



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ
ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΚΕΛΥΦΟΣ ΚΑΙ
ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΓΑΛΟΥ ΠΥΡΗΝΑ**

ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΚΑΦΟΥΡΗΣ

ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2008



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ
ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΩΝ ΣΤΟ ΚΕΛΥΦΟΣ ΚΑΙ
ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΓΑΛΟΥ ΠΥΡΗΝΑ**

Δημήτρης Καφούρης

Εξεταστική Επιτροπή:

Δρ. Ιωάννης Πασχαλίδης, Επίκουρος Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Πρόεδρος)

Δρ. Αναστάσιος Τασιόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Εσωτερικό Μέλος)

Δρ. Κώστας Σ. Πατρίκιος, Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Ερευνητικός Σύμβουλος)

Δρ. Ανδρέας Ανδρεόπουλος, Καθηγητής (Ε.Μ.Π., Εξωτερικό Μέλος)

Δρ. Μάριος Κοσμάς, Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Εξωτερικό Μέλος)

Δημήτρης Καφούρης

Στους Γονείς μου,
Νίκο και Ήβη

ΔΗΛΩΣΗ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή διεξήχθη από εμένα στο Ερευνητικό Εργαστήριο Επιστήμης Πολυμερών, στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κύπρου υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Κώστα Σ. Πατρίκιου, (Σεπτέμβριος 2003-Απρίλιος 2008).

Οι μετρήσεις Σκέδασης Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία (SANS) έγιναν από εμένα στο Εργαστήριο Laboratoire Léon Brillouin (LLB) του Ερευνητικού Κέντρου CEA-CNRS στο Saclay της Γαλλία υπό την επίβλεψη της Dr. Laurence Noirez και του Prof. Michael Gradzielski.

Ημερομηνία.....

Υπογραφή.....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Πρώτα από όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητικό μου σύμβουλο Καθηγητή Κώστα Σ. Πατρίκιο για την πολύ καλή μας συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια, τις πολύτιμες συμβουλές του, τη βοήθεια και προσφορά του στη διεκπεραίωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Michael Gradzielski του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου του Βερολίνου για την πολύ σημαντική του συνεισφορά στη πραγματοποίηση και ανάλυση των πειραμάτων SANS.

Επίσης, ευχαριστώ τη Dr. Laurence Noirez του Εργαστήριο Laboratoire Léon Brillouin (LLB) του Ερευνητικού Κέντρου CEA-CNRS στο Saclay της Γαλλία για τη φιλοξενία και τη βοήθεια της στη διεξαγωγή των πειραμάτων SANS.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φορείς που χρηματοδότησαν αυτή την έρευνα: την Επιτροπή Έρευνας του Πανεπιστημίου Κύπρου (Πρόγραμμα Εφαρμοσμένης Έρευνας 2004-2007), το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας (TEXNO/0104/13) για τη συνεισφορά στην αγορά του AFM και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Project NMI-3) που χρηματοδότησε τα πειράματα SANS.

Θερμά ευχαριστώ όλα τα μέλη της ερευνητικής ομάδας Πολυμερών για την άψογη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια: Θεοδώρα Κρασία και Μαριλίζ Αχιλλέως με τις οποίες συνεργάστηκα κατά την διάρκεια του Μεταδιδακτορικού τους στην ομάδα μας, και όλες τις κοπέλες (αφού ήμουν ο μόνος άντρας της ομάδας) που συνεργαστήκαμε στα πλαίσια της απόκτησης του Διδακτορικού τους, Στέλλα Χατζηγιαννακού, Αγγέλα Τριφταρίδου, Φρόσω Θεμιστού, Θεώνη Γεωργίου, Νάταλι Χατζηαντωνίου, Μαρία Ρίκκου και Κυριακή Παφίτη. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά που δούλεψαν μαζί μου κατά τη διεξαγωγή της Διπλωματικής τους Εργασίας: το Σπύρο Θεοχάρους, την Έλενα Μαλτέζου και την Κυριακή Παφίτη.

Τελειώνω ευχαριστώντας ολόψυχα όλους τους φίλους και την οικογένεια μου. Φυσικά, ιδιαίτερες ευχαριστίες στους γονείς μου Νίκο και Ήβη για τη ψυχολογική και οικονομική τους στήριξη.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη Διδακτορική αυτή Διατριβή παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (GTP) εννέα σειρές δύο νέων πολυμερικών δομών βασισμένων στα μονομερή μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (MMA), μεθακρυλικό 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρα (DMAEMA) και μεθακρυλικό εστέρα του μεθυλαιθέρα της τετρααιθυλενογλυκόλης (TEGMA) και το διασταυρωτή διμεθακρυλικό διεστέρα της αιθυλενογλυκόλης (EGDMA). Η σύνθεση των πολυμερών αυτών είναι μία διαδικασία δύο σταδίων που περιλαμβάνει τη σύνθεση γραμμικών πολυμερών και την ακόλουθη διασταύρωσή τους με χρήση μίγματος μονομερούς / διασταυρωτή. Οι εννέα σειρές πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος και αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας συστηματικά τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους: (1) τη σύσταση (και ταυτόχρονα τον όγκο) του μίγματος διασταύρωσης υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, (2) το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, (3) τον όγκο του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης και σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα και (4) τη σύσταση και την αρχιτεκτονική υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα. Παρατηρήθηκε ότι για μεγάλες περιεκτικότητες μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές (με εξαίρεση την πέμπτη σειρά πολυμερών), για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού των γραμμικών αλυσίδων και για μεγαλύτερους όγκους μίγματος διασταύρωσης συγκεκριμένης σύστασης προέκυψαν πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, ενώ στις αντίθετες συνθήκες προέκυψαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές των μοριακών βαρών όλων των γραμμικών προπομπών, των αστεροειδών πολυμερών και του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων (extractables) προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (GPC) σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Τα απόλυτα μοριακά βάρη, οι αριθμοί βραχιόνων και οι υδροδυναμικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών, προσδιορίστηκαν με στατική και δυναμική σκέδαση φωτός (SLS και DLS) σε THF, και παρουσίασαν μέγιστο με την περιεκτικότητα του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές, ενώ παρουσίασαν συνεχή αύξηση με αύξηση του μεγέθους του πυρήνα υπό σταθερή σύσταση μίγματος διασταύρωσης. Η ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκε και με χρήση ατομικής μικροσκοπίας δύναμης (AFM) σε πολυμερή που προσροφήθηκαν σε επιφάνεια γραφίτη από διαλύματα χλωροφορμίου. Οι γυροσκοπικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών και η απόσταση συσχέτισης μεταξύ των κέντρων σκέδασης, που προκύπτουν

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

από το μικροφασικό διαχωρισμό των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων προσδιορίστηκαν με σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία (SANS). Η υδροδυναμική και γυροσκοπική ακτίνα αλλά και η ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών σε στερεό υπόστρωμα βρίσκονταν σε αρκετά καλή συμφωνία. Οι βαθμοί διόγκωσης και το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων σε THF αυξάνονταν όσο ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν, και όσο ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης και η σύσταση του μίγματος σε μονομερές μειώνονταν. Οι βαθμοί διόγκωσης όλων των υδρόφιλων και αμφιφιλικών πλεγμάτων μετρήθηκαν σαν συνάρτηση του pH και βρέθηκε να αυξάνονται σε pH μικρότερα από 7.

Παρασκευάστηκαν επίσης μία σειρά αμφιφιλικών γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών και μία σειρά αμφιφιλικών πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων με χρήση δευτεριωμένου MMA για μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού τέτοιων πολυμερικών συστημάτων στη στερεά φάση (στην απουσία διαλύτη) με χρήση της τεχνικής SANS. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν κορυφή, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, που σχηματίζονται από το μικροφασικό διαχωρισμό των συμπολυμερικών αυτών συστημάτων.

Τέλος, έγιναν πειράματα απορρόφησης και απελευθέρωσης φαρμάκου από τα διασταυρωμένα στο κέλυφος πολυμερικά πλέγματα ώστε να προσδιοριστούν οι κινητικές σταθερές της ενσωμάτωσης και της απελευθέρωσης. Από τα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε ότι οι ρυθμοί ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης καθορίζονταν από το βαθμό διόγκωσης του πλέγματος.

ABSTRACT

Group transfer polymerization (GTP) was used for the preparation of nine polymer series of two novel polymer structures based on methyl methacrylate (MMA), 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) and tetra(ethylene glycol)methyl ether methacrylate (TEGMA) monomers and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) cross-linker. The polymer synthesis was a two-step procedure that involved, first, the synthesis of linear polymers, followed by their cross-linking using a mixture of monomer and cross-linker. The effect of four factors on the synthesis of the nine series of shell-cross-linked polymer networks (SCLPNs) and large core star polymers (LCSPs) was investigated: (1) the effect of the composition (and the volume) of the cross-linking mixture at a constant amount of cross-linker and at a constant degree of polymerization (DP) of the arm, (2) the effect of the DP of the arm at a constant composition and volume of the cross-linking mixture, (3) the effect of the volume of the cross-linking mixture of a constant composition and at a constant DP of the arm and (4) the effect of the overall composition and architecture at constant composition and volume of the cross-linking mixture and at a constant arm DP. It was found that a high percentage of monomer in the cross-linking mixture (except in series five), a short length of the linear chains and a high volume of the cross-linking mixture of constant composition favored the formation of SCLPNs, whereas the opposite conditions favored the formation of LCSPs.

The molecular weights (MWs) and the molecular weight distributions (MWDs) of all the linear precursors, the star polymers and the sol fraction (extractables) from the networks were determined using gel permeation chromatography (GPC) in tetrahydrofuran (THF). The absolute MWs, the number of arms and the hydrodynamic radii (R_h) of the star polymers were determined using static and dynamic light scattering (SLS and DLS) in THF, and passed through a maximum as the amount of monomer in the cross-linking mixture increased, whereas they increased with an increase of the core size at a constant composition of the cross-linking mixture. The adsorbed radii (R) of the star polymers on a graphite substrate were also determined using atomic force microscopy (AFM). The radii of gyration (R_g) of the star polymers and the correlation distance between the scattering centers, resulting from the microphase separation of the amphiphilic polymer networks were calculated using small-angle neutron scattering (SANS). The R_h , the R_g and the R were in good agreement with each other. The degrees of swelling (DSs) in THF of the networks and the percentage of the sol fraction extracted from the networks increased with an increase of the DP of the arm, and a decrease of the volume of the cross-linking mixture

ABSTRACT

of a constant composition. The DSs of all the hydrophilic and amphiphilic polymer networks were measured as a function of pH and were found to increase below pH 7.

A series of amphiphilic linear triblock copolymers and a series of amphiphilic model networks were also synthesized using deuterated MMA in order to investigate the microphase separation behavior of such polymer systems in the bulk using SANS. All of the samples presented a peak, indicating a strong correlation between the scattering centers, consistent with microphase separation of these amphiphilic copolymers.

Finally, the ability of the SCLPNs to be loaded with and release drugs was investigated, and was found that the rates of the loading and release of the drugs were strongly affected by the DSs of the polymer networks.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδες
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1. Εισαγωγή: Στόχος και Καινοτομία	1
1.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	3
1.2.1. Μικροσφαίρες και Μικροπλέγματα	3
1.2.1.1. Μικροσφαίρες (Latex)	4
1.2.1.2. Μικροπλέγματα	7
1.2.2. Αστεροειδή Πολυμερή	10
1.2.2.1. Πολυδραστικοί Εκκινητές	11
1.2.2.2. Πολυδραστικά Αντιδραστήρια Σύζευξης	14
1.2.2.3. Διδραστικά Συνδετικά Μόρια (Διασταυρωτές)	16
1.2.3. Μικύλια Διασταυρωμένα στο Κέλυφος	19
1.2.3.1. Διαδρομερή Συμπολυμερή	21
1.2.3.1.1. Υδρόφοβος Πυρήνας	22
1.2.3.1.2. Υδρόφιλος Πυρήνας	26
1.2.3.1.3. Κοίλα Σωματίδια	29
1.2.3.2. ΑΒΓ Τριαδρομερή Τριπολυμερή	33
1.2.4. Πολυμερικά Πλέγματα	38
1.2.4.1. Σύνθεση	40
1.2.4.2. Απόδοση Φαρμάκων από Πολυμερικά Πλέγματα	42
1.3. Θεωρητικό Υπόβαθρο	51
1.3.1 Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας	51
1.3.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών	54
1.3.2.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής	54
1.3.2.2. Στατική Σκέδαση Φωτός	55
1.3.2.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός	57
1.3.2.4. Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία	58
1.3.2.4.1. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων με SANS	62
1.3.2.5. Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	70
2.1. Χημικά Αντιδραστήρια	70
2.2. Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτή, Εκκινητή και Διαλύτη Πολυμερισμού	71
2.3. Σύνθεση	71
2.3.1. Σύνθεση Δισθενούς Εκκινητή MTSMC	71
2.3.2. Σύνθεση Καταλύτη TBABB	72
2.3.3. Σύνθεση αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος	73
2.3.4. Σύνθεση Δευτεριωμένων Γραμμικών Τριαδρομερών Συμπολυμερών και Πολυμερικών Πλεγμάτων	74
2.4. Χαρακτηρισμός Γραμμικών Προπομπών, Αστεροειδών Πολυμερών και Πολυμερικών Πλεγμάτων	75
2.4.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής	75
2.4.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητισμού Συντονισμού	76
2.4.3. Στατική Σκέδαση Φωτός	76
2.4.4. Δυναμική Σκέδαση Φωτός	76
2.4.5. Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία	77
2.4.6. Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης	78
2.4.7. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων	78
2.4.8. Ποσοστά Απωλειών από τα Πλέγματα	78
2.4.9. Βαθμοί Διόγκωσης	79
2.5. Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα	80
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	83
3.1. Επίδραση της ποσότητας μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα	87
3.1.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA	87
3.1.1.1. Σύνθεση	87
3.1.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	87
3.1.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	87
3.1.1.2.2. Γυροσκοπικές, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη	90

3.1.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	93
3.1.1.3.1. Μοριακά Βάρη	93
3.1.1.3.2. Διαλυτό Κλάσμα και Βαθμοί Διόγκωσης	94
3.1.2. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του DMAEMA	94
3.1.2.1. Σύνθεση	94
3.1.2.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	95
3.1.2.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	95
3.1.2.2.2. Υδροδυναμικές, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη	97
3.1.2.2.3 Φαινόμενα pK	103
3.1.2.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	103
3.1.2.3.1. Διαλυτό Κλάσμα και Μοριακά Βάρη	103
3.1.2.3.2. Βαθμοί Διόγκωσης	105
3.1.3. Αστεροειδή Πολυμερή Ομοπολυμερών του TEGMA	106
3.1.3.1. Σύνθεση	106
3.1.3.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	107
3.1.3.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	107
3.1.3.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες	109
3.1.4. Αστεροειδή και Πλέγματα Συμπολυμερών TEGMA-MMA	110
3.1.4.1. Σύνθεση	110
3.1.4.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδούς Πολυμερούς	111
3.1.4.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	111
3.1.4.2.2. Υδροδυναμική Ακτίνα	112
3.1.4.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	113
3.1.4.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα	113
3.1.4.3.2. Απόλυτα Μοριακά Βάρη, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Σύσταση Διαλυτού Κλάσματος	115
3.1.4.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης	119
3.1.5. Αστεροειδή και Πλέγματα Συμπολυμερών MMA-TEGMA	120
3.1.5.1. Σύνθεση	120
3.1.5.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	121
3.1.5.2.1. Μοριακά Βάρη	121
3.1.5.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες	123
3.1.5.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	123
3.1.5.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα	123

3.1.5.3.2. Απόλυτα Μοριακά Βάρη, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Σύσταση Διαλυτού Κλάσματος	125
3.1.5.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης	127
3.2. Επίδραση βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης	127
3.2.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA	127
3.2.1.1. Σύνθεση	127
3.2.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	128
3.2.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	128
3.2.1.2.2. Υδροδυναμική, Γυροσκοπική Ακτίνα και Ακτίνα σε Υπόστρωμα Γραφίτη	129
3.2.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	131
3.2.1.3.1. Μοριακά Βάρη	131
3.2.1.3.2. Διαλυτό Κλάσμα και Βαθμοί Διόγκωσης	131
3.2.2. Αστεροειδή και Πλέγματα Συμπολυμερών MMA-DMAEMA	133
3.2.2.1. Σύνθεση	133
3.2.2.2. Χαρακτηρισμός Αμφιφιλικού Αστεροειδούς Πολυμερούς	133
3.2.2.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	133
3.2.2.2.2. Υδροδυναμική, Γυροσκοπική Ακτίνα και Ακτίνα σε Υπόστρωμα Γραφίτη	135
3.2.2.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	136
3.2.2.3.1. Μοριακά Βάρη	136
3.2.2.3.2. Διαλυτό Κλάσμα	137
3.2.2.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης	141
3.2.2.3.4. Σκέδαση Νετρονίων	144
3.3. Επίδραση όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (δύο συστάσεις, 1:1 και 3:1 mol/mol MMA/EGDMA) υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα	148
3.3.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA	148
3.3.1.1. Σύνθεση	148
3.3.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών	149
3.3.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων	149
3.3.1.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη	151

3.3.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	154
3.3.1.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα	154
3.3.1.3.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες	156
3.3.1.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης	156
3.4. Επίδραση σύστασης και αρχιτεκτονικής υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα	158
3.4.1. Συμπολυμερή Πλέγματα MMA-DMAEMA	158
3.4.1.1. Σύνθεση	158
3.4.1.2. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	159
3.4.1.2.1. Μοριακά Βάρη	159
3.4.1.2.2. Διαλυτό Κλάσμα	161
3.4.1.2.3. Βαθμοί Διόγκωσης	163
3.4.1.2.4. Σκέδαση Νετρονίων	167
3.5. Μελέτη μικροφασικού διαχωρισμού αμφιφιλικών πολυμερικών συστημάτων	170
3.5.1 Δευτεριωμένα Γραμμικά Τριαδρομερή Συμπολυμερή και Πολυμερικά Πλέγματα d_8-MMA-DMAEMA	170
3.5.1.1. Σύνθεση	170
3.5.1.2. Χαρακτηρισμός Γραμμικών Τριαδρομερών Συμπολυμερών	171
3.5.1.3.1. Μοριακά Βάρη	171
3.5.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων	172
3.5.1.3.1. Μοριακά Βάρη	172
3.5.1.3.2. Διαλυτό Κλάσμα	173
3.5.1.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης	174
3.5.1.4. Μελέτη Μικροφασικού Διαχωρισμού με Σκέδαση Νετρονίων	177
3.6. Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα	180
3.6.1. Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης της υδροχλωρικής τετρακυκλίνης σε αμφιφιλικά πλέγματα	181
3.6.2. Μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης της υδροχλωρικής τετρακυκλίνης από αμφιφιλικά πλέγματα	183
3.6.3. Μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης της ασπιρίνης από αμφιφιλικά πλέγματα	185

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	193
4.1 Συμπεράσματα	193
4.2 Μελλοντική Εργασία	198
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	201

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 1.1.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης μικροσφαιρών με πολυμερισμό μινιγαλακτώματος.
- Σχήμα 1.2.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης και της διόγκωσης των αμφολυτικών μικροπλεγμάτων των συμπολυμερών PMAA-co-PDEA.
- Σχήμα 1.3.** Σχηματική αναπαράσταση των τριών κυριότερων τρόπων σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών.
- Σχήμα 1.4.** Οι δομές των τριών πολυδραστικών εκκινητών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των αστεροειδών πολυμερών με ATRP.
- Σχήμα 1.5.** Πορεία σύνθεσης του αστεροειδούς πολυμερούς με βραχίονες PS-*b*-PCHD.
- Σχήμα 1.6.** Πορεία σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών του *t*BA με ATRP.
- Σχήμα 1.7.** Πορεία σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών με RAFT.
- Σχήμα 1.8.** Πορεία σύνθεσης των SCMs.
- Σχήμα 1.9.** Πορεία σύνθεσης των SCMs βασισμένων στο διαδρομερές συμπολυμερές PDMAEMA-*b*-PMEMA.
- Σχήμα 1.10.** Πορεία σύνθεσης των αμφολυτικών SCMs.
- Σχήμα 1.11.** Πορεία σύνθεσης των κοίλων σωματιδίων βασισμένων στο συμπολυμερές PI-*b*-PAA.
- Σχήμα 1.12.** Πορεία σύνθεσης των SCMs του τριαδρομερούς τριπολυμερούς PPO-*b*-PDMAEMA-*b*-POEGMA.
- Σχήμα 1.13.** Σχηματική αναπαράσταση ενός πολυμερικού πλέγματος.
- Σχήμα 1.14.** Χημικές δομές των μεθακρυλικών και ακρυλικών μονομερών.
- Σχήμα 1.15.** Τα στάδια του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας όπου η έναρξη πραγματοποιείται με διάσταση του εκκινητή.
- Σχήμα 1.16.** Απεικόνιση ενός σωματιδίου πυρήνα / κελύφους στο οποίο εφαρμόζεται η τεχνική contrast matching (“ταύτιση λαμπρότητας”).
- Σχήμα 1.17.** Διαγράμματα Zimm των δεδομένων SANS για ένα διάλυμα πολυμερούς και ένα πολυμερικό πλέγμα.
- Σχήμα 1.18.** Παρουσίαση του συστήματος πρόσπτωσης της δέσμης laser στο ελάσμα και η ανάκλαση της στον ανιχνευτή.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 3.1.** Χημικές δομές και ονόματα των εκκινητών, των μονομερών και του διασταυρωτή.
- Σχήμα 3.2.** Διαδικασία σύνθεσης πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος και αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα, όπου με RMA συμβολίζονται τα μονομερή MMA, DMAEMA και TEGMA.
- Σχήμα 3.3.** Αντίδραση σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης σειράς.
- Σχήμα 3.4.** Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μοριακών βαρών των πέντε αστεροειδών πολυμερών με α) GPC-RI και β) GPC-SLS. Οι πληθυσμοί των μεγάλων συσσωματωμάτων φαίνονται στα κόκκινα ορθογώνια. M: MMA και E: EGDMA.
- Σχήμα 3.5.** Σχηματική αναπαράσταση για εξήγηση της εμφάνισης του μεγίστου του μεγέθους των αστεροειδών πολυμερών.
- Σχήμα 3.6.** α) Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2). β) Κατανομή υδροδυναμικών ακτίνων όπως προσδιορίστηκαν με δυναμική σκέδαση φωτός για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή σε διάλυμα 1% κ.β. σε THF. Οι πληθυσμοί των μεγάλων συσσωματωμάτων φαίνονται στα κόκκινα ορθογώνια. M: MMA και E: EGDMA.
- Σχήμα 3.7.** Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. α) M_{20} -core-(M_0 -co-E₄), β) M_{20} -core-(M_2 -co-E₄), γ) M_{20} -core-(M_4 -co-E₄), δ) M_{20} -core-(M_8 -co-E₄) και ε) M_{20} -core-(M_{20} -co-E₄). Μέγεθος εικόνας: 5 μm \times 5 μm .
- Σχήμα 3.8.** Αντίδραση σύνθεσης των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων της δεύτερης σειράς.
- Σχήμα 3.9.** Χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών της δεύτερης σειράς και των γραμμικών προπομπών τους.
- Σχήμα 3.10.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα σε διάλυμα 1% κ.β. σε D₂O. Η κόκκινη συνεχής γραμμή είναι προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).
- Σχήμα 3.11.** Προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2) στα δεδομένα SANS των τριών αστεροειδών πολυμερών που παρουσίαζαν κορυφή συσχέτισης.

- Σχήμα 3.12.** Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή της δεύτερης σειράς. α) $D_{20}\text{-core-(D}_0\text{-co-E}_4)$, β) $D_{20}\text{-core-(D}_2\text{-co-E}_4)$, γ) $D_{20}\text{-core-(D}_4\text{-co-E}_4)$ και δ) $D_{20}\text{-core-(D}_8\text{-co-E}_4)$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.
- Σχήμα 3.13.** Οι καμπύλες τιτλοδότησης των τεσσάρων αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA.
- Σχήμα 3.14.** Οι βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των τριών κατιοντικών πολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.15.** Αντίδραση σύνθεσης των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του TEGMA της τρίτης σειράς.
- Σχήμα 3.16.** Χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του TEGMA και των γραμμικών προπομπών τους.
- Σχήμα 3.17.** Αντίδραση σύνθεσης των αμφιφιλικών συμπολυμερών του TEGMA και MMA της τέταρτης σειράς.
- Σχήμα 3.18.** Χρωματογράφημα GPC του αστεροειδούς πολυμερούς και του γραμμικού προπομπού του.
- Σχήμα 3.19.** Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων α) με μικρές και β) με μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες MMA/EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης.
- Σχήμα 3.20.** Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών του πολυμερικού πλέγματος $\text{TEGMA}_{20}\text{-shell-(MMA}_{60}\text{-co-EGDMA}_6)$.
- Σχήμα 3.21.** Αντίδραση σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυμερών της πέμπτης σειράς MMA-TEGMA.
- Σχήμα 3.22.** Χρωματογραφήματα GPC των δύο αστεροειδών πολυμερών μετά από χρόνους πολυμερισμού 10 και 30 min, αντίστοιχα, και των γραμμικών προπομπών τους.
- Σχήμα 3.23.** Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA.
- Σχήμα 3.24.** Αντίδραση σύνθεσης των αστεροειδών και πλεγμάτων ομοπολυμερών του MMA με διαφορετικά μήκη βραχιόνων.
- Σχήμα 3.25.** Καμπύλη σκέδασης νετρονίων για το αστεροειδές πολυμερές σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Η συνεχής γραμμή είναι η προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 3.26.** Υψομετρική εικόνα AFM (αριστερά) και κατανομή μεγεθών (δεξιά) για το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα $M_{35}\text{-core-(}M_{20}\text{-co-E}_4\text{)}$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.
- Σχήμα 3.27.** Αντιδράσεις σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων και του αστεροειδούς πολυμερούς της έβδομης σειράς αυτής.
- Σχήμα 3.28.** Χρωματογραφήματα GPC-RI του αστεροειδούς συμπολυμερούς $\text{DMAEMA}_{40}\text{-core-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6\text{)}$ και του γραμμικού προπομπού του.
- Σχήμα 3.29.** Καμπύλη σκέδασης νετρονίων για το αστεροειδές συμπολυμερές σε διάλυμα 1% κ.β. σε $d_6\text{-DMSO}$. Η συνεχής γραμμή είναι η προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).
- Σχήμα 3.30.** Υψομετρική εικόνα AFM για το αστεροειδές συμπολυμερές μεγάλου πυρήνα $D_{40}\text{-core-(M}_{30}\text{-co-E}_6\text{)}$. Μέγεθος εικόνας: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$.
- Σχήμα 3.31.** Χρωματογραφήματα GPC-RI των α) γραμμικών αλυσίδων PMMA και β) γραμμικών αλυσίδων PDMAEMA.
- Σχήμα 3.32.** Χρωματογραφήματα GPC-RI του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με α) βραχίονες PMMA και β) βραχίονες PDMAEMA.
- Σχήμα 3.33.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των επτά αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.34.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά πλέγματα $\text{MMA}_n\text{-shell-(DMAEMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6\text{)}$, με βραχίονες PMMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20, 30 και 40 σε $d_6\text{-DMSO}$ και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.
- Σχήμα 3.35.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα $\text{DMAEMA}_n\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6\text{)}$, με βραχίονες PDMAEMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20 και 30 σε $d_6\text{-DMSO}$ και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.
- Σχήμα 3.36.** Αντιδράσεις σύνθεσης των δύο ομάδων υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων και αστεροειδών πολυμερών της σειράς αυτής.
- Σχήμα 3.37.** Χρωματογραφήματα GPC-RI των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους, που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς όγκους μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (α) 1:1 και (β) 3:1 MMA / EGDMA, αντίστοιχα.

- Σχήμα 3.38.** Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) των έξι υδρόφοβων αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα. α) $M_{20}\text{-core-(}M_1\text{-co-E}_1\text{)}$, β) $M_{20}\text{-core-(}M_2\text{-co-E}_2\text{)}$, γ) $M_{20}\text{-core-(}M_3\text{-co-E}_1\text{)}$, δ) $M_{20}\text{-core-(}M_6\text{-co-E}_2\text{)}$, ε) $M_{20}\text{-core-(}M_9\text{-co-E}_3\text{)}$, στ) $M_{20}\text{-core-(}M_{12}\text{-co-E}_4\text{)}$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.
- Σχήμα 3.39.** Χρωματογραφήματα GPC-RI του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομών των πολυμερικών πλεγμάτων με αναλογίες MMA : EGDMA α) 1:1 και β) 3:1.
- Σχήμα 3.40.** Αντιδράσεις σύνθεσης των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων της σειράς αυτής.
- Σχήμα 3.41.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής των εννέα αμφιφιλικών πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.42.** Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα για τα AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και για το τυχαίο συμπολυμερές.
- Σχήμα 3.43.** Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομών των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.44.** Οι βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των εννέα αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.45.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα εννέα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα σε $d_6\text{-DMSO}$ και D_2O για βαθμούς ιονισμού 0, 50 και 100 %.
- Σχήμα 3.46.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των γραμμικών συμπολυμερών και των συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.47.** Χρωματογραφήματα GPC των πρόδρομων γραμμικών αλυσίδων α) γραμμικοί προπομοί PMMA, β) γραμμικοί προπομοί PDMAEMA, γ) τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA₁₄-b-MMA(d_8)₁₂-b-DMAEMA₁₄ και δ) τριαδρομερές συμπολυμερές MMA(d_8)₁₄-b-DMAEMA₁₂-b-MMA(d_8)₁₄.
- Σχήμα 3.48.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.49.** Καμπύλες σκέδασης νετρονίων των α) ABA γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών, β) BAB γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών, γ) αμφιφιλικών πλεγμάτων με ελαστικές αλυσίδες ABA και δ) αμφιφιλικών πλεγμάτων με ελαστικές αλυσίδες BAB.
- Σχήμα 3.50.** Χημικές δομές των δύο φαρμάκων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα απόδοσης φαρμάκων.
- Σχήμα 3.51.** Πειραματική και θεωρητική καμπύλη τιτλοδότησης της TCH.

- Σχήμα 3.52.** Σχηματική αναπαράσταση της ενσωμάτωσης φαρμάκου σε αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα.
- Σχήμα 3.53.** Σχηματική αναπαράσταση της απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα
- Σχήμα 3.54.** Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού.
- Σχήμα 3.55.** Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τον ίδιο βαθμό ιονισμού και διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.
- Σχήμα 3.56.** Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού.
- Σχήμα 3.57.** Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τον ίδιο βαθμό ιονισμού και διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.
- Σχήμα 3.58.** Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από τα πλέγματα $\text{MMA}_{30}\text{-shell-(DMAEMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ και $\text{DMAEMA}_{30}\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις βαθμούς ιονισμού.
- Σχήμα 4.1.** Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών δομών που θα μπορούσαν να συντεθούν μελλοντικά.
- Σχήμα 4.2.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των πολυμερών “αλτήρα”.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 2.1.** Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η συγκέντρωση και το pH του υδατικού διαλύματος του φαρμάκου.
- Πίνακας 2.2.** Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, η μάζα του ξηρού πλέγματος, ο βαθμός ιονισμού και ο βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.1.** Παρουσίαση εμπειρικών τύπων όλων των σειρών πολυμερών που συντέθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.
- Πίνακας 3.2.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI) για τους γραμμικούς προπομούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.
- Πίνακας 3.3.** Απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS), αριθμός βραχιόνων, απόλυτα μοριακά βάρη (SANS) και compactness factor για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.
- Πίνακας 3.4.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.
- Πίνακας 3.5.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), μοριακά βάρη γραμμικού προπομού και διαλυτού κλάσματος και βαθμός διόγκωσης του πολυμερικού πλέγματος.
- Πίνακας 3.6.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC) για τους γραμμικούς προπομούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα της δεύτερης σειράς.
- Πίνακας 3.7.** Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα της δεύτερης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF και σε H₂O.
- Πίνακας 3.8.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.
- Πίνακας 3.9.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.10.** Βαθμοί διόγκωσης των τριών πολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH.
- Πίνακας 3.11.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC) για τους γραμμικούς προπομούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα TEGMA της τρίτης σειράς.

- Πίνακας 3.12.** Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα τρία υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα TEGMA της τρίτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF.
- Πίνακας 3.13.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών TEGMA της τρίτης σειράς, όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF και H₂O.
- Πίνακας 3.14.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμοί βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς της τέταρτης σειράς.
- Πίνακας 3.15.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για το αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(MMA_{0-co}-EGDMA₆) της τέταρτης σειράς, όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.
- Πίνακας 3.16.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς.
- Πίνακας 3.17.** Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα διακλαδισμένα πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS σε THF.
- Πίνακας 3.18.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.
- Πίνακας 3.19.** Σύσταση των αστεροειδών πολυμερών TEGMA-MMA στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς.
- Πίνακας 3.20.** Βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων TEGMA-MMA της τέταρτης σειράς σε THF και H₂O.
- Πίνακας 3.21.** Μοριακά βάρη των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους όπως προκύπτουν από το GPC-RI.
- Πίνακας 3.22.** Υδροδυναμική ακτίνα του αστεροειδούς πολυμερούς M_{20-core}-(T_{12-co}-E₆) όπως προέκυψε από την DLS σε THF.
- Πίνακας 3.23.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς.
- Πίνακας 3.24.** Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS σε THF.

- Πίνακας 3.25.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.
- Πίνακας 3.26.** Σύσταση των αστεροειδών πολυμερών TEGMA-MMA στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς.
- Πίνακας 3.27.** Βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς σε THF και H₂O.
- Πίνακας 3.28.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμοί βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς.
- Πίνακας 3.29.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.
- Πίνακας 3.30.** Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης.
- Πίνακας 3.31.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς, μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος και βαθμοί διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.32.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμός βραχιόνων του αστεροειδούς συμπολυμερούς της έβδομης σειράς.
- Πίνακας 3.33.** Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς (R) προσροφημένου σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.
- Πίνακας 3.34.** Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης.
- Πίνακας 3.35.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.36.** Απόλυτα μοριακά βάρη και υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS και DLS σε THF.
- Πίνακας 3.37.** Σύσταση των αμφιφιλικών αστεροειδών συμπολυμερών MMA-DMAEMA στο διαλυτό κλάσμα των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

- Πίνακας 3.38.** Βαθμοί διόγκωσης των επτά αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH.
- Πίνακας 3.39.** Προσδιορισθείσα από τα δεδομένα SANS απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d .
- Πίνακας 3.40.** Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI) για τους γραμμικούς προπομούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.
- Πίνακας 3.41.** Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα έξι υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF.
- Πίνακας 3.42.** Υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με DLS και AFM.
- Πίνακας 3.43.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.44.** Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.
- Πίνακας 3.45.** Βαθμοί διόγκωσης των υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων σε THF.
- Πίνακας 3.46.** Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομών των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.47.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables) και μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.48.** Σύσταση των γραμμικών συμπολυμερών MMA-DMAEMA του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.49.** Βαθμοί διόγκωσης των εννέα αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH.
- Πίνακας 3.50.** Απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d , όπως προσδιορίστηκε από τις καμπύλες SANS.
- Πίνακας 3.51.** Μοριακά βάρη των δευτεριωμένων γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών όπως προέκυψαν από GPC.
- Πίνακας 3.52.** Μοριακά βάρη των πρόδρομων γραμμικών αλυσίδων των συμπολυμερικών πλεγμάτων όπως προέκυψαν από GPC.

- Πίνακας 3.53.** Διαλυτό κλάσμα (% Extractables) και μοριακά βάρη του διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.54.** Βαθμοί διόγκωσης των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και ψηλό pH.
- Πίνακας 3.55.** Προσδιορισθείσα από τα δεδομένα SANS απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d .
- Πίνακας 3.56.** Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η συγκέντρωση αρχικού διαλύματος TCH και η κινητική σταθερά του ρυθμού ενσωμάτωσης.
- Πίνακας 3.57.** Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η ποσότητα TCH που είχε ενσωματωθεί στο πλέγμα και η κινητική σταθερά του ρυθμού απελευθέρωσης.
- Πίνακας 3.58.** Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μάζα του ξηρού πλέγματος, ο βαθμός ιονισμού και ο βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων.

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

2VP	2-βινυλική πυριδίνη
AA	Ακρυλικό οξύ
AFM	Ατομική μικροσκοπία δύναμης
A-PDXL-A	α,ω-διακρυλική πολύ(1,3-διοξολάνη)
ATRP	Πολυμερισμός ριζών με μεταφορά ατόμου
BA	Ακρυλικός βουτυλεστέρας
BDDA	Διακρυλικός διεστέρας της 1,4-βουτανοδιόλης
BIEE	1,2-δι(2-ιωδοαιθόξυ)αιθάνιο
BMA	Μεθακρυλικός κ-βουτυλεστέρας
BPMA	Μεθακρυλική Βενζοφαινόνη
BSA	Αλβουμίνη του ορού του βοδιού
BVE	Βουτυλοβινυλαιθέρα
BzMA	Μεθακρυλικός βενζυλεστέρας
CDCl₃	Δευτεριωμένο χλωροφόρμιο
CEMA	Μεθακρυλικός 2-κανελλοϋλαιθυλεστέρας
CHD	1,3-κυκλοεξαδιένιο
CL	ε-καπρολακτόνη
D₂O	Δευτεριωμένο νερό
d₆-DMSO	Δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξειδίο
d₈-MMA	Δευτεριωμένος μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
DAP	Φθαλικό δις(αλλυλεστέρας)
DEAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διαιθυλαμινο) αιθυλεστέρας
DEAM	N,N'-διαιθυλακρυλαμίδιου
D_g	Γυροσκοπική διάμετρος
D_h	Υδροδυναμική διάμετρος
DHPMA	Μεθακρυλικός 2,3-σιθδροξυπροπυλεστέρας
DLS	Δυναμική σκέδαση φωτός
DMAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρας
DMF	Διμεθυλοφορμαμίδιο
DPAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διϋσοπροπυλαμινο) αιθυλεστέρας
DPPH	2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλη
DSC	Θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης
DVB	Διβινυλικό βενζόλιο

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

DVS	Διβινυλική σουλφόνη
EBiB	2-βρωμοϊσοβουτυρικό αιθύλιο
EGDMA	Διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης
EGVE	Βινυλαιθέρας της αιθυλενογλυκόλης
EHP	2',4-διχλωρο-5'-φθορο-1-εν-2-(4-υδροξυφαίνυλο) φαινόνη
EMA	Μεθακρυλικός αιθυλεστέρας
GMA	Μεθακρυλική γλυκερίνη
GPC	Χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής
GTP	Πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας
HA	Ακρυλικός εξυλεστέρας
HEA	Ακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας
HEGMA	Μεθακρυλικός μεθυλαιθέρα της εξα(αιθυλενογλυκόλης)
HEMA	Μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας
HeMA	Μεθακρυλικός κ-εξυλεστέρας
HPMA	Μεθακρυλικός 2-υδροξυπροπυλεστέρας
I	Ισοπρένιο
IA	Ιτακονικό οξύ
LaMA	Μεθακρυλικός δωδεκυλεστέρας
LCSPs	Αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα
MA	Ακρυλικός μεθυλεστέρας
MAA	Μεθακρυλικό οξύ
MB	Μπλε του μεθυλίου
MBA	<i>N,N'</i> -μεθυλενο-δισ(ακρυλαμίδιο)
MEMA	Μεθακρυλικός <i>N</i> -(μορφολινο)αιθυλεστέρας
MHS	1,1-διμεθυλο-2,2-διεξυλοδισιλένιο
MMA	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας
M_n	Μέσου αριθμού μοριακό βάρος
MPC	2-μεθακρυλοϋλοξυ-φωσφορυλχολίνη
MSD	Πολυπληθυσμιακή κατανομή μεγεθών
MTS	1-μεθοξυ-1-τριμεθυλοσιλοξυ-2-μεθυλο-1-προπένιο
MTSMC	1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) κυκλοεξάνιο
M_w	Μέσου βάρος μοριακό βάρος
NEMAM	<i>N</i> -αιθυλο μεθακρυλαμίδιο
NIPAM	<i>N</i> -ισοπροπυλακρυλαμίδιο
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

NVP	<i>N</i> -βινυλ-2-πυρρολιδόνης
OEGMA	Μεθακρυλικός μεθλαιθέρας της ολίγο(αιθυλενογλυκόλης)
OMA	Μεθακρυλικός <i>κ</i> -οκτυλεστέρας
P(A-ProOMe)	Πολυ(ακρυλοϋλ- <i>L</i> -προλινο-μεθυλεστέρας)
PB	Πολυ(βουταδιένιο)
PBE	Πολυβενζυλαιθέρας
PEE	Πολυ(αιθυλενοαιθύλιο)
PEG	Πολυ(αιθυλενογλυκόλη)
PEGMA	Μεθακρυλικός μεθλαιθέρας της πολυ(αιθυλενογλυκόλης)
PEO	Πολυαιθυλενοξείδιο
PIB	Πολυ(ισοβουτυλένιο)
PPGDA	Πολυ(προπυλενογλυκόλη)
PtBuMA	Πολυ(μεθακρυλικός <i>τριτ</i> -βουτυλεστέρας)
PVA	Πολυ(βινυλική αλκοόλη)
QLCCP	Ζωντανός καρβοκατιοντικός πολυμερισμός
RAFT	Ελεγχόμενος πολυμερισμός ριζών αντιστρεπτής προσθήκης-απόσπασης με μεταφορά αλυσίδας
R_g	Γυροσκοπική ακτίνα
R_h	Υδροδυναμική ακτίνα
R_{theo}	Θεωρητική ακτίνα
S	Στυρένιο
SANS	Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία
SCLPNs	Πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος
SCMs	Μικύλια διασταυρωμένα στο κέλυφος
SEC	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους
SLS	Στατική σκέδαση φωτός
SMA	Μεθακρυλική σολκετάλη
SEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
tBA	Ακρυλικός <i>τριτ</i> -βουτυλεστέρας
TBABB	Διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο
TEGDMA	Διμεθακρυλικός διεστέρας της τετρα(αιθυλενογλυκόλης)
TEGMA	Μεθακρυλικός εστέρας του μεθλαιθέρα της τετρα(αιθυλενογλυκόλης)
TEM	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης
THF	Τετραϋδροφουράνιο

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΤΗΡ	Τετραϋδροπυράνιο
ΤΗΡΜΑ	Μεθακρυλικός 2-τετραϋδροπυρανυλεστέρας

Δημήτρης Καφούρης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Εισαγωγή: Στόχος και Καινοτομία

Ο στόχος της Διδακτορικής αυτής Διατριβής ήταν η ανάπτυξη νέων συστημάτων διακλαδισμένων πολυμερών όπου η διακλάδωση/διασταύρωση πραγματοποιείται με μίγμα διασταυρωτή και μονομερούς. Τα επί μέρους αποτελέσματα της εργασίας μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις ενότητες. Πρώτο, τη σύνθεση και τη μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών σφαιρικών νανοσωματιδίων των οποίων η δομή συνδυάζει τα χαρακτηριστικά δύο άλλων τύπων νανοσωματιδίων. Δεύτερο, τη σύνθεση μίας νέας δομής πολυμερικών πλέγματων που επίσης συνδυάζει τα δομικά χαρακτηριστικά δύο άλλων πολυμερικών συστημάτων, τη διερεύνηση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, της εμφάνισης μικροφασικού διαχωρισμού σε διογκωμένα πολυμερικά πλέγματα σε δευτεριωμένους διαλύτες με χρήση σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS) και της ικανότητας τους να χρησιμοποιηθούν σαν συστήματα μεταφοράς φαρμάκων. Τέλος, η τρίτη ενότητα των αποτελεσμάτων της εργασίας αυτής αφορούσε την πραγματοποίηση πειραματικής μελέτης του μικροφασικού διαχωρισμού δευτεριωμένων αμφιφιλικών πολυμερικών συστημάτων (γραμμικών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων) με χρήση SANS στην απουσία διαλύτη.

Τα σφαιρικά οργανικά σωματίδια με διαστάσεις νανο- ή μικρομέτρων αποτελούν ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της νανοτεχνολογίας. Τέτοια σωματίδια αποτελούν οι μικροσφαίρες (latex), τα μικροπλέγματα (microgels), τα αστεροειδή πολυμερή (star polymers) και τα διασταυρωμένα στο κέλυφος μικύλια (shell-cross-linked micelles, SCM). Οι μικροσφαίρες είναι διασπορές σφαιρικών σωματιδίων που αποτελούνται από μη-διασταυρωμένα μόρια πολυμερών. Τα μικροπλέγματα είναι παρόμοια με τις μικροσφαίρες αλλά τα μόρια πολυμερών είναι τυχαία διασταυρωμένα σε ολόκληρο τον όγκο του σφαιρικού σωματιδίου. Παρόμοια με τα μικροπλέγματα, είναι τα αστεροειδή πολυμερή και τα SCM τα οποία επίσης περιλαμβάνουν διασταυρώσεις. Όμως, σε αντίθεση με τα μικροπλέγματα, οι διασταυρώσεις σε αυτούς τους δύο τύπους σωματιδίων βρίσκονται σε συγκεκριμένες θέσεις. Στα μεν αστεροειδή πολυμερή οι διασταυρώσεις βρίσκονται στο κέντρο των σωματιδίων, ενώ στα SCM βρίσκονται στην περιφέρεια. Ο πυρήνας όμως των αστεροειδών πολυμερών είναι πολύ μικρός και περιορίζει τη χωρητικότητά του ως υποδοχέα ξένων μορίων και κατ' επέκταση τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές. Έτσι, ο πρώτος στόχος της παρουσίας Διδακτορικής Διατριβής ήταν ο συνδυασμός της δομής των μικροπλεγμάτων και των αστεροειδών πολυμερών για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με μεγάλους πυρήνες, στα οποία δώσαμε στην Αγγλική το όνομα *large-core*

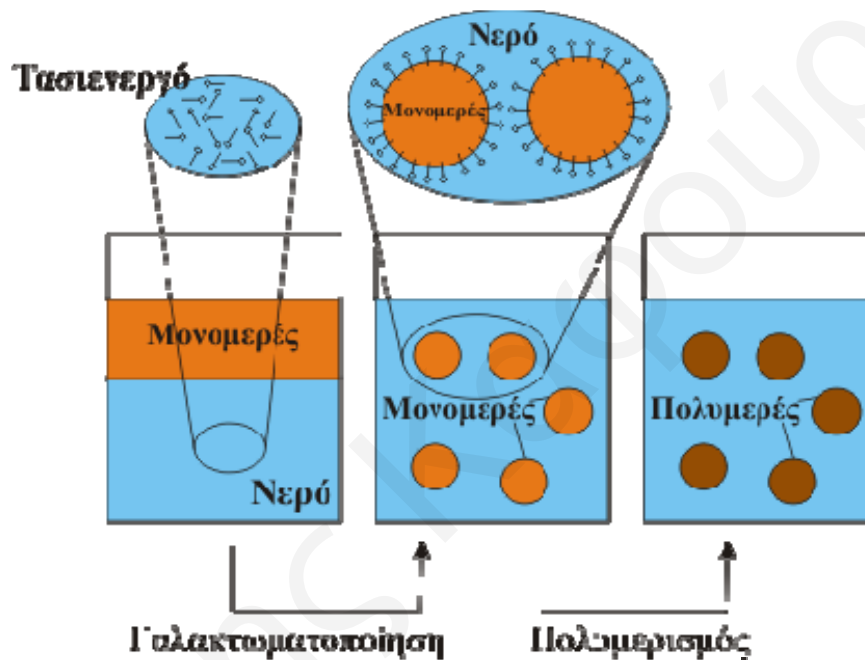
star polymers (LCSP). Παρόλο που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία έξι παραδείγματα σύνθεσης LCSP, σε κανένα δεν έχει πραγματοποιηθεί συστηματική μελέτη φυσικοχημικού χαρακτήρισμού τους, κάτι που μελετήθηκε εκτεταμένα στην εργασία αυτή με χρήση πολλών τεχνικών χαρακτήρισμού πολυμερών.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν διάφορες οικογένειες LCSP μεταβάλλοντας το μήκος του βραχίονα και τον όγκο και τη σύσταση του πυρήνα. Οι τιμές για τις παραμέτρους αυτές μεταβάλλονταν μέχρι το όριο του σχηματισμού πολυμερικών πλεγμάτων από τη διασύνδεση των LCSP. Επομένως, τα προκύπτοντα πολυμερικά πλέγματα θα αποτελούνται από ένα συνεχές πολυμερικό σώμα (κέλυφος-οι πυρήνες των LCSP) που περιλαμβάνει κοιλότητες με ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες (οι βραχίονες των LCSP). Για τη δομή αυτή προτείνουμε το όνομα *πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος* (shell-cross-linked polymer networks, SCLPN), αφού συνδυάζουν τη γενική δομή πολυμερικών πλεγμάτων και παρουσιάζουν δομικά χαρακτηριστικά των SCM, καλύπτοντας έτσι το δεύτερο στόχο της εργασίας. Παρόλο που το κέλυφος των SCLPN αποτελείται από τυχαία διασταυρωμένα πολυμερή, οι ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες έχουν καλά καθορισμένο μέγεθος. Επομένως, τα SCLPN περιέχουν ένα στοιχείο ελεγχόμενης δομής. Αυτό ήταν επίσης ενδιαφέρον για μας, αφού η έρευνα της ομάδας μας επικεντρώνεται στη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων με καλά καθορισμένη δομή βασισμένα είτε σε διασταυρωμένες στα άκρα γραμμικές διδραστικές πολυμερικές αλυσίδες (*γραμμικά πολυμερικά πλέγματα*) είτε σε διασυνδεδεμένα (μικρού πυρήνα) αστεροειδή πολυμερή (*αστεροειδή πλέγματα*). Από τις τρεις αυτές κατηγορίες πολυμερικών πλεγμάτων, τα SCLPN παρουσιάζουν το μικρότερο έλεγχο στη δομή τους. Αξίζει όμως να σημειωθεί ότι ενώ τα γραμμικά πολυμερικά πλέγματα αποτελούνται μόνο από ελαστικές αλυσίδες και τα αστεροειδή πλέγματα αποτελούνται τόσο από ελαστικές όσο και από ελεύθερες αλυσίδες (σε περίπου ίση αναλογία), τα SCLPN αποτελούνται μόνο από ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες.

1.2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

1.2.1. Μικροσφαίρες και Μικροπλέγματα

Οι μικροσφαίρες και τα μικροπλέγματα είναι σφαιρικά οργανικά σωματίδια μεγέθους νανομέτρων ή μικρομέτρων με στενή κατανομή μεγέθους που παρασκευάζονται σε ετερογενή συστήματα λαδιού σε νερό (oil-in-water, o/w) ή νερού σε λάδι (water-in-oil, w/o) χρησιμοποιώντας τυπικές διαδικασίες όπως πολυμερισμό γαλακτώματος, μικρογαλακτώματος, μινιγαλακτώματος (Σχήμα 1.1), και διασποράς.



Σχήμα 1.1. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης μικροσφαιρών με πολυμερισμό μινιγαλακτώματος (Landfester 2001).

Τα σωματίδια αυτά σταθεροποιούνται από διάφορα μόρια τασιενεργών ή αδρομερών συμπολυμερών. Το μέγεθος των σωματιδίων και η κατανομή μεγεθών καθορίζονται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του τασιενεργού, η σύσταση του σταθεροποιητή στην περίπτωση των αδρομερών συμπολυμερών, η συγκέντρωση του σταθεροποιητή, ο διαλύτης, το είδος και η ποσότητα της υδρόφοβης ή της υδρόφιλης φάσης και οι συνθήκες του πολυμερισμού (θερμοκρασία, εκκινητές, καταλύτες και μονομερή) (Landfester 2001). Η σημαντικότερη διαφορά των δύο αυτών τύπων σωματιδίων είναι ότι στα μικροπλέγματα τα μόρια του πολυμερούς είναι τυχαία διασταυρωμένα σε ολόκληρο τον όγκο του σωματιδίου. Τα σφαιρικά αυτά σωματίδια, λόγω του μικρού μεγέθους και όγκου τους, της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της υψηλής κινητικότητας και ικανότητας διάχυσης, και της σταθερότητάς τους, παρουσιάζουν πολλές ιατρικές, βιοχημικές, οπτικές, οπτοηλεκτρονικές και ρεολογικές εφαρμογές (Kawaguchi

2000). Στη συνέχεια, παρατίθενται βιβλιογραφικά παραδείγματα της σύνθεσης και του χαρακτηρισμού μικροσφαιρών και μικροπλεγμάτων.

1.2.1.1 Μικροσφαίρες (Latex)

Ο Oh και συνεργάτες χρησιμοποίησαν τον πολυμερισμό ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer polymerization, ATRP) σε ανάστροφο πολυμερισμό μινιγαλακτώματος (w/o) για την παρασκευή σφαιρικών νανοσωματιδίων του μεθακρυλικού μεθυλαιθέρα της ολιγο(αιθυλενογλυκόλης) [oligo(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate, OEGMA]. Για τη σταθεροποίηση των μινιγαλακτωμάτων χρησιμοποίησαν το λιποδιαλυτό τασιενεργό Span 80. Μελέτησαν την επίδραση διαφόρων παραμέτρων της αντίδρασης (εκκινητές και καταλύτες) στον έλεγχο του ATRP και τη σταθερότητα των σωματιδίων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν μακροεκκινητές πολυαιθυλενοξειδίου [poly(ethylene oxide), PEO-Br] με διαφορετικά μεγέθη της αλυσίδας PEO και τον εκκινητή 2-βρωμοϊσοβουτυρικό αιθυλεστέρα (ethyl 2-bromoisobutyrate, EBiB). Παρατήρησαν ότι οι εκκινητές με μεγάλες αλυσίδες PEO είχαν σαν αποτέλεσμα υψηλότερες μετατροπές, χαμηλές πολυδιασπορές και καλύτερη σταθερότητα των σωματιδίων (Oh et al, 2006).

Η Baines και συνεργάτες παρασκεύασαν σωματίδια στυρενίου (styrene, S) με πολυμερισμό διασποράς χρησιμοποιώντας σαν σταθεροποιητές διαδρομερή συμπολυμερή του μεθακρυλικού 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρα [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate, DMAEMA] και μεθακρυλικών αλκυλεστέρων, PDMAEMA-*b*-PRMA. Μελέτησαν την επίδραση της σύστασης του σταθεροποιητή, το είδος της αλκυλομάδας στο μεθακρυλικό αλκυλεστέρα (υδρόφοβο τμήμα του συμπολυμερούς), τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή, το είδος του διαλύτη και τη θερμοκρασία της αντίδρασης στο μέγεθος των σωματιδίων. Χρησιμοποίησαν τέσσερα διαδρομερή συμπολυμερή του DMAEMA με το μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (methyl methacrylate, MMA), PDMAEMA-*b*-PMMA, με αυξανόμενο ποσοστό του MMA κρατώντας σταθερό το μήκος του τμήματος PDMAEMA και παρατήρησαν ότι όλα τα σωματίδια είχαν διαμέτρους της τάξης των $1.45 \pm 0.15 \mu\text{m}$. Ο λόγος που η αύξηση του μεγέθους του τμήματος PMMA δεν επηρεάζει το μέγεθος των σωματιδίων είναι το γεγονός ότι η στερική σταθεροποίηση γίνεται από το τμήμα του PDMAEMA. Εξετάζοντας την επίδραση του είδους της αλκυλομάδας στο μεθακρυλικό αλκυλεστέρα παρασκεύασαν τα διαδρομερή συμπολυμερή του DMAEMA με MMA, με μεθακρυλικό αιθυλεστέρα (ethyl methacrylate, EMA), με μεθακρυλικό *n*-βουτυλεστέρα (*n*-butyl methacrylate, BMA), με μεθακρυλικό *n*-οκτυλεστέρα (*n*-octyl methacrylate, OMA) με την ίδια σύσταση. Παρατήρησαν ότι το συμπολυμερές PDMAEMA-*b*-POMA δεν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

σχημάτισε σταθερά σωματίδια, ενώ η αποτελεσματικότητα των σταθεροποιητών μειωνόταν με αύξηση της υδροφοβικότητας. Χρησιμοποιώντας το συμπολυμερές PDMAEMA-*b*-PMMA ως σταθεροποιητή, βρέθηκε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του συμπολυμερούς η διάμετρος των σωματιδίων μειωνόταν. Για τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη χρησιμοποίησαν επτά αλκοόλες ως διαλύτες και παρατήρησαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων παρουσίαζε μέγιστο με αύξηση του μήκους της αλκυλομάδας της αλκοόλης. Η μεγαλύτερη διάμετρος σωματιδίων, $2.8 \pm 0.31 \mu\text{m}$, βρέθηκε στη βουτανόλη και η μικρότερη διάμετρος, $0.7 \pm 0.05 \mu\text{m}$ στην οκτανόλη. Τέλος, παρατήρησαν ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία της αντίδρασης η διάμετρος των σωματιδίων παρουσίαζε αύξηση (Baines et al. 1996).

Ο Müller και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων στυρενίου με πολυμερισμό γαλακτώματος χρησιμοποιώντας φορτισμένα αδρομερή συμπολυμερή σαν σταθεροποιητές. Μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης και του βαθμού ιονισμού του συμπολυμερούς, καθώς και την ιοντική ισχύ του διαλύματος στο μέγεθος και τη σταθερότητα των σωματιδίων. Χρησιμοποιήθηκε το διαδρομερές συμπολυμερές του στυρενίου με το αιθυλαιθυλένιο (ethylethylene), PS-*b*-PEE, στο οποίο κάποιες ομάδες στυρενίου είχαν φορτιστεί θετικά με σουλφονίωση. Παρατήρησαν ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή και τον αριθμό των φορτίων στο συμπολυμερές η υδροδυναμική διάμετρος (D_h), όπως προσδιορίστηκε από δυναμική σκέδαση φωτός (dynamic light scattering, DLS), παρουσίαζε αύξηση. Τέλος, μελετώντας την επίδραση του διαλύτη και συγκεκριμένα την ιοντική ισχύ παρατήρησαν ότι όσο χαμηλότερη ήταν η ιοντική ισχύς τόσο καλύτερη ήταν και η σταθεροποίηση των σωματιδίων (Müller et al. 1997).

Η Landfester και συνεργάτες μελέτησαν τη σύνθεση σφαιρικών σωματιδίων PS με πολυμερισμό μινιγαλκτώματος σε πολικό και μη-πολικό μέσο. Εξέτασαν πως επιδρούν στο μέγεθος των σωματιδίων το είδος και η συγκέντρωση του τασιενεργού μορίου, ο διαλύτης, ο εκκινητής και το μονομερές. Σε πολικό μέσο (νερό, φορμαμίδιο και γλυκόλη) χρησιμοποιήθηκαν τα τασιενεργά μόρια SDS και Lutensol AT50 και οι εκκινητές KPS, AIBN και PEGA200. Παρατήρησαν ότι στον ίδιο διαλύτη και με τον ίδιο εκκινητή αυξάνοντας την ποσότητα των δύο τασιενεργών, το μέγεθος των σωματιδίων μειωνόταν, ενώ μικρότερα σωματίδια παρατηρήθηκαν με το τασιενεργό Lutensol AT50. Βρέθηκε επίσης ότι για το ίδιο τασιενεργό με την ίδια συγκέντρωση και τον ίδιο εκκινητή το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από το διαλύτη. Συγκεκριμένα, για το τασιενεργό Lutensol AT50 σε φορμαμίδιο και γλυκόλη μεγαλύτερα σωματίδια παρατηρήθηκαν στη γλυκόλη, ενώ για το SDS σε νερό και φορμαμίδιο μεγαλύτερα σωματίδια παρατηρήθηκαν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

στο φορμαμίδιο. Αντίθετα, σε μη-πολικό μέσο (δεκαεξάνιο) χρησιμοποιήθηκε το τασιενεργό μόριο KLE3729 και οι εκκινητές AIBN και PEGA200. Όπως και προηγουμένως και σε αυτή την περίπτωση, με τον ίδιο εκκινητή αυξάνοντας την ποσότητα του τασιενεργού το μέγεθος των σωματιδίων μειωνόταν (Landfester et al. 2000).

Η Tiarks και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση πολυμερικών σωματιδίων των PMMA και PS χρησιμοποιώντας πολυμερισμό μινιγαλακτώματος. Μελέτησαν επίσης την επίδραση του είδους και τη συγκέντρωση του τασιενεργού μορίου, την ποσότητα της υδρόφοβης φάσης και το είδος του εκκινητή. Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων προσδιορίστηκαν με τις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM), της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) και της ατομικής μικροσκοπίας δύναμης (atomic force microscopy, AFM). Στη σύνθεση των σωματιδίων PMMA χρησιμοποίησαν το AIBN σαν εκκινητή του πολυμερισμού, σαν υδρόφοβο μέσο το δεκαεξάνιο και τα τασιενεργά μόρια SDS και Lutensol AT50. Παρατήρησαν ότι για την ίδια συγκέντρωση εκκινητή και τασιενεργού με αύξηση της ποσότητας της υδρόφοβης φάσης από 0.25 σε 5 g, η διάμετρος των σωματιδίων αυξήθηκε από τα 73 στα 162 nm. Επιπλέον, για την ίδια ποσότητα υδρόφοβου και εκκινητή βρέθηκε και για τα δύο τασιενεργά μόρια ότι η διάμετρος των σφαιρικών σωματιδίων αυξάνεται μειώνοντας την ποσότητα του τασιενεργού. Επίσης, για τις ίδιες συνθήκες μεγαλύτερα σωματίδια παρατηρήθηκαν με το τασιενεργό Lutensol AT50. Στη σύνθεση των σωματιδίων PS χρησιμοποίησαν, εκτός από το AIBN, και τα KPS και PEGA200 σαν εκκινητές του πολυμερισμού, σαν υδρόφοβη φάση το δεκαεξάνιο και τα τασιενεργά μόρια SDS, Lut AT50 και SE 3030. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και για τα σωματίδια PS. Συγκεκριμένα, η διάμετρος των σωματιδίων αυξανόταν με αύξηση της ποσότητας του υδρόφοβου και μείωση της ποσότητας του τασιενεργού. Σε αυτή την περίπτωση παρατήρησαν επίσης ότι μεγαλύτερα σωματίδια παρασκευάστηκαν με χρήση του εκκινητή KPS (Tiarks et al. 2001).

Ο Min και Matyjaszewski συνέθεσαν σφαιρικά σωματίδια PMMA χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές πολυμερισμού (ελευθέρων ριζών, κανονικό ATRP, ανάστροφο ATRP και AGET ATRP) σε μικρογαλακτώματα. Το μέγεθος και η μορφολογία των σωματιδίων προσδιορίστηκαν με DLS και TEM. Παρατήρησαν ότι με όλες τις τεχνικές πολυμερισμού σχηματίστηκαν μικρά σωματίδια με μεγέθη στο εύρος των 30-70 nm. Η κατανομή όμως των μεγεθών ήταν πιο πλατιά στις περιπτώσεις όπου έγινε χρήση πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, ενώ ο καλύτερος έλεγχος στην κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων παρατηρήθηκε με τον πολυμερισμό AGET ATRP. Τέλος,

παρατήρησαν ότι μεταβάλλοντας τις αναλογίες μονομερούς/εκκινητή/καταλύτη, το μέγεθος των σφαιρικών σωματιδίων διαφοροποιείται (Min και Matyjaszewski 2005).

1.2.1.2 Μικροπλέγματα

Ο Armes και συνεργάτες παρασκεύασαν με πολυμερισμό γαλακτώματος μικροπλέγματα με συμπολυμερισμό της 2-βινυλικής πυριδίνης (2-vinyl pyridine, 2VP) και του διασταυρωτή διβινυλικού βενζολίου (divinyl benzene, DVB) στην παρουσία ενός κατιονικού τασιενεργού και του υδρόφιλου μακρομονομερούς μεθακρυλικού μεθυλαιθέρα της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) [poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate, PEGMA] (στερικός σταθεροποιητής). Η μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων αυτών προσδιορίστηκαν με SEM και DLS. Συγκεκριμένα, επιβεβαιώθηκε ο σχηματισμός μονοδιάσπαρτων σφαιρικών σωματιδίων με διαμέτρους που κυμαίνονταν στο εύρος των 350 με 1000 nm και να εξαρτώνται από τον εκκινητή, το σταθεροποιητή και τη συγκέντρωση του τασιενεργού και του διασταυρωτή. Παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την ποσότητα του εκκινητή και κρατώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους το μέγεθος των σωματιδίων αυξανόταν, ενώ μικρότερα σωματίδια σχηματίστηκαν με αύξηση της ποσότητας του τασιενεργού και του διασταυρωτή. Επίσης, τα σωματίδια με το μικρότερο μέγεθος σχηματίστηκαν όταν η σύνθεση έγινε στην απουσία του σταθεροποιητή PEGMA. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλές τιμές του pH ($\text{pH} < 5$) οι υδροδυναμικές διάμετροι των σωματιδίων αυξάνονταν σημαντικά (~ 4 φορές μεγαλύτερες) λόγω του ιονισμού των μονάδων της 2VP σε αυτές τις τιμές pH (Dupin et al. 2006).

Ο Armes και συνεργάτες σε μία άλλη εργασία τους συνέθεσαν μικροπλέγματα του μεθακρυλικού 2-(διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα [2-(diethylamino)ethyl methacrylate, DEAEMA] και του μεθακρυλικού 2-(διϊσοπροπυλαμινο)αιθυλεστέρα [2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate, DPAEMA] χρησιμοποιώντας ως διασταυρωτή το διακρυλικό διεστέρα της πολυ(προπυλενογλυκόλης) [poly(propylene glycol) diacrylate, PPGDA] σε πολυμερισμό γαλακτώματος. Μελέτησαν τη σταθεροποίηση των μικροπλεγμάτων αυτών με τρεις τρόπους: χρήση τασιενεργού, χρήση μακρομονομερών σαν στερικούς σταθεροποιητές και με σταθεροποίηση φορτίου από τα μόρια του εκκινητή. Τα σωματίδια αυτά είχαν διαμέτρους της τάξης των 250 με 1300 nm όπως προσδιορίστηκε με DLS και SEM. Με σταθεροποίηση φορτίου σχηματίστηκαν μικροπλέγματα με διάμετρο 700 nm, ενώ με τη χρήση SDS ως σταθεροποιητή παρασκευάστηκαν σωματίδια με διάμετρο 260 nm. Στην περίπτωση της στερικής σταθεροποίησης με χρήση μακρομονομερούς, η διάμετρος των μικροπλεγμάτων μεταβάλλονταν ανάλογα με το είδος του μακρομονομερούς. Παρατήρησαν επίσης ότι κάτω από τις ίδιες συνθήκες σύνθεσης τα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

μικροπλέγματα PDPAEMA ήταν μεγαλύτερα από αυτά του PDEAEMA. Τέλος, παρατήρησαν και σε αυτήν την εργασία ότι μειώνοντας το pH κάτω από το pK_a (7.0-7.3) των δύο μονομερών η D_h αυξανόταν σημαντικά λόγω της διόγκωσης των μικροπλεγμάτων που οφείλεται στον ιονισμό των αμινομάδων (Amalvy et al. 2004).

Ο Hayashi και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση μικροπλεγμάτων PDEAEMA με πολυμερισμό γαλακτώματος χρησιμοποιώντας ως διασταυρωτή το διμεθακρυλικό διεστέρα της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA) και ως σταθεροποιητή ένα μακρομονομερές πολυ(αιθυλενογλυκόλης) [poly(ethylene glycol), PEG] με μία καρβοξυλομάδα και μία βενζυλομάδα ως τερματικές ομάδες. Τα σωματίδια αυτά περιβάλλονταν από ένα κέλυφος PEG με καρβοξύλια σαν τερματικές ομάδες. Το μέγεθος των μικροπλεγμάτων το οποίο προσδιορίστηκε με DLS ήταν ελεγχόμενο και κυμαινόταν στο εύρος των 50 με 680 nm. Η σφαιρική μορφολογία των σωματιδίων επιβεβαιώθηκε επίσης με DLS. Παρατήρησαν ότι μειώνοντας την ποσότητα του μακρομονομερούς το μέγεθος των σωματιδίων αυξανόταν. Τέλος, παρατήρησαν ότι με μείωση του pH κάτω από επτά η διάμετρος των σωματιδίων διπλασιάστηκε λόγω του ιονισμού των μονάδων του DEA που οδηγούν στη διόγκωση των μικροπλεγμάτων (Hayashi et al. 2004).

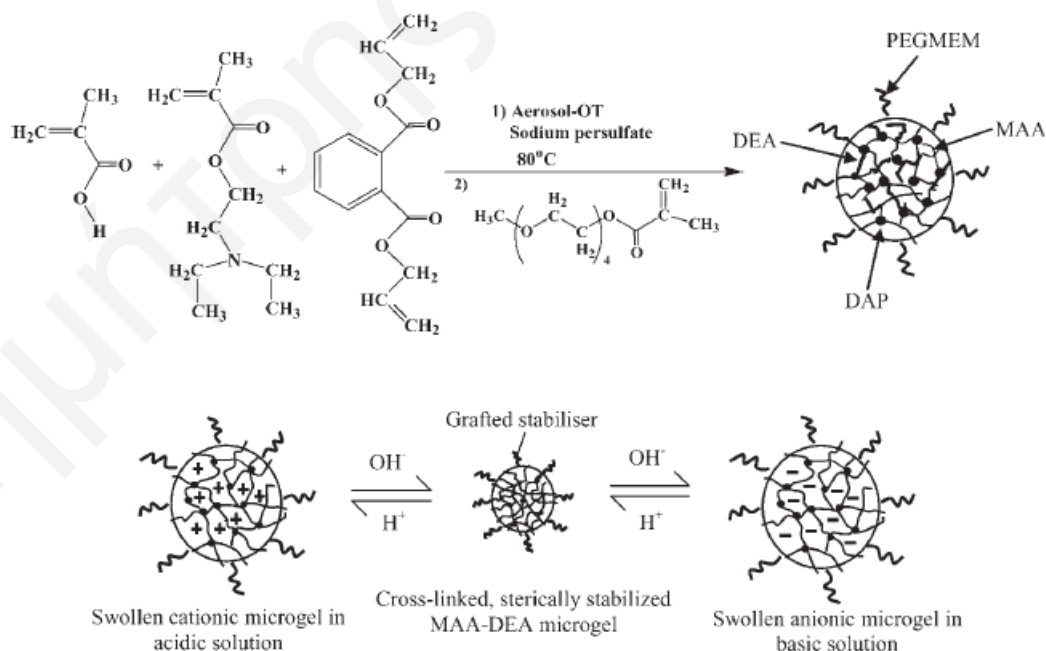
Ο Hazot και συνεργάτες παρασκεύασαν με πολυμερισμό γαλακτώματος μικροπλέγματα του *N*-αιθυλο μεθακρυλαμιδίου (*N*-ethyl methacrylamide, NEMAM) στην παρουσία τασιενεργού και του διασταυρωτή EGDMA. Η σφαιρική μορφολογία και το μέγεθος των σωματιδίων προσδιορίστηκαν με TEM. Μελέτησαν επίσης την επίδραση της συγκέντρωσης του διασταυρωτή και του χρόνου του πολυμερισμού στο μέγεθος των σωματιδίων. Παρατήρησαν ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του διασταυρωτή το μέγεθος και η διόγκωση των σωματιδίων μειώνονταν. Αντίθετα, με αύξηση του χρόνου του πολυμερισμού τόσο το μέγεθος όσο και η διόγκωση των σωματιδίων παρουσίαζε αύξηση (Hazot et al. 2002).

Ο Zhang και συνεργάτες συνέθεσαν μικροπλέγματα συμπολυμερών του *N*-ισοπροπυλακρυλαμιδίου (*N*-isopropylacrylamide, NIPAM) και του ακρυλικού τρι-βουτυλεστέρα (*t*-butyl acrylate, *t*BA) με χρήση του διασταυρωτή *N,N'*-μεθυλενο-δισ(ακρυλαμιδίου) [*N,N'*-methylene-bis(acrylamide), MBA] σε ένα πολυμερισμό γαλακτώματος στην απουσία τασιενεργού. Στα μικροπλέγματα αυτά η ποσότητα του *t*BA αυξανόταν υπό σταθερή ποσότητα NIPAM και διασταυρωτή. Η σφαιρική μορφολογία των σωματιδίων επιβεβαιώθηκε με SEM, ενώ οι D_h των μικροπλεγμάτων προσδιορίστηκαν με DLS στους 5 και τους 50 °C. Παρατήρησαν από το SEM ότι στην απουσία *t*BA σχηματίστηκαν συσσωματώματα, ενώ με αύξηση του *t*BA εμφανίζονταν μεμονωμένα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

σφαιρικά σωματίδια με μικρότερες διαμέτρους. Τέλος, παρατήρησαν ότι οι D_h των σωματιδίων στους 5 °C μειώνονταν από 800 σε 500 nm με αύξηση της ποσότητας του tBA, ενώ στους 50 °C μειώνονταν από 280 σε 210 nm με αύξηση της ποσότητας του tBA. Οι μικρότερες διαμέτροι που παρατηρήθηκαν στους 50 °C ήταν αναμενόμενες αφού το NIPAM είναι ένα θερμοευαίσθητο μονομερές (Zhang et al. 2007).

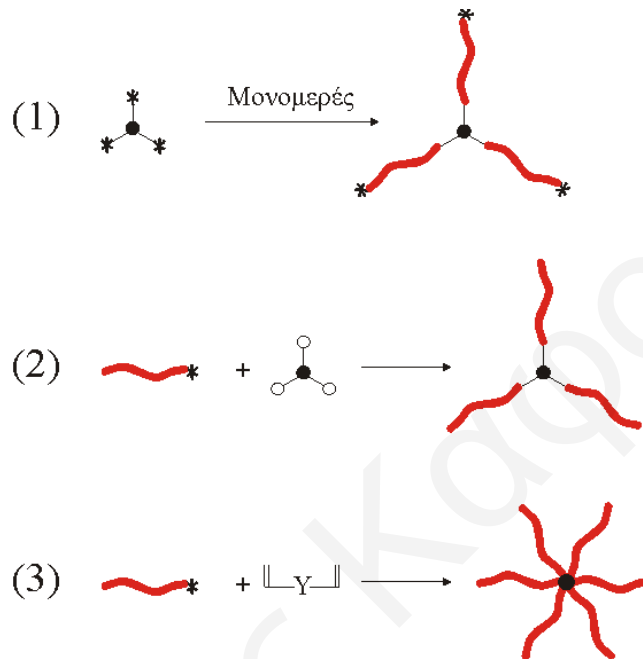
Ο Tan και συνεργάτες παρασκεύασαν με πολυμερισμό γαλακτώματος αμφολυτικά μικροπλέγματα συμπολυμερών του μεθακρυλικού οξέος (methacrylic acid, MAA) και του PDEAEMA, PMAA-co-PDEAEMA. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε στην παρουσία του διασταυρωτή φθαλικού δις(αλλυλεστέρα) (di-allyl phthalate, DAP) και τα σωματίδια σταθεροποιήθηκαν στερικά με τη χρήση του μακρομονομερούς PEGMA. Τα μικροπλέγματα παρουσίαζαν υδρόφιλη συμπεριφορά σε υδατικό διάλυμα σε χαμηλά και υψηλά pH, ενώ ήταν υδρόφοβα και συμπαγή σε pH μεταξύ 4 και 6, κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο. Η σύνθεση και η διόγκωση των σωματιδίων φαίνονται στο Σχήμα 1.2. Οι D_h των σωματιδίων προσδιορίστηκαν με DLS και βρέθηκε ότι σε pH μεταξύ 4 και 6 η διάμετρός τους ήταν περίπου 200 nm, ενώ αυξήθηκε στα 280 και 340 σε pH 2 και 10, αντίστοιχα. Η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων ήταν αναμενόμενη και οφείλεται στη διόγκωσή τους σε υδατικά διαλύματα που προκαλείται από τον ιονισμό των μονάδων του DEA και MAA σε αυτές τις δύο τιμές pH (Tan et al. 2006).



Σχήμα 1.2. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης και της διόγκωσης των αμφολυτικών μικροπλεγμάτων των συμπολυμερών PMAA-co-PDEA (Tan et al. 2006).

1.2.2. Αστεροειδή Πολυμερή

Τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούν την απλούστερη μορφή διακλαδισμένων πολυμερών. Αποτελούνται από ένα αριθμό βραχιόνων που είναι ενωμένοι στο ένα τους άκρο στο κέντρο του αστεροειδούς, τον πυρήνα. Τα αστεροειδή πολυμερή παρασκευάζονται με ελεγχόμενες μεθόδους πολυμερισμού. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών (Hadjichristidis et al. 2001, Hadjichristidis et al. 2006) όπως φαίνονται στο Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση των τριών κυριότερων τρόπων σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών.

Ο πρώτος τρόπος σύνθεσης είναι ο πολυμερισμός από μέσα προς τα έξω. Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται ένας πολυδραστικός εκκινητής, ο οποίος περιέχει στο μόριό του πολλές θέσεις εκκίνησης, από όπου οι πολυμερικές αλυσίδες που θα αποτελέσουν τους βραχίονες του αστεροειδούς πολυμερούς αρχίζουν να πολυμερίζονται από τον πυρήνα προς τα έξω. Το μειονέκτημα αυτού του τρόπου σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών είναι ότι ο βαθμός πολυμερισμού των βραχιόνων διαφέρει για κάθε βραχίονα διότι όλα τα κέντρα εκκίνησης δεν έχουν την ίδια ενεργότητα (Hadjichristidis et al. 2001, Hadjichristidis et al. 2006). Στο δεύτερο τρόπο σύνθεσης παρασκευάζονται πρώτα τα γραμμικά πολυμερή, τα οποία θα αποτελέσουν τους βραχίονες του αστεροειδούς πολυμερούς, και στη συνέχεια γίνεται σύνδεσή τους με χρήση ενός αντιδραστηρίου σύζευξης. Σε αυτή τη διαδικασία σύνθεσης η στοιχειομετρία μεταξύ των ενεργών γραμμικών πολυμερών και των δραστικών ομάδων του αντιδραστηρίου σύζευξης πρέπει να είναι ένα-προς-ένα. Τα αστεροειδή πολυμερή που παρασκευάζονται με αυτό τον τρόπο σύνθεσης έχουν καλά ελεγχόμενη δομή με γνωστό αριθμό βραχιόνων και βαθμό

πολυμερισμού των βραχιόνων, αλλά παρουσιάζονται προβλήματα πλήρους μετατροπής κατά τη σύζευξη καθώς και καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Τέλος, στον τρίτο τρόπο σύνθεσης παρασκευάζονται πρώτα οι γραμμικές αλυσίδες και στη συνέχεια γίνεται σύνδεσή τους με την προσθήκη ενός διδραστικού συνδετικού μορίου (διασταυρωτή). Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται περίσσεια του διασταυρωτή ως προς τα ενεργά κέντρα του πολυμερούς. Σε αντίθεση με τις άλλες δύο μεθόδους σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών, μπορούν να ληφθούν αστεροειδή πολυμερή με πολύ μεγάλο αριθμό βραχιόνων. Σε αυτό τον τρόπο σύνθεσης παρασκευάζονται αστεροειδή πολυμερή με ελεγχόμενο βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, αλλά όχι με ελεγχόμενη κατανομή του αριθμού των βραχιόνων σε κάθε πυρήνα. Ακολουθούν βιβλιογραφικά παραδείγματα των τριών τρόπων σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών και του φυσικοχημικού χαρακτηρισμού των αστεροειδών πολυμερών.

1.2.2.1. Πολυδραστικοί Εκκινητές

Ο Knischka και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών αιθυλενοξειδίου με ανιοντικό πολυμερισμό και χρήση διακλαδωμένης πολυγλυκερόλης και πολυγλυκερόλης με τερματικές ομάδες προπυλενοξειδίου σαν πολυδραστικούς εκκινητές. Χρησιμοποίησαν εκκινητές με 26, 39 και 55 ενεργά κέντρα ενώ ο βαθμός πολυμερισμού των βραχιόνων PEO κυμαινόταν από 17 μέχρι 150. Συγκρίνοντας τους δύο εκκινητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο καταλληλότερος εκκινητής για τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών του PEO ήταν η τροποποιημένη πολυγλυκερόλη λόγω της μικρότερης πολικότητάς της από τον άλλο εκκινητή. Τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν στενή και μονοκόρυφη κατανομή μοριακών βαρών όπως προσδιορίστηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγέθους (size exclusion chromatography, SEC) και η σύστασή τους όπως υπολογίστηκε από φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR) συμφωνούσε με τα αποτελέσματα του SEC, ενώ οι θερμικές τους ιδιότητες μελετήθηκαν με θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (differential scanning calorimetry, DSC) και βρέθηκε ότι εξαρτάτο από το μήκος του βραχίονα (Knischka et al. 2000).

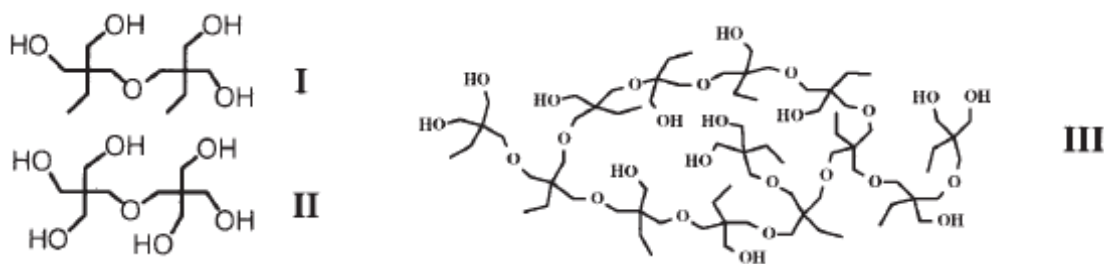
Ο Comanita και συνεργάτες συνέθεσαν με ανιοντικό πολυμερισμό αστεροειδή πολυμερή αιθυλενοξειδίου με τέσσερις, οκτώ και δεκαέξι βραχίονες διαφόρων βαθμών πολυμερισμού χρησιμοποιώντας ως πολυδραστικούς εκκινητές δενδριμερή καρβοσιλανίων μηδενικής, πρώτης και δεύτερης γενεάς. Η αστεροειδής δομή των πολυμερών αυτών επιβεβαιώθηκε με στατική σκέδαση φωτός (static light scattering, SLS), DLS και ιξωδομετρία. Τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν στενή κατανομή μοριακών βαρών και

όπως ήταν αναμενόμενο, τα αστεροειδή πολυμερή με περισσότερους βραχίονες και αυτά με μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα εμφάνιζαν μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Παρατηρήθηκε επίσης ότι αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα η υδροδυναμική ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών αυξανόταν (Comatina et al. 1999).

Ο Cao και συνεργάτες συνέθεσαν με ATRP αστεροειδή πολυμερή τριών βραχιόνων, οι οποίοι βραχίονες ήταν διαδρομερή συμπολυμερή του μεθακρυλικού 2-υδροξυαιθυλεστέρα (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA) και του NIPAM, PHEMA-*b*-PNIPAM. Λόγω της παρουσίας του NIPAM, οι ιδιότητες των αστεροειδών πολυμερών μελετήθηκαν συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατήρησαν με TEM ότι τα αστεροειδή πολυμερή με μεγαλύτερη αναλογία NIPAM σχημάτιζαν σφαιρικά μικύλια με δομή πυρήνα-κελύφους και διάμετρο 100 nm. Οι υδροδυναμικές τους διαμέτρους προσδιορίστηκαν με DLS σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Παρατήρησαν ότι για θερμοκρασίες 15 με 22 °C η μέση υδροδυναμική διάμετρος των μικυλίων ήταν 102 nm, με αύξηση της θερμοκρασίας στους 29 °C η υδροδυναμική διάμετρος τους αυξήθηκε στα 106 nm, ενώ με περαιτέρω αύξηση στους 35 °C η διάμετρος τους μειώθηκε στα 91 nm λόγω της πήξης του συστήματος (Cao et al. 2006).

Οι Kimani και Moratti συνέθεσαν με ATRP αστεροειδή πολυμερή ομοπολυμερών του MMA και του OEGMA με πέντε βραχίονες χρησιμοποιώντας ένα πολυδραστικό εκκινητή βασισμένο στην ινοσιτόλη. Στη συνέχεια, πραγματοποίησαν υδρόλυση για αποσύνδεση των βραχιόνων από τον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών για να προσδιορίσουν τον αριθμό βραχιόνων. Παρατήρησαν ότι οι βραχίονες των αστεροειδών πολυμερών του MMA ήταν πέντε και τα γραμμικά προϊόντα της υδρόλυσης είχαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, που υποδηλώνει την ομοιογένεια του μήκους των βραχιόνων. Αντίθετα, στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών με βραχίονες POEGMA παρατήρησαν ότι η υδρόλυση δεν ήταν πλήρης (Kimani και Moratti 2006).

Η Jankova και συνεργάτες συνέθεσαν με ATRP αστεροειδή ομοπολυμερή του S, του ακρυλικού μεθυλεστέρα (methyl acrylate, MA), του ακρυλικού κ-βουτυλεστέρα (*n*-butyl acrylate, BA) και του ακρυλικού κ-εξυλεστέρα (*n*-hexyl acrylate, HA) με χρήση πολυδραστικών εκκινητών με τέσσερα, έξι και έντεκα ενεργά κέντρα. Οι δομές των τριών πολυδραστικών εκκινητών φαίνονται στο Σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4. Οι δομές των τριών πολυδραστικών εκκινητών που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των αστεροειδών πολυμερών με ATRP (Jankova et al. 2005).

Όπως και οι προηγούμενοι συγγραφείς έτσι και αυτοί πραγματοποίησαν υδρόλυση των αστεροειδών πολυμερών του S για να προσδιορίσουν τον αριθμό βραχιόνων. Παρατήρησαν ότι ο προσδιορισθείς αριθμός των βραχιόνων ήταν ο αναμενόμενος αριθμός και συμφωνεί με τον αριθμό των ενεργών κέντρων του εκκινητή. Παρόλα αυτά τα γραμμικά προϊόντα πολυστυρενίου είχαν σχετικά μεγάλες πολυδιασπορές, αποτέλεσμα που οφείλεται στην ανομοιογένεια του βαθμού πολυμερισμού των βραχιόνων (Jankova et al. 2005).

Οι Whittaker και Monteiro συνέθεσαν με ελεγχόμενο πολυμερισμό ριζών αντιστρεπτής προσθήκης-απόσπασης με μεταφορά αλυσίδας (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή με τέσσερις βραχίονες. Στα συγκεκριμένα αστεροειδή πολυμερή οι βραχίονες ήταν διαδρομερή συμπολυμερή του S με ακρυλικό οξύ (acrylic acid, AA), PS-*b*-PAA, με το PS στον πυρήνα και το PAA στο εξωτερικό του αστεροειδούς. Ο βαθμός πολυμερισμού του τμήματος PAA διατηρήθηκε σταθερός, ενώ το τμήμα του PS αυξανόταν. Όπως ήταν αναμενόμενο από μετρήσεις DLS σε διμεθυλοφορμαμίδιο (dimethylformamide, DMF) η D_h των αστεροειδών πολυμερών αυξανόταν με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Μετά από προσθήκη νερού στο διάλυμα των αστεροειδών πολυμερών παρατηρήθηκε αύξηση της D_h λόγω σχηματισμού μικυλίων (από συσσωμάτωση αστεροειδών πολυμερών) των οποίων ο πυρήνας αποτελείται από το PS και το κέλυφος από το PAA. Ο σχηματισμός των μικυλίων επιβεβαιώθηκε και με TEM. Τέλος, πραγματοποίησαν υδρόλυση των αστεροειδών πολυμερών για την απομάκρυνση των βραχιόνων και παρατήρησαν ότι το μέγεθος και το σχήμα των μικυλίων διατηρήθηκε με τη διαφορά ότι αυξήθηκε το μέγεθος του κελύφους λόγω της πλήρους έκτασης των αλυσίδων PAA (Whittaker και Monteiro 2006).

Ο Mayadunne και συνεργάτες συνέθεσαν με RAFT αστεροειδή ομοπολυμερή του S και του MA με τέσσερις βραχίονες. Για τη σύνθεση των πολυμερών αυτών χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μόρια μεταφοράς αλυσίδας RAFT με τέσσερα ενεργά κέντρα. Παρατήρησαν ότι και με τα δύο μόρια RAFT είχαν καλό έλεγχο των μοριακών

βαρών και χαμηλές πολυδιασπορές. Επίσης, μετά από υδρόλυση για απομάκρυνση των βραχιόνων, βρέθηκε ότι τα γραμμικά προϊόντα είχαν χαμηλές πολυδιασπορές που υποδηλώνει την ομοιογένεια στο βαθμό πολυμερισμού των βραχιόνων (Mayadunne et al. 2003).

1.2.2.2. Πολυδραστικά Αντιδραστήρια Σύζευξης

Ο Allgaier και συνεργάτες αναφέρουν τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών πολυβουταδιενίου με ανιοντικό πολυμερισμό όπου ως πολυδραστικά αντιδραστήρια σύζευξης χρησιμοποιήθηκαν δενδριμερή χλωροσιλανίου με τέσσερις μέχρι εξήντα τέσσερις ομάδες σύζευξης. Σε όλες τις περιπτώσεις το μοριακό βάρος του βραχίονα ήταν μικρό (1000 g mol^{-1}). Όπως ήταν αναμενόμενο η αύξηση της πολλαπλότητας του μορίου σύζευξης είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του μοριακού βάρους του αστεροειδούς πολυμερούς αφού σε κάθε περίπτωση ενσωματώνονταν περισσότεροι βραχίονες στο μόριο. Παρατήρησαν επίσης ότι μόνο για μικρές πολλαπλότητες του μορίου σύζευξης (ως και δεκαέξι) τα αποτελέσματα συμφωνούσαν με τα θεωρητικά αναμενόμενα, αφού για μεγαλύτερες πολλαπλότητες, λόγω των στερικών παρεμποδίσεων, η σύζευξη των ενεργών γραμμικών πολυμερών δεν ήταν πλήρης (Allgaier et al. 1999).

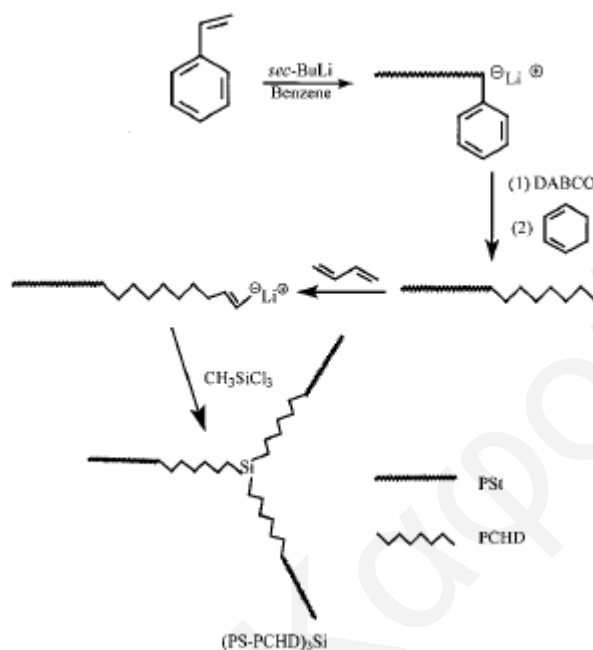
Οι Ederlé και Mathis παρασκεύασαν αστεροειδή ομοπολυμερή του στυρενίου και του ισοπρενίου (isoprene, I) χρησιμοποιώντας σαν αντιδραστήριο σύζευξης το φουλλερένιο. Οι αντιδράσεις σύζευξης των ενεργών πολυμερών με το φουλλερένιο πραγματοποιήθηκαν τόσο σε πολικούς όσο και σε άπολους διαλύτες. Οι ερευνητές παρατήρησαν ότι σε άπολους διαλύτες ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών ήταν έξι, ενώ σε πολικούς διαλύτες ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών δεν μπορούσε να ξεπεράσει τους τέσσερις (Ederlé και Mathis 1997).

Ο Pitsikalis και συνεργάτες συνέθεσαν αστεροειδή ομοπολυμερή τεσσάρων βραχιόνων με αντίδραση ενεργών πολυμερών πολυ(μεθακρυλικού *τρι*-βουτυλεστέρα) [poly(*t*-butyl methacrylate), PtBuMA], PMMA και P2VP με παράγωγα του 1,2,4,5-τετρα(βρωμομεθυλο)βενζολίου σαν πολυδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης. Το τελικό προϊόν της αντίδρασης σύζευξης ήταν ένα μίγμα αστεροειδούς πολυμερούς και γραμμικού πολυμερούς. Από το διαχωρισμό των δύο αυτών πολυμερών και το χαρακτηρισμό των μοριακών βαρών των δύο κλασμάτων αποδείχθηκε ότι τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούνταν από τέσσερις βραχίονες (Pitsikalis et al. 1999).

Ο Hong και συνεργάτες συνέθεσαν αστεροειδή πολυμερή τριών βραχιόνων στα οποία οι βραχίονες ήταν είτε ομοπολυμερή 1,3-κυκλοεξαδιενίου (1,3-cyclohexadiene, CHD), PCHD, είτε διαδρομερή συμπολυμερή PS-*b*-PCHD και PCHD-*b*-PS. Το

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πολυδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των τριών ειδών αστεροειδών πολυμερών ήταν το μεθυλοτριχλωροσιλάνιο. Η πορεία σύνθεσης ενός τέτοιου αστεροειδούς συμπολυμερούς φαίνεται στο Σχήμα 1.5. Ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών συμπολυμερών επαληθεύτηκε με μέτρηση του απόλυτου μοριακού τους βάρους με SLS (Hong et al. 2001).



Σχήμα 1.5. Πορεία σύνθεσης του αστεροειδούς συμπολυμερούς με βραχίονες PS-*b*-PCHD (Hong et al. 2001).

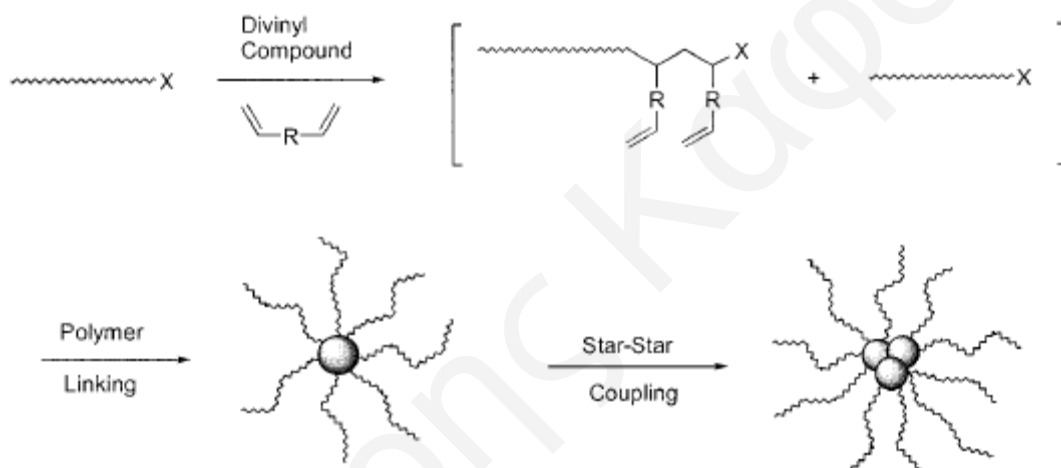
Η σύνθεση αστεροειδών ομοπολυμερών με τρεις βραχίονες αλλά από σύζευξη ενεργών γραμμικών πολυμερών ισοπρενίου με το εξαφθοροπροπυλενοξειδίο έχει αναφερθεί από τον Switek και συνεργάτες. Μελέτησαν την επίδραση της συγκέντρωσης του συζευκτικού μορίου στο σχηματισμό του αστεροειδούς πολυμερούς. Παρατήρησαν ότι αν και όλες οι αναλογίες μορίου σύζευξης προς ενεργό πολυμερές έδιναν πολύ μικρά ποσοστά μη ενσωματωθέντων γραμμικών αλυσίδων, σε κάποια συγκεκριμένη αναλογία όλες οι γραμμικές αλυσίδες είχαν ενσωματωθεί στο αστεροειδές πολυμερές. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι το εξαφθοροπροπυλενοξειδίο είναι ένα πολύ καλό αντιδραστήριο σύζευξης για το σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών PI (Switek et al. 2004).

Ο Roovers και συνεργάτες συνέθεσαν αστεροειδή ομοπολυμερή του βουταδιενίου χρησιμοποιώντας σαν πολυδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης δενδριμερή καρβοσιλάνιου με 64 και 128 ομάδες σύζευξης. Τα μοριακά βάρη των βραχιόνων κυμαίνονταν από 6400 μέχρι 72000 g mol⁻¹. Από το χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών με SLS και DLS παρατηρήθηκε ότι, όπως ήταν αναμενόμενο, αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του

βραχίονα, το μοριακό βάρος, η R_g και η R_h παρουσίαζαν αύξηση. Από τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων, ο οποίος ήταν ελαφρώς μικρότερος από το θεωρητικό αριθμό ενεργών κέντρων του πολυδραστικού μορίου λόγω των στερικών παρεμποδίσεων που δεν επιτρέπουν την ενσωμάτωση όλων των πολυμερικών αλυσίδων. Από τις μετρήσεις SLS και DLS, καθώς επίσης και από μετρήσεις ιξωδομετρίας, απέδειξαν ότι τα αστεροειδή πολυμερή συμπεριφέρονται σαν σκληρές σφαίρες (Roovers et al. 1993).

1.2.2.3. Διδραστικά Συνδετικά Μόρια (Διασταυρωτές)

Ο Zhang και συνεργάτες παρασκεύασαν με ATRP αστεροειδή πολυμερή του *t*BA χρησιμοποιώντας τους διασταυρωτές DVB, διακρυλικό διεστέρα της 1,4-βουτανολόλης (1,4-butanediol diacrylate, BDDA) και EGDMA όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6. Πορεία σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών του *t*BA με ATRP (Zhang et al. 2000).

Μελέτησαν επίσης την επίδραση διαφόρων παραγόντων στο σχηματισμό των αστεροειδών πολυμερών όπως η ανταλλαγή αλογόνου, ο διαλύτης, η προσθήκη Cu(II), η αναλογία διασταυρωτή προς μακρομονομερές και ο χρόνος αντίδρασης. Όλα τα αστεροειδή πολυμερή παρασκευάστηκαν από μακρομονομερή *Pt*BA με μοριακό βάρος 6900 g mol⁻¹. Από τους τρεις διασταυρωτές που χρησιμοποιήθηκαν, με το EGDMA παρατηρήθηκε πήξη του συστήματος σε 1.5 ώρες, ενώ με τους άλλους δύο διασταυρωτές δεν παρατηρήθηκε πήξη ακόμα και μετά από 20 ώρες. Από το χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) παρατήρησαν ότι αυτά που παρασκευάστηκαν με BDDA παρουσίαζαν πολύ μεγάλα μοριακά βάρη και πλατιές κατανομές μοριακών βαρών λόγω

σύζευξης αστεροειδών πολυμερών (Σχήμα 1.6), ενώ με το DVB παρασκευάστηκαν αστεροειδή πολυμερή με σχετικά στενή κατανομή μοριακών βαρών. Αφού επιλέχθηκε το DVB σαν ο καλύτερος διασταυρωτής, μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας του ως προς το μακροεκκινητή. Βρέθηκε ότι αυξάνοντας την αναλογία διασταυρωτή προς PtBA το μοριακό βάρος αυξανόταν, με την ιδανικότερη αναλογία DVB/PtBA να ισούται με 15/1 όπου παρατηρήθηκε η μεγαλύτερη απόδοση αλλά και σχετικά στενή κατανομή μοριακών βαρών. Μελετώντας την επίδραση της προσθήκης Cu(II) και της ανταλλαγής αλογόνου παρατήρησαν ότι μόνο η ανταλλαγή αλογόνου στον καταλύτη (από CuBr σε CuCl) βελτιώνει την απόδοση της αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης (καταλύτης, αναλογία DVB/PtBA) παρατήρησαν ότι ο ιδανικότερος χρόνος αντίδρασης για το σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών σε υψηλή απόδοση και χαμηλή πολυδιασπορά μοριακών βαρών ήταν οι πέντε ώρες. Τέλος, από τη μελέτη της επίδρασης του διαλύτη παρατήρησαν ότι τα καλύτερα αποτελέσματα στο σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών προέκυψαν μετά από αντίδραση σε πολικούς διαλύτες (Zhang et al. 2000).

Η Hadjiyannakou και συνεργάτες συνέθεσαν με πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή του μεθακρυλικού βενζυλεστέρα (benzyl methacrylate, BzMA) και του μεθακρυλικού μεθυλαιθέρα της εξα(αιθυλενογλυκόλης) [hexa(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate, HEGMA] με χρήση του διασταυρωτή EGDMA. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν αστεροειδή συμπολυμερή με τρεις διαφορετικές συνολικές συστάσεις σε υδρόφοβο μονομερές, 39, 53 και 70 %, και τέσσερις διαφορετικές αρχιτεκτονικές, αστεροειδή συμπολυμερή με βραχίονες AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή, τυχαία συμπολυμερή αλλά και ετεροβραχιονικά αστεροειδή συμπολυμερή. Το θεωρητικό μοριακό βάρος των βραχιόνων διατηρήθηκε σταθερό στα 5000 g mol^{-1} . Η σύσταση των αστεροειδών συμπολυμερών επιβεβαιώθηκε με NMR, ενώ τα απόλυτα μοριακά βάρη και οι αριθμοί βραχιόνων προσδιορίστηκαν με SLS. Τα μοριακά βάρη κυμαίνονταν μεταξύ 130000 και $720000 \text{ g mol}^{-1}$ χωρίς να έχει παρατηρηθεί κάποια συγκεκριμένη τάση σε σχέση με τη σύσταση και την αρχιτεκτονική (Hadjiyannakou et al. 2005).

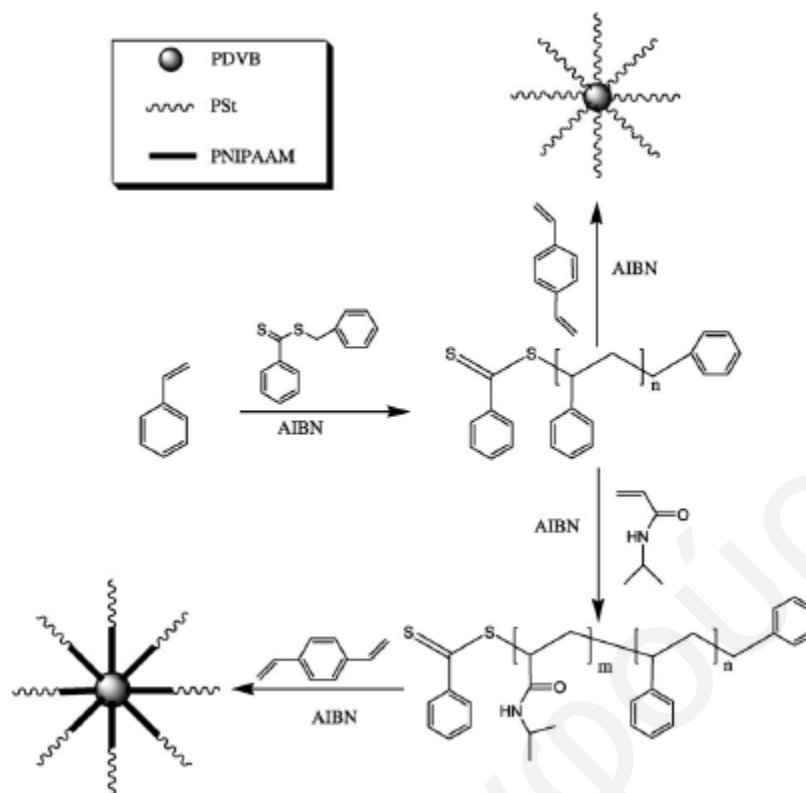
Η Georgiou και συνεργάτες παρασκεύασαν επίσης με GTP διπλά υδρόφιλα αστεροειδή συμπολυμερή του DMAEMA και HEGMA με το διασταυρωτή EGDMA. Συγκεκριμένα, συνέθεσαν ετεροβραχιονικά αστεροειδή συμπολυμερή, ομοβραχιονικά αστεροειδή συμπολυμερή με βραχίονες AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και τυχαία συμπολυμερή αλλά και ομοπολυμερή αστεροειδή του DMAEMA. Όλοι οι βραχίονες είχαν τον ίδιο βαθμό πολυμερισμού. Η σύσταση των αστεροειδών πολυμερών επιβεβαιώθηκε με NMR. Τα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τις υδροδυναμικές τους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διαμέτρους σε νερό με χρήση DLS. Οι μετρήσεις DLS σε νερό απέδειξαν την παρουσία συσσωματωμάτων σε όλα τα αστεροειδή πολυμερή με εξαίρεση το τυχαίο συμπολυμερές, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις η υδροδυναμική διάμετρος συμφωνούσε σε μεγάλο βαθμό με τη θεωρητικά αναμενόμενη (Georgiou et al. 2005).

Ο Gao και συνεργάτες παρασκεύασαν με ATRP αστεροειδή πολυμερή με βραχίονες PBA και διασταυρωτή το DVB και αστεροειδή πολυμερή με βραχίονες PEO και διασταυρωτή EGDMA (Gao et al. 2006, Gao et al. 2007). Συγκεκριμένα, σε μία εργασία τους αναφέρουν ότι παρατήρησαν ότι στις 77 ώρες της αντίδρασης σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών του BA, τα πολυμερή είχαν μοριακό βάρος 54700 g mol^{-1} και απόδοση 79%. Στη συνέχεια, προστέθηκε ποσότητα DVB και το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών αυξήθηκε στις 61000 g mol^{-1} και η απόδοση αυξήθηκε σε 93%, ενώ η πολυδιασπορά παρέμεινε χαμηλή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν πραγματοποιήθηκε σύζευξη των αστεροειδών πολυμερών. Αντίθετα, στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών του PEO η αντίδραση είχε απόδοση 95% στις 26 ώρες χωρίς να απαιτείται επιπλέον προσθήκη διασταυρωτή. Η διαφορά αυτή αποδίδεται στις μικρότερες στερικές παρεμποδίσεις των βραχιόνων PEO (Gao et al. 2007). Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατήρησαν και στις δύο εργασίες τους.

Οι Zhang και Chen αναφέρουν τη σύνθεση ομοπολυμερών αστεροειδών του στυρενίου με RAFT. Ο διασταυρωτής που χρησιμοποιήθηκε για τη σύζευξη των γραμμικών αλυσίδων PS και το σχηματισμό των αστεροειδών πολυμερών ήταν το DVB (Zhang και Chen 2006). Μία άλλη εργασία που αναφέρει τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με RAFT είναι αυτή των Zheng και Pan. Στην εργασία αυτή παρασκευάστηκαν αστεροειδή πολυμερή με βραχίονες ομοπολυμερή PS και αστεροειδή πολυμερή με βραχίονες διαδρομερή συμπολυμερή PS-*b*-PNIPAM όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.7. Και στις δύο περιπτώσεις ως διασταυρωτής χρησιμοποιήθηκε το DVB.



Σχήμα 1.7. Πορεία σύνθεσης αστεροειδών πολυμερών με RAFT (Zheng και Pan 2005).

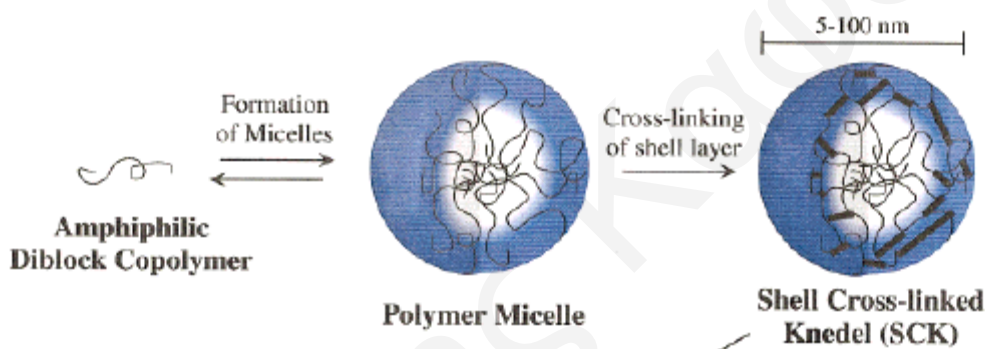
Οι συγγραφείς μελέτησαν επίσης την επίδραση της αναλογίας του DVB ως προς το μακρομόριο RAFT (PS) και του χρόνου της αντίδρασης. Παρατήρησαν ότι αυξάνοντας την αναλογία DVB/PS το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών αυξανόταν αφού αυξανόταν το μέγεθος του πυρήνα με αποτέλεσμα να μπορεί να ενσωματώσει περισσότερους βραχίονες. Σε πολύ μεγάλες, όμως, αναλογίες DVB/PS παρατηρήθηκε πήξη του συστήματος. Χρησιμοποιώντας την ιδανική αναλογία DVB/PS 35/1 μελέτησαν την επίδραση του χρόνου στο σχηματισμό των αστεροειδών πολυμερών. Παρατήρησαν ότι μέχρι τις εννέα ώρες τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν μονοκόρυφη κατανομή μοριακών βαρών και ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό μη ενσωματωμένου γραμμικού πολυμερούς, ενώ μετά από τις εννέα ώρες τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν δικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών και η παρουσία γραμμικού πολυμερούς ήταν εμφανής ακόμα και στις 46 ώρες (Zheng και Pan 2005).

1.2.3. Μικύλια Διασταυρωμένα στο Κέλυφος

Η υδρόφιλη-υδρόφοβη φύση των αμφιφιλικών συμπολυμερών οδηγεί στο σχηματισμό μικυλίων σε ένα εκλεκτικό διαλύτη, ο οποίος διαλυτοποιεί το ένα από τα δύο τμήματα αλλά όχι και το άλλο. Επομένως, τα μικύλια πολυμερών είναι αμφιφιλικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

σωματίδια με διαστάσεις 20-200 nm που σχηματίζονται από την αυτοσυγκρότηση αδρομερών συμπολυμερών στο διάλυμα. Σε ένα μικύλιο το διαλυτό τμήμα εκτείνεται στη φάση του διαλύτη, και αποτελεί το κέλυφος, ενώ το αδιάλυτο τμήμα συσσωματώνεται σε μία φάση πλούσια σε πολυμερές, που αποτελεί τον πυρήνα, ώστε να ελαχιστοποιήσει την επαφή πολυμερούς-διαλύτη. Το 1996 η Karen L. Wooley και συνεργάτες σχεδίασαν μία μέθοδο για την παρασκευή σφαιρικών μακρομορίων με μοναδική δομή και λειτουργικότητα που αποτελούνται από μία στατική (μη ρευστή) αλλά διαπερατή διασταυρωμένη περιοχή στο κέλυφος και μία ρευστή μη-διασταυρωμένη περιοχή στον πυρήνα. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει σαν πρώτο στάδιο τη σύνθεση γραμμικών αδρομερών συμπολυμερών, ακολούθως την αυτοσυγκρότησή τους σε μικύλια και, τέλος, τη διασταύρωση του τμήματος των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται στο κέλυφος του μικυλίου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8 (Thurmond et al. 1996).



Σχήμα 1.8. Πορεία σύνθεσης των SCM (Wooley 2000).

Τα νανοσωματίδια αυτά ονομάστηκαν από τη Wooley shell cross-linked knedels (SCK), ή πιο γενικά μικύλια διασταυρωμένα στο κέλυφος (shell cross-linked micelles, SCM) τα οποία αποτελούν ένα υβρίδιο μεταξύ δενδριμερών, κοίλων σφαιρών και μικυλίων αδρομερών συμπολυμερών. Η διασταύρωση στο κέλυφος έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός πλέγματος στην περιφέρεια του σωματιδίου που προσδίδει μία σταθερότητα στα μικύλια ώστε να μπορούν να διατηρήσουν την αρχιτεκτονική τους σε οποιοδήποτε περιβάλλον και αν βρεθούν. Το πλέγμα αυτό που βρίσκεται στην περιφέρεια του σωματιδίου δρα και σαν μεμβράνη και με τον τρόπο αυτό μπορεί να ελέγχει τη μεταφορά ξένων μορίων από και προς τον πυρήνα του σωματιδίου. Επομένως, τα SCM διατηρούν τη μορφολογία πυρήνα-κελύφους των πρόδρομων μικυλίων αλλά ταυτόχρονα είναι και πολύ πιο σταθερά από τα μικύλια, άρα παρουσιάζουν όλα τα πλεονεκτήματα που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

τα καθιστούν ικανά υλικά για πάρα πολλές εφαρμογές και υπό οποιεσδήποτε συνθήκες απαιτεί η κάθε εφαρμογή.

Αυτά τα νανοσωματίδια με μορφολογία πυρήνα-κέλυφους μπορούν να δράσουν ως υποδοχείς καταλυτών, νανοαντιδραστήρων ή άλλων μορίων και να χρησιμοποιηθούν ως νανοσυσκευές με μοναδικές μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες. Σημαντική είναι και η εφαρμογή τους στη βιοϊατρική και βιοτεχνολογία αφού μπορούν να δεσμεύσουν διάφορα βιομόρια όπως πρωτεΐνες και ένζυμα, και να χρησιμοποιηθούν ως βιομιμητικά και βιολογικοί μεταφορείς. Είναι μία νέα οικογένεια υλικών που μπορεί να προσφέρει πολλά στον τομέα της απόδοσης φαρμάκων, αφού τα συγκεκριμένα σωματίδια έχουν την ικανότητα να αποθηκεύσουν το φάρμακο και να το απελευθερώσουν όταν βρεθεί στο κατάλληλο περιβάλλον. Η ικανότητα ενσωμάτωσης ξένων μορίων στο εσωτερικό τους τα καθιστά ικανά για να εφαρμοστούν στην παρασκευή τεχνητών ιστών. Χρησιμοποιούνται επίσης σαν πληρωτικά υλικά και σαν υλικά επικάλυψης. Τέλος, τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και στην προστασία του περιβάλλοντος αφού έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και περιβαλλοντικούς ρύπους.

Τα πρώτα SCM παρασκευάστηκαν από διαδρομερή συμπολυμερή και αποτελούνταν από ένα υδρόφιλο διασταυρωμένο κέλυφος και ένα υδρόφοβο μη-διασταυρωμένο πυρήνα. Ως προς τη βελτίωσή τους, διερευνήθηκε η επίδραση της σύστασης και των διαστάσεων τόσο του πυρήνα όσο και του κελύφους καθώς και η φύση του πυρήνα και του κελύφους. Επομένως, παρασκευάστηκαν στη συνέχεια SCM βασισμένα σε διαδρομερή συμπολυμερή στα οποία ο πυρήνας ή/και το κέλυφος παρουσίαζαν κάποιες ιδιότητες όπως για παράδειγμα (1) οι αποικοδομήσιμοι πυρήνες που είχαν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό κοίλων σωματιδίων, (2) πυρήνες οι οποίοι μπορούσαν να είναι είτε υδρόφοβοι είτε υδρόφιλοι ανάλογα με το pH ή τη θερμοκρασία, με αποτέλεσμα να προκύπτουν σωματίδια με υδρόφιλο πυρήνα και κέλυφος και (3) σωματίδια που αποτελούνταν από θετικά φορτισμένο πυρήνα και αρνητικά φορτισμένο κέλυφος ή και αντίστροφα. Μία άλλη κατηγορία SCM που παρασκευάστηκαν για βελτίωση των ιδιοτήτων τους ήταν αυτά που ήταν βασισμένα σε τριαδρομερή τριπολυμερή και αποτελούνταν από ένα μη διασταυρωμένο εξωτερικό κέλυφος, ένα ενδιάμεσο διασταυρωμένο κέλυφος και ένα μη-διασταυρωμένο πυρήνα.

1.2.3.1. Διαδρομερή Συμπολυμερή

Πιο κάτω παρατίθεται βιβλιογραφική ανασκόπηση της σύνθεσης τέτοιων νανοσωματιδίων καθώς επίσης και ο χαρακτηρισμός τους ως προς τη μορφολογία και το μέγεθός τους. Τα νανοσωματίδια αυτά είναι βασισμένα σε διαδρομερή συμπολυμερή και

διαχωρίζονται σε τρεις τύπους ανάλογα με τον πυρήνα τους: αυτά που αποτελούνται από (α) υδρόφοβο ή (β) υδρόφιλο πυρήνα και (γ) αυτά που αντί πυρήνα έχουν μία κοιλότητα.

1.2.3.1.1 Υδρόφοβος Πυρήνας

Η Wooley και συνεργάτες (Thurmond et al. 1996) ήταν οι πρώτοι που δημοσίευσαν το σχεδιασμό της μεθόδου για την παρασκευή των SCM. Για να πραγματοποιηθεί η σύνθεση αυτή παρασκευάστηκε με ανιοντικό πολυμερισμό το διαδρομερές συμπολυμερές PS-*b*-PVP. Στην περίπτωση αυτή το PS αποτελούσε το υδρόφοβο τμήμα και το PVP, μετά από αντίδρασή του με π-χλωρομεθυλοστυρένιο [*p*-(chloromethyl)styrene] που δίνει το τεταρτοταγές πυριδινικό άλας, αποτελούσε το υδρόφιλο τμήμα. Το συμπολυμερές αυτό σε διάλυμα 2.5:1 H₂O:THF σχημάτισε μικύλια, όπου στη συνέχεια απομακρύνθηκε το THF και προστέθηκε ο υδατοδιαλυτός εκκινητής ελευθέρων ριζών 4,4'-αζωδισ(4-κυανοβαλερικό οξύ) [4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid)]. Ακολούθως, το μίγμα ακτινοβολήθηκε στα 254 nm για 24 h ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί η διασταύρωση των πλευρικών ομάδων του PVP στο περιφερειακό υδατικό στρώμα. Από μετρήσεις AFM βρέθηκε ότι τα σωματίδια αυτά είχαν σφαιρική δομή με διάμετρο 23 nm με στενή κατανομή μεγέθους (Thurmond et al. 1996).

Οι ίδιοι συγγραφείς (Thurmond et al. 1997) μελέτησαν την επίδραση της σύστασης των αμφιφιλικών αδρομερών συμπολυμερών προπομπών των SCM καθώς και τις συνθήκες της αντίδρασης στο σχηματισμό, το σχήμα και το μέγεθος των SCM. Οι προκύπτουσες επιδράσεις στο σχήμα και μέγεθος των SCM χαρακτηρίστηκαν με AFM. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν συμπολυμερή από την πρώτη δημοσίευση σε SCM αποτελούμενα από έναν υδρόφοβο πυρήνα PS και ένα υδρόφιλο διασταυρωμένο κέλυφος PVP (Thurmond et al. 1996). Η πρώτη παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η σύσταση του αδρομερούς συμπολυμερούς. Για το σκοπό αυτό σχηματίστηκαν μικύλια τριών συμπολυμερών (ξεχωριστά), με διαφορετική σύσταση στα δύο μονομερή, και ακολούθως το υδρόφιλο τμήμα της κορώνας διασταυρώθηκε στον ίδιο βαθμό. Η πρώτη εμφανής παρατήρηση ήταν η διαφορετική διαλυτότητα των τριών SCM. Επίσης, τα τρία αυτά SCM είχαν διαφορετικές διαμέτρους όπως προσδιορίστηκαν από μετρήσεις AFM, και βρέθηκαν ίσες με 9, 15 και 23 nm και αυξάνονταν με την αύξηση του τμήματος PS. Υπολογίστηκε ακόμα ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων σε κάθε SCM και βρέθηκε να είναι 12, 79 και 290 και να αυξάνεται επίσης με αύξηση του μήκους του τμήματος του PS. Επομένως, η διαφορά στον αριθμό συσσωμάτωσης των αδρομερών συμπολυμερών κατά το σχηματισμό των μικυλίων επιδρά και στο μέγεθος των SCM. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του χρόνου για το σχηματισμό των μικυλίων. Συγκεκριμένα, τα τρία αδρομερή

συμπολυμερή με τη διαφορετική σύσταση αφέθηκαν να σχηματίσουν μικύλια για λιγότερο χρόνο από ό,τι προηγουμένως και στη συνέχεια διασταυρώθηκαν στον ίδιο βαθμό. Τα SCM που σχηματίστηκαν είχαν διαμέτρους 7, 14 και 19 nm. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι όσο πιο μικρός ήταν ο χρόνος της μικυλιοποίησης τόσο πιο μικρά ήταν και τα σωματίδια που σχηματίστηκαν. Τέλος, εξετάστηκε η επίδραση του βαθμού διασταύρωσης στο μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, συνθέτοντας SCM με την ίδια σύσταση στο αδρομερές συμπολυμερές αλλά με διαφορετικό βαθμό διασταύρωσης στο υδρόφιλο κέλυφος. Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του βαθμού διασταύρωσης μειωνόταν το μέγεθος των σωματιδίων αλλά όχι ο αριθμός συσσωμάτωσης (Thurmond et al. 1997).

Η Wooley και συνεργάτες (Huang et al. 1997) προχώρησαν με τη σύνθεση SCM τα οποία ήταν βασισμένα στο διαδρομερές συμπολυμερές PS-*b*-PAA. Το συμπολυμερές αυτό σε διάλυμα H₂O/THF σχημάτισε μικύλια με το PS στον πυρήνα και το PAA στο κέλυφος. Τέλος, οι πλευρικές καρβοξυλικές ομάδες του υδρόφιλου τμήματος στο κέλυφος του μικυλίου διασταυρώθηκαν με χρήση 2,2'-(αιθυλενοδιοξυ)-δι(αιθυλαμίνη)ς [2,2'-(ethylenedioxy)-bis(ethylamine)] για να προκύψουν τα SCM. Το μέγεθος και το σχήμα των μη διασταυρωμένων μικυλίων καθώς και των SCM παρατηρήθηκαν σε στερεή κατάσταση με AFM και TEM και σε διάλυμα με DLS. Τα μικύλια του συμπολυμερούς PS-*b*-PAA ήταν διεσπαρμένα στο υπόστρωμα και ένα κέλυφος περιέβαλλε κάθε σωματίδιο. Το μέσο ύψος των μικυλίων αυτών βρέθηκε να είναι 17 nm. Αντίθετα, τα SCM σχημάτιζαν τακτικά συσσωμάτωμα σφαιρικών σωματιδίων χωρίς ορατά κελύφη και το μέσο ύψος τους βρέθηκε να είναι 24 nm. Η διαφορά στη συσσωμάτωση των σωματιδίων οφείλεται στη διαφορετική επιφανειακή πολικότητα, ενώ η διαφορά στο ύψος τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα μη διασταυρωμένα μικύλια απλώνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος (mica) ενώ τα SCM, λόγω της διασταύρωσης, παρουσίαζαν μηχανική σταθερότητα και παρέμεναν σφαιρικά στην επιφάνεια του υποστρώματος. Από τις μετρήσεις TEM βρέθηκε ότι τα μικύλια είχαν ελλειψοειδές σχήμα και η μέση διάμετρος τους ήταν 26 nm, ενώ τα SCM είχαν σφαιρικό σχήμα και διάμετρο 28 nm και λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα και τη σύσταση υπολογίστηκε η διάμετρος του πυρήνα και το πάχος του κελύφους να είναι 22 και 3 nm, αντίστοιχα. Η διάμετρος των SCM σε υδατικό διάλυμα όπως προσδιορίστηκε από τη DLS βρέθηκε να είναι 37 nm. Η αυξημένη διάμετρος των σωματιδίων οφείλεται στο γεγονός ότι στις δύο προηγούμενες τεχνικές η μέτρηση γινόταν στη στερεά κατάσταση, ενώ στη DLS η μέτρηση γίνεται σε διάλυμα όπου τα σωματίδια, και συγκεκριμένα το διασταυρωμένο κέλυφος, το οποίο συμπεριφέρεται σαν υδρόπλεγμα, ήταν διογκωμένα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει υπολογιστεί ότι με τη διογκωση το κέλυφος είχε πάχος ίσο με 7.5 nm (Huang et al. 1997).

Ο Ding και Liu συνέθεσαν το διαδρομερές συμπολυμερές του S και του του μεθακρυλικού 2-κανελλοϋλαιθυλεστέρα (2-cinnamoylethyl methacrylate, CEMA). Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο συμπολυμερή, ένα με ίσο αριθμό μονάδων S και CEMA και ένα με περισσότερες μονάδες CEMA. Σε μίγμα διαλυτών THF/ακετονιτριλίου (AN), τα συμπολυμερή αυτά σχημάτισαν μικύλια με το PS στον πυρήνα και το PCEMA στο κέλυφος του μικυλίου. Η διάμετρος των μικυλίων βρέθηκε από TEM να είναι ίση με ~ 48 nm και για τα δύο συμπολυμερή, ενώ η υδροδυναμική διάμετρος βρέθηκε ίση με 62 και 68 nm, αντίστοιχα. Ακολούθως, τα μικύλια φωτοδιασταυρώθηκαν στο κέλυφος με έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία 260 nm. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του ποσοστού διασταύρωσης των μονάδων CEMA στο μέγεθος των SCM. Τα SCM του πολυμερούς με το μεγαλύτερο ποσοστό PCEMA και 30 % διασταύρωση είχαν διάμετρο ~ 24 nm, όπως προσδιορίστηκε από TEM. Παρατηρήθηκε ότι τα SCM είχαν τη μισή διάμετρο από τα αντίστοιχα μη διασταυρωμένα μικύλια επειδή με τη διασταύρωση τα SCM διατηρούν τη σφαιρική δομή τους σε αντίθεση με τα μικύλια τα οποία εμφανίζονταν πεπλατυσμένα. Αντίθετα, η υδροδυναμική διάμετρος παρέμενε σταθερή στα 70 nm για ποσοστό διασταύρωσης < 40 %. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για τα SCM των πολυμερών με την ίδια σύσταση σε PS και PCEMA τα οποία για βαθμούς διασταύρωσης 3.3, 6.1 και 15.2 % είχαν υδροδυναμική διάμετρο 62, 62 και 64 nm, αντίστοιχα. Αντίθετα, με περαιτέρω αύξηση του ποσοστού διασταύρωσης παρατηρήθηκε μία απότομη αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο των SCM. Συγκεκριμένα, τα SCM των πολυμερών με το μεγαλύτερο ποσοστό PCEMA για ποσοστό διασταύρωσης 39 και 52 % είχαν υδροδυναμική διάμετρο 92 και 130 nm, αντίστοιχα. Εξέτασαν επίσης την επίδραση του διαλύτη στη δομή των SCM. Στο μίγμα διαλυτών THF/AN και σταθερό μικρό ποσοστό διασταύρωσης η υδροδυναμική διάμετρος βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση του THF αφού το THF είναι καλός διαλύτης και για τα δύο τμήματα. Στην περίπτωση των SCM με την ίδια σύσταση στα δύο μονομερή η υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε από 64 σε 120 nm, ενώ για τα SCM με μεγαλύτερο ποσοστό PCEMA η αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο ήταν από 70 σε 90 nm (Ding και Liu 1998).

Ο Sanji και συνεργάτες συνέθεσαν με ανιοντικό πολυμερισμό διαδρομερή συμπολυμερή του 1,1-διμεθυλο-2,2-διεξυλοδιισιλενίου (1,1-dimethyl-2,2-dihexyldisilene, MHS) και του MAA, τα οποία σε υδατικό διάλυμα σχημάτισαν μικύλια με το PMHS στον πυρήνα και το PMAA στο κέλυφος, με μέση υδροδυναμική διάμετρο 170 nm. Ακολούθως, με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ του διάμινου διασταυρωτή 1,10-διαζα-4,7-διοξαδεκανίου και των καρβοξυλικών ομάδων του PMAA, στην περιφέρεια του μικυλίου, προέκυψαν τα SCM. Από μετρήσεις DLS σε THF βρέθηκε ότι τα SCM είχαν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

υδροδυναμική διάμετρο 230 nm, ενώ τα αντίστοιχα πρόδρομα μικύλια διασπώνταν σε THF. Η αύξηση που παρατηρήθηκε στη διάμετρο των SCM σε σχέση με τα μικύλια οφείλεται στη διόγκωση του πυρήνα PMHS στο THF. Αντίθετα, σε νερό τα SCM είχαν μικρότερη υδροδυναμική διάμετρο 160 nm λόγω της συρρίκνωσης του υδρόφοβου πυρήνα. Από πειράματα AFM, βρέθηκε ότι τα σωματίδια αυτά ήταν σφαιρικά με διάμετρο 25 nm (Sanjii et al. 1999).

Ο Zhang και συνεργάτες συνέθεσαν με ATRP διαδρομερή συμπολυμερή της μεθακρυλικής σολκετάλης (solketal methacrylate, SMA) και του DMAEMA. Το αδρομερές συμπολυμερές αυτό σχημάτισε μικύλια σε μίγμα διαλυτών H₂O:THF, 95:5, με το PSMA να αποτελεί τον πυρήνα και το PDMAEMA το κέλυφος του μικυλίου. Η μέση υδροδυναμική διάμετρος των μικυλίων αυτών σε H₂O:THF 95:5 όπως προσδιορίστηκε από DLS ήταν 77 nm, ενώ από TEM σε στερεά κατάσταση προέκυψε ότι τα μικύλια αυτά ήταν σφαιρικά με διάμετρο ~ 40 nm. Ακολούθως, τα μικύλια διασταυρώθηκαν στο κέλυφος με αντίδραση του 1,2-δισ(2-ιωδοαιθοξυ)αιθανίου [1,2-bis-(2-iodoethoxy)ethane, BIEE] με τις ομάδες του DMAEMA. Η διάμετρος των SCM όπως προέκυψε από TEM παρέμενε σταθερή, ~ 40 nm, ενώ η υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε από 77 σε 134 nm. Η αύξηση αυτή οφείλεται πιθανόν στη μεγαλύτερη διόγκωση των σωματιδίων λόγω του μερικώς φορτισμένου κελύφους που προκύπτει από τη διασταύρωση των μονάδων του DMAEMA. Η πλευρική ομάδα του SMA έχει την ικανότητα να υδρολύεται σε όξινες συνθήκες δίνοντας μεθακρυλικό γλυκερινεστέρα (glyceryl methacrylate, GMA). Έτσι, μετά από υδρόλυση του PSMA, παρατηρήθηκε ότι η υδροδυναμική διάμετρος των μη διασταυρωμένων μικυλίων μειώθηκε από 77 σε 7 nm κάτι που υποδηλώνει τη διάλυση των μικυλίων αφού σε αυτό το μίγμα διαλυτών και τα δύο τμήματα του συμπολυμερούς είναι διαλυτά. Αντίθετα, η υδρόλυση του πυρήνα PSMA στα SCM δεν προκάλεσε σημαντικές αλλαγές στη δομή αφού, όπως βρέθηκε από TEM και DLS, η διάμετρος ήταν 45 και 129 nm, αντίστοιχα (Zhang et al. 2000).

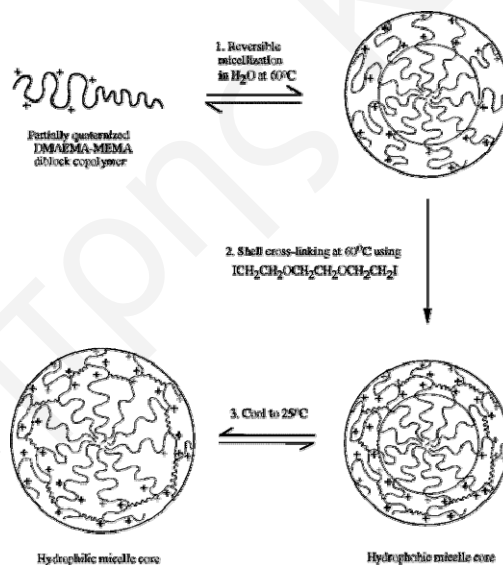
Η Wooley και συνεργάτες συνέθεσαν με ανιοντικό πολυμερισμό το διαδρομερές συμπολυμερές P_tBA₉₀-*b*-PMA₂₄₀, το οποίο με εκλεκτική υδρόλυση έδωσε το συμπολυμερές PAA₉₀-*b*-PMA₂₄₀. Ακολούθως, το συμπολυμερές αυτό σε διάλυμα H₂O/THF σχημάτισε μικύλια με το PMA στον πυρήνα και το PAA στο κέλυφος. Τέλος, οι πλευρικές καρβοξυλικές ομάδες του υδρόφιλου τμήματος στο κέλυφος του μικυλίου διασταυρώθηκαν για να προκύψουν τα SCM. Τα SCM χαρακτηρίστηκαν ως προς το μέγεθος και τη μορφολογία τους με DLS, TEM και AFM. Από το DLS βρέθηκε ότι η υδροδυναμική τους διάμετρος στο νερό ήταν 48 ± 2 nm. Ο χαρακτηρισμός τους με AFM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

έδωσε μέσο ύψος 6.2 ± 2.2 nm και διάμετρο 51.2 ± 5.8 nm, ενώ από το TEM βρέθηκε διάμετρος για τα μικύλια αυτά ίση με 30.3 ± 2.6 nm (Ma et al. 2001).

1.2.3.1.2. Υδρόφιλος Πυρήνας

Ο Armes και συνεργάτες (Bütün et al. 1998) συνέθεσαν για πρώτη φορά μικύλια διασταυρωμένα στο κέλυφος με την υδροφιλικότητα του πυρήνα να ποικίλει με τη θερμοκρασία. Για το σκοπό αυτό παρασκεύασαν με GTP διαδρομερή συμπολυμερή του DMAEMA και του μεθακρυλικού *N*-(μορφολινο)αιθυλεστέρα [*N*-(morpholino)ethyl methacrylate, MEMA]. Ακολούθησε μερική μεθυλίωση του DMAEMA σε ποσοστό 30% με χρήση ιωδομεθανίου. Συγκεκριμένα, η μικυλιοποίηση πραγματοποιήθηκε σε υδατικό διάλυμα Na_2SO_4 0.1 M σε pH 10 και σε θερμοκρασία 60 °C. Υπό αυτές τις συνθήκες το MEMA γίνεται υδρόφοβο και σχηματίζει τον αδιάλυτο πυρήνα, ενώ το μερικώς μεθυλιωμένο και θετικά φορτισμένο DMAEMA αποτελεί το κέλυφος του μικυλίου. Χαρακτηρισμός των μικυλίων αυτών στους 60 °C με DLS έδωσε μία μέση υδροδυναμική διάμετρο 36 nm. Ο σχηματισμός των SCM πραγματοποιήθηκε με τη διασταύρωση των μη-μεθυλιωμένων ομάδων DMAEMA με προσθήκη BIEE. Η πορεία σύνθεσης των SCM φαίνεται στο Σχήμα 1.9.



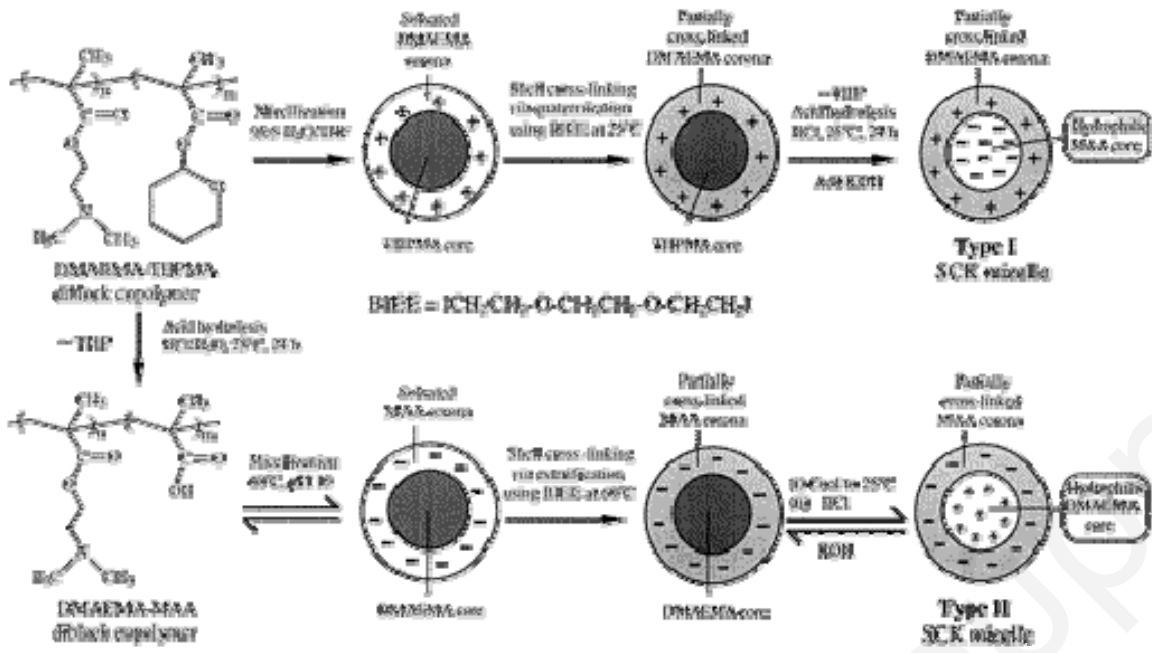
Σχήμα 1.9. Πορεία σύνθεσης των SCM βασισμένων στο διαδρομερές συμπολυμερές PDMAEMA-*b*-PMEMA (Bütün et al. 1998).

Η δομή των SCM επιβεβαιώθηκε με DLS. Βρέθηκε ότι στους 60 °C είχαν διάμετρο 28 nm ενώ μετά από ψύξη του διαλύματος στους 25 °C η διάμετρος τους ήταν 30 nm. Με τον τρόπο αυτό επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός SCM γιατί εάν η διασταύρωση ήταν ανεπιτυχής τότε δεν θα υπήρχαν μικύλια στους 25 °C αφού στη θερμοκρασία αυτή το τμήμα του MEMA γίνεται υδρόφιλο. Επίσης, η εξέταση δείγματος SCM με TEM

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

επιβεβαίωσε το ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων και τη σφαιρική τους μορφολογία δίνοντας μία διάμετρο των 20 nm. Σημαντική επίσης ήταν και η αλλαγή στη διάμετρο των SCM με την αλλαγή του pH του διαλύματος. Βρέθηκε ότι τα SCM με διάμετρο 30 nm στους 25 °C και pH 10, σε pH 2 διογκώθηκαν και η διάμετρός τους αυξήθηκε στα 38 nm. Η διογκωση αυτή οφείλεται στην περαιτέρω πρωτονίωση του πυρήνα (ομάδων MEMA). Αποδείχτηκε επίσης ότι η επίδραση του pH είναι αντιστρεπτή αφού με αύξησή του (pH 10) η διάμετρος των SCM έγινε 31 nm. Τέλος, με θέρμανση του διαλύματος σε pH 2 από τους 25 °C στους 60 °C παρατηρήθηκε ότι η διάμετρος των μικυλίων μειώθηκε από 38 σε 32 nm (Bütün et al. 1998).

Οι ίδιοι συγγραφείς (Bütün et al. 1999) συνέθεσαν επίσης τα πρώτα SCM αμφολύτες στα οποία διακρίνονται δύο τύποι ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης. Τα μικύλια Τύπου I τα οποία έχουν ανιοντικούς πυρήνες και κατιοντικά κελύφη και τα μικύλια Τύπου II με κατιοντικούς πυρήνες και ανιοντικά κελύφη. Για τη σύνθεση των αμφολυτικών SCM, παρασκευάστηκε πρώτα το διαδρομερές συμπολυμερές του DMAEMA και του μεθακρυλικού 2-τετραϋδροπυρανυλεστέρα (2-tetrahydropyranyl methacrylate, THPMA). Στο Σχήμα 1.10 παρουσιάζεται η πορεία σύνθεσης των δύο αυτών τύπων SCM. Για τη σύνθεση του Τύπου I SCM σχηματίστηκαν αρχικά μικύλια του συμπολυμερούς PDMAEMA-*b*-PTHPMA σε διάλυμα 95:5 H₂O:THF με το THPMA στον πυρήνα. Ακολούθησε διασταύρωση των μονάδων DMAEMA στο κέλυφος με χρήση του διδραστικού μορίου BIEE σε θερμοκρασία 25 °C και pH 10, όπου και το DMAEMA φορτίζεται μόνιμα θετικά. Τέλος, οι ομάδες τετραϋδροπυρανίου (tetrahydropyran, THP) απομακρύνθηκαν με όξινη υδρόλυση και με ακόλουθη προσθήκη βάσης οι ομάδες του MAA, που προκύπτουν από την υδρόλυση, φορτίστηκαν αρνητικά ούτως ώστε να προκύψουν τα αμφολυτικά SCM. Για τη σύνθεση του Τύπου II SCM, οι ομάδες THP απομακρύνθηκαν από το αρχικό συμπολυμερές με όξινη υδρόλυση. Το προκύπτον συμπολυμερές DMAEMA-MAA σχημάτισε μικύλια σε υδατικό διάλυμα στους 60 °C σε pH 10 με το DMAEMA στον πυρήνα. Η διασταύρωση έγινε με αντίδραση του BIEE με τις μονάδες του MAA. Τέλος, με ψύξη στους 25 °C και προσθήκη HCl το DMAEMA στον πυρήνα πρωτονιώθηκε και φορτίστηκε θετικά, ούτως ώστε να προκύψουν τα αμφολυτικά SCM Τύπου II.



Σχήμα 1.10. Πορεία σύνθεσης των αμφολυτικών SCM (Bütün et al. 1999).

Η δομή των δύο τύπων SCM χαρακτηρίστηκε με DLS και TEM. Οι μετρήσεις DLS έδωσαν διάμετρο 33 και 40 nm για τα Τύπου I και Τύπου II SCM, αντίστοιχα, και από το TEM βρέθηκε ότι τα Τύπου I SCM είχαν διάμετρο 18 nm και τα Τύπου II 25 nm. Το μεγαλύτερο μέγεθος των Τύπου II μικυλίων οφείλεται πιθανόν στη σχετικά ενυδατωμένη φύση του DMAEMA, το οποίο προκαλεί μεγαλύτερη διόγκωση όταν αυτό βρίσκεται στον πυρήνα παρά στο διασταυρωμένο κέλυφος.

Η Wooley και συνεργάτες (Ma et al. 2001) συνέθεσαν SCM βασισμένα στο διαδρομερές συμπολυμερές PAA-*b*-PMA με βαθμούς διασταύρωσης 40 και 100%. Ακολούθως, σε διάλυμα των SCM σε μίγμα THF/H₂O (3:1) προστέθηκε LiOH το οποίο επιλεκτικά διασπά την εστερομάδα του PMA στον πυρήνα αφήνοντας αναλλοίωτη την ομάδα του αμιδίου στο διασταυρωμένο κέλυφος. Έτσι, από τα αμφιφιλικά SCM σχηματίζονται υδρόφιλα SCM με αλυσίδες PAA στον πυρήνα. Τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς το σχήμα και το μέγεθός τους με DLS, AFM και TEM. Από τις μετρήσεις DLS σε νερό για τα SCM με 40% βαθμό διασταύρωσης πριν και μετά την υδρόλυση του πυρήνα παρατηρήθηκε αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο από 40 ± 1 nm σε 89 ± 15 nm για pH 5 και από 42 ± 1 nm σε 108 ± 1 nm για pH 8. Αντίθετα, για τα SCM με 100% βαθμό διασταύρωσης πριν και μετά την υδρόλυση του πυρήνα παρατηρήθηκε αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο από 59 ± 19 nm σε 66 ± 9 nm για pH 5 και από 70 ± 10 nm σε 92 ± 6 nm για pH 8. Η μεγαλύτερη διόγκωση των σωματιδίων που παρατηρήθηκε σε pH 8, σε σχέση με το pH 5, οφείλεται στο γεγονός ότι το ακρυλικό οξύ σε pH 5 είναι μερικώς φορτισμένο ενώ σε pH 8 φορτίζεται αρνητικά πλήρως με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται μεγαλύτερες απωστικές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων

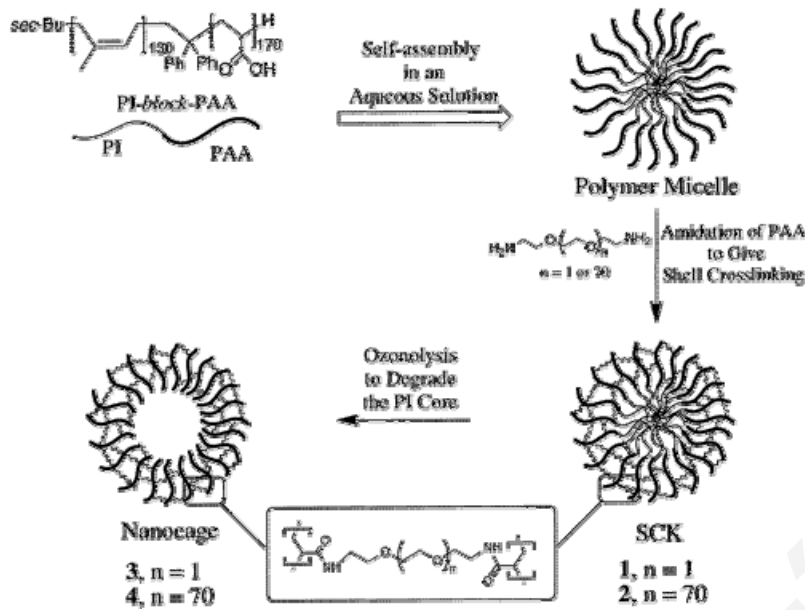
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

του PAA. Τα SCM με 100 % βαθμό διασταύρωσης, όπως ήταν αναμενόμενο, παρουσίασαν μικρότερες μεταβολές στη διάμετρο πριν και μετά την υδρόλυση του πυρήνα και στα δύο pH λόγω των παρεμποδίσεων του διασταυρωμένου κελύφους στη διόγκωση. Από το AFM βρέθηκε ότι τα SCM με 40 % διασταύρωση παρουσίασαν μείωση στο ύψος τους μετά την υδρόλυση του πυρήνα από 6.2 ± 2.2 nm σε 4.3 ± 1.2 nm, ενώ τα SCM με 100 % διασταύρωση παρουσίαζαν μικρή αύξηση (σχεδόν σταθερό) στο ύψος τους από 8.6 ± 1.6 nm σε 9.8 ± 2.5 nm. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα SCM με 40 % βαθμό διασταύρωσης έχουν 60 % ελεύθερες ομάδες οξέος στο κέλυφος και επομένως προσροφούνται πιο ισχυρά στο υπόστρωμα (mica) με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο πεπλατυσμένα. Τέλος, οι μετρήσεις TEM έδειξαν επίσης μικρή αύξηση στη διάμετρο των σωματιδίων μετά την υδρόλυση του πυρήνα, από 30.5 ± 2.6 nm σε 31.8 ± 2.6 nm για τα SCM με 40 % διασταύρωση και από 34.2 ± 4.7 nm σε 35.0 ± 4.5 nm για τα SCM με 100 % διασταύρωση. Επομένως, τα SCM μετά την υδρόλυση του υδρόφοβου πυρήνα σε ξηρή κατάσταση γίνονται επίπεδα και πλατιά (μειώνεται το ύψος τους και αυξάνεται η διάμετρος τους), ενώ σε διάλυμα είναι σφαιρικά και διογκώνονται (Ma et al. 2001).

1.2.3.1.3. Κοίλα Σωματίδια

Τέλος, στην τρίτη και ίσως πιο ενδιαφέρουσα κατηγορία μικυλίων διασταυρωμένων στο κέλυφος, βασισμένων σε διαδρομερή συμπολυμερή, ανήκουν τα SCM στα οποία ο πυρήνας απομακρύνεται με αποικοδόμηση και στη θέση του παραμένει μία κοιλότητα.

Πρωτοπόροι και σε αυτή την κατηγορία SCM ήταν η Wooley και συνεργάτες (Huang et al. 1999). Η πορεία σύνθεσης περιλαμβάνει τρία στάδια: τη μικυλιοποίηση διαδρομερών συμπολυμερών, ακολούθως τη διασταύρωση του τμήματος που αποτελεί το κέλυφος του μικυλίου, και, τέλος, την αποικοδόμηση και την απομάκρυνση του υλικού του πυρήνα ούτως ώστε να παραμείνει μία κοιλότητα στο εσωτερικό του σφαιρικού σωματιδίου. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.11, αρχικά συντέθηκαν τα διαδρομερή συμπολυμερή PI-*b*-PAA, τα οποία σε υδατικό διάλυμα σχημάτισαν μικύλια με το PI στον πυρήνα και το PAA στο κέλυφος. Ακολούθως, με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ διάμινου διασταυρωτών και των καρβοξυλικών ομάδων του PAA στην περιφέρεια του μικυλίου προέκυψαν τα αμφιφιλικά SCM. Τέλος, το PI στον πυρήνα αποικοδομήθηκε με οξονόλυση και απομακρύνθηκε με διάχυση και έτσι προέκυψαν τα κοίλα σφαιρικά σωματίδια.



Σχήμα 1.11. Πορεία σύνθεσης των κοίλων σωματιδίων βασισμένων στο συμπολυμερές PI-*b*-PAA (Huang et al. 1999).

Το μέγεθος, το σχήμα και η δομή των υλικών αυτών χαρακτηρίστηκε με DLS, TEM και AFM. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα μικύλια του PI-*b*-PAA, τα οποία συκρατούνται μόνο με τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις του τμήματος PI μετά την οζονόλυση αποσυντίθενται κάτι που επιβεβαιώθηκε και με DLS αφού έδωσαν υδροδυναμική διάμετρο ίση με 3 ± 2 nm. Αντίθετα, τα SCM είχαν υδροδυναμική διάμετρο 27 ± 9 nm, η οποία μετά την οζονόλυση και απομάκρυνση του υδρόφοβου πυρήνα αυξήθηκε σε 133 ± 1 nm. Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και από το TEM όπου τα SCM είχαν διάμετρο 31 ± 3 nm και τα κοίλα SCM 75 ± 10 nm. Στη σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκε και ένας δεύτερος διάμινο διασταυρωτής με πολύ μεγαλύτερη αλυσίδα για να αποδειχθεί ότι η διάμετρος των κοίλων σωματιδίων εξαρτάται και από το μέγεθος του διασταυρωτή. Σε αυτή την περίπτωση βρέθηκε από το TEM ότι τα SCM που σχηματίστηκαν είχαν διάμετρο 83 ± 32 nm και τα αντίστοιχα κοίλα SCM είχαν διάμετρο 130 ± 35 nm. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώθηκαν και με AFM όπου παρατηρήθηκαν πεπλατυσμένες σφαίρες με διαμέτρους 85 ± 20 nm και 210 ± 90 nm για τα κοίλα SCM με το μικρό και το μεγάλο διασταυρωτή, αντίστοιχα (Huang et al. 1999).

Οι ίδιοι συγγραφείς (Zhang et al. 2000) συνέθεσαν διαδρομερή συμπολυμερή ϵ -καπρολακτόνης (ϵ -caprolactone, CL) και του *t*BA, όπου το πρώτο τμήμα παρασκευάστηκε με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου και το δεύτερο με ATRP. Με ακόλουθη εκλεκτική υδρόλυση προέκυψε το συμπολυμερές PCL-*b*-PAA. Στη συνέχεια τα συμπολυμερή PCL-*b*-PAA σχημάτισαν μικύλια σε νερό με το τμήμα του PCL στον πυρήνα. Τα SCM σχηματίστηκαν από την αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ των καρβοξυλομάδων του υδρόφιλου κελύφους και των αμινομάδων του διάμινο διασταυρωτή 2,2'-(αιθυλενοδιοξυ)-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

δι(αιθυλαμίνη). Ακολουθώντας την πιο πάνω πορεία συνέθεσαν SCM διαφόρων διαστάσεων με χρήση συμπολυμερών με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού και διαφορετική σύσταση σε υδρόφοβο και υδρόφιλο τμήμα. Το σχήμα και το μέγεθος τόσο των μικυλίων όσο και των SCM προσδιορίστηκαν με AFM. Για ένα συγκεκριμένο μικύλιο βρέθηκε ότι είχε πεπλατυσμένη σφαιρική δομή με μέσο ύψος 5 nm, ενώ το αντίστοιχο SCM εμφανίστηκε σαν σωματίδιο με μέσο ύψος 20 nm, κάτι που αποδεικνύει ότι η διασταύρωση του κελύφους του μικυλίου βοηθά στη διατήρηση της τρισδιάστατης δομής τους και ενισχύει τη σταθερότητά τους. Ακολουθώντας, μελέτησαν την επίδραση του βαθμού διασταύρωσης στη δομή των SCM. Για το σκοπό αυτό, προσδιόρισαν με AFM τα χαρακτηριστικά μεγέθη τριών SCM από το ίδιο πρόδρομο συμπολυμερές αλλά με βαθμούς διασταύρωσης 25, 50 και 100%. Το μέσο ύψος των σωματιδίων αυξήθηκε ελάχιστα από 16 σε 18 nm ενώ η μέση διάμετρος παρουσίασε μεγαλύτερη αύξηση από 83 σε 172 nm με αύξηση του βαθμού διασταύρωσης από 25 σε 100 %. Από τα πιο πάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι αν και η διασταύρωση των μικυλίων στο κέλυφος σταθεροποιεί τη δομή τους, τα προκύπτοντα SCM έχουν ελλειψοειδή δομή. Η μορφολογία αυτή των SCMs αποδίδεται στο γεγονός ότι το κρυσταλλικό πολυμερές PCL τείνει να λαμβάνει φυλλώδη διαμόρφωση (lamellar) στον πυρήνα των μικυλίων κάτι που καθορίζει το σχήμα και το μέγεθός τους. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση του βαθμού πολυμερισμού και η σύσταση του συμπολυμερούς στις διαστάσεις των SCM. Για την ίδια σύσταση σε υδρόφιλο και υδρόφοβο τμήμα αλλά διαφορετικό μήκος της αλυσίδας του συμπολυμερούς βρέθηκε ότι το μέσο ύψος αυξήθηκε από 6 σε 10 nm και η μέση διάμετρος από 40 σε 45 nm καθώς βαθμός πολυμερισμού της αλυσίδας αυξήθηκε από 74 σε 270. Ανάλογα αποτελέσματα είχε και η επίδραση της σύστασης. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι με αύξηση της αναλογίας υδρόφοβου / υδρόφιλου τμήματος από 38 % σε 87 %, το μέσο ύψος αυξήθηκε από 10 σε 20 nm και η μέση διάμετρος από 45 σε 109 nm. Η αύξηση αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με την αύξηση της σύστασης σε υδρόφοβο τμήμα αυξάνεται και ο αριθμός συσσωμάτωσης των πολυμερικών αλυσίδων στα μικύλια και τα SCM. Η σύνθεση των κοίλων σωματιδίων πραγματοποιήθηκε με απομάκρυνση του PCL πυρήνα των SCM με εκλεκτική βασική ή όξινη υδρόλυση. Από το AFM παρατηρήθηκε ότι η όξινη υδρόλυση του πυρήνα είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση του μέσου ύψους των σωματιδίων. Παρόμοια αποτελέσματα είχε και η επίδραση της βασικής υδρόλυσης στη δομή των σωματιδίων. Όπως παρατηρήθηκε από το AFM προέκυψαν πιο επίπεδα και πλατειά σωματίδια και, συγκεκριμένα, το μέσο ύψος ενός SCM μετά από βασική υδρόλυση μειώθηκε από 10 σε 6 nm, ενώ η διάμετρος του αυξήθηκε από 45 σε 123 nm (Zhang et al. 2000).

Ο Sakurai και συνεργάτες συνέθεσαν με ανιοντικό πολυμερισμό τα διαδρομερή συμπολυμερή PMHS-*b*-PMAA, τα οποία σε υδατικό διάλυμα σχημάτισαν μικύλια με το PMHS στον πυρήνα και το PMAA στο κέλυφος, τα οποία είχαν μέση υδροδυναμική διάμετρο 170 nm. Ακολούθως, με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ του διάμινου διασταυρωτή 2,2'-(αιθυλενοδιοξυ)-δι(αιθυλαμίνη)ς και των καρβοξυλικών ομάδων του PMAA στην περιφέρεια του μικυλίου προέκυψαν τα SCM. Τέλος, το PMHS στον πυρήνα αποικοδομήθηκε με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (≥ 280 nm) και απομακρύνθηκε με διάχυση, με αποτέλεσμα να προκύψουν τα κοίλα σφαιρικά σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά χαρακτηρίστηκαν επίσης με DLS και βρέθηκε να έχουν διάμετρο 650 nm, πολύ μεγαλύτερη από αυτή των μη διασταυρωμένων μικυλίων και των SCM (170 nm). Η αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο οφείλεται στη διόγκωση του υδρόφιλου κελύφους PMAA μετά την απομάκρυνση του υδρόφοβου πυρήνα PMHS. Όμως, η διάμετρος των κοίλων σωματιδίων μειώθηκε στα 220 nm σε THF λόγω της συρρίκνωσης του διασταυρωμένου κελύφους PMAA κάτω από αυτές τις συνθήκες. Χαρακτηρισμός των SCM και των κοίλων σωματιδίων έγινε και με AFM, όπου σε ξηρή κατάσταση είχαν και τα δύο την ίδια διάμετρο, 100 nm, αλλά διαφορετική μορφολογία, σφαιρικά και κοίλα σωματίδια, αντίστοιχα (Sanji et al. 2000).

Σε μία πιο πρόσφατη δημοσίευση η Wooley και συνεργάτες (Turner και Wooley 2004) συνέθεσαν κοίλα σφαιρικά σωματίδια βασισμένα στο διαδρομερές συμπολυμερές PI-*b*-PAA και μελέτησαν τη δομή των SCM σε διαφορετικούς βαθμούς διασταύρωσης και σε διάφορους χρόνους οζονόλυσης. Παρατήρησαν ότι σε μικρούς χρόνους οζονόλυσης το μέγεθος των σωματιδίων αυξήθηκε με την απομάκρυνση του πυρήνα. Συγκεκριμένα, σε χρόνο 30 λεπτών τα SCM με βαθμό διασταύρωσης 22 % παρουσίασαν αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο από 66 σε 93 nm, ενώ αυτά με 72 % διασταύρωση παρουσίασαν αύξηση στη διάμετρό τους από 63 σε 82 nm. Αντίθετα, σε μεγάλους χρόνους οζονόλυσης παρατηρήθηκε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων επειδή το όζον μπορεί να αποικοδομήσει και αμίδια με την πάροδο του χρόνου και έτσι λαμβάνονται ομοπολυμερή του PAA. Βρέθηκε ότι μετά τη μία ώρα μέχρι και 12 ώρες τα SCM με 22 % διασταύρωση παρουσίαζαν μείωση στο μέγεθός τους από 93 σε 50 nm, σε αντίθεση με αυτά με 72 % διασταύρωση των οποίων η δομή δεν μεταβαλλόταν. Όμως μετά από τις 12 ώρες και τα δύο είδη SCM παρουσίαζαν μείωση στην υδροδυναμική τους διάμετρο, από 50 σε 15 nm και από 82 σε 22 nm για τα SCM με 22 % και 72 % βαθμό διασταύρωσης, αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα έδωσε και το AFM όπου παρατηρήθηκε ότι με την πάροδο του χρόνου οζονόλυσης το ύψος των σωματιδίων μειωνόταν ενώ η διάμετρός τους αυξανόταν.

1.2.3.2. ABΓ Τριαδρομερή Τριπολυμερή

Η στρατηγική σύνθεσης των SCM εδώ βασίζεται σε χρήση ABΓ τριαδρομερών τριπολυμερών, όπου το μεσαίο τμήμα είναι διασταυρώσιμο. Από τα δύο ακρινά τμήματα, το ένα είναι υδρόφοβο για να σχηματίζει μικύλια μέσα στο νερό, ενώ το άλλο είναι υδρόφιλο για να σταθεροποιεί αυτά τα μικύλια. Πρωτοπόροι στη σύνθεση SCM βασισμένων σε τριαδρομερή τριπολυμερή ήταν ο Liu και συνεργάτες των όποιων την έρευνα ακολούθησαν και ο Armes και συνεργάτες. Με τη μελέτη αυτή απέδειξαν ότι τα ABΓ τριαδρομερή τριπολυμερή παρέχουν περισσότερα πλεονεκτήματα στη σύνθεση των SCM έναντι των AB διαδρομερών συμπολυμερών αφού επιτρέπουν τη διασταύρωση στο εσωτερικό κέλυφος ακόμα και σε μεγάλες συγκεντρώσεις πολυμερούς χωρίς να υπάρχει κίνδυνος διασταύρωσης μεταξύ των μικυλίων. Όπως στην περίπτωση των διαδρομερών συμπολυμερών έτσι και στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή η σύνθεση SCM είτε με υδρόφοβο είτε με υδρόφιλο πυρήνα ή ακόμα και κοίλα σωματίδια.

Ο Stewart και Liu συνέθεσαν τα τριαδρομερή τριπολυμερή PI-*b*-PCEMA-*b*-PtBA, τα οποία σε μίγμα THF/MeOH (από 50-99% μεθανόλη) σχημάτισαν μικύλια με τα αδιάλυτα τμήματα PCEMA και PI να αποτελούν το εσωτερικό κέλυφος και τον πυρήνα, αντίστοιχα, και το διαλυτό τμήμα PtBA να αποτελεί το εξωτερικό κέλυφος. Στη συνέχεια τα μικύλια που σχηματίστηκαν φωτοδιασταυρώθηκαν στο εσωτερικό κέλυφος (PCEMA) με έκθεσή τους σε ακτινοβολία 260 nm. Τέλος, ο υδρόφοβος πυρήνας PI απομακρύνθηκε με οζονόλυση σε διαλύτη χλωροφόρμιο. Τα μικύλια που σχηματίστηκαν σε μίγματα THF/MeOH με 52%, 65% και 81% μεθανόλη είχαν υδροδυναμική διάμετρο 88, 84 και 110 nm, αντίστοιχα, ενώ μετά από τη διασταύρωση η διάμετρος των SCM αυξήθηκε ελαφρώς σε 96, 88 και 118 nm, αντίστοιχα. Το σφαιρικό τους σχήμα επιβεβαιώθηκε με TEM και η διάμετρος βρέθηκε ίση με ~32 nm. Μετά τη διαλυτοποίηση των SCM σε χλωροφόρμιο η διάμετρος τους αυξήθηκε περισσότερο και βρέθηκε ίση με 134, 114 και 138 nm, αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή ήταν αναμενόμενη αφού τα τμήματα PCEMA και PBA διογκώνονται περισσότερο σε χλωροφόρμιο παρά στο μίγμα THF/MeOH. Τα SCM που παρασκευάστηκαν σε 81% μεθανόλη (μίγμα THF/MeOH) χαρακτηρίστηκαν με SLS και DLS σε THF και βρέθηκε ότι η γυροσκοπική τους διάμετρος (D_g) ήταν ίση με 49 nm και η υδροδυναμική τους διάμετρος ίση με 65 nm ($D_h/D_g = 1.33$). Η διαφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι δεν πρόκειται για ομογενείς σφαίρες ($D_h/D_g = 1.29$) επειδή αποτελούνται από τρία διαφορετικά στρώματα. Μετά την οζονόλυση των τριών SCM σε χλωροφόρμιο η υδροδυναμική διάμετρος μειώθηκε ελάχιστα από 134, 114 και 138 nm σε 130, 112 και 128 nm, ενώ από το TEM βρέθηκε ίση με προηγουμένως ~32 nm (Stewart και Liu 1999).

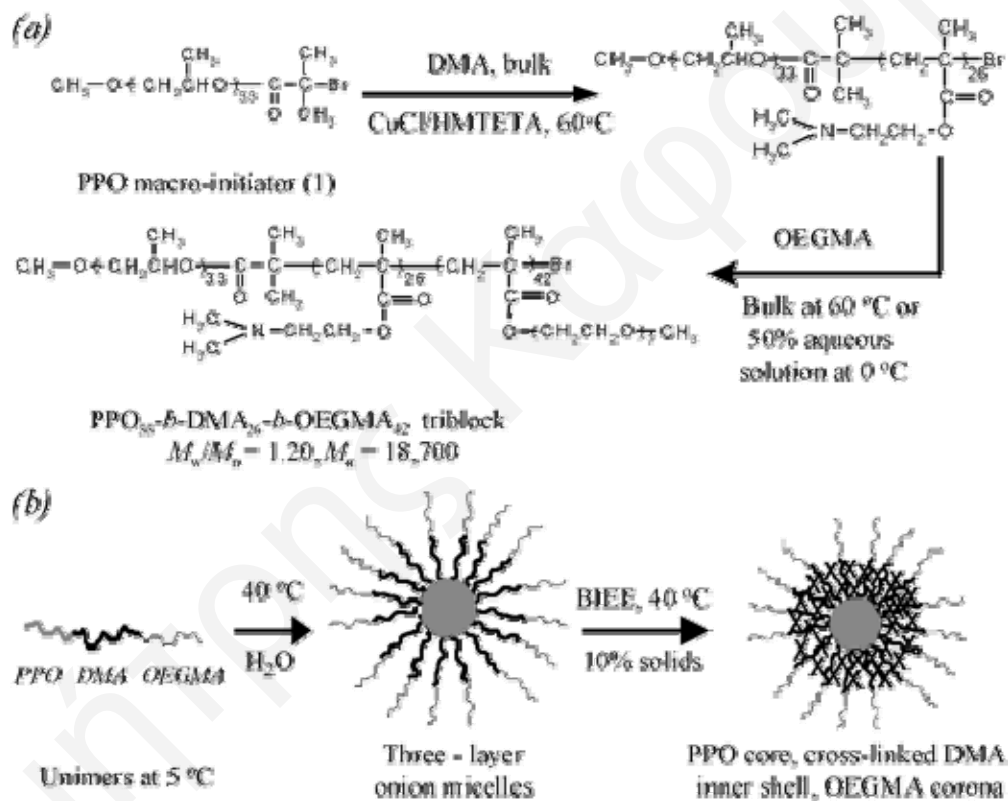
Οι Underhill και Liu με τα ίδια τριαδρομερή τριπολυμερή PI-*b*-PCEMA-*b*-PtBA, σχημάτισαν μικύλια σε μίγμα THF/εξάνιο (65% εξάνιο) με το PtBA να αποτελεί τον πυρήνα, το PCEMA το εσωτερικό κέλυφος και το PI το εξωτερικό κέλυφος. Τα μικύλια όπως προσδιορίστηκε από TEM ήταν σφαιρικά σωματίδια με διάμετρο ~ 21 nm, ενώ από DLS βρέθηκε ότι η υδροδυναμική τους διάμετρος ήταν ίση με 86 ± 1 nm. Στη συνέχεια, τα μικύλια που σχηματίστηκαν φωτοδιασταυρώθηκαν στο εσωτερικό κέλυφος (PCEMA) με έκθεσή τους σε ακτινοβολία 260 nm. Τα SCM που σχηματίστηκαν χαρακτηρίστηκαν με DLS και TEM και βρέθηκε ότι η διάμετρος των σωματιδίων ήταν 87 ± 1 nm και ~26 nm, αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματα αυτά παρατηρήθηκε ότι η διασταύρωση των μικυλίων απλά διατηρεί την ακεραιότητά τους χωρίς να επηρεάζει το μέγεθός τους. Ακολούθως, το PI υδροξυλιώθηκε (PHI) ώστε να προκύψουν SCM με υδρόφιλο εξωτερικό κέλυφος τα οποία να είναι διαλυτά και σε νερό. Τα σωματίδια αυτά είχαν διάμετρο ~25 nm όπως προσδιορίστηκε από TEM, ίδια με προηγουμένως πριν την υδροξυλίωση του PI, ενώ η υδροδυναμική τους διάμετρος σε THF ήταν 57 nm, μικρότερη από προηγουμένως πριν την υδροξυλίωση σε THF/εξάνιο, πιθανόν λόγω της μικρότερης διόγκωσης του PHI στο THF. Το επόμενο στάδιο της τροποποίησης των SCM ήταν η υδρόλυση του PtBA σε PAA με αποτέλεσμα να προκύψουν SCM με υδρόφιλο εξωτερικό κέλυφος και πυρήνα και υδρόφοβο διασταυρωμένο ενδιάμεσο κέλυφος. Η υδροδυναμική διάμετρος των σωματιδίων σε H₂O ήταν 89 nm, ίδια με αυτή των μικυλίων και των SCM πριν την τροποποίηση σε THF/εξάνιο. Η διαφορά από τη μέτρηση σε THF οφείλεται στο γεγονός ότι το PHI διογκώνεται περισσότερο σε νερό παρά σε THF (Underhill και Liu 2000).

Ο Armes και συνεργάτες συνέθεσαν τριαδρομερή τριπολυμερή PEO-*b*-PDMAEMA-*b*-PMEMA, τα οποία ήταν διαλυτά στο νερό σε θερμοκρασία 20 °C αλλά σχημάτιζαν μικύλια με υδροδυναμική διάμετρο 68 nm στην παρουσία Na₂SO₄. Τα μικύλια αυτά είχαν το PMEMA στον πυρήνα, το PDMAEMA στο εσωτερικό κέλυφος και το PEO στο εξωτερικό κέλυφος. Ακολούθως, τα μικύλια διασταυρώθηκαν στο εσωτερικό κέλυφος με αντίδραση των μονάδων του PDMAEMA με το BIEE. Η παρουσία του εξωτερικού κελύφους PEO δεν επιτρέπει τη συσσωμάτωση των μικυλίων ούτε σε μεγάλες συγκεντρώσεις πολυμερούς επειδή η ανάμιξη των αλυσίδων PEO δεν ευνοείται θερμοδυναμικά. Τα SCM χαρακτηρίστηκαν με SLS και βρέθηκε να έχουν γυροσκοπική διάμετρο 42 ± 4 nm, ενώ από το TEM παρατηρήθηκε ότι είχαν σφαιρική μορφολογία και μέση διάμετρο 40 nm (Bütün et al. 2000).

Οι Liu και Armes παρασκεύασαν ABΓ τριαδρομερή τριπολυμερή με ATRP ξεκινώντας από το μακροεκκινητή PPO-Br ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό του DMAEMA και του OEGMA όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.12. Το

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

τριαδρομέρες τριπολυμερές PPO-*b*-PDMAEMA-*b*-POEGMA ήταν διαλυτό στο νερό σε pH 8.5 και θερμοκρασία 5 °C, ενώ σε θερμοκρασία άνω των 15 °C σχηματίζονταν μικύλια με το PPO στον πυρήνα και τα τμήματα των DMAEMA και OEGMA στο εσωτερικό και εξωτερικό στρώμα του κελύφους, αντίστοιχα. Με την αύξηση όμως της θερμοκρασίας στους 40 °C πραγματοποιήθηκε περαιτέρω αφυδάτωση του πυρήνα PPO οδηγώντας σε μικρότερα, πιο συμπαγή μικύλια με διάμετρο 20 nm. Στους 60-70 °C το τμήμα του DMAEMA γίνεται υδρόφοβο, αλλάζοντας τη συνολική ισορροπία μεταξύ υδροφιλικότητας και υδροφοβικότητας που οδηγεί σε αύξηση της υδροδυναμικής διαμέτρου σε 72 nm στους 75 °C, κάτι που υποδηλώνει την αύξηση του αριθμού συσσωμάτωσης των μικυλίων.



Σχήμα 1.12. Πορεία σύνθεσης των SCM του τριαδρομερούς τριπολυμερούς PPO-*b*-PDMAEMA-*b*-POEGMA (Liu και Armes 2002).

Τα μικύλια του τριπολυμερούς PPO-*b*-DMAEMA-*b*-OEGMA διασταυρώθηκαν στους 40 °C στο εσωτερικό κέλυφος (ομάδες DMAEMA) με χρήση του μορίου BIEE. Τα SCM που σχηματίστηκαν χαρακτηρίστηκαν με DLS και SLS δίνοντας μέση υδροδυναμική διάμετρο 39 nm και μέση γυροσκοπική διάμετρο 44 nm, αντίστοιχα. Θέρμανση του διαλύματος των SCM στους 40 και 75 °C οδήγησε σε μία πολύ μικρή μείωση της υδροδυναμικής διαμέτρου από τα 39 nm στα 37 και 36 nm, αντίστοιχα. Η σφαιρική

μορφολογία των σωματιδίων με μέση διάμετρο γύρω στα 30-40 nm επιβεβαιώθηκε και με TEM. Η δομή των SCM αυτών μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τη θερμοκρασία σύνθεσης, τη συγκέντρωση του τριπολυμερούς και το βαθμό διασταύρωσης (Liu και Armes 2002).

Ο Armes και συνεργάτες συνέθεσαν με ATRP το τριαδρομερές τριπολυμερές PEO-*b*-PDMAEMA-*b*-PDEAEMA. Ακολούθως, σχημάτισαν μικύλια του τριπολυμερούς σε υδατικό διάλυμα με pH > 7.3, τα οποία είχαν στον πυρήνα το DEAEEMA, στο εσωτερικό μέρος του κελύφους το DMAEMA και στο εξωτερικό το PEO. Τέλος, οι ομάδες του DMAEMA στο εσωτερικό μέρος του κελύφους του μικυλίου αυτού διασταυρώθηκαν με χρήση του μορίου BIEE σε θερμοκρασία 20 °C και pH 8.5-9. Το τριπολυμερές αυτό χαρακτηρίστηκε με DLS και βρέθηκε ότι το PEO-*b*-DMAEMA-*b*-DEAEEMA είναι διαλυτό σε pH < 7 και παρουσίαζε υδροδυναμική διάμετρο 6-7 nm, ενώ σε pH 7.1-7.3 σχηματίζονταν μικύλια και εμφανίζονταν δύο πληθυσμοί στο DLS στα 8 και 35 nm. Σε pH > 7.3 υπήρχε μόνο ένας πληθυσμός που αντιστοιχούσε στα μικύλια και βρέθηκε ότι με αύξηση του pH από 7.3 σε 8.5 η υδροδυναμική διάμετρος των μικυλίων μειώθηκε από 33 σε 29 nm λόγω της αποπρωτονίωσης των μονάδων του DMAEMA και DEAEEMA. Αντίθετα με τα μικύλια, τα SCM ήταν σταθερά σε χαμηλά pH λόγω της διασταύρωσης του DMAEMA στο κέλυφος και βρέθηκε ότι από pH 10 σε pH 2 η υδροδυναμική διάμετρος αυξήθηκε επειδή οι αλυσίδες του DEAEEMA στον πυρήνα γίνονταν υδρόφιλες σε χαμηλό pH και επίσης η πρωτονίωση των μονάδων DMAEMA που δεν είναι διασταυρωμένα προκαλεί περαιτέρω διόγκωση του σωματιδίου. Η μεγαλύτερη αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο, από 34 σε 47 nm, παρατηρήθηκε στην περιοχή pH μεταξύ 7 και 8 όπου βρίσκονται και τα pK_a των DMAEMA και DEAEEMA. Από μετρήσεις SLS βρέθηκε επίσης ότι η γυροσκοπική ακτίνα των SCM αυξήθηκε με μείωση του pH που αποδεικνύει τη διόγκωσή τους λόγω της πρωτονίωσης του DEAEEMA στον πυρήνα (Liu et al. 2002).

Οι ίδιοι συγγραφείς (Liu et al. 2002) προσπάθησαν να βελτιώσουν τη διαδικασία σύνθεσης των SCM χρησιμοποιώντας ένα νέο διασταυρωτή. Σκοπός τους ήταν να αποφύγουν τα προβλήματα που αντιμετώπιζαν με προηγούμενους διασταυρωτές όπως το BIEE (κόστος, τοξικότητα, μικρή διαλυτότητα στο νερό), τις διαμίνες που χρησιμοποιούσε η Wooley και συνεργάτες και τη φωτοδιασταύρωση του Liu και συνεργατών που λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητας δεν επιτρεπόταν η εφαρμογή των υλικών σε υδατικά συστήματα. Έτσι, χρησιμοποίησαν σαν διασταυρωτές διβινυλικές σουλφόνες (divinyl sulfone, DVS) που διασταυρώνουν ομάδες υδροξυλίων. Συνέθεσαν επίσης με ATRP δύο τριαδρομερή τριπολυμερή: το PEO-*b*-PGMA-*b*-PDEAEEMA και το PEO-*b*-PHEMA-*b*-PDEAEEMA. Τα συμπολυμερή σχημάτισαν μικύλια σε pH 12 με το DEAEEMA στον

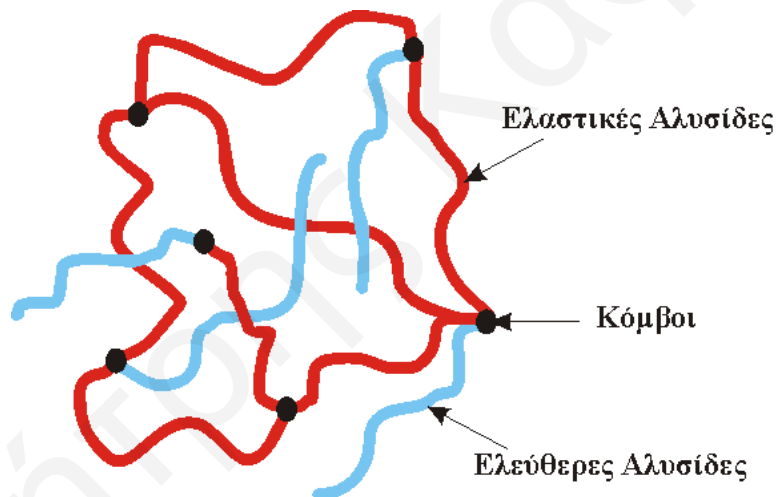
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πυρήνα, το GMA ή το HEMA στο εσωτερικό κέλυφος και το PEO στο εξωτερικό κέλυφος. Ακολούθως, διασταυρώθηκαν με DVS για να σχηματίσουν τα SCM. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τρία τριπολυμερή: δύο με GMA, PEO₄₅-*b*-GMA₄₀-*b*-DEAEMA₅₅ και PEO₄₅-*b*-GMA₂₅-*b*-DEAEMA₇₀, και ένα με HEMA, PEO₄₅-*b*-HEMA₃₀-*b*-DEAEMA₅₀. Τα μικύλια που σχηματίστηκαν από το τα δύο πρώτα τριπολυμερή σε pH 12 είχαν υδροδυναμική διάμετρο 21 και 35 nm, αντίστοιχα, ενώ το τρίτο τριπολυμερές σχημάτισε μικύλια σε pH 12 με υδροδυναμική διάμετρο 30 nm. Τα αντίστοιχα SCM που σχηματίστηκαν μετά τη διασταύρωση σε pH 12 είχαν υδροδυναμικές διαμέτρους 21, 36 και 31 nm. Το γεγονός ότι η υδροδυναμική διάμετρος παρέμεινε σταθερή επιβεβαιώνει το γεγονός ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί διασταύρωση μεταξύ γειτονικών μικυλίων κάτι που οφείλεται στην παρουσία του εξωτερικού κελύφους PEO. Αντίθετα, τα SCM σε pH 2 βρέθηκε να έχουν υδροδυναμική διάμετρο 31, 62 και 42 nm, αντίστοιχα. Η αύξηση αυτή στη διάμετρο οφείλεται στο γεγονός ότι σε χαμηλό pH ο πυρήνας DEAEMA πρωτονιώνεται και οι θετικά φορτισμένες υδρόφιλες αλυσίδες DEAEMA απωθούνται με αποτέλεσμα τα SCM να διογκώνονται (Liu et al. 2002).

Σε μία άλλη εργασία τους (Liu et al. 2002) οι συγγραφείς αυτοί συνέθεσαν με ATRP το τριαδρομερές τριπολυμερές της 2-μεθακρυλοϋλοξυ-φωσφορυλχολίνη (2-methacryloyloxy phosphorylcholine, MPC), της GMA και του DEAEMA. Το τριπολυμερές σε υδατικό διάλυμα με pH 12 σχημάτιζε μικύλια με το DEAEMA στον πυρήνα, το GMA στο εσωτερικό κέλυφος και το MPC στο εξωτερικό κέλυφος. Αντίθετα, σε μίγμα διαλυτών THF/MeOH 4:1 σχηματίζονταν μικύλια με το MPC στον πυρήνα, το GMA στο εσωτερικό κέλυφος και το DEAEMA στο εξωτερικό κέλυφος. Και τα δύο είδη μικυλίων διασταυρώθηκαν στο εσωτερικό κέλυφος του GMA με χρήση του διασταυρωτή DVS. Τα SCM με το MPC στον πυρήνα είχαν υδροδυναμική διάμετρο 45 nm, ενώ αυτά με το DEAEMA στον πυρήνα είχαν υδροδυναμική διάμετρο 33 nm. Η μορφολογία των δύο SCM επιβεβαιώθηκε και με ¹H NMR όπου στην πρώτη περίπτωση δεν εμφανίζονταν οι χαρακτηριστικές κορυφές του πυρήνα MPC, ενώ στη δεύτερη περίπτωση δεν εμφανίζονταν οι κορυφές του πυρήνα DEAEMA. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το TEM για τα δύο SCM βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά από το DLS (Liu et al. 2002).

1.2.4. Πολυμερικά 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 αλυσίδες με ένα μόνο συνδεδεμένο άκρο ονομάζονται *ελεύθερες αλυσίδες*. Τα δομικά χαρακτηριστικά του πλέγματος φαίνονται στο Σχήμα 1.13. Ανάλογα με το αν οι γραμμικές αλυσίδες του πολυμερούς διασταυρωθούν σε συγκεκριμένες ή σε 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 πολυμερικά πλέγματα έχουν ελαστικές αλυσίδες με ομοιόμορφο και επακριβές μήκος και καλά καθορισμένο αριθμό βραχιόνων στους κόμβους (Hild 1998).



Σχήμα 1.13. 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 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 πολυμερικά πλέγματα που έχουν την ικανότητα να απορροφούν νερό ονομάζονται υδροπλέγματα. Τα υδροπλέγματα είναι σχετικά νέα υλικά με ενδιαφέρουσες ιδιότητες και έναν αυξανόμενο αριθμό εφαρμογών (Dagani 1997, Buchholz και Graham 1997, Okano 1998, Lee 2001). Η πιο χαρακτηριστική τους ιδιότητα είναι η ικανότητά τους να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού (μερικές εκατοντάδες φορές την ξηρή τους μάζα) ή διαλύματα άλατος (μερικές δεκάδες φορές την ξηρή τους μάζα) καθιστώντας τα έτσι “υπεραπορροφητήρες” με αποτέλεσμα την εφαρμογή τους ως συστήματα κατακράτησης νερού στη γεωργία, στις παιδικές πάνες και τις σερβιέτες υγείας (Buchholz και Graham 1997). Άλλη μία σημαντική ιδιότητα των υδροπλεγμάτων είναι η ανταπόκρισή τους σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως η θερμοκρασία, το pH, η παρουσία διαφόρων ουσιών, τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, με αποτέλεσμα την απορρόφηση και την απελευθέρωση νερού και διαφόρων άλλων ουσιών (Dagani 1997). Άλλες εφαρμογές που βρίσκουν τα υδροπλέγματα είναι ως συστήματα ελεγχόμενης απόδοσης φαρμάκων (Okano 1998), τεχνητοί μυς για τη ρομποτική, ενεργοποιητές, βαλβίδες, αισθητήρες, συστήματα διαχωρισμού μορίων, φακοί επαφής (Dagani 1997), και αποικοδομήσιμα υποστρώματα για ανάπλαση ιστών (Lee 2001).

Πέρα από τα υδροπλέγματα, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα τα οποία αποτελούνται τόσο από υδρόφιλες όσο και από υδρόφοβες επαναλαμβανόμενες μονάδες μονομερούς (Patrickios και Georgiou 2003, Erdodi και Kennedy 2006). Απορροφούν και αυτά νερό αλλά σε μικρότερο βαθμό από τα αντίστοιχα υδρόφιλα ομοπολυμερικά πλέγματα. Επομένως, τα αμφιφιλικά πλέγματα δεν είναι υπεραπορροφητήρες. Όμως, εκτός από νερό, μπορούν να απορροφούν και μη πολικούς οργανικούς διαλύτες, κάτι που δεν μπορούν να κάνουν τα υδρόφιλα πλέγματα. Επιπλέον, μπορούν να απορροφούν τόσο υδρόφιλες όσο και υδρόφοβες ουσίες, όπως φάρμακα και περιβαλλοντικούς ρύπους. Επομένως, τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα παρουσιάζουν πολύ περισσότερες εφαρμογές από ό,τι τα υδρόφιλα πλέγματα. Ένας συγκεκριμένος τύπος αμφιφιλικών πλεγμάτων είναι αυτός στον οποίο οι υδρόφιλες και υδρόφοβες μονάδες βρίσκονται σε διαφορετικά τμήματα (τμηματικά πλέγματα, segmented conetworks)

(Patrickios και Georgiou 2003, Erdodi και Kennedy 2006). Αυτή η διάταξη των μονάδων προκαλεί μία αυξημένη τάση για διαχωρισμό σε υδρόφοβες και υδρόφιλες μικροφάσεις.

1.2.4.1. Σύνθεση

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος σύνθεσης πολυμερικών πλεγμάτων είναι η χρήση του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών (“μη ζωντανή” μέθοδος) για ταυτόχρονο πολυμερισμό των μονομερών και του διασταυρωτή. Σε αυτή τη μέθοδο όμως δεν επιτρέπεται ο έλεγχος στην αρχιτεκτονική του πλέγματος, στο μήκος των ελαστικών αλυσίδων και στον αριθμό βραχιόνων στους κόμβους διασταύρωσης. Η σύνθεση πρότυπων και τμηματικών πολυμερικών πλεγμάτων απαιτεί τη χρήση “ζωντανών” μεθόδων πολυμερισμού. Υπάρχει επίσης και ένας τρίτος τρόπος σύνθεσης που περιλαμβάνει το συνδυασμό “ζωντανών” και “μη ζωντανών” μεθόδων πολυμερισμού. Στη συνέχεια παρατίθενται βιβλιογραφικά παραδείγματα παρασκευής πολυμερικών πλεγμάτων με διάφορες τεχνικές.

Συμπολυμερισμός ελευθέρων ριζών των μονομερών και του διασταυρωτή

Ο Rimmer και συνεργάτες (Haigh et al. 2000 και 2002) παρασκεύασαν τυχαία πολυμερικά πλέγματα με το υδρόφοβο μονομερές μεθακρυλικό δωδεκυλεστέρα (lauryl methacrylate, LaMA) και το μη ιοντικό υδρόφιλο μονομερές μεθακρυλικό 2,3-διυδροξυπροπυλεστέρα (2,3-dihydroxypropyl methacrylate, DHPMA) με χρήση του διασταυρωτή EGDMA. Ο Peppas και συνεργάτες (Podual et al. 2000, Podual και Peppas 2005) συνέθεσαν πολυμερικά πλέγματα βασισμένα στο υδρόφιλο μονομερές PEGMA και το ιονιζόμενο μονομερές DEAEMA χρησιμοποιώντας σαν διασταυρωτή το διμεθακρυλικό διεστέρα της τετρα(αιθυλενογλυκόλης) [tetra(ethylene glycol) dimethacrylate, TEGDMA]. Ο Khokhlon και συνεργάτες (Phillipova et al. 1997) και ο Osada και συνεργάτες (Miyasaki et al. 2002) εφάρμοσαν επίσης τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών για τη σύνθεση τυχαίων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων στο ακρυλικό οξύ και ακρυλικούς εστέρες κ-αλκοολών με 8, 12, 14, 16, 18, 20 και 22 άτομα άνθρακα στην πλευρική αλυσίδα. Για τη διασταύρωση των πλεγμάτων αυτών χρησιμοποίησαν το διασταυρωτή MBA.

Συμπολυμερισμός ελευθέρων ριζών μακροδιασταυρωτή και μονομερούς

Οι πρώτες ερευνητικές ομάδες που παρασκεύασαν πολυμερικά πλέγματα με τη χρήση μακρομοριακού διασταυρωτή ήταν αυτές του J. P. Kennedy (Blezer et al. 1995, Park et al. 1997, Allen et al. 1999, Kennedy et al. 2001, Isayeva et al. 2002,) και του B. Iván (Iván et al. 1996, Süvegh et al. 1998, Scherble et al. 2001). Συγκεκριμένα, οι δύο πιο

πάνω ερευνητικές ομάδες χρησιμοποίησαν σαν μακροδιασταυρωτή σχεδόν μονοδιάσπαρτο πολυ(ισοβουτυλένιο) [poly(isobutylene), PIB] με δύο τερματικές ολεφινικές ομάδες, και ο οποίος παρασκευάζεται με ζωντανό καρβοκατιοντικό πολυμερισμό (quasi-living carbocationic polymerization, QLCCP). Ο Rimmer και συνεργάτες (Rimmer et al. 1999) παρασκεύασαν πλέγματα με το υδρόφιλο μονομερές DHPMA και σαν μακροδιασταυρωτές χρησιμοποίησαν διμεθακρυλικούς διεστέρες πολυμερών του BuMA και του μεθακρυλικού κ-εξυλεστέρα (*n*-hexyl methacrylate, HeMA). Ο Lutz και συνεργάτες (Carrot et al. 1998) αναφέρουν τη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων με συμπολυμερισμό ελευθέρων ριζών του μεθακρυλικού μακροδιασταυρωτή MA-PEO-MA με το MMA. Σε μία πιο πρόσφατη δημοσίευση της ίδιας ερευνητικής ομάδας αναφέρεται η σύνθεση πλεγμάτων με συμπολυμερισμό του ακρυλικού μακροδιασταυρωτή α,ω-διακρυλικής πολυ(1,3-διοξολάνης) [*α,ω*-diacrylated poly(1,3-dioxolane), A-PDXL-A] με τα μονομερή MMA, BuMA, S και HEMA (Sahli et al. 2005).

Διαδοχικός πολυμερισμός μονομερών

Οι Hild και Lamps συνέθεσαν με διαδοχικό ανιοντικό πολυμερισμό πρότυπα πολυμερικά πλέγματα βασισμένα σε υδρόφοβα ομοπολυμερή και υδρόφοβα ABA τριαδρομερή συμπολυμερή (Hild και Lamps 1995, 1998). Ακολουθώντας την ίδια στρατηγική ο Patrickios και συνεργάτες παρασκεύασαν πρότυπα πολυμερικά πλέγματα με διαδοχικό GTP αλλά βασισμένα επίσης σε αμφιφιλικά ABA και BAB τριαδρομερή συμπολυμερή (Simmons et al. 2000, Triftaridou et al. 2002, Demosthenous et al. 2002, Loizou et al. 2003). Τα πλέγματα αυτά σχηματίστηκαν με διασταύρωση των αλυσίδων με EGDMA. Ο Bates και συνεργάτες παρασκεύασαν αμφιφιλικά διαδρομερή συμπολυμερή με διαδοχικό ανιοντικό πολυμερισμό και τα διασταύρωσαν θερμικά με χρήση εποξειδικών ρητινών (Hillmyer et al. 1997, Lipic et al. 1998). Ο Bromberg και συνεργάτες αντέδρασαν AA με αμφιφιλικά τριαδρομερή συμπολυμερή PEO-*b*-PPO-*b*-PEO και ακολούθως τα διασταύρωσαν με EGDMA για το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων (Bromberg et al. 2002). Ο Antonietti και συνεργάτες (Hentze et al. 1999) αναφέρουν τη σύνθεση αμφιφιλικών διαδρομερών συμπολυμερών του πολυ(βουταδιενίου) [poly(butadiene), PB] και του PEO, τα οποία σε υδατικά διαλύματα επέδειξαν μικροφασικό διαχωρισμό και στη συνέχεια διασταυρώθηκαν επιτόπου με γ-ακτινοβολία για το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων που διατηρούσαν τις αρχικές μορφολογίες. Η Krasia και συνεργάτες (Krasia και Patrickios 2006 και Achilleos et al. 2007) αναφέρουν τη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων με RAFT. Οι πρώτοι συνέθεσαν τα αμφιφιλικά τριαδρομερή συμπολυμερή PBuMA-*b*-PDMAEMA-*b*-PBuMA και PDMAEMA-*b*-PBuMA-*b*-PDMAEMA και τα

τυχαία συμπολυμερή PBuMA-*co*-PDMAEMA και στη συνέχεια οι πολυμερικές αλυσίδες διασταυρώθηκαν με χρήση EGDMA. Οι δεύτεροι παρασκεύασαν υδρόφιλα πολυμερικά πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες ομοπολυμερή PDMAEMA με διάφορους βαθμούς πολυμερισμού, υδρόφοβα πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες PS, PBuMA και PBuA, και τέλος αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες τριαδρομερή συμπολυμερή PBuMA-*b*-PDMAEMA-*b*-PBuMA, PBuA-*b*-PDMAEMA-*b*-PBuA και PS-*b*-DMAEMA-*b*-PS. Ο Matyjaszewski και συνεργάτες (Huang et al. 2007) συνέθεσαν με ATRP τυχαία συμπολυμερή του DMAEMA και της μεθακρυλικής βενζοφαινόνης (benzophenone methacrylate, BPMA) τα οποία στη συνέχεια φωτοδιασταυρώθηκαν για να προκύψουν πολυμερικά πλέγματα.

1.2.4.2. Απόδοση Φαρμάκων από Πολυμερικά Πλέγματα

Τα πολυμερικά πλέγματα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε εφαρμογές απόδοσης φαρμάκων επειδή η εσωτερική τους αρχιτεκτονική έχει τις κατάλληλες διαστάσεις για να φιλοξενήσει τα μοριακά μεγέθη των πεπτιδίων, των πρωτεϊνών και πολλών φαρμάκων. Η ανταπόκριση των πλεγμάτων σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως η θερμοκρασία, το pH και η ιοντική ισχύς του διαλύματος, μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση ή μείωση του μεγέθους των κενών διαστημάτων (mesh size) του πλέγματος, κάτι που επιδρά στην ποσότητα φαρμάκου που απορροφά ένα πολυμερικό πλέγμα αλλά και στο ρυθμό με τον οποίο το απελευθερώνει. Επίσης, αν το φάρμακο που χρησιμοποιείται είναι ευαίσθητο σε αυτές τις περιβαλλοντικές συνθήκες τότε αναπτύσσονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλέγματος και φαρμάκου που μπορούν να ενισχύσουν ή να παρεμποδίσουν την απορρόφηση και την απελευθέρωση του φαρμάκου (Peppas και Wright 1996). Επιπλέον, η σύσταση, η πυκνότητα και το μέγεθος των ομάδων διασταύρωσης μπορούν να ρυθμίσουν το μέγεθος των πόρων στα διογκωμένα πλέγματα μέσω των οποίων θα γίνει η απορρόφηση και η απελευθέρωση των φαρμάκων (Yang et al. 2002).

Η ελεγχόμενη απόδοση φαρμάκων είναι μία πολύ σημαντική εφαρμογή γιατί έχει διάφορους στόχους όπως: (α) τον έλεγχο της διάρκειας της δράσης και τα επίπεδα του φαρμάκου στο ανθρώπινο σώμα, (β) να μεταφέρεται το φάρμακο σε συγκεκριμένα σημεία και κύτταρα του ανθρώπινου οργανισμού, (γ) να υπερνικά συγκεκριμένα εμπόδια ιστών όπως οι πνεύμονες, το δέρμα ή το έντερο και (δ) να υπερνικά συγκεκριμένα κυτταρικά εμπόδια για εφαρμογές όπως η γενετική θεραπεία.

Στην ελεγχόμενη απόδοση φαρμάκων, η απελευθέρωση του φαρμάκου γίνεται μέσω τριών κύριων μηχανισμών: (α) διάχυση, (β) χημική αντίδραση και (γ) ενεργοποίηση και μεταφορά διαλύτη. Στην πρώτη περίπτωση γίνεται απλή μεταφορά του φαρμάκου από

την πολυμερική μήτρα προς τα έξω μέσω διάχυσης. Ο δεύτερος μηχανισμός μπορεί να γίνει με δύο τρόπους, είτε με αποικοδόμηση του πολυμερούς που οδηγεί στη φυσική απελευθέρωση του φαρμάκου που είναι ενσωματωμένο σε αυτό, είτε με χημική απομάκρυνση του φαρμάκου από το πολυμερές στην περίπτωση που το φάρμακο είναι ομοιοπολικά προσδεδεμένο στο πολυμερές. Τέλος, στον τρίτο μηχανισμό η απελευθέρωση του φαρμάκου βασίζεται στη διόγκωση του πολυμερούς (Langer και Peppas 2003).

Ακολουθεί βιβλιογραφική ανασκόπηση σε διάφορα πειράματα απόδοσης φαρμάκων και πρωτεϊνών, με διαφορετικά χαρακτηριστικά, με χρήση πλεγμάτων διαφορετικής σύστασης και αρχιτεκτονικής. Στα ακόλουθα παραδείγματα φαίνεται η επίδραση διαφόρων παραγόντων όπως η θερμοκρασία, το pH, η πυκνότητα διασταύρωσης των πλεγμάτων, το μέγεθος των φαρμάκων και πρωτεϊνών στην προσρόφηση και απελευθέρωση των βιολογικών αυτών μορίων από τα πλέγματα.

Οι Brazel και Peppas παρασκεύασαν πλέγματα του συμπολυμερούς PNIPAM-co-PMAA και μελέτησαν τη χρήση τους ως συστήματα απόδοσης φαρμάκων. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν τα βιολογικά μόρια ηπαρίνη και στρεπτοκινάση. Η απελευθέρωση των φαρμάκων από τα πλέγματα έγινε σε ρυθμιστικά διαλύματα σε ένα εύρος pH 5-6 (κοντά στο pK_a των μονάδων MAA του πολυμερούς) και στο θερμοκρασιακό εύρος 33-36 °C για τη στρεπτοκινάση και 32-40 °C για την ηπαρίνη. Ο ρυθμός απελευθέρωσης της στρεπτοκινάσης άλλαζε δραματικά μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία από τους 33 στους 36 °C και το pH από 5 σε 6, δηλαδή όταν το πλέγμα από τη διογκωμένη φάση μετέβαινε στη συρρικνωμένη. Αντίθετα, η απελευθέρωση της ηπαρίνης δεν ελεγχόταν από την αλλαγή της θερμοκρασίας και του pH. Αυτή η διαφορά στη συμπεριφορά των δύο φαρμάκων οφείλεται στο ότι η ηπαρίνη έχει μικρότερο μοριακό διάμετρο από τη στρεπτοκινάση και έτσι μπορεί να απελευθερώνεται μέσα από τους πόρους του πλέγματος ακόμα και στη συρρικνωμένη φάση (Brazel και Peppas 1996).

Οι Peppas και Mongia πραγματοποίησαν πειράματα απόδοσης φαρμάκων σε πλέγματα πολυ(βινυλικής αλκοόλης) [poly(vinyl alcohol), PVA]. Για την πλήρη καθαρότητα των πλεγμάτων PVA πραγματοποιήθηκαν 2-5 κύκλοι ψύξης στους -20 °C για 6 ή 12 ώρες και επιστροφή στους 25 °C για 2 ώρες. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν τα φάρμακα θεοφυλλίνη (theophylline) και υδροχλωρική οξπρενολόλη (oxprenolol hydrochloride). Η απελευθέρωση των φαρμάκων έγινε σε νερό στους 37 °C. Από τα πειράματα απελευθέρωσης των φαρμάκων από τα πλέγματα που είχαν υποστεί 2, 3 και 4 κύκλους ψύξης / απόψυξης παρατήρησαν μείωση στο ποσοστό και το ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου όσο αυξανόταν ο αριθμός των κύκλων. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση των κύκλων ψύξης / απόψυξης αυξάνεται η

κρυσταλλικότητα του πλέγματος. Αν και οι συγγραφείς ανέμεναν μεγαλύτερη μείωση στο ρυθμό απελευθέρωσης, δεν τον παρατήρησαν επειδή τα φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μικρότερο μέγεθος από το μέγεθος των κενών διαστημάτων (mesh size) του ημικρυσταλλικού πλέγματος PVA (Peppas και Mongia 1997).

Οι Brazel και Peppas μελέτησαν επίσης την ικανότητα απορρόφησης και απελευθέρωσης φαρμάκων και πρωτεϊνών από πλέγματα του συμπολυμερούς PHEMA-co-PMMA και πλέγματα PVA. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν τα μόρια theophylline, oxprenolol HCl, triamterene, buflomedil HCl, βιταμίνη B₁₂, FITC-dextran 4400, ινσουλίνη και μυσφαιρίνη. Η ενσωμάτωση των μορίων αυτών στα πλέγματα έγινε με δύο τρόπους: (α) με διόγκωση των πλεγμάτων σε διαλύματα των φαρμάκων και των πρωτεϊνών και (β) με προσθήκη των βιομορίων στο μίγμα του πολυμερισμού. Η απελευθέρωση των φαρμάκων και πρωτεϊνών έγινε στους 37 °C και ο ρυθμός απελευθέρωσης προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία UV. Παρατήρησαν ότι στα πλέγματα P(HEMA-co-MMA) ενσωματώθηκε μεγαλύτερο ποσοστό φαρμάκου όταν τα μόρια αυτά βρίσκονταν σε διάλυμα αιθανόλης παρά σε υδατικά διαλύματα, λόγω του μεγαλύτερου βαθμού διόγκωσής τους σε αιθανόλη. Στην περίπτωση των πλεγμάτων PVA παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης για τα υδρόφιλα μόρια, ενώ το ποσοστό ενσωμάτωσης μειωνόταν με αύξηση του βαθμού διασταύρωσης αφού σε μεγαλύτερες πυκνότητες διασταύρωσης μειώνεται ο βαθμός διόγκωσής τους. Από τα πειράματα απελευθέρωσης της theophylline παρατήρησαν ότι το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης παρουσίαζε το πλέγμα PVA με το μικρότερο μοριακό βάρος πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων, ενώ ο ρυθμός απελευθέρωσης μειωνόταν όσο το μοριακό βάρος των αλυσίδων PVA αυξάνεται. Αντίθετα, τα πλέγματα P(HEMA-co-MMA) με βαθμό διασταύρωσης ίδιο με αυτό των πλεγμάτων PVA παρουσίαζαν μικρότερους ρυθμούς απελευθέρωσης της theophylline. Επίσης, όσο η σύσταση του πλέγματος σε HEMA αυξανόταν παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού απελευθέρωσης της theophylline (Brazel και Peppas 1999). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και με την oxprenolol HCl. Αντίθετα, η triamterene το λιγότερο υδρόφιλο από τα μικρού μοριακού βάρους φάρμακα παρουσίαζε μικρότερους ρυθμούς απελευθέρωσης από τα πλέγματα. Το φάρμακο buflomedil HCl παρουσίαζε εξίσου γρήγορους με το oxprenolol HCl ρυθμούς απελευθέρωσης από πλέγματα PVA, ενώ από τα πλέγματα P(HEMA-co-MMA) οι ρυθμοί απελευθέρωσης του ήταν μικρότεροι λόγω του μικρότερου μεγέθους των κενών διαστημάτων του πλέγματος αυτού αλλά και των μικρότερων βαθμών διόγκωσής του. Τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους μόρια βιταμίνη B₁₂ και FITC-dextran 4400 παρουσίαζαν μεγαλύτερους ρυθμούς απελευθέρωσης από τα πλέγματα PVA παρά από τα πλέγματα

P(HEMA-*co*-MMA), λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους των κενών διαστημάτων τους. Αντίθετα, τα μόρια ινσουλίνη και μυοσφαιρίνη παρουσίαζαν αργούς ρυθμούς απελευθέρωσης ακόμα και από τα πλέγματα PVA με το μεγαλύτερο μεγέθους κενών διαστημάτων, και αυτό οφείλεται στις παρεμποδίσεις λόγω του μεγάλου μεγέθους των μορίων αυτών (Brazel και Peppas 1999).

Ο Caliceti και συνεργάτες μελέτησαν την ικανότητα απορρόφησης και απελευθέρωσης φαρμάκων από πλέγματα του πολυ(ακρυλοϋλ-L-προλινο-μεθυλεστέρα) [poly(acryloyl-L-proline-methyl ester), P(A-ProOMe)]. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν δύο πλέγματα με βαθμούς διασταύρωσης 1 και 5 %, αντίστοιχα, και τα βιολογικά μόρια gentamicin, isoniazid και ινσουλίνη. Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων απορρόφησης φαρμάκου βρέθηκε ότι η απόδοση της απορρόφησης εξαρτάται από το βαθμό διασταύρωσης του πλέγματος και το μοριακό βάρος του φαρμάκου. Από τα πειράματα απελευθέρωσης της gentamicin παρατήρησαν μία γρήγορη απελευθέρωση στα αρχικά στάδια, όπου στα μεταγενέστερα στάδια γινόταν αρκετά αργή. Παρατήρησαν επίσης ότι το πλέγμα με βαθμό διασταύρωσης 5 % παρουσίαζε μία πιο αργή απελευθέρωση κάτι που οφείλεται φυσικά στη μεγαλύτερη πυκνότητα διασταύρωσης αλλά και στη μικρότερη ενσωματωμένη ποσότητα φαρμάκου. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και με την ινσουλίνη με τη διαφορά ότι ο ρυθμός απελευθέρωσης της ήταν λίγο πιο αργός λόγω του μεγαλύτερου μοριακού της βάρους. Στην περίπτωση της isoniazid παρόλο που παρουσίαζε την ίδια συμπεριφορά με τα προηγούμενα μόρια, οι διαφορές μεταξύ των πλεγμάτων με 1 και 5 % βαθμό διασταύρωσης ήταν μικρότερες λόγω του μικρού της μοριακού βάρους (Caliceti et al. 2001).

Ο Yang και συνεργάτες παρασκεύασαν πλέγματα βασισμένα στο γλουταμινικό οξύ και μελέτησαν την ικανότητά τους σαν συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων. Τα βιολογικά μόρια που χρησιμοποίησαν ήταν οι πρωτεΐνες ινσουλίνη, λυσοζύμη και αλβουμίνη των οποίων η ενσωμάτωση στα πλέγματα έγινε κατά τον πολυμερισμό. Για τα πειράματα απελευθέρωσης των πρωτεϊνών χρησιμοποιήθηκαν πλέγματα με διαφορετικούς βαθμούς διασταύρωσης. Παρατήρησαν ότι η απελευθέρωση στις πρώτες 16 ώρες ήταν γρήγορη και δεν εξαρτάτο από το μοριακό βάρος των πρωτεϊνών. Αντίθετα, μετά τις 16 ώρες ο ρυθμός απελευθέρωσης έγινε πιο αργός και εξαρτάτο τόσο από το μοριακό βάρος των πρωτεϊνών όσο και από την πυκνότητα διασταύρωσης των πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, η ινσουλίνη που είναι η μικρότερη πρωτεΐνη παρουσίασε ολική απελευθέρωση σε 2.5 μέρες, ενώ η λυσοζύμη χρειαζόταν για ολική απελευθέρωση τουλάχιστον 10 μέρες. Αντίθετα, η αλβουμίνη, η μεγαλύτερη πρωτεΐνη, στις 10 μέρες παρουσίασε απελευθέρωση μόνο 40-60 % (Yang et al 2002).

Ο Shaheen και συνεργάτες μελέτησαν την ικανότητα πλεγμάτων PVA να απελευθερώνουν το φάρμακο theophylline. Η ενσωμάτωση του φαρμάκου στο πλέγμα έγινε με δύο μεθόδους: (1) με προσθήκη διαλύματος theophylline στο μίγμα το πολυμερισμού (feed-mixture dissolving) και (2) με εμβάπτιση του πλέγματος PVA σε διάλυμα του φαρμάκου (προσρόφηση, solvent-sorption). Παρατήρησαν ότι η πρώτη μέθοδος ήταν καλύτερη από τη δεύτερη επειδή στην πρώτη το πλέγμα μπορούσε να ενσωματώσει πολύ περισσότερο φάρμακο (διπλάσια ποσότητα) και επίσης ο ρυθμός απελευθέρωσης της theophylline ήταν πιο αργός από ό,τι στη δεύτερη περίπτωση. Συγκεκριμένα, με τη μέθοδο feed-mixture dissolving το πλέγμα μπορούσε να ενσωματώνει φάρμακο μέχρι και 3 % w/v και παρουσίαζε 100 % απελευθέρωση σε 6.4 h, ενώ με τη μέθοδο solvent-sorption το μέγιστο που μπορούσε να ενσωματώσει ήταν 1.5 % w/v και παρουσίαζε 100 % απελευθέρωση σε 3 h. Επίσης, η μέθοδος feed-mixture dissolving πραγματοποιήθηκε τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και στους 60 °C και παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά των δύο πλεγμάτων στην απελευθέρωση του φαρμάκου ήταν ακριβώς η ίδια (Shaheen et al. 2002).

Ο Liang και συνεργάτες ενσωμάτωσαν αλβουμίνη του ορού του βοδιού (bovine serum albumin, BSA) σε πλέγματα μεθυλοκυτταρίνης/αλγινικού άλατος προσθέτοντας την πρωτεΐνη στο μίγμα του πολυμερισμού. Ακολούθως πραγματοποίησαν πειράματα απελευθέρωσης της πρωτεΐνης από πλέγματα με διαφορετικές αναλογίες μεθυλοκυτταρίνης/αλγινικού άλατος σε δύο διαφορετικά pH, 1.2 και 7.4. Η ικανότητα ενσωμάτωσης της πρωτεΐνης ήταν πολύ υψηλή και για τα τρία πλέγματα που μελετήθηκαν, 98.2, 96.3 και 95.6 % για τα πλέγματα με 0.5, 1.5 και 2.5 % αλγινικό άλας, αντίστοιχα. Παρατήρησαν ότι σε pH 1.2 η ποσότητα BSA που απελευθερώθηκε από το πλέγμα με 0.5 % αλγινικό άλας ήταν 40 %, ενώ για τα πλέγματα με 1.5 και 2.5 % αλγινικό άλας ήταν μόλις 20 % σε 2 h και αυξήθηκε ελάχιστα (~25 %) στις 24 h. Τα χαμηλά αυτά ποσοστά απελευθέρωσης της BSA οφείλονται πιθανόν στους μικρούς βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων αυτών σε pH 1.2. Αντίθετα, σε pH 7.4 οι ποσότητες BSA που απελευθερώθηκαν αυξήθηκαν σημαντικά: 66, 73 και 86 % από τα πλέγματα με 0.5, 1.5 και 2.5 % αλγινικό άλας, αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση του ρυθμού απελευθέρωσης οφείλεται στην αύξηση του βαθμού διόγκωσης λόγω του ιονισμού των καρβοξυλικών ομάδων του αλγινικού άλατος σε ουδέτερο pH (Liang et al. 2004).

Ο Taşdelen και συνεργάτες μελέτησαν την ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης φαρμάκου από πλέγματα του συμπολυμερούς του NIPAM και του ιτακονικού οξέος (itaconic acid, IA) τα οποία είναι ευαίσθητα τόσο στη θερμοκρασία όσο και στο pH. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε το μπλε του μεθυλίου (methylene

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

blue, MB) σαν φάρμακο μοντέλο και πλέγματα με διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες NIPAM / IA. Η ενσωμάτωση του methylene blue στα πλέγματα έγινε στους 4 °C, ενώ η απελευθέρωση στους 37 °C. Η απελευθέρωση του methylene blue μελετήθηκε σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 7.4, 5.5, 4.0 και 2.0. Από τα πειράματα ενσωμάτωσης του methylene blue παρατήρησαν ότι η ποσότητα methylene blue που αποθηκεύεται στα πλέγματα αυξανόταν με αύξηση της περιεκτικότητας του πλέγματος σε IA, λόγω των ιοντικών αλληλεπιδράσεων των καρβοξυλομάδων του IA και των θετικών φορτίων του methylene blue. Σε αντίθεση με την προσρόφηση του methylene blue στα πλέγματα, η απελευθέρωση του μειωνόταν όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα του πλέγματος σε IA, κάτι που ήταν αναμενόμενο λόγω των αλληλεπιδράσεων του κατιοντικού methylene blue και του πλέγματος. Η ποσότητα του methylene blue που απελευθερωνόταν όμως αυξανόταν με μείωση του pH. Το IA έχει δύο καρβοξυλομάδες με pK_a 5.44 και 3.85, επομένως με μείωση του pH από 5.5 σε 4.0 και ακολούθως σε 2.0, οι δύο καρβοξυλομάδες πρωτονιώνονται και οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις εξαφανίζονται, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση του methylene blue. Πειράματα απελευθέρωσης του methylene blue πραγματοποιήθηκαν τόσο στους 25 °C όσο και στους 37 °C, όπου και παρατηρήθηκε μικρότερη απελευθέρωση methylene blue στους 37 από ό,τι στους 25 °C, επειδή στους 37 °C το NIPAM γίνεται υδρόφοβο με αποτέλεσμα τα υδροπλέγματα να συρρικνώνονται (Tasdelen et al. 2004).

Ο Bajraϊ και Dubey μελέτησαν την απελευθέρωση της βιταμίνης B₁₂ από πλέγματα του συμπολυμερούς της *N*-βινυλ-2-πυρρολιδόνης (*N*-vinyl-2-pyrrolidone, NVP) και του AA. Τα πειράματα απελευθέρωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα HCl με pH 1.2, ρυθμιστικό διάλυμα κιτρικού οξέος με pH 4.0 και φωσφορικό ρυθμιστικό διάλυμα με pH 6.8. Παρατήρησαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα απελευθερώθηκε σε pH 6.8 και η μικρότερη σε pH 1.2. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε υψηλά pH οι καρβοξυλομάδες του AA φορτίζονται αρνητικά με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται απωστικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στο πλέγμα που οδηγούν στη διόγκωσή του. Αντίθετα, σε pH 1.2 όπου οι καρβοξυλομάδες είναι πρωτονιωμένες το πλέγμα βρίσκεται στη συμπαγή του δομή με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται μικρότερη ποσότητα B₁₂ (Bajraϊ και Dubey 2005).

Οι Panayiotou και Freitag μελέτησαν την ικανότητα αποθήκευσης και απελευθέρωσης φαρμάκων από πλέγματα *N,N'*-διαιθυλακρυλαμιδίου (*N,N'*-diethylacrylamide, DEAM) και έκαναν σύγκριση με πλέγματα PNIPAM. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποίησαν πλέγματα με διαφορετικές πυκνότητες διασταύρωσης και σαν φάρμακα χρησιμοποίησαν 4 πρότυπα δεξτράνης με διαφορετικά μοριακά βάρη και δύο

πρωτεΐνες, τη BSA και την ινσουλίνη. Από τα πειράματα ενσωμάτωσης των μορίων αυτών παρατηρήθηκε ότι μικρότερα και πιο συμπαγή μόρια παρουσίαζαν μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα πρότυπα δεξτράνης παρουσίαζαν μεγαλύτερα ποσοστά ενσωμάτωσης στα πλέγματα DEAM παρά στα πλέγματα NIPAM, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για τις δύο πρωτεΐνες. Αυτό οφείλεται πιθανόν στο πιο υδρόφοβο περιβάλλον των πλεγμάτων DEAM. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν και σε πλέγματα με διαφορετική πυκνότητα διασταύρωσης όπου και παρατήρησαν μεγαλύτερο ποσοστό ενσωμάτωσης των μορίων από πλέγματα με μικρότερο βαθμό διασταύρωσης, όπως ήταν αναμενόμενο. Από τα πειράματα απελευθέρωσης της ινσουλίνης παρατήρησαν ότι στην περίπτωση του πλέγματος NIPAM η απελευθέρωση γινόταν σε δύο στάδια, όπου στο πρώτο η ινσουλίνη διαχέεται αργά και φτάνει το 40 % σε 24 ώρες και στο δεύτερο στάδιο φτάνει στο 90 % μέσα στις επόμενες 5 ώρες, ενώ η απελευθέρωση της ινσουλίνης από το πλέγμα DEAM είναι γρήγορη και γραμμική, και φτάνει στο 80 % σε 10 ώρες. Η διαφορά στη συμπεριφορά των δύο πλεγμάτων οφείλεται στη γρήγορη φασική μετάπτωση που υφίσταται το πλέγμα NIPAM (Panayiotou και Freitag 2005).

Οι Gümüşderelioğlu και Kesgin παρασκεύασαν αμφιφιλικά πλέγματα βασισμένα στο βινυλαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol vinyl ether, EGVE), το βουτυλοβινυλαιθέρα (butyl vinyl ether, BVE) και το AA, και μελέτησαν την ικανότητά τους να αποθηκεύουν και να απελευθερώνουν την πρωτεΐνη BSA. Η ενσωμάτωση της BSA στα πλέγματα έγινε σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 3, 5, 7 και 8 στους 4 °C, ενώ η απελευθέρωσή της σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 2, 6, 7, 8 και 9 στους 37 °C. Από τα πειράματα προσρόφησης της πρωτεΐνης σαν συνάρτηση του pH βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα BSA ενσωματώνεται σε pH 8 όπου το πλέγμα έχει το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης λόγω του ιονισμού των καρβοξυλομάδων του AA. Στα πειράματα απελευθέρωσης της πρωτεΐνης μελετήθηκε η επίδραση δύο παραγόντων στο ρυθμό απελευθέρωσης: α) η αρχική ποσότητα BSA που ήταν ενσωματωμένη στο πλέγμα και β) το pH. Το πλέγμα που είχε ενσωματωμένη μεγαλύτερη ποσότητα BSA παρουσίαζε μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης από το πλέγμα με λιγότερη ποσότητα BSA. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη του πρώτου πλέγματος που στην περίπτωση της διάχυσης είναι η διαφορά στη συγκέντρωση. Όπως και στην περίπτωση της προσρόφησης έτσι και στην απελευθέρωση της πρωτεΐνης ο ρυθμός απελευθέρωσης αυξανόταν με αύξηση του pH, αφού αυξάνεται και ο βαθμός διόγκωσης του πλέγματος (Gümüşderelioğlu και Kesgin 2005).

Οι Arun και Reddy μελέτησαν την ικανότητα απελευθέρωσης φαρμάκων από πλέγματα του ακρυλικού 2-υδροξυαιθυλεστέρα (2-hydroxyethyl acrylate, HEA) και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πλέγματα του μεθακρυλικού 2-υδροξυπροπυλεστέρα (2-hydroxypropyl methacrylate, HPMA). Σαν φάρμακο χρησιμοποιήθηκε το μόριο 2',4-διχλωρο-5'-φθορο-1-εν-2-(4-υδροξυφαινυλο)φαινόνη [2',4-dichloro-5'-fluoro-1-ene-2-(4-hydroxyphenyl)phenone, EHP] το οποίο ενσωματώθηκε στα πλέγματα κατά τη διαδικασία του πολυμερισμού. Τα πειράματα απελευθέρωσης του EHP έγιναν σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 7.4 και 9.2 στους 37 °C και μελέτησαν την επίδραση του βαθμού διασταύρωσης των πλεγμάτων, της ποσότητας του ενσωματωμένου EHP, της υδροφιλικότητας του μονομερούς και του pH στο ρυθμό απελευθέρωσης. Όπως ήταν αναμενόμενο τα πλέγματα με το μεγαλύτερο ποσοστό ενσωματωμένου EHP παρουσίαζαν και το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης. Επίσης, τα πλέγματα του PHEA παρουσίαζαν μεγαλύτερους ρυθμούς απελευθέρωσης του EHP από τα πλέγματα του PHPMA, κάτι που ήταν επίσης αναμενόμενο αφού η μεγαλύτερη υδροφιλικότητα του HEA οδηγεί και σε μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων. Στην περίπτωση της απελευθέρωσης του EHP συναρτήσει του pH από τα πλέγματα αυτά παρατηρήθηκε μεγαλύτερος ρυθμός απελευθέρωσης σε pH 9.2 από ό,τι σε pH 7.4 και αυτό οφείλεται στο ότι τα πλέγματα αυτά υδρολύονται σε pH 9.2 αφού ο διασταυρωτής που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή τους υδρολύεται σε αλκαλικά pH (Agun και Reddy 2005).

Ο Gitson και συνεργάτες μελέτησαν την ικανότητα δέσμευσης και απελευθέρωσης φαρμάκων, αμφιφιλικών πλεγμάτων με υδρόφιλα τμήματα PEG και υδρόφοβους κόμβους δενδριμερή του πολυβενζυλαιθέρα [poly(benzyl ether), PBE]. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σαν μόρια μοντέλα υδατοδιαλυτές χρωστικές ενώσεις: οι ανιοντικές, bromophenol blue (BPB) και *m*-cresol purple (CP) και οι κατιοντικές, acridine orange (AcOr), auramine O (AO), crystal violet (CV) και methylene blue (MB). Από τα πειράματα δέσμευσης και απελευθέρωσης της χρωστικής BPB παρατήρησαν ότι όσο πιο μεγάλο ήταν το μέγεθος των υδρόφοβων κόμβων διασταύρωσης τόσο πιο αποτελεσματική ήταν και η δέσμευση της χρωστικής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η δέσμευση της BPB βασίζεται στις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της χρωστικής και του PBE στο πλέγμα. Στα πειράματα μελέτης του ρυθμού απελευθέρωσης της χρωστικής σε pH 7 και 10.1 στους 37 °C παρατήρησαν ότι η απελευθέρωση της BPB ήταν πολύ πιο γρήγορη σε pH 10.1 παρά σε ουδέτερες συνθήκες. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι σε αλκαλικό pH τα μόρια της BPB ιονίζονται, αυξάνεται η υδροφιλικότητα με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ χρωστικής και πλέγματος να εξασθενούν και έτσι η BPB να απελευθερώνεται ευκολότερα και γρηγορότερα από το πλέγμα. Τα πειράματα δέσμευσης της χρωστικής CP πραγματοποιήθηκαν σε ουδέτερο νερό (pH 7), σε όξινο και βασικό ρυθμιστικό διάλυμα με pH 1.5 και 10.1, αντίστοιχα, όπου και παρατήρησαν ότι η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

μεγαλύτερη ποσότητα CP δεσμεύεται σε ουδέτερο pH. Αυτό οφείλεται στο ότι η χρωστική αυτή σε ουδέτερη μορφή έχει ένα κέντρο με υβριδισμό sp^2 που κάνει το μόριο πιο επίπεδο με αποτέλεσμα να αλληλεπιδρά καλύτερα με τις υδρόφοβες ομάδες του πλέγματος. Παρόλο που σε pH 1.5 η χρωστική βρίσκεται στην πιο υδρόφοβή της μορφή δεν παρουσίαζε μεγάλα ποσοστά δέσμευσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στις συνθήκες αυτές το κέντρο sp^2 γίνεται sp^3 με αποτέλεσμα η νέα διαμόρφωση που λαμβάνει το μόριο να παρεμποδίζει την δέσμευση της CP στις υδρόφοβες μονάδες του πλέγματος. Στα πειράματα απελευθέρωσης της CP παρατηρήθηκε όπως και στην περίπτωση της BPB γρηγορότερη απελευθέρωση σε αλκαλικό pH όπου η χρωστική είναι πιο υδρόφιλη. Σε αντίθεση με τις δύο ανιοντικές χρωστικές CP και BPB, οι κατιοντικές χρωστικές παρουσίαζαν μικρότερο ποσοστό ενσωμάτωσης στα πλέγματα και αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη υδροφιλικότητά τους (Zhu et al. 2005).

1.3. Θεωρητικό Υπόβαθρο

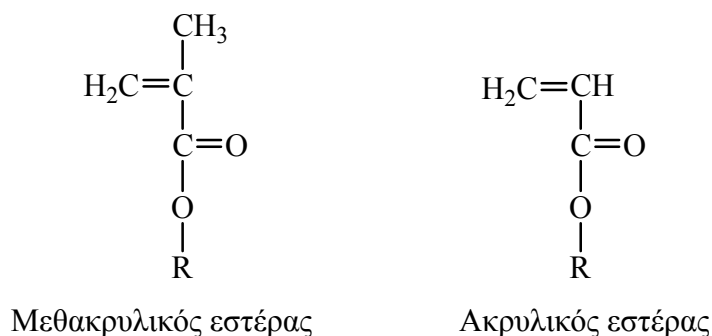
1.3.1 Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας

Οι μέθοδοι πολυμερισμού διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τους “ζωντανούς” και τους “μη ζωντανούς” πολυμερισμούς. Στους “ζωντανούς” πολυμερισμούς, τα ενεργά κέντρα στο τέλος της αλυσίδας του πολυμερούς διατηρούνται ενεργά μέχρι την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς. Έτσι, αν γίνει προσθήκη νέας ποσότητας μονομερούς, τότε μπορεί να πολυμεριστεί περαιτέρω. Στους “μη ζωντανούς” πολυμερισμούς δεν διατηρούνται ενεργά τα άκρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Στην κατηγορία του “ζωντανού” πολυμερισμού συμπεριλαμβάνονται ο ανιοντικός πολυμερισμός και ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας. Με χρήση των τεχνικών αυτών είναι δυνατή η σύνθεση πολυμερών με στενή κατανομή μοριακών βαρών. Αυτό συμβαίνει επειδή ο ρυθμός εκκίνησης του πολυμερισμού είναι ίσος με ή και γρηγορότερος από το ρυθμό της προόδου του πολυμερισμού και γιατί δεν συμβαίνουν αντιδράσεις μεταφοράς ή τερματισμού. Κάθε αλυσίδα έχει στην αρχή της ένα μόριο εκκινήτη, έτσι ώστε ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων στο διάλυμα να ισούται με τον αριθμό των μορίων του εκκινήτη και ο βαθμός πολυμερισμού να ισούται με το πηλίκο των γραμμομορίων του μονομερούς δια τα γραμμομόρια του εκκινήτη. Αντίθετα, στην κατηγορία των “μη ζωντανών” πολυμερισμών ανήκουν ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών και ο κατιοντικός πολυμερισμός. Οι κατανομές των μοριακών βαρών που λαμβάνονται σε αυτό το είδος πολυμερισμού είναι πλατιές, λόγω του τερματισμού της αλυσίδας που μπορεί να συμβεί, με αποτέλεσμα τη λήψη πολυμερικών αλυσίδων με ποικίλους βαθμούς πολυμερισμού (Allcock και Lampe 1990, Rempp και Merrill 1991).

Σε αυτή τη Διδακτορική Διατριβή έχει χρησιμοποιηθεί η μέθοδος πολυμερισμού GTP η οποία ανακαλύφθηκε το 1979 από τον Webster στα εργαστήρια της Du Pont και δημοσιεύτηκε το 1983 (Webster et al 1983). 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 μοριακό του βάρος, καθώς και να διατηρεί στενή την κατανομή των μοριακών βαρών σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από αυτές που απαιτούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό. Η μέθοδος GTP είναι ιδανική για την παρασκευή πολυμεθακρυλικών με στενή κατανομή μοριακών βαρών και βαθμό πολυμερισμού ίσο με τη γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς προς εκκινήτη. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτή τη μέθοδο είναι ακρυλικά και κυρίως τα μεθακρυλικά, των οποίων οι χημικές δομές φαίνονται στο Σχήμα 1.14. 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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

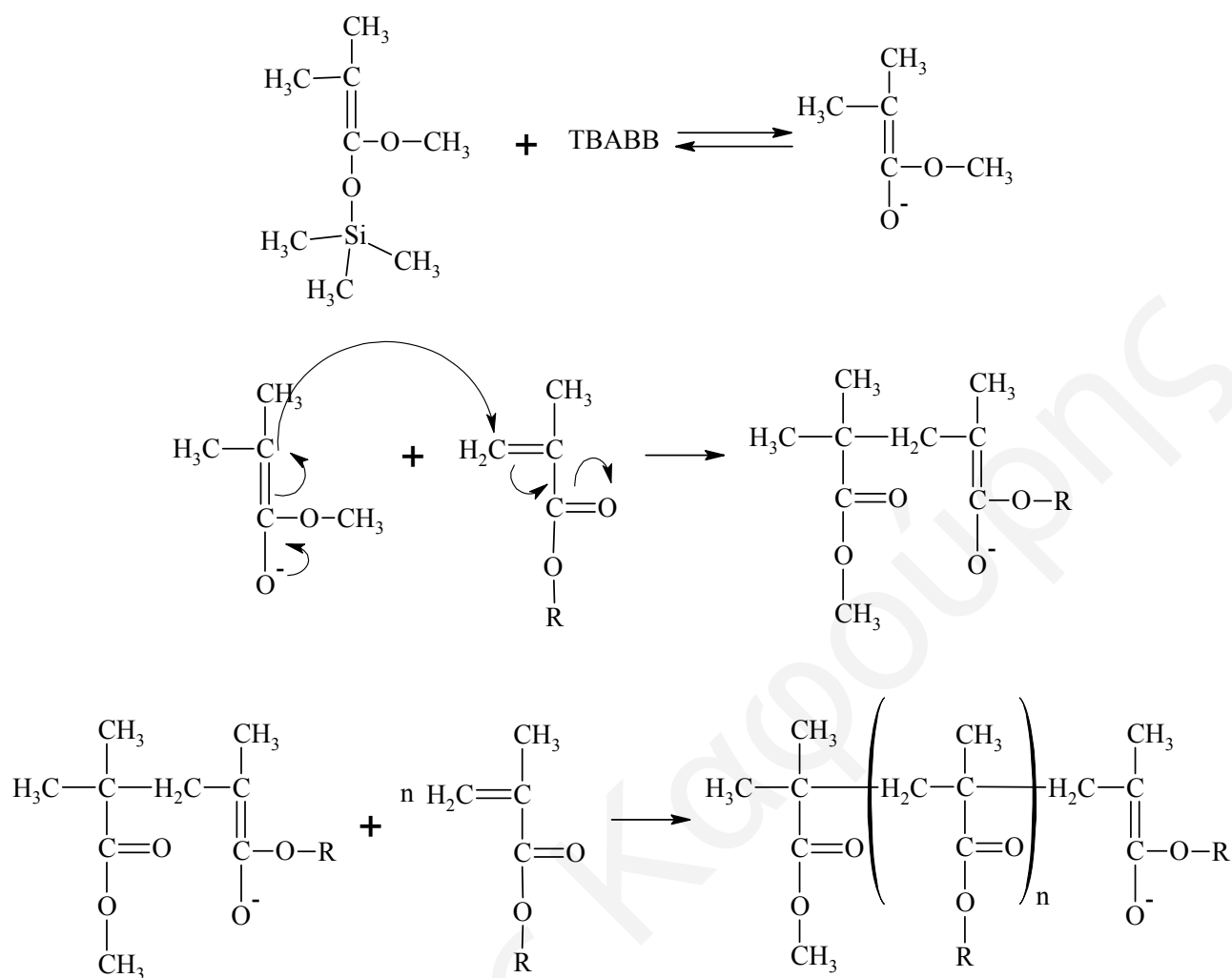
και οι φαινόλες. Αυτό οφείλεται στο ότι ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας προχωρά με ενεργά κέντρα που εξουδετερώνονται στην παρουσία όξινων ατόμων υδρογόνου. Όταν ο σκοπός είναι η παρασκευή πολυμερών με πλευρικές ομάδες που περιέχουν όξινα άτομα υδρογόνου, τότε αυτές θα πρέπει πρώτα να προστατεύονται χημικά.



Σχήμα 1.14. 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 όπως είναι τα 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). Σε αυτήν τη Διδακτορική Εργασία ως καταλύτης έχει χρησιμοποιηθεί το διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο (tetrabutylammonium bibenzoate, TBABB), ενώ ως εκκινητής χρησιμοποιήθηκε το 1-μεθοξυ-1-τριμεθυλοσιλοξυ-2-μεθυλο-1-προπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS).

Ο πλήρης μηχανισμός του GTP δεν έχει προσδιορισθεί μέχρι στιγμής. Υπάρχουν δύο κύριοι προτεινόμενοι μηχανισμοί: ο μηχανισμός που προϋποθέτει διάσπαση του εκκινητή (dissociative) και ο μηχανισμός που δεν την προϋποθέτει (associative) (Webster 2004). Και οι δύο μηχανισμοί γίνονται μέσω της αντίδρασης Mukiyama-Michael. Στο Σχήμα 1.15 δίνονται οι χημικές αντιδράσεις για τα στάδια του GTP (έναρξη και πρόοδος), με την έναρξη να πραγματοποιείται με το μηχανισμό που πιστεύεται ότι είναι ο πιο πιθανός και είναι αυτός που προϋποθέτει τη διάσπαση του εκκινητή.



Σχήμα 1.15. Τα στάδια του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας όπου η έναρξη πραγματοποιείται με διάσπαση του εκκινητή.

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

1. Ποσοτική απόδοση πολυμερούς.
2. Στενή κατανομή μοριακών βαρών.
3. Μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης.
4. Διεξαγωγή της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου.
5. Δυνατότητα παρασκευής αδρομερών συμπολυμερών, τα οποία αποτελούνται από δύο αλυσίδες διαφορετικών ομοπολυμερών ενωμένων σε σειρά.
6. Έλεγχο του βαθμού πολυμερισμού από την αναλογία μονομερούς προς εκκινητή.
7. Είναι εφικτή η χρήση διασταυρωτή για τη σύνδεση ενεργών πολυμερών και την παρασκευή πολυμερών με διαφορετικές αρχιτεκτονικές δομές όπως είναι τα αστεροειδή πολυμερή και πλέγματα πολυμερών.

Στα σημεία 3 και 4 παραπάνω ο GTP υπερτερεί καθαρά του ανιοντικού πολυμερισμού.

Υπάρχουν όμως και ορισμένα μειονεκτήματα για το GTP, ο οποίος:

1. Δίνει πολυμερή με σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος ($\leq 50000 \text{ g mol}^{-1}$) επομένως και με μικρό βαθμό πολυμερισμού (≤ 500).
2. Έχει εφαρμογή μόνο σε περιορισμένο αριθμό μονομερών.
3. Δεν προσφέρει στερεοτακτικότητα.
4. Είναι ευαίσθητη μέθοδος (τερματίζεται εύκολα).

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 μοριακού βάρους. Διαχωρίζει πολυμερή με βάση τον υδροδυναμικό τους όγκο ενώ ταυτόχρονα δίνει και το μοριακό βάρος του πολυμερούς καθώς και την κατανομή των μοριακών βαρών 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 εκλουσθούν. 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 στους πόρους και καθυστερούν, με αποτέλεσμα να εκλούνται σε μεγαλύτερους χρόνους. 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 περισσότερο στη στατική φάση, δηλαδή το διαλύτη.

Το χρωματογράφημα παρουσιάζει το σήμα του ανιχνευτή (συνήθως ανιχνευτή δείκτη διάθλασης) ως προς το χρόνο έκλυσης. Στην πραγματικότητα αυτό που ανιχνεύεται είναι το σήμα του ανιχνευτή ως προς τον όγκο έκλυσης. Από τη βαθμονόμηση που γίνεται, συνδέονται οι τιμές του χρόνου έκλυσης με το σχετικό μοριακό βάρος και έτσι λαμβάνουμε την τιμή του μοριακού βάρους. 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 μοριακό βάρος και εκφράζει το μέσο μοριακό βάρος με κριτήριο το σχετικό πλήθος των πολυμερών. Το M_w είναι το μέσο βάρος μοριακό βάρος και εκφράζει το μέσο μοριακό βάρος με κριτήριο το σχετικό βάρος 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 έχουμε τέλεια κατανομή μοριακών βαρών, όπου όλα τα μόρια έχουν ακριβώς το ίδιο μοριακό βάρος. Όσο το M_w/M_n μεγαλώνει οδηγούμαστε σε ευρείες κατανομές. Το M_p είναι το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής που λαμβάνεται από το χρωματογράφημα. Τέλος, το θεωρητικό μοριακό βάρος του πολυμερούς που λαμβάνεται από ένα “ζωντανό” πολυμερισμό μπορεί να υπολογιστεί σαν το γινόμενο του μοριακού βάρους του μονομερούς επί το θεωρητικό βαθμό πολυμερισμού, συν το μοριακό βάρος του κομματιού του εκκινητή το οποίο ενσωματώνεται στο πολυμερές.

1.3.2.2. Στατική Σκέδαση Φωτός

Στην τεχνική αυτή μετράται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διαφορετικές γωνιές και συγκεντρώσεις και με τη χρήση της θεωρίας Debye για τη σκέδαση από μακρομόρια υπολογίζεται το μοριακό βάρος από την αποτέμνουσα, και αν η ποιότητα των δεδομένων το επιτρέπει, υπολογίζεται η γυροσκοπική ακτίνα και ο δεύτερος δυναμικός συντελεστής από την κλίση του διαγράμματος Zimm (Hiemenz και Rajagopalan 1997, Hiemenz 1984).

Η βάση για το διάγραμμα Zimm είναι η εξίσωση 1.1:

$$\frac{c}{\Delta R(\theta, c)} = \left(\frac{1}{M_w} \right) \left[1 + \frac{(R_g^2 \cdot q^2)}{3} \right] + 2A_2c \quad (1.1)$$

Όπου θ η γωνία σκέδασης, ΔR ο παράγοντας Rayleigh, M_w το μέσο βάρος μοριακό βάρος, c η συγκέντρωση του πολυμερούς, $q = (4\pi n_0 \lambda_0) \sin(\theta/2)$, και R_g η γυροσκοπική ακτίνα.

Η οπτική σταθερά H δίνεται από την εξίσωση 1.2:

$$H = \frac{4\pi^2 \cdot n_o^2 \cdot \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N_o \cdot \lambda_o^4} \quad (1.2)$$

Όπου n_o ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη, dn/dc ο ειδικός δείκτης διάθλασης του διαλύματος, N_o ο αριθμός Avogadro, και λ_o το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (laser).

Οι εντάσεις της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρούνται για διάφορες γωνίες, τόσο για κάθε μία από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του δείγματος (πολυμερούς) όσο και για τον καθαρό διαλύτη. Αφαιρώντας τη σκέδαση του καθαρού διαλύτη από αυτή του πολυμερούς λαμβάνεται η ένταση που σκεδάζεται από το πολυμερές. Αν το αριστερό μέλος της εξίσωσης 1.3 σχεδιαστεί ως προς $\sin(\theta/2) + K_p \cdot c$ για τις τιμές $\Delta R(\theta, c)$ για όλες τις γωνίες θ και τις συγκεντρώσεις c , όπου K_p είναι μία αυθαίρετη σταθερά του γραφήματος που επιλέγεται με δοκιμή και σφάλμα αποκλειστικά για ευκολία στην παρατήρηση των αποτελεσμάτων, προκύπτει το διάγραμμα Zimm που αποτελείται από δύο ομάδες παράλληλων ευθειών. Η μία ομάδα ευθειών συνιστά τις μετρήσεις των γωνιών για κάθε συγκέντρωση (c =σταθερό) και η άλλη τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων για κάθε γωνία (θ =σταθερό). Στο ίδιο διάγραμμα φέρονται οι ευθείες που αντιστοιχούν σε γωνία $\theta=0^\circ$ και συγκέντρωση $c=0$ ως ακολούθως: προεκτείνοντας τις ευθείες των γωνιών (c =σταθερό) στη γωνία μηδέν για κάθε συγκέντρωση, τότε προκύπτει μία ευθεία γραμμή, $\theta=0^\circ$. Η κλίση αυτής της ευθείας δίνει το A_2 . Προεκτείνοντας τις ευθείες των συγκεντρώσεων (θ =σταθερό) στη συγκέντρωση μηδέν για κάθε γωνία, τότε προκύπτει το R_g . Η τιμή των δύο ευθειών ($\theta=0^\circ$ και $c=0$) στον άξονα y του διαγράμματος Zimm [$y=Hc/\Delta R(\theta, c)$] δίνει το αντίστροφο του μέσου βάρους μοριακού βάρους του πολυμερούς, M_w .

$$\frac{H \cdot c}{\Delta R(\theta, c)} = \left[\left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) + \left(\left(1 + \frac{16\pi^2 \cdot R_g^2}{3\lambda^2} \right) \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \right] \quad (1.3)$$

Το κύριο πλεονέκτημα της SLS είναι ότι είναι μία απόλυτη μέθοδος από την οποία αντλούνται σημαντικές πληροφορίες για τα πολυμερή και είναι μη καταστρεπτική για το δείγμα. Τα μειονεκτήματά της είναι ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στη σκόνη και ότι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα που απορροφούν στο μήκος κύματος που εκπέμπει το laser.

1.3.2.3. Δυναμική Σκέδαση Φωτός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

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 του πολυμερούς στο δείγμα. Ο ανιχνευτής μετρά την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός υπό μία συγκεκριμένη γωνία συναρτήσει του χρόνου. Συγκεκριμένα, μετρά τη διακύμανση από μία μέση τιμή της έντασης συναρτήσει του χρόνου (σε msec) (Hiemenz και Rajagopalan 1997, Schmitz 1990). Αυτό αποτελεί τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (autocorrelation function):

$$C(t) = [A \cdot \exp(-2\Gamma \cdot t)] + B \quad (1.4)$$

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 την εξίσωση 1.4 υπολογίζεται το Γ . Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 1.5 υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης D :

$$\Gamma = D \cdot q^2 [\text{rad} \cdot \text{sec}^{-1}] \quad (1.5)$$

Η τιμή του q υπολογίζεται από την εξίσωση 1.6, η οποία ισχύει μόνο για σφαιρικά σωματίδια:

$$q = \left(\frac{2\pi \cdot n}{\lambda_o} \right) \cdot 2 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.6)$$

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

Ακολουθώντας, γνωρίζοντας το συντελεστή διάχυσης και με βάση την πιο κάτω εξίσωση, υπολογίζεται η υδροδυναμική διάμετρος του μορίου, d :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi \cdot \eta \cdot d} [\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}] \quad (1.7)$$

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

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής σε σχέση με άλλες μεθόδους προσδιορισμού του μεγέθους ενός μορίου πολυμερούς 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. 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, για 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:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\eta^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (1.8)$$

όπου $U(\mathbf{r})$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης, j είναι ένας σκεδάζων πυρήνας στη θέση \mathbf{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 $\eta = h/2\pi$ (Hunter 2001).

Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται οι τιμές του b_j για διάφορους πυρήνες.

Πυρήνας	^1H	^2H	C	N	O	Na	Si	Cl	Ti
---------	--------------	--------------	---	---	---	----	----	----	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

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. Αρνητικές τιμές b_j 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:

$$\bar{U} = \frac{1}{V} \int_V U(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{2\pi\eta^2}{m_n} \int_V \sum_j \frac{b_j}{V} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \Rightarrow \quad (1.9)$$

$$\bar{U} = \frac{2\pi\eta^2}{m_n} \sum_j \frac{b_j}{V}$$

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 είτε 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. Ακολουθώντας, η μονοχρωματική δέσμη ευθυγραμμίζεται με κατάλληλα διαφράγματα πριν προσκρούσει στο δείγμα, και η σκεδαζόμενη ένταση μετράται σε κάποιον ανιχνευτή. Τα νετρόνια σκεδάζονται κατά Debye-Gans και, λόγω του πολύ μικρού μήκους κύματός τους, χρειάζεται πάντα ο υπολογισμός του παράγοντα μορφής. Για να απλοποιηθεί η σχετική θεωρία, τα πειράματα σκέδασης νετρονίων 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 το q ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης, $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$) γνωστά σαν πειράματα SANS (Higgins και Benoît 1996). Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου SANS είναι ότι για την ανάλυση του παράγοντα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

μορφής απαιτείται μόνο η γνώση της τοπικής χημικής σύστασης που καθορίζει πλήρως την τοπική πυκνότητα μήκους σκέδασης $B(\vec{r})$.

Η ανάλυση των πειραμάτων σκέδασης νετρονίων γίνεται με τη βοήθεια της στατιστικής μηχανικής και της μαθηματικής μεθόδου των μετασχηματισμών Fourier (Higgins και Benoît 1996, Hunter 2001). Για τη σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ ισχύει η εξίσωση 1.10:

$$I(q) = \left\langle \left| \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_j \sum_k b_j b_k \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)) \right\rangle \quad (1.10)$$

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

$$I(q) = \sum_n |F_n(\vec{q})|^2, \quad F_n(\vec{q}) = \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \quad (1.11)$$

όπου τώρα το n είναι σωματίδιο και το άθροισμα στη σχέση για το $F_n(q)$ 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:

$$F(\vec{q}) = \int [B(\vec{r}) - B_s] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (1.12)$$

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 συνάρτηση μόνο του $r = |\vec{r}|$, ισχύει ότι:

$$F(q) = 4\pi \int [B(r) - B_s] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (1.13)$$

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

$$F(q) = 3V(B_p - B_s) \frac{\sin(qR_p) - qR_p \cos(qR_p)}{(qR_p)^3} \quad (1.14)$$

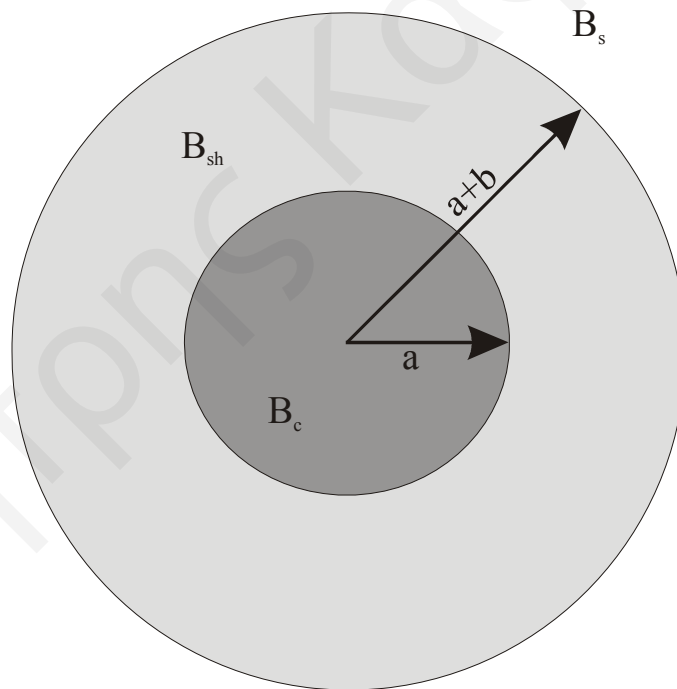
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ο παράγοντας μορφής $F(q)$ 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} (Σχήμα 1.16) η ολοκλήρωση του $F(q)$ δίνει στην περίπτωση αυτή:

$$F(q) = V_c(B_c - B_{sh})f(qa) + V(B_{sh} - B_s)f(q(a+b))$$
$$f(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \quad (1.15)$$

Με χρήση ισοτοπικής αντικατάστασης του ^1H και του ^2H είναι δυνατόν να επιτευχθεί ο εκμηδενισμός της σκεδαζόμενης έντασης (ταύτιση λαμπρότητας) από τμήματα του σωματιδίου. Αν 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 1.16. Απεικόνιση ενός σωματιδίου πυρήνα / κελύφους στο οποίο εφαρμόζεται η τεχνική contrast matching (“ταύτιση λαμπρότητας”).

1.3.2.4.1. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων με Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία

Το διογκωμένο πολυμερικό πλέγμα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σχεδόν ρευστό δυαδικό μίγμα στο οποίο παρουσιάζονται κάποιες διακυμάνσεις της συγκέντρωσης του πολυμερούς λόγω της θερμικής κίνησης. Από την άλλη, μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα

μαλακό στερεό που εμφανίζει ένα φάσμα στατικών διακυμάνσεων της συγκέντρωσης. Αυτό είναι πιθανώς αποτέλεσμα των τοπικών διακυμάνσεων της δομής του πλέγματος: εναλλαγή σκληρότερων περιοχών με μικρότερο βαθμό διόγκωσης, με μαλακότερες περιοχές με μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης. Αυτές οι διακυμάνσεις συγκέντρωσης μπορεί να οφείλονται επίσης στο γεγονός ότι η διαδικασία διασταύρωσης συνοδεύεται από μία ανακατανομή των διαφόρων τμημάτων του πολυμερούς (Rouf et al. 1994).

Οι μελέτες της δομής των πολυμερικών πλεγμάτων με χρήση τεχνικών σκέδασης απαιτούν κατάλληλα μοντέλα για την εξήγησή τους. Ξεκινώντας από ένα διάλυμα πολυμερούς μπορούμε να πούμε ότι η ακτινοβολία σκεδάζεται από τις αυθόρμητες θερμοδυναμικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης γύρω από την κατάσταση ισορροπίας που περιγράφονται από το μέσο κλάσμα όγκου του πολυμερούς, ϕ , και τον αντίστοιχο συντελεστή ωσμωτικής συμπίεσης, osmotic compression modulus, K_{os} ($=\phi(\partial\Pi/\partial\phi)$, όπου Π είναι η ωσμωτική πίεση του διαλύματος). Για ουδέτερα **διαλύματα πολυμερών**, το μοντέλο Ornstein-Zernike προβλέπει την ακόλουθη έκφραση για τη σκεδαζόμενη ένταση:

$$I_d(q) = (\rho_p - \rho_s)^2 \frac{kT\phi^2}{K_{os}} \frac{1}{1 + q^2\xi^2} \quad (1.16)$$

όπου ξ είναι το μήκος συσχέτισης για τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς, q είναι το διάνυσμα σκέδασης (για μήκος κύματος λ και γωνία σκέδασης θ), και $(\rho_p - \rho_s)^2$ είναι ο παράγοντας αντίθεσης λαμπρότητας μεταξύ πολυμερούς και του διαλύτη. Σε ένα πείραμα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS) σε διαλύματα πολυμερών, τα ρ_p και ρ_s είναι η πυκνότητα μήκους σκέδασης για το πολυμερές και το διαλύτη, αντίστοιχα (Geissler et al. 1997). Ο όρος $\frac{1}{1 + q^2\xi^2}$ αντιπροσωπεύει τον παράγοντα δομής, $S_s(q)$, για το διάλυμα του πολυμερούς (Horkay et al. 1991).

Τα πολυμερικά πλέγματα διαφέρουν από τα διαλύματα πολυμερών επειδή η διασύνδεση των αλυσίδων τους που προκύπτει από διασταυρώσεις οδηγεί στην εμφάνιση του συντελεστή ελαστικότητας, G . Η παρουσία αυτού του συντελεστή ελαστικότητας τροποποιεί την ανταπόκριση του συστήματος. Έτσι, οι δυναμικές διακυμάνσεις συγκέντρωσης που σκεδάζουν την ακτινοβολία από διογκωμένα πλέγματα δεν ελέγχονται πλέον μόνο από τον K_{os} , όπως στο διάλυμα, αλλά και από ένα διαμήκη συντελεστή ώσμωσης:

$$M_{os} = K_{os} + \frac{4}{3}G \quad (1.17)$$

Πέρα από την ωσμωτική συνιστώσα που προέρχεται από τις μοριακές κινήσεις, αποκλίσεις από την ομοιομορφία της συγκέντρωσης προκαλούνται και από τις ελαστικές δυνάμεις μέσα στα πλέγματα. Τέτοιες στατικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, που προκαλούνται από τις ελαστικές παρεμποδίσεις που υπάρχουν στο πλέγμα λόγω των χημικών διασταυρώσεων των αλυσίδων, έχουν μεγαλύτερη εμβέλεια από τις ωσμωτικές διακυμάνσεις και έτσι προκαλούν μία έντονη σκέδαση στην περιοχή μικρών τιμών q του φάσματος (Geissler et al. 1997). Οι διακυμάνσεις αυτές της συγκέντρωσης εμφανίζουν κατανομή Gauss που μπορεί να περιγραφεί από τη συνάρτηση ακτινικής κατανομής $g_1(r)$:

$$g_1(r) = \frac{\langle \delta\varphi^2 \rangle}{\langle \varphi \rangle^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\Xi^2}\right) \quad (1.18)$$

όπου $\langle \delta\varphi^2 \rangle$ η μέση τετραγωνική τιμή του εύρους των διακυμάνσεων συγκέντρωσης, $\langle \varphi \rangle$ το μέσο κλάσμα όγκου (η μέση συγκέντρωση) και Ξ το στατικό μήκος συσχέτισης (μέγεθος των στατικών διακυμάνσεων συγκέντρωσης).

Επομένως, για πλέγματα που αποτελούνται από ελαστικές πολυμερικές αλυσίδες, η σκεδαζόμενη ένταση μπορεί να περιγραφεί από το άθροισμα δυναμικών και στατικών συνιστωσών. Με χρήση της πιο πάνω εξίσωσης και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι ο παράγοντας δομής της στατικής συνιστώσας έχει τη γενική μορφή $\exp(-q\Xi)^s$, προκύπτει για τη σκεδαζόμενη ένταση η σχέση:

$$I(q) = I_{\text{dyn}}(q) + I_{\text{stat}}(q) = \Delta\rho^2 \left[\frac{kT\varphi^2}{M_{\text{os}}} \frac{1}{1+q^2\xi^2} + f(s)\exp(-q\Xi)^s \right] \quad (1.19)$$

όπου $f(s)$ είναι ο παράγοντας κανονικοποίησης και έχει τη μορφή:

$$f(s) = \frac{2\pi^2 s \langle \delta\varphi^2 \rangle \Xi^3}{\Gamma\left(\frac{3}{s}\right)} \quad (1.20)$$

όπου s μια σταθερά που εξαρτάται από τη δομή του πλέγματος και παίρνει τέτοια τιμή ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη προσαρμογή της εξίσωσης 1.19 στα δεδομένα της σκέδασης νετρονίων του πλέγματος. Για τα περισσότερα διογκωμένα πλέγματα η σταθερά αυτή βρέθηκε να παίρνει την τιμή 2 (Mallam et al. 1991, Geissler et al. 1993). Η εξίσωση 1.19 εμφανίζεται αρκετές φορές σε μορφή που περιέχει τους γραμμικούς συντελεστές για τους Lorentzian και Gaussian όρους, $I_L(0) (= \Delta\rho^2 \frac{kT\varphi^2}{M_{\text{os}}})$ και $I_G(0) (= \Delta\rho^2 f(s))$ που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

περιγράφουν τις δυναμικές και τις στατικές συνιστώσες της σκέδασης από το πλέγμα, αντίστοιχα.

Με χρήση των Εξ. 1.18-1.20 μπορεί να προκύψει μία πιο απλή μορφή της εξίσωσης 1.19 που χρησιμοποιείται για την περιγραφή των καμπυλών SANS:

$$I(q) = \Delta\rho^2 \left[\frac{kT\phi^2}{M_{os}} \frac{1}{1+q^2\xi^2} + \frac{A}{(1+q^2\xi^2)^2} \right] \quad (1.21)$$

όπου $\Delta\rho^2 = (\rho_p - \rho_s)^2$, k η σταθερά Boltzmann, A ένας παράγοντας που περιγράφει το εύρος των στατικών διακυμάνσεων της συγκέντρωσης, $A = 8\pi\xi^3 \langle \delta\phi^2 \rangle$ και τα ξ και Ξ είναι το δυναμικό και το στατικό μήκος συσχέτισης, αντίστοιχα (Horkay et al. 2000).

Η έκφραση Ornstein-Zernike (1^{ος} όρος της εξίσωσης 1.21) αντιστοιχεί στις θερμικές διακυμάνσεις σε ένα ημιαραιό διάλυμα πολυμερούς, όπου το ξ είναι η μέση απόσταση μεταξύ των σημείων επαφής. Ο δεύτερος όρος της εξίσωσης περιγράφει τις στατικές διακυμάνσεις συγκέντρωσης που οφείλονται σε κάποια στατικά ελαστικά εμπόδια τα οποία προκαλούνται λόγω των διασταυρώσεων ή κάποιων άλλων δομικών χαρακτηριστικών που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο πλέγμα (Horkay et al. 2000).

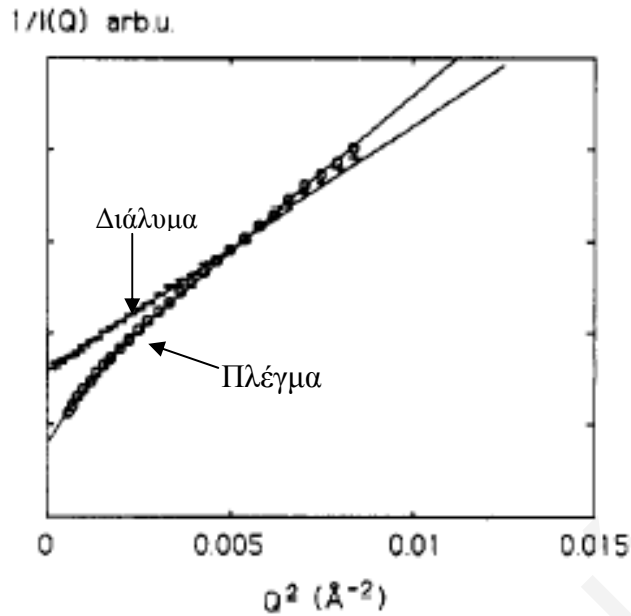
Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων σκέδασης ξ , Ξ , $I_L(0)$ και $I_G(0)$, τα πειραματικά δεδομένα από τη SANS για τις διάφορες περιοχές του q αναπαρίστανται σε

ένα διάγραμμα Zimm (Σχήμα 1.17), $\frac{1}{I(q)}$ vs q^2 , και ακολούθως προσαρμόζονται με

τις κατάλληλες εξισώσεις. Για τα δεδομένα από σκέδαση νετρονίων σε διαλύματα πολυμερών, εφαρμόζεται η ευθεία ελαχίστων τετραγώνων (ευθεία Lorentzian) της

εξίσωσης $I(q) = \frac{I(0)}{(1+q^2\xi^2)}$, όπου μπορούν να εξαχθούν οι τιμές για το μήκος

συσχέτισης ξ και το γραμμικό συντελεστή $I_L(0)$. Αντίθετα, για τα πλέγματα όπου η έντονη σκέδαση στις μικρές τιμές του q δεν επιτρέπει τη χρήση της γραμμικής προσαρμογής Zimm (linear Zimm fit) ακολουθείται μία άλλη διαδικασία. Στη διαδικασία αυτή, εφαρμόζεται στα δεδομένα της σκέδασης η μη-γραμμική μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων για την Εξ. 1.19, οπότε και προκύπτουν οι τιμές για το στατικό μήκος συσχέτισης Ξ , και το γραμμικό συντελεστή $I_G(0)$. Η προσαρμογή της εξίσωσης Lorentzian στα πειραματικά δεδομένα σκέδασης πλεγμάτων είναι ικανοποιητική μόνο στις μεγάλες τιμές του q . Σε μικρότερες τιμές του q είναι απαραίτητη η εφαρμογή της Εξ. 1.19 λόγω της έντονης σκέδασης που προκύπτει από τις στατικές διακυμάνσεις συγκέντρωσης που προκαλούνται από τις δομικές ετερογένειες, οι οποίες δημιουργούνται κατά τη διαδικασία διασταύρωσης (Mallam et al. 1991).



Σχήμα 1.17. Διαγράμματα Zimm των δεδομένων SANS για ένα διάλυμα πολυμερούς και ένα πολυμερικό πλέγμα (Mallam et al. 1991).

Τα φάσματα σκέδασης νετρονίων δεν είναι ίδια για όλα τα πολυμερικά πλέγματα αλλά διαφοροποιούνται ανάλογα με το εάν πρόκειται για πλέγμα πολυηλεκτρολύτη (Horkay et al. 2000, Horkay et al. 2001, Horkay et al. 2003, Evmenenko et al. 1999, Evmenenko και Budtova 2000, Schosseler et al. 1991), ουδέτερο υδρόφιλο πλέγμα (Horkay et al. 2001, Horkay et al. 1994, Sharma et al. 2001) ή υδρόφοβο πλέγμα (Lal et al. 1993, Ramzi et al. 1995, Horkay et al. 2000), τυχαίο πλέγμα (Schosseler et al. 1991, Shibayama 1998, Horkay et al. 2000) ή πρότυπο πολυμερικό πλέγμα (Takahashi et al. 1995, Mendes et al. 1993, Mendes et al. 1995, Mendes et al. 2004). Πέρα από τη σύσταση και τη μέθοδο πολυμερισμού του πλέγματος, επίδραση στη σκέδαση έχουν και άλλοι παράγοντες όπως: ο βαθμός διόγκωσης (Geissler et al. 1997, Horkay et al. 1991, Mallam et al. 1991, Mendes et al. 1993, Mendes et al. 1995, Mendes et al. 2004, Shibayama et al. 1995, Horkay et al. 2000, Hecht et al. 2001), ο βαθμός ιονισμού (Evmenenko et al. 1999, Schosseler et al. 1991, Ikkai et al. 1998), η πυκνότητα διασταύρωσης (Lal et al. 1993, Ramzi et al. 1995, Horkay et al. 1994, Takahashi et al. 1995, Sharma et al. 2001, Ikkai et al. 1998), η πολλαπλότητα του διασταυρωτή (Evmenenko et al. 1996, Mendes et al. 1995), ο βαθμός πολυμερισμού των αλυσίδων (Takahashi et al. 1995, Shibayama et al. 1995), η πίεση και η θερμοκρασία (Fomenko et al. 2002, Shibayama 1998, Nasimova et al. 2004, Shibayama et al. 2004).

Ανάλογα με τη σκεδαζόμενη ένταση σε πειράματα SANS, τα πλέγματα κατατάσσονται σε δύο τύπους. Τα πλέγματα Τύπου 1 στα φάσματα SANS των οποίων διακρίνονται τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (α) δεν παρουσιάζουν κανένα μέγιστο στη

σκεδαζόμενη έντασή τους, (β) αυξάνεται η σκέδαση σε μικρές τιμές του q κατά τη διόγκωση, (γ) στη συγκέντρωση παρασκευής παρουσιάζουν το ίδιο σήμα με αυτό από τα αντίστοιχα διαλύματα και (δ) το μήκος ζ_{gel} εξαρτάται από το κλάσμα όγκου σύμφωνα με τη σχέση $\zeta_{\text{gel}} \sim \varphi^a$ (όπου $a \sim -1.7$ για τα πλέγματα). Στον τύπο αυτό πλεγμάτων ανήκουν τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα καθώς και πρότυπα πλέγματα με πολλαπλότητα διασταυρωτή $f \leq 3$. Τα πλέγματα Τύπου 2 παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: (α) στη συγκέντρωση παρασκευής παρουσιάζουν πολύ πιο έντονη σκέδαση από τα αντίστοιχα διαλύματα, (β) σε μικρές τιμές του q παρουσιάζει σκέδαση πολύ διαφορετική από το μοντέλο Ornstein-Zernike και (γ) σε ενδιάμεσες τιμές του q εμφανίζεται κάποιος ώμος ή μέγιστο. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα πρότυπα πλέγματα με μεγαλύτερη πολλαπλότητα διασταυρωτή $f > 4$.

Το μέγεθος των στατικών ετερογενών περιοχών στο πλέγμα δεν χαρακτηρίζει το μέγεθος του διασταυρωτή αλλά την περιοχή γύρω από τον κόμβο ανάλογα με την πυκνότητα των πολυμερικών αλυσίδων. Επομένως, δεν παίζει κανένα ρόλο ο όγκος και το μοριακό βάρος του διασταυρωτή που χρησιμοποιείται αλλά η πολλαπλότητά του. Επίσης, η αύξηση της πυκνότητας διασταύρωσης αυξάνει δραματικά την ένταση της σκέδασης στις μικρές τιμές του q (αύξηση στατικών διακυμάνσεων συγκέντρωσης) ενώ αφήνει αναλλοίωτη τη δυναμική συνιστώσα σε μεγάλες τιμές του q . Το χαρακτηριστικό αυτό είναι κοινό για όλα τα πλέγματα σε οποιαδήποτε κατάσταση και εάν βρίσκονται. Η επίδραση όμως της πυκνότητας διασταύρωσης στη δομή του πλέγματος (χαρακτηριστικές διαστάσεις ζ και Ξ) επηρεάζεται σημαντικά από το βαθμό διόγκωσης, το βαθμό ιονισμού, τη θερμοκρασία και την πίεση.

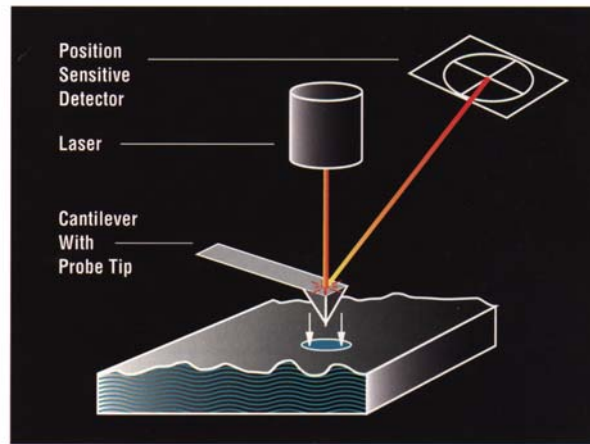
Η αύξηση της θερμοκρασίας και πίεσης σε ένα πλέγμα έχει την ίδια επίδραση όπως και η αύξηση της πυκνότητας διασταύρωσης, δηλαδή αύξηση της έντασης σε μικρές τιμές του q λόγω της αύξησης των στατικών διακυμάνσεων συγκέντρωσης και αναλλοίωτη δυναμική συνιστώσα σε μεγάλες τιμές του q . Η αύξηση της θερμοκρασίας σε φορτισμένα πλέγματα έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγίστου της έντασης σε μικρά q , κάτι που δεν παρατηρείται σε ουδέτερα πλέγματα. Η εμφάνιση της κορυφής αυτής είναι αποτέλεσμα του μικροφασικού διαχωρισμού που προκαλείται από τον ανταγωνισμό των υδρόφοβων και ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Κορυφή συσχέτισης, που υποδηλώνει την παρουσία οργανωμένων δομών στα πλέγματα λόγω μικροφασικού διαχωρισμού, εμφανίζεται και στα φάσματα SANS αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε αδρομερή συμπολυμερή (Iván et al. 2001, Kali et al. 2007, Vamvakaki et al. 2007, Kali et al. 2007). Από το μέγιστο της κορυφής είναι δυνατός ο υπολογισμός της απόστασης μεταξύ των κέντρων σκέδασης και με προσαρμογή κατάλληλων μοντέλων

μπορούν να προσδιοριστούν οι μορφολογίες (φυλλώδεις, σφαιρικές, κυλινδρικές) και το μέγεθός τους που σχηματίζονται από τις δύο μικροφάσεις.

Τέλος, ένας από τους κυριότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή ενός πλέγματος είναι ο βαθμός διόγκωσης. Η αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης σε μικρές τιμές του q για όλα τα πλέγματα ανεξαιρέτως. Η επίδραση όμως του βαθμού διόγκωσης στις δομικές παραμέτρους του πλέγματος (χαρακτηριστικά μήκη ξ και Ξ) επηρεάζεται άμεσα από τη μέθοδο πολυμερισμού (τυχαία και πρότυπα πλέγματα). Για όλα τα πρότυπα πλέγματα έχει βρεθεί μία συστηματική αύξηση των μηκών ξ και Ξ με αύξηση του βαθμού διόγκωσης (Geissler et al. 1997, Horkay et al. 1991, Mallam et al. 1991, Mendes et al. 1993, Mendes et al. 1995, Mendes et al. 2004, Shibayama et al. 1995, Horkay et al. 2000, Hecht et al. 2001). Αντίθετα, στα τυχαία πλέγματα η συμπεριφορά των χαρακτηριστικών μηκών ποικίλει με αύξηση του βαθμού διόγκωσης.

1.3.2.5. Ατομική Μικροσκοπία 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. Μια 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 1.18). 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 1.18. Παρουσίαση του συστήματος πρόσπτωσης της δέσμης laser στο ελάσμα και η ανάκλαση της στον ανιχνευτή (Kaganer 1999).

Οι μέθοδοι λειτουργίας του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης 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) (Prater 1998).

Από τις τρεις τεχνικές που αναφέρθηκαν πιο πάνω, η μέθοδος tapping mode AFM χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Κατά την μέθοδο αυτή η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια με συνεχόμενες ταλαντώσεις. Καθώς κινείται ο μοχλός που φέρει την ακίδα κατά μήκος της επιφάνειας, κάνει παράλληλα και καθοδικές και ανοδικές κινήσεις. Κατά την κάθοδο του μοχλού η ακίδα έρχεται σε επαφή με το δείγμα, αλληλεπιδρά και απομακρύνεται αμέσως. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται σε ολόκληρη την προς μελέτη επιφάνεια. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η αλλοίωση της επιφάνειας. Για αυτό το λόγο η μέλετη των πολυμερικών δομών της εργασίας αυτής έχει γίνει με την τεχνική αυτή αφού τα πολυμερή είναι μαλακά υλικά και καταστρέφονται με τις δύο άλλες μεθόδους. Το tapping mode είναι η ιδανικότερη μέθοδος από τις τρεις τόσο για τον προηγούμενο λόγο, όσο και επειδή μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορα περιβάλλοντα (π.χ. υγρά) ξεπερνώντας τα προβλήματα που αντιμετωπίζουν οι άλλες μέθοδοι. Επιπλέον, η μεθοδολογία tapping mode είναι πιο απλή από τη μεθοδολογία non-contact mode. Κατά τη μέθοδο αυτή το έλασμα πρέπει να ταλαντώνεται κοντά στη συχνότητα συντονισμού του. Αυτό επιτυγχάνεται με τη βοήθεια ενός πιεζοηλεκτρικού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

κρυστάλλου, που επιτρέπει στο μοχλό να ταλαντώνεται με μεγάλο πλάτος (>20 nm) όταν η ακίδα δεν βρίσκεται σε επαφή με το δείγμα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης γίνονται εναλλακτικές κινήσεις ανόδου και καθόδου της ακίδας με συχνότητα 50.000-500.000 κύκλους το δευτερόλεπτο. Μόλις η ακίδα έρθει σε επαφή με το δείγμα, η συχνότητα δόνησης του μοχλού μειώνεται λόγω της απώλειας ενέργειας, η οποία επέρχεται κατά την επαφή ακίδας-δείγματος. Η μεταβολή του πλάτους της ταλάντωσης χρησιμοποιείται για την ανίχνευση και μέτρηση επιφανειακών προεξοχών και ρηγμάτων. Η επιλογή της βέλτιστης συχνότητας ταλάντωσης καθορίζεται μέσω του λογισμικού και η δύναμη που δέχεται το δείγμα προσδιορίζεται αυτόματα. Είναι σημαντικό η δύναμη αυτή να είναι μέτριας έντασης, ώστε να μη φθείρεται το δείγμα κατά τη μέτρηση. Η τεχνική tapping mode AFM επιτρέπει τη λήψη τοπογραφικών "φωτογραφιών" με υψηλή διακριτική ικανότητα σε επιφάνειες που φθείρονται εύκολα από την επαφή του δείγματος με την ακίδα. Με την μέθοδο αυτή εξαλείφονται ή ελαχιστοποιούνται προβλήματα τα οποία προκαλούνται λόγω τριβής, συγκόλλησης και ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Το tapping mode έχει εφαρμοστεί για μελέτη διάφορων επιφανειών στις οποίες περιλαμβάνονται πλακίδια από σιλικόνη, δομές λεπτών υμενίων Langmuir-Blodgett, μεταλλικές επιφάνειες, πολυμερή και διάφορα βιολογικά δείγματα.

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

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του δισθενούς εκκινητή, του καταλύτη και των πολυμερών αγοράστηκαν από την Aldrich Γερμανίας. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και τον καθαρισμό του δισθενούς εκκινητή 1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) κυκλοεξάνιο [1,4-bis(methoxytrimethylsilyloxymethylene) cyclohexane, MTSMC] ήταν: ο 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας, η διϊσοπροπυλαμίνη, διάλυμα 2.5 M του κ-βουτυλολιθίου σε εξάνιο, το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο και ο διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF).

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πολυμερών ήταν: ο μονοδραστικός εκκινητής 1-μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-2-μεθυλο προπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS), τα υδρόφοβα μονομερή μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl methacrylate, MMA) και δευτεριωμένος μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (d_8 -MMA), το υδρόφιλο ιονιζόμενο μονομερές μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο) αιθυλεστέρας [2-(dimethylamino) ethyl methacrylate, DMAEMA], το υδρόφιλο μη-ιονιζόμενο μονομερές μεθακρυλικός εστέρας του μεθυλαιθέρα της τετρααιθυλενογλυκόλης [tetra(ethylene glycol)methyl ether methacrylate, TEGMA] και ο διασταυρωτής διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA). Σαν ξηραντικό χρησιμοποιήθηκε το υδρίδιο του ασβεστίου (calcium hydride, CaH₂) και σαν παρεμποδιστής πολυμερισμού ελευθέρων ριζών η ένυδρη 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλη (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate, DPPH).

Για τη σύνθεση του καταλύτη του πολυμερισμού διβενζοϊκού τετραβουτυλαμμωνίου (tetrabutylammonium bibenzoate, TBABB) χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια: διάλυμα 40 % w/w του υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου σε νερό, βενζοϊκό οξύ, χλωροφόρμιο και διαθυλαιθέρας.

Το THF αγοράστηκε από τη Labscan Ιρλανδίας και χρησιμοποιήθηκε σαν κινητή φάση στη χρωματογραφία (HPLC grade), και σαν διαλύτης (reagent grade) στους πολυμερισμούς. Το μεταλλικό νάτριο και κάλιο που χρησιμοποιήθηκαν για την ξήρανση του διαλύτη του πολυμερισμού προμηθεύτηκαν από τη Fluka Γερμανίας. Για το χαρακτηρισμό των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι δευτεριωμένοι διαλύτες χλωροφόρμιο (CDCl₃) για τη φασματοσκοπία NMR και διμεθυλοσουλφοξείδιο (d_6 -DMSO) και νερό (D₂O) για τη σκέδαση νετρονίων και τα πρότυπα διαλύματα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) 0.5 M και υδροχλωρικού οξέος (HCl) 0.5 M.

2.2. Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτή, Εκκινητή και Διαλύτη

Για την απομάκρυνση διαφόρων όξινων ακαθαρσιών καθώς και των παρεμποδιστών που υπάρχουν στα μονομερή MMA, DMAEMA, TEGMA και το διασταυρωτή EGDMA, αυτά περάστηκαν από γυάλινες στήλες οι οποίες περιείχαν βασική αλούμινα (Al_2O_3), η οποία μπορεί να κατακρατεί τους παρεμποδιστές και τις όξινες ακαθαρσίες. Ακολούθως, στα μονομερή και στο διασταυρωτή προστέθηκε μικρή ποσότητα ξηραντικού CaH_2 , και αφέθηκαν για τρεις μέρες για απομάκρυνση και του τελευταίου ίχνους υγρασίας, καθώς επίσης και μικρή ποσότητα παρεμποδιστή DPPH έτσι ώστε να αποτρέπεται πιθανός θερμικός πολυμερισμός. Τα αντιδραστήρια φυλάχθηκαν στο ψυγείο και πριν από τη χρήση τους αποστάχθηκαν υπό κενό.

Το μονομερές TEGMA, λόγω του μεγάλου του ιξώδους, καθαρίστηκε σαν διάλυμα 50 % κ.ο. σε THF. Το διάλυμα αυτό περάστηκε δύο φορές από στήλη (μία διαφορετική στήλη κάθε φορά) βασικής αλούμινας και αφέθηκε να αναδεύεται σε CaH_2 , χωρίς να προστεθεί DPPH. Στη συνέχεια, το διάλυμα διηθήθηκε απευθείας στη φιάλη του πολυμερισμού μέσω ενός φίλτρου σύριγγας με μεμβράνη PTFE και διάμετρο πόρων 0.45 μm .

Το THF αποστάχθηκε πριν από τη χρήση του για μία περίπου ώρα μέσα σε ειδική αποστακτική στήλη, η οποία περιείχε ευτηκτικό κράμα νατρίου/καλίου για εξουδετέρωση κάθε ίχνους υγρασίας που μπορούσε να υπάρχει. Η απόσταξη επαναλήφθηκε δύο φορές για επίτευξη μεγαλύτερης καθαρότητας του διαλύτη. Ο εκκινητής MTS αποστάχθηκε ακριβώς πριν από τη χρήση του, αλλά δεν περάστηκε από στήλη βασικής αλούμινας ούτε προστέθηκε σε αυτόν CaH_2 για αποφυγή πιθανής υδρόλυσής του. Ο καταλύτης του πολυμερισμού τοποθετήθηκε υπό κενό το βράδυ πριν από τον πολυμερισμό για πλήρη ξήρανση του.

2.3. Σύνθεση**2.3.1. Σύνθεση Δισθενούς Εκκινητή MTSMC**

Η σύνθεση του δισθενούς εκκινητή για το GTP έγινε με βάση τη βιβλιογραφία (Steinbrecht και Bandermann, 1989). Συγκεκριμένα, σε δίλαιμη 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 διίσοπροπυλαμίνης (7.36 g, 0.0729 mol). Το σύστημα ψύχθηκε στους 0 °C αφού τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε εξισορροποιητική χοάνη, 29 mL διαλύματος κ-βουτυλολιθίου 2.5 M (0.0725 mol) σε εξάνιο, η οποία ήταν ενωμένη με το πλάγιο στόμιο της φιάλης και προστέθηκαν στάγδην

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

στο περιεχόμενο της φιάλης. Παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από τους 0.5 °C στους 12.8 °C. Το σύστημα ενώ βρισκόταν ακόμη υπό ατμόσφαιρα αζώτου αφέθηκε υπό ανάδευση για 90 λεπτά.

Μετά την προσθήκη του κ-βουτυλολιθίου, 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 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, προστέθηκαν με τη βοήθεια γυάλινης σύριγγας 30 mL THF. Μετά τη διάλυση του στερεού, προστέθηκαν 11.5 mL τριμεθυλοχλωροσιλανίου (9.89 g, 0.0919 mol) και το μίγμα αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλα 120 λεπτά στους -78 °C.

Τέλος, μετά από διήθηση με τη βοήθεια πλαστικών μικροφίλτρων σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και εξάτμιση του THF καθώς και της περίσσειας του τριμεθυλοχλωροσιλανίου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα, ο ανακτηθείς εκκινητής MTSMC, που είχε την μορφή ελαιώδους υγρού, καθαρίστηκε περαιτέρω με απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία ~ 90 °C.

2.3.2. Σύνθεση Καταλύτη TBABB

Η παρασκευή του καταλύτη του πολυμερισμού GTP, το TBABB, έγινε με βάση τη διαδικασία των Dicker et al., με αντίδραση του υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου με βενζοϊκό οξύ (Dicker et al., 1990). Συγκεκριμένα, σε σφαιρική φιάλη των 250 mL, που περιείχε 80 mL υδατικού διαλύματος 40 % κ.β. υδροξειδίου του τετραβουτυλαμμωνίου (0.12 mol) προστέθηκαν 10 g (0.08 mol) βενζοϊκού οξέος. Αφού το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι διάλυσης και ομογενοποίησης, εκχυλίστηκε με 75 mL χλωροφορμίου. Συλλέχθηκε η υδατική φάση και εκχυλίστηκε ξανά με άλλα 75 mL χλωροφορμίου. Η όλη διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές. Μετά από την τελευταία εκχύλιση, προστέθηκαν ακόμα 10 g (0.08 mol) βενζοϊκού οξέος. Στο διάλυμα προστέθηκε άνυδρο Na₂SO₄ για ξήρανση. Μετά την απομάκρυνση του χλωροφορμίου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα, λήφθηκε λευκό κρυσταλλικό προϊόν. Για πλήρη καθαρισμό του έγινε ανακρυστάλλωση. Συγκεκριμένα, το στερεό διαλύθηκε σε ~100 mL θερμού THF και προστέθηκαν ~200 mL διαιθυλαιθέρα και αφέθηκε να κρυσταλλωθεί κατά τη διάρκεια της νύκτας. Το λευκό

κρυσταλλικό στερεό που λήφθηκε ξηράθηκε υπό κενό για τρεις μέρες και κρατήθηκε υπό κενό μέχρι και τη χρήση του.

2.3.3. Σύνθεση Αστεροειδών Πολυμερών Μεγάλου Πυρήνα και Πολυμερικών Πλεγμάτων Διασταυρωμένων στο Κέλυφος

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού GTP δέκα οικογένειες δύο νέων πολυμερικών δομών βασισμένων στα μονομερή MMA, DMAEMA και TEGMA και το διασταυρωτή EGDMA. Η σύνθεση των πολυμερών αυτών πραγματοποιήθηκε σε μία διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο έγινε προσθήκη μονομερούς ή μονομερών στη φιάλη του πολυμερισμού, που περιείχε το διαλύτη, τον καταλύτη και τον εκκινητή, έτσι ώστε να προκύψουν γραμμικά πολυμερή με τον επιθυμητό βαθμό πολυμερισμού. Στο δεύτερο και τελευταίο στάδιο έγινε διασταύρωση των γραμμικών αλυσίδων με προσθήκη μίγματος μονομερούς / διασταυρωτή. Μελετήθηκε η επίδραση του βαθμού πολυμερισμού των βραχιόνων, η γραμμομοριακή σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και ο όγκος του μίγματος αυτού υπό σταθερή σύσταση, στη δομή του τελικού πολυμερικού προϊόντος.

Πιο κάτω περιγράφεται η διαδικασία σύνθεσης του αμφιφιλικού συμπολυμερούς πλέγματος του οποίου οι βραχίονες είναι ομοπολυμερή με 30 μονάδες MMA και το κέλυφος είναι ένα τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα με 30 μονάδες DMAEMA και 6 μονάδες EGDMA. Σε σφαιρική φιάλη των 250 mL προστέθηκαν περίπου 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε αέριο άζωτο για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μία γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 57 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και μετά 0.3 mL (0.26 g, 1.47 mmol) εκκινητή MTS. Ακολούθως, προστέθηκαν με αργό ρυθμό 4.7 mL (4.41 g, 44.1 mmol) μονομερούς MMA, οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 25.5 °C σε 38.4 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά ~5 °C, λήφθηκε δείγμα (0.2 mL) για ανάλυση στο GPC. Στο στάδιο αυτό της αντίδρασης λήφθηκαν οι γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες MMA₃₀. Τέλος, στο δεύτερο στάδιο προστέθηκαν με γρήγορο ρυθμό 9.2 mL του μίγματος διασταύρωσης, το οποίο περιείχε 7.5 mL (6.99 g, 44.3 mmol) μονομερούς DMAEMA και 1.7 mL (1.78 g, 8.85 mmol) διασταυρωτή EGDMA, που προκάλεσε πήξη του συστήματος και αύξηση θερμοκρασίας από 34.2 °C σε 45.5 °C. Με το δεύτερο και τελευταίο στάδιο της αντίδρασης λήφθηκε το πολυμερικό πλέγμα MMA_{30-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₆).

2.3.4. Σύνθεση Δευτεριωμένων Γραμμικών Τριαδρομερών Συμπολυμερών και Πρότυπων Πολυμερικών Πλεγμάτων

Παρασκευάστηκαν δέκα γραμμικά αμφιφιλικά τριαδρομερή συμπολυμερή και τα δέκα αντίστοιχα πρότυπα πολυμερικά πλέγματά τους με χρήση του δευτεριωμένου μονομερούς d_8 -MMA, με σκοπό τη μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού των συστημάτων αυτών στην απουσία διαλύτη με τη βοήθεια σκέδασης νετρονίων. Η σύνθεση των γραμμικών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων έγινε με χρήση του διδραστικού εκκινητή, MTSMC. Ο βαθμός πολυμερισμού των γραμμικών αλυσίδων ήταν 40 και κάλυπταν δύο αρχιτεκτονικές, ABA και BAB, καθώς και πέντε διαφορετικές συστάσεις, (d_8 -MMA:DMAEMA) 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 και 90:10.

Πιο κάτω δίνεται μία τυπική διαδικασία τριών σταδίων για τη σύνθεση του αμφιφιλικού συμπολυμερούς πλέγματος του οποίου οι ελαστικές αλυσίδες είναι τριαδρομερή συμπολυμερή ABA με 20 μονάδες MMA και 20 μονάδες DMAEMA. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν περίπου 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε αέριο άζωτο για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μία γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 23 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και μετά 0.3 mL (0.36 g, 1.05 mmol) διδραστικού εκκινητή MTSMC. Ακολούθως, προστέθηκαν με αργό ρυθμό 2.2 mL (2.2 g, 20.8 mmol) μονομερούς d_8 -MMA, οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 23.2 °C σε 39.3 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά ~5 °C, λήφθηκε δείγμα (0.2 mL) για ανάλυση στο GPC. Στο στάδιο αυτό της αντίδρασης, λήφθηκαν οι γραμμικές ομοπολυμερικές αλυσίδες d_8 -MMA₂₀. Στη συνέχεια, προστέθηκαν και πάλι με αργό ρυθμό 3.5 mL (3.3 g, 20.9 mmol) μονομερούς DMAEMA, οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 31.6 °C σε 43.1 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά ~5 °C, λήφθηκε δείγμα (0.2 mL) για ανάλυση στο GPC. Στο δεύτερο αυτό στάδιο, λήφθηκαν τα γραμμικά τριαδρομερή συμπολυμερή DMAEMA₁₀-*b*- d_8 -MMA₂₀-*b*-DMAEMA₁₀. Τέλος, για την ένωση των ενεργών κέντρων των γραμμικών συμπολυμερών και την παρασκευή του πλέγματος προστέθηκαν 1.6 mL (1.7 g, 8.37 mmol) διασταυρωτή EGDMA που οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας από 32.5 °C σε 38.2 °C. Τα πρότυπα πολυμερικά πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες BAB παρασκευάστηκαν ακολουθώντας την ίδια διαδικασία αλλά με αντίστροφη σειρά προσθήκης των δύο μονομερών.

2.4. Χαρακτηρισμός Γραμμικών Προπομπών, Αστεροειδών Πολυμερών και Πολυμερικών Πλεγμάτων

Τα γραμμικά πρόδρομα πολυμερή που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, τα αστεροειδή πολυμερή και το διαλυτό κλάσμα (εκχυλίσμα) των πολυμερικών πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν με GPC για προσδιορισμό των μοριακών βαρών και της κατανομής των μοριακών βαρών τους, ενώ με $^1\text{H NMR}$ προσδιορίστηκε η σύστασή τους. Με τη στατική σκέδαση φωτός προσδιορίστηκαν τα απόλυτα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών και των εκχυλίσμων και από αυτά υπολογίστηκε ο αριθμός βραχίωνων, ενώ με χρήση της δυναμικής σκέδασης φωτός προσδιορίστηκαν οι υδροδυναμικές τους διαμέτροι. Η διάμετρος των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκε και σε υπόστρωμα γραφίτη με χρήση ατομικής μικροσκοπίας δύναμης. Από τη σκέδαση νετρονίων ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της γυροσκοπικής ακτίνας και του μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών, ενώ επιβεβαιώθηκε ο μικροφασικός διαχωρισμός των αμφιφιλικών πολυμερικών συστημάτων από την ύπαρξη κορυφής συσχέτισης στις καμπύλες της σκεδαζόμενης έντασης, από όπου και προσδιορίστηκε η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης. Τα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν περαιτέρω ως προς το ποσοστό των απωλειών τους (διαλυτό κλάσμα) και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους.

2.4.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (GPC)

Με τη χρωματογραφία GPC χαρακτηρίστηκαν δείγματα των γραμμικών προπομπών των αστεροειδών πολυμερών και των πολυμερικών πλεγμάτων, των αστεροειδών πολυμερών και των εκχυλίσμων των πλεγμάτων ως προς το μοριακό τους βάρος και την κατανομή των μοριακών βαρών τους. Για το χαρακτηρισμό με χρωματογραφία GPC χρησιμοποιήθηκε σύστημα της Polymer Laboratories εξοπλισμένο με μία στήλη PL-Mixed "D". Ο φέρων διαλύτης ήταν το THF με ροή 1 mL min^{-1} , η οποία επιτεύχθηκε με χρήση αντλίας HPLC μοντέλο Waters 515. Ο δείκτης διάθλασης μετρήσαν χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης μοντέλο ERC-7515A της Polymer Laboratories. Η βαθμονόμηση των μοριακών βαρών βασίστηκε σε οκτώ πρότυπα γραμμικά πολυμερή PMMA (630, 2680, 4250, 13000, 28900, 50000, 128000 και 260000 g mol^{-1}) στενής κατανομής μοριακών βαρών, τα οποία παρείχαν ακριβείς υπολογισμούς για τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών αλλά μόνο μία ποιοτική εκτίμηση για τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ποσότητες: τα μέσου αριθμού και μέσου βάρους μοριακό βάρος, M_n και M_w , αντίστοιχα, οι πολυδιασπορές (PDI, M_w/M_n), καθώς επίσης και το μοριακό βάρος (M_p) που αντιστοιχεί στο μέγιστο των κορυφών που λαμβάνονται από το χρωματογράφημα.

2.4.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Με τη φασματοσκοπία ^1H NMR προσδιορίστηκε η μέση σύσταση των συμπολυμερών. Τα φάσματα ^1H NMR σε CDCl_3 των διαλυμάτων των αστεροειδών πολυμερών καθώς και των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων λήφθηκαν με χρήση φασματόμετρου μοντέλο Avance 300 MHz της Bruker, για επιβεβαίωση της δομής και εύρεση της σύστασής τους.

2.4.3. Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)

Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής έγινε προσδιορισμός των απόλυτων μέσου βάρους μοριακών βαρών (M_w) των αστεροειδών πολυμερών και σε κάποιες περιπτώσεις των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων. Για τις μετρήσεις της στατικής σκέδασης φωτός χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο BI-MwA της Brookhaven, εξοπλισμένο με laser ισχύος 30 mW, το οποίο εκπέμπει στα 673 nm. Για κάθε διάλυμα μετρήθηκε η σκέδαση του φωτός σε 7 διαφορετικές γωνίες, 35, 50, 75, 90, 105, 130 και 145°. Το φασματοφωτόμετρο BI-MwA ήταν συνδεδεμένο με μία στήλη PL-Mixed "D" της Polymer Laboratories και ο φέρον διαλύτης ήταν το THF (ροή 1 mL min⁻¹) ο οποίος παρείχετο από μία ισοκρατική αντλία μοντέλο PL-LC1120. Ο δείκτης διάθλασης μετριόταν χρησιμοποιώντας έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης μοντέλο RL-RI800 της Polymer Laboratories, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος μετά τον ανιχνευτή SLS. Το λογισμικό PSS-WinGPC 7 χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των μοριακών βαρών. Πριν από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός τα δείγματα των πολυμερών διαλύθηκαν σε THF (HPLC-grade) και διηθήθηκαν διαμέσου μικρόφιλτρων σύριγγας των οποίων οι πόροι είχαν μέγεθος 0.45 μm. Η ποσότητα dn/dc των πολυμερικών διαλυμάτων σε THF προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα διαθλασίμετρο ABBE. Ο απόλυτος αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκε διαιρώντας το απόλυτο μοριακό βάρος, όπως μετρήθηκε στο GPC-SLS, με το υπολογιζόμενο M_w του βραχίονα (το M_w του γραμμικού προπομπού από το GPC-RI συν το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στο μονομερές και το EGDMA στον πυρήνα).

2.4.4. Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Διαλύματα 1% κ.β. σε THF και H₂O των αστεροειδών πολυμερών και σε κάποιες περιπτώσεις των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν ως προς τις υδροδυναμικές τους διαμέτρους. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο δυναμικής σκέδασης φωτός 90Plus της Brookhaven, εξοπλισμένο με ερυθρό laser ισχύος 30 mW, το οποίο εκπέμπει στα 673 nm. Για κάθε δείγμα πολυμερούς έγιναν μετρήσεις για

30 λεπτά. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με χρήση ανάλυσης πολυπληθυσμιακής κατανομής μεγεθών (multimodal size distribution, MSD) που απαγορεύει τις αρνητικές διαμέτρους. Πριν από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός τα πολυμερικά διαλύματα διηθήθηκαν διαμέσου μικρόφιλτρων σύριγγας, PTFE με μέγεθος μικροπόρων 0.45 μm για να απομακρυνθούν τα σωματίδια σκόνης που μπορεί να υπήρχαν στα διαλύματα.

2.4.5. Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία (SANS)

Η γυροσκοπική ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.β σε d_6 -DMSO και D_2O , οι χαρακτηριστικές αποστάσεις των κέντρων σκέδασης που προκαλούνται από το μικροφασικό διαχωρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων διογκωμένων σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού 0, 50 και 100 % αλλά και στα δευτεριώμενα αμφιφιλικά πολυμερικά συστήματα στην απουσία διαλύτη προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας σκέδαση νετρονίων. Όλα τα δευτεριωμένα δείγματα πριν από τη μέτρησή τους είχαν υποστεί τη διαδικασία της ανόπτησης (annealing) σε φούρνο κενού στους 150 °C για 24 ώρες. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στα φασματόμετρα PAXE και PAXY στο Εργαστήριο Léon Brillouin (LLB) του Κέντρου Ατομικής Ενέργειας του CNRS (CEA-CNRS) στο Saclay της Γαλλίας. Τα μήκη κύματος της δέσμης των νετρονίων ήταν 6 Å και 5 Å, αντίστοιχα, και αποστάσεις δείγματος-ανιχνευτή και για τα δύο φασματόμετρα 1.055 and 4.055 m, καλύπτοντας το εύρος τιμών για το διάνυσμα σκέδασης, q , 0.009-0.33 Å⁻¹. Τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών και τα δευτεριωμένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία μάρκας Hellma, εσωτερικού μήκους διαδρομής δέσμης (path length) 2 mm, ενώ τα πολυμερικά πλέγματα τοποθετήθηκαν ξηρά και αφέθηκαν να διογκωθούν σε κυψελίδες χαλαζία 1 mm. Η ευαισθησία του ανιχνευτή υπολογίστηκε και λήφθηκε υπόψη μετρώντας και συγκρίνοντας με τη σκέδαση νερού (H_2O) σε κυψελίδα 1 mm. Τα δεδομένα καταγράφονταν σε ένα διδιάστατο ανιχνευτή 64 × 64, ακολούθως διορθώθηκαν ως προς το κέντρο της δέσμης και τις τιμές της έντασης της ακτινοβολίας διέλευσης, και μετατράπηκαν σε απόλυτες τιμές της σκεδαζόμενης έντασης ακολουθώντας μία τυπική διαδικασία (Cotton, 1991). Κατά τη διαδικασία αυτή αφαιρείται ο ηλεκτρονικός θόρυβος και η σκέδαση από την άδεια κυψελίδα. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης προσδιορίστηκε από το μέγιστο της κορυφής συσχέτισης, q_{max} , σαν $2\pi/q_{\text{max}}$. Για τα διαλύματα πολυμερών η ανάλυση των δεδομένων SANS έγινε με προσαρμογή του μοντέλου Gauss για αστεροειδή πολυμερή (Benoit, 1953) σε όλη την καμπύλη $I(q)$. Για το μοντέλο αυτό, η σκεδαζόμενη ένταση δίνεται από την εξίσωση 1:

$$I(q) = c_g \cdot \frac{M_w}{N_{Av} \cdot r \rho_o^2} \cdot (\rho_p - \rho_s)^2 \cdot \frac{2}{f \cdot x^2} \cdot \left[x - (1 - e^{-x}) + \frac{f-1}{2} \cdot (1 - e^{-x})^2 \right] \quad (2.1)$$

$$\text{όπου: } x = \frac{f}{3 \cdot f - 2} \cdot q^2 \cdot R_g^2$$

όπου c_g είναι η συγκέντρωση του πολυμερούς (σε mg mL^{-1}), M_w είναι το μέσου βάρους μοριακό βάρος (από όπου μπορεί να προσδιοριστεί ο αριθμός βραχιόνων, f), N_{Av} ο αριθμός Avogadro, $r \rho_o$ η πυκνότητα του πολυμερούς, και ρ_p και ρ_s οι πυκνότητες μήκους σκέδασης για το πολυμερές και το διαλύτη, αντίστοιχα.

2.4.6. Ατομική Μικροσκοπία Δύναμης (AFM)

Διαλύματα $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ ή $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ των αστεροειδών πολυμερών σε χλωροφόρμιο εναποτέθηκαν σε λεία επιφάνεια γραφίτη (highly-ordered pyrolyzed graphite, HOPG) και παρατηρήθηκαν στο AFM ώστε να προσδιοριστούν οι διάμετροί τους. Χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο μοντέλο PicoPlus της Molecular Imaging (Agilent) με χρήση του ελάσματος (cantilever, από την Applied Nanostructures με μήκος: $125 \mu\text{m}$, πλάτος: $45 \mu\text{m}$, συχνότητα συντονισμού: $200\text{-}400 \text{ kHz}$, σταθερά δύναμης: $25\text{-}75 \text{ N m}^{-1}$, ακτίνα ακίδας $< 10 \text{ nm}$ και ύψος ακίδας: $12\text{-}16 \mu\text{m}$). Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε tapping mode σε θερμοκρασία δωματίου στον αέρα.

2.4.7. Τιτλοδότηση Υδρογονοϊόντων

Έγινε τιτλοδότηση υδρογονοϊόντων υδατικών διαλυμάτων όλων των υδρόφιλων κατιονικών αστεροειδών πολυμερών. Οι ομάδες που τιτλοδοτούνται είναι οι τριτοταγείς αμίνες του DMAEMA που περιέχονται σε αυτά τα πολυμερή. Παρασκευάστηκαν $10 \text{ g } 1\%$ κ.β. διαλύματος του κάθε πολυμερούς σε απιονισμένο νερό 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 μοντέλο Hanna Checker 2.

2.4.8. Ποσοστό Απωλείων από τα Πλέγματα (Εκχυλίσμα)

Τα πολυμερικά πλέγματα αφαιρέθηκαν από τις φιάλες του πολυμερισμού μετά από θραύση των φιαλών. Ακολούθως, μεταφέρθηκαν σε γυάλινες μπουκάλες, όπου και ξεπλύθηκαν σε 200 mL THF για 1 βδομάδα για απομάκρυνση του διαλυτού κλάσματος (εκχυλίσμα). Το διάλυμα του THF λήφθηκε με διήθηση και ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Το διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων υπολογίστηκε σαν ο λόγος της μάζας των αποξηραμένων εκχυλίσμων προς τη θεωρητική ξηρή μάζα των πολυμερικών πλεγμάτων, η οποία υπολογίστηκε ως το άθροισμα των

μαζών του μονομερούς, του διασταυρωτή και του εκκινητή που χρησιμοποιούνται κατά τη σύνθεσή τους. Τα εκχυλίσματα χαρακτηρίστηκαν στη συνέχεια με GPC, SLS, DLS and ^1H NMR, όπως περιγράφηκε στις προηγούμενες παραγράφους.

2.4.9. Βαθμοί Διόγκωσης

Οι βαθμοί διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων μετρήθηκαν σε THF, ουδέτερο νερό και υδατικά διαλύματα με pH μεταξύ 2 και 11. Οι βαθμοί διόγκωσης υπολογίστηκαν ως ο λόγος της μάζας του διογκωμένου προς το ξηρό πλέγμα. Όλες οι μάζες προσδιορίστηκαν με ζύγιση. Αρχικά, και αφού τα πολυμερικά πλέγματα διογκώθηκαν και έφτασαν σε ισορροπία σε THF για δύο βδομάδες, λήφθηκαν από κάθε πλέγμα δώδεκα δείγματα περίπου κυβικού σχήματος και μήκους ακμής 5-10 mm, και τοποθετήθηκαν σε ξεχωριστά προζυγισμένα γυάλινα μπουκαλάκια όπου και μετρήθηκε η μάζα τους. Ακολούθως, το THF απομακρύνθηκε τοποθετώντας όλα τα δείγματα σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου για οκτώ μέρες και μετρήθηκε η ξηρή μάζα του κάθε δείγματος. Στη συνέχεια, προστέθηκαν σε κάθε δείγμα 5 mL απιονισμένου νερού milli-Q. Για κάθε πλέγμα, εννιά από τα δείγματα οξινίστηκαν με προσθήκη συγκεκριμένων σταγόνων πρότυπου διαλύματος HCl 0.5 M έτσι ώστε να επιτευχθούν βαθμοί ιονισμού μεταξύ 11% και 99%. Ο υπολογισμός των σταγόνων 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 ιονισμένη πριν την προσθήκη του HCl. Τα pH αυτών των εννέα δειγμάτων κάλυπταν το εύρος pH μεταξύ 4 και 7. Τρία ακόμα δείγματα από κάθε πλέγμα οξινίστηκαν περαιτέρω για να καλύψουν την περιοχή pH μεταξύ 2 και 3.5. Δύο από τα δείγματα έγιναν αλκαλικά με προσθήκη μικρών όγκων πρότυπου διαλύματος NaOH 0.5 M, και το τελευταίο δείγμα παρέμεινε ουδέτερο με προσθήκη μόνο 5 mL απιονισμένου νερού και είχε pH 7-8. Τα δείγματα αφήθηκαν να διογκωθούν και να φθάσουν σε ισορροπία για δύο βδομάδες και μετρήθηκε το pH του διαλύματος και η μάζα του διογκωμένου πλεγματος. Όλοι οι βαθμοί διόγκωσης σε υδατικά διαλύματα προσδιορίστηκαν εις τριπλούν και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%. Τα φαινόμενα pK των πλεγμάτων προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες του βαθμού ιονισμού συναρτήσει του pH ως το pH σε βαθμό ιονισμού ίσο με 50 %.

2.5. Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα

Έγινε μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης μορίων με βιολογική σημασία από το αμφιφιλικό πλέγμα TEGMA₂₀-*shell*-(MMA₆₀-*co*-EGDMA₆) της τέταρτης σειράς πολυμερών, τα δύο αμφιφιλικά πλέγματα MMA₂₀-*shell*-(TEGMA₃-*co*-EGDMA₆) και MMA₂₀-*shell*-(TEGMA₆-*co*-EGDMA₆) της πέμπτης σειράς πολυμερών, και τα εφτά (ιονιζόμενα) αμφιφιλικά πλέγματα της έβδομης σειράς πολυμερών. Τα μόρια που μελετήθηκαν ήταν το αντιβιοτικό φάρμακο υδροχλωρική τετρακυκλίνη (tetracycline hydrochloride, TCH) και η ασπιρίνη. Αρχικά, τα δύο αυτά φάρμακα τιτλοδοτήθηκαν για εύρεση των pK τους, και στη συνέχεια έγινε η καμπύλη βαθμονόμησης της απορρόφησης ως προς τη συγκέντρωση με χρήση φασματοσκοπίας UV (φασματοφωτόμετρο υπεριώδους-ορατού Shimadzu, μοντέλο UV-1601). Από τα πιο πάνω αμφιφιλικά πλέγματα λήφθηκαν πολλά δείγματα για τη μελέτη διαφόρων παραμέτρων που επηρεάζουν το ρυθμό ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης του φαρμάκου. Αρχικά, όλα τα πλέγματα ξηράθηκαν σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου για τρεις μέρες.

Από τα μη-ιονιζόμενα αμφιφιλικά πλέγματα της τέταρτης και πέμπτης σειράς πολυμερών μελετήθηκαν δείγματα που είτε ήταν σε ξηρή μορφή είτε ήταν διογκωμένα σε νερό για 6 μέρες. Τόσο για τα διογκωμένα όσο και για τα ξηρά πλέγματα μελετήθηκε ο ρυθμός ενσωμάτωσης της TCH για διαφορετικές συγκεντρώσεις φαρμάκου. Για την παρακολούθηση του ρυθμού ενσωμάτωσης του φαρμάκου στο πλέγμα λαμβάνονταν περιοδικά μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος του φαρμάκου στο UV. Οι μετρήσεις που λαμβάνονταν ήταν αρχικά κάθε 5, 10, 15, 20, 30 και 60 λεπτά και ακολούθως κάθε μία ώρα για περίπου επτά ώρες. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, οι μέρες παραμονής τους στο νερό, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η συγκέντρωση και το pH του υδατικού διαλύματος του φαρμάκου φαίνονται στον Πίνακα 2.1. Αργότερα, για τα πιο πάνω αμφιφιλικά πλέγματα, μελετήθηκε και ο ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου σε νερό. Τα πιο πάνω αμφιφιλικά πλέγματα τοποθετήθηκαν σε 5 mL καθαρό νερό και λαμβάνονταν περιοδικά φάσματα UV, για περίπου επτά ώρες, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο ρυθμός απελευθέρωσης του φαρμάκου από το πολυμερικό πλέγμα. Οι μετρήσεις που λαμβάνονταν ήταν και πάλι αρχικά κάθε 5, 10, 15, 20, 30 και 60 λεπτά και, ακολούθως, κάθε μία ώρα για περίπου επτά ώρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 2.1. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η συγκέντρωση και το pH του υδατικού διαλύματος του φαρμάκου.

Πλέγμα	Πειραματικά Δεδομένα			
	Μορφή Πλέγματος	m _{ξηρή} (g)	C ^{TCH} (mM)	pH δ/ματος
MMA _{20-shell} -(TEGMA _{6-co} -EGDMA ₆)	Ξηρό	0.0281	0.1	4.1
	Ξηρό	0.0493	0.07	4.2
	Ξηρό	0.0199	0.04	4.4
	Διογκωμένο	0.0486	0.1	4.4
	Διογκωμένο	0.0255	0.07	4.3
	Διογκωμένο	0.0159	0.04	5.4
MMA _{20-shell} -(TEGMA _{3-co} -EGDMA ₆)	Ξηρό	0.0134	0.1	4.2
	Ξηρό	0.0324	0.07	4.4
	Ξηρό	0.0220	0.04	4.6
	Διογκωμένο	0.0440	0.1	4.1
	Διογκωμένο	0.0326	0.07	4.3
	Διογκωμένο	0.0462	0.04	4.4
TEGMA _{20-shell} -(MMA _{60-co} -EGDMA ₆)	Ξηρό	0.0405	0.1	4.3
	Ξηρό	0.0711	0.07	4.4
	Ξηρό	0.0504	0.04	4.6
	Διογκωμένο	0.0311	0.1	4.0
	Διογκωμένο	0.0121	0.07	4.3
	Διογκωμένο	0.0311	0.04	4.6

Αντίθετα, από τα ιονιζόμενα αμφιφιλικά πλέγματα της έβδομης σειράς πολυμερών μελετήθηκαν μόνο διογκωμένα δείγματα σε νερό με βαθμούς ιονισμού του πλέγματος 0, 30, 50 και 90 %. Στα πολυμερικά αυτά πλέγματα μελετήθηκε μόνο ο ρυθμός απελευθέρωσης της ασπιρίνης. Όλα τα δείγματα αφέθηκαν να ενσωματώσουν ασπιρίνη για μία μέρα σε 5 mL διαλύματος φαρμάκου σε νερό με συγκέντρωση 5.6 mM και pH = 4.6. Για την παρακολούθηση του ρυθμού απελευθέρωσης του φαρμάκου από το πλέγμα λαμβάνονταν περιοδικά μετρήσεις της απορρόφησης του υπερκείμενου διαλύματος στο UV. Οι μετρήσεις που λαμβάνονταν ήταν αρχικά κάθε 5, 10, 15, 20, 30 και 60 λεπτά και ακολούθως κάθε μία ώρα για επτά ώρες. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, η μάζα του ξηρού πλέγματος, οι βαθμοί ιονισμού και οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων φαίνονται στον Πίνακα 2.2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

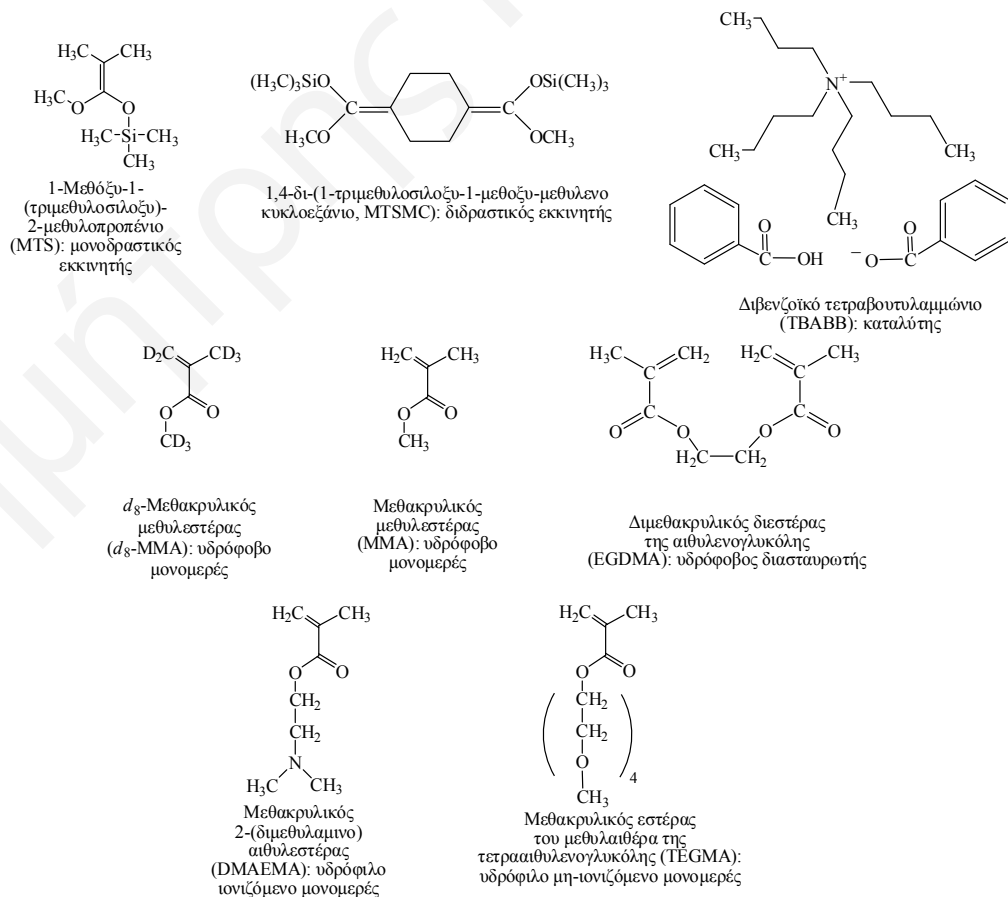
Πίνακας 2.2. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που μελετήθηκαν, η μάζα του ξηρού πλέγματος, ο βαθμός ιονισμού και ο βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων.

Πλέγμα	Πειραματικά Δεδομένα			
	$m_{\text{ξηρή}}$ (g)	mmols DMAEMA	Βαθμός Ιονισμού (%)	Βαθμός Διόγκωσης
MMA ₁₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0195	0.08260	90	18.9
	0.0286	0.12115	50	20.8
	0.0152	0.06439	30	21.2
	0.0160	0.06778	0	10.1
MMA ₂₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.1073	0.58216	90	19.9
	0.0591	0.21915	50	17.6
	0.1022	0.37898	30	12.6
	0.0677	0.25104	0	3.4
MMA ₃₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0919	0.30337	90	15.4
	0.0533	0.17595	50	11.8
	0.0585	0.19311	30	6.1
	0.0952	0.31427	0	2.5
MMA ₄₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.1029	0.30565	90	7.3
	0.1041	0.30921	50	6.1
	0.1235	0.36684	30	4.0
	0.7000	0.20739	0	2.7
DMAEMA ₁₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0711	0.11939	90	2.8
	0.0686	0.11519	50	2.2
	0.0471	0.07909	30	2.3
	0.0560	0.09403	0	2.1
DMAEMA ₂₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0578	0.15367	90	6.9
	0.0598	0.15899	50	5.7
	0.0790	0.21004	30	5.9
	0.0415	0.11034	0	3.5
DMAEMA ₃₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0287	0.09474	90	18.3
	0.0327	0.10828	50	13.1
	0.0574	0.18948	30	8.4
	0.0577	0.19047	0	5.6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή η μέθοδος πολυμερισμού GTP (Webster et al. 1983, Sogah et al. 1987, Dicker et al. 1990, Webster 2000, Webster 2004) χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση όλων των σειρών πολυμερών. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν εννέα οικογένειες αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος, μία οικογένεια δευτεριωμένων γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών και μία οικογένεια των αντίστοιχων πολυμερικών πλεγμάτων τους.

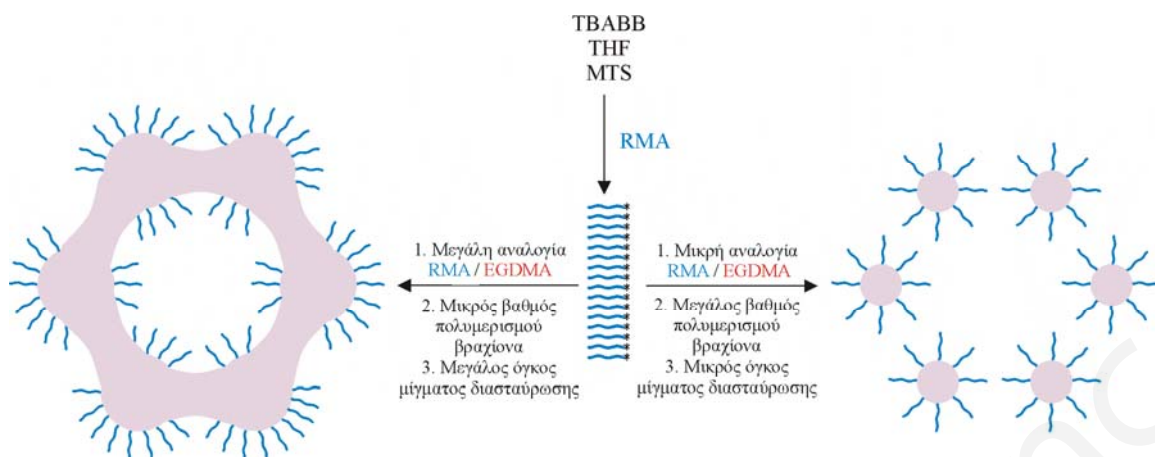
Για τη σύνθεση των αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος χρησιμοποιήθηκε ο μονοδραστικός εκκινητής του πολυμερισμού MTS, ενώ για τα δευτεριωμένα πολυμερή και πλέγματα ο διδραστικός εκκινητής MTSMC. Ως διασταυρωτής χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιπτώσεις το υδρόφοβο EGDMA. Σαν μονομερή στις συνθέσεις χρησιμοποιήθηκαν το υδρόφοβο μη-ιοντικό MMA και το υδρόφοβο δευτεριωμένο MMA, το υδρόφιλο μη-ιονιζόμενο TEGMA και το υδρόφιλο ιονιζόμενο σε χαμηλά pH, DMAEMA. Τα ονόματα και οι χημικές δομές των μονομερών, των εκκινητών και του διασταυρωτή που χρησιμοποιήθηκαν στους πολυμερισμούς φαίνονται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Χημικές δομές και ονόματα των εκκινητών, των μονομερών και του διασταυρωτή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, η σύνθεση των αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και των πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος έγινε με τη μέθοδο GTP σε μία διαδικασία δύο σταδίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Οι γραμμικές αλυσίδες που παρασκευάζονται στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης μετατρέπονται στο δεύτερο στάδιο σε βραχίονες των αστεροειδών πολυμερών ή σε ελεύθερες αλυσίδες (dangling chains) στα πολυμερικά πλέγματα. Οι εννέα σειρές πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος και αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1, παρασκευάστηκαν μεταβάλλοντας συστηματικά τέσσερις διαφορετικές παραμέτρους: (1) τη σύσταση (και ταυτόχρονα τον όγκο) του μίγματος διασταύρωσης υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, (2) το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, (3) τον όγκο του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης και σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα και (4) τη σύσταση και την αρχιτεκτονική υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα. Στον Πίνακα 3.1 τα αστεροειδή πολυμερή παρουσιάζονται με μπλε χρώμα ενώ τα πλέγματα με κόκκινο. Φαίνεται από τον Πίνακα 3.1 ότι για μεγάλες περιεκτικότητες μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές (με εξαίρεση τη πέμπτη σειρά πολυμερών), για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού των γραμμικών αλυσίδων και για μεγαλύτερους όγκους μίγματος διασταύρωσης συγκεκριμένης σύστασης προέκυψαν πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, ενώ στις αντίθετες συνθήκες προέκυψαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. Υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα με αύξηση της σύστασης (και ταυτόχρονα του όγκου) του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές, η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται με αποτέλεσμα τα αστεροειδή πολυμερή που σχηματίζονται να έχουν λιγότερους βραχίονες και μεγαλύτερο πυρήνα, κάτι που οδηγεί στην ευκολότερη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών και το σχηματισμό πλεγμάτων. Αντίθετα, υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, οι στερικές παρεμποδίσεις αυξάνονται, με αποτέλεσμα το μίγμα διασταύρωσης να γίνεται λιγότερο αποτελεσματικό για το σχηματισμό πλεγμάτων και έτσι να ευνοείται η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών. Τέλος, με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα ο πυρήνας των αστεροειδών πολυμερών αυξάνεται συνεχώς χωρίς να μειώνεται η πυκνότητα διασταύρωσης με αποτέλεσμα σε κάποιο σημείο να ευνοείται η σύζευξη των αστεροειδών και ο σχηματισμός των πλεγμάτων.



Σχήμα 3.2. Διαδικασία σύνθεσης πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος και αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα, όπου με RMA συμβολίζονται τα μονομερή MMA, DMAEMA και TEGMA.

Επιπλέον, παρασκευάστηκαν τα δευτεριωμένα αμφιφιλικά γραμμικά τριαδρομερή συμπολυμερή και τα δευτεριωμένα αμφιφιλικά πρότυπα πολυμερικά πλέγματα για την πειραματική μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού τέτοιων αμφιφιλικών πολυμερικών συστημάτων στην απουσία διαλύτη. Η σύνθεση των γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών είναι μία διαδικασία δύο σταδίων, όπου στο πρώτο στάδιο γίνεται η σύνθεση του ενδιάμεσου τμήματος του συμπολυμερούς, ενώ στο δεύτερο στάδιο, με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, σχηματίζεται το τριαδρομερές συμπολυμερές. Για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων απαιτείται ένα τρίτο στάδιο, όπου, με προσθήκη διασταυρωτή, γίνεται η σύζευξη των ενεργών άκρων των πολυμερικών αλυσίδων που οδηγεί στο σχηματισμό του πλέγματος. Οι γραμμικές αλυσίδες που σχηματίζονται στα πρώτα στάδια του πολυμερισμού αποτελούν τις ελαστικές αλυσίδες στα πολυμερικά πλέγματα. Τα πλέγματα αυτά αποτελούνται μόνο από ελαστικές αλυσίδες, ενώ τα διασταυρωμένα στο κέλυφος πολυμερικά πλέγματα αποτελούνται μόνο από ελεύθερες πολυμερικές αλυσίδες. Τα δευτεριωμένα συμπολυμερή που συντέθηκαν παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3.1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.1. Παρουσίαση εμπειρικών τύπων όλων των σειρών πολυμερών που συντέθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Επίδραση ποσότητας μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα							
1	$M_{20-core-(M_0-co-E_4)}$	$M_{20-core-(M_2-co-E_4)}$	$M_{20-core-(M_4-co-E_4)}$	$M_{20-core-(M_8-co-E_4)}$	$M_{20-core-(M_{20-co-E_4})}$	$M_{20-shell-(M_{40-co-E_4})}$	
2	$D_{20-core-(D_0-co-E_4)}$	$D_{20-core-(D_2-co-E_4)}$	$D_{20-core-(D_4-co-E_4)}$	$D_{20-core-(D_8-co-E_4)}$	$D_{20-shell-(D_{20-co-E_4})}$	$D_{20-shell-(D_{30-co-E_4})}$	$D_{20-shell-(D_{40-co-E_4})}$
3	$T_{10-core-(T_0-co-E_4)}$	$T_{10-core-(T_2-co-E_4)}$	$T_{10-core-(T_4-co-E_4)}$	$T_{10-core-(T_8-co-E_4)}$			
4	$T_{10-core-(M_0-co-E_6)}$	$T_{10-shell-(M_3-co-E_6)}$	$T_{10-shell-(M_6-co-E_6)}$	$T_{10-shell-(M_{12-co-E_6})}$	$T_{10-shell-(M_{30-co-E_6})}$	$T_{10-shell-(M_{45-co-E_6})}$	$T_{10-shell-(M_{60-co-E_6})}$
5	$M_{20-core-(T_0-co-E_6)}$	$M_{20-shell-(T_3-co-E_6)}$	$M_{20-shell-(T_6-co-E_6)}$	$M_{20-core-(T_{12-co-E_6})}$	$M_{20-core-(T_{30-co-E_6})}$		
Επίδραση βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης							
6	$M_0-shell-(M_{20-co-E_4})$	$M_5-shell-(M_{20-co-E_4})$	$M_{10-shell-(M_{20-co-E_4})}$	$M_{20-shell-(M_{20-co-E_4})}$	$M_{35-core-(M_{20-co-E_4})}$		
7	$M_{10-shell-(D_{30-co-E_6})}$	$M_{20-shell-(D_{30-co-E_6})}$	$M_{30-shell-(D_{30-co-E_6})}$	$M_{40-shell-(D_{30-co-E_6})}$			
	$D_{10-shell-(M_{30-co-E_6})}$	$D_{20-shell-(M_{30-co-E_6})}$	$D_{30-shell-(M_{30-co-E_6})}$	$D_{40-core-(M_{30-co-E_6})}$			
Επίδραση όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (δύο συστάσεις, 1:1 και 3:1 mol/mol MMA/EGDMA) υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα							
8	$M_{20-core-(M_1-co-E_1)}$	$M_{20-core-(M_2-co-E_2)}$	$M_{20-shell-(M_4-co-E_4)}$	$M_{20-shell-(M_6-co-E_6)}$	$M_{20-shell-(M_8-co-E_8)}$	$M_{20-shell-(M_{10-co-E_{10}})}$	
	$M_{20-core-(M_3-co-E_1)}$	$M_{20-core-(M_6-co-E_2)}$	$M_{20-core-(M_9-co-E_3)}$	$M_{20-core-(M_{12-co-E_4})}$	$M_{20-shell-(M_{18-co-E_6})}$	$M_{20-shell-(M_{24-co-E_8})}$	$M_{20-shell-(M_{30-co-E_{10}})}$
Επίδραση σύστασης και αρχιτεκτονικής υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.							
9	$(M_{10-b-D_{10}}-shell-(D_{20-co-E_6}))$		$(D_{10-b-M_{10}}-shell-(D_{20-co-E_6}))$		$(M_{10-co-D_{10}}-shell-(D_{20-co-E_6}))$		
	$(M_{10-b-D_{10}}-shell-(M_{20-co-E_6}))$		$(D_{10-b-M_{10}}-shell-(M_{20-co-E_6}))$		$(M_{10-co-D_{10}}-shell-(M_{20-co-E_6}))$		
	$(M_{10-b-D_{10}}-shell-(M_{10-co-D_{10-co-E_6}}))$		$(D_{10-b-M_{10}}-shell-(M_{10-co-D_{10-co-E_6}}))$		$(M_{10-co-D_{10}}-shell-(M_{10-co-D_{10-co-E_6}}))$		
Μελέτη μικροφασικού διαχωρισμού							
10	$D_{18-b-d_8-M_4-b-D_{18}}$		$D_{14-b-d_8-M_{12-b-D_{14}}$		$D_{10-b-d_8-M_{20-b-D_{10}}$		$D_6-b-d_8-M_{28-b-D_6}$
	$d_8-M_2-b-D_{36-b-d_8-M_2}$		$d_8-M_6-b-D_{28-b-d_8-M_6}$		$d_8-M_{10-b-D_{20-b-d_8-M_{10}}$		$d_8-M_{14-b-D_{12-b-d_8-M_{14}}$
	$E_4-b-D_{18-b-d_8-M_4-b-D_{18-b-E_4}}$		$E_4-b-D_{14-b-d_8-M_{12-b-D_{14-b-E_4}}$		$E_4-b-D_{10-b-d_8-M_{20-b-D_{10-b-E_4}}$		$E_4-b-D_6-b-d_8-M_{28-b-D_6-b-E_4}$
	$E_4-b-d_8-M_2-b-D_{36-b-d_8-M_2-b-E_4}$		$E_4-b-d_8-M_6-b-D_{28-b-d_8-M_6-b-E_4}$		$E_4-b-d_8-M_{10-b-D_{20-b-d_8-M_{10-b-E_4}}$		$E_4-b-d_8-M_{14-b-D_{12-b-d_8-M_{14-b-E_4}}$

* **Μπλε:** Αστεροειδές Πολυμερές και **Κόκκινο:** Πλέγματα Διασταυρωμένα στο Κέλυφος.

* M, D, T και E είναι περαιτέρω συντομογραφίες για το MMA, DMAEMA, TEGMA και EGDMA, αντίστοιχα.

3.1. Επίδραση της ποσότητας μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα**3.1.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA****3.1.1.1. Σύνθεση**

Η πρώτη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα και πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στο MMA. Στη σειρά αυτή η ποσότητα του MMA στο μίγμα διασταύρωσης αυξανόταν υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και σταθερό μήκος του βραχίονα με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 20, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3. Αντίδραση σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων της πρώτης σειράς.

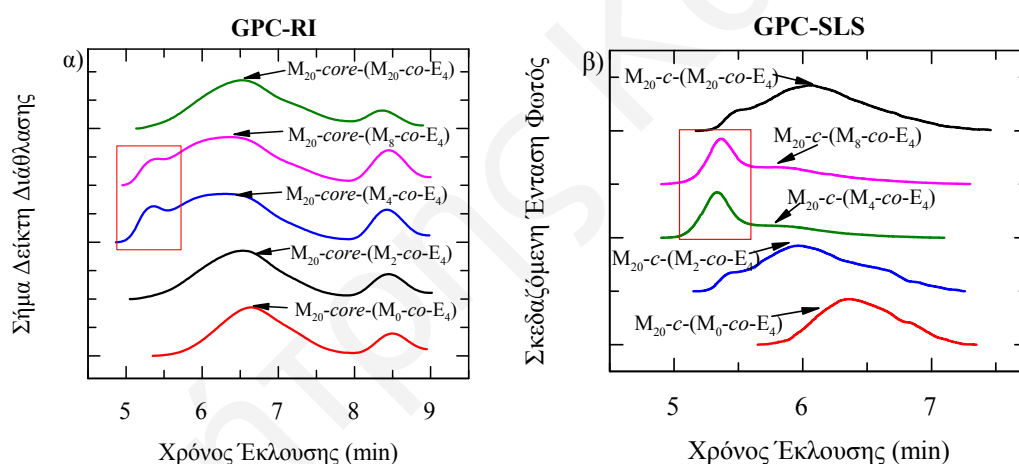
Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1, για μεγάλες περιεκτικότητες του μίγματος διασταύρωσης σε MMA, σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, ενώ για μικρές ποσότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης προέκυψαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. Συγκεκριμένα, για γραμμομοριακές αναλογίες μονομερούς / διασταυρωτή στο μίγμα διασταύρωσης μικρότερες και ίσες με 20/4 σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή, ενώ για γραμμομοριακή αναλογία διασταύρωσης 40/4 σχηματίστηκε πολυμερικό πλέγμα.

3.1.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών**3.1.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων**

Στο Σχήμα 3.4 και τον Πίνακα 3.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μοριακών βαρών των αστεροειδών πολυμερών όπως προέκυψαν από GPC-RI και GPC-SLS. Τα χρωματογραφήματα GPC-RI δείχνουν ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν μία κορυφή σε ενδιάμεσους χρόνους έκλουσης (~ 6.5 min) που αντιστοιχεί στα αστεροειδή πολυμερή καθώς επίσης και μία κορυφή σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης που οφείλεται στις γραμμικές αλυσίδες που δεν έχουν ενσωματωθεί στα αστεροειδή πολυμερή. Επιπλέον, τα δείγματα με ενδιάμεσες περιεκτικότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης (μοριακές αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή 4/4 και 8/4) παρουσιάζουν τρικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την τρίτη κορυφή να βρίσκεται

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σε μικρότερους χρόνους έκλυσης και να προέρχεται από την παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων που οφείλονται στη σύζευξη αστεροειδών πολυμερών. Τα χρωματογραφήματα GPC-SLS του Σχήματος 3.4, που παρουσιάζουν τα απόλυτα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη μεγάλων συσσωματωμάτων. Λόγω της μεγαλύτερης σκέδασης από τα μεγαλύτερα σωματίδια, το σήμα του GPC-SLS από τα συσσωματώματα είναι πολύ ισχυρό για τα δύο δείγματα με ενδιάμεσες περιεκτικότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης. Επιπλέον, το GPC-SLS αποκαλύπτει την ύπαρξη συσσωματωμάτων μικρότερου μεγέθους και σε μικρότερη ποσότητα και για τα άλλα δύο αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα με αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή στο μίγμα διασταύρωσης ίσες με 2/4 και 20/4. Επομένως, για τα αστεροειδή πολυμερή της οικογένειας αυτής μόνο το απλό αστεροειδές πολυμερές (αναλογία μονομερούς προς διασταυρωτή 0/4) δεν σχημάτισε συσσωματώματα. Το μοριακό βάρος για τα συσσωματώματα του $\text{MMA}_{20}\text{-core-(MMA}_4\text{-co-EGDMA}_4)$ βρέθηκε ίσο με $7040000 \text{ g mol}^{-1}$, ενώ για αυτά του $\text{MMA}_{20}\text{-core-(MMA}_8\text{-co-EGDMA}_4)$ ίσο με $6190000 \text{ g mol}^{-1}$.



Σχήμα 3.4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού μοριακών βαρών των πέντε αστεροειδών πολυμερών με α) GPC-RI και β) GPC-SLS. Οι πληθυσμοί των μεγάλων συσσωματωμάτων φαίνονται στα κόκκινα ορθογώνια. M: MMA και E: EGDMA.

Ο σχηματισμός αυτών των μεγάλων συσσωματωμάτων πιθανόν να οφείλεται στο σχετικά μικρό βαθμό πολυμερισμού (= 20, που οδηγεί σε μειωμένες στερικές παρεμποδίσεις) και στο γεγονός ότι σε αυτές τις δύο συστάσεις του μίγματος διασταύρωσης, η πυκνότητα διασταύρωσης και το μέγεθος του πυρήνα είναι αρκετά μεγάλα για να προκαλέσουν τη σύζευξη των ενεργών πυρήνων, που οδηγεί στη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συσσωμάτωση των αστεροειδών πολυμερών (Peng et al. 2005). Το μέγεθος των συσσωματωμάτων αυτών είναι μεταξύ αυτού των αστεροειδών πολυμερών και αυτού των πολυμερικών πλεγμάτων. Είναι βασικά η περαιτέρω ανάπτυξη αυτών των συσσωματωμάτων που οδηγεί στην πήξη και το σχηματισμό των πολυμερικών πλεγμάτων. Οι Peng et al. έχουν επιτύχει να αναπτύξουν τέτοια συσσωματώματα σε μία διάσταση και να σχηματίσουν κυλινδρικές βούρτσες πολυμερών (Peng et al. 2005). Όμως οι βαθμοί πολυμερισμού στο σύστημά τους ήταν πολύ μεγαλύτεροι από τους δικούς μας (800-1100) και επιτεύχθηκαν με “ζωντανό” ανιοντικό πολυμερισμό.

Πίνακας 3.2. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI) για τους γραμμικούς προπομπούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.

Αστεροειδές Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI						
	Γραμμικοί Προπομποί				Αστεροειδή Πολυμερή		
	$M_{\theta_{\text{εωρ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_p	M_n	M_w/M_n
$M_{20\text{-core}}-(M_0\text{-co-E}_4)$	2100	2640	2440	1.10	77800	49000	1.92
$M_{20\text{-core}}-(M_2\text{-co-E}_4)$	2100	2900	2570	1.10	92900	61800	2.25
$M_{20\text{-core}}-(M_4\text{-co-E}_4)$	2100	3080	2640	1.10	141000 (742000)*	73500	2.18
$M_{20\text{-core}}-(M_8\text{-co-E}_4)$	2100	2730	2380	1.12	125000 (679000)*	65600	2.30
$M_{20\text{-core}}-(M_{20}\text{-co-E}_4)$	2100	3180	2740	1.10	92900	51500	2.53

* Στην παρένθεση εμφανίζεται το σχετικό μοριακό βάρος της κορυφής που οφείλεται στα μεγάλα συσσωματώματα.

Πίνακας 3.3. Απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS), αριθμός βραχιόνων, απόλυτα μοριακά βάρη (SANS) και compactness factor για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.

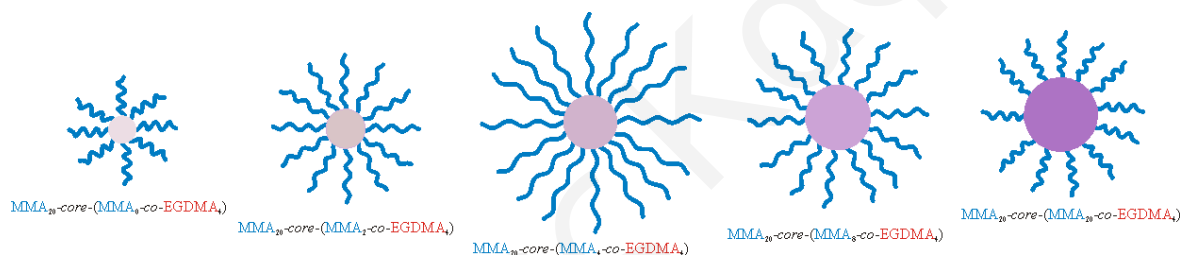
Αστεροειδές Πολυμερές	Αποτελέσματα GPC-SLS		Αποτελέσματα SANS**	Συμπαγότητα (Compactness)
	M_w	Αριθμός Βραχιόνων	M_w	$M_p(\text{SLS}) / M_p(\text{GPC})$
$M_{20\text{-core}}-(M_0\text{-co-E}_4)$	243000	66	418000	1.9
$M_{20\text{-core}}-(M_2\text{-co-E}_4)$	516000	123	639000	2.7
$M_{20\text{-core}}-(M_4\text{-co-E}_4)$	736000 (7040000)*	160	1230000	5.9
$M_{20\text{-core}}-(M_8\text{-co-E}_4)$	667000 (6190000)*	142	991000	3.4
$M_{20\text{-core}}-(M_{20}\text{-co-E}_4)$	447000	64	595000	2.6

* Στην παρένθεση εμφανίζεται το απόλυτο μοριακό βάρος της κορυφής που οφείλεται στα μεγάλα συσσωματώματα.

** Τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών από το SANS υπολογίστηκαν με προσαρμογή του μοντέλου των αστεροειδών (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2) στις καμπύλες σκέδασης νετρονίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει τα σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI) ενώ ο Πίνακας 3.3 τα απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS), τον αριθμό βραχιόνων, τα απόλυτα μοριακά βάρη (SANS) και ο παράγοντας συμπαγότητας (compactness factor, λόγος του απόλυτου προς το σχετικό μοριακό βάρος) των αστεροειδών πολυμερών. Όλα τα πιο πάνω μεγέθη παρουσιάζουν μέγιστο με αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Η εμφάνιση του μεγίστου αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς, υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή, ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης αυξάνεται, ενώ η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται. Από τη μία, ο μεγάλος όγκος του μίγματος διασταύρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερο μέγεθος του πυρήνα, που ευνοεί την ενσωμάτωση μεγαλύτερου αριθμού βραχιόνων. Από την άλλη, η μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης του πυρήνα ευνοεί την ενσωμάτωση λιγότερων βραχιόνων. Επομένως, η αύξηση της ποσότητας του MMA στο μίγμα διασταύρωσης προκαλεί ανταγωνιστικά φαινόμενα που επηρεάζουν τον αριθμό βραχιόνων, το οποίο και οδηγεί στο παρατηρούμενο μέγιστο. Η εμφάνιση του μεγίστου αυτού στο μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 3.5.

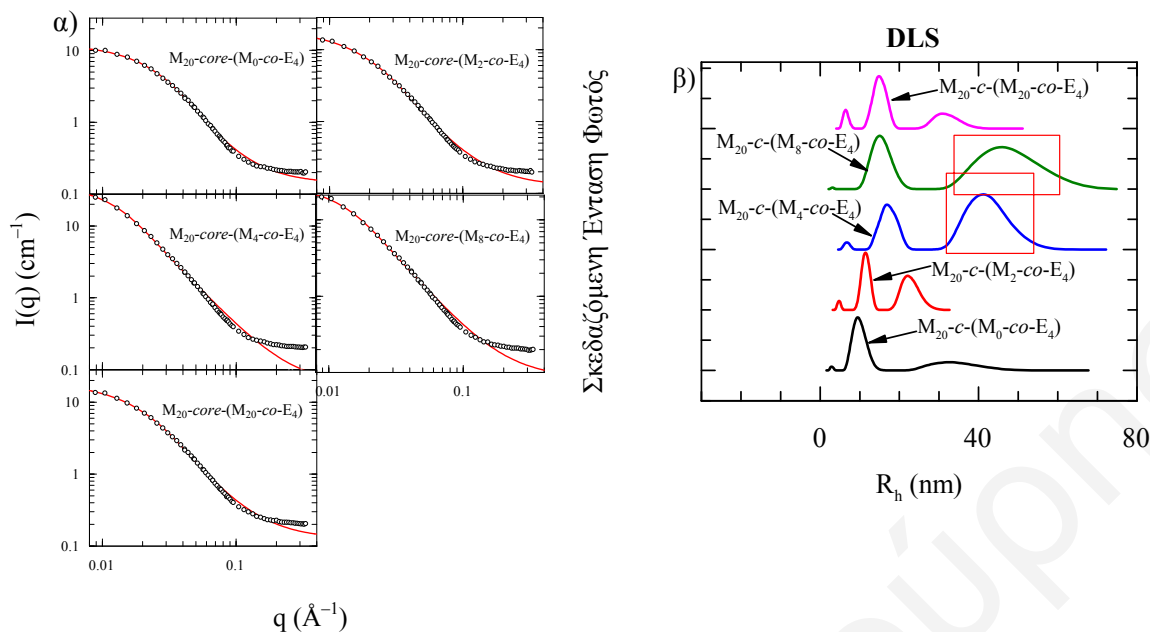


Σχήμα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση για εξήγηση της εμφάνισης του μεγίστου του μεγέθους των αστεροειδών πολυμερών.

Ο Πίνακας 3.2 παρουσιάζει επίσης τα μοριακά βάρη για τους γραμμικούς προπομούς των αστεροειδών πολυμερών όπως προέκυψαν από το GPC-RI. Τα M_n των γραμμικών προπομών συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τα θεωρητικά μοριακά βάρη και παρουσιάζουν μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών.

3.1.1.2.2. Γυροσκοπικές και Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη

Το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και μετά από προσρόφηση σε επιφάνεια γραφίτη. Ο Πίνακας 3.4 παρουσιάζει τις τιμές για τη γυροσκοπική ακτίνα (R_g), την υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και την ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα. Τα Σχήματα 3.6 (α) και (β) και το Σχήμα 3.7 παρουσιάζουν τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 3.6. α) Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2). β) Κατανομή υδροδυναμικών ακτίνων όπως προσδιορίστηκαν με δυναμική σκέδαση φωτός για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή σε διάλυμα 1% κ.β. σε THF. Οι πληθυσμοί των μεγάλων συσσωματωμάτων φαίνονται στα κόκκινα ορθογώνια. M: MMA και E: EGDMA.

Ο Πίνακας 3.4 δείχνει ότι και οι δύο ακτίνες, R_h και R_g , εμφανίζουν μέγιστο όσο αυξάνεται η ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τη συμπεριφορά των μοριακών βαρών και του αριθμού βραχιόνων, όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως. Ο λόγος R_h / R_g κυμαίνεται μεταξύ 1.4-1.9, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από τη τιμή 1.29 που αναμένεται για ομογενείς, συμπαγείς σφαίρες (Huglin 1972). Το αποτέλεσμα αυτό αντανακλά τη χαλαρή δομή των υλικών αυτών σε σχέση με τις συμπαγείς σφαίρες. Ο λόγος R_h / R_g παρουσιάζει επίσης διαφορά από την τιμή 0.93 που αναμένεται για γεωμετρία αστεροειδούς πολυμερούς (Burchard et al. 1980). Όμως, βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις τιμές 1.65-3.1 που παρατηρούνται συνήθως για μικροπλέγματα (Schmidt et al. 1979). Η συμφωνία αυτή είναι αναμενόμενη αφού η δομή των αστεροειδών αυτών πολυμερών λόγω του μεγάλου πυρήνα τους, παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή των μικροπλεγμάτων.

Τα αποτελέσματα του DLS στο Σχήμα 3.6β, που παρουσιάζουν τις υδροδυναμικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών, επιβεβαιώνουν την παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων για τα δείγματα με ενδιάμεσες περιεκτικότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης (μοριακές αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή 4/4 και 8/4) και την παρουσία συσσωματωμάτων μικρότερου μεγέθους και σε μικρότερη ποσότητα για τα άλλα

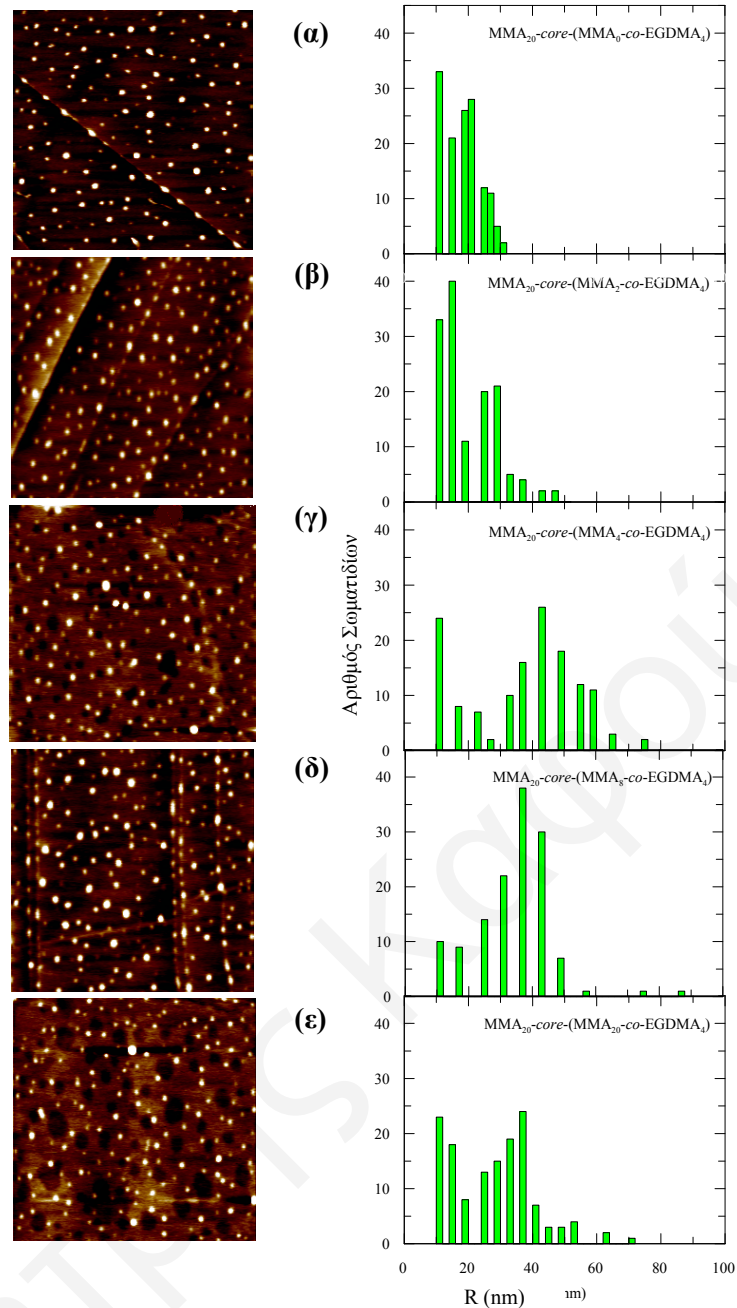
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

δύο δείγματα αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα με μοριακές αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή 2/4 και 20/4.

Πίνακας 3.4. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.

Αριθμός Πολυμερούς	Αστεροειδές Πολυμερές	SANS	DLS	AFM
		R_g (nm)	R_h (nm)	R (nm)
1	$M_{20-core-(M_0-co-E_4)}$	6.2	9.2	21.0
2	$M_{20-core-(M_2-co-E_4)}$	7.6	11.3	28.0
3	$M_{20-core-(M_4-co-E_4)}$	10.2	16.5	43.0
4	$M_{20-core-(M_8-co-E_4)}$	9.5	14.9	38.0
5	$M_{20-core-(M_{20-co-E_4})}$	7.4	14.4	34.0

Το Σχήμα 3.7 παρουσιάζει τις υψομετρικές εικόνες AFM για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα, όπου φαίνεται ότι όλα εμφανίζουν σφαιρική/σφαιροειδή μορφολογία. Στον Πίνακα 3.4 φαίνεται ότι οι ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών όπως προέκυψαν από το AFM παρουσίαζαν επίσης μέγιστο σε ενδιάμεσες συστάσεις του μίγματος διασταύρωσης, όπως ισχύει και για τις R_h και R_g . Οι τιμές των ακτινών που προκύπτουν από το AFM είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις τιμές για τις R_h και R_g , λόγω της διαπλάτυνσης των σωματιδίων μετά την προσρόφησή τους στο υπόστρωμα γραφίτη, την εξάτμιση του διαλύτη κατά την προετοιμασία του δείγματος και του σχετικά μεγάλου μεγέθους (ακτίνα < 10 nm, ύψος: 12-16 μ m) της ακίδας του AFM. Η διαπλάτυνση των προσροφημένων αστεροειδών πολυμερών επιβεβαιώθηκε με άμεση μέτρηση στο AFM του ύψους των προσροφημένων σωματιδίων, το οποίο βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5 nm, πολύ μικρότερο από την ακτίνα τους τόσο σε διάλυμα όσο και σε υπόστρωμα γραφίτη.



Σχήμα 3.7. Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) για τα πέντε αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. α) $M_{20}\text{-core}-(M_0\text{-co-E}_4)$, β) $M_{20}\text{-core}-(M_2\text{-co-E}_4)$, γ) $M_{20}\text{-core}-(M_4\text{-co-E}_4)$, δ) $M_{20}\text{-core}-(M_8\text{-co-E}_4)$ και ε) $M_{20}\text{-core}-(M_{20}\text{-co-E}_4)$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

3.1.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.1.1.3.1. Μοριακά Βάρη

Από τη σειρά αυτή προέκυψε μόνο ένα πολυμερικό πλέγμα διασταυρωμένο στο κέλυφος και συγκεκριμένα αυτό που είχε αναλογία μίγματος διασταύρωσης 40/4. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.5, τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών και του διαλυτού κλάσματος του πολυμερικού πλέγματος, όπως προέκυψαν από το GPC-RI, παρουσίαζαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, όμως το M_n ήταν διπλάσιο από το θεωρητικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

αναμενόμενο μοριακό βάρος (2100 g mol^{-1}) κάτι που οφείλεται σε μερική απενεργοποίηση του εκκινητή.

Πίνακας 3.5. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσιμα), μοριακά βάρη γραμμικού προπομπού και διαλυτού κλάσματος και βαθμός διόγκωσης του πολυμερικού πλέγματος.

Δείγμα	Χημικός Τύπος	% Εκχυλίσ.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			Βαθμός Διόγκωσης
			M_p	M_n	M_w/M_n	
Γραμμ. Προπομπός	MMA_{20}	---	4180	3800	1.10	---
Διαλυτό Κλάσμα	$\text{M}_{20}\text{-shell-(M}_{40}\text{-co-E}_4)$	15.2	4300	3900	1.10	7.2 ± 0.3

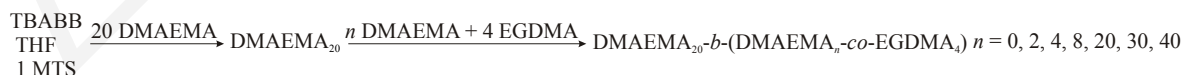
3.1.2.3.2. Διαλυτό Κλάσμα και Βαθμός Διόγκωσης

Το μοναδικό πολυμερικό πλέγμα της σειράς αυτής εμφάνισε ποσοστό διαλυτού κλάσματος 15.2 % και βαθμό διόγκωσης σε THF ίσο με 7.2 ± 0.3 . Οι τιμές αυτές είναι σχετικά μικρές, κάτι που υποδηλώνει ότι η αναλογία μονομερούς προς διασταυρωτή στο μίγμα διασταύρωσης ήταν ικανοποιητική για το σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος. Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος του πολυμερικού πλέγματος με GPC προκύπτει ότι αυτό αποτελείται αποκλειστικά από γραμμικό πολυμερές, τα μοριακά βάρη του οποίου φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

3.1.2. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του DMAEMA

3.1.2.1. Σύνθεση

Η δεύτερη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από υδρόφιλα κατιονικά αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα και πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στο DMAEMA. Τα πολυμερή της σειράς αυτής συντέθηκαν αυξάνοντας την ποσότητα του DMAEMA στο μίγμα διασταύρωσης κρατώντας σταθερή την ποσότητα του διασταυρωτή και σταθερό το μήκος του βραχίονα με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 20, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8. Αντίδραση σύνθεσης των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων της δεύτερης σειράς.

Όπως και στην περίπτωση των υδρόφοβων πολυμερών της πρώτης σειράς (Πίνακας 3.1), για μικρές περιεκτικότητες του μίγματος διασταύρωσης σε DMAEMA

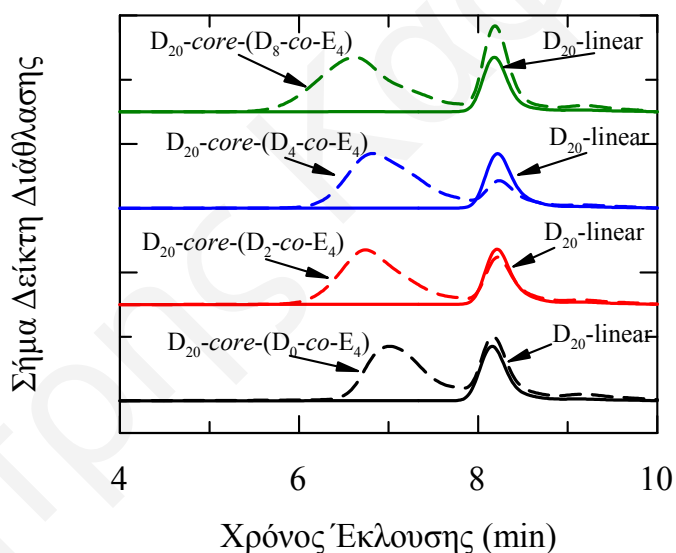
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα, ενώ για μεγάλες ποσότητες DMAEMA στο μίγμα διασταύρωσης προέκυψαν πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος. Συγκεκριμένα, για γραμμομοριακές αναλογίες μονομερούς / διασταυρωτή στο μίγμα διασταύρωσης από 0/4 έως και 8/4 σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή, ενώ για γραμμομοριακές αναλογίες μίγματος του διασταύρωσης ίσες ή μεγαλύτερες από 20/4 σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα.

3.1.2.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών

3.1.2.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των πολυμερών που παρασκευάστηκαν με χρήση διαφόρων ποσοτήτων DMAEMA στο μίγμα διασταύρωσης για σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους, όπως προσδιορίστηκαν με GPC, ενώ το Σχήμα 3.9 δείχνει τα χρωματογραφήματα αυτών.



Σχήμα 3.9. Χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών της δεύτερης σειράς και των γραμμικών προπομπών τους.

Τα M_n όλων των γραμμικών πολυμερών συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές των μοριακών βαρών και παρουσίαζαν μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών, όπως και ήταν αναμενόμενο. Αντίθετα, τα τέσσερα αστεροειδή πολυμερή εμφανίζουν δικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη να οφείλεται στο αστεροειδές πολυμερές και την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη στις γραμμικές αλυσίδες που δεν ενσωματώθηκαν στον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών. Εδώ μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι, σε αντίθεση με τα αντίστοιχα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς πολυμερών, δεν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής σε πολύ μεγάλα μοριακά βάρη που οφείλεται σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών για τις ενδιάμεσες γραμμομοριακές αναλογίες μίγματος διασταύρωσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος και δραστηριότητα των δύο μονομερών.

Πίνακας 3.6. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC) για τους γραμμικούς προπομούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα της δεύτερης σειράς.

Αστεροειδές Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI						
	Γραμμικοί Προπομοί				Αστεροειδή Πολυμερή		
	$M_{\theta_{\text{εωρ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_p	M_n	M_w/M_n
D _{20-core} -(D _{0-co} -E ₄)	3244	4070	3740	1.07	34500	28400	1.19
D _{20-core} -(D _{2-co} -E ₄)	3244	3600	3260	1.08	54600	41400	1.37
D _{20-core} -(D _{4-co} -E ₄)	3244	3600	3190	1.09	46800	32500	1.42
D _{20-core} -(D _{8-co} -E ₄)	3244	3830	3600	1.06	67600	52400	1.61

Τα M_{ns} των αστεροειδών πολυμερών που προσδιορίστηκαν με GPC είναι σχετικές τιμές και αρκετά μικρότερες από τις πραγματικές τιμές λόγω της συμπαγούς δομής των αστεροειδών πολυμερών σε σχέση με τα πρότυπα γραμμικά PMMA που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του GPC. Τα απόλυτα μέσου βάρους μοριακά βάρη, M_w , και οι απόλυτοι αριθμοί βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκαν με στατική σκέδαση φωτός και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7. Λόγω του υδρόφιλου χαρακτήρα των αστεροειδών πολυμερών, ο χαρακτηρισμός τους με SLS πραγματοποιήθηκε τόσο σε THF όσο και σε H₂O. Τα M_w και ο αριθμός βραχιόνων των τεσσάρων αστεροειδών πολυμερών, όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF, παρουσίαζαν μέγιστο με αύξηση της ποσότητας του DMAEMA στο μίγμα διασταύρωσης, συμπεριφορά που συμφωνεί με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υδρόφοβων αστεροειδών πολυμερών του MMA. Αντίθετα, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών σε H₂O δεν παρουσίαζαν μέγιστο αλλά μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Το μέγιστο M_w και αριθμός βραχιόνων, όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF, 512000 g mol⁻¹ και 108, παρατηρήθηκαν για το αστεροειδές πολυμερές DMAEMA_{20-core}-(DMAEMA_{2-co}-EGDMA₄), ενώ τα ελάχιστα, 116000 g mol⁻¹ και 19, για το αστεροειδές DMAEMA_{20-core}-(DMAEMA_{8-co}-EGDMA₄). Όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, για τα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή του MMA η εμφάνιση του μεγίστου οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς στον πυρήνα, ο όγκος του πυρήνα αυξάνεται και η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται. Αυτοί οι δύο παράγοντες ανταγωνίζονται με αποτέλεσμα σε κάποια συγκεκριμένη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / διασταυρωτή ο πυρήνας του αστεροειδούς πολυμερούς μπορεί να ενσωματώσει το μέγιστο δυνατό αριθμό βραχιόνων και επομένως θα παρουσιάζει και το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Αντίθετα, σε H₂O, παρατηρήθηκαν μεγαλύτερα M_w και αριθμοί βραχιόνων. Το μέγιστο M_w και ο μέγιστος αριθμός βραχιόνων, όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε H₂O, 1360000 g mol⁻¹ και 287 βραχιόνες, παρατηρήθηκαν επίσης για το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα DMAEMA₂₀-core-(DMAEMA₂-co-EGDMA₄), ενώ τα ελάχιστα, 80800 g mol⁻¹ και 16 βραχιόνες, παρατηρήθηκαν για το απλό αστεροειδές πολυμερές DMAEMA₂₀-core-(DMAEMA₀-co-EGDMA₄). Η συμπεριφορά αυτή των M_w των αστεροειδών πολυμερών σε H₂O πιθανόν να οφείλεται στη μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης (με αύξηση του DMAEMA στον πυρήνα) και την ταυτόχρονη παρουσία του υδρόφοβου διασταυρωτή στον πυρήνα κάποιων αστεροειδών πολυμερών, παράγοντες οι οποίοι πιθανόν να οδηγούν σε συρρίκνωση ή και συσσωμάτωση κάποιων αστεροειδών πολυμερών στα υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, η παρόμοια συμπεριφορά των μοριακών βαρών των υδρόφιλων και των υδρόφοβων πολυμερών σε THF, μπορεί να σχετίζεται και με το γεγονός ότι το THF είναι ένας μη-εκλεκτικός διαλύτης για το MMA και το DMAEMA αλλά και για τον υδρόφοβο διασταυρωτή EGDMA

Πίνακας 3.7. Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα της δεύτερης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF και σε H₂O.

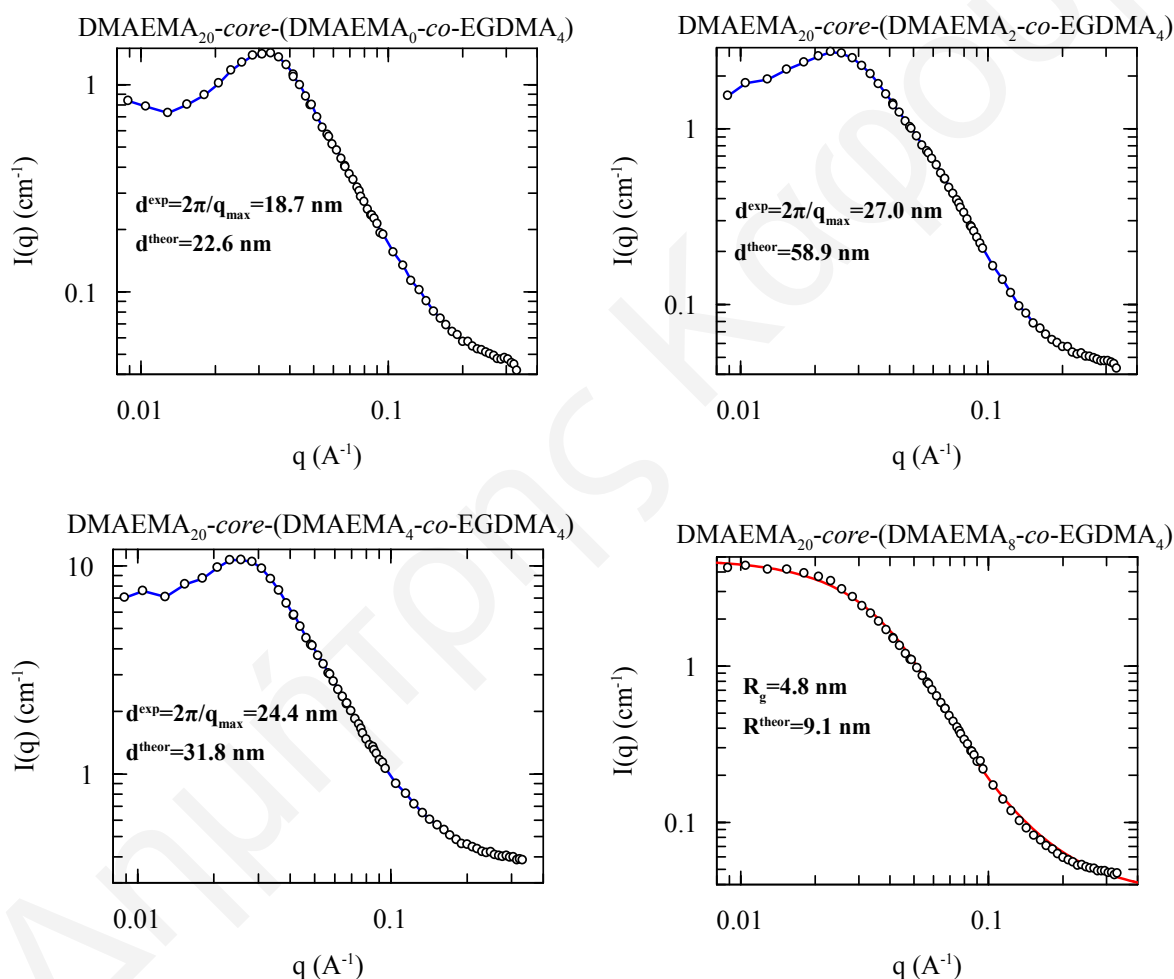
Αστεροειδές Πολυμερές	M _w Βραχίονα	Αποτελέσματα SLS σε THF		Αποτελέσματα SLS σε H ₂ O	
		M _w	Αριθμός Βραχιόνων	M _w	Αριθμός Βραχιόνων
D ₂₀ -core-(D ₀ -co-E ₄)	4970	159000	32	80800	16
D ₂₀ -core-(D ₂ -co-E ₄)	4740	512000	108	1360000	287
D ₂₀ -core-(D ₄ -co-E ₄)	5000	296000	59	205000	41
D ₂₀ -core-(D ₈ -co-E ₄)	6240	116000	19	748000	120

3.1.2.2.2. Γυροσκοπικές και Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη

Το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και μετά από προσρόφηση σε επιφάνεια γραφίτη. Το Σχήμα 3.10 παρουσιάζει τις καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα της δεύτερης σειράς, όπου τα τρία από τα τέσσερα πολυμερή παρουσίαζαν κορυφή συσχέτισης. Η παρουσία αυτής της κορυφής οφείλεται στη σχετικά οργανωμένη διάταξη των σωματιδίων στο διάλυμα λόγω της παρουσίας θετικού φορτίου σε αυτά. Συγκεκριμένα, λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των σωματιδίων, αυτά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

διευθετούνται με κάποια τάξη στην προσπάθειά τους να μεγιστοποιήσουν την μεταξύ τους απόσταση. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης (μεταξύ των αστεροειδών πολυμερών στο διάλυμα), d , προσδιορίστηκε από τη θέση του μεγίστου της κορυφής, q_{\max} , σαν $2\pi/q_{\max}$. Παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης, η απόσταση d παρουσιάζει ένα μέγιστο, το οποίο βρίσκεται ποιοτικά σε συμφωνία με τη θεωρητικά υπολογιζόμενη απόσταση, d^{theor} . Ο υπολογισμός της απόστασης d^{theor} έγινε θεωρώντας κυβική διάταξη των σωματιδίων στο διάλυμα και λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση του διαλύματος και το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών. Οι τιμές για την πειραματική και θεωρητική απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης φαίνονται στο Σχήμα 3.10.



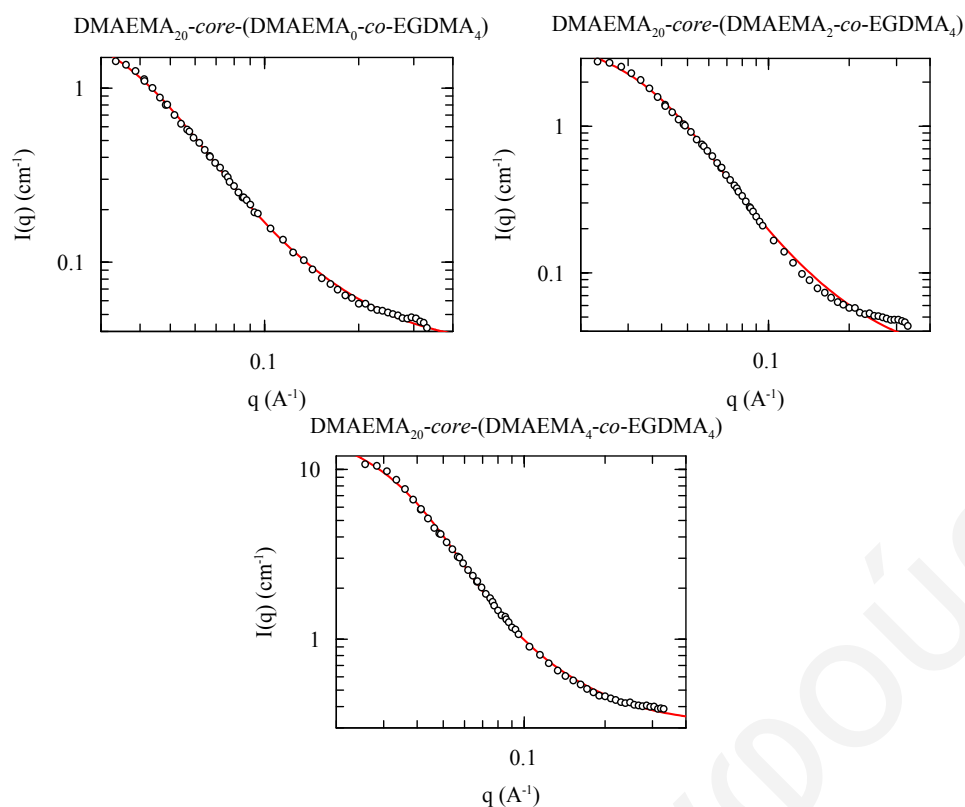
Σχήμα 3.10. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα σε διάλυμα 1% κ.β. σε D₂O. Η κόκκινη συνεχής γραμμή είναι προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).

Η απουσία κορυφής από το αστεροειδές πολυμερές DMAEMA₂₀-core-(DMAEMA₈-co-EGDMA₄) οφείλεται πιθανόν στο ότι η απόσταση των σωματιδίων στο διάλυμα ήταν τόσο μεγάλη σε αυτή την περίπτωση ώστε να μην είναι εμφανής η κορυφή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σε αυτό το εύρος τιμών του q , ή στην απουσία οργανωμένης δομής των πολυμερών αυτών στο διάλυμα. Η ανάλυση των δεδομένων SANS για αυτό το αστεροειδές πολυμερές έγινε με προσαρμογή του μοντέλου (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2) για αστεροειδή πολυμερή σε ολόκληρη την καμπύλη της σκεδαζόμενης έντασης, $I(q)$. Από την προσαρμογή του μοντέλου προσδιορίστηκε η γυροσκοπική ακτίνα, R_g , του αστεροειδούς πολυμερούς. Η γυροσκοπική ακτίνα βρέθηκε ίση με 4.8 nm, μικρότερη και σε καλή συμφωνία με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα, R^{theor} , η οποία υπολογίζεται θεωρώντας πλήρως εκτεταμένες τις αλυσίδες του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, η μέγιστη θεωρητική ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών ισοδυναμεί με το τοπογραφικό μήκος (contour length) της αλυσίδας ενός βραχίονα, το οποίο υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα επί τη συνεισφορά μίας μονάδας μονομερούς στο τοπογραφικό μήκος που είναι ίση με 0.254 nm (Hiemenz, 1984), συν τη μέγιστη συνεισφορά των EGDMA και DMAEMA στον πυρήνα η οποία υπολογίζεται αθροίζοντας τις μονάδες του μονομερούς και του διασταυρωτή, που βρίσκονται στον πυρήνα και αντιστοιχούν σε κάθε βραχίονα, και πολλαπλασιάζοντας το άθροισμα τους επί τη συνεισφορά μίας μονάδας μονομερούς στο τοπογραφικό μήκος. Επίσης, στο βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα και τις μονάδες μονομερούς και διασταυρωτή στον πυρήνα δεν λαμβάνονται υπόψη οι θεωρητικές τιμές αλλά οι πειραματικές τιμές που συνυπολογίζουν και την απενεργοποίηση του εκκινητή.

Λόγω της παρουσίας κορυφής συσχέτισης στα τρία πρώτα αστεροειδή πολυμερή, για τον υπολογισμό του μεγέθους των αστεροειδών πολυμερών έγινε προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή στα δεδομένα SANS για τιμές του q μεγαλύτερες από 0.02 \AA^{-1} , δηλαδή δεξιά του μεγίστου της κορυφής όπως φαίνονται στο Σχήμα 3.11. Οι τιμές για την R_g , όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο (Πίνακας 3.8) κυμαίνονται μεταξύ 4.2 nm, για το απλό αστεροειδές πολυμερές DMAEMA_{20-core}-(DMAEMA_{0-co}-EGDMA₄) και 4.7 nm για το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα DMAEMA_{20-core}-(DMAEMA_{4-co}-EGDMA₄).



Σχήμα 3.11. Προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2) στα δεδομένα SANS των τριών αστεροειδών πολυμερών που παρουσίαζαν κορυφή συσχέτισης.

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζονται επίσης οι υδροδυναμικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών σε THF και υδατικά διαλύματα με διαφορετικά pH και στην παρουσία NaCl (0.01 M). Σε χαμηλά pH ($\text{pH} < 7$) όπου οι μονάδες του DMAEMA βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, η ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών είναι μεγαλύτερη από ό,τι σε ψηλά pH ($\text{pH} > 7$). Αυτό οφείλεται στον ιονισμό των μονάδων του DMAEMA σε χαμηλά pH (Siegel και Firestone 1988), που έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων μονάδων του DMAEMA τόσο στον πυρήνα όσο και στους βραχίονες των αστεροειδών πολυμερών. Στην περίπτωση του THF, η ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών αυξάνεται με αύξηση του μεγέθους του πυρήνα, ενώ σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζεται μία αυξομείωση όσο αυξάνεται η ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Αυτή η αυξομείωση του μεγέθους των αστεροειδών πολυμερών σε υδατικά διαλύματα πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική πυκνότητα διασταύρωσης και την παρουσία του υδρόφοβου διασταυρωτή που μπορεί να οδηγούν σε συρρίκνωση ή συσσωμάτωση κάποιων πολυμερών στο νερό. Επίσης αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αυτή αυξομείωση του μεγέθους των αστεροειδών πολυμερών είναι πιο αισθητή στα χαμηλά pH ($\text{pH} = 6$), ενώ σε pH κοντά στο pK του DMAEMA ($\text{pH} = 7$) είναι λιγότερο αισθητή. Αντίθετα, σε pH 8 όπου οι μονάδες του DMAEMA είναι εντελώς ουδέτερες παρουσιάζεται συνεχής αύξηση στην ακτίνα των

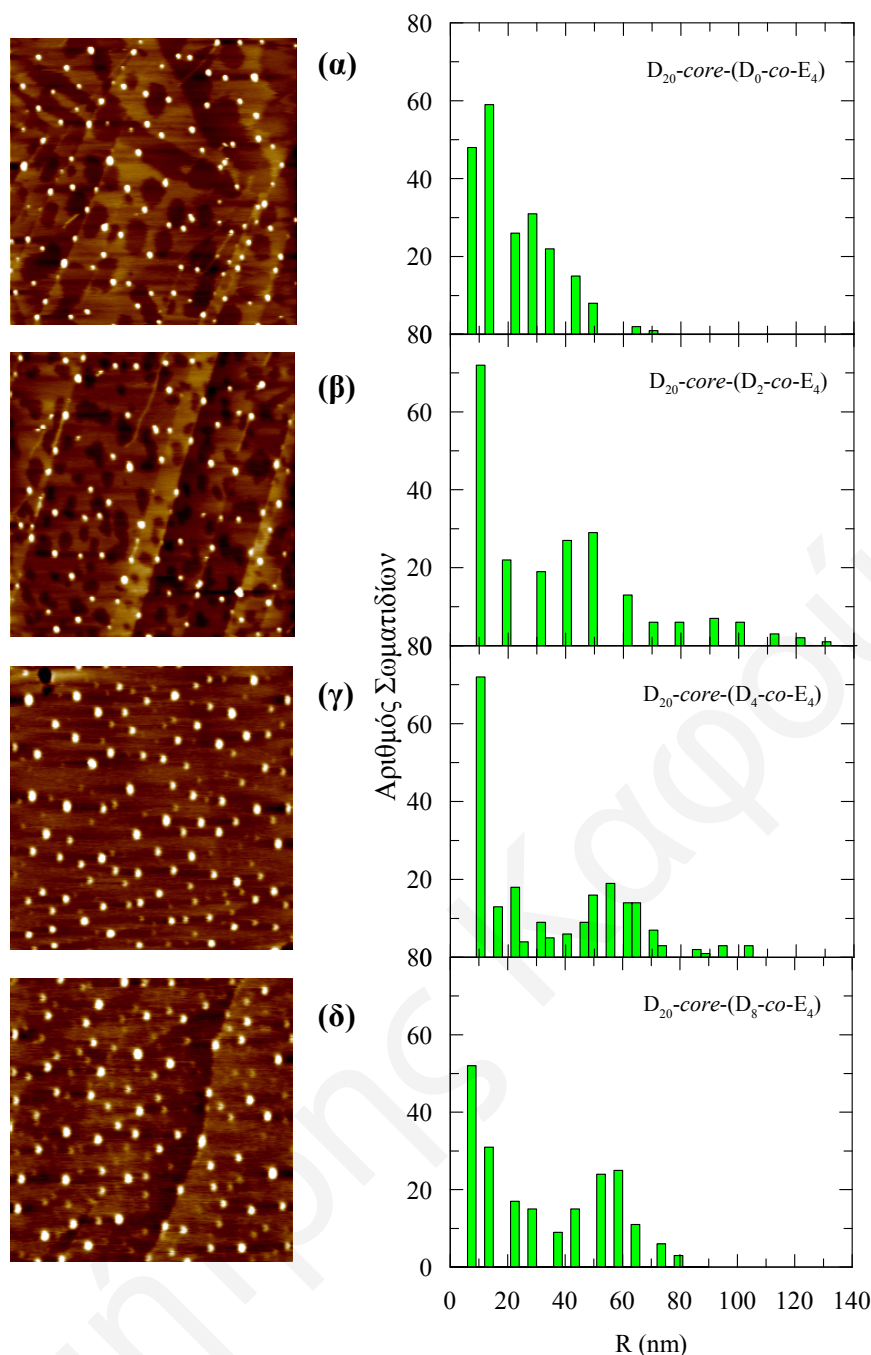
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

αστεροειδών πολυμερών όσο αυξάνεται το μέγεθος του πυρήνα, δηλαδή όσο αυξάνεται η ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.8, οι γυροσκοπικές ακτίνες είναι μικρότερες από τις υδροδυναμικές ακτίνες. Ο λόγος R_h / R_g για τα τρία αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τις τιμές 1.65-3.1 που παρατηρούνται συνήθως για μικροπλέγματα (Schmidt et al 1979). Το αποτέλεσμα φαίνεται λογικό αφού η δομή των αστεροειδών αυτών πολυμερών λόγω του μεγάλου πυρήνα τους, παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με αυτή των μικροπλεγμάτων.

Πίνακας 3.8. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.

Αστεροειδές Πολυμερές	R_{theor} (nm)	Αποτελέσματα SANS	Αποτελέσματα DLS				Αποτελέσματα AFM
		R_g (nm) (D_2O)	R_h (nm)			R (nm) ($CHCl_3$)	
			THF	Υδατικά Διαλύματα			
				pH 6	pH 7		pH 8
$D_{20\text{-core}}-(D_0\text{-co-}E_4)$	7.1	4.2	4.9	7.5	5.5	4.5	7.0
$D_{20\text{-core}}-(D_2\text{-co-}E_4)$	7.6	4.5	7.2	13.1	9.9	6.1	10.0
$D_{20\text{-core}}-(D_4\text{-co-}E_4)$	8.1	4.7	10.0	9.3	8.4	7.3	11.0
$D_{20\text{-core}}-(D_8\text{-co-}E_4)$	9.1	4.8	19.6	14.3	9.0	7.8	14.0

Το Σχήμα 3.12 παρουσιάζει τις υψομετρικές εικόνες AFM των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών. Όλα τα σωματίδια παρουσίαζαν σφαιρική μορφολογία και μέσες ακτίνες που κυμαίνονταν μεταξύ 7 και 14 nm, οι οποίες αυξάνονταν με αύξηση του μεγέθους του πυρήνα. Η μεγαλύτερη ακτίνα, 14 nm, παρατηρήθηκε για το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα $DMAEMA_{20\text{-core}}-(DMAEMA_8\text{-co-}EGDMA_4)$, ενώ η μικρότερη, 7 nm, παρατηρήθηκε για το απλό αστεροειδές πολυμερές $DMAEMA_{20\text{-core}}-(DMAEMA_0\text{-co-}EGDMA_4)$. Η συμπεριφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από τη DLS σε THF. Οι ακτίνες αυτές, όπως προέκυψαν από το AFM, ήταν ελαφρώς μεγαλύτερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές (R_{theo}), και στις περισσότερες περιπτώσεις και από τις R_h και R_g , λόγω της διαπλάτυνσης των σωματιδίων μετά την προσρόφηση τους στο υπόστρωμα γραφίτη, της εξάτμισης του διαλύτη κατά την προετοιμασία του δείγματος και του μεγάλου μεγέθους της ακίδας του AFM. Η διαπλάτυνση των προσροφημένων αστεροειδών πολυμερών επιβεβαιώθηκε και με άμεση μέτρηση στο AFM του ύψους των προσροφημένων σωματιδίων, το οποίο βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 2 και 5 nm, πολύ μικρότερο από την ακτίνα τους τόσο σε διάλυμα όσο και σε υπόστρωμα γραφίτη.



Σχήμα 3.12. Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) για τα τέσσερα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή της δεύτερης σειράς. α) $D_{20}\text{-core-(D}_0\text{-co-E}_4)$, β) $D_{20}\text{-core-(D}_2\text{-co-E}_4)$, γ) $D_{20}\text{-core-(D}_4\text{-co-E}_4)$ και δ) $D_{20}\text{-core-(D}_8\text{-co-E}_4)$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

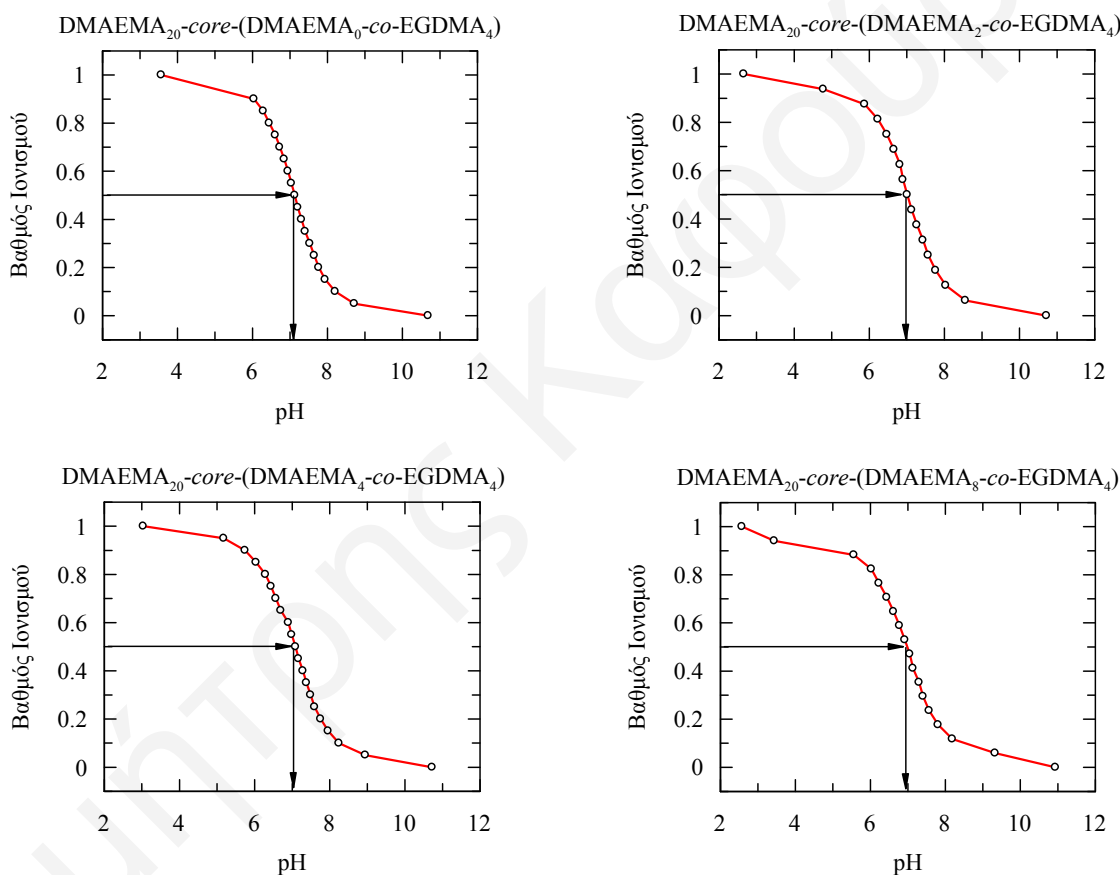
Επομένως, το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών σε μη-εκλεκτικούς οργανικούς διαλύτες αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του DMAEMA στον πυρήνα, ενώ παρουσιάζεται μία αυξομείωση του μεγέθους τους στο νερό. Αυτό ίσως να ήταν αναμενόμενο επειδή η μικρότερη πυκνότητα των σωματιδίων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα DMAEMA στον πυρήνα (λιγότερο συμπαγή) αντανακλά στη μικρότερη συγκέντρωση διασταυρωτή στα σωματίδια αυτά και στη μεγαλύτερη διόγκωση των πυρήνων τους σε THF και CHCl_3 . Αντίθετα, η μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης και η

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παρουσία του υδρόφοβου διασταυρωτή στον πυρήνα κάποιων αστεροειδών πολυμερών οδηγεί πιθανόν στη συρρίκνωση ή συσσωμάτωση αυτών των σωματιδίων σε υδατικά διαλύματα.

3.1.2.2.3. Φαινόμενα pK

Στο Σχήμα 3.13 φαίνονται οι καμπύλες τιτλοδότησης των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA. Οι τέσσερις καμπύλες τιτλοδότησης είναι παρόμοιες και το εύρος τιμών pH της καταβύθισης των πολυμερών κυμαινόνταν μεταξύ 8.5 και 9.3, ενώ το pK των αστεροειδών πολυμερών βρέθηκε ίσο με 7.



Σχήμα 3.13. Οι καμπύλες τιτλοδότησης των τεσσάρων αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA.

3.1.2.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.1.2.3.1. Διαλυτό Κλάσμα και Μοριακά Βάρη

Από τη σειρά αυτή προέκυψαν τρία υδρόφιλα πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος όταν οι γραμμομοριακές αναλογίες DMAEMA/EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης ήταν 20/4, 30/4 και 40/4. Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών και του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πλεγμάτων, όπως προσδιορίστηκαν με GPC. Όλα τα γραμμικά πρόδρομα πολυμερή παρουσίαζαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, και τα M_n βρίσκονταν σε πολύ καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη (3244 g mol^{-1}).

Πίνακας 3.9. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων.

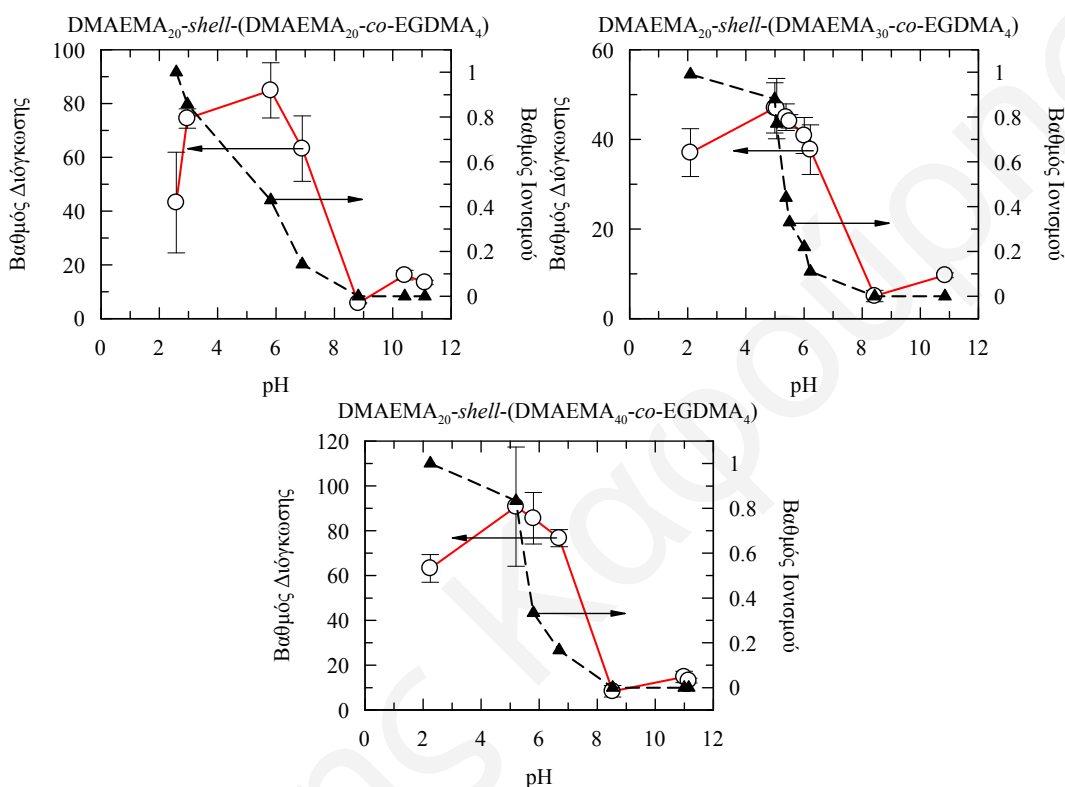
Αριθ. Πλέγ.	Δείγμα	Χημικός Τύπος	% Εκχυλίσ.	% Γραμμ. Πολυμ.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
					M_p	M_n	M_w/M_n
1	Γραμμ. Προπομπός	DMAEMA ₂₀	---	100	3710	3440	1.06
	Διαλυτό Κλάσμα	D _{20-shell} -(D _{20-co} -E ₄)	17.1	71.5	19900	25900	1.38
2	Γραμμ. Προπομπός	DMAEMA ₂₀	---	100	3940	3660	1.06
	Διαλυτό Κλάσμα	D _{20-shell} -(D _{30-co} -E ₄)	12.1	95.0	29600	28200	1.10
3	Γραμμ. Προπομπός	DMAEMA ₂₀	---	100	3560	3360	1.06
	Διαλυτό Κλάσμα	D _{20-shell} -(D _{40-co} -E ₄)	11.4	68.4	22500	23300	1.20

Ο Πίνακας 3.9 παρουσιάζει επίσης το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος για κάθε πολυμερικό πλέγμα. Σε όλες τις περιπτώσεις το διαλυτό κλάσμα ήταν σχετικά χαμηλό με τη μικρότερη τιμή να εμφανίζεται για το πλέγμα DMAEMA_{20-shell}-(DMAEMA_{40-co}-EGDMA₄) και να ισούται με 11.4 % και την υψηλότερη για το πλέγμα DMAEMA_{20-shell}-(DMAEMA_{20-co}-EGDMA₄) και να ισούται με 17.1 %. Βρέθηκε ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης, το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος μειώνεται και αυτό οφείλεται στο ότι ένας μεγαλύτερος όγκος μίγματος διασταύρωσης είναι πιο αποτελεσματικός για το σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος. Όπως προέκυψε από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων με GPC, και στα τρία πλέγματα τα εκχυλίσματα αποτελούνταν τόσο από αστεροειδές πολυμερές όσο και από γραμμικό πολυμερές. Επιπρόσθετα, το ποσοστό γραμμικού πολυμερούς στο διαλυτό κλάσμα των πλεγμάτων βρέθηκε να είναι υψηλό με τη μικρότερη τιμή, 68 %, να εμφανίζεται για το πλέγμα DMAEMA_{20-shell}-(DMAEMA_{40-co}-EGDMA₄) και την υψηλότερη, 95 %, για το πλέγμα DMAEMA_{20-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₄).

Τα μοριακά βάρη των γραμμικών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος συνέπεσαν με αυτά των γραμμικών προπομπών και παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών και καλή συμφωνία με τα θεωρητικά μοριακά βάρη. Τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος παρουσίασαν σχετικά χαμηλές πολυδιασπορές (<1.4) και όλα είχαν μοριακά βάρη γύρω στα 25000 g mol^{-1} .

3.1.2.3.2. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα τρία κατιοντικά υδρόφιλα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους τόσο σε THF όσο και σε υδατικά διαλύματα με διαφορετικά pH. Στο Σχήμα 3.14 παρουσιάζονται οι καμπύλες του βαθμού διόγκωσης και του βαθμού ιονισμού συναρτήσει του pH για τα τρία πολυμερικά πλέγματα.



Σχήμα 3.14. Οι βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των τριών κατιοντικών πολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.

Σε υψηλές τιμές του pH ($pH > 7$) όπου οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν μικροί βαθμοί διόγκωσης και για τα τρία πλέγματα. Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές του pH ($pH < 7$) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA (Siegel και Firestone 1988), που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της οσμωτικής πίεσης του πλέγματος και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των μονάδων του DMAEMA. Η μείωση του βαθμού διόγκωσης που παρατηρείται σε $pH < 2$ οφείλεται στην υψηλή ιοντική ισχύ του διαλύματος σε αυτές τις τιμές pH που δημιουργείται από τη σχετικά υψηλή συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος, που προκαλεί τη μερική συρρίκνωση του πλέγματος (Philippova et al. 1997). Τα πολυμερικά πλέγματα DMAEMA₂₀-shell-(DMAEMA₂₀-co-EGDMA₄) και DMAEMA₂₀-shell-(DMAEMA₄₀-co-EGDMA₄) παρουσίασαν τους μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε όξινο νερό, γύρω στα 90, σε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

αντίθεση με το πλέγμα DMAEMA₂₀-*shell*-(DMAEMA₃₀-*co*-EGDMA₄) που εμφάνισε ένα μικρότερο βαθμό διόγκωσης, γύρω στα 50. Τα φαινόμενα pK των τριών πολυμερικών πλεγμάτων κυμαίνονταν γύρω στο 6, μικρότερα από αυτά που βρέθηκαν για τα αστεροειδή πολυμερή.

Στον Πίνακα 3.10 παρουσιάζονται οι βαθμοί διόγκωσης των τριών πολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH. Οι βαθμοί διόγκωσης των τριών πολυμερικών πλεγμάτων σε THF ήταν αρκετά μικρότεροι από αυτούς σε όξινο νερό, με τη μικρότερη τιμή να εμφανίζεται για το πλέγμα DMAEMA₂₀-*shell*-(DMAEMA₃₀-*co*-EGDMA₄) και να ισούται με 9.1 και την υψηλότερη αυτή για το πλέγμα DMAEMA₂₀-*shell*-(DMAEMA₂₀-*co*-EGDMA₄) και να ισούται με 16.3. Αντίθετα, οι βαθμοί διόγκωσης σε υδατικό διάλυμα με υψηλά pH ήταν μικρότεροι από αυτούς σε THF, αφού το αλκαλικό νερό είναι σχεδόν θ-διαλύτης για το DMAEMA και κακός διαλύτης για τις υδρόφοβες μονάδες του διασταυρωτή.

Πίνακας 3.10. Βαθμοί διόγκωσης των τριών πολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερικό Πλέγμα	Βαθμός Διόγκωσης		
		THF	Χαμηλό pH	Ψηλό pH
1	D ₂₀ - <i>shell</i> -(D ₂₀ - <i>co</i> -E ₄)	16.3 ± 1.2	84.9 ± 10.2	5.7 ± 0.2
2	D ₂₀ - <i>shell</i> -(D ₃₀ - <i>co</i> -E ₄)	9.1 ± 0.5	47.0 ± 5.6	5.1 ± 1.3
3	D ₂₀ - <i>shell</i> -(D ₄₀ - <i>co</i> -E ₄)	14.2 ± 0.6	90.7 ± 26.6	8.4 ± 2.6

3.1.3. Αστεροειδή Ομοπολυμερή του TEGMA

3.1.3.1. Σύνθεση

Η τρίτη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα βασισμένα στο υδρόφιλο μη-ιονιζόμενο μονομερές TEGMA. Σε αυτή τη σειρά όπως και στις προηγούμενες δύο, η ποσότητα του TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης αυξανόταν υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και σταθερό μήκος του βραχίονα του οποίου όμως ο βαθμός πολυμερισμού ήταν ίσος με 10 αντί με 20, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15.

Κατά το δεύτερο στάδιο του πολυμερισμού, για μικρές ποσότητες μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης (μέχρι και n = 8) σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή, ενώ για μεγαλύτερες ποσότητες, όπου αναμενόταν ο σχηματισμός πλέγματος, αυτός δεν πραγματοποιήθηκε. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το TEGMA, λόγω του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μεγάλου μεγέθους του, δεν είναι αρκετά αποτελεσματικό μονομερές στο μίγμα για τη διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων αλλά και τη σύζευξη των αστεροειδών πολυμερών ώστε να προκύψουν πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος. Αυτό επαληθεύεται και από το γεγονός ότι τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν μεγάλο ποσοστό μη ενσωματωμένων γραμμικών αλυσίδων σε αυτά.

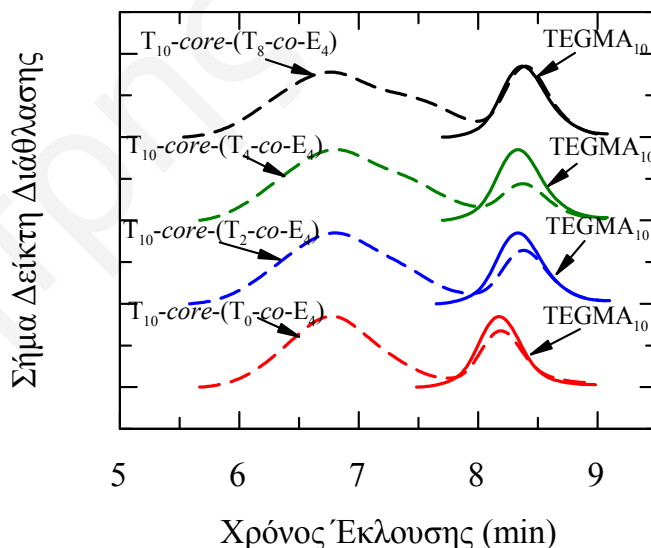


Σχήμα 3.15. Αντίδραση σύνθεσης των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του TEGMA της τρίτης σειράς.

3.1.3.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών

3.1.3.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων

Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων αστεροειδών πολυμερών, που παρασκευάστηκαν με χρήση διαφόρων ποσοτήτων TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης για σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, και των γραμμικών προπομπών τους. Ο Πίνακας 3.11 παρουσιάζει τα μοριακά βάρη και τις πολυδιασπορές των μοριακών βαρών των πολυμερών αυτών.



Σχήμα 3.16. Χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του TEGMA και των γραμμικών προπομπών τους.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.11 και στο Σχήμα 3.16, τα M_n όλων των γραμμικών πολυμερών συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές μοριακών βαρών και παρουσιάζουν μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών, όπως και ήταν αναμενόμενο. Σε αντίθεση με τα γραμμικά πολυμερή, τα τέσσερα αστεροειδή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυμερή εμφανίζουν δικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη να οφείλεται στο αστεροειδές πολυμερές και την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη στις γραμμικές αλυσίδες που δεν ενσωματώθηκαν στον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών. Στα πολυμερή της σειράς αυτής, όπως και στην περίπτωση των υδρόφιλων κατιοντικών αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA της δεύτερης σειράς, και σε αντίθεση με τα αντίστοιχα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή του MMA της πρώτης σειράς, δεν παρατηρήθηκε η εμφάνιση κορυφής σε πολύ μεγάλα μοριακά βάρη που να οφείλεται σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών για καμία από τις γραμμομοριακές αναλογίες μίγματος διασταύρωσης. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο μεγάλο μέγεθος και τη μειωμένη δραστηριότητα του TEGMA.

Πίνακας 3.11. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC) για τους γραμμικούς προπομπούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα TEGMA της τρίτης σειράς.

Αριθμ. Πολυμ.	Αστεροειδές Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI						
		Γραμμικοί Προπομποί				Αστεροειδή Πολυμερή		
		$M_{\theta_{\text{εωρ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_p	M_n	M_w/M_n
1	T _{10-core} -(T _{0-co} -E ₄)	2970	4940	4380	1.17	62100	46500	1.60
2	T _{10-core} -(T _{2-co} -E ₄)	2970	3780	3250	1.18	58500	38100	1.90
3	T _{10-core} -(T _{4-co} -E ₄)	2970	3780	3300	1.16	58500	33500	2.04
4	T _{10-core} -(T _{8-co} -E ₄)	2970	3560	3080	1.15	62100	32900	2.17

Τα τέσσερα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν παρόμοια M_p , ενώ τα M_n τους παρουσίαζαν μικρή μείωση όσο η ποσότητα του TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης μειωνόταν. Λόγω της συμπαγούς δομής των αστεροειδών πολυμερών, τα μοριακά τους βάρη όπως προσδιορίστηκαν με GPC είναι σχετικές τιμές και αρκετά μικρότερες από τις πραγματικές τιμές, και για αυτό τα απόλυτα μέσου βάρους μοριακά βάρη, M_w , και οι απόλυτοι αριθμοί βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκαν με στατική σκέδαση φωτός και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12. Το αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(TEGMA_{8-co}-EGDMA₄) δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστεί με SLS αφού μετά την καταβύθιση και ξήρανσή του δεν ήταν πλέον διαλυτό σε THF, πιθανόν λόγω περαιτέρω διασταύρωσης των αστεροειδών πολυμερών. Τα M_w και ο αριθμός βραχιόνων των υπόλοιπων τριών αστεροειδών πολυμερών, όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF, παρουσίαζαν αύξηση με αύξηση της ποσότητας του TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού με αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα, το μέγεθος του πυρήνα αυξάνεται και επομένως θα σχηματίζονται και μεγαλύτερα αστεροειδή πολυμερή. Το μεγαλύτερο M_w , 280000 g mol⁻¹, το παρουσίασε το αστεροειδές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυμερές μεγάλου πυρήνα TEGMA_{10-core}-(TEGMA_{4-co}-EGDMA₄), που έχει και το μεγαλύτερο πυρήνα, ενώ το μικρότερο M_w , 198000 g mol⁻¹, παρουσίασε το απλό αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(TEGMA_{0-co}-EGDMA₄), που έχει και το μικρότερο πυρήνα.

Πίνακας 3.12. Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα τρία υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα TEGMA της τρίτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF.

Αριθμός Πολυμερούς	Αστεροειδές Πολυμερές	M_w Βραχίονα	Αποτελέσματα SLS σε THF	
			M_w	Αριθμός Βραχιόνων
1	T _{10-core} -(T _{0-co} -E ₄)	6490	198000	31
2	T _{10-core} -(T _{2-co} -E ₄)	5600	254000	45
3	T _{10-core} -(T _{4-co} -E ₄)	6310	280000	44

3.1.3.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες

Τα υδρόφιλα αστεροειδή πολυμερή του TEGMA, με εξαίρεση το αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(TEGMA_{8-co}-EGDMA₄) το οποίο ήταν αδιάλυτο σε όλους τους διαλύτες, χαρακτηρίστηκαν ως προς τις υδροδυναμικές τους ακτίνες (R_h) σε THF και H₂O με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός. Στον Πίνακα 3.13 παρουσιάζονται οι R_h στους δύο διαλύτες.

Πίνακας 3.13. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών TEGMA της τρίτης σειράς, όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF και H₂O.

Αριθμός Πολυμερούς	Αστεροειδές Πολυμερές	R_{theor} (nm)	Αποτελέσματα DLS	
			R_h (nm)	
			THF	H ₂ O
1	T _{10-core} -(T _{0-co} -E ₄)	4.5	9.3	11.8
2	T _{10-core} -(T _{2-co} -E ₄)	5.1	10.6	14.5
3	T _{10-core} -(T _{4-co} -E ₄)	5.6	44.6	60.4

Από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός των αστεροειδών πολυμερών στους δύο διαλύτες παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνει με αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, και συμφωνεί με τα αποτελέσματα από την SLS, αφού με αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα, το μέγεθος του πυρήνα αυξάνεται και επομένως θα σχηματίζονται και μεγαλύτερα αστεροειδή πολυμερή. Συγκρίνοντας τις πειραματικές ακτίνες με τις θεωρητικά αναμενόμενες (οι οποίες υπολογίστηκαν όπως περιγράφεται πιο πάνω, βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99) παρατηρείται ότι οι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πειραματικές είναι αρκετά μεγαλύτερες (2 ή 3 φορές) κάτι που πιθανόν να οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτο, στο σχηματισμό συσσωματωμάτων κάτι όμως που δεν επιβεβαιώνεται από τη στατική σκέδαση φωτός, όπου θα έπρεπε να εμφανίζεται μία έντονη κορυφή σε πολύ μεγάλα μοριακά βάρη λόγω της μεγαλύτερης σκέδασης από τα μεγαλύτερα σωματίδια. Δεύτερο, στην παρουσία του ογκώδους μονομερούς στον πυρήνα που μειώνει την πυκνότητα διασταύρωσης και έχει σαν αποτέλεσμα την πιο χαλαρή δομή και την περαιτέρω διόγκωση του πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών. Παρατηρείται επίσης ότι οι ακτίνες σε H₂O είναι μεγαλύτερες από ό,τι σε THF επειδή το TEGMA είναι ένα υδρόφιλο μονομερές με αποτέλεσμα τα αστεροειδή πολυμερή του να διογκώνονται περισσότερο.

3.1.4. Αστεροειδή και Πλέγματα Συμπολυμερών TEGMA-MMA

3.1.4.1. Σύνθεση

Η τέταρτη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από ένα υδρόφιλο αστεροειδές πολυμερές βασισμένο στο TEGMA και έξι αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στο υδρόφιλο μονομερές TEGMA και το υδρόφοβο MMA. Για τη σύνθεση των πολυμερών της σειράς αυτής χρησιμοποιήθηκε στο μίγμα διασταύρωσης το μονομερές MMA, η ποσότητα του οποίου αυξανόταν υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και σταθερό μήκος του βραχίονα PTEGMA με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 10, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17.

Η σύνθεση της τέταρτης σειράς πολυμερών αποτελεί συνέχεια της τρίτης αφού ήταν επιθυμητή η παρασκευή πλεγμάτων βασισμένων στο μονομερές TEGMA. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, λόγω του μεγάλου μεγέθους του TEGMA, το οποίο δεν ήταν αρκετά αποτελεσματικό μονομερές στο μίγμα για το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος, στην παρούσα σύνθεση επίσης διατηρήθηκε μικρό το μήκος του βραχίονα, TEGMA₁₀, αλλά σαν μονομερές στο μίγμα διασταύρωσης χρησιμοποιήθηκε το πιο μικρό και πιο δραστικό MMA και ακόμα χρησιμοποιήθηκαν 6 αντί 4 μονάδες διασταυρωτή EGDMA.

TBABB
THF $\xrightarrow{10 \text{ TEGMA}}$ TEGMA₁₀ $\xrightarrow{n \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}$ TEGMA₁₀-*b*-(MMA_{*n*}-*co*-EGDMA_{*n*}) *n* = 0, 3, 6, 12, 30, 45, 60
1 MTS

Σχήμα 3.17. Αντίδραση σύνθεσης των αμφιφιλικών συμπολυμερών του TEGMA και MMA της τέταρτης σειράς.

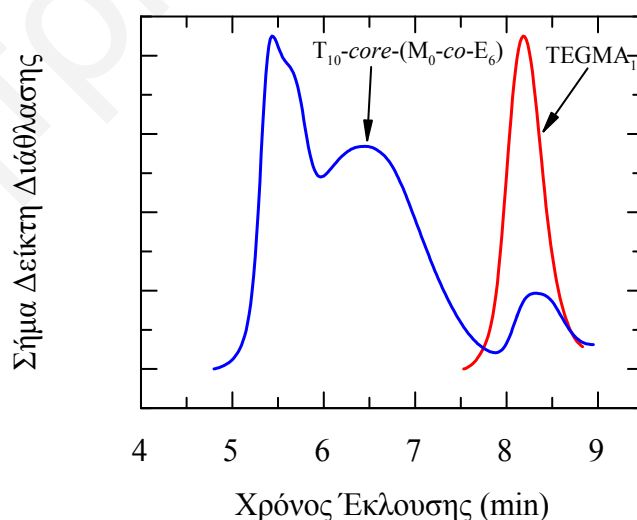
Το μικρό μήκος του βραχίονα, η μεγαλύτερη ποσότητα διασταυρωτή αλλά και το MMA σαν μονομερές στο μίγμα διασταύρωσης είχαν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μόνο πολυμερικών πλεγμάτων με εξαίρεση το απλό αστεροειδές πολυμερές.

Σε αυτή τη σειρά πολυμερών ανήκει και το αμφιφιλικό πλέγμα TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆). Στη σύνθεση αυτή χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο TEGMA για να επιτευχθεί μεγαλύτερη καθαρότητα. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μία μεγάλη αναλογία MMA / EGDMA για να είναι αποτελεσματικότερη η διασταύρωση των ογκωδών βραχιόνων PTEGMA και ο σχηματισμός πλέγματος.

3.1.4.2. Χαρακτηρισμός του Αστεροειδούς Πολυμερούς

3.1.4.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμός Βραχιόνων

Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των μοριακών βαρών του μοναδικού αστεροειδούς πολυμερούς της σειράς αυτής, του οποίου ο πυρήνας αποτελείται μόνο από διασταυρωτή, και του γραμμικού προπομπού του, όπως προέκυψαν από GPC-RI και GPC-SLS. Όπως φαίνεται από το χρωματογράφημα GPC-RI, στο Σχήμα 3.18, το αστεροειδές πολυμερές εμφανίζει τρικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή που εμφανίζεται σε μεγάλους χρόνους έκλουσης να οφείλεται στις γραμμικές αλυσίδες που δεν έχουν ενσωματωθεί στο αστεροειδές πολυμερές, την κορυφή στους αμέσως μικρότερους χρόνους στο αστεροειδές πολυμερές και την κορυφή στους πολύ μικρούς χρόνους έκλουσης στα μεγάλα συσσωματώματα που οφείλονται στη σύζευξη αστεροειδών πολυμερών.



Σχήμα 3.18. Χρωματογράφημα GPC του αστεροειδούς πολυμερούς και του γραμμικού προπομπού του.

Το M_n του γραμμικού πολυμερούς ήταν διπλάσιο από τη θεωρητικά αναμενόμενη τιμή του μοριακού βάρους λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή, αλλά παρουσίαζε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών, όπως και ήταν αναμενόμενο. Το μοριακό βάρος ($M_n=533000 \text{ g mol}^{-1}$) των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται από τη σύζευξη αστεροειδών πολυμερών ήταν δέκα φορές μεγαλύτερο από το μοριακό βάρος ($M_n=56800 \text{ g mol}^{-1}$) του αστεροειδούς πολυμερούς.

Το απόλυτο μέσου βάρους μοριακό βάρος, M_w , και οι απόλυτοι αριθμοί βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς προσδιορίστηκαν με στατική σκέδαση φωτός και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.14. Το απόλυτο μοριακό βάρος του αστεροειδούς πολυμερούς βρέθηκε να είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερο από το σχετικό μοριακό βάρος που προσδιορίστηκε από το GPC-RI και έδωσε ένα μεγάλο αριθμό βραχιόνων, ίσο με 318.

Πίνακας 3.14. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμοί βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς της τέταρτης σειράς.

Πολυμερές	$M_{\text{θεωρ}}$	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			Αποτελέσματα GPC-SLS		
		M_p	M_n	M_w/M_n	M_w Βραχίονα	M_w	Αριθμός Βραχιόνων
TEGMA ₁₀	2970	5050	4370	1.15	----	----	----
T _{10-core} -(M _{0-co} -E ₆)	----	704000 113000 3970	533000 56800 3160	1.10 1.74 1.16	7060	2247000	318

3.1.4.2.2. Υδροδυναμική Ακτίνα

Το αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(MMA_{0-co}-EGDMA₆) χαρακτηρίστηκε και ως προς την υδροδυναμική του ακτίνα (R_h) μόνο σε διαλύτη THF, αφού ήταν αδιάλυτο σε H₂O, με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός. Οι υδροδυναμικές ακτίνες που προέκυψαν για το δείγμα αυτό φαίνονται στον Πίνακα 3.15. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τρεις κατανομές μεγεθών. Η μικρή ακτίνα οφείλεται στο αστεροειδές πολυμερές και συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (λίγο μικρότερη, όπως και ήταν αναμενόμενο). Οι άλλες δύο μεγάλες ακτίνες οφείλονται στα σωματίδια που προέκυψαν από σύζευξη των αστεροειδών πολυμερών, κάτι που επαληθεύεται και από το χρωματογράφημα GPC του αστεροειδούς αυτού.

Πίνακας 3.15. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για το αστεροειδές πολυμερές TEGMA_{10-core}-(MMA_{0-co}-EGDMA₆) της τέταρτης σειράς, όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.

Αστεροειδές Πολυμερές	R_{theor} (nm)	Αποτέλεσμα DLS
		R_h (nm) σε THF
T _{10-core} -(M _{0-co} -E ₆)	8.4	7.8, 44.8, 123.3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1.4.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.1.4.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα

Στη σειρά αυτή παρασκευάστηκαν έξι αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος με γραμμομοριακές αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή από 3/6 ως 60/6. Συντέθηκε επίσης και ένα πολυμερικό πλέγμα με βραχίονες TEGMA₂₀ και μίγμα διασταύρωσης με γραμμομοριακή αναλογία MMA / EGDMA, 60/6. Στον Πίνακα 3.16 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών και του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI. Όλα τα γραμμικά πρόδρομα TEGMA₁₀ παρουσίαζαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, και τα M_n τους βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη (2970 g mol⁻¹). Αντίθετα, το γραμμικό πρόδρομο TEGMA₂₀ παρουσίασε ελαφρώς μεγαλύτερο M_n από το θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος (5840 g mol⁻¹) που οφείλεται σε μερική απενεργοποίηση του εκκινητή.

Πίνακας 3.16. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς.

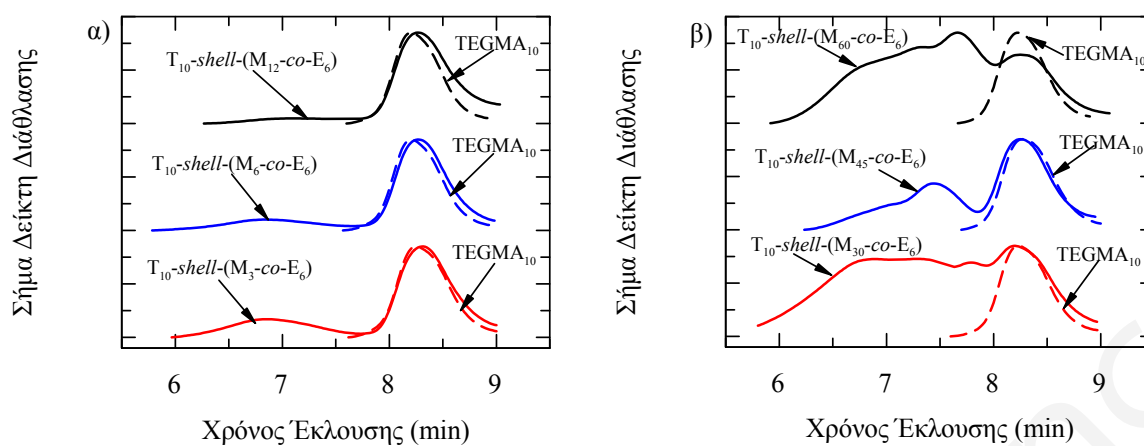
Αριθ. Πλέγ.	Δείγμα	Χημικός Τύπος	% Εκχυλίσ.	% Γραμμ. Πολυμ.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
					M_p	M_n	M_w/M_n
1	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4480	3460	1.20
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{3-co} -E ₆)	13.0	75.6	53700 3970	40400 3280	1.51 1.19
2	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4900	3830	1.18
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{6-co} -E ₆)	15.0	80.2	57000 4340	42200 3500	1.71 1.20
3	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4900	3930	1.16
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{12-co} -E ₆)	9.0	91.6	35300 4340	42400 3220	1.21 1.23
4	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4610	3660	1.17
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	12.0	37.0	43400 4900	48400 3550	2.84 1.13
5	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4340	3430	1.17
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{45-co} -E ₆)	8.0	58.1	18800 4480	22900 3570	1.47 1.16
6	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₁₀	----	100	4610	3830	1.15
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{10-shell} -(M _{60-co} -E ₆)	7.0	30.0	12800 4480	20300 2480	1.89 1.36
7	Γραμμ. Προπομπός	TEGMA ₂₀	----	100	7940	6960	1.17
	Διαλυτό Κλάσμα	T _{20-shell} -(M _{60-co} -E ₆)	19.0	100	7060	5880	1.20

Τα ποσοστά των εκχυλίσμων των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων βρέθηκαν να είναι παρόμοια και να κυμαίνονται μεταξύ 7 και 15 %. Αυτό το σχετικά μικρό ποσοστό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προηγούμενων υδρόφοβων και υδρόφιλων διασταυρωμένων στο κέλυφος πολυμερικών πλεγμάτων και δείχνει ότι σε όλες τις περιπτώσεις το μίγμα διασταύρωσης ήταν αποτελεσματικό για το

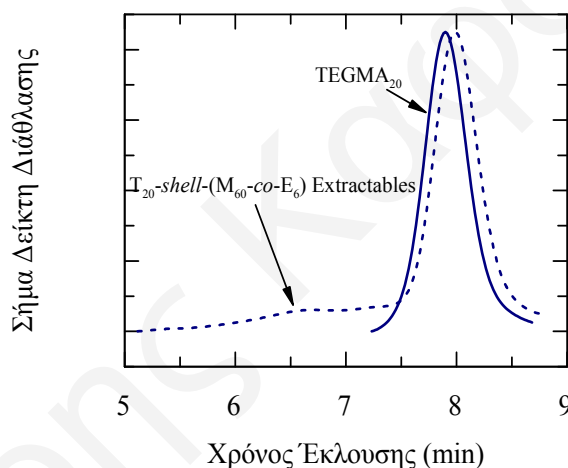
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

σηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων. Αντίθετα, το ποσοστό διαλυτού κλάσματος του αμφιφιλικού πλέγματος με βραχίονες TEGMA₂₀ ήταν ελαφρώς μεγαλύτερο κάτι που οφείλεται στη πολύ μικρότερη συνολική πυκνότητα διασταύρωσης του πλέγματος και στους μεγαλύτερους και ογκωδέστερους βραχίονες που παρεμποδίζουν στερικά τη διασταύρωση.

Στα Σχήματα 3.19 και 3.20 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων. Από τα αποτελέσματα του GPC-RI για τα εκχυλίσματα των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων παρατηρήθηκε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το κλάσμα του μη ενσωματωθέντος πολυμερούς αποτελείται τόσο από γραμμικά όσο και από διακλαδισμένα πολυμερή. Στα πολυμερικά πλέγματα με τις μικρότερες γραμμομοριακές αναλογίες MMA / EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης ($\leq 12/6$) παρατηρήθηκε ένα μεγάλο ποσοστό γραμμικού πολυμερούς στα εκχυλίσματα ($>75\%$) και το οποίο αυξανόταν από 75.6 σε 91.6 % (Πίνακας 3.16) όσο η γραμμομοριακή αναλογία MMA / EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης αυξανόταν. Το μοριακό βάρος των διακλαδισμένων πολυμερών που περιέχονται στα εκχυλίσματα παρουσίαζε αύξηση με αύξηση της ποσότητας του MMA στο μίγμα διασταύρωσης με το μικρότερο M_n να ισούται με 40400 g mol⁻¹ και το μεγαλύτερο με 42400 g mol⁻¹. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της αύξησης και του μεγέθους του πυρήνα του διακλαδισμένου πολυμερούς με την αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Αντίθετα, στα πολυμερικά πλέγματα με τις μεγαλύτερες ποσότητες μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης ($\geq 30/6$) παρατηρήθηκε μικρότερο ποσοστό γραμμικού πολυμερούς στα εκχυλίσματα ($<58\%$) και παρουσίαζε μέγιστο όσο η ποσότητα του MMA αυξανόταν. Μία άλλη διαφορά που παρουσίαζαν τα εκχυλίσματα των πλεγμάτων αυτών είναι το γεγονός ότι τα διακλαδισμένα πολυμερή των εκχυλίσμων των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες MMA / EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης παρουσίαζαν τριδιάσπαρτη κατανομή μοριακών βαρών, σε αντίθεση με τα διακλαδισμένα πολυμερή των εκχυλίσμων των πλεγμάτων που συντέθηκαν με μικρές αναλογίες μίγματος διασταύρωσης και παρουσίαζαν μονοδιάσπαρτη κατανομή μοριακών βαρών. Αντίθετα, για τα εκχυλίσματα του πλέγματος TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆) παρατηρήθηκε μόνο μία κορυφή που οφείλεται στις γραμμικές πρόδρομες αλυσίδες του PTEGMA.



Σχήμα 3.19. Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων α) με μικρές και β) με μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες MMA/EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης.



Σχήμα 3.20. Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών του πολυμερικού πλέγματος TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆).

3.1.4.3.2. Απόλυτα Μοριακά Βάρη, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Σύσταση Διαλυτού Κλάσματος

Λόγω της παρουσίας διακλαδισμένων πολυμερών στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GPC-SLS και DLS σε THF για τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους και της υδροδυναμικής ακτίνας των διακλαδισμένων πολυμερών. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού τους φαίνονται στους Πίνακες 3.17 και 3.18.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.17. Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα διακλαδισμένα πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	M_w Βραχίονα	Αποτελέσματα GPC-SLS		
			M_w	Αριθμός Βραχιόνων	M_w/M_n
1	$T_{10-shell-(M_3-co-E_6)}$	6230	155000	25	2.34
2	$T_{10-shell-(M_6-co-E_6)}$	7240	247000	34	2.40
3	$T_{10-shell-(M_{12-co-E_6})}$	8210	549000	67	2.47
4	$T_{10-shell-(M_{30-co-E_6})}$	10300	98000	10	6.38
5	$T_{10-shell-(M_{45-co-E_6})}$	11700	45000	4	2.25
6	$T_{10-shell-(M_{60-co-E_6})}$	15000	43500	3	1.91

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με στατική σκέδαση φωτός συμφωνούν με τα αποτελέσματα του GPC-SLS. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων παρουσιάζουν μέγιστο όταν η ποσότητα του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης αυξάνεται με το μικρότερο μοριακό βάρος να εμφανίζεται για το διαλυτό κλάσμα του πλέγματος $TEGMA_{10-shell-(MMA_{60-co-EGDMA_6)}$, 43500 g mol^{-1} , και το μεγαλύτερο μοριακό βάρος για το πλέγμα $TEGMA_{10-shell-(MMA_{12-co-EGDMA_6)}$, $549000 \text{ g mol}^{-1}$. Η εμφάνιση του μεγίστου στα μοριακά βάρη συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τα αστεροειδή ομοπολυμερή του MMA της πρώτης σειράς και τα αστεροειδή ομοπολυμερή του DMAEMA της δεύτερης σειράς. Το μέγιστο αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς, υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή, ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης αυξάνεται, ενώ η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται. Επομένως, η αύξηση της ποσότητας του MMA στο μίγμα διασταύρωσης προκαλεί ανταγωνιστικά φαινόμενα που επηρεάζουν τον αριθμό βραχιόνων, το οποίο και οδηγεί στο παρατηρούμενο μέγιστο.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι οι αριθμοί βραχιόνων στα διακλαδισμένα πολυμερή των εκχυλίσμων των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακές αναλογίες MMA / EGDMA από 30/6 ως 60/6 ήταν πολύ μικρότεροι από ότι στα διακλαδισμένα πολυμερή των εκχυλίσμων των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακές αναλογίες MMA / EGDMA από 3/6 ως 12/6. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι η πυκνότητα διασταύρωσης στον πυρήνα του αστεροειδούς πολυμερούς μειώνεται σημαντικά για αυτές τις μεγάλες ποσότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης.

Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με DLS παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα παρουσίαζαν πολλαπλές κατανομές μεγεθών και αυτό είναι αναμενόμενο αφού τα εκχυλίσματα των πολυμερικών πλεγμάτων αποτελούνται από πολυμερή διαφόρων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μεγεθών τα οποία δεν έχουν ενσωματωθεί στα πλέγματα. Αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα του GPC-RI όπου εμφανίζονται πολλαπλές κορυφές, και πολύ πλατιές κατανομές μοριακών βαρών όταν τα πλέγματα παρασκευάζονται με μεγάλες περιεκτικότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης, οι οποίες αντιστοιχούν σε γραμμικά πολυμερή, αστεροειδή και διακλαδισμένα πολυμερή με μικρό και μεγάλο αριθμό βραχιόνων και συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών.

Πίνακας 3.18. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	R_{theor} (nm)	Αποτελέσματα DLS
			R_h (nm) σε THF
1	T _{10-shell} -(M _{3-co} -E ₆)	7.5	13.6 , 59.3
2	T _{10-shell} -(M _{6-co} -E ₆)	9.3	9.6, 31.4, 86.8
3	T _{10-shell} -(M _{12-co} -E ₆)	11.4	6.4, 82.3
4	T _{10-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	14.4	10.9 , 47.5
5	T _{10-shell} -(M _{45-co} -E ₆)	18.9	5.6 , 77.8
6	T _{10-shell} -(M _{60-co} -E ₆)	27.1	6.4, 124.7

Στον Πίνακα 3.18 παρουσιάζονται οι υδροδυναμικές ακτίνες των κυριότερων κορυφών. Οι μικρές ακτίνες αντιστοιχούν σε αστεροειδή πολυμερή, που σε αρκετές περιπτώσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (η οποία υπολογίστηκε όπως περιγράφετε πιο πάνω, βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99), ενώ οι μεγαλύτερες σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών. Οι υδροδυναμικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων TEGMA_{10-shell}-(MMA_{45-co}-EGDMA₆) και TEGMA_{10-shell}-(MMA_{60-co}-EGDMA₆) ήταν πολύ μικρότερες από τις θεωρητικές τιμές, κάτι που βρίσκεται ποιοτικά σε συμφωνία με τα μικρότερα μοριακά βάρη που παρουσίασαν αυτά τα δείγματα.

Το διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων χαρακτηρίστηκε και με ¹H NMR για προσδιορισμό της σύστασης των πολυμερών. Στα φάσματα ¹H NMR των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων TEGMA_{10-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆), TEGMA_{10-shell}-(MMA_{45-co}-EGDMA₆) και TEGMA_{10-shell}-(MMA_{60-co}-EGDMA₆) εμφανίζεται μία καινούρια κορυφή στα 3.58 ppm, η οποία οφείλεται στο MMA που βρίσκεται στον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών. Αντίθετα, η κορυφή αυτή απουσιάζει από τα φάσματα των εκχυλίσμων των πλεγμάτων που συντέθηκαν με μικρότερες περιεκτικότητες του μίγματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

διασταύρωσης σε μονομερές. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής οφείλεται πιθανόν στην αύξηση του μεγέθους του πυρήνα του αστεροειδούς πολυμερούς αλλά και στο γεγονός ότι με αύξηση της ποσότητας του MMA μειώνεται και η πυκνότητα διασταύρωσης με αποτέλεσμα οι πυρήνες να διογκώνονται περισσότερο και οι μονάδες των μονομερών να είναι ευκίνητες και να δίνουν πιο καθαρό σήμα στο $^1\text{H NMR}$. Επίσης, η απουσία κορυφής που αντιστοιχεί στις μονάδες του MMA στα εκχυλίσματα των πλεγμάτων με γραμμομοριακές αναλογίες MMA / EGDMA από 3/6 ως και 12/6 οφείλεται και στο γεγονός ότι το διαλυτό κλάσμα τους αποτελείται σε ένα μεγάλο ποσοστό από γραμμικές αλυσίδες PTEGMA (< 75 %).

Στον Πίνακα 3.19 δίνονται οι θεωρητικά αναμενόμενες, οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές και οι πειραματικά προσδιορισθείσες από $^1\text{H NMR}$ συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών TEGMA-MMA του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων. Οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές της σύστασης των πολυμερών του διαλυτού κλάσματος σε MMA λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι τα εκχυλίσματα αποτελούνται τόσο από γραμμικά όσο και από αστεροειδή πολυμερή. Επομένως, οι τιμές αυτές υπολογίζονται με βάση το ποσοστό των γραμμικών και αστεροειδών πολυμερών στο διαλυτό κλάσμα. Για τον υπολογισμό της σύστασης των αστεροειδών πολυμερών επιλέγηκαν η χαρακτηριστική κορυφή του TEGMA στα 4.07 ppm (2 πρωτόνια) και η χαρακτηριστική κορυφή του MMA στα 3.58 ppm (3 πρωτόνια).

Πίνακας 3.19. Σύσταση των αστεροειδών πολυμερών TEGMA-MMA στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων της τέταρτης σειράς.

Αριθμός Πλέγματος	Χημικός Τύπος	% mol σύσταση σε MMA		
		Θεωρητικό Πλέγματος	Διορθωμένο Θεωρητικό	Πειραματικό, $^1\text{H NMR}$
1	T _{10-shell} -(M _{3-co} -E ₆)	15.8	3.8	0
2	T _{10-shell} -(M _{6-co} -E ₆)	27.3	5.4	0
3	T _{10-shell} -(M _{12-co} -E ₆)	42.8	3.6	0
4	T _{10-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	65.2	33.1	52.5
5	T _{10-shell} -(M _{45-co} -E ₆)	73.7	17.0	40.7
6	T _{10-shell} -(M _{60-co} -E ₆)	78.9	38.2	54.6
7	T _{20-shell} -(M _{60-co} -E ₆)	25.0	0.0	0.0

* Λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία γραμμικού (καθαρό ομοπολυμερές TEGMA) και αστεροειδούς (σύσταση ίση με τη θεωρητική του πλέγματος) όπως αυτή προσδιορίστηκε με GPC.

Οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις σε MMA για τα τρία πολυμερικά πλέγματα TEGMA_{10-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆), TEGMA_{10-shell}-(MMA_{45-co}-EGDMA₆) και TEGMA_{10-shell}-(MMA_{60-co}-EGDMA₆) του Πίνακα 3.19 εμφανίζονται όπως είναι αναμενόμενο μεταξύ των θεωρητικά αναμενόμενων και των διορθωμένων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

θεωρητικών τιμών, κάτι που οφείλεται στη παρουσία των γραμμικών αλυσίδων PTEGMA στο διαλυτό κλάσμα. Αντίθετα, η πειραματικά προσδιορισθείσα σύσταση για το πολυμερικό πλέγμα TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆) ήταν μικρότερη από τη θεωρητικά αναμενόμενη αλλά συμφωνεί με τη διορθωμένη θεωρητική τιμή, αφού σε αυτή την περίπτωση το διαλυτό κλάσμα αποτελείται κατά κύριο λόγο από γραμμικές αλυσίδες PTEGMA και επομένως δεν θα εμφανίζεται κορυφή στο ¹H NMR που να αντιστοιχεί στις μονάδες του MMA.

3.1.4.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα TEGMA-MMA χαρακτηρίστηκαν και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους τόσο σε THF όσο και H₂O. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.20.

Πίνακας 3.20. Βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων TEGMA-MMA της τέταρτης σειράς σε THF και H₂O.

Αριθμός Πλέγματος	Χημικός Τύπος	Βαθμοί Διόγκωσης	
		THF	H ₂ O
1	T ₁₀ -shell-(M ₃ -co-E ₆)	6.93 ± 0.02	2.64 ± 0.01
2	T ₁₀ -shell-(M ₆ -co-E ₆)	7.23 ± 0.10	2.24 ± 0.01
3	T ₁₀ -shell-(M ₁₂ -co-E ₆)	5.55 ± 0.06	1.53 ± 0.01
4	T ₁₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	12.5 ± 0.64	2.33 ± 0.03
5	T ₁₀ -shell-(M ₄₅ -co-E ₆)	8.47 ± 0.03	1.79 ± 0.12
6	T ₁₀ -shell-(M ₆₀ -co-E ₆)	6.80 ± 0.02	1.67 ± 0.04
7	T ₂₀ -shell-(M ₆₀ -co-E ₆)	6.09 ± 0.08	5.37 ± 0.05

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των βαθμών διόγκωσης σε THF παρατηρείται ότι οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 5.5 και 12.5. Είναι σχετικά μικροί βαθμοί διόγκωσης και συμφωνούν με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις του ποσοστού των εκχυλίσμων. Ο μικρότερος βαθμός διόγκωσης που παρουσιάζει το πολυμερικό πλέγμα TEGMA₁₀-shell-(MMA₁₂-co-EGDMA₆) υποδεικνύει ότι η συγκεκριμένη αναλογία μίγματος διασταύρωσης είναι η πιο αποτελεσματική στο σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων. Αντίθετα, το πλέγμα TEGMA₁₀-shell-(MMA₃₀-co-EGDMA₆) που παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης υποδεικνύει ότι το μίγμα διασταύρωσης που χρησιμοποιήθηκε στην περίπτωση αυτή είναι το λιγότερο αποτελεσματικό για το σχηματισμό πλέγματος.

Συγκρίνοντας τους βαθμούς διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων σε THF και H₂O παρατηρούμε ότι ποιοτικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά διόγκωσης στους δύο διαλύτες, όμως παρουσιάζουν μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε THF. Αυτό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

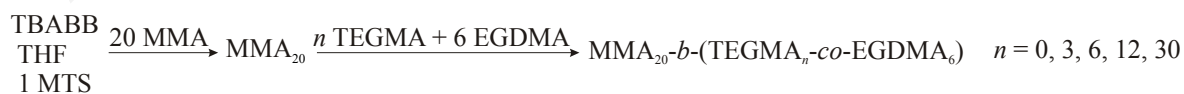
οφείλεται στο γεγονός ότι το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή, ενώ το H₂O είναι καλός διαλύτης για το TEGMA και κακός διαλύτης για το MMA. Επομένως, τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα θα βρίσκονται σε συρρικνωμένη μορφή σε υδατικό διάλυμα. Εξετάζοντας τώρα τους βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων στο νερό, παρατηρείται ελάττωση τους με αύξηση της ποσότητας του υδρόφοβου MMA στο μίγμα διασταύρωσης, όπως και θα αναμενόταν. Αντίθετα, το αμφιφιλικό πλέγμα TEGMA₂₀-*shell*-(MMA₆₀-*co*-EGDMA₆) παρουσίασε αρκετά μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης στο νερό γεγονός που οφείλεται στο ότι το υδρόφιλο TEGMA βρίσκεται ελεύθερο στους βραχίονες του πλέγματος με αποτέλεσμα το πλέγμα αυτό να μπορεί να διογκώνεται περισσότερο.

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των πολυμερικών πλεγμάτων της σειράς αυτής, για γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς προς διασταυρωτή στο μίγμα διασταύρωσης ίση με 12/6, βρέθηκαν το λιγότερο ποσοστό σε εκχυλίσμα, οι μικρότεροι βαθμοί διόγκωσης σε H₂O και THF, το μικρότερο ποσοστό αστεροειδών πολυμερών στα εκχυλίσμα αλλά με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Επομένως, αυτή είναι η καλύτερη αναλογία μίγματος διασταύρωσης ώστε οι ενεργοί πυρήνες των αστεροειδών πολυμερών να έχουν το κατάλληλο μέγεθος και πυκνότητα διασταύρωσης που θα οδηγήσει στη σύζευξή τους και το σχηματισμό πλέγματος.

3.1.5. Αστεροειδή και Πλέγματα Συμπολυμερών MMA-TEGMA

3.1.5.1. Σύνθεση

Τρία αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή και τρία αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στα μονομερή MMA και TEGMA αποτελούν την πέμπτη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής. Στην σειρά αυτή, οι βραχίονες PMMA με σταθερό βαθμό πολυμερισμού 20 που παρασκευάστηκαν στο πρώτο στάδιο της σύνθεσης διασταυρώθηκαν στο δεύτερο στάδιο με μίγμα διασταύρωσης αποτελούμενο από TEGMA και EGDMA όπου η ποσότητα του μονομερούς αυξανόταν υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.21.



Σχήμα 3.21. Αντίδραση σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυμερών της πέμπτης σειράς MMA-TEGMA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για μικρές ποσότητες μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα, ενώ για μεγαλύτερες ποσότητες, όπου αναμενόταν ο σχηματισμός πλεγμάτων, αυτό δεν πραγματοποιήθηκε. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι το TEGMA, λόγω του μεγάλου μεγέθους του, δεν είναι αρκετά αποτελεσματικό μονομερές στο μίγμα διασταύρωσης για τη διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων αλλά και τη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών πολυμερών ώστε να προκύψουν πλέγματα. Επίσης μπορεί να οφείλεται στο ότι το διάλυμα γίνεται πιο αραιό όσο αυξάνεται η ποσότητα του TEGMA στο μίγμα, επειδή το TEGMA προστίθεται στην αντίδραση σαν διάλυμα 50% σε THF, με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας διασταύρωσης που οδηγεί στην αναποτελεσματικότητα της διασταύρωσης και του σχηματισμού πολυμερικού πλέγματος.

3.1.5.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών

3.1.5.2.1. Μοριακά Βάρη

Μετά από χρωματογραφία GPC-RI των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους λήφθηκαν τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 3.21.

Πίνακας 3.21. Μοριακά βάρη των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους όπως προκύπτουν από το GPC-RI.

Αριθμός Πολυμερούς	Πολυμερές	$M_{\text{θεωρ.}}$	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
			M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA ₂₀	2100	2850	2390	1.17
	M _{20-core} -(T _{12-co} -E ₆) 10 min	-----	79900	33200	3.79
	M _{20-core} -(T _{12-co} -E ₆) 30 min	-----	688200 101200	677522 34700	1.04 2.99
2	MMA ₂₀	2100	3720	2300	1.45
	M _{20-core} -(T _{30-co} -E ₆) 10 min	-----	18300	9860	2.18
	M _{20-core} -(T _{30-co} -E ₆) 30 min	-----	23900	23000	1.85

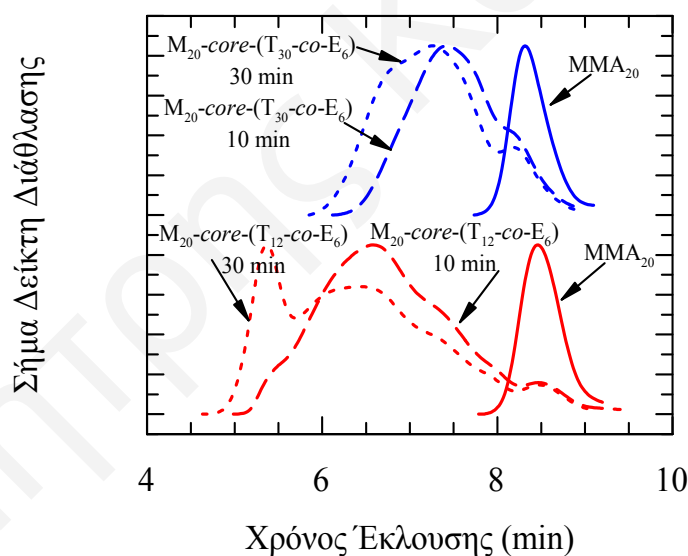
Από τον πιο πάνω πίνακα παρατηρείται ότι μετά την προσθήκη μίγματος TEGMA / EGDMA σημειώθηκε αύξηση του μοριακού βάρους των πολυμερών, όπως ήταν αναμενόμενο αφού τα γραμμικά πολυμερή διασυνδέονται σχηματίζοντας αστεροειδή πολυμερή. Τα πειραματικά μοριακά βάρη των γραμμικών πολυμερών βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα. Επίσης, παρατηρείται ότι τα γραμμικά πολυμερή έχουν στενή κατανομή MB (<1.2), σε αντίθεση με τα αστεροειδή πολυμερή που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

έχουν πλατειές κατανομές (>1.6). Αυτό συμβαίνει διότι τα γραμμικά πολυμερή ακολουθούν κατανομή Poisson ενώ τα αστεροειδή πολυμερή όχι. Από τα αποτελέσματα GPC για τα αστεροειδή πολυμερή παρατηρείται ότι η κατανομή των μοριακών βαρών τους είναι δικόρυφη [$M_{20}\text{-core-(T}_{30}\text{-co-E}_6$)] ή ακόμα και τρικόρυφη [$M_{20}\text{-core-(T}_{12}\text{-co-E}_6$)], με την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη να οφείλεται στο μη ενσωματωμένο γραμμικό πολυμερές, την κορυφή στα μεγαλύτερα μοριακά βάρη να οφείλεται στο αστεροειδές πολυμερές, ενώ την κορυφή στα πολύ μεγάλα μοριακά βάρη να οφείλεται σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών.

Συγκρίνοντας τα δύο αστεροειδή πολυμερή παρατηρείται ότι το αστεροειδές πολυμερές με μεγαλύτερο ποσοστό TEGMA στον πυρήνα παρουσιάζει μικρότερο μοριακό βάρος από το αστεροειδές πολυμερές με το μικρότερο ποσοστό TEGMA. Αυτό οφείλεται στο ότι με αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης, η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται με αποτέλεσμα ο πυρήνας να ενσωματώνει λιγότερους βραχίονες.

Στο Σχήμα 3.22 φαίνονται τα χρωματογραφήματα GPC από τη σύνθεση των δύο αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών μαζί με τους γραμμικούς προπομπούς τους.



Σχήμα 3.22. Χρωματογραφήματα GPC των δύο αστεροειδών πολυμερών μετά από χρόνους πολυμερισμού 10 και 30 min, αντίστοιχα, και των γραμμικών προπομπών τους.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.22 και τον Πίνακα 3.21 για τα δύο αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή έχει ληφθεί δείγμα από τη φιάλη πολυμερισμού για ανάλυση στο GPC-RI στα 10 και 30 λεπτά μετά από την προσθήκη του μίγματος διασταύρωσης. Παρατηρήθηκε ότι με την πάροδο του χρόνου το μοριακό βάρος του αστεροειδούς

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυμερούς αυξάνεται ελαφρώς ενώ εμφανίζεται και η κορυφή που οφείλεται στα συσσωματώματα των αστεροειδών πολυμερών.

3.1.5.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες

Το αστεροειδές πολυμερές $\text{MMA}_{20}\text{-core-(TEGMA}_{12}\text{-co-EGDMA}_6)$ χαρακτηρίστηκε και ως προς την υδροδυναμική του ακτίνα (R_h) μόνο σε διαλύτη THF, αφού ήταν αδιάλυτο σε H_2O , με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός. Τα άλλα δύο αστεροειδή πολυμερή $\text{MMA}_{20}\text{-core-(TEGMA}_0\text{-co-EGDMA}_6)$ και $\text{MMA}_{20}\text{-core-(TEGMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ δεν ήταν δυνατό να χαρακτηριστούν με DLS αφού μετά την καταβύθιση και ξήρανσή τους δεν ήταν πλέον διαλυτά ούτε σε THF, πιθανόν λόγω περαιτέρω ομοιοπολικής διασύνδεσης των πυρήνων τους. Οι υδροδυναμικές ακτίνες που προέκυψαν για το δείγμα αυτό φαίνονται στον Πίνακα 3.22.

Πίνακας 3.22. Υδροδυναμική ακτίνα του αστεροειδούς πολυμερούς $\text{M}_{20}\text{-core-(T}_{12}\text{-co-E}_6)$ όπως προέκυψε από την DLS σε THF.

Αστεροειδές Συμπολυμερές	Μέγιστη Θεωρητική Ακτίνα (nm)	Υδροδυναμική Ακτίνα (nm)
$\text{M}_{20}\text{-core-(T}_{12}\text{-co-E}_6)$	11.1	10.4, 53.5, 158.8

Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τρεις κατανομές μεγεθών. Η μικρή ακτίνα οφείλεται στο αστεροειδές συμπολυμερές και συμφωνεί σε μεγάλο βαθμό με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (ελαφρά μικρότερη από αυτή, όπως ήταν αναμενόμενο). Οι άλλες δύο μεγάλες ακτίνες οφείλονται στα σωματίδια που προέκυψαν από τη σύζευξη των αστεροειδών συμπολυμερών, κάτι που φαίνεται και στο χρωματογράφημα GPC του αστεροειδούς αυτού συμπολυμερούς.

3.1.5.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.1.5.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα

Στην σειρά αυτή παρασκευάστηκαν δύο αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο πολυμερικά πλέγματα με βραχίονες MMA_{20} και γραμμομοριακές αναλογίες TEGMA/EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης 3/6 και 6/6. Στον Πίνακα 3.23 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών και του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI.

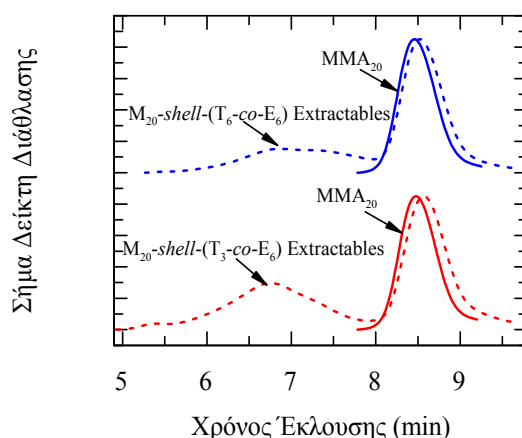
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.23. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσιμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς.

Αριθ. Πλέγ.	Δείγμα	Χημικός Τύπος	% Εκχυλί.	% Γραμμ. Πολυμ.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
					M_p	M_n	M_w/M_n
1	Γραμμ. Προπομπός	MMA_{20}	----	100	2770	2360	1.17
	Διαλυτό Κλάσμα	$M_{20-shell}-(T_3-co-E_6)$	10.0	45.1	57800 2390	37900 1730	2.28 1.34
2	Γραμμ. Προπομπός	MMA_{20}	----	100	2940	2400	1.18
	Διαλυτό Κλάσμα	$M_{20-shell}-(T_6-co-E_6)$	11.0	58.9	49900 2610	26600 1890	2.73 1.31

Τα γραμμικά πρόδρομα των πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, και τα M_n τους βρίσκονταν σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη (2100 g mol^{-1}). Τα ποσοστά των εκχυλίσιμων των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA ήταν 10 και 11 %. Αυτό το σχετικά μικρό ποσοστό βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προηγούμενων διασταυρωμένων στο κέλυφος πολυμερικών πλεγμάτων και δείχνει ότι το μίγμα διασταύρωσης ήταν αποτελεσματικό για το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων.

Στο Σχήμα 3.23 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των δύο πολυμερικών πλεγμάτων. Από τα αποτελέσματα του GPC-RI για τα εκχυλίσιμα των δύο αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA παρατηρήθηκε ότι το κλάσμα του μη ενσωματωθέντος πολυμερούς αποτελείται τόσο από γραμμικά όσο και από αστεροειδή πολυμερή. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι καθώς μειώνεται η πυκνότητα διασταύρωσης (αύξηση της ποσότητας του TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης) το ποσοστό του γραμμικού πολυμερούς αυξάνεται από 45.1% σε 58.9%, ενώ το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών που περιέχονται στα εκχυλίσιμα παρουσιάζει μείωση.



Σχήμα 3.23. Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1.5.3.2. Απόλυτα Μοριακά Βάρη, Υδροδυναμικές Ακτίνες και Σύσταση Διαλυτού Κλάσματος

Λόγω της παρουσίας αστεροειδών πολυμερών στο διαλυτό κλάσμα των δύο πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GPC-SLS και DLS σε THF για τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους και της υδροδυναμικής ακτίνας των αστεροειδών πολυμερών. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού φαίνονται στους Πίνακες 3.24 και 3.25.

Πίνακας 3.24. Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	M_w Βραχίονα	Αποτελέσματα GPC-SLS	
			M_w	Αριθμός Βραχιόνων
1	$M_{20-shell-(T_3-co-E_6)}$	5450	206000	38
2	$M_{20-shell-(T_6-co-E_6)}$	6740	41500	6

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με στατική σκέδαση φωτός συμφωνούν με τα αποτελέσματα του GPC-RI. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων παρουσίαζαν μείωση από $206000 \text{ g mol}^{-1}$ σε 41500 g mol^{-1} καθώς επίσης και οι αριθμοί βραχιόνων μειώνονταν από 38 σε 6 με αύξηση της ποσότητας του TEGMA στο μίγμα διασταύρωσης. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι με προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας TEGMA (50 % διάλυμα σε THF) στο μίγμα διασταύρωσης, η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ενσωματωθούν πολλοί βραχίονες στον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών και έτσι να εμφανίζουν μικρότερο μοριακό βάρος.

Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με DLS παρατηρήθηκε ότι και τα δύο δείγματα παρουσίαζαν πολλαπλές κατανομές μεγεθών και αυτό είναι αναμενόμενο αφού στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων περιέχονται πολυμερή με διαφορετικά μεγέθη τα οποία δεν έχουν ενσωματωθεί στα πλέγματα. Στον Πίνακα 3.25 παρουσιάζονται οι υδροδυναμικές ακτίνες των κυριότερων κορυφών. Οι μικρές ακτίνες αντιστοιχούν σε αστεροειδή πολυμερή, οι οποίες βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα, η οποία υπολογίστηκε όπως περιγράφηκε προηγουμένως, (βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99), ενώ οι μεγαλύτερες σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών. Παρόλο που τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος του πολυμερικού πλέγματος $MMA_{20-shell-(TEGMA_6-co-EGDMA_6)}$ αποτελούνται από πολύ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

λιγότερους βραχίονες και έχουν μικρότερο μοριακό βάρος από τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος του πλέγματος MMA_{20-shell}-(TEGMA_{3-co}-EGDMA₆), τα πρώτα παρουσίασαν μεγαλύτερη υδροδυναμική ακτίνα, λόγω της πιο χαλαρής δομής τους που είναι αποτέλεσμα της μικρότερης πυκνότητας διασταύρωσης.

Πίνακας 3.25. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	R_{theor} (nm)	Αποτελέσματα DLS
			R_h (nm) σε THF
1	M _{20-shell} -(T _{3-co} -E ₆)	8.9	7.4, 19.6, 75.9
2	M _{20-shell} -(T _{6-co} -E ₆)	9.6	8.5, 112.7

Το διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων χαρακτηρίστηκε και με ¹H NMR για προσδιορισμό της σύστασης των πολυμερών. Στον Πίνακα 3.26 δίνονται οι θεωρητικά αναμενόμενες, οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές και οι πειραματικά προσδιορισθείσες από το ¹H NMR συστάσεις σε TEGMA των αστεροειδών συμπολυμερών MMA-TEGMA του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων. Οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές της σύστασης των πολυμερών του διαλυτού κλάσματος σε MMA λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι τα εκχυλίσμα αποτελούνται τόσο από γραμμικά όσο και από αστεροειδή πολυμερή. Για τον υπολογισμό της σύστασης των αστεροειδών πολυμερών επιλέγηκαν η χαρακτηριστική κορυφή του TEGMA στα 4.07 ppm (2 πρωτόνια) και η χαρακτηριστική κορυφή του MMA στα 3.58 ppm (3 πρωτόνια).

Πίνακας 3.26. Σύσταση των αστεροειδών πολυμερών TEGMA-MMA στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς.

Αριθμός Πλέγματος	Χημικός Τύπος	% mol σύσταση σε TEGMA		
		Θεωρητικό Πλέγματος	Διορθωμένο* Θεωρητικό	Πειραματικό, ¹ H NMR
1	M _{20-shell} -(T _{3-co} -E ₆)	13.0	7.1	8.2
2	M _{20-shell} -(T _{6-co} -E ₆)	23.1	9.5	11.0

* Λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία γραμμικού (καθαρό ομοπολυμερές MMA) και αστεροειδούς (σύσταση ίση με τη θεωρητική του πλέγματος) όπως αυτή προσδιορίστηκε με GPC.

Οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις σε TEGMA για τα δύο πολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PMMA εμφανίστηκαν μικρότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες, κάτι που οφείλεται στην παρουσία των γραμμικών αλυσίδων PMMA στο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

διαλυτό κλάσμα των πλεγμάτων αυτών, βρίσκονταν όμως σε αρκετά καλή συμφωνία με τις διορθωμένες τιμές της θεωρητικής σύστασης.

3.1.5.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα δύο αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους τόσο σε THF όσο και H₂O. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.27.

Πίνακας 3.27. Βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων της πέμπτης σειράς σε THF και H₂O.

Αριθμός Πλέγματος	Χημικός Τύπος	Βαθμοί Διόγκωσης	
		THF	H ₂ O
1	M _{20-shell} -(T _{3-co} -E ₆)	6.19	1.86
2	M _{20-shell} -(T _{6-co} -E ₆)	6.22	1.92

Τα δύο αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα παρουσίασαν τους ίδιους περίπου βαθμούς διόγκωσης σε THF, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης για τις μονάδες MMA και TEGMA. Σε αντίθεση με το THF, τα δύο αμφιφιλικά πλέγματα παρουσίασαν μικρότερο βαθμό διόγκωσης στο H₂O, όπως ήταν αναμενόμενο, αφού το νερό είναι εκλεκτικός διαλύτης για τις μονάδες του TEGMA και κακός διαλύτης για τις υδρόφοβες αλυσίδες του MMA, με αποτέλεσμα οι τελευταίες να βρίσκονται σε συρρικνωμένη μορφή. Τα δύο αμφιφιλικά πλέγματα με βραχίονες PMMA παρουσίασαν παρόμοιους και μικρούς βαθμούς διόγκωσης σε νερό αφού έχουν παρόμοια σύσταση σε TEGMA. Οι μικροί βαθμοί διόγκωσης σε νερό που παρουσίασαν τα πλέγματα οφείλεται στη μεγάλη υδροφοβικότητά τους και στο γεγονός ότι το υδρόφιλο TEGMA βρίσκεται διασταυρωμένο με τον υδρόφοβο διασταυρωτή στο κέλυφος.

3.2. Επίδραση βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης

3.2.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA

3.2.1.1. Σύνθεση

Σε αυτή την κατηγορία αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με αυξανόμενο βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης ανήκει η έκτη σειρά πολυμερών, η οποία αποτελείται από τέσσερα υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

και ένα αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα βασισμένα στο MMA. Στη σειρά αυτή το μήκος του βραχίονα αυξανόταν από 0 σε 35 υπό σταθερή σύσταση, 20/4, και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.24.



Σχήμα 3.24. Αντίδραση σύνθεσης των αστεροειδών και πλεγμάτων ομοπολυμερών του MMA με διαφορετικά μήκη βραχιόνων.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.1, για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, ενώ για μεγάλους βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα προέκυψαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. Συγκεκριμένα, για σταθερή γραμμομοριακή αναλογία μονομερούς / διασταυρωτή, ίση με 20/4, βραχίονες με βαθμό πολυμερισμού από 0 έως και 20 οδήγησαν στο σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων, ενώ ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού, 35, λόγω των αυξημένων στερικών παρεμποδίσεων είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αστεροειδούς πολυμερούς μεγάλου πυρήνα.

3.2.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών

3.2.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων

Το μοναδικό αστεροειδές πολυμερές της οικογένειας αυτής χαρακτηρίστηκε με GPC-RI για τον προσδιορισμό του σχετικού μοριακού του βάρους αλλά και με GPC-SLS για τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους και αριθμού βραχιόνων. Στον Πίνακα 3.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του με τις δύο αυτές τεχνικές.

Πίνακας 3.28. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμοί βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς.

Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI					Αποτελέσματα GPC-SLS	
	$M_{\theta_{\text{exp}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_w Βραχίονα	M_w	Αριθμός Βραχιόνων
MMA ₃₅	3600	8970	8220	1.06	----	----	----
M ₃₅ -core-(M ₂₀ -co-E ₄)	----	213000 (674000)*	156000	1.55	6810	1130000 (6520000)*	166

* Στην παρένθεση εμφανίζεται το μοριακό βάρος της κορυφής που οφείλεται στα μεγάλα συσσωματώματα.

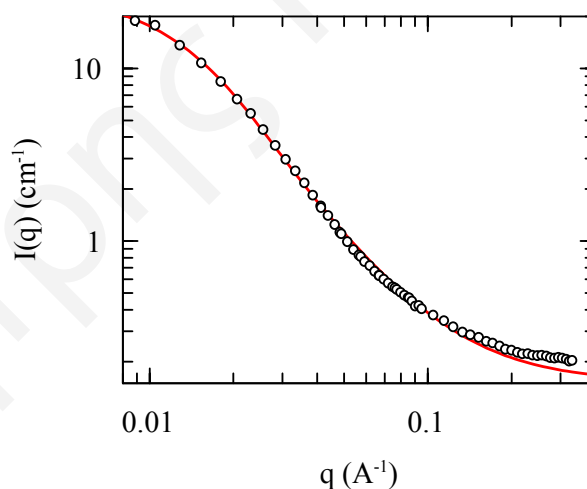
Το M_n του γραμμικού προπομπού ήταν διπλάσιο από το θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή και παρουσίασε

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

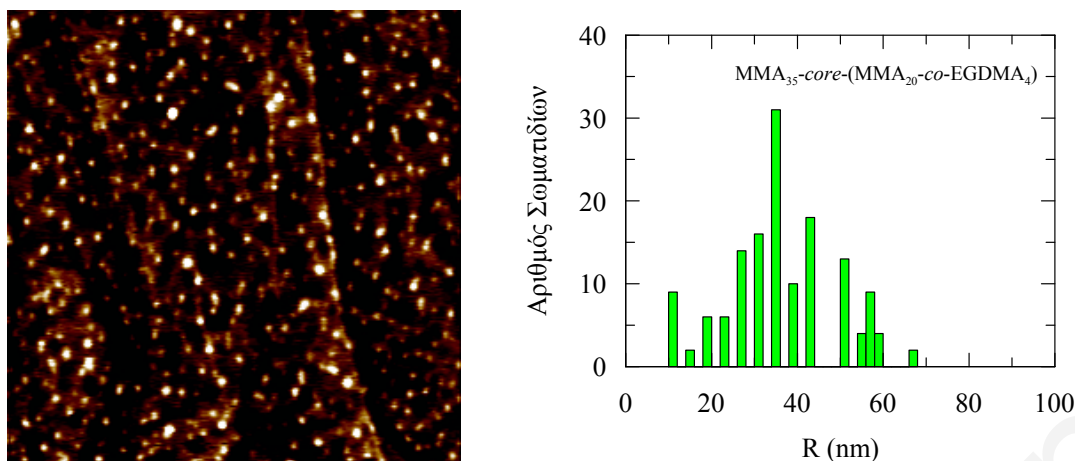
μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών. Αντίθετα, το αστεροειδές πολυμερές παρουσίαζε τρικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή στους μεγάλους χρόνους έκλυσης να οφείλεται στα γραμμικά πρόδρομα που δεν έχουν ενσωματωθεί στον πυρήνα του αστεροειδούς, την κορυφή στους ενδιάμεσους χρόνους έκλυσης να αντιστοιχεί στα αστεροειδή πολυμερή, και την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη (μικροί χρόνοι έκλυσης) να αντιστοιχεί στα συσσωματώματα των αστεροειδών πολυμερών. Το αστεροειδές πολυμερές παρουσίασε απόλυτο μοριακό βάρος $1130000 \text{ g mol}^{-1}$, 7 φορές μεγαλύτερο από το σχετικό μοριακό του βάρος που ήταν $156000 \text{ g mol}^{-1}$, και αριθμό βραχιόνων ίσο με 166.

3.2.1.2.2. Υδροδυναμική και Γυροσκοπική Ακτίνα και Ακτίνα σε Υπόστρωμα Γραφίτη

Το μέγεθος του αστεροειδούς πολυμερούς μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και μετά από προσρόφηση σε επιφάνεια γραφίτη. Ο Πίνακας 3.29 παρουσιάζει τις τιμές για τη γυροσκοπική ακτίνα (R_g), την υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και την ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα. Τα Σχήματα 3.25 και 3.26 παρουσιάζουν την καμπύλη σκέδασης νετρονίων και την υσομετρική εικόνα από το AFM, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.25. Καμπύλη σκέδασης νετρονίων για το αστεροειδές πολυμερές σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Η συνεχής γραμμή είναι η προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).



Σχήμα 3.26. Υψομετρική εικόνα AFM (αριστερά) και κατανομή μεγεθών (δεξιά) για το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα $M_{35}\text{-core-(}M_{20}\text{-co-E}_4\text{)}$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Ο Πίνακας 3.29 δείχνει ότι οι δύο ακτίνες, R_h και R_g , συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό αφού η R_g είναι μικρότερη από τη R_h όπως είναι αναμενόμενο, με λόγο R_h / R_g 1.2, ο οποίος είναι πολύ κοντά στην τιμή 1.29 που αναμένεται για ομογενείς, συμπαγείς σφαίρες (Huglin 1972). Σε αντίθεση με τα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς, για τα οποία ο λόγος R_h / R_g ήταν 1.4-1.9, το αστεροειδές αυτό δεν παρουσιάζει τόσο χαλαρή δομή αλλά αντίθετα θα μπορούσε να θεωρηθεί αρκετά συμπαγές. Επίσης, οι δύο αυτές ακτίνες είναι αρκετά μικρότερες από τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα, 37.2 nm (η οποία υπολογίστηκε όπως περιγράφετε πιο πάνω, βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99).

Πίνακας 3.29. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.

Αστεροειδές Πολυμερές	Αποτελέσματα SANS	Αποτελέσματα DLS	Αποτελέσματα AFM
	R_g (nm)	R_h (nm)	R (nm)
$M_{35}\text{-core-(}M_{20}\text{-co-E}_4\text{)}$	10.2	12.2	34.0

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26, το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα εμφανίζει σφαιρική μορφολογία με ακτίνα 34 nm, αρκετά μεγαλύτερη από τις R_h και R_g , λόγω της διαπλάτυνσης των σωματιδίων που προκαλείται από την προσρόφησή τους στο υπόστρωμα γραφίτη και της εξάτμισης του διαλύτη κατά την προετοιμασία του δείγματος αλλά και του μεγάλου μεγέθους της ακίδας του AFM. Παρόλο που το αστεροειδές πολυμερές είναι σχετικά συμπαγές, η διαπλάτυνση του προσροφημένου αστεροειδούς πολυμερούς ήταν αναπόφευκτη και αυτό επιβεβαιώθηκε και με άμεση μέτρηση του ύψους

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

του στο AFM, το οποίο βρέθηκε να είναι 5 nm, πολύ μικρότερο από την ακτίνα του τόσο σε διάλυμα όσο και σε υπόστρωμα γραφίτη. Επιπρόσθετη ένδειξη της εκτενούς διαπλάτυνσης του αστεροειδούς πολυμερούς κατά την προσρόφηση του ήταν το ότι η ακτίνα προσρόφησης ήταν ελαφρά μόνο μικρότερης από τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (37.2 nm).

3.2.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.2.1.3.1. Μοριακά Βάρη

Στη σειρά αυτή παρασκευάστηκαν τέσσερα πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος με βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα να κυμαίνονται από 0 μέχρι 20. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.30, τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI, παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, όμως τα M_n τους ήταν διπλάσια από τα θεωρητικά μοριακά βάρη κάτι που οφείλεται σε μερική απενεργοποίηση του εκκινητή κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Οι γραμμικές αλυσίδες με μικρούς βαθμούς πολυμερισμού παρουσίασαν μικρές πολυδιασπορές, ~1.3, ενώ οι αλυσίδες με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού παρουσίαζαν ακόμα μικρότερες πολυδιασπορές (< 1.10). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τις προβλέψεις της κατανομής Poisson, που ισχύει για “ζωντανά” πολυμερή, και προβλέπει καλύτερη ομοιογένεια μεγέθους για τα μεγαλύτερα (γραμμικά) πολυμερή (Rempp και Merrill, 1991).

Πίνακας 3.30. Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			
		$M_{\theta_{\text{εωρ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA ₅	600	910	720	1.37
2	MMA ₁₀	1100	2270	1480	1.35
3	MMA ₂₀	2100	5020	4590	1.07

3.2.1.3.2. Διαλυτό Κλάσμα και Βαθμοί Διόγκωσης

Τα πολυμερικά πλέγματα της οικογένειας αυτής χαρακτηρίστηκαν και ως προς το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος και τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF. Το διαλυτό κλάσμα χαρακτηρίστηκε με GPC-RI για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών των συστατικών του, και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.31. Τα ποσοστά των εκχυλίσιμων των πολυμερικών πλεγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 15 και 19 %, και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παρουσίασαν αύξηση με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Το πολυμερικό πλέγμα $MMA_0-shell-(MMA_{20-co}-EGDMA_4)$ παρουσίασε μεγαλύτερο ποσοστό εκχυλίσιμων από τα πλέγματα με βαθμό πολυμερισμού βραχίονα 5 και 10 επειδή είναι ένα τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα και έχει διαφορετική και λιγότερο οργανωμένη δομή από τα διασταυρωμένα στο κέλυφος πολυμερικά πλέγματα. Με εξαίρεση το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα, το διαλυτό κλάσμα των υπόλοιπων πολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται τόσο από αστεροειδή όσο και από γραμμικά πολυμερή. Το ποσοστό γραμμικού πολυμερούς στο διαλυτό κλάσμα αυξανόταν επίσης από 6.5 % σε 61 % καθώς ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν από 5 σε 20, αφού μεγαλύτεροι βραχίονες οδηγούν σε αύξηση των στερικών παρεμποδίσεων με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι γραμμικές αλυσίδες που δεν ενσωματώνονται στο πλέγμα. Επιπλέον, τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών που βρίσκονταν στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων παρουσίασαν αύξηση όσο ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο πυρήνας τους, σταθερής σύστασης και όγκου, ενσωματώνει βραχίονες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, επομένως και το συνολικό μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών θα αυξάνεται.

Πίνακας 3.31. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσιμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς, μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος και βαθμοί διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων.

Πολυμερικό Πλέγμα	% Εκχυλίσιμα	% Γραμμικό Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI*			Βαθμοί Διόγκωσης σε THF
			M_p	M_n	M_w/M_n	
$M_0-shell-(M_{20-co}-E_4)$	17.6	0	15800	11600	2.58	6.8 ± 0.5
$M_5-shell-(M_{20-co}-E_4)$	15.1	6.5	10200	5600	2.69	8.9 ± 0.1
$M_{10-shell}-(M_{20-co}-E_4)$	17.1	51.5	58000	20600	2.21	8.8 ± 0.3
$M_{20-shell}-(M_{20-co}-E_4)$	19.2	60.7	95000	66000	2.20	12.5 ± 0.3

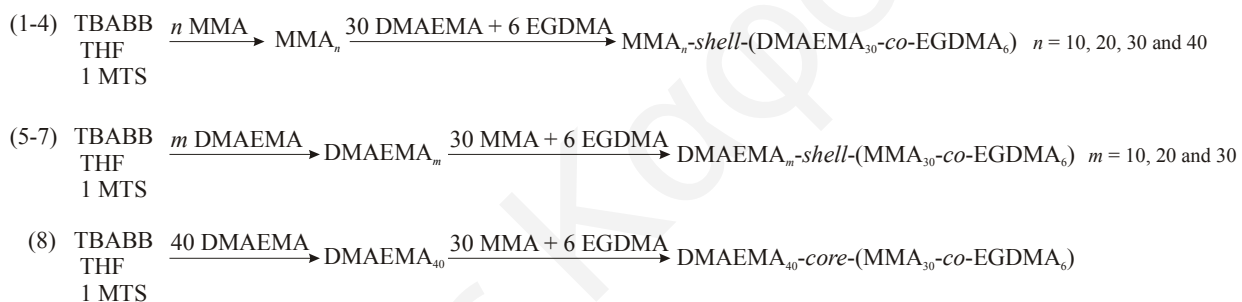
* Τα αποτελέσματα GPC-RI αναφέρονται στη κορυφή του αστεροειδούς πολυμερούς.

Οι βαθμοί διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων σε THF αυξάνονταν από 6.8 σε 12.5 καθώς ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης. Όπως και στην περίπτωση του διαλυτού κλάσματος, η αύξηση αυτή οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτο, επειδή η συνολική πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται όσο ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξάνεται και, δεύτερο, ο σχηματισμός πλέγματος παρεμποδίζεται στερικά με μεγαλύτερους βραχίονες. Η αύξηση των βαθμών διόγκωσης θα μπορούσε επίσης να αποδοθεί και στη δημιουργία μεγαλύτερου χώρου για διόγκωση στα πλέγματα με μακρύτερους βραχίονες.

3.2.2. Συμπολυμερή Αστεροειδή και Πλέγματα MMA-DMAEMA

3.2.2.1. Σύνθεση

Η έβδομη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από ένα αμφιφιλικό αστεροειδές συμπολυμερές μεγάλου πυρήνα και επτά αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στα μονομερή MMA και DMAEMA. Στη σειρά αυτή παρασκευάστηκαν δύο ομάδες αμφιφιλικών πλεγμάτων. Στην πρώτη, ο βαθμός πολυμερισμού βραχιόνων PMMA αυξανόταν υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης αποτελούμενο από DMAEMA και EGDMA. Αντίθετα, η δεύτερη ομάδα συμπολυμερικών πλεγμάτων παρασκευάστηκε με βραχίονες PDMAEMA διαφόρων βαθμών πολυμερισμού και σταθερή σύσταση και όγκο μίγματος διασταύρωσης αποτελούμενο από MMA και EGDMA. Η πορεία σύνθεσής τους φαίνεται στο Σχήμα 3.27.



Σχήμα 3.27. Αντιδράσεις σύνθεσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων και του αστεροειδούς πολυμερούς της έβδομης σειράς αυτής.

Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τέσσερα αμφιφιλικά πλέγματα με βραχίονες PMMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20, 30 και 40, και τρία αμφιφιλικά πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20 και 30. Η διασταύρωση των βραχιόνων PDMAEMA με βαθμό πολυμερισμού 40 είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός αμφιφιλικού αστεροειδούς μεγάλου πυρήνα.

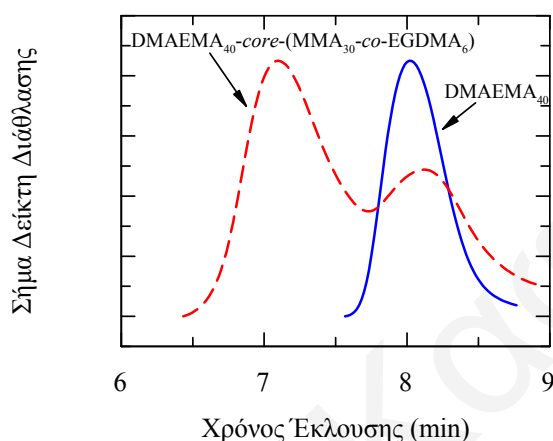
3.2.2.2. Χαρακτηρισμός Αμφιφιλικού Αστεροειδούς Συμπολυμερούς

3.2.2.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμός Βραχιόνων

Το μοναδικό αστεροειδές συμπολυμερές της σειράς αυτής χαρακτηρίστηκε με GPC-RI για τον προσδιορισμό του σχετικού μοριακού του βάρους αλλά και με GPC-SLS για τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους και αριθμού βραχιόνων. Στον Πίνακα 3.32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού του με τις δύο αυτές τεχνικές. Τα χρωματογραφήματα του αστεροειδούς συμπολυμερούς DMAEMA₄₀-core-(MMA₃₀-co-EGDMA₆) και του γραμμικού προπομπού του φαίνονται στο Σχήμα 3.28.

Πίνακας 3.32. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI), απόλυτα μοριακά βάρη (GPC-SLS) και αριθμός βραχιόνων του αστεροειδούς συμπολυμερούς της έβδομης σειράς.

Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI				Αποτελέσματα GPC-SLS		
	$M_{\theta_{\text{εωρ}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_w Βραχίονα	M_w	Αριθμός Βραχιόνων
DMAEMA ₄₀	6380	8610	7060	1.20	----	----	----
D _{40-core} -(M _{30-co} -E ₆)	----	43000	34000	1.20	13100	157600	12



Σχήμα 3.28. Χρωματογραφήματα GPC-RI του αστεροειδούς συμπολυμερούς DMAEMA_{40-core}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆) και του γραμμικού προπομπού του.

Το M_n του γραμμικού προπομπού βρισκόταν σε πολύ καλή συμφωνία με το θεωρητικά αναμενόμενο μοριακό βάρος και παρουσίασε μονοδιάσπαρτη και στενή κατανομή μοριακών βαρών. Αντίθετα, το αστεροειδές συμπολυμερές παρουσίασε δικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη να οφείλεται στα γραμμικά πρόδρομα που δεν έχουν ενσωματωθεί στον πυρήνα του αστεροειδούς, και την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη να αντιστοιχεί στα αστεροειδή συμπολυμερή. Το αστεροειδές συμπολυμερές παρουσίασε απόλυτο μοριακό βάρος 157600 g mol⁻¹, 5 φορές μεγαλύτερο από το σχετικό μοριακό του βάρος (GPC-RI M_n), το οποίο ήταν 34000 g mol⁻¹, και αριθμό βραχιόνων ίσο με 12.

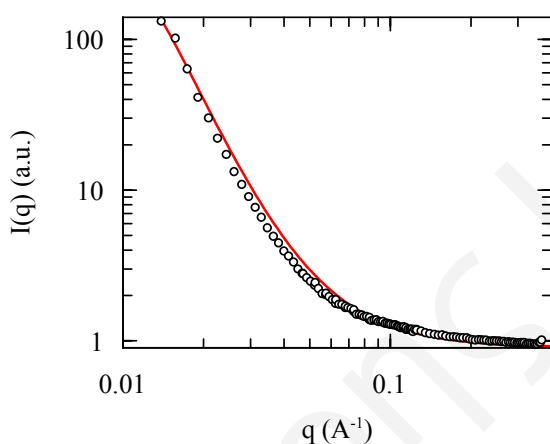
Το αστεροειδές συμπολυμερές χαρακτηρίστηκε και με ¹H NMR για προσδιορισμό της σύστασής του. Για τον υπολογισμό της σύστασης των αστεροειδών πολυμερών επιλέγηκαν η χαρακτηριστική κορυφή του DMAEMA στα 4.1 ppm (2 πρωτόνια) και η χαρακτηριστική κορυφή του MMA στα 3.58 ppm (3 πρωτόνια). Η πειραματικά προσδιορισθείσα σύσταση σε DMAEMA του αστεροειδούς συμπολυμερούς (66.8 %), ήταν μεταξύ της θεωρητικά αναμενόμενης τιμής της σύστασης (57 %) και της

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

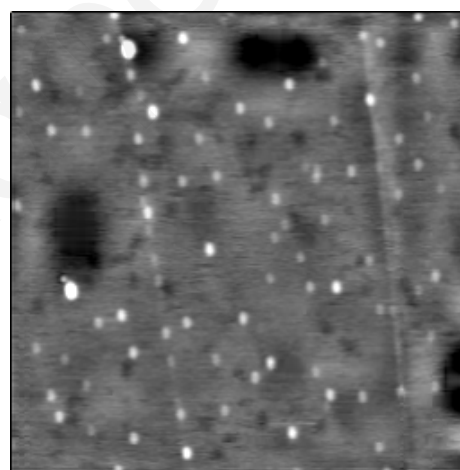
διορθωμένης τιμής της θεωρητικής σύστασης (76.5 %). Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο αφού το διάλυμα του συμπολυμερούς που χαρακτηρίστηκε με $^1\text{H NMR}$ αποτελείται από 70.9 % αστεροειδές συμπολυμερές και 29.1 % γραμμικές αλυσίδες PDMAEMA.

3.2.2.2.2. Υδροδυναμική και Γυροσκοπική Ακτίνα και Ακτίνα σε Υπόστρωμα Γραφίτη

Το μέγεθος του αμφιφιλικού αστεροειδούς συμπολυμερούς μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και μετά από προσρόφηση σε υπόστρωμα γραφίτη. Ο Πίνακας 3.33 παρουσιάζει τις τιμές για τη γυροσκοπική ακτίνα (R_g), την υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και την ακτίνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς (R) προσροφημένου σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκε με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα. Τα Σχήματα 3.29 και 3.30 παρουσιάζουν την καμπύλη σκέδασης νετρονίων και την υψομετρική εικόνα από το AFM, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.29. Καμπύλη σκέδασης νετρονίων για το αστεροειδές συμπολυμερές σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Η συνεχής γραμμή είναι η προσαρμογή του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή (Εξίσωση 2.1, Κεφάλαιο 2).



Σχήμα 3.30. Υψομετρική εικόνα AFM για το αστεροειδές συμπολυμερές μεγάλου πυρήνα $D_{40}\text{-core-(M}_{30}\text{-co-E}_6)$. Μέγεθος εικόνας: $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$.

Ο Πίνακας 3.33 δείχνει ότι οι δύο ακτίνες, R_h και R_g , συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό αφού η R_g είναι μικρότερη από την R_h , όπως είναι αναμενόμενο, με λόγο R_h / R_g 1.07, ο οποίος είναι μικρότερος από την τιμή 1.29 που αναμένεται για ομογενείς, συμπαγείς σφαίρες (Huglin 1972), αλλά μεγαλύτερος από την τιμή 0.93 που αναμένεται για σωματίδια με γεωμετρία αστεροειδούς (Burchard 1980). Επίσης, οι δύο αυτές ακτίνες συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα, 21.5 nm (η οποία υπολογίστηκε όπως περιγράφεται πιο πάνω, βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.33. Γυροσκοπική ακτίνα (R_g), υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς (R) προσροφημένου σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με SANS, DLS και AFM, αντίστοιχα.

Αστεροειδές Συμπολυμερές	Αποτέλεσμα SANS	Αποτέλεσμα DLS	Αποτέλεσμα AFM
	R_g (nm)	R_h (nm)	R (nm)
D _{40-core} -(M _{30-co} -E ₆)	20.7	22.1	26.0

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.30, το αμφιφιλικό αστεροειδές συμπολυμερές μεγάλου πυρήνα εμφανίζει σφαιρική μορφολογία με ακτίνα 26 nm, η οποία είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από τις R_h και R_g αλλά και τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (21.5 nm). Αυτό οφείλεται στη διαπλάτυνση των σωματιδίων λόγω της προσρόφησής τους στο υπόστρωμα γραφίτη και της εξάτμισης του διαλύτη κατά την προετοιμασία του δείγματος. Επίσης, το μεγάλο μέγεθος της ακίδας του AFM οδηγεί σε υπερεκτίμηση του μεγέθους του δείγματος. Η διαπλάτυνση του προσροφημένου αστεροειδούς συμπολυμερούς επιβεβαιώθηκε και με άμεση μέτρηση του ύψους των σωματιδίων στο AFM, το οποίο βρέθηκε ίσο με 5 nm, πολύ μικρότερο από την ακτίνα τους τόσο σε διάλυμα όσο και σε υπόστρωμα γραφίτη.

3.2.2.3. Χαρακτηρισμός Συμπολυμερικών Πλεγμάτων

3.2.2.3.1. Μοριακά Βάρη

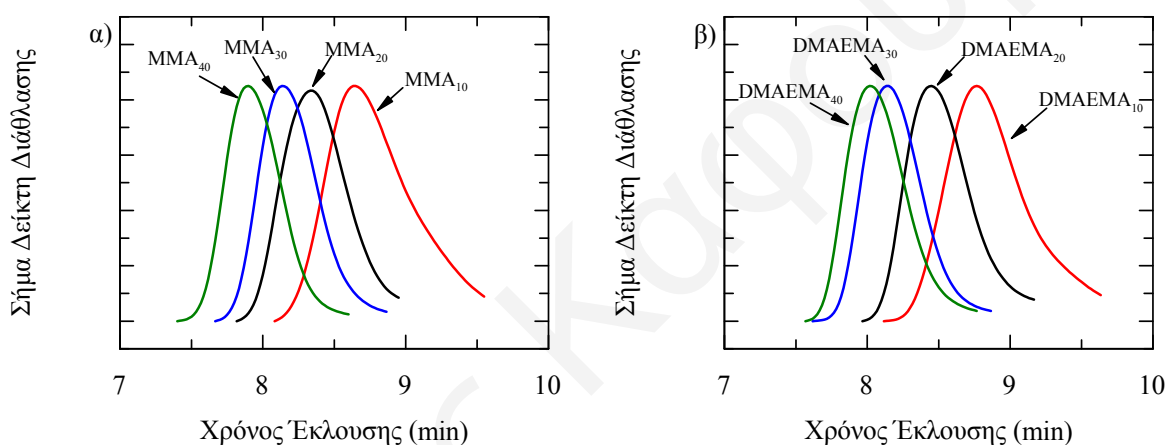
Κατά τη σύνθεση των πολυμερών της σειράς αυτής παρασκευάστηκαν επτά αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, τέσσερα με βραχίονες PMMA με βαθμούς πολυμερισμού που κυμαίνονταν από 10 μέχρι 40 και τρία με βραχίονες PDMAEMA με βαθμούς πολυμερισμού από 10 μέχρι 30. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.34, τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI, παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών.

Πίνακας 3.34. Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			
		$M_{\text{θεωρ.}}$	M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA ₁₀	1100	2830	1940	1.30
2	MMA ₂₀	2100	4940	4250	1.14
3	MMA ₃₀	3100	7010	5770	1.13
4	MMA ₄₀	4100	10600	9050	1.12
5	DMAEMA ₁₀	1672	2310	1690	1.27
6	DMAEMA ₂₀	3244	4020	3260	1.15
7	DMAEMA ₃₀	4816	7010	5830	1.13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα M_n των γραμμικών αλυσίδων PMMA ήταν διπλάσια από τα θεωρητικά μοριακά βάρη κάτι που οφείλεται στη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή, ενώ αυτά των αλυσίδων PDMAEMA βρίσκονταν σε καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη. Οι γραμμικές αλυσίδες με μικρούς βαθμούς πολυμερισμού παρουσίασαν μικρές πολυδιασπορές, ~ 1.3 , ενώ οι αλυσίδες με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού παρουσίασαν ακόμα μικρότερες πολυδιασπορές (< 1.15). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τις προβλέψεις της κατανομής Poisson, που ισχύει για “ζωντανά” πολυμερή, και προβλέπει καλύτερη ομοιογένεια μεγέθους για τα μεγαλύτερα (γραμμικά) πολυμερή (Rempp και Merrill, 1991). Στο Σχήμα 3.31 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC των γραμμικών προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων.



Σχήμα 3.31. Χρωματογραφήματα GPC-RI των α) γραμμικών αλυσίδων PMMA και β) γραμμικών αλυσίδων PDMAEMA.

3.2.2.3.2. Διαλυτό Κλάσμα

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα της σειράς αυτής χαρακτηρίστηκαν και ως προς το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος. Το διαλυτό κλάσμα χαρακτηρίστηκε με GPC-RI για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών των συστατικών του. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.35. Με εξαίρεση το συμπολυμερικό πλέγμα DMAEMA₃₀-shell-(MMA₃₀-co-EGDMA₆) που παρουσίασε ένα αρκετά υψηλό ποσοστό εκχυλίσιμων, 29 %, τα υπόλοιπα πολυμερικά πλέγματα παρουσίασαν σχετικά χαμηλά ποσοστά διαλυτού κλάσματος, τα οποία κυμαίνονταν μεταξύ 6 και 13 %. Και για τα δύο είδη αμφιφιλικών πλεγμάτων, το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος παρουσίασε αύξηση με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Με εξαίρεση το συμπολυμερικό πλέγμα MMA₄₀-shell-(DMAEMA₃₀-co-EGDMA₆), το διαλυτό κλάσμα των υπόλοιπων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελείτο τόσο από αστεροειδή όσο και από γραμμικά πολυμερή. Στην περίπτωση των συμπολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA, το ποσοστό γραμμικού πολυμερούς στο διαλυτό κλάσμα αυξανόταν από 52 % σε 100 % καθώς ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν από 10 σε 40, ενώ στα συμπολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA το ποσοστό γραμμικού πολυμερούς αυξανόταν από 42 % σε 82 % καθώς ο βαθμός πολυμερισμού αυξανόταν από 10 σε 30. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο και συμφωνεί με τα αποτελέσματα για τα υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα της έκτης σειράς πολυμερών αφού μεγαλύτεροι βραχίονες οδηγούν σε αύξηση των στερικών παρεμποδίσεων με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι γραμμικές αλυσίδες που δεν ενσωματώνονται στο πλέγμα. Επιπλέον, τα μοριακά βάρη των αστεροειδών συμπολυμερών που βρίσκονταν στο διαλυτό κλάσμα και των δύο ομάδων συμπολυμερικών πλεγμάτων παρουσίασαν αύξηση όσο ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο πυρήνας τους, σταθερής σύστασης και όγκου, ενσωματώνει βραχίονες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, κάτι που ευνοεί και μεγαλύτερο μοριακό βάρος των αστεροειδών συμπολυμερών.

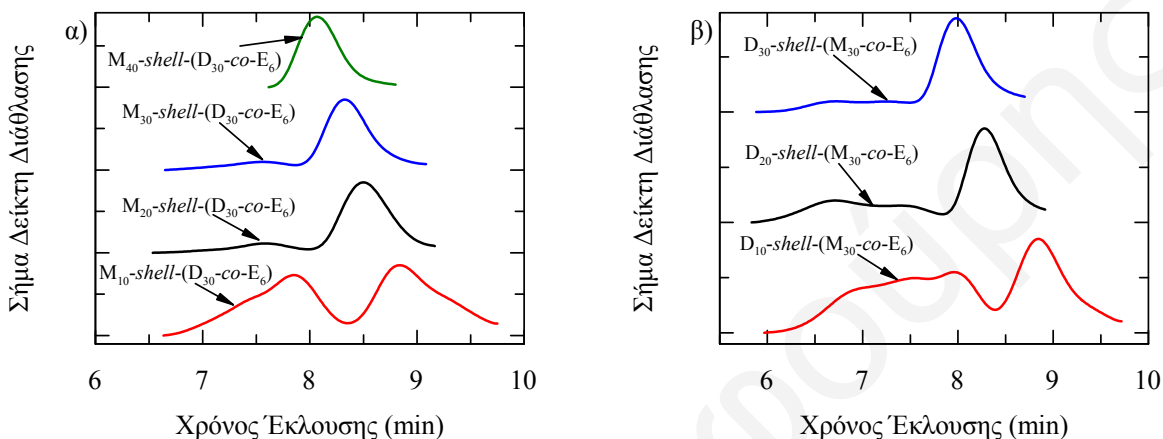
Πίνακας 3.35. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσιμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	% Εκχυλίσ.	% Γραμμικό Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
				M_p	M_n	M_w/M_n
1	$M_{10-shell-(D_{30-co-E_6})}$	6.5	52.1	9180	10500	1.43
				1570	1020	1.33
2	$M_{20-shell-(D_{30-co-E_6})}$	6.6	84.0	14800	16800	1.34
				2860	2410	1.16
3	$M_{30-shell-(D_{30-co-E_6})}$	8.0	86.6	15700	18200	1.20
				3850	3170	1.17
4	$M_{40-shell-(D_{30-co-E_6})}$	11.0	100.0	6220	4960	1.18
5	$D_{10-shell-(M_{30-co-E_6})}$	11.1	41.7	15700	14100	2.38
				1520	1130	1.27
6	$D_{20-shell-(M_{30-co-E_6})}$	12.8	63.7	70200	39800	1.90
				4210	3550	1.14
7	$D_{30-shell-(M_{30-co-E_6})}$	28.9	82.4	68200	51800	1.41
				7220	5760	1.18

Συγκρίνοντας τους δύο τύπους συμπολυμερικών πλεγμάτων, παρατηρούμε ότι τα πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά διαλυτού κλάσματος και μεγαλύτερα μοριακά βάρη των αστεροειδών συμπολυμερών από τα πλέγματα με βραχίονες PMMA αντίστοιχου βαθμού πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στο ότι οι βραχίονες του PDMAEMA είναι ογκωδέστεροι από τους αντίστοιχους βραχίονες του PMMA. Αντίθετα, τα πλέγματα με βραχίονες PMMA παρουσίασαν μεγαλύτερο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ποσοστό γραμμικού πολυμερούς από τα πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA αντίστοιχου βαθμού πολυμερισμού, κάτι που πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική δραστικότητα των δύο μιγμάτων διασταύρωσης. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.32, τα αστεροειδή συμπολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πλεγμάτων με βραχίονες PMMA παρουσίασαν μονοκόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, ενώ αυτά των πλεγμάτων με βραχίονες PDMAEMA παρουσίασαν δικόρυφη ή και τρικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών.



Σχήμα 3.32. Χρωματογραφήματα GPC-RI του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με α) βραχίονες PMMA και β) βραχίονες PDMAEMA.

Λόγω της παρουσίας αμφιφιλικών αστεροειδών συμπολυμερών στο διαλυτό κλάσμα των συμπολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις GPC-SLS και DLS σε THF για τον προσδιορισμό του απόλυτου μοριακού βάρους και της υδροδυναμικής ακτίνας των αστεροειδών αυτών συμπολυμερών. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού φαίνονται στον Πίνακα 3.36.

Πίνακας 3.36. Απόλυτα μοριακά βάρη και υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS και DLS σε THF.

Συμπολυμερικό Πλέγμα	Αποτελέσματα GPC-SLS		Αποτελέσματα DLS	
	M_w ($g\ mol^{-1}$)	R_{theor} (nm)	R_h (nm) σε THF	
$M_{10-shell-(D_{30-co-E_6})}$	23600	23.3	4.3, 16.2, 81.6	
$M_{20-shell-(D_{30-co-E_6})}$	26500	32.1	8.2, 44.9, 198.2	
$M_{30-shell-(D_{30-co-E_6})}$	41000	34.5	7.1, 27.5, 106.2	
$M_{40-shell-(D_{30-co-E_6})}$	-----	----	----	
$D_{10-shell-(M_{30-co-E_6})}$	73800 54900	13.2	3.4, 10.0, 84.0	
$D_{20-shell-(M_{30-co-E_6})}$	180300 90700	15.7	17.6, 85.7	
$D_{30-shell-(M_{30-co-E_6})}$	137800 71800	22.1	9.4, 30.4, 98.0	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με στατική σκέδαση φωτός συμφωνούν ποιοτικά με τα αποτελέσματα του GPC-RI. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι τα μοριακά βάρη των αστεροειδών συμπολυμερών των εκχυλίσιμων των πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA παρουσίασαν μικρή αύξηση από 23600 g mol^{-1} σε 41000 g mol^{-1} με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι στους πυρήνες των αστεροειδών συμπολυμερών ενσωματώνονται βραχίονες με μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Αντίθετα, τα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών των εκχυλίσιμων των πολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PDMAEMA παρουσίασαν μέγιστο με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος να εμφανίζεται για τα αστεροειδή του πλέγματος DMAEMA_{20-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆).

Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με DLS παρατηρήθηκε ότι όλα τα δείγματα παρουσίασαν πολλαπλές κορυφές στην κατανομή μεγεθών και αυτό είναι αναμενόμενο αφού το διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται από πολυμερή, διαφορετικών μεγεθών (γραμμικά, αστεροειδή και συσσωματώματα), τα οποία δεν έχουν ενσωματωθεί στα πλέγματα. Στον Πίνακα 3.36 παρουσιάζονται οι υδροδυναμικές ακτίνες των κυριότερων κορυφών. Οι μικρές ακτίνες αντιστοιχούν σε αστεροειδή πολυμερή με διαφορετικούς αριθμούς βραχιόνων, οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα (η οποία υπολογίστηκε όπως περιγράφεται πιο πάνω, βλέπε 3.1.2.2.2, σελ. 99), ενώ οι πολύ μεγαλύτερες ακτίνες αντιστοιχούν σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών.

Η σύσταση των πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία ¹H NMR. Στον Πίνακα 3.37 δίνονται οι θεωρητικά αναμενόμενες, οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές και οι πειραματικά προσδιορισθείσες από ¹H NMR συστάσεις των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών MMA-DMAEMA του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων. Οι διορθωμένες θεωρητικές τιμές της σύστασης των πολυμερών του διαλυτού κλάσματος σε MMA λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι τα εκχυλίσιμα αποτελούνται τόσο από γραμμικά όσο και από αστεροειδή πολυμερή. Για τον υπολογισμό της σύστασης των αστεροειδών πολυμερών επιλέχθηκαν η χαρακτηριστική κορυφή του DMAEMA στα 4.1 ppm (2 πρωτόνια) και η χαρακτηριστική κορυφή του MMA στα 3.58 ppm (3 πρωτόνια).

Οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις σε DMAEMA για τα εκχυλίσιμα από τα συμπολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PMMA εμφανίστηκαν μικρότερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι το διαλυτό κλάσμα των συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται από ένα μεγάλο ποσοστό γραμμικών αλυσίδων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

PMMA. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της τιμής της σύστασης του διαλυτού κλάσματος σε DMAEMA. Για το λόγο αυτό οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις διορθωμένες θεωρητικές τιμές της σύστασης. Αντίθετα, οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις σε DMAEMA για τα εκχυλίσματα από τα συμπολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA εμφανίστηκαν μεγαλύτερες από τις θεωρητικά αναμενόμενες, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι το διαλυτό κλάσμα των συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελείται από ένα μεγάλο ποσοστό γραμμικών αλυσίδων PDMAEMA. Η παρουσία των γραμμικών αλυσίδων PDMAEMA στο διάλυμα των εκχυλίσμων είχε σαν αποτέλεσμα την υπερκτίμηση της τιμής της σύστασης του διαλυτού κλάσματος σε DMAEMA. Για το λόγο αυτό οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις σε DMAEMA συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις διορθωμένες θεωρητικές τιμές της σύστασης.

Πίνακας 3.37. Σύσταση των αμφιφιλικών αστεροειδών συμπολυμερών MMA-DMAEMA στο διαλυτό κλάσμα των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	% mol σύσταση σε DMAEMA		
		Θεωρητικό Πλέγματος	Διορθωμένο* Θεωρητικό	Πειραματικό, ¹ H NMR
1	M ₁₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	75	36.0	31.0
2	M ₂₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	60	9.6	5.7
3	M ₃₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	50	6.7	5.6
4	M ₄₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	43	0.0	0.0
5	D ₁₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	25	56.3	54.5
6	D ₂₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	40	78.2	75.7
7	D ₃₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	50	91.2	81.3

* Λαμβάνοντας υπόψη την αναλογία γραμμικού (καθαρό ομοπολυμερές MMA ή DMAEMA) και αστεροειδούς (σύσταση ίση με τη θεωρητική του πλέγματος) όπως αυτή προσδιορίστηκε με GPC.

3.2.2.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Στον Πίνακα 3.38 φαίνονται οι βαθμοί διόγκωσης των συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF, οι οποίοι εξαρτώνται από την αρχιτεκτονική και τη σύσταση των πλεγμάτων. Παρόλο που το THF είναι ένας μη-εκλεκτικός διαλύτης για το DMAEMA και το MMA, τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PMMA παρουσίασαν μικρότερους βαθμούς διόγκωσης από τα πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA. Η διαφορά αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τη διαφορά του ποσοστού του διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με βραχίονες PMMA εμφάνισαν επίσης μικρότερα ποσοστά διαλυτού κλάσματος από τα πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA, που υποδηλώνει ότι το μίγμα διασταύρωσης DMAEMA/EGDMA ήταν πιο αποτελεσματικό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

από το μίγμα διασταύρωσης MMA/EGDMA. Όμως, και στις δύο περιπτώσεις, η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού διόγκωσης. Επίσης, όλα τα πλέγματα διογκώνονταν περισσότερο σε THF παρά σε υδατικά διαλύματα με υψηλό pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το THF είναι ένας καλός διαλύτης και για τα δύο μονομερή, ενώ, αντίθετα, το αλκαλικό νερό είναι κακός διαλύτης για τις μονάδες του MMA και θ -διαλύτης για τις μονάδες του DMAEMA.

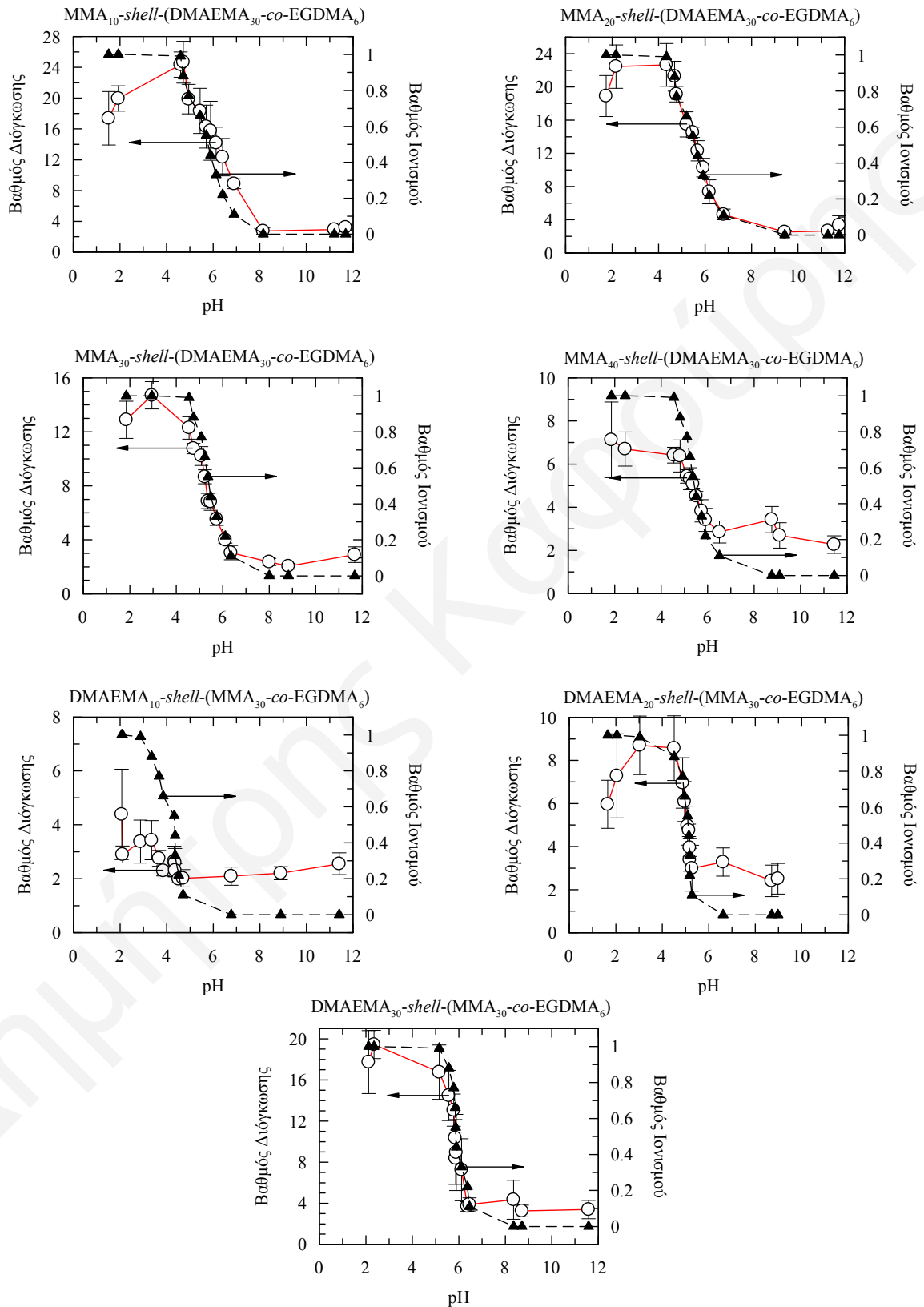
Πίνακας 3.38. Βαθμοί διόγκωσης των επτά αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και υψηλό pH.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	Βαθμός Διόγκωσης		
		THF	Χαμηλό pH	Υψηλό pH
1	M ₁₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	6.7 ± 0.3	24.7 ± 1.6	3.2 ± 0.4
2	M ₂₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	6.9 ± 0.2	22.6 ± 2.6	3.1 ± 1.1
3	M ₃₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	7.7 ± 0.1	14.7 ± 1.0	2.9 ± 0.6
4	M ₄₀ -shell-(D ₃₀ -co-E ₆)	7.9 ± 0.7	7.1 ± 1.7	2.3 ± 0.4
5	D ₁₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	8.2 ± 0.2	4.4 ± 1.7	2.5 ± 0.4
6	D ₂₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	13.2 ± 0.3	8.7 ± 1.3	2.5 ± 0.7
7	D ₃₀ -shell-(M ₃₀ -co-E ₆)	20.7 ± 0.9	19.4 ± 1.4	3.4 ± 0.9

Το Σχήμα 3.33 παρουσιάζει τους βαθμούς διόγκωσης και τους βαθμούς ιονισμού για τα επτά αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα σαν συνάρτηση του pH. Σε υψηλές τιμές του pH (pH > 7), όπου οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν χαμηλοί βαθμοί διόγκωσης για όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα, κάτι που υποδηλώνει ότι τα πλέγματα ήταν σε συρρικνωμένη μορφή, αποτέλεσμα που συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες σε πρότυπα πλέγματα DMAEMA-MMA (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές του pH (pH < 7), όπου οι μονάδες του DMAEMA βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή (Siegel και Firestone 1988), παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων. Η αύξηση αυτή στο βαθμό διόγκωσης των πλεγμάτων οφείλεται στην αύξηση της οσμωτικής πίεσης του πλέγματος και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των μονάδων του DMAEMA. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με προηγούμενες μελέτες όπου παρατηρήθηκε αύξηση στους βαθμούς διόγκωσης από υψηλές σε χαμηλές τιμές του pH λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA τόσο σε ομοπολυμερή (Simmons et al 2000, Costa και Patrikios 1999, Hadjiyannakou et al 2001, Vamvakaki et al 2001) όσο και σε αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Η μείωση του βαθμού διόγκωσης που παρατηρήθηκε σε pH < 2 οφείλεται στην υψηλή ιοντική ισχύ του διαλύματος σε αυτές τις χαμηλές τιμές pH που δημιουργείται από τη σχετικά υψηλή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος, που προκαλεί τη μερική συρρίκνωση του πλέγματος (Philippova et al. 1997).



Σχήμα 3.33. Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των επτά αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.38 και στο Σχήμα 3.33, συγκρίνοντας τα πλέγματα με την ίδια σύσταση σε DMAEMA, δηλαδή τα πλέγματα DMAEMA_{30-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆) και MMA_{30-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₆), αυτά με βραχίονες PDMAEMA και το MMA στο κέλυφος παρουσίασαν μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε χαμηλά pH από αυτά με βραχίονες PMMA και το DMAEMA στο κέλυφος. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στον πρώτο τύπο πλεγμάτων το υδρόφιλο DMAEMA ήταν πλήρως διαχωρισμένο από τα υδρόφοβα συστατικά MMA και EGDMA που βρίσκονταν στο κέλυφος, ενώ στο δεύτερο τύπο πλεγμάτων το κέλυφος ήταν ένα μίγμα του υδρόφιλου DMAEMA και του υδρόφοβου EGDMA. Επιπλέον, σε αντίθεση με τους ελεύθερους υδρόφιλους βραχίονες DMAEMA, οι οποίοι μπορούν να διογκώνονται περισσότερο σε χαμηλά pH, στη δεύτερη περίπτωση το υδρόφιλο DMAEMA ήταν διασταυρωμένο με το υδρόφοβο EGDMA με αποτέλεσμα η διόγκωση των μονάδων του DMAEMA να παρεμποδίζεται από τις διασταυρώσεις. Αντίθετα, σε υψηλές τιμές του pH όλα τα πλέγματα είχαν παρόμοιους και μικρούς βαθμούς διόγκωσης, γύρω στο 3.

Οι βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA μειώνονταν όσο αυξανόταν ο βαθμός πολυμερισμού των βραχιόνων λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας του πλέγματος και την πιθανή εμφάνιση μικροφασικού διαχωρισμού στο πλέγμα. Ο μεγαλύτερος βαθμός διόγκωσης σε χαμηλά pH παρατηρήθηκε για το αμφιφιλικό πλέγμα MMA_{10-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₆), το οποίο περιείχε το μικρότερο ποσοστό MMA και επομένως ήταν και το πιο υδρόφιλο, ενώ το μικρότερο βαθμό διόγκωσης σε όξινο νερό παρουσίασε το πλέγμα MMA_{40-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₆), το οποίο και περιείχε το μεγαλύτερο ποσοστό MMA και άρα ήταν και το πιο υδρόφοβο.

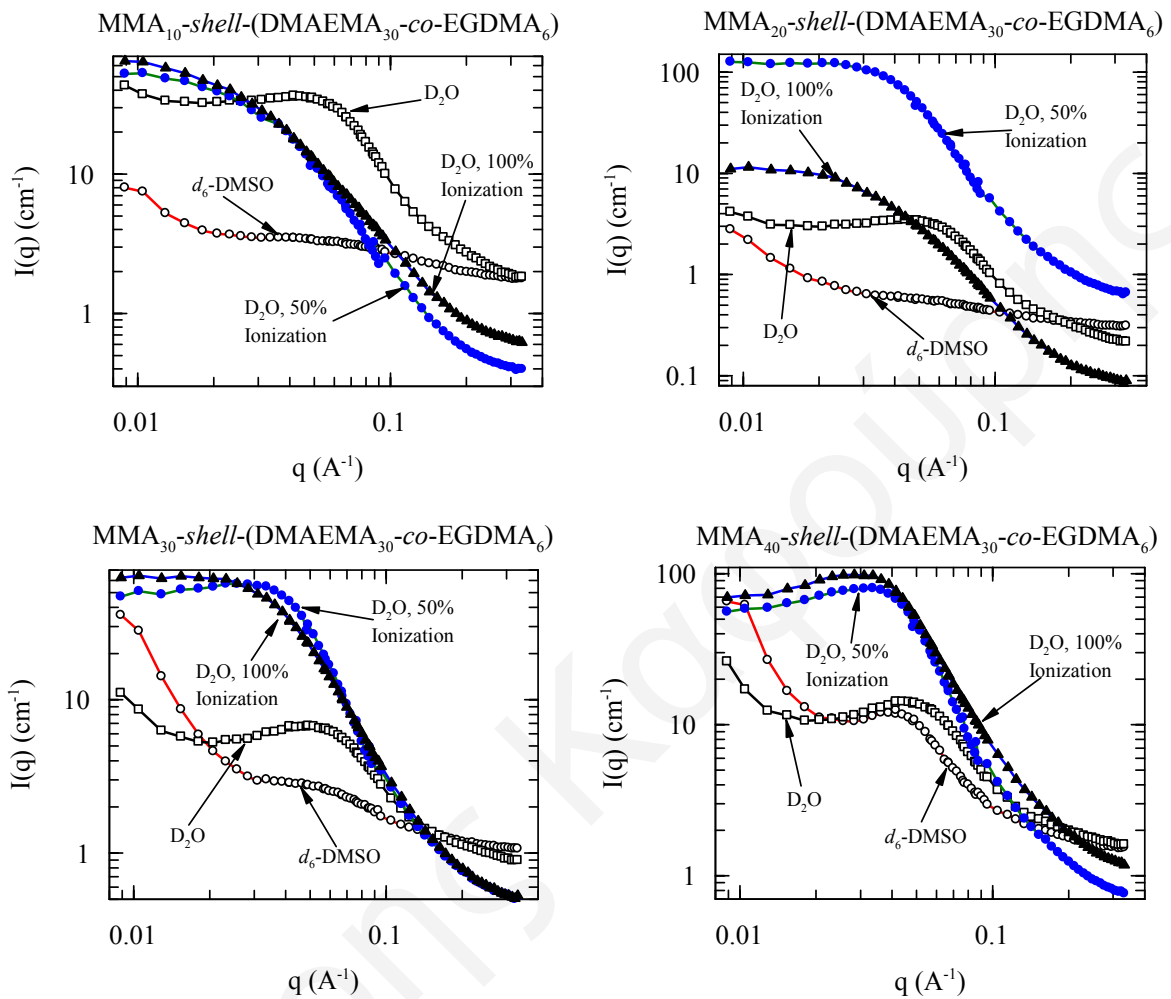
Στην περίπτωση των αμφιφιλικών πλεγμάτων με βραχίονες PDMAEMA οι βαθμοί διόγκωσής τους σε χαμηλά pH παρουσίασαν αύξηση με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα λόγω της αύξησης της υδροφιλικότητας του πλέγματος. Για τα πλέγματα αυτά, το μικρότερο βαθμό διόγκωσης παρουσίασε το πλέγμα DMAEMA_{10-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆), με το μικρότερο ποσοστό DMAEMA που ήταν επομένως και το πιο υδρόφοβο, ενώ ο μεγαλύτερος βαθμός διόγκωσης σε χαμηλά pH παρατηρήθηκε για το πλέγμα DMAEMA_{30-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆), το οποίο περιείχε το μεγαλύτερο ποσοστό DMAEMA και επομένως ήταν το πιο υδρόφιλο.

3.2.2.3.4. Σκέδαση Νετρονίων

Στο Σχήμα 3.34 παρουσιάζονται οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά πλέγματα MMA_{n-shell}-(DMAEMA_{30-co}-EGDMA₆) με βραχίονες PMMA με

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

βαθμούς πολυμερισμού 10, 20, 30 και 40 σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.



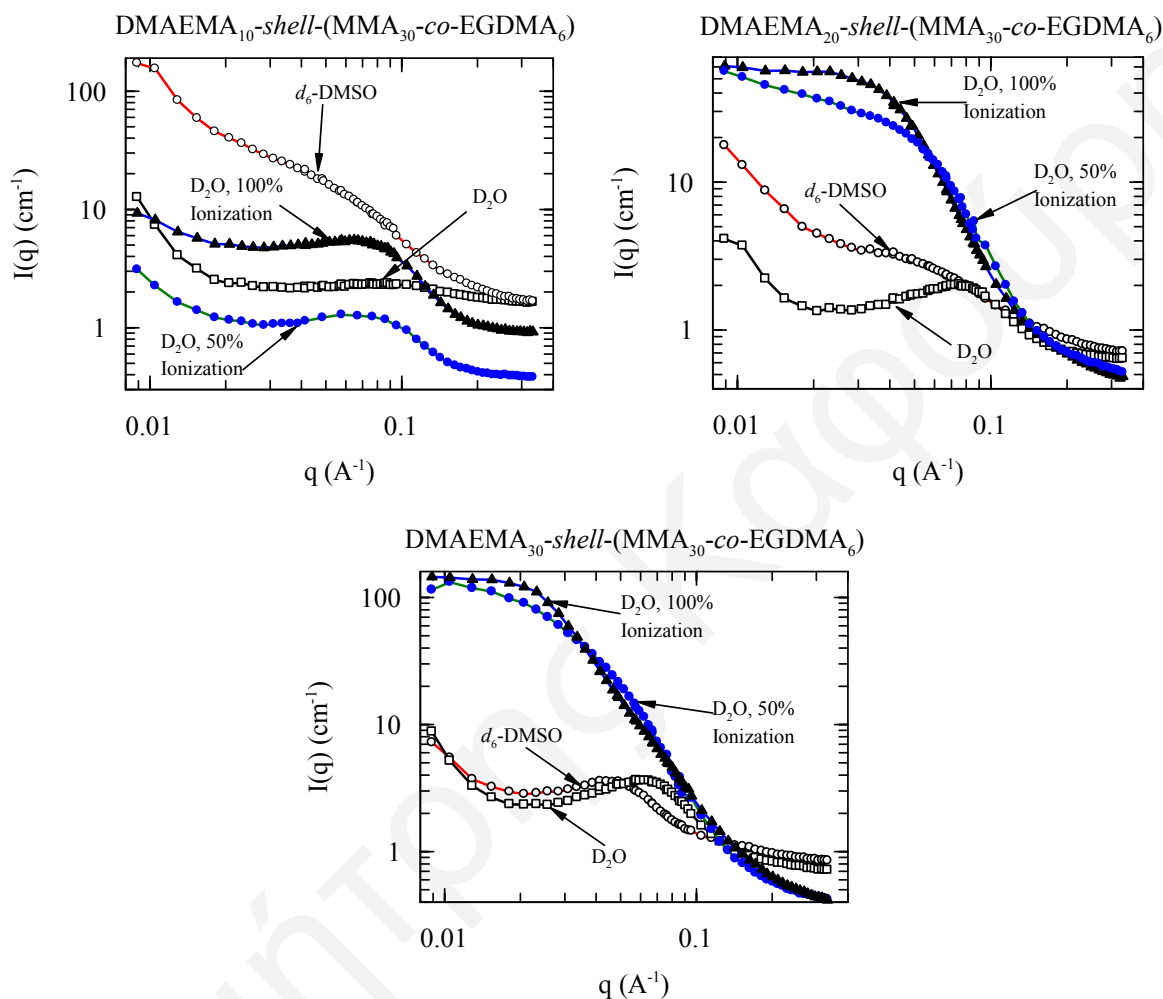
Σχήμα 3.34. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά πλέγματα MMA_n -shell-(DMAEMA₃₀-co-EGDMA₆), με βραχίονες PMMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20, 30 και 40 σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.

Οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων των τεσσάρων αμφιφιλικών πλεγμάτων του Σχήματος 3.34 δείχνουν ότι όλα τα μη-ιονισμένα πλέγματα σε D_2O εμφανίζουν κορυφή, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, και υποδεικνύει μικροφασικό διαχωρισμό. Στην περίπτωση των πλεγμάτων με βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα 10 και 20 η κορυφή μετατρέπεται σε ώμο ή εξαφανίζεται όταν αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του πλέγματος, επειδή η παρουσία φορτίου σε αυτά τα λιγότερο υδρόφοβα πλέγματα αποδυναμώνει ή καταστρέφει το μικροφασικό διαχωρισμό. Αντίθετα, για τα πλέγματα με βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα 30 και 40, η κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές του q όταν αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού, υποδηλώνοντας ότι ο μικροφασικός διαχωρισμός σε αυτά τα πιο υδρόφοβα πλέγματα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

διατηρείται ακόμα και στην παρουσία φορτίου, αλλά η μέση απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης αυξάνεται.

Το Σχήμα 3.35 παρουσιάζει τις καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα $\text{DMAEMA}_n\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ με βραχίονες PDMAEMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20 και 30 σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.



Σχήμα 3.35. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα $\text{DMAEMA}_n\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$, με βραχίονες PDMAEMA με βαθμούς πολυμερισμού 10, 20 και 30 σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού των μονάδων του DMAEMA 0, 50 και 100 %.

Σε αυτή την περίπτωση, οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων των αμφιφιλικών πλεγμάτων δείχνουν ότι σε διαλύτη d_6 -DMSO, αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα παρατηρείται η εμφάνιση κορυφής, πιθανόν επειδή η αντίθεση μήκους σκέδασης μεταξύ των βραχιόνων και του διασταυρωμένου κελύφους αυξάνεται όσο η περιοχή των βραχιόνων διογκώνεται περισσότερο. Όλα τα μη-ιονισμένα πλέγματα σε D_2O εμφανίζουν κορυφή, πιθανόν λόγω μικροφασικού διαχωρισμού, όπως παρατηρήθηκε και για τα αμφιφιλικά πλέγματα με βραχίονες PMMA. Στο Σχήμα 3.35 η θέση της κορυφής που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

εμφανίζει το πλέγμα DMAEMA_{30-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆) σε D₂O είναι μετατοπισμένη πιο δεξιά από την κορυφή που εμφανίζεται σε *d*₆-DMSO, υποδηλώνοντας τη συρρίκνωση της υδρόφοβης φάσης και το μικρότερο διάστημα μεταξύ των κέντρων σκέδασης στην περίπτωση του D₂O, όπως επιβεβαιώνεται και από τους σχετικούς βαθμούς διόγκωσης στο *d*₆-DMSO και στο D₂O. Όπως και στην περίπτωση των τεσσάρων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων με βραχίονες PMMA, για τα πλέγματα με βαθμό πολυμερισμού των βραχιόνων 20 και 30 η κορυφή μετατρέπεται σε ώμο ή εξαφανίζεται όταν αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού του πλέγματος, υποδηλώνοντας την καταστροφή του μικροφασικού διαχωρισμού σε αυτά τα λιγότερο υδρόφοβα πλέγματα στην παρουσία φορτίου. Αντίθετα, στο πλέγμα με βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα 10, η κορυφή γίνεται πιο ισχυρή και μετατοπίζεται σε μικρότερες τιμές του *q* όταν αυξάνεται ο βαθμός ιονισμού, επειδή ο μικροφασικός διαχωρισμός σε αυτό το πιο υδρόφοβο πλέγμα παραμένει ακόμα και στην παρουσία φορτίου.

Ο Πίνακας 3.39 παρουσιάζει την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, *d*, η οποία προσδιορίστηκε από τη θέση του μεγίστου της κορυφής συσχέτισης, *q*_{max}, σαν $2\pi/q_{\max}$. Η ανάλυση των δεδομένων σκέδασης νετρονίων έδειξε ότι σε *d*₆-DMSO όλα τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα έχουν το ίδιο χαρακτηριστικό μήκος *d* ~ 15 nm, ενώ σε D₂O η τιμή του *d* εξαρτάται από το βαθμό ιονισμού του πλέγματος. Συγκεκριμένα, η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης αυξανόταν όσο ο βαθμός ιονισμού των μονάδων του DMAEMA του πλέγματος αυξανόταν, ενώ για ένα συγκεκριμένο βαθμό ιονισμού η τιμή της απόστασης *d* εξαρτάτο από την αρχιτεκτονική του πλέγματος. Παρατηρήθηκε ότι για τα πλέγματα με βραχίονες PMMA η τιμή του *d* μειωνόταν με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας και επομένως της συρρίκνωσης του πλέγματος. Αντίθετα, για τα πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA η αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα οδηγούσε σε αύξηση της απόστασης *d*, αφού αυξανόταν η υδροφιλικότητα και το πλέγμα διογκωνόταν περισσότερο.

Πίνακας 3.39. Προσδιορισθείσα από τα δεδομένα SANS απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, *d*.

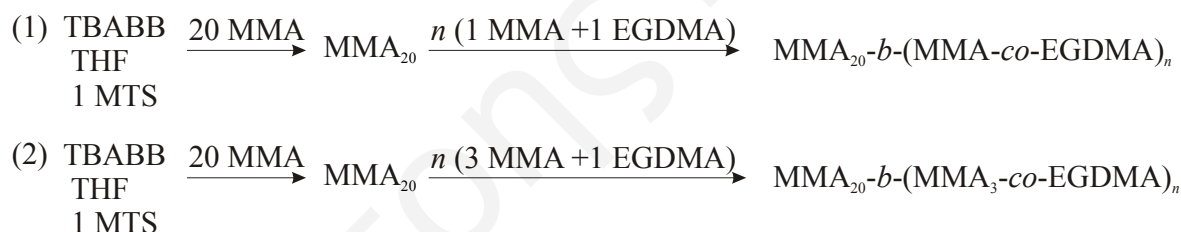
Συμπολυμερικό Πλέγμα	Αποτελέσματα SANS <i>d</i> (nm)			
	<i>d</i> ₆ -DMSO	D ₂ O (0 %)	D ₂ O (50 %)	D ₂ O (100 %)
M _{10-shell} -(D _{30-co} -E ₆)	---	15.1	---	---
M _{20-shell} -(D _{30-co} -E ₆)	---	15.1	30.3	---
M _{30-shell} -(D _{30-co} -E ₆)	15.2	15.2	27.1	40.8
M _{40-shell} -(D _{30-co} -E ₆)	15.1	15.1	15.1	33.2
D _{10-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	---	7.3	10.9	10.9
D _{20-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	15.1	8.2	15.1	---
D _{30-shell} -(M _{30-co} -E ₆)	15.2	10.9	---	---

3.3. Επίδραση όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (δύο συστάσεις, 1:1 και 3:1 mol/mol MMA/EGDMA) υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα

3.3.1. Αστεροειδή και Πλέγματα Ομοπολυμερών του MMA

3.3.1.1. Σύνθεση

Στην τρίτη κατηγορία αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα ανήκει η όγδοη σειρά πολυμερών. Κατά τη σύνθεση των πολυμερών της όγδοης σειράς παρασκευάστηκαν συνολικά έξι υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα και επτά υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στο MMA. Συγκεκριμένα, στην σειρά αυτή παρασκευάστηκαν δύο ομάδες πολυμερών. Στις δύο αυτές ομάδες πολυμερών, ο βαθμός πολυμερισμού των γραμμικών αλυσίδων διατηρήθηκε σταθερός στο 20. Ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης αυξανόταν, ενώ χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές συστάσεις μιγμάτων διασταύρωσης, με αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή 1:1 και 3:1. Στο Σχήμα 3.36 φαίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης των δύο ομάδων πολυμερών της σειράς αυτής.



$$n = 1, 2, 4, 6, 8, 10$$

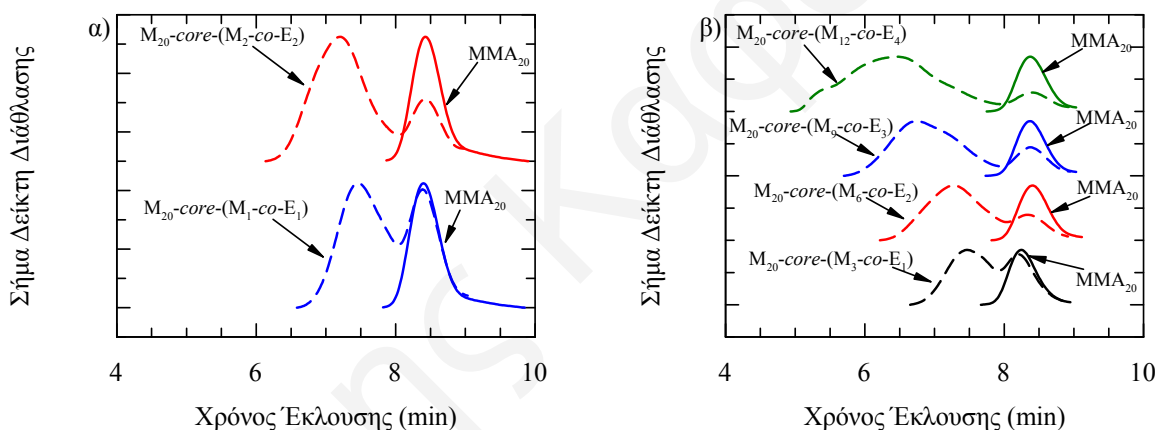
Σχήμα 3.36. Αντιδράσεις σύνθεσης των δύο ομάδων υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων και αστεροειδών πολυμερών της σειράς αυτής.

Παρατηρήθηκε ότι για συγκεκριμένη σύσταση μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, μεγαλύτεροι όγκοι μίγματος διασταύρωσης είχαν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος, ενώ για μικρούς όγκους σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.

3.3.1.2. Χαρακτηρισμός Αστεροειδών Πολυμερών

3.3.1.2.1. Μοριακά Βάρη και Αριθμοί Βραχιόνων

Τα χρωματογραφήματα GPC-RI των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους φαίνονται στο Σχήμα 3.37. Όλα τα γραμμικά ομοπολυμερή του MMA παρουσίασαν μονοκόρυφη και στενή κατανομή μοριακών βαρών. Αντίθετα, τα περισσότερα αστεροειδή πολυμερή παρουσίασαν δικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών, με την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη να αντιστοιχεί στα αστεροειδή πολυμερή και την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη να αντιστοιχεί στις γραμμικές πρόδρομες αλυσίδες που δεν ενσωματώθηκαν στον πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών. Επιπλέον, το αστεροειδές πολυμερές μεγάλου πυρήνα MMA₂₀-core-(MMA₁₂-co-EGDMA₄) παρουσίασε τρικόρυφη κατανομή μοριακών βαρών λόγω της παρουσίας, εκτός των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών αλυσίδων, και μεγάλων συσσωματωμάτων που σχηματίζονται από τη σύζευξη αστεροειδών πολυμερών.



Σχήμα 3.37. Χρωματογραφήματα GPC-RI των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους, που παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς όγκους μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (α) 1:1 και (β) 3:1 MMA / EGDMA, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 3.40 φαίνονται τα μοριακά βάρη (όπως προσδιορίστηκαν με το GPC-RI) των αστεροειδών πολυμερών και των γραμμικών προπομπών τους τα οποία παρασκευάστηκαν με διαφορετικούς όγκους μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα. Τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή παρουσίασαν χαμηλές πολυδιασπορές (<1.2) και τα M_n τους ήταν ελαφρώς μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Αντίθετα, τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίασαν σχετικά υψηλές πολυδιασπορές. Τα GPC M_n των αστεροειδών πολυμερών ήταν αρκετά μικρότερα από τα πραγματικά μοριακά βάρη λόγω της συμπαγούς δομής τους σε σχέση με τα πρότυπα γραμμικά PMMA που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του GPC-RI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Παρατηρήθηκε όμως και στις δύο ομάδες αστεροειδών πολυμερών ότι υπό σταθερή σύσταση του μίγματος διασταύρωσης η αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης οδηγεί σε αύξηση του μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών.

Πίνακας 3.40. Σχετικά μοριακά βάρη (GPC-RI) για τους γραμμικούς προπομπούς και τα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα.

Αστεροειδές Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI						
	Γραμμικοί Προπομποί				Αστεροειδή Πολυμερή		
	$M_{\theta_{\text{εορ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n	M_p	M_n	M_w/M_n
$M_{20\text{-core}}-(M_1\text{-co-}E_1)$	2100	3350	2440	1.32	17800	15400	1.26
$M_{20\text{-core}}-(M_2\text{-co-}E_2)$	2100	3160	2890	1.09	28600	23400	1.51
$M_{20\text{-core}}-(M_3\text{-co-}E_1)$	2100	4390	3740	1.15	17800	16900	1.18
$M_{20\text{-core}}-(M_6\text{-co-}E_2)$	2100	3350	2840	1.16	25400	20600	1.51
$M_{20\text{-core}}-(M_9\text{-co-}E_3)$	2100	3560	3060	1.15	65900	35700	1.89
$M_{20\text{-core}}-(M_{12}\text{-co-}E_4)$	2100	3560	3010	1.15	109300 (711000)*	64600	3.15

* Στην παρένθεση εμφανίζεται το μοριακό βάρος της κορυφής που οφείλεται στα μεγάλα συσσωματώματα.

Τα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίστηκαν και ως προς τα απόλυτα μοριακά τους βάρη και τους αριθμούς βραχιόνων με GPC-SLS. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού τους φαίνονται στον Πίνακα 3.41. Τα μοριακά βάρη και οι αριθμοί βραχιόνων των έξι υδρόφοβων αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα, όπως προσδιορίστηκαν με GPC-SLS, αυξάνονταν όσο το μέγεθος του πυρήνα σταθερής σύστασης αυξανόταν. Σε αντίθεση με τα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς, όπου τα M_w και οι αριθμοί βραχιόνων παρουσίασαν μέγιστο καθώς το μέγεθος του πυρήνα αυξανόταν, σε αυτή την περίπτωση τα M_w και οι αριθμοί βραχιόνων αυξάνονταν καθώς αυξανόταν το μέγεθος του πυρήνα επειδή η πυκνότητα διασταύρωσης παρέμενε σταθερή. Συγκρίνοντας τα αστεροειδή πολυμερή των δύο ομάδων σε μικρούς όγκους μίγματος διασταύρωσης, τα μεγαλύτερα M_w και αριθμοί βραχιόνων παρατηρήθηκαν για τα αστεροειδή πολυμερή που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακή αναλογία MMA:EGDMA 1:1. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε αυτή την περίπτωση η πυκνότητα διασταύρωσης είναι μεγαλύτερη. Το μοριακό βάρος των συσσωματωμάτων του αστεροειδούς πολυμερούς $MMA_{20\text{-core}}-(MMA_{12\text{-co-}EGDMA_4})$ ήταν $4660000 \text{ g mol}^{-1}$, έξι φορές μεγαλύτερο από το μοριακό βάρος του αστεροειδούς πολυμερούς. Ο σχηματισμός αυτών των μεγάλων συσσωματωμάτων συμφωνεί με τα αποτελέσματα των υδρόφοβων αστεροειδών πολυμερών της πρώτης σειράς αλλά και με άλλες μελέτες (Peng et al 2005), όπου ο σχετικά μικρός βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα, που οδηγεί σε μείωση των στερικών παρεμποδίσεων, και το γεγονός ότι το μέγεθος και η πυκνότητα διασταύρωσης του πυρήνα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

είναι αρκετά μεγάλα για να προκαλέσουν τη σύζευξη των ενεργών πυρήνων, που οδηγεί στη συσσωμάτωση των αστεροειδών πολυμερών.

Πίνακας 3.41. Απόλυτα μοριακά βάρη και αριθμοί βραχιόνων για τα έξι υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα όπως προσδιορίστηκαν με SLS σε THF.

Αριθμός Πολυμερούς	Αστεροειδές Πολυμερές	M_w Βραχίονα	Αποτελέσματα SLS σε THF	
			M_w	Αριθμός Βραχιόνων
1	$M_{20-core}-(M_1-co-E_1)$	3720	48400	13
2	$M_{20-core}-(M_2-co-E_2)$	4000	60100	15
3	$M_{20-core}-(M_3-co-E_1)$	5440	27200	5
4	$M_{20-core}-(M_6-co-E_2)$	4840	53300	11
5	$M_{20-core}-(M_9-co-E_3)$	6080	158000	26
6	$M_{20-core}-(M_{12-co-E_4})$	6510	684000 (4660000)*	105

* Στην παρένθεση εμφανίζεται το μοριακό βάρος της κορυφής που οφείλεται στα μεγάλα συσσωματώματα.

3.3.1.2.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες και Ακτίνες σε Υπόστρωμα Γραφίτη

Το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών μελετήθηκε τόσο σε διάλυμα όσο και μετά από προσρόφηση σε επιφάνεια γραφίτη. Ο Πίνακας 3.42 παρουσιάζει τις τιμές για την υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και την ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με DLS και AFM, αντίστοιχα. Τόσο η υδροδυναμική ακτίνα όσο και η ακτίνα των προσροφημένων αστεροειδών παρουσίασε αύξηση όσο αυξανόταν το μέγεθος του πυρήνα (δηλαδή για μεγαλύτερους όγκους μίγματος διασταύρωσης). Και στις δύο ομάδες πολυμερών οι μεγαλύτερες ακτίνες παρατηρήθηκαν για τα αστεροειδή πολυμερή με το μεγαλύτερο πυρήνα. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.42, οι υδροδυναμικές ακτίνες αυξάνονταν ποιοτικά με τον ίδιο τρόπο όπως και οι μέγιστες θεωρητικές ακτίνες, αλλά οι πρώτες ήταν πάντοτε μικρότερες από τις δεύτερες, όπως αναμενόταν.

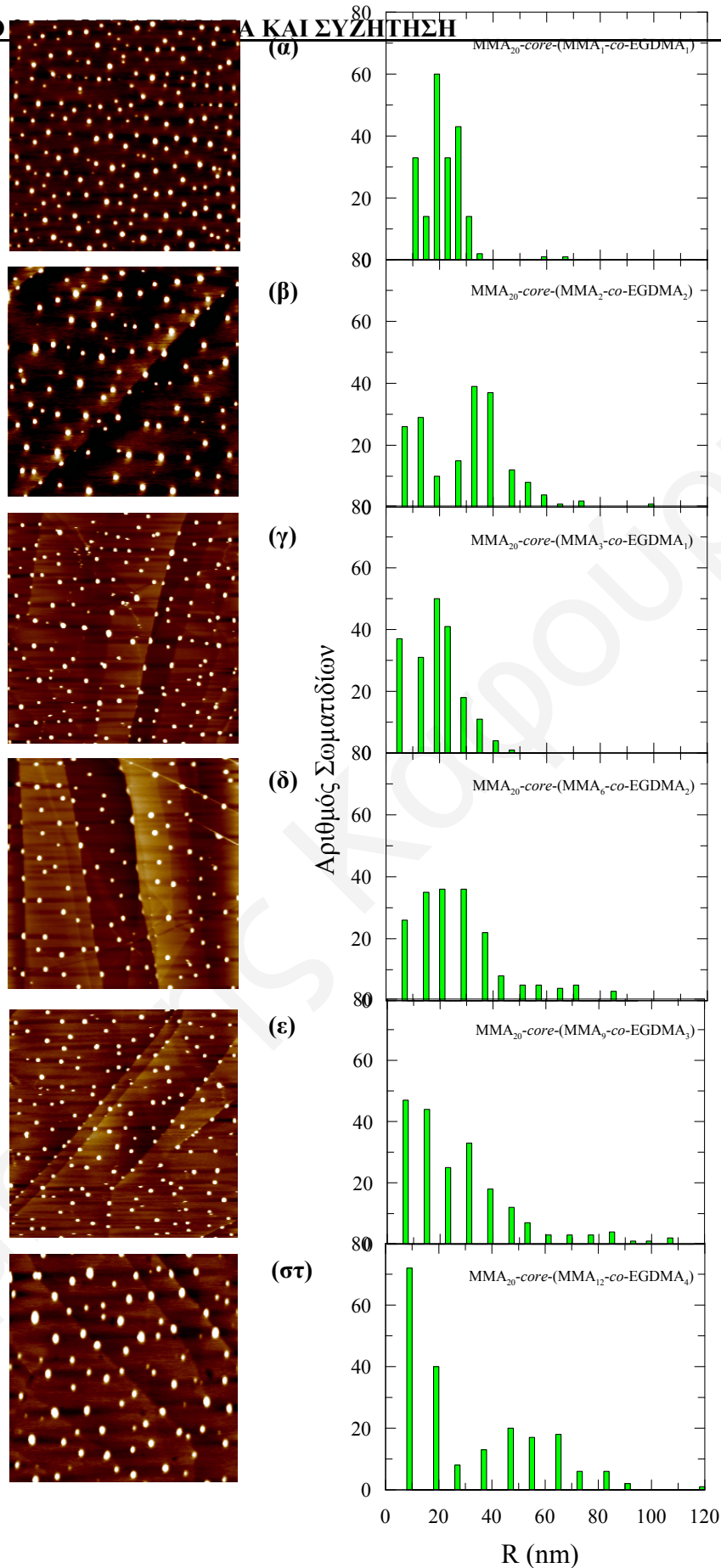
Πίνακας 3.42. Υδροδυναμική ακτίνα (R_h) και ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών (R) προσροφημένων σε επιφάνεια γραφίτη, όπως προσδιορίστηκαν με DLS και AFM.

Αριθμ. Πολυμ.	Αστεροειδές Πολυμερές	Μέγιστη Θεωρητική Ακτίνα (nm)	Αποτελέσματα DLS	Αποτελέσματα AFM
			R_h (nm)	R (nm)
1	$M_{20-core}-(M_1-co-E_1)$	7.1	4.7	11.0
2	$M_{20-core}-(M_2-co-E_2)$	9.4	6.0	13.0
3	$M_{20-core}-(M_3-co-E_1)$	11.1	3.7	6.0
4	$M_{20-core}-(M_6-co-E_2)$	10.6	5.3	7.0
5	$M_{20-core}-(M_9-co-E_3)$	12.2	7.4	8.0
6	$M_{20-core}-(M_{12-co-E_4})$	16.5	9.7, 29.7	10.0, 46.0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Το Σχήμα 3.38 παρουσιάζει τις υψομετρικές εικόνες AFM που λήφθηκαν για τα έξι αστεροειδή πολυμερή, όπου και φαίνεται ότι όλα τα σωματίδια είχαν σφαιρική μορφολογία. Όλα τα δείγματα παρουσίασαν δικόρυφη κατανομή μεγεθών, όπως φαίνεται και στα ιστογράμματα του Σχήματος 3.38, με τις μικρές τιμές της ακτίνας να αντιστοιχούν στα αστεροειδή πολυμερή και τις μεγαλύτερες τιμές να αντιστοιχούν σε συσσωματώματα αστεροειδών πολυμερών. Τόσο οι ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών όσο και οι ακτίνες των συσσωματωμάτων παρουσίαζαν αύξηση με αύξηση στο μέγεθος του πυρήνα. Οι ακτίνες των σωματιδίων όπως προέκυψαν από το AFM ήταν μεγαλύτερες από τις υδροδυναμικές ακτίνες για δύο πιθανούς λόγους. Πρώτο, λόγω της υπερεκτίμησης του μεγέθους τους που οφείλεται στο πεπερασμένο μέγεθος της ακίδας του AFM, και, δεύτερο, λόγω της διαπλάτυνσης των σωματιδίων κατά την προσρόφησή τους. Η μέτρησης του ύψους των σωματιδίων στο AFM (2-5 nm), το οποίο είναι πολύ μικρότερο από την ακτίνα τους επιβεβαιώνει την διαπλάτυνση των προσροφημένων αστεροειδών πολυμερών.

Παρόλο που όλα τα δείγματα παρουσίασαν δικόρυφη κατανομή μεγέθους στο AFM, μόνο τα αστεροειδή πολυμερή MMA_{20-core}-(MMA_{9-co}-EGDMA₃) και MMA_{20-core}-(MMA_{12-co}-EGDMA₄) εμφάνισαν δικόρυφη κατανομή μεγέθους στο DLS. Η παρουσία των συσσωματωμάτων μικρότερου μεγέθους στις εικόνες AFM των άλλων τεσσάρων δειγμάτων πιθανόν να οφείλονται σε συσσωμάτωση των αστεροειδών πολυμερών στο υπόστρωμα του γραφίτη που προκύπτει από την εξάτμιση του διαλύτη.



Σχήμα 3.38. Υψομετρικές εικόνες AFM (αριστερά) και κατανομές μεγεθών (δεξιά) των έξι υδρόφοβων αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα. α) $M_{20}\text{-core-(M}_1\text{-co-E}_1)$, β) $M_{20}\text{-core-(M}_2\text{-co-E}_2)$, γ) $M_{20}\text{-core-(M}_3\text{-co-E}_1)$, δ) $M_{20}\text{-core-(M}_6\text{-co-E}_2)$, ε) $M_{20}\text{-core-(M}_9\text{-co-E}_3)$, στ) $M_{20}\text{-core-(M}_{12}\text{-co-E}_4)$. Μέγεθος εικόνας: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.3.1.3. Χαρακτηρισμός Πολυμερικών Πλεγμάτων

3.3.1.3.1. Μοριακά Βάρη και Διαλυτό Κλάσμα

Στην σειρά αυτή παρασκευάστηκαν συνολικά επτά υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τέσσερα πολυμερικά πλέγματα με βραχίονες MMA₂₀ και γραμμομοριακές αναλογίες MMA/EGDMA στο μίγμα διασταύρωσης από 4/4 μέχρι και 10/10, και τρία πολυμερικά πλέγματα με βραχίονες MMA₂₀ και γραμμομοριακές αναλογίες MMA/EGDMA από 18/6 μέχρι και 30/10. Στον Πίνακα 3.43 παρουσιάζονται τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών και του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI.

Πίνακας 3.43. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσμα), ποσοστό γραμμικού πολυμερούς και μοριακά βάρη γραμμικών προπομπών και διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθ. Πλέγμ.	Δείγμα	Χημικός Τύπος	% Εκχυλί.	% Γραμμ. Πολυμ.	Μοριακά βάρη με GPC-RI		
					M _p	M _n	M _w /M _n
1	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3160	2540	1.19
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{4-co} -E ₄)	28.4	88.2	55100 2640	33600 2350	1.48 1.13
2	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3260	2590	1.20
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{6-co} -E ₆)	16.1	100	2720	2400	1.14
3	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3260	3860	1.13
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{8-co} -E ₈)	12.6	100	2420	2060	1.16
4	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3160	2690	1.15
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{10-co} -E ₁₀)	17.3	100	2210	1990	1.11
5	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3560	3120	1.14
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{18-co} -E ₆)	15.7	45.7	70800 3370	36400 3000	2.18 1.15
6	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3780	3300	1.14
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{24-co} -E ₈)	8.8	82.7	26200 3580	26300 2990	1.63 1.17
7	Γραμμ. Προπομπός	MMA ₂₀	----	100	3780	3220	1.14
	Διαλυτό Κλάσμα	M _{20-shell} -(M _{30-co} -E ₁₀)	7.0	94.1	22200 3580	30500 3010	1.32 1.17

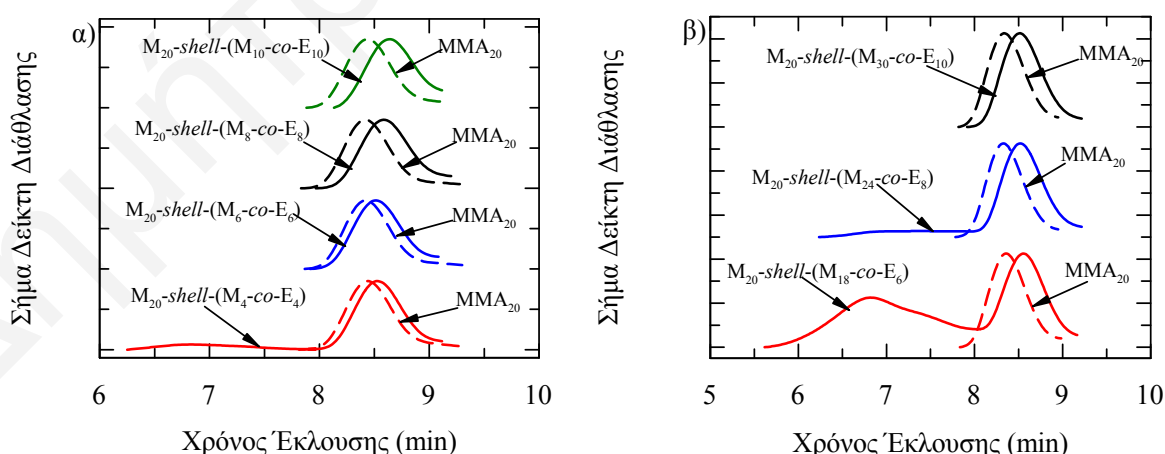
Τα γραμμικά πρόδρομα όλων των πολυμερικών πλεγμάτων παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών, και σε αρκετές περιπτώσεις τα M_n τους ήταν ελαφρώς μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη (2100 g mol⁻¹) λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή.

Τα ποσοστά των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 7 και 28 %. Με εξαίρεση το πολυμερικό πλέγμα M_{20-shell}-(M_{4-co}-E₄) (28 % εκχυλίσμα) τα υπόλοιπα πλέγματα παρουσίασαν σχετικά μικρό ποσοστό εκχυλίσμων. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των προηγούμενων διασταυρωμένων στο κέλυφος πολυμερικών πλεγμάτων και δείχνει ότι σε αυτές τις περιπτώσεις το μίγμα διασταύρωσης ήταν αποτελεσματικό για το σχηματισμό των πολυμερικών πλεγμάτων. Το πολύ μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτού κλάσματος που παρουσιάζει το πλέγμα M_{20-shell}-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

(M_4-co-E_4) πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκεκριμένη αναλογία και όγκος μίγματος διασταύρωσης βρίσκεται στο όριο μεταξύ του σχηματισμού πολυμερικών πλεγμάτων και αστεροειδών πολυμερών. Αυτό επαληθεύεται και από το γεγονός ότι στην πρώτη οικογένεια πολυμερών η συγκεκριμένη σύσταση μίγματος διασταύρωσης οδήγησε στο σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών αλλά και πολύ μεγάλων συσσωματωμάτων αστεροειδών, των οποίων η περαιτέρω αύξηση οδηγεί στο σχηματισμό των πολυμερικών πλεγμάτων. Επομένως, μία μικρή διαφορά στη σύσταση, τη συγκέντρωση, την ταχύτητα προσθήκης των αντιδραστηρίων ή ακόμα της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει αυτή τη διαφορά στη δομή του τελικού προϊόντος.

Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο σειρές πολυμερικών πλεγμάτων το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος παρουσίαζε μείωση, ενώ το ποσοστό του γραμμικού πολυμερούς στο διαλυτό κλάσμα παρουσίαζε αύξηση με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσο πιο μεγάλος είναι ο όγκος του τόσο πιο αποτελεσματικό είναι και το μίγμα διασταύρωσης για το σχηματισμό πλέγματος. Επίσης, από τα τέσσερα πολυμερικά πλέγματα της πρώτης ομάδας αυτής της σειράς μόνο σε ένα από αυτά (το πλέγμα αριθμός 1) το διαλυτό κλάσμα αποτελείται τόσο από γραμμικά όσο και αστεροειδή πολυμερή. Αντίθετα, στη δεύτερη ομάδα πλεγμάτων το διαλυτό κλάσμα και των τριών πλεγμάτων αποτελείται από γραμμικά και αστεροειδή πολυμερή. Το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος των τελευταίων παρουσίαζε μείωση με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης. Στο Σχήμα 3.39 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων.



Σχήμα 3.39. Χρωματογραφήματα GPC-RI του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων με αναλογίες MMA : EGDMA α) 1:1 και β) 3:1.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η κατανομή των μοριακών βαρών των αστεροειδών πολυμερών ήταν δικόρυφη με την κορυφή στα μεγάλα μοριακά βάρη να αντιστοιχεί στα αστεροειδή πολυμερή και την κορυφή στα μικρά μοριακά βάρη στις γραμμικές αλυσίδες που δεν έχουν ενσωματωθεί.

3.3.1.3.2. Υδροδυναμικές Ακτίνες

Λόγω της παρουσίας αστεροειδών πολυμερών στο διαλυτό κλάσμα των πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DLS σε THF για τον προσδιορισμό της υδροδυναμικής ακτίνας των αστεροειδών πολυμερών. Τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού φαίνονται στον Πίνακα 3.44.

Πίνακας 3.44. Υδροδυναμικές ακτίνες (R_h) για τα αστεροειδή πολυμερή του διαλυτού κλάσματος των πολυμερικών πλεγμάτων όπως προσδιορίστηκαν με DLS σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερικό Πλέγμα	Αποτελέσματα DLS	
		R_{theor} (nm)	R_h (nm) σε THF
1	$M_{20-shell-(M_4-co-E_4)}$	10.1	8.5
2	$M_{20-shell-(M_6-co-E_6)}$	----	----
3	$M_{20-shell-(M_8-co-E_8)}$	----	----
4	$M_{20-shell-(M_{10-co-E_{10}})}$	----	----
5	$M_{20-shell-(M_{18-co-E_6})}$	19.3	13.2
6	$M_{20-shell-(M_{24-co-E_8})}$	23.8	19.5
7	$M_{20-shell-(M_{30-co-E_{10}})}$	27.4	21.6

Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με DLS παρατηρήθηκε ότι οι υδροδυναμικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος παρουσίαζαν αύξηση με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης. Αυτό είναι αναμενόμενο και συμφωνεί με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού (GPC-RI και GPC-SLS) των αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα των δύο ομάδων της σειράς αυτής. Όσο αυξάνεται ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης το μέγεθος του πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών επίσης αυξάνεται ενώ η πυκνότητα διασταύρωσης παραμένει σταθερή. Έτσι, ο πυρήνας μπορεί να ενσωματώνει περισσότερους βραχίονες. Σε όλες τις περιπτώσεις η υδροδυναμική ακτίνα βρισκόταν σε πολύ καλή συμφωνία με τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα.

3.3.1.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.45. Όλα τα πλέγματα παρουσίασαν σχετικά μικρούς βαθμούς διόγκωσης, με τη μικρότερη τιμή να είναι ίση με 4.5 και τη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μεγαλύτερη ίση με 6.6 για τα πλέγματα που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακή αναλογία MMA : EGDMA 1:1, ενώ για τα πλέγματα που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακή αναλογία 3:1 η μικρότερη τιμή ήταν 4.7 και η μεγαλύτερη 9.5. Αυτοί οι μικροί βαθμοί διόγκωσης των πολυμερικών πλεγμάτων υποδηλώνουν την αποτελεσματικότητα του μίγματος διασταύρωσης για σχηματισμό πλέγματος. Παρατηρήθηκε επίσης ότι με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης οι βαθμοί διόγκωσης μειώνονταν αφού ένας μεγαλύτερος όγκος μίγματος διασταύρωσης είναι πιο αποτελεσματικός για το σχηματισμό πλέγματος. Οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων που παρασκευάστηκαν με γραμμομοριακή αναλογία MMA:EGDMA 1:1 ήταν μικρότεροι από αυτούς των πλεγμάτων που συντέθηκαν με γραμμομοριακή αναλογία 3:1, κάτι που οφείλεται στο γεγονός ότι στα πρώτα η πυκνότητα διασταύρωσης ήταν μεγαλύτερη.

Πίνακας 3.45. Βαθμοί διόγκωσης των υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων σε THF.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερικό Πλέγμα	Βαθμός Διόγκωσης σε THF
1	<i>M_{20-shell}-(M_{4-co}-E₄)</i>	6.6 ± 0.3
2	<i>M_{20-shell}-(M_{6-co}-E₆)</i>	4.7 ± 0.1
3	<i>M_{20-shell}-(M_{8-co}-E₈)</i>	4.4 ± 0.1
4	<i>M_{20-shell}-(M_{10-co}-E₁₀)</i>	4.5 ± 0.1
5	<i>M_{20-shell}-(M_{18-co}-E₆)</i>	9.5 ± 0.2
6	<i>M_{20-shell}-(M_{24-co}-E₈)</i>	5.7 ± 0.1
7	<i>M_{20-shell}-(M_{30-co}-E₁₀)</i>	4.7 ± 0.1

3.4. Επίδραση σύστασης και αρχιτεκτονικής υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.

3.4.1. Πλέγματα Συμπολυμερών MMA-DMAEMA

3.4.1.1. Σύνθεση

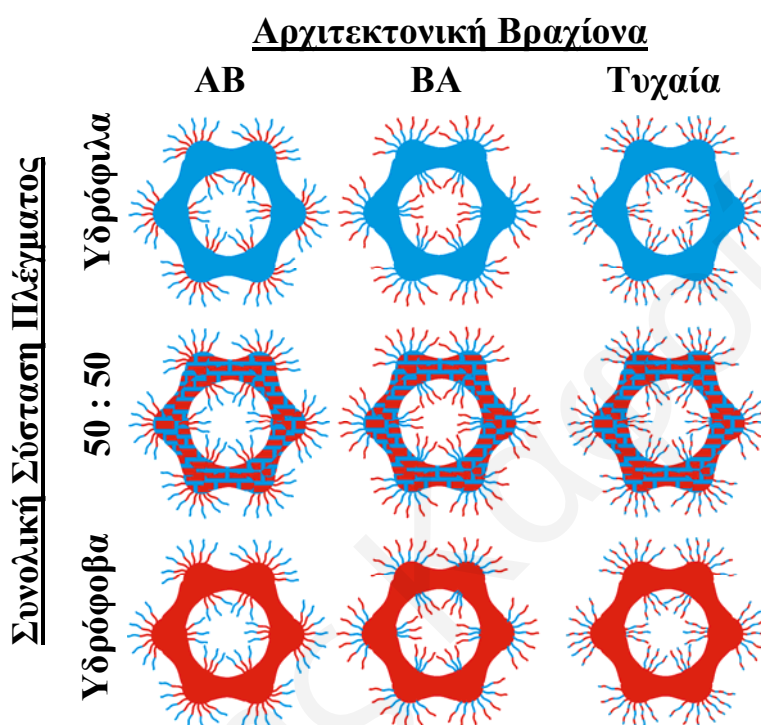
Η ένατη σειρά πολυμερών που συντέθηκε στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής αποτελείται από εννέα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος βασισμένα στο MMA και στο DMAEMA, που καλύπτουν τρεις αρχιτεκτονικές και τρεις συστάσεις. Τα πλέγματα αυτά παρασκευάστηκαν από πρόδρομα γραμμικά πολυμερή με βαθμό πολυμερισμού 20 και σταθερή γραμμομοριακή αναλογία μίγματος διασταύρωσης 20/6. Σε αντίθεση με όλα τα πολυμερικά πλέγματα που συντέθηκαν και αναφέρθηκαν προηγουμένως σε αυτή τη Διατριβή, η σύνθεση έξι από τα εννέα αυτά πλέγματα περιλαμβάνει τρία στάδια. Συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο με προσθήκη του πρώτου μονομερούς σχηματίστηκαν γραμμικά ομοπολυμερή, τα οποία, στο δεύτερο στάδιο, με προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, μετατράπηκαν σε αμφιφιλικά διαδρομερή συμπολυμερή. Τέλος, στο τρίτο στάδιο, έγινε η προσθήκη του μίγματος διασταύρωσης οπότε και σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα. Μία άλλη διαφορά των πλεγμάτων αυτών από τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα της έβδομης σειράς, εκτός του ότι οι βραχίονες αντί ομοπολυμερή ήταν συμπολυμερή με τρεις διαφορετικές αρχιτεκτονικές: τυχαία συμπολυμερή, AB και BA διαδρομερή, ήταν ότι παρασκευάστηκαν και πλέγματα με αμφιφιλικά κελύφη. Οι αντιδράσεις σύνθεσης των συμπολυμερικών πλεγμάτων της σειράς αυτής φαίνονται στο Σχήμα 3.40.

- (1) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10} \frac{10 \text{ DMAEMA}}{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(DMAEMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (2) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{DMAEMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA}}{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10})\text{-shell-(DMAEMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (3) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(DMAEMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (4) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10} \frac{10 \text{ DMAEMA}}{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (5) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{DMAEMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA}}{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (6) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10} \frac{20 \text{ MMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{20}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (7) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10} \frac{10 \text{ DMAEMA}}{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (8) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{DMAEMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA}}{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA} + 6 \text{ EGDMA}}}$ $\xrightarrow{\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-MMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10}\text{-co-EGDMA)}_6}$
- (9) $\xrightarrow[\text{THF}]{\text{TBABB } \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA}}}$ $\xrightarrow[\text{1 MTS}]{\text{MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10} \frac{10 \text{ MMA} + 10 \text{ DMAEMA} + 6 \text{ EGDMA}}{(\text{MMA}_{10}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{10})\text{-shell-(MMA}_{10}\text{-co-DMAEMA}_{10}\text{-co-EGDMA)}_6}$

Σχήμα 3.40. Αντιδράσεις σύνθεσης των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων της σειράς αυτής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Επομένως, ακολουθώντας την πιο πάνω διαδικασία παρασκευάστηκαν πλέγματα με υδρόφιλα, υδρόφοβα αλλά και αμφιφιλικά κελύφη καθώς επίσης βραχίονες με τρεις διαφορετικές αρχιτεκτονικές, AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και τυχαία συμπολυμερή, καλύπτοντας έτσι τρεις διαφορετικές συνολικές συστάσεις των πλεγμάτων: την υδρόφιλη, την υδρόφοβη και την ενδιάμεση ισορροπημένη 50:50. Στο Σχήμα 3.41 αναπαρίσταται σχηματικά η δομή των εννέα αμφιφιλικών πλεγμάτων.



Σχήμα 3.41. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των εννέα αμφιφιλικών πλεγμάτων.

3.4.1.2. Χαρακτηρισμός Συμπολυμερικών Πλεγμάτων

3.4.1.2.1. Μοριακά Βάρη

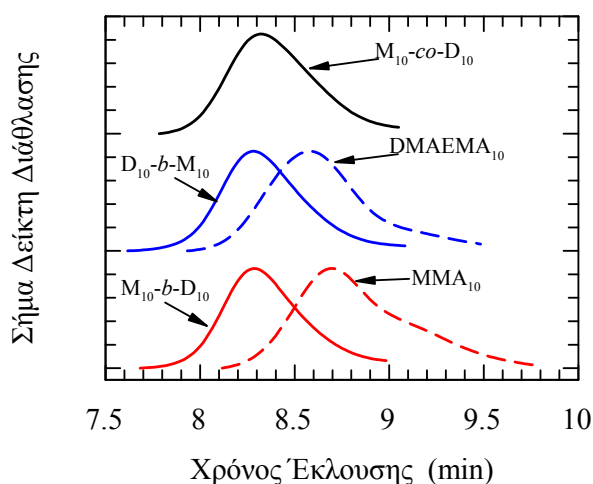
Στην σειρά αυτή παρασκευάστηκαν εννέα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος, τρία με βραχίονες AB διαδρομερή συμπολυμερή, τρία με βραχίονες BA διαδρομερή συμπολυμερή και τρία με βραχίονες τυχαία συμπολυμερή. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.46, τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων, όπως προέκυψαν από το GPC-RI, παρουσίασαν στενή κατανομή μοριακών βαρών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.46. Μοριακά βάρη (GPC-RI) των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμός Πλέγματος	Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			
		$M_{\text{θεωρ.}}$	M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA ₁₀	1100	1950	1230	1.40
	MMA ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	2672	4050	3320	1.15
2	DMAEMA ₁₀	1572	2390	1830	1.29
	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA ₁₀	2672	4050	3290	1.18
3	MMA ₁₀ - <i>co</i> -DMAEMA ₁₀	2672	3820	3040	1.17
4	MMA ₁₀	1100	2130	1540	1.29
	MMA ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	2672	3710	3000	1.17
5	DMAEMA ₁₀	1572	2320	1860	1.24
	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA ₁₀	2672	3820	3110	1.17
6	MMA ₁₀ - <i>co</i> -DMAEMA ₁₀	2672	4050	3410	1.16
7	MMA ₁₀	1100	2010	1360	1.33
	MMA ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	2672	3930	3100	1.19
8	DMAEMA ₁₀	1572	2340	1860	1.28
	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA ₁₀	2672	3820	3110	1.18
9	MMA ₁₀ - <i>co</i> -DMAEMA ₁₀	2672	3930	3120	1.18

Τα M_n όλων των γραμμικών αλυσίδων, τόσο των ομοπολυμερών όσο και των συμπολυμερών, βρίσκονταν σε αρκετά καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη, με την ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή σε κάποιες περιπτώσεις να οφείλεται στη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή. Τα γραμμικά ομοπολυμερή με τους μικρότερους βαθμούς πολυμερισμού παρουσίασαν ικανοποιητικά χαμηλές πολυδιασπορές, ~1.3, ενώ τα συμπολυμερή που είχαν μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού παρουσίασαν ακόμα χαμηλότερες πολυδιασπορές (~ 1.17). Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τις προβλέψεις της κατανομής Poisson, που ισχύει για “ζωντανά” πολυμερή, και προβλέπει καλύτερη ομοιογένεια μεγέθους για τα μεγαλύτερα (γραμμικά) πολυμερή (Rempp and Merrill, 1991). Στο Σχήμα 3.42 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα για τα AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και για το τυχαίο συμπολυμερές.



Σχήμα 3.42. Αντιπροσωπευτικά χρωματογραφήματα για τα AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και για το τυχαίο συμπολυμερές.

3.4.1.2.2. Διαλυτό Κλάσμα

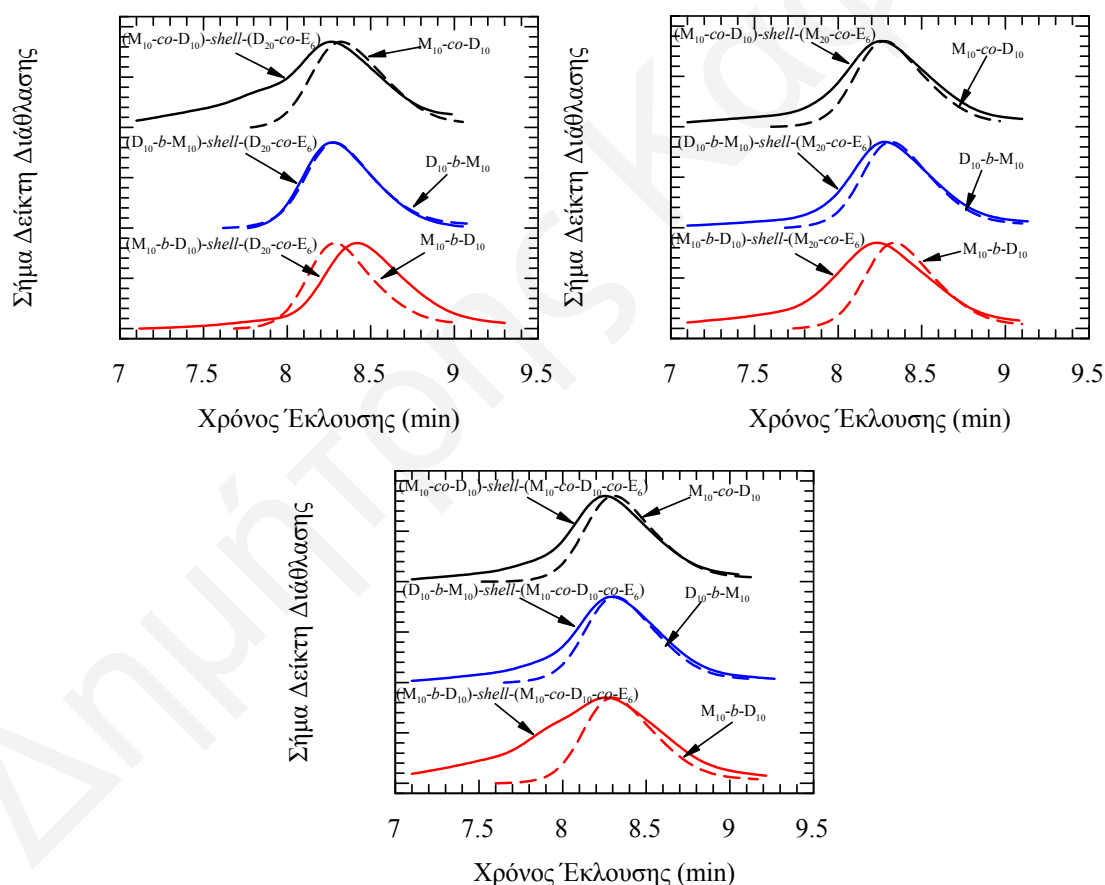
Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα της σειράς αυτής χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος. Το διαλυτό αυτό κλάσμα χαρακτηρίστηκε στη συνέχεια με GPC-RI για τον προσδιορισμό των συστατικών του και των μοριακών βαρών τους, και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.47. Τα ποσοστά των εκχυλίσμων των πολυμερικών πλεγμάτων κυμαίνονταν μεταξύ 8 και 14 %. Τα μικρά αυτά ποσοστά διαλυτού κλάσματος υποδηλώνουν ότι οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν (βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα, όγκος και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης) ευνοούσαν το σχηματισμό πλέγματος. Τα ποσοστά των εκχυλίσμων δεν παρουσίασαν καμία εξάρτηση από τη σύσταση και την αρχιτεκτονική των πλεγμάτων. Με εξαίρεση τα πλέγματα που παρασκευάστηκαν με υδρόφιλο μίγμα διασταύρωσης και βραχίονες AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή, τα οποία παρουσίασαν ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά εκχυλίσμων, στα υπόλοιπα πλέγματα το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος ήταν παρόμοιο.

Πίνακας 3.47. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσιμα) και μοριακά βάρη διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	% Εκχυλί.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
			M_p	M_n	M_w/M_n
1	($M_{10-b-D_{10}}$)-shell-($D_{20-co-E_6}$)	10.7	3200	2600	1.53
2	($D_{10-b-M_{10}}$)-shell-($D_{20-co-E_6}$)	14.3	4200	3300	1.18
3	($M_{10-co-D_{10}}$)-shell-($D_{20-co-E_6}$)	9.0	4200	4150	1.81
4	($M_{10-b-D_{10}}$)-shell-($M_{20-co-E_6}$)	9.1	4400	3900	1.88
5	($D_{10-b-M_{10}}$)-shell-($M_{20-co-E_6}$)	8.0	4050	3400	1.58
6	($M_{10-co-D_{10}}$)-shell-($M_{20-co-E_6}$)	9.3	4300	3700	1.79
7	($M_{10-b-D_{10}}$)-shell-($M_{10-co-D_{10-co-E_6}}$)	8.9	4200	3800	2.05
8	($D_{10-b-M_{10}}$)-shell-($M_{10-co-D_{10-co-E_6}}$)	8.1	3900	3300	1.63
9	($M_{10-co-D_{10}}$)-shell-($M_{10-co-D_{10-co-E_6}}$)	8.7	4300	3800	1.58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από το χαρακτηρισμό του διαλυτού κλάσματος με χρωματογραφία GPC προέκυψε ότι σε όλες τις περιπτώσεις το διαλυτό κλάσμα αποτελείται μόνο από βραχίονες που δεν είχαν ενσωματωθεί στο πλέγμα, αφού τα μοριακά βάρη των εκχυλίσμων ήταν κοντά σε αυτά των πρόδρομων πολυμερικών αλυσίδων. Τα M_n όλων των γραμμικών πολυμερών του διαλυτού κλάσματος ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα (2672 g mol^{-1}) και παρόλο που ήταν κοντά στα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών παρουσίασαν σχετικά μεγάλες πολυδιασπορές μοριακών βαρών σε αντίθεση με τα πρόδρομα γραμμικά πολυμερή τους. Στο Σχήμα 3.43 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων της σειράς αυτής. Παρόλο που στα χρωματογραφήματα του διαλυτού κλάσματος δεν είναι εμφανής κορυφή που να αντιστοιχεί σε αστεροειδή πολυμερή, παρατηρήθηκε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα χρωματογραφήματα GPC των εκχυλίσμων είχαν ουρά σε μεγάλα μοριακά που πιθανόν να οφείλεται σε κάποια διακλαδωμένα πολυμερή με μεγαλύτερο μοριακό βάρος από τις πρόδρομες πολυμερικές αλυσίδες.



Σχήμα 3.43. Χρωματογραφήματα GPC του διαλυτού κλάσματος και των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Ο προσδιορισμός της σύστασης των συμπολυμερών του διαλυτού κλάσματος πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ^1H NMR. Στον Πίνακα 3.48 δίνονται οι θεωρητικά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

αναμενόμενες και οι θεωρητικά προσδιορισθείσες από ^1H NMR συστάσεις των γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών του διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων. Για τον υπολογισμό της σύστασης των συμπολυμερών επιλέγηκαν η χαρακτηριστική κορυφή του DMAEMA στα 4.1 ppm (2 πρωτόνια) και η χαρακτηριστική κορυφή του MMA στα 3.58 ppm (3 πρωτόνια).

Πίνακας 3.48. Σύσταση των γραμμικών συμπολυμερών MMA-DMAEMA του διαλυτού κλάσματος των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	% mol σύσταση σε DMAEMA	
		Θεωρητικό	Πειραματικό, ^1H NMR
1	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	50	45
2	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	50	48
3	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	50	54
4	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	50	34
5	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	50	45
6	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	50	40
7	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	50	43
8	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	50	49
9	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	50	46

Οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις για τα συμπολυμερή του διαλυτού κλάσματος όλων των συμπολυμερικών πλεγμάτων βρίσκονταν σε αρκετά καλή συμφωνία με τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές της σύστασης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το διαλυτό κλάσμα, όπως φαίνεται και από τη χρωματογραφία GPC, αποτελείτο κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που δεν είχαν ενσωματωθεί στα πλέγματα. Επομένως, τόσο οι μονάδες του DMAEMA όσο και οι μονάδες του MMA θα παρουσίαζαν την ίδια κινητικότητα με αποτέλεσμα κανένα από τα δύο μονομερή να μην εμφανίζει εξασθενημένη κορυφή στο ^1H NMR και έτσι καμία σύσταση δεν θα υποεκτιμάται. Η μικρή διαφορά που εμφανίζει η πειραματικά προσδιορισθείσα από τη θεωρητικά αναμενόμενη σύσταση οφείλεται πιθανόν στη διαφορά του βαθμού πολυμερισμού των δύο τμημάτων στα συμπολυμερή.

3.4.1.2.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των εννέα αμφιφιλικών πλεγμάτων ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF φαίνονται στον Πίνακα 3.49. Οι βαθμοί διόγκωσης των συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF ήταν σχετικά μικροί και παρόμοιοι (~5) και δεν παρουσίασαν καμία εξάρτηση από την αρχιτεκτονική και τη σύσταση των πλεγμάτων.

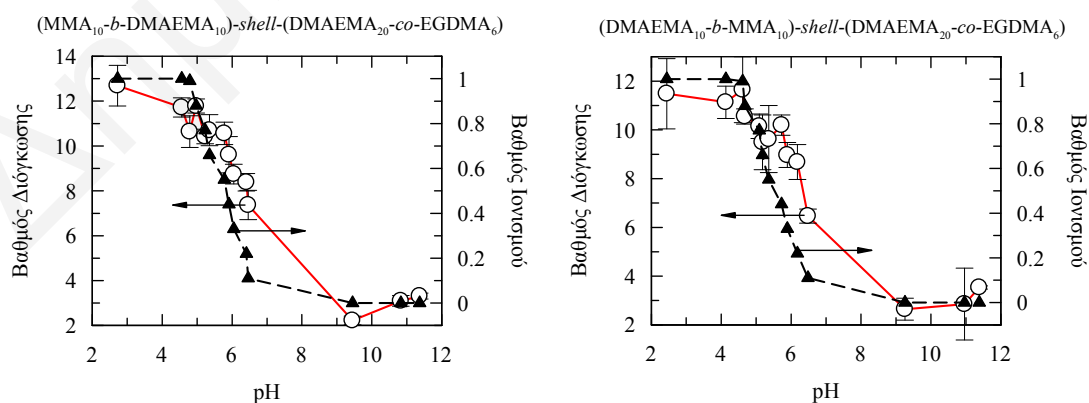
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού όλα τα πλέγματα είχαν βραχίονες με ίδιο βαθμό πολυμερισμού, ίδια πυκνότητα διασταύρωσης στο κέλυφος, και τέλος, το THF είναι ένας μη-εκλεκτικός διαλύτης για το DMAEMA και το MMA.

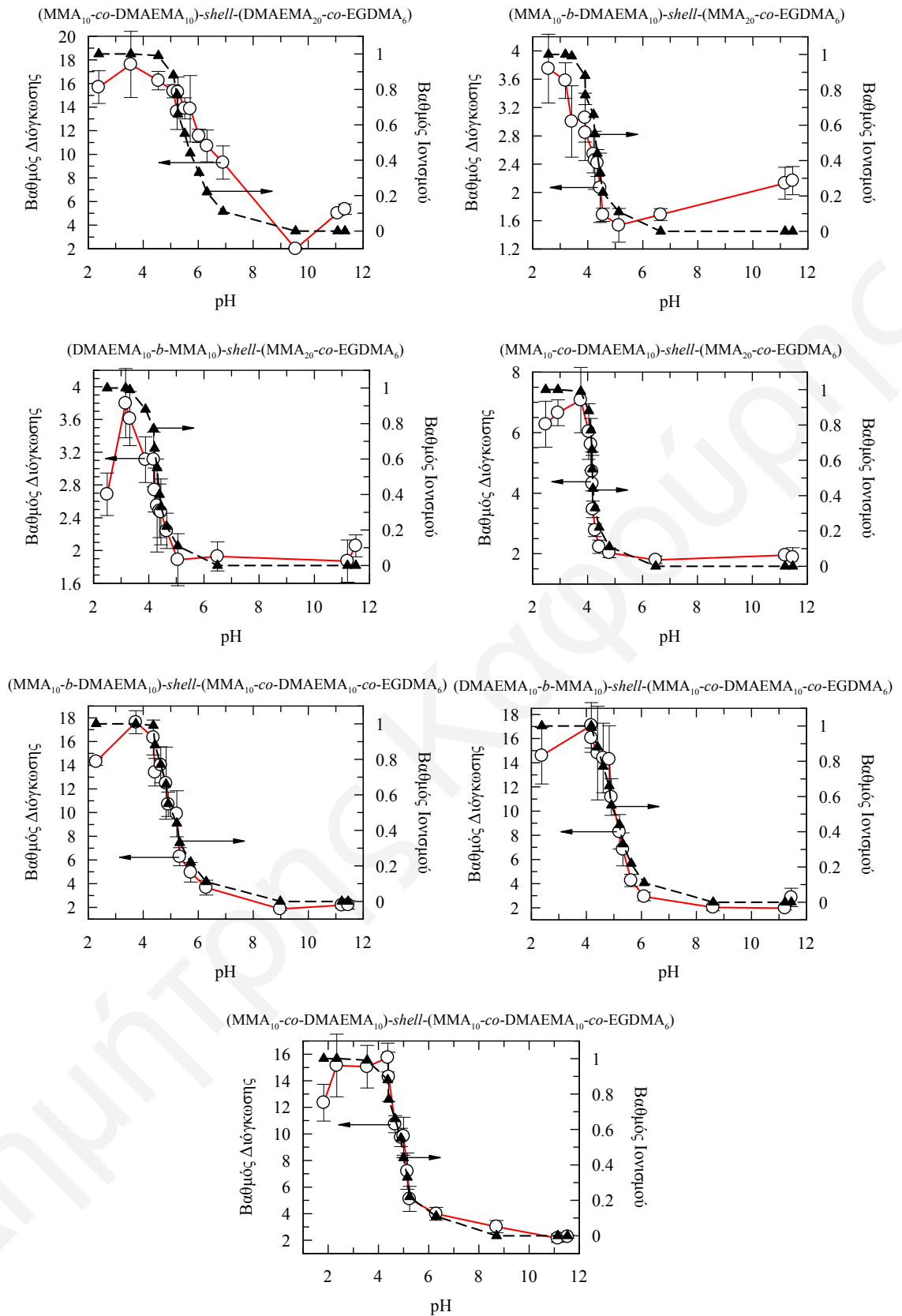
Πίνακας 3.49. Βαθμοί διόγκωσης των εννέα αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και ψηλό pH.

Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	Βαθμός Διόγκωσης		
		THF	Χαμηλό pH	Ψηλό pH
1	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	4.8 ± 0.4	12.7 ± 0.9	2.2 ± 0.2
2	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	4.6 ± 0.6	11.6 ± 1.4	2.6 ± 0.4
3	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(D ₂₀ -co-E ₆)	5.4 ± 0.5	17.6 ± 2.8	2.0 ± 0.1
4	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	5.1 ± 0.5	3.7 ± 0.5	1.5 ± 0.2
5	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	4.9 ± 0.3	3.8 ± 0.4	1.9 ± 0.2
6	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(M ₂₀ -co-E ₆)	4.8 ± 0.2	7.1 ± 1.0	1.8 ± 0.1
7	(M ₁₀ -b-D ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	5.3 ± 0.2	17.6 ± 0.9	1.8 ± 0.1
8	(D ₁₀ -b-M ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	5.0 ± 0.3	17.1 ± 1.8	2.0 ± 0.1
9	(M ₁₀ -co-D ₁₀)-shell-(M ₁₀ -co-D ₁₀ -co-E ₆)	4.8 ± 0.2	15.7 ± 1.1	2.1 ± 0.3

Όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα διογκώνονταν περισσότερο σε THF παρά σε υδατικά διαλύματα με ψηλό pH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το THF είναι καλός διαλύτης και για τα δύο μονομερή, ενώ το αλκαλικό νερό είναι κακός διαλύτης για το MMA και θ-διαλύτης για τις μονάδες του DMAEMA. Όπως και στην περίπτωση του THF, όλα τα πλέγματα παρουσίασαν παρόμοιους βαθμούς διόγκωσης σε αλκαλικό νερό (~2) χωρίς να παρουσιάζουν εξάρτηση από την αρχιτεκτονική. Τα πλέγματα με υδρόφοβα κελύφη όμως παρουσίασαν ελαφρώς χαμηλότερους βαθμούς διόγκωσης αφού αυτά είναι και τα πιο υδρόφοβα πλέγματα και ήταν αναμενόμενο να παρουσιάσουν τη μεγαλύτερη συρρίκνωση σε αλκαλικό νερό. Στο Σχήμα 3.44 παρουσιάζονται οι καμπύλες των βαθμών διόγκωσης και βαθμών ιονισμού σαν συνάρτηση του pH.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 3.44. Οι βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των εννέα αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσεως του pH.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.44 σε υψηλές τιμές του pH ($\text{pH} > 7$), παρατηρείται μείωση του βαθμού διόγκωσης για όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα. Αυτό οφείλεται στη συρρίκνωση των πλεγμάτων σε αυτές τις τιμές pH επειδή οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή. Αυτοί οι βαθμοί διόγκωσης είναι σχετικά χαμηλοί λόγω και της παρουσίας των υδρόφοβων μονάδων του MMA στα πλέγματα. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των αμφιφιλικών πλεγμάτων της έβδομης σειράς πολυμερών αλλά και με προηγούμενες μελέτες σε πρότυπα πολυμερικά πλέγματα DMAEMA-MMA (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές του pH ($\text{pH} < 7$) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA (Siegel και Firestone 1988), που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της οσμωτικής πίεσης του πλέγματος και την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων μονάδων του DMAEMA. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται επίσης σε συμφωνία με τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υδρόφιλων και αμφιφιλικών πλεγμάτων της δεύτερης και έβδομης σειράς, αντίστοιχα, αλλά και με προηγούμενες μελέτες όπου παρατηρήθηκε αύξηση στους βαθμούς διόγκωσης από υψηλές σε χαμηλές τιμές του pH λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA τόσο σε ομοπολυμερή (Simmons et al 2000, Costa και Patrickios 1999, Hadjiyannakou et al 2001, Vamvakaki et al 2001) όσο και σε αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Στις καμπύλες των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων του Σχήματος 3.44 παρατηρείται μία μείωση στους βαθμούς διόγκωσης σε $\text{pH} < 2$. Αυτό οφείλεται στην υψηλή ιοντική ισχύ του διαλύματος σε αυτές τις τιμές pH που δημιουργείται από τη σχετικά υψηλή συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος, που προκαλεί τη μερική συρρίκνωση των πλεγμάτων (Philippova et al. 1997).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.49 και το Σχήμα 3.44, τα τρία συμπολυμερικά πλέγματα με κέλυφος αποτελούμενο από διασταυρωμένο MMA, τα οποία είναι τα πιο υδρόφοβα, όπως ήταν αναμενόμενο είχαν τους μικρότερους βαθμούς διόγκωσης σε όξινο νερό. Παρόλο που τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με κέλυφος αποτελούμενο από διασταυρωμένο DMAEMA είναι τα πιο υδρόφιλα πλέγματα, εν τούτοις αυτά δεν παρουσίασαν τους μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό pH. Τους μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε όξινο νερό παρουσίασαν τα πλέγματα με το αμφιφιλικό κέλυφος.

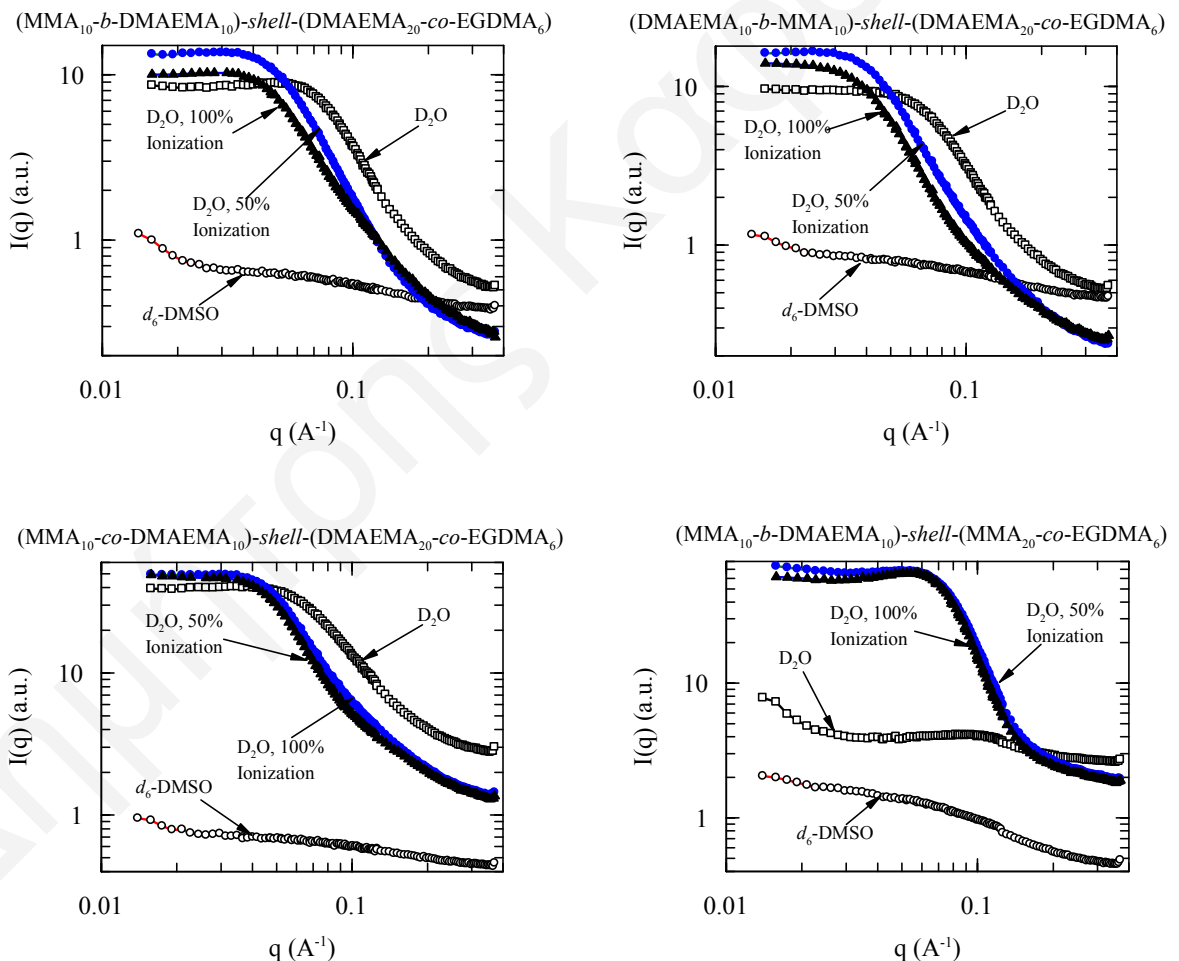
Παρατηρώντας επίσης τα αμφιφιλικά πλέγματα με υδρόφοβα και υδρόφιλα κελύφη, και στις δύο περιπτώσεις τους μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε χαμηλά pH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

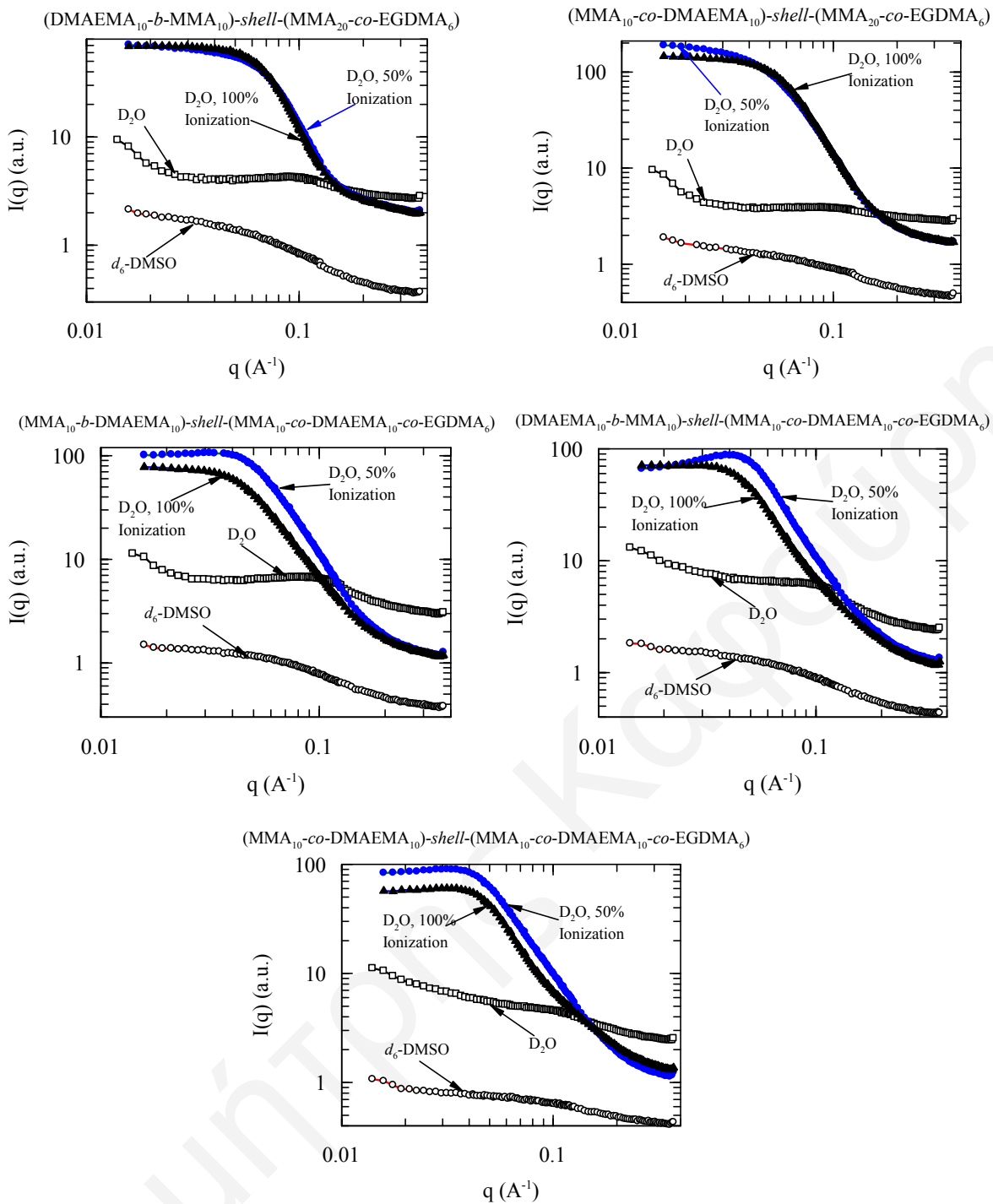
παρουσίαζαν αυτά με βραχίονες τυχαία συμπολυμερή. Για αυτά τα πλέγματα, η τυχαία κατανομή των υδρόφοβων και υδρόφιλων μονάδων στους βραχίονες αποκλείει το μικροφασικό διαχωρισμό με αποτέλεσμα τους μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι τα τρία πλέγματα με αμφιφιλικό κέλυφος παρουσίαζαν παρόμοιους βαθμούς διόγκωσης.

3.4.1.2.4. Σκέδαση Νετρονίων

Τέλος, τα εννέα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα της σειράς αυτής χαρακτηρίστηκαν και με σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία για τον προσδιορισμό χαρακτηριστικών τους μηκών. Στο Σχήμα 3.45 παρουσιάζονται οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα εννέα αμφιφιλικά πλέγματα σε d_6 -DMSO και D_2O για βαθμούς ιονισμού 0, 50 και 100 %.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ



Σχήμα 3.45. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων για τα εννέα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα σε d_6 -DMSO και D₂O για βαθμούς ιονισμού 0, 50 και 100 %.

Όλα τα πλέγματα σε κάποιες συγκεκριμένες συνθήκες (διαλύτη, βαθμό ιονισμού) εμφάνισαν κορυφή που επιβεβαιώνει τη συσχετιζόμενη απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης που πιθανόν να υποδηλώνει και την παρουσία μικροφασικού διαχωρισμού. Ο Πίνακας 3.50 παρουσιάζει την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d , η οποία προσδιορίστηκε από τη θέση του μέγιστου της κορυφής συσχέτισης, q_{\max} , σαν $2\pi/q_{\max}$. Παρατηρήθηκε ότι η απόσταση d επηρεάζεται άμεσα από το διαλύτη και το βαθμό ιονισμού. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων βρέθηκε ότι σε διαλύτη d_6 -DMSO

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

κανένα από τα πλέγματα δεν παρουσιάζει κορυφή συσχέτισης επειδή το d_6 -DMSO είναι ένας σχετικά μη-εκλεκτικός διαλύτης ο οποίος επομένως δεν θα προωθεί το μικροφασικό διαχωρισμό με σχηματισμό οργανωμένων δομών. Αντίθετα, σε D_2O εμφανίστηκαν κορυφές συσχέτισης, με το μέγεθος του d να εξαρτάται από το βαθμό ιονισμού. Συγκεκριμένα, η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης (d) αυξανόταν όσο ο βαθμός ιονισμού του πλέγματος αυξανόταν μέχρις ότου η κορυφή εξαφανιστεί κάτι που οφείλεται στην εξασθένηση του μικροφασικού διαχωρισμού στην παρουσία φορτίου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι για τον ίδιο βαθμό ιονισμού η απόσταση d αυξανόταν όσο πιο υδρόφιλο ήταν το πλέγμα. Τα πλέγματα με το υδρόφοβο κέλυφος παρουσίασαν μικρές τιμές της απόστασης d αφού τα πλέγματα αυτά ήταν τα πιο υδρόφοβα και επομένως τα πιο συρρικνωμένα στο νερό. Για τα πλέγματα με το υδρόφιλο κέλυφος σε ουδέτερο νερό στην απουσία φορτίου παρατηρήθηκε αύξηση της απόστασης d με αλλαγή της αρχιτεκτονικής του βραχίονα. Συγκεκριμένα, το πλέγμα με βραχίονες MMA_{10} - b - $DMAEMA_{10}$ παρουσίασε τη μικρότερη απόσταση κέντρων σκέδασης αφού στην περίπτωση αυτή το υδρόφιλο τμήμα του βραχίονα είναι ακριβώς δίπλα από το διασταυρωμένο κέλυφος και επομένως θα διογκώνεται λιγότερο, σε αντίθεση με το πλέγμα με βραχίονες $DMAEMA_{10}$ - b - MMA_{10} όπου το υδρόφιλο τμήμα βρίσκεται ελεύθερο, από την άλλη πλευρά του κελύφους. Στην περίπτωση του τρίτου υδρόφιλου πλέγματος με βραχίονες τυχαία συμπολυμερή, η αύξηση της απόστασης d οφείλεται στην περαιτέρω διόγκωση του πλέγματος λόγω της εξασθένησης του μικροφασικού διαχωρισμού που οφείλεται στην τυχαία κατανομή των υδρόφιλων και υδρόφοβων μονάδων στους βραχίονες.

Πίνακας 3.50. Απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d , όπως προσδιορίστηκε από τις καμπύλες SANS.

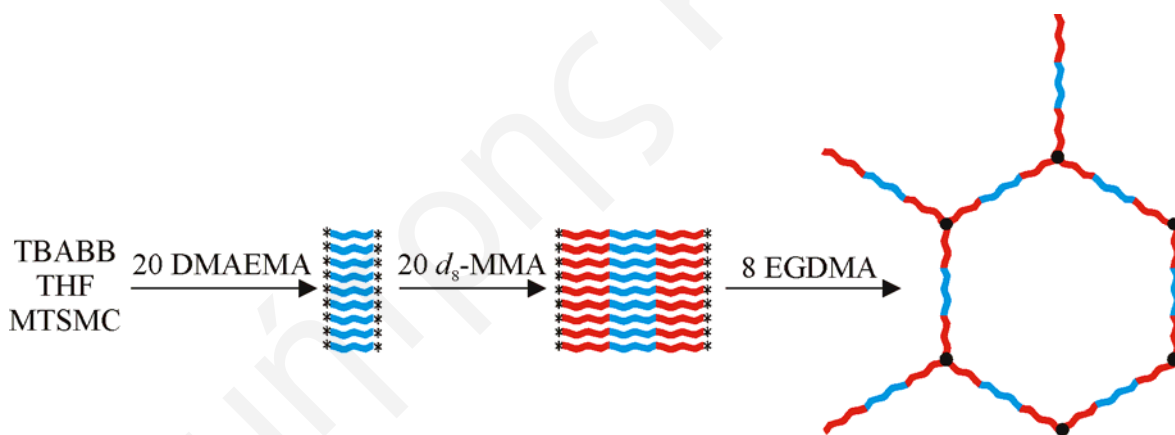
Συμπολυμερικό Πλέγμα	Αποτελέσματα SANS d (nm)			
	d_6 -DMSO	D_2O (0 %)	D_2O (50 %)	D_2O (100 %)
$(M_{10}$ - b - D_{10})- $shell$ -(D_{20} - co - E_6)	----	11.9	22.4	22.4
$(D_{10}$ - b - M_{10})- $shell$ -(D_{20} - co - E_6)	----	17.9	25.6	----
$(M_{10}$ - co - D_{10})- $shell$ -(D_{20} - co - E_6)	----	18.4	20.0	21.1
$(M_{10}$ - b - D_{10})- $shell$ -(M_{20} - co - E_6)	----	7.2	11.6	11.6
$(D_{10}$ - b - M_{10})- $shell$ -(M_{20} - co - E_6)	----	6.8	----	----
$(M_{10}$ - co - D_{10})- $shell$ -(M_{20} - co - E_6)	----	7.5	----	----
$(M_{10}$ - b - D_{10})- $shell$ -(M_{10} - co - D_{10} - co - E_6)	----	7.7	20.0	----
$(D_{10}$ - b - M_{10})- $shell$ -(M_{10} - co - D_{10} - co - E_6)	----	7.0	16.3	----
$(M_{10}$ - co - D_{10})- $shell$ -(M_{10} - co - D_{10} - co - E_6)	----	----	20.0	20.0

3.5. Μελέτη μικροφασικού διαχωρισμού αμφιφιλικών πολυμερικών συστημάτων

3.5.1 Δευτεριωμένα Γραμμικά Τριαδρομερή Συμπολυμερή και Πολυμερικά Πλέγματα d_s -MMA-DMAEMA

3.5.1.1. Σύνθεση

Σε αυτή τη σειρά πολυμερών συντέθηκαν δέκα γραμμικά αμφιφιλικά τριαδρομερή συμπολυμερή και τα δέκα αντίστοιχα πολυμερικά πλέγματά τους βασισμένα σε δευτεριωμένο MMA και DMAEMA. Η σύνθεση των γραμμικών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων έγινε με χρήση διδραστικού εκκινητή. Η διαδικασία σύνθεσης των γραμμικών πολυμερών περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται προσθήκη του πρώτου μονομερούς στη φιάλη του πολυμερισμού που περιέχει τον καταλύτη του πολυμερισμού, διαλύτη THF και διδραστικό εκκινητή, με αποτέλεσμα να προκύπτουν ομοπολυμερή με ενεργά και τα δύο τους άκρα. Στη συνέχεια, γίνεται προσθήκη του δεύτερου μονομερούς με αποτέλεσμα να προκύπτουν τριαδρομερή συμπολυμερή. Για τη σύνθεση των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων, σε ένα τρίτο και τελευταίο στάδιο γίνεται προσθήκη του διασταυρωτή. Η πορεία σύνθεσης των γραμμικών συμπολυμερών και των συμπολυμερικών πλεγμάτων φαίνεται στο Σχήμα 3.46.



Σχήμα 3.46. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των γραμμικών συμπολυμερών και των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Ακολουθώντας την πιο πάνω διαδικασία παρασκευάστηκαν γραμμικές αλυσίδες με συνολικό βαθμό πολυμερισμού 40 και δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές, ABA και BAB τριαδρομερή συμπολυμερή. Για κάθε αρχιτεκτονική καλύφθηκαν και πέντε διαφορετικές συστάσεις, (M:D) 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 και 90:10 όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.51.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.5.1.2. Χαρακτηρισμός Δευτεριωμένων Γραμμικών Τριαδρομερών Συμπολυμερών

3.5.1.2.1. Μοριακά Βάρη

Στον Πίνακα 3.51 φαίνονται και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των δευτεριωμένων γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών όπως προέκυψαν από GPC.

Πίνακας 3.51. Μοριακά βάρη των δευτεριωμένων γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών όπως προέκυψαν από GPC.

Αριθμ. Πολυμ.	Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			
		$M_{\theta_{\text{εωρ.}}}$	M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA(d_8) ₄	433	1010	851	1.27
	DMAEMA ₁₈ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₈	6093	8190	8980	1.19
2	MMA(d_8) ₁₂	1298	2580	2380	1.24
	DMAEMA ₁₄ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₄	5700	7460	8200	1.18
3	MMA(d_8) ₂₀	2163	5290	3740	1.21
	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	5307	11500	8250	1.18
4	MMA(d_8) ₂₈	3029	7010	5530	1.14
	DMAEMA ₆ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₆	4915	10500	8370	1.16
5	MMA(d_8) ₃₆	3894	7460	6100	1.13
	DMAEMA ₂ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₃₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂	4523	8720	7140	1.14
6	DMAEMA ₃₆	5660	11900	9680	1.15
	MMA(d_8) ₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₃₆ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂	6093	13500	10900	1.17
7	DMAEMA ₂₈	4402	5630	6200	1.17
	MMA(d_8) ₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₈ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₆	5700	7230	7820	1.18
8	DMAEMA ₂₀	3144	5130	5160	1.16
	MMA(d_8) ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₀	5307	7940	8340	1.18
9	DMAEMA ₁₂	1887	4670	3480	1.21
	MMA(d_8) ₁₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₂ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₄	4915	11200	8700	1.14
10	DMAEMA ₄	629	1430	1180	1.31
	MMA(d_8) ₁₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₄ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₈	4523	8720	6920	1.15

Τα M_n όλων των γραμμικών πολυμερών ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Παρόλο που οι πολυδιασπορές μοριακών βαρών του πρώτου τμήματος του τριαδρομερούς συμπολυμερούς με μικρούς βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα (4-12) ήταν σχετικά χαμηλές, ~1.3, οι πολυδιασπορές για αυτά με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού ήταν ακόμα χαμηλότερες, <1.2, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τις προβλέψεις της κατανομής Poisson, που ισχύει για “ζωντανά” πολυμερή, και προβλέπει καλύτερη ομοιογένεια μεγέθους για τα μεγαλύτερα (γραμμικά) πολυμερή (Rempp και Merrill, 1991).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.5.1.3. Χαρακτηρισμός Δευτεριωμένων Συμπολυμερικών Πλεγμάτων

3.5.1.3.1. Μοριακά Βάρη

Σε αυτή τη σειρά πολυμερών παρασκευάστηκαν και δέκα δευτεριωμένα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες ABA και BAB τριαδρομερή συμπολυμερή πέντε διαφορετικών συστάσεων. Όλα τα γραμμικά πρόδρομα χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία GPC και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.52 και το Σχήμα 3.47.

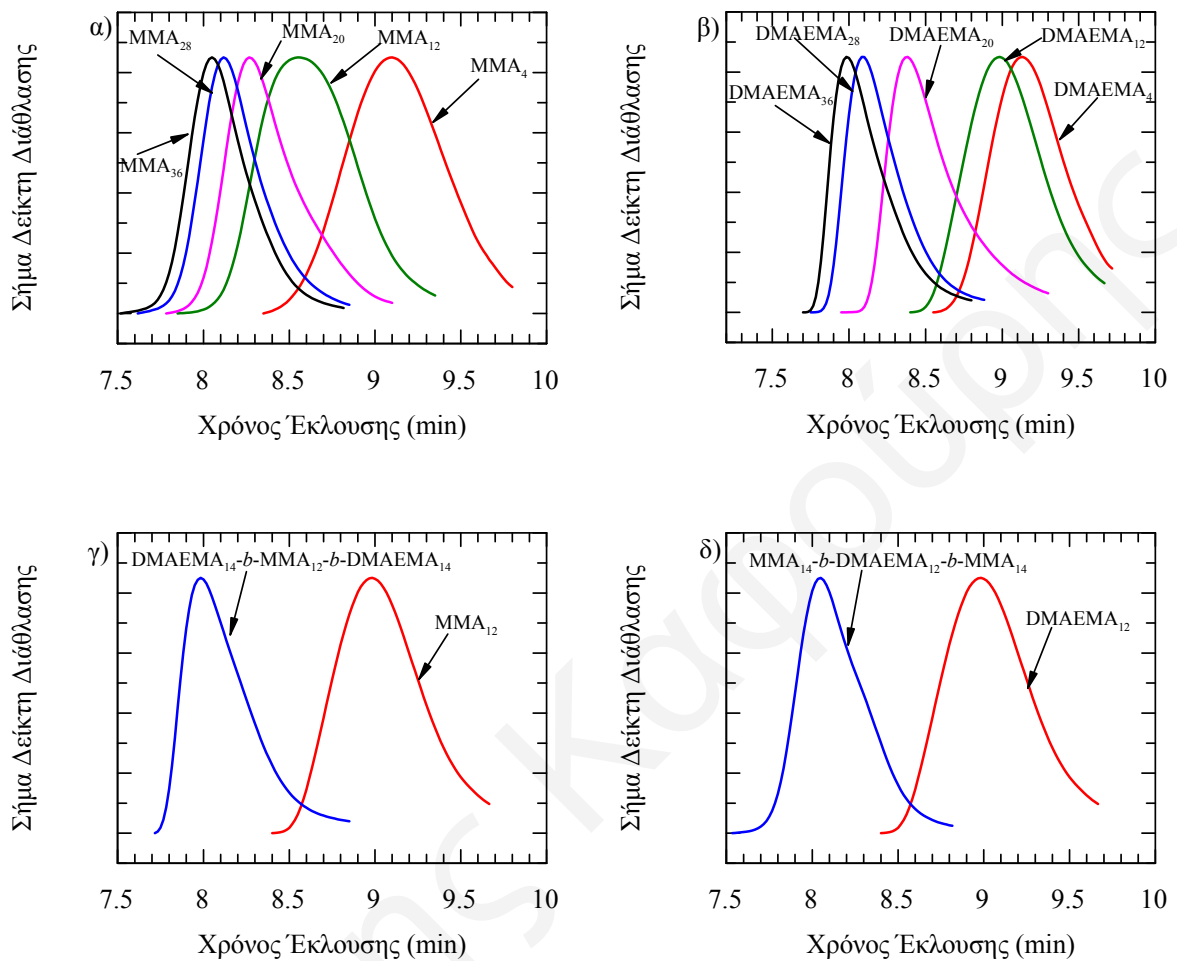
Πίνακας 3.52. Μοριακά βάρη των πρόδρομων γραμμικών αλυσίδων των συμπολυμερικών πλεγμάτων όπως προέκυψαν από GPC.

Αριθμ. Πλέγμ.	Πολυμερές	Μοριακά Βάρη με GPC-RI			
		$M_{\text{θεωρ.}}$	M_p	M_n	M_w/M_n
1	MMA(d_8) ₄	433	1110	930	1.27
	DMAEMA ₁₈ -b-MMA(d_8) ₄ -b-DMAEMA ₁₈	6093	8380	5830	1.16
2	MMA(d_8) ₁₂	1298	3050	2350	1.24
	DMAEMA ₁₄ -b-MMA(d_8) ₁₂ -b-DMAEMA ₁₄	5700	8640	6160	1.16
3	MMA(d_8) ₂₀	2163	5130	3750	1.19
	DMAEMA ₁₀ -b-MMA(d_8) ₂₀ -b-DMAEMA ₁₀	5307	8640	6570	1.12
4	MMA(d_8) ₂₈	3029	6760	5420	1.14
	DMAEMA ₆ -b-MMA(d_8) ₂₈ -b-DMAEMA ₆	4915	8640	6740	1.13
5	MMA(d_8) ₃₆	3894	7640	6230	1.14
	DMAEMA ₂ -b-MMA(d_8) ₃₆ -b-DMAEMA ₂	4523	8120	6590	1.14
6	DMAEMA ₃₆	5660	8640	6250	1.14
	MMA(d_8) ₂ -b-DMAEMA ₃₆ -b-MMA(d_8) ₂	6093	9470	7220	1.14
7	DMAEMA ₂₈	4402	7190	5300	1.14
	MMA(d_8) ₆ -b-DMAEMA ₂₈ -b-MMA(d_8) ₆	5700	9470	7320	1.14
8	DMAEMA ₂₀	3144	4140	2740	1.23
	MMA(d_8) ₁₀ -b-DMAEMA ₂₀ -b-MMA(d_8) ₁₀	5307	7640	6100	1.13
9	DMAEMA ₁₂	1887	1370	1120	1.19
	MMA(d_8) ₁₄ -b-DMAEMA ₁₂ -b-MMA(d_8) ₁₄	4915	7640	6000	1.14
10	DMAEMA ₄	629	1040	880	1.16
	MMA(d_8) ₁₈ -b-DMAEMA ₄ -b-MMA(d_8) ₁₈	4523	9470	7620	1.15

Όλα τα γραμμικά πρόδρομα παρουσίασαν μονοκόρυφη και στενή κατανομή μοριακών βαρών. Όπως και στην περίπτωση των πολυμερών του Πίνακα 3.51, έτσι και τα M_n όλων των γραμμικών πολυμερών του Πίνακα 3.52 ήταν μεγαλύτερα και αυτά από τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Επίσης, τα πρώτα τμήματα των τριαδρομερών συμπολυμερών με μικρούς βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα (4-12) παρουσίασαν σχετικά χαμηλές πολυδιασπορές, <1.3, οι πολυδιασπορές για αυτά με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού ήταν ακόμα χαμηλότερες, <1.15, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τις προβλέψεις της κατανομής Poisson

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

(Rempp και Merrill, 1991). Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει και την ομοιογένεια του μήκους των ελαστικών αλυσίδων στα συμπολυμερικά πλέγματα.



Σχήμα 3.47. Χρωματογραφήματα GPC των πρόδρομων γραμμικών αλυσίδων α) γραμμικοί προπομοί PMMA, β) γραμμικοί προπομοί PDMAEMA, γ) τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA₁₄-b-MMA(_d₈)₁₂-b-DMAEMA₁₄ και δ) τριαδρομερές συμπολυμερές MMA(_d₈)₁₄-b-DMAEMA₁₂-b-MMA(_d₈)₁₄.

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.47, αυξάνοντας τον επιθυμητό βαθμό πολυμερισμού στα γραμμικά ομοπολυμερή η κορυφή μετατοπίζεται σε μικρότερους χρόνους έκλυσης άρα και σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη, ενώ η πολυδιασπορά μειώνεται όπως είναι αναμενόμενο. Επίσης η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς στις πρόδρομες πολυμερικές αλυσίδες οδηγεί σε αύξηση του μοριακού βάρους κάτι που υποδηλώνει την επιτυχή σύνθεση των τριαδρομερών συμπολυμερών.

3.5.1.3.2. Διαλυτό Κλάσμα

Στον Πίνακα 3.53 φαίνονται το ποσοστό του διαλυτού κλάσματος για τα δέκα συμπολυμερικά πλέγματα και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

με χρωματογραφία GPC. Όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα εμφάνισαν σχετικά μικρά ποσοστά διαλυτού κλάσματος (< 15%). Τα αποτελέσματα είναι παρόμοια με αυτά από προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας σε αντίστοιχα αμφιφιλικά πλέγματα (Triftaridou et al 2002 και 2007) και υποδηλώνουν ότι η αναλογία διασταυρωτή προς εκκινήτη (8:1) που επιλέχθηκε ήταν αποτελεσματική για τη διασύνδεση των γραμμικών αλυσίδων και το σχηματισμό των πλεγμάτων.

Πίνακας 3.53. Διαλυτό κλάσμα (% Εκχυλίσμα) και μοριακά βάρη του διαλυτού κλάσματος των συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Αριθμ. Πλέγμ.	Συμπολυμερικό Πλέγμα	% Εκχυλίσ.	Μοριακά Βάρη με GPC-RI		
			M_p	M_n	M_w/M_n
1	DMAEMA ₁₈ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₈	5.0	5300	4650	1.16
2	DMAEMA ₁₄ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₁₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₄	4.6	5300	5250	1.12
3	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₂₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	6.4	5300	3700	1.34
4	DMAEMA ₆ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₂₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₆	7.2	5100	3900	1.27
5	DMAEMA ₂ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₃₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂	6.9	4700	3700	1.25
6	MMA(<i>d</i> ₈) ₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₃₆ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₂	6.4	5600	5500	1.19
7	MMA(<i>d</i> ₈) ₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₈ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₆	8.5	5600	5500	1.19
8	MMA(<i>d</i> ₈) ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₁₀	5.2	4700	3800	1.25
9	MMA(<i>d</i> ₈) ₁₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₂ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₁₄	9.7	4400	3700	1.22
10	MMA(<i>d</i> ₈) ₁₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₄ - <i>b</i> -MMA(<i>d</i> ₈) ₁₈	14.8	5000	4900	1.14

Το διαλυτό κλάσμα όλων των συμπολυμερικών πλεγμάτων αποτελείτο μόνο από γραμμικά πολυμερή. Τα M_n των πολυμερών του διαλυτού κλάσματος ήταν μικρότερα από τα αντίστοιχα των γραμμικών προπομπών που φαίνονται στον Πίνακα 3.52, κάτι που υποδηλώνει ότι η απενεργοποίηση των πολυμερών που έδωσαν τα εκχυλίσμα (μέσω αντιδράσεων τερματισμού ή μεταφοράς αλυσίδας) πραγματοποιήθηκε πριν από τον πλήρη σχηματισμό των γραμμικών προπομπών.

3.5.1.3.3. Βαθμοί Διόγκωσης

Τα δέκα δευτεριωμένα αμφιφιλικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και υδατικά διαλύματα συναρτήσεως του pH. Ο Πίνακας 3.54 δείχνει τους βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF. Όπως φαίνεται στον Πίνακα όλα τα συμπολυμερικά πλέγματα παρουσίασαν ίδια συμπεριφορά διόγκωσης σε THF ανεξαρτήτως σύστασης και αρχιτεκτονικής. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το THF είναι ένας μη-εκλεκτικός διαλύτης για το υδρόφιλο DMAEMA και το υδρόφοβο δευτεριωμένο MMA. Επιπλέον, όλα τα πλέγματα παρουσίασαν αρκετά μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε THF παρά σε νερό με ψηλές τιμές pH. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι το THF είναι καλός διαλύτης και για τα δύο μονομερή, ενώ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

το αλκαλικό νερό είναι κακός διαλύτης για τις υδρόφοβες μονάδες του d_8 -MMA και θ -διαλύτης για τις υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA.

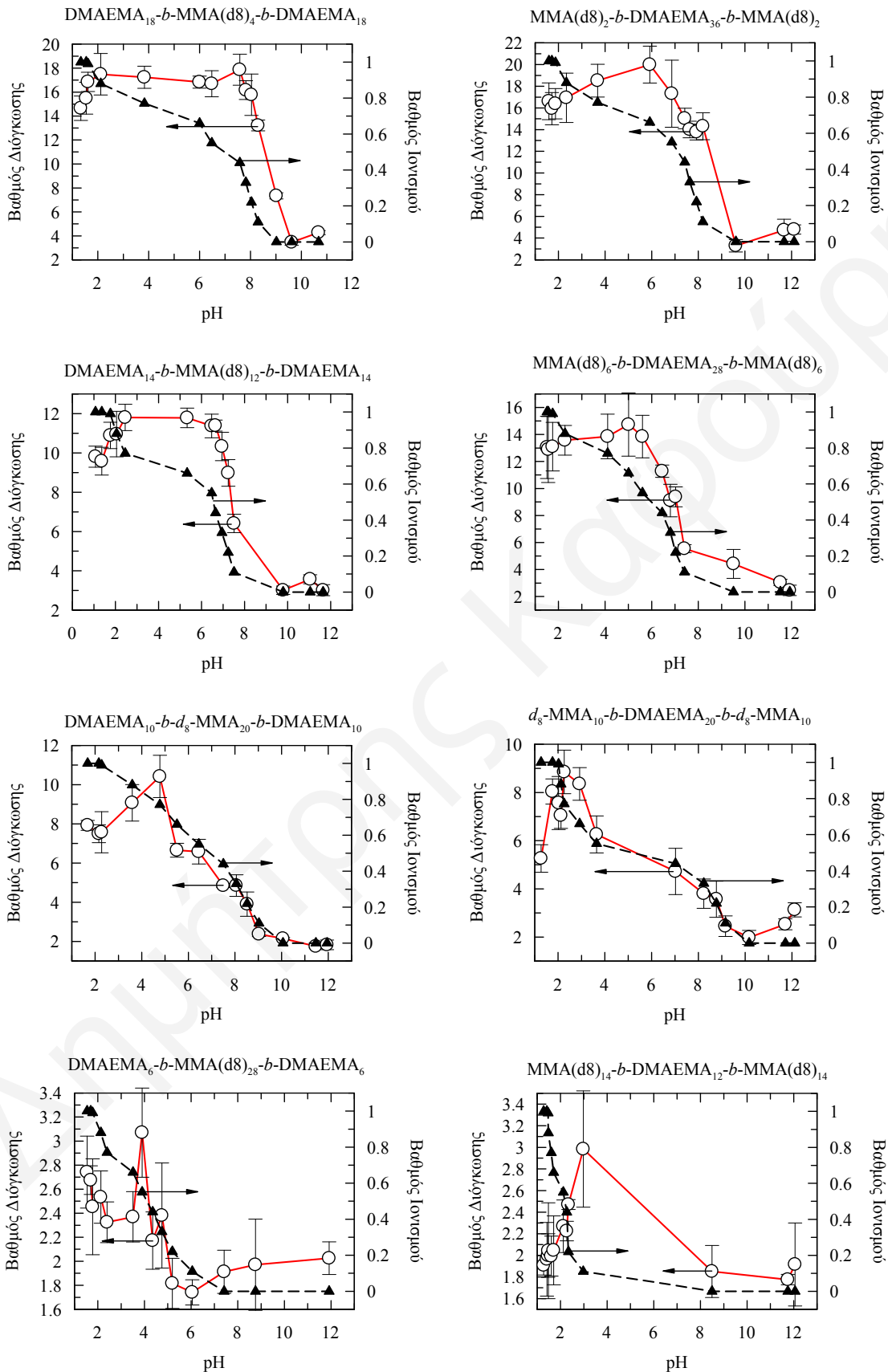
Πίνακας 3.54. Βαθμοί διόγκωσης των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων σε THF και σε υδατικά διαλύματα με χαμηλό και ψηλό pH.

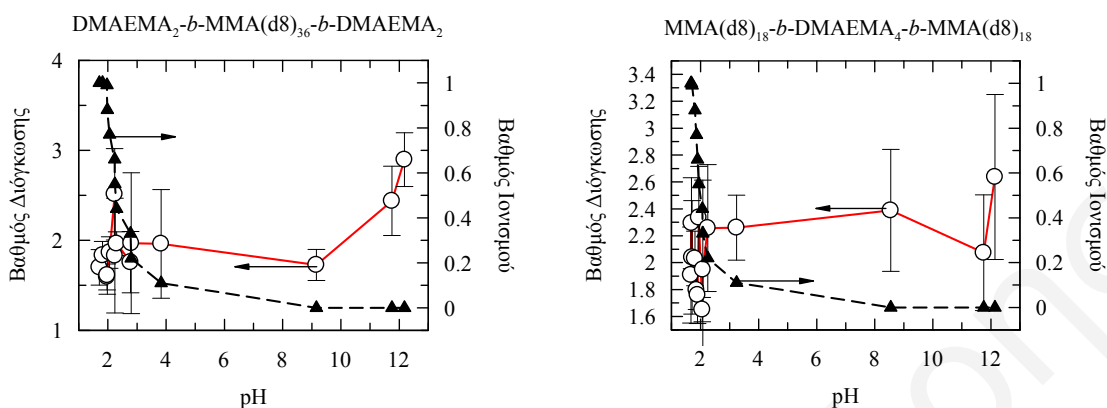
Αριθμός Πλέγματος	Συμπολυμερικό Πλέγμα	Βαθμός Διόγκωσης		
		THF	Χαμηλό pH	Ψηλό pH
1	DMAEMA ₁₈ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₈	4.7 ± 0.2	17.5 ± 1.7	3.5 ± 0.2
2	DMAEMA ₁₄ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₄	4.2 ± 0.4	11.8 ± 0.7	2.6 ± 0.4
3	DMAEMA ₁₀ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₀	4.0 ± 0.5	10.4 ± 1.1	1.7 ± 0.1
4	DMAEMA ₆ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₆	3.8 ± 0.1	3.1 ± 0.4	1.9 ± 0.1
5	DMAEMA ₂ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₃₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂	3.5 ± 0.5	2.5 ± 0.5	1.7 ± 0.2
6	MMA(d_8) ₂ - <i>b</i> -DMAEMA ₃₆ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₂	4.8 ± 0.4	20.0 ± 1.7	3.3 ± 0.6
7	MMA(d_8) ₆ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₈ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₆	4.4 ± 0.8	14.7 ± 2.3	3.0 ± 0.2
8	MMA(d_8) ₁₀ - <i>b</i> -DMAEMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₀	4.0 ± 0.4	8.8 ± 0.9	2.0 ± 0.3
9	MMA(d_8) ₁₄ - <i>b</i> -DMAEMA ₁₂ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₄	3.5 ± 0.4	3.1 ± 0.4	1.8 ± 0.1
10	MMA(d_8) ₁₈ - <i>b</i> -DMAEMA ₄ - <i>b</i> -MMA(d_8) ₁₈	3.7 ± 0.5	2.3 ± 0.3	2.0 ± 0.4

Στο Σχήμα 3.48 φαίνονται οι καμπύλες των βαθμών διόγκωσης και των βαθμών ιονισμού των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH. Σε ψηλές τιμές του pH ($\text{pH} > 7$), όπου οι μονάδες του DMAEMA βρίσκονται στη μη-ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν μικροί βαθμοί διόγκωσης, κάτι που υποδηλώνει ότι τα πλέγματα σε αυτές τις συνθήκες βρίσκονται σε συρρικνωμένη μορφή. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με προηγούμενες μελέτες σε αμφιφιλικά πρότυπα πλέγματα (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Αντίθετα σε χαμηλές τιμές pH ($\text{pH} < 7$) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση στο βαθμό διόγκωσης των πλεγμάτων λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA (Siegel και Firestone 1988), που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ωσμωτικής πίεσης του πλέγματος και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των μονάδων του DMAEMA. Η συμπεριφορά αυτή συμφωνεί με τα αποτελέσματα για τα προηγούμενα αμφιφιλικά και υδρόφιλα πλέγματα της Διδακτορικής Διατριβής και με προηγούμενες μελέτες της ερευνητικής μας ομάδας όπου παρατηρήθηκε αύξηση στους βαθμούς διόγκωσης από ψηλές σε χαμηλές τιμές του pH λόγω του ιονισμού των μονάδων του DMAEMA τόσο σε ομοπολυμερή (Simmons et al 2000, Costa και Patrickios 1999, Hadjiyannakou et al 2001, Vamvakaki et al 2001) όσο και σε αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα (Vamvakaki και Patrickios 2002, Simmons et al 2000, Triftaridou et al 2002). Η μείωση των βαθμών διόγκωσης σε pH μικρότερα του 2, όπως φαίνεται στις καμπύλες όλων των πλεγμάτων του Σχήματος 3.48, οφείλεται στην υψηλή ιοντική ισχύ του διαλύματος σε αυτές τις τιμές pH που δημιουργείται από τη σχετικά υψηλή

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος, που προκαλεί τη μερική συρρίκνωση του πλέγματος (Philippova et al. 1997).





Σχήμα 3.48. Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του pH.

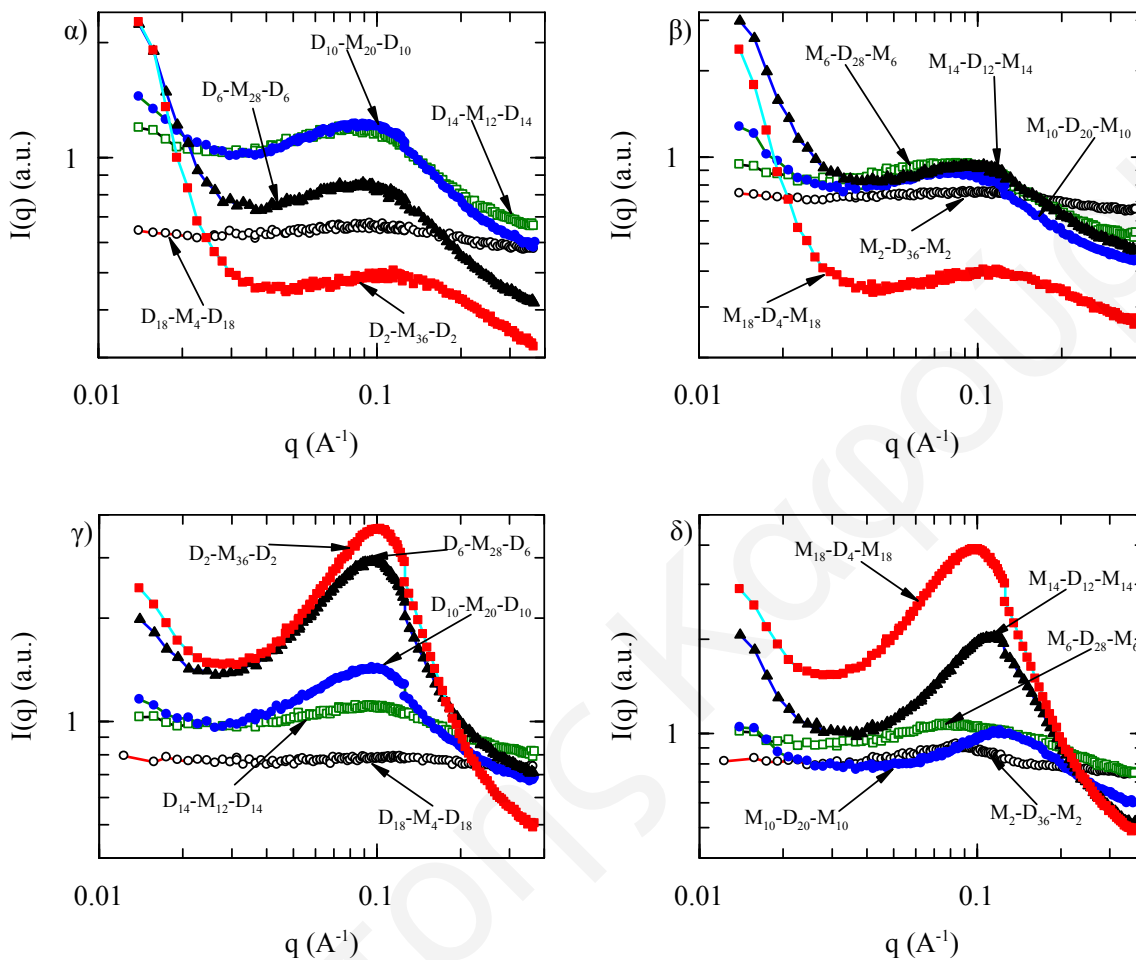
Παρατηρήθηκε ότι και για τα δύο είδη συμπολυμερικών πλεγμάτων, δηλαδή αυτά με ελαστικές αλυσίδες ABA και αυτά με BAB τριαδρομερή συμπολυμερή, η αύξηση στο ποσοστό των μονάδων του DMAEMA οδηγεί σε μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης σε υδατικά διαλύματα με χαμηλά pH. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στην αύξηση της υδροφιλικότητας των συμπολυμερικών πλεγμάτων. Επιπρόσθετα, οι βαθμοί διόγκωσης σε χαμηλές τιμές pH των πλεγμάτων με ψηλά ποσοστά DMAEMA είναι μεγαλύτεροι για αυτά με ελαστικές αλυσίδες BAB (MMA-DMAEMA-MMA).

3.5.1.4. Μελέτη Μικροφασικού Διαχωρισμού με Σκέδαση Νετρονίων

Στην εργασία αυτή έγινε πειραματική μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού των γραμμικών αμφιφιλικών συμπολυμερών και πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων με σκέδαση νετρονίων. Τα πειράματα έγιναν στην απουσία διαλύτη και για αυτό όλα τα δείγματα πριν από τη μέτρησή τους υποβλήθηκαν στη διαδικασία της ανόπτησης (annealing) σε φούρνο κενού στους 150 °C για μία ημέρα. Για αυτό ήταν και απαραίτητη η σύνθεση πολυμερών με χρήση ενός δευτεριωμένου μονομερούς (*d*₈-MMA) έτσι ώστε να

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

επιτευχθεί διαφορά στην πυκνότητα μήκους σκέδασης του πολυμερούς (contrast) για να είναι δυνατή η μελέτη τους με σκέδαση νετρονίων. Στο Σχήμα 3.49 παρουσιάζονται οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων των δέκα δευτεριωμένων τριαδρομερών συμπολυμερών και των δέκα δευτεριωμένων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.



Σχήμα 3.49. Καμπύλες σκέδασης νετρονίων των α) ABA γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών, β) BAB γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών, γ) αμφιφιλικών πλεγμάτων με ελαστικές αλυσίδες ABA και δ) αμφιφιλικών πλεγμάτων με ελαστικές αλυσίδες BAB.

Οι καμπύλες σκέδασης νετρονίων των δέκα γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών και των δέκα αμφιφιλικών πλεγμάτων του Σχήματος 3.49 δείχνουν ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν κορυφή, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, που σχηματίζονται από το μικροφασικό διαχωρισμό των συμπολυμερικών αυτών συστημάτων. Στα δείγματα αυτά δεν υπάρχει τάξη μεγάλης κλίμακας, αφού δεν παρατηρήθηκαν πολλαπλές κορυφές σκέδασης. Στα πολυμερικά πλέγματα θα ήταν αναμενόμενη η απουσία τάξης μεγάλης κλίμακας λόγω των στερικών παρεμποδίσεων που προκαλούνται από τις διασταυρώσεις, όμως αυτό δεν παρατηρήθηκε ούτε για τα γραμμικά πολυμερή. Η συμπεριφορά αυτή, η απουσία πολλαπλών κορυφών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

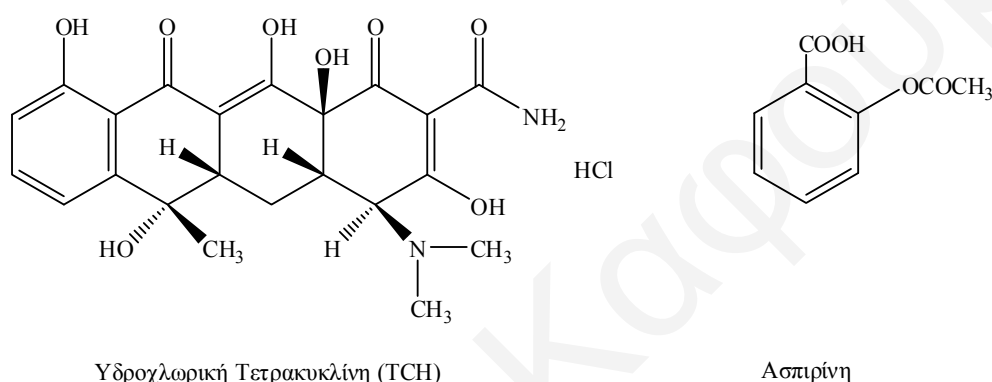
σκέδασης που υποδηλώνουν διάφορες μορφολογίες, οφείλεται πιθανότατα σε δύο λόγους. Πρώτο, στο γεγονός ότι ο βαθμός πολυμερισμού των πολυμερικών αλυσίδων ήταν αρκετά μικρός, και δεύτερο, στο ότι τα τριαδρομερή συμπολυμερή δεν δίνουν τάξη μεγάλης κλίμακας. Στον Πίνακα 3.55 φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης d όπως προσδιορίστηκαν από το μέγιστο της κορυφής στις καμπύλες SANS. Βρέθηκε ότι για τα γραμμικά τριαδρομερή συμπολυμερή η απόσταση αυτή παρουσιάζει μέγιστο καθώς η ποσότητα του d_8 -MMA αυξάνεται, με τη μέγιστη τιμή της απόστασης d , 7.7 nm, να εμφανίζεται για το συμπολυμερές με γραμμομοριακή αναλογία των δύο μονομερών ίση με 50:50. Επιπρόσθετα, οι τιμές του d είναι παρόμοιες για τις δύο αρχιτεκτονικές, ABA και BAB, το οποίο δείχνει ότι η σειρά διαδοχής των δύο μονομερών δεν επηρεάζει το μικροφασικό διαχωρισμό αυτών των γραμμικών συμπολυμερικών αλυσίδων. Αντίθετα, για τα αμφιφιλικά πλέγματα παρατηρήθηκε μία εντελώς διαφορετική συμπεριφορά. Η μέγιστη τιμή του d παρατηρήθηκε για τα συμπολυμερή με γραμμομοριακή αναλογία d_8 -MMA : DMAEMA 30:70, και ήταν ίση με 7.7 nm για τα πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες BAB και 6.7 nm για τα πλέγματα με ελαστικές αλυσίδες ABA. Σε αντίθεση με τα γραμμικά συμπολυμερή, οι τιμές της απόστασης d ήταν διαφορετικές για τα πλέγματα με τις δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές των ελαστικών αλυσίδων. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο ότι οι πολυμερικές αλυσίδες στα πλέγματα είναι “παγωμένες”, υπόκεινται σε περιορισμούς, επομένως η θέση (σε ποιο από τα δύο μονομερή) που θα γίνει η διασταύρωση επηρεάζει τη δομή και το μέγεθος των κέντρων σκέδασης που σχηματίζονται από το μικροφασικό διαχωρισμό.

Πίνακας 3.55. Προσδιορισθείσα από τα δεδομένα SANS απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, d .

Γραμμικά Πολυμερή	Απόσταση d (nm)	Πολυμερικά Πλέγματα	Απόσταση d (nm)
$D_{18}-b-M(d_8)_4-b-D_{18}$	6.6	$D_{18}-b-M(d_8)_4-b-D_{18}$	5.7
$D_{14}-b-M(d_8)_{12}-b-D_{14}$	7.5	$D_{14}-b-M(d_8)_{12}-b-D_{14}$	6.7
$D_{10}-b-M(d_8)_{20}-b-D_{10}$	7.7	$D_{10}-b-M(d_8)_{20}-b-D_{10}$	6.5
$D_6-b-M(d_8)_{28}-b-D_6$	7.1	$D_6-b-M(d_8)_{28}-b-D_6$	6.5
$D_2-b-M(d_8)_{36}-b-D_2$	5.5	$D_2-b-M(d_8)_{36}-b-D_2$	6.1
$M(d_8)_2-b-D_{36}-b-M(d_8)_2$	6.7	$M(d_8)_2-b-D_{36}-b-M(d_8)_2$	7.5
$M(d_8)_6-b-D_{28}-b-M(d_8)_6$	7.5	$M(d_8)_6-b-D_{28}-b-M(d_8)_6$	7.7
$M(d_8)_{10}-b-D_{20}-b-M(d_8)_{10}$	7.7	$M(d_8)_{10}-b-D_{20}-b-M(d_8)_{10}$	5.2
$M(d_8)_{14}-b-D_{12}-b-M(d_8)_{14}$	6.5	$M(d_8)_{14}-b-D_{12}-b-M(d_8)_{14}$	5.5
$M(d_8)_{18}-b-D_4-b-M(d_8)_{18}$	5.9	$M(d_8)_{18}-b-D_4-b-M(d_8)_{18}$	5.9

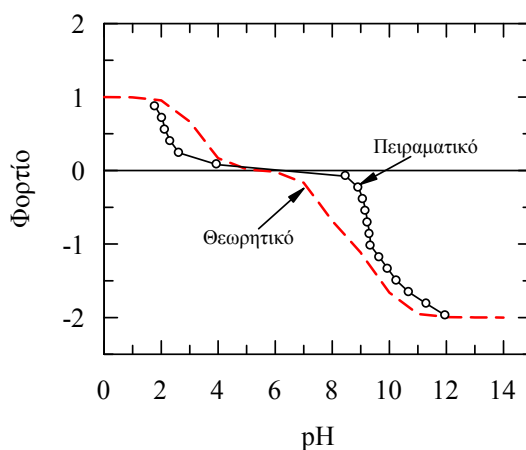
3.6. Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έγινε μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης και απελευθέρωσης της TCH από το αμφιφιλικό πλέγμα TEGMA_{20-shell}-(MMA_{60-co}-EGDMA₆) της τέταρτης σειράς πολυμερών και τα δύο αμφιφιλικά πλέγματα MMA_{20-shell}-(TEGMA_{3-co}-EGDMA₆) και MMA_{20-shell}-(TEGMA_{6-co}-EGDMA₆) της πέμπτης σειράς πολυμερών και της ασπιρίνης από τα επτά (ιονιζόμενα) αμφιφιλικά πλέγματα της έβδομης σειράς πολυμερών. Οι χημικές δομές των δύο φαρμάκων που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στο Σχήμα 3.50.



Σχήμα 3.50. Χημικές δομές των δύο φαρμάκων που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα απόδοσης φαρμάκων.

Επιλέγηκε αρχικά ο απλούστερος τύπος αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων, δηλαδή αυτά της τέταρτης και πέμπτης σειράς πολυμερών που αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο μη-ιονιζόμενο μονομερές. Για τα τρία αυτά πολυμερικά πλέγματα τα πειράματα έγιναν με το σχετικά μεγάλο και δομικά πολύπλοκο μόριο της TCH το οποίο παρουσιάζει τρία pK_a : 3.3, 7.7 και 9.7. Στο Σχήμα 3.51 φαίνονται η πειραματική και η θεωρητική καμπύλη τιτλοδότησης της TCH. Η πειραματική καμπύλη προέκυψε από τιτλοδότηση 7 mL διαλύματος TCH 1% σε νερό από pH 2 μέχρι 12 χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα NaOH 0.5 M. Η θεωρητική καμπύλη βασίστηκε στις θεωρητικές τιμές των τριών pK_a της ένωσης. Παρατηρήθηκε σχετική συμφωνία της πειραματικής και της θεωρητικής καμπύλης τιτλοδότησης της TCH.

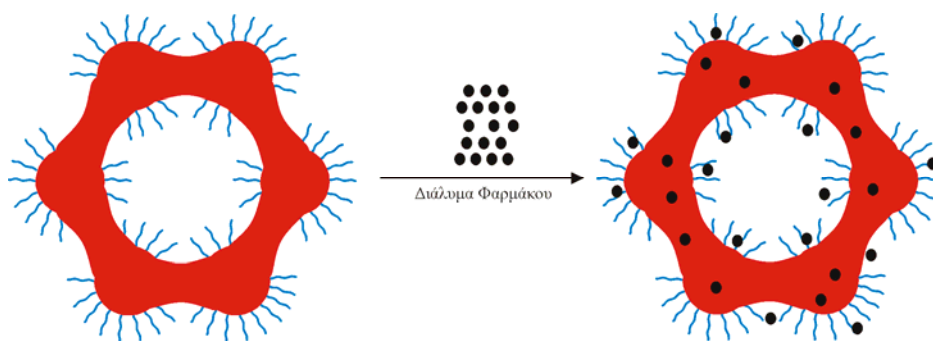


Σχήμα 3.51. Πειραματική και θεωρητική καμπύλη τιτλοδότησης της TCH.

Το επόμενο στάδιο ήταν η πραγματοποίηση των πειραμάτων αυτών σε δείγματα αμφιφιλικών πλεγμάτων με πιο περίπλοκη δομή και για αυτό επιλέγηκαν τα αμφιφιλικά πλέγματα της έβδομης σειράς πολυμερών τα οποία αποτελούνται από ένα υδρόφοβο και ένα υδρόφιλο ιονιζόμενο μονομερές. Με τον τρόπο αυτό ήταν δυνατή η μελέτη της επίδρασης του βαθμού ιονισμού των πλεγμάτων. Λόγω όμως της πολυπλοκότητας του μορίου της TCH και των προβλημάτων που αντιμετωπίστηκαν στα πειράματα με τα πλέγματα της τέταρτης και πέμπτης σειράς πολυμερών, η μελέτη των ιονιζόμενων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων έγινε με χρήση της ασπιρίνης που είναι ένα πιο απλό μόριο. Επίσης, στα πολυμερικά πλέγματα της έβδομης σειράς μελετήθηκε μόνο ο ρυθμός απελευθέρωσης της ασπιρίνης αφού σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία η απόδοση των φαρμάκων από τα πλέγματα είναι η πιο σημαντική εφαρμογή.

3.6.1 Μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης της υδροχλωρικής τετρακυκλίνης σε αμφιφιλικά πλέγματα

Η μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης της TCH στα τρία αμφιφιλικά πλέγματα της τέταρτης και πέμπτης σειράς πολυμερών πραγματοποιήθηκε τόσο σε ξηρά όσο και σε διογκωμένα σε νερό πλέγματα. Με τον τρόπο αυτό ήταν δυνατή η μελέτη της επίδρασης που έχει η αρχική μορφή του πλέγματος στο ρυθμό ενσωμάτωσης του φαρμάκου στο πλέγμα. Επίσης, τόσο για τα διογκωμένα όσο και για τα ξηρά πλέγματα μελετήθηκε ο ρυθμός ενσωμάτωσης της TCH για τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις φαρμάκου ούτως ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση που έχει η αρχική συγκέντρωση φαρμάκου στο ρυθμό ενσωμάτωσης. Σχηματική αναπαράσταση της ενσωμάτωσης του φαρμάκου στα πλέγματα φαίνεται στο Σχήμα 3.52.



Σχήμα 3.52. Σχηματική αναπαράσταση της ενσωμάτωσης φαρμάκου σε αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα.

Από τις μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος του φαρμάκου στο UV που λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για επτά ώρες υπολογίστηκαν ο ρυθμός της ενσωμάτωσης της TCH στο πλέγμα. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.56.

Πίνακας 3.56. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η συγκέντρωση αρχικού διαλύματος TCH και η κινητική σταθερά του ρυθμού ενσωμάτωσης.

Πλέγμα	Μορφή Πλέγματος	$m_{\xi\eta\rho\eta}$ (g)	C^{TCH} (mM)	k (min^{-1})
MMA₂₀-shell-(TEGMA₆-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0281	0.1	4.328×10^{-2}
	Ξηρό	0.0493	0.07	3.074×10^{-2}
	Ξηρό	0.0199	0.04	1.441×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0486	0.1	1.967×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0255	0.07	1.233×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0159	0.04	6.659×10^{-3}
MMA₂₀-shell-(TEGMA₃-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0134	0.1	9.237×10^{-3}
	Ξηρό	0.0324	0.07	9.729×10^{-3}
	Ξηρό	0.0220	0.04	5.179×10^{-3}
	Διογκωμένο	0.0440	0.1	6.142×10^{-3}
	Διογκωμένο	0.0326	0.07	5.406×10^{-3}
	Διογκωμένο	0.0462	0.04	1.506×10^{-3}
TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0405	0.1	2.083×10^{-2}
	Ξηρό	0.0711	0.07	8.682×10^{-3}
	Ξηρό	0.0504	0.04	8.944×10^{-3}
	Διογκωμένο	0.0311	0.1	1.020×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0121	0.07	6.090×10^{-3}
	Διογκωμένο	0.0311	0.04	1.571×10^{-3}

Παρατηρήθηκε ότι τα τρία δείγματα από τα πλέγματα MMA₂₀-shell-(TEGMA₆-co-EGDMA₆), MMA₂₀-shell-(TEGMA₃-co-EGDMA₆) και TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆) τα οποία είχαν διογκωθεί για έξι μέρες στο νερό και ακολούθως τοποθετήθηκαν σε διαλύματα φαρμάκου με συγκεντρώσεις 0.1 mM, 0.07 mM και 0.04

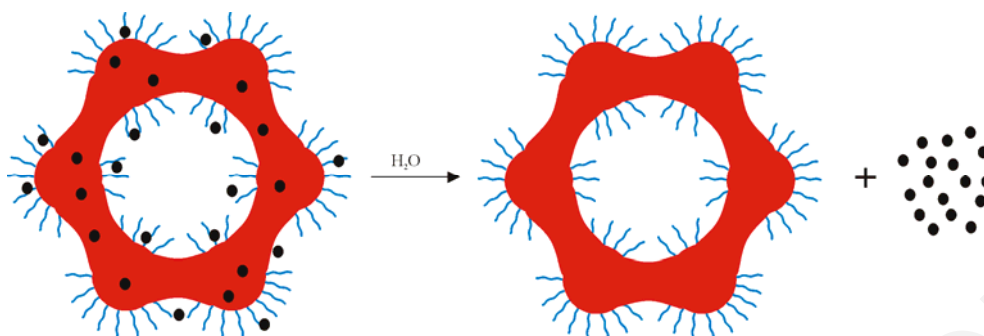
mM παρουσίασαν μεγαλύτερους ρυθμούς ενσωμάτωσης για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις φαρμάκου. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η προσρόφηση του φαρμάκου από το πλέγμα βασίζεται στη διάχυση όπου η κινητήρια δύναμη είναι η συγκέντρωση και άρα όσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση τόσο πιο γρήγορη είναι η διάχυση του φαρμάκου στο πλέγμα. Το ίδιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε και για τα δείγματα των πλεγμάτων αυτών τα οποία μελετήθηκαν στην ξηρή τους μορφή. Συγκρίνοντας τα πλέγματα της ίδιας δομής (βραχίονες PMMA και υδρόφιλο κέλυφος PTEGMA-co-PEGDMA) σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση παρατηρήθηκε ότι για παράδειγμα σε συγκέντρωση 0.1 mM το διογκωμένο πλέγμα MMA₂₀-shell-(TEGMA₆-co-EGDMA₆) παρουσίασε μεγαλύτερο ρυθμό ενσωμάτωσης, με κινητική σταθερά $1.967 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, από το διογκωμένο πλέγμα MMA₂₀-shell-(TEGMA₃-co-EGDMA₆), με κινητική σταθερά $6.142 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το πλέγμα MMA₂₀-shell-(TEGMA₆-co-EGDMA₆) παρουσιάζει μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης και μεγαλύτερη υδροφιλικότητα από το πλέγμα MMA₂₀-shell-(TEGMA₃-co-EGDMA₆) με αποτέλεσμα να έχει μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης και κατ' επέκταση να παρουσιάζει πιο γρήγορο ρυθμό ενσωμάτωσης του φαρμάκου. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και για τις τρεις συγκεντρώσεις αλλά για τα πλέγματα τα οποία μελετήθηκαν σε ξηρή μορφή. Συγκρίνοντας τώρα το κάθε πλέγμα ξεχωριστά στην ίδια συγκέντρωση παρατηρήθηκε ότι τα ξηρά δείγματα παρουσίασαν μεγαλύτερους ρυθμούς ενσωμάτωσης από τα διογκωμένα δείγματα. Αυτό ήταν αναμενόμενο αφού τα ξηρά δείγματα όταν τοποθετηθούν στο υδατικό διάλυμα του φαρμάκου διογκώνονται απορροφώντας ταυτόχρονα και το φάρμακο. Το φαινόμενο αυτό καθιστά την είσοδο του φαρμάκου στο πλέγμα ταχύτερη από την απλή διάχυση του φαρμάκου από το διάλυμα στο ήδη διογκωμένο πλέγμα. Λόγω του μεγάλου μεγέθους και της μειωμένης αλληλεπίδρασης του μορίου της TCH με τα πλέγματα ενσωματώθηκαν σε αυτά πολύ μικρές ποσότητες φαρμάκου, 0.3 – 8.5 μg.

3.6.2. Μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης της υδροχλωρικής τετρακυκλίνης από αμφιφιλικά πλέγματα

Τα πιο πάνω αμφιφιλικά πλέγματα ύστερα από τη μελέτη του ρυθμού ενσωμάτωσης του φαρμάκου σε αυτά, μελετήθηκαν και ως προς το ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου σε καθαρό νερό. Στο Σχήμα 3.53 φαίνεται σχηματικά η απελευθέρωση του φαρμάκου από το αμφιφιλικό πλέγμα. Το γεγονός ότι είχαν ενσωματωθεί πολύ μικρές ποσότητες φαρμάκου στα πλέγματα είχε αρνητικές επιπτώσεις στη μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης της TCH, αφού τόσο μικρές ποσότητες ενσωματωμένου φαρμάκου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

προκαλούσαν δυσκολίες στις μετρήσεις της απορρόφησης (μεγάλο σφάλμα) και κατ' επέκταση στον υπολογισμό του ρυθμού απελευθέρωσης.



Σχήμα 3.53. Σχηματική αναπαράσταση της απελευθέρωσης φαρμάκου από αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα

Από τις μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος του φαρμάκου στο UV που λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για επτά ώρες υπολογίστηκαν ο ρυθμός της απελευθέρωσης της TCH από τα πλέγματα. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.57.

Πίνακας 3.57. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μορφή του πλέγματος, η μάζα του ξηρού πλέγματος, η ποσότητα TCH που είχε ενσωματωθεί στο πλέγμα και η κινητική σταθερά του ρυθμού απελευθέρωσης.

Πλέγμα	Μορφή Πλέγματος	$m_{\xi\eta\rho\acute{\eta}}$ (g)	m^{TCH} (μg)	k (min^{-1})
MMA₂₀-shell-(TEGMA₆-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0281	0.81	3.142×10^{-1}
	Ξηρό	0.0493	0.56	8.204×10^{-2}
	Ξηρό	0.0199	0.36	4.727×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0486	2.40	3.894×10^1
	Διογκωμένο	0.0255	8.50	1.080×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0159	0.40	4.132×10^{-1}
MMA₂₀-shell-(TEGMA₃-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0134	0.84	6.778×10^{-1}
	Ξηρό	0.0324	0.57	4.439×10^{-1}
	Ξηρό	0.0220	2.80	8.266×10^{-1}
	Διογκωμένο	0.0440	0.79	7.018×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0326	0.65	3.591×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0462	6.85	3.122×10^{-1}
TEGMA₂₀-shell-(MMA₆₀-co-EGDMA₆)	Ξηρό	0.0405	0.33	6.502×10^{-3}
	Ξηρό	0.0711	0.60	1.504×10^{-1}
	Ξηρό	0.0504	0.35	1.404×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0311	2.81	1.636×10^{-1}
	Διογκωμένο	0.0121	0.67	9.062×10^{-2}
	Διογκωμένο	0.0311	0.33	8.116×10^{-2}

Κατά την απελευθέρωση του φαρμάκου από τα πλέγματα παρατηρήθηκε ότι η απελευθέρωση του φαρμάκου από τα πλέγματα που είχαν ενσωματώσει την TCH, τόσο σε ξηρή όσο και σε διογκωμένη μορφή, επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τη συγκέντρωση του φαρμάκου που είχε ενσωματωθεί μέσα στο πλέγμα. Παρατηρώντας τα τρία δείγματα του πλέγματος MMA_{20-shell}-(TEGMA_{6-co}-EGDMA₆) που είχαν ενσωματώσει την TCH σε ξηρή μορφή είναι εμφανές ότι πιο γρήγορα απελευθερώθηκε το φάρμακο από το δείγμα που είχε ενσωματώσει 0.81 μg φαρμάκου και παρουσίασε ρυθμό $3.142 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, ακολούθως το δείγμα που είχε ενσωματώσει 0.56 μg φαρμάκου με ρυθμό $8.204 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ και τέλος, το δείγμα που είχε ενσωματώσει 0.36 μg φαρμάκου με ρυθμό $4.727 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Το ίδιο αποτέλεσμα προέκυψε και για τα δυο άλλα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα που είχαν ενσωματώσει την TCH σε ξηρή μορφή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κινητήρια δύναμη για το ρυθμό απελευθέρωσης είναι η διαφορά συγκέντρωσης, αφού η απελευθέρωση γίνεται με το μηχανισμό της διάχυσης. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί και με τα πειράματα μελέτης του ρυθμού ενσωμάτωσης του φαρμάκου.

3.6.3. Μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσης της ασπιρίνης από αμφιφιλικά πλέγματα

Η ενσωμάτωση της ασπιρίνης στα επτά αμφιφιλικά πλέγματα της έβδομης σειράς πολυμερών πραγματοποιήθηκε με δείγματα τα οποία είχαν προηγουμένως διογκωθεί σε νερό για τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού. Με τον τρόπο αυτό ήταν δυνατή η μελέτη της επίδρασης του βαθμού ιονισμού στο ρυθμό απελευθέρωσης του φαρμάκου από το πλέγμα. Όλα τα δείγματα αφέθηκαν να ενσωματώσουν ασπιρίνη για μία μέρα σε διάλυμα φαρμάκου με την ίδια συγκέντρωση και pH. Από τις μετρήσεις της απορρόφησης του διαλύματος του φαρμάκου στο UV που λαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για επτά ώρες υπολογίστηκαν ο ρυθμός της απελευθέρωσης της ασπιρίνης από τα πλέγματα. Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις φαίνονται στον Πίνακα 3.58. Συγκρίνοντας τους ρυθμούς απελευθέρωσης της ασπιρίνης από τα τέσσερα πλέγματα με βραχίονες PMMA για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού παρατηρήθηκε ότι όταν τα πλέγματα βρίσκονταν στην ιονισμένη τους μορφή (30, 50 και 90 % βαθμοί ιονισμού) το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης παρουσίασε το πλέγμα με βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα ίσο με 20. Αντίθετα, όταν τα πλέγματα βρίσκονταν στην ουδέτερη μορφή τους (βαθμός ιονισμού 0 %) ο ρυθμός απελευθέρωσης δεν παρουσίασε καμία εξάρτηση από την αρχιτεκτονική του πλέγματος. Συγκρίνοντας κάθε πλέγμα ξεχωριστά για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού παρατηρήθηκε ότι για τα πλέγματα με μικρό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα (10 και 20) ο ρυθμός απελευθέρωσης της ασπιρίνης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

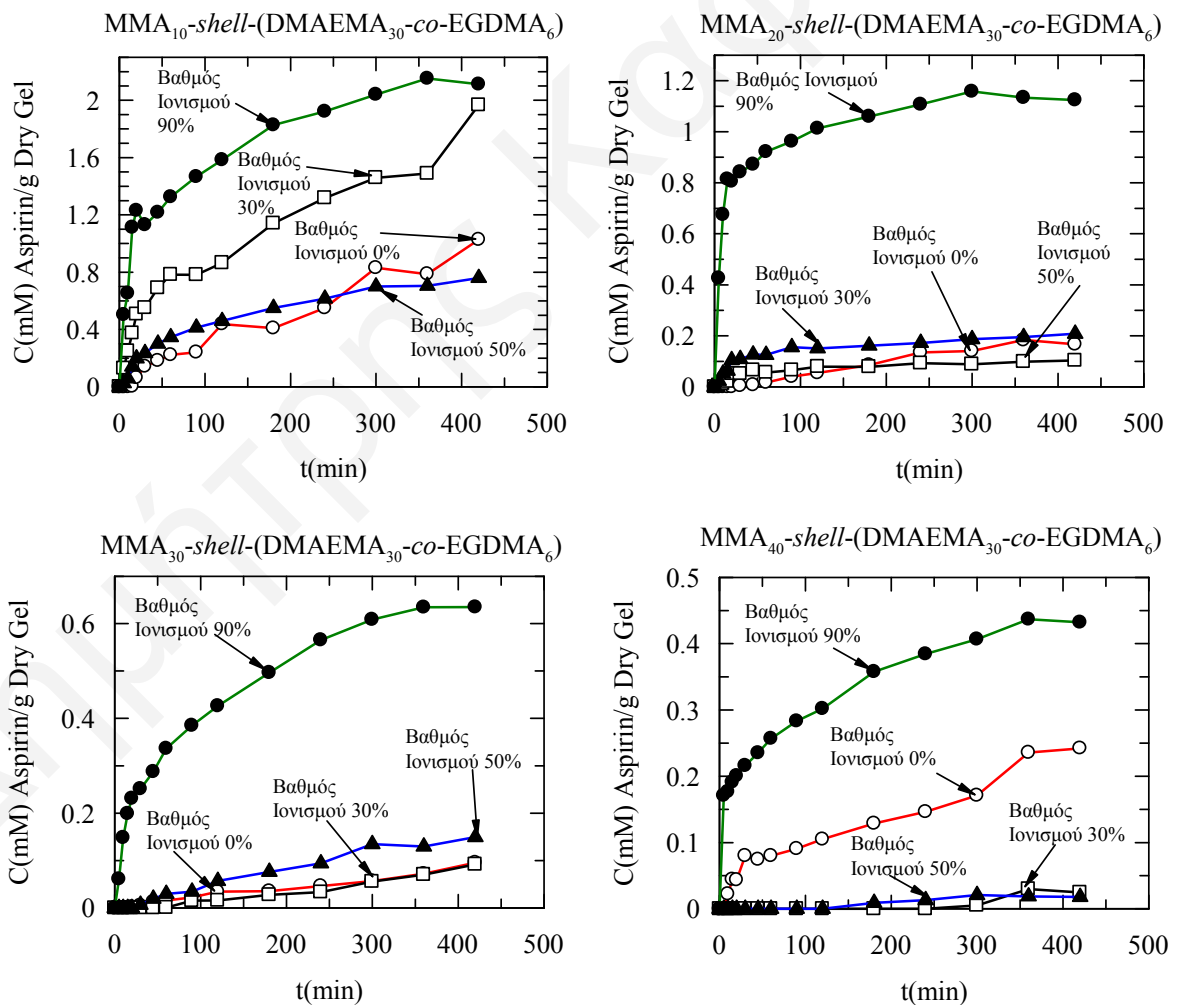
αυξανόταν με αύξηση του βαθμού ιονισμού. Αποτέλεσμα που ήταν αναμενόμενο και πιθανόν να οφείλεται στην αύξηση του βαθμού διόγκωσης με αύξηση του βαθμού ιονισμού. Αντίθετα, τα πλέγματα με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα (30 και 40) δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφορές στους ρυθμούς απελευθέρωσής τους με αύξηση του βαθμού ιονισμού. Συγκεκριμένα, το πλέγμα με βραχίονες MMA₃₀ παρουσιάζει ελάχιστη αύξηση στο ρυθμό απελευθέρωσης, ενώ το πλέγμα με βραχίονες MMA₄₀ καθόλου, με αύξηση του βαθμού ιονισμού. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα πλέγματα αυτά λόγω της μεγαλύτερης υδροφοβικότητάς τους παρουσιάζουν και μικρότερες μεταβολές στους βαθμούς διόγκωσής τους με αύξηση του βαθμού ιονισμού. Το Σχήμα 3.54 παρουσιάζει τη συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από τα τέσσερα πλέγματα ξεχωριστά συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού.

Πίνακας 3.58. Τα αμφιφιλικά πλέγματα που χρησιμοποιήθηκαν, η μάζα του ξηρού πλέγματος, ο βαθμός ιονισμού και ο βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων.

Πλέγμα	m _{ξηρή} (g)	Βαθμός Ιονισμού (%)	Βαθμός Διόγκωσης	k (min ⁻¹)
MMA ₁₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0195	90	18.9	0.01570
	0.0286	50	20.8	0.00885
	0.0152	30	21.2	0.00412
	0.0160	0	10.1	0.00123
MMA ₂₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.1073	90	19.9	0.08440
	0.0591	50	17.6	0.02442
	0.1022	30	12.6	0.01972
	0.0677	0	3.4	0.00169
MMA ₃₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0919	90	15.4	0.00910
	0.0533	50	11.8	0.00031
	0.0585	30	6.1	0.00026
	0.0952	0	2.5	0.00038
MMA ₄₀ -shell-(DMAEMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.1029	90	7.3	0.00850
	0.1041	50	6.1	0.00035
	0.1235	30	4.0	-----
	0.7000	0	2.7	0.00208
DMAEMA ₁₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0711	90	2.8	0.00450
	0.0686	50	2.2	0.00100
	0.0471	30	2.3	0.00070
	0.0560	0	2.1	0.00640
DMAEMA ₂₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0578	90	6.9	0.00850
	0.0598	50	5.7	0.00260
	0.0790	30	5.9	0.00440
	0.0415	0	3.5	0.00670
DMAEMA ₃₀ -shell-(MMA ₃₀ -co-EGDMA ₆)	0.0287	90	18.3	0.03560
	0.0327	50	13.1	0.01610
	0.0574	30	8.4	0.02760
	0.0577	0	5.6	0.01690

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

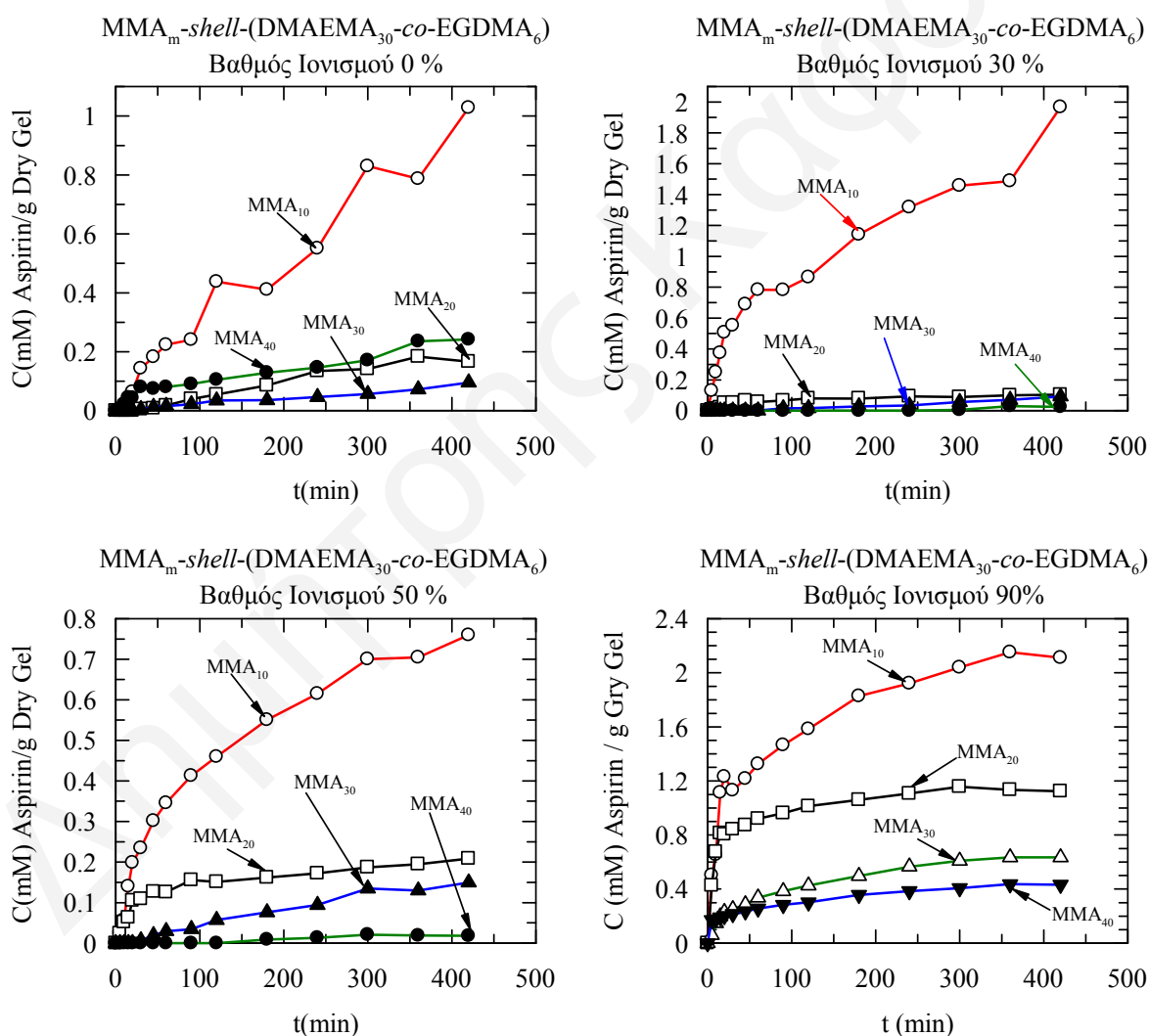
Από το Σχήμα 3.54 φαίνεται ότι η μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης και με το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης και στα τέσσερα πλέγματα παρατηρείται σε βαθμό ιονισμού 90 %. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο αφού και τα τέσσερα πλέγματα σε αυτό το βαθμό ιονισμού παρουσιάζουν το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης. Παρόλο που αναμενόταν μείωση της ποσότητας της ασπιρίνης που απελευθερώνεται με μείωση του βαθμού ιονισμού αυτό δεν παρατηρήθηκε. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται στη διαφορετική ποσότητα ασπιρίνης που είχε ενσωματωθεί αρχικά στο πλέγμα αφού όπως έχει αποδειχθεί και από τα προηγούμενα πειράματα η συγκέντρωση του φαρμάκου επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό απελευθέρωσης. Επίσης, σημαντική είναι και η επίδραση του βαθμού διόγκωσης σε αυτή τη συμπεριφορά αφού για παράδειγμα στο πλέγμα MMA_{10} -shell-(DMAEMA₃₀-co-EGDMA₆) για βαθμό ιονισμού 30 % απελευθερώνεται μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης από ότι σε βαθμό ιονισμού 50 % αφού έχει υπολογιστεί ότι το πλέγμα παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης σε βαθμό ιονισμού 30 %.



Σχήμα 3.54. Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

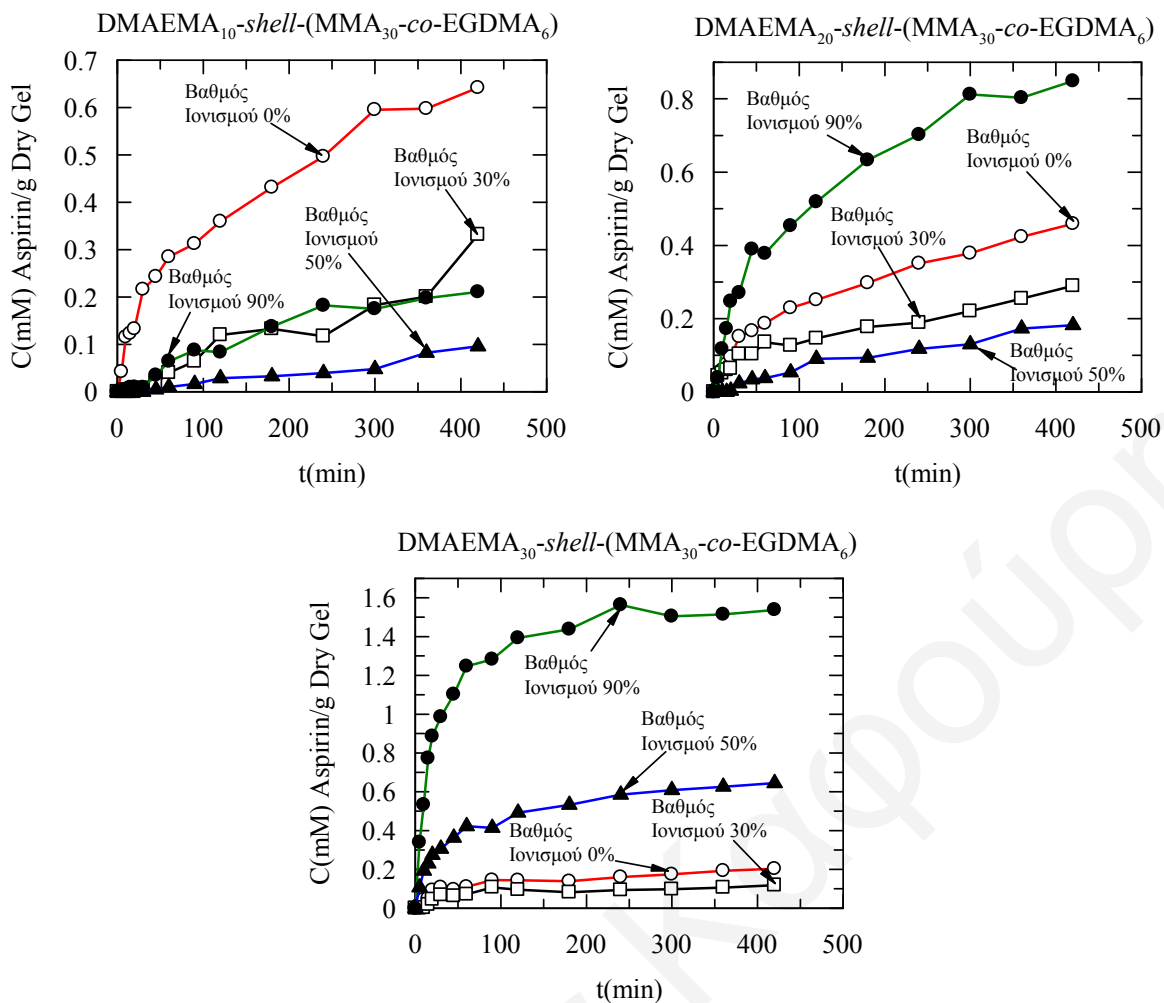
Στο Σχήμα 3.55 όπου φαίνεται η συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου παρατηρείται ότι για τον ίδιο βαθμό ιονισμού η ποσότητα της ασπιρίνης που απελευθερώνεται με την πάροδο του χρόνου μειώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, η υδροφοβικότητα του πλέγματος αυξάνεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και ο βαθμός διόγκωσης του πλέγματος. Παρατηρήθηκε επίσης ότι στους μεγαλύτερους βαθμούς ιονισμού (50 και 90 %) η μείωση της συγκέντρωσης ασπιρίνης που απελευθερώνεται σε σχέση με το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα είναι πιο αισθητή (μεγάλη) αφού σε αυτούς τους βαθμούς ιονισμού τα πλέγματα παρουσιάζουν και μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης. Αντίθετα, η μείωση αυτή είναι πιο μικρή σε βαθμούς ιονισμού 0 και 30 % και ιδιαίτερα για τα πιο υδρόφοβα πλέγματα με βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα 30 και 40.



Σχήμα 3.55. Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τον ίδιο βαθμό ιονισμού και διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.

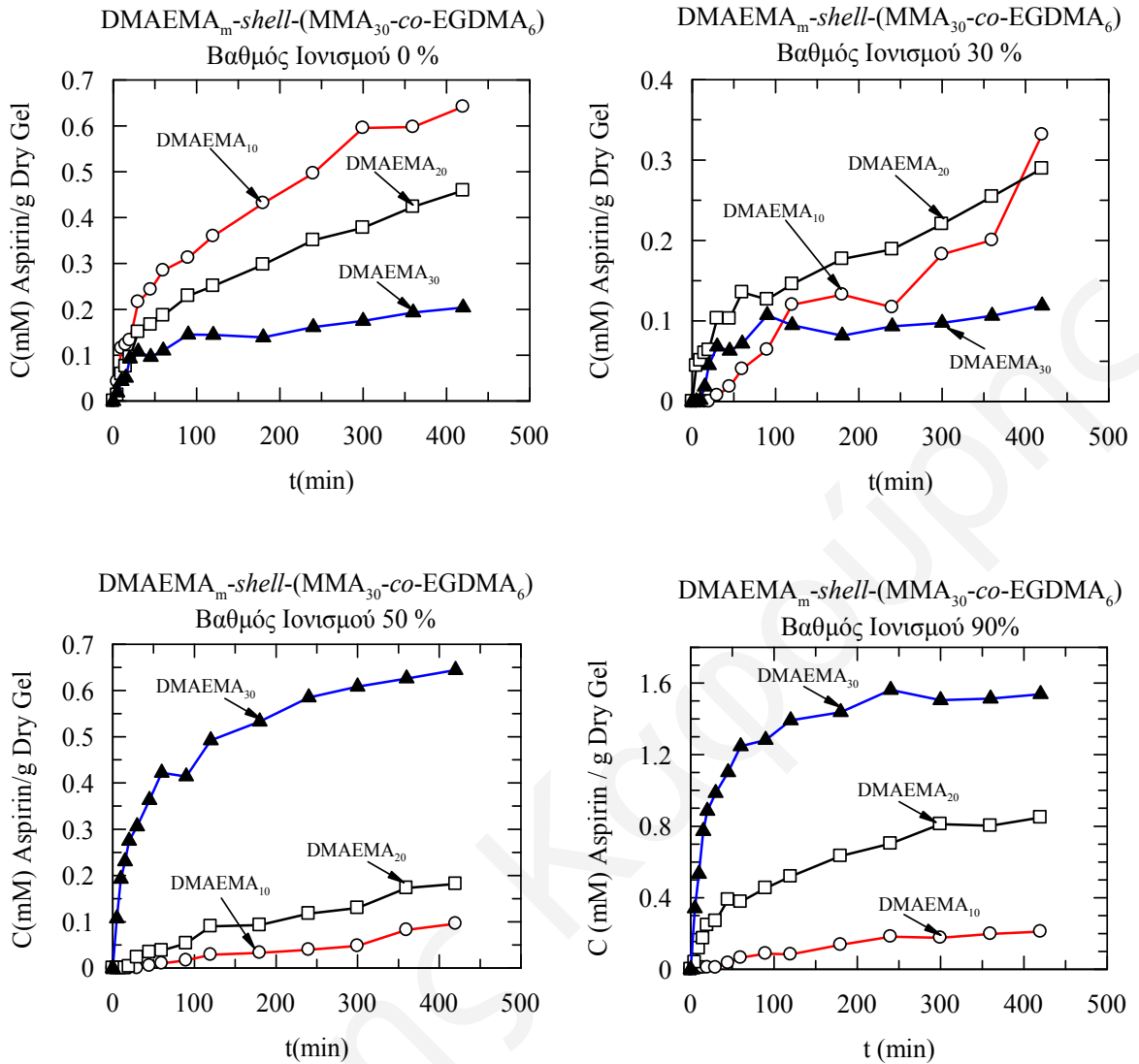
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Συγκρίνοντας τους ρυθμούς απελευθέρωσης της ασπιρίνης από τα τρία πλέγματα με βραχίονες PDMAEMA για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού παρατηρήθηκε ότι τα πλέγματα και στους τέσσερις βαθμούς ιονισμού παρουσίασαν αύξηση στο ρυθμό απελευθέρωσης της ασπιρίνης με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν λογικό αφού αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα αυξάνεται και η υδροφιλικότητα που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων. Η διαφορά στη συμπεριφορά των πλεγμάτων αυτών με τα πλέγματα με βραχίονες PMMA οφείλεται πιθανόν στο γεγονός ότι σε αυτά τα πλέγματα το υδρόφιλο DMAEMA ήταν πλήρως διαχωρισμένο από τα υδρόφοβα συστατικά MMA και EGDMA που βρίσκονταν στο κέλυφος, ενώ στον προηγούμενο τύπο πλεγμάτων το κέλυφος ήταν ένα μίγμα του υδρόφιλου DMAEMA και του υδρόφοβου διασταυρωτή EGDMA. Κάνοντας σύγκριση για κάθε πλέγμα ξεχωριστά για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού παρατηρήθηκε ότι και τα τρία πλέγματα δεν παρουσίασαν συστηματική εξάρτηση από το βαθμό ιονισμού. Το Σχήμα 3.56 παρουσιάζει τη συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από τα τρία πλέγματα ξεχωριστά συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού. Σε αντίθεση με τα τέσσερα πλέγματα με βραχίονες PMMA όπου όλα παρουσίασαν τη μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης και με το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης σε βαθμό ιονισμού 90 %, μόνο τα πλέγματα με βραχίονες DMAEMA₂₀ και DMAEMA₃₀ παρουσίασαν τη μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης και με το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης σε βαθμό ιονισμού 90 %. Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο αφού τα δύο αυτά πλέγματα σε αυτό το βαθμό ιονισμού παρουσιάζουν το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης. Το πλέγμα DMAEMA_{10-shell}-(MMA_{30-co}-EGDMA₆) απελευθερώνει τη μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης και με το μεγαλύτερο ρυθμό απελευθέρωσης σε βαθμό ιονισμού 0 %, ενώ για βαθμούς ιονισμού 30, 50 και 90 % απελευθερώνονται μικρότερες ποσότητες ασπιρίνης με το ρυθμό να μειώνεται με μείωση του βαθμού ιονισμού. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το πλέγμα αυτό είναι το πιο υδρόφοβο από τα τρία και παρουσιάζει σχετικά παρόμοιους βαθμούς διόγκωσης. Επίσης, η διαφορετική και μη αναμενόμενη ποσότητα ασπιρίνης που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική ποσότητα ασπιρίνης που είχε ενσωματωθεί αρχικά στο πλέγμα, κάτι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό το ρυθμό απελευθέρωσης.



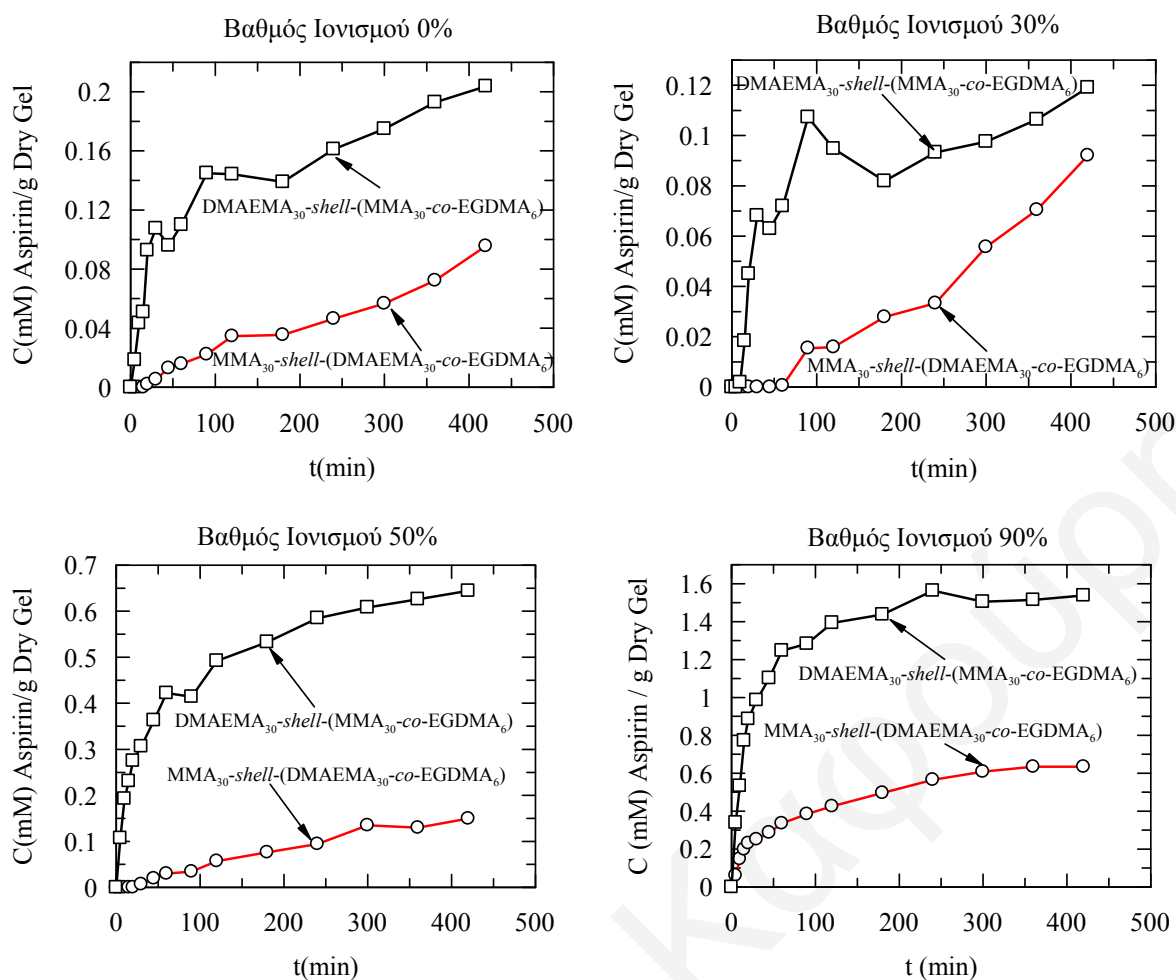
Σχήμα 3.56. Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις διαφορετικούς βαθμούς ιονισμού.

Στο Σχήμα 3.57 όπου φαίνεται η συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου παρατηρείται ότι για τον ίδιο βαθμό ιονισμού η ποσότητα της ασπιρίνης που απελευθερώνεται με τη πάροδο του χρόνου μεταβάλλεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Συγκεκριμένα, για τους μεγαλύτερους βαθμούς ιονισμού 50 και 90 % η ποσότητα της ασπιρίνης που απελευθερώνεται με την πάροδο του χρόνου αυξανόταν με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, η υδροφιλικότητα του πλέγματος αυξάνεται με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο βαθμός διόγκωσης του πλέγματος. Αντίθετα, σε βαθμό ιονισμού 30 % παρατηρήθηκε μικρότερη μεταβολή στην ποσότητα της ασπιρίνης που απελευθερώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα (σχεδόν παρόμοια), ενώ για τα πλέγματα σε ουδέτερη μορφή (βαθμό ιονισμού 0 %) παρατηρήθηκε το αντίστροφο φαινόμενο, δηλαδή μείωση της ποσότητας ασπιρίνης που απελευθερώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα.



Σχήμα 3.57. Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από κάθε πλέγμα συναρτήσει του χρόνου για τον ίδιο βαθμό ιονισμού και διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα.

Συγκρίνοντας τα ισομοριακά πλέγματα DMAEMA₃₀-shell-(MMA₃₀-co-EGDMA₆) και MMA₃₀-shell-(DMAEMA₃₀-co-EGDMA₆) στους τέσσερις βαθμούς ιονισμού (Σχήμα 3.58) παρατηρήθηκε ότι και στις τέσσερις περιπτώσεις απελευθερώνεται μεγαλύτερη ποσότητα ασπιρίνης από τα πλέγματα DMAEMA₃₀-shell-(MMA₃₀-co-EGDMA₆).



Σχήμα 3.58. Συγκέντρωση ασπιρίνης ανά γραμμάριο ξηρού πλέγματος που απελευθερώνεται από τα πλέγματα $MMA_{30}\text{-shell-(DMAEMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ και $DMAEMA_{30}\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ συναρτήσει του χρόνου για τους τέσσερις βαθμούς ιονισμού.

Το αποτέλεσμα αυτό ήταν αναμενόμενο και οφείλεται στο γεγονός ότι στον πρώτο τύπο πλεγμάτων το υδρόφιλο DMAEMA ήταν πλήρως διαχωρισμένο από τα υδρόφοβα συστατικά MMA και EGDMA που βρίσκονταν στο κέλυφος, ενώ στο δεύτερο τύπο πλεγμάτων το κέλυφος ήταν ένα μίγμα του υδρόφιλου DMAEMA και του υδρόφοβου EGDMA. Επιπλέον, σε αντίθεση με τους ελεύθερους υδρόφιλους βραχίονες DMAEMA, οι οποίοι μπορούν να διογκώνονται περισσότερο σε χαμηλά pH, στη δεύτερη περίπτωση το υδρόφιλο DMAEMA ήταν διασταυρωμένο με το υδρόφοβο EGDMA με αποτέλεσμα η διόγκωση των μονάδων του DMAEMA να παρεμποδίζεται από τις διασταυρώσεις. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.58 τα πλέγματα $DMAEMA_{30}\text{-shell-(MMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$ παρουσίασαν και μεγαλύτερους ρυθμούς απελευθέρωσης της ασπιρίνης από τα πλέγματα $MMA_{30}\text{-shell-(DMAEMA}_{30}\text{-co-EGDMA}_6)$, κάτι που οφείλεται στους διαφορετικούς βαθμούς διόγκωσης όπως αναφέρθηκε πιο πάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Σε αυτήν τη Διδακτορική Διατριβή έγινε η σύνθεση και ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος. Η σύνθεση των πολυμερών αυτών έγινε με χρήση του “ζωντανού” πολυμερισμού GTP. Ο φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό του μοριακού τους βάρους και του μεγέθους τους και πραγματοποιήθηκε με χρήση των τεχνικών SLS, DLS, SANS και AFM. Ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών πλεγμάτων αφορούσε τον προσδιορισμό του βαθμού διόγκωσής τους και τη μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού στα συστήματα αυτά με χρήση της μεθόδου SANS. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση με GTP δευτεριωμένων γραμμικών τριαδρομερών συμπολυμερών και των αντίστοιχων πολυμερικών τους πλεγμάτων και η μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού αυτών των πολυμερών στην απουσία διαλύτη.

Συντέθηκαν συνολικά εννέα σειρές αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος μεταβάλλοντας τέσσερις παραμέτρους: (1) τη σύσταση (και ταυτόχρονα τον όγκο) του μίγματος διασταύρωσης υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, (2) το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, (3) τον όγκο του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης και σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα και (4) τη σύσταση και την αρχιτεκτονική υπό σταθερό όγκο και σύσταση του μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα. Στη σύνθεση των μονομερών αυτών χρησιμοποιήθηκαν τα μονομερή MMA, DMAEMA και TEGMA και παρασκευάστηκαν υδρόφοβα ομοπολυμερή, υδρόφιλα ομοπολυμερή και αμφιφιλικά συμπολυμερή.

4.1 Συμπεράσματα

Οι πέντε πρώτες σειρές που παρασκευάστηκαν με αυξανόμενη ποσότητα μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα περιλαμβάνουν υδρόφοβα, υδρόφιλα και αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή και πλέγματα. Στην περίπτωση των υδρόφοβων και υδρόφιλων ομοπολυμερών του MMA και του DMAEMA, αντίστοιχα, παρατηρήθηκε ότι για μικρές περιεκτικότητες του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα, ενώ για μεγάλες περιεκτικότητες του μίγματος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

διασταύρωσης σε μονομερές σχηματίστηκαν πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος. Αυτό πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα με αύξηση της σύστασης (και ταυτόχρονα του όγκου) του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές, η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται με αποτέλεσμα τα αστεροειδή πολυμερή που σχηματίζονται να έχουν λιγότερους βραχίονες και μεγαλύτερο πυρήνα, κάτι που οδηγεί στην ευκολότερη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών και το σχηματισμό πλεγμάτων. Στα υδρόφοβα πολυμερή του MMA ο σχηματισμός του πλέγματος έγινε σε γραμμομοριακή αναλογία MMA / EGDMA 40/4, ενώ στα υδρόφιλα πολυμερή του DMAEMA ο σχηματισμός του πλέγματος έγινε σε γραμμομοριακή αναλογία DMAEMA / EGDMA 20/4. Η διαφορά αυτή πιθανόν οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος των μονομερών που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών με ογκωδέστερους και λιγότερους βραχίονες και μεγαλύτερο πυρήνα, κάτι που οδηγεί στην ευκολότερη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών. Στη σειρά των υδρόφιλων πολυμερών του TEGMA για μικρές περιεκτικότητες του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα, όπως και προηγουμένως, όμως σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες του μίγματος διασταύρωσης σε μονομερές δεν σχηματίστηκαν πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος όπως ήταν αναμενόμενο. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι το TEGMA, λόγω του μεγάλου μεγέθους του, δεν είναι αρκετά αποτελεσματικό μονομερές στο μίγμα για τη διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων αλλά και τη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών πολυμερών ώστε να προκύψουν πολυμερικά πλέγματα. Αυτό επαληθεύτηκε και από το γεγονός ότι τα αστεροειδή πολυμερή παρουσίαζαν μεγάλο ποσοστό μη ενσωματωμένων γραμμικών αλυσίδων σε αυτά. Στην τέταρτη σειρά αμφιφιλικών συμπολυμερών TEGMA-MMA σχηματίστηκε μόνο το απλό αστεροειδές πολυμερές του οποίου ο πυρήνας αποτελείται μόνο από διασταυρωτή, ενώ όλες οι άλλες γραμμομοριακές αναλογίες μίγματος διασταύρωσης έδωσαν πολυμερικά πλέγματα. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στο μικρότερο μήκος του βραχίονα και τη μεγαλύτερη ποσότητα διασταυρωτή σε σχέση με τις τρεις προηγούμενες οικογένειες. Τέλος, στην πέμπτη σειρά αμφιφιλικών συμπολυμερών MMA-TEGMA παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, για μικρές ποσότητες μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης σχηματίστηκαν πολυμερικά πλέγματα, ενώ για μεγαλύτερες ποσότητες σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται και πάλι στο γεγονός ότι το TEGMA, λόγω του μεγάλου μεγέθους του, δεν είναι αρκετά αποτελεσματικό μονομερές στο μίγμα διασταύρωσης για τη διασύνδεση των πολυμερικών αλυσίδων αλλά και τη σύζευξη των πυρήνων των αστεροειδών πολυμερών ώστε να προκύψουν πλέγματα. Επίσης μπορεί να οφείλεται στο

ότι το διάλυμα γίνεται πιο αραιό όσο αυξάνεται η ποσότητα του TEGMA στο μίγμα, επειδή το TEGMA προστίθεται στην αντίδραση σαν διάλυμα 50% σε THF, με αποτέλεσμα τη μείωση της πυκνότητας διασταύρωσης που οδηγεί στην αναποτελεσματικότητα της διασταύρωσης και του σχηματισμού πολυμερικού πλέγματος.

Από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υδρόφοβων πολυμερών του MMA προέκυψε ότι το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών όπως προσδιορίστηκε με DLS, SLS, AFM και SANS παρουσίαζε μέγιστο με την αύξηση της ποσότητας του μονομερούς στο μίγμα διασταύρωσης. Η εμφάνιση του μεγίστου αυτού οφείλεται στο γεγονός ότι αυξάνοντας την ποσότητα του μονομερούς, υπό σταθερή ποσότητα διασταυρωτή, ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης αυξάνεται, ενώ η πυκνότητα διασταύρωσης μειώνεται. Από τη μία, ο μεγάλος όγκος του μίγματος διασταύρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερο μέγεθος του πυρήνα, που ευνοεί την ενσωμάτωση μεγαλύτερου αριθμού βραχιόνων. Από την άλλη, η μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης του πυρήνα ευνοεί την ενσωμάτωση λιγότερων βραχιόνων. Επομένως, η αύξηση της ποσότητας του MMA στο μίγμα διασταύρωσης προκαλεί ανταγωνιστικά φαινόμενα που επηρεάζουν τον αριθμό βραχιόνων, το οποίο και οδηγεί στο παρατηρούμενο μέγιστο. Η παρουσία μεγίστου εμφανίστηκε και στα μοριακά βάρη των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA όπως αυτά προσδιορίστηκαν με SLS σε THF. Περαιτέρω χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών του DMAEMA έδειξε ότι το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών σε μη-εκλεκτικούς οργανικούς διαλύτες αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του DMAEMA στον πυρήνα, ενώ παρουσιάζεται μία αυξομείωση του μεγέθους τους στο νερό. Αυτό ίσως να ήταν αναμενόμενο επειδή η μικρότερη πυκνότητα των σωματιδίων με μεγαλύτερη περιεκτικότητα DMAEMA στον πυρήνα (λιγότερο συμπαγή) αντανακλά στη μικρότερη συγκέντρωση διασταυρωτή στα σωματίδια αυτά και στη μεγαλύτερη διόγκωση των πυρήνων τους σε THF και CHCl₃. Αντίθετα, η μικρότερη πυκνότητα διασταύρωσης και η παρουσία του υδρόφοβου διασταυρωτή στον πυρήνα κάποιων αστεροειδών πολυμερών πιθανόν οδηγεί στη συρρίκνωση ή συσσωμάτωση αυτών των σωματιδίων σε υδατικά διαλύματα. Επίσης, οι υδροδυναμικές διάμετροι των υδρόφιλων αστεροειδών πολυμερών και οι βαθμοί διόγκωσης των υδρόφιλων πλεγμάτων παρουσίαζαν αύξηση με μείωση του pH, κάτι που οφείλεται στον ιονισμό των μονάδων του DMAEMA σε pH < 7. Αξιοσημείωτο ήταν το γεγονός ότι τα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή του MMA που παρασκευάστηκαν με ενδιάμεσες περιεκτικότητες MMA στο μίγμα διασταύρωσης (γραμμομοριακές αναλογίες μονομερούς προς διασταυρωτή 4/4 και 8/4) εμφάνιζαν μεγάλα συσσωματώματα. Ο σχηματισμός αυτών των μεγάλων συσσωματωμάτων πιθανόν να οφείλεται στο σχετικά μικρό βαθμό πολυμερισμού (= 20, που οδηγεί σε μειωμένες

στερικές παρεμποδίσεις) και στο γεγονός ότι σε αυτές τις δύο συστάσεις του μίγματος διασταύρωσης, η πυκνότητα διασταύρωσης και το μέγεθος του πυρήνα είναι αρκετά μεγάλα για να προκαλέσουν τη σύζευξη των ενεργών πυρήνων, που οδηγεί στη συσσωμάτωση των αστεροειδών πολυμερών. Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε στα υδρόφοβα και αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή κάτι που πιθανόν να οφείλεται στο διαφορετικό μέγεθος και δραστηριότητα των μονομερών.

Η έκτη και έβδομη σειρά πολυμερών που παρασκευάστηκαν αυξάνοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης περιλαμβάνει υδρόφοβα ομοπολυμερή του MMA και αμφιφιλικά συμπολυμερή MMA-DMAEMA. Παρατηρήθηκε ότι και στις δύο σειρές για μικρούς βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα σχηματίστηκαν πλεγμάτων διασταυρωμένα στο κέλυφος ενώ για μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού του βραχίονα σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπό σταθερή σύσταση και όγκο του μίγματος διασταύρωσης, με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του βραχίονα, οι στερικές παρεμποδίσεις αυξάνονται, με αποτέλεσμα το μίγμα διασταύρωσης να γίνεται λιγότερο αποτελεσματικό για το σχηματισμό πλεγμάτων και έτσι να ευνοείται η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών. Από το χαρακτηρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων των δύο αυτών σειρών προέκυψε ότι οι βαθμοί διόγκωσης και τα εκχυλίσματα των πλεγμάτων σε THF αυξάνονταν όσο ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα αυξανόταν. Επίσης, όπως και στην περίπτωση των υδρόφιλων πλεγμάτων, οι βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων παρουσίαζαν αύξηση με μείωση του pH, κάτι που οφείλεται στον ιονισμό των μονάδων του DMAEMA σε $\text{pH} < 7$. Σημαντικό αποτέλεσμα αποτελεί και η μελέτη των αμφιφιλικών πλεγμάτων διογκωμένων σε D_2O με SANS όπου η εμφάνιση κορυφής, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, υποδεικνύει μικροφασικό διαχωρισμό. Από τα πειράματα αυτά βρέθηκε ότι ο μικροφασικός διαχωρισμός εξασθενεί με αύξηση (1) της υδροφιλικότητας και (2) του βαθμού ιονισμού των πλεγμάτων, ενώ από τον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ των κέντρων σκέδασης προέκυψε ότι αυτή αυξάνεται με αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων.

Τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα της έβδομης σειράς μελετήθηκαν και ως προς την ικανότητά τους να ενσωματώνουν και να απελευθερώνουν ασπιρίνη. Από τα πειράματα αυτά αποδείχθηκε ότι τα πλέγματα αυτά μπορούν να ενσωματώσουν την ασπιρίνη και από τη μελέτη του ρυθμού απελευθέρωσής της παρατηρήθηκε ότι η ποσότητα ασπιρίνης που απελευθερώνεται εξαρτάται κατά κύριο λόγο από το βαθμό διόγκωσης του πλέγματος, ο οποίος επηρεάζεται από το βαθμό ιονισμού, το βαθμό

πολυμερισμού του βραχίονα και τη σύσταση σε υδρόφιλο και υδρόφοβο μονομερές. Ως μελλοντική εργασία εδώ θα μπορούσε να γίνει η επέκταση των πειραμάτων αυτών με χρήση άλλων φαρμάκων και άλλων βιολογικών μορίων με πιο πολύπλοκη δομή και μεγαλύτερο μέγεθος.

Η όγδοη σειρά πολυμερών που συντέθηκαν με αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης (δύο συστάσεις, 1:1 και 3:1 mol/mol MMA/EGDMA) υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα περιλαμβάνει δύο ομάδες υδρόφοβων ομοπολυμερών του MMA. Παρατηρήθηκε ότι για συγκεκριμένη σύσταση μίγματος διασταύρωσης και υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα, μεγαλύτεροι όγκοι μίγματος διασταύρωσης είχαν σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος, ενώ για μικρούς όγκους σχηματίστηκαν αστεροειδή πολυμερή μεγάλου πυρήνα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αύξηση του όγκου του μίγματος διασταύρωσης σταθερής σύστασης υπό σταθερό βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα οδηγεί στη συνεχή αύξηση του μεγέθους του πυρήνα των αστεροειδών πολυμερών με σταθερή πυκνότητα διασταύρωσης, με αποτέλεσμα σε κάποιο σημείο να ευνοείται η σύζευξη των αστεροειδών και ο σχηματισμός των πλεγμάτων. Από το φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών με χρήση των τεχνικών DLS, SLS και AFM προέκυψε ότι το μέγεθος των αστεροειδών πολυμερών παρουσίαζε συνεχή αύξηση με αύξηση του μεγέθους του πυρήνα υπό σταθερή σύσταση μίγματος διασταύρωσης. Σε αντίθεση με τα υδρόφοβα αστεροειδή πολυμερή της πρώτης σειράς, όπου το μέγεθος τους παρουσίασε μέγιστο καθώς το μέγεθος του πυρήνα αυξανόταν, σε αυτή την περίπτωση το μέγεθός τους αυξανόταν καθώς αυξανόταν το μέγεθος του πυρήνα επειδή η πυκνότητα διασταύρωσης παρέμενε σταθερή. Ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών πλεγμάτων επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό του βαθμού διόγκωσης και το ποσοστό των εκχυλίσμα τους σε THF. Παρατηρήθηκε ότι τα δύο αυτά μεγέθη μειώνονταν όσο ο όγκος του μίγματος διασταύρωσης αυξανόταν κάτι που αποδίδεται στο γεγονός ότι ένας μεγαλύτερος όγκος μίγματος διασταύρωσης είναι πιο αποτελεσματικός για το σχηματισμό πλέγματος.

Στην ένατη σειρά πολυμερών οι τρεις παράμετροι που μεταβάλλονταν στη σύνθεση των προηγούμενων οικογενειών παρέμειναν σταθερές και μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης και της αρχιτεκτονικής. Παρασκευάστηκαν μόνο πολυμερικά πλέγματα διασταυρωμένα στο κέλυφος με διαφορετική αρχιτεκτονική βραχιόνων και διαφορετική σύσταση κελύφους. Από το χαρακτηρισμό των πλεγμάτων αυτών προέκυψε ότι όλα τα πλέγματα παρουσίαζαν ίδιους βαθμούς διόγκωσης σε THF, ενώ όπως και στην περίπτωση των προηγούμενων υδρόφιλων και αμφιφιλικών πλεγμάτων, οι βαθμοί

διόγκωσής τους παρουσίαζαν αύξηση με μείωση του pH. Από τη μελέτη των αμφιφιλικών πλεγμάτων διογκωμένων σε D₂O με SANS παρατηρήθηκε η εμφάνιση κορυφής, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης και υποδεικνύει μικροφασικό διαχωρισμό. Επίσης, η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης αυξανόταν όσο ο βαθμός ιονισμού του πλέγματος αυξανόταν μέχρις ότου η κορυφή εξαφανιστεί κάτι που οφείλεται στην εξασθένιση του μικροφασικού διαχωρισμού στην παρουσία φορτίου. Παρατηρήθηκε επίσης ότι για τον ίδιο βαθμό ιονισμού η απόσταση d αυξανόταν όσο πιο υδρόφιλο ήταν το πλέγμα. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με αυτά που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των αμφιφιλικών πλεγμάτων της έβδομης σειράς με SANS.

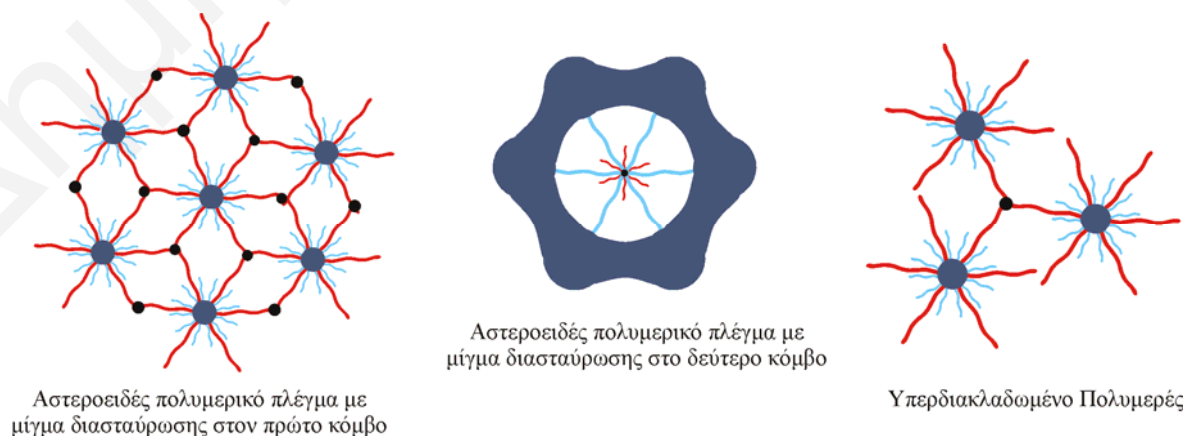
Τέλος, η δέκατη σειρά πολυμερών αποτελείται από δευτεριώμενα γραμμικά τριαδρομερή συμπολυμερή ABA και BAB και τα αντίστοιχα πολυμερικά τους πλέγματα. Τα πολυμερικά συστήματα αυτά συντέθηκαν με σκοπό την πειραματική μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού τέτοιων πολυμερικών συστημάτων με SANS στην απουσία διαλύτη. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν κορυφή, που υποδηλώνει μία ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των κέντρων σκέδασης, που σχηματίζονται από το μικροφασικό διαχωρισμό των συμπολυμερικών αυτών συστημάτων. Στα δείγματα αυτά δεν υπήρχε long-range order, αφού δεν παρατηρήθηκαν πολλαπλές κορυφές σκέδασης. Στα πολυμερικά πλέγματα θα ήταν αναμενόμενη η απουσία τάξης μεγάλης κλίμακας λόγω των στερικών παρεμποδίσεων που προκαλούνται από τις διασταυρώσεις, όμως αυτό δεν παρατηρήθηκε ούτε για τα γραμμικά πολυμερή. Η συμπεριφορά αυτή, η απουσία πολλαπλών κορυφών σκέδασης που υποδηλώνουν διάφορες μορφολογίες, οφείλεται πιθανότατα σε δύο λόγους. Πρώτο, στο γεγονός ότι ο βαθμός πολυμερισμού των πολυμερικών αλυσίδων ήταν αρκετά μικρός, και δεύτερο, στο ότι τα τριαδρομερή συμπολυμερή δεν δίνουν εύκολα long-range order λόγω της εμπλοκής του κάθε συμπολυμερούς σε δύο διεπιφάνειες. Επίσης, από τον υπολογισμό της απόστασης μεταξύ των κέντρων σκέδασης παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά της εξάρτησης της απόστασης αυτής από τη σύσταση του συμπολυμερούς στα γραμμικά πολυμερή και τα πλέγματα. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στο ότι οι πολυμερικές αλυσίδες στα πλέγματα είναι “παγωμένες”, υπόκεινται σε περιορισμούς, επομένως η θέση (σε ποιο από τα δύο μονομερή) που θα γίνει η διασταύρωση επηρεάζει τη δομή και το μέγεθος των κέντρων σκέδασης που σχηματίζονται από το μικροφασικό διαχωρισμό.

4.2 Μελλοντική Εργασία

Ως μελλοντική εργασία θα μπορούσε να γίνει σύνθεση αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα και πολυμερικών πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος με χρήση και

άλλων λειτουργικών μονομερών ώστε να προκύψουν διυδρόφιλα και αμφολυτικά πολυμερικά υλικά, πέρα από τα υδρόφοβα, υδρόφιλα και αμφιφιλικά πολυμερή που έχουν συντεθεί στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Θα μπορούσε επίσης να γίνει σύνθεση πολυμερών αποτελούμενων από τρία συστατικά που θα καλύπτουν διαφορετικές συστάσεις και αρχιτεκτονικές τόσο των βραχιόνων όσο και του πυρήνα και του κελύφους. Μία άλλη διαφοροποίηση των αστεροειδών πολυμερών και πολυμερικών πλεγμάτων ως προς τα συστατικά τους θα μπορούσε να γίνει η αντικατάσταση του εμπορικά διαθέσιμου διασταυρωτή με κάποιο υδρόφιλο ή ακόμα και αποικοδομήσιμο διασταυρωτή. Πέρα από τη σύνθεση των “arm-first” αστεροειδών πολυμερών που έχει πραγματοποιηθεί σε αυτή την εργασία θα μπορούσε να γίνει και η παρασκευή “in-out” αστεροειδών πολυμερών όπου οι βραχίονες που θα αναπτύσσονται από τον πυρήνα θα βασίζονται στο ίδιο ή και σε διαφορετικό μονομερές. Για περαιτέρω μελέτη των αστεροειδών πολυμερών θα μπορούσε να γίνει η σύνθεσή τους με χρήση ενός δευτεριωμένου μονομερούς ώστε να είναι δυνατός ο προσδιορισμός με SANS του μεγέθους των βραχιόνων και του πυρήνα ξεχωριστά.

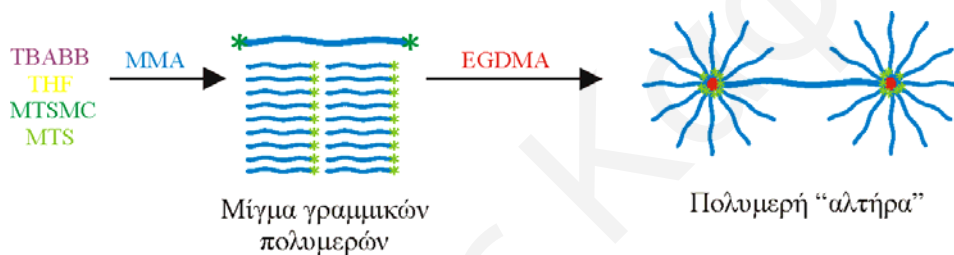
Η στρατηγική σύνθεσης που ακολουθήθηκε στην παρούσα ερευνητική εργασία θα μπορούσε να συνδυαστεί με την πορεία σύνθεσης των αστεροειδών πλεγμάτων (τα οποία αναπτύχθηκαν από την ερευνητική μας ομάδα) για τη σύνθεση δύο άλλων ενδιαφέροντων πολυμερικών συστημάτων. Πρώτο, τη σύνθεση πλεγμάτων με δύο διαφορετικούς κόμβους διασταύρωσης όπου ο ένας εκ των δύο θα σχηματίζεται από μίγμα διασταύρωσης. Και δεύτερο, την παρασκευή υπερδιακλαδωμένων πολυμερών ακολουθώντας την ίδια πορεία αλλά διαφοροποιώντας την ποσότητα του διασταυρωτή που θα χρησιμοποιηθεί. Στη σύνθεση αυτών των πολυμερικών δομών θα γίνει χρήση διαφόρων μονομερών (υδρόφοβων, υδρόφιλων ανιοντικών και κατιοντικών) αλλά και κάποιου αποικοδομήσιμου διασταυρωτή. Σχηματική αναπαράσταση των δομών αυτών φαίνεται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1. Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών δομών που θα μπορούσαν να συντεθούν μελλοντικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στην Εργασία αυτή παρατηρήθηκε ότι υπό συγκεκριμένες συνθήκες πραγματοποιείται σύζευξη των ενεργών πυρήνων των αστεροειδών πολυμερών μεγάλου πυρήνα. Από το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να προκύψει η ιδέα της επιθυμητής ένωσης των πυρήνων των αστεροειδών πολυμερών. Συγκεκριμένα, η πρόταση αυτή βασίζεται στην συνένωση δύο αστεροειδών πολυμερών μέσω μίας πολυμερικής αλυσίδας μεγάλου βαθμού πολυμερισμού. Η σύνθεση των σωματιδίων αυτών θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί με χρήση μίγματος εκκινητών. Ενός μονοδραστικού εκκινητή που θα σχηματίσει τις πολυμερικές αλυσίδες που θα αποτελέσουν τους βραχίονες του αστεροειδούς και ενός διδραστικού εκκινητή που θα σχηματίσει τις διδραστικές πολυμερικές αλυσίδες που θα συνενώσουν τους πυρήνες των αστεροειδών πολυμερών. Η πιο πάνω ιδέα θα μπορούσε να επικεντρωθεί στη σύνδεση δύο αστεροειδών πολυμερών για το σχηματισμό των πολυμερών “αλτήρα”. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης αυτών των “dumbbell” πολυμερών φαίνεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των πολυμερών “αλτήρα”.

Επιπλέον, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η σύνθεση αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερικών πλεγμάτων και πλεγμάτων διασταυρωμένων στο κέλυφος με χρήση ενός δευτεριωμένου μονομερούς ώστε να μελετηθεί και σε αυτές τις περιπτώσεις ο μικροφασικός διαχωρισμός στην απουσία διαλύτη και να γίνει σύγκριση των τριών διαφορετικών δομών πολυμερικών πλεγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Achilleos, M.; Krasia-Christoforou, T.; Patrickios, C. S. "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.
2. Allcock, H. R.; Lampe, F. W. *Contemporary Polymer Chemistry*; 2nd Edition, Prentice Hall: New Jersey, 1990.
3. Allen, A. J.; Kennedy, J. P. "Amphiphilic Networks. XII. Synthesis and Characterization of Quaternized Amphiphilic Networks Derived from Polyisobutylene-*l*-Poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]," *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 901-937.
4. Allgaier, J.; Martin, K.; Räder, H. J.; Müllen, K. "Many-Arm Star Polymers Synthesized Using Chlorosilane Linking Agents: Their Structural Quality Concerning Arm Number and Polydispersity," *Macromolecules* **1999**, *32*, 3190-3194.
5. Amalvy, J. I.; Wanless, E. J.; Li, Y.; Michailidou, V.; Armes, S. P.; Duccini, Y. "Synthesis and Characterization of Novel pH-Responsive Microgels Based on Tertiary Amine Methacrylates," *Langmuir* **2004**, *20*, 8992-8999.
6. Arun, A.; Reddy, B. S. R. "In Vitro Drug Release Studies from the Polymeric Hydrogels Based on HEA and HPMA using 4- $\{(E)-[(3Z)-3-(4-(acryloyloxy)benzylidene)-2-hexylidene]methyl\}$ phenyl acrylate as a crosslinker" *Biomaterials* **2005**, *26*, 1185-1193.
7. Baines, F. L.; Dionisio, S.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; "Use of Block Copolymer Stabilizers for the Dispersion Polymerization of Styrene in Alcoholic Media," *Macromolecules* **1996**, *29*, 3096-3102.
8. Bajpai, S. K.; Dubey, S. "In Vitro Dissolution Studies for Release of Vitamin B₁₂ from Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone-*co*-acrylic acid) Hydrogels" *React. Funct. Polym.* **2005**, *62*, 93-104.
9. Benoit, H. "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.

10. Blezer, R.; Lindhout, T.; Keszler, B.; Kennedy, J. P. "Amphiphilic Networks. VIII. Reduced In-vitro Thromboresistance of Amphiphilic Networks," *Polym. Bull.* **1995**, *34*, 101-107.
11. Brazel C. S.; Peppas N. A. "Pulsatile Local Delivery of Thrombolytic and Antithrombotic Agents Using Poly(*N*-isopropylacrylamide-*co*-methacrylic acid) hydrogels" *J. Controlled Release* **1996**, *39*, 57-64.
12. Brazel, C. S.; Peppas, N. A. "Mechanisms of Solute and Drug Transport in Relaxing, Swellable, Hydrophilic Glassy Polymers" *Polymer* **1999**, *40*, 3383-3398.
13. Bromberg, L.; Temchenko, M.; Hatton, T. A. "Dually Responsive Microgels from Polyether-modified Poly(acrylic acid): Swelling and Drug Loading," *Langmuir* **2002**, *18*, 4944-4952.
14. Buchholz, F. L.; Graham, A. T., Eds., *Modern Superabsorbent Polymer Technology*; Wiley-VCH: New York, 1997.
15. Burchard, W.; Schmidt, M.; Stockmayer, W. "Information on Polydispersity and Branching from Combined Quasi-Elastic and Intergrated Scattering," *Macromolecules* **1980**, *13*, 1265-1272.
16. Bütün, V., Billingham, N. C.; Armes, S. P. "Synthesis of Shell Cross-Linked Micelles with Tunable Hydrophilic/Hydrophobic Cores," *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12135-12136.
17. Bütün, V., Lowe, A. B., Billingham, N. C.; Armes, S. P. "Synthesis of Zwitterionic Shell Cross-Linked Micelles," *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4288-4289.
18. Bütün, V., Wang, X. S., Báñez, M. V., Robinson, K. L., Billingham, N. C.; Armes, S. P. "Synthesis of Shell Cross-Linked Micelles at High Solids in Aqueous Media," *Macromolecules* **2000**, *33*, 1-3.
19. Caliceti, P.; Salmaso, S.; Lante, A.; Yoshida, M.; Katakai, R.; Martellini, F.; Mei, L. H. I.; Carenza, M. "Controlled release of biomolecules from temperature-sensitive hydrogels prepared by radiation polymerization" *J. Cont. Rel.* **2001**, *75*, 173-181.
20. Cao, Z.; Liu, W.; Ye, G.; Zhao, X.; Lin, X.; Gao, P.; Yao, K. "*N*-Isopropylacrylamide/2-Hydroxyethyl Methacrylate Star Diblock Copolymers: Synthesis and Thermoresponsive Behavior," *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 2329-2335.
21. Carrot, G.; Schmitt, B.; Lutz, P. "Synthesis and Characterization of Amphiphilic Networks Obtained by Copolymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers with Methyl Methacrylate," *Polym. Bull.* **1998**, *40*, 181-188.

22. Costa, C. N.; Patrickios, C. S. "Near-monodisperse Alpha-Hydroxy and Alpha,Omega-Dihydroxy Amine-Based Polymers: Synthesis and Characterization," *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1597-1607.
23. Cotton, J. P.; Lindner, P.; Zemb, Th. (Eds.), *Neutron, X-ray and Light Scattering*: North-Holland, Amsterdam, 1991, p. 19.
24. Dagani, R. *Chem. Eng. News* **1997**, *75(23)*, 26-37.
25. Demosthenous, E.; Hadjiyannakou, S. C.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. "Synthesis and Characterization of Polyampholytic Model Networks: Effects of Polymer Composition and Architecture," *Macromolecules* **2002**, *35*, 2252-2260.
26. Dicker, I. B.; Cohen, G. M.; Farnham, W. B.; Hertler, W. R.; Laganis, E. D.; Sogah, D. Y. "Oxyanions Catalyze Group Transfer Polymerization to Give Living Polymers," *Macromolecules* **1990**, *23*, 4034-4041.
27. Ding, J.; Liu, G. "Polystyrene-*block*-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate) Nanospheres with Cross-Linked Shells," *Macromolecules* **1998**, *31*, 6554-6558.
28. Dupin, D.; Fujii, S.; Armes, S. P.; Reeve, R.; Baxter, S. M. "Efficient Synthesis of Sterically Stabilized pH-Responsive Microgels of Controllable Particle Diameter by Emulsion Polymerization," *Langmuir* **2006**, *22*, 3381-3387.
29. Ederlé, Y.; Mathis, C. "Grafting of Anionic Polymers onto C₆₀ in Polar and Nonpolar Solvents," *Macromolecules* **1997**, *30*, 2546-2555.
30. Erdodi, G.; Kennedy, J. P. "Amphiphilic Conetworks: Definition, Synthesis, Applications," *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1-18.
31. Evmenenko, G.A., Budtova, T., Buyanov, A.; Frenkel, S. "Structure of Polyelectrolyte Hydrogels Studied by SANS," *Polymer* **1996**, *37* (24), 5499-5502.
32. Evmenenko, G., Alexeev, V., Budtova, T., Buyanov, A.; Frenkel, S. "Swelling-induced Structure Changes of Polyelectrolyte Gels," *Polymer* **1999**, *40*, 2575-2979.
33. Evmenenko, G., Budtova, T. "Structural Changes in Hydrogels Immersed in a Linear Polymer Solution Studied by SANS," *Polymer* **2000**, *41*, 4943-4947.
34. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, 1953, p. 576-594.
35. Fomenko, A., Pospíšil, H., Sedláková, Z., Pleštil, J.; Ilavský, M. "Phase Transition in Swollen Gel. Part 32. Temperature transition in charged poly(*N*-isopropylmethacrylamide) hydrogels in water and aqueous NaCl solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4360-4367.

36. Gao, H.; Ohno, S.; Matyjaszewski, K. "Low-Polydispersity Star Polymers via Cross-Linking Macromonomers by ATRP," *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15111-15113.
37. Gao, H.; Matyjaszewski, K. "Low-Polydispersity Star Polymers with Core Functionality by Cross-Linking Macromonomers Using Functional ATRP Initiators," *Macromolecules* **2007**, *40*, 399-401.
38. Geissler, E., Horkay, F.; Hecht, A. "Scattering from Network Polydispersity in Polymer Gels," *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71(4)*, 645-648.
39. Geissler, E., Horkay, F., Hecht, A., Rochas C., Linder, P., Bourgaux, C.; Couarraze, G. "Investigation of PDMS Gels and Solutions by Small Angle Neutron Scattering," *Polymer* **1997**, *38 (1)*, 15-20.
40. Georgiou, T. K.; Vamvakaki, M.; Phylactou, L. A.; Patrickios, C. S. "Synthesis, Characterization and Evaluation as Transfection Reagents of Double-Hydrophilic Star Copolymers: Effect of Star Architecture," *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2990-2997.
41. Grosberg, A. Yu.; Khokhlov, A. R. *Giant Molecules*; Academic Press: San Diego, 1997, p. 143-147.
42. Gümüşderelioglu, M.; Kesgin, D. "Release Kinetics of Bovine Serum Albumin from pH-sensitive Poly(vinyl ether) Based Hydrogels" *Int. J. Pharm.* **2005**, *288*, 273-279.
43. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. "Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization," *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747-3792.
44. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. "Macromolecular Architectures by Living and Controlled/Living Polymerizations," *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068-1132.
45. Hadjiyannakou, S. C.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. "Randomly Cross-linked Homopolymer Networks: Synthesis by Group Transfer Polymerization in Solution and Characterization of the Aqueous Degree of Swelling," *Polymer* **2001**, *42*, 9205-9209.
46. Hadjiyannakou, S. T.; Triftaridou, A. I. Patrickios, C. S. "Synthesis, Characterization and Evaluation of Amphiphilic Copolymeric Emulsifiers Based on Methoxy Hexa(ethylene glycol) Methacrylate and Benzyl Methacrylate," *Polymer* **2005**, *46*, 2433-2442.

47. Haigh, R.; Rimmer, S.; Fullwood, N.J. "Synthesis and Properties of Amphiphilic Networks. 1: The Effect of Hydration and Polymer Composition on the Adhesion of Immunoglobulin-G to Poly(lauryl methacrylate-*stat*-glycerol methacrylate-*stat*-ethylene glycol dimethacrylate) Networks," *Biomaterials* **2000**, *21*, 735-739.
48. Haigh, R.; Fullwood, N.J.; Rimmer, S. "Synthesis and Properties of Amphiphilic Networks. 2: A Differential Scanning Calorimetry Study of Poly(dodecyl methacrylate-*stat*-2,3-propandiol-1-methacrylate-*stat*-ethandiol dimethacrylate) Networks and Adhesion and Spreading of Derma; Fibroblasts on These Materials," *Biomaterials* **2002**, *23*, 3509-3516.
49. Hayashi, H.; Iijima, M.; Kataoka, K.; Nagasaki, Y. "pH-Sensitive nanogel Possesing Reactive PEG Tethered Chains on the Surface," *Macromolecules* **2004**, *37*, 5389-5396.
50. Hazot, P.; Chapel, J. P.; Pichot, C.; Elaissari, A.; Delair, T. "Preparation of Poly(N-ethyl methacrylamide) Particles via an Emulsion/Precipitation Process: The Role of the Cross-linker," *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1808-1817.
51. Hecht, A., Horkay, F and Geissler, E. "Neutron Scattering on a Bimodal Polymer Gel," *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5637-5642.
52. Hentze, H.-P.; Krämer, E.; Berton, B.; Förster, S.; Antonietti, M.; Dreja, M. "Lyotropic Mesophases of Poly(ethylene oxide)-*b*-poly(butadiene) Diblock Copolymers and their Cross-Linking to Generate Ordered Gels," *Macromolecules* **1999**, *32*, 5803-5809.
53. Hiemenz, P.C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*; Marcel Dekker, New York: 1984, pp. 48-65.
54. Heimenz, P. C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; 3rd Edition, Marcel Dekker: New York, 1997; Ch. 5, p. 236-242.
55. Higgins, J. S.; Benoît, H. C. *Polymers and Neutron Scattering*; Clarendon Press, Oxford, 1996.
56. Hild, G.; Lamps, J. P. "Anionic Functional Polymers, Triblock Copolymers and Model Networks Derived from 2,3-epoxypropyl Methacrylate," *Polymer* **1995**, *36*, 4841-4850.
57. Hild, G. "Model Networks Based on Endlinking Processes: Synthesis, Structure and Properties," *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1019-1149.
58. Hild, G.; Lamps, J. P. "Diblock Copolymers, Triblock Copolymers and Model Networks Synthesized by Sequential Anionic Polymerization of Styrene and 2,3-epoxypropyl Methacrylate," *Polymer* **1998**, *39*, 2637-2649.

59. Hillmyer, M. A.; Lipic, P. M.; Hadjuk, D. A.; Almdal, K.; Bates, F. C. "Self-assembly and Polymerization of Epoxy Resin-Amphiphilic Block Copolymer Nanocomposites," *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2749-2750.
60. Hong, K.; Wan, Y.; Mays, J. M. "1,3-Cyclohexadiene Polymers. 2. Near-Monodisperse Star and Star-Block Polymers Based on Poly(1,3-cyclohexadiene)," *Macromolecules* **2001**, *34*, 2482-2487.
61. Horkay, F., Hecht, A., Mallam, S., Geissler, E.; Rennie A. R. "Macroscopic and Microscopic Thermodynamic Observations in Swollen Poly(vinyl acetate) Networks," *Macromolecules* **1991**, *24*, 2896-2902.
62. Horkay, F., Hecht, A.; Geissler, E. "Small Angle Neutron Scattering in Poly(vinyl alcohol) Hydrogels," *Macromolecules* **1994**, *27*, 1795-1798.
63. Horkay, F., Basser, P. J., Hecht, A.; Geissler, E. "Osmotic and SANS Observations on Sodium Polyacrylate Hydrogels in Physiological Salt Solutions," *Macromolecules* **2000**, *33*, 8329-8333.
64. Horkay, F., McKenna, G. B., Deschamps, P.; Geissler, E. "Neutron Scattering Properties of Randomly Cross-Linked Polyisoprene Gels," *Macromolecules* **2000**, *33*, 5215-5220.
65. Horkay, F., Hecht, A., Basser, P. J.; Geissler, E. "Comparison between Neutral Gels and Neutralized Polyelectrolyte Gels in the Presence of Divalent Cations," *Macromolecules* **2001**, *34*, 4285-4287.
66. Horkay, F., Basser, P. J., Hecht, A.; Geissler, E. "Calcium Induced Volume Transition in Polyelectrolyte Gels," *Macromol. Symp.* **2003**, *200*, 21-30.
67. Huang, H., Kowalewski, T., Remsen, E. E., Gertzmann, R.; Wooley, K. L. "Hydrogel-Coated Glassy Nanospheres: A New Method for the Synthesis of Shell Cross-Linked Knedels," *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11653-11659.
68. Huang, H., Remsen, E. E., Kowalewski, T.; Wooley, K. L. "Nanocages Derived from Shell Cross-Linked Micelle Templates," *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3805-3806.
69. Huang, J.; Cusick, B.; Pietrasik, J.; Wang, L.; Kowalewski, T.; Lin, Q.; Matyjaszewski, K. "Synthesis and In Situ Atomic Force Microscopy Characterization of Temperature-Responsive Hydrogels Based on Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization," *Langmuir* **2007**, *23*, 241-249.
70. Huglin, M. B. *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press: London, 1972.

71. Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; 2nd Ed. Oxford University Press, 2001, Chapter 14, 684-697.
72. Ikkai, F., Shibayama, M.; Han, C. C. "Effect of Degree of Cross-Linking on Spatial Inhomogeneity in Charged Gels. 2. Small-Angle Neutron Scattering Study," *Macromolecules* **1998**, *31*, 3275-3281.
73. Isayena, I. S.; Gent, A. N.; Kennedy, J. P. "Synthesis and Burst Strength of Water-Swollen Immunoisulatory Tubules," *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2075-2084.
74. Iván, B.; Feldthusen, J.; Müller, A. H. E. "Synthesis Strategies and Properties of Smart Amphiphilic Networks," *Macromol. Symp.* **1996**, *102*, 81-90.
75. Iván, B., Almdal, K., Mortensen, K., Johannsen, I.; Kops, J. "Synthesis, Characterization, and Structural Investigations of Poly(ethyl acrylate)-*l*-polyisobutylene Bicomponent Conetwork," *Macromolecules* **2001**, *34*, 1579-1585.
76. Jankova, K.; Bednarek, M.; Hvilsted, S. "Star Polymers by ATRP of Styrene and Acrylates Employing Multifunctional Initiators," *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3748-3759.
77. Kaganer, V. M.; Möhwald, H.; Dutta, P. "Structure and Phase Transitions in Langmuir Monolayers" *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 779-819.
78. Kali, G.; Georgiou, T. K.; Iván, B.; Patrickios, C. S.; Loizou, E.; Thomann, Y.; Tiller, J. C. "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.
79. Kawaguchi, H.; "Functional Polymer Microspheres," *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1171-1210.
80. Kennedy, J. P.; Fenyvesi, G.; Levy, R. P.; Rosenthal, K. S. "Amphiphilic Membranes with Controlled Mesh Dimensions for insulin Delivery," *Macromol. Symp.* **2001**, *172*, 56-66.
81. Kimani, S. K.; Moratti, S. C. "Synthesis of Five-Arm Star Polymers with an Inositol Core by Atom Radical Polymerization at Ambient Temperature," *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1887-1893.
82. Knischka, R.; Lutz, P. J.; Sunder, A.; Mülhaupt, R.; Frey, H. "Functional Poly(ethylene oxide) Multiarm Star Polymers: Core-First Synthesis Using Hyperbranched Polyglycerol Initiators," *Macromolecules* **2000**, *33*, 315-320.

83. Krasia, T. C.; Patrickios, C. S. "Amphiphilic polymethacrylate model co-networks: Synthesis by RAFT radical polymerization and characterization of the swelling behavior," *Macromolecules* **2006**, *39*, 2467-2473.
84. Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M.; "Preparation of Polymer Particles in Nonaqueous Direct and Inverse Miniemulsions," *Macromolecules* **2000**, *33*, 2370-2376.
85. Landfester, K.; "Polyreactions in Miniemulsions," *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 896-936.
86. Lal, J., Bastide, J., Bansil, R.; Boué F. "Behavior of Free Linear Chains of Polystyrene in a Network of Methyl Methacrylate in Toluene," *Macromolecules* **1993**, *26*, 6092-6099.
87. Langer, R.; Peppas, N. A. "Advances in Biomaterials, Drug Delivery, and Bionanotechnology" *AICHE J.* **2003**, *49*, 2990-3006.
88. Lee, K. Y.; Mooney, D. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1869-1880.
89. Liang, H.; Hong, M.; Ho, R.; Chung, C.; Lin, Y.; Chen, C.; Sung, H. "Novel Method Using a Temperature-Sensitive Polymer (Methylcellulose) to Thermally Gel Aqueous Alginate as a pH-Sensitive Hydrogel" *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 1917-1925.
90. Lipic, P. M.; Bates, F. C.; Hillmyer, M. A "Nanostructured Thermosets from Self-assembled Amphiphilic Block Copolymer/Epoxy Resin Mixtures," *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8963-8970.
91. Liu, S.; Armes, S. P. "The Facile One-Pot Synthesis of Shell Cross-Linked Micelles in Aqueous Solution at High Solids," *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9910-9911.
92. Liu, S., Weaver, J. V. M., Tang, Y., Billingham, N. C.; Armes, S. P. "Synthesis of Shell Cross-Linked Micelles with pH-Responsive Cores Using ABC Triblock Copolymers," *Macromolecules* **2002**, *35*, 6121-6131.
93. Liu, S., Weaver, J. V. M., Save, M.; Armes, S. P. "Synthesis of pH-Responsive Shell Cross-Linked Micelles and their Use as Nanoreactors for the Preparation of Gold Nanoparticles," *Langmuir* **2002**, *18*, 8350-8357.
94. Liu, S., Ma, Y.; Armes, S. P. "Direct Verification of the Core-Shell Structure of Shell Cross-Linked Micelles in the Solid State Using X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Langmuir* **2002**, *18*, 7780-7784.
95. Loizou, E.; Triftaridou, A. I.; Georgiou, T. K.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. "Cationic Double Hydrophilic Model Networks: Synthesis, Characterization,

- Modeling and Protein Adsorption Studies,” *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1150-1160.
96. Ma, Q., Remsen, E. E., Kowalewski, T.; Wooley, K. L. “Two-Dimensional Shell-Cross-linked Nanoparticle Arrays,” *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4627-4628.
97. Ma, Q., Remsen, E. E., Kowalewski, T., Schaefer, J.; Wooley, K. L. “Environmentally-Responsive, Entirely Hydrophilic, Shell Cross-Linked (SCK) Nanoparticles,” *Nano Lett.* **2001**, *1*, 651-655.
98. Mallam, S., Horkay, F., Hecht, A., Rennie A. R.; Geissler, E. “Microscopic and Macroscopic Thermodynamic Observations in Swollen Poly(dimethylsiloxane) Networks,” *Macromolecules* **1991**, *24*, 543-548.
99. Marie, E.; Rothe, R.; Antonietti, M.; Landfester, K.; “Synthesis of Polyaniline Particles via Inverse and Direct Miniemulsion,” *Macromolecules* **2003**, *36*, 3967-3973.
100. Mayadunne, R. T. A.; Jeffery, J.; Moad, G.; Rizzardo, E. “Lining Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Approaches to Star Polymers,” *Macromolecules* **2003**, *36*, 1505-1513.
101. Mendes, E., Girard, B., Picot, C., Buzier, M., Boué, F.; Bastide, J. “Small Angle Neutron Scattering Study of End-Linked Gels,” *Macromolecules* **1993**, *26*, 6873-6877.
102. Mendes, E., Lutz, P., Bastide, J.; Boué, F. “Soft Order in High-Functionality Star Polymer Solutions and Gels: A Small Angle Neutron Scattering Study,” *Macromolecules* **1995**, *28*, 174-179.
103. Mendes, E., Hakiki, A., Herz, J., Boué, F.; Bastide, J. “Structure of Trifunctional End-Linked Polymer Gels Studied by SANS,” *Macromolecules* **2004**, *37*, 2643-2649.
104. Min, K.; Matyjaszewski, K.; “Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 8131-8134.
105. Miyasaki, T.; Kaneko, T.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Demura, M.; Suzuki, M. “Water-induced Crystallization of Hydrogels,” *Langmuir* **2002**, *18*, 965-967.
106. Müller, H.; Leube, W.; Tauer, K.; Förster, S.; Antonietti, M.; “Polyelectrolyte Block Copolymers as Effective Stabilizers in Emulsion Polymerization,” *Macromolecules* **1997**, *30*, 2288-2293.
107. Nasimova, I., Karino, T., Okabe, S., Nagao, M.; Shibayama, M. “Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Pressure Influence on the Structure of Weakly

- Charged Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions and Gels,” *Macromolecules* **2004**, *37*, 8721-8729.
108. Oh, J. K.; Perineau, F.; Matyjaszewski, K.; “Preparation of Nanoparticles of Well-Controlled Water-Soluble Homopolymers and Block Copolymers using an Inverse Miniemulsion ATRP,” *Macromolecules* **2006**, *39*, 8003-8010.
109. Okano, T., Ed., *Biorelated Polymers and Gels: Controlled Release and Applications in Biomedical Engineering*; Academic Press: Boston, 1998.
110. Osada, Y.; Ross-Murphy, S. B. “Intelligent Gels,” *Sci. Am.* **1993**, *268*(5), 82-87.
111. Panayiotou, M.; Freitag, R. “Synthesis and Characterisation of Stimuli-Responsive Poly(*N,N'*-diethylacrylamide) Hydrogels” *Polymer* **2005**, *46*, 615-621.
112. Park, D.; Keszler, B.; Galiatsatos, V.; Kennedy, J. P. “Amphiphilic Networks. XI. Mechanical Properties and Morphology,” *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 901-937.
113. Patrickios C. S.; Georgiou T. K. “Covalent Amphiphilic Polymer Networks,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 76-85.
114. Peng, H.; Chen, D.; Jiang, M. “A One-Pot Approach to the Preparation of Organic Core-Shell Nanoobjects with Different Morphologies,” *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3550-3553.
115. Peppas, N. A.; Wright, S. L. “Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Networks” *Macromolecules* **1996**, *29*, 8798-8804.
116. Peppas, N. A.; Mongia N. K. “Ultrapure Poly(vinyl alcohol) Hydrogels with Mucoadhesive Drug Delivery Characteristics” *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1997**, *43*, 51-58.
117. Pitsikalis, M.; Sioula, S.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Cook, D. C.; Li, J.; Mays, J. M. “Linking Reactions of Living Polymers with Bromomethylbenzene Derivatives: Synthesis and Characterization of Star Homopolymers and Graft Copolymers with Polyelectrolyte Branches,” *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4337-4350.
118. Philippova, O. E.; Hourdet, D.; Audebert, R.; Khokhlov, A. R. “pH-Responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid),” *Macromolecules* **1997**, *30*, 8278-8285.
119. Podual, K.; Doyle, F. J.; Peppas, N. A. “Preparation and Dynamic Response of Cationic Copolymer Hydrogels Containing Glucose Oxidase,” *Polymer* **2000**, *41*, 3975-3983.

120. Podual, K.; Peppas, N. A. "Relaxation Behavior and Swelling-pH Master Curves of Poly[(diethylaminoethyl methacrylate)-*graft*-(ethylene glycol)] Hydrogels," *Polym. Int.* **2005**, *54*, 581-593.
121. Ramzi, A., Zielinski, F., Bastide, J.; Boué, F. "Butterfly Patterns: Small-Angle Neutron Scattering from Deuterated Mobile Chains in a Randomly Cross-Linked Polystyrene Network," *Macromolecules* **1995**, *28*, 3570-3587.
122. Rempp, P.; Merrill, E. W. *Polymer Synthesis*, 2nd ed. Hüthig & Wepf: Basel, 1991, Chapter 5, pp. 122-126.
123. Rimmer, S.; Tattersall, P.; Ebdon, J. R.; Fullwood, N. "New Strategies for the Synthesis of Amphiphilic Networks," *React. Funct. Polym.* **1999**, *41*, 177-184.
124. Roovers, J.; Zhou, L.-L.; Toporowski, P. M.; Zwan, M.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. "Regular Star Polymers with 64 and 128 Arms. Models for Polymeric Micelles," *Macromolecules* **1993**, *26*, 4324-4331.
125. Rouf, C., Bastide, J., Pujol, J. M., Schosseler, F.; Munch, J. P. "Strain Effect on Quasistatic Fluctuations in a Polymer Gel," *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*(6), 830-833.
126. Sahli, N.; Belbachir, M.; Lutz, P. J. "Design and properties of Degradable Networks Based on Free Radical Copolymerization of Poly(1,3-dioxolane) Macromonomers with Hydrophobic or Hydrophilic Comonomers in Water," *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1257-1270.
127. Sanji, T., Nakatsuka, Y., Kitayama, F.; Sakurai, H. "Encapsulation of Polysilane into Shell Cross-Linked Micelles," *Chem. Commun.* **1999**, 2201-2202.
128. Sanji, T., Nakatsuka, Y., Ohnishi, S.; Sakurai, H. "Preparation of Nanometer-Sized Hollow Particles by Photochemical Degradation of Polysilane Shell-Cross-Linked Micelles and Reversible Encapsulation of Guest Molecules," *Macromolecules* **2000**, *33*, 8524-8526.
129. Scherble, J.; Thomann, R.; Iván, B.; Mülhaupt, R. "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.
130. Schmidt, M.; Neger, D. Burchard, W. "Quasi-elastic Light Scattering from Branched Polymers: 1. Polyvinylacetate and Polyvinylacetate-Microgels Prepared by Emulsion Polymerization," *Polymer* **1979**, *20*, 582-588.
131. Schmitz, K. C. *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*; Academic Press, Boston, 1990.

132. Schosseler, F., Ilmain, F.; Candau, S. J. "Structure and Properties of Partially Neutralized Poly(acrylic acid) Gels," *Macromolecules* **1991**, *24*, 225-234.
133. Shaheen, S. M.; Ukai, K.; Dai, L.; Yamaura, K. "Properties of Hydrogels of Atactic Poly(vinyl alcohol)/NaCl/H₂O System and Their Application to Drug Release" *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1390-1397.
134. Sharma, J., Aswal, V. K., Goyal, P. S.; Bohidar, H. B. "Small-Angle Neutron Scattering Studies of Chemically Cross-Linked Gelatin Solutions and Gels," *Macromolecules* **2001**, *34*, 5215-5220.
135. Shibayama, M., Takahashi, H.; Nomura, S. "Small-Angle Neutron-Scattering Study on End-Linked Poly(tetrahydrofuran) Networks," *Macromolecules* **1995**, *28*, 6860-6864.
136. Shibayama, M. "Spatial Inhomogeneity and Dynamic Fluctuations of Polymer Gels," *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1-30.
137. Shibayama, M., Isomo, K., Okabe, S., Karino, T.; Nagao, M. "SANS Study on Pressure-Induced Phase Separation of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Aqueous Solutions and Gels," *Macromolecules* **2004**, *37*, 2909-2918.
138. Siegel, R. A.; Firestone, B. A. "pH-dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels," *Macromolecules* **1988**, *21*, 3254-3259.
139. Simmons, M. R.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. "Cationic Homopolymer Model Networks and Star Polymers: Synthesis by Group Transfer Polymerization and Characterization of the Aqueous Degree of Swelling," *Polymer* **2000**, *41*, 8523-8529.
140. Simmons, M. R.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. "Cationic Amphiphilic Model Networks: Synthesis by Group Transfer Polymerization and Characterization of the Aqueous Degree of Swelling," *Macromolecules* **2000**, *33*, 3176-3179.
141. Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M. "Group Transfer Polymerization – Polymerization of Acrylic-Monomers," *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473-1488.
142. Steinbrecht, K.; Bandermann, F. "Bifunctional Initiators for Group-Transfer Polymerization," *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2183-2191.
143. Stewart, S.; Liu, G. "Hollow Nanospheres from Polyisoprene-*block*-poly(2-cinnamoyl ethyl methacrylate)-*block*-poly(*tert*-butyl acrylate)," *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1048-1054.

144. Süvegh, K.; Domján, A.; Vankó, G.; Iván, B.; Vértes, A. “Free Volume and Swelling Dynamics of the Poly[(2-dimethylamino)ethyl methacrylate]-*l*-polyisobutylene] Amphiphilic Networks by Positron Annihilation Investigations,” *Macromolecules* **1998**, *31*, 7770-7775.
145. Switek, K. A.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. “Star Polymer Synthesis Using Hexafluoropropylene Oxide as an Efficient Multifunctional Coupling Agent,” *Macromolecules* **2004**, *37*, 6355-6361.
146. Takahashi, H., Shibayama, M., Fujisawa, H.; Nomura, S. “Equilibrium Swelling and Small-Angle Neutron-Scattering Study on End-Linked Poly(tetrahydrofuran) Networks,” *Macromolecules* **1995**, *28*, 8824-8828.
147. Tan B. H.; Ravi, P.; Tam, K. C.; “Synthesis and Characterization of Novel pH-Responsive Polyampholyte Microgels,” *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 522-528.
148. Tanaka, T. “Gels,” *Sci. Am.* **1981**, *244(1)*, 124-138.
149. Thurmond, K. B., Kowalewski, T.; Wooley, K. L. “Water-Soluble Knedel-like Structures: The Preparation of Shell-Cross-Linked Small Particles,” *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7239-7240.
150. Thurmond K. B., Kowalewski, T.; Wooley, K. L. “Shell Cross-Linked Knedels: A Synthetic Study of the Factors Affecting the Dimensions and Properties of Amphiphilic Core-Shell Nanospheres,” *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6656-6665.
151. Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M.; “Preparation of Polymer Nanocapsules by Miniemulsion Polymerization,” *Langmuir* **2001**, *17*, 908-918.
152. Triftaridou, A. I.; Hadjiyannakou, S. C.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. “Synthesis, Characterization and Modelling of Cationic Amphiphilic Model Hydrogels: Effect of Polymer Composition and Architecture,” *Macromolecules* **2002**, *35*, 2506-2513.
153. Triftaridou, A. I.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. “Cationic Amphiphilic Model Networks Based on Symmetrical ABCBA Pentablock Terpolymers: Synthesis, Characterization, and Modeling,” *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1615-1623.
154. Turner, J. L.; Wooley, K. L. “Nanoscale Cage-like Structures Derived from Polyisoprene-Containing Shell Cross-Linked Nanoparticle Templates,” *Nano Lett.* **2004**, *4*, 683-688.
155. Underhill, R. S.; Liu, G. “Triblock Nanospheres and Their Use as Templates for Inorganic Nanoparticle Preparation,” *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2082-2091.

156. Vamvakaki, M.; Hadjiyannakou, S. C.; Loizidou, E.; Patrickios, C. S.; Armes, S. P.; Billingham, N. C. "Synthesis and Characterization of Novel Networks with Nano-engineered Structures: Cross-linked Star Homopolymers," *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4738-4744.
157. Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. "Synthesis and Characterization of Electrolytic Amphiphilic Model Networks Based on Cross-linked Star Polymers: Effect of Star Architecture," *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1630-1638.
158. Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S.; Lindner, P.; Gradzielski, M. "Amphiphilic Networks Based on Cross-linked Star Polymers: A Small-Angle Neutron Scattering Study," *Langmuir* **2007**, *23*, 10433-10437.
159. Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. "Group-Transfer Polymerization. 1. A New Concept for Addition Polymerization with Organo-silicon Initiators," *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
160. Webster, O. W. "The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2855-2860.
161. Webster, O. W. "Group Transfer Polymerization: Mechanism and Comparison with Other Methods for Controlled Polymerization of Acrylic Monomers," *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *167*, 1-34.
162. Whittaker, M. R.; Monteiro, M. J. "Synthesis and Aggregation Behavior of Four-Arm Star Amphiphilic Block Copolymer in Water," *Langmuir* **2006**, *22*, 9746-9752.
163. Wooley, K. L. "Shell Crosslinked Polymer Assemblies: Nanoscale Constructs Inspired from Biological Systems," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1397-1407.
164. Yang, Z.; Zhang, Y.; Markland, P.; Yang, V. C. "Poly(glutamic acid)poly(ethylene glycol) Hydrogels Prepared by Photoinduced Polymerization: Synthesis, Characterization, and Preliminary Release Studies of Protein Drugs" *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, *62*, 14-21.
165. Zang, Q.-S.; Zha, L.-S.; Ma, J.-H.; Liang, B.-R. "Synthesis and Characterization of Novel, Temperature-Sensitive Microgels Based on N-Isopropylacrylamide and *tert*-Butyl Acrylate," *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 2962-2967.
166. Zhang, L.; Chen, Y.; "Allyl Functionalized Telechilic Linear Polymer and Star Polymer via RAFT Polymerization," *Polymer* **2006**, *47*, 5259-5266.

167. Zhang, Q., Remsen, E. E.; Wooley, K. L. "Shell Cross-Linked Nanoparticles Containing Hydrolytically Degradable, Crystalline Core Domains," *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3642-3651.
168. Zhang, X.; Xia, J.; Matyjaszewski, K. "End-Functional Poly(*tert*-butyl acrylate) Star Polymers by Controlled Radical Polymerization," *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340-2345.
169. Zhang, Z., Liu, G.; Bell, S. "Synthesis of Poly(solketal methacrylate)-*block*-poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) and Preparation of Nanospheres with Cross-Linked Shells," *Macromolecules* **2000**, *33*, 7877-7883.
170. Zheng, G.; Pan, C. "Preparation of Star Polymers Based on Polystyrene or Poly(styrene-*b*-*N*-isopropylacrylamide) and Divinylbenzene via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization," *Polymer* **2005**, *46*, 2802-2810.
171. Zhu, C.; Hard, C.; Lin, C.; Gitsov, I. "Novel Materials for Bioanalytical and Biomedical Applications: Environmental Response and Binding/Release Capabilities of Amphiphilic Hydrogels with Shape-Persistent Dendritic Junctions" *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4017-4029.