



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΠΛΩΝ  
ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ  
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

**Ελίνα Κιτιρή**

Δεκέμβριος 2018



Πανεπιστήμιο  
Κύπρου

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΠΛΩΝ  
ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ  
ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

**Ελίνα Κιτιρή**

Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού τίτλου  
σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου

Δεκέμβριος 2018

## ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

Η παρούσα διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.

Τα πειράματα SAXS διεξήχθησαν στο Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο του Μονάχου στη Γερμανία.

Τα πειράματα SANS διεξήχθησαν στο Institut Laue-Langevin (ILL) στην Γκρενόμπλ της Γαλλίας, καθώς και στο Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) στη Γερμανία.

Η μελέτη των βιολογικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας Κύπρου.

Οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων έγιναν στην εταιρεία CNE στους Εργάτες, καθώς και στο Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Όνοματεπώνυμο:.....

Υπογραφή:.....

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματεύεται τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό μηχανικά ανθεκτικών «διπλών» πλεγμάτων, καθώς και τη μελέτη των διαφόρων λειτουργικών τους ιδιοτήτων (μηχανικές ιδιότητες, καλώς-ορισμένη δομή, βιοσυμβατότητα, φωτοαποκρισιμότητα). Για το σκοπό αυτό, στην Εργασία αυτή συντέθηκαν επτά συνολικά οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων οι οποίες διέφεραν μεταξύ τους ως προς τη μέθοδο πολυμερισμού αλλά και ως προς την αρχιτεκτονική τους δομή, ως προς τη λειτουργικότητα των πλεγμάτων και το μέγεθος των πρόδρομων μορίων, με απώτερο στόχο τη συστηματική μελέτη της επίδρασης των παραγόντων αυτών στις μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων. Η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων επιτεύχθηκε με χρήση πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT), πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) και πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια ως τα υποστρώματα μέσα στα οποία παρασκευάστηκαν τα δεύτερα πλέγματα διασταυρωμένα με *N,N'*-μεθυλενοδισακρυλαμίδιο με τη μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, έτσι ώστε να επιτευχθεί ο σχηματισμός των «διπλών» πλεγμάτων.

Τα πρόδρομα πολυμερικά μόρια των ομοιογενών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) σε τετραϋδροφουράνιο, και ως προς τη σύσταση τους με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίων (<sup>1</sup>H NMR). Τα απόλυτα μοριακά βάρη και ο αριθμός βραχιόνων των πρόδρομων αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκαν με στατική σκέδαση φωτός (Static Light Scattering, SLS). Έπειτα, προσδιορίστηκε το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πρώτων πλεγμάτων, το οποίο σε όλες τις περιπτώσεις ήταν σχετικά χαμηλό, υποδεικνύοντας έτσι την ικανοποιητική διασταύρωση των πλεγμάτων. Ακολούθως, τα πλέγματα μελετήθηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους. Στα μεν πρώτα πλέγματα μελετήθηκε η διόγκωση σε τετραϋδροφουράνιο, καθαρό νερό και νερό με διάφορα pH (διάφορους βαθμούς ιονισμού DMAEMA) ή σε μόνο καθαρό νερό και στα δε «διπλά» πλέγματα μετρήθηκαν οι βαθμοί διόγκωσης σε καθαρό νερό και νερό με διάφορα pH ή μόνο σε καθαρό νερό.

Χαρακτηρισμός στη συνέχεια των μηχανικών ιδιοτήτων τόσο των πρώτων όσο και των «διπλών» πλεγμάτων κάθε οικογένειας με πειράματα συμπίεσης φανέρωσε την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εισαγωγή του δεύτερου δικτύου.

Συγκεκριμένα, στην 1<sup>η</sup> Οικογένεια «διπλών» πλεγμάτων (καλώς-ορισμένα κατιοντικά ομοπολυμερικά πλέγματα) η τάση θραύσης έφθασε να είναι μέχρι και 0.54 MPa, ενώ ακολούθως ένταξη του στοιχείου της αμφιφιλικότητας στα ομοιογενή πρώτα πλέγματα (Οικογένειες 2, 3, 4, 5 και 7) οδήγησε σε περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων, και, πιο συγκεκριμένα, της τάσης θραύσης, με τις τιμές της να φθάνουν μέχρι και τα 8.4 MPa (Οικογένεια 2). Τέλος, χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας (6) των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων, τα οποία ήταν βασισμένα σε ετερογενή πρώτα πλέγματα, φανέρωσε και πάλι ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων με την τάση θραύσης να φθάνει μέχρι τα 1.78 MPa.

Η δομή ακολούθως των τριών οικογενειών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 2, 3 και 4) που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή, μελετήθηκε με σκέδαση ακτινών X (small-angle X-ray scattering, SAXS) ή σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS) καθώς και με πολωτική μικροσκοπία. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φανέρωσαν το μικροφασικό διαχωρισμό των πρώτων πλεγμάτων καθώς και την πιθανή παρουσία ανισότροπων δομών στα πλέγματα αυτά.

Τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα της οικογένειας των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 6) αξιολογήθηκαν επίσης ως προς την προσκόλληση και τη βιωσιμότητα κυττάρων καθώς και ως προς την προσρόφηση πρωτεΐνης. Από τα πειράματα αυτά διαπιστώθηκε ότι τόσο το είδος του μονομερούς του πρώτου δικτύου όσο και του δεύτερου μπορούν να επηρεάσουν τις βιολογικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων, καθώς επίσης και η γραμμομοριακή συγκέντρωση του μονομερούς του δεύτερου δικτύου.

Τέλος, τόσο τα πρώτα όσο και τα «διπλά» πλέγματα της οικογένειας των φωτοαποκρίσιμων «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 7) χαρακτηρίστηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών κατέδειξαν το γεγονός ότι τόσο η φύση του μονομερούς όσο και η φύση του διαλύτη διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ή όχι του φωτοαποκρίσιμου χαρακτήρα του σπироπυρανίου.

## ABSTRACT

This PhD Thesis involves the synthesis and characterization of mechanically robust double networks as well as the study of their various functional properties (mechanical properties, well-defined structure, biocompatibility and photoresponsiveness). In particular, seven families of double networks were prepared in total, that differed in terms of the polymerization method used for their preparation, their architecture, their functionality and the size of their precursors in order to study the effect of those parameters on the mechanical properties of the resulting networks. The synthesis of the first networks was accomplished using reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), group transfer polymerization (GTP) and free radical polymerization. Subsequently, the produced first networks were used as substrates for the preparation of the double networks cross-linked using *N,N'*-methylenebisacrylamide and free radical polymerization.

The molecular weights and the composition of the polymeric first network precursors were determined using gel permeation chromatography (GPC) and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, respectively. The absolute molecular weights and the number of arms of the star polymer precursors were determined using static light scattering (SLS). Subsequently, the first networks were characterized in terms of their extractables which were found to be low, indicating sufficient cross-linking within the networks. The degrees of swelling of the first networks were measured both in organic and aqueous media. These included tetrahydrofuran, pure water and aqueous solutions of different pH values or just pure water. In the case of the double networks, the degree of swelling were measured only in aqueous media.

Characterization of the mechanical properties of the first and the double networks of each family by compression experiments showed the enhancement of the mechanical properties of the first network after the introduction of the second network. In particular, the stress at break of the first family of double networks reached 0.54 MPa. Subsequently, incorporation of the element of amphiphilicity into the homogeneous first networks led to further enhancement of the mechanical properties in the double networks, with the stress at break reaching 8.4 MPa. Finally, characterization of the mechanical properties of the first and double networks of the zwitterionic (dipolar) double networks, based on heterogeneous first networks, showed once again the enhancement of the mechanical properties of the double networks, with the fracture stress reaching 1.78 MPa.

The structure of the three families of double networks based on star polymer first networks was studied using small-angle X-ray scattering (SAXS) or small-angle neutron scattering (SANS), as well as by polarized microscopy. The results of this study indicated the microphase separation of the first networks and the possible presence of anisotropic structures in these networks.

The first and the double networks of the zwitterionic double networks were also characterized in terms of their antifouling properties towards cells and proteins, and their cytotoxicity. The results showed that both the nature of the monomer in the first network and in the second network, as well as the molar concentration of the monomer in the second network affected these biological properties of the double networks.

Finally, the first and the double networks of the photoresponsive double networks were characterized for their optical properties. The results showed that both the nature of the monomer and the nature of the solvent play an important role in the photoresponsiveness materials arising from the presence of spiropyran.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με τη συμπλήρωση της Διδακτορικής αυτής Διατριβής αισθάνομαι την ανάγκη 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 τη βοήθεια και προσφορά του στη διεκπεραίωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Δρ. Christine M. Papadakis για τα πειράματα SAXS, το Καθηγητή Δρ. Michael Gradzielski για τα πειράματα SANS και τον καθηγητή Επαμεινώνδα Λεοντίδη για το πολωτικό μικροσκόπιο.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Δρ. Λεωνίδα Φυλακτού και Δρ. Νικόλαο Μαστρογιαννόπουλο από το Ινστιτούτο Νευρολογίας και Γενετικής για τις μετρήσεις βιοσυμβατότητας. Το Μάριο Νικολάου από την εταιρεία CNE, καθώς και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Τριαντάφυλλο Στυλιανόπουλο και τον Δρ. Χρυσοβαλάντη Βουτουρή από το Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής για τις μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων.

Θερμά ευχαριστώ σε όλα τα μέλη της Ερευνητικής ομάδας Χημείας Πολυμερών για την στήριξη και κατανόηση που έδειξαν σε όλη την διάρκεια της Διδακτορικής αυτής Διατριβής!!!

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους και στην οικογένεια μου, για την αγάπη τους, την ηθική συμπαράσταση τους και την υπομονή τους όλα αυτά τα χρόνια!!

**ΕΥΧΑΡΙΣΤΩ!!!!!!**



Ελίνα Κιτιροή

Στην οικογένεια μου,  
για την αγάπη και τη συμπαράστασή της

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

- Elina N. Kitiri, Maria Rikkou-Kalourkoti, Manolia Sofokleous and Costas S. Patrickios "Synthesis and Characterization of Robust Double-Networks Based on End-linked, pH-responsive First Networks," *European Polymer Journal* **2015**, *69*, 573 – 583.
- Maria Rikkou-Kalourkoti, Elina N. Kitiri and Costas S. Patrickios "Double Networks Based on Amphiphilic Cross-linked Star Block Copolymers First Conetworks and Randomly Cross-linked Hydrophilic Second Networks," *Macromolecules* **2016**, *49*, 1731 – 1742.
- Xiaohan Zhang, Konstantinos Kyriakos, Maria Rikkou-Kalourkoti, Elina N. Kitiri, Costas S. Patrickios, and Christine M. Papadakis "Amphiphilic Single and Double Networks: A Small-angle Xray Scattering Investigation," *Colloid and Polymer Science* **2016**, *6*, 1027-1036.
- Elina N. Kitiri, Costas S. Patrickios, Chysovalantis Voutouri, Triantafyllos Stylianopoulos, Ingo Hoffmann and Michael Gradzielski "Double-networks Based on pH-responsive, Amphiphilic "Core-First" Star First Conetworks Prepared by Sequential RAFT Polymerization," *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 245-259.
- Elina N. Kitiri, Constantina K. Varnava, Costas S. Patrickios, Chrysovalantis Voutouri, Triantafyllos Stylianopoulos, Michael Gradzielski, Ingo Hoffmann "Double-networks Based on Interconnected Amphiphilic "In-out" Star First Polymer Conetworks Prepared by RAFT Polymerization," *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56*, 2161-2174.
- Elina N. Kitiri, Costas S. Patrickios, Nikolaos P. Mastrogiannopoulos, Leonidas A. Phylactou, Chysovalantis Voutouri and Triantafyllos Stylianopoulos "Mechanically Robust Double-networks with Anti-fouling Properties," In preparation for Submission for Publication in *The Journal of Applied Polymer Science*.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Σελίδες

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>1.1 Στόχος και Καινοτομία</b>	1
<b>1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση</b>	3
<b>1.2.1 Υδροπλέγματα</b>	3
<b>1.2.2 Μέθοδοι Βελτίωσης Μηχανικών Ιδιοτήτων των Υδροπλεγμάτων</b>	4
1.2.2.1 Τοπολογικά Πλέγματα (ΤΠ)	5
1.2.2.2 Νανοσύνθετα πλέγματα (ΝΠ)	6
1.2.2.3 «Διπλά» Πλέγματα (ΔΠ)	7
<b>1.2.3 Σύνθεση και Μηχανικές Ιδιότητες «Διπλών» Πλεγμάτων</b>	16
1.2.3.1 Χημικά – Χημικά «Διπλά» Πλέγματα	22
1.2.3.2 Χημικά – Φυσικά και Φυσικά – Χημικά «Διπλά» Πλέγματα	26
1.2.3.3 Φυσικά – Φυσικά «Διπλά» Πλέγματα	30
<b>1.2.4 Εφαρμογές των «Διπλών» Πλεγμάτων</b>	32
<b>1.3 Θεωρητικό Υπόβαθρο</b>	35
<b>1.3.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού</b>	35
1.3.1.1. Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών	35
1.3.1.2. Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας (GTP)	35
1.3.1.3. Πολυμερισμός Μεταφοράς Αλυσίδας Μέσω Αντιστρεπτής Προσθήκης και Απόσπασης (RAFT)	36
<b>1.3.2 Μέθοδοι Επιβεβαίωσης Δομής Πολυμερών</b>	36
1.3.2.1. Χρωματογραφία Μοριακού Αποκλεισμού (GPC)	37
1.3.2.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων ( <sup>1</sup> H NMR)	37
<b>1.3.3 Μέθοδοι Σκέδασης</b>	37
1.3.3.1 Σκέδαση Φωτός	38
1.3.3.2 Σκέδαση Ακτινών X και Νετρονίων Υπό Μικρή	

Γωνία (SAXS και SANS)	38
1.3.4 Μηχανικές Ιδιότητες	38
1.4 Βιβλιογραφία	40
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>	49
2.1 Χημικά Αντιδραστήρια	49
2.2 Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτών, Εκκινητών και Διαλυτών του Πολυμερισμού	50
2.3 Σύνθεση και Απομόνωση Εκκινητών και Μορίων Μεταφοράς Αλυσίδας	51
2.3.1 Σύνθεση Διδραστικού Εκκινητή του GTP 1,4-Δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) Κυκλοεξανίου (MTSCH)	51
2.3.2 Σύνθεση Μορίου Μεταφοράς Αλυσίδας RAFT 2-Δωδεκυλοθειοκαρβονυλο θειοϋλθειο-2-μεθυλοπροπανοϊκού Οξέος (DMPA)	52
2.3.3 Σύνθεση Μακρομορίου Μεταφοράς Αλυσίδας-MacroPDMS	52
2.3.4 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμου Διδραστικού Εκκινητή του Πολυμερισμού RAFT του Σπιροπυρανίου: (1'-(2-((2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξυ) αιθυλ)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυράνιο-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκός εστέρας (MS ή MacroSpiropyran)	53
2.4 Σύνθεση Πολυμερών	54
2.4.1 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς—Ορισμένα Κατιοντικά Ομοπολυμερή Πρώτα Πλέγματα που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP	55
2.4.1.1 Σύνθεση Πρώτων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων του DMAEMA Διασταυρωμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο GTP	55
2.4.1.2 Σύνθεση «Διπλών» Ουδέτερων Και Φορτισμένων Πλεγμάτων με Θερμικό Πολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών	55
2.4.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφοφιλικά	

<b>Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP</b>	56
2.4.2.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο GTP	56
2.4.2.2 Σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών	57
<b>2.4.3 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο RAFT</b>	58
2.4.3.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο Πολυμερισμού RAFT	58
2.4.3.2 Σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών	59
<b>2.4.4 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα στα Άκρα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από τον Πυρήνα με τη Μέθοδο RAFT</b>	59
2.4.4.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από τον Πυρήνα με τη Μέθοδο Πολυμερισμού RAFT	59
2.4.4.2 Σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών.	60
<b>2.4.5 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Αμφιφιλικά Πρώτα Πλέγματα που Περιέχουν το Μακρομόριο Μεταφοράς Αλυσίδας MacroPDMS.</b>	60
2.4.5.1 Σύνθεση Καλώς-Ορισμένων Αμφιφιλικών Πρώτων Πλεγμάτων	60
2.4.5.2 Σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών	61
<b>2.4.6 Σύνθεση Διπολικών «Διπλών» Πλεγμάτων</b>	62
<b>2.4.7 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων «Διπλών» Πλεγμάτων</b>	62
2.4.7.1 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων Πρώτων Πλεγμάτων	62
2.4.7.2 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων «Διπλών» Πλεγμάτων	63
<b>2.5 Χαρακτηρισμός Πλεγμάτων</b>	63

2.5.1	Χαρακτηρισμός Πρώτων Πλεγμάτων	63
2.5.1.1	Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC)	63
2.5.1.2	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)	64
2.5.1.3	Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS)	64
2.5.1.4	Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (Small Angle Neutron Scattering, SANS)	64
2.5.1.5	Σκέδαση Ακτινών Χ Υπό Μικρή Γωνία (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)	65
2.5.1.6	Πολωτική Μικροσκοπία (Polarized Light Microscopy)	65
2.5.1.7	Μηχανικές Ιδιότητες	65
2.5.1.8	Ποσοστό Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας (Extractables)	66
2.5.1.9	Βαθμοί Διόγκωσης (ΒΔ)	66
2.5.1.9.1	ΒΔ σε Οργανικούς Διαλύτες	66
2.5.1.9.2	ΒΔ σε Νερό Συναρτήσει του pH	66
2.5.2	Χαρακτηρισμός «Διπλών» Πλεγμάτων (ΔΠ)	67
2.5.2.1	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	67
2.5.2.2	Πολωτική Μικροσκοπία	67
2.5.2.3	Μηχανικές Ιδιότητες	67
2.5.2.4	Ποσοστό Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας	67
2.5.2.5	Βαθμοί Διόγκωσης	67
2.5.2.5.1	ΒΔ στο Νερό	67
2.5.2.5.2	ΒΔ Συναρτήσει του pH	68
<b>2.6</b>	<b>Βιοσυμβατότητα Διπολικών Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων</b>	<b>68</b>
2.6.1	Προσκόλληση Κυττάρων	68
2.6.2	Βιωσιμότητα Κυττάρων	69

2.6.3 Μελέτη Προσρόφησης Αλβουμίνης Βοείου Ορρού (Bovine Serum Albumin, BSA)	69
<b>2.7 Χαρακτηρισμός Φωτοαποκρίσιμων Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων.</b>	70
2.7.1 Μελέτη Φωτοαποκρισιμότητας	70
<b>2.8 Βιβλιογραφία</b>	70
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	71
<b>3.1 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς - Ορισμένα Κατιοντικά Ομοπολυμερή Πρώτα Πλέγματα που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP</b>	75
3.1.1 Μοριακά Βάρη και Διασπορές Μοριακών Βαρών των Γραμμικών Προπομπών	76
3.1.2 Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)	77
3.1.3 Βαθμοί Διόγκωσης Πλεγμάτων	78
3.1.3.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων του DMAEMA	78
3.1.3.2 Βαθμοί Διόγκωσης των «Διπλών» Πλεγμάτων	80
3.1.4 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων	81
3.1.5 Μελέτη Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου	84
3.1.6 Συμπεράσματα	85
<b>3.2 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP</b>	87
3.2.1 Μοριακά Βάρη και Σύσταση των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων	88
3.2.2 Απόλυτα Μοριακά Βάρη και Αριθμός Βραχιόνων των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων	94
3.2.3 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας	

στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)	95
3.2.4 Βαθμοί Διόγκωσης των «Πρώτων» και «Διπλών» Πλεγμάτων	96
3.2.5 Μελέτη Δομής Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με SAXS	99
3.2.6 Μελέτη Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου	102
3.2.7 Μηχανικές Ιδιότητες των Πλεγμάτων	104
3.2.7.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων	104
3.2.7.2 Μηχανικές Ιδιότητες «Διπλών» Πλεγμάτων	106
3.2.8 Συμπεράσματα	109
<b>3.3 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο RAFT.</b>	110
3.3.1 Σύσταση και Μοριακά Βάρη των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων	111
3.3.2 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)	114
3.3.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων	115
3.3.4 Μελέτη Δομής Πρώτων Πλεγμάτων με SANS	118
3.3.5 Μελέτη Πρώτων Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου	123
3.3.6 Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων των Πλεγμάτων	123
3.3.6.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων Πλεγμάτων	123
3.3.6.2 Μηχανικές Ιδιότητες των «Διπλών» Πλεγμάτων	125
3.3.7 Συμπεράσματα	127
<b>3.4 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα στα Άκρα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από τον Πορήνα με τη Μέθοδο RAFT</b>	128



3.4.1 Μοριακά Βάρη και Σύσταση των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων	129
3.4.2 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extactables)	132
3.4.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων	133
3.4.4 Μελέτη Μικροφασικού Διαχωρισμού των Πρώτων Πλεγμάτων	136
3.4.5 Μελέτη Πρώτων Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου	139
3.4.6 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων	140
3.4.7 Συμπεράσματα	143
<b>3.5 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Αμφιφιλικά Πρώτα Πλέγματα που Περιέχουν το Μακρομόριο Μεταφοράς Αλυσίδας MacroPDMS</b>	<b>144</b>
3.5.1 Χαρακτηρισμός των Γραμμικών Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων με Φασματοσκοπία $^1\text{H}$ NMR και χρωματογραφία GPC	145
3.5.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)	147
3.5.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων	148
3.5.4 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων	149
3.5.5 Συμπεράσματα	151
<b>3.6 Διπολικά «Διπλά» Πλέγματα</b>	<b>152</b>
3.6.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων	153
3.6.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)	155
3.6.3 Μηχανικές Ιδιότητες των Πλεγμάτων	156
3.6.3.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων Πλεγμάτων	156
3.6.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες των «Διπλών» Πλεγμάτων	157
3.6.4 Βιοσυμβατότητα Διπολικών «Διπλών» Πλεγμάτων	159
3.6.4.1 Προσκόλληση Κυττάρων	159
3.6.4.2 Βιωσιμότητα Κυττάρων	161
3.6.4.3 Μελέτη Προσρόφησης BSA	162
3.6.5 Συμπεράσματα	163

<b>3.7 Φωτοαποκρίσιμα «Διπλά» Πλέγματα</b>	165
3.7.1 Μοριακά Βάρη, Διασπορές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων.	171
3.7.2 Μη-ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)	173
3.7.3 Βαθμοί Διόγκωσης	173
3.7.3.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων Πλεγμάτων σε Διάφορους Διαλύτες	173
3.7.3.2 Βαθμοί Διόγκωσης των «Διπλών» Πλεγμάτων σε Νερό	176
3.7.4 Μετρήσεις Απορρόφησης του Διδραστικού Εκκινητή του Σπιροπυρανίου	177
3.7.5 Μελέτη Φωτοαποκρισιμότητας των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων	180
3.7.6 Μελέτη Δομής Πρώτων Πλεγμάτων με SANS	184
3.7.6 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων	185
3.7.7 Συμπεράσματα	192
<b>3.8 Βιβλιογραφία</b>	193
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ</b>	200
<b>4.1 Συμπεράσματα</b>	200

## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

<b>AAPH</b>	2,2'-αζωδισ(2-μεθυλοπροπιοναμιδίνη), 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride
<b>a-CD</b>	α-κυκλοδεξτρίνης, α-cyclodextrin
<b>AIBN</b>	2,2'-αζωδισ(ισοβουτυλονιτρίλιο), 2,2'-azobis(isobutylnitrile)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	βασική αλούμινα
<b>BC</b>	βακτηριακή κυτταρίνη, bacterial cellulose
<b>BSA</b>	αλβουμίνη βοείου ορρού, bovine serum albumin
<b>CaH<sub>2</sub></b>	υδρίδιο του ασβεστίου, calcium hydride
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	δευτεριωμένο χλωροφόρμιο
<b>CH<sub>3</sub>CN</b>	ακετονιτρίλιο, acetonitrile
<b>CTA</b>	μόριο μεταφοράς αλυσίδας, chain transfer agent
<b>D<sub>2</sub>O</b>	δευτεριωμένο νερό
<b>d<sub>6</sub>-DMSO</b>	δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο
<b>DCM</b>	διχλωρομεθάνιο, dichloromethane
<b>DEGDVE</b>	διβινυλικός διαιθέρας της διαιθυλενογλυκόλης, di(ethylene glycol) divinyl ether
<b>DMAEMA</b>	μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate
<b>DMEM</b>	μέσο ανάπτυξης κυττάρων, dulbecco's modified eagle's medium
<b>DMF</b>	N,N-διμεθυλφορμαμίδιο, N,N-dimethylformamide
<b>DMPA</b>	2-δωδεκυλοθειοκαρβονυλο θειοϋλθειο-2-μεθυλοπροπανοϊκό οξύ, 2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)-2-methylpropanoic acid
<b>D-PBS</b>	ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού, dulbecco's phosphate buffered saline
<b>DPPH</b>	2,2-διφαινυλο-1-1-πικρυλυδραζύλη, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate
<b>E</b>	μέτρο ελαστικότητας, elastic modulus
<b>EDC</b>	1-αιθυλο-3-(3-διμεθυλοαμινοπροπυλο)καρβοδιιμίδιο, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide
<b>EGDMA</b>	διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης, ethylene glycol dimethacrylate
<b>EHMA</b>	μεθακρυλικός 2-αιθυλεξυλεστέρας, 2-ethylhexyl methacrylate
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	διαιθυλαιθέρας, diethylether
<b>EtOH</b>	αιθανόλη, ethanol
<b>FR</b>	πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, free radical
<b>GM</b>	μεθακρυλικός γλυκιδυλεστέρας, glycidyl methacrylate
<b>GPC</b>	χρωματογραφία πηκτής, gel permeation chromatography
<b>GTP</b>	πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας, group transfer polymerization
<b>HexDA</b>	διακρυλική 1,6-εξανοδιόλη, 1,6-hexanediol diacrylate
<b>LauMA</b>	μεθακρυλικός δωδεκυλεστέρας, lauryl methacrylate
<b>MacroPDMS</b>	α,ω-δισ(2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ) θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξύ-πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο), α,ω-bis(2-(((dodecylthio)carbon thioyl)thio)-2-methylpropanoyl)-poly(dimethylsiloxane)
<b>MBAAm</b>	N,N'-μεθυλενο-δισακρυλαμίδιο, N,N'-methylenebisacrylamide
<b>MC</b>	μεροκυανίνη, merocyanine

<b>MD</b>	μέγιστο βάθος κοιλότητας, maximum depth
<b>MPC</b>	2-μεθακρυλοϋλοξαιθυλο φωσφορυλοχολίνη, 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine
<b>MS</b>	1'-(2-((2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλο προπανοϋλ)οξύ)αιθυλ)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυράνιο-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο) καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκού εστέρα, (1'-(2-((2-(((dodecylthio) carbonothioyl)thio)-2-methylpropanoyl)oxy) ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro [chromene-2,2'-indolin]-8-yl)methyl-2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)-2-methyl propanoate
<b>MTS</b>	1-μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-2-μεθυλο προπένιο, 1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene
<b>MTSCH</b>	,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο)κυκλοεξάνιο, 1,4-bis(methoxytrimethylsilyloxymethylene
<b><math>M_w</math></b>	μέσου-βάρους μέσο μοριακό βάρος
<b><math>M_w/M_n</math></b>	δείκτης διασποράς του μοριακού βάρους
<b>n-BuA</b>	ακρυλικός κ-βουτυλεστέρας, n-butyl acrylate
<b>NMR</b>	φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, nuclear magnetic resonance
<b>OA</b>	2-οξογλουταρικό οξύ, 2-oxoglutaric acid
<b>PAA</b>	πολυ(ακρυλικό οξύ), poly(acrylic acid)
<b>PAAm</b>	πολυακρυλαμίδιο, polyacrylamide
<b>PAMPS</b>	πολυ(2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλο-προπανο-σουλφονικό οξύ), poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid)
<b>PDMAAm</b>	πολυ(N,N-διμεθυλακρυλαμίδιου), poly(N,N-dimethylacrylamide)
<b>PEG</b>	πολυ(αιθυλενογλυκόλη), poly(ethylene glycol)
<b>PEGDA</b>	διακρυλικός διεστέρας της πολυαιθυλενογλυκόλης, (poly(ethylene glycol) diacrylate
<b>PEGMA</b>	μεθακρυλικός εστέρας του μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate
<b>PHA</b>	πολυ(υαλουρονικό οξύ), poly(hyaluronic acid)
<b>PMMA</b>	πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), poly(methyl methacrylate)
<b>PNIPAAm</b>	πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο), poly(N-isopropylacrylamide)
<b>PNVA</b>	πολυ(βινυλακεταμίδιο), poly(N-vinylacetamide)
<b>PNVF</b>	πολυ(βινυλοφορμαμίδιο), poly(N-vinylformamide)
<b>PSBMA</b>	πολυ(μεθακρυλική σουλφοβεταΐνη), poly(sulfobetaine methacrylate)
<b>PVA</b>	πολυ(βινυλική αλκοόλη), poly(vinyl alcohol)
<b>PVAm</b>	πολυβινυλαμίνη, poly(vinylamine)
<b><math>R_a</math></b>	τραχύτητα, roughness
<b>RAFT</b>	πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης, reversible addition-fragmentation chain transfer
<b>SANS</b>	σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, small angle neutron scattering
<b>SAXS</b>	σκέδαση ακτίνων X υπό μικρή γωνία, small angle X-ray scattering
<b>SEM</b>	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, scanning electron microscopy
<b>SLD</b>	πυκνότητα μήκους σκέδασης, scattering length density
<b>SLS</b>	στατική σκέδαση φωτός, static light scattering

<b>SP</b>	σπιροπυράνιο, spirocyan
<b>SVBS</b>	4-βινυλοβενζοσουλφονικό οξύ, sodium 4-vinylbenzenesulfonate
<b>TBABB</b>	διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο, tetrabutylammonium bibenzoate
<b>T<sub>g</sub></b>	θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσης, glass transition temperature
<b>THF</b>	τετραϋδροφουράνιο, tetrahydrofuran
<b>UHMWPE</b>	πολυαιθυλένιο πολύ υψηλού μοριακού βάρους, ultra-high molecular weight polyethylene
<b>ΒΔ</b>	βαθμός διόγκωσης
<b>ΒΠ</b>	βαθμός πολυμερισμού
<b>ΔΠ</b>	«διπλό» πλέγμα, double network
<b>ε<sub>max</sub></b>	παραμόρφωση θραύσης, fracture strain
<b>HEA</b>	ακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας, 2-hydroxyethyl acrylate
<b>M<sub>n</sub></b>	μέσου-αριθμού μέσο μοριακό βάρος
<b>ΜΒ</b>	μοριακό βάρος
<b>ΝΠ</b>	νανοσύνθετα πλέγματα, nanocomposite gels
<b>ΠΠ</b>	πρώτο πλέγμα, single network
<b>σ<sub>max</sub></b>	τάση θραύσης, fracture stress
<b>ΤΠ</b>	τοπολογικό πλέγμα, topological gel

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

- Πίνακας 1.1.** Συνοπτική περιγραφή των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν, και οι αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητές τους. Η τάση θραύσης  $\sigma_{\max}$ , η παραμόρφωση κατά τη θραύση  $\epsilon_{\max}$ , το μέτρο ελαστικότητας  $E$  σε συμπίεση και εφελκυσμό.
- Πίνακας 1.2.** Χημικές δομές και ονόματα πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν σε «διπλά» πλέγματα.
- Πίνακας 3.1.1.** Χημικές δομές, μοριακά βάρη και διασπορές μοριακών βαρών όλων των γραμμικών ομοπολυμερών προπομπών των πλεγμάτων, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC.
- Πίνακας 3.1.2.** Ποσοστό μάζας και μοριακά βάρη της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας.
- Πίνακας 3.1.3.** Βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF, και σε νερό στη φορτισμένη και την ουδέτερη κατάσταση.
- Πίνακας 3.1.4.** Βαθμοί διόγκωσης των ουδέτερων και φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων σε H<sub>2</sub>O.
- Πίνακας 3.1.5.** Τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και μέτρο ελαστικότητας που προσδιορίστηκαν κατά τα πειράματα συμπίεσης των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.2.1.** Μετατροπές μονομερών, μοριακά βάρη και σύσταση των γραμμικών και αστεροειδών προπομπών των αστεροειδών συμπολυμερικών πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.2.2.** Ποσοστό μάζας, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.
- Πίνακας 3.3.1.** Μοριακά βάρη και σύσταση των προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε “arm-first” αστεροειδή συμπολυμερή.
- Πίνακας 3.3.2.** Ποσοστό, μοριακά βάρη και σύσταση της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας στα πρώτα πλέγματα.
- Πίνακας 3.3.3.** Τιμές που σχετίζονται με ή υπολογίστηκαν από τα προφίλ SANS των τεσσάρων αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων.

- Πίνακας 3.3.4.** Μηχανικές ιδιότητες σε συμπίεση των πρώτων πλεγμάτων σε νερό.
- Πίνακας 3.3.5.** Μηχανικές ιδιότητες των τεσσάρων «διπλών» πλεγμάτων, και παράγοντες ενίσχυσης των μηχανικών τους ιδιοτήτων έναντι των αντίστοιχών τους πρώτων πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.4.1.** Μετατροπές μονομερών, μοριακά βάρη και σύσταση των αστεροειδών προπομπών των αστεροειδών συμπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.4.2.** Ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά, με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.
- Πίνακας 3.4.3.** Αποστάσεις μεταξύ των κεντρών σκέδασης και μέγιστη τιμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όπως προσδιορίστηκαν με SANS για τα πρώτα πλέγματα.
- Πίνακας 3.4.4.** Τάση θραύσης, παραμόρφωση θραύσης και μέτρο ελαστικότητας για τα πρώτα και «διπλά» πλέγματα.
- Πίνακας 3.5.1.** Οι δομές των πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν.
- Πίνακας 3.5.2.** Μοριακά βάρη και ποσοστά μετατροπής μονομερών για τους γραμμικούς προπομπούς των πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.5.3.** Ποσοστά μη-ενσωματωθείσας μάζας στα πρώτα πλέγματα.
- Πίνακας 3.5.4.** Βαθμοί διόγκωσης πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό νερό.
- Πίνακας 3.5.5.** Μέτρο ελαστικότητας, τάση και παραμόρφωση θραύσης για τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα, καθώς και το κλάσμα μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.
- Πίνακας 3.6.1.** Ποσοστά μη-ενσωματωθείσας μάζας στα πρώτα και στα «διπλά» πλέγματα.
- Πίνακας 3.6.2.** Τάσεις θραύσης, παραμορφώσεις θραύσης και μέτρα ελαστικότητας των πρώτων πλεγμάτων.
- Πίνακας 3.6.3 .** Τάσεις θραύσης, παραμορφώσεις θραύσης, και μέτρο ελαστικότητας των «διπλών» πλεγμάτων, καθώς και το κλάσμα

μάζας και ο παράγοντας ενίσχυσης του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.

- Πίνακας 3.7.1.** Χημικές δομές των πρώτων πλεγμάτων, δομικά χαρακτηριστικά τους (συνολικός βαθμός πολυμερισμού, περιεκτικότητα σε υδρόφιλο μονομερές και διασταυρωτή), και σχηματική αναπαράσταση των ελαστικών αλυσίδων του κάθε πλέγματος.
- Πίνακας 3.7.2.** Θεωρητικές χημικές δομές γραμμικών προπομπών των πρώτων πλεγμάτων, μετατροπές μονομερών σε πολυμερές, και πειραματικά και θεωρητικά μοριακά βάρη και συστάσεις των πιο πάνω γραμμικών αυτών (συν)πολυμερών.
- Πίνακας 3.7.3.** Ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας (extractables) στα πρώτα πλέγματα.
- Πίνακας 3.7.4.** Βαθμοί διόγκωσης όλων των πρώτων πλεγμάτων σε νερό, *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, ακετονιτρίλιο, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διοξάνιο και τολουόλιο.
- Πίνακας 3.7.5.** Συμβατότητα κάθε ομοπολυμερούς με τον κάθε διαλύτη.
- Πίνακας 3.7.6.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό νερό.
- Πίνακας 3.7.7.** Πολικότητα των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις απορρόφησης του μορίου του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου με βάση τις τιμές  $E_T^N$  και τιμές απορρόφησης σε κάθε διαλύτη.
- Πίνακας 3.7.8.** Αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης, τιμή  $q$  στο μέγιστο της κορυφής της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, και κλάσμα όγκου και ακτίνες υδρόφοβων πυρήνων στα πρώτα πλέγματα.
- Πίνακας 3.7.9.** Τάση θραύσης, παραμόρφωση θραύσης και μέτρο ελαστικότητας όλων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε συμπίεση, καθώς και οι τρεις παράγοντες ενίσχυσης.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

- Σχήμα 1.2.1.** Η αντοχή σε εφελκυσμό διαφόρων πλεγμάτων συναρτήσει της αντίστοιχης παραμόρφωσης κατά τη θραύση.
- Σχήμα 1.2.2.** (α) Μόριο ροταζάνης (β) Σύγκριση μεταξύ ενός τοπολογικού υδροπλέγματος και ενός χημικού υδροπλέγματος σε θέση ισορροπίας καθώς και κατά τη δοκιμασία εφελκυσμού τους. (γ) «Φαινόμενο τροχαλίας»: ο διασταυρωτής  $\infty$  μετακινείται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και έτσι εξισορροπεί την τάση που εφαρμόζεται στην πολυμερική αλυσίδα.
- Σχήμα 1.2.3.** Σχηματική αναπαράσταση του οργανικού/ανόργανου δικτύου ΝΠ πολυ(*N*-ισοπροπυλακρυλαμιδίου)-νανοσωματιδίων εκτορίτη.
- Σχήμα 1.2.4.** (α) Πρώτο πλέγμα PAMPS-1-4, τάση θραύσης: 0.4 MPa (β) «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1, τάση θραύσης: 17.2 MPa.
- Σχήμα 1.2.5.** Εξάρτηση τάσης θραύσης από την αναλογία δευτέρου δικτύου προς το πρώτο.
- Σχήμα 1.2.6.** (α) Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm, καθώς και φωτογραφίες που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού (β) η δομή του «διπλού» πλέγματος πριν και μετά τη λαίμωση.
- Σχήμα 1.2.7.** Όταν η περιεκτικότητα σε νερό ήταν 17% και κάτω, το νερό δρούσε ως πλαστικοποιητής, ενισχύοντας έτσι τις μηχανικές αντοχές, ενώ όταν η περιεκτικότητα ήταν 90% και πάνω, οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονταν δραματικά.
- Σχήμα 1.2.8.** Γεωμετρία της ζώνης φθοράς γύρω από τη ρωγμή όπως προτείνει το μοντέλο του Tanaka.
- Σχήμα 1.2.9.** Σχηματική αναπαράσταση του «διπλού» πλέγματος και των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μονάδων NH του PAMPS και CO του PAAm (με μαύρη συνεχή γραμμή αναπαρίσταται η κύρια αλυσίδα PAMPS και με μπλε διακεκομμένη η κύρια αλυσίδα PAAm).
- Σχήμα 1.2.10.** Χημική δομή του διασυνδεδεμένου (c-DN) και του ανεξάρτητου «διπλού» πλέγματος (t-DN).
- Σχήμα 1.2.11.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των τριών κατηγοριών «διπλών» πλεγμάτων.
- Σχήμα 1.2.12.** Τροποποίηση του HA μέσω των υδροξυλικών του ομάδων.

- Σχήμα 1.2.13.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του θερμο-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος T-DN και του θερμο-/pH-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος D-DN.
- Σχήμα 1.2.14.** Σχηματική αναπαράσταση και χημικές δομές (α) «διπλού» πλέγματος PNVA-co-PNVF/PAA όπου οι ομάδες αμίνης είναι προστατευμένες, (β) «διπλού» πλέγματος PNVA-co-PNVF-co-PVAm/PAA IPN σε pH=7 όπου οι ομάδες αμίνης έχουν αποπροστατευτεί, (γ) χημική αντίδραση σύνθεσης.
- Σχήμα 1.2.15.** (α) Εξάρτηση περιεκτικότητας σε νερό από την πυκνότητα διασταύρωσης (CLD). (β) Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας σε συμπίεση από την πυκνότητα διασταύρωσης (CLD). Τα σύμβολα (■), (x) και (○) αντιστοιχούν σε μοριακά βάρη του PEG ίσα με 1000, 1500, και 2000, αντίστοιχα. Οι γραμμές (—), (— —), και (---) αντιστοιχούν σε κλάσμα όγκου του PMMA 0, 10 και 20%, αντίστοιχα.
- Σχήμα 1.2.16.** (α) Σύνδεση μονάδων γλυκουρονικού οξέος μέσω ιοντικών δεσμών με τη βοήθεια κατιόντων  $Ca^{2+}$ . (β) αλυσίδες PAAm οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. (γ) «διπλό» πλέγμα αλγινικού οξέος/PAAm, πέραν από την ιοντική διασταύρωση και την ομοιοπολική διασταύρωση, αλληλεπιδράσεις υπάρχουν μεταξύ PAAm και αλγινικού οξέος. (δ) Ιοντικός δεσμός μεταξύ αλυσίδων αλγινικού οξέος και ιόντος ασβεστίου.
- Σχήμα 1.2.17** Φωτογραφίες του BC, της ζελατίνης και του «διπλού» πλέγματος BC-ζελατίνη (α) πριν από τη συμπίεση (β) κατά τη διάρκεια της συμπίεσης (γ) μετά από 10 λεπτά συμπίεσης (δ) φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για BC και «διπλό» πλέγμα BC-gelatin (ε) περίθλαση ακτίνων-X.
- Σχήμα 1.2.18.** Επίδραση της μεταβολής (α) της συγκέντρωσης διασταυρωτή (EDC) (β) του βαθμού διόγκωσης και (γ) της αναλογίας 2<sup>ου</sup> δικτύου (ζελατίνη) ως προς το 1<sup>ο</sup> (κυτταρίνη) στην τάση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας του πρώτου πλέγματος ζελατίνης και του «διπλού» πλέγματος BC-ζελατίνης.
- Σχήμα 1.2.19.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του «διπλού» πλέγματος PVA/PEG και του μηχανισμού που εμποδίζει την ανάπτυξη των ρωγμών.
- Σχήμα 1.2.20.** Πορεία σύνθεσης των τριπλών πλεγμάτων PNaAMPS/ PAAm/ PAAm.

- Σχήμα 1.2.21** Δείγματα των «διπλών» πλεγμάτων (A) πριν την εμφύτευση (B) έξι εβδομάδες μετά την εμφύτευση ακριβώς πριν από τη συγκομιδή τους και (C) μετά τη συγκομιδή τους.
- Σχήμα 3.1.** Σχηματική αναπαράσταση όλων των οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.
- Σχήμα 3.2.** Χημικές δομές, ονόματα και συντομογραφίες των κυριοτέρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων των πολυμερικών πλεγμάτων αυτής της Διδακτορικής Διατριβής.
- Σχήμα 3.1.1.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας σχηματισμού των πρώτων καλώς-ορισμένων υδρόφιλων, κατιοντικών ομοπολυμερικών πλεγμάτων, καθώς και των δεύτερων υδρόφιλων, ουδέτερων ομοπολυμερικών πλεγμάτων για τη συμπλήρωση της παρασκευής των «διπλών» πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.1.2.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων ομοπολυμερικών πλεγμάτων του DMAEMA σε νερό συναρτήσει του pH. Τα γράμματα E, D και M είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τα EGDMA, DMAEMA και MTSCH.
- Σχήμα 3.1.3.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για (α) τα φορτισμένα «διπλά» πλεγματα και (β) τα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα.
- Σχήμα 3.1.4.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα «διπλά» φορτισμένα και ουδέτερα πλέγματα (α)  $E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2/PAAm$  και (β)  $E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2/PAAm$ .
- Σχήμα 3.1.5.** Εικόνες που λήφθηκαν κάτω από πολωτικό μικροσκόπιο διογκωμένων σε νερό και αποξηραμένων πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων (100× μεγένθυση, μήκος εικόνων: 312 μm).
- Σχήμα 3.2.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα, για μετέπειτα παρασκευή των αντίστοιχων «διπλών» πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.2.2.** Χρωματογραφήματα GPC των γραμμικών και αστεροειδών προδρόμων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος  $DMAEMA_{20}-star-(DMAEMA_{10}-b-EHMA_{30})-network$ .
- Σχήμα 3.2.3.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των πρώτων αμφιφιλικών αστεροειδών πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.

- Σχήμα 3.2.4.** Βαθμοί διόγκωσης των «πρώτων» και των «διπλών» πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.2.5.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων αμφιφιλικών πλεγμάτων σε THF, καθαρό και όξινο νερό συναρτήσει της σύστασής τους.
- Σχήμα 3.2.6.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό συναρτήσει της σύστασης των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.2.7.** Προφίλ SAXS των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων σε H<sub>2</sub>O. (α) πρώτα πλέγματα που περιέχουν το υδρόφοβο EHMA (β) πρώτα πλέγματα που περιέχουν το υδρόφοβο LauMA (γ) «διπλό» πλέγμα EHMA/AAm-2 M (δ) «διπλό» πλέγμα EHMA/AAm-5 M (ε) «διπλό» πλέγμα LauMA/AAm-2 M και (στ) «διπλό» πλέγμα LauMA/AAm-5 M.
- Σχήμα 3.2.8.** Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου των ξηρών και των διογκωμένων σε νερό πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων (100× μεγέθυνση, μήκος εικόνων: 312 μm). Το γράμμα D είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του DMAEMA.
- Σχήμα 3.2.9.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα έξι αμφιφιλικά αστεροειδή και τα δύο υδρόφοβα ομοπολυμερικά «πρώτα» πλέγματα. Το σημείο θραύσης του κάθε δείγματος είναι το πάνω-δεξιά άκρο της καμπύλης του.
- Σχήμα 3.2.10.** Επίδραση της ποσότητας και του είδους του υδρόφοβου μονομερούς στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.2.11.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα «διπλά» πλέγματα DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network/PAAm-2-0.1 και DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network/PAAm-5-0.1, με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματά τους DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network, PAAm-2-0.1, και PAAm-5-0.1.
- Σχήμα 3.2.12.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφοβου μονομερούς στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων.

- Σχήμα 3.3.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων, με τέσσερα διαδοχικά στάδια πολυμερισμού RAFT για λήψη των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων, ακολουθούμενα από ένα στάδιο φωτοπολυμερισμού, για παρασκευή του δεύτερου πλέγματος.
- Σχήμα 3.3.2.** Χρωματογραφήματα GPC-RI των γραμμικών και αστεροειδών πολυμερών, πρόδρομων του Πλέγματος 3, LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>250</sub>-network.
- Σχήμα 3.3.3.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.3.4.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης των «διπλών» και των πρώτων πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.3.5.** Επίδραση της σύστασης στους βαθμούς διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό, καθώς και σε THF.
- Σχήμα 3.3.6.** Προφίλ SANS των τεσσάρων αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων σε D<sub>2</sub>O. (α) Διπλό λογαριθμικό άνυσμα σκέδασης,  $I$ , ως προς το κυματικό άνυσμα σκέδασης,  $q$ . (β) Τα προφίλ SANS των τεσσάρων πλεγμάτων σε μορφή Kratky-Porod.
- Σχήμα 3.3.7.** Εικόνες που λήθηκαν από τα ξηρά και τα διογκωμένα σε νερό πρώτα πλέγματα με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου (100× μεγένθυση, μήκος εικόνων: 312 μm).
- Σχήμα 3.3.8.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για όλα τα πρώτα πλέγματα.
- Σχήμα 3.3.9.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση (α) για όλα τα «διπλά» πλέγματα και (β) του πρώτου και «διπλού» πλέγματος του LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network.
- Σχήμα 3.4.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των αμφιφιλικών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων με τη τεχνική έναρξης από το πυρήνα.
- Σχήμα 3.4.2.** Χρωματογραφήματα GPC του πυρήνα και των αστεροειδών (συμ)πολυμερών, πρόδρομων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος EGDMA<sub>1</sub>-b-LauMA<sub>50</sub>-b-DMAEMA<sub>50</sub>-b-EGDMA<sub>6</sub>.
- Σχήμα 3.4.3.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των έξι αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων που περιέχουν μονάδες DMAEMA.

- Σχήμα 3.4.4.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων συναρτήσει του pH.
- Σχήμα 3.4.5.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε THF, καθαρό και όξινο νερό. Επίδραση της σύστασης του αμφιφιλικού πλέγματος με σταθερή δομή (α) EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-*b*-DMAEMA<sub>y</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και (β) EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>y</sub>-*b*-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>. (γ) Επίδραση της αρχιτεκτονικής δομής του αμφιφιλικού πλέγματος. Τα γράμματα E, D και L είναι περαιτέρω συντομογραφίες για το EGDMA, το DMAEMA και το LauMA αντίστοιχα.
- Σχήμα 3.4.6.** Προφίλ SANS όλων των πρώτων αστεροειδών πλεγμάτων σε D<sub>2</sub>O. Επίδραση της σύστασης των αστεροειδών πλεγμάτων με σταθερή δομή (α) EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-*b*-DMAEMA<sub>100-x</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και (β) EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>100-x</sub>-*b*-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>. (γ) Προφίλ SANS των δύο αστεροειδών ομοπολυμερικών «απλών» πλεγμάτων και του τυχαίου αστεροειδούς, πρώτου πλέγματος.
- Σχήμα 3.4.7.** Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου των ξηρών και διογκωμένων σε νερό πρώτων πλεγμάτων (100× μεγέθυνση, μήκος εικόνων: 312 μm). E, D, L είναι περαιτέρω συντομογραφίες για το EGDMA, DMAEMA και LauMA.
- Σχήμα 3.4.8.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για το πρώτο πλέγμα EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25</sub>-*b*-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, και το «διπλό» πλέγμα EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25</sub>-*b*-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub>/PAAm-2-0.1.
- Σχήμα 3.4.9.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφοβου μονομερούς LauMA στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων. Με ● απεικονίζονται τα «διπλά» πλέγματα, ενώ με ▲ τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα.
- Σχήμα 3.5.1.** Χημική αντίδραση σύνθεσης του MacroPDMS.
- Σχήμα 3.5.2.** Συνθετική πορεία σχηματισμού των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων του MacroPDMS.
- Σχήμα 3.5.4.** Χρωματογραφήματα GPC του PDMS, του MacroPDMS, και του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς με δομή DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>.
- Σχήμα 3.5.5.** Φάσματα <sup>1</sup>H NMR (α) του αρχικού PDMS (μαύρο), (β) του μακρομορίου μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS (κόκκινο), (γ) του

τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub> (μπλε) και (δ) του CABAC πενταδρομερούς τριπολυμερούς SVBS<sub>x</sub>-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-SVBS<sub>x</sub> (πράσινο).

- Σχήμα 3.5.6.** Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης και παραμόρφωσης κατά τη θραύση, για τα καλώς-ορισμένα «διπλά» πλέγματα βασισμένα στο MacroPDMS, από την ποσότητα του υδρόφιλου μονομερούς.
- Σχήμα 3.6.1.** Οι δομές και τα σύμβολα των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτή την Εργασία.
- Σχήμα 3.6.2.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» διπολικών πλεγμάτων σε καθαρό νερό.
- Σχήμα 3.6.3.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα πρώτα πλέγματα PAMPS-1-4 (πράσινο) και PMPC-2-0.1 (κόκκινο), και το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 (μπλε).
- Σχήμα 3.6.4.** Φωτογραφίες κυττάρων C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> (1.8 mm × 1.3 mm) που λήφθηκαν από την επιφάνεια των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων μετά τα πειράματα προσκόλλησης, καθώς και της επιφάνειας του control φρεατίου.
- Σχήμα 3.6.5.** Επιφανειακή πυκνότητα προσκόλλησης κυττάρων μυοβλαστών C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> από ποντίκια για τα (α) πρώτα και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.
- Σχήμα 3.6.6.** Βιωσιμότητα των κυττάρων μυοβλαστών C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> από ποντίκια (α) για τα πρώτα, και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.
- Σχήμα 3.6.7.** Προσρόφηση BSA (α) για τα πρώτα, και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.
- Σχήμα 3.7.1.** Μετατροπή του μη πολικού άχρωμου μορίου του σπιροπυρανίου (SP) στην πολική ανοικτή μορφή της μεροκυανίνης (MC) έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία.
- Σχήμα 3.7.2.** Αντιδράσεις σύνθεσης του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου MacroSpiropyran.
- Σχήμα 3.7.3** Φάσματα <sup>1</sup>H NMR των ενδιάμεσων προϊόντων που προκύπτουν (α) από το πρώτο στάδιο (κόκκινο), και (β) από το δεύτερο στάδιο σύνθεσης του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου (μαύρο).

- Σχήμα 3.7.4.** Φάσματα  $^1\text{H NMR}$  (α) της αρχικής διόλης του σπιροπυρανίου (μπλε), και (β) του διδραστικού εκκινήτη του σπιροπυρανίου (μαύρο).
- Σχήμα 3.7.5.** Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σχηματισμού των φωτοαποκρίσιμων αμφιφιλικών «διπλών» πλεγμάτων. Οι μονάδες του υδρόφοβου μονομερούς BuA συμβολίζονται με κόκκινο, του υδρόφιλου μονομερούς HEA με μπλε, και του υδρόφοβου διασταυρωτή HexDA με μαύρο. Με πράσινο αστεράκι συμβολίζεται το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας Macrospiropyran.
- Σχήμα 3.7.6.** Σχηματική αναπαράσταση των ελαστικών αλυσίδων των πρώτων πλεγμάτων, ομαδοποιημένων έτσι ώστε να αναδειχθεί η επίδραση (α) της σύστασης του συμπολυμερούς, (β) του μήκους της ελαστικής αλυσίδας (γ) της αρχιτεκτονικής, και (δ) της περιεκτικότητας σε διασταυρωτή.
- Σχήμα 3.7.7.** Δείγματα συγκέντρωσης 0.5% MS στους έξι οργανικούς διαλύτες πριν και μετά την ακτινοβολήση με UV.
- Σχήμα 3.7.8.** Φάσματα απορρόφησης δειγμάτων 0.5% MS σε διάφορους διαλύτες (α) πριν και (β) μετά την ακτινοβολήση με υπεριώδη ακτινοβολία.
- Σχήμα 3.7.9.** Φωτογραφίες των πρώτων πλεγμάτων με κατάλοιπο macrospiropyran πριν την ακτινοβολήση με υπεριώδες (initial), μετά την ακτινοβολήση με υπεριώδες (UV), και μετά την ακτινοβολήση με ορατό (Vis).
- Σχήμα 3.7.10.** Φωτογραφίες των «διπλών» πλεγμάτων με κατάλοιπο Macrospiropyran πριν την ακτινοβολήση με υπεριώδες (initial), μετά την ακτινοβολήση με υπεριώδες (UV), και μετά την ακτινοβολήση με ορατό (Vis).
- Σχήμα 3.7.11.** Προφίλ SANS των τριών εκ των έξι αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων και ενός εκ των δύο ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή σε  $\text{D}_2\text{O}$ .
- Σχήμα 3.7.12.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφιλου μονομερούς HEA στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων. Με ■ απεικονίζονται τα «διπλά» πλέγματα, ενώ με ● τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα.
- Σχήμα 3.7.13.** Επίδραση της αρχιτεκτονικής δομής στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.



- Σχήμα 3.7.14.** Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.
- Σχήμα 3.7.15.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για το πρώτο H<sub>12</sub>-b-HEA<sub>150</sub>-b-BuA<sub>50</sub>-MS-BuA<sub>50</sub>-b-HEA<sub>150</sub>-b-H<sub>12</sub>, και το «διπλό» πλέγμα H<sub>12</sub>-b-HEA<sub>150</sub>-b-BuA<sub>50</sub>-MS-BuA<sub>50</sub>-b-HEA<sub>150</sub>-b-H<sub>12</sub>/PAAm-2-0.1.

Ελίνα Κιτιροή

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### 1.1 Στόχος και Καινοτομία

Στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός μηχανικά ανθεκτικών «διπλών» υδροπλεγμάτων, καθώς και η μελέτη των διαφόρων λειτουργικών τους ιδιοτήτων (μηχανικές ιδιότητες, καλώς-ορισμένη δομή, βιοσυμβατότητα, φωτοαποκρισιμότητα).

Τα πολυμερικά υδροπλέγματα είναι μοντέρνα υλικά που βρίσκουν πολλές εφαρμογές με το σημαντικό όμως μειονέκτημα των φτωχών μηχανικών ιδιοτήτων. Από τις διάφορες προσπάθειες που έγιναν τα τελευταία 15 χρόνια για την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπλεγμάτων, αυτή των «διπλών» πλεγμάτων ξεχωρίζει τόσο για την απλότητα όσο και για την αποτελεσματικότητά της. Τα «διπλά» πλέγματα αποτελούνται από δύο αλληλοεμπλεκόμενα, ανεξάρτητα διασταυρωμένα δίκτυα, όπου το ένα αποτελείται από ένα άκαμπτο και σχετικά πυκνά διασταυρωμένο πολυηλεκτρολύτη και το άλλο από ένα εύκαμπτο, ουδέτερο και αραιά διασταυρωμένο πολυμερές. Τα πλείστα «διπλά» πλέγματα στη βιβλιογραφία είναι ετερογενή πλέγματα (πλέγματα με περιοχές υψηλής και χαμηλής διασταύρωσης), αφού συντίθενται με ταυτόχρονο ριζικό πολυμερισμό του μονομερούς και του διασταυρωτή. Ελάχιστες είναι οι βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν «διπλά» πλέγματα βασισμένα σε ομοιογενή πλέγματα. Συγκεκριμένα, υπάρχουν δύο αξιοσημείωτα παραδείγματα στη βιβλιογραφία. Πρώτο παράδειγμα είναι αυτό της ερευνητικής ομάδας του Frank, όπου αναφέρεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με ένα καλώς – ορισμένο πρώτο δίκτυο το οποίο διασταυρώνεται με τη χρήση του διακρυλικού διεστέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA), και δεύτερο παράδειγμα είναι αυτό της ερευνητικής ομάδας της Gong, που αφορούσε τη σύνθεση αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων. Στις εργασίες αυτές επετεύχθη η βελτίωση της δομής του πρώτου δικτύου με τη μείωση των ατελειών που αποτελούν πυρήνες δημιουργίας ρωγμών, με αποτέλεσμα την παραγωγή μηχανικά ενισχυμένων δικτύων.

Ορμώμενοι από τα παραπάνω συμπεράσματα, στη Διδακτορική αυτή Διατριβή συντέθηκαν έξι οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένειες 1-5, 7) βασισμένων σε ομοιογενή πρώτα πλέγματα, οι οποίες διέφεραν μεταξύ τους ως προς τη μέθοδο πολυμερισμού (RAFT και GTP) αλλά και ως προς την αρχιτεκτονική τους δομή, ως προς τη λειτουργικότητα των πλεγμάτων και το μέγεθος των πρόδρομων μορίων, με απώτερο σκοπό τη συστηματική μελέτη της επίδρασης των παραγόντων αυτών στις μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων.

Αρχικός στόχος της Διδακτορικής αυτής Διατριβής ήταν η ένταξη της καλώς-ορισμένης δομής στο υδρόφιλο πρώτο πλέγμα (Οικογένεια 1), έτσι ώστε να διερευνηθεί κατά πόσο η διασφάλιση της ομοιογένειας του πρώτου δικτύου μπορεί να οδηγήσει σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Στη συνέχεια, κρατήθηκε η καλώς-ορισμένη δομή του πρώτου πλέγματος, αλλά αυτό από υδρόφιλο έγινε αμφιφιλικό (Οικογένειες 2, 3, 4 και 5) με τον προκύπτοντα μικροφασικό διαχωρισμό να αναμένεται να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος.

Στη συνέχεια, συντέθηκε και μία ομάδα υδρόφιλων «διπλών» πλεγμάτων που περιέχουν στη δομή τους ένα αντικολλητικό διπολικό μονομερές (Οικογένεια 6). Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η σύνθεση μηχανικά ανθεκτικών και βιοσυμβατών «διπλών» πλεγμάτων με απώτερο σκοπό τις βιοεφαρμογές. Καινοτομία της εργασίας αυτής είναι η ένταξη, για πρώτη φορά, του αντικολλητικού διπολικού μονομερούς 2-μεθακρυλοϋλοξυαιθυλο φωσφορυλοχολίνης (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC) στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων (τόσο ως πρώτο όσο και ως δεύτερο δίκτυο) με σκοπό να επιτευχθεί η βιοσυμβατότητα των «διπλών» πλεγμάτων.

Τέλος, αποφασίστηκε η εισαγωγή στα δίκτυα αυτά μίας χρωστικής με φωτοαποκρισιμότητα (Οικογένεια 7), του σπιροπυρανίου, με σκοπό τη μεταφορά των ιδιοτήτων στα «διπλά» πλέγματα τα οποία θα γίνουν πολυλειτουργικά (αλλαγή χρώματος κατά την ακτινοβολήση). Συγκεκριμένα, στην εργασία αυτή έγινε σύνθεση φωτοαποκρίσιμων «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς-ορισμένα πρώτα πλέγματα που περιέχουν στη δομή τους το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroSpiropyran. Επομένως, πέραν από το παραπάνω, καινοτομία αποτελεί στην εργασία αυτή και το γεγονός ότι ο διδραστικός αυτός εκκινητής είναι το μοναδικό παράδειγμα στη βιβλιογραφία διδραστικού εκκινητή RAFT που περιέχει στη δομή του το μόριο του σπιροπυρανίου.

## 1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

### 1.2.1 Υδροπλέγματα

Τα υδροπλέγματα είναι διασταυρωμένα δίκτυα υδρόφιλων πολυμερών, ικανά να απορροφούν μεγάλες ποσότητες νερού και να διογκώνονται, διατηρώντας ταυτόχρονα τη στερεή φύση τους.<sup>[1]</sup> Η ικανότητά τους να διογκώνονται σε ένα υδατικό μέσο και να συγκρατούν νερό από 10-20% του ξηρού βάρους τους μέχρι και εκατοντάδες φορές το ξηρό τους βάρος οφείλεται στη θερμοδυναμική συμβατότητα των συνιστώντων πολυμερικών αλυσίδων με το νερό.<sup>[2]</sup>

Τα υδροπλέγματα μπορούν να ταξινομηθούν σε φυσικά ή χημικά υδροπλέγματα. Φυσικά υδροπλέγματα είναι εκείνα στα οποία τα πολυμερή συγκρατούνται στο πλέγμα με φυσικές αλληλεπιδράσεις (και όχι χημικούς δεσμούς), όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Αν και αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι αντιστρεπτές, εντούτοις είναι αρκετά ισχυρές για να διατηρούν συχνά αδιάλυτο το υδρόπλεγμα σε υδατικά συστήματα. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να εκμηδενιστούν με αλλαγές στην ιοντική ισχύ, το pH, τη θερμοκρασία, με εφαρμογή πίεσης και προσθήκη ειδικών διαλυμένων ουσιών.<sup>[3]</sup> Χημικά υδροπλέγματα είναι εκείνα στα οποία τα πολυμερή συγκρατούνται στο πλέγμα με ομοιοπολικούς δεσμούς.<sup>[3]</sup> Τα υδροπλέγματα αυτά σχηματίζονται με διασύνδεση υδατοδιαλυτών πολυμερών ώστε να σχηματιστεί το πολυμερικό πλέγμα.<sup>[2]</sup>

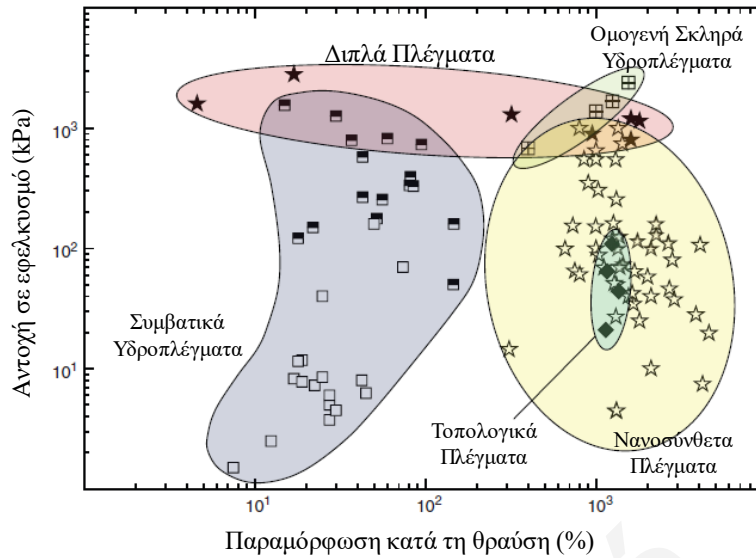
Ανάλογα με τη σύστασή τους, τα υδροπλέγματα μπορούν να διακριθούν σε (α) υδροπλέγματα ομοπολυμερών, τα οποία είναι διασταυρωμένα δίκτυα που αποτελούνται από ένα μόνο είδος υδρόφιλου πολυμερούς<sup>[4]</sup> και (β) σε υδροπλέγματα συμπολυμερών που είναι διασταυρωμένα δίκτυα με δύο είδη πολυμερών εκ των οποίων τουλάχιστον το ένα είναι υδρόφιλο, για να μπορεί το πλέγμα να είναι διογκώσιμο σε νερό. Τα υδροπλέγματα μπορούν επίσης να διακριθούν με βάση το ηλεκτρικό φορτίο τους σε (α) ουδέτερα, (β) ανιοντικά, (γ) κατιοντικά και (δ) αμφολυτικά υδροπλέγματα.<sup>[4]</sup>

Τέλος, τα υλικά αυτά μπορούν να διακριθούν με βάση τη δομή τους σε άμορφα υδροπλέγματα στα οποία οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι τυχαία διατεταγμένες, σε ημικρυσταλλικά υδροπλέγματα τα οποία χαρακτηρίζονται από πυκνές περιοχές καλά κατανεμημένων μακρομορίων και σε υδροπλέγματα με δεσμούς υδρογόνου στο πλέγμα του πολυμερούς.<sup>[4]</sup>

Σήμερα, τα υδροπλέγματα βρίσκουν ευρεία χρήση στον τομέα της ιατρικής και είναι παρόντα σε πολύ προηγμένες εφαρμογές, π.χ., στον τομέα των βιοαισθητήρων, σε συνθετικές επιστρώσεις για εγκαύματα, αναγέννηση ιστών και συστήματα χορήγησης φαρμάκων.<sup>[5]</sup> Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιορισμοί όσον αφορά τις εφαρμογές τους λόγω των μειωμένων μηχανικών ιδιοτήτων τους που προκύπτουν από το πολύ νερό που απορροφούν. Έτσι, πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα των πολυμερών αποτελεί η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπλεγμάτων.

### 1.2.2 Μεθόδους Βελτίωσης Μηχανικών Ιδιοτήτων των Υδροπλεγμάτων

Τα τελευταία χρόνια καταβλήθηκαν σημαντικές προσπάθειες για τη σύνθεση υδροπλεγμάτων με αυξημένη μηχανική αντοχή.<sup>[6]</sup> Οι πρώτες αναφορές προέρχονται από την ομάδα του Ito<sup>[7]</sup> το 2001, με τη σύνθεση τοπολογικών υδροπλεγμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από αντοχή σε υψηλή ελαστική παραμόρφωση. Την αμέσως επόμενη χρονιά, ο Haraguchi<sup>[8]</sup> εισήγαγε τα νανοσύνθετα υδροπλέγματα που χαρακτηρίζονται από υψηλό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλη ανθεκτικότητα (toughness). Το 2003, μια νέα τάξη υδροπλεγμάτων, αυτή των «Διπλών» Πλεγμάτων (ΔΠ), που αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα της Gong και του Osada,<sup>[9]</sup> άνοιξε νέους δρόμους για τη σύνθεση νέων ισχυρών και ανθεκτικών υδροπλεγμάτων με εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τόσο η εφελκυστική όσο και η θλιπτική αντοχή των «διπλών» πλεγμάτων είναι της τάξης των MPa, η οποία είναι πολύ υψηλότερη από αυτή των συμβατικών υδροπλεγμάτων (~ kPa), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2.1. Πέραν όμως από αυτό, το χαμηλό κόστος και η απλή διαδικασία σύνθεσης αποτελούν επιπλέον παράγοντες που καθιστούν τα «διπλά» πλέγματα τα δημοφιλέστερα υδροπλέγματα με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες. Για το λόγο αυτό η σύνθεση και χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων τους αποτελεί θέμα της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.



**Σχήμα 1.2.1.** Η αντοχή σε εφελκυσμό διαφόρων πλεγμάτων συναρτήσει της αντίστοιχης παραμόρφωσης κατά τη θραύση.<sup>[11]</sup>

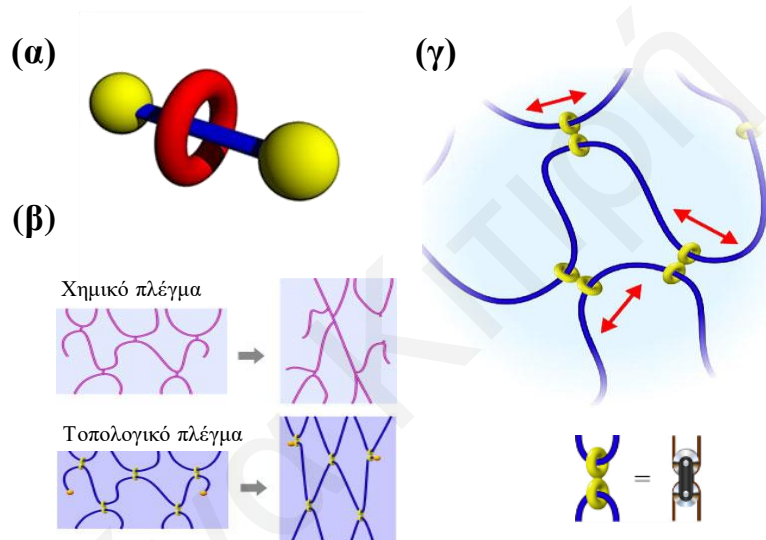
### 1.2.2.1 Τοπολογικά Πλέγματα (ΤΠ)

Τα τοπολογικά πλέγματα είναι δίκτυα που ενσωματώνουν ως διασταυρωτές μικρά κυκλικά μόρια ροταζάνης, τα οποία παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.2.2 (α). Στα πλέγματα αυτά οι διασταυρώσεις είναι μηχανικές και επιτυγχάνονται με τη διέλευση πολυμερικών αλυσίδων διαμέσου μικρών κυκλικών μορίων, στο τέρμα των οποίων προσαρμίζονται ογκώδεις τερματικές ομάδες που δυσκολεύουν την έξοδο της αλυσίδας από το κυκλικό μόριο, κάνοντας έτσι τη διασταύρωση μόνιμη.

Το 2001, οι Okumura και Ito χρησιμοποίησαν τα τοπολογικά χαρακτηριστικά του μορίου της ροτοζάνης, για να σχηματίσουν τοπολογικά υδροπλέγματα. Ως γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες χρησιμοποίησαν αλυσίδες πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (poly(ethylene glycol), PEG) με δύο τερματικές ομάδες 2,4-δινιτροφαινόλης, και ως κυκλικά μόρια μηχανικής διασταύρωσης το διμερές της  $\alpha$ -κυκλοδεξτρίνης ( $\alpha$ -cyclodextrin,  $\alpha$ -CD) που έχει σχήμα οκτώ ( $\infty$ ).<sup>[6,7]</sup> Το υδροπλέγμα που σχηματίστηκε ήταν διαφανές με χαμηλό ιξώδες, μεγάλο βαθμό διόγκωσης και εύκαμπτο. Η δυνατότητα μετακίνησης του μηχανικού διασταυρωτή κατά μήκος της κύριας αλυσίδας καθώς το πλέγμα υφίσταται παραμόρφωση αυξάνει ουσιαστικά το αποτελεσματικό μήκος της αλυσίδας μεταξύ των διασταυρώσεων και ενισχύει έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του πλέγματος αυτού.

Στο Σχήμα 1.2.2 (β) γίνεται σύγκριση μεταξύ ενός τοπολογικού υδροπλέγματος και ενός χημικού υδροπλέγματος όταν σε αυτά πραγματοποιήθηκε πείραμα εφελκυσμού. Στο χημικό

υδρόπλεγμα, οι πολυμερικές αλυσίδες σπάνε σταδιακά, λόγω της ανομοιογένειας του μήκους των αλυσίδων του πολυμερούς ανάμεσα στα σημεία διασταύρωσης. Αντίθετα, στο τοπολογικό υδρόπλεγμα, ο διασταυρωτής  $\infty$  μπορεί να μετακινηθεί κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και έτσι να εξισορροπήσει την τάση που εφαρμόζοταν στην πολυμερική αλυσίδα. Το φαινόμενο αυτό ονομάστηκε από τους Okumura και Ito «φαινόμενο τροχαλίας» (“pulley effect”), Σχήμα 1.2.2 (γ), και εξηγεί τη σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των τοπολογικών υδρόπλεγμάτων. Τέλος, το υδρόπλεγμα αυτό είχε την ικανότητα να εκταθεί μέχρι και 20 φορές το αρχικό του μήκος, χωρίς να σπάσει.<sup>[7]</sup>

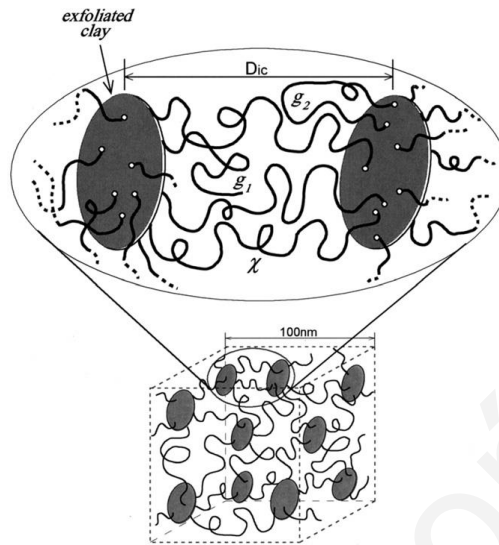


**Σχήμα 1.2.2.** (α) Μόριο ροταζάνης (β) Σύγκριση μεταξύ ενός τοπολογικού υδρόπλεγματος και ενός χημικού υδρόπλεγματος σε θέση ισορροπίας καθώς και κατά τη δοκιμασία εφελκυσμού τους. (γ) «Φαινόμενο τροχαλίας»: ο διασταυρωτής  $\infty$  μετακινείται κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και έτσι εξισορροπεί την τάση που εφαρμόζεται στην πολυμερική αλυσίδα.<sup>[11]</sup>

### 1.2.2.2 Νανοςύνθετα πλέγματα (ΝΠ)

Τα νανοςύνθετα πλέγματα μπορούν να οριστούν ως οργανικά/άνοργανα υβρίδια στα οποία ανόργανα σωματίδια χρησιμοποιούνται σαν διασταυρωτές των πολυμερικών αλυσίδων. Η πρώτη αναφορά νανοςύνθετων πλεγμάτων έγινε το 2002 από τους Haraguchi και Takehisa, οι οποίοι συνέθεσαν ένα νανοςύνθετο πλέγμα με τη χρήση ανόργανων νανοσωματιδίων φυλλόμορφου εκτορίτη ως διασταυρωτή (hectorite)  $[Mg_{5.34}Li_{0.36}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0.66}$  και γραμμικού πολυ(*N*-ισοπροπυλακρυλαμίδιου) (poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAAm), ως το οργανικό συστατικό.<sup>[8]</sup> Στο πλέγμα αυτό, τα νανοσωματίδια του εκτορίτη ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένα στο υδατικό μέσο, και λειτουργούσαν ως πολυδραστικοί

διασταυρωτές για τα πολυμερή. Τα γειτονικά σωματίδια εκτορίτη συνδέονταν μεταξύ τους μέσω των πολυμερικών αλυσίδων, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2.3.



**Σχήμα 1.2.3.** Σχηματική αναπαράσταση του οργανικού/ανόργανου δικτύου ΝΠ πολυ(*N*-ισοπροπυλακρυλαμιδίου)-νανοσωματιδίων εκτορίτη.<sup>[12]</sup>

Για τη σύνθεση των νανοσύνθετων πλεγμάτων χρησιμοποιήθηκε το υπερθειϊκό κάλιο (potassium persulfate,  $K_2S_2O_8$ ) ως εκκινητής για τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών του NIPAAm. Οι ελεύθερες ρίζες από τον εκκινητή αποτελούν σημαντικό στοιχείο στην αντίδραση, αφού αυτές προσροφούνται στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και έτσι οι πολυμερικές αλυσίδες που θα παραχθούν διασυνδέονται ακριβώς μέσω των σωματιδίων.<sup>[8]</sup> Χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων πλεγμάτων έδειξε ότι αυτά είχαν την ικανότητα να τεντωθούν έως και 10 περίπου φορές το αρχικό τους μήκος χωρίς να σπάσουν, με τάση θραύσης να φθάνει μέχρι και τα 100 kPa.

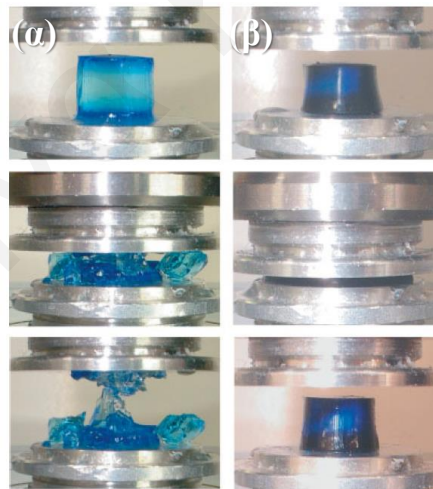
### 1.2.2.3 «Διπλά» Πλέγματα (ΔΠ)

Το 2003, ο Osada η Gong και οι συνεργάτες τους εισάγουν μια νέα γενική μέθοδο για το σχηματισμό μηχανικά ισχυρών υδροπλεγμάτων, τα λεγόμενα «διπλά» πλέγματα.<sup>[9]</sup> Στην πρώτη αυτή μελέτη συντέθηκαν έντεκα συνολικά «διπλά» πλέγματα, τα οποία παρουσίαζαν χαμηλή επιφανειακή τριβή, υψηλές μηχανικές αντοχές και υψηλά μέτρα ελαστικότητας. Τα πλέγματα αυτά αποτελούνταν από δυαδικούς συνδυασμούς υδρόφιλων πολυμερών και σχηματίζονταν μέσω μιας διαδικασίας δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείτο ο σχηματισμός του πρώτου, πυκνά διασταυρωμένου και άκαμπτου πλέγματος πολυηλεκτρολύτη, το οποίο στο δεύτερο στάδιο εμβαπτιζέτο σε πυκνό υδατικό διάλυμα



ενός δεύτερου μονομερούς με λίγο διασταυρωτή για το σχηματισμό του δεύτερου πλέγματος το οποίο ήταν λιγότερο διασταυρωμένο από το πρώτο δίκτυο.

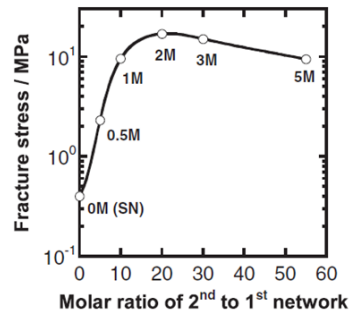
Σε όλες τις περιπτώσεις των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτήν την πρωτοποριακή εργασία, παρατηρήθηκε αύξηση της τάσης θραύσης και της παραμόρφωσης θραύσης σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα από μερικές, μέχρι και αρκετές δεκάδες φορές. Βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες σημειώθηκαν στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος του πολυ(2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλο-προπανο-σουλφονικού οξέος) (poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid), PAMPS)/πολυακρυλαμιδίου (poly(acrylamide), PAAm), με τάση θραύσης κατά τη συμπίεση ίση με 17.2 MPa, παραμόρφωση θραύσης κατά τη συμπίεση ίση με 92%, και μέτρο ελαστικότητας ίσο με 0.33 MPa. Στο Σχήμα 1.2.4, παρουσιάζεται πειραματικά η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του «διπλού» πλέγματος PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1. Συγκεκριμένα, στο Σχήμα 1.2.4 (α) φαίνεται το πρώτο πλέγμα PAMPS-1-4 το οποίο θρυμματίζεται εύκολα κάτω από χαμηλές τάσεις, ενώ το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1, Σχήμα 1.2.4 (β) παραμένει ανέπαφο ακόμα και κάτω από ισχυρές τάσεις, της τάξεως των μερικών δεκάδων MPa.



**Σχήμα 1.2.4.** (α) Πρώτο πλέγμα PAMPS-1-4, τάση θραύσης: 0.4 MPa (β) «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1, τάση θραύσης: 17.2 MPa.<sup>[9]</sup>

Η πρωτοποριακή αυτή εργασία ανέδειξε τρία δομικά χαρακτηριστικά των «διπλών» πλεγμάτων ως κρίσιμα για την επίτευξη μηχανικής ενίσχυσης στα «διπλά» πλέγματα, δηλαδή τη βελτίωση των τιμών της τάσης θραύσης ( $\sigma_{max}$ ) και της παραμόρφωσης θραύσης ( $\epsilon_{max}$ ). Πρώτο χαρακτηριστικό ήταν η αναλογία των κλασμάτων όγκου του πολυμερούς μέσα στο δεύτερο δίκτυο ως προς του πρώτου δικτύου, που έπρεπε να ήταν αρκετά μεγαλύτερη της μονάδας, και, συγκεκριμένα, γύρω στο 10, Σχήμα 1.2.5. Δεύτερο

χαρακτηριστικό ήταν η πυκνή διασταύρωση του πρώτου δικτύου και η αραιή διασταύρωση του δεύτερου, και, τέλος, τρίτο, το πρώτο πλέγμα να αποτελεί ισχυρό πολυηλεκτρολύτη ενώ το δεύτερο πλέγμα να είναι ουδέτερο.



**Σχήμα 1.2.5.** Εξάρτηση τάσης θραύσης από την αναλογία δευτέρου δικτύου προς το πρώτο.<sup>[19]</sup>

Δύο χρόνια αργότερα, η ερευνητική ομάδα της Gong ήρθε να προσθέσει ένα νέο δομικό χαρακτηριστικό στη λίστα αυτή. Συγκεκριμένα, η ομάδα αυτή αναφέρει τη σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων PAMPS/PAAm στα οποία το δεύτερο πλέγμα AAm δεν είναι καν διασταυρωμένο.<sup>[13]</sup> Στόχος ήταν να διερευνηθεί κατά πόσο το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων του AAm στο δεύτερο δίκτυο μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής έδειξαν αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων με αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων του PAAm, αλλά και προσδιόρισαν μία ελάχιστη τιμή μοριακού βάρους ( $MB=10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ) που απαιτείται ώστε να προκύψουν «διπλά» πλέγματα με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες.

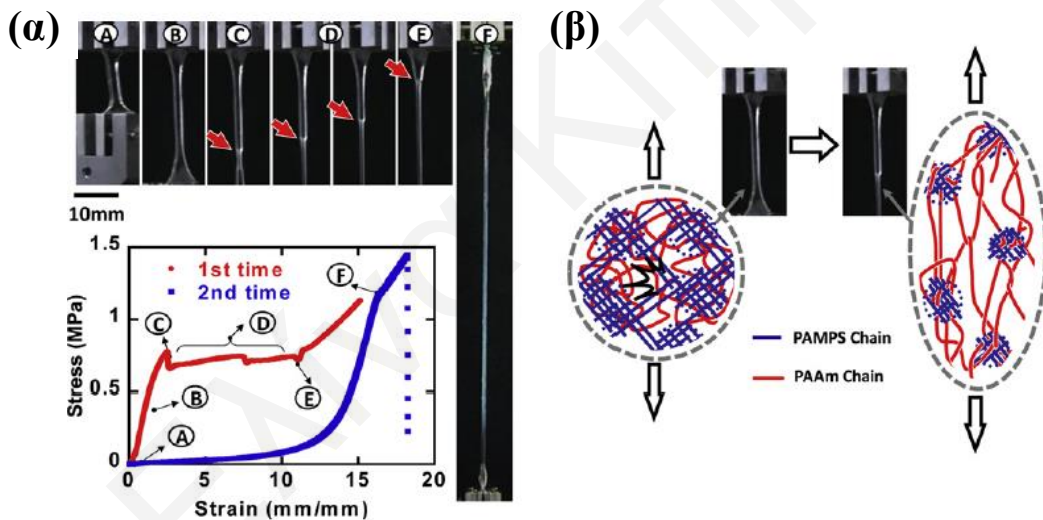
Οι εξαιρετικές αυτές μηχανικές ιδιότητες ( $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και  $E$ ) του PAMPS/PAAm κέντρισαν το ενδιαφέρον των ερευνητών και κατέστησαν το πλέγμα αυτό αντικείμενο συστηματικής και συνεχούς μελέτης. Πέραν λοιπόν των πειραμάτων συμπίεσης που πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα της Gong, πειράματα σχισίματος (tearing tests) πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση της ενέργειας θραύσης του δικτύου συναρτήσει της ταχύτητας του σχισίματος (tearing velocity).<sup>[14-21]</sup> Τα αποτελέσματα του πειράματος αυτού ήρθαν να επιβεβαιώσουν για άλλη μια φορά τη μηχανική υπεροχή των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των πρώτων PAAm και PAMPS, με την ενέργεια θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων να κυμαίνεται μεταξύ των  $10^2$ - $10^3 \text{ J m}^{-2}$ , 2-3 τάξεις μεγέθους δηλαδή μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων PAAm ( $\sim 1 \text{ J m}^{-2}$ ) και PAMPS ( $\sim 0.1 \text{ J m}^{-2}$ ).<sup>[14]</sup>

Το 2004, η ερευνητική ομάδα του Yasuda<sup>[22]</sup> μελέτησε για πρώτη φορά, πέραν από το μέτρο ελαστικότητας, την τάση, παραμόρφωση και ενέργεια θραύσης και τις ιδιότητες φθοράς των «διπλών» πλεγμάτων PAMPS/PAAm και PAMPS/πολυ(*N,N*-διμεθυλακρυλαμίδιου) [PAMPS/poly(*N,N*-dimethylacrylamide), PAMPS/PDMAAm]. Για τη μελέτη της τελευταίας αυτής ιδιότητας, η ομάδα εισήγαγε μία νέα μέθοδο, την επονομαζόμενη “rip-on-flat-type wear test”. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε διότι χρησιμοποιήθηκε και παλαιότερα για την αξιολόγηση των ιδιοτήτων φθοράς του πολύ υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλενίου (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) το οποίο χρησιμοποιείται για αντικατάσταση χόνδρων. Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε την εισαγωγή του δείγματος σε μία παλινδρομική συσκευή όπου πραγματοποιήθηκαν  $10^6$  κύκλοι τριβής. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η τραχύτητα (roughness,  $R_a$ ) και το βάθος της κοιλότητας που σχηματίστηκε (maximum depth, MD). Όσο μικρότερο είναι το βάθος της κοιλότητας που σχηματίζεται, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση του πλέγματος στη φθορά. Η έρευνα κατέδειξε πως το «διπλό» πλέγμα PAMPS/PDMAAm είχε εξαιρετική αντίσταση στη φθορά, με βάθος κοιλότητας τα 3.2  $\mu\text{m}$ , τιμή αρκετά παρόμοια με αυτή του UHMWPE. Το «διπλό» πλέγμα PAMPS/PAAm είχε επίσης καλή αντίσταση στη φθορά, αλλά λιγότερο καλή από αυτή του UHMWPE, αφού παρουσίασε ένα βάθος 2-3 φορές μεγαλύτερο από αυτό του UHMWPE.

Πολυάριθμες είναι και οι δημοσιεύσεις που μελετούν τις ιδιότητες εφελκυσμού του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm.<sup>[19,20,23-26]</sup> Στο Σχήμα 1.2.6, φαίνονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων εφελκυσμού καθώς και οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του δείγματος.<sup>[19]</sup> Όπως φαίνεται και από τις εικόνες του σχήματος, όταν η παραμόρφωση θραύσης παίρνει τιμές ίσες με περίπου 2 mm/mm (C), το πλέγμα εμφανίζει μια στένωση στη διατομή του, γνωστή και ως λαίμωση, η οποία και επεκτείνεται, στη συνέχεια, με περαιτέρω επιμήκυνση του δείγματος (D). Ακολούθως, υλικό από τις παχύτερες διατομές του δείγματος «μετακινείται» προς την περιοχή της λαίμωσης (E), η οποία έτσι σταθεροποιείται και επιμηκύνεται (πλατώ). Τέλος, το δείγμα εμφανίζει ξανά μια ομοιόμορφη παραμόρφωση, χωρίς σημεία ενδόσεως, γίνεται αρκετά μαλακό, με μέτρο ελαστικότητας ίσο με το 1/10 του αρχικού και επιμήκυνση μέχρι και 20 φορές μεγαλύτερη του αρχικού μήκους. Η παρουσία του φαινομένου λαίμωσης (σημεία C μέχρι E) καθώς και του βρόχου υστέρησης (2<sup>η</sup> καμπύλη φόρτισης ίδιου δείγματος, F) στις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm, αποδόθηκε στη μικροσκοπική θραύση του πρώτου άκαμπτου πολυμερικού δικτύου PAMPS, και, πιο συγκεκριμένα, στο

σπάσιμο των ομοιοπολικών δεσμών του δικτύου αυτού, το οποίο συνεισφέρει έτσι στην απόσβεση ενέργειας (δημιουργία πλατώ στην καμπύλη). Η αύξηση, από την άλλη, και πάλι του μέτρου ελαστικότητας μετά το τέλος του φαινομένου της λαίμωσης (E), οφείλεται στην έκταση των αλυσίδων του δεύτερου δικτύου PAAm, το οποίο δεν σπάει, διασφαλίζει τη συνέχεια του δείγματος.

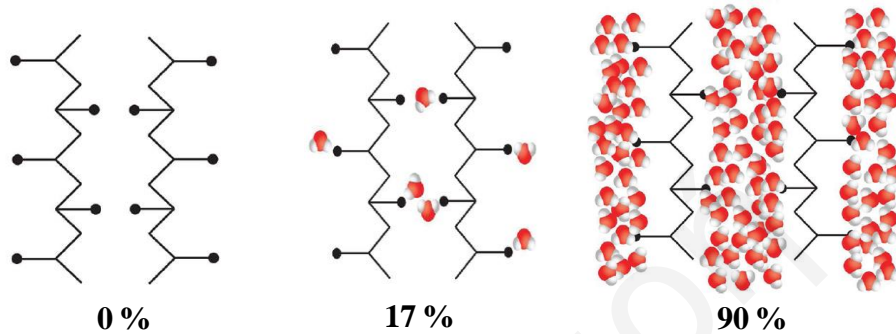
Τέλος, η ομάδα του Creton πραγματοποίησε πειράματα συμπίεσης και εφελκυσμού με κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης στο σύστημα PAMPS/PAAm.<sup>[27]</sup> Τα αποτελέσματα φανέρωσαν ένα μεγάλο βρόχο υστέρησης κατά τον πρώτο κύκλο φορτίσης-αποφόρτισης, που δεν παρουσιαζόταν στο δεύτερο. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε, και πάλι, στη διάσπαση του πρώτου άκαμπτου πολυμερικού δικτύου PAMPS κατά τη διάρκεια του πρώτου κύκλου φόρτισης-αποφόρτισης, και, πιο συγκεκριμένα, στην ενέργεια θραύσης των ομοιοπολικών δεσμών του πρώτου δικτύου PAMPS.



**Σχήμα 1.2.6.** (α) Καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης κατά τον εφελκυσμό του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm, καθώς και φωτογραφίες που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του εφελκυσμού (β) η δομή του «διπλού» πλέγματος πριν και μετά τη λαίμωση.<sup>[19]</sup>

Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες, όπως η περιεκτικότητα και το είδος του διαλύτη στο PAMPS/PAAm, έγιναν στη συνέχεια στόχος ερευνών. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του Osada μελέτησε κατά πόσο η περιεκτικότητα σε νερό μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες αυτές.<sup>[28]</sup> Παρατήρησαν αύξηση των μηχανικών αντοχών ( $E$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$ ) όταν η περιεκτικότητα σε νερό ήταν κάτω από 17%, και αυτό διότι το νερό, στην περίπτωση αυτή, δρούσε ως πλαστικοποιητής, συνδέοντας μεταξύ τους τις υδρόφιλες μονάδες του πλέγματος, Σχήμα 1.2.7, ενώ όταν η περιεκτικότητα ήταν 90% και πάνω, οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονταν δραματικά. Σε μία άλλη μελέτη, η ερευνητική ομάδα της

Gong παρατήρησε ότι οι μηχανικές ιδιότητες του πλέγματος ήταν υψηλότερες όταν το πλέγμα φούσκωνε σε υδατικό διάλυμα πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (poly(ethylene glycol)/PEG) από ό,τι σε καθαρό νερό. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στις αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων του PEG με το PAAm.<sup>[29]</sup> Τέλος, οι ερευνητές παρατήρησαν πως οι μηχανικές ιδιότητες του PAMPS/PAAm δεν επηρεάζονταν από το ιζώδες του διαλύτη, όταν αυτό διογκωνόταν σε αιθυλενογλυκόλη ή γλυκερόλη.<sup>[30]</sup>



**Σχήμα 1.2.7.** Όταν η περιεκτικότητα σε νερό ήταν 17% και κάτω, το νερό δρούσε ως πλαστικοποιητής, ενισχύοντας έτσι τις μηχανικές αντοχές, ενώ όταν η περιεκτικότητα ήταν 90% και πάνω, οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονταν δραματικά.<sup>[28]</sup>

Πέραν από τις έρευνες γύρω από τις μηχανικές αντοχές του πλέγματος PAMPS/PAAm, έρευνες εστιάστηκαν και στην εύρεση και κατανόηση του μηχανισμού ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων. Πολυάριθμα είναι λοιπόν και τα μοντέλα που έχουν προταθεί στην βιβλιογραφία για την κατανόηση του μηχανισμού αυτού.<sup>[31-35]</sup>

Ο Brown<sup>[32]</sup> ανέπτυξε ένα μοντέλο που εξηγεί τη μηχανική συμπεριφορά των «διπλών» πλεγμάτων και ειδικά στο σημείο της αστοχίας τους. Το μοντέλο αυτό θεωρεί ότι η θραύση του «διπλού» πλέγματος πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, σημειώνεται θραύση του πρώτου πυκνά διασταυρωμένου και πολύ διογκωμένου πρώτου δικτύου, εξαιτίας της δημιουργίας πολλαπλών ρωγμών στο πλέγμα. Στο ίδιο στάδιο, το δεύτερο πλέγμα που δεν σπάει διασφαλίζει τη συνέχεια του υλικού. Το δεύτερο στάδιο θραύσης του «διπλού» πλέγματος περιλαμβάνει τη δημιουργία ρωγμών και στο δεύτερο πλέγμα. Καθώς λοιπόν η τάση παραμόρφωσης στο «διπλό» πλέγμα αυξάνεται, γύρω από τις πολλαπλές ρωγμές του πρώτου πλέγματος σχηματίζεται μια ζώνη φθοράς (δεύτερο πλέγμα). Στη ζώνη αυτή, το πλέγμα είναι ακόμα ελαστικό αλλά με μειωμένο μέτρο ελαστικότητας. Έτσι, η μόνη ενέργεια που απαιτείται για τη δημιουργία ρωγμών στο δεύτερο πλέγμα είναι η ελαστική ενέργεια. Για το λόγο αυτό, η ζώνη φθοράς μεγαλώνει σε πάχος μέχρι η διαθέσιμη ελαστική ενέργεια να γίνει ίση με την ανθεκτικότητα του δεύτερου πλέγματος. Με το μοντέλο αυτό

έγινε εφικτός ο υπολογισμός του πλάτους της ζώνης φθοράς στα «διπλά» πλέγματα καθώς και της ανθεκτικότητάς ( $G_{DN}$ ) τους με χρήση της πιο κάτω εξίσωσης:

$$G_{DN} = \frac{4G_1G_2}{\varepsilon_m E_2 \Delta b} \quad \text{εξίσωση 1}$$

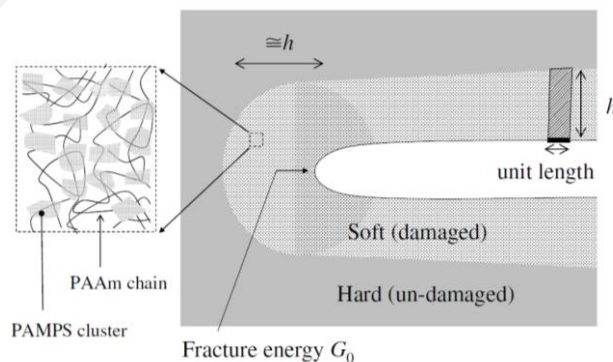
όπου  $G_1$  και  $G_2$  είναι η ανθεκτικότητα του πρώτου και δεύτερου δικτύου, αντίστοιχα.

Οι παράμετροι του παρονομαστή σχετίζονται κυρίως με τις ιδιότητες του δεύτερου δικτύου:  $\varepsilon_m$  είναι η παραμόρφωση κατά τη θραύση του διπλού δικτύου (που ουσιαστικά καθορίζεται από αυτήν του δεύτερου),  $E_2$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του δεύτερου δικτύου και  $\Delta b$  το πλάτος της ζώνης φθοράς.

Παρόμοιο μοντέλο προτάθηκε και από τον Tanaka<sup>[33]</sup>, ο οποίος θεώρησε ότι στην τεντωμένη περιοχή γύρω από τη ρωγμή (Σχήμα 1.2.8), το πλέγμα τείνει να μετατρέπεται σε πολύ μαλακό υλικό με ενέργεια θραύσης  $G_0$ . Με χρήση ισοζυγίου ενέργειας, προέκυψε η εξίσωση 2, μέσω της οποίας μπορεί να υπολογιστεί το πλάτος της φθαρμένης περιοχής,  $h$ , και η ενέργεια θραύσης του «διπλού» πλέγματος,  $G$ .

$$G = G_0 + \sigma_c \varepsilon_c h \quad \text{εξίσωση 2}$$

όπου  $\sigma_c$  και  $\varepsilon_c$  η τάση και παραμόρφωση στο σημείο της καμπύλης όπου η λαίμωση τελειώνει και  $G_0$  η ενέργεια θραύσης του δεύτερου δικτύου. Με χρήση του μοντέλου αυτού και των πειραματικών τιμών που προέκυψαν από την ερευνητική ομάδα της Gong<sup>[34]</sup>, το  $G$  βρέθηκε ίσο με μερικές εκατοντάδες  $J/m^2$ , τιμή που συμφωνούσε με τις πειραματικές τιμές του  $G \sim 400 J/m^2$ .<sup>[35]</sup>



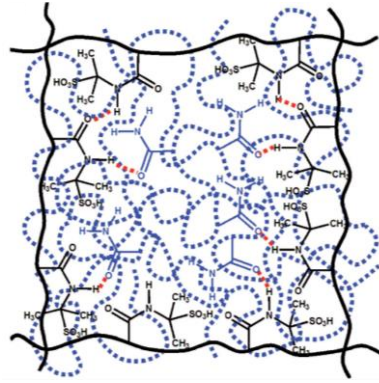
**Σχήμα 1.2.8.** Γεωμετρία της ζώνης φθοράς γύρω από τη ρωγμή όπως προτείνει το μοντέλο του Tanaka.<sup>[33]</sup>

Η δημιουργία αυτών των ζωνών γύρω από την περιοχή της φθοράς που προτείνουν τόσο ο Brown όσο και ο Tanaka επιβεβαιώθηκαν με τη χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης<sup>[37]</sup>

και οπτικού μικροσκοπίου<sup>[38]</sup>, και μάλιστα το πάχος των ζωνών αυτών βρέθηκε γύρω στα 100 μm, τιμή που συμφωνεί με τις προβλέψεις αυτών των δύο μοντέλων.

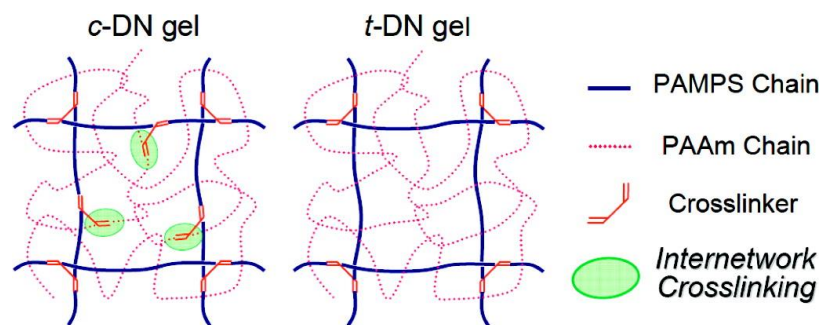
Παρόλο που τα δύο αυτά μοντέλα μπορούν να εξηγήσουν τις ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων, ωστόσο αδυνατούν να εξηγήσουν ορισμένα παράδοξα όπως το γεγονός ότι πιο ισχυρά «διπλά» πλέγματα σχηματίζονται όταν το δεύτερο πλέγμα πολυμεριστεί χωρίς διασταυρωτή, σχηματίζοντας στην ουσία γραμμικές αλυσίδες. Για να μπορεί να εξηγηθεί η παράδοξη αυτή παρατήρηση μελετήθηκε η πιθανότητα αλληλεπίδρασης των δύο αυτών πλεγμάτων PAMPS/PAAm.

Με χρήση σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (SANS), η ερευνητική ομάδα της Gong<sup>[39]</sup> μελέτησε τη δομή του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm σε μοριακό επίπεδο. Η έρευνα έδειξε την ύπαρξη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων PAMPS και PAAm, αλλά και επισήμανε πως ο συνδυασμός κατάλληλων πολυμερών παίζει σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό ενίσχυσης, καθώς η διασπορά της ενέργειας κατά τη διάρκεια πειραμάτων παραμόρφωσης συσχετίζεται με την ισχύ των δεσμών αυτών. Μία δεύτερη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε από την ερευνητική ομάδα της Shestakova και ήταν το <sup>1</sup>H NMR στερεής κατάστασης.<sup>[40]</sup> Η μέθοδος αυτή επιβεβαίωσε για ακόμη μία φορά την ύπαρξη ισχυρών δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μονάδων NH του PAMPS και CO του PAAm, Σχήμα 1.2.9. Επιπλέον, με χρήση δυναμικής σκέδασης φωτός και μελετώντας «διπλά» πλέγματα στα οποία μεταβαλλόταν η συγκέντρωση του δεύτερου πλέγματος PAAm, φάνηκε ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του διασταυρωτή στο δεύτερο πλέγμα αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πλεγμάτων, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι μηχανικές ιδιότητες.<sup>[26]</sup> Τα αποτελέσματα αυτά ενισχύουν τις θεωρίες των Brown και Tanaka όπου απαραίτητη προϋπόθεση για το σχηματισμό ζώνης φθοράς είναι η αλληλεπίδραση των δύο πλεγμάτων ώστε να μεταφέρεται η ενέργεια διάσπασης του πρώτου πλέγματος στο δεύτερο.<sup>[16]</sup>



**Σχήμα 1.2.9.** Σχηματική αναπαράσταση του «διπλού» πλέγματος και των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μονάδων NH του PAMPS και CO του PAAm (με μαύρη συνεχή γραμμή αναπαρίσταται η κύρια αλυσίδα PAMPS και με μπλε διακεκομμένη η κύρια αλυσίδα PAAm).<sup>[41]</sup>

Πέραν από απλές ελκτικές αλληλεπιδράσεις, μελετήθηκε κατά πόσο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πλεγμάτων ήταν χημικές, δηλαδή εάν υπήρχε χημική διασύνδεση μεταξύ των πλεγμάτων με συμπολυμερισμό των διπλών δεσμών του διασταυρωτή που δεν αντέδρασαν στο στάδιο σχηματισμού του πρώτου πλέγματος, με αυτούς του δεύτερου πλέγματος. Για το σκοπό αυτό, η ερευνητική ομάδα της Gong<sup>[41]</sup> συνέθεσε δύο διαφορετικά «διπλά» πλέγματα, τα οποία διέφεραν ως προς τη δομή τους. Το διασυνδεδεμένο «διπλό» πλέγμα (δ-ΔΠ, c-DN), το οποίο διέθετε διασταυρώσεις μεταξύ των δύο πλεγμάτων και το ανεξάρτητο «διπλό» πλέγμα (α-ΔΠ, t-DN) στο οποίο δεν υπήρχε καθόλου διασύνδεση μεταξύ των δύο πλεγμάτων, Σχήμα 1.2.10. Η απουσία διασταυρώσεων μεταξύ των δύο πλεγμάτων επιτεύχθηκε με ένα επιπλέον στάδιο στη σύνθεσή τους, όπου πριν εμβαπτιστεί στο διάλυμα πολυμερισμού του δεύτερου πλέγματος, το πρώτο πλέγμα αφέθηκε να αντιδράσει με διάλυμα εκκινητή ώστε να κορεστούν όλοι οι διπλοί δεσμοί. Μελέτη ακολούθως των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» αυτών πλεγμάτων φανέρωσε την μηχανική υπεροχή των διασυνδεδεμένων έναντι των ανεξάρτητων «διπλών» πλεγμάτων, γεγονός που αποδόθηκε στις χημικές διασυνδέσεις των δύο δικτύων.



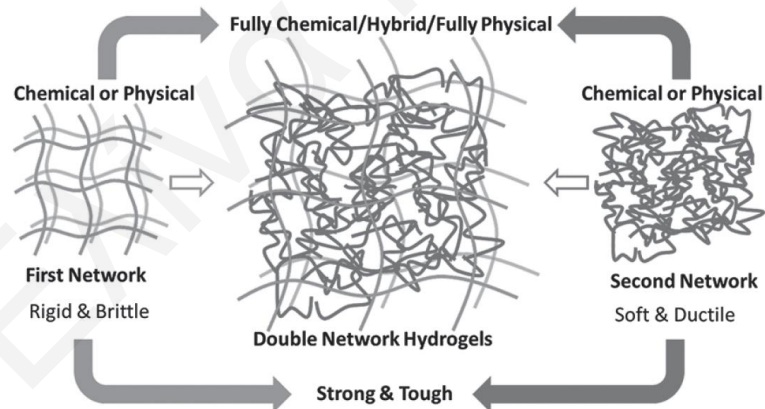
**Σχήμα 1.2.10.** Χημική δομή του διασυνδεδεμένου (c-DN) και του ανεξάρτητου «διπλού» πλέγματος (t-DN).<sup>[41]</sup>



### 1.2.3 Σύνθεση και Μηχανικές Ιδιότητες «Διπλών» Πλεγμάτων

Η νέα τάξη υδροπλεγμάτων «διπλών» πλεγμάτων που αναπτύχθηκε από την ερευνητική ομάδα της Gong άνοιξε νέους δρόμους για τη σύνθεση νέων ισχυρών και ανθεκτικών υδροπλεγμάτων με μηχανικές ιδιότητες συγκρίσιμες με αυτές των βιολογικών δομικών πλεγμάτων (π.χ., κολλαγόνο) και των ελαστικών (rubbers). Τα «διπλά» πλέγματα έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια, με διάφορες ερευνητικές ομάδες να έχουν πρόσφατα συνθέσει και αναπτύξει νέα υδροπλέγματα, με ενισχυμένες μηχανικές αντοχές και σκληρότητα. Ορισμένα από αυτά εμφανίζουν καλή βιοσυμβατότητα και χαμηλή αντίσταση τριβής, δεδομένα που τα καθιστούν πολύ υποσχόμενα υλικά.<sup>[21]</sup>

Τα «διπλά» αυτά πλέγματα μπορούν να χωριστούν σε 3 κατηγορίες, ανάλογα με τη διασταύρωση των δύο αλληλοεμπλεκόμενων πλεγμάτων, Σχήμα 1.2.11. Οι κατηγορίες αυτές είναι (α) χημικά-χημικά (β) φυσικά-χημικά ή χημικά-φυσικά και (γ) φυσικά-φυσικά. Τέλος, υπάρχουν και τα τριπλά πλέγματα τα οποία αποτελούν επέκταση της αρχής των «διπλών» πλεγμάτων.



**Σχήμα 1.2.11.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης των τριών κατηγοριών «διπλών» πλεγμάτων.<sup>[42]</sup>

Στον Πίνακα 1.1 συνοψίζονται οι κυριότερες πληροφορίες από μερικές αντιπροσωπευτικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα στον τομέα των «διπλών» πλεγμάτων, και οι οποίες αναλύονται πιο κάτω στα πλαίσια της παρούσας βιβλιογραφικής ανασκόπησης. Οι δύο πρώτες στήλες του Πίνακα 1.1 δίνουν τη σύσταση των δύο δικτύων των «διπλών» πλεγμάτων, όπου τα πλήρη ονόματα και οι χημικές δομές των συστατικών αυτών παρατίθενται αναλυτικά στον Πίνακα 1.2 που ακολουθεί. Στον Πίνακα 1.1, οι σειρές

που δεν έχουν συστατικό του δεύτερου δικτύου αντιστοιχούν σε απλά πλέγματα. Οι επόμενες δύο στήλες του Πίνακα 1.1 δίνουν το διασταυρωτή που περιέχεται στα δύο δίκτυα. Στις περιπτώσεις όπου δεν έγινε χρήση διασταυρωτή υπάρχει η ένδειξη P.C. (physically cross-linked, φυσικά διασταυρωμένο), υποδεικνύοντας ότι η συνοχή του πλέγματος βασίζεται σε (φυσικές) διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Οι τέσσερις στήλες που ακολουθούν καταγράφουν τις μηχανικές ιδιότητες: την τάση ( $\sigma_{\max}$ ) και την παραμόρφωση ( $\epsilon_{\max}$ ) κατά τη θραύση, και τα μέτρα ελαστικότητας ( $E$ ) σε συμπίεση και εφελκυσμό. Διαπίστωση τυχόν μηχανικής ενίσχυσης μπορεί να γίνει συγκρίνοντας τις μηχανικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων με αυτές του αντίστοιχου πρώτου πλέγματος.

Ελίνα Κιτιρή

**Πίνακας 1.1.** Συνοπτική περιγραφή των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν, και οι αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητές τους. Η τάση θραύσης  $\sigma_{max}$ , η παραμόρφωση κατά τη θραύση  $\epsilon_{max}$ , το μέτρο ελαστικότητας  $E$  σε συμπίεση και εφελκυσμό.

Συστατικά πολυμερούς		Παρουσία Διασταυρωτή		Μηχανική Ενίσχυση				Αρ. Βιβλ. Αναφοράς
1 <sup>ο</sup> Δικτύου	2 <sup>ο</sup> Δικτύου	1 <sup>ο</sup> Δικτύου	2 <sup>ο</sup> Δικτύου	$\sigma_{max}$ [MPa]	$\epsilon_{max}$ (mm/mm)	$E$ [MPa]		
						Εφελκ.	Συμπ.	
<b>Χημικά-Χημικά «Διπλά» Πλέγματα</b>								
PSBMA	PAAm	MBAAm	MBAAm	—	—	—	—	44
PHA	PDMAAm	GMHA	MBAAm	5.25	0.87	—	0.508	47
PHA	—	GMHA	—	0.29	0.56	—	0.045	
PDMAAm	—	DMAAm	—	0.04	0.78	—	—	
PEGDA	PAA	—	—	—	—	—	—	48-50
PPEGMA-1100* <sup>1</sup>	PAA	MBAAm	MBAAm	0.55	4.75	—	—	51
PPEGMA-475* <sup>1</sup>	PAA	MBAAm	MBAAm	0.20	3.00	—	—	
PNIPAAm	PAAm-PAA	MBAAm	MBAAm	—	—	—	0.052	52
PNIPAAm	PAAm	MBAAm	MBAAm	—	—	—	0.016	
PNIPAAm	—	MBAAm	—	—	—	—	0.002	
PAAm	—	MBAAm	—	—	—	—	0.005	
PAAm-PAA	—	MBAAm	—	—	—	—	0.009	
PNVA-co-PNVF-co-PVAm	PAA	50N-bis-NVA	MBAAm	—	—	—	—	54
PEG-1500-0.5* <sup>2</sup>	—	glycerol	—	—	—	—	1.22	55
PEG-1500-0.5* <sup>2</sup>	PMMA-10* <sup>3</sup>	glycerol	DEGDVE	—	—	—	1.36	
PEG-1500-0.75* <sup>2</sup>	PMMA-10* <sup>3</sup>	glycerol	DEGDVE	—	—	—	2.50	
PEG-2000-0.5* <sup>2</sup>	PMMA-20* <sup>3</sup>	glycerol	DEGDVE	—	—	—	1.99	
PEG-2000-0.75* <sup>2</sup>	—	glycerol	—	—	—	—	1.59	
PEG-2000-0.75* <sup>2</sup>	PMMA-10* <sup>3</sup>	glycerol	DEGDVE	—	—	—	1.82	
PEG-2000-1* <sup>2</sup>	PMMA-10* <sup>3</sup>	glycerol	DEGDVE	—	—	—	2.66	

<sup>1</sup>P<sub>i</sub>-x<sub>i</sub>: P<sub>i</sub> και x<sub>i</sub> δηλώνουν τη συντομογραφία του ονόματος του πολυμερούς, M<sub>w</sub> μοριακό βάρος PEG

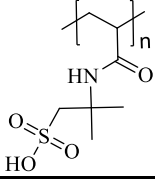
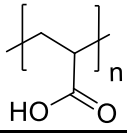
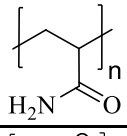
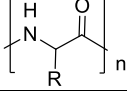
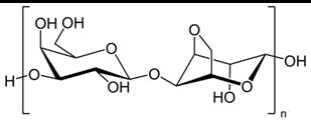
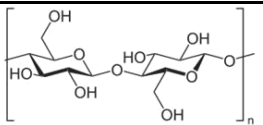
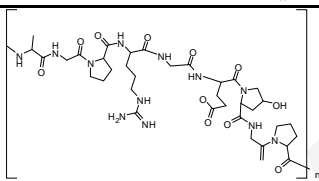
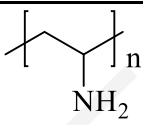
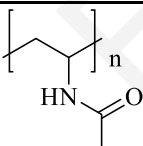
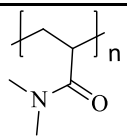
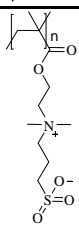
<sup>2</sup>P<sub>i</sub>-x<sub>i</sub>-y<sub>i</sub>: P<sub>i</sub>, x<sub>i</sub>, και y<sub>i</sub> δηλώνουν τη συντομογραφία του ονόματος του πολυμερούς, M<sub>w</sub> μοριακό βάρος PEG, CLD πυκνότητα διασταυρωτή, αντίστοιχα.

<sup>3</sup>P<sub>i</sub>-x<sub>i</sub>: P<sub>i</sub> και x<sub>i</sub> δηλώνουν τη συντομογραφία του ονόματος του πολυμερούς, % IPN κλάσμα όγκου MMA αντίστοιχα.

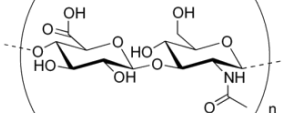
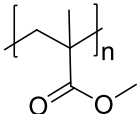
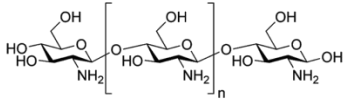
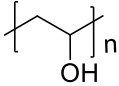
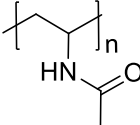
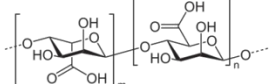
Συστατικά πολυμερούς		Παρουσία Διασταυρωτή		Μηχανική Ενίσχυση				Αρ. Βιβλ. Αναφοράς
1 <sup>ο</sup> Δικτύου	2 <sup>ο</sup> Δικτύου	1 <sup>ο</sup> Δικτύου	2 <sup>ο</sup> Δικτύου	$\sigma_{\max}$ [MPa]	$\epsilon_{\max}$ (mm/mm)	$E$ [MPa]		
						Εφελκ.	Συμπ.	
<b>Χημικά-Φυσικά «Διπλά» Πλέγματα ή Φυσικά-Χημικά «Διπλά» Πλέγματα</b>								
PSBMA	PSBMA	MBAAm	P.C.	0.595	0.57	0.198	—	58
PSBMA	—	MBAAm	—	0.350	0.42	0.269	—	
Agarose	—	P.C.	—	0.002	0.71	—	0.028	59
PEG	—	PEGDA	—	0.360	0.74	—	0.036	
Agarose	PEG	P.C.	PEGDA	0.830	0.79	—	0.149	
Alginate	PAAm	Calcium Sulfate	MBAAm	0.156	23	—	—	60
Alginate	—	Calcium Sulfate	—	0.0037	1.2	—	—	
PAAm	—	MBAAm	—	0.011	6.6	—	—	
BC	Gelatin	P.C.	EDC	3.7	0.37	23	1.7	61
Gelatin	—	EDC	—	0.12	0.35	0.23	0.16	
BC	—	P.C.	—	—	—	2.9	0.007	
<b>Φυσικά-Φυσικά «Διπλά» Πλέγματα</b>								
PVA-6-3* <sup>4</sup>	—	P.C.	—	3.03	89.67	—	1.49	62
PVA-6-3* <sup>4</sup>	PEG-2-3* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	12.76	96.04	—	15.60	
PVA-6-3* <sup>4</sup>	PEG-4-3* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	23.82	97.26	—	29.95	
PVA-6-3* <sup>4</sup>	PEG-6-3* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	25.15	95.11	—	29.71	
PVA-6-1* <sup>4</sup>	—	P.C.	—	0.015	—	—	0.120	
PVA-6-3* <sup>4</sup>	—	P.C.	—	0.179	—	—	0.811	
PVA-6-5* <sup>4</sup>	—	P.C.	—	0.213	—	—	1.194	
PVA-6-1* <sup>4</sup>	PEG-4-1* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	0.087	—	—	0.676	
PVA-6-3* <sup>4</sup>	PEG-4-3* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	0.290	—	—	2.035	
PVA-6-5* <sup>4</sup>	PEG-4-5* <sup>4</sup>	P.C.	P.C.	0.718	—	—	7.156	

\* <sup>4</sup>P<sub>i</sub>-x<sub>i</sub>-y<sub>i</sub>: P<sub>i</sub>, x<sub>i</sub>, και y<sub>i</sub> δηλώνουν τη συντομογραφία του ονόματος του πολυμερούς, συγκέντρωση κ.β., και αριθμός κόκλων ψόξης-απόψξης αντίστοιχα.  
P.C: physical crosslinked, φυσικά διασταυρωμένο

Πίνακας 1.2. Χημικές δομές και ονόματα πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν σε «διπλά» πλέγματα.

Χημική Δομή Πολυμερών	Πολυμερή
	<b>PAMPS</b> , πολυ(2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλο-προπανο-σουλφονικό οξύ), poly(2-acrylamido-2-methylpropane-sulfonic acid)
	<b>PAA</b> , πολυ(ακρυλικό οξύ), poly(acrylic acid)
	<b>PAAm</b> , πολυακρυλαμίδιο, poly(acrylamide)
	Collagen, Κολλαγόνο
	Agarose, Αγαρόζη
	Bacterial Cellulose, Βακτηριακή Κυτταρίνη
	Gelatin, Ζελατίνη
	<b>PNVA</b> , πολυβινυλαμίνη, poly(vinylamine)
	<b>PNVF</b> , πολυβινυλοφορμαμίδιο, poly(N-vinyl-formamide)
	<b>PDMAAm</b> , πολυ(N,N-διμεθυλακρυλαμίδιο), poly(N,N-dimethyl acrylamide)
	<b>PSBMA</b> , πολυ(μεθακρυλική σουλφοβηταΐνη), poly(sulfobetaine methacrylate)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

	<p><b>PHA</b>, υαλουρονικό οξύ, hyaluronic acid</p>
	<p><b>PMMA</b>, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), poly(methyl methacrylate)</p>
	<p>Chitosan, Χιτοσάνη</p>
	<p><b>PVA</b>, πολυ(βινυλική αλκοόλη), poly(vinyl alcohol)</p>
	<p><b>PNVA</b>, πολυ(βινυλοακεταμίδιο), poly(<i>N</i>-vinylacetamide)</p>
	<p>Alginate, Αλγινίνη</p>

### 1.2.3.1 Χημικά – Χημικά «Διπλά» Πλέγματα

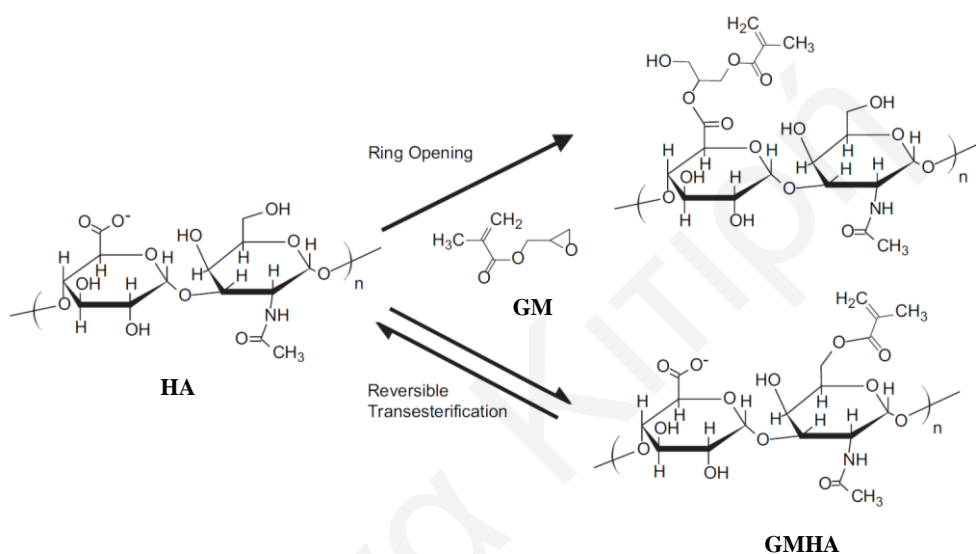
Τα πλείστα «διπλά» πλέγματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ανήκουν στην κατηγορία αυτή των χημικά-χημικά διασταυρωμένων «διπλών» πλεγμάτων.<sup>[42]</sup> Τα πλέγματα της κατηγορίας αυτής παρουσιάζουν τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από όλες τις κατηγορίες «διπλών» πλεγμάτων. Η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των χημικά-χημικά διασταυρωμένων «διπλών» πλεγμάτων αποδίδεται στο σπάσιμο των ομοιοπολικών δεσμών του πρώτου δικτύου, το οποίο συνεισφέρει στην απόσβεση ενέργειας. Από την άλλη, το δεύτερο δίκτυο, που δεν σπάει αρχικά, διασφαλίζει τη συνέχεια του υλικού. Αν και η απόσβεση ενέργειας εδώ είναι μεγάλη, η θραύση είναι αναντίστροφη.<sup>[27]</sup>

Έχοντας ως πρότυπο την αρχιτεκτονική που προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα της Gong το 2003 (πρώτο δίκτυο πολυηλεκτρολύτη και δεύτερο ουδέτερο πολυμερές), πολλοί ήταν οι ερευνητές που συνέθεσαν «διπλά» πλέγματα βασισμένα σε αυτή την αρχιτεκτονική.<sup>[43-46]</sup>

Οι μηχανικές ιδιότητες μιας σειράς «διπλών» πλεγμάτων, βασισμένων στο αμφοτερικό μονομερές του μεθακρυλικού σουλφοβηταϊνικού εστέρα (sulfobetaine methacrylate, SBMA), ως πρώτο δίκτυο, και στο ουδέτερο μονομερές του ακρυλαμιδίου, ως δεύτερο δίκτυο, μελετήθηκαν το 2006 από τον Georgien και την ομάδα του.<sup>[44]</sup> Συγκεκριμένα, η ομάδα αυτή μελέτησε πώς η μεταβολή της πυκνότητας διασταύρωσης του πρώτου δικτύου, της συγκέντρωσης του μονομερούς του δεύτερου δικτύου ή του χρόνου πολυμερισμού του πρώτου δικτύου μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων. Παρατηρήθηκε αύξηση της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας των «διπλών» πλεγμάτων με αύξηση της πυκνότητας διασταύρωσης του πρώτου δικτύου και μείωση της συγκέντρωσης του μονομερούς στο δεύτερο δίκτυο. Τέλος, αύξηση του χρόνου πολυμερισμού του πρώτου δικτύου οδηγεί σε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του πλέγματος.

Το 2008, η ερευνητική ομάδα του Chen αναφέρει τη σύνθεση ενός «διπλού» πλέγματος με το συνδυασμό τροποποιημένου υαλουρονικού οξέος (hyaluronic acid, HA) και PDMAAm.<sup>[47]</sup> Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό του τροποποιημένου HA φαίνεται στο Σχήμα 1.2.12. Αρχικά, οι αλυσίδες HA τροποποιήθηκαν μέσω αντίδρασης των υδροξυλίων και καρβοξυλίων του HA με μεθακρυλικό γλυκιδυλεστέρα (glycidyl methacrylate, GM). Ακολούθως, οι γραμμικές

αλυσίδες GMHA φωτοδιασταυρώθηκαν σχηματίζοντας έτσι το πρώτο δίκτυο φωτοδιασταυρωμένου υαλουρονικού οξέος, (photocross-linked hyaluronan, PHA), το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα μέσα στο οποίο παρασκευάστηκε το δεύτερο δίκτυο PDMAAm. Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων της εργασίας αυτής φανέρωσαν ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του «διπλού» πλέγματος PHA/PDMAAm μετά την ένταξη του δεύτερου δικτύου, και, πιο συγκεκριμένα, αύξηση της παραμόρφωσης θραύσης από 56 σε 87%, και της τάσης θραύσης από 0.29 MPa σε 5.25 MPa.



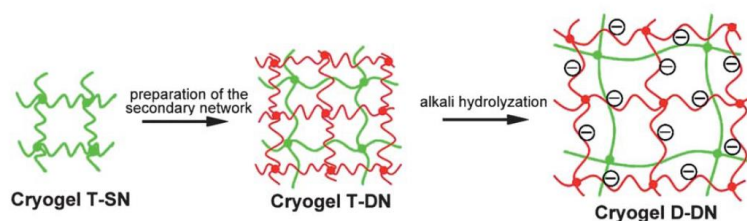
**Σχήμα 1.2.12.** Τροποποίηση του HA μέσω των υδροξυλικών του ομάδων.

Η ερευνητική ομάδα του Frank αναφέρει τη σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με την αντίθετη αρχιτεκτονική, δηλαδή το πρώτο πλέγμα να αποτελείται από τον ουδέτερο διακρυλικό διεστέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA) και το δεύτερο πλέγμα από τον ασθενή πολυηλεκτρολύτη του πολυ(ακρυλικού οξέος) (poly(acrylic acid), PAA).<sup>[48-50]</sup> Στην εργασία αυτή, μελετήθηκε η επίδραση του βαθμού ιονισμού του PAA στις μηχανικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων με πειράματα εφελκυσμού σε διαφορετικές τιμές pH. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών φανέρωσαν εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων από το βαθμό ιονισμού του PAA, και, πιο συγκεκριμένα, αύξηση της  $\sigma$  (~8 MPa) και  $E$  (~19 MPa), μέχρι και 20 φορές σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα, για τιμές pH μικρότερες του 4.7 (pK<sub>a</sub> του PAA). Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στους ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πολυμερών των δύο πλεγμάτων, των οξυγόνων του PEGDA και των πρωτονιωμένων καρβοξυλομάδων του PAA.



Λίγα χρόνια αργότερα, η ερευνητική ομάδα του Sprinks συνέθεσε τα ίδια «διπλά» πλέγματα με μεθακρυλικό εστέρα του μεθυλαιθέρα της πολυαιθυλενογλυκόλης (poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate, PPEGMA/PAA, με διαφορετική όμως τώρα τοπολογία πρώτου δικτύου (δομή κτένας), και μελέτησε κατά πόσο η μεταβολή του μήκους της ελαστικής αλυσίδας του PEGMA μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες των «διπλών πλεγμάτων».<sup>[51]</sup> Παρατηρήθηκε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών πλεγμάτων, και, συγκεκριμένα, της τάσης και παραμόρφωσης θραύσης, με αύξηση του μήκους της ελαστικής αλυσίδας του PPEGMA, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.1.

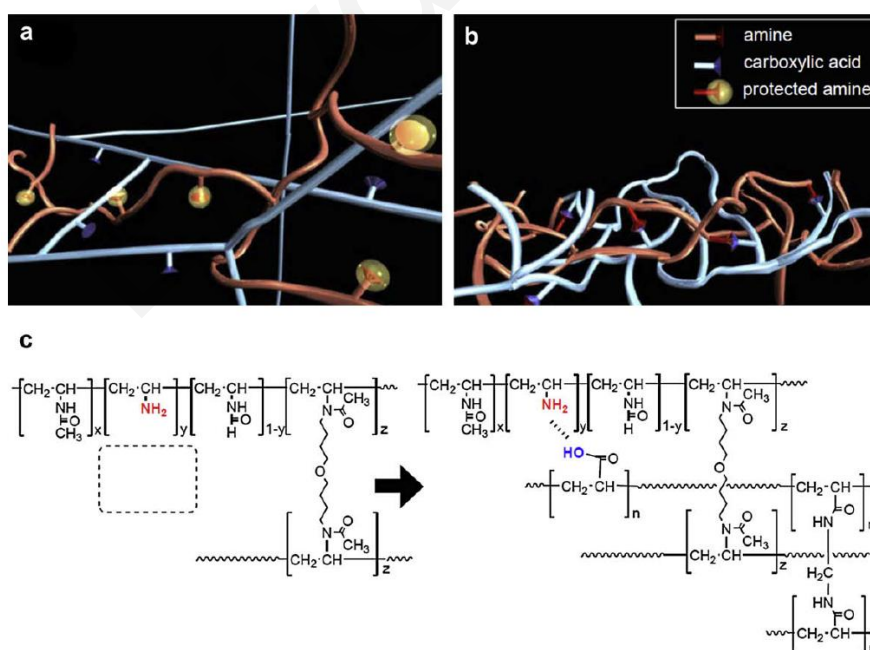
Το 2011, η ερευνητική ομάδα του Sun αναφέρει τη σύνθεση δύο «έξυπνων διπλών» πλεγμάτων, του θερμο-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος του PNIPAAm/PAAm και του θερμο-/pH-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος του PNIPAAm/PAAm-PAA.<sup>[52]</sup> Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των δύο αυτών «διπλών» πλεγμάτων φαίνεται στο Σχήμα 1.2.13. Αρχικά, έγινε σύνθεση του πρώτου θερμο-ευαίσθητου δικτύου του PNIPAAm, το οποίο εν συνεχεία εμβαπτίστηκε σε διάλυμα AAm και πολυμερίστηκε, για να δώσει το θερμο-αποκρινόμενο «διπλό» πλέγμα PNIPAAm/PAAm (T-DN). Ακολούθως, το θερμο-αποκρινόμενο αυτό «διπλό» πλέγμα υδrolύθηκε με χρήση διαλύματος NaOH, μετατρέποντας το PAAm σε PAA κατά 60%, για να δώσει το θερμο-/pH-αποκρινόμενο «διπλό» πλέγμα (D-DN) PNIPAAm/PAAm-PAA. Τόσο τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων όσο και οι μελέτες των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων αυτών επιβεβαίωσαν ότι η τροποποίηση του δεύτερου δικτύου PAAm είχε ισχυρή επίδραση στη δομή και ιδιότητες του πλέγματος. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση των μονάδων PAAm οδήγησε στο σχηματισμό ενός πιο άκαμπτου πλέγματος, και αυτό εξαιτίας των ισχυρών απωστικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων αλυσίδων του AA.



**Σχήμα 1.2.13.** Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του θερμο-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος T-DN και του θερμο-/pH-αποκρινόμενου «διπλού» πλέγματος D-DN.<sup>[52]</sup>

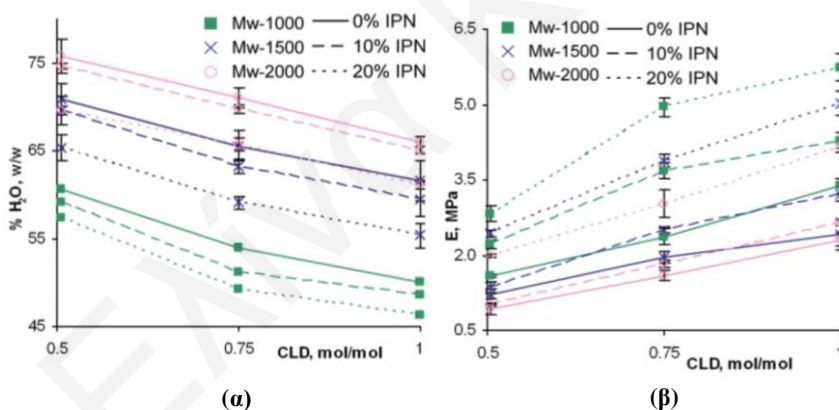
Πέραν από τις δύο προαναφερθείσες αρχιτεκτονικές «διπλών» πλεγμάτων, πολυάριθμες είναι και οι αναφορές στη βιβλιογραφία σύνθεσης «διπλών» πλεγμάτων, βασισμένων είτε σε δυο δίκτυα πολυηλεκτρολύτη <sup>[53,54]</sup> είτε σε δύο ουδέτερα δίκτυα. <sup>[55,56]</sup>

Το 2009, ο Akashi και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση του πολυβινυλοακεταμίδιο-co-πολυβινυλοφορμαμίδιο-co-πολυβινυλαμίνη/PAA [poly(N-vinylacetamide)-co-poly(N-vinyl-formamide)-co-poly(vinylamine)/PAA], ενός «διπλού» πλέγματος βασισμένου σε δύο πολυηλεκτρολύτες. <sup>[54]</sup> Αρχικά έγινε σύνθεση του πρώτου δικτύου PNVA-co-PNVF, χρησιμοποιώντας το PNVF ως πρόδρομο μόριο του PVAm και το PNVA για ενίσχυση των μηχανικών αντοχών του δικτύου. Ακολούθως, το πρώτο δίκτυο υδρολύθηκε με χρήση διαλύματος NaOH 2 M μετατρέποντας το PNVF σε PVAm κατά 83%. Τέλος, το νέο υδρολυμένο δίκτυο PNVA-co-PNVF-co-PVAm βυθίστηκε σε διάλυμα μονομερούς AA σχηματίζοντας το διπλό» πλέγμα. Στο Σχήμα 1.2.14 παρουσιάζεται η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε. Το ιδιαίτερο σε αυτήν την περίπτωση ήταν και ο σχηματισμός δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αμινομάδων του πρώτου πλέγματος και των καρβουλυξυλικών ομάδων του δεύτερου.



**Σχήμα 1.2.14.** Σχηματική αναπαράσταση και χημικές δομές (α) «διπλού» πλέγματος PNVA-co-PNVF/PAA όπου οι ομάδες αμίνης είναι προστατευμένες, (β) «διπλού» πλέγματος PNVA-co-PNVF-co-PVAm/PAA IPN σε pH=7 όπου οι ομάδες αμίνης έχουν αποπροστατευτεί, (γ) χημική αντίδραση σύνθεσης. <sup>[54]</sup>

Η ερευνητική ομάδα του Rakovsky ήταν η πρώτη ομάδα που εισήγαγε την αμφιφιλικότητα στα «διπλά» πλέγματα.<sup>[55]</sup> Οι ερευνητές της ομάδας αυτής συνέθεσαν «διπλά» πλέγματα με το πρώτο πλέγμα να αποτελείται από την υδρόφιλη PEG και το δεύτερο πλέγμα να αποτελείται από τον υδρόφοβο μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (methyl methacrylate, MMA). Στο πρώτο δίκτυο χρησιμοποιήθηκε η γλυκερόλη ως τριδραστικός διασταυρωτής, ενώ για το υδρόφοβο δίκτυο επιλέχθηκε ο διβινυλικός διαιθέρας της διαιθυλενογλυκόλης [di(ethylene glycol) divinyl ether, DEGDVE]. Συνολικά συντέθηκαν είκοσι επτά υδροπλέγματα στην εργασία αυτή, τα οποία διέφεραν ως προς το μοριακό βάρος του PEG, την πυκνότητα διασταύρωσης και το κλάσμα όγκου του υδρόφοβου πλέγματος PMMA. Τα συμπεράσματα που προέκυψαν ήταν ότι (α) η μείωση του μοριακού βάρους του PEG, (β) η αύξηση της πυκνότητας του διασταυρωτή γλυκερόλης, και (γ) η αύξηση του κλάσματος όγκου του PMMA οδηγούν σε υψηλότερες τιμές του μέτρου ελαστικότητας σε συμπίεση και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό. Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής παρουσιάζονται διαγραμματικά στο Σχήμα 1.2.15.



**Σχήμα 1.2.15.** (α) Εξάρτηση περιεκτικότητας σε νερό από την πυκνότητα διασταύρωσης (CLD). (β) Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας σε συμπίεση από την πυκνότητα διασταύρωσης (CLD). Τα σύμβολα (■), (x) και (○) αντιστοιχούν σε μοριακά βάρη του PEG ίσα με 1000, 1500, και 2000, αντίστοιχα. Οι γραμμές (—), (---), και (---) αντιστοιχούν σε κλάσμα όγκου του PMMA 0, 10 και 20%, αντίστοιχα.<sup>[55]</sup>

### 1.2.3.2 Χημικά – Φυσικά και Φυσικά – Χημικά «Διπλά» Πλέγματα

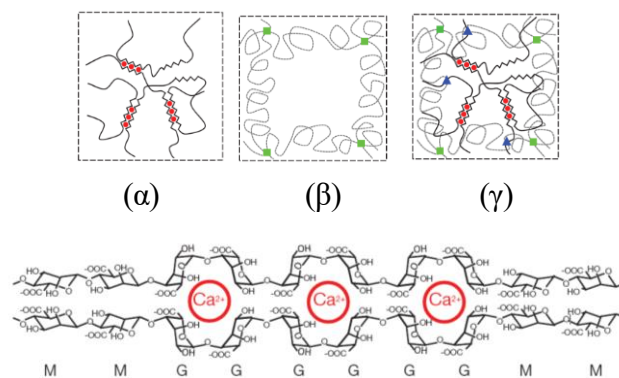
Ευάριθμα είναι τα παραδείγματα «διπλών» πλεγμάτων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή των χημικά – φυσικά<sup>[57,58]</sup> ή φυσικά – χημικά διασταυρωμένων «διπλών» πλεγμάτων.<sup>[58-61]</sup> Φυσικά υδροπλέγματα είναι εκείνα στα οποία τα πολυμερή συγκρατούνται στο πλέγμα με φυσικές αλληλεπιδράσεις, όπως ηλεκτροστατικές

αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Αν και οι μηχανικές ιδιότητες της κατηγορίας αυτής των «διπλών» πλεγμάτων είναι υποδεέστερες της πρώτης, εντούτοις οι ιδιότητες αυτές είναι αντιστρεπτές (μέχρι συγκεκριμένης παραμορφώσης) εξαιτίας των φυσικών αυτών αλληλεπιδράσεων.<sup>[42]</sup>

Το 2008, η ερευνητική ομάδα του Jiang αναφέρει τη σύνθεση ενός «διπλού» πλέγματος στο οποίο το πρώτο πλέγμα ήταν ένα χημικά διασταυρωμένο πλέγμα του μονομερούς SBMA, ενώ το δεύτερο πλέγμα ήταν ένα φυσικό πλέγμα υδατικού διαλύματος του γραμμικού πολυμερούς του PSBMA συγκέντρωσης μεγαλύτερης του 50% κ.ο.<sup>[58]</sup> Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων του «διπλού» πλέγματος PSBMA/PSBMA με πειράματα συμπίεσης, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1, φανέρωσε ενίσχυση των μηχανικών του «διπλού» πλέγματος έναντι του αντίστοιχου πρώτου, και πιο συγκεκριμένα αύξηση της τάσης θραύσης μέχρι και δύο φορές από αυτήν του πρώτου PSBMA.

Το 2010, ο DeKosky και οι συνεργάτες του παρουσίασαν τη σύνθεση ενός φυσικά-χημικά διασταυρωμένου «διπλού» πλέγματος βασισμένου στο φυσικά διασταυρωμένο πλέγμα της αγαρόζης (agarose), ως πρώτο δίκτυο, και στο χημικά διασταυρωμένο πλέγμα του PEGDA, ως δεύτερο πλέγμα.<sup>[59]</sup> Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων έδειξε ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του «διπλού» πλέγματος, και, συγκεκριμένα, της τάσης θραύσης και της επιμήκυνσης θραύσης, όπως αυτά φαίνονται και στον Πίνακα 1.1.

Ο Sun και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση ενός υπερελαστικού φυσικά-χημικά διασταυρωμένου υδροπλέγματος αλγινικού οξέος (alginate)/PAAm.<sup>[60]</sup> Συγκεκριμένα, η ομάδα αυτή εκμεταλλεύτηκε την ιδιότητα των μονάδων του γλυκουρονικού οξέος (glucuronic acid, G), που βρίσκονται στο αλγινικό οξύ, να συνδέονται μεταξύ τους μέσω ιοντικών δεσμών στην παρουσία ιόντων μετάλλου, και συνέθεσε ένα ιονικά διασταυρωμένο πρώτο πλέγμα αγαρόζης με τη βοήθεια  $Ca^{2+}$ , Σχήμα 1.2.16 (α), και ένα χημικά διασταυρωμένο δεύτερο πλέγμα PAAm, Σχήμα 1.2.16 (β). Στο «διπλό» αυτό πλέγμα, πέραν από την ιοντική διασταύρωση του πρώτου πλέγματος και την ομοιοπολική διασταύρωση του δεύτερου πλέγματος, υπήρχαν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο πλεγμάτων μεταξύ των αλυσίδων PAAm και αλγινικού οξέος, Σχήμα 1.2.16 (γ).

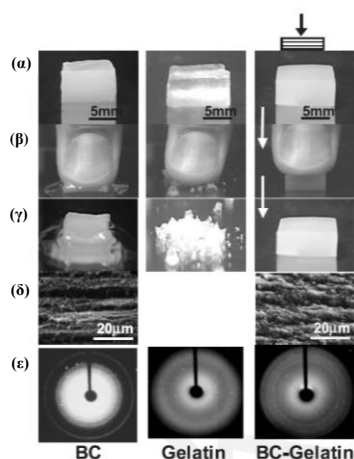


**Σχήμα 1.2.16.** (α) Σύνδεση μονάδων γλυκουρονικού οξέος μέσω ιοντικών δεσμών με τη βοήθεια κατιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ . (β) αλυσίδες PAAm οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς. (γ) «διπλό» πλέγμα αλγινικού οξέος/PAAm, πέραν από την ιοντική διασταύρωση και την ομοιοπολική διασταύρωση, αλληλεπιδράσεις υπάρχουν μεταξύ PAAm και αλγινικού οξέος. (δ) Ιοντικός δεσμός μεταξύ αλυσίδων αλγινικού οξέος και ιόντος ασβεστίου.<sup>[60]</sup>

Στη συνέχεια, μετρήθηκαν και μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες  $\epsilon_{\max}$ ,  $\sigma_{\max}$  του «διπλού» πλέγματος και των πρώτων πλεγμάτων του αλγινικού οξέος και του PAAm, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 1.1. Όταν το «διπλό» πλέγμα υποβλήθηκε σε εφελκυσμό, οι ομοιοπολικοί δεσμοί εμπόδισαν τη θραύση του υλικού, ενώ οι ιοντικοί δεσμοί έσπασαν και επανασηματίστηκαν όταν το υδροπλέγμα επανήλθε στο αρχικό του σχήμα. Η παρουσία των ιοντικών δεσμών μεταξύ του ασβεστίου και του γλυκουρονικού οξέος ενισχύουν επιπλέον τις μηχανικές ιδιότητες αφού το πλέγμα παρουσιάζει μια από τις μεγαλύτερες επιμηκύνσεις θραύσης στη βιβλιογραφία.

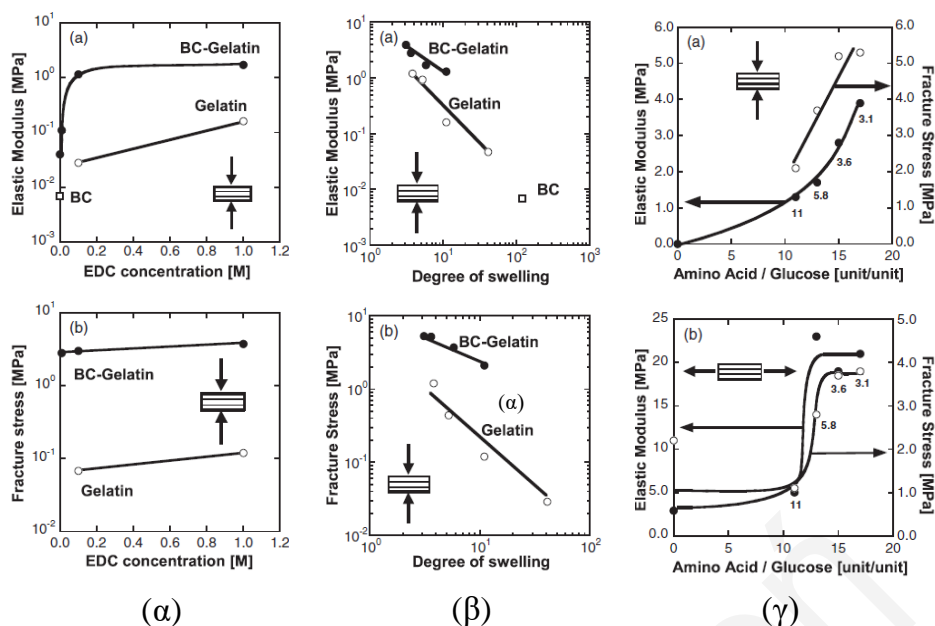
Το 2004, η ερευνητική ομάδα της Gong αναφέρει τη σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε δύο φυσικά πολυμερή, τη βακτηριακή κυτταρίνη (bacterial cellulose, BC), ένα πολυμερές που παρουσιάζει μηχανική ανισοτροπία, αφού διαθέτει υψηλό μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό κατά μήκος της κατεύθυνσης των ινών του αλλά χαμηλό μέτρο ελαστικότητας σε συμπίεση κάθετα προς τις ίνες, και τη ζελατίνη που είναι ένα εύθραυστο πολυμερές.<sup>[61]</sup> Παρόλα αυτά, επιτεύχθηκε ο σχηματισμός «διπλού» πλέγματος BC-ζελατίνης με σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων ( $E$ ,  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$ ), όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 1.1. Για παράδειγμα, στο «διπλό» πλέγμα BC-ζελατίνη 30% νερό, το μέτρο συμπίεστικότητας έφτασε μέχρι και τα 1.7 MPa, τιμή που ξεπερνά κατά 240 φορές αυτή του πρώτου πλέγματος της BC (0.007 MPa) και 11 φορές αυτή του πρώτου πλέγματος της ζελατίνης (0.16 MPa).

Η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων μελετήθηκε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) και οφειλόταν στην πλήρωση των φτωχών-αραιών στρωμάτων κυτταρίνης από το πολυμερές του δεύτερου δικτύου, ζελατίνη, καθιστώντας έτσι το πλέγμα αυτό πιο ομοιογενές. Στο Σχήμα 1.2.17 φαίνονται φωτογραφίες των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν, πριν από τη συμπίεση, κατά τη διάρκεια, και μετά από 10 λεπτά συμπίεσης, καθώς και φωτογραφίες από το SEM.



**Σχήμα 1.2.17** Φωτογραφίες του BC, της ζελατίνης και του «διπλού» πλέγματος BC-ζελατίνη (α) πριν από τη συμπίεση (β) κατά τη διάρκεια της συμπίεσης (γ) μετά από 10 λεπτά συμπίεσης (δ) φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης για BC και «διπλό» πλέγμα BC-gelatin (ε) περίθλαση ακτίνων-X.<sup>[61]</sup>

Ακολουθώντας, η ερευνητική ομάδα της Gong μελέτησε πώς η μεταβολή τριών παραμέτρων που αφορούν τη ζελατίνη μπορούν να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες του «διπλού» πλέγματος. Πρώτη παράμετρος ήταν η συγκέντρωση του διασταυρωτή (1-αιθυλο-3-(3-διμεθυλοαμινοπροπυλο)καρβοδιιμίδιο [1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide, EDC]. Παρατηρήθηκε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε συμπίεση και της τάσης θραύσης, με αύξηση της συγκέντρωσης του διασταυρωτή, Σχήμα 1.2.18 (α). Δεύτερη παράμετρος που μεταβλήθηκε ήταν ο βαθμός διόγκωσης. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση του βαθμού διόγκωσης μειωνόταν το μέτρο ελαστικότητας και η τάση θραύσης, Σχήμα 1.2.18 (β) Τέλος, η τρίτη παράμετρος που μεταβλήθηκε ήταν η αναλογία των κλασμάτων όγκου του δεύτερου δικτύου (ζελατίνης) ως προς το πρώτο δίκτυο (κυτταρίνη), η οποία συμβολίστηκε με R. Παρατηρήθηκε ότι αύξηση του R οδηγεί σε αύξηση των μηχανικών αντοχών του πλέγματος, Σχήμα 1.2.18 (γ).



**Σχήμα 1.2.18.** Επίδραση της μεταβολής (α) της συγκέντρωσης διασταυρωτή (EDC) (β) του βαθμού διόγκωσης και (γ) της αναλογίας 2<sup>ου</sup> δικτύου (ζελατίνη) ως προς το 1<sup>ο</sup> (κυτταρίνη) στην τάση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας του πρώτου πλέγματος ζελατίνης και του «διπλού» πλέγματος BC-ζελατίνης.<sup>[61]</sup>

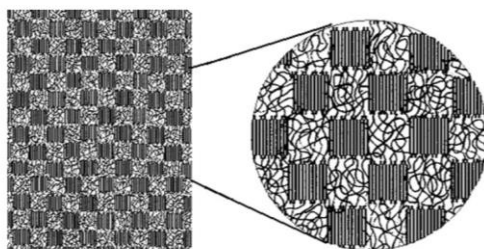
Πέραν από τα πλέγματα BC-ζελατίνης πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση ΔΠ και με άλλους πολυσακχαρίτες όπως το αλγινικό νάτριο (sodium alginate), gellan gum και ι-καραγεννάνη (i-carrageenan).

### 1.2.3.3 Φυσικά – Φυσικά «Διπλά» Πλέγματα

Τελευταία κατηγορία «διπλών» πλεγμάτων είναι αυτή των φυσικά – φυσικά διασταυρωμένων «διπλών» πλεγμάτων.

Το 2009, η ομάδα της Xu συνέθεσε το «διπλό» πλέγμα πολυ(βινυλικής αλκοόλης) (poly(vinyl alcohol), PVA) / PEG με κύκλους ψύξης απόψυξης υδατικών διαλυμάτων, λαμβάνοντας έτσι δύο φυσικά αλληλοεμπλεκόμενα πλέγματα.<sup>[62]</sup> Σχηματίστηκαν τρία «διπλά» πλέγματα, τα οποία διέφεραν ως προς τη συγκέντρωση του PEG, και ακολούθως χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μηχανική τους αντοχή ( $E$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$ ). Τα αποτελέσματα που φαίνονται στον Πίνακα 1.1 έδειξαν ότι, σε αντίθεση με το πρώτο πλέγμα, το PVA/PEG μπορούσε να υποστεί τάση μέχρι και μερικές δεκάδες MPa. Επίσης, η αύξηση της συγκέντρωσης του PEG οδήγησε σε αύξηση του μέτρου ελαστικότητας σε συμπίεση και της τάσης θραύσης. Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση του αριθμού των κύκλων ψύξης-απόψυξης στις μηχανικές ιδιότητες. Παρατηρήθηκε

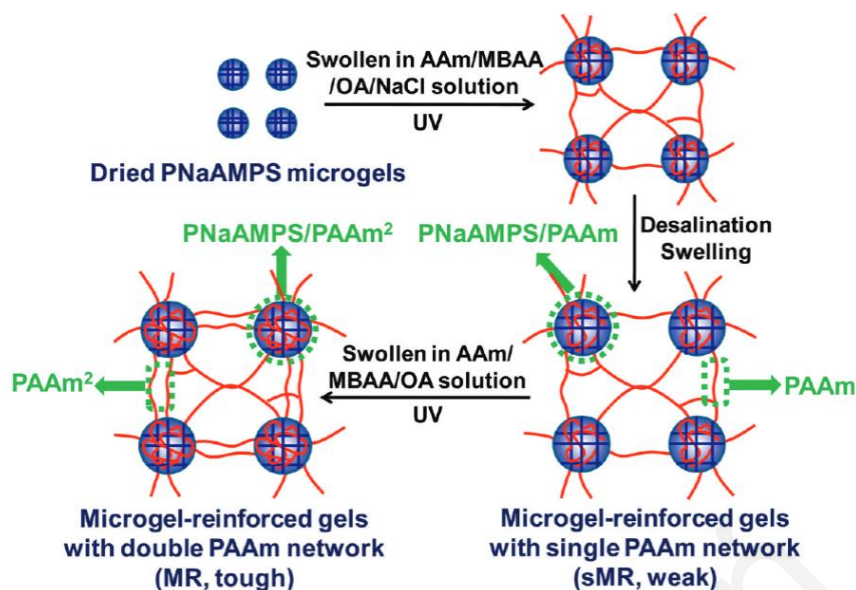
πως με αύξηση των κύκλων ψύξης-απόψυξης η τάση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας σε συμπίεση αυξάνονται. Τέλος, προτάθηκε μία πιθανή δομή του «διπλού» πλέγματος PVA/PEG και ένας μηχανισμός για τη δικαιολόγηση της υψηλής μηχανικής αντοχής. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 1.2.19, το PVA είναι ένα ετερογενές, άκαμπτο δίκτυο μικροκρυστάλλων με μεγάλες κοιλότητες στο εσωτερικό, μέσα στις οποίες κρυσταλλώνεται το PEG.



**Σχήμα 1.2.19.** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του «διπλού» πλέγματος PVA/PEG και του μηχανισμού που εμποδίζει την ανάπτυξη των ρωγμών.<sup>[62]</sup>

Βασισμένοι στην αρχή των «διπλών» πλεγμάτων, ερευνητές άρχισαν να επεκτείνουν αυτή την ιδέα προτείνοντας τη σύνθεση τριπλών πλεγμάτων. Ένα τέτοιο παράδειγμα αναφέρεται από την ερευνητική ομάδα της Gong η οποία συνέθεσε τριπλά πλέγματα PNaAMPS/ PAAm/ PAAm σε τρία στάδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.20.<sup>[63]</sup> Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση πυκνά διασταυρωμένων μικροπλεγμάτων PNaAMPS με μειωμένο βαθμό διόγκωσης (χρήση NaCl), ενώ το δεύτερο και τρίτο στάδιο ήταν δύο διαδοχικά στάδια φωτοπολυμερισμού για σχηματισμό αραιά διασταυρωμένων πλεγμάτων PAAm. Μελετήθηκαν διάφοροι παράγοντες που μπορούσαν να επηρεάσουν τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών πλεγμάτων, όπως η συγκέντρωση των μικροπλεγμάτων στο δεύτερο στάδιο, η συγκέντρωση άλατος που χρησιμοποιείται στο δεύτερο στάδιο, η πυκνότητα διασταύρωσης του δεύτερου πλέγματος και η συγκέντρωση του μονομερούς AAm στο δεύτερο και τρίτο στάδιο. Από όλες αυτές τις παραμέτρους που μελετήθηκαν, οι πιο σημαντικές παραμέτροι που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες είναι η συγκέντρωση των μικροπλεγμάτων και το κλάσμα όγκου του δεύτερου ως προς το πρώτο πλέγμα. Οι μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων που προέκυψαν από αυτή τη μελέτη ήταν συγκρίσιμες με αυτές των διπλών πλεγμάτων.





**Σχήμα 1.2.20.** Πορεία σύνθεσης των τριπλών πλεγμάτων PNaAMPS/ PAAm/ PAAm.<sup>[63]</sup>

Ακόμα ένα παράδειγμα τριπλού πλέγματος αναφέρεται από το Naficy και συνεργάτες οι οποίοι συνέθεσαν ένα τριπλό πλέγμα PEGMA/PAA/Poly (3,4-ethylenedioxythiophene).<sup>[64]</sup> Ο συνδυασμός αυτός έδωσε αγωγίμο υδρόπλεγμα με καλές μηχανικές ιδιότητες.

Δύο ακόμα παραδείγματα τριπλών πλεγμάτων αναφέρθηκαν πιο πρόσφατα από τους Okay<sup>[65]</sup> και Creton<sup>[66]</sup>, ενώ πολύ πρόσφατα έχουν παρασκευαστεί και χαρακτηριστεί τετραπλά<sup>[67]</sup> και πενταπλά πλέγματα<sup>[68]</sup>.

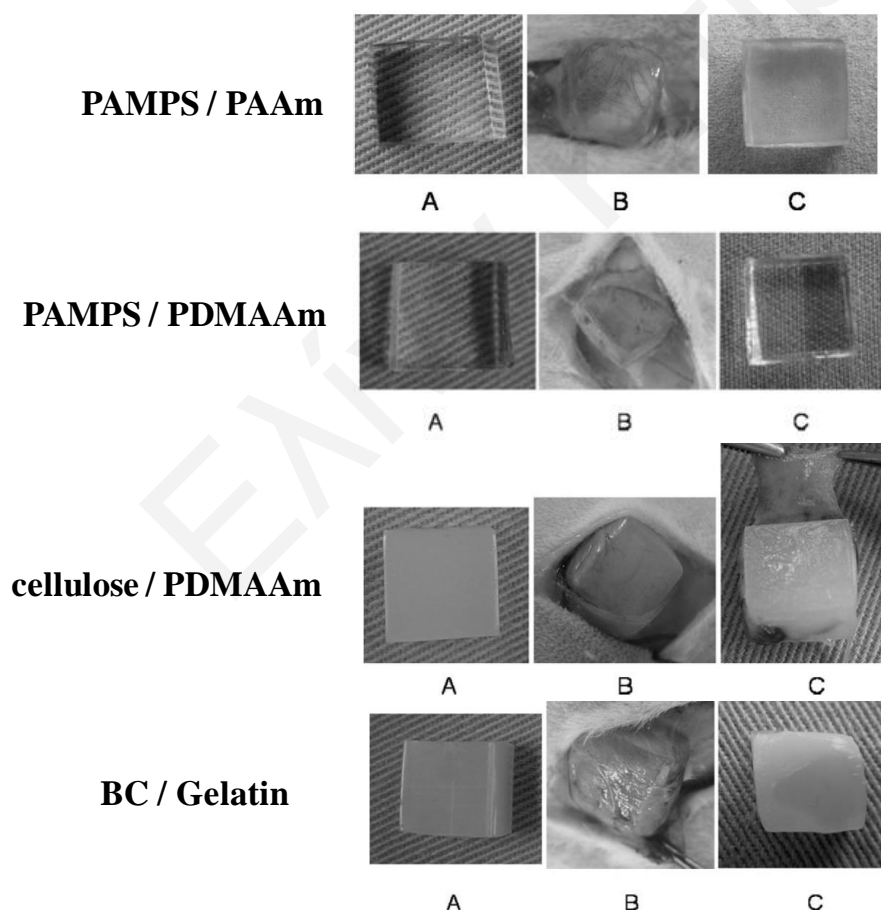
#### 1.2.4 Εφαρμογές των «Διπλών» Πλεγμάτων

Ο κύριος λόγος που ώθησε τους ερευνητές στην ανάπτυξη των «διπλών» πλεγμάτων ήταν η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των υδροπλεγμάτων ώστε να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σαν τεχνητοί χόνδροι. Η πραγματική εφαρμογή των υλικών μπορεί ακόμα να μην είναι εφικτή αλλά έχουν αρχίσει κάποιες αναγκαίες προκαταρκτικές μελέτες βιοσυμβατότητας, τοξικότητας και ανθεκτικότητας των «διπλών» πλεγμάτων στον οργανισμό.

Η Gong και συνεργάτες<sup>[69]</sup> μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες και το περιεχόμενο σε νερό τεσσάρων διαφορετικών «διπλών» πλεγμάτων πριν και μετά από εμφύτευσή τους σε κουνέλια για έξι εβδομάδες. Τα τέσσερα «διπλά» πλέγματα που μελετήθηκαν ήταν το PAMPS / PAAm, το PAMPS / PDMAAm, το cellulose / PDMAAm και το BC / ζελατίνη. Από τα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων

και μείωση του νερού για όλα τα δείγματα εκτός του BC / Gelatin όπου, η μηχανική αντοχή μειώθηκε δραματικά μετά την εμφύτευση. Έτσι το «διπλό» πλέγμα BC / Gelatin είναι το μόνο από τα τέσσερα παραδείγματα που δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εφαρμογή αυτή. Το Σχήμα 1.2.21 παρουσιάζει τα «διπλά» πλέγματα πριν και μετά την εμφύτευσή τους σε κουνέλια.

Στη συνέχεια, η ερευνητική ομάδα της Gong μελέτησε την αντίδραση μυϊκών και υποδόριων ιστών στα τέσσερα αυτά «διπλά» πλέγματα.<sup>[70]</sup> Από τα πειράματα αυτά, το PAMPS / PDMAAm παρουσίασε μόλυνση σε μέτριο βαθμό την πρώτη εβδομάδα μετά την εμφύτευση, αλλά η μόλυνση αυτή μειώθηκε αισθητά στις 4 και 6 εβδομάδες καθιστώντας το καλό υποψήφιο για την εφαρμογή αυτή. Αντίθετη συμπεριφορά επέδειξαν τα άλλα δύο πλέγματα PAMPS / PAAm και cellulose / PDMAAm στα οποία παρατηρήθηκε συνεχόμενη αύξηση της μόλυνσης των ιστών.



**Σχήμα 1.2.21.** Δείγματα των «διπλών» πλεγμάτων (A) πριν την εμφύτευση (B) έξι εβδομάδες μετά την εμφύτευση ακριβώς πριν από τη συγκομιδή τους και (C) μετά τη συγκομιδή τους.<sup>[69]</sup>

Σε ένα άλλο παράδειγμα που αναφέρεται από τον Chen και συνεργάτες<sup>[71]</sup>, χρησιμοποιήθηκε ένα «διπλό» πλέγμα το οποίο αποτελείται από δύο φυσικά πλέγματα τα οποία ήταν διασυνδεδεμένα μεταξύ τους με χημικές διασταυρώσεις. Το συγκεκριμένο «διπλό» πλέγμα, αποτελείται από τροποποιημένη χιτοσάνη (1<sup>ο</sup> συστατικό) και οξειδωμένη δεξτρίνη (2<sup>ο</sup> συστατικό), και μελετήθηκε ως προς την τοξικότητά του σε δερματικά κύτταρα και ως προς τη βιοσυμβατότητα και ανθεκτικότητα στον οργανισμό. Για τα πειράματα αυτά πραγματοποιήθηκαν εμφυτεύσεις σε ποντίκια και βρέθηκε ότι το συγκεκριμένο πλέγμα δεν είναι τοξικό, διαθέτει αντίσταση ως προς τη διάσπασή του από τον οργανισμό και προκαλεί ήπια αντίδραση από τους ιστούς.

Η ομάδα του Ta<sup>[72]</sup> μελέτησε την εφαρμογή των «διπλών» πλεγμάτων στις μεταμοσχεύσεις κερατοειδούς. Ερευνήθηκε η διαπερατότητα του «διπλού» πλέγματος PEG/PAA, από θρεπτικά συστατικά-γλυκόζη, από το υδατοειδές υγρό του ματιού στις ανάγγειες περιοχές του κερατοειδούς. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η σταθερά διάχυσης της γλυκόζης στο συγκεκριμένο «διπλό» πλέγμα σε σχέση με τον πραγματικό κερατοειδή χιτώνα. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως η σταθερά διάχυσης του «διπλού» πλέγματος είναι αρκετά κοντά στις τιμές του πραγματικού κερατοειδούς. Τέλος, κλινικές δοκιμές που έγιναν στον κερατοειδή χιτώνα κουνελιών έδειξαν υψηλή ανοχή του εμφυτεύματος σε εννέα από τις δέκα εφαρμογές σε περίοδο δεκατεσσάρων ημερών. Έτσι, τα «διπλά» πλέγματα PEG/PAA θεωρούνται ως πιθανά βιοϋλικά στις μεταμοσχεύσεις κερατοειδούς.

Ένα χρόνο αργότερα, η ίδια ομάδα<sup>[73]</sup> προχώρησε στη σύνθεση του τροποποιημένου «διπλού» πλέγματος κολλαγόνο-PEG-PAA και πραγματοποίησε τις ίδιες μετρήσεις. Με την εισαγωγή του κολλαγόνου, ήλπιζαν ότι θα είχαν καλύτερα αποτελέσματα λόγω της βιοδραστικότητάς του. Όμως τα αποτελέσματα σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν τόσο ενθαρρυντικά.

### 1.3 Θεωρητικό Υπόβαθρο

#### 1.3.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού

Σε αυτό το μέρος περιγράφονται οι μέθοδοι πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την Εργασία. Τρεις μέθοδοι πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκαν, όλες από τις οποίες αφορούσαν αλυσωτό πολυμερισμό (chain growth polymerization, προσθήκη σε διπλό δεσμό), με δύο να είναι ζωντανές / ελεγχόμενες και η τρίτη να είναι η συμβατική μέθοδος πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Οι ζωντανές / ελεγχόμενες μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP), και ο πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT, polymerization).

##### 1.3.1.1. Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών

Αυτή είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος πολυμερισμού ακόρεστων βινυλικών ενώσεων, με την οποία παρασκευάζονται τα περισσότερα εμπορικά συνθετικά πολυμερή όπως το πολυστυρένιο και το πολυ(βινυλοχλωρίδιο).<sup>[74,75]</sup> Η μέθοδος αυτή, όμως, δεν διασφαλίζει ομοιογένεια στο μέγεθος των πολυμερών, με δείκτες διασποράς μοριακών βαρών να κυμαίνονται από 1.5 μέχρι και 2.0. Το ενεργό είδος είναι ρίζα, η οποία δημιουργείται συνήθως από μόριο εκκινήτη όταν θερμανθεί γύρω στους 60 °C (θερμική εκκίνηση, θερμικός εκκινήτης) ή όταν ακτινοβοληθεί (συνήθως με υπεριώδη ακτινοβολία, φωτοεκκινήτης). Εκτός από το στάδιο της εκκίνησης κατά το οποίο παράγονται οι ρίζες (και γίνεται η προσθήκη στο πρώτο μονομερές), το κυριότερο στάδιο στη μέθοδο αυτή είναι η πρόοδος του πολυμερισμού, κατά το οποίο παράγονται τα πολυμερή με την επαναλαμβανόμενη προσθήκη της ρίζας στο διπλό δεσμό των μονομερών. Από την άλλη, υπάρχει και το στάδιο του τερματισμού με αποτέλεσμα να μην μπορεί να μεγαλώσει άλλο το πολυμερές αλλά και την αναντίστροφη καταστροφή της ρίζας. Τέλος, υπάρχει και το στάδιο της μεταφοράς της ρίζας, όπου και πάλι εμποδίζεται η αύξηση του μεγέθους του πολυμερούς, αλλά χωρίς την καταστροφή της ρίζας αφού αυτή απλώς μεταφέρεται σε άλλο είδος, συνήθως στο διαλύτη ή στο μονομερές, με πιθανότητα συμμετοχή της στον πολυμερισμό.

##### 1.3.1.2. Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας (GTP)

Αυτή η μέθοδος πολυμερισμού είναι μία ζωντανή / ελεγχόμενη μέθοδος με ενεργά είδη ανιόντα.<sup>[76-79]</sup> Σε αντίθεση όμως με τον κλασικό ανιοντικό πολυμερισμό όπου τα

ενεργά είδη είναι καρβανιόντα, στο GTP τα ενεργά είδη είναι οξυανιόντα τα οποία προέρχονται από την ενολική ομάδα. Η μέθοδος αυτή δεν οδηγεί στο σχηματισμό πολυμερών με τόσο μεγάλο μοριακό βάρος ( $1\ 000\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ ) και τόσο χαμηλό δείκτη διασποράς μοριακών βαρών (1.01) όσο ο κλασσικός ανιοντικός πολυμερισμός, και έχει ένα τυπικό άνω όριο στο μοριακό βάρος τα  $50\ 000\ \text{g mol}^{-1}$ , και δείκτη διασποράς μοριακών βαρών γύρω στο 1.10. Επιπλέον, το GTP περιορίζεται στον πολυμερισμό (μεθ)ακρυλικών πολυμερών, για τον πολυμερισμό των οποίων, όμως, ο κλασσικός ανιοντικός πολυμερισμός έχει προβλήματα. Από την άλλη, το GTP μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παρασκευή αδρομερών συμπολυμερών, με τα σημαντικά πλεονεκτήματα τη διεξαγωγή της αντίδρασης πολυμερισμού σε θερμοκρασία δωματίου (αντί τη χαμηλή θερμοκρασία των  $-78\ ^\circ\text{C}$  που απαιτεί ο ζωντανός καρβανιοντικός πολυμερισμός), τη μεγάλη ταχύτητα της αντίδρασης (10 – 15 λεπτά αντί 1 – 2 ώρες του ανιοντικού) και σε πλήρη μετατροπή μονομερούς.

### 1.3.1.3. Πολυμερισμός Μεταφοράς Αλυσίδας Μέσω Αντιστρεπτής Προσθήκης και Απόσπασης (RAFT)

Η μέθοδος πολυμερισμού RAFT είναι μία ζωντανή / ελεγχόμενη μέθοδος πολυμερισμού ριζών με την οποία μπορούν να πολυμεριστούν όλα τα μονομερή που πολυμερίζονται με συμβατικό πολυμερισμό ριζών, ακόμα και τα υδατοδιαλυτά.<sup>[80-82]</sup> Ο έλεγχος του πολυμερισμού βασίζεται στη χρήση του μορίου μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA) το οποίο αντιδρά και συνδυάζεται με τη ρίζα στο άκρο του ενεργού πολυμερούς, απενεργοποιώντας την προσωρινά και προστατεύοντάς την από τερματισμό. Η προσκόλληση του CTA στο άκρο του ενεργού πολυμερούς είναι αντιστρεπτή, με αποτέλεσμα όταν η ρίζα στο ενεργό άκρο αποκαλύπτεται να προλαβαίνει να προστίθεται σε μόρια μονομερούς και να επέρχεται έτσι πρόοδος του πολυμερισμού. Σημειώνεται ότι στη μέθοδο πολυμερισμού RAFT είναι αναγκαία η χρήση πηγής ριζών, όπως συμβαίνει και στο συμβατικό πολυμερισμό ριζών.

### 1.3.2 Μέθοδοι Επιβεβαίωσης Δομής Πολυμερών

Για την επιβεβαίωση του μεγέθους, της ομοιογένειας και της σύστασης των πολυμερών που συντέθηκαν σε αυτήν την Εργασία έγινε χρήση χρωματογραφίας μοριακού αποκλεισμού (gel permeation chromatography, GPC), και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίων ( $^1\text{H NMR}$ ). Οι δύο αυτές μέθοδοι αναλύονται πιο κάτω.

### 1.3.2.1. Χρωματογραφία Μοριακού Αποκλεισμού (GPC)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής του μοριακού βάρους ενός πολυμερούς, με ανάλυση αραιού διαλύματος του δείγματος του πολυμερούς, με διέλευση μέσω χρωματογραφικής στήλης που περιέχει πορώδη σωματίδια με τα οποία το δείγμα αλληλεπιδρά όχι προσροφητικά αλλά με μοριακό αποκλεισμό («μοριακό κοσκίνισμα»).[<sup>83</sup>] Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα μεγάλα μόρια να εκλούνται πρώτα και τα μικρά τελευταία. Η ανίχνευση του εκλούμενου δείγματος γίνεται μέσω δείκτη διάθλασης, έντασης σκεδαζόμενου φωτός, ιξώδους, ή και συνδυασμό των παραπάνω. Η προσδιορισθείσα κατανομή μοριακών βαρών χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των μέσων μοριακών βαρών (μέσου-αριθμού μοριακό βάρος,  $M_n$ , και μέσου-βάρους μοριακό βάρος,  $M_w$ ), καθώς και του δείκτη διασποράς των μοριακών βαρών ( $M_w/M_n$ ).

### 1.3.2.2. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίων (<sup>1</sup>H NMR)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την ταυτοποίηση οργανικών ουσιών και τον προσδιορισμό της σύστασης συμπολυμερών από τη χημική μετατόπιση, το εμβαδό, και τη σχάση του σήματος των κορυφών από τα πρωτόνια του δείγματος.[<sup>84</sup>] Πρωτόνια που ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες παρουσιάζουν διαφορετική χημική μετατόπιση λόγω του τοπικού μαγνητικού πεδίου που επάγει το μικροπεριβάλλον τους. Επιπλέον, το εμβαδό των κορυφών είναι ευθέως ανάλογο του πλήθους των πρωτονίων στα οποία οφείλονται.

### 1.3.3 Μέθοδοι Σκέδασης

Σε αυτό το μέρος περιγράφονται οι μέθοδοι σκέδασης που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν την Εργασία. Τρεις μέθοδοι σκέδασης χρησιμοποιήθηκαν: η σκέδαση φωτός (στατική), η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρή γωνία (small-angle X-ray scattering, SAXS), και η σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS). Όπως όλες οι φασματοσκοπικές μέθοδοι, και αυτές οι μέθοδοι βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ύλης με την ακτινοβολία (ορατό και ακτίνες X) ή με σωματίδια (νετρόνια).

### 1.3.3.1 Σκέδαση Φωτός

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για την εύρεση κυρίως του μεγέθους των πολυμερών σε αραιό διάλυμα. Το λαμβανόμενο σήμα της έντασης της σκέδασης εξαρτάται από τη διαφορά των δεικτών διάθλασης του διαλύματος του πολυμερούς και του καθαρού διαλύτη.<sup>[85,86]</sup> Υπάρχουν δύο είδη σκέδασης του φωτός, η στατική και η δυναμική. Στη στατική σκέδαση του φωτός μετριέται η μέση τιμή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, ενώ στη δυναμική η διακύμανσή της. Με τη στατική σκέδαση του φωτός μπορεί κανείς να προσδιορίσει το μοριακό βάρος του πολυμερούς ή των συσσωματωμάτων του, και, εάν η ποιότητα των δεδομένων το επιτρέπει, και τη γυροσκοπική ακτίνα καθώς και το δεύτερο συντελεστή virial. Με τη δυναμική σκέδαση του φωτός μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής διάχυσης του πολυμερούς και, από αυτόν, η υδροδυναμική ακτίνα του.

### 1.3.3.2 Σκέδαση Ακτινών X και Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (SAXS και SANS)

Οι μέθοδοι αυτές χρησιμοποιούνται για την εύρεση της δομής (μέγεθος, σχήμα, αλληλεπιδράσεις) πολυμερών σε διάλυμα (αραιό ή πυκνό), σε τήγμα ή και στη στερεά φάση.<sup>[87,88]</sup> Εδώ το λαμβανόμενο σήμα της έντασης της σκέδασης εξαρτάται από τη διαφορά των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων (στην περίπτωση του SAXS) ή των πυκνοτήτων μηκών σκέδασης των νετρονίων (neutron scattering length density, στην περίπτωση του SANS) μεταξύ διαλύτη και πολυμερούς (στην περίπτωση που το δείγμα είναι πολυμερικό διάλυμα), ή μεταξύ διαφορετικών νανοφάσεων (στην περίπτωση που το δείγμα παρουσιάζει νανοφασικό διαχωρισμό). Τυπικά μεγέθη που μπορούν να προσδιοριστούν είναι η γυροσκοπική ακτίνα, το μοριακό βάρος, καθώς και το μέγεθος, το σχήμα (σφαίρες, κύλινδροι ή λαμέλλες) και η απόσταση μεταξύ των νανοφάσεων.

### 1.3.4 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι πιο γνωστές τεχνικές για τη μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι η δοκιμή του εφελκυσμού και δοκιμή συμπίεσης.<sup>[89]</sup> Εφελκυσμός ονομάζεται η ταυτόχρονη άσκηση δύο οριζόντιων εσωτερικών, ίσων και αντιθέτων δυνάμεων στο ίδιο σώμα, που τείνουν να το επιμηκύνουν ή να το διασπάσουν. Θλίψη ονομάζεται η αντίθετη του εφελκυσμού άσκηση, δηλαδή όταν οι ίσες και αντίθετες δυνάμεις τείνουν να ελαττώσουν το μήκος του σώματος.

Το μηχάνημα εφελκυσμού προκαλεί την επιμήκυνση του υλικού με έναν σταθερό ρυθμό, και μετρά τις πιέσεις που εφαρμόζονται στο σώμα, καθώς επίσης και τις προκαλούμενες επιμηκύνσεις. Η δοκιμασία εφελκυσμού διαρκεί μικρό χρόνο και είναι καταστρεπτική εφόσον το υλικό παραμορφώνεται μόνιμα και σπάει. Η εφαρμοζόμενη πίεση και η αντίστοιχη επιμήκυνση καταγράφονται και σχεδιάζεται η λεγόμενη καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης. Παρόμοια είναι και η διαδικασία της θλίψης.

Τάση εφελκυσμού ή θλίψης ( $\sigma$ ) ορίζεται ο λόγος της δύναμης,  $F$ , που εφαρμόζεται σε μια θλιβόμενη ή εφελκυσμένη ράβδο ως προς την επιφάνεια άσκησης,  $A$ :

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{εξίσωση 3}$$

Παραμόρφωση είναι η μεταβολή του μήκους του εξεταζόμενου σώματος ανά μονάδα αρχικού μήκους του σώματος. Η μηχανική παραμόρφωση,  $\varepsilon$ , ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{εξίσωση 4}$$

όπου  $l$  το μήκος του δοκιμίου για δεδομένη τάση και  $l_0$  το αρχικό (μηδενική τάση) μήκος του δοκιμίου.

Η κλίση σε διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, στην ελαστική περιοχή Young (γραμμική περιοχή χαμηλών τάσεων), αντιπροσωπεύει το μέτρο ελαστικότητας,  $E$ . Το γραμμικό τμήμα της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης (ελαστική περιοχή) ακολουθεί το νόμο του Hooke.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{εξίσωση 5}$$

Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την ακαμψία του υλικού, δηλαδή την αντίστασή του στην ελαστική παραμόρφωση.<sup>[89,10]</sup> Το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης μέχρι το σημείο θραύσης εκφράζει την ανθεκτικότητα του δείγματος, δηλαδή την ενέργεια που απαιτείται για τη θραύση του υλικού ανά μονάδα όγκου.<sup>[89]</sup>



#### 1.4 Βιβλιογραφία

1. Gupta, P.; Vermani, K.; Garg, S. Hydrogels: from controlled release to pH-responsive drug delivery. *Drug Discov. Today* **2002**, *7*, 569-579.
2. Hoffman, A. S. Hydrogels for biomedical applications. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, *43*, 3-12.
3. Zhu, J.; Marchant, R. E. Design properties of hydrogel tissue-engineering scaffolds. *Expert Rev. Med. Devices* **2011**, *8*, 607-626.
4. Peppas, N. A.; Hilt, J. Z.; Khademhosseini, A.; Langer, R. Hydrogels in biology and medicine: from molecular principles to bionanotechnology. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1345–1360.
5. Coman, C. G.; Macsim, M. Al.; Oprea, A. M.; Hurjui, L.; Petreus, T.; Neamtu, T. Study on cellulose/chondroitin sulfate hydrogel used in drug release system. *Meditech* **2011**, *36*, 348–351.
6. Johnson, J. A.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T.; Mark, J. E. Some hydrogels having novel molecular structures. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 332-337.
7. Okumura, Y.; Ito, K. The polyrotaxane gel: a topological gel by figure-of-eight cross-links. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 485-487.
8. Haraguchi, K.; Takehisa, T. Nanocomposite hydrogels: a unique organic–inorganic network structure with extraordinary mechanical, optical, and swelling/de-swelling properties. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1120-1124.
9. Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155-1158.
10. Naficy, S.; Brown, H. R.; Razal, J. M.; Spinks, G. M.; Whitten, P. G. Progress towards robust polymer hydrogels, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1007-1025.
11. Ito, K. Novel cross-linking concept of polymer network: synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions. *Polym. J.* **2007**, *39*, 489–499.
12. Haragushi, K. Nanocomposite hydrogels. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2007**, *11*, 47-54.
13. Tsukeshiba, H.; Huang, M.; Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Kuwabara, R.; Tanaka, Y.; Furukawa, H.; Osada, Y.; Gong, J. P. Effect of polymer entanglement on

- the toughening of double network hydrogels *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16304-16309.
14. Tanaka, Y.; Kuwabara, R.; Na, Y.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11559-11562.
  15. Na, Y.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Sumiyoshi, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. Necking phenomenon of double-network gels *Macromolecules* **2006**, *39*, 4641-4645.
  16. Huang, M.; Furukawa, H.; Tanaka, Y.; Nakajima, T.; Osada, Y.; Gong, J. P. Importance of entanglement between first and second components in high-strength double network gels. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6658-6664.
  17. Tanaka, Y.; Kuwabara, R.; Na, Y.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11559-11562.
  18. Yu, Q. M.; Tanaka, Y.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Direct Observation of damage zone around crack tips in double-network gels. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3852-3855.
  19. Gong, J. P. Why are double network hydrogels so tough?. *Soft Matter* **2010**, *6*, 2583-2590.
  20. Chen, Q.; Chen, H.; Zhu, L.; Zheng, J. Fundamentals of double network hydrogels. *J Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 3654-3676.
  21. Haque, Md. A.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials. *Polymer* **2012**, *53*, 1805-1822.
  22. Yasuda, K.; Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Nakayama, A.; Tanabe, Y.; Kondo, E.; Ueno, M.; Osada, Y. Biomechanical properties of high-toughness double network hydrogels. *Biomaterials* **2005**, *26*, 4468-4475.
  23. Na, Y.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Sumiyoshi, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. Necking phenomenon of double-network gels. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4641-4645.
  24. Kawauchi, Y.; Tanaka, Y.; Furukawa, H.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Osada, Y.; Gong, J. P. Brittle, ductile, paste-like behaviors and distinct

- necking of double network gels with enhanced heterogeneity. *J Phys Conf Ser* **2009**, *184*, 012016.
25. Tanaka, Y.; Kawauchi, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Okajima, T.; Gong, J. P. Localized Yielding Around Crack Tips of Double-Network Gels *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 1514-1520.
26. Na, Y. H.; Kurokawa, T.; Katsuyama, Y.; Tsukeshiba, H.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Okabe, S.; Karino, T.; Shibayama, M. Structural characteristics of double network gels with extremely high mechanical strength. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5370-5374.
27. Webber, R. E.; Creton, C; Large strain hysteresis and mullins effect of tough double-network hydrogels *Macromolecules* **2007**, *40*, 2919-2927.
28. Tominaga, T.; Sano, K. I.; Kikuchi, J.; Mitomo, H.; Ijio, K.; Osada, Y. Hydrophilic double-network polymers that sustain high mechanical modulus under 80% humidity. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 432-436.
29. Liang, S.; Hu, J.; Wu, Z. L.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Toughness enhancement and stick-slip tearing of double-network hydrogels in poly(ethylene glycol) solution. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4758-4763.
30. Furukawa, H.; Kuwabara, R.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Na, Y. H.; Osada, Y.; Gong, J. P. Tear velocity dependence of high-strength double network gels in comparison with fast and slow relaxation modes observed by scanning microscopic light scattering. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7173-7178.
31. Okumura, K.; Toughness of double elastic networks *Europhys. Lett.* **2004**, *67*, 470-476.
32. Brown, H. R.; A model of the fracture of double network gels. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3815-3818.
33. Tanaka, Y. A local damage model for anomalous high toughness of double-network gels *EPL* **2007**, *78*, 56005.
34. Na, Y.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Sumiyoshi, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. Necking phenomenon of double-network gels *Macromolecules* **2006**, *39*, 4641-4645.

35. Tanaka, Y.; Kuwabara, R.; Na, Y.; Kurokawa, T.; Gong, J. P.; Osada, Y. Determination of fracture energy of high strength double network hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11559-11562.
36. Tanaka, Y.; Kawauchi, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Okajima, T.; Gong, J. P.; Localized yielding around crack tips of double-network gels *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1514-1520.
37. Liang, S.; Wu, Z. L.; Hu, J.; Kurokawa, T.; Yu, Q. M.; Gong, J. P. Direct observation on the surface fracture of ultrathin film double-network hydrogels *Macromolecules* **2011**, *44*, 3016-3020.
38. Tanaka, Y.; Kawauchi, Y.; Kurokawa, T.; Furukawa, H.; Okajima, T.; Gong, J. P.; Localized yielding around crack tips of double-network gels *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1514-1520.
39. Tominaga, T.; Tirumala, V. R.; Lina, E. K.; Gong, J. P.; Furukawa, H.; Osada, Y.; Wu, W.-L. The molecular origin of enhanced toughness in double-network hydrogels: A neutron scattering study *Polymer* **2007**, *48*, 7449-7454.
40. Shestakova, P.; Willem, R.; Vassileva, E. Elucidation of the chemical and morphological structure of double-network (DN) hydrogels by high-resolution magic angle spinning (HRMAS) NMR spectroscopy *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 14867-14877.
41. Nakajima, T.; Furukawa, H.; Tanaka, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y.; Gong, J. P. True chemical structure of double network hydrogels. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2184-2189.
42. Chen, Q.; Chen, H.; Zhu, L.; Zheng, J. Engineering of tough double network hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 1022-1036.
43. Kamenova, I.; Harass, M.; Lehmann, B.; Friedrich, K.; Ivanov, I.; Georgiev, G. Swelling of the zwitterionic copolymer networks and dehydration of their hydrogels. *Macromol Symp* **2007**, *254*, 122-127.
44. Georgiev, G.; Dyankova, K.; Vassileva, E.; Friedrich, K.; Synthesis and some mechanical properties of polysulfobetaine-polyacrylamide double networks. *E-polymers* **2006**, *54*, 1-12.

45. Lee, W.; Lu, H. C.; Synthesis and swelling behavior of thermosensitive IPN hydrogels based on sodium acrylate and N-isopropyl acrylamide by a two step method. *J Appl Polym Sci* **2013**, *127*, 3663-3672.
46. Wang, J.; Han, Y. Tuning the stop bands of inverse opal hydrogels with double network structure by controlling the solvent and pH. *J Colloid Interf Sci* **2011**, *353*, 498-505.
47. Weng, L.; Gouldstone, A.; Wu, Y.; Chen, W. Mechanically strong double network photocrosslinked hydrogels from *N,N*-dimethylacrylamide and glycidyl methacrylated hyaluronan. *Biomaterials* **2008**, *29*, 2153-2163.
48. Myung, D.; Koh, W.; Ko, J.; Hu, Y.; Carrasco, M.; Noolandi, J.; Ta, C. N.; Frank C. W. Biomimetic strain hardening in interpenetrating polymer network hydrogels. *Polymer* **2007**, *48*, 5376-5387.
49. Myung, D.; Waters, D.; Wiseman, M.; Duhamel, P. E.; Noolandi, J.; Ta, C. N.; Frank C. W. Progress in the development of interpenetrating polymer network hydrogels. *Polym Adv Technol* **2008**, *19*, 647-657.
50. Waters, D.J; Engberg, K.; Houben P. R; Ta C. N; Jackson, A. J.; Toney, M. F.; Frank C. W. Structure and mechanism of strength enhancement in interpenetrating polymer network hydrogels. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5776-5787.
51. Naficy, S.; Razal J. M.; Whitten P. G.; Wallace G. G.; Spinks G. M.; A pH-sensitive, strong double-network hydrogel: poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylates-poly(acrylic acid). *J Polym Sci Part B Polym Phys* **2012**, *50*, 423-430.
52. Zhao, Q.; Sun, J.; Wu, X.; Lin, Y. Macroporous double-network cryogels: formation mechanism, enhanced mechanical strength and temperature/pH dual sensitivity. *Soft Matter* **2011**, *7*, 4284-4293.
53. Qin, X. P; Zhao, F.; Feng, S. Y. Preparation of Microgel composite hydrogels by polymer post-crosslinking method. *Express Polym. Lett.* **2011**, *5*, 460-469.
54. Ajiro, H.; Takemoto, Y.; Asoh, T.; Akashi, M.; Novel polyion complex with interpenetrating polymer network of poly(acrylic acid) and partially protected poly(vinylamine) using *N*-vinylacetamide and *N*-vinylformamide. *Polymer* **2009**, *50*, 3503-3507.

55. Rakovsky, A.; Marbach, D.; Lotan, N.; Lanir, Y. Poly(ethylene glycol)-based hydrogels as cartilage substitutes: synthesis and mechanical characteristics *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 390–401.
56. Haque, M. A.; Kurokawa, T.; Kamita, G.; Yue, Y.; Gong, J. P. Rapid and reversible tuning of structural color of a hydrogel over the entire visible spectrum by mechanical stimulation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5200-5207.
57. Wang, X.; Wang, H.; Brown, H. R. Jellyfish gel and its hybrid hydrogels with high mechanical strength. *Soft Matter*, 2011, *7*, 211-219.
58. Zhang, Z.; Chao, T.; Jiang, S. Physical, chemical, and chemical-physical double networks of zwitterionic hydrogels. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 5327-5332.
59. DeKosky, B. J.; Dormer, N. H.; Ingavle, G. C.; Roatch, C. H.; Lomakin, J.; Detamore, M. S.; Gehrke, S. H. Hierarchically designed agarose and poly(ethylene glycol) interpenetrating network hydrogels for cartilage tissue engineering. *Tissue Eng.* **2010**, *16*, 1533-1542.
60. Sun, J. Y.; Zhao, X.; Illeperuma, W. R. K.; Chaudhuri, O.; Oh, K. H.; Mooney, D. J.; Vlassak, J. J.; Suo, Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature* **2012**, *489*, 133-136.
61. Nakayama, A.; Kakugo, A.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Takai, M.; Erata, T.; Kawano, S.; High mechanical strength double-network hydrogel with bacterial cellulose. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1124-1128.
62. Zhang, X.; Guo, X.; Yang, S.; Tan, S.; Li, X.; Dai, H.; Yu, X.; Zhang, X.; Weng, N.; Jian, B.; Xu, J.; Double-network hydrogel with high mechanical strength prepared from two biocompatible polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 3063–3070.
63. Hu, J.; Kurokawa, T.; Hiwatashi, K.; Nakajima, T.; Wu, Z. L.; Liang, S. M.; Gong, J. P. Structure optimization and mechanical model for microgel-reinforced hydrogels with high strength and toughness. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5218-5228.
64. Naficy, S.; Razal, J. M.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Whitten, P. G. Electrically conductive, tough hydrogels with pH sensitivity. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3425-3433.

65. Argun, A.; Can, V.; Altun, U.; Okay, O. Nonionic double and triple network hydrogels of high mechanical stress. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6430–6440.
66. Ducrot, E.; Chen, Y.; Bulters, M.; Sijbesma, R. P.; Creton, C. Toughening elastomers with sacrificial bonds and watching them break. *Science* **2014**, *344*, 186 – 189.
67. Shams Es-haghi, S.; Weiss, R. A. Fabrication of tough hydrogels from chemically cross-linked multiple neutral networks. *Macromolecules* **2016**, *49*, 8980 – 8987.
68. Panteli, P. A.; Patrickios, C. S. Complex hydrogels based on multiply interpenetrated polymer networks: enhancement of mechanical properties via network multiplicity and monomer concentration. *Macromolecules* **2018**, *51*, 7533 – 7545.
69. Azuma, C.; Yasuda, K.; Tanabe, Y.; Taniguro, H.; Kanaya, F.; Nakayama, A.; Chen, Y. M.; Gong, J. P.; Osada, Y. Biodegradation of high-toughness double network hydrogels as potential materials for artificial cartilage. *J. Biomed. Mater. Res.* **2007**, *81A*, 373-380.
70. Tanabe, Y.; Yasuda, K.; Azuma, C.; Taniguro, H.; Onodera, S.; Suzuki, A.; Chen, Y. M.; Gong, J. P.; Osada, Y.; Biological responses of novel high-toughness double network hydrogels in muscle and the subcutaneous tissues. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2008**, *19*, 1379-1387.
71. Zhang, H.; Qadeer, A.; Chen, W. In situ gelable interpenetrating double network hydrogel formulated from binary components: thiolated chitosan and oxidized dextran. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1428-1437.
72. Myung, D.; Farooqui, N.; Waters, D.; Schaber, S.; Koh, W.; Carrasco, M.; J. Noolandi, Frank, C. W.; Ta, C. N.; Glycose-permeable interpenetrating polymer network hydrogels for corneal implant applications: a pilot study *Curr. Eye Res.* **2008**, *33*, 29-43.
73. Myung, D.; Farooqui, N.; Zheng, L. L.; Koh, W.; Carrasco, M.; Noolandi, J.; Cochran, J. R.; Frank, C. W.; Ta, C. N. Bioactive interpenetrating polymer network hydrogels that support corneal epithelial wound healing *J Biomed. Mater. Res. A* **2009**, *90*, 70-81.

74. Allcock, H. R.; Lampe, F. W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1990, Ch. 3, 46-63.
75. Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 2<sup>η</sup> Έκδ., Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000, Κεφ. 3, 61-104.
76. Webster, O. W. The discovery and commercialization of group transfer polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2855-2860.
77. 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.
78. 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 organosilicon initiators. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
79. Allcock, H. R.; Lampe, F. W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2<sup>nd</sup> Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1990, Ch. 4, 64-82.
80. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: The RAFT process. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
81. Moad, G. RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) crosslinking (co)polymerization of multi-olefinic monomers to form polymer networks. *Polym. Int.* **2015**, *64*, 15-24.
82. Moad, G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 177-219.
83. Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 2<sup>η</sup> Έκδ., Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000, Κεφ. 8, 255-257.
84. McMurry, J. *Οργανική Χημεία*, 6<sup>η</sup> Έκδ., Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2007, Κεφ. 13, 559-610.
85. Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 2<sup>η</sup> Έκδ., Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000, Κεφ. 8, 233-261.
86. Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998, Ch. 1, 1-23.



87. Παναγιώτου, Κ. *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, 2<sup>η</sup> Έκδ., Πήγασος, Θεσσαλονίκη, 2000, Κεφ. 8, 233-261.
88. Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998, Ch. 1, 1-23.
89. [www.ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl](http://www.ikaros.teipir.gr/phyche/Subjects/Routoulas/Petyl)

Ελίνα Κιτιροή

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό των ουσιών, τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων, με όλες τις μεθόδους πολυμερισμού, ήταν: τα υδρόφιλα μονομερή μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA), 2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλο-προπανο-σουλφονικό οξύ (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, AMPS), 2-μεθακρυλοϋλοξαιθυλο φωσφορυλοχολίνη (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine, MPC), ακρυλικός 2-υδροξαιθυλεστέρας (2-hydroxyethyl acrylate, HEA), 4-βινυλοβενζοσουλφονικό οξύ (sodium 4-vinylbenzenesulfonate, SVBS), *N,N*-διμεθυλακρυλαμίδιο (*N,N*-dimethylacrylamide, DMAAm) και το ακρυλαμίδιο (acrylamide, AAm), τα υδρόφοβα μονομερή μεθακρυλικός δωδεκυλεστέρας (lauryl methacrylate, LauMA), μεθακρυλικός 2-αιθυλεξυλεστέρας (2-ethylhexyl methacrylate, EHMA) και ακρυλικός *n*-βουτυλεστέρας (*n*-butyl acrylate, *n*-BuA), οι διασταυρωτές διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA ή E), *N,N'*-μεθυλενο-δισακρυλαμίδιο (*N,N'*-methylenebisacrylamide, MBAAm) και η διακρυλική 1,6-εξανοδιόλη (1,6-hexanediol diacrylate, HexDA ή H), ο φωτοεκκινητής 2-οξογλουταρικό οξύ (2-oxoglutaric acid, OA), οι θερμικοί εκκινητές διυδροχλωρική 2,2'-αζωδισ(2-μεθυλοπροπιοναμιδίνη) (2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride, AAPH) και 2,2'-αζωδισ(ισοβουτυλονιτρίλιο) (2,2'-azobis(isobutylnitrile), AIBN) και ο μονοδραστικός εκκινητής 1-μεθοξυ-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)-2-μεθυλο προπένιο (1-methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methyl-1-propene, MTS), ο παρεμποδιστής ένυδρη 2,2-διφαινυλο-1-1-πικρυλνυδραζύλη (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate, DPPH) και το ξηραντικό υδρίδιο του ασβεστίου (calcium hydride, CaH<sub>2</sub>). Όλα τα αντιδραστήρια, με εξαίρεση το HEA και το AIBN, αγοράστηκαν από την εταιρεία Aldrich Γερμανίας. Το HEA αγοράστηκε από την TCI Europe Βελγίου, ενώ το AIBN από τη Merck Γερμανίας.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των τεσσάρων εκκινητών 1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο)κυκλοεξάνιο (1,4-bis(methoxytrimethylsiloxymethylene, MTSCH), 2-δωδεκυλοθειοκαρβονυλο θειοϋλθιο-2-μεθυλοπροπανοϊκό οξύ [2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)-2-methylpropanoic acid, DMPA],  $\alpha,\omega$ -δισ(2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ) θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξυ-πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο) [α,ω-bis(2-(((dodecylthio)carbon thioyl)thio)-2-methylpropanoyl)-poly(dimethylsiloxane), MacroPDMS] και του 1'-(2-((2-

(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλο προπανοϋλ)οξυ) αιθυλ)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυράνιο-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκού εστέρα [(1'-(2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)-2-methylpropanoyl)oxy) ethyl)-3',3'-dimethyl-6-nitrospiro [chromene-2,2'-indolin]-8-yl)methyl-2-(((dodecylthio)carbonothioyl)thio)-2-methyl propanoate, MS] ήταν: η δισοπροπυλαμίνη, διάλυμα 2.07 M του κ-βουτυλολιθίου σε εξάνιο, ο 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας, το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο, η δωδεκανοθειόλη, ο διθειάνθρακας, το 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονικό οξύ, το α,ω-δισ(υδροξυαιθυλο)-πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο), η 4-διμεθυλαμινοπυριδίνη, το *N,N'*-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμίδιο, η 2,3,3-τριμεθυλο-3*H*-ινδόλη, η 2-ιωδοαιθανόλη και η 3-υδροξυμεθυλο-5-νιτροσαλικυλική αλδεϋδη.

Για τη μέθοδο GTP, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF) το οποίο αγοράστηκε από τη Fisher Scientific Ηνωμένου Βασιλείου και χρησιμοποιήθηκε και σαν κινητή φάση στη χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (gel permeation chromatography, GPC). Το μεταλλικό νάτριο και κάλιο που χρησιμοποιήθηκαν για την ξήρανση του THF αγοράστηκαν από τη Fluka Γερμανίας.

Για τη μέθοδο RAFT χρησιμοποιήθηκαν σαν διαλύτες το *N,N*-διμεθυλφορμαμίδιο (*N,N*-dimethylformamide, DMF), το 1,4-διοξάνιο (1,4-dioxane) και το νερό. Για τη μέθοδο ελευθέρων ριζών, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το νερό.

Τέλος, ως διαλύτες για τη φασματοσκοπία NMR χρησιμοποιήθηκαν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), το δευτεριωμένο νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και το δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο ( $d_6$ -DMSO).

## 2.2 Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτών, Εκκινητών και Διαλυτών του Πολυμερισμού

Τα μονομερή DMAEMA, LauMA, EHMA, DMAAm, HEA, n-BuA και οι διασταυρωτές EGDMA και HexDA, διοχετεύθηκαν δύο φορές δια μέσου γυάλινων στηλών οι οποίες περιείχαν βασική αλούμινα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) με σκοπό την απομάκρυνση του παρεμποδιστή του πολυμερισμού και τυχόν όξινων ακαθαρσιών. Ακολούθως, τόσο στα μονομερή όσο και στους διασταυρωτές προστέθηκε μικρή ποσότητα ξηραντικού  $\text{CaH}_2$  και παρεμποδιστή DPPH, για την απομάκρυνση κάθε ίχνους υγρασίας και την αποτροπή πιθανού θερμικού πολυμερισμού, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, έγινε ανάδευση για τρεις μέρες για πλήρη

εξουδετέρωση της υγρασίας. Τέλος, τα αντιδραστήρια αυτά φυλάχθηκαν στο ψυγείο, και πριν από τη χρήση τους αποστάχθηκαν υπό κενό. Η ίδια διαδικασία ξήρανσης με χρήση  $\text{CaH}_2$  ακολουθήθηκε και για τους διαλύτες του πολυμερισμού RAFT. Το υδρόφιλο μονομερές AAm ανακρυσταλλώθηκε με διαλύτη χλωροφόρμιο και ο υδρόφιλος διασταυρωτής MBAAm με αιθανόλη.

Το THF, το οποίο αποτελεί το διαλύτη για τους πολυμερισμούς GTP, 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. Η απόσταξη επαναλαμβάνεται δύο φορές έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη καθαρότητα του διαλύτη. Οι εκκινητές του πολυμερισμού GTP αποστάχθηκαν πριν από τη χρήση τους, δεν περάστηκαν όμως από στήλη βασικής αλούμινας ούτε προστέθηκε σε αυτούς  $\text{CaH}_2$  για να αποφευχθεί τυχόν υδρόλυσή τους. Ο καταλύτης και πάλι του GTP, το TBABB, τοποθετήθηκε υπό κενό το βράδυ πριν από τον πολυμερισμό για πλήρη ξήρανση του.

### **2.3 Σύνθεση και Απομόνωση Εκκινητών και Μορίων Μεταφοράς Αλυσίδας**

#### **2.3.1 Σύνθεση Διδραστικού Εκκινητή του GTP 1,4-Δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) Κυκλοεξανίου (MTSCH)**

Η σύνθεση του διδραστικού εκκινητή για το GTP, MTSCH, έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.<sup>[1]</sup> Συγκεκριμένα, σε δίκαιμη σφαιρική φιάλη των 250 mL, η οποία βρισκόταν υπό ατμόσφαιρα αργού, προστέθηκαν 45 mL φρεσκοαποσταγμένου THF. Κατόπιν, προστέθηκαν 12.56 mL (9.07 g, 0.08965 mol) δισοπροπυλαμίνης. Το σύστημα ψύχθηκε στους 0 °C αφού τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 39 mL διαλύματος κ-βουτυλολιθίου 2.07 M (0.081 mol) σε εξάνιο σε εξισορροπητική χοάνη, η οποία ήταν ενωμένη με το δεύτερο στόμιο της σφαιρικής φιάλης και προστέθηκαν στάγδην στη φιάλη της αντίδρασης. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 90 λεπτά. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, η φιάλη τοποθετήθηκε σε Dewar στους -78 °C, και προστέθηκαν 7.0 mL (7.77 g, 0.0389 mol) 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστερά. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 120 λεπτά στους -78 °C. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 11.33 mL (9.74 g, 0.0896 mol) τριμεθυλοχλωροσιλανίου και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλα 120 λεπτά. Τέλος, με τη βοήθεια μικροφίλτρων σύριγγας έγινε απομάκρυνση του παραπροϊόντος LiCl, και εν συνεχεία, εξάτμιση του διαλύτη καθώς και της περίσσειας του τριμεθυλοχλωροσιλανίου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα έδωσε τον καθαρό εκκινητή MTSCH, που είχε τη μορφή υποκίτρινου ελαιώδους υγρού, και ο οποίος

καθαρίστηκε περαιτέρω με απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία 90 °C. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ -NMR.

### 2.3.2 Σύνθεση Μορίου Μεταφοράς Αλυσίδας RAFT 2-Δωδεκυλοθειοκαρβονυλο θειοϋλθειο-2-μεθυλοπροπανοϊκού Οξέος (DMPA)

Η σύνθεση του μορίου μεταφοράς αλυσίδας για το RAFT έγινε ακολουθώντας τη βιβλιογραφία.<sup>[2]</sup> Συγκεκριμένα, σε σφαιρική φιάλη των 250 mL μεταφέρθηκαν 8.39 g φωσφορικού καλίου (39.52 mmol), 9.5 mL δωδεκανοθειόλης (8 g, 39.52 mmol) και 50 mL ακετόνης. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 6.5 mL διθειάνθρακα (107.79 mmol) και το διάλυμα έγινε κίτρινο. Μετά από πάροδο 30 λεπτών, προστέθηκαν στο σύστημα 6 g 2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονικού οξέος (35.93 mmol) και το μίγμα αναδεύτηκε για άλλες 24 ώρες. Ακολούθησε διήθηση, και το κίτρινο στερεό που σχηματίστηκε διαλύθηκε σε 1 M HCl και εκχυλίστηκε με DCM. Οι οργανικές φάσεις συμπυκνώθηκαν και ξηράνθηκαν χρησιμοποιώντας θειικό μαγνήσιο. Ακολούθως, για τον καθαρισμό του προϊόντος πραγματοποιήθηκε χρωματογραφία στήλης με μίγμα διαλυτών εξανίου : οξικού αιθυλεστέρα σε αναλογία 90 : 10 αντίστοιχα. Το προϊόν της χρωματογραφίας συμπυκνώθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και ξηράνθηκε με χρήση του φούρνου κενού. Τέλος, το μόριο μεταφοράς αλυσίδας απομονώθηκε σαν κίτρινο στερεό με απόδοση 53.4%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ -NMR.

### 2.3.3 Σύνθεση Μακρομορίου Μεταφοράς Αλυσίδας-MacroPDMS

Η σύνθεση του μακρομορίου μεταφοράς αλυσίδας-MacroPDMS επιτεύχθηκε έπειτα από αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ του  $\alpha,\omega$ -δισ(υδροξυαιθυλο)-πολυ(διμεθυλο-σιλοξανίου) και περίσσειας DMPA σε ξηρό DCM. Συγκεκριμένα, σε σφαιρική φιάλη που περιείχε μαγνήτη ανάδευσης, μεταφέρθηκαν 7 g  $\alpha,\omega$ -δισ(υδροξυαιθυλο)-πολυ(διμεθυλοσιλοξανίου) (7.14 mL, 1.25 mmol), 3.63 g DMPA (10 mmol) και 0.1527 g (1.25 mmol) 4-διμεθυλαμινοπυριδίνης, και ακολούθως διαλύθηκαν σε 12.6 mL ξηρό DCM. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στάγδην 12.6 mL διάλυμα 20% w/w *N,N'*-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου σε ξηρό DCM, και αφέθηκε υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το στερεό άλας της δικυκλοεξυλουρίας που σχηματίστηκε απομακρύνθηκε με διήθηση, και μετά ακολούθησε διαπίδυση (dialysis) διαλύματος μεθανόλης : τολουολίου (90:10 v/v) δια μέσου μεμβράνης πόρων για την απομάκρυνση της περίσσειας του DMPA. Καθαρό MacroPDMS

λήφθηκε με απόδοση 51.1% (4 g) έπειτα από εξάτμιση του διαλύτη υπό κενό, και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$ -NMR, και με χρωματογραφία GPC.

#### 2.3.4 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμου Διδραστικού Εκκινητή του Πολυμερισμού RAFT του Σπιροπυρανίου: (1'-(2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξύ) αιθυλ)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυράνιο-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκός εστέρας (MS ή MacroSpiropyran)

Η σύνθεση του φωτοαποκρίσιμου διδραστικού εκκινητή του πολυμερισμού RAFT MS, πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα στάδια. Το πρώτο στάδιο<sup>[3]</sup> περιλαμβάνει μια αντίδραση τεταρτοταγοποίησης (quaternization) του ατόμου του αζώτου με τη 2-ιωδοαιθανόλη, για το σχηματισμό του 2-υδροξυαιθυλο-2,3,3-τριμεθυλο-3H-ινδολικού ιόντος του ιωδίου (**1**), η οποία πραγματοποιήθηκε όπως περιγράφεται πιο κάτω. Σε σφαιρική φιάλη που περιείχε μαγνήτη ανάδευσης, μεταφέρθηκαν 2 g 2,3,3-τριμεθυλο-3H-ινδόλης (12.6 mmol), 2.60 g 2-ιωδοαιθανόλης (15.1 mmol, 1.18 mL) και 21 mL ξηρό τολουόλιο. Ακολούθως, το μίγμα αναδεύτηκε και αφέθηκε κάτω από αναρροή και συνεχή ροή αργού. Μετά από 24 h, το μίγμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και ακολούθως ψύχθηκε στους 0 °C. Το σχηματιζόμενο ίζημα απομονώθηκε με διήθηση υπό κενό και εκπλύθηκε με μικρή ποσότητα ψυχρού μίγματος Et<sub>2</sub>O/EtOH (98:2). Καθαρό προϊόν (**1**) λήφθηκε σε απόδοση 95% (4.00 g), και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Στο δεύτερο στάδιο<sup>[3]</sup> σε σφαιρική φιάλη που περιείχε μαγνήτη ανάδευσης, μεταφέρθηκαν τα 4 g του (**1**) (12.0 mmol), 1.07 g KOH (19.2 mmol) και 66 mL H<sub>2</sub>O, και αφέθηκαν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 20 λεπτά. Ακολούθως, το μίγμα τοποθετήθηκε σε εκχυλιστική χοάνη και εκχυλίστηκε με διαιθυλαιθέρα (3 × 200 mL). Οι οργανικές φάσεις συμπυκνώθηκαν και ξηράθηκαν χρησιμοποιώντας άνυδρο θειϊκό μαγνήσιο. Τέλος, ο διαλύτης απομακρύνθηκε με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα, για να ληφθεί έτσι το κίτρινο ελαιώδες υγρό της 9,9,9a-τριμεθυλο-2,3,9,9a-τετραϋδρο-οξαζολ[3,2-a]ινδόλης (**2**) σε απόδοση 94% (2.29 g), το οποίο και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR.

Στο τρίτο στάδιο<sup>[3]</sup>, σε σφαιρική φιάλη μεταφέρθηκαν 0.71 g του (**2**) (3.5 mmol), 0.57 g 3-υδροξυμεθυλο-5-νιτροσαλικυλικής αλδεϋδης (2.92 mmol), και 20 mL EtOH/H<sub>2</sub>O (50/50 v/v). Ακολούθως, το σύστημα αφέθηκε κάτω από ανάδευση και αναρροή. Μετά από 5 ώρες, το μίγμα αφέθηκε να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου, και η αιθανόλη απομακρύνθηκε με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Στο μίγμα προστέθηκαν 10 mL θερμού νερού, και

το σχηματιζόμενο στερεό διηθήθηκε και εκπλύθηκε με 10 mL βενζόλιο για απομάκρυνση των αρχικών αντιδραστηρίων. Στη συνέχεια, ακολούθησε ανακρυστάλλωση σε 20 mL μίγμα CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (70/30 v/v). Τέλος, λήφθηκαν 0.5 g (απόδοση 40.9%) του καθαρού προϊόντος της 2-(8-υδροξυμεθυλο)-3',3'-διμεθυλο-σπιρο[βενζυλοπυρανιο-2,2'-ινδολιν]-1'-υλ)αιθαν-1-όλης (**3**) το οποίο χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C NMR.

Το τέταρτο και τελευταίο στάδιο περιλαμβάνει μία αντίδραση εστεροποίησης του (**3**) με περίσσεια DMPA σε ξηρό DCM στην παρουσία στοιχειομετρικής ποσότητας βάσης DMAP. Συγκεκριμένα, σε σφαιρική φιάλη που περιείχε μαγνήτη ανάδευσης, μεταφέρθηκαν 0.5 g (**5**) (1.55 mmol), 1.46 g DMPA (4 mmol), και 0.04 g DMAP (0.38 mmol), τα οποία ακολούθως διαλύθηκαν σε 4.5 mL ξηρό DCM. Στη συνέχεια, προστέθηκαν στάγδην 2.5 mL διάλυμα 20% w/w DCC σε ξηρό DCM, τα οποία αφήθηκαν υπό ανάδευση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το στερεό άλας της δικυκλοεξυλουρίας που σχηματίστηκε απομακρύνθηκε με διήθηση. Το μίγμα διαχωρίστηκε με χρωματογραφία στήλης, σε μίγμα διαλυτών (εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας) μεταβαλλόμενης σύστασης, ξεκινώντας από 100% εξάνιο. Το καθαρό προϊόν του (1'-(2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξυ)αιθυλο)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυρανιο-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλο θειοϋλ)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκού εστέρα (**4**) λήφθηκε σε σύσταση διαλυτών 90/10 εξάνιο/οξικός αιθυλεστέρας (2.02 g, απόδοση 75.4%), και χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H και <sup>13</sup>C NMR.

## 2.4 Σύνθεση Πολυμερών

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση συνολικά επτά οικογενειών πρώτων πλεγμάτων εκ των οποίων τρεις αποτελούνται από αστεροειδή πολυμερή, τρεις από πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα και μία από τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα. Η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων επιτεύχθηκε με χρήση των μεθόδων πολυμερισμού RAFT, GTP και FR. Στη συνέχεια, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την παρασκευή των «διπλών» πλεγμάτων με τη μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών.

Για την επιτυχή σύνθεση των πιο πάνω οικογενειών πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων κρίθηκε απαραίτητη η χρήση καθαρών και απαλλαγμένων από κάθε υγρασία γυαλικών. Έτσι, όλα τα γυαλικά πλύθηκαν πολύ καλά, διαδοχικά σε λουτρό βάσης και λουτρό οξέος,

ξεπλύθηκαν προσεκτικά με νερό και ακετόνη και ξηράθηκαν κατά τη διάρκεια της προηγούμενης από τη σύνθεση νύκτας σε φούρνο στους 120 °C.

### **2.4.1 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς—Ορισμένα Κατιοντικά Ομοπολυμερή Πρώτα Πλέγματα που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των καλώς-ορισμένων «διπλών» κατιοντικών πλεγμάτων παρουσιάζεται πιο κάτω. Συγκεκριμένα, για τη σύνθεση των πρώτων ομοπολυμερικών πλεγμάτων του DMAEMA με τη μέθοδο GTP, μεταβλήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού (ΒΠ) των γραμμικών προπομπών, καθώς και η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή. Ακολούθως, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τη σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων, με θερμικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων, τα ουδέτερα και τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα.

#### **2.4.1.1 Σύνθεση Πρώτων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων του DMAEMA Διασταυρωμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο GTP**

Πιο κάτω περιγράφεται, ενδεικτικά, η σύνθεση του ομοπολυμερικού «απλού» πλέγματος του EGDMA<sub>1</sub>-*b*-DMAEMA<sub>25</sub>-MTSCH-DMAEMA<sub>25</sub>-*b*-EGDMA<sub>1</sub>. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν περίπου 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε ξηρό αέριο αργό για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μία γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 17 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και μετά 0.3 mL διδραστικού εκκινητή MTSCH (0.3 g, 0.87 mmol). Ακολούθως, προστέθηκαν με αργό ρυθμό 7.37 mL DMAEMA (6.86 g, 0.0436 mol), οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 27 σε 57 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 3 °C, λήφθηκε δείγμα για ανάλυση με χρωματογραφία GPC και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Τέλος, για τη συνένωση των ενεργών κέντρων των γραμμικών ομοπολυμερών και το σχηματισμό του πλέγματος, προστέθηκαν 0.33 mL EGDMA (0.35 g, 1.74 mmol). Εδώ δεν παρατηρήθηκε αύξηση στη θερμοκρασία η οποία παρέμεινε σταθερή στους 48 °C.

#### **2.4.1.2 Σύνθεση «Διπλών» Ουδέτερων Και Φορτισμένων Πλεγμάτων με Θερμικό Πολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών**

Η σύνθεση των δεύτερων πλεγμάτων, στην παρουσία των πρώτων για παρασκευή των «διπλών» πλεγμάτων, πραγματοποιήθηκε με θερμικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Συγκεκριμένα, η σύνθεση των δεύτερων ουδέτερων πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε σε δύο



στάδια. Αρχικά, ποσότητα ξηρού δείγματος από κάθε «απλό» πλέγμα τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο γυάλινο φιαλίδιο. Ακολούθως, στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκε περίσσεια διαλύματος 2 M AAm, το οποίο περιείχε επίσης 0.1 mol% MBAAm και 0.1 mol% AAPH, όπου και τα δύο % ποσοστά αναφέρονται στο μονομερές AAm. Στη συνέχεια, τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για 24 ώρες, ώστε τα πρώτα πλέγματα να απορροφήσουν το διάλυμα, το οποίο είχε προστεθεί. Με το πέρας του χρόνου αυτού, τα φιαλίδια απαερώθηκαν και τοποθετήθηκαν σε ελαιόλουτρο στους 70 °C για ακόμη 24 ώρες. Μετά το τέλος της πιο πάνω διαδικασίας, τα προκύψαντα «διπλά» πλέγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλινα μπουκάλια, στα οποία έγινε προσθήκη αποσταγμένου νερού. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη σύνθεση των «διπλών» φορτισμένων πλεγμάτων, με μόνη διαφορά το ότι το ξηρό δείγμα «απλού» πλέγματος είχε, στην περίπτωση αυτή, προηγουμένως φορτιστεί πλήρως με τη χρήση διαλύματος HCl 0.5 M.

#### **2.4.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP**

Με τη μέθοδο GTP πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο σειρών αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων. Η πρώτη σειρά των αμφιφιλικών αυτών πλεγμάτων ήταν βασισμένη στα μονομερή EHMA και DMAEMA, ενώ η δεύτερη στα μονομερή LauMA και DMAEMA. Και στις δύο σειρές πρώτων πλεγμάτων ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού παρέμεινε σταθερός και ίσος με 60, ενώ το ποσοστό του υδρόφοβου μονομερούς στο δεύτερο βραχίονα ποίκιλε. Ακολούθως, τα πρώτα αυτά πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τη σύνθεση των δεύτερων πλεγμάτων με σκοπό την παρασκευή δύο σειρών «διπλών» πλεγμάτων.

##### **2.4.2.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο GTP**

Πιο κάτω περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του πρώτου πλέγματος  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-b-EHMA}_{10})\text{-network}$ . Σε σφαιρική φιαλή των 250 mL προστέθηκαν 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε ξηρό αέριο αργό για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μια γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 55 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και 0.30 mL του μονοδραστικού εκκινητή MTS (0.26 g, 1.48 mmol). Έπειτα, έγιναν οι διαδοχικές προσθήκες των μονομερών και του διασταυρωτή στη σφαιρική φιάλη του πολυμερισμού, πάντοτε με τη βοήθεια

γυάλινων συριγγών. Αρχικά, προστέθηκαν αργά 4.99 mL του μονομερούς DMAEMA (4.66 g, 29.60 mmol). Παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας από τους 21 στους 29 °C. Σε αυτό το σημείο σχηματίστηκαν οι γραμμικές αλυσίδες του ομοπολυμερούς DMAEMA<sub>20</sub>. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 1.11 mL EGDMA (1.17 g, 5.92 mmol), που επέφεραν αύξηση της θερμοκρασίας από τους 27 στους 29 °C, για να σχηματιστούν τα “arm-first” αστεροειδή ομοπολυμερή DMAEMA<sub>20</sub>-star. Ακολούθησε η προσθήκη 7.50 mL του μονομερούς DMAEMA (6.98 g, 44.40 mmol) που προκάλεσαν αύξηση της θερμοκρασίας από τους 26 στους 32 °C. Σε αυτό το σημείο σχηματίστηκαν τα “in-out” αστεροειδή ομοπολυμερή DMAEMA<sub>20</sub>-star-DMAEMA<sub>30</sub>. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 3.32 mL του μονομερούς EHMA (2.93 g, 14.80 mmol). Σε αυτό το στάδιο σχηματίστηκαν τα “in-out” αμφιφιλικά αστεροειδή DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>). Τέλος, για τη συνένωση των αστεροειδών συμπολυμερών και την παρασκευή του πλέγματος DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network προστέθηκαν 1.11 mL EGDMA (1.17 g, 5.92 mmol). Σε κάθε στάδιο προσθήκης, τόσο των μονομερών όσο και του διασταυρωτή, λαμβανόταν δείγμα για ανάλυση με χρωματογραφία GPC-RI, GPC-SLS και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR.

#### 2.4.2.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων με Φωτοπολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών

Στη συνέχεια, ακολούθησε η σύνθεση δύο σειρών «διπλών» πλεγμάτων χρησιμοποιώντας τα πιο πάνω πρώτα πλέγματα σαν υποστρώματα για την παρασκευή των δεύτερων πλεγμάτων. Στην πρώτη σειρά, η συγκέντρωση του AAm ήταν σταθερή και ίση με 2 M, ενώ στη δεύτερη ήταν 5 M. Πιο κάτω περιγράφεται ενδεικτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων AAm 2 M. Σε ξηρά, προζυγισμένα δείγματα των πρώτων πλεγμάτων προστέθηκαν 5 mL απιονισμένου νερού και κατάλληλης ποσότητας διαλύματος 0.5 M HCl (για να επιτευχθεί πλήρης φόρτιση του δείγματος). Ακολούθως, τα πρώτα πλέγματα αφέθηκαν σε ισορροπία για μία εβδομάδα. Με το πέρας του χρόνου αυτού, το διάλυμα αφαιρέθηκε και στο κάθε φιαλίδιο προστέθηκε περίσσεια διαλύματος 2 M AAm, το οποίο περιείχε επίσης, 0.1 mol% MBAAm και 0.1 mol% OA, όπου και τα δύο % ποσοστά αναφέρονται στο μονομερές AAm. Τέλος, τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για 24 ώρες για να απορροφήσουν τα πρώτα πλέγματα το διάλυμα που είχε προστεθεί. Τα φιαλίδια απαερώθηκαν και τοποθετήθηκαν στη λάμπα UV για 4 ώρες. Μετά το τέλος της πιο πάνω διαδικασίας, τα «διπλά» πλέγματα που σχηματίστηκαν τοποθετήθηκαν σε γυάλινα μπουκάλια, στα οποία προστέθηκε αποσταγμένο

νερό. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τη σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων 5 M AAm.

### **2.4.3 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο RAFT**

Με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT έγινε η σύνθεση των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα. Τα πλέγματα αυτά ήταν βασισμένα στα μονομερή LauMA και DMAEMA και για τη σύνθεσή τους διατηρήθηκε σταθερός ο ΒΠ του πρώτου βραχίονα, που ήταν ίσος με 100, ενώ ο δεύτερος βραχίονας ποίκιλε από 100 μέχρι 250. Εν συνεχεία, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρα για τη σύνθεση του δεύτερου πλέγματος για να προκύψει η αντίστοιχη οικογένεια «διπλών» πλεγμάτων.

#### **2.4.3.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο Πολυμερισμού RAFT**

Πιο κάτω περιγράφεται, ενδεικτικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του πρώτου αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος με τη δομή LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>100</sub>-network. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk των 25 mL προστέθηκαν 4.2 mL φρεσκοαπεσταγμένου LauMA (4.53 g, 0.0178 mol), 0.039 g CPDB (0.178 mmol), 18.2 mg AIBN (0.111 mmol) και 0.7 mL φρεσκοαποσταγμένου 1,4-διοξανίου. Μετά από τη διάλυση των αντιδραστηρίων και την ομογενοποίηση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης, και ακολούθως η φιάλη με το μείγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 20 ώρες. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού, ομοπολυμερούς του LauMA, με χρωματογραφία GPC και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, προστέθηκαν 0.17 mL EGDMA (0.176 g, 0.890 mmol) και 2.5 mL 1,4-διοξανίου. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για άλλες 20 ώρες. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, δείγματα λήφθηκαν και πάλι με σκοπό το χαρακτηρισμό του παραχθέντος “arm-first” αστεροειδούς ομοπολυμερούς του LauMA με GPC-RI, GPC-SLS και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Ακολούθησε προσθήκη 3 mL DMAEMA (2.8 g, 0.0178 mol) και 2 mL 1,4-διοξανίου. Αφού αφέθηκαν και πάλι να πολυμεριστούν για 20 ώρες, δείγματα λήφθηκαν για GPC-RI και GPC-SLS και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR με σκοπό το χαρακτηρισμό του “in-out” αμφιφιλικού αστεροειδούς συμπολυμερούς που σχηματίστηκε.

Τέλος, για τη συνένωση των ενεργών κέντρων, προστέθηκαν 0.17 mL EGDMA (0.176 g, 0.890 mmol). Μετά από 48 ώρες, παρατηρήθηκε σχηματισμός του αμφιφιλικού συμπολυμερικού πλέγματος.

### **2.4.3.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων με Φωτοπολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των δεύτερων πλεγμάτων βασισμένων σε AAm 2 M στην παρουσία ως πρώτων πλεγμάτων των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων της προηγούμενης παραγράφου, ήταν ίδια με αυτήν της οικογένειας των αμφιφιλικών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα με τη μέθοδο GTP.

### **2.4.4 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα στα Άκρα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από τον Πυρήνα με τη Μέθοδο RAFT**

Με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT πραγματοποιήθηκε επίσης και η σύνθεση δύο σειρών αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων πάλι βασισμένων στα μονομερή DMAEMA και LauMA, αλλά ακολουθώντας την τεχνική έναρξης από τον πυρήνα. Στη μία σειρά μεταβλήθηκε η σύσταση των πλεγμάτων, ενώ στην άλλη η αρχιτεκτονική τους. Για τη σύνθεση της πρώτης σειράς πρώτων πλεγμάτων, όπου μεταβλήθηκε η σύσταση, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες εκκινητή και διασταυρωτή και διέφεραν μόνο οι ποσότητες των μονομερών και του διαλύτη. Από την άλλη, για τη σύνθεση των πλεγμάτων με διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όλες οι ποσότητες ήταν ίδιες αλλά μεταβαλλόταν η σειρά προσθήκης των μονομερών. Στη συνέχεια, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για τη σύνθεση μιας σειράς «διπλών» πλεγμάτων.

#### **2.4.4.1 Σύνθεση Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων με την Τεχνική Έναρξης από τον Πυρήνα με τη Μέθοδο Πολυμερισμού RAFT**

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων με χρήση πολυμερισμού RAFT και τεχνική έναρξης από τον πυρήνα έγινε με διαδοχική προσθήκη πρώτα διασταυρωτή, και στη συνέχεια των μονομερών και μετά πάλι διασταυρωτής και περιγράφεται πιο κάτω. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, των 25 mL, μεταφέρθηκαν 80  $\mu$ L EGDMA (84 mg, 0.423 mmol), 0.094 g CPDB (0.423 mmol), 43 mg AIBN (0.264 mmol) και 4.15 mL φρεσκοαποσταγμένου 1,4-διοξανίου.

Μετά από τη διάλυση των αντιδραστηρίων και την ομογενοποίηση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης, και ακολούθως το μείγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 70 °C για 20 ώρες. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του πυρήνα με χρωματογραφία GPC-RI, GPC-SLS και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, προστέθηκαν 6.2 mL LauMA (5.38 g, 21 mmol) και 0.4 mL 1,4-διοξανίου. Λήφθηκε ξανά δείγμα και στη συνέχεια έγινε προσθήκη 3.6 mL DMAEMA ( 3.32 g, 21.0 mmol) και 0.4 mL 1,4-διοξανίου. Ακολούθως ο πολυμερισμός αφέθηκε για 92 ώρες μέχρι που η μετατροπή του DMAEMA έφτασε το 71%. Αφού λήφθηκε δείγμα για το χαρακτηρισμό του αστεροειδούς αμφιφιλικού συμπολυμερούς με χρωματογραφία GPC-RI, GPC-SLS και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, προστέθηκαν 0.48 mL EGDMA (0.504 g, 2.54 mmol). Μετά από 24 ώρες παρατηρήθηκε σχηματισμός του πλέγματος.

#### 2.4.4.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων με Φωτοπολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των δευτέρων πλεγμάτων AAm 2M στην παρουσία ως πρώτων πλεγμάτων των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων της προηγούμενης παραγράφου ήταν ίδια με αυτή της οικογένειας των αμφιφιλικών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα με τη μέθοδο GTP.

#### 2.4.5 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων Βασισμένων σε Καλώς-Ορισμένα Αμφιφιλικά Πρώτα Πλέγματα που Περιέχουν το Μακρομόριο Μεταφοράς Αλυσίδας MacroPDMS.

Με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT επίσης πραγματοποιήθηκε η σύνθεση της οικογένειας των καλώς-ορισμένων αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων βασισμένων στο μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS. Για τη σύνθεση αυτή διατηρήθηκε σταθερή η δομή και η σύσταση του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς, και μεταβλήθηκε το ποσοστό του υδρόφιλου μονομερούς SVBS στο πλέγμα. Ακολούθως, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για άλλη μια φορά ως υποστρώματα για τη σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων.

##### 2.4.5.1 Σύνθεση Καλώς-Ορισμένων Αμφιφιλικών Πρώτων Πλεγμάτων

Η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων στην εργασία αυτή επιτεύχθηκε σε τρία στάδια (σταδιακής και διαδοχικής προσθήκης) με τη χρήση του πολυμερισμού RAFT. Στο πρώτο στάδιο έγινε σχηματισμός του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>. Συγκεκριμένα, σε προξηραμένη φιάλη Schlenk των 25 mL,

μεταφέρθηκαν 1 g MacroPDMS (0.159 mmol), 4.9 mL DMAAm (4.74 g, 47.8 mmol), 0.0325 g AIBN (198.75  $\mu$ mol) και 13 mL φρεσκοαποσταγμένου 1,4-διοξανίου. Μετά από τη διάλυση των αντιδραστηρίων και την ομογενοποίηση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης, και ακολούθως το μείγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 24 ώρες. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, το ABA τριαδρομερές συμπολυμερές καταβυθίστηκε σε εξάνιο και αφέθηκε για δύο μέρες σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου για να ξηρανθεί. Το προϊόν ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$  και χαρακτηρίστηκε με χρωματογραφία GPC. Στη συνέχεια, με χρήση του πιο πάνω τριαδρομερούς συμπολυμερούς, συντέθηκαν τα διασυνδεδεμένα στα άκρα πενταδρομερή τριπολυμερή  $\text{SVBS}_x\text{-}b\text{-DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS-}b\text{-DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-SVBS}_x$ . Πιο κάτω περιγράφεται, ενδεικτικά, η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του «απλού» πλέγματος με δομή  $\text{MBAAm}_{12}\text{-SVBS}_{100}\text{-}b\text{-DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS-}b\text{-DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-SVBS}_{100}\text{-MBAAm}_{12}$ . Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk των 25 mL μεταφέρθηκαν 0.2 g  $\text{DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS-}b\text{-DMAAm}_{150}$  (7.64  $\mu$ mol), 0.31 g SVBS (1.528 mmol), 0.0015 g AIBN (9.55  $\mu$ mol) 1.8 mL νερού και 1.8 mL DMF. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης, και ακολούθως το μείγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 65 °C για 24 ώρες. Τέλος, λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού πενταδρομερούς προπομού με φασματοσκοπία  $^1\text{H-NMR}$  και ακολούθως προστέθηκαν 0.028 g MBAAm διαλυμένα σε 1 mL μίγματος νερού-DMF (50:50 v/v). Ο σχηματισμός του πλέγματος παρατηρήθηκε μετά από 48 ώρες.

#### 2.4.5.2 Σύνθεση «Διπλών» Πλεγμάτων με Φωτοπολυμερισμό Ελευθέρων Ριζών

Η σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών ως εξής: κομμάτια από κάθε «απλό» πλέγμα κόπηκαν, ξηράθηκαν, ζυγίστηκαν και εμβαπτίστηκαν σε περίσσεια διαλύματος που περιείχε AAm 2 M, 0.1 mol% MBAAm, και 0.1 mol% OA. Στη συνέχεια, τα πλέγματα τοποθετήθηκαν στο ψυγείο για 24 ώρες, ούτως ώστε να ισορροπήσουν στο διάλυμα στο οποίο εμβαπτίστηκαν. Τέλος, τα πλέγματα απαερώθηκαν και τοποθετήθηκαν στη λάμπα UV για 4 ώρες. Με το πέρας της διαδικασίας, τα «διπλά» πλέγματα που σχηματίστηκαν τοποθετήθηκαν σε γυάλινα μπουκαλάκια στα οποία προστέθηκε αποσταγμένο νερό.

#### 2.4.6 Σύνθεση Διπολικών «Διπλών» Πλεγμάτων

Στην εργασία αυτή συντέθηκαν συνολικά εννέα πλέγματα, πέντε πρώτα και τέσσερα «διπλά» πλέγματα, με χρήση φωτοπολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Η σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας απλής διαδικασίας δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο έγινε η σύνθεση του πυκνά διασταυρωμένου «απλού» πλέγματος με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών στην παρουσία μονομερούς, διασταυρωτή MBAAm και φωτοεκκινητή OA. Ακολούθως, τα πρώτα πλέγματα εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα μονομερούς, διασταυρωτή MBAAm και φωτοεκκινητή OA και πολυμερίστηκαν με τη μέθοδο φωτοπολυμερισμού ελευθέρων ριζών.

#### 2.4.7 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων «Διπλών» Πλεγμάτων

Η οικογένεια αυτή των φωτοαποκρίσιμων «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκε είναι βασισμένη στον φωτοαποκρίσιμο διδραστικό εκκινητή του σπιροπυρανίου MS. Τα φωτοαποκρίσιμα πρώτα πλέγματα του σπιροπυρανίου σχηματίστηκαν με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων αυτών, μεταβλήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού των γραμμικών προπομπών, η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή, καθώς και το ποσοστό του υδρόφιλου μονομερούς. Ακολούθως, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

##### 2.4.7.1 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων Πρώτων Πλεγμάτων

Ενδεικτικά, πιο κάτω δίνεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του καλώς ορισμένου αμφιφιλικού «απλού» πλέγματος με δομή HexDA<sub>3</sub>-*b*-HEA<sub>50</sub>-*b*-BuA<sub>50</sub>-MS-BuA<sub>50</sub>-*b*-HEA<sub>50</sub>-*b*-HexDA<sub>3</sub>. Αρχικά, σε προξηραμένη φιάλη Schlenk των 25 mL προστέθηκαν 0.7 mL φρεσκοαπεσταγμένου *n*-BuA (0.63 g, 4.92 mmol), 0.05 g MS (0.04 mmol), 18 mg AIBN (0.03 mmol) και 0.6 mL φρεσκοαπεσταγμένου 1,4-διοξανίου. Ακολούθως, το Schlenk σφραγίστηκε με λαστιχένιο πάμα και αφού έγινε απαέρωση του μίγματος πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο στους 65 °C υπό ανάδευση για 24 ώρες. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού, ομοπολυμερούς του *n*-BuA με χρωματογραφία GPC και με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR, προστέθηκαν 0.56 mL HEA (0.57 g, 4.92 mmol) και 1.2 mL 1,4-διοξανίου. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για άλλες 24 ώρες. Τέλος, λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού ABA τριαδρομερούς προπομπού

με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR και, ακολούθως, προστέθηκαν 0.066 mL HexDA διαλυμένα σε 0.1 mL 1,4-διοξανίου. Ο σχηματισμός του πλέγματος παρατηρήθηκε μετά από 24 ώρες.

### 2.4.7.2 Σύνθεση Φωτοαποκρίσιμων «Διπλών» Πλεγμάτων

Ακολουθήθηκε η ίδια συνθετική διαδικασία όπως αυτή με τα «διπλά» πλέγματα της οικογένειας καλώς-ορισμένων αμφιφιλικών «διπλών» πλεγμάτων.

## 2.5 Χαρακτηρισμός Πλεγμάτων

### 2.5.1 Χαρακτηρισμός Πρώτων Πλεγμάτων

Τα πρόδρομα μόρια όλων των πολυμερικών πλεγμάτων, τα γραμμικά πολυμερή, τα αστεροειδή πολυμερή καθώς και η μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα (extractables) χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR για να προσδιοριστούν τα μοριακά βάρη (MB) και οι κατανομές των MB καθώς και η μέση σύστασή τους, αντίστοιχα. Με χρήση της στατικής σκέδασης φωτός προσδιορίστηκαν τα απόλυτα  $M_w$  των πρόδρομων αστεροειδών μορίων και από αυτά υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων. Με πειράματα σκέδασης νετρονίων ή ακτίνων X υπό μικρή γωνία και πειράματα μέτρησης διπλοθλαστικότητας έγινε μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού των αμφιφιλικών πλεγμάτων. Περαιτέρω χαρακτηρισμός των πολυμερικών πρώτων πλεγμάτων έγινε με προσδιορισμό του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας και των βαθμών διόγκωσης. Τέλος, τα πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες με πειράματα συμπίεσης.

#### 2.5.1.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC)

Έγινε χρήση χρωματογραφίας GPC για την καταγραφή της κατανομής των μοριακών βαρών, και από αυτήν τον υπολογισμό διαφόρων μέσων τιμών των μοριακών βαρών, όλων των πρόδρομων μορίων των πλεγμάτων καθώς και της μη-ενσωματωθείσας μάζας τους. Για τη χρωματογραφία GPC, χρησιμοποιήθηκε σύστημα της Polymer Laboratories, εξοπλισμένο με μία ισοκρατική αντλία Waters 515, έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης ERC – 7515A της Polymer Laboratories και μία χρωματογραφική στήλη PL Mixed “D”. Ο φέρων διαλύτης ήταν το THF σε ροή  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Η βαθμονόμηση των MB έγινε με εννιά πρότυπα γραμμικά δείγματα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), PMMA (800, 2200, 6400, 12600, 23500, 41400, 84300, 201000 και  $342000 \text{ g mol}^{-1}$ ) από την Polymer Standards Service



(PSS) GmbH. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ποσότητες: το μέσου-αριθμού μέσο μοριακό βάρος  $M_n$ , και το μέσου-βάρους μέσο μοριακό βάρος  $M_w$ , ο δείκτης διασποράς του μοριακού βάρους ( $D, M_w/M_n$ ), καθώς επίσης και το  $M_p$  που είναι το MB που αντιστοιχεί στο μέγιστο της έντασης του σήματος από τον ανιχνευτή RI στην κατανομή των μοριακών βαρών.

### 2.5.1.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

Οι εκκινητές που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR. Όλα τα δείγματα των πρόδρομων μορίων των πλεγμάτων που λήφθηκαν καθώς και η μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη σύστασή τους με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR λήφθηκαν με χρήση φασματογράφου NMR 500 MHz μοντέλου Avance της Bruker. Ως διαλύτες στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ), το δευτεριωμένο νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ) και το δευτεριωμένο διμεθυλοσουλφοξείδιο ( $d_6$ -DMSO).

### 2.5.1.3 Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS)

Τα απόλυτα  $M_w$  των πρόδρομων αστεροειδών μορίων που λήφθηκαν κατά τον πολυμερισμό χαρακτηρίστηκαν με SLS. Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις SLS ήταν εφοδιασμένο με φασματοφωτόμετρο BI – MwA της Brookhaven, εξοπλισμένο με laser ισχύος 30 mW που εκπέμπει στα 673 nm, και ανιχνευτές σε 7 διαφορετικές γωνίες (35, 50, 75, 90, 105, 130 και 145°), μία ισοκρατική αντλία PL – LC1120, ανιχνευτή δείκτη διάθλασης PL – RI800 και μία χρωματογραφική στήλη PL Mixed “D” της Polymer Laboratories. Ο φέρων διαλύτης ήταν πάλι το THF σε ροή 1 mL min<sup>-1</sup>. Η εξάρτηση του δείκτη διάθλασης  $dn/dc$  των πολυμερικών διαλυμάτων σε THF προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα διαθλασίμετρο ABBE.

### 2.5.1.4 Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (Small Angle Neutron Scattering, SANS)

Οι χαρακτηριστικές αποστάσεις των κέντρων σκέδασης που προκαλούνται από το μικροφασικό διαχωρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων διογκωμένων σε  $\text{D}_2\text{O}$  προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας σκέδαση νετρονίων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φασμαροφωτόμετρο D11 στο Institut Laue-Langevin (ILL) στην Γκρενόμπλ της Γαλλίας. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν  $\lambda = 6 \text{ \AA}$ , και οι αποστάσεις

δείγματος-ανιχνευτή ήταν 1.2, 8 και 34 m. Τα πλέγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία με εσωτερικό μήκος δέσμης ακτινοβολίας 1 mm. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγραφόταν σε δισδιάστατο ανιχνευτή, και στη συνέχεια, διορθώθηκε ως προς το κέντρο της δέσμης και τις τιμές της έντασης διέλευσης της ακτινοβολίας και μετατράπηκε σε απόλυτες τιμές. 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,  $q_{\max}$ , ως  $2\pi / q_{\max}$ .

### 2.5.1.5 Σκέδαση Ακτινών X Υπό Μικρή Γωνία (Small Angle X-ray Scattering, SAXS)

Τα πειράματα SAXS πραγματοποιήθηκαν με χρήση του οργάνου GANESHA SAXS στη Γερμανία. Το μήκος κύματος ήταν  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , και οι αποστάσεις δείγματος-ανιχνευτή ήταν 401, 1051, και 1081 mm, καλύπτοντας το εύρος τιμών για διάνυσμα σκέδασης  $q$  από 0.06 μέχρι  $2 \text{ nm}^{-1}$ , όπου  $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ , και  $\theta$  η γωνία σκέδασης.

### 2.5.1.6 Πολωτική Μικροσκοπία (Polarized Light Microscopy)

Κάθε στερεό δείγμα συνθλίφτηκε προσεκτικά σε λεπτή σκόνη και μία μικρή ποσότητα εξετάστηκε κάτω από δύο παράλληλους και διασταυρωμένους πολωτές χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο πολωμένου φωτός Leica DM LSP, σε συνολική μεγέθυνση 100× και ένα αντικειμενικό πεδίο της τάξης των 0.5 mm. Μία σταγόνα νερού προστέθηκε στο κάθε στερεό δείγμα για μελέτη του δείγματος και στη διογκωμένη του μορφή. Η εξέταση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου στους 20 °C) χωρίς έλεγχο θερμοκρασίας.

### 2.5.1.7 Μηχανικές Ιδιότητες

Οι μετρήσεις των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων, και, συγκεκριμένα, της τάσης θραύσης ( $\sigma_{\max}$ ), της παραμόρφωσης θραύσης ( $\epsilon_{\max}$ ) και του μέτρου ελαστικότητας ( $E$ ) λήφθηκαν με την πραγματοποίηση πειραμάτων συμπίεσης, με το μοντέλο EZ20 της Lloyd Instruments στην εταιρεία CNE στους Εργάτες, με το μοντέλο Instron 5944 του Τμήματος Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής και το μοντέλο Instron 5944 του Τμήματος Χημείας. Όλες οι μετρήσεις έγιναν με συμπίεση του διογκωμένου πλέγματος σε νερό με σταθερό ρυθμό συμπίεσης ( $10$  ή  $0.05 \text{ mm min}^{-1}$ ) και επαναλήφθηκαν το λιγότερο τρεις φορές. Τέλος, υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%.

### 2.5.1.8 Ποσοστό Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας (Extractables)

Μετά τη σύνθεσή τους, τα πλέγματα αφαιρέθηκαν από τις σφαιρικές φιάλες του πολυμερισμού και τοποθετήθηκαν σε γυάλινες μπουκάλες όπου και ξεπλύθηκαν για μία εβδομάδα σε 200 mL THF. Το ληφθέν διάλυμα διηθήθηκε για διαχωρισμό από τυχόν κομματάκια πλέγματος, και ο διαλύτης απομακρύνθηκε με περιστροφικό εξατμιστήρα. Το πολυμερές που ανακτήθηκε ξηράνθηκε σε φούρνο κενού για 72 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας υπολογίστηκε σαν ο λόγος της μάζας των αποξηραμένων extractables 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.

### 2.5.1.9 Βαθμοί Διόγκωσης (ΒΔ)

Τα πρώτα πλέγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς το ΒΔ τους σε THF και σε νερό. Για τα πλέγματα τα οποία περιείχαν ιονιζόμενες μονάδες, δηλαδή μονάδες DMAEMA, προσδιορίστηκαν οι ΒΔ σε νερό σε διάφορα pH.

#### 2.5.1.9.1 ΒΔ σε Οργανικούς Διαλύτες

Από κάθε πλέγμα που είχε εξισορροπηθεί σε διαλύτη THF κόπηκαν μικρά κομματάκια τα οποία τοποθετήθηκαν στη συνέχεια σε προζυγισμένα φιαλίδια. Ακολούθως, τα κομμάτια αυτά ζυγίστηκαν για να προσδιοριστεί η διογκωμένη σε THF μάζα τους και τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 72 ώρες. Αφού ξηράνθηκαν πλήρως, τα δείγματα αυτά ζυγίστηκαν ξανά για να προσδιοριστεί έτσι η ξηρή τους μάζα. Οι ΒΔ υπολογίστηκαν ως το πηλίκο της υγρής μάζας του πλέγματος προς την ξηρή μάζα του πλέγματος. Όλοι οι ΒΔ προσδιορίστηκαν το λιγότερο τρεις φορές και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%.

#### 2.5.1.9.2 ΒΔ σε Νερό Συναρτήσει του pH

Για όλα τα πλέγματα πραγματοποιήθηκε επίσης προσδιορισμός των ΒΔ σε καθαρό νερό. Συγκεκριμένα, σε ξηρά προζυγισμένα δείγματα πλεγμάτων προστέθηκαν 5 mL απιονισμένου νερού, και αφέθηκαν σε ισορροπία για δύο εβδομάδες, πριν την επαναζύγισή τους για τον προσδιορισμό του ΒΔ. Αυτό έγινε για όλες τις οικογένειες πλεγμάτων. Για όλα τα πλέγματα τα οποία περιείχαν ιονιζόμενες ομάδες (DMAEMA) έγινε και μελέτη των ΒΔ

σε νερό για διάφορα pH. Το pH του νερού ρυθμίστηκε με την προσθήκη κατάλληλης ποσότητας πρότυπου διαλύματος 0.5 M HCl ή 0.5 M NaOH. Ακολούθως, τα δείγματα αφέθηκαν σε ισορροπία για δύο εβδομάδες και στη συνέχεια μετρήθηκε το pH του υπερκείμενου διαλύματος και η διογκωμένη μάζα τους. Όλοι οι ΒΔ προσδιορίστηκαν το λιγότερο τρεις φορές και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%.

### **2.5.2 Χαρακτηρισμός «Διπλών» Πλεγμάτων (ΔΠ)**

Η μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, με σκοπό να προσδιοριστεί η μέση σύσταση μονομερούς και πολυμερούς στα extractables. Περαιτέρω χαρακτηρισμός των «διπλών» πλεγμάτων έγινε με προσδιορισμό των βαθμών διόγκωσής τους και με πειράματα συμπίεσης για χαρακτηρισμό των μηχανικών τους ιδιοτήτων.

#### **2.5.2.1 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού**

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως αυτή με τα πρώτα πλέγματα για το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας.

#### **2.5.2.2 Πολωτική Μικροσκοπία**

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως αυτή με τα πρώτα πλέγματα.

#### **2.5.2.3 Μηχανικές Ιδιότητες**

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως αυτή με τα πρώτα πλέγματα.

#### **2.5.2.4 Ποσοστό Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας**

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν ίδια με αυτή των πρώτων πλεγμάτων με μόνη διαφορά το ότι ο διαλύτης έκπλυσης ήταν σε αυτή την περίπτωση το νερό.

#### **2.5.2.5 Βαθμοί Διόγκωσης**

##### **2.5.2.5.1 ΒΔ στο Νερό**

Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία όπως αυτή με τα πρώτα πλέγματα.

#### 2.5.2.5.2 ΒΔ ΣυναρτήσεΙ του pH

Τα «διπλά» πλέγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς το ΒΔ τους σε ρυθμιστικά διαλύματα διαφόρων pH. Συγκεκριμένα, αυτό επιτεύχθηκε με προσθήκη 5 mL ρυθμιστικού διαλύματος (pH = 2-10) σε κάθε κομμάτι αποξηραθέντος και ζυγισθέντος πλέγματος. Ακολούθως, τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν το λιγότερο για δύο βδομάδες. Όλοι οι ΒΔ μετρήθηκαν τρεις φορές και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%.

### 2.6 Βιοσυμβατότητα Διπολικών Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

Όλα τα πρώτα και «διπλά» πλέγματα της οικογένειας των διπολικών πλεγμάτων μελετήθηκαν ως προς την ικανότητα προσκόλλησης σε αυτά κυττάρων, βιωσιμότητας κυττάρων και προσρόφησης πρωτεΐνης. Η μελέτη των βιολογικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων αυτών πραγματοποιήθηκε στο Ινστιτούτο Γενετικής και Νευρολογίας στο εργαστήριο του Καθ. Δρ. Λεωνίδα Φυλακτού.

#### 2.6.1 Προσκόλληση Κυττάρων

Στη συνέχεια, παρατίθεται η πειραματική διαδικασία της μελέτης προσκόλλησης των κυττάρων στα πλέγματα. Τετράγωνα κομμάτια  $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$  από κάθε πλέγμα τοποθετήθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού (D-PBS) και αποστειρώθηκαν στους 120 °C για 1 ώρα. Ακολούθως, το D-PBS απομακρύνθηκε και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δισκία των 6 φρεατίων. Νέο διάλυμα D-PBS τοποθετήθηκε στα φρεάτια και τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν για δύο μέρες κάτω από φυσιολογικές συνθήκες (θερμοκρασία 37 °C, ατμόσφαιρα 5% CO<sub>2</sub>) σε κλίβανο επώασης. Με το πέρας των ημερών αυτών, το διάλυμα D-PBS απομακρύνθηκε και σε κάθε φρεάτιο τοποθετήθηκαν  $5.4 \times 10^5$  κύτταρα C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> μαζί με μικρή ποσότητα μέσου complete Dulbecco's modified Eagle's (DMEM). Έπειτα, τα δείγματα τοποθετήθηκαν ξανά σε επωαστικό κλίβανο για 24 h. Ακολούθως, το μέσο αφαιρέθηκε από τα φρεάτια και πραγματοποιήθηκε έκπλυση των φρεατίων τρεις φορές με D-PBS. Τέλος, φωτογραφίες από την επιφάνεια κάθε πλέγματος λήφθηκαν με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου.

### 2.6.2 Βιωσιμότητα Κυττάρων

Για τον προσδιορισμό της βιωσιμότητας των κυττάρων, λήφθηκε το κυτταρικό εκχύλισμα (από όλα τα πλέγματα) από την πιο πάνω διαδικασία και τοποθετήθηκε σε δισκία των 6 φρεατίων μαζί με μικρή ποσότητα μέσου DMEM, και αφέθηκαν για επώαση για 48 h κάτω από φυσιολογικές συνθήκες. Ακολούθως, το μέσο αφαιρέθηκε, τα φρεάτια εκπλύθηκαν αρχικά με D-PBS και έπειτα με διάλυμα θρυψίνης, έτσι ώστε να αποκολληθούν τα κύτταρα από την επιφάνεια των φρεατίων. Τέλος, λήφθηκε δείγμα κυττάρων από κάθε φρεάτιο (10  $\mu\text{L}$ ) το οποίο αναμείχθηκε με trypan blue dye (10  $\mu\text{L}$ ). Το δείγμα αυτό τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε ειδικό κυτταρομετρητή όπου μετρήθηκε ο αριθμός των ζωντανών κυττάρων. Η βιωσιμότητα υπολογίστηκε βάση της εξίσωσης 1.

$$\text{Βιωσιμότητα} = \frac{\text{αριθμός ζωντανών κυττάρων δείγματος}}{\text{αριθμός ζωντανών κυττάρων στο control}} \times 100 \quad \text{Εξίσωση 1}$$

### 2.6.3 Μελέτη Προσρόφησης Αλβουμίνης Βοείου Ορρού (Bovine Serum Albumin, BSA)

Για να πραγματοποιηθεί η μέτρηση της προσρόφησης BSA, τετράγωνα κομμάτια  $\sim 0.18 \text{ g}$  (10 mm x 10 mm) από κάθε δείγμα κόπηκαν με τη βοήθεια λεπίδας, τοποθετήθηκαν σε D-PBS και αποστειρώθηκαν. Ακολούθως, το D-PBS απομακρύνθηκε και τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δισκία των 6 φρεατίων με 2 mL από το διάλυμα πρωτεΐνης (1  $\text{mg ml}^{-1}$  BSA σε 0.1 M D-PBS). Έπειτα τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν για 24 h σε επωαστικό κλίβανο. Μετά το πέρας των 24 h, λήφθηκαν 10  $\mu\text{L}$  από το δείγμα και 300  $\mu\text{L}$  από τη χρωστική Coomassie Brilliant Blue και αναμείχθηκαν. Το δείγμα αυτό ακολούθως τοποθετήθηκε σε φασματοφωτόμετρο UV-vis για υπολογισμό της συγκέντρωσης BSA στο υπερκείμενο υγρό. Τέλος, η προσρόφηση BSA υπολογίστηκε από τον τύπο της εξίσωσης 2.

$$\text{Προσρόφηση BSA} = \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_o - C_e)V}{W_d} \quad \text{Εξίσωση 2}$$

όπου  $C_o$  και  $C_e$  ( $\text{mg/mL}$ ) η αρχική και τελική συγκέντρωση BSA στο διάλυμα αντίστοιχα,  $V$  ( $\text{mL}$ ) ο όγκος του διαλύματος BSA και  $W_d$  η ξηρή μάζα του πλέγματος.

## 2.7 Χαρακτηρισμός Φωτοαποκρίσιμων Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων.

### 2.7.1 Μελέτη Φωτοαποκρισιμότητας

Οι φωτοαποκρίσιμες ιδιότητες όλων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας αυτής μελετήθηκαν με χρήση ακτινοβολίας ορατού (Vivo Ltd, μοντέλο NW107RG-T3296), υπεριώδους και φασματοφωτομέτρου υπεριώδους – ορατού (Shimadzu, μοντέλο UV-1601).

## 2.8 Βιβλιογραφία

1. Steinbrecht, K.; Bandermann, F. Bifunctional initiators for group transfer polymerization. *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2183-2191.
2. Chong, D.; Tan, J.; Zhang, J. Zhou, Y.; Wan, X.; Zhang, J. Dual electrical switching permeability of vesicles via redox-responsive self-assembly of amphiphilic block copolymers and polyoxometalates. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7838-7841.
3. Bryan, G.; Wong, B. M.; McElhanon, J. R. Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1594-1600.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στη Διδακτορική αυτή Διατριβή έγινε σύνθεση και χαρακτηρισμός επτά συνολικά οικογενειών μηχανικά ανθεκτικών «διπλών» πλεγμάτων, καθώς και μελέτη των διαφόρων λειτουργικών τους ιδιοτήτων, περιλαμβανομένων των μηχανικών ιδιοτήτων της βιοσυμβατότητας και της φωτοαποκρισιμότητας.

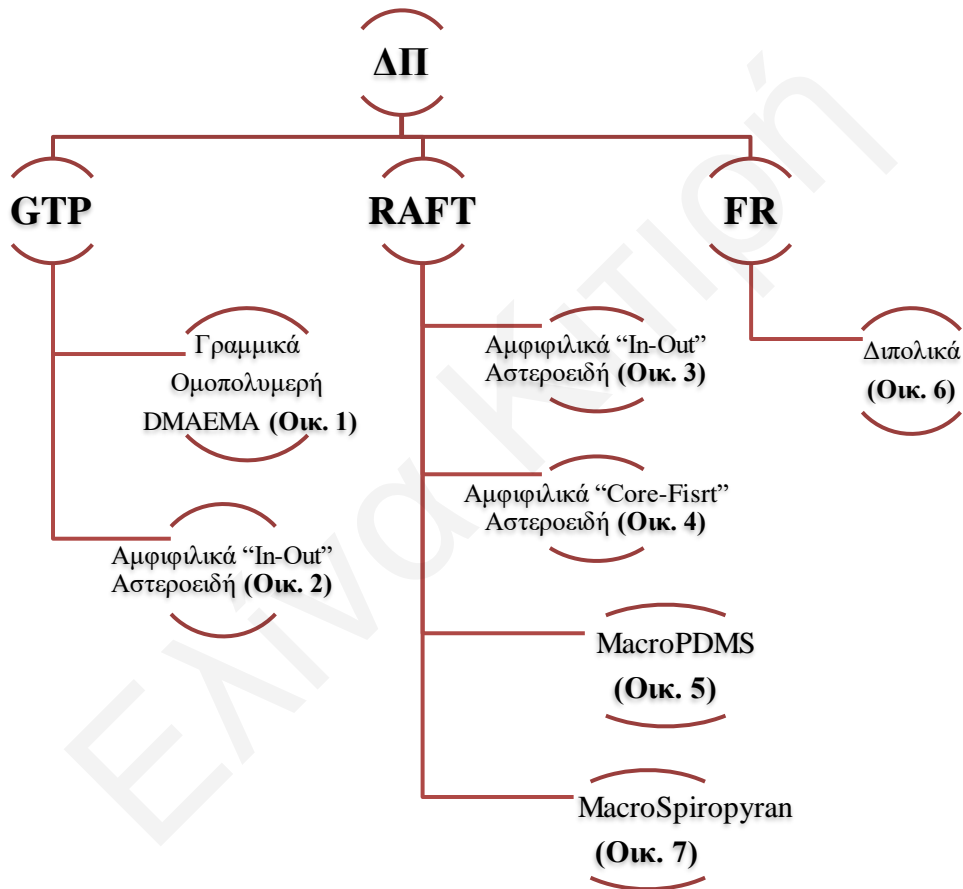
Πρωταρχικός στόχος της Διδακτορικής αυτής Διατριβής ήταν η ένταξη της ομοιογένειας στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων μέσω ενός καλώς – ορισμένου πρώτου πλέγματος, με στόχο την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό, η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων των έξι (εκ των επτά) οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτήν την Εργασία έγινε με χρήση πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) και πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP). Συγκεκριμένα, οι δύο πρώτες οικογένειες (Οικογένειες 1 και 2), τα καλώς – ορισμένα κατιοντικά ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα του DMAEMA και τα “in-out” αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή, συντέθηκαν με τη μέθοδο πολυμερισμού GTP. Οι οικογένειες 3, 4, 5 και 7, δηλαδή τα “in-out” και τα “core-first” αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή και τα καλώς – ορισμένα αμφιφιλικά πλέγματα που περιείχαν το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS και το MacroSpiropyran, αντίστοιχα, συντέθηκαν με χρήση πολυμερισμού RAFT. Τέλος, η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων της οικογένειας 6 των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων επιτεύχθηκε με χρήση του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών. Στη συνέχεια τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως τα υποστρώματα μέσα στα οποία παρασκευάστηκαν τα δεύτερα πλέγματα διασταυρωμένα με *N,N'*-μεθυλενο-δισακρυλαμίδιο με τη μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών, έτσι ώστε να επιτευχθεί ο σχηματισμός των «διπλών» πλεγμάτων.

Ακολούθως, έγινε μελέτη των διαφόρων λειτουργικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων κάθε οικογένειας. Οι μηχανικές ιδιότητες των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων όλων των οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν με πειράματα συμπίεσης. Στη συνέχεια, η δομή των τριών οικογενειών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 2, 3 και 4) που συντέθηκαν μελετήθηκε με σκέδαση ακτινών X (small-angle X-ray scattering, SAXS) ή σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS) καθώς και πολωτικό μικροσκόπιο. Οι βιολογικές ιδιότητες των πλεγμάτων της οικογένειας των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 6)



αξιολογήθηκαν με πειράματα προσκόλλησης και βιωσιμότητας κυττάρων καθώς και προσρόφησης πρωτεΐνης. Τέλος, τα πλέγματα της οικογένειας των φωτοαποκρίσιμων «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 7) χαρακτηρίστηκαν ως προς τις οπτικές τους ιδιότητες.

Το σχεδιάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζει συνοπτικά περιληπτικά όλες τις οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, καθώς επίσης και τη μέθοδο πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να επιτευχθεί η σύνθεση της κάθε οικογένειας.



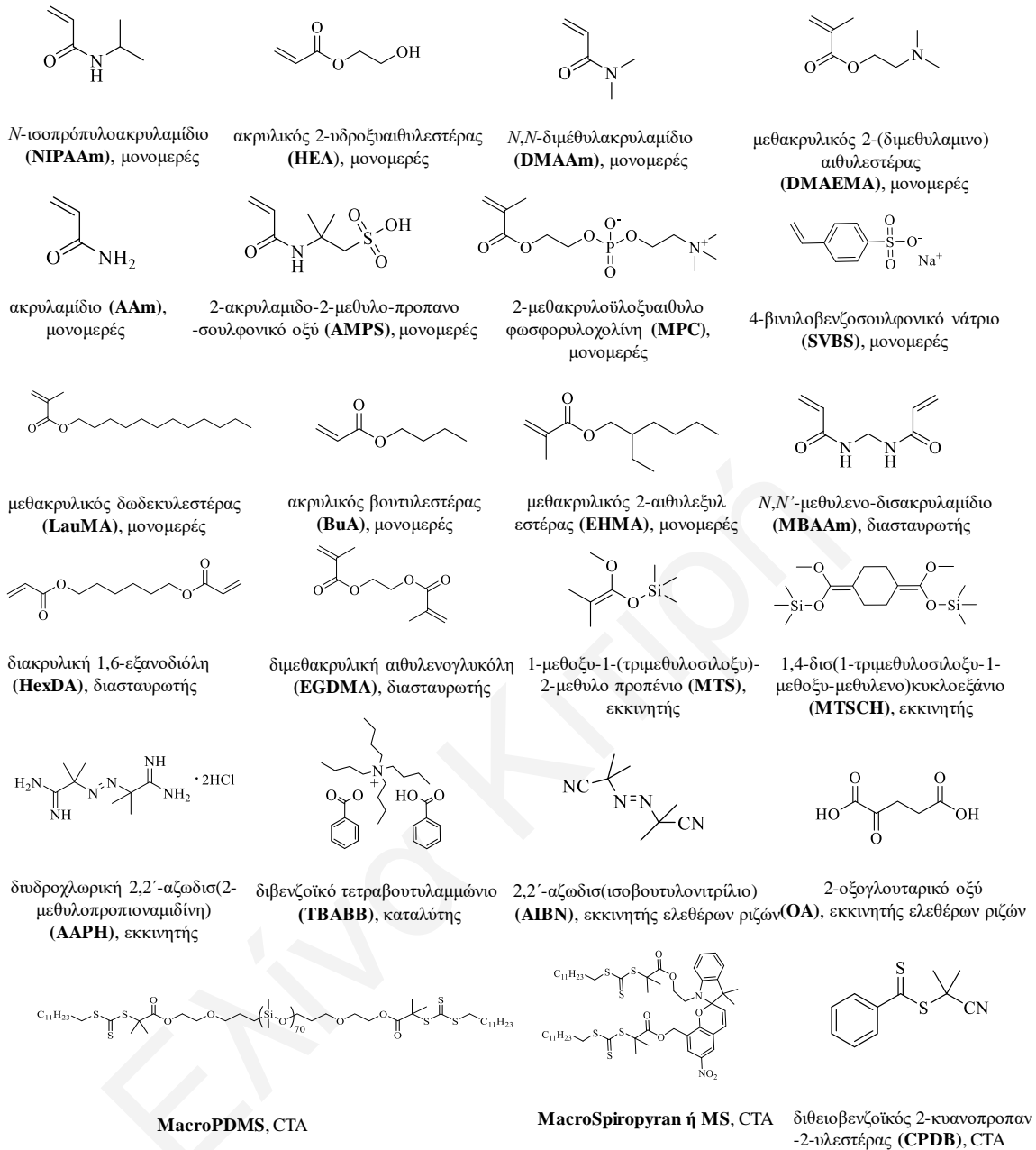
**Σχήμα 3.1.** Σχηματική αναπαράσταση όλων των οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν σε όλες τις συνθέσεις αυτής της Διδακτορικής Διατριβής είναι τα DMAEMA, AMPS, SVBS, HEA, DMAAm, AAm, MPC, LauMA, EHMA και BuA. Το DMAEMA είναι ένα υδρόφιλο και θετικά ιονιζόμενο σε χαμηλά pH μονομερές (ασθενής βάση). Το AMPS και το SVBS είναι δύο υδρόφιλα και αρνητικά φορτισμένα σε όλα σχεδόν τα pH μονομερή. Τα HEA, DMAAm και AAm είναι και τα τρία υδρόφιλα, μη-ιοντικά μονομερή (ισχυρά οξέα). Το MPC είναι ένα υδρόφιλο, διπολικό

μονομερές. Τα LauMA, EHMA και BuA είναι και τα τρία υδρόφοβα, μη-ιοντικά μονομερή. Ως διασταυρωτές χρησιμοποιήθηκαν οι υδρόφοβοι και μη ιονιζόμενοι HexDA και EGDMA, και ο υδρόφιλος MBAAm.

Για τη μέθοδο GTP, χρησιμοποιήθηκαν ο μονοδραστικός εκκινητής MTS, ο διδραστικός εκκινητής MTSCH και ο καταλύτης TBABB. Για τη μέθοδο RAFT χρησιμοποιήθηκαν οι καινούριοι διδραστικοί εκκινητές MacroPDMS και MacroSpiropyran, καθώς και το εμπορικά διαθέσιμο CPDB, και ως πηγή ριζών το AIBN. Τέλος, για τη μέθοδο FR χρησιμοποιήθηκαν το AAPH ως θερμικός εκκινητής και το OA ως φωτοεκκινητής.

Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται οι χημικές δομές, τα ονόματα και οι συντομογραφίες των κυριότερων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων των πολυμερικών πλεγμάτων. Στα Κεφάλαια που ακολουθούν συζητούνται αναλυτικά τα αποτελέσματα από τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό της κάθε οικογένειας.

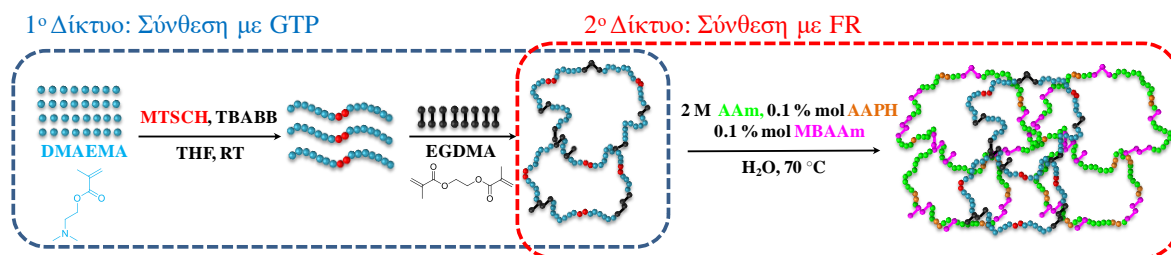


**Σχήμα 3.2.** Χημικές δομές, ονόματα και συντομογραφίες των κυριότερων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων των πολυμερικών πλεγμάτων αυτής της Διδακτορικής Διατριβής.

### 3.1 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς - Ορισμένα Κατιοντικά Ομοπολυμερή Πρώτα Πλέγματα που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με το πρώτο πλέγμα να αποτελείται από ελαστικές αλυσίδες με ομοιογένεια στο μήκος τους.<sup>[1]</sup> Για την επίτευξη αυτής της ομοιογένειας χρησιμοποιήθηκε η ζωντανή μέθοδος πολυμερισμού GTP για τη σύνθεση του πρώτου δικτύου, το οποίο σε όλες τις περιπτώσεις ήταν ένα ομοπολυμερές πλέγμα του DMAEMA, διασυνδεδεμένο στα άκρα. Συντέθηκαν διάφορα πρώτα πλέγματα με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού των ελαστικών αλυσίδων και, επομένως, διαφορετικές πυκνότητες διασταύρωσης. Τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως τα υποστρώματα μέσα στα οποία συντέθηκαν τα δεύτερα πλέγματα με θερμικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Στο Σχήμα 3.1.1 αναπαρίσταται σχηματικά η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των καλώς-ορισμένων «διπλών» κατιοντικών πλεγμάτων. Στο σχήμα, με ανοιχτό μπλε χρώμα αναπαρίστανται οι μονάδες του DMAEMA, ενώ με ανοιχτό πράσινο οι μονάδες του AAm. Οι μαύροι και ροζ κύκλοι αναπαριστούν τους πυρήνες διασταύρωσης που αποτελούνται από το EGDMA και το MBAAm, αντίστοιχα. Η σύνθεση των ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων του DMAEMA πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια διαδοχικής προσθήκης. Στο πρώτο στάδιο έγινε η σύνθεση των γραμμικών αλυσίδων του DMAEMA με χρήση του διδραστικού εκκινητή του GTP, MTSCH, ο οποίος διασφάλισε ένα ενεργό κέντρο του πολυμερισμού σε κάθε ένα από τα δύο άκρα της αλυσίδας. Στο δεύτερο και τελευταίο στάδιο, έγινε προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA, ο πολυμερισμός του οποίου πέτυχε τη διασύνδεση των αλυσίδων του DMAEMA, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί το πρώτο πλέγμα. Τα πρώτα αυτά πλέγματα εμβαπτίστηκαν στη συνέχεια σε διάλυμα μονομερούς AAm, διασταυρωτή MBAAm, και θερμικού εκκινητή AAPH και πολυμερίστηκαν με τη μέθοδο ελευθέρων ριζών, για να δώσουν τα «διπλά» πλέγματα.



**Σχήμα 3.1.1.** Σχηματική αναπαράσταση της συνθετικής πορείας σχηματισμού των πρώτων καλώς-ορισμένων υδρόφιλων, κατιοντικών ομοπολυμερικών πλεγμάτων, καθώς και των δεύτερων υδρόφιλων, ουδέτερων ομοπολυμερικών πλεγμάτων για τη συμπλήρωση της παρασκευής των «διπλών» πλεγμάτων.

Συνολικά συντέθηκαν πέντε ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα. Τα πλέγματα αυτά διέφεραν ως προς το βαθμό πολυμερισμού των γραμμικών προπομπών, ο οποίος έλαβε τιμές 50, 75 και 100, καθώς και τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή που είχε τιμές 2 : 1, 4 : 1, και 8 : 1. Ακολούθως, συντέθηκαν δύο σειρές «διπλών» πλεγμάτων, τα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα και τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα, όπου με Α και Β θα συμβολίζονται από τώρα και στο εξής τα ουδέτερα και τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα, αντίστοιχα.

### 3.1.1 Μοριακά Βάρη και Διασπορές Μοριακών Βαρών των Γραμμικών Προπομπών

Στον Πίνακα 3.1.1 παρουσιάζονται οι χημικές δομές των γραμμικών προπομπών των πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των γραμμικών αυτών προπομπών με χρωματογραφία GPC.

**Πίνακας 3.1.1.** Χημικές δομές, μοριακά βάρη και διασπορές μοριακών βαρών όλων των γραμμικών ομοπολυμερών προπομπών των πλεγμάτων, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC.

α/α	Δομή Γραμμικού Πολυμερούς <sup>α</sup>	Θεωρητικό MB	GPC		
			$M_p$	$M_n$	$\mathcal{D}$
1	DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub>	8200	16700	12200	1.22
2(α)	DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub>	12100	19900	14300	1.23
2(β)	E <sub>1</sub> -b-DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub> -b-E <sub>1</sub> (υπερδιακλαδισμένο πολυμερές)	12100	20500	22100	7.05
3	DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub>	8200	12800	9300	1.22
4	DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub>	12100	20500	14200	1.28
5	DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub>	16000	29200	19600	1.35
6	DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub>	16000	32900	21200	1.27

<sup>α</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του διασταυρωτή EGDMA.

Ο Πίνακας 3.1.1 δείχνει ότι τα  $M_n$  των γραμμικών προπομπών ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη (MB), πράγμα που μπορεί να αποδοθεί σε μερική απενεργοποίηση του εκκινητή του πολυμερισμού. Συγκρίνοντας τώρα τις διασπορές των

μοριακών βαρών των γραμμικών αυτών ομοπολυμερών, παρατηρούμε ότι για τα περισσότερα δείγματα αυτές ήταν σχετικά μικρές, με τιμές μικρότερες του 1.35. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αντίστοιχες κατανομές MB ήταν μονοδιάσπαρτες και σχετικά στενές γεγονός που υποδηλώνει το ζωντανό χαρακτήρα του GTP. Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα 2 (β) το οποίο αφορά το δείγμα αντίδρασης του γραμμικού πολυμερούς με το διασταυρωτή. Στην περίπτωση αυτή, όπου η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ήταν ίση με 2 : 1 και ο βαθμός πολυμερισμού ήταν ίσος με 75, δεν λήφθηκε πλέγμα αλλά υπερδιακλαδισμένο πολυμερές. Αυτό συνέβη διότι στην περίπτωση αυτή, οι αλυσίδες είναι αρκετά μεγάλες, με αποτέλεσμα ο διασταυρωτής να μην είναι αρκετός ώστε όλες οι αλυσίδες να διασυνδεθούν και από τα δύο τους άκρα.

### 3.1.2 Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)

Μετά τη σύνθεσή τους, όλα τα πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό των extractables τους. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.1.2 στον οποίο περιλαμβάνεται το ποσοστό των extractables, τα MB και οι διασπορές των μοριακών βαρών όπως αυτά προσδιορίστηκαν από το GPC. Το ποσοστό των extractables ήταν σχετικά χαμηλό και κυμαινόταν από 15 μέχρι και 20 wt%, πράγμα που υποδυκνύει την ικανοποιητική διασταύρωση των πλεγμάτων.

**Πίνακας 3.1.2.** Ποσοστό μάζας και μοριακά βάρη της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας.

α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	Extractables (wt%)	GPC		
			$M_p$	$M_n$	$\bar{D}$
1	E <sub>1</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>1</sub>	19.0	51300	86500	1.74
			15700	10400	1.32
3	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>2</sub>	19.0	9500	8100	1.40
4	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub> -b-E <sub>2</sub>	19.9	14000	12400	1.80
5	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>2</sub>	17.4	245700	227700	1.18
			21700	16000	1.51
6	E <sub>4</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>4</sub>	14.7	18200	15200	1.39

<sup>α</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του διασταυρωτή EGDMA.

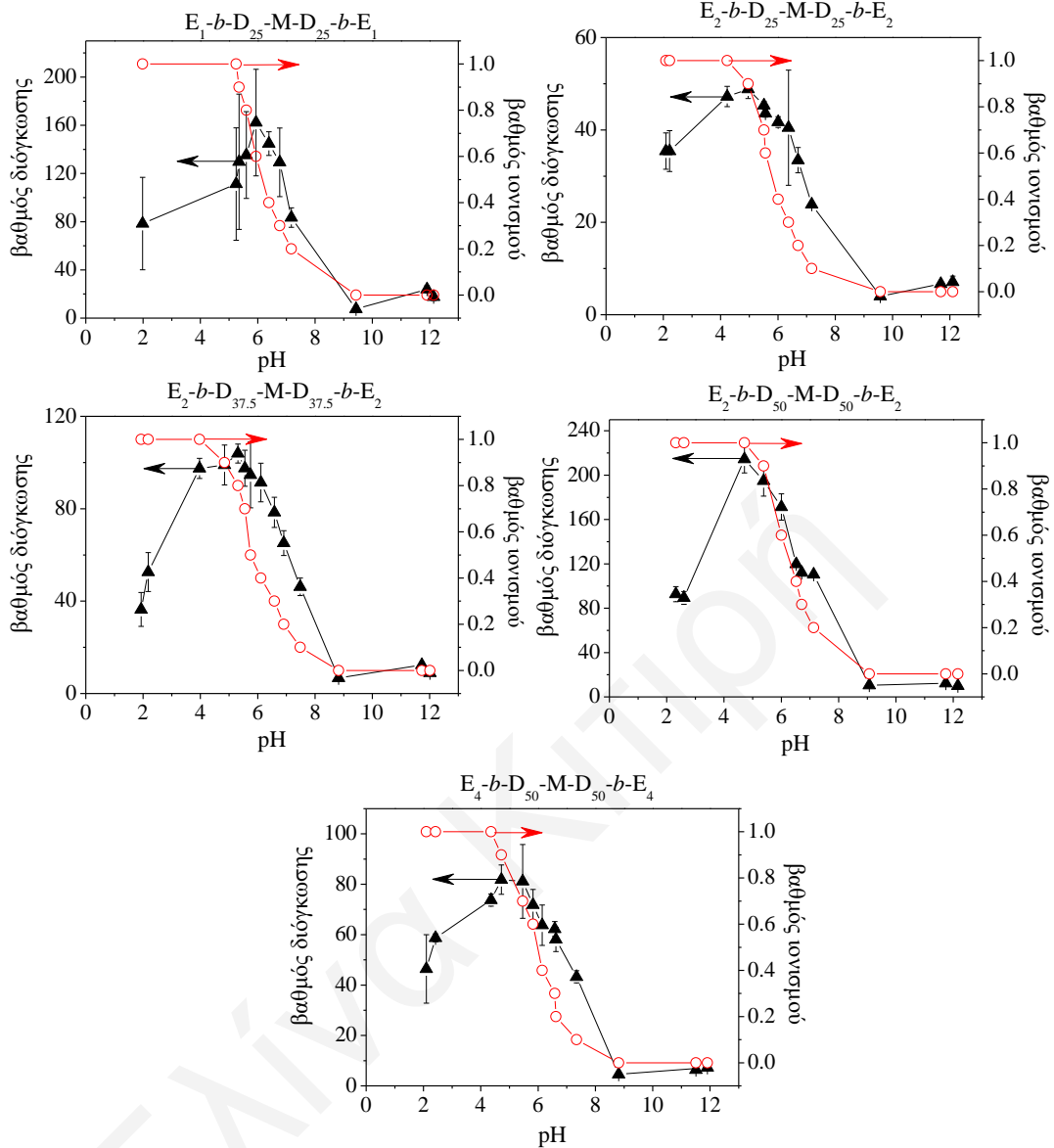
Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC φανέρωσαν ότι αυτή αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που έχουν πρόωρα τερματιστεί, αφού τα μοριακά τους βάρη είναι μικρότερα από

αυτά των γραμμικών προπομπών. Εξαίρεση αποτέλεσαν τα πλέγματα 5 E<sub>2</sub>-b-DMAEMA<sub>50</sub>-MTSCH-DMAEMA<sub>50</sub>-b-E<sub>2</sub> και 1 E<sub>1</sub>-b-DMAEMA<sub>25</sub>-MTSCH-DMAEMA<sub>25</sub>-b-E<sub>1</sub>, τα χρωματογραφήματα των οποίων παρουσίασαν δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχούσε στις γραμμικές αλυσίδες που δεν συνδέθηκαν για το σχηματισμό του πρώτου δικτύου και η δεύτερη, που ήταν ένας μικρός «ώμος» (7% και 27%, αντίστοιχα) και παρουσιάστηκε σε μικρότερο χρόνο έκλουσης από την πρώτη, αποτελείτο από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή.

### 3.1.3 Βαθμοί Διόγκωσης Πλεγμάτων

#### 3.1.3.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων του DMAEMA

Όλα τα ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα του DMAEMA χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε νερό σε διάφορα pH. Στο Σχήμα 3.1.2 παρουσιάζεται η εξάρτηση από το pH (α) των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό, καθώς επίσης και (β) των βαθμών ιονισμού των πολυμερικών πλεγμάτων.



**Σχήμα 3.1.2.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων ομοπολυμερικών πλεγμάτων του DMAEMA σε νερό συναρτήσει του pH. Τα γράμματα E, D και M είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τα EGDMA, DMAEMA και MTSCH.

Σε χαμηλές τιμές pH ( $\text{pH} < 7$ ) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων λόγω του ιονισμού των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA. Συγκεκριμένα, ο ιονισμός των μονάδων του DMAEMA είχε σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των θετικά φορτισμένων αλυσίδων του πλέγματος αλλά και τη δημιουργία ωσμωτικής πίεσης από τη συσσώρευση αντισταθμιστικών ανιόντων χλωρίου (ιονισμός με προσθήκη υδροχλωρικού οξέος) έναντι των θετικών φορτίων του πλέγματος με αποτέλεσμα τη διόγκωση των πλεγμάτων. Αντίθετα, σε υψηλές τιμές pH ( $\text{pH} > 7$ ) όπου οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν μικροί βαθμοί διόγκωσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.2, οι καμπύλες



των βαθμών διόγκωσης ακολουθούν τις καμπύλες των βαθμών ιονισμού, γεγονός που επιβεβαιώνει το ρόλο του ιονισμού στη διόγκωση αυτών των πλεγμάτων.

Στον Πίνακα 3.1.3 παρουσιάζονται οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF, καθώς επίσης και οι βαθμοί διόγκωσης σε νερό σε ουδέτερη και πλήρως φορτισμένη κατάσταση όπως αυτοί εξήχθησαν από το Σχήμα 3.1.2.

**Πίνακας 3.1.3.** Βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF, και σε νερό στη φορτισμένη και την ουδέτερη κατάσταση.

α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	Βαθμός Διόγκωσης		
		H <sub>2</sub> O	Όξινο H <sub>2</sub> O	THF
1	E <sub>1</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>1</sub>	8 ± 1	162 ± 10	27 ± 1
3	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>2</sub>	4 ± 1	49 ± 1	7 ± 1
4	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub> -b-E <sub>2</sub>	7 ± 1	104 ± 1	13 ± 1
5	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>2</sub>	11 ± 1	215 ± 3	19 ± 1
6	E <sub>4</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>4</sub>	5 ± 1	82 ± 1	11 ± 1

<sup>α</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του διασταυρωτή EGDMA.

Οι βαθμοί διόγκωσης όλων των πλεγμάτων σε THF ήταν μεγαλύτεροι από αυτούς σε καθαρό νερό, επειδή το THF είναι καλύτερος διαλύτης για το DMAEMA, σε σχέση με το νερό. Οι πιο ψηλοί βαθμοί διόγκωσης για όλα τα πλέγματα παρατηρήθηκαν σε όξινο νερό όταν τα πλέγματα ήταν σε πλήρως φορτισμένη κατάσταση, λόγω της αυξημένης ηλεκτροστατικής άπωσης που δημιουργείται μεταξύ των φορτισμένων αλυσίδων και της ωσμωτικής πίεσης που προκαλείται από τα αντισταθμιστικά ανιόντα χλωρίου. Τέλος, παρατηρήθηκε μείωση των βαθμών διόγκωσης και στους τρεις διαλύτες, THF, καθαρό και όξινο νερό, με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή όταν το μήκος της αλυσίδας διατηρείτο σταθερό (σύγκριση μεταξύ πλεγμάτων 1 και 3, και 5 και 6). Αυτό συμβαίνει διότι με αύξηση της ποσότητας του διασταυρωτή έχουμε σχηματισμό πιο συμπαγούς πλέγματος.

### 3.1.3.2 Βαθμοί Διόγκωσης των «Διπλών» Πλεγμάτων

Όλα τα «διπλά» πλέγματα που συντέθηκαν στην εργασία αυτή, ουδέτερα και φορτισμένα «διπλά» πλέγματα, χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσης σε καθαρό νερό και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.1.4.

**Πίνακας 3.1.4.** Βαθμοί διόγκωσης των ουδέτερων και φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων σε H<sub>2</sub>O.

a/a	Δομή Πλέγματος	ΒΔ σε H <sub>2</sub> O
<i>«Διπλά» ουδέτερα πλέγματα (A)</i>		
A1	E <sub>1</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>1</sub> /PAAm-2-0.1	26 ± 3
A3	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	31 ± 2
A4	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	24 ± 5
A5	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	27 ± 2
A6	E <sub>4</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>4</sub> /PAAm-2-0.1	18 ± 5
<i>«Διπλά» φορτισμένα πλέγματα (B)</i>		
B1	E <sub>1</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>1</sub> /PAAm-2-0.1	14 ± 2
B3	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>25</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>25</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	45 ± 11
B4	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>37.5</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>37.5</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	29 ± 1
B5	E <sub>2</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>2</sub> /PAAm-2-0.1	40 ± 5
B6	E <sub>4</sub> -b-DMAEMA <sub>50</sub> -MTSCH-DMAEMA <sub>50</sub> -b-E <sub>4</sub> /PAAm-2-0.1	25 ± 1

<sup>a</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του διασταυρωτή EGDMA.

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.1.4, όλα τα «διπλά» πλέγματα παρουσιάζουν υψηλούς βαθμούς διόγκωσης φτάνοντας σε ορισμένες περιπτώσεις και σε τιμές ίσες με 45, πράγμα αναμενόμενο αφού τόσο το μονομερές DMAEMA που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του πρώτου δικτύου, όσο και το μονομερές AAm που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του δευτέρου δικτύου, έχουν υδρόφιλο χαρακτήρα. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι βαθμοί διόγκωσης των φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων (pH ~ 4.5) ήταν μεγαλύτεροι από αυτούς για τα αντίστοιχα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα (pH ~ 9), πράγμα που αποδίδεται για άλλη μια φορά στις φορτισμένες ομάδες DMAEMA του πρώτου δικτύου, οι οποίες ευνοούν τη διόγκωση. Συγκρίνοντας τώρα τους βαθμούς διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων με αυτούς των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων που φαίνονται στον Πίνακα 3.1.3, παρατηρείται αύξηση των βαθμών διόγκωσης των ουδέτερων πρώτων πλεγμάτων και μείωση των φορτισμένων πρώτων πλεγμάτων μετά την ένταξη του δευτέρου δικτύου. Οι υψηλότεροι αυτοί βαθμοί διόγκωσης των ουδέτερων «διπλών» πλεγμάτων μπορούν να αποδοθούν στην υψηλότερη υδροφιλικότητα των μονάδων του AAm προς στις ουδέτερες μονάδες του DMAEMA.

### 3.1.4 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

Οι μηχανικές ιδιότητες όλων σχεδόν των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων, διογκωμένων σε νερό, προσδιορίστηκαν με πειράματα συμπίεσης. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (~25°C) και με ρυθμό συμπίεσης 10 mm min<sup>-1</sup>. Στον Πίνακα 3.1.5 παρατίθενται αναλυτικά οι προσδιορισθείσες από τα διαγράμματα τιμές του μέτρου ελαστικότητας, *E*, της τάσης θραύσης,  $\sigma_{max}$  και της παραμόρφωσης θραύσης,  $\epsilon_{max}$ , τόσο των πρώτων όσο και των «διπλών» πλεγμάτων.

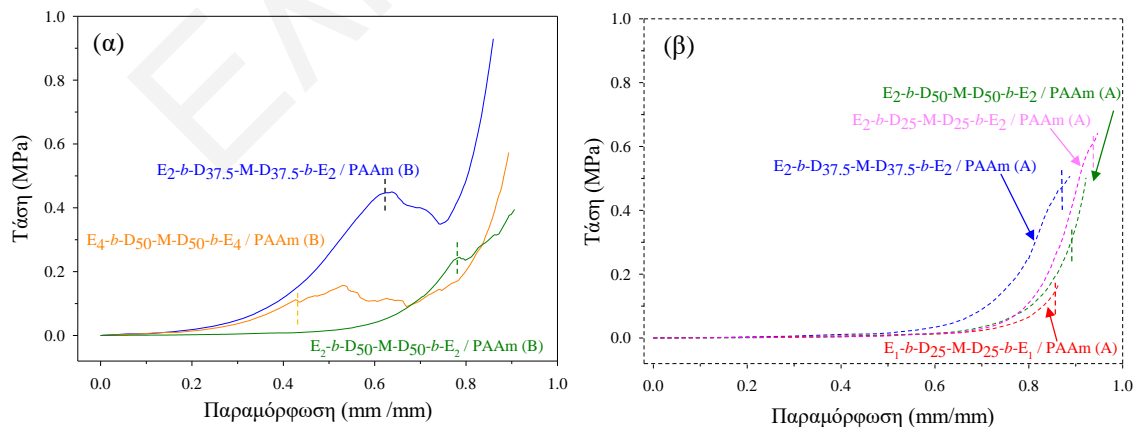
Εξετάζοντας τις τιμές του Πίνακα 3.1.5 μπορούμε να διαπιστώσουμε αύξηση των τιμών των  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$ , και  $E$  των «διπλών» πλεγμάτων σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές των πρώτων πλεγμάτων, πράγμα που υποδεικνύει την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εισαγωγή του δευτέρου δικτύου.

**Πίνακας 3.1.5.** Τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και μέτρο ελαστικότητας που προσδιορίστηκαν κατά τα πειράματα συμπίεσης των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.

$\alpha/\alpha$	Δομή Πλέγματος <sup>a</sup>	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$	$E$ (MPa)
<i>Πρώτα πλέγματα</i>				
1	$E_1-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_1$	$0.00017 \pm 0.00001$	$0.074 \pm 0.005$	$0.0020 \pm 0.0003$
4	$E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2$	$0.008 \pm 0.002$	$0.30 \pm 0.02$	$0.016 \pm 0.002$
5	$E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2$	$0.0024 \pm 0.0005$	$0.40 \pm 0.06$	$0.0040 \pm 0.0007$
6	$E_4-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_4$	$0.016 \pm 0.002$	$0.476 \pm 0.007$	$0.035 \pm 0.003$
<i>«Διπλά» ουδέτερα πλέγματα</i>				
A1	$E_1-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_1/PAAm$ (A)	$0.104 \pm 0.001$	$0.82 \pm 0.02$	$0.00600 \pm 0.00008$
A3	$E_2-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_2/PAAm$ (A)	$0.54 \pm 0.09$	$0.90 \pm 0.04$	$0.00700 \pm 0.00002$
A4	$E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2/PAAm$ (A)	$0.48 \pm 0.01$	$0.89 \pm 0.01$	$0.0070 \pm 0.000$
A5	$E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2/PAAm$ (A)	$0.260 \pm 0.002$	$0.87 \pm 0.02$	$0.0053 \pm 0.0002$
<i>«Διπλά» φορτισμένα πλέγματα</i>				
B4	$E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2/PAAm$ (B)	$0.454 \pm 0.009$	$0.656 \pm 0.006$	$0.080 \pm 0.004$
B5	$E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2/PAAm$ (B)	$0.245 \pm 0.007$	$0.785 \pm 0.007$	$0.0070 \pm 0.0004$
B6	$E_4-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_4/PAAm$ (B)	$0.12 \pm 0.01$	$0.44 \pm 0.02$	$0.060 \pm 0.002$

<sup>a</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του διασταυρωτή EGDMA.

Στο Σχήμα 3.1.3 (α) και (β) παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των φορτισμένων και ουδέτερων «διπλών» πλεγμάτων, αντίστοιχα. Οι διακεκομμένες γραμμές στο σχήμα υποδεικνύουν τα σημεία θραύσης των δειγμάτων.



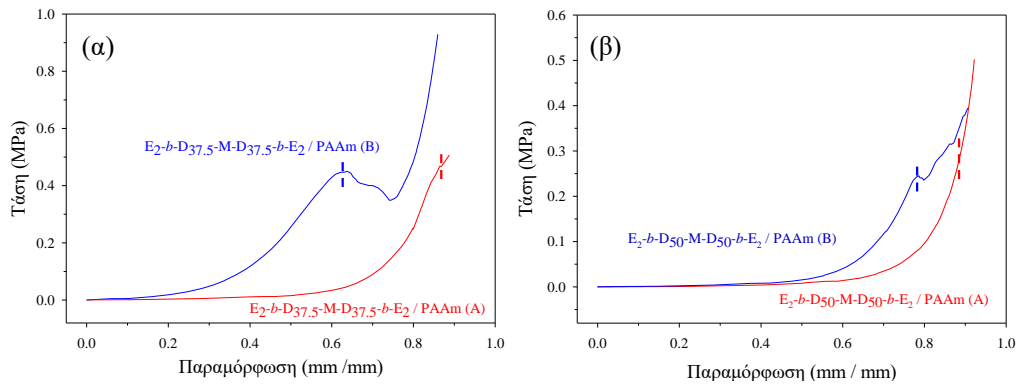
**Σχήμα 3.1.3.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για (α) τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα και (β) τα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της παρουσίας ορίου διαρροής σε όλες τις καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων, Σχημα 3.1.3 (α), του ορίου δηλαδή πέραν από το οποίο η παραμόρφωση στο πλέγμα παύει να είναι ελαστική και μετατρέπεται σε πλαστική. Η παρουσία του ορίου διαρροής στις καμπύλες αυτές φανερώνει

τη μικροσκοπική θραύση του πρώτου δικτύου πριν τη μακροσκοπική θραύση του «διπλού» πλέγματος. Συγκεκριμένα, οι φορτισμένες ομάδες του DMAEMA στο πρώτο δίκτυο επιβάλλουν μια πιο εκτεταμένη διαμόρφωση των αλυσίδων του πολυμερούς, λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ελεύθερου χώρου για παραμόρφωση μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς κατά τη συμπίεση, και, επομένως, τη μικροσκοπική θραύση του πρώτου δικτύου πριν τη μακροσκοπική θραύση του «διπλού» πλέγματος.

Όσον αφορά τα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα, παρατηρήθηκε ότι στις περιπτώσεις με σταθερό βαθμό πολυμερισμού, οι μηχανικές ιδιότητες αυξάνονται (περισσότερο η τάση θραύσης) με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1.3 (β) (πλέγματα A1 και A3) . Αυτό συμβαίνει επειδή έχουμε σχηματισμό ενός πιο συμπαγούς πλέγματος. Διατηρώντας τώρα σταθερή τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή (πλέγματα A3, A4 και A5), και μεταβάλλοντας το βαθμό πολυμερισμού των γραμμικών αλυσίδων, ενίσχυση σημειώνεται στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος A3, με το μικρότερο βαθμό πολυμερισμού, και αυτό εξαιτίας για άλλη μια φορά του πιο συμπαγούς πλέγματος.

Συγκρίνοντας τώρα άμεσα τα ουδέτερα με τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα, (A4 με B4 και A5 με B5) Σχήμα 3.1.4, μεγαλύτερο  $E$  παρατηρείται στην περίπτωση των φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί και πάλι στις απωστικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των φορτισμένων ομάδων του DMAEMA οι οποίες επιβάλλουν μια εκτεταμένη διαμόρφωση των αλυσίδων, καθιστώντας έτσι τα πλέγματα πιο σκληρά. Επίσης αξίζει να επισημανθεί εδώ, ότι παρόλη τη διαφορετική κατάσταση ιονισμού των δύο οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων (φορτισμένα και ουδέτερα) η τάση θραύσης των δικτύων αυτών (A4 και B4 και A5 και B5) ήταν περίπου η ίδια. Και αυτό διότι η ψαθυρότητα του πρώτου δικτύου στην περίπτωση των φορτισμένων «διπλών» πλεγμάτων, λόγω των φορτισμένων ομάδων του DMAEMA, έρχεται να αντισταθμιστεί από το μεγαλύτερο κλάσμα όγκου του δεύτερου δικτύου PAAm ως προς το πρώτο, το οποίο δρα ως ενισχυτικός παράγοντας.

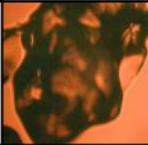
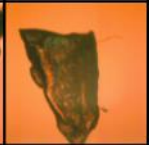
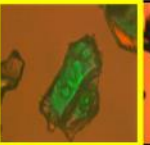

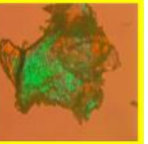











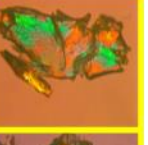

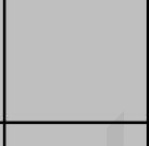

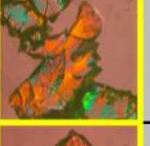








**Σχήμα 3.1.4.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα «διπλά» φορτισμένα και ουδέτερα πλέγματα (α)  $E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2/PAAm$  και (β)  $E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2/PAAm$ .

Τέλος, βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθηκαν στην περίπτωση του πλέγματος A3, δηλαδή του ουδέτερου  $E_2-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_2/PAAm$  (A), με  $\sigma_{max} = 0.54$  MPa,  $\epsilon_{max} = 0.90$  και  $E = 0.007$  MPa.

### 3.1.5 Μελέτη Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου

Έγινε λήψη εικόνων με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου με διασταυρούμενους πολωτές για να μελετηθεί η εσωτερική δομή τόσο των πλεγμάτων της οικογένειας αυτής αλλά και των πλείστων οικογενειών της Διατριβής αυτής, για διερεύνηση πιθανού μικροφασικού διαχωρισμού στα πλέγματα. Οι εικόνες που λήφθηκαν για τα αποξηραμένα και διογκωμένα στο νερό πλέγματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1.5. Σε κίτρινο πλαίσιο είναι τα πλέγματα που παρουσιάζουν διπλοθλαστικότητα.

2° Πλέγμα \ 1° Πλέγμα	-		PAAm-2-0.1 (B)		PAAm-2-0.1 (A)	
	Διογκωμένο	Ξηρό	Διογκωμένο	Ξηρό	Διογκωμένο	Ξηρό
$E_1-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_1$						
$E_2-b-D_{25}-M-D_{25}-b-E_2$						
$E_2-b-D_{37.5}-M-D_{37.5}-b-E_2$						
$E_2-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_2$						
$E_4-b-D_{50}-M-D_{50}-b-E_4$						

**Σχήμα 3.1.5.** Εικόνες που λήφθηκαν κάτω από πολωτικό μικροσκόπιο διογκωμένων σε νερό και αποξηραμένων πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων (100× μεγένθυση, μήκος εικόνων: 312 μm).

Κανένα από τα πρώτα πλέγματα δεν παρουσίασε χρωματισμό-διπλοθλαστικότητα, πράγμα αναμενόμενο, με βάση την υδρόφιλη φύση του πλέγματος. Αξιοπερίεργο όμως ήταν το γεγονός της παρουσίας διπλοθλαστικότητας, στα αποξηραμένα «διπλά» πλέγματα. Και αυτό διότι, παρόλο που τα «διπλά» πλέγματα αποτελούνται από δύο υδρόφιλα πλέγματα, εντούτοις αυτά παρουσίασαν μικροφασικό διαχωρισμό εξαιτίας, μάλλον, της μη αναμιξιμότητας των πολυμερικών συστατικών των δύο δικτύων, polyDMAEMA και PAAm. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε με ένα πείραμα αναμιξιμότητας. Συγκεκριμένα, σχετικά πυκνά (20 wt.%) υδατικά διαλύματα PAAm και PDMAEMA αναμίχθηκαν σε ένα δοκιμαστικό σωλήνα, και στη συνέχεια αφέθηκαν σε ηρεμία. Αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός δύο στοιβάδων στο δοκιμαστικό αυτό σωλήνα.<sup>[2]</sup> Τέλος, η έντονη αυτή διπλοθλαστικότητα των «διπλών» πλεγμάτων φαίνεται να χάνεται στην παρουσία νερού.

### 3.1.6 Συμπεράσματα

Σε αυτό το πρώτο υποκεφάλαιο των αποτελεσμάτων παρουσιάστηκε η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς-ορισμένα πρώτα πλέγματα

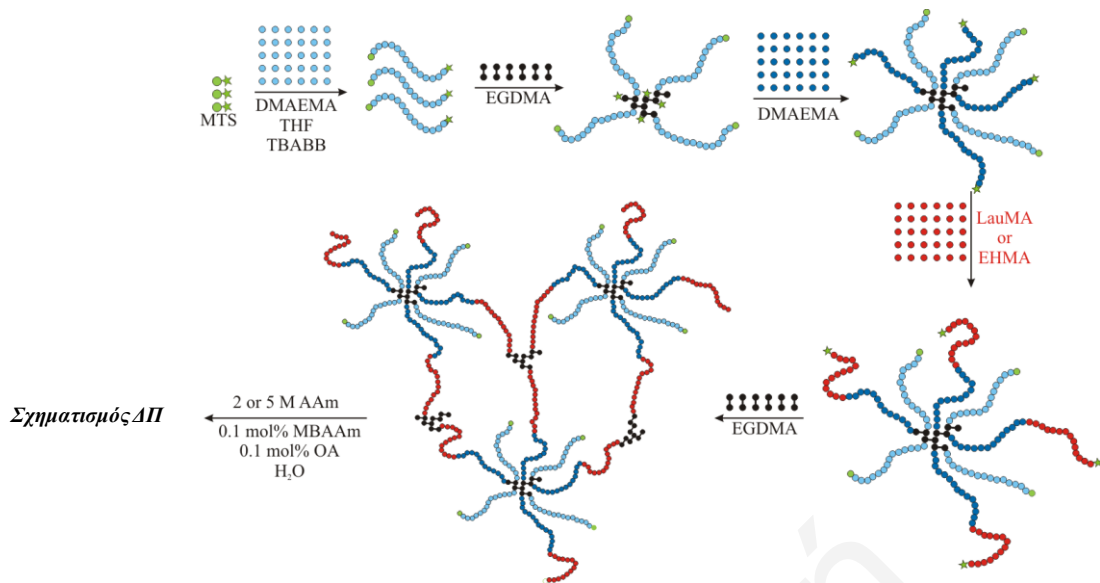
αποτελούμενα από διασταυρωμένα στα άκρα γραμμικά ομοπολυμερή, που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP. Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» ουδέτερων και φορτισμένων πλεγμάτων με πειράματα συμπίεσης φανέρωσε ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων με την ένταξη του δεύτερου δικτύου PAAm. Συγκεκριμένα, τα ουδέτερα «διπλά» πλέγματα παρουσίασαν υψηλότερες τιμές παραμόρφωσης στο σημείο θραύσης (από 0.82 μέχρι 0.90) από ό,τι τα φορτισμένα (από 0.44 μέχρι 0.78), ενώ τα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα παρουσίασαν υψηλότερα μέτρα ελαστικότητας (από 0.007 μέχρι 0.080 MPa) και ενέργειες θραύσης από ό,τι τα ουδέτερα (από 0.005 μέχρι 0.007 MPa). Τέλος, παρόλη τη διαφορετική κατάσταση ιονισμού των δύο οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων, φορτισμένα και ουδέτερα, η τάση θραύσης των δικτύων αυτών ήταν περίπου ίδια (0.12-0.45 MPa και 0.10-0.54 MPa, αντίστοιχα) και αυτό γιατί η ψαθυρότητα του πρώτου δικτύου στα φορτισμένα «διπλά» πλέγματα αντισταθμίζεται από το μεγαλύτερο κλάσμα όγκου του δεύτερου δικτύου PAAm ως προς το πρώτο που ενεργεί σαν ενισχυτικός παράγοντας. Βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθησαν στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος A3, δηλαδή του ουδέτερου E<sub>2</sub>-b-D<sub>25</sub>-M-D<sub>25</sub>-b-E<sub>2</sub>/PAAm (A), με  $\sigma_{\max} = 0.54$  MPa,  $\varepsilon_{\max} = 0.90$  και  $E = 0.007$  MPa.

### 3.2 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με τη Μέθοδο GTP

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με το πρώτο πλέγμα να αποτελείται από διασυνδεδεμένα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα. Σε σχέση με τα πρώτα πλέγματα της προηγούμενης παραγράφου που αποτελούνταν από καλώς-ορισμένα γραμμικά υδρόφιλα ομοπολυμερή διασυνδεδεμένα στα άκρα, τα πρώτα πλέγματα αυτής της παραγράφου φέρουν τρία νέα χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να συνεισφέρουν στην περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα τρία αυτά χαρακτηριστικά ήταν η αστεροειδής δομή των δομικών λίθων<sup>[3-6]</sup>, η αμφιφιλικότητά τους<sup>[7-11]</sup>, και η σύσταση των υδρόφοβων τμημάτων τους από μαλακά συστατικά (rubbery). Για το πρώτο χαρακτηριστικό, αναμένεται ότι η αστεροειδής δομή θα δράσει ως ενισχυτικό μέσο, όπως συμβαίνει με την παρουσία νανοσωματιδίων. Για την αμφιφιλικότητα, αυτή θα οδηγήσει σε αυτο-οργάνωση η οποία επίσης είναι γνωστό ότι προσφέρει ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων. Τέλος, τα μαλακά υδρόφοβα τμήματα θα ελαττώσουν τη ψαθυρότητα του πλέγματος.

Το Σχήμα 3.2.1 που ακολουθεί αναπαριστά σχηματικά τη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων. Η σύνθεση των αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων έγινε με GTP και περιελάμβανε 4 ή 5 στάδια προσθήκης. Τα αστεροειδή συμπολυμερικά πλέγματα συντέθηκαν με τις διαδοχικές προσθήκες: μονομερούς DMAEMA (γαλάζιο), διασταυρωτή EGDMA (μαύρο), μονομερούς DMAEMA (μπλε), μονομερούς LauMA ή EHMA (κόκκινο), και, τέλος, πάλι διασταυρωτή EGDMA. Στο πρώτο στάδιο σχηματίζονται γραμμικές αλυσίδες DMAEMA, στο δεύτερο στάδιο προκύπτουν “arm - first” αστεροειδή ομοπολυμερή του DMAEMA, στο τρίτο “in - out” αστεροειδή ομοπολυμερή του DMAEMA, στο τέταρτο “in - out” αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή, και στο τελευταίο βήμα το πλέγμα. Στη συνέχεια, τα πρώτα πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα μέσα στα οποία παρασκευάστηκαν με συμβατικό φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών τα δεύτερα πλέγματα PAAm διασταυρωμένα με MBAAm.





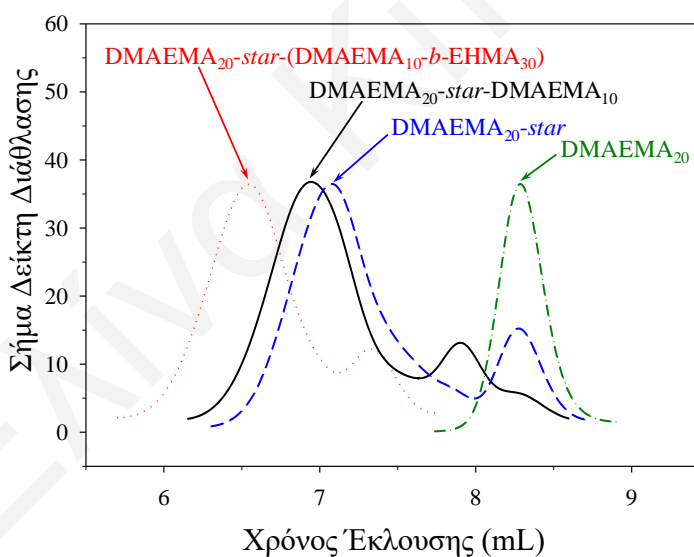
**Σχήμα 3.2.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα, για μετέπειτα παρασκευή των αντίστοιχων «διπλών» πλεγμάτων.

Σε αυτή την παράγραφο αναφέρεται η σύνθεση δύο σειρών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων, με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού GTP. Η πρώτη σειρά αποτελούνταν από τρία αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα βασισμένα στα μονομερή EHMA και DMAEMA, ενώ η δεύτερη σειρά περιείχε πέντε αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα των μονομερών LauMA και DMAEMA. Εκτός από τα οκτώ αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα, συντέθηκαν και τρία ομοπολυμερικά αστεροειδή πλέγματα, και, συγκεκριμένα, αυτά των DMAEMA, EHMA και LauMA. Στις δύο σειρές των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων, το ποσοστό των υδρόφοβων μονάδων στο δεύτερο βραχίονα ποίκιλε από 12.5 μέχρι 75 mol%, με το συνολικό βαθμό πολυμερισμού να παραμένει σταθερός και ίσος με 40. Στη συνέχεια, ακολούθησε η σύνθεση δύο συνδυασμών «διπλών» πλεγμάτων χρησιμοποιώντας ως πρώτα δίκτυα τα προαναφερθέντα αμφιφιλικά πρώτα πλέγματα. Στον πρώτο συνδυασμό, η συγκέντρωση του AAm διατηρήθηκε σταθερή και ίση με 2 M, ενώ στη δεύτερη ήταν 5 M.

### 3.2.1 Μοριακά Βάρη και Σύσταση των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων

Στο Σχήμα 3.2.2 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα χρωματογραφήματα GPC των τεσσάρων προδρόμων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-EHMA}_{30})\text{-network}$ , Πλέγματος 4. Όπως φαίνεται και στο σχήμα αυτό, μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς ή διασταυρωτή, η κορυφή των αστεροειδών συμπολυμερών μετατοπίζεται, όπως αναμενόταν, σε μικρότερους χρόνους έκλουσης,

υποδεικνύοντας έτσι την αύξηση των MB τους και τον επιτυχή πολυμερισμό τόσο των μονομερών όσο και του διασταυρωτή. Όσον αφορά τώρα τις διασπορές των MB των πρόδρομων μορίων, το γραμμικό ομοπολυμερές DMAEMA<sub>20</sub> παρουσίασε μια στενή και μονοδιάσπαρτη κορυφή, με διασπορά MB ίση με 1.10, ενώ το “arm-first” αστεροειδές ομοπολυμερές του DMAEMA, DMAEMA<sub>20-star</sub>, παρουσίασε δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή σε μικρότερους χρόνους έκλυσης αντιστοιχεί στο αστεροειδές πολυμερές, ενώ αυτή σε μεγαλύτερους χρόνους έκλυσης αντιστοιχεί στο γραμμικό πολυμερές το οποίο δεν ενσωματώθηκε στο αστεροειδές πολυμερές. Τα χρωματογραφήματα GPC των δύο “in-out” αστεροειδών πολυμερών παρουσίασαν και αυτά δύο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στις αντίστοιχες κορυφές του “arm-first” αστεροειδούς πολυμερούς. Ανάλογες κορυφές παρατηρήθηκαν και για τα χρωματογραφήματα GPC όλων των πλεγμάτων αυτής της ομάδας αστεροειδών πολυμερικών πλεγμάτων.



**Σχήμα 3.2.2.** Χρωματογραφήματα GPC των γραμμικών και αστεροειδών πρόδρομων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος DMAEMA<sub>20-star</sub>-(DMAEMA<sub>10-b</sub>-EHMA<sub>30</sub>)-network.

Στον Πίνακα 3.2.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού όλων των πρόδρομων (διαλυτών) μορίων των αστεροειδών συμπολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Τα αποτελέσματα αυτά περιλαμβάνουν τα θεωρητικά αναμενόμενα μοριακά βάρη, τα  $M_p$  και  $M_n$ , τις διασπορές μοριακών βαρών, τις συστάσεις όλων των αστεροειδών συμπολυμερικών προπομπών και τέλος τις μετατροπές των μονομερών. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.2.1, οι διασπορές μοριακών βαρών των γραμμικών πολυμερών ήταν σχετικά μικρές ( $\leq 1.10$ ), με

εξαίρεση τα πλέγματα 9 και 11, αλλά τα  $M_n$  ήταν λίγο μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα στις πλείστες των περιπτώσεων λόγω της μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Όσον αφορά τώρα τις διασπορές των “arm-first” και “in-out” αστεροειδών πολυμερών, ήταν και αυτές σχετικά μικρές για αστεροειδή πολυμερή ( $\leq 1.73$  και  $\leq 1.88$ , αντίστοιχα), με εξαίρεση το “in-out” αστεροειδές του ομοπολυμερούς ΕΗΜΑ που παρουσίασε μια μεγαλύτερη διασπορά.

Τέλος, όσον αφορά τις μετατροπές των μονομερών, υψηλές τιμές σημειώθηκαν για τα γραμμικά και αστεροειδή ομοπολυμερή του DMAEMA, που κυμαίνονταν από 94.3 μέχρι και 100%. Όσον αφορά την επίδραση του είδους, του υδρόφοβου μονομερούς στη μετατροπή του, ΕΗΜΑ και LauMA, παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή του μονομερούς ΕΗΜΑ ήταν υψηλότερη (από 50 μέχρι 90%) σε σχέση με αυτήν του πιο υδρόφοβου μονομερούς LauMA, και αυτό εξαιτίας των στερεοχημικών παρεμποδίσεων που προκύπτουν από την ογκώδη πλευρική αλυσίδα του LauMA.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

**Πίνακας 3.2.1.** Μετατροπές μονομερών, μοριακά βάρη και σύσταση των γραμμικών και αστεροειδών προπομπών των αστεροειδών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

a/a	Δομή Πλέγματος	Μετατροπή Μονομερούς (%)		ΕΗΜΑ or LauMA (mol %)	Θεωρ. MW	GPC-RI			GPC-SLS			# Βραχιόνων <sup>a</sup>
		DMAEMA	ΕΗΜΑ or LauMA			$M_p$	$M_n$	$M_w/M_n$	$M_n(RI)$	$M_w(SLS)$	$M_w/M_n$	
1	DMAEMA <sub>20</sub>	98.3	-	0	3140	3780	3380	1.10	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star	100	-	0	-	33400	22100	1.39	18400	30700	1.39	7
		100	-	0	-	4020	3680	1.02	3480	4030	1.16	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-DMAEMA <sub>40</sub>	94.3	-	0	-	65680	53900	1.26	65600	246000	1.22	45
		-	-	0	-	13300	13100	1.00	15100	62300	1.10	-
2	ΕΗΜΑ <sub>20</sub>	-	84.8	100	3960	5300	5000	1.08	-	-	-	-
	ΕΗΜΑ <sub>20</sub> -star	-	95.1	100	-	42700	30500	1.34	22800	164000	1.33	27
		-	-	100	-	6000	5660	1.02	9100	23900	1.13	-
	ΕΗΜΑ <sub>20</sub> -star-ΕΗΜΑ <sub>40</sub>	-	60.8	100	-	79000	27300	2.44	35800	106000	1.71	-
3	LauMA <sub>20</sub>	-	97.1	100	5080	6770	6500	1.07	-	-	-	-
	LauMA <sub>20</sub> -star	-	96.9	100	-	45400	40600	1.15	59800	131000	1.30	17
		-	-	100	-	6770	6750	1.01	-	-	-	-
	LauMA <sub>20</sub> -star-LauMA <sub>40</sub>	-	95.4	100	-	86600	84200	1.18	115000	236000	1.80	23
		-	-	100	-	23100	19000	1.14	19500	53200	1.12	-
4	DMAEMA <sub>20</sub>	99.1	-	0	3140	3560	3230	1.08	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star	100	-	0	-	39000	28000	1.38	21200	72100	1.34	18
		-	-	0	-	3670	3350	1.03	7160	11100	1.13	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-DMAEMA <sub>10</sub>	97.7	-	0	-	49800	39000	1.30	37500	46500	1.24	-
		-	-	0	-	6990	5170	1.09	6950	8250	1.18	-
DMAEMA <sub>20</sub> -star-(DMAEMA <sub>10</sub> -b-ΕΗΜΑ <sub>30</sub> )	100	89.0	47.9	-	111000	103000	1.23	82000	548000	1.20	100	
		-	-	-	-	30500	27200	1.00	23100	148000	1.22	-
5	DMAEMA <sub>20</sub>	100	-	0	3140	4270	3740	1.09	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star	100	-	0	-	51400	38900	1.34	48200	179000	1.39	38
		-	-	0	-	4150	3730	1.03	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-DMAEMA <sub>20</sub>	95.9	-	0	-	89300	86800	1.41	99500	186000	1.10	-
		-	-	0	-	17000	15100	1.00	-	-	-	-
		-	-	0	-	4150	4000	1.00	-	-	-	-
DMAEMA <sub>20</sub> -star-(DMAEMA <sub>20</sub> -b-ΕΗΜΑ <sub>20</sub> )	100	49.0	23.6	-	150000	122000	1.61	131000	226000	1.14	42	
		-	-	-	-	4020	3980	1.00	5920	13300	1.08	-
	DMAEMA <sub>20</sub>	100	-	0	3140	3560	3170	1.08	-	-	-	-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i>	98.1	-	0	-	42700	31500	1.39	25900	61700	1.29	16
		-	-	0	-	3670	3320	1.03	4130	10400	1.08	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -DMAEMA <sub>30</sub>	99.2	-	0	-	104000	100000	1.42	104000	137000	1.45	31
		-	-	0	-	21800	19600	1.00	-	-	-	-
		-	-	0	-	3670	3820	1.00	-	-	-	-
7	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -(DMAEMA <sub>30</sub> - <i>b</i> -EHMA <sub>10</sub> )	100	79.6	14.1	-	141000	133000	1.44	127000	373000	1.81	72
		-	-	-	-	32400	27600	1.00	-	-	-	-
		-	-	-	-	3560	3640	1.00	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub>	99.6	-	0	3140	2780	2560	1.06	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i>	98.8	-	0	-	30500	22100	1.40	30800	63700	1.38	20
8		-	-	0	-	2870	2700	1.02	2390	8810	1.23	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -DMAEMA <sub>10</sub>	99.0	-	0	-	40200	33300	1.31	35200	86800	1.28	39
		-	-	0	-	6000	4120	1.16	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -(DMAEMA <sub>10</sub> - <i>b</i> -LauMA <sub>30</sub> )	100	65.5	50.5	-	107000	94100	1.20	102000	1200000	1.29	281
		-	-	-	-	26200	24600	1.00	20800	421000	1.04	-
9	DMAEMA <sub>20</sub>	99.9	-	0	3140	2960	2620	1.10	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i>	99.0	-	0	-	34500	25100	1.42	12500	78400	1.21	24
		-	-	0	-	3050	2760	1.04	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -DMAEMA <sub>20</sub>	98.5	-	0	-	60000	53200	1.31	44500	205000	1.53	69
		-	-	0	-	10700	10400	1.00	22700	31300	1.19	-
10	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -(DMAEMA <sub>20</sub> - <i>b</i> -LauMA <sub>20</sub> )	100	57	29.1	-	114000	103000	1.28	57200	220000	1.17	53
		-	-	-	-	25400	23900	1.00	29500	60300	1.20	-
		-	-	-	-	2870	2850	1.00	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub>	100	-	0	3140	1510	802	1.39	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i>	100	-	0	-	13300	8400	1.70	12400	78300	1.39	78
9		-	-	-	-	1390	870	1.25	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -DMAEMA <sub>25</sub>	100	-	0	-	22600	17800	1.26	16200	85600	1.24	85
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i> -(DMAEMA <sub>25</sub> - <i>b</i> -LauMA <sub>15</sub> )	100	97.2	29.6	-	59800	47800	1.23	402000	94500	1.17	63
		-	-	-	-	10500	9170	1.06	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub>	99.9	-	0	3140	3560	3230	1.09	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> - <i>star</i>	98.7	-	0	-	37800	29500	1.32	29100	113000	1.39	28

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

	-	-	0	-	3340	3200	1.02	-	-	-	-	
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-DMAEMA <sub>30</sub>	96.7	-	0	-	107000	80000	1.82	80900	166000	1.26	37
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-(DMAEMA <sub>30</sub> -b-LauMA <sub>10</sub> )	95.2	15.3	7.4	-	146000	98100	1.88	120000	255000	1.11	55
		-	-	-	-	3140	3490	1.06				-
	DMAEMA <sub>20</sub>	100	-	0	3140	2030	1170	1.35	-	-	-	-
	DMAEMA <sub>20</sub> -star	100	-	0	-	23300	12100	1.73	8400	47400	1.33	32
		-	-	0	-	1750	1020	1.37	4740	5200	1.26	-
11	DMAEMA <sub>20</sub> -star-DMAEMA <sub>35</sub>	100	-	0	-	38500	32300	1.23	32500	113000	1.15	64
	DMAEMA <sub>20</sub> -star-(DMAEMA <sub>35</sub> -b-LauMA <sub>5</sub> )	100	86.1	13.5	-	77900	60100	1.32	55700	213000	1.23	109
		-	-	-	-	1350	1580	1.00				-

<sup>a</sup> Ο απόλυτος αριθμός βραχιόνων υπολογίστηκε ως η αναλογία του απόλυτου  $M_w$  (από το GPC-SLS) του αστεροειδούς διά του αρθροίσματος του  $M_n$  του βραχίονα (από το GPC-RI) συν το MB του EGDMA του πυρήνα (διορθωμένο ως προς τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή). Δείτε το κείμενο στην επόμενη σελίδα για περαιτέρω επεξηγήσεις.

### 3.2.2 Απόλυτα Μοριακά Βάρη και Αριθμός Βραχιόνων των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων

Τα πρόδρομα μόρια των αστεροειδών πολυμερών χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς τα απόλυτα μέσου-βάρους MB,  $M_w$  χρησιμοποιώντας GPC-SLS, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3.2.1. Οι τιμές των απόλυτων  $M_w$  βρέθηκαν να κυμαίνονται από 30700 μέχρι 1200000  $\text{g mol}^{-1}$ , τιμές που αντιστοιχούν σε 7 μέχρι και 281 βραχίονες ανά κόμβο διασταύρωσης.

Ο απόλυτος αριθμός βραχιόνων των “arm-first” αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκε διαιρώντας το απόλυτο μοριακό  $M_w$  του αστεροειδούς, όπως αυτό προσδιορίστηκε με GPC-SLS, διά του αρθροϊσματος του  $M_n$  του βραχίονα που προσδιορίστηκε από GPC-RI συν το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στο EGDMA του πυρήνα (διορθωμένο ως προς τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή). Πιο κάτω περιγράφεται, ενδεικτικά, ο υπολογισμός των βραχιόνων για το “arm-first” αστεροειδές DMAEMA<sub>20</sub>-star, προπομπού του Πλέγματος 1. Ο αριθμός των βραχιόνων είναι ίσος με  $30700 / [3380 + 792 \times (3380/3140)] = 7.25 \approx 7$ , όπου 792  $\text{g mol}^{-1}$  είναι το θεωρητικό μοριακό βάρος του πυρήνα, ενώ ο λόγος  $3380/3140 = 1.076$  είναι ο παράγοντας διόρθωσης του MB όταν ληφθεί υπ’όψη η μερική την απενεργοποίηση του εκκινητή.

Τέλος, ο αριθμός βραχιόνων των “in-out” αστεροειδών πολυμερών υπολογίστηκε ως το διπλάσιο του λόγου του απόλυτου  $M_w$  του αστεροειδούς, όπως αυτό προσδιορίστηκε με το GPC-SLS, δια του μοριακού βάρους ενός «αρθροϊστικού βραχίονα». Στον αρθροϊστικό αυτό βραχίονα περιλαμβάνεται το  $M_n$  του γραμμικού προπομπού από το GPC-RI συν το MB που αντιστοιχεί στο EGDMA του πυρήνα (διορθωμένο ως προς τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή), συν το MB του δεύτερου βραχίονα. Ενδεικτικά πιο κάτω φαίνονται οι υπολογισμοί για το “in-out” αστεροειδές ομοπολυμερές DMAEMA<sub>20</sub>-star-DMAEMA<sub>40</sub>, προπομπού του Πλέγματος 1. Για αυτή την περίπτωση ο υπολογισμός δίνει ότι ο αριθμός των βραχιόνων είναι ίσος με  $2 \times 246000 / [3380 + 792 \times (3380/3140) + 2 \times 3380] = 44.8 \approx 45$  όπου  $792 \times (3380/3140) \text{ g mol}^{-1}$  είναι το θεωρητικό μοριακό βάρος του πυρήνα (διορθωμένο για τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή).

### 3.2.3 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)

Στον Πίνακα 3.2.2 παρουσιάζονται τα ποσοστά μάζας, τα μοριακά βάρη, οι διασπορές MB, και οι συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα αστεροειδή πλέγματα πολυμερικής μάζας όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Ο πίνακας δείχνει ότι το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων ήταν μικρότερο ή ίσο με 13.5 wt % σε όλες τις περιπτώσεις, πράγμα που υποδυναμίζει την ικανοποιητική διασύνδεση των αστεροειδών σε πλέγμα. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC, φαίνεται ότι αυτή αποτελείται κυρίως από πρόωρα τερματισμένα αστεροειδή συμπολυμερή αφού τα MB τους ήταν μικρότερα από αυτά των αστεροειδών. Εξαιρέση αποτέλεσε το αστεροειδές αμφιφιλικό πλέγμα DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>10</sub>-b-EHMA<sub>30</sub>)-network, του οποίου η μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα αποτελείτο μόνο από μονομερή. Επιπλέον, παρόλο που οι μετατροπές των μονομερών EHMA και LauMA δεν ήταν ποσοτικές, εντούτοις κανένα ίχνος μονομερούς δεν βρέθηκε στα extractables, και αυτό διότι το εναπομείναν μονομερές θα ενσωματώθηκε στο πλέγμα στο τελευταίο στάδιο πολυμερισμού.

**Πίνακας 3.2.2.** Ποσοστό μάζας, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

a/a	Δομή Πλέγματος <sup>β</sup>	Extractables (wt%)	polyEHMA ή polyLauMA (mol%)		GPC-RI		
			Θεωρία.	<sup>1</sup> H NMR	M <sub>p</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	D <sub>20</sub> -star-D <sub>40</sub> -network	5.9	0	0	65700	84500	1.28
					12500	12200	1.12
2	EHEMA <sub>20</sub> -star-EHEMA <sub>40</sub> -network	10.9	100	100	11800	7540	2.60
3	LauMA <sub>20</sub> -star-LauMA <sub>40</sub> -network	7.1	100	100	23100	25000	1.23
					7660	6950	1.04
4	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>10</sub> -b-EHMA <sub>30</sub> )-network <sup>α</sup>	13.5	50	-	-	-	-
5	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>20</sub> -b-EHMA <sub>20</sub> )-network	6.9	33.3	0	677	818	1.58
6	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>30</sub> -b-EHMA <sub>10</sub> )-network	7.8	16.7	0	2957	3020	1.80
					21100	26600	1.10
7	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>10</sub> -b-LauMA <sub>30</sub> )-network	4.9	50	11.1	6570	7790	1.00
					2460	2190	1.04
8	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>20</sub> -b-LauMA <sub>20</sub> )-network	1.1	33.3	18.3	2460	2700	2.24
9	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>25</sub> -b-LauMA <sub>15</sub> )-network	9.7	25	20.6	10900	10800	1.35
10	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>30</sub> -b-LauMA <sub>10</sub> )-network	11.3	16.7	12.7	3140	3980	3.83
11	D <sub>20</sub> -star-(D <sub>35</sub> -b-LauMA <sub>5</sub> )-network	4.3	8.3	6.4	9370	8230	1.36

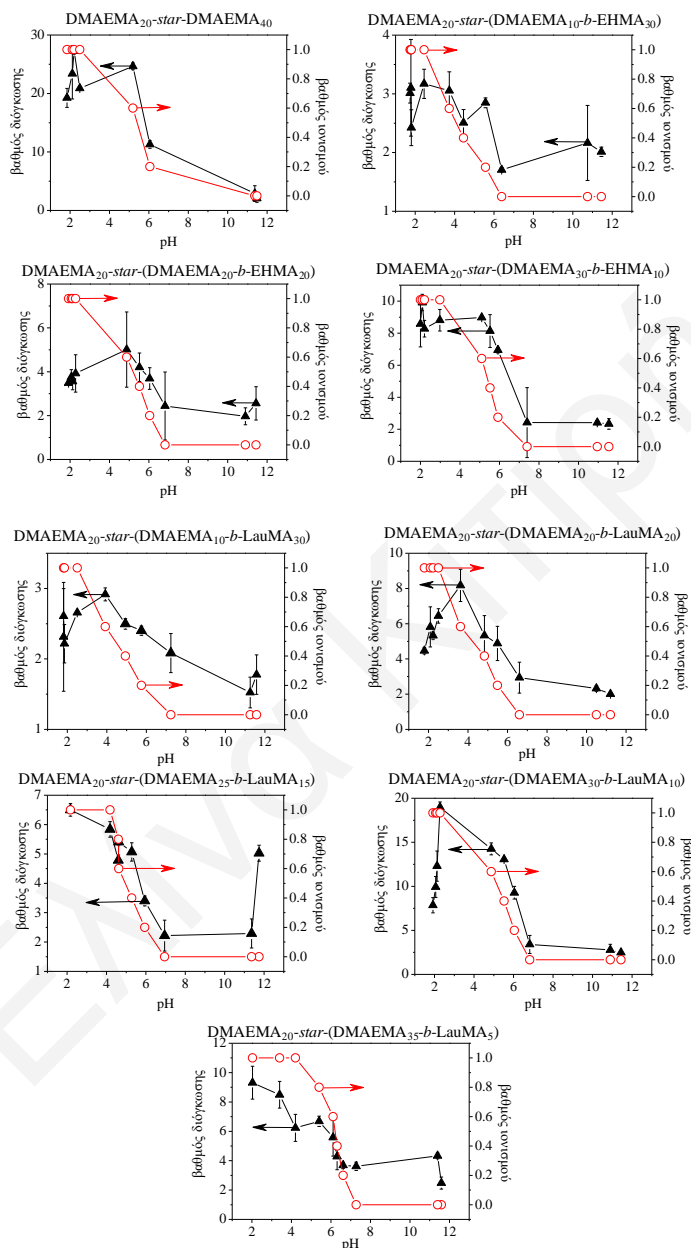
<sup>α</sup> Τα extractables περιείχαν μόνο μονομερή.

<sup>β</sup> Το γράμμα D είναι περαιτέρω συντομογραφία για το DMAEMA



### 3.2.4 Βαθμοί Διόγκωσης των «Πρώτων» και «Διπλών» Πλεγμάτων

Το Σχήμα 3.2.3 δείχνει την εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και των βαθμών ιονισμού των πρώτων πλεγμάτων σε νερό.

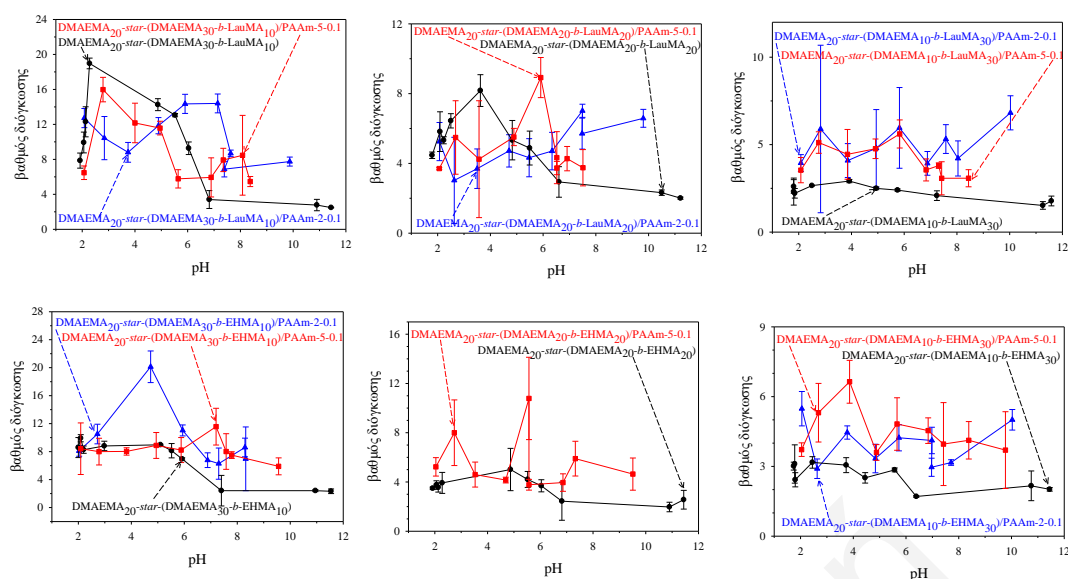


**Σχήμα 3.2.3.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των πρώτων αμφιφιλικών αστεροειδών πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.

Στο νερό τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε τιμές pH χαμηλότερες του 6, όπου οι αμινομάδες του DMAEMA άρχισαν να φορτίζονται θετικά. Ο ιονισμός των μονάδων του DMAEMA είχε δύο αποτελέσματα, και τα δύο από τα οποία ευνόησαν τη διόγκωση των πλεγμάτων. Το ένα ήταν η αύξηση των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των

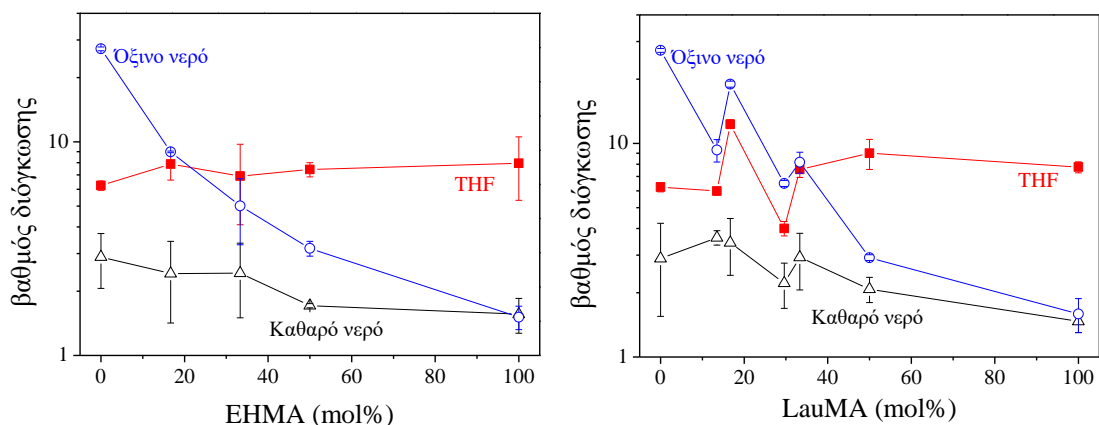
πολυμερικών αλυσίδων, και, το δεύτερο, η δημιουργία οσμωτικής πίεσης του πλέγματος λόγω των αντισταθμιστικών ανιόντων χλωρίου. Στο νερό επίσης παρατηρείται μείωση του βαθμού διόγκωσης μερικών πλεγμάτων σε πολύ χαμηλά pH, λόγω της υψηλής ιοντικής ισχύος του διαλύματος σε αυτά τα pH. Με εξαίρεση αυτά τα πολύ χαμηλά pH, το Σχήμα 3.2.3 δείχνει ότι οι καμπύλες του βαθμού διόγκωσης ακολουθούν τις καμπύλες του βαθμού ιονισμού, γεγονός που επιβεβαιώνει τον καθοριστικό ρόλο των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων για τη διόγκωση των πλεγμάτων αυτών.

Το Σχήμα 3.2.4 παρουσιάζει τους βαθμούς διόγκωσης όλων των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτή την Εργασία συναρτήσει του pH, καθώς και των αντίστοιχών τους πρώτων πλεγμάτων για λόγους σύγκρισης. Οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων δεν μεταβάλλονταν πολύ με το pH, και αυτό διότι το δεύτερο δίκτυο, το οποίο είναι και το κύριο συστατικό των «διπλών» πλεγμάτων, δεν ιονίζεται. Στις περιπτώσεις τώρα των δύο πιο υδρόφοβων συμπολυμερικών πλεγμάτων των  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-EHMA}_{30}\text{)-network/PAAm-2-0.1}$  και  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{10}\text{-}b\text{-LauMA}_{30}\text{)-network/PAAm-2-0.1}$ , οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων τους ήταν σαφώς υψηλότεροι από αυτούς των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων, σε ολόκληρη την περιοχή pH, και αυτό εξαιτίας της αύξησης της υδροφιλικότητας των «διπλών» πλεγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα, η οποία προέκυψε μετά την ένταξη του δεύτερου υδρόφιλου δικτύου AAm στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων.



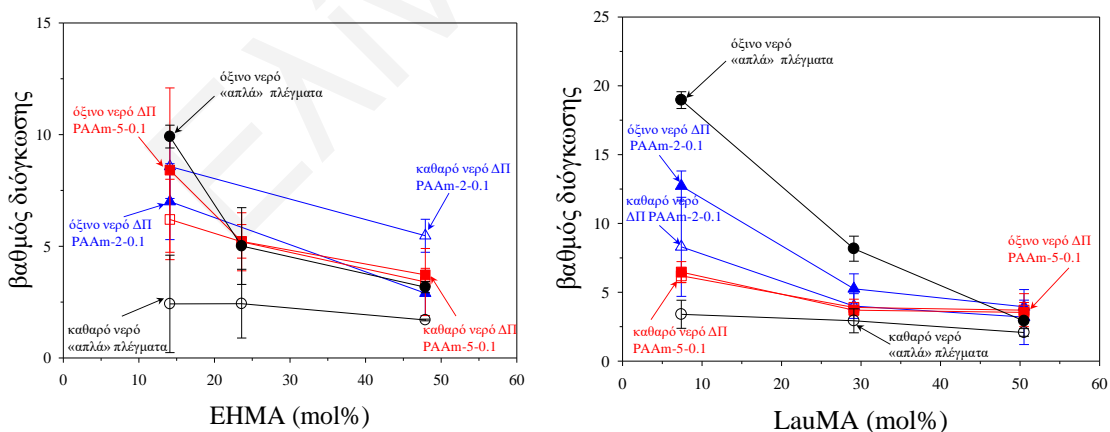
**Σχήμα 3.2.4.** Βαθμοί διόγκωσης των «πρώτων» και των «διπλών» πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.

Από τα γραφήματα του Σχήματος 3.2.3 εξήχθησαν οι τιμές για τους βαθμούς διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό (pH ~ 7) και όξινο (pH ~ 5.5) νερό και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.5 συναρτήσει της σύστασης των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων. Στο Σχήμα 3.2.5 επίσης φαίνονται και οι βαθμοί διόγκωσης των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων σε THF. Από το σχήμα φαίνεται ότι οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων ήταν μεγαλύτεροι στο THF παρά σε καθαρό νερό. Αυτό συμβαίνει διότι το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης και για τα τρία μονομερή (EHMA, LauMA και DMAEMA), ενώ το νερό είναι εκλεκτικός διαλύτης για το DMAEMA. Το σχήμα επίσης δείχνει ότι αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου μονομερούς (LauMA ή EHMA), οδήγησε σε μείωση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων τόσο σε καθαρό όσο και σε όξινο νερό.



**Σχήμα 3.2.5.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων αμφιφιλικών πλεγμάτων σε THF, καθαρό και όξινο νερό συναρτήσει της σύστασής τους.

Τέλος, το Σχήμα 3.2.6 παρουσιάζει τους βαθμούς διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό όπως αυτοί εξήχθηκαν από το Σχήμα 3.2.4. Το σχήμα αυτό δείχνει ότι οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων παρουσίασαν την ίδια εξάρτηση με αυτούς των πρώτων πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε και πάλι μείωση των βαθμών διόγκωσης με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου μονομερούς (στο πρώτο δίκτυο), καθώς και αύξηση των βαθμών διόγκωσης σε όξινο νερό σε σχέση με το καθαρό νερό.



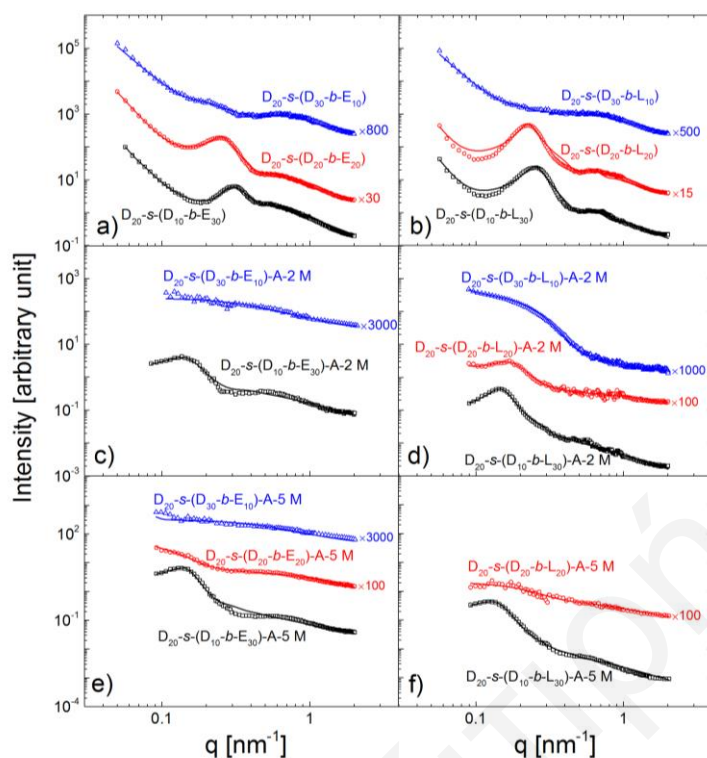
**Σχήμα 3.2.6.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό συναρτήσει της σύστασης των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων.

### 3.2.5 Μελέτη Δομής Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με SAXS

Ο μικροφασικός διαχωρισμός των πλείστον πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτή την Εργασία μελετήθηκε με χρήση SAXS (small-angle neutron scattering, σκέδαση ακτινών X υπό μικρή γωνία).<sup>[12-15]</sup> Το Σχήμα 3.2.7 παρουσιάζει τα

προφίλ SAXS των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων σε  $H_2O$ .

Όπως φαίνεται και στα Σχήματα 3.2.7 (α) και (β), τα πρώτα πλέγματα παρουσίασαν μια ευδιάκριτη κορυφή στα  $0.2 - 0.3 \text{ nm}^{-1}$  και λιγότερο έντονη κορυφή ή ώμο στα  $0.4 - 1 \text{ nm}^{-1}$ . Η παρουσία της λιγότερο έντονης κορυφής ή του ώμου στην περίπτωση των πρώτων πλεγμάτων μπορεί να αποδοθεί είτε σε κορυφές δευτερεύουσες της κύριας (που συνδέονται με σχηματισμό δομής μεγαλύτερης οργάνωσης – σφαίρες, κύλινδροι ή λαμέλλες) είτε στη σκέδαση από τους υδρόφοβους πυρήνες του διασταυρωτή EGDMA και στις συμπυκνωμένες υδρόφοβες περιοχές γύρω από αυτούς. Η κορυφή στα  $0.2 - 0.3 \text{ nm}^{-1}$  αντιστοιχεί στην καλώς - ορισμένη απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών, η οποία και γίνεται πιο έντονη στα πλέγματα με υψηλό ποσοστό υδρόφοβων μονάδων, υποδεικνύοντας έτσι τον ισχυρότερο μικροφασικό διαχωρισμό. Συγκεκριμένα, οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης υπολογιζόμενες  $2\pi/q_{\max}$  ήταν από 21 μέχρι 31 nm. Οι τιμές αυτές βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις θεωρητικά αναμενόμενες (20.2 nm). Η πιο πάνω θεωρητικά αναμενόμενη απόσταση μεταξύ των πυρήνων EGDMA υπολογίστηκε ως το άρθροισμα των βαθμών πολυμερισμού των μονάδων του DMAEMA και των μονάδων του υδρόφοβου μονομερούς (LauMA ή EHMA) του δεύτερου βραχίονα, πολλαπλασιασμένο με την τιμή 0.252 nm (η οποία αντιστοιχεί στη συνεισφορά μιας επαναλαμβανόμενης μονάδας μονομερούς στο τοπογραφικό μήκος) και όλο αυτό επί 2 ( $(BΠ \times 0.252 \text{ nm}) \times 2$ ).



**Σχήμα 3.2.7.** Προφίλ SAXS των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων σε H<sub>2</sub>O. (α) πρώτα πλέγματα που περιέχουν το υδρόφοβο EHMA (β) πρώτα πλέγματα που περιέχουν το υδρόφοβο LauMA (γ) «διπλό» πλέγμα EHMA/AAm-2 M (δ) «διπλό» πλέγμα EHMA/AAm-5 M (ε) «διπλό» πλέγμα LauMA/AAm-2 M και (στ) «διπλό» πλέγμα LauMA/AAm-5 M.

Πέραν από την κορυφή και τον ώμο που παρουσίασαν τα προφίλ σκέδασης των πλείστων πρώτων πλεγμάτων, παρατηρήθηκε επίσης και μεγάλη αύξηση στην τιμή της σκεδαζόμενης έντασης σε πολύ χαμηλές τιμές του  $q$ . Η αυξημένη αυτή σκέδαση που παρατηρήθηκε σε πολύ χαμηλές τιμές του  $q$  οφείλεται σε ανομοιογένεια του συστήματος και, πιο συγκεκριμένα, στις τοπικές διαφορές της συγκέντρωσης του πολυμερούς στο πλέγμα.

Στην περίπτωση των «διπλών» πλεγμάτων, Σχήμα 3.2.7 (γ) - (στ), μόνο τα πλέγματα με υψηλό υδρόφοβο χαρακτήρα (EHMA<sub>30</sub>, LauMA<sub>30</sub>) παρουσίασαν ευδιάκριτες κορυφές. Αυτό διότι η παρουσία του δεύτερου δικτύου AAm (κύριο συστατικό «διπλών» πλεγμάτων) στα «διπλά» πλέγματα είχε σαν αποτέλεσμα την εξασθένιση του μικροφασικού διαχωρισμού. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι οι κορυφές αυτές των δύο πιο υδρόφοβων «διπλών» πλεγμάτων μετατοπίστηκαν σε μικρότερες τιμές του  $q$ , σε σχέση με τα αντίστοιχά τους πρώτα πλέγματα. Η αύξηση αυτή της απόστασης ανάμεσα

στα κέντρα σκέδασης οφείλεται στην εισαγωγή του δεύτερου δικτύου AAm αλλά και στον ιονισμό των πρώτων δικτύων.

### **3.2.6 Μελέτη Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου**

Δεδομένου του μικροφασικού διαχωρισμού που παρουσίασαν τα πλέγματά μας στο νερό από τα προφίλ SAXS, αποφασίσαμε να διερευνήσουμε κατά πόσο τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν και διπλοθλαστικότητα. Οι οπτικές ιδιότητες των περισσότερων πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων, στην ξηρή και διογκωμένη σε νερό κατάσταση, μελετήθηκαν με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου. Στο Σχήμα 3.2.8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για τα πλέγματα αυτά. Σε κίτρινο πλαίσιο είναι τα πλέγματα που παρουσίασαν διπλοθλαστικότητα.

2° Πλέγμα \ 1° Πλέγμα	-		ΡΑAm-2-0.1		ΡΑAm-5-0.1	
	Διογκωμένο	Ξηρό	Διογκωμένο	Ξηρό	Διογκωμένο	Ξηρό
$D_{20}\text{-star-(D}_{30}\text{-b-LauMA}_{10})$						
$D_{20}\text{-star-(D}_{20}\text{-b-LauMA}_{20})$						
$D_{20}\text{-star-(D}_{10}\text{-b-LauMA}_{30})$						
$D_{20}\text{-star-(D}_{30}\text{-b-EHMA}_{10})$						
$D_{20}\text{-star-(D}_{20}\text{-b-EHMA}_{20})$						
$D_{20}\text{-star-(D}_{10}\text{-b-EHMA}_{30})$						
$D_{20}\text{-star-D}_{40}$						
$\text{EHMA}_{20}\text{-star-EHMA}_{40}$						
$\text{LauMA}_{20}\text{-star-LauMA}_{40}$						

**Σχήμα 3.2.8.** Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου των ξηρών και των διογκωμένων σε νερό πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων (100× μεγέθυνση, μήκος εικόνων: 312 μm). Το γράμμα D είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του DMAEMA.

Το Σχήμα 3.2.8 δείχνει ότι κανένα από τα ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα, διογκωμένο σε νερό ή ξηρό, δεν παρουσίασε διπλοθλαστικότητα, πράγμα αναμενόμενο αφού δεν έχουμε μικροφασικό διαχωρισμό στις περιπτώσεις αυτές. Παρόμοια αποτελέσματα σημειώθηκαν και για τα ξηρά πρώτα συμπολυμερικά πλέγματα. Αντίθετα, τα διογκωμένα πρώτα συμπολυμερικά πλέγματα παρουσίασαν έντονη διπλοθλαστικότητα. Η ύπαρξη διπλοθλαστικότητας στα δείγματα αυτά οφείλεται είτε στην παρουσία ανισότροπων δομών (κύλινδροι και λαμέλλες), είτε στην εσωτερική τάση που αναπτύσσεται λόγω της διόγκωσης. Αύξηση της σύστασης σε υδρόφοβο μονομερές στα πρώτα συμπολυμερικά πλέγματα, οδήγησε σε αύξηση της διπλοθλαστικότητας. Τα πρώτα συμπολυμερικά πλέγματα της οικογένειας των LauMA



σημείωσαν εντονότερη διπλοθλαστικότητα από τα αντίστοιχα της οικογένειας των ΕΗΜΑ με ίδια γραμμομοριακή σύσταση, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο κλάσμα όγκου των πρώτων πλεγμάτων του LauMA, σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα του ΕΗΜΑ ( $MB_{ΕΗΜΑ}=198 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $MB_{LauMA}= 254 \text{ g mol}^{-1}$ ).

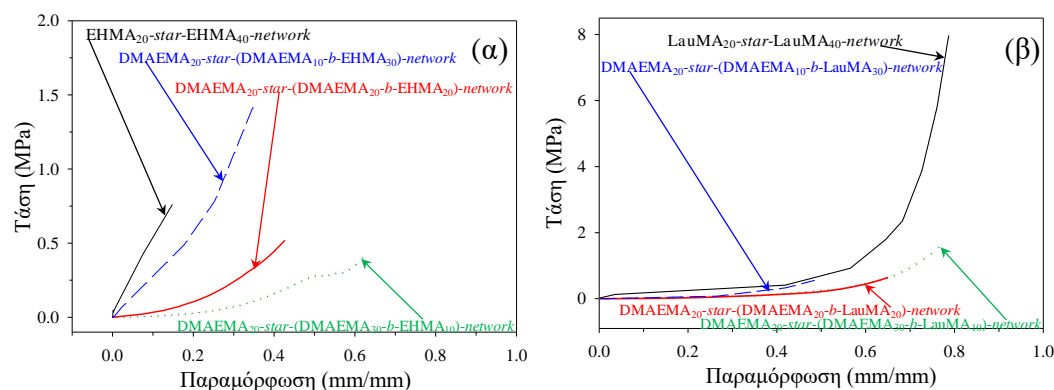
Στο Σχήμα 3.2.8 φαίνονται επίσης οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για τα «διπλά» πλέγματα της οικογένειας αυτής, σε ξηρή και διογκωμένη κατάσταση. Έντονη διπλοθλαστικότητα παρουσίασαν όλα τα ξηρά «διπλά» πλέγματα, AAm – 2 M και AAm – 5 M, ενώ από τα διογκωμένα πλέγματα διπλοθλαστικότητα παρουσίασαν μόνο αυτά με συγκέντρωση δευτέρου δικτύου ίση με 5 M. Η διπλοθλαστικότητα στα ξηρά «διπλά» πλέγματα ίσως οφείλεται στη μη αναμιξιμότητα των πολυμερικών συστατικών του πρώτου με του δευτέρου δικτύου, όπως συζητήθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο (πρώτα δίκτυα βασισμένα σε ομοπολυμερή του DMAEMA). Η διπλοθλαστικότητα στα διογκωμένα «διπλά» πλέγματα (5 M PAAm) πιθανόν να οφείλεται στην εσωτερική τάση που αναπτύσσεται στο υλικό, εξαιτίας των θετικά φορτισμένων ομάδων του DMAEMA, τάση η οποία οδηγεί στην απώλεια της ισοτροπίας του δείγματος και στην εμφάνιση της ανισότροπίας.

### 3.2.7 Μηχανικές Ιδιότητες των Πλεγμάτων

Οι κύριες μηχανικές ιδιότητες όλων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων, διογκωμένων σε νερό, μελετήθηκαν με πειράματα συμπίεσης. Στα πειράματα αυτά προσδιορίστηκαν το μέτρο ελαστικότητας, καθώς και η τάση και παραμόρφωση θραύσης των πλεγμάτων. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) με ρυθμό συμπίεσης  $10 \text{ mm min}^{-1}$ .

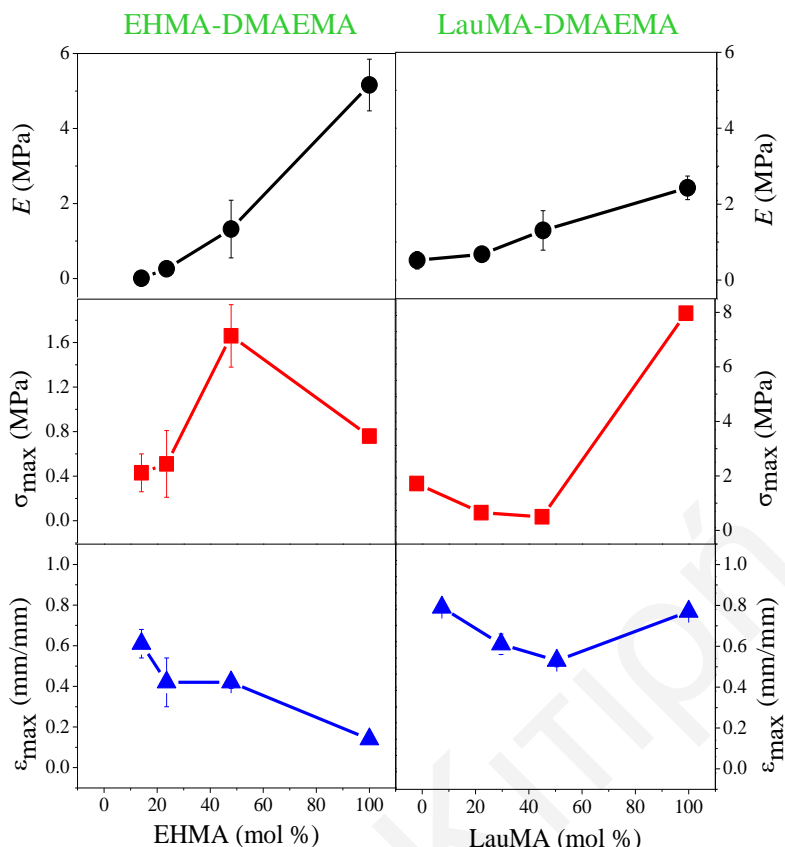
#### 3.2.7.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Αμφιφιλικών Αστεροειδών Πρώτων Πλεγμάτων

Το Σχήμα 3.2.9 δείχνει τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα έξι αμφιφιλικά αστεροειδή πρώτα πλέγματα και για τα δύο υδρόφοβα ομοπολυμερικά πλέγματα της οικογένειας αυτής (LauMA, ΕΗΜΑ).



**Σχήμα 3.2.9.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα έξι αμφιφιλικά αστεροειδή και τα δύο υδρόφοβα ομοπολυμερικά «πρώτα» πλέγματα. Το σημείο θραύσης του κάθε δείγματος είναι το πάνω-δεξιά άκρο της καμπύλης του.

Το μέρος (α) του σχήματος παρουσιάζει τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των πρώτων πλεγμάτων που περιέχουν το υδρόφοβο μονομερές EHMA, ενώ το μέρος (β) παρουσιάζει τις αντίστοιχες καμπύλες για τα πρώτα πλέγματα των πρώτων πλεγμάτων που περιέχουν το υδρόφοβο μονομερές LauMA. Στο Σχήμα 3.2.10 παρουσιάζονται συνοπτικά οι προσδιορισθείσες από το Σχήμα 3.2.9 τιμές των  $E$ ,  $\sigma_{\max}$  και  $\varepsilon_{\max}$  συναρτήσει της σύστασής τους. Αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου χαρακτήρα στα πρώτα πλέγματα προκαλεί μονοτονική και σχεδόν γραμμική αύξηση στην τιμή του  $E$ , πράγμα αναμενόμενο αφού, με αύξηση της σύστασης σε υδρόφοβο μονομερές του πλέγματος, ο βαθμός διόγκωσης μειώνεται, η πυκνότητα των ελαστικών αλυσίδων στο πλέγμα αυξάνεται και εν τέλει το πλέγμα γίνεται πιο άκαμπτο. Επιπλέον, υψηλότερα μέτρα ελαστικότητας (ακαμψία) σημειώθηκαν στις περιπτώσεις των πλεγμάτων που περιείχαν EHMA, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του polyEHMA ( $T_g = -12 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[16]</sup> σε σχέση με αυτήν του polyLauMA ( $T_g = -45 \text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[17]</sup>.



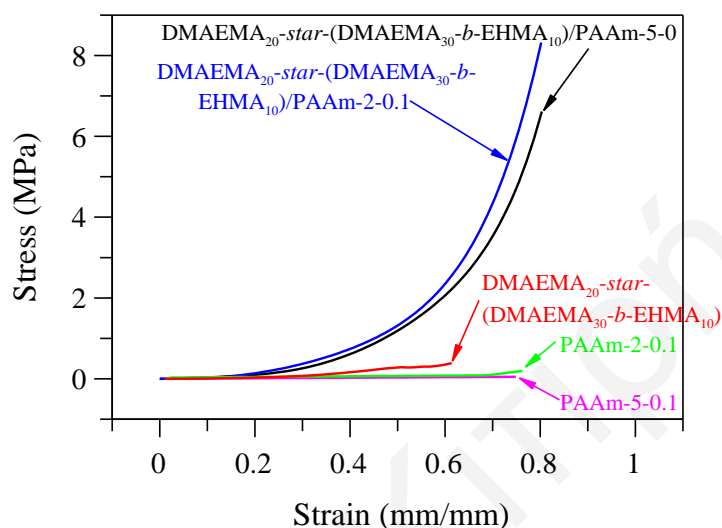
**Σχήμα 3.2.10.** Επίδραση της ποσότητας και του είδους του υδρόφοβου μονομερούς στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων πλεγμάτων.

Όσον αφορά τώρα την παραμόρφωση θραύσης των πρώτων πλεγμάτων, διαπιστώθηκε μείωσή της με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου χαρακτήρα στα πρώτα πλέγματα, στις πλείστες των περιπτώσεων, με τα πιο άκαμπτα πλέγματα να σπάνε σε χαμηλότερες τιμές όπως αναμενόταν. Τέλος, τα πρώτα πλέγματα της οικογένειας των LauMA σημείωσαν υψηλότερη παραμόρφωση θραύσης, από αυτά της οικογένειας των EHMA, με το ομοπολυμέρες του LauMA να εμφανίζει την υψηλότερη παραμόρφωση θραύσης από όλα τα πρώτα πλέγματα που συντέθηκαν, και αυτό εξαιτίας της μεγαλύτερης μαλακότητας του polyLauMA σε σχέση με το polyEHMA.

### 3.2.7.2 Μηχανικές Ιδιότητες «Διπλών» Πλεγμάτων

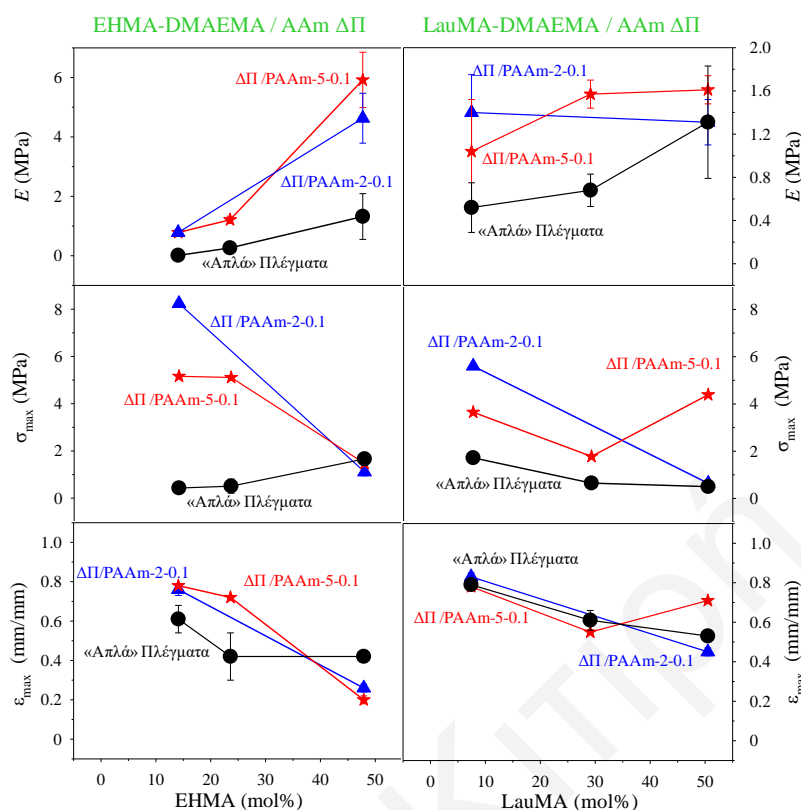
Οι μηχανικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή μελετήθηκαν με πειράματα συμπίεσης. Οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για τα δύο «διπλα» πλέγματα  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-}b\text{-EHMA}_{10})\text{-network/PAAm-2-0.1}$  και  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-}b\text{-EHMA}_{10})\text{-network/PAAm-5-0.1}$ , με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματά τους  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-}b\text{-EHMA}_{10})\text{-}$

*network*, PAAm-2-0.1, και PAAm-5-0.1 παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 3.2.11. Μελετώντας κανείς τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του σχήματος παρατηρεί μια σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η τάση θραύσης αυξήθηκε από μερικές εκατοντάδες kPa σε 6.6 και 8.4 MPa, ενώ η παραμόρφωση θραύσης έφθασε μέχρι και το 80%.



**Σχήμα 3.2.11.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα «διπλά» πλέγματα  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-b-EHMA}_{10})\text{-network/PAAm-2-0.1}$  και  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-b-EHMA}_{10})\text{-network/PAAm-5-0.1}$ , με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματά τους  $\text{DMAEMA}_{20}\text{-star-(DMAEMA}_{30}\text{-b-EHMA}_{10})\text{-network}$ , PAAm-2-0.1, και PAAm-5-0.1.

Σύνοψη όλων των αποτελεσμάτων που εξήχθηκαν από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.2.12, όπου επίσης παρουσιάζονται και οι μηχανικές ιδιότητες των πρώτων πλεγμάτων για λόγους σύγκρισης.



**Σχήμα 3.2.12.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφοβου μονομερούς στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων.

Το σχήμα δείχνει αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των περισσοτέρων «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων, πράγμα που υποδεικνύει την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εισαγωγή του δευτέρου πλέγματος. Συγκεκριμένα, σημαντική ενίσχυση σημειώθηκε στην τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, προπαντός για πλέγματα με μικρό ποσοστό υδρόφοβου μονομερούς. Η μεγαλύτερη αυτή ενίσχυση οφείλεται στον υψηλότερο βαθμό διόγκωσης των αντίστοιχων πρώτων τους, και, επομένως, την υψηλότερη απορρόφηση όγκου διαλύματος του δεύτερου δικτύου στα πλέγματα αυτά, και εν τέλει την καλύτερη ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων αφού το δεύτερο δίκτυο δρα ως ενισχυτικός παράγοντας. Μικρότερη σχετικά ενίσχυση σημειώθηκε στην παραμόρφωση θραύσης και στο μέτρο ελαστικότητας των «διπλών» πλεγμάτων.

Όσον αφορά τώρα τις δύο οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων, AAm 2 M και 5 M, υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σημείωσε η οικογένεια «διπλών» πλεγμάτων AAm 2

Μ, στις πλείστες των περιπτώσεων, αποτελέσματα που συνάδουν με αυτά της βιβλιογραφίας.<sup>[18]</sup> Τέλος, βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθησαν στην περίπτωση του πλέγματος DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network/PAAm-2-0.1 με  $\sigma_{\max} = 8.37$  MPa,  $\varepsilon_{\max} = 0.76$  και  $E = 0.78$  MPa.

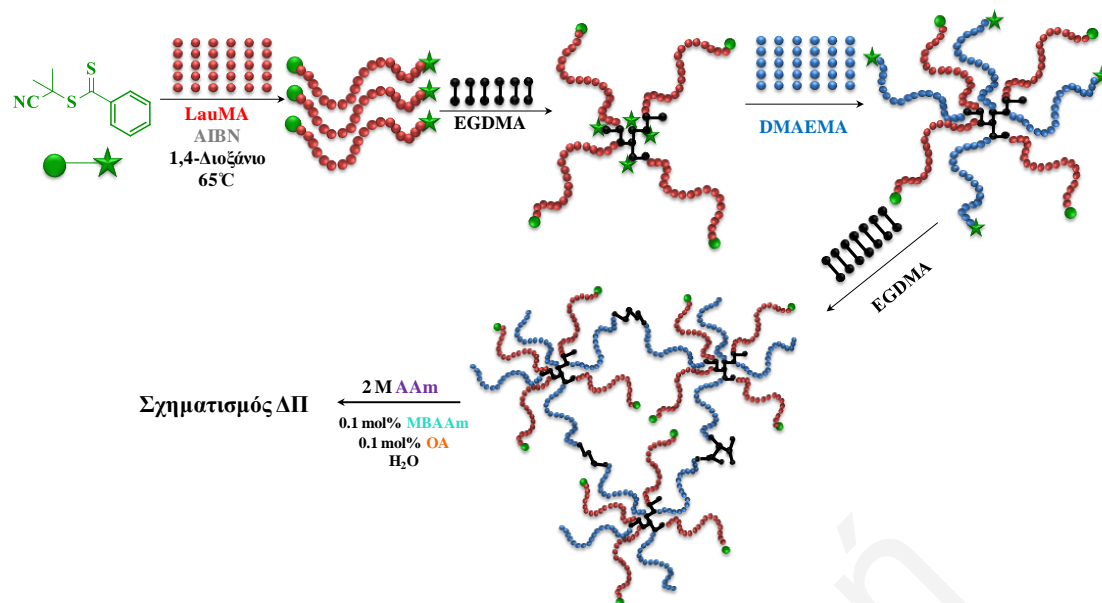
### 3.2.8 Συμπεράσματα

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάστηκαν «διπλά» πλέγματα των οποίων το πρώτο πλέγμα ήταν καλώς – ορισμένο αμφιφιλικό πλέγμα, ενώ το δεύτερο ήταν υδρόφιλο πλέγμα πολύ(ακρυλαμιδίου). Τα πρώτα πλέγματα αποτελούνταν από διασυνδεδεμένα στα άκρα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που συντέθηκαν με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα με τη μέθοδο GTP. Μελέτη της δομής σε νερό των πλεγμάτων που συντέθηκαν με χρήση της μεθόδου SAXS, φανέρωσε το μικροφασικό διαχωρισμό των πρώτων πλεγμάτων, διαχωρισμός που γίνεται πιο έντονος στα πλέγματα με υψηλό ποσοστό υδρόφοβων μονάδων, και εξασθένηση αυτού μετά την ένταξη του δεύτερου δικτύου PAAm. Ακολούθως, μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων που συντέθηκαν με πειράματα συμπίεσης, έδειξε την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των περισσοτέρων «διπλών» πλεγμάτων με την εισαγωγή του δεύτερου πλέγματος. Συγκεκριμένα, σημαντική ενίσχυση (2 μέχρι 12 φορές, και 3 μέχρι 19 φορές μεγαλύτερες τιμές για τα πλέγματα AAm 5M και 2M αντίστοιχα) σημειώθηκε στην τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων με μικρό ποσοστό υδρόφοβου μονομερούς, και, πιο συγκεκριμένα στα «διπλά» πλέγματα που περιείχαν το υδρόφοβο EHMA. Βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθησαν στην περίπτωση του πλέγματος DMAEMA<sub>20</sub>-star-(DMAEMA<sub>30</sub>-b-EHMA<sub>10</sub>)-network/PAAm-2-0.1 με  $\sigma_{\max} = 8.37$  MPa,  $\varepsilon_{\max} = 0.76$  και  $E = 0.78$  MPa.

### **3.3 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από το Βραχίονα με τη Μέθοδο RAFT.**

Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή ως πρώτα πλέγματα, που παρασκευάστηκαν με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα με τη μέθοδο RAFT. Διατηρώντας την αρχιτεκτονική των αστεροειδών συμπολυμερών της προηγούμενης οικογένειας πλεγμάτων, και την ομοιογένεια του πρώτου δικτύου, τρεις νέοι παράγοντες μεταβλήθηκαν στην παρούσα σύνθεση. Πρώτος παράγοντας ήταν η αύξηση του μοριακού βάρους, ο οποίος επιτεύχθηκε με χρήση μιας νέας μεθόδου πολυμερισμού, του RAFT, που πέραν από τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη επιτρέπει και τη σύνθεση πλεγμάτων με αντίθετη αρχιτεκτονική δομή (το υδρόφοβο τμήμα να σχηματίζεται στο πρώτο στάδιο του πολυμερισμού). Τελευταίος παράγοντας ήταν η αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα των πλεγμάτων.

Η σύνθεση των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση του πολυμερισμού RAFT, με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα. Το Σχήμα 3.3.1 αναπαριστά γραφικά τη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε τέσσερα στάδια διαδοχικής προσθήκης. Στο πρώτο στάδιο έγινε ο σχηματισμός των υδρόφοβων γραμμικών αλυσίδων με πολυμερισμό του LauMA (κόκκινο), στο δεύτερο στάδιο, με προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA (μαύρο), σχηματίστηκαν τα υδρόφοβα “arm-first” αστεροειδή ομοπολυμερή του LauMA, στο τρίτο στάδιο της σύνθεσης, με προσθήκη του υδρόφιλου μονομερούς DMAEMA (μπλε), λήφθηκε ως προϊόν το “in-out” αμφιφιλικό αστεροειδές συμπολυμερές LauMA–DMAEMA, και, τέλος, στο τέταρτο στάδιο της σύνθεσης, η προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA για δεύτερη φορά οδήγησε στο σχηματισμό του αμφιφιλικού πρώτου πλέγματος. Στη συνέχεια, τα πρώτα πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα μέσα στα οποία παρασκευάστηκαν τα δεύτερα πλέγματα PAAm διασταυρωμένα με MBAAm, με χρήση φωτοπολυμερισμού ελευθέρων ριζών.



**Σχήμα 3.3.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων, με τέσσερα διαδοχικά στάδια πολυμερισμού RAFT για λήψη των αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων, ακολουθούμενα από ένα στάδιο φωτοπολυμερισμού, για παρασκευή του δεύτερου πλέγματος.

Τέσσερα αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα LauMA – DMAEMA συντέθηκαν συνολικά στα πλαίσια της παρούσας Εργασίας, με χρήση του πολυμερισμού RAFT. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων αυτών, μεταβλήθηκε το ποσοστό του υδρόφοβου μέρους το οποίο ποίκιλε από 28.5 μέχρι και 62.5 mol%. Συγκεκριμένα, ο βαθμός πολυμερισμού του πρώτου βραχίονα διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 100, ενώ του δεύτερου ποίκιλε από 100 μέχρι και 250. Στη συνέχεια, τα πρώτα αυτά πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα για την παρασκευή των «διπλών» πλεγμάτων με τη σύνθεση του δεύτερου πλέγματος με φωτοπολυμερισμό υδατικού διαλύματος 2 M AAm και 0.002 M MBAAm.

### 3.3.1 Σύσταση και Μοριακά Βάρη των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων

Στον Πίνακα 3.3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι δομές όλων των πρόδρομων μορίων των τεσσάρων αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων καθώς και οι συστάσεις και τα μοριακά τους βάρη όπως αυτά προσδιορίστηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR και χρωματογραφία GPC, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.3.1, όλες οι πειραματικά προσδιορισθείσες συστάσεις δείχνουν τα συμπολυμερικά πλέγματα να είναι λίγο περισσότερο εμπλουτισμένα σε LauMA από ό,τι αναμενόταν.



Όσον αφορά τώρα τα μοριακά βάρη των γραμμικών πολυμερών του LauMA, αυτά κυμάνθηκαν από 25 700 μέχρι και 32 200 g mol<sup>-1</sup>, τιμές που συμφωνούν σε μεγάλο βαθμό με τις θεωρητικά αναμενόμενες 25 621 g mol<sup>-1</sup> ( $BP_{LauMA} \times MB_{LauMA} + MB_{CTA} = 100 \times 254 \text{ g mol}^{-1} + 221 \text{ g mol}^{-1}$ ), ενώ, όσο αφορά τις διασπορές των μοριακών βαρών τους ( $M_w/M_n$ ) αυτές ήταν σχετικά χαμηλές και ίσες ή μικρότερες του 1.2.

Τα μοριακά βάρη των “arm-first” αστεροειδών πολυμερών κυμάνθηκαν μεταξύ 394 000 και 661 000 g mol<sup>-1</sup>, τιμές που αντιστοιχούν σε 15 μέχρι και 19 βραχίονες ανά κόμβο διασταύρωσης. Ο αριθμός βραχιόνων των “arm-first” αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκε διαιρώντας το απόλυτο μοριακό βάρος του αστεροειδούς πολυμερούς διά του αρθροίσματος του μοριακού βάρους του βραχίονα συν το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στις 5 μονάδες EGDMA συν το μοριακό βάρος του CTA (το όλο άρθροισμα διορθωμένο ως προς τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή).

Τα μοριακά βάρη των “in-out” αστεροειδών συμπολυμερών ήταν μεγαλύτερα από αυτά των αντίστοιχων “arm-first” αστεροειδών πολυμερών, όπως και ήταν αναμενόμενο, με τιμές να κυμαίνονται μεταξύ 562 000 και 780 000 g mol<sup>-1</sup>, τιμές που αντιστοιχούν σε 30 μέχρι και 38 βραχίονες. Τέλος, οι διασπορές μοριακών βαρών των “in-out” αστεροειδών ήταν αρκετά χαμηλές ( $\leq 1.34$ ), ικανοποιητικές για αστεροειδή πολυμερή, και αρκετά κοντά σε αυτές των “arm-first” αστεροειδών.

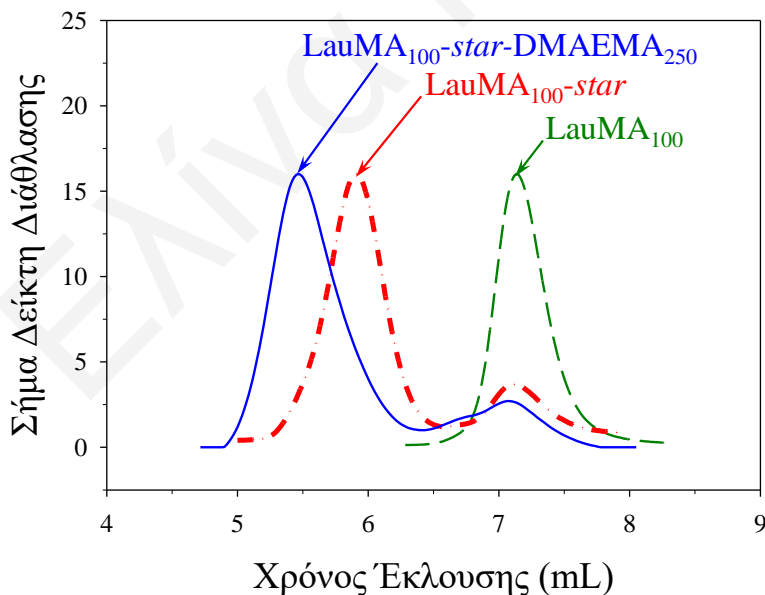
**Πίνακας 3.3.1.** Μοριακά βάρη και σύσταση των προπομπών των συμπολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε “arm-first” αστεροειδή συμπολυμερή.

α/α	Δομή Πολυμερούς	LauMA (mol %)		Αποτελέσματα Μοριακών Βαρών από GPC		
		<sup>1</sup> H NMR	Θεωρία	Μοριακά Βάρη	$M_w/M_n$	Αριθμός Βραχιόνων
1	LauMA <sub>100</sub>	100.0	100.0	32 200	1.21	-
	LauMA <sub>100</sub> -star	100.0	100.0	661 000	1.21	19 <sup>α</sup>
	LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>100</sub>	63.7	50.0	780 000	1.31	38 <sup>β</sup>
2	LauMA <sub>100</sub>	100.0	100.0	27 500	1.17	-
	LauMA <sub>100</sub> -star	100.0	100.0	544 000	1.21	19 <sup>α</sup>
	LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>150</sub>	45.7	40.0	725 000	1.34	38 <sup>β</sup>
3	LauMA <sub>100</sub>	100.0	100.0	29 900	1.20	-
	LauMA <sub>100</sub> -star	100.0	100.0	487 000	1.20	16 <sup>α</sup>
	LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>250</sub>	34.6	28.6	726 000	1.26	31 <sup>β</sup>
4	LauMA <sub>100</sub>	100.0	100.0	25 700	1.20	-
	LauMA <sub>100</sub> -star	100.0	100.0	394 000	1.34	15 <sup>α</sup>
	LauMA <sub>100</sub> -star-(DMAEMA <sub>75</sub> -co-LauMA <sub>25</sub> )	69.0	62.5	562 000	1.18	30 <sup>β</sup>

<sup>α</sup> Ο αριθμός βραχιόνων υπολογίστηκε ως η αναλογία του απόλυτου μοριακού βάρους του αστεροειδούς πολυμερούς διά του αρθροίσματος του μοριακού βάρους του βραχίονα συν το MB του CTA και των 5 μονάδων EGDMA (διορθωμένο ως προς τη μερική απενεργοποίηση του εκκινητή).

<sup>β</sup> Υπολογίστηκε ως το διπλάσιο του αριθμού βραχιόνων των αντίστοιχων “arm-first” αστεροειδών ομοπολυμερών.

Στο Σχήμα 3.3.2 απεικονίζονται ενδεικτικά τα χρωματογραφήματα GPC των τριών πολυμερών, πρόδρομων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πρώτου πλέγματος του LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>250</sub>-network, Πλέγματος 3. Η σαφής μετατόπιση της κορυφής σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς ή διασταυρωτή δείχνει καθαρά τον επιτυχή πολυμερισμό τόσο των μονομερών όσο και του διασταυρωτή. Οι διασπορές μοριακών βαρών ( $M_w/M_n$ ) ήταν μικρότερες από 1.34, γεγονός που υποδηλώνει το ζωντανό χαρακτήρα του πολυμερισμού RAFT. Το γραμμικό ομοπολυμερές LauMA<sub>100</sub> είχε μία στενή κορυφή με διασπορά μοριακών βαρών ίση με 1.2. Το “arm-first” αστεροειδές ομοπολυμερές του LauMA παρουσίασε δύο κορυφές, η μία οφειλόμενη στο αστεροειδές ομοπολυμερές του LauMA και η άλλη στο μη ενσωματωμένο στο αστεροειδές γραμμικό ομοπολυμερές του LauMA. Τέλος, το χρωματογράφημα GPC του “in-out” αμφιφιλικού αστεροειδούς συμπολυμερούς LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>250</sub> έδωσε και πάλι δύο κορυφές, για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε και πιο πάνω. Παρόμοια αποτελέσματα σημειώθηκαν και για τους προπομπούς όλων των πλεγμάτων αυτής της ομάδας.



**Σχήμα 3.3.2.** Χρωματογραφήματα GPC-RI των γραμμικών και αστεροειδών πολυμερών, πρόδρομων του Πλέγματος 3, LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>250</sub>-network.

### 3.3.2 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extractables)

Μετά από τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για απομόνωση της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας, τα αποξηραμένα extractables των πρώτων πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν ως προς τα MB και τη σύστασή τους με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$ , αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.3.2 στον οποίο περιλαμβάνεται και το ποσοστό των extractables και η σύστασή τους. Το ποσοστό των extractables ήταν σχετικά χαμηλό και κυμαινόταν από 5 μέχρι και 16%, πράγμα που φανερώνει την ικανοποιητική διασταύρωση των πλεγμάτων. Από τις διασπορές μοριακών βαρών των extractables των πρώτων Πλεγμάτων 1 και 2, οι οποίες ήταν μονοδιάσπαρτες και σχετικά ευρείες (με διασπορές μοριακών βαρών ίσες με 1.8 και 2.9, αντίστοιχα), και τα  $M_n$  της κυριότερης κορυφής (μεγαλύτερης σε εμβადό) εξήχθηκε το συμπέρασμα ότι τα extractables αυτά αποτελούνταν από γραμμικά και ελαφρώς διακλαδισμένα συμπολυμερή και αυτά είχαν μοριακά βάρη ίσα με 49 000 και 44 000  $\text{g mol}^{-1}$ , αντίστοιχα. Αντίθετα, τα χρωματογραφήματα GPC των Πλεγμάτων 3 και 4, παρουσίασαν δύο κορυφές, η πρώτη η οποία παρουσιάστηκε σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης και αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες πολυμερούς που δεν ενσωματώθηκαν στο πλέγμα, και είχαν μοριακά βάρη ίσα με 19 000 και 18 000  $\text{g mol}^{-1}$ , αντίστοιχα, και η δεύτερη σε μικρότερους χρόνους έκλουσης και αποτελείται από αστεροειδή συμπολυμερή, με μοριακά βάρη ίσα με 420000 και 350000  $\text{g mol}^{-1}$ , αντίστοιχα. Τέλος, στον Πίνακα 3.3.2 παρουσιάζεται η σύσταση σε polyLauMA της μη ενσωματωθείσας στα πλέγματα μάζας, όπως αυτή προσδιορίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας  $^1\text{H NMR}$ . Τα αποτελέσματα φανέρωσαν μια πλούσια σε polyLauMA μη-ενσωματωθείσα μάζα, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους. Πρώτον, στο γεγονός ότι το LauMA πολυμερίστηκε πρώτο, άρα ο χρόνος έκθεσης των αλυσίδων του στο περιβάλλον του πολυμερισμού ήταν μεγαλύτερος, και επομένως το ποσοστό των απενεργοποιημένων αλυσίδων του μεγαλύτερο. Και, δεύτερον, στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που προκύπτουν από την ογκώδη πλευρική ανθρακοαλυσίδα του LauMA, οι οποίες δεν επέτρεψαν την ένταξη όλων των ενεργών βραχιόνων του polyLauMA στο πλέγμα.

**Πίνακας 3.3.2.** Ποσοστό, μοριακά βάρη και σύσταση της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας στα πρώτα πλέγματα.

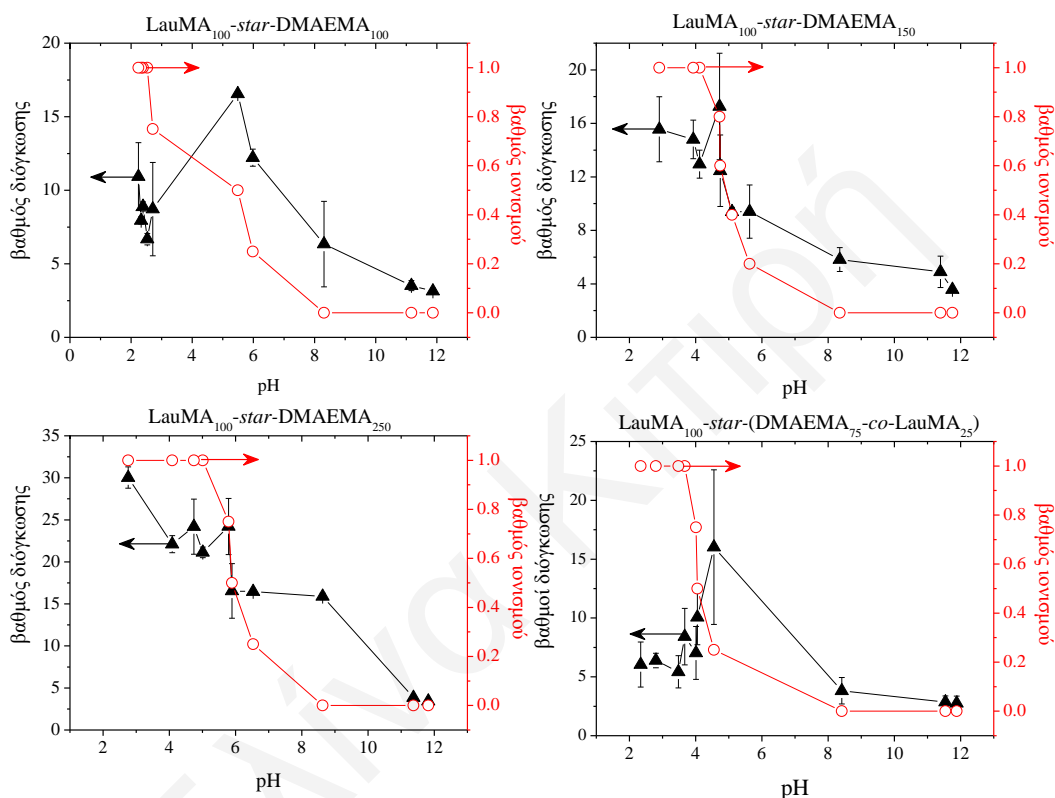
α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	Extractables (wt%)	PolyLauMA (mol%)			GPC-RI	
			Θεωρία	<sup>1</sup> H NMR	Star	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	L <sub>100</sub> -star-D <sub>100</sub> -network	15.7	50	86.2	63.7	49200	1.79
2	L <sub>100</sub> -star-D <sub>150</sub> -network	5.0	40	61.6	45.7	43500	2.89
3	L <sub>100</sub> -star-D <sub>250</sub> -network	9.9	29	36.3	34.6	423000 18600	1.59 2.00
4	L <sub>100</sub> -star-(D <sub>75</sub> -co-L <sub>25</sub> )-network	8.0	62	100	69.0	347000 17500	1.73 1.68

<sup>α</sup> Τα γράμματα L και D είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες των LauMA και DMAEMA, αντίστοιχα.

### 3.3.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων

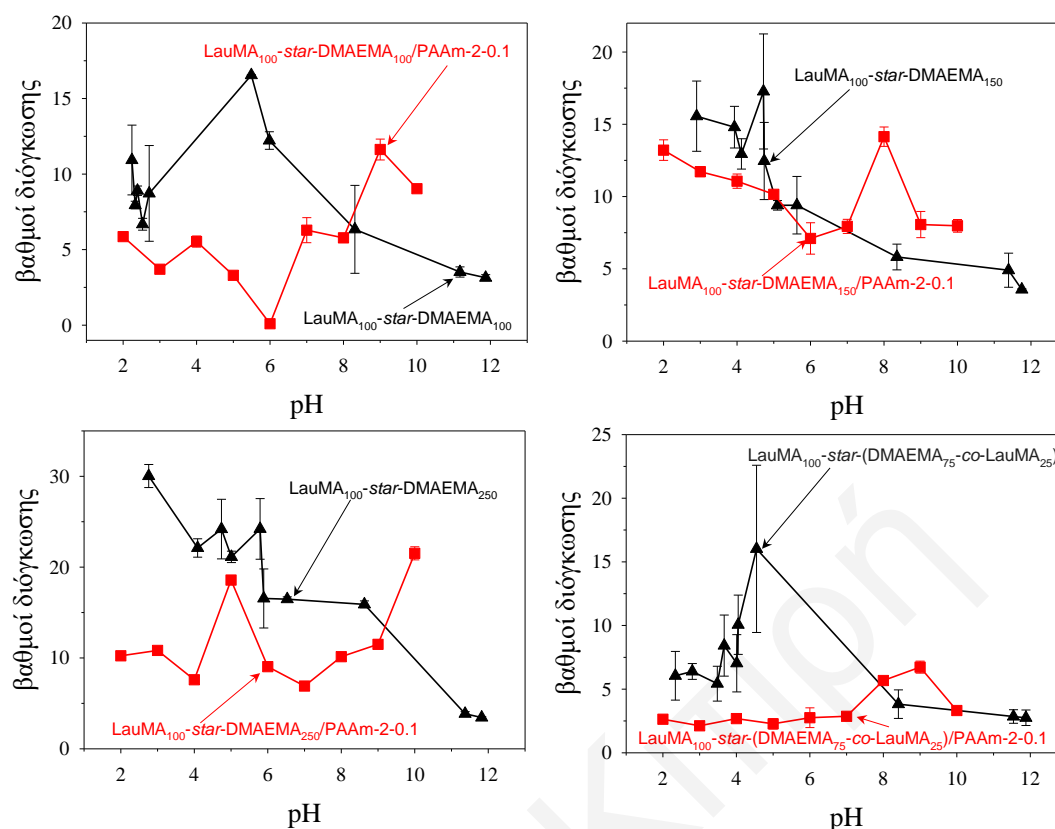
Όλα τα συμπολυμερικά πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε νερό σε διάφορα pH. Η εξάρτηση από το pH αυτών των βαθμών διόγκωσης αλλά και των βαθμών ιονισμού όλων των πολυμερικών πλεγμάτων παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.3. Οι βαθμοί διόγκωσης όλων των συμπολυμερικών πλεγμάτων παρουσίασαν αύξηση σε pH < 8, και αυτό λόγω της παρουσίας σε αυτά των ομάδων του DMAEMA που είναι μιά τριτοταγής αμίνη η οποία φορτίζεται θετικά σε όξινα pH (pH < 8). Η ηλεκτροστατική αυτή φόρτιση των μονάδων του DMAEMA του πολυμερούς προκαλεί ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των φορτισμένων αλυσίδων του πλέγματος καθώς επίσης και εισδοχή ανιόντων Cl<sup>-</sup> για αντιστάθμιση του θετικού φορτίου και δημιουργία οσμωτικής πίεσης. Και τα δύο πιο πάνω φαινόμενα προκαλούν τη διόγκωση του πλέγματος. Αντίθετα, σε υψηλές τιμές pH (pH ≥ 8) όπου οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν μικροί βαθμοί διόγκωσης. Σε πολύ χαμηλά pH παρατηρείται μείωση του βαθμού διόγκωσης μερικών πλεγμάτων, λόγω της υψηλής ιοντικής ισχύος του διαλύματος που αναπτύσσεται σε αυτά τα χαμηλά pH (υψηλή συγκέντρωση HCl). Μια γενική παρατήρηση αυτών των γραφημάτων είναι ότι οι καμπύλες του βαθμού διόγκωσης συναρτήσει του pH ακολουθούν τις αντίστοιχες καμπύλες του βαθμού ιονισμού συναρτήσει του pH, γεγονός που υποδεικνύει τη σημαντικότητα του ιονισμού στη διόγκωση αυτών των πλεγμάτων. Τέλος, από τις καμπύλες του Σχήματος 3.3.3 εξήχθησαν οι τιμές των φαινομένων pK των μονάδων του DMAEMA. Οι τιμές του pK προσδιορίστηκαν γραφικά ως η τιμή του pH όταν ο βαθμός ιονισμού είναι ίσος με 0.5. Οι τιμές των φαινομένων pK παρουσίασαν εξάρτηση από τη σύσταση των πλεγμάτων σε υδρόφοβο συστατικό (LauMA), και, πιο συγκεκριμένα, το πιο υδρόφοβο πλέγμα, το

Πλέγμα 4, παρουσίασε το χαμηλότερο  $pK$ ,  $\sim 4$ , ενώ το πιο υδρόφιλο, το Πλέγμα 3, παρουσίασε  $pK$  κοντά στο 6. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά της βιβλιογραφίας, η οποία αναφέρει ότι η αύξηση του υδρόφοβου συστατικού στο πλέγμα οδηγεί σε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς, ενδυνάμωση των αλληλεπιδράσεων Coulomb, και, εν τέλει, στο δυσκολότερο ιονισμό των πλεγμάτων.<sup>[19]</sup>



**Σχήμα 3.3.3.** Βαθμοί διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων σε νερό συναρτήσει του pH.

Ακολούθησε μελέτη των βαθμών διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων σε ρυθμιστικά διαλύματα διαφόρων pH. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών φαίνονται στο Σχήμα 3.3.4, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται και οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων για λόγους σύγκρισης.

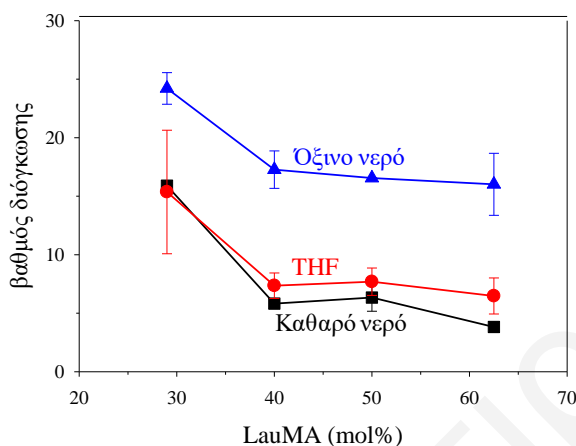


**Σχήμα 3.3.4.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης των «διπλών» και των πρώτων πλεγμάτων.

Από τις πιο πάνω γραφικές φαίνεται ότι οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα με το pH, στις πλείστες των περιπτώσεων, και αυτό αποδίδεται στην παρουσία του δεύτερου δικτύου AAm το οποίο δεν ιονίζεται. Συγκρίνοντας τώρα τα πρώτα πλέγματα με τα «διπλά» πλέγματα παρατηρείται ότι τα πρώτα πλέγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης από τα αντίστοιχα «διπλά» σε τιμές του pH χαμηλότερες του 7.5, και αυτό εξαιτίας του υψηλού σχετικά ποσοστού φορτισμένων ομάδων DMAEMA στα πλέγματα. Αντίθετα, σε pH μεγαλύτερα του 7.5, όπου δηλαδή οι μονάδες του DMAEMA δεν είναι φορτισμένες (συρρικνωμένες), μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης παρουσιάζουν τα «διπλά» πλέγματα εξαιτίας της παρουσίας του δεύτερου υδρόφιλου δικτύου.

Οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε THF, καθώς επίσης και οι βαθμοί διόγκωσης σε νερό, σε ουδέτερη αλλά και πλήρως φορτισμένη κατάσταση, εξήχθησαν από το Σχήμα 3.3.3 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.3.5. Οι βαθμοί διόγκωσης για τα πλέγματα ήταν λίγο μεγαλύτεροι στο THF παρά σε καθαρό νερό, και αυτό διότι το THF είναι ένας μη εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή, LauMA και DMAEMA, ενώ

το ουδέτερο νερό αποτελεί εκλεκτικό διαλύτη για το DMAEMA. Οι πιο ψηλοί βαθμοί διόγκωσης παρατηρήθηκαν σε όξινο νερό όταν τα πλέγματα ήταν σε πλήρως φορτισμένη κατάσταση και αυτό λόγω της πλήρους ηλεκτροστατικής φόρτισης των μονάδων του DMAEMA σε χαμηλό pH.

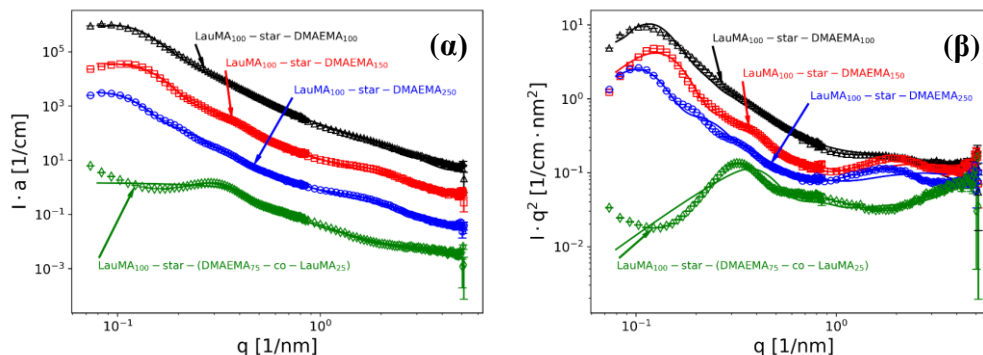


**Σχήμα 3.3.5.** Επίδραση της σύστασης στους βαθμούς διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό, καθώς και σε THF.

Οι βαθμοί διόγκωσης τώρα των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό μειώνονται, όπως αναμενόταν, με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου LauMA. Μείωση επίσης παρατηρείται στους βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF, με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου LauMA. Γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη μείωση του μήκους των εξωτερικών βραχιόνων polyDMAEMA του δείγματος, που συνοδεύεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε LauMA.

### 3.3.4 Μελέτη Δομής Πρώτων Πλεγμάτων με SANS

Οι μεσοσκοπικές δομές όλων των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή μελετήθηκαν με χρήση SANS. Στο Σχήμα 3.3.6 παρουσιάζονται τα προφίλ SANS (ένταση σκέδασης,  $I$ , vs. κυματικό άνυσμα σκέδασης,  $q$ ) των τεσσάρων αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων της οικογένειας αυτής σε  $D_2O$  σε  $pH \sim 7$ . Το μέρος (α) του σχήματος παρουσιάζει τα προφίλ σε διπλούς λογαριθμικούς άξονες, ενώ το μέρος (β) παρουσιάζει τα προφίλ SANS σε μορφή Kratky-Porod.



**Σχήμα 3.3.6.** Προφίλ SANS των τεσσάρων αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων σε  $D_2O$ . (α) Διπλό λογαριθμικό άνυσμα σκέδασης,  $I$ , ως προς το κυματικό άνυσμα σκέδασης,  $q$ . (β) Τα προφίλ SANS των τεσσάρων πλεγμάτων σε μορφή Kratky-Porod.

Το Σχήμα των καμπύλων του Σχήματος (α) φανερώνει την παρουσία σφαιρικών υδρόφοβων πυρήνων και στα τέσσερα δείγματα της οικογένειας αυτής. Με το πιο υδρόφοβο πλέγμα,  $LauMA_{100}\text{-star-(DMAEMA}_{75}\text{-co-LauMA}_{25})\text{-network}$  (4), να παρουσιάζει μικρούς σχετικά πυρήνες και μια ευδιάκριτη κορυφή στα  $0.3 \text{ nm}^{-1}$ . Η παρουσία μίας σαφούς κορυφής στο προφίλ SANS του  $LauMA_{100}\text{-star-(DMAEMA}_{75}\text{-co-LauMA}_{25})\text{-network}$ , δηλώνει την ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού στο δείγμα, και, πιο συγκεκριμένα, δηλώνει την παρουσία μιας καλώς-ορισμένης απόστασης μεταξύ των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος, 21 nm, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί αρχικά στο υψηλό ποσοστό υδρόφοβου μονομερούς στο πλέγμα (αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου χαρακτήρα ενισχύει την τάση αυτοοργάνωσης του πλέγματος), και κατά δεύτερον στον σχετικά υψηλό βαθμό διόγκωσης του πλέγματος αυτού. Από την άλλη, τα προφίλ SANS των υπολοίπων τριών πρώτων πλεγμάτων παρουσίασαν πολύ μεγαλύτερους υδρόφοβους πυρήνες και μικρές κορυφές συσχέτισης, γύρω στα  $0.1 \text{ nm}^{-1}$ .

Εξετάζοντας τώρα τα προφίλ SANS σε μορφή Kratky-Porod, Σχήμα 3.3.6 (β), μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι η μονοδιασπορά των συσσωματωμάτων είναι μεγαλύτερη στο Πλέγμα 3 (λόγω της σαφούς εμφάνισης ταλαντώσεων), το πλέγμα με το μεγαλύτερο σε μήκος υδρόφιλο βραχίονα  $DMAEMA_{250}$ . Μείωση του μήκους του υδρόφιλου βραχίονα του polyDMAEMA οδηγεί σε μείωση της μονοδιασποράς. Φαίνεται ότι η αύξηση της ελαστικότητας του πλέγματος μέσω μεγαλύτερου μήκους του υδρόφιλου βραχίονα polyDMAEMA οδηγεί σε καλύτερη οργάνωση και του υδρόφοβου μέρους του πλέγματος.



Στον Πίνακα 3.3.3 παρατίθενται αναλυτικά οι προσδιορισθείσες από τα προφίλ SANS τιμές του  $q$  στο μέγιστο της κορυφής συσχέτισης,  $q_{\max}$ , η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης,  $d$ , η μέγιστη δυνατή απόσταση των κέντρων σκέδασης,  $d_{\text{contour}}$ , το κλάσμα όγκου των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος,  $\Phi_h$ , η ακτίνα των υδρόφοβων πυρήνων LauMA,  $R$ , ο αριθμός βραχιόνων ανά μοναδιαίο κελλί, και, τέλος, ο αριθμός συσσωμάτωσης των αστεροειδών συμπολυμερών  $N_{\text{agg}}^{\text{star}}$ .

Η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης,  $d$ , προσδιορίστηκε από τη θέση του μεγίστου της κορυφής συσχέτισης  $q_{\max}$ , ως εξής:

$$d = 2\pi/q_{\max} \quad (1)$$

Η μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ δύο υδρόφοβων πυρήνων,  $d_{\text{contour}}$ , υπολογίστηκε ως το διπλάσιο του τοπογραφικού μήκους των “out” βραχιόνων του polyDMAEMA ή του poly(DMAEMA-co-LauMA) των αστεροειδών συμπολυμερών συν τη διάμετρο των υδρόφοβων πυρήνων:

$$d_{\text{contour}} = 2 \times \text{DP}_{\text{out}} \times 0.252 \text{ nm} + 2 \times R \quad (2)$$

όπου  $\text{DP}_{\text{out}}$  είναι ο βαθμός πολυμερισμού του εξωτερικού βραχίονα polyDMAEMA ή poly(DMAEMA-co-LauMA) του αστεροειδούς συμπολυμερούς και  $0.252 \text{ nm}^{[20]}$  είναι η συνεισφορά μιας επαναλαμβανόμενης μονάδας μονομερούς στο τοπογραφικό μήκος.  $\text{DP}_{\text{out}} \times 0.252 \text{ nm}$  είναι το συνολικό μήκος της πολυμερικής αλυσίδας polyDMAEMA ή poly(DMAEMA-co-LauMA), και όλο αυτό  $\times 2$  δίνει τη συνολική απόσταση μεταξύ δύο πρωτογενών πυρήνων polyLauMA. Τέλος,  $2 \times R$  είναι η διάμετρος των πρωτογενών υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος

Το κλάσμα όγκου των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος,  $\Phi_h$ , υπολογίστηκε από τη σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων και το βαθμό διόγκωσης στο νερό ως εξής:

$$\Phi_h = (\text{όγκος ενός βραχίονα polyLauMA} + \text{όγκος πέντε μονάδων EGDMA} + \text{όγκος CTA}) / [ (\text{όγκος ενός βραχίονα polyLauMA} + \text{όγκος ενός βραχίονα polyDMAEMA} + \text{όγκος δέκα μονάδων EGDMA} + \text{όγκος CTA}) \times (\text{βαθμός διόγκωσης στο νερό}) ] \quad (3)$$

Η ακτίνα των υδρόφοβων πυρήνων LauMA,  $R$ , υπολογίστηκε με δύο διαφορετικούς τρόπους: είτε (α) με χρήση της τιμής του  $d$  και του κλάσματος όγκου  $\Phi_h$  των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος, και θα συμβολίζεται ως  $R_{\text{peak}}$ , είτε (β) με την προσαρμογή των δεδομένων του SANS σε ένα μοντέλο σφαίρας, και θα συμβολίζεται

με  $R_{model}$ . Οι λεπτομέρειες για τον υπολογισμό του  $R_{model}$  δίνονται στις παραγράφους που ακολουθούν, ενώ οι υπολογισμοί για την εύρεση του  $R_{peak}$  βασίστηκαν στην παραδοχή ενός απλού κυβικού πλέγματος και υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση:

$$R_{peak} = d \times [ (3 \times \Phi_h) / (4 \times \pi) ]^{1/3} \quad (4)$$

Με χρήση στη συνέχεια της ακτίνας  $R$  ( $R_{peak}$  ή  $R_{model}$ ) υπολογίστηκε ο μέσος όγκος των υδρόφοβων πυρήνων σκέδασης του πλέγματος, ο οποίος, ακολουθώντας, διαιρούμενος με τον όγκο ενός βραχίονα LauMA<sub>100</sub> έδωσε τον αριθμό βραχιόνων ανά μοναδιαίο κελί. Τέλος, διαιρώντας τον αριθμό βραχιόνων ανά μοναδιαίο κελί με τον αριθμό βραχιόνων polyLauMA σε ένα αστεροειδές συμπολυμερές (Πίνακας 3.3.1), προκύπτει ο αριθμός συσσωμάτωσης των αστεροειδών συμπολυμερών στο πλέγμα στο νερό,  $N_{agg}^{star}$ .

**Πίνακας 3.3.3.** Τιμές που σχετίζονται με ή υπολογίστηκαν από τα προφίλ SANS των τεσσάρων αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων.

a/a	Δομή Πλέγματος	$q_{max}$ (nm <sup>-1</sup> )	$d$ (nm)	$d_{contour}$ (nm)	$\Phi_h$	$R_{peak}$ (nm)	$R_{model}$ (nm)	# Βραχιόνων PolyLauMA		$N_{agg}^{star}$
								in star	in unit cell	
1	L <sub>100</sub> -star-D <sub>100</sub> -network	0.0865	72.6	92.2	0.0969	20.9	27.2	19	840	44
2	L <sub>100</sub> -star-D <sub>150</sub> -network	0.110	57.1	107	0.0894	15.8	17.2	19	380	20
3	L <sub>100</sub> -star-D <sub>250</sub> -network	0.0865	72.6	152	0.0250	13.2	24.1	16	220	14
4	L <sub>100</sub> -star-(D <sub>75</sub> -co-L <sub>25</sub> )- network	0.300	20.9	64.3	0.152	6.94	6.72	15	32	2.1

<sup>a</sup> Τα γράμματα L και D είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες των LauMA και DMAEMA, αντίστοιχα.

Οι καμπύλες σκέδασης αναλύθηκαν πιο ποσοτικά μέσω ενός μοντέλου ομογενών σφαιρών με την πυκνότητα μήκους σκέδασης (scattering length density, SLD) να δίνεται από την περιεκτικότητα σε μονάδες LauMA/EGDMA στο σύστημα.

Για σφαίρα ακτίνας  $R$ , ο παράγοντας μορφής δίνεται από την εξίσωση:

$$P(q, R) = \left( \frac{4\pi \cdot R^3}{3} \cdot \Delta SLD \cdot 3 \frac{\sin(qR) - qR \cdot \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2 \quad (5)$$

όπου  $\Delta SLD$  είναι η διαφορά της πυκνότητας μήκους σκέδασης μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών και του διαλύτη.

Προκειμένου να ληφθεί υπόψη η πολυδιασπορά στην τιμή της ακτίνας  $R$ , στο μοντέλο, έγινε χρήση μιας λογαριθμικής κανονικής κατανομής που φαίνεται στην επόμενη εξίσωση:

$$\text{LogNorm}(R, N(\Phi_h), \sigma, R_m) = \frac{N(\Phi_h)}{R} \exp\left(\frac{-\ln(R/R_m)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (6)$$

όπου

$${}^1N(\Phi_h) = \frac{\Phi_h \cdot 3}{4 \cdot \pi \cdot \langle R^3 \rangle} \quad (7)$$

και:

$$\langle R^3 \rangle = R_m^3 \cdot \exp\left(\frac{9}{2} \cdot \sigma^2\right) \quad (8)$$

και η  $R_m$  είναι η μέση ακτίνα.

Η σχέση για τη σκεδαζόμενη ένταση είναι:

$$I(q, R_m, \sigma, \Phi_h) = {}^1N(\Phi_h) \cdot S(q) \cdot \int_0^\infty \text{LogNorm}(R, N(\Phi_h), \sigma, R_m) \cdot P(q, R) \cdot dR + {}^1N_{\text{rod}} \cdot P_{\text{rod}}(q) \quad (9)$$

όπου  $S(q)$  είναι ο παράγοντας δομής, ο οποίος δίνει τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στους υδρόφοβους πυρήνες δείγματος.

Ο Πίνακας 3.3.3 δείχνει μείωση της ακτίνας των υδρόφοβων πυρήνων,  $R$ , και του αριθμού συσσωμάτωσης,  $N_{\text{agg}}^{\text{star}}$ , με αύξηση του υδρόφιλου χαρακτήρα στα τρία πρώτα πλέγματα, πράγμα αναμενόμενο. Συγκεκριμένα, ο αριθμός συσσωμάτωσης από 44 για το Πλέγμα 1 μειώνεται σε 14 για το Πλέγμα 3. Αντίθετα, για το τυχαίο Πλέγμα 4 ο αριθμός συσσωμάτωσης πέφτει στο 2.1, που αντιστοιχεί δηλαδή σε καμία ουσιαστική συσσωμάτωση, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην τυχαία κατανομή των μονάδων DMAEMA και LauMA στον δεύτερο “out” βραχίονα του αστεροειδούς πλέγμα. Όσον αφορά τώρα τις χαρακτηριστικές αποστάσεις μεταξύ των υδρόφοβων πυρήνων σκέδασης,  $d$ , οι τιμές που σημειώθηκαν ήταν από 21 nm, για το πιο υδρόφοβο πλέγμα, μέχρι και 73 nm για τα πιο υδρόφιλα, τιμές πιο μικρές, όπως αναμενόταν, από τις μέγιστες δυνατές τιμές  $d_{\text{contour}}$ .

### 3.3.5 Μελέτη Πρώτων Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου

Ακολούθησε μελέτη των οπτικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου. Ο Πίνακας 3.3.4 δείχνει φωτογραφίες των ξηρών και των διογκωμένων σε νερό πρώτων πλεγμάτων που λήφθηκαν με το μικροσκόπιο. Κανένα από τα πρώτα πλέγματα δεν παρουσίασε έντονη διπλοθλαστικότητα, ούτε στην αποξηραμένη μορφή ούτε και στη διογκωμένη σε νερό μορφή. Το δεύτερο συνάδει και με τα αποτελέσματα SANS.

1 <sup>ο</sup> Πλέγμα	Διογκωμένο	Ξηρό
LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>100</sub>		
LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>150</sub>		
LauMA <sub>100</sub> -star-DMAEMA <sub>250</sub>		
LauMA <sub>100</sub> -star-(DMAEMA <sub>75</sub> -co-LauMA <sub>25</sub> )		

Σχήμα 3.3.7. Εικόνες που λήθηκαν από τα ξηρά και τα διογκωμένα σε νερό πρώτα πλέγματα με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου (100× μεγένθυση, μήκος εικόνων: 312 μm).

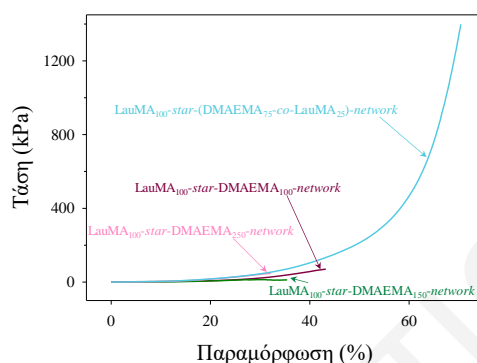
### 3.3.6 Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων των Πλεγμάτων

Στην παράγραφο αυτή παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων συμπίεσης των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή, σε θερμοκρασία δωματίου (~25°C) και με ρυθμό συμπίεσης 0.05 mm min<sup>-1</sup>.

#### 3.3.6.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων Πλεγμάτων

Το Σχήμα 3.3.8 δείχνει τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για όλα τα πρώτα πλέγματα. Από τα τέσσερα αυτά δίκτυα, ένα ξεχωρίζει για τις υψηλές μηχανικές του ιδιότητες, το LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network. Συγκεκριμένα, το πλέγμα αυτό παρουσιάζει την υψηλότερη τάση θραύσης από όλα τα πλέγματα της

οικογένειας αυτής και σχεδόν διπλάσια παραμόρφωση θραύσης από τα άλλα τρία ομόλογά του. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο ποσοστό του υδρόφοβου μονομερούς LauMA στο πλέγμα αυτό, και, κατά συνέπεια, στο μικρότερο βαθμό διόγκωσής του, και στον καλύτερο μικροφασικό διαχωρισμό του (όπως έδειξαν και τα αποτελέσματα των πειραμάτων SANS), που εν τέλει οδηγεί και σε ένα πιο αποτελεσματικό μηχανισμό διάχυσης της ασκούμενης ενέργειας στο πλέγμα.



**Σχήμα 3.3.8.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για όλα τα πρώτα πλέγματα.

Στον Πίνακα 3.3.4 παρατίθενται αναλυτικά οι προσδιορισθείσες από τα διαγράμματα τιμές των  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και  $E$  για όλα τα πρώτα πλέγματα. Ο πίνακας δείχνει ότι το πρώτο πλέγμα LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network σημειώνει τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες, και, πιο συγκεκριμένα παρουσιάζει τιμές των  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και  $E$ , 34–183, 1.8–2.5 και 3.6–4.3 φορές μεγαλύτερες από αυτές των τριών ομολόγων του, αντίστοιχα. Προκειμένου να εξεταστεί κατά πόσο η ενίσχυση αυτή οφείλεται καθαρά στο μικρότερο βαθμό διόγκωσης του πλέγματος αυτού, σε σχέση με τα άλλα τρία ομόλογά του, η  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και το  $E$  κάθε δικτύου πολλαπλασιάστηκαν με τον αντίστοιχο βαθμό διόγκωσής του. Η κανονικοποίηση αυτή των μηχανικών ιδιοτήτων όλων των πρώτων δικτύων είχε ως στόχο να καταστήσει τις τιμές αυτές περισσότερο συγκρίσιμες μεταξύ τους και όλα τα πλέγματα να έχουν την ίδια πυκνότητα διασταύρωσης. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.3.4, η κανονικοποιημένη  $\epsilon_{\max}$  και το  $E$  των πρώτων πλεγμάτων κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα, μερικές εκατοντάδες kPa για όλα τα πλέγματα, πράγμα που υποδεικνύει ότι οι αρχικές διαφορές της  $\epsilon_{\max}$  και του  $E$  οφείλονται κυρίως στην διαφορετική πυκνότητα διασταύρωσης. Όσον αφορά τώρα την κανονικοποιημένη τιμή του  $\sigma_{\max}$ , μια αισθητή διαφορά των μερικών χιλιάδων kPa σημειώνεται στην περίπτωση του πλέγματος LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network από τα υπόλοιπα πλέγματα, πράγμα που υποδεικνύει ότι οι

διαφορές στην  $\sigma_{\max}$  δεν μπορούν να αποδοθούν απλά και μόνο στη διαφορετική πυκνότητα διασταύρωσης, αλλά και στον καλύτερο μικροφασικό διαχωρισμό του πλέγματος αυτού.

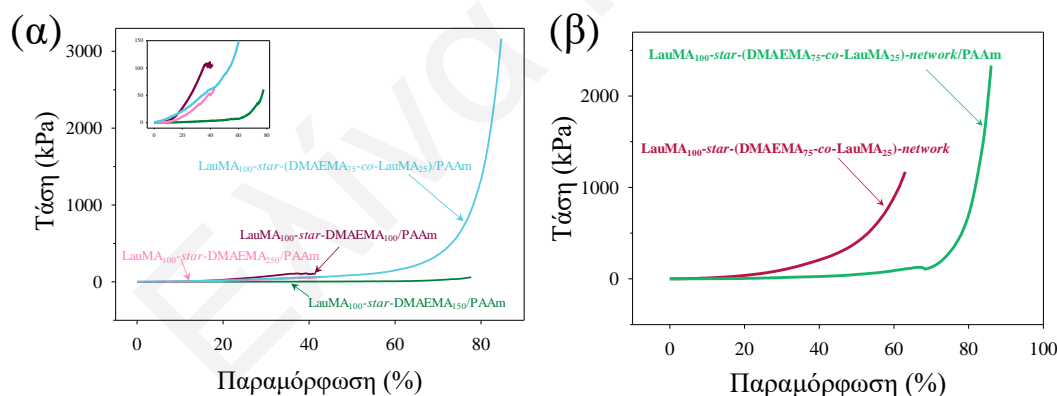
**Πίνακας 3.3.4.** Μηχανικές ιδιότητες σε συμπίεση των πρώτων πλεγμάτων σε νερό.

α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	$\sigma_{\max}$ (kPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	$E$ (kPa)	$B_{\Delta H_2O}$	$\sigma_{\max} \times B_{\Delta}$ (kPa)	$\epsilon_{\max} \times B_{\Delta}$ (%)	$E \times B_{\Delta}$ (kPa)
1	L <sub>100</sub> -star-D <sub>100</sub> -network	38 ± 3	37 ± 6	23 ± 5	6.3 ± 1.2	241	235	146
2	L <sub>100</sub> -star-D <sub>150</sub> -network	7 ± 2	36 ± 1	20 ± 4	5.8 ± 0.4	41	210	116
3	L <sub>100</sub> -star-D <sub>250</sub> -network	32 ± 12	27 ± 5	24 ± 2	16.9 ± 0.2	508	429	382
4	L <sub>100</sub> -star-(D <sub>75</sub> -co-L <sub>25</sub> )-network	1280 ± 110	67 ± 4	86 ± 9	3.8 ± 0.5	4904	256	329

<sup>α</sup> Τα γράμματα L και D είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες των LauMA και DMAEMA, αντίστοιχα.

### 3.3.6.2 Μηχανικές Ιδιότητες των «Διπλών» Πλεγμάτων

Στο Σχήμα 3.3.9 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση (α) όλων των «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας αυτής και (β) του πρώτου και του «διπλού» πλέγματος του LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network, το οποίο σημείωσε τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες.



**Σχήμα 3.3.9.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση (α) για όλα τα «διπλά» πλέγματα και (β) του πρώτου και «διπλού» πλέγματος του LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network.

Παρατηρώντας κανείς το Σχήμα 3.3.9 (β) διαπιστώνει αύξηση των τιμών  $\sigma_{\max}$  και  $\epsilon_{\max}$  του «διπλού» πλέγματος LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network /PAAm κατά ένα παράγοντα ~ 2 και ~1.25, σε σχέση με το αντίστοιχο πρώτο δίκτυό του. Το γεγονός αυτό φανερώνει την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εφαρμογή της αρχής των «διπλών» πλεγμάτων.

Στον Πίνακα 3.3.5 καταγράφονται οι τιμές που λήφθηκαν από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης κάθε δείγματος. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτό αλλά και από το Σχήμα 3.3.9 (α), αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου μονομερούς LauMA στα «διπλά» πλέγματα οδηγεί σε αντίστοιχη αύξηση της  $\sigma_{\max}$  και του  $E$ , λόγω της εντονότερης παρουσίας των ογκωδών πλευρικών αλυσίδων του LauMA στα πλέγματα, οι οποίες δρουν ως πλαστικοποιητές. Συγκεκριμένα, η ογκώδης πλευρική ανθρακοαλυσίδα του LauMA παρεμβάλλεται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα να τις απομακρύνει μεταξύ τους και να εξασφαλίζει το μεγαλύτερο δυνατό ελεύθερο χώρο. Έτσι, όταν εφαρμόσουμε σε αυτές κάποια δύναμη, αυτές κινούνται πιο εύκολα σε νέες θέσεις και διαχέουν την ασκούμενη δύναμη. Επίσης εδώ αξίζει να επισημανθεί ότι, παρόλο που το κλάσμα όγκου του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο είναι μεγαλύτερο στις περιπτώσεις των πιο υδρόφιλων πλεγμάτων, εντούτοις οι μηχανικές ιδιότητες των δικτύων αυτών είναι μειωμένες. Αυτό ίσως οφείλεται στο ότι η ψαθυρότητα του πρώτου δικτύου, που προέρχεται από τον υψηλό βαθμό πολυμερισμού του δεύτερου υδρόφιλου βραχίονα, κυριαρχεί προσδίδοντας στο δίκτυο μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος, μια επιπλέον ιδιαιτερότητα των τριών πιο υδρόφιλων πλεγμάτων LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>100</sub>/PAAm, LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>150</sub>/PAAm και LauMA<sub>100</sub>-star-DMAEMA<sub>250</sub>/PAAm είναι η παρουσία ορίου διαρροής στις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης (Σχήμα 3.3.9 (α)), πράγμα που δηλώνει τη θραύση-ενδορώγμωση του πρώτου εύθραυστου δικτύου πριν τη μακροσκοπική θραύση του «διπλού» πλέγματος.

Τέλος, στον Πίνακα 3.3.5 παρουσιάζεται ο παράγοντας ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχών τους πρώτων πλεγμάτων. Οι τιμές αυτές φανερώνουν μια σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, όχι μόνο στο «διπλό» πλέγμα LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network /PAAm που παρουσίασε τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, αλλά και στα υπόλοιπα τρία πλέγματα. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, παρόλο που το πλέγμα LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network /PAAm παρουσίασε τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες, εντούτοις σε καμία από τις τρεις μηχανικές ιδιότητες δεν είχε τον υψηλότερο παράγοντα ενίσχυσης.

**Πίνακας 3.3.5.** Μηχανικές ιδιότητες των τεσσάρων «διπλών» πλεγμάτων, και παράγοντες ενίσχυσης των μηχανικών τους ιδιοτήτων έναντι των αντίστοιχών τους πρώτων πλεγμάτων.

α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	$\sigma_{\max}$ (kPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	$E$ (kPa)	Παράγοντας Ενίσχυσης		
					$\sigma_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	$E$
1	L <sub>100</sub> -star-D <sub>100</sub> -network / PAAm	121 ± 12	38 ± 4	93 ± 21	3.18	1.03	4.04
2	L <sub>100</sub> -star-D <sub>50</sub> -network / PAAm	44 ± 10	71 ± 3	23 ± 1	6.29	1.97	1.15
3	L <sub>100</sub> -star-D <sub>250</sub> -network / PAAm	42 ± 10	42 ± 2	26 ± 2	1.31	1.56	1.08
4	L <sub>100</sub> -star-(D <sub>75</sub> -co-L <sub>25</sub> )-network / PAAm	2750 ± 110	85 ± 1	108 ± 3	2.14	1.27	1.26

<sup>α</sup> Τα γράμματα L και D είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες των LauMA και DMAEMA, αντίστοιχα.

### 3.3.7 Συμπεράσματα

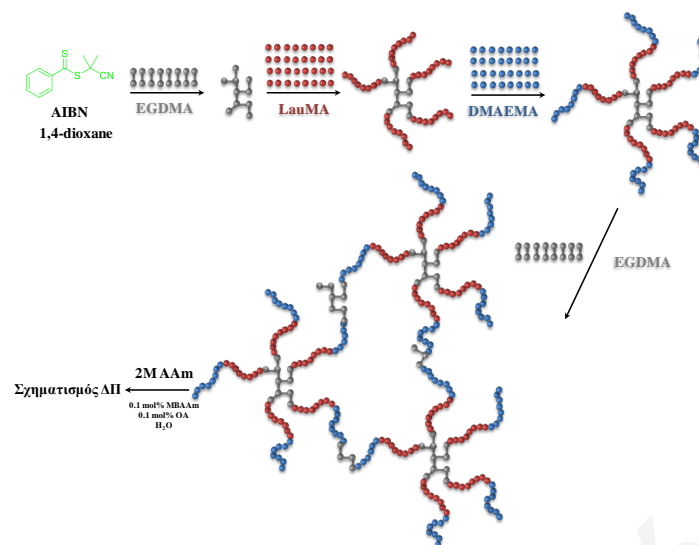
Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση τεσσάρων «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε διασυνδεδεμένα στα άκρα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή, που παρασκευάστηκαν με την τεχνική έναρξης από το βραχίονα με τη μέθοδο RAFT ως πρώτα πλέγματα. Ακολούθησε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων με πειράματα συμπίεσης, με το πλέγμα LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network να ξεχωρίζει για τις υψηλές μηχανικές του ιδιότητες τόσο ως πρώτο όσο και ως «διπλό» πλέγμα. Συγκεκριμένα, το πρώτο αυτό πλέγμα παρουσίασε τιμές  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και  $E$ , 34–183, 1.8–2.5 και 3.6–4.3 φορές μεγαλύτερες από αυτές των τριών ομολόγων του, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο υψηλότερο ποσοστό υδρόφοβου μονομερούς LauMA στο πλέγμα αυτό, και, κατά συνέπεια, στο μικρότερο βαθμό διόγκωσής του, και στον καλύτερο μικροφασικό διαχωρισμό του (όπως αποδείχθηκε και από τα πειράματα SANS). Το «διπλό» τώρα πλέγμα του LauMA<sub>100</sub>-star-(DMAEMA<sub>75</sub>-co-LauMA<sub>25</sub>)-network παρουσίασε τιμές  $\sigma_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  και  $E$ , 23–65, 1.2–2.2 και 1.2–4.7 φορές μεγαλύτερες από αυτές των τριών υπολοίπων «διπλών» πλεγμάτων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στις ισχυρές μηχανικές ιδιότητες του αντίστοιχου πρώτου δικτύου.



### 3.4 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Πρώτα Πλέγματα που Αποτελούνται από Διασυνδεδεμένα στα Άκρα Αμφιφιλικά Αστεροειδή Συμπολυμερή που Συντέθηκαν με την Τεχνική Έναρξης από τον Πυρήνα με τη Μέθοδο RAFT

Σε αυτή την παράγραφο περιγράφεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με το πρώτο πλέγμα να αποτελείται από διασυνδεδεμένα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν με την τεχνική έναρξης από τον πυρήνα και χρησιμοποιώντας τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT. Σε σχέση με τα πρώτα πλέγματα των προηγούμενων παραγράφων που αποτελούνταν από “in-out” αστεροειδή συμπολυμερή (που είχαν προπομούς, “arm-first” αστεροειδή πολυμερή), τα πρώτα πλέγματα της παραγράφου αυτής φέρουν ένα νέο χαρακτηριστικό, έχουν διαφορετική τοπολογία και συγκεκριμένα είναι “core-first”.

Το Σχήμα 3.4.1 αναπαριστά σχηματικά τη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό του πρώτου πλέγματος EGDMA<sub>1</sub>-*b*-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-*b*-EGDMA<sub>6</sub>. Η πορεία αυτή περιελάμβανε τέσσερα συνθετικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται σχηματισμός του πυρήνα με ολιγομερισμό του EGDMA (γκρι), στο δεύτερο στάδιο σχηματίζεται το “core-first” αστεροειδές ομοπολυμερές με προσθήκη του LauMA (κόκκινο), στο τρίτο στάδιο γίνεται προσθήκη του DMAEMA (μπλε) που δίνει το “core-first” αστεροειδές συμπολυμερές, και στο τελευταίο στάδιο γίνεται σχηματισμός του πλέγματος με προσθήκη, για δεύτερη φορά, του EGDMA. Εκτός από το πιο πάνω πρώτο πλέγμα, συντέθηκαν άλλα 4 τα οποία διέφεραν ως προς τη σύσταση στα δύο μονομερή, αλλά και την αρχιτεκτονική τους. Ακολούθως, όλα τα πρώτα πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρες για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων με PAAm, ως δεύτερο πλέγμα.



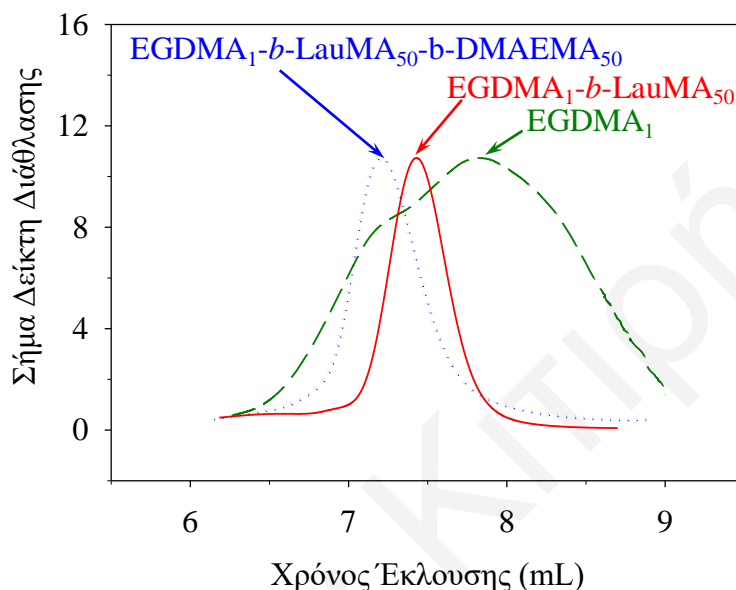
**Σχήμα 3.4.1.** Συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των αμφιφιλικών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων με τη τεχνική έναρξης από το πυρήνα.

Εκτός από τα πέντε αμφιφιλικά συμπολυμερικά αστεροειδή πρώτα πλέγματα, παρασκευάστηκαν και δύο ομοπολυμερικά πλέγματα, ένα του DMAEMA και ένα του LauMA. Από τα πέντε συμπολυμερικά πρώτα πλέγματα, τα τέσσερα ήταν βασισμένα σε διαδρομερή αστεροειδή συμπολυμερή DMAEMA-LauMA, και το πέμπτο σε τυχαίο αστεροειδές συμπολυμερές DMAEMA-LauMA. Ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού των βραχιόνων στα πλέγματα αυτά διατηρήθηκε σταθερός και ίσος με 100, ενώ το υδρόφοβο τμήμα των πλεγμάτων διατηρήθηκε σε δύο τιμές, 50 και 75 mol%. Πέραν από τη σύσταση των αστεροειδών συμπολυμερών που αποτελούν τα πλέγματα, μεταβλήθηκε επίσης και η αρχιτεκτονική των αστεροειδών, AB και BA διαδρομερή συμπολυμερή και τυχαία συμπολυμερή. Ακολούθως, τα πρώτα πλέγματα χρησιμοποιήθηκαν σαν μήτρα για το σχηματισμό των «διπλών» πλεγμάτων 2 M AAm με τη μέθοδο ελευθέρων ριζών.

### 3.4.1 Μοριακά Βάρη και Σύσταση των Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων

Η επιτυχής σύνθεση των αστεροειδών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων επιβεβαιώθηκε με χρήση χρωματογραφίας GPC και φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$  NMR. Στο Σχήμα 3.4.2, φαίνονται τα χρωματογραφήματα GPC των τριών πρόδρομων πολυμερικών μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς συμπολυμερικού πρώτου πλέγματος, του  $\text{EGDMA}_1\text{-}b\text{-LauMA}_{50}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{50}\text{-}b\text{-EGDMA}_6$ . Μετά από κάθε προσθήκη μονομερούς, ολόκληρο το χρωματογράφημα GPC μετατοπίστηκε σε

μικρότερους χρόνους έκλυσης, όπως αναμενόταν, πράγμα που υποδεικνύει τον επιτυχή πολυμερισμό των μονομερών και την αύξηση των μοριακών βαρών. Τέλος, όσον αφορά τις διασπορές των ΜΒ των πρόδρομων μορίων παρατηρήθηκαν στενές και μονοδιάσπαρτες κορυφές για τα δύο αστεροειδή πρόδρομα μόρια και μια ευρεία κορυφή για το πυρήνα του EGDMA.



**Σχήμα 3.4.2.** Χρωματογραφήματα GPC του πυρήνα και των αστεροειδών (συν)πολυμερών, πρόδρομων μορίων του αμφιφιλικού αστεροειδούς πλέγματος EGDMA<sub>1</sub>-b-LauMA<sub>50</sub>-b-DMAEMA<sub>50</sub>-b-EGDMA<sub>6</sub>.

Στον Πίνακα 3.4.1 παρουσιάζονται οι δομές όλων των πρόδρομων μορίων των αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτή την Εργασία, καθώς και οι μετατροπές των μονομερών και του διασταυρωτή, τα μοριακά βάρη, οι διασπορές των μοριακών βαρών και οι συστάσεις όλων των αστεροειδών προτομπών των πρώτων πλεγμάτων, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR.

**Πίνακας 3.4.1.** Μετατροπές μονομερών, μοριακά βάρη και σύσταση των αστεροειδών προπομπών των αστεροειδών συμπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων.

α/α	Δομή Πολυμερούς	Μετατροπή Μονομερούς (%)			LauMA (mol%)		Μοριακό Βάρος	GPC	
		DMAEMA	LauMA	EGDMA	<sup>1</sup> H NMR	Θεωρητικό		D	# Βραχιόνων <sup>α</sup>
1	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	8290	2.23	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -DMAEMA <sub>100</sub>	87.7	-	-	0	0	64300	1.04	4.5
2	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	8470	2.34	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -LauMA <sub>100</sub>	-	84.7	-	100	100	33100	1.15	1.5
3	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	7930	2.11	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -DMAEMA <sub>50</sub>	86.2	-	-	0	0	65000	1.22	9.1
	EGDMA <sub>1-b</sub> -DMAEMA <sub>50-b</sub> -LauMA <sub>50</sub>	-	72.5	-	44.1	50.0	91300	1.10	5.2
4	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	8520	2.23	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -LauMA <sub>50</sub>	-	92.6	-	-	-	55500	1.14	4.6
	EGDMA <sub>1-b</sub> -LauMA <sub>50-b</sub> -DMAEMA <sub>50</sub>	70.6	-	-	41.8	50.0	129000	1.26	6.9
5	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	6440	2.84	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -DMAEMA <sub>25</sub>	94.3	-	-	0	0	121500	1.75	29.5
	EGDMA <sub>1-b</sub> -DMAEMA <sub>25-b</sub> -LauMA <sub>75</sub>	-	79.4	-	70.9	75.0	197760	1.10	10.2
6	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	7480	2.34	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -LauMA <sub>75</sub>	-	80.6	-	0	0	39100	1.16	2.5
	EGDMA <sub>1-b</sub> -LauMA <sub>75-b</sub> -DMAEMA <sub>25</sub>	84.6	-	-	75.2	75.0	173000	1.30	7.6
7	EGDMA <sub>1</sub>	-	-	100	0	0	7780	2.33	-
	EGDMA <sub>1-b</sub> -(DMAEMA <sub>50-co</sub> -LauMA <sub>50</sub> )	79.4	77.2	-	48.7	50.0	46600	1.26	2.8

<sup>α</sup>Ο απόλυτος αριθμός βραχιόνων υπολογίστηκε ως η αναλογία του απόλυτου  $M_w$  (από το GPC-SLS) του αστεροειδούς διά το θεωρητικό μοριακό βάρος του βραχίονα (λαμβάνοντας υπόψη τη μετατροπή του μονομερούς), συν το MB του CTA και του EGDMA.

Ο Πίνακας δείχνει ότι οι μετατροπές των μονομερών στους πολυμερισμούς ήταν σχετικά υψηλές, κυμαινόμενες από 71 μέχρι και 94% για το DMAEMA, από 73 μέχρι 93% για το LauMA, και 100% για το EGDMA. Τα μοριακά βάρη του πυρήνα κυμάνθηκαν μεταξύ 6400 και 8500 g mol<sup>-1</sup>, ενώ οι διασπορές μοριακών βαρών κυμάνθηκαν στις πλείστες των περιπτώσεων μεταξύ του 2.2 και του 2.3, τιμές σχετικά υψηλές, λόγω της πολλαπλής και ανεξέλεγκτης προσθήκης των μονάδων του EGDMA κατά τον πολυμερισμό. Αντιθέτως, τα “core-first” αστεροειδή που σχηματίστηκαν στη συνέχεια παρουσίασαν αρκετά μικρές διασπορές μοριακών βαρών, τιμές από 1.2 μέχρι 1.3, και μοριακά βάρη από 39100 μέχρι και 198000 g mol<sup>-1</sup>, τιμές που αντιστοιχούν σε 3 μέχρι και 29 βραχίονες ανά κόμβο διασταύρωσης. Τέλος, μικρότερα μοριακά βάρη και μικρότερο αριθμό βραχιόνων παρουσίασαν τα αστεροειδή στα οποία το υδρόφοβο και ογκώδες μονομερές LauMA προστίθετο πρώτο.

#### **3.4.2 Ποσοστό, Μοριακά Βάρη και Συστάσεις της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας (Extactables)**

Ακολούθως, τα πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.2. Ο πίνακας αυτός δείχνει ότι το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων ήταν μικρότερο του 19% σε όλες τις περιπτώσεις των πρώτων πλεγμάτων. Τα υψηλότερα ποσοστά μη-ενσωματωθείσας μάζας παρατηρήθηκαν στις περιπτώσεις όπου το υδρόφοβο ογκώδες μονομερές LauMA προστίθετο δεύτερο. Αυτό διότι η ογκώδης πλευρική ομάδα του μονομερούς αυτού δημιουργεί στερεοχημικές παρεμποδίσεις που δυσκολεύουν το σχηματισμό του πλέγματος στο τελευταίο στάδιο όταν προστίθεται το EGDMA για δεύτερη φορά. Χαρακτηρισμός της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας με GPC έδειξε ότι αυτή αποτελείται κυρίως από πρόωρα τερματισμένα αστεροειδή συμπολυμερή διότι τα μοριακά της βάρη ήταν μικρότερα από αυτά των αμφιφιλικών αστεροειδών πρόδρομων μορίων.

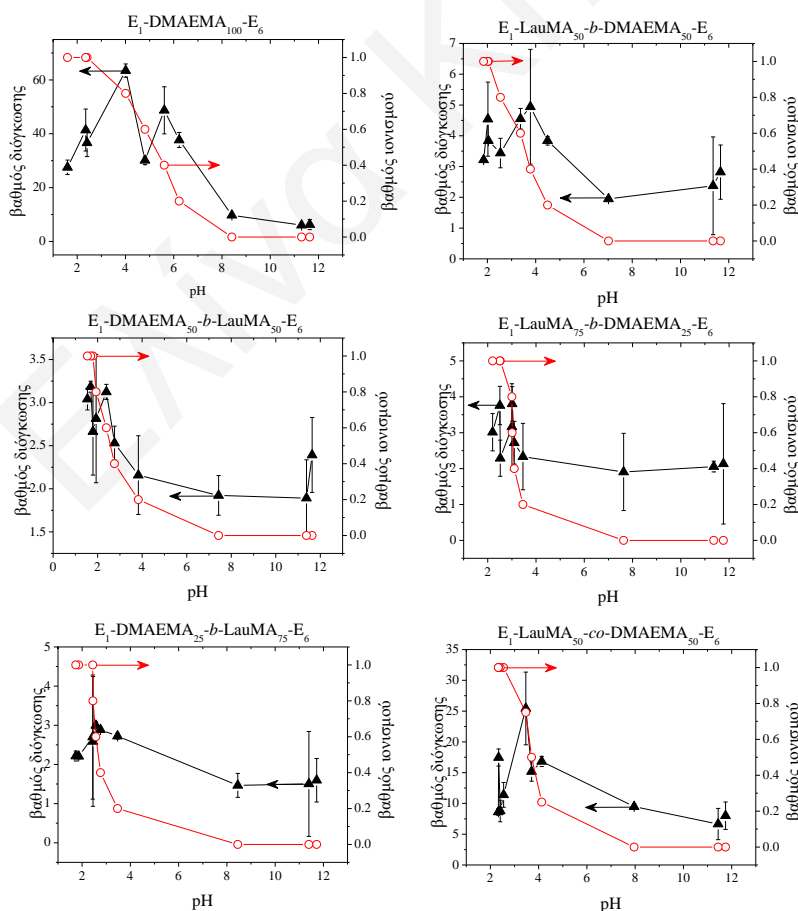
**Πίνακας 3.4.2.** Ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά, με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$ .

a/a	Δομή Πλέγματος <sup>a</sup>	Extractables (wt%)	polyLauMA (mol%)		GPC	
			$^1\text{H NMR}$	Θεωρητικό	MB	D
1	$E_1\text{-DMAEMA}_{100}\text{-}E_6\text{-network}$	16.3	0.0	0.0	10200	1.38
2	$E_1\text{-LauMA}_{100}\text{-}E_6\text{-network}$	12.8	100.0	100.0	24900	1.18
3	$E_1\text{-}(\text{DMAEMA}_{50}\text{-}b\text{-LauMA}_{50})\text{-}E_6\text{-network}$	18.7	54.4	50.0	12300	1.20
4	$E_1\text{-}(\text{LauMA}_{50}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{50})\text{-}E_6\text{-network}$	11.6	53.2	50.0	17800	1.27
5	$E_1\text{-}(\text{DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-LauMA}_{75})\text{-}E_6\text{-network}$	13.4	71.3	75.0	27100	1.07
6	$E_1\text{-}(\text{LauMA}_{75}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{25})\text{-}E_6\text{-network}$	12.6	85.0	75.0	23500	1.25
7	$E_1\text{-}(\text{DMAEMA}_{50}\text{-}co\text{-LauMA}_{50})\text{-}E_6\text{-network}$	14.5	51.3	50.0	14100	1.22

<sup>a</sup> Το γράμμα E είναι περαιτέρω συντομογραφία για τις μονάδες του EGDMA.

### 3.4.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

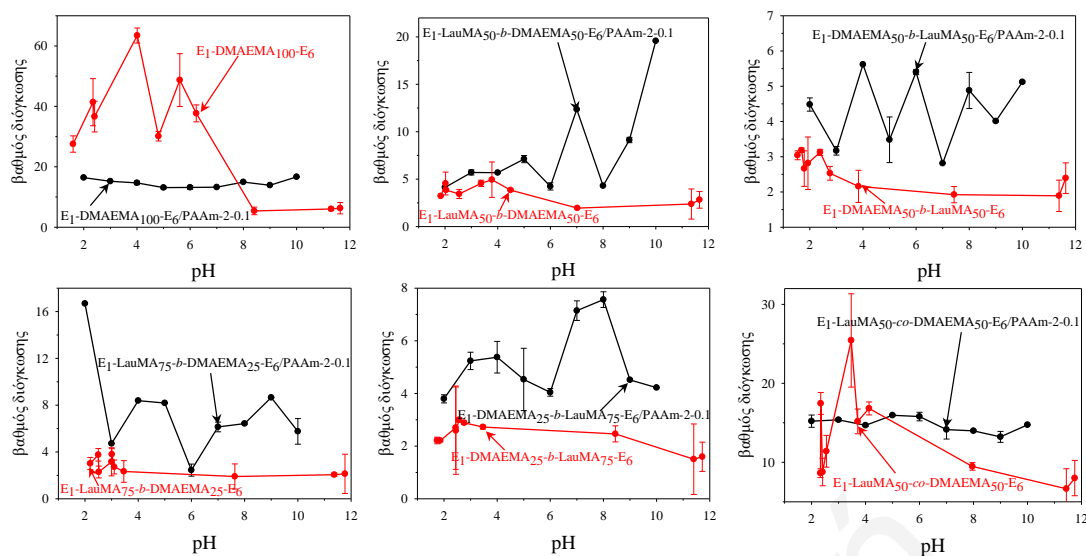
Το Σχήμα 3.4.3 παρουσιάζει τους βαθμούς διόγκωσης και τους βαθμούς ιονισμού των έξι αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων που περιέχουν μονάδες DMAEMA σαν συνάρτηση του pH.



**Σχήμα 3.4.3.** Εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης και βαθμοί ιονισμού των έξι αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων που περιέχουν μονάδες DMAEMA.

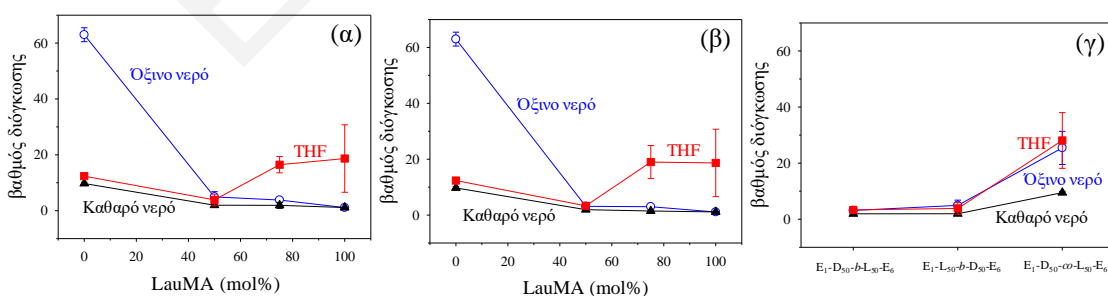
Σε υψηλές τιμές του pH ( $\text{pH} > 7$ ), όπου οι μονάδες του DMAEMA δεν βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκαν χαμηλοί βαθμοί διόγκωσης για όλα τα πρώτα πλέγματα. Αντίθετα, σε χαμηλές τιμές του pH ( $\text{pH} < 7$ ), όπου οι μονάδες του DMAEMA βρίσκονται στην ιονισμένη τους μορφή, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων. Η αύξηση αυτή στο βαθμό διόγκωσης των πλεγμάτων οφείλεται στην αύξηση της ωσμωτικής πίεσης του πλέγματος και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των μονάδων του DMAEMA, στις αλυσίδες των πολυμερών του πλέγματος. Τέλος, η μείωση του βαθμού διόγκωσης που παρατηρήθηκε σε  $\text{pH} < 2$  οφείλεται στην υψηλή ιοντική ισχύ του διαλύματος σε αυτές τις χαμηλές τιμές pH που δημιουργείται από τη σχετικά υψηλή συγκέντρωση υδροχλωρικού οξέος που προστέθηκε για να μειώσει το pH.

Στο Σχήμα 3.4.4 παρουσιάζονται οι βαθμοί διόγκωσης τόσο των πρώτων όσο και των «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας αυτής, για λόγους σύγκρισης. Όλα σχεδόν τα «διπλά» πλέγματα παρουσίασαν υψηλότερους βαθμούς διόγκωσης από τα αντίστοιχα πρώτα, σε ολόκληρη την περιοχή pH. Οι υψηλότεροι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» από τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα αποδίδονται για άλλη μια φορά (όπως και στις προηγούμενες οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων) στην ένταξη του υδρόφιλου AAm στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων. Εξαιρέση αποτέλεσαν τα «διπλά» πλέγματα  $E_1\text{-(DMAEMA}_{50}\text{-}co\text{-LauMA}_{50})\text{-}E_6\text{/PAAm-2-0.1}$  και  $E_1\text{-DMAEMA}_{100}\text{-}E_6\text{/PAAm-2-0.1}$ . Συγκεκριμένα, το τυχαίο πρώτο πλέγμα  $E_1\text{-(DMAEMA}_{50}\text{-}co\text{-LauMA}_{50})\text{-}E_6$  παρουσίασε μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης σε χαμηλά pH από το αντίστοιχο «διπλό» του πλέγμα, και αυτό λόγω της τυχαίας κατανομής των μονάδων LauMA στους βραχίονες του αστεροειδούς που αποκλείουν το μικροφασικό διαχωρισμό σε υδρόφιλες και υδρόφοβες περιοχές, και επομένως τη συρρίκνωση των αλυσίδων. Παρόμοια και στο πλέγμα  $E_1\text{-DMAEMA}_{100}\text{-}E_6$  σημειώθηκαν μεγαλύτεροι βαθμοί διόγκωσης του πρώτου πλέγματος σε χαμηλά pH από το αντίστοιχο «διπλό», πράγμα που αποδίδεται πρώτο στην έντονη παρουσία των φορτισμένων ομάδων του DMAEMA και δεύτερο στην απουσία των υδρόφοβων ομάδων του LauMA.



**Σχήμα 3.4.4.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων συναρτήσει του pH.

Από τα γραφήματα του σχήματος αυτού εξήχθησαν οι τιμές για τους βαθμούς διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε όξινο (pH ~ 2) και καθαρό (pH ~ 8) νερό, οι οποίοι και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.5 σε συνάρτηση με τη σύσταση και την αρχιτεκτονική τους. Στο σχήμα φαίνονται επίσης και οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε THF. Συγκεκριμένα, στα μέρη (α) και (β) του Σχήματος 3.4.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης από τη σύσταση για σταθερή δομή EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-b-DMAEMA<sub>y</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>y</sub>-b-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, αντίστοιχα, ενώ στο μέρος (γ) του ίδιου σχήματος παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης από την αρχιτεκτονική των πρώτων πλεγμάτων.



**Σχήμα 3.4.5.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε THF, καθαρό και όξινο νερό. Επίδραση της σύστασης του αμφιφιλικού πλέγματος με σταθερή δομή (α) EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-b-DMAEMA<sub>y</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και (β) EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>y</sub>-b-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>. (γ) Επίδραση της αρχιτεκτονικής δομής του αμφιφιλικού πλέγματος. Τα γράμματα E, D και L είναι περαιτέρω συντομογραφίες για το EGDMA, το DMAEMA και το LauMA αντίστοιχα.



Τα Σχήματα 3.4.5 (α) και (β) δείχνουν ότι οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό και όξινο νερό ελαττώνονταν με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου μονομερούς LauMA, πράγμα αναμενόμενο. Επιπλέον, οι βαθμοί διόγκωσης σε όξινο νερό ήταν μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους σε καθαρό νερό λόγω του πλήρους ιονισμού των μονάδων του DMAEMA σε χαμηλά pH. Τέλος, οι τιμές των βαθμών διόγκωσης των αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων DMAEMA-LauMA σε THF ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές των ίδιων πλεγμάτων σε ουδέτερο νερό. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι και τα δύο μονομερή, LauMA και DMAEMA, είναι πιο συμβατά με το THF παρά με το ουδέτερο νερό. Το THF είναι ένας μη εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή, ενώ το ουδέτερο νερό αποτελεί εκλεκτικό διαλύτη για το DMAEMA.

Το Σχήμα (γ) δείχνει ότι οι βαθμοί διόγκωσης των δύο αμφιφιλικών αδρομερών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων ήταν σταθεροί και δεν διαφοροποιούνται ιδιαίτερα με την αλλαγή του διαλύτη ή της αρχιτεκτονικής δομής. Αντίθετα, το αμφιφιλικό τυχαίο πρώτο πλέγμα E<sub>1</sub>-(DMAEMA<sub>50</sub>-co-LauMA<sub>50</sub>)-E<sub>6</sub> παρουσίασε μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης από τα άλλα ισομερή αμφιφιλικά αστεροειδή πρώτα πλέγματα, και στους τρεις διαλύτες, και αυτό εξαιτίας της τυχαίας κατανομής των υδρόφοβων μονάδων του LauMA στο συμπολυμερές, που οδηγεί στην απουσία μικροφασικού διαχωρισμού του πλέγματος και, επομένως, στους σχετικά υψηλούς βαθμούς διόγκωσης.

#### 3.4.4 Μελέτη Μικροφασικού Διαχωρισμού των Πρώτων Πλεγμάτων

Η εσωτερική οργάνωση όλων των αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων, καθώς και των δύο ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων προσδιορίστηκε με χρήση SANS. Το Σχήμα 3.4.6 παρουσιάζει τα προφίλ όλων των πρώτων πλεγμάτων σε D<sub>2</sub>O σε pH ~7. Ο Πίνακας 3.4.3 παρουσιάζει την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης,  $d$ , η οποία προσδιορίστηκε από τη θέση του μεγίστου της κορυφής συσχέτισης,  $q_{\max}$ , ως  $2\pi/q_{\max}$  καθώς επίσης και οι ακτίνες των υδρόφοβων πυρήνων LauMA,  $R$ , οι οποίες υπολογίστηκαν με χρήση της τιμής  $d$  και του κλασματος όγκου  $\Phi$  των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος.

**Πίνακας 3.4.3.** Αποστάσεις μεταξύ των κεντρών σκέδασης και μέγιστη τιμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όπως προσδιορίστηκαν με SANS για τα πρώτα πλέγματα.

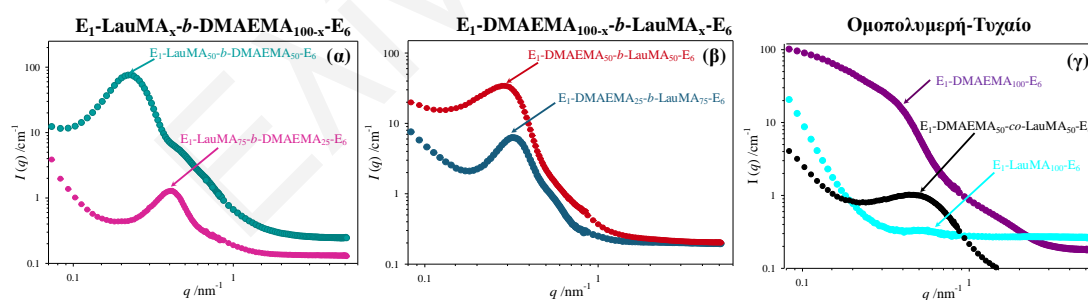
$a/a$	Δομή Πλέγματος	$q_{\max}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$d^a$ (nm)	$\Phi^b$	$R^c$ (nm)
4	EGDMA <sub>1</sub> -LauMA <sub>50</sub> - <i>b</i> -DMAEMA <sub>50</sub> -EGDMA <sub>6</sub>	0.24	26.2	0.30	10.9
3	EGDMA <sub>1</sub> -DMAEMA <sub>50</sub> - <i>b</i> -LauMA <sub>50</sub> -EGDMA <sub>6</sub>	0.29	21.7	0.33	9.3
6	EGDMA <sub>1</sub> -LauMA <sub>75</sub> - <i>b</i> -DMAEMA <sub>25</sub> -EGDMA <sub>6</sub>	0.42	15.0	0.36	6.6
5	EGDMA <sub>1</sub> -DMAEMA <sub>25</sub> - <i>b</i> -LauMA <sub>75</sub> -EGDMA <sub>6</sub>	0.32	19.6	0.49	9.6
7	EGDMA <sub>1</sub> -DMAEMA <sub>50</sub> - <i>co</i> -LauMA <sub>50</sub> -EGDMA <sub>6</sub>	0.49	12.8	---	---

<sup>a</sup> Υπολογίστηκε ως:  $d = 2\pi/q_{\max}$ .

<sup>b</sup> Υπολογίστηκε από την σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων και το βαθμό διόγκωσης στο νερό.

<sup>c</sup> Υπολογίστηκε ως:  $R = d \times [(3 \times \Phi) / (4 \times \pi)]^{1/3}$ , με την υπόθεση ενός απλού κυβικού πλέγματος.

Στο μέρος (α) και (β) του Σχήματος 3.4.6 παρουσιάζονται τα προφίλ SANS των αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων διαφορετικής σύστασης, με αρχιτεκτονική EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-*b*-DMAEMA<sub>100-x</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>100-x</sub>-*b*-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, αντίστοιχα, ενώ στο μέρος (γ) παρουσιάζονται τα προφίλ SANS των δύο ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων και του τυχαίου αστεροειδούς πρώτου πλέγματος. Τα προφίλ SANS όλων των αδρομερών αμφιφιλικών αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων παρουσίασαν ευδιάκριτες κορυφές καθώς και ώμο. Η παρουσία κορυφών στα φάσματα SANS υποδηλώνει τον υψηλό βαθμό εσωτερικής αυτο-οργάνωσης των πλεγμάτων, και, πιο συγκεκριμένα, την καλώς-ορισμένη απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών τους.



**Σχήμα 3.4.6.** Προφίλ SANS όλων των πρώτων αστεροειδών πλεγμάτων σε D<sub>2</sub>O. Επίδραση της σύστασης των αστεροειδών πλεγμάτων με σταθερή δομή (α) EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-*b*-DMAEMA<sub>100-x</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και (β) EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>100-x</sub>-*b*-LauMA<sub>x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>. (γ) Προφίλ SANS των δύο αστεροειδών ομοπολυμερικών «απλών» πλεγμάτων και του τυχαίου αστεροειδούς, πρώτου πλέγματος.

Η εσωτερική αυτή αυτο-οργάνωση είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του πρώτου πλέγματος με δομή EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, όπου η κορυφή στο προφίλ SANS γίνεται εντονότερη. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη θέση του υδρόφοβου polyLauMA και του υδρόφιλου polyDMAEMA μέσα στο πλέγμα. Συγκεκριμένα, στο πλέγμα αυτό, το υδρόφοβο τμήμα του LauMA βρίσκεται στον


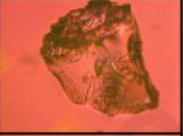







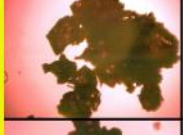

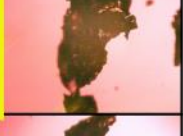


κυρίως πυρήνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς και περιβάλλεται από το υδρόφιλο τμήμα του DMAEMA που στα άκρα του γειτνιάζουν οι υδροφοβικοί πυρήνες διασταύρωσης του EGDMA. Η θέση του υδρόφιλου DMAEMA στο πλέγμα καθώς και η υψηλή του ευελιξία συνάδει σε αυτή την υψηλή τάση αυτο-οργάνωσης. Τέλος, το προφίλ SANS του EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub> δεν παρουσίασε μόνο την εντονότερη κορυφή, αλλά επίσης η θέση της κορυφής αυτής ήταν στη χαμηλότερη τιμή  $q$  σε σύγκριση με όλα τα πλέγματα της οικογένειας αυτής των αστεροειδών πρώτων πλεγμάτων, και, επομένως, το πλέγμα αυτό είχε τις μεγαλύτερες υδρόφοβες περιοχές.

Όσον αφορά τώρα τα δύο ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα, παρατηρήθηκε έντονη σκέδαση στην περίπτωση του ομοπολυμερικού πλέγματος του DMAEMA, η οποία αποδόθηκε στη σκέδαση από τους υδρόφοβους πυρήνες του διασταυρωτή EGDMA. Αντίθετα, η απουσία κορυφής στην περίπτωση του ομοπολυμερικού πλέγματος του LauMA οφειλόταν στην έλλειψη αντίθεσης σκέδασης (scattering contrast), αφού το πλέγμα αυτό δεν απορρόφησε D<sub>2</sub>O λόγω της μεγάλης υδροφοβικότητάς του.

Στον Πίνακα 3.4.3 φαίνονται οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης  $d$ , καθώς επίσης το υδρόφοβο κλάσμα όγκου  $\Phi$  και η μέση ακτίνα των κέντρων σκέδασης  $R$ , όπως αυτή υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης  $R = d \times [(3 \times \Phi) / (4 \times \pi)]^{1/3}$ , με την υπόθεση ότι έχουμε ένα απλό κυβικό πλέγμα. Για παράδειγμα, για το πλέγμα EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, η μέση ακτίνα των κέντρων σκέδασης βρέθηκε να είναι ~11 nm, τιμή που υποδηλώνει ότι η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης καθορίζεται κυρίως από το μήκος των υδρόφοβων τμημάτων. Αντίθετα, για το EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>75</sub>-*b*-DMAEMA<sub>25</sub>-EGDMA<sub>6</sub> η μέση ακτίνα των κέντρων σκέδασης ήταν 6.6 nm, τιμή που εκ πρώτης όψεως φαίνεται να αντιφάσκει με τα υπόλοιπα αποτελέσματα, όμως μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι το υδρόφοβο τμήμα του LauMA στο πλέγμα αυτό βρίσκεται στον κυρίως πυρήνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς και το υδρόφιλο τμήμα του DMAEMA είναι πολύ μικρό, με αποτέλεσμα το σχηματισμό πολύ μικρότερων υδρόφοβων τμημάτων.

### 3.4.5 Μελέτη Πρώτων Πλεγμάτων με Χρήση Πολωτικού Μικροσκοπίου

Οι οπτικές ιδιότητες όλων των πρώτων πλεγμάτων, στην ξηρή και διογκωμένη τους κατάσταση, μελετήθηκαν με χρήση πολωτικού μικροσκοπίου. Οι φωτογραφίες που λήφθηκαν για τα πλέγματα αυτά παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4.7, σε κίτρινο πλαίσιο είναι τα πλέγματα που παρουσίασαν χρωματισμό και επομένως διπλοθλαστικότητα.

1 <sup>ο</sup> Πλέγμα	Διογκωμένο	Ξηρό
$E_1-b-D_{100}-b-E_1$		
$E_1-b-L_{100}-b-E_1$		
$E_1-b-D_{50}-b-L_{50}-b-E_1$		
$E_1-b-L_{50}-b-D_{50}-b-E_1$		
$E_1-b-D_{25}-b-L_{75}-b-E_1$		
$E_1-b-L_{75}-b-D_{25}-b-E_1$		
$E_1-b-D_{50}-c-L_{50}-b-E_1$		

**Σχήμα 3.4.7.** Εικόνες πολωτικού μικροσκοπίου των ξηρών και διογκωμένων σε νερό πρώτων πλεγμάτων (100× μεγέθυνση, μήκος εικόνων: 312 μm). E, D, L είναι περαιτέρω συντομογραφίες για το EGDMA, DMAEMA και LauMA.

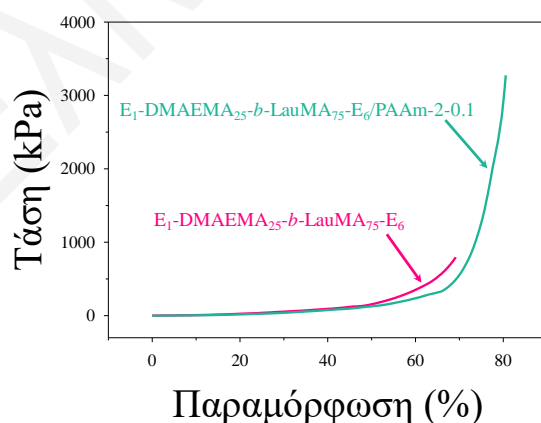
Κανένας χρωματισμός δεν παρατηρήθηκε στα ξηρά και διογκωμένα ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα, όπως αναμενόταν, αφού τα πλέγματα αυτά δεν παρουσιάζουν μικροφασικό διαχωρισμό. Επιπλέον, κανένα από τα ξηρά αμφιφιλικά πρώτα πλέγματα δεν παρουσίασε χρωματισμό-διπλοθλαστικότητα σε αντίθεση με τα διογκωμένα πρώτα

πλέγματα που παρουσίασαν έντονη διπλοθλαστικότητα, και επομένως ανισότροπες δομές.

### 3.4.6 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

Ακολούθως, έγινε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων σε συμπίεση όλων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων που περιγράφηκαν σε αυτό το τμήμα της Εργασίας, σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) και με ρυθμό συμπίεσης  $0.05 \text{ mm min}^{-1}$ . Οι ιδιότητες αυτές είναι η τάση θραύσης,  $\sigma_{\max}$ , η παραμόρφωση θραύσης,  $\varepsilon_{\max}$ , και το μέτρο ελαστικότητας,  $E$ .

Στο Σχήμα 3.4.8 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του πρώτου και «διπλού» πλέγματος του  $\text{EGDMA}_1\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-LauMA}_{75}\text{-EGDMA}_6$ . Σημαντική αύξηση σημειώνεται στην τάση και παραμόρφωση θραύσης του «διπλού» πλέγματος του  $\text{EGDMA}_1\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-LauMA}_{75}\text{-EGDMA}_6$  σε σχέση με το αντίστοιχο πρώτο του πλέγμα, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα. Συγκεκριμένα, η παραμόρφωση θραύσης αυξήθηκε από 68 σε 78%, και η τάση θραύσης από 0.95MPa σε 3.29MPa. Να σημειωθεί ότι το «διπλό» αυτό πλέγμα παρουσίασε και τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.



**Σχήμα 3.4.8.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για το πρώτο πλέγμα  $\text{EGDMA}_1\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-LauMA}_{75}\text{-EGDMA}_6$ , και το «διπλό» πλέγμα  $\text{EGDMA}_1\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-LauMA}_{75}\text{-EGDMA}_6/\text{PAAm-2-0.1}$ .

Στον Πίνακα 3.4.4 παρουσιάζονται αναλυτικά οι προσδιορισθείσες τιμές από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης της  $\sigma_{\max}$ , της  $\varepsilon_{\max}$  και του  $E$  όλων των πρώτων και

«διπλών» πλεγμάτων, ενώ στο Σχήμα 3.4.9 παρουσιάζεται η επίδραση της ποσότητας του υδρόφοβου μονομερούς στις τιμές αυτές.

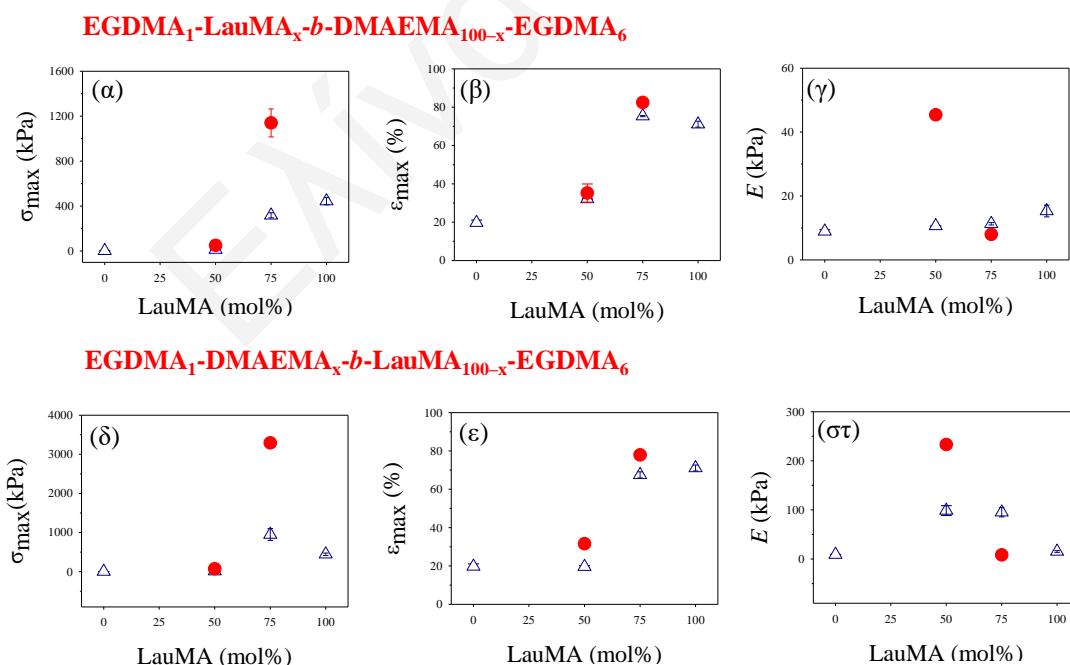
**Πίνακας 3.4.4.** Τάση θραύσης, παραμόρφωση θραύσης και μέτρο ελαστικότητας για τα πρώτα και «διπλά» πλέγματα.

α/α	Δομή Πλέγματος <sup>α</sup>	$\sigma_{\max}$ (kPa)		$\epsilon_{\max}$ (%)		$E$ (kPa)	
		ΠΠ	ΔΠ	ΠΠ	ΔΠ	ΠΠ	ΔΠ
1	E <sub>1</sub> -D <sub>100</sub> -E <sub>6</sub> -network	2.29 ± 0.05	-	19 ± 1	-	8.9 ± 0.5	-
2	E <sub>1</sub> -L <sub>100</sub> -E <sub>6</sub> -network	440 ± 30	-	71 ± 2	-	15 ± 2	-
3	E <sub>1</sub> -(D <sub>50</sub> -b-L <sub>50</sub> )-E <sub>6</sub> -network	14 ± 2	70.60 ± 0.06	19.6 ± 0.6	31.6 ± 0.4	98 ± 10	233 ± 5
4	E <sub>1</sub> -(L <sub>50</sub> -b-D <sub>50</sub> )-E <sub>6</sub> -network	13 ± 1	50 ± 12	32.1 ± 0.16	35 ± 5	10.60 ± 0.02	45.41 ± 0.07
5	E <sub>1</sub> -(D <sub>25</sub> -b-L <sub>75</sub> )-E <sub>6</sub> -network	950 ± 150	3290 ± 20	67 ± 2	78 ± 3	95 ± 9	8.3 ± 1.4
6	E <sub>1</sub> -(L <sub>75</sub> -b-D <sub>25</sub> )-E <sub>6</sub> -network	320 ± 22	1140 ± 130	75.3 ± 0.3	82.4 ± 0.3	11.3 ± 0.4	8.0 ± 0.8
7	E <sub>1</sub> -(D <sub>50</sub> -co-L <sub>50</sub> )-E <sub>6</sub> -network	--- <sup>β</sup>	77 ± 7	--- <sup>β</sup>	39 ± 3	--- <sup>β</sup>	11 ± 2

<sup>α</sup> E, D, L: περαιτέρω συντομογραφίες για EGDMA, DMAEMA και LauMA

<sup>β</sup> εύθραστο και δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση

Στα μέρη (α) - (γ) του Σχήματος 3.4.9, παρουσιάζεται η εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων από τη σύσταση για την αρχιτεκτονική EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>x</sub>-b-DMAEMA<sub>100-x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, ενώ στα μέρη (δ) - (στ) του ίδιου σχήματος η αντίστοιχη εξάρτηση για την αρχιτεκτονική EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>x</sub>-b-LauMA<sub>100-x</sub>-EGDMA<sub>6</sub>.



**Σχήμα 3.4.9.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφοβου μονομερούς LauMA στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων. Με ● απεικονίζονται τα «διπλά» πλέγματα, ενώ με ▲ τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα.

Εξετάζοντας τα μέρη (α) και (δ) του Σχήματος 3.4.9, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της τάσης θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, με αύξηση της σύστασης του υδρόφοβου τμήματος. Συγκεκριμένα, η τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων του EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>75-b</sub>-DMAEMA<sub>25</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και του EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25-b</sub>-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub> αυξήθηκε από 0.32 σε 1.14 MPa και από 0.95 σε 3.29 MPa, αντίστοιχα, τιμές μεγαλύτερες κατά ένα παράγοντα 3.5 από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων. Η μεγαλύτερη τάση θραύσης στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25-b</sub>-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub> μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη τάση θραύσης του αντίστοιχου πρώτου καθώς επίσης και στον υψηλότερο αριθμό βραχιόνων των πρόδρομων μορίων του πλέγματος αυτού. Όσον αφορά τώρα τα «διπλά» πλέγματα, με ποσοστό υδρόφοβου χαρακτήρα στο πρώτο δίκτυο 50%, EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50-b</sub>-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>50-b</sub>-LauMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, παρατηρήθηκε αύξηση έως και 5 φορές σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα.

Εξετάζοντας τώρα τα μέρη (β) και (ε) του Σχήματος 3.4.9, τα οποία παρουσιάζουν την εξάρτηση της παραμόρφωσης θραύσης των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων από τη σύσταση σε LauMA, μπορεί κανείς να διαπιστώσει αύξηση στις τιμές της παραμόρφωσης θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων από 1.1 μέχρι και 1.6 φορές από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων. Υψηλότερη παραμόρφωση θραύσης σημειώνεται στις περιπτώσεις των «διπλών» πλεγμάτων που είναι «πλούσια» σε σύσταση στο υδρόφοβο μονομερές LauMA, και πιο συγκεκριμένα τα «διπλά» πλέγματα EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>75-b</sub>-DMAEMA<sub>25</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25-b</sub>-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub> τα οποία πήραν τιμές ίσες με 82 και 78%, αντίστοιχα. Από την άλλη, τα «διπλά» πλέγματα με ποσοστό υδρόφοβου χαρακτήρα 50%, E<sub>1</sub>-(DMAEMA<sub>50-b</sub>-LauMA<sub>50</sub>)-E<sub>6</sub> και E<sub>1</sub>-(LauMA<sub>50-b</sub>-DMAEMA<sub>50</sub>)-E<sub>6</sub>, πήραν τις τιμές 32 και 35% αντίστοιχα.

Εξετάζοντας τέλος τα μέρη (γ) και (στ) του Σχήματος 3.4.9, σημαντική αύξηση σημειώνεται στο μέτρο ελαστικότητας των «διπλών» πλεγμάτων με ποσοστό υδρόφοβου χαρακτήρα 50% (παράγοντας ενίσχυσης ήταν 2.4 και 4.3) σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα, ενώ στις περιπτώσεις των «διπλών» πλεγμάτων που είναι «πλούσια» σε σύσταση στο υδρόφοβο LauMA ο παράγοντας ενίσχυσης ήταν πολύ μικρότερος. (0.1 και 0.7). Τα υψηλότερα μέτρα ελαστικότητας παρατηρήθηκαν στην

περίπτωση των «διπλών» πλεγμάτων με χαμηλή σύσταση υδρόφοβου μονομερούς, και, πιο συγκεκριμένα, στα «διπλά» πλέγματα EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>50</sub>-*b*-LauMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub> και EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub>, με τιμές μέτρου ελαστικότητας να φθάνουν τα 230 και 45 kPa, αντίστοιχα.

### 3.4.7 Συμπεράσματα

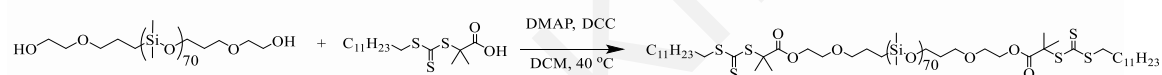
Επιτεύχθηκε η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς-ορισμένα πρώτα πλέγματα που αποτελούνται από διασυνδεδεμένα στα άκρα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που συντέθηκαν με την τεχνική έναρξης από τον πυρήνα με τη μέθοδο RAFT. Μελέτη της δομής των πρώτων πλεγμάτων με τη βοήθεια SANS φανέρωσε την ύπαρξη μικροφασικού διαχωρισμού σε όλα τα αδρομερικά αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα, με το πλέγμα EGDMA<sub>1</sub>-LauMA<sub>50</sub>-*b*-DMAEMA<sub>50</sub>-EGDMA<sub>6</sub> να σημειώνει τη μεγαλύτερη αυτό-οργάνωση. Ακολούθως, μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων τόσο των «διπλών» όσο και των πρώτων πλεγμάτων της οικογένειας αυτής με πειράματα συμπίεσης έδειξε την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εφαρμογή της αρχής των «διπλών» πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, σημαντική αύξηση σημειώθηκε στη τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, οι τιμές της οποίας έφθασαν να είναι από 3.4 μέχρι και 4.9 φορές μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων, ενώ λιγότερη ενίσχυση παρατηρήθηκε στην παραμόρφωση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, η οποία πήρε τιμές από 1.1 μέχρι και 1.6 φορές μεγαλύτερες από αυτές των πρώτων. Τέλος, βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθησαν στην περίπτωση του πλέγματος EGDMA<sub>1</sub>-DMAEMA<sub>25</sub>-*b*-LauMA<sub>75</sub>-EGDMA<sub>6</sub>/PAAm-2-0.1 με  $\sigma_{\max} = 3.29$  MPa και  $\varepsilon_{\max} = 78\%$ .



### 3.5 «Διπλά» Πλέγματα Βασισμένα σε Καλώς-Ορισμένα Αμφιφιλικά Πρώτα Πλέγματα που Περιέχουν το Μακρομόριο Μεταφοράς Αλυσίδας MacroPDMS

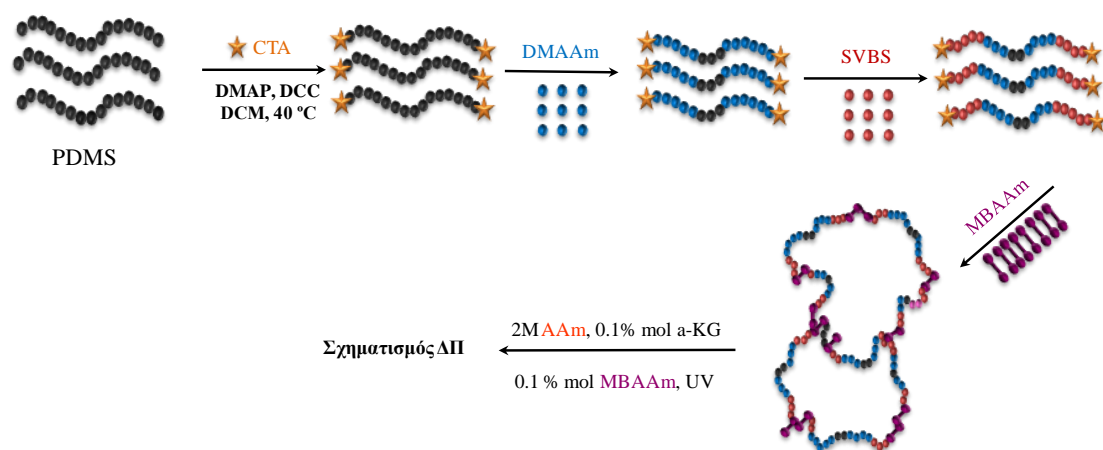
Στην παράγραφο αυτή περιγράφεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε διασυνδεδεμένα στα άκρα αμφιφιλικά πρώτα πλέγματα, που περιέχουν στη δομή τους το «πλαστικό» μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS. Η ομάδα αυτή του PDMS χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g = -125$  °C),<sup>[21]</sup> πράγμα που σημαίνει ότι το πολυμερές αυτό μπορεί να διαχέει την τάση που του εφαρμόζεται πιο εύκολα αφού οι αλυσίδες του κινούνται πιο εύκολα. Συνεπώς, η ένταξη του MacroPDMS στα «διπλά» πλέγματα αναμένεται να προσδώσει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

Η σύνθεση του MacroPDMS πραγματοποιήθηκε έπειτα από αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ του PDMS και περίσσειας DMPA, όπως φαίνεται στη χημική αντίδραση του Σχήματος παρακάτω:



Σχήμα 3.5.1. Χημική αντίδραση σύνθεσης του MacroPDMS.

Η σύνθεση των καλώς-ορισμένων αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων επιτεύχθηκε με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT και περιελάμβανε τρία στάδια προσθήκης. Στο πρώτο στάδιο έγινε σχηματισμός του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub> που περιείχε το MacroPDMS ως κεντρική συστάδα και το DMAAm ως εξωτερική συστάδα. Στο δεύτερο στάδιο έγινε σχηματισμός του CABAC πενταδρομερούς τριπολυμερούς SVBS<sub>x</sub>-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-SVBS<sub>x</sub>, ενώ στο τρίτο και τελευταίο στάδιο έγινε ο σχηματισμός του πλέγματος χρησιμοποιώντας το MBAAm ως διασταυρωτή. Ακολούθως, τα πλέγματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ως υπόστρωμα για το σχηματισμό του «διπλού» πλέγματος με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών, αφού εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα μονομερούς AAm 2 M το οποίο περιείχε, διασταυρωτή MBAAm και φωτοεκκινητή OA. Στο Σχήμα 3.5.2 παρουσιάζεται διαγραμματικά η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για το σχηματισμό των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων.



**Σχήμα 3.5.2.** Συνθετική πορεία σχηματισμού των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων του MacroPDMS.

Συνολικά, συντέθηκαν τέσσερα απλά πλέγματα: τρία διασυνδεδεμένα στα άκρα βασισμένα στο CABAC πενταδρομερές τριπολυμερές  $SVBS_x-b-DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}-b-SVBS_x$ , με το ποσοστό του υδρόφιλου μονομερούς SVBS να μεταβάλλεται από 40 μέχρι 57 mol%, και ένα τυχαίο πλέγμα. Στον Πίνακα 3.5.1 παρουσιάζονται οι δομές όλων των πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν.

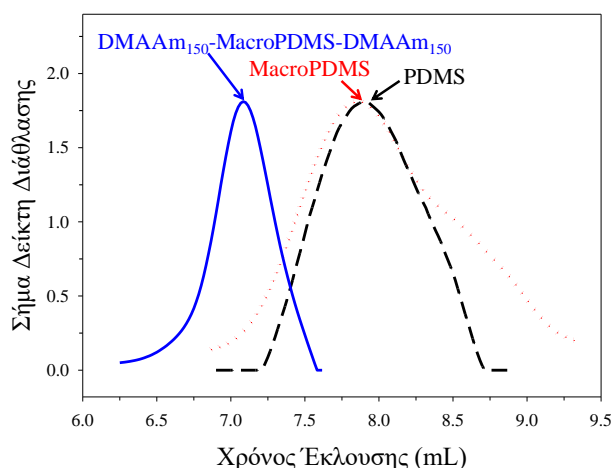
**Πίνακας 3.5.1.** Οι δομές των πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν.

a/a

1	$MBAAm_{12}-b-SVBS_{100}-b-DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}-b-SVBS_{100}-b-MBAAm_{12}$
2	$MBAAm_{12}-b-SVBS_{150}-b-DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}-b-SVBS_{150}-b-MBAAm_{12}$
3	$MBAAm_{12}-b-SVBS_{200}-b-DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}-b-SVBS_{200}-b-MBAAm_{12}$
4	$(MBAAm_{12}-co-SVBS_{100})-b-DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}-b-(SVBS_{100}-co-MBAAm_{12})$

### 3.5.1 Χαρακτηρισμός των Γραμμικών Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων με Φασματοσκοπία $^1H$ NMR και χρωματογραφία GPC

Όλα τα πρόδρομα μόρια των πρώτων πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία  $^1H$  NMR και, όπου το επέτρεπε η διαλυτότητα σε THF (στο αρχικό ομοπολυμερές), και με χρωματογραφία GPC. Στο Σχήμα 3.5.3 φαίνονται τα χρωματογραφήματα GPC του PDMS, του MacroPDMS και του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς  $DMAAm_{150}-b-MacroPDMS-b-DMAAm_{150}$ , ενώ τα  $M_p$ ,  $M_n$  και  $D$  που προσδιορίστηκαν από τη χρωματογραφία GPC δίνονται στον Πίνακα 3.5.2.



**Σχήμα 3.5.4.** Χρωματογραφήματα GPC του PDMS, του MacroPDMS, και του ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς με δομή DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>.

Στον ίδιο Πίνακα συνοψίζονται επίσης το θεωρητικό MB καθώς και η μετατροπή των μονομερών όπως αυτή προσδιορίστηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H NMR. Το Σχήμα 3.5.4 δείχνει ότι το χρωματογράφημα GPC μετατοπίζεται σε μικρότερους χρόνους έκλουσης μετά την προσθήκη του υδρόφιλου μονομερούς DMAAm, πράγμα που επιβεβαιώνει τον επιτυχή πολυμερισμό του μονομερούς και την αύξηση του μοριακού του βάρους. Όσον αφορά τώρα τις διασπορές των μοριακών βαρών των τριών πρόδρομων μορίων, παρατηρείται μια στενή και μονοδιάσπαρτη κορυφή με διασπορά MB ίση με 1.17 για το ABA τριαδρομερές συμπολυμερές DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>, και 1.37 για το MacroPDMS, ενώ για το εμπορικά διαθέσιμο PDMS παρατηρείται μια πιο ευρεία κορυφή.

**Πίνακας 3.5.2.** Μοριακά βάρη και ποσοστά μετατροπής μονομερών για τους γραμμικούς προπομπούς των πλεγμάτων.

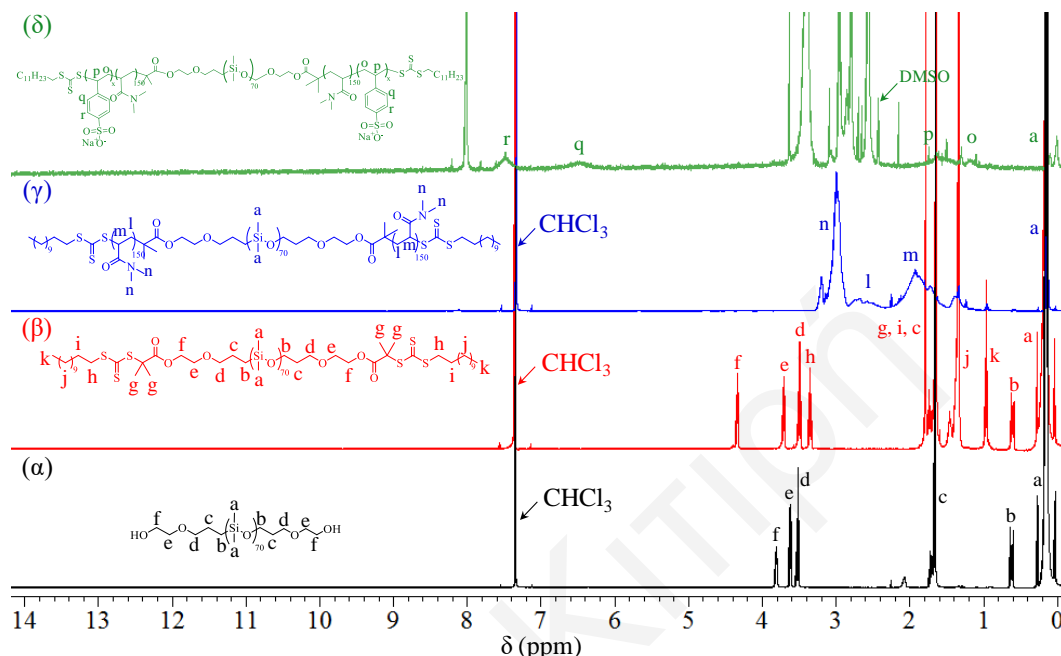
α/α	Δομή Πρόδρομων Μορίων <sup>α</sup>	Θεωρ. MB	GPC			Μετατροπή Μον. (%)
			<i>M<sub>p</sub></i>	<i>M<sub>n</sub></i>	Đ	
-	HO-PDMS-OH	5600	8550	3980	2.23	-
-	MacroPDMS	6260	6270	8580	1.37	-
-	DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -MacroPDMS- <i>b</i> -DM <sub>150</sub>	36100	35100	33700	1.17	100
<b>1</b>	S <sub>100</sub> - <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -MacroPDMS- <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -S <sub>100</sub>	77300	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	100
<b>2</b>	S <sub>150</sub> - <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -MacroPDMS- <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -S <sub>150</sub>	97900	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	100
<b>3</b>	S <sub>200</sub> - <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -MacroPDMS- <i>b</i> -DM <sub>150</sub> - <i>b</i> -S <sub>200</sub>	118000	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	- <sup>β</sup>	100

<sup>α</sup> Τα γράμματα S και DM είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες του SVBS και DMAAm αντίστοιχα.

<sup>β</sup> μή διαλυτό σε THF

Στο Σχήμα 3.5.5 φαίνονται τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR του αρχικού ομοπολυμερούς PDMS (α, μαύρο), του MacroPDMS που προέκυψε μετά την εστεροποίηση των ακραίων

υδροξυλομάδων του PDMS με το DMPA ( $\beta$ , κόκκινο), του τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub> ( $\gamma$ , μπλε) και του CABAC πενταδρομερούς τριπολυμερούς SVBS<sub>x</sub>-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-SVBS<sub>x</sub> ( $\delta$ , πράσινο).



**Σχήμα 3.5.5.** Φάσματα <sup>1</sup>H NMR (α) του αρχικού PDMS (μαύρο), (β) του μακρομορίου μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS (κόκκινο), (γ) του τριαδρομερούς συμπολυμερούς DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub> (μπλε) και (δ) του CABAC πενταδρομερούς τριπολυμερούς SVBS<sub>x</sub>-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-SVBS<sub>x</sub> (πράσινο).

Συγκρίνοντας τα φάσματα (α) και (β) του Σχήματος 3.5.5, παρατηρείται μετατόπιση της χαρακτηριστικής κορυφής f, των α-υδρογόνων του PDMS, σε υψηλότερα ppm μετά την επιτυχή εστεροποίηση των ακραίων υδροξυλομάδων του PDMS. Όσον αφορά τώρα το τριαδρομερές συμπολυμερές DMAAm<sub>150</sub>-*b*-macroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>, ( $\gamma$ , μπλε) και το πενταδρομερές τριπολυμερές SVBS<sub>100</sub>-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-MacroPDMS-*b*-DMAAm<sub>150</sub>-*b*-SVBS<sub>100</sub>, ( $\delta$ , πράσινο), δεν υπάρχουν οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του διπλού δεσμού, πράγμα που υποδεικνύει τον πλήρη και επιτυχή πολυμερισμό. Τέλος, στο φάσμα ( $\gamma$ ) εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή n του PDMAAm και στο φάσμα ( $\delta$ ) εμφανίζονται δύο κορυφές γύρω στα 7 (q) και 8 (r) ppm, αντίστοιχα, χαρακτηριστικές κορυφές του PSVBS.

### 3.5.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)

Όλα τα πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν μετά τη σύνθεσή τους ως προς το ποσοστό των extractables τους. Στον Πίνακα 3.5.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα

χαρακτηρισμού τους. Το ποσοστό των extractables κυμαινόταν από 2 μέχρι και 10%, τιμές σχετικά χαμηλές και που υποδυναμίζουν τον επιτυχή πολυμερισμό και την ικανοποιητική διασταύρωση των πλεγμάτων. Τέλος, τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των extractables με φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$  έδειξαν ότι αυτή αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες του πενταδρομερούς τριπολυμερούς  $\text{SVBS}_x\text{-}b\text{-DMAAm}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ , πράγμα που υποδεικνύει τον πρόωρο τερματισμό των γραμμικών αλυσίδων του πενταδρομερούς κατά το σχηματισμό του πλέγματος.

**Πίνακας 3.5.3.** Ποσοστά μη-ενσωματωθείσας μάζας στα πρώτα πλέγματα.

<i>a/a</i>	Δομή Πλεγμάτων <sup>a</sup>	Extractables (wt%)
1	$\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{100}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{100}\text{-}b\text{-M}_{12}$	2.86
2	$\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{150}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{150}\text{-}b\text{-M}_{12}$	10.2
3	$\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{200}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{200}\text{-}b\text{-M}_{12}$	9.39
4	$(\text{M}_{12}\text{-}co\text{-S}_{100})\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-}(\text{S}_{100}\text{-}co\text{-M}_{12})$	5.64

<sup>a</sup>Τα γράμματα S, DM και M είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες του SVBS, DMAAm και MBAAm αντίστοιχα.

### 3.5.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων

Ακολούθως, όλα τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα που συντεθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε καθαρό νερό και τα αποτελέσματα αυτών φαίνονται στον Πίνακα 3.5.4. Οι βαθμοί διόγκωσης των καλώς-ορισμένων αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό νερό, που είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης και για τα δύο μονομερή, SVBS και DMAAm, φαίνεται να εξαρτώνται από το ποσοστό του υδρόφιλου μονομερούς SVBS, όπως και ήταν αναμενόμενο. Επομένως, από τα τρία αδρομερή πλέγματα, το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης σε νερό παρουσιάζει το πλέγμα  $\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{200}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{200}\text{-}b\text{-M}_{12}$ , ενώ το μικρότερο βαθμό διόγκωσης έχει το  $\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{100}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{100}\text{-}b\text{-M}_{12}$ , με το  $\text{M}_{12}\text{-}b\text{-S}_{150}\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-S}_{150}\text{-}b\text{-M}_{12}$  τον ενδιάμεσο. Τέλος, παρατηρήθηκε ότι το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα  $(\text{M}_{12}\text{-}co\text{-S}_{100})\text{-}b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-MacroPDMS}$ - $b\text{-DM}_{150}\text{-}b\text{-}(\text{S}_{100}\text{-}co\text{-M}_{12})$  παρουσίασε τους χαμηλότερους βαθμούς διόγκωσης σε καθαρό νερό, γεγονός που αποδόθηκε στην ευρεία κατανομή του μήκους των αλυσίδων ανάμεσα στα κέντρα διασταύρωσης με κυρίαρχη την επίδραση των μικρότερων αλυσίδων.

Όσον αφορά τα «διπλά» πλέγματα, οι βαθμοί διόγκωσής τους, κυμαίνονταν από 16-23, με υψηλότερους βαθμούς διόγκωσης για τα δείγματα 2 και 3, τα οποία είχαν το υψηλότερο κλάσμα όγκου του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.

**Πίνακας 3.5.4.** Βαθμοί διόγκωσης πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό νερό.

a/a	Δομή Πλεγμάτων	ΒΔ σε νερό ΠΠ	ΒΔ σε νερό ΔΠ
1	M <sub>12</sub> -b-S <sub>100</sub> -b-DM <sub>150</sub> -MacroPDMS-b-DM <sub>150</sub> -b-S <sub>100</sub> -b-M <sub>12</sub>	119 ± 1	17 ± 1
2	M <sub>12</sub> -b-S <sub>150</sub> -b-DM <sub>150</sub> -MacroPDMS-b-DM <sub>150</sub> -b-S <sub>150</sub> -b-M <sub>12</sub>	162 ± 23	23 ± 1
3	M <sub>12</sub> -b-S <sub>200</sub> -b-DM <sub>150</sub> -MacroPDMS-b-DM <sub>150</sub> -b-S <sub>200</sub> -b-M <sub>12</sub>	168 ± 6	20 ± 2
4	(M <sub>12</sub> -co-S <sub>100</sub> )-b-DM <sub>150</sub> -MacroPDMS-b-DM <sub>150</sub> -b-(S <sub>100</sub> -co-M <sub>12</sub> )	42 ± 1	16 ± 3

<sup>a</sup>Τα γράμματα S, DM και M είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες του SVBS, DMAAm και MBAAm αντίστοιχα.

### 3.5.4 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

Οι μηχανικές ιδιότητες τόσο των πρώτων όσο και των «διπλών» πλεγμάτων μελετήθηκαν με πειράματα συμπίεσης, σε θερμοκρασία δωματίου (~25°C) με ρυθμό συμπίεσης 0.05 mm min<sup>-1</sup>. Στον Πίνακα 3.5.5 παρουσιάζονται τα *E*,  $\sigma_{max}$  και  $\epsilon_{max}$  για όλα τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα, όπως αυτά εξήχθησαν από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης.

**Πίνακας 3.5.5.** Μέτρο ελαστικότητας, τάση και παραμόρφωση θραύσης για τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα, καθώς και το κλάσμα μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.

a/a	SVBS (mol %)	Κλάσμα Μάζας 2 <sup>ov</sup> / 1 <sup>ov</sup> (g/g)	$\sigma_{max}$ (kPa)		$\epsilon_{max}$ (%)		<i>E</i> (kPa)	
			ΠΠ	ΔΠ	ΠΠ	ΔΠ	ΠΠ	ΔΠ
1	40	16.9	4 ± 2	1091 ± 70	23 ± 10	81 ± 1	18 ± 6	22.5 ± 0.2
2	50	22.9	1.6 ± 0.2	1032 ± 99	31 ± 3	82 ± 1	4.6 ± 0.6	20 ± 5
3	57	23.9	4.7 ± 0.3	689 ± 25	22 ± 1	83.40 ± 0.03	17 ± 1	11 ± 5
4	40	6.00	76 ± 10	202.0 ± 0.8	24 ± 1	45 ± 4	184.0 ± 0.5	65 ± 11

Ιδιαίτερα μαλακά και ψαθυρά μπορούν να χαρακτηριστούν τα πρώτα πλέγματα της οικογένειας αυτής, τα οποία σημείωσαν χαμηλές σχετικά μηχανικές ιδιότητες, και αυτό εξαιτίας των υψηλών βαθμών διόγκωσής τους (από 42 μέχρι 168). Συγκεκριμένα, η τάση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας, για τα αδρομερικά πρώτα πλέγματα, κυμάνθηκε σε τιμές της τάξεως των μερικών kPa, 1.6 – 5 kPa και 5 – 18 kPa αντίστοιχα, και η παραμόρφωση θραύσης από 22 μέχρι 31%. Ενώ, το τυχαίο πρώτο πλέγμα (M<sub>12</sub>-co-S<sub>100</sub>)-b-DM<sub>150</sub>-MacroPDMS-b-DM<sub>150</sub>-b-(S<sub>100</sub>-co-M<sub>12</sub>) παρουσίασε τιμές, *E* και

$\sigma_{\max}$ , υψηλότερες από αυτές των αδρομερικών πρώτων πλεγμάτων, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη πιο συμπαγή δομή του πλέγματος αυτού.

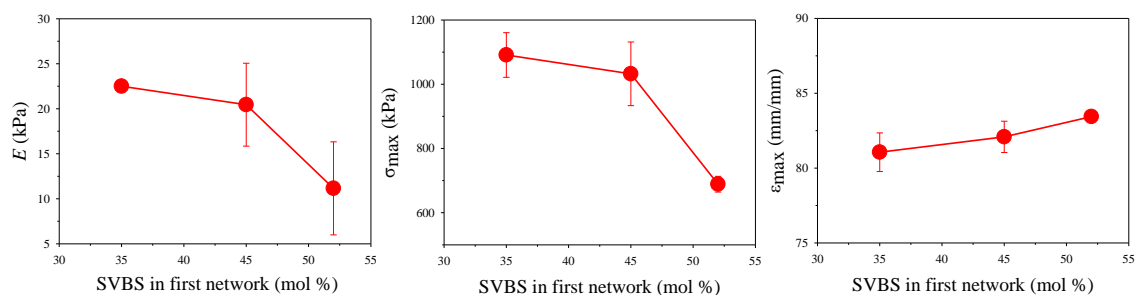
Ένταξη στη συνέχεια του δεύτερου δικτύου στα πλέγματα αυτά οδηγεί σε μία σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων, και πιο συγκεκριμένα, της παραμόρφωσης και τάσης θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων.

Η εργασία αυτή ανέδειξε δύο δομικά χαρακτηριστικά των «διπλών» πλεγμάτων ως κρίσιμα για την επίτευξη μηχανικής ενίσχυσης. Τα κρίσιμα αυτά χαρακτηριστικά ήταν η αναλογία των κλασμάτων μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο δίκτυο, και το ποσοστό του SVBS στο πρώτο δίκτυο.

Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι οι τιμές της  $\sigma_{\max}$  και του  $E$  για τα «διπλά» πλέγματα  $M_{12}-b-S_{100}-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{100}-b-M_{12}/PAAm-2-0.1$  και  $M_{12}-b-S_{150}-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{150}-b-M_{12}/PAAm-2-0.1$  είναι αρκετά πιο μεγάλες σε σχέση με το «διπλό» πλέγμα  $M_{12}-b-S_{200}-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{200}-b-M_{12}/PAAm-2-0.1$ . Και αυτό διότι το ποσοστό του SVBS στο «διπλό» πλέγμα  $M_{12}-b-S_{200}-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{200}-b-M_{12}/PAAm-2-0.1$  είναι μεγαλύτερο, 57%, με αποτέλεσμα το ψαθυρό τμήμα του συμπολυμερικού πλέγματος, SVBS, να υπερισχύει του ελαστομερικού τμήματος (DMAAm-MacroPDMS-DMAAm, 43%) προσδίδοντας του έτσι ένα μαλακό και σχετικά εύθραστο χαρακτήρα. Το Σχήμα 3.5.6 συνοψίζει τα αποτελέσματα του Πίνακα 3.5.6.

Συγκρίνοντας τώρα το «διπλό» πλέγμα  $M_{12}-b-S_{100}-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{100}-b-M_{12}/PAAm-2-0.1$  με το αντίστοιχο ισομερές του  $(M_{12}-co-S_{100})-b-DM_{150}-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-(S_{100}-co-M_{12})/PAAm-2-0.1$ , μεγαλύτερη  $\sigma_{\max}$  και  $\varepsilon_{\max}$  παρατηρείται στην περίπτωση του πρώτου, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.5.6, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί στον υψηλότερο βαθμό διόγκωσης του αντίστοιχου πρώτου πλέγματος του, και επομένως στο υψηλότερο κλάσμα μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.

Τέλος, βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθηκαν στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος  $M_{12}-b-S_{100}-b-DM_{150}-b-MacroPDMS-b-DM_{150}-b-S_{100}-b-MBA_{12}/PAAm-2-0.1$  με  $\sigma_{\max} = 1091$  kPa,  $\varepsilon_{\max} = 81\%$  και  $E = 22.5$  kPa, το οποίο περιείχε και το υψηλότερο ποσοστό MacroPDMS.



**Σχήμα 3.5.6.** Εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας, της τάσης και παραμόρφωσης κατά τη θραύση, για τα καλώς-ορισμένα «διπλά» πλέγματα βασισμένα στο MacroPDMS, από την ποσότητα του υδρόφιλου μονομερούς.

### 3.5.5 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς-ορισμένα αμφιφιλικά πρώτα πλέγματα που περιέχουν στη δομή τους το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS. Οι πρόδρομες αλυσίδες των πρώτων πλεγμάτων καθώς και το εμπορικά διαθέσιμο PDMS χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR. Ακολούθως, έγινε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων με πειράματα συμπίεσης. Ένταξη του δεύτερου δικτύου στη δομή των πρώτων πλεγμάτων οδήγησε σε μία σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων, και, πιο, συγκεκριμένα, της παραμόρφωσης και τάσης θραύσης. Το «διπλό» πλέγμα με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες ήταν το  $M_{12}\text{-}b\text{-}S_{100}\text{-}b\text{-}DM_{150}\text{-}b\text{-}DM_{150}\text{-}b\text{-}S_{100}\text{-}b\text{-}M_{12}/\text{PAAm-2-0.1}$ , το οποίο περιείχε το υψηλότερο ποσοστό MacroPDMS, παρουσίασε τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες με  $\sigma_{\max} = 1091$  kPa,  $\epsilon_{\max} = 81\%$  και  $E = 22.5$  kPa.



### 3.6 Διπολικά «Διπλά» Πλέγματα

Τα ποσοστά θανάτου από μικροβιακές μολύνσεις έχουν μειωθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια, χάρη στην ανάπτυξη της ιατρικής επιστήμης και των αντιβιοτικών φαρμάκων. Εντούτοις, τα ποσοστά επιπλοκών που σχετίζονται με μικροβιακές μολύνσεις των ιατρικών εμφυτευμάτων βρίσκονται ακόμα σε υψηλά επίπεδα. Έτσι, πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα παραμένει η αποτροπή των μολύνσεων αυτών, που κατά ένα μεγάλο ποσοστό προέρχονται από την προσκόλληση βακτηρίων στην επιφάνεια των εμφυτευμάτων.<sup>[22,23]</sup> Λύση σε αυτό το πρόβλημα μπορεί να δώσει η ανάπτυξη πολυμερών με αντικολλητικές (antifouling) ιδιότητες. Επιστρώσεις αντικολλητικών πολυμερών εμποδίζουν την προσκόλληση βακτηριακών κυττάρων στην επιφάνειά τους. Μία από τις πιο ευρέως μελετούμενες κατηγορίες αντικολλητικών πολυμερών είναι τα διπολικά πολυμερή βεταΐνης, όπως οι φωσφοβεταΐνες, οι σουλφοβεταΐνες και οι καρβοξυβεταΐνες.<sup>[24]</sup>

Ένα διπολικό πολυμερές της οικογένειας των φωσφοβεταΐνών, το οποίο έχει γίνει το επίκεντρο πολλών ερευνητικών μελετών τα τελευταία χρόνια, είναι το πολυμερές της 2-(μεθακρυλοϋλοξυαιθυλο) φωσφορυλοχολίνης (PMPC), και αυτό λόγω των εξαιρετών βιολογικών ιδιοτήτων που παρουσιάζει (βιοσυμβατό και αντικολλητικό) καθώς και της υψηλής υδροφιλικότητάς του.<sup>[25-28]</sup> Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιορισμοί όσον αφορά στις εφαρμογές του λόγω των μειωμένων μηχανικών του ιδιοτήτων που προκύπτουν από την υψηλή υδροφιλικότητά του.<sup>[29]</sup>

Επομένως, υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης αντικολλητικών υλικών τα οποία να είναι συμβατά με το υδατικό περιβάλλον, αλλά και να παρουσιάζουν, ταυτόχρονα, και καλή μηχανική αντοχή. Είναι γνωστό ότι καλή μηχανική αντοχή σε πολυμερικά υδροπλέγματα επιτυγχάνεται μέσω της τεχνικής των «διπλών» πλεγμάτων. Όμως μόλις σχετικά πρόσφατα παρασκευάστηκαν «διπλά» πλέγματα που περιέχουν αντικολλητικά μονομερή και μελετήθηκαν οι μηχανικές και αντικολλητικές ιδιότητες τους. Συγκεκριμένα, το 2013 η ερευνητική ομάδα της Gong ενέταξε πλέγματα καρβοξυβεταΐνών σε διπλά πλέγματα.<sup>[30]</sup> Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» αυτών πλεγμάτων PAMPS/PCDME με πειράματα εφελκυσμού, φάνερωσε υψηλές μηχανικές ιδιότητες,  $\sigma_{\max}$  και  $\varepsilon_{\max}$ , της τάξεως των 1.2-1.9 MPa και 0.2-0.9 MPa, αντίστοιχα, τιμές συγκρίσιμες με αυτές των συμβατικών «διπλών» πλεγμάτων PAMPS/PAAm.<sup>[18]</sup> Πειράματα ακολούθως προσκόλλησης κυττάρων, με μακροφάγα






κύτταρα RAW 264.7, έδειξαν μηδενική προσκόλληση κυττάρων στην επιφάνεια του «διπλού» πλέγματος PAMPS/PCDME μέχρι και 7 μέρες μετά.

Στη δική μας Εργασία που περιγράφεται στην παράγραφο αυτή παρατίθεται η σύνθεση μηχανικά ανθεκτικών βιοσυμβατών πλεγμάτων, που περιέχουν στη δομή τους το αντικολλητικό διπολικό μονομερές MPC, με χρήση της τεχνικής των «διπλών» πλεγμάτων. Η οικογένεια αυτή των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων MPC της Εργασίας αυτής είναι από τα λιγοστά παραδείγματα διπολικών «διπλών» πλεγμάτων.





Σε αντίθεση με τα ομοιογενή πρώτα πλέγματα των προηγούμενων παραγράφων τα «διπλά» πλέγματα της παραγράφου αυτής βασίζονται σε λιγότερο ομογενή πρώτα πλέγματα που παρασκευάστηκαν με συμβατικό φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών.

Η σύνθεση των «διπλών» πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω μιας απλής διαδικασίας δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο έγινε η σύνθεση του πυκνά διασταυρωμένου πρώτου πλέγματος με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών του μονομερούς μαζί με το διασταυρωτή MBAAm στην παρουσία φωτοεκκινητή OA σε νερό. Ακολούθως, τα πρώτα πλέγματα εμβαπτίστηκαν σε υδατικό διάλυμα μονομερούς, MBAAm και OA, και έγινε και πάλι φωτοπολυμερισμός ελευθέρων ριζών. Συνολικά συντέθηκαν πέντε ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα και τέσσερα «διπλά» πλέγματα. Στο Σχήμα 3.6.1 παρουσιάζονται τα ονόματα και τα αντίστοιχα σύμβολα των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτήν την Εργασία.

#### Πρώτα Πλέγματα

PMPC-1-4	
PMPC-2-0.1	
PMPC-0.5-0.1	
PAAm-2-0.1	
PAMPS-1-4	

#### «Διπλά» Πλέγματα

PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1	
PMPC-1-4/PAAm-2-0.1	
PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1	
PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1	

\*P<sub>i</sub>-x<sub>i</sub>-y<sub>i</sub>: P<sub>i</sub>, x<sub>i</sub>, και y<sub>i</sub> δηλώνουν τη συντομογραφία του ονόματος του πολυμερούς, μοριακή συγκέντρωση μονομερούς, και τη συγκέντρωση διασταυρωτή σε mol-% (σε σχέση με το μονομερές), αντίστοιχα.

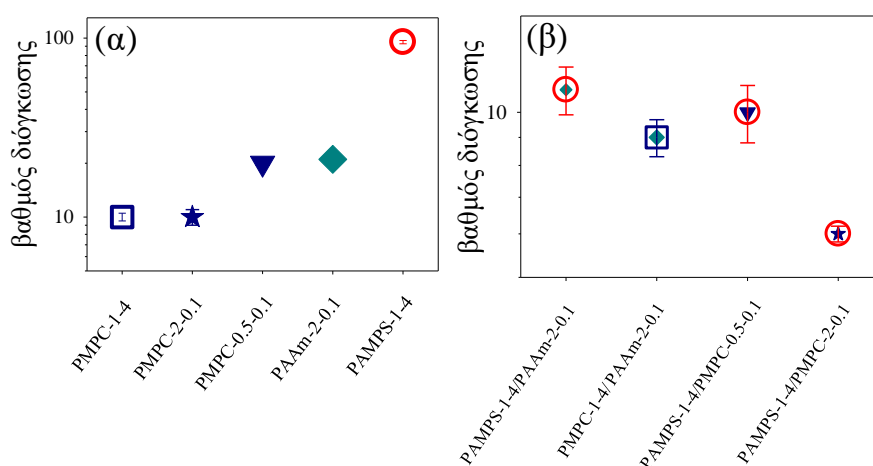
**Σχήμα 3.6.1.** Οι δομές και τα σύμβολα των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτή την Εργασία.

### 3.6.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων

Όλα τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε καθαρό νερό και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.6.2. Οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων κυμαίνονταν από 10 μέχρι και 95, με το

πρώτο πλέγμα PAMPS-1-4 να σημειώνει τον υψηλότερο βαθμό διόγκωσης από όλα τα πρώτα πλέγματα. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ηλεκτρικά φορτισμένες ομάδες των μονάδων του AMPS περιέχουν ένα ισχυρό οξύ, το σουλφονικό οξύ, το οποίο δίσταται πλήρως σε όλες σχεδόν τις τιμές pH στο νερό. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισχυρών ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των φορτισμένων μονάδων του AMPS και των αλυσίδων του PAMPS, οδηγώντας έτσι στον υψηλό βαθμό διόγκωσης του πλέγματος. Ο χαμηλότερος βαθμός διόγκωσης παρατηρήθηκε στην περίπτωση των πρώτων πλεγμάτων του αμφοτερικού PMPC, και αυτό εξαιτίας της ηλεκτρουδετερότητάς του. Πιο συγκεκριμένα, από τα τρία ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα του MPC, το PMPC-1-4, το PMPC-2-0.1 και το PMPC-0.5-0.1, το χαμηλότερο βαθμό διόγκωσης παρουσίασαν τα δύο πρώτα. Συγκρίνοντας τώρα τα πλέγματα PMPC-2-0.1 και PMPC-0.5-0.1 (με σταθερή συγκέντρωση διασταυρωτή) μεταξύ τους, μικρότερος βαθμός διόγκωσης παρατηρείται στην περίπτωση του πρώτου, και αυτό διότι η συγκέντρωση του MPC στο πλέγμα αυτό είναι μεγαλύτερη, και, επομένως, και οι φυσικές διασταυρώσεις, που προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των αλυσίδων MPC.

Τέλος, ένταξη του δεύτερου δικτύου (MPC ή AAm) στα πρώτα πλέγματα οδήγησε σε ακόμη μικρότερους βαθμούς διόγκωσης, και αυτό εξαιτίας κυρίως της λιγότερης υδρόφιλης φύσης του μονομερούς του δεύτερου δικτύου. Συγκρίνοντας τώρα το βαθμό διόγκωσης του «διπλού» πλέγματος PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 με το PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1 και του «διπλού» πλέγματος PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 με το PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1, χαμηλότερο βαθμό διόγκωσης σημείωσε το πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1, και στις δύο περιπτώσεις, και αυτό εξαιτίας και πάλι της παρουσίας ισχυρών ηλεκτροστατικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων του MPC.



**Σχήμα 3.6.2.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» διπολικών πλεγμάτων σε καθαρό νερό.

### 3.6.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)

Μετά τη σύνθεσή τους, όλα τα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό των extractables τους. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.6.1. Το ποσοστό των extractables κυμαινόταν από 1.7 μέχρι και 3.1 wt% για τα πρώτα πλέγματα, και από 2 μέχρι 2.7 wt% για τα «διπλά» πλέγματα. Από τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR των extractables, φάνηκε ότι αυτά αποτελούνταν κυρίως από πολυμερές. Συγκεκριμένα, τα φάσματα των extractables από τα πρώτα πλέγματα αποτελούνταν κυρίως από πολυμερές και τα φάσματα των «διπλών» πλεγμάτων αποτελούνταν κυρίως από μη ενσωματωμένες αλυσίδες πολυμερούς του δευτέρου δικτύου.

**Πίνακας 3.6.1.** Ποσοστά μη-ενσωματωθείσας μάζας στα πρώτα και στα «διπλά» πλέγματα.

a/a	Δομή Πλέγματος	Extractables (wt%)
<b>Πρώτα Πλέγματα</b>		
1	PMPC-1-4	1.8
2	PMPC-0.5-0.1	2.2
3	PMPC-2-0.1	1.9
4	PAAm-2-0.1	1.7 <sup>a</sup>
5	PAMPS-1-4	3.1
<b>«Διπλά» Πλέγματα</b>		
6	PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1	2.3 <sup>a</sup>
7	PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1	2.7
8	PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1	2.1 <sup>a</sup>
9	PMPC-1-4/PAAm-2-0.1	2.0 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>μικρή ποσότητα μονομερούς

### 3.6.3 Μηχανικές Ιδιότητες των Πλεγμάτων

Στη συνέχεια, ακολούθησε μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων ( $\sigma_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$ ,  $E$ ) όλων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας αυτής, διογκωμένων σε νερό, με πειράματα συμπίεσης. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου ( $\sim 25$  °C) με ρυθμό συμπίεσης  $0.05 \text{ mm min}^{-1}$ .

#### 3.6.3.1 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων Πλεγμάτων

Στον Πίνακα 3.6.2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι προσδιορισθείσες από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης τιμές για τα  $\sigma_{\max}$ ,  $\varepsilon_{\max}$  και  $E$  όλων των πρώτων πλεγμάτων. Η τάση θραύσης  $\sigma_{\max}$  και το μέτρο ελαστικότητας  $E$  έλαβαν τιμές της τάξεως των μερικών δεκάδων kPa, 13-70 kPa και 6-68 kPa, αντίστοιχα, ενώ η παραμόρφωση θραύσης κυμάνθηκε μεταξύ 44 και 69%.

Συγκρίνοντας αρχικά τα αποτελέσματα των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων PAMPS-1-4 και PMPC-1-4, δηλαδή των πλεγμάτων με σταθερή συγκέντρωση μονομερούς 1 M και διασταυρωτή 4mol % (διαφορετικό όμως μονομερές), καλύτερες μηχανικές ιδιότητες λήφθηκαν στην περίπτωση του δεύτερου με τάση θραύσης τα 70 kPa και μέτρο ελαστικότητας τα 68 kPa. Η μηχανική αυτή υπεροχή του πλέγματος PMPC-1-4, έναντι του PAMPS-1-4, οφείλεται, πρώτον, στις ισχυρές ελκτικές αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των πλευρικών μονάδων του MPC, οι οποίες καθιστούν το πλέγμα πιο σκληρό και άκαμπτο, και, δεύτερον, στο μικρότερο βαθμό διόγκωσης του πλέγματος αυτού, 10, σε σχέση με του PAMPS-1-4, που είναι 95. Συγκρίνοντας τώρα τα πλέγματα με σταθερή δομή πλέγματος PMPC-x-0.1 (ίδιο μονομερές και ποσότητα διασταυρωτή, αλλά διαφορετική συγκέντρωση μονομερούς) δηλαδή τα πλέγματα PMPC-0.5-0.1 και PMPC-2-0.1, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σημειώθηκαν όταν η συγκέντρωση του μονομερούς του πρώτου δικτύου ήταν 2 M. Αύξηση της συγκέντρωσης του διπολικού MPC συνεπάγεται και αύξηση της συγκέντρωσης των φυσικών διασταυρώσεων που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου μεταξύ των μονάδων του MPC.

**Πίνακας 3.6.2.** Τάσεις θραύσης, παραμορφώσεις θραύσης και μέτρα ελαστικότητας των πρώτων πλεγμάτων.

a/a	Δομή Πλέγματος	$\sigma_{max}$ (kPa)	$\varepsilon_{max}$ (%)	E (kPa)	ΒΔ σε H <sub>2</sub> O
1	PMPC-1-4	70 ± 3	46 ± 2	68 ± 1	10
2	PMPC-0.5-0.1	13 ± 5	47 ± 4	6 ± 2	20
3	PMPC-2-0.1	38 ± 1	57 ± 2	15 ± 1	10
4	PAAm-2-0.1	55 ± 2	69 ± 3	12 ± 1	21
5	PAMPS-1-4	27 ± 2	44 ± 1	29 ± 1	95

### 3.6.3.2 Μηχανικές Ιδιότητες των «Διπλών» Πλεγμάτων

Ο Πίνακας 3.6.3 καταγράφει τις τάσεις θραύσης, τις παραμορφώσεις θραύσης, και τα μέτρα ελαστικότητας όπως αυτά εξήχθησαν από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης όλων των διπολικών «διπλών» πλεγμάτων της Εργασίας αυτής, καθώς και τους λόγους των κλασμάτων μάζας των πολυμερών στο 2<sup>ο</sup> δια το 1<sup>ο</sup> πλέγμα, και τον παράγοντα ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχών τους πρώτων πλεγμάτων. Ένταξη του δεύτερου δικτύου στη δομή των πρώτων πλεγμάτων οδηγεί σε μία σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων, όπως φαίνεται και από τις τιμές του παράγοντα ενίσχυσης στον Πίνακα 3.6.3. Συγκεκριμένα, σημαντική αύξηση σημειώθηκε στην τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, οι τιμές της οποίας έφθασαν να είναι από 2.4 μέχρι και 66 φορές μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων.

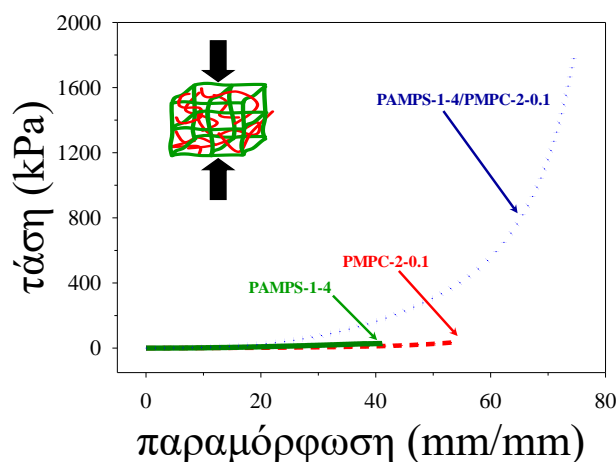
Σημαντική αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του «διπλού» πλέγματος με δομή PAMPS-1-4/PMPC-x-0.1 παρατηρείται όταν η γραμμομοριακή συγκέντρωση του μονομερούς του 2<sup>ου</sup> δικτύου αυξήθηκε από 0.5 σε 2.0 M, και, πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση της παραμόρφωσης θραύσης από το 37 στο 75% καθώς και της τάσης θραύσης από 64 σε 1783 kPa. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο κλάσμα μάζας του 2<sup>ου</sup> δικτύου (PMPC) ως προς το 1<sup>ο</sup> (PAMPS), και επομένως στην υψηλότερη περιεκτικότητα του «διπλού» πλέγματος στο πολυμερές βασισμένο στο διπολικό μονομερές MPC. Η υψηλότερη συγκέντρωση του μονομερούς MPC στο πλέγμα οδηγεί σε αύξηση των ελκτικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου μεταξύ των αλυσίδων του MPC και, επομένως, των φυσικών διασταυρώσεων, καθιστώντας έτσι το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 πιο ανθεκτικό.

Συγκρίνοντας τώρα τα «διπλά» πλέγματα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 και PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1 (με σταθερή δομή PAMPS-1-4/P-2-0.1 και αλλαγή του μονομερούς του 2<sup>ου</sup> δικτύου) υψηλότερη τάση και παραμόρφωση κατά τη θραύση παρατηρείται στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το PMPC σαν 2<sup>ο</sup> δίκτυο. Από την άλλη, με σταθερή δομή P-1-4/PAAm-2-0.1, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σημειώθηκαν στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1, με  $\sigma_{\max} = 1303$  kPa,  $\epsilon_{\max} = 72\%$  και  $E = 156$  kPa. Η μικρότερη ενίσχυση του «διπλού» πλέγματος PMPC-1-4/PAAm-2-0.1 οφείλεται στο χαμηλό βαθμό διόγκωσης του αντίστοιχου πρώτου πλέγματος και, επομένως, στο χαμηλό κλάσμα μάζας του 2<sup>ου</sup> δικτύου ως προς το 1<sup>ο</sup> (περισσότερες οι φυσικές διασταυρώσεις στο MPC λόγω ελκτικών αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου και, επομένως, μικρότερος βαθμός διόγκωσης). Συμπερασματικά, από όλα τα «διπλά» πλέγματα που συντέθηκαν, αυτά με τον υψηλότερο λόγο κλασμάτων μάζας πολυμερούς στα δύο πλέγματα, 2<sup>ου</sup> προς 1<sup>ο</sup>, παρουσίασαν και τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

**Πίνακας 3.6.3** . Τάσεις θραύσεις, παραμορφώσεις θραύσεις, και μέτρο ελαστικότητας των «διπλών» πλεγμάτων, καθώς και το κλάσμα μάζας και ο παράγοντας ενίσχυσης του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο.

α/α	Δομή Πλέγματος	Λόγοι κλασμάτων μάζας πολυμερών 2 <sup>ου</sup> /1 <sup>ου</sup> (g/g)	$\sigma_{\max}$ (kPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	$E$ (kPa)	Παράγοντας Ενίσχυσης		
						$\sigma_{\max}$ (kPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	$E$ (kPa)
6	PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1	20.6	1303 ± 74	72 ± 1	156 ± 9	48.3	1.6	5.4
7	PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1	7.7	64 ± 5	37 ± 2	37 ± 1	2.4	0.8	1.3
8	PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1	39.0	1783 ± 17	75 ± 1	114 ± 22	66.0	1.7	3.9
9	PMPC-1-4/PAAm-2-0.1	1.3	698 ± 34	59 ± 2	103 ± 4	10.0	1.3	1.5

Τέλος, βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθηκαν στην περίπτωση του πλέγματος PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 με  $\sigma_{\max} = 1783$  kPa και  $\epsilon_{\max} = 75\%$ , Σχήμα 3.6.3, το οποίο σημείωσε και τους υψηλότερους παράγοντες ενίσχυσης, 66 και 1.7, αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.6.3.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για τα πρώτα πλέγματα PAMPS-1-4 (πράσινο) και PMPC-2-0.1 (κόκκινο), και το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 (μπλε).

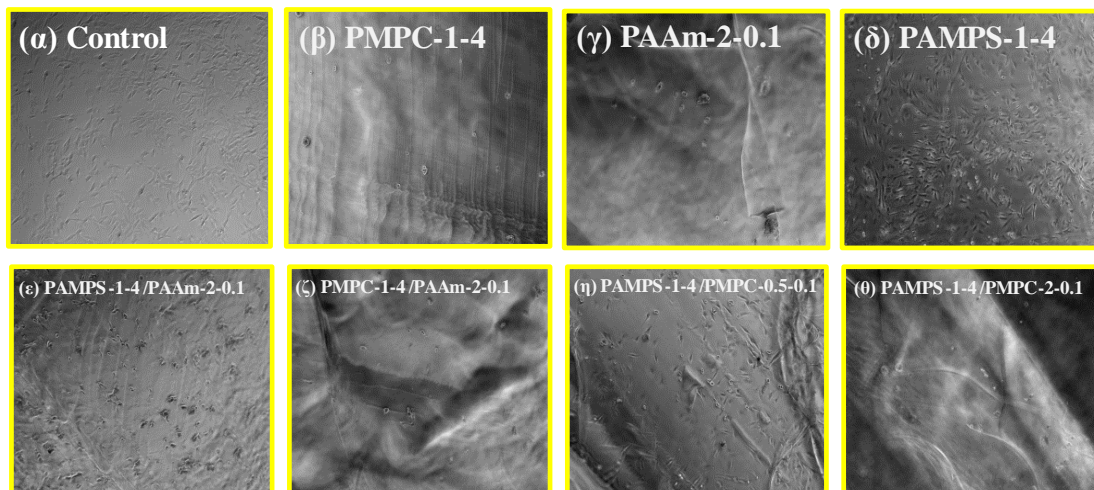
### 3.6.4 Βιοσυμβατότητα Διπολικών «Διπλών» Πλεγμάτων

Μετά από το χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων, ακολούθησε η μελέτη των βιολογικών τους ιδιοτήτων. Τα πλείστα πλέγματα αξιολογήθηκαν ως προς την προσκόλληση και τη βιωσιμότητα κυττάρων καθώς και ως προς την προσρόφηση πρωτεΐνης.

#### 3.6.4.1 Προσκόλληση Κυττάρων

Στο Σχήμα 3.6.4 φαίνονται οι φωτογραφίες που λήφθηκαν από την επιφάνεια των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων της Εργασίας αυτής μετά τα πειράματα προσκόλλησης κυττάρων μυοβλαστών  $C_2C_{12}$  από ποντίκια. Συγκρίνοντας αρχικά κανείς μεταξύ τους, τις φωτογραφίες (α) μέχρι (δ) του Σχήματος 3.6.4, δηλαδή τις φωτογραφίες από τις επιφάνειες των πρώτων πλεγμάτων και του control (που είναι επιφάνεια πολυστυρενίου), και τις (δ) μέχρι (θ), δηλαδή τις φωτογραφίες από τις επιφάνειες των «διπλών» πλεγμάτων, μπορεί εύκολα να παρατηρήσει ότι, από τα πρώτα πλέγματα μόνο το PAMPS-1-4 και το control παρουσιάζουν προσκόλληση κυττάρων, ενώ από τα τέσσερα «διπλά» πλέγματα μόνο το PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1 και PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1.



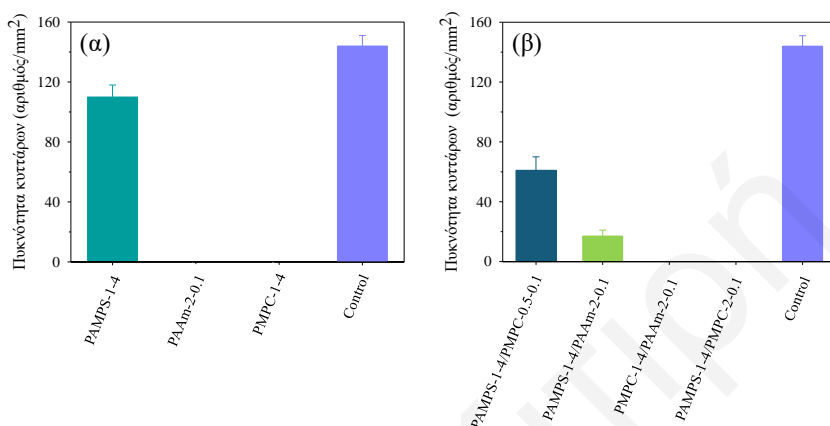


**Σχήμα 3.6.4.** Φωτογραφίες κυττάρων  $C_2C_{12}$  ( $1.8 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ ) που λήφθηκαν με την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, από την επιφάνεια των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων μετά τα πειράματα προσκόλλησης, καθώς και της επιφάνειας του control φρεατίου.

Στο Σχήμα 3.6.5 (α) και (β) παρουσιάζονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα από την καταμέτρηση του αριθμού των προσκολλημένων κυττάρων ανά μονάδα επιφάνειας ( $\text{mm}^2$ ) για όλες τις υπό εξέταση επιφάνειες. Καμία προσκόλληση δεν παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις των πρώτων πλεγμάτων πλεγμάτων PMPC-1-4 και PAAm-2-0.1, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ηλεκτρουδετερότητα των δύο πλεγμάτων.<sup>[31,32]</sup> Αντίθετα, στην περίπτωση του αρνητικά φορτισμένου πρώτου πλέγματος PAMPS-1-4 η προσκόλληση των κυττάρων ήταν αρκετά υψηλή, 110 κύτταρα ανά  $\text{mm}^2$ . Το φαινομενικά αυτό παράδοξο αποτέλεσμα να προσκολλούνται κύτταρα (που είναι αρνητικά φορτισμένα) σε επιφάνειες αρνητικά φορτισμένων υδροπλεγμάτων έχει παρατηρηθεί και στο παρελθόν.<sup>[30,33,34]</sup>

Μελετώντας τώρα τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσκόλλησης για τα «διπλά» πλέγματα, Σχήμα 3.6.5 (β), καμία προσκόλληση δεν σημειώθηκε στο «διπλό» πλέγμα PMPC-1-4/PAAm-2-0.1, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από τα αποτελέσματα προσκόλλησης των πρώτων δικτύων, αφού και τα δύο πλέγματα PMPC και PAAm ως ανεξάρτητα δίκτυα δεν παρουσίασαν προσκόλληση κυττάρων στην επιφάνειά τους. Προσκόλληση δεν παρατηρήθηκε επίσης και στο «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1. Αντιθέτως, τα πλέγματα PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1 και PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1 παρουσίασαν προσκόλληση κυττάρων, με το τελευταίο πλέγμα να σημειώνει την υψηλότερη πυκνότητα προσκόλλησης, 61 κύτταρα ανά  $\text{mm}^2$ . Τέλος, από τα πειράματα αυτά παρατηρήθηκε ότι η προσκόλληση κυττάρων στα «διπλά» πλέγματα με δομή PAMPS-1-4/PMPC-**x**-0.1 μειώνεται δραματικά όταν η γραμμομοριακή συγκέντρωση

του μονομερούς του 2<sup>ου</sup> δικτύου αυξήθηκε από 0.5 σε 2.0 M, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί στον υψηλότερο λόγο κλασμάτων μάζας πολυμερούς, 2<sup>ου</sup> προς 1<sup>ου</sup> και, επομένως, στην υψηλότερη περιεκτικότητα του «διπλού» πλέγματος στο αντικολλητικό μονομερές MPC. Γενικά, φαίνεται ότι η εισαγωγή του μονομερούς MPC στα «διπλά» πλέγματα οδηγεί σε σημαντική μείωση της προσκόλλησης των κυττάρων, πράγμα αναμενόμενο.



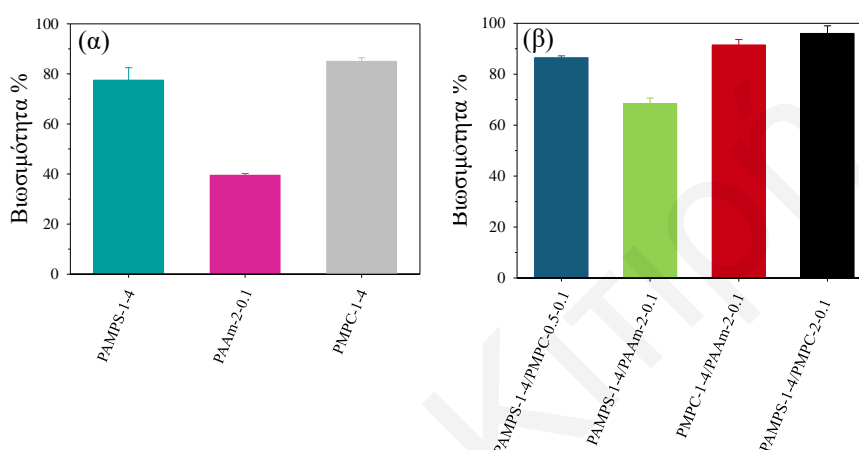
**Σχήμα 3.6.5.** Επιφανειακή πυκνότητα προσκόλλησης κυττάρων μυοβλαστών C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> από ποντίκια για τα (α) πρώτα και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.

### 3.6.4.2 Βιωσιμότητα Κυττάρων

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων βιωσιμότητας των κυττάρων μυοβλαστών C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> από ποντίκια παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.6.6 (α) και (β) για τα πρώτα και τα «διπλά» πλέγματα, αντίστοιχα. Η βιωσιμότητα των κυττάρων στα πρώτα πλέγματα κυμάνθηκε από 40 μέχρι και 85%, με το πρώτο πλέγμα PAAm-2-0.1 να παρουσιάζει τη χαμηλότερη βιωσιμότητα (40%) από όλα τα πρώτα πλέγματα, και αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το ότι το PAAm συνδέεται με χαμηλή βιωσιμότητα. Αυτό οφείλεται στο ότι τα πλέγματα πολυακρυλαμιδίου μπορούν να διασπαστούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες στην παρουσία εκκινητή και οξυγόνου και να σχηματίσουν τοξικά παραπροϊόντα.<sup>[35-37]</sup>

Από την άλλη, στα «διπλά» πλέγματα η βιωσιμότητα κυμάνθηκε σε υψηλότερα επίπεδα, και πιο, συγκεκριμένα, πήρε τιμές από 69 μέχρι 96%. Το Σχήμα 3.6.6 (β) δείχνει ότι η βιωσιμότητα των κυττάρων μειώνεται με την εισαγωγή του PAAm στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων και αυτό εξαιτίας και πάλι της παρουσίας τοξικών παραπροϊόντων στα πλέγματα. Συγκεκριμένα, η μείωση της βιωσιμότητας των κυττάρων ήταν εντονότερη για το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PAAm-2-0.1. Τέλος,

αύξηση της γραμμομοριακής συγκέντρωσης του μονομερούς του 2<sup>ο</sup> δικτύου στα «διπλά» πλέγματα με δομή PAMPS-1-4/PMPC-**x**-0.1 από 0.5 σε 2.0 M είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της βιωσιμότητας των κυττάρων, πράγμα αναμενόμενο και που πάλι αποδίδεται στον υψηλότερο λόγο κλασμάτων μάζας πολυμερούς, 2<sup>ο</sup> προς 1<sup>ο</sup>, στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1, και, άρα, στην υψηλότερη περιεκτικότητα του «διπλού» πλέγματος στο πιο βιοσυμβατό μονομερές MPC.

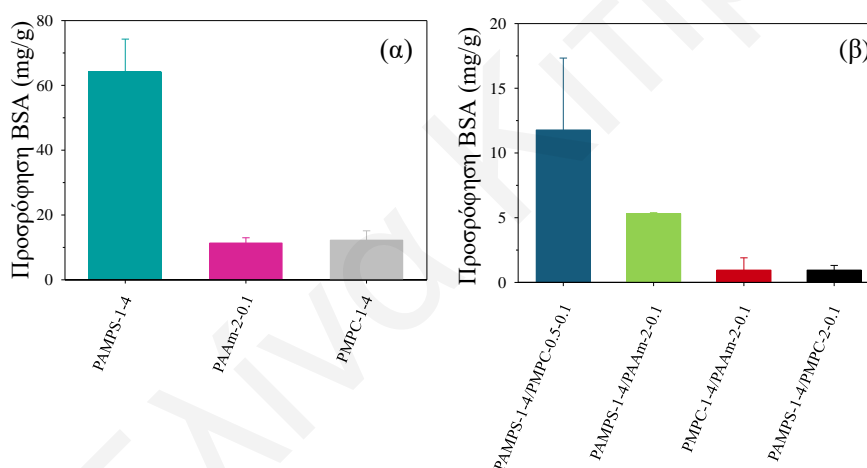


**Σχήμα 3.6.6.** Βιωσιμότητα των κυττάρων μυοβλαστών C<sub>2</sub>C<sub>12</sub> από ποντίκια (α) για τα πρώτα, και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.

### 3.6.4.3 Μελέτη Προσρόφησης BSA

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα μελέτης της προσρόφησης της πρωτεΐνης BSA στην επιφάνεια των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων, Σχήμα 3.6.7 (α) και (β), αντίστοιχα. Τα διαγράμματα του Σχήματος (α) δείχνουν ότι μεγαλύτερη ποσότητα BSA προσροφάται στην περίπτωση του πρώτου πλέγματος PAMPS-1-4. Κανείς θα ανέμενε το πλέγμα PAMPS να προσροφά λιγότερη ποσότητα BSA λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων μορίων της BSA (με ισοηλεκτρικό σημείο 4.7,<sup>[38]</sup> η BSA είναι αρνητικά φορτισμένη σε pH 7.4) και των αρνητικά φορτισμένων τμημάτων του PAMPS. Στην παρούσα, όμως, περίπτωση, φαίνεται ότι άλλες ελκτικές αλληλεπιδράσεις, όπως οι υδρόφοβες και οι Van der Waals, είναι ισχυρότερες και υπερνικούν τις απωστικές, με αποτέλεσμα να παρατηρείται προσρόφηση. Αρκετά μικρότερη προσρόφηση παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις των πρώτων πλεγμάτων του PAAm-2-0.1 και του PMPC-1-4. Η χαμηλή τιμή προσρόφησης του πρώτου πλέγματος PMPC-1-4 μπορεί να αποδοθεί στα υψηλά επίπεδα ελεύθερων μορίων νερού (free water) στο πλέγμα, τα οποία παρεμποδίζουν οποιαδήποτε αλλαγή

στη διαμόρφωση της πρωτεΐνης, που θα οδηγούσε και στη μη αναστρέψιμη πρόσδεσή της στο πλέγμα.<sup>[39]</sup> Όσον αφορά τώρα τα «διπλά» πλέγματα, Σχήμα 3.6.7 (β), μεγαλύτερη συγγένεια προς την BSA παρουσιάζει το πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC-0.5-0.1, και αυτό εξαιτίας του μικρότερου λόγου κλάσματος μάζας πολυμερούς στο 2<sup>ο</sup> ως προς το πρώτο πλέγμα, του δικτύου αυτού (και επομένως την υψηλότερη περιεκτικότητα σε PAMPS) σε σχέση με τα υπόλοιπα «διπλά» πλέγματα που περιέχουν το πολυμερές PAMPS στη δομή τους. Τέλος, μικρότερη συγγένεια προς το BSA παρουσίασαν τα πλέγματα PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 και PMPC-1-4/PAAm-2-0.1. Το PMPC-1-4/PAAm-2-0.1 λόγω των χαμηλών τιμών προσρόφησης BSA των δύο ανεξάρτητων δικτύων του PMPC και PAAm, και το PAMPS-1-4/PMPC-2-0.1 λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του στο αντικολλητικό μονομερές MPC.



Σχήμα 3.6.7. Προσρόφηση BSA (α) για τα πρώτα, και (β) για τα «διπλά» πλέγματα.

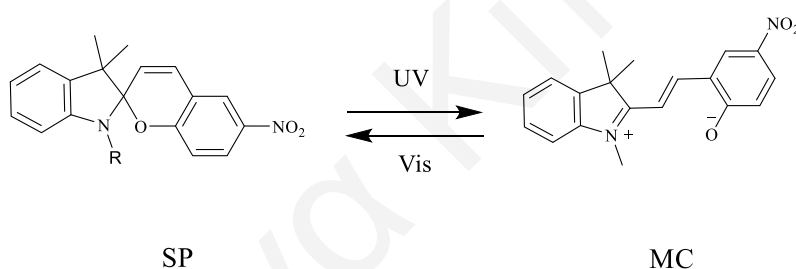
### 3.6.5 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση μηχανικά ανθεκτικών βιοσυμβατών «διπλών» πλεγμάτων, που περιέχουν στη δομή τους το αντικολλητικό διπολικό μονομερές MPC. Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων της οικογένειας αυτής με πειράματα συμπίεσης φανέρωσε την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων μετά την ένταξη του δεύτερου, και, πιο συγκεκριμένα, σημαντική αύξηση της τάσης θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, οι τιμές της οποίας έφθασαν να είναι από 2.4 μέχρι και 66 φορές μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων. Από όλα τα «διπλά» πλέγματα που συντέθηκαν, αυτά με τον υψηλότερο λόγο κλασμάτων μάζας πολυμερούς στα δύο πλέγματα, 2<sup>ο</sup> προς 1<sup>ο</sup>, παρουσίασαν και τις καλύτερες

μηχανικές ιδιότητες. Ακολούθως, μελέτη των βιολογικών ιδιοτήτων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων με πειράματα προσρόφησης πρωτεΐνης BSA, προσκόλλησης και βιωσιμότητας κυττάρων έδειξαν ότι τόσο το είδος του μονομερούς του πρώτου δικτύου όσο και του δεύτερου μπορούν να επηρεάσουν τις βιολογικές ιδιότητες των «διπλών» πλεγμάτων, καθώς επίσης και η γραμμομοριακή συγκέντρωση του μονομερούς του δεύτερου δικτύου. Γενικά, φαίνεται ότι η εισαγωγή του μονομερούς MPC στα «διπλά» πλέγματα οδηγεί σε σημαντική ενίσχυση των βιολογικών ιδιοτήτων τους. Τέλος, το «διπλό» πλέγμα PAMPS-1-4/PMPC2-0.1 σημείωσε τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες με τιμές  $\sigma_{\max} = 1783$  kPa και  $\varepsilon_{\max} = 75\%$ , καθώς και τις βέλτιστες βιολογικές ιδιότητες, με τιμές συγκρίσιμες με αυτές τις βιβλιογραφίας.<sup>[30]</sup>

### 3.7 Φωτοαποκρίσιμα «Διπλά» Πλέγματα

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια χημικές ενώσεις οι οποίες παρουσιάζουν (αντιστρεπτή) αλλαγή στο χρώμα τους έπειτα από έκθεσή τους σε φωτεινή ακτινοβολία.<sup>[40,41]</sup> Οι ενώσεις αυτές ονομάζονται φωτοχρωμικές και το φαινόμενο αυτό φωτοχρωμισμό. Μια από τις πιο ευρέως μελετούμενες κατηγορίες φωτοχρωμικών ενώσεων τις τελευταίες δεκαετίες είναι το σπироπυρανίο, και αυτό λόγω της ευρείας χρήσης του στον τομέα των νέων τεχνολογιών όπως, π.χ., για αποθήκευση δεδομένων, για οθόνες, και για προστατευτικά γυαλιά. Οι φωτοχρωμικές ιδιότητες του μορίου του σπироπυρανίου βασίζονται στην ικανότητα του μη πολικού άχρωμου μορίου του σπироπυρανίου (SP) να υφίσταται ισομερισμό μέσα από ετεροκυκλική διάσπαση του δακτυλίου του και να μετατρέπεται στη χρωματισμένη πολική μορφή του, τη μεροκυανίνη (MC), όταν αυτό βρίσκεται κάτω από την επίδραση ακτινοβολίας, Σχήμα 3.7.1.<sup>[42,43]</sup>



**Σχήμα 3.7.1.** Μετατροπή του μη πολικού άχρωμου μορίου του σπироπυρανίου (SP) στην πολική ανοικτή μορφή της μεροκυανίνης (MC) έπειτα από έκθεση σε ακτινοβολία.

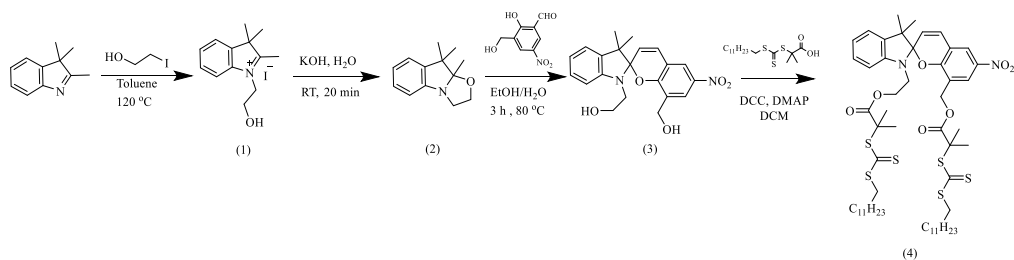
Η πλειοψηφία των εργασιών που έχουν γίνει στο παρελθόν για τη μελέτη των φωτοχρωμικών ιδιοτήτων του σπироπυρανίου εστιάζει στη μελέτη των ιδιοτήτων αυτών κυρίως μέσα σε διαλύματα μικρών οργανικών μορίων ή διαλυμάτων πολυμερών στα οποία έχει ενσωματωθεί σπироπυρανίο.<sup>[44-50]</sup> Πρόσφατες μελέτες αναφέρουν την ένταξη του μορίου του σπироπυρανίου σε πλέγματα και επιφάνειες πολυμερών.<sup>[51-59]</sup> Ο Rosario και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση ενός μονοστρωματικού φιλμ πολυμερούς που περιέχει σπироπυρανίο πάνω σε μια γυάλινη επιφάνεια με σκοπό τον έλεγχο των επιφανειακών του ιδιοτήτων.<sup>[60]</sup> Ο Moore και οι συνεργάτες του αναφέρουν τη σύνθεση πλεγμάτων σπироπυρανίου που έχουν την ικανότητα να «αισθάνονται» την πίεση και να αλλάζουν χρώμα όταν αυτά βρίσκονται υπό συμπίεση ή εφελκυσμό.<sup>[61]</sup>

Είναι ευρέως γνωστό ότι το ισομερές της ανοικτής δομής (MC) των νιτρο-υποκατεστημένων σπιροπυρανίων παρουσιάζει αρνητικό σολβατοχρωμισμό, δηλαδή υψοχρωμική μετατόπιση (μετατόπιση προς το κυανούν) με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Οι μετατοπίσεις αυτές οφείλονται στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη οι οποίες μεταβάλλουν, αναλόγως του διαλύτη, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης της μεροκυανίνης και των διεγερμένων της καταστάσεων.<sup>[62,63]</sup>

Δεδομένης της πλούσιας φωτοαποκρισιμότητας του σπιροπυρανίου, αποφασίσαμε να το ενσωματώσουμε σε πολυμερικά πλέγματα. Η ενσωμάτωση αυτή έγινε μέσω ενός πρωτότυπου διδραστικού μορίου μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA, «εκκινητής»), για πολυμερισμό RAFT, που περιείχε στο μέσο του σπιροπυρανίου. Συνήθως το σπιροπυράνιο εισάγεται στα πολυμερή μέσω του μονομερούς<sup>[47,64]</sup> ή του διασταυρωτή<sup>[65]</sup>. Τα λίγα παραδείγματα διδραστικού εκκινητή σπιροπυρανίου αφορούν ATRP<sup>[61,67]</sup>, αλλά κανένα πολυμερισμό RAFT. Επομένως, η παρούσα σύνθεση καλώς-ορισμένων πλεγμάτων με χρήση του διδραστικού εκκινητή MacroSpiropyran αποτελεί καινοτομία της παρούσας έρευνας, αφού ο διδραστικός αυτός εκκινητής είναι το μοναδικό παράδειγμα στη βιβλιογραφία διδραστικού εκκινητή RAFT που περιέχει στη δομή του το μόριο του σπιροπυρανίου.

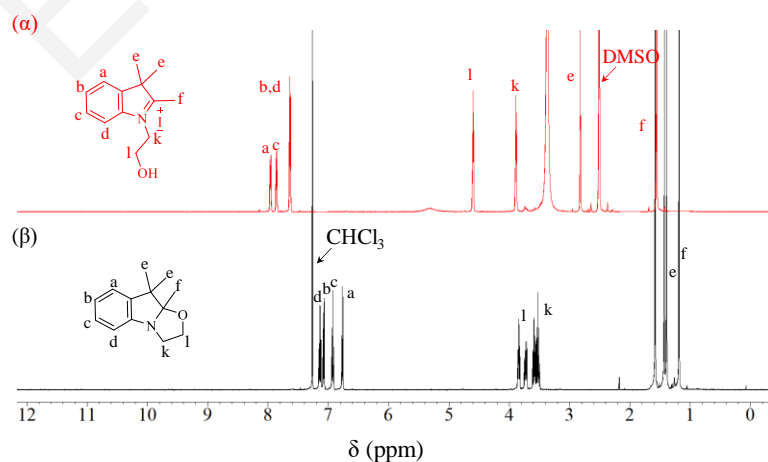
Το CTA αυτό χρησιμοποιήθηκε για εκκίνηση του πολυμερισμού RAFT για την παρασκευή καλώς-ορισμένων πρώτων αμφιφιλικών πλεγμάτων, τα οποία συνδυάστηκαν με δεύτερα υδρόφιλα πλέγματα για να προκύψουν «διπλά» πλέγματα. Ακολούθως, τα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη φωτοαποκρισιμότητα και τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Η σύνθεση του φωτοαποκρίσιμου διδραστικού εκκινητή του πολυμερισμού RAFT, 1'-(2-((2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλο)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϋλ)οξυ)αιθυλο)-3',3'-διμεθυλοσπιρο[βενζυλοπυραν-2,2'-ινδολιν]-8-υλ)μεθυλο-2-(((δωδεκυλοθειο)καρβονυλοθειοϋλο)θειο)-2-μεθυλοπροπανοϊκού εστέρα (MacroSpiropyran, MS), επιτεύχθηκε σε τέσσερα στάδια, όπως δείχνει και το Σχήμα 3.7.2.



**Σχήμα 3.7.2.** Αντιδράσεις σύνθεσης του διδραστικού εκκινήτη του σπιροπυρανίου MacroSpiropyran.

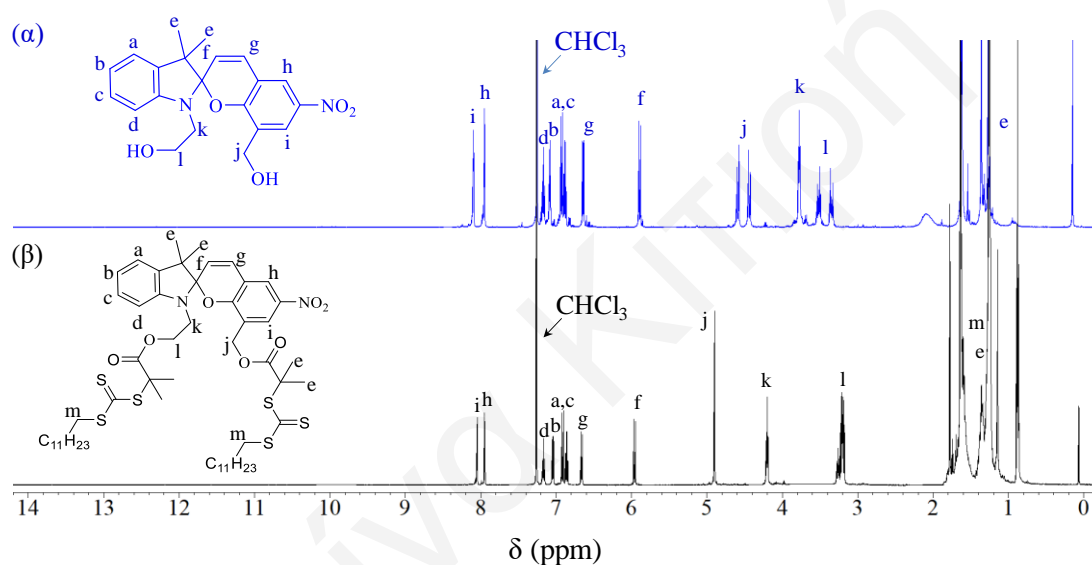
Το πρώτο στάδιο περιελάμβανε την προσκόλληση 2-υδροξυαιθυλομάδας στο άτομο του αζώτου έπειτα από αντίδραση τεταρτοαγοποίησης του (quaternization) με 2-ιωδοαιθανόλη. Στο δεύτερο στάδιο έλαβε χώρα αντίδραση ενδομοριακής κυκλοποίησης της νεοεισαχθείσας 2-υδροξυαιθυλομάδας, ενώ στο τρίτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή και δεύτερης ομάδας του υδροξυλίου έπειτα από αντίδραση του (2) με την 3-υδροξυμεθυλο-5-νιτροσαλικυλική αλδεΐδη, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση της πρώτης ομάδας υδροξυλίου που είχε αιθεροποιηθεί κατά την κυκλοποίηση στο προηγούμενο στάδιο.<sup>[66]</sup> Τέλος, η σύνθεση του MS επιτεύχθηκε έπειτα από αντίδραση εστεροποίησης της διόλης (3) με το 2-δωδεκυλοθειοκαρβονυλοθειοϋλθειο-2-μεθυλοπροπανοϊκό οξύ. Οι χημικές δομές όλων των ενδιάμεσων προϊόντων καθώς και του καθαρού τελικού εκκινήτη επιβεβαιώθηκαν με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Στο Σχήμα 3.7.3 δίνονται τα φάσματα <sup>1</sup>H NMR για τα ενδιάμεσα προϊόντα (1) και (2). Χαρακτηριστική κορυφή για το προϊόν (1) είναι η κορυφή I η οποία κατά την κυκλοποίηση για το σχηματισμό του προϊόντος (2) μετατοπίζεται σε χαμηλότερα ppm.



**Σχήμα 3.7.3.** Φάσματα <sup>1</sup>H NMR των ενδιάμεσων προϊόντων που προκύπτουν (α) από το πρώτο στάδιο (κόκκινο), και (β) από το δεύτερο στάδιο σύνθεσης του διδραστικού εκκινήτη του σπιροπυρανίου (μαύρο).



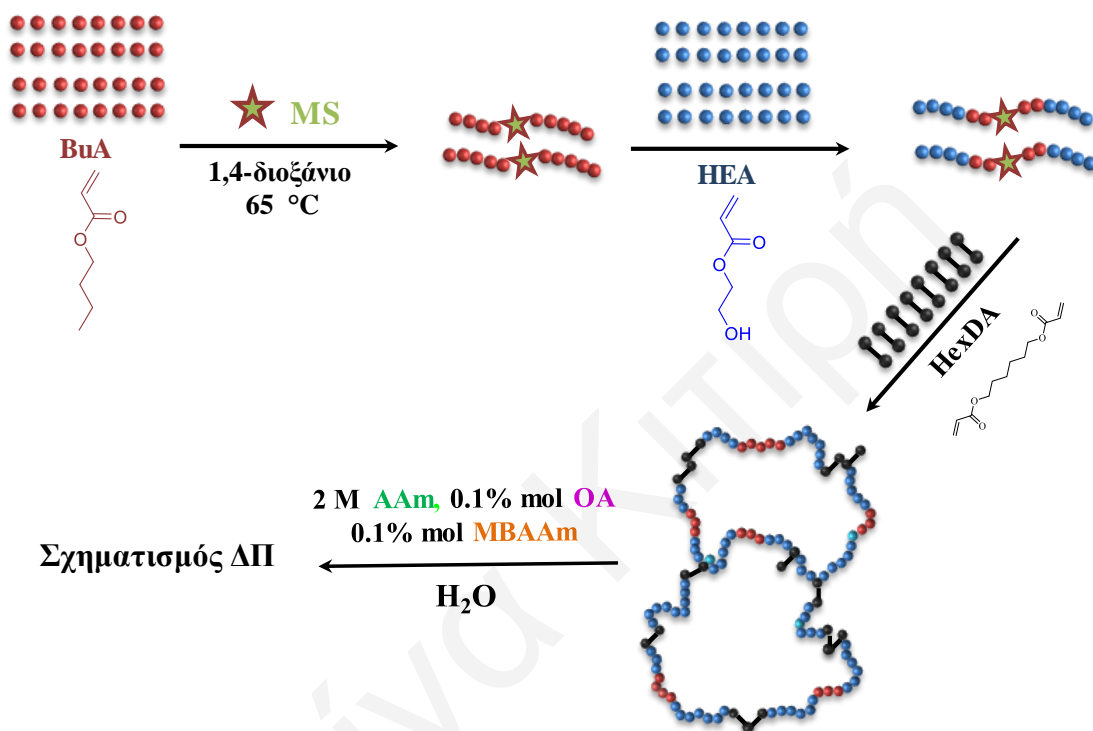
Το Σχήμα 3.7.4 δείχνει τα φάσματα  $^1\text{H}$  NMR της διόλης του σπιροπυρανίου και του τελικού προϊόντος που είναι ο διδραστικός εκκινητής (CTA). Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δύο φάσματα μπορεί να διαπιστωθεί η επιτυχής εστεροποίηση της διόλης του σπιροπυρανίου, και, επομένως ο σχηματισμός του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου από την εξαφάνιση των πρωτονίων j, k και l που βρίσκονται κοντά στα υδροξύλια της αρχικής διόλης στο φάσμα του μέρους (α) του Σχήματος 3.7.4, και τη μεταφορά τους στη σωστή θέση με την αναμενόμενη χημική μετατόπιση στο φάσμα του μέρους (β) του ίδιου σχήματος. Συγκεκριμένα, τα φάσματα δείχνουν χημική μετατόπιση των χαρακτηριστικών κορυφών j και k.



**Σχήμα 3.7.4.** Φάσματα  $^1\text{H}$  NMR (α) της αρχικής διόλης του σπιροπυρανίου (μπλε), και (β) του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου (μαύρο).

Στο Σχήμα 3.7.5 δίνεται διαγραμματικά η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση των φωτοαποκρίσιμων αμφιφιλικών «διπλών» πλεγμάτων, όπου με κόκκινο, μπλε και μαύρο χρώμα αναπαριστούνται οι μονάδες των BuA, HEA, και HexDA, αντίστοιχα. Η σύνθεση των φωτοαποκρίσιμων πρώτων αμφιφιλικών πλεγμάτων περιελάμβανε τρία στάδια διαδοχικής προσθήκης των μονομερών και του διασταυρωτή. Στο πρώτο στάδιο έγινε προσθήκη του υδρόφοβου μονομερούς BuA που οδήγησε στο σχηματισμό του ομοπολυμερούς  $\text{BuA}_x\text{-MS-BuA}_x$  που περιείχε το κατάλοιπο του MacroSpiropyran στο μέσο του μορίου. Ακολούθως, στο δεύτερο στάδιο έγινε προσθήκη του υδρόφιλου μονομερούς HEA και λήφθηκε το τριαδρομερές συμπολυμερές  $\text{HEA}_y\text{-b-BuA}_x\text{-MS-BuA}_x\text{-b-HEA}_y$ . Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο έγινε προσθήκη του υδρόφοβου διασταυρωτή HexDA με αποτέλεσμα το σχηματισμό του

πλέγματος. Ακολούθως, το πλέγμα μεταφέρθηκε από τη φιάλη του πολυμερισμού σε άλλη φιάλη όπου εμβάπτιστηκε σε διάλυμα μονομερούς AAm, διασταυρωτή MBAAm, και φωτοεκκινήτη OA, τα οποία ακτινοβολήθηκαν με UV για να πολυμεριστούν με φωτοπολυμερισμό ελευθέρων ριζών και να προκύψει το δεύτερο πλέγμα το οποίο, μαζί με το πρώτο φωτοαποκρίσιμο, αμφιφιλικό πλέγμα να αποτελέσει το τελικό «διπλό» πλέγμα.



**Σχήμα 3.7.5.** Σχηματική αναπαράσταση της πορείας σχηματισμού των φωτοαποκρίσιμων αμφιφιλικών «διπλών» πλεγμάτων. Οι μονάδες του υφρόφου μονομερούς BuA συμβολίζονται με κόκκινο, του υδρόφιλου μονομερούς HEA με μπλε, και του υδρόφοβου διασταυρωτή HexDA με μαύρο. Με πράσινο αστεράκι συμβολίζεται το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας Macrospirogran.

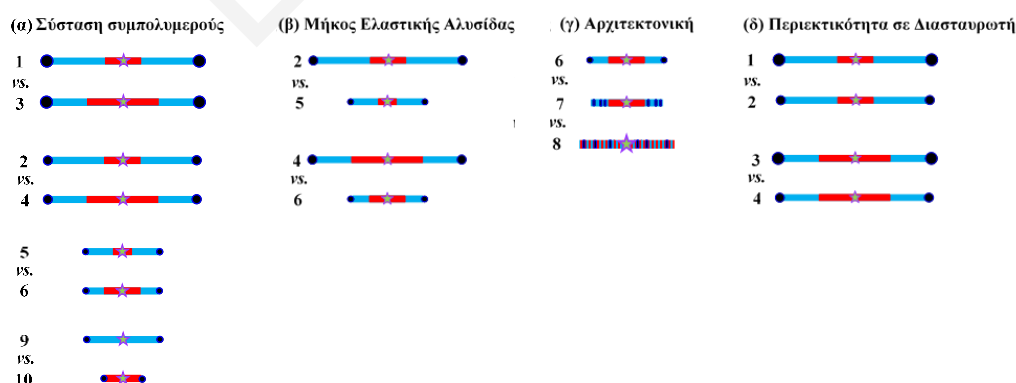
Στην παρούσα Εργασία συντέθηκαν έξι αμφιφιλικά διασυνδεδεμένα στα άκρα και δύο αμφιφιλικά τυχαία πρώτα πλέγματα, βασισμένα στα μονομερή HEA (υδρόφιλο μονομερές) και BuA (υδρόφοβο μονομερές) και δύο ομοπολυμερικά διασυνδεδεμένα στα άκρα πλέγματα, ένα του HEA και το άλλο του BuA. Η σύνθεση των πρώτων πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT. Στα οκτώ αυτά συντεθέντα αμφιφιλικά πλέγματα μεταβλήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού των γραμμικών προπομπών, ο οποίος πήρε τιμές 200 και 400, η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινήτη που πήρε τιμές 24 : 1, 12 : 1 και 6 : 1, καθώς και η σύσταση σε υδρόφιλο μονομερές που πήρε τιμές 50 και 75 mol%. Στον Πίνακα 3.7.1 παρουσιάζονται οι χημικές δομές όλων των πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν σε

αυτή την Εργασία καθώς επίσης και ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού, η σύσταση σε υδρόφιλο μονομερές HEA, η περιεκτικότητα του κάθε δικτύου σε διασταυρωτή, καθώς και σχηματική απεικόνιση της αλυσίδας με το διασταυρωτή να αναπαρίσταται στα άκρα της αλυσίδας ως σφαίρα η διάμετρος της οποίας αντιστοιχεί στον αριθμό μονάδων του διασταυρωτή που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πίνακας 3.7.1.** Χημικές δομές των πρώτων πλεγμάτων, δομικά χαρακτηριστικά τους (συνολικός βαθμός πολυμερισμού, περιεκτικότητα σε υδρόφιλο μονομερές και διασταυρωτή), και σχηματική αναπαράσταση των ελαστικών αλυσίδων του κάθε πλέγματος.

α/α	Χημική Δομή Πρώτου Πλέγματος	Συνολικός ΒΠ	HEA (mol%)	Μονάδες HexDA		Σχηματική Αναπαράσταση
				#	mol %	
1	H <sub>12</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-H <sub>12</sub>	400	75	24	6	
2	H <sub>6</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-H <sub>6</sub>	400	75	12	3	
3	H <sub>12</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>12</sub>	400	50	24	6	
4	H <sub>6</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>6</sub>	400	50	12	3	
5	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>75</sub> -b-BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub> -b-HEA <sub>75</sub> -b-H <sub>3</sub>	200	75	6	3	
6	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>50</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>50</sub> -b-H <sub>3</sub>	200	50	6	3	
7	(HEA <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub> )-b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-(HEA <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub> )	200	50	6	3	
8	(HEA <sub>50-co</sub> -BuA <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub> )-MS-(HEA <sub>50-co</sub> -BuA <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub> )	200	50	6	3	
9	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -MS-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>3</sub>	200	100	6	3	
10	H <sub>3</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-H <sub>3</sub>	100	0	6	6	

Τα πιο πάνω πλέγματα μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες, ανάλογα με τον παράγοντα που μεταβάλλεται-διερευνάται σε κάθε περίπτωση, ως ακολούθως: (α) τη σύσταση του (συμ)πολυμερούς, (β) το μήκος της ελαστικής αλυσίδας, (γ) την αρχιτεκτονική, και (δ) την περιεκτικότητα σε διασταυρωτή. Αυτή η κατηγοριοποίηση απεικονίζεται στο Σχήμα 3.7.6.



**Σχήμα 3.7.6.** Σχηματική αναπαράσταση των ελαστικών αλυσίδων των πρώτων πλεγμάτων, ομαδοποιημένων έτσι ώστε να αναδειχθεί η επίδραση (α) της σύστασης του συμπολυμερούς, (β) του μήκους της ελαστικής αλυσίδας (γ) της αρχιτεκτονικής, και (δ) της περιεκτικότητας σε διασταυρωτή.

### 3.7.1 Μοριακά Βάρη, Διασπορές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των Συμπολυμερικών Πρώτων Πλεγμάτων.

Στον Πίνακα 3.7.2 παρουσιάζονται οι χημικές δομές όλων των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων που συντέθηκαν σε αυτήν την Εργασία, καθώς επίσης και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού τους με φασματοσκοπία  $^1\text{H}$  NMR, και, όπου το επέτρεπε η διαλυτότητα σε THF (δηλαδή μόνο στο αρχικό ομοπολυμερές), και με χρωματογραφία GPC. Ο Πίνακας 3.7.2 δείχνει ότι τα  $M_n$  των γραμμικών ομοπολυμερών του BuA κυμαίνονταν από 7500 μέχρι και 26800  $\text{g mol}^{-1}$ , και βρίσκονταν σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές των μοριακών βαρών. Επίσης αυτά παρουσίαζαν μια μονοδιάσπαρτη κορυφή, με διασπορές μοριακών βαρών μικρότερες ή ίσες του 1.70. Όσον αφορά τις μετατροπές των μονομερών, οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν αρκετά υψηλές και κυμάνθηκαν από 88 μέχρι και 100% και για τα δύο μονομερή, υδρόφιλο HEA και υδρόφοβο BuA.

**Πίνακας 3.7.2.** Θεωρητικές χημικές δομές γραμμικών προπομπών των πρώτων πλεγμάτων, μετατροπές μονομερών σε πολυμερές, και πειραματικά και θεωρητικά μοριακά βάρη και συστάσεις των πιο πάνω γραμμικών αυτών (συμ)πολυμερών.

a/a	Θεωρητική Δομή Πολυμερούς	Μετατροπή Μονομερούς (mol%)		Περιεκτικότητα Πολυμερούς σε HEA (mol %)		Θεωρητικό MB <sup>γ</sup>	GPC		
		BuA	HEA	<sup>1</sup> H NMR	Θεωρητική		M <sub>p</sub>	M <sub>n</sub> <sup>δ</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub>	94	-	0	0	13107	17400	13000	1.64
	HEA <sub>150-b</sub> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50-b</sub> -HEA <sub>150</sub> <sup>α</sup>	-	100	75	75	48675	-	47800	-
2	BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub>	98	-	0	0	13619	16000	13700	1.56
	HEA <sub>150-b</sub> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50-b</sub> -HEA <sub>150</sub> <sup>α</sup>	-	100	80	75	48675	-	48500	-
3	BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub>	98	-	0	0	26163	25500	26800	1.65
	HEA <sub>100-b</sub> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100-b</sub> -HEA <sub>100</sub> <sup>α</sup>	-	100	57.5	50	49875	-	50000	-
4	BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub>	100	-	0	0	26675	24100	22000	1.70
	HEA <sub>100-b</sub> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100-b</sub> -HEA <sub>100</sub> <sup>α</sup>	-	100	58	50	49875	-	45200	-
5	BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub>	100	-	0	0	7475	9090	7500	1.45
	HEA <sub>75-b</sub> -BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25-b</sub> -HEA <sub>75</sub> <sup>α</sup>	-	88	85	75	24875	-	22812	-
6	BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub>	100	-	0	0	13875	18000	13000	1.52
	HEA <sub>50-b</sub> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50-b</sub> -HEA <sub>50</sub> <sup>α</sup>	-	93	56	50	25475	-	22878	-
7	BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub>	100	-	0	0	13875	17900	13000	1.51
8	(HEA <sub>50-co</sub> -BuA <sub>50</sub> )-MS-(HEA <sub>50-co</sub> -BuA <sub>50</sub> ) <sup>β</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
9	HEA <sub>100</sub> -MS-HEA <sub>100</sub>	-	100	100	100	11600	-	-	-
10	BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub>	88	-	0	0	12339	9940	12800	1.05

<sup>α</sup>Τα συμπολυμερή που περιείχαν μονάδες HEA ήταν αδιάλυτα στο THF, το φέροντα διαλύτη του GPC. Έτσι, τα μοριακά βάρη των συμπολυμερών αυτών υπολογίστηκαν με βάση το M<sub>n</sub> του ομοπολυμερούς του BuA, όπως αυτό προσδιορίστηκε με GPC, και τη σύσταση του συμπολυμερούς, όπως αυτή προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H NMR. Ο υπολογισμός δίνεται στην υποσημείωση δ παρακάτω.

<sup>β</sup>Η αρχιτεκτονική του δεν επέτρεπε χαρακτηρισμό σε διάλυμα.

<sup>γ</sup>Το θεωρητικό μοριακό βάρος των ομοπολυμερών του BuA υπολογίστηκε ως:  $MB^{\text{θεωρητικό}}(\text{polyBuA}) = MB_{\text{MS}} + MB_{\text{BuA}} \times BΠ_{\text{BuA}} \times \text{Μετατροπή Μονομερούς BuA σε πολυμερές}$ , ενώ το θεωρητικό μοριακό βάρος των αδρομερών (συμ)πολυμερών υπολογίστηκε ως  $MB^{\text{θεωρητικό}}(\text{polyHEA-}b\text{-polyBuA-}b\text{-polyHEA}) = MB^{\text{θεωρητικό}}(\text{polyBuA}) + MB_{\text{HEA}} \times BΠ_{\text{HEA}}^{\text{θεωρητικό}} \times \text{Μετατροπή Μονομερούς HEA σε πολυμερές}$ .

<sup>δ</sup>Το «πειραματικό» (με GPC) μοριακό βάρος των αδρομερών συμπολυμερών HEA-BuA-HEA υπολογίστηκε ως:  $M_n^{\text{GPC}}(\text{polyHEA-}b\text{-polyBuA-}b\text{-polyHEA}) = M_n^{\text{GPC}}(\text{polyBuA}) + MB_{\text{HEA}} \times BΠ_{\text{HEA}}^{\text{θεωρητικό}} \times \text{Μετατροπή Μονομερούς HEA σε πολυμερές}$ .

### 3.7.2 Μη-ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα (Extractables)

Η μη-ενσωματωθείσα στα πρώτα πολυμερική μάζα πλέγματα χαρακτηρίστηκε ως προς το ποσοστό της και ως προς τη σύσταση της, ενώ χαρακτηρισμός του μοριακού της βάρους με χρωματογραφία GPC δεν ήταν εφικτή λόγω προβλημάτων διαλυτότητας. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον πιο πάνω χαρακτηρισμό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.3. Το ποσοστό των extractables ήταν σχετικά χαμηλό και κυμαινόταν από 3.5 μέχρι και 12 wt%, πράγμα που φανερώνει την ενσωμάτωση των γραμμικών προπομπών σε ικανοποιητικό βαθμό στα πλέγματα. Το μεγαλύτερο ποσοστό extractables ήταν αυτό που προσδιορίστηκε για το Πλέγμα 2, που έχει μεγάλο βαθμό πολυμερισμού (συνολικός ΒΠ=400) και μικρή σχετικά περιεκτικότητα διασταυρωτή (12 : 1), και αυτό διότι οι αλυσίδες στο πλέγμα αυτό είναι πολύ μεγάλες με αποτέλεσμα ο διασταυρωτής να μην επαρκεί για την αποτελεσματική ένταξη όλων των αλυσίδων στο πλέγμα. Το χαμηλότερο ποσοστό προσδιορίστηκε για το Πλέγμα 8, με δομή H<sub>3</sub>-*co*-HEA<sub>50</sub>-*co*-BuA<sub>50</sub>-*co*-MS-*co*-BuA<sub>50</sub>-*co*-HEA<sub>50</sub>-*co*-H<sub>3</sub> στο οποίο ο διασταυρωτής συνδέει πιο αποτελεσματικά τα συστατικά του πλέγματος αφού συμπολυμερίστηκε τυχαία με τα δύο μονομερή.

**Πίνακας 3.7.3.** Ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας (extractables) στα πρώτα πλέγματα.

<i>a/a</i>	Δομή Πολυμερών	Extractables (wt%)
<b>1</b>	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	7.90
<b>2</b>	H <sub>6</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -H <sub>6</sub>	12.1
<b>3</b>	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	6.80
<b>4</b>	H <sub>6</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>6</sub>	10.3
<b>5</b>	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	6.20
<b>6</b>	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>50</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>50</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	5.21
<b>7</b>	(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )- <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )	4.00
<b>8</b>	(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -BuA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )-MS-(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -BuA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )	3.56
<b>9</b>	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> -MS-HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	5.11
<b>10</b>	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	6.26

### 3.7.3 Βαθμοί Διόγκωσης

#### 3.7.3.1 Βαθμοί Διόγκωσης των Πρώτων Πλεγμάτων σε Διάφορους Διαλύτες

Όλα τα συμπολυμερικά πρώτα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το βαθμό διόγκωσής τους σε διάφορους διαλύτες, και, πιο συγκεκριμένα, σε νερό, *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, ακετονιτρίλιο, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διοξάνιο και τολουόλιο, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.4.

**Πίνακας 3.7.4.** Βαθμοί διόγκωσης όλων των πρώτων πλεγμάτων σε νερό, *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, ακετονιτρίλιο, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διοξάνιο και τολουόλιο.

a/a	Δομή Πολυμερών <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O	DMF	ACN	ACT	THF	DXN	TOL
1	H <sub>12-b</sub> -H <sub>150-b</sub> -B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50-b</sub> -H <sub>150-b</sub> -H <sub>12</sub>	4.21 ± 0.02	8.3 ± 0.2	2.11 ± 0.05	4.9 ± 0.1	2.90 ± 0.07	2.40 ± 0.12	3.11 ± 0.06
2	H <sub>6-b</sub> -H <sub>150-b</sub> -B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50-b</sub> -H <sub>150-b</sub> -H <sub>6</sub>	8.6 ± 0.3	21.5 ± 0.3	2.01 ± 0.08	7.6 ± 0.2	4.01 ± 0.07	6.11 ± 0.07	1.91 ± 0.09
3	H <sub>12-b</sub> -H <sub>100-b</sub> -B <sub>100</sub> -MS-B <sub>100-b</sub> -H <sub>100-b</sub> -H <sub>12</sub>	3.51 ± 0.03	12.9 ± 0.3	4.90 ± 0.11	4.5 ± 0.2	4.51 ± 0.17	5.6 ± 0.2	4.61 ± 0.18
4	H <sub>6-b</sub> -H <sub>100-b</sub> -B <sub>100</sub> -MS-B <sub>100-b</sub> -H <sub>100-b</sub> -H <sub>6</sub>	5.2 ± 0.3	20.01 ± 0.11	4.61 ± 0.09	11.31 ± 0.12	6.91 ± 0.14	7.7 ± 0.3	3.60 ± 0.11
5	H <sub>3-b</sub> -H <sub>75-b</sub> -B <sub>25</sub> -MS-B <sub>25-b</sub> -H <sub>75-b</sub> -H <sub>3</sub>	6.20 ± 0.12	10.6 ± 0.3	2.30 ± 0.05	3.41 ± 0.11	4.10 ± 0.15	6.21 ± 0.16	2.72 ± 0.09
6	H <sub>3-b</sub> -H <sub>50-b</sub> -B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50-b</sub> -H <sub>50-b</sub> -H <sub>3</sub>	2.10 ± 0.11	18.2 ± 0.5	4.10 ± 0.19	5.0 ± 0.3	7.8 ± 0.3	7.4 ± 0.3	4.4 ± 0.2
7	(H <sub>3-co</sub> -H <sub>50</sub> )-B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50</sub> -(H <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub> )	2.01 ± 0.12	7.1 ± 0.4	2.71 ± 0.11	3.81 ± 0.12	5.4 ± 0.2	10.7 ± 0.4	3.12 ± 0.16
8	H <sub>3-co</sub> -H <sub>50-co</sub> -B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50-co</sub> -H <sub>50-co</sub> -H <sub>3</sub>	1.21 ± 0.07	6.8 ± 0.2	3.42 ± 0.13	4.12 ± 0.15	5.02 ± 0.12	8.2 ± 0.3	5.71 ± 0.17
9	H <sub>3-b</sub> -H <sub>100</sub> -MS-H <sub>100-b</sub> -H <sub>3</sub>	5.01 ± 0.11	19.3 ± 0.3	3.7 ± 0.2	4.5 ± 0.2	3.01 ± 0.15	3.7 ± 0.3	2.50 ± 0.12
10	H <sub>3-b</sub> -B <sub>50</sub> -MS-B <sub>50-b</sub> -H <sub>3</sub>	2.40 ± 0.10	17.6 ± 0.3	3.61 ± 0.12	14.9 ± 0.3	20.0 ± 0.3	10.9 ± 0.3	17.11 ± 0.17

<sup>a</sup>Τα γράμματα H και B είναι περαιτέρω συντομογραφίες για τις μονάδες του HEA και BuA αντίστοιχα.

Εξετάζοντας αρχικά τους βαθμούς διόγκωσης των δύο ομοπολυμερικών πλεγμάτων (9) και (10) στους διάφορους διαλύτες μπορεί να διαπιστωθεί η συμβατότητα ή μη του κάθε ομοπολυμερούς με τον κάθε διαλύτη. Συμβατός διαλύτης στην προκειμένη περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί κάθε διαλύτης στον οποίο ο βαθμός διόγκωσης του ομοπολυμερικού πλέγματος ήταν πάνω από πέντε, και μη συμβατός διαλύτης αυτός στον οποίο ο βαθμός διόγκωσης του ομοπολυμερικού πλέγματος ήταν κάτω από πέντε (βλέπετε Πίνακα 3.7.5). Με βάση τα πιο πάνω, για το ομοπολυμερικό πλέγμα του BuA συμβατοί διαλύτες είναι η ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο, το 1,4-διοξάνιο, το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο και το τολουόλιο, ενώ για το ομοπολυμερικό πλέγμα του HEA το νερό και το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο. Από την άλλη, μη διαλύτης και για τα δύο ομοπολυμερικά πλέγματα είναι το ακετονιτρίλιο, μη διαλύτης μόνο για το ομοπολυμερικό πλέγμα του BuA είναι το νερό, και μη διαλύτες μόνο για το ομοπολυμερικό πλέγμα του HEA είναι η ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο. Επομένως, αναμένεται για τα συμπολυμερικά πλέγματα του BuA-HEA το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο να είναι μη εκλεκτικός διαλύτης, το ακετονιτρίλιο μη διαλύτης και για τα δύο, και το νερό, η ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο εκλεκτικοί διαλύτες.

**Πίνακας 3.7.5.** Συμβατότητα κάθε ομοπολυμερούς με τον κάθε διαλύτη.

	H <sub>2</sub> O	DMF	ACN	ACT	THF	DXN	TOL
<b>polyHEA</b>	√	√	×	×	×	×	×
<b>polyBuA</b>	×	√	×	√	√	√	√

Οι βαθμοί διόγκωσης όλων των αδρομερικών συμπολυμερών πλεγμάτων σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο ήταν μεγαλύτεροι από οποιοδήποτε άλλο διαλύτη, αφού το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο είναι μη εκλεκτικός διαλύτης για τις μονάδες των δύο μονομερών HEA και BuA. Αντίθετα, οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διοξάνιο και τολουόλιο ήταν κατά πολύ μικρότεροι από αυτούς σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο. Αυτό συμβαίνει διότι η ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο είναι εκλεκτικοί διαλύτες για τις επαναλαμβανόμενες μονάδες του BuA, ενώ το νερό είναι εκλεκτικός διαλύτης για τις επαναλαμβανόμενες μονάδες του HEA. Αρκετά χαμηλοί ήταν και οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων στο ακετονιτρίλιο, και αυτό διότι το ακετονιτρίλιο αποτελεί μη-διαλύτη και για τα δύο είδη μονάδων των μονομερών (μη εκλεκτικός μη διαλύτης).

Συγκρίνοντας τους βαθμούς διόγκωσης των δύο ομοπολυμερικών πλεγμάτων σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο μπορεί να διαπιστώσει κανείς μια ελαφριά προτίμηση του διαλύτη στις μονάδες του μονομερούς BuA από ό,τι στο μονομερές HEA.

Οι βαθμοί διόγκωσης των συμπολυμερικών πλεγμάτων σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο φαίνεται να επηρεάζονται ανάλογα με τον παράγοντα που μεταβάλλεται σε κάθε κατηγορία πλεγμάτων ως ακολούθως. Αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου μονομερούς BuA στο πλέγμα (σύγκριση (1) με (3), και (5) με (6)) οδηγεί σε αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο. Αύξηση του μήκους της ελαστικής αλυσίδας του πλέγματος (σύγκριση (2) με (5), και (4) με (6)) οδηγεί σε αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο. Επιπλέον, με αύξηση της πυκνότητας διασταύρωσης (σύγκριση (1) με (2) και (3) με (4)) οδηγούμαστε σε μείωση των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων. Τέλος, σε όσο πιο τυχαίες δομές οδεύουμε (από πλέγμα (6) προς (7) και από (7) προς (8)), τόσο πιο μικρούς βαθμούς διόγκωσης παρατηρούμε σε *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο.

Συγκρίνοντας τώρα τους βαθμούς διόγκωσης των συμπολυμερικών πλεγμάτων με σταθερή γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή αλλά διαφορετική σύσταση σε μονομερή δηλαδή των πλεγμάτων (1) με (3), (2) με (4), και (5) με (6), στους διαλύτες που είναι εκλεκτικοί για το polyBuA, δηλαδή σε ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, 1,4-διοξάνιο και τολουόλιο, παρατηρείται αύξηση στις περιπτώσεις των πλεγμάτων που το ποσοστό του υδρόφοβου μονομερούς BuA είναι μεγαλύτερο, όπως και ήταν αναμενόμενο. Αντίθετα, στο νερό, που είναι εκλεκτικός



διαλύτης για τις μονάδες του HEA (και κακός διαλύτης για τις υδρόφοβες μονάδες του BuA) οι βαθμοί διόγκωσης αυξάνονται με αύξηση του ποσοστού του υδρόφιλου μονομερούς HEA (σύγκριση (1) με (3), (2) με (4), και (5) με (6)).

Στις περιπτώσεις των πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική τους, παρατηρείται ότι οι βαθμοί διόγκωσής τους σε τετραϋδροφουράνιο και νερό μειώνονται όσο προχωράμε σε πιο τυχαίες δομές (από πλέγμα (6) προς (7) και από (7) προς (8)). Αυτό δείχνει ότι πιο τυχαία κατανομή των μονάδων HexDA οδηγεί στο σχηματισμό πλέγματος με πιο συμπαγή δομή.

Τέλος, στις περιπτώσεις των πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινήτη, δηλαδή τα πλέγματα (1) vs (2) και (3) vs (4), παρατηρείται μείωση στους βαθμούς διόγκωσής τους σε νερό, *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο και 1,4-διοξάνιο με την αύξηση του ποσοστού διασταύρωσης. Αυτό συμβαίνει διότι με αύξηση της ποσότητας του διασταυρωτή έχουμε σχηματισμό πιο συμπαγούς πλέγματος.

### 3.7.3.2 Βαθμοί Διόγκωσης των «Διπλών» Πλεγμάτων σε Νερό

Όλα τα «διπλά» πλέγματα που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε καθαρό νερό, και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 3.7.6, όπου παρουσιάζονται επίσης και οι βαθμοί διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων σε καθαρό νερό για λόγους σύγκρισης.

**Πίνακας 3.7.6.** Βαθμοί διόγκωσης των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε καθαρό νερό.

α/α	Δομή Πολυμερών	ΒΛ σε H <sub>2</sub> O	
		ΠΠ	ΔΠ
1	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	4.21 ± 0.02	7.9 ± 0.3
2	H <sub>6</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -H <sub>6</sub>	8.6 ± 0.3	12.1 ± 0.3
3	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	3.51 ± 0.03	6.80 ± 0.17
4	H <sub>6</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>6</sub>	5.2 ± 0.3	10.3 ± 0.3
5	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	6.20 ± 0.12	6.2 ± 0.2
6	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>50</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>50</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	2.10 ± 0.11	5.21 ± 0.13
7	(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )- <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )	2.01 ± 0.12	4.00 ± 0.09
8	(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -BuA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )-MS-(HEA <sub>50</sub> - <i>co</i> -BuA <sub>50</sub> - <i>co</i> -H <sub>3</sub> )	1.21 ± 0.07	3.56 ± 0.13
9	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> -MS-HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	5.01 ± 0.11	5.1 ± 0.2
10	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	2.40 ± 0.10	6.26 ± 0.11

Ο Πίνακας 3.7.6 δείχνει ότι οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων ήταν, στις πλείστες των περιπτώσεων, υψηλότεροι από αυτούς των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, οι τιμές αυτές για τα «διπλά» πλέγματα έφθασαν να είναι

από δύο μέχρι και τρεις φορές μεγαλύτερες από τις τιμές των πρώτων. Οι υψηλότεροι αυτοί βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων πλεγμάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα οφείλονται στην αύξηση της υδροφιλικότητας των πλεγμάτων αυτών μετά την ένταξη του δεύτερου δικτύου polyAAm.

Από τον πίνακα αυτό παρατηρήθηκε, πρώτον, ότι οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς τη σύστασή τους αυξάνονται με αύξηση του ποσοστού του υδρόφιλου HEA (σύγκριση (1) με (3), (2) με (4), και (5) με (6)), πράγμα αναμενόμενο. Δεύτερον, οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς το μήκος της ελαστικής αλυσίδας του πρώτου δικτύου αυξάνονται με αύξηση του μήκους της ελαστικής αλυσίδας, αφού το μήκος της υδρόφιλης αλυσίδας αυξάνεται (σύγκριση (2) με (5), και (4) με (6)). Οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών» πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική τους μειώνονται όσο οδεύουμε προς πιο τυχαίες, και, επομένως, πιο συμπαγείς δομές. Τέλος, οι βαθμοί διόγκωσης των «διπλών πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή μειώνονται με αύξηση της αναλογίας αυτής, εξαιτίας της πιο συμπαγούς δομής του πρώτου δικτύου ((1) με (2), και (3) με (4)).

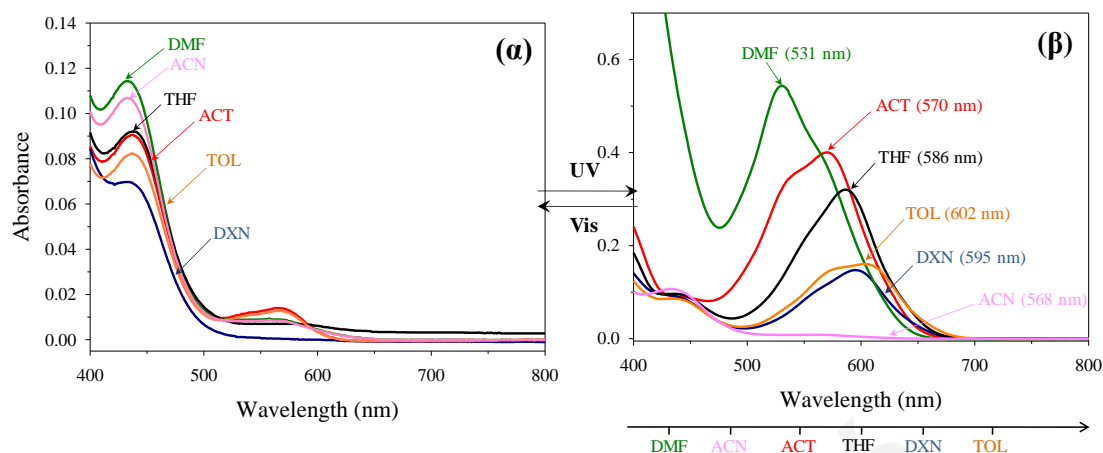
#### 3.7.4 Μετρήσεις Απορρόφησης του Διδραστικού Εκκινητή του Σπιροπυρανίου

Το Σχήμα 3.7.7 δείχνει τις φωτογραφίες των διαλυμάτων του μορίου του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου συγκέντρωσης 0.5% που λήφθηκαν πριν και μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία, στους έξι οργανικούς διαλύτες στους οποίους χαρακτηρίστηκαν προηγουμένως οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων: το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, το ακετονιτρίλιο, την ακετόνη, το τετραϋδροφουράνιο, το 1,4-διοξάνιο και το τολουόλιο (ο εκκινητής αυτός είναι αδιάλυτος στο νερό). Και τα έξι δείγματα του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου είναι άγχρωμα πριν την ακτινοβόλησή τους με υπεριώδη ακτινοβολία, ενώ μετά την ακτινοβόλησή τους με υπεριώδη ακτινοβολία αποκτούν χρώμα (από κόκκινο, μωβ μέχρι και μπλε, ανάλογα με το διαλύτη). Τέλος, μετά την έκθεσή τους σε ορατή ακτινοβολία, όλα τα δείγματα γίνονται ξανά άχρωμα.



**Σχήμα 3.7.7.** Δείγματα συγκέντρωσης 0.5% MS στους έξι οργανικούς διαλύτες πριν και μετά την ακτινοβολήση με UV.

Ακολουθώντας, λήφθηκαν τα φάσματα υπεριώδους – ορατού των έξι πιο πάνω διαλυμάτων του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου, τόσο πριν όσο και μετά την ακτινοβολήση τους με υπεριώδη ακτινοβολία. Τα φάσματα αυτά δίνονται στο Σχήμα 3.7.8. Στην αρχική κατάσταση, πριν την ακτινοβολήση με υπεριώδες, η απορρόφηση για  $\lambda > 400$  nm είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αμελητέα, κάτι το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία και με τα άχρωμα διαλύματα του Σχήματος 3.7.7 πριν την ακτινοβολήση. Μετά την ακτινοβολήση, όμως, το χρωμοφόρο απορροφά ενέργεια, με αποτέλεσμα ο κλειστός δακτύλιος του σπιροπυρανίου να διανοίγεται, μετατρέπόμενος σε μεροκυανίνη η οποία παρουσιάζει κορυφή στο ορατό με σημαντική απορρόφηση. Η θέση αυτή της κορυφής εξαρτάται από την πολικότητα του διαλύτη, και ονομάζεται σολβατοχρωμισμός (solvatochromism). Σολβατοχρωμισμός ορίζεται η αλλαγή του χρώματος μιας χημικής ένωσης ως αποτέλεσμα της εξάρτησης των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής της από την πολικότητα του διαλύτη.<sup>[68]</sup> Στα δείγματα της Εργασίας αυτής σημειώθηκε αρνητικός σολβατοχρωμισμός, δηλαδή μετατόπιση της κορυφής απορρόφησης σε υψηλότερα μήκη κύματος με αύξηση της πολικότητας του διαλύτη. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μετατόπιση της κορυφής του MS από τα 568 nm στο ακετονιτρίλιο στα 602 nm στο τολουόλιο.



**Σχήμα 3.7.8.** Φάσματα απορρόφησης δειγμάτων 0.5% MS σε διάφορους διαλύτες (α) πριν και (β) μετά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία.

Η σειρά μετατόπισης των κορυφών των πέντε διαλυτών (TOL, DXN, THF, ACT, ACN) στα φάσματα του Σχήματος 3.7.8 έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τη σειρά πολικότητας που προτείνεται από το Reichardt, και φαίνεται στον Πίνακα 3.7.7.<sup>[69]</sup> Εξαιρέση αποτελεί το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, στο οποίο η κορυφή απορρόφησης εμφανίζεται στο χαμηλότερο μήκος κύματος, τα 531 nm, ενώ παρουσιάζει τη δεύτερη υψηλότερη, και όχι την υψηλότερη, πολικότητα. Ο λόγος γι' αυτό είναι ότι το *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο σταθεροποιεί θερμοδυναμικά, σύμφωνα με βιβλιογραφικές αναφορές, το αμφοτερικό ισομερές της μεροκυανίνης, έτσι η ενέργεια που απαιτείται για επιστροφή από την MC στην SP μορφή είναι μεγαλύτερη από ό,τι στο ακετονιτρίλιο.<sup>[70]</sup>

**Πίνακας 3.7.7.** Πολικότητα των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις απορρόφησης του μορίου του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου με βάση τις τιμές  $E_T^N$  και τιμές απορρόφησης σε κάθε διαλύτη.

Διαλύτης	$E_T^N$	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>DMF</b>	0.386	531
<b>ACN</b>	0.460	568
<b>ACT</b>	0.355	570
<b>THF</b>	0.207	586
<b>DXN</b>	0.164	595
<b>TOL</b>	0.099	602

$E_T^N$  : Κανονικοποιημένη τιμή της προτεινόμενης από το Reichardt εμπειρικής παραμέτρου  $E_T$  για το χαρακτήρα της πολικότητας των διαλυτών.<sup>[58]</sup>

### 3.7.5 Μελέτη Φωτοαποκρισιμότητας των Πρώτων και των «Διπλών» Πλεγμάτων

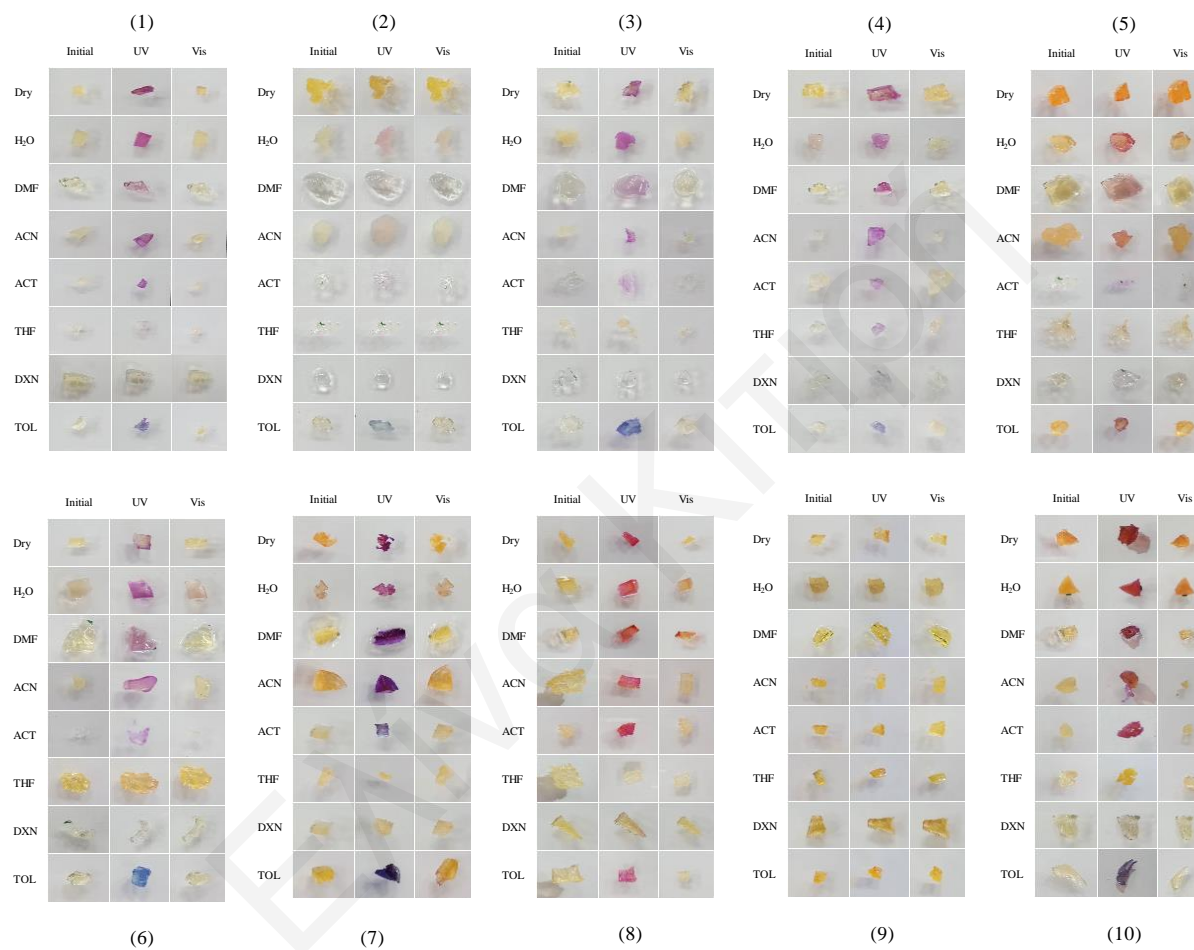
Ακολούθησε μελέτη της φωτοαποκρισιμότητας των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων με το κατάλοιπο του μακροσπιροπυρανίου με πειράματα ακτινοβόλησής τους με υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία (UV και Vis). Το Σχήμα 3.7.9 δείχνει φωτογραφίες των πρώτων πλεγμάτων που λήφθηκαν πριν και μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδη ακτινοβολία (στήλη 1 και 2) καθώς και μετά την ακτινοβόληση με ορατή ακτινοβολία (στήλη 3).

Από τα δύο ομοπολυμερικά πλέγματα που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή, Πλέγματα (9) και (10), μόνο το Πλέγμα (10) παρουσιάζει φωτοαποκρισιμότητα. Αυτό είναι το ομοπολυμερικό πλέγμα του BuA. Αυτό δείχνει ότι το τοπικό περιβάλλον του σπιροπυρανίου διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ή όχι του φωτοαποκρίσιμου χαρακτήρα στα πλέγματα. Το ομοπολυμερικό πλέγμα του HEA δεν εμφανίζει φωτοαποκρισιμότητα στους διάφορους διαλύτες, ίσως λόγω της διάνοιξης του δακτυλίου του σπιροπυρανίου, και της παραμονής του ίσως σε αυτή τη μορφή.<sup>[70,71]</sup> Γνωρίζοντας λοιπόν το πώς συμπεριφέρονται τα δύο πολυμερή ξεχωριστά, κατά την ακτινοβόληση τους με υπεριώδη και ορατή ακτινοβολία, μπορούμε τώρα να ερμηνεύσουμε τα αποτελέσματα των υπολοίπων συμπολυμερικών πλεγμάτων. Από τα οκτώ συμπολυμερικά πρώτα πλέγματα που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή, έντονη χρωματική αλλαγή μετά την ακτινοβόλησή τους με υπεριώδη ακτινοβολία στο νερό, *N,N*-διμεθυλοφορμαμίδιο, ακετονιτρίλιο, ακετόνη και τολουόλιο παρουσίασαν τα πλέγματα που ήταν φτωχότερα στο υδρόφιλο HEA δηλαδή τα (3)  $H_{12}-b-HEA_{100}-b-BuA_{100}-MS-BuA_{100}-b-HEA_{100}-b-H_{12}$ , (4)  $H_6-b-HEA_{100}-b-BuA_{100}-MS-BuA_{100}-b-HEA_{100}-b-H_6$ , (6)  $H_3-b-HEA_{50}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{50}-b-H_3$ , (7)  $(HEA_{50}-co-H_3)-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-(HEA_{50}-co-H_3)$  και (8)  $(HEA_{50}-co-BuA_{50}-co-H_3)-MS-(HEA_{50}-co-BuA_{50}-co-H_3)$ . Τα συμπολυμερικά Πλέγματα (2)  $H_6-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_6$  και (5)  $H_3-b-HEA_{75}-b-BuA_{25}-MS-BuA_{25}-b-HEA_{75}-b-H_3$ , παρουσίασαν μικρή μόνο χρωματική αλλαγή αφού ήταν πλουσιότερα στο υδρόφιλο HEA. Εξαιρέση αποτέλεσε το συμπολυμερικό Πλέγμα (1)  $H_{12}-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_{12}$ , το οποίο, παρόλο που ήταν πλούσιο και αυτό στο HEA, εντούτοις έντονη χρωματική αλλαγή. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη περιεκτικότητα αυτού του δείγματος σε υδρόφοβο διασταυρωτή HexDA.

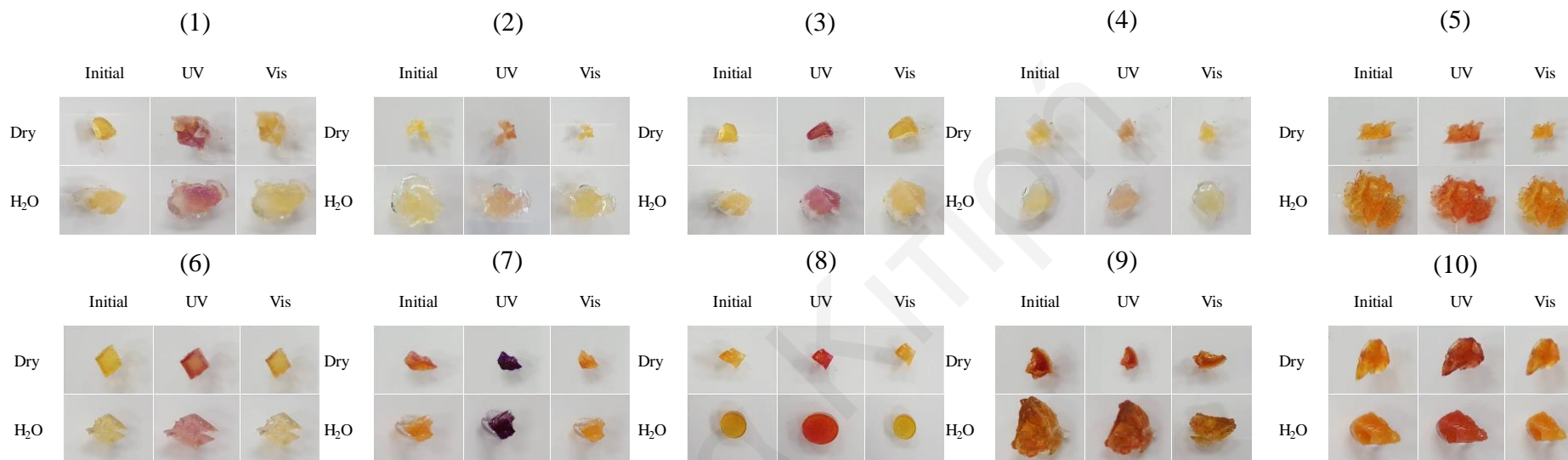
Καμία χρωματική αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στους διαλύτες τετραϋδροφουράνιο και 1,4-διοξάνιο για όλα τα πλέγματα. Τέλος, τα αποτελέσματα της μελέτης των φωτοαποκρίσιμων ιδιοτήτων των πλεγμάτων φαίνεται να συμφωνούν, με εξαίρεση το 1,4-διοξάνιο και το τετραϋδροφουράνιο, με αυτά του μορίου του διδραστικού εκκινητή του σπιροπυρανίου (Σχήμα 3.7.7), αφού και σε αυτά σημειώνεται υποχρωμική μετατόπιση, δηλαδή μετατόπιση προς το κυανούν-μπλε με μείωση της πολικότητας του διαλύτη.

Στο Σχήμα 3.7.10, παρουσιάζονται οι φωτογραφίες των «διπλών» πλεγμάτων που λήφθηκαν πριν και μετά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία (στήλη 1 και 2) καθώς και μετά την ακτινοβολία με ορατή ακτινοβολία σε νερό (στήλη 3). Καμία χρωματική αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στην περίπτωση του «διπλού» Πλέγματος (9), όπως και ήταν αναμενόμενο (αφού ούτε το αντίστοιχο πρώτο πλέγμα παρουσιάζει χρωματική αλλαγή). Χρωματική αλλαγή σημειώθηκε για όλα τα «διπλά» πλέγματα, με τα «διπλά» όμως πλέγματα (2)  $H_6-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_6$  και (5)  $H_3-b-HEA_{75}-b-BuA_{25}-MS-BuA_{25}-b-HEA_{75}-b-H_3$  να εξακολουθούν να εμφανίζουν ένα λιγότερο έντονο φωτοαποκρίσιμο χαρακτήρα, όπως τα αντίστοιχα τους πρώτα. Μικρή χρωματική αλλαγή σημειώθηκε και στο «διπλό» πλέγμα (4)  $H_6-b-HEA_{100}-b-BuA_{100}-MS-BuA_{100}-b-HEA_{100}-b-H_6$ . Ένταξη επομένως του δεύτερου δικτύου στη δομή των πιο πάνω «διπλών» πλεγμάτων οδηγεί στην εξασθένηση του χρώματος των δικτύων, πράγμα που μπορεί να αποδοθεί στο υψηλό κλάσμα μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο στα δίκτυα αυτά.

Τέλος, τα «διπλά» πλέγματα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά, χρώμα και ένταση χρώματος δικτύου, μετά την ακτινοβολία τους με υπεριώδη ακτινοβολία στο νερό και στην ξηρή φάση, όπως τα αντίστοιχα τους πρώτα.



**Σχήμα 3.7.9.** Φωτογραφίες των πρώτων πλεγμάτων με κατάλοιπο macrospiropyran πριν την ακτινοβόληση με υπεριώδες (initial), μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδες (UV), και μετά την ακτινοβόληση με ορατό (Vis).



**Σχήμα 3.7.10.** Φωτογραφίες των «διπλών» πλεγμάτων με κατάλοιπο *Macrospirogyra* πριν την ακτινοβόληση με υπεριώδες (initial), μετά την ακτινοβόληση με υπεριώδες (UV), και μετά την ακτινοβόληση με ορατό (Vis).



### 3.7.6 Μελέτη Δομής Πρώτων Πλεγμάτων με SANS

Οι μεσοσκοπικές δομές τριών εκ των έξι αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων και ενός εκ των δύο ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή μελετήθηκαν με χρήση SANS. Στο Σχήμα 3.7.11 παρουσιάζονται τα προφίλ SANS (ένταση σκέδασης,  $I$ , vs. κυματικό άνυσμα σκέδασης,  $q$ ) των τεσσάρων αυτών πρώτων πλεγμάτων της οικογένειας αυτής σε D<sub>2</sub>O σε pH ~7. Ο Πίνακας 3.7.8 παρουσιάζει την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης,  $d$ , η οποία προσδιορίστηκε από τη θέση του μεγίστου της κορυφής συσχέτισης,  $q_{\max}$ , ως  $2\pi/q_{\max}$  καθώς επίσης και τις ακτίνες των υδρόφοβων πυρήνων BuA,  $R$ , οι οποίες υπολογίστηκαν με χρήση της τιμής  $d$  και του κλάσματος όγκου  $\Phi$  των υδρόφοβων πυρήνων του πλέγματος, τα οποία επίσης φαίνονται στον πίνακα.

**Πίνακας 3.7.8.** Αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης, τιμή  $q$  στο μέγιστο της κορυφής της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, και κλάσμα όγκου και ακτίνες υδρόφοβων πυρήνων στα πρώτα πλέγματα.

$a/a$	Δομή Πλέγματος	$q_{\max}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$d^a$ ( $\text{nm}$ )	$\Phi^b$	$R^c$ ( $\text{nm}$ )
1	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>150</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	0.13	47.2	0.06	11.2
3	H <sub>12</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>12</sub>	-	-	-	-
5	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>75</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	0.25	25.4	0.05	5.7
9	H <sub>3</sub> - <i>b</i> -HEA <sub>100</sub> MS-HEA <sub>100</sub> - <i>b</i> -H <sub>3</sub>	0.29	21.6	-	-

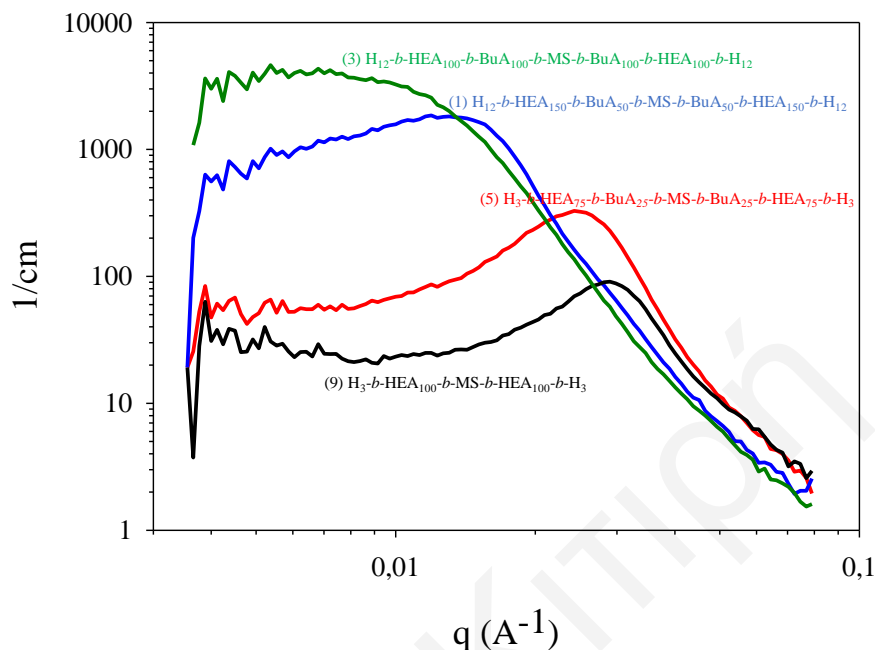
<sup>a</sup> Υπολογίστηκε ως:  $d = 2\pi/q_{\max}$ .

<sup>b</sup> Υπολογίστηκε από τη σύσταση των συμπολυμερικών πλεγμάτων και το βαθμό διόγκωσης στο νερό.

<sup>c</sup> Υπολογίστηκε ως:  $R = d \times [(3 \times \Phi) / (4 \times \pi)]^{1/3}$ , με την υπόθεση ενός απλού κυβικού πλέγματος.

Τα προφίλ SANS των δύο εκ των τριών αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων παρουσίασαν ευδιάκριτες κορυφές, οι οποίες δηλώνουν την υψηλή αυτο-οργάνωση στα πλέγματα αυτά, και, πιο συγκεκριμένα, την καλώς-ορισμένη απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών τους. Η εσωτερική αυτή αυτο-οργάνωση γίνεται μεγαλύτερη, όπως φαίνεται και από την ένταση της κορυφής στα προφίλ SANS, στο πρώτο πλέγμα (5). Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης ήταν 47.2 nm για το πρώτο πλέγμα (1) και 25.4 nm για το πρώτο πλέγμα (5), με τη μεγαλύτερη απόσταση να αντιστοιχεί στο πλέγμα (1) που έχει το μεγαλύτερο μήκος ελαστικών αλυσίδων. Ακολούθως, υπολογίστηκαν οι ακτίνες των υδρόφοβων πυρήνων BuA,  $R$ , και για τα δύο αυτά πλέγματα, με το πρώτο πλέγμα (1) να έχει  $R$  ίσο με 11.2 nm και το πλέγμα (5)  $R$  ίσο με 5.7 nm. Οι τιμές αυτές των ακτινών φαίνεται να καθορίζονται κυρίως από το μήκος των υδρόφοβων τμημάτων. Τέλος, η παρουσία έντονης κορυφής στο προφίλ SANS του

ομοπολυμερικού πλέγματος του HEA, αποδόθηκε στη σκέδαση από τους υδρόφοβους πυρήνες του διασταυρωτή HexDA.



**Σχήμα 3.7.11.** Προφίλ SANS σε D<sub>2</sub>O των τριών εκ των έξι αμφιφιλικών πρώτων πλεγμάτων και ενός εκ των δύο ομοπολυμερικών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή.

### 3.7.7 Μηχανικές Ιδιότητες των Πρώτων και «Διπλών» Πλεγμάτων

Οι κύριες μηχανικές ιδιότητες όλων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων, και, συγκεκριμένα η τάση θραύσης, η παραμόρφωση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας, προσδιορίστηκαν με την εκπόνηση πειραμάτων συμπίεσης. Τα πειράματα αυτά διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου (~25 °C) και με ρυθμό συμπίεσης 0.05 mm min<sup>-1</sup>. Ο Πίνακας 3.7.9 παραθέτει αναλυτικά τις τιμές που εξήχθησαν από τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης όλων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων της οικογένειας αυτής, καθώς και τον παράγοντα ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων.

**Πίνακας 3.7.9.** Τάση θραύσης, παραμόρφωση θραύσης και μέτρο ελαστικότητας όλων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων σε συμπίεση, καθώς και οι τρεις παράγοντες ενίσχυσης.

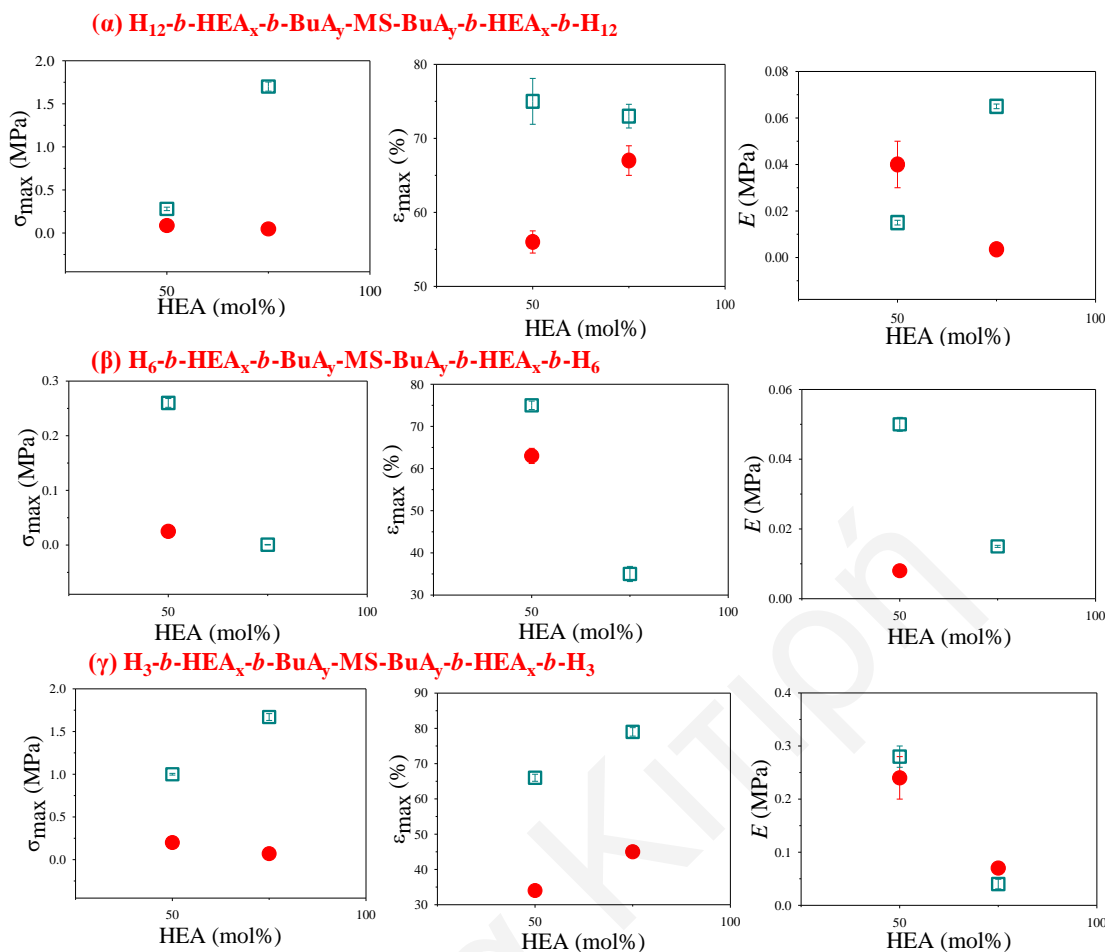
α/α	Δομή Πρώτου Πλέγματος	$\sigma_{max}$ (MPa)			$\epsilon_{max}$ (%)			$E$ (MPa)		
		ΠΠ	ΔΠ	Π.Ε	ΠΠ	ΔΠ	Π.Ε	ΠΠ	ΔΠ	Π.Ε
1	H <sub>12</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-H <sub>12</sub>	0.047 ± 0.003	1.71 ± 0.05	36	67 ± 2	73 ± 2	1.1	0.0035 ± 0.0005	0.0647 ± 0.001	19
2	H <sub>6</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>150</sub> -b-H <sub>6</sub>	- <sup>α</sup>	0.0060 ± 0.0005	- <sup>α</sup>	- <sup>α</sup>	35.3 ± 1.8	- <sup>α</sup>	- <sup>α</sup>	0.0150 ± 0.0003	- <sup>α</sup>
3	H <sub>12</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>12</sub>	0.086 ± 0.003	0.28 ± 0.02	3.3	56 ± 1.5	75 ± 3	1.3	0.04 ± 0.01	0.015 ± 0.001	0.4
4	H <sub>6</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-BuA <sub>100</sub> -MS-BuA <sub>100</sub> -b-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>6</sub>	0.025 ± 0.003	0.263 ± 0.008	10.4	63 ± 2	75 ± 1.0	1.2	0.008 ± 0.001	0.053 ± 0.002	6
5	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>75</sub> -b-BuA <sub>25</sub> -MS-BuA <sub>25</sub> -b-HEA <sub>75</sub> -b-H <sub>3</sub>	0.070 ± 0.002	1.67 ± 0.04	24	45 ± 1.1	79 ± 1.2	1.8	0.069 ± 0.004	0.043 ± 0.009	0.6
6	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>50</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-HEA <sub>50</sub> -b-H <sub>3</sub>	0.20 ± 0.02	1.03 ± 0.01	5	34 ± 1.3	66 ± 1.0	2	0.24 ± 0.04	0.28 ± 0.02	1.2
7	(H <sub>3</sub> -co-HEA <sub>50</sub> )-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -(HEA <sub>50</sub> -co-H <sub>3</sub> )	0.030 ± 0.001	0.476 ± 0.008	16	33 ± 1.2	51 ± 2	1.6	0.070 ± 0.004	0.279 ± 0.003	4
8	H <sub>3</sub> -co-HEA <sub>50</sub> -co-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -co-HEA <sub>50</sub> -co-H <sub>3</sub>	0.11001 ± 0.0005	0.34 ± 0.02	3.1	39 ± 1.1	66 ± 1.2	1.7	0.026 ± 0.002	0.015 ± 0.001	1.9
9	H <sub>3</sub> -b-HEA <sub>100</sub> MS-HEA <sub>100</sub> -b-H <sub>3</sub>	0.045 ± 0.008	-	-	47 ± 1.0	-	-	0.019 ± 0.008	-	-
10	H <sub>3</sub> -b-BuA <sub>50</sub> -MS-BuA <sub>50</sub> -b-H <sub>3</sub>	0.27 ± 0.02	-	-	74 ± 2	-	-	0.037 ± 0.003	-	-

<sup>α</sup>εύθραυστο και δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση

Τα πρώτα πλέγματα της οικογένειας αυτής παρουσίασαν χαμηλές σχετικά μηχανικές ιδιότητες. Ένταξη όμως του δεύτερου δικτύου στη δομή των πλεγμάτων είχε σαν αποτέλεσμα τη σημαντική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων.

Συγκρίνοντας αρχικά τις μηχανικές ιδιότητες των δύο ομοπολυμερικών πλεγμάτων των HEA και BuA, στον Πίνακα 3.7.9, μπορεί κανείς να διαπιστώσει εύκολα τη μηχανική υπεροχή του ομοπολυμερούς BuA έναντι του ομοπολυμερούς του HEA. Συγκεκριμένα, οι τιμές  $E$ ,  $\sigma_{\max}$  και  $\epsilon_{\max}$  του ομοπολυμερούς του BuA ήταν 1.5 μέχρι και 6 φορές μεγαλύτερες από τις τιμές του HEA, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί, πρώτον, στη φύση του μονομερούς, πιο μαλακό και πιο υδρόφοβο (λιγότερο διογκωμένο στο νερό, άρα μικρότερη τάση στις αλυσίδες του πολυμερούς) καθώς και στην υψηλότερη πυκνότητα διασταύρωσής του.

Τα τρία μέρη του Σχήματος 3.7.12, παρουσιάζουν την εξάρτηση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων από τη σύσταση για τις εξής δομές πρώτων πλεγμάτων (α)  $H_{12}-b-HEA_x-b-BuA_y-MS-BuA_y-b-HEA_x-b-H_{12}$ , (β)  $H_6-b-HEA_x-b-BuA_y-MS-BuA_y-b-HEA_x-b-H_6$ , και (γ)  $H_3-b-HEA_x-b-BuA_y-MS-BuA_y-b-HEA_x-b-H_3$ .



**Σχήμα 3.7.12.** Επίδραση της ποσότητας του υδρόφιλου μονομερούς HEA στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων. Με  $\square$  απεικονίζονται τα «διπλά» πλέγματα, ενώ με  $\bullet$  τα αντίστοιχα πρώτα πλέγματα.

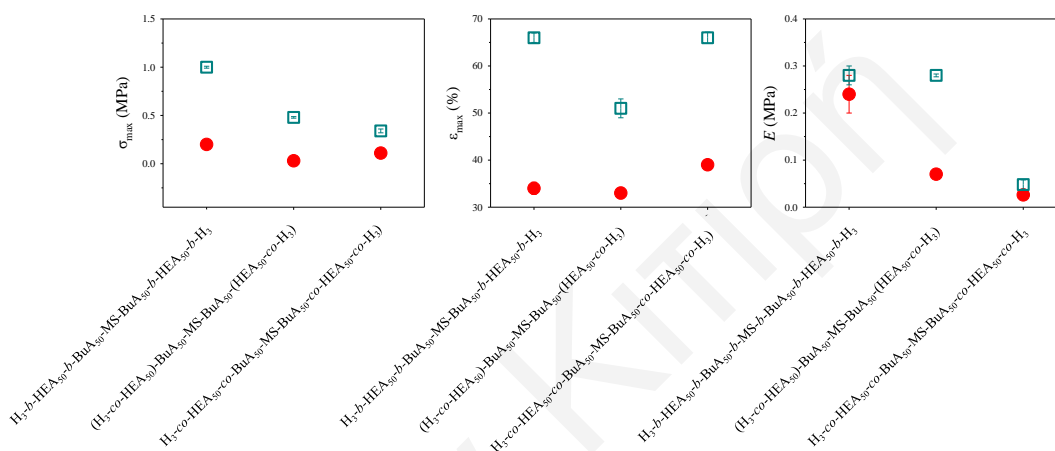
Εξετάζοντας τα μέρη (α) μέχρι και (γ) του Σχήματος 3.7.12, παρατηρείται αύξηση της τάσης θραύσης και του μέτρου ελαστικότητας των πρώτων πλεγμάτων, με αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου χαρακτήρα (μείωση της περιεκτικότητας σε HEA) στα πλέγματα. Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας έγκειται σε δύο κυρίως λόγους. Πρώτον, στο γεγονός ότι οι αλυσίδες του πολυμερούς BuA ( $T_g = -53$  °C)<sup>[72]</sup> χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μαλακότητα από ό,τι του πολυμερούς HEA ( $T_g = -15$  °C)<sup>[73]</sup>, και, δεύτερον, στο ότι αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου BuA στο πλέγμα οδηγεί στη μείωση του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων στο νερό, και, επομένως, αύξηση της πυκνότητας των διασταυρώσεων στο πλέγμα. Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι δεν ήταν εφικτός ο χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων του πρώτου πλέγματος (2)  $H_6$ - $b$ - $HEA_{150}$ - $b$ - $BuA_{50}$ - $MS$ - $BuA_{50}$ - $b$ - $HEA_{150}$ - $b$ - $H_6$ , αφού αυτό ήταν εξαιρετικά εύθραυστο. Εξετάζοντας τώρα τις μηχανικές ιδιότητες των αντίστοιχων «διπλών»

πλεγμάτων, αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων και, συγκεκριμένα της τάσης θραύσης, παρατηρείται με αύξηση της περιεκτικότητας στο υδρόφιλο συστατικό. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στον υψηλότερο βαθμό διόγκωσης των αντίστοιχων πρώτων δικτύων τους, και, επομένως, στο υψηλότερο κλάσμα μάζας του δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο. Συγκεκριμένα, οι τάσεις θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων του (1)  $H_{12}-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_{12}$  και (5)  $H_3-b-HEA_{75}-b-BuA_{25}-MS-BuA_{25}-b-HEA_{75}-b-H_3$  αυξήθηκαν από 0.047 και 0.07 MPa, αντίστοιχα, σε 1.7 MPa, δηλαδή τιμή μεγαλύτερη κατά ένα παράγοντα 36 και 24, από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων. Εξαιρέση αποτελεί το «διπλό» πλέγμα (2)  $H_6-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_6$ , Σχήμα 3.7.12 (β). Στην περίπτωση αυτή, το πρώτο πλέγμα που λήφθηκε ήταν πολύ μαλακό και εύθραυστο διότι η ποσότητα του διασταυρωτή στο πλέγμα δεν ήταν αρκετή. Αυτό είχε σαν συνέπεια το σχηματισμό στη συνέχεια και ενός «φτωχού» μηχανικά δεύτερου δικτύου.

Διατηρώντας τώρα σταθερή την αναλογία των μονομερών και του διασταυρωτή στο πρώτο δίκτυο αλλά μεταβάλλοντας το μήκος της ελαστικής αλυσίδας (Πλέγμα 2 vs 5, 4 vs 6), καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σημειώθηκαν στις περιπτώσεις των πλεγμάτων με μικρό μήκος ελαστικής αλυσίδας, τόσο στα πρώτα όσο και στα «διπλά» πλέγματα. Συγκεκριμένα, η τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων (5)  $H_3-b-HEA_{75}-b-BuA_{25}-MS-BuA_{25}-b-HEA_{75}-b-H_3$  και (6)  $H_3-b-HEA_{50}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{50}-b-H_3$ , αυξήθηκε από 0.07 σε 1.7 MPa και από 0.2 σε 1 MPa, αντίστοιχα. Παρόλο που τα «διπλά» πλέγματα με μεγαλύτερο μήκος ελαστικής αλυσίδας παρουσίασαν υψηλότερο κλάσμα μάζας δεύτερου δικτύου ως προς το πρώτο, εντούτοις το μήκος της ελαστικής αλυσίδας στο πρώτο πλέγμα φαίνεται να υπερισχύει έναντι της ποσότητας του AAm στο δεύτερο πλέγμα.

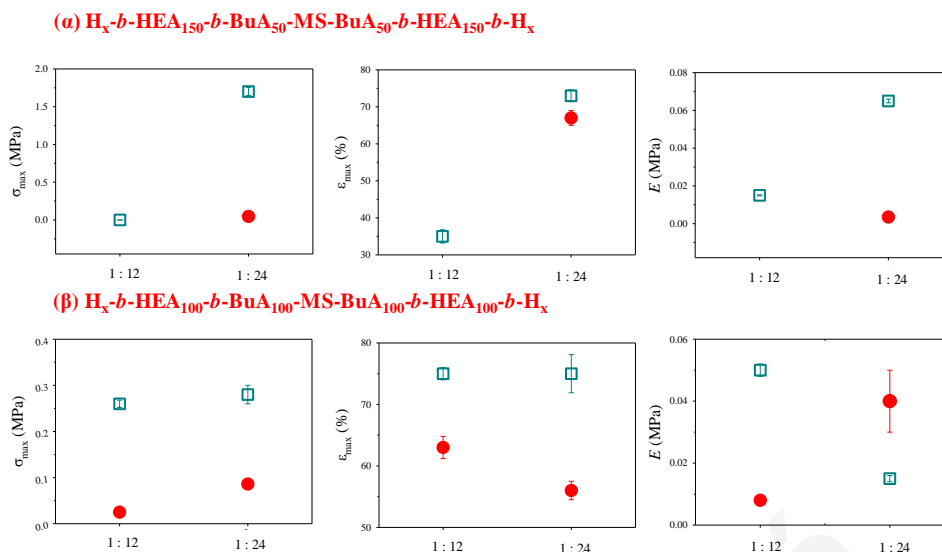
Συγκρίνοντας τώρα τις μηχανικές ιδιότητες των πρώτων και των «διπλών» πλεγμάτων 6 vs 7 vs 8, με διαφορετική αρχιτεκτονική πρώτου δικτύου (BΠ=200, 50% mol HEA, γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 6 : 1), Σχήμα 3.7.13, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σημειώθηκαν στην περίπτωση του πρώτου και του «διπλού» πλέγματος (6) με δομή  $H_3-b-HEA_{50}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{50}-b-H_3$ , με ελαστικές αλυσίδες που είναι τριαδρομερή συμπολυμερή. Οι καλύτερες αυτές ιδιότητες αποδίδονται στην τμηματική αρχιτεκτονική των αλυσίδων του πρώτου πλέγματος του (6), όπου τα υδρόφοβα τμήματα polyBuA οδηγούν σε μικροφασικό διαχωρισμό που

ενισχύει μηχανικά τα πλέγματα. Αντίθετα, η τυχαία κατανομή των μονάδων HexDA στα Πλέγματα 7 και 8 δεν επιτρέπει τέτοια οργάνωση, με αποτέλεσμα σχηματισμό φτωχών μηχανικά ανομοιογενών πλεγμάτων, πλεγμάτων δηλαδή με ανομοιογένεια στο μήκος των ελαστικών τους αλυσίδων. Και αυτό διότι οι μικρές σε μήκος αλυσίδες των τυχαίων πλεγμάτων τείνουν να σπάνε πιο εύκολα (σε χαμηλές τάσεις) από ό,τι οι μεγάλες σε μήκος αλυσίδες, και, επομένως, την ενδορώγμωση και τελικά τη θραύση του δικτύου σε πολύ χαμηλότερες τάσεις από ό,τι το αντίστοιχο σε σύσταση  $H_3-b$ -HEA<sub>50</sub>-*b*-BuA<sub>50</sub>-MS-BuA<sub>50</sub>-*b*-HEA<sub>50</sub>-*b*-H<sub>3</sub>.



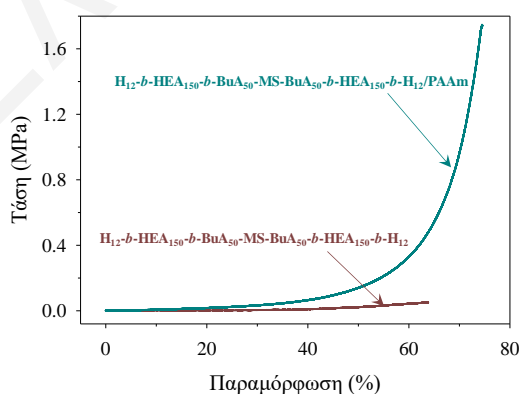
**Σχήμα 3.7.13.** Επίδραση της αρχιτεκτονικής δομής στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.

Διατηρώντας τώρα σταθερή τη σύσταση των μονομερών και το βαθμό πολυμερισμού στο πρώτο δίκτυο και μεταβάλλοντας τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή (πλέγμα 1 vs 2, 3 vs 4), Σχήμα 3.7.14, υψηλότερη τάση θραύσης σημειώθηκε στις περιπτώσεις των πλεγμάτων με γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή 24 : 1. Συγκεκριμένα, η τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων (1)  $H_{12}$ -*b*-HEA<sub>150</sub>-*b*-BuA<sub>50</sub>-MS-BuA<sub>50</sub>-*b*-HEA<sub>150</sub>-*b*-H<sub>12</sub> και (3)  $H_{12}$ -*b*-HEA<sub>100</sub>-*b*-BuA<sub>100</sub>-MS-BuA<sub>100</sub>-*b*-HEA<sub>100</sub>-*b*-H<sub>12</sub> αυξήθηκε από 0.047 και 0.086 MPa σε 1.7 και 0.28 MPa, αντίστοιχα.



**Σχήμα 3.7.14.** Επίδραση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή στην τάση και παραμόρφωση θραύσης, καθώς και στο μέτρο ελαστικότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων.

Στο Σχήμα 3.7.15 παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης του πρώτου και του «διπλού» πλέγματος του  $H_{12}-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_{12}$ , το οποίο σημείωσε τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες. Σημαντική αύξηση σημειώνεται στις τιμές της τάσης θραύσης και του μέτρου ελαστικότητας του «διπλού» πλέγματος σε σχέση με το αντίστοιχο πρώτο. Συγκεκριμένα η τάση θραύσης αυξήθηκε από 0.05 σε 1.7 MPa και το μέτρο ελαστικότητας από 0.0035 σε 0.065 MPa, τιμές κατά 36 και 19 φορές μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων.



**Σχήμα 3.7.15.** Καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης σε συμπίεση για το πρώτο  $H_{12}-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_{12}$ , και το «διπλό» πλέγμα  $H_{12}-b-HEA_{150}-b-BuA_{50}-MS-BuA_{50}-b-HEA_{150}-b-H_{12}/PAAm-2-0.1$ .



### 3.7.8 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία για πρώτη φορά η σύνθεση φωτοαποκρίσιμων «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς-ορισμένα πρώτα πλέγματα που περιέχουν στη δομή τους το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroSpiropyran. Η χημική δομή του μακρομορίου μεταφοράς αλυσίδας MacroSpiropyran επιβεβαιώθηκε με φασματοσκοπία  $^1\text{H NMR}$ . Ακολούθως, μελέτη των φωτοαποκρίσιμων ιδιοτήτων τόσο του μορίου του διδραστικού εκκινήτη του σπιροπυρανίου όσο και των πρώτων πλεγμάτων σε έξι οργανικούς διαλύτες, φανέρωσε την ύπαρξη αρνητικού σολβατοχρωμισμού στα δείγματα. Μελέτη στη συνέχεια της φωτοαποκρισιμότητας των «διπλών» πλεγμάτων έδειξε την εξασθένηση της ιδιότητας αυτής (ένταση χρώματος στο πλέγμα) μετά την ένταξη του δεύτερου δικτύου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών κατέδειξαν το γεγονός ότι τόσο η φύση του μονομερούς όσο και η φύση του διαλύτη διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση ή όχι του φωτοαποκρίσιμου χαρακτήρα του σπιροπυρανίου. Τέλος, μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των πλεγμάτων με πειράματα συμπίεσης φανέρωσε ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων μετά την ένταξη του δεύτερου δικτύου και ιδιαίτερα της τάσης θραύσης. Συγκεκριμένα, η τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων έφθασε να είναι από 3 μέχρι και 36 φορές μεγαλύτερη από την τάση θραύσης των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων. Βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες λήφθησαν στην περίπτωση του «διπλού» πλέγματος  $\text{H}_{12}\text{-}b\text{-HEA}_{150}\text{-}b\text{-BuA}_{50}\text{-MS-BuA}_{50}\text{-}b\text{-HEA}_{150}\text{-}b\text{-H}_{12}$ /PAAm-2-0.1 με  $\sigma_{\max} = 1.7 \text{ MPa}$ ,  $\varepsilon_{\max} = 73\%$  και  $E = 0.065 \text{ MPa}$ .

### 3.8 Βιβλιογραφία

1. Nakajima, T.; Fukuda, Y.; Kurokawa, T.; Sakai, T.; Chung, U.; , Gong, J. P. Synthesis and fracture process analysis of double network hydrogels with a well-defined first network. *ACS Macro Lett* **2013**, *2*, 518–521.
2. Albertsson, P. Å.; *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, New York: Wiley 1986.
3. Kepola, E. J.; Loizou, E.; Patrickios, C. S.; Leontidis, E.; Voutouri, C.; Stylianopoulos, T.; Schweins, R.; Gradzielski, M.; Krumm, C.; Tiller, J. C.; Kushnir, M.; Wesdemiotis, C. Amphiphilic polymer conetworks based on end-linked “core-first” star block copolymers: structure formation with long-range order. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1163– 1168.
4. Kafouris, D.; Gradzielski, M.; Patrickios, C. S. Semisegmented amphiphilic polymer conetworks: Synthesis and characterization *Macromolecules* **2009**, *42*, 2972– 2980.
5. 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.
6. Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S. Synthesis and characterization of electrolytic amphiphilic model networks on cross-linked star polymers: Effect of star architecture. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1630– 1638.
7. Yue, Y. F.; Haque, A.; Kurokawa, T.; Nakajima, T.; Gong, J. P. Lamellar hydrogels with high toughness and ternary tunable photonic stop-band. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3106-3110.
8. Haque, A.; Kurokawa, T.; Kamita, G.; Gong, J. P. Lamellar bilayers as reversible sacrificial bonds to toughen hydrogel: hysteresis, self-recovery, fatigue resistance, and crack blunting. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8916-8924.
9. Haque, A.; Kurokawa, T.; Kamita, G.; Yue, Y.; Gong, J. P. Rapid and reversible tuning of structural color of a hydrogel over the entire visible spectrum by mechanical stimulation. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5200-5207.
10. Haque, A.; Kamita, G.; Kurokawa, T.; Tsujii, K.; Gong, J. P. Unidirectional alignment of lamellar bilayer in hydrogel: one-dimensional swelling, anisotropic modulus, and stress/strain tunable structural color. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5110-5114.

11. Yang, W.; Furukawa, H.; Gong, J. P. Highly extensible double-network gels with self-assembling anisotropic structure. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4499-4503.
12. Pafiti, K. S.; Loizou, E.; Patrickios, C. S.; Porcar, L. End-linked semifluorinated amphiphilic polymer conetworks: synthesis by sequential reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization and characterization. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5195– 5204.
13. Rikkou, M. D.; Loizou, E.; Porcar, L.; Patrickios, C. S. Structural characterization of amphiphilic polymer conetworks end-linked with the optimal amount of cross-linker. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 441– 449.
14. Rikkou, M. D.; Loizou, E.; Porcar, L.; Butler, P.; Patrickios, C. S. Degradable amphiphilic end-linked conetworks with aqueous degradation rates determined by polymer topology. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9412– 9421.
15. Triftaridou, A. I.; Loizou, E.; Patrickios, C. S. Synthesis and characterization of amphiphilic cationic symmetrical ABCBA pentablock terpolymer networks: Effect of hydrophobic content. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 4420– 4432.
16. Elkins, C. L.; Park, T.; McKee, M. G.; Long, T. E. Synthesis and characterization of poly(2-ethylhexyl methacrylate) copolymers containing pendant, self-complementary multiple-hydrogen-bonding sites. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4618-4631.
17. Floudas, G.; Placke, P.; Stepanek, P.; Brown, W.; Fytas, G.; Ngai, K. Dynamics of the “strong” polymer on *n*-lauryl methacrylate below and above the glass transition. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6799-6807.
18. Gong, J. P.; Katsuyama, Y.; Kurokawa, T.; Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1155-1158.
19. Simmons, M. R.; Yamasaki, E. N.; Patrickios, C. S. Cationic amphiphilic model networks: synthesis by group transfer polymerization and characterization of the degree of swelling. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3176-3179.
20. Hiemenz, P. C Polymer Chemistry: The Basic Concepts. *Marcel Dekker*, New York, **1984**, 48–65.

21. Lötters, J. C.; Olthius, W.; Veltink, P. H.; Bergveld, P. The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications. *J. Micromech. Microeng.* **1997**, *7*, 145–147.
22. Wesolek, A. U. Antifouling surfaces in medical application. *Polimery* **2013**, *58*, 685-695.
23. Huang, C. J.; Chang, Y. C. In situ surface tailoring with zwitterionic carboxybetaine moieties on self-assembled thin film for antifouling biointerfaces. *Materials* **2014**, *7*, 130-142.
24. Laschewsky, A. Structures and synthesis of zwitterionic polymers. *Polymers* **2014**, *6*, 1544-1601.
25. Ishihara, K.; Mu, M.; Konno, T.; Inoue, Y.; Fukazawa, K. The unique hydration state of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine). *J Biomater Sci Polym Ed* **2017**, *28*, 884-899.
26. Goda, T.; Furukawa, H.; Gong, J.P; Ishihara, K. Relaxation modes in chemically cross-linked poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) hydrogels. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2166-2171.
27. Nam, K.; Watanabe, J.; Ishihara, K. The characteristics of spontaneously forming physically cross-linked hydrogels composed of two water-soluble phospholipid polymers for oral drug delivery carrier I: hydrogel dissolution and insulin release under neutral pH condition. *Eur. J. Pharm. Sci.* **2004**, *23*, 261–270.
28. Konno, T.; Ishihara, K. Temporal and spatially controllable cell encapsulation using a water-soluble phospholipid polymer with phenylboronic acid moiety. *Biomaterials* **2010**, *31*, 3274–3280.
29. Iwasaki, Y.; Aiba, Y.; Morimoto, N.; Nakabayashi, N.; Ishihara, K. Semi-interpenetrating polymer networks composed of biocompatible phospholipid polymer and segmented polyurethane. *J Biomed Mater Res A* **2000**, *52*, 701-708.
30. Yin, H; Akasaki, T.; Sun, T. S.; Nakajima, T; Kurokawa, T.; Nonoyama, T.; Taira, T.; Saruwatarie, Y.; Gong, J. P. Double network hydrogels from polyzwitterions: high mechanical strength and excellent anti-biofouling properties. *J Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 3685-3693.

31. Zheng, W. J.; Liu, Z. Q.; Xu, F.; Gao, J.; Chen, Y. M.; Gong, J. P.; Osada, Y. In vitro platelet adhesion of PNaAMPS/PAAm and PNaAMPS/PDMAAm double-network hydrogels. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 641–649.
32. Higaki, Y.; Kobayashi, M.; Murakami, D.; Takahara, A. Anti-fouling behavior of polymer brush immobilized surfaces. *Polymer Journal* **2016**, *48*, 325-331.
33. Chen, Y. M.; Tanaka, M.; Gong, J. P.; Yasuda, K.; Sadaaki, Y.; Shimomura, M.; Osada, Y. Platelet adhesion to human umbilical vein endothelial cells cultured on anionic hydrogel scaffolds. *Biomaterials* **2007**, *28*, 1752–1760.
34. Yang, J. J.; Chen, Y. M.; Liu, J. F.; Kurokawa, T.; Gong, J. P. Spontaneous redifferentiation of dedifferentiated human articular chondrocytes on hydrogel surfaces. *Tissue Eng Part A* **2010**, *16*, 2529-2540.
35. Diana, J. K.; Richard, R. N. Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer. *Rev Environ Health.* **1989**, *8*, 3-16.
36. Sheng, Q.; Tian, W.; Lapierre, F.; Gao, S.; Mulder, R. J.; Zhu, Y.; Kozielski, K. A.; Wood, C. D. Arrays of polyacrylamide hydrogels using a carbodiimide-mediated crosslinking reaction. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40416-40427.
37. Caulfield, M. J.; Qiao, G. G.; Solomon, D. H. Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3067-3083.
38. Hu, Y. Y.; Zhang, J.; Fang, Q. C.; Jiang, D. M.; Lin, C.C.; Zeng, Y.; Jiang, J. S. Salt and pH sensitive semi-interpenetrating polyelectrolyte hydrogels poly(HEMA-co-METAC)/PEG and its BSA adsorption behavior. *J Appl. Polym. Sci.* **2015**, 41537.
39. Ishihara, K.; Nomura, H.; Mihara, T.; Kurita, K.; Iwasaki, Y.; Nakabayashi, N. Why do phospholipid polymers reduce protein adsorption? *J Biomed Mater Res A* **1998**, *39*, 323-330.
40. Young, D.; Shin, H.; Shin, E. J. Solvatochromic and photochromic behavior of spiropyran-cored PAMAM dendron and Cu<sup>2+</sup>-selective sensing. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2015**, *36*, 104-110.
41. Prysztajn, H.; Negri, R. M. An experiment on photochromism and kinetics for the undergraduate laboratory. *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 645-648.
42. Rosario, R.; Gust, D.; Hayes, M.; Springer, J.; Garcia, A. A. Solvatochromic study of the microenvironment of surface-bound spiropyran. *Langmuir* **2003**, *19*, 8801-8806.

43. Piard, J. Influence of the solvent on the thermal back reaction of one spiropyran. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2105–2111.
44. Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. Spiroprans and spirooxazines for memories and switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741-1753.
45. Preigh, M. J.; Stauffer, M. T.; Lin, F. T.; Weber, S. G. Anodic oxidation mechanism of a spiropyran. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3991-3996.
46. Zhu, J. F.; Yuan, H.; Chan, W. H.; Lee, A. W.M A colorimetric and fluorescent turn-on chemosensor operative in aqueous media for Zn<sup>2+</sup> based on a multifunctionalized spirobenzopyran derivative. *Org. Biomol. Chem.*, **2010**, *8*, 3957–3964.
47. Achilleos, D. S.; Vamvakaki, M.; Multiresponsive spiropyran-based copolymers synthesized by atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7073–7081.
48. Achilleos, D. S.; Hatton, T. A.; Vamvakaki, M. Light-regulated supramolecular engineering of polymeric nanocapsules. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5726–5729.
49. Falireas, P. G.; Vamvakaki, M. Triple-responsive block copolymer micelles with synergistic pH and temperature response. *Macromolecules* **2018**, *51*, 6848–6858.
50. Potisek, S. L.; Davis, D. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. Mechanophore-linked addition polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13808-13809.
51. Fang, X.; Zhang, H.; Chen, Y.; Lin, Y.; Xu, Y.; Weng, W. Biomimetic modular polymer with tough and stress sensing properties. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6566–6574.
52. Hong, G.; Zhang, H.; Lin, Y.; Chen, Y.; Xu, Y.; Weng, W.; Xia, H. Mechanoresponsive healable metallosupramolecular polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8649–8656.
53. Chen, Y.; Zhang, H.; Fang, X.; Lin, Y.; Xu, Y.; Weng, W. Mechanical activation of mechanophore enhanced by strong hydrogen bonding interactions. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 141 – 145.

54. Jiang, S.; Zhang, L.; Xie, T.; Lin, Y.; Zhang, H.; Xu, Y.; Weng, W.; Dai, L. Mechanoresponsive PS-PnBA-PS triblock copolymers via covalently embedding mechanophore. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 705 – 709.
55. Bryan, G.; Wong, B. M.; McElhanon, J. R. Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1594-1600.
56. Beiermann, B. A.; Davis, D. A.; Kramer, S. L. B. Moore, J. S., Sottos N. R.; White, S. R. Environmental effects on mechanochemical activation of spiropyran in linear PMMA. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8443–8447.
57. Kingsbury, C. M.; May, P. A.; Davis, D. A.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. Shear activation of mechanophore-crosslinked polymers. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8381–8388.
58. Degen, C. M.; May, P. A.; Moore, J. S. White, S. R.; Sottos, N. R. Time-dependent mechanochemical response of SP-cross-linked PMMA. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8917 – 8921.
59. Gossweiler, G. R.; Hewage, G. B.; Soriano, G.; Wang, Q.; Welshofer, G. W.; Zhao, X.; Crai, S. L. Mechanochemical activation of covalent bonds in polymers with full and repeatable macroscopic shape recovery. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 216 – 219.
60. Rosario, R.; Gust, D.; Garcia, A. A.; Hayes, M.; Taraci, J. L.; Clement, T.; Dailey, J. W.; Picraux, S. T. Lotus effect amplifies light-induced contact angle switching. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12640-12642.
61. Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremer, L. D.; Gough, D. V.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martinez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature* **2009**, *459*, 68-72.
62. Florea, L.; Hennart, A.; Diamond, D.; Lopez, F. B. Synthesis and characterisation of spiropyran-polymer brushes in micro-capillaries: towards an integrated optical sensor for continuous flow analysis. *Sens. Actuators, A* **2012**, *175*, 92-99.

63. Rosario, R.; Gust, D.; Hayes, M.; Springer, J.; Garcia, A. A. Solvatochromic study of the microenvironment of surface bound- spiropyrans. *Langmuir* **2003**, *19*, 8801-8806.
64. Wang, N.; Li, Y.; Zhang, Y.; Liao, Y.; Liu, W. High-strength photoresponsive hydrogels enable surface-mediated gene delivery and light-induced reversible cell adhesion/detachment. *Langmuir* **2014**, *30*, 11823 – 11832.
65. Lee, C. K.; Diesendruck, C. E.; Lu, E.; Pickett, A. N.; May, P. A. Moore, J. S.; Braun, P. V. Solvent swelling activation of a mechanophore in a polymer network. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2690 – 2694.
66. Bryan, G.; Wong, B. M.; McElhanon, J. R. Stress sensing in polycaprolactone films via an embedded photochromic compound. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1594-1600.
67. Wang, L. J.; Zhou, X. J.; Zhang, X. H.; Du, B. Y. Enhanced mechanophore activation within micelles. *Macromolecules* **2016**, *49*, 98–104.
68. <https://repository.kallipos.gr/bitstream/11419/5885/1/01> CHAPTER 04
69. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.
70. Suzuki, T.; Oda, N.; Tanaka, T.; Shinozaki, H. Reversible photo-switching interaction between spiropyrans and polymer pyridine residues in a solid polymer membrane. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1803–1807.
71. Klajn, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148-184.
72. <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Tg%20C.html>
73. <https://scientificpolymer.com/shop/poly2-hydroxyethyl-acrylate-2/>



**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ****4.1 Συμπεράσματα**

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση επτά συνολικά οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων, έξι εκ των οποίων βασισμένων σε ομοιογενή πρώτα πλέγματα και μία σε ετερογενή πρώτα πλέγματα. Η σύνθεση των ομοιογενών πρώτων πλεγμάτων έγινε με χρήση του πολυμερισμού μεταφοράς αλυσίδας μέσω αντιστρεπτής προσθήκης και απόσπασης (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT) και του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP) ενώ των ετερογενών πρώτων και δεύτερων πλεγμάτων με πολυμερισμό ελευθέρων ριζών (free radical, FR). Πέραν από τη μέθοδο πολυμερισμού, τα πρώτα πλέγματα που συντέθηκαν στη Διδακτορική αυτή Διατριβή, διέφεραν και ως προς την αρχιτεκτονική τους δομή, ως προς τη λειτουργικότητα των πλεγμάτων και το μέγεθος των πρόδρομων μορίων, με απώτερο σκοπό τη συστηματική μελέτη της επίδρασης των παραγόντων αυτών στις μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων.

Τα μοριακά βάρη των πρόδρομων μορίων των ομοιογενών πρώτων πλεγμάτων που συντέθηκαν στην Εργασία αυτή χαρακτηρίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) σε τετραϋδροφουράνιο, ενώ η σύστασή τους χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίων ( $^1\text{H}$  NMR), με την οποία και επιβεβαιώθηκε η επιτυχής σύνθεσή τους. Τα απόλυτα μοριακά βάρη και ο αριθμός βραχιόνων των πρόδρομων αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκαν με στατική σκέδαση φωτός (Static Light Scattering, SLS). Οι τιμές των απόλυτων μοριακών βαρών βρέθηκε να κυμαίνονται από 30700 μέχρι και 1200000  $\text{g mol}^{-1}$ , ενώ ο αριθμός βραχιόνων από 3 μέχρι και 281 ανά κόμβο διασταύρωσης. Έπειτα, προσδιορίστηκε το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πρώτων πλεγμάτων, το οποίο ήταν σε όλες τις περιπτώσεις σχετικά χαμηλό ( $\leq 20$  wt%), υποδεικνύοντας έτσι την ικανοποιητική διασταύρωση των πλεγμάτων. Ακολούθως, τα πλέγματα μελετήθηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους. Στα μεν πρώτα πλέγματα μελετήθηκε η διόγκωση σε τετραϋδροφουράνιο, καθαρό νερό και νερό με διάφορα pH (διάφοροι βαθμοί ιονισμού του DMAEMA) ή σε μόνο καθαρό νερό, και στα δε «διπλά» πλέγματα μετρήθηκαν οι βαθμοί διόγκωσης σε καθαρό νερό και νερό με διάφορα pH ή μόνο σε καθαρό νερό.

Πρωταρχικός στόχος της Διδακτορικής αυτής Διατριβής ήταν η ένταξη της ομοιογένειας στη δομή των «διπλών» πλεγμάτων μέσω ενός καλώς – ορισμένου πρώτου πλέγματος, με στόχο την ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Έτσι, έγινε καταρχήν η σύνθεση

«διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε καλώς – ορισμένα κατιοντικά ομοπολυμερικά πρώτα πλέγματα του DMAEMA (Οικογένεια 1). Στην εργασία αυτή παρατηρήθηκε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχων πρώτων, με την τάση θραύσης να φθάνει μέχρι και τα 0.54 MPa και την παραμόρφωση θραύσης στο 90%.

Ακολούθως, διατηρώντας την καλώς – ορισμένη δομή του πρώτου πλέγματος αποφασίσαμε να εντάξουμε τρία νέα χαρακτηριστικά (Οικογένεια 2) στη δομή των πρώτων πλεγμάτων, με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Τα τρία αυτά χαρακτηριστικά ήταν η αστεροειδής δομή των δομικών λίθων (“in-out” αστεροειδή), η αμφιφιλικότητά τους, και η σύσταση των υδρόφοβων τμημάτων τους από μαλακά (rubbery) συστατικά. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φανέρωσαν τη μηχανική ενίσχυση των «διπλών» πλεγμάτων έναντι των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων, πράγμα που αναδεικνύει ότι ίσχυσε και εδώ η αρχή ενίσχυσης των «διπλών» πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα φανέρωσαν σημαντική ενίσχυση στην τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων της οικογένεια αυτής, με τις τιμές της τάσης θραύσης να φθάνουν μέχρι και τα 8.4 MPa.

Κρατώντας την αρχιτεκτονική των αστεροειδών συμπολυμερών της προηγούμενης οικογένειας πλεγμάτων, και την ομοιογένεια του πρώτου δικτύου, τρεις νέοι παράγοντες μεταβλήθηκαν στην επόμενη οικογένεια πλεγμάτων (Οικογένεια 3). Πρώτος παράγοντας ήταν η αύξηση του μοριακού βάρους, ο οποίος επιτεύχθηκε με χρήση του πολυμερισμού RAFT. Δεύτερος παράγοντας ήταν η αρχιτεκτονική δομή (στην περίπτωση αυτή είχαμε αντίστροφη αρχιτεκτονική δομή από την οικογένεια 2, δηλαδή το υδρόφοβο τμήμα σχηματιζόταν στο πρώτο στάδιο του πολυμερισμού). Τελευταίος παράγοντας ήταν η αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα των πλεγμάτων. Μελέτη ακολούθως των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων έδειξε αύξηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, και πιο συγκεκριμένα των  $\sigma_{max}$ ,  $\epsilon_{max}$  και  $E$ , κατά 1.3–6.3, 1–2 και 1.1–4 φορές, αντίστοιχα, από αυτές των πρώτων, με τάση θραύσης να φθάνει μέχρι και τα 2.8 MPa.

Διατηρώντας, τέλος, τα χαρακτηριστικά των πιο πάνω οικογενειών, συντέθηκε μια νέα οικογένεια «διπλών» πλεγμάτων η οποία φέρει ένα νέο χαρακτηριστικό σε σχέση με τα πρώτα πλέγματα των προηγούμενων παραγράφων. Τα πλέγματα της οικογένειας αυτής έχουν διαφορετική τοπολογία και, συγκεκριμένα, είναι “core-first” (Οι οικογένειες 2 και 3 ήταν “in-out”). Τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής έδειξαν την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων, και, πιο συγκεκριμένα, της τάσης θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, οι τιμές της οποίας έφθασαν να είναι από 3.4 μέχρι και 4.9 φορές

μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων πλεγμάτων με μέγιστη τιμή τάσης θραύσης τα 3.29 MPa.

Συνδυάζοντας ακολούθως την καλώς – ορισμένη δομή των πρώτων πλεγμάτων της 1<sup>ης</sup> οικογένειας «διπλών» πλεγμάτων (διασυνδεδεμένα στα άκρα γραμμικά ομοπολυμερή του DMAEMA) με το στοιχείο της αμφιφιλικότητας προέκυψαν δύο νέες οικογένειες «διπλών» πλεγμάτων (Οικογένεια 5 και 7). Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των «διπλών» πλεγμάτων των δύο αυτών οικογενειών έδειξε και πάλι την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των πρώτων πλεγμάτων με την εφαρμογή της αρχής των «διπλών» πλεγμάτων, με τάση θραύσης να φθάνει τα 1.1 MPa για τα «διπλά» πλέγματα που περιέχουν στη δομή τους το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroPDMS (Οικογένεια 7) και 1.7 MPa για τα «διπλά» πλέγματα που περιέχουν στη δομή τους το μακρομόριο μεταφοράς αλυσίδας MacroSpiropyran (Οικογένεια 7).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων και μίας οικογένειας (Οικογένεια 6) διπολικών «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε ετερογενή πρώτα πλέγματα. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής φανέρωσαν σημαντική αύξηση στην τάση θραύσης των «διπλών» πλεγμάτων, οι τιμές της οποίας έφθασαν να είναι από 2.4 μέχρι και 66 φορές μεγαλύτερες από αυτές των αντίστοιχων πρώτων, με μέγιστη τιμή θραύσης τα 1.78 MPa.

Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής καταδεικνύουν τη μηχανική υπεροχή των καλώς – ορισμένων αμφιφιλικών αστεροειδών «διπλών» πλεγμάτων έναντι των καλώς ορισμένων γραμμικών «διπλών» πλεγμάτων. Υπενθυμίζεται ότι η οικογένεια 2 σημείωσε τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από όλες τις άλλες, με τάση θραύσης να φθάνει μέχρι και τα 8.5 MPa, τιμή αρκετά υψηλή, αλλά που δεν ξεπερνά αυτήν του καλύτερου της βιβλιογραφίας ( $\sigma_{\max}=17.2$  MPa). Αυτό φαίνεται να οφείλεται κυρίως στο σχετικά μικρό βαθμό διόγκωσης του πρώτου πλέγματος που εμποδίζει την εισαγωγή μεγάλης ποσότητας του μονομερούς του δεύτερου δικτύου που επιτυγχάνει την ενίσχυση. Από τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να προκύψει η ιδέα της εισαγωγής μεγαλύτερης ποσότητας του μονομερούς του δεύτερου δικτύου στα πρώτα πλέγματα. Διατηρώντας έτσι τη δομή των πρώτων πλεγμάτων της οικογένειας αυτής, προτείνεται η σύνθεση «διπλών» πλεγμάτων με τη μέθοδο του “molecular stent”. Στη μέθοδο αυτή, τα πρώτα πλέγματα εμβαπτίζονται μέσα σε ένα μονομερικό διάλυμα ηλεκτρολύτη, πριν το σχηματισμό του δεύτερου δικτύου, το οποίο στη συνέχεια πολυμερίζεται δίνοντας το γραμμικό πολυμερές του ηλεκτρολύτη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού διόγκωσης των πρώτων πλεγμάτων, λόγω της

ωσμωτικής πίεσης που δημιουργείται, και, επομένως, τη μεγαλύτερη ένταξη μονομερούς του δεύτερου δικτύου στη δομή του πρώτου, και εν τέλει την καλύτερη μηχανική ενίσχυση των «διπλών» πλεγμάτων.

Επιπλέον, ως μελλοντική εργασία προτείνεται η σύνθεση δύο οικογενειών «διπλών» πλεγμάτων βασισμένων σε ομοιογενή αστεροειδή πρώτα πλέγματα. Συγκεκριμένα, η πρώτη οικογένεια «διπλών» πλεγμάτων θα βασίζεται στα ομοιογενή πρώτα ομοπολυμερικά αστεροειδή πλέγματα του PAMPS, και η δεύτερη οικογένεια στα ομοιογενή πρώτα αμφιφιλικά αστεροειδή πλέγματα του PAMPS-πολυ(*N*-δωδεκυλακρυλαμιδίου) (poly(*N*-dodecylacrylamide), PLauAAm). Ως δεύτερο δίκτυο προτείνεται και πάλι το PAAm. Στόχος της σύνθεσης της πρώτης οικογένειας «διπλών» πλεγμάτων είναι να διερευνηθεί κατά πόσο η ένταξη της ομοιογένειας, και συγκεκριμένα της αστεροειδούς δομής, στη δομή του καλύτερου στην βιβλιογραφία ανομοιογενούς «διπλού» πλέγματος PAMPS/PAAm, μπορεί να επηρεάσει τις μηχανικές ιδιότητες του «διπλού» αυτού πλέγματος. Στόχος της σύνθεσης της δεύτερης οικογένειας «διπλών» πλεγμάτων είναι να διερευνηθεί κατά πόσο η ένταξη του στοιχείου της αμφιφιλικότητας στη δομή των πρώτων πλεγμάτων μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω βελτίωση των τιμών του «διπλού» και πάλι πλέγματος PAMPS/PAAm.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα φωτοαποκρισιμότητας των πρώτων και «διπλών» πλεγμάτων της έβδομης οικογένειας πλεγμάτων της Διδακτορικής αυτής Διατριβής, προτείνεται μια πιο συστηματική μελέτη και διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την εμφάνιση ή όχι του φωτοαποκρίσιμου χαρακτήρα του σπιροπυρανίου για όλα τα πρώτα πλέγματα που έχουν συντεθεί. Συγκεκριμένα, προτείνεται η μελέτη της φωτοαποκρισιμότητας των πρώτων πλεγμάτων με φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού τόσο πριν, όσο και μετά την ακτινοβολήση των πλεγμάτων αυτών με υπεριώδη ακτινοβολία. Η μελέτη αυτή θα δώσει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τους παράγοντες που επηρεάζουν το φωτοαποκρίσιμο χαρακτήρα του συγκεκριμένου διδραστικού εκκινήτη.