



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΜΟΝΟΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ
ΠΡΟΠΑΝΟΔΙΟΛΗΣ)-b-ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ ΟΛΙΓΟ-ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ):
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΡΑΤΖΑ ΑΝΝΑ

Διπλωματούχος Μηχανικός Υλικών,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Α. Κυρίτσης, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ ΠΡΟΠΑΝΟΛΗΣ)-b-
ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ ΕΣΤΕΡΑ ΤΗΣ ΟΛΙΓΟ-ΑΙΘΥΛΕΝΟΓΛΥΚΟΛΗΣ):
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΡΑΤΖΑ ANNA

Διπλωματούχος Μηχανικός Υλικών,

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Α.Κυρίσης, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Ε. Κοντού, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Π. Ταραντίλη, Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μέσω RAFT πολυμερισμού συμπολυμερών κατά συστάδες πολυ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανοδιόλης)-b-πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο-αιθυλενογλυκόλης) (PHPMA-b-POEGMA) τα οποία έχουν την ικανότητα αυτο-οργάνωσης σε μικκυλιακές δομές εντός υδατικών διαλυμάτων και είναι θερμοαποκρινόμενα.

Τα δείγματα συμπολυμερών που συντέθηκαν σε διαφορετικές συστάσεις χαρακτηρίστηκαν μοριακά μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), για την εύρεση μοριακών βαρών και κατανομής αυτών, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για την εύρεση της σύστασης τους και το ακριβέστερο μοριακό βάρος, και θερμικά μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) για την εύρεση θερμικών μεταβάσεων που πραγματοποιούνται στην αμιγή μορφή.

Τέλος παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα και υδατικά διαλύματα άλατος με τα δείγματα των συμπολυμερών προκειμένου τη μελέτη της απόκρισής τους σε θερμοκρασιακές μεταβολές και τις πιθανές δομές που σχηματίζουν μέσω δυναμικής και στατικής σκέδασης φωτός (DLS/SLS) και βρέθηκαν οι θερμοκρασίες στις οποίες σχηματίζονται οι μικκυλιακές δομές, η υδροδυναμική ακτίνα και η κατανομή μεγεθών των δομών αυτών, ενώ πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και στα διαλύματα καθώς και φασματοσκοπία φθορισμού (FS) για την επιβεβαίωση του σχηματισμού μικκυλίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

Θεματική περιοχή : Σύνθεση και χαρακτηρισμός πολυμερών και των διαλυμάτων τους

Λέξεις κλειδιά: αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες, μικκύλια, θερμοαποκρινόμενα υλικά, πολυμερισμός RAFT

Abstract

In the current master thesis, block copolymers of poly(hydroxypropyl methacrylate)-b-poly(oligoethylenglycol methacrylate), were synthesized using RAFT polymerization. The novel block copolymers are thermoresponsive and form micelle in aqueous media with an increase in temperature.

The copolymers that were synthesized in different compositions and were characterized molecularly via size-exclusion chromatography (SEC), in order to determine the molecular weights and their molecular weight distribution, ¹H-NMR spectroscopy, for the determination of their composition, and thermally, by differential scanning calorimetry (DSC) for finding thermal transitions that occur in the bulk state.

Finally, aqueous solutions and aqueous salt solutions of the block copolymer were investigated by dynamic and static light scattering (DLS/SLS), in order to find the correlation of copolymer response in temperature variations and the possible structures that are formed at different temperatures, the hydrodynamic radius and the size distributions of those formations. Furthermore, differential scanning calorimetry measurements were made in aqueous solutions, as well as fluorescence spectroscopy experiments, in order to confirm the micelle formation at different temperatures.

Subject Area: Polymer synthesis and characterization, solution characterization

Keywords: amphiphilic block copolymers, micelles, thermoresponsive materials, RAFT polymerization

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της μεταπτυχιακής εργασίας έλαβε χώρα στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών και στις εγκαταστάσεις του τομέα Φυσικής του τμήματος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθηνών.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα ερευνητή Δρ. Αστέριο Πίσπα, Διευθυντή Ερευνών στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας του Εθνικού Ιδρύματος Ερευνών για την πολύτιμη συμβολή και καθοδήγηση του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της ερευνητικής εργασίας καθώς και την ευκαιρία που μου έδωσε για να την πραγματοποιήσω.

Επίσης ευχαριστώ πολύ τον επιβλέποντα Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθηνών Απόστολο Κυρίτση για την εμπιστοσύνη και την καθοδήγηση όλη αυτή την περίοδο, καθώς και όλους τους διδάσκοντες του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών για τις πολύτιμες γνώσεις που αποκόμισα παρακολουθώντας το πρόγραμμα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους υποψήφιους διδάκτορες Θανάση Σκανδάλη και Όλγα Βασιλειάδου για την πολύτιμη και συνεχή βοήθεια τους κατά την εκπόνηση της εργασίας μου. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω όλους τους ερευνητές καθώς και τους προπτυχιακούς και μεταπτυχιακούς φοιτητές του ΙΘΦΧ και της ΣΕΜΦΕ για τις πολύτιμες συμβουλές και το ευχάριστο περιβάλλον.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και την οικογένεια μου για την αμέριστη στήριξη και υπομονή τους στην πορεία του μεταπτυχιακού μου και κυρίως τους γονείς μου που χωρίς την δική τους ψυχική και οικονομική στήριξη τα όνειρά μου δεν θα είχαν καταφέρει να γίνουν εφικτοί στόχοι.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή.....	12
Κεφάλαιο 1	
Γενική Ανασκόπηση πολυμερών.....	14
1.1 Αμφίφιλα Συμπολυμερή.....	16
1.2 Αυτό-οργανούμενα Μικκύλια	18
1.2.1 Θερμοαποκρινόμενα Μικκύλια	21
1.3 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης/Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση ..	22
1.4 Σκοπός Εργασίας.....	26
Κεφάλαιο 2	
Τεχνικές Χαρακτηρισμού.....	28
2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών	28
2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού	32
2.3 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου με Μετασχηματισμό Fourier	35
2.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	39
2.5 Σκέδαση Φωτός	42
2.5.1 Δυναμική Σκέδαση Φωτός	42
2.5.2 Στατική Σκέδαση Φωτός.....	44
2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού	47
Κεφάλαιο 3	
Πειραματική Πορεία.	52
3.1 Αντιδραστήρια	52
3.2 Σύνθεση Ομοπολυμερούς.....	52
3.3 Σύνθεση Συμπολυμερούς	53
3.4 Αυτό-οργάνωση Συμπολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα	54
3.5 Οργανολογία και Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	54
Κεφάλαιο 4	
Αποτελέσματα και Συζήτηση	59

4.1 Σύνθεση Συμπολυμερών.....	59
4.2 Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	61
4.3 Θερμικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών	65
4.4 Αυτο-οργάνωση σε Υδατικά Διαλύματα	65
Κεφάλαιο 5	
Συμπεράσματα.....	92
Βιβλιογραφία.....	93

Περιεχόμενα εικόνων

Σχήμα 1: Τρόποι ανόρθωσης διπλού δεσμού μεταξύ βινυλικών ανθράκων προς εκκίνηση πολυμερισμού. Η ομολυτική ανόρθωση οδηγεί σε πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες (απαρχητής βενζοϋλοϋπεροξείδιο) και η ετερολυτική ανόρθωση σε ιοντικό πολυμερισμό (απαρχητές βουτυλολίθιο και τριφθοριούχο βόριο)⁽³⁾.....14

Εικόνα 1.1: Πιθανές αρχιτεκτονικές διαμορφώσεις πολυμερών και συστήματα αυτο-οργάνωσης : διαμόρφωση πολυμερών (αριστερά), τοπολογία (μέση), μορφολογίες αυτο-οργανωμένων νανοδομών συμπολυμερών (δεξιά)⁽⁸⁾.....16

Εικόνα 1.2 : Τυπικό διάγραμμα σύστασης-θερμοκρασίας για την συμπεριφορά διαλυτότητας πολυμερικού διαλύματος με κατώτερο και ανώτερο κρίσιμο σημείο διαλυτότητας.⁽²²⁾.....21

Εικόνα 1.3 : Μηχανισμός πολυμερισμού Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση⁽²⁴⁾22

Εικόνα 1.4 : Μηχανισμός σχηματισμού ενδιάμεσου CTA.....24

Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διαχωριζόμενων μορίων εντός των πόρων του πληρωτικού υλικού των στηλών.....27

Εικόνα 2.2 : Σχηματική διάταξη οργάνου χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.....28

Εικόνα 2.3: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης, $[\eta][M]$ συναρτήσει του όγκου έκλουσης, για όλα τα πολυμερή ανεξαρτήτως σύστασης και δομής.....30

Εικόνα 2.4 : Σχηματική απεικόνιση των χημικών μετατοπίσεων κοινών ενεργών ομάδων.....33

Εικόνα 2.5 : Σχηματική αναπαράσταση συμβολόμετρου Michelson.....35

Εικόνα 2.6 : Σχηματική αναπαράσταση φούρνου διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....39

Εικόνα 2.7 : Τυπικό θερμογράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	40
Εικόνα 2.8 : Τρία στάδια ηλεκτρονιακής διέγερσης στη διαδικασία φθορισμού, διάγραμμα Jablonski.....	47
Εικόνα 2.9 : διάγραμμα διέγερσης φθοροφόρας ουσίας σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος και διακυμάνσεις έντασης εκπομπής φθορισμού που αντιστοιχούν στο πλάτος του φάσματος διέγερσης..	48
Εικόνα 4.1 : Αντίδραση σχηματισμού ομοπολυμερούς PHPMA (πρώτη συστάδα) μέσω RAFT πολυμερισμού.....	58
Εικόνα 4.2 : Αντίδραση σχηματισμού συμπολυμερούς PHPMA-b-POEGMA μέσω RAFT πολυμερισμού.....	59
Εικόνα 4.3 : Συγκριτικό χρωματογράφημα πρώτης συστάδας (PHPMA) πολυμερούς και τελικού συμπολυμερούς για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών με THF ως διαλύτη σε θερμοκρασία 40°C.....	61
Εικόνα 4.4 : Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου του συμπολυμερούς PHPMA-b-POEGMA 2 σε διαλύτη CDCl ₃ και θερμοκρασία 25°C.....	62
Εικόνα 4.5 : Φάσματα ATR-FTIR ομοπολυμερών PHPMA και POEGMA σε σύγκριση με το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3.....	64
Εικόνα 4.6 : Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ξηρών δειγμάτων, 2 ^{ος} κύκλος θέρμανσης.....	65
Εικόνα 4.7 : Θερμογράφημα ξηρού ομοπολυμερούς PHPMA, 1 ^{ος} και 2 ^{ος} κύκλος θέρμανσης, υαλώδης μετάπτωση κάτω δεξιά.....	66
Εικόνα 4.8 : Συγκεντρωτικό θερμογράφημα υδατωμένων δειγμάτων, 1 ^{ος} κύκλος ψύξης (κορυφές υπέρψυξης).....	68
Εικόνα 4.9 : Συγκεντρωτικό θερμογράφημα υδατωμένων δειγμάτων, κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης και υαλώδης μετάπτωση.....	69
Εικόνα 4.10 : συγκριτικό θερμογράφημα 2 ^{ης} θέρμανσης ξηρού ομοπολυμερούς PHPMA και 1 ^{ης} θέρμανσης υδατωμένου ομοπολυμερούς PHPMA.....	71
Εικόνα 4.11 : Διαγράμματα συσχέτισης σύστασης δειγμάτων με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη σχετική υγρασία.	73
Εικόνα 4.12 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης σκέδασης για κάθε κορυφή για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10 ⁻³ g/mL σε συμπολυμερές	75

Εικόνα 4.13 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές σε θερμοκρασίες 35 °C , 40 °C και 45 °C.....76

Εικόνα 4.14 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M.....77

Εικόνα 4.15 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M σε θερμοκρασίες 50 °C , 55 °C και 60 °C.....78

Εικόνα 4.16 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές79

Εικόνα 4.17 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές.....80

Εικόνα 4.18 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 55 °C και 60 °C.....81

Εικόνα 4.19 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα 2 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές.....82

Εικόνα 4.20 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 25 °C και 30 °C.....83

Εικόνα 4.21 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές.....83

Εικόνα 4.22 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL και σε θερμοκρασίες 40 °C και 45 °C.....84

Εικόνα 4.23 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές.....84

Εικόνα 4.24: Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 30 °C και 35 °C.....85

Εικόνα 4.25 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε υδατικό διάλυμα άλατος συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές.....86

Εικόνα 4.26 : Φάσμα φθορισμού δείγματος PHPMA-b-POEGMA 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 60°C.....88

Εικόνα 4.27 : Θερμογράφημα ψύξης υδατικών διαλυμάτων 5% σε συμπολυμερές των δειγμάτων σε και παγωποίηση νερού.....89

Εικόνα 4.28 : Θερμογράφημα θέρμανσης υδατικών διαλυμάτων 5% σε πολυμερές και θερμοκρασία τήξης.90

Περιεχόμενα πινάκων

Πίνακας 4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών συμπολυμερών PHPMA-b-POEGMA που παρασκευάστηκαν	60
Πίνακας 4.2 : Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβάσεων κρυστάλλωσης των υδατωμένων δειγμάτων	70
Πίνακας 4.3 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα ξηρά και υδατωμένα δείγματα.....	71
Πίνακας 4.4 : Συγκεντρωτικός πίνακας λόγων Rg/Rh των δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα	87
Πίνακας 4.5 : Λόγοι εντάσεων φασματοσκοπίας φθορισμού σε διαφορετικές θερμοκρασίες	88

Εισαγωγή

Σε μια εποχή που οι ρυθμοί εξέλιξης της τεχνολογίας και της επιστήμης είναι ραγδαίοι και οι ανάγκες για νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες συνεχώς αυξάνονται, η έρευνα είναι κάτι παραπάνω από επιτακτική. Τα υλικά είναι αναπόσπαστο κομμάτι της καθημερινότητας, από ένα μεταλλικό σκεύος ως μια σύνθετη πολυστρωματική πλάκα σε ένα αεροσκάφος, από ένα πορσελάνινο επίθεμα για σφράγισμα ως ειδικούς πολυμερικούς νανοφορείς φαρμάκων. Εντός μιας πληθώρας υλικών που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος καθημερινά, ένα πολύ σημαντικό ποσοστό αποτελούν και τα πολυμερή.

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες αποτελούν μια πολύ σημαντική κατηγορία πολυμερικών υλικών με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον σε επίπεδο έρευνας και εφαρμογών με μεγάλο τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητας μορφολογικού διαχωρισμού σε καλά οργανωμένες περιοδικές δομές με ιδιαίτερες τελικά ιδιότητες, στην αμιγή κατάσταση. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών έχουν γίνει πολλές ερευνητικές προσπάθειες για την μελέτη πιθανών εφαρμογών των συμπολυμερών κατά συστάδες σε προηγμένες τεχνολογίες όπως η αποθήκευση πληροφοριών, η μεταφορά φαρμάκων, οι φωτονικοί κρύσταλλοι και πολλά άλλα¹.

Τέλος πολύ σημαντική είναι η επιλογή μεθόδου σύνθεσης των συμπολυμερών για την επίτευξη του επιθυμητού μοριακού βάρους και μικρών κατανομών μοριακών βαρών σε ποικιλία πιθανών χρησιμοποιούμενων μονομερών.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών μέσω πολυμερισμού αντιστρεπτής προσθήκης/μεταφοράς αλυσίδας με απόσπαση (RAFT) που αποτελεί μέθοδο ζωντανού/ριζικού πολυμερισμού με σχετικά απλή διαδικασία και μεγάλο εύρος πιθανών μονομερών και μικρές κατανομές μοριακών βαρών των τελικών προϊόντων.

Πιο συγκεκριμένα συντέθηκαν συμπολυμερή πολυ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανοδιόλης)-b-πολυ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο-αιθυλενογλυκόλης) (PHPMA-b-POEGMA) σε διαφορετικά ποσοστά μονομερών και μοριακών βαρών προκειμένου να γίνει μελέτη των ιδιοτήτων τους και της θερμικής τους απόκρισης σε διαλύματα. Μετά τη σύνθεση

πραγματοποιήθηκε μοριακός χαρακτηρισμός μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC), φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (H^1 -NMR) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR), καθώς επίσης και θερμικός χαρακτηρισμός διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) σε διαφορετικά ποσοστά υγρασίας.

Τέλος πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), δυναμικής και στατικής σκέδασης φωτός (DLS/SLS) και φασματοσκοπίας φθορισμού (PL) σε διαλύματα των προαναφερθέντων πολυμερών σε εύρος θερμοκρασιών προκειμένου να μελετηθεί η θερμική απόκριση των συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα.

Κεφάλαιο 1

Ανασκόπηση πολυμερών

Πολυμερές είναι μια ουσία που προκύπτει από επαναλαμβανόμενες μονάδες ατόμων ή ομάδων ατόμων, που ονομάζονται δομικές μονάδες, οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Πολυμερή με ίδιας σύστασης δομικές μονάδες ονομάζονται ομοπολυμερή ενώ όταν αποτελούνται από περισσότερα είδη μονομερών μονάδων καλούνται συμπολυμερή ⁽²⁾. Τα πολυμερή εμφανίζονται ως μείγματα ομόλογων μακρομορίων διαφορετικού μήκους, με αποτέλεσμα για τον προσδιορισμό μοριακών χαρακτηριστικών τους να χρησιμοποιούνται μέσα μοριακά βάρη αλλά και η διασπορά τους ($I = M_w/M_n$) τα οποία προσδιορίζονται μέσω διαφόρων τεχνικών χαρακτηρισμού.

Τα περισσότερα πολυμερή αποτελούν οργανικά υλικά δηλαδή τα άτομα στην κύρια αλυσίδα είναι κυρίως άνθρακες. Τα οργανικά πολυμερή/μονομερή τα λαμβάνουμε κυρίως από το πετρέλαιο αλλά και από φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς και με βάση τις εφαρμογές στην σύγχρονη ζωή δύσκολα μπορούν να αντικατασταθούν. Το εύρος αυτών των εφαρμογών είναι τεράστιο, από ένα απλό ύφασμα ή χρώματα, καύσιμα και ελαστικά μέχρι αναδομημένα υλικά για τεχνολογικές εφαρμογές.

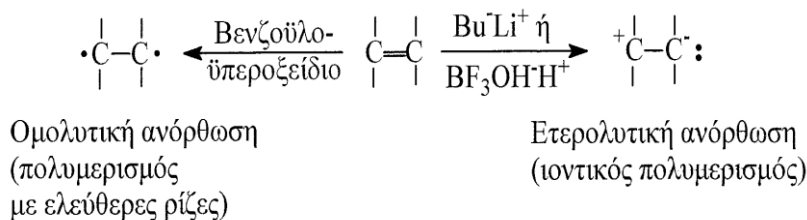
Τα μοριακά χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη χημική δομή ευθύνονται για την μορφολογία και τις ιδιότητες άρα τη συνολική συμπεριφορά του πολυμερούς. Άλλα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες των πολυμερών είναι οι ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των μακρομορίων λόγω των δραστικών ομάδων που εμφανίζονται σε κάθε δομική μονάδα. Ακόμα, σύμφωνα με τη γεωμετρική διευθέτηση των ατόμων, τα μακρομόρια διακρίνονται σε διαμορφώσεις σταθεροποιούμενες μέσω χημικών δεσμών και διαμορφώσεις λόγω περιστροφής απλών δεσμών⁽³⁾.

Τα συμπολυμερή χωρίζονται ως εξής σύμφωνα με τον τρόπο σύνδεσης των πολυμερικών αλυσίδων⁽³⁾:

- **Εναλλασσόμενα συμπολυμερή:** με συγκεκριμένη και συνεχή εναλλαγή των δομικών μονάδων

- **Τυχαία συμπολυμερή** : με τυχαία διασπορά των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας
- **Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή**: με μια κύρια αλυσίδα ομοπολυμερούς στην οποία εντάσσονται πλευρικές ομάδες διαφορετικής χημικής σύστασης ομοπολυμερούς με αποτέλεσμα ένα διακλαδισμένο πολυμερές
- **Αστεροειδή συμπολυμερή**: η μακρομοριακή αλυσίδα δημιουργείται με σύνδεση αρχικών αλυσίδων στο άκρο τους με αντιδραστήριο σύζευξης με πολλαπλές δραστικές ομάδες.
- **Συσταδικά πολυμερή**: με πολυμερισμό πρώτα του ενός μονομερούς και μετά του δεύτερου μέσω ενεργών κέντρων του ήδη πολυμερισμένου μονομερούς που αποτελεί την πρώτη συστάδα.

Σύμφωνα με τον Carothers οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίζονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με τα προϊόντα τους: τις αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης. Αργότερα ο Flory κατέταξε τις αντιδράσεις πολυμερισμού βασιζόμενος πλέον στο μηχανισμό του και τις χώρισε σε σταδιακές και σε αλυσωτές αντιδράσεις⁽³⁾.



Σχήμα 1: Τρόποι ανόρθωσης διπλού δεσμού μεταξύ βινυλικών ανθράκων προς εκκίνηση πολυμερισμού. Η ομολυτική ανόρθωση οδηγεί σε πολυμερισμό με ελεύθερες ρίζες (απαρχητής βενζοϋλοϋπεροξειδίο) και η ετερολυτική ανόρθωση σε ιοντικό πολυμερισμό (απαρχητές βουτυλολίθιο και τριφθοριούχο βόριο)⁽³⁾.

Ο σταδιακός πολυμερισμός συντελείται με αντίδραση μεταξύ δυο χαρακτηριστικών δραστικών ομάδων προς σχηματισμό νέας δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στα μονομερή⁽⁴⁾. Τα αντιδρώντα μπορεί να είναι είτε δύο μονομερή με δύο όμοιες δραστικές ομάδες ή ένα μονομερές με δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες και πραγματοποιείται συμπύκνωση μεταξύ των μονομερών. Εν αντιθέσει ο αλυσωτός πολυμερισμός προαπαιτεί την

ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου το οποίο μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν και πραγματοποιείται πολύ γρήγορα με τη διαδοχική προσθήκη τεράστιου αριθμού μονομερών⁽⁴⁾. Τα μονομερή που χρησιμοποιούνται σε αυτή την περίπτωση είναι κυρίως βινυλικά και διενικά και είναι απαραίτητη η χρήση χημικών ενώσεων που ονομάζονται απαρχητές προκειμένου να προκαλέσουν ανόρθωση διπλού δεσμού, είτε ομολυτική είτε ετερολυτική, του μονομερούς και να ξεκινήσει ο πολυμερισμός. Να τονιστεί εδώ πως ένα προϊόν μπορεί να προέρχεται είτε από σταδιακό είτε από αλυσωτό πολυμερισμό ανάλογα με τις συνθήκες και τον καταλύτη που χρησιμοποιείται.

1.1 Αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες

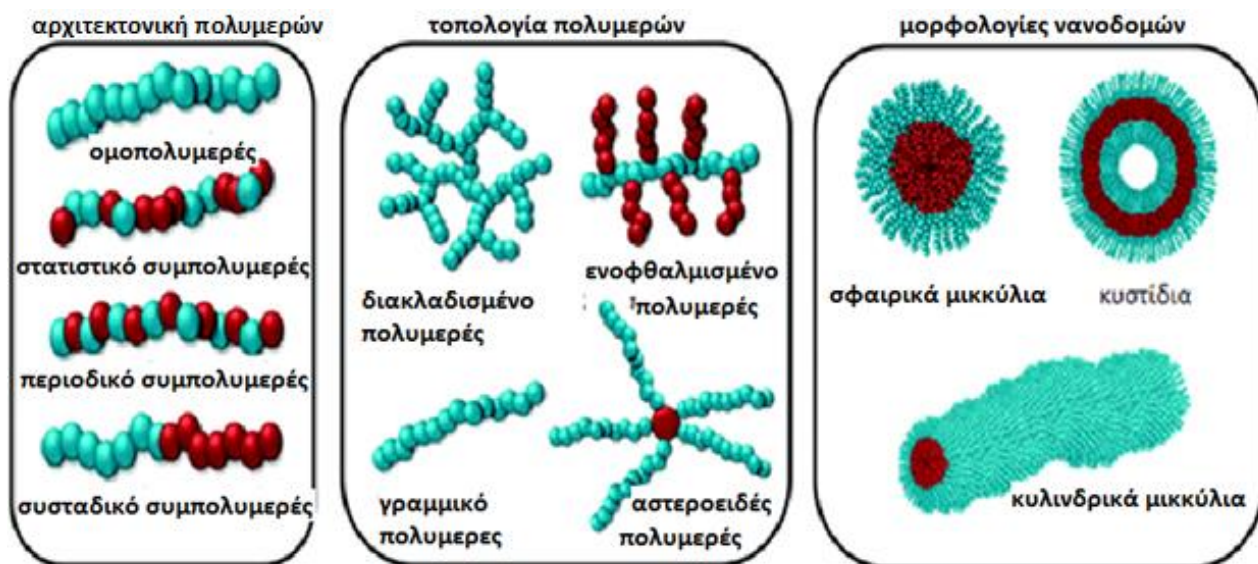
Τα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες αποτελούν μια ευρεία κατηγορία πολυμερών με μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά που εξυπηρετούν πληθώρα εφαρμογών σχετιζόμενες με την ελεγχόμενη διεπιφανειακή συμπεριφορά τους. Η χημική τους δομή μπορεί να σχεδιαστεί έτσι ώστε να συνδυάζονται υλικά με πολύ διαφορετική συμπεριφορά όπως η πολικότητα, η διαλυτότητα, η ενέργεια συνοχής και να ελέγχονται σε πολύ μεγάλη έκταση.

Το ενδιαφέρον για την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό τέτοιων συστημάτων έγκειται στην μοναδική μοριακή δομή τους η οποία αποτελείται από τουλάχιστον δύο τμήματα με διαφορετική χημική φύση και είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ο όρος αμφίφιλο. Ο όρος αυτός λοιπόν έχει μια ευρύτερη έννοια που αφορά την συμπεριφορά της ουσίας ως προς την διαλυτότητα της σε ποικιλία διαλυτών, της διεπιφανειακής δραστηριότητας, την σταθερότητάς τους εντός διαφορετικών μέσων με διαφορετική ενεργειακή συνοχή και την σταθερότητα των διεσπαρμένων σωματιδίων λόγω τοπικών χημικών αλληλεπιδράσεων.

Σε υδατικό διάλυμα τα δύο αυτά μέρη έχουν την τάση να αυτο-οργανώνονται προκειμένου την ελαχιστοποίηση της επαφής του υδρόφοβου μέρους με το νερό. Οι δομές που προκύπτουν αποτελούνται από τον πυρήνα που περιέχει τις αδιάλυτες συστάδες και την κορώνα που τον περιβάλλει και απαρτίζεται από τις διαλυτές συστάδες. Η δομή των μικκυλίων

και η κατανομή τους εξαρτώνται από τις συνθήκες του διαλύματος και τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής αλυσίδας ⁽⁵⁾.

Η συγκεκριμένη συμπεριφορά επηρεάζεται από την μεγάλη μεταβλητότητα της δομής των πολυμερών μέσω της επιλογής των δομικών μονάδων του πολυμερούς και τη δυνατότητα συμπολυμερισμού καθώς επίσης το μήκος και η δομή των δύο διαφορετικών τμημάτων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως μεγάλο ρόλο παίζει η αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς ή οποία μπορεί να ποικίλει όπως τα τυχαία συμπολυμερή, τα ενοφθαλμισμένα και τα αστεροειδή. Στην παρούσα εργασία ωστόσο συντέθηκαν δισυσταδικά συμπολυμερή με μία υδρόφιλη και μία υδρόφοβη συστάδα⁽⁶⁾.



Εικόνα 1.1: Πιθανές αρχιτεκτονικές διαμορφώσεις πολυμερών και συστήματα αυτο-οργάνωσης : διαμόρφωση πολυμερών (αριστερά), τοπολογία (μέση), μορφολογίες αυτο-οργανωμένων νανοδομών συμπολυμερών (δεξιά)⁽⁸⁾.

Είναι φανερό ότι τέτοιου είδους υλικά μπορεί να υποκαταστήσουν συμβατικά υλικά σε μεγάλο φάσμα εφαρμογών στις οποίες είναι απαραίτητη η σταθεροποίηση ετεροφασικών συστημάτων όπως οι πολυμερισμοί γαλακτώματος, η σταθεροποίηση χρωστικών ουσιών, η σύνθεση καλλυντικών και η μεταφορά φαρμάκων.

Εκτός από την ποικιλία συνδυασμών των δύο διαφορετικών τμημάτων του πολυμερούς υπάρχουν και άλλα προφανή πλεονεκτήματα όπως η τάση σταθεροποίησης του συστήματος

με διάφορους μηχανισμούς λόγω στερεοχημικής και ηλεκτρονικής συμβολής. Ακόμα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό είναι η δυνατότητα ελέγχου της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίου ώστε να διατηρείται η αποδοτικότερη διασπορά για την εκάστοτε εφαρμογή⁽⁷⁾.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την επίλυση προβλημάτων ετεροφασικών βιολογικών συστημάτων χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά αμφίφιλα συμπολυμερή. Η αλλαγή στο μήκος των συστάδων καθώς και στη χημική δομή τους μπορεί να επιφέρει μεγάλες αλλαγές στη δομή και τις ιδιότητες των σχηματιζόμενων νανοδομών. Ο χρόνος που απαιτείται για τον σχηματισμό τους μπορεί να είναι δευτερόλεπτα ή και ώρες⁽⁶⁾.

Συμπερασματικά τα αμφίφιλα συμπολυμερή έχουν την εγγενή ικανότητα να αυτο-οργανώνονται εντός διαλυμάτων και ως εκ τούτου να τροποποιούνται οι ιδιότητές τους. Για την ομοιόμορφη συμπεριφορά του πολυμερικού συστήματος απαιτείται το πολυμερές σε μοριακό επίπεδο να είναι μονοδιάσπαρτο, το οποίο μπορεί να επιτευχθεί με την κατάλληλη επιλογή μεθόδου σύνθεσης. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι σύνθεσης που επιτρέπουν τον έλεγχο του μεγέθους των αναπτυσσόμενων αλυσίδων/σωματιδίων και άλλων παραμέτρων⁽⁹⁾ όπως η δυνατότητα σύνθεσης διαφορετικών αρχιτεκτονικών στα τελικά συμπολυμερή. Μια απ' τις δημοφιλείς μεθόδους πολυμερισμού αμφίφιλων συμπολυμερών είναι ο ζωντανός/ελεγχόμενος ριζικός πολυμερισμός με το πλεονέκτημα της δυνατότητας στενών κατανομών μοριακών βαρών και προκαθορισμένο βαθμό πολυμερισμού. Σημαντικός παράγοντας είναι και η σχετική απλότητα της μεθόδου καθώς και οι μικρές απαιτήσεις σε ότι αφορά τις συνθήκες αντίδρασης⁽¹⁰⁾.

1.2 Αυτο-οργανούμενα Μικκύλια

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα πολυμερή, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερες συστάδες μονομερών. Το ενδιαφέρον που προκαλούν τα συσταδικά συμπολυμερή οφείλεται στις μοναδικές ιδιότητές τους, τόσο σε διάλυμα, όσο και σε στερεά κατάσταση.

Πιο συγκεκριμένα, στα διαλύματα, οι ιδιότητες αυτό-οργάνωσης αυτών οδηγούν στο σχηματισμό νανοδομών και είναι συνδεδεμένες με το γεγονός της ασυμβατότητας μεταξύ των

διαφορετικών τους τμημάτων και του διαλύτη. Έτσι η μικκυλιοποίηση των συσταδικών συμπολυμερών σε έναν εκλεκτικό για τη μία συστάδα διαλύτη είναι αιτία των κολλοειδών ιδιοτήτων τους.

Τα αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή έχουν ποικίλες εφαρμογές. Συνήθως χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές και ως τροποποιητές του ιξώδους σε πολλές βιομηχανικές και φαρμακευτικές εφαρμογές⁽¹¹⁾. Οι κολλοειδείς διασπορές που δημιουργούν βρίσκουν επίσης εφαρμογή στον τομέα της ελεγχόμενης μεταφοράς και αποδέσμευσης φαρμακευτικών ουσιών.

Η αυτό-οργάνωση των αμφίφιλων συμπολυμερών κατά συστάδες σε υδατικά διαλύματα συγκεντρώνει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όχι μόνο λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, αλλά και λόγω των ευρέων δυνατοτήτων τους για εφαρμογές στον τεχνολογικό τομέα και κυρίως στον τομέα της βιοϊατρικής. Τα πολυμερικά μικκύλια από αμφίφιλα συμπολυμερή σχηματίζονται από την αυθόρμητη αυτό-οργάνωση των ξεχωριστών πολυμερικών μακρομοριακών συστάδων σε εκλεκτικούς διαλύτες. Συνήθως έχουν σφαιρικό σχήμα με δομή πυρήνα-κελύφους (coreshell)^(17,18), όπου ο πυρήνας είναι υδρόφοβος και το κέλυφος υδρόφιλο, έχουν όμως παρατηρηθεί και άλλες δομές, όπως κυλινδρικά μικκύλια και κυστίδια⁽¹⁹⁾.

Τα δύο αντιπροσωπευτικά παραδείγματα τέτοιων συστημάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε ιοντικά και μη ιοντικά συμπολυμερή. Ο τύπος συμπολυμερών AB, όπου A και B η υδρόφιλη και η υδρόφοβη συστάδα αντίστοιχα, είναι η απλούστερη δυνατή αρχιτεκτονική αλυσίδας και η πλειοψηφία των πολυμερικών κυστιδίων παράγονται από τέτοια συμπολυμερή⁽¹²⁾.

Οι προκύπτουσες νανοδομές μπορεί να έχουν λιγότερο ή περισσότερο διογκωμένους πυρήνες και να περιβάλλονται από μια εύκαμπτη κορόνα των διαλυτών συστάδων. Όταν η διαλυτή συστάδα κυριαρχεί τότε η αδιάλυτη συστάδα έχει την τάση να συσσωματώνεται σε σφαιρικά μικκύλια, ενώ τα κυλινδρικά μικκύλια ή τα κυστίδια σχηματίζονται όσο το μήκος του διαλυτού μέρους μειώνεται σε σχέση με του αδιάλυτου⁽¹²⁾.

Διάφορες μελέτες⁽¹¹⁻¹⁶⁾ έδειξαν ότι μπορούν να σχηματιστούν διαφορετικές μορφολογίες νανοδομών, εξαρτώμενες από παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος, τη

σύσταση, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση. Πλήθος τεχνικών χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό τέτοιων μικκυλιακών συστημάτων, όπως η δυναμική και στατική σκέδαση φωτός, (DLS/SLS) , η σκέδαση ακτίνων Χ υπό μικρές γωνίες (SAXS) και ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός (NMR). Η υδρόφοβη συστάδα έχει την τάση να αυτο-οργανωθεί στα υδατικά διαλύματα, σχηματίζοντας τον πυρήνα του μικκυλίου και η υδρόφιλη συστάδα να τα περιβάλλει. Ο υδρόφοβος πυρήνας των μικκυλίων μπορεί να λειτουργήσει ως δεξαμενή για φάρμακα που εμφανίζουν μειωμένη διαλυτότητα σε υδατικό μέσο, ενώ το υδρόφιλο κέλυφος προσφέρει περιορισμούς που εμποδίζουν τη διαμικκυλιακή συσσωμάτωση και διασφαλίζει τη διαλυτότητα των μικκυλίων στο υδατικό περιβάλλον.

Επίσης τα πολυμερικά μικκύλια μπορούν να οδηγήσουν στην αποδέσμευση μιας φαρμακευτικής ουσίας που παρουσιάζει αυξημένη διαλυτότητα στο υδατικό μέσο, με ελεγχόμενο και προκαθορισμένο τρόπο, έτσι ώστε η συγκέντρωση του ενεργού φαρμάκου να βρίσκεται συνεχώς στο επιθυμητό επίπεδο.

Όπως έχει αναφερθεί όταν οι αλυσίδες των αμφίφιλων συμπολυμερών κατά συστάδες διαλύονται σε έναν εκλεκτικό για τη μία συστάδα διαλύτη, αυτο-οργανώνονται και σχηματίζουν νανοδομές, όμοιες με επιφανειοδραστικές ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους. Η συγκέντρωση στην οποία σχηματίζονται τα πρώτα μικκύλια, ονομάζεται κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (Critical Micelle Concentration, CMC) και είναι χαρακτηριστική σε συγκεκριμένη θερμοκρασία εντός συγκεκριμένου διαλύτη ⁽²⁰⁾.

Κάτω από την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση εμφανίζονται μοριακά αδιάλυτες αλυσίδες συμπολυμερούς (unimers), ενώ πάνω από αυτήν εμφανίζονται πολυμοριακά μικκύλια σε θερμοδυναμική ισορροπία με τις απομονωμένες αλυσίδες. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των πολυμερικών αλυσίδων στο διάλυμα, σχηματίζονται περισσότερα μικκύλια. Η ιδανική κατάσταση είναι ένα σύστημα με θερμοδυναμική ισορροπία. Ωστόσο, πειραματικά, η CMC εξαρτάται από τη μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της.

Η μορφολογία των σχηματιζόμενων μικκυλίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα μεγέθη του διαλυτού σε σχέση με το αδιάλυτο μέρος τους. Ένα μέγεθος που καθορίζει τα σχετικά μεγέθη του αδιάλυτου μέρους του πολυμερούς είναι η αδιάστατη παράμετρος στοίβαξης p η οποία είναι ανάλογη του όγκου v των αδιάλυτων συστάδων και αντιστρόφως

ανάλογη με την βέλτιστη επιφάνεια που μπορεί να σχηματιστεί μεταξύ υδρόφιλων και υδρόφοβων συστάδων α_0 καθώς και το μήκος l_c των αδιάλυτων συστάδων.

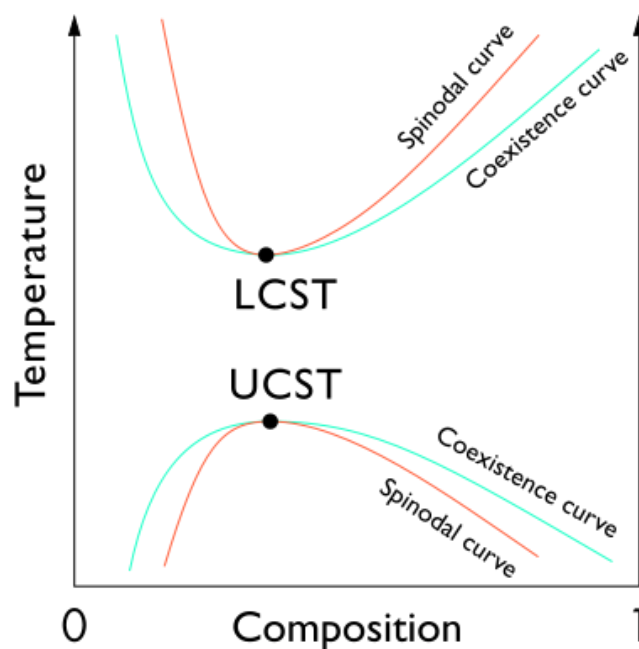
Βιβλιογραφικά αναφέρεται^(20,21,51) ότι όταν η τιμή $\rho \leq 1/3$ τότε οι διαμορφώσεις είναι σφαιρικές, όταν $1/3 \leq \rho \leq 1/2$ οι διαμορφώσεις είναι κυλινδρικές ενώ όταν $1/2 \leq \rho \leq 1$ τότε οι δομές είναι μεμβρανοειδείς, όπως τα κυστίδια.

1.2.1 Θερμοαποκρινόμενα Πολυμερή και Μικκύλια

Τα μικκύλια πολυμερών είναι κατάλληλα προς χρήση τους ως μεταφορείς φαρμάκων και γονιδίων, ως νανοαντιδραστήρες και άλλα. Είναι σημαντικό τα μικκύλια να αποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα όπως αλλαγή στο pH σε οξείδωση και αναγωγή, στο φως ή την θερμοκρασία προκειμένου την πρόκληση της απελευθέρωσης του φαρμάκου σε στοχευμένα κύτταρα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απόκριση των πολυμερικών διαλυμάτων σε θερμικές μεταβολές.

Συμπολυμερή κατά συστάδες μπορούν να αυτο-οργανωθούν σε υδατικό διάλυμα αν η υδροφιλικότητα του ενός κλάδου μεταβάλλεται με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Από τα πιο γνωστά θερμο-ευαίσθητα πολυμερή είναι το πολυ(η-ισοπροπυλο ακρυλαμίδιο) (PNIPAM). Ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται το εκάστοτε πολυμερές από τις μεταβολές θερμοκρασίας εξαρτάται από το αν έχει σημείο κατώτερης κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύματος (LCST) ή ανώτερο σημείο κρίσιμης θερμοκρασίας διαλύματος (UCST).

Η κατώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία τα συστατικά ενός μείγματος είναι αναμείξιμα για όλες τις συστάσεις^(22,23). Αυτό σημαίνει ότι η συγκεκριμένη θερμοκρασία αποτελεί την χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να υπάρξει αναμειξιμότητα σε συγκεκριμένη συγκέντρωση του διαλύματος. Κατ'αντιστοιχία η ανώτερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος είναι το ανώτερο φράγμα κατά το οποίο τα συστατικά είναι πλήρως αναμείξιμα. Ένα υλικό μπορεί να έχει μία ή και τις δύο κρίσιμες θερμοκρασίες. Στην παρακάτω εικόνα εμφανίζεται τυπικό διάγραμμα θερμοκρασίας-σύνστασης που δείχνει τη συμπεριφορά πολυμερικού διαλύματος το οποίο έχει και τα δύο κρίσιμα θερμοκρασιακά σημεία.



Εικόνα 1.2 : Τυπικό διάγραμμα σύστασης-θερμοκρασίας για την συμπεριφορά διαλυτότητας πολυμερικού διαλύματος με κατώτερο και ανώτερο κρίσιμο σημείο διαλυτότητας.⁽²²⁾

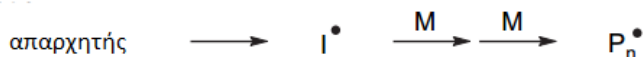
1.3 Πολυμερισμός Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση (RAFT Polymerization)

Η παρούσα μέθοδος πολυμερισμού αποτελεί τεχνική ζωντανού/ελεγχόμενου ριζικού πολυμερισμού και είναι δημοφιλής σε ότι αφορά τη σύνθεση συμπολυμερών με καθορισμένη αρχιτεκτονική, με μικρές κατανομές και μεγάλη ποικιλία μονομερών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Ένα ακόμα προτέρημα της τεχνικής αυτής είναι η δυνατότητα χρήσης νερού ως διαλύτη ενώ μπορεί να πραγματοποιηθεί συχνά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης χρήση κατάλληλων μονομερών και η επιλογή του μέσου μεταφοράς αλυσίδας (Chain Transfer Agent, CTA) επιτρέπουν τον έλεγχο του τελικού επιθυμητού προϊόντος.

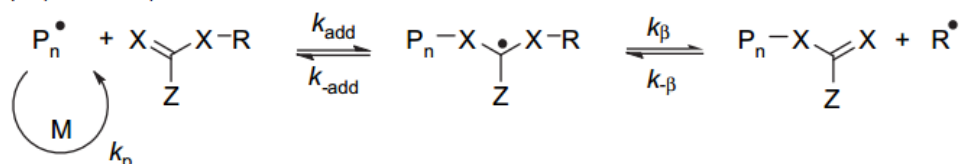
Ο RAFT πολυμερισμός βασίζεται σε μια σειρά αντιδράσεων αντιστρεπτής μεταφοράς αλυσίδας, γεγονός που τον καθιστά ελεγχόμενο. Εφόσον αποτελεί ριζικό πολυμερισμό παρουσία ενός μέσου μεταφοράς αλυσίδας η παρούσα τεχνική, το στάδιο της έναρξης μπορεί

να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας παραδοσιακούς απαρχητές, όπως αζω-ενώσεις, υπεροξείδια, οξειδoαναγωγικά συστήματα έναρξης, φωτοαπαρχητές και ακτινοβολία-γ.

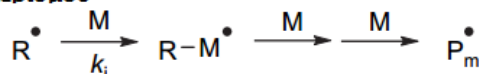
Έναρξη Πολυμερισμού



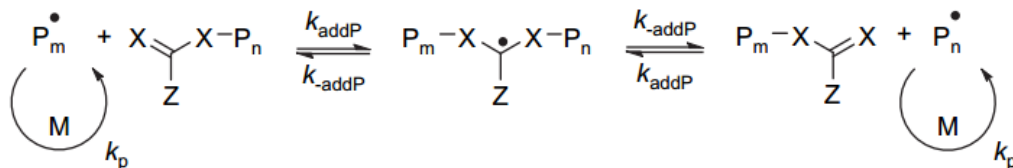
μέσο μεταφοράς αλυσίδας



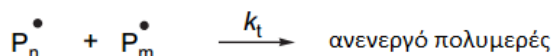
Επανάναρξη Πολυμερισμού



Ισορροπία Αλυσίδων



Τερματισμός Πολυμερισμού



Εικόνα 1.3 : Μηχανισμός πολυμερισμού Αντιστρεπτής Προσθήκης-Μεταφοράς Αλυσίδας με Απόσπαση⁽²⁴⁾

Η πρόδρομη ρίζα I• πιστεύεται γενικά ότι προστίθεται στο μονομερές πριν από την προσθήκη του CTA, λόγω της υψηλής σχετικής συγκέντρωσης του μονομερούς σε σχέση με το CTA. Ωστόσο, αυτή η υπόθεση μπορεί να αποδειχθεί εσφαλμένη σε περιπτώσεις όπου η συγκέντρωση του μονομερούς είναι χαμηλή ή τα CTAs έχουν υψηλή ενεργότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συγκέντρωση του απαρχητή είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή του CTA, έτσι ώστε να διασφαλίζεται ότι η έναρξη πολυμερισμού της πλειοψηφίας των αλυσίδων γίνεται από ρίζες CTA (R•), επειδή οι αλυσίδες που αντιδρούν με τον απαρχητή έχουν αρνητικές επιπτώσεις στον έλεγχο του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς.

Λόγω της εκθετικής αποσύνθεσης των συμβατικών θερμικών απαρχητών, δημιουργούνται ελεύθερες ρίζες καθ' όλη τη διάρκεια του πολυμερισμού, γεγονός που είναι πιθανό να οδηγήσει σε διμοριακό τερματισμό. Η συνεχής παραγωγή οδηγεί στην αντικατάσταση των ριζών που χάθηκαν σε τυχόν αντιδράσεις τερματισμού και βοηθά στη διατήρηση του ρυθμού πολυμερισμού σε σταθερά επίπεδα.

Μετά την αντίδραση την αρχικής ρίζας $I\bullet$ με το μονομερές, που έχει ως αποτέλεσμα μία διαδιδόμενη ολιγομερική αλυσίδα ($P_n\bullet$), το CTA αντιδρά με την αλυσίδα αυτή για να δώσει μια ενδιάμεση ρίζα. Αυτή η ενδιάμεση ρίζα, αν έχει γίνει σωστή επιλογή CTA, λύεται και δημιουργείται ένα νέο είδος ρίζας $R\bullet$. Το στάδιο προ-ισορροπίας (pre-equilibrium) ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε σε όλες τις ρίζες $R\bullet$ να προστεθούν μονομερικές μονάδες για να σχηματιστούν διαδιδόμενες αλυσίδες $P_m\bullet$ και διέπεται από τις τέσσερις σταθερές k_{add} , k_{-add} , k_β και $k_{-β}$.

Για να επιτευχθούν στενές κατανομές μοριακών βαρών το στάδιο προ-ισορροπίας πρέπει να ολοκληρωθεί γρήγορα για όλες τις αλυσίδες, έτσι ώστε να μπου στο στάδιο ισορροπίας την ίδια στιγμή. Αυτό είναι ανάλογο με άλλα συστήματα ζωντανού πολυμερισμού, στα οποία υποτίθεται ότι η έναρξη συμβαίνει ποσοτικά και ακαριαία. Όταν ολοκληρωθεί το στάδιο προ-ισορροπίας, ο πολυμερισμός μπαίνει στο στάδιο της κυρίως ισορροπίας.

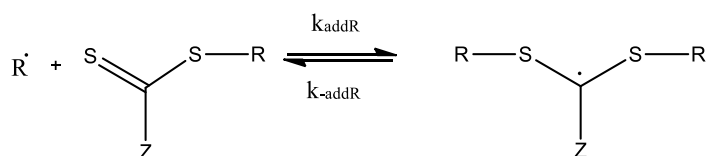
Το στάδιο της ισορροπίας περιλαμβάνει την εκφυλιστική μεταφορά της ακραίας μεταφερόμενης ομάδας του CTA ανάμεσα στις διαδιδόμενες αλυσίδες, μέσω του σχηματισμού και της απόσπασης μιας ενδιάμεσης ρίζας. Η ανταλλαγή μεταξύ των ενεργών και αδρανών αλυσίδων επιτυγχάνεται με την άμεση απόσπαση της ενδιάμεσης ρίζας προς τις δύο κατευθύνσεις, επιτρέποντας την ελεγχόμενη προσθήκη μονομερών σε κάθε αλυσίδα με τις ίδιες πιθανότητες^(26,27).

Η μεγαλύτερη κατανάλωση μονομερούς συμβαίνει κατά τη διάρκεια της κυρίως ισορροπίας και ο αριθμός των προστιθέμενων μονομερών μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες στις οποίες πραγματοποιείται η αντίδραση. Όπως σε όλες τις τεχνικές ζωντανού ριζικού πολυμερισμού, ο RAFT λειτουργεί με τον περιορισμό του αριθμού των μη αντιστρεπτών αντιδράσεων τερματισμού, με το να ελαχιστοποιεί την συγκέντρωση ριζών που είναι διαθέσιμες για τερματισμό κάθε στιγμή. Ωστόσο, όπως σε όλες τις διαδικασίες

ελευθέρων ριζών, αντιδράσεις τερματισμού λαμβάνουν χώρα εξαιτίας της σύζευξης των ελευθέρων ριζών και η δυσαναλογία μπορεί να συσχετιστεί με την αρχική συγκέντρωση του απαρχητή.

Όταν ο αρχικός τρόπος τερματισμού είναι διμοριακός συνδυασμός (bimolecular combination), ο αριθμός των ανενεργών αλυσίδων δημιουργείται με το μισό των αλυσίδων να προέρχονται από τον απαρχητή. Στην περίπτωση όπου η δυσαναλογία (disproportionation) είναι ο κυρίαρχος τρόπος τερματισμού, ο αριθμός των ανενεργών αλυσίδων δημιουργείται με τον συνολικό αριθμό των αλυσίδων που προέρχονται από τον απαρχητή.

Οι δύο σημαντικότεροι παράγοντες για τον έλεγχο του μοριακού βάρους του τελικού πολυμερούς είναι η επιλογή του κατάλληλου CTA και η υψηλότερη συγκέντρωσή του σε σχέση με τον απαρχητή. Όπως προαναφέρθηκε ο πολυμερισμός των αλυσίδων μπορεί να οφείλεται είτε σε ρίζες του απαρχητή είτε στην αποχωρούσα ομάδα του CTA.



Εικόνα 1.4 : Μηχανισμός σχηματισμού ενδιάμεσου CTA

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ⁽²⁸⁾ το θεωρητικό μοριακό βάρος κατ' αριθμό $\langle M_n \rangle$ προσδιορίζεται από την εξίσωση

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

Όπου $[M]_0$ η αρχική συγκέντρωση μονομερούς,

M_{MW} το μοριακό βάρος του μονομερούς, ρ είναι η μετατροπή του μονομερούς,

$[CTA]_0$ η αρχική συγκέντρωση του CTA,

f η αποδοτικότητα του απαρχητή,

$[I]_0$ η αρχική συγκέντρωση του απαρχητή,

k_d η σταθερά ρυθμού αποσύνθεσης του απαρχητή

CTA_{MW} είναι το μοριακό βάρος του απαρχητή

Στην περίπτωση ιδανικά σχεδιασμένου πολυμερισμού RAFT το ποσοστό των αλυσίδων που προέρχεται από τον απαρχητή είναι πολύ μικρό κι έτσι οι όροι που αντιστοιχούν σε αυτόν μπορούν να παραληφθούν και η εξίσωση να λάβει τη μορφή:

$$M_{n,th} = \frac{[M]_o M_{MW\rho}}{[CTA]_o} + CTA_{MW}$$

με αποτέλεσμα η σχέση μοριακού βάρους και μετατροπής του μονομερούς να είναι γραμμική επιτρέποντας καλά καθορισμένα μοριακά βάρη με μικρές τιμές κατανομής μοριακών βαρών⁽²⁵⁾.

Η αποτελεσματικότητα του CTA εξαρτάται από το επιλεγμένο μονομερές και καθορίζεται από τις ιδιότητες της αποχωρούσας ομάδας R καθώς και της ομάδας Z η οποία καθορίζει την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση του διπλού δεσμού του CTA με αποτέλεσμα την τροποποίηση της σταθερότητας των ενδιάμεσων ριζών. Προκειμένου να θεωρείται κατάλληλο το CTA ⁽²⁴⁾ πρέπει να περιέχεται σε αυτόν ένας ενεργός διπλός δεσμός C=S ώστε η k_{add} να παραμένει υψηλή ενώ οι ενδιάμεσες ρίζες πρέπει να αποσπώνται εύκολα. Αυτό σημαίνει πώς η σταθερά k_b πρέπει να είναι υψηλή, ο δεσμός S-R ασθενής στο ενδιάμεσο στάδιο και να μην πραγματοποιούνται πλευρικές αντιδράσεις. Τέλος οι ελεύθερες ρίζες που έχουν αποσπαστεί πρέπει να είναι ικανές να επανεκκινήσουν τον πολυμερισμό, δηλαδή η k_i να είναι επαρκώς μεγαλύτερη από την k_p .

1.4 Σκοπός Εργασίας

Σκοπό της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η σύνθεση αμφίφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B πολύ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανόδιλης)-b-πολύ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο-αιθυλενογλυκόλης) (PHEMA-b-POEGMA), ο μοριακός και θερμικός τους χαρακτηρισμός καθώς και η μελέτη υδατικών διαλυμάτων τους. Αρχικά έγινε η σύνθεση του ομοπολυμερούς PHEMA το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως μακρο-παράγοντας μεταφοράς αλυσίδας για τη σύνθεση του τελικού συμπολυμερούς. Το μονομερές του POEGMA που χρησιμοποιήθηκε έχει 8-9 μονάδες αιθυλενογλυκόλης στην πλευρική του ομάδα η οποία τερματίζεται με μεθυλαιθέρα ($MW = 475$). Συντέθηκαν τέσσερα διαφορετικά συμπολυμερή.

Τα δείγματα 1, 3 και 4 διέφεραν στη σύσταση, ενώ το δείγμα 2 είχε την ίδια σύσταση με το δείγμα 3, αλλά διέφεραν στα μοριακά βάρη.

Μετά την επίτευξη της σύνθεσης και του μοριακού και θερμικού χαρακτηρισμού των πολυμερών ακολούθησε η μελέτη της αυτο-οργάνωσης των συμπολυμερών σε υδατικά διαλύματα σε συνδυασμό με την απόκριση στην αλλαγή της θερμοκρασίας.

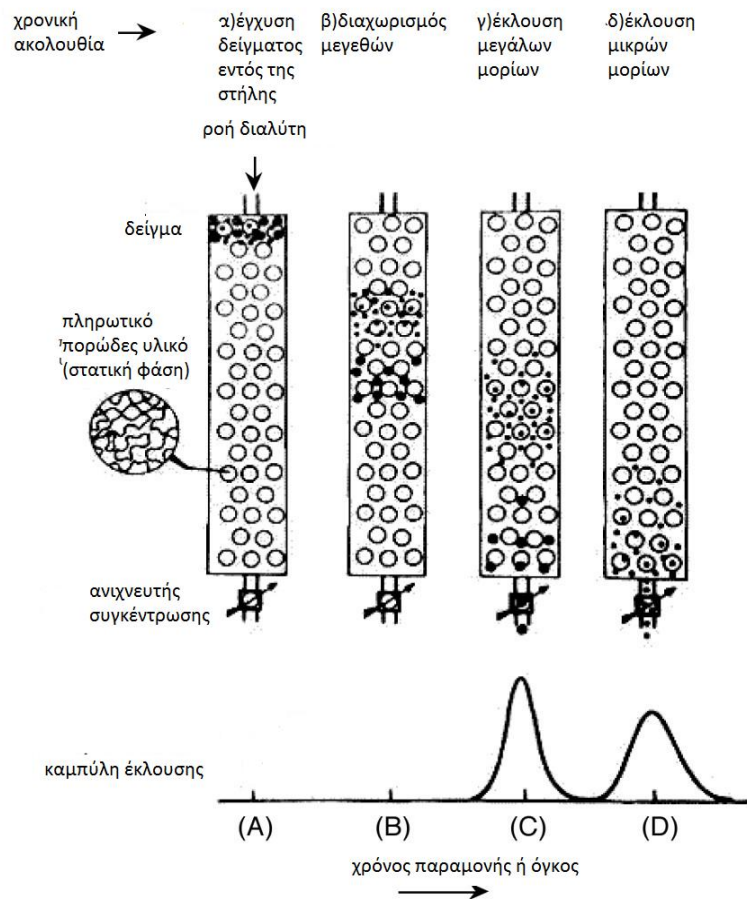
Κεφάλαιο 2

Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Οι τεχνικές χαρακτηρισμού είναι επιτακτικές για την επιβεβαίωση των μοριακών χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των υλικών που συντέθηκαν. Έτσι χρησιμοποιήθηκε μια σειρά μεθόδων χαρακτηρισμού.

2.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Ο όρος χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών περιγράφει τον μηχανισμό της παρούσας μεθόδου χαρακτηρισμού. Τα μόρια του πολυμερούς διαχωρίζονται σύμφωνα με τον υδροδυναμικό όγκο τους που σχετίζεται με την μοριακή τους μάζα.

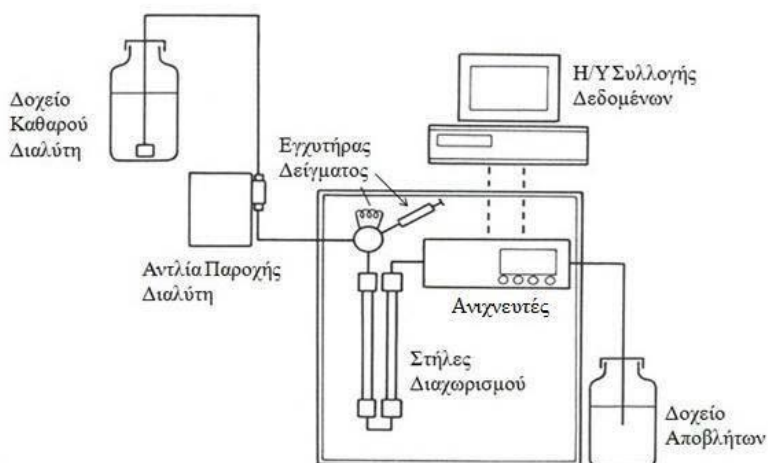


Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση διαχωριζόμενων μορίων εντός των πόρων του πληρωτικού υλικού των στηλών

Τα μεγαλύτερα σε μέγεθος μόρια εκλούνται γρηγορότερα από τα μικρότερα. Στην περίπτωση των συμπολυμερών λόγω διαφορετικών ιδιοτήτων των μορίων επιβάλλεται η χρήση δεύτερης μεθόδου μοριακού χαρακτηρισμού για την ακριβέστερη καταγραφή των μοριακών βαρών.

Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι εύκολα κατανοητή και οφείλεται στην δυνατότητα πρόσβασης των μορίων εντός του όγκου των πόρων που βρίσκονται στις πληρωτικές στήλες τις συσκευής. Έτσι τα μόρια διαχωρίζονται ανάλογα με τον υδροδυναμικό τους όγκο. Ο χρόνος παραμονής εντός των στηλών μπορεί να συσχετιστεί με τη μοριακή μάζα του εξεταζόμενου υλικού, αλλά η συσχέτιση αυτή εξαρτάται από τον τύπο του πολυμερούς⁽²⁹⁾.

Για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και της μεθόδου σε ότι αφορά την ακρίβειά τους, έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μετρήσεις με διαφορετικά είδη πολυμερών ωστόσο υπάρχουν πολλές πηγές σφάλματος. Παρακάτω περιγράφεται η πειραματική διάταξη για την κατανόηση των προαναφερθέντων. Τέλος για την ακρίβεια των αποτελεσμάτων απαιτούνται διαφόρων ειδών ανιχνευτές συγκέντρωσης, μάζας, απορρόφησης υπέρυθρου και υπεριώδους⁽³⁰⁾.



Εικόνα 2.2 : Σχηματική διάταξη οργάνου χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών

Μία κινητή φάση εισάγεται σε χρωματογραφική στήλη πληρωμένη με κατάλληλη στατική φάση στην οποία συνδέεται αντλία που προκαλεί σταθερό ρυθμό ροής κατάλληλου

διαλύτη. Εντός του ρεύματος διαλύτη εγχύεται μικρή ποσότητα δείγματος πολυμερούς. Τα διαχωριζόμενα κλάσματα γίνονται αντιληπτά από κατάλληλο ανιχνευτή το σήμα του οποίου αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση του πολυμερούς με καλή ακρίβεια.

Αναφορικά με την κινητή φάση επιβάλλεται να αποτελεί καλό διαλύτη του διερχόμενου πολυμερούς για να αποφευχθούν πιθανά φαινόμενα μη έγχυσης⁽³⁾ (π.χ. προσρόφηση). Η συσχέτιση μεταξύ μοριακής μάζας και όγκου έκλουσης είναι λογαριθμική. Ο διαχωρισμός οφείλεται στη στατική φάση των στηλών. Υπάρχουν διαφορετικά είδη στηλών στην αγορά σε ότι αφορά τη διάμετρο, το μήκος και το πορώδες εντός τους. Η στατική αυτή φάση μπορεί να είναι πορώδης σίλικα ή και ημισυμπαγείς υψηλά διασταυρωμένες οργανικές γέλες. Ο διαχωρισμός αποτελεί καθαρά μηχανική διαδικασία διότι δεν υπάρχουν δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις χημικής φύσεως με το πληρωτικό υλικό των στηλών.

Ο πιο κοινός διαλύτης στην SEC είναι το τετραϋδροφουράνιο στη θερμοκρασία δωματίου για στυρενικά και διενικά πολυμερή, ο-διχλωροβενζόλιο και τριχλωροβενζόλιο στους 130-150 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο, και ο-χλωροφαινόλη στους 90 °C για κρυσταλλικά πολυμερή όπως πολυαμίδια και πολυεστέρες. Δευτερογενείς μηχανισμοί κατακράτησης μπορούν να εμφανιστούν όταν το πολυμερές προσροφάται στο πορώδες υλικό⁽²⁹⁾.

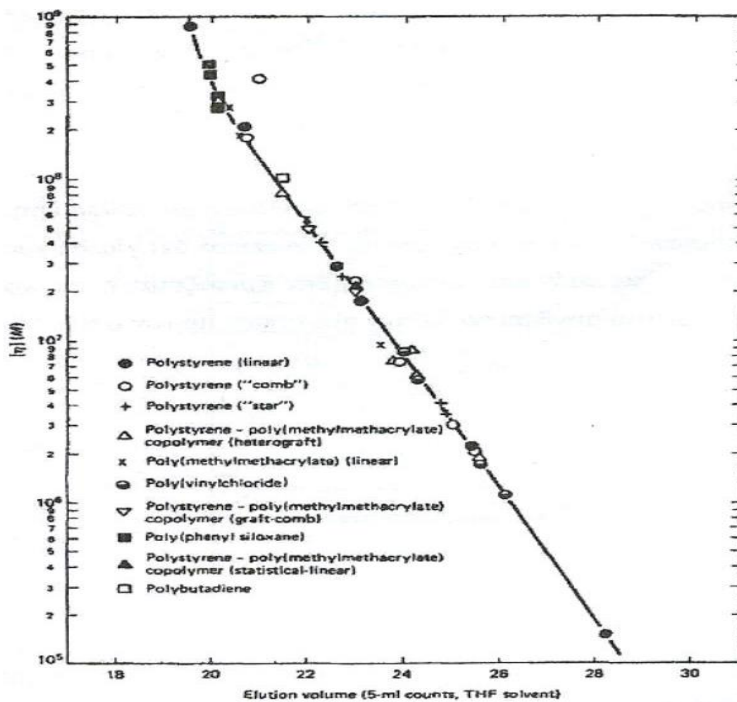
Για τον καλύτερο διαχωρισμό χρησιμοποιούνται παραπάνω από μία στήλες συνδεδεμένες σε σειρά. Σημαντική είναι η σωστή επιλογή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών των στηλών για την μεγαλύτερη ακρίβεια των μετρήσεων καθώς και την εξοικονόμηση του χρόνου μέτρησης και του φέροντος διαλύτη.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με χρήση δειγμάτων πρότυπων πολυμερών, δηλαδή με γνωστό μοριακό βάρος και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Ο διαχωρισμός των μακρομορίων επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου που εμφανίζουν. Από το χρωματογράφημα των πρότυπων πολυμερών προκύπτει μια καμπύλη βαθμονόμησης $\log M-V_e$ η οποία χρησιμοποιείται επακριβώς μόνο για συγκεκριμένα δείγματα ίδιας σύστασης και δομής με το πρότυπο πολυμερές.

Ο υδροδυναμικός όγκος δίνεται από την παρακάτω σχέση του Flory⁽²⁹⁾:

$$V_h = [\eta]M_w = \phi \langle S \rangle \frac{3}{2}$$

Όπου ϕ : σταθερά Flory $2.5 \times 10^{21} \text{ mol}^{-1}$, $[\eta]$: εσωτερικό ιξώδες σε gr/dl, $\langle S \rangle$: μέση γυροσκοπική ακτίνα.



Εικόνα 2.3: Παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης, $[\eta][M]$ συναρτήσει του όγκου έκλουσης, για όλα τα πολυμερή ανεξαρτήτως σύστασης και δομής

Η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλα τα πολυμερή ανεξαρτήτως χημικής σύστασης και δομής.

Στη συνέχεια δείχνεται πως με την βοήθεια της παγκόσμιας καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να βρεθεί το μοριακό βάρος αγνώστου δείγματος με διαφορετική σύσταση και δομή από το πρότυπο ως εξής :

$$V_{h,A} = V_{h,\Pi}$$

όπου $V_{h,A}$ και $V_{h,\pi}$ υδροδυναμικός όγκος του αγνώστου πολυμερούς και του προτύπου αντίστοιχα σε συνδυασμό με την σχέση Mark-Hownick-Sakurada, που φαίνεται στην ακόλουθη εξίσωση⁽⁴⁾:

$$[\eta] = KM_w^a$$

προκύπτει η επόμενη σχέση από όπου προσδιορίζεται το μοριακό βάρος του άγνωστου πολυμερούς. Οι σταθερές a και K είναι γνωστές για τα περισσότερα πολυμερή και επομένως είναι εφικτός ο προσδιορισμός του άγνωστου μοριακού βάρους.

$$M_{w,A} = \frac{(K_\pi)^{1/(\alpha-1)}}{K_A} (M_{w,\pi})^{(\alpha+1)/(\alpha-1)}$$

Είναι φανερό ότι για δείγματα με την ίδια δομή και σύσταση με τα πρότυπα πολυμερή δεν χρειάζεται η παγκόσμια καμπύλη, αλλά μόνο η καμπύλη που συνδέει το M των προτύπων με τον όγκο έκλουσής τους⁽⁴⁾.

2.2 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (^1H – NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) είναι μια σημαντική τεχνική που προκύπτει από το φαινόμενο όπου πυρήνες συγκεκριμένων ατόμων (H, S, P, N κ.λπ.) τοποθετούνται εντός ενός ομογενούς, στατικού μαγνητικού πεδίου και διεγείρονται από ένα δεύτερο ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Όπως σε άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, έτσι και στη φασματοσκοπία NMR μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.

Η φασματοσκοπία NMR μίας διάστασης χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά στη μελέτη της δομής πλήθους χημικών ενώσεων. Να τονιστεί στο σημείο αυτό ότι το σφάλμα στον υπολογισμό της χημικής σύστασης με βάση την χημική μετατόπιση χαρακτηριστικών πρωτονίων (αρωματικών, μεθυλικών, κ.λπ.) είναι μικρότερο από $\pm 2\%$ ενώ στην χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών το αντίστοιχο σφάλμα είναι της τάξης έως και $\pm 10\%$.

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παρέχει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη σύσταση των δομικών μονάδων και τη στερεοχημική διαμόρφωση των

μορίων⁽³⁰⁾. Η τεχνική λαμβάνει χώρα είτε σε διάλυμα είτε σε στερεή κατάσταση, για μη διαλυτά υλικά και βασίζεται στην αναλογία μεταξύ της μέγιστης παρατηρούμενης έντασης του φάσματος NMR και τον αριθμό των πυρήνων που παράγουν το αντίστοιχο σήμα.

Οι πυρήνες που χρησιμοποιούνται για τις πολυμερικές ενώσεις είναι το πρωτόνιο (¹H) και ο άνθρακας (¹³C). Οι βασικές πληροφορίες που μας δίνει ένα φάσμα πρωτονίου NMR οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος και είναι οι εξής⁽³¹⁾:

- Το μοριακό περιβάλλον του δείγματος που εξαρτάται από το εύρος της φασματικής γραμμής
- Η χημική μετατόπιση που είναι χαρακτηριστική για κάθε είδος πρωτονίου και λαμβάνεται από τη θέση της φασματικής γραμμής
- Τον αριθμό των πρωτονίων εντός του δείγματος αναλογικά με το εμβαδόν της περιοχής κάτω από τη φασματική γραμμή

Συχνά πυρήνες χαρακτηρίζονται από την γωνιακή στροφορμή. Πρόκειται για το spin του πυρήνα που οδηγεί στην δημιουργία μαγνητικού πεδίου. Πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων, για παράδειγμα S, O, C δεν παρουσιάζουν ιδιοστροφορμή, δηλαδή I=0, και επομένως δεν εκδηλώνουν μαγνητικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να ανιχνευθούν με χρήση της φασματοσκοπίας μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού. Συνεπώς πυρήνες που είναι μαγνητικά ενεργοί είναι οι πυρήνες που έχουν περιττό ατομικό αριθμό, όπως για παράδειγμα οι πυρήνες H, C, F και P. Έχει βρεθεί ότι κάθε πυρήνας έχει δικό του συντονισμό λόγω διαφορετικής διαμαγνητικής θωράκισης (Chemical shielding) που προκαλείται από το ηλεκτρονιακό νέφος, που περιβάλλει τον πυρήνα⁽³¹⁾.

Η αυτοπεριστροφή των πυρήνων που έχουν περιττό ατομικό αριθμό δημιουργεί μαγνητική ροπή ίση με:

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} I$$

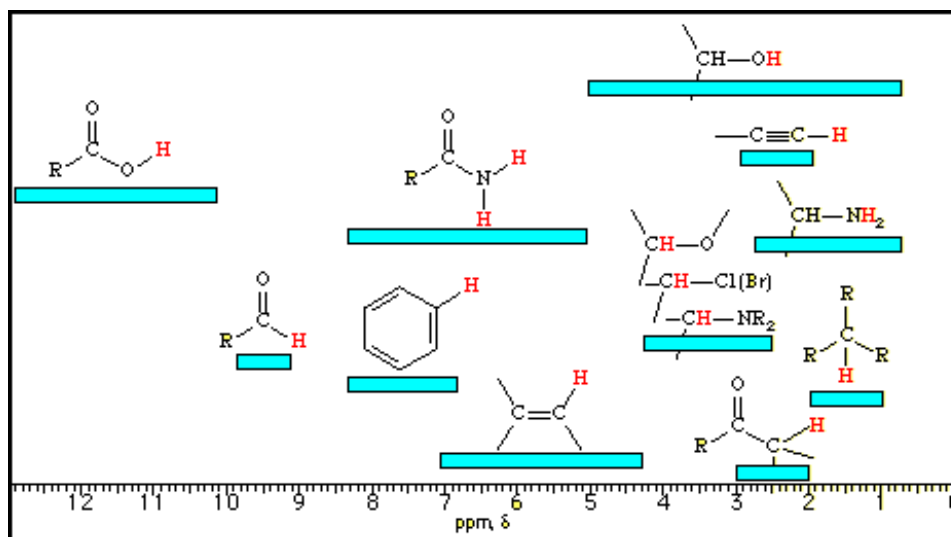
,όπου γ η πυρηνική μαγνητική σταθερά του στοιχείου, I ο κβαντικός αριθμός πυρηνικής στροφορμής που παίρνει ημιακέραιες τιμές και h η σταθερά του Blank.

Αν ένα πρωτόνιο βρεθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης B_0 η μαγνητική του ροπή μπορεί να είναι είτε παράλληλη προς το εφαρμοζόμενο πεδίο (χαμηλής ενέργειας) είτε αντίθετη με αυτή του εξωτερικού πεδίου (υψηλής ενέργειας).

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να επηρεάζεται από πεδίο B_{loc} διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο B , σύμφωνα με τη σχέση που ακολουθεί⁽³²⁾:

$$B_{loc} = B(1 - \sigma)$$

όπου σ είναι η σταθερά προάσπισης, ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και άρα και τον βαθμό προάσπισής του. Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μιας πρότυπης ουσίας αναφοράς.



Εικόνα 2.4 : Σχηματική απεικόνιση των χημικών μετατοπίσεων κοινών ενεργών ομάδων.

Η χημική μετατόπιση δ ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_{\alpha} - B_{\delta}}{B_{\alpha}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{\nu_{\alpha} - \nu_{\delta}}{\nu_{\alpha}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

όπου B_{α} και B_{δ} τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ ν_{α} και ν_{δ} οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του σ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα⁽³²⁾.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των σωματιδίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πρωτονίων είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ακριβής σύσταση συμπολυμερών.

2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)

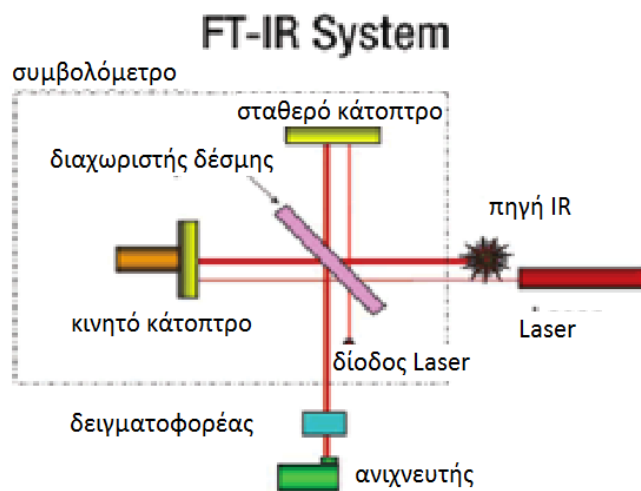
Η φασματοσκοπία υπέρυθρου μαζί με την Raman, NMR και SEC συγκροτούν τις σύγχρονες τεχνικές ανάλυσης της μοριακής δομής των οργανικών πολυμερικών ενώσεων. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία αποτελεί τεχνική μοριακής δόνησης καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι μοριακές αναλύσεις δίνουν πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο εκάστοτε μόριο ακόμα και για τον προσανατολισμό τους στον χώρο. Επίσης έχουν μεγάλη εκλεκτικότητα με αποτέλεσμα τα λαμβανόμενα φάσματα να χαρακτηρίζονται ως το δακτυλικό αποτύπωμα των ενώσεων. Γενικότερα οι φασματοσκοπικές μέθοδοι είναι ποσοτικές και μή καταστροφικές τεχνικές

ανάλυσης ακόμα και για θερμικά ευαίσθητες ενώσεις. Τέλος, είναι δυνατή η ανάλυση σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων ενώ το δείγμα μπορεί να είναι υγρό, στερεό ή αέριο.

Στην υπέρυθρη φασματοσκοπία προσδιορίζεται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο δείγμα. Η απορρόφηση ακτινοβολίας από ένα μόριο εξαρτάται από το αν έχει μεταβαλλόμενη διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της δόνησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο ισχυρότερη θα είναι και η απορρόφηση⁽³³⁾.

Στην συνήθη φασματοσκοπία υπέρυθρου η πολυχρωματική ακτινοβολία πηγής αναλύεται με χρήση μονοχρωμάτων και ανιχνεύεται σε συχνότητες $\nu + \Delta\nu$ όπου το $\Delta\nu$ καθορίζεται από το εύρος των σχισμών του φωτόμετρου⁽³⁴⁾. Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) εντάσσεται το συμβολόμετρο Michelson το οποίο αποτελείται από δύο κάτοπτρα κάθετα μεταξύ τους, το ένα εκ των οποίων είναι κινητό, και ένα διαιρέτη δέσμης που παρεμβάλλεται μεταξύ τους σε γωνία 45° . Στην παρακάτω εικόνα 1 παρίσταται σχηματικά η διάταξη και τα μέρη του συμβολόμετρου.



Εικόνα 2.5 : Σχηματική αναπαράσταση συμβολόμετρου Michelson.

Η πηγή εκπέμπει υπέρυθρη ακτινοβολία η οποία προσκρούει στον διαχωριστή δέσμης και χωρίζεται σε δύο δέσμες. Η μία διαπερνά τον διαχωριστή και φτάνει στο σταθερό κάτοπτρο και η δεύτερη ανακλάται ως το κινητό κάτοπτρο. Στα κάτοπτρα ανακλώνται εκ νέου

οι δέσμες και επιστρέφουν στον διαχωριστή που συμβάλλουν και κατευθύνονται στο δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα καταλήγουν στον ανιχνευτή.

Ο ρόλος του κινητού κατόπτρου είναι να δημιουργεί διαφορά οπτικών διαδρομών. Το λαμβανόμενο συμβολογράφημα κατά τη μέτρηση μετατρέπεται με μετασχηματισμό Fourier στο τυπικό φάσμα υπερύθρου. Η πηγή υπερύθρου ακτινοβολίας δεν είναι μονοχρωματική και αντιστοιχεί σε συνεχές φάσμα συχνοτήτων. Το τελικό συμβολογράφημα αποτελεί το άθροισμα των φασμάτων συμβολής.

Το μόριο συντονίζεται και απορροφά ακτινοβολία όταν η ενέργεια ακτινοβολίας ισούται με την ενέργεια των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου. Στην απλή περίπτωση ενός διατομικού μορίου, η δόνηση του μορίου μπορεί να προσεγγιστεί με το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή. Σε αυτή την περίπτωση, η ενέργεια των δονητικών επιπέδων του συστήματος δίνεται από τη σχέση⁽³⁵⁾:

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

όπου E_v η ενέργεια ταλάντωσης του μορίου, n ο κβαντικός αριθμός ($n = 0, 1, 2, \dots$), h η σταθερά του Planck και ν η συχνότητα ταλάντωσης του μορίου, η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

όπου C η ταχύτητα του φωτός στο κενό, k η σταθερά δύναμης και m η ανηγμένη μάζα του συστήματος με:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

όπου m_1 και m_2 οι μάζες των ατόμων.

Στην πραγματικότητα ένα διατομικό μόριο απέχει αρκετά από το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή και το σύστημα παρουσιάζει αρμονικότητα. Η ενέργεια του συστήματος είναι κβαντισμένη και οι μόνες επιτρεπτές μεταβάσεις είναι αυτές μεταξύ δύο διαδοχικών δονητικών επιπέδων, για τις οποίες ικανοποιείται ο κανόνας επιλογής $\Delta E = h\nu$ ή $\Delta v = \pm 1$.

Στην περίπτωση ενός πολυατομικού μορίου με N άτομα οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας του μορίου είναι $3N-6$ για γραμμικά μόρια και $3N-5$ για μη γραμμικά μόρια και αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των κανονικών τρόπων δόνησης του μορίου, οι οποίοι χωρίζονται σε δονήσεις έκτασης και σε δονήσεις κάμψης. Οποιαδήποτε δόνηση του μορίου μπορεί να περιγραφεί ως γραμμικός συνδυασμός των κανονικών τρόπων δόνησης. Στην πράξη, δεν οδηγούν όλοι οι κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου στην εμφάνιση κορυφών στο υπέρυθρο φάσμα, είτε λόγω ενεργειακού εκφυλισμού, είτε λόγω του ότι κάποιοι τρόποι δόνησης δεν προκαλούν αλλαγή της διπολικής ροπής του μορίου.

Το δονητικό φάσμα υπέρυθρου είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο και παρέχει πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με την ενέργεια των δονήσεων του μορίου μέσω της συχνότητας εμφάνισης κορυφών, τον πολικό χαρακτήρα της δόνησης μέσω της έντασης της κορυφής, το χημικό περιβάλλον των δεσμών μέσω του σχήματος της κορυφής και την πόλωση των δονήσεων, δηλαδή τον πιθανό προσανατολισμό της διπολικής ροπής και κατ' επέκταση του μορίου.

Συνήθως τα φάσματα υπέρυθρου καταγράφονται ως μεταβολή της διαπερατότητας (transmittance, T), η οποία ορίζεται από το λόγο της διερχόμενης ως προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία, συναρτήσει της συχνότητας ν , εκφρασμένης σε κυματάρθμους (cm^{-1}). Το εύρος στην περιοχή του μέσου υπέρυθρου είναι συνήθως από 4.000 έως 400 cm^{-1} . Η απορρόφηση A του δείγματος προκύπτει από τη διαπερατότητα μέσω της σχέσης:

$$A = -\log T$$

Για τη μέτρηση φασμάτων υπέρυθρου χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές, ανάλογα με τη φυσική κατάσταση του δείγματος. Η πλέον διαδεδομένη τεχνική υπέρυθρου είναι αυτή της διαπερατότητας κατά την οποία η υπέρυθρη ακτινοβολία διέρχεται κάθετα από το συνολικό πάχος του δείγματος και κατευθύνεται σε κατάλληλο ανιχνευτή. Η απορρόφηση του δείγματος για μετρήσεις διαπερατότητας δίνεται από τον νόμο των Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon dC$$

όπου A η απορρόφηση,

ε ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του δείγματος ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$),

d το πάχος του δείγματος (cm) και

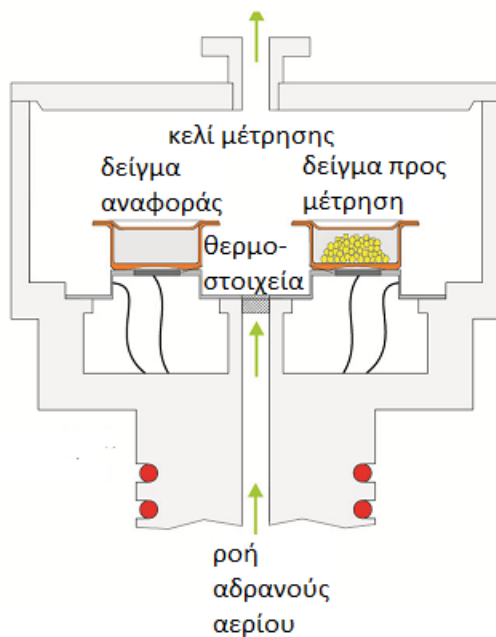
C η συγκέντρωση του δείγματος (mol/L).

2.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αποτελεί ευρέως διαδεδομένη θερμική μέθοδο χαρακτηρισμού πολυμερικών υλικών. Με την παρούσα μέθοδο προσδιορίζεται η ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται συγκριτικά με ένα δείγμα αναφοράς κατά τη διάρκεια μιας θερμικής μετάβασης⁽³⁶⁾.

Οι πιθανές μεταβολές, οι οποίες οφείλονται στις θερμικές ιδιότητες των υλικών, προσδιορίζονται είτε ισοθερμικά ως συνάρτηση του χρόνου είτε με σταθερό ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης συναρτήσει της θερμοκρασίας⁽³⁷⁾.

Υπάρχουν διαφορετικά είδη διατάξεων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε διάταξη στην οποία το δείγμα αναφοράς καθώς και το δοκίμιο βρίσκονται στον ίδιο φούρνο εντός καψιδίων⁽³⁶⁾.



Εικόνα 2.6 : Σχηματική αναπαράσταση φούρνου διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Οι θερμοκρασίες προσδιορίζονται σύμφωνα με την ισχύ που παρέχεται προκειμένου να παραχθεί γραμμική αύξηση της θερμοκρασίας με τον εκάστοτε επιθυμητό σταθερό ρυθμό. Η πιθανή διαφορά θερμοκρασίας οφείλεται σε θερμικές μεταπτώσεις που λαμβάνουν χώρα στο δείγμα και είναι ανάλογη με τη θερμότητα που μεταφέρεται προς ή από το δείγμα⁽³⁷⁾.

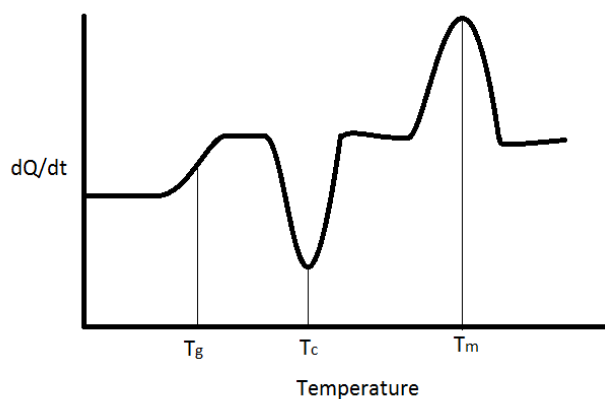
Μερικά δεδομένα που μπορούν να ληφθούν από αυτή τη μέθοδο χαρακτηρισμού είναι τα ποσοστά και ο βαθμός κρυσταλλικότητας, τα φαινόμενα υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοχωρητικότητα και η ενθαλπία των μεταβάσεων, η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος, η ταυτοποίησή του και γενικότερα η μελέτη και ο χαρακτηρισμός συμπολυμερών, διαλυμάτων ή μειγμάτων πολυμερικών υλικών⁽³⁸⁾.

Συνήθως πραγματοποιούνται τυποποιημένες δοκιμές θερμιδομετρίας με σταθερές τιμές σάρωσης προκειμένου να εξαχθούν δεδομένα όπως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g , θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c , θερμοκρασία τήξης T_m , ενθαλπία τήξης ΔH_m

και ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c και ο βαθμός κρυσταλλικότητας για άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή⁽³⁶⁾.

Οι θερμικές μεταβάσεις ταξινομούνται σε πρώτης και δεύτερης τάξης. Οι μεταβάσεις στις οποίες η ελεύθερη ενέργεια ως συνάρτηση δεδομένης κατάστασης μεταβλητού όγκου V , πίεσης P και θερμοκρασίας T , είναι συνεχής ενώ η πρώτη παράγωγος είναι ασυνεχής ή βαθμωτή αποτελεί πρώτης τάξης μετάβαση. Οι πρώτης τάξης θερμοδυναμικές ποσότητες εκφράζονται ως η πρώτη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Συνεπώς η εντροπία S , ο όγκος V και η ενθαλπία H αποτελούν πρώτης τάξης θερμοδυναμικές ποσότητες. Αν οι παραπάνω θερμοδυναμικές ποσότητες μελετώνται συναρτήσει της θερμοκρασίας εμφανίζουν ασυνέχεια και παρατηρούνται μεταβάσεις όπως η τήξη ή πήξη⁽³⁸⁾.

Οι δεύτερης τάξης ποσότητες εκφράζονται από την δεύτερη παράγωγο της ελεύθερης ενέργειας όπως η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση c_p . Πραγματοποιώντας την μέτρηση υπό σταθερή πίεση εξάγεται η διαφορική θερμότητα dQ που απαιτείται προκειμένου την αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος κατά μια διαφορική μεταβολή θερμοκρασίας dT . Με αυτό τον τρόπο εκφράζεται η προαναφερθείσα θερμοχωρητικότητα. Κατά τη διάρκεια μιας μετάβασης πρώτης τάξεως στο δείγμα εμφανίζεται κορυφή ενώ εκτελείται η θερμοκρασιακή σάρωση και η περιοχή (εμβαδόν) κάτω από την κορυφή είναι η ενθαλπία που σχετίζεται με τη συγκεκριμένη μετάβαση. Οι δεύτερης τάξης μεταβάσεις εμφανίζονται ως αλλαγή στην κλίση του διαγράμματος ή ως βήμα (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7 : Τυπικό θερμογράφημα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι οι θερμικές μεταπτώσεις πραγματοποιούνται σε μια περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε συγκεκριμένη τιμή. Κατά την εμφάνιση μεταβάσεων επιλέγεται συνήθως είτε η μέγιστη ή ελάχιστη τιμή της κορυφής όταν πρόκειται για πρώτης τάξης μεταβάσεις, όπως η θερμοκρασία τήξης και κρυστάλλωσης, είτε το μέσο της μετάβασης όταν πρόκειται για τιμές υαλώδους μετάπτωσης.

2.5 Δυναμική και Στατική Σκέδαση Φωτός

Οι τεχνικές σκέδασης φωτός χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μελέτη πολυμερικών διαλυμάτων και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες αναφορικά με τις στατικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των μορίων των πολυμερών στο διάλυμα. Η βασική αρχή λειτουργίας των τεχνικών αυτών, έγκειται στη μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα σε διάφορες κατευθύνσεις σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Όταν μια δέσμη ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας προσπίπτει στα μόρια μιας ουσίας, το ηλεκτρικό πεδίο του κύματος αλληλεπιδρά με τα φορτία των μορίων, μεταβάλλοντας τη χωρική τους κατανομή. Η δυνατότητα μεταβολής της χωρικής κατανομής των φορτίων ενός μορίου, εκφράζεται από το μέτρο της πολωσιμότητας του μορίου. Η χωρική κατανομή των φορτίων του μορίου ακολουθεί τη χρονική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα τα μόρια να συμπεριφέρονται ως ταλαντούμενα ηλεκτρικά δίπολα, τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία, ίδιας συχνότητας με την προσπίπτουσα, προς όλες τις κατευθύνσεις⁽⁴⁰⁾.

2.5.1 Δυναμική Σκέδαση φωτός (DLS)

Η συνεχής μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λόγω της κίνησης Brown των αλυσίδων (ή των νανοσωματιδίων γενικότερα) σε ένα διάλυμα πολυμερούς (ή σε μία σωματιδιακή διασπορά) είναι η κύρια αρχή λειτουργίας της δυναμικής σκέδασης φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS). Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι αποτέλεσμα των καταστρεπτικών ή ενισχυτικών αλληλεπιδράσεων της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από

κάθε σωματίδιο – σκεδαστή μέσα στο διάλυμα ξεχωριστά. Εξαιτίας όμως της κίνησης Brown, σκεδαστές κινούνται μέσα στο διάλυμα και οι αλληλεπιδράσεις των σκεδαζόμενων ακτινών είναι διαφορετικές με αποτέλεσμα η συνολική ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας να μεταβάλλεται με τον χρόνο.

Η μεταβολή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με το χρόνο περιγράφεται από μία χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Γενικά μία συνάρτηση αυτοσυσχέτισης μεταξύ δύο σφαιρικών σωμάτων που δεν αλληλεπιδρούν έχει τη μορφή⁽³⁹⁾:

$$G_{(2)}(t) = \langle I_{(0)}I_{(t)} \rangle = A + Be^{-\Gamma t} = A + Be^{Dq^2t}$$

Όπου A και B είναι πειραματικές σταθερές, Γ είναι η ταχύτητα που φθίνει η συνάρτηση, D είναι ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης και q είναι το διάνυσμα σκέδασης, το οποίο ορίζεται ως:

$$q = \frac{a\pi n_o}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

Όπου n_o ο δείκτης διάθλασης του δείγματος

λ το μήκος κύματος του λέιζερ

θ η γωνία του ανιχνευτή σε σχέση με την κυψελίδα

Ο συντελεστής διάχυσης περιγράφει τη δυσκολία κίνησης ενός σώματος μέσα στο διάλυμα και είναι αντιστρόφως ανάλογος του μεγέθους του πολυμερούς και συγκεκριμένα της υδροδυναμικής ακτίνας

$$D_o = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

Όπου k η σταθερά Boltzmann

T η απόλυτη θερμοκρασία

η το ιξώδες του διαλύματος και

R_h η υδροδυναμική ακτίνα του πολυμερούς.

Συμπερασματικά μετρώντας και εκφράζοντας τις μεταβολές της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα διάλυμα πολυμερούς ως συνάρτηση του χρόνου, είναι δυνατός ο υπολογισμός της υδροδυναμικής ακτίνας των πολυμερών στο διάλυμα.

Ο υπολογισμός της από τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης προκύπτει έπειτα από ανάλυση από κάποιο μαθηματικό αλγόριθμο. Δύο τέτοιοι αλγόριθμοι που χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά για την παραπάνω ανάλυση είναι η μέθοδος των αθροισμάτων και οι τεχνικές κανονικοποίησης μέσω του προγράμματος CONTIN. Σύμφωνα με τη μέθοδο των αθροισμάτων η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης περιγράφεται με ένα πολυώνυμο, συνήθως δεύτερης τάξης, και από τους συντελεστές του πολυωνύμου προκύπτουν ο συντελεστής διάχυσης και η πολυδιασπορά μεγέθους του συστήματος⁽⁴⁰⁾.

Ενώ με την ανάλυση μέσω του προγράμματος CONTIN, η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης έχει σαν αποτέλεσμα μία πληθώρα πιθανών λύσεων που στην συνέχεια απορρίπτονται οι πιο περίπλοκες λύσεις ως λιγότερο πιθανές να υπάρξουν σε πραγματικά συστήματα. Η προκύπτουσα λύση δεν είναι μοναδική γι' αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη όλες οι λύσεις που προτείνει το πρόγραμμα. Η ανάλυση μέσω του προγράμματος CONTIN οδηγεί στον προσδιορισμό της συνάρτησης κατανομής μεγεθών των σωματιδίων στο διάλυμα.

2.5.2 Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)

Στην στατική σκέδαση φωτός (Static Light Scattering, SLS), η μέση χρονική τιμή της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας, μετράται συναρτήσει της γωνίας σκέδασης θ και της συγκέντρωσης του διαλύματος c και εκφράζεται μέσω του λόγου Rayleigh, R_θ , ο οποίος ορίζεται ως⁽³⁹⁾:

$$R_\theta = \frac{d^2 I_s}{V f I_o}$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ δείγματος και ανιχνευτή,

V ο σκεδαζόμενος όγκος,

f ο παράγοντας διόρθωσης ως προς το επίπεδο πόλωσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και

I_s, I_0 οι εντάσεις της σκεδαζόμενης και προσπίπτουσας ακτινοβολίας, αντίστοιχα.

Σε ένα αραιό σύστημα, όπως για παράδειγμα ένα αέριο, τα μόρια κατανέμονται τυχαία στο χώρο και σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους, οπότε η συνεισφορά κάθε μορίου στην ένταση σκέδασης μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη του αριθμού τους. Στην περίπτωση όμως πυκνών συστημάτων, τα μόρια βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις, οπότε η ακτινοβολία που σκεδάζεται από κάθε μόριο αλληλεπιδρά με εκείνη που προέρχεται από άλλα μόρια. Η πιθανότητα για καταστρεπτική συμβολή αυξάνεται και το φαινόμενο αυτό μειώνει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Η περιγραφή του φαινομένου αυτού μπορεί να γίνει μέσω της θεωρίας των διακυμάνσεων Einstein-Smoluchowski, η οποία λαμβάνει υπόψη τις τοπικές διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς, σε κλίμακα της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος, οι οποίες προέρχονται από διακυμάνσεις πυκνότητας σε ένα καθαρό υγρό και/ή από διακυμάνσεις συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η συνεισφορά των διακυμάνσεων συγκέντρωσης στη σκέδαση εκφράζεται μέσω της σχέσης:

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta, \text{solution}} - R_{\theta, \text{solvent}}$$

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

$$R_{\theta} = R_r \frac{n_0^2 I_s}{n_r^2 I_{s,r}}$$

όπου R_T ο λόγος Rayleigh του τολουολίου, n_0 και n_T οι δείκτες διάθλασης του διαλύτη και του τολουολίου και I_s και $I_{s,T}$ οι εντάσεις της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας του διαλύματος και του τολουολίου, αντίστοιχα. Στην περίπτωση των πολυμερικών διαλυμάτων, η διαφορά ΔR_θ συνδέεται με τα μοριακά χαρακτηριστικά του πολυμερούς και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του διαλύματος μέσω της εξίσωσης Zimm⁽⁴⁰⁾:

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

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

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin(\theta/2)$$

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

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} (\partial n / \partial c)^2$$

όπου N_A ο αριθμός του Avogadro και

$\partial n / \partial c$ ο διαφορικός δείκτης διάθλασης.

Μέσω της εξίσωσης Zimm και για μετρήσεις σε πολλαπλές γωνίες θ και συγκεντρώσεις c , προκύπτει το διάγραμμα Zimm. Από το διάγραμμα αυτό με διπλή προέκταση των μετρούμενων τιμών του λόγου $Kc/\Delta R_\theta$ σε μηδενική γωνία σκέδασης και μηδενική συγκέντρωση, εξαγεται το μοριακό βάρος M_w ως το αντίστροφο της κοινής τεταγμένης επί της

αρχής, ενώ ο συντελεστής A_2 και η γυροσκοπική ακτίνα R_g υπολογίζονται από τις κλίσεις των ευθειών για $\theta = 0$ και $c = 0$, αντίστοιχα.

Όπως φαίνεται από τη σχέση Zimm, ο διαφορικός δείκτης διάθλασης $\partial n/\partial c$ του πολυμερικού διαλύματος, είναι μια απαραίτητη παράμετρος για την ανάλυση των μετρήσεων στατικής σκέδασης φωτός. Η παράμετρος αυτή αποτελεί το μέτρο της μεταβολής του δείκτη διάθλασης του διαλύματος συναρτήσει της αύξησης της συγκέντρωσης του πολυμερούς, είναι χαρακτηριστική του κάθε συστήματος πολυμερούς-διαλύτη και μετράται με τη χρήση διαφορικών διαθλασιμέτρων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, στην περίπτωση συμπολυμερών κατά συστάδες και διαλυμάτων που περιέχουν δύο ή περισσότερα συστατικά, τα οποία δεν παρουσιάζουν ειδική αλληλεπίδραση μεταξύ τους, ο διαφορικός δείκτης διάθλασης του διαλύματος $(\partial n/\partial c)_{ολικό}$ μπορεί να υπολογιστεί ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των διαφορικών δεικτών διάθλασης $(\partial n/\partial c)_1$ και $(\partial n/\partial c)_2$ των επιμέρους συστατικών, ως εξής⁽⁴⁰⁾:

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

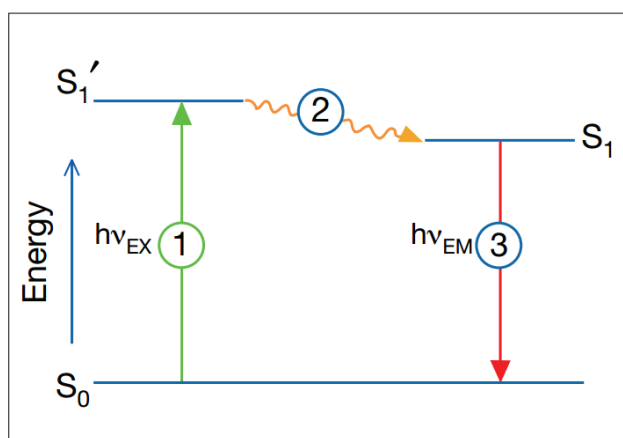
όπου w_1 και w_2 τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών.

2.6 Φασματοσκοπία Φθορισμού (FS)

Με τις μεθόδους ανίχνευσης φθορισμού δίνεται η δυνατότητα στους ερευνητές να εντοπίζουν συγκεκριμένα συστατικά σε σύνθετα συστήματα. Παρακάτω περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας των τεχνικών φθορισμού για την καλύτερη κατανόηση της λειτουργίας τους.

Ο φθορισμός είναι το αποτέλεσμα της διαδικασίας τριών σταδίων που παρατηρείται σε ορισμένα μόρια όπως πολυαρωματικοί ετεροκυκλικοί υδρογονάνθρακες και ονομάζονται

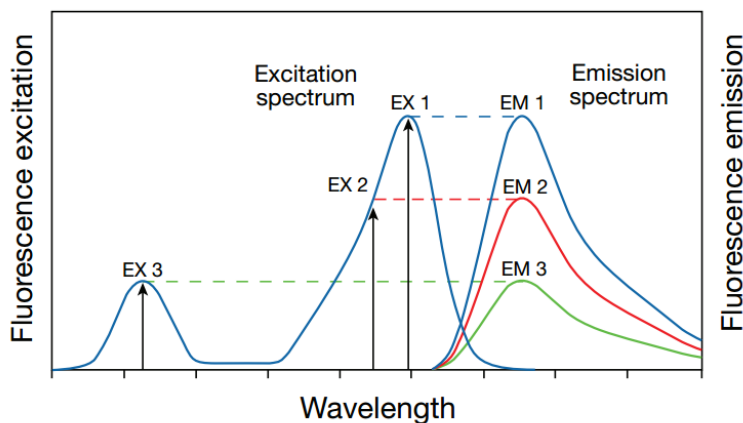
φθορίζουσες χρωστικές. Ένας ιχνηθέτης φθορισμού είναι μια φθορίζουσα ουσία σχεδιασμένη κατάλληλα ώστε να ανταποκρίνεται σε ένα συγκεκριμένο ερέθισμα ή να εντοπίζεται μέσα σε συγκεκριμένη περιοχή βιολογικού δείγματος. Ο φθορισμός των ανιχνευτών και άλλων φθοροφόρων ουσιών οφείλεται στην ηλεκτρονιακή κατάσταση και περιγράφεται από το διάγραμμα Jablonski ⁽⁴¹⁾ στο οποίο απεικονίζονται οι διαδικασίες που εμπλέκονται στη δημιουργία διεγερμένης ηλεκτρονιακής κατάστασης μόνο με οπτική απορρόφηση και ακολούθως την εκπομπή φθορισμού.



Εικόνα 2.8 : Τρία στάδια ηλεκτρονιακής διέγερσης στη διαδικασία φθορισμού, διάγραμμα Jablonski.

Κατά το πρώτο στάδιο της διέγερσης ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_{EX}$ παρέχεται από εξωτερική πηγή όπως ένας λαμπτήρας πυρακτώσεως ή ένα λέιζερ και απορροφάται από την φθοροφόρα ουσία, δημιουργώντας διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση (S_1'). Στη συνέχεια η διεγερμένη κατάσταση διαρκεί πεπερασμένο χρονικό διάστημα (τυπικά 1-10 nsec). Σε αυτό τον χρόνο η φθοροφόρα ουσία υφίσταται δομικές αλλαγές και υπόκειται σε πλήθος πιθανών αλληλεπιδράσεων με το μοριακό περιβάλλον της. Αυτή η διαδικασία έχει δύο σημαντικές συνέπειες. Η μία αφορά την ενέργεια S_1' η οποία εν μέρει διαχέεται λαμβάνοντας μια χαμηλότερη και σταθερότερη διεγερμένη κατάσταση (S_1) από την οποία προέρχεται η εκπομπή φθορισμού⁽⁴¹⁾.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί επίσης ότι δεν διεγείρονται όλα τα μόρια με απορρόφηση και επιστρέφουν στην αρχική κατάσταση (S_0) με εκπομπή φθορισμού. Άλλοι μηχανισμοί όπως η απόσβεση λόγω συγκρούσεων των μορίων, ο φθορισμός λόγω μεταφοράς ενέργειας και η διασταύρωση των συστημάτων μπορούν επίσης να μειώσουν τον πληθυσμό των διεγερμένων μορίων της κατάστασης (S_1).



Εικόνα 2.9 : διάγραμμα διέγερσης φθοροφόρας ουσίας σε τρία διαφορετικά μήκη κύματος και διακυμάνσεις έντασης εκπομπής φθορισμού που αντιστοιχούν στο πλάτος του φάσματος διέγερσης

Το κβαντικό μέτρο φθορισμού είναι ο λόγος του αριθμού των φωτονίων φθορισμού που εκπέμπονται στο τρίτο στάδιο με τον αριθμό φωτονίων που απορροφώνται στο στάδιο 1 και είναι το μέτρο του σχετικού βαθμού στον οποίο εμφανίζονται οι παραπάνω διαδικασίες. Το τρίτο στάδιο ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu$ εκπέμπεται και η φθορίζουσα ουσία επιστρέφει στην αρχική ενεργειακή κατάσταση S_0 . Λόγω της απορρόφησης ενέργειας κατά τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης το εκπεμπόμενο φωτόνιο έχει χαμηλότερη ενέργεια, επομένως χαμηλότερο μήκος κύματος από την ενέργεια διεγερμένης κατάστασης $h\nu_{EM}$.

Η διαφορά ενέργειας ή του μήκους κύματος που εμφανίζεται ως $h\nu_{EX}-h\nu_{EM}$ ονομάζεται μετατόπιση Stokes η οποία είναι θεμελιώδης σε ότι αφορά την ευαισθησία των τεχνικών φθορισμού διότι επιτρέπει την ανίχνευση εκπεμπόμενων φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας τα οποία απομονώνονται από τα φωτόνια διεγερμένης κατάστασης. Σε αντίθεση με τη

φασματοφωτομετρία απορρόφησης που απαιτεί το μεταδιδόμενο φως να είναι σε σχετικά επίπεδα με το μήκος κύματος εκπομπής.

Συνολικά η διαδικασία φθορισμού είναι κυκλική, εκτός αν η φθοροφόρος ουσία καταστραφεί κατά την διεγερμένη κατάσταση (φαινόμενο photo bleaching). Η ίδια ουσία μπορεί επαναλαμβανόμενα να διεγείρεται και να ανιχνεύεται. Το γεγονός αυτό, δηλαδή ότι η ίδια ουσία αναγεννά χιλιάδες ανιχνεύσιμα φωτόνια είναι θεμελιώδους σημασίας για την υψηλή ευαισθησία των τεχνικών ανίχνευσης φθορισμού. Για πολυατομικά μόρια σε διάλυμα, οι διακριτές ηλεκτρονιακές μεταβάσεις αντιπροσωπεύονται από την ενέργεια $h_{\nu_{ex}}$ και $h_{\nu_{em}}$.

Τα βασικά στοιχεία της οργανολογίας για την ανίχνευση φθορισμού είναι μια πηγή διέγερσης, μια φθοροφόρα ουσία, φίλτρα απομόνωσης εκπομπής φωτονίων για συγκεκριμένα μήκη κύματος και έναν ανιχνευτή καταγραφής των εκπεμπόμενων φωτονίων στην έξοδο ως ηλεκτρικό σήμα.

Το πυρένιο είναι έντονα υδρόφοβο και έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό. Είναι ένας φθορίζων ιχνηθέτης, αποτελούμενος από τέσσερις συμπυκνωμένους βενζολικούς δακτυλίους, με υψηλή συμμετρία χημικής δομής. Εκπέμπει φως με φωτο-διέγερση στα 335 nm και χρησιμοποιείται ευρέως για την ανίχνευση της πολικότητας του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται διαλυμένο⁽⁴¹⁾.

Η διαλυτότητα του πυρενίου στο νερό είναι αρκετά περιορισμένη, αλλά μπορεί να αυξηθεί σημαντικά σε λιγότερο πολικό περιβάλλον, όπως σε υδατικά διαλύματα μικκυλίων, αφού, όντας υδρόφοβο, μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό τους. Έτσι στην περίπτωση σχηματισμού μικκυλίων, το πυρένιο διαλύεται εκλεκτικά στον υδρόφοβο πυρήνα. Στο φάσμα εκπομπής του πυρενίου εμφανίζονται πέντε δονητικές κορυφές. Τα μήκη κύματος στα οποία εμφανίζονται οι κορυφές αυτές δεν διαφοροποιούνται σημαντικά, καθώς η πολικότητα του περιβάλλοντος του πυρενίου μεταβάλλεται. Ωστόσο, ο λόγος I_1 / I_3 της έντασης της πρώτης προς την ένταση της τρίτης κατά σειρά ενέργειας δονητικής κορυφής, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στις μεταβολές της πολικότητας του διαλύτη.

Στις μελέτες ιχνηθέτησης με πυρένιο, ο λόγος I_1 / I_3 χρησιμοποιείται με σκοπό να ανιχνευθεί η ύπαρξη τυχόν υδρόφοβου μικροπεριβάλλοντος, όπως π.χ. στην περίπτωση

ανάπτυξης μικκυλίων ή μικτών συσσωματωμάτων πολυμερούς - επιφανειοδραστικής ένωσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις παρατηρείται μια μείωση του λόγου I_1 / I_3 από μια τιμή 1.8-1.9 που αντιστοιχεί σε πολύ πολικό για τον ιχνηθέτη μικροπεριβάλλον (υδατικό), σε μια τιμή 1.2-1.3 που αντιπροσωπεύει υδρόφοβο μικροπεριβάλλον⁽⁴²⁾.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική Πορεία

3.1 Αντιδραστήρια

Παρακάτω αναφέρονται τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεση των συμπολυμερών.

Μονομερή: Μεθακρυλικός μονοεστέρας της προπανοδιόλης (HPMA) και Μεθακρυλικός εστέρας της ολιγοαιθυλενογλυκόλης (OEGMA) $M_w=475$

Μέσο Μεταφοράς Αλυσίδας (CTA): 4-κυανο-4-(φαινυλοκαρβονυλοθειο) πεντανοϊκό οξύ (CPAD)

Απαρχητής: Αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN)

Ρητίνες απομάκρυνσης αναστολέων: 311340 και 311332

Διαλύτες: Τετραϋδροφουράνιο (THF), χλωροφόρμιο (Chloroform), κανονικό εξάνιο (n-Hexane), 1,4-διοξάνιο (1,4 dioxane), ακετόνη, μεθανόλη.

Τα παραπάνω προμηθεύτηκαν από την Sigma Aldrich.

Η χρήση του μονομερούς HPMA επιλέχθηκε διότι το PHPMA αποτελεί ένα μη ιονικό, βιοσυμβατό και μη ανοσογόνο πολυμερές το οποίο παρουσιάζει λειτουργικές ομάδες κατάλληλες για πρόσδεση άλλων ουσιών εντός μικκυλιακού συστήματος⁽⁵²⁾. Το μονομερές OEGMA χρησιμοποιήθηκε επειδή το πολυμερές POEGMA είναι βιοσυμβατό αλλά και υδρόφιλο, λόγω των πλευρικών αλυσίδων ολιγο-(εθυλαινογλυκόλης)⁽⁵³⁾.

Η επιλογή του CTA έγινε μέσω βιβλιογραφικής μελέτης που βρέθηκε ότι είναι κατάλληλο για χρήση σε πολυμερισμού μεθακρυλικών μονομερών και πιο συγκεκριμένα των δύο επιλεχθέντων μονομερών^(52,53).

3.2 Σύνθεση Ομοπολυμερούς PHPMA

Η σύνθεση της πρώτης συστάδας έγινε μέσω πολυμερισμού RAFT. Αρχικά πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του μονομερούς (HPMA) από τους παρεμποδιστές

(μονομεθυλαιθέρας της υδροκινόνης και τριτοταγής βουτυλική κατεχόλη) με χρήση των κατάλληλων ρητινών υπό ανάδευση για δεκαπέντε λεπτά.

Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν 5.58 mg (2×10^{-4} mol) 4-κυανο-4-(φαινυλοκαρβονυλοθειό) πεντανοϊκό οξύ (CPAD) ως αντιδραστήριο μεταφοράς αλυσίδας, 8.21 mg (0.5×10^{-4} mol) αζωδι-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) ως απαρχητή, 1.87 ml HPMA και 8 ml 1.4 διοξάνιο ως διαλύτη. Η αναλογία CTA/απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε είναι CPAD/AIBN=4. Έπειτα πραγματοποιείται απαέρωση του διαλύματος με συνεχή ροή αερίου αζώτου για δεκαπέντε λεπτά. Μετά το πέρας της απαέρωσης η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο σε θερμοκρασία 70°C.

Μετά απο χρονικό διάστημα 16 ωρών η φιάλη απομακρύνθηκε από το ελαιόλουτρο και πραγματοποιήθηκε καταβύθιση σε δεκαπλάσια περίσσεια εξανίου και ακολούθησε απόχυση του υπερκείμενου, επαναδιασπορά του ιζήματος με μικρή ποσότητα τετραυδροφουρανίου και δεύτερη καταβύθιση σε πενταπλάσια περίσσεια εξανίου. Μετά την δεύτερη απόχυση του υπερκείμενου το ίζημα τοποθετείται σε φούρνο κενού για 48 ώρες για ξήρανση.

3.3 Σύνθεση Συμπολυμερούς PHPMA-b-POEGMA

Το προαναφερθέν ομοπολυμερές PHPMA χρησιμοποιήθηκε ως μακρο-CTA για την έναρξη του πολυμερισμού της δεύτερης συστάδας του συμπολυμερούς η οποία αποτελείται απο μεθακρυλικό εστέρα της ολιγοαιθυλενογλυκόλης (OEGMA) ως μονομερές. Έγινε σύνθεση τεσσάρων συμπολυμερών με διαφορετική αναλογία και διαφορετικά μοριακά βάρη μεταξύ των συστάδων. Η γενική συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των συμπολυμερών έγινε μέσω πολυμερισμού RAFT.

Πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του μονομερούς απο τους παρεμποδιστές που περιείχε (μονομεθυλαιθέρας της υδροκινόνης και τριτοταγής βουτυλική κατεχόλη) με χρήση κατάλληλων ρητινών υπό έντονη ανάδευση για δεκαπέντε λεπτά. Σε σφαιρική φιάλη προστέθηκαν κατάλληλες ποσότητες PHPMA ως αντιδραστήριο μεταφοράς αλυσίδας, αζω-δι-ισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN) ως απαρχητής, μεθακρυλικός εστέρας της ολιγοαιθυλενογλυκόλης (OEGMA) ως μονομερές και 1,4 διοξάνιο ως διαλύτης στον πολυμερισμό. Η αναλογία μακρο-

CTA/απαρρηγή που χρησιμοποιήθηκε είναι ΡΗΡΜΑ/ΑΙΒΝ=2. Έγινε απαέρωση του διαλύματος με χρήση αερίου αζώτου για δεκαπέντε λεπτά και η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε σε ελαιόλουτρο σε θερμοκρασία 70°C για 24 ώρες. Έπειτα πραγματοποιήθηκε καταβύθιση σε δεκαπλάσια περίσσεια εξανίου. Μετά την καταβύθιση το ίζημα τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού για 48 ώρες.

3.4 Αυτο-οργάνωση Συμπολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα

Το πρωτόκολλο παρασκευής μικκυλίων που πραγματοποιήθηκε είναι η απευθείας διάλυση του πολυμερούς εντός νερού ή εντός υδατικού διαλύματος φωσφορικού ρυθμιστικού άλατος (PBS). Το πολυμερές αφέθηκε ως ότου διαλυθεί και ομογενοποιηθεί τελείως το διάλυμα. Το συγκεκριμένο πρωτόκολλο επιλέχθηκε διότι το μοριακό βάρος της πρώτης υδρόφοβης συστάδας είναι μικρό⁽⁴³⁾. Η συμπεριφορά τους μελετήθηκε μέσω διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού των οποίων η πορεία περιγράφεται παρακάτω.

3.5 Οργανολογία και Πειραματική Διαδικασία

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων κατά τις μεθόδους χαρακτηρισμού χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένες συνθήκες που αναφέρονται παρακάτω για την κάθε διάταξη ξεχωριστά.

3.5.1 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Τα μοριακά βάρη και οι κατανομές μοριακών βαρών των δειγμάτων προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, χρησιμοποιώντας ένα όργανο Waters system, αποτελούμενο από μια ισοκρατική αντλία Waters 1515, ένα σετ από τρεις στήλες διαχωρισμού μεικτής σύστασης μ-Styragel (εύρος πόρων 102 ως 106 Å), έναν ανιχνευτή δείκτη διάθλασης Waters 2414 (ισορροπημένος στους 40°C) και κατευθυνόμενο από το λογισμικό Breeze. Η κινητή φάση είναι τετραϋδροφουράνιο, το οποίο περιέχει 5%

τριαιθυλαμίνη με ρυθμό ροής 1mL/min στους 30° C. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα δείγματα πολυστερενίου με στενές κατανομές μοριακών βαρών και μέσα μοριακά βάρη στο εύρος 1.200 έως 929.000 g/mol. Τα δείγματα ήταν ήδη διαλυμένα στην κινητή φάση σε συγκεντρώσεις της κλίμακας των 2-4 mg/mL.

3.5.2 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Τα φάσματα ¹H-NMR ελήφθησαν από ένα φασματόμετρο Bruker AC 300 FTNMR. Οι χημικές μετατοπίσεις παρουσιάζονται σε ppm με σημείο αναφοράς το τετραμεθυλοσιλάνιο (TMS). Η προετοιμασία των δειγμάτων για τις μετρήσεις ¹H-NMR ήταν η εξής: διάλυση περίπου 10mg δείγματος σε 0,5mL δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (για τα δείγματα συμπολυμερών) ή μεθανόλη (για το ομοπολυμερές PHPMA) και εισαγωγή του διαλύματος στα σωληνάκια NMR (NMR tubes). Η ανάλυση των φασμάτων NMR έγινε με χρήση του λογισμικού MestReNova της εταιρίας MestRelabs.

3.5.3 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (ATR-FTIR)

Οι μετρήσεις στην περιοχή του εγγύς υπέρυθρου (550-4000 cm⁻¹) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός φασματομέτρου μετασχηματισμού Fourier (Equinox 55 από την Bruker Optics), εξοπλισμένο με διαμάντι ATR μονής αντανάκλασης (Dura-Samp1IR II της εταιρίας SensIR Technologies). Τα δείγματα ήταν σε μορφή gel. Εφαρμόστηκε πάνω στο διαμάντι λεπτό φιλμ και η ατμόσφαιρα αδρανοποιήθηκε με αέριο άζωτο λόγω της φύσης των συμπολυμερών. Το ομοπολυμερές μετρήθηκε σε μορφή σκόνης και χρησιμοποιήθηκε η πρέσα προκειμένου να υπάρξει καλή επαφή με το διαμάντι.

3.5.4 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC)

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Thermal Analysis TA Instruments και το μοντέλο Q200 και τύπου T_{zero}. Η παρούσα διάταξη έχει θερμοδόμετρο ροής θερμότητας και φούρνο μικρής μάζας ώστε να επιτυγχάνεται μικρότερη θερμική αδράνεια και γρηγορότερη απόκριση στη μεταβολή θερμοκρασίας. Αυτό συμβάλλει στην καλύτερη ανάλυση των θερμογραφημάτων και στην υψηλότερη ακρίβεια της μέτρησης σε μεγάλους ρυθμούς ψύξης ή θέρμανσης. Η συγκεκριμένη διάταξη καλύπτει θερμοκρασιακό εύρος από -180°C ως 725°C.

Στην παρούσα πειραματική πορεία χρησιμοποιήθηκε σύστημα ψύξης υγρού αζώτου της TA Instruments και το λογισμικό της ίδιας εταιρίας Platinum Software.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ισόθερμη υδάτωση των δειγμάτων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε γυάλιες πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅) για την απομάκρυνση πιθανής υγρασίας καθώς και σε γυάλα με υπέρκορο διάλυμα θειικού καλίου (K₂SO₄). Οι μάζες μετρήθηκαν με χρήση ζυγού ακριβείας της τάξης των 10⁻⁵g Mettler Toledo.

Για την αδρανοποίηση της ατμόσφαιρας στη εσωτερικό της συσκευής χρησιμοποιήθηκε ροή αερίου Ηλίου (He₂) με ρυθμό 25 mL/min. Ακόμα πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση με πρότυπα δοκίμια Ινδίου.

Η διαδικασία μέτρησης ήταν ίδια για όλα τα δοκίμια και περιλαμβάνει την πρώτη ψύξη από τους 40°C ως τους -150°C με ρυθμό 10°C/min και ισόθερμη παραμονή για 1 min, ακολουθεί θέρμανση ως τους 150°C με ίδιο ρυθμό και ισόθερμη παραμονή και δεύτερη ψύξη ως τους -150°C με ίδιο ρυθμό και ισόθερμη παραμονή. Τέλος εφαρμόζεται δεύτερη θέρμανση ως τους 100°C με ίδιο ρυθμό και ισόθερμη παραμονή. Καταγράφηκαν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης T_g και της ειδικής θερμοχωρητικότητας Δc_p μέσω του λογισμικού TA Analysis. Ενώ για τα διαλύματα πραγματοποιήθηκε θέρμανση ως τους 70°C με ρυθμό 10°C/min και ισόθερμη παραμονή για 1 min, ακολουθεί ψύξη ως τους -70°C με ίδιο ρυθμό και

ισόθερμη παραμονή και δεύτερη θέρμανση στους 70°C με ίδιο ρυθμό και ισόθερμη παραμονή.

3.5.5 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Δυναμικής και Στατικής Σκέδασης Φωτός (DLS/SLS)

Οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το όργανο ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany), εξοπλισμένο με λέιζερ JDS Uniphase 22mW He-Ne, που λειτουργεί στα 632,8 nm, συνδεδεμένο με έναν ψηφιακό συσχετιστή 288 καναλιών ALV-5000/EPP multi-tau και μία ηλεκτρονική μονάδα σκέδασης φωτός ALV/LSE-5003 για έλεγχο της σταδιακής κίνησης του γωνιομέτρου και έλεγχο του διακόπτη ακραίας θέσης. Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας και οι συναρτήσεις συσχέτισης μετρήθηκαν στις 90°.

Οι συναρτήσεις συσχέτισης καταγράφηκαν πέντε φορές και αναλύθηκαν με τη μέθοδο αθροισμάτων και τον αλγόριθμο CONTIN, ο οποίος παρέχει τις κατανομές για την φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα με χρήση αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης με τη βοήθεια της σχέσης Stokes – Einstein. Οι μετρήσεις στατικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν με το ίδιο όργανο σε γωνιακό εύρος 30°-150° λαμβάνοντας μέτρηση ανά 10 μοίρες. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων για τον υπολογισμό του του γυροσκοπικού λόγου έγιναν με τη χρήση της προσέγγισης Guinier 2ης τάξης. Έγιναν μετρήσεις σε εύρος θερμοκρασιών 25-60°C σε υδατικά διαλύματα πολυμερών συγκέντρωσης 10⁻³ gr/mol καθώς και σε διαλύματα άλατος. Όλα τα διαλύματα διηθήθηκαν με υδρόφιλο φίλτρο πορώδους 0,45μm πριν τη μέτρηση.

3.5.6 Πειραματική Διάταξη και Πορεία Φασματοσκοπίας Φθορισμού (FS)

Για τον προσδιορισμό της κρίσιμης μικκυλιακής συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκε φθορισμόμετρο NanoLog (Horiba Jobin Yvon), χρησιμοποιώντας μία δίοδο λείζερ ως πηγή διέγερσης (NanoLED, 440 nm, εύρος παλμού 100 ps) και ανιχνευτή UV TBX-PMT series (250-850 nm) από την Horiba Jobin Yvon. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιγράφεται παρακάτω. Έγινε προετοιμασία μικκυλιακών διαλυμάτων σε συγκέντρωση 10^{-3} mg/mL και ιχνηθέτηση των διαλυμάτων αυτών με πυρένιο σε αναλογία 1μL / mL. Τα δείγματα παρέμειναν σε ηρεμία και έπειτα μετρήθηκαν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες 25°C και 60°C και έγινε αποτίμηση του λόγου I_1 / I_3 σε σχέση με τη θερμοκρασία.

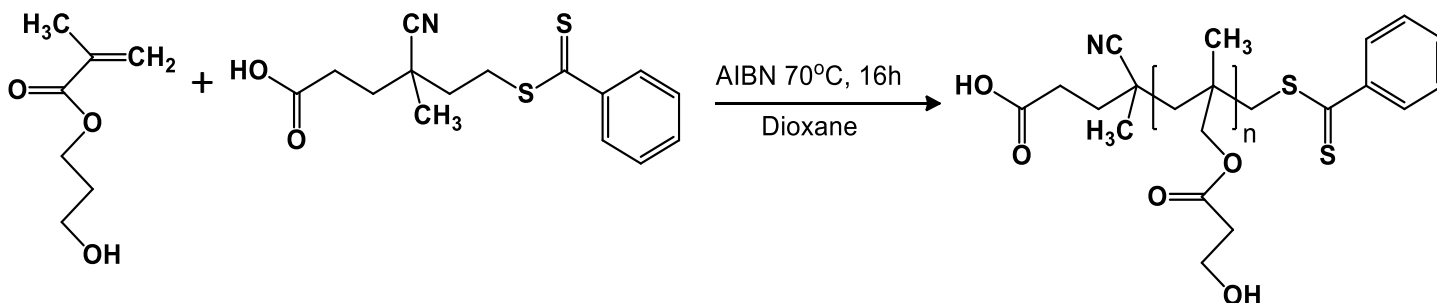
Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα και Συζήτηση

Σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρονται οι διαδικασίες της σύνθεσης των αμφίφιλων συμπολυμερών κατά συστάδες PHPMA-b-POEGMA και τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού τους με τεχνικές φασματοσκοπίας και θερμικής ανάλυσης. Επίσης αναλύονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού υδατικών μικκυλιακών διαλυμάτων. Επίσης έγινε προσπάθεια σύνθεσης POEGMA ως πρώτη συστάδα όμως, λόγω των στερεοχημικών ιδιοτήτων του και των μεγάλων πλευρικών αλυσίδων, η κατανομή μοριακών βαρών ήταν ευρεία με αποτέλεσμα να μην είναι κατάλληλη ως πρώτη συστάδα.

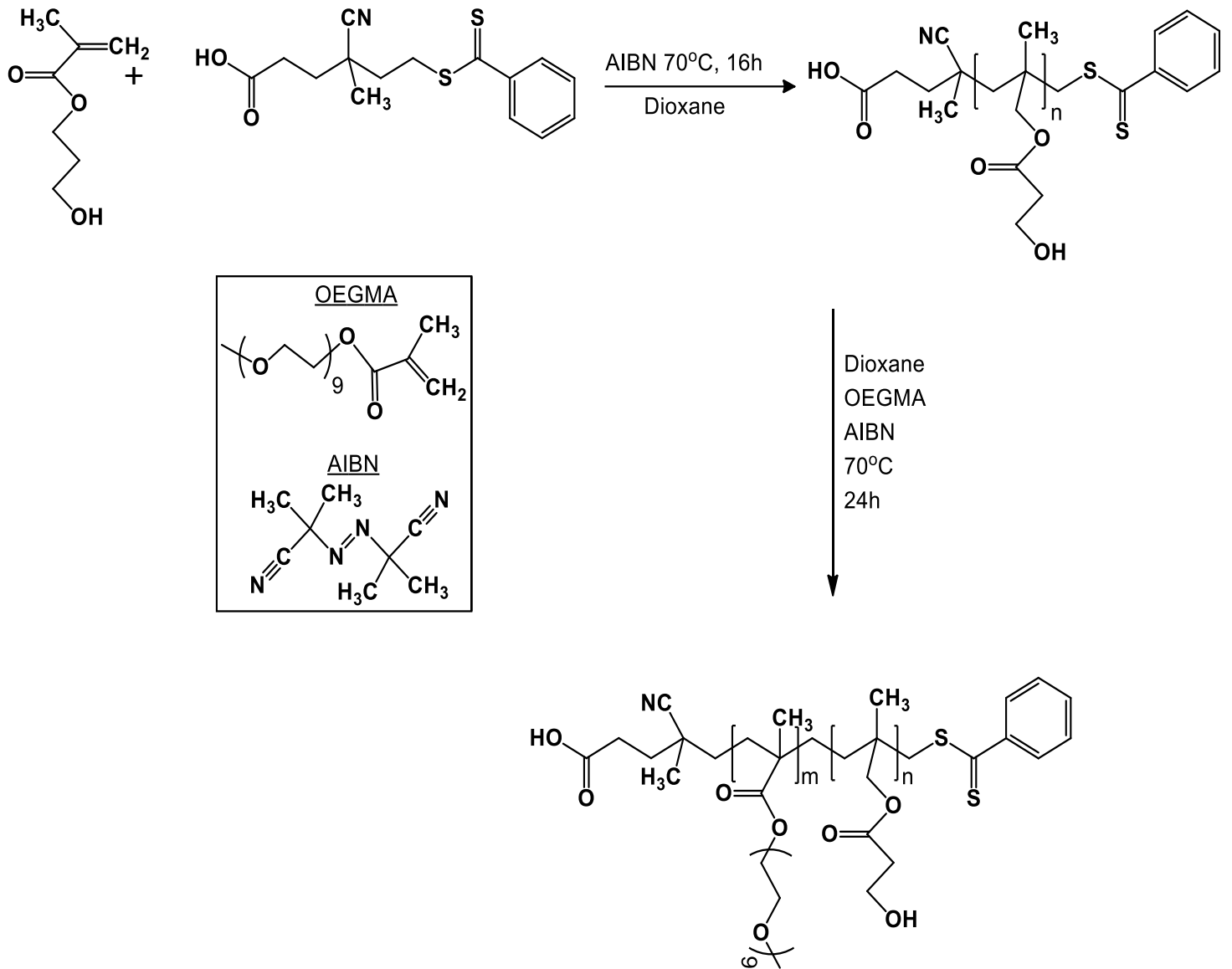
4.1 Σύνθεση Συμπολυμερών

Η σύνθεση του ομοπολυμερούς PHPMA πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής πολυμερισμού RAFT στους 70°C για 16 ώρες και η αντίδραση που πραγματοποιήθηκε περιγράφεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 4.1 : Αντίδραση σχηματισμού ομοπολυμερούς PHPMA (πρώτη συστάδα) μέσω RAFT πολυμερισμού.

Η σύνθεση συμπολυμερών PHPMA-b-POEGMA πραγματοποιήθηκε επίσης μέσω της τεχνικής πολυμερισμού RAFT στους 70°C για 24 ώρες σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφεται παρακάτω.



Εικόνα 4.2 : Αντίδραση σχηματισμού συμπολυμερούς PHEMA-b-POEGMA μέσω RAFT πολυμερισμού

Τα ληφθέντα στερεά πολυμερή διέφεραν σε υφή ανάλογα με τη σύστασή τους. Όσο μεγαλύτερη η ποσότητα της δεύτερης συστάδας τόσο πιο ρευστό ήταν το λαμβανόμενο συμπολυμερές ενώ το ομοπολυμερές της πρώτης συστάδας ήταν σε μορφή σκόνης.

4.2 Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των συντεθειμένων συμπολυμερών κατά συστάδες πραγματοποιήθηκε μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$). Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των μοριακών βαρών και της κατανομής των αρχικών συστάδων καθώς και των τελικών δισυσταδικών συμπολυμερών.

Πίνακας 4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών συμπολυμερών PHPMA-b-POEGMA που παρασκευάστηκαν

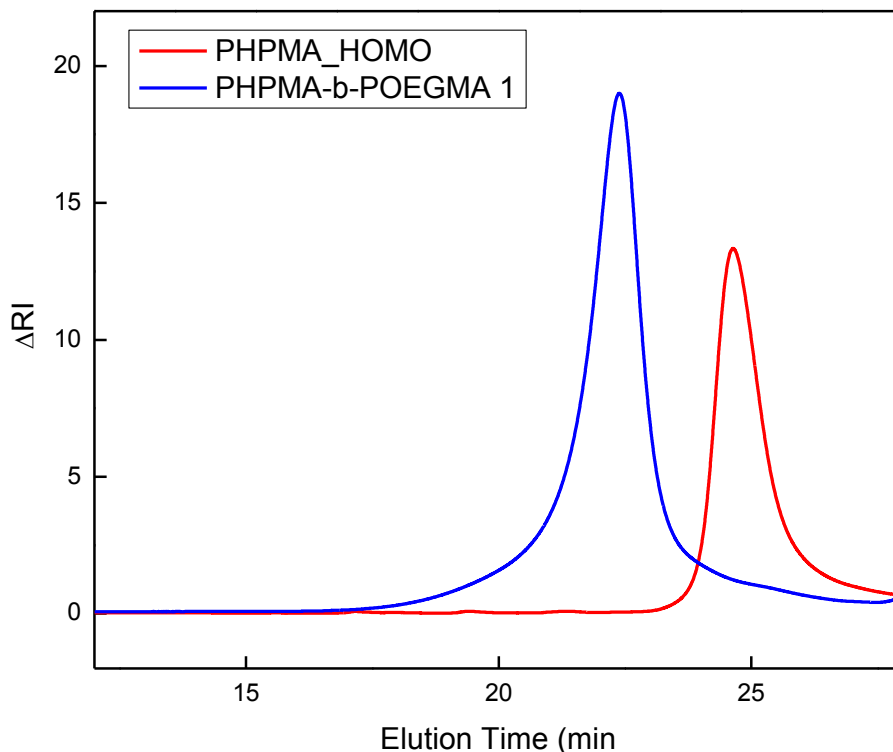
Δείγμα	M_w^b (10^4)	M_n/M_w^a	M_w^a PHPMA (10^3)	M_n/M_w^a PHPMA	PHPMA % wt ^b	Μήκος Αλυσίδας (Å)
PHPMA-b-POEGMA 1	0.89	1.67	2.5	1.12	28	94
PHPMA-b-POEGMA 2	1.25	1.54	6	1.27	48	157
PHPMA-b-POEGMA 3	0.51	1.44	2.5	1.12	49	64
PHPMA-b-POEGMA 4	0.31	1.36	2.5	1.12	80	49

a. από SEC σε THF στους 40°C , b. by $^1\text{H-NMR}$ σε CDCl_3 στους 25°C

Λόγω της βαθμονόμησης του οργάνου με γραμμικά πρότυπα πολυστυρενίου δεν λαμβάνονται αντικειμενικές τιμές μοριακού βάρους διότι τα προς μελέτη πολυμερή περιέχουν μεγάλες πλευρικές ομάδες. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό σύστασης και τις ακριβέστερες τιμές χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου. Το κλάσμα μάζας προκύπτει από την ολοκλήρωση των πιστοποιημένων κορυφών της κάθε συστάδας. Στον πίνακα 1 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μοριακών χαρακτηρισμών.

Στον παραπάνω πίνακα 1 παρατηρείται ότι οι κατανομές μοριακών βαρών είναι μικρές σχετικά με τη μέθοδο πολυμερισμού που επιλέχθηκε, την εφαρμογή της σε ένα μεγάλο πλήθος μονομερών μέχρι τώρα, αλλά και τα συγκεκριμένα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν. Παρακάτω παρατίθεται συνδυασμός χρωματογραφημάτων του ομοπολυμερούς και του τελικού συμπολυμερούς και είναι φανερή η διαφορά χρόνου έκλουσης του ομοπολυμερούς σε σχέση με το τελικό συμπολυμερές. Ενδεικτικά επιλέχθηκε το δείγμα 1 και τα μεγαλύτερα μόρια του συμπολυμερούς εκλούνται γρηγορότερα από το ομοπολυμερές που εισέρχεται με

μεγαλύτερη ευκολία σε περισσότερους πόρους του πληρωτικού υλικού των στηλών της διάταξης της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών.



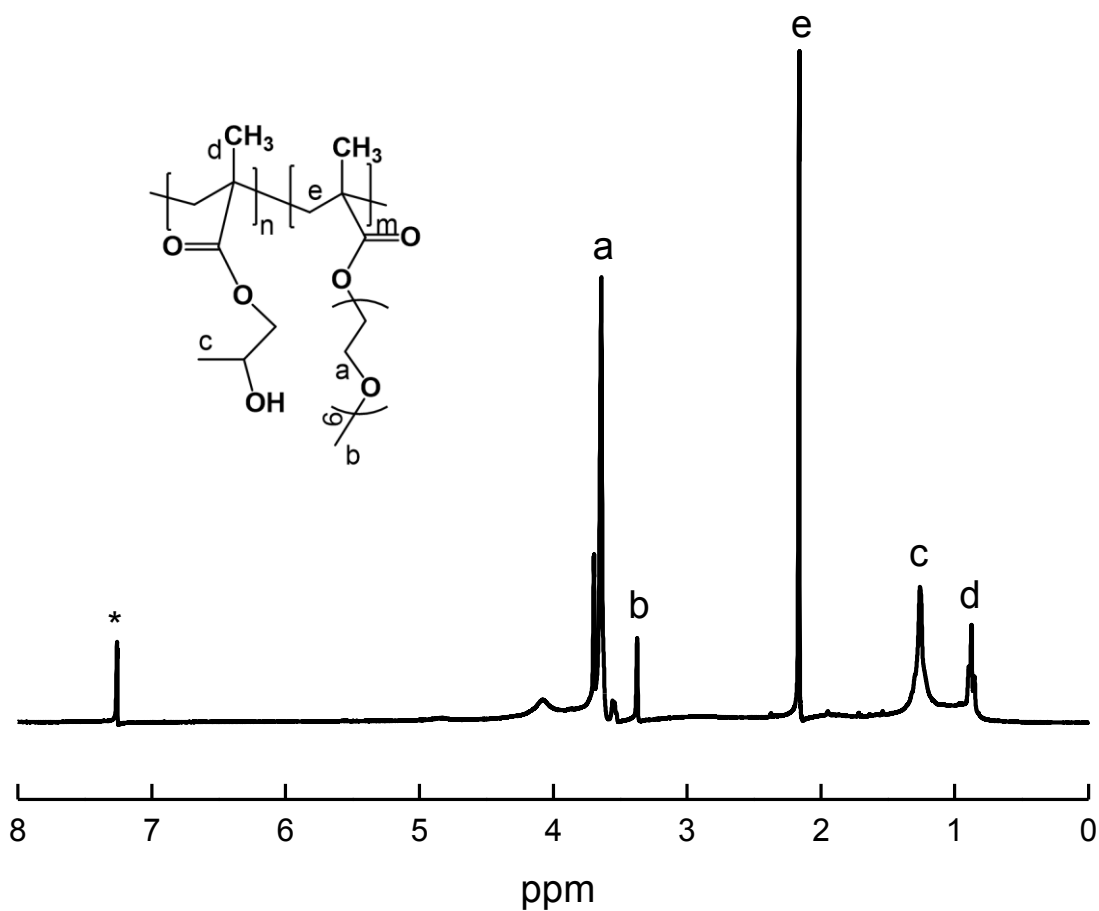
Εικόνα 4.3 : Συγκριτικό χρωματογράφημα πρώτης συστάδας (PHPMA) πολυμερούς και τελικού συμπολυμερούς για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών με THF ως διαλύτη σε θερμοκρασία 40°C

Τα λαμβανόμενα μοριακά βάρη των τελικών συμπολυμερών ωστόσο δεν λαμβάνονται υπ' όψη από τη συγκεκριμένη μέθοδο λόγω μεγάλης δομικής διαφοράς των μορίων τους με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Για τον ακριβέστερο υπολογισμό των τελικών μοριακών χαρακτηριστικών χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού από την οποία βρέθηκαν και τα ποσοστά κατά βάρος της κάθε συστάδας, με διαδικασία που περιγράφεται λεπτομερώς παρακάτω..

Ακόμα υπολογίστηκε το μήκος της εκτεταμένης αλυσίδας πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των μονομερών με το μήκος δεσμού μεταξύ ανθράκων για μεθακρυλικά πολυμερή που είναι 2.54Å για να συγκριθεί με το μέγεθος των σχηματιζόμενων μικκυλίων σε διάλυμα με το μήκος της εκτεταμένης αλυσίδας.

Στην παρακάτω εικόνα αναπαρίσταται ένα εκ των φασμάτων πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού στο οποίο διακρίνονται ξεκάθαρα οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στα πρωτόνια των ανθράκων που συμβολίζονται με γράμματα της αγγλικής αλφάβητου.

Ανάλογα με τη σύσταση τα φάσματα κάθε δείγματος διαφέρουν σε ένταση και πλάτος κορυφών. Για τον υπολογισμό της σύστασης επιλέχθηκαν τα υδρογόνα του άνθρακα a για την δεύτερη συστάδα και τα υδρογόνα του άνθρακα c για την πρώτη συστάδα.



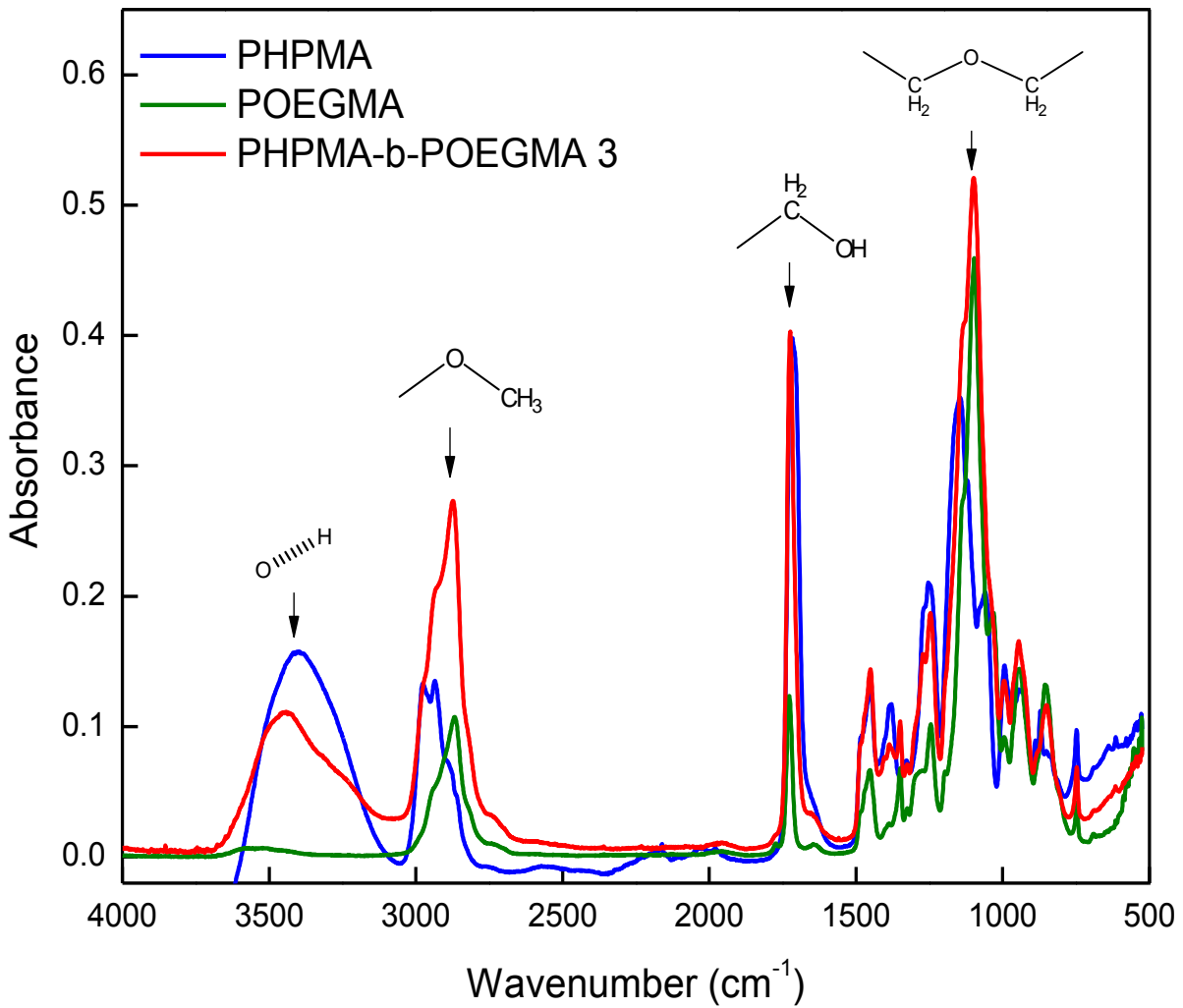
Εικόνα 4.4 : Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου του συμπολυμερούς PHEMA-b-POEGMA 2 σε διαλύτη CDCl₃ και θερμοκρασία 25°C

Μετά την επιλογή των κατάλληλων κορυφών, δηλαδή αυτών που χαρακτηρίζουν μόνο την μία εκ των δύο ουσιών, έγινε διαίρεση με τον αριθμό υδρογόνων που αντιστοιχούν σε αυτές και έπειτα με τον αριθμό που προκύπτει πολλαπλασιάστηκε το μοριακό βάρος της αντίστοιχης μονομερικής μονάδας.

Για την εύρεση της κατά βάρος σύστασης κάθε συστάδας διαιρέθηκε ο παραπάνω αριθμός με το άθροισμα αυτού και για τις δύο κορυφές. Οι πειραματικά προσδιορισμένες συστάσεις δεν συμφωνούν πλήρως με τις στοιχειομετρικά επιδιωκόμενες το οποίο οφείλεται στην ιδιαιτερότητα της δεύτερης συστάδας η οποία περιέχει μεγάλη πλευρική ομάδα και της δυσκολίας πολυμερισμού της ως δεύτερη συστάδα.

Για την περαιτέρω χημική ταυτοποίηση των συμπολυμερών χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία FT-IR. Παρακάτω παρουσιάζονται χαρακτηριστικά φάσματα για την αποτίμηση των κορυφών των χαρακτηριστικών χημικών ομάδων που αποτελούν τμήματα των συμπολυμερών. Πιο συγκεκριμένα παρατίθεται συγκεντρωτικό διάγραμμα απορρόφησης για όλα τα δείγματα καθώς και το ομοπολυμερές PHPMA. Παρατηρείται πως με τη μεταβολή της σύστασης μεταβάλλεται και η ένταση των κορυφών, όπως αναμένεται.

Η διευρυμένη κορυφή στα 3400 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δεσμούς υδρογόνου που μπορεί να αφορούν είτε πιθανή υγρασία που έχει παραμείνει στο δείγμα είτε δεσμούς οι οποίοι σχηματίζονται λόγω των πλευρικών ομάδων. Η κορυφή στα 2800 cm^{-1} με την αύξηση του ποσοστού του PHPMA αυξάνεται σε ένταση αντίστοιχα και αφορά δονήσεις έκτασης C-H για άνθρακες που συνδέονται με οξυγόνο. Στα 1700 cm^{-1} η κορυφή οφείλεται στις ομάδες καρβονυλίου των πλευρικών ομάδων και των δύο μονομερών. Οι κορυφές μεταξύ 1400 και 1200 cm^{-1} αφορούν δονήσεις παραμόρφωσης δεσμών C-H και O-H. τέλος η έντονη κορυφή σε μήκος κύματος 1100 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις έκτασης δεσμών C-O-C και αφορούν την πλευρική ομάδα της δεύτερης συστάδας (POEGMA) διότι με την αύξηση του ποσοστού της συστάδας αυτής αυξάνεται και η ένταση της κορυφής.



Εικόνα 4.5 : Φάσματα ATR-FTIR ομοπολυμερών PPHPMA και POEGMA σε σύγκριση με το δείγμα PPHPMA-b-POEGMA 3

4.3 Θερμικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών

Οι θερμικές ιδιότητες των συμπολυμερών προσδιορίστηκαν μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Παρακάτω παρατίθενται θερμογραφήματα για τα δείγματα με δύο διαφορετικά ποσοστά υδάτωσης: μετά από παραμονή σε ξηραντήρα με πεντοξείδιο του φωσφόρου (ξηρά δείγματα) και μετά από παραμονή σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας

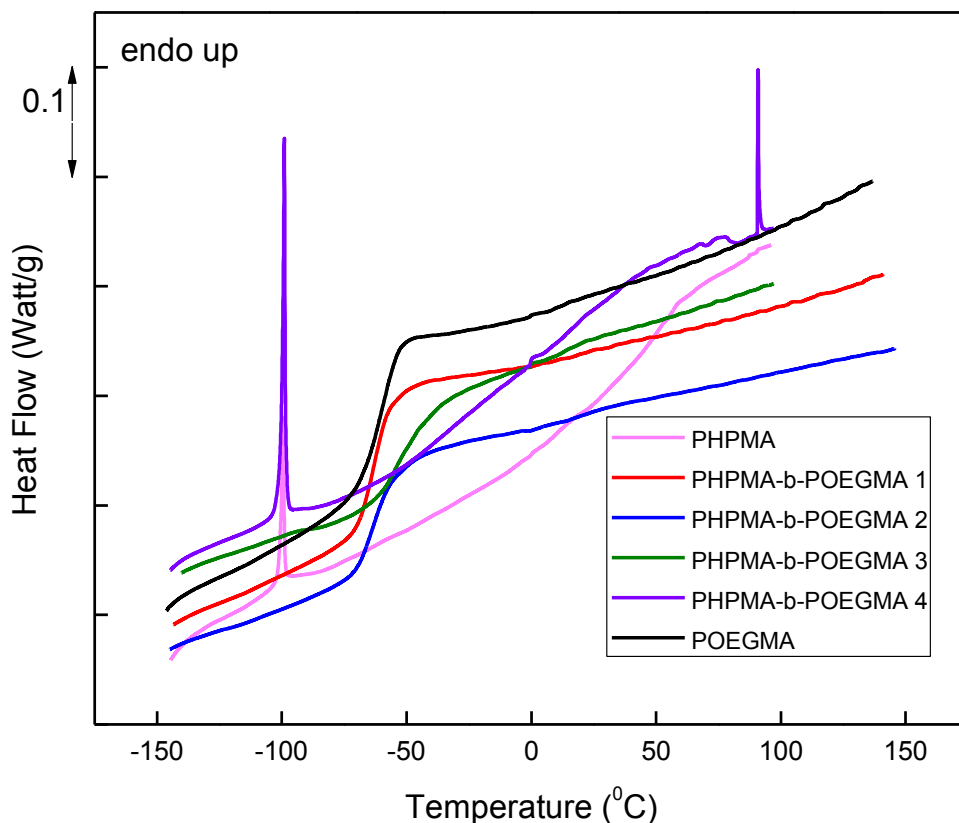
ποσοστού 98% που επιτυγχάνεται με κορεσμένο υδατικό διάλυμα θειικού καλίου (υδατωμένα δείγματα).

Οι κατά βάρος συγκεντρώσεις του νερού για τα υδατωμένα δείγματα υπολογίστηκαν ως εξής:

$$\%wt = \frac{m_{hyd} - m_{dry}}{m_{hyd}} 100\%$$

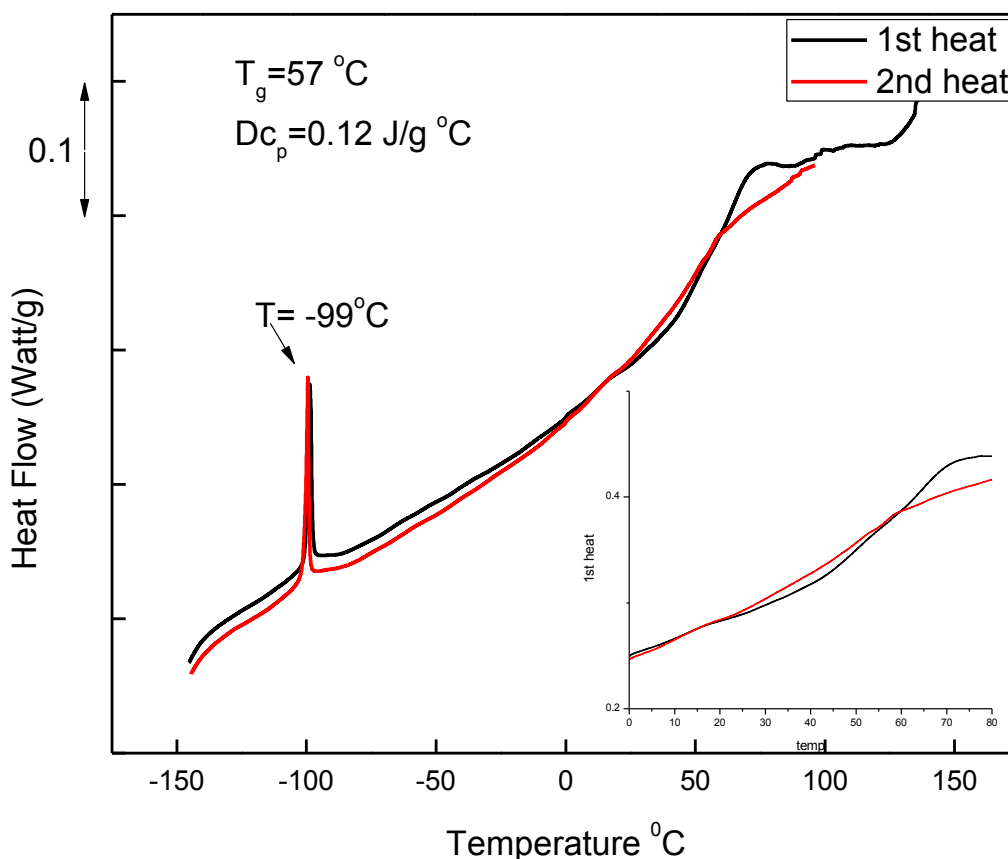
Όπου m_{hyd} η μάζα του υδατωμένου δείγματος και m_{dry} η μάζα του αφυδατωμένου δείγματος και αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα 4.1.

Στο πρώτο θερμογράφημα (εικόνα 4.6) παρουσιάζονται συνολικά για όλα τα δείγματα οι δεύτεροι κύκλοι θέρμανσης. Χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεκριμένοι προκειμένου να απομακρυνθεί πιθανή υγρασία. Φαίνεται ότι το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 πλούσιο σε PHPMA καθώς και το ομοπολυμερές παρουσιάζουν μια κορυφή στους -100°C ενώ η μετάβαση της υαλώδους μετάπτωσης είναι ευδιάκριτη στα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 2, 3 και 4 πλούσια σε POEGMA καθώς και στο ομοπολυμερές.



Εικόνα 4.6 : Διαγράμματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης ξηρών δειγμάτων, 2^η θέρμανση

Στα ξηρά δοκίμια κυμαίνεται από $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ενώ τα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 1 και το ομοπολυμερές PHPMA παρουσιάζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης από $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως $57\text{ }^{\circ}\text{C}$. Παρατίθεται επίσης θερμογράφημα του ομοπολυμερούς PHPMA (εικόνα 4.7) στο οποίο φαίνεται η έντονη κορυφή στους $-99\text{ }^{\circ}\text{C}$ ή οποία είναι προς διερεύνηση καθώς επίσης και η υαλώδης μετάβαση που στο συγκεντρωτικό διάγραμμα δεν είναι εμφανής.



Εικόνα 4.7 : Θερμογράφημα ξηρού ομοπολυμερούς PHPMA, 1ος και 2ος κύκλος θέρμανσης, υαλώδης μετάπτωση κάτω δεξιά.

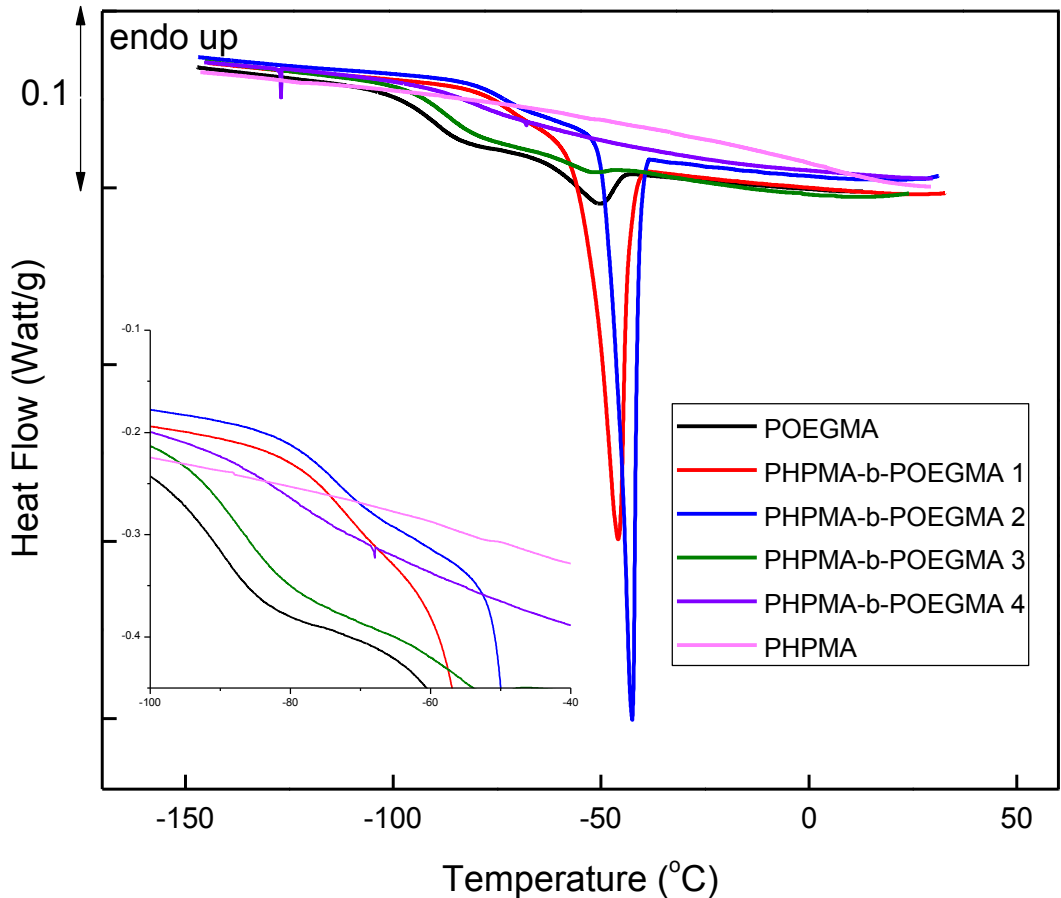
Με τη μείωση του ποσοστού της πρώτης συστάδας (PHPMA) μειώνεται η ένταση της οξείας κορυφής στους $-99\text{ }^{\circ}\text{C}$ καθώς εξαφανίζεται στα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 2,3 και 4

και στο ομοπολυμερές του ΡΟΕΓΜΑ. Αυτό καταδεικνύει ότι η συγκεκριμένη κορυφή αποτελεί μετάβαση που οφείλεται στην συστάδα του ΡΗΡΜΑΜε την αύξηση του ποσοστού της δεύτερης συστάδας (ΡΟΕΓΜΑ) η μετάβαση από την οποία προσδιορίζεται η T_g γίνεται πιο έντονη.

Για το καθαρό ομοπολυμερές ΡΟΕΓΜΑ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ενώ στα συμπολυμερή μειώνεται κατά δύο βαθμούς και με την αύξηση του ποσοστού της υδρόφοβης συστάδας (ΡΗΡΜΑ) αυξάνεται κατά δέκα βαθμούς. Στο δείγμα ΡΗΡΜΑ-b-ΡΟΕΓΜΑ 4 το οποίο είναι το πιο πλούσιο σε ΡΗΡΜΑ η κορυφή υαλώδους μετάβασης σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες εξαλείφεται ενώ εμφανίζεται ασθενής μετάβαση σε θερμοκρασία $45\text{ }^\circ\text{C}$ για το συμπολυμερές πλούσιο σε ΡΗΡΜΑ και αυξάνεται στους $57\text{ }^\circ\text{C}$ για το ομοπολυμερές.

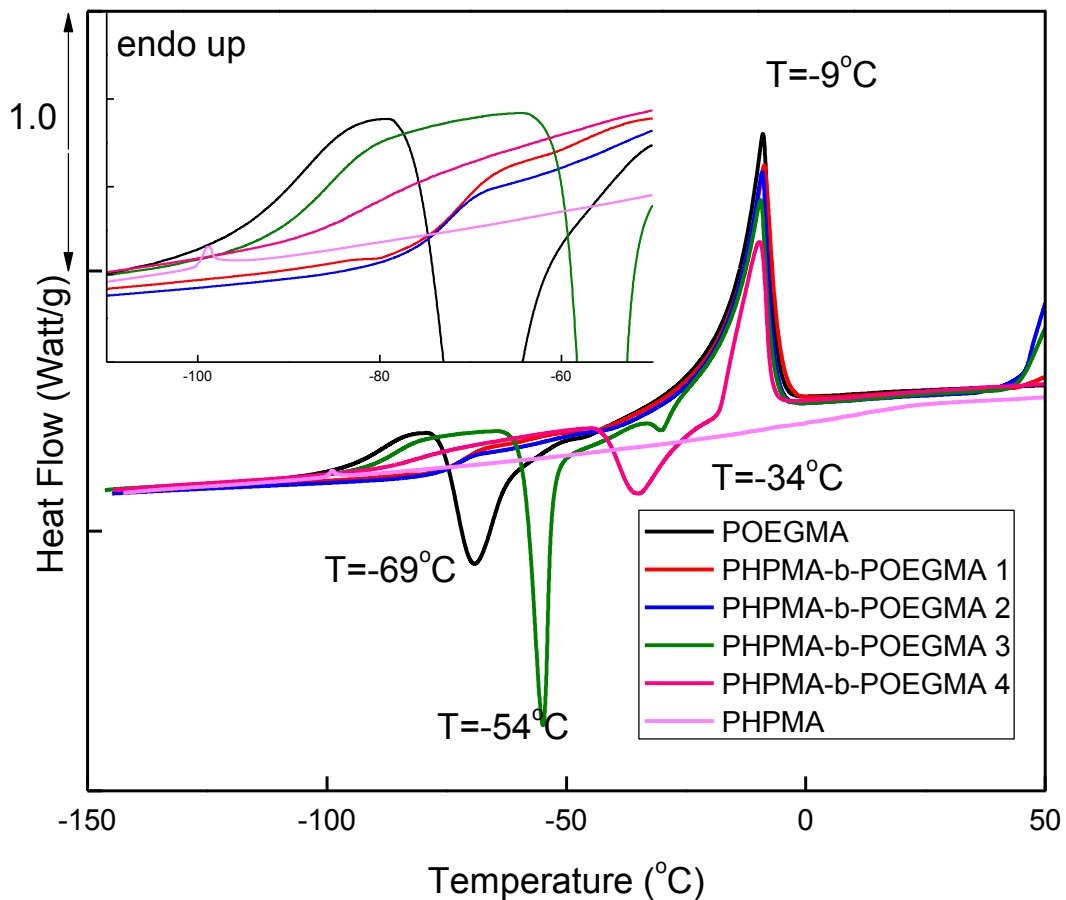
Ενώ στα ξηρά δείγματα χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος κύκλος θέρμανσης προς ανάλυση στα υδατωμένα χρησιμοποιήθηκε ο πρώτος κύκλος για να διαφανεί η συμπεριφορά τους. Κατά τον δεύτερο κύκλο το νερό έχει εξατμιστεί με αποτέλεσμα να έχουν την ίδια συμπεριφορά με τα ξηρά δείγματα όπως είναι αναμενόμενο.

Στο παρακάτω θερμογράφημα παρουσιάζεται η πρώτη ψύξη των υδατωμένων δειγμάτων στις οποίες παρατηρείται σχηματισμός πάγου στα δείγματα ΡΗΡΜΑ-b-ΡΟΕΓΜΑ 1 και 2 καθώς και στο ομοπολυμερές ΡΟΕΓΜΑ και κυμαίνεται από $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ως $-42\text{ }^\circ\text{C}$ (ισχυρή υπέρψυξη) , ενώ είναι εμφανείς και οι μεταβάσεις υαλώδους μετάπτωσης οι οποίες ωστόσο καθορίστηκαν από τα θερμογραφήματα πρώτης θέρμανσης (εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.8 : Συγκεντρωτικό θερμογράφημα υδατωμένων δειγμάτων, 1^{ος} κύκλος ψύξης (κορυφές υπέρψυξης).

Στο παρακάτω διάγραμμα πρώτης θέρμανσης των υδατωμένων δειγμάτων παρατηρείται ψυχρή κρυστάλλωση για τα συμπολυμερή πλούσια σε PHPMA ενώ παρατίθεται και εστιασμένο διάγραμμα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης.



Εικόνα 4.9 : Συγκεντρωτικό θερμογράφημα υδατωμένων δειγμάτων, κορυφές ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης και υαλώδης μετάπτωση

Κατά την ενυδάτωση των δοκιμίων η θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης μειώθηκαν αισθητά με την τιμή για το ομοπολυμερές του POEGMA να μειώνεται στους -87°C και με την αύξηση του ποσοστού σε PHPMA να αυξάνεται. Ακόμα παρατηρείται πως στα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 3 καθώς και το ομοπολυμερές POEGMA πραγματοποιείται ψυχρή κρυστάλλωση ενώ η τήξη είναι ίδια για όλα τα δοκίμια σε θερμοκρασία T=-9°C.

Στον παρακάτω πίνακα 4.2 παρατίθενται συγκεντρωτικά στοιχεία κρυστάλλωσης των δειγμάτων.

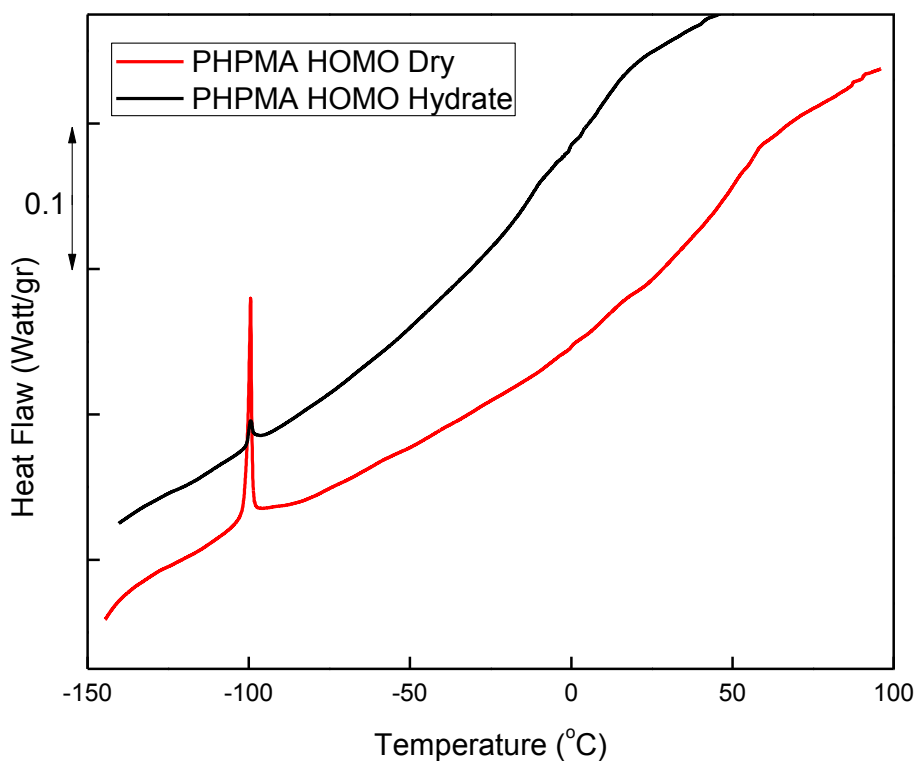
Πίνακας 4.2 : Συγκεντρωτικός πίνακας μεταβάσεων κρυστάλλωσης και τήξης του νερού στα υδατωμένα δείγματα

Δείγμα	Θερμοκρασία Κρυστάλλωσης (°C)	Θερμοκρασία Ψυχής Κρυστάλλωσης (°C)	Θερμοκρασία Τήξης (°C)	Σχετική Υγρασία (%wt)
POEGMA	-50	-69	-9	43
RHPMA-b-POEGMA 1	-46		-9	46
RHPMA-b-POEGMA 2	-42		-9	45
RHPMA-b-POEGMA 3	-44	-54	-9	39
RHPMA-b-POEGMA 4		-34	-9	29
RHPMA			-9	5

Παρατηρείται ότι στα δείγματα RHPMA POEGMA 3 και POEGMA εμφανίζεται και κρυστάλλωση και ψυχρή κρυστάλλωση. Συμπερασματικά τα συστήματα θεωρούνται σύνθετα και δεν κατάφεραν να βρίσκονται σε ισορροπία στο κάθε στάδιο των μετρήσεων.

Στα ενυδατωμένα δείγματα συμπολυμερών παρατηρείται πως με την αύξηση του ποσοστού του RHPMA μειώνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ενώ το υδρόφοβο RHPMA ομοπολυμερές βρέθηκε να έχει $T_g=14\text{ }^\circ\text{C}$ η οποία παρουσιάζει μεγάλη διαφορά από τα ξηρά δοκίμια.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η σύγκριση των ομοπολυμερών RHPMA ξηρού και υδατωμένου στα οποία γίνεται φανερό πως με την παρουσία νερού η κορυφή στους -99°C μειώνεται δραματικά καθώς επίσης και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Παρ ότι το RHPMA είναι υδρόφοβο η παρουσία υγρασίας επηρεάζει την προαναφερθείσα μετάβαση και βοηθάει στην πλαστικοποίηση της συστάδας σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην αλληλεπίδραση των πλευρικών υδροξυλίων του ομοπολυμερούς με το νερό μέσω δεσμών υδρογόνου.



Εικόνα 4.10 : συγκριτικό θερμογράφημα 2^{ης} θέρμανσης ξηρού ομοπολυμερούς ΡΗΡΜΑ και 1^{ης} θέρμανσης υδατωμένου ομοπολυμερούς ΡΗΡΜΑ

Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης για όλα τα δοκίμια καθώς και η σχετικές υγρασίες που υπολογίστηκαν.

Πίνακας 4.3 : Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων DSC για τα ξηρά και υδατωμένα δείγματα.

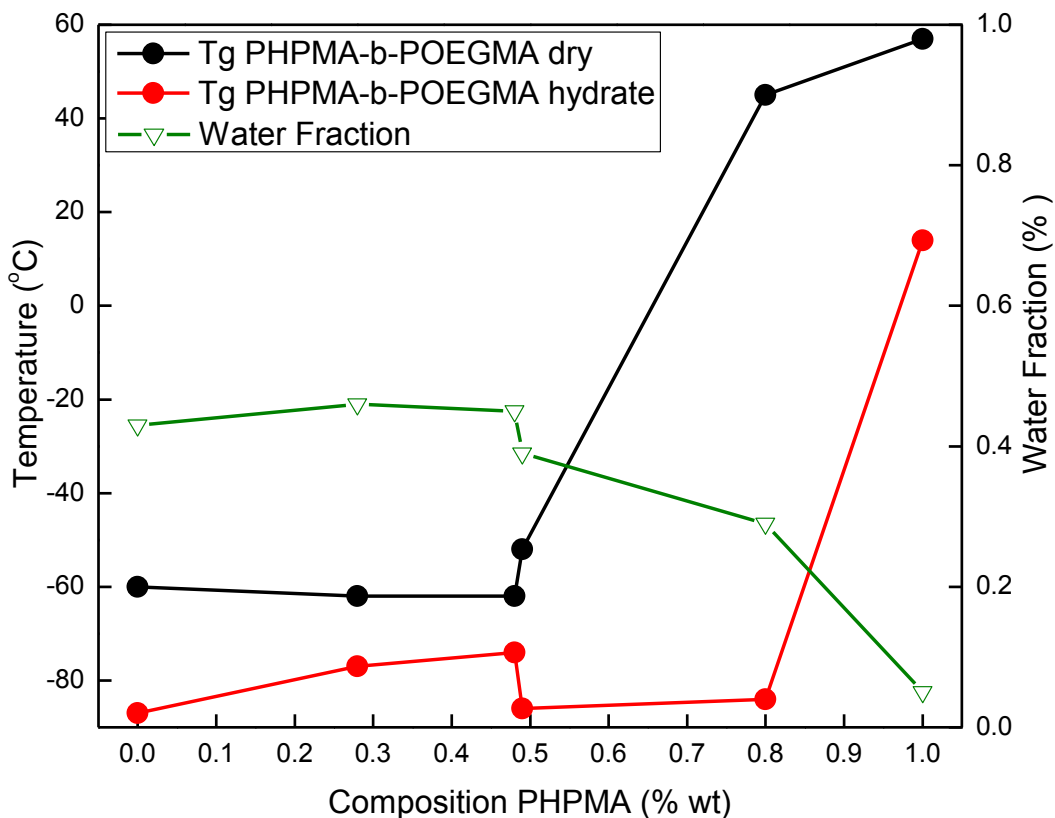
Δείγμα	Tg / Δcp POEGMA Dry	Tg / Δcp RHPMA Dry	Tg / Δcp POEGMA RH 98%	Tg / Δcp RHPMA RH98%	Water Fraction
POEGMA	-60 /0.81		-87/ 0.35		43%
RHPMA-b-POEGMA 1	-62 /0.78		-73/ 0.47		46%
RHPMA-b-POEGMA 2	-62 /0.64		-74/ 0.35		45%
RHPMA-b-POEGMA 3	-52 /0.64		-86/ 0.64		39%
RHPMA-b-POEGMA 4		45 /0.23	-84/ 0.19		29%
RHPMA		57 /0.12		14	5%

Η μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης στα ενυδατωμένα δείγματα είναι λογική λόγω της υδροφιλικότητας του ΡΟΕΓΜΑ το οποίο πλαστικοποιείται ευκολότερα.

Από τα δείγματα 2 και 3 που έχουν την ίδια σύσταση, αλλά διαφορετικό μήκος αλυσίδων φαίνεται πως το μεγαλύτερο μήκος αλυσίδας στα υδατικά διαλύματα συντηρεί την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης υψηλά σε σχέση με το δείγμα 3 στο οποίο υπάρχει πτώση.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες είναι δυσκίνητες όταν έχουν μεγαλύτερο μήκος. Ενώ στα ξηρά δείγματα μεταξύ των ίδιων δειγμάτων παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά που πιθανώς οφείλεται στο μεγάλο μήκος των αλυσίδων του ΡΗΡΜΑ που την εμποδίζει. Από το ποσοστό απορρόφησης υγρασίας γίνεται φανερό ότι το ΡΗΡΜΑ είναι υδρόφοβο και πιθανότατα ότι υγρασία ενυπάρχει σε αυτό οφείλεται στη δυνατότητά του να πραγματοποιεί δεσμούς υδρογόνου από το πλευρικό υδροξύλιο.

Ακόμα πρέπει να αναφερθεί ότι σε κάθε θερμογράφημα εμφανίζεται μοναδική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης το οποίο σημαίνει ότι τα δύο συστατικά των συμπολυμερών είναι καλά αναμείξιμα και η εκάστοτε τιμή εξαρτάται από τη σύσταση καθώς και την παρουσία υγρασίας στο δείγμα. Στην εικόνα παρατίθεται διάγραμμα συσχέτισης στις σύστασης του συμπολυμερούς ως προς το ΡΗΡΜΑ με τη θερμοκρασία ενώ καταγράφεται και η σχετική υγρασία που υπολογίστηκε για κάθε δείγμα.



Εικόνα 4.11 : Διαγράμματα συσχέτισης σύστασης δειγμάτων με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και τη σχετική υγρασία.

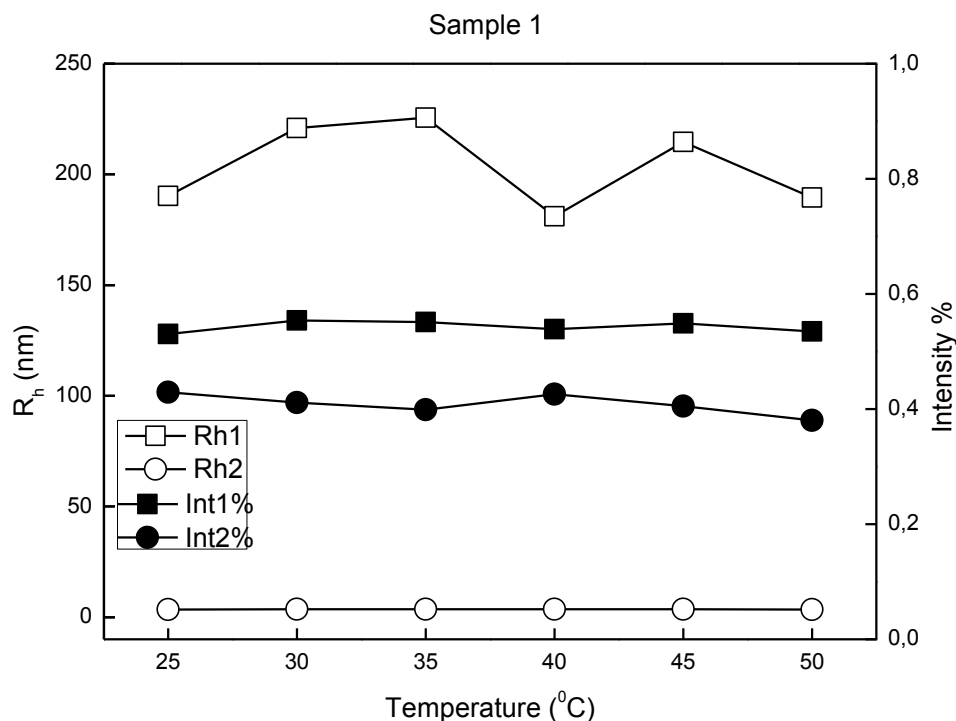
Είναι εμφανές πως στα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 2 και 3 (ίδιας σύστασης αλλά διαφορετικού μοριακού βάρους) εμφανίζεται αντίθετη συμπεριφορά στη μεταβολή της T_g όταν είναι ξηρά και υδατωμένα. Έτσι το νερό βοηθάει στην αύξηση της ευκινησίας των αλυσίδων όταν η αλυσίδες του συμπολυμερούς είναι μικρότερες (δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3). Κατά τις μετρήσεις των ξηρών δειγμάτων η T_g αυξάνεται ενώ ήδη από το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 λαμβάνει τιμές που οφείλονται στο PHPMA. Αυτό σημαίνει ότι τα ξηρά δείγματα επηρεάζονται περισσότερο από τις ιδιότητες του PHPMA. Αντίθετα στα υδατωμένα δείγματα εμφανίζεται τόσο υψηλή T_g μόνο στο ομοπολυμερές PHPMA.

4.3 Αυτο-οργάνωση σε Υδατικά Διαλύματα

Τα καινοτόμα αμφίφιλα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν μελετήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να αυτο-οργανώνονται σε μικκύλια σε υδατικά διαλύματα, αλλά και ως προς την απόκριση των αυτο-οργανούμενων νανοδομών σε αλλαγές της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως η τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός. Για τον προσδιορισμό της φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) και του δείκτη πολυδιασποράς των πολυμερικών μικκυλίων έγιναν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός και τα αποτελέσματα αναλύθηκαν με τη χρήση του αλγορίθμου CONTIN και τη μέθοδο των αθροισμάτων.

Σε υδατικό διάλυμα σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζονται πλατιές κορυφές και συχνά δύο κορυφές, που παραπέμπουν στην ύπαρξη δύο διαφορετικών δομών στο διάλυμα, ενώ σε συγκεκριμένη θερμοκρασία σε κάθε δείγμα παρατηρείται ότι παραμένει μόνο μία οξεία κορυφή (σχηματισμός ενός είδους νανοδομής). Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά διαγράμματα κατανομής μεγεθών των πολυμερικών συσσωματωμάτων και διαγράμματα φαινόμενης υδροδυναμικής ακτίνας σε σχέση με τη θερμοκρασία και της μεταβολής του ποσοστού έντασης των κορυφών σε σχέση με τη θερμοκρασία για κάθε δείγμα σε υδατικά διαλύματα.

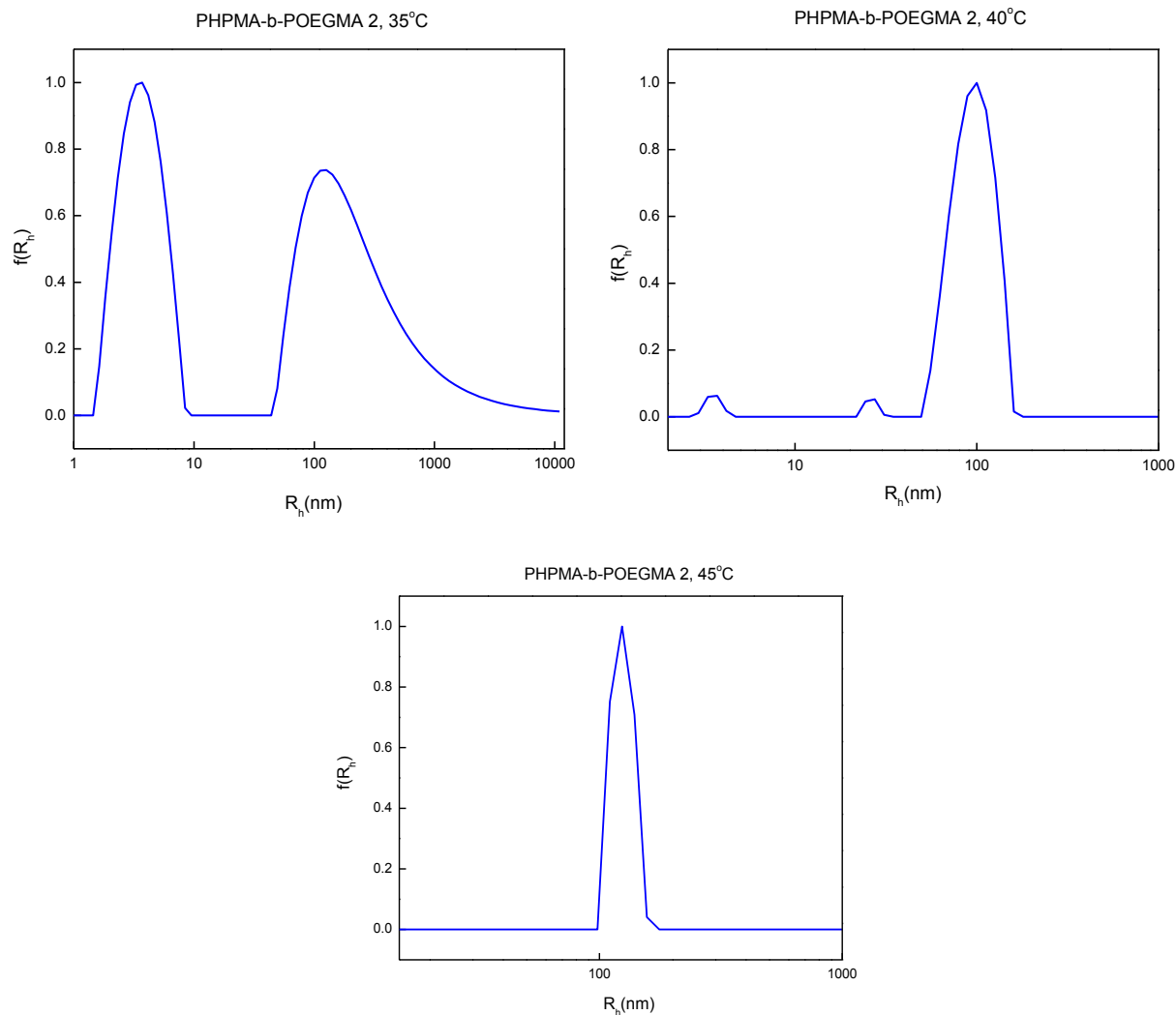
Όπως είναι φανερό από το παρακάτω διάγραμμα για το δείγμα PHPMA-*b*-POEGMA 1 σε υδατικό διάλυμα δεν παρατηρείται κάποια μεταβολή στην υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων και στην ένταση που αντιστοιχεί σε καθένα από αυτά, ενώ η πολυδιασπορά του συστήματος κυμαίνεται σταθερά από 0.48 ως 0.5.



Εικόνα 4.12 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης σκέδασης για κάθε κορυφή για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

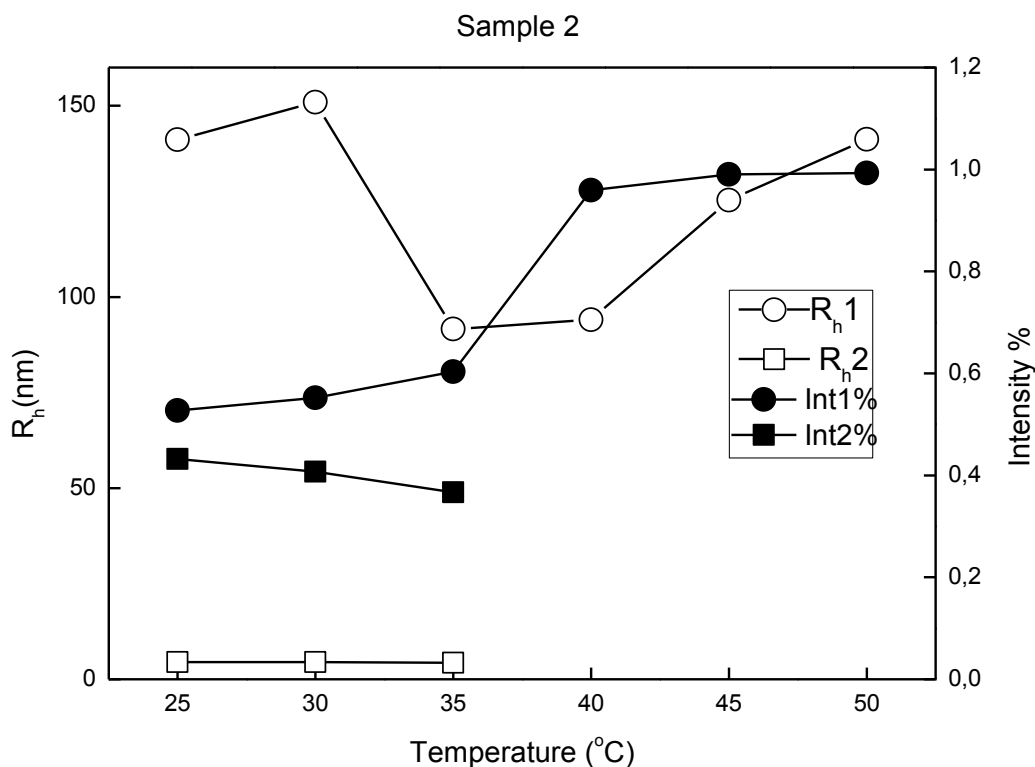
Κρίνοντας από τα προσδιοριζόμενα μεγέθη για κάθε κορυφή συμπεραίνουμε ότι εκείνη με μικρό R_h αντιστοιχεί σε απομονωμένες αλυσίδες συμπολυμερούς, ενώ εκείνη με τη μεγαλύτερη υδροδυναμική ακτίνα σε συσσωματώματα αλυσίδων (μικκύλια) συμπολυμερούς, που σχηματίζονται στο νερό λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα της συστάδας PHPMA. Συμπερασματικά σε υδατικό περιβάλλον και στις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις η σχετική συγκέντρωση των σωματιδίων παραμένει σταθερή και συμπεραίνουμε πως τα συσσωματώματα δεν λαμβάνουν συγκεκριμένη διαμόρφωση εντός του πλαισίου θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

Στο δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 ως τους 35°C εμφανίζονται δύο ευρείες κορυφές ενώ από τους 40°C υπάρχει μία οξεία κορυφή ενώ ταυτόχρονα η πολυδιασπορά μειώνεται από 0.5 σε 0.1 στους 45°C όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



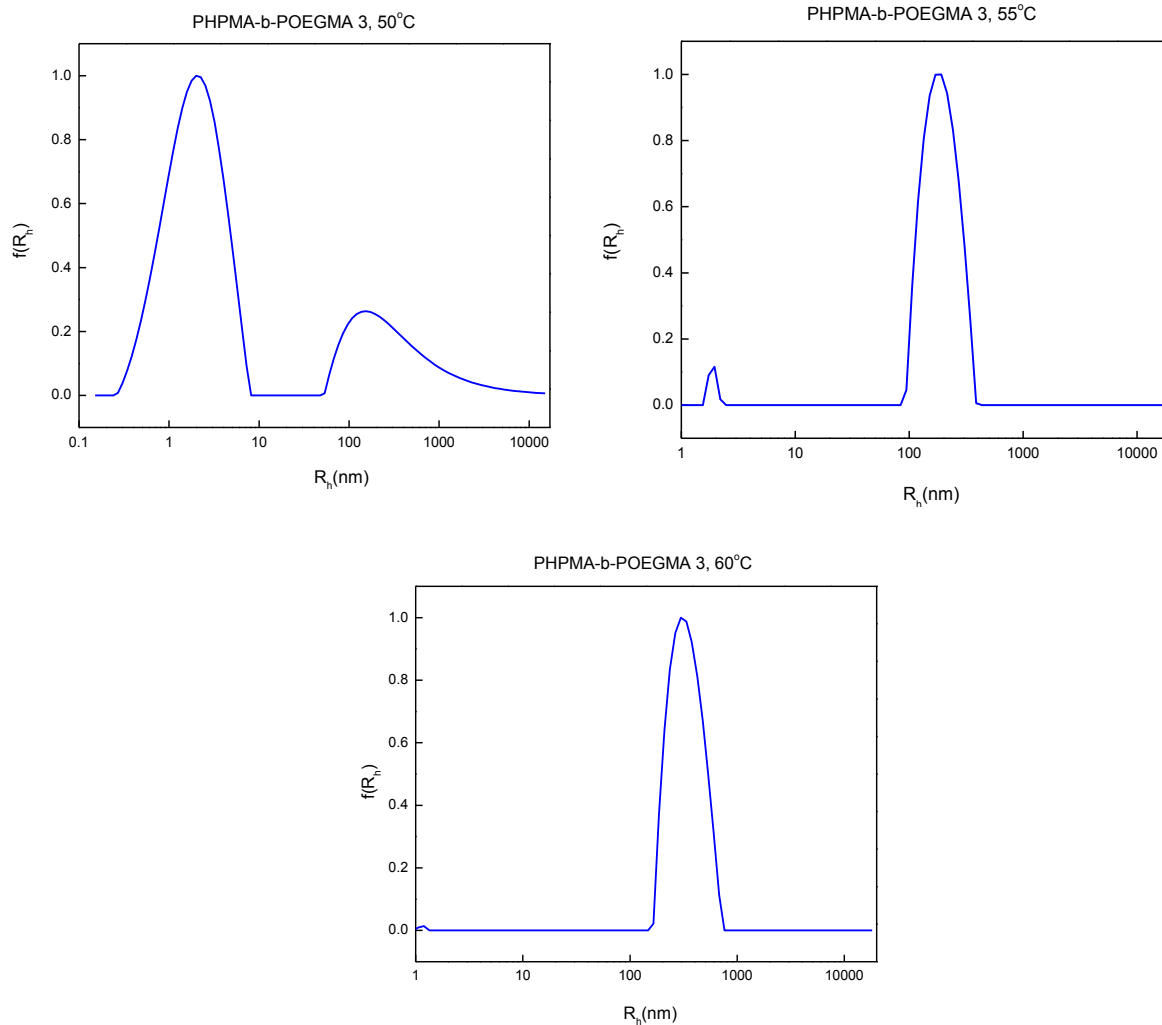
Εικόνα 4.13 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3}g/mL σε συμπολυμερές σε θερμοκρασίες 35°C , 40°C και 45°C

Οι εντάσεις των κορυφών ως τους 35°C παραμένουν σταθερές. Κατά την αύξηση της θερμοκρασίας περαιτέρω η μια εκ των δύο κορυφών εξαφανίζεται ενώ η δεύτερη παρουσιάζει στενότερη κατανομή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλυσίδες που παρέμεναν ελεύθερες εντός του διαλύματος ενσωματώνονται στα δημιουργούμενα συσσωματώματα. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό και από το παρακάτω διάγραμμα που συσχετίζει την ένταση των κορυφών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.



Εικόνα 4.14 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης $10^{-3}M$

Στο δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 εμφανίζονται δύο κορυφές ως τους $50^{\circ}C$ με πολυδιασπορά 0.5 ενώ στους $55^{\circ}C$ μειώνεται σε 0.1 και παρουσιάζεται πλέον μία κορυφή στους $60^{\circ}C$. Συγκριτικά με το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 είναι εμφανής η όμοια πορεία μικκυλιοποίησης σε εύρος θερμοκρασιών $\sim 10^{\circ}C$.



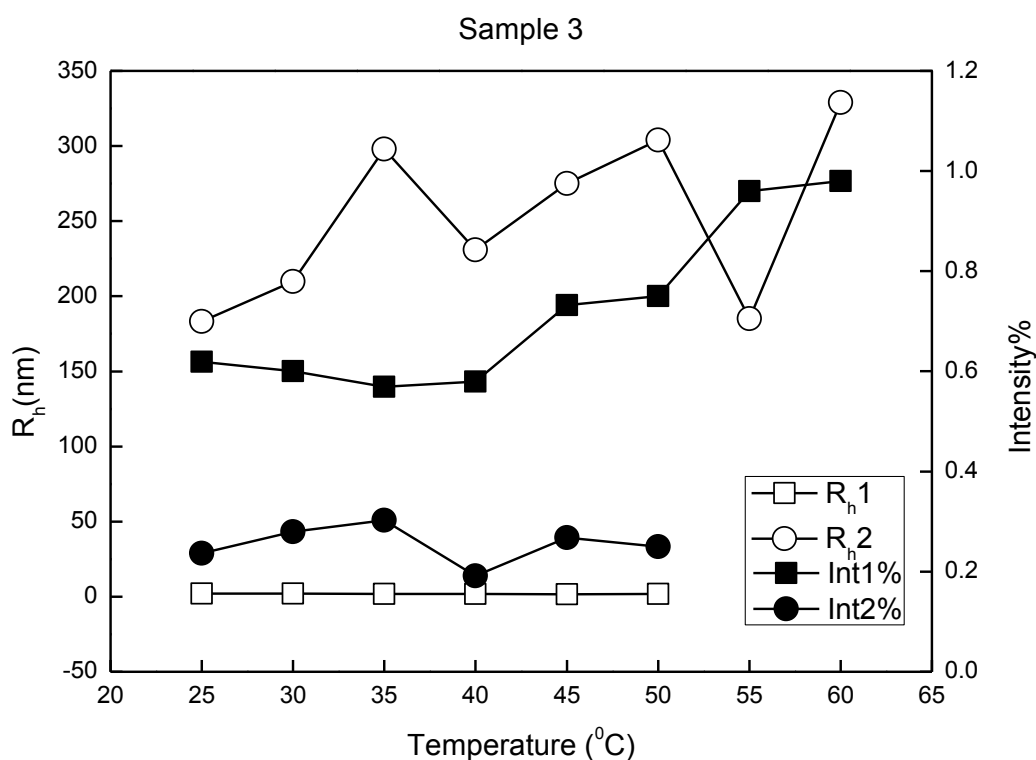
Εικόνα 4.15 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} M σε θερμοκρασίες 50 °C , 55 °C και 60 °C

Είναι σημαντικό να αναφερθεί στην παρούσα φάση ότι τα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 2 και 3 έχουν την ίδια σύσταση, αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη, οπότε είναι φανερό πως το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος (12500) αποκρίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 με μικρότερο μοριακό βάρος (5100).

Αυτό συμβαίνει λόγω της ιδιότητας του PHPMA να αυξάνει την υδροφοβικότητά του με την αύξηση του μοριακού του βάρους, αλλά και της θερμοκρασίας. Όσο μεγαλύτερη υδροφοβικότητα παρουσιάζει η συστάδα τόσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό με

αποτέλεσμα να οργανώνονται μικκυλιακές δομές με μεγαλύτερη ευκολία σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 που αποτελείται από μεγαλύτερου μήκους αλυσίδας PHPMA αυτο-οργανώνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία από αυτή του δείγματος 3.

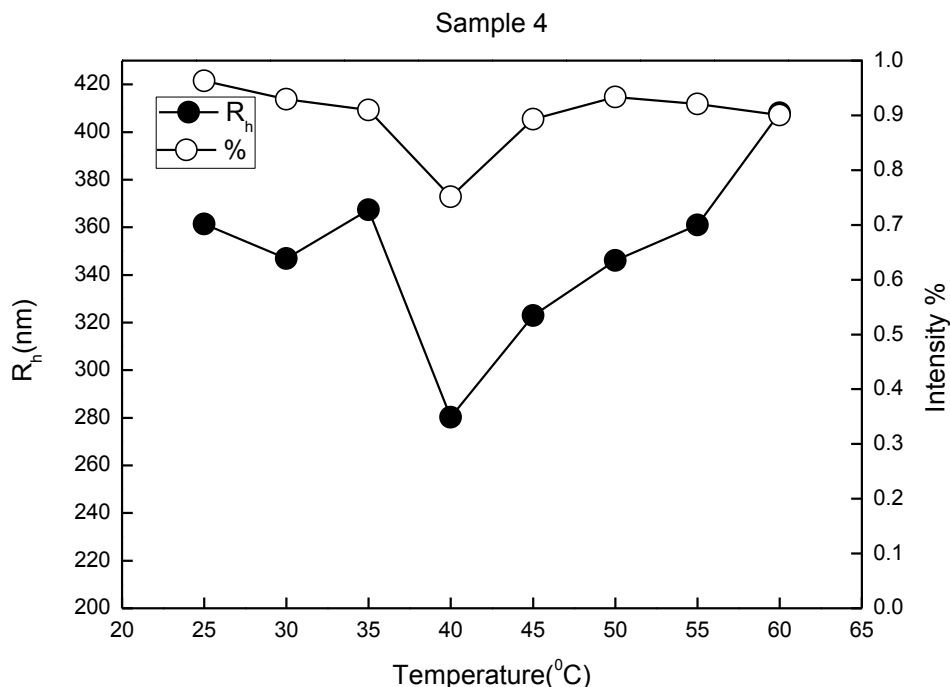
Το μοριακό βάρος φαίνεται να επηρεάζει έντονα τη συμπεριφορά τους στη μικκυλιοποίηση. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα της διάσπασης των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των -OH της πλευρικής ομάδας του PHPMA καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύματος με συνέπεια την μείωση της διαλυτότητας του πολυμερούς.



Εικόνα 4.16 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

Στο διάγραμμα για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 δεν φαίνεται κάποια διακύμανση που να σηματοδοτεί ανταπόκριση του πολυμερούς στην θέρμανση ενώ η πολυδιασπορά

κυμαίνεται στα 0.27-0.46. Μπορεί να ειπωθεί ότι οποιαδήποτε αλλαγή στη συσσωμάτωση σε αυτή την περίπτωση έχει συντελεστεί ήδη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 4.17 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε υδατικό διάλυμα συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

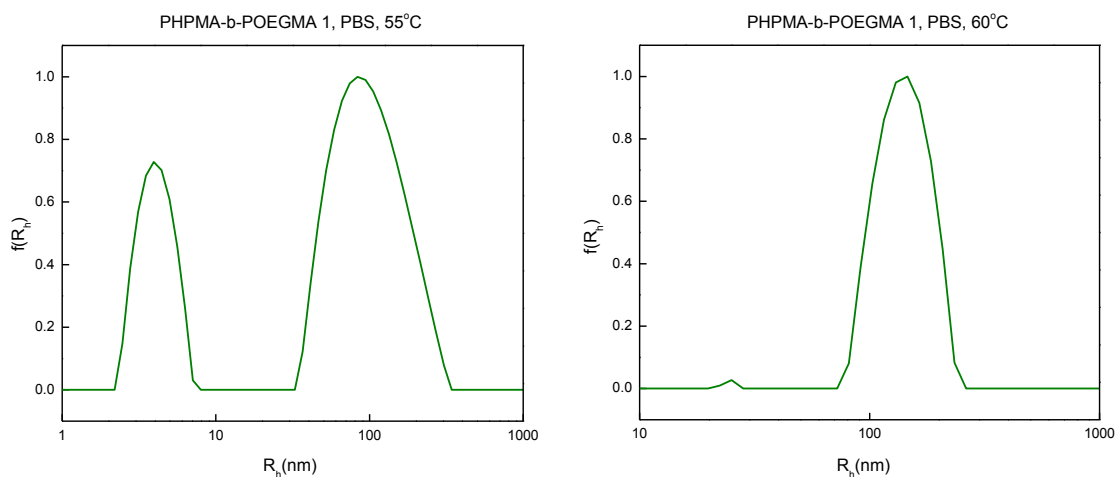
Συμπερασματικά η σύσταση των συμπολυμερών και το μήκος των υδρόφοβων αλυσίδων παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόκριση των αλυσίδων στη θέρμανση και την αυτό-οργάνωσή τους σε μικκυλιακές μορφολογίες. Η ιδανική σύσταση στο παρόν σύστημα αποδείχθηκε αυτή των δειγμάτων PHPMA-b-POEGMA 2 και 3 δηλαδή 50% κατά βάρος ενώ το μεγαλύτερο μήκος των αλυσίδων είναι επιθυμητό για χρήση σε βιολογικές εφαρμογές όπως την μεταφορά φαρμάκων λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας απόκρισης.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις σε υδατικά διαλύματα με ρυθμιστικό διάλυμα PBS. Το συγκεκριμένο διάλυμα επιλέχθηκε λόγω της ομοιότητάς του με το βιολογικό περιβάλλον του αίματος, όσον αφορά την ιοντική ισχύ και το pH, το οποίο προσομοιώνει για καλύτερη αξιολόγηση των ιδιοτήτων των συμπολυμερών σε βιολογικά περιβάλλοντα και προς πιθανή μελλοντική τους χρήση σε βιολογικές εφαρμογές όπως η μεταφορά υδρόφοβων

φαρμάκων. Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων διαλυμάτων συμπολυμερών παρατίθενται παρακάτω.

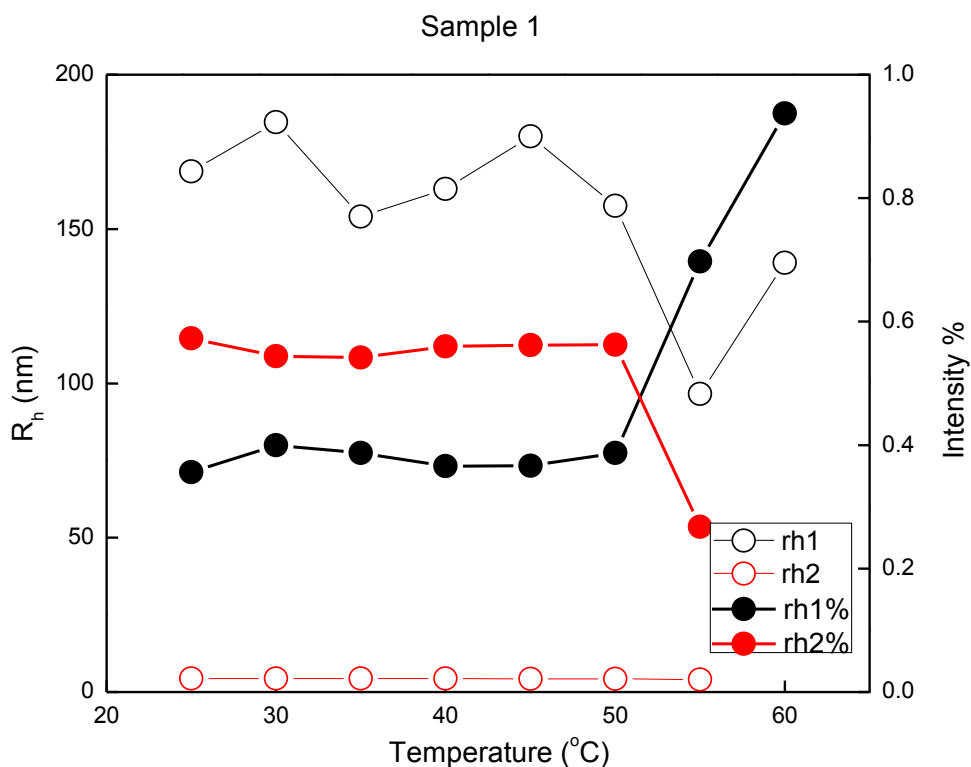
Η παρουσία του ρυθμιστικού διαλύματος επιφέρει αλλαγές στην επιδιάλυτωση των συμπολυμερών με επακόλουθο την αυτο-οργάνωσή τους σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Παρατηρήθηκε ότι τα δείγματα PHPMA-b-POEGMA 1 και 4 που δεν αποκρίθηκαν στα απλά υδατικά διαλύματα τώρα εμφανίζουν μεταβολές. Ακόμα οι μεταβολές αυτές πραγματοποιούνται και σε μικρότερη θερμοκρασιακή περιοχή.

Πιο συγκεκριμένα το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 ενώ ως τους 55°C παρουσίαζε δύο κορυφές στους 60°C εμφανίζεται μία κορυφή ενώ η πολυδιασπορά έχει μία σχετική μείωση από 0.55 σε 0.33.

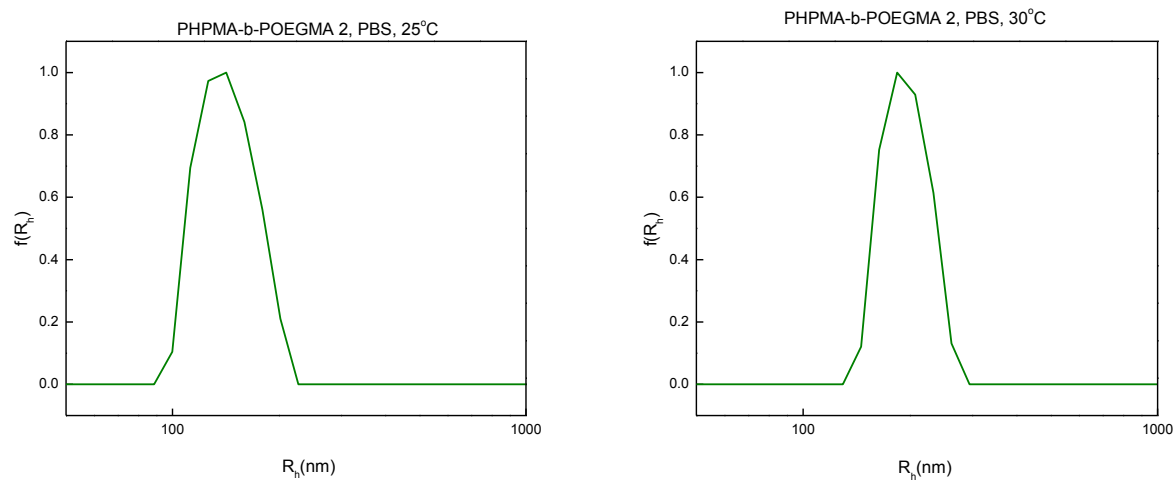


Εικόνα 4.18 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 1 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 55 °C και 60 °C

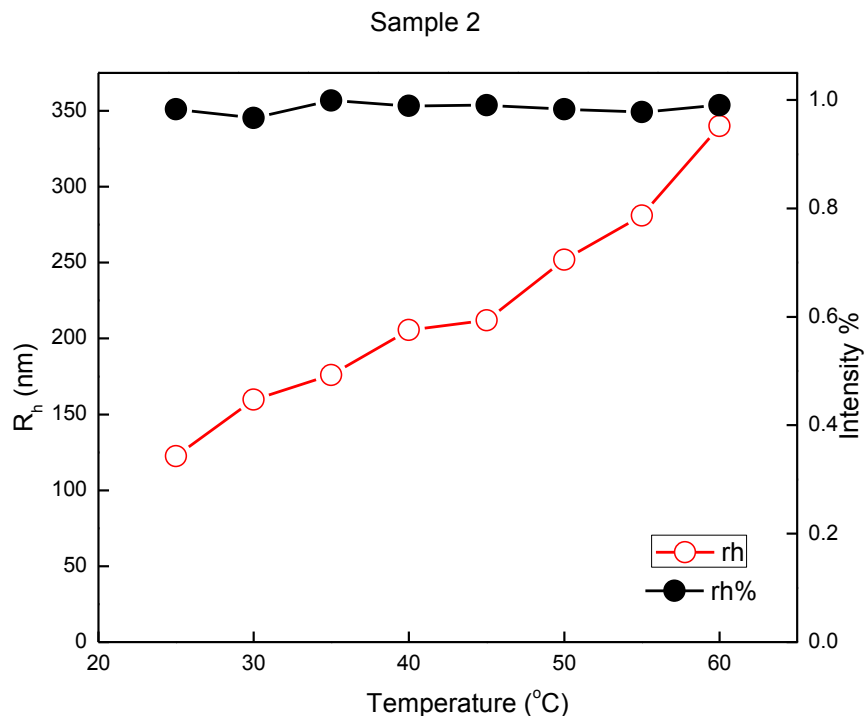
Στο δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 η πολυδιασπορά μειώνεται από 0.12 σε 0.05 από τους 35°C ενώ την χαμηλότερη τιμή του παρουσιάζει στους 60°C όπου και φτάνει την τιμή 0.03 ενώ από την θερμοκρασία δωματίου υπάρχει μία κορυφή η οποία με τη πάροδο της θερμοκρασίας οξύνεται και μεταφέρεται σε μεγαλύτερα μεγέθη υδροδυναμικής ακτίνας όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 4.19 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα 2 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3}g/mL σε συμπολυμερές

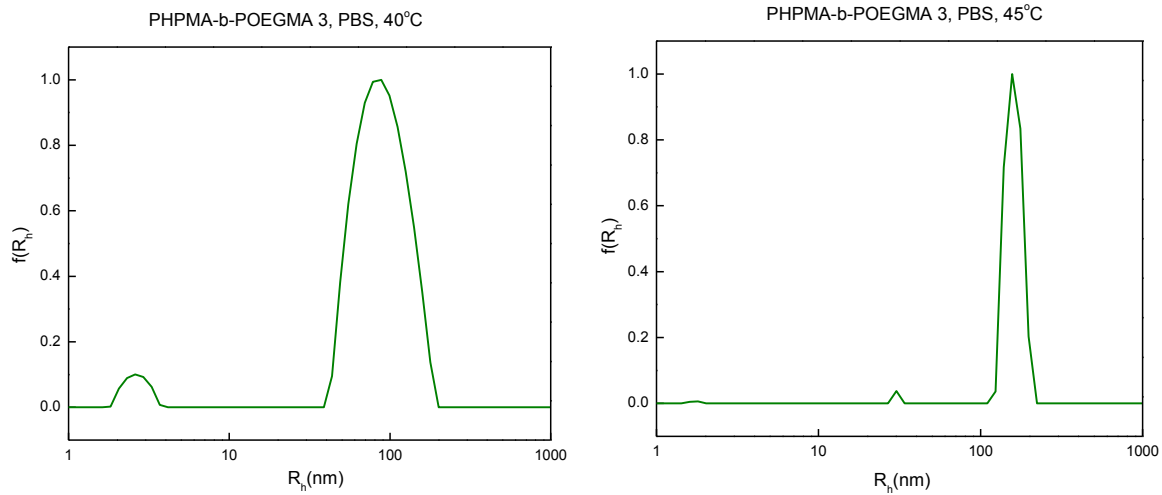


Εικόνα 4.20 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3}g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 25 $^{\circ}\text{C}$ και 30 $^{\circ}\text{C}$

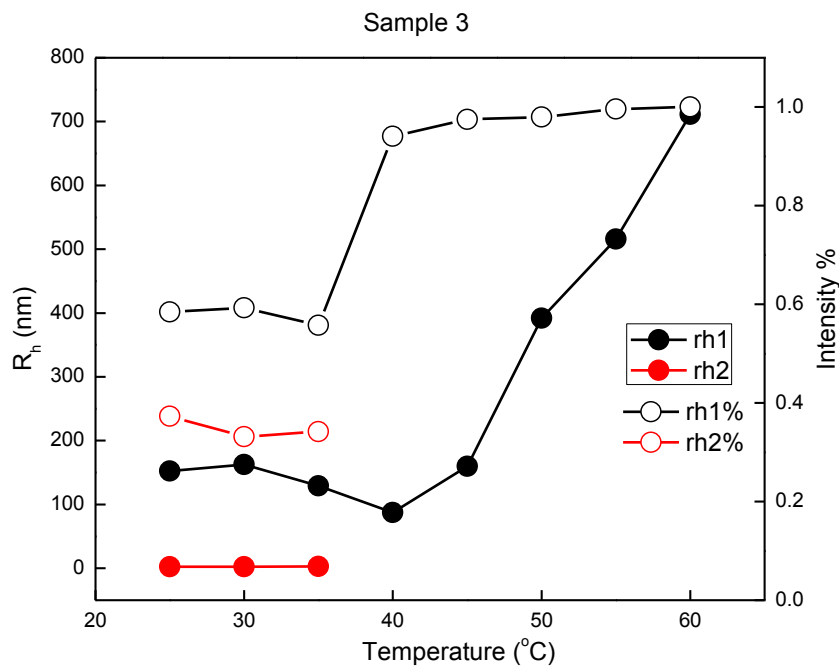


Εικόνα 4.21 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 2 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

Όπως και στα προηγούμενα δείγματα έτσι και στο παρόν το άλας ευθύνεται για την μικκυλιοποίηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ήδη από τους 45°C η πολυδιασπορά μειώνεται από 0.5 σε 0.1 και ως τους 50 °C εξαφανίζεται η δεύτερη κορυφή. Η παρουσία τόσο στενών κορυφών δείχνει την στενή κατανομή μεγεθών των μικκυλίων.

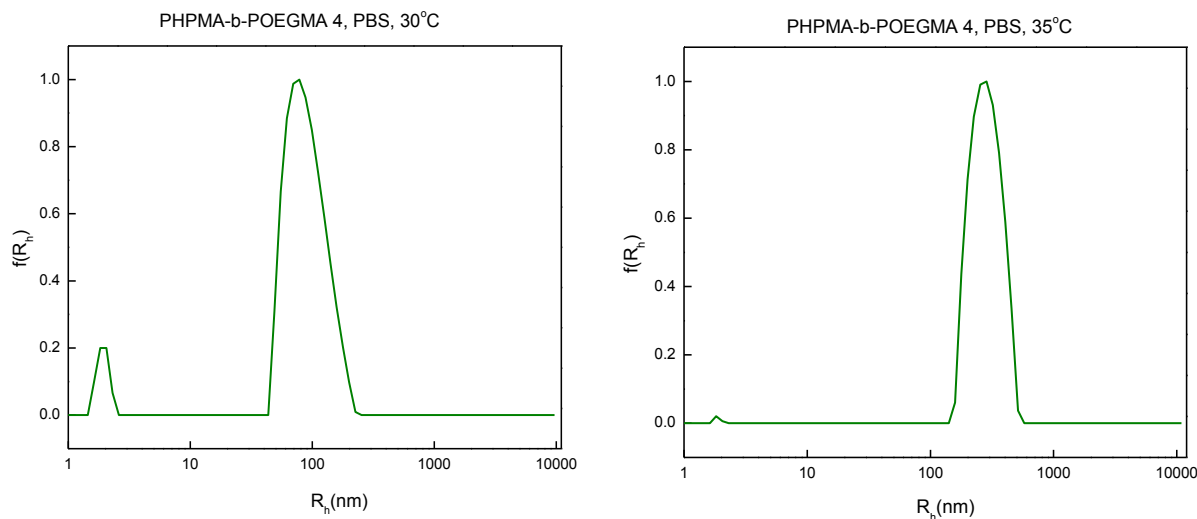


Εικόνα 4.22 : Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL και σε θερμοκρασίες 40 °C και 45 °C



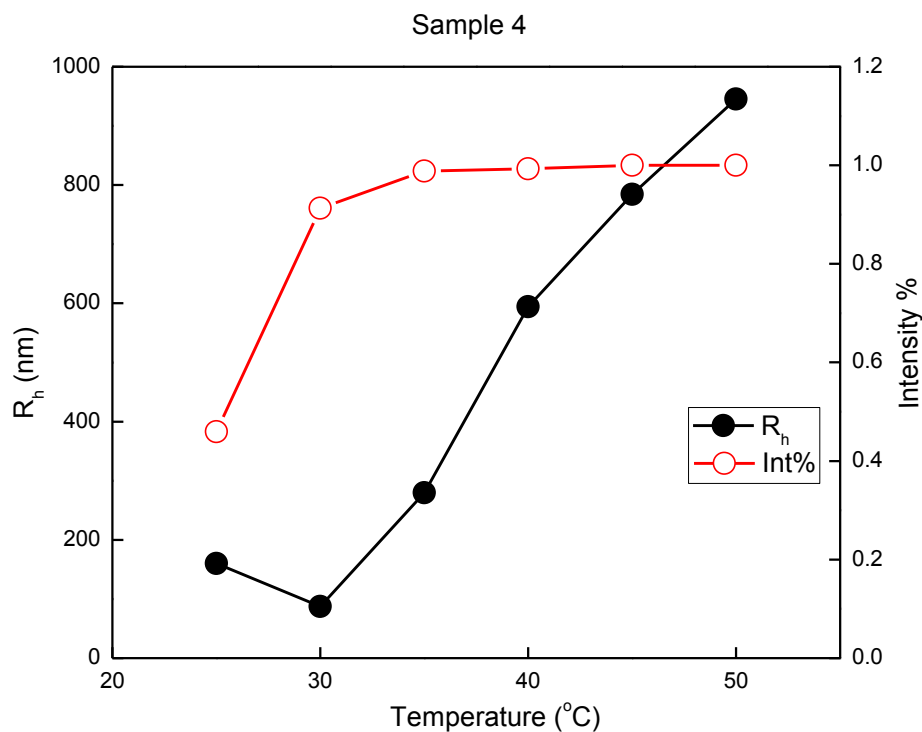
Εικόνα 4.23 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 3 σε υδατικό διάλυμα άλατος (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

Τέλος το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 εμφανίζει πολύ μικρή απόκριση στην αύξηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα η δεύτερη κορυφή εξαλείφεται από τους 35°C ενώ η πολυδιασπορά μειώνεται στο 0.05 από 0.42. Η τόσο έντονη διαφορά στο παρόν δείγμα οφείλεται στο ότι η σύστασή του είναι πλούσια σε υδρόφοβο τμήμα, το οποίο είναι υπεύθυνο για τις πιθανές αλλαγές στην αυτο-οργάνωση, με αποτέλεσμα όλα να συντελούν στην έντονη απόκρισή του εντός του ρυθμιστικού διαλύματος PBS.



Εικόνα 4.24: Διαγράμματα CONTIN για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε ρυθμιστικό διάλυμα (PBS) συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές και σε θερμοκρασίες 30 °C και 35 °C

Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται φανερή η συνεχής αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων αυτο-οργανούμενων νανοδομών καθώς και η αύξηση της έντασης της. Δείγμα της αυξανόμενης ενσωμάτωσης των ελεύθερων αλυσίδων, που υπάρχουν στο διάλυμα, στις σχηματιζόμενες μορφολογίες.



Εικόνα 4.25 : Διαγράμματα συσχέτισης της θερμοκρασίας σε °C με την υδροδυναμική ακτίνα σε nm και το ποσοστό έντασης τους για το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 σε υδατικό διάλυμα άλατος συγκέντρωσης 10^{-3} g/mL σε συμπολυμερές

Από τα παραπάνω είναι εμφανές πώς στα συμπολυμερή μειώνεται η θερμοκρασία απόκρισης τους όταν βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα άλατος, ενώ τα δείγματα με την καλύτερη απόκριση στη μεταβολή της θερμοκρασίας εξακολουθούν να είναι τα δείγματα με σύσταση 50% κατά βάρος καθώς και το δείγμα PHPMA-b-POEGMA 4 το οποίο είναι πλούσιο σε PHPMA. Η φαινομενολογία αυτή πρέπει να συνδέεται με το γεγονός ότι παρουσία άλατος διαφοροποιούνται οι αλληλεπιδράσεις PHPMA με το νερό, πιθανά μέσω μείωσης της επιδιαλύτωσης της συστάδας του PHPMA με αποτέλεσμα να ευνοείται η συσσωμάτωση των αλυσίδων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως παρατηρείται και στην περίπτωση του πιο μελετημένου PNIPAM^(48,49,50).

Η εμφανής μείωση θερμοκρασίας απόκρισης σε ρυθμιστικό διάλυμα παραπλήσιο με το περιβάλλον του αίματος καθιστά τα συγκεκριμένα συστήματα πιθανές επιλογές για βιολογικές εφαρμογές.

Ο λόγος της γυροσκοπικής ακτίνας R_g προς την υδροδυναμική ακτίνα R_h , όπως αυτές υπολογίζονται από στατική σκέδαση φωτός, μπορεί να μας δώσει σημαντικά συμπεράσματα για την μορφολογία των αυτο-οργανούμενων νανοσωματιδίων που έχουν σχηματιστεί⁽⁴⁶⁾. Οι τιμές του λόγου R_g / R_h που λαμβάνονται ανήκει στο εύρος τιμών 0.5-1.8. Βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι ο συγκεκριμένος λόγος για τιμές 0.7-1.2 οφείλεται σε σφαιρική γεωμετρία σωματιδίων με σχετικά χαλαρή εσωτερική δομή ενώ οι μεγαλύτερες αυτών των τιμών παραπέμπουν σε ραβδόμορφες διαμορφώσεις⁽⁴⁵⁾.

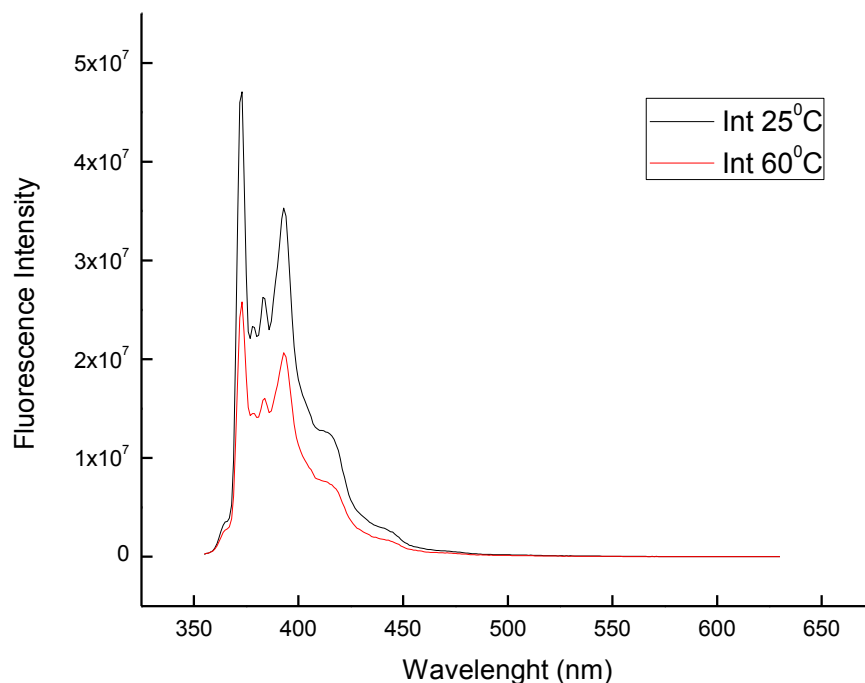
Πίνακας 4.4 : Συγκεντρωτικός πίνακας λόγων R_g/R_h των δειγμάτων σε διάφορες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα

Δείγμα	Θερμοκρασία (°C)	Υδατικά	Διαλύματα
		Διαλύματα	PBS
		Rg/Rh	
RHPMA-b-POEGMA 1	60	--	0.77
	25	0.85	0.61
RHPMA-b-POEGMA 2	35	--	0.58
	50	0.81	0.47
RHPMA-b-POEGMA 3	45	--	0.53
	55	1.8	0.88
	60	0.74	--
RHPMA-b-POEGMA 4	40	--	1.2

Είναι εμφανές ότι ο λόγος R_g/R_h παρουσία άλατος μειώνεται όποτε οι μικκυλιακές δομές είναι πιο συμπαγείς. Ακόμα με την αύξηση του μοριακού βάρους του RHPMA η υδροφοβικότητα του αυξάνεται ⁽⁴⁴⁾ σαν αποτέλεσμα τα δύο δείγματα ίδιας σύστασης, αλλά διαφορετικών μοριακών βαρών να παρουσιάζουν διαφορές. Το δείγμα RHPMA-b-POEGMA 2 που έχει μοριακό βάρος υδρόφοβης συστάδας ανώτερο του διπλάσιου από το δείγμα RHPMA-b-POEGMA 3 εμφανίζει επίσης πιο συμπαγείς μικκυλιακές δομές όπως φαίνεται από τις τιμές του λογού R_g/R_h ο οποίος μας δίνει μια εικόνα για τις πιθανές διαμορφώσεις.

Από τις μετρήσεις φθορισμού παρατηρήθηκε μεταβολή της έντασης φθορισμού από τη θερμοκρασία δωματίου στους 60°C το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι εισέρχεται ποσότητα πυρενίου εντός των αυτο-οργανωμένων νανοδομών των συμπολυμερών. Οι λόγοι των

εντάσεων I_1/I_3 παρατίθενται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα. Ενώ στο διάγραμμα φαίνεται η διαφορά εντάσεων για το πρώτο δείγμα.



Εικόνα 4.26 : Φάσμα φθορισμού δείγματος PHPMA-b-POEGMA 2 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στους 60°C

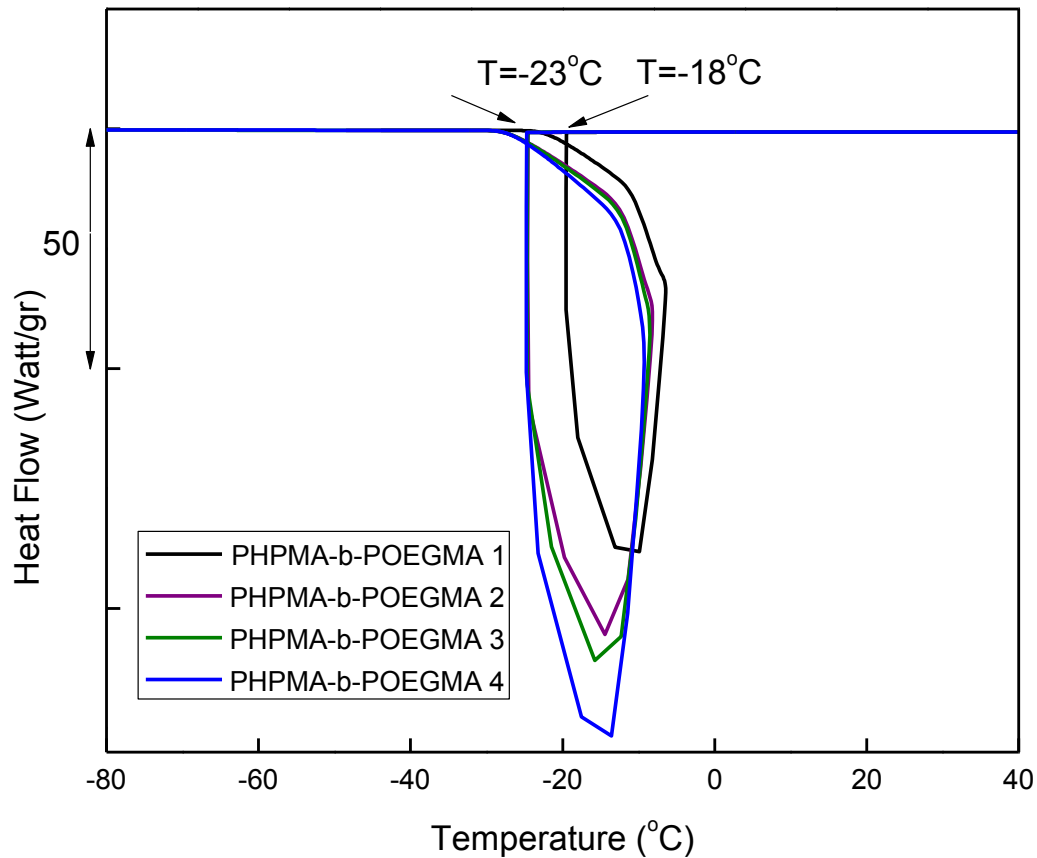
Πίνακας 4.5 : Λόγοι εντάσεων φασματοσκοπίας φθορισμού σε διαφορετικές θερμοκρασίες

Δείγμα	I_1/I_3 στους 25°C	I_1/I_3 στους 60°C
PHPMA-b-POEGMA 1	1,79	1,61
PHPMA-b-POEGMA 2	1,75	1,58
PHPMA-b-POEGMA 3	1,71	1,56
PHPMA-b-POEGMA 4	1,65	1,54

Είναι εμφανές από τις τιμές των λόγων I_1/I_3 πως παρ' ότι μειώθηκε μετά την αύξηση της θερμοκρασίας δεν έφτασε στις αναμενόμενες τιμές 1.2-1.3 για περιβάλλοντα έντονα υδρόφοβα. Αυτό φανερώνει την ύπαρξη νερού στα μικκύλια και αυτό οφείλεται πιθανότατα

στους δεσμούς υδρογόνου που είναι ικανό να σχηματίσει το υδρόφοβο ΡΗΡΜΑ τμήμα λόγω των πλευρικών υδροξυλίων που περιέχει.

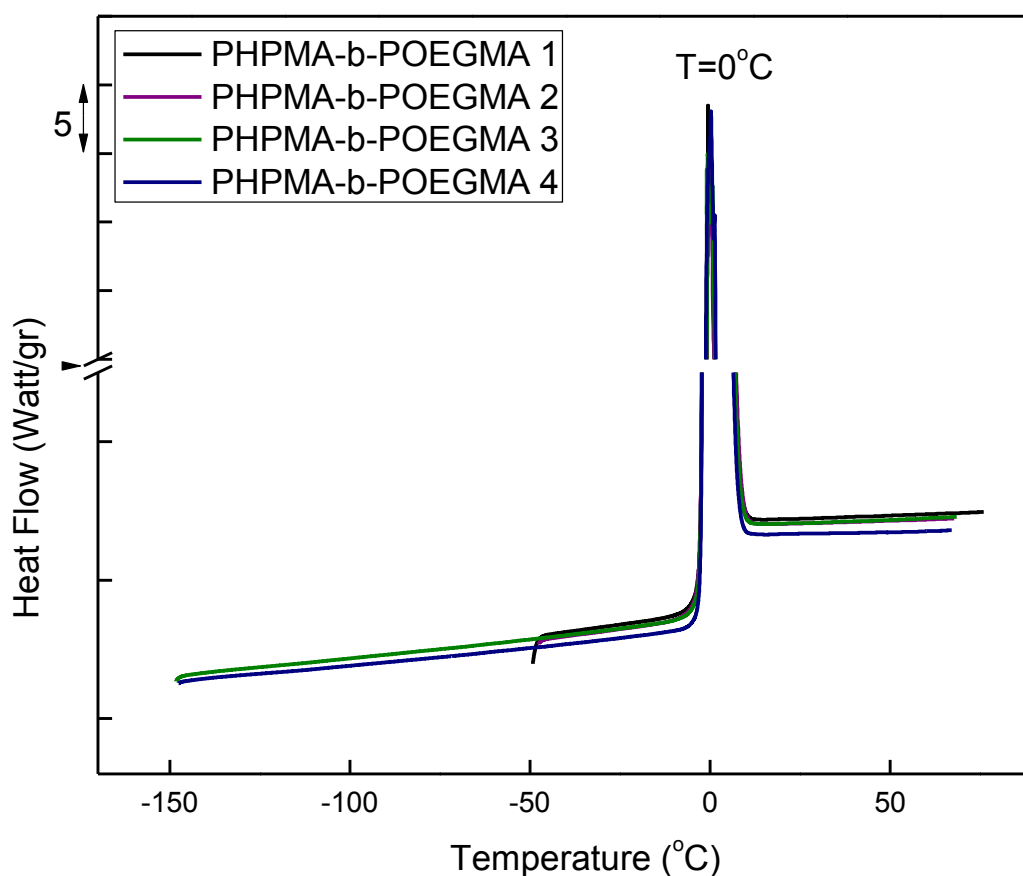
Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης σε υδατικά διαλύματα 5% προκειμένου να παρατηρηθούν μεταβάσεις αποκρινόμενες στις θερμοκρασιακές αλλαγές. Ωστόσο τα αποτελέσματα δεν ήταν τα αναμενόμενα. Στα διαγράμματα εμφανίζονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στη μετατροπή του διαλύματος στην κρυστάλλωση του νερού στους -18°C για το πρώτο δείγμα και στους -23°C για τα υπόλοιπα συμπολυμερή καθώς και η τήξη του στους 0°C .



Εικόνα 4.27 : Θερμογράφημα ψύξης υδατικών διαλυμάτων 5% σε συμπολυμερές των δειγμάτων και παγοποίηση νερού

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορεί να οφείλονται στο γεγονός ότι καθ' όλη τη διάρκεια στο διάλυμα υπάρχουν διαμορφώσεις που εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία

μεταβάλλονται ωστόσο οι συγκεκριμένες μεταβολές δεν είναι ενθαλπικού χαρακτήρα. Έτσι οι τιμές που παρατηρούνται στις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός δεν είναι εμφανείς και στις μετρήσεις θερμιδομετρίας. Η ιδιομορφία της καμπύλης που αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του νερού οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι εντόνως εξώθερμη με αποτέλεσμα κατά τη διάρκεια της ψύξης να αυξάνεται η θερμοκρασία.



Εικόνα 4.28 : Θερμογράφημα θέρμανσης υδατικών διαλυμάτων 5% σε πολυμερές και θερμοκρασία τήξης.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Αρχικά επιτεύχθηκε η σύνθεση αμφίφιλων κατά συστάδες συμπολυμερών PHPMA-b-POEGMA μέσω της τεχνικής πολυμερισμού RAFT, με πρώτη συστάδα το PHPMA. Έγινε προσπάθεια σύνθεσης POEGMA ως πρώτη συστάδα ωστόσο λόγω της μεγάλης κατανομής μοριακών βαρών δεν επιλέχθηκε τελικά.

Τα συντεθειμένα συμπολυμερή χαρακτηρίστηκαν μέσω τεχνικών χρωματογραφίας (SEC) , φασματοσκοπικές τεχνικές (NMR, ATR-FTIR) για την εύρεση των μοριακών χαρακτηριστικών των δειγμάτων και θερμικές τεχνικές (DSC) για την μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων, των πιθανών διαχωρισμών φάσεων και της αλληλεπίδρασης τους σε περιβάλλον υγρασίας. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν την επιτυχή σύνθεση των επιδιωκόμενων αμφίφιλων συμπολυμερών καθώς και την καλή αναμειξιμότητα των δύο συστάδων σε περιβάλλον υγρασίας.

Παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα και ρυθμιστικά διαλύματα PBS των δειγμάτων μέσω άμεσης διάλυσης ποσότητας πολυμερούς στο νερό. Τα διαλύματα μελετήθηκαν με τη μεταβολή της θερμοκρασίας προκειμένου την διερεύνηση της θερμοαποκρινόμενης συμπεριφοράς των συμπολυμερών ως προς την αυτο-οργάνωσή τους σε νανοδομές. Ο χαρακτηρισμός των συσσωματωμάτων έγινε με τις παρακάτω τεχνικές: DLS, SLS, FS που δείξαν τον σχηματισμό μορφολογικών σχηματιζόμενων δομών σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για κάθε δείγμα και DSC που βρέθηκε η θερμοκρασία παγοποίησης και τήξης.

Τα αποτελέσματα συμβάλουν στο συμπέρασμα ότι τα παρόντα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι ευαίσθητα στις μεταβολές της θερμοκρασίας και εντός υδατικών διαλυμάτων σχηματίζουν μικκυλιακές δομές, ενώ σε διαλύματα PBS η θερμοκρασία απόκρισης μειώνεται. Στην πορεία απόκρισης των συμπολυμερών αυτών προς σχηματισμό μικκυλίων παίζει επίσης ρόλο η σύσταση και το μήκος των υδρόφοβων αλυσίδων.

Βιβλιογραφία

1. Hamley I. W., *Developments in block copolymer science and technology*, J. Wiley, 2004
2. Καραγιαννίδης Γ., Σιδερίδου Ε., *Χημεία πολυμερών*, Εκδόσεις Ζήτη, 2010, Θεσσαλονίκη
3. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις του μαθήματος : “Πολυμερικά Υλικά”, 2002, Ιωάννινα
4. Κ. Παναγιώτου, *Τεχνολογία πολυμερών*. 2006, Θεσσαλονίκη
5. L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 1996
6. S. Förster, M. Antonietti, *Amphiphilic Block Copolymers in Structure , Controlled*
7. L. Brus, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1996
8. A. C. Rinkenauer, S. Schubert, A. Traeger, U. S. Schubert, *The influence of polymer architecture on in vitro pDNA transfection*, The Royal Society of Chemistry 2015
9. G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley, New York 1985
10. P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers*, Elsevier, 2000, Amsterdam
11. G. Riess, *Micellization of block copolymers*, *Pro. Pol. Sci.*, 2003,
12. J.F. Gohy, *Block copolymer micelles*. *Adv Polym Sci*, 2005
13. I.W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Science Publications, 1998
14. M. Almgren, W. Brown, S. Hvidt, *Self-aggregation and phase behaviour of PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solution*, *Colloid Polym Sci*, 1995
15. B. Chu B, Z. Zhou, *Physical chemistry of polyoxyalkylene block copolymer surfactants*, *Surfactant science series*, New York, 1996
16. C. Booth, G.E. Yu, V.M. Nace, *Block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide*, Elsevier, Amsterdam, 2000
17. A. Kabanov, E. Batrakova, T. Bronich, J. Vetro, *Nanoparticulates as Drug Carriers*, 2006
18. J. Leroux, G. Gaucher, M. Dufresne, V. Sant, N. Kang, D. Maysinger, *Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery*, *J. Control release*, 2005

19. G. Kwon, M. Adams, A. Lavasanifar, Amphiphilic block copolymers for drug delivery, *J Pharm Sci* , 2003
20. M. Karayianni S. Pispas, *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents*, Springer
21. N. J. Warren, and S. P. Armes, Polymerization-Induced Self-Assembly of Block Copolymer Nano-objects via RAFT Aqueous Dispersion Polymerization, *J. Am. Chem. Soc*, 2014
22. P.W. Atkins, J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, W.H. Freeman, 2006
23. M. A. White, *Properties of Materials*, Oxford University Press, 1999
24. G. Moad, E. Rizzardo, San H. Thang *Radical addition fragmentation chemistry in polymer synthesis*, Australia, 2007
25. A. E. Smith, X. Xu, C. L. McCormick, Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization, United States
26. G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Radical addition fragmentation chemistry in polymer synthesis*, *Polymer*, 2008
27. G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Living Radical Polymerization by the RAFT Process—A First Update*, *Aust. J. Chem.*, 2006,
28. A. E. Smith, X. Xu, C. L. McCormick, Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 2010
29. H.G. Barth, 'Nonsize Exclusion Effects in High-performance Size Exclusion Chromatography', *ACS Symp. Ser.*, 1987
30. N. Χατζηλιάδης , Σημειώσεις μαθήματος "Εργαστήριο Φασματοχημικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών", 1999, Ιωάννινα.
31. Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., 1980
32. John McMurry, *Οργανική Χημεία*, Τόμος II, 2008, Ηράκλειο
33. Brooker optics, *Introduction in FTIR spectroscopy*, 2004
34. H. Micheal J., *Modern spectroscopy*, John Wiley & Sons, 3rd edition

35. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Second Edition- CRC Press,2011
36. A. J. Muller, R. M. Michell. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, Differential Scanning Calorimetry of Polymers, John Wiley & Sons,2016
37. Hatakeyama T., Quinn FX. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Chichester: Wiley, 1999
38. Chartoff RP, Sircar AK. Thermal analysis of polymers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. New York: John Wiley & Sons, 2005
39. R. Pecora, *Dynamic light scattering: Applications of photon correlation spectroscopy*, Plenum Press, 1985
40. N. Χατζηρησιτίδης, Κ. Βύρας, Ε. Ιατρού, Σ. Πίσπας, Μ. Πιτσικάλης, Π. Πίσσης, Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Πολυμερών, Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών “Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της”, 1998
41. *Molecular Probes Handbook, Introduction to Fluorescence Techniques*, ThermoFisher Scientific, 11th Edition ,2010
42. Cheng-Le Zhao, Mitchell A. Winnik, *Fluorescence Probe Techniques Used To Study Micelle Formation in Water-Soluble Block Copolymers*, Melvin D. Croucher, 1989, Toronto
43. M. Karayianni, S. Pispas *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents*, Springer
44. A. Blanazs, J. Madsen, G. Battaglia, A. J. Ryan, S. P. Armes, *Mechanistic Insights for Block Copolymer Morphologies: How Do Worms Form Vesicles?* United Kingdom
45. Ewa Folta-Stogniew, *BioProcess International™ Analytical and Quality Summit Application of Light Scattering Techniques for Analysis of Oligomerization and Particle Formation*, Yale University
46. G. Riess, *Micellization of block copolymers*, *Pro. Pol. Sci.*, 2003
47. B. M. Tande and N. J. Wagner, *Viscosimetric, Hydrodynamic, and Conformational Properties of Dendrimers and Dendrons*, *Macromolecules*, 2001

48. Coughlan DC, Corrigan OI. Drug-polymer interactions and their effect on thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) drug delivery systems. *Int J Pharm*, 2006
49. Jhon YK, Bhat RR, Jeong C, Salt-induced depression of lower critical solution temperature in a surface-grafted neutral thermoresponsive polymer. *Macromol Rapid Commun*, 2006
50. Martellini F, Mei LHI, Balino JL, Water and drug transport in radiation-crosslinked poly(2-methoxyethylacrylate-co-acrylamide) hydrogels. *Radiat Phys Chem*, 2003
51. K. Kyriakos, D. Aravopoulou, L. Augsbach, J. Sapper, S. Ottinger, C. Psylla, A. A. Rafat, C. A. Benitez-Montoya, A. Miasnikova, Z. Di, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum, A. Kyritsis, C. M. Papadakis "Novel thermoresponsive block copolymers having different architectures – structural, mechanical, thermal and dielectric investigations" *Colloid Polym Sci*, 2014
52. G Gaucher, M Dufresne , Vinayak P. Sant , N. K. D. Maysinger , J.C. Leroux, Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 2005
53. A. Skandalis, S. Pispas, PLMA-b-POEGMA Amphiphilic Block Copolymers: Synthesis and Self-Assembly in Aqueous Media, *Polymer Chemistry*, 2016

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Όνομα : Άννα

Επίθετο : Καρατζά

Τόπος διαμονής : Νέο Ψυχικό

Διεύθυνση : Ρήγα Φεραίου 2

Τηλέφωνα επικοινωνίας: 6939401067,2294046090

E-mail: ankaratz90@gmail.com

Σπουδές

10/2015 ως σήμερα Μεταπτυχιακή Φοιτήτρια στο Πρόγραμμα : «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Μετσόβιου Πολυτεχνείου Αθηνών, Τμήμα Χημικών Μηχανικών

Μεταπτυχιακή Εργασία με θέμα: Συμπολυμερή κατά Συστάδες Πολύ(μεθακρυλικού μονοεστέρα της προπανοδιόλης)-b-πολύ(μεθακρυλικού εστέρα της ολιγο-αιθυλενογλυκόλης): Σύνθεση και Ιδιότητες

2008-2015 Διπλωματούχος Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Βαθμός Διπλώματος 6.88)

Διπλωματική Εργασία με θέμα: Σύνθεση Αστεροειδούς Συμπολυμερούς της Μορφής A-b-(B)_{2,3} με Δύο ή Τρεις Κλάδους Πολυ(διμέθυλοσιλοξάνης) (PDMS) και Έναν Κλάδο Πολυ(αιθυλενοξιδίου) (PEO). (Βαθμός 10)

2006-2008 Απολυτήριο Γενικού Λυκείου Αρτέμιδος 'Όδυσσέας Ελύτης' (Γενικός Βαθμός:16.5)

2002-2006 Φοίτηση στο Πειραματικό Μουσικό Γυμνάσιο και Λύκειο Παλλήνης

Ξένες γλώσσες

Αγγλικά (Κρατικό Πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας, επίπεδο B2)

Επίπεδο Γνώσης Proficiency

Επαγγελματική εμπειρία

8-9/2015 Παράδοση ιδιαίτερων μαθημάτων 'Πληροφορικής Υγείας' σε μεταπτυχιακούς φοιτητές

9-10/2014 Πρακτική Άσκηση στην Dichem Polymers AE του ομίλου Dichem Group Εταιρία Εισαγωγής και Διανομής Πρώτων Υλών για τη Βιομηχανία Τροφίμων, Χημικών, Συσκευασίας και Δομικών Υλικών

2010- 2013 Παράδοση ιδιαίτερων μαθημάτων φυσικής και χημείας σε μαθητές λυκείου

Δεξιότητες

Γνώση προγραμμάτων microshoft office, Autocad, ChemDraw

Γλώσσες προγραμματισμού : c++, matlab

Συνέδρια-Σεμινάρια-Ημερίδες

2016 : Greek-German Workshop “ Nano-structured soft materials: from polymer self-assembly to stimuli responsive materials”

2013 : 8^η Διημερίδα Ελληνικής Εταιρείας Βιοϋλικών

2011 : Θερινό σχολείο, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος με συμμετοχή στις ενότητες:

α) Περιβάλλον-Ενέργεια-Ασφάλεια και

β) Προηγμένα Υλικά, Μικρο-Νανοτεχνολογία και Διατάξεις.

2010 : Πανελλήνιο συνέδριο ΕΛ.ΕΜ.ΒΙΟ (Ελληνική Εταιρία Εμβιομηχανικής), Ιωάννινα