βαθμιαία αύξηση από το τριαδρομερές στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Το μικρότερο μέγεθος των μικυλίων που σχηματίζονται από το τριαδρομερές συμπολυμερές σε σχέση με το διαδρομερές συμπολυμερές οφειλόταν στη χαμηλότερη περιεκτικότητα του τριαδρομερούς στο υδρόφοβο μονομερές MMA, καθώς και σε εντροπικούς παράγοντες. Η μικρή αύξηση των τιμών R_g και R_h των μικυλίων από το τριαδρομερές στο τετραδρομερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερή εισηγείται αναδίπλωση της αλυσίδας στα ανώτερα πολυδρομερή συμπολυμερή όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.18. Επομένως, οι τιμές των R_{max} που φαίνονται στο Σχήμα 3.17 είναι αυτές που αντιστοιχούν σε μικύλια με αναδιπλωμένη την αλυσίδα των πολυδρομερών συμπολυμερών. Το Σχήμα 3.18 απεικονίζει και τους δύο τύπους μικυλίων για τα ανώτερα πολυδρομερή: αυτά με αναδιπλωμένη αλυσίδα συμπολυμερών και αυτά χωρίς αναδίπλωση αλυσίδας.



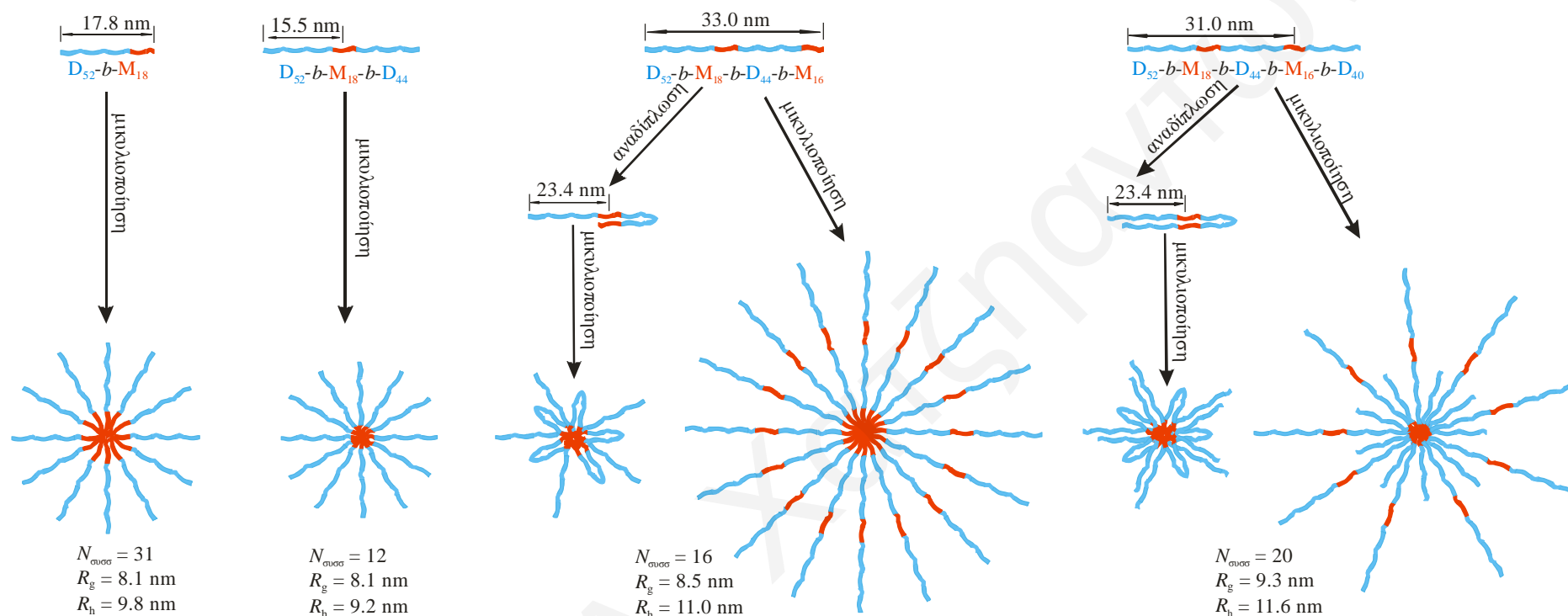
Σχήμα 3.17. Εξάρτηση των ακτινών των μικυλίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).

Επομένως, τα ανώτερα πολυδρομερή συμπολυμερή αυτής της οικογένειας σχηματίζουν μικύλια με τη συμπολυμερική αλυσίδα που τα αποτελεί να βρίσκεται αναδιπλωμένη. Το αποτέλεσμα αυτό είναι παρόμοιο με αυτό της πρώτης οικογένειας πολυδρομερών συμπολυμερών, η οποία είχε χαμηλότερα, περίπου τα μισά, MB. Ωστόσο, οι N_{agg} σε αυτή την οικογένεια πολυδρομερών συμπολυμερών ήταν υψηλότεροι από αυτούς που βρέθηκαν για την πρώτη οικογένεια πολυδρομερών συμπολυμερών λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των αλυσίδων των πολυδρομερών συμπολυμερών αυτής της οικογένειας. Συγκεκριμένα, τα μεγαλύτερα υδρόφοβα τμήματα εδώ θα παρέχουν μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη για μικυλοποίηση, ενώ τα μεγαλύτερα υδρόφιλα τμήματα θα παρουσιάσουν μεγαλύτερη ευκαμψία, με αποτέλεσμα την

ευκολότερη αναδίπλωση. Η ευκολία αναδίπλωσης της αλυσίδας με μεγαλύτερες (υδρόφιλες) αλυσίδες θα μπορούσε επίσης να αποτελεί το λόγο για την αύξηση των $N_{\text{συσ.}}$ με τον αριθμό των τμημάτων σε αυτή την οικογένεια πολυαδρομερών από 12 σε 20, ενώ στην πρώτη οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών που συντέθηκε οι τιμές $N_{\text{συσ.}}$ ήταν σταθερές και βρίσκονταν κοντά στο 3 (Hadjiantoniou et al. 2009). Το αυξανόμενο μέγεθος των τμημάτων αποδείχτηκε σημαντικό και για την αποτελεσματικότητα των πολυαδρομερών συμπολυμερών ως συμβατοποιητές μιγμάτων ομοπολυμερών (blends) στην έρευνα της ομάδας του Dadmun (Eastwood και Dadmun 2002, Eastwood et al. 2005). Αυτοί οι έρευνητές απέδωσαν την ευεργετική επίδραση των τμημάτων με μεγαλύτερα MB για την αποτελεσματικότητα συμβατοποίησης στην καλύτερη εμπλοκή και στερέωση των μορίων του συμβατοποιητή στις ομοιοπολυμερικές φάσεις του μίγματος (blend). Ωστόσο, είναι πιθανό η ευκαμψία της αλυσίδας να έπαιξε και αυτή ένα σημαντικό ρόλο.

Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι οι τιμές $N_{\text{συσ.}}$ των μικυλίων που σχηματίζονται από το τετραδρομερές συμπολυμερές (16) ήταν περίπου οι μισές από αυτές για το διαδρομερές συμπολυμερές (31). Δεδομένου ότι το MB μίας αλυσίδας τετραδρομερούς (17300 g mol^{-1}) ήταν υψηλότερο κατά δύο περίπου φορές από αυτό για το διαδρομερές συμπολυμερές (10600 g mol^{-1}), αυτό υποδηλώνει ότι ο αριθμός των υδρόφοβων επαναλαμβανόμενων μονάδων του MMA ήταν περίπου ο ίδιος και στους δύο τύπους μικυλίων. Αυτό είναι σε καλή συμφωνία με τις προβλέψεις που έκανε ο Παναγιωτόπουλος και οι συνεργάτες του (Gindy et al. 2008), οι οποίοι χρησιμοποίησαν προσομοιώσεις Monte Carlo για να ερευνήσουν τη συμπεριφορά μικυλιοποίησης αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών. Οι έρευνες αυτές βρήκαν ότι καθώς ο αριθμός των τμημάτων αυξάνεται από 2 σε 4, σε 6 κλπ, σε σταθερούς ΒΠ υδρόφιλων και υδρόφοβων τμημάτων και, κατά συνέπεια, το συνολικό μήκος της πολυμερικής αλυσίδας διπλασιάζεται, τριπλασιάζεται κλπ, το MB του μικυλίου και η ακτίνα του παραμένουν σταθερά. Σε μία καλή προσέγγιση αυτό συμβαίνει και στην περίπτωση του διαδρομερούς και του τετραδρομερούς συμπολυμερούς αυτής της οικογένειας πολυαδρομερών συμπολυμερών. Σημειώνεται ότι αυτό δε συνέβαινε και για την πρώτη οικογένεια πολυαδρομερών συμπολυμερών όπου όλα τα πολυαδρομερή συμπολυμερή είχαν χαμηλότερα MB, και το MB του μικυλίου του τετραδρομερούς ήταν πολύ χαμηλότερο (6 φορές) από αυτό του διαδρομερούς. Η ακτίνα του μικυλίου του τετραδρομερούς ήταν επίσης πολύ χαμηλότερη από αυτή του αντίστοιχου διαδρομερούς κατά 30% (το R_g) και 40% (το R_h). Η απόκλιση από την μικυλιακή συμπεριφορά του πειραματικού συστήματος των πολυαδρομερών με χαμηλότερα MB από τις προβλέψεις Monte Carlo πιθανόν να

οφείλεται στην αυξημένη δυσκαμψία των σχετικά μικρών αλυσίδων του πειραματικού συστήματος. Για τα πολυαδρομερή συμπολυμερή των προσομοιώσεων Monte Carlo έγινε η παραδοχή απεριόριστης ευκαμψίας (Gindy et al. 2008). Οι μεγαλύτερες αλυσίδες της πειραματικής μελέτης της δεύτερης οικογένειας πολυαδρομερών συμπολυμερών είχαν μικρότερη δυσκαμψία, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται με ανάλογο τρόπο με αυτά της προσομοίωσης.



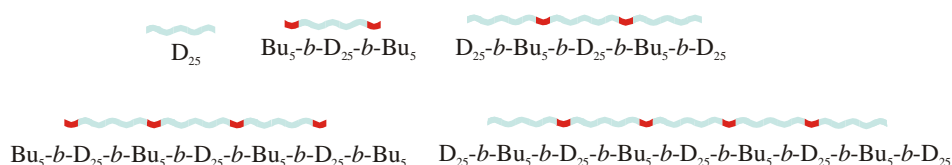
Σχήμα 3.18. Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται δύο διαφορετικές δομές μικυλίων, μία με αναδιπλωμένη (προτιμάται) πολυμερική αλυσίδα και μία με μη-αναδιπλωμένη.

3.1.3. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-BuMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP

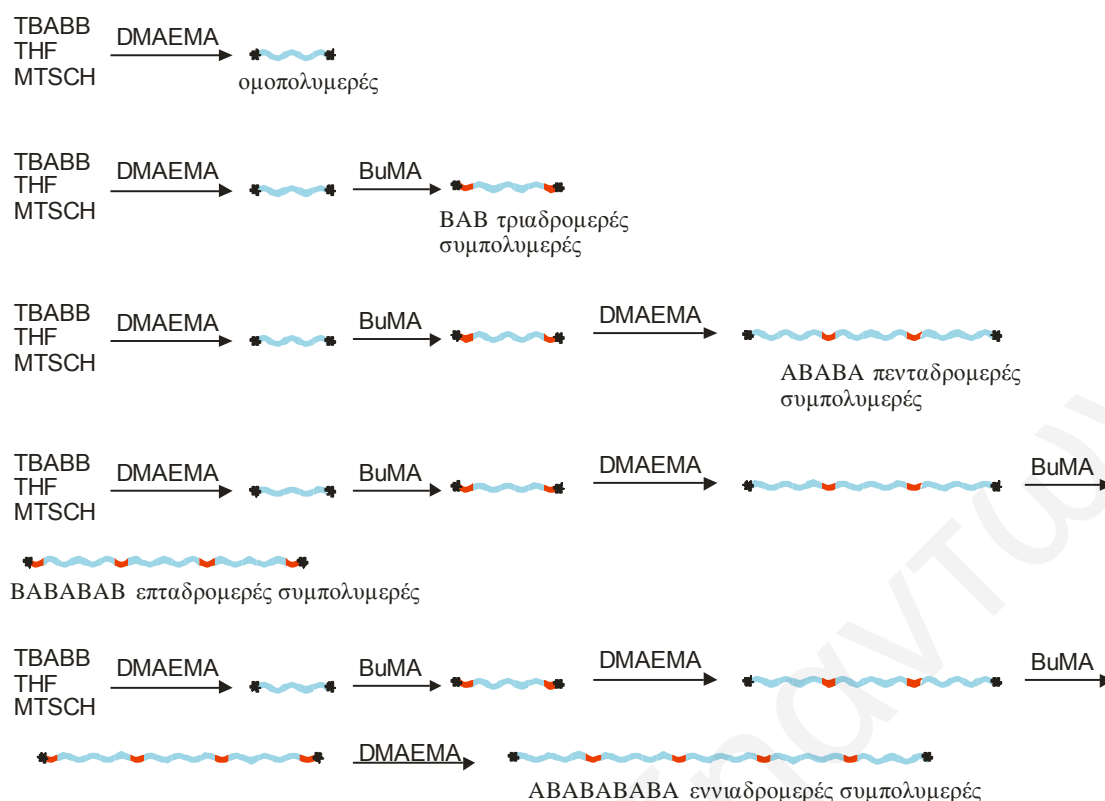
Ένας ελκυστικός τρόπος για τη σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερα MB αλλά και με μεγαλύτερους αριθμούς τμημάτων είναι η χρήση δισθενούς αντί μονοσθενούς εκκινητή. Με τον τρόπο αυτό, κάθε επόμενη προσθήκη μονομερούς εισάγει δύο αντί μόνο ένα νέα τμήματα. Επιπλέον, επειδή η προσέγγιση αυτή καθιστά και τα δύο άκρα ενεργά, προσφέρεται και ως η μέθοδος επιλογής για την παρασκευή των πλεγμάτων αποτελούμενων από αλυσίδες πολυαδρομερών συμπολυμερών διασυνδεδεμένων στα άκρα (παράγραφος 3.2). Σε αυτή την παράγραφο παρουσιάζονται τα γραμμικά πολυαδρομερή (συμ)πολυμερή που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP και με χρήση δισθενή εκκινητή, και φέρουν από 1 μέχρι και 9 τμήματα.

3.1.3.1. Σύνθεση

Η τρίτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από πέντε (συμ)πολυμερή τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.19. Συγκεκριμένα, συντέθηκε το υδρόφιλο ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα πολυμερή ήταν αμφιφιλικά συμπολυμερή του υδρόφιλου DMAEMA και του υδρόφοβου BuMA με αριθμούς τμημάτων από 3, 5, 7 και 9. Η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.20. Η σύνθεση των (συμ)πολυμερών αυτής της οικογένειας πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GTP με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς DMAEMA₂₅, έχοντας και τα δύο άκρα ενεργά (υποδηλώνονται με αστεράκι στο Σχήμα 3.20). Το δεύτερο βήμα οδήγησε στη σύνθεση του τριαδρομερούς συμπολυμερούς BuMA₅-*b*-DMAEMA₂₅-*b*-BuMA₅, και πάλι με τα δύο ενεργά άκρα. Περαιτέρω διαδοχικές προσθήκες μονομερών έδωσαν τα άλλα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μέχρι και εννιά αριθμούς τμημάτων, αλλά με τους ίδιους ΒΠ στα αντίστοιχα τμήματα.



Σχήμα 3.19. Δομές όλων των (συμ)πολυμερών που συντέθηκαν για την τρίτη οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.



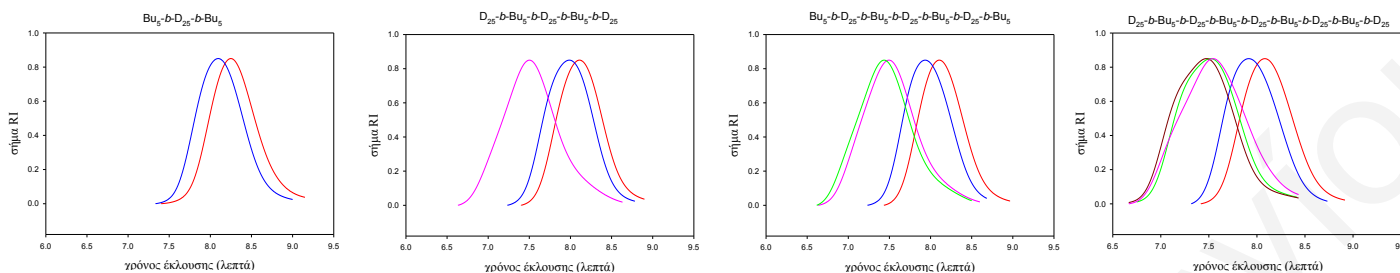
Σχήμα 3.20. Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συμ)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.

3.1.3.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Τα MB, M_n και M_p , και οι συστάσεις των συμπολυμερών όπως αυτά προσδιορίστηκαν με GPC και φασματοσκοπία ^1H NMR φαίνονται στον Πίνακα 3.7. Το Σχήμα 3.21 παρουσιάζει τα χρωματογραφήματα GPC όλων των (συμ)πολυμερών. Τα M_n ήταν μεγαλύτερα κατά 50% από τα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεσή τους, λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Οι κατανομές MB (MWDs) ήταν στενές με πολυδιασπορές (PDI, M_w/M_n) χαμηλότερες ή ίσες με 1.32 και δεν παρουσίασαν ώμο ή ουρά, με εξαίρεση το χρωματογράφημα του εννιαδρομερούς συμπολυμερούς, το οποίο παρουσίαζε μικρό ώμο στην πλευρά υψηλών MB, κάτι το οποίο πιθανό να είναι αποτέλεσμα των πολλαπλών προσθηκών μονομερούς. Οι εκατοστιαίες συστάσεις που καθορίστηκαν με φασματοσκοπία ^1H NMR ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες που υπολογίστηκαν με βάση τις γραμμομοριακές αναλογίες μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών, επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρη μετατροπή μονομερούς κατά τον πολυμερισμό. Η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

BuMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 27 mol % ή χαμηλότερη, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η διαλυτότητα των (συμ)πολυμερών στο νερό.



Σχήμα 3.21. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.

Πίνακας 3.7. Μοριακά βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			Σύστ. % mol BuMA	
			M _n	M _p	M _w /M _n	Θεωρ.	¹ H NMR
1	D ₂₅	4129	5550	6760	1.15	0	0
2	D ₂₅	4129	5570	6550	1.16	0	0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	7280	8910	1.17	28.6	26.8
3	D ₂₅	4129	6590	7190	1.14	0	0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	8400	8120	1.15	28.6	26.6
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	19600	22300	1.31	11.8	11.9
4	D ₂₅	4129	6420	7880	1.14	0	0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	8420	11000	1.15	28.6	28.0
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	18300	21600	1.31	11.8	14.4
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	14834	21500	25200	1.32	21.1	18.6
5	D ₂₅	4129	6450	7880	1.12	0	0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	8340	11000	1.14	28.6	21.6
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	18100	17500	1.21	11.8	10.1
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	14834	20000	18600	1.22	21.1	15.7
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	22695	33200	34300	1.23	13.8	11.6

^αD: DMAEMA, Bu: BuMA.

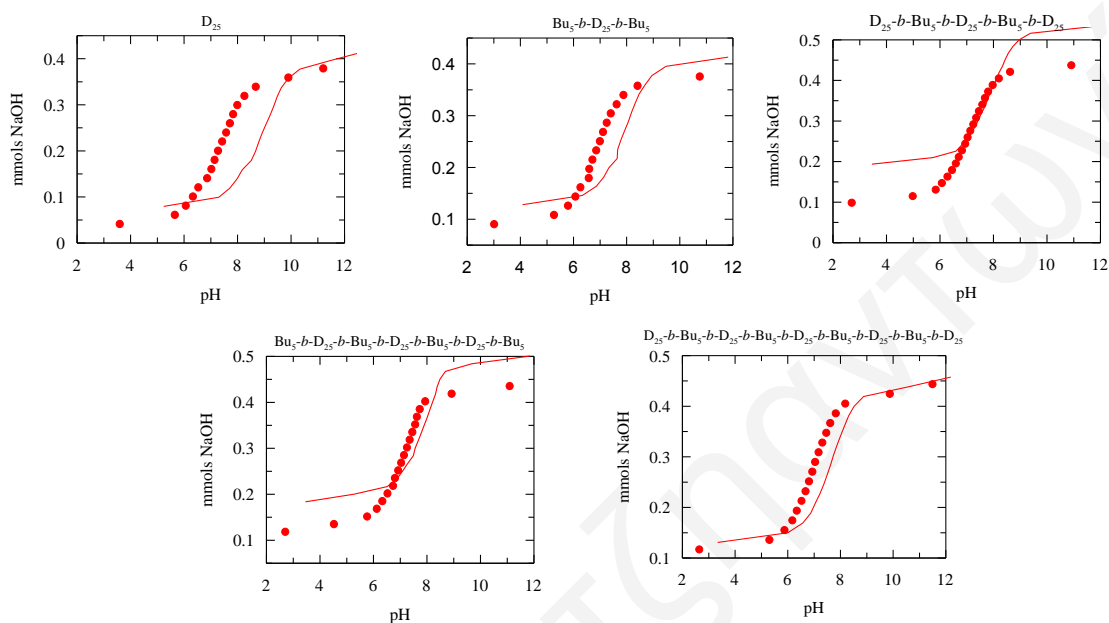
3.1.3.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα

3.1.3.3.1. Φαινόμενα pK

Οι καμπύλες τιτλοδότησης των (συμ)πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.22, ενώ τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA όπως υπολογίστηκαν από τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων καθώς και τα pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών φαίνονται στον Πίνακα 3.8. Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA βρέθηκαν να είναι όλα κοντά στο 7, που είναι σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε γραμμικά πολυμερή που περιείχαν τμήματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυDMAEMA (Simmons και Patrickios 1998). Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων παρατηρήθηκε καταβύθιση όλων των πολυμερών, ενώ επίσης παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του αριθμού των τμημάτων και επομένως με αύξηση των MB τους το pH καταβύθισης μειώνεται.



Σχήμα 3.22. Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συμ)πολυμερών.

Πίνακας 3.8. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.

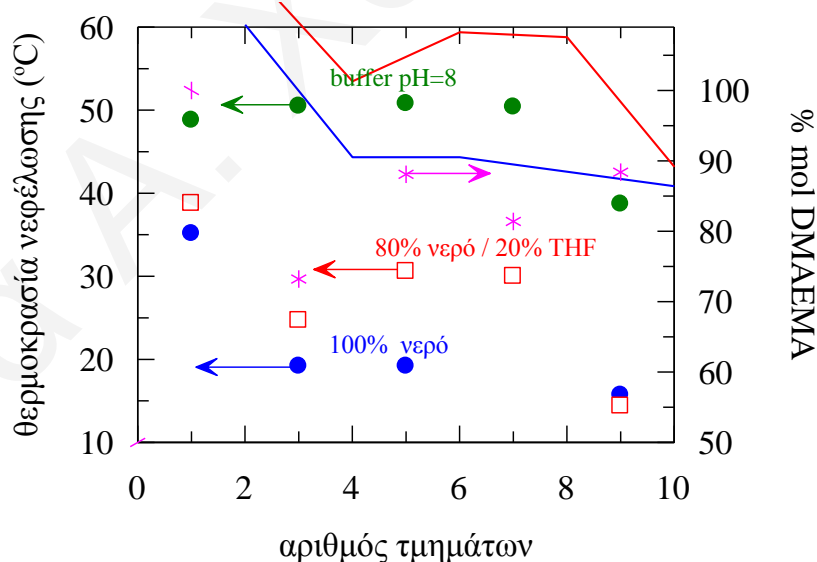
α/α	Πολυμερές ^a	pH καταβύθισης	pK
1	D_{25}	11.23	7.3
2	$Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5$	8.44	6.9
3	$D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}$	8.00	7.1
4	$Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5$	7.59	7.1
5	$D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}$	5.33	7.0

^aD: DMAEMA, Bu: BuMA.

3.1.3.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης

Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των (συμ)πολυμερών αυτής της οικογένειας πολυαδρομερών συμπολυμερών βρέθηκαν σε τρεις διαφορετικούς διαλύτες: καθαρό νερό, μίγμα από νερό και THF σε αναλογία όγκων 4 : 1, και ένα υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM Tris με pH 8, και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.23, όπου φαίνεται επίσης και η σύσταση % mol DMAEMA, όπως καθορίστηκε από φασματοσκοπία 1H NMR, σε συνάρτηση με τον αριθμό των τμημάτων. Σε καθαρό νερό δεν ήταν δυνατή η πλήρης διάλυση του επταδρομερούς συμπολυμερούς με αποτέλεσμα να μην μπορεί να ληφθεί η θερμοκρασία νεφέλωσής του στο διαλύτη αυτό. Ένα γενικό χαρακτηριστικό των γραφημάτων που

αντιστοιχούσαν για το καθαρό νερό και το μίγμα νερού : THF, είναι ότι κάθε καμπύλη θερμοκρασίας νεφέλωσης σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, με εξαίρεση το εννιαδρομερές συμπολυμερές, ακολουθεί την αντίστοιχη καμπύλη εκατοστιαίας σύστασης σε DMAEMA συναρτήσεως του αριθμού των τμημάτων. Το ομοπολυμερές του DMAEMA παρουσίασε και στους δύο αυτούς διαλύτες την υψηλότερη θερμοκρασία νεφέλωσης, επιβεβαιώνοντας τη σημαντικότητα της επίδρασης που έχει η σύσταση των (συμ)πολυμερών στις θερμοκρασίες νεφέλωσής τους. Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των συμπολυμερών στα διαλύματα μίγματος νερού : THF 4 : 1 κ.ο. ήταν περίπου 5-10 °C υψηλότερες από αυτές που λήφθηκαν σε καθαρό νερό, ενώ αυτές στο υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα Tris με pH 8 ήταν περίπου 30 °C υψηλότερες από αυτές σε καθαρό νερό. Στο υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα 50 mM Tris η θερμοκρασία νεφέλωσης για το ομοπολυμερές δεν αποτέλεσε την υψηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα συμπολυμερή όπως θα αναμενόταν, κάτι το οποίο οφείλεται σε μικρή φόρτιση των μονάδων του DMAEMA την οποία προσδίδει ο διαλύτης αυτός, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας νεφέλωσής του. Για τον ίδιο λόγο και η θερμοκρασία νεφέλωσης του πενταδρομερούς συμπολυμερούς ήταν παρόμοια και όχι υψηλότερη από αυτή του τριαδρομερούς και επταδρομερούς συμπολυμερών, όπως θα αναμενόταν με βάση τη σύσταση των συμπολυμερών αυτών σε DMAEMA.



Σχήμα 3.23. Θερμοκρασίες νεφέλωσης και % mol σύσταση σε DMAEMA συναρτήσεως του αριθμού των τμημάτων για όλα τα (συμ)πολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε τρεις διαφορετικούς υδατικούς διαλύτες.

Τα αποτελέσματα αυτά που αφορούν τις θερμοκρασίες νεφέλωσης των πολυμερών, όπως αναφέρθηκε και για τις άλλες δύο οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών πολυμερών, ήταν σημαντικά για την επιλογή του καταλληλότερου

υδατικού περιβάλλοντος για το μετέπειτα χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων μικυλιοποίησης των πολυαδρομερών συμπολυμερών. Για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν και πιο πάνω, η διάλυση όλων των συμπολυμερών επιτεύχθηκε με πλήρη ιοντισμό των μονάδων του DMAEMA σε pH~3. Επιπλέον, και πάλι, για μείωση των διαμοριακών απωστικών δυνάμεων Coulomb σε αυτό το υψηλά φορτισμένο σύστημα που θα μπορούσε να παρεμποδίσει τη μικυλιοποίηση, αποφασίστηκε η προσθήκη άλατος NaCl 1 M.

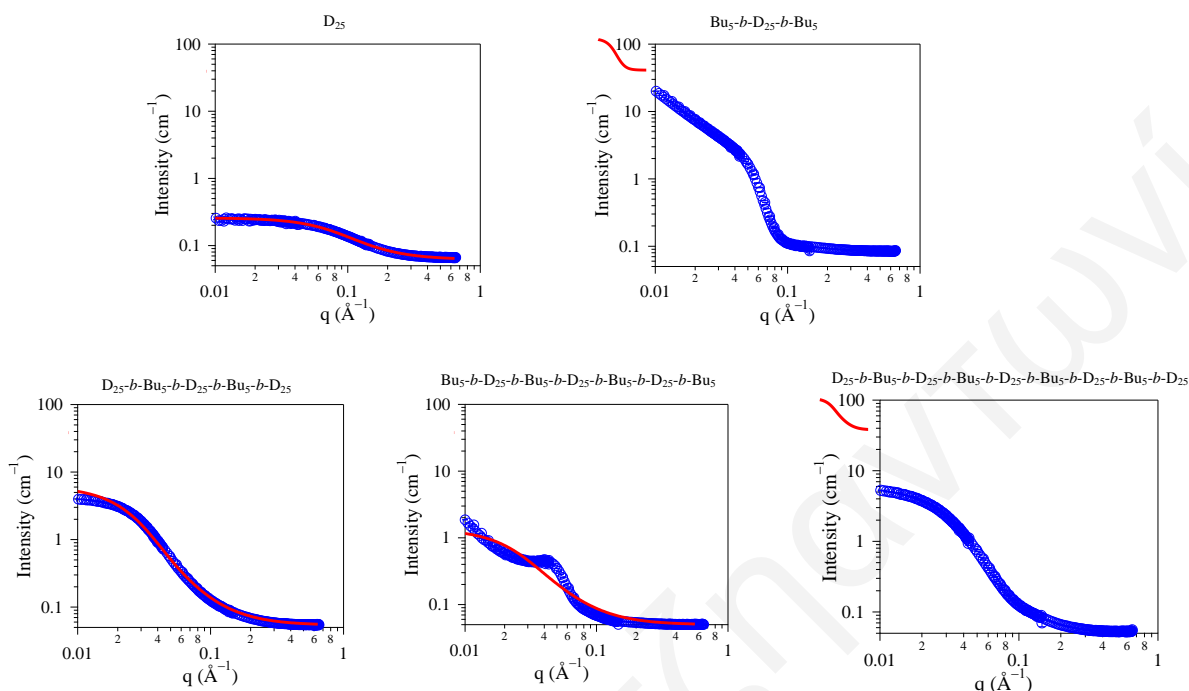
3.1.3.3.3. Ακτίνες Μικυλίων και Αριθμοί Συσσωμάτωσης

Το Σχήμα 3.24 παρουσιάζει τις καμπύλες σκέδασης από το SANS οι οποίες λήφθηκαν από διαλύματα 1% κ.μ. των (συμ)πολυμερών σε D₂O με pH ~ 3, τα οποία περιείχαν NaCl 1 M. Στο ίδιο Σχήμα παρουσιάζονται επίσης οι προσαρμογές των καμπυλών αυτών σε μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή που έγιναν με σκοπό να ληφθούν πληροφορίες για τα μεγέθη των μικυλίων. Τα αποτελέσματα για τα μεγέθη των μικυλίων, τα οποία καθορίστηκαν από το SANS και το DLS, φαίνονται στον Πίνακα 3.9 και στο Σχήμα 3.25. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά προτείνονται κάποιες πιθανές δομές για τα μικύλια που σχηματίζουν τα συμπολυμερή σε υδατικά διαλύματα και οι δομές αυτές απεικονίζονται στο Σχήμα 3.26. Οι τιμές R_g και $N_{\text{συσ.}}$ υπολογίστηκαν από το SANS, ενώ οι τιμές R_h λήφθηκαν από το DLS. Οι μέγιστες δυνατές ακτίνες των μικυλίων υπολογίστηκαν από το πλήρως εκτεταμένο σχετικό τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας. Για τον υπολογισμό αυτό έγινε χρήση των τιμών M_n που λήφθηκαν από το GPC. Για την R_{max} του πενταδρομερούς, του επταδρομερούς και του εννιαδρομερούς συμπολυμερών δίνονται περισσότερες από μία πιθανές δομές μικυλίων, τόσο για μικύλια που σχηματίζονται από αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες και όσο και χωρίς αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων στα αντίστοιχα μικύλια. Επιπλέον, για το επταδρομερές και το εννιαδρομερές δίνονται επίσης και δομές μικυλίων στις οποίες οι πολυμερικές αλυσίδες αναδιπλώνονται αρκετές φορές. Στη συζήτηση που ακολουθεί, με βάση τα αποτελέσματα που λήφθηκαν, εξηγείται ποια από τις προτεινόμενες δομές μικυλίων είναι η πιο πιθανή για κάθε πολυαδρομερές συμπολυμερές.

Οι προσαρμογές του αστεροειδούς μοντέλου ακολουθούν ικανοποιητικά τα δεδομένα σε όλο το εύρος του q που μελετήθηκε στο Σχήμα 3.24. Μικρή απόκλιση παρουσίασε το επταδρομερές συμπολυμερές όπου η πειραματικά μετρηθείσα σκέδαση σχημάτισε μέγιστο στην περιοχή q από 0.03-0.06 Å⁻¹ σαν αποτέλεσμα έντονων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων του συμπολυμερούς, και, έτσι, σε εκείνη την περιοχή η καμπύλη του μοντέλου απέκλινε από τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό ίσως οφείλεται σε ισχυρές ελκτικές αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στην παρουσία δύο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

υδρόφοβων τερματικών τμημάτων BuMA σε αυτό το σχετικά μεγάλο σε MB πολυαδρομερές συμπολυμερές.



Σχήμα 3.24. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.μ. (συν)πολυμερούς σε D₂O με pH ~ 3, στην παρουσία NaCl 1 M. Οι συνεχείς σκούρες κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν στις προσαρμογές των δεδομένων (σύμβολα με ανοικτό γαλάζιο) στο μοντέλο για αστεροειδή πολυμερή.

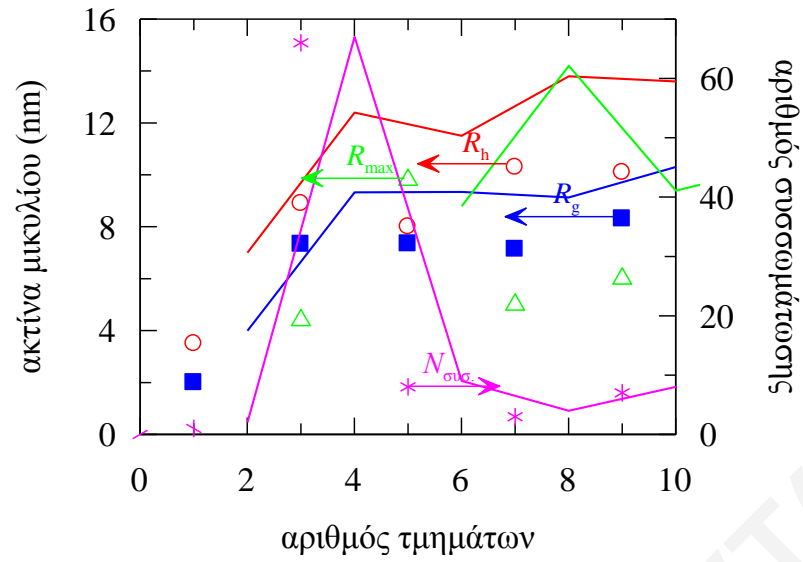
Πίνακας 3.9. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h), και μέγιστη ακτίνα (R_{max}) των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή (συν)πολυμερή σε υδατικό διάλυμα.

a/a	Πολυμερές ^a	R_g (nm) (SANS)	R_h (nm) (DLS)	R_h/R_g	R_{max} (nm)	M_w , μικυλίου (g mol ⁻¹) (SANS)	M_n , πολυμερούς (g mol ⁻¹) (GPC)	$N_{συσσ}$
1	D ₂₅	2.0	3.5	1.75	—	5370	5550	1
2	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	7.3	8.9	1.22	4.3	478000	7280	66
3	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	7.4	8.0	1.08	9.8	166000	19600	8
4	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	7.1	10.3	1.45	5.0	71000	21500	3
5	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	8.3	10.1	1.22	6.0	244000	33200	7

^aD: DMAEMA, Bu: BuMA.

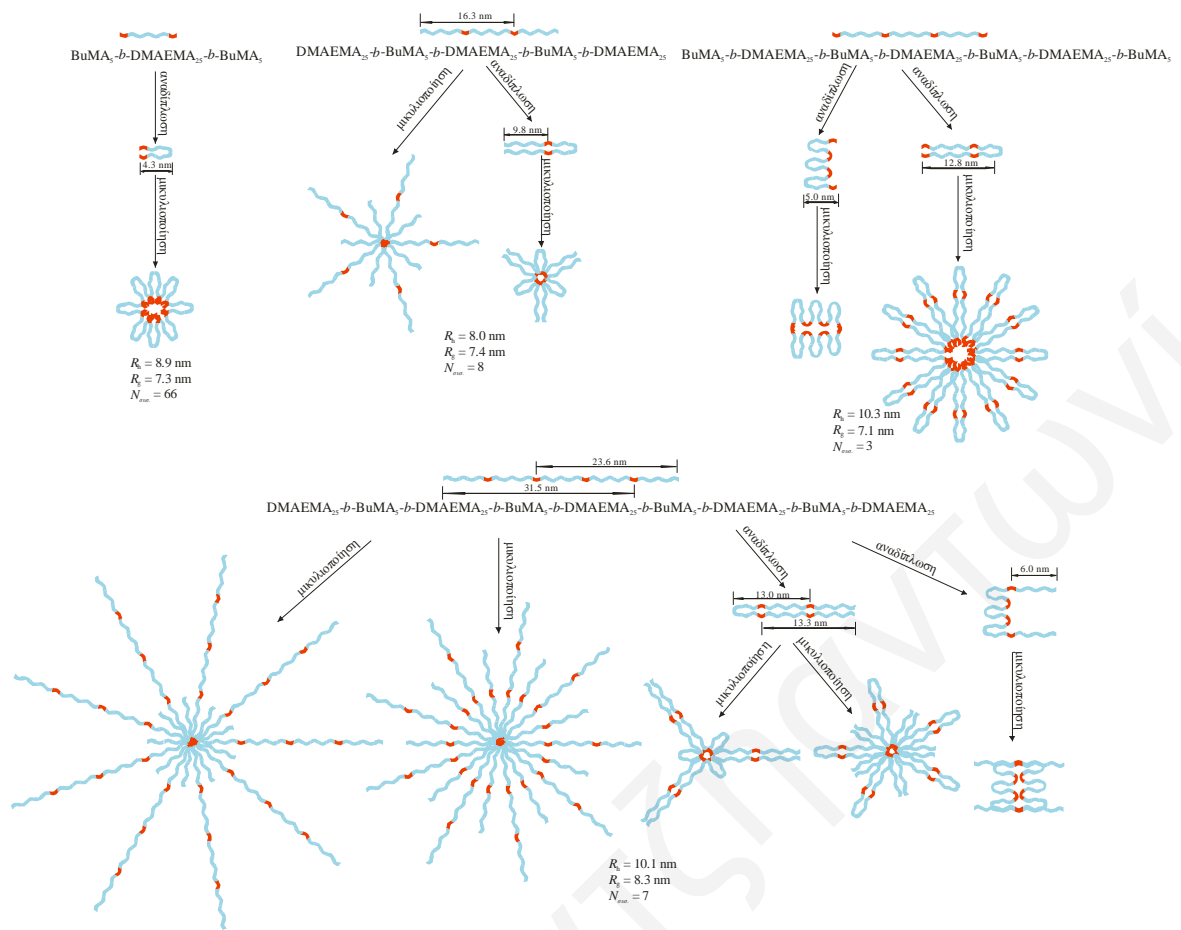
Το Σχήμα 3.25 παρουσιάζει τις ακτίνες των μικυλίων R_g και R_h και τους αριθμούς συσσωμάτωσης των μικυλίων $N_{συσσ}$ συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων των πολυαδρομερών συμπολυμερών. Στο Σχήμα αυτό παρουσιάζονται επίσης οι R_{max} , οι οποίες αντιστοιχούν σε μικύλια από πολυμερικές αλυσίδες που αναδιπλώνονται όπως και

στις δομές των μικυλίων του Σχήματος 3.26 που συμφωνούν καλύτερα με τα πειραματικά αποτελέσματα. Το ομοπολυμερές βρέθηκε να έχει τη μικρότερη ακτίνα, όπως άλλωστε αναμενόταν, αφού δεν είναι αμφιφιλικό και δεν σχηματίζει μικύλια. Η άποψη αυτή ενισχύεται και από το $N_{\text{συσ.}}$ που βρέθηκε για το ομοπολυμερές και είναι ίσο με τη μονάδα, δηλαδή δεν συσσωματώνεται. Το τριαδρομερές συμπολυμερές βρέθηκε να σχηματίζει μικύλια με μεγαλύτερη ακτίνα από τη μέγιστη θεωρητικά αναμενόμενη, κάτι το οποίο πιστεύεται ότι πιθανό να οφείλεται σε συσσωματώματα των μικυλίων του που δημιουργούνται με γεφύρωση μεταξύ τους. Η άποψη αυτή ενισχύεται και από τον αυξημένο $N_{\text{συσ.}}$ που παρουσιάζουν τα μικύλια του τριαδρομερούς συμπολυμερούς σε σχέση με αυτό των μικυλίων που σχηματίζονται από τα υπόλοιπα συμπολυμερή. Οι τιμές των λαμβανόμενων ακτινών των μικυλίων δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους ($R_g = 7.1 - 8.3$ nm και $R_h = 8.0 - 10.3$ nm), γεγονός που υποδηλώνει αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων των συμπολυμερών για το σχηματισμό των μικυλίων. Μάλιστα, αφού ενώ αυξάνει το συνολικό μέγεθος των αλυσίδων με τον αριθμό των τμημάτων το μέγεθος των μικυλίων παραμένει σταθερό, αυτό υποδεικνύει ότι αυξάνει και η αναδίπλωση των αλυσίδων των ανώτερων πολυαδρομερών συμπολυμερών μέσα στα μικύλια. Τα μικύλια τα οποία θα σχηματίζονταν από μη-αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες θα είχαν μεγαλύτερες ακτίνες, κάτι το οποίο δεν υποστηρίζεται από τα αποτελέσματα της σκέδασης. Επιπλέον, στο Σχήμα 3.26 για το επταδρομερές συμπολυμερές παρουσιάζονται και μικύλια που σχηματίζονται από πολυμερικές αλυσίδες πολυμερών οι οποίες αναδιπλώνονται αρκετές φορές. Οι συγκεκριμένες μάλιστα δομές μικυλίων πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύουν τα σχηματιζόμενα μικύλια, διότι η υπολογισθείσα θεωρητική ακτίνα (5 nm) είναι παρόμοια με την πειραματικά προσδιορισθείσα (7.1 nm). Επομένως, τα αποτελέσματα αυτής της οικογένειας πολυαδρομερών συμπολυμερών υποδηλώνουν και αυτά την αναδίπλωση των πολυμερικών αλυσίδων για το σχηματισμό των μικυλίων.



Σχήμα 3.25. Εξάρτηση των ακτινών των μικελίων και των αριθμών συσσωμάτωσης από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά τους διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

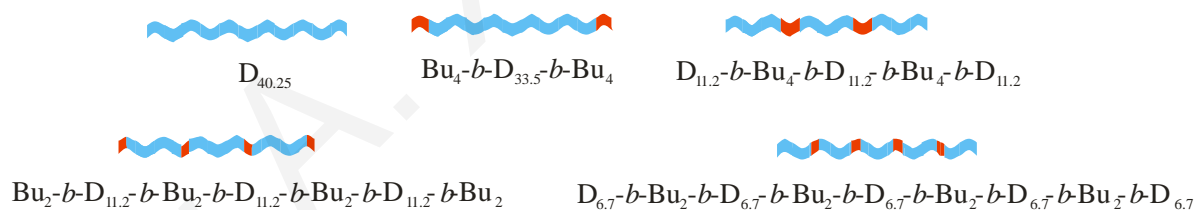


Σχήμα 3.26. Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.

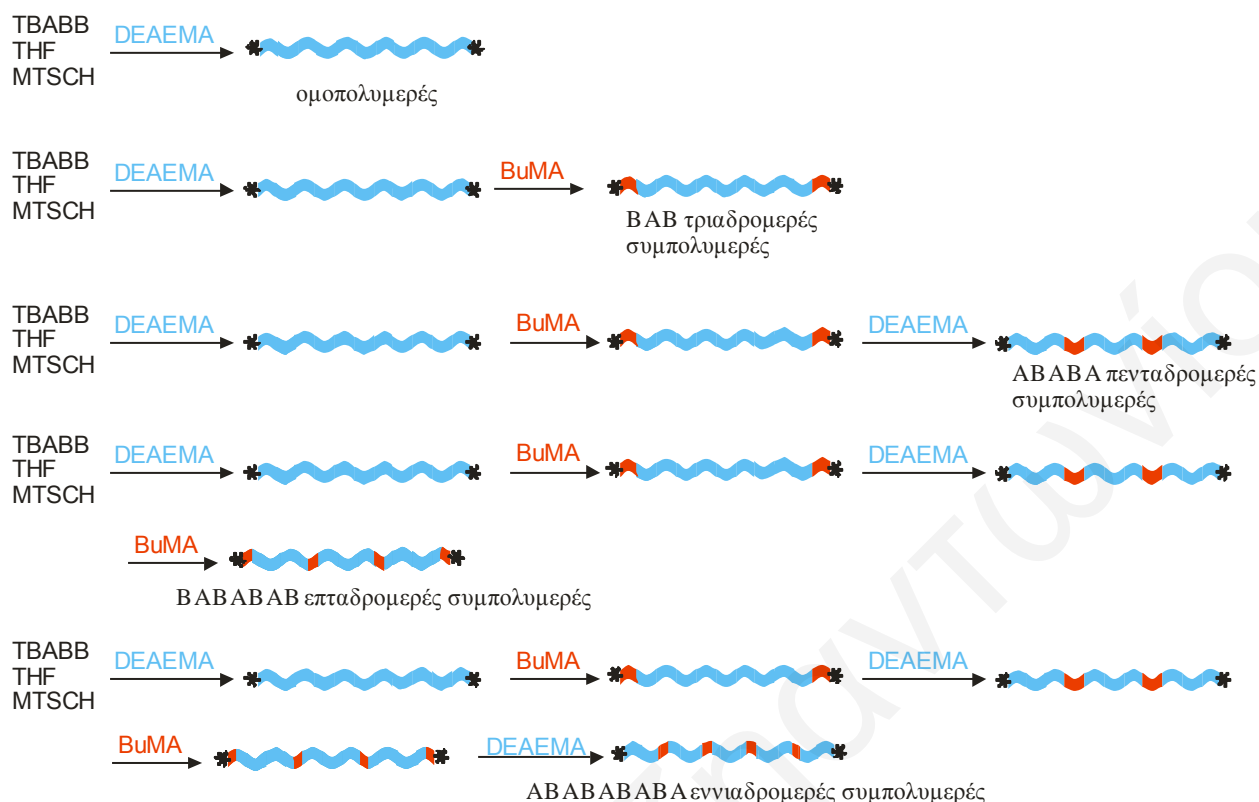
3.1.4. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DEAEEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP

3.1.4.1. Σύνθεση

Η τέταρτη οικογένεια γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών ήταν βασισμένη στα μονομερή DEAEEMA (ιοντιζόμενο όπως το DMAEMA, αλλά πιο υδρόφοβο) και BuMA, την οποία αποτελούσαν το ομοπολυμερές του DEAEEMA και 4 συμπολυμερή με 3, 5, 7 και 9 τμήματα. Σε αυτή την οικογένεια πολυμερών ο συνολικός ΒΠ ήταν σταθερός και ίσος με 41.5 όπως επίσης σταθερά ήταν και τα MB και οι συστάσεις των συμπολυμερών. Τα γραμμικά (συμ)πολυμερή της οικογένειας αυτής παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.27, ενώ η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεσή τους παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.28. Τα (συμ)πολυμερή και αυτής της οικογένειας λήφθηκαν με χρήση της μεθόδου GTP με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς DEAEEMA_{40.25}, το οποίο είχε και τα δύο του άκρα ενεργά (υποδηλώνονται με αστεράκι στο Σχήμα 3.28). Το δεύτερο βήμα έδωσε το τριαδρομερές συμπολυμερές BuMA₄-*b*-DEAEEMA_{33.5}-*b*-BuMA₄, και πάλι με τα δύο άκρα ενεργά. Περαιτέρω διαδοχικές προσθήκες μονομερών οδήγησαν στη σύνθεση των άλλων πολυαδρομερών συμπολυμερών με μέχρι και εννιά τμήματα, αλλά με τον ίδιο συνολικό ΒΠ.



Σχήμα 3.27. Δομές όλων των (συμ)πολυμερών που συντέθηκαν για την τέταρτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DEAEEMA, Bu: BuMA.

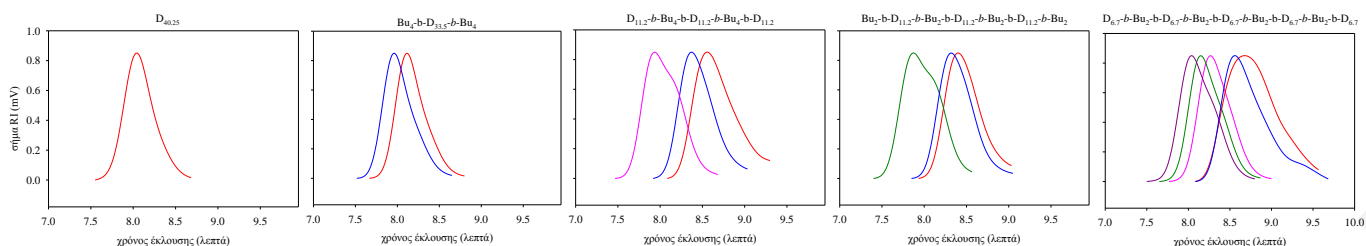


Σχήμα 3.28. Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συν)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας. Οι μονάδες του DEAEEMA συμβολίζονται με ανοιχτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DEAEEMA, Bu: BuMA.

3.1.4.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Στον Πίνακα 3.10. φαίνονται τα MB, M_n και M_p , και οι συστάσεις των συμπολυμερών όπως προσδιορίστηκαν με GPC και φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$, ενώ τα χρωματογραφήματα GPC όλων των (συν)πολυμερών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.29. Τα M_n s ήταν κοντά στα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεσή τους. Οι κατανομές MB (MWDs) ήταν στενές με πολυδιασπορές (PDI, M_w/M_n) χαμηλότερες ή ίσες με 1.16. Οι εκατοστιαίες συστάσεις που καθορίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τις γραμμομοριακές αναλογίες μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών, επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρη μετατροπή μονομερούς κατά τον πολυμερισμό. Η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε BuMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 23.7 mol %, έτσι ώστε να αυξηθούν οι πιθανότητες για διαλυτότητα των (συν)πολυμερών στο νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 3.29. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DEAEEMA, και Bu: BuMA.

Πίνακας 3.10. Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			Σύστ. % mol BuMA	
			M _n	M _p	M _w /M _n	Θεωρ.	¹ H NMR
1	D _{40.25}	7655	9060	10600	1.15	0	0
2	D _{33.5}	6405	7720	9300	1.12	0	0
	Bu ₄ -b-D _{33.5} -b-Bu ₄	7542	10200	12300	1.13	15.6	23.7
3	D _{11.2}	2273	2940	4110	1.21	0	0
	Bu ₄ -b-D _{11.2} -b-Bu ₄	3411	4580	5810	1.14	41.7	47.5
	D _{11.2} -b-Bu ₄ -b-D _{11.2} -b-Bu ₄ -b-D _{11.2}	7561	9890	13100	1.16	19.3	23.2
4	D _{11.2}	2273	4350	5450	1.16	0	0
	Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂	2841	5080	6380	1.15	26.3	25.3
	D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2}	6992	–	–	–	11.6	–
	Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂	7561	11100	13200	1.16	19.3	21.4
5	D _{6.7}	1439	2230	3190	1.34	0	0
	Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂	2008	3310	3980	1.37	37.7	41.1
	D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7}	4491	5640	7010	1.15	16.6	31.6
	Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂	5060	6960	8740	1.14	28.5	23.2
	D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7}	7542	8330	10900	1.16	19.3	15.6

^αD: DEAEEMA, Bu: BuMA.

^β Περιλαμβάνει και το μοριακό βάρος του εκκινητή που ενσωματώνεται στα πολυμερή, 198 g mol⁻¹.

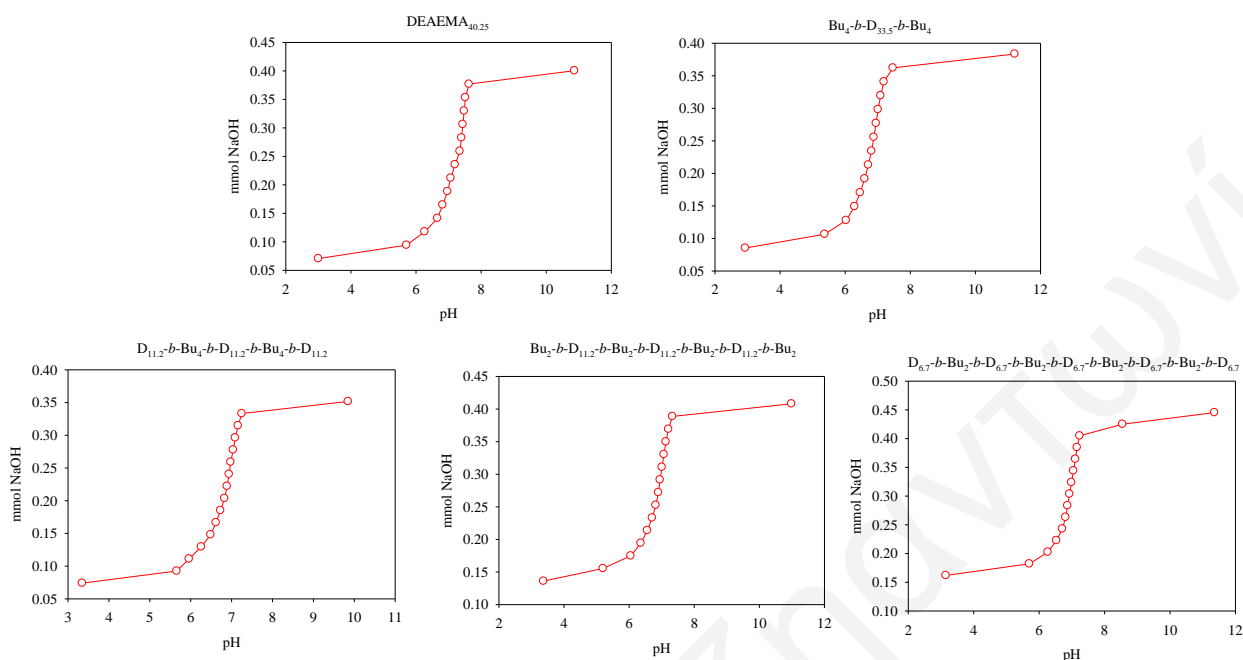
3.1.4.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα

3.1.4.3.1. Φαινόμενα pK

Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DEAEEMA υπολογίστηκαν από τις τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.30, και βρέθηκαν να είναι κοντά στο 7 για όλα τα (συμ)πολυμερή. Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων παρατηρήθηκε καταβύθιση όλων των συμπολυμερών σε pH, τα οποία αυξάνονταν ελαφρώς με αύξηση του αριθμού των τμημάτων τους. Τα φαινόμενα pK των

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

επαναλαμβανόμενων μονάδων του πολυDEAEMA, καθώς και τα pH καταβύθισης όλων των (συμ)πολυμερών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.11.



Σχήμα 3.30. Καμπύλες τιτλοδότησης των υδρογονοϊόντων (συμ)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας.

Πίνακας 3.11. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DEAEMA και pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.

α/α	Πολυμερές ^α	pH καταβύθισης	pK
1	D _{40.25}	7.0	7.2
2	Bu ₄ -b-D _{33.5} -b-Bu ₄	6.7	6.8
3	D _{11.2} -b-Bu ₄ -b-D _{11.2} -b-Bu ₄ -b-D _{11.2}	6.8	6.9
4	Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂ -b-D _{11.2} -b-Bu ₂	6.9	6.9
5	D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7} -b-Bu ₂ -b-D _{6.7}	6.9	7.0

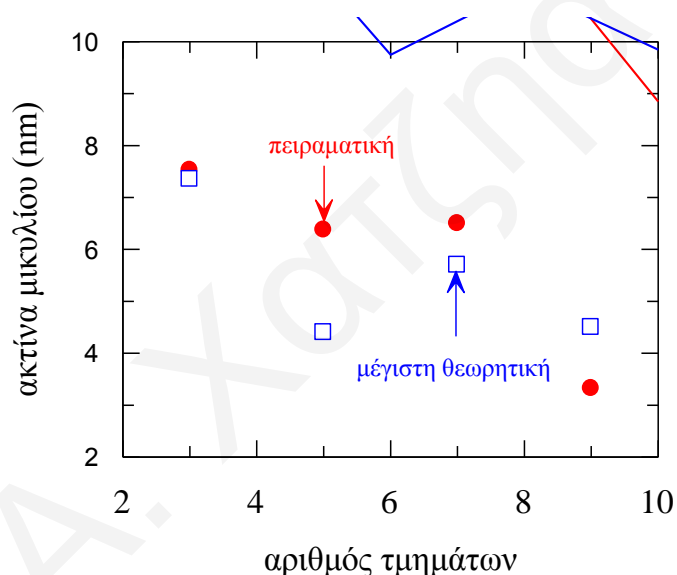
^αD: DEAEMA, Bu: BuMA.

3.1.4.3.2. Ακτίνες Μικυλίων

Οι ακτίνες των μικυλίων που σχηματίζουν τα συμπολυμερή αυτής της οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών καθορίστηκαν (μόνο) με χρήση DLS σε υδατικά διαλύματα (pH ~ 3, 1 M NaCl) και οι λαμβανόμενες υδροδυναμικές ακτίνες παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.31 συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων, ενώ οι μέγιστες δυνατές ακτίνες που υπολογίστηκαν θεωρώντας και σε αυτή την περίπτωση πλήρως εκτεταμένο το σχετικό τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας που αποτελεί την ακτίνα για το κάθε μικύλιο επίσης παρουσιάζονται στο ίδιο Σχήμα, ενώ τα δύο αυτά δεδομένα παρουσιάζονται και στον Πίνακα 3.12. Παρατηρήθηκε ότι τα μικύλια που σχημάτισε το εννιαδρομερές συμπολυμερές παρουσίασαν τη μικρότερη ακτίνα, ενώ τα υπόλοιπα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συμπολυμερή σχημάτισαν μικύλια με παρόμοιες ακτίνες. Οι λαμβανόμενες αυτές ακτίνες μπορούν να εξηγηθούν από το Σχήμα 3.32 στο οποίο απεικονίζονται προτεινόμενες δομές για τα σχηματιζόμενα μικύλια. Όπως και στις υπόλοιπες οικογένειες πολυαδρομερών συμπολυμερών, και σε αυτή την οικογένεια οι δομές των μικυλίων που προτείνονται για όλα τα συμπολυμερή αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες βρίσκονται σε αναδιπλωμένη μορφή. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται από τις παρόμοιες ακτίνες μικυλίου που λήφθηκαν για τα τριαδρομερές, πενταδρομερές και επταδρομερές συμπολυμερή, ενώ ακόμη μικρότερες ακτίνες λήφθηκαν για το εννιαδρομερές συμπολυμερές. Είναι αρκετά πιθανό το εννιαδρομερές συμπολυμερές να μη σχηματίζει καθόλου μικύλια, αλλά οι αλυσίδες του να βρίσκονται σε μονομερική μορφή στο διάλυμα αφού τα υδρόφοβα τμήματα αποτελούνται από μόνο δύο μονάδες BuMA.

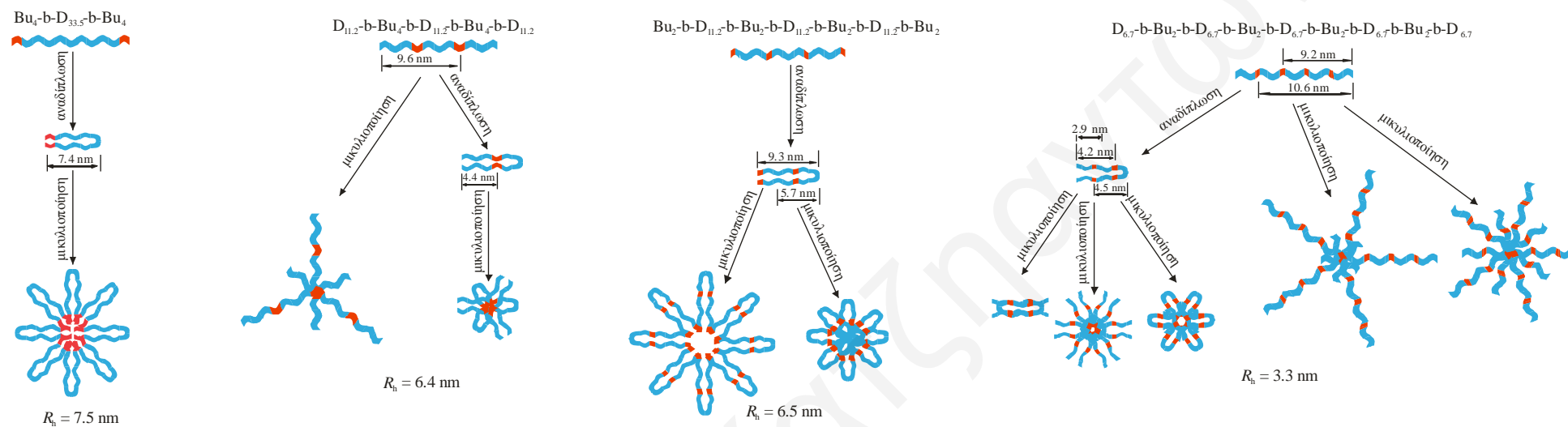


Σχήμα 3.31. Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτινών των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 3.12. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) και μέγιστη ακτίνα των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή σε υδατικό διάλυμα.

α/α	Πολυμερές ^a	R_h (nm) DLS	R_{max} (nm)
1	Bu ₄ - <i>b</i> -D _{33.5} - <i>b</i> -Bu ₄	7.5	7.4
2	D _{11.2} - <i>b</i> -Bu ₄ - <i>b</i> -D _{11.2} - <i>b</i> -Bu ₄ - <i>b</i> -D _{11.2}	6.4	4.4
3	Bu ₂ - <i>b</i> -D _{11.2} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{11.2} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{11.2} - <i>b</i> -Bu ₂	6.5	5.7
4	D _{6.7} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{6.7} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{6.7} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{6.7} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{6.7}	3.3	4.5

^aD: DEAEMA, Bu: BuMA.

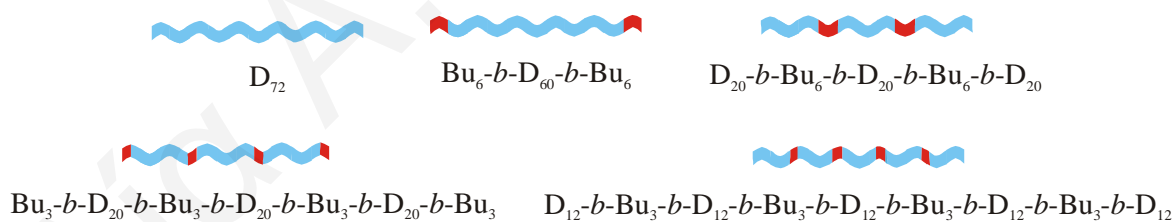


Σχήμα 3.32. Προτεινόμενες δομές μικυλίων σχηματιζόμενων από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.

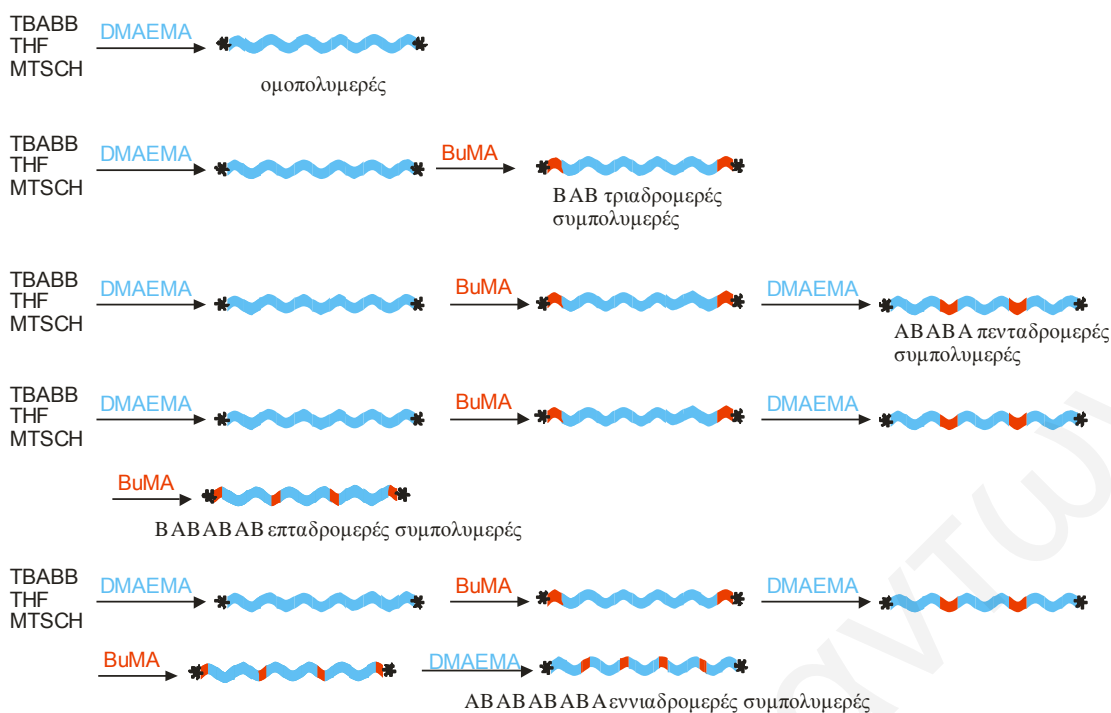
3.1.5. Γραμμικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση Συντεθέντα με Δισθενή Εκκινητή GTP

3.1.5.1 Σύνθεση

Η πέμπτη σειρά γραμμικών πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από πέντε αμφιφιλικά (συμ)πολυμερή τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.33, βασισμένα στα μονομερή DMAEMA και BuMA. Συγκεκριμένα, συντέθηκε το ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα πολυμερή ήταν συμπολυμερή του DMAEMA και του BuMA με αριθμούς τμημάτων από 3, 5, 7 και 9. Το χαρακτηριστικό και αυτής της οικογένειας γραμμικών (συμ)πολυμερών ήταν το σταθερό ΜΒ και η σταθερή σύσταση με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων, ενώ ο συνολικός ΒΠ για όλα τα (συμ)πολυμερή ήταν ίσος με 72. Η διαδικασία σύνθεσης που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.34. Η σύνθεση των (συμ)πολυμερών αυτής της οικογένειας πραγματοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με τη μέθοδο GTP με διαδοχική προσθήκη των μονομερών. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς DMAEMA₇₂, έχοντας και τα δύο άκρα ενεργά (υποδηλώνονται με αστεράκι στο Σχήμα 3.34). Το δεύτερο βήμα οδήγησε στη σύνθεση του τριαδρομερούς συμπολυμερούς BuMA₆-*b*-DMAEMA₆₀-*b*-BuMA₆, και πάλι με τα δύο άκρα ενεργά. Περαιτέρω διαδοχικές προσθήκες μονομερών έδωσαν τα άλλα πολυαδρομερή συμπολυμερή έως και με εννιά τμήματα, αλλά με τον ίδιο συνολικό ΒΠ.



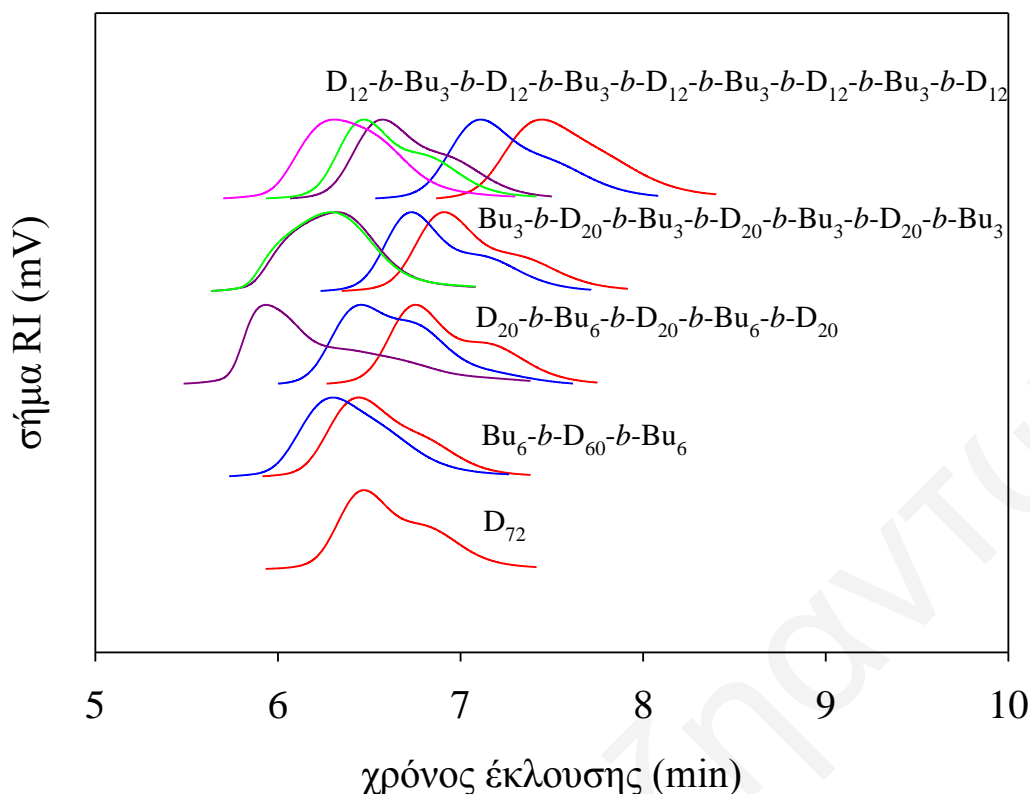
Σχήμα 3.33. Δομές όλων των (συμ)πολυμερών που συντέθηκαν για την πέμπτη οικογένεια γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, Bu: BuMA.



Σχήμα 3.34. Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή όλων των (συμ)πολυμερών. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA συμβολίζονται με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D: DMAEMA, Bu: BuMA.

3.1.5.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Τα M_n , M_w και M_p , και οι συστάσεις των συμπολυμερών όπως προσδιορίστηκαν με GPC και φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$, αντίστοιχα φαίνονται στον Πίνακα 3.13. Το Σχήμα 3.35 παρουσιάζει τα χρωματογραφήματα GPC όλων των (συμ)πολυμερών. Τα M_n ήταν μέχρι και 50% μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα M_n , τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεσή τους, λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Οι κατανομές M_n (MWD) ήταν στενές με πολυδιασπορές (PDI, M_w/M_n) χαμηλότερες ή ίσες με 1.30, αλλά παρουσίασαν ώμο και ουρά στην πλευρά των χαμηλών M_n . Οι εκατοστιαίες συστάσεις που καθορίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τις γραμμομοριακές αναλογίες των μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών, επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρη μετατροπή μονομερούς κατά τον πολυμερισμό. Η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε BuMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 18 mol %, έτσι ώστε να διασφαλιστεί η διαλυτότητα των (συμ)πολυμερών στο νερό.



Σχήμα 3.35. Χρωματογραφήματα αποκλεισμού πηκτής για όλα στα συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών. D: DMAEMA, και Bu: BuMA.

Πίνακας 3.13. Μοριακά Βάρη και συστάσεις των (συμ)πολυμερών της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			Σύστ. % mol BuMA	
			M _n	M _p	M _w /M _n	Θεωρητ.	¹ H NMR
1	D ₇₂	11518	15100	18600	1.13	0.0	0.0
2	D ₆₀	9631	12400	15800	1.13	0.0	0.0
	Bu ₆ -b-D ₆₀ -b-Bu ₆	11337	15400	19500	1.13	16.7	18.0
3	D ₂₀	3342	7480	10400	1.16	0.0	0.0
	Bu ₆ -b-D ₂₀ -b-Bu ₆	5048	10900	15800	1.18	37.5	–
	D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀	11337	18000	32500	1.30	16.7	24.3
4	D ₂₀	3342	6130	8270	1.16	0.0	0.0
	Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃	4195	7930	10700	1.15	23.1	21.3
	D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀	10484	17900	19100	1.12	9.1	10.2
	Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃	11337	18200	19500	1.12	16.7	18.1
5	D ₁₂	2084	3000	3940	1.17	0.0	0.0
	Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃	2937	4720	6260	1.16	33.3	–
	D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂	6710	10100	13500	1.14	16.7	16.2
	Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃	7564	11600	15500	1.13	25.0	31.6
	D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂	11337	15400	19100	1.13	16.7	18.1

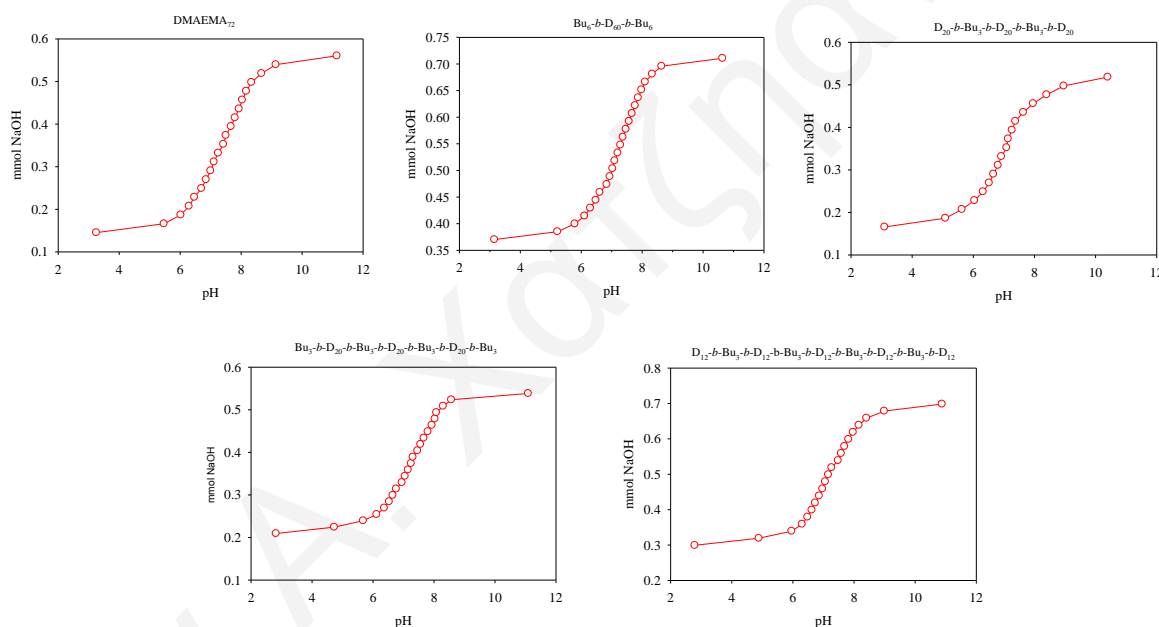
^αD: DMAEMA, Bu: BuMA.

^βΠεριλαμβάνει και το μοριακό βάρος του εκκινητή που ενσωματώνεται στα πολυμερή, 198 g mol⁻¹.

3.1.5.3. Χαρακτηρισμός σε Υδατικά διαλύματα

3.1.5.3.1. Φαινόμενα pK

Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA υπολογίστηκαν από τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων, οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 3.36 και βρέθηκαν, όπως και για τις υπόλοιπες οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών, να είναι κοντά στο 7, και πάλι σε καλή συμφωνία με προηγούμενες μελέτες που έγιναν σε γραμμικά πολυμερή που περιείχαν τμήματα πολυDMAEMA (Simmons και Patrickios 1998). Κατά τη διάρκεια των τιτλοδοτήσεων παρατηρήθηκε καταβύθιση όλων των συμπολυμερών σε τιμές pH, οι οποίες αυξάνονταν με αύξηση του αριθμού των τμημάτων. Τα φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και τα pH καταβύθισης όλων των (συμ)πολυμερών συνοψίζονται στον Πίνακα 3.14.



Σχήμα 3.36. Καμπύλες τιτλοδότησης υδρογονοϊόντων των (συμ)πολυμερών.

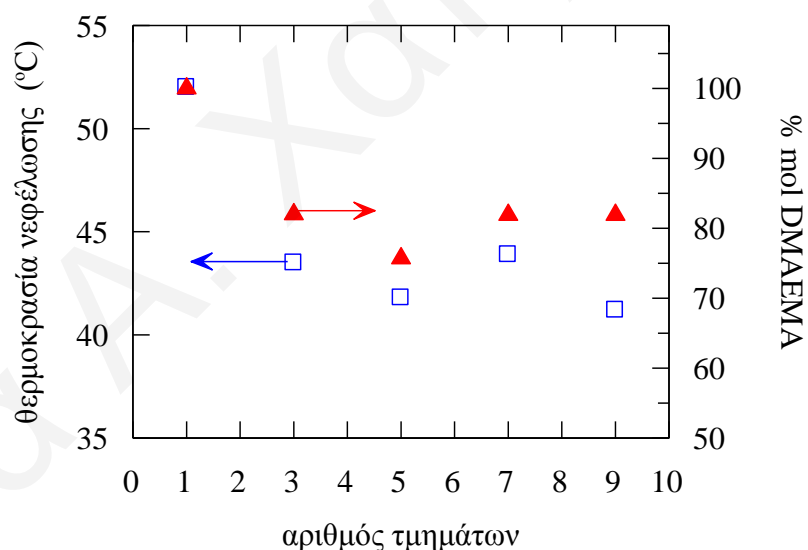
Πίνακας 3.14. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA και pH καταβύθισης των (συμ)πολυμερών όπως αυτά καθορίστηκαν με τιτλοδοτήσεις υδρογονοϊόντων.

α/α	Πολυμερές ^α	pH καταβύθισης	pK
1	D ₇₂	—	7.33
2	Bu ₆ -b-D ₆₀ -b-Bu ₆	6.8	7.11
3	D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀	7.1	7.03
4	Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃	8.9	7.22
5	D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂	10.9	7.22

^αD: DMAEMA, Bu: BuMA.

3.1.5.3.2. Θερμοκρασίες Νεφέλωσης

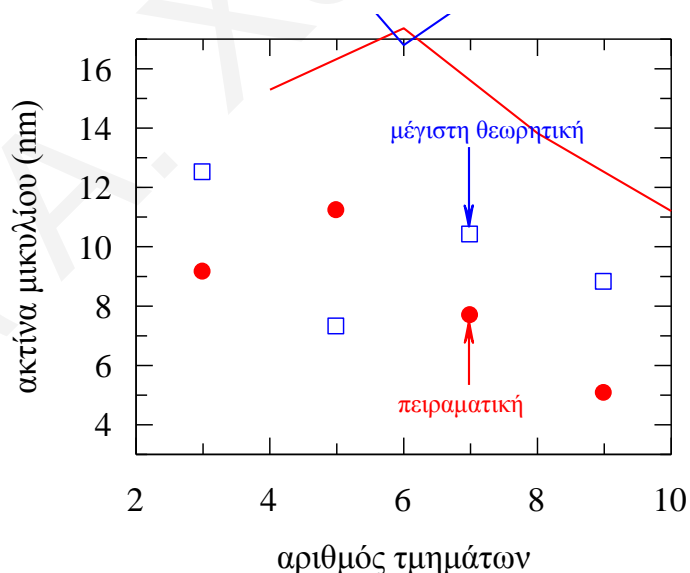
Στο Σχήμα 3.37 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες νεφέλωσης όλων των (συν)πολυμερών συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων, οι οποίες βρέθηκαν με πειράματα νεφελομετρίας σε διαλύματα 1% κ.μ. των πολυμερών σε μίγματα νερού : THF 75 : 25 κ.ο. Η πειραματική εκατοστιαία σύσταση των (συν)πολυμερών ως προς DMAEMA σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων επίσης φαίνεται στο Σχήμα. Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση η καμπύλη που αντιστοιχεί στις θερμοκρασίες νεφέλωσης ακολουθεί την εκατοστιαία σύσταση των (συν)πολυμερών σε DMAEMA, με το ομοπολυμερές του DMAEMA να παρουσιάζει την υψηλότερη θερμοκρασία νεφέλωσης, ενώ τα υπόλοιπα συμπολυμερή να παρουσιάζουν μικρές αυξομειώσεις, επιβεβαιώνοντας για άλλη μία φορά τη σημαντικότητα της επίδρασης που έχει η σύσταση των συμπολυμερών στις θερμοκρασίες νεφέλωσής τους. Εξάιρεση αποτέλεσε το εννιαδρομερές συμπολυμερές το οποίο αναμενόταν να είχε υψηλότερη θερμοκρασία νεφέλωσης. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι τα συμπολυμερή με τα υδρόφοβα τμήματα στα άκρα τους παρουσίασαν ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες νεφέλωσης.



Σχήμα 3.37. Θερμοκρασίες νεφέλωσης σε μίγματα νερού : THF 75 : 25 κ.ο., καθώς και εκατοστιαία πειραματική σύσταση σε DMAEMA, συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων όλων των (συν)πολυμερών της τέταρτης οικογένειας γραμμικών πολυμερών.

3.1.5.3.3. Ακτίνες Μικυλίων

Στο Σχήμα 3.38 παρουσιάζονται οι υδροδυναμικές ακτίνες των μικυλίων που σχημάτισαν σε υδατικά διαλύματα τα πολυαδρομερή συμπολυμερή αυτής της οικογένειας όπως αυτές καθορίστηκαν με χρήση DLS, ενώ το Σχήμα 3.39 απεικονίζει σχηματικές αναπαραστάσεις των πιθανών δομών των μικυλίων που σχηματίζονται στο διάλυμα. Θεωρώντας εκτεταμένο το σχετικό τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας, υπολογίστηκαν οι μέγιστες δυνατές ακτίνες, οι οποίες επίσης φαίνονται στο Σχήματα 3.38 και 3.39. Οι τιμές των υδροδυναμικών ακτίνων και των μέγιστων δυνατών ακτίνων παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3.15. Παρατηρήθηκε μέγιστη ακτίνα για τα μικύλια που σχηματίστηκαν από το πενταδρομερές συμπολυμερές και η μικρότερη για τα μικύλια του εννιαδρομερούς. Ενώ στην προηγούμενη οικογένεια πολυαδρομερών συμπολυμερών το τριαδρομερές, πενταδρομερές και επταδρομερές συμπολυμερή σχημάτισαν μικύλια παρόμοιου μεγέθους, σε αυτή την οικογένεια το πενταδρομερές συμπολυμερές σχηματίζει τα μεγαλύτερα μικύλια, ίσως λόγω της σχετικά μεγάλης πολυδιασποράς των αλυσίδων του, που σημαίνει ότι υπάρχουν και κάποιες μεγαλύτερες αλυσίδες οι οποίες κυριαρχούν στον καθορισμό του μεγέθους των μικυλίων. Παρόμοια με την προηγούμενη οικογένεια, το εννιαδρομερές συμπολυμερές παρουσιάζει μικρότερο R_h επειδή ίσως δεν σχηματίζει καθόλου μικύλια, αλλά οι αλυσίδες του βρίσκονται σε μονομερική μορφή στο διάλυμα.

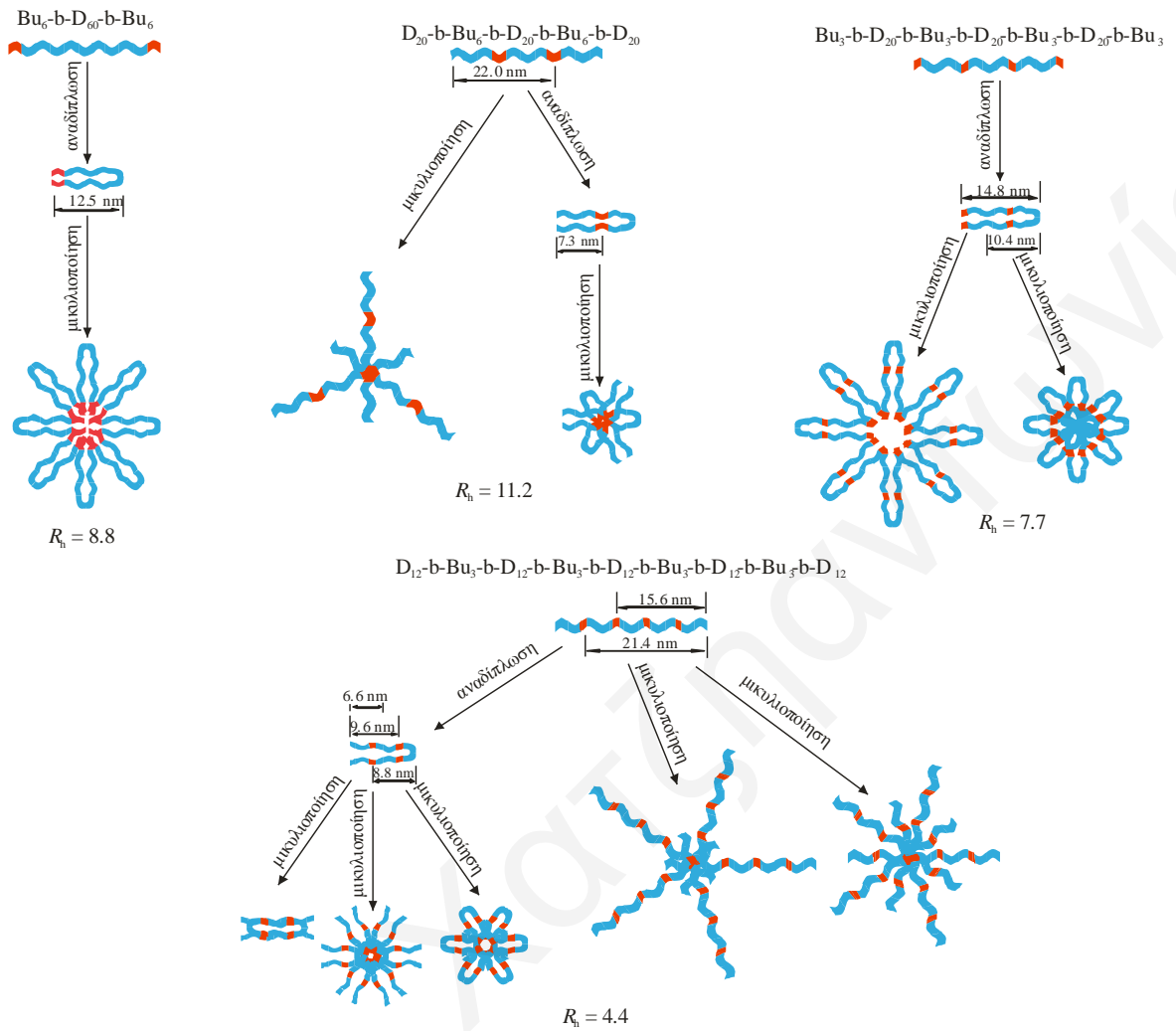


Σχήμα 3.38. Εξάρτηση των υδροδυναμικών ακτίνων των μικυλίων από τον αριθμό των τμημάτων των αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.

Πίνακας 3.15. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) και μέγιστη ακτίνα των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα πολυαδρομερή σε υδατικό διάλυμα.

a/a	Πολυμερές^a	R_h (nm) DLS	R_{max} (nm)
1	Bu ₆ - <i>b</i> -D ₆₀ - <i>b</i> -Bu ₆	9.2	12.5
2	D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₆ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₆ - <i>b</i> -D ₂₀	11.2	14.6
3	Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃	7.8	10.4
4	D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂	5.1	8.8

^aD: DEAEEMA, Bu: BuMA.



Σχήμα 3.39. Προτεινόμενες δομές μικυλίων που σχηματίζονται από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της πέμπτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Για κάθε ένα από τα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων δίνονται περισσότερες από μία διαφορετικές δομές μικυλίων, τόσο με αναδιπλωμένη πολυμερική αλυσίδα και όσο και με μη-αναδιπλωμένη.

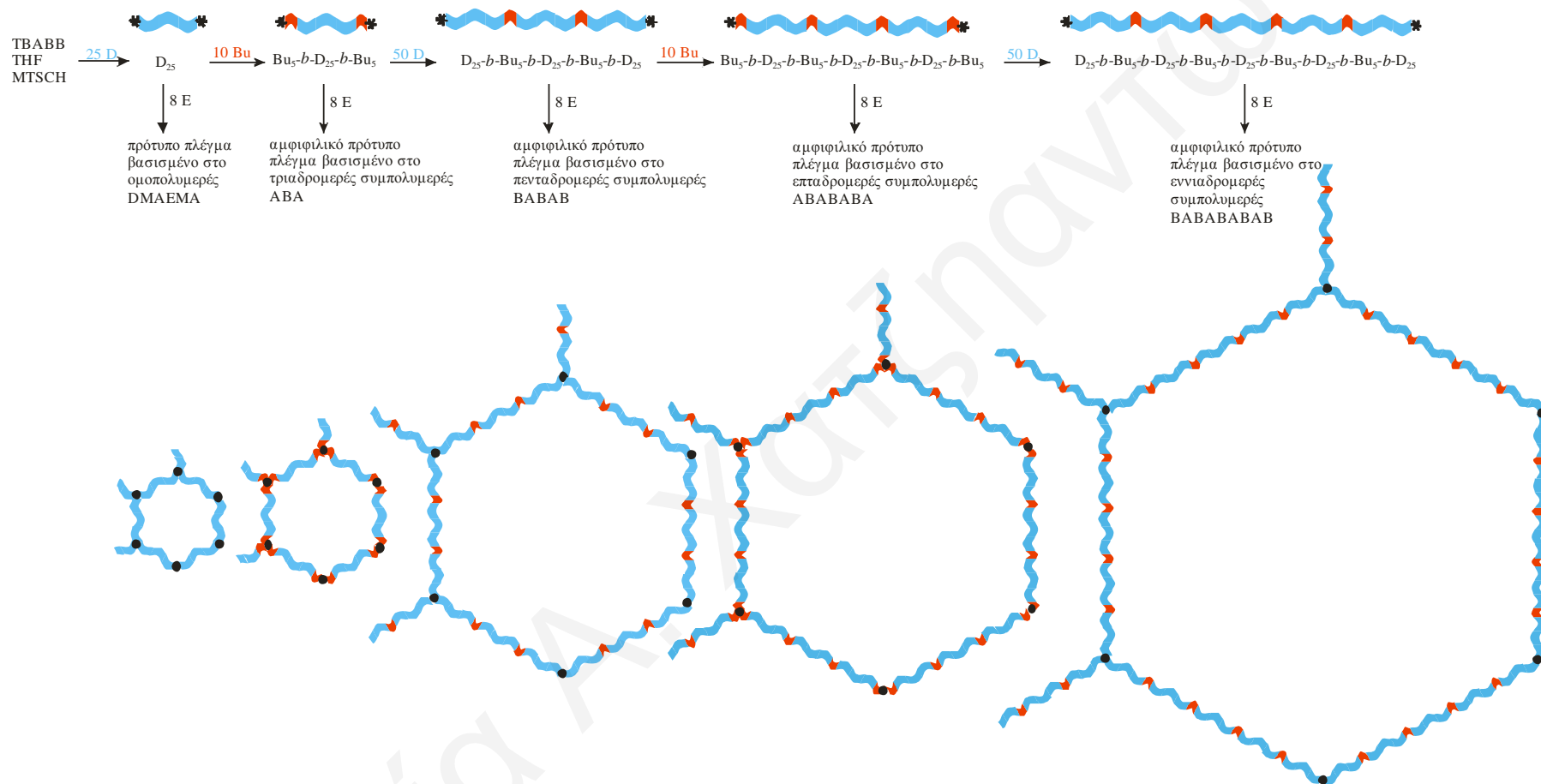
3.2. Αμφιφιλικά Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα

3.2.1. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση

3.2.1.1. Σύνθεση

Η σύνθεση αυτή αποτελεί την πρώτη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή με καλά καθορισμένα MB και συστάσεις καθώς και εναλλασσόμενα υδρόφοβα και υδρόφιλα τμήματα. Η σύνθεση (Erdödi και Kennedy 2005 α) και ο χαρακτηρισμός (Erdödi και Kennedy 2005 β) των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε πολυαδρομερή συμπολυμερή έχει ήδη αναφερθεί από τους Erdödi και Kennedy. Οι ερευνητές αυτοί πέτυχαν τη σύνθεση πολυαδρομερών συμπολυμερών με αντίδραση συμπύκνωσης (hydrosilylation) μεταξύ α,ω-διβινυλο πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG) και α,ω-διβινυλο πολυ(διμεθυλοσιλοξανίου) (PDMSO), η οποία όμως δεν μπορούσε να διασφαλίσει ούτε εναλλαγή τμημάτων PEG / PDMSO, αλλά ούτε και ομοιογένεια των MB των αλυσίδων μεταξύ των διασταυρώσεων.

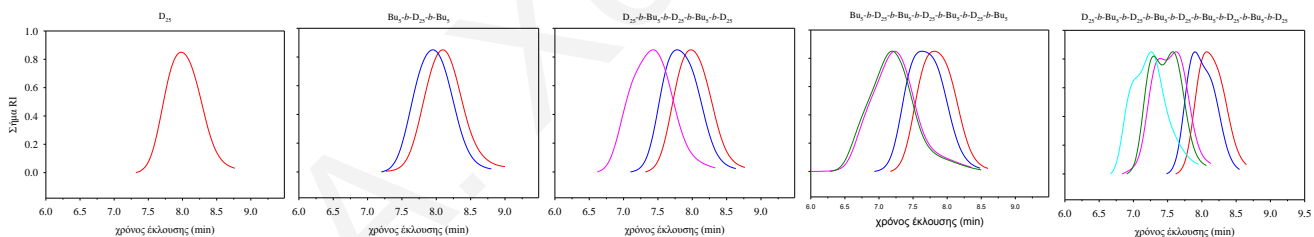
Η πρώτη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται από πέντε πλέγματα βασισμένα σε γραμμικά πολυμερή αντίστοιχα της τρίτης οικογένειας γραμμικών πολυαδρομερών (συμ)πολυμερών, δηλαδή αυτά ήταν το ομοπολυμερές του DMAEMA, και τα υπόλοιπα τέσσερα ήταν συμπολυμερή των DMAEMA-BuMA με 3, 5, 7 και 9 τμήματα. Τα πλέγματα αυτά παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο GTP με χρήση δισθενούς εκκινητή. Η συνθετική διαδικασία για την παρασκευή όλων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας πολυμερικών πλεγμάτων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.40. Η σύνθεση περιλάμβανε, όπως και στην περίπτωση των γραμμικών πολυαδρομερών, διαδοχική προσθήκη των μονομερών, αλλά στην περίπτωση των πλεγμάτων η σύνθεση ολοκληρώνεται με την προσθήκη του διασταυρωτή στο τέλος. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς DMAEMA₂₅, το οποίο λόγω της χρήσης δισθενούς εκκινητή είχε και τα δύο του άκρα ενεργά (τα οποία υποδηλώνονται με αστεράκια στο Σχήμα 3.41). Το δεύτερο βήμα οδήγησε στη σύνθεση του τριαδρομερούς συμπολυμερούς BuMA₅-*b*-DMAEMA₂₅-*b*-BuMA₅, το οποίο και πάλι είχε τα δύο άκρα ενεργά. Περαιτέρω προσθήκες μονομερών έδωσαν τα υπόλοιπα πολυαδρομερή συμπολυμερή με μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων. Η σύνθεση κάθε (συμ)πολυμερικού πλέγματος ολοκληρώθηκε με την προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA, η οποία παρείχε τα λαμβανόμενα τρισδιάστατα πλέγματα.



Σχήμα 3.40. Συνθετική διαδικασία και δομές των πέντε (συμ)πολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας πλεγμάτων. Οι μονάδες του DMAEMA συμβολίζονται με ανοικτό γαλάζιο χρώμα, ενώ οι μονάδες του BuMA με σκούρο κόκκινο χρώμα. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού. D, Bu και E είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τα DMAEMA, BuMA και EGDMA, αντίστοιχα.

3.2.1.2 Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Στον Πίνακα 3.16 φαίνονται τα MB M_n , MW και M_p , καθώς και οι συστάσεις των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων όπως βρέθηκαν με GPC και φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$. Στο Σχήμα 3.41 φαίνονται τα χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Τα M_n ήταν συστηματικά μεγαλύτερα κατά 50% από τα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινήτη που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση. Το γεγονός αυτό δείχνει επιτυχία στη σύνθεση των πολυμερών, αλλά ταυτόχρονα αποκαλύπτει και μερική απενεργοποίηση του εκκινήτη. Οι κατανομές των MB ήταν στενές με δείκτες πολυδιασπορας (PDI) μικρότερους από 1.20 εκτός από του εννιαδρομερούς που ήταν 1.25 και παρουσίασαν και ώμο. Οι εκατοστιαίες συστάσεις που καθορίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$ ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες με βάση τις ποσότητες προσθήκης των διαφορετικών μονομερών κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των πολυμερών, επιβεβαιώνοντας έτσι πλήρη μετατροπή μονομερούς. Η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε BuMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 30% mol ή χαμηλότερη, για να διασφαλιστεί υδατοσυμβατότητα των συμπολυμερικών πλεγμάτων.



Σχήμα 3.41. Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.

Πίνακας 3.16. Μοριακά βάρη και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας.

a/a	Πολυμερές ^a	Θεωρ. MB ^b	Αποτελέσματα GPC			BuMA (mol %)	
			M _n	M _w / M _n	M _p	Θεωρ.	¹ H NMR
1	D ₂₅	4129	5960	1.06	6360	0.0	0.0
2	D ₂₅	4129	4660	1.15	5290	0.0	0.0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	6380	1.15	7640	28.6	30.2
3	D ₂₅	4129	5600	1.14	6760	0.0	0.0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	7170	1.15	9470	28.6	29.7
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	17900	1.18	15900	11.8	14.7
4	D ₂₅	4129	7300	1.15	9760	0.0	0.0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	9800	1.16	13700	28.6	25.2
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	28100	1.15	26030	11.8	15.3
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	14834	29560	1.16	27700	21.1	18.6
5	D ₂₅	4129	6080	1.13	7410	0.0	0.0
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	5551	7830	1.14	10100	28.6	22.6
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	13412	18200	1.20	17000	11.8	11.7
	Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅	14834	20300	1.18	18000	21.1	18.2
	D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅	22695	29600	1.25	32300	13.8	13.3

^aD: DMAEMA, Bu: BuMA

^bπεριλαμβάνεται συνεισφορά 198 g mol⁻¹ από το τμήμα του εκκινητή.

3.2.1.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 3.17, ο οποίος περιλαμβάνει το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος, τα M_n και PDI. Το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος βρέθηκε να είναι σχετικά χαμηλό, ίσο με 17 % ή χαμηλότερο, επιβεβαιώνοντας την καλά καθορισμένη δομή των πλεγμάτων και υποδηλώνει ότι η επιλογή της γραμμοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή ίσης με 8 : 1 ήταν κατάλληλη για επαρκή ενσωμάτωση των γραμμικών αλυσίδων στα πλέγματα. Τα M_n του διαλυτού κλάσματος, τα οποία επίσης φαίνονται στον Πίνακα 3.16, ήταν χαμηλότερα από αυτά των αντίστοιχων γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Αυτό ήταν αναμενόμενο, διότι το διαλυτό κλάσμα αποτελείται από πρόωρα τερματισμένα πολυμερή καθώς και «ζωντανά» πολυαδρομερή συμπολυμερή τα οποία δεν μπόρεσαν να φτάσουν στα σημεία διασταύρωσης λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Επιπλέον, τα χαμηλότερα M_n επιβεβαιώνουν ότι η απενεργοποίηση (μέσω τερματισμού ή με μεταφορά αλυσίδας) του διαλυτού κλάσματος συνέβηκε πριν τον πλήρη σχηματισμό των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Τα PDI του διαλυτού κλάσματος παρουσιάζονται και αυτά στον Πίνακα 3.17 και όπως φαίνεται, αυτά ήταν παρόμοια με τα αντίστοιχα των γραμμικών συμπολυμερικών προπομπών που φαίνονται στον Πίνακα 3.16. Τα φάσματα ^1H NMR του διαλυτού κλάσματος έδειξαν παρόμοιες συστάσεις με αυτές που καθορίστηκαν από τα φάσματα των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων.

Πίνακας 3.17. Ποσοστό, μοριακά βάση και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομπού

Πολυμερές ^α	Διαλ. Κλάσ. % κ.μ.	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC				BuMA (mol %)		
			Διαλυτό κλάσμα		Γραμμικοί προπομπού		Θεωρ.	Διαλ. κλασ.	Γραμ. προπ.
			M _n	M _w / M _n	M _n	M _w / M _n			
E ₄ -b-D ₂₅ -b-E ₄	12	4129	μ.α. ^γ	μ.α. ^γ	5960	1.06	0.0	0.0	0.0
E ₄ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-E ₄	8.0	5551	4020	1.19	6380	1.15	28.6	16.7	30.2
E ₄ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-E ₄	11	13412	9280	1.34	17900	1.15	11.8	15.8	14.7
E ₄ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-E ₄	17	14834	23500	1.07	29600	1.16	21.1	16.6	18.6
E ₄ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-E ₄	9.0	22695	24500	1.09	29600	1.25	13.8	13.8	13.3

^αD: DMAEMA, Bu: BuMA

^βπεριλαμβάνεται συνεισφορά 198 g mol⁻¹ από το κατάλοιπο του εκκινήτη.

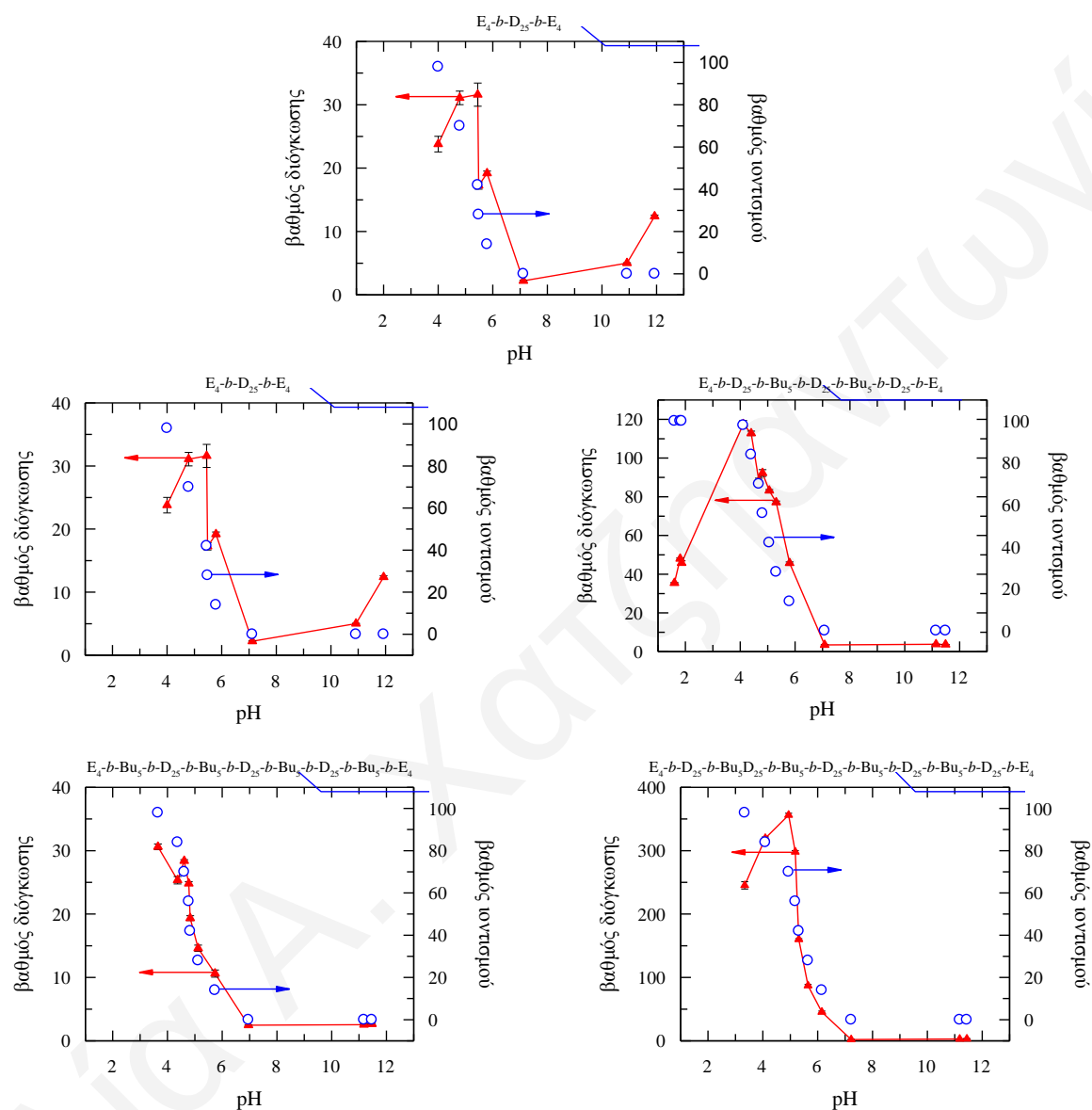
^γμ.α.: μη ανιχνεύσιμο.

3.2.1.4. Βαθμοί Διόγκωσης

Οι βαθμοί διόγκωσης (ΒΔ) και οι βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας που μετρήθηκαν πειραματικά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.42 συναρτήσει του pH. Η δομή κάθε πολυμερούς φαίνεται πάνω από το κάθε διάγραμμα. Ένα γενικό χαρακτηριστικό των γραφημάτων αυτών είναι ότι η καμπύλη ΒΔ vs. pH ακολουθεί την αντίστοιχη καμπύλη βαθμού ιοντισμού vs. pH, επιβεβαιώνοντας έτσι τη σημαντικότητα του φορτίου στη διόγκωση του πλέγματος. Τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε pH χαμηλότερα του 7, λόγω της παρουσίας του DMAEMA, μίας τριτοταγούς αμίνης, η οποία ιοντίζεται σε όξινα pH. Ο ιοντισμός των μονάδων του DMAEMA είχε σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των θετικά φορτισμένων αλυσίδων, καθώς και ωσμωτική πίεση που δημιουργήθηκε από τα αντισταθμιστικά ιόντα γύρω από τα φορτία των πλεγμάτων (Siegel και Firestone 1988). Οι ΒΔ παρουσίασαν μέγιστο σε pH ~ 4-5, ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH (pH ~ 2) ακολουθούσε μείωση, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αύξηση της ιοντικής ισχύος, λόγω της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης HCl κάτω από αυτές τις συνθήκες. Σε υψηλά pH, οι ΒΔ ήταν χαμηλότεροι και τα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συμπολυμερικά πλέγματα ήταν μάλλον συρρικνωμένα, λόγω των υδρόφοβων μονάδων του BuMA, αλλά όχι πλήρως συρρικνωμένα, λόγω των ελαφρώς υδρόφιλων (σε υψηλά pH) μονάδων του DMAEMA (Baines et al. 1996). Επομένως, οι ΒΔ σε ουδέτερο pH κυμαίνονταν μεταξύ 2 και 3.

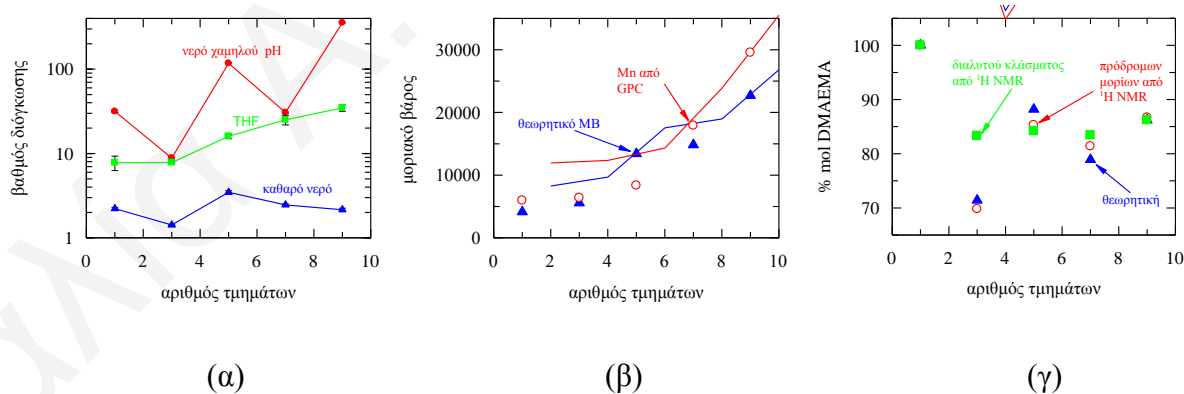


Σχήμα 3.42. Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και των βαθμών ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας. D: DMAEMA, Bu: BuMA.

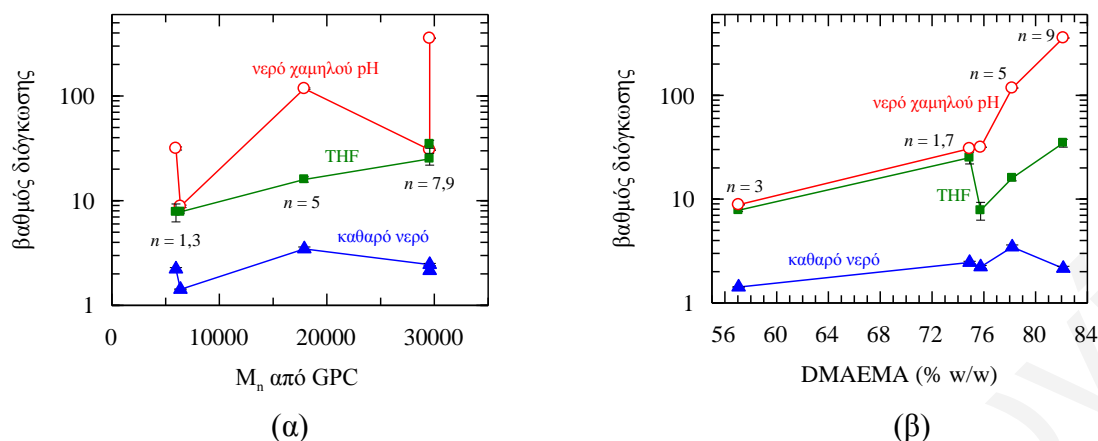
Οι ΒΔ σε καθαρό νερό (pH ~ 8) και σε νερό χαμηλού pH (pH ~ 4) λήφθηκαν από το Σχήμα 3.42 για όλα τα πλέγματα και σχεδιάστηκαν στο Σχήμα 3.43(α) μαζί με τους ΒΔ σε THF (ουδέτερα πλέγματα) συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων. Το Σχήμα 3.44(α) εξετάζει την επίδραση του MB των αλυσίδων στη διόγκωση των πλεγμάτων, ενώ το Σχήμα 3.44(β) εξετάζει την επίδραση της περιεκτικότητας των πλεγμάτων στο υδρόφιλο

DMAEMA στη διόγκωσή τους. Στα Σχήματα 3.43(α), 3.44(α) και 3.44(β) φαίνεται ότι οι ΒΔ αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά: καθαρό νερό < THF < νερό χαμηλού pH.

Το THF αποτελεί ένα μη-εκλεκτικό διαλύτη στον οποίο όλα τα πλέγματα διογκώνονται σε αρκετό βαθμό και οι ΒΔ τους αυξάνονται μονοτονικά με τον αριθμό των τμημάτων, διότι, σε αυτή την οικογένεια πλεγμάτων, τα MB αυξάνονται και αυτά με τον αριθμό των τμημάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.43(β). Οι ΒΔ σε καθαρό νερό ήταν χαμηλότεροι από αυτούς που μετρήθηκαν σε THF. Σε αντίθεση με το THF, το νερό αποτελεί ένα εκλεκτικό διαλύτη για τις υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA και όχι καλός διαλύτης για τις υδρόφοβες μονάδες του BuMA, οδηγώντας στη συρρίκνωση των τμημάτων του πολυBuMA στο νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μονάδες του DMAEMA ήταν αφόρτιστες τόσο στο THF και στο καθαρό νερό. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH δεν παρουσίασαν μονοτονική αύξηση με τον αριθμό των τμημάτων επειδή η περιεκτικότητα σε υδρόφοβες μονάδες δεν ήταν σταθερή, αλλά αυξομειωνόταν με τον αριθμό των τμημάτων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.43(γ). Το συμπολυμερικό πλέγμα βασισμένο στο ABA τριαδρομερές συμπολυμερές, το οποίο ήταν το πιο υδρόφοβο, παρουσίασε το χαμηλότερο ΒΔ σε νερό χαμηλού pH. Εξετάζοντας τους ΒΔ σε νερό χαμηλού pH των συμπολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων στο πενταδρομερές και εννιαδρομερές συμπολυμερή, τα οποία είχαν κατά προσέγγιση ίδια υδροφοβική περιεκτικότητα (Σχήμα 3.34(γ)), το τελευταίο συμπολυμερικό πλέγμα παρουσίασε υψηλότερο ΒΔ λόγω του υψηλότερου MB των αλυσίδων μεταξύ των διασταυρώσεων.



Σχήμα 3.43. Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.



Σχήμα 3.44. Επίδραση (α) μοριακού βάρους και (β) της περιεκτικότητας σε DMAEMA των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες

3.2.1.5. Φαινόμενα pK

Οι τιμές των φαινομένων pK των μονάδων του DMAEMA στα πλέγματα βρέθηκαν από τις καμπύλες του βαθμού ιοντισμού συναρτήσει του pH ως το pH σε 50% ιοντισμό, και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.18. Όλα τα πλέγματα βρέθηκαν να έχουν παρόμοια pK των μονάδων του DMAEMA, τα οποία όμως κυμαίνονταν από 5.6 μέχρι 6.5. Αυτές οι τιμές ήταν συγκρίσιμες με αυτές που μετρήθηκαν για άλλα πλέγματα που περιείχαν τμήματα DMAEMA (Achilleos et al. 2006).

Πίνακας 3.18. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πλέγματα της πρώτης οικογένειας.

a/a	Πολυμερές ^a	pK
1	$E_4-b-D_{25}-b-E_4$	5.7
2	$E_4-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-E_4$	5.8
3	$E_4-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-E_4$	5.7
4	$E_4-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-E_4$	6.5
5	$E_4-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-Bu_5-b-D_{25}-b-E_4$	5.6

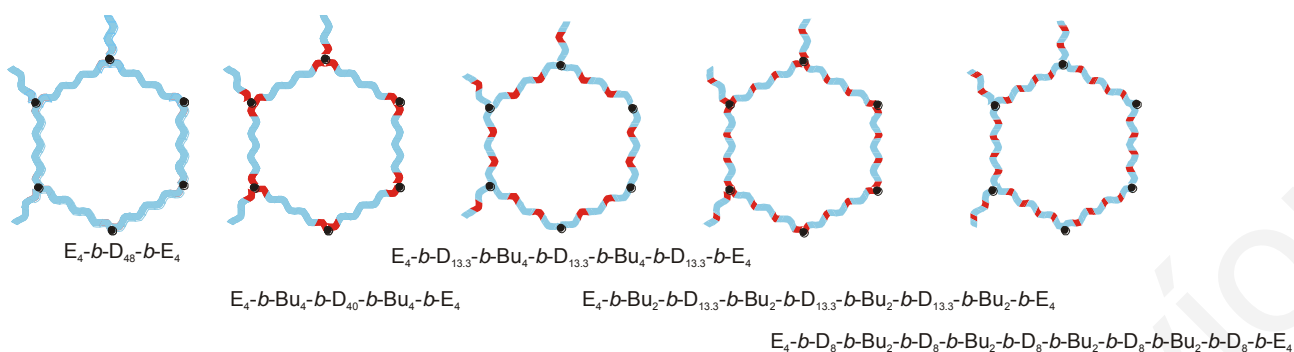
^aD: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

3.2.2. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 48

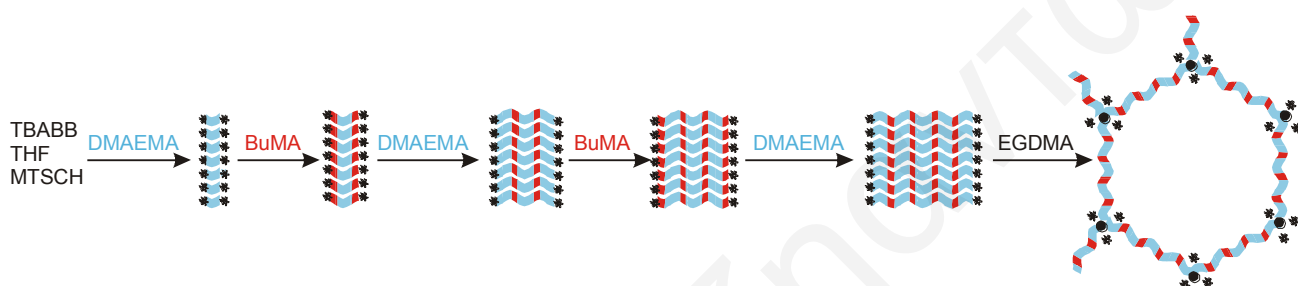
3.2.2.1. Σύνθεση

Η δεύτερη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται και αυτή από πέντε πλέγματα, από τα οποία το ένα είναι βασισμένο στο ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα είναι συμπολυμερικά πλέγματα βασισμένα σε αδρομερή συμπολυμερή του DMAEMA και του BuMA. Η συγκεκριμένη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων παρασκευάστηκε για να ελεγχτεί η υπόθεση ότι ο μικροφασικός διαχωρισμός περιορίζεται με μείωση του μήκους των υδρόφοβων τμημάτων. Για να επιτευχθεί αυτό, τα πλέγματα που συντέθηκαν είχαν σταθερό MB και σύσταση.

Οι δομές όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.45, ενώ η διαδικασία σύνθεσης για το συμπολυμερικό πλέγμα βασισμένο στο εννιαδρομερές συμπολυμερές απεικονίζεται στο Σχήμα 3.46. Η σύνθεση και σε αυτή την οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GTP με χρήση δισθενούς εκκινητή και περιελάμβανε διαδοχική προσθήκη των μονομερών και του διασταυρωτή. Το πρώτο βήμα είχε σαν αποτέλεσμα την παρασκευή του ομοπολυμερούς του DMAEMA έχοντας και τα δύο άκρα ενεργά (τα οποία υποδηλώνονται με αστεράκια στο Σχήμα 3.46), λόγω της χρήσης δισθενούς εκκινητή. Το δεύτερο βήμα, το οποίο περιελάμβανε την προσθήκη του μονομερούς του BuMA, οδήγησε στη σύνθεση του τριαδρομερούς συμπολυμερούς BuMA-DMAEMA-BuMA και πάλι με τα δύο άκρα ενεργά. Το τρίτο βήμα, το οποίο επιτεύχθηκε με περαιτέρω πολυμερισμό του DMAEMA, έδωσε το πενταδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-BuMA-DMAEMA-BuMA-DMAEMA με δύο άκρα ενεργά. Το επταδρομερές συμπολυμερές λήφθηκε με προσθήκη του μονομερούς BuMA και πάλι, ενώ μετέπειτα προσθήκη του μονομερούς DMAEMA έδωσε το εννιαδρομερές συμπολυμερές. Η σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος ολοκληρώθηκε με προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA, η οποία παρείχε το τρισδιάστατο πλέγμα.



Σχήμα 3.45. Δομές όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας πλεγμάτων που συντέθηκε. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.



Σχήμα 3.46. Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο εννιαδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

3.2.3.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Στον Πίνακα 3.19 φαίνονται τα MB, M_n , MW και M_p και οι συστάσεις όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων όπως μετρήθηκαν με GPC και φασματοσκοπία ^1H NMR. Το Σχήμα 3.47 παρουσιάζει τα χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς, το σήμα βγαίνει νωρίτερα, υποδηλώνοντας την επιτυχή αντίδραση συμπολυμερισμού χωρίς σημαντικό τερματισμό και την αύξηση της αλυσίδας. Τα M_n ήταν κοντά, αλλά συστηματικά υψηλότερα (κατά 20-25%) από τα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή. Το γεγονός αυτό δείχνει την επιτυχή σύνθεση του πολυμερούς, αλλά ταυτόχρονα αποκαλύπτει και μερική του απενεργοποίηση εκκινητή. Οι κατανομές των MB ήταν στενές με PDI ίσα ή χαμηλότερα από 1.21 για όλες τις περιπτώσεις. Αυτό επιβεβαιώνει ομοιογένεια των μηκών των τμημάτων μεταξύ των διασταυρώσεων (ελαστικές αλυσίδες) των πλεγμάτων. Οι εκατοστιαίες συστάσεις καθορίστηκαν με φασματοσκοπία ^1H NMR από τα σχετικά εμβαδά των κορυφών από τα πρωτόνια των χαρακτηριστικών ομάδων των διαφορετικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

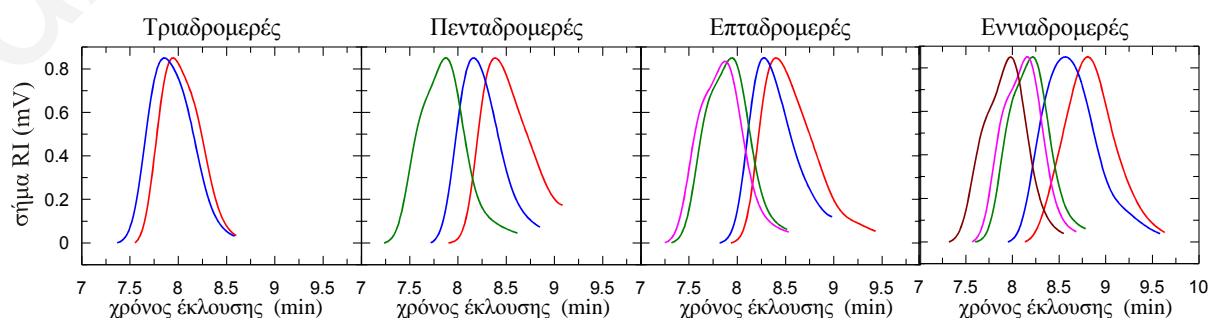
μονάδων στα φάσματα αυτά. Στο Σχήμα 3.48 παρουσιάζεται ενδεικτικά το φάσμα ^1H NMR του γραμμικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς $\text{Bu}_4\text{-}b\text{-D}_{40}\text{-}b\text{-Bu}_4$, πρόδρομου του αντίστοιχου συμπολυμερικού πλέγματος. Σαν χαρακτηριστικές κορυφές επιλέγηκαν η μεθυλενομάδα δίπλα από το άζωτο στο DMAEMA με σήμα στα 2.6 ppm (2 πρωτόνια), και η μεθυλενομάδα δίπλα στο οξυγόνο στο BuMA με σήμα στα 3.9 ppm (2 πρωτόνια). Οι εκατοστιαίες συστάσεις των πολυμερών στις επαναλαμβανόμενες μονάδες βρέθηκαν να είναι αρκετά κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες με βάση τις ποσότητες των διαφορετικών μονομερών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των πλεγμάτων, επιβεβαιώνοντας πλήρη μετατροπή μονομερούς. Η περιεκτικότητα σε BuMA σε όλα τα συμπολυμερή κρατήθηκε σταθερή στα 17 mol %.

Πίνακας 3.19. Μοριακά βάρη και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.

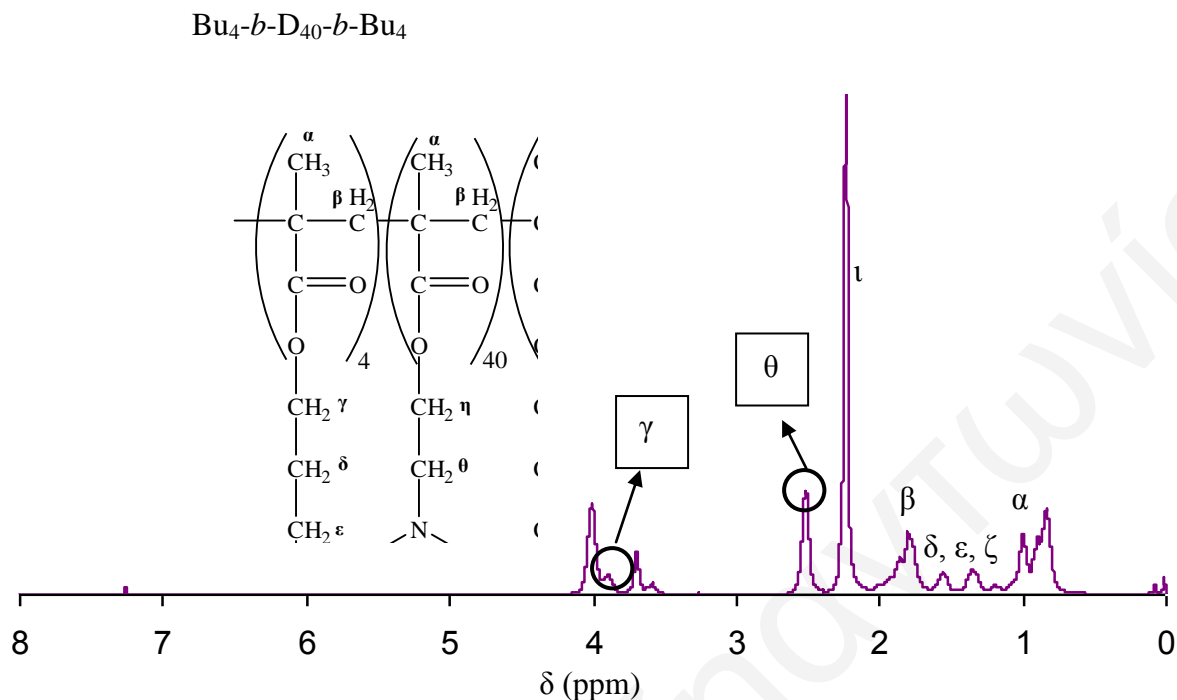
α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			BuMA (mol %)	
			M _n	M _w / M _n	M _p	Θεωρ.	^1H NMR
1	D ₄₈	7624	10300	1.17	9760	–	–
2	D ₄₀	6487	7390	1.13	9180	–	–
	Bu ₄ - <i>b</i> -D ₄₀ - <i>b</i> -Bu ₄	7623	8710	1.16	11100	16.7	17.8
3	D _{13.3}	2289	2990	1.18	4140	–	–
	Bu ₄ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₄	3427	4970	1.15	6170	37.6	46.2
	D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₄ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₄ - <i>b</i> -D _{13.3}	7623	9850	1.21	10700	16.7	22.2
4	D _{13.3}	2289	2540	1.30	4010	–	–
	Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂	2858	3770	1.17	4980	23.1	19.1
	D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3}	7040	9210	1.17	9180	9.1	11.8
	Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D _{13.3} - <i>b</i> -Bu ₂	7623	10200	1.19	10700	16.7	17.4
5	D ₈	1456	1550	1.28	1920	–	–
	Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂	2025	2160	1.35	3000	33.3	30.0
	D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈	4541	5520	1.15	5620	14.3	15.6
	Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂	5106	6390	1.14	6170	25.0	24.8
	D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈ - <i>b</i> -Bu ₂ - <i>b</i> -D ₈	7623	8830	1.17	8640	16.7	19.1

^α D: DMAEMA, B: BuMA.

^β Στον υπολογισμό περιλαμβάνεται και το κατάλοιπο του εκκινητή, 198 g mol⁻¹, που ενσωματώνεται στο πολυμερές.



Σχήμα 3.47. Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.



Σχήμα 3.48. Φάσμα 1H NMR του γραμμικού τριαδρομερούς συμπολυμερούς $Bu_4-b-D_{40}-b-Bu_4$, πρόδρομου του τριαδρομερούς συμπολυμερούς πλέγματος.

3.2.3.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.20, ο οποίος περιλαμβάνει το εκατοστιαίο ποσοστό τους, τα M_n και τα PDI τους. Το εκατοστιαίο ποσοστό του διαλυτού κλάσματος βρέθηκε να είναι ίσο ή χαμηλότερο από 30%. Τα M_n του διαλυτού κλάσματος, που επίσης φαίνονται στον Πίνακα 3.20, ήταν χαμηλότερα από αυτά των αντίστοιχων γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Αυτό ήταν και αναμενόμενο, αφού το διαλυτό κλάσμα αποτελείται από πρόωρα τερματισμένα πολυμερή, καθώς και από «ζωντανά» πολυαδρομερή συμπολυμερή τα οποία δεν ήταν ικανά να προσεγγίσουν τα σημεία διασταύρωσης λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Επιπλέον, οι χαμηλότερες τιμές M_n επιβεβαιώνουν ότι η απενεργοποίηση (μέσω τερματισμού ή μεταφοράς αλυσίδας) του διαλυτού κλάσματος συμβαίνει πριν τον πλήρη σχηματισμό των αντίστοιχων γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων που φαίνονται στον Πίνακα 3.19. Τα φάσματα 1H NMR του διαλυτού κλάσματος έδειξαν όμοιες συστάσεις με αυτές που καθορίστηκαν από τα φάσματα των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Αυτό υποδηλώνει ότι η σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων δεν επηρεάστηκε από την ύπαρξη του διαλυτού κλάσματος και παρέμεινε κοντά στη θεωρητική της σύσταση.

Πίνακας 3.20. Εκατοστιαίο ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομπού των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας.

Πολυμερές ^α	% κ.μ. διαλ. κλάσ.	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC				BuMA (mol %)		
			Διαλ. κλάσμα		Γραμ. προπομποί		Θεωρ.	Διαλ. Κλ.	Γραμ. προπ.
			M _n	M _w / M _n	M _n	M _w / M _n			
E ₄ -b-D ₄₈ -b-E ₄	21.5	7624	7410	1.20	10280	1.17	0	0	0
E ₄ -b-Bu ₄ -b-D ₄₀ -b-Bu ₄ -b-E ₄	27.8	7623	5800	1.23	8710	1.16	16.7	10.3	17.8
E ₄ -b-D _{13,3} -b-Bu ₄ -b-D _{13,3} -b-Bu ₄ -b-D _{13,3} -b-E ₄	26.0	7623	4380	1.47	9850	1.21	16.7	23.1	22.2
E ₄ -b-Bu ₂ -b-D _{13,3} -b-Bu ₂ -b-D _{13,3} -b-Bu ₂ -b-D _{13,3} -b-Bu ₂ -b-E ₄	30.4	7623	4820	1.41	10200	1.19	16.7	17.3	17.4
E ₄ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-E ₄	18.0	7623	4780	1.23	8830	1.17	16.7	19.4	19.1

^α D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

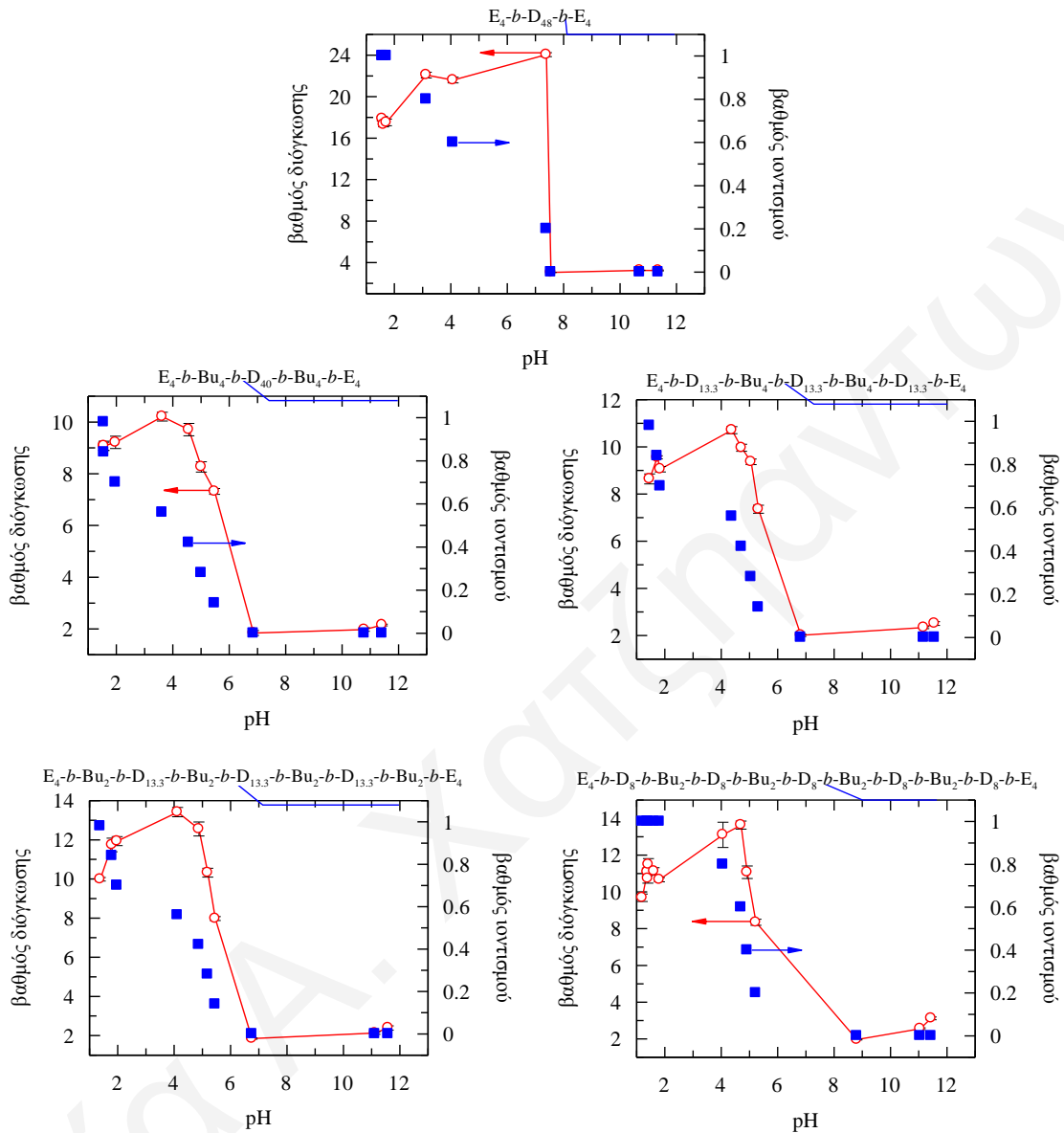
^β Στον υπολογισμό περιλαμβάνεται και το κατάλοιπο του εκκινητή, 198 g mol⁻¹, που ενσωματώνεται στο πολυμερές.

3.2.2.4. Βαθμοί Διόγκωσης

Στο Σχήμα 3.49 παρουσιάζεται η εξάρτηση των πειραματικά μετρηθέντων ΒΔ και των βαθμών ιοντισμού όλων των πλεγμάτων από το pH. Η δομή του κάθε πλέγματος φαίνεται πάνω από κάθε γράφημα. Ένα γενικό χαρακτηριστικό που παρουσιάζουν τα διαγράμματα αυτά είναι ότι κάθε καμπύλη ΒΔ συναρτήσει του pH ακολουθεί την αντίστοιχη καμπύλη του βαθμού ιοντισμού συναρτήσει του pH, επιβεβαιώνοντας με αυτό τον τρόπο τη σημαντικότητα του φορτίου στη διόγκωση των πλεγμάτων. Τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε pH χαμηλότερο του 7, λόγω της παρουσίας του DMAEMA, μίας τριτοταγούς αμίνης η οποία ιοντίζεται σε αυτό το εύρος pH. Ο ιοντισμός των μονάδων του DMAEMA είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτροστατικών απώσεων ανάμεσα στις θετικά φορτισμένες αλυσίδες. Επιπλέον, τα αντισταθμιστικά ιόντα γύρω από τα φορτία των πλεγμάτων προκαλούσαν αύξηση της οσμωτικής πίεσης (Siegel και Firestone 1988). Οι ΒΔ παρουσίασαν μέγιστο σε pH ~ 3.5-4.5, το οποίο ακολουθήθηκε από μείωση σε χαμηλότερες τιμές pH (pH ~ 2), η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αύξηση της ιοντικής ισχύος που προκλήθηκε από τη σχετικά υψηλή συγκέντρωση του HCl κάτω από αυτές τις συνθήκες. Σε υψηλές τιμές pH οι ΒΔ ήταν χαμηλοί και τα συμπολυμερικά πλέγματα ήταν μάλλον συρρικνωμένα, λόγω των υδρόφοβων μονάδων του BuMA, αλλά όχι πλήρως συρρικνωμένα λόγω της παρουσίας των μερικώς υδρόφιλων (σε υψηλά pH)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μονάδων του DMAEMA (Baines et al. 1996). Έτσι, οι υδατικοί ΒΔ σε ουδέτερο και αλκαλικό εύρος pH ήταν μεταξύ 2 και 3.

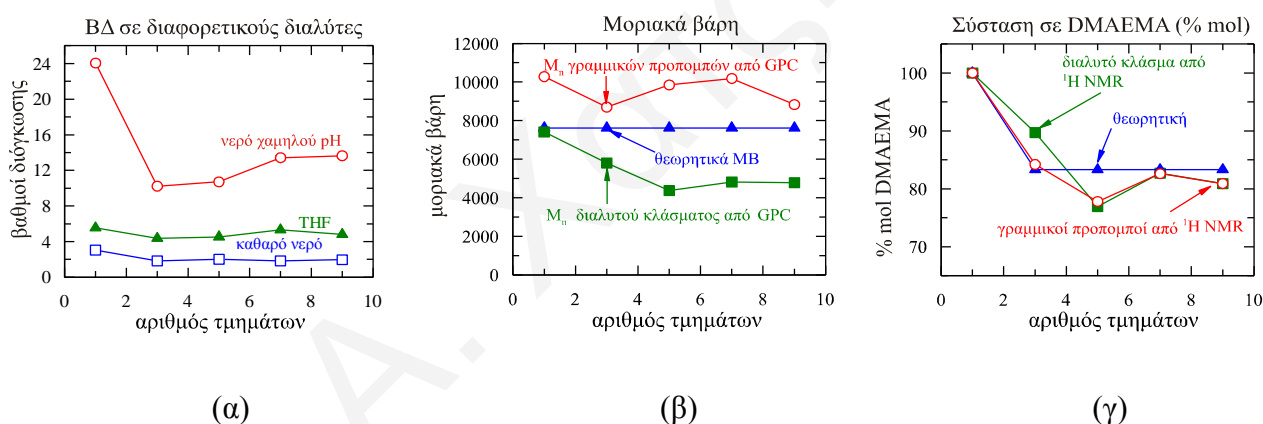


Σχήμα 3.49. Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας συναρτήσει του pH.

Οι ΒΔ σε καθαρό νερό (pH ~ 7) και σε νερό χαμηλού pH (pH ~ 4) λήφθηκαν από το Σχήμα 3.49 για όλα τα πλέγματα και σχεδιάστηκαν στο Σχήμα 3.50(α) μαζί με τους ΒΔ σε THF (ουδέτερα πλέγματα). Το THF είναι ένας μη εκλεκτικός διαλύτης στον οποίο όλα τα πλέγματα διογκώνονται σε καλό βαθμό με τους ΒΔ να παραμένουν κατά προσέγγιση σταθεροί καθώς μεταβάλλεται ο αριθμός των τμημάτων τους, αφού στη συγκεκριμένη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων τα MB ήταν επίσης σχετικά σταθερά για όλα τα δείγματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.50(β). Οι ΒΔ σε καθαρό νερό βρέθηκαν να είναι χαμηλότεροι από αυτούς που βρέθηκαν σε THF. Σε αντίθεση με το THF, το νερό αποτελεί

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ένα εκλεκτικό διαλύτη για τις μονάδες του υδρόφιλου DMAEMA και μη-καλό διαλύτη για τις υδρόφοβες μονάδες του BuMA, οδηγώντας σε συρρίκνωση των τμημάτων του πολυBuMA σε νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μονάδες του DMAEMA ήταν αφόρτιστες τόσο στο THF όσο και στο καθαρό νερό. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH ήταν υψηλότεροι συγκρινόμενοι με αυτούς σε καθαρό νερό και σε THF, λόγω των πλήρως ιοντισμένων μονάδων του DMAEMA. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH δεν παρουσίασαν μεγάλες αλλαγές με τον αριθμό των τμημάτων, αφού και η υδροφοβική περιεκτικότητα ήταν κατά προσέγγιση σταθερή για όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.50(γ). Τα πλέγματα που ήταν βασισμένα στο επταδρομερές συμπολυμερές και στο εννιαδρομερές συμπολυμερές παρουσίασαν λίγο υψηλότερους ΒΔ από αυτούς που παρουσίασαν τα πλέγματα που ήταν βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Το γεγονός αυτό, θα μπορούσε να υποδηλώνει ότι η κατανομή των υδρόφοβων μονάδων σε μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων ελαττώνει την κινητήρια δύναμη για μικροφασικό διαχωρισμό, επιβεβαιώνοντας την αρχική υπόθεση που έγινε.



Σχήμα 3.50. Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.

3.2.2.5. Φαινόμενα pK

Οι τιμές των φαινόμενων pK των μονάδων του DMAEMA στα πλέγματα βρέθηκαν από τις καμπύλες ιοντισμού συναρτήσεως του pH ως οι τιμές του pH που αντιστοιχούσαν σε 50% ιοντισμό και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.21. Όπως και στην πρώτη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων, όλα τα πλέγματα βρέθηκαν να έχουν παρόμοια φαινόμενα pK των μονάδων του DMAEMA, τα οποία όμως κυμαίνονταν σε εύρος τιμών από 4.8 μέχρι

και 5.1. Αυτές οι τιμές και σε αυτή την περίπτωση ήταν συγκρίσιμες με αυτές που μετρήθηκαν για άλλα πλέγματα που περιείχαν μονάδες DMAEMA (Achilleos et al. 2006).

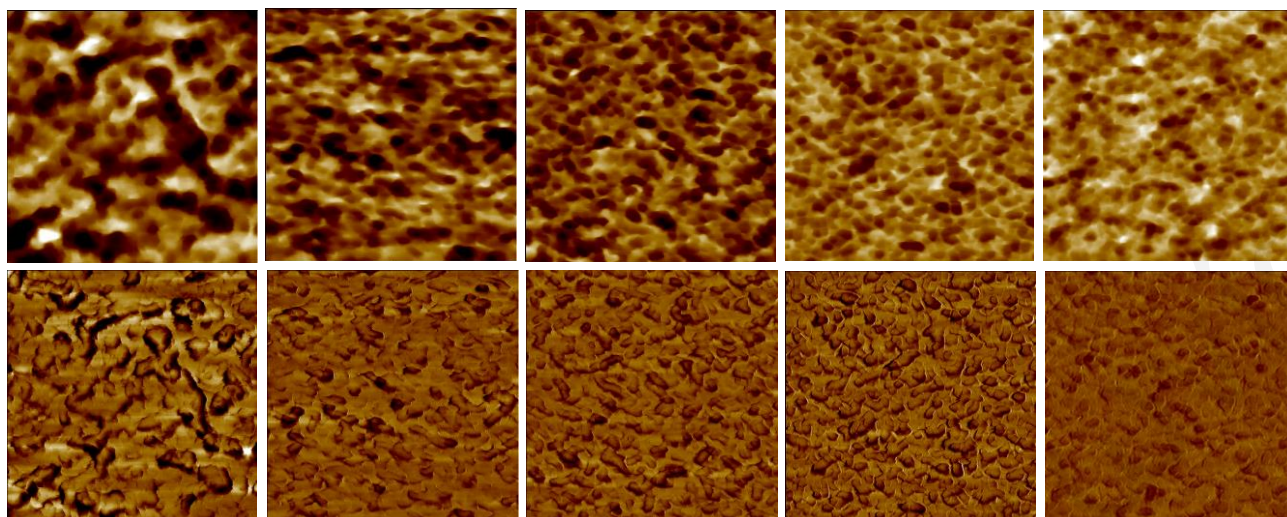
Πίνακας 3.21. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας.

α/α	Πολυμερές ^a	pK
1	$E_4-b-D_{48}-b-E_4$	4.9
2	$E_4-b-Bu_4-b-D_{40}-b-Bu_4-b-E_4$	4.8
3	$E_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-E_4$	5.1
4	$E_4-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-E_4$	5.0
5	$E_4-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-E_4$	4.8

^aD: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

3.2.2.6. Νανοφασική Συμπεριφορά των Πλεγμάτων

Οι υποθέσεις οι οποίες έγιναν πιο πάνω για τη νανοδομή των πλεγμάτων οι οποίες εξηγούσαν τις διαφορές στη διόγκωσή τους σε νερό χαμηλού pH επιβεβαιώθηκαν από τη μελέτη των συμπολυμερικών πλεγμάτων με AFM στην απουσία διαλύτη. Το Σχήμα 3.51 παρουσιάζει την τοπογραφία (πέντε εικόνες πάνω) και τις εικόνες φάσεων (κάτω) για τα πλέγματα. Στις εικόνες φάσης, οι σκληρές περιοχές εμφανίζονται πιο φωτεινές, ενώ οι μαλακές περιοχές εμφανίζονται πιο σκούρες. Οι εικόνες έδειξαν μείωση του μεγέθους των σφαιροειδών νανοπεριοχών με τον αριθμό των τμημάτων. Το μεγαλύτερο μέγεθος, περίπου 50 nm, παρατηρήθηκε για το πλέγμα βασισμένο στο ομοπολυμερές του DMAEMA. Η μορφολογία σε αυτό το δείγμα ήταν συνεχής με εναλλασσόμενες σκληρές και μαλακές νανοφάσεις. Μικρότερα μεγέθη, περίπου 30 nm, λήφθηκαν για τα συμπολυμερικά πλέγματα βασισμένα στο τριαδρομερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερή. Η μορφολογία σε αυτά τα δείγματα δεν ήταν συνεχής, αλλά την αποτελούσαν απομονωμένα επιμήκη σκούρα νανοαντικείμενα. Τα πλέγματα βασισμένα στα επτα- και εννιαδρομερές συμπολυμερή παρουσίασαν μικρότερα μεγέθη, περίπου 20 nm. Αυτά τα δύο δείγματα παρουσίασαν επίσης διαφορετικές μορφολογίες: το πλέγμα βασισμένο στο επταδρομερές συμπολυμερές παρουσίασε μίγμα απομονωμένων σφαιροειδών (κατά πλειοψηφία) και κυλινδρικών (κατά μειοψηφία) αντικειμένων (σκούρα τμήματα), ενώ το πλέγμα βασισμένο στο εννιαδρομερές συμπολυμερές παρουσίασε πυκνή διάταξη σφαιροειδών στοιχείων. Επομένως, ο αριθμός των τμημάτων στις γραμμικές αλυσίδες που αποτελούν τα πλέγματα επίσης επηρέασε τη φασική συμπεριφορά στην απουσία διαλύτη, μεταβάλλοντας τις μορφολογίες και τα μεγέθη.



(α)

(β)

(γ)

(δ)

(ε)

Σχήμα 3.51. Τοπογραφία AFM (πάνω) και εικόνες φάσης (κάτω) για τα (συν)πολυμερικά πλέγματα βασισμένα στα (α) ομοπολυμερές $E_4-b-D_{48}-b-E_4$, (β) τριαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_4-b-D_{40}-b-Bu_4-b-E_4$, (γ) πενταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-Bu_4-b-D_{13.3}-b-E_4$, (δ) επταδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-D_{13.3}-b-Bu_2-b-E_4$, και (ε) εννιαδρομερές συμπολυμερές $E_4-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-Bu_2-b-D_8-b-E_4$. Κάθε εικόνα έχει διαστάσεις $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$.

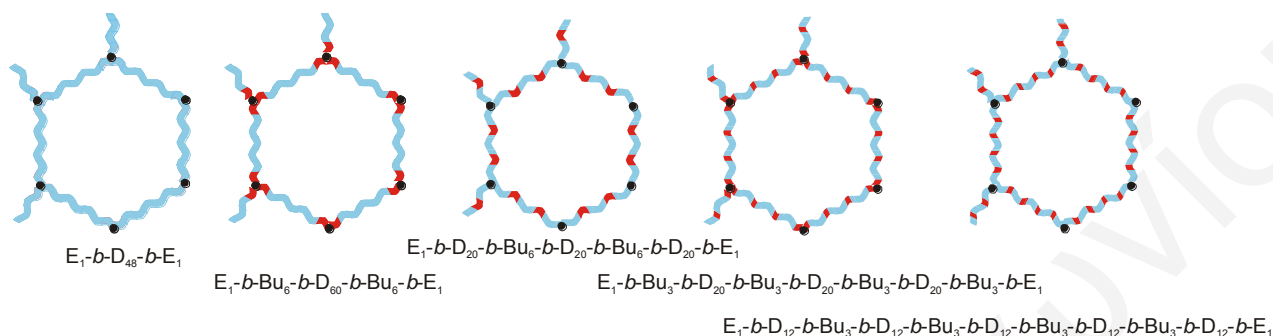
3.2.3. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα DMAEMA-BuMA με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 72

3.2.3.1. Σύνθεση

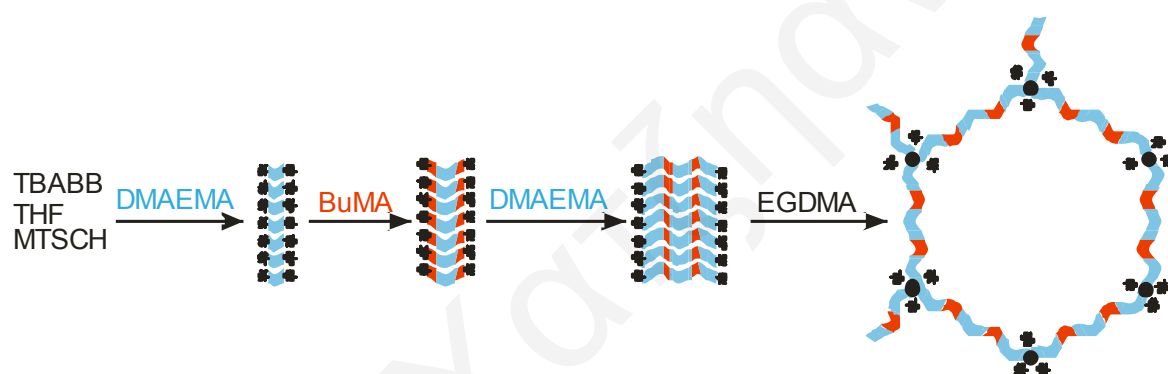
Η τρίτη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων είναι αντίστοιχη της τέταρτης σειράς γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών. Συγκεκριμένα, αποτελείται και αυτή από πέντε πλέγματα, από τα οποία το ένα είναι βασισμένο στο ομοπολυμερές του DMAEMA, ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα είναι συμπολυμερικά πλέγματα βασισμένα σε αδρομερή συμπολυμερή του DMAEMA και του BuMA. Στη συγκεκριμένη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων όπως και στη δεύτερη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων το συνολικό MB και η σύσταση διατηρούνται σταθερά με τον αριθμό των τμημάτων. Η διαφορά αυτής της οικογένειας πλεγμάτων με τη δεύτερη οικογένεια της οποίας τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν και συζητήθηκαν πιο πάνω ήταν ο μεγαλύτερος συνολικός ΒΠ των γραμμικών αλυσίδων στις οποίες είναι βασισμένα τα πλέγματα της οικογένειας πλεγμάτων που θα παρουσιαστεί πιο κάτω. Επιπλέον, η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή ως προς τον εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση της τρίτης οικογένειας πολυμερικών πλεγμάτων ήταν 2:1, σε αντίθεση με την αντίστοιχη γραμμομοριακή αναλογία 8:1 που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πλεγμάτων της πρώτης και της δεύτερης οικογένειας.

Στο Σχήμα 3.52 παρουσιάζονται οι δομές όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας, ενώ στο Σχήμα 3.53 απεικονίζεται η διαδικασία σύνθεσης για το συμπολυμερικό πλέγμα βασισμένο στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Η σύνθεση και της τρίτης οικογένειας πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο GTP με χρήση δισθενούς εκκινητή όπως και η σύνθεση και των άλλων δύο οικογενειών πλεγμάτων και περιελάμβανε διαδοχική προσθήκη των μονομερών και του διασταυρωτή. Από το πρώτο βήμα της σύνθεσης παρασκευάστηκε το ομοπολυμερές του DMAEMA έχοντας και τα δύο άκρα ενεργά (τα οποία υποδηλώνονται με αστεράκια στο Σχήμα 3.53), λόγω της χρήσης δισθενούς εκκινητή. Μετά από την προσθήκη του μονομερούς του BuMA που αποτελούσε το δεύτερο βήμα λήφθηκε το τριαδρομερές συμπολυμερές BuMA-DMAEMA-BuMA και πάλι με τα δύο άκρα ενεργά. Το τρίτο βήμα, το οποίο περιελάμβανε την προσθήκη του μονομερούς του DMAEMA, οδήγησε στη σύνθεση του πενταδρομερούς συμπολυμερούς DMAEMA-BuMA-DMAEMA-BuMA-DMAEMA με δύο άκρα ενεργά. Η σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος ολοκληρώθηκε με προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA, η οποία παρείχε το τρισδιάστατο πλέγμα. Τα υπόλοιπα πλέγματα, τα οποία ήταν βασισμένα σε γραμμικά πολυμερή με μικρότερο ή

μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων συντέθηκαν με μικρότερο ή μεγαλύτερο αριθμό διαδοχικών προσθηκών μονομερών, αντίστοιχα, πριν από την προσθήκη του διασταυρωτή.



Σχήμα 3.52. Σχηματικές αναπαραστάσεις των δομών όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας που συντέθηκαν. D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

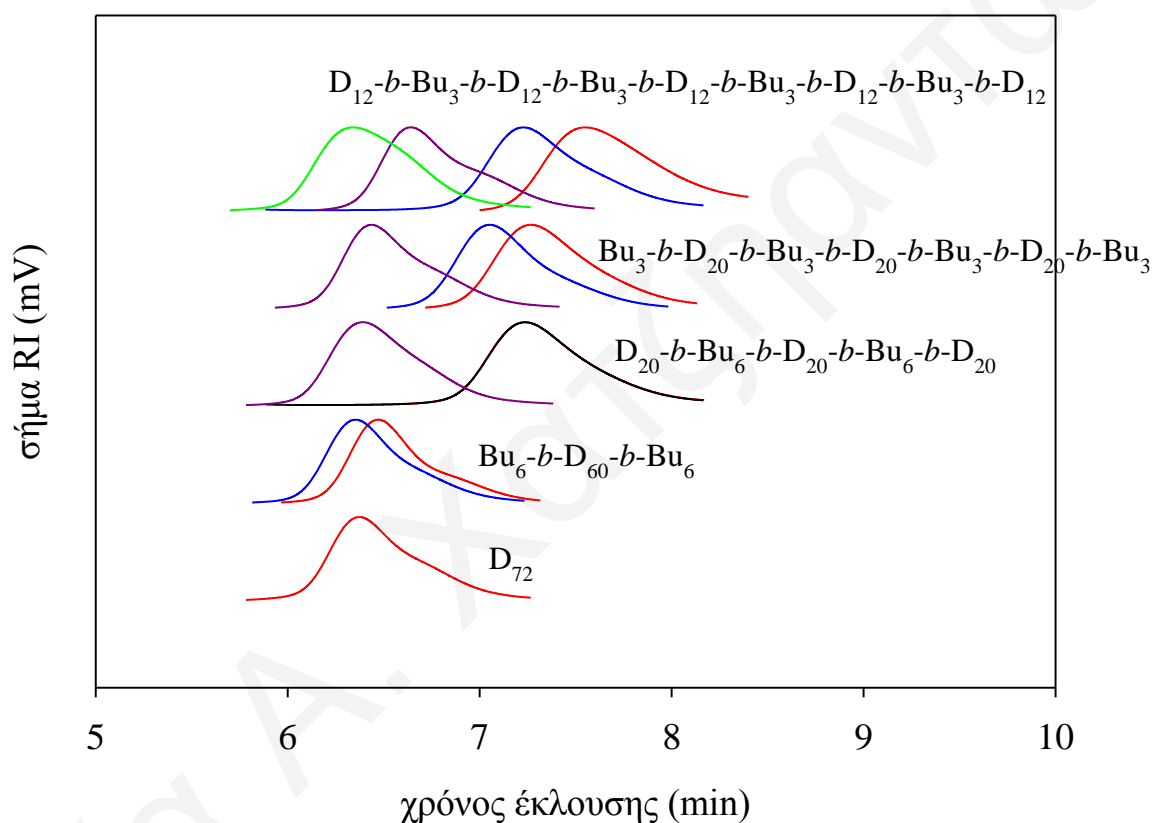


Σχήμα 3.53. Συνθετική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος βασισμένου στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Με ανοικτό γαλάζιο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με σκούρο κόκκινο χρώμα συμβολίζονται οι μονάδες του BuMA. Με μαύρο αστεράκι συμβολίζονται τα ενεργά κέντρα του πολυμερισμού.

3.2.3.2. Μοριακά Βάρη και Σύσταση

Στον Πίνακα 3.22 συνοψίζονται τα MB, M_n και M_p και οι συστάσεις όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων όπως μετρήθηκαν με GPC και φασματοσκοπία ^1H NMR. Το Σχήμα 3.54 παρουσιάζει τα χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς, το σήμα βγαίνει νωρίτερα, υποδηλώνοντας την επιτυχή αντίδραση συμπολυμερισμού χωρίς σημαντικό τερματισμό και την αύξηση της αλυσίδας. Τα M_n βρέθηκαν να είναι κοντά, αλλά συστηματικά λίγο μεγαλύτερα (20-25%) από τα θεωρητικά αναμενόμενα MB, τα οποία υπολογίστηκαν από τη γραμμοριακή αναλογία μονομερούς / εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε κατά τη σύνθεση. Αυτό αποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των πολυμερών, αλλά παράλληλα αποκαλύπτει και μικρή απενεργοποίηση του εκκινητή. Οι κατανομές των MB ήταν σχετικά στενές με

PDI μικρότερα ή ίσα με 1.27, επιβεβαιώνοντας έτσι την ομοιογένεια των μηκών των τμημάτων μεταξύ των διασταυρώσεων (ελαστικές αλυσίδες) των πλεγμάτων. Οι εκατοστιαίες συστάσεις, οι οποίες καθορίστηκαν με φασματοσκοπία $^1\text{H NMR}$, ήταν κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες με βάση τις ποσότητες προσθήκης των διαφορετικών μονομερών κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των πολυμερών, γεγονός που επιβεβαιώνει την πλήρη μετατροπή μονομερούς. Η περιεκτικότητα των συμπολυμερών σε BuMA διατηρήθηκε χαμηλή, στα 30 % mol ή χαμηλότερο, καθιστώντας έτσι τα συμπολυμερικά πλέγματα συμβατά με υδατικό περιβάλλον.



Σχήμα 3.54. Χρωματογραφήματα GPC όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.

Πίνακας 3.22. Μοριακά βάρη και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.

α/α	Πολυμερές ^α	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC			BuMA (mol %)	
			M _n	M _w / M _n	M _p	Θεωρ.	¹ H NMR
1	D ₇₂	11518	14000	1.12	17800	0.0	0.0
2	D ₆₀	9631	12400	1.11	15500	0.0	0.0
	Bu ₆ - <i>b</i> -D ₆₀ - <i>b</i> -Bu ₆	11337	14700	1.11	18200	16.7	18.0
3	D ₂₀	3342	4210	1.20	5320	0.0	0.0
	Bu ₆ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₆	5048	4270	1.27	5320	37.5	39.7
	D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₆ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₆ - <i>b</i> -D ₂₀	11337	13700	1.13	16700	16.7	24.3
4	D ₂₀	3342	4020	1.14	5080	0.0	0.0
	Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃	4195	5460	1.13	6870	23.1	30.5
	D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀	10484	12500	1.13	16200	9.1	10.9
	Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -Bu ₃	11337	–	–	–	16.7	–
5	D ₁₂	2084	2600	1.16	3420	0.0	0.0
	Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃	2937	4250	1.26	5320	33.3	–
	D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂	6710	9200	1.14	12000	14.3	14.8
	Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃	7564	–	–	–	25.0	–
	D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂ - <i>b</i> -Bu ₃ - <i>b</i> -D ₁₂	11337	14700	1.14	18600	16.7	18.1

^αD: DMAEMA, Bu: BuMA

^βπεριλαμβάνεται συνεισφορά 198 g mol⁻¹ από το κατάλοιπο του εκκινητή.

3.2.3.3. Ποσοστό Μάζας, Μοριακά Βάρη και Σύσταση του Διαλυτού Κλάσματος

Το διαλυτό κλάσμα των πλεγμάτων χαρακτηρίστηκε ως προς τα MB του και τη σύστασή του με GPC και φασματοσκοπία ¹H NMR, αντίστοιχα, και τα αποτελέσματα που λήφθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 3.23 μαζί με το εκατοστιαίο ποσοστό του, το οποίο βρέθηκε να είναι μεταξύ 29 και 38%. Το ποσοστό αυτό ήταν σχετικά υψηλό και υψηλότερο από αυτά που βρέθηκαν για τις άλλες δύο οικογένειες πολυμερικών πλεγμάτων, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο, αφού στη συγκεκριμένη οικογένεια πλεγμάτων η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεσή τους ήταν τέσσερις φορές χαμηλότερη από αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις άλλες δύο οικογένειες πλεγμάτων. Τα M_n του διαλυτού κλάσματος ήταν χαμηλότερα από αυτά των αντίστοιχων γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Αυτό ήταν και αναμενόμενο, αφού το διαλυτό κλάσμα αποτελείται από πολυμερή που τερματίστηκαν πρόωρα, καθώς και «ζωντανά» πολυαδρομερή συμπολυμερή τα οποία δεν ήταν ικανά να προσεγγίσουν τα σημεία διασταύρωσης λόγω στερικών παρεμποδίσεων. Επίσης, οι χαμηλότερες τιμές M_n επιβεβαιώνουν ότι η απενεργοποίηση (μέσω τερματισμού ή μεταφοράς αλυσίδας) του διαλυτού κλάσματος συμβαίνει πριν ακόμη οι αντίστοιχοι γραμμικοί προπομποί των πλεγμάτων που φαίνονται στον Πίνακα 3.22 σχηματιστούν πλήρως. Επιπλέον, οι συστάσεις του διαλυτού κλάσματος, οι οποίες καθορίστηκαν από τα φάσματα ¹H NMR, ήταν όμοιες με αυτές που έδειξαν τα αντίστοιχα φάσματα των

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Επομένως, συμπεραίνεται ότι η ύπαρξη του διαλυτού κλάσματος δεν επηρέασε τη σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων, η οποία παρέμεινε κοντά στη θεωρητική τους σύσταση.

Πίνακας 3.23. Εκατοστιαίο ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων και σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας.

Πολυμερές ^α	% κ.β. διαλ. κλάσ.	Θεωρ. MB ^β	Αποτελέσματα GPC				BuMA (mol %)		
			Διαλυτό κλάσμα		Γραμμικοί προπομποί		Θεωρ.	Διαλ. Κλ.	Γραμ. προπ.
			M _n	M _w / M _n	M _n	M _w / M _n			
E ₄ -b-D ₇₂ -b-E ₁	38.1	11518	6200	1.35	14000	1.12	0	0	0
E ₁ -b-Bu ₆ -b-D ₆₀ -b-Bu ₆ -b-E ₁	36.1	11337	8380	1.02	14700	1.11	16.7	14.1	18.0
E ₁ -b-D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀ -b-Bu ₆ -b-D ₂₀ -b-E ₁	29.0	11337	5500	1.06	13700	1.13	16.7	21.2	24.3
E ₁ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-D ₂₀ -b-Bu ₃ -b-E ₁	31.0	11337	5930	1.46	–	–	16.7	16.5	–
E ₁ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-D ₁₂ -b-Bu ₃ -b-E ₁	32.2	11337	4190	1.54	14700	1.14	16.7	10.0	18.1

^α D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

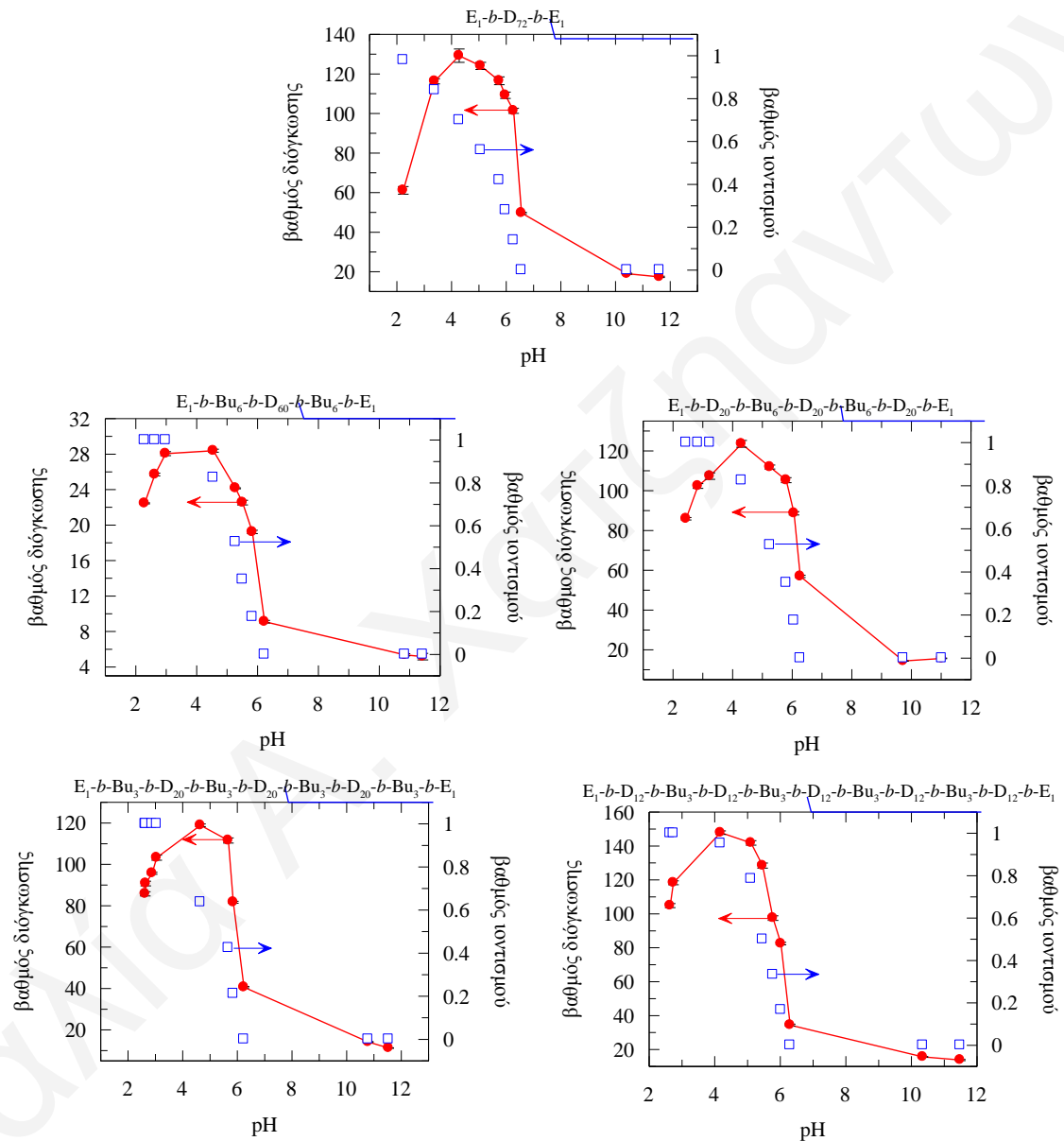
^β Στον υπολογισμό περιλαμβάνεται και το κατάλοιπο του εκκινητή, 198 g mol⁻¹, που ενσωματώνεται στο πολυμερές.

3.2.3.4. Βαθμοί Διόγκωσης

Οι πειραματικά μετρούμενοι ΒΔ και οι βαθμοί ιοντισμού όλων πολυμερικών πλεγμάτων παρουσιάζονται συναρτήσει του pH στο Σχήμα 3.55, με τη δομή του κάθε πλέγματος να φαίνεται πάνω από κάθε γράφημα. Γενικά, παρατηρείται ότι για όλα τα πλέγματα κάθε καμπύλη ΒΔ συναρτήσει του pH ακολουθεί την αντίστοιχη καμπύλη του βαθμού ιοντισμού συναρτήσει του pH, κάτι το οποίο δείχνει ότι το φορτίο αποτελεί ένα πολύ σημαντικό παράγοντα στη διόγκωση των πλεγμάτων. Η διόγκωση των πλεγμάτων παρατηρήθηκε σε pH χαμηλότερα του 7, λόγω του ιοντισμού σε αυτό το εύρος pH της τριτοταγούς αμίνης του DMAEMA. Ο ιοντισμός αυτός των μονάδων του DMAEMA είχε σαν επακόλουθο την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των θετικά φορτισμένων αλυσίδων. Εκτός από τις ηλεκτροστατικές απώσεις, ο ιοντισμός των μονάδων του DMAEMA είχε σαν αποτέλεσμα γύρω από τα φορτία των πλεγμάτων να παρουσιάζεται αυξημένη συγκέντρωση αντισταθμιστικών ιόντων, τα οποία προκαλούσαν αύξηση της οσμωτικής πίεσης (Siegel και Firestone 1988). Οι καμπύλες ΒΔ όλων των πλεγμάτων εμφάνισαν μέγιστο σε pH ~ 3.5-4.5, ενώ στη συνέχεια σε χαμηλότερες τιμές pH (pH ~ 2), οι τιμές των ΒΔ μειώνονταν, κάτι που πιθανό να οφείλεται στην τιμή της

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ιοντικής ισχύος που είναι αυξημένη λόγω της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης του HCl στο χαμηλό αυτό pH. Οι ΒΔ σε υψηλές τιμές pH ήταν χαμηλοί και τα συμπολυμερικά πλέγματα ήταν μερικώς συρρικνωμένα, λόγω και της παρουσίας των υδρόφοβων μονάδων του BuMA, αλλά όχι πλήρως συρρικνωμένα λόγω και της παρουσίας των μερικώς υδρόφιλων (σε υψηλά pH) μονάδων του DMAEMA (Baines et al. 1996). Επομένως, οι υδατικοί ΒΔ σε ουδέτερο και αλκαλικό εύρος pH ήταν μεταξύ 2 και 3.

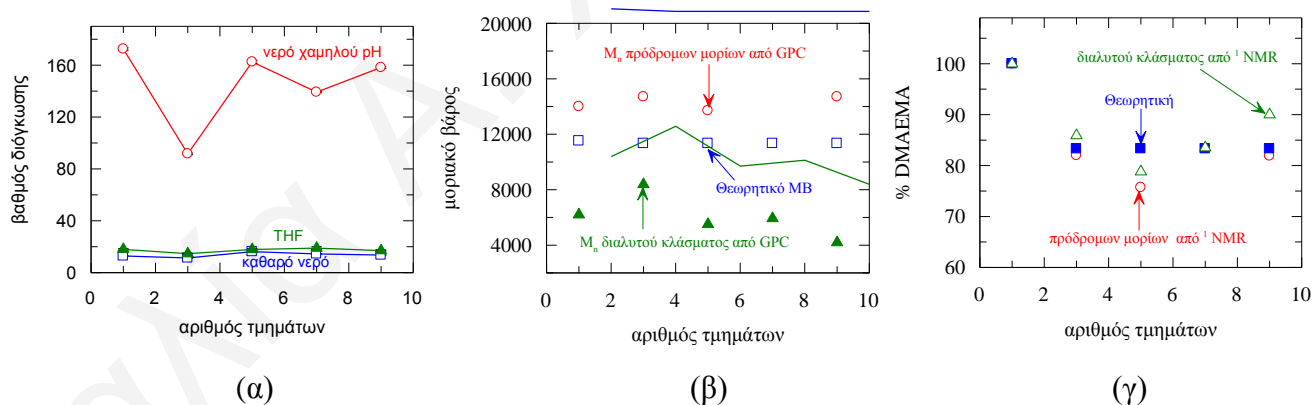


Σχήμα 3.55. Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιοντισμού όλων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας συναρτήσει του pH.

Οι ΒΔ που μετρήθηκαν σε THF (ουδέτερα πλέγματα) μαζί με τους ΒΔ σε καθαρό νερό (pH ~ 7) και σε νερό χαμηλού pH (pH ~ 4), οι οποίοι λήφθηκαν από το Σχήμα 3.55 για όλα τα πλέγματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.56(α). Όλα τα πλέγματα στο THF, το οποίο είναι ένας μη εκλεκτικός διαλύτης, παρουσίασαν διόγκωση σε καλό βαθμό, ενώ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παράλληλα οι ΒΔ τους παρέμειναν κατά προσέγγιση σταθεροί με τον αριθμό των τμημάτων, όπως άλλωστε και τα MB των πλεγμάτων αυτής της οικογένειας πολυμερικών πλεγμάτων, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.56(β). Το νερό, σε αντίθεση με το THF, αποτελεί ένα εκλεκτικό διαλύτη για τις μονάδες του υδρόφιλου DMAEMA και ένα μη-καλό διαλύτη για τις υδρόφοβες μονάδες του BuMA, οδηγώντας σε συρρίκνωση των τμημάτων του πολυBuMA στο νερό. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι μονάδες του DMAEMA ήταν αφόρτιστες τόσο στο THF όσο και στο καθαρό νερό. Σε νερό χαμηλού pH οι ΒΔ ήταν υψηλότεροι από αυτούς που βρέθηκαν σε καθαρό νερό και σε THF, λόγω των πλήρως ιοντισμένων μονάδων του DMAEMA. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH, παρά τη σταθερή υδροφοβική περιεκτικότητα που είχαν τα συμπολυμερικά πλέγματα, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.56(γ), παρουσίασαν ελάχιστο για το πλέγμα που ήταν βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές, ενώ τα άλλα τρία πλέγματα συμπολυμερών, αυτά του πεντα-, του επτα- και του εννιαδρομερούς συμπολυμερούς, επέδειξαν μεγαλύτερους ΒΔ, λόγω του κατακερματισμού των υδρόφοβων τμημάτων των τελευταίων ή και λόγω απομάκρυνσής τους από τα άκρα που βρίσκεται ο υδρόφοβος διασταυρωτής με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης για μικροφασικό διαχωρισμό. Επιπλέον, ο μικρότερος ΒΔ του επτα- από τα πεντα- και εννιαδρομερές συμπολυμερή οφείλεται στο γεγονός ότι το πρώτο έχει υδρόφοβα άκρα, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη τάση για μικροφασικό διαχωρισμό.



Σχήμα 3.56. Επίδραση του αριθμού των τμημάτων των πλεγμάτων της τρίτης οικογένειας (α) στους βαθμούς διόγκωσης σε διαφορετικούς διαλύτες, (β) στα MB και (γ) στην περιεκτικότητα σε DMAEMA.

3.2.3.5. Φαινόμενα pK

Οι τιμές των φαινομένων pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πλέγματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.24. Οι τιμές των φαινομένων pK βρέθηκαν από τις καμπύλες ιοντισμού συναρτήσεως του pH ως οι τιμές του pH που αντιστοιχούσαν σε

50% ιοντισμό. Όπως και στις άλλες δύο οικογένειες πολυμερικών πλεγμάτων, όλα τα πλέγματα βρέθηκαν να έχουν παρόμοια φαινόμενα pK των μονάδων του DMAEMA, τα οποία όμως κυμαίνονταν σε ένα εύρος τιμών από 5.3 μέχρι και 5.6. Αυτές οι τιμές και σε αυτή την περίπτωση είναι συγκρίσιμες με αυτές που μετρήθηκαν για άλλα πλέγματα που περιείχαν μονάδες DMAEMA (Achilleos et al. 2006).

Πίνακας 3.24. Φαινόμενα pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA στα πολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας.

α/α	Πολυμερές^a	pK
1	$E_4-b-D_{72}-b-E_1$	5.3
2	$E_1-b-Bu_6-b-D_{60}-b-Bu_6-b-E_1$	5.4
3	$E_1-b-D_{20}-b-Bu_6-b-D_{20}-b-Bu_6-b-D_{20}-b-E_1$	5.4
4	$E_1-b-Bu_3-b-D_{20}-b-Bu_3-b-D_{20}-b-Bu_3-b-D_{20}-b-Bu_3-b-E_1$	5.4
5	$E_1-b-D_{12}-b-Bu_3-b-D_{12}-b-Bu_3-b-D_{12}-b-Bu_3-b-D_{12}-b-Bu_3-b-D_{12}-b-E_1$	5.6

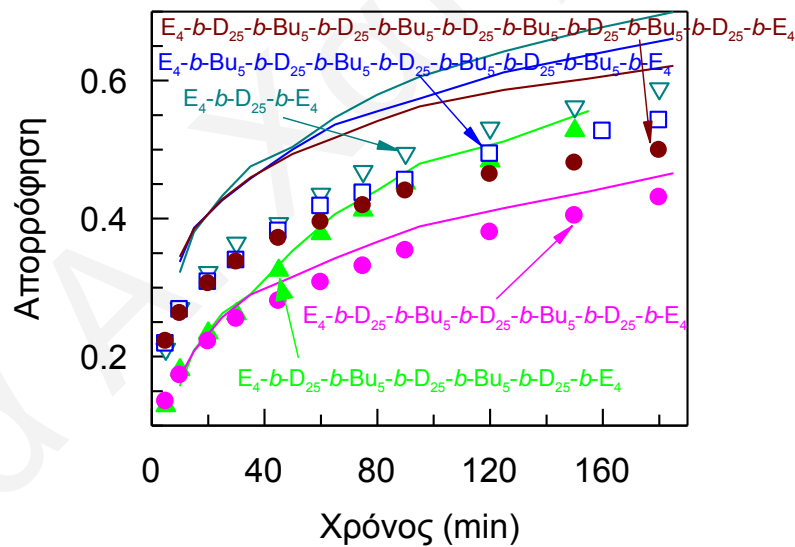
^aD: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

3.3. Μελέτη Πλεγμάτων σαν Συστήματα Απόδοσης Ασπιρίνης

3.3.1. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα με Μεταβαλλόμενο Μοριακό Βάρος και Σύσταση

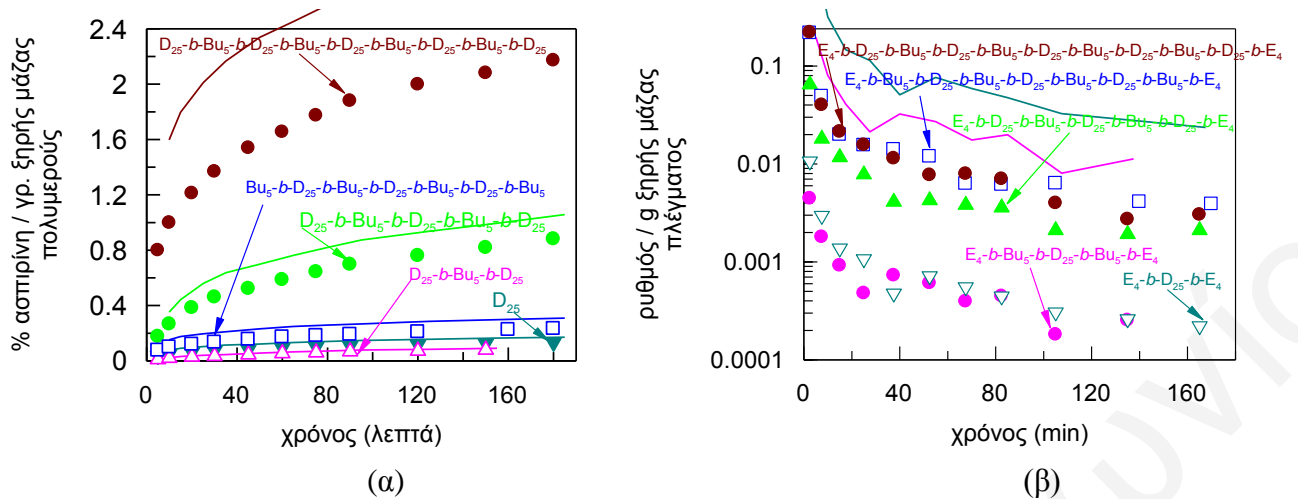
Τα πλέγματα της πρώτης οικογένειας αξιολογήθηκαν για την καταλληλότητά τους σαν συστήματα απόδοσης φαρμάκων *in vitro*. Η ενσωμάτωση της ασπιρίνης στα αμφιφιλικά πλέγματα πραγματοποιήθηκε με δείγματα τα οποία προηγουμένως είχαν διογκωθεί σε υδατικά διαλύματα με pH ~ 4-5 και ακολούθως όλα τα δείγματα αφέθηκαν να ενσωματώσουν ασπιρίνη για μία μέρα σε υδατικό διάλυμα ασπιρίνης 0.1 % κ.μ. Από τις μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος της ασπιρίνης στο UV που λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα λόγω εκρόφησης της ασπιρίνης από το πλέγμα, στο φάσμα παρατηρήθηκε κορυφή στα 223-226 nm, της οποίας η ένταση αυξανόταν με το χρόνο. Προσδιορίστηκε έτσι η ελεγχόμενη από διάχυση κινητική απόδοσης του φαρμάκου υπολογίζοντας την ταχύτητα με την οποία μεταφέρεται το φάρμακο από ένα πλέγμα που εξισορροπήθηκε προηγουμένως με διάλυμα φαρμάκου προς μία, χωρίς φάρμακο, υδατική φάση. Από την ένταση της κορυφής που λαμβανόταν στο κάθε φάσμα μπορούσε να υπολογιστεί η συγκέντρωση της ασπιρίνης (% κ.μ.) με τη βοήθεια της εξίσωσης που λήφθηκε από την καμπύλη βαθμονόμησης της ασπιρίνης ($A = 324.51 \times C(\text{mol mL}^{-1}) + 0.0616$). Η απορρόφηση της εκροφούμενης ασπιρίνης από τα διαφορετικά δείγματα πολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Σχήμα 3.58, ενώ με βάση τα λαμβανόμενα αποτελέσματα έγιναν οι γραφικές παραστάσεις που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.58(α) και (β) και 3.59(α), (β) και (γ) που ακολουθούν. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.58(α) παρουσιάζεται το ποσοστό της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος σε σχέση με το χρόνο, ενώ στο Σχήμα 3.58(β) παρουσιάζεται ο ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης ανά g ξηρού πλέγματος. Στο Σχήμα 3.59(α) παρουσιάζεται το ποσοστό της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος και ο ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, στο Σχήμα 3.59(β) παρουσιάζεται το ποσοστό της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος και η εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, και, τέλος, στο Σχήμα 3.58(γ) παρουσιάζεται το ποσοστό της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος σε σχέση με την εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA, καθώς επίσης και ο ΒΔ διόγκωσης κάθε δείγματος σε σχέση με την εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA. Παράλληλα, στον Πίνακα 3.25 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφηση της ασπιρίνης όσον αφορά το pH του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η εκρόφηση, ο ΒΔ του πολυμερούς στο

συγκεκριμένο pH, καθώς και τη σύστασή τους ως προς το BuMA. Παρατηρήθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης εκροφήθηκε από το πλέγμα βασισμένο στο εννιαδρομερές συμπολυμερές, ακολουθεί αυτό που είναι βασισμένο στο πενταδρομερές συμπολυμερές, έπειτα στο επταδρομερές, μετά στο ομοπολυμερές και τέλος στο τριαδρομερές. Από το Σχήματα 3.59(α), (β) και (γ) και κυρίως από το Σχήμα 3.59(α) στο οποίο η καμπύλη της εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων ακολουθεί πιστά την καμπύλη ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, φάνηκε ότι ο ΒΔ αποτέλεσε το σημαντικότερο παράγοντα στο ποσοστό της εκροφούμενης ασπιρίνης. Από το Σχήμα 3.59(γ) φαίνεται επίσης ότι η καμπύλη της εκροφούμενης ασπιρίνης σε σχέση με τη σύσταση σε DMAEMA έχει την ίδια μορφή με αυτή του ΒΔ σε σχέση με τη σύσταση σε DMAEMA. Αφού λοιπόν το ποσοστό της εκροφούμενης ασπιρίνης έδειξε να εξαρτάται από το ΒΔ ήταν αναμενόμενο να εξαρτάται και από τη σύσταση σε DMAEMA, λόγω της ισχυρής εξάρτησης των ΒΔ από τη σύσταση αυτή. Από την άλλη, ο ρυθμός εκρόφησης της ασπιρίνης έδειξε αύξηση με τον αριθμό των τμημάτων, ενώ σε σχέση με το χρόνο αρχικά παρουσίασε μείωση, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιήθηκε.

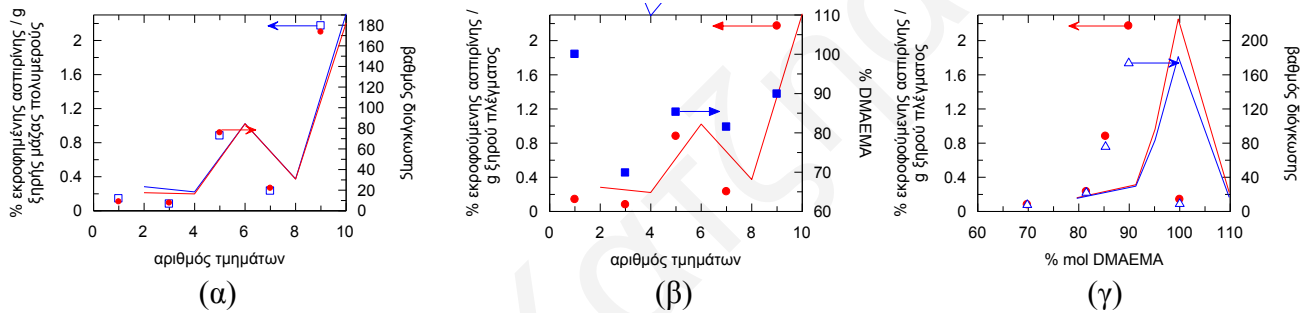


Σχήμα 3.57. Απορρόφηση στο UV της εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 3.58. (α) Ποσοστό ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφισης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 3.59. (α) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμός δίογκωσης σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (β) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων. (γ) Ποσοστό εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και βαθμοί δίογκωσης σε σχέση με την εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA .

Πίνακας 3.25. Χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πλεγμάτων της πρώτης οικογένειας που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφιση της ασπιρίνης.

α/α	Πολυμερές ^α	pH	Βλ	% BuMA
1	E ₄ -b-D ₂₅ -b-E ₄	4.34	8.82	0.0
2	E ₄ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-E ₄	3.61	7.64	28.6
3	E ₄ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-E ₄	4.17	75.71	11.8
4	E ₄ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-E ₄	3.78	22.0	21.1
5	E ₄ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-Bu ₅ -b-D ₂₅ -b-E ₄	4.42	173.53	13.8

^α: D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

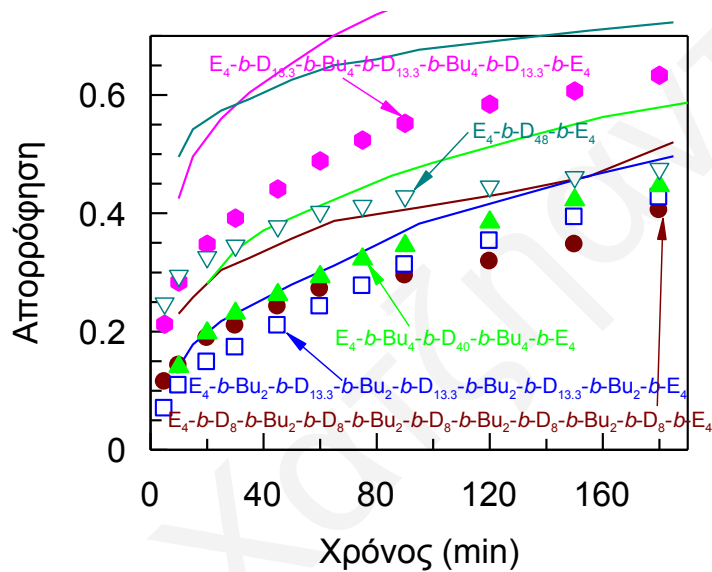
3.3.2. Πολυαδρομερή Συμπολυμερή Πλέγματα με Σταθερό Μοριακό Βάρος και Σύσταση με Συνολικό Βαθμό Πολυμερισμού 48

Τα πλέγματα της δεύτερης οικογένειας επίσης αξιολογήθηκαν για την καταλληλότητά τους σαν συστήματα απόδοσης φαρμάκων *in vitro*. Η ενσωμάτωση της ασπιρίνης στα αμφιφιλικά πλέγματα πραγματοποιήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με δείγματα τα οποία προηγουμένως είχαν διογκωθεί σε υδατικά διαλύματα με pH ~ 4-5 και ακολούθως όλα τα δείγματα αφέθηκαν να ενσωματώσουν ασπιρίνη για μία μέρα σε υδατικό διάλυμα ασπιρίνης 0.1 % κ.μ. Η κινητική απόδοσης του φαρμάκου, προσδιορίστηκε από λαμβανόμενα φάσματα UV ανά τακτά χρονικά διαστήματα, στα οποία η ένταση της κορυφής στα 223-226 nm αυξανόταν με το χρόνο, λόγω εκρόφησης της ασπιρίνης από το πλέγμα. Οι μετρήσεις αυτές επιτρέπουν τον υπολογισμό της ταχύτητας με την οποία μεταφέρεται το φάρμακο από ένα πλέγμα που εξισορροπήθηκε προηγουμένως με διάλυμα φαρμάκου προς μία, χωρίς φάρμακο, υδατική φάση. Η απορρόφηση της εκροφούμενης ασπιρίνης από τα διαφορετικά δείγματα πολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του χρόνου φαίνεται στο Σχήμα 3.60, ενώ με βάση τα λαμβανόμενα αποτελέσματα σχεδιάστηκαν οι ακόλουθες γραφικές παραστάσεις που παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.61(α) και (β) και 3.62(α), και (β). Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 3.61(α) παρουσιάζεται η συγκέντρωση της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος σε σχέση με το χρόνο, ενώ στο Σχήμα 3.61(β) παρουσιάζεται ο ρυθμός εκρόφησης ασπιρίνης ανά g ξηρού πλέγματος. Στο Σχήμα 3.62(α) παρουσιάζεται η συγκέντρωση της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος και ο ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, ενώ στο Σχήμα 3.62(β) παρουσιάζεται η συγκέντρωση της ασπιρίνης που εκροφάται ανά g ξηρής μάζας του πλέγματος και η εκατοστιαία σύσταση σε DMAEMA συναρτήσει του αριθμού των τμημάτων. Παράλληλα, στον Πίνακα 3.26 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφηση της ασπιρίνης όσον αφορά το pH του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιήθηκε η εκρόφηση, το ΒΔ του πολυμερούς στο συγκεκριμένο pH, καθώς και τη σύστασή τους ως προς το BuMA. Παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης εκροφάται από το πλέγμα βασισμένο στο ομοπολυμερές, ακολουθεί αυτό που είναι βασισμένο στο πενταδρομερές συμπολυμερές. Τα υπόλοιπα τρία συμπολυμερή πλέγματα, τριαδρομερές, επταδρομερές και εννιαδρομερές, παρουσιάζουν περίπου το ίδιο ποσοστό εκρόφησης, το οποίο είναι αρκετά μικρότερο από αυτό που εκροφούν τα πλέγματα βασισμένα στο ομοπολυμερές και στο τριαδρομερές συμπολυμερές πλέγμα. Επομένως, σε αντίθεση με την πρώτη οικογένεια πλεγμάτων, σε αυτή την οικογένεια πλεγμάτων ο ΒΔ, όπως φάνηκε από το

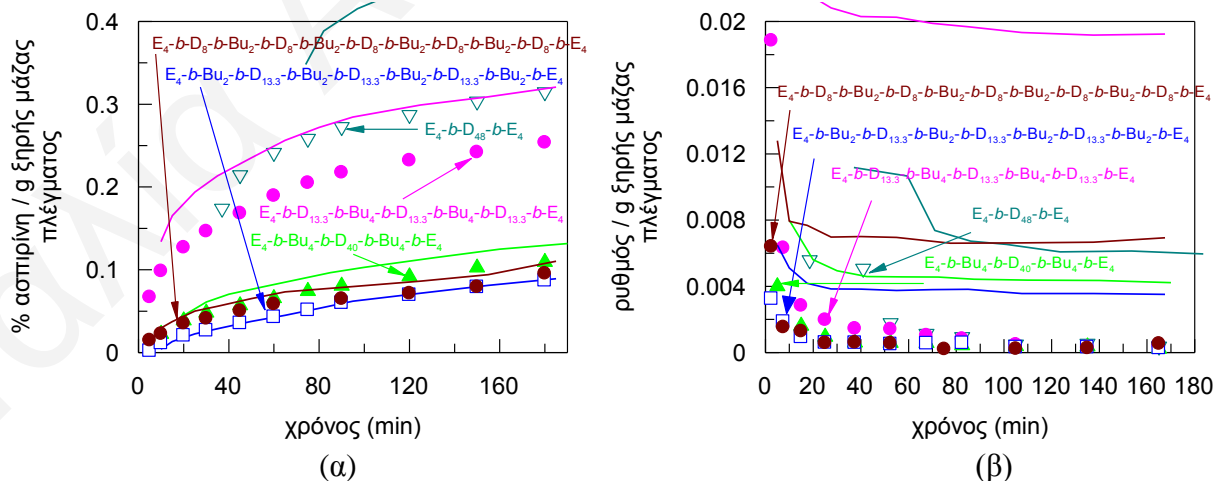
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σχήμα 3.60(α), δεν ήταν ο κύριος παράγοντας για την ποσότητα του φαρμάκου που ενσωματώθηκε και ακολούθως απελευθερώθηκε από τα πλέγματα

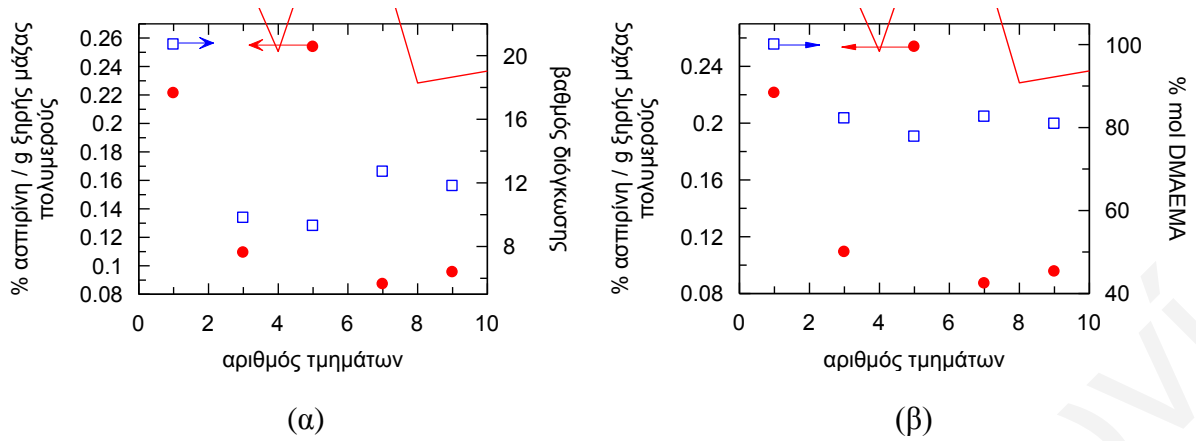
Από την άλλη, ο ρυθμός εκρόφισης της ασπιρίνης (Σχήμα 3.60(β)) φαίνεται να μην επηρεάζεται ιδιαίτερα από τον αριθμό των τμημάτων. Το μεγαλύτερο ρυθμό παρουσιάζει το πλέγμα βασισμένο στο ομοπολυμερές και, ακολούθως, ελαφρά μεγαλύτερο ρυθμό παρουσιάζει το πενταδρομερές συμπολυμερές. Ο ρυθμός εκρόφισης της ασπιρίνης σε σχέση με το χρόνο αρχικά παρουσιάζει απότομη μείωση ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται.



Σχήμα 3.60. Απορρόφηση εκροφούμενης ασπιρίνης από τα δείγματα πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 3.61. (α) Συγκέντρωση ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο. (β) Ρυθμός εκρόφισης ασπιρίνης (% κ.μ. ανά λεπτό) ανά g ξηρού πλέγματος σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 3.62. (α) Συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και ΒΔ σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων, (β) συγκέντρωση εκροφούμενης ασπιρίνης (% κ.μ.) ανά g ξηρού πλέγματος και εκατοστιαία σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων.

Πίνακας 3.26. Χαρακτηριστικά των δειγμάτων των πλεγμάτων της δεύτερης οικογένειας που χρησιμοποιήθηκαν για την εκρόφιση της ασπιρίνης.

α/α	Πολυμερές ^α	pH	ΒΔ	% BuMA
1	E ₄ -b-D ₄₈ -b-E ₄	3.70	20.7	0.0
2	E ₄ -b-Bu ₄ -b-D ₄₀ -b-Bu ₄ -b-E ₄	3.68	9.8	16.7
3	E ₄ -b-D _{13.3} -b-Bu ₄ -b-D _{13.3} -b-Bu ₄ -b-D _{13.3} -b-E ₄	3.80	9.3	16.7
4	E ₄ -b-Bu ₂ -b-D _{13.3} -b-Bu ₂ -b-D _{13.3} -b-Bu ₂ -b-D _{13.3} -b-Bu ₂ -b-E ₄	3.64	12.7	16.7
5	E ₄ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-Bu ₂ -b-D ₈ -b-E ₄	3.82	11.8	16.7

^α: D: DMAEMA, Bu: BuMA, E: EGDMA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**4.1. Συμπεράσματα**

Σε αυτή τη Διαδακτορική Διατριβή συντέθηκαν και μελετήθηκαν υδατοδιαλυτά γραμμικά αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή και αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα. Η σύνθεση των πολυμερών αυτών έγινε με χρήση του «ζωντανού» πολυμερισμού GTP, εκτός από μία περίπτωση στην οποία έγινε χρήση του «ζωντανού» πολυμερισμού ριζών RAFT. Η μελέτη των γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών αφορούσε κυρίως το χαρακτηρισμό τους ως προς τις ιδιότητες μικυλιοποίησής τους σε υδατικά διαλύματα και η επίδραση που είχε στις ιδιότητες αυτές η αύξηση του αριθμού των τμημάτων τους, ενώ ο χαρακτηρισμός των πλεγμάτων επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό του ΒΔ τους σε διαφορετικό περιβάλλον, αλλά και στη νανοφασική συμπεριφορά τους.

Συντέθηκαν συνολικά οκτώ οικογένειες αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών, πέντε από τις οποίες αφορούσαν γραμμικά πολυμερή, ενώ οι υπόλοιπες τρεις οικογένειες αφορούσαν πολυαδρομερή συμπολυμερή πλέγματα. Τρεις από τις οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών που συντέθηκαν είχαν αυξανόμενο MB και μεταβαλλόμενη σύσταση με τον αριθμό των τμημάτων. Η μία από τις τρεις αυτές οικογένειες συντέθηκε με τη μέθοδο RAFT με σταδιακή προσθήκη μονομερών με χρήση μονοσθενούς εκκινητή, ενώ τα λαμβανόμενα πολυμερή είχαν μέχρι και πέντε τμήματα. Οι άλλες δύο από τις τρεις αυτές οικογένειες συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP με διαδοχική προσθήκη μονομερών με τα πολυμερή της μίας που λήφθηκαν με χρήση μονοδραστικού εκκινητή να έχουν μέχρι και επτά τμήματα και τα πολυμερή της άλλης που λήφθηκαν με χρήση δισθενούς εκκινητή να έχουν μέχρι και εννέα τμήματα. Οι υπόλοιπες δύο οικογένειες γραμμικών πολυαδρομερών συμπολυμερών συντέθηκαν και αυτές με χρήση της μεθόδου GTP με διαδοχική προσθήκη μονομερών με χρήση δισθενούς εκκινητή για τη λήψη μέχρι και εννέα τμημάτων στα συμπολυμερή. Το χαρακτηριστικό των τελευταίων δύο οικογενειών ήταν το σταθερό MB και η σταθερή σύσταση που είχαν. Από την άλλη, όλες οι οικογένειες των πλεγμάτων συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP με διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή με χρήση δισθενούς εκκινητή, ενώ τα λαμβανόμενα συμπολυμερικά πλέγματα ήταν βασισμένα σε συμπολυμερή με μέχρι και εννέα τμήματα. Η μία από τις οικογένειες πλεγμάτων είχε αυξανόμενο MB και μεταβαλλόμενη σύσταση με τον αριθμό των τμημάτων, ενώ οι άλλες δύο είχαν σταθερό MB και η σταθερή σύσταση. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι ο πολυμερισμός διατήρησε το «ζωντανό» χαρακτήρα του ακόμη και μετά από έξι προσθήκες μονομερούς

ή διασταυρωτή. Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για όλες τις συνθέσεις ήταν το υδρόφιλο και ιοντιζόμενο DMAEMA, το υδρόφοβο και ιοντιζόμενο DEAEEMA, καθώς και τα υδρόφοβα μη ιοντιζόμενα MMA και BuMA.

Η διερεύνηση της δυνατότητας σύνθεσης αμφιφιλικών πολυαδρομερών συμπολυμερών τόσο σε γραμμική μορφή όσο και σε μορφή πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα, καθώς και η μελέτη της εξάρτησης της ποιότητας των παραγόμενων συμπολυμερών από τον αριθμό των τμημάτων τους, καθώς και από το μοριακό τους βάρος έγινε με χαρακτηρισμό όλων των γραμμικών πολυμερών και των πρόδρομων των πλεγμάτων με χρήση της μεθόδου GPC σε THF, από τον οποίο χαρακτηρισμό καθορίστηκαν τα MB και οι κατανομές των MB. Επιπλέον, τα MB και κατανομές των MB των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων των πολυαδρομερών συμπολυμερών επίσης χαρακτηρίστηκαν με τη μέθοδο αυτή. Αυτά τα MB βρέθηκαν στις περισσότερες περιπτώσεις να είναι συστηματικά μεγαλύτερα από τα θεωρητικά προβλεπόμενα, το οποίο και αναμενόταν λόγω της μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή και των διαφορών ανάμεσα στους υδροδυναμικούς όγκους των μελετούμενων δειγμάτων και των πρότυπων πολυMMA που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Τα πολυμερή που λήφθηκαν με τη μέθοδο RAFT είχαν μεγαλύτερα MB, κάτι το οποίο επιτρέπει η μέθοδος αυτή, αλλά είχαν υψηλότερους δείκτες πολυδιασποράς MB από αυτά που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP. Επιπλέον, οι κατανομές των MB των πολυμερών που συντέθηκαν με χρήση δισθενούς εκκινητή ήταν χαμηλότερες από αυτές των πολυμερών που συντέθηκαν με χρήση μονοσθενούς εκκινητή.

Τα γραμμικά αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ιδιότητές τους σε υδατικά διαλύματα. Οι θερμοκρασίες νεφέλωσης των γραμμικών αμφιφιλικών πολυμερών καθορίστηκαν με τη μέθοδο της νεφελομετρίας με τους κυριότερους παράγοντες επίδρασης τη σύσταση των πολυμερών σε υδρόφιλο συστατικό και το MB τους. Συγκεκριμένα, η αυξημένη περιεκτικότητα σε υδρόφιλο μονομερές προκαλεί αύξηση των θερμοκρασιών νεφέλωσης, κάτι που επιβεβαίωσαν οι οικογένειες πολυμερών με μεταβαλλόμενη σύσταση για τα οποία βρέθηκαν να αυξομειώνονται οι θερμοκρασίες νεφέλωσής τους με τον αριθμό των τμημάτων. Επιπλέον, η αύξηση του MB επίσης προκαλεί αύξηση στις θερμοκρασίες νεφέλωσης και σε κάποιες περιπτώσεις όταν αυτή η αύξηση είναι αρκετά μεγάλη μπορεί να επικαλύψει τον παράγοντα επίδρασης της σύστασης.

Ακολούθως, τα γραμμικά συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τις ιδιότητες μικυλιοποίησής τους σε υδατικά διαλύματα με χρήση των μεθόδων DLS και SANS. Ο χαρακτηρισμός αυτός έδειξε σχηματισμό μικυλίων για όλα τα συμπολυμερή. Για τα

συμπολυμερή τα οποία συντέθηκαν με χρήση μονοσθενούς εκκινητή και είχαν αριθμό τμημάτων > 4 βρέθηκε σχηματισμός μικυλίων από αναδιπλωμένες αλυσίδες. Αντιθέτως, για τα πολυαδρομερή συμπολυμερή που συντέθηκαν με χρήση δισθενούς εκκινητή (με υδρόφιλο κεντρικό τμήμα) βρέθηκε σχηματισμός μικυλίων με τις πολυμερικές αλυσίδες να βρίσκονται σε αναδιπλωμένη μορφή για όλα τα συμπολυμερή (τρι-, πεντα-, επτα- και εννιαδρομερές). Η διαφορά αυτή για τα μικύλια που σχηματίστηκαν από τα συμπολυμερή των οποίων η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με χρήση δισθενούς εκκινητή οφείλεται στα υδρόφοβα τμήματα που βρίσκονται και στα δύο άκρα των πολυμερικών αλυσίδων του τριαδρομερούς συμπολυμερούς, με αποτέλεσμα ο σχηματισμός μικυλίου από αναδιπλωμένες πολυμερικές αλυσίδες να είναι ο μοναδικός τρόπος για να «προστατευτούν» τα υδρόφοβα αυτά τμήματα από το υδατικό περιβάλλον των πολυμερών.

Για τα γραμμικά πολυαδρομερή συμπολυμερή της πρώτης οικογένειας βρέθηκε ότι τα τρι-, τετρα- και πενταδρομερή συμπολυμερή σχηματίζουν αρκετά μικρά μικύλια με ίδιες τιμές ακτινών υποδηλώνοντας ότι οι αλυσίδες του τετραδρομερούς και πενταδρομερούς συμπολυμερών αναδιπλώνονται μία φορά στα αντίστοιχα μικύλια. Οι ακτίνες των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα εξαδρομερές και επταδρομερές συμπολυμερή βρέθηκαν μεγαλύτερες από αυτές των συμπολυμερών με μικρότερους αριθμούς τμημάτων, αποκλείοντας με αυτό τον τρόπο δύο αναδίπλωσεις ανά πολυμερική αλυσίδα, αλλά προτείνεται και σε αυτή την περίπτωση μία αναδίπλωση ανά πολυμερική αλυσίδα για το σχηματισμό των μεγαλύτερων αυτών μικυλίων.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της δεύτερης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών βρέθηκαν να σχηματίζουν σχετικά μικρά μικύλια, των οποίων οι ακτίνες και οι $N_{\text{συσ.}}$ αυξάνονταν από το τριαδρομερές στο τετραδρομερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερή. Οι $N_{\text{συσ.}}$ που βρέθηκαν για αυτή την οικογένεια πολυαδρομερών συμπολυμερών ήταν αρκετά μεγαλύτεροι από αυτούς που βρέθηκαν στην πρώτη οικογένεια συμπολυμερών, την οποία αποτελούσαν μικρότερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, με αποτέλεσμα τα δύσκαμπτα υδρόφιλα τμήματά τους να αναδιπλώνονται πιο δύσκολα. Η ευκολότερη αναδίπλωση των συμπολυμερών της δεύτερης οικογένειας φάνηκε και από το λόγο του $N_{\text{συσ.}}$ του τετραδρομερούς συμπολυμερούς προς αυτό του διαδρομερούς συμπολυμερούς. Συγκεκριμένα, ο $N_{\text{συσ.}}$ των μικυλίων που σχημάτισαν τα τετραδρομερή συμπολυμερή ήταν περίπου το μισό από αυτό των μικυλίων που σχηματίστηκαν από τα διαδρομερή συμπολυμερή, το οποίο ήταν σε συμφωνία με τα αποτελέσματα μίας προσομοίωσης Monte Carlo στην οποία θεωρήθηκε ότι οι πολυμερικές αλυσίδες δεν παρουσίαζαν δυσκαμψία.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τρίτης οικογένειας τα οποία συντέθηκαν με χρήση δισθενούς εκκινητή και είχαν αυξανόμενο MB και μεταβαλλόμενη σύσταση με τον αριθμό των τμημάτων βρέθηκαν να σχηματίζουν μικύλια με τιμές ακτινών που δεν παρουσίαζαν μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, υποδηλώνοντας με αυτό τον τρόπο ότι οι πολυμερικές αλυσίδες όλων των συμπολυμερών βρίσκονταν σε αναδιπλωμένη μορφή στα σχηματιζόμενα μικύλια και μάλιστα με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων να αυξάνεται και ο αριθμός των αναδιπλώσεων. Οι λαμβανόμενες τιμές για τις ακτίνες βρέθηκαν να συμφωνούν με μία αναδίπλωση για τα συμπολυμερή με μέχρι και πέντε τμήματα, ενώ για τα ανώτερα πολυαδρομερή συμπολυμερή, με επτά και εννέα τμήματα, τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να υποστηρίζουν περισσότερες από μία αναδιπλώσεις. Οι $N_{\text{σοσ.}}$ των συμπολυμερών αυτών ήταν σχετικά μικροί και συγκρίσιμοι με αυτούς της πρώτης οικογένειας με εξαίρεση το $N_{\text{σοσ.}}$ του τριαδρομερούς συμπολυμερούς που ήταν αρκετά μεγαλύτερο και πιστεύεται ότι οφείλεται σε συσσωματώματα των μικυλίων του που σχηματίζονται με γεφύρωση μεταξύ τους. Την υπόθεση αυτή ενισχύει και η μεγαλύτερη λαμβανόμενη ακτίνα από τη μέγιστη δυνατή. Σε αυτή την οικογένεια χαρακτηρίστηκε επίσης το ομοπολυμερές, του οποίου ο χαρακτηρισμός έδειξε ύπαρξη μόνο απομονωμένων αλυσίδων και πλήρη απουσία μικυλίων ή μεγαλύτερων συσσωματωμάτων.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τέταρτης οικογένειας πολυαδρομερών συμπολυμερών τα οποία συντέθηκαν με χρήση δισθενή εκκινητή και είχαν σταθερό MB και σταθερή σύσταση βρέθηκαν να σχηματίζουν μικύλια των οποίων οι ακτίνες μειώνονταν με τον αριθμό των τμημάτων και επομένως το εννιαδρομερές συμπολυμερές σχημάτισε οντότητες με τη μικρότερη ακτίνα. Τα αποτελέσματα αυτά για ακόμη μία φορά υποστηρίζουν τη δομή μικυλίων από πολυμερικές αλυσίδες των τρι- πεντ- και επταδρομερών συμπολυμερών οι οποίες σε αυτή την περίπτωση αναδιπλώνονται μία φορά. Για το εννιαδρομερές συμπολυμερές ο σχηματισμός μικυλίου δεν είναι βέβαιος, αφού λόγω της πολύ μικρής ακτίνας που παρουσιάζει είναι πολύ πιθανό οι πολυμερικές αλυσίδες του να βρίσκονται σε μονομερική μορφή στο διάλυμα και αυτό ίσως οφείλεται στις δύο μόνο μονάδες BuMA που αποτελούν το κάθε υδρόφοβο τμήμα. Επομένως, η κατανομή των υδρόφοβων μονάδων σε μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων φαίνεται να μειώνει την κινητήρια δύναμη για μικυλιοποίηση.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερή της τελευταίας οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών τα οποία συντέθηκαν και αυτά με χρήση δισθενή εκκινητή και είχαν σταθερό MB, αλλά μεγαλύτερο από αυτό των συμπολυμερών της τέταρτης οικογένειας, καθώς και σταθερή σύσταση βρέθηκαν και αυτά να σχηματίζουν μικύλια των οποίων οι

ακτίνες μειώνονταν με αύξηση του αριθμού των τμημάτων με εξαίρεση τα μικύλια που σχηματίζονταν από το πενταδρομερές συμπολυμερές. Η μείωση αυτή των ακτινών των μικυλίων επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα της προηγούμενης οικογένειας γραμμικών συμπολυμερών όσον αφορά την αναδίπλωση των συμπολυμερικών αλυσίδων μία φορά ανά αλυσίδα για το σχηματισμό των μικυλίων, ενώ είναι και πάλι πιθανό το εννιαδρομερές συμπολυμερές να μη σχηματίζει καθόλου μικύλια στα υδατικά του διαλύματα. Επίσης, ενισχύει και την άποψη ότι η κινητήρια δύναμη για μικυλιοποίηση μειώνεται με την κατανομή των υδρόφοβων μονάδων σε μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων. Η μεγαλύτερη ακτίνα που παρουσιάζεται από το πενταδρομερές συμπολυμερές μπορεί να αποδοθεί στις σχετικά μεγάλη πολυδιασπορά που έχουν οι αλυσίδες του, με αποτέλεσμα την ύπαρξη μεγαλύτερων αλυσίδων, οι οποίες φαίνεται να κυριαρχούν στον καθορισμό του μεγέθους των μικυλίων.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη συμπεριφορά διόγκωσής τους σε THF, σε καθαρό νερό καθώς και σε νερό διαφόρων pH. Ένα γενικό χαρακτηριστικό που παρουσίασε η συμπεριφορά διόγκωσης όλων των πολυμερικών πλεγμάτων σε νερό διαφόρων pH ήταν η σημαντική επίδραση του φορτίου στη διόγκωσή τους. Τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε pH χαμηλότερα του 7, λόγω της παρουσίας του υδρόφιλου και ιοντιζόμενου DMAEMA. Οι ΒΔ παρουσίασαν μέγιστο σε pH ~ 4-5, ενώ σε χαμηλότερες τιμές pH (pH ~ 2) ακολουθούσε μείωση, η οποία πιθανώς να οφείλεται στην αύξηση της ιοντικής ισχύος, λόγω της σχετικά υψηλής συγκέντρωσης HCl κάτω από αυτές τις συνθήκες. Σε υψηλά pH, οι ΒΔ ήταν χαμηλότεροι και τα συμπολυμερικά πλέγματα ήταν μάλλον συρρικνωμένα, λόγω των υδρόφοβων μονάδων του BuMA, αλλά όχι πλήρως συρρικνωμένα, λόγω των ελαφρώς υδρόφιλων (σε υψηλά pH) μονάδων του DMAEMA. Οι ΒΔ όλων των πολυμερικών πλεγμάτων βρέθηκαν να αυξάνονται με την ακόλουθη σειρά: καθαρό νερό < THF < νερό χαμηλού pH.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα της πρώτης οικογένειας, τα οποία είχαν αυξανόμενο MB και μεταβαλλόμενη σύσταση σε σχέση με τον αριθμό των τμημάτων τους, παρουσίασαν μονοτονική αύξηση των ΒΔ τους σε THF με την αύξηση του αριθμού των τμημάτων τους, κάτι το οποίο οφείλεται σε αυτή την αύξηση των MB με τον αριθμό των τμημάτων και στο ότι το THF είναι μη εκλεκτικός διαλύτης. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH δεν παρουσίασαν μονοτονική αύξηση με τον αριθμό των τμημάτων επειδή η περιεκτικότητα σε υδρόφιλες μονάδες δεν ήταν σταθερή, αλλά αυξομειωνόταν με τον αριθμό των τμημάτων. Όμως οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH επέδειξαν καθαρά μονοτονική αύξηση με την περιεκτικότητα στο υδρόφιλο συστατικό DMAEMA.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα της δεύτερης οικογένειας, τα οποία είχαν σταθερό MB και σταθερή σύσταση παρουσίασαν κατά προσέγγιση σταθερούς ΒΔ στο THF καθώς μεταβαλλόταν ο αριθμός των τμημάτων τους και αυτό λόγω των σταθερών MB. Οι ΒΔ σε νερό χαμηλού pH δεν παρουσίασαν μεγάλες αλλαγές με τον αριθμό των τμημάτων, αφού και η υδροφοβική περιεκτικότητα ήταν κατά προσέγγιση σταθερή για όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα. Οι λίγο υψηλότεροι ΒΔ που παρουσίασαν τα πλέγματα που ήταν βασισμένα στο επταδρομερές συμπολυμερές και στο εννιαδρομερές συμπολυμερές από αυτούς που παρουσίασαν τα πλέγματα που ήταν βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερές πιθανόν να υποδηλώνει ότι η κατανομή των υδρόφοβων μονάδων σε μεγαλύτερο αριθμό τμημάτων ελαττώνει την κινητήρια δύναμη για μικροφασικό διαχωρισμό κάτι το οποίο επιβεβαίωσε και η μελέτη των συμπολυμερικών πλεγμάτων αυτής της οικογένειας με AFM στην απουσία διαλύτη. Από το χαρακτηρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων με τη μέθοδο αυτή βρέθηκαν συνεχείς μορφολογίες για το ομοπολυμερές, σε αντίθεση με τις μορφολογίες των συμπολυμερών οι οποίες δεν ήταν συνεχείς, αλλά την αποτελούσαν απομονωμένα νανοαντικείμενα. Τα πλέγματα που ήταν βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές και στο πενταδρομερές συμπολυμερές παρουσίασαν μεγαλύτερα μεγέθη σε σχέση με αυτά των πλεγμάτων που ήταν βασισμένα στο επταδρομερές συμπολυμερές και στο εννιαδρομερές συμπολυμερές. Επομένως, η φασική συμπεριφορά των πολυμερικών πλεγμάτων στην απουσία διαλύτη επηρεάζεται από τον αριθμό των τμημάτων στις γραμμικές αλυσίδες που αποτελούν τα πλέγματα αυτά, δίνοντας διαφορετικές μορφολογίες και μεγέθη.

Τα πολυαδρομερή συμπολυμερικά πλέγματα της τρίτης οικογένειας, τα οποία είχαν και αυτά σταθερό MB και σταθερή σύσταση όπως και τα πολυμερή της δεύτερης οικογένειας παρουσίασαν και αυτά σχετικά σταθερούς ΒΔ σε THF. Σε νερό χαμηλού pH, τα συμπολυμερικά πλέγματα παρουσίασαν ελάχιστο ΒΔ για το πλέγμα που ήταν βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές, κάτι το οποίο μπορεί να αποδοθεί στον κατακερματισμό των υδρόφοβων τμημάτων ή και στην απομάκρυνσή τους από τα άκρα που βρίσκεται ο υδρόφοβος διασταυρωτής, με αποτέλεσμα τη μείωση της τάσης για μικροφασικό διαχωρισμό. Επιπλέον, όταν τα υδρόφοβα τμήματα βρίσκονταν στα άκρα, κοντά στον υδρόφοβο διασταυρωτή, η τάση για μικροφασικό διαχωρισμό αυξανόταν, έτσι, το πλέγμα που ήταν βασισμένο στο επταδρομερές που είχε υδρόφοβα τμήματα στα άκρα παρουσίασε μικρότερο ΒΔ από το ΒΔ των πλεγμάτων που ήταν βασισμένα στα πενταδρομερές και εννιαδρομερές συμπολυμερή.

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα της πρώτης και δεύτερης οικογένειας μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να ενσωματώνουν και να απελευθερώνουν ασπιρίνη. Από τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε ότι τα πλέγματα αυτά μπορούν να ενσωματώνουν την ασπιρίνη και από τη μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσής της παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα ασπιρίνης που απελευθερώνεται εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το ΒΔ του πλέγματος, ο οποίος εξαρτάται από το βαθμό ιοντισμού και τη σύσταση σε υδρόφιλο και υδρόφοβο μονομερές.

4.2. Μελλοντική Εργασία

Ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μελέτη σε διαφορετικά συστήματα πολυαδρομερών συμπολυμερών και η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Τα πολυαδρομερή αυτά που μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη αυτή θα πρέπει να είναι καλώς-ορισμένα με αποτέλεσμα να απαιτείται η χρήση «ζωντανής» μεθόδου πολυμερισμού. Θα μπορούσαν να μελετηθούν αμφιφιλικά πολυαδρομερή συμπολυμερή τα οποία να αποτελούνται από περισσότερα από δύο συστατικά, τρία για παράδειγμα, και ακολούθως να πραγματοποιηθεί μελέτη μικυλιοποίησης των πολυαδρομερών αυτών και η επίδραση που έχουν στις ιδιότητές τους αυτές ο αριθμός των τμημάτων, καθώς και η αρχιτεκτονική των υλικών αυτών.

Ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε, επίσης, να πραγματοποιηθεί πειραματική μελέτη της μικυλοποίησης σε μίγματα πολυαδρομερών συμπολυμερών, η οποία μελέτη θα μπορούσε να συνδυαστεί με προσομοιώσεις με χρήση κατάλληλου εμπορικά διαθέσιμου λογισμικού. Συγκεκριμένα, θα μπορούσαν να μελετηθούν δυαδικά ή τριαδικά ή και ανώτερα μίγματα πολυαδρομερών συμπολυμερών τα οποία θα έχουν τέλεια (ή όχι) αντιστοιχία με τα άλλα συστατικά. Ενδιαφέρουσα θα ήταν και η χρήση υαλωδών ή ελαστικών υδροφοβικών τμημάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης που θα έχει το «πάγωμα» των πολυμερικών αλυσίδων στον πυρήνα του μικυλίου στην ανταλλαγή των αλυσίδων των συμπολυμερών μεταξύ των μικυλίων. Κάτι άλλο που θα άξιζε να μελετηθεί είναι η επίδραση που θα είχε η σειρά ανάμιξης αυτών των πολυαδρομερών συμπολυμερών. Δηλαδή, αν γίνει ανάμιξη διαλυμάτων στα οποία θα έχουν ήδη σχηματιστεί μικύλια από καθαρό πολυαδρομερές συμπολυμερές, ή αν γίνει διάλυση σε νερό πολυμερικής σκόνης αποτελούμενης από μίγματα πολυαδρομερών συμπολυμερών. Στην πρώτη περίπτωση, θα ήταν αρκετά χρήσιμο να παρατηρηθεί η ανταλλαγή του πολυαδρομερούς συμπολυμερούς μέσα στα μικύλια καθώς το σύστημα προχωρεί προς την ισορροπία. Για τη σύνθεση των πολυαδρομερών συμπολυμερών μία καλή ιδέα για τη

λήψη πολύ καλώς-ορισμένων υλικών θα ήταν η χρήση «ζωντανού» ανιοντικού πολυμερισμού, ενώ στη συνέχεια η μικυλλιακή συμπεριφορά θα μπορούσε να μελετηθεί με χρήση διαφόρων μεθόδων σκέδασης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- M. Achilleos, T. Krasia-Christoforou και C. S. Patrickios “Amphiphilic model conetworks based on combinations of methacrylate, acrylate, and styrenic units: Synthesis by RAFT radical polymerization and characterization of the swelling behavior,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 5575-5581.
- P. Alexandridis, D. Zhou και A. Khan “Lyotropic crystallinity in amphiphilic block copolymers: temperature effects on phase behavior and structure for poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide) copolymers of different composition,” *Langmuir* **1996**, *12*, 2690-2700.
- P. Alexandridis και B. Lindman *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- H. R. Allcock και F. W. Lampe *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd Edition, Prentice Hall: New Jersey, 1990.
- F. L. Baines, S. Dionisio, N. C. Billingham και S. P. Armes “Use of Block Copolymer Stabilizers for the Dispersion Polymerization of Styrene in Alcoholic Media,” *Macromolecules* **1996**, *29*, 3096-3102.
- N. P. Balsara, M. Tirrell, T. P. και Lodge “Micelle formation of BAB triblock copolymers in solvents that preferentially dissolve the A block,” *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1975-1986
- H. Benoit “On the effect of branching and polydispersity on the angular distribution of the light scattered by gaussian coils,” *J. Polym. Sci.*, **1953**, *11*, 507-510.
- N. Bruns, J. Scherble, L. Hartmann, R. Thomann, B. Iván και R. Mülhaupt “Nanophase separated amphiphilic conetwork coatings and membranes,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 2431–2438.
- N. Bruns και J. C. Tiller “Amphiphilic network as nanoreactor for enzymes in organic solvents,” *Nano Lett.* **2005**, *5*, 45-48.
- R. Bussels, C. Bergman-Göttgens, J. Meuldijk και C. Koning “Multiblock copolymers synthesized by miniemulsion polymerization using multifunctional RAFT agents,” *Macromolecules* **2004**, *37*, 9299-9301.

Y. K. Chong, P. T. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo και H. S. Thang “A more versatile route to block copolymers and other polymers of complex architecture by living radical polymerization: The RAFT process,” *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071-2074.

I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis και D. Y. Sogah “Oxyanions catalyze group transfer polymerization to give living polymers,” *Macromolecules* **1990**, *23*, 4034-4041.

M. Doura, H. Aota και A. Matsumoto “Novel amphiphilic network polymers consisting of nonpolar, short primary polymer chains and polar, long crosslink units: Influence of characteristic dangling chains on swelling behavior of resulting amphiphilic gels,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2192-2201.

M. Doura, Y. Naka, H. Aota και A. Matsumoto “Control of intermolecular cross-linking reaction in free-radical cross-linking monovinyl/divinyl copolymerizations by the aid of amphiphilic nature of primary polymer chains and cross-link units with opposite polarities,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 5955-5963.

E. A. Eastwood και M. D. Dadmun “A method to synthesized multiblock copolymers of methyl methacrylate and styrene regardless of monomer sequence,” *Macromolecules* **2001**, *34*, 740-747.

E. A. Eastwood και M. D. Dadmun “Multiblock copolymers in the compatilization of polystyrene and poly(methyl methacrylate) blends: Role of architecture,” *Macromolecules* **2002**, *35*, 5069-5077.

E. Eastwood, S. Viswanathan, C. P. O’Brien, D. Kumar και M. D. Dadmun “Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization,” *Polymer* **2005**, *46*, 3957-3970

B. R. Einsla, Y.-T. Hong, Y. S. Kim, F. Wang, N. Gunduz και J. E. McGrath “Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. I. Monomer and copolymer synthesis,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 862-874.

B. R. Einsla, Y. S. Kim, M. A. Hickner, Y.-T. Hong, M. L. Hill, B. S. Pivovar και J. E. McGrath “Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. II. Membrane properties and fuel cell performance,” *J. Membr. Sci.* **2005**, *255*, 141-148.

- G. Erdódi και J. P. Kennedy “Amphiphilic conetworks: definition, synthesis, applications,” *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1-18.
- G. Erdódi και J. P. Kennedy “Ideal tetrafunctional amphiphilic PEG/PDMS conetworks by a dual-purpose extender/crosslinker. I. Synthesis,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4953-4964.
- G. Erdódi και J. P. Kennedy “Ideal tetrafunctional amphiphilic PEG/PDMS conetworks by a dual-purpose extender/crosslinker. II. Characterization and properties of water-swollen membranes,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4965-4971
- H. Fang, S. Zhou και L. Wu “Microphase separation behavior on the surfaces of PEG-MDI-PDMS multiblock copolymer coatings” *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2978-2983.
- P. J. Flory *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press: Ithaca, 1953, p. 576-594.
- S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti “Micellization of strongly segregated block copolymers,” *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9956-9970
- Georgiou TK, Patrickios CS, Groh PW, Ivan B. “Amphiphilic model conetworks of polyisobutylene methacrylate and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate prepared by the combination of quasiliving carbocationic and group transfer polymerizations,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 2335-2343.
- M. E. Gindy, R. K. Prud’homme και A. Z. Panagiotopoulos “Phase behavior and structure formation in linear multiblock copolymer solutions by Monte Carlo simulation,” *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 164906
- I. Gitsov “Hybrid linear dendritic macromolecules: From synthesis to applications,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5295-5314.
- A. Yu. Grosberg και A. R. Khokhlov *Giant Molecules*, Academic Press: San Diego, 1997, p. 143-147.
- N. A. Hadjiantoniou, A. I. Triftaridou, D. Kafouris, M. Gradzielski και C. S. Patrickios “Synthesis and Characterization of Amphiphilic Multiblock Copolymers: Effect of the Number of Blocks on micellization,” *Macromolecules* **2009**, *42*, 5492-5498

- N. Hadjichristidis, S. Pispas και G. A. Floudas *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*, John Wiley & Sons: New York, 2002.
- I. W. Hamley *The Physics of Block Copolymer*, Oxford University Press: New York, **1998**.
- M. Haraszti, E. Tóth και B. Iván “Poly(methacrylic acid)-*l*-polyisobutylene: A novel polyelectrolyte amphiphilic conetwork,” *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4952-4958.
- G. D. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo και S. H. Thang “Living free-radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT): direct ESR observation of intermediate radicals,” *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457-5459.
- Y. Higagi, H. Otsuka και A. Takahara “Synthesis of well-defined poly(styrene)-*b*-poly(*p*-*tert*-butoxystyrene) multiblock copolymer from poly(alkoxyamine) macroinitiator,” *Polymer* **2003**, *44*, 7095-7101.
- J. S. Higgins και H. C. Benoît *Polymers and Neutron Scattering*; Clarendon Press, Oxford, 1996.
- G. Hild “Model networks based on endlinking processes: synthesis, structure and properties,” *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1019-1149.
- J. Hong, Q. Wang, J. Li και Z. Fan “Styrene polymerization in the presence of cyclic trithiocarbonate,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 2691-2695.
- J. Hong, Q. Wang και Z. Fan “Synthesis of multiblock polymer containing narrow polydispersity blocks,” *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 57-62.
- L. Hong, F. Zhu, J. Li, T. Ngai, Z., Xie και C. Wu “Folding of long multiblock copolymer (PI-*b*-PS-*b*-PI)_n chains prepared by self-assembly assisted polymerization (SAAP) in cyclohexane,” *Macromolecules* **2008**, *41*, 2219-2227.
- R. J. Hunter *Foundations of Colloid Science*; 2nd Ed. Oxford University Press, **2001**, Chapter 14, 684-697.
- Y. Imai, M. Kajiyama, S.-i. Ogata και M.-a. Kakimoto “Synthesis and properties of multi-block copolymers based on poly(oxyethylene)s and aromatic polyamides” *Polymer J.* **1984**, *16*, 267-272.

Y. Imai, M. Kajiyama, S.-i. Ogata και M.-a. Kakimoto “Improved synthesis of polyether-aramid multi-block copolymers by direct polymerization,” *Polymer J.* **1985**, *17*, 1173-1178.

B. Iván, M. Haraszti, G. Erdódi, J. Scherble, R. Thomann και R. Mülhaupt “New nanophase separated intelligent amphiphilic conetworks and gels,” *Macromol. Symp.* **2005**, *227*, 265-273.

(α) Z. Jia, X. Xu, Q. Fu και J. Huang “Synthesis of self-assembly morphologies of amphiphilic multiblock copolymers [poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene]_n via trithiocarbonate-embedded PEO macro-RAFT agent,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6071-6082

(β) Z. Jia, C. Liu και J. Huang “Synthesis of (ABCBA)_n type ternary amphiphilic multiblock copolymer via poly(ethylene oxide) macro-chain transfer agent,” *Polymer* **2006**, *47*, 7615-7620.

G. Kali, T. K. Georgiou, B. Iván, C. S. Patrickios, E. Loizou, Y. Thomann και J. C. Tiller “Synthesis and characterization of anionic amphiphilic model conetworks based on methacrylic acid and methyl methacrylate: Effects of composition and architecture,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 2192-2200.

T. C. Krasia και C. S. Patrickios “Amphiphilic polymethacrylate model co-networks: Synthesis by RAFT radical polymerization and characterization of the swelling behavior,” *Macromolecules* **2006**, *39*, 2467-2473.

S.-Y. Lee, I.-J. Chin και J.-S. Jung “Crystallization behavior of poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers” *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 2147-2153.

P. Lei, Q. Wang και Y. Li “Synthesis of poly(*n*-butyl acrylate) containing multiblocks with a narrow molecular weight distribution using cyclic trithiocarbonates,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6600-6606.

H.-S. Lee, A. S. Badami, A. Roy και J. E. McGrath “Segmented sulfonated poly(arylene ether sulfone)-*b*-polyimide copolymers for proton exchange membrane fuel cells. I. Copolymer synthesis and fundamental properties” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 4879-4890.

W. Lequeieu και F. E. Du Prez “Segmented polymer networks based poly(*N*-isopropyl acrylamide) and poly(tetrahydrofuran) as polymer membranes with thermo-responsive permeability,” *Polymer* **2004**, *45*, 749-757.

T. P. Lodge, C. Pan, X. Jin, Z. Liu, J. Zhao, W. W. Maurer και F. S. Bates “Failure of the dilution approximation in block copolymer solutions,” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1995**, *33*, 2289-2293.

T. P. Lodge, K. J. Hanley, B. Pudil και V. Alahapperuma “Phase behavior of block copolymers in a neutral solvent,” *Macromolecules* **2003**, *36*, 816-822.

W. J. Luo, S. M. Li, J. Z. Bei και S. G. Wang “Poly(L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers: synthesis and properties” *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 33-36

M. W. Matsen “Bridging and looping in multiblock copolymer melts,” *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3884-3885.

K. Matyjaszewski, T. E. Patten και J. Xia “Controlled/“living” radical polymerization. Kinetics of the homogeneous atom transfer radical polymerization of styrene,” *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674-680.

R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma και S. H. Thang “Living polymers by the use of trithiocarbonates as reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agents: ABA triblock copolymers by radical polymerization in two steps,” *Macromolecules* **2000**, *33*, 243-245.

L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, P. Degée, I. Rashkov και P. Dubois “Synthesis of adaptative and amphiphilic polymer model conetworks by versatile combination of ATRP, ROP, and “click chemistry” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4997-5013.

L. Mespouille, J. L. Hedrick και P. Dubois “Expanding the role of chemistry to produce new amphiphilic polymer (co)networks,” *Soft Matter*. **2009**, *5*, 4878-4892.

Y. Nagata, J. Masuda, A. Noro, D. Cho, A. Takano και Y. Matsushita “Preparation and characterization of styrene-isoprene undecablock copolymer and its hierarchical microdomain structure in bulk,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 10220-10225.

Y. Osada και S. B. Ross-Murphy “Intelligent Gels,” *Sci. Am.* **1993**, *268*(5), 82-87.

D. Park, B. Keszler, V. Galiatsatos και J. P. Kennedy “Amphiphilic Networks. XI. Mechanical Properties and Morphology,” *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 901-937.

C. S. Patrickios, W. R. Hertler, N. L. Abbott και T. A. Hatton “Diblock, ABC triblock, and random methacrylic polyampholytes: synthesis by group transfer polymerization and solution behavior,” *Macromolecules* **1994**, *27*, 930-937.

C. S. Patrickios και T. K. Georgiou “Covalent amphiphilic polymer networks,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 76-85.

D. Pavlović, J. G. Linhardt, J. F. Künzler και D. A. Shipp “Synthesis of amphiphilic multiblock and triblock copolymers of polydimethylsiloxane and poly(*N,N*-dimethylacrylamide),” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7033-7048.

A. Ramakrishnan και Dhamodharan “Facile synthesis of ABC and CBABC multiblock copolymers of styrene, *tert*-butyl acrylate, and methyl methacrylate via room temperature ATRP of MMA,” *Macromolecules* **2003**, *36*, 1039-1046.

P. Rempp και E. W. Merrill *Polymer Synthesis*, 2nd ed. Hüthig & Wepf: Basel, 1991, Chapter 5, pp. 122-126.

E. Rizzardo, J. Krstina, G. Moad και L. C. Winzor “Narrow polydispersity block copolymers by free radical polymerization in the presence of macromonomers,” *Macromolecules* **1995**, *28*, 5381-5385.

D. Sasaki, Y. Suzuki, T. Hagiwara, S. Yano, και T. Sawaguchi “Synthesis and applications of triblock and multiblock copolymers using telechelic oligopropylene” *Polymer* **2008**, *49*, 4094-4100J.

J. Scherble, R. Thomann, B. Iván και R. Mülhaupt “Formation of CdS nanoclusters in phase-separated Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks,” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1429-1436.

R. A. Siegel και B. A. Firestone “pH-dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte copolymer gels,” *Macromolecules* **1988**, *21*, 3254-3259.

M. R. Simmons και C. S. Patrickios “Synthesis and aqueous solution characterization of catalytically active block copolymers containing imidazole,” *Macromolecules* **1998**, *31*, 9075-9077.

S. D. Smith, R. J. Spontak, M. M. Satkowski, A. Ashraf και J. S. Lin “Microdomain contraction in microphase-separated multiblock copolymers,” *Phys. Review B* **1993**, *47*, 14555-14558.

S. D. Smith, R. J. Spontak, M. M. Satkowski, A. Ashraf και A. K. Heape “Microphase-separated poly(styrene-*b*-polyisoprene)_n multiblock copolymers with constant block lengths,” *Polymer* **1994**, *35*, 4527-4536.

D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster και G. M. Cohen “Group transfer polymerization – polymerization of acrylic-monomers,” *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473-1488.

R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, A. Ashraf και S. D. Smith “Architecture-induced phase immiscibility in a diblock/multiblock copolymer blend,” *Macromolecules* **1996**, *29*, 2850-2856.

K. Sugiyama, T. Oie, A. A. El-Magd και A. Hirao “Synthesis of well-defined (AB)_n multiblock copolymers composed of polystyrene and poly(methyl methacrylate) segments using specially designed living AB diblock copolymer anion,” *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403-1410.

T. Tanaka “Gels,” *Sci. Am.* **1981**, *244(1)*, 124-138.

L. Toman, M. Janata, J. Spěvácěk, P. Velčěk, P. Látalová, B. Masař και A. Sikora “Sequential synthesis of multiblock copolymers by atom transfer radical and cationic polymerization,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6098-6108.

L. Toman, M. Janata, J. Spěvácěk, P. Velčěk, P. Látalová, A. Sikora και B. Masař “Synthesis of methyl methacrylate, styrene, and isobutylene multiblock copolymers using atom transfer and cationic polymerization,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3823-3830.

(α). L. Toman, M. Janata, J. Spěvácěk, J. Jiří, A. Sikora, P. Látalová, P. Holler, P. Velčěk και B. Dvořánková “Amphiphilic conetworks. II. Novel two-step synthesis of poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]-polyisobutylene, poly(*N*-isopropylacrylamide)-polyisobutylene, and poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-polyisobutylene hydrogels,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6378-6384.

- (β). L. Toman, M. Janata, J. Spěvák, B. Dvořánková, P. Látalová, P. Velček, A. Sikora, J. Michálek και M. Pekárek “One-pot synthesis of isocyanate and methacrylate multifunctionalized polyisobutylene and polyisobutylene-based amphiphilic networks,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2891-2900.
- A. I. Triftaridou, S. C. Hadjiyannakou, M. Vamvakaki και C. S. Patrickios “Synthesis, Characterization and Modelling of Cationic Amphiphilic Model Hydrogels: Effect of Polymer Composition and Architecture,” *Macromolecules* **2002**, *35*, 2506-2513.
- A. I. Triftaridou, M. Vamvakaki και C. S. Patrickios “Cationic Amphiphilic Model Networks Based on Symmetrical ABCBA Pentablock Terpolymers: Synthesis, Characterization, and Modeling,” *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1615-1623.
- M. Vamvakaki και C. S. Patrickios “Synthesis and Characterization of Electrolytic Amphiphilic Model Networks Based on Cross-linked Star Polymers: Effect of Star Architecture,” *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1630-1638.
- C. Wang και M. Cui “Synthesis of multiblock copolymers of poly(2-vinylpyridine) and polyoxyethylene” *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 1632-1636.
- Q. Wang, Y.-X. Li, J. Hong και Z.-Q. Fan “Styrene polymerization mediated by cyclic trithiocarbonate as RAFT agent,” *Chin. J. Polym. Sci.* **2006**, *24*, 593-597.
- W. J. Wang, T. Li, T. Yu και F. M. Zhu “Synthesis of multiblock copolymers by coupling reaction based on self-assembly and click chemistry” *Macromolecules* **2008**, *41*, 9750-9754.
- O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham και T. V. RajanBabu “Group-transfer polymerization. 1. a new concept for addition polymerization with organo-silicon initiators,” *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
- O. W. Webster “The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2855-2860.
- O. W. Webster “Group transfer polymerization: mechanism and comparison with other methods for controlled polymerization of acrylic monomers,” *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *167*, 1-34.

L. Wu, E. W. Cochran, T. P. Lodge και F. S. Bates “Consequences of block number on the order-disorder transition and viscoelastic properties of linear $(AB)_n$ multiblock copolymers,” *Macromolecules* **2004**, *37*, 3360-3368.

F. Yao, Y. Bai, Y. Zhou, C. Liu, H. Wang και K. Yao “Synthesis and characterization of multiblock copolymers based on L-lactic acid, citric acid and poly(ethylene glycol),” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2073-2081.

Y.-Z. You, C.-Y. Hong και C.-Y. Pan “A novel strategy for synthesis of multiblock copolymers” *Chem. Commun.* **2002**, 2800-2801.

Y.-Z. You, Q.-H. Zhou, D. S. Manickam, L. Wan, G.-Z. Mao και D. Oupický “Dually responsive multiblock copolymers via RAFT polymerization: Synthesis of temperature- and redox-responsive copolymers of PNIPAM and PDMAEMA,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 8617-8624.

Y.-Z. You, Q.-H. Zhou, D. S. Manickam, L. Wan, G.-Z. Mao και D. Oupický “Dually responsive multiblock copolymers via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization: synthesis of temperature- and redox-responsive copolymers of poly(*N*-isopropylacrylamide) nad poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate),” **2007**, *40*, 8617-8624.

L. Zhang, Q. Wang, P. Lei, X. Wang, C. Wang και L. Cai “Multiblock poly(4-vinylpyridine) and its copolymer prepared with cyclic trithiocarbonate as a reversible addition-fragmentation transfer agent,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 2617-2623

Q. Zhang, J. Ye, Y. Lu, T. Nie, D. Xie, Q. Song, H. Chen, G. Zhang, Y. Tang, C. Wu και Z. Xie “Synthesis, folding and association of long multiblocks $(PEO_{23}-b-PNIPAM_{124})_{750}$ chains in aqueous water,” *Macromolecules* **2008**, *41*, 2228-2234.