



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ
ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΥΣ ΕΚΚΙΝΗΤΕΣ**

Μαρία Δ. Ρίγκου

Ερευνητικός Σύμβουλος
Καθηγητής Δρ. Κώστας Σ. Πατρίκιος

Ιούνιος 2010



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΣΥΝΘΕΣΗ, ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΑΣΠΑΣΗ
ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΒΑΣΙΣΜΕΝΩΝ ΣΕ
ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΟΥΣ ΕΚΚΙΝΗΤΕΣ**

Μαρία Δ. Ρίγκου

Ερευνητικός Σύμβουλος:

Κώστας Σ. Πατρίκιος, Καθηγητής

Εξεταστική Επιτροπή:

Επαμεινώνδας Λεοντίδης, Αναπλ. Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Πρόεδρος)
Αθανάσιος Νικολαΐδης, Αναπλ. Καθηγητής (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Εσωτερικό Μέλος)

Μαρίνος Πιτσικάλης, Αναπλ. Καθηγητής (Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εξωτερικό Μέλος)

Πολύκαρπος Πίσσης, Καθηγητής (Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Εξωτερικό Μέλος)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών με δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές: αυτές των πολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα, και αυτές των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Στα πολυμερή αυτά, η αποικοδομήσιμη ομάδα εισήχθη μέσω του εκκινητή ή μέσω του *inimer*, αντίστοιχα. Συνολικά, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι οικογενειών αποικοδομήσιμων πολυμεθακρυλικών πλεγμάτων που περιείχαν αποικοδομήσιμες ομάδες εστερικής ημιακετάλης στο μέσο των πολυμερικών αλυσίδων. Η σύνθεση των πλεγμάτων επιτεύχθηκε με τρεις διαφορετικές ζωντανές μεθόδους πολυμερισμού: τον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας (*group transfer polymerization*, GTP), τον πολυμερισμό ριζών με μεταφορά ατόμου (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) και τον πολυμερισμό ριζών μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση (*reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT, *polymerization*). Για την κάθε μέθοδο πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων, συντέθηκε και ο κατάλληλος διασπώμενος εκκινητής που φέρει και δύο ομάδες εστερικής ημιακετάλης. Επιπλέον, στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε και σύνθεση πέντε οικογενειών μη-αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων, δύο με τη μέθοδο GTP και τριών με τη μέθοδο ATRP, έτσι ώστε να επιβεβαιωθούν κάποιες παρατηρήσεις που προέκυψαν από τη σύνθεση των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων ή για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών σύνθεσης πολυμερικών πλεγμάτων, αντίστοιχα.

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές των μοριακών βαρών των γραμμικών πολυμερών προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (GPC) σε τετραϋδροφουράνιο (THF), ενώ η σύσταση των γραμμικών πολυμερών προσδιορίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας ^1H NMR. Με τη μέθοδο RAFT επιτεύχθηκε η σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη και χαμηλότερες πολυδιασπορές από ό,τι με τις μεθόδους GTP και ATRP. Παρόλα αυτά, η μέθοδος RAFT αποδείχτηκε πολύ αργή, αφού για τη σύνθεση ενός πλέγματος απαιτείται μία περίπου εβδομάδα.

Τα πλέγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν, επίσης, ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και ως προς τη διαλυτή πολυμερική τους μάζα (*extractables*). Στην περίπτωση των πολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο RAFT, ενώ αναμενόταν να παρουσιάζουν μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης και μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτής πολυμερικής μάζας σε σχέση με τα πλέγματα που συντέθηκαν με τις άλλες δύο μεθόδους, εν τούτοις αυτά έδωσαν παρόμοιες τιμές, επειδή η επίδραση του μεγαλύτερου

βαθμού πολυμερισμού των αλυσίδων αντισταθμίστηκε με την επίσης μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή που χρησιμοποιήθηκε.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν κινητικές μελέτες υδρόλυσης των πλεγμάτων που έδειξαν σημαντική επίδραση της σύστασης αλλά και της αρχιτεκτονικής τους στην ταχύτητα υδρόλυσής τους. Ακολούθως, τα προϊόντα υδρόλυσης των πλεγμάτων, τα οποία είναι αστεροειδή πολυμερή, χαρακτηρίστηκαν ως προς το απόλυτο μοριακό τους βάρος από το οποίο υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων τους και προσδιορίστηκε έτσι, για πρώτη φορά, και ο αριθμός αλυσίδων στους κόμβους διασταύρωσης των πλεγμάτων, μία ιδιότητα η οποία ήταν άγνωστη για τα πλέγματα που προκύπτουν από διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή.

Επιπλέον, πέραν από τα πολυμερικά πλέγματα, στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής, πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση τριών οικογενειών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Η πρώτη οικογένεια αποτελείτο από υδρόφοβα αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, η δεύτερη αποτελείτο από αμφιφιλικά αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και η τρίτη οικογένεια αποτελείτο από μη-αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Η σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών επιτεύχθηκε με τη μέθοδο ATRP, και πραγματοποιήθηκε με συμπολυμερισμό του εκκινητή-μονομερούς (inimer) με τα μονομερή. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μέσου-αριθμού μοριακά τους βάρη και ως προς τα απόλυτα μέσου-βάρους μοριακά βάρη με GPC και SLS. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε θερμόλυση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό γραμμικών προπομπών. Ο χρόνος θερμόλυσής τους φάνηκε να εξαρτάται από το μοριακό τους βάρος.

ABSTRACT

The present Doctoral Thesis reports the syntheses of degradable polymers with two different architectures, end-linked polymer (co)networks and hyperbranched polymers, in which the degradable group was introduced through the initiator and the inimer, respectively. In total, six families of degradable end-linked polymethacrylate (co)networks were prepared, bearing labile hemiacetal ester groups in the middle of their polymer chains. The end-linked polymer (co)networks were synthesized using three different living polymerization methods: group transfer polymerization (GTP), atom transfer radical polymerization (ATRP) and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). For each polymerization method used for the preparation of the (co)networks, an appropriate degradable bifunctional initiator with two labile hemiacetal ester groups was synthesized. Furthermore, for the needs of the present Ph.D. Thesis, five families of non-degradable polymer (co)networks were synthesized. Two of these families were synthesized via GTP and the other three were synthesized via ATRP. These families were synthesized for confirmation of some observations or to find the proper polymerization conditions for the synthesis of the end-linked (co)networks.

The molecular weights and compositions of all linear precursors to the conetworks were characterized using gel permeation chromatography (GPC) and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), respectively. The conetworks were characterized in terms of their degrees of swelling in tetrahydrofuran and their sol fraction.

Subsequently, the cleavable dried conetworks were subjected to swelling and degradation in pure water, and the kinetics was followed gravimetrically and by small-angle neutron scattering (SANS). The rate of conetwork hydrolysis depended both on their composition and architecture. The hydrolysis products were characterized in terms of their molecular weight and composition using GPC, static light scattering (SLS) and ^1H NMR spectroscopy. These hydrolysis products were the expected star polymers and their characterization provided information about the core functionality of the (co)networks synthesized by sequential addition, an unknown structural parameter of the system to date.

Furthermore, in this study three families of hyperbranched polymers were synthesized. The first two families were hydrophobic and amphiphilic degradable hyperbranched polymers, while the third family comprised hydrophobic non-degradable hyperbranched polymers. Hyperbranched polymers were synthesized via ATRP by copolymerization of the inimer with

the monomers. Both degradable and non-degradable hyperbranched polymers were characterized in terms of their molecular weight and composition using GPC, SLS and ^1H NMR spectroscopy. Subsequently, the cleavable hyperbranched polymers were subjected to thermolysis and produced linear polymers. Thermolysis rates were found to depend on the molecular weights of the hyperbranched polymers.

Μαρία Δ. Πίτκου

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

Ακολούθως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Lionel Porcar για τη διεξαγωγή των πειραμάτων SANS στο NIST καθώς και τη Δρ. Έλενα Λοΐζου για την ανάλυση των δεδομένων από τα πειράματα SANS.

Έπειτα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας (ΕΝΙΣΧ/ΠΕΝΕΚ/0308/45) που χρηματοδότησαν αυτήν την έρευνα.

Θερμά, ευχαριστώ όλα τα μέλη της Ερευνητικής Ομάδας Πολυμερών για την άψογη συνεργασία: Θεώνη Γεωργίου, Φρόσω Θεμιστού, Δημήτρη Καφούρη, Μαριλίζ Αχιλλέως και Ναταλία Χατζηαντωνίου και ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κυριακή Παφίτη και Έλενα Κασσή με τις οποίες συνεργαστήκαμε το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κατά την διεκπεραίωση της Διδακτορικής μου Διατριβής.

Τελειώνω ευχαριστώντας ολόψυχα όλους τους φίλους και την οικογένεια μου. Φυσικά, ιδιαίτερες ευχαριστίες στους γονείς μου Δημήτρη και Λουΐζα και στον αρραβωνιαστικό μου Χρίστο για την κατανόηση και ψυχολογική στήριξη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελίδες
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1 Εισαγωγή: Στόχος και Καινοτομία	1
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	3
1.2.1 Σύσταση, Αρχιτεκτονική και Σύνθεση Πολυμερικών Πλεγμάτων και Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών	3
1.2.2. Αποικοδομήσιμα Πολυμερή και Εφαρμογές τους	10
1.2.3. Αποικοδομήσιμα Πολυμερή Βασισμένα σε Αποικοδομήσιμους Εκκινητές	12
1.3 Θεωρητικό Υπόβαθρο	36
1.3.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού	36
1.3.1.1 Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας	36
1.3.1.2 Πολυμερισμός Ριζών Μεταφοράς Ατόμου	38
1.3.1.3 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης–Απόσπασης με Μεταφορά Αλυσίδα	40
1.3.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών	44
1.3.2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής	44
1.3.2.2 Στατική Σκέδαση Φωτός	45
1.3.2.3 Δυναμική Σκέδαση Φωτός	46
1.3.2.4 Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	53
2.1 Χημικά Αντιδραστήρια	53
2.2 Καθαρισμός Μονομερών, Διασταυρωτή και Διαλύτη Πολυμερισμού	54
2.3 Σύνθεση και Απομόνωση Εκκινητών	55
2.3.1 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή GTP 1,2-Δισ[1-(2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπ-1-ενυλοξυ)αιθοξυ]Αιθανίου (GTP-AI)	55
2.3.2 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή GTP 1,4-Δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) Κυκλοεξανίου (MTSCH)	56
2.3.3 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή ATRP 1,2-Δισ[1-(2-βρωμο-2-μεθυλο-1-οξο-προπανυλοξυ)αιθοξυ]αιθανίου (ATRP-AI)	56
2.3.4 Σύνθεση Μη –αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή ATRP Δι(2-βρωμο-ισοβουτυρικού) Διεστέρα της Αιθυλενογλυκόλης (EGDBiB)	57
2.3.5 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς Μεθακρυλικού 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλο)αιθυλεστέρα (BMPEMA)	57
2.3.6 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς Μεθακρυλικού	57

2-(2-βρωμοπροπιονυλοξυ)αιθυλεστέρα (BPEMA)	
2.3.7 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή RAFT 1,2-Δισ[1-(4-κυανο-4-μεθυλο-1-οξο-4-(φαινυλοκαρβονοθειούλοθειο)βουτανοξυ)αιθοξυ] Αιθανίου (RAFT-AI)	58
2.4 Σύνθεση Πολυμερών	59
2.4.1 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο GTP	59
2.4.2 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο GTP	60
2.4.3 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο ATRP	61
2.4.4 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο ATRP	62
2.4.5 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών με τη Μέθοδο ATRP	63
2.4.6 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Υπερδιακλαδισμένων Συμπολυμερών με τη Μέθοδο ATRP	64
2.4.7 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο RAFT	64
2.4.8 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο RAFT	65
2.5 Χαρακτηρισμός Πολυμερών	66
2.5.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής	66
2.5.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	67
2.5.3 Ποσοστό Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας (Extractables)	67
2.5.4 Βαθμοί Διόγκωσης (ΒΔ) των Πολυμερικών Πλεγμάτων	67
2.6 Διάσπαση Αποικοδομήσιμων Πολυμερών και Κινητικές Διάσπασης	68
2.6.1 Υδρόλυση Πολυμερικών Πλεγμάτων	68
2.6.2 Προσδιορισμός του φαινόμενου ΒΔ των Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων σε Συνάρτηση με το Χρόνου	69
2.6.3 Κινητική Υδρόλυσης Πλεγμάτων με Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία	69
2.6.4 Κινητική Υδρόλυσης του 1,2-Δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοξυλοξυ)αιθοξυ] Αιθανίου σε Διάφορες Αλκοόλες	70

2.6.5 Θερμόλυση Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών	70
2.7 Χαρακτηρισμός Προϊόντων Υδρόλυσης των Πολυμερικών Πλεγμάτων	71
2.7.1 Στατική Σκέδαση Φωτός	71
2.7.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός	71
2.7.3 Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	73
3.1 Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Αποικοδομήσιμων Εκκινητών	77
3.1.1. Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινητή GTP-AI	77
3.1.2. Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινητή ATRP-AI	78
3.1.3. Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινητή RAFT-AI	79
3.1.4. Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς ΒΜΡΕΜΑ	80
3.2 Πολυμερή	81
3.2.1. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο GTP, Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Δισθενή Εκκινητή GTP-AI	82
3.2.2. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Υδρόφοβων Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Γραμμομορική Αναλογία Διασταυρωτή : Εκκινητή Ιση με 8 : 1	84
3.2.3 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Διαφορετικές Γραμμομοριακές Αναλογίες Διασταυρωτή : Εκκινητή.	85
3.2.3.1 Χαρακτηρισμός των Υδρόφοβων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Διαφορετικές Γραμμομοριακές Αναλογίες Διασταυρωτή : Εκκινητή.	87
3.2.4 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Γραμμομοριακή Αναλογία Διασταυρωτή : Εκκινητή Ιση με 2 : 1	88
3.2.5. Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) με τη Μέθοδο GTP Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Δισθενή Εκκινητή GTP-AI	92
3.2.5.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των ΑΑΠΠ	94
3.2.5.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα και Βαθμοί Διόγκωσης	95
3.2.5.3 Διάσπαση των ΑΑΠΠ σε Καθαρό Νερό και Αλκοόλες.	96
3.2.5.4 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ	101
3.2.5.5 Κινητική Αλκοόλυσης Πρότυπης Ένωσης με Μικρό Μοριακό Βάρος	103
3.2.5.6 Παρακολούθηση Κινητικής Υδρόλυσης με τη Μέθοδο SANS	106
3.2.6 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων με τη Μέθοδο GTP	108

3.2.6.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των Μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ	109
3.2.6.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα	110
3.2.6.3 Βαθμοί Διόγκωσης και Βαθμοί Ιονισμού	110
3.2.6.4 Νανοφασικός Διαχωρισμός των ΑΠΠ	113
3.2.7 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων και Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων με τη Μέθοδο ATRP	115
3.2.7.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών	118
3.2.7.2 Χαρακτηρισμός της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας	121
3.2.7.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πλεγμάτων	123
3.2.7.4 Μέτρο Ελαστικότητας σε Συμπίεση των Πλεγμάτων	126
3.2.8. Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων Πλεγμάτων Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή ATRP-AI με τη Μέθοδο ATRP	127
3.2.9. Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) Βασισμένα στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή ATRP-AI με τη Μέθοδο ATRP	131
3.2.9.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών	133
3.2.9.2 Χαρακτηρισμός της Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας	133
3.2.9.3 Βαθμοί Διόγκωσης των ΑΑΠΠ σε Νερό και THF	135
3.2.9.4 Υδρόλυση των ΑΑΠΠ	136
3.2.9.5 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ	139
3.2.10 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων και Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή RAFT-AI με τη Μέθοδο RAFT	142
3.2.10.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών	144
3.2.10.2 Χαρακτηρισμός της Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας	146
3.2.10.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Υδρόφοβων και ΑΑΠΠ σε THF	147
3.2.10.4 Υδρόλυση και Κινητική Υδρόλυσης των Πολυμερικών Πλεγμάτων	148

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

3.2.10.5 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ	150
3.2.11 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Θερμόλυση Αποικοδομήσιμων Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών (ΑΥΠ)	153
3.2.11.1 Χαρακτηρισμός των Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών	154
3.2.11.2 Θερμόλυση των Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών	158
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	160
4.1 Συμπεράσματα	161
4.2 Μελλοντική Εργασία	163
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	167

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ATRP	Πολυμερισμός ριζών με μεταφορά ατόμου, atom transfer radical polymerization
ATRP-AI	1,2-δισ[1-(2-βρωμο-2-μεθυλο-1-οξο-προπιονυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο
BMP1EMA	Μεθακρυλικός 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλο)αιθυλεστέρας, 1-(2-bromo-2-methylpropanoyloxy)ethyl methacrylate
BMP2EMA	Μεθακρυλικός 2-(2-βρωμοπροπιονυλοξυ)αιθυλεστέρας, 2-(2-bromo-2-methylpropanoyloxy)ethyl methacrylate
Bpy	2,2'-διπυριδίνη, 2,2'-bipyridine
CTA	Μόριο μεταφοράς αλυσίδας, chain transfer agent
DLS	Δυναμική σκέδαση φωτός, dynamic light scattering
DMA	Δυναμική μηχανική ανάλυση, dynamic mechanical analysis
DMAEMA	Μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας, 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate
DMF	N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο, N,N-dimethylformamide
DPPH	2,2-διφαινυλο-1-πικρυλδραζύλη, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate
DTT	Διθειοθριετόλη, DL-dithiothrietol
EGDBiB	Δι(2-βρωμοϊσοβουτυρικός) διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης, ethylene glycol di(2-bromoisobutyrate)
EGDMA	Διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης, ethylene glycol dimethacrylate
GPC	Χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής, gel permeation chromatography
GTP	Πολυμερισμός μεταφορά ομάδας, group transfer polymerization
GTP-AI	1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπ-1-ενυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο
MMA	Μεθακρυλικός μεθυλεστέρας, methyl methacrylate

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

M_n	Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος
MTSCH	1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) κυκλοεξάνιο, 1,4-bis(methoxytrimethylsiloxymethylene) cyclohexane
M_w	Μέσου-βάρους μοριακό βάρος
NIPAAm	<i>N</i> -ισοπροπυλακρυλαμίδιο, <i>N</i> -isopropylacrylamide
NMP	Πολυμερισμός ριζών μέσω νιτροξειδίου, nitroxide-mediated polymerization
NMR	Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, nuclear magnetic resonance
PDI	Δείκτης πολυδιασποράς
PEG-A	Ακρυλικός εστέρας της πολυ(αιθυλενογλυκόλης), polyethylene glycol-acrylate
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -πενταμεθυλοδιαιθυλενοτριαμίνη, <i>N,N,N',N'',N'''</i> -pentamethyldiethylenetriamine
RAFT	Πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή Προσθήκη-απόσπαση, Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization
RAFT-AI	1,2-δισ[1-(4-κυανο-1-οξο-4-(φαινυλοκαρβονοθειοϋλοθειο)βουτανοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο
ROP	Πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου, ring opening polymerization
SANS	Σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία, small-angle neutron scattering
SLS	Στατική σκέδαση φωτός, static light scattering
Sty	Στυρένιο, styrene
<i>t</i>BA	Ακρυλικός τριτοταγής – βουτυλεστέρας, <i>t</i> -butyl acrylate
TBABB	Διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο, tetrabutylammonium bibenzoate
THF	Τετραϋδροφουράνιο, tetrahydrofuran
WGA	Αγλουτινήνη σίτου, wheat germ agglutinin
ΑΑΠΠ	Αποικοδομήσιμα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

ΑΠΠ	Αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα
ΑΥΠ	Αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή
ΒΔ	Βαθμός διόγκωσης
ΒΙ	Βαθμός ιονισμού
ΒΠ	Βαθμός πολυμερισμού

Μαρία Δ. Ρίγκου

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για σύνθεση και διάσπαση αποικοδομήσιμων πολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές.

Πίνακας 1.2. Μήκος σκέδαση νετρονίων για διάφορους κοινούς πυρήνες.

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών ομοπολυμερών του MMA που συντέθηκαν με τον εκκινητή GTP-AI καθώς επίσης και των προϊόντων υδρόλυσής τους.

Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα καθώς και των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων με αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή ίση με 1 : 8.

Πίνακας 3.3. Αποικοδομήσιμα πολυμερικά πλέγματα που συντέθηκαν διατηρώντας σταθερό το βαθμό πολυμερισμού του MMA και μεταβάλλοντας τη γραμμομοριακή αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή.

Πίνακας 3.4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πλεγμάτων του MMA βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή GTP-AI, με σταθερό βαθμό πολυμερισμού και διαφορετική γραμμομοριακή αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή.

Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA βασισμένα στον αποικοδομήσιμο εκκινητή GTP-AI και με σταθερή γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 : 1.

Πίνακας 3.6. Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, απόλυτα μέσου βάρους μοριακά βάρη και αριθμός βραχιόνων των προϊόντων υδρόλυσης των αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων του MMA που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP.

Πίνακας 3.7. Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, απόλυτο μέσου-βάρους μοριακό βάρος, αριθμός βραχιόνων και συστάσεις αστεροειδών πολυμερών που συντέθηκαν με μονοσθενή εκκινητή MTS και διασταυρωτή EGDMA σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1.

Πίνακας 3.8. Μοριακά βάρη, κατανομές μορικών βαρών και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των ΑΑΠΠ.

Πίνακας 3.9. Μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα και ΒΔ τους σε THF.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 3.10. Χρόνοι πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) του πλέγματος EGDMA₁-*b*-DMA₂₀-*b*-MMA₅-AI₁-MMA₅-*b*-DMA₂₀-*b*-EGDMA₁ σε διάφορους διαλύτες.

Πίνακας 3.11. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

Πίνακας 3.12. Υδροδυναμικές διαμέτροι των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

Πίνακας 3.13 : Κινητικές σταθερές δεύτερης τάξης *k* της αντίδρασης αλκοόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθανίου.

Πίνακας 3.14. Μέσου-αριθμού μοριακά βάρη, κατανομές μοριακών βαρών και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ.

Πίνακας 3.15. Ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικώς, με GPC και ¹H NMR.

Πίνακας 3.16. Αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης και μέγιστη τιμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όπως προσδιορίστηκαν με SANS για τα ΑΠΠ.

Πίνακας 3.17. Χρόνοι πολυμερισμού μονομερούς πριν την προσθήκη του διασταυρωτή και χρόνοι σχηματισμού πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς το βαθμό πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού.

Πίνακας 3.18. Χρόνοι πολυμερισμού του κάθε μονομερούς στα διάφορα στάδια της διαδοχικής σύνθεσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων και χρόνοι σχηματισμού πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς τη σύσταση και ως προς την αρχιτεκτονική.

Πίνακας 3.19. Μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων του MMA όπως προσδιορίστηκαν με GPC και μετατροπές του μονομερούς πριν την προσθήκη διασταυρωτή και στο τέλος της αντίδρασης.

Πίνακας 3.20. Μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών, ποσοστό μετατροπής των μονομερών πριν την προσθήκη διασταυρωτή, καθώς και σύσταση των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πλεγμάτων.

Πίνακας 3.21. Χαρακτηρισμός υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων του MMA ως προς τη μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 3.22. Πόσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικώς, με GPC και $^1\text{H NMR}$.

Πίνακας 3.23. Βαθμοί διόγκωσης σε THF των πολυμερικών πλεγμάτων του MMA διασυνδεδεμένων στα άκρα.

Πίνακας 3.24. Φαινόμενα pK των μονάδων του DMAEMA στα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα.

Πίνακας 3.25. Βαθμοί διόγκωσης σε THF, νερό και όξινο νερό των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Πίνακας 3.26. Χρόνοι πολυμερισμού και μετατροπές των μονομερών και χαρακτηρισμός των γραμμικών προπομπών των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων του MMA που συντέθηκαν με τη μέθοδο ATRP.

Πίνακας 3.27. Ποσοστό και μοριακά βάρη της μη ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας και βαθμοί διόγκωσης των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων του MMA βασισμένων στο δισθενή εκκινητή ATRP-AI.

Πίνακας 3.28. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή ATRP-AI.

Πίνακας 3.29. Μετατροπές μονομερών και χρόνοι που απαιτούνται για το σχηματισμό των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Πίνακας 3.30. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Πίνακας 3.31. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Πίνακας 3.32. Βαθμοί διόγκωσης σε THF και νερό των διασπώμενων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Πίνακας 3.33. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

Πίνακας 3.34. Απόλυτα μοριακά βάρη και γυροσκοπικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών που προέκυψαν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ του ATRP όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο SANS.

Πίνακας 3.35. Χημικές δομές των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων RAFT, μετατροπές μονομερών σε όλα τα στάδια της διαδοχικής προσθήκης και χρόνοι πολυμερισμού των μονομερών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 3.36. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των διασπώμενων υδρόφοβων και αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με RAFT.

Πίνακας 3.37. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των διασπώμενων υδρόφοβων και αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με RAFT.

Πίνακας 3.38. Βαθμοί διόγκωσης σε THF των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο RAFT.

Πίνακα 3.39. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με RAFT.

Πίνακας 3.40. Απόλυτα μοριακά βάρη και γυροσκοπικές ακτίνες του αστεροειδούς συμπολυμερούς προϊόντος υδρόλυσης ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με RAFT, όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο SANS.

Πίνακας 3.41. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που συντέθηκαν με ATRP.

Πίνακας 3.42. Αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Πίνακας 3.43. Διαλυτότητα των αμφιφιλικών ΑΥΠ σε μείγματα διαλύτη THF : νερού.

Πίνακας 3.44. Υδροδυναμικές διάμετροι των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε μείγματα THF : νερού.

Πίνακας 3.45. Χαρακτηρισμός προϊόντων θερμόλυσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 1.1. Αντιδράσεις διασταύρωσης γραμμικών πολυμερών με τη χρήση τριδραστικών εκκινητών.

Σχήμα 1.2. Διάφορες δομές αμφιφιλικών πλεγμάτων. Το υδρόφιλο τμήμα παρουσιάζεται με λευκό και το υδρόφοβο με μαύρο.

Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για ενίσχυση της καταλυτικής δράσης ενζύμων μέσα σε ΑΠΠ.

Σχήμα 1.4. Εφαρμογές υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Σχήμα 1.5. Σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυσακχαριτών μέσω φωτοπολυμερισμού.

Σχήμα 1.6. Πιθανή δομή της πλακέτας που ετοιμάστηκε στα πλαίσια της μελέτης αυτής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σας αισθητήρας.

Σχήμα 1.7. Σύνθεση και αποικοδόμηση αστεροειδών πολυμερών με τρεις βραχίονες.

Σχήμα 1.8. Σύνθεση του τριδραστικού μορίου μεταφοράς αλυσίδας και χρήση του στον πολυμερισμό RAFT για σύνθεση αστεροειδών πολυμερών.

Σχήμα 1.9. Διαδικασία σύνθεσης αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών με έξι βραχίονες βασισμένα σε αποικοδομήσιμο μόριο μεταφοράς αλυσίδας.

Σχήμα 1.10. Πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε για την παρασκευή και για διάσπαση γραμμικών πολυμερών στυρενίου.

Σχήμα 1.11. Πορεία σύνθεσης και διάσπασης των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων μεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

Σχήμα 1.12. Πειραματική πορεία σύνθεσης του αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς (inimer) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Σχήμα 1.13. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση και τη διάσπαση των προτύπων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε εκκινητή που περιέχει οζονολύσιμη ομάδα.

Σχήμα 1.14. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση διασπώμενων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε φωτοδιασπώμενο δισθενή εκκινητή.

Σχήμα 1.15. Κυκλικά διακίνια που χρησιμοποιήθηκαν ως διασταυρωτές από τους Turro και συνεργάτες.

Σχήμα 1.16. Βιοχημική διάσπαση του φυσικού πλέγματος που σχηματίζει το τριαδρομερές συμπολυμερές PNIPAM₈₀-PMPC₁₂₅-S-S-PMPC₁₂₅-PNIPAM₈₀.

Σχήμα 1.17. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης των αποικοδομήσιμων διυδρόφιλων τριαδρομερών συμπολυμερών από τους Armes και συνεργάτες.

Σχήμα 1.18. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με σχήμα αλτήρα.

Σχήμα 1.19. Συνθετική πορεία των δύο θερμικά αντιστρεπτά αποικοδομήσιμων δισθενών εκκινητών.

Σχήμα 1.20. Θερμόλυση (ii) και επανασύνδεση (iii) των γραμμικών πολυμερών του MMA (i) βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή που διαθέτει στο μόριό του ομάδα που αποτελεί πρόσθετο Diels-Alder.

Σχήμα 1.21. Σύνθεση και αποικοδόμηση των γραμμικών ομοπολυμερών του γαλακτικού εστέρα.

Σχήμα 1.22. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων συμπολυμερών.

Σχήμα 1.23. Δομή δισθενή αποικοδομήσιμου εκκινητή για το NMP.

Σχήμα 1.24. Χρωματογραφήματα GPC του αρχικού πολυμερούς και του τελικού προϊόντος υδρόλυσης καθώς και η αντίδραση υδρόλυσης.

Σχήμα 1.25. Χημικές δομές των ακρυλικών και μεθακρυλικών μονομερών.

Σχήμα 1.26. Στάδια πολυμερισμού GTP.

Σχήμα 1.27. Αντίδραση προσθήκης ριζών με μεταφορά ατόμου.

Σχήμα 1.28. Μηχανισμός του ATRP.

Σχήμα 1.29. Στάδια του πολυμερισμού RAFT.

Σχήμα 1.30. Γενικός χημικός τύπος διθειοκαρβονυλικών ενώσεων.

Σχήμα 3.1. Διαδικασία σύνθεσης πλεγμάτων με διαδοχική προσθήκη μονομερών και εκκινητή. Με μπλε χρώμα συμβολίζεται το υδρόφιλο μονομερές DMAEMA, ενώ με πράσινο χρώμα συμβολίζεται το υδρόφοβο μονομερές MMA. Τα μαύρα διπλά κυκλάκια συμβολίζουν το μη-αποικοδομήσιμο διασταυρωτή EGDMA και τα κόκκινα τον αποικοδομήσιμο εκκινητή.

Σχήμα 3.2. Σύνθεση αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών υπερδικλαδισμένων συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών, με τη μέθοδο ATRP.

Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση όλων των οικογενειών πολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται οι αποικοδομήσιμοι εκκινητές ενώ με μωβ χρώμα οι μη-αποικοδομήσιμοι εκκινητές που χρησιμοποιήθηκαν.

Σχήμα 3.4. Δομές, ονόματα και συντομογραφίες των αποικοδομήσιμων εκκινητών που συντέθηκαν.

Σχήμα 3.5. Αντίδραση σύνθεσης του εκκινητή GTP-AI και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR τόσο του τελικού εκκινητή όσο και του ενδιάμεσου διεστέρα.

Σχήμα 3.6. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του εκκινητή ATRP-AI.

Σχήμα 3.7. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του εκκινητή RAFT-AI.

Σχήμα 3.8. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του εκκινητή-μονομερούς ΒΜΡΕΜΑ.

Σχήμα 3.9. Χημικές δομές, ονόματα και συντομογραφίες των κυριοτέρων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων των οικογενειών πολυμερών της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

Σχήμα 3.10. Χρωματογραφήματα GPC των γραμμικών ομοπολυμερών του MMA που συντέθηκαν με τον εκκινητή GTP-AI και των προϊόντων υδρόλυσής τους.

Σχήμα 3.11. Αντίδραση υδρόλυσης των γραμμικών πολυμερών και φάσματα ^1H -NMR πριν και μετά την υδρόλυση του γραμμικού πολυμερούς AI₁-MMA₂₀.

Σχήμα 3.12. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών δομών του πολυμερικού πλέγματος με μεταβολή της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή.

Σχήμα 3.13. Χρωματογραφήματα GPC των προϊόντων υδρόλυσης των υδρόφοβων πλεγμάτων, με ανίχνευση RI και SLS.

Σχήμα 3.14. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών πλεγμάτων με (α) διαφορετική σύσταση και (β) διαφορετική αρχιτεκτονική. Με πράσινο χρώμα συμβολίζονται οι υδρόφοβες μονάδες του MMA, με ανοικτό μπλε οι υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA, με μαύρο οι μονάδες του διασταυρωτή, και, τέλος, με κόκκινο συμβολίζεται το κατάλοιπο του διασπώμενου εκκινητή εστερικής ημιακετάλης.

Σχήμα 3.15. Χρονική εξάρτηση των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε νερό των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής τους. Τα κάθετα τόξα υποδεικνύουν τα σημεία πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) των πλεγμάτων.

Σχήμα 3.16. Χρονική εξάρτηση των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε μεθανόλη των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής τους. Τα κάθετα τόξα υποδεικνύουν τα σημεία πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) των πλεγμάτων.

Σχήμα 3.17. Φάσματα ^1H -NMR που λήφθηκαν κατά την κινητική μεθανόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθανίου σε διαφορετικούς χρόνους, και προτεινόμενη αντίδραση μεθανόλυσης.

Σχήμα 3.18. Κινητικές δεύτερης τάξης της αλκοόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθανίου σε διάφορες αλκοόλες.

Σχήμα 3.19. Προφίλ SANS σε συνάρτηση με το χρόνο των τεσσάρων υδρολυόμενων πλεγμάτων σε D₂O: (α) EGDMA₁-b-DMAEMA₂₀-b-MMA₅-I-MMA₅-b-DMAEMA₂₀-b-EGDMA₁, (β) EGDMA₁-b-MMA₅-b-DMAEMA₂₀-I-DMAEMA₂₀-b-MMA₅-b-EGDMA₁, (γ) EGDMA₁-b-(DMAEMA₂₀-co-MMA₅)-I-(DMAEMA₂₀-co-MMA₅)-b-EGDMA₁ και (δ) EGDMA₁-b-DMAEMA₂₅-I-DMAEMA₂₅-b-EGDMA₁.

Σχήμα 3.20. Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης, της αυτοοργάνωσης και της υδρόλυσης των ΑΑΠΠ στο νερό που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αστεροειδών συμπολυμερών.

Σχήμα 3.21. Βαθμοί διόγκωσης των μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ σε νερό και THF συναρτήσει του pH.

Σχήμα 3.22. Βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό και THF στη φορτισμένη και την ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της ποσότητας του διασταυρωτή. (α) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

Σχήμα 3.23. Προφίλ SANS όλων των μη-υδρολύμενων ΑΠΠ σε D₂O (σε pH = 8.5).

Σχήμα 3.24. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών πλεγμάτων με (α) διαφορετική σύσταση και (β) διαφορετική αρχιτεκτονική. Με πράσινο χρώμα συμβολίζονται οι υδρόφοβες μονάδες MMA, με ανοικτό μπλε οι υδρόφιλες μονάδες DMAEMA, με μαύρο οι μονάδες του διασταυρωτή, και, τέλος, με πορτοκαλί συμβολίζεται ο δισθενής εκκινητής.

Σχήμα 3.25. Φάσμα ¹H-NMR του MMA₂₀ που χρησιμοποιήθηκε ως προπομπός για τη σύνθεση του ομοπολυμερικού πλέγματος EGDMA_{0.5}-MMA₂₀-EGDMA_{0.5}.

Σχήμα 3.26. Εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων από το pH.

Σχήμα 3.27. ΒΔ των πλεγμάτων σε THF και σε νερό στη φορτισμένη και ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της σύστασης. (α) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

Σχήμα 3.28. Μέτρο ελαστικότητας των πλεγμάτων διογκωμένων σε όξινο νερό. (α) Επίδραση από τη σύσταση. (β) Επίδραση από την αρχιτεκτονική.

Σχήμα 3.29. Χρωματογραφήματα GPC του προϊόντος υδρόλυσης του πλέγματος E_{0.5}-grad-M₇₅-grad-E_{0.5} και του γραμμικού προπομπού του πλέγματος.

Σχήμα 3.30. βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF και σε νερό στην ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της σύστασης. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

Σχήμα 3.31. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε καθαρό νερό των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων.

Σχήμα 3.32. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε μείγματα νερού : THF 50 : 50 v/v των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων. Τα κάθετα κόκκινα βέλη δείχνουν το σημείο πλήρους υδρόλυσης του πλέγματος.

Σχήμα 3.33. Προφίλ σκέδασης νετρονίων για τα τρία αστεροειδή συμπολυμερή σε διάλυμα 1% κ.β. σε d₆-DMSO. Οι συνεχείς κόκκινες γραμμές είναι οι προσαρμογές στα δεδομένα του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή.

Σχήμα 3.34. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε καθαρό νερό των αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων. Τα κάθετα χρωματιστά βέλη δείχνουν το σημείο πλήρους υδρόλυσης του πλέγματος.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 3.35. Προφίλ σκέδασης νετρονίων του αστεροειδούς πολυμερούς σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Οι συνεχή κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή των δεδομένων σκέδασης στο μοντέλο για τα αστεροειδή πολυμερή.

Σχήμα 3.36. Τιτλοδότηση υδρογονοϊόντων των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Σχήμα 3.37.(α) Χρωματογραφήματα GPC που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της θερμόλυσης του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς με $\gamma = 25$. (β) Χρονική εξέλιξη M_n κατά τη θερμόλυση.

Σχήμα 4.1. Αντίδραση σύνθεσης δισθενή εκκινητή για τη μέθοδο RAFT ο οποίος διαθέτει μία αντιστρεπτά αποικοδομήσιμη ομάδα Diels-Alder.

Σχήμα 4.2. Αντίδραση σύνθεσης του αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς.

Σχήμα 4.3. Αντίδραση σύνθεσης του αντιστρεπτά αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ: ΣΤΟΧΟΣ ΚΑΙ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

Πρωταρχικός στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα, βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές εστερικής ημιακετάλης, έτσι ώστε η διάσπαση των πλεγμάτων αυτών να πραγματοποιείται στο κέντρο της κύριας αλυσίδας. Υδρόλυση των πλεγμάτων αυτών αναμενόταν να δώσει αστεροειδή πολυμερή, κάτι το οποίο και αποδείχτηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί με στατική σκέδαση φωτός, και αυτός ο αριθμός βραχιόνων είναι ο ίδιος με αυτόν στους κόμβους των πλεγμάτων από τα οποία προήλθαν, παράμετρος που δεν είχε προσδιοριστεί άμεσα μέχρι σήμερα για το συγκεκριμένο σύστημα πολυμερικών πλεγμάτων.

Ακόμα ένας στόχος της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής ήταν η εξαγωγή επακριβών σχέσεων δομής (βαθμός πολυμερισμού και σύσταση γραμμικών αλυσίδων, μέθοδος πολυμερισμού, αριθμός αλυσίδων στους κόμβους) – ιδιοτήτων (βαθμοί διόγκωσης πλεγμάτων). Έτσι, για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές ζωντανές μέθοδοι πολυμερισμού: ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP), ο πολυμερισμός μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT) και ο πολυμερισμός ριζών μεταφοράς ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP). Για κάθε μία από τις διαφορετικές μεθόδους ήταν απαραίτητη η σύνθεση του κατάλληλου αποικοδομήσιμου δισθενή εκκινητή.

Πέραν από τα πολυμερικά πλέγματα, στην παρούσα εργασία θελήσαμε να συνθέσουμε επίσης αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή βασισμένα σε εκκινητή-μονομερές (inimer) ακυλάλης, αφού και αυτά αποτελούν μια ενδιαφέρουσα αρχιτεκτονική πολυμερών που σε συνδυασμό με την αποικοδομησιμότητα δίδουν υλικά που θα μπορούσαν με επιτυχία να χρησιμοποιηθούν σαν αποτελεσματικοί μεταφορείς φαρμάκων.

Η παρούσα ερευνητική εργασία περιέχει αρκετά στοιχεία καινοτομίας. Κατ' αρχήν, όσον αφορά τη μέθοδο πολυμερισμού ATRP, τα προτεινόμενα πλέγματα είναι τα πρώτα αποικοδομήσιμα πλέγματα με ομάδες εστερικής ημιακετάλης. Όπως θα δούμε και στη συνέχεια, με ATRP έχουν συντεθεί τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα (μη επακριβούς

δομής) που περιέχουν διασπώμενους δισουλφιδικούς δεσμούς και πρότυπα πλέγματα με καθορισμένο αριθμό βραχιόνων στους κόμβους διασταύρωσης με οζονολυόμενο διπλό δεσμό και φωτοδιασπώμενη ομάδα νιτροβενζολίου. Άρα, καινοτομία αποτελεί και η εισαγωγή ομάδων εστερικής ημιακετάλης, αλλά και η σύνθεση των πλεγμάτων με τον τρόπο που έγινε στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Όσον αφορά τη μέθοδο πολυμερισμού RAFT, τα παρασκευασθέντα πλέγματα είναι τα πρώτα αποικοδομήσιμα πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα που συντέθηκαν με τη μέθοδο αυτή, και επίσης είναι και τα πρώτα διασπάσιμα πολυμερή αυτής της μεθόδου με αποικοδομήσιμες ομάδες εστερικής ημιακετάλης, αφού στη βιβλιογραφία αναφέρεται μόνο η χρήση της για τη σύνθεση αστεροειδών και γραμμικών πολυμερών που διαθέτουν δισουλφιδικούς δεσμούς στον εκκινητή. Αναφορικά τώρα με τη μέθοδο GTP, καινοτομία αποτελεί το γεγονός ότι οι διασπώμενες ομάδες εστερικής ημιακετάλης στα πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα εισήχθησαν μέσω του εκκινητή, αφού προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές περιγράφουν την εισαγωγή τους σε πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα που έγιναν με GTP μέσω του διασταυρωτή.

Ακόμα, καινοτομία αποτελεί και η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των τριών εκκινητών εστερικής ημιακετάλης που συντέθηκαν για τις τρεις διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού που θα χρησιμοποιηθούν, αφού δεν υπάρχουν προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές σύνθεσης αυτών των εκκινητών.

Επίσης, στοιχείο καινοτομίας αποτελεί το γεγονός ότι με την υδρόλυση όλων των πρότυπων πλεγμάτων θα ληφθούν αστεροειδή πολυμερή, των οποίων ο αριθμός βραχιόνων μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί με στατική σκέδαση φωτός (static light scattering, SLS). Αυτός ο αριθμός βραχιόνων θα είναι ο ίδιος με αυτόν στους κόμβους των πλεγμάτων από τα οποία προήλθαν, κάτι που δεν έχει προσδιοριστεί άμεσα μέχρι σήμερα. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης των πλεγμάτων δίνει κόμβους, των οποίων ο αριθμός βραχιόνων δεν είναι γνωστός (λόγω της πολλαπλής προσθήκης του διασταυρωτή) και ούτε μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα μετά το σχηματισμό του πλέγματος, λόγω της ημιστερεής φύσης του πλέγματος. Τα ίδια τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούν ενδιαφέροντα νανοσωματίδια (διαστάσεις 5-200 nm) με πρωτότυπη δομή, και χρήζουν περαιτέρω μελέτης. Συγκεκριμένα, τα πολυμερή αυτά θα είναι τηλεχηλικά αστεροειδή πολυμερή που φέρουν ακριβώς μία μονάδα ισοβουτυρικού οξέος στο άκρο του κάθε βραχίονα στην περιφέρεια του αστεροειδούς πολυμερούς.

Όσον αφορά τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, καινοτομία αποτελεί η εισαγωγή της ομάδας ακυλάλης μέσω του inimer, αφού στη βιβλιογραφία υπάρχει μόνο ένα

παράδειγμα σύνθεσης αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδιμένων πολυμερών βασισμένων σε *ini*mer που διαθέτει ένα δισουλφιδικό δεσμό.

1.2 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

1.2.1 Σύσταση, Αρχιτεκτονική και Σύνθεση Πολυμερικών Πλεγμάτων και Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

Ανάλογα με τη μακροσκοπική τους δομή, τα πολυμερή μπορούν να διακριθούν σε γραμμικά, διακλαδισμένα και διασταυρωμένα πολυμερή. Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή ασχολείται με δύο τέτοιες δομές πολυμερών, τα πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα, που υπάγονται στη κατηγορία των διασταυρωμένων πολυμερών, και τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, που υπάγονται στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών.

Τα πολυμερικά πλέγματα είναι διασταυρωμένα τρισδιάστατα πολυμερή [1], που δεν διαλύονται σε κανένα διαλύτη, αλλά έχουν την ικανότητα να απορροφούν ακόμα και μεγάλες ποσότητες από κάποιο συγκεκριμένο διαλύτη. Τα διασταυρωμένα πλέγματα παρουσιάζουν διασυνδέσεις μεταξύ των αλυσίδων και, ανάλογα με το εάν οι αλυσίδες αυτές είναι ενσωματωμένες στο πλέγμα από το ένα ή και από τα δύο τους άκρα, ονομάζονται αιωρούμενες (*dangling*) ή ελαστικές, αντίστοιχα. Ανάλογα με τη δομή τους αλλά και τον τρόπο σύνθεσής τους τα πολυμερικά πλέγματα μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες: τα τυχαία διασταυρωμένα πολυμερικά πλέγματα [2] και τα πρότυπα πλέγματα [3,4].

Τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα διαθέτουν τη λιγότερο τέλεια δομή, αφού οι ελαστικές αλυσίδες δε διαθέτουν σταθερό μήκος, ενώ ο αριθμός των αλυσίδων σε κάθε κέντρο διασταύρωσης, που δεν είναι γνωστός, δεν είναι σταθερός. Η μαθηματική περιγραφή των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων είναι δύσκολη [3], αλλά έχουν μελετηθεί ευρέως λόγω της εύκολης σύνθεσής τους. Η σύνθεση των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων συντελείται σε ένα μόνο στάδιο κατά το οποίο συμπολυμερίζονται τα μονομερή με τον διασταυρωτή.

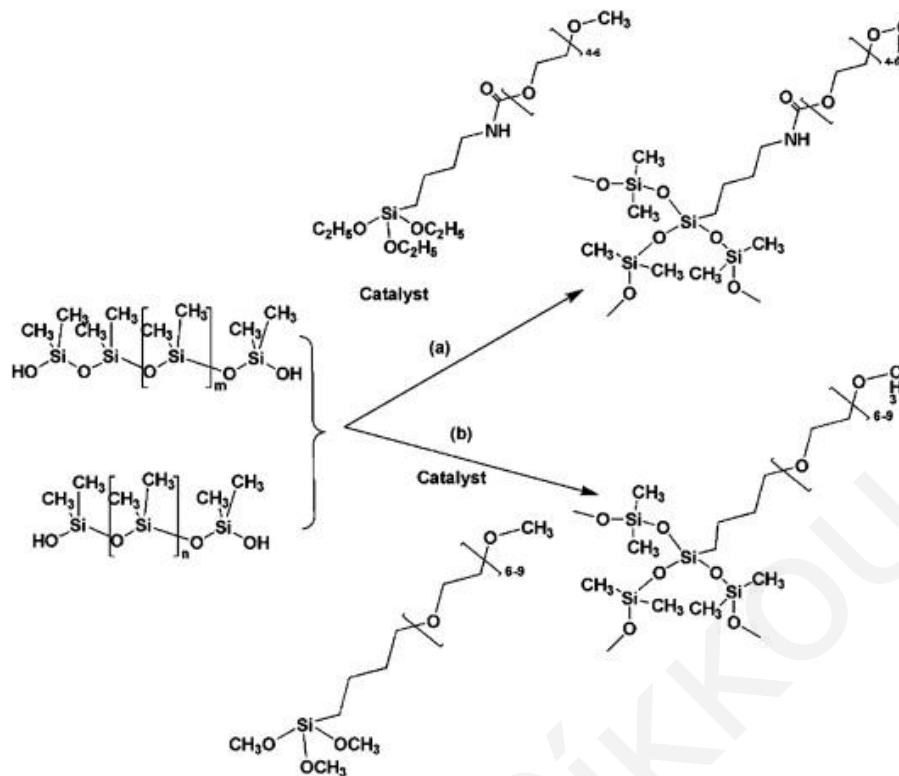
Σε αντίθεση με τα τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα, τα πρότυπα πλέγματα διαθέτουν σταθερό μήκος ελαστικών αλυσίδων και ο αριθμός των αλυσίδων που βρίσκονται σε κάθε κόμβο διασταύρωσης είναι σταθερός και προκαθορισμένος. Αν και τα πρότυπα πλέγματα έχουν θεωρητικά τέλεια δομή, ορισμένες φορές παρουσιάζουν κάποιες ατέλειες. Πολύ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

λίγες είναι οι μελέτες για τα πλέγματα αυτά, καθώς η διαδικασία σύνθεσής τους είναι δύσκολη, αφού απαιτεί τέλεια απόδοση στην αντίδραση διασύνδεσης των αλυσίδων.

Οι Valles και συνεργάτες [5] σε μία προσπάθεια να μελετήσουν την επίδραση στις ιδιότητες του πλέγματος όταν σε αυτό υπάρχουν κάποιες ατέλειες στη δομή συνέθεσαν πρότυπα πλέγματα πολυ(διμεθυλοσιλοξανίου). Συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί χρησιμοποίησαν γραμμικά πολυμερή διμεθυλοσιλοξανίου με διαφορετικά μοριακά βάρη, τα οποία διασυνέδεσαν με χρήση ενός τρισθενή διασταυρωτή για να σχηματιστούν τα επιθυμητά πλέγματα. Η γνώση του μήκους της γραμμικής αλυσίδας και η χρήση του τρισθενή διασταυρωτή διασφάλισαν την πρότυπη δομή, αφού ήταν γνωστό και σταθερό το μήκος των ελαστικών αλυσίδων, αλλά και ο αριθμός των αλυσίδων σε κόμβους διασταύρωσης, υπήρχε όμως στα πλέγματα ένα ποσοστό αιωρούμενων αλυσίδων το οποίο φάνηκε να επηρεάζει τόσο τις δυναμικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του μοριακού βάρους των αιωρούμενων αλυσίδων παρατηρήθηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι χαλάρωσης (relaxation times), καθώς και μεγαλύτερες τιμές για την παράμετρο προσαρμογής των δεδομένων του μέτρου χαλάρωσης (relaxation modulus) σε κάποιο θεωρητικό μοντέλο.

Παρόμοια, ο Mark και οι συνεργάτες του [6] αναφέρουν τη σύνθεση πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων μετά από διασύνδεση γραμμικών αλυσίδων πολυσιλοξανίου με χρήση τριδραστικού διασταυρωτή, ο οποίος διαθέτει και μία πολυμερική αλυσίδα πολυαιθυλενογλυκόλης. Στην περίπτωση αυτή, οι αλυσίδες πολυαιθυλενογλυκόλης που ενσωματώνονται μέσω του διασταυρωτή αποτελούν τις αιωρούμενες αλυσίδες του πλέγματος και μελετήθηκε πώς το μέγεθος αυτών των αλυσίδων επηρεάζει τις ιδιότητες του πλέγματος. Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι με αύξηση του μήκους των ελεύθερων αλυσίδων αλλάζουν οι επιφανειακές ιδιότητες του πλέγματος αφού, όσο μεγαλύτερη είναι η αλυσίδα, τόσο τείνει να βρίσκεται πιο κοντά στη διεπιφάνεια. Επίσης, με αύξηση του μήκους των αιωρούμενων αλυσίδων παρατηρήθηκε μείωση στο μέτρο ελαστικότητας των πλεγμάτων.



Σχήμα 1.1. Αντιδράσεις διασταύρωσης γραμμικών πολυμερών με τη χρήση τριδραστικών εκκινητών [6].

Τέλος, ακόμα ένα παράδειγμα σύνθεσης πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων αναφέρεται από την ερευνητική ομάδα της Katime [7], οι οποίοι με χρήση τετρασθενή διασταυρωτή, διασύνδεσαν γραμμικά στατιστικά συμπολυμερή του ακρυλικού οξέος και του ιτακονικού οξέος. Σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε κατά πόσο το ποσοστό των αιωρούμενων αλυσίδων επηρεάζει της μηχανικές ιδιότητες καθώς και το βαθμό διόγκωσης των πλεγμάτων. Από την εργασία αυτή βρέθηκε ότι με αύξηση του ποσοστού των αιωρούμενων αλυσίδων στο πλέγμα επέρχεται μείωση στο μέτρο ελαστικότητας και αύξηση στο βαθμό διόγκωσης των πλεγμάτων.

Μία άλλη μέθοδος σύνθεσης πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων είναι η διασύνδεση αστεροειδών πολυμερών στα άκρα. Ένα τέτοιο παράδειγμα αναφέρεται από τους Weissmuller και Burchard [8]. Σε αυτή τη μελέτη αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών του στυρενίου με τρεις βραχίονες με ζωντανό ανιοντικό πολυμερισμό. Στα άκρα τους τα αστεροειδή αυτά πολυμερή διέθεταν ομάδες αλκοόλης οι οποίες αντέδρασαν σε ένα δεύτερο στάδιο με 2,4-δισοκυανικό τολουόλιο, σχηματίζοντας έτσι τα τελικά πρότυπα πλέγματα σε συνθήκες πλήρους μετατροπής του δισοκυανικού. Επίσης ακόμα ένα παράδειγμα αναφέρεται από τους Sukumar και Lorina [9], οι οποίοι σύνθεσαν πρότυπα πολυμερικά πλέγματα, με διασύνδεση αστεροειδών πολυμερών του

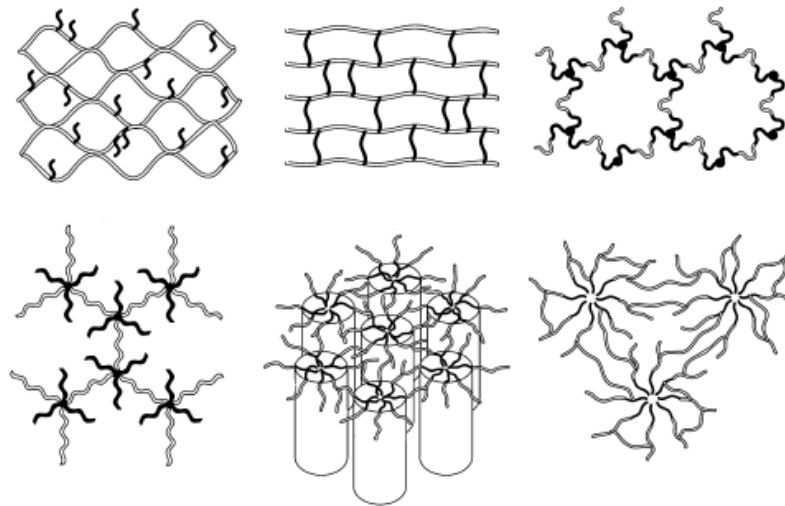
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πολυ(αιθυλενοξειδίου) που διέθεταν τέσσερις και έξι βραχίονες με τρισοκυανικό διασταυρωτή.

Τα διασυνδεδεμένα στα άκρα πολυμερικά πλέγματα έχουν δομή ενδιάμεση ανάμεσα στις άλλες δύο κατηγορίες πλεγμάτων. Ενώ σε αυτή την περίπτωση το μήκος των ελαστικών αλυσίδων είναι σταθερό και γνωστό, η διαδικασία της διασύνδεσης των αλυσίδων είναι τυχαία με αποτέλεσμα ο αριθμός των αλυσίδων στα κέντρα διασταύρωσης να μην είναι σταθερός. Η σύνθεση των διασυνδεδεμένων στα άκρα πλεγμάτων πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αποτελείται από τη σύνθεση τελεχηλικών γραμμικών πολυμερών, τα οποία στο δεύτερο στάδιο διασυνδέονται με τη χρήση ενός διδραστικού μονομερούς (διασταυρωτή). Η συγκεκριμένη μέθοδος σύνθεσης των πλεγμάτων δίνει κόμβους, των οποίων ο αριθμός βραχιόνων δεν είναι γνωστός, λόγω της πολλαπλής προσθήκης του διασταυρωτή [10]. Τα διασυνδεδεμένα στα άκρα πολυμερικά πλέγματα είναι η μία εκ των δύο πολυμερικών αρχιτεκτονικών, την οποία πραγματεύεται η παρούσα Διδακτορική Διατριβή.

Ανάλογα με τη σύστασή τους, τα πλέγματα μπορεί να είναι ομοπολυμερή όταν αποτελούνται από μόνο ένα μονομερές ή συμπολυμερή όταν αποτελούνται από δύο ή και περισσότερα μονομερή. Τα συμπολυμερικά πλέγματα μπορούν επιπλέον να κατηγοριοποιηθούν σε σχέση με τις φυσικές ιδιότητες των μονομερών τους σε αμφιφιλικά, αμφολυτικά, υδρόφιλα κ.α.

Όταν τα πολυμερικά πλέγματα περιέχουν τόσο υδρόφοβες όσο και υδρόφιλες μονάδες, αυτά ονομάζονται αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα (ΑΠΠ) [11-13]. Αυτά τα πλέγματα μπορούν να διογκωθούν τόσο σε νερό όσο και σε οργανικούς διαλύτες. Επιπλέον, μπορούν να προσροφήσουν τόσο υδρόφιλες όσο και υδρόφοβες διαλυμένες ουσίες, όπως είναι τα φάρμακα και οι περιβαλλοντικοί ρυπαντές. Μία ειδική κατηγορία αμφιφιλικών πλεγμάτων είναι αυτή των τμηματικών ΑΠΠ, όπου οι υδρόφιλες και οι υδρόφοβες μονάδες βρίσκονται σε ξεχωριστά τμήματα ή σε αδρομερή συμπολυμερή. Αυτή η διευθέτηση των μονάδων δημιουργεί μία μεγάλη τάση για διαχωρισμό σε υδρόφιλες και υδρόφοβες μικροφάσεις, κυρίως όταν αυτά τα ΑΠΠ βρίσκονται σε νερό. Μερικές δομές ΑΠΠ που αναφέρονται στη βιβλιογραφία αναπαριστώνται σχηματικά παρακάτω [12].



Σχήμα 1.2. Διάφορες δομές αμφιφιλικών πλεγμάτων. Το υδρόφιλο τμήμα παρουσιάζεται με λευκό και το υδρόφοβο με μαύρο [12].

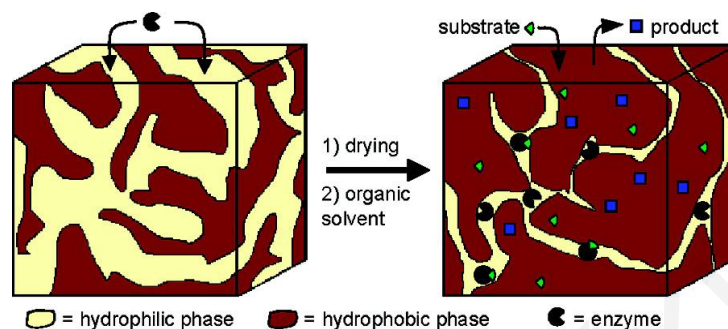
Τα ΑΠΠ αντιπροσωπεύουν μία νέα κατηγορία υλικών, των οποίων η σύνθεση, ο χαρακτηρισμός και οι εφαρμογές βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος πολλών ερευνητικών ομάδων. Τα ΑΠΠ βρίσκουν διάφορες εφαρμογές, συμπεριλαμβανομένης της απελευθέρωσης φαρμάκων, της επιδιόρθωσης και αναγέννησης ιστών, της ακινητοποίησης ενζύμων, της ανάπτυξης ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων, της σύνθεσης μαλακών φακών επαφής και της εξαγωγής οργανικών ρύπων από το νερό [14].

Ένα παράδειγμα, όπου μελετήθηκε η ικανότητα ΑΠΠ στην απελευθέρωση φαρμάκων, αναφέρεται από τους Jégoume και συνεργάτες [15], οι οποίοι συνέθεσαν τυχαία ΑΠΠ του μεθακρυλικού 2-(υδροξυ)αιθυλεστέρα με πολυεστέρες της ε-καπρολακτόνης, και μελέτησαν την επίδραση της σύστασης του πλέγματος στην απόδοση υδρόφιλου και υδρόφοβου φαρμάκου. Οι πρότυπες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη ήταν η οξική δεξαμεθασόνη και το φωσφορικό άλας της δεξαμεθασόνης. Όπως φάνηκε από τις κινητικές μελέτες, η απόδοση των ουσιών ήταν επιτυχής και επηρεάστηκε κυρίως από το ρυθμό διόγκωσης των πλεγμάτων.

Η ερευνητική ομάδα του Tiller ασχολήθηκε με τη χρήση ΑΠΠ, βασισμένων στον ακρυλικό 2-(υδροξυ)αιθυλεστέρα και στο πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο), στη σταθεροποίηση και ενίσχυση της καταλυτικής δράσης ενζύμων σε οργανικούς διαλύτες [16]. Η εφαρμογή αυτή βασίζεται στην ικανότητα των ΑΠΠ να σχηματίζουν μικροφάσεις. Αρχικά, το πλέγμα εμβαπτίζεται σε υδατικό διάλυμα του ενζύμου υπεροξειδάσης (HRP), οπότε το τελευταίο, μέσω διάχυσης, μεταφέρεται στις διογκωμένες υδρόφιλες περιοχές του πλέγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Ακολούθως, το πλέγμα ξηραίνεται (απομάκρυνση νερού), και το στεγνό πλέον δείγμα τοποθετείται σε οργανικό διαλύτη,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ώστε να μελετηθεί η καταλυτική δραστηριότητα του ενζύμου στην οξειδωτική σύζευξη της N,N-διμεθυλο-*παρα*-δифαινυλενοδιαμίνης και της φαινόλης με *τριτ*-βουτυλοϋπεροξειδίο που τελικά δίνει σαν προϊόν μία βαφή τύπου ινδοφαινόλης. Τα αποτελέσματα ήταν πολύ ενθαρρυντικά αφού, όχι μόνο η δραστηριότητα, αλλά και η σταθερότητα του ενζύμου κατά τη δράση του βελτιώθηκαν με τη χρήση του ΑΠΠ.



Σχήμα 1.3. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε για ενίσχυση της καταλυτικής δράσης ενζύμων μέσα σε ΑΠΠ [16].

Με τη βοήθεια των ΑΠΠ μπορούν να συντεθούν νανοκρύσταλλοι με ελεγχόμενο μέγεθος. Αυτό μελέτησαν ο Scherble και οι συνεργάτες του [17], οι οποίοι συνέθεσαν με τη βοήθεια συμπολυμερισμού ελευθέρων ριζών αμφιφιλικά πλέγματα βασισμένα στο μεθακρυλικό 2-(υδροξυ)αιθυλεστέρα και στο πολυϊσοβουτυλένιο. Όταν τα πλέγματα αυτά τοποθετήθηκαν σε υδατικό διάλυμα CdCl_2 και H_2S , παρατηρήθηκε ότι αυτά διογκώνονται και στο εσωτερικό τους σχηματίζεται το CdS σε απόδοση 100%. Το CdS σχηματίζεται μέσα στο πλέγμα, με αποτέλεσμα το σχήμα των κρυστάλλων να είναι όμοιο με τις υδρόφιλες περιοχές του πλέγματος και το μέγεθος του κρυστάλλου αυτού να είναι ελαφρώς μεγαλύτερο από τις υδρόφιλες περιοχές, αφού το CdS σχηματίζεται όταν οι υδρόφιλες περιοχές είναι διογκωμένες. Με τον τρόπο αυτό συντέθηκαν νανοκρύσταλλοι με καθορισμένο σχήμα και μέγεθος.

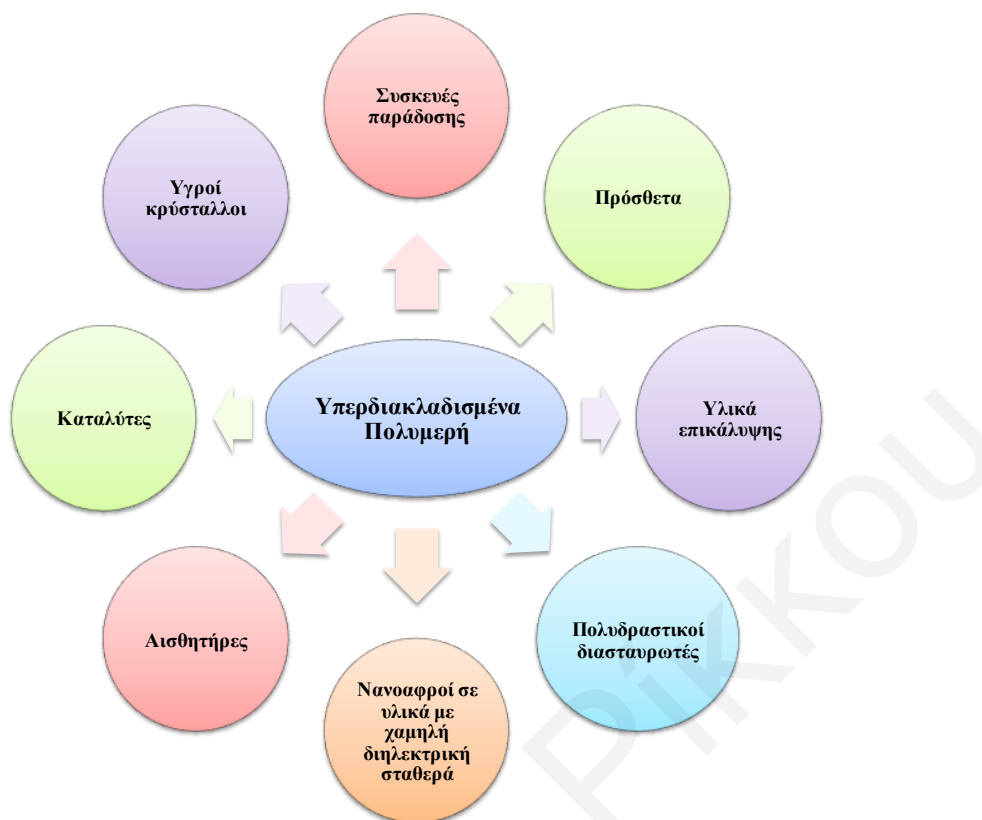
Όσον αφορά τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, με τα οποία επίσης ασχολείται η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, αυτά, σε αντίθεση με τα πολυμερικά πλέγματα, είναι διαλυτά πολυμερή που διαθέτουν μεγάλο αριθμό διακλαδώσεων. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή ανακαλύφθηκαν από ερευνητές της DuPont σε μία προσπάθεια να αντικαταστήσουν τα δενδριμερή πολυμερή, των οποίων η σύνθεση είναι χρονοβόρα και πολύπλοκη με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκολα στη βιομηχανία [18]. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή μπορούν να συντεθούν με τρεις τρόπους: (α) με

πολυμερισμό συμπύκνωσης AB_x μονομερών (step-growth polycondensation of AB_x monomers), (β) με πολυμερισμό αυτοσυμπύκνωσης με χρήση γραμμικών εκκινητών-μονομερών (chain-growth self-condensing vinyl polymerization of AB initiator-monomers, inimer) (γ) με πολυμερισμό αυτοσυμπύκνωσης διάνοιξης δακτυλίου με χρήση κυκλικού εκκινητή-μονομερούς (chain-growth self-condensing ring-opening polymerization of cyclic inimers) [19].

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή συντέθηκαν με πολυμερισμό αυτοσυμπύκνωσης με χρήση γραμμικού εκκινητή-μονομερούς. Υπάρχουν πολλές θεωρητικές μελέτες που αφορούν αυτή τη μέθοδο, και έχουν δώσει κάποιες παραμέτρους που βοηθούν την κατανόηση της κινητικής σύνθεσης, τα μοριακά βάρη, τις πολυδιασπορές και το βαθμό διακλάδωσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο [18]. Μία τέτοια παράμετρος είναι ο γραμμομοριακός λόγος μονομερούς/(εκκινητή-μονομερούς) που συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα γ και ισούται με το λόγο της συγκέντρωσης του μονομερούς δια τη συγκέντρωση του εκκινητή-μονομερούς. Τόσο οι κατανομές των μοριακών βαρών, όσο και ο βαθμός διακλάδωσης εξαρτώνται άμεσα από το γ . Στην περίπτωση του μοριακού βάρους, πιο στενές κατανομές λαμβάνονται με αύξηση του γ , αφού η πολυδιασπορά είναι αντιστρόφως ανάλογη του λόγου, όπως φαίνεται στην Εξίσωση 1.1. Στην εξίσωση αυτή, το P_n αντιπροσωπεύει το ποσοστό των βινυλικών δεσμών που δεν αντέδρασαν.

$$\text{Εξίσωση 1.1:} \quad \frac{M_w}{M_n} = \frac{P_n}{(\gamma + 1)}$$

Η υπερδιακλαδισμένη δομή προδίδει στα πολυμερή ξεχωριστές ιδιότητες, όπως το συμπαγές σχήμα και το χαμηλό ιξώδες τόσο σε διαλύματα όσο και σε τήγμα σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά πολυμερή [19,20]. Οι ιδιότητές τους αυτές εξαρτώνται άμεσα από το μοριακό τους βάρος και το βαθμό διακλάδωσής τους. Λόγω αυτών τους των ιδιοτήτων αλλά και του μεγάλου αριθμού των λειτουργικών τους ομάδων, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.4 [20]. Όσον αφορά τη χρήση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε βιοεφαρμογές, τα πολυμερή αυτά μπορούν να δράσουν σαν μεταφορείς και σαν βιοαποικοδομήσιμα υλικά [21]. Στη μεταφορά ουσιών με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή συμμετέχουν τόσο οι εσωτερικές λειτουργικές ομάδες όσο οι περιφερειακές λειτουργικές ομάδες για να δεσμεύσουν βιοϋλικά, όπως φάρμακα και DNA.



Σχήμα 1.4. Εφαρμογές υπερδιακλαδισμένων πολυμερών [20].

1.2.2. Αποικοδομήσιμα Πολυμερή και Εφαρμογές τους

Στο επίκεντρο πολλών ερευνών βρίσκεται ο σχεδιασμός και η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών, λόγω του πλήθους των εφαρμογών τους. Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή είναι πολυμερή που διαθέτουν ομάδες, οι οποίες κάτω από κατάλληλες συνθήκες διασπώνται, δίνοντας έτσι προϊόντα μικρότερου μοριακού βάρους.

Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή βρίσκουν εφαρμογές σε τομείς της βιοϊατρικής, όπως την επιδιόρθωση και την αναγέννηση ιστών και οργάνων [22-24] και στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων και πρωτεϊνών [25-27]. Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν βιοϋλικά, τα αποικοδομήσιμα πολυμερή είναι απαραίτητο να πληρούν κάποια κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά είναι:

- (α) να είναι βιοσυμβατά, δηλαδή να μην είναι τοξικά ή να μην δημιουργούν φλεγμονή όταν εισάγονται στον οργανισμό,
- (β) να έχουν μία αποδεκτή διάρκεια ζωής, δηλαδή να μπορούν να διατηρηθούν για κάποιο χρονικό διάστημα στον οργανισμό,

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

(γ) η διάρκεια διάσπασής τους να συμβαδίζει με τη διαδικασία θεραπείας και επαναδημιουργίας,

(δ) τα πολυμερή καθώς και τα προϊόντα υδρόλυσης να διαθέτουν τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες, που να συμβαδίζουν τόσο με την εφαρμογή όσο και με τη διαδικασία αποθεραπείας,

(ε) τα προϊόντα υδρόλυσης να μην είναι τοξικά και να μεταβολίζονται για να είναι εφικτή η απομάκρυνσή τους από το σώμα, και, τέλος

(ζ) τα υλικά να επιτρέπουν την εύκολη επεξεργασία ανάλογα με την εφαρμογή [28].

Τόσο συνθετικά αποικοδομήσιμα πολυμερή όσο και βιολογικά αποικοδομήσιμα πολυμερή έχουν ευρέως μελετηθεί σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα συνθετικά πολυμερή πλεονεκτούν έναντι των βιολογικών πολυμερών στο ότι είναι βιολογικά αδρανή και στο ότι οι φυσικές τους ιδιότητες είναι πιο εύκολο να προβλεφθούν.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα συνθετικών αποικοδομήσιμων πολυμερών που χρησιμοποιούνται σε βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα αποικοδομήσιμα πολυμερή βασισμένα σε α-εστέρες που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία συσκευών επιδιόρθωσης μηνίσκων [29]. Επίσης, αποικοδομήσιμες πολυουραιθάνες χρησιμοποιούνται ως πορώδη εμφυτεύματα για αναγέννηση ιστών [30] και πολυμερή βασισμένα στο πολυ(ανθρακικό τριμεθυλένιο) χρησιμοποιούνται ως ορθοπαιδικά εμφυτεύματα [31].

Η τοπική απόδοση φαρμάκων με τη βοήθεια πολυμερικών υποστρωμάτων διαποτισμένων με φάρμακο πλεονεκτεί στο γεγονός ότι εξασφαλίζεται η εξοικονόμηση φαρμάκου και η μείωση των παρενεργειών [32,33]. Μειονεκτήματα της χρήσης τέτοιων υποστρωμάτων είναι ο ελαττούμενος ρυθμός απόδοσης του φαρμάκου, αφού αυτός ελέγχεται από τη διάχυση, πρόβλημα που μπορεί να λυθεί με χρήση αποικοδομήσιμων πολυμερικών υποστρωμάτων, όπου ο ρυθμός απελευθέρωσης είναι σταθερός και εξαρτάται από την αποικοδόμηση του πολυμερούς.

Οι εφαρμογές των αποικοδομήσιμων πολυμερών επεκτείνονται και σε άλλους τομείς εντελώς διαφορετικούς από τη βιοϊατρική, όπως είναι η μικροηλεκτρονική και συγκεκριμένα ο κλάδος της μικρολιθογραφίας, η οποία χρησιμοποιείται για την κατασκευή υψηλής-ευκρίνειας κυκλωμάτων [34-36]. Τα αποικοδομήσιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται σαν θετικού τόνου ρητίνες στη μικρολιθογραφία, καθώς μετά από έκθεσή τους στην ακτινοβολία αυξάνεται η διαλυτότητα τους, λόγω διάσπασης των πολυμερών [34]. Παραδείγματα πολυμερών που έχουν χρησιμοποιηθεί σαν τέτοια υλικά

είναι διασταυρωμένα πολυμερή βασισμένα σε αποικοδομήσιμους διασταυρωτές τα οποία είναι αρχικά αδιάλυτα. Τα πολυμερή αυτά με χρήση γίνονται διαλυτά, λόγω της υδρόλυσης των κέντρων διασταύρωσης που διαθέτουν αποικοδομήσιμες ομάδες εστέρα που μπορούν να διασπαστούν είτε θερμικά είτε κάτω από όξινες συνθήκες [37].

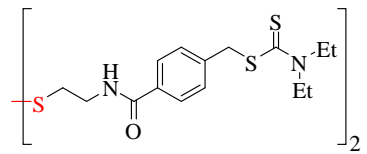
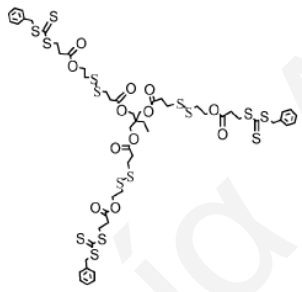
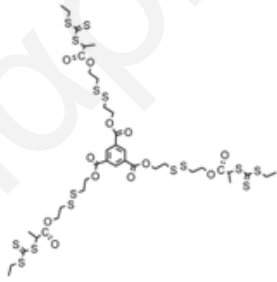
Τέλος, τα αποικοδομήσιμα πολυμερή μπορούν να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο για την απάμβλυνση του προβλήματος της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με πλαστικά απόβλητα μέσω της ανάπτυξης αποσυντιθέμενων πλαστικών αντικειμένων, όπως για παράδειγμα διασπώμενων τσαντών του σουπερμάρκετ [38-40].

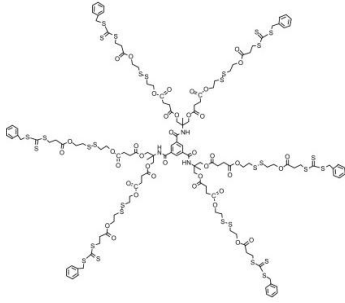
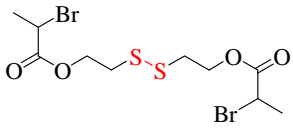
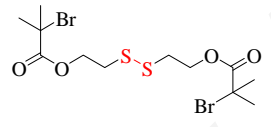
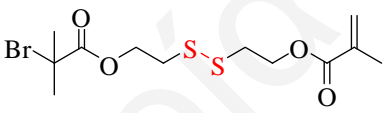
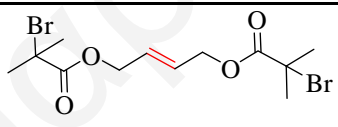
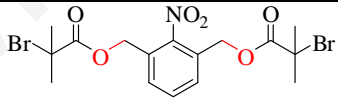
1.2.3. Αποικοδομήσιμα Πολυμερή Βασισμένα σε Αποικοδομήσιμους Εκκινητές

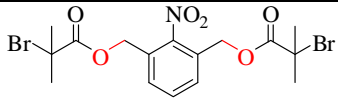
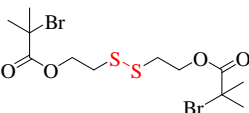
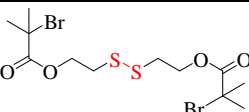
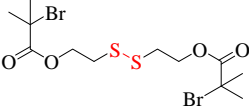
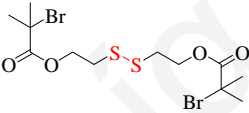
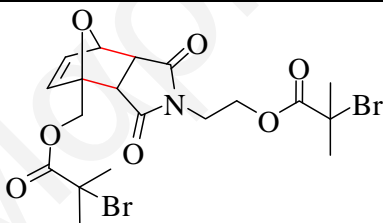
Οι αποικοδομήσιμες ομάδες μπορούν να εισαχθούν στο πολυμερές μέσω του μονομερούς, μέσω του διασταυρωτή ή μέσω του εκκινητή. Η συντριπτική πλειοψηφία των διασπώμενων πολυμερών αποτελείται από διασπώμενα μονομερή (π.χ. πολυμερή γλυκολικού και γαλακτικού οξέος, και ε-καπρολακτόνης). Αρκετά είναι επίσης και τα παραδείγματα στη βιβλιογραφία πολυμερών βασισμένων σε διασπώμενους διασταυρωτές που, ανάλογα με τον τρόπο αποικοδόμησής τους, διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: σε αυτούς που υδρολύονται είτε σε όξινες είτε σε βασικές συνθήκες [41-50], σε αυτούς που θερμολύονται [51-55] και, τέλος, σε αυτούς που διασπώνται ενζυμικά [56-60]. Ενζυμικά διασπώνται ενώσεις με πεπτιδικούς δεσμούς [56-58] και αζωαρωματικές ενώσεις [59,60], ενώ στη θερμόλυση προτιμώνται τριτοταγείς εστέρες [51-53], ουραιθάνες [37] και πρόσθετα Diels-Alder [54,55]. Στην κατηγορία των υδρολύομενων διασταυρωτών συναντούμε ομάδες ακετάλης [41,42], ανυδρίτες [43,44], αμιδικούς εστέρες [45], δισουλφιδικούς δεσμούς [46-48], εστέρες [49] και ανθρακικά [50].

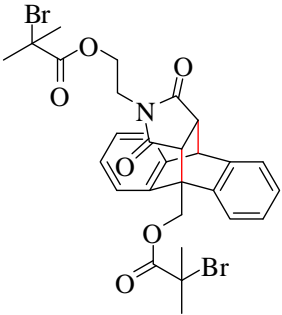

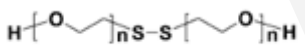
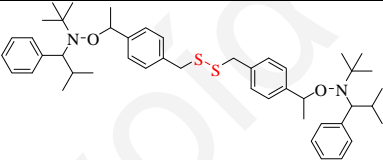
Ελάχιστες ήταν μέχρι στιγμής οι βιβλιογραφικές αναφορές πολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές. Όμως, τα τελευταία πέντε χρόνια πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στρέψει το ενδιαφέρον τους προς αυτή την κατεύθυνση. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα βιβλιογραφικά παραδείγματα που αφορούν πολυμερή διαφόρων αρχιτεκτονικών βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, οι περισσότεροι εκκινητές διαθέτουν ως αποικοδομήσιμη ομάδα το δισουλφιδικό δεσμό, αλλά υπάρχουν και μερικά παραδείγματα με άλλες αποικοδομήσιμες ομάδες, όπως η ομάδα του νιτροβενζολίου.

Πίνακας 1.1. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για σύνθεση και διάσπαση αποικοδομήσιμων πολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές.

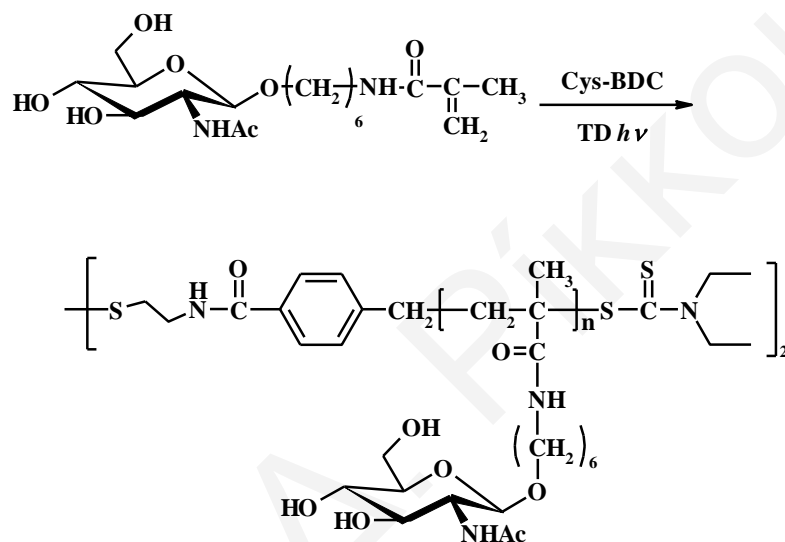
Είδος πολυμερούς	Μέθοδος πολυμερισμού	Χημική δομή εκκινητή	Ευαίσθητη ομάδα εκκινητή	Συνθήκες αποικοδόμησης	Προϊόντα αποικοδόμησης	Αναφορά
γραμμικό πολυμερές	RAFT		δισουλφιδικός δεσμός	Επιφάνεια γυαλιού με μονοστρώμα κολλοειδών σωματιδίων χρυσού εμβαπτίστηκε στο διάλυμα πολυμερούς για 4 h	Γραμμικά πολυμερή μισού μοριακού βάρους	61
αστεροειδή πολυμερή με τρεις βραχίονες	RAFT		δισουλφιδικός δεσμός	0.1 M DTT υδατικό διάλυμα (pH=6.5)	γραμμικά πολυμερή	62
αστεροειδή πολυμερή με τρεις βραχίονες	RAFT		δισουλφιδικός δεσμός	0.1 M DTT υδατικό διάλυμα	γραμμικά πολυμερή	63

αστεροειδή πολυμερή με έξι βραχίονες	RAFT		δисульфидικός δεσμός	Προσθήκη DTT σε διάλυμα πολυμερούς σε N,N-διμεθυλο ακεταμίδιο	γραμμικά πολυμερή	64
Γραμμικά ομοπολυμερή στυρενίου	ATRP		δисульфидικός δεσμός	Σε διάλυμα μεθανόλης και προσθήκη DTT στους 50 °C	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	65
Τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα	ATRP		δисульфидικός δεσμός	Τριβουτυλοφωσφίνη σε THF ή DMF σε θερμοκρασία δωματίου	Γραμμικά πολυμερή	66
Υπερ-διακλαδισμένα πολυμερή	ATRP		δисульфидικός δεσμός	Τριβουτυλοφωσφίνη σε THF σε θερμοκρασία δωματίου	Γραμμικά πολυμερή	67
Πρότυπα πλέγματα	ATRP		Διπλός δεσμός	Οζονόλυση	Αστεροειδή πολυμερή	68
Πρότυπα πλέγματα	ATRP		Ομάδα νιτροβενζολίου	Ακτινοβολία UV στα 350 nm	Αστεροειδή πολυμερή	69

Πρότυπα πλέγματα	ATRP		ομάδα νιτροβενζολίου	Ακτινοβολία UV στα 350 nm	Αστεροειδή πολυμερή	70
Γραμμικά αμφιφιλικά τριαδρομερή συμπολυμερή	ATRP		δισουλφιδικός δεσμός	Γλουταθειόνη, pH=7.4, 37 °C	Διαδρομερή συμπολυμερή	71
Διυδροφιλα τριαδρομερή συμπολυμερή	ATRP		δισουλφιδικός δεσμός	DTT στους 37 °C	Διαδρομερή συμπολυμερή	72
Γραμμικά ομοπολυμερή	ATRP		δισουλφιδικός δεσμός	DTT στους 20 °C	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	73
Νανοδοματίδια με σχήμα dumbbell	ATRP		δισουλφιδικός δεσμός	DTT	Αστεροειδή πολυμερή	74
Γραμμικά ομοπολυμερή του MMA	ATRP		Πρόσθετα Diels-Alder	Θέρμανση απουσία δ/τη στους 60 °C	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	75

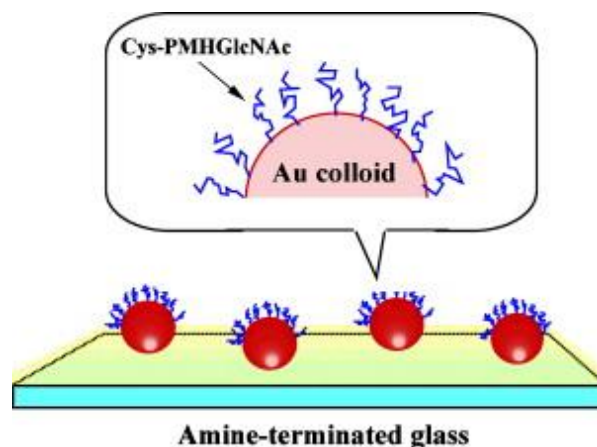
Γραμμικά ομοπολυμερή του MMA	ATRP		Πρόσθετα Diels-Alder	Θέρμανση δ/τος πολυμερούς σε DMSO στους 200 °C	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	75
Γραμμικά πολυμερή	ROP		δισουλφιδικός δεσμός	Τριβουτυλοφωσφίνη σε χλωροφόρμιο, θερμοκρασία δωματίου	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	76
Τριαδρομερή συμπολυμερή	ROP		δισουλφιδικός δεσμός	Τριβουτυλοφωσφίνη σε THF, θερμοκρασία δωματίου	Διαδρομερή συμπολυμερή	77
Γραμμικά πολυμερή	NMP		δισουλφιδικός δεσμός	DTT, DMF στους 60 °C	Γραμμικά πολυμερή ½ MB	78

Ο Kitano και συνεργάτες [61], στην προσπάθειά τους να δημιουργήσουν υλικά που να μπορούν να δράσουν σαν αισθητήρες ενζύμων, συνέθεσαν αποικοδομήσιμα γραμμικά πολυμερή με τη μέθοδο RAFT, βασισμένα σε ένα δισθενές αποικοδομήσιμο μόριο μεταφοράς αλυσίδας, που στο κέντρο διέθετε ένα δισουλφιδικό δεσμό. Πιο συγκεκριμένα, σε αυτή τη μελέτη η σύνθεση των αποικοδομήσιμων πολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του Cys-BDC ως αποικοδομήσιμου μορίου μεταφοράς αλυσίδας και ενός μεθακρυλαμιδίου, που στην πλευρική του αλυσίδα διέθετε ομάδα *N*-ακετυλογλυκοζαμίνης, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως μονομερές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.5.



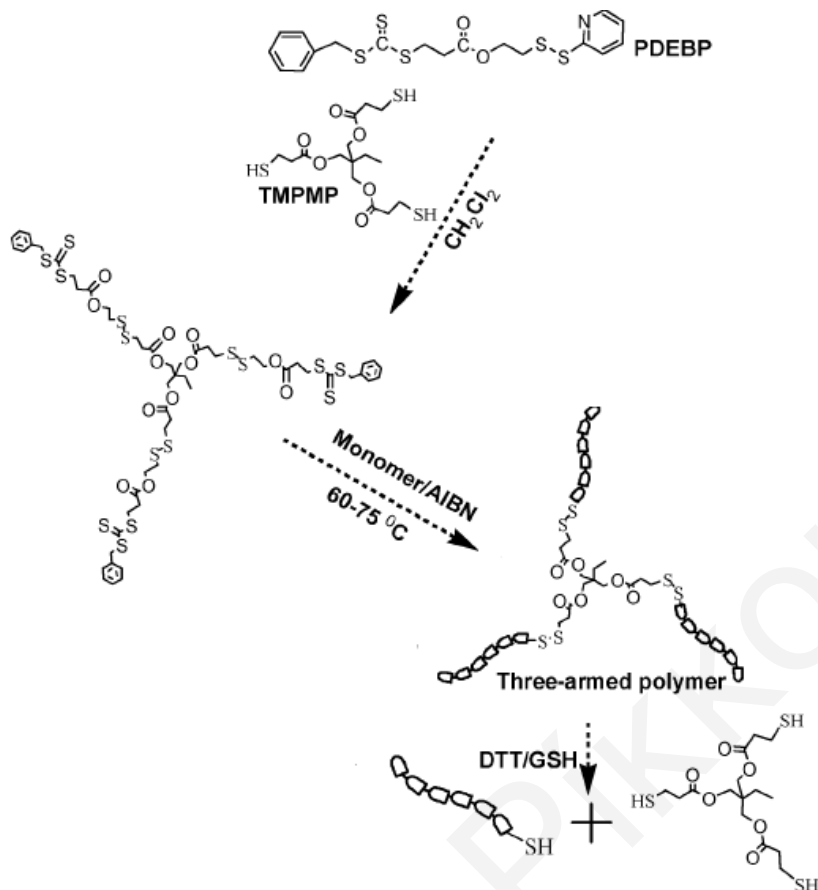
Σχήμα 1.5. Σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυσακχαριτών μέσω φωτοπολυμερισμού [61].

Όπως έχει αναφερθεί, στόχος της πιο πάνω μελέτης ήταν η δημιουργία υλικών που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες ενζύμων. Για να το πετύχουν αυτό, οι ερευνητές αρχικά εναπόθεσαν κολλοειδή σωματίδια χρυσού σε επιφάνεια γυαλιού και στη συνέχεια η επιφάνεια αυτή εμβαπτίστηκε σε διάλυμα πολυμερούς. Στην παρουσία του χρυσού, ο δισουλφιδικός δεσμός που διέθεταν τα πολυμερή διασπάστηκε, με αποτέλεσμα τα γραμμικά πολυμερή να σχηματίσουν μονόστρωμα με σχηματισμό δεσμού μεταξύ του χρυσού και του θείου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6. Η ικανότητα του συγκεκριμένου υλικού να χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρας ενζύμων μελετήθηκε στη συνέχεια με παρακολούθηση της ποσότητας του ενζύμου αγλουτινίνης σίτου (wheat germ agglutinin, WGA) που μπορεί να δεσμευτεί. Η δέσμευση του ενζύμου ήταν εφικτή, λόγω της ομάδας *N*-ακετυλογλυκοζαμίνης, η οποία είναι ένα σάκχαρο και μπορεί να αναγνωριστεί από το συγκεκριμένο ένζυμο.



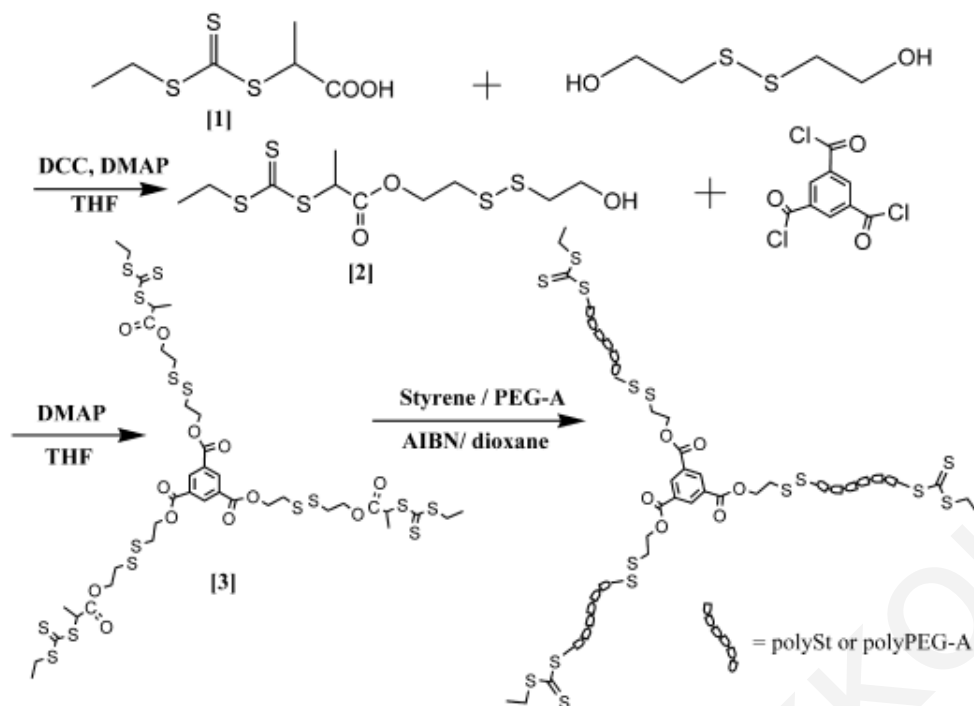
Σχήμα 1.6. Πιθανή δομή της πλακέτας που ετοιμάστηκε στα πλαίσια της μελέτης αυτής και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρας [61].

Ακόμα τρία παραδείγματα αποικοδομήσιμων πολυμερών βασισμένα σε αποικοδομήσιμους εκκινητές αναφέρονται από τους Davis et al. [62-64]. Στα παραδείγματα αυτά, αναφέρουν τη σύνθεση αστεροειδών πολυμερών με τη τεχνική “core-first” με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού RAFT. Σε αυτά τα τρία παραδείγματα, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά μόρια μεταφοράς αλυσίδας με διαφορετικό αριθμό βραχιόνων, που έφεραν σαν αποικοδομήσιμες ομάδες δισουλφιδικούς δεσμούς. Στο πρώτο παράδειγμα [62], συντέθηκε ένα τριδραστικό μόριο μεταφοράς αλυσίδας, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον πολυμερισμό του στυρενίου και του N-ισοπροπυλακρυλαμιδίου (NIPAAm) δίνοντας αστεροειδή πολυμερή με τρεις βραχίονες (Σχήμα 1.7). Όπως φάνηκε και από τις κινητικές μελέτες σύνθεσης των αστεροειδών πολυμερών, ο πολυμερισμός ήταν ζωντανός και ελεγχόμενος, αφού το μοριακό βάρος των αστεροειδών πολυμερών αυξανόταν γραμμικά σε σχέση με τη μετατροπή των μονομερών. Ακόμα ένα στοιχείο που αποδεικνυε το ζωντανό χαρακτήρα του πολυμερισμού ήταν οι χαμηλές πολυδιασπορές των αστεροειδών πολυμερών που παρέμειναν μικρότερες του 1.28. Στη συνέχεια, τα αστεροειδή πολυμερή των δύο μονομερών, στυρενίου και NIPAAm, υδρόλύθηκαν πλήρως σε υδατικό διάλυμα 0.1 M διθειοθριετόλης (DL-dithiothriitol, DTT), μέσα σε 2 ώρες, δίνοντας σαν προϊόντα υδρόλυσης γραμμικά πολυμερή με μοριακό βάρος περίπου το 1/3 του αρχικού αστεροειδούς πολυμερούς.



Σχήμα 1.7. Σύνθεση και αποικοδόμηση αστεροειδών πολυμερών με τρεις βραχίονες [62].

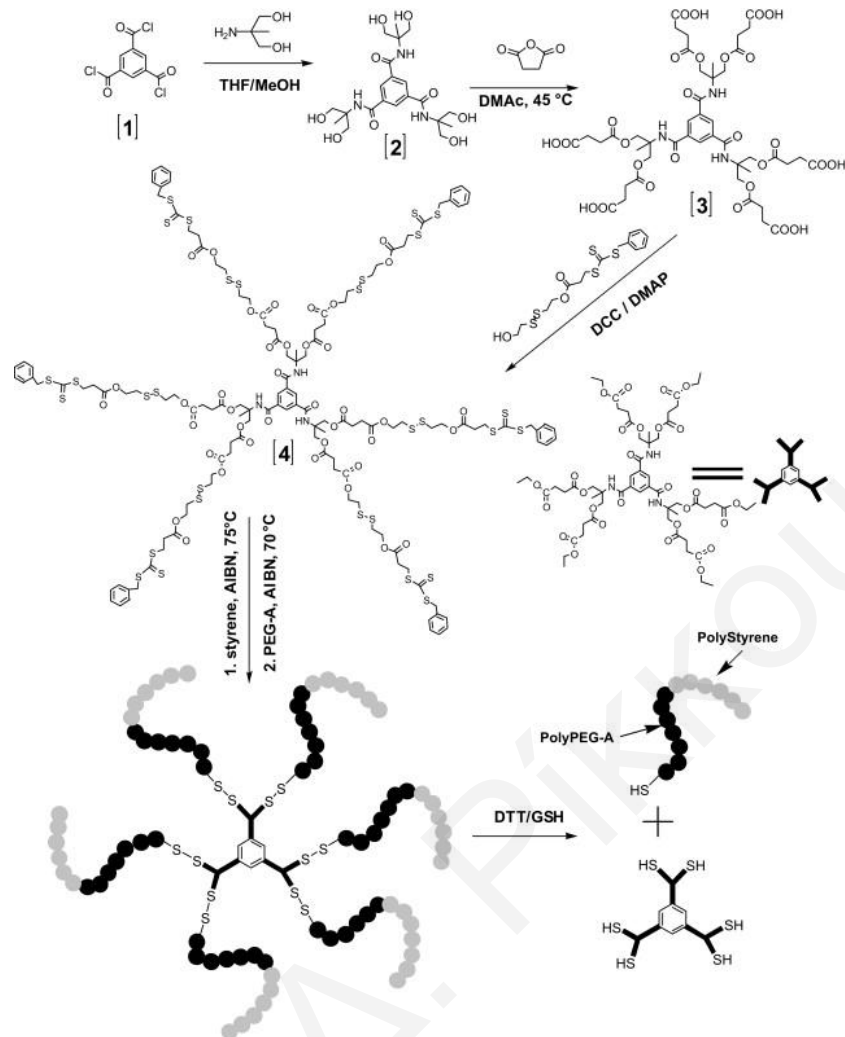
Το δεύτερο παράδειγμα που αναφέρει και πάλι ο Davis και οι συνεργάτες του [63] ασχολείται με ένα διαφορετικό αποικοδομήσιμο τριδραστικό μόριο μεταφοράς αλυσίδας που χρησιμοποιήθηκε στη σύνθεση ομοπολυμερικών αστεροειδών πολυμερών (τριών βραχιόνων) στυρενίου (styrene, Sty) και ακρυλικού εστέρα της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) (polyethylene glycol-acrylate, PEG-A) με διαφορετικό μήκος βραχιόνων.



Σχήμα 1.8. Σύνθεση του τριδραστικού μορίου μεταφοράς αλυσίδας και χρήση του στον πολυμερισμό RAFT για σύνθεση αστεροειδών πολυμερών [63].

Τα αστεροειδή πολυμερή που συντέθηκαν σε αυτή την περίπτωση χαρακτηρίστηκαν ως προς τα σχετικά μοριακά τους βάρη και ως προς τα απόλυτα μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία πηκτής (gel permeation chromatography, GPC) και SLS, αντίστοιχα. Οι χαμηλές πολυδιασπορές των πολυμερών αυτών αποδεικνύουν τον έλεγχο που υπήρχε κατά τον πολυμερισμό και των δύο μονομερών.

Στο τρίτο και τελευταίο παράδειγμα της ομάδας αυτής [64], το αποικοδομήσιμο μόριο μεταφοράς αλυσίδας που χρησιμοποιήθηκε διέθετε έξι δραστικές ομάδες, με αποτέλεσμα να ληφθούν τόσο αμφιφιλικά αστεροειδή πολυμερή του Sty και PEG-A όσο και ομοπολυμερικά αστεροειδή πολυμερή των δύο μονομερών με έξι βραχίονες. Στις περιπτώσεις των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών πραγματοποιήθηκε αρχικά ο πολυμερισμός του Sty και στη συνέχεια τα αστεροειδή πολυμερή Sty χρησιμοποιήθηκαν ως μακροεκκινητές σε ένα δεύτερο στάδιο επέκτασης της πολυμερικής αλυσίδας με το δεύτερο μονομερές, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Οι πολυδιασπορές των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών ήταν μικρότερες του 1.31 ακόμα και για μετατροπές μονομερών μεγαλύτερες του 80%, γεγονός που υποδηλώνει τον καλό έλεγχο του πολυμερισμού που υπήρχε. Ακόμα, η μετακίνηση της κορυφής των μακροεκκινητών σε μικρότερους χρόνους έκλουσης αποδεικνύει την επιτυχή σύνθεση των αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών.



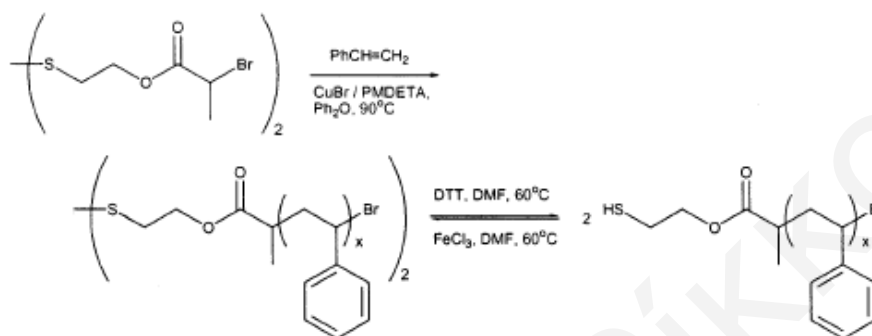
Σχήμα 1.9. Διαδικασία σύνθεσης αμφιφιλικών αστεροειδών πολυμερών με έξι βραχίονες βασισμένα σε αποικοδομήσιμο μόριο μεταφοράς αλυσίδας [64].

Ακολούθως, τα αστεροειδή πολυμερή που συντέθηκαν υδrolύθηκαν με τη βοήθεια DTT. Πλήρης υδρόλυση των αστεροειδών πολυμερών και σχηματισμός γραμμικών πολυμερών με μοριακό βάρος ίσο με το ένα έκτο του αρχικού αστεροειδούς πολυμερούς παρατηρήθηκε μετά από 4 ώρες σε διάλυμα 0.1 M DTT σε ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού.

Πέραν από τη μέθοδο RAFT, στη βιβλιογραφία τα περισσότερα παραδείγματα που αφορούν τη σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών βασισμένα σε αποικοδομήσιμους εκκινητές χρησιμοποιούν την μέθοδο ATRP. Αρχικά, η ερευνητική ομάδα του Matyaszewski [65] αναφέρει τη σύνθεση γραμμικών πολυμερών στυρενίου που περιέχουν στο κέντρο της κύριας τους αλυσίδας δισουλφιδικούς δεσμούς. Η συνθετική πορεία περιελάμβανε αρχικά τη χρήση του διδραστικού εκκινητή δισ(2-υδροξυαιθυλο)δισουλφίδιο που στο κέντρο διαθέτει ένα δισουλφιδικό δεσμό, ο οποίος

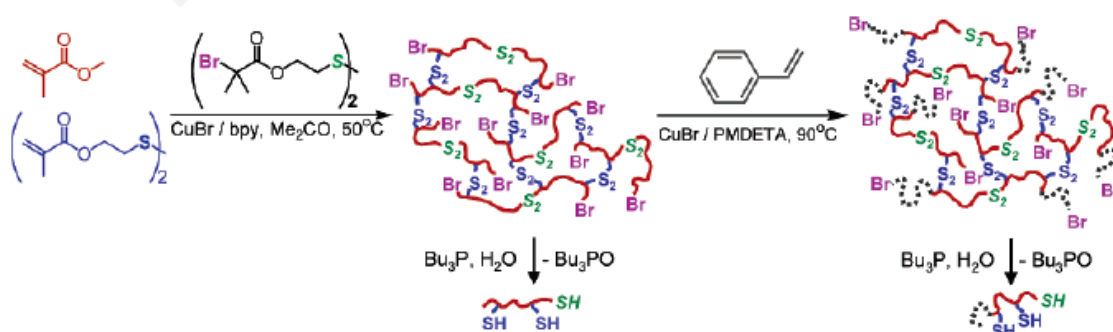
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τη σύνθεση των γραμμικών πολυμερών στυρενίου με τη μέθοδο ATRP (Σχήμα 1.10). Αφού χαρακτήρισαν τα γραμμικά πολυμερή, συνέχισαν με μελέτη διάσπασής τους με DTT. Η αντίδραση δοκιμάστηκε σε δύο διαλύτες: σε διμεθυλοφορμαμίδιο και σε τετραϋδροφουράνιο στους 60 °C για 50 h. Η αντίδραση σε διμεθυλοφορμαμίδιο ήταν πιο αποτελεσματική από ό,τι σε τετραϋδροφουράνιο. Χρωματογραφία GPC έδειξε ότι τα πολυμερή που λήφθηκαν είχαν το μισό μοριακό βάρος από τα αρχικά, όπως αναμενόταν.



Σχήμα 1.10. Πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε για την παρασκευή και για διάσπαση γραμμικών πολυμερών στυρενίου [65].

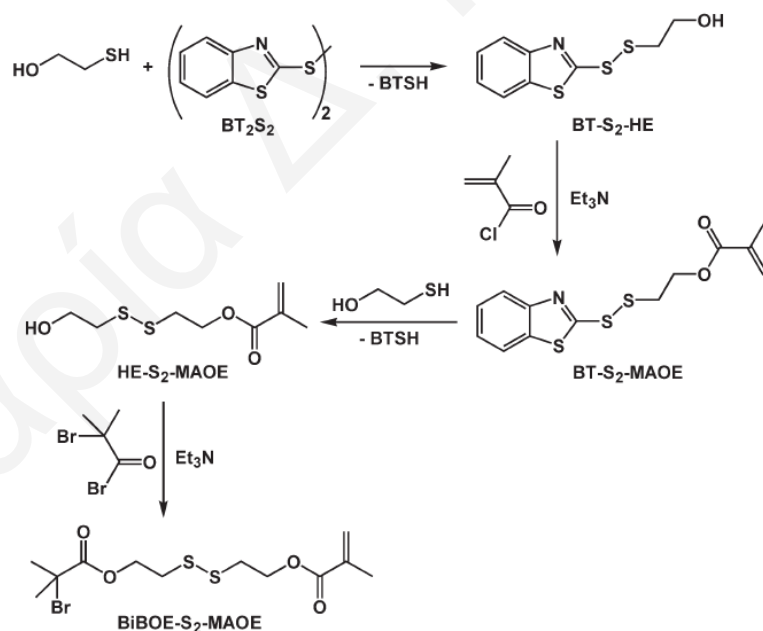
Από την ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρεται επίσης η σύνθεση τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων [66] που αποτελούνται από εκκινήτη αλλά και διασταυρωτή που διέθεταν αποικοδομήσιμες ομάδες δισουλφιδικών δεσμών. Ο πολυμερισμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ATRP. Αρχικά, με ανάμιξη του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (methyl methacrylate, MMA), δισουλφιδικού εκκινήτη και δισουλφιδικού διασταυρωτή, λαμβάνονταν τυχαία διασταυρωμένα πλέγματα που στη συνέχεια υπόκεινται σε επέκταση της αλυσίδας με στυρένιο για να επιβεβαιωθεί η υψηλή δραστηριότητα των ενεργών κέντρων του πολυμερισμού.



Σχήμα 1.11. Πορεία σύνθεσης και διάσπασης των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων μεθακρυλικού μεθυλεστέρα [66].

Τα διαλυτά πρόδρομα μόρια χαρακτηρίστηκαν ως προς τα MB με GPC καθώς επίσης τα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη συμπεριφορά διόγκωσης σε διαλύτες, όπως το τετραϋδροφουράνιο και το τολουόλιο. Οι φυσικές ιδιότητες των μακροεκκινητών (αρχικά πλέγματα) διέφεραν από αυτές των τελικών πλεγμάτων. Για παράδειγμα, οι βαθμοί διόγκωσης των αρχικών πλεγμάτων ήταν πολύ μικρότεροι και στους δύο διαλύτες από τα τελικά προϊόντα. Η διάσπαση των αρχικών πλεγμάτων και των πλεγμάτων μετά την επέκταση της αλυσίδας ήταν επιτυχής. Αυτή έγινε με διάλυμα τριβουτυλοφωσφίνης σε νερό σχηματίζοντας γραμμικά ομοπολυμερή για τα αρχικά πλέγματα, ενώ συμπολυμερή για τα τελικά πλέγματα μετά την επέκταση της αλυσίδας, όπως αποδείχτηκε από το GPC.

Πέραν από τα γραμμικά πολυμερή και τα τυχαία διασταυρωμένα πολυμερικά πλέγματα, η ερευνητική ομάδα του Matyjaszewski αναφέρει και τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμο εκκινητή [67]. Στη μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε αρχικά, η σύνθεση του αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς (inimer), ο οποίος στο μόριο του διαθέτει και ομάδα μονομερούς εκτός από την ομάδα που είναι υπεύθυνη για την εκκίνηση. Η πορεία σύνθεσης που ακολουθήθηκε παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.12.

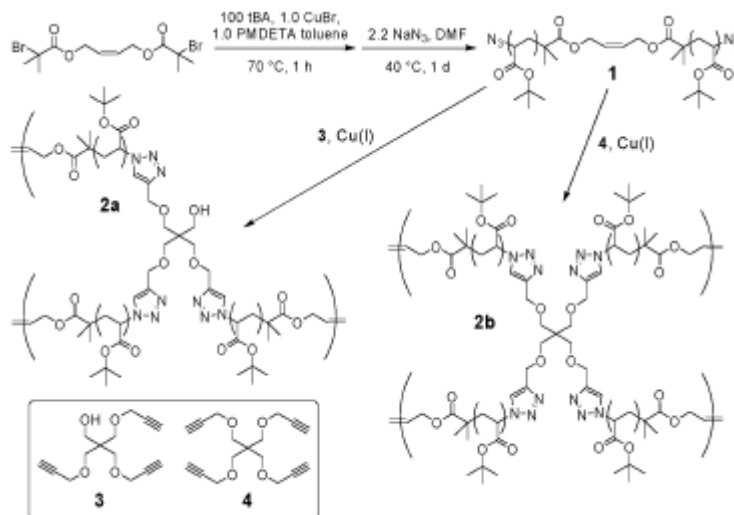


Σχήμα 1.12. Πειραματική πορεία σύνθεσης του αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς (inimer) που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών[67].

Το μόριο αυτό, αφού ταυτοποιήθηκε με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (proton nuclear magnetic resonance, ¹H-NMR) χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τη σύνθεση υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με συμπολυμερισμό

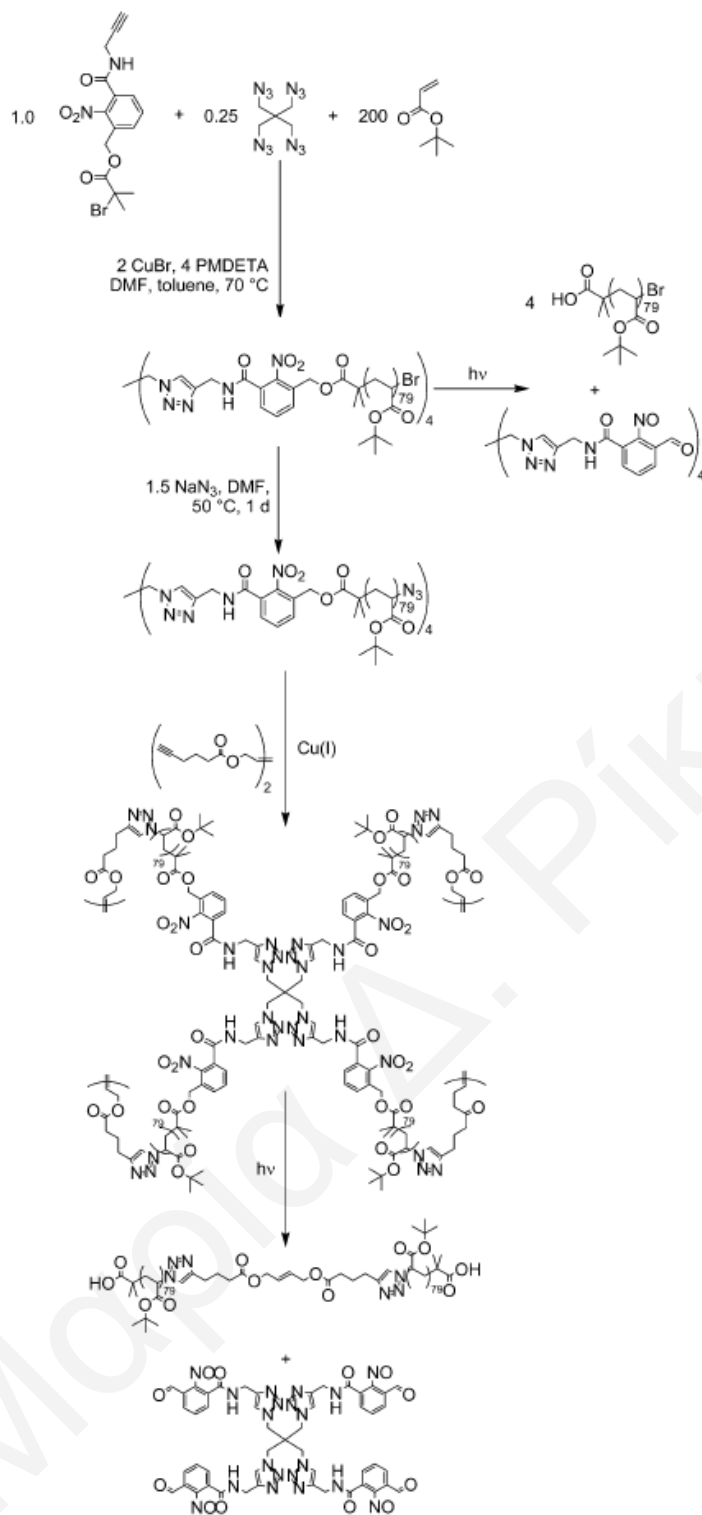
επέκτασης αλυσίδας του μορίου εκκινητής-μονομερές (AB') με MMA. Για χαμηλές μετατροπές μονομερούς λήφθηκαν διακλαδισμένα πολυμερή με χαμηλό βαθμό διακλάδωσης, ενώ για μετατροπές μεγαλύτερες του 70% λήφθηκαν υπερδιακλαδισμένα πολυμερή με μεγαλύτερο βαθμό διακλάδωσης, αλλά με σημαντικά αυξημένες πολυδιασπορές. Η διάσπαση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών πραγματοποιήθηκε με προσθήκη τριβουτυλοφωσφίνης σε διάλυμα πολυμερών σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Οι πολυδιασπορές των προϊόντων υδρόλυσης που προέκυψαν ήταν κάπως μεγάλες και τα μοριακά τους βάρη ήταν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα. Αυτό οφειλόταν στο ότι κάποιες μονάδες του εκκινητή δεν αντέδρασαν επειδή η ισοβουτυρική ομάδα του εκκινητή δεν είναι η πιο κατάλληλη για μεθακρυλικά μονομερή.

Ακόμη μία ερευνητική ομάδα η οποία ασχολήθηκε με τη σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών ήταν αυτή του Turro [68-70]. Και τα τρία παραδείγματα από αυτή την ομάδα ασχολούνται με τη σύνθεση πρότυπων πολυμερικών πλεγμάτων με τη χρήση δισθενή εκκινητή, ο οποίος διαθέτει μίαν ομάδα που μπορεί να διασπασθεί. Στην πρώτη περίπτωση [68], χρησιμοποιήθηκε ένας διδραστικός εκκινητής που στο κέντρο του διέθετε μία ολεφινική ομάδα. Ο εκκινητής αυτός χρησιμοποιήθηκε αρχικά για τη σύνθεση γραμμικού πολυμερούς του ακρυλικού τριτοταγούς – βουτυλεστέρα (*t*-butyl acrylate, tBA), με μοριακό βάρος 14.1 kDa και πολύ χαμηλό δείκτη πολυδιασποράς (1.12). Στη συνέχεια, το πολυμερές αυτό αντέδρασε με NaN_3 σε DMF, ώστε οι τερματικές ομάδες βρωμίου να αντικατασταθούν με ομάδες N_3 . Ακολούθως, το τροποποιημένο πολυμερές αντέδρασε με τους διασταυρωτές 3 και 4 που παρουσιάζονται στο σχήμα πιο κάτω (Σχήμα 1.13), στην παρουσία CuBr , N,N,N',N'',N'''-πενταμεθυλοδιαιθυλενοτριαμίνης (N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA), του L-ισομερούς του ασκορβικού οξέος, στους 80 °C για 5 min, σχηματίζοντας αδιάλυτα πρότυπα πολυμερικά πλέγματα. Όπως φαίνεται στο σχήμα, ο διασταυρωτής 3 διαθέτει τρεις ακραίες ομάδες αλκινίου, ενώ ο διασταυρωτής 4 έχει τέσσερεις ομάδες αλκινίου με αποτέλεσμα η διασύνδεση των γραμμικών πολυμερών στο πλέγμα να γίνει σε κόμβους σταθερής και προκαθορισμένης πολλαπλότητας, κάτι στο οποίο η παρούσα Διδακτορική Διατριβή, διαφέρει αφού εδώ υπάρχει μία κατανομή στην πολλαπλότητα των κόμβων. Λόγω της ολεφινικής ομάδας που υπάρχει στο κέντρο του κάθε γραμμικού προπομπού, τα πλέγματα αυτά οξονολύθηκαν, δίνοντας διαλυτά αστεροειδή πολυμερή. Τα προϊόντα αυτά χαρακτηρίστηκαν με GPC.



Σχήμα 1.13. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση και τη διάσπαση των προτύπων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε εκκινητή που περιέχει οζονολύσιμη ομάδα [68].

Στο δεύτερο παράδειγμα [69], ο Turro και συνεργάτες του συνέθεσαν ένα φωτοδιασπώμενο (350 nm) διδραστικό εκκινητή, που στο κέντρο του διέθετε μία ομάδα νιτροβενζολίου. Και σε αυτήν την περίπτωση, ακολουθήθηκε η πιο πάνω διαδικασία, ώστε να σχηματιστούν φωτοαποικοδομήσιμα πολυμερικά πλέγματα. Στην εργασία αυτή έγινε επιπλέον η σύνθεση πλεγμάτων από διασύνδεση αστεροειδών πολυμερών (Σχήμα 1.14). Συντέθηκαν αρχικά αστεροειδή πολυμερή του tBA με τέσσερις βραχίονες (όπως προκαθορίστηκε από τον εκκινητή) των οποίων οι τερματικές ομάδες βρωμίου τροποποιήθηκαν ακολούθως σε αζίδια ώστε τα αστεροειδή πολυμερή σε αντίδρασή τους με ένα διακίνιο να σχηματίσουν πολυμερικά πλέγματα.

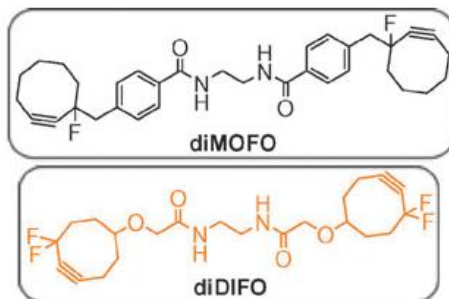


Σχήμα 1.14. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση διασπόμενων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε φωτοδιασπώμενο δισθενή εκκινητή [69].

Παρόμοια έρευνα αναφέρεται πιο πρόσφατα από τους ίδιους ερευνητές [70], όπου και σε αυτήν την περίπτωση συντέθηκαν φωτοδιασπώμενα πολυμερικά πλέγματα από αστεροειδή πολυμερή με τέσσερις βραχίονες. Η διαφορά στη μελέτη αυτή είναι η χρήση δύο καινοτόμων κυκλικών διακινίων που λειτουργούν ως διασταυρωτές στο στάδιο

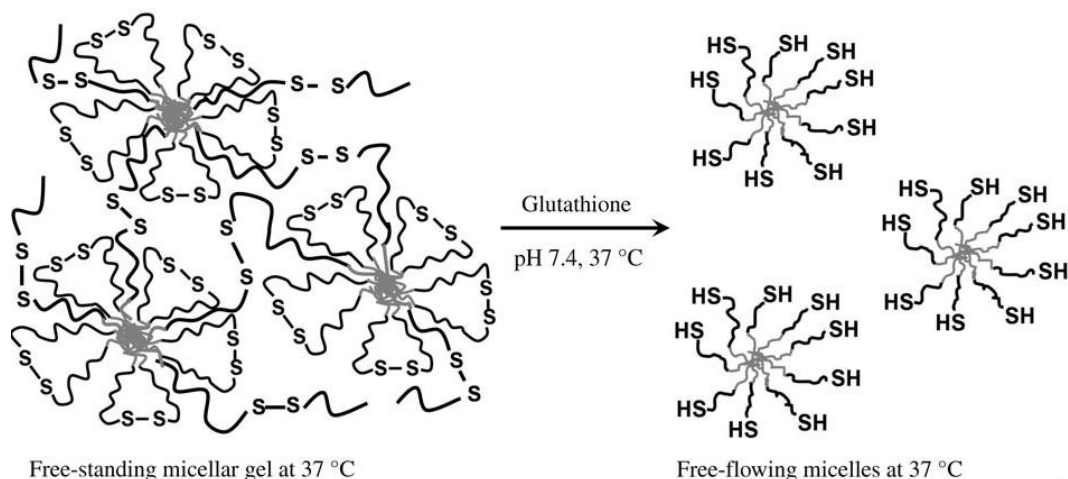
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διασύνδεσης των αστεροειδών πολυμερών (Σχήμα 1.15). Λόγω της χρήσης αυτών των διασταυρωτών, δεν ήταν πλέον αναγκαία η παρουσία του χαλκού ως καταλύτη για την αντίδραση διασύνδεσης των αλυσίδων.



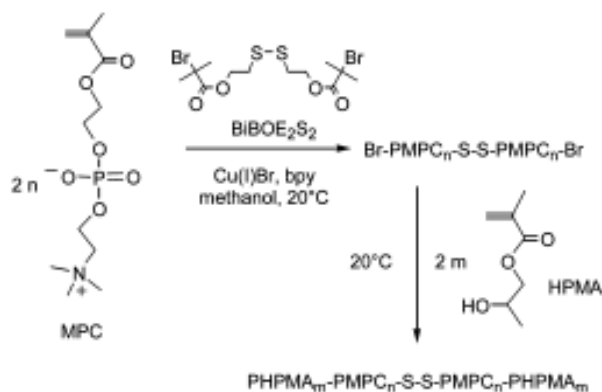
Σχήμα 1.15. Κυκλικά διαλκίνια που χρησιμοποιήθηκαν ως διασταυρωτές από τους Turro και συνεργάτες [70].

Ο Armes και συνεργάτες [71] αναφέρουν τη σύνθεση γραμμικών αμφιφιλικών τριαδρομερών συμπολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμο εκκινητή με δισουλφιδικό δεσμό, η σύνθεση του οποίου αρχικά αναφέρθηκε από την ερευνητική ομάδα του Matyjaszewski [66]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση αυτή συντέθηκε ένα αποικοδομήσιμο τριαδρομερές συμπολυμερές βασισμένο στο NIPAAm και στη 2-(μεθακρυλοϋλοξυ)αιθυλο φωσφορυλοχολίνη (2-(methacryloyloxy)ethyl phosphorylocholine, PMC), το οποίο, σε θερμοκρασία 37 °C, σχηματίζει φυσικό πλέγμα. Στο πρώτο στάδιο συντέθηκε το γραμμικό αποικοδομήσιμο πολυμερές του PMC που, στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε σαν μακροεκκινητής στον πολυμερισμό του NIPAAm. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός του τριαδρομερούς συμπολυμερούς PNIPAM₈₀-PMPC₁₂₅-S-S-PMPC₁₂₅-PNIPAM₈₀ με μοριακό βάρος 88 000 και πολυδιασπορά 1.34. Όπως αναφέρθηκε, αυτό το τριαδρομερές συμπολυμερές σε συγκέντρωση 8% στους 37 °C σχημάτιζε πλέγμα, το οποίο, στην παρουσία γλουταθειόνης, διασπάται, λόγω της ύπαρξης του δισουλφιδικού δεσμού σχηματίζοντας διαδρομερή συμπολυμερή που εξακολουθούσαν να αυτο-οργανώνονται αυτή τη φορά σε μικύλια (Σχήμα 1.16).



Σχήμα 1.16. Βιοχημική διάσπαση του φυσικού πλέγματος που σχηματίζει το τριαδρομερές συμπολυμερές PNIPAM₈₀-PMPC₁₂₅-S-S-PMPC₁₂₅-PNIPAM₈₀ [71].

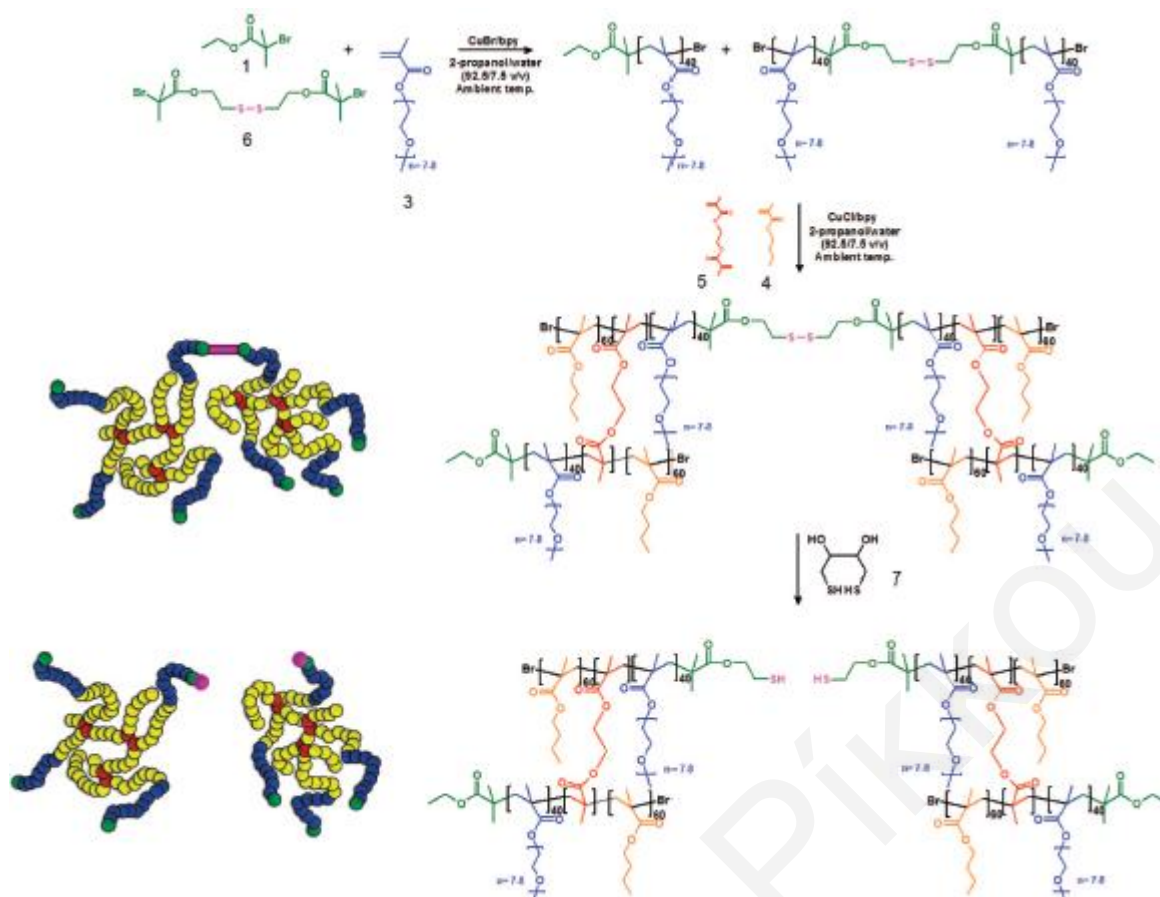
Ακόμα ένα παράδειγμα σύνθεσης αποικοδομήσιμων τριαδρομερών πολυμερών αναφέρεται από την ίδια ερευνητική ομάδα [72]. Σε αυτή την περίπτωση, συντέθηκαν διϋδρόφιλα τριαδρομερή συμπολυμερή του MPC και του μεθακρυλικού 2-(διϊσοπροπυλαμινο)αιθυλεστέρα (2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate, DPA) βασισμένα στον αποικοδομήσιμο δισθενή εκκινητή δισ(2-(2-βρωμοϊσοβουτυρυλοξυ)αιθυλο)δισουλφίδιο (Σχήμα 1.17). Συντέθηκαν διάφορα τριαδρομερή συμπολυμερή με διαφορετική σύσταση ως προς το μονομερές DPA, με μοριακά βάρη από 56 000 ως 90 000 και μικρές σχετικά πολυδιασπορές. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των πολυμερών σε υδατικά διαλύματα καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες τα τριαδρομερή αυτά συμπολυμερή μπορούν να σχηματίσουν φυσικά πλέγματα. Από τη μελέτη αυτή φάνηκε ότι πλέγματα μπορούν να δώσουν τριαδρομερή συμπολυμερή με σύσταση σε DBA από 14 έως 19% σε θερμοκρασίες που καθορίζονται άμεσα από τη συγκέντρωση των πολυμερών σε υδατικά διαλύματα. Τα φυσικά πλέγματα που σχηματίστηκαν και πάλι υδρολύθηκαν στην παρουσία DTT δίνοντας και σε αυτή την περίπτωση διαδρομερή συμπολυμερή που εξακολουθούσαν να αυτο-οργανώνονται αυτή τη φορά σε μικύλια.



Σχήμα 1.17. Πειραματική διαδικασία σύνθεσης των αποικοδομήσιμων διυδρόφιλων τριαδρομερών συμπολυμερών από τους Armes και συνεργάτες [72].

Με τη χρήση του ίδιου αποικοδομήσιμου διδραστικού εκκινητή, ο Armes και συνεργάτες αναφέρουν επίσης τη σύνθεση γραμμικών ομοπολυμερών του PMC με τη μέθοδο ATRP [73]. Συντέθηκαν τέσσερα ομοπολυμερή με μοριακά βάρη 10, 22, 29 και 50 kDa. Τα ομοπολυμερή αυτά στην παρουσία DTT διασπάστηκαν με αποτέλεσμα να σχηματιστούν γραμμικά πολυμερή με το μισό μοριακό βάρος από τα αρχικά πολυμερή. Τα προϊόντα υδρόλυσης διέθεταν τερματικές ομάδες θειόλης, οι οποίες καθιστούσαν εφικτή τη δέσμευση των προϊόντων υδρόλυσης σε επιφάνειες χρυσού.

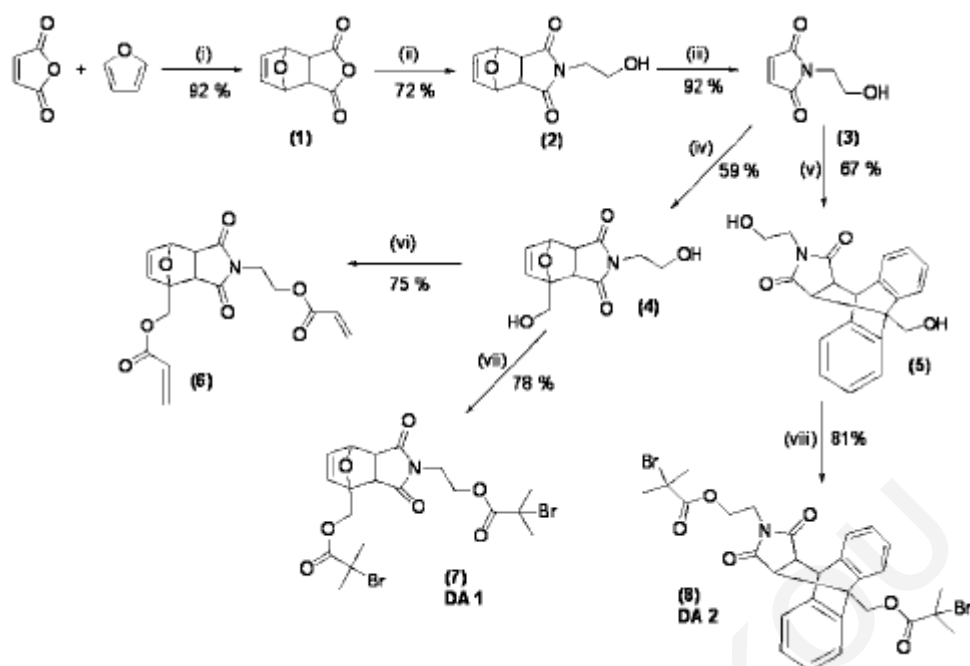
Ο Rannard και οι συνεργάτες του [74], στην προσπάθειά τους να κατανοήσουν το ρόλο που διαδραματίζει ο εκκινητής στο μηχανισμό σχηματισμού νανοσωματιδίων με σχήμα αλτήρα (dumbbell), αναφέρουν τη χρήση του ίδιου δισθενή εκκινητή που διαθέτει δισουλφιδικό δεσμό για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με αυτό το σχήμα που έχουν την ικανότητα να διασπώνται. Αρχικά, πραγματοποίησαν κάποια προκαταρκτικά πειράματα σύνθεσης ABA τριαδρομερών συμπολυμερών για να ελέγξουν κατά πόσο ο εκκινητής αυτός είναι αποτελεσματικός. Από τα πειράματα αυτά παρατήρησαν ότι ο εκκινητής αυτός μπορεί κάτω από κανονικές συνθήκες πολυμερισμού ATRP να δώσει τριαδρομερή συμπολυμερή με στενές κατανομές μοριακών βαρών, τα οποία διασπώνται εύκολα στην παρουσία DTT δίνοντας διαδρομερή συμπολυμερή με μοριακά βάρη ίσα με το μισό μοριακό βάρος των αρχικών πολυμερών. Αφού επιβεβαιώθηκε η αποτελεσματικότητα του εκκινητή αυτού, χρησιμοποιήθηκε ακολούθως σε συνδυασμό με το μονοσθενή εκκινητή **1** του Σχήματος 1.18 σε αναλογία 6 : 1 (διδραστικού εκκινητή : μονοδραστικού εκκινητή) σε μία διαδοχική προσθήκη μονομερών για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με σχήμα αλτήρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.18.



Σχήμα 1.18. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση νανοσωματιδίων με σχήμα αλτήρα [74].

Στη συνέχεια, τα σωματίδια αυτά διαλύθηκαν σε THF και οι δισουλφιδικοί δεσμοί που διέθεταν διασπάστηκαν με DTT. Τα προϊόντα υδρόλυσης χαρακτηρίστηκαν με δυναμική σκέδαση φωτός και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM). Από τα δεδομένα χαρακτηρισμού φάνηκε ότι η διασύνδεση των νανοσωματιδίων αυτών πραγματοποιείται αποκλειστικά από το δισθενή εκκινητή παρά από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πυρήνων.

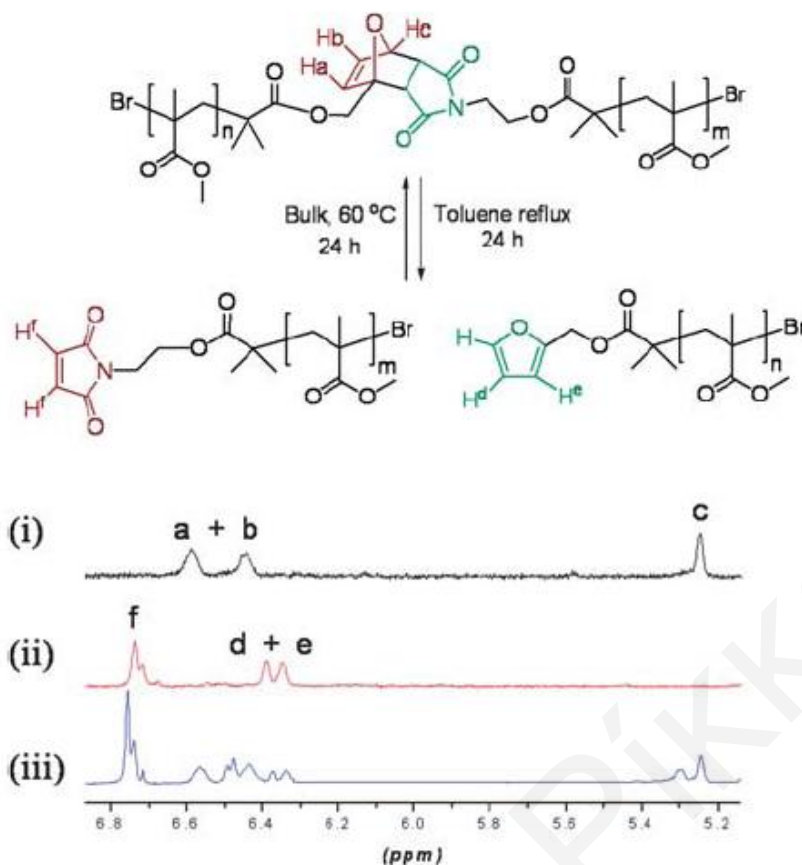
Ακόμα δύο παραδείγματα αποικοδομήσιμων δισθενών εκκινητών του ATRP αναφέρονται από τους Haddleton et al. [75] που χρησιμοποίησαν τους εκκινητές αυτούς για τη σύνθεση γραμμικών πολυμερών του MMA. Σε αυτή την περίπτωση, οι διδραστικοί εκκινητές διαθέτουν στο μόριό τους ομάδες που αποτελούν πρόσθετα Diels-Alder. Έτσι, η χρήση τους στα πολυμερή, πέρα από την αποικοδομησιμότητα, τους προσδίδει και την ιδιότητα να ξανασηματίζονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι χημικές δομές των διδραστικών εκκινητών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την περίπτωση καθώς και η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.19.



Σχήμα 1.19. Συνθετική πορεία των δύο θερμικά αντιστρεπτά αποικοδομήσιμων δισθενών εκκινητών [75].

Οι πολυμερισμοί σύνθεσης των γραμμικών πολυμερών με τη χρήση των εκκινητών αυτών παρουσίασαν κινητική πρώτης τάξης, γεγονός που υποδηλώνει το ζωντανό χαρακτήρα του πολυμερισμού. Αυτό, είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πολυμερών με μοριακά βάρη κοντά στα θεωρητικά αναμενόμενα και στενές κατανομές μοριακών βαρών με τιμές μικρότερες του 1.2.

Η θερμόλυση των πολυμερών επιτεύχθηκε μετά από θέρμανση διαλύματος του πολυμερούς σε τολουόλιο για 24 h και επιβεβαιώθηκε με τη βοήθεια $^1\text{H-NMR}$, αφού όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.20 οι κορυφές που αντιστοιχούν στα πρωτόνια του καταλοίπου του εκκινητή (πρωτόνια a και b του Σχήματος 1.20) εξαφανίζονται και εμφανίζονται νέες κορυφές στα 6.89 και 6.36 ppm που αντιστοιχούν στα προϊόντα θερμόλυσης με τερματικές ομάδες N-μηλονικού και φουρφουρυλικού εστέρα, αντίστοιχα.



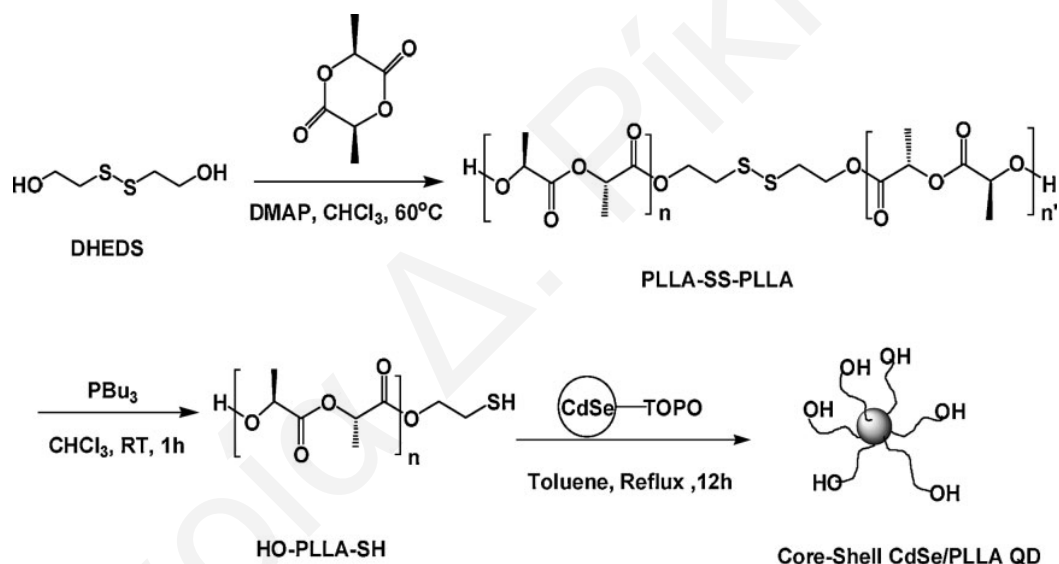
Σχήμα 1.20. Θερμόλυση (ii) και επανασύνδεση (iii) των γραμμικών πολυμερών του MMA (i) βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή που διαθέτει στο μόριό του ομάδα που αποτελεί πρόσθετο Diels-Alder [75].

Για το επανασχηματισμό των γραμμικών πολυμερών αφαιρέθηκε αρχικά το τολουόλιο και ακολούθως το μείγμα των προϊόντων θερμόλυσης θερμάνθηκε στους 60 °C για 24 h. Έλεγχος της αντίδρασης με $^1\text{H-NMR}$ έδειξε ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες το 50% του αρχικού πολυμερούς επανασχηματίστηκε. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα από τη σύνθεση και θερμόλυση των πολυμερών των δύο αυτών εκκινητών παρατήρησαν ότι ο εκκινητής που αποτελεί πρόσθετο Diels – Alder του ανθρακενίου (**DA2** στο Σχήμα 1.19) είναι θερμικά πιο σταθερός από αυτό το φουρανίου (**DA1** στο Σχήμα 1.19).

Εκτός από τις μεθόδους RAFT και ATRP, αποικοδομήσιμοι εκκινητές έχουν χρησιμοποιηθεί και σε άλλες μεθόδους όπως ο πολυμερισμός με διάνοιξη δακτυλίου (ring opening polymerization, ROP) και ο πολυμερισμός ριζών μέσω νιτροξειδίου (nitroxide-mediated polymerization, NMP).

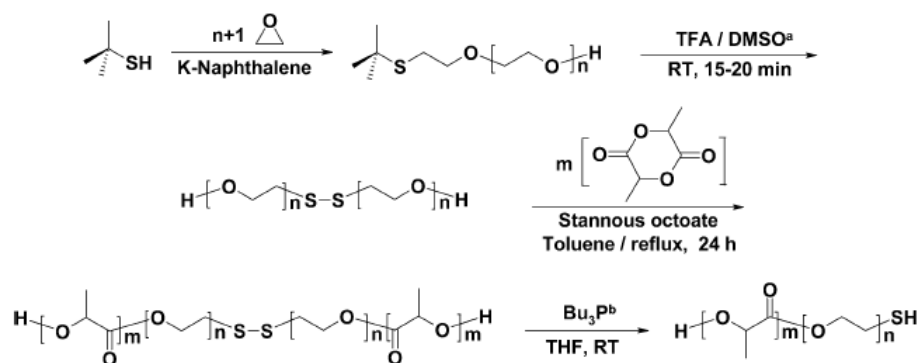
Όσον αφορά το ROP, στη βιβλιογραφία υπάρχουν δύο παραδείγματα αποικοδομήσιμων εκκινητών. Το πρώτο παράδειγμα αναφέρεται από το Cao και συνεργάτες [76] όπου χρησιμοποίησαν σαν εκκινητή δισ(υδροξυαιθυλο)σουλφίδιο (dihydroxyethyl disulfide,

DHEDS) για το σχηματισμό γραμμικών πολυμερών του γαλακτικού εστέρα. Συγκεκριμένα, ο εκκινητής αυτός χρησιμοποιήθηκε, λόγω του μη τοξικού χαρακτήρα του, αφού τελικός στόχος τη μελέτης αυτής αποτελούσε η σύνθεση κβαντικών τελειών για εφαρμογή στη νανο-βιοτεχνολογία. Για τον ίδιο λόγο ως καταλύτης για τον πολυμερισμό του γαλακτικού εστέρα προτιμήθηκε η 4-διμεθυλοαμινοδιπυριδίνη σε αντίθεση από το συνηθισμένο καταλύτη $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ που θεωρείται πιο τοξικός. Συντέθηκαν πολυμερή με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού σε σταθερή αναλογία καταλύτη : εκκινητή (2 : 1) στους 60 °C (Σχήμα 1.21). Τα πολυμερή που λήφθηκαν είχαν στενές κατανομές μοριακών βαρών γεγονός που υποδηλώνει τον έλεγχο στον πολυμερισμό. Η διάσπαση των πολυμερών αυτών επιτεύχθηκε με τη χρήση τριβουτυλοφωσφίνης και τα προϊόντα υδρόλυσης που λήφθηκαν ήταν επίσης γραμμικά πολυμερή με τερματικές ομάδες θειόλης και με μισό μοριακό βάρος από τα αρχικά πολυμερή.



Σχήμα 1.21. Σύνθεση και αποικοδόμηση των γραμμικών ομοπολυμερών του γαλακτικού εστέρα [76].

Ο Legoux και συνεργάτες [77] αναφέρουν επίσης τη χρήση ενός αποικοδομήσιμου εκκινητή που διαθέτει δισουλφιδικό δεσμό για τη σύνθεση συμπολυμερών του γαλακτικού εστέρα με αιθυλενογλυκόλη. Για τη σύνθεση του αποικοδομήσιμου μακροεκκινητή πραγματοποιήθηκε ανιοντικός πολυμερισμός του αιθυλενοξειδίου με χρήση της *τριτοταγούς*-βουτυλοθειόλης σαν εκκινητή. Ακολούθως, σε ένα δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε η υδρόλυση της *τριτοταγούς*-βουτυλομάδας και διμερισμός του πολυμερούς με τη χρήση μείγματος DMSO με τριφθοροξικό οξύ, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.22.

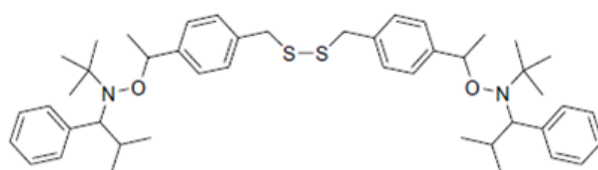


^a a = trifluoroacetic acid/dimethyl sulfoxide; b = tributylphosphine.

Σχήμα 1.22. Πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων συμπολυμερών [77].

Στη συνέχεια, ο εκκινητής αυτός χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση γραμμικών αποικοδομήσιμων συμπολυμερών της αιθυλενογλυκόλης με το γαλακτικό εστέρα. Συντέθηκαν συμπολυμερή με διαφορετικές συστάσεις και χαρακτηρίστηκαν με GPC και ¹H-NMR ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τις συστάσεις τους, αντίστοιχα. Τα μοριακά βάρη των συμπολυμερών κυμάνθηκαν μεταξύ 5700 - 12800 Da και οι πολυδιασπορές τους ήταν μικρότερες του 1.5, γεγονός που υποδηλώνει σχετικά καλό έλεγχο στον πολυμερισμό. Η υδρόλυση των συμπολυμερών αυτών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση βουτυλοφωσφίνης.

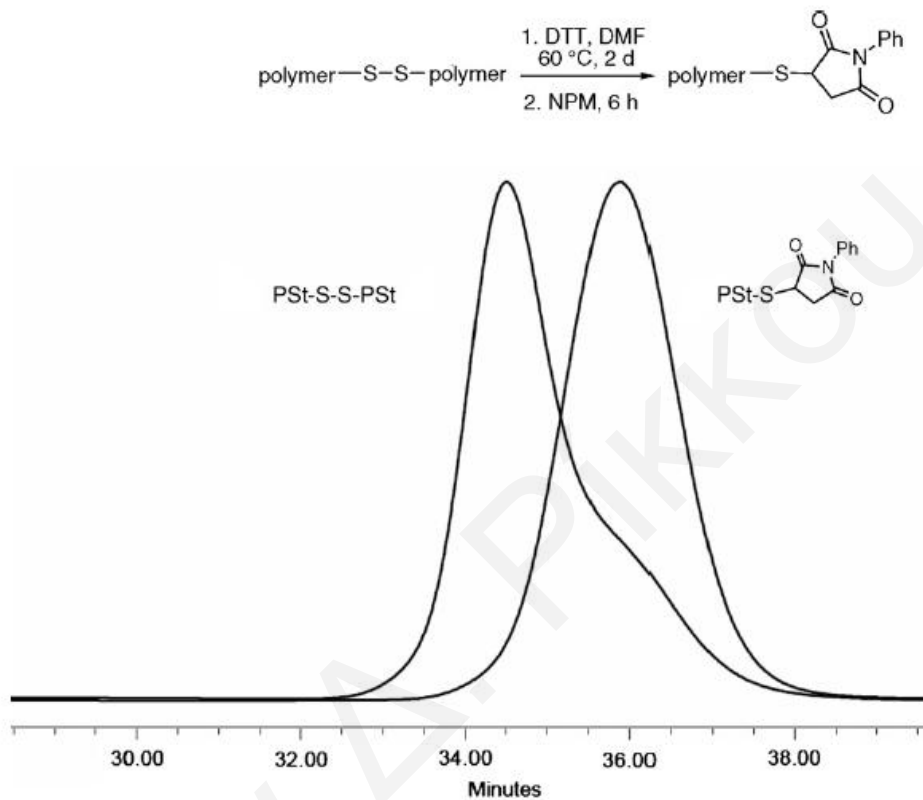
Στην περίπτωση του NMP, στη βιβλιογραφία υπάρχει μόνο ένα παράδειγμα αποικοδομήσιμων πολυμερών βασισμένων σε αποικοδομήσιμο εκκινητή και αναφέρεται από την ερευνητική ομάδα της Braslau [78]. Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιήθηκε ο διδραστικός αποικοδομήσιμος εκκινητής, η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 1.23 για τη σύνθεση γραμμικών πολυμερών του στυρενίου και του διμεθυλακρυλαμίδιου. Στις περιπτώσεις του στυρενίου, στα χρωματογραφήματα GPC παρατηρήθηκε ένας ώμος στα μικρότερα μοριακά βάρη γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη αντιδράσεων τερματισμού κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του διμεθυλακρυλαμίδιου.



Σχήμα 1.23. Δομή δισθενή αποικοδομήσιμου εκκινητή για το NMP.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα πολυμερή αυτά υδrolύθηκαν στην παρουσία DTT στους 60 °C και στη συνέχεια, σε ένα δεύτερο στάδιο, οι τερματικές ομάδες θειόλης που σχηματίστηκαν από την υδρόλυση δεσμεύτηκαν με τη χρήση N-φαινυλομαλονιμιδίου για να αποφευχθεί ο επανασηματισμός του δισουλφιδικού δεσμού (Σχήμα 1.24). Τα μοριακά βάρη των προϊόντων υδρόλυσης ήταν ίσα με το μισό μοριακό βάρος των αρχικών πολυμερών.



Σχήμα 1.24. Χρωματογραφήματα GPC του αρχικού πολυμερούς και του τελικού προϊόντος υδρόλυσης καθώς και η αντίδραση υδρόλυσης [78].

1.3 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

1.3.1 Μέθοδοι Πολυμερισμού

Τα τελευταία χρόνια μεγάλο κομμάτι της έρευνας γύρω από την Επιστήμη των Πολυμερών έχει αφιερωθεί στην ανάπτυξη νέων “ζωντανών” μεθόδων πολυμερισμού, που επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερών με ελεγχόμενο μοριακό βάρος και στενή κατανομή μοριακών βαρών. Στις “ζωντανές” μεθόδους, όλα τα μόρια του εκκινητή ενεργοποιούνται ταυτόχρονα, ενώ τα άκρα του πολυμερούς παραμένουν ενεργά ακόμη και μετά την κατανάλωση του μονομερούς, έτσι ώστε όταν προστεθεί περισσότερο μονομερές αυτό μπορεί να πολυμεριστεί περαιτέρω [79].

Στην κατηγορία των “ζωντανών” πολυμερισμών ανήκουν η μέθοδος GTP και οι ελεγχόμενοι πολυμερισμοί ριζών ATRP, και RAFT που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα Εργασία.

1.3.1.1 Πολυμερισμός Μεταφοράς Ομάδας (GTP)

Η μέθοδος GTP ανακαλύφθηκε το 1979 από τον Webster στα εργαστήρια της Du Pont [80α] και δημοσιεύτηκε στις αρχές της δεκαετίας του 80 [80β]. Είναι μία “ζωντανή” μέθοδος πολυμερισμού, αφού με κατάλληλο έλεγχο των συνθηκών τα ενεργά κέντρα μπορούν να διατηρηθούν για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Εφαρμόζεται σε διάλυμα βινυλικών μονομερών με πλευρικές καρβονυλικές ομάδες ή ομάδες νιτριλίου, και επιτρέπει τη σύνθεση αδρομερών συμπολυμερών. Απαιτεί τη χρήση πυριτικών κετενικών ακετάλων ή άλλων παρόμοιων ενώσεων του πυριτίου ως εκκινητές, και πυρηνόφιλων ιόντων όπως είναι τα ιόντα φθοριδίου, διφθοριδίου, κυανιδίου, αζιδίου και τα οξυανιόντα ως καταλύτες. Επίσης, ως καταλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οξέα ή βάσεις Lewis και ζεόλιθοι. Πολυμερισμός είναι δυνατό να επιτευχθεί και στην απουσία καταλύτη σε πολύ υψηλές πιέσεις.

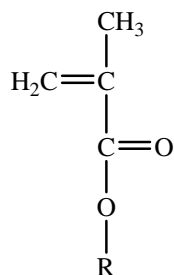
Η μέθοδος πολυμερισμού GTP παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως είναι:

1. Ποσοτική απόδοση πολυμερούς.
2. Στενή κατανομή μοριακών βαρών.
3. Μεγάλη ταχύτητα αντίδρασης.
4. Διεξαγωγή της αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου.

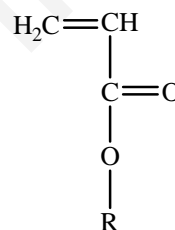
5. Δυνατότητα παρασκευής αδρομερών συμπολυμερών, τα οποία αποτελούνται από δύο αλυσίδες διαφορετικών ομοπολυμερών ενωμένων σε σειρά.
6. Έλεγχο του βαθμού πολυμερισμού από την αναλογία μονομερούς προς εκκινητή.
7. Είναι εφικτή η χρήση διασταυρωτή για τη σύνδεση ενεργών πολυμερών και την παρασκευή πολυμερών με διαφορετικές αρχιτεκτονικές δομές, όπως είναι τα αστεροειδή πολυμερή και πλέγματα πολυμερών.

Υπάρχουν όμως και ορισμένα μειονεκτήματα όπως είναι:

1. Δίνει πολυμερή με σχετικά χαμηλό μοριακό βάρος ($\leq 50000 \text{ g mol}^{-1}$) επομένως και με μικρό βαθμό πολυμερισμού (≤ 500).
2. Έχει εφαρμογή μόνο σε συγκεκριμένους τύπους μονομερών, τα μεθακρυλικά και τα ακρυλικά των οποίων οι χημικές δομές φαίνονται στο Σχήμα 1.25.



Μεθακρυλικός εστέρας

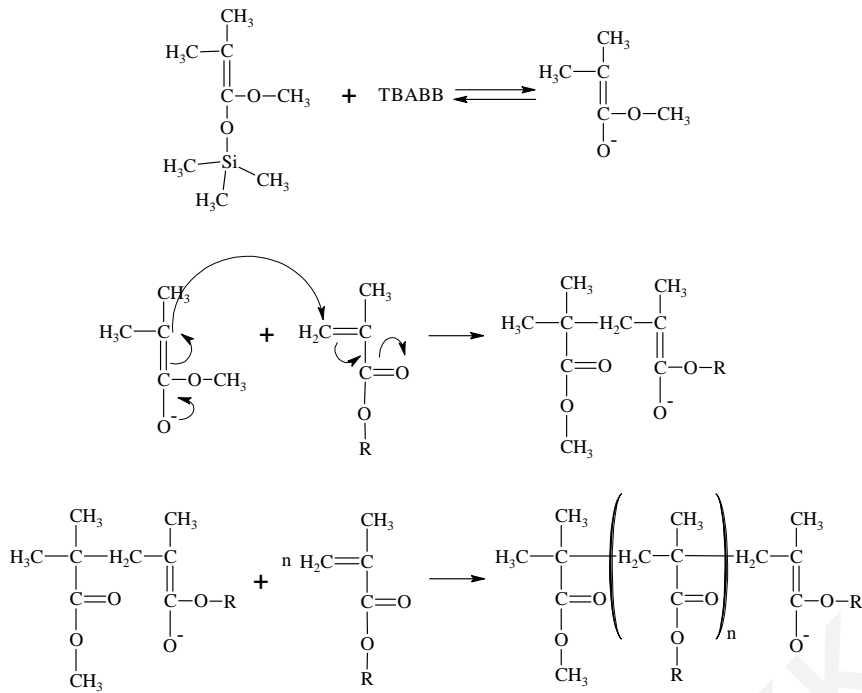


Ακρυλικός εστέρας

Σχήμα 1.25. Χημικές δομές των ακρυλικών και μεθακρυλικών μονομερών.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί, ότι ο πολυμερισμός μεταφοράς ομάδας τερματίζεται στην παρουσία όξινων πρωτονίων αφού τα όξινα πρωτόνια εξουδετερώνουν τα ενεργά κέντρα (ανιόντα). Έτσι, ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε απρωτικούς οργανικούς διαλύτες οι οποίοι πρέπει να είναι απαλλαγμένοι από ίχνη υγρασίας για αποφυγή του ανεπιθύμητου τερματισμού [1,81].

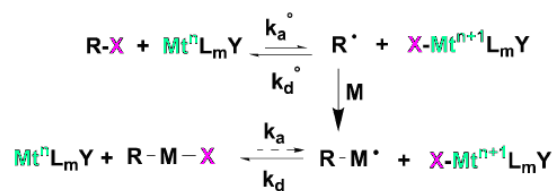
Στο Σχήμα 1.26 παρουσιάζονται τα στάδια και ο μηχανισμός του πολυμερισμού μεταφοράς ομάδας όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτης του πολυμερισμού το διβενζοϊκό τετραβουτυλαμμώνιο και ως εκκινητής το 1-μεθοξυ-1-τριμεθυλοσιλοξυ-2-μεθυλο-1-προπένιο, ενώσεις που χρησιμοποιούνται συχνά για τη μέθοδο αυτή.



Σχήμα 1.26. Στάδια πολυμερισμού GTP.

1.3.1.2 Πολυμερισμός Ριζών Μεταφοράς Ατόμου (ATRP)

Η κεντρική ιδέα του πολυμερισμού ριζών με μεταφορά ατόμου ATRP στηρίχθηκε στην αντίδραση προσθήκης ρίζας με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical addition, ATRA), μίας αντίδρασης που περιλαμβάνει τη σύζευξη ανθράκων [82]. Στην αντίδραση αυτή (Σχήμα 1.27) ένα μέταλλο χαμηλής οξειδωτικής κατάστασης (Mt^n) δεσμεύει ένα αλογόνο από ένα ενεργοποιημένο αλκυλαλογονίδιο ($R-X$). Η ρίζα που σχηματίζεται ($R\cdot$) στη συνέχεια προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός αλκενίου (M). Ακολούθως, η νεοσχηματιζόμενη ρίζα ($RM\cdot$) παίρνει πίσω το αλογόνο από το μέταλλο που βρίσκεται στην υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Mt^{n+1}), δίνοντας το σύμπλοκο αλκένιο-αλκυλαλογονίδιο ($R-M-X$) και το μέταλλο στη χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Mt^n). [82].

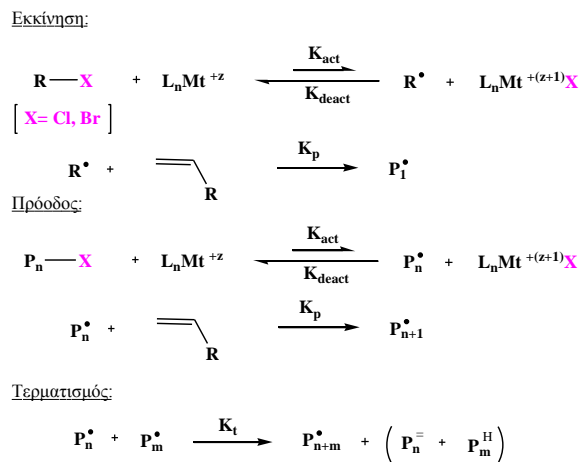


Σχήμα 1.27. Αντίδραση προσθήκης ριζών με μεταφορά ατόμου.

Η αντίδραση αυτή προσφέρει έλεγχο στη δομή των προϊόντων όταν η οξειδοαναγωγή του μετάλλου μετάπτωσης δίνει χαμηλές συγκεντρώσεις ριζών. Στην περίπτωση που το σχηματιζόμενο αλκυλαλογονίδιο είναι αρκετά δραστικό ως προς το μέταλλο μετάπτωσης και υπάρχει περίσσεια αλκενίου (μονομερούς) στο διάλυμα, τότε διαδοχικά θα πραγματοποιηθούν ATRA σχηματίζοντας κάθε φορά ένα νέο σ-δεσμό. Η περίπτωση αυτή αποτελεί παράδειγμα πολυμερισμού και, συγκεκριμένα, του ATRP που είναι μία μέθοδος πολυμερισμού με ελεγχόμενο χαρακτήρα.

Ο έλεγχος στον πολυμερισμό ATRP βασίζεται στη γρήγορη εκκίνηση που έχει σαν αποτέλεσμα η συγκέντρωση των αυξανόμενων σε μήκος πολυμερικών αλυσίδων να είναι σταθερή και οι περισσότερες από αυτές τις αλυσίδες να βρίσκονται στο διάλυμα ως μη ενεργά είδη. Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός συμπλόκου μετάλλου μετάπτωσης σαν καταλύτη. Το σύμπλοκο αυτό αποτελείται από ένα μέταλλο μετάπτωσης και ένα κατάλληλο υποκαταστάτη και ο ρόλος του στον πολυμερισμό είναι να επιφέρει μία αντιστρεπτή ισορροπία ανάμεσα στα ενεργά και μη ενεργά είδη. Η ισορροπία αυτή καθορίζεται από τον υποκαταστάτη που χρησιμοποιείται επίσης και για τη διαλυτοποίηση του συμπλόκου στο οργανικό μέσο. Στην ισορροπία ανάμεσα στα ενεργά και μη ενεργά είδη πρέπει να ευνοούνται τα μη ενεργά είδη ώστε η συγκέντρωση των ριζών (ενεργά είδη) να είναι χαμηλή και να περιορίζεται ο τερματισμός των ενεργών κέντρων από διμοριακές αντιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών ριζών.

Ο γενικός μηχανισμός του ATRP παρουσιάζεται στο πιο κάτω σχήμα (Σχήμα 1.28). Οι ρίζες που αποτελούν το ενεργό είδος του πολυμερισμού παράγονται από την αντιστρεπτή οξειδοαναγωγή του καταλύτη, δηλαδή του μετάλλου μετάπτωσης, το οποίο υφίσταται οξείδωση ενός ηλεκτρονίου με την ταυτόχρονη πρόσληψη ενός αλογόνου από το μη ενεργό είδος (RX). Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται με ρυθμό ενεργοποίησης K_{act} , και ρυθμό απενεργοποίησης K_{deact} . Στη συνέχεια, οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται με την προσθήκη της ενδιάμεσης ρίζας στο μονομερές με ρυθμό K_p που είναι ο ρυθμός προόδου. Αν στο ATRP δεν υπάρχει έλεγχος, τότε θα έχουμε και αντιδράσεις τερματισμού κυρίως με σύζευξη ριζών και διαφοροποίηση [83,84].



Σχήμα 1.28. Μηχανισμός του ATRP.

Ο κινητικός ρυθμός του πολυμερισμού για το συγκεκριμένο μηχανισμό παρουσιάζεται στην Εξίσωση 1.2. Στην εξαγωγή αυτής της εξίσωσης έγινε η παραδοχή ότι έχουμε αμελητέα συνεισφορά τερματισμού διότι, παρόλο που έχουμε τερματισμό ορισμένων αλυσίδων, αυτός γίνεται πολύ γρήγορα.

Εξίσωση 1.2: $R_p = k_{app} [M] = k_p [R^\bullet] [M] = k_p K_{eq} [R-X] \frac{[Mt^{(z)}]}{[Mt^{(z+1)}]} [M]$

όπου $K_{eq} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} = \frac{[R^\bullet][Mt^{(z+1)}X]}{[Mt^{(z)}][RX]}$

Όπως φαίνεται, ο ρυθμός πολυμερισμού είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση μονομερούς, εκκινητή, και του μετάλλου μετάπτωσης.

Όπως φαίνεται από το μηχανισμό του ATRP, η επιλογή του κατάλληλου εκκινητή, μετάλλου μετάπτωσης, υποκαταστάτη και μονομερούς παίζει σημαντικό ρόλο στον ελεγχόμενο χαρακτήρα του πολυμερισμού.

1.3.1.3 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης–Απόσπασης με Μεταφορά Αλυσίδας (RAFT)

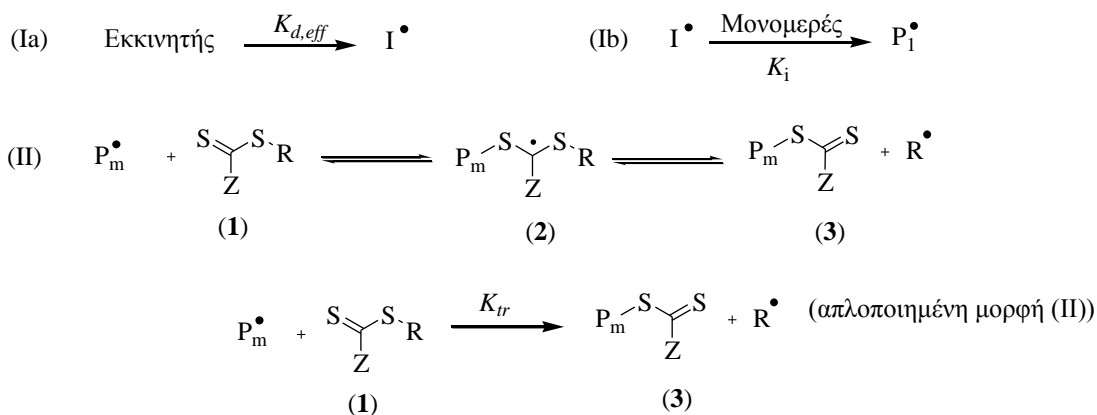
Η μέθοδος πολυμερισμού RAFT είναι μία σχετικά καινούργια μέθοδος πολυμερισμού, για την οποία έγινε αναφορά για πρώτη φορά το 1995 από το Rizzardo και συνεργάτες [85]. Τα χαρακτηριστικά της είναι:

1. Δυνατότητα πολυμερισμού διαφόρων ειδών μονομερών με λειτουργικές ομάδες όπως $-OH$, $-COOH$, $-CONR_2$, $-NR_2$, $-SO_3Na$, χωρίς να απαιτούνται αντιδράσεις προστασίας-αποπροστασίας [86,87].
2. Δυνατότητα διεξαγωγής πολυμερισμού κάτω από διάφορες συνθήκες (σε διάλυμα, γαλάκτωμα, αιώρημα και στην απουσία διαλύτη) [86,88].
3. Το μόριο μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agent, CTA), μπορεί να δράσει σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20-150 °C).
4. Επίτευξη επιθυμητών μοριακών βαρών [87].
5. Στενές κατανομές μοριακών βαρών [87].
6. Σύνθεση πολυμερών διαφόρων αρχιτεκτονικών (π.χ. αστεροειδή πολυμερή, αδρομερή συμπολυμερή κ.α).
7. Γραμμική σχέση μεταξύ μοριακού βάρους του πολυμερούς και βαθμού μετατροπής του μονομερούς (ελεγχόμενη διαδικασία πολυμερισμού).

Ο “ζωντανός” χαρακτήρας του πολυμερισμού επιτυγχάνεται με τη χρήση διθειοενώσεων, οι οποίες δρουν με πολύ αποτελεσματικό τρόπο σαν μόρια μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση. Συγκεκριμένα, έλεγχος στον πολυμερισμό επιτυγχάνεται μέσω της προσθήκης-απόσπασης του είδους $S=C(Z)S$, μεταξύ της ενεργού και της μη ενεργού αλυσίδας, η οποία γίνεται με γρήγορο ρυθμό, ώστε να μην προλαβαίνουν να γίνουν οι αντιδράσεις τερματισμού και επομένως τα κέντρα να παραμένουν ενεργά.

Τα στάδια του πολυμερισμού RAFT φαίνονται στο Σχήμα 1.29. Το πρώτο στάδιο του πολυμερισμού (I) αντιστοιχεί στην εκκίνηση του πολυμερισμού, η οποία είναι η ίδια με την εκκίνηση στο συμβατικό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών. Το πρώτο βήμα (Ia) είναι η διάσπαση του μορίου του εκκινήτη σε θραύσματα ριζών, οι οποίες στη συνέχεια εκκινούν τον πολυμερισμό αντιδρώντας με το μονομερές (Ib). Το επόμενο στάδιο (II) περιλαμβάνει το αρχικό αντιδραστήριο RAFT (**1**) και τη μακροRAFT ρίζα (**2**). Αυτή η ισορροπία μπορεί να θεωρηθεί σαν η αντίδραση μεταφοράς (απλοποιημένη μορφή (II)), στην οποία η αποχωρούσα ομάδα, R, απελευθερώνεται σαν ελεύθερη ρίζα-εκκινήτης. Το τρίτο βήμα (III) αποτελούν η διάδοση και η επανεκκίνηση. Ο πυρήνας της πορείας RAFT είναι η κύρια ισορροπία, η οποία παρουσιάζεται στην αντίδραση (IV) με κινητικές σταθερές k_p και k_{-p} να ελέγχουν τη θέση ισορροπίας.

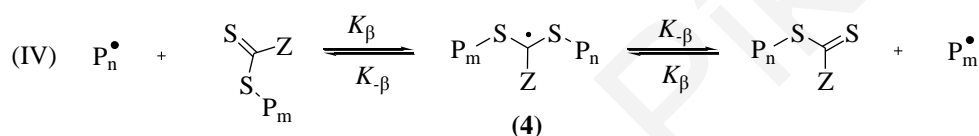
Εκκίνηση:



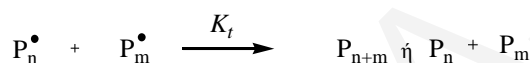
(III) Διάδοση:



(IV) Κύρια ισορροπία:



(V) Τερματισμός:



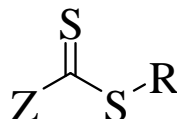
Σχήμα 1.29. Στάδια του πολυμερισμού RAFT.

Στο στάδιο της προσθήκης, η κινητική σταθερά k_β ελέγχει τη μοριακή αντίδραση μεταξύ των ελεύθερων πολυμερικών ριζών και του πολυμερικού αντιδραστήριου RAFT, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μακρο-RAFT ρίζας (4), ενώ η κινητική σταθερά $k_{-\beta}$ μπορεί να ερμηνευτεί σαν το αντίστροφο του μέσου χρόνου ζωής της ενδιάμεσης μακρο-RAFT ρίζας (4). Τέλος, το πέμπτο βήμα (V) περιγράφει το διμοριακό τερματισμό του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών οδηγώντας στο σχηματισμό ανενεργών (“dead”) πολυμερών. Στο Σχήμα 1.28 δε φαίνονται οι αντιδράσεις τερματισμού μεταξύ των ελευθέρων ριζών και των ριζών που παράγονται από τη διάσπαση του εκκινητή I^\bullet , ή των ριζών R^\bullet που παράγονται από το αρχικό μόριο μεταφοράς ομάδας.

Στο Σχήμα 1.30 παρουσιάζεται ο γενικός χημικός τύπος των διθειοκαρβονυλικών ενώσεων, που χρησιμοποιούνται σαν CTA στην τεχνική RAFT. Η αποτελεσματικότητά τους σαν μεταφορείς ομάδας εξαρτάται από το μονομερές που συμμετέχει στον πολυμερισμό και καθορίζεται από τις ομάδες R και Z, που επιλέγονται έτσι ώστε να ενεργοποιούν το δεσμό C=S του CTA, για τη σωστή εκκίνηση του πολυμερισμού και να

ενεργοποιούν τα ενδιάμεσα των αντιδράσεων προσθήκης-απόσπασης. Η τερματική ομάδα $S=C(Z)S$ διατηρείται στο πολυμερικό προϊόν. Η αποτελεσματικότητα των CTA οφείλεται στην πολύ μεγάλη σταθερά μεταφοράς, η οποία εξασφαλίζει γρήγορη ανταλλαγή ανάμεσα στην ενεργή και ανενεργή αλυσίδα. Οι χαμηλοί δείκτες πολυδιασποράς στα πολυμερή που λαμβάνονται, ακόμα και στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού, υποδηλώνουν ότι αυτή η αντιστρεπτή διεργασία γίνεται πολύ γρήγορα. Για να θεωρηθεί ένα CTA αποτελεσματικό, πρέπει να πληρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

1. Οι ρυθμοί προσθήκης και απόσπασης πρέπει να είναι παρόμοιοι με το ρυθμό διάδοσης του πολυμερισμού, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η γρήγορη κατανάλωση του αρχικού CTA και η γρήγορη ισορροπία ανάμεσα στις ενεργές και ανενεργές ενώσεις. Για να ευνοείται η προσθήκη ρίζας πρέπει η ομάδα Z να ενεργοποιεί το δεσμό $C=S$.
2. Για να εξασφαλίζεται η πρόοδος του πολυμερισμού μέχρι τον επιθυμητό βαθμό, πρέπει η αποχωρούσα ομάδα $R\cdot$ να είναι καλή αποχωρούσα ομάδα σαν ρίζα και να έχει την ικανότητα να επανενεργοποιεί τον πολυμερισμό ($R=CH_2Ph, C(CH_3)_2Ph, C(CH_3)_2CN$). Σε περίπτωση που δε συμβαίνει αυτό, υπάρχει αυξημένος κίνδυνος καθυστέρησης του μηχανισμού και εμφάνισης ανεπιθύμητων αντιδράσεων μέσω ριζών, όπως, για παράδειγμα, πρόωρος τερματισμός.



Σχήμα 1.30. Γενικός χημικός τύπος διθειοκαρβονυλικών ενώσεων.

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

Συγκρίνοντας της τρεις μεθόδους, βλέπουμε ότι το GTP μειονεκτεί λόγω, του περιορισμού του μεγέθους των πολυμερών που μπορούν να συντεθούν με αυτή τη μέθοδο. Από την άλλη, στη μέθοδο ATRP, είναι απαραίτητη η παρουσία μεγάλης ποσότητας καταλύτη χαλκού, που με το τέλος του πολυμερισμού πρέπει να απομακρυνθεί, γεγονός που αποτελεί ένα σημαντικό μειονέκτημα. Σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους, το RAFT υπερτερεί κυρίως, λόγω των μειωμένων περιορισμών, όσον αφορά τα είδη των μονομερών και τις συνθήκες στις οποίες μπορεί να πραγματοποιηθεί.

1.3.2 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών

1.3.2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) [89]

Η χρωματογραφία GPC αποτελεί ένα είδος υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC). Είναι μία τεχνική ιδιαίτερα εφαρμόσιμη σε ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Τα υλικά πλήρωσης για τη χρωματογραφία αυτή είναι μικρά σωματίδια (~10 μm) πυριτίας ή πολυμερούς, που περιέχουν ένα δίκτυο ομοιόμορφων πόρων, μέσα από τους οποίους μπορούν να διαχέονται τα μόρια του διαλύτη και των διαλυμένων σωματιδίων.

Ο μηχανισμός διαχωρισμού της μεθόδου είναι η μοριακή διήθηση, όπου μόρια τα οποία είναι μεγαλύτερα από το μέσο μέγεθος των πόρων του υλικού πλήρωσης αποβάλλονται πρώτα, χωρίς να υφίστανται καμία κατακράτηση. Τελευταία αποβάλλονται από τη στήλη μόρια με διάμετρο σημαντικά μικρότερη από τους πόρους, επειδή αυτά μπορούν να διεισδύουν σε αυτούς και να κατακρατούνται περισσότερο. Απαραίτητη προϋπόθεση για να επιτευχθεί ο διαχωρισμός είναι να μην υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ της προς ανάλυση ουσίας και στατικής φάσης.

Η μέθοδος αυτή είναι μία σχετική μέθοδος προσδιορισμού μοριακών βαρών και πολυδιασποράς μοριακών βαρών των πολυμερών. Η ανάλυση του φάσματος GPC μπορεί να δώσει τιμές για τα M_n , M_p , M_w και M_w/M_n . Το M_n είναι το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος και εκφράζει το μέσο μοριακό βάρος με κριτήριο το σχετικό πλήθος των πολυμερών. Το M_w είναι του μέσου-βάρους μοριακό βάρος και εκφράζει το μέσο μοριακό βάρος με κριτήριο το σχετικό βάρος των πολυμερών. Ο λόγος των δύο, M_w/M_n , ορίζει την πολυδιασπορά και παίρνει τιμές από το 1 μέχρι το άπειρο. Αν ο λόγος αυτός ισούται με 1, τότε έχουμε τέλεια κατανομή μοριακών βαρών, όπου όλα τα μόρια έχουν ακριβώς το ίδιο μοριακό βάρος. Όσο το M_w/M_n μεγαλώνει οδηγούμαστε σε ευρύτερες κατανομές. Το M_p είναι το μοριακό βάρος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής που λαμβάνεται από το χρωματογράφημα. Τέλος, το θεωρητικό μοριακό βάρος του πολυμερούς που λαμβάνεται από ένα “ζωντανό” πολυμερισμό μπορεί να υπολογιστεί σαν το γινόμενο του μοριακού βάρους του μονομερούς επί το θεωρητικό βαθμό πολυμερισμού, συν το μοριακό βάρος του κομματιού (καταλοίπου) του εκκινητή το οποίο ενσωματώνεται μέσα στο πολυμερές.

1.3.2.2 Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS) [1,90]

Στην τεχνική αυτή μετράται η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε διαφορετικές γωνίες και συγκεντρώσεις. Στη συνέχεια με χρήση της θεωρίας Debye για τη σκέδαση από μακρομόρια υπολογίζεται το μοριακό βάρος από την αποτέμνουσα, και εφόσον η ποιότητα των δεδομένων το επιτρέπει, υπολογίζεται η γυροσκοπική ακτίνα και από την κλίση του διαγράμματος Zimm υπολογίζεται ο δεύτερος συντελεστής δυναμοσειράς (virial).

Η Εξίσωση 1.4 που ακολουθεί αποτελεί τη βάση για το διάγραμμα Zimm:

$$\text{Εξίσωση 1.4: } \frac{Hc}{\Delta R(\theta, c)} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2c \right) \left(1 + \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \right)$$

όπου θ η γωνία σκέδασης,

ΔR ο παράγοντας Rayleigh,

M_w το μέσου-βάρους μοριακό βάρος,

c η συγκέντρωση του πολυμερούς,

R_g η γυροσκοπική ακτίνα και

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \text{ το μέτρο του διανύσματος σκέδασης}$$

Η οπτική σταθερά H δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Εξίσωση 1.5: } H = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda^4} \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2$$

όπου n_0 ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη,

dn/dc ο ειδικός δείκτης διάθλασης του διαλύματος,

N_A ο αριθμός Avogadro και

λ_0 το μήκος κύματος του laser

Οι εντάσεις της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρούνται για διαφορετικές γωνίες, τόσο για κάθε μία από τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του δείγματος όσο και για τον καθαρό διαλύτη. Η ένταση της ακτινοβολίας που σκεδάζεται από το πολυμερές λαμβάνεται από τη διαφορά της σκέδασης του διαλύτη από αυτή του πολυμερούς.

Αν το αριστερό μέλος της εξίσωσης σχεδιαστεί ως προς $\sin^2(\theta/2) + K_P c$ για τιμές $\Delta R(\theta, c)$ για όλες τις γωνίες θ και τις συγκεντρώσεις c , όπου K_P είναι μία αυθαίρετη σταθερά του γραφήματος που επιλέγεται με δοκιμή και σφάλμα αποκλειστικά για ευκολία στην

παρατήρηση των αποτελεσμάτων, προκύπτει το διάγραμμα Zimm που αποτελείται από δύο ομάδες παράλληλων ευθειών. Η μία ομάδα ευθειών συνιστά τις μετρήσεις των γωνιών για κάθε συγκέντρωση (c =σταθερό) και η άλλη τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων για κάθε γωνία (θ =σταθερό). Στο ίδιο διάγραμμα φέρονται οι ευθείες που αντιστοιχούν σε γωνία $\theta=0^\circ$ και συγκέντρωση $c=0$ ως ακολούθως: προεκτείνοντας τις ευθείες των γωνιών στη γωνία μηδέν για κάθε συγκέντρωση, τότε προκύπτει μία ευθεία, $\theta=0^\circ$. Η κλίση αυτής της ευθείας δίνει το A_2 . Προεκτείνοντας τις ευθείες των συγκεντρώσεων (θ =σταθερό) στη συγκέντρωση μηδέν για κάθε γωνία, τότε προκύπτει το R_g . Η τιμή των δύο ευθειών ($\theta=0^\circ$ και $c=0$) στον άξονα y του διαγράμματος Zimm [$y=Hc/\Delta R(\theta,c)$] δίνει το αντίστροφο του μέσου-βάρους μοριακού βάρους του πολυμερούς.

1.3.2.3 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS) [91]

Η δυναμική σκέδαση φωτός αποτελεί μία μέθοδο χαρακτηρισμού, όπου μετράται η ένταση του σκεδασμένου φωτός υπό μια συγκεκριμένη γωνία. Με τη βοήθεια ενός laser, το δείγμα ακτινοβολείται με μονοχρωματική δέσμη φωτός, με αποτέλεσμα η ακτινοβολία αυτή να σκεδάζεται από τα σωματίδια του δείγματος και ο ανιχνευτής να μετρά την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός υπό μια γωνία συναρτήσεως του χρόνου. Συγκεκριμένα, μετράται η διακύμανση της σκεδαζόμενης έντασης από μία μέση τιμή, συναρτήσεως του χρόνου (σε msec). Αυτό αποτελεί τη συνάρτηση της αυτοσυσχέτισης (autocorrelation):

$$\text{Εξίσωση 1.6: } \langle I(t_0)I(t_0+t) \rangle = C(t) = Ae^{-2\Gamma t} + B$$

όπου A είναι μία σταθερά που καθορίζεται από το σχεδιασμό του οργάνου,

B είναι η γραμμή αναφοράς (baseline) και

Γ ο συντελεστής αυτοσυσχέτισης.

Από την πιο πάνω εξίσωση υπολογίζεται το Γ , το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης D σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$\text{Εξίσωση 1.7: } \Gamma = Dq^2 [\text{rad sec}^{-1}]$$

Η τιμή του q υπολογίζεται με τη βοήθεια του πιο κάτω τύπου:

$$\text{Εξίσωση 1.8: } q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

όπου λ_0 είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας laser,

θ η γωνία σκέδασης και

n ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη.

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η υδροδυναμική διάμετρος του μορίου, d , με χρήση της ακόλουθης εξίσωσης που αφορά σφαιρικά σωματίδια:

$$\text{Εξίσωση 1.9: } d = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

όπου το k_B είναι η σταθερά Boltzmann,

T η απόλυτη θερμοκρασία σε K και

η ο συντελεστής ιξώδους του διαλύτη.

Η σκέδαση φωτός πλεονεκτεί σε σχέση με άλλες μεθόδους προσδιορισμού του μεγέθους ενός μορίου σύμφωνα με τα πιο κάτω:

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

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

1.3.2.4 Σκέδαση Νετρονίων υπό Μικρή Γωνία (Small-angle Neutron Scattering, SANS) [92,93]

Η τεχνική SANS αποτελεί μία ισχυρή τεχνική για τον προσδιορισμό του σχήματος και του μεγέθους σωματιδίων από 1 μέχρι 300 nm. Τα νετρόνια στη μέθοδο αυτή παράγονται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες ή επιταχυντές από πυρηνικές αντιδράσεις. Κατά την παραγωγή τους έχουν πολύ υψηλή ενέργεια για να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα σκέδασης και για αυτό πρέπει να επιβραδυνθούν (με επιβραδυντές νετρονίων) μέχρις ότου η κινητική τους ενέργεια να αντιστοιχεί με αυτή σε θερμοκρασία δωματίου (θερμά νετρόνια) ή μικρότερη (ψυχρά νετρόνια). Τα νετρόνια χαρακτηρίζονται από μήκος κύματος de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{m_n v} \approx 1 - 10 \text{ \AA}, \text{ όπου } m_n \text{ η μάζα του νετρονίου και } v \text{ η ταχύτητά του, συγκρίσιμο με}$$

τυπικές ατομικές διαστάσεις. Για το λόγο αυτό, η σκέδαση νετρονίων αναλύεται με τη θεωρία σκέδασης Debye-Gans από μεγάλα σωματίδια. Η διαφορά με την περίπτωση του ορατού φωτός είναι ότι εδώ δεν είναι χρήσιμη η έννοια του δείκτη διάθλασης. Τα νετρόνια είναι αρκετά βαριά σωματίδια και αντίθετα από τις ακτίνες X δεν σκεδάζονται από τα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

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

$$\text{Εξίσωση 1.10: } U(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

όπου $U(\vec{r})$ το δυναμικό αλληλεπίδρασης, j είναι ο σκεδάζων πυρήνας στη θέση \vec{R}_j , και η ποσότητα b_j έχει διαστάσεις μήκους και ονομάζεται μήκος σκέδασης νετρονίων του πυρήνα j , δ είναι η συνάρτηση δέλτα του Dirac και $\hbar = h / 2\pi$ [92].

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

Πίνακας 1.2. Μήκος σκέδασης νετρονίων για διάφορους κοινούς πυρήνες.

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

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

$$\text{Εξίσωση 1.11: } \bar{U} = \frac{1}{V} \int U(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \int \sum_j \frac{b_j}{V} \delta(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \Rightarrow \bar{U} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j \frac{b_j}{V}$$

Η ποσότητα $B = \sum_j \frac{b_j}{V}$ λέγεται πυκνότητα μήκους σκέδασης. Δύο υλικά με τελείως διαφορετική σύσταση, αλλά με την ίδια πυκνότητα μήκους σκέδασης θα έχουν την ίδια σκέδαση. Η διαφορά $B_1 - B_2$ μεταξύ δύο υλικών ονομάζεται αντίθεση λαμπρότητας (contrast). Σημαντική εφαρμογή αυτής της ιδιαίτερης ιδιότητας των νετρονίων αποτελεί η

τεχνική contrast matching, δηλαδή ταύτιση λαμπρότητας. Ταύτιση μίας περιοχής του σκεδαστή με το διαλύτη οδηγεί σε εξαφάνιση αυτής της περιοχής και εστίαση του υπόλοιπου σωματιδίου. Έτσι με τον τρόπο αυτό, τμήματα του ίδιου σωματιδίου μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά.

Τα νετρόνια ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος επιλέγονται από μία δέσμη με ανάκλαση Bragg από ένα κατάλληλο κρύσταλλο (π.χ. γραφίτη) είτε με πέρασμά τους μέσω μίας περιστρεφόμενης έλικας της οποίας η ταχύτητα και το βήμα είναι ρυθμισμένα έτσι ώστε να επιτρέπουν τη μεταφορά μόνο των νετρονίων με την επιθυμητή ταχύτητα. Ακολούθως, η μονοχρωματική δέσμη ευθυγραμμίζεται με κατάλληλα διαφράγματα πριν προσκρούσει στο δείγμα, και η σκεδαζόμενη ένταση μετράται σε κάποιον ανιχνευτή. Τα νετρόνια σκεδάζονται κατά Debye-Gans και λόγω του πολύ μικρού μήκους κύματός τους, χρειάζεται πάντα ο υπολογισμός του παράγοντα μορφής. Για να απλοποιηθεί η σχετική θεωρία, τα πειράματα σκέδασης γίνονται πάντα σε πολύ μικρές γωνίες, $0.05^\circ < \theta < 5^\circ$, $0.4 \text{ nm} < \lambda < 1.2 \text{ nm}$, $0.01 \text{ nm}^{-1} < q < 3 \text{ nm}^{-1}$, όπου q ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης, $q = ((4\pi/\lambda)\sin(\theta/2))$, γνωστά σαν πειράματα SANS [93]. Το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου SANS είναι ότι για την ανάλυση του παράγοντα μορφής απαιτείται μόνο η γνώση της τοπικής χημικής σύστασης που καθορίζει πλήρως την πυκνότητα μήκους σκέδασης $B(\vec{r})$. Η ανάλυση των πειραμάτων σκέδασης νετρονίων γίνεται με τη βοήθεια της στατιστικής μηχανικής και της μαθηματικής μεθόδου των μετασχηματισμών Fourier [92,93]. Για τη σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ ισχύει η εξίσωση 1.12:

$$\text{Εξίσωση 1.12: } I(q) = \left\langle \left| \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_j \sum_k b_j b_k \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)) \right\rangle$$

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

$$\text{Εξίσωση 1.13: } I(q) = \sum_n |F_n(\vec{q})|^2, \quad F_n(\vec{q}) = \sum_j b_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)$$

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

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

$$\text{Εξίσωση 1.14: } F(\vec{q}) = \int [B(\vec{r}) - B_s] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3r$$

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

$$\text{Εξίσωση 1.15: } F(\vec{q}) = 4\pi \int [B(r) - B_s] r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr$$

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

$$\text{Εξίσωση 1.16: } F(q) = 3V (B_p - B_s) \frac{\sin(qR_p) - qR_p \cos(qR_p)}{(qR_p)^3}$$

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

Η τεχνική SANS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της γυροσκοπικής ακτίνας αστεροειδών πολυμερών σε διάλυμα. Αυτό επιτυγχάνεται με προσαρμογή των δεδομένων SANS στο μοντέλο Gauss για αστεροειδή πολυμερή σε όλη την καμπύλη $I(q)$. Για το μοντέλο αυτό, η σκεδαζόμενη ένταση δίνεται από την εξίσωση 1.17:

$$\text{Εξίσωση 1.17: } I(q) = c_g \cdot \frac{M_w}{N_{Av} \cdot rho^2} \cdot (\rho_p - \rho_s)^2 \cdot \frac{2}{f \cdot x^2} \cdot \left[x - (1 - e^{-x}) + \frac{f-1}{2} \cdot (1 - e^{-x})^2 \right]$$

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

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

Πέραν από τα αστεροειδή πολυμερή η τεχνική SANS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το χαρακτηρισμό της δομής πολυμερικών πλεγμάτων, με τη βοήθεια κατάλληλων

θεωρητικών μοντέλων που βοηθούν στην εξήγηση των αποτελεσμάτων από τη σκέδαση νετρονίων. Το διογκωμένο πολυμερικό πλέγμα μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα σχεδόν ρευστό δυαδικό μίγμα πολυμερούς στο οποίο παρουσιάζονται κάποιες διακυμάνσεις συγκέντρωσης λόγω θερμικής κίνησης. Επίσης, μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μαλακό στερεό που εμφανίζει ένα φάσμα στατικών διακυμάνσεων της συγκέντρωσης, λόγω των τοπικών διακυμάνσεων της δομής του πλέγματος, για παράδειγμα, κάποια εναλλαγή σκληρότερων περιοχών με μικρότερο βαθμό διόγκωσης με μαλακότερες περιοχές με μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης. Αυτές οι διακυμάνσεις μπορούν επίσης να οφείλονται και στη διαδικασία διασταύρωσης του πλέγματος που συνοδεύεται από μία ανακατανομή των διαφόρων τμημάτων του πολυμερούς.

Οι μελέτες της δομής των πολυμερικών πλεγμάτων με χρήση τεχνικών σκέδασης απαιτούν τη χρήση κατάλληλων μοντέλων για την εξήγησή τους. Ξεκινώντας από ένα διάλυμα πολυμερούς μπορούμε να πούμε ότι η ακτινοβολία σκεδάζεται από τις αυθόρμητες θερμοδυναμικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης γύρω από την κατάσταση ισορροπίας που περιγράφονται από το μέσο κλάσμα όγκου του πολυμερούς, ϕ , και τον αντοίσιχο συντελεστή ωσμωτικής συμπίεσης.

Σε αντίθεση από τα διαλύματα πολυμερών, στη σκέδαση νετρονίων από πολυμερικά πλέγματα σημαντικό ρόλο παίζει ο συντελεστής ελαστικότητας (G) που προκύπτει από το γεγονός ότι οι αλυσίδες του πολυμερικού πλέγματος διασυνδέονται με διασταυρώσεις. Η παρουσία αυτού του συντελεστή ελαστικότητας τροποποιεί την ανταπόκριση του συστήματος. Έτσι, οι δυναμικές διακυμάνσεις συγκέντρωσης που σκεδάζουν την ακτινοβολία από διογκωμένα πλέγματα δεν ελέγχονται πλέον μόνο από το συντελεστή ωσμωτικής πίεσης του διαλύματος ενός πολυμερούς, αλλά και από ένα διαμήκη συντελεστή ώσμωσης (M_{os}) που προέρχεται από τις μοριακές κινήσεις.

Διακυμάνσεις στη συγκέντρωση επίσης προκαλούνται και από τις ελαστικές δυνάμεις μέσα στα πλέγματα. Τέτοιες στατικές διακυμάνσεις της συγκέντρωσης, που προκαλούνται και από τις ελαστικές παρεμποδίσεις που υπάρχουν στο πλέγμα λόγω των χημικών διασταυρώσεων, έχουν μεγαλύτερη εμβέλεια από τις οσμωτικές διακυμάνσεις και έτσι προκαλούν μια έντονη σκέδαση στην περιοχή μικρών τιμών του q του φάσματος [94].

Επομένως, για πλέγματα που αποτελούνται από ελαστικές πολυμερικές αλυσίδες, η σκεδαζόμενη ένταση μπορεί να περιγραφεί από το άθροισμα δυναμικών και στατικών συνιστωσών. Με βάση τα πιο πάνω, η σχέση που προκύπτει για την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι:

Εξίσωση 1.18:
$$I(q) = I_{dyn}(q) + I_{stat}(q) = \Delta \rho^2 \left[\frac{kT\varphi^2}{M_{os}} \frac{1}{1+q^2\xi^2} + f(s) \exp(-q\Xi)^s \right]$$

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

Εξίσωση 1.19:
$$f(s) = \frac{2\pi^2 s \langle \delta\varphi^2 \rangle \Xi^3}{\Gamma\left(\frac{3}{s}\right)}$$

όπου s μία σταθερά που εξαρτάται από τη δομή του πλέγματος και παίρνει τέτοια τιμή ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη προσαρμογή της Εξίσωσης 1.20 στα δεδομένα της σκέδασης νετρονίων του πλέγματος, Ξ το στατιστικό μήκος συσχέτισης (μέγεθος των στατικών διακυμάνσεων συγκέντρωσης) και ξ το μήκος συσχέτισης για τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-πολυμερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό των ουσιών και για τη σύνθεση και χαρακτηρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων και των εκκινητών αγοράστηκαν από την Aldrich Γερμανίας. Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτήν τη μελέτη για τη σύνθεση όλων των οικογενειών των πολυμερών με όλες τις μεθόδους πολυμερισμού ήταν το υδρόφοβο μονομερές μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (methyl methacrylate, MMA) και το υδρόφιλο μονομερές μεθακρυλικός 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρας (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA). Ως διασταυρωτής, χρησιμοποιήθηκε ο διμεθακρυλικός διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA). Σαν ξηραντικό χρησιμοποιήθηκε το υδρίδιο του ασβεστίου (calcium hydride, CaH₂) και σαν παρεμποδιστής του πολυμερισμού ελευθέρων ριζών η ένυδρη 2,2-διφαινυλο-1-πικρυλδραζύλη (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate, DPPH).

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση και το χαρακτηρισμό των τεσσάρων αποικοδομήσιμων εκκινητών 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπ-1-ενυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (GTP-AI), 1,2-δισ[1-(2-βρωμο-2-μεθυλο-1-οξοπροπανυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (ATRP-AI), 1,2-δισ[1-(4-κυανο-1-οξο-4-(φαινυλοκαρβονοθειοϋλοθειο)βουτανοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (RAFT-AI) και μεθακρυλικός 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλο)αιθυλεστέρας (BMP1EMA) καθώς επίσης και για τη σύνθεση των τριών μη-αποικοδομήσιμων εκκινητών 1,4-δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο)κυκλοεξάνιο [1,4-bis(methoxytrimethylsiloxymethylene) cyclohexane, MTSCH], ο δι(2-βρωμο-ισοβουτυρικός) διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (ethylene glycol di(2-bromoisobutyrate), EGDBiB) και μεθακρυλικός 2-(2-βρωμοπροπιονυλοξυ)αιθυλεστέρας (BMP2EMA) ήταν: ο διβινυλικός διαιθέρας της αιθυλενογλυκόλης, το ισοβουτυρικό οξύ, η δισοπροπυλαμίνη, διάλυμα 2.5 M του κ-βουτυλολιθίου σε εξάνιο, το τριμεθυλοχλωροσιλάνιο, ο 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικός διμεθυλεστέρας, το 2-βρωμο-ισοβουτυλοβρωμίδιο (2-bromo-isobutylbromide), το 2-βρωμο-ισοβουτυρικό οξύ (2-bromo-isobutyric acid), η αιθυλενογλυκόλη, η τριαιθυλαμίνη, ο μεθακρυλικός 2-υδροξυαιθυλεστέρας (2-hydroxyethylmethacrylate, HEMA), ο μεθακρυλικός βινυλεστέρας, το βρωμοβενζόλιο, το μαγνήσιο (Mg), ο διθειάνθρακας και το 4,4-αζωδισ(κυανοβαλερικό οξύ).

Για τη μέθοδο GTP, ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετραϋδροφουράνιο (tetrahydrofuran, THF) το οποίο αγοράστηκε από τη Labscan Ιρλανδίας και

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

χρησιμοποιήθηκε και σαν κινητή φάση στη χρωματογραφία. Το μεταλλικό νάτριο και κάλιο που χρησιμοποιήθηκαν για την ξήρανση του THF τα προμηθευτήκαμε από τη Fluka Γερμανίας.

Για τη μέθοδο ATRP, χρησιμοποιήθηκαν άλατα βρωμιούχου χαλκού I (CuBr) και βρωμιούχου χαλκού II (CuBr₂), 2,2'-διπυριδίνη (2,2'-bipyridine, bpy) και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το N,N-διμεθυλοφορμαμίδιο (N,N-dimethylformamide, DMF). Για τη μέθοδο RAFT, χρησιμοποιήθηκαν το 2,2'-αζωδισ(ισοβουτυλονιτρίλιο) [2,2'-azobis(isobutylnitrile), AIBN] ως πηγή ριζών, και ως διαλύτης το τολουόλιο.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃), η δευτεριωμένη μεθανόλη (CD₃OD), το δευτεριωμένο νερό (D₂O) και το δευτεριωμένο DMSO ως διαλύτες για τη φασματοσκοπία NMR.

2.2 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΜΟΝΟΜΕΡΩΝ, ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΤΗ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

Για την απομάκρυνση διαφόρων όξινων ακαθαρσιών καθώς και των παρεμποδιστών που υπάρχουν στα μονομερή, διοχετεύουμε δύο φορές τα μονομερή MMA και DMAEMA καθώς επίσης και το δασταυρωτή EGDMA μέσα από γυάλινες στήλες οι οποίες περιέχουν βασική αλουμίνα (Al₂O₃). Τόσο στα μονομερή όσο και στο δασταυρωτή προστίθεται μικρή ποσότητα ξηραντικού CaH₂ και τα αφήνουμε για τρεις μέρες υπό ανάδευση ούτως ώστε να εξουδετερωθεί πλήρως η υγρασία. Τα αντιδραστήρια φυλάγονται στο ψυγείο και, πριν τη χρήση τους, αποστάζονται υπό κενό. Η ίδια διαδικασία ξήρανσης, στην παρουσία CaH₂ ακολουθήθηκε και για τους διαλύτες του πολυμερισμού ATRP και RAFT, δηλαδή το DMF και το τολουόλιο.

Το τετραϋδροφουράνιο αποστάζεται πριν από τη χρήση του για μία περίπου ώρα μέσα σε ειδική αποστακτική στήλη, η οποία περιέχει ευτηκτικό κράμα νατρίου / καλίου για εξουδετέρωση κάθε ίχνους υγρασίας που μπορεί να υπάρχει. Η απόσταξη επαναλαμβάνεται δύο φορές έτσι ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη καθαρότητα του διαλύτη.

2.3 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΜΟΝΩΣΗ ΕΚΚΙΝΗΤΩΝ**2.3.1 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινήτη GTP 1,2-Δισ[1-(2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπ-1-ενυλοξυ)αιθοξυ]Αιθανίου (GTP-AI)**

Η σύνθεση αυτή πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν 11.0 mL (10.0 g, 0.088 mol) διβινυλικού διαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης, τα οποία αντέδρασαν με 16.3 mL (15.5 g, 0.176 mol) ισοβουτυρικού οξέος στους 70 °C για περίπου 4 h μέχρι την πλήρη μετατροπή του διβινυλικού διαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης. Με το τέλος της αντίδρασης, στη φιάλη προστέθηκαν 20 mL THF και το διάλυμα πέρασε από στήλη βασικής αλουμίνας για απομάκρυνση της περίσσειας ισοβουτυρικού οξέος. Ο ενδιάμεσος διισοβουτυρικός διεστέρας ημιακετάλης που σχηματίστηκε από αυτή την αντίδραση απομονώθηκε υπό τη μορφή υποκίτρινου υγρού με απόδοση 85%, μετά από απομάκρυνση του διαλύτη THF με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Ακολούθως, ο παραγόμενος διεστέρας ημιακετάλης υπέστη αντίδραση σιλανοποίησης σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [95]. Σε δίλαιμη φιάλη των 250 mL προστέθηκαν 45 mL φρεσκοαποσταγμένου THF, ενώ το σύστημα βρισκόταν υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Κατόπιν, προστέθηκαν 10.2 mL (7.36 g, 0.0729 mol) δισοπροπυλαμίνης. Το σύστημα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ψύχθηκε. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 29 mL διαλύματος κ-BuLi 2.5 M (0.0725 mol) σε εξάνιο σε εξισορροπιστική 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 min. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, η φιάλη βυθίστηκε σε Dewar στους -78 °C και προστέθηκαν 9 mL (9.45 g, 0.033 mol) διεστέρα ημιακετάλης. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 120 min στους -78 °C. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 11.5 mL (9.89 g, 0.0919 mol) τριμεθυλοχλωροσιλανίου και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλα 120 min. Ο καθαρισμός του τελικού εκκινήτη έγινε με διήθηση, για την απομάκρυνση του παραπροϊόντος LiCl, με τη βοήθεια μικροφίλτρων σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και εξάτμιση του διαλύτη καθώς και της περίσσειας του τριμεθυλοχλωροσιλανίου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα. Ο ανακτηθείς εκκινήτης GTP-AI λήφθηκε υπό μορφή υποκίτρινου υγρού με απόδοση 74%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε τόσο με ¹H όσο και με ¹³C-NMR.

2.3.2 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή GTP 1,4-Δισ(1-τριμεθυλοσιλοξυ-1-μεθοξυ-μεθυλενο) Κυκλοεξανίου (MTSCH)

Η σύνθεση του δισθενούς μη-αποικοδομήσιμου εκκινητή για το GTP έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [95]. Συγκεκριμένα, σε δίλιμη φιάλη των 250 mL προστέθηκαν 45 mL φρεσκοαποσταγμένου THF, ενώ το σύστημα βρισκόταν υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Κατόπιν, προστέθηκαν 10.2 mL (7.36 g, 0,0729 mol) δισοπροπυλαμίνης. Το σύστημα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και ψύχθηκε. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 29 mL διαλύματος κ-BuLi 2.5 M (0.0725 mol) σε εξάνιο σε εξισορροπιστική 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 min. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, η φιάλη βυθίστηκε σε Dewar στους $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ και προστέθηκαν 7.5 mL (8.33 g, 0.0416 mol) 1,4-κυκλοεξανοδικαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 120 min στους $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 11.5 mL (9.89 g, 0.0919 mol) τριμεθυλοχλωροσιλανίου και η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση για άλλα 120 min. Τέλος, μετά από διήθηση, για την απομάκρυνση του παραπροϊόντος LiCl, με τη βοήθεια μικροφίλτρων σύριγγας με διάμετρο πόρων 0.45 μm και εξάτμιση του διαλύτη καθώς και της περίσσειας του τριμεθυλοχλωροσιλανίου με χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα, ο ανακτηθείς εκκινητής MTSCH, που είχε τη μορφή υποκίτρινου ελαιώδους υγρού, καθαρίστηκε περαιτέρω με απόσταξη υπό κενό σε θερμοκρασία $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.3 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή ATRP 1,2-Δισ[1-(2-βρωμο-2-μεθυλο-1-οξο-προπανυλοξυ)αιθοξυ]Αιθανίου (ATRP-AI)

Σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν 5 mL (4.5 g, 0.04 mol) διβινυλικού διαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης τα οποία, αντέδρασαν με 1.25 ισοδύναμα 2-βρωμοϊσοβουτυρικού οξέος (16.72 g, 0.10 mol) στους $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ για 24 h μέχρι, την πλήρη μετατροπή του διβινυλικού διαιθέρα. Ακολούθως, το μείγμα διαλύθηκε σε 60 mL THF και το διάλυμα πέρασε από στήλη βασικής αλουμίνας, για απομάκρυνση της περίσσειας του 2-βρωμοϊσοβουτυρικού οξέος. Τέλος, το THF απομακρύνθηκε με τη χρήση του περιστροφικού εξατμιστήρα και ο επιθυμητός εκκινητής απομονώθηκε σαν κίτρινο ελαιώδες υγρό με απόδοση 65%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ^1H και με ^{13}C -NMR.

2.3.4 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινητή ATRP Δι(2-βρωμο-ισοβουτυρικού) Διεστέρα της Αιθυλενογλυκόλης (EGDBiB)

Σε φιάλη των 250 mL, προστέθηκαν 120 mL THF, 10 mL αιθυλενογλυκόλης (11.13 g, 0.18 mol) και 40 mL τριαιθυλαμίνης (29.04 g, 0.29 mol) υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Αφού το μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, προστέθηκαν κατά σταγόνα 46.66 mL 2-βρωμο-ισοβουτυλοβρωμιδίου (86.79 g, 0.38 mol). Κατά την προσθήκη του βρωμιδίου, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας, αφού η αντίδραση είναι πάρα πολύ εξώθερμη. Για την απομόνωση του προϊόντος, πραγματοποιήθηκε αρχικά διήθηση για απομάκρυνση της στερεής υδροβρωμιούχας τριαιθυλαμίνης που σχηματίστηκε. Για καθαρισμό του επιθυμητού προϊόντος από το μονοϋποκατεστημένο παραπροϊόν, πραγματοποιήθηκε κλασματική απόσταξη υπό κενό. Το τελικό προϊόν λήφθηκε σε θερμοκρασία 120 °C υπό μορφή υποκίτρινου στερεού σε απόδοση 40%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C -NMR.

2.3.5 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς Μεθακρυλικού 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλο)αιθυλεστέρα (BMP1EMA)

Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν 5 mL (4.67 g, 0.042 mol) μεθακρυλικού βινυλεστέρα τα οποία αντέδρασαν με 2.78 mL (0.017 mol) 2-βρωμοϊσοβουτυρικού οξέος στους 125 °C για 19 h. Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε απόσταξη υπό κενό και ο επιθυμητός εκκινητής-μονομερές λήφθηκε υπό τη μορφή ελαιώδους υγρού με 40% απόδοση. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C -NMR.

2.3.6 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς Μεθακρυλικού 2-(2-βρωμοπροπιονυλοξυ)αιθυλεστέρα (BMP2EMA)

Σε φιάλη των 100 mL, προστέθηκαν 30 mL THF, 5 mL μεθακρυλικού 2-(υδροξυ)αιθυλεστέρα (5.35 g, 0.041 mol) και 34 mL τριαιθυλαμίνης (24.9 g, 0.25 mol) υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Αφού το μίγμα τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο, προστέθηκαν κατά σταγόνα 7.62 mL 2-βρωμο-ισοβουτυλοβρωμιδίου (14 g, 0.062 mol). Κατά την προσθήκη του βρωμιδίου, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας, αφού η αντίδραση είναι πάρα πολύ εξώθερμη. Για την απομόνωση του προϊόντος, πραγματοποιήθηκε αρχικά διήθηση για απομάκρυνση της στερεής υδροβρωμιούχας τριαιθυλαμίνης που σχηματίστηκε. Για καθαρισμό του επιθυμητού προϊόντος, πραγματοποιήθηκε απόσταξη

υπό κενό. Το τελικό προϊόν λήφθηκε σε θερμοκρασία 90 °C υπό μορφή υποκίτρινου υγρού σε απόδοση 43%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπίες ^1H και ^{13}C -NMR.

2.3.7 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Διδραστικού Εκκινήτη RAFT 1,2-Δισ[1-(4-κυανο-4-μεθυλο-1-οξο-4-(φαινυλοκαρβονοθειούλοθειο)βουτανοξύ)αιθοξύ]Αιθανίου (RAFT-AI)

Η σύνθεση του RAFT-AI πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει μία αντίδραση Grignard για το σχηματισμό του διθειοβενζοϊκού οξέος η οποία πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [96] και περιγράφεται στη συνέχεια. Σε δίλαιο σφαιρική φιάλη η οποία περιείχε 1.1 g Mg, προστέθηκαν 130 mL THF υπό ατμόσφαιρα αζώτου. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 4.8 mL βρωμοβενζολίου (0.05 mol) σε εξισορροπιστική χοάνη, η οποία ήταν ενωμένη με το δεύτερο στόμιο της σφαιρικής φιάλης και προστέθηκαν στάγδην στη φιάλη της αντίδρασης. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση στους 40 °C μέχρι και την πλήρη διάλυση του Mg. Όταν το Mg διαλύθηκε, η φιάλη τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο και προστέθηκαν με τη βοήθεια εξισορροπιστικής χοάνης στάγδην 2.7 mL διθειάνθρακα, τα οποία ήταν διαλυμένα σε 37 mL THF. Το σύστημα αφέθηκε υπό ανάδευση για 30 min. Μετά την πάροδο αυτού του χρονικού διαστήματος, απομακρύνθηκε το THF και στη φιάλη προστέθηκαν 60 mL διχλωρομεθανίου. Ακολούθως, το μείγμα μεταφέρθηκε σε εκχυλιστική χοάνη και προστέθηκαν 30 mL νερού. Στη χοάνη προστέθηκε επίσης πυκνό HCl μέχρι το χρώμα του μείγματος από πορτοκαλί να γίνει μωβ. Στη συνέχεια, οι δύο φάσεις διαχωρίστηκαν και συλλέχθηκε η οργανική φάση. Μετά την απομάκρυνση του διχλωρομεθανίου με τη βοήθεια του περιστροφικού εξατμιστήρα, στη φιάλη προστέθηκαν 15 mL αιθανόλης, μερικοί κρύσταλλοι ιωδίου και 3.55 mL DMSO με αποτέλεσμα να αναχθεί το διθειοβενζοϊκό οξύ (μωβ ελαιώδης υγρό) και να σχηματιστεί το διμερές του, το οποίο είναι κόκκινο στερεό που ανακρυσταλλώθηκε σε αιθανόλη.

Το δεύτερο στάδιο, το οποίο πραγματοποιήθηκε με βάση τη βιβλιογραφία [97] περιλαμβάνει την αντίδραση 3 g (9.8 mmol) του δισ(διθειοβενζυλο)δισουλφιδίου με 4.12 g (14.7 mmol) 4,4'-αζωδισ(4-κυανοπεντανοϊκού οξέος). Τα στερεά αυτά μεταφέρθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 100 mL μαζί με 40 mL οξικού αιθυλεστέρα. Η αντίδραση αφέθηκε υπό ανάδευση στους 90 °C για 19 h. Μετά την πάροδο του χρόνου αυτού, ο διαλύτης της αντίδρασης απομακρύνθηκε και το καθαρό προϊόν της αντίδρασης αυτής που ήταν το 4-κυανο-4-((θειοβενζοϋλο)σουλφονυλο)πεντανοϊκό οξύ λήφθηκε μετά από χρωματογραφία στήλης (διαλύτης έκλουσης οξικός αιθυλεστέρας : εξάνιο 2 : 3) με απόδοση 85 %.

Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο σε σφαιρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν 0.71 mL (0.65 g, 5.68 mmol) διβινυλικού διαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης, τα οποία αντέδρασαν με 3.5 g (0.013 mol) 4-κυανο-4-((θειοβενζοϋλο)σουλφονυλο)παντανοϊκού οξέος στους 65 °C για περίπου 20 h μέχρι και την πλήρη μετατροπή του διβινυλικού διαιθέρα της αιθυλενογλυκόλης. Ακολούθως, το μείγμα διαλύθηκε σε 60 mL THF και το διάλυμα διοχετεύτηκε δια μέσου από στήλης βασικής αλουμίνας, για απομάκρυνση της περίσσειας του 4-κυανο-4-((θειοβενζοϋλο)σουλφονυλο)πεντανοϊκού οξέος. Τέλος, το THF απομακρύνθηκε με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα και ο επιθυμητός εκκινητής απομονώθηκε σαν κίτρινο ελαιώδες υγρό με απόδοση 60%. Το προϊόν χαρακτηρίστηκε με φασματοσκοπίες ^1H και ^{13}C -NMR.

2.4 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δεκαπέντε οικογενειών πολυμερών εκ των οποίων μία αποτελείται από γραμμικά πολυμερή, πέντε αποτελούνται από μη-αποικοδομήσιμα πολυμερικά πλέγματα, τρεις αποτελούνται από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και οι υπόλοιπες έξι αποτελούνται από αποικοδομήσιμα πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα. Για τη σύνθεση των πολυμερών αυτών, έχουν χρησιμοποιηθεί τρεις διαφορετικές ζωντανές μέθοδοι πολυμερισμού, ο GTP, ο ATRP και ο RAFT.

Για την επιτυχία των πολυμερισμών, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση πολύ 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 ξηράνθηκαν κατά τη διάρκεια της προηγούμενης από τη σύνθεση νύκτας σε φούρνο στους 120 °C.

2.4.1 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο GTP

Στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή έχουν συντεθεί τρεις οικογένειες αποικοδομήσιμων ομοπολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα με τη μέθοδο GTP, βασισμένων στον αποικοδομήσιμο διδραστικό εκκινητή εστερικής ημιακετάλης GTP-AI. Στην πρώτη οικογένεια πολυμερικών πλεγμάτων, διατηρήθηκε σταθερή η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 8 : 1 και μεταβλήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού (BΠ) των γραμμικών προπομπών, στη δεύτερη οικογένεια διατηρήθηκε σταθερός ο BΠ των

γραμμικών προπομπών και μεταβλήθηκε η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή, ενώ στην τρίτη οικογένεια ομοπολυμερικών πλεγμάτων διατηρήθηκε σταθερή η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 : 1 και μεταβλήθηκε ο ΒΠ των γραμμικών προπομπών.

Για τη σύνθεση ομοπολυμερικών πλεγμάτων του MMA με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες καταλύτη, εκκινητή και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες του μονομερούς και του διαλύτη. Οι τελευταίες μάλιστα ρυθμίζονταν με τέτοιο τρόπο ώστε η συγκέντρωση του μονομερούς να διατηρείται σταθερή στα 30% κ.β. Για τη σύνθεση ομοπολυμερικών πλεγμάτων με διαφορετική γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες εκκινητή, καταλύτη και μονομερούς και μεταβαλλόταν η ποσότητα του διασταυρωτή. Πιο κάτω δίνεται μία τυπική διαδικασία δύο σταδίων για τη σύνθεση ομοπολυμερικού πλέγματος με 20 μονάδες MMA με γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 : 1. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν περίπου 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε αέριο άζωτο για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μία γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 5.25 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και μετά 0.33 mL διδραστικού εκκινητή GTP-AI (0.36 g, 0.83 mmol). Ακολούθως, προστέθηκε με αργό ρυθμό 1.78 mL MMA (1.66 g, 16.6 mmol), οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 26 °C σε 58 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 3 °C, λήφθηκε δείγμα για ανάλυση με GPC και ¹H-NMR. Τέλος, για την ένωση των ενεργών κέντρων των γραμμικών ομοπολυμερών και την παρασκευή πλέγματος, προστέθηκαν 0.31 mL EGDMA (0.33 g, 1.64 mmol) που οδήγησε σε αύξηση της θερμοκρασίας από 35 σε 41 °C.

2.4.2 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο GTP

Με τη μέθοδο GTP, συντέθηκαν δύο οικογένειες αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων. Στη μία οικογένεια μελετήθηκε συστηματικά η σύσταση των πλεγμάτων, ενώ στην άλλη η αρχιτεκτονική τους. Για τη σύνθεση της πρώτης σειράς, όπου μεταβλήθηκε η σύσταση, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες καταλύτη και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες των μονομερών και του διαλύτη. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων με διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όλες οι ποσότητες ήταν οι ίδιες αλλά μεταβαλλόταν η σειρά προσθήκης των μονομερών. Πιο κάτω δίνεται μια τυπική διαδικασία τριών σταδίων για τη σύνθεση του συμπολυμερικού πλέγματος EGDMA_{1-b}-

MMA₅-*b*-DMAEMA₂₀-I-DMAEMA₂₀-*b*-MMA₅-*b*-EGDMA₁. Σε σφαιρική φιάλη των 100 mL προστέθηκαν περίπου 0.01 g καταλύτη TBABB και διοχετεύτηκε αέριο άζωτο για απομάκρυνση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, με μία γυάλινη σύριγγα προστέθηκαν 15.3 mL φρεσκοαποσταγμένου διαλύτη THF και μετά 0.33 mL διδραστικού εκκινητή GTP-AI (0.36 g, 0.83 mmol). Ακολούθως, προστέθηκαν με αργό ρυθμό 5.55 mL DMAEMA (5.18 g, 32.9 mmol), οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 28 σε 41 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 3 °C, λήφθηκε δείγμα για ανάλυση με GPC και ¹H-NMR. Στη συνέχεια, προστέθηκαν και πάλι με αργό ρυθμό 0.89 mL MMA (0.83 g, 8.32 mmol), οπότε και παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας από 35 σε 39 °C. Αφού η θερμοκρασία μειώθηκε κατά 3 °C, λήφθηκε δείγμα για ανάλυση με GPC και ¹H-NMR. Στο δεύτερο αυτό στάδιο, λήφθηκαν τα γραμμικά τριαδρομερή συμπολυμερή MMA₅-*b*-DMAEMA₂₀-I-DMAEMA₂₀-*b*-MMA₅. Τέλος, για τη συνένωση των ενεργών κέντρων των γραμμικών ομοπολυμερών και το σχηματισμό του πλέγματος, προστέθηκαν 0.31 mL EGDMA (0.33 g, 1.64 mmol) που οδήγησε στην πήξη του διαλύματος μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα.

Για να επιτευχθεί ο σχηματισμός πλεγμάτων με διαφορετική αρχιτεκτονική του γραμμικού προπομπού στη διαδοχική προσθήκη, μεταβλήθηκε η σειρά με την οποία προστίθεντο τα μονομερή. Συγκεκριμένα, για το σχηματισμό του αντίστροφου, BAB, τριαδρομερούς συμπολυμερούς γραμμικού προπομπού, τα μονομερή προστίθεντο με διαφορετική σειρά, δηλαδή προστίθετο πρώτα το MMA και ακολούθως το DMAEMA. Για το σχηματισμό του στατιστικού πλέγματος (statistical), γινόταν ταυτόχρονος συμπολυμερισμός των MMA και DMAEMA και ακολούθως γινόταν η προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA. Για το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα (random), γινόταν ταυτόχρονος τριπολυμερισμός του MMA, του DMAEMA και του διασταυρωτή.

Για τη σύνθεση των δύο οικογενειών των μη-αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με μόνη διαφορά ότι σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ο μη-αποικοδομησιμος διδραστικός εκκινητής MTSCH.

2.4.3 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο ATRP

Με τη μέθοδο ATRP πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μίας οικογένειας αποικοδομήσιμων ομοπολυμερικών πλεγμάτων βασισμένα στον αποικοδομήσιμο διδραστικό εκκινητή ATRP-AI. Για τη σύνθεση ομοπολυμερικών πλεγμάτων του MMA με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, σε όλες τις περιπτώσεις σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες

ποσότητες καταλύτη, υποκαταστάτη και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες του μονομερούς και του διαλύτη. Οι τελευταίες μάλιστα ρυθμίζονταν με τέτοιο τρόπο ώστε η συγκέντρωση του μονομερούς να διατηρείται σταθερή στα 3.0 M. Πιο κάτω περιγράφεται ενδεικτικά η σύνθεση του πλέγματος EGDMA_{0.5}-grad-MMA₁₀-ATRP-AI-MMA₁₀-grad-EGDMA_{0.5}. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, μεταφέρθηκαν 44.8 mg CuBr (3.1×10^{-4} mol), 2.0 mg CuBr₂ (9.0×10^{-6} mol), 0.10 g bpy (6.4×10^{-4} mol), 0.48 mL MMA (0.45 g, 4.5×10^{-3} mol) και 0.5 mL DMF υπό συνεχή ροή αζώτου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι κενού-αζώτου και το Schlenk τοποθετήθηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο στους 50 °C. Για την έναρξη του πολυμερισμού, προστέθηκε διάλυμα του εκκινητή ATRP-AI (0.1 g, 2.23×10^{-4} mol) σε 0.5 mL DMF. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για 50 λεπτά μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 86%. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού με φασματοσκοπία ¹H-NMR και χρωματογραφία GPC, προστέθηκαν 0.04 mL EGDMA (γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 1 : 1). Παρατηρήθηκε σχηματισμός πλέγματος μετά από 20 λεπτά αντίδρασης του EGDMA.

Για τη σύνθεση της μίας οικογένειας των μη-αποικοδομήσιμων ομοπολυμερικών πλεγμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με μόνη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ο μη-αποικοδομησιμος διδραστικός εκκινητής EGDBiB.

2.4.4 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο ATRP

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με διαδοχική προσθήκη των μονομερών και του διασταυρωτή με χρήση ATRP παρουσιάζεται πιο κάτω. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο οικογένειες αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων. Στη μία οικογένεια μεταβλήθηκε συστηματικά η σύσταση των πλεγμάτων, ενώ στην δεύτερη η αρχιτεκτονική τους. Για τη σύνθεση της πρώτης οικογένειας όπου μεταβλήθηκε η σύσταση, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες καταλύτη, υποκαταστάτη και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες των μονομερών και του διαλύτη. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων με διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όλες οι ποσότητες ήταν οι ίδιες αλλά μεταβαλλόταν η σειρά προσθήκης των μονομερών. Πιο κάτω περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πλέγμα EGDMA_{0.5}-grad-MMA_{12.5}-grad-DMAEMA_{12.5}-ATRP-AI-DMAEMA_{12.5}-grad-MMA_{12.5}-grad-EGDMA_{0.5}. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, τοποθετήθηκαν 96.0 mg CuBr (6.7×10^{-4} mol), 5.0 mg CuBr₂ (2.2×10^{-5} mol), 0.21 g bpy (1.3×10^{-3} mol), 1.88

mL DMAEMA (1.75 g, 0.011 mol) και 0.5 mL DMF υπό συνεχή ροή αζώτου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι κενού-αζώτου και το Schlenk τοποθετήθηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο στους 50 °C. Για την έναρξη του πολυμερισμού, προστέθηκε διάλυμα του εκκινητή (0.2 g, 4.5×10^{-4} mol) ATRP-AI σε 0.35 mL DMF. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για 141 λεπτά μέχρι η μετατροπή του DMAEMA να φτάσει το 97%. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και χρωματογραφία GPC, προστέθηκε 1.19 mL (1.12 g, 0.011 mol) MMA. Ο πολυμερισμός αυτός αφέθηκε για 214 λεπτά μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 78%. Αφού και πάλι λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού τριαδρομερούς προπομπού με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και χρωματογραφία GPC, προστέθηκε 0.08 mL EGDMA (γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 1 : 1). Παρατηρήθηκε σχηματισμός πλέγματος μετά από 116 λεπτά. Ο πολυμερισμός αφέθηκε στους 50 °C ακόμα 18 h μετά το σχηματισμό του πλέγματος.

Για τη σύνθεση των δύο οικογενειών των μη-αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική διαδικασία με μόνη διαφορά ότι σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ο μη-αποικοδομησιμο διδραστικός εκκινητής EGDBiB.

2.4.5 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών με τη Μέθοδο ATRP

Με τη μέθοδο ATRP πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση δύο οικογενειών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού. Αυτό επιτεύχθηκε διατηρώντας σταθερά την ποσότητα του εκκινητή, τη συγκέντρωση του μονομερούς στα 5 M και το λόγο ($[\text{μονομερές}] + [\text{εκκινητή}] / [\text{CuBr}]$) (λόγος μ) ίσο με 100. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται τυπικά η πειραματική διαδικασία σύνθεσης του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς BMP1EMA-co-MMA₂₅. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, μεταφέρθηκαν 20 mg CuBr (1.4×10^{-4} mol), 65.4 mg bpy (4.2×10^{-4} mol), 1.44 mL MMA (1.34 g, 0.013 mol) και 1 mL DMF υπό συνεχή ροή αζώτου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι κενού-αζώτου και το Schlenk τοποθετήθηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο στους 70 °C. Για την έναρξη του πολυμερισμού, προστέθηκαν 0.15 g εκκινητή (5.4×10^{-4} mol) BMP1EMA σε 0.25 mL DMF. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για 120 λεπτά μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 75%.

2.4.6 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Υπερδιακλαδισμένων συμπολυμερών με τη Μέθοδο ATRP

Με τη μέθοδο ATRP πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση δύο αμφιφιλικών αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Στη συνέχεια, περιγράφεται ενδεικτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση του αμφιφιλικού συμπολυμερούς BMP1EMA-*co*-MMA₅₀-*b*-DMAEMA₅₀. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, μεταφέρθηκαν 39.3 mg CuBr (2.7×10^{-4} mol), 0.13 g bpy (8.2×10^{-4} mol), 2.87 mL MMA (2.69 g, 0.026 mol) και 2.0 mL DMF υπό συνεχή ροή αζώτου. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι κενού-αζώτου και το Schlenk τοποθετήθηκε σε θερμοστατημένο ελαιόλουτρο στους 70 °C. Για την έναρξη του πολυμερισμού, προστέθηκαν 0.15 g εκκινητή (5.4×10^{-4} mol) BMP1EMA σε 0.5 mL DMF. Ο πολυμερισμός αφέθηκε για 85 λεπτά μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 75%. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του ομοπολυμερούς προπομπού με φασματοσκοπία ¹H-NMR και χρωματογραφία GPC, προστέθηκαν 4.5 mL (4.20 g, 0.027 mol) DMAEMA. Ο πολυμερισμός αυτός αφέθηκε για 120 λεπτά μέχρι η μετατροπή του DMAEMA να φτάσει το 54%.

2.4.7 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Ομοπολυμερικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα του MMA με τη Μέθοδο RAFT

Με τη μέθοδο RAFT πραγματοποιήθηκε επίσης η σύνθεση μίας οικογένειας αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων του MMA με διαφορετικούς ΒΠ. Στη συνέχεια, δίνεται η περιγραφή ενός τυπικού πολυμερισμού για τη σύνθεση ομοπολυμερικών πλεγμάτων του MMA με τη μέθοδο RAFT με διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή. Για τη σύνθεση ομοπολυμερικών πλεγμάτων του MMA με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, σε όλες τις περιπτώσεις σύνθεσης χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες AIBN, εκκινητή και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες του μονομερούς και του διαλύτη. Οι τελευταίες μάλιστα ρυθμίζονταν με τέτοιο τρόπο ώστε η συγκέντρωση του μονομερούς να διατηρείται σταθερή στα 3.0 M. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk, των 25 mL, μεταφέρθηκαν 2 mL MMA (1.87 g, 0.019 mol), 0.126 g RAFT-AI (1.873×10^{-4} mol), 18.4 mg AIBN (1.123×10^{-4} mol) και τολουόλιο (3 mL). Μετά από διάλυση των αντιδραστηρίων και ομογενοποίηση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης (freeze-evacuate-thaw cycles), κατά τους οποίους το διάλυμα εψύχεται (και στερεοποιείται) υπό

κενό με τη βοήθεια υγρού αζώτου και στη συνέχεια αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και να γίνει υγρό ξανά. Η παραπάνω διαδικασία είναι απαραίτητη για τη σωστή αφαίρεση τυχόν εγκλωβισμένου αέρα από το μίγμα. Μετά την ολοκλήρωση της απαέρωσης, το μίγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο, όπου θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 55 °C και αφέθηκε να αντιδράσει για 45 h μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 87%. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και χρωματογραφία GPC, προστέθηκαν 0.21 mL EGDMA (γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 7 : 1). Παρατηρήθηκε σχηματισμός πλέγματος μετά από 48 h.

2.4.8 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πλεγμάτων Διασυνδεδεμένων στα Άκρα με τη Μέθοδο RAFT

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη σύνθεση αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με διαδοχική προσθήκη των μονομερών και του διασταυρωτή με χρήση RAFT παρουσιάζεται πιο κάτω. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο οικογένειες αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων. Στην πρώτη οικογένεια μεταβλήθηκε συστηματικά η σύσταση των πλεγμάτων, ενώ στην άλλη η αρχιτεκτονική τους. Για τη σύνθεση της πρώτης οικογένειας όπου μεταβλήθηκε η σύσταση, χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες AIBN, εκκινητή και διασταυρωτή, και διέφεραν μόνο οι ποσότητες των μονομερών και του διαλύτη. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων με διαφορετικές αρχιτεκτονικές, όλες οι ποσότητες ήταν οι ίδιες αλλά μεταβαλλόταν η σειρά προσθήκης των μονομερών. Πιο κάτω περιγράφεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το πλέγμα $\text{EGDMA}_{3.5}\text{-grad-MMA}_{20}\text{-grad-DMAEMA}_{80}\text{-RAFT-AI-DMAEMA}_{80}\text{-grad-MMA}_{20}\text{-grad-EGDMA}_{3.5}$. Σε προξηραμένη φιάλη Schlenk των 25 mL, τοποθετήθηκαν 8 mL DMAEMA (7.46 g, 0.047 mol), 0.2 g RAFT-AI (2.97×10^{-4} mol), 30.5 mg AIBN (1.85×10^{-4} mol) και τολουόλιο (2.70 mL). Μετά από διάλυση των αντιδραστηρίων και ομογενοποίηση του διαλύματος, πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι παγώματος-απαέρωσης-τήξης (freeze-evacuate-thaw cycles), κατά τους οποίους το διάλυμα εψύχεται (και στερεοποιείται) υπό κενό με τη βοήθεια υγρού αζώτου και στη συνέχεια αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου και να γίνει υγρό ξανά. Μετά την ολοκλήρωση της απαέρωσης, το μίγμα τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο, όπου θερμαίνεται υπό συνεχή ανάδευση στους 55 °C και αφέθηκε να αντιδράσει για 49 h μέχρι η μετατροπή του DMAEMA να φτάσει το 97%. Αφού λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού προπομπού με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και χρωματογραφία GPC, προστέθηκαν 1.27 mL (1.26 g, 0.013 mol) MMA

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

διαλυμένα σε 1 mL τολουόλιο. Ο πολυμερισμός αυτός αφέθηκε για 32 h μέχρι η μετατροπή του MMA να φτάσει το 77%. Αφού και πάλι λήφθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό του γραμμικού τριαδρομερούς προπομπού με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$ και χρωματογραφία GPC, προστέθηκαν 0.33 mL EGDMA (γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 7 : 1) μαζί με 4 mL τολουόλιο. Πλέγματος σχηματισμός του παρατηρήθηκε μετά από 88 h.

2.5 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πρόδρομα πολυμερή μόρια όλων των πολυμερικών πλεγμάτων, τα γραμμικά πολυμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, η μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα (extractables) καθώς και τα προϊόντα υδρόλυσης των αποικοδομήσιμων πολυμερών 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. Περαιτέρω χαρακτηρισμός των πλεγμάτων έγινε με προσδιορισμό του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας και των βαθμών διόγκωσης (ΒΔ), η διαδικασία των οποίων περιγράφεται πιο κάτω.

2.5.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC)

Με τη χρωματογραφία GPC χαρακτηρίστηκαν όλα τα πρόδρομα μόρια των πλεγμάτων, τα γραμμικά πολυμερή, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, τα προϊόντα υδρόλυσης των αποικοδομήσιμων πολυμερών καθώς και τα extractables των πολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν, ως προς τα MB τους και την κατανομή των MB (KMB). 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 μίγμα THF μαζί με 2% v/v Et_3N σε ροή 1 mL min^{-1} . Η βαθμονόμηση των MB έγινε με οκτώ πρότυπα γραμμικά δείγματα πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), pMMA (850, 2810, 4900, 11550, 30530, 60150, 138500 και $342900 \text{ g mol}^{-1}$) στενής KMB, τα οποία παρείχαν σχετικά ακριβείς υπολογισμούς για τα MB των γραμμικών πρόδρομων μορίων και των extractables (της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας). Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν οι ακόλουθες ποσότητες: το μέσου-αριθμού μοριακό βάρος M_n , και το μέσου βάρους μοριακό βάρος M_w , οι δείκτες πολυδιασποράς (PDI, M_w/M_n), καθώς επίσης

και το M_p που είναι το MB που αντιστοιχεί στο μέγιστο των κορυφών που λαμβάνονται από το χρωματογράφημα.

2.5.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

Τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων, των γραμμικών πολυμερών, των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, των προϊόντων υδρόλυσης καθώς και της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας λήφθηκαν με χρήση φασματογράφου 300 MHz μοντέλου Avance της Bruker για επιβεβαίωση της δομής και εύρεση της σύστασής τους. Ως διαλύτες στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl_3), δευτεριωμένη μεθανόλη (CD_3OD), d_6 -DMSO και D_2O .

2.5.3 Ποσοστό Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Μάζας (Extractables)

Τα πολυμερικά πλέγματα αφαιρέθηκαν από τις φιάλες του πολυμερισμού. Ακολούθως, μεταφέρθηκαν σε γυάλινες μπουκάλες όπου και ξεπλύθηκαν σε 200 mL THF για μία βδομάδα για λήψη σε διάλυμα της μη ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας (extractables). Το ληφθέν διάλυμα διηθήθηκε για διαχωρισμό από τυχόν κομματάκια πλέγματος, και ο διαλύτης απομακρύνθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Το πολυμερές που ανακτήθηκε ξηράθηκε σε φούρνο κενού για 72 h 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.

2.5.4 Βαθμοί Διόγκωσης (ΒΔ) των Πολυμερικών Πλεγμάτων

Από το κάθε πλέγμα το οποίο βρισκόταν σε ισορροπία με THF κόπηκαν μικρά κομματάκια (πλευράς 5 – 10 mm) τα οποία τοποθετήθηκαν με προζυγισμένα φιαλίδια. Η μάζα των διογκωμένων σε THF κομματιών των πλεγμάτων βρέθηκε με ζύγιση πριν τοποθετηθούν όλα σε φούρνο κενού για τουλάχιστον 72 h σε θερμοκρασία δωματίου. Τα δείγματα αυτά, αφού ξηράθηκαν πλήρως, ζυγίστηκαν ξανά για να προσδιοριστεί έτσι η ξηρή τους μάζα. Οι βαθμοί διόγκωσης υπολογίστηκαν ως το πηλίκο της υγρής μάζας του

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

πλέγματος προς την ξηρή του μάζα. Όλοι οι βαθμοί διόγκωσης προσδιορίστηκαν το λιγότερο τρεις φορές και υπολογίστηκαν οι μέσοι όροι και τα διαστήματα εμπιστοσύνης τους για επίπεδο βεβαιότητας 95%.

Στις περιπτώσεις των μη-αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων, πραγματοποιήθηκε επίσης προσδιορισμός των βαθμών διόγκωσης σε νερό συναρτήσει του pH. Αυτό επιτεύχθηκε αφού σε κάθε κομματάκι αποξηραθέντος και ζυγισθέντος πλέγματος, προστέθηκαν 5 mL απιονισμένου νερού και έγινε ακολούθως προσθήκη της κατάλληλης ποσότητας πρότυπου διαλύματος HCl 0.5 M ή NaOH 0.5 M για να ρυθμιστεί το pH στην επιθυμητή τιμή μεταξύ 2 και 12. Τα δείγματα αφέθηκαν να ισορροπήσουν το λιγότερο για τρεις εβδομάδες πριν μετρηθεί το pH του υπερκείμενου διαλύματος και η υγρή μάζα των πλεγμάτων. Όλοι οι ΒΔ μετρήθηκαν τρεις φορές και υπολογίστηκαν και οι μέσοι όροι και τα σφάλματά τους.

Στην περίπτωση των μη-αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP, προσδιορίστηκαν και οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF συναρτήσει του pH. Αυτό επιτεύχθηκε αφού τα κομματάκια που χρησιμοποιήθηκαν για την πιο πάνω μελέτη, ξηράθηκαν και στη συνέχεια αφέθηκαν να ισορροπήσουν τρεις εβδομάδες σε THF.

2.6 ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

2.6.1 Υδρόλυση Πολυμερικών Πλεγμάτων

Μετά τη σύνθεση των πλεγμάτων και απομάκρυνση της διαλυτής τους μάζας, τα πλέγματα υδρολύθηκαν. Η υδρόλυση των πλεγμάτων ήταν επιτυχής και πραγματοποιήθηκε με υδρόλυση της ομάδας της εστερικής ημιακετάλης. Οι ομάδες ακετάλης είναι γνωστό ότι διασπώνται σε όξινες συνθήκες. Για το λόγο αυτό, η υδρόλυση διογκωμένων υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA πραγματοποιήθηκε με προσθήκη 50 mg του πλέγματος σε διάλυμα THF (5 mL) στην παρουσία υδροχλωρικού οξέος. Στις περιπτώσεις των αμφιφιλικών πλεγμάτων, υδρόλυση πραγματοποιήθηκε όταν 50 mg διογκωμένου πλέγματος βρέθηκαν σε 5 mL μείγματος νερού – THF στην παρουσία HCl.

2.6.2 Προσδιορισμός του φαινομένου ΒΔ των Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων σε Συνάρτηση με το Χρόνο

Για τον προσδιορισμό των φαινομένων ΒΔ των αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων συναρτήσει του χρόνου, προξηραμένο δείγμα από το κάθε πλέγμα (~55 mg) τοποθετήθηκε σε γυάλινο φυαλίδιο και προστέθηκαν ~5 mL από τον κατάλληλο διαλύτη (νερό, μεθανόλη, μείγμα THF: H₂O ή D₂O). Σε τακτά χρονικά διαστήματα, ο διαλύτης απομακρυνόταν με τη βοήθεια πλαστικής σύριγγας και η διογκωμένη μάζα του πλέγματος προσδιοριζόταν βαρυμετρικά. Ο φαινόμενος ΒΔ του πλέγματος στα διάφορα χρονικά διαστήματα υπολογίστηκε και σε αυτή την περίπτωση ως το πηλίκο της υγρής μάζας του πλέγματος προς την ξηρή του μάζα. Τέλος, σημειώθηκε η χρονική στιγμή όπου παρατηρήθηκε πλήρης διάλυση του πλέγματος.

2.6.3 Κινητική Υδρόλυσης Πλεγμάτων με Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (SANS)

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φασματοφωτόμετρο 30 m NG7 στο Center for Neutron Research του National Institute of Standards and Technology (NIST) στην Αμερική. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν $\lambda = 6 \text{ \AA}$, και η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή ήταν 4 m, καλύπτοντας το εύρος τιμών για το διάνυσμα σκέδασης $0.1 \text{ nm}^{-1} < q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία με εσωτερικό μήκος διαδρομής δέσμης ακτινοβολίας 2 και 4 mm. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την κινητική υδρόλυσης των πλεγμάτων με τη μέθοδο SANS περιγράφεται στη συνέχεια. Στην κυψελίδα χαλαζία, τοποθετήθηκαν 8 mg ξηρού πλέγματος μαζί με 1.5 mL D₂O και η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγραφόταν σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα δεδομένα διορθώθηκαν ως προς το κέντρο της δέσμης και τις τιμές της έντασης της απορροφούμενης ακτινοβολίας, και μετατράπηκαν σε απόλυτες τιμές της σκεδαζόμενης έντασης. Κατά τη διαδικασία αυτή, αφαιρείται ο ηλεκτρονικός θόρυβος και η σκέδαση από την άδεια κυψελίδα. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης προσδιορίστηκε από το μέγιστο της κορυφής συσχέτισης q_{max} , σαν $2\pi / q_{\text{max}}$.

2.6.4 Κινητική Υδρόλυσης του 1,2-Δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ] Αιθανίου σε Διάφορες Αλκοόλες

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την υδρόλυση των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων σε νερό και αλκοόλες, διεξαγάγαμε μία συστηματική μελέτη αλκοόλυσης ενός μικρότερου μορίου που έχει την ίδια δομή με αυτή του καταλοίπου του εκκινητή στην πολυμερική αλυσίδα. Αυτό το μόριο είναι το 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ] αιθάνιο. Η παρακολούθηση της κινητικής αλκοόλυσης του μορίου αυτού πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια φασματοσκοπίας ^1H NMR. Οι αλκοόλες που μελετήθηκαν ήταν η μεθανόλη, η αιθανόλη, η 1-προπανόλη και η 1-βουτανόλη. Σε σωληνάκι του NMR προστέθηκαν ~30 mg του διεστέρα ημιακετάλης (103 μmol) και 0.35 mL CDCl_3 . Στη συνέχεια, 0.05 mL διαλύματος φρεσκοαποσταγμένης αλκοόλης (25 μmol , τελική συγκέντρωση στο διάλυμα 0.5M) προστέθηκαν στο σωληνάκι και λαμβάνονταν φασματα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η πρόοδος της αντίδρασης ποσοτικοποιήθηκε συγκρίνοντας το εμβαδό της κορυφής στα 4.6 ppm, που οφειλόταν στη νεοσχηματιζόμενη ακετάλη με το εμβαδό της κορυφής στα 5.9 ppm, που οφειλόταν στην αρχική εστερική ημιακετάλη. Για του υπολογισμούς ήταν απαραίτητη η γνώση της συγκέντρωσης της αλκοόλης που δεν είχε αντιδράσει. Στην περίπτωση της μεθανόλης, αυτό ήταν εφικτό, λόγω της κορυφής που η μεθανόλη εμφάνιζε στα 3.45 ppm, ενώ στις περιπτώσεις των ανώτερων αλκοολών αυτό ήταν δύσκολο, λόγω ταύτισης των κορυφών από τις αλκοόλες με αυτές των προϊόντων υδρόλυσης. Τα δεδομένα από το NMR αναλύθηκαν με προσαρμογή τους σε κινητική εξίσωση δεύτερης τάξης και προσδιορισμό των σταθερών υδρόλυσης.

2.6.5 Θερμόλυση Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

Λόγω της ανεπιτυχούς προσπάθειας υδρόλυσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών τόσο σε όξινες όσο και βασικές συνθήκες, εξετάστηκε η θερμόλυσή τους. Η θερμόλυσή τους επιτεύχθηκε σε φούρνο κενού στους 200 °C για μία περίπου μέρα και ακολούθησε χαρακτηρισμός των προϊόντων θερμόλυσής τους με GPC.

2.7 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΛΥΣΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΠΛΕΓΜΑΤΩΝ

2.7.1 Στατική Σκέδαση Φωτός (Static Light Scattering, SLS)

Τα απόλυτα μοριακά βάρη και οι αριθμοί βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών προσδιορίστηκαν με GPC-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 (THF) αντλήθηκε με ροή 1 mL min⁻¹. Η ποσότητα dn/dc των πολυμερικών διαλυμάτων σε THF προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα διαθλασίμετρο ABBE. Πριν από τις μετρήσεις σκέδασης, τα δείγματα των πολυμερών διαλύθηκαν σε THF 2% κ.β. και διηθήθηκαν διαμέσου μικροφίλτρων σύριγγας, των οποίων οι πόροι είχαν μέγεθος 0.45 μm.

2.7.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS)

Διαλύματα 1% κ.β. σε νερό των αστεροειδών πολυμερών χαρακτηρίστηκαν ως προς τις υδροδυναμικές τους διαμέτρους. Για τις μετρήσεις, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο δυναμικής σκέδασης φωτός 90Plus της Brookhaven, εξοπλισμένο με ερυθρό laser 30 mW, το οποίο εκπέμπει στα 673 nm. Για κάθε δείγμα πολυμερούς, έγιναν μετρήσεις για 30 min. Η επεξεργασία των δεδομένων έγινε με τη χρήση ανάλυσης πολυπληθυσμιακής κατανομής μεγεθών (multimodal size distribution, MSD) που απαγορεύει τις αρνητικές διαμέτρους (NNCLS). Πριν από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός, τα πολυμερικά διαλύματα διηθήθηκαν τρεις φορές διαμέσου μικροφίλτρων σύριγγας PTFE με μέγεθος μικροπόρων 0.45 μm για να απομακρυνθούν τα σωματίδια της σκόνης που μπορεί να υπήρχαν στα διαλύματα.

2.7.3 Σκέδαση Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (SANS)

Η γυροσκοπική ακτίνα των αστεροειδών πολυμερών σε διάλυμα 1% κ.β. σε *d*₆-DMSO και D₂O προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας σκέδαση νετρονίων υπό μικρή γωνία. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο φασματόμετρο 30 m NG7 στο Center for Neutron Research του National Institute of Standards and Technology (NIST) στην Αμερική. Το μήκος κύματος της δέσμης νετρονίων ήταν $\lambda = 6 \text{ \AA}$, και η απόσταση δείγματος-ανιχνευτή ήταν 1, 4.5 και 13.5m καλύπτοντας το εύρος τιμών για το διάνυσμα σκέδασης 0.0335 nm⁻¹

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

$q < 5.375 \text{ nm}^{-1}$. Τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία με εσωτερικό μήκος δέσμης ακτινοβολίας 1 mm. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας καταγραφόταν σε διδιάστατο ανιχνευτή και ακολούθως διορθώθηκε ως προς το κέντρο της δέσμης και τις τιμές της έντασης της ακτινοβολίας διέλευσης, και μετατράπηκε σε απόλυτες τιμές της σκεδαζόμενης έντασης. Κατά τη διαδικασία αυτή, αφαιρείται ο ηλεκτρονικός θόρυβος και η σκέδαση από την άδεια κυψελίδα. Η απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης προσδιορίστηκε από το μέγιστο της κορυφής συσχέτισης q_{max} , σαν $2\pi / q_{\text{max}}$. Η ανάλυση των δεδομένων SANS έγινε με προσαρμογή του μοντέλου Gauss για αστεροειδή πολυμερή σε όλη την καμπύλη $I(q)$.

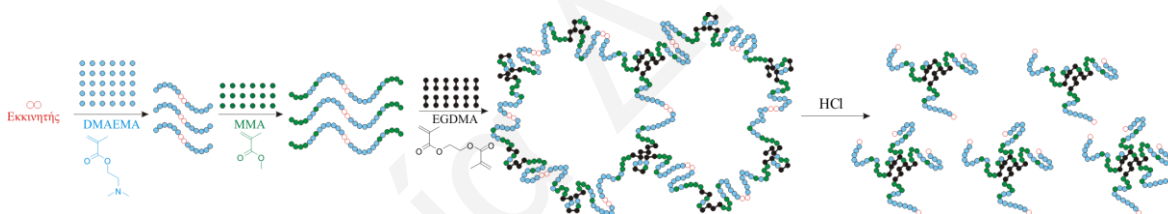
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών με δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές, πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Στα πολυμερή αυτά, η αποικοδομήσιμη ομάδα εισήχθηκε μέσω του εκκινητή ή μέσω του inimer, αντίστοιχα. Η σύνθεση των πλεγμάτων επιτεύχθηκε με τρεις διαφορετικές ζωντανές μεθόδους πολυμερισμού: τον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP), τον πολυμερισμό ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP) και τον πολυμερισμό ριζών μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT). Για την κάθε μέθοδο πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων, συντέθηκε και ο κατάλληλος διασπώμενος εκκινητής που φέρει ομάδες εστερικής ημιακετάλης από κατάλληλα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια.

Η σύνθεση των πλεγμάτων και στις τρεις μεθόδους επιτεύχθηκε με διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή χωρίς την ενδιάμεση απομόνωση των ενδιάμεσων γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Στην περίπτωση των ομοπολυμερικών πλεγμάτων, η σύνθεση πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια διαδοχικής προσθήκης. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των αλυσίδων του γραμμικού ομοπολυμερούς, οι οποίες στο δεύτερο και τελευταίο στάδιο διασυνδέθηκαν μεταξύ τους με προσθήκη διασταυρωτή σχηματίζοντας το τελικό πλέγμα. Στην περίπτωση των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων, και πάλι είχαμε σύνθεση με διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή, μόνο που αυτή τη φορά έχουμε ένα επιπλέον στάδιο. Στο Σχήμα 3.1, παρουσιάζεται η διαδικασία σύνθεσης των αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πλεγμάτων, που αποτελείται από τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση γραμμικού ομοπολυμερούς, είτε του DMAEMA είτε του MMA, και, στη συνέχεια, με την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, στο δεύτερο στάδιο, σχηματίστηκαν γραμμικά αμφιφιλικά ABA τριαδρομερή συμπολυμερή. Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο, προστέθηκε ο διασταυρωτής, δίνοντας έτσι το αμφιφιλικό πλέγμα. Για να επιτευχθεί ο σχηματισμός πλεγμάτων με διαφορετική αρχιτεκτονική του γραμμικού προπομπού, μεταβλήθηκε η σειρά με την οποία τα μονομερή προστέθηκαν διαδοχικά. Συγκεκριμένα, για το σχηματισμό του αντίστροφου, BAB, τριαδρομερούς γραμμικού προπομπού, τα μονομερή προστέθηκαν με διαφορετική σειρά, δηλαδή προστέθηκε πρώτα το MMA και ακολούθως το DMAEMA. Για το σχηματισμό του στατιστικού πλέγματος (statistical), έγινε ταυτόχρονος συμπολυμερισμός των MMA και DMAEMA για σχηματισμό της γραμμικής

πρόδρομης αλυσίδας, και ακολούθως έγινε η προσθήκη του διασταυρωτή EGDMA. Για το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα (random), έγινε ταυτόχρονος τριπολυμερισμός του MMA, του DMAEMA και του διασταυρωτή.

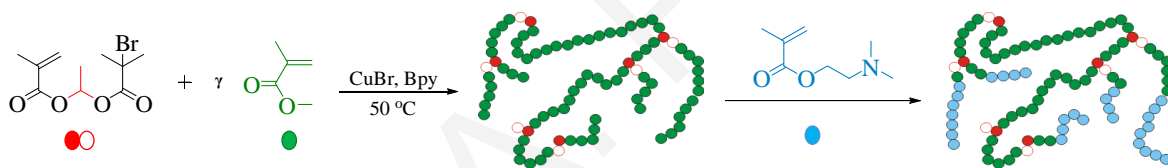
Τα πολυμερικά πλέγματα που προκύπτουν από τις τρεις μεθόδους έχουν μεταξύ τους κάποιες διαφορές. Με τη μέθοδο GTP, επιτεύχθηκε ο σχηματισμός καθαρών τμηματικών αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων επειδή είναι πολύ γρήγορος πολυμερισμός και τα μονομερή μετατρέπονται πλήρως μέσα σε λίγα λεπτά. Αντίθετα, στις περιπτώσεις του ATRP και του RAFT, οι οποίοι είναι πιο αργοί πολυμερισμοί, σχηματίστηκαν βαθμιδωτά (gradient) τριαδρομερή συμπολυμερή αντί για καθαρά τμηματικά πολυμερή επειδή σε κάθε στάδιο της διαδοχικής προσθήκης υπήρχε ένα μικρό ποσοστό μονομερούς που δεν αντέδρασε από το προηγούμενο στάδιο (με την αποφυγή της απομόνωσης των πρόδρομων μορίων είχαμε μείωση στις αντιδράσεις τερματισμού). Σε αυτές όμως τις περιπτώσεις, διασφαλίσαμε ότι, πριν προχωρήσουμε στο επόμενο στάδιο της διαδοχικής προσθήκης, το ποσοστό μετατροπής του προηγούμενου μονομερούς είχε φτάσει το 80%, ούτως ώστε το ποσοστό του μονομερούς που δεν αντέδρασε και παρέμενε στο επόμενο στάδιο της διαδοχικής προσθήκης ήταν σχετικά μικρό.



Σχήμα 3.1. Διαδικασία σύνθεσης πλεγμάτων με διαδοχική προσθήκη μονομερών και εκκινητή. Με μπλε χρώμα συμβολίζεται το υδρόφιλο μονομερές DMAEMA, ενώ με πράσινο χρώμα συμβολίζεται το υδρόφοβο μονομερές MMA. Τα μαύρα διπλά κυκλάκια συμβολίζουν το μη-αποικοδομήσιμο διασταυρωτή EGDMA και τα κόκκινα τον αποικοδομήσιμο εκκινητή.

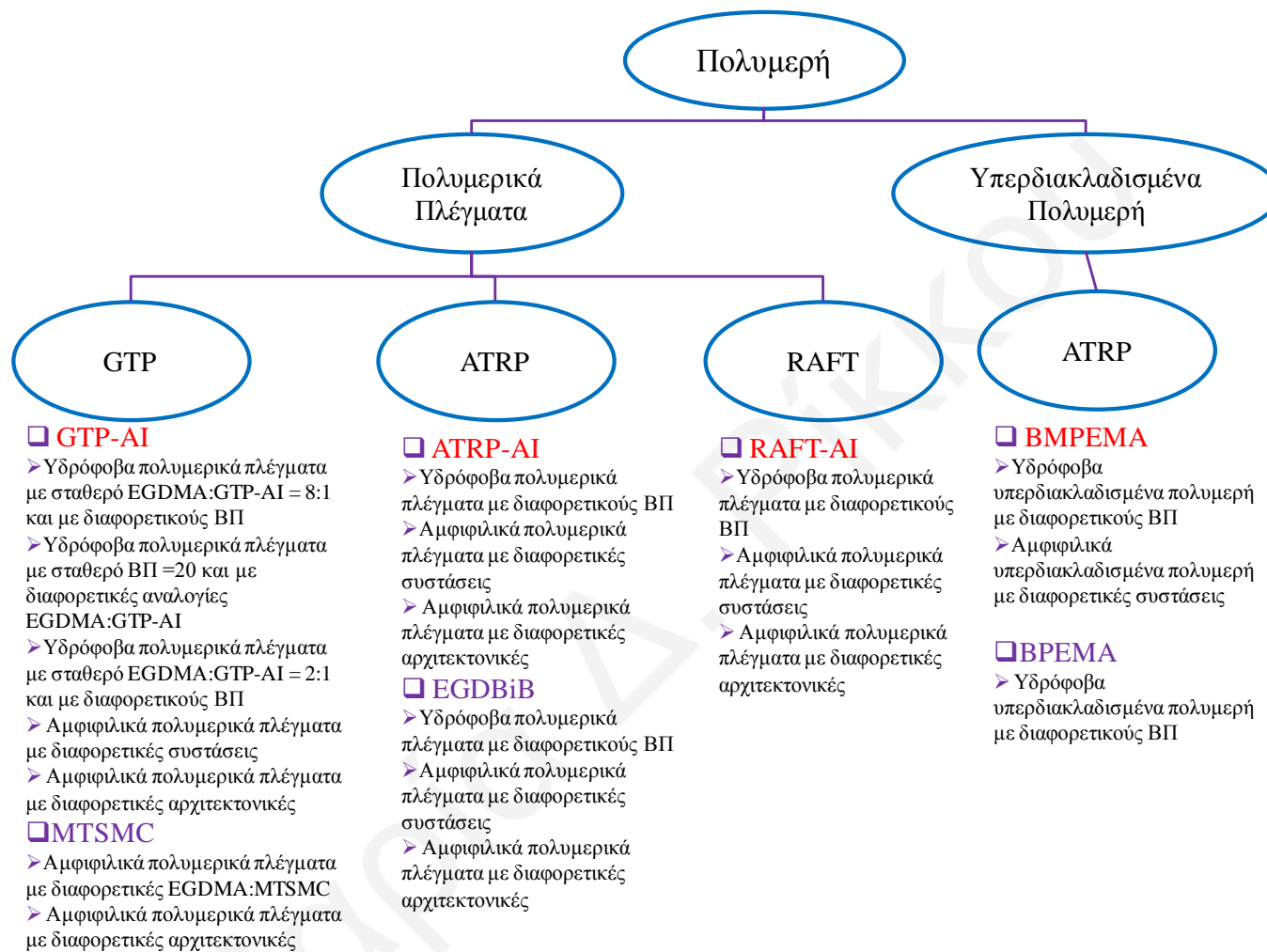
Με την υδρόλυση των πλεγμάτων αυτών, όπου η αποικοδομήσιμη ομάδα που ενσωματώθηκε μέσω του εκκινητή και βρίσκεται στο κέντρο των πολυμερικών αλυσίδων διασπάται, λήφθηκαν αστεροειδή πολυμερή. Με χαρακτηρισμό του απόλυτου μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων τους και προσδιορίστηκε έτσι, για πρώτη φορά, και ο αριθμός αλυσίδων στους κόμβους διασταύρωσης των πλεγμάτων, μία ιδιότητα η οποία ήταν άγνωστη για τα πλέγματα που προκύπτουν από διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή.

Επιπλέον, πέραν από τα πολυμερικά πλέγματα, στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής, πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση τριών οικογενειών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Η πρώτη οικογένεια αποτελείται από υδρόφοβα αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, η δεύτερη αποτελείται από αμφιφιλικά αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και η τρίτη οικογένεια αποτελείται από μη-αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Η σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών επιτεύχθηκε με τη μέθοδο ATRP, και πραγματοποιήθηκε με συμπολυμερισμό του εκκινητή-μονομερούς (inimer) με το MMA. Για τη σύνθεση των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, η σύνθεση επιτεύχθηκε σε δύο στάδια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός του ομοπολυμερικού υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς με συμπολυμερισμό του εκκινητή-μονομερούς με το MMA. Στη συνέχεια, στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς DMAEMA με αποτέλεσμα το σχηματισμό των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων συμπολυμερών.



Σχήμα 3.2. Σύνθεση αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών, με τη μέθοδο ATRP.

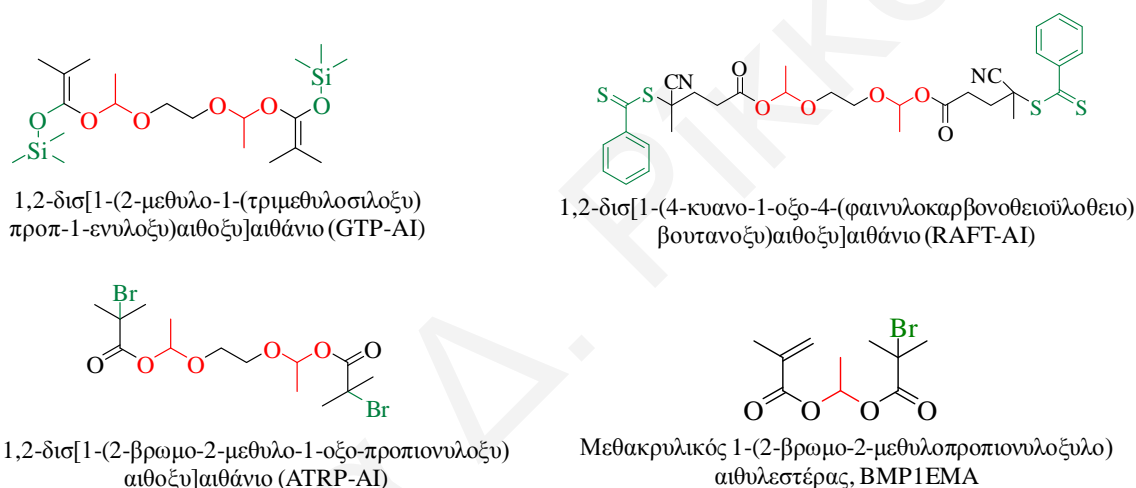
Στο σχεδιάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζονται περιληπτικά όλες οι οικογένειες πολυμερών που συντέθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, καθώς επίσης υποδεικνύεται ο εκκινητής και η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να επιτευχθεί η σύνθεση της κάθε οικογένειας. Οι αποικοδομήσιμοι εκκινητές που συντέθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας Διατριβής συμβολίζονται με κόκκινο χρώμα ενώ οι μη-αποικοδομήσιμοι εκκινητές, που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση κάποιων συμπληρωματικών οικογενειών, συμβολίζονται με μωβ χρώμα.



Σχήμα 3.3. Σχηματική αναπαράσταση όλων των οικογενειών πολυμερών που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Με κόκκινο χρώμα παρουσιάζονται οι αποικοδομήσιμοι εκκινητές, ενώ με μωβ χρώμα οι μη-αποικοδομήσιμοι εκκινητές που χρησιμοποιήθηκαν.

3.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΙΜΩΝ ΕΚΚΙΝΗΤΩΝ

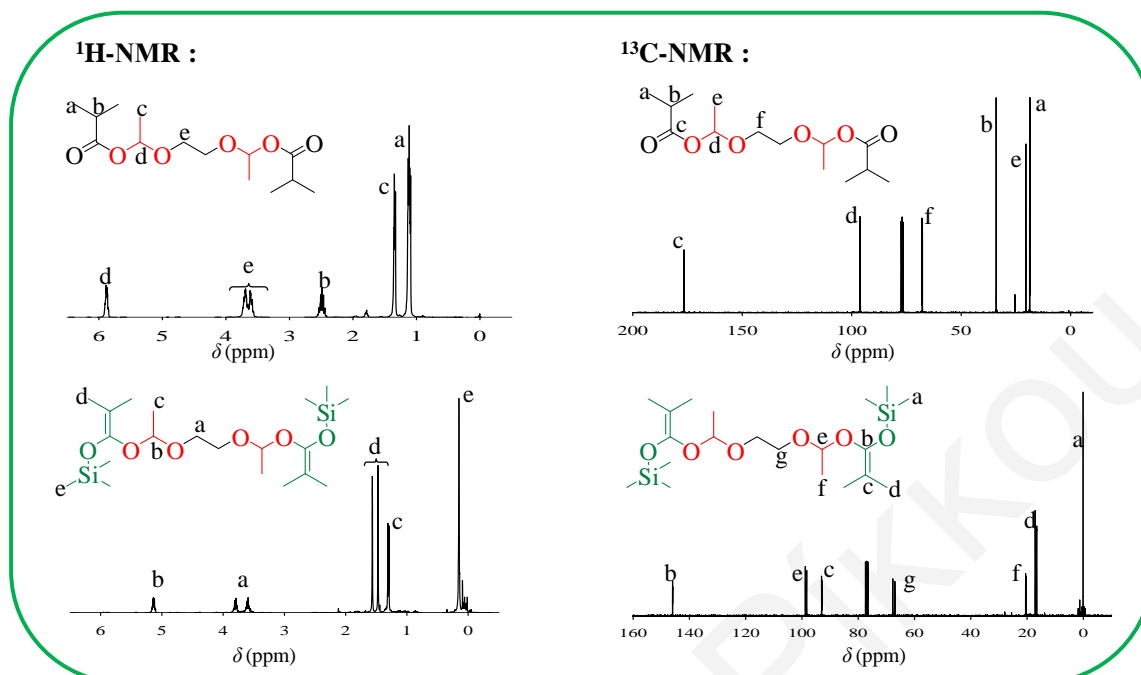
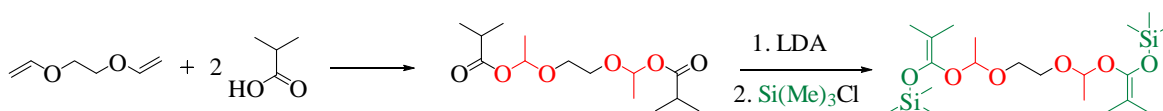
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για τη σύνθεση των αποικοδομήσιμων πολυμερών ήταν απαραίτητη η σύνθεση του κατάλληλου διασπάσιμου εκκινήτη. Συντέθηκαν συνολικά τέσσερις αποικοδομήσιμοι εκκινήτες, από τους οποίους οι τρεις ήταν διδραστικοί εκκινήτες που διέθεταν ομάδες εστερικής ημιακετάλης ως διασπάσιμες ομάδες, και ένας εκκινήτης-μονομερές ο οποίος διέθετε μία θερμολύσιμη ομάδα ακυλάλης. Οι δομές των εκκινήτων αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4. Οι τρεις διδραστικοί εκκινήτες GTP-AI, ATRP-AI και RAFT-AI χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων, ενώ ο εκκινήτης-μονομερές BMP1EMA χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.



Σχήμα 3.4. Δομές, ονόματα και συντομογραφίες των αποικοδομήσιμων εκκινήτων που συντέθηκαν.

3.1.1 Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινήτη GTP-AI

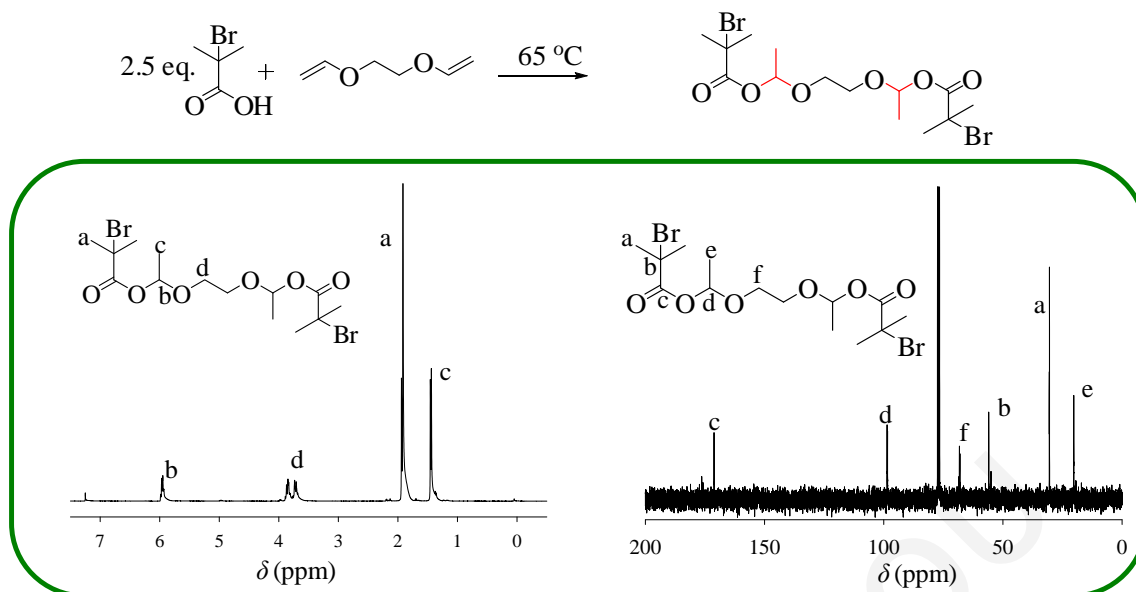
Για τη μέθοδο GTP, όπου σαν εκκινήτες χρησιμοποιούνται πυριτικές κετενικές ακετάλες [96], σχεδιάστηκε και συντέθηκε ο διδραστικός εκκινήτης ακετάλης 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-(τριμεθυλοσιλοξυ)προπ-1-ενυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (GTP-AI). Ο διδραστικός εκκινήτης GTP-AI διαθέτει δύο ομάδες πυριτικής κετενικής ακετάλης που είναι υπεύθυνες για την εκκίνηση του πολυμερισμού, καθώς επίσης, και δύο ομάδες εστερικής ημιακετάλης, οι οποίες μπορούν εύκολα να διασπαστούν κάτω από όξινες συνθήκες. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται σχηματικά η αντίδραση σύνθεσης του εκκινήτη [41], καθώς επίσης και τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR τόσο του καθαρού τελικού εκκινήτη όσο και του ενδιάμεσου διεστέρα.



Σχήμα 3.5. Αντίδραση σύνθεσης του εκκινητή GTP-AI και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR τόσο του τελικού εκκινητή όσο και του ενδιάμεσου διεστέρα.

3.1.2 Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινητή ATRP-AI

Για τη μέθοδο ATRP, σαν εκκινητές μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλκυλαλογονίδια τα οποία στον α -άνθρακα περιέχουν υποκαταστάτες που ενεργοποιούν τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα – αλογόνου. Στην παρούσα διατριβή, συντέθηκε ο διδραστικός εκκινητής ακετάλης 1,2-δισ[1-(2-βρωμο-2-μεθυλο-1-οξο-προπιονυλοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (ATRP-AI). Το μόριο αυτό διαθέτει δύο ομάδες βρωμίου που αποτελούν τα κέντρα εκκίνησης του πολυμερισμού, ενώ το τμήμα του εκκινητή το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διάσπαση διατηρήθηκε σταθερό και ίδιο με αυτό του δισθενή εκκινητή GTP-AI, έτσι ώστε, το τμήμα του εκκινητή που ενσωματώνεται στην πολυμερική αλυσίδα να παραμένει το ίδιο, ανεξάρτητα από τη μέθοδο πολυμερισμού. Έτσι, και σε αυτή την περίπτωση, ο διδραστικός εκκινητής για το ATRP διαθέτει δύο ομάδες για την εκκίνηση του πολυμερισμού, και δύο ομάδες εστερικής ημιακετάλης υπεύθυνες για τη διάσπαση. Η σύνθεση του εκκινητή ATRP-AI πραγματοποιήθηκε σε ένα και μόνο στάδιο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6, και λήφθηκε σε απόδοση 65%. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται επίσης και τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του τελικού εκκινητή.

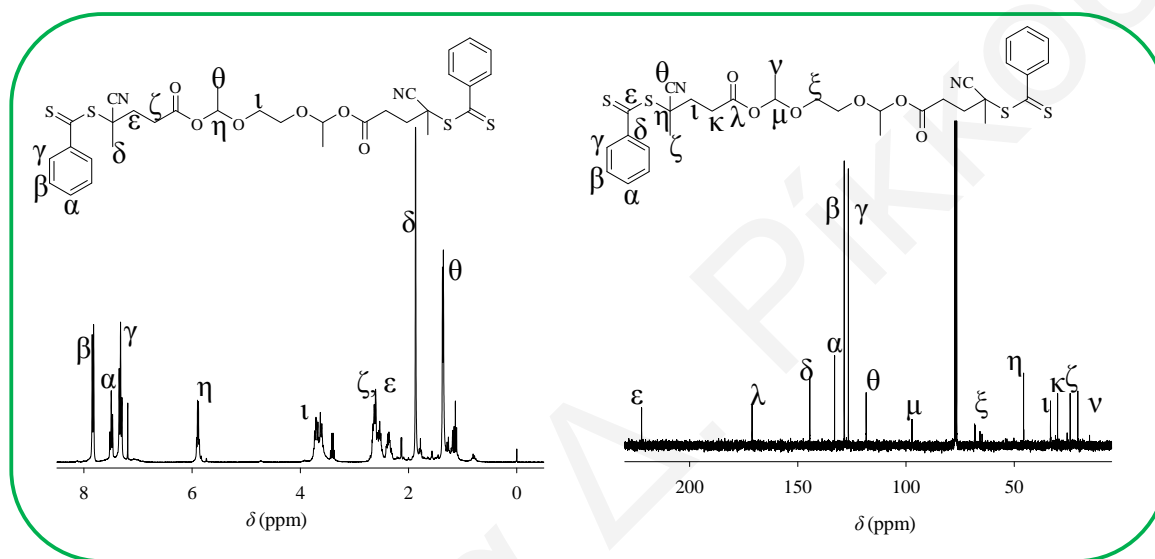
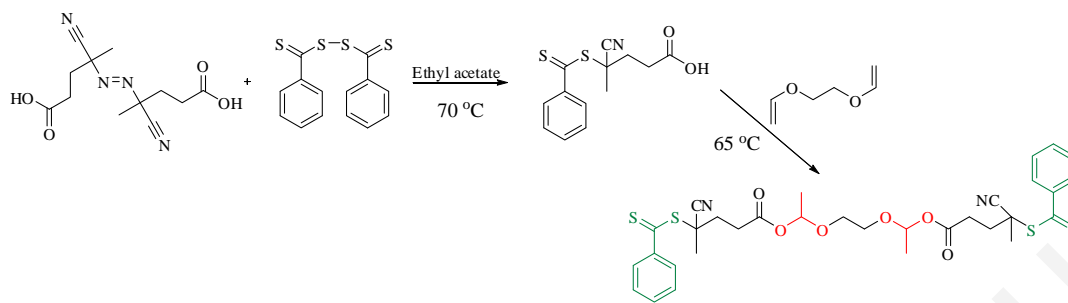


Σχήμα 3.6. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ¹H και ¹³C NMR του εκκινητή ATRP-AI.

3.1.3 Σύνθεση Διδραστικού Αποικοδομήσιμου Εκκινητή RAFT-AI

Στη μέθοδο RAFT, με τον όρο εκκινητή χαρακτηρίζουμε τα μόρια μεταφοράς αλυσίδας (chain transfer agents, CTA) τα οποία μπορούν να είναι διθειοενώσεις, και διαδραματίζουν σημαντικότερο ρόλο στον έλεγχο του πολυμερισμού παρά οι διαζωενώσεις οι οποίες συμμετέχουν μόνο στο αρχικό στάδιο του πολυμερισμού και αποτελούν πηγή ριζών. Η αποτελεσματικότητα των διθειοενώσεων σαν μεταφορείς ομάδας εξαρτάται από το μονομερές που συμμετέχει στον πολυμερισμό και καθορίζεται από τις ομάδες R και Z που επιλέγονται έτσι ώστε να ενεργοποιούν το δεσμό C=S του CTA. Ο εκκινητής που σχεδιάστηκε και συντέθηκε για τη μέθοδο αυτή είναι το 1,2-δισ[1-(4-κυανο-1-οξο-4-(φαινυλοκαρβονοθειοϋλοθειο)βουτανοξυ)αιθοξυ]αιθάνιο (RAFT-AI). Το μόριο αυτό διαθέτει δύο ομάδες εστερικής ημιακετάλης. Αυτές αποτελούν το τμήμα του εκκινητή, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη διάσπαση, και διατηρήθηκε σταθερό και ίδιο σε σχέση με τους άλλους δύο αποικοδομήσιμους δισθενείς εκκινητές ούτως ώστε και σε αυτή τη μέθοδο πολυμερισμού το τμήμα του εκκινητή που ενσωματώνεται στην πολυμερική αλυσίδα να είναι το ίδιο. Ο εκκινητής αυτός, πέραν από τις δύο ομάδες εστερικής ημιακετάλης διαθέτει και δύο διθειο-ομάδες οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εκκίνηση του πολυμερισμού. Ως Z ομάδα στο μόριο χρησιμοποιήθηκε ο βενζολικός δακτύλιος ο οποίος μπορεί να ενεργοποιεί το δεσμό C=S ευνοώντας την προσθήκη ρίζας, και ως ομάδα R για το μόριο αυτό επιλέχθηκε η ομάδα $-(CN)(CH_3)CH_2-$ που σύμφωνα με τη βιβλιογραφία αποτελεί την ιδανικότερη αποχωρούσα ομάδα για τα μεθακρυλικά μονομερή [86]. Η σύνθεση του διδραστικού αποικοδομήσιμου εκκινητή του RAFT

πραγματοποιήθηκε σε τρία στάδια όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7, και η τελική απόδοση ήταν 60%. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται σχηματικά η αντίδραση σύνθεσης του εκκινητή, καθώς επίσης και τα φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του τελικού εκκινητή.

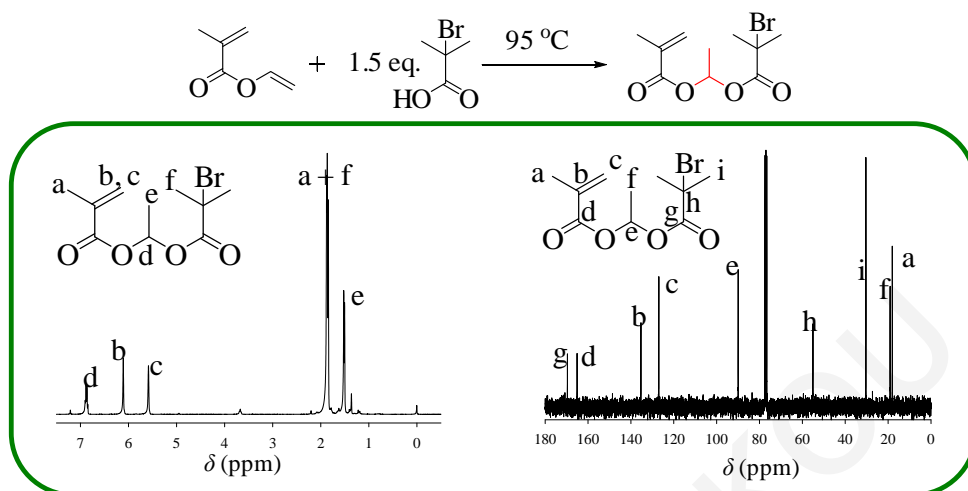


Σχήμα 3.7. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του εκκινητή RAFT-AI.

3.1.4 Σύνθεση Αποικοδομήσιμου Εκκινητή-Μονομερούς BMP1EMA

Για τη σύνθεση των αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών ήταν απαραίτητος ο σχεδιασμός ενός μορίου το οποίο να διαθέτει μία ομάδα εκκίνησης και μία βινυλική ομάδα έτσι ώστε να μπορεί να δράσει και σαν εκκινητής και σαν μονομερές [19,67]. Αφού αποφασίσαμε ότι το ATRP ήταν η μέθοδος που θα χρησιμοποιούσαμε για τη σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, ο εκκινητής-μονομερές το οποίο σχεδιάστηκε και συντέθηκε ήταν ο μεθακρυλικός 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλ)αιθυλεστέρας (BMP1EMA). Το μόριο αυτό διαθέτει μία ομάδα αλκυλαλογονιδίου το οποίο είναι υπεύθυνο για την εκκίνηση του πολυμερισμού, μία ομάδα μεθακρυλικού μονομερούς, και, τέλος, μία ομάδα ακυλάλης η οποία μπορεί να διασπαστεί με θέρμανση. Η σύνθεση του εκκινητή BMP1EMA πραγματοποιήθηκε σε ένα στάδιο όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8, με απόδοση 40%. Η δομή και η καθαρότητα του μορίου αυτού επιβεβαιώθηκε με

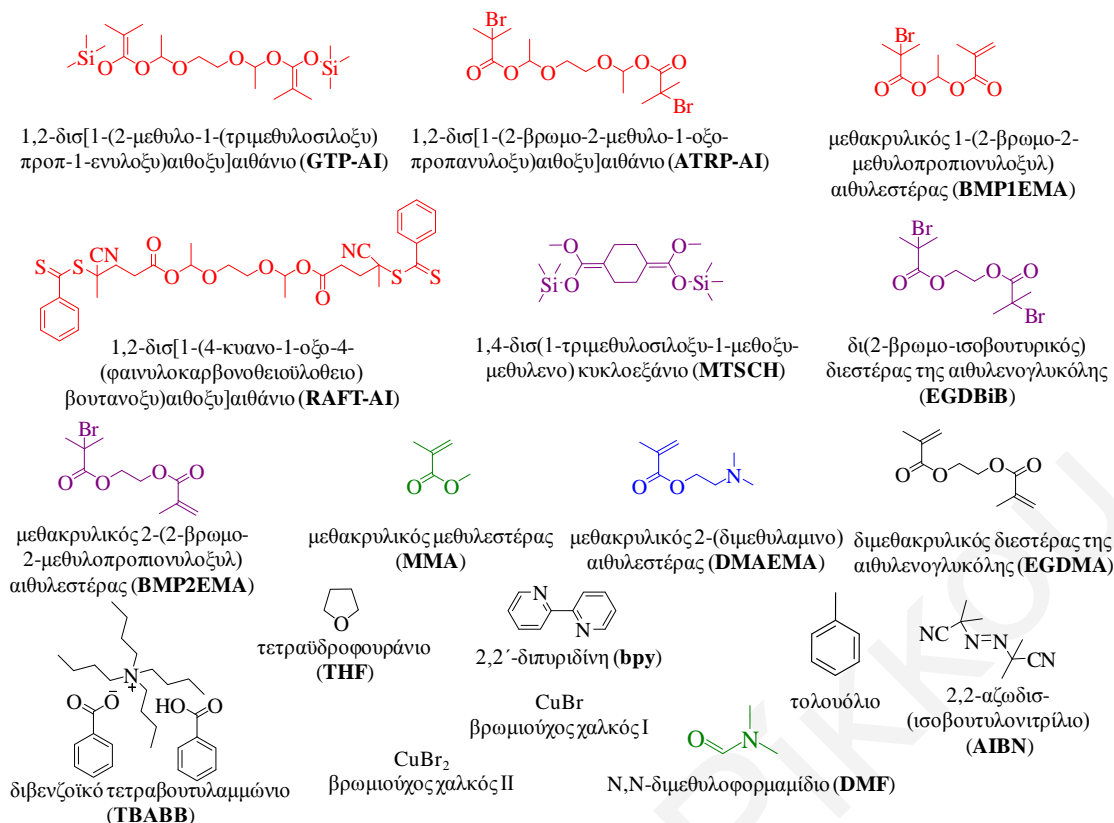
φασματοσκοπία ^1H και ^{13}C NMR, με τα σχετικά φάσματα επίσης να παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.8. Αντίδραση σύνθεσης και φάσματα ^1H και ^{13}C NMR του εκκινητή-μονομερούς BMP1EMA.

3.2 ΠΟΛΥΜΕΡΗ

Στο Σχήμα 3.9 φαίνονται οι χημικές δομές, τα ονόματα και οι συντομογραφίες των κυριότερων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση των πολυμερών: οι τέσσερις αποικοδομήσιμοι εκκινητές GTP-AI, ATRP-AI, RAFT-AI και BMP1EMA, οι τρεις μη-αποικοδομήσιμοι εκκινητές MTSMC, EGDBiB και BMP2EMA, το υδρόφοβο μονομερές MMA, το υδρόφιλο ιονιζόμενο μονομερές DMAEMA και ο διασταυρωτής EGDMA. Τα μονομερή και ο διασταυρωτής ήταν κοινά για όλες τις οικογένειες πολυμερών. Όμως για κάθε διαφορετική μέθοδο πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκαν τα κατάλληλα αντιδραστήρια. Για τη μέθοδο GTP, χρησιμοποιήθηκαν επίσης το THF ως διαλύτης και το TBABB ως καταλύτης. Στην περίπτωση του ATRP, διαλύτης ήταν το DMF, ενώ για καταλύτης του πολυμερισμού ήταν τα άλατα βρωμιούχου χαλκού με τη bpy . Τέλος, στη μέθοδο RAFT, ο διαλύτης του πολυμερισμού ήταν το τολουόλιο και ως πηγή ριζών χρησιμοποιήθηκε το AIBN.



Σχήμα 3.9. Χημικές δομές, ονόματα και συντομογραφίες των κυριότερων αντιδραστηρίων που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση όλων των οικογενειών πολυμερών της Παρούσας Διδακτορικής Διατριβής.

3.2.1 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Γραμμικών Πολυμερών με τη Μέθοδο GTP, Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Δισθενή Εκκινητή GTP-AI

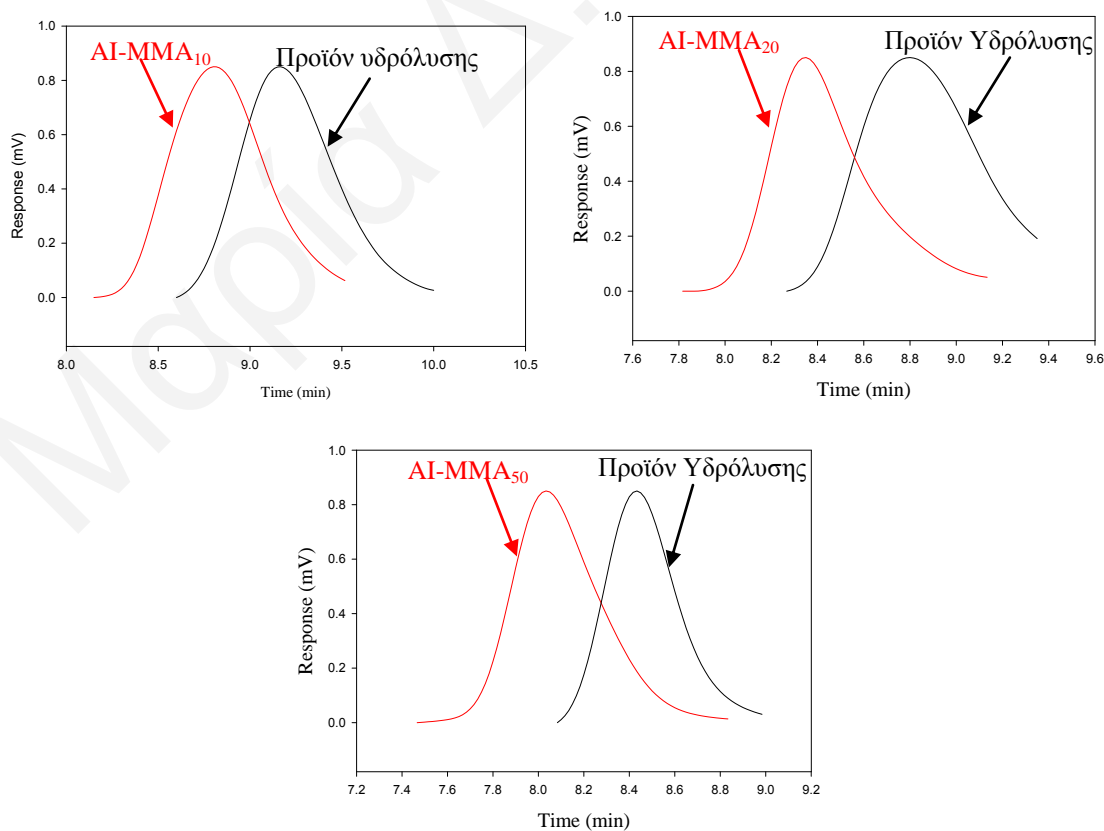
Μετά από την επιτυχή σύνθεση και απομόνωση του δισθενούς αποικοδομήσιμου εκκινητή του GTP, έπρεπε να δοκιμάσουμε κατά πόσο αυτός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση πολυμερών με στενές κατανομές μοριακών βαρών που θα έχουν επίσης και την ικανότητα να αποικοδομούνται. Έτσι, πριν επιχειρηθεί η σύνθεση των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων που ήταν και ο αρχικός μας στόχος, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αποικοδομήσιμων γραμμικών ομοπολυμερών του MMA. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τρία γραμμικά πολυμερή με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, 10, 20 και 50, τα οποία χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία GPC. Στον Πίνακα 3.1, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών αυτών πολυμερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών ομοπολυμερών του MMA που συντέθηκαν με τον εκκινητή GTP-AI καθώς επίσης και των προϊόντων υδρόλυσής τους.

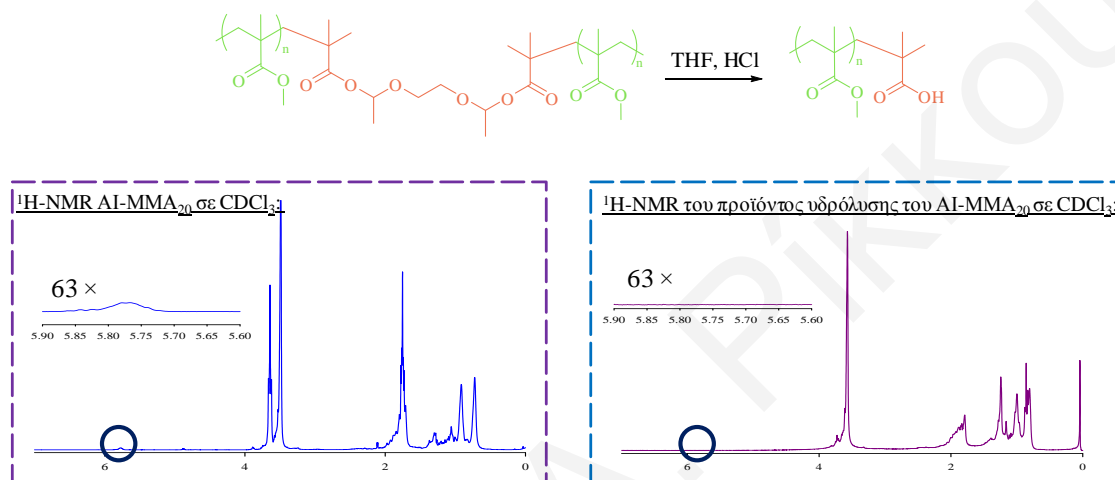
Πολυμερή		Πριν την υδρόλυση					Μετά την υδρόλυση	
		Θεωρητικά MB	GPC				GPC	
1	AI ₁ - MMA ₁₀	1000	M _p	M _n	ΒΠ	M _w /M _n	M _n	M _w /M _n
			2560	2110	18	1.22	1010	1.09
2	AI ₁ - MMA ₂₀	2000	5990	4560	43	1.18	2160	1.16
3	AI ₁ - MMA ₅₀	5000	10900	8820	85	1.15	4500	1.25

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.1, τα μοριακά βάρη των πολυμερών ήταν σχεδόν τα διπλάσια από τα θεωρητικά αναμενόμενα, λόγω μερικής απενεργοποίησης του εκκινητή. Οι δείκτες πολυδιασποράς όμως ήταν χαμηλοί. Στα πολυμερή αυτά, το τμήμα του εκκινητή που ενσωματώθηκε στην πολυμερική αλυσίδα και διαθέτει τις δύο αποικοδομήσιμες ομάδες εστερικής ημιακετάλης, εντοπίζεται ακριβώς στο κέντρο της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την επιτυχή υδρόλυση των πολυμερών στην παρουσία μικρής ποσότητας διαλύματος HCl, δίνοντας γραμμικά πολυμερή του μισού ακριβώς μοριακού βάρους (Πίνακας 3.1) όπως αποδείχτηκε με χρωματογραφία GPC. Τα χρωματογραφήματα των γραμμικών πολυμερών και των προϊόντων υδρόλυσής τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.10.



Σχήμα 3.10. Χρωματογραφήματα GPC των γραμμικών ομοπολυμερών του MMA που συντέθηκαν με τον εκκινητή GTP-AI και των προϊόντων υδρόλυσής τους.

Η υδρόλυση των πολυμερών στην παρουσία οξέος ήταν γρήγορη (~ 10 min), αφού πρόκειται για υδρόλυση ακετάλης. Η επιτυχής υδρόλυση των γραμμικών πολυμερών επιβεβαιώθηκε επίσης και με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, αφού η κορυφή στα 5.8 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια της ακετάλης εξαφανίζεται από το φάσμα των προϊόντων υδρόλυσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11. Στο Σχήμα 3.11 παρουσιάζεται επίσης και η αντίδραση υδρόλυσης των γραμμικών πολυμερών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11, το προϊόν που προκύπτει από την υδρόλυση διαθέτει μία τερματική ομάδα καρβοξυλικού οξέος. Όπως θα συζητηθεί στη συνέχεια, η ομάδα αυτή προκύπτει από την υδρόλυση του εκκινητή.



Σχήμα 3.11. Αντίδραση υδρόλυσης των γραμμικών πολυμερών και φάσματα $^1\text{H-NMR}$ πριν και μετά την υδρόλυση του γραμμικού πολυμερούς AI₁-MMA₂₀.

3.2.2 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Υδρόφοβων Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Γραμμομορική Αναλογία Διασταυρωτή : Εκκινητή Ίση με 8 : 1

Αφού επιτεύχθηκε η σύνθεση γραμμικών πολυμερών με έλεγχο στα μοριακά βάρη που υδρολύονται κάτω από όξινες συνθήκες, ακολούθησε η σύνθεση πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα καθώς επίσης και τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων με αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 8 : 1 (ακολουθώντας τη συνταγή των Simmons και συνεργατών για μη-αποικοδομήσιμα πλέγματα [98]) με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού του MMA. Οι γραμμικοί προπομποί των πλεγμάτων αυτών χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία GPC, ενώ τα τελικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και ως προς τη μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα. Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού τόσο των πλεγμάτων όσο και των γραμμικών προπομπών τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα καθώς και των τυχαία διασταυρωμένων πλεγμάτων με αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή ίση με 1 : 8.

Πολυμερή	Θεωρ. ΒΠ	NMR ΒΠ	GPC				Extractables			ΒΔ σε THF		
			M _p	M _n	ΒΠ	M _w /M _n	%	GPC			NMR ΒΠ	
								M _n	M _w /M _n			
Πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα												
1	AI ₁ – MMA ₁₀ – EGDMA ₈	10	18	3100	2230	19	1.30	8	1520	1.33	9	4 ± 1
2	AI ₁ – MMA ₂₀ – EGDMA ₈	20	30	5810	4350	40	1.18	19	2840	1.26	38	3 ± 0.7
3	AI ₁ – MMA ₅₀ – EGDMA ₈	50	-	12700	10300	100	1.13	42	6580	1.21	-	6 ± 3
Τυχαία Πλέγματα												
4	MMA ₂₀ – EGDMA ₈ – AI ₁	20	-	-	-	-	-	3	3360	1.73	-	5.1 ± 0.5
5	EGDMA ₈ – AI ₁	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	5.8 ± 1.6

Από τον Πίνακα 3.2, παρατηρήθηκε η λήψη πολυμερών με σχετικά στενές κατανομές μοριακών βαρών καθώς επίσης παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού ο βαθμός διόγκωσης (στα πλαίσια του πειραματικού σφάλματος) καθώς και το ποσοστό της διαλυτής μάζας αυξάνονται. Επιπλέον, από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC, παρατηρήθηκε ότι αυτή αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που έχουν πρόωρα τερματιστεί, αφού τα μοριακά τους βάρη είναι μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών.

Μετά το χαρακτηρισμό των πολυμερικών πλεγμάτων, ακολούθησαν προσπάθειες υδρόλυσής τους στις ίδιες συνθήκες που υδρολύθηκαν και τα γραμμικά πολυμερή, αλλά δεν παρατηρήθηκε διάλυσή τους. Από τα αποτελέσματα αυτά υποθέσαμε ότι η αποτυχία υδρόλυσης των πλεγμάτων δεν οφειλόταν στο ότι δεν υδρολύεται ο εκκινητής (αφού τα γραμμικά πολυμερή υδρολύονται), αλλά στο ότι η ποσότητα διασταυρωτή που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των πλεγμάτων (διασταυρωτής : AI = 8 : 1) είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι χρειάζεται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κάποιες επιπλέον διασυνδέσεις (αποτελούμενες από διασταυρωτή) ανάμεσα στους κόμβους διασταύρωσης που δεν επιτρέπουν τη διάλυση του πλέγματος, έστω και εάν υδρολύονται οι ομάδες ακετάλης.

3.2.3 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Διαφορετικές Γραμμομοριακές Αναλογίες Διασταυρωτή : Εκκινητή
Για να ελεγχθεί αυτή η υπόθεση, πραγματοποιήθηκε μία συστηματική μελέτη σύνθεσης πλεγμάτων με τη χρήση του εκκινητή GTP-AI, όπου διατηρήθηκε σταθερός ο βαθμός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυμερισμού του MMA, αλλά χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές γραμμομοριακές αναλογίες διασταυρωτή : εκκινητή, από 1 : 1 μέχρι και 8 : 1.

Πίνακας 3.3. Αποικοδομήσιμα πολυμερικά πλέγματα που συντέθηκαν διατηρώντας σταθερό το βαθμό πολυμερισμού του MMA και μεταβάλλοντας τη γραμμομοριακή αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή.

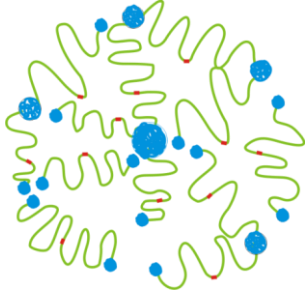
α/α	Πολυμερές	Σχηματισμός πλέγματος	Διάλυση Πλέγματος
1	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₁	Όχι	-
2	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA _{1.5}	Όχι καλό	Ναι
3	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₂	Ναι	Ναι
4	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₃	Ναι	Όχι
5	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₄	Ναι	Όχι
6	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₈	Ναι	Όχι

Από τα έξι δείγματα που ετοιμάστηκαν, τα δύο με τη χαμηλότερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή είτε δεν έδωσαν καθόλου πλέγμα (το 1:1), είτε δεν σχημάτισαν συμπαγές πλέγμα (το 2:1). Τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα με υψηλότερες γραμμομοριακές αναλογίες διασταυρωτή : εκκινητή σχημάτισαν ομοιόμορφα και συμπαγή πλέγματα. Στη συνέχεια, δείγματα από τα πέντε πλέγματα που σχηματίστηκαν πιο πάνω προστέθηκαν σε διάλυμα THF με υδροχλωρικό οξύ και μόνο τα AI-MMA₂₀-EGDMA_{1.5} και AI-MMA₂₀-EGDMA₂ διαλύθηκαν σε διάστημα 10 λεπτών, δίνοντας διαυγές διάλυμα. Από αυτά τα πειράματα, φαίνεται ότι η μόνη περίπτωση, όπου είχαμε σχηματισμό συμπαγούς πλέγματος που επίσης διαλύθηκε με την υδρόλυση ήταν η περίπτωση όπου η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ήταν ίση με 2 : 1, η οποία στη συνέχεια θεωρήθηκε ως η βέλτιστη γραμμομοριακή αναλογία για τη σύνθεση υδρόφοβων και αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα. Το Σχήμα 3.12 που ακολουθεί παρουσιάζει σχηματικά τις τρεις ποιοτικά διαφορετικές δομές πλεγμάτων που προκύπτουν από τη μεταβολή της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή. Στην πρώτη περίπτωση, για γραμμομοριακές αναλογίες διασταυρωτή : εκκινητή χαμηλότερες από 2 : 1, δεν έχουμε σχηματισμό συμπαγούς πλέγματος, αφού η ποσότητα του διασταυρωτή δεν είναι αρκετή, ώστε να ενσωματωθούν στο πλέγμα όλες οι πολυμερικές αλυσίδες και από τα δύο τους άκρα. Στη δεύτερη περίπτωση, έχουμε τη βέλτιστη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή με αποτέλεσμα το σχηματισμό της ιδανικής δομής του πλέγματος χωρίς αυτό να σημαίνει ότι δεν υπάρχει ένα μικρό ποσοστό αιωρούμενων αλυσίδων (dangling). Τέλος, στις περιπτώσεις, όπου η

γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή είναι υψηλότερη από την ιδανική, η ποσότητα του διασταυρωτή που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των πλεγμάτων είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι χρειάζεται, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται κάποιες επιπλέον διασυνδέσεις από διασταυρωτή ανάμεσα στους κόμβους διασταύρωσης που δεν επιτρέπουν τη διάλυση του πλέγματος.

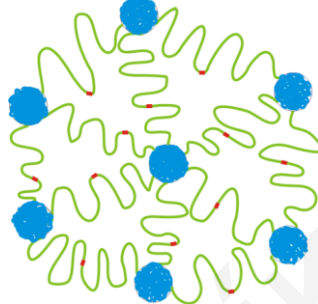
Μη σχηματισμός Πλέγματος:

EGDMA : AI < 2 : 1



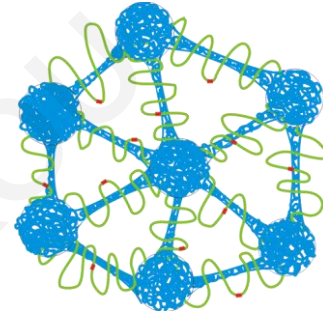
Ιδανική αναλογία:

EGDMA : AI = 2 : 1



Δεν υδρολύονται:

EGDMA : AI > 2 : 1



Σχήμα 3.12. Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών δομών του πολυμερικού πλέγματος με μεταβολή της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή.

3.2.3.1 Χαρακτηρισμός των Υδρόφοβων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Διαφορετικές Γραμμομοριακές Αναλογίες Διασταυρωτή : Εκκινητή

Τα πέντε αυτά πλέγματα που διαφέρουν ως προς τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους και ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας. Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των πλεγμάτων αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Από τον πίνακα φαίνεται ότι με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή μειώνεται τόσο το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας όσο και του βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων, αφού με αύξηση της ποσότητας του διασταυρωτή έχουμε το σχηματισμό πιο συμπαγούς πλέγματος (αυξάνεται η πυκνότητα σταυρο-δεσμών). Επιπλέον, από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC, παρατηρήθηκε ότι αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που έχουν τερματιστεί πρόωρα, αφού τα μοριακά τους βάρη είναι μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών.

Τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών, των πλεγμάτων είναι σχεδόν ίδια μεταξύ τους επειδή ο βαθμός πολυμερισμού διατηρήθηκε σταθερός, βρέθηκαν όμως διπλάσια από τα θεωρητικά αναμενόμενα, λόγω απενεργοποίησης του εκκινητή.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο βαθμός πολυμερισμού των γραμμικών προπομπών ο οποίος προσδιορίστηκε από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ ως ο λόγος του ανηγμένου εμβαδού της κορυφής στα 3.6 ppm που αντιστοιχεί στο MMA διά το ανηγμένο εμβαδόν της κορυφής στα 5.8 ppm που αντιστοιχεί στα πρωτόνια της εστερικής ημιακετάλης του εκκινητή, συμφωνεί με το βαθμό πολυμερισμού που προσδιορίστηκε από το GPC. Επιπλέον, από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC, παρατηρήθηκε ότι αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που έχουν τερματιστεί πρόωρα, αφού τα μοριακά τους βάρη είναι μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών.

Πίνακας 3.4. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού πλεγμάτων του MMA βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή GTP-AI, με σταθερό βαθμό πολυμερισμού και διαφορετική γραμμομοριακή αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή.

Πολυμερή		NMR BII	GPC γραμμικών προπομπών				Extractables (διαλυτή μάζα)			Βαθμοί διόγκωσης THF
			M_p	M_n	BII	M_w/M_n	%	GPC		
								M_n	M_w/M_n	
1	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₁	-	5280	4130	37	1.17	-	-	-	-
2	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA _{1.5}	72	5450	4150	37	1.17	48	1650000	3.10	8.3 ± 1.1
								36400	2.73	
								5120	1.54	
3	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₂	35	5630	4330	39	1.17	34	3680	1.26	4.4 ± 0.3
4	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₃	48	5120	3890	34	1.17	26	3670	1.25	3.8 ± 1.2
5	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₄	36	5450	4130	37	1.18	24	3510	1.25	2.9 ± 0.2
6	AI ₁ -MMA ₂₀ -EGDMA ₈	42	5630	4360	39	1.17	20	3690	1.23	3.2 ± 0.6

3.2.4 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Πολυμερικών Πλεγμάτων με Γραμμομοριακή Αναλογία Διασταυρωτή : Εκκινητή Ίση με 2 : 1

Με τη βέλτιστη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 : 1 συντέθηκαν αποικοδομήσιμα υδρόφοβα πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα με διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού του MMA. Δοκιμάστηκαν βαθμοί πολυμερισμού από 10 μέχρι και 100, αλλά λήφθηκαν πλέγματα μόνο για βαθμούς πολυμερισμού 10, 20 και 50. Αυτό πιθανώς συμβαίνει, διότι στις περιπτώσεις που έχουμε βαθμό πολυμερισμού 75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

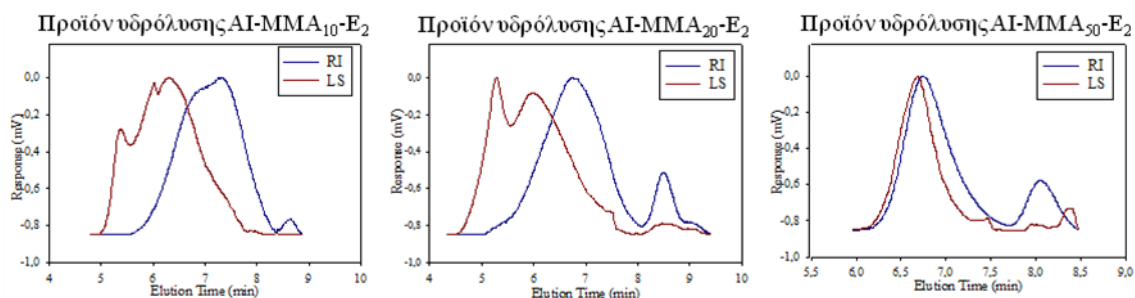
και 100 οι αλυσίδες είναι πολύ μεγάλες με αποτέλεσμα ο διασταυρωτής να μην είναι αρκετός, ώστε όλες οι αλυσίδες να είναι ενωμένες και από τα δύο τους άκρα. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε, αφού επιτεύχθηκε η σύνθεση των πλεγμάτων με βαθμό πολυμερισμού 75 και 100 με μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή. Τόσο οι γραμμικοί προπομποί των πλεγμάτων όσο και τα τελικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5

Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA βασισμένα στον αποικοδομήσιμο εκκινητή GTP-AI και με σταθερή γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 :1.

Πολυμερή	Θεωρ. ΒΠ	GPC				Extractables (Διαλυτή μάζα)			ΒΛ σε THF
		M _p	M _n	ΒΠ	M _w /M _n	%	GPC		
							M _n	M _w /M _n	
E ₁ -M ₅ -AI ₁ -M ₅ -E ₁	10	2910	2290	18	1.18	34	2120	1.31	4.0 ± 0.4
E ₁ -M ₁₀ -AI ₁ -M ₁₀ -E ₁	20	5630	4330	39	1.17	34	5010	1.26	4.4 ± 0.3
E ₁ -M ₂₅ -AI ₁ -M ₂₅ -E ₁	50	11200	9070	86	1.17	50	8240	1.22	13.1 ± 0.6

Από τον Πίνακα 3.5 παρατηρήθηκε ο σχηματισμός πολυμερών με στενές κατανομές μοριακών βαρών. Όμως, τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών ήταν σχεδόν τα διπλάσια από τα θεωρητικά αναμενόμενα, λόγω απενεργοποίησης του εκκινητή. Όσον αφορά τους βαθμούς διόγκωσης των πλεγμάτων και το ποσοστό της μη- ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας, αυτά φάνηκαν να αυξάνονται με αύξηση του μήκους του γραμμικού προπομπού, όπως ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, από το χαρακτηρισμό της μη- ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων με χρωματογραφία GPC, παρατηρήθηκε ότι αυτή αποτελείται κυρίως από γραμμικές αλυσίδες που έχουν τερματιστεί πρόωρα, αφού τα μοριακά τους βάρη είναι μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών.

Μετά τη σύνθεση των πλεγμάτων και απομάκρυνση της διαλυτής τους μάζας, τα πλέγματα υδρολύθηκαν σε διάλυμα HCl σε THF και τα προϊόντα υδρόλυσης χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μέσου-αριθμού μοριακά τους βάρη και ως προς τα απόλυτα μέσου-αριθμού μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία GPC και ανίχνευση με RI και SLS, αντίστοιχα. Προς μεγάλη μας έκπληξη, τα χρωματογραφήματα GPC των προϊόντων υδρόλυσης δεν έδωσαν μία μόνο κορυφή, όπως αναμενόταν, αλλά αντίθετα έδωσαν δύο κορυφές (σήμα RI Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13. Χρωματογραφήματα GPC των προϊόντων υδρόλυσης των υδρόφοβων πλεγμάτων, με ανίχνευση RI και SLS.

Οι κορυφές που εμφανίζονται στους μικρότερους χρόνους έκλουσης αντιστοιχούν στα αναμενόμενα αστεροειδή πολυμερή, ενώ οι κορυφές στους μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.6, έχουν το μισό μοριακό βάρος από τα γραμμικά πρόδρομα των πλεγμάτων. Αυτό το αποτέλεσμα μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν σε γραμμικά πολυμερή που προήλθαν από την υδρόλυση αιωρούμενων αλυσίδων του πλέγματος, δηλαδή αλυσίδων που ενσωματώθηκαν στο πλέγμα μόνο μέσω ενός άκρου. Μάλιστα, από τα σχετικά εμβαδά των δύο κορυφών στα χρωματογραφήματα GPC φάνηκε ότι το ποσοστό των αιωρούμενων αλυσίδων ήταν και στις τρεις περιπτώσεις γύρω στο 15%. Από τα αποτελέσματα αυτό φαίνεται ότι τα αρχικά πλέγματα παρουσιάζουν σχετικά χαμηλό ποσοστό αυτής της ατέλειας (αιωρούμενες αλυσίδες) και, όπως φάνηκε από τη βιβλιογραφία, είναι η πρώτη φορά που το ποσοστό αυτό κατέστη δυνατό να προσδιοριστεί. Στο Σχήμα 3.13 στις περιπτώσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων με βαθμό πολυμερισμού 10 και 20 παρατηρήθηκαν επίσης κορυφές, από την ανίχνευση SLS, σε πολύ μεγάλα μοριακά βάρη που προέρχονται από σύζευξη αστεροειδών πολυμερών. Οι κορυφές αυτές δεν παρατηρήθηκαν στην περίπτωση του αστεροειδούς πολυμερούς που προέκυψε από την υδρόλυση του πλέγματος με βαθμό πολυμερισμού 50, λόγω μεγαλύτερων στερεικών παρεμποδίσεων από τις μεγαλύτερες αλυσίδες.

Πίνακας 3.6. Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, απόλυτα μέσου βάρους μοριακά βάρη και αριθμός βραχιόνων των προϊόντων υδρόλυσης των αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων του MMA που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP.

Πολυμερή	GPC-RI			GPC-SLS			αριθμός βραχιόνων
	M_p	M_n	M_w/M_n	M_p	M_w	M_w/M_n	
E ₁ -M ₅ -AI ₁ -M ₅ -E ₁	16200	11200	1.37	56000	156000	1.5	115
	968	941	1.20	-	-	-	-
E ₁ -M ₁₀ -AI ₁ -M ₁₀ -E ₁	48000	39900	1.95	126000	216000	2.5	85
	2140	2200	1.00	-	-	-	-
E ₁ -M ₂₅ -AI ₁ -M ₂₅ -E ₁	48000	40100	1.22	89500	88900	1.2	18
	4660	4340	1.05	-	-	-	-

Για την εύρεση του αριθμού βραχιόνων στους κόμβους των αστεροειδών πολυμερών δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία σχετική μέθοδος προσδιορισμού MB, όπως το GPC, αλλά απαιτείται μία απόλυτη μέθοδος, όπως το SLS. Έτσι, με SLS σε THF προσδιορίστηκαν τα απόλυτα μέσου-βάρους MB των αστεροειδών πολυμερών και με διαίρεσή τους με το 1/2 του μέσου-αριθμού MB (M_n) των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων από το GPC υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.6, ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών μειώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, αφού με αύξηση του μοριακού βάρους του βραχίονα μειώνεται ο αριθμός βραχιόνων που μπορούν να συνυπάρξουν σε ένα πυρήνα, λόγω αύξησης των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Από τον Πίνακα 3.6 φαίνεται επίσης ότι τα μοριακά βάρη που προσδιορίστηκαν με SLS είναι μεγαλύτερα από αυτά που προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC. Αυτό συμβαίνει, λόγω της πιο συμπαγούς δομής των αστεροειδών πολυμερών σε σχέση με τα γραμμικά pMMA πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του GPC. Επιπλέον, για τα προϊόντα υδρόλυσης των πλεγμάτων E₁-M₅-AI₁-M₅-E₁ και E₁-M₁₀-AI₁-M₁₀-E₁ μαζί με τα αστεροειδή πολυμερή συνυπάρχουν και τα προϊόντα σύζευξης των αστεροειδών πολυμερών όπως συζητήθηκε πιο πάνω και φαίνεται στο Σχήμα 3.13 (σήμα LS).

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός βραχιόνων που υπολογίστηκε για τα προϊόντα υδρόλυσης είναι συγκρίσιμος με τον αριθμό βραχιόνων αστεροειδών πολυμερών που συντέθηκαν με τον εμπορικά διαθέσιμο μονοσθενή εκκινητή MTS και διασταυρωτή EGDMA σε γραμμομοριακή αναλογία 1 : 1. Τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των αστεροειδών αυτών πολυμερών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7.

Πίνακας 3.7. Μέσου-αριθμού μοριακό βάρος, απόλυτο μέσου-βάρους μοριακό βάρος, αριθμός βραχιόνων και συστάσεις αστεροειδών πολυμερών που συντέθηκαν με μονοσθενή εκκινητή MTS και διασταυρωτή EGDMA σε γραμμομοριακή αναλογία 1:1.

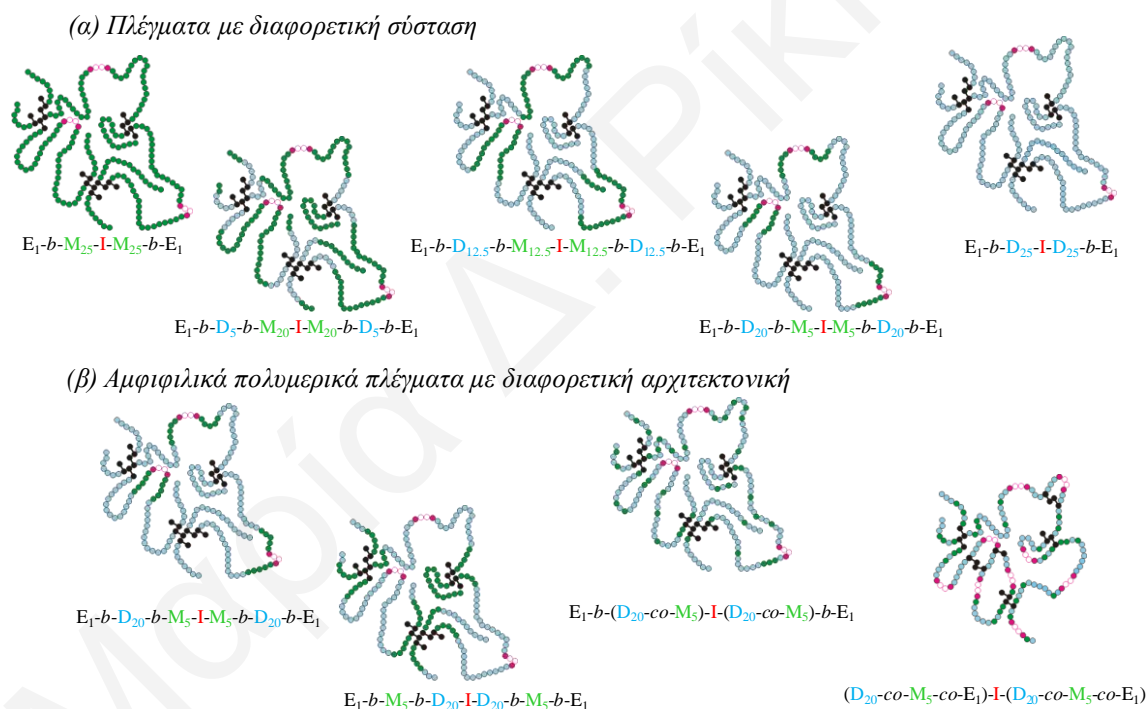
Αστεροειδές πολυμερές	GPC-RI		GPC-SLS	Αρ. Βραχιόνων	% mol MMA	
	M_n	M_w/M_n	M_w		θεωρ.	$^1\text{H-NMR}$
MMA ₂₅	3730	1.12	-	-	-	-
MMA ₂₅ -EGDMA ₁	33600	1.28	88900	21	-	-
DMAEMA ₂₅	5090	1.12	-	-	-	-
DMAEMA ₂₅ -EGDMA ₁	37500	1.19	77400	14	-	-
MMA _{12.5}	2160	1.19	-	-	-	-
MMA _{12.5} -DMAEMA _{12.5}	5260	1.14	-	-	50	52.5
MMA _{12.5} -DMAEMA _{12.5} -EGDMA ₁	39700	1.17	79200	13	-	-
MMA ₅	940	1.30	-	-	-	-
MMA ₅ -DMAEMA ₂₀	6090	1.12	-	-	20	31
MMA ₅ -DMAEMA ₂₀ -EGDMA ₁	54900	1.16	141000	21	-	-

3.2.5 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) με τη Μέθοδο GTP Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Δισθενή Εκκινητή GTP-AI

Μετά την επιτυχή σύνθεση του διδραστικού εκκινητή GTP-AI και μετά τη χρήση του με επιτυχία για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υδρόφοβων πλεγμάτων που υδρολύονται κάτω από όξινες συνθήκες, προχωρήσαμε με τη σύνθεση ΑΑΠΠ, διότι θελήσαμε να μελετήσουμε συστήματα που να συνδυάζουν την αμφιφιλικότητα και την ικανότητα αποικοδόμησης. Για τη σύνθεση των ΑΑΠΠ χρησιμοποιήθηκαν τα μονομερή MMA και DMAEMA σαν το υδρόφοβο και το υδρόφιλο τμήμα, αντίστοιχα.

Συγκεκριμένα, συντέθηκαν δύο οικογένειες ΑΑΠΠ, στην πρώτη από τις οποίες διατηρήθηκαν σταθερά ο βαθμός πολυμερισμού και η σύσταση του γραμμικού συμπολυμερούς προπομπού του πλέγματος, αλλά μεταβλήθηκε η αρχιτεκτονική του, ενώ στη δεύτερη οικογένεια ΑΑΠΠ διατηρήθηκαν σταθερά ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού και η αρχιτεκτονική του γραμμικού συμπολυμερούς και μεταβλήθηκε η σύσταση του γραμμικού πρόδρομου μορίου. Συντέθηκαν συνολικά έξι ΑΑΠΠ, τρία από αυτά ήταν βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA με

διαφορετικές περιεκτικότητες στα δύο μονομερή και τα υπόλοιπα τρία ήταν ισομερή πλέγματα με σταθερή σύσταση που διέφεραν μόνο ως προς την αρχιτεκτονική του γραμμικού προπομπού: το ένα ήταν βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA, το δεύτερο ήταν βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές DMAEMA-*co*-MMA και το τελευταίο ήταν το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα (η σύνθεσή του επιτεύχθηκε με τριπολυμερισμό των δύο μονομερών και του διασταυρωτή). Επίσης, ισομερές με αυτά τα τρία πλέγματα ήταν και ένα από τα πλέγματα βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA που είχε την ίδια σύσταση με αυτό. Στο Σχήμα 3.14 αναπαρίστανται όλα τα ΑΑΠΠ που συντέθηκαν σε αυτή τη μελέτη καθώς επίσης και τα δύο ομοπολυμερή πλέγματα, ένα του MMA και ένα του DMAEMA, που συντέθηκαν για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 3.14. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών πλεγμάτων με (α) διαφορετική σύσταση και (β) διαφορετική αρχιτεκτονική. Με πράσινο χρώμα συμβολίζονται οι υδρόφοβες μονάδες του MMA, με ανοικτό μπλε οι υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA, με μαύρο οι μονάδες του διασταυρωτή, και, τέλος, με κόκκινο συμβολίζεται το κατάλοιπο του διασπόμενου εκκινητή εστερικής ημιακετάλης.

3.2.5.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των ΑΑΠΠ

Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζονται οι χημικές δομές των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων που συντέθηκαν καθώς επίσης παρουσιάζονται και τα μέσου-αριθμού μοριακά τους βάρη M_n , οι πολυδιασπορές PDI και οι συστάσεις τους όπως προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία ^1H NMR, αντίστοιχα. Οι γραμμικοί προπομποί των πλεγμάτων παρουσιάζουν πολύ στενές κατανομές μοριακών βαρών, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις τα PDI δεν ξεπερνούν το 1.25. Οι συστάσεις των συμπολυμερών, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7 προσδιορίστηκαν από τα φάσματα ^1H NMR, αφού πρωτόνια του DMAEMA και πρωτόνια του MMA εμφανίζονται σε διαφορετικές περιοχές. Για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού κλάσματος των μονάδων του MMA χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση 3.1:

$$\text{Εξίσωση 3.1: } \%mol = \frac{E_{(3.6\text{ ppm})} / 3}{(E_{(3.6\text{ ppm})} / 3) + E_{(2.3\text{ ppm})} / 6}$$

Οι τιμές των συστάσεων που προσδιορίστηκαν με ^1H NMR βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές.

Πίνακας 3.8. Μοριακά βάρη, κατανομές μοριακών βαρών και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των ΑΑΠΠ.

	Πολυμερές	Θεωρ.	GPC των γραμ. προπ.		% mol MMA	
		MB	M _n	M _w /M _n	Θεωρ.	NMR
1	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₂₅ -I ₁ -DMA ₂₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	8295	15700	1.15	-	-
2	DMA ₂₀ -I ₁ -DMA ₂₀	6723	11600	1.18	-	-
	EGDMA ₁ - <i>b</i> -MMA ₅ - <i>b</i> -DMA ₂₀ -I ₁ -DMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA ₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	7724	14600	1.16	20	21.6
3	MMA ₅ -AI ₁ -MMA ₅	1435	2810	1.46	-	-
	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA ₅ -I ₁ -MMA ₅ - <i>b</i> -DMA ₂₀ - <i>b</i> -EGDMA ₁	7724	20700	1.24	20	19
4	MMA _{12.5} -I ₁ -MMA _{12.5}	2937	5180	1.19	-	-
	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA _{12.5} - <i>b</i> -MMA _{12.5} -I ₁ -MMA _{12.5} - <i>b</i> -DMA _{12.5} - <i>b</i> -EGDMA ₁	6867	11700	1.30	50	48.5
5	MMA ₂₀ -I ₁ -MMA ₂₀	4439	6360	1.21	-	-
	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₅ - <i>b</i> -MMA ₂₀ -I ₁ -MMA ₂₀ - <i>b</i> -DMA ₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	6011	8410	1.23	80	81
6	I ₁ -(DMA ₄₀ - <i>co</i> -MMA ₁₀)- <i>b</i> -EGDMA ₂	7724	14200	1.16	20	21
7	I ₁ -(DMA ₄₀ - <i>co</i> -MMA ₁₀ - <i>co</i> -EGDMA ₂)	-	-	-	20	-

3.2.5.2. Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα και Βαθμοί Διόγκωσης

Τα ΑΑΠΠ χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Όσον αφορά το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων, οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 23 και 48 %. Η πιο χαμηλή τιμή, 23 %, παρουσιάστηκε από το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα, πράγμα που υποδηλώνει την πιο συμπαγή δομή αυτού του πλέγματος. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας μάζας με GPC φαίνεται ότι το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες με μικρότερο MB από τους γραμμικούς προπομπούς, λόγω τερματισμού στα αρχικά στάδια του πολυμερισμού. Το ίδιο συμπέρασμα εξήχθηκε και μετά από εξέταση της σύστασης της μη-ενσωματωθείσας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

πολυμερικής μάζας, όπου φάνηκε να είναι πιο πλούσια στο μονομερές που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο στάδιο της διαδοχικής προσθήκης.

Ο βαθμός διόγκωσης των περισσότερων πλεγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ 15 και 18 επειδή το THF είναι μη εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή MMA και DMAEMA, αλλά και λόγω των παρόμοιων μοριακών βαρών των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Στην περίπτωση του τυχαία διασταυρωμένου πλέγματος παρατηρήθηκε η πιο χαμηλή τιμή βαθμού διόγκωσης (ήταν ίσος με 8), γεγονός που υποδηλώνει το σχηματισμό πιο συμπαγούς πλέγματος.

Πίνακας 3.9. Μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα και ΒΔ τους σε THF.

	Πολυμερές	Extractables			ΒΔ THF	
		%	M_n	M_w/M_n		% mol MMA
1	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₂₅ -AI ₁ -DMA ₂₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	48	6950	1.37	-	23 ± 3
2	EGDMA ₁ - <i>b</i> -MMA ₅ - <i>b</i> -DMA ₂₀ -AI ₁ -DMA ₂₀ - <i>b</i> - MMA ₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	41	6340	1.28	16.8	16 ± 4
3	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₂₀ - <i>b</i> -MMA ₅ -AI ₁ -MMA ₅ - <i>b</i> - DMA ₂₀ - <i>b</i> -EGDMA ₁	37	6210	1.36	41	15.0 ± 1.3
4	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA _{12.5} - <i>b</i> -MMA _{12.5} -AI ₁ -MMA _{12.5} - <i>b</i> - DMA _{12.5} - <i>b</i> -EGDMA ₁	28.3	4390	1.27	82	16.7 ± 1.5
5	EGDMA ₁ - <i>b</i> -DMA ₅ - <i>b</i> -MMA ₂₀ -AI ₁ -MMA ₂₀ - <i>b</i> - DMA ₅ - <i>b</i> -EGDMA ₁	27.1	5760	1.64	86	16.5 ± 1.2
6	AI ₁ -(DMA ₄₀ - <i>co</i> -MMA ₁₀)- <i>b</i> -EGDMA ₂	39	5500	1.22	28	18 ± 6
7	AI ₁ -(DMA ₄₀ - <i>co</i> -MMA ₁₀ - <i>co</i> -EGDMA ₂)	23	7340	1.14	10	7.8 ± 0.2

3.2.5.3 Διάσπαση των ΑΑΠΙ σε Καθαρό Νερό και Αλκοόλες

Πριν πραγματοποιηθεί η υδρόλυση των ΑΠΠΔΑ με διάλυμα HCl, θελήσαμε να χαρακτηρίσουμε τα πλέγματα ως προς τους ΒΔ τους και σε νερό (λόγω της παρουσίας των μονάδων του DMAEMA). Προς μεγάλη μας έκπληξη, παρατηρήθηκε ότι τα κομματάκια από αρκετά πλέγματα που βρέθηκαν σε νερό διαλύθηκαν, γεγονός που υποδηλώνει αυθόρμητη υδρόλυση των πλεγμάτων σε καθαρό νερό με ουδέτερο pH. Αυτό, δεν ήταν αναμενόμενο αφού δεν υπάρχουν πολλές αναφορές για υδρόλυση των εστερικών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ημιακεταλών με καθαρό νερό σε αντίθεση από την πολύ γνωστή όξινη υδρόλυση τους. Αυθόρμητη υδρόλυση των πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε επίσης και σε διάφορες αλκοόλες, αλλά με πιο αργούς ρυθμούς, καθώς επίσης και σε μείγματα THF – νερού με ρυθμούς που αυξάνονταν με το ποσοστό του νερού στο μείγμα. Στον Πίνακα 3.10 που ακολουθεί παρουσιάζονται ενδεικτικά οι χρόνοι που απαιτούνται για την υδρόλυση του αμφιφιλικού πολυμερικού πλέγματος EGDMA₁-*b*-DMA₂₀-*b*-MMA₅-AI₁-MMA₅-*b*-DMA₂₀-*b*-EGDMA₁ σε διάφορους διαλύτες.

Πίνακας 3.10. Χρόνοι πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) του πλέγματος EGDMA₁-*b*-DMA₂₀-*b*-MMA₅-AI₁-MMA₅-*b*-DMA₂₀-*b*-EGDMA₁ σε διάφορους διαλύτες.

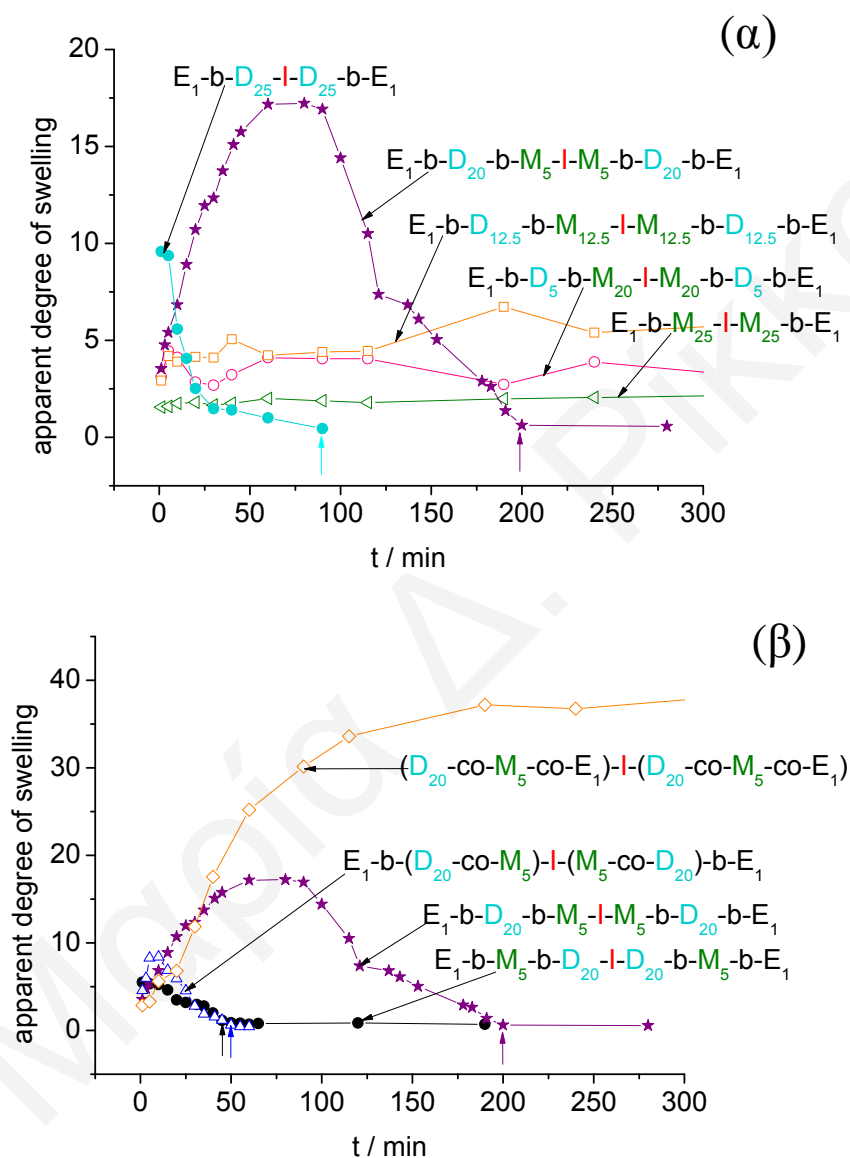
Διαλύτης	Χρόνος (ημέρες)
H ₂ O	0.5
MeOH	4
EtOH	26
THF : H ₂ O (1:2)	1.5
THF : H ₂ O (1:1)	7
THF : H ₂ O (2:1)	15

Λόγω των πιο πάνω παρατηρήσεων, αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε μία πιο συστηματική μελέτη παρακολούθησης του φαινομένου βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων σε συνάρτηση με το χρόνο σε νερό και μεθανόλη. Αυτός ο φαινόμενος βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων αναμενόταν να εξαρτάται όχι μόνο από την ικανότητα διόγκωσης των πλεγμάτων αλλά και από το ρυθμό υδρόλυσής τους. Συγκεκριμένα, όταν τα πλέγματα διασπώνται, η πυκνότητα διασταύρωσής τους αναμένεται να μειωθεί με αποτελέσματα να μπορούν να απορροφήσουν μεγαλύτερες ποσότητες διαλύτη. Επίσης, με τη διάσπαση των πλεγμάτων, στο διάλυμα ελευθερώνονται πολυμερή που αποσυνδέονται από το πλέγμα με αποτέλεσμα να μειώνεται ο φαινόμενος βαθμός διόγκωσης. Το πρώτο φαινόμενο αναμένεται να παρατηρηθεί στα αρχικά στάδια του πειράματος, ενώ το δεύτερο στα τελικά στάδια της διαδικασίας.

Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό (pH ~ 9), οι οποίοι προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά σε σχέση με το χρόνο. Στο Σχήμα 3.15α

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παρουσιάζονται οι συμπεριφορές διόγκωσης των πέντε πολυμερικών πλεγμάτων με σταθερό βαθμό πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού, ίσο με 50. Τα δύο είναι ομοπολυμερή πλέγματα, ένα του DMAEMA και ένα του MMA, ενώ τα άλλα τρία είναι ΑΑΠΠ βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-MMA-DMAEMA που διαφέρουν μόνο ως προς τη σύσταση.



Σχήμα 3.15. Χρονική εξάρτηση των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε νερό των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής τους. Τα κάθετα τόξα υποδεικνύουν τα σημεία πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) των πλεγμάτων.

Στην περίπτωση του ομοπολυμερούς πλέγματος MMA παρατηρείται ένας σταθερός βαθμός διόγκωσης στο νερό σε σχέση με το χρόνο, που είναι πολύ χαμηλός, γύρω στο 1.5, λόγω της μη διαλυτότητας του pMMA στο νερό. Αυτός ήταν και ο λόγος που δεν

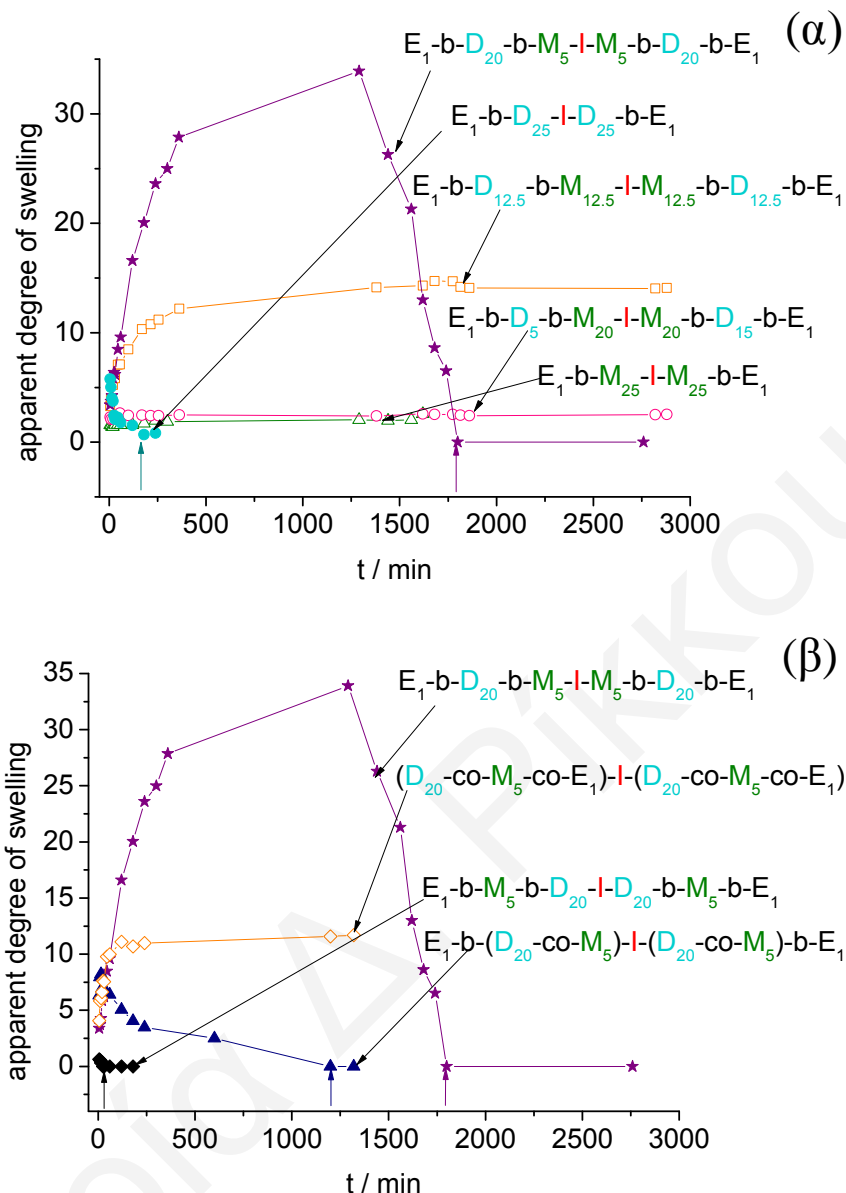
παρατηρήθηκε υδρόλυση (διάλυση) αυτού του πλέγματος, αφού το νερό δεν έχει πρόσβαση στις ομάδες εστερικής ημιακετάλης του εκκινητή που προστατεύονται από τις υδρόφοβες μονάδες του MMA. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του αμφιφιλικού πλέγματος που είναι πλούσιο σε MMA, βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA₅-*b*-MMA₄₀-*b*-DMAEMA₅. Στην περίπτωση αυτή, λόγω της παρουσίας και των δέκα μονάδων DMAEMA, ο βαθμός διόγκωσης στο νερό είναι λίγο μεγαλύτερος ($BD = 3$) από αυτόν του ομοπολυμερούς πλέγματος του MMA, αλλά εξακολουθεί να μην παρατηρείται υδρόλυση του πλέγματος, αφού το κατάλοιπο του εκκινητή βρίσκεται στο κέντρο του υδρόφοβου τμήματος του pMMA. Το επόμενο ΑΑΠΠ που περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό DMAEMA από τα δύο προηγούμενα παρουσιάζει αρχικά μία μικρή αύξηση του βαθμού διόγκωσης στο νερό σε σχέση με το χρόνο, και σταθεροποιείται τελικά στην τιμή 5. Ο μεγαλύτερος βαθμός διόγκωσης στο νερό οφείλεται ακριβώς στην αύξηση του υδρόφιλου χαρακτήρα του πλέγματος με αύξηση του ποσοστού του DMAEMA. Παρά την αύξηση του αριθμού των μονάδων του DMAEMA, δεν παρατηρήθηκε διάλυση του πλέγματος αυτού, επειδή το μήκος του υδρόφοβου τμήματος εξακολουθεί να προστατεύει το κατάλοιπο του εκκινητή από το νερό. Το πιο ενδιαφέρον δείγμα είναι το ΑΑΠΠ βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA₂₀-*b*-MMA₁₀-*b*-DMAEMA₂₀, το οποίο παρουσιάζει ένα μέγιστο στο βαθμό διόγκωσης στο νερό. Το μεγαλύτερο ποσοστό του πλέγματος αυτού σε DMAEMA οδηγεί στη σταδιακή αύξηση του φαινόμενου βαθμού διόγκωσης σε νερό τα πρώτα 60 λεπτά, ενώ στις επόμενες 2 περίπου ώρες παρατηρείται μείωση του φαινόμενου βαθμού διόγκωσης σε νερό που τελικά φτάνει στο μηδέν, αφού πλέον το τμήμα του MMA είναι πολύ μικρό και δεν μπορεί να προστατεύσει τις ομάδες εστερικής ημιακετάλης του εκκινητή, με αποτέλεσμα το πλέγμα να υδρολύεται. Το τελευταίο πλέγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.15α είναι το ομοπολυμερές πλέγμα του DMAEMA. Η μεγάλη διαλυτότητα του pDMAEMA στο νερό είναι ο λόγος που αρχικά παρουσιάζεται ένας υψηλός φαινόμενος βαθμός διόγκωσης στο νερό (σε pH γύρω στο 10), ακολουθούμενος από μία γρήγορη μείωσή του με αποτέλεσμα στη 1 ώρα να φτάσει το μηδέν αφού το πλέγμα διαλύεται πλήρως.

Στο Σχήμα 3.15β παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης σε νερό σε συνάρτηση με το χρόνο των τεσσάρων ΑΑΠΠ που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική τους. Το πλέγμα βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA₂₀-*b*-MMA₁₀-*b*-DMAEMA₂₀ που σχολιάστηκε πιο πάνω παρουσιάζεται ξανά σε αυτό το σχήμα για λόγους σύγκρισης. Από το Σχήμα 3.15β παρατηρήθηκε ότι το ΑΑΠΠ βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές με αντίστροφη αρχιτεκτονική, όπου δηλαδή το υδρόφιλο

τμήμα βρίσκεται στο μέσο, υδρολύεται μέσα σε 10 λεπτά. Αυτό συμβαίνει διότι το κατάλοιπο του εκκινητή πλαισιώνεται πλέον από τις υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA που αφήνουν ελεύθερη την πρόσβαση του νερού στις διασπώμενες ομάδες εστερικής ημιακετάλης. Όσον αφορά το στατιστικό πλέγμα, αρχικά παρατηρήθηκε μία απότομη αύξηση στο φαινόμενο βαθμό διόγκωσης σε νερό που στη συνέχεια μειώθηκε με πολύ γρήγορο ρυθμό φτάνοντας στο μηδέν μέσα σε 40 λεπτά. Τέλος, το τυχαία διασταυρωμένο ΑΑΠΠ, που είναι και το τελευταίο πλέγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.15β, δεν υδρολύθηκε. Ο φαινόμενος βαθμός διόγκωσής του στο νερό αυξήθηκε σταδιακά και σταθεροποιήθηκε γύρω στο 40, λόγω της τυχαίας κατανομής τόσο των δύο μονομερών όσο και του διασταυρωτή, ο οποίος, όπως και το MMA, είναι και αυτός υδρόφοβος προσφέροντας έτσι μία επιπλέον προστασία στις ομάδες εστερικής ημιακετάλης του εκκινητή.

Οι χρόνοι υδρόλυσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων που παρουσιάστηκαν πιο πάνω είναι πολύ μικροί με αποτέλεσμα τα πλέγματα αυτά να θεωρούνται ακατάλληλα για την ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων. Ο κατάλληλος χρόνος αποικοδόμησης ενός πλέγματος, ώστε να μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για την εφαρμογή αυτή, είναι μεγαλύτερος από μία μέρα.

Παρόμοια μελέτη πραγματοποιήθηκε και σε μεθανόλη, όπου παρατηρήθηκε η ίδια ποιοτικά συμπεριφορά για όλα τα πλέγματα. Παρατηρήθηκε, συγκεκριμένα, ότι οι χρόνοι υδρόλυσης των πλεγμάτων είναι μεγαλύτεροι από ό,τι στο νερό, ενώ επίσης και οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης σε μεθανόλη που προσδιορίστηκαν είναι μεγαλύτεροι, επειδή η μεθανόλη είναι οργανικός διαλύτης και επομένως είναι καλύτερος διαλύτης για το PMMA σε σχέση με το νερό. Παρόλ' αυτά, η υδρόλυση στο νερό είναι γρηγορότερη σε σχέση με τη μεθανόλη, υποδεικνύοντας ότι το νερό είναι πιο ισχυρό αντιδραστήριο υδρόλυσης. Αυτό ίσως εν μέρει πηγάζει και από την υψηλότερη γραμμομοριακή συγκέντρωση του νερού. Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε μεθανόλη, οι οποίοι προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά συναρτήσει του χρόνου. Στο Σχήμα 3.16α παρουσιάζονται τα πλέγματα τα οποία διαφέρουν ως προς τη σύσταση, ενώ στο Σχήμα 3.16β παρουσιάζονται τα πλέγματα που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική.



Σχήμα 3.16. Χρονική εξάρτηση των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε μεθανόλη των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής τους. Τα κάθετα τόξα υποδεικνύουν τα σημεία πλήρους διάλυσης (υδρόλυσης) των πλεγμάτων.

3.2.5.4 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ

Μετά τη μελέτη της αυθόρμητης υδρόλυσης των ΑΑΠΠ σε καθαρό νερό και αλκοόλες βαρυμετρικώς, επιδιώξαμε και το χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών που σχηματίζονται από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ. Δυστυχώς, ο χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών ως προς το σχετικό MB με GPC-RI και το απόλυτο MB με GPC-SLS δεν κατέστη δυνατός. Ο λόγος είναι ότι τα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που

παράγονται από την υδρόλυση, πέραν από τις θετικά ιονιζόμενες ομάδες, διαθέτουν και μία ομάδα καρβοξυλικού οξέος στο άκρο κάθε βραχίονά τους, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο υδρόφιλος χαρακτήρας τους και να μη διαλύονται μετά σε THF που αποτελεί και την κινητή φάση στις δύο αυτές χρωματογραφικές μεθόδους. Για το λόγο αυτό αλλάξαμε την κινητή φάση του GPC αντικαθιστώντας το THF με τον πιο πολικό διαλύτη DMF, στον οποίο τα αστεροειδή πολυμερή είναι διαλυτά. Δυστυχώς, όμως, λόγω αλληλεπίδρασης των αστεροειδών πολυμερών με το πληρωτικό υλικό της στήλης, αυτά κατακρατούνται, με αποτέλεσμα να μη λαμβάνεται κορυφή. Δοκιμάστηκε επίσης η προσθήκη του άλατος εξαφθοροφωσφορικού καλίου στο DMF σε διάφορες συγκεντρώσεις ώστε το ανιόν PF_6^- να δράσει ως αντισταθμιστικό ιόν και να μην αλληλεπιδρούν οι αμινομάδες του DMAEMA με τη στήλη, χωρίς όμως αποτέλεσμα. Παρόλα αυτά, όπως αναφέραμε και προηγουμένως, τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των υδρόφοβων πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν χωρίς καμία δυσκολία και με τις δύο αυτές μεθόδους, επιτρέποντας τον προσδιορισμό των απόλυτων μοριακών βαρών και τελικά τον υπολογισμό του αριθμού των βραχιόνων τους. Από τα αποτελέσματα αυτά φάνηκε ότι στην περίπτωση του πλέγματος με ΒΠ ίσο με 50, όπου σαν προϊόν υδρόλυσης λαμβάνεται αστεροειδές πολυμερές με ΒΠ του βραχίονα ίσο με 25, ο αριθμός βραχιόνων που προσδιορίστηκε ήταν ίσος με 18. Αντίστοιχα, ο αριθμός βραχιόνων που υπολογίστηκε στην περίπτωση αμφιφιλικού αστεροειδούς πολυμερούς DMAEMA-MMA με ΒΠ του βραχίονα ίσο με 25, το οποίο συντέθηκε με τον εμπορικά διαθέσιμο μονοσθενή εκκινητή MTS, ήταν ίσος με 20. Βάσει των πιο πάνω εκτιμούμε ότι για όλα τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ τα οποία έχουν συνολικό ΒΠ ίσο με 50, ο αριθμός βραχιόνων τους θα είναι περίπου ίσος με 20.

Τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν επίσης και ως προς τη σύστασή τους με 1H NMR σε δευτεριωμένη μεθανόλη, CD_3OD , και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.11. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.11, οι τιμές που προσδιορίστηκαν με το 1H NMR βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τις θεωρητικές τιμές.

Πίνακα 3.11. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

<i>a/a</i>	Χημική δομή αστεροειδών πολυμερών	M (mol %)
1	D_{25-b-E_1}	0.0
2	$D_{20-b-M_5-b-E_1}$	24
3	$M_5-b-D_{20-b-E_1}$	32
4	$(D_{20-co-M_5})-b-E_1$	24

Τα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίστηκαν επίσης και ως προς της υδροδυναμικές τους διαμέτρους σε νερό (pH ~ 9) με DLS και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12. Στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζονται επίσης και οι μέγιστες θεωρητικές υδροδυναμικές διαμέτροι που υπολογίζονται ως το διπλάσιο του μήκους ενός πλήρους εκτεταμένου βραχίονα. Το τελευταίο υπολογίζεται ως το άθροισμα των συνεισφορών των μονάδων του μονομερούς, του διασταυρωτή και του εκκινητή, όπου μία μονάδα μονομερούς (δύο δεσμοί C-C στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς) συνεισφέρει 0.254 nm [91]. Μία μονάδα εκκινητή συνεισφέρει 0.254 nm, ενώ η μονάδα του διασταυρωτή συνεισφέρει όσο δύο μονάδες μονομερούς. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του αστεροειδούς συμπολυμερούς DMAEMA₂₀-*b*-MMA₅-*b*-EGDMA₁, η μέγιστη θεωρητική υδροδυναμική διάμετρος προκύπτει από το διπλάσιο του αθροίσματος της συνεισφοράς του μονομερούς MMA (5 × 0.254 nm), της συνεισφοράς του μονομερούς DMAEMA (20 × 0.254 nm), της συνεισφοράς του διασταυρωτή (1 × 0.508 nm) και της συνεισφοράς του εκκινητή (1 × 0.254 nm) που ισούται με 14.2 nm.

Πίνακα 3.12. Υδροδυναμικές διαμέτροι των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

α/α	Χημική δομή αστεροειδών πολυμερών	Υδροδυναμικές διαμέτροι	
		Θεωρ.	Πειραμ. DLS
1	D ₂₅ - <i>b</i> -E ₁	14.2	5.1, 183.6
2	D ₂₀ - <i>b</i> -M ₅ - <i>b</i> -E ₁	14.2	10.4
3	M ₅ - <i>b</i> -D ₂₀ - <i>b</i> -E ₁	14.2	5.5, 40.2
4	(D ₂₀ - <i>co</i> -M ₅)- <i>b</i> -E ₁	14.2	8.7

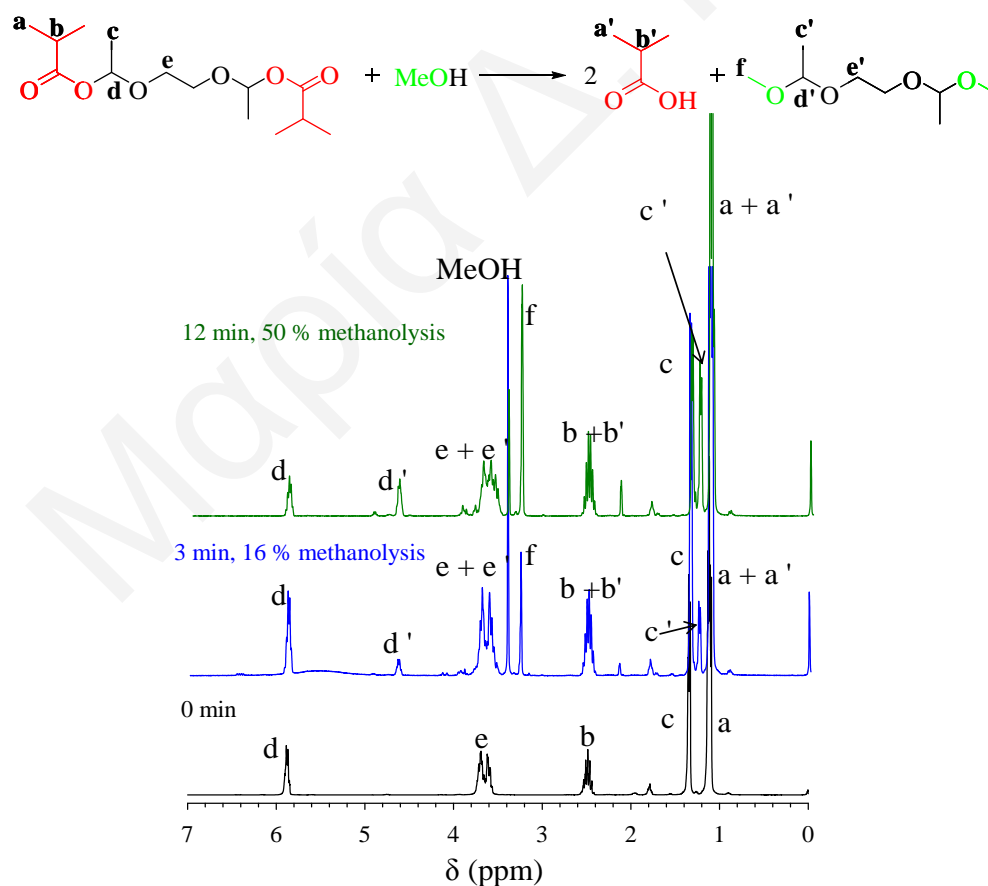
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.12, κάποια από τα αστεροειδή πολυμερή έδωσαν δύο ή και τρία μέγιστα κορυφών των υδροδυναμικών τους διαμέτρων. Τιμές υδροδυναμικών διαμέτρων πολύ μικρότερες από τις μέγιστες θεωρητικές οφείλονται στα προϊόντα υδρόλυσης των αιωρούμενων αλυσίδων των αρχικών πλεγμάτων και βρίσκονται επίσης στο διάλυμα, ενώ μεγαλύτερες τιμές οφείλονται σε συσσωματώματα των αστεροειδών πολυμερών. Το μέγιστο της κορυφής με το μεγαλύτερο εμβαδό για το κάθε δείγμα παρουσιάζεται με έντονη γραφή στον Πίνακα 3.12. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές των υδροδυναμικών διαμέτρων που προσδιορίστηκαν από το DLS ήταν μικρότερες από τις θεωρητικές, αφού στο διάλυμα οι αλυσίδες δεν βρίσκονται πλήρως εκτεταμένες.

3.2.5.5 Κινητική Αλκοόλυσης Πρότυπης Ένωσης με Μικρό Μοριακό Βάρος

Για να κατανοήσουμε καλύτερα την αντίδραση που πραγματοποιείται κατά την υδρόλυση των ΑΑΠΠ σε νερό και αλκοόλες, διεξαγάγαμε μία συστηματική μελέτη αλκοόλυσης ενός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

μορίου-μοντέλου, με μικρό μοριακό βάρος που έχει την ίδια δομή με αυτή του κατάλοιπου του εκκινητή στην πολυμερική αλυσίδα. Αυτό το μόριο είναι το 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθάνιο, ο δι(εστέρας ημιακετάλης) που είναι το πρόδρομο μόριο του δισθενή εκκινητή GTP-AI. Από τα πειράματα αυτά φάνηκε ότι τα προϊόντα της αλκοόλυσης που προκύπτουν είναι το ισοβουτυρικό οξύ και η διακετάλη που σχηματίζεται από την αντικατάσταση του ισοβουτυρικού οξέος με την αλκοόλη. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται κατά τη μεθανόλυση του δι(εστέρα ημιακετάλης), καθώς επίσης και κάποια ενδεικτικά φάσματα $^1\text{H-NMR}$ που λήφθηκαν κατά τη μεθανόλυση του δι(εστέρα ημιακετάλης). Όπως φαίνεται και από τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$, με την πάροδο του χρόνου δύο νέες κορυφές εμφανίζονται στα 4.6 ppm και στα 1.2 ppm, και οφείλονται στην παραγόμενη διακετάλη που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια της μεθανόλυσης. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρονται στην βιβλιογραφία, όπου ο βινυλικός αιθέρας χρησιμοποιήθηκε για την προστασία καρβοξυλικού οξέος στη σύνθεση αντιβιοτικού και η αποπροστασία πραγματοποιήθηκε επίσης πολύ εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου με χρήση μείγματος μεθανόλης/νερού [100].



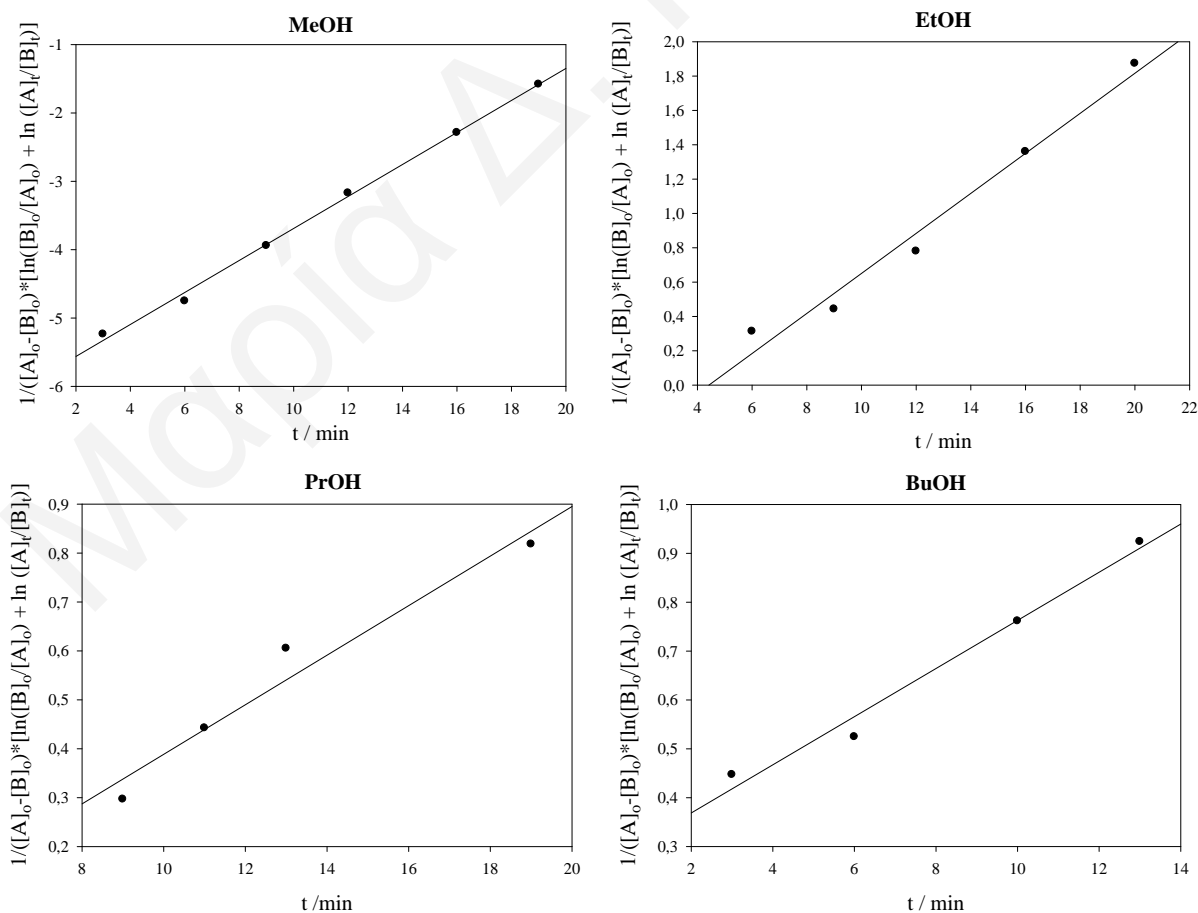
Σχήμα 3.17. Φάσματα $^1\text{H-NMR}$ που λήφθηκαν κατά την κινητική μεθανόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθάνιου σε διαφορετικούς χρόνους, και προτεινόμενη αντίδραση μεθανόλυσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν κινητικές υδρόλυσης του δι(εστέρα ημιακετάλης) σε τέσσερις διαφορετικές αλκοόλες, μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη και 1-βουτανόλη. Τα αποτελέσματα αυτά προσαρμόστηκαν στην εξίσωση κινητικής δεύτερης τάξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18, και προσδιορίστηκαν οι κινητικές υδρόλυσης οι οποίες παρουσιάζονται στο στον Πίνακα 3.13. Από τον πίνακα παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του μεγέθους της αλκοόλης, μειώνεται ο ρυθμός αλκοόλυσης του δι(εστέρα ημιακετάλης) πιθανόν λόγω αύξησης των στερεοχημικών παρεμποδίσεων.

Πίνακας 3.13 : Κινητικές σταθερές δεύτερης τάξης k της αντίδρασης αλκοόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθανίου.

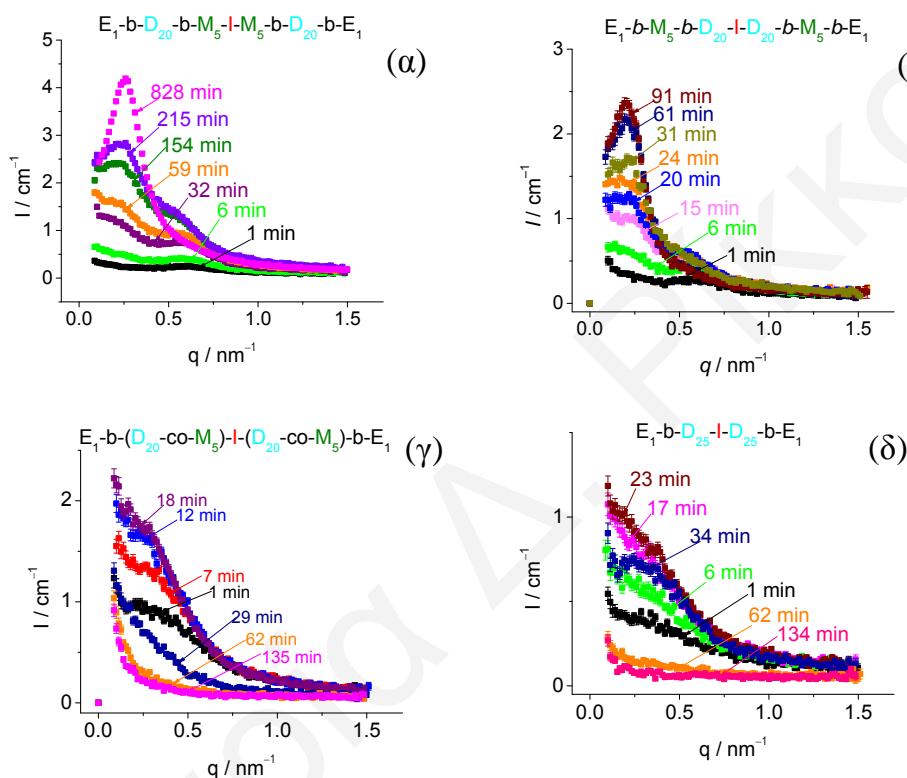
Αλκοόλη	k ($\text{min}^{-1} \text{M}^{-1}$)
Μεθανόλη	0.23 ± 0.02
Αιθανόλη	0.12 ± 0.03
1-Προπανόλη	0.05 ± 0.03
1-Βουτανόλη	0.05 ± 0.02



Σχήμα 3.18. Κινητικές δεύτερης τάξης της αλκοόλυσης του 1,2-δισ[1-(2-μεθυλο-1-προπ-1-υλοϋλοξυλ)αιθοξυ]αιθανίου σε διάφορες αλκοόλες.

3.2.5.6 Παρακολούθηση Κινητικής Υδρόλυσης με τη Μέθοδο SANS

Για να διερευνήσουμε τις δομικές αλλαγές των ΑΑΠΠ κατά τη διάρκεια της διόγκωσης και υδρόλυσής τους, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (small-angle neutron scattering, SANS). Συγκεκριμένα, με τη βοήθεια του SANS πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη υδρόλυσης σε δευτεριωμένο νερό των τεσσάρων πλεγμάτων που υδρολύονται αυθόρμητα σε καθαρό νερό με συγκεντρώσεις ίσες περίπου με 1% (Σχήμα 3.19).



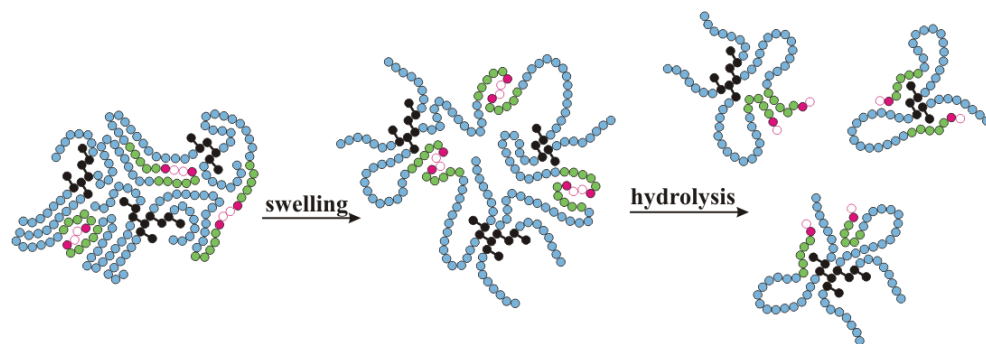
Σχήμα 3.19. Προφίλ SANS σε συνάρτηση με το χρόνο των τεσσάρων υδρολυόμενων πλεγμάτων σε D_2O : (α) $EGDMA_1-b-DMAEMA_{20}-b-MMA_5-I-MMA_5-b-DMAEMA_{20}-b-EGDMA_1$, (β) $EGDMA_1-b-MMA_5-b-DMAEMA_{20}-I-DMAEMA_{20}-b-MMA_5-b-EGDMA_1$, (γ) $EGDMA_1-b-(DMAEMA_{20}-co-MMA_5)-I-(DMAEMA_{20}-co-MMA_5)-b-EGDMA_1$ και (δ) $EGDMA_1-b-DMAEMA_{25}-I-DMAEMA_{25}-b-EGDMA_1$.

Τα πλέγματα αυτά είναι τα δύο ΑΑΠΠ βασισμένα στα τριαδρομερή συμπολυμερή ABA και BAB, το ΑΑΠΠ βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές και το ομοπολυμερικό πλέγμα του DMAEMA. Τα πιο ενδιαφέροντα αποτελέσματα λήφθηκαν για τα δύο πρώτα αμφιφιλικά πλέγματα βασισμένα σε τριαδρομερή συμπολυμερή. Τα δύο αυτά πλέγματα έδωσαν παρόμοια προφίλ στο SANS, όπου εμφανίζονται δύο κορυφές σκέδασης, που η έντασή τους αυξάνεται με το χρόνο και η θέση τους μένει περίπου σταθερή. Η κορυφή που εμφανίζεται στις υψηλότερες τιμές q ($\sim 0.6 \text{ nm}^{-1}$) οφείλεται στο νανοφασικό διαχωρισμό

των πλεγμάτων και αντιστοιχεί στην απόσταση μεταξύ των υδρόφοβων νανοφάσεων μέσα στο πλέγμα (~10 nm). Η κορυφή αυτή εξαφανίζεται σε μετέπειτα στάδια του πειράματος, λόγω της πλήρους υδρόλυσης του πλέγματος. Μία πιο προσεκτική εξέταση της θέσης της κορυφής αποκαλύπτει μία μικρή μετατόπισή της σε μικρότερα q με την πάροδο του χρόνου, που αντιστοιχεί σε αύξηση της απόστασης μεταξύ των υδρόφοβων μικροφάσεων από 10 σε 12 nm, λόγω της διόγκωσης του πλέγματος. Η κορυφή που εμφανίζεται με την πάροδο του χρόνου σε μικρότερες τιμές του q (~0.2 nm⁻¹), και αντιστοιχεί σε απόσταση 30 nm, οφείλεται στα σχηματιζόμενα αστεροειδή πολυμερή κατά την υδρόλυση του πλέγματος. Και στην περίπτωση αυτής της κορυφής, έχουμε μια μικρή μετατόπιση με την πάροδο του χρόνου από τα 35 στα 24 nm, σαν αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερων αστεροειδών πολυμερών στο σταθερό όγκο του διαλύτη. Η κορυφή αυτή παραμένει ακόμα και μετά την πλήρη διάλυση του πλέγματος.

Στις περιπτώσεις των δύο τελευταίων πλεγμάτων, του στατιστικού πλέγματος και του ομοπολυμερικού πλέγματος του DMAEMA, δεν εμφανίστηκαν κορυφές, αλλά μακριές ουρές και ώμοι λόγω της απουσίας μικροφασικού διαχωρισμού των πλεγμάτων. Στην περίπτωση του ΑΑΠΠ βασισμένου στο στατιστικό συμπολυμερές, οι μονάδες του MMA κατανέμονται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αρκετή υδρόφοβη δύναμη για να οδηγήσει σε νανοφασικό διαχωρισμό, ενώ στην περίπτωση του ομοπολυμερούς πλέγματος του DMAEMA δεν υπάρχουν καθόλου υδρόφοβες μονάδες.

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται σχηματικά η διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων αυτών για το ΑΑΠΠ βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές ΑΒΑ. Αρχικά, όταν το ξηρό δείγμα του πλέγματος έρθει σε επαφή με το διαλύτη, αυτό αρχίζει να απορροφά νερό. Ταυτόχρονα, όμως, με την απορρόφηση νερού, τα υδρόφοβα τμήματα του πλέγματος προσπαθούν να απομακρυνθούν από το νερό σχηματίζοντας έτσι υδρόφοβες νανοφάσεις οι οποίες αποτελούν το λόγο εμφάνισης της κορυφής στις υψηλότερες τιμές του q στα προφίλ SANS. Με την υδρόλυση του πλέγματος αρχίζουν να ελευθερώνονται στο διάλυμα αστεροειδή πολυμερή που αποκόπτονται από το πλέγμα. Στα αστεροειδή αυτά, τα υδρόφοβα τμήματα του MMA είναι συσσωματωμένα ούτως ώστε να αποφεύγεται όσο το δυνατό η επαφή τους με το D₂O, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται η κορυφή σε μικρότερα q . Παρόλο που η υδρόλυση του πλέγματος είναι πιο αργή από την διόγκωσή του, οι δύο αυτές διαδικασίες συνυπάρχουν και αυτός είναι και ο λόγος που στα προφίλ SANS έχουμε την ταυτόχρονη εμφάνιση των δύο διαφορετικών κορυφών.



Σχήμα 3.20. Σχηματική αναπαράσταση της διόγκωσης, της αυτοοργάνωσης και της υδρόλυσης των ΑΑΠΠ στο νερό που έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αστεροειδών συμπολυμερών.

3.2.6 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων με τη Μέθοδο GTP

Ένα από τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξαγάγαμε από τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υδρόφοβων και αμφιφιλικών πλεγμάτων με τη μέθοδο GTP, ήταν ότι η ποσότητα του διασταυρωτή παίζει σημαντικό ρόλο στη δομή του πλέγματος, αφού υδρόλυση των πλεγμάτων επιτεύχθηκε μόνο με χρήση γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή ίσης με 2 : 1. Λόγω της παρατήρησης αυτής επεκταθήκαμε στη σύνθεση μη αποικοδομήσιμων ΑΠΠ, ώστε να μελετήσουμε την επίδραση της ποσότητας του διασταυρωτή στις φυσικές ιδιότητες των πλεγμάτων.

Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση ΑΠΠ βασισμένων στο ισομοριακό τριαδρομερές MMA-DMAEMA-MMA με συνολικό βαθμό πολυμερισμού ίσο με 50, όπου μεταβλήθηκε η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή από 1 : 1 μέχρι και 4 : 1. Η μόνη περίπτωση, όπου δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός πλέγματος ήταν η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 1 : 1. Στην περίπτωση αυτή, το διαλυτό πολυμερές ανακτήθηκε με καταβύθιση και μελετήθηκε. Στη συνέχεια, στη γραμμομοριακή αναλογία εκκινητή : διασταυρωτή 1 : 2 που βρέθηκε ως η βέλτιστη αναλογία για τη σύνθεση των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων, πραγματοποιήθηκε σύνθεση αμφιφιλικών πλεγμάτων με σταθερό βαθμό πολυμερισμού και σύσταση της γραμμικής πρόδρομης αλυσίδας, αλλά με διαφορετική αρχιτεκτονική: ABA και BAB τριαδρομερή, τυχαίο συμπολυμερές, καθώς και το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα του τυχαίου συμπολυμερούς.

3.2.6.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις των Γραμμικών Προπομπών των Μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ

Τα γραμμικά πρόδρομα χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τη σύστασή τους με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία ¹H-NMR, αντίστοιχα, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.14.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.14, τα μοριακά βάρη των αμφιφιλικών συμπολυμερών είναι κοντά στα αναμενόμενα και οι πολυδιασπορές τους είναι χαμηλές και, συγκεκριμένα, μικρότερες από 1.2 σε όλες τις περιπτώσεις. Από τα φάσματα ¹H-NMR ήταν εφικτός ο υπολογισμός των βαθμών πολυμερισμού για τα γραμμικά ομοπολυμερή του DMAEMA και βρέθηκαν να είναι λίγο μεγαλύτεροι (35 - 41) από τη θεωρητική τιμή 25. Για την περίπτωση του τυχαίου συμπολυμερούς και του ομοπολυμερούς του MMA δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός του βαθμού πολυμερισμού, αφού η κορυφή του καταλοίπου του εκκινητή επικαλύπτεται από τα μεθόξυ πρωτόνια του MMA. Από το ¹H-NMR επίσης προσδιορίστηκε η σύσταση των γραμμικών συμπολυμερών με τον ίδιο τρόπο που αναφέρθηκε και προηγουμένως (Εξίσωση 3.1) και οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν σε άριστη συμφωνία με την αναμενόμενη η οποία προκύπτει με βάση την τροφοδοσία των δύο μονομερών.

Πίνακας 3.14. Μέσου-αριθμού μοριακά βάρη, κατανομές μοριακών βαρών και συστάσεις των γραμμικών προπομπών των μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ.

α/α	Χημική δομή ^α	Θεωρ. MW	GPC		NMR BPI	% mol MMA	
			M _n	PDI		Θεωρ.	NMR
1	DMA ₂₅	4274	4300	1.13	36	-	-
	MMA _{12.5-b} -DMA _{25-b} -MMA _{12.5}	6777	6940	1.16	-	50.0	50.4
	E _{0.5-b} -MMA _{12.5-b} -DMA _{25-b} -MMA _{12.5-b} -E _{0.5}	-	7290	1.17	-	-	-
2	DMA ₂₅	4274	4450	1.13	35	-	-
	MMA _{12.5-b} -DMA _{25-b} -MMA _{12.5}	6777	6920	1.15	-	50.0	51.5
3	DMA ₂₅	4274	4420	1.13	35	-	-
	MMA _{12.5-b} -DMA _{25-b} -MMA _{12.5}	6777	6940	1.15	-	50.0	50.2
4	DMA ₂₅	4274	4190	1.13	41	-	-
	MMA _{12.5-b} -DMA _{25-b} -MMA _{12.5}	6777	6840	1.15	-	50.0	50.2
5	MMA ₂₅	2847	3330	1.15	-	-	-
	DMA _{12.5-b} -MMA _{25-b} -DMA _{12.5}	6777	7120	1.16	-	50.0	49.1
6	DMA _{25-co} -MMA ₂₅	6777	10400	1.19	-	50.0	51.3
7	DMA _{25-co} -MMA _{25-co} -E ₂	6777	-	-	-	-	-

3.2.6.2 Μη-Ενσωματωθείσα στα Πλέγματα Πολυμερική Μάζα

Τα πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.15. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων ήταν μικρότερο του 25% σε όλες τις περιπτώσεις, και μάλιστα παρατηρήθηκε μείωσή του με την αύξηση του ποσοστού του διασταυρωτή στα πλέγματα. Αντίθετα, όταν η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ήταν σταθερή, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας ήταν σταθερό (23%), ανεξάρτητο της αρχιτεκτονικής. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας με GPC, φαίνεται ότι αυτή αποτελείται από γραμμικά πολυμερή που τερματίστηκαν πρόωρα, με αποτέλεσμα τα μοριακά τους βάρη να είναι μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών. Το πιο χαμηλό ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας λήφθηκε στην περίπτωση του τυχαία διασταυρωμένου πλέγματος. Στην περίπτωση αυτού του πλέγματος, η μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα αποτελείται από καταλύτη και όχι από κάποιο πολυμερές, όπως επιβεβαιώθηκε και από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$.

Πίνακας 3.15. Ποσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικώς, με GPC και $^1\text{H NMR}$.

α/α	Χημική δομή ^α	ποσοστό (w/w %)	GPC		% mol MMA $^1\text{H NMR}$
			M_n	PDI	
1	$E_1-b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-}E_1$	22.4	- ^b	- ^b	49.7
2	$E_{1.5}\text{-}b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-}E_{1.5}$	19	4080	1.30	48
3	$E_2\text{-}b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}b\text{-MMA}_{12.5}\text{-}b\text{-}E_2$	13	4730	1.22	44
4	$E_1\text{-}b\text{-DMAEMA}_{12.5}\text{-}b\text{-MMA}_{25}\text{-}b\text{-}E_1$ $\text{DMAEMA}_{12.5}\text{-}b\text{-}E_1$	23	6000	1.64	57
5	$E_1\text{-}b\text{-DMAEMA}_{25}\text{-}co\text{-MMA}_{25}\text{-}b\text{-}E_1$	22.6	4890	1.47	55
6	$\text{DMAEMA}_{25}\text{-}co\text{-MMA}_{25}\text{-}co\text{-}E_2$	2.5	-	-	-

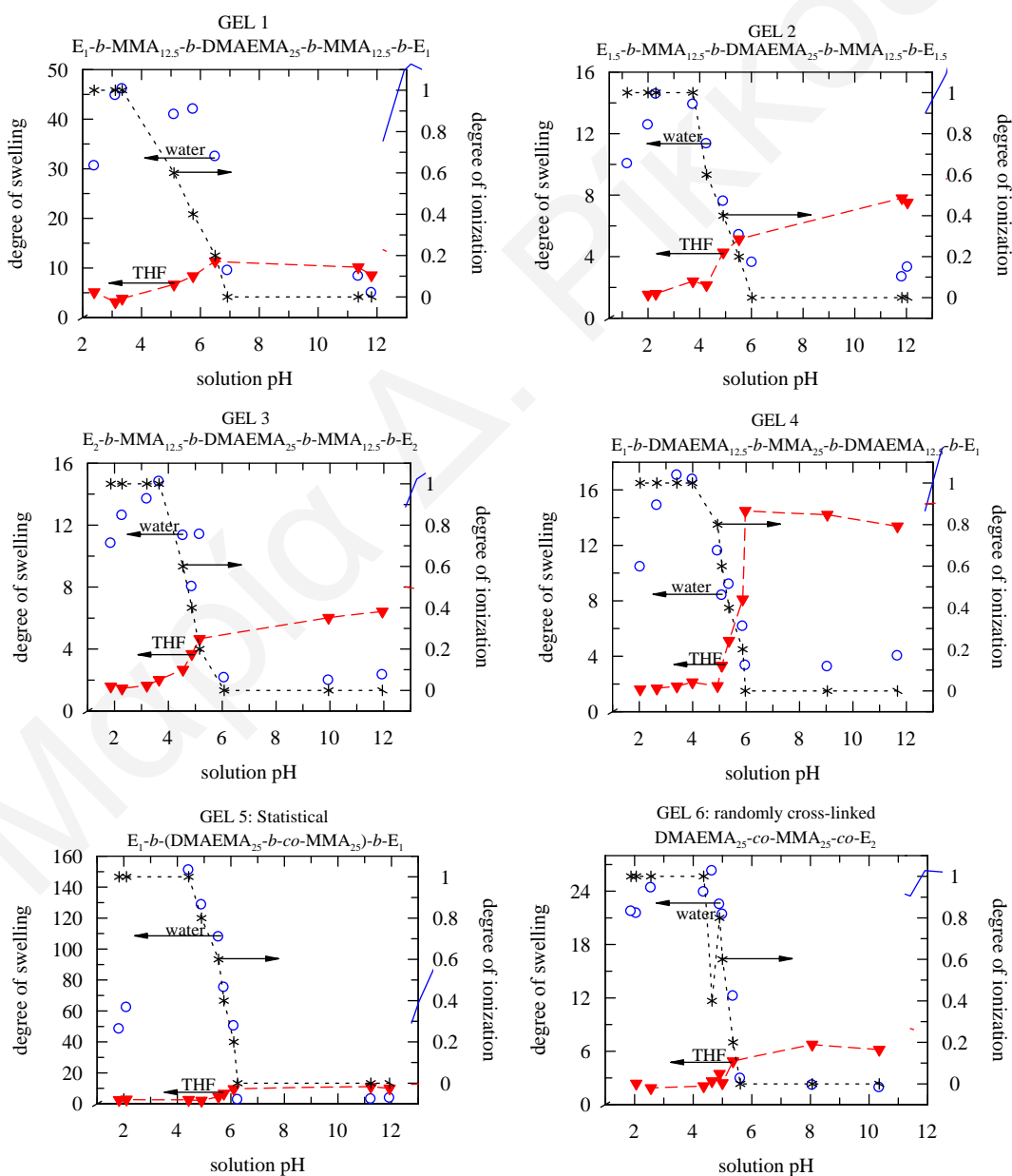
^αΕ είναι επιπλέον συντομογραφία για το EGDMA. ^bΣτην περίπτωση αυτή δεν ήταν εφικτός ο χαρακτηρισμός αφού το δείγμα δεν μπορούσε να διηθηθεί.

3.2.6.3 Βαθμοί Διόγκωσης και Βαθμοί Ιοντισμού

Στο Σχήμα 3.21 παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων από το pH σε νερό και σε THF, καθώς επίσης παρουσιάζονται και οι βαθμοί ιοντισμού των ΑΠΠ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

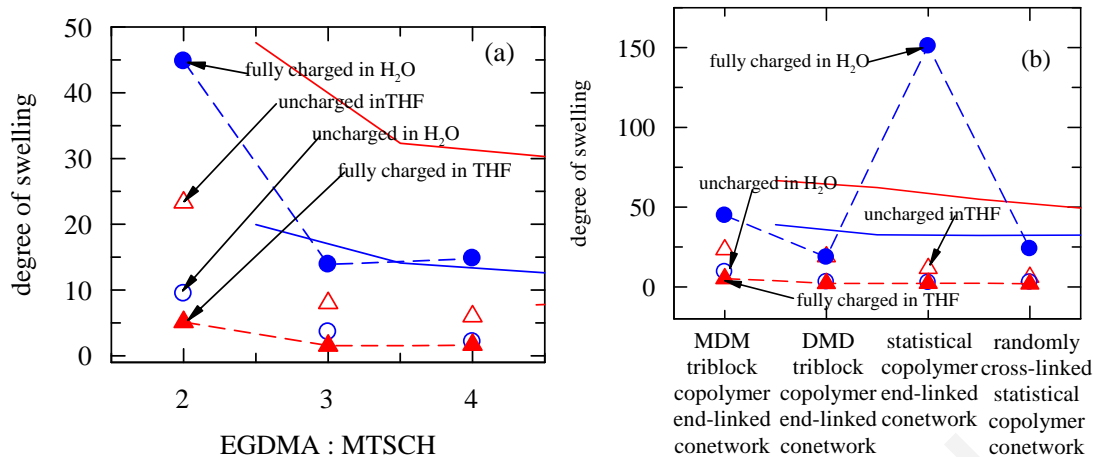
Στο νερό τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε τιμές του pH χαμηλότερες του 6, όπου οι αμινομάδες του DMAEMA άρχισαν να φορτίζονται θετικά. Ο ιοντισμός των μονάδων του DMAEMA έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ωσμωτικής πίεσης του πλέγματος και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των μονάδων του DMAEMA κάτι που ευνοεί τη διόγκωση [100]. Στο νερό επίσης παρατηρείται μείωση του βαθμού διόγκωσης μερικών πλεγμάτων σε πολύ χαμηλά pH, λόγω της υψηλής ιοντικής ισχύος του διαλύματος σε αυτά τα χαμηλά pH [101]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.21, οι καμπύλες του βαθμού διόγκωσης ακολουθούν τις καμπύλες του βαθμού ιοντισμού, γεγονός που υποδεικνύει τη σημαντικότητα του ιοντισμού στη διόγκωση αυτών των πλεγμάτων.



Σχήμα 3.21. Βαθμοί διόγκωσης των μη-αποικοδομήσιμων ΑΠΠ σε νερό και THF συναρτήσει του pH.

Οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF και νερό σε ουδέτερη και πλήρως φορτισμένη κατάσταση εξήχθησαν από το Σχήμα 3.21 και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.22. Στο Σχήμα 3.22α και 3.22β παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης από το ποσοστό του διασταυρωτή (3.22α) και από την αρχιτεκτονική, όταν διατηρείται σταθερή η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή (3.22β).

Και στους δύο διαλύτες, είτε στην ουδέτερη είτε στην πλήρως φορτισμένη κατάσταση, παρατηρήθηκε μείωση του βαθμού διόγκωσης με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή, επειδή έχουμε μεγαλύτερη πυκνότητα διασταύρωσης που περιορίζει τη διόγκωση των πλεγμάτων. Μάλιστα, μεγαλύτερη μείωση του βαθμού διόγκωσης παρατηρήθηκε όταν από τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ίση με 2 : 1 μεταβούμε στη γραμμομοριακή αναλογία 3 : 1. Αντίθετα, η μείωση του βαθμού διόγκωσης που παρατηρήθηκε αλλάζοντας από τη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή από 3 : 1 σε 4 : 1, δεν ήταν τόσο μεγάλη. Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με τα προηγούμενα αποτελέσματά μας αφού, όταν προστεθεί μεγαλύτερη ποσότητα διασταυρωτή από τη βέλτιστη, στο πλέγμα σχηματίζονται επιπλέον διασυνδέσεις μεταξύ των πυρήνων προκαλώντας την απότομη μείωση στο βαθμό διόγκωσης. Οι βαθμοί διόγκωσης για τα πλέγματα στην ουδέτερη κατάσταση ήταν μεγαλύτεροι στο THF παρά στο νερό, επειδή το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης και για τα δύο μονομερή, ενώ το νερό είναι εκλεκτικός διαλύτης για το DMAEMA. Οι πιο ψηλοί βαθμοί διόγκωσης για όλα τα πλέγματα παρατηρήθηκαν στο 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 το αντισταθμιστικό ανιόν χλωρίου. Οι χαμηλότεροι βαθμοί διόγκωσης παρατηρήθηκαν σε THF όταν τα πλέγματα ήταν σε πλήρως φορτισμένη κατάσταση, λόγω της ασυμβατότητας των ιοντισμένων μονάδων του DMAEMA με το THF.



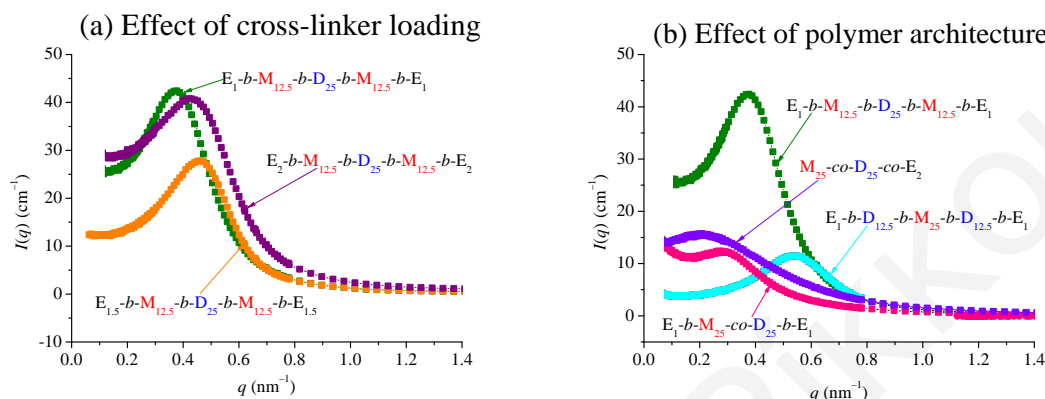
Σχήμα 3.22. Βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό και THF στη φορτισμένη και την ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της ποσότητας του διασταυρωτή. (α) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

Στην περίπτωση όπου διατηρείται σταθερή η γραμμομοριακή αναλογία EGDMA : MTSCH σε 2 : 1, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά στους δύο διαλύτες. Συγκεκριμένα, έχουμε μείωση στους βαθμούς διόγκωσης με την αλλαγή της αρχιτεκτονικής ως εξής: $EGDMA_1-MMA_{12.5}-DMAEMA_{25}-MMA_{12.5}-EGDMA_1 > EGDMA_1-DMAEMA_{12.5}-MMA_{25}-DMAEMA_{12.5}-EGDMA_1 > EGDMA_1-(DMAEMA_{25}-co-MMA_{25})-EGDMA_1 > DMAEMA_{25}-co-MMA_{25}-co-EGDMA_2$. Αυτή η σειρά δεν διατηρείται και σε όξινο νερό, όπου το πλέγμα βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές έχει το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης, λόγω της απουσίας μικροφασικού διαχωρισμού. Αυτό συμβαίνει, γιατί οι φορτισμένες αμινομάδες του DMAEMA κατανομούνται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα με αποτέλεσμα να παρασύρουν και τις υδρόφοβες μονάδες του MMA ούτως ώστε να συνεισφέρουν και αυτές στη διόγκωση.

3.2.6.4 Νανοφασικός Διαχωρισμός των ΑΠΠ

Για τη μελέτη του νανοφασικού διαχωρισμού των ΑΠΠ πραγματοποιήθηκαν πειράματα SANS σε δευτεριωμένο νερό ($C \approx 1\%$, $pH \sim 8,5$) για όλα τα πλέγματα που συντέθηκαν σε αυτή την οικογένεια και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.23. Στο Σχήμα 3.23α παρουσιάζεται η επίδραση του ποσοστού του διασταυρωτή, ενώ στο Σχήμα 3.23β παρουσιάζεται η επίδραση της αρχιτεκτονικής. Στο Σχήμα 3.23α, όλα τα πλέγματα παρουσιάζουν μία κορυφή που αντιστοιχεί στη συσχέτιση μεταξύ των υδρόφοβων νανοφάσεων τους. Στην περίπτωση του ΑΠΠ με τη χαμηλότερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή, λήφθηκε προφίλ ποιοτικά παρόμοιο με αυτά των πλεγμάτων με μεγαλύτερες γραμμομοριακές αναλογίες διασταυρωτή : εκκινητή, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα

ότι στη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή που ήταν και η μικρότερη, δεν σχηματίζεται καλύτερα οργανωμένη δομή του πλέγματος. Με την αύξηση της ποσότητας του διασταυρωτή, παρατηρήθηκε αλλαγή της θέσης της κορυφής σε υψηλότερες τιμές q , άρα σε μικρότερες αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης (Πίνακας 3.16) γεγονός που συμπίπτει και με τη μείωση των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων με αύξηση της ποσότητας του διασταυρωτή.



Σχήμα 3.23. Προφίλ SANS όλων των μη-υδρολυόμενων ΑΙΠΙ σε D₂O (σε pH = 8.5).

Πίνακας 3.16. Αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης και μέγιστη τιμή σκεδαζόμενης ακτινοβολίας όπως προσδιορίστηκαν με SANS για τα ΑΙΠΙ.

α/α	Χημική δομή ^a	q_{\max} (nm ⁻¹)	d (nm)	$B\Delta_{\text{καθαρό νερό}}$
1	$E_1-b-MMA_{12.5}-b-DMAEMA_{25}-b-MMA_{12.5}-b-E_1$	0.378	16.6	9.49 ± 0.02
2	$E_{1.5}-b-MMA_{12.5}-b-DMAEMA_{25}-b-MMA_{12.5}-b-E_{1.5}$	0.463	13.5	3.63 ± 0.01
3	$E_2-b-MMA_{12.5}-b-DMAEMA_{25}-b-MMA_{12.5}-b-E_2$	0.420	14.9	2.15 ± 0.01
4	$E_1-b-DMAEMA_{12.5}-b-MMA_{25}-b-DMAEMA_{12.5}-b-E_1$	0.547	11.5	3.19 ± 0.02
5	$E_1-b-DMAEMA_{25}-co-MMA_{25}-b-E_1$	0.282	22.3	2.73 ± 0.01
6	$DMAEMA_{25}-co-MMA_{25}-co-E_2$	0.207	30.4	2.95 ± 0.01

Στο Σχήμα 3.23β, παρουσιάζονται τα προφίλ SANS των τεσσάρων ισομερικών ΑΙΠΙ με διαφορετική αρχιτεκτονική και ίδια γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή. Στις περιπτώσεις των δύο ΑΙΠΙ βασισμένων στα τριαδρομερή συμπολυμερή MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA (που επαναλαμβάνεται από το Σχήμα 3.23α) και DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA, παρατηρήθηκε και πάλι μία απλή κορυφή όπως και στα προηγούμενα πλέγματα. Η κορυφή που παρουσιάζει το πλέγμα που είναι βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA είναι λιγότερο έντονη από

ό,τι στο πλέγμα με την αντίστροφη αρχιτεκτονική, λόγω των υδρόφοβων μονάδων του πλέγματος που κατανέμονται σε περισσότερα τμήματα. Συγκεκριμένα, στο πλέγμα αυτό το υδρόφοβο τμήμα του MMA βρίσκεται στο κέντρο της πολυμερικής αλυσίδας του τριαδρομερούς συμπολυμερούς και περιβάλλεται από τα δύο υδρόφιλα τμήματα του DMAEMA που στα άκρα τους γειτνιάζουν με τους υδροφοβικούς πυρήνες διασταύρωσης, του EGDMA. Αντίθετα, στο πλέγμα με την αντίστροφη αρχιτεκτονική (MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA) τα υδρόφοβα τμήματα του MMA βρίσκονται δίπλα στους υδρόφοβους πυρήνες διασταύρωσης, αυξάνοντας έτσι την υδροφοβική δύναμη που οδηγεί στο νανοφασικό διαχωρισμό. Όσον αφορά τα άλλα δύο πλέγματα, το τυχαία διασταυρωμένο και το πλέγμα που είναι βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές, τα προφίλ SANS παρουσιάστηκαν μόνο ουρές σε χαμηλότερες τιμές q . Αυτό συμβαίνει επειδή οι υδρόφοβες μονάδες του MMA σε αυτά τα δύο πλέγματα κατανέμονται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα, αποκλείοντας το νανοφασικό διαχωρισμό. Η μικρή κορυφή που παρουσιάζεται στο στατιστικό πλέγμα πιθανό να οφείλεται στην παρουσία των πυρήνων διασταύρωσης, ενώ η εξασθετισμένη κορυφή του τυχαία διασταυρωμένου πλέγματος πιθανόν να οφείλεται σε κάποιες ασθενείς αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Van der Waals) μεταξύ υδροφοβικών κέντρων MMA/EGDMA.

Από αυτά τα πειράματα φάνηκε ότι πιο έντονες κορυφές, άρα καλύτερο νανοφασικό διαχωρισμό, παρουσιάζουν τα ΑΠΠ βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA, ανεξάρτητα από την ποσότητα του διασταυρωτή, ενώ μετά ακολουθεί το ΑΠΠ βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA, το στατιστικό ΑΠΠ και τέλος το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνουμε ότι ο νανοφασικός διαχωρισμός επηρεάζεται περισσότερο από την αρχιτεκτονική παρά από την ποσότητα του διασταυρωτή.

3.2.7 Σύνθεση Μη-αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων και Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων με τη Μέθοδο ATRP

Στη συνέχεια προχωρήσαμε στη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων με τη μέθοδο ATRP. Ένας από τους λόγους για τους οποίους θελήσαμε να εφαρμόσουμε τη μέθοδο αυτή στη σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων είναι η ικανότητα που προσφέρει η μέθοδος αυτή για τη σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Λόγω όμως έλλειψης βιβλιογραφίας στη σύνθεση πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα με τη μέθοδο ATRP, αποφασίσαμε αρχικά να συνθέσουμε μη-αποικοδομήσιμα υδρόφοβα και αμφιφιλικά πλέγματα, ώστε να βελτιστοποιήσουμε τις συνθήκες σύνθεσης. Για τη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

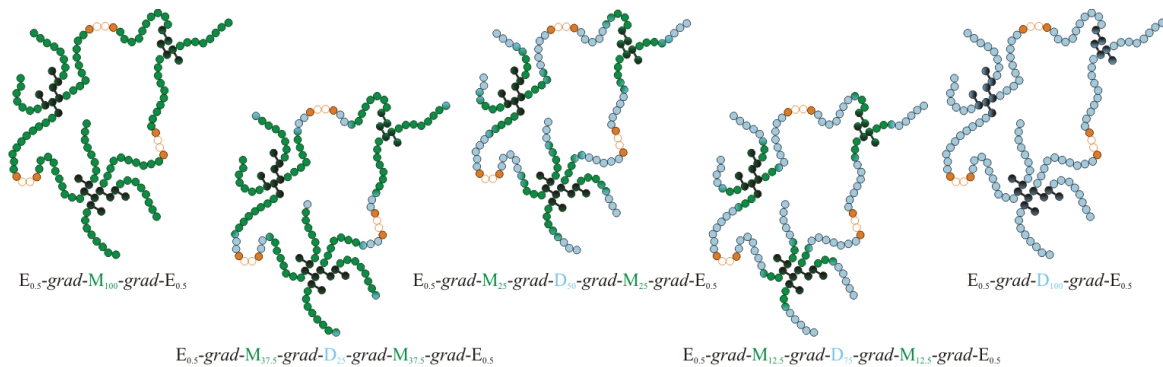
σύνθεση των μη-διασπώμενων πολυμερικών πλεγμάτων, χρησιμοποιήθηκε ο δισθενής εκκινητής δι(2-βρωμο-ισοβουτυρικός) διεστέρας της αιθυλενογλυκόλης (EGDBiB), ο οποίος συντέθηκε με αντίδραση εστεροποίησης της αιθυλενογλυκόλης με 2-βρωμο-ισοβουτυρυλοβρωμίδιο και χρήση βάσης τριαιθυλαμίνης σαν καταλύτη. Μετά την επιτυχή σύνθεση αυτού του μη-αποικοδομήσιμου δισθενή εκκινητή, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση τεσσάρων ομοπολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα του MMA, με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού: 20, 50, 75 και 100. Ένα πέμπτο δείγμα δεν έδωσε πλέγμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το ποσοστό του διασταυρωτή στο MMA₁₅₀-EGDMA₁ ήταν πολύ μικρό για την αλυσίδα με βαθμό πολυμερισμού 150, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να σχηματιστεί πλέγμα. Όσον αφορά τους χρόνους αντίδρασης του μονομερούς για επίτευξη ποσοστού μετατροπής του ίσο με 80%, καθώς επίσης και τους χρόνους που χρειάστηκε το κάθε πλέγμα να πήξει μετά την προσθήκη του διασταυρωτή, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του MMA, αυτοί αυξάνονταν. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.17.

Πίνακας 3.17. Χρόνοι πολυμερισμού μονομερούς πριν την προσθήκη του διασταυρωτή και χρόνοι σχηματισμού πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς το βαθμό πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού.

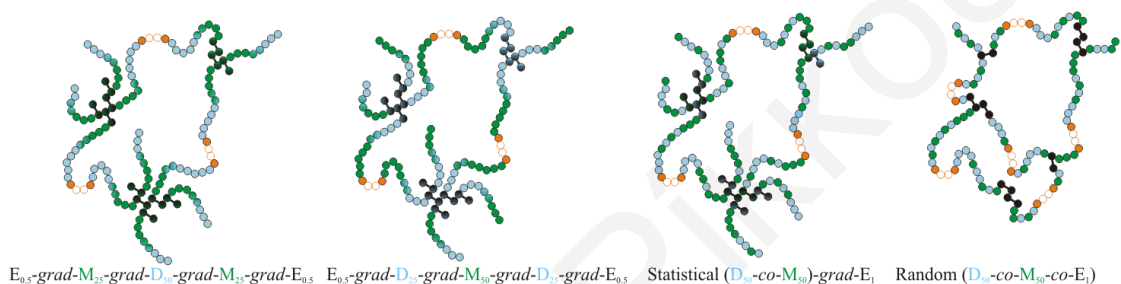
	Δομή πλέγματος	Χρόνος αντίδρασης μονομερούς	Χρόνος σχηματισμού πλέγματος μετά την προσθήκη EGDMA
1	EGDMA _{0,5} -MMA ₂₀ -EGDMA _{0,5}	86 min	48 min
2	EGDMA _{0,5} -MMA ₅₀ -EGDMA _{0,5}	86 min	48 min
3	EGDMA _{0,5} -MMA ₇₅ -EGDMA _{0,5}	180 min	60 min
4	EGDMA _{0,5} -MMA ₁₀₀ -EGDMA _{0,5}	198 min	74 min
5	EGDMA _{0,5} -MMA ₁₅₀ -EGDMA _{0,5}	325 min	-

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι ΑΠΠ, τα οποία χωρίζονται σε δύο οικογένειες. Στη μία, η σύσταση των δύο μονομερών MMA και DMAEMA καθώς και ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού ήταν σταθερά και μεταβαλλόταν μόνο η αρχιτεκτονική των πρόδρομων γραμμικών μορίων, ενώ στη δεύτερη οικογένεια διατηρήθηκε σταθερή η αρχιτεκτονική του γραμμικού ABA τριαδρομερούς συμπολυμερούς και ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού, αλλά μεταβλήθηκε η γραμμομοριακή αναλογία των δύο μονομερών MMA και DMAEMA. Στο Σχήμα 3.24 αναπαρίστανται σχηματικά όλα τα ΑΠΠ που συντέθηκαν σε αυτή τη μελέτη καθώς επίσης και δύο ομοπολυμερή πλέγματα, ένα του MMA και ένα του DMAEMA, που συντέθηκαν για λόγους σύγκρισης.

(α) Πολυμερικά Πλέγματα με Διαφορετική Σύσταση



(β) Αμφιφιλικά Πολυμερικά Πλέγματα με Διαφορετική Αρχιτεκτονική



Σχήμα 3.24. Σχηματική αναπαράσταση των πολυμερικών πλεγμάτων με (α) διαφορετική σύσταση και (β) διαφορετική αρχιτεκτονική. Με πράσινο χρώμα συμβολίζονται οι υδρόφοβες μονάδες MMA, με ανοικτό μπλε οι υδρόφιλες μονάδες DMAEMA, με μαύρο οι μονάδες του διασταυρωτή, και, τέλος, με πορτοκαλί συμβολίζεται ο δισθενής εκκινητής.

Στον Πίνακα 3.18 παρουσιάζεται ο χρόνος πολυμερισμού σε κάθε στάδιο της διαδοχικής προσθήκης. Παρατηρήθηκε ότι, στην περίπτωση που το πρώτο μονομερές ήταν το DMAEMA, ο χρόνος που απαιτείτο για μετατροπή 78 – 92 % ήταν μικρότερος από ότι με όταν το MMA ήταν το πρώτο μονομερές. Επίσης παρατηρήθηκε ότι για πλέγματα με την ίδια αρχιτεκτονική, ο χρόνος σχηματισμού του πλέγματος ήταν περίπου ο ίδιος, 1260 και 1290 λεπτά. Στην περίπτωση όμως που είχαμε το αμφιφιλικό πλέγμα EGDMA_{0.5}-DMAEMA₂₅-MMA₅₀-DMAEMA₂₅-EGDMA_{0.5}, όπου το μονομερές MMA ήταν στη μέση, το πλέγμα που σχηματίστηκε δεν ήταν τόσο συμπαγές όσο τα υπόλοιπα πλέγματα. Αυτό συμβαίνει γιατί ο πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς MMA είναι πιο αργός με αποτέλεσμα να χάνονται ενεργά κέντρα. Για τον ίδιο λόγο, ο πολυμερισμός του δεύτερου μονομερούς είναι πιο αργός, αλλά επίσης και η διασταύρωση δεν ήταν τόσο επιτυχής.

Πίνακας 3.18. Χρόνοι πολυμερισμού του κάθε μονομερούς στα διάφορα στάδια της διαδοχικής σύνθεσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων και χρόνοι σχηματισμού πλεγμάτων που διαφέρουν ως προς τη σύσταση και ως προς την αρχιτεκτονική.

	Αμφιφιλικό Πολυμερές	Χρόνος (min)
1	DMAEMA ₅₀	44
	MMA _{25-grad} -DMAEMA _{50-grad} -MMA ₂₅	179
	E _{0.5-grad} -MMA _{25-grad} -DMAEMA _{50-grad} -MMA _{25-grad} -E _{0.5}	180
2	MMA ₅₀	85
	DMAEMA _{25-grad} -MMA _{50-grad} -DMAEMA ₂₅	280
	E _{0.5-grad} -DMAEMA _{25-grad} -MMA _{50-grad} -DMAEMA _{25-grad} -E _{0.5}	225
3	DMAEMA ₇₅	52
	MMA _{12.5-grad} -DMAEMA _{75-grad} -MMA _{12.5}	120
	E _{0.5-grad} -MMA _{12.5-grad} -DMAEMA _{75-grad} -MMA _{12.5-grad} -E _{0.5}	41
4	DMAEMA ₂₅	16
	MMA _{37.5-grad} -DMAEMA _{25-grad} -MMA _{37.5}	90
	E _{0.5-grad} -MMA _{37.5-grad} -DMAEMA _{25-grad} -MMA _{37.5-grad} -E _{0.5}	150
5	DMAEMA _{50-co} -MMA ₅₀	74
	Statistical (DMAEMA _{50-co} -MMA ₅₀)-E ₁	35
6	Random DMAEMA _{50-co} -MMA _{50-co} -E ₁	30

3.2.7.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών

Όλοι οι γραμμικοί προπομποί των πλεγμάτων που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τις συστάσεις τους με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία ¹H-NMR, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA, τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.19. Τα μοριακά βάρη σε όλες τις περιπτώσεις ήταν μεγαλύτερα από τα αναμενόμενα, λόγω απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων του πολυμερισμού, αλλά οι πολυδιασπορές παρέμεναν χαμηλές. Από τα φάσματα ¹H-NMR ήταν εφικτός και ο υπολογισμός της μετατροπής του μονομερούς πριν την προσθήκη διασταυρωτή. Τα αποτελέσματα του ποσοστού μετατροπής του μονομερούς MMA πριν από την προσθήκη του διασταυρωτή παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.19.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

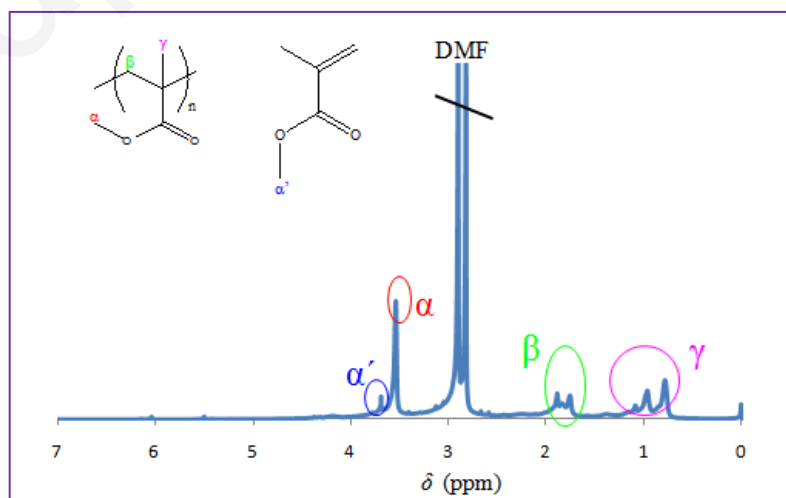
Πίνακας 3.19. Μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των πολυμερικών πλεγμάτων του MMA όπως προσδιορίστηκαν με GPC και μετατροπές του μονομερούς πριν την προσθήκη διασταυρωτή και στο τέλος της αντίδρασης.

Δομή πλέγματος	GPC			Μετατροπή μονομερούς πριν την προσθήκη διασταυρωτή (%)	Μετατροπή μονομερούς στο τέλος της αντίδρασης (%)
	M _n	ΒΠ	M _w /M _n		
1 EGDMA _{0.5} -MMA ₂₀ -EGDMA _{0.5}	4030	37	1.4	88.5	100
2 EGDMA _{0.5} -MMA ₅₀ -EGDMA _{0.5}	7650	73	1.3	84.5	98.5
3 EGDMA _{0.5} -MMA ₇₅ -EGDMA _{0.5}	10300	100	1.3	92.8	97.9
4 EGDMA _{0.5} -MMA ₁₀₀ -EGDMA _{0.5}	12700	123	1.2	82.0	94.1

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.19, η μετατροπή του μονομερούς πριν την προσθήκη του διασταυρωτή κυμαίνεται από 82 - 93 %. Στο τέλος όλων των αντιδράσεων του πολυμερισμού, των τεσσάρων πλεγμάτων που συντέθηκαν με επιτυχία, παρατηρείται ότι η μετατροπή του μονομερούς είναι πολύ υψηλή, αφού κυμαίνεται στα 94 – 100 %.

Στο Σχήμα 3.25 που ακολουθεί, παρουσιάζεται το φάσμα ¹H-NMR για το γραμμικό ομοπολυμερές MMA₂₀, πρόδρομο του πλέγματος EGDMA_{0.5}-MMA₂₀-EGDMA_{0.5}. Ο υπολογισμός της μετατροπής του μονομερούς ήταν εφικτός, αφού τα πρωτόνια των μεθόξυ-ομάδων του μονομερούς (α') εμφανίζονται σε ελαφρά διαφορετική θέση από αυτά του πολυμερούς (α). Για τον υπολογισμό της μετατροπής του MMA χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 3.2.

$$\text{Μετατροπή μονομερούς MMA} = \frac{E_{(3.54\text{ppm})}/3}{E_{(3.69\text{ppm})}/3 + E_{(3.54\text{ppm})}/3} \quad \text{Εξίσωση 3.2}$$



Σχήμα 3.25. Φάσμα ¹H-NMR του MMA₂₀ που χρησιμοποιήθηκε ως προπομπός για τη σύνθεση του ομοπολυμερικού πλέγματος EGDMA_{0.5}-MMA₂₀-EGDMA_{0.5}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Και στην περίπτωση των ΑΠΠ πλεγμάτων λήφθηκαν δείγματα για χαρακτηρισμό των γραμμικών προπομπών με GPC και $^1\text{H-NMR}$ πριν την προσθήκη του δεύτερου μονομερούς και πριν την προσθήκη του EGDMA στο μείγμα του πολυμερισμού. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.20, σε όλα τα πρόδρομα πολυμερή παρατηρήθηκε σχετικά χαμηλή πολυδιασπορά, και συγκεκριμένα, ίση ή μικρότερη του 1.4. Τα μοριακά βάρη σε όλες τις περιπτώσεις ήταν λίγο μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα, λόγω μερικής απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων του πολυμερισμού.

Πίνακας 3.20. Μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών, ποσοστό μετατροπής των μονομερών πριν την προσθήκη διασταυρωτή, καθώς και σύσταση των γραμμικών προπομπών των αμφιφιλικών πλεγμάτων.

Αμφιφιλικό Πολυμερές	Θεωρ. MB	GPC		Μετατροπή (mol %)		% mol MMA		
		M_n	M_w/M_n	MMA	DMAEMA	Θεωρ.	$^1\text{H NMR}$	
1	DMAEMA ₅₀	8000	13700	1.3	-	93	0	0
	MMA ₂₅ -DMAEMA ₅₀ -MMA ₂₅	13000	21100	1.4	78	95	50	46
	E _{0.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA ₅₀ -MMA ₂₅ -E _{0.5}				85	100		
2	MMA ₅₀	5000	8700	1.3	85	-	100	100
	DMAEMA ₂₅ -MMA ₅₀ -DMAEMA ₂₅	13000	18800	1.4	95	74	50	54
	E _{0.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA ₅₀ -DMAEMA ₂₅ -E _{0.5}				100	79		
3	DMAEMA ₇₅	11800	15200	1.3	-	92	0	0
	MMA _{12.5} -DMAEMA ₇₅ -MMA _{12.5}	14300	20400	1.4	89	97	25	23
	E _{0.5} -MMA _{12.5} -DMAEMA ₇₅ -MMA _{12.5} -E _{0.5}				100	100		
4	DMAEMA ₂₅	4000	5540	1.3	-	78	0	0
	MMA _{37.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{37.5}	11500	18000	1.4	83	87	75	77
	E _{0.5} -MMA _{37.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{37.5} -E _{0.5}				98	89		
5	DMAEMA _{50-co} -MMA ₅₀	13000	13610	1.3	78	81	50	46
	Statistical (DMAEMA _{50-co} -MMA ₅₀)-E ₁				93	89		
6	Random DMAEMA _{50-co} -MMA _{50-co} -E ₁	-	-	-	95	77		

Από το χαρακτηρισμό των γραμμικών προπομπών των ΑΠΠ με φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, πέραν από τον υπολογισμό της μετατροπής των μονομερών σε κάθε στάδιο, ήταν εφικτός και ο προσδιορισμός της σύστασης των πρόδρομων τριαδρομερών συμπολυμερών. Στον Πίνακα 3.20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μετατροπής των μονομερών MMA και DMAEMA για κάθε στάδιο της διαδοχικής σύνθεσης των πλεγμάτων, καθώς επίσης παρουσιάζεται και η επί τοις εκατό σύσταση σε MMA όλων των γραμμικών συμπολυμερών. Όπως φαίνεται στον πίνακα, οι συστάσεις που υπολογίστηκαν ήταν πολύ κοντά στις θεωρητικές τιμές. Όσον αφορά τη μετατροπή του πρώτου μονομερούς πριν την προσθήκη του δεύτερου, οι τιμές αυτές κυμάνθηκαν από 78 - 93%, ενώ η μετατροπή του δεύτερου μονομερούς πριν την προσθήκη του EGDMA ήταν 74 - 89%.

3.2.7.2 Χαρακτηρισμός της Μη-Ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας

Στον Πίνακα 3.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA. Από τον πίνακα φαίνεται ότι το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας μάζας αυξανόταν με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του πλέγματος, ενώ για τα πλέγματα EGDMA_{0.5}-MMA₂₀-EGDMA_{0.5} και EGDMA_{0.5}-MMA₅₀-EGDMA_{0.5} ήταν περίπου το ίδιο, ~ 36%. Για την περίπτωση του EGDMA_{0.5}-MMA₁₀₀-EGDMA_{0.5} παρατηρήθηκε πολύ μεγάλο ποσοστό extractables, ίσο με 75%, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που απαιτείται για το σχηματισμό του γραμμικού προπομπού, κάτι που οδηγεί στην απώλεια ενεργών κέντρων. Η μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα των πλεγμάτων αυτών, όπως φάνηκε από το GPC, για τους μικρότερους βαθμούς πολυμερισμού 20 και 50 αποτελείται κυρίως από γραμμικά πολυμερή που τερματίστηκαν πρόωρα, ενώ για τα πλέγματα EGDMA_{0.5}-MMA₇₅-EGDMA_{0.5} και EGDMA_{0.5}-MMA₁₀₀-EGDMA_{0.5} η μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα αποτελείτο από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή. Αυτό προκύπτει από τα μοριακά βάρη της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας στις περιπτώσεις των δύο αυτών πλεγμάτων, που είναι μεγαλύτερα από τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών.

Πίνακας 3.21. Χαρακτηρισμός υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων του MMA ως προς τη μη-ενσωματωθείσα στα πλέγματα πολυμερική μάζα.

Δομή πλέγματος	Extractables		
	%	M _n	ΒΠ
EGDMA _{0.5} -MMA ₂₀ -EGDMA _{0.5}	37	4610	42
EGDMA _{0.5} -MMA ₅₀ -EGDMA _{0.5}	36	9320	73
EGDMA _{0.5} -MMA ₇₅ -EGDMA _{0.5}	41	25	975000
		75	18920
EGDMA _{0.5} -MMA ₁₀₀ -EGDMA _{0.5}	75	16300	159

Τα αμφιφιλικά συμπολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.22. Για τα περισσότερα πλέγματα το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας κυμαινόταν μεταξύ 5 – 26%, ποσοστό πολύ μικρό. Εξαιρέση αποτέλεσε το ΑΠΠ E_{0.5}-grad-M_{12.5}-grad-D₇₅-grad-M_{12.5}-grad-E_{0.5}, το οποίο παρουσίασε ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας ίσο με 57%. Αυτό συμβαίνει, λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που απαιτείται για το σχηματισμό του γραμμικού προπομπού του πλέγματος σε σχέση με τα υπόλοιπα ΑΠΠ, γεγονός που οδηγεί στην απενεργοποίηση περισσότερων αλυσίδων. Στην περίπτωση του ΑΠΠ βασισμένου στο τριαδρομερές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

συμπολυμερές με το MMA σαν κεντρικό τμήμα, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας ήταν μόνο 22% παρόλο που το πλέγμα δεν ήταν και τόσο συμπαγές. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στην απώλεια πολυμερικής μάζας στο διηθητικό χαρτί κατά τη διάρκεια απομόνωσης της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας από το πλέγμα. Τα σχετικά χαμηλά ποσοστά μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας τόσο για τα αμφιφιλικά όσο και για τα υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινήτη (1 : 1) που χρησιμοποιείται στη μέθοδο αυτή είναι ικανοποιητική για τη διασύνδεση των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Στην περίπτωση των ΑΠΠ, όπου το DMAEMA ήταν στη μέση (ABA τριαδρομερές συμπολυμερές), με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού του DMAEMA, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας. Αυτό συμβαίνει διότι αυξάνεται και ο χρόνος πολυμερισμού, κάτι που οδηγεί στην απενεργοποίηση περισσότερων ενεργών κέντρων. Όσον αφορά την επίδραση της αρχιτεκτονικής των ΑΠΠ στο ποσοστό τη μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας, παρατηρήθηκε χαμηλότερο ποσοστό στην περίπτωση των πλεγμάτων με πιο τυχαία αρχιτεκτονική. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του πλέγματος που είναι βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας ήταν ίσο με 18%, ενώ στην περίπτωση του τυχαία διασταυρωμένου πλέγματος του στατιστικού συμπολυμερούς παρατηρήθηκε ακόμα πιο μικρό ποσοστό ίσο με 5%. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας με GPC, φάνηκε ότι αυτή αποτελείται από γραμμικά πολυμερή που τερματίστηκαν πρόωρα, αφού τα μοριακά τους βάρη ήταν μικρότερα από αυτά των γραμμικών προπομπών.

Πίνακας 3.22. Πόσοστό, μοριακά βάρη και συστάσεις της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας που προσδιορίστηκαν βαρυμετρικώς, με GPC και ^1H NMR.

Χημική δομή πλέγματος	Μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα				
	%	% mol MMA		GPC	
		theor.	$^1\text{H-NMR}$	M_n	M_w/M_n
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{100}\text{-grad-E}_{0.5}$	75	100	100	16300	2.39
$E_{0.5}\text{-grad-D}_{100}\text{-grad-E}_{0.5}$	26	0	0.0	9580	1.45
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{25}\text{-grad-D}_{50}\text{-grad-M}_{25}\text{-grad-E}_{0.5}$	26	50	42.4	15000	1.49
$E_{0.5}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-M}_{50}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-E}_{0.5}$	22	50	56.3	17600	1.45
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-D}_{75}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	57	25	23.1	19700	1.72
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{37.5}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-M}_{37.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	21	75	71.1	16000	1.96
$E_{0.5}\text{-grad-(D}_{50}\text{-co-M}_{50})\text{-grad-E}_{0.5}$ (statistical)	18	50	57.3	11900	1.57
$D_{50}\text{-co-M}_{50}\text{-co-E}_1$ (random)	5	50	50.1	8360	1.64

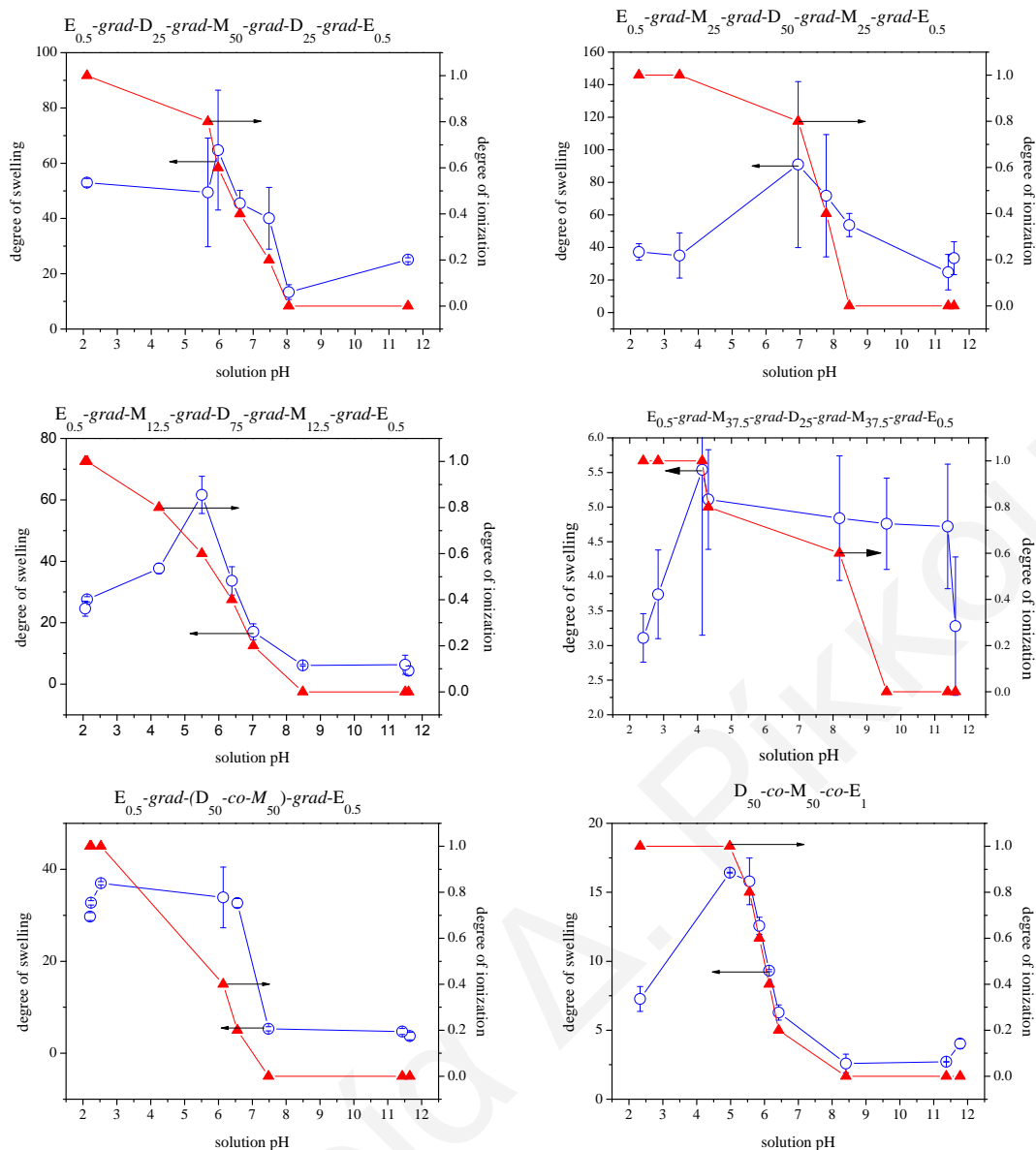
3.2.7.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Πλεγμάτων

Τόσο τα υδρόφοβα όσο και τα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους. Οι βαθμοί διόγκωσης των υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων σε THF παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.23. Από τον πίνακα παρατηρήθηκε ότι οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων αυξάνονται με αύξηση του ΒΠ του γραμμικού προπομπού, κάτι που ήταν αναμενόμενο.

Πίνακας 3.23. Βαθμοί διόγκωσης σε THF των πολυμερικών πλεγμάτων του MMA διασυνδεδεμένων στα άκρα.

	Δομή πλέγματος	Βαθμοί διόγκωσης σε THF
1	EGDMA _{0.5} -MMA ₂₀ -EGDMA _{0.5}	5.4 ± 1.3
2	EGDMA _{0.5} -MMA ₅₀ -EGDMA _{0.5}	10 ± 4
3	EGDMA _{0.5} -MMA ₇₅ -EGDMA _{0.5}	11 ± 4
4	EGDMA _{0.5} -MMA ₁₀₀ -EGDMA _{0.5}	14 ± 3

Στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η εξάρτηση από το pH των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό, καθώς επίσης παρουσιάζονται και οι βαθμοί ιονισμού των ΑΠΠ. Στο νερό τα πλέγματα άρχισαν να διογκώνονται σε τιμές του pH χαμηλότερες του 6, όπου η αμινομάδες του DMAEMA άρχισαν να φορτίζονται θετικά. Τόσο οι φορτισμένες όσο και οι ουδέτερες αμινομάδες είναι συμβατές με το νερό. Όμως με αύξηση του ποσοστού των φορτισμένων αμινομάδων ευνοείται η διόγκωση του πλέγματος, λόγω αυξημένης ηλεκτροστατικής άπωσης που δημιουργείται μεταξύ των φορτισμένων αλυσίδων και της οσμωτικής πίεσης που προκαλείται από το αντισταθμιστικό ανιόν χλωρίου [101]. Στο νερό επίσης παρατηρείται μείωση του βαθμού διόγκωσης μερικών πλεγμάτων σε πολύ χαμηλά pH, λόγω της υψηλής ιοντικής ισχύος του διαλύματος σε αυτά τα χαμηλά pH. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.26, οι καμπύλες του βαθμού διόγκωσης ακολουθούν τις καμπύλες του βαθμού ιονισμού γεγονός που υποδεικνύει τη σημαντικότητα του ιονισμού στη διόγκωση αυτών των πλεγμάτων.



Σχήμα 3.26. Εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης των αμφιφιλικών πλεγμάτων από το pH.

Από τις καμπύλες του Σχήματος 3.26 εξήχθηκαν οι μέγιστοι και ελάχιστοι βαθμοί διόγκωσης σε νερό και υπολογίστηκαν οι τιμές των φαινόμενων pK των μονάδων του DMAEMA για τα ΑΠΠ. Οι τιμές των pK προσδιορίστηκαν γραφικά ως η τιμή του pH όταν ο βαθμός ιονισμού είναι ίσος με 0.5. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.24, οι τιμές του pK κυμάνθηκαν μεταξύ 5.5 και 6.3, ανεξάρτητα από τη σύσταση ή την αρχιτεκτονική των πλεγμάτων. Οι τιμές αυτές είναι μικρότερες σε σχέση με το pK του DMAEMA που είναι ίσο με 8.6. Αυτό οφείλεται σε διάφορους λόγους όπως το φαινόμενο του γραμμικού πολυηλεκτρολύτη και τη μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς του πλέγματος λόγω της παρουσίας των υδρόφοβων μονάδων [102].

Πίνακας 3.24. Φαινόμενα pK των μονάδων του DMAEMA στα αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα.

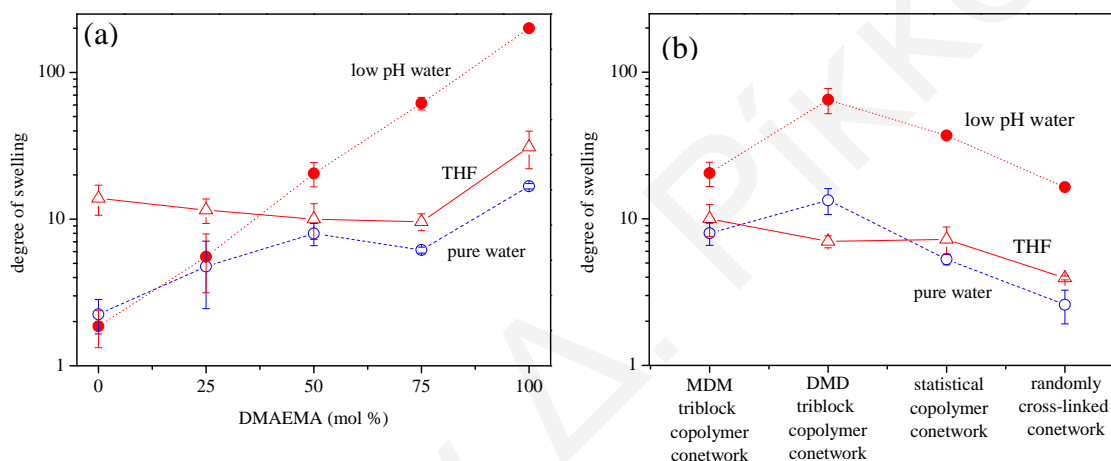
Χημική δομή	Φαινόμενο pK
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{25}\text{-grad-D}_{50}\text{-grad-M}_{25}\text{-grad-E}_{0.5}$	5.8
$E_{0.5}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-M}_{50}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-E}_{0.5}$	6.3
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-D}_{75}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	6.0
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{37.5}\text{-grad-D}_{25}\text{-grad-M}_{37.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	5.8
$E_{0.5}\text{-grad-(D}_{50}\text{-co-M}_{50})\text{-grad-E}_{0.5}$ (statistical)	5.5
$D_{50}\text{-co-M}_{50}\text{-co-E}_1$ (random)	6.2

Οι ελάχιστοι (καθαρό νερό) και οι μέγιστοι (όξινο νερό) βαθμοί διόγκωσης που εξήχθησαν από το Σχήμα 3.26 σχεδιάζονται στο Σχήμα 3.27 μαζί με τους βαθμούς διόγκωσης σε THF. Τα αποτελέσματα επίσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.25. Παρατηρείται ότι οι πιο μεγάλοι βαθμοί διόγκωσης σε όλες τις περιπτώσεις είναι αυτοί στο όξινο νερό. Αυτό συμβαίνει, όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω, γιατί σε χαμηλά pH φορτίζονται οι αμινομάδες του DMAEMA, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων είναι μεγαλύτεροι σε THF παρά σε καθαρό νερό, αφού το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή. Από τον πίνακα αυτό παρατηρήθηκε ότι στα πολυμερικά πλέγματα που διαφέρουν ως προς τη σύσταση, με αύξηση του ποσοστού του DMAEMA μειώνεται ο βαθμός διόγκωσης σε THF και αυξάνεται ο βαθμός διόγκωσης σε όξινο νερό. Στην περίπτωση που τα πλέγματα διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική, παρατηρείται ότι το τυχαία διασταυρωμένο αμφιφιλικό πολυμερικό πλέγμα παρουσιάζει το μικρότερο βαθμό διόγκωσης και στους τρεις διαλύτες. Το πλέγμα που είναι βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές έχει το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης σε όξινο νερό, λόγω της απουσίας μικροφασικού διαχωρισμού. Αυτό συμβαίνει διότι οι φορτισμένες μονάδες του DMAEMA που κατανέμονται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα παρασύρουν και τις υδρόφοβες μονάδες του MMA ούτως ώστε να συνεισφέρουν και αυτές στη διόγκωση. Στην περίπτωση του $EGDMA_{0.5}\text{-DMA}_{25}\text{-MMA}_{50}\text{-DMAEMA}_{25}\text{-EGDMA}_{0.5}$ αμφιφιλικού πλεγματος ο βαθμός διόγκωσης είναι μεγαλύτερος, επειδή το πλέγμα αυτό από τη σύνθεσή του δεν ήταν συμπαγές, όπως τα υπόλοιπα πλέγματα, για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο αυτού του Κεφαλαίου.

Πίνακας 3.25. Βαθμοί διόγκωσης σε THF, νερό και όξινο νερό των αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων.

Δομή πλέγματος	Βαθμοί Διόγκωσης		
	THF	H ₂ O	Όξινο H ₂ O
E _{0.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA ₅₀ -MMA ₂₅ -E _{0.5}	10 ± 3	8.0 ± 1.4	20 ± 4
E _{0.5} -DMA ₂₅ -MMA ₅₀ -DMAEMA ₂₅ -E _{0.5}	7.0 ± 0.7	13 ± 3	65 ± 13
E _{0.5} -MMA _{12.5} -DMAEMA ₇₅ -MMA _{12.5} -E _{0.5}	9.6 ± 1.3	6.2 ± 0.3	62 ± 6
E _{0.5} -MMA _{37.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{37.5} -E _{0.5}	12 ± 2	5 ± 2	6 ± 2
Statistical (DMAEMA _{50-co} -MMA ₅₀)-E ₁	7.2 ± 1.5	5.3 ± 0.5	3.7 ± 0.2
Random DMAEMA _{50-co} -MMA _{50-co} -E ₁	3.95 ± 0.12	2.6 ± 0.7	16.42 ± 0.03

Στο Σχήμα 3.27α και 3.27β παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης από τη σύσταση των δύο μονομερών (3.27α) και από την αρχιτεκτονική των γραμμικών προπομπών όταν η σύσταση διατηρείται σταθερή (3.27β).



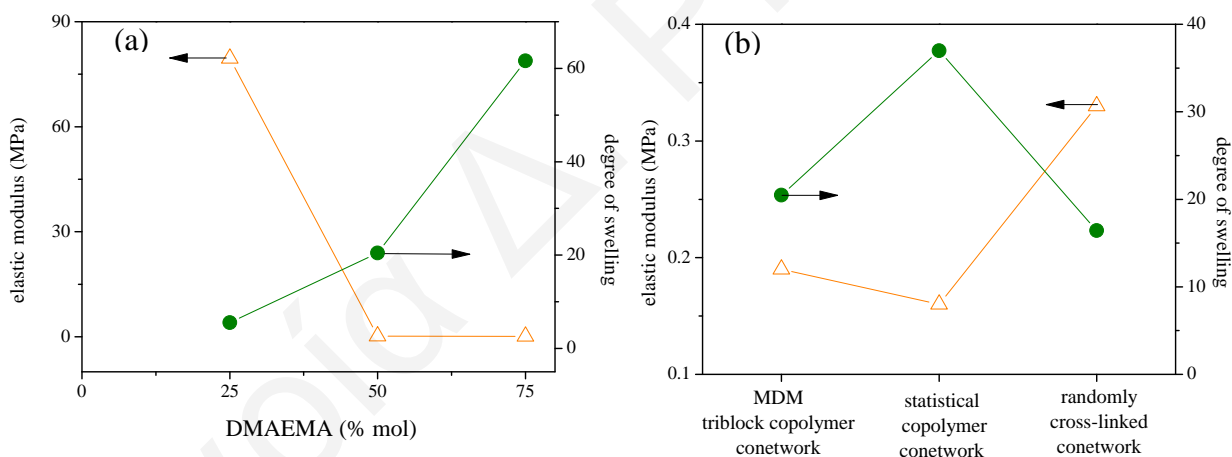
Σχήμα 3.27. ΒΔ των πλεγμάτων σε THF και σε νερό στη φορτισμένη και ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της σύστασης. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

3.2.7.4 Μέτρο Ελαστικότητας σε Συμπίεση των Πλεγμάτων

Μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των διογκωμένων αμφιφιλικών πλεγμάτων σε χαμηλό pH με δυναμική μηχανική ανάλυση. Στο Σχήμα 3.28 παρουσιάζονται οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας των πλεγμάτων σε σχέση με τη σύστασή τους (Σχήμα 3.28 a) και σε σχέση με την αρχιτεκτονική των γραμμικών συμπολυμερών πρόδρομων των πλεγμάτων (Σχήμα 3.28 b). Παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της περιεκτικότητας σε MMA αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτό συμβαίνει για δύο λόγους. Ο πρώτος λόγος έγκειται στο γεγονός ότι το πολυμερές MMA είναι υλικό με μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από το πολυμερές DMAEMA διογκωμένο σε νερό. Έτσι, τα αμφιφιλικά πλέγματα που είναι πιο πλούσια σε MMA έχουν και μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας. Ο δεύτερος λόγος είναι ότι με την αύξηση του ποσοστού του MMA μειώνεται ο βαθμός διόγκωσης των πλεγμάτων σε

όξινο νερό, γεγονός που οδηγεί σε επιπλέον αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι δεν ήταν εφικτός ο μηχανικός χαρακτηρισμός του ομοπολυμερούς πλέγματος EGDMA_{0.5}-DMAEMA₁₀₀-EGDMA_{0.5} που δεν διαθέτει καθόλου μονάδες MMA και παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης σε χαμηλό pH (= 199), αφού ήταν εξαιρετικά χαλαρό υλικό. Ούτε το ομοπολυμερές πλέγμα του MMA με βαθμό πολυμερισμού 100 δεν κατέστη δυνατό να χαρακτηριστεί ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες ακριβώς για τον αντίθετο λόγο: είχε αυξημένη σκληρότητα.

Όσον αφορά τα πλέγματα με διαφορετική αρχιτεκτονική, παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του βαθμού διόγκωσης μειώνεται το μέτρο ελαστικότητας. Μάλιστα, στην περίπτωση του τυχαία διασταυρωμένου πλέγματος παρουσιάστηκε το μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα άλλα ισομερικά ΑΠΠ. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη πυκνότητα διασταύρωσης που παρουσιάζει το πλέγμα αυτό, λόγω της τυχαίας κατανομής του διασταυρωτή.



Σχήμα 3.28. Μέτρο ελαστικότητας των πλεγμάτων διογκωμένων σε όξινο νερό. (a) Επίδραση από τη σύσταση. (b) Επίδραση από την αρχιτεκτονική.

3.2.8 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων Πλεγμάτων Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή ATRP-AI με τη Μέθοδο ATRP

Αφού βρέθηκαν οι κατάλληλες συνθήκες για την επιτυχή σύνθεση με ATRP μη-διασπώμενων πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα, προχωρήσαμε με τη σύνθεση αποικοδομήσιμων υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA με τη χρήση του διδραστικού αποικοδομήσιμου εκκινητή ATRP-AI.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σε αυτή την οικογένεια πολυμερών συντέθηκαν τρία ομοπολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού, 20, 50, και 75. Όπως είδαμε και στην περίπτωση των μη-αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων με τη μέθοδο ATRP, παρόλο που στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται χαμηλότερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή από ό,τι στο GTP, εντούτοις εδώ επιτεύχθηκε η σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού. Ενώ με το GTP ο μεγαλύτερος βαθμός πολυμερισμού για τα αποικοδομήσιμα υδρόφοβα πλέγματα ήταν το 50, στην περίπτωση του ATRP ήταν 75. Συγκρίνοντας, όμως τα αποικοδομήσιμα και τα μη-αποικοδομήσιμα υδρόφοβα πλέγματα του ATRP, βλέπουμε ότι στην περίπτωση του αποικοδομήσιμου εκκινητή ATRP-AI ο πολυμερισμός ήταν πιο ευαίσθητος και είχαμε πιο εύκολα απενεργοποίηση του πολυμερισμού με αποτέλεσμα να μην επιτευχθεί σύνθεση του αποικοδομήσιμου υδρόφοβου πλέγματος με βαθμό πολυμερισμού 100.

Στον Πίνακα 3.26 παρουσιάζονται οι χρόνοι σχηματισμού του γραμμικού προπομπού και του τελικού πλέγματος καθώς επίσης παρουσιάζονται οι μετατροπές των μονομερών και τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων.

Πίνακας 3.26. Χρόνοι πολυμερισμού και μετατροπές των μονομερών και χαρακτηρισμός των γραμμικών προπομπών των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων του MMA που συντέθηκαν με τη μέθοδο ATRP.

Πολυμερή		Μετατροπή (%)		Χρόνος (min)	Θεωρ. MB	GPC			
		MMA	EGDMA			M _p	M _n	ΒΠ	M _w /M _n
1	MMA ₂₀	86		50	2170	9642	7264	68	1.43
	E _{0.5-grad} -M _{20-grad} -E _{0.5}	100	100	133					
2	MMA ₅₀	80		90	4450	8875	6764	63	1.43
	E _{0.5-grad} -M _{50-grad} -E _{0.5}	84	100	140					
3	MMA ₇₅	83		150	6680	13094	10020	96	1.41
	E _{0.5-grad} -M _{75-grad} -E _{0.5}	89	63	150					

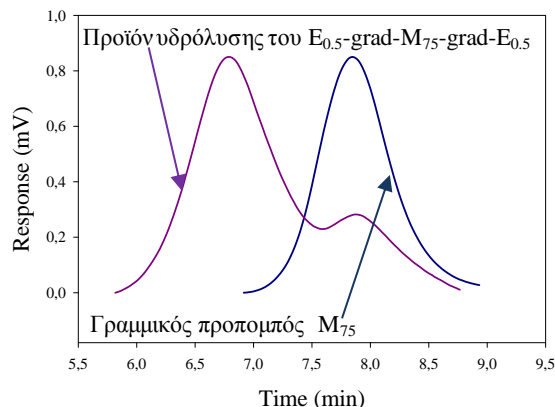
Όπως φαίνεται από τον πίνακα, με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού έχουμε αύξηση στο χρόνο που απαιτείται, ώστε το MMA να φτάσει μετατροπή μεγαλύτερη του 80%. Όσον αφορά τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών, αυτά βρέθηκαν μεγαλύτερα από τα θεωρητικά αναμενόμενα, λόγω μερικής απενεργοποίησης ενεργών κέντρων. Μάλιστα, φαίνεται ότι έχουμε μεγαλύτερη απενεργοποίηση σε μικρότερους βαθμούς πολυμερισμού, αφού στην περίπτωση του πλέγματος με βαθμό πολυμερισμού 20 το μοριακό βάρος του γραμμικού προπομπού είναι περίπου το τριπλάσιο από το θεωρητικά αναμενόμενο.

Τα υδρόφοβα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF. Τα αποτελέσματα αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.27 όπου παρατηρείται ότι με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού έχουμε αύξηση του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας καθώς επίσης και των βαθμών διόγκωσης, όπως ήταν αναμενόμενο. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας με χρωματογραφία GPC παρατηρήθηκε ότι στις περιπτώσεις των πλεγμάτων με βαθμό πολυμερισμού 20 και 50, αυτή αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες που τερματίστηκαν πρόωρα, αφού έχουν μοριακό βάρος μικρότερο από τους γραμμικούς προπομπούς. Στην περίπτωση του πλέγματος με βαθμό πολυμερισμού 75, το μοριακό βάρος της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας είναι μεγαλύτερο από αυτό του γραμμικού προπομπού καθώς επίσης παρουσιάζει πολύ υψηλή πολυδιασπορά και επομένως, σε αυτή την περίπτωση η μη-ενσωματωθείσα πολυμερική μάζα αποτελείται από διακλαδισμένα πολυμερή.

Πίνακα 3.27. Ποσοστό και μοριακά βάρη της μη ενσωματωθείσας στα πλέγματα πολυμερικής μάζας και βαθμοί διόγκωσης των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων του MMA βασισμένων στο δισθενή εκκινητή ATRP-AI.

Πολυμερή		Extractables			Βαθμοί Διόγκωσης σε THF
		%	GPC M_n	M_w/M_n	
1	MMA ₂₀	19	6480	1.4	3.38 ± 0.48
	E _{0.5-grad} -M _{20-grad} -E _{0.5}				
2	MMA ₅₀	46	64800	1.3	10.09 ± 4.32
	E _{0.5-grad} -M _{50-grad} -E _{0.5}		6800	1.4	
3	MMA ₇₅	54	14100	4.1	17.96 ± 3.49
	E _{0.5-grad} -M _{75-grad} -E _{0.5}				

Μετά το χαρακτηρισμό των υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων, προχωρήσαμε στην υδρόλυσή τους με HCl. Το πλέγμα με βαθμό πολυμερισμού 20 ήταν το μόνο που δεν υδρολύθηκε, λόγω της πιο συμπαγούς δομής του. Στην περίπτωση των άλλων δύο πλεγμάτων που υδρολύθηκαν, τα προϊόντα υδρόλυσής τους χαρακτηρίστηκαν με GPC-RI και GPC-SLS, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.28. Τα χρωματογραφήματα GPC-RI των προϊόντων υδρόλυσης και σε αυτή την περίπτωση δεν έδωσαν μόνο μία κορυφή, αλλά έδωσαν δύο κορυφές, όπως και στην περίπτωση της σύνθεσης με GTP. Ένα τέτοιο χρωματογράφημα δίνεται στο Σχήμα 3.29.



Σχήμα 3.29. Χρωματογραφήματα GPC του προϊόντος υδρόλυσης του πλέγματος $E_{0.5}\text{-grad-M}_{75}\text{-grad-E}_{0.5}$ και του γραμμικού προπομπού του πλέγματος.

Οι κορυφές στους μικρότερους χρόνους έκλουσης αντιστοιχούν στα αναμενόμενα αστεροειδή πολυμερή. Οι κορυφές στους μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης, όπως και στα αποικοδομήσιμα υδρόφοβα πλέγματα του GTP, αντιστοιχούν σε γραμμικά πολυμερή που προήλθαν από την υδρόλυση αιωρούμενων αλυσίδων του πλέγματος. Μάλιστα, από τα σχετικά εμβαδά των δύο κορυφών στα χρωματογραφήματα GPC φάνηκε ότι το ποσοστό αιωρούμενων αλυσίδων και στις δύο περιπτώσεις είναι γύρω στο 25%. Έτσι, και στην μέθοδο ATRP ήταν εφικτό να υπολογιστεί το ποσοστό των αιωρούμενων αλυσίδων και από ό,τι φάνηκε μάλιστα η τιμή αυτή είναι μεγαλύτερη από ό,τι στην περίπτωση του GTP. Αυτό ίσως να συμβαίνει ακριβώς επειδή στη μέθοδο ATRP χρησιμοποιείται μικρότερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή από ό,τι στη μέθοδο GTP.

Πίνακας 3.28. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υδρόφοβων πλεγμάτων του MMA βασισμένων στον αποικοδομήσιμο εκκινητή ATRP-AI.

Πολυμερές	Γραμμικοί προπομποί		Προϊόντα Υδρόλυσης			
	M_n (g mol ⁻¹)	M_w/M_n	M_n	M_w/M_n	SLS M_w (g mol ⁻¹)	# of arms
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{50}\text{-grad-E}_{0.5}$	6760	1.43	139000	2.16	274000	79
			7290	1.22	-	-
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{75}\text{-grad-E}_{0.5}$	10000	1.41	69000	1.34	165000	33
			7790	1.15	-	-

Για την εύρεση του αριθμού βραχιόνων στους κόμβους των αστεροειδών πολυμερών χρησιμοποιήθηκε η απόλυτη μέθοδος SLS. Έτσι, με GPC-SLS σε THF προσδιορίστηκαν τα απόλυτα μέσου-βάρους μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών και με διαίρεσή

τους με το 1/2 του μέσου βάρους μοριακά βάρη (M_n) των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων από το GPC υπολογίστηκε ο αριθμός βραχιόνων. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.28, ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών μειώνεται με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη, αφού με αύξηση του μοριακού βάρους του βραχίονα, μειώνεται ο αριθμός βραχιόνων που μπορούν να συνυπάρξουν σε έναν πυρήνα λόγω αύξησης των στερεοχημικών παρεμποδίσεων. Ο αριθμός βραχιόνων που υπολογίστηκε για τα προϊόντα υδρόλυσης των πλεγμάτων αυτών είναι μεγαλύτερος από ότι στην περίπτωση του GTP. Αυτό συμβαίνει διότι στο στάδιο της διασύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων με τη μέθοδο ATRP, πέραν από την ποσότητα του διασταυρωτή, υπάρχει και ένα μικρό ποσοστό μονομερούς που δεν αντέδρασε από το προηγούμενο στάδιο της διαδοχικής προσθήκης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερων πυρήνων που έχουν την ικανότητα να ενσωματώνουν μεγαλύτερο αριθμό αλυσίδων. Από τον Πίνακα 3.28 φαίνεται επίσης ότι τα μοριακά βάρη που προσδιορίστηκαν με SLS είναι μεγαλύτερα από αυτά που προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC. Αυτό συμβαίνει λόγω της πιο συμπαγούς δομής των αστεροειδών πολυμερών σε σχέση με τα γραμμικά pMMA πρότυπα πολυμερή που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του GPC.

3.2.9 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) Βασισμένα στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή ATRP-AI με τη Μέθοδο ATRP

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης, του χαρακτηρισμού και της υδρόλυσης των αποικοδομήσιμων υδρόφοβων πλεγμάτων, προχωρήσαμε και στη σύνθεση ΑΑΠΠ. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο οικογενειών ΑΑΠΠ. Στην πρώτη οικογένεια διατηρήθηκαν σταθερά ο βαθμός πολυμερισμού και η σύσταση του γραμμικού συμπολυμερούς προπομπού του πλέγματος, αλλά μεταβλήθηκε η αρχιτεκτονική του. Στη δεύτερη οικογένεια ΑΑΠΠ διατηρήθηκαν σταθερά ο συνολικός βαθμός πολυμερισμού και η αρχιτεκτονική του γραμμικού συμπολυμερούς, μεταβλήθηκε όμως η σύσταση του γραμμικού πρόδρομου μορίου. Συντέθηκαν συνολικά έξι ΑΑΠΠ, τρία από αυτά ήταν βασισμένα στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA με διαφορετικές συστάσεις των δύο μονομερών, ενώ τα υπόλοιπα τρία ήταν ισομερή πλέγματα με σταθερή σύσταση που διέφεραν μόνο ως προς την αρχιτεκτονική του γραμμικού προπομπού: το ένα ήταν βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-*b*-MMA-*b*-DMAEMA, το δεύτερο ήταν βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές DMAEMA-*co*-MMA και το τελευταίο ήταν το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα (η σύνθεση του επιτεύχθηκε με

τριπολυμερισμό των δύο μονομερών και του διασταυρωτή). Επίσης, ισομερές με αυτά τα τρία πλέγματα ήταν και το πλέγμα βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA-*b*-DMAEMA-*b*-MMA που είχε την ίδια σύσταση με αυτά. Πέραν από τα ΑΑΠΠ, συντέθηκαν επίσης και δύο ομοπολυμερή πλέγματα, ένα του MMA και ένα του DMAEMA, για λόγους σύγκρισης.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, ένας από τους λόγους για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ATRP για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων πλεγμάτων ήταν η δυνατότητα που προσφέρει η μέθοδος αυτή για το σχηματισμό πολυμερών με μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού. Δυστυχώς, όμως, όπως και στην περίπτωση των αποικοδομήσιμων υδρόφοβων πλεγμάτων, η ευαισθησία του διδραστικού εκκινητή ATRP-AI σε συνδυασμό με τους μεγαλύτερους χρόνους που απαιτούνται για το σχηματισμό πολυμερών με μεγαλύτερους βαθμούς πολυμερισμού (που οδηγεί στην απενεργοποίηση περισσότερων ενεργών κέντρων), μας περιόρισαν και σε αυτή τη μέθοδο πολυμερισμού σε συνολικό βαθμό πολυμερισμού των ΑΑΠΠ ίσο με 50. Στον Πίνακα 3.29 παρουσιάζεται ο χρόνος πολυμερισμού σε κάθε στάδιο της διαδοχικής προσθήκης. Παρατηρήθηκε ότι, στην περίπτωση που το πρώτο μονομερές ήταν το DMAEMA, ο χρόνος που απαιτείτο για να φθάσει η μετατροπή σε ποσοστό 89 – 97% ήταν μικρότερος σε σχέση με όταν χρησιμοποιήθηκε πρώτο μονομερές το MMA. Επίσης, παρατηρήθηκε ότι για πλέγματα με την ίδια αρχιτεκτονική, ο χρόνος σχηματισμού του πλέγματος ήταν περίπου ο ίδιος, 1160 και 1154 λεπτά. Στην περίπτωση, όμως, που είχαμε το αμφιφιλικό πλέγμα EGDMA_{0.5}-DMAEMA_{12.5}-MMA₂₅-DMAEMA_{12.5}-EGDMA_{0.5}, όπου το μονομερές MMA ήταν στη μέση, το πλέγμα που σχηματίστηκε δεν ήταν τόσο συμπαγές όσο τα υπόλοιπα πλέγματα. Αυτό συμβαίνει, διότι ο πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς MMA ήταν πιο αργός με αποτέλεσμα να χαθούν περισσότερα ενεργά κέντρα. Για τον ίδιο λόγο, ο πολυμερισμός του δεύτερου μονομερούς ήταν πιο αργός, αλλά επίσης και η διασταύρωση δεν ήταν τόσο επιτυχής.

Πίνακα 3.29. Μετατροπές μονομερών και χρόνοι που απαιτούνται για το σχηματισμό των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

	Δομή Πολυμερών	Μετατροπή (mol %)			Χρόνος (min)
		MMA	DMAEMA	EGDMA	
1	DMAEMA ₂₅	-	97	-	141
	MMA _{12.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{12.5}	78	100	-	214
	E _{0.5} -MMA _{12.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{12.5} -E _{0.5}	85	100	89	1154
2	MMA ₂₅	93	-	-	161
	DMAEMA _{12.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA _{12.5}	100	55	-	125
	E _{0.5} -DMAEMA _{12.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA _{12.5} -E _{0.5}	100	73	57	1507
3	DMAEMA ₄₀		89	-	165
	MMA ₅ -DMAEMA ₄₀ -MMA ₅	70	94	-	172
	E _{0.5} -MMA ₅ -DMAEMA ₄₀ -MMA ₅ -E _{0.5}	85	100	72	1260
4	DMAEMA ₁₀	-	91	-	111
	MMA ₂₀ -DMAEMA ₁₀ -MMA ₂₀	86	100	-	250
	E _{0.5} -MMA ₂₀ -DMAEMA ₁₀ -MMA ₂₀ -E _{0.5}	91	100	85	1160
5	DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅	86	89		115
	Statistical (DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅)-E ₁	94	100	100	1350
6	Random DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅ -co-E ₁	83	100	95	1405

3.2.9.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών

Οι γραμμικοί προπομποί των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τη σύστασή τους με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία ¹H-NMR, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 3.30 παρουσιάζει τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών με τις δύο μεθόδους. Από τον πίνακα φαίνεται ότι τόσο τα μοριακά βάρη όσο και οι συστάσεις των γραμμικών προπομπών ήταν πολύ κοντά στα αναμενόμενα. Οι πολυδιασπορές, όμως, ήταν λίγο μεγάλες. Αυτό συμβαίνει, λόγω μερικής απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων και λόγω των μικρών βαθμών πολυμερισμού που στοχεύσαμε.

Πίνακα 3.30. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

	Δομή Πολυμερών	Θεωρ. MB	GPC γραμμικών προπομπών		% mol MMA	
			M_n	M_w/M_n	Theor.	^1H NMR
1	DMAEMA ₂₅	4260	6040	1.56		
	MMA _{12.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{12.5}	6210	9600	1.63	50	46
	E _{0.5} -MMA _{12.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{12.5} -E _{0.5}	-				
2	MMA ₂₅	2780	4860	1.40		
	DMAEMA _{12.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA _{12.5}	4940	6990	1.47	50	65
	E _{0.5} -DMAEMA _{12.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA _{12.5} -E _{0.5}	-				
3	DMAEMA ₄₀	6050	8000	1.41		
	MMA ₅ -DMAEMA ₄₀ -MMA ₅	6750	9250	1.45	20	25
	E _{0.5} -MMA ₅ -DMAEMA ₄₀ -MMA ₅ -E _{0.5}	-				
4	DMAEMA ₁₀	1880	3740	1.38	-	-
	MMA ₂₀ -DMAEMA ₁₀ -MMA ₂₀	5324	29200	1.31	80	85
	E _{0.5} -MMA ₂₀ -DMAEMA ₁₀ -MMA ₂₀ -E _{0.5}	-	-	-	-	-
5	DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅	6100	10400	1.45	50	44
	Statistical (DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅)-E ₁	-				
6	Random DMAEMA ₂₅ -co-MMA ₂₅ -co-E ₁	-	-	-	-	-

3.2.9.2 Χαρακτηρισμός της Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας

Τα ΑΑΠΠ χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.31. Το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των πλεγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 8 και 60%. Η πιο χαμηλή τιμή, 8%, παρουσιάστηκε από το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα, πράγμα που υποδηλώνει την πιο συμπαγή δομή του πλέγματος αυτού. Την πιο υψηλή τιμή παρουσίασε το πλέγμα βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-MMA-DMAEMA, το οποίο δεν ήταν και τόσο συμπαγές. Αυτό συμβαίνει διότι το MMA χρειάζεται περισσότερο χρόνο πολυμερισμού με αποτέλεσμα να αυξάνεται και ο ολικός χρόνος που χρειάζεται να σχηματιστεί το πλέγμα, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό απενεργοποίησης. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας εξαρτάται άμεσα και από το ποσοστό μετατροπής του διασταυρωτή, αφού το πλέγμα που παρουσίασε τη μικρότερη μετατροπή διασταυρωτή παρουσίασε και το μεγαλύτερο ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας. Συγκρίνοντας τις τιμές του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τη μέθοδο ATRP με αυτές των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με το GTP παρατηρούνται παρόμοιες τιμές, αφού και σε εκείνη την οικογένεια πολυμερών το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας κυμαινόταν μεταξύ 23 και 54% (Πίνακας 3.9, σελ. 92). Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας

με χρωματογραφία GPC, αυτή φάνηκε να αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες που τερματίστηκαν πρόωρα, αφού το μοριακό τους βάρος ήταν μικρότερο από των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη σύσταση της πολυμερικής μάζας αφού βρέθηκε να είναι πλούσια στο πρώτο μονομερές που προστέθηκε.

Πίνακας 3.31. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των διασπώμενων αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Δομή Πολυμερούς	Extractables				
	%	% mol MMA		GPC	
		Θεωρ.	¹ H-NMR	M _n	M _w /M _n
E _{0.5} -MMA _{12.5} -DMAEMA ₂₅ -MMA _{12.5} -E _{0.5}	42	50	42.0	4883	1.8
E _{0.5} -DMAEMA _{12.5} -MMA ₂₅ -DMAEMA _{12.5} -E _{0.5}	60	50	40.1	4310	1.4
E _{0.5} -MMA ₅ -DMAEMA ₄₀ -MMA ₅ -E _{0.5}	40	20	18.0	6206	1.5
E _{0.5} -MMA ₂₀ -DMAEMA ₁₀ -MMA ₂₀ -E _{0.5}	45	80	84.2	11284	2.3
Statistical (DMAEMA _{25-co} -MMA ₂₅)-E ₁	26	50	46.6	4902	1.8
Random DMAEMA _{25-co} -MMA _{25-co} -E ₁	8	50	44.7	2068	1.3

3.2.9.3 Βαθμοί Διόγκωσης των ΑΑΠΠ σε Νερό και THF

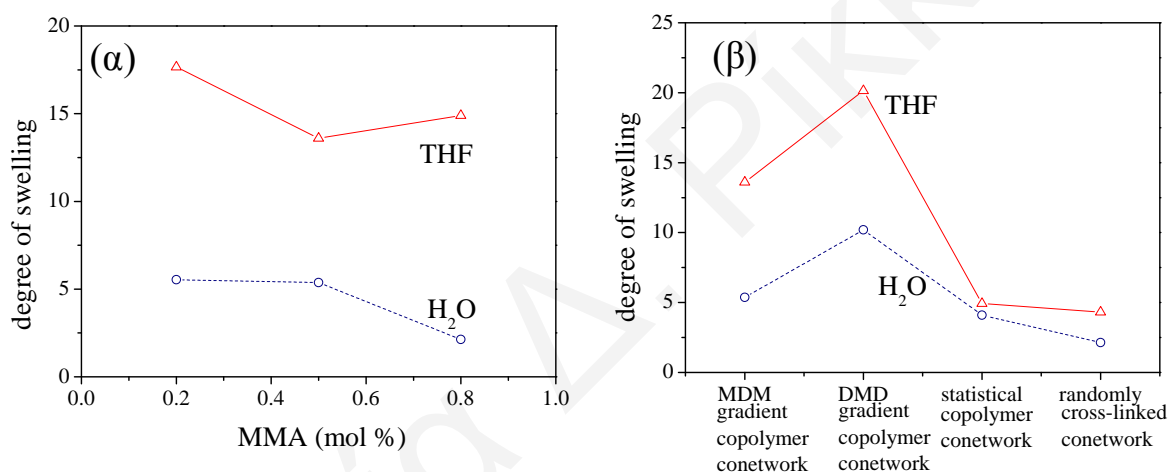
Τα ΑΑΠΠ χαρακτηρίστηκαν επίσης και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και σε νερό, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.32. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων ήταν μεγαλύτεροι σε THF παρά σε νερό (pH = 8.50), αφού το THF είναι μη-εκλεκτικός διαλύτης για τα δύο μονομερή. Από τον πίνακα επίσης παρατηρήθηκε ότι για τα πολυμερικά πλέγματα που διαφέρουν ως προς τη σύσταση, με αύξηση του ποσοστού του DMAEMA, αυξάνεται και ο βαθμός διόγκωσης και στους δύο διαλύτες. Στην περίπτωση που τα πλέγματα διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική, παρατηρείται ότι το ποσοστό μετατροπής του διασταυρωτή επηρεάζει άμεσα το βαθμό διόγκωσης, αλλά και το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας. Συγκεκριμένα, το τυχαία διασταυρωμένο αμφιφιλικό πολυμερικό πλέγμα που παρουσίασε την πιο υψηλή μετατροπή διασταυρωτή επέδειξε πράγματι το πιο χαμηλό ποσοστό extractables και έδωσε και το μικρότερο βαθμό διόγκωσης, ενώ το πλέγμα E_{0.5}-DMAEMA_{12.5}-MMA₂₅-DMAEMA_{12.5}-E_{0.5} με τη μικρότερη μετατροπή διασταυρωτή είχε και το μεγαλύτερο ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας και έδωσε και το μεγαλύτερο βαθμό διόγκωσης. Ο βαθμός διόγκωσης σε THF των περισσότερων πλεγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ 14 και 17, τιμές παρόμοιες με αυτές που παρουσίασαν τα ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP. Αυτό συμβαίνει λόγω των παρόμοιων μοριακών βαρών των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.32. Βαθμοί διόγκωσης σε THF και νερό των διασπόμενων αμφιφιλικών συμπολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με ATRP.

Πολυμερικό πλέγμα	Βαθμοί διόγκωσης σε THF	Βαθμοί διόγκωσης σε νερό
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-D}_{12.5}\text{-AI}_1\text{-D}_{12.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	13.6 ± 1.5	5.37 ± 0.76
$E_{0.5}\text{-grad-D}_{12.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-AI}_1\text{-M}_{12.5}\text{-grad-D}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	20.14 ± 0.82	10.2 ± 1.7
$E_{0.5}\text{-grad-M}_5\text{-grad-D}_{20}\text{-AI}_1\text{-D}_{20}\text{-grad-M}_5\text{-grad-E}_{0.5}$	17.66 ± 0.23	5.53 ± 0.72
$E_{0.5}\text{-grad-M}_{20}\text{-grad-D}_5\text{-AI}_1\text{-D}_5\text{-grad-M}_5\text{-grad-E}_{0.5}$	14.9 ± 1.9	2.14 ± 0.66
$AI_1\text{-(DMA}_{25}\text{-co-MMA}_{25})\text{-b-E}_1$	4.93 ± 0.17	4.1 ± 1.9
$AI_1\text{-(DMA}_{25}\text{-co-MMA}_{25}\text{-co-E}_1)$	4.32 ± 0.13	2.13 ± 0.73

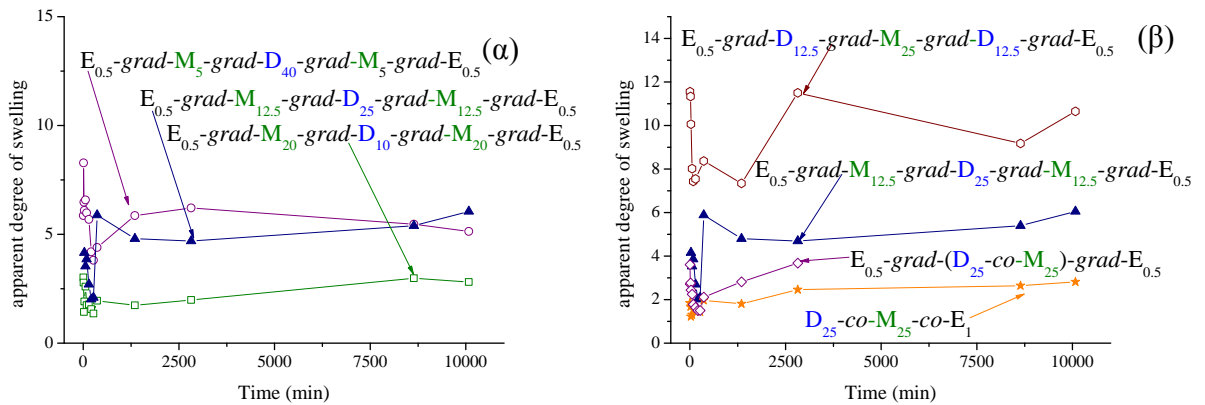
Στο Σχήμα 3.30 παρουσιάζεται η εξάρτηση των βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων από τη σύσταση των συμπολυμερών στα δύο μονομερή (3.30α) και από την αρχιτεκτονική των γραμμικών προπομπών όταν η σύσταση διατηρείται σταθερή (3.30β).



Σχήμα 3.30. βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε THF και σε νερό στην ουδέτερη κατάσταση. (α) Επίδραση της σύστασης. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής.

3.2.9.4 Υδρόλυση των ΑΑΠΠ

Λόγω της αυθόρμητης υδρόλυσης των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP με νερό και αλκοόλες, εξετάσαμε κατά πόσο αυτή ισχύει και για τα πλέγματα του ATRP. Στο Σχήμα 3.31 παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό, οι οποίοι προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά σε σχέση με το χρόνο. Στο Σχήμα 3.31α παρουσιάζονται τα πλέγματα, τα οποία διαφέρουν ως προς τη σύσταση, ενώ στο Σχήμα 3.31β παρουσιάζονται τα πλέγματα που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική.

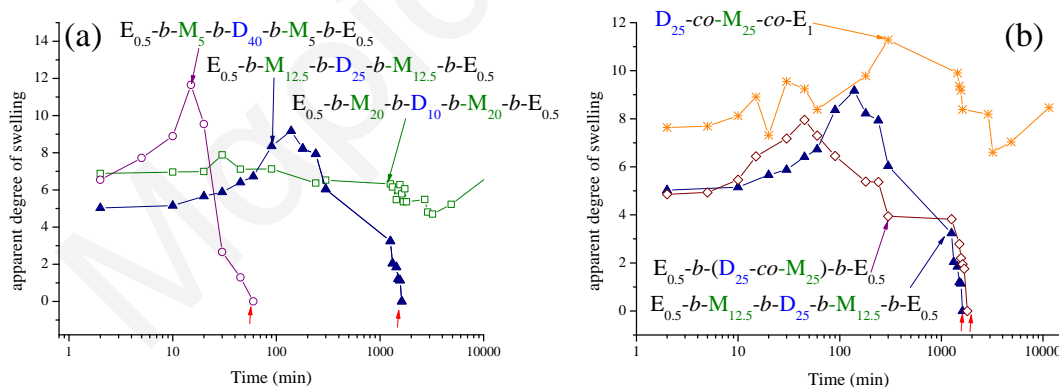


Σχήμα 3.31. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε καθαρό νερό των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων.

Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.31, σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση των πλεγμάτων. Αντίθετα, τα πλέγματα παρουσίασαν σταθερούς βαθμούς διόγκωσης σε σχέση με το χρόνο. Οι τιμές των βαθμών διόγκωσης ήταν σχετικά χαμηλές και φάνηκε να αυξάνονται ανάλογα με την περιεκτικότητα σε DMAEMA (Σχήματος 3.31α) και ανάλογα με τη μετατροπή του διασταυρωτή στην περίπτωση των πλεγμάτων με διαφορετική αρχιτεκτονική (Σχήμα 3.31β). Όσο πιο μεγάλη ήταν η μετατροπή του διασταυρωτή, τόσο πιο μικρός ήταν ο βαθμός διόγκωσης λόγω σχηματισμού πιο συμπαγούς πλέγματος. Ο λόγος που τα πλέγματα αυτά δεν υδρολύθηκαν σε νερό ήταν ο αυξημένος υδρόφοβος χαρακτήρας που παρουσιάζουν ο οποίος προστατεύει το κατάλοιπο του εκκινητή από το νερό, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται υδρόλυση των πλεγμάτων. Στην περίπτωση του αμφιφιλικού πλέγματος $E_{0.5}\text{-grad-M}_5\text{-grad-D}_{20}\text{-AI}_1\text{-D}_{20}\text{-grad-M}_5\text{-grad-E}_{0.5}$, παρά το αυξημένο ποσοστό του DMAEMA, δεν παρατηρήθηκε διάλυση του πλέγματος επειδή στο στάδιο της διασύνδεσης των γραμμικών προπομπών, μέρος των μονομερών συμπολυμερίζεται με το διασταυρωτή με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μεγαλύτεροι πυρήνες διασταύρωσης, οι οποίοι επιβραδύνουν την διάλυση του πλέγματος παρά την υδρόλυση του εκκινητή. Αφού δεν επιτεύχθηκε υδρόλυση των πλεγμάτων αυτών σε καθαρό νερό, αποφασίσαμε να πραγματοποιήσουμε μία συστηματική μελέτη παρακολούθησης των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης των πλεγμάτων σε ισομοριακό μείγμα νερού : THF στην παρουσία HCl. Η παρουσία νερού ήταν απαραίτητη για τη διασφάλιση της διαλυτότητας των ιοντισμένων αμινομάδων του DMAEMA που είναι αδιάλυτες στον οργανικό διαλύτη THF.

Οι γραφικές παραστάσεις της εξάρτησης του φαινόμενου βαθμού διόγκωσης σε σχέση με το χρόνο για τα πέντε συμπαγή πλέγματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.32.

Στην περίπτωση του ΑΑΠΠ με το MMA στο κέντρο δεν ήταν εφικτή η παρακολούθηση της κινητικής υδρόλυσής του, λόγω της μη συμπαγούς δομής του. Στο Σχήμα 3.32α παρουσιάζονται οι συμπεριφορές διόγκωσης των τριών πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA-DMAEMA-MMA με διαφορετικές συστάσεις. Όπως φαίνεται, το πλέγμα που είναι πλούσιο σε DMAEMA παρουσιάζει αρχικά μία απότομη αύξηση στο φαινόμενο βαθμό διόγκωσης και στη συνέχεια υδρολύεται μέσα σε μία ώρα. Το πλέγμα αυτό υδρολύεται πιο γρήγορα από τα άλλα, όπως αναμενόταν, λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε DMAEMA. Στη συνέχεια, ακολουθεί το πλέγμα που είναι βασισμένο στο ισομοριακό τριαδρομερές συμπολυμερές όπου και πάλι παρουσιάζεται ένα μέγιστο στο βαθμό διόγκωσης και παρατηρείται υδρόλυση μετά από 27 ώρες. Η καθυστέρηση στην υδρόλυση αυτού του πλέγματος οφείλεται ακριβώς στην αύξηση του ποσοστού του υδρόφοβου MMA, που προσφέρει επιπλέον προστασία στο κατάλοιπο του εκκινητή. Στην περίπτωση του πλέγματος που είναι βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές που είναι το πιο πλούσιο σε MMA, δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση ακόμα και μετά από 2 εβδομάδες, και ο λόγος είναι ότι σε αυτή τη σύσταση διαλύτη (αναλογία νερού : THF ίση με 50 : 50) οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές. Το πλέγμα αυτό αποτελείται από 80% υδρόφοβες ομάδες οι οποίες προκαλούν τη συρρίκνωση του πλέγματος λόγω της παρουσίας του όξινου νερού στο μείγμα του διαλύτη. Η υδρόλυση του πλέγματος αυτού είναι εφικτή με τη χρήση μείγματος διαλύτη με 80 % περιεκτικότητα σε THF.



Σχήμα 3.32. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε μείγματα νερού : THF 50 : 50 v/v των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων. Τα κάθετα κόκκινα βέλη δείχνουν το σημείο πλήρους υδρόλυσης του πλέγματος.

Στο Σχήμα 3.32β παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης σε συνάρτηση με το χρόνο των τριών ΑΑΠΠ που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική. Το πλέγμα που είναι βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές MMA_{12.5}-DMAEMA₂₅-MMA_{12.5} που

σχολιάστηκε πιο πάνω παρουσιάζεται ξανά σε αυτό το σχήμα για λόγους σύγκρισης. Τα άλλα δύο πλέγματα που παρουσιάζονται είναι το πλέγμα βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές και το τυχαία διασταυρωμένο πολυμερικό πλέγμα του στατιστικού συμπολυμερούς. Από το Σχήμα 3.32β παρατηρήθηκε ότι το ΑΑΠΠ βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές χρειάζεται τρεις επιπλέον ώρες να υδρολυθεί πλήρως σε σχέση με το πλέγμα βασισμένο στο τριαδομερές συμπολυμερές. Αυτό συμβαίνει διότι στο πλέγμα αυτό οι μονάδες DMAEMA και MMA κατανομονται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα. Η παρουσία κάποιων υδρόφοβων μονάδων MMA κοντά στο κατάλοιπο του εκκινητή παρεμποδίζει περισσότερο την πρόσβαση του οξέος στο κατάλοιπο του εκκινητή. Τέλος, το τυχαία διασταυρωμένο ΑΠΠ, που είναι και το τελευταίο πλέγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.32β, δεν υδρολύεται. Ο βαθμός διόγκωσής του ελαττώθηκε και μετά αυξήθηκε σταδιακά και σταθεροποιήθηκε γύρω στο 9. Λόγω της τυχαίας κατανομής τόσο των δύο μονομερών όσο και του διασταυρωτή σε αυτό το πλέγμα υπάρχει επιπλέον προστασία στο κατάλοιπο του εκκινητή από την παρουσία και κάποιων γειτονικών μονάδων του διασταυρωτή που είναι και αυτός υδρόφοβος.

3.2.9.5 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ

Μετά τη μελέτη της υδρόλυσης των ΑΑΠΠ σε μείγμα THF : νερού βαρυμετρικώς, προχωρήσαμε με το χαρακτηρισμό των αστεροειδών πολυμερών που σχηματίζονται από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ. Δυστυχώς, ο χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών ως προς το σχετικό MB με GPC-RI και το απόλυτο MB με GPC-SLS δεν ήταν εφικτός. Ο λόγος είναι ότι τα αμφιφιλικά αστεροειδή συμπολυμερή που παράγονται από την υδρόλυση, πέραν από τις θετικά ιονιζόμενες ομάδες, διαθέτουν και μία ομάδα καρβοξυλικού οξέος στο άκρο κάθε βραχιονά τους, με αποτέλεσμα, να αυξάνεται ο υδρόφιλος χαρακτήρας τους και να μη διαλύονται μετά σε THF που αποτελεί και την κινητή φάση στις δύο αυτές μεθόδους. Για το λόγο αυτό, όπως και στην περίπτωση των αμφιφιλικών αστεροειδών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με GTP, αλλάξαμε την κινητή φάση του GPC αντικαθιστώντας το THF με τον πιο πολικό διαλύτη DMF, στον οποίο τα αστεροειδή πολυμερή είναι διαλυτά. Δυστυχώς, όμως, λόγω αλληλεπίδρασης των αστεροειδών πολυμερών με τη στήλη, αυτά συγκρατούνται με αποτέλεσμα να μη λαμβάνεται κορυφή. Δοκιμάστηκε, επίσης η προσθήκη του άλατος εξαφθοροφωσφορικού καλίου στο DMF σε διάφορες

συγκεντρώσεις, ώστε το ανιόν PF_6^- να δράσει ως αντισταθμιστικό ιόν και να μην αλληλεπιδρούν οι αμινομάδες του DMAEMA με τη στήλη, χωρίς όμως αποτέλεσμα.

Τα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς της υδροδυναμικές τους διαμέτρους σε νερό με DLS σε διάφορους διαλύτες όπως μεθανόλη, νερό και μείγματα THF : νερού. Τα αστεροειδή πολυμερή έδωσαν δύο ή και τρία μέγιστα κορυφών των υδροδυναμικών τους διαμέτρων. Οι τιμές των υδροδυναμικών διαμέτρων ήταν σε όλες τις περιπτώσεις μεγαλύτερες από τις μέγιστες θεωρητικές, λόγω συσσωματώματων των αστεροειδών πολυμερών. Επειδή δεν επιτεύχθηκε ο προσδιορισμός των υδροδυναμικών διαμέτρων, αφού παρατηρήθηκαν μόνο συσσωματώματα, στο διάλυμα προστέθηκε και άλας χλωριούχου νατρίου ούτως ώστε να ελαττωθούν οι ηλεκτροστατικές απώσεις και να μειωθεί η διηλεκτρική σταθερά του πειράματος. Δυστυχώς, όμως, και πάλι από τη δυναμική σκέδαση φωτός παρατηρήθηκαν μόνο συσσωματώματα.

Τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς τη σύστασή τους με φασματοσκοπία ^1H NMR σε δευτεριωμένο νερό, D_2O , και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.33. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτόν οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν αρκετά κοντά στις θεωρητικές τιμές.

Πίνακα 3.33. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ.

<i>a/a</i>	Χημική δομή αστεροειδών πολυμερών	M (mol %)
1	$\text{D}_{25}\text{-grad-E}_{0.5}$	0.0
2	$\text{D}_{20}\text{-grad-M}_{5}\text{-grad-E}_{0.5}$	18
3	$\text{D}_{12.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$	39
4	$(\text{D}_{12.5}\text{-co-M}_{12.5})\text{-grad-E}_{0.5}$	48

Τα πέντε αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ χαρακτηρίστηκαν με σκέδαση νετρονίων. Με προσαρμογή των δεδομένων από τη μέθοδο SANS στο μοντέλο των αστεροειδών πολυμερών (Κεφάλαιο 2), προσδιορίστηκαν τα απόλυτα μοριακά βάρη των αστεροειδών πολυμερών και οι γυροσκοπικές τους ακτίνες. Στις περιπτώσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων $\text{E}_{0.5}\text{-grad-M}_{20}\text{-grad-D}_5\text{-AI}_1\text{-D}_5\text{-grad-M}_5\text{-grad-E}_{0.5}$ και $\text{E}_{0.5}\text{-grad-D}_{12.5}\text{-grad-M}_{12.5}\text{-AI}_1\text{-M}_{12.5}\text{-grad-D}_{12.5}\text{-grad-E}_{0.5}$ δεν ήταν εφικτή η προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο διότι παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλές εντάσεις σκέδασης. Αυτό οφείλεται στο ότι τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών, πριν την ανάλυσή τους, διηθήθηκαν, με αποτέλεσμα τα αστεροειδή να κατακρατηθούν στο φίλτρο, ίσως λόγω του πολύ μεγάλου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

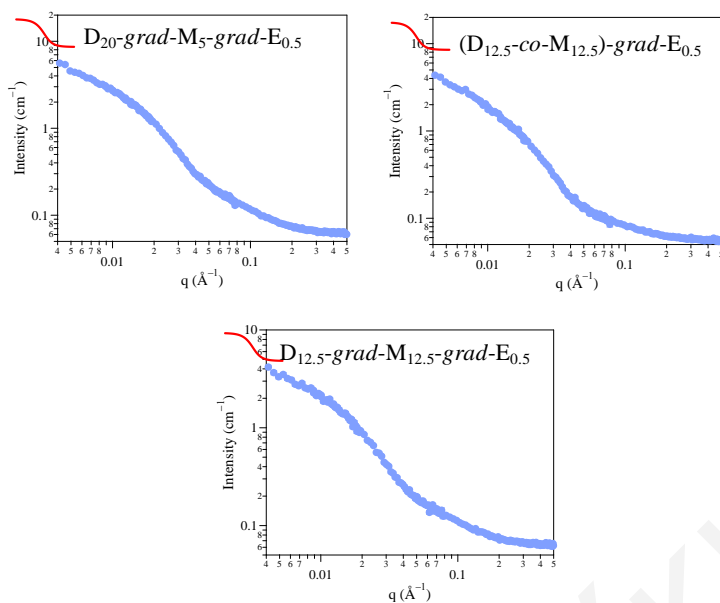
μεγέθους. Στις περιπτώσεις των άλλων τριών αστεροειδών πολυμερών ήταν εφικτός ο υπολογισμός τόσο του απόλυτου μοριακού τους βάρους όσο και των γυροσκοπικών ακτινών τους, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.34. Στον Πίνακα 3.34 παρουσιάζονται επίσης και τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών των αρχικών πλεγμάτων, όπως αυτά προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία GPC καθώς επίσης και οι μέγιστες θεωρητικές ακτίνες. Ακόμα στον πίνακα παρουσιάζεται και ο αριθμός βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών, ο οποίος υπολογίστηκε με διαίρεση των απόλυτων μοριακών βαρών με το 1/2 του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (M_n) των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων από το GPC.

Πίνακας 3.34. Απόλυτα μοριακά βάρη και γυροσκοπικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών που προέκυψαν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ του ATRP όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο SANS.

Αστεροειδές πολυμερές	GPC M_n γραμμικού προπομπού πλέγματος	$R_{\text{θεωρητική}}$ (nm)	Αποτελέσματα SANS		# βραχιόνων
			M_w αστεροειδούς Πολυμερούς	R_g (nm)	
D ₂₀ -grad-M ₅ -grad-E _{0.5}	9250	8.0	78600	7.1	17
(D _{12.5} -co-M _{12.5})-grad-E _{0.5}	10400	10.6	94300	9.1	18
D _{12.5} -grad-M _{12.5} -grad-E _{0.5}	9600	9.6	55300	6.7	11

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.34, οι γυροσκοπικές ακτίνες των αστεροειδών πολυμερών βρέθηκαν ελαφρά μικρότερες από τις μέγιστες θεωρητικές ακτίνες που προέκυψαν θεωρώντας πλήρως εκτεταμένες τις αλυσίδες του πολυμερούς. Συγκεκριμένα, η μέγιστη θεωρητική ακτίνα ισοδυναμεί με το μήκος της αλυσίδας ενός βραχίονα, το οποίο υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το βαθμό πολυμερισμού του βραχίονα (που ισούται με το μισό του γραμμικού προπομπού του πλέγματος) επί τη συνεισφορά μιας μονάδας μονομερούς, όπως εξηγήθηκε και προηγουμένως. Σε αυτή την περίπτωση, ο βαθμός πολυμερισμού του βραχίονα και ο αριθμός των μονάδων μονομερούς και διασταυρωτή δεν λήφθηκαν ως οι θεωρητικές τιμές, αλλά οι πειραματικές τιμές από το GPC που συνυπολογίζουν και την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων. Όσον αφορά τον αριθμό βραχιόνων των αστεροειδών πολυμερών, αυτός βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 11 και 18. Στο Σχήμα 3.33 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα προφίλ σκέδασης νετρονίων των τριών

αστεροειδών συμπολυμερών καθώς και η προσαρμογή σε αυτά του αστεροειδούς μοντέλου Gauss.



Σχήμα 3.33. Προφίλ σκέδασης νετρονίων για τα τρία αστεροειδή συμπολυμερή σε διάλυμα 1% κ.β. σε d_6 -DMSO. Οι συνεχείς κόκκινες γραμμές είναι οι προσαρμογές στα δεδομένα του μοντέλου για τα αστεροειδή πολυμερή.

Η ποιότητα προσαρμογής του μοντέλου Gauss στα δεδομένα αυτά είναι μέτρια. Αυτό καθιστά μάλλον ανακριβείς τις τιμές R_g στον Πίνακα 3.34. Η υψηλή ένταση σε χαμηλά q ίσως υποδεικνύει συσσωμάτωση. Οποσδήποτε απαιτείται περαιτέρω εργασία στο σημείο αυτό με προσαρμογή και άλλων πιθανών μοντέλων.

3.2.10 Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Υδρόφοβων και Αμφιφιλικών Πολυμερικών Πλεγμάτων (ΑΑΠΠ) Βασισμένων στον Αποικοδομήσιμο Εκκινητή RAFT-AI με τη Μέθοδο RAFT

Μετά την ολοκλήρωση της σύνθεσης αποικοδομήσιμων πλεγμάτων με τη μέθοδο ATRP, προχωρήσαμε με τη σύνθεση των αντίστοιχων οικογενειών αποικοδομήσιμων πλεγμάτων με τη μέθοδο RAFT. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τρία αποικοδομήσιμα υδρόφοβα πλέγματα του MMA με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, 100, 150 και 200, καθώς επίσης και επτά ΑΑΠΠ. Τα ΑΑΠΠ χωρίζονται σε δύο οικογένειες πολυμερών. Στην πρώτη οικογένεια, περιλαμβάνονται τέσσερα πλέγματα βασισμένα στο βαθμιδωτό συμπολυμερές DMAEMA-grad-MMA-grad-DMAEMA, με σταθερό συνολικό βαθμό πολυμερισμού ίσο με 200 και διαφορετικές συστάσεις των δύο μονομερών. Στη δεύτερη οικογένεια ΑΑΠΠ, περιλαμβάνονται τρία ισομερικά πλέγματα που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική. Το πλέγμα βασισμένο στο βαθμιδωτό συμπολυμερές MMA-grad-

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

DMAEMA-grad-MMA, το πλέγμα βασισμένο στο στατιστικό συμπολυμερές και το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα του στατιστικού συμπολυμερούς. Στον Πίνακα 3.35 που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι χημικές δομές των πλεγμάτων που συντέθηκαν με αυτή τη μέθοδο καθώς επίσης και οι μετατροπές και οι χρόνοι πολυμερισμού των μονομερών.

Πίνακας 3.35. Χημικές δομές των αποκωδομησίων πλεγμάτων RAFT, μετατροπές μονομερών σε όλα τα στάδια της διαδοχικής προσθήκης και χρόνοι πολυμερισμού των μονομερών.

Χημική δομή πλεγμάτων		μετατροπή (mol %)			χρόνος (h)
		MMA	DMAEMA	EGDMA	
1	M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀	87	-	-	45
	E _{3.5} -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-E _{3.5}	89	-	100	
2	M ₇₅ -AI ₁ -M ₇₅	84	-	-	29
	E _{3.5} -grad-M ₇₅ -AI ₁ -M ₇₅ -grad-E _{3.5}	98	-	100	
3	M ₁₀₀ -AI ₁ -M ₁₀₀	85	-	-	45
	E _{3.5} -grad-M ₁₀₀ -AI ₁ -M ₁₀₀ -grad-E _{3.5}	90	-	85	
4	D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀	-	92	-	49
	M ₂₀ -grad-D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀ -grad-M ₂₀	77	97	-	32
	E _{3.5} -grad-M ₂₀ -grad-D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀ -grad-M ₂₀ -grad-E _{3.5}	85	100	88	88
5	M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀	83	-	-	26
	D ₈₀ -grad-M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀ -grad-D ₈₀	94	79	-	52
	E _{3.5} -grad-D ₈₀ -grad-M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀ -grad-D ₈₀ -grad-E _{3.5}	95	90	90	96
6	M ₅ -AI ₁ -M ₅	76	-	-	26
	D ₉₅ -grad-M ₅ -AI ₁ -M ₅ -grad-D ₉₅	88	74	-	52
	E _{3.5} -grad-D ₉₅ -grad-M ₅ -AI ₁ -M ₅ -grad-D ₉₅ -grad-E _{3.5}	100	92	88	120
7	M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀	81	-	-	32
	D ₅₀ -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-D ₅₀	95	78	-	94
	E _{3.5} -grad-D ₅₀ -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-D ₅₀ -grad-E _{3.5}	97	90	90	120
8	M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀	81	-	-	32
	D ₂₀ -grad-M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀ -grad-D ₂₀	97	90	-	65
	E _{3.5} -grad-D ₂₀ -grad-M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀ -grad-D ₂₀ -grad-E _{3.5}	98	100	97	120
9	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀)	84	85	-	53
	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀)-b-E ₇	91	88	95	67
10	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀ -co-E ₇)	83	100	95	24

Παρόλο που στην περίπτωση του RAFT απαιτούνται οι μεγαλύτεροι χρόνοι για το σχηματισμό πλέγματος, η μέθοδος αυτή επέτρεψε τη σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερο βαθμό πολυμερισμού σε σύγκριση με τις άλλες δύο μεθόδους πολυμερισμού GTP και ATRP. Φυσικά, όπως φαίνεται και από τις χημικές δομές των πλεγμάτων, για να επιτευχθεί η διασύνδεση αλυσίδων με βαθμό πολυμερισμού ίσο με 200 ήταν απαραίτητη η χρήση μεγαλύτερης γραμμομοριακής αναλογίας διασταυρωτή : εκκινητή, η οποία στη μέθοδο αυτή ήταν ίση με 7 : 1. Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.35, ο συνολικός χρόνος που απαιτείται για τη σύνθεση ενός ΑΑΠΠ με τη μέθοδο αυτή είναι περίπου μία εβδομάδα.

3.2.10.1 Μοριακά Βάρη, Κατανομές Μοριακών Βαρών και Συστάσεις Γραμμικών Προπομπών

Οι γραμμικοί προπομποί τόσο των υδρόφοβων όσο και των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τη σύστασή τους με χρωματογραφία GPC και φασματοσκοπία $^1\text{H-NMR}$, αντίστοιχα. Ο Πίνακας 3.36 παρουσιάζει τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών με τις δύο αυτές μεθόδους. Από τον Πίνακα 3.36, φαίνεται ότι τα μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αναμενόμενα, γεγονός που υποδηλώνει τον καλό έλεγχο του πολυμερισμού. Ο καλός έλεγχος του πολυμερισμού επιβεβαιώνεται και από τις κατανομές μοριακών βαρών των πλεγμάτων που σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις είναι χαμηλότερες του 1.2. Όπως και τα μοριακά βάρη, έτσι και οι συστάσεις των γραμμικών προπομπών βρέθηκαν να είναι πολύ κοντά με τις θεωρητικές τιμές. Από τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο RAFT, φαίνεται ότι ο έλεγχος που επιτυγχάνεται στα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι καλύτερος από ό,τι στις δύο άλλες μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή. Στην περίπτωση, όπου σαν πρώτο μονομερές για τη σύνθεση των ΑΑΠΠ χρησιμοποιήθηκε το DMAEMA, η κατανομή μοριακών βαρών ήταν αρκετά ευρεία, λόγω σχετικά μεγάλης απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων, αφού απαιτήθηκε σχετικά μεγαλύτερος χρόνος πολυμερισμού ώστε η μετατροπή να ανέλθει στο 90%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.36. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού των γραμμικών προπομπών των διασπόμενων υδρόφοβων και αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με RAFT.

	Χημικές δομές των πλεγμάτων	MW θεωρ.	GPC γραμμικών προπομπών		% mol MMA	
			M _n	M _w /M _n	Θεωρ.	¹ H NMR
1	M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀	9380	9710	1.15	100	100
	E _{3.5} -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
2	M ₇₅ -AI ₁ -M ₇₅	13300	10500	1.11	100	100
	E _{3.5} -grad-M ₇₅ -AI ₁ -M ₇₅ -grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
3	M ₁₀₀ -AI ₁ -M ₁₀₀	17700	13100	1.11	100	100
	E _{3.5} -grad-M ₁₀₀ -AI ₁ -M ₁₀₀ -grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
4	D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀	23800	10100	1.79	0	0
	M ₂₀ -grad-D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀ -grad-M ₂₀	26900	13400	1.75	20	17
	E _{3.5} -grad-M ₂₀ -grad-D ₈₀ -AI ₁ -D ₈₀ -grad-M ₂₀ - grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
5	M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀	4000	3970	1.16	100	100
	D ₈₀ -grad-M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀ -grad-D ₈₀	24300	18600	1.19	20	21
	E _{3.5} -grad-D ₈₀ -grad-M ₂₀ -AI ₁ -M ₂₀ -grad-D ₈₀ - grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
6	M ₅ -AI ₁ -M ₅	1430	1260	1.24	100	100
	D ₉₅ -grad-M ₅ -AI ₁ -M ₅ -grad-D ₉₅	23700	31400	1.14	5	4
	E _{3.5} -grad-D ₉₅ -grad-M ₅ -AI ₁ -M ₅ -grad-D ₉₅ -grad- E _{3.5}	-	-	-	-	-
7	M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀	8780	6400	1.14	100	100
	D ₅₀ -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-D ₅₀	21000	17500	1.27	50	48
	E _{3.5} -grad-D ₅₀ -grad-M ₅₀ -AI ₁ -M ₅₀ -grad-D ₅₀ - grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
8	M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀	13600	10500	1.11	100	100
	D ₂₀ -grad-M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀ -grad-D ₂₀	19200	18800	1.19	80	79
	E _{3.5} -grad-D ₂₀ -grad-M ₈₀ -AI ₁ -M ₈₀ -grad-D ₂₀ - grad-E _{3.5}	-	-	-	-	-
9	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀)	25500	18400	1.45	20	22
	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀)-b-E ₇	-	-	-	-	-
10	AI ₁ -(DMA ₁₆₀ -co-MMA ₄₀ -co-E ₇)	-	-	-	-	-

3.2.10.2 Χαρακτηρισμός της Μη-ενσωματωθείσας στα Πλέγματα Πολυμερικής Μάζας

Τα υδρόφοβα και αμφιφιλικά πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.37.

Πίνακας 3.37. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού του διαλυτού κλάσματος των διασπώμενων υδρόφοβων και αμφιφιλικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με RAFT.

Χημική δομή των πλεγμάτων	%	% mol MMA		GPC	
		Θεωρ.	¹ H-NMR	M _n	M _w /M _n
E _{3,5} -grad-M ₁₀₀ -grad-E _{3,5}	34	100	100	-	-
E _{3,5} -grad-M ₁₅₀ -grad-E _{3,5}	35	100	100	72300	1.20
				8060	1.23
E _{3,5} -grad-M ₂₀₀ -grad-E _{3,5}	32	100	100	127000	1.4
				11800	1.2
E _{3,5} -grad-M ₂₀ -grad-D ₁₆₀ -grad-M ₂₀ -grad-E _{3,5}	26	20	17	17700	4.4
E _{3,5} -grad-D ₉₅ -grad-M ₁₀ -grad-D ₉₅ -grad-E _{3,5}	29	5	4	32400	2.3
E _{3,5} -grad- D ₈₀ -grad-M ₄₀ -grad-D ₈₀ -grad-E _{3,5}	44	20	18	20900	2.3
E _{3,5} -grad- D ₅₀ -grad-M ₁₀₀ -grad-D ₅₀ -grad-E _{3,5}	40	50	50	11300	1.6
				152000	1.2
E _{3,5} -grad- D ₂₀ -grad-M ₁₆₀ -grad-D ₂₀ -grad-E _{3,5}	50	80	85	-	-
E _{3,5} -grad-(D ₁₆₀ -co-M ₄₀)-grad-E _{3,5}	8	20	21	16200	2.7
D ₁₆₀ -co-M ₄₀ -co-E _{3,5}	4	20	-	-	-

Στην περίπτωση των υδρόφοβων ομοπολυμερικών πλεγμάτων, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας κυμάνθηκε γύρω στο 32% χωρίς να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το βαθμό πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού. Στην περίπτωση των ΑΠΠ, το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των περισσοτέρων πλεγμάτων κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 4 και 50%. Την πιο χαμηλή τιμή, 4%, παρουσίασε το τυχαία διασταυρωμένο πλέγμα, πράγμα που υποδηλώνει την πιο συμπαγή δομή του πλέγματος αυτού, ενώ την πιο υψηλή τιμή παρουσίασε πλέγμα βασισμένο στο τριαδρομερές συμπολυμερές DMAEMA-MMA-DMAEMA. Αυτό συμβαίνει, διότι ο συνολικός χρόνος σχηματισμού του πλέγματος αυτού είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τα υπόλοιπα πλέγματα, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό απενεργοποίησης. Συγκρίνοντας τις τιμές του ποσοστού της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας των

ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τη μέθοδο RAFT με αυτές των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τις μεθόδους GTP και ATRP, παρατηρούνται παρόμοιες τιμές αφού και σε εκείνες τις οικογένειες πολυμερών το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας κυμαινόταν μεταξύ 23 με 48% και 8 με 60%, αντίστοιχα. Λόγω του μεγαλύτερου βαθμού πολυμερισμού των πλεγμάτων του RAFT περιμέναμε να έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας. Αυτό δεν συμβαίνει τελικά λόγω της μεγαλύτερης γραμμομοριακής αναλογία διασταυρωτή : εκκινήτη που χρησιμοποιείται. Από το χαρακτηρισμό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας με χρωματογραφία GPC, αυτή φάνηκε να αποτελείται κυρίως από διακλαδισμένα πολυμερή που δεν ενσωματώθηκαν στο πλέγμα, αφού το μοριακό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από αυτό των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων.

3.2.10.3 Βαθμοί Διόγκωσης των Υδρόφοβων και ΑΑΠΠ σε THF

Τα πολυμερικά πλέγματα χαρακτηρίστηκαν επίσης και ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.38. Στην περίπτωση των ομοπολυμερικών πλεγμάτων παρατηρήθηκε αύξηση των βαθμών διόγκωσης με αύξηση του βαθμού πολυμερισμού, όπως αναμενόταν. Στην περίπτωση που τα πλέγματα διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική, παρατηρείται ότι ο βαθμός διόγκωσης σε THF μειώνεται όσο προχωρούμε σε πιο τυχαίες αρχιτεκτονικές. Συγκεκριμένα, το τυχαία διασταυρωμένο αμφιφιλικό πολυμερικό πλέγμα παρουσίασε τον μικρότερο βαθμό διόγκωσης σε THF, λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας διασταύρωσης που παρουσιάζει το πλέγμα αυτό.

Ο βαθμός διόγκωσης των ΑΑΠΠ σε THF κυμάνθηκε στη στενή περιοχή μεταξύ 12 και 16, λόγω των παρόμοιων μοριακών βαρών των γραμμικών προπομπών. Οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων αυτών σε THF είναι παρόμοιοι με τους βαθμούς διόγκωσης των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τις μεθόδους GTP και ATRP. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεγαλύτεροι βαθμοί πολυμερισμού των γραμμικών προπομπών αυτών των πλεγμάτων αντισταθμίστηκαν από το μεγαλύτερο ποσοστό διασταυρωτή που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό τους.

Πίνακας 3.38. Βαθμοί διόγκωσης σε THF των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο RAFT.

Χημική δομή των πλεγμάτων	Βαθμοί διόγκωσης σε THF
$E_{3.5-grad-M_{50}-AI_1-M_{50-grad-E_{3.5}}$	7.5 ± 0.6
$E_{3.5-grad-M_{75}-AI_1-M_{75-grad-E_{3.5}}$	11 ± 4
$E_{3.5-grad-M_{100}-AI_1-M_{100-grad-E_{3.5}}$	24.3 ± 0.6
$E_{3.5-grad-M_{20-grad-D_{160-grad-M_{20-grad-E_{3.5}}}}$	13 ± 6
$E_{3.5-grad-D_{95-grad-M_{10-grad-D_{95-grad-E_{3.5}}}}$	16.4 ± 1.8
$E_{3.5-grad-D_{80-grad-M_{40-grad-D_{80-grad-E_{3.5}}}}$	13 ± 3
$E_{3.5-grad-D_{50-grad-M_{100-grad-D_{50-grad-E_{3.5}}}}$	12 ± 3
$E_{3.5-grad-D_{20-grad-M_{160-grad-D_{20-grad-E_{3.5}}}}$	13 ± 5
$E_{3.5-grad-(D_{160-co-M_{40}})-grad-E_{3.5}}$	8.1 ± 0.5
$D_{160-co-M_{40-co-E_{3.5}}$	3.4 ± 0.4

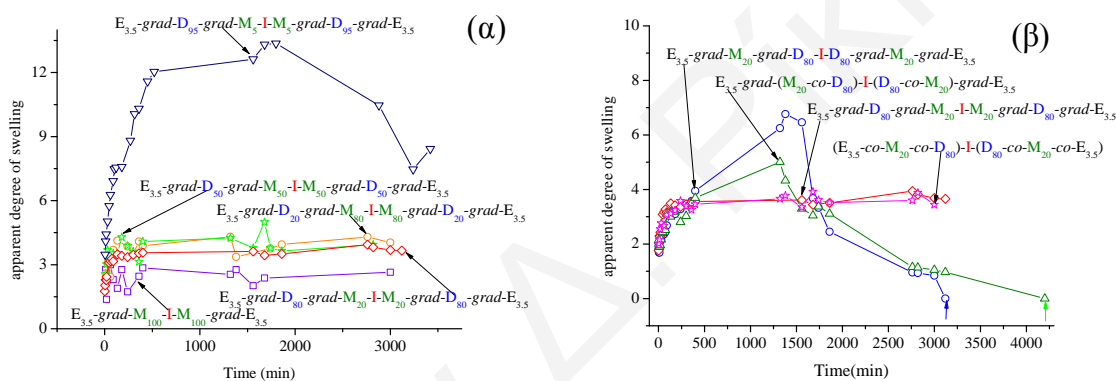
3.2.10.4 Υδρόλυση και Κινητική Υδρόλυσης των Πολυμερικών Πλεγμάτων

Μετά το χαρακτηρισμό των πλεγμάτων ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας, προχωρήσαμε στην υδρόλυση των πλεγμάτων. Στην περίπτωση των ομοπολυμερικών πλεγμάτων του MMA, δείγματα από τα πλέγματα τοποθετήθηκαν σε διάλυμα THF στην παρουσία μικρής ποσότητας HCl, ενώ στην περίπτωση των αμιφιλικών πλεγμάτων δείγματα από τα πλέγματα τοποθετήθηκαν σε μείγμα νερού : THF στην παρουσία HCl. Μόνο στην περίπτωση τριών αμιφιλικών πλεγμάτων παρατηρήθηκε πλήρης διάλυση του πλέγματος. Τα τρία αυτά πλέγματα ήταν το πλέγμα που βασίζεται στο τριαδρομερές συμπολυμερές $M_{20-grad-D_{160-grad-M_{20}}$, το πλέγμα που βασίζεται στο τριαδρομερές συμπολυμερές $D_{95-grad-M_{10-grad-D_{95}}$ και το πλέγμα στο στατιστικό συμπολυμερές. Το κοινό χαρακτηριστικό των πλεγμάτων αυτών είναι το αυξημένο ποσοστό τους σε DMAEMA. Από τα πειράματα αυτά, φαίνεται ότι τόσο η μεγάλη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή που χρησιμοποιείται για τη σύνθεση των πλεγμάτων αυτών, όσο και τα μεγάλα υδρόφοβα τμήματα που πλαισιώνουν το κατάλοιπο του εκκινητή στις περιπτώσεις των πλεγμάτων που δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση προσφέρουν προστασία στις ομάδες εστερικής ημιακετάλης, ώστε να μην παρατηρείται υδρόλυσή τους. Λόγω των πιο πάνω παρατηρήσεων, καθώς και της αυθόρμητης υδρόλυσης των AAPI του GTP σε καθαρό νερό, αποφασίσαμε και σε αυτή την περίπτωση να παρακολουθήσουμε τη χρονική

εξέλιξη του φαινομένου βαθμού διόγκωσης των πλεγμάτων σε καθαρό νερό. Στο Σχήμα 3.34 παρουσιάζονται οι φαινόμενοι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό, οι οποίοι προσδιορίστηκαν βαρυμετρικά σε σχέση με το χρόνο. Στο Σχήμα 3.34α παρουσιάζονται οι συμπεριφορές διόγκωσης των πέντε πολυμερικών πλεγμάτων με σταθερό συνολικό βαθμό πολυμερισμού του γραμμικού προπομπού, ίσο με 200. Το ένα είναι το ομοπολυμερικό πλέγμα του MMA και τα υπόλοιπα τέσσερα πλέγματα είναι αμφιφιλικά πλέγματα βασισμένα σε συμπολυμερή με τη δομή DMAEMA-MMA-DMAEMA και με διαφορετικές συστάσεις. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων σε νερό φαίνονται να αυξάνονται αρχικά και τελικά να σταθεροποιούνται χωρίς να παρατηρείται υδρόλυση των πλεγμάτων. Αυτό συμβαίνει λόγω των υδρόφοβων τμημάτων του MMA τα οποία προστατεύουν το κατάλοιπο του εκκινητή από το νερό. Οι βαθμοί διόγκωσης των πλεγμάτων αυτών σε νερό είναι σχετικά χαμηλοί και φαίνεται να αυξάνονται με αύξηση της σύστασης των πλεγμάτων σε DMAEMA. Αξιοσημείωτο στο Σχήμα 3.34α είναι η συμπεριφορά του αμφιφιλικού πλέγματος με το μεγαλύτερο ποσοστό DMAEMA το οποίο, ενώ υδρολύεται στην παρουσία οξέος, δεν υδρολύεται σε καθαρό νερό. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η αυξημένη ποσότητα διασταυρωτή σε συνδυασμό με τα υδρόφοβα τμήματα MMA που περιβάλλουν τον εκκινητή προσφέρουν προστασία στο κατάλοιπο του εκκινητή στην πολυμερική αλυσίδα, αποτρέποντας την υδρόλυση των πλεγμάτων.

Στο Σχήμα 3.34β παρουσιάζονται οι βαθμοί διόγκωσης σε νερό συναρτήσει του χρόνου των τεσσάρων ΑΑΠΠ που διαφέρουν ως προς την αρχιτεκτονική. Αυτά είναι το πλέγμα που βασίζεται στο συμπολυμερές DMAEMA₈₀-MMA₄₀-DMAEMA₈₀ (που μεταφέρεται από την προηγούμενη γραφική παράσταση ξανά σε αυτό το σχήμα για λόγους σύγκρισης), το πλέγμα που βασίζεται στο συμπολυμερές με την αντίστροφη αρχιτεκτονική του γραμμικού συμπολυμερούς, το πλέγμα που βασίζεται στο στατιστικό συμπολυμερές, και το τυχαία διασταυρωμένο πολυμερικό πλέγμα του στατιστικού συμπλυμερούς. Ενώ στην περίπτωση του πλέγματος, όπου το MMA πλαισιώνει τον εκκινητή δεν παρατηρήθηκε υδρόλυση, στην περίπτωση του ΑΑΠΠ βασισμένου στο τριαδρομερές συμπολυμερές με αντίστροφη αρχιτεκτονική, όπου δηλαδή το υδρόφιλο τμήμα βρίσκεται στο μέσο, παρατηρήθηκε υδρόλυση μέσα σε 2 μέρες. Συγκεκριμένα, αρχικά παρατηρήθηκε αύξηση στο βαθμό διόγκωσης σε νερό που στη συνέχεια μειώθηκε φτάνοντας τελικά το μηδέν με την πλήρη υδρόλυση του πλέγματος. Αυτό συμβαίνει διότι το κατάλοιπο του εκκινητή πλαισιώνεται πλέον από τις υδρόφιλες μονάδες του DMAEMA που αφήνουν ελεύθερη την πρόσβαση από το νερό. Όσον αφορά το πλέγμα που βασίζεται στο στατιστικό

συμπολυμερές, αυτό παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με το προηγούμενο πλέγμα, με μόνη διαφορά μία καθυστέρηση στην υδρόλυση του πλέγματος. Αυτό συμβαίνει διότι στο πλέγμα αυτό οι μονάδες DMAEMA και MMA κατανέμονται τυχαία στην πολυμερική αλυσίδα, με αποτέλεσμα οι υδρόφοβες μονάδες του MMA που βρίσκονται κοντά στο κατάλοιπο του εκκινητή να παρεμποδίζουν περισσότερο την πρόσβαση του νερού στον εκκινητή. Τέλος, το τυχαία διασταυρωμένο ΑΑΠΠ, που είναι και το τελευταίο πλέγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.34β, δεν υδρολύεται. Ο βαθμός διόγκωσής του σε νερό αυξήθηκε σταδιακά και σταθεροποιήθηκε γύρω στο 4 λόγω της τυχαίας κατανομής τόσο των δύο μονομερών όσο και του διασταυρωτή, ο οποίος, όπως και το MMA, είναι και αυτός υδρόφοβος προσφέροντας έτσι μία επιπλέον προστασία στις ομάδες εστερικής ημισιακετάλης του εκκινητή.



Σχήμα 3.34. Χρονική εξέλιξη των φαινόμενων βαθμών διόγκωσης σε καθαρό νερό των αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων. (α) Επίδραση της σύστασης των πλεγμάτων. (β) Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πλεγμάτων. Τα κάθετα χρωματιστά βέλη δείχνουν το σημείο πλήρους υδρόλυσης του πλέγματος.

3.2.10.5 Μοριακά Βάρη, Αριθμός Βραχιόνων, Συστάσεις και Υδροδυναμικές Διάμετροι των Προϊόντων Διάσπασης των ΑΑΠΠ

Μετά τη μελέτη της υδρόλυσης των ΑΑΠΠ σε νερό βαρυμετρικώς, προχωρήσαμε με το χαρακτηρισμό των τριών αστεροειδών πολυμερών που σχηματίζονται από την υδρόλυση των αντίστοιχων ΑΑΠΠ. Δυστυχώς, ο χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών ως προς το σχετικό μοριακό βάρος με GPC-RI και το απόλυτο μοριακό βάρος με GPC-SLS δεν ήταν εφικτός, όπως και στις περιπτώσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τις μεθόδους GTP και ATRP.

Τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την αυθόρμητη υδρόλυση των αφιφιλικών πλεγμάτων σε νερό χαρακτηρίστηκαν ως προς τη σύστασή τους με φασματοσκοπία ^1H NMR σε δευτεριωμένο νερό, D_2O , και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Πίνακα 3.38. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα αυτό, οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι κοντά με στις θεωρητικές τιμές.

Πίνακας 3.39. Χημικές δομές και συστάσεις των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με RAFT.

α/α	Χημική δομή αστεροειδών πολυμερών	M (mol %)
1	$(\text{D}_{80}\text{-co-M}_{20})\text{-grad-E}_{3.5}$	28
2	$\text{D}_{80}\text{-grad-M}_{20}\text{-grad-E}_{3.5}$	21

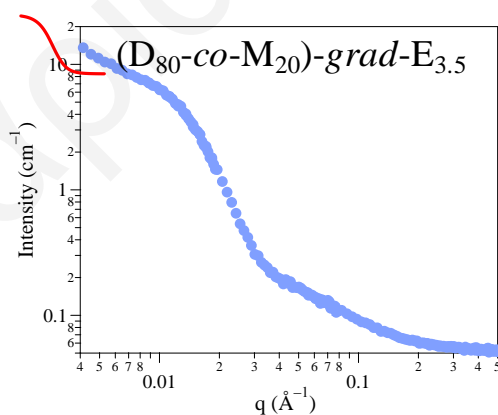
Τα δύο αυτά αστεροειδή συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν με σκέδαση νετρονίων. Στην περίπτωση του αστεροειδούς πολυμερούς που προκύπτει από την υδρόλυση του πλέγματος $\text{E}_{3.5}\text{-grad-M}_{20}\text{-grad-D}_{160}\text{-grad-M}_{20}\text{-grad-E}_{3.5}$ δεν ήταν εφικτή η προσαρμογή των δεδομένων στο μοντέλο των αστεροειδών πολυμερών, διότι παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλές εντάσεις σκέδασης, λόγω κατακράτησης του πολυμερούς στο μικροφίλτρο κατά τη διήθησή του. Στην περίπτωση του άλλου αστεροειδούς πολυμερούς ήταν εφικτός ο υπολογισμός τόσο του απόλυτου μοριακού βάρους όσο και της γυροσκοπικής του ακτίνας και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.40. Στον Πίνακα 3.40 παρουσιάζεται επίσης και το μοριακό βάρος των γραμμικών προπομπών του αρχικού πλέγματος όπως προσδιορίστηκε με χρωματογραφία GPC καθώς επίσης και η μέγιστη θεωρητική ακτίνα. Ακόμα στον πίνακα παρουσιάζεται και ο αριθμός βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς ο οποίος υπολογίστηκε με διαίρεση των απόλυτων μοριακών βαρών με το 1/2 του μέσου-αριθμού μοριακού βάρους (M_n) των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων από το GPC.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.40. Απόλυτο μοριακό βάρος και γυροσκοπική ακτίνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς, προϊόντος υδρόλυσης του ΑΑΠΠ που συντέθηκε με RAFT, όπως προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο SANS.

Αστεροειδές πολυμερές	GPC M_n γραμμικού προπομπού του πλέγματος	$R_{0\text{θεωρητική}}$ (nm)	Αποτελέσματα SANS		# βραχιόνων
			M_w αστεροειδούς πολυμερούς	R_g (nm)	
(D _{80-co-M₂₀)} -grad-E _{3.5}	18400	17.8	547000	14.4± 0.03	57 ± 1

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.40, η γυροσκοπική ακτίνα του αστεροειδούς συμπολυμερούς βρέθηκε ελαφρά μικρότερη από τη μέγιστη θεωρητική ακτίνα, η οποία υπολογίστηκε θεωρώντας πλήρως εκτεταμένες τις αλυσίδες του πολυμερούς. Όσον αφορά τον αριθμό βραχιόνων του αστεροειδούς πολυμερούς, αυτός βρέθηκε ίσος με 57. Ο αριθμός βραχιόνων που προσδιορίστηκε είναι μεγαλύτερος από ό,τι για τα αστεροειδή πολυμερή που προκύπτουν από την υδρόλυση των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τις άλλες δύο μεθόδους λόγω της χρήσης μεγαλύτερης ποσότητας διασταυρωτή στην παρούσα περίπτωση. Στο Σχήμα 3.35 που ακολουθεί παρουσιάζεται η καμπύλη σκέδασης νετρονίων του αστεροειδούς πολυμερούς. Και σε αυτή την περίπτωση η ποιότητα προσαρμογής του μοντέλου Gauss στα δεδομένα αυτά είναι μέτρια έτσι η προσαρμογή είναι υπό διερεύνηση.



Σχήμα 3.35. Προφίλ σκέδασης νετρονίων του αστεροειδούς πολυμερούς σε διάλυμα 1% κ.β. σε *d*₆-DMSO. Οι συνεχής κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή των δεδομένων σκέδασης στο μοντέλο για τα αστεροειδή πολυμερή.

3.2.11 Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Θερμόλυση Αποικοδομήσιμων Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών (ΑΥΠ)

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε επίσης και η σύνθεση αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών (ΑΥΠ). Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή αντιπροσωπεύουν μία πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία πολυμερών που παρουσιάζουν αρκετές από τις ιδιότητες των δενδριμερών πολυμερών, όπως ο μεγάλος αριθμός λειτουργικών ομάδων. Η σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο ATRP σε ένα στάδιο, όπου ο εκκινητής-μονομερές συμπολυμερίστηκε με το υδρόφοβο MMA. Με τη μέθοδο αυτή λαμβάνονται πολυμερή με πιο τυχαία δομή, στην οποία όμως είναι εφικτός ο έλεγχος στο βαθμό διασταύρωσης μέσω της γραμμομοριακής αναλογίας καταλύτη (CuBr/bpy) : μονομερούς. Για την σύνθεση των ΑΥΠ χρησιμοποιήθηκε ο αποικοδομήσιμος εκκινητής-μονομερές ο μεθακρυλικός 1-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλ)αιθυλεστέρας (BMP1EMA), ο οποίος διαθέτει μία αποικοδομήσιμη ομάδα ακυλάλης, η οποία έχει την ικανότητα να θερμολύεται. Συγκεκριμένα, συντέθηκαν τρία ΑΥΠ του MMA με διαφορετικούς βαθμούς πολυμερισμού, 25, 50 και 100, καθώς επίσης συντέθηκαν και τα αντίστοιχα τρία μη-αποικοδομήσιμα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή με χρήση του μη-αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς μεθακρυλικός 2-(2-βρωμο-2-μεθυλοπροπιονυλοξυλ)αιθυλεστέρας (BMP2EMA), για λόγους σύγκρισης. Στη σύνθεση αυτή διατηρήθηκε σταθερή η γραμμομοριακή αναλογία (μ) των μονομερών ως προς τον καταλύτη και ίση με 100 και μεταβλήθηκε η γραμμομοριακή αναλογία (γ) μονομερούς ως προς τον εκκινητή-μονομερές.

Επιπλέον πραγματοποιήθηκε η σύνθεση δύο αμφιφιλικών ΑΥΠ με τη χρήση του εκκινητή-μονομερούς BMPEMA, όπου διατηρήθηκε σταθερός ο βαθμός πολυμερισμού του υδρόφιλου τμήματος DMAEMA, αλλά μεταβλήθηκε ο βαθμός πολυμερισμού του υδρόφοβου τμήματος. Η σύνθεση των αμφιφιλικών ΑΥΠ πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των ομοπολυμερικών ΑΥΠ του MMA, όπως ακριβώς και πιο πάνω. Στο δεύτερο στάδιο όταν η μετατροπή του MMA έφτασε γύρω στο 80 προστέθηκε το DMAEMA, με αποτέλεσμα την επέκταση της αλυσίδας και σχηματισμό των αμφιφιλικών ΑΥΠ.

3.2.11.1 Χαρακτηρισμός των Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

Τα πολυμερή αυτά χαρακτηρίστηκαν ως προς τα σχετικά μοριακά τους βάρη καθώς και ως προς τα απόλυτα μοριακά τους βάρη, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.41. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.41, με αύξηση του γ έχουμε αύξηση στα μοριακά βάρη. Στην περίπτωση των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών παρατηρήθηκε αύξηση του μοριακού τους βάρους σε σχέση με τα πρόδρομά τους μόρια, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχία στη σύνθεσή τους. Συγκρίνοντας τα απόλυτα μοριακά βάρη που προσδιορίστηκαν με GPC -SLS με τα μέσου αριθμού μοριακά βάρη από το GPC-RI βλέπουμε ότι τα πρώτα είναι μεγαλύτερα, όπως ήταν αναμενόμενο, αφού τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή έχουν πιο συμπαγή δομή σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του GPC, με αποτέλεσμα να υποεκτιμάται το μοριακό τους βάρος με τη μέθοδο αυτή. Η διαφορά των απόλυτων από τα σχετικά μοριακά βάρη δεν είναι πολύ μεγάλη επειδή για υψηλές γραμμομοριακές αναλογίες εκκινητή : CuBr όπως στην περίπτωσή μας ($\mu=100$) ευνοείται ο σχηματισμός γραμμικών πολυμερών παρά διακλαδισμένων. Παρόλα αυτά, η αναλογία αυτή προτιμήθηκε διότι για πιο μικρές αναλογίες παρατηρούσαμε ανεπιθύμητο σχηματισμό πλεγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Πίνακας 3.41. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που συντέθηκαν με ATRP.

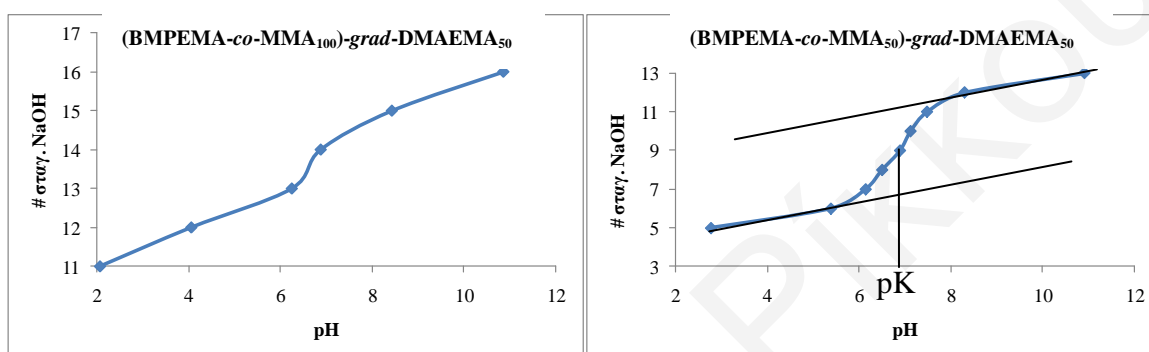
Πολυμερές	GPC-RI		GPC-SLS			Μετατροπή (%)		% mol MMA
	M_n	M_w/M_n	$M_n(RI)$	$M_w(LS)$	M_w/M_n	MMA	DMAEMA	^1H-NMR
<i>Θερμολύμενα Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή</i>								
BMP1EMA-co-MMA ₂₅	9600	1.71	6740	36470	1.67	75	-	100
BMP1EMA-co-MMA ₅₀	11700	1.88	14970	44297	1.80	82	-	100
BMP1EMA-co-MMA ₁₀₀	27360	2.08	27930	51450	1.89	79	-	100
<i>Θερμολύμενα Αμφιφιλικά Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή</i>								
BMP1EMA-co-MMA ₅₀	11000	2.34	-	-	-	78	-	100
(BMP1EMA-co-MMA ₅₀)-grad-DMAEMA ₅₀	16200	1.86	19343	40000	1.74	89	54	62
BMP1EMA-co-MMA ₁₀₀	16700	2.51	-	-	-	77	-	100
(BMP1EMA-co-MMA ₁₀₀)-grad-DMAEMA ₅₀	26900	2.48	25100	57200	2.08	80	50	90
<i>Μη Θερμολύμενα Υπερδιακλαδισμένα Πολυμερή</i>								
BMP2EMA-co-MMA ₂₅	6670	2.16	11700	25480	2.32	71	-	100
BMP2EMA-co-MMA ₅₀	25330	2.52	26540	67670	2.17	76	-	100
BMP2EMA-co-MMA ₁₀₀	33120	2.34	29720	71970	1.90	77	-	100

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή χαρακτηρίστηκαν και με φασματοσκοπία ^1H-NMR για να προσδιοριστεί ο βαθμός διασταύρωσης όμως δυστυχώς δεν ήταν εμφανείς οι κορυφές που αντιστοιχούν στον εκκινήτη-μονομερές. Ο βαθμός διασταύρωσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών μπορεί θεωρητικά να προβλεφθεί, αφού σχετίζεται μαθηματικά άμεσα με τη σταθερά γ . Στην περίπτωση των αμφιφιλικών πολυμερών, η φασματοσκοπία ^1H-NMR , πέραν από το βαθμό διασταύρωσης που τελικά δεν ήταν εφικτό να προσδιοριστεί, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασής τους. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.41 και, όπως φαίνεται, οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι πολύ κοντά στις θεωρητικά αναμενόμενες.

Στην περίπτωση των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, πραγματοποιήθηκαν τιτλοδοτήσεις πρωτονίων. Από τις καμπύλες τιτλοδότησης των αμφιφιλικών συμπολυμερών υπολογίστηκε το φαινόμενο pK των επαναλαμβανόμενων μονάδων του DMAEMA καθώς και τα mol των μονάδων του DMAEMA. Μετά την κατασκευή των γραφημάτων που προέκυψαν από τις τιτλοδοτήσεις, Σχήμα 3.36, χαράχτηκαν δύο παράλληλες ευθείες από τις ασύμπτωτες, έτσι ώστε η κάθετη από αυτές τις δύο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

παράλληλες ευθείες να τέμνει τον άξονα x, δηλαδή του pH. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίστηκε το pK των μονάδων του DMAEMA στα συμπολυμερή, το οποίο, όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 3.42, ήταν περίπου ίσο με 7.0 και στις δύο περιπτώσεις. Οι τιμές αυτές ήταν αναμενόμενες και είναι μικρότερες σε σχέση με το pK του μονομερούς DMAEMA που είναι ίσο με 8.6. Στις καμπύλες τιτλοδότησης των αμφιφιλικών συμπολυμερών, το σημείο καμπής σε χαμηλά pH ήταν εμφανές και στις δύο περιπτώσεις. Όσον αφορά τα mol των μονάδων του DMAEMA που υπολογίστηκαν πειραματικά, αυτά φαίνεται να συμφωνούν με τις θεωρητικές τιμές.



Σχήμα 3.36. Τιτλοδότηση υδρογονοϊόντων των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Πίνακας 3.42. Αποτελέσματα τιτλοδοτήσεων αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Πολυμερές	mol. NaOH	mol. DMAEMA	pK _a	pH καταβύθισης
(BMPEMA-co-MMA ₅₀)-grad-DMAEMA ₅₀	1.37 x 10 ⁻⁴	1.45 x 10 ⁻⁴	6.90 ± 0.01	>8.03
(BMPEMA-co-MMA ₁₀₀)-grad-DMAEMA ₅₀	5.99 x 10 ⁻⁵	5.52 x 10 ⁻⁵	6.67 ± 0.01	>2

Λόγω της ιδιότητας που παρουσιάζουν τα αμφιφιλικά πολυμερή να σχηματίζουν μικύλια κάτω από κατάλληλες συνθήκες, αποφασίσαμε να μελετήσουμε τη συμπεριφορά μικυλιοποίησης σε μείγματα THF : νερού. Στη βιβλιογραφία έχει αποδειχτεί ότι πέραν από τα σφαιρικά μικύλια, τα αμφιφιλικά συμπολυμερή μπορούν να σχηματίσουν συσσωματώματα με διάφορα σχήματα όταν τα πολυμερή διαλυθούν αρχικά σε ένα κοινό διαλύτη για τα δύο μονομερή και στη συνέχεια στο διάλυμα προστίθεται νερό, το οποίο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

είναι αναμίξιμο με τον οργανικό διαλύτη, αλλά δεν διαλύει το υδρόφοβο τμήμα [104]. Αντίστοιχη μελέτη πραγματοποιήσαμε και στην περίπτωση των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών της παρούσας εργασίας. Αρχικά, τα πολυμερή διαλύθηκαν σε THF και στη συνέχεια προστέθηκαν διαφορετικές αναλογίες νερού. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αναλογίες THF : νερού από 0% κ.β. νερό έως 100% κ.β. νερό. Η διαλυτότητα των συμπολυμερών παρατηρήθηκε αρχικά οπτικά και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.43 και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με DLS.

Πίνακας 3.43. Διαλυτότητα των αμφιφιλικών ΑΥΠ σε μείγματα διαλύτη THF : νερού.

Πολυμερές	% κ.β. νερό					
	0	20	40	60	80	100
(BMPEMA-co-MMA ₅₀)- grad-DMAEMA ₅₀	Διαυγές διάλυμα	Διαυγές διάλυμα	Διαυγές διάλυμα	Διαυγές διάλυμα	Ίζημα	Ίζημα
(BMPEMA-co-MMA ₁₀₀)- grad-DMAEMA ₅₀	Διαυγές διάλυμα	Διαυγές διάλυμα	Διαυγές διάλυμα	Θολό διάλυμα	Θολό διάλυμα	Ίζημα

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.42, στην περίπτωση του αμφιφιλικού συμπολυμερούς (BMPEMA-co-MMA₅₀)-grad-DMAEMA₅₀, το πλέγμα είναι διαλυτό μέχρι και την προσθήκη 60% κ.β. νερού στο διάλυμα, ενώ για σύσταση διαλύτη 80% κ.β. το πολυμερές είναι τελείως αδιάλυτο. Για να ελέγξουμε το όριο στο οποίο το πολυμερές εξακολουθεί να είναι διαλυτό, δοκιμάσαμε και το μείγμα διαλύτη με 70% κ.β. περιεκτικότητα σε νερό. Σε αυτή την περίπτωση, ένα μέρος του πολυμερούς διαλύεται, αλλά το διάλυμα είναι θολό. Αντίθετα, στην περίπτωση του αμφιφιλικού συμπολυμερούς με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε MMA, αυτό είναι πλήρως διαλυτό σε μείγμα διαλύτη με περιεκτικότητα σε νερό 50 % κ.β. Το μείγμα αυτό υποδεικνύει την οριακή ανάλυση νερού ούτως ώστε το πολυμερές να εξακολουθεί να είναι διαλυτό.

Μετά τα πειράματα διαλυτότητας των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DLS στα διαλύματα πολυμερών κοντά στο όριο διαλυτότητας, όπου τα πολυμερή εξακολουθούν να είναι διαλυτά, αλλά σχηματίζουν μικύλια. Οι υδροδυναμικές διάμετροι που μετρήθηκαν από το DLS παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.44. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.44 αυτό, με αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε νερό, παρατηρήθηκε αύξηση των υδροδυναμικών διαμέτρων των

μικυλίων όπως αναμενόταν. Αυτό συμβαίνει, διότι αφού σχηματιστούν τα μικύλια (στα διαλύματα με μικρότερες περιεκτικότητες σε νερό) και η περιεκτικότητα σε νερό συνεχίζει να αυξάνεται, τότε η συμβατότητα του διαλύτη με το υδρόφοβο τμήμα μειώνεται, με το σύστημα να προσπαθεί να μειώσει τη διεπιφανειακή περιοχή αυξάνοντας το μέγεθος του μικυλίου. Στην μελέτη αυτή θεωρούμε ότι έχουμε σχηματισμό μικυλίων, όμως απαιτείται περαιτέρω μελέτη ώστε να διαπιστώσουμε αν υπάρχει ισορροπία με άλλες δομές.

Πίνακας 3.44. Υδροδυναμικές διάμετροι των αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων πολυμερών σε μείγματα THF : νερού.

Πολυμερές 1% κ.β.	Περιεκτικότητα διαλύτη σε νερό (% κ.β.)	Υδροδυναμικές διάμετροι (nm)
(BMPEMA- <i>co</i> -MMA ₅₀)- <i>grad</i> -DMAEMA ₅₀	40	31.6
	50	31.5
	60	39.4
(BMPEMA- <i>co</i> -MMA ₁₀₀)- <i>grad</i> -DMAEMA ₅₀	30	27.3
	40	32.7
	50	63.0

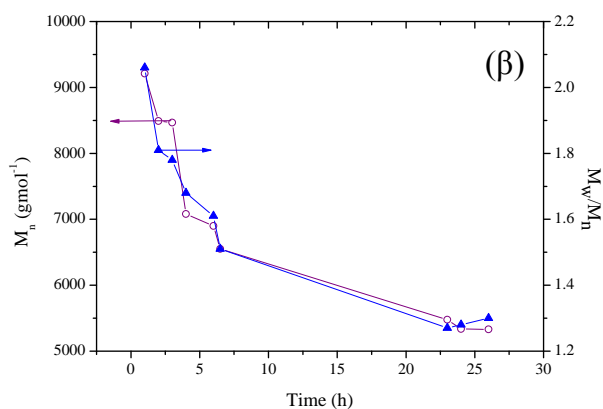
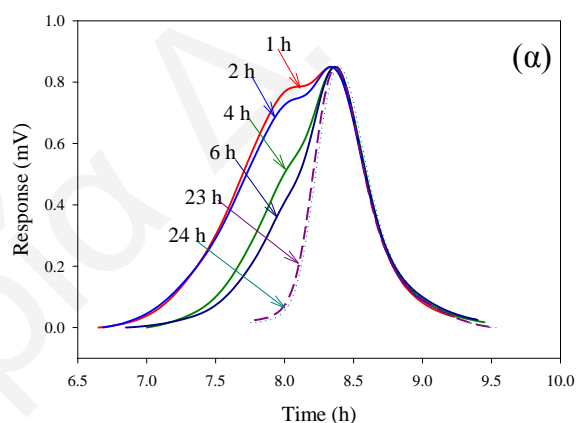
3.2.11.2 Θερμόλυση των Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

Αφού χαρακτηρίστηκαν τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, προχωρήσαμε με τη θερμόλυσή τους στους 200 °C υπό κενό. Τα προϊόντα θερμόλυσης χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη με χρωματογραφία GPC. Στην περίπτωση των μη θερμολυόμενων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στο μοριακό βάρος. Αντίθετα, στην περίπτωση των θερμολυόμενων, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικρών γραμμικών αλυσίδων. Τα μοριακά βάρη των γραμμικών πολυμερών που προκύπτουν από τη θερμόλυση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.45. Ο χρόνος θερμόλυσης των πολυμερών εξαρτάται από το μοριακό βάρος των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Για παράδειγμα, το υπερδιακλαδισμένο πολυμερές με $\gamma = 25$ θερμόλυεται πλήρως σε 24 ώρες δίνοντας γραμμικό πολυμερές με $M_n = 5330 \text{ g mol}^{-1}$ και πολυδιασπορά 1.31, ενώ στην περίπτωση των άλλων δύο, ακόμα και μετά από 32 ώρες, δεν είχαμε πλήρη θερμόλυσή τους. Στον Πίνακα 3.45 παρουσιάζονται επίσης και τα θεωρητικά μοριακά βάρη των γραμμικών προπομπών που υπολογίστηκαν λαμβάνοντας υπόψη τη μετατροπή των μονομερών.

Πίνακας 3.45. Χαρακτηρισμός προϊόντων θερμόλυσης των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.

Υπερδιακλαδισμένο πολυμερές	Προϊόντα θερμόλυσης		
	MW θεωρ.	M _n	M _w /M _n
BMP1EMA-co-MMA ₂₅	2230	5340	1.28
BMP1EMA-co-MMA ₅₀	4460	13700	1.58
BMP1EMA-co-MMA ₁₀₀	8270	21200	1.61
(BMP1EMA-co-MMA ₅₀)-grad-DMAEMA ₅₀	8510	4720	1.41
(BMP1EMA-co-MMA ₁₀₀)-grad-DMAEMA ₅₀	12000	6720	1.54

Στο Σχήμα 3.37 παρουσιάζεται η χρονική εξάρτηση των MB κατά τη θερμόλυση του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς $\gamma = 25$ που παρακολούθηθηκε με χρωματογραφία GPC, που οδηγεί σε μείωση των μοριακών βαρών με την πάροδο του χρόνου.



Σχήμα 3.37.(α) Χρωματογραφήματα GPC που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια της θερμόλυσης του υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς με $\gamma = 25$. (β) Χρονική εξέλιξη M_n κατά τη θερμόλυση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερών με δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές, τα πολυμερικά πλέγματα διασυνδεδεμένα στα άκρα και τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, όπου η αποικοδομήσιμη ομάδα ενσωματώθηκε μέσω του εκκινητή. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι οικογενειών αποικοδομήσιμων μεθακρυλικών πολυμερικών πλεγμάτων που περιέχουν αποικοδομήσιμες ομάδες εστερικής ημιακετάλης στο μέσο των πολυμερικών αλυσίδων. Η σύνθεση των πλεγμάτων επιτεύχθηκε με τρεις διαφορετικές ζωντανές μεθόδους πολυμερισμού: τον πολυμερισμό μεταφοράς ομάδας (group transfer polymerization, GTP), τον πολυμερισμό ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP) και τον πολυμερισμό ριζών μεταφοράς αλυσίδας με αντιστρεπτή προσθήκη-απόσπαση (reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT, polymerization). Για την κάθε μέθοδο πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των πολυμερικών πλεγμάτων, συντέθηκε και ο κατάλληλος διασπώμενος εκκινητής που φέρει ομάδες εστερικής ημιακετάλης από κατάλληλα εμπορικά διαθέσιμα αντιδραστήρια.

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές των μοριακών βαρών των γραμμικών πολυμερών προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού πηκτής (GPC) σε τετραϋδροφουράνιο (THF). Η σύσταση των γραμμικών πολυμερών προσδιορίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας ^1H NMR. Τα πλέγματα που συντέθηκαν χαρακτηρίστηκαν, επίσης, ως προς τους βαθμούς διόγκωσής τους σε THF και ως προς το ποσοστό της μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής τους μάζας. Μετά το χαρακτηρισμό τους, τα πλέγματα υδρολύθηκαν δίνοντας αστεροειδή πολυμερή τα οποία επίσης χαρακτηρίστηκαν ως προς τα μοριακά τους βάρη και τις συστάσεις τους.

Επιπλέον, πέραν από τα πολυμερικά πλέγματα, στα πλαίσια αυτής της Διδακτορικής Διατριβής πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση αποικοδομήσιμων, υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, βασισμένων σε διασπώμενο εκκινητή ακυλάλης Η σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών επιτεύχθηκε με τη μέθοδο ATRP. Μετά το χαρακτηρισμό τους ως προς τα μοριακά τους βάρη και τις συστάσεις τους, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή θερμολύθηκαν και τα προϊόντα θερμόλυσης χαρακτηρίστηκαν επίσης ως προς τα μοριακά τους βάρη και ως προς τη σύστασή τους.

Πιο κάτω αναφέρονται τα κυριότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν από αυτή την εργασία και κάποιες εισηγήσεις για μελλοντική εργασία.

4.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ***Σύνθεση Αποικοδομήσιμων Εκκινητών***

Πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση τεσσάρων καινούριων αποικοδομήσιμων εκκινητών, εκ των οποίων οι τρεις ήταν δισθενείς εκκινητές που διέθεταν ομάδες εστερικής ημιακετάλης ως διασπάσιμες ομάδες, και ένας εκκινητής-μονομερές ο οποίος διέθετε μία θερμολυόμενη ομάδα ακυλάλης. Οι εκκινητές χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για τη σύνθεση πολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα (GTP-AI, ATRP-AI και RAFT-AI) και υπερδιακλαδισμένων πολυμερών, τα οποία, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, διασπώνται δίνοντας πολυμερή με μικρότερα μοριακά βάρη.

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Υδρόλυση Πολυμερικών Πλεγμάτων

Όσον αφορά τη μέθοδο GTP, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση γραμμικών πολυμερών, υδρόφοβων πλεγμάτων και αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε αποικοδομήσιμο εκκινητή εστερικής ημιακετάλης. Τα πολυμερή που λήφθηκαν έδωσαν στενές κατανομές μοριακών βαρών γεγονός που υποδηλώνει τον έλεγχο που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή. Για τη σύνθεση των αποικοδομήσιμων πλεγμάτων, βρέθηκε ότι η βέλτιστη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή ώστε να λαμβάνονται συμπαγή πλέγματα τα οποία επίσης να υδρολύονται ήταν ίση με 2 : 1. Για μεγαλύτερες γραμμομοριακές αναλογίες στα πλέγματα σχηματίζονται επιπλέον διασυνδέσεις μεταξύ των κόμβων διασταύρωσης γεγονός που αποτρέπει την υδρόλυση του πλέγματος.

Υδρόλυση των γραμμικών πολυμερών και των υδρόφοβων πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε σε THF στην παρουσία HCl, ενώ υδρόλυση των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε σε μείγμα THF : νερού στην παρουσία HCl. Υδρόλυση των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε επίσης σε καθαρό νερό. Αυθόρμητη υδρόλυση των πλεγμάτων πραγματοποιήθηκε επίσης και σε διάφορες αλκοόλες αλλά με πιο αργούς ρυθμούς, καθώς επίσης και σε μείγματα THF – νερού με ρυθμούς που αυξάνονται με το ποσοστό του νερού στο μείγμα. Από την παρακολούθηση της κινητικής υδρόλυσης των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων με τη μέθοδο SANS φάνηκε ότι η υδρόλυση του πλέγματος στο νερό είναι πιο αργή από τη διόγκωσή του, αλλά οι δύο αυτές διαδικασίες συνυπάρχουν και αυτός είναι ο λόγος που στα προφίλ SANS έχουμε την εμφάνιση δύο διαφορετικών κορυφών. Ο ρυθμός υδρόλυσης των ΑΑΠΠ εξαρτάται τόσο από την αρχιτεκτονική όσο και από τη σύσταση των πλεγμάτων.

Από τη μελέτη αλκοόλυσης του διεστέρα ημιακετάλης που είναι το πρόδρομο μόριο του δισθενή εκκινητή GTP-AI, ο οποίος διαθέτει την ίδια δομή με αυτή του τμήματος του εκκινητή που ενσωματώνεται στην πολυμερική αλυσίδα, φάνηκε ότι τα προϊόντα της αλκοόλυσης που προκύπτουν είναι το ισοβουτυρικό οξύ και η διακετάλη που σχηματίζεται από την αντικατάσταση του ισοβουτυρικού οξέος με τη μεθανόλη. Επίσης, από την κινητική υδρόλυσης του διεστέρα σε διάφορες αλκοόλες φάνηκε ότι με αύξηση του μεγέθους της αλκοόλης μειώνεται ο ρυθμός αλκοόλυσης του διεστέρα ημιακετάλης πιθανόν λόγω αύξησης των στερεοχημικών παρεμποδίσεων.

Επειδή το κατάλοιπο του αποικοδομήσιμου εκκινητή εντοπίζεται στο κέντρο των πολυμερικών αλυσίδων, με υδρόλυση των γραμμικών πολυμερών λαμβάνονται γραμμικά πολυμερή μισού μοριακού βάρους, ενώ στην περίπτωση των πολυμερικών πλεγμάτων λαμβάνονται αστεροειδή πολυμερή. Χαρακτηρισμός των αστεροειδών πολυμερών με SLS επιτρέπει τον προσδιορισμό του αριθμού βραχιόνων σε κάθε κόμβο διασταύρωσης του πλέγματος, μία παράμετρος η οποία μέχρι στιγμής ήταν άγνωστη για πλέγματα που προκύπτουν από τη διαδοχική προσθήκη μονομερών και διασταυρωτή.

Στην περίπτωση του ATRP, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση αποικοδομήσιμων και μη αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων διασυνδεδεμένων στα άκρα με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Στην περίπτωση του αποικοδομήσιμου εκκινητή, παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απενεργοποίηση αφού λαμβάνονται πολυμερή με μεγαλύτερες πολυδιασπορές από ό,τι στην περίπτωση του μη-αποικοδομήσιμου εκκινητή. Η ιδανική γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή για τη σύνθεση πλεγμάτων με τη μέθοδο αυτή, που να μπορούν επίσης να υδρολύονται, είναι μικρότερη από ό,τι στο GTP και ίση με 1 : 1. Όπως και στο GTP και σε αυτή την περίπτωση η υδρόλυση τόσο των υδρόφοβων όσο και των αμφιφιλικών πλεγμάτων έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό αστεροειδών πολυμερών. Υδρόλυση των αμφιφιλικών πολυμερικών πλεγμάτων που συντέθηκαν με τη μέθοδο ATRP δεν πραγματοποιείται σε καθαρό νερό λόγω του αυξημένου υδρόφοβου χαρακτήρα των πλεγμάτων αυτών. Οι ρυθμοί υδρόλυσης των πλεγμάτων αυτών είναι πιο αργοί σε σχέση με τους ρυθμούς που παρατηρήθηκαν για τα αμφιφιλικά πλέγματα που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP. Ο βαθμός διόγκωσης σε THF των περισσότερων αμφιφιλικών πλεγμάτων είναι παρόμοιος με των ΑΑΠΠ που συντέθηκαν με τη μέθοδο GTP, λόγω των παρόμοιων μοριακών βαρών των γραμμικών προπομπών των πλεγμάτων.

Όσον αφορά τη μέθοδο RAFT, επιτεύχθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων. Με τη μέθοδο αυτή επιτεύχθηκε η σύνθεση πολυμερών με μεγαλύτερα μοριακά βάρη από ό,τι στις μεθόδους GTP και ATRP. Οι στενές κατανομές

μοριακών βαρών και οι χαμηλές πολυδιασπορές των γραμμικών προπομπών, καθώς και η συμφωνία των μοριακών βαρών τους με τις θεωρητικές τιμές υποδεικνύει τον έλεγχο που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο αυτή. Παρατηρήθηκε, μάλιστα, καλύτερος έλεγχος με τη μέθοδο RAFT από ό,τι με τις άλλες δύο μεθόδους. Παρόλα αυτά, η μέθοδος αυτή αποδείχτηκε πολύ αργή αφού για τη σύνθεση ενός πλέγματος απαιτείται μία περίπου εβδομάδα. Για τη σύνθεση των πλεγμάτων με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή από ό,τι στις άλλες δύο μεθόδους λόγω των μεγαλύτερων μοριακών βαρών των γραμμικών προπομπών. Η μεγαλύτερη όμως γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό πιο συμπαγών πλεγμάτων αφού, ενώ αναμενόταν να παρουσιάζουν μεγαλύτερους βαθμούς διόγκωσης και μεγαλύτερο ποσοστό μη-ενσωματωθείσας πολυμερικής μάζας σε σχέση με τα πλέγματα που συντέθηκαν με τις άλλες δύο μεθόδους, αυτά έδωσαν παρόμοιες τιμές. Στην πιο συμπαγής δομή των πλεγμάτων αυτών οφείλονται οι πιο αργοί ρυθμοί υδρόλυσής τους.

Σύνθεση, Χαρακτηρισμός και Θερμόλυση Υπερδιακλαδισμένων Πολυμερών

Όσον αφορά τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, πραγματοποιήθηκε με επιτυχία η σύνθεση αποικοδομήσιμων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών που διαθέτουν ομάδες ακυάλης. Με αύξηση της γραμμομοριακής αναλογίας μονομερούς-*ini*mer έχουμε αύξηση στα μοριακά βάρη των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Για μεγάλες γραμμομοριακές αναλογίες *ini*mer : καταλύτη, όπως στην περίπτωση μας ($\mu=100$), ευνοήθηκε ο σχηματισμός γραμμικών πολυμερών αντί διακλαδισμένα. Παρόλα αυτά, η αναλογία αυτή προτιμήθηκε διότι για πιο μικρές αναλογίες παρατηρούσαμε ανεπιθύμητο σχηματισμό πλεγμάτων. Τα αμφιφιλικά υπερδιακλαδισμένα συμπολυμερή σχημάτισαν μκύλια σε μείγματα THF : νερού. Οι υδροδυναμικές διάμετροι αυξάνονται με αύξηση της περιεκτικότητας του διαλύματος σε νερό.

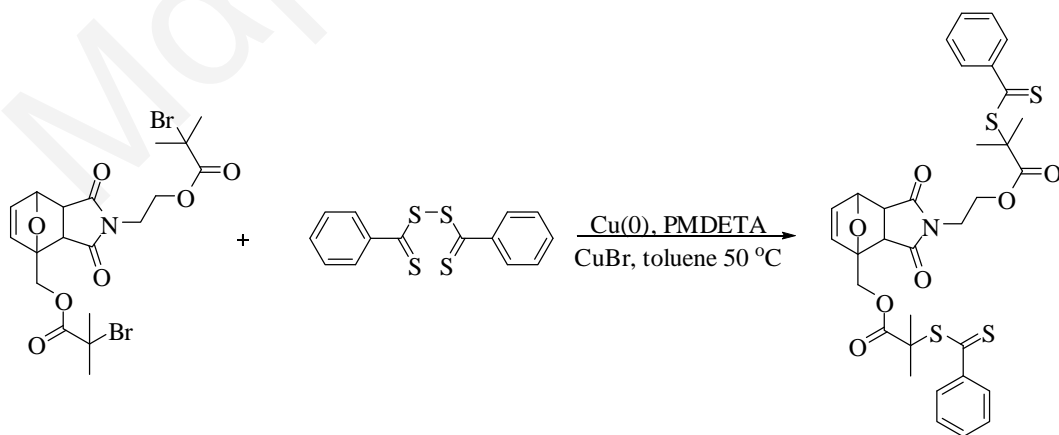
Θερμόλυση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών είχε σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό γραμμικών προπομπών και ο χρόνος θερμόλυσής τους εξαρτάται από το μοριακό τους βάρος.

4.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία προτείνεται η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων στους εκκινητές εστερικής ημιακετάλης με διαφορετικές λειτουργικότητες μονομερών, ούτως ώστε να προκύψουν πολυμερικά πλέγματα τα οποία να είναι

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

αμφολυτικά και θα βρίσκουν εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Η σύνθεση των αμφολυτικών αυτών πλεγμάτων μπορεί να γίνει και με τις τρεις διαφορετικές μεθόδους πολυμερισμού που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα Διδακτορική Διατριβή, με χρήση των αποικοδομήσιμων δισθενών εκκινητών εστερικής ημιακετάλης που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής. Επίσης, όσον αφορά τη σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων με τη μέθοδο ATRP, προτείνεται η βελτιστοποίηση κατά τη σύνθεση, έτσι ώστε να προκύψουν πολυμερή με μικρότερες πολυδιασπορές και μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Όσον αφορά τη μέθοδο RAFT προτείνεται η σύνθεση αποικοδομήσιμων πλεγμάτων με μικρότερο βαθμό πολυμερισμού, ούτως ώστε να χρησιμοποιηθεί μικρότερη γραμμομοριακή αναλογία διασταυρωτή : εκκινητή, κάτι που θα διευκολύνει την υδρόλυση των πλεγμάτων. Ακόμα προτείνεται η σύνθεση αποικοδομήσιμων πολυμερικών πλεγμάτων βασισμένων σε αποικοδομήσιμους εκκινητές οι οποίοι θα διαθέτουν ομάδες οι οποίες, πέραν από την ικανότητά τους να διασπώνται, θα μπορούν και να επανασηματίζονται, όπως για παράδειγμα τα πρόσθετα Diels-Alder [75]. Συγκεκριμένα, προτείνεται η σύνθεση του δισθενή εκκινητή του RAFT η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 4.1. [97]. Το μόριο αυτό διαθέτει μία ομάδα Diels-Alder η οποία μπορεί να αποικοδομηθεί και να επανασηματιστεί με θέρμανση. Ο εκκινητής αυτός θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αντιστρεπτά αποικοδομήσιμων πολυακρυλικών πλεγμάτων. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη υλικών που θα έχουν την ικανότητα να αυτό-θεραπεύονται, έτσι να αυξάνεται η διάρκεια ζωής τους. Τα προϊόντα θερμόλυσης καθώς και τα πλέγματα που θα προκύψουν από την επανασύνδεση θα χαρακτηριστούν πλήρως.

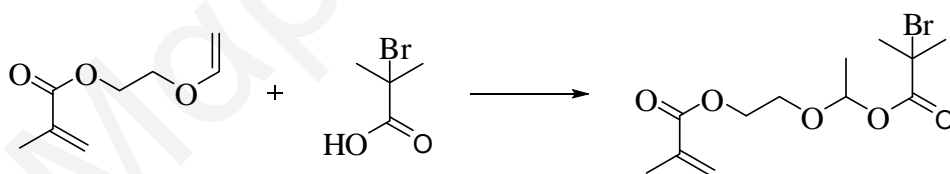


Σχήμα 4.1. Αντίδραση σύνθεσης δισθενή εκκινητή για τη μέθοδο RAFT ο οποίος διαθέτει μία αντιστρεπτά αποικοδομήσιμη ομάδα Diels-Alder.

Λαμβάνοντας υπόψη την ικανότητα των πολυμερικών πλεγμάτων να χρησιμοποιηθούν στη ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, προτείνεται η συστηματική μελέτη της κινητικής απελευθέρωσης φαρμάκων για όλα τα πλέγματα που έχουν συντεθεί, τόσο σε όξινες συνθήκες όσο και σε καθαρό νερό για τις περιπτώσεις των πλεγμάτων που αποικοδομούνται σε αυτό. Οι κινητικές αυτές θα αποτελούν ένα αρχικό στάδιο αξιολόγησης των πλεγμάτων που συντέθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής για τη συγκεκριμένη εφαρμογή.

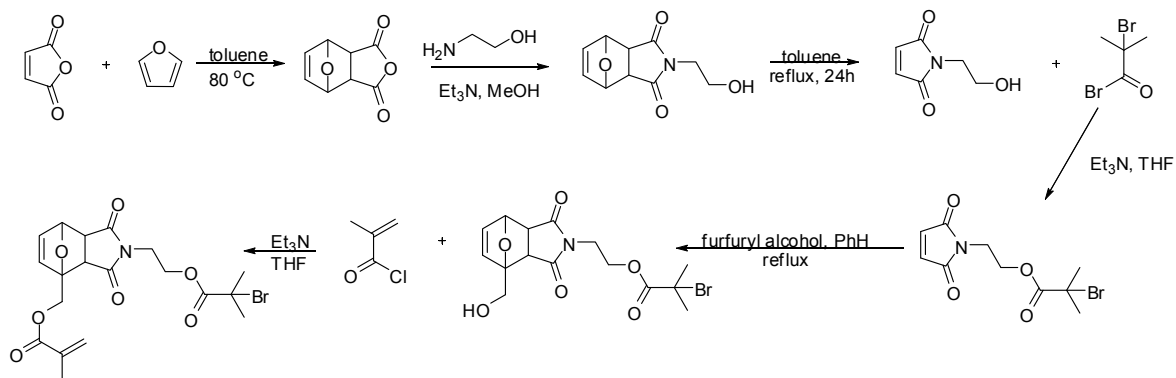
Επιπλέον, προτείνεται η μελέτη των αστεροειδών πολυμερών που προκύπτουν από την υδρόλυση των πλεγμάτων. Τα αστεροειδή αυτά πολυμερή αποτελούν ενδιαφέροντα νανοσωματίδια (διαστάσεις 5-200 nm) με πρωτότυπη δομή και που χρήζουν περαιτέρω μελέτης. Συγκεκριμένα, τα πολυμερή αυτά είναι τηλεχηλικά αστεροειδή πολυμερή που φέρουν ακριβώς μία μονάδα ισοβουτυρικού οξέος στο άκρο του κάθε βραχίονα στην περιφέρεια του αστεροειδούς πολυμερούς. Τέτοια πολυμερή μπορούν να προσροφηθούν εύκολα μέσω των καρβοξυλομάδων τους σε κατιοντικές επιφάνειες και να γίνει μελέτη της διαμόρφωσης των προσροφημένων αστεροειδών με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM).

Όσον αφορά τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, προτείνεται η σύνθεση ενός νέου εκκινητή-μονομερούς με ομάδα ακετάλης αντί ομάδας ακυλάλης, ώστε να αποικοδομούνται πιο εύκολα σε όξινες συνθήκες. Η αντίδραση σύνθεσης του μορίου που προτείνεται παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2. Ο εκκινητής-μονομερές θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αποικοδομήσιμων αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων συμπολυμερών που θα μπορούν να εφαρμοστούν σαν μεταφορείς φαρμάκων.



Σχήμα 4.2. Αντίδραση σύνθεσης του αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς.

Ακόμα προτείνεται η σύνθεση ενός νέου εκκινητή-μονομερούς το οποίο να μπορεί να διασπάται αλλά επίσης να μπορεί να επανασηματίζεται. Το μόριο αυτό, η δομή του οποίου φαίνεται στο Σχήμα 4.3, θα διαθέτει μία ομάδα Diels-Alder η οποία μπορεί αρχικά να αποικοδομηθεί με θέρμανση και στη συνέχεια να επασηματιστεί. Το μόριο αυτό επίσης θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση αμφιφιλικών υπερδιακλαδισμένων συμπολυμερών με τη μέθοδο ATRP [75].



Σχήμα 4.3. Αντίδραση σύνθεσης του αντιστρεπτά αποικοδομήσιμου εκκινητή-μονομερούς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. R. Allcock, και F. W. Lampe “Contemporary Polymer Chemistry,” 2nd ed., Prentice Hall: Englewood Cliffs **1990**.
2. J. P. Queslel, και J. E. Mark “Structure of Randomly Cross-linked Networks. A Theoretical Relationship Between the Molecular Weight Between Cross Links and the Cycle Rank, and its Comparison With Experiments,” *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3449.
3. G. Hild, “Model Networks Based on ‘Endlinking’ Processes: Synthesis, Structure and Properties,” *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1019-1149.
4. A. I. Triftaridou, D. Kafouris, M. Vamvakaki, T. K. Georgiou, T. C. Krasia, E. Themistou, N. Hadjiantoniou και C. S. Patrickios “Three Different Types of Quasi-model networks: Synthesis by Group Transfer Polymerization and Characterization,” *Polym. Bull.* **2007**, 58, 185-190.
5. D. A. Vega, M. A. Villar, J. L. Alessandrini και E. M. Valles “Terminal Relaxation of Model Poly(dimethylsiloxane) Networks with Pendant Chains,” *Macromolecules* **2001**, 34, 4591-4596.
6. X. Zhang, G. Lin, S. R. Kumar και J. E. Mark “Hydrogels Prepared from Polysiloxane Chains by End Linking them with Trifunctional Silanes Containing Hydrophilic Groups,” *Polymer* **2009**, 50, 5414-5421.
7. E. Rodriguez και I. Katime “Some Mechanical Properties of Poly[(acrylic acid)-*co*-(itaconic acid)] Hydrogels,” *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 607-612.
8. M. Weissmüller και W. Burchard “Molar Mass Distributions of End-linked Polystyrene Star Macromolecules,” *Polymer International* **1997**, 44, 380-390.
9. V. S. Sukumar και S. T. Lopina “ Network Model for the Swelling Properties of End-linked Linear and Star Poly(ethylene oxide) Hydrogels,” *Macromolecules* **2002**, 35, 10189-10192.
10. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas και H. Iatrou, “Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization,” *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747-3792.
11. G. Erdodi, και J. P. Kennedy “Amphiphilic Conetworks: Definition, Synthesis, Applications,” *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 1–18.

12. C. S. Patrickios, και T. K. Georgiou “Covalent Amphiphilic Polymer Networks,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 76-85.
13. L. Mespouille, J. L. Hedrick και P. Dubois “Expanding the Role of Chemistry to Produce New Amphiphilic Polymer (Co)networks,” *Soft Matter* **2009**, 5, 4878-4892.
14. D. Kafouris, M. Gradzielski και C.S. Patrickios “Semisegmented Amphiphilic Polymer Conetworks: Synthesis and Characterization,” *Macromolecules* **2009**, 42, 2972 – 2980.
15. I. Barakat, Ph. Dubois, Ch. Grandfils, R. Jérôme “Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. XXV. Synthesis and Characterization of Bioerodible Amphiphilic Networks and Their Use as Controlled Drug Delivery Systems,” *J. Polym. Sci., Part. A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 2401 – 2411.
16. N. Brunes, και J. C. Tiller “Amphiphilic Network as Nanoreactor for Enzymes in Organic Solvents,” *Nano Lett.* **2005**, 5, 45 – 48.
17. J. Scherble, R. Thomann, B. Ivan, και R. Mulhaupt “Formation of CdS Nanoclusters in Phase-separated Poly(2-dihydroxyethyl Methacrylates)-I-polyisobutylene Amphiphilic Conetworks,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2001**, 39, 1429 – 1436.
18. A. Hult, M. Johansson και E. Malmstrom “Hyperbranched Polymers,” *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 143, 1-34.
19. H. Mori και A. H. E. Muller “Hyperbranched (Meth)acrylates in Solution, Melt, and Grafted from Surfaces,” *Top. Curr. Chem.* **2003**, 228, 1-37.
20. C. R. Yates και W. Hayes “Synthesis and Applications of Hyperbranched Polymers,” *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1257-1281.
21. C. Cao και D. Yan “Hyperbranched polymers: from synthesis to applications,” *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29,183-275.
22. A. S. Hoffman “Hydrogels for Biomedical Applications,” *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, 43, 3-12.
23. J. Kim, K. W. Lee, T. E. Hefferan, B. L. Currier, M. J. Yaszemski και L. Lu “Synthesis and Evaluation of Novel Biodegradable Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Sebacic Acid as Tissue Engineering Scaffolds,” *Biomacromolecules* **2008**, 9, 149-157.

24. P. J. Martens, S. J. Bryant και K. S. Anseth “Tailoring the Degradation of Hydrogels Formed from Multivinyl Poly(ethylene glycol) and (vinyl alcohol) Macromonomers for Cartilage Tissue Engineering,” *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 283-292.
25. K. E. Uhrich, S. M. Cannizzaro, R. S. Langer και K. M. Shakesheff “ Polymeric Systems for Controlled Drug Release,” *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3181-3198.
26. K. Ulbrich, V. Subr, L. W. Seymour και R. Duncan “Novel Biodegradable Hydrogels Prepared Using the Divinylic Crosslinking Agent *J. Controlled Release* **1993**, *24*, 181-190.
27. M. Vert “Degradable and Bioresorbable Polymers in Surgery and in Pharmacology: Briefs and Facts,” *J. Mater. Sci: Mater. Med.* **2009**, *20*, 437-446.
28. L. S. Nair και C. T. Laurencin “Biodegradable Polymers as Biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762-798.
29. E. Farnig και O. Sherman “Meniscal Repair Devices: A Clinical and Biomechanical Literature Review,” *J. Arthrosc. Relat. Surg.* **2004**, *20*, 273-286.
30. B. Saad, T. D. Hirt, M. Welti, G. K. Uhlscgmid, P. Neuenschwander και U. W. Suter “Development of Degradable Polyesterurethanes for Medical Applications: in Vitro and in Vivo Evaluations,” *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, *36*, 65–74.
31. Z. Zhang, R. Kuijjer, S. K. Bulstra, D. K. Grijpma και J. F. Feijen “The in Vivo and in Vitro Degradation Behavior of Poly(trimethylene carbonate),” *Biomaterials* **2006**, *27*, 1741–1748.
32. S. K. Ritter “Robert Langer’s Engineering Magic,” *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(7), 48-50.
33. C. M. Henry “Drug Delivery,” *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(34), 39-47.
34. E. Reichmanis και L. F. Thompson “Polymer Materials for Microlythography,” *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1273-1289.
35. T. Li, M. Mitsuishi και T. Miyashita “Photodegradable Polymer LB Films for Nano-lithographic Imaging Techniques,” *Thin Solid Films* **2001**, *389*, 267-271.
36. M. F. Montague και C. J. Hawker “Secondary Patterning of UV Imprint Features by Photolithography,” *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 526-534.

37. B. K. Long, B. K. Keitz και C. G. Willson “Materials for Step and Flash Imprint Lithography (S-FIL),” *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3565-3656.
38. Y. Poirier, C. Nawrath και C. Somerville “Production of Polyhydroxyalkanoates, a Family of Biodegradable Plastics and Elastomers, in Bacteria and Plants,” *Bio/Technology* **1995**, *13*, 142-150.
39. G. E. Sheldrick και O. Vogl “Induced Photodegradation of Styrene Polymers: A Survey,” *Polymer Eng. Sci.* **1976**, *16*, 65-73.
40. Y. Merle, L. Merle-Aubry και J. E. Guillet “Photolysis of Poly(acrylic acid) Containing an Aryl Ketone Chromophore,” *Macromolecules* **1984**, *17*, 288-292.
41. E. Ruckenstein και H. Zhang “A Novel Breakable Cross-Linker and pH-Responsive Star-Shaped and Gel Polymers,” *Macromolecules* **1999**, *32*, 3979-3983.
42. S. Kaihara, S. Matsumura και J. P. Fisher “Synthesis and Properties of Poly[poly(ethylene glycol)-*co*-cyclic acetal] Based Hydrogels,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 7625-7632.
43. D. S. Muggli, A. K. Burkoth, S. A. Keyser, H. R. Lee και K. S. Anseth “Reaction Behavior of Biodegradable, Photo-Cross-Linkable Polyanhydrides,” *Macromolecules* **1998**, *31*, 4120-4125.
44. (α) A. K. Burkoth και K. S. Anseth “MALDI-TOF Characterization of Highly Cross-Linked, Degradable Polymer Networks,” *Macromolecules* **1999**, *32*, 1438-1444, (β) D. Mawad, L. A. Poole-Warren, P. Martens, L. H. Koole, T. L. B. Slots και C. S. J. van Hooy-Corstjens “Synthesis and Characterization of Radiopaque Iodine-containing Degradable PVA Hydrogels,” *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 263-268.
45. W. Yin, E. O. Akala και R. E. Taylor “Design of Naltrexone-loaded Hydrolyzable Crosslinked Nanoparticles,” *International J. Pharm.* **2002**, *244*, 9-19.
46. Y. Li και S. P. Armes “Synthesis and Chemical Degradation of Branched Vinyl Polymers Prepared via ATRP: Use of a Cleavable Disulfide-Based Branching Agent,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 8155-8162.
47. (α) H. Gao, N. V. Tsarevsky και K. Matyjaszewski “Synthesis of Degradable Miktoarm Star Copolymers via Atom Transfer Radical Polymerization,” *Macromolecules* **2005**, *38*, 5995-6004, (β) J. K. Oh, C. Tang, H. Gao, N. V. Tsarevsky και K. Matyjaszewski “Inverse Miniemulsion ATRP: A New Method for

- Synthesis and Functional of Well-Defined Water-Soluble/Cross-Linked Polymeric Particles,” *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5578-5584.
48. Y. Li, B. S. Lokitz, S. P. Armes και C. L. McCormick “Synthesis of Reversible Shell Cross-Linked Micelles for Controlled Release of Bioactive Agents,” *Macromolecules* **2006**, *39*, 2726-2728.
49. B. D. Mather, S. R. Williams και T. E. Long “Synthesis of an Acid-Labile Diacrylate Crosslinker for Cleavable Michael Addition Networks,” *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 1949-1955.
50. M. J. Bruining, H. G. T. Blaauwgeers, R. Kuijter, E. Pels, R. M. M. A. Nuijts και L. H. Koole “Biodegradable Three-Dimensional Networks of Poly(dimethylamino ethyl methacrylates). Synthesis, Characterization and in vitro Studies of Structural Degradation and Cytotoxicity,” *Biomaterials* **2000**, *21*, 595-604.
51. S. Yang, J. S. Chen, H. Korner, T. Breiner, C. K. Ober και M. D. Poliks “Reworkable Epoxies: Thermosets with Thermally Cleavable Groups for Controlled Network Breakdown,” *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1475-1481.
52. L. Kilian, Z. H. Wang και T. E. Long “Synthesis and Cleavage of Core-Labile Poly(Alkyl Methacrylate) Star Polymers,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3083-3093.
53. H. Okamura, T. Terakawa και M. Shirai “Photo- and Thermal Curing of Tri-Functional Methacrylate with Degradable Property,” *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 865-878.
54. (α) X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen και S. R. Nutt “New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials,” *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802-1807, (β) X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran και F. Wudl “A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material,” *Science* **2002**, *295*, 1698-1702.
55. W. H. Heath, F. Palmieri, J. R. Adams, B. K. Long, J. Chute, T. W. Holcombe, S. Zieren, M. J. Truitt, J. L. White και C. G. Willson “Degradable Cross-Linkers and Strippable Imaging Materials for Step-and-Flash Imprint Lithography,” *Macromolecules* **2008**, *41*, 719-726.

56. J. A. Moss, S. Stokols, M. S. Hixon, F. T. Ashley, J. Y. Chang και K. D. Janda “Solid-Phase Synthesis and Kinetic Characterization of Fluorogenic Enzyme-Degradable Hydrogel Cross-linkers,” *Biomacromolecules* **2006**, 7, 1011-1016.
57. S. Kim και K. E. Healy “Synthesis and Characterization of Injectable Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels with Proteolytically Degradable Cross-links,” *Biomacromolecules* **2003**, 4, 1214-1223.
58. M. Kurisawa, Y. Matsuo και N. Yui “Modulated Degradation of Hydrogels with Thermo-responsive Network in Relation to Their Swelling Behavior,” *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 705-709.
59. H. Brondsted και J. Kopecek “Hydrogels for Site-Specific Oral Drug Delivery: Synthesis and Characterization,” *Biomaterials* **1991**, 12, 584-592.
60. L. Bromberg, M. Temchenko, V. Alakhov και T. A. Hatton “Kinetics of Swelling of Polyether-Modified Poly(acrylic acid) Microgels with Permanent and Degradable Cross-Links,” *Langmuir* **2005**, 21, 1590-1598.
61. H. Kitano, H. Nakada, και K. Mizukami “Interaction of Wheat Germ Agglutinin with an *N*-acetylglucosamine-carrying Telomere Brush Accumulated on a Colloidal Gold Monolayer,” *Colloids Surf. B* **2008**, 61, 17-24.
62. J. Liu, H. Liu, Z. Jia, V. Bulmus και T. P. Davis “An Approach to Biodegradable Star Polymeric Architectures Using Disulfide Coupling,” *Chem. Commun.* **2008**, 6582-6584.
63. E. Setijadi, L. Tao, J. Liu, Z. Jia, C. Boyer, και T. P. Davis “Biodegradable Star Polymers Functionalized With β -Cyclodextrin Inclusion Complexes,” *Biomacromolecules* **2008**, 10, 2699-2707.
64. J. Liu, L. Tao, J. Xu, Z. Jia, C. Boyer, και T. P. Davis “RAFT Controlled Synthesis of Six-armed Biodegradable Star Polymeric Architectures via a “Core-first” Methodology,” *Polymer* **2009**, 50, 4455-4463.
65. N. V. Tsarevsky και K. Matyjaszewski “Reversible Redox Cleavage/Coupling of Polystyrene with Disulfide or Thiol Groups Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization,” *Macromolecules* **2002**, 35, 9009-9014.
66. N. V. Tsarevsky και K. Matyjaszewski “Combining Atom Transfer Radical Polymerization and Disulfide\Thiol Redox Chemistry: A Route to Well-defined (Bio)degradable Polymeric Materials,” *Macromolecules* **2005**, 38, 3087-3092.

67. N. V. Tsarevsky, J. Huang και K. Matyjaszewski “Synthesis of Hyperbranched Degradable Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization of Inimers with Ester or Disulfide Groups,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6839-6851.
68. A. Johnson, D. R. Lewis, D. D. Díaz, M. G. Finn, J. T. Koberstein, και N. J. Turro “Synthesis of Degradable Model Networks via ATRP and Click Chemistry,” *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6564-6565.
69. J. A. Johnson, M. G. Finn, J. T. Koberstein, και N. J. Turro “Synthesis of Photocleavable Linear Macromonomers by ATRP and Star Macromonomers by a Tandem Macromonomers by a Tandem ATRP – Click Reaction: Precursors to Photodegradable Model Networks,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 3589-3598.
70. J. A. Johnson, J. M. Baskin, C. R. Bertozzi, J. T. Koberstein, και N. J. Turro “Copper-free Click Chemistry for the in situ Crosslinking of Photodegradable Star Polymers,” *Chem. Commun.* **2008**, 3064–3066.
71. C. Li, J. Madsen, S. P. Armes, A. L. Lewis “A New Class of Biochemically Degradable, Stimulus-Responsive Triblock Copolymer Geletors,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3510-3513.
72. J. Madsen, S. P. Armes, K. Bertal, H. Lomas, S. MacNeil και A. L. Lewis “Biocompatible Wound Dressings Based on Chemically Degradable Triblock Copolymer Hydrogels,” *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 2265-2275.
73. K. Yoshimoto, T. Hirase, J. Madsen, S. P. Armes και Y. Nagasaki “Non-Fouling Character of Poly[2-(methacryloyloxy)ethyl Phosphorylcholine]-Modified Gold Surfaces Fabricated by the 'Grafting to' Method: Comparison of its Protein Resistance With Poly(ethylene glycol)-modified Gold Surfaces,” *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, *30*, 2136-2140.
74. T. He, D. J. Adams, M. F. Butler, A. I. Cooper, και S. P. Rannard “Polymer Nanoparticles: Shape-Directed Monomer-to-Particle Synthesis,” *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1495–1501.
75. J. A. Syrett, G. Mantovani, W. R. S. Barton, D. Price και D. M. Haddleton “Self-Healing Polymers Prepared via Living Radical Polymerization,” *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 102–106.

76. X. Hou, Q. Li, L. Jia, Y. Li, Y. Zhu και A. Cao “New Preparation of Structurally Symmetric, Biodegradable Poly(L-lactide) Disulfides and PLLA-Stabilized, Photoluminescent CdSe Quantum Dots,” *Macromol. Biosci.* **2009**, *9*, 551-562.
77. N. C. Kalarickal, S. Rimmer, P. Sarker, και J. C. Leroux “Thiol-Functionalized Poly(ethylene glycol)-*b*-polyesters: Synthesis and Characterization,” *Macromolecules* **2007**, *40*, 1874-1880.
78. N. L. Hill, J. L. Jarvis, F. Pettersson και R. Braslau “Synthesis of Thiol-derivatized Initiators for Nitroxide-mediated Radical Polymerization: Reversible Disulfide Formation,” *Reactive & Functional Polymers* **2008**, *68*, 361–368.
79. O. W. Webster “Living polymerization Methods,” *Science* **1991**, *251*, 887-893.
80. (α) O. W. Webster “The Discovery and Commercialization of Group Transfer Polymerization,” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2855-2860. (β) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham και T. V. RajanBabu “Group-Transfer Polymerization. 1. A New Concept for Addition Polymerization with Organosilicon Initiators,” *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5706-5708.
81. D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster και G. M. Cohen, “Group Transfer Polymerization. Polymerization of Acrylic Monomers,” *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473-1488.
82. A. D. Kelly και K. Matyjaszewski, “Statistical, Gradient, Block, and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations,” *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *159*, 1-13.
83. K. Matyjaszewski και J. Xia, “Atom Transfer Radical Polymerization,” *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.
84. E. T. Patten και K. Matyjaszewski, “Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials,” *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901-915.
85. J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadynne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo και S. H. Thang, “Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process,” *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562. (β) G. Moad, “The Emergence of RAFT Polymerization,” *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 661-662.
86. G. Moad, E. Rizzardo και S. H. Thang, “Living Radical Polymerization by the RAFT Process-A First Update,” *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669-692.

87. R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, K. Y. Chong, G. Moad και S. H. Thang, "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents," *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977-6980.
88. Y. Luo και X. Cui, "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate in Emulsion," *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2837-2847.
89. D. D. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, M. I. Καραγιάννης, Κ. Η. Ευσταθίου, και Ν. Χανιωτάκης *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*, 5^η έκδοση, Κωσταράκη, 2007.
90. P. C. Hiemenz, *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*, Marcel Dekker: New York, 1984, Chap. 10, 642-644, 7701-7714, 48-65.
91. K. C. Schmitz, *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, Boston 1990.
92. R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2nd Ed. Oxford University Press, 2001 Chapter 14, 684-697.
93. J. S. Higgins και H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press Oxford, 1996.
94. E. Geissler, F. Horkay, A. Hecht, C. Rochas, P. Linder, C. Bourgaux και G. Couarraze, "Investigation of PDMS Gels and Solutions by Small Angle Neutron Scattering," *Polymer* **1997**, *38*, 15-20.
95. K. Steinbrecht και F. Bandermann, "Bifunctional Initiators for Group-Transfer Polymerization," *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2183-2119.
96. C. M. Wager, D. M. Haddleton και S. A. F. Bon, "A Simple Method to Convert Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Initiators into Reversible Addition Fragmentation Chain-Transfer (RAFT) Mediators," *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 641-645.
97. S. H. Thang, Y. K. Chong, T. A. Mayadunne, G. Moad και E. Rizzardo, "A Novel Synthesis of Functional Dithioesters, Dithiocarbamates, Xanthates and Trithiocarbonates," *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2435-2438.
98. M. R. Simmons, E. N. Ymasaki και C.S. Patrickios, "Cationic Homopolymer Model Networks: Synthesis by Group Transfer Polymerization and

- Characterization of the Aqueous Degree of Swelling,” *Polymer* **2000**, *41*, 8523-8529.
99. S. Vanwetswinkel, V. Carlier, J. Marchand-Brynaert και J. Fastrez, “Solvolysis of the Methoxymethyl Protecting Group in Penicillin Derivatives,” *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2761-2762.
100. R. A. Siegel και B. A. Firestone, “pH-dependent Equilibrium Swelling Properties of Hydrophobic Polyelectrolyte Copolymer Gels,” *Macromolecules* **1998**, *21*, 3254-3259.
101. O. E. Philippova, D. Hourdet, R. Auedert και A. R. Khokhlov, “pH-responsive Gels of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid),” *Macromolecules* **1997**, *30*, 8278-8285.
102. J. M. D. Heijl και F. E. Du Prez, “Fast, Multi-responsive Microgels Based on Photo-crosslinkable Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate),” *Polymer* **2004**, *45*, 6771-6778.
103. A. Choucair και A. Eisenberg “Control of Amphiphilic Block Copolymer Morphologies Using Solution Conditions,” *Eur. Phys. J.* **2003**, *10*, 37-44.