

Αντιστρέψιμες μικροδομές πολυμερικών συστημάτων για φωτονικές εφαρμογές

Διδακτορική Διατριβή

Χρήστος Μαντζαρίδης

Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών



Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή αποτελεί το αποκορύφωμα της ερευνητικής προσπάθειας ενός φοιτητή να εμβαθύνει στον κόσμο των πολυμερών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Στέργιο Πίσπα για την καθοδήγηση του και τις πολύτιμες συμβουλές του καθ'όλη την διάρκεια της πραγματοποίησης της διατριβής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον καθηγητή Γεώργιο Φυτά και την ομάδα του απο το Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας για την άψογη συνεργασία.. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ερευνητές αλλά και φοιτητές του Ινστιτούτου Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών) για την συνύπαρξη και την υποστήριξη που μου παρείχαν. Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Δημήτρη Τσιούρβα (ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ) για την παραχώρηση της οργανολογίας για τα πειράματα ηλεκτροφορητικής σκέδασης φωτός αλλά και την βοήθεια του στα πειράματα και στην κατανόηση της παραπάνω τεχνικής, παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Μαρία Βαμβακάκη και την υποψήφια διδάκτωρα Δήμητρα Αχιλλέως για τις εικόνες ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας διαπερατότητας που μου παρείχαν.

Ειδική μνεία στον καλό μου φίλο 'μαέστρο' Μάνο Α. για την ηρεμία του και την υπομονή του γύρω από επιστημονικά και μη ζητήματα. Πολλά ευχαριστώ επίσης στην Μαρία Κ. για την βοήθεια και την επιμέλεια του κειμένου αλλά και για τις συζητήσεις στο εργαστήριο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα κοντινά μου πρόσωπα που μου παρείχαν θαλπωρή και στήριξη στις δύσκολες στιγμές της ερευνητικής αυτής προσπάθειας. Τους γονείς μου και τους συγγενείς μου για την βοήθεια που μου προσέφεραν και την Σοφία επειδή αποτελεί έμπνευση για εμένα.

Περίληψη

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αφορά την ανάπτυξη “φωτοευαίσθητων” πολυμερικών συστημάτων που δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φωτονικές εφαρμογές. Η διατριβή βασίζεται στο γεγονός ότι συγκεκριμένα πολυμερή, όπως το πολυισοπρένιο, όταν ακτινοβολούνται σε διάλυμα από μια δέσμη laser εμφάνιζαν μια μη αναμενόμενη συμπεριφορά κυματοδότησης, όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία (R. Sigel, G. Fytas, N. Vainos, S. Pispas, N. Hadjichristidis “Pattern Formation in Homogeneous Polymer Solutions Induced by a Continuous-Wave Visible Laser”, Science 2002, 297, 67). Η παρούσα διατριβή αποτελείται από δύο διακριτά μέρη. Στο πρώτο μέρος υπήρξε ανάπτυξη πρότυπων πολυμερών, ώστε να μελετηθεί σε μεγαλύτερο βάθος το φαινόμενο που αναφέρεται παραπάνω, και να αναπτυχθεί μια επαρκής φαινομενολογία του. Στα παραπάνω πλαίσια πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός πρότυπων πολυμερών πολυ(ισοπρενίου) με διαφορετικές μικροδομές, συμπολυμερών κατά συστάδες πολυ(ισοπρενίου)-πολυ(στυρενίου) και συμπολυμερών κατά συστάδες πολυ(ισοπρενίου)-πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Στο δεύτερο σκέλος της διατριβής τα πρότυπα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν για να αναπτυχθούν πολυμερικά συστήματα τα οποία αφ’ ενός θα εμφανίζουν την δυνατότητα κυματοδότησης, βασισμένη στο προαναφερθέν φαινόμενο, και αφετέρου θα παρουσιάζουν επιπρόσθετες λειτουργικότητες. Σε αυτό το πλαίσιο τα πολυμερή χρησιμοποιήθηκαν ως πολυμερικές νανομήτρες για την ανάπτυξη νανοσωματιδίων χρυσού και τον σχηματισμό υβριδικών κολλοειδών, στην προετοιμασία πολυαμφολυτών κατά συστάδες ευαίσθητων στην αλλαγή του pH, καθώς και για την δημιουργία νανοδομημένων συμπλόκων από μικήλλια συμπολυμερών κατά συστάδες με την ανιοντική πορφυρίνη TPPS σε υδατικά μέσα.

Περιεχόμενα

Πρόλογος	8
Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή	10
Ανιοντικός πολυμερισμός.....	11
Πολυαμφολύτες.....	17
Ανόργανα νανοσωματίδια.....	22
Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Μέρος.....	27
Ανιοντικός πολυμερισμός υπό υψηλό κενό	28
Βασικές αρχές	28
Κινητική ανιοντικού πολυμερισμού	31
Γραμμή υψηλού κενού	33
Τεχνικές υαλουργίας.....	34
Απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού	35
Μονομερή επιδεικτικά σε ανιοντικό πολυμερισμό	40
Συμπολυμερή κατά συστάδες με ανιοντικό πολυμερισμό	43
Αντιδραστήρια τερματισμού	44
Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (SEC).....	45
Σκέδαση φωτός.....	49
Σχέσεις Σκέδασης.....	50
Στατική Σκέδαση φωτός (Static Light Scattering-SLS).....	51
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering-DLS)	53
Ανάλυση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης	56
Φασματοσκοπία υπερύθρου.....	58
Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού.....	61

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας	64
Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό)	66
Υλικά και μέθοδοι.....	71
Ανιοντικός πολυμερισμός υπό υψηλό κενό	71
Καθαρισμοί διαλυτών.....	77
Απαρχητής	79
Καθαρισμός μονομερών	81
Αντιδραστήριο τερματισμού	84
Διαδικασία πολυμερισμού	85
Κεφάλαιο3 - Πειραματικές διαδικασίες παρασκευής/προετοιμασίας δειγμάτων	90
Σύνθεση ομοπολυμερών πολυισοπρενίου.....	91
Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-b-πολυισοπρενίου (PS-PI).....	92
Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PS-P2VP) και πολυισοπρενίου-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PI-P2VP).....	92
Σύνθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες του τύπου πολύ(σουλφάμινο/καρβοξυλο-ισοπρένιο)-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) (PSCI-P2VP).....	93
Σχηματισμός υβριδικών νανοσυστημάτων αποτελούμενα από νανοσωματίδια χρυσού σε πολυμερικές μήτρες	94
Έμμεσος τρόπος εγκλεισμού νανοσωματιδίων Au σε γιγαντιαία compound μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες.....	95
Άμεσος τρόπος σχηματισμού νανοσωματιδίων Au σε μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP.....	98
Ανάστροφα μικκύλια από συμπολυμερή PI-P2VP σε υδατικά διαλύματα.....	99
Νανοσυστήματα από ανάστροφα μικκύλια PI-P2VPH ⁺ και ανιοντική πορφυρίνη TPPS	100
Τεχνικές Χαρακτηρισμού	101

Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών.....	101
Σκέδαση φωτός.....	102
Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός	102
Φασματοσκοπία υπερύθρου.....	103
Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους.....	103
Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)	103
Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού	104
Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα και συζήτηση.....	105
Σύνθεση πρότυπων πολυμερών πολύ(ισοπρενίου).....	107
Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-b-πολυισοπρενίου (PS-PI).....	113
Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PS-P2VP) και πολυισοπρενίου-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PI-P2VP).....	117
Σύνθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες του τύπου πολύ(σουλφαμινο/καρβοξυλο-ισοπρένιο)-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) (PSCI-P2VP).....	122
Σχηματισμός υβριδικών νανοσυστημάτων αποτελούμενα από νανοσωματίδια χρυσού σε πολυμερικές μικκυλιακές μήτρες.....	126
Έμμεσος τρόπος εγκλεισμού νανοσωματιδίων Au σε γιγαντιαία compound μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες.....	127
Άμεσος τρόπος σχηματισμού νανοσωματιδίων Au σε μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP.....	139
Μελέτη σχηματισμού νανοδομών πολυαμφολύτη σε μεταβαλλόμενο pH και αντιστρεψιμότητας των δομών αυτών	147
Ανάστροφα μικκύλια από συμπολυμερή PI-P2VP σε υδατικά διαλύματα.....	158
Νανοσυστήματα από ανάστροφα μικκύλια PI-P2VPH ⁺ και ανιοντική πορφυρίνη TPPS	161
Κεφάλαιο 5 - Φαινόμενο Κυματοδήγησης.....	167

Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα	182
Βιβλιογραφία.....	186

Πρόλογος

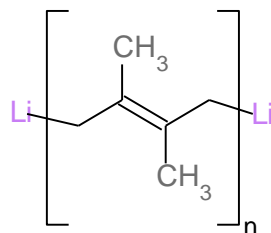
Η αλληλεπίδραση της ύλης με το φως είναι εξαιρετικής σημασίας από επιστημονικής και τεχνολογικής άποψης. Στην βιβλιογραφία έχει αναφερθεί η επιτυχής παγίδευση διηλεκτρικών σωματιδίων με την χρήση εστιασμένης δέσμης laser και η ακινητοποίηση τους ενάντια σε διάφορες δυνάμεις.[1-4] Πρόσφατα αναφέρθηκε ο σχηματισμός δομών σε διαυγή διαλύματα ομοπολυμερών με την χρήση εστιασμένης δέσμης ορατού laser χαμηλής ισχύος.[5] Τα ομοπολυμερή που είναι ενεργά στο παραπάνω φαινόμενο είναι το πολυισοπρένιο και το πολυβουταδιένιο, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, που έχουν να κάνουν με την συγκέντρωση, την αρχιτεκτονική του πολυμερούς και τον διαλύτη. Οι δομές που σχηματίστηκαν με επιτυχία, δημιουργήθηκαν κατά το μήκος διάδοσης της δέσμης. Παράλληλα βρέθηκε ότι οι δομές αυτές δεν προκύπτουν με χημική μετατροπή των πολυμερών. Οι βασικές συνθήκες που πρέπει να τηρούνται, ώστε ένα διάλυμα των προαναφερθέντων πολυμερών να είναι ενεργό στο παραπάνω φαινόμενο είναι: α) το μοριακό βάρος των πολυμερών να είναι πάνω από το μοριακό βάρος εμπλοκών (M_e), β) η συγκέντρωσή τους να είναι πάνω από την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης (C^*) και γ) ο δείκτης διάθλασης του πολυμερούς (n_p) να είναι μεγαλύτερος του δείκτη διάθλασης του διαλύτη (n_s). Σε διαλύτες που δεν ισχύει η παραπάνω συνθήκη δεν παρατηρείται το φαινόμενο της οργάνωσης των πολυμερών. Παράλληλα με την χρήση δυο δεσμών laser επιτεύχθηκε η δημιουργία αναστρέψιμων ολογραφικών gratings.[6]

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αφορά στην ανάπτυξη πρότυπων πολυμερών για την μελέτη της αλληλεπίδρασης τους με δέσμη ορατού laser χαμηλής ισχύος. Η προετοιμασία των πρότυπων πολυμερών του πολύ(ισοπρενίου) με την πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού υψηλού κενού. Η συγκεκριμένη τεχνική επιλέχθηκε ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία πολύ(ισοπρενίου) μια ευρείας γκάμας μοριακών βαρών από πολύ μικρά έως και πολύ μεγάλα (κάτι που είναι δυνατό να επιτευχθεί μόνο με αυτή την τεχνική) καθώς επίσης και της σύνθεσης συμπολυμερών κατά συστάδες με καλά καθορισμένη σύσταση. Με την χρήση των πρότυπων πολυμερών, σκοπός είναι να μελετηθεί η φαινομενολογία του φαινομένου, να αναπτυχθεί μια καλύτερη γνώση των μηχανισμών και των αιτιών που οδηγούν σε αυτό και εν γένει να διερευνηθεί που οφείλεται η οργάνωση των πολυμερών σε διαλύματα υπό την επίδραση της δέσμης laser. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε προσπάθεια δημιουργίας υβριδικών υλικών, που προέκυψαν από τα πρότυπα πολυμερή σε συνδυασμό με άλλα υλικά όπως ανόργανα (μεταλλικά) νανοσωματίδια και οπτικά ενεργές πορφυρίνες. Τα παραπάνω υλικά διατηρούν την δυνατότητα οργάνωσης του με την χρήση laser ενώ ταυτόχρονα αποκτούν και περαιτέρω οπτικές ιδιότητες που μπορεί να είναι χρήσιμες σε εφαρμογές.

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή

Ανιοντικός πολυμερισμός

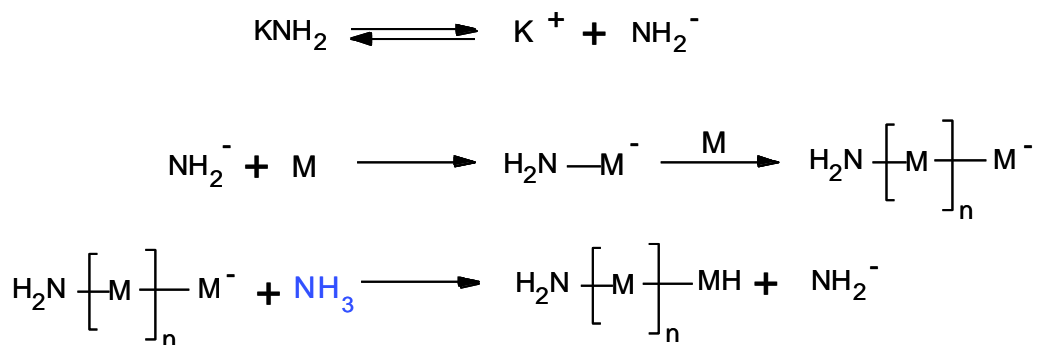
Μέταλλα όπως το κάλιο (K) και το νάτριο (Na) εμφανίστηκαν στην βιβλιογραφία να χρησιμοποιούνται σαν απαρχητές πολυμερισμού του ισοπρενίου στις εργασίες των Matthews και Strange το 1910 και Harries το 1911.[7, 8] Παράλληλα η πρώτη αναφορά χρήσης του λιθίου (Li) με παρόμοιο τρόπο έγινε το 1934 από τον Ziegler και τους συνεργάτες του.[9, 10] Οι συγκεκριμένες εργασίες περιείχαν την διερεύνηση αντιδράσεων αλκαλικών μετάλλων όπως το νάτριο και το λίθιο ή οργανομεταλλικών ενώσεων του λιθίου με το βουταδιένιο, το ισοπρένιο και άλλα οργανικά μόρια. Η αντίδραση του λιθίου με το βουταδιένιο αποδείχθηκε ότι περιλάμβανε τον σχηματισμό μιας ένωσης που περιείχε δυο άτομα λιθίου (εικόνα 1).



Εικόνα 1: Προϊόν αντίδρασης βουταδιενίου με μεταλλικό λίθιο.

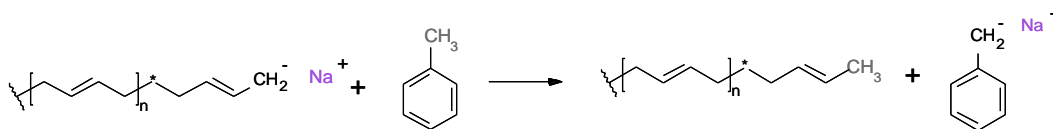
Παρόμοια αποτελέσματα εξήχθησαν για την αντίδραση μεταξύ του λιθίου και του 2,3-διμέθυλοβουταδιένιο. Σε αυτή την περίπτωση απομονώθηκε μια οικογένεια ενώσεων της γενικής φόρμουλας που φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, όπου το n ήταν από 1 έως 6 μόρια.

Από αυτά τα αποτελέσματα προέκυπτε ότι ο μηχανισμός πολυμερισμού δεν ήταν ριζικός, αλλά ήταν μια διαφορετική διεργασία αν και ο Ziegler δεν πρότεινε ότι η διάδοση πραγματοποιείται μέσω καρβανιόντων. Ο τρόπος που πραγματοποιείται ο πολυμερισμός σε αυτές τις περιπτώσεις δεν αναγνωρίστηκε σαν ανιοντικός πριν την δεκαετία του 1950, όταν διαπιστώθηκε ότι η χρήση κοινών οργανομεταλλικών ενώσεων σαν απαρχητές οδηγούν σε μηχανισμό ανιοντικού πολυμερισμού. Παράλληλα διαπιστώθηκε το ενδιάμεσο με το οποίο προχωράει ο πολυμερισμός, δηλαδή ότι το ενδιάμεσο είναι καρβανιόν, κατ'αναλογία με τα κατιονικά συστήματα μιας και σε αυτές τις περιπτώσεις τα αντισταθμιστικά ιόντα ήταν μέταλλα. Μια μελέτη της κινητικής του συγκεκριμένου τύπου πολυμερισμού που αναφέρονταν στον πολυμερισμό του στυρενίου με χρήση αμιδίου του καλίου ως απαρχητή και αμμωνία ως διαλύτη δημοσιεύτηκε από τους Higginson και Wooding.[11] Η συγκεκριμένη αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε ομογενές διάλυμα και εξαιτίας της συνθήκης αυτής ήταν δυνατή η πρόταση του ακόλουθου μηχανισμού, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 2: Προτεινόμενος μηχανισμός πολυμερισμού στυρενίου με χρήση αμιδίου ως απαρχητή.

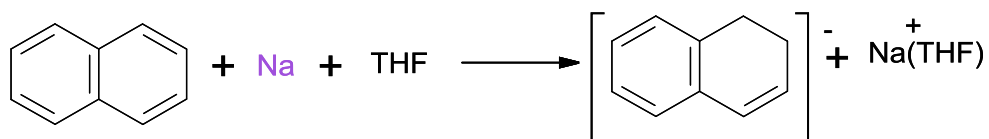
Παρατηρείται ότι η φύση του διαλύτη είναι δυνατό να οδηγήσει σε αντίδραση η οποία επηρεάζει το μήκος της αλυσίδας. Μια παρόμοια αντίδραση παρατηρήθηκε και στον πολυμερισμό του βουταδιενίου με μεταλλικό νάτριο ως απαρχητή σε διαλύτη τολουόλιο. Σε αυτή την περίπτωση δημιουργούνταν παράγωγα με μικρά μήκη αλυσίδας και παράλληλα παρατηρούνταν αντίδραση του νατρίου με το τολουόλιο (εικόνα 3).[12]



Εικόνα 3: Αντίδραση μεταφοράς κατά τον πολυμερισμό του βουταδιενίου με νάτριο σε τολουόλιο.

Στην τελευταία περίπτωση το μείγμα της αντίδρασης δεν ήταν ομογενές και δεν ήταν δυνατή η κινητική μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης. Παράλληλα μελέτες πολυμερισμού ολεφινών με την χρήση του λιθίου ως αντισταθμιστικού ιόντος απέδειξαν την δημιουργία της μικροδομής cis-1,4 πολυισοπρενίου κατά πλειοψηφία, σε πολυμερισμούς με διαλύτες που ήταν υδρογονάνθρακες.[13]

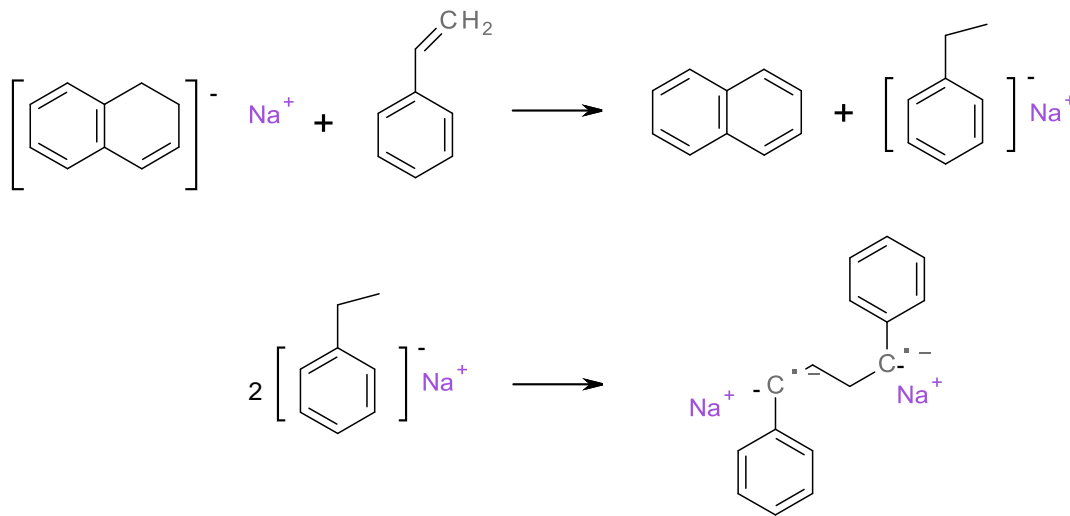
Η φύση του μηχανισμού πολυμερισμού με καρβανιόντα διευρενήθηκε μέσα από μελέτες πολυμερισμών που πραγματοποιήθηκαν σε ομογενή συστήματα με απαρχητές που προήλθαν από την αντίδραση του ναφθαλενίου με το νάτριο. Ο Schlenk απέδειξε ότι το νάτριο (και άλλα αλκαλικά μέταλλα) είναι δυνατό να αντιδράσει με αρωματικές ενώσεις, όπως το ανθρακένιο, χωρίς να προκύψει προϊόν αντικατάστασης.[14-16] Ενώ ο Scott έδειξε ότι το προϊόν που προκύπτει από παρόμοια αντίδραση νατρίου με ναφθαλένιο είναι δυνατό να προκαλέσει πολυμερισμό του βουταδιενίου και στυρενίου.[17] Παράλληλα μέσα από τις μελέτες των Scott, Walker και Hansley αποδειχθεί ότι οι συγκεκριμένοι απαρχητές είναι καρβανιοντικής φύσης.[17] Μεταγενέστερες εργασίες των Lipkin και Weissman οδήγησαν στον προσδιορισμό των δομών των συγκεκριμένων ενώσεων (εικόνα 4), δηλαδή ότι οι ενώσεις αυτές είναι ριζικά ανιόντα που περιέχουν ένα ηλεκτρόνιο στα μη δεσμικά τροχιακά και ότι ο διαλύτης βοηθά στην μεταφορά του ηλεκτρονίου και στην σταθεροποίηση του ιδιότυπου ενδιαμέσου. [18, 19]



Εικόνα 4: Δομή ριζικών-ανιοντικών ενώσεων.

Παράλληλα ο Lipkin έδειξε ότι η αντίδραση αυτή εξαρτάται από την ηλεκτρονική συγγένεια των αρωματικών υδρογονανθράκων και παράλληλα οι ερευνητές κατάφεραν να δημιουργήσουν μια κλίμακα για αυτές τις ενώσεις.

Ο Szwarc και οι συνεργάτες του, υπέθεσαν ότι μια διαδικασία μεταφοράς ηλεκτρονίου, ήταν ουσιαστικά ο λόγος που αυτές οι ενώσεις είχαν την δυνατότητα να εκκινήσουν πολυμερισμούς του στυρενίου και άλλων συναφών μονομερών.[20, 21]



Εικόνα 5: Προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση έναρξης κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου με ναφθαλινονάτριο σύμφωνα με τον Szwarc.

Μάλιστα η ομάδα του Szwarc υπολόγισε την στοιχειομετρία του πολυμερισμού, αποδεικνύοντας ότι δεν υφίσταται αυθόρμητο στάδιο τερματισμού ή αντιδράσεις μεταφοράς και πρότεινε ένα πιθανό μηχανισμό (εικόνα 5) για τον πολυμερισμό του στυρενίου.

Ο μηχανισμός βασίζεται στην εκκίνηση του πολυμερισμού με μεταφορά ενός ηλεκτρονίου, που οδηγεί στον σχηματισμό μονομερικών στυρενικών ριζικών ανιόντων τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και δημιουργούν στυρενικά διανιόντα, τα οποία στην συνέχεια έχουν την ικανότητα να προσβάλλουν μονομερή στυρενίου στο στάδιο της διάδοσης. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν εάν το στυρένιο αντικατασταθεί με ένα διένιο. Σε όλα τα παραπάνω πειράματα είχε προβλεφθεί ο καθαρισμός των αντιδρώντων από νερό, οξυγόνο και άλλες προσμίξεις που θα ήταν δυνατό να αντιδράσουν με τα σχηματιζόμενα ενδιάμεσα. Η ομάδα του Szwarc έδειξε τα μοναδικά χαρακτηριστικά αυτού του τρόπου πολυμερισμού που περιλαμβάνουν την ταχεία εκκίνηση, την απουσία αυθόρμητου σταδίου τερματισμού ή αντιδράσεων μεταφοράς (δηλαδή ότι ο πολυμερισμός συνεχίζεται μέχρι την πλήρη κατανάλωση του μονομερούς) και ότι οι πολυμερικές αλυσίδες θα έχουν κατανομή Poisson λόγω του ότι μεγαλώνουν ταυτόχρονα. Εξάλλου πρότειναν τον όρο «ζωντανό πολυμερές» για το συγκεκριμένο σύστημα και ανέδειξαν την χρησιμότητά του για παρασκευή δισυσταδικών συμπολυμερών και τελεχυλικών πολυμερών με ενεργές ομάδες στα άκρα τους, αν χρησιμοποιηθεί ένα κατάλληλο αντιδραστήριο για τον τερματισμό. Παράλληλα με την διερεύνηση των πολυμερισμών με απαραίτητο το ναφθαλινονάτριο, μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε πολυμερισμούς του ισοπρενίου με μεταλλικούς καταλύτες του λιθίου, οι οποίοι οδηγούσαν σε παρασκευή πολυισοπρενίου με υψηλή περιεκτικότητα στην μικροδομή cis-1,4.[12, 13, 22] Κατ' αναλογία ο ανιοντικός μηχανισμός πολυμερισμού σε αυτές τις περιπτώσεις περιλάμβανε την μεταφορά ενός ηλεκτρονίου.

Όμως οι συγκεκριμένοι πολυμερισμοί προχωρούσαν σχετικά αργά και είχαν χαμηλές αποδόσεις. Παράλληλα με αυτούς τους απαρχητές αναπτύχθηκαν οργανολιθιακοί απαρχητές οι οποίοι είχαν συγκριτικά πλεονεκτήματα, όπως (α) το ότι είναι διαλυτοί σε μια πλειάδα διαλυτών (υδρογονάνθρακες, αιθέρες), (β) ότι δεν εμπλέκεται μεταφορά ηλεκτρονίου στην διαδικασία αντίδρασης αλλά απευθείας αντίδραση, (γ) ότι περιείχαν μόνο ένα ενεργό κέντρο σε αντίθεση με την περίπτωση του ναφθαλινονατρίου που είχε δυο ενεργά κέντρα και τέλος (δ) πληρούσαν την προϋπόθεση ότι δεν συμβαίνει αυθόρμητη αντίδραση τερματισμού.[23]

Με την συστηματοποίηση των τεχνικών που αφορούσαν τον ανιοντικό πολυμερισμό και την ελευθερία που προσδίδει μέσω της ζωντανής φύσης του οι μεταγενέστεροι επιστήμονες κατάφεραν να δημιουργήσουν περίπλοκες αρχιτεκτονικές όπως πολυσυσταδικά συμπολυμερή, αστεροειδή πολυμερή, πολυμερή τύπου H και διάφορα άλλες.[14, 23-27]

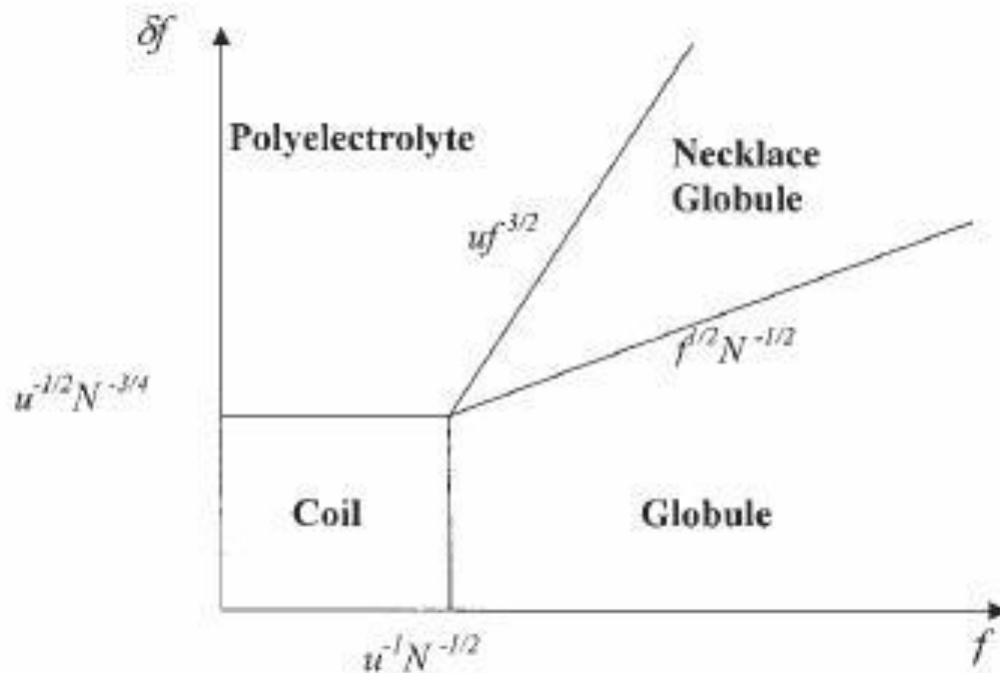
Πολυαμφολύτες

Οι πολυαμφολύτες είναι μια σημαντική υποκατηγορία των φορτισμένων πολυμερών (πολυηλεκτρολυτών). Αποτελούνται από πολυμερή που φέρουν θετικά, αλλά και αρνητικά φορτία κατά μήκος της αλυσίδας τους. Λόγω αυτής της ιδιότητας τους οι συνθετικοί πολυαμφολύτες εμφανίζουν ομοιότητες με τους φυσικούς πολυαμφολύτες, δηλαδή τα βιολογικά μακρομόρια, και αποτελούν πρότυπα για την μελέτη των βιολογικών μακρομορίων.

Παράλληλα οι συνθετικοί πολυαμφολύτες χρησιμοποιούνται σε μια πλειάδα τεχνολογικών εφαρμογών, όπως στο διαχωρισμό και το καθαρισμό πρωτεϊνών, επανάκτηση μεταλλικών ιόντων, διαδικασίες αφαλάτωσης καθώς και στην εξόρυξη πετρελαίου.[28, 29] Όπως γίνεται αντιληπτό εμφανίζουν μεγάλη σημασία και από συνθετική άποψη αλλά και από άποψη εφαρμογών. Η πρώτη αναφορά μελέτης συνθετικού πολυαμφολύτη έγινε το 1950 από την ομάδα των Alfrey, Morawetz, Fitzgerald και Fuoss.[30] Μεταγενέστερες μελέτες πολυαμφολυτών, επιβεβαιώνουν τα 5 βασικά ευρήματα που αφορούν αραιά διαλύματα πολυαμφολυτών, όπως αυτά αναφέρονται από τους Dobrynin, Colby και Rubinstein.[31] Δηλαδή ότι α) η αγωγιμότητα, το ιζώδες και το μέγεθος του σπειρώματος, υδρόφοβων πολυαμφολυτών έχουν ελάχιστο στο ισοηλεκτρικό σημείο, β) οι υδρόφοβοι πολυαμφολύτες καταβυθίζονται όταν το pH πλησιάσει το pH του ισοηλεκτρικού σημείου, γ) το ιζώδες και το μέγεθος του σπειρώματος αυξάνεται καθώς προστίθεται αλάτι σε ένα διάλυμα πολυαμφολύτη το οποίο έχει ισορροπία φορτίων (δηλαδή τα αρνητικά φορτία είναι περίπου ίσα με τα θετικά), δ) αντίστροφα το ιζώδες και το μέγεθος του σπειρώματος μειώνονται καθώς προστίθεται αλάτι σε ένα διάλυμα πολυαμφολύτη το οποίο δεν έχει ισορροπία φορτίων (δηλαδή ένα από τα δύο είδη φορτίων είναι σε περίσσεια) και ε) το ιζώδες και το μέγεθος του σπειρώματος σε καθαρό νερό εμφανίζουν ένα ελάχιστο σαν συνάρτηση της σύστασης του συμπολυμερούς, όταν τα θετικά και αρνητικά φορτία είναι ίσα. Είναι εμφανές ότι οι πολυαμφολύτες είναι περίπλοκα συστήματα των οποίων οι φυσικές ιδιότητες επηρεάζονται από μια πληθώρα παραγόντων.

Μέσα από διάφορες μελέτες το μέγεθος και το σχήμα των πολυαμφολυτών σε αραιά διαλύματα που δεν περιέχουν αλάτι καθορίζεται από 4 σημαντικές παραμέτρους, α) εντροπικοί παράγοντες προσπαθούν να διατηρήσουν την διαμόρφωση του πολυμερούς όσο γίνεται πιο συμβατή με την στατιστική Gauss, β) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτίων που προκύπτουν από διακυμάνσεις τείνουν να οδηγήσουν το πολυμερές να υιοθετήσει σφαιρικό σχήμα, γ) μικρής κλίμακας αλληλεπιδράσεις μονομερών οδηγούν στην σταθεροποίηση του σφαιρικού σχήματος και δ) αν η πολυμερική αλυσίδα έχει μη μηδενικό συνολικό φορτίο (ανεξαρτήτως του αν είναι θετικό ή αρνητικό), τότε ηλεκτροαπωστικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των φορτίων ωθούν την πολυμερική αλυσίδα να εκταθεί. Στην εικόνα 6 φαίνεται ένα διάγραμμα φάσεων μιας αλυσίδας πολυαμφολύτη όπως αυτή εξαρτάται από την ασυμμετρία φορτίων $\delta f = |f_+ - f_-|$ και το συνολικό αριθμό των φορτισμένων μονομερών $f = f_+ - f_-$. [32]

Παρατηρείται ότι ανάλογα με την ασυμμετρία των φορτίων σε συνδυασμό με το συνολικό αριθμό των φορτισμένων μονομερών είναι δυνατό να υιοθετηθούν διαφορετικές διαμορφώσεις από την πολυμερική αλυσίδα.



Εικόνα 6: Διάγραμμα φάσης πολυαμφολύτη.

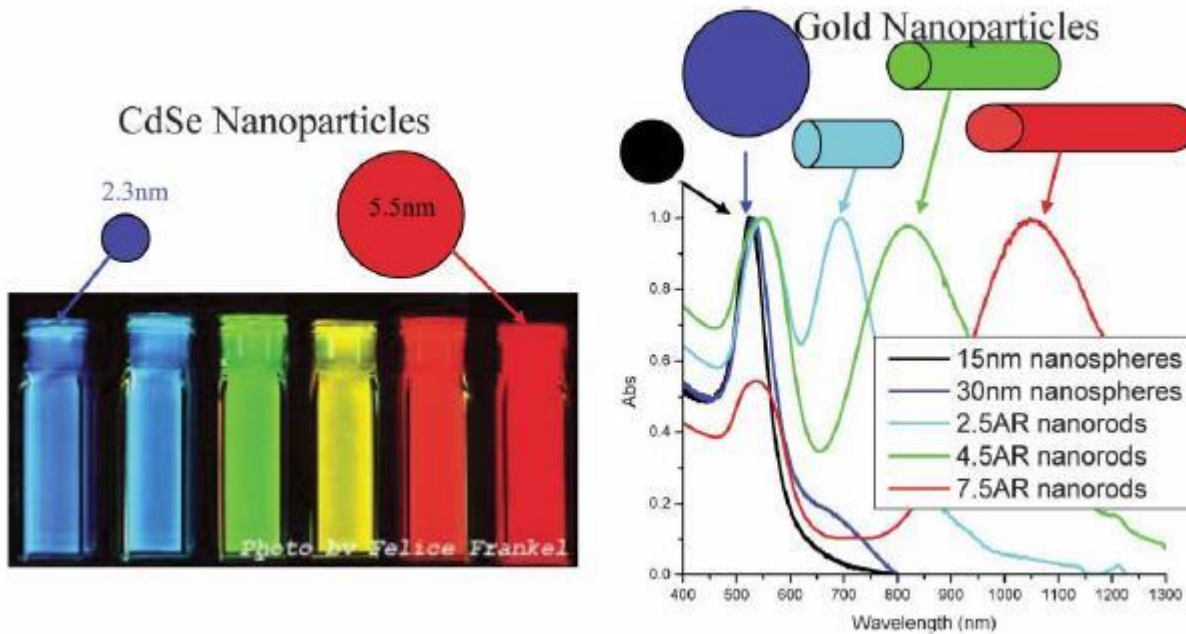
Παράλληλα η προσθήκη άλατος είναι δυνατό να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό την διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ιόντα άλατος είναι δυνατόν να επηρεάσουν τους παράγοντες β) και δ) που αναφέρθηκαν παραπάνω. Αρχικά η προσθήκη άλατος επηρεάζει τις ηλεκτροαπωστικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται, προστατεύοντας αποτελεσματικά τα φορτία και οδηγώντας σε μείωση του συνολικού μεγέθους της αλυσίδας.

Όσο η συγκέντρωση του άλατος μεγαλώνει είναι δυνατό να προξενήσει το ίδιο φαινόμενο προστασίας με τις αλληλεπιδράσεις που προκύπτουν από τις διακυμάνσεις, οδηγώντας την πολυμερική αλυσίδα σε διόγκωση.[33-36] Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον έχει στραφεί και σε πολυαμφολύτες κατά συστάδες, όπου η κάθε συστάδα είναι δυνατόν να φέρει αντίθετο φορτίο από την άλλη. Για την σύθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ελεγχόμενου πολυμερισμού, όπως ανιοντικός, ATRP και διάφορες άλλες. Αν κρίνεται απαραίτητο λαμβάνει χώρα και κάποια αντίδραση χημικής τροποποίησης μετά την προετοιμασία του προδρόμου συμπολυμερούς ώστε να επιτευχθεί η δημιουργία του πολυαμφολύτη.[28, 37-39]

Ανόργανα νανοσωματίδια

Αν και είναι γνωστά από πολύ παλαιότερα,[40] τα νανοσωματίδια, και ιδιαίτερα τα νανοσωματίδια των ευγενών μετάλλων, είναι ένας τομέας της επιστήμης που έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα τα τελευταία χρόνια. Λόγω των ιδιαίτερων οπτικών ιδιοτήτων τους, που απορρέουν από το γεγονός ότι το μέγεθός τους είναι στην νανοκλίμακα και την πλειάδα πιθανών εφαρμογών τους, όπως σε διαγνωστικές ιατρικές εφαρμογές, στην θεραπεία καρκίνου, σε πιθανούς βιολογικούς αισθητήρες, σε εναλλακτικές τεχνικές απεικόνισης, και στην κατάλυση, μελετώνται με μεγάλη ένταση τα τελευταία 20 χρόνια.[41, 42] Παρόλο που τα περισσότερα υλικά που έχουν μέγεθος μέχρι και μερικά μικρόμετρα είχαν μελετηθεί διεξοδικά στο παρελθόν, τα υλικά που είχαν μέγεθος της κλίμακας των νανομέτρων δεν είχαν μελετηθεί, καθώς δεν εμφάνιζαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Με την πρόσφατη ανακάλυψη ότι τα υλικά που έχουν μέγεθος στην νανοκλίμακα εμφανίζουν νέες ιδιότητες, που δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθούν όταν ήταν στη αμιγή (bulk) κατάσταση, και μάλιστα οι καινούριες ιδιότητες εξαρτώνται όχι μόνο από το μέγεθος και αλλά και από το σχήμα των σωματιδίων, άρχισε διεξοδική μελέτη υλικών που το μέγεθος του βρίσκεται στην νανοκλίμακα. Για παράδειγμα νανοσωματίδια του CdSe διαφορετικού μεγέθους έχουν διαφορετικές μέγιστες εκπομπές σε όλο το οπτικό φάσμα, ενώ τα νανοσωματίδια χρυσού ανάλογα με το μέγεθός του απορροφούν σε διαφορετικό μήκος κύματος του οπτικού φάσματος (εικόνα 7).[41]

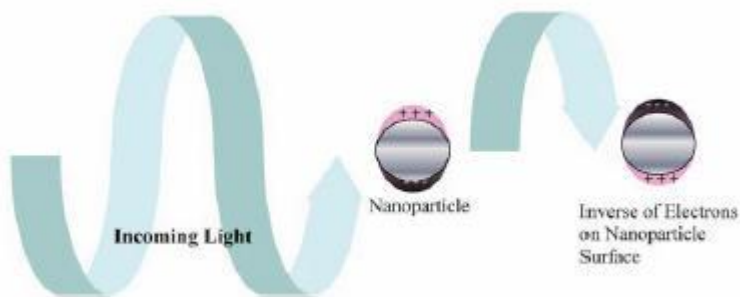
Παράλληλα με το μέγεθος φαίνεται από την εικόνα ότι και η ανισοτροπία του σωματιδίου επηρεάζει τις οπτικές του ιδιότητες στην περίπτωση των νανοσωματιδίων χρυσού.



Εικόνα 7: Νανοσωματίδια διαφορετικής χημικής σύνθεσης και διαφορετικού μεγέθους με διαφορετικές οπτικές ιδιότητες.

Η εντυπωσιακή συμπεριφορά έχει τις ρίζες της σε ένα φαινόμενο που ονομάζεται συντονισμός επιφανειακού πλασμονίου (surface plasmon resonance, SPR).

Συγκεκριμένα για τα ευγενή μέταλλα, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (d τροχιακά) ταξιδεύουν μέσα στο υλικό χωρίς περιορισμούς. Η μέση διαδρομή τους είναι ~50 νανόμετρα, οπότε για σωματίδια που είναι μικρότερα από αυτό το μέγεθος όλες οι αλληλεπιδράσεις ενδέχεται να προέρχονται από την επιφάνεια του υλικού. Όταν το μήκος κύματος του φωτός είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό το μέγεθος τότε είναι δυνατό να επιτευχθεί μια ταλάντωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων η οποία θα είναι σε συμφωνία με το μήκος κύματος του φωτός (εικόνα 8).



Εικόνα 8: Σχηματική αναπαράσταση της αιτίας του surface plasmon resonance λόγω αλληλεπίδρασης του φωτός με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Αυτή η αλληλεπίδραση έχει βρεθεί να εξαρτάται από το σχήμα, το μέγεθος αλλά και τις διηλεκτρικές σταθερές του μετάλλου, αλλά και του υλικού που υπάρχει γύρω από αυτό.

Το φαινόμενο ονομάζεται SPR μιας και εντοπίζεται στην επιφάνεια. Όταν μεταβάλλεται το σχήμα και το μέγεθος υπάρχει έμμεση μεταβολή της επιφάνειας η οποία προκαλεί μεταβολή στο ηλεκτρικό πεδίο της επιφάνειας και ταυτόχρονα επηρεάζει το φαινόμενο. Διάφορες μελέτες υπολόγισαν το SPR, επιλύοντας τις εξισώσεις του Maxwell, για μικρές σφαίρες που αλληλεπιδρούν με ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Μεταγενέστερες μελέτες με διαφορετικές προσεγγίσεις κατέστησαν δυνατό τον υπολογισμό για διαφορετικές γεωμετρίες (ράβδοι και διάφορες άλλες).[43, 44] Με την δεδομένη ανάγκη παρασκευής νανοσωματίδιων ώστε να μελετηθούν οι μοναδικές οπτικές τους ιδιότητες καθώς και οι πιθανές εφαρμογές τους, έχουν αναφερθεί ποικίλοι τρόποι προετοιμασίας νανοσωματίδιων στην βιβλιογραφία, οι οποίοι είναι δυνατό να κατηγοριοποιηθούν σε δυο ξεχωριστές στρατηγικές, την top down και την bottom up. Η top down στρατηγική περιλαμβάνει διάφορες μεθόδους με τις οποίες το υλικό ενώ αρχικά βρίσκεται σε κλίμακα μεγαλύτερη από την νανοκλίμακα, με διάφορους τρόπους αφαιρείται υλικό ώστε το μέγεθος του εναπομείναντος υλικού/σωματιδίου να είναι τελικά στην νανοκλίμακα. Σημαντικότερες εκφάνσεις της top down στρατηγικής είναι οι τεχνικές λιθογραφίας (photolithography, electron beam lithography, nanosphere lithography), χημικές, ηλεκτροχημικές διεργασίες, με χρήση υπερήχων, θερμικές και φωτοχημικές.[40, 45] Η συγκριμμένη στρατηγική έχει ένα σημαντικό μειονέκτημα το οποίο είναι η απόρριψη μεγάλων ποσοτήτων του αρχικού υλικού μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό σχήμα και μέγεθος.

Η στρατηγική bottom up περιλαμβάνει την δημιουργία νανοδομών με οργάνωση των νανοσωματιδίων, που έχουν προέλθει από την αναγωγή των αντίστοιχων ιόντων, με την βοήθεια μια μήτρας. Συνήθως η στρατηγική αυτή, όπως αναφέρθηκε, μεταχειρίζεται ένα υλικό που δρα ως μήτρα, το οποίο θα περιορίσει το μέγεθος των νανοσωματιδίων που προκύπτουν από την αναγωγή στην νανοκλίμακα.[40, 41, 46] Από τα πιο συνηθισμένα υλικά είναι ανόργανα υλικά, τασιενεργές ενώσεις (surfactants) και πολυμερή, τα οποία χρησιμοποιούνται για να περιορίσουν την συσσωμάτωση και καταβύθιση των νανοσωματιδίων. Η στρατηγική αυτή υποφέρει από την πολυδιασπορά των νανοσωματιδίων που σχηματίζονται. Ανάλογα με το επιθυμητό σχήμα και μέγεθος των νανοσωματιδίων επιλέγεται το αναγωγικό μέσο και η μήτρα. Με οδηγό τη συγκεκριμένη στρατηγική έχουν δημιουργηθεί πληθώρα ανόργανων/μεταλλικών νανοσωματιδίων διαφορετικών μεγεθών και σχημάτων όπως σφαίρες, τρίγωνα, ράβδοι, κύβοι, δίσκοι, κύλινδροι και διάφορες άλλες νανοδομές.

Κεφάλαιο 2 – Θεωρητικό Μέρος

Ανιοντικός πολυμερισμός υπό υψηλό κενό

Ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι μια ισχυρή τεχνική που στα χέρια ενός εξοικειωμένου επιστήμονα, που γνωρίζει τις βασικές της αρχές, είναι δυνατό να δημιουργηθούν πολυμερή με πολυσύνθετες αρχιτεκτονικές με μεγάλη ακρίβεια και αποτελεσματικότητα. [14, 23-27, 47]

Λόγω της φύσης της συγκεκριμένης τεχνικής πολυμερισμού, που αποκαλείται και ζωντανός πολυμερισμός, ο επιστήμονας πρέπει να είναι εξοικειωμένος με την τεχνική της υαλοουργίας και να γνωρίζει την συμπεριφορά των αντιδραστηρίων και των υλικών που χρησιμοποιεί σε περιβάλλον υψηλού κενού. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια ανασκόπηση στις βασικές αρχές του ανιοντικού πολυμερισμού. Πιο συγκεκριμένα θα περιγραφούν οι βασικές διατάξεις που είναι απαραίτητες, οι βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στην γραμμή κενού, η προετοιμασία και ο καθαρισμός των αντιδραστηρίων και ο τρόπος πολυμερισμού.

Βασικές αρχές

Η ζωντανή φύση του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό πηγάζει από το γεγονός ότι καμία ανεπιθύμητη αυθόρμητη αντίδραση τερματισμού δεν είναι δυνατό να λάβει χώρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Κατά συνέπεια ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι ένας ελεγχόμενος πολυμερισμός, ο οποίος αν τηρούνται κάποιες προϋποθέσεις, εξασφαλίζει τα επιθυμητά μοριακά βάρη με μεγάλη ακρίβεια και χαμηλή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που παρασκευάζονται με αυτόν.

Αποτελείται από τρία διακριτά στάδια,

Έναρξη: Στο διαλύτη που περιέχει μονομερές προστίθεται ο απαρχητής, συνήθως μια οργανομεταλλική ένωση. Ο απαρχητής προσβάλλει ένα μονομερές προς σχηματισμό ενός ενδιάμεσου (του καρβανιόντος) το οποίο σταθεροποιείται από το μεταλλοκατιόν. Να σημειωθεί ότι η χημική δομή των μονομερών πρέπει να προσδίδει σταθερότητα στο ενδιάμεσο για να προχωρήσει ο πολυμερισμός. Το στάδιο αυτό είναι το γρήγορο στάδιο του πολυμερισμού (πιο ταχύ από το επόμενο στάδιο της διάδοσης) και είναι υπεύθυνο για την καλή κατανομή μοριακών βαρών των πολυμερών που προκύπτουν.

Διάδοση: Μετά τον σχηματισμό των πρώτων καρβανιόντων, στην συνέχεια προστίθενται μονομερή σε αυτά μέχρι την πλήρη κατανάλωση όσων υπάρχουν μέσα στο διάλυμα και το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας αυξάνεται. Η έναρξη πρέπει να είναι πολύ γρηγορότερη σε σχέση με την διάδοση για την επίτευξη στενής κατανομής μοριακών βαρών, όπως προαναφέρθηκε.

Τερματισμός-Επανεκκίνηση: Μετά την πλήρη κατανάλωση των μονομερών (ο χρόνος επίτευξής της είναι γνωστός από κινητικά δεδομένα) είτε προστίθεται ένα διαφορετικό μονομερές για να παραχθεί ένα κατά συστάδες συμπολυμερές, είτε προστίθεται μια πρωτική ένωση που χρησιμοποιείται για να τερματίσει το πολυμερισμό (συνήθως μεθανόλη). Οι προϋποθέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω για την επιτυχή χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι οι εξής: α) η αντίδραση πολυμερισμού πρέπει να είναι ομογενής σε όλα τα στάδια του πολυμερισμού, β) η ταχύτητα του σταδίου της εκκίνησης του πολυμερισμού

πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού και γ) η επιτυχημένη προετοιμασία (ενδεδειγμένος καθαρισμός αντιδραστηρίων κλπ) ώστε να αποκλειστούν ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού. Η τελευταία προϋπόθεση είναι εξαιρετικά σημαντική λόγω της υψηλής ενεργότητας που παρουσιάζουν τα αρχικά και ενδιάμεσα είδη της αντίδρασης στην υγρασία, στο διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) στο οξυγόνο (O₂) και γενικά σε οποιαδήποτε πρόσμειξη είναι δυνατό να προκαλέσει παράπλευρη αντίδραση και να οδηγήσει στο μερικό ή και ολικό πρόωρο τερματισμό της αντίδρασης. Η χρήση της γραμμής υψηλού κενού και κατάλληλα διαμορφωμένων γυάλινων συσκευών αντίδρασης τα οποία κατασκευάζονται από τον επιστήμονα είναι σημαντικοί παράγοντες επιτυχίας του ανιοντικού πολυμερισμού. Εάν όλες οι παραπάνω προϋποθέσεις τηρούνται τότε το μοριακό βάρος του πολυμερούς που παρασκευάζεται με ανιοντικό πολυμερισμό είναι δυνατό να προβλεφθεί από την απλή εξίσωση που ακολουθεί,

$$MW = \frac{\text{grams of monomer}}{\text{moles of initiator}}$$

Εξίσωση 1: Πρόβλεψη μοριακού βάρους πολυμερούς.

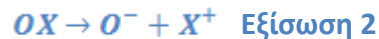
όπου ο αριθμητής είναι τα γραμμάρια του πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκαν και ο παρανομαστής τα moles του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση πολυμερισμού.

Παράλληλα η απουσία ανεπιθύμητων αντιδράσεων τερματισμού δίνει την δυνατότητα παρασκευής περίπλοκων πολυμερών όπως δισυσταδικά συμπολυμερή, αστεροειδή κ.α.

Κινητική ανιοντικού πολυμερισμού

Σύμφωνα με την ζωντανή φύση του πολυμερισμού, όλος ο απαρχητής θα είναι διαλυτός στον διαλύτη πριν έρθει σε επαφή με το μονομερές. Παράλληλα μόλις το μονομερές έρθει σε επαφή με τον απαρχητή θα αρχίσει η διάδοση του πολυμερισμού και όλες οι αλυσίδες θα ξεκινήσουν να αυξάνονται την ίδια περίπου στιγμή. Αυτή η προϋπόθεση οδηγεί ουσιαστικά σε πολύ μικρή διασπορά των μοριακών βαρών.

Αν υποτεθεί ότι $[OX]$ είναι η αρχική συγκέντρωση του απαρχητή τότε



όπου M το μονομερές, η αλυσίδα θα αρχίσει να επεκτείνεται όταν $[OM_1^-] = [OX]$

και τότε ο ρυθμός της επέκτασης δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p = k_p [OM_1^-][M] = k_p [OX][M] \quad \text{Εξίσωση 4}$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι δυνατό να ολοκληρωθεί και να προκύψει

$$[M] = [M]_0 e^{-k_p [OX]t} \quad \text{Εξίσωση 5}$$

όπου $[M]_0$ είναι η συγκέντρωση μονομερούς την χρονική στιγμή $t=0$. Το μήκος της αλυσίδας \bar{v} δίνεται ανά πάσα στιγμή κατά την διάρκεια της αντίδρασης από την σχέση,

$$\bar{v} = \frac{[M]_0 - [M]}{[OX]} \quad \text{Εξίσωση 6}$$

αν σε αυτή την εξίσωση αντικατασταθεί η συγκέντρωση του μονομερούς $[M]$ από την προηγούμενη εξίσωση τότε προκύπτει ότι,

$$\bar{v} = \frac{[M]_0}{[OX]} \{1 - e^{(-k_p [OX]t)}\} \quad \text{Εξίσωση 7}$$

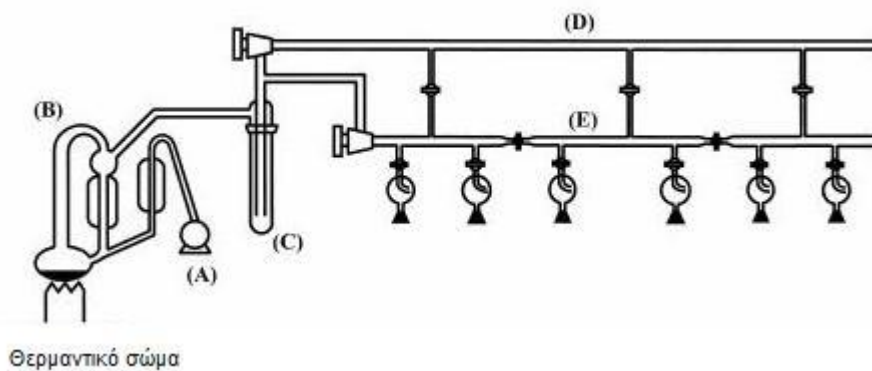
Όταν όλο το μονομερές καταναλωθεί ($t \rightarrow \infty$) τότε προκύπτει

$$\bar{v} = \frac{[M]_0}{[OX]} = X_n \quad \text{Εξίσωση 8}$$

που είναι η εξίσωση που αναφέρθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο ως εξίσωση πρόβλεψης του μοριακού βάρους του πολυμερούς που παρασκευάζεται από τον ανιοντικό πολυμερισμό.[48]

Γραμμή υψηλού κενού

Η γραμμή υψηλού κενού είναι ένα απαραίτητο συστατικό για την επιτυχία ενός ανιοντικού πολυμερισμού. Μια τυπική διάταξη φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



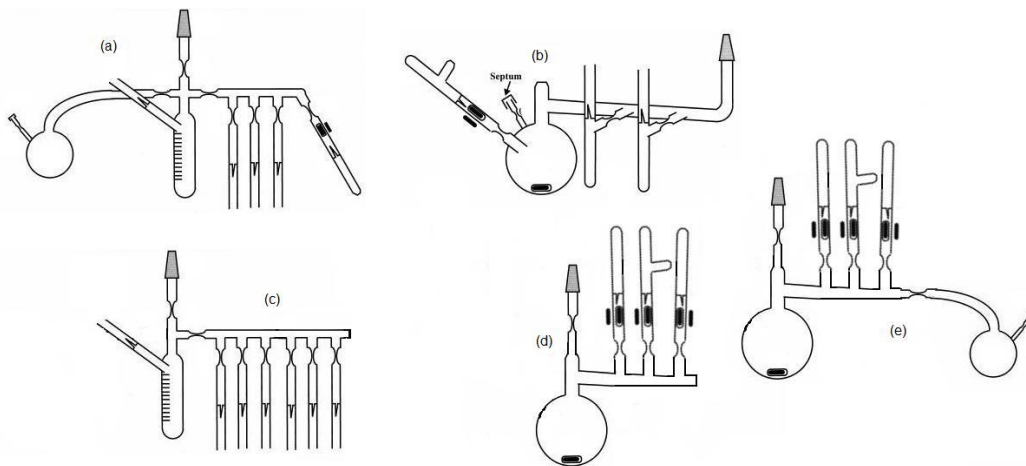
Εικόνα 9: Τυπική διάταξη μιας γραμμής υψηλού κενού.

Αποτελείται από δυο αντλίες κενού τοποθετημένες σε σειρά: μια μηχανική αντλία (A) και μια δεύτερη, που είναι συνήθως αντλία διάχυσης υδραργύρου (B). Επίσης υπάρχει μια παγίδα υγρού αζώτου (C) καθώς και το υπόλοιπο τμήμα(D, E) όπου συνδέονται οι απαραίτητες συσκευές που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του πολυμερισμού και για τον ίδιο τον πολυμερισμό.

Η καλή λειτουργία της γραμμής υψηλού κενού εξασφαλίζει καθαρά σκεύη πολυμερισμού που δεν περιέχουν υγρασία, διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ή οξυγόνο (O_2), αιτίες που όπως προαναφέρθηκε είναι δυνατό να οδηγήσουν έναν πολυμερισμό σε αποτυχία. Για αυτό είναι απαραίτητη η συντήρηση και ο καθαρισμός της γραμμής κενού.

Τεχνικές υαλουργίας

Όλες οι διαδικασίες του ανιοντικού πολυμερισμού, λαμβάνουν χώρα σε συσκευές που κατασκευάζονται ειδικά για κάθε στάδιο (καθαρισμός αντιδραστηρίων, πολυμερισμός κ.ο.κ). Συνεπώς η υαλουργία είναι ένας σημαντικός παράγοντας που συμβάλλει στην επιτυχία του ανιοντικού πολυμερισμού.



Εικόνα 10 : Συσκευές ανιοντικού πολυμερισμού.

Κάθε διεργασία που λαμβάνει χώρα υπό κενό (είτε πάνω στην γραμμή υψηλού κενού είτε εκτός αυτής) πραγματοποιείται σε μια γυάλινη συσκευή που έχει κατασκευαστεί με χρήση τεχνικών υαλουργίας και έχει σχεδιαστεί κατάλληλα ώστε να φέρει σε πέρας την συγκεκριμένη διαδικασία με επιτυχία. Στην εικόνα 10 φαίνονται κάποιες τυπικές συσκευές που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό: (a) συσκευή διαχωρισμού-αραίωσης, (b) συσκευή καθαρισμού και απόσταξης ενώσεων σε αμπούλες που δεν είναι πτητικές (short path distillation), (c) αποθηκευτική συσκευή διαλύματος απαρχητή, (d) συσκευή που πραγματοποιείται ένας ανιοντικός πολυμερισμός-συσκευή πολυμερισμού και (e) παρόμοια με την προηγούμενη μόνο που περιέχει και πλάγια φιάλη καθαρισμού η οποία χρησιμοποιείται για να καθαριστεί η συσκευή από προσμίξεις οι οποίες προκαλούν τερματισμό του απαρχητή. Περισσότερες λεπτομέρειες για τη χρήση των συσκευών θα αναπτυχθούν στο πειραματικό μέρος.

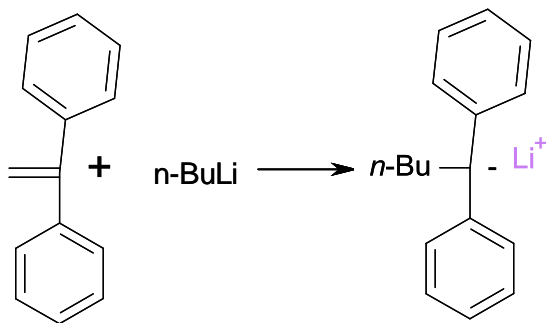
Απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι απαρχητές στον ανιοντικό πολυμερισμό είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, με το λίθιο να αποτελεί το κυρίως μεταλλικό/ανόργανο μέρος. Οι οργανολιθιακές ενώσεις αποτελούν την πρώτη επιλογή όσον αναφορά τον ανιοντικό πολυμερισμό, επειδή δρουν εξαιρετικά αποτελεσματικά ως απαρχητές πολυμερισμού, είναι δυνατόν να παρασκευαστούν πολύ εύκολα (αν και οι περισσότεροι είναι εμπορικά διαθέσιμοι) και έχουν πολύ καλή διαλυτότητα ακόμα και σε υδρογονάνθρακες. Οι πολύ καλές

ιδιότητες των οργανολιθιακών απαρχητών οφείλεται στο γεγονός ότι ο δεσμός άνθρακα – λιθίου (C-Li) παρουσιάζει ιδιότητες ομοιοπολικού αλλά και ιοντικού δεσμού ταυτόχρονα. Λόγω της παραπάνω ιδιάζουσας συμπεριφοράς, οι οργανολιθιακοί απαρχητές έχουν ικανοποιητική διαλυτότητα σε υδρογονάνθρακες σε σχέση με άλλες οργανομεταλλικές ενώσεις που περιέχουν διαφορετικό μεταλλικό μέρος (Na, K ή Cs). Παράλληλα έχει βρεθεί ότι οι οργανολιθιακές ενώσεις δημιουργούν συσσωματώματα στο διάλυμα και ότι η δημιουργία των συσσωματωμάτων επηρεάζεται από το οργανικό μέρος των οργανολιθιακών ενώσεων. Γραμμικές οργανολιθιακές ενώσεις σχηματίζουν εξαμερή συσσωματώματα, ενώ εάν υπάρχει διακλάδωση στο οργανικό μέρος τα συσσωματώματα γίνονται τετραμερή ή και μικρότερα. Γενικά ο βαθμός συσσωμάτωσης των οργανολιθιακών ενώσεων μειώνεται με την μείωση της συγκέντρωσης τους, την αύξηση της θερμοκρασίας και την εισαγωγή μια ομάδας η οποία είναι δυνατό να απεντοπίσει ηλεκτρονικό νέφος. Η ενεργότητα των οργανολιθιακών ενώσεων ως απαρχητών στο ανιοντικό πολυμερισμό εξαρτάται από το βαθμό συσσωμάτωσης τους στο διάλυμα του πολυμερισμού. Όσο μικρότερος είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης τους τόσο πιο δραστικοί απαρχητές είναι. Το παραπάνω είναι εμφανές στα ακόλουθα αποτελέσματα που αφορούν στην ενεργότητα οργανολιθιακών απαρχητών σε σχέση με τον βαθμό συσσωμάτωσης του σε πολυμερισμούς με στυρενικά και διενικά μονομερή (στην παρένθεση αναφέρεται ο βαθμός συσσωμάτωσης).[49]

Menthylithium (2) > sec-BuLi (4-6) > i-PrLi (4-6) > t-BuLi (4-6) > n-BuLi (6)

Παρόλο που οι οργανολιθιακοί απαρχητές είναι αποτελεσματικοί για πολυμερισμούς διενικών και στυρενικών μονομερών, είναι ακατάλληλοι για διάφορους άλλους τύπους μονομερών όπως των μεθακρυλικών λόγω της υψηλής ενεργότητας τους (στην περίπτωση των μεθακρυλικών μονομερών αντιδρούν με την καρβονυλική ομάδα και προκύπτει μερικός ή και ολικός τερματισμός). Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται εναλλακτικοί απαρχητές όπως ο DPHLi (diphenylhexylithium) ο οποίος προέρχεται από την αντίδραση του n-BuLi με 1,1-διφαινύλο αιθυλένιο (1-1 diphenylethylene), ένα μονομερές το οποίο δεν γίνεται να πολυμεριστεί.



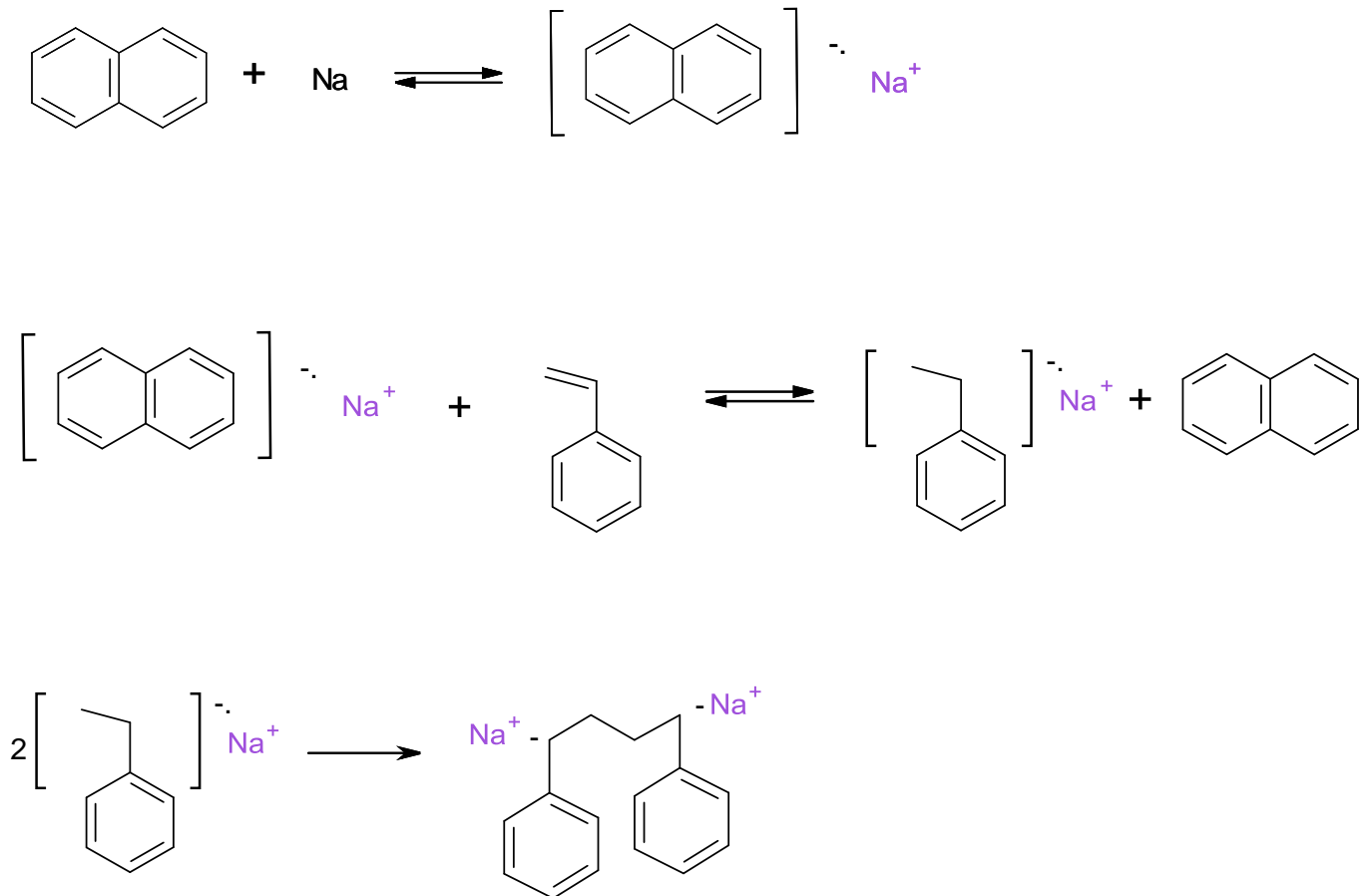
Αντίδραση 1: Αντίδραση παρασκευής DPHLi απαρχητή.

Παράλληλα με τους παραπάνω απαρχητές που έχουν μόνο ένα ενεργό κέντρο στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και απαρχητές με δύο ενεργά κέντρα που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τρισυσταδικών συμπολυμερών όπως ο απαρχητής DLI ο οποίος παρασκευάζεται από την ακόλουθη αντίδραση.



Αντίδραση 2: Παρασκευή απαρχητή DLI .

Ο παραπάνω απαρχητής παρουσιάζει τάση αυξημένης συσσωμάτωσης σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες που οδηγούν σε σχηματισμό αδρανών συσσωματωμάτων. Για αυτό σε περιπτώσεις που είναι απαραίτητος ο απαρχητής αυτός χρησιμοποιείται ένα αντιδραστήριο ως συν-απαρχητής για να διαλύσει τα συσσωματώματα, να προάγει την διαλυτότητα και να συμβάλλει στο στάδιο της έναρξης της αντίδρασης. Εκτός από τους οργανολιθιακούς απαρχητές υπάρχει μια ακόμα κατηγορία απαρχητών που είναι τα ριζικά ανιόντα και τα οποία προκύπτουν από αντίδραση μετάλλων με αρωματικούς υδρογονάνθρακες σε πολικούς άπρωικούς διαλύτες. Στην αντίδραση που ακολουθεί φαίνεται η παρασκευή ενός τέτοιου απαρχητή, αλλά και ο τρόπος που γίνεται η εκκίνηση και η διάδοση του πολυμερισμού.



Αντίδραση 3: Παρασκευή δραστικού απαρχητή και διάδοση πολυμερισμού με ριζικά ανιόντα.

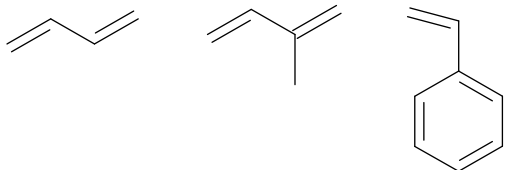
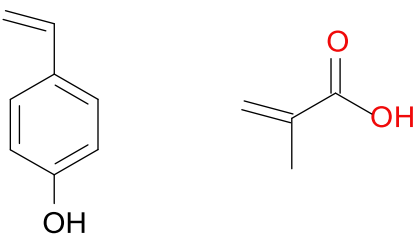
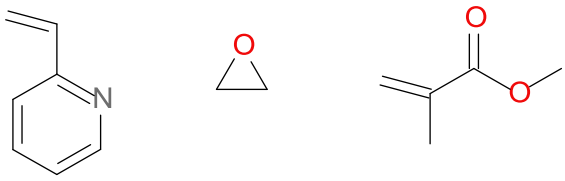
Η παραπάνω αντίδραση είναι μια από τις πιο κοινές αυτού του είδους έναρξης και διάδοσης πολυμερισμού. Πραγματοποιείται σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF), μεταξύ του ναφθαλενίου και νατρίου και εν συνεχεία το ριζικό ανιόν που παράγεται αντιδρά με το μονομέρες – στην προκειμένη περίπτωση με το στυρένιο – με μεταφορά ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα στο τέλος να προκύπτει απαρχητής με δυο ενεργά κέντρα όπως φαίνεται στο

σχήμα της αντίδρασης. Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν τέτοιου τύπου απαρχητές είναι χρήσιμοι για περίπλοκες δομές πολυμερών όπως τρισυσταδικά συμπολυμερή, πολυμερή τύπου Η και τύπου π καθώς και διαφόρων άλλων δομών.

Μονομερή επιδεκτικά σε ανιοντικό πολυμερισμό

Τα μονομερή που κρίνονται κατάλληλα να πολυμεριστούν με τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι εκείνα τα οποία έχουν την δυνατότητα να σταθεροποιούν το καρβανιοντικό ενδιάμεσο που προκύπτει κατά την έναρξη και υπάρχει κατά την διάδοση του πολυμερισμού. Υπάρχει μια πλειάδα μονομερών που είναι ενεργά στον πολυμερισμό με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού και έχουν μελετηθεί διεξοδικά στην βιβλιογραφία. Μερικά από τα πιο διαδεδομένα είναι τα στυρενικά, τα διενικά, τα μεθακρυλικά καθώς και κυκλικές ενώσεις οι οποίες είναι δυνατό να υποστούν διάνοιξη δακτυλίου κατά την αντίδραση με ένα πυρηνόφιλο αντιδραστήριο. Στις περιπτώσεις των στυρενικών και των διενικών, παρατηρείται ότι ο διπλός δεσμός πρέπει να έχει ως υποκαταστάτη μια ομάδα η οποία έχει την δυνατότητα να σταθεροποιήσει το καρβανιοντικό ενδιάμεσο, όπως αρωματικοί δακτύλιοι, εστερικές ομάδες κλπ. Εν αντιθέσει μονομερή που περιέχουν ομάδες που έχουν ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα ή ομάδες που είναι δυνατό να αποτελούν δότες πρωτονίων όπως άμινο-, υδρόξυλο-, καρβόξυλο- ομάδες, είναι αρκετά πιθανό να αλληλεπιδράσουν με τον απαρχητή ή το καρβανιοντικό ενδιάμεσο και θα πρέπει να μην χρησιμοποιούνται ως μονομερή για το ανιοντικό πολυμερισμό ή να προστατεύονται κατάλληλα ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός

πολυμερισμός, χωρίς την ύπαρξη παράλληλων αντιδράσεων κατά την διάρκεια του πολυμερισμού. Τέλος υπάρχουν ομάδες όπως κυανικές, καρβονυλικές, νιτρο-ομάδες οι οποίες είναι μεν δυνατόν να αλληλεπιδράσουν ανεπιθύμητα με τον απαρχητή ή το καρβανιοντικό ενδιάμεσο, όμως μπορούν να πολυμεριστούν κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πολυμερισμού χωρίς να χρειαστεί προστασία των ενεργών στοιχείων. Τέτοιου τύπου πολυμερισμοί πραγματοποιούνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και χρησιμοποιούνται κατά περίσταση διαφορετικού τύπου απαρχητές. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται κάποια τυπικά μονομερή.

Μονομερή που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό	
Πολυμερίζονται κανονικά	
Με προστασία	
Ειδικές συνθήκες (θερμοκρασία, απαρητηής)	

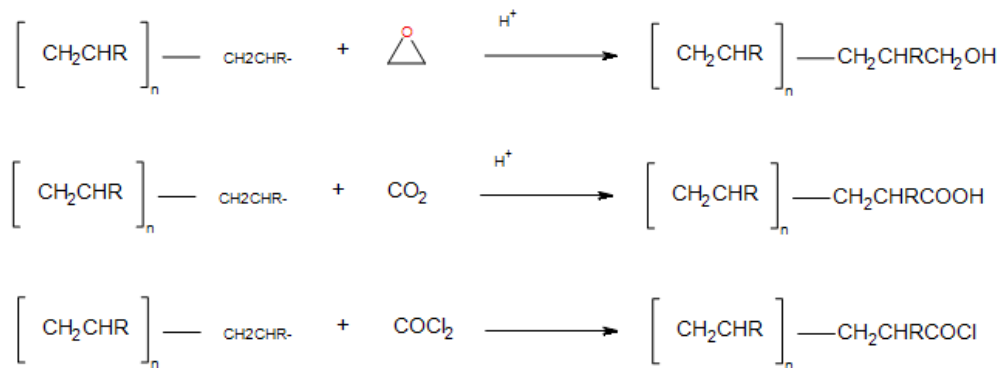
Πίνακας 1: Είδη μονομερών για ανιοντικό πολυμερισμό.

Συμπολυμερή κατά συστάδες με ανιοντικό πολυμερισμό

Εκτός από την παραγωγή ομοπολυμερών, ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι από τις πιο αποδοτικές τεχνικές παραγωγής συμπολυμερών κατά συστάδες. Το γεγονός αυτό βασίζεται στην φύση του ανιοντικού πολυμερισμού ως ζωντανού πολυμερισμού. Μόλις η κατανάλωση ενός μονομερούς, που πολυμερίζεται με ανιοντικό πολυμερισμό, επιτευχθεί προκύπτει ένα ζωντανό μακρομόριο το οποίο είναι δυνατό να λειτουργήσει ως απαρχητής σε ένα δεύτερο πολυμερισμό, όταν στο διάλυμα προστεθεί ένα καινούριο μονομερές. Παράλληλα, όπως αναφέρθηκε στο τμήμα των απαρχητών, αν χρησιμοποιηθεί ένας απαρχητής με δυο ενεργά κέντρα είναι δυνατή η παραγωγή ενός τρισυσταδικού συμπολυμερούς κατά συστάδες με την προσθήκη δύο μονομερών. Γενικά είναι δυνατή η σύνθεση πολυσυσταδικών συμπολυμερών. Ο περιοριστικός παράγοντας σε αυτές τις περιπτώσεις είναι ότι πρέπει να προβλεφθεί η σειρά προσθήκης το μονομερών, επειδή το ζωντανό μακρομόριο πρέπει να έχει την δυνατότητα εκκίνησης του πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς υπό κινητικές προϋποθέσεις ανάλογες με τον πρώτο πολυμερισμό. Για παράδειγμα το ζωντανό πολυστυρολίθιο έχει την δυνατότητα εκκίνησης πολυμερισμού του ισοπρενίου, σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες ενώ η δραστικότητα μπορεί να αλλάξει σε πολικούς διαλύτες. Αντίθετα αν χρησιμοποιηθεί σαν πρώτο μονομερές το αιθυλενοξείδιο δεν υπάρχει δυνατότητα εκκίνησης άλλων μονομερών από το συγκεκριμένο ζωντανό μακρομόριο λόγω της υψηλής σταθερότητας του οξοανιόντος με χρήση ανιοντικού πολυμερισμού.

Αντιδραστήρια τερματισμού

Λόγω της φύσης του πολυμερισμού όπως έχει προαναφερθεί, δεν συμβαίνουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις τερματισμού του πολυμερισμού. Όταν το επιθυμητό πολυμερές έχει παραχθεί με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού τότε χρησιμοποιείται ένα κατάλληλο αντιδραστήριο τερματισμού το οποίο απενεργοποιεί το ζωντανό καρβανιόν. Συνήθως το αντιδραστήριο τερματισμού είναι μια αλκοόλη (μεθανόλη) η οποία τερματίζει την αντίδραση. Σε άλλες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ενώσεις που με τον τερματισμό αλλάζουν τη χημική φύση του άκρου της πολυμερικής αλυσίδας πολυμερές, εισάγοντας δραστικές ακραίες ομάδες, δημιουργούνται δηλαδή ακροδραστικά πολυμερή (αντίδραση 4). Σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται πολυδραστικές ενώσεις τερματισμού, όπως χλωροσιλάνια, είναι δυνατόν να προκύψουν αστεροειδή πολυμερή.



Αντίδραση 4: Τερματισμός ζωντανού μακρο-καρβανιόντος με δημιουργία ακροδραστικών πολυμερών.

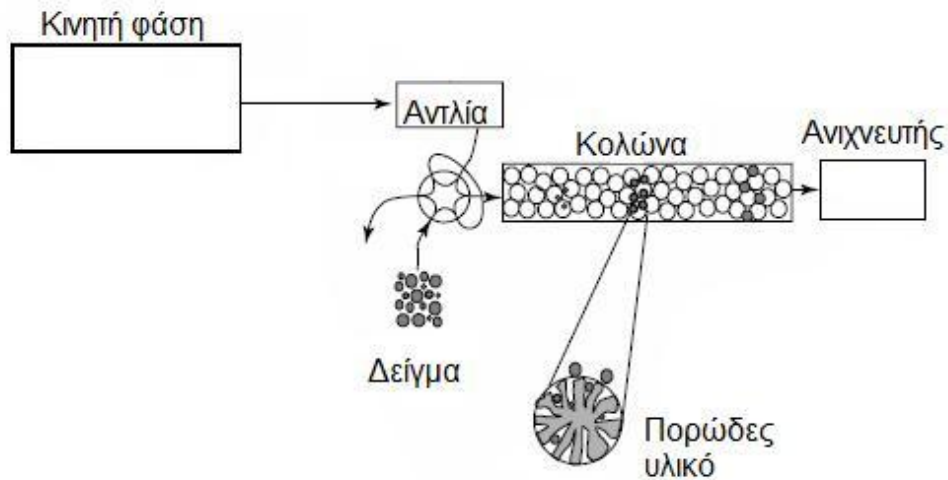
Χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού (SEC)

Η χρωματογραφία μοριακού αποκλεισμού είναι η πιο κοινή και εύκολη μέθοδος χαρακτηρισμού των μοριακών βαρών αλλά και της πολυδιασποράς των πολυμερών. Η αρχή της τεχνικής είναι πολύ απλή και βασίζεται στο διαχωρισμό των πολυμερών με βάση την υδροδυναμικό όγκο τους καθώς αυτά διασχίζουν ένα πορώδες υλικό που αποτελεί κομμάτι του αναλυτικού οργάνου. Τα πολυμερή με μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο εξέρχονται το πορώδες υλικό πιο γρήγορα σε σχέση με αυτά που έχουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο. Ο χρόνος παραμονής ενός πολυμερούς στο δίκτυο του πορώδους υλικού είναι δυνατό να συσχετιστεί με το μοριακό βάρος του.

Η συσχέτιση αυτή εξαρτάται πάντα από τον τύπο του πολυμερούς που χρησιμοποιείται (δηλαδή εάν είναι γραμμικό, αστεροειδές κ.ο.κ). Όπως αναφέρθηκε η συγκεκριμένη τεχνική διαχωρίζει υλικά με μέτρο τον υδροδυναμικό τους όγκο, όποτε είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για να διαχωρίσει απλά μόρια, πολυμερή, συσσωματώματα, μικκύλια. Μια τυπική διάταξη ενός οργάνου χρωματογραφίας μοριακού αποκλεισμού φαίνεται στην εικόνα 3. Παρατηρείται ότι αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη, το δοχείο που περιέχει την κινητή φάση, την αντλία, την κολώνα που περιέχει το πορώδες υλικό και τον ανιχνευτή.

Κινητή φάση: Η κινητή φάση πρέπει να είναι ένας καλός διαλύτης για το πολυμερές που χαρακτηρίζεται ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα που επηρεάζουν την τεχνική. Παράλληλα πρέπει το δείγμα να εισέρχεται στην κινητή φάση αρκετά πριν διέλθει από την κολώνα ώστε να προλάβει να διογκωθεί και να είναι σε κατάλληλη θερμοκρασία.

Αντλία: Η αντλία αποτελεί ένα πολύ σημαντικό μέρος της όλη τεχνικής, διότι η διατήρηση σταθερής ροής καθ'όλη την διάρκεια του πειράματος είναι απαραίτητη ώστε να μην υπάρχουν σφάλματα στον χαρακτηρισμό. Είναι χαρακτηριστικό ότι μικρές διαφορές στην ροή της τάξεως του 0,1% είναι δυνατό να προκαλέσουν μέχρι και 10% μεταβολή στο μετρούμενο μοριακό βάρος.



Εικόνα 11: Σχηματική αναπαράσταση χρωματογραφίας μοριακού αποκλεισμού.

Κολώνα: Στην συγκεκριμένη τεχνική η ικανότητα διαχωρισμού οφείλεται στην στατική φάση που αποτελείται από το πορώδες υλικό, η κινητή φάση που περιέχει το μείγμα δείγματος-διαλύτη δεν επηρεάζει την αναλυτική ικανότητα. Η όλη διαδικασία διαχωρισμού των πολυμερών με βάση την υδροδυναμική τους ακτίνα συμβαίνει μέσα στο δίκτυο των πόρων που συνήθως αποτελούν το 40% περίπου του όγκου της κολώνας. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι απαιτείται είτε η χρήση αρκετά μεγάλων κολώνων ή χρησιμοποιούνται κολώνες που είναι συνδεδεμένες εν σειρά ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος. Οι τυπικοί διάμετροι των κολώνων που χρησιμοποιούνται είναι μεταξύ 2 mm και 25 mm και το μήκος αυτών από 20 έως 60 cm.

Το υλικό με το οποίο δημιουργείται το δίκτυο των πόρων μέσα στην κολώνα είναι είτε SiO_2 ή ημι άκαμπτα οργανικά gels όπως διάφορα πολυμερή (στυρενίου και άλλα) ή και συμπολυμερή (στυρενίου - διβυνιλο-βενζόλιο).

Ανιχνευτής: Στην συγκεκριμένη τεχνική είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν μια πλειάδα ανιχνευτών, όπως (α) ανιχνευτές ιδιοτήτων, αυτού του τύπου οι ανιχνευτές είναι κατάλληλοι για κάθε πολυμερές(π.χ. δείκτη διάθλασης), (β) ανιχνευτές ιδιοτήτων σε διάλυμα (ανιχνευτές ορατού – υπεριώδους, υπερύθρου), (γ) ανιχνευτές μοριακού βάρους (LALS, MALS), (δ) ανιχνευτές σκέδασης φωτός, (ε) ανιχνευτές με βάση το ιζώδες. Επίσης είναι δυνατόν σε κάθε αναλυτικό όργανο να χρησιμοποιούνται δύο ανιχνευτές εν σειρά ώστε να παράγονται πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα της τεχνικής πρέπει να μετατραπούν ώστε να υπολογιστεί το μοριακό βάρος των πολυμερών. Πρέπει μέσω της τεχνικής ο χρόνος έκλουσης του δείγματος να μετατραπεί σε όγκο έκλουσης του δείγματος και εν συνεχεία ο όγκος έκλουσης του δείγματος να συσχετιστεί με το μοριακό βάρος. Το πρώτο είναι πολύ εύκολο μιας και γίνεται με κάποια παραμετροποίηση του αναλυτικού οργάνου. Το δεύτερο επιτυγχάνεται με βαθμονόμηση με κατάλληλα πολυμερή (γνωστού μοριακού βάρους). Με αυτόν τον τρόπο γίνεται μια αντιστοίχιση των όγκων έκλουσης με τα αντίστοιχα μοριακά βάρη και παράγεται μια συνάρτηση που τα συνδέει. Έτσι είναι δυνατός ο υπολογισμός των μοριακών βαρών των δειγμάτων. Είναι αναγκαίο η παραπάνω βαθμονόμηση να πραγματοποιείται σε τακτά χρονικά διαστήματα ή όταν αλλάζει μια παράμετρος, όπως όταν προστίθεται καινούριος διαλύτης στην κινητή φάση κάτι που ενδέχεται να επηρεάσει (έστω

και ελάχιστα) τον χρόνο έκλυσης των δειγμάτων. Παράλληλα είναι προφανές, ότι μέσω της βαθμονόμησης με συγκεκριμένα πολυμερή μόνο για αντίστοιχου τύπου πολυμερή είναι δυνατό να υπολογιστεί το μοριακό τους βάρος. Δηλαδή εάν η βαθμονόμηση έχει πραγματοποιηθεί με γραμμικά πολυμερή τότε μόνο για γραμμικά πολυμερή είναι δυνατόν να μετρηθεί με σχετική ακρίβεια το μοριακό τους βάρος, εάν για παράδειγμα το δείγμα αποτελείται από αστεροειδή πολυμερή τότε θα προκύψει σημαντικό σφάλμα στην μέτρηση.

[50, 51]

Σκέδαση φωτός

Όταν το φως προσπίπτει σε μικρά σωματίδια, τότε αυτό σκεδάζεται προς διάφορες κατευθύνσεις (Rayleigh Scattering) αρκεί τα σωματίδια αυτά να είναι μικρότερα από το μήκος κύματος του φωτός (<250nm). Αν η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική και σύμφωνη, τότε είναι δυνατό να παρατηρηθεί μια διακύμανση της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε σχέση με το χρόνο. Αυτές οι διακυμάνσεις οφείλονται στο γεγονός ότι τα σωματίδια στο διάλυμα υφίστανται κίνηση Brown και έτσι η απόσταση ανάμεσα στα σκεδαζόμενα σωματίδια αλλάζει συνεχώς σε σχέση με το χρόνο. Η σκεδαζόμενη ακτινοβολία, που προαναφέρθηκε, υφίσταται ενισχυτικές ή καταστρεπτικές αλληλεπιδράσεις με τα περιβάλλοντα σωματίδια. Η διακύμανση της ακτινοβολίας περιέχει πληροφορίες για τον χαρακτηριστικό χρόνο της κίνησης των σωματιδίων.

Οι μετρήσεις σκέδασης φωτός μετά από κατάλληλη επεξεργασία παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις στατικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των υλικών, όπως το μοριακό βάρος, τη γυροσκοπική ακτίνα, την υδροδυναμική ακτίνα, την κατανομή μεγέθους, το σχήμα και την εσωτερική δομή, όπως επίσης και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων. Η τεχνική της σκέδασης φωτός συνίσταται στην μέτρηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα σε διάφορες γωνίες σε σχέση με την προσπίπτουσα ακτινοβολία.

Σχέσεις Σκέδασης

Γενικότερα η σκέδαση στο επίπεδο σκέδασης, το οποίο επίπεδο περιλαμβάνει τις προσπίπτουσες και τις σκεδαζόμενες δέσμες φωτός, καθορίζεται ως συνάρτηση της γωνίας σκέδασης ϑ , ή του διανύσματος σκέδασης (scattering vector) $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$, όπου n ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος και λ το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, υπό κενό. Συχνά το προσπίπτον φως είναι επίπεδα πολωμένο κάθετα στο επίπεδο σκέδασης. Η κύρια συνάρτηση στη δυναμική σκέδαση φωτός είναι η μη κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης καταμέτρησης φωτονίων υπολογισμένη για δεδομένο q από την στατιστική καταμέτρησης φωτονίων:

$$G^{(2)}(\tau) = \left\langle \tilde{n}(t; q) \tilde{n}(\tau + t; q) \right\rangle_t \quad \text{Εξίσωση 9}$$

όπου $\tilde{n}(t)$ είναι ο αριθμός των φωτονίων που ανιχνεύονται για ένα χρονικό διάστημα από t έως $t + \Delta t$. Το τ είναι η χρονική μετατόπιση ή χρονική καθυστέρηση. Στο όριο που το τ είναι μεγαλύτερο από όλους αυτούς τους χρόνους συσχέτισης, η $G^{(2)}(\tau; q)$ τείνει σε ένα ασυμπτωτικό όριο $G^{(2)}(\infty; q)$, με $[G^{(2)}(\infty; q)]^{1/2}$ να είναι ανάλογη της χρονικής μέσης τιμής της έντασης $I(q)$ του σκεδαζόμενου φωτός. Ο λόγος του Rayleigh $R(q)$ δίνεται από τη σχέση $\frac{r^2 I(q)}{V I_{INC}}$, με r την απόσταση μεταξύ των κέντρων σκέδασης και του ανιχνευτή, V ο όγκος σκέδασης και I_{INC} την ένταση του προσπίπτοντος φωτός. Με αναλογικούς ανιχνευτές το μετρούμενο σήμα $A(q)$ είναι ανάλογο του $I(q)$. Όλα τα μεγέθη εξαρτώνται και από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας και σε όλες τις σχέσεις που παρουσιάζονται στη συνέχεια υποτίθεται ότι η προσπίπτουσα δέσμη είναι κάθετα πολωμένη και το κάθετα πολωμένο τμήμα της σκεδαζόμενης έντασης απομονώνεται⁸.

Στατική Σκέδαση φωτός (Static Light Scattering-SLS)

Το $R(\theta)$ είναι κεντρικής σημασίας για την ερμηνεία της στατικής (ή ελαστικής) σκέδασης, μεταφέροντας πληροφορίες για τις ενδομοριακές ιδιότητες όπως το μοριακό βάρος και τη μέση τετραγωνική ρίζα της γυροσκοπικής ακτίνας R_G , καθώς και για διαμοριακές ιδιότητες όπως το δεύτερο συντελεστή virial A_2 . Η στατική σκέδαση φωτός αφορά την γωνιακή

εξάρτηση της χρονικής μέσης τιμής της έντασης σκεδάσεως, με όρους του διανύσματος σκέδασης, q .

Για αραιά συστήματα τα μόρια κατανέμονται τυχαία στο χώρο και σε μεγάλες αποστάσεις, οπότε η συνεισφορά του καθενός μορίου στην ένταση σκεδάσεως του μέσου μπορεί να θεωρηθεί ανάλογη του αριθμού των μορίων N . Σε πυκνά συστήματα τα μόρια βρίσκονται σε κοντινές αποστάσεις (σε σχέση με τις μοριακές 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 μειώνει την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός. Η περιγραφή της κατάστασης μπορεί να γίνει από τη θεωρία των διακυμάνσεων Einstein-Smolukovski, που λαμβάνει υπόψη τις τοπικές διακυμάνσεις της διηλεκτρικής σταθεράς, σε κλίμακα της τάξης μεγέθους του μήκους κύματος, που προέρχονται από διακυμάνσεις πυκνότητας σε ένα καθαρό υγρό και/ή από διακυμάνσεις συγκέντρωσης σε ένα διάλυμα. Η συνεισφορά των διακυμάνσεων συγκέντρωσης στη σκέδαση δίνεται από την περίσσεια,

$$R_{XS}(q, c) = [R(q, c)]_{SOLN} - [R(q, c)]_{SOLVENT} \quad \text{Εξίσωση 10}$$

Όταν οι διαστάσεις των σκεδάζοντων σωματιδίων είναι μεγαλύτερες από το $1/20$ του μήκους κύματος, η διαφορά φάσης μεταξύ σκεδαζόμενων ακτινών από διαφορετικά σημεία του

μορίου γίνεται αρκετά μεγάλη ώστε να υπάρχει καταστροφική αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Εισάγεται συντελεστής διόρθωσης $P(q)$, ο παράγοντας μορφής ή παράγοντας σκέδασης σωματιδίων, που μπορεί να υπολογιστεί για τη γωνιακή εξάρτηση της έντασης σκεδάσεως, αν ληφθούν υπόψη όλες οι δυνατές σχετικές θέσεις των στοιχείων της πολυμερικής αλυσίδας. Η συνάρτηση $P(q)$ εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του σκεδάζοντος σωματιδίου και έχει υπολογιστεί για σφαίρες, τυχαίες γκαουσιανές αλυσίδες, κυλίνδρους. Η ένταση σκεδάσεως $I(q)$ εξαρτάται επίσης από τον παράγοντα διασωματιδιακής δομής $S(q)$ που είναι ο μετασχηματισμός Fourier της συνάρτησης ακτινικής πιθανότητας.

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi}{\rho} \cdot \int r[g(r) - 1] \cdot \sin(qr) dr \quad \text{Εξίσωση 11}$$

όπου ρ είναι η αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων στο διάλυμα^{9,10}.

Δυναμική Σκέδαση Φωτός (Dynamic Light Scattering-DLS)

Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της καταμέτρησης φωτονίων $G^{(2)}(\tau; q)$ που χρησιμοποιείται στη δυναμική σκέδαση φωτός κανονικοποιείται από $G^{(2)}(\infty; q)$ για να δώσει $g^{(2)}(\tau; q)$ για το οποίο για γκαουσιανή στατιστική της σκέδασης ισχύει η σχέση του Siegert:

$$g^{(2)}(\tau; q, c) = 1 + f_c \{g^{(1)}(\tau; q, c)\}^2 \quad \text{Εξίσωση 12}$$

όπου $f_c = g^{(2)}(0; q) - 1$ είναι ένας χωρικός παράγοντας συμφωνίας (coherence) που εξαρτάται από την πειραματική διάταξη και είναι ανεξάρτητος από τα q και c . Επίσης, για μια οπτικά ισότροπη διαλυμένη ουσία η $g^{(1)}(\tau; q, c)$ δίνεται από τη σχέση:

$$g^{(1)}(\tau; q, c) = \sum r_\mu(q, c) \exp[-\tau \gamma_\mu(q, c)] \quad \text{Εξίσωση 13}$$

όπου $r_\mu(q, c)$ είναι ο παράγοντας βάρους για το συστατικό με ρυθμό χαλάρωσης (σταθερά χαλάρωσης) $\gamma_\mu(q, c)$. Ο παράγοντας $r_\mu(q, c)$ ανάγεται σε $\frac{w_\mu M_\mu}{M_w}$ στο όριο της άπειρης αραιώσης και της μηδενικής γωνίας σκέδασης. Πολύ πιο σύνθετες εκφράσεις απαιτούνται για πολύ υψηλού μοριακού βάρους πολυμερικές αλυσίδες, ασύμμετρα σωματίδια, οπτικά ανισότροπες διαλυμένες ουσίες ή κάποια άλλα συστήματα.

Για ένα αραιό διάλυμα σχετικά μικρών μονομοριακών σωματιδίων, η πρώτη τάξης συνάρτηση συσχέτισης σχετίζεται με τη μεταφορική διάχυση

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-q^2 D_t \tau) \quad \text{Εξίσωση 14}$$

όπου ο ρυθμός καθυστέρηση $\Gamma (= q^2 D_t)$ περιέχει το συντελεστή διάχυσης μεταφορικής κίνησης των σωματιδίων D_t και το τετράγωνο του μέτρου του διανύσματος σκέδασης q . Αφού το Γ μπορεί να προσδιοριστεί με κατάλληλη ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και εφόσον είναι γνωστές οι παράμετροι που υπεισέρχονται στην τιμή του q , μπορεί να υπολογιστεί ο D_t , ο οποίος γενικότερα δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein

$$D_t = \frac{kT}{f} \quad \text{Εξίσωση 14}$$

όπου k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, f ο μοριακός συντελεστής τριβής του πολυμερούς, που η εξάρτηση του από τη συγκέντρωση στο συγκεκριμένο διαλύτη δίνεται από τη σχέση $f = f_0(1 + k_f c)$, με k_f συντελεστή αναλογίας.. Για σφαιρικά, μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια

$$f = 3\pi\eta d \quad \text{Εξίσωση 15}$$

όπου η το ιξώδες του ρευστού σε θερμοκρασία T και d η διάμετρος του σωματιδίου. Για μη σφαιρικά σωματίδια

$$f = 6\pi\eta F(r^2)^{1/2} \quad \text{Εξίσωση 16}$$

όπου $F(r^2)^{1/2}$ αποτελεί έναν παράγοντα δομής και $(r^2)^{1/2}$ είναι η τετραγωνική ρίζα του τετραγώνου της μέσης από άκρο σε άκρο απόστασης για το μόριο που εξετάζεται. Για τις περισσότερες εφαρμογές είναι αρκετό να υπολογιστεί η ακτίνα μιας υδροδυναμικά ισοδύναμης με το σωματίδιο σφαίρας από την εξίσωση:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_{t,0}} \quad \text{Εξίσωση 17}$$

Η R_h αποτελεί μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς στο διάλυμα, όπως αυτός καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη και τη θερμοκρασία.

Λόγω της απουσίας ανιχνεύσιμων εσωτερικών ή περιστροφικών κινήσεων, η πρώτης τάξης συνάρτηση συσχέτισης για ένα αραιό διάλυμα πολυμοριακών σωματιδίων περιέχει ένα άθροισμα πάνω σε όλα τα πιθανά υδροδυναμικά μεγέθη

$$g^{(1)} = \int_0^{\infty} F(R_h) \exp \left\{ - \left[\frac{q^2 kT}{6\pi\eta} \right] R_h^{-1} \tau \right\} dR_h \quad \text{Εξίσωση 18}$$

με $F(R_h)dR_h$ να αποτελεί το τμήμα της ολικής ολοκληρωμένης έντασης που σκεδάζεται από σωματίδια με ενεργές υδροδυναμικές ακτίνες μεταξύ των R_h και $R_h + dR_h$. Η κατανομή της έντασης $F(R_h)$, μπορεί να μετασχηματιστεί σε αριθμητική κατανομή, $\rho(R_h)$ μέσω της σχέσης:

$$F(R_h) = Ba(R_h)^2 S(R_h) \rho(R_h) \quad \text{Εξίσωση 19}$$

όπου B ένας κανονικοποιημένος παράγοντας, $a(R_h)$ η πολωσιμότητα ενός σωματιδίου με υδροδυναμική ακτίνα R_h και $S(R_h)$ είναι ο παράγοντας μορφής του σωματιδίου, ο οποίος εξαρτάται επίσης και από το μήκος του διανύσματος σκέδασης, q .

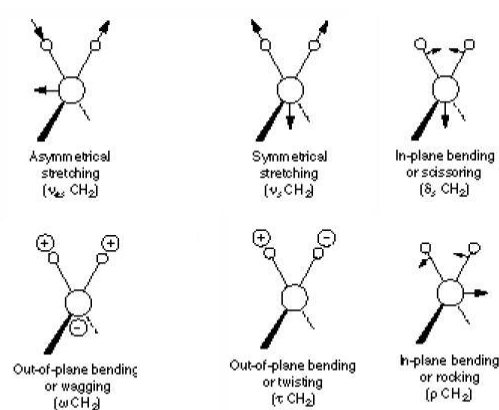
Ανάλυση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης

Στις μετρούμενες συναρτήσεις συσχέτισης χρόνου είναι δυνατό να εφαρμοστούν δύο αλγόριθμοι για να εξαχθούν αποτελέσματα για την κατανομή μεγέθους.

Η μέθοδος των αθροισμάτων (**Cumulants Method**), που αποτελεί την προσαρμογή μιας απλής εκθετικής συνάρτησης στη συνάρτηση συσχέτισης. Με τη προηγούμενη μέθοδο λαμβάνεται υπόψιν το μέσο μέγεθος (z-μέση τιμή της διαμέτρου) των σωματιδίων και μια εκτίμηση του πλάτους της κατανομής (δείκτης πολυδιασποράς). Παράλληλα χρησιμοποιείται και η μέθοδος **CONTIN** που αποτελεί την προσαρμογή μιας πολλαπλής εκθετικής συνάρτησης στη συνάρτηση συσχέτισης, για τη λήψη της κατανομή μεγέθους των σωματιδίων αλλά και περαιτέρω πληροφορίες που αφορούν το μέγεθος των σωματιδίων, υπολογίζοντας την υδροδυναμική τους ακτίνα R_h . Οι καμπύλες κατανομής μεγέθους κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας τη φαινόμενη υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων σε σχέση με την σκεδαζόμενη ένταση των σωματιδίων αυτών. Δηλαδή επιλέγονται κατανομές ως προς την ένταση χωρίς να λαμβάνεται υπόψιν το σχήμα των σωματιδίων. Μια ένδειξη της πολυδιασποράς του συστήματος αποτελεί η λήψη μετρήσεων σε πολλές γωνίες οπότε σε περίπτωση που η R_h εμφανίζεται μεταβολή σε σχέση με τις μετρούμενες γωνίες, είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το σύστημα είναι πολυμοριακό.[52]

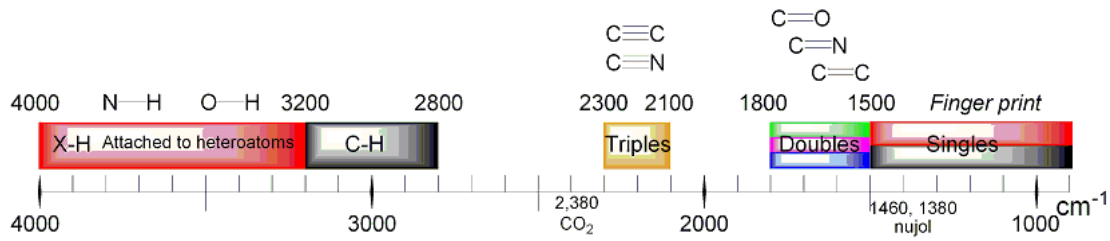
Φασματοσκοπία υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί την περιοχή του υπερύθρου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ($500 - 5500 \text{ cm}^{-1}$) που αποτελείται από τρεις μικρότερες διακριτές περιοχές, το near-IR, το mid-IR και το far-IR. Τα φωτόνια του συγκεκριμένου κομματιού της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να προκαλέσουν διέγερση ηλεκτρονίων, όμως έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να προκαλέσουν μοριακές δονήσεις, οι οποίες συνδέονται με τους βαθμούς ελευθερίας του μορίου, σε άτομα ή μόρια που έχουν ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί δεν είναι άκαμπτοι, είναι σαν δύσκαμπτα ελατήρια τα οποία με κατάλληλη διέγερση είναι δυνατό να διασταλούν (stretch) και να υποστούν κάμψη (bend). Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται πιθανές δονητικές διεργασίες για την ομάδα $-\text{CH}_2$



Εικόνα 12: Δονήσεις ομάδας $-\text{CH}_2$.

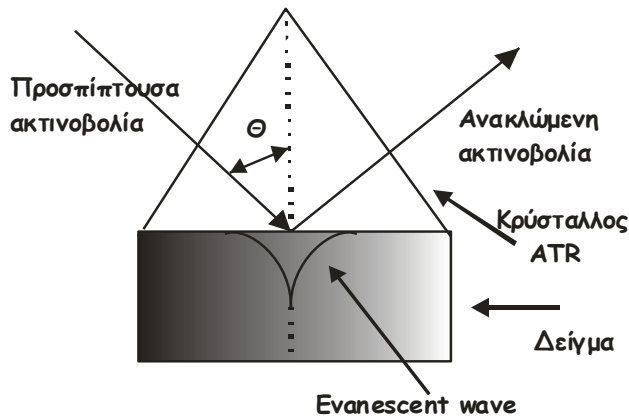
Κάθε ομάδα απορροφά σε συγκεκριμένο κυματάριθμο του φάσματος υπέρυθρου και έτσι είναι δυνατό οι απορροφήσεις αυτές να χρησιμοποιούνται στο αποτύπωμα των ομάδων.[51, 53]



Εικόνα 13: Περιοχές που απορροφούν συγκεκριμένοι δεσμοί στο φάσμα υπέρυθρου.

Υπάρχουν πολλές εκδοχές πειραματικών διατάξεων για μετρήσεις φασματοσκοπίας υπέρυθρου, στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance-ATR). Στην τεχνική αυτή το δείγμα με δείκτη διάθλασης n_2 βρίσκεται σε επαφή με κρύσταλλο υψηλού δείκτη διάθλασης n_1 με $n_1 > n_2$, ο οποίος είναι περατός στο υπέρυθρο.

Η προσπίπτουσα δέσμη κινείται εντός του κρυστάλλου και έρχεται σε επαφή με το δείγμα στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος, όπως παρατηρείται και στην εικόνα 6.



Εικόνα 14: Τεχνική αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης (ATR).

Η εφαρμογή της τεχνικής *ATR* απαιτεί καλή επαφή κρυστάλλου-δείγματος, η οποία εξασφαλίζεται συνήθως με εφαρμογή πίεσης. Η προσπίπτουσα δέσμη ανακλάται ολικά στη μεσεπιφάνεια, δηλαδή η γωνία πρόσπτωσης είναι μεγαλύτερη από τη χαρακτηριστική γωνία θ_c (κρίσιμη γωνία) για την οποία ισχύει

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Εξίσωση 20}$$

Το βάθος διείσδυσης (penetration depth), d_p , ορίζεται εκείνο στο οποίο η ένταση της ακτινοβολίας υπερύθρου πέφτει με $\frac{I_0}{e}$, όπου I_0 η ένταση της ακτινοβολίας στη μεσεπιφάνεια κρυστάλλου-δείγματος και e η βάση των νεπέρειων λογαρίθμων. Το βάθος

διδείδουσης συναρτήσεως των δεικτών διάθλασης n_1 , n_2 , της γωνίας πρόσπτωσης θ και του μήκους κύματος της ακτινοβολίας στον αέρα λ_0 δίνεται από τη σχέση ¹²

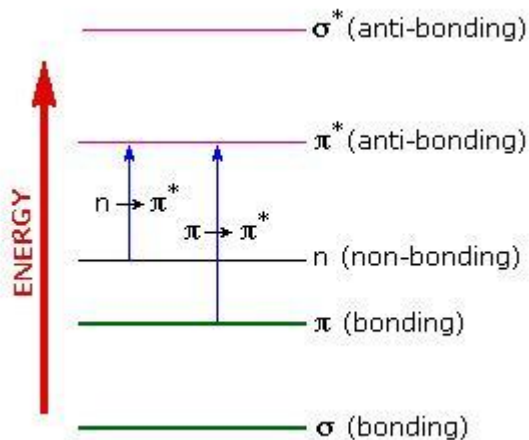
$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{Εξίσωση 21}$$

Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού είναι μια από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές χαρακτηρισμού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί την περιοχή του υπεριώδους που εκτείνεται στα μήκη κύματος μεταξύ 100 και 400 nm και την περιοχή ορατού μεταξύ 400 και 800 nm. Ουσιαστικά, οι μετρήσεις πραγματοποιούνται στην περιοχή του ορατού φάσματος (400-800 nm περίπου) και στο εγγύς υπεριώδες (200-400 nm), διότι στο άπω υπεριώδες (100-200 nm) απορροφά τόσο το ατμοσφαιρικό οξυγόνο όσο και ο χαλαζίας ή το SiO₂ της κυψελίδας.

Τα φωτόνια του συγκεκριμένου κομματιού της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας έχουν αρκετή ενέργεια (36-143 kcal/mole) ώστε να είναι δυνατό να προκαλέσουν διέγερση ηλεκτρονίων και μεταπήδηση τους από τα HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) στα LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) μοριακά τροχιακά. Ειδικότερα, ηλεκτρόνια σε μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας (n, σ και π τροχιακά) μεταπηδούν στα αντίστοιχα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

Οι αλλαγές της ηλεκτρονικής ενέργειας του μορίου μιας χημικής ένωσης προκαλούν μεταβολές της διπολικής ροπής του και ακριβώς αυτή η μεταβολή είναι υπεύθυνη για την αλληλεπίδραση του χημικού μορίου και της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας(εικόνα 15)



Εικόνα 15: Μεταπτώσεις ηλεκτρονίων που προκαλούνται από απορρόφηση ακτινοβολίας ορατού-υπεριώδους.

Όταν το δείγμα προς μέτρηση εκτεθεί στο συγκεκριμένο κομμάτι της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και η ακτινοβολία έχει ενέργεια ίση με την ενέργεια που απαιτείται για την διέγερση ενός ηλεκτρονίου μέσα στο δείγμα, τότε ένα κομμάτι της ενέργειας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας απορροφάται καθώς το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και μεταπηδά σε ένα μοριακό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας.

Ένα όργανο φασματοσκοπίας υπεριώδους-ορατού καταγράφει τα μήκη κύματος όπου υπήρχαν απορροφήσεις καθώς και το μέγεθος της απορρόφησης που συνέβη σε διαφορετικά μήκη κύματος. Ουσιαστικά καταγράφει την απορρόφηση σε σχέση με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Για την απορρόφηση ισχύει ο νόμος του Beer-Lambert

A=εCl Εξίσωση 22

Όπου A η απορρόφηση, C συγκέντρωση του δείγματος, l το πλάτος της κυψελίδας και ε μοριακή απορροφητικότητα. Με βάση τον παραπάνω νόμο η τεχνική είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για ποσοτικό προσδιορισμό ουσιών αφού τα αντίστοιχα φάσματα παρέχουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων, μετρώντας την ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφάται. Ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis αποτελείται από μια φωτεινή πηγή, ένα ρυθμιστή έντασης της ακτινοβολίας, ένα επιλογέα μήκους κύματος (μονοχρωμάτορας ή φίλτρο), έναν ανιχνευτή της ακτινοβολίας και τέλος ένα σύστημα καταγραφής.[51]

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για να μεγεθύνει την εικόνα ενός δείγματος. Το προηγούμενο επιτυγχάνεται με μία δέσμη ηλεκτρονίων που προσπίπτει στο δείγμα. Αποτελεί μια ισχυρή τεχνική μεγέθυνσης εν συγκρίσει με τα οπτικά μικροσκόπια και είναι δυνατό να μεγεθύνει μια εικόνα από ένα δείγμα αρκετές φορές περισσότερο από ότι ένα κοινό οπτικό μικροσκόπιο. Αυτό οφείλεται στο διαφορετικό μήκος κύματος (de Broglie wavelength) που έχει ένα ηλεκτρόνιο από ένα φωτόνιο. Για το λόγο αυτό η ηλεκτρονική μικροσκοπία αποτελεί μια τεχνική που χρησιμοποιείται κατά κόρον στη μελέτη της δομής που εμφανίζουν διάφορα δείγματα σε κλίμακες μικρότερες του μm. Υπάρχουν διάφορες εκδοχές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας όπως είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM), το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανάκλασης (Reflection Electron Microscopy, REM). Ποιο συγκεκριμένα για την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας μια δέσμη ηλεκτρονίων διαπερνά ένα λεπτό δείγμα του υλικού προς μελέτη. Κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το δείγμα είναι δυνατό να αλληλεπιδράσει με διάφορους τρόπους με το δείγμα όπως, (α) είναι δυνατό το ηλεκτρόνιο να μην εκτραπεί (δηλαδή να διαπεράσει το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό), (β) είναι δυνατό να εκτραπεί χωρίς να απωλέσει ενέργεια (ελαστική σκέδαση) και τέλος (γ) να εκτραπεί και παράλληλα να χάσει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας (ανελαστική σκέδαση).

Για να δημιουργηθεί η επιθυμητή αντίθεση (contrast) στη σχηματιζόμενη εικόνα θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που εκτρέπονται από αυτά που δεν εκτρέπονται με τη βοήθεια ενός αντικειμενικού φακού. Η φωτεινότητα κάθε περιοχής της εικόνας είναι ανάλογη του αριθμού των μη εκτρεπόμενων ηλεκτρονίων που διέρχονται από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αφού αλληλεπιδράσει με το δείγμα μεταφέρει δομικές πληροφορίες, οι οποίες εξάγονται μέσω του τετραγώνου του πλάτους της κυματοσυνάρτησης των ηλεκτρονίων. Η μέθοδος αυτή ονομάζεται αντίθεση (contrast) πλάτους. Η αντίθεση πλάτους (αντίθεση πάχους μάζας και αντίθεση σκέδασης) προέρχεται από την απώλεια μερικών από τα ηλεκτρόνια που εκτρέπονται όταν διέρχονται μέσα από το δείγμα, όταν αυτά πέφτουν έξω από το διάφραγμα. Η γενική δομή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας αποτελείται από το σύστημα φωτισμού και το σύστημα παραγωγής της εικόνας. Το σύστημα φωτισμού παρέχει μια ισχυρή παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων και ένα μέσο που επιτυγχάνει την επιτάχυνση τους. Τέλος υπάρχουν οι συγκεντρωτικοί φακοί για την κατεύθυνση της δέσμης πάνω στο δείγμα και τα διαφράγματα για την ρύθμιση της έντασης της δέσμης. Το σύστημα παραγωγής της εικόνας αποτελείται από τον αντικειμενικό φακό, τον ενδιάμεσο φακό, το φακό προβολής, μια οθόνη για την παρατήρηση του δείγματος και ένα μέσο αποτύπωσης της φωτογραφίας (φίλμ, CCD κάμερα). Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας χρησιμοποιείται αρκετά στην επιστήμη των πολυμερών, καθώς είναι δυνατό να δώσει εικόνες υψηλής ανάλυσης που περιέχουν πληροφορίες για την δομή, την διαμόρφωση των πολυμερών, να φανούν οι δομές που έχουν

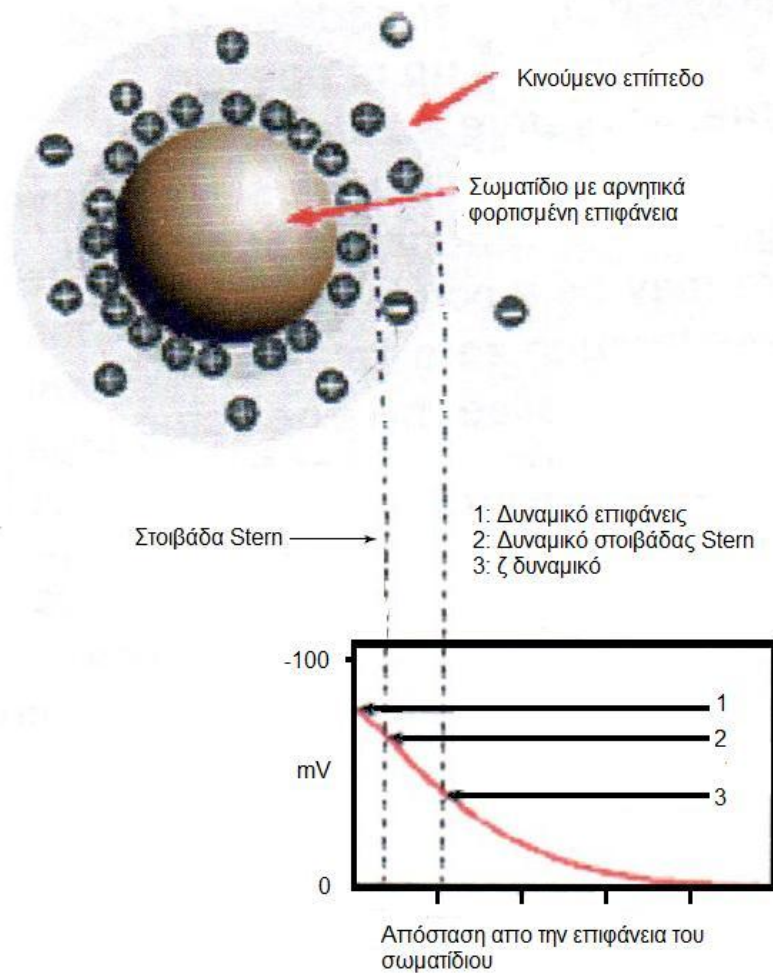
υιοθετήσει πολυμερή που έχουν υποστεί μικροφασικό διαχωρισμό, στην μελέτη νανοσωματιδίων σε πολυμερικές μήτρες και σε αρκετές ακόμα περιπτώσεις. Παρόλα αυτά η χρήση της τεχνικής έχει κάποιους περιορισμούς όσον αφορά τα πολυμερή. Τα πολυμερή είναι πολύ ευαίσθητα στη δέσμη των ηλεκτρονίων, καθώς αυτή είναι δυνατό να προκαλέσει χημικές μετατροπές, καταστροφή της κρυσταλλικότητας και απώλεια της μάζας του πολυμερούς. Επίσης λόγω της χαμηλής αντίθεσης (contrast) που παρουσιάζουν τα πολυμερή (επειδή έχουν παρόμοια ηλεκτρονική πυκνότητα και άρα μειωμένο contrast) που μελετώνται με ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας, είναι αναγκαίο μερικές φορές να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό (staining agent) για να ενισχύσει την αντίθεση (contrast) με αποτέλεσμα ως επι τω πλείστον να καταστρέφεται το δείγμα.

Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό)

Η ύλη υφίσταται σε τρεις καταστάσεις στερεή, υγρή και αέρα. Εάν μια από τις τρεις καταστάσεις είναι καλώς διεσπαρμένη σε μια άλλη τότε υπάρχει μια κολλοειδή διασπορά. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες τα σωματίδια που αποτελούν μια κολλοειδή διασπορά είναι δυνατό να εμφανίσουν τάση προς συσσωμάτωση προς σχηματισμό σωματιδίων μεγαλύτερων διαστάσεων και να προκληθεί διαχωρισμός φάσεων και συνεπακόλουθη καταβύθιση των δημιουργουμένων συσσωματωμάτων. Μια αρχική μορφή συσσωμάτωσης είναι η κροκίδωση (flocculation), τα συσσωματώματα που προκαλούνται (floc) είναι δυνατό

να καθιζάνουν ή να υποστούν διαχωρισμό φάσης. Αν τα συσσωματώματα αποκτήσουν μια πιο πυκνή δομή, λέγεται ότι έχουν υποστεί πήξη (coagulation). Συνήθως η πήξη είναι μη αντιστρεπτή ενώ η κροκκίδωσή είναι αντιστρεπτή διαδικασία. Η σταθερότητα μια κολλοειδούς διασποράς καθορίζεται από το άθροισμα των ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ μη πολικών σωματιδίων (Van der Waals κτλ), και λόγω πιθανών ηλεκτροαπωστικών αλληλεπιδράσεων σε πολικούς διαλύτες (θεωρία DLVO). Οι παραπάνω δυνάμεις δρουν καθώς σωματίδια πλησιάζουν το ένα το άλλο λόγω της κίνησης Brown. Αν οι ηλεκτροαπωστικές αλληλεπιδράσεις είναι αρκετά μεγάλες τότε τα σωματίδια δεν θα έρθουν σε επαφή και δεν θα δημιουργήσουν συσσωματώματα. Οι ηλεκτοαπωστικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται και από το ζ-δυναμικό των σωματιδίων, το οποίο θεωρείται ένα αντικειμενικό μέτρο της σταθερότητας των κολλοειδών διασπορών. Όταν ένα φορτισμένο κολλοειδές σωματίδιο βρεθεί σε ένα πολικό διαλύτη, γύρω από αυτό συγκεντρώνονται ιόντα ίδιου και αντίθετου φορτίου, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Τα ιόντα που περικλείουν το κολλοειδές σωματίδιο δημιουργούν δυο καλά καθορισμένες στοιβάδες. Η πρώτη στοιβάδα, αποκαλούμενη και στοιβάδα Stern, αποτελείται από ιόντα αντιθέτου φορτίου από το φορτίο του σωματιδίου. Αυτή η στοιβάδα είναι "συνδεδεμένη" στο σωματίδιο μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η δεύτερη στοιβάδα, που ονομάζεται ιοντική διπλοστοιβάδα, υπάρχει περιμετρικά της στοιβάδας Stern και περιέχει ιόντα ίδιου αλλά και αντιθέτου φορτίου με τα ιόντα του κολλοειδούς σωματιδίου. Στην δεύτερη στοιβάδα υπάρχει ένα νοητό όριο, ιόντα που είναι μέσα από αυτό το νοητό όριο είναι ισχυρά συνδεδεμένα με το σωματίδιο λόγω

ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ενώ τα ιόντα που είναι έξω από αυτό το νοητό όριο δεν είναι ισχυρά συνδεδεμένα στο κολλοειδές σωματίδιο. Σε περίπτωση που επιδράσει μια δύναμη στο κολλοειδές (π.χ. βαρύτητα) τα ιόντα που βρίσκονται στην στοιβάδα Stern αλλά και αυτά που υπάρχουν μέχρι και το νοητό όριο της ιοντικής διπλοστοιβάδας θα κινηθούν μαζί με το κολλοειδές, ενώ όσα ιόντα είναι μετά το νοητό όριο της ιοντικής διπλοστοιβάδας δεν θα ακολουθήσουν το κολλοειδές. Το δυναμικό που αναπτύσσεται στο νοητό όριο της ιοντικής διπλοστοιβάδας είναι το ζ-δυναμικό (εικόνα 8).



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση.

Το ζ-δυναμικό αποτελεί μέτρο της σταθερότητας μιας κolloειδούς διασποράς. Όταν εφαρμοστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο σε μια κolloειδή διασπορά φορτισμένων σωματιδίων, τα σωματίδια θα κινηθούν προς το αντίθετα φορτισμένο ηλεκτρόδιο (ηλεκτροφόρηση). Παράλληλα θα υπάρχει μια αντίθετη δύναμη (δύναμη ιξώδους) που θα αντιστέκεται στην

κίνηση των σωματιδίων. Όταν επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ των παραπάνω δυνάμεων το σωματίδιο θα κινηθεί με σταθερή ταχύτητα. Η ταχύτητα ενός σωματιδίου ονομάζεται ηλεκτροφορητική κινητικότητα και το ζ-δυναμικό συνδέεται με αυτή με την εξίσωση του Henry (εξίσωση 9).

$$U_E = \frac{2\varepsilon z F(ka)}{3h} \text{ Εξίσωση 23}$$

Όπου U_E η ηλεκτροφορητική κινητικότητα του κολλοειδούς σωματιδίου, z είναι το ζ-δυναμικό, ε η διηλεκτρική σταθερά, h το ιζώδες και $f(ka)$ η μεταβλητή Henry. [54]

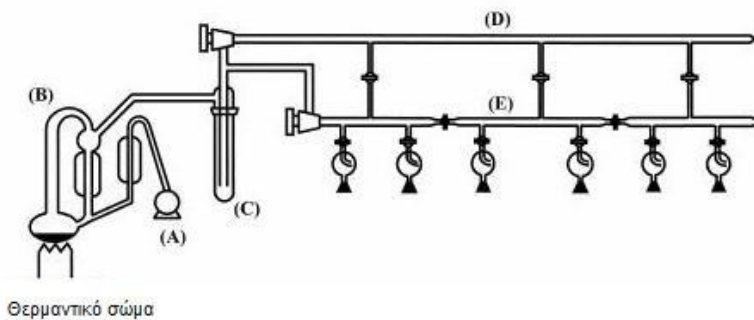
Υλικά και μέθοδοι

Στο παρόν κεφάλαιο θα περιγραφούν οι κύριες τεχνικές και πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν, καθώς επίσης θα περιγραφεί ο τρόπος παρασκευής και προετοιμασίας δειγμάτων, αλλά και η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής.

Ανιοντικός πολυμερισμός υπό υψηλό κενό

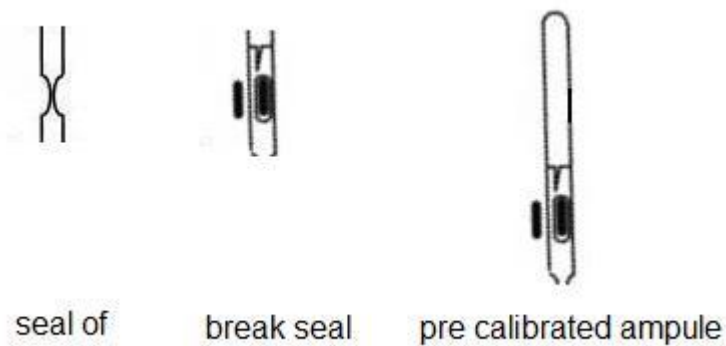
Στο ακόλουθο υποκεφάλαιο περιγράφονται βασικές πειραματικές διαδικασίες και τεχνικές του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό.[14, 24]

Γραμμή υψηλού κενού: Όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό κομμάτι της παρούσας εργασίας μια γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από δυο αντλίες κενού τοποθετημένες σε σειρά: μια μηχανική αντλία (A) και μια δεύτερη, που είναι συνήθως αντλία διάχυσης υδραργύρου (B), μια παγίδα υγρού αζώτου (C) καθώς και το υπόλοιπο τμήμα(D, E) όπου συνδέονται οι απαραίτητες συσκευές που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία του πολυμερισμού και για τα σκεύη πολυμερισμού (εικόνα 17).



Εικόνα 17: Τυπική διάταξη μιας γραμμής κενού.

Ειδικές διατάξεις γυάλινων συσκευών: Σε κάθε γυάλινη συσκευή που χρησιμοποιείται στην τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό, υπάρχουν κάποιες συγκεκριμένες διατάξεις που κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να βοηθούν στην χρήση της συσκευής και στην επιτυχία της αντίδρασης πολυμερισμού. Κάποιες ενδεικτικές διατάξεις φαίνονται στην ακόλουθη εικόνα. Τα seal of κατασκευάζονται ειδικά ώστε να είναι δυνατή η αποκόλληση των δύο μερών που διαχωρίζουν, με χρήση φλόγας υπό κενό. Τα break seals χρησιμοποιούνται για να είναι δυνατή η εισαγωγή μιας ουσίας χωρίς να συμβεί η διακοπή του περιβάλλοντος κενού.



Εικόνα 18: Συχνά χρησιμοποιούμενες διατάξεις σε συσκευές ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό.

Οι αμπούλες προκαθορισμένης ποσότητας μονομερών και απαρχητή όπως φαίνεται στην εικόνα 18 περιέχουν και break seals. Τα παραπάνω φαίνονται στην επόμενη εικόνα. Αρχικά υπολογίζεται η ποσότητα που πρέπει να εισαχθεί στις αμπούλες και εν συνεχεία τα υλικά εγκλωβίζονται σε αυτές με την χρήση συσκευών απόσταξης και διαχωρισμού που περιγράφονται παρακάτω. Όταν πρέπει το υλικό που είναι εγκλωβισμένο στην αμπούλα να απελευθερωθεί στο διάλυμα της αντίδρασης, απεγκλωβίζεται με την χρήση του break seal και με εξωτερική μηχανική κίνηση του επικαλυμμένου με γυαλί μαγνήτη.

Flame drying: Σε κάθε γυάλινη συσκευή που τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού πραγματοποιείται η διαδικασία flame drying, η οποία αποσκοπεί στην εξάλειψη κάθε ίχνους υγρασίας.

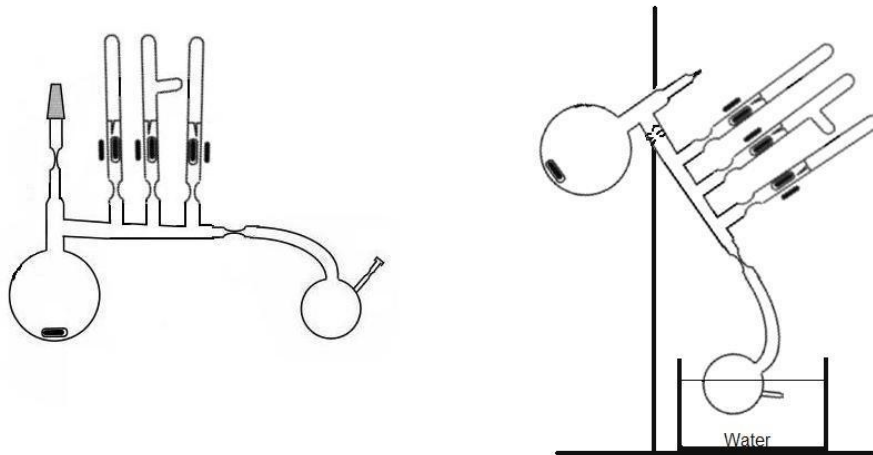
Τυπικά γίνεται με την χρήση ελαφριάς φλόγας (χαμηλής θερμοκρασίας ώστε να μην γίνει τήξη του γυαλιού) σε όλη την συσκευή σε περιβάλλον κενού, ώστε η υγρασία να εξατμιστεί και να μεταφερθεί στην παγίδα της γραμμής, ως αποτέλεσμα υπάρχει μια συσκευή χωρίς υγρασία για τα επόμενα στάδια της προετοιμασίας των μονομερών ή του πολυμερισμού.

Απαέρωση: Απαέρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία απομακρύνεται ο αέρας που υπάρχει στην συσκευή. Το υγρό που περιέχεται σε μια φιάλη ή οποιαδήποτε άλλη συσκευή, αρχικά ψύχεται με την χρήση υγρού αζώτου μέχρι να γίνει στερεό. Η συσκευή είναι τοποθετημένη στην γραμμή υψηλού κενού και εν συνεχεία η βαλβίδα που απομονώνει την συσκευή από την γραμμή ανοίγει. Ο ατμοσφαιρικός αέρας που υπάρχει μέσα στην συσκευή μεταφέρεται εκτός αυτής. Στην συνέχεια το μείγμα υγροποιείται πάλι με ελεγχόμενη θέρμανσή του με υδατόλουτρο και η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται εκ νέου. Τρεις κύκλοι απαέρωσης είναι αρκετοί ώστε ο ατμοσφαιρικός αέρας, που υπήρχε στο υγρό και στην φιάλη, να απομακρυνθεί.

Απόσταξη υπό κενό: Με την βοήθεια του κενού είναι δυνατή η απόσταξη υγρών ενώσεων (διαλύτες, μονομερή) μεταξύ δυο συσκευών που είναι συνδεδεμένες στην γραμμή υψηλού κενού με την χρήση μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας. Η συσκευή που υποδέχεται την επιθυμητή ουσία ψύχεται με την βοήθεια υγρού αζώτου, ενώ η συσκευή από την οποία προέρχεται η ουσία διατηρείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή θερμαίνεται ελαφρά με χρήση υδατόλουτρου.

Λόγω της ύπαρξης κενού στο σύστημα είναι δυνατόν να αποσταχθούν σε χαμηλή σχετικά θερμοκρασία και ουσίες με υψηλό σημείο ζέσεως, οπότε αποφεύγεται η θερμική διάσπασή τους.

Καθαρισμός συσκευής πολυμερισμού: Ο καθαρισμός της συσκευής πολυμερισμού είναι μια απαραίτητη τεχνική η οποία χρησιμοποιείται όταν πρέπει να επιτευχθούν μοριακά βάρη με μεγάλη ακρίβεια ή υψηλά μοριακά βάρη. Ο καθαρισμός είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε οποιαδήποτε συσκευή με την χρήση μια πλάγιας φιάλης. Ένα παράδειγμα είναι η συσκευή πολυμερισμού με πλάγια φιάλη καθαρισμού που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Στην πλάγια φιάλη προστίθεται απαρχητής ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί αποκλειστικά για το καθαρισμό. Εν συνεχεία αποστάζετε διαλύτης από τη φιάλη που βρίσκεται υποθηκευμένος στη γραμμή κενού (που θα χρησιμοποιηθεί και για τον καθαρισμό και τον πολυμερισμό) στην πλάγια φιάλη και μετά από απαέρωση η συσκευή αποκολλάται από την γραμμή κενού με χρήση φλόγας (σύντηξη του seal of εισαγωγής, Εικόνα 3).



Εικόνα 19: Καθαρισμός συσκευής πολυμερισμού με πλάγια φιάλη.

Το μείγμα διαλύτη-απαρχητή μεταφέρεται σε όλη την εσωτερική επιφάνεια της συσκευής με ανακίνηση, με αποτέλεσμα κάθε πρόσμιξη που θα αντιδρούσε με τον κανονικό απαρχητή του πολυμερισμού να αντιδρά με τον απαρχητή καθαρισμού και να απενεργοποιείται. Αφού έχει πραγματοποιηθεί η παραπάνω διαδικασία όλο το μείγμα μεταφέρεται πίσω στην πλάγια φιάλη καθαρισμού. Η συσκευή τοποθετείται σε όρθια υπό γωνία θέση (όπως φαίνεται στην εικόνα 3) και με την χρήση απόσταξης υπό κενό, ο διαλύτης αποστάζεται από την πλάγια φιάλη καθαρισμού σε όλη την συσκευή για να γίνουν εκπλύσεις του απαρχητή και των προϊόντων αντίδρασης με τις προσμίξεις που τυχόν έχουν παραμείνει στο κύριο σώμα της συσκευής. Εν συνεχεία το διάλυμα μεταφέρεται εκ νέου στην πλάγια φιάλη καθαρισμού.

Αφού πραγματοποιηθούν έξι τουλάχιστον κύκλοι εκπλύσεων, ο διαλύτης αποστάζεται εκ νέου στο κύριο σώμα της συσκευής (με την βοήθεια παγόλουτρου) και η πλάγια φιάλη που περιέχει τον απαρχητή καθαρισμού και τις ακαθαρσίες αποκολλάται με χρήση φλόγας στο αντίστοιχο seal of. Το κύριο σώμα της συσκευής είναι πλέον καθαρό, χωρίς ανεπιθύμητες προσμίξεις, και έτοιμο για την πραγματοποίηση του πολυμερισμού.

Καθαρισμοί διαλυτών

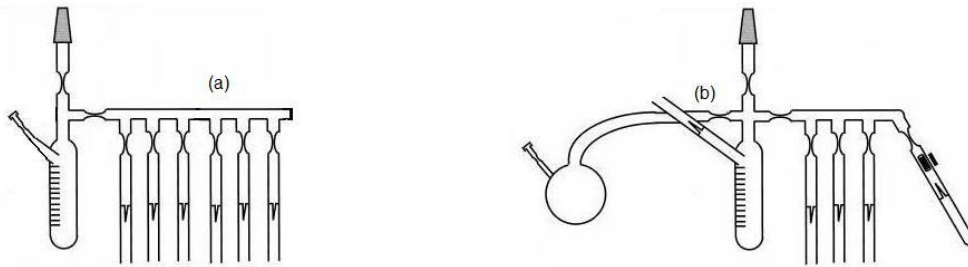
Καθαρισμός βενζολίου: Σε σφαιρική φιάλη τοποθετείται η απαιτούμενη ποσότητα βενζολίου μαζί με ποσότητα καλώς λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) μαζί με ένα μαγνητικό αναδευτήρα και το μείγμα αφήνεται σε ανάδευση για περίπου μια μέρα στον απαγωγό. Εν συνεχεία η σφαιρική φιάλη τοποθετείται στην γραμμή κενού με την γνωστή διαδικασία απαέρωσης. Σε διπλανή θέση της γραμμής έχει τοποθετηθεί μια άλλη σφαιρική φιάλη στην οποία έχει προστεθεί n-BuLi, στυρένιο και ένας αναδευτήρας. Με την διαδικασία της απόσταξης υπό κενό το βενζόλιο μεταφέρεται από την πρώτη φιάλη στην δεύτερη όπου και απαερώνεται για μερικά λεπτά αφού έχει ψυχθεί. Στην συνέχεια το όλο μείγμα υγροποιείται. Αν το βενζόλιο είναι καθαρό, το n-BuLi θα εκκινήσει πολυμερισμό του στυρενίου που υπάρχει στο διάλυμα (αφού κάποια ποσότητά του αντιδράσει με τις υπάρχουσες προσμίξεις στο διαλύτη). Όταν καταναλωθεί όλο το μονομερές στο διάλυμα θα υπάρχουν ζωντανά καρβανιόντα πολυστυρολιθίου τα οποία σε διαλύτη βενζόλιο έχουν ένα πολύ χαρακτηριστικό πορτοκαλο-κόκκινο χρώμα.

Η ποιότητα του χρώματος αποτελεί ουσιαστικά απόδειξη ότι το βενζόλιο είναι καθαρό και είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί σαν διαλύτης. Σε περίπτωση που το υπάρχει μερικός ή πλήρης αποχρωματισμός του διαλύματος, τότε η καθαρότητα του βενζολίου δεν είναι η επιθυμητή και θα πρέπει να επαναληφθούν τα παραπάνω στάδια καθαρισμού.

Καθαρισμός τετραϋδροφουρανίου: Σε σφαιρική φιάλη τοποθετείται η απαιτούμενη ποσότητα THF μαζί με ποσότητα καλώς λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) και προσαρμόζεται σύστημα επαναρροής. Το μείγμα θερμαίνεται για περίπου 24 ώρες. Μέσω του συστήματος επαναρροής το THF αποστάζεται σε μια νέα σφαιρική φιάλη που περιέχει καλώς λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2) μαζί με έναν μαγνητικό αναδευτήρα και η εν λόγω σφαιρική φιάλη τοποθετείται στην γραμμή κενού, όπου ψύχεται και απαερώνεται. Δίπλα έχει τοποθετηθεί μια τρίτη σφαιρική φιάλη που περιέχει αμάλγαμα Na/K (1:3 w/w) το οποίο έχει ομογενοποιηθεί με χρήση ελαφριάς θέρμανσης με φλόγιστρο, καθώς και έναν γυάλινο μαγνητικό αναδευτήρα. Με απόσταση υπό κενό το THF μεταφέρεται από την προηγούμενη φιάλη στην φιάλη που περιέχει το αμάλγαμα και το μείγμα απαερώνεται. Μετά την υγροποίηση το μείγμα αφήνεται σε ανάδευση για 24 ώρες, και το αμάλγαμα διασπείρεται στο THF. Αν το THF είναι καθαρό τότε το μείγμα έχει ένα χαρακτηριστικό μπλε έντονο χρώμα. Αν δεν έχει επιτευχθεί το χρώμα αυτό επαναλαμβάνεται το στάδιο της απαέρωσης.

Απαρχητής

Συσκευή απαρχητή: Σε κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή (εικόνα 20, σχήμα (α)) που φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα, αφού αυτή έχει τοποθετηθεί στην γραμμή κενού, προστίθεται υπολογισμένη ποσότητα διαλύματος απαρχητή του εμπορίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα με χρήση σύριγγας. Εν συνεχεία αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης του απαρχητή, αποστάζετε σε αυτή την συσκευή μέσω της γραμμής κενού ποσότητα διαλύτη (συνήθως βενζόλιο) ώστε να επιτευχθεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του απαρχητή μέσα στη συσκευή (συνήθως 1×10^{-4} mole/ml). Το μείγμα ψύχεται και απαερώνεται για διάστημα μερικών λεπτών και καθώς είναι στερεό αποκολλάται με χρήση φλόγας. Η συσκευή είναι έτοιμη προς αποθήκευση. Ανάλογα με την ποσότητα του απαρχητή που χρειάζεται για τον εκάστοτε πολυμερισμό, σε μια από τις βαθμονομημένες αμπούλες της συσκευής προστίθεται η προκαθορισμένη ποσότητα διαλύματος απαρχητή. Κατόπιν η συγκεκριμένη αμπούλα αποκολλάται από την υπόλοιπη συσκευή με χρήση φλόγας και είναι έτοιμη προς χρήση.



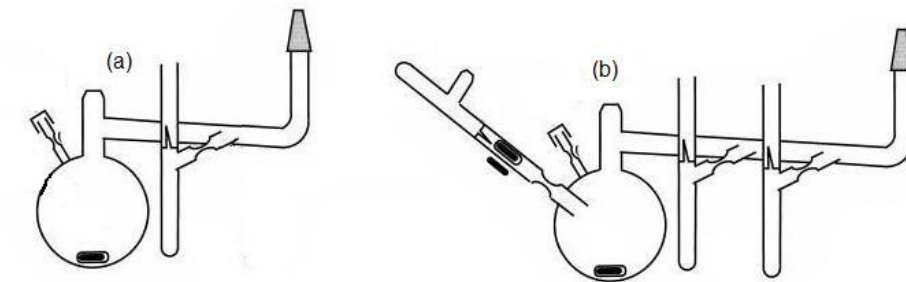
Εικόνα 20: Συσκευές για αραιώση και αποθήκευση απαρχητή.

Αν είναι αναγκαία πολύ χαμηλή συγκέντρωση απαρχητή (της τάξεως 1×10^{-5} mole/ml) χρησιμοποιείται μια παρόμοια συσκευή με την προηγούμενη η οποία φαίνεται στην εικόνα 20 (σχήμα (b)). Οι διαφορές που υπάρχουν σε σχέση με την προηγούμενη συσκευή είναι ότι χρησιμοποιείται πλάγια φιάλη καθαρισμού της συσκευής και μια αμπούλα απαρχητή με μεγαλύτερη συγκέντρωση. Ο καθαρισμός της συσκευής πραγματοποιείται όπως έχει περιγραφεί στο αντίστοιχο τμήμα αυτού του κεφαλαίου. Αφού προστεθεί απαρχητής καθαρισμού, με τον ίδιο τρόπο όπως προηγουμένως, και αποσταχθεί διαλύτης (συνήθως βενζόλιο), η συσκευή αποκολλάται από την γραμμή κενού και καθαρίζεται. Εν συνεχεία ο διαλύτης με τον απαρχητή μεταφέρονται στην πλάγια φιάλη και με την βοήθεια του κενού ο διαλύτης μεταφέρεται με απόσταξη στην κύρια συσκευή, ενώ ο απαρχητής παραμένει στην πλάγια φιάλη. Η πλάγια φιάλη αποκολλάται με την βοήθεια φλόγας. Στη κύρια συσκευή με την βοήθεια του break seal διοχετεύεται ο απαρχητής που υπάρχει στην αμπούλα και αραιώνεται στο καινούριο διαλύτη με αποτέλεσμα ο απαρχητής να αραιωθεί στην επιθυμητή τελική συγκέντρωση.

Καθαρισμός μονομερών

Καθαρισμός ισοπρενίου: Σε σφαιρική φιάλη τοποθετείται η απαιτούμενη ποσότητα ισοπρενίου μαζί με ποσότητα καλώς λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) μαζί με έναν μαγνητικό αναδευτήρα. Η φιάλη τοποθετείται στην γραμμή κενού και απαερώνεται για περίπου 10 λεπτά. Στην συνέχεια το μείγμα υγροποιείται και παραμένει υπό ανάδευση καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη μέρα το μείγμα απαερώνεται εκ νέου. Δίπλα στην συγκεκριμένη φιάλη στην γραμμή κενού τοποθετείται νέα φιάλη με n-BuLi (2ml stock solution) με αναδευτήρα και αφήνεται στη γραμμή για μερικά λεπτά ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Στην συνέχεια με την τεχνική της απόσταξης σε κενό το ισοπρένιο μεταφέρεται από την μια σφαιρική φιάλη στην άλλη και το μείγμα απαερώνεται για 10 λεπτά. Η υγροποίηση πραγματοποιείται με χρήση παγόλουτρου εξαιτίας πιθανότητας βίαιης αντίδρασης πολυμερισμού του ισοπρενίου με το n-BuLi σε υψηλότερη θερμοκρασία. Εν συνεχεία το διάλυμα αναδεύεται για 30 λεπτά περίπου (σε παγόλουτρο με θερμοκρασία $\sim 0^\circ\text{C}$). Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται για μια ακόμα φορά με καινούρια σφαιρική φιάλη. Ύστερα το ισοπρένιο είναι έτοιμο για να αποσταχθεί σε αμπούλες προκαθορισμένης ποσότητας. Το καθαρό ισοπρένιο διατηρείται στην κατάψυξη (-20°C).

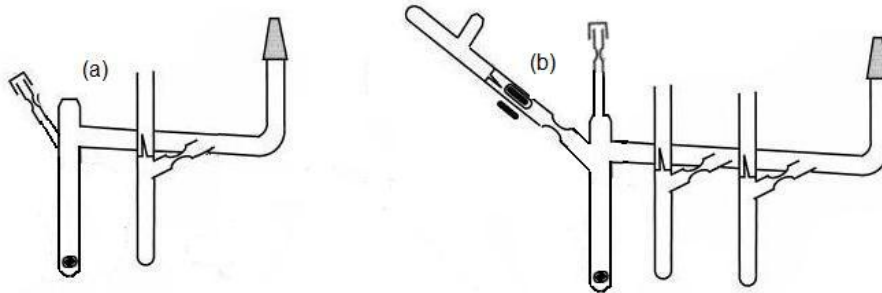
Καθαρισμός στυρενίου: Σε short path συσκευή (εικόνα 21, σχήμα (a)) προστίθεται ποσότητα καλώς λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) μαζί με την απαιτούμενη ποσότητα στυρενίου και το μείγμα ψύχεται και απαερώνεται (αφού απομακρυνθεί ο πλάγιος σωλήνας). Στην συνέχεια το μείγμα υγροποιείται και παραμένει υπό ανάδευση καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας.



Εικόνα 21: Συσκευές καθαρισμού στυρενίου.

Την επόμενη μέρα το στυρένιο αποστάζετε σε αμπούλα προκαθορισμένης ποσότητας η οποία πρέπει να αποθηκευτεί στην κατάψυξη. Στο επόμενο στάδιο η αμπούλα που προήλθε από το πρώτο στάδιο προσκολλάται σε μια καινούρια short path συσκευή (εικόνα 21, σχήμα (b)) και σε αυτή προστίθεται διβουτυλομαγνήσιο (dibutylmagnesium, DBMg) σαν αντιδραστήριο καθαρισμού και ένας αναδευτήρας. Το μείγμα απαερώνεται και στη συνέχεια υγροποιείται και αφήνετε να αναδευτεί για περίπου 5 λεπτά. Στην συνέχεια το στυρένιο αποστάζετε σε αμπούλες προκαθορισμένης ποσότητας και είναι έτοιμο για να πολυμεριστεί.

Καθαρισμός 2-βινυλοπυριδίνης: Σε short path συσκευή (εικόνα 22 σχήμα (a)) προστίθεται ποσότητα καλώς λειοτριβημένου υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) μαζί με την απαιτούμενη ποσότητα 2-βινυλοπυριδίνης, και το μείγμα απαέρωνεται. Στην συνέχεια το μείγμα υγροποιείται και παραμένει υπό ανάδευση καθ' όλη την διάρκεια της νύχτας.



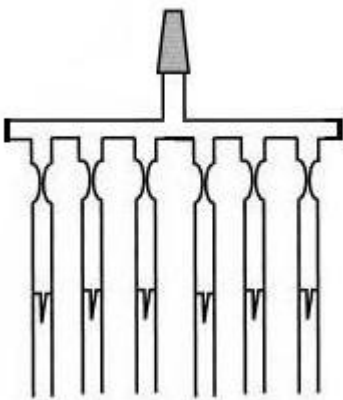
Εικόνα 22: Συσκευές καθαρισμού 2-βινυλοπυριδίνης.

Την επόμενη μέρα η 2-βινυλοπυριδίνη αποστάζεται σε αμπούλα προκαθορισμένης ποσότητας η οποία πρέπει να αποθηκευτεί στην κατάψυξη. Η καθαρή 2-βινυλοπυριδίνη είναι εξαιρετικά ενεργή προς αυτοπολυμερισμό και είναι δυνατό να πολυμεριστεί ακόμα και σε θερμοκρασίες κάτω -20°C , για αυτό η συγκεκριμένη αμπούλα είναι δυνατό να παραμείνει αναλλοίωτη για το πολύ μια εβδομάδα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στο επόμενο στάδιο η αμπούλα που προήλθε από το πρώτο στάδιο προσκολλάται σε μια καινούρια short path συσκευή (εικόνα 22, σχήμα (b)) και σε αυτή προστίθεται τριοκτυλοαργίλιο (trioctylaluminum, TOA) σαν αντιδραστήριο καθαρισμού και ένας αναδευτήρας. Το μείγμα απαερώνεται και στη συνέχεια υγροποιείται και αφήνετε να αναδευτεί για περίπου 5 λεπτά.

Εν συνεχεία η καθαρή 2-βινυλοπυριδίνη αποστάζεται σε αμπούλες προκαθορισμένης ποσότητας. Λόγω της πολύ καθαρής πλέον κατάστασής της 2-βινυλοπυριδίνης, οι συγκεκριμένες αμπούλες πρέπει να χρησιμοποιηθούν για πολυμερισμό μέσα σε διάστημα μιας ημέρας.

Αντιδραστήριο τερματισμού

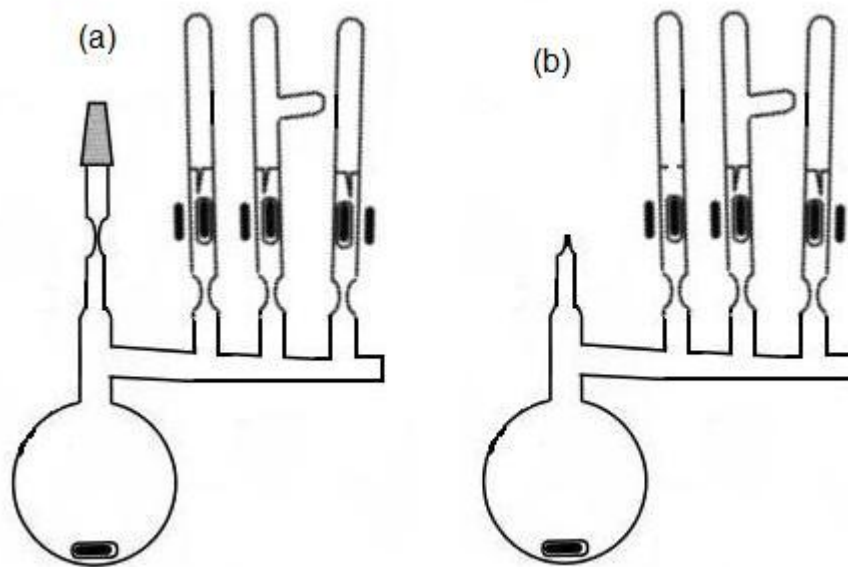
Καθαρισμός μεθανόλης: Σφαιρική φιάλη στην οποία έχει προστεθεί η επιθυμητή ποσότητα μεθανόλης τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού και απαερώνεται τουλάχιστον 3 φορές. Εν συνεχεία η μεθανόλη αποστάζεται σε αμπούλες προκαθορισμένης ποσότητας οι οποίες είναι τοποθετημένες σε συσκευή που φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. Η μεθανόλη ψύχεται και η αμπούλα αποκολλάται από τη συσκευή με χρήση φλόγας.



Εικόνα 23: Συσκευή απόσταξης μεθανόλης.

Διαδικασία πολυμερισμού

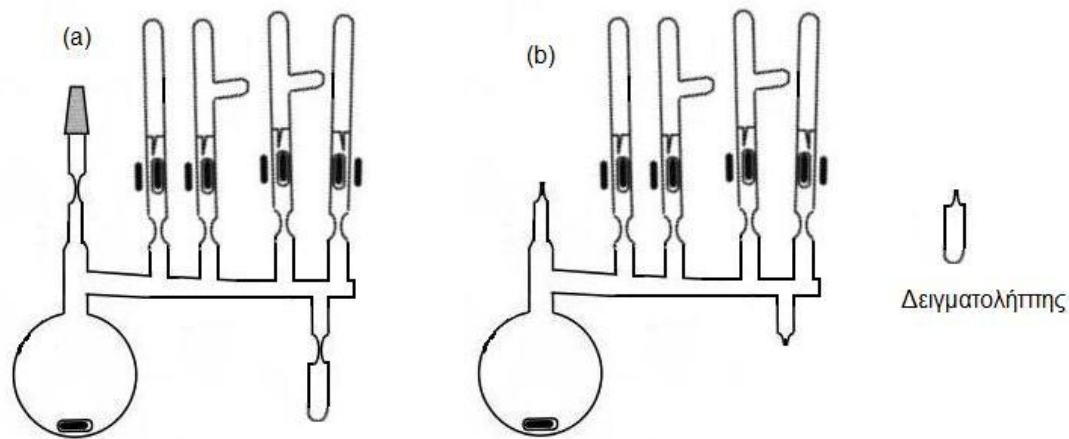
Πολυμερισμός χωρίς πλάγια φιάλη καθαρισμού: Όταν το επιδιωκόμενο μοριακό βάρος για το πολυμερές που θα παρασκευαστεί είναι σχετικά μικρό (τυπικά μικρότερο από 50.000) η ποσότητα των προσμίξεων στη συσκευή δεν προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην αντίδραση πολυμερισμού. Ο πολυμερισμός σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται με την συσκευή που φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα (σχήμα (a)).



Εικόνα 24: Συσκευή πολυμερισμού χωρίς πλάγια φιάλη καθαρισμού (για σύνθεση ομοπολυμερούς).

Εν συνεχεία στην συσκευή τοποθετούνται οι αμπούλες αντιδραστηρίων που περιέχουν τον απαρχητή, το μονομερές και το αντιδραστήριο τερματισμού με την χρήση φλόγας. Η συσκευή προετοιμάζεται και προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού και ελέγχεται ώστε να αποφευχθεί η πιθανότητα ύπαρξης μικροσκοπικών τρυπών που θα επηρεάσουν την ατμόσφαιρα κενού. Μετά πραγματοποιείται flame drying με χρήση φλόγας και τέλος αποστάζετε από τη γραμμή και απαερώνεται ο επιλεγμένος διαλύτης. Η συσκευή αποκολλάται από την γραμμή κενού με χρήση φλόγας με τέτοιο τρόπο ώστε στο εσωτερικό να υπάρχει κενό (δηλ. με ταυτόχρονη εφαρμογή κενού). Στην συνέχεια με την θραύση του αντίστοιχου break seal (εικόνα 24, σχήμα (b)) ο απαρχητής διοχετεύεται στον διαλύτη. Το διάλυμα απαρχητή χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό της συσκευής (σε αυτή την περίπτωση το ποσοστό του απαρχητή που απενεργοποιείται λόγω της ύπαρξης προσμίξεων είναι αμελητέο). Μετά την θραύση του αντίστοιχου break seal ακολουθεί το μονομερές, το όλο μείγμα ανακινείται αρκετές φορές ώστε να ομογενοποιηθεί και ο πολυμερισμός ξεκινά. Το μείγμα παραμένει για τον απαιτούμενο χρόνο, ώστε όλο το μονομερές να έχει καταναλωθεί. Ο χρόνος καθορίζεται από την κινητική πολυμερισμού του κάθε μονομερούς στις συγκεκριμένες συνθήκες πολυμερισμού, όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία. Μετά την πάροδο του συγκεκριμένου χρόνου με την θραύση του αντίστοιχου break seal το αντιδραστήριο τερματισμού (μεθανόλη) εισέρχεται στο μείγμα και τερματίζει τον πολυμερισμό. Με κατάλληλο άνοιγμα στην συσκευή είναι δυνατό να ανακτηθεί το μείγμα διαλύτη-πολυμερούς και να γίνει ο διαχωρισμός/καταβύθιση του πολυμερούς.

Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες χωρίς πλάγια φιάλη καθαρισμού: Οι διαφορές στην συγκεκριμένη συσκευή είναι ότι τοποθετείται μια ακόμα αμπούλα που περιέχει το δεύτερο μονομερές, καθώς επίσης και ένας δειγματολήπτης που χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος της πρώτης συστάδας. Η συσκευή φαίνεται στην εικόνα 25 (a,b).

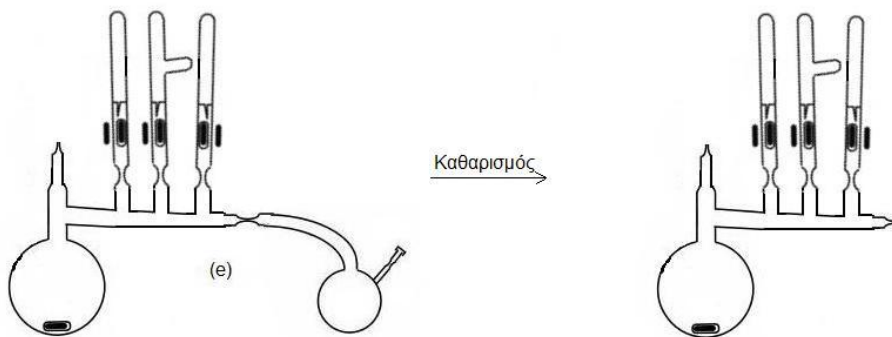


Εικόνα 25: Συσκευή σύνθεσης συμπολυμερούς κατά συστάδες.

Ακολουθείται η ίδια διαδικασία όπως προηγουμένως στην πρόοδο του πολυμερισμού, με την διαφορά ότι όταν τελειώσει ο πλήρης πολυμερισμός του πρώτου μονομερούς, μέρος του δείγματος μεταφέρεται στον δειγματολήπτη. Στην συνέχεια ο δειγματολήπτης αποκολλάται από την υπόλοιπη συσκευή με χρήση φλόγας με σκοπό την εύρεση του μοριακού βάρους της πρώτης συστάδας από την ανάλυση του δείγματος που λαμβάνεται. Αμέσως μετά με την θραύση του αντίστοιχου break seal το δεύτερο μονομερές εισάγεται στο διάλυμα και το ζωντανό καραβανιόν δρα ως απαρχητής για το δεύτερο μονομερές. Μετά την πάροδο της χρονικής διάρκειας που απαιτείται για την πλήρη κατανάλωση του δεύτερου μονομερούς, στο

διάλυμα εισέρχεται το αντιδραστήριο τερματισμού όπως προηγουμένως. Με κατάλληλο άνοιγμα στην συσκευή είναι δυνατό να ανακτηθεί το μείγμα διαλύτη-συμπολυμερούς κατά συστάδες και να γίνει ο απαραίτητος διαχωρισμός/καταβύθιση του συμπολυμερούς.

Πολυμερισμός/συμπολυμερισμός με πλάγια φιάλη καθαρισμού: Η διαδικασία πολυμερισμού/συμπολυμερισμού με πλάγια φιάλη καθαρισμού είναι παρόμοια με τις διαδικασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η μόνη διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η συσκευή καθαρίζεται, όπως έχει αναφερθεί στο αντίστοιχο τμήμα αυτού του κεφαλαίου, πριν προστεθούν τα αντιδραστήρια που χρειάζονται για τον πολυμερισμό. Η συσκευή φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 26: Συσκευή πολυμερισμού με πλάγια φιάλη καθαρισμού.

Αφού προηγηθεί ο καθαρισμός, στην συνέχεια η πλάγια φιάλη αποκολλάται με χρήση φλόγας (εικόνα 26) και η διαδικασία που ακολουθείται είναι ακριβώς η ίδια όπως έχει ήδη περιγράψει στο τμήμα που αναφέρεται ο πολυμερισμός χωρίς πλάγια φιάλη καθαρισμού. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται αντίστοιχα στην περίπτωση του συμπολυμερισμού κατά συστάδες.

Κεφάλαιο3 - Πειραματικές διαδικασίες παρασκευής/προετοιμασίας δειγμάτων

Σύνθεση ομοπολυμερών πολυισοπρενίου

Για την σύνθεση ομοπολυμερών πολυισοπρενίου χρησιμοποιήθηκε η τεχνική πολυμερισμού με πλάγια φιάλη καθαρισμού. Στους παραπάνω πολυμερισμούς ήταν απαραίτητος ο καθαρισμός μιας και ο στόχος ήταν στην πλειονότητα τους ομοπολυμερή με εξαιρετικά υψηλά μοριακά βάρη. Ο απαρχητής ήταν n-BuLi, ο διαλύτης βενζόλιο. Αφού εισήχθη στο διαλύτη το n-BuLi στην συνέχεια στο διάλυμα εισήχθη το μονομερές (ισοπρένιο) και ο πολυμερισμός εκκινήθηκε και το μείγμα είχε αφεθεί σε ηρεμία για 24 ώρες ώστε να καταναλωθεί όλο το μονομερές, τελικά στο διάλυμα προστέθηκε μεθανόλη ώστε να τερματιστεί ο πολυμερισμός. Στις περισσότερες περιπτώσεις το ιξώδες του διαλύματος ήταν μεγαλύτερο καθώς ο πολυμερισμός πραγματοποιούνταν, λόγω των υψηλών μοριακών βαρών. Το τελικό ιξώδες των διαλυμάτων ήταν συγκριτικά μεγαλύτερο λόγω των ομοπολυμερών με υψηλό μοριακό βάρος. Τα πολυμερή καταβυθίστηκαν με την χρήση μεθανόλης και στην συνέχεια τοποθετήθηκαν σε γραμμή κενού ώστε να απομακρυνθεί τυχόν διαλύτης και τελικά αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.[23, 55-57]

Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-*b*-πολυισοπρενίου (PS-PI)

Τα παραπάνω συμπολυμερή προετοιμάστηκαν σε συσκευή πολυμερισμού χωρίς πλάγια φιάλη καθαρισμού (εκτός από την περίπτωση του συμπολυμερούς κατά συστάδες IS4 το οποίο είχε μεγάλο μοριακό βάρος και απαιτήθηκε πλάγια φιάλη καθαρισμού). Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν *sec*-BuLi, ο διαλύτης ήταν βενζόλιο και το πρώτο μονομερές που εισήχθη στο δείγμα ήταν το στυρένιο (άμεσα παρατηρήθηκε χρωματισμός του διαλύματος (πορτοκαλο-κόκκινο χρώμα) λόγω των ενεργών κέντρων πολυστυρολιθίου που δημιουργήθηκαν. Το μείγμα παρέμεινε σε ηρεμία για 24 ώρες ώστε να καταναλωθεί όλο το στυρένιο και εν συνεχεία εισήχθη το ισοπρένιο και υπήρχε αποχρωματισμός του διαλύματος, γεγονός που υποδεικνύει την επιτυχή έναρξη πολυμερισμού του ισοπρενίου. Μετά το πέρας 24 ωρών στο διάλυμα προστέθηκε μεθανόλη ώστε να τερματιστεί ο πολυμερισμός. Εν συνεχεία τα συμπολυμερή κατά συστάδες (IS) καταβυθίστηκαν σε περίσσεια μεθανόλης.

Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-*b*-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PS-P2VP) και πολυισοπρενίου-*b*-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PI-P2VP)

Σε ξεχωριστή συσκευή πολυμερισμού προστέθηκε σε διαλύτη βενζόλιο, απαρχητής *n*-BuLi και εν συνεχεία στο διάλυμα εισήχθη το ισοπρένιο.

Μετά το πέρας 24 ωρών, και αφού όλο το ισοπρένιο είχε καταναλωθεί, το ζωντανό πολύ-ισοπρενολίθιο απομονώθηκε σε αμπούλα προκαθορισμένης ποσότητας η οποία αποκολλήθηκε από την υπόλοιπη συσκευή. Ακολούθως προστέθηκε σε νέα συσκευή η οποία είχε πλάγια φιάλη καθαρισμού, διαλύτη THF και την 2-βινυλοπυριδίνη σε αμπούλα προκαθορισμένης ποσότητας. Αφού η συσκευή καθαρίστηκε, εν συνεχεία προστέθηκε το ζωντανό πολύ-στυρολίθιο και παράλληλα η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους -78°C (με χρήση μεθανόλης και υγρού αζώτου) και μέσα στην φιάλη πολυμερισμού αποστάχθηκε η απαιτούμενη ποσότητα 2-βινυλοπυριδίνης. Μετά από την πάροδο μια ώρας ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε και στο μείγμα προστέθηκε μεθανόλη για να τερματιστεί το ζωντανό πολυμερές.

Το συμπολυμερές κατά συστάδες απομονώθηκε με καταβύθιση με χρήση μεθανόλης σε περίσσεια.[14] Με παρόμοιο μεθοδολογία προετοιμάστηκε και το συμπολυμερές κατά συστάδες PS-P2VP.

Σύνθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες του τύπου πολύ(σουλφάμινο/καρβοξυλο-ισοπρένιο)-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) (PSCI-P2VP)

Σύνθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες: Το πρόδρομο πολυμερές PI-P2VP διαλύθηκε σε διχλωρομεθάνιο (2 γραμμάρια σε 40 ml CH_2Cl_2) και εν συνεχεία προστέθηκαν 2 ml χλωροσουλφονικού ισοκυανικού εστέρα (CSI) στο παραπάνω διάλυμα στάγδην, καθώς όλο το σύστημα βρισκόταν υπό αδρανή ατμόσφαιρα (συνεχή ροή αερίου αζώτου).

Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε στους 0°C. Μετά από δυο ώρες καταβυθίστηκε ένα λευκό στερεό, το οποίο πιθανότατα ήταν η επιθυμητή β-λακτάμη. Το λευκό στερεό απομονώθηκε με απομάκρυνση του διαλύτη. Στην συνέχεια προετοιμάστηκε ένα διάλυμα βάσης NaOH (2 γραμμάρια σε μίγμα 20 ml μεθανόλης – 20 ml απιονισμένου νερού) και η πολυμερική β-λακτάμη προστέθηκε σε αυτό. Η αντίδραση διάνοιξης της β-λακτάμης πραγματοποιήθηκε στους 80°C για 24 ώρες. Το λευκό στερεό το οποίο αρχικά ήταν αδιάλυτο, άρχισε να διαλύεται σταδιακά στο μείγμα των διαλυτών, γεγονός που υποδηλώνει την επιτυχία της αντίδρασης διάνοιξης της β-λακτάμης. Στο τέλος της αντίδρασης το προϊόν απομονώθηκε με απομάκρυνση της μεθανόλης σε rotor evaporator και με εξαντλητική διαδικασία διάλυσης σε επαφή με απιονισμένο νερό για 2 μέρες (απομάκρυνση NaOH). Οι πολυαμφούτες κατά συστάδες πολύ(σουλφάμινο/καρβοξυλο-ισοπρένιο)-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) (PSCI-P2VP) απομονώθηκαν τελικά σε στερεή μορφή μετά από απομάκρυνση του νερού σε rotor evaporator.[58, 59]

Σχηματισμός υβριδικών νανοσυστημάτων αποτελούμενα από νανοσωματίδια χρυσού σε πολυμερικές μήτρες

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκαν δύο προσεγγίσεις παρασκευής πολυμερικών νανοσυστημάτων που περιέχουν νανοσωματίδια χρυσού. Η πρώτη όπου χρησιμοποιήθηκε έτοιμη μια πολυμερική μήτρα από συμπολυμερές κατά συστάδες με

νανοσωματίδια Au και έγινε προσπάθεια εγκλεισμού τους σε μεγαλύτερα μικκύλια διαφορετικών συμπολυμερών κατά συστάδες (έμμεσος τρόπος) και μια δεύτερη με απευθείας παρασκευή των ανόργανων νανοσωματιδίων με χρήση διαφορετικών συμπολυμερών κατά συστάδες σαν πολυμερικές μήτρες (άμεσος τρόπος).

Έμμεσος τρόπος εγκλεισμού νανοσωματιδίων Au σε γιγαντιαία compound μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες

Σχηματισμός νανοσωματιδίων Au: Τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-P2VP διαλύθηκαν σε τολουόλιο (συγκέντρωση 1×10^{-3} g/ml) και τοποθετήθηκαν σε φούρνο (60°C). Ο συγκεκριμένος διαλύτης είναι εκλεκτικός για την συστάδα του πολυστυρενίου.[60] Σαν αποτέλεσμα δημιουργήθηκαν μικκύλια των οποίων ο πυρήνας σχηματίστηκε από την συστάδα της πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) και η κορώνα από την συστάδα του πολυστυρενίου. Το διάλυμα διαιρέθηκε σε τέσσερα νέα διαλύματα (5ml το καθένα). Σε κάθε ένα από τα καινούρια διαλύματα προστέθηκε διαφορετική ποσότητα HAuCl_4 (το HAuCl_4 ήταν διαλυμένου σε αιθανόλη, με συγκέντρωση 0,03M), με τέτοια αναλογία ώστε τα τέσσερα διαλύματα να έχουν διαφορετική συγκέντρωση ιόντων χρυσού το καθένα. Οι τελικές συγκεντρώσεις χρυσού ήταν: 1.25×10^{-8} g/ml (διάλυμα A), 2.5×10^{-8} g/ml (διάλυμα B), 3.75×10^{-8} g/ml (διάλυμα C) and 5×10^{-8} g/ml (διάλυμα D) αντίστοιχα (διαλύματα A-D PS-P2VP/Au⁰).[46] Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες, ώστε τα ιόντα χρυσού να διεισδύσουν στους πυρήνες των μικκυλίων και να υπάρξει αλληλεπίδραση με τις ομάδες την πυριδίνης της συστάδας P2VP.

Στην συνέχεια σε κάθε διάλυμα προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υδραζίνης (hydrazine, Alfa Aesar 98%+) ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή των ιόντων χρυσού σε μεταλλικό χρυσό.[40, 41]

Προετοιμασία των γιγαντιαίων compound μικκυλίων: Δυο σειρές διαλυμάτων των γιγαντιαίων μικκυλίων προετοιμάστηκαν με διαφορετικό τρόπο, ώστε να διαπιστωθεί αν η διαδικασία προετοιμασίας επηρεάζει τα τελικά μικκύλια. Στην πρώτη σειρά διαλυμάτων το δισυσταδικό συμπολυμερές PI-PS (κωδικός δείγματος IS4) διαλύθηκε σε τολουόλιο, το οποίο είναι καλός διαλύτης και για τις δυο συστάδες, με συγκέντρωση 1×10^{-2} g/ml. Το κάθε ένα από τα διαλύματα που προετοιμάστηκαν στο προηγούμενο στάδιο (PS-P2VP/Au⁰, διαλύματα A-D) αναμείχθηκαν με 5 ml διαλύματος του δισυσταδικού συμπολυμερούς IS4 σε καινούρια φιαλίδια. Ο διαλύτης εξατμίστηκε και ένα λεπτό φιλμ με τα υλικά δημιουργήθηκε στην βάση του κάθε φιαλιδίου. Στην συνέχεια προστέθηκε ποσότητα κανονικού επτανίου (n-heptane, 10 ml) σε κάθε φιαλίδιο που περιείχε τα φιλμ που περιείχε το δισυσταδικό συμπολυμερές PI-PS και τα νανοσωματίδια Au⁰ εγκλεισμένα σε PS-P2VP. Το n-Heptane είναι εκλεκτικός διαλύτης για την συστάδα του ισοπρενίου, αλλά μη εκλεκτικός διαλύτης για τις συστάδες του στυρενίου αλλά και της 2-βινυλοπυριδίνης. Η προσθήκη του διαλύτη είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία μικκυλίων του δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-PS που η κορώνα αυτών αποτελείται από την συστάδα ισοπρενίου και ο πυρήνας αποτελείται από τα υπόλοιπα υλικά (συστάδα PS και το υβριδικό PS-P2VP/Au⁰). Τα διαλύματα υπέστησαν κατεργασία με υπερήχους για 10 δευτερόλεπτα, σε ένα Sonica 3300ETH ultrasonic bath, ώστε να επιτευχθεί η

διάλυση του λεπτού φιλμ. Παράλληλα τα διαλύματα αφέθηκαν σε φούρνο για 24 ώρες για να επιτευχθεί η δημιουργία των μικτών μικκυλίων. Μετά το πέρας της χρονικής αυτής διάρκειας τα διαλύματα ήταν ομογενή και είχαν αποκτήσει την χαρακτηριστική όψη διαλύματος μικκυλίων (bluish tint). Όλα τα διαλύματα είχαν την ίδια αναλογία PI-PS/ PS-P2VP (ήταν 10:1) και διαφορετικές συγκεντρώσεις χρυσού, που για κάθε διάλυμα ήταν 1.25×10^{-8} g/ml (διάλυμα I), 2.5×10^{-8} g/ml (διάλυμα II), 3.75×10^{-8} g/ml (διάλυμα III) and 5×10^{-8} g/ml solution (διάλυμα IV). Η δεύτερη σειρά διαλυμάτων προετοιμάστηκε με ανάμειξη συγκεκριμένης ποσότητας μικκυλίων PS-P2VP/Au⁰ (μικκύλια PS-P2VP που περιέχουν νανοσωματίδια χρυσού με συγκέντρωση του δισυσταδικού πολυμερούς 1×10^{-2} g/ml, συγκέντρωση χρυσού 2.5×10^{-8} g/ml που προετοιμάστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως προηγουμένως) με διαφορετικές ποσότητες διαλύματος του δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-PS (το αρχικό διάλυμα είχε συγκέντρωση 1×10^{-2} g/ml). Η διαδικασία προετοιμασίας ήταν ανάλογη με την προηγούμενη, μόνο που τώρα μια συγκεκριμένη ποσότητα από PS-P2VP/Au⁰ (κάθε φορά 50μL από το αρχικό διάλυμα) προστέθηκαν κάθε φορά σε διαφορετικές ποσότητες διαλύματος του δισυσταδικού συμπολυμερούς PI-PS (50 μL, 100 μL,... 1ml από το αρχικό διάλυμα). Μετά την εξάτμιση του τολουολίου, σε κάθε φιαλίδιο προστέθηκε n-heptane σαν διαλύτης. Οπότε οι τελικές αναλογίες PS-P2VP/Au⁰: PI-PS σε κάθε διάλυμα ήταν μεταξύ 1:1 and 1:20. Τα συγκεκριμένα διαλύματα ονομάστηκαν compound11, compound12 ... and compound120, αντίστοιχα για λόγους ευκολίας.[61]

Άμεσος τρόπος σχηματισμού νανοσωματιδίων Au σε μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP

Για τον συγκεκριμένο σκοπό χρησιμοποιήθηκαν σαν πολυμερικές μήτρες τα συμπολυμερή PS-P2VP και PI-P2VP που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Η διαδικασία για την περίπτωση των συμπολυμερών PS-P2VP έχει περιγραφεί παραπάνω. Εδώ περιγράφεται η διαδικασία για την περίπτωση των συμπολυμερών PI-P2VP. Τα συγκεκριμένα πολυμερή διαλύθηκαν σε δυο διαφορετικούς διαλύτες n-Heptane και THF. Στην πρώτη περίπτωση όπου διαλύτης είναι το n-Heptane τα συμπολυμερή δημιουργούν μικκύλια με πυρήνα την συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης και κορώνα την συστάδα του ισοπρενίου, με τελικές συγκεντρώσεις 1×10^{-3} g/ml. Στην συνέχεια το αρχικό διάλυμα χωρίστηκε σε 3 νέα μικρότερου όγκου και σε κάθε ένα από αυτά προστέθηκε διαφορετική ποσότητα χρυσικού οξέος (HAuCl_4 διαλυμένου σε αιθανόλη, 0,03M) ώστε σε κάθε διάλυμα να υπάρχουν τρεις διαφορετικές αναλογίες ιόντων χρυσού και μονομερών 2-βινυλοπυριδίνης (συγκεκριμένα Au: VP = 1:1, 1:2 και 1:4). Τα διαλύματα αφέθηκαν σε ηρεμία για 24 ώρες ώστε τα ιόντα χρυσού να διεισδύσουν στους πυρήνες των μικκυλίων και να υπάρξει αλληλεπίδραση με τις ομάδες την πυριδίνης της συστάδας της 2-βινυλοπυριδίνης. Στην συνέχεια σε κάθε διάλυμα προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υδραζίνης (hydrazine, Alfa Aesar 98%+) ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή των ιόντων χρυσού σε μεταλλικό χρυσό.^[40, 41] Παράλληλα τα προαναφερθέντα πολυμερή διαλύθηκαν σε THF (συγκέντρωση 1×10^{-3} g/ml). Ο συγκεκριμένος διαλύτης είναι εκλεκτικός και για τις δυο συστάδες.

Σε αυτά προστέθηκε κατάλληλη αναλογία χρυσικού οξέος (HAuCl_4 διαλυμένου σε αιθανόλη, 0,03M) ώστε να επιτευχθεί αναλογία μονομερών 2-βινυλοπυριδίνης με ιόντων χρυσού 1:1, 1:2, 1:4. Η αλληλεπίδραση των ιόντων χρυσού με τις ομάδες την πυριδίνης της συστάδας της 2-βινυλοπυριδίνης προκάλεσε ένα είδος τεχνητής δημιουργίας μικκυλίων. Στην συνέχεια στο διάλυμα προστέθηκε συγκεκριμένη ποσότητα υδραζίνης (hydrazine, Alfa Aesar 98%+) ώστε να επιτευχθεί η αναγωγή των ιόντων χρυσού σε μεταλλικό χρυσό. Τα διαλύματα μελετήθηκαν ως προς την αυτοοργάνωση και τις οπτικές τους ιδιότητες με σκέδαση φωτός και φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού.

Ανάστροφα μικκύλια από συμπολυμερή PI-P2VP σε υδατικά διαλύματα

Σχηματισμός ανάστροφων μικκυλίων: Τα δυο συμπολυμερή κατά συστάδες PI-P2VP που παρασκευάστηκαν διαλύθηκαν σε διαλύτη THF με συγκέντρωση διαλύματος $1 \times 10^{-3} \text{g/ml}$ (τελικός όγκος 20 ml). Παράλληλα προετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα με όξινο περιβάλλον (pH=3, 80 ml). Στην συνέχεια το κάθε ένα από τα διαλύματα των πολυμερών προστέθηκαν στάγδην σε 40ml του όξινου υδατικού διαλύματος. Κατά την προσθήκη τα μόρια των πολυμερών έρχονταν σε επαφή με το όξινο διάλυμα με αποτέλεσμα οι ομάδες της 2-βινυλοπυριδίνης να πρωτονιώνονται. Με ελαφριά θέρμανση (40°C) το THF εξατμίστηκε και σαν αποτέλεσμα τα πρωτονιωμένα συμπολυμερή κατά συστάδες PI-P2VPH^+ πέρασαν στην υδατική φάση, η οποία πλέον ήταν εκλεκτική για την πρωτονιωμένη συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης αλλά όχι για την συστάδα του ισοπρενίου. Το γεγονός αυτό ενισχύεται από την όψη του διαλύματος που είναι χαρακτηριστική για σχηματισμό μικκυλίων (δημιουργία bluish tint). Τα διαλύματα αυτά ήταν σταθερά για μήνες.

Τα παραπάνω δυο καινούρια διαλύματα που προετοιμάστηκαν φιλτραρίστηκαν με κατάλληλα φίλτρα (Millipore hydrophilic Teflon 0.45 μ m) και μετρήθηκαν με σκέδαση φωτός. Παράλληλα προστέθηκαν σε αυτά ποσότητες άλατος (από 0,1 έως 1,5ml διάλυμα NaCl 0,01M) ώστε να μελετηθεί η επίδραση της ιοντικής ισχύος στα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων.[60]

Νανোসυστήματα από ανάστροφα μικκύλια PI-P2VPH⁺ και ανιοντική πορφυρίνη TPPS

Αρχικά προετοιμάστηκε διάλυμα ανιοντικής πορφυρίνης TPPS (0,005 g σε 5 ml νερού, χρησιμοποιήθηκε όπως παραλήφθηκε). Το συγκεκριμένο διάλυμα είχε έντονο κόκκινο χρώμα και έδινε υψηλές απορροφήσεις στη φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού. Από αυτό το διάλυμα 1 ml αραιώθηκε σε 6 ml απιονισμένο νερό. Παράλληλα παρασκευάστηκαν 6 διαλύματα από το διάλυμα ανάστροφων μικκυλίων του πολυμερούς PI-P2VP-1. Σε κάθε ένα από αυτά προστέθηκε διαφορετική ποσότητα διαλύματος πορφυρίνης (0,2,...1,5ml διαλύματος πορφυρίνης). Ο τελικός όγκος των διαλυμάτων ήταν 3ml. Τα διαλύματα αυτά μελετήθηκαν ως προς τις ιδιότητές τους σε σχέση με τα χαρακτηριστικά των μικτών νανοσωματιδίων και τις οπτικές τους ιδιότητες.

Τεχνικές Χαρακτηρισμού

Στο παρόν τμήμα θα αναφερθούν τα αναλυτικά όργανα και οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των πολυμερικών υλικών που παρασκευάστηκαν.

Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών

Τα μοριακά βάρη και η πολυδιασπορά των πολυμερών που παρασκευάστηκαν προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC). Το αναλυτικό όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από μια αντλία Waters 1515, τρεις κολώνες διαχωρισμού μ-styragel με πορώδες μεταξύ 10^2 - 10^5 Å και ένα διαφορικό ανιχνευτή δείκτη διαθλάσεως Waters 2414. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται είναι μείγμα τετραϋδροφουρανίου με τριμεθυλαμίνη (95% - 5% v/v αντίστοιχα) και η ροή έχει ρυθμιστεί σε 1ml/min. Η βαθμονόμηση του οργάνου, που πραγματοποιείται σε τακτά χρονικά διαστήματα, γίνεται με πρότυπα πολυμερή πολυστυρενίου μικρής κατανομής με εύρος μοριακών βαρών από 2.500 έως 900.000. Τα προς ανάλυση πολυμερή διαλύονται σε τετραϋδροφουράνιο σε συγκέντρωση 0.1% περίπου και εισάγονται με χρήση κατάλληλης σύριγγας στο αναλυτικό όργανο.

Σκέδαση φωτός

Για τις μετρήσεις σκέδασης φωτός χρησιμοποιήθηκε φωτόμετρο σκέδασης φωτός, ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany) σε εύρος γωνιών από 20 έως 150 μοίρες. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης μετρήθηκαν τουλάχιστον πέντε φορές και αναλύθηκαν με την μέθοδο των cumulants, αλλά και με τον αλγόριθμο Contin. Όλα τα διαλύματα στα οποία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις, φιλτραρίστηκαν με φίλτρα 0.45 μm hydrophilic PTFE filters (Millex – LCR from Millipore). Σε κάθε περίπτωση ένας μόνο πληθυσμός παρατηρήθηκε στα διαλύματα. Για την στατική σκέδαση φωτός οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος γωνιών από 20 έως 150 μοίρες, με επανάληψη της μέτρησης για την σκέδαση που προκύπτει από το τολουόλιο που περιείχε το νατ και τον διαλύτη πριν από κάθε μέτρηση δείγματος. Παράλληλα σε κάθε μέτρηση υπήρχε φίλτρο επανάληψης της μέτρησης εάν διέφερε σε σχέση με την προηγούμενη κατά 10%.

Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός

Για την ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός χρησιμοποιήθηκε το όργανο Zeta Plus Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation) εξοπλισμένο με ένα λέιζερ στερεάς φάσης ισχύος 35 mW, που λειτουργεί στα 660 nm. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και οι τιμές ζ-δυναμικού (ζ -potential) είναι ο μέσος όρος δέκα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (με ποσοστό λάθους $<\pm 3$ mV). Οι τιμές του ζ-δυναμικού προήλθαν με χρήση της εξίσωσης Smolukowski.

Φασματοσκοπία υπερύθρου

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου πραγματοποιήθηκαν με το φασματοφωτόμετρο Bruker Equinox 55 Fourier transform, το οποίο είναι εξοπλισμένο με διάταξη αποσβεννύμενης ολικής ανάκλασης με κρύσταλλο διαμαντιού, της εταιρίας SENS-IR. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην στερεή φάση και σε θερμοκρασία δωματίου. Οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή από 550 έως 5000 cm^{-1} και τα φάσματα προκύπτουν από 32 σαρώσεις με ανάλυση 8 cm^{-1} .

Φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους

Όλες οι μετρήσεις φασματοσκοπίας ορατού υπεριώδους πραγματοποιήθηκαν με ένα Perkin Elmer UV-VIS spectrophotometer (Lambda 19) στην περιοχή από 250 έως 850 nm.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM)

Οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας για όλα τα δείγματα προήλθαν χρησιμοποιώντας ηλεκτρονικό μικροσκόπιο JEOL model JEM100C σε δυναμικό επιτάχυνσης 80kV και κάτω από συνθήκες φωτεινού πεδίου (bright-field). Τα δείγματα προετοιμάστηκαν ύστερα από εναπόθεση μιας σταγόνας διαλύματος σε ειδικά υποστρώματα (carbon coated EM copper grids). Μετά από 5 λεπτά που αφέθηκε η σταγόνα στα υποστρώματα, ενδεχόμενη περίσσεια διαλύτη απομακρύνθηκε με την χρήση χαρτιού διήθησης.

Δεν χρειάστηκε διαδικασία staining εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς μάζας μεταξύ των πολυμερικών μητρών και των νανοσωματιδίων στα δείγματα που αναλύθηκαν.

Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού

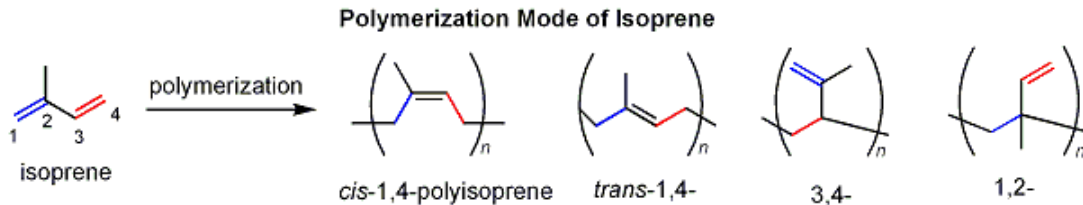
Για τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ χρησιμοποιήθηκε ένα όργανο Bruker AC 300, που λειτουργεί στα 300 MHz. Οι μετρήσεις έγιναν στους 25°C με χρήση CDCl_3 ως διαλύτη.

Κεφάλαιο 4 – Αποτελέσματα και συζήτηση

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής χωρίζεται σε δυο σκέλη. Το πρώτο σκέλος αφορά στην σύνθεση ομοπολυμερών και συμπολυμερών κατά συστάδες με την χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού και την χημική μετατροπή τους, όπου αυτή πραγματοποιήθηκε. Το δεύτερο σκέλος αφορά στην χρήση των πολυμερών που προετοιμάστηκαν με σκοπό την ανάπτυξη υλικών και νανοσυστημάτων τα οποία θα είναι δυνατόν να προετοιμαστούν ενδιαφέροντα μακρομοριακά συστήματα, από πλευράς φυσικοχημικών φαινομένων και εφαρμογών, χρησιμοποιώντας το φαινόμενο της κυματοοδήγησης με χρήση λέιζερ. Στα επόμενα τμήματα του παρόντος κεφαλαίου θα αναλυθούν τα αποτελέσματα των παραπάνω επιμέρους δραστηριοτήτων.

Σύνθεση πρότυπων πολυμερών πολύ(ισοπρενίου)

Το ισοπρένιο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μονομερές, ο πολυμερισμός του οποίου, με την χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού, έχει διερευνηθεί διεξοδικά.[23, 55-57] Το πιο ενδιαφέρον στοιχείο του πολυμερισμού του ισοπρενίου με ανιοντικό πολυμερισμό, που σχετίζεται άμεσα με την μελέτη του φαινομένου της εγγραφής όπως αυτό έχει περιγραφεί στην εισαγωγή, είναι το γεγονός ότι προκύπτουν τέσσερις διαφορετικές ισομερείς δομές του πολύ(ισοπρενίου), όπως συμβαίνει με την περίπτωση του παρόμοιου πολυμερούς που προκύπτει με τον πολυμερισμό του βουταδιενίου. Οι πιθανές μικροδομές (όπως ονομάζονται οι διαφορετικές δομές που προκύπτουν) που είναι δυνατό να υιοθετήσει το πολύ(ισοπρένιο) φαίνονται στην εικόνα 1.



Εικόνα 27: Μικροδομές πολυισοπρενίου.

Οι διαφορετικές μικροδομές προκύπτουν από τον τρόπο που το ενεργό κέντρο του πολυμερισμού προσεγγίζεται από το μονομερές και είναι δυνατό να αποδοθούν και σε παράγοντες στερεοχημικής παρεμπόδισης γύρω από αυτό κατά την συναρμογή. Δηλαδή το ενεργό κέντρο είναι δυνατό να προσβάλει τον διπλό δεσμό μεταξύ του άνθρακα 1 και 2 ή τον διπλό δεσμό μεταξύ του άνθρακα 3 και 4 και συνεπακόλουθα ανάλογα με το πώς προσεγγίζει το μονομερές και το που γίνεται η προσβολή του διπλού δεσμού προκύπτουν οι μικροδομές cis-1,4, trans-1,4, 3,4 και 1,2 .

Τα πολυμερή που προκύπτουν από τον πολυμερισμό του ισοπρενίου με χρήση ανιοντικού πολυμερισμού, θα πρέπει να θεωρούνται ως τυχαία συμπολυμερή των παραπάνω μικροδομών του. Βάσει των εκτεταμένων μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί σε αυτά τα συστήματα είναι γνωστό ότι δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί η παρουσία μιας μόνο μικροδομής στη μακρομοριακή αλυσίδα. Συνήθως η μικροδομή 1,4 είναι αυτή που παράγεται σε μεγαλύτερο ποσοστό όταν ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε μη πολικούς διαλύτες με οργανολιθιακά αντιδραστήρια σαν απαρχητές (~92% mole). Όμως μεταβάλλοντας τις συνθήκες του πολυμερισμού είναι δυνατόν να μεταβληθεί το ποσοστό της κάθε μικροδομής. Παρατηρώντας τις μικροδομές καλύτερα (εικόνα 27), γίνεται αντιληπτό ότι μόνο σε μια υπάρχει ανισοτροπία διπολικής ροπής (ή πολωσιμότητας) κατά μήκος του μακρομοριακού σκελετού, άρα μέσω της μεταβολής του ποσοστού των μικροδομών στην πολυμερική αλυσίδα, είναι δυνατόν να παραχθούν διάφορα πολυμερή με μεταβλητό ποσοστό στην δομή 1,4 και συνεπακόλουθα με διαφορετικό ποσοστό ανισοτροπίας κατά μήκος της αλυσίδας. Μέσω της μελέτης αυτών μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το κατά πόσο το φαινόμενο οφείλεται αποκλειστικά στην ενδογενή ανισοτροπία του μακρομορίου, αλλά και να υπάρξει μια ποσοτική αντιστοιχία μεταξύ του φαινομένου και της ανισοτροπίας διπολικής ροπής στο σκελετό του πολυμερούς. Αν υπάρξει μια ποσοτική αντιστοιχία ανάμεσα σε αυτά τα δυο μεγέθη, τότε θα είναι δυνατός περαιτέρω σχεδιασμός υβριδικών πολυμερικών συστημάτων που θα συνδυάζουν τις προαναφερθείσες ιδιότητες. Στο παρόν κομμάτι της διατριβής ενδιέφερε επίσης η δημιουργία πρότυπων πολυμερών πολυισοπρενίου διαφορετικού μοριακού βάρους με την χρήση ανιοντικού πολυμερισμού με απαρχητή $s\text{-BuLi}$ σε διαλύτη βενζόλιο. Ο συγκεκριμένος πολυμερισμός οδηγεί σε πολυμερή με κύρια μικροδομή την μικροδομή 1,4 και επιτρέπει την διερεύνηση της επίδρασης του μοριακού βάρους της μακρομοριακής αλυσίδας στον μηχανισμό του φαινομένου.

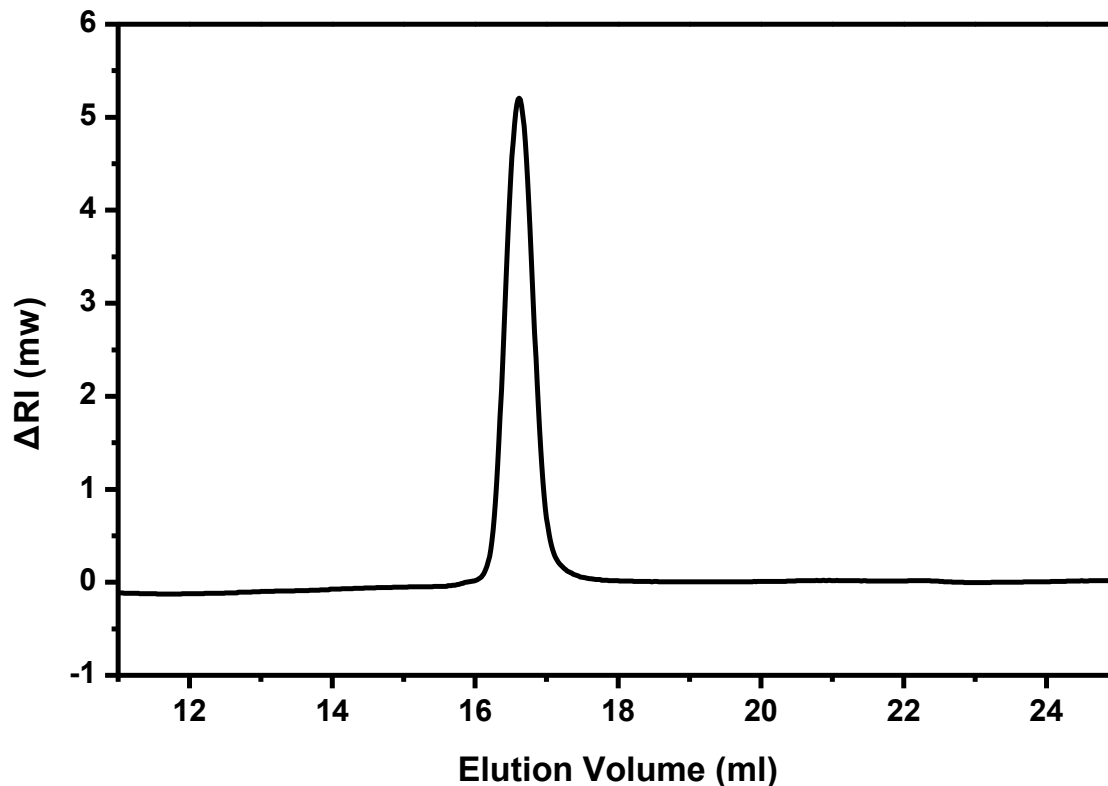
Παράλληλα πολυμερή με τις υπόλοιπες μικροδομές επιτεύχθηκαν με την χρήση αντιδραστηρίων που προκαλούν ελεγχόμενη αύξηση του ποσοστού των άλλων μικροδομών (κυρίως πολικοί διαλύτες όπως το τετραϋδροφουράνιο και ο διαιθυλαιθέρας που επιδιαλυτώνουν το ενεργό ανιοντικό κέντρο και έτσι αλλάζουν την στερεοχημεία των παραγόμενων πολυμερών). [47] Στο παρακάτω πίνακα αναφέρονται τα πολυμερή που παρήχθησαν σαν πρότυπα, τα μοριακά βάρη τους (προσδιορισμένα από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, SEC), το ποσοστό των μικροδομών (από NMR), την πολυδιασπορά (από SEC) καθώς επίσης και τον τροποποιητή μικροδομής που έχει χρησιμοποιηθεί.

Πολυμερές	Μοριακό Βάρος ($M_w, \times 10^{-3}$)	Πολυμοριακότητα (M_w/M_n)	Μικροδομή 1,4 (% mole)	Μικροδομή 1,2-3,4	Τροποποιητής
PI-1	21	1,02	90	10	-
PI-2	55	1,02	90	10	-
PI-3	300	1,07	90	10	-
PI-4	881	1,18	20	80	THF
PI-5	990	1,06	40	60	Et ₂ O
PI-6	1500	1,07	90	10	-

Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά των ομοπολυμερών πολυισοπρενίου που παρασκευάστηκαν.

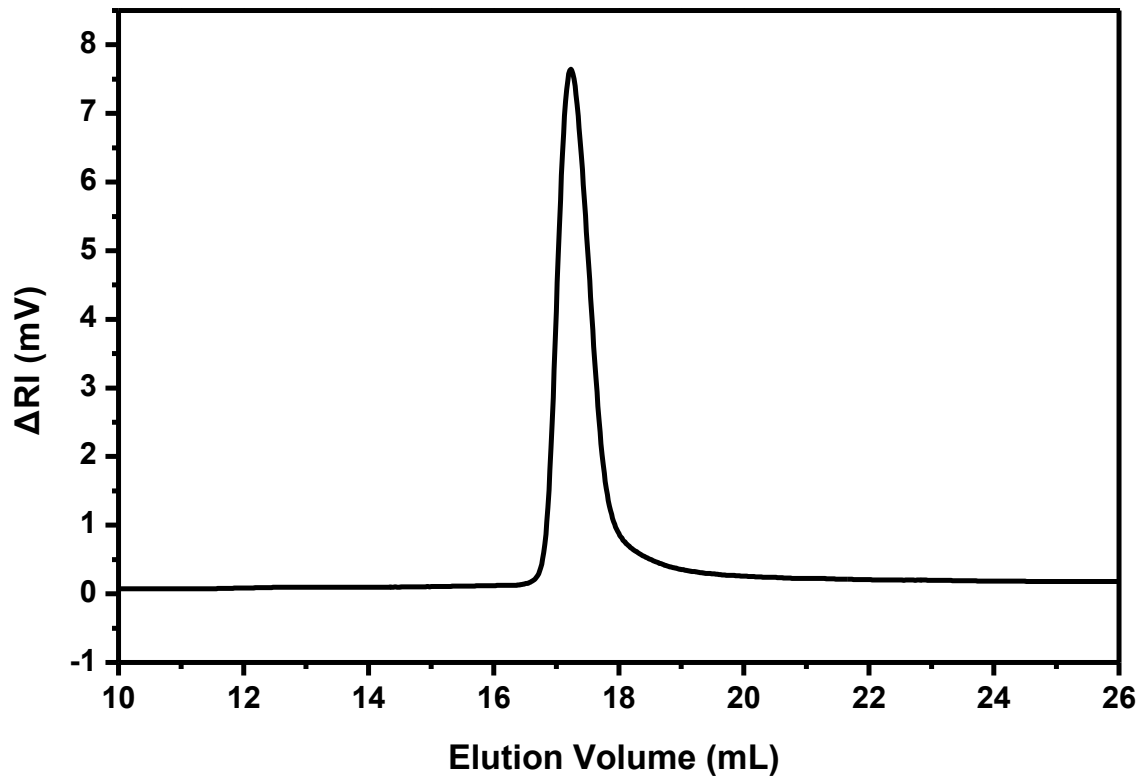
Από τα δεδομένα του πίνακα φαίνεται ότι προετοιμάστηκαν τέσσερα ομοπολυμερή που είχαν ως κύρια μικροδομή την 1,4 αυξανόμενου μοριακού βάρους ώστε να μελετηθεί η επίδραση του μοριακού βάρους στο φαινόμενο. Στην εικόνα 28 φαίνεται το χρωματογράφημα για το πολυμερές PI-6 με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Είναι εμφανής η στενή και σχεδόν συμμετρική κατανομή μοριακών βαρών του δείγματος.

Παράλληλα προετοιμάστηκαν δυο πολυμερή (PI-4, PI-5) τα οποία έχουν παρόμοιο μοριακό βάρος αλλά διαφορετική σύσταση μικροδομών ώστε να μελετηθεί σε ποιο βαθμό συνδέεται το φαινόμενο με το είδος της μικροδομής του πολυισοπρενίου. Επίσης φαίνεται ότι σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν τροποποιητές (THF και Et₂O) ώστε να επιτευχθεί η μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μικροδομές (1-2, 3-4) που έχουν τα δυο συγκεκριμένα πολυμερή.



Εικόνα 28: Χρωματογράφημα για το δείγμα PI-6.

Στην περίπτωση του PI-4 παρατηρείται ότι η πολυδιασπορά είναι σε μεγαλύτερα επίπεδα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα που παρασκευάστηκαν, κάτι που φαίνεται και στο χρωματογράφημα που ακολουθεί. Σε συνδυασμό με το μεγάλο μοριακό βάρος του ομοπολυμερούς (μικρή συγκέντρωση απαρχηγή στο διάλυμα πολυμερισμού) είναι πιθανό να έλαβαν χώρα αντιδράσεις απενεργοποίησης των ενεργών κέντρων πολυμερισμού ως ένα βαθμό. Το φαινόμενο της αύξησης της κατανομής του πολυμερούς που λαμβάνεται σε πολύ μεγάλα μοριακά βάρη είναι συνηθισμένο φαινόμενο στον ανιοντικό πολυμερισμό.[47]

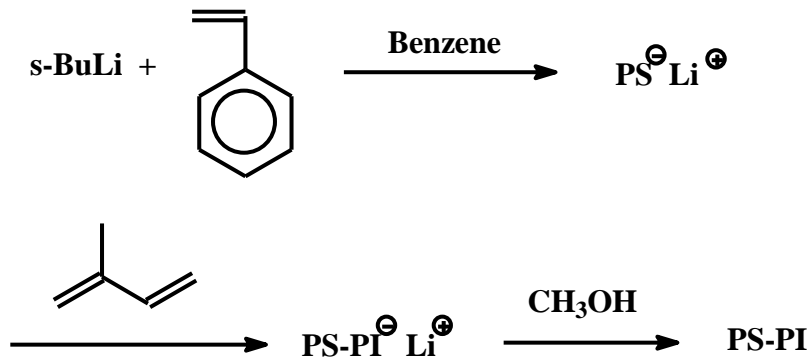


Εικόνα 29: Χρωματογράφημα για το ομοπολυμερές PI-4.

Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-*b*- πολυισοπρενίου (PS-PI)

Στην συνέχεια της παρούσας διατριβής παρασκευάστηκε μια σειρά συμπολυμερών κατά συστάδες ισοπρενίου-στυρενίου. Τα συμπολυμερή συντέθηκαν με την τεχνική διαδοχικής προσθήκης μονομερών.

Πρώτα πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του στυρενίου χρησιμοποιώντας *s*-BuLi σαν απαρχητή σε διαλύτη βενζόλιο. Μετά το πέρας του πολυμερισμού προστέθηκε ισοπρένιο και ο πολυμερισμός τερματίστηκε μετά την ολοκλήρωση του δεύτερου σταδίου με μεθανόλη (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Σύνθεση συμπολυμερούς δύο συστάδων στυρενίου-ισοπρενίου (PS-PI).

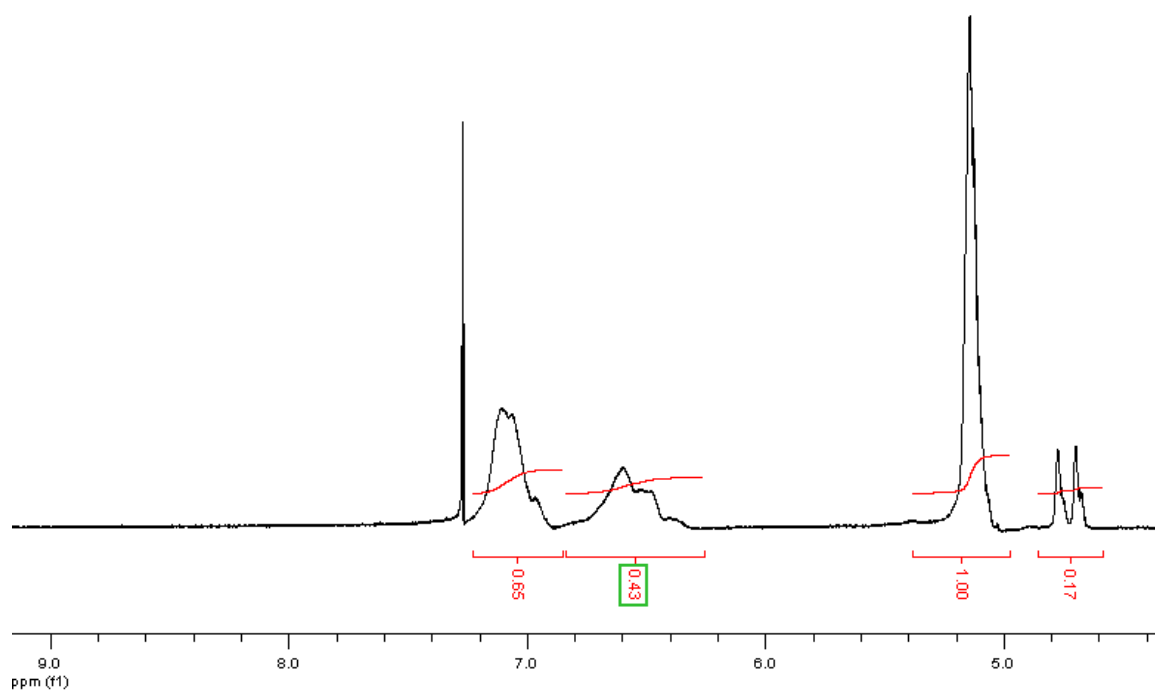
Τα συνολικά μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών κατά συστάδες ισοπρενίου-στυρενίου φαίνονται στον πίνακα 3. Παρατηρείται ότι έχουν προετοιμαστεί τρία συμπολυμερή με παρόμοιο μοριακό βάρος αλλά διαφορετικά ποσοστά της συστάδας στυρενίου (SI 1,2,3) και ένα με μεγάλο μοριακό βάρος. Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή κατά συστάδες δημιουργούν μικκύλια σε διάφορους διαλύτες (όπως το εξάνιο, επτάνιο, δεκάνιο), με πυρήνα του μικκυλίου το πολυστυρένιο και κορώνα το πολυισοπρένιο.

Τα αυτοοργανούμενα σωματίδια (μικκύλια με σφαιρική δομή) είναι δυνατόν να οργανωθούν σε μικροσκοπική κλίμακα με χρήση του υπό μελέτη φαινόμενου παγίδευσης πολυμερικών σωματιδίων με λέιζερ.

Συμπολυμερές	Μοριακό Βάρος ($M_w, \times 10^{-3}$)	Πολυμοριακότητα ($M_w/M_n, SEC$)	Ποσοστό συστάδας στυρενίου (wt%, NMR)
SI-1	33	1,02	20
SI-2	35	1,02	40
SI-3	26	1,02	60
SI-4	424	1,04	25

Πίνακας 3: Μοριακά χαρακτηριστικά συμπολυμερών στυρενίου-ισοπρενίου που παρασκευάστηκαν.

Ένα ενδεικτικό φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) για το συμπολυμερές κατά συστάδες SI-4 φαίνεται στην εικόνα 31. Οι κορυφές στα 5,1 και 4,7 ppm περίπου αποδίδονται στην συστάδα του πολυισοπρενίου και πιο συγκεκριμένα στην μικροδομή cis 1,4 και 3,4 αντίστοιχα, ενώ οι κορυφές στα 6,4 – 7,2 ppm αποδίδονται στα πρωτόνια του βενζολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου.



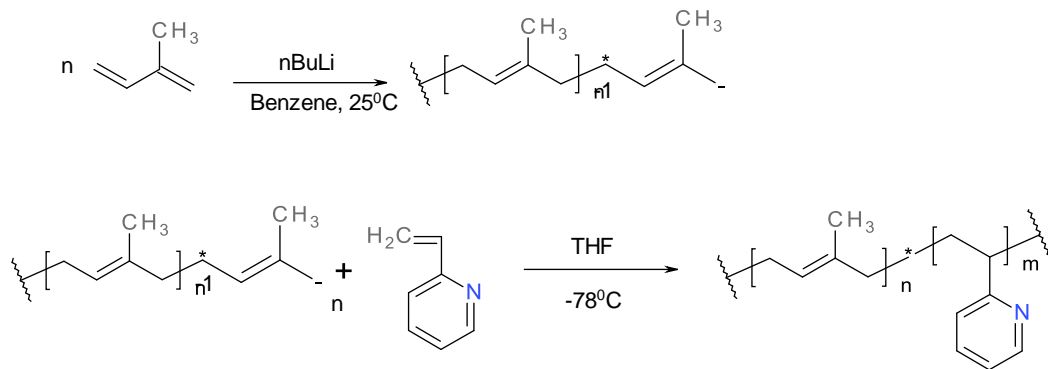
Εικόνα 31: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς κατά συστάδες SI-4.

Αναμένεται να εξαχθούν επιπλέον πληροφορίες για τη φύση και το μηχανισμό του φαινομένου με πειράματα σε πολυμερικά συστήματα πυρήνα-κελύφους, όπου το κέλυφος (πολυισοπρένιο) είναι το ενεργό συστατικό. Στον πίνακα 3 αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των συμπολυμερών. Αναφέρεται ότι η κύρια μικροδομή του πολυισοπρενίου είναι η 1,4.

Σύνθεση συμπολυμερών κατά συστάδες πολυστυρενίου-*b*-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PS-P2VP) και πολυισοπρενίου-*b*-πολύ(2-βινυλοπυριδίνης) (PI-P2VP)

Παράλληλα στα πλαίσια της παρούσας δράσης παρασκευάστηκε μια σειρά συμπολυμερών κατά συστάδες ισοπρενίου-2-βινυλοπυριδίνης. Τα συμπολυμερή συντέθηκαν με την τεχνική διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Πρώτα πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός του ισοπρενίου χρησιμοποιώντας *s*-BuLi σαν απαρχητή σε διαλύτη βενζόλιο, ώστε να ληφθεί συστάδα πολυισοπρενίου με μικροδομή 1,4 κυρίως. Μετά το πέρας του πολυμερισμού το ζωντανό ενδιάμεσο μακροανιόν τοποθετήθηκε σε αμπούλα και σε καινούρια συσκευή πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε σαν απαρχητής για το δεύτερο και τελικό στάδιο πολυμερισμού.

Σε αυτό το στάδιο προστέθηκε το μονομερές 2-βινυλοπυριδίνη σε διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) και σε θερμοκρασία -78 βαθμών κελσίου, αφού είχε εκχυθεί το μακροανιόν που προέκυψε από το προηγούμενο στάδιο. Το τελικό μακροανιόν τερματίστηκε με την προσθήκη μεθανόλης με αποτέλεσμα να προκύψει το τελικό συμπολυμερές κατά συστάδες πολύ(ισοπρένιο-*b*-2-βινυλοπυριδίνη). Η συνολική συνθετική πορεία φαίνεται στην εικόνα 32.



Εικόνα 32: Σύνθεση συμπολυμερούς δύο συστάδων πολύ(ισοπρενίου-*b*-2-βινυλοπυριδίνης) (PI-P2VP).

Ένα φάσμα NMR του συμπολυμερούς κατά συστάδες IVP-1 φαίνεται στο σχήμα 7. Οι κορυφές στα $4,6 - 5,1$ ppm περίπου αποδίδονται στην συστάδα του πολυισοπρενίου όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην περίπτωση των συμπολυμερών SI, ενώ οι κορυφές $8,3$ ppm περίπου

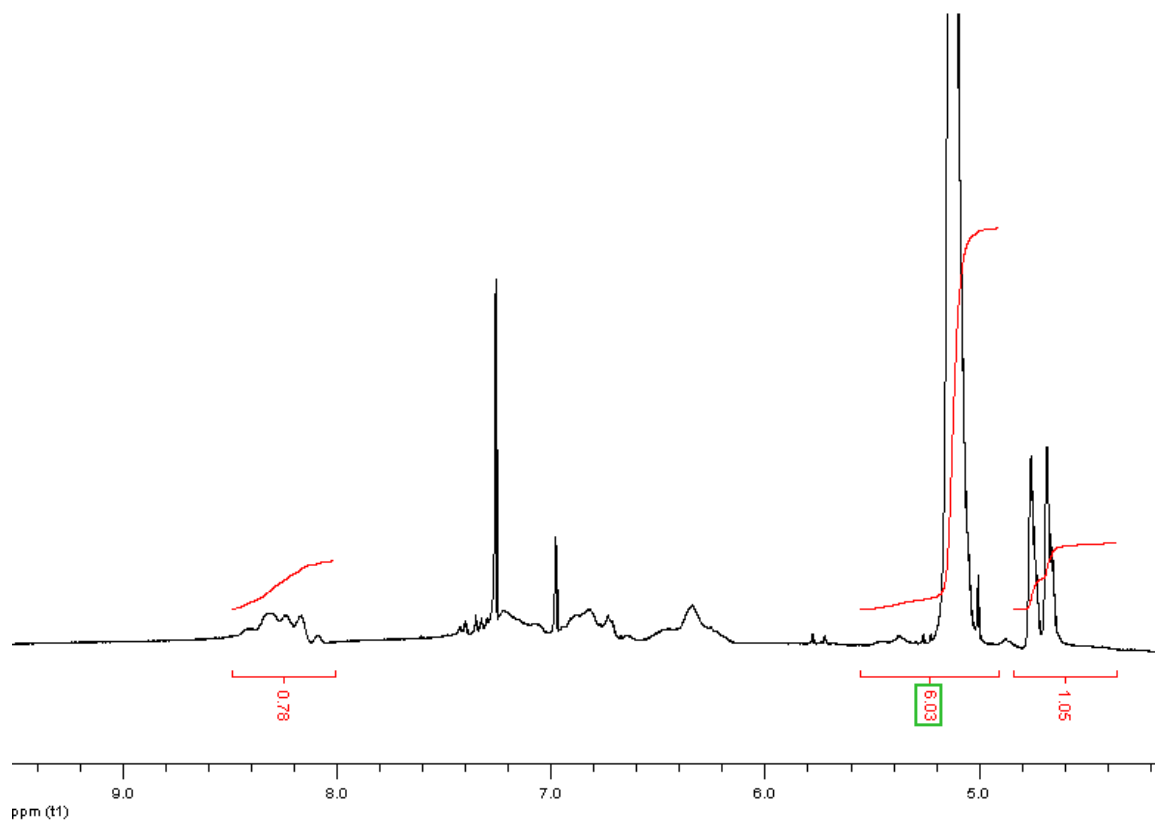
αποδίδονται στο πρωτόνιο που είναι δίπλα από το άτομο αζώτου στον αρωματικό δακτύλιο της 2-βινυλοπυριδίνης. Οι κορυφές στα 6,7 – 7,2 ppm αποδίδονται στα υπόλοιπα αρωματικά πρωτόνια της 2-βινυλοπυριδίνης. Τα μοριακά χαρακτηριστικά των συγκεκριμένων συμπολυμερών κατά συστάδες αναφέρονται στον πίνακα 4.

Συμπολυμερές	Μοριακό Βάρος ($M_w, \times 10^{-3}$)	Πολυμοριακότητα ($M_w/M_n, SEC$)	Ποσοστό συστάδας 2-βινυλοπυριδίνης (wt%, NMR)
IVP1	64	1,04	16
IVP2	55	1,05	9
SVP	27	1,05	20

Πίνακας 4: Μοριακά χαρακτηριστικά συμπολυμερών κατά συστάδες ισοπρενίου-2-βινυλοπυριδίνης που παρασκευάστηκαν.

Με ανάλογο τρόπο παρασκευάστηκε και το συμπολυμερές κατά συστάδες στυρενίου-2-βινυλοπυριδίνης, με διαδοχική προσθήκη των μονομερών στυρενίου και 2-βινυλοπυριδίνης σε διαλύτη THF και σε θερμοκρασία -78°C , αφού σε αυτή την περίπτωση ο διαλύτης δεν

επηρεάζει τη δομή της συστάδας πολυστυρενίου. Τα μοριακά του χαρακτηριστικά όπως προέκυψαν από χαρακτηρισμό με SEC και NMR φαίνονται στον πίνακα 4.



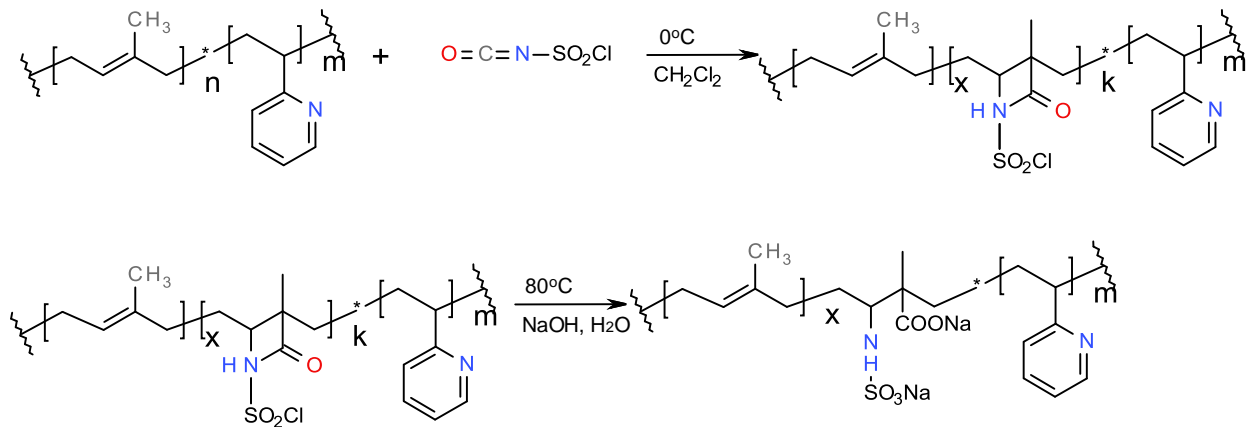
Εικόνα 33: Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του συμπολυμερούς κατά συστάδες IVP-1.

Τα συγκεκριμένα συμπολυμερή κατά συστάδες δημιουργούν σφαιρικά μικκύλια, παρομοίως με τα προηγούμενα συμπολυμερή κατά συστάδες στυρενίου-ισοπρενίου που παρασκευάστηκαν, σε διάφορους εκλεκτικούς διαλύτες, όπως το εξάνιο, με πυρήνα του μικκυλίου την πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) και κορώνα το πολυισοπρένιο. Παράλληλα είναι δυνατή η αυτό-οργάνωση τους σε αντίστροφα μικκύλια, δηλαδή μικκύλια που έχουν ως κορώνα την πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) στην πρωτονιωμένη της μορφή και ως πυρήνα το πολυισοπρένιο με την χρήση όξινων υδατικών διαλυμάτων. Έκτος από την μελέτη μικκυλίωσης και την επίδραση αυτής στο μελετώμενο φαινόμενο αλληλεπίδρασης πολυμερών με ακτίνες λέιζερ, πραγματοποιήθηκαν πειράματα δημιουργίας νανοσωματιδίων χρυσού με χρήση των παραπάνω συμπολυμερών κατά συστάδες ως πολυμερικών μητρών. Σε αυτά χρησιμοποιήθηκε η ιδιότητα του αζώτου της βινυλοπυριδίνης να αλληλεπιδρά με ιόντα και νανοσωματίδια χρυσού. Παράλληλα με την μελέτη των μικκυλίων των παραπάνω συμπολυμερών κατά συστάδες, έγινε προσπάθεια περαιτέρω χημικής τροποποίησης τους, με χρήση τυπικών χημικών αντιδράσεων εκλεκτικής τροποποίησης της συστάδας του πολυισοπρενίου, με σκοπό την δημιουργία πολυαμφολυτών. Οι πολυαμφολύτες θα έχουν την ιδιότητα να είναι διαλυτοί σε υδατικά διαλύματα και ταυτόχρονα θα περιέχουν και μονομερή ισοπρενίου που αποτελεί το ενεργό συστατικό στο μελετώμενο φαινόμενο αλληλεπίδρασης πολυμερών με ακτίνες λέιζερ.

Σύνθεση πολυαμφολυτών κατά συστάδες του τύπου

πολύ(σουλφαμινο/καρβοξυλο-ισοπρένιο)-b-πολύ(2-βινυλοπυριδίνη) (PSCI-P2VP)

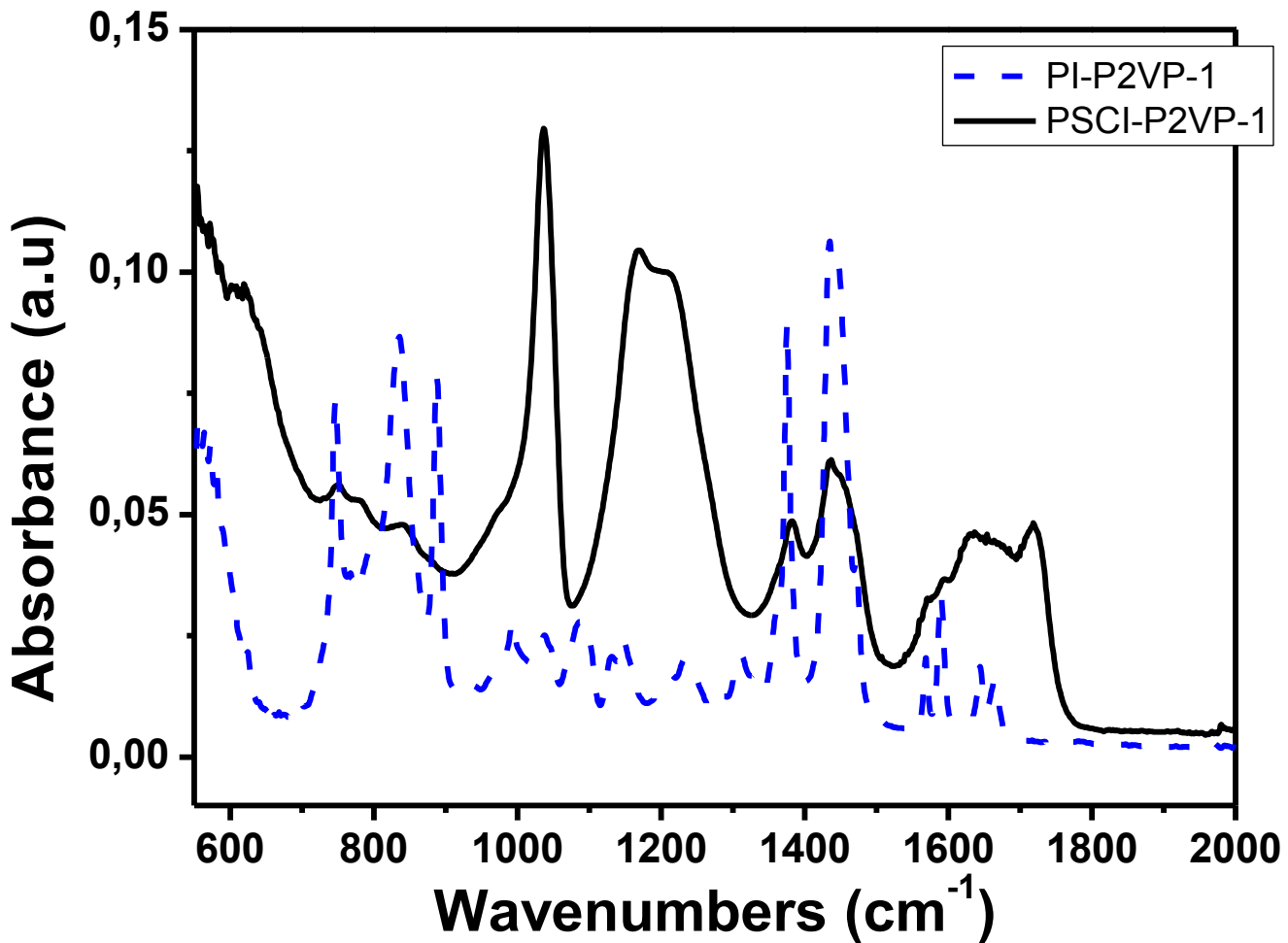
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στα συμπολυμερή κατά συστάδες πολύ(ισοπρένιο-b-2-βινυλοπυριδίνη) πραγματοποιήθηκε εκλεκτική χημική τροποποίηση της συστάδας του πολυισοπρενίου με σκοπό να παρασκευαστούν πολυαμφολύτες κατά συστάδες. Η συγκεκριμένη χημική τροποποίηση έγινε σε δύο στάδια και για τα δυο πολυμερή πολύ(ισοπρενίου-b-2-βινυλοπυριδίνης) που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής. Στο πρώτο στάδιο τα συμπολυμερή διαλύθηκαν σε διχλωρομεθάνιο (CH_2Cl_2) και εν συνεχεία προστέθηκε το αντιδραστήριο ισοκυανικός χλωροσουλφονυλεστέρας (CSI) και μετά το πέρας του σταδίου απομονώθηκε το ενδιάμεσο της αντίδρασης που είναι πολυισοπρένιο τροποποιημένο με ομάδες β-λακτάμης στους διπλούς δεσμούς του. Στο δεύτερο στάδιο έγινε αλκαλική υδρόλυση των ομάδων β-λακτάμης. Στην εικόνα 34 φαίνεται η συνολική πορεία της σύνθεσης των πολυαμφολυτών.



Εικόνα 34: Σύνθεση πολυαμφολύτη κατά συστάδες.

Στο σχήμα 35 φαίνεται φάσμα υπέρυθρου (IR) του πρόδρομου συμπολυμερούς κατά συστάδες ισοπρενίου-2βινυλοπυριδίνης και του τελικού προϊόντος. Οι ταινίες απορρόφησης στους 1000 – 1300 κυματάριθμους αποδίδονται στην σουλφωνική ομάδα του πολυαμφολύτη και οι ταινίες απορρόφησης στους 1700 κυματάριθμους περίπου αποδίδονται στην καρβοξυλική ομάδα που εισήχθη.[58, 59] Οι πλατιές κορυφές στην περιοχή 3000-3600 cm^{-1} μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη δευτεροταγών αμινομάδων στο μακρομόριο. Οι συγκεκριμένες ταινίες απορρόφησης δεν υπάρχουν στο φάσμα υπέρυθρου του πρόδρομου συμπολυμερούς κατά συστάδες. Η σύνθεση του συγκεκριμένου πολυαμφολύτη ο οποίος περιέχει ομάδες ευαίσθητες στην αλλαγή του pH (ασθενής οξέα και βάσεις) δίνει την δυνατότητα δημιουργίας διαφορετικών νανοδομών που θα επιτευχθούν μεταβάλλοντας το pH του διαλύματος στο οποίο είναι διαλυμένος. Από την δομή του πολυαμφολύτη όπως αυτή φαίνεται στην εικόνα 34, φαίνονται οι ομάδες οι οποίες είναι ευαίσθητες στην αλλαγή του pH.

Πιο συγκεκριμένα όταν ο πολυαμφολύτης διαλυθεί σε υδατικό διάλυμα έχει ένα μόνιμο αρνητικό φορτίο από την διάσταση της σουλφονικής ομάδας. Παράλληλα υπάρχουν τρεις διαφορετικές ομάδες στην δομή του πολυαμφολύτη οι οποίες είναι δυνατό να αποκτήσουν παροδικό φορτίο με την μεταβολή του pH του συστήματος. Η καρβοξυλική ομάδα είναι δυνατό να αποκτήσει ένα αρνητικό φορτίο σε βασικά pH, ενώ τα δύο άζωτα είναι δυνατό να αποκτήσουν από ένα θετικό φορτίο το καθένα σε όξινα pH. Είναι προφανές λοιπόν ότι μεταβάλλοντας το pH του συστήματος αλλάζει το συνολικό φορτίο του πολυηλεκτρολύτη με συνέπεια να μεταβάλλονται οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, κάτι που ενδέχεται να έχει ως συνέπεια την δημιουργία διαφορετικών νανοδομών στο διάλυμα. Τα παραπάνω αναλύονται διεξοδικά σε μεταγενέστερο κεφάλαιο όπου μελετάται η συμπεριφορά των πολυαμφολυτών σε σχέση με την τιμή του pH.[28, 36, 62]



Εικόνα 35: Φάσμα IR πρόδρομου συμπολυμερούς κατά συστάδες πολύ(ισοπρενίου-b-2-βινυλοπυριδίνης) και του πολυαμφολύτη κατά συστάδες που προκύπτει από αυτό.

Παράλληλα όπως φαίνεται στο σχήμα 34 στην δομή του πολυηλεκτρολύτη διατηρείται ένα μέρος που αποτελείται από μη τροποποιημένα μονομερικά στοιχεία ισοπρενίου το οποίο είναι το ενεργό συστατικό στο μελετώμενο φαινόμενο αλληλεπίδρασης πολυμερών με ακτίνες

λείζερ. Πειράματα τιτλοδότησης και στοιχειακή ανάλυση έδειξαν ότι ένα ποσοστό 75% περίπου των μονομερικών μονάδων του πολυισοπρενίου τροποποιείται χημικά. Δίδεται λοιπόν η δυνατότητα να υπάρχει μια πλειάδα νανοδομών στο διάλυμα, και παράλληλα οι νανοδομές αυτές και τα ενδεχόμενα αυτοοργανούμενα είδη που σχηματίζονται να είναι ενεργά στο φαινόμενο αλληλεπίδρασης πολυμερών με ακτίνες λέιζερ. Παράλληλα διερευνήθηκε η πιθανότητα να επιτευχθούν αντιστρέψιμες νανοδομές, δηλαδή μεταβάλλοντας το pH να μεταβάλλεται η νανοδομή και όταν το pH επανέλθει στην αρχική του τιμή να επιτυγχάνεται η ίδια νανοδομή που υπήρχε και προηγουμένως.[62] Περισσότερη συζήτηση σε αυτό το κομμάτι θα γίνει σε επόμενα κεφάλαια της διατριβής αυτής.

Σχηματισμός υβριδικών νανοσυστημάτων αποτελούμενα από νανοσωματίδια χρυσού σε πολυμερικές μικκυλιακές μήτρες

Σύγχρονες μελέτες απέδειξαν ότι ανόργανα νανοσωματίδια (ημιαγωγών ή μεταλλικά) με μεγέθη της τάξης των μερικών νανομέτρων έχουν οπτικές ιδιότητες (φθορισμού, μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, απορρόφηση επιφανειακών πλασμονίων κλπ), οι οποίες διαφέρουν από εκείνες των μακροσκοπικών υλικών και εξαρτώνται σημαντικά από το μέγεθος, αλλά και το σχήμα αυτών (Applied Spectroscopy 2002, 56, 16A). Τα πιο διαδεδομένα νανουλικά που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία είναι τα νανοσωματίδια χρυσού (Au), αργύρου (Ag) και θειούχου καδμίου (CdS).[40, 41]

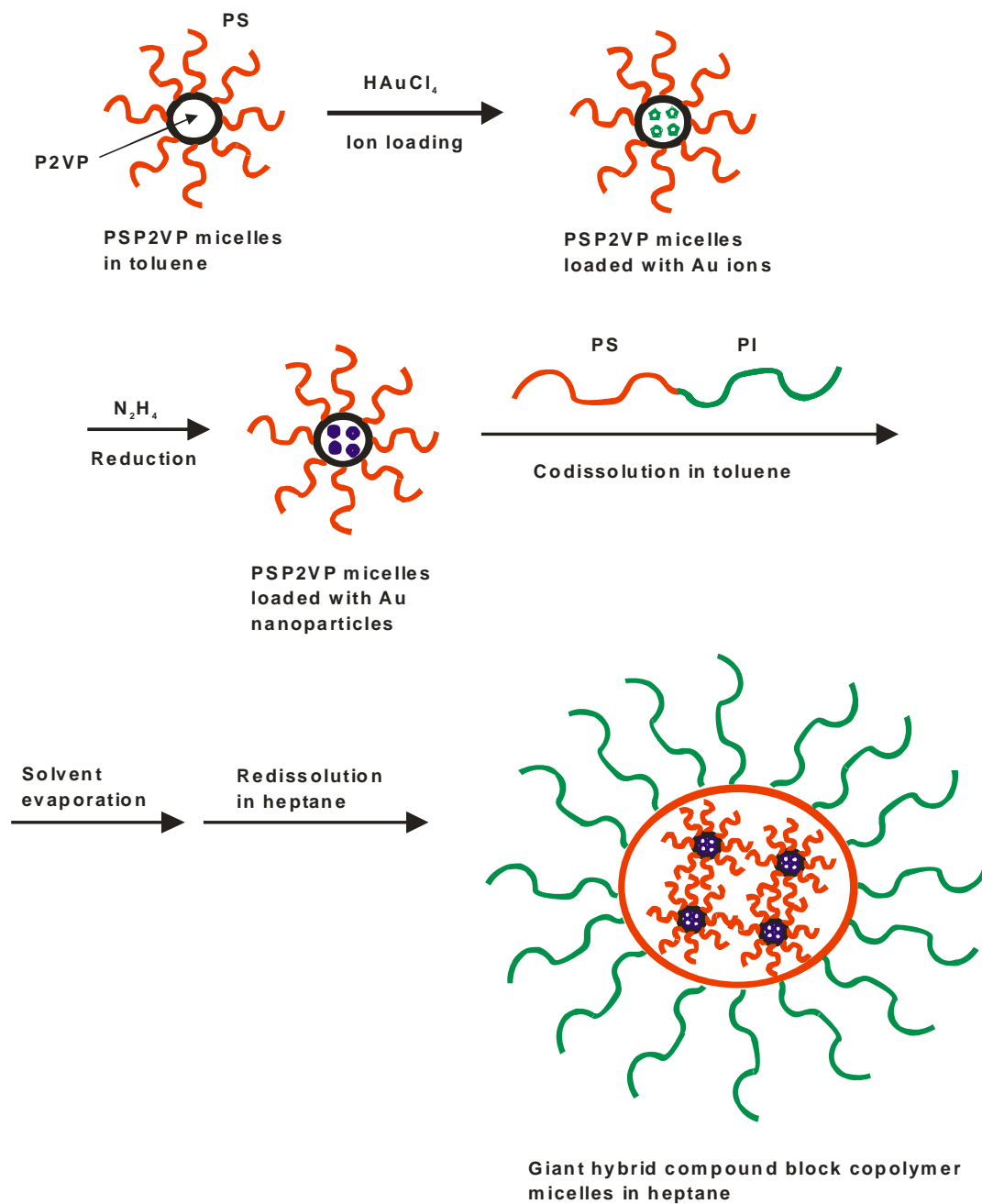
Τα νανοσωματίδια είναι δυνατόν να παραχθούν μέσα σε μικκύλια κατάλληλων συμπολυμερών κατά συστάδες, όπου η μια συστάδα περιέχει κάποια ενεργή ομάδα η οποία αλληλεπιδρά με το πρόδρομο υλικό, από το οποίο προκύπτουν τα νανοσωματίδια. Οι μονομερικές μονάδες που έχουν την δυνατότητα να αλληλεπιδρούν με τα πρόδρομα υλικά και χρησιμοποιούνται κατά κόρον είναι η 2-βινυλοπυριδίνη, το μεθακρυλικό οξύ, πολυμερή που περιέχουν ομάδες θειολών και άλλα. Στο εργαστήριο χρησιμοποιήθηκαν δυο προσεγγίσεις δημιουργίας νανοσωματιδίων με χρήση πολυμερικών μικκυλιακών μητρών οι οποίοι αναλύονται παρακάτω.

Έμμεσος τρόπος εγκλεισμού νανοσωματιδίων Au σε γιγαντιαία copolymer μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες

Στον έμμεσο τρόπο δημιουργίας νανοσωματιδίων χρυσού ως πολυμερικές μήτρες χρησιμοποιήθηκαν τα συμπολυμερή στυρενίου-2-βινυλοπυριδίνης (PS-P2VP), όπου ο πυρήνας του μικκυλίου (P2VP) λειτουργεί σαν νανοαντιδραστήρας και εκμαγείο για το σχηματισμό των νανοσωματιδίων με παράλληλο έλεγχο των διαστάσεών τους (Langmuir 2000, 16, 407, Chem. Soc. Rev., 2006, 35, 209). Το ενδιαφέρον στην παρούσα προσέγγιση είναι η μελέτη εγκλεισμού ήδη σχηματισμένων νανοσωματιδίων σε μικκύλια των προαναφερθέντων συμπολυμερών PS-P2VP, σε μεγαλύτερα μικκύλια που έχουν σχηματιστεί από τα συμπολυμερή στυρενίου-

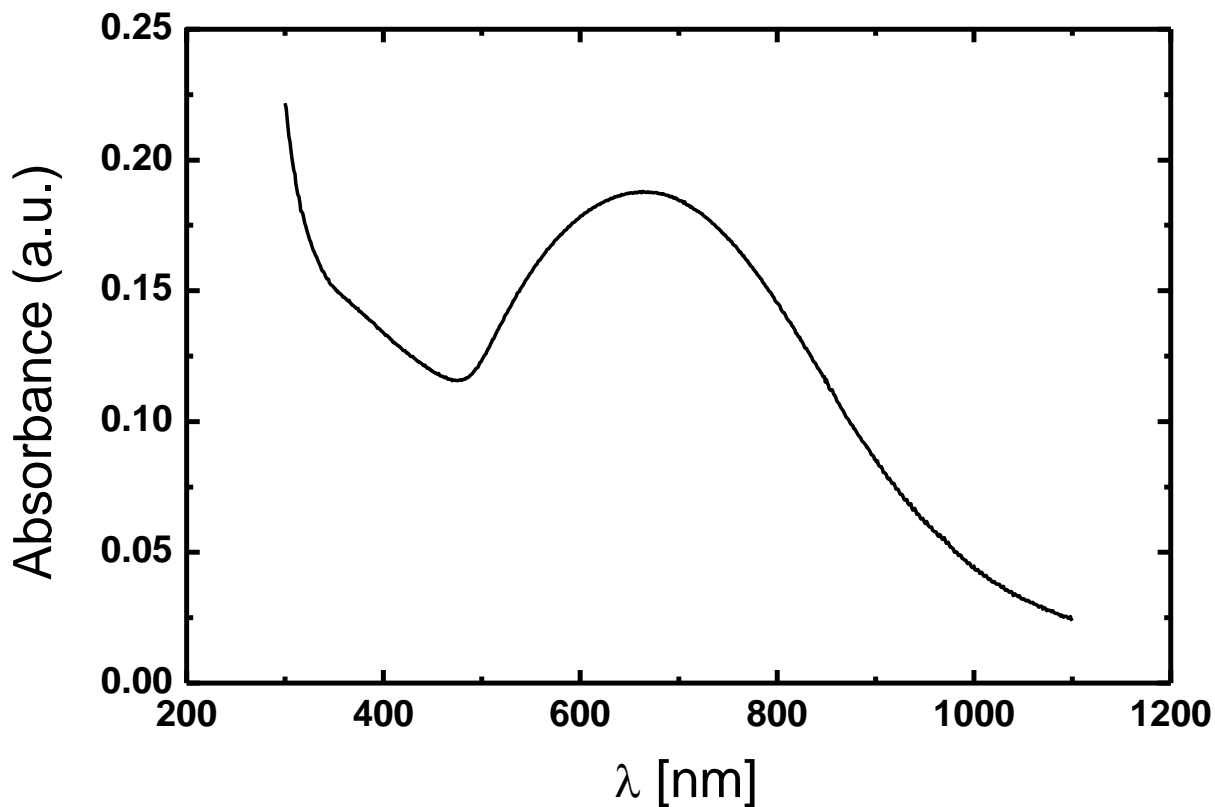
ισοπρενίου (SI4).[61] Με αυτόν τον τρόπο, συνδυάζονται οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων, με τις ιδιότητες που προκύπτουν από την αυτό-οργάνωσή τους λόγω της κυματοδότησης.

Η διαδικασία παρασκευής των υβριδικών νανοσυστημάτων περιλαμβάνει τον εγκλεισμό φορτισμένων προδρόμων ενώσεων του χρυσού (HAuCl_4) σε μικκύλια στυρενίου-2-βινυλοπυριδίνης σχηματισμένα σε τολουόλιο, την αναγωγή του χρυσού προς νανοσωματίδια αυτού και την προσπάθεια εγκλεισμού των υβριδικών μικκυλίων σε μικκύλια συμπολυμερών πολύ(στυρενίου-b-ισοπρενίου) μεγάλου μοριακού βάρους. Το τελευταίο στάδιο επιτυγχάνεται με διάλυση συμπολυμερούς SI σε τολουόλιο, προσθήκη ποσότητας διαλύματος μικκυλίων PS-P2VP που περιέχουν νανοσωματίδια χρυσού, εξάτμιση του τολουολίου και επαναδιάλυση του στερεού μίγματος σε επτάνιο. Μια σχηματική αναπαράσταση της ακολουθούμενης πορείας φαίνεται στην εικόνα 36.



Εικόνα 36: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παραγωγής και εγκλεισμού των νανοσωματιδίων Au σε μικκύλια με κορώνα από πολυισοπρένιο.

Το πρώτο στάδιο της παρασκευής αποτελείται από την δημιουργία νανοσωματίδιων χρυσού σε μικκύλια συμπολυμερούς στυρενίου-2-βινυλοπυριδίνης σε τολουόλιο, με το στυρένιο να αποτελεί την κορώνα του μικκυλίου και την βινυλοπυριδίνη να αποτελεί τον πυρήνα (συγκέντρωση πολυμερούς 1% wt). Λόγω της παρουσίας του βασικού αζώτου της βινυλοπυριδίνης το HAuCl_4 αλληλεπιδρά με αυτή και γίνεται εισαγωγή ιόντων χρυσού στο πυρήνα των μικκυλίων. Η διαδικασία αυτή αφήνεται να ολοκληρωθεί για μια μέρα και εν συνεχεία ανάγεται ο χρυσός. Ως αναγωγικό μέσο χρησιμοποιείται η υδραζίνη (τυπικά χρησιμοποιούνται 5μL στο διάλυμα PS-P2VP/ HAuCl_4), λόγω της δράσης της οποίας προκύπτουν νανοσωματίδια χρυσού. Η επιτυχής παρασκευή των νανοσωματιδίων διαπιστώνεται με φασματοσκοπία ορατού-υπεριώδους (UV-VIS). Τα νανοσωματίδια χρυσού έχουν χαρακτηριστικές απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού, οι οποίες αντιστοιχούν σε επιφανειακά πλασμόνια. Το μήκος κύματος της απορρόφησης εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων, το σχήμα καθώς και την ανισοτροπία του νανοσωματιδίου. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η εύρεση του μεγέθους των νανοσωματιδίων με βάση τα υπάρχοντα βιβλιογραφικά δεδομένα. Ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης δίνεται στην εικόνα 37.

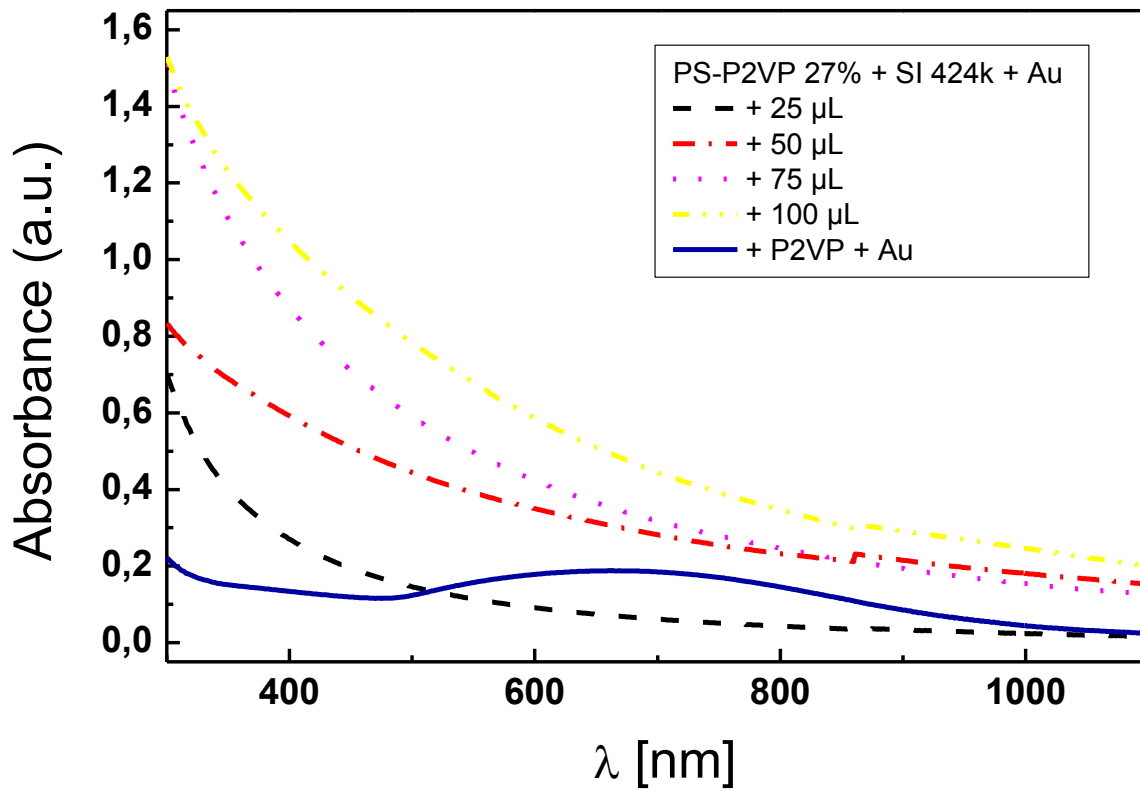


Εικόνα 37: UV-VIS φάσμα από το σύστημα PS-P2VP/Au.

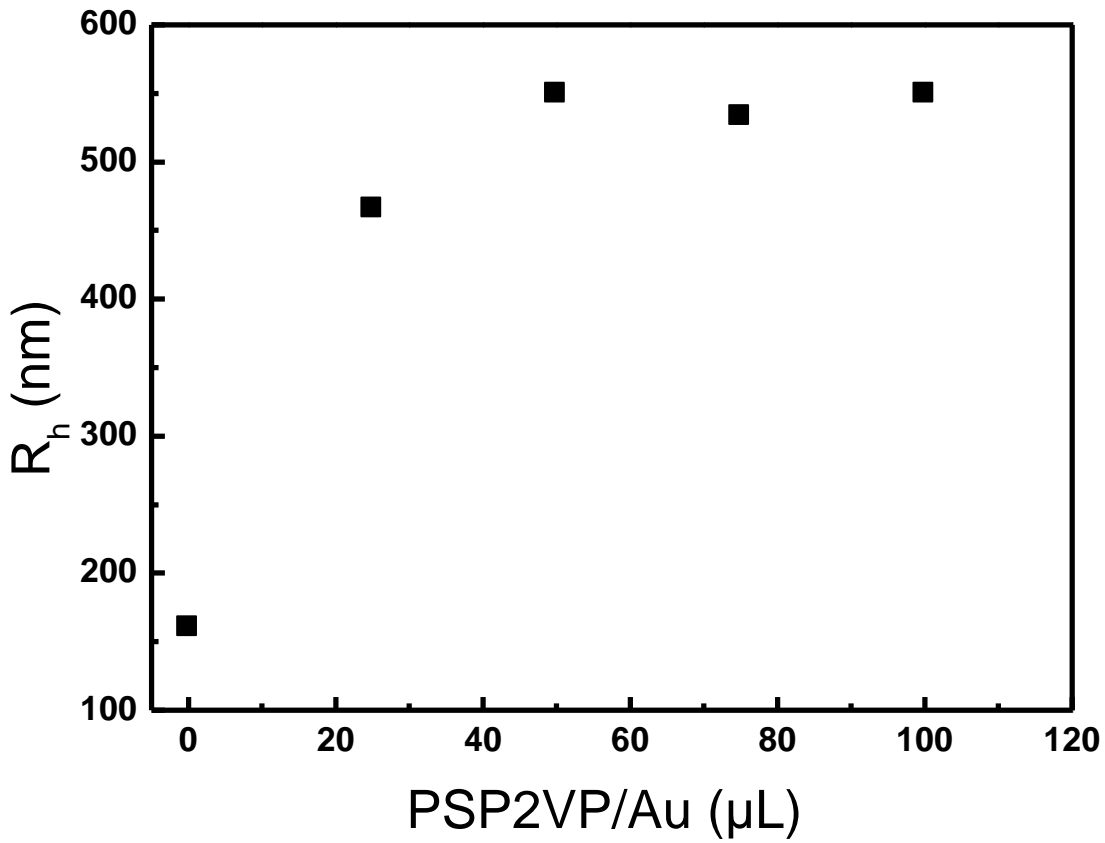
Η χαρακτηριστική απορρόφηση στα ~ 700 nm αποτελεί αποτύπωμα για σφαιρικά νανοσωματίδια που το μέγεθος τους κυμαίνεται από 4 έως 10 nm.[42, 63] Παράλληλα από το εύρος της είναι δυνατό να υποτεθεί ότι υπάρχει μια διασπορά μεγεθών στα υπό παρατήρηση νανοσωματίδια Au.[63-66] Το επόμενο στάδιο της δημιουργίας των γιγαντιαίων μικκυλίων περιλάμβανε την δημιουργία διαλύματος πολυμερούς SI-4 (5×10^{-4} g/mL σε τολουόλιο) το

οποίο χωρίστηκε σε τέσσερα μέρη και σε κάθε ένα από αυτά προστέθηκε διαφορετική ποσότητα από το διάλυμα PSP2VP/Au (δηλ. +25 μL , +50 μL , +75 μL , +100 μL). Τα δυο διαλύματα, SI και PSP2VP/Au αναμίχθηκαν και αφέθηκαν σε ηρεμία ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου τρεις ημέρες). Όταν εξατμίστηκε ο διαλύτης, ένα λεπτό υμένιο παρέμεινε στην επιφάνεια του δοχείου. Θεωρείται ότι σε αυτή την κατάσταση υπάρχει μια καλή ανάμιξη του SI-4 με το PSP2VP/Au, λόγω της ύπαρξης και στα δύο της συστάδας στυρενίου (αναμένεται ότι τα υβριδικά μικκύλια PSP2VP/Au τοποθετούνται στις νανοπεριοχές της συστάδας πολυστυρενίου του SI-4 λόγω συμβατότητας με την κορώνα των μικκυλίων και του μεγάλου βάρους της συστάδας αυτής,). Το SI-4 δημιουργεί μικκύλια σε διαλύτη κανονικό επτάνιο, με πυρήνα το πολυστυρένιο και κορώνα το πολυισοπρένιο, οπότε με προσθήκη επτανίου στα τέσσερα στερεά μίγματα (από 20 ml) κατά τη διαδικασία διαλυτοποίησης αναμένεται ο εγκλεισμός των PSP2VP/Au στον πυρήνα των μικκυλίων του SI-4. Η διάλυση των μιγμάτων υποβοηθήθηκε με υπερήχους (για διάστημα λιγότερο τους ενός λεπτού για να διασπαστεί το λεπτό υμένιο που είχε σχηματιστεί κατά την εξάτμιση του τολουολίου). Στην συνέχεια τα διαλύματα επτανίου τοποθετήθηκαν σε φούρνο με θερμοκρασία 60°C για 2-3 μέρες για εξισορρόπηση. Το αποτέλεσμα ήταν διαλύματα με χαρακτηριστική μπλε χροιά (bluish tint) που αποτελεί ένδειξη δημιουργίας μικκυλίων. Αρχικά τα διαλύματα αυτά μετρήθηκαν με φασματοσκοπία UV-VIS ώστε να διαπιστωθεί η ύπαρξη των νανοσωματιδίων στα σύνθετα μικκύλια που σχηματίστηκαν.

Στην εικόνα 38 παρουσιάζονται τα φάσματα UV-VIS των τεσσάρων διαλυμάτων καθώς και το φάσμα UV-VIS των νανοσωματιδίων σε PS-P2VP. Παρατηρείται ότι η κύρια ταινία απορρόφησης έχει γίνει μη διακριτή, αλλά η τάση της αυξανουσας απορρόφησης υποβάθρου ακολουθεί την αναμενόμενη στοιχειομετρία των νανοσωματιδίων χρυσού στο μείγμα.[67] Τα παραπάνω, μαζί με την κολλοειδή σταθερότητα του συστήματος, αποτελούν ισχυρές ενδείξεις ότι τα μικκύλια PS-P2VP με τα νανοσωματίδια Au έχουν εγκλειστεί στον πυρήνα των μικκυλίων του SI-4. Παράλληλα διενεργήθηκαν κάποια συμπληρωματικά πειράματα ώστε να υπάρξουν περισσότερες πληροφορίες για το σύνθετο νανοσύστημα και να μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.



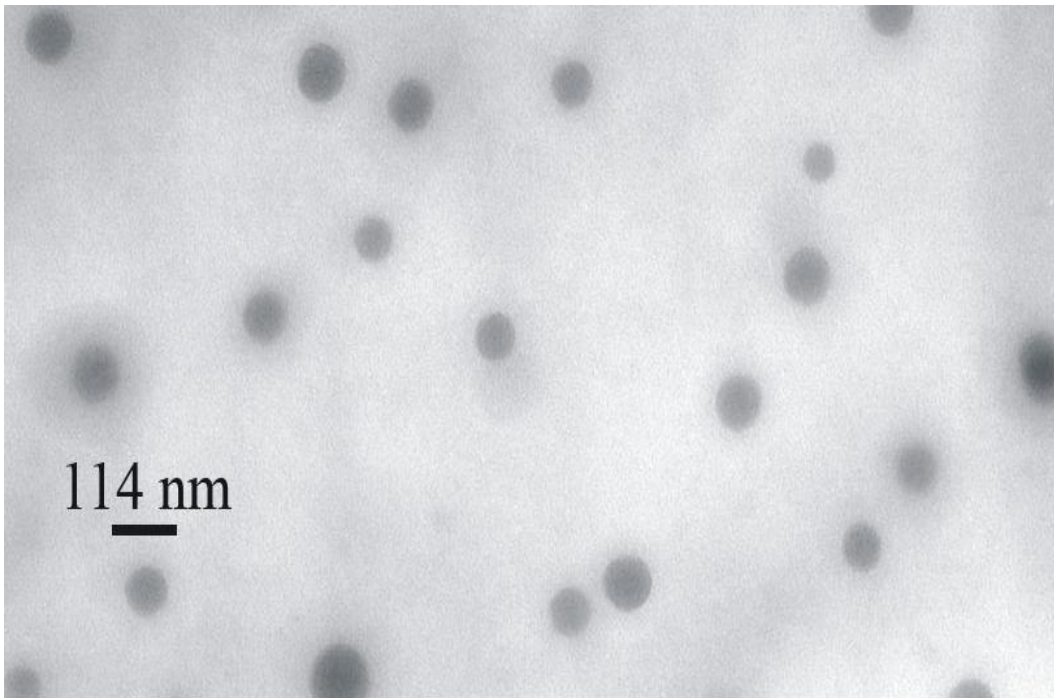
Εικόνα 38: UV-VIS φάσμα διαλυμάτων μικκυλίων του SI-4 με εγκλωβισμένα PS-P2VP/Au υβριδικά μικκύλια.



Εικόνα 39: Υδροδυναμική ακτίνα (R_h) μικτών υβριδικών μικκυλίων σε συνάρτηση με την ποσότητα υβριδικών μικκυλίων PSP2VP/Au στο διάλυμα.

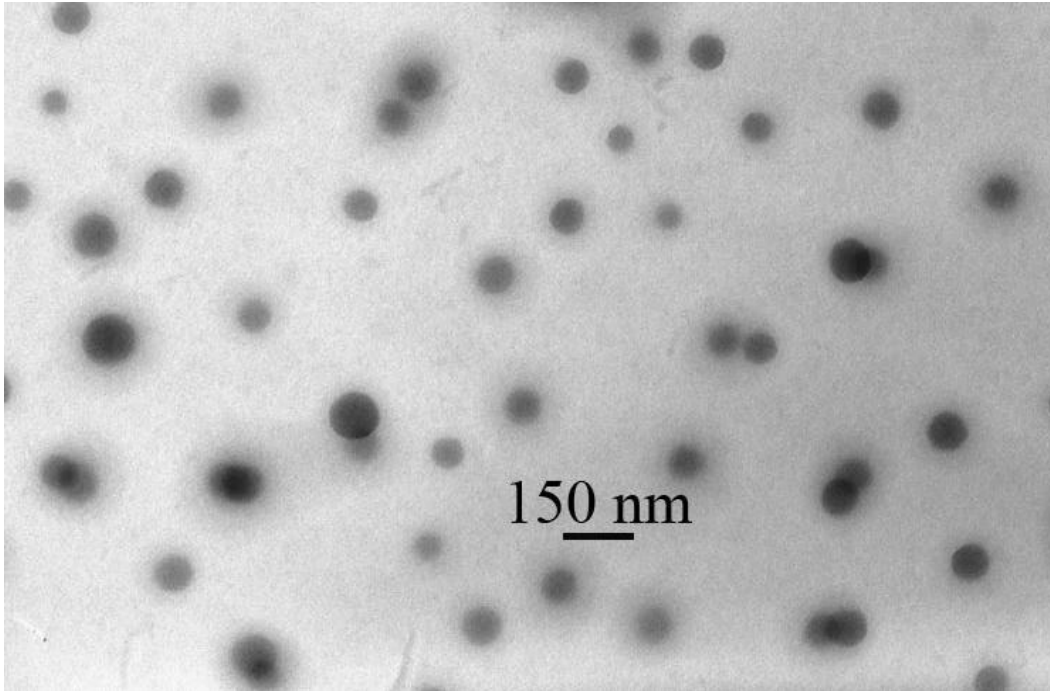
Με την μέθοδο της στατικής και δυναμικής σκέδασης φωτός εξήχθησαν πληροφορίες για το μέγεθος του υπερμοριακού υβριδικού συστήματος. Στην εικόνα 38 φαίνεται η μεταβολή της υδροδυναμικής ακτίνας (R_h) του υπερμοριακού υβριδικού συστήματος σε συνάρτηση με τη ποσότητα νανοσωματίδων PSP2VP/Au που προστέθηκαν σε αυτό. Στο διάγραμμα φαίνεται και η υδροδυναμική ακτίνα των μικκυλίων του SI-4 χωρίς νανοσωματίδια. Παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της ακτίνας με την πρώτη προσθήκη 25 μ L διαλύματος νανοσωματιδίων χρυσού. Στα τρία τελευταία συστήματα φαίνεται ότι το μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας παραμένει σταθερό. Οι πληροφορίες για την υδροδυναμική ακτίνα συνηγορούν στο ότι το μέγεθος του υπερμοριακού υβριδικού συστήματος μεγαλώνει, καθώς αυξάνει η ποσότητα των νανοσωματιδίων στο διάλυμα, αλλά όχι με γραμμικό τρόπο. Παρατηρείται ότι οι τιμές τείνουν σε μια μέγιστη τιμή, μετά την πολύ απότομη αύξηση σε σχέση με τα ελεύθερα μικκύλια του συμπολυμερούς. Αυτό μπορεί να ερμηνευτεί με την υπόθεση ότι στο πυρήνα του μικκυλίου υπάρχει συγκεκριμένος χώρος, ο οποίος είναι δυνατόν να φιλοξενήσει συγκεκριμένη ποσότητα μικκυλίων PSP2VP τα οποία περιέχουν νανοσωματίδια. Ταυτόχρονα προκύπτει ότι με την εισαγωγή στο διάλυμα νανοσωματιδίων αυξάνουν εντυπωσιακά οι ακτίνες των συσσωματωμάτων σε σχέση με τα ελεύθερα μικκύλια του SI-4, κάτι που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει έκταση του μεγέθους των μικκυλίων που πιθανόν να οφείλεται στην εισαγωγή των συσσωματωμάτων PS-P2VP-νανοσωματιδίων Au μέσα στον πυρήνα των νέων σύνθετων μικκυλίων.

Από την επεξεργασία των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης της δυναμικής σκεδάσεως φωτός, προκύπτει η ύπαρξη ενός μόνο πληθυσμού στο διάλυμα, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση της επιτυχούς εισαγωγής των νανοσωματιδίων, που είναι εγκλεισμένα μέσα στα μικκύλια PS-P2VP, στα μεγαλύτερα μικκύλια του συμπολυμερούς SI. Εικόνες από τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας φαίνονται παρακάτω.



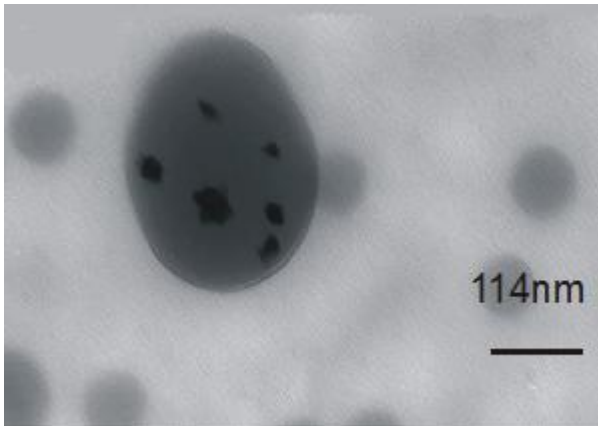
Εικόνα 40: Εικόνα TEM των σχηματισμένων υβριδικών μικκυλίων.

Οι εικόνες δείχνουν την επιτυχή δημιουργία νανοσωματιδίων και τον εγκλεισμό τους στα γιγαντιαία μικκύλια. Σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται η κορώνα των γιγαντιαίων μικκυλίων με ελαφρύ σκούρο χρώμα.



Εικόνα 41: Εικόνα TEM των σχηματισμένων υβριδικών μικκυλίων.

Παράλληλα από τις εικόνες TEM υψηλής ανάλυσης είναι εμφανής η περίπλοκη εσωτερική δομή των μικτών υβριδικών μικκυλίων που παρασκευάστηκαν, καθώς φαίνεται στον πυρήνα των γιγαντιαίων μικκυλίων η ύπαρξη σκούρων περιοχών συγκριτικά μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τα μικκύλια, οι οποίες λόγω της μεγαλύτερης αντίθεσης που εμφανίζουν, αποδίδονται στην ύπαρξη των νανοσωματιδίων χρυσού (εικόνα 42).

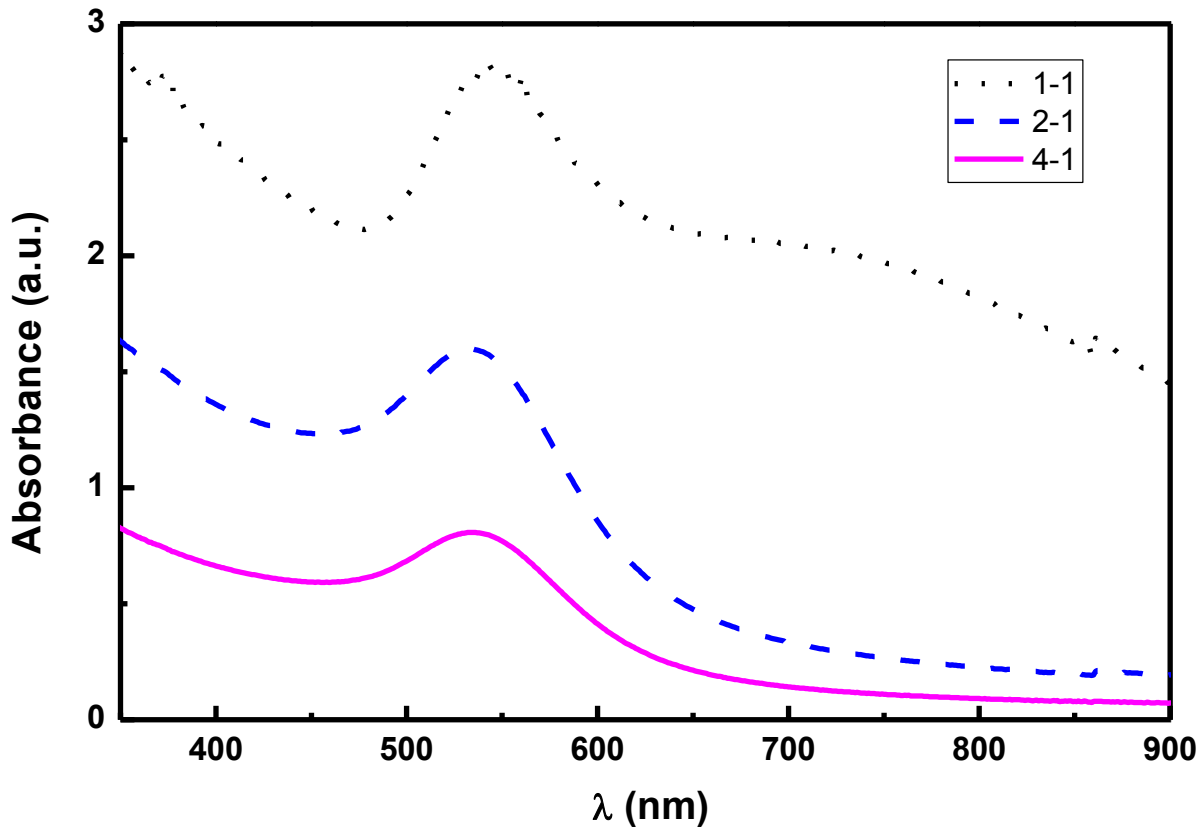


Εικόνα 42: Εικόνα TEM υψηλής ανάλυσης των σχηματισμένων υβριδικών μικκυλίων.

Άμεσος τρόπος σχηματισμού νανοσωματιδίων Au σε μικκύλια συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP

Στο άμεσο τρόπο σχηματισμού ανόργανων νανοσωματιδίων σε πολυμερικά μικκύλια χρησιμοποιήθηκαν τα δυο συμπολυμερή κατά συστάδες IVP (1 και 2) για να δημιουργηθούν νανοσωματίδια χρυσού. Τα πολυμερή διαλύθηκαν σε κανονικό επτάνιο και THF. Στην περίπτωση του επτανίου ακολουθείται παρόμοια προσέγγιση όπως παραπάνω, δηλαδή δημιουργία μικκυλίων με κορώνα την συστάδα του ισοπρενίου και πυρήνα την συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης. Εν συνεχεία προστίθεται ο χρυσός με την μορφή HAuCl_4 σε τρεις διαφορετικές αναλογίες, και μετά το πέρας 24 ωρών πραγματοποιείται η αναγωγή του χρυσού προς νανοσωματίδια αυτού με χρήση υδραζίνης.[40, 41, 46] Στην δεύτερη περίπτωση το THF.

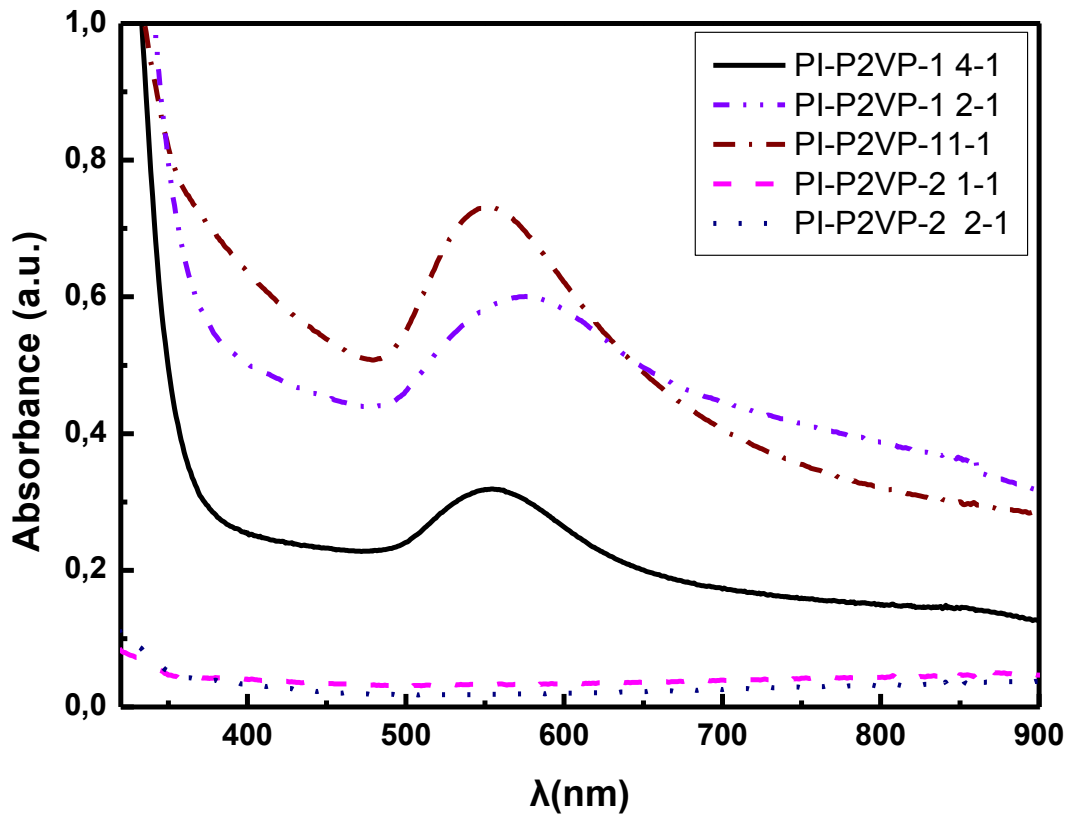
Στην δεύτερη περίπτωση το THF είναι μη εκλεκτικός διαλύτης και για τις δυο συστάδες, οπότε το πολυμερές είναι πλήρως διαλυτό. Όμως με την προσθήκη του χρυσού με την μορφή HAuCl_4 τα ιόντα χρυσού αλληλεπιδρούν με την 2-βινυλοπυριδίνη και σχηματίζουν συσσωματώματα.[68] Εν συνεχεία η αναγωγή πραγματοποιήθηκε με την χρήση υδραζίνης. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού και παράλληλα να διατηρηθεί η ενεργότητα στο προς μελέτη φαινόμενο. Στην εικόνα 43 φαίνονται φάσματα UV-VIS των μικκυλίων που αποτελούνται από το συμπολυμερές κατά συστάδες PI-P2VP-1 σε επτάνιο με σχηματισμένα νανοσωματίδια χρυσού στις τρεις προαναφερθείσες αναλογίες χρυσού σε σχέση με τις ομάδες 2-βινυλοπυριδίνης που υπάρχουν στο διάλυμα. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση χρυσού στο διάλυμα μεγαλώνει και η απορρόφηση. Παράλληλα φαίνεται καθαρά το αποτύπωμα δημιουργίας των νανοσωματιδίων Au με την χαρακτηριστική απορρόφηση στα ~530 νανόμετρα. Για την περίπτωση της αναλογίας 1-1 φαίνεται μια ευρεία ταινία απορρόφησης στα 700 έως 800 nm που ενδέχεται να οφείλεται σε συσσωμάτωση.



Εικόνα 43: Φάσματα UV-VIS μικκυλίων συμπολυμερούς PI-P2VP-1 σε επτάνιο με νανοσωματίδια χρυσού.

Η απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος αντιστοιχεί σε νανοσωματίδια χρυσού που έχουν σφαιρικό σχήμα και μέγεθος έως και 30 νανόμετρα.[41, 42, 66, 69] Στη σειρά πειραμάτων σε THF δεν υπήρχε σχηματισμός μικκυλίων, αλλά ο χρυσός έδρασε σαν γέφυρα συναρμογής αλληλεπιδρώντας με τις ομάδες της 2-βινυλοπυριδίνης.

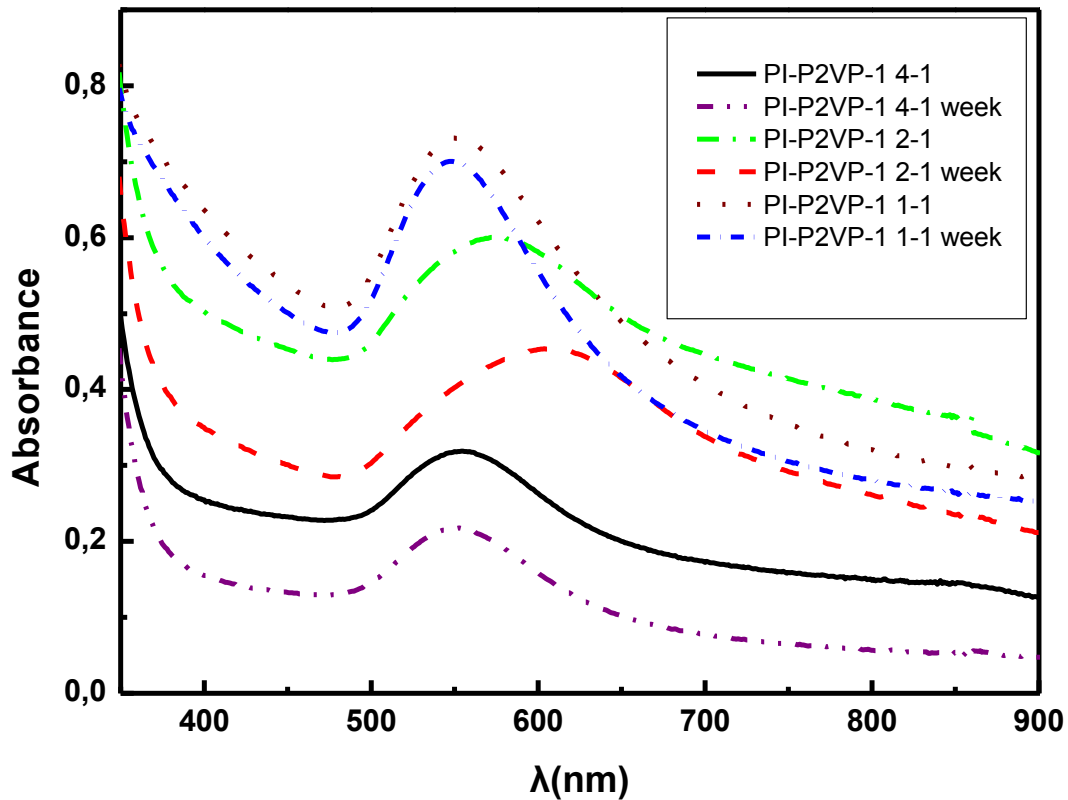
Σκοπός των πειραμάτων ήταν να διερευνηθεί εάν η συγκεκριμένη τακτική επιτρέπει την δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού, αλλά και πόσο σταθερά είναι, μιας και ο μεταλλικός χρυσός δεν έχει την ίδια τάση αλληλεπίδρασης με την 2-βυνιλοπυριδίνη όπως ο ιοντικός χρυσός. Στην επόμενη εικόνα φαίνονται τα φάσματα UV-VIS από τα προαναφερθέντα πειράματα.



Εικόνα 44: Φάσματα UV-VIS πολυμερών PI-P2VP σε THF με νανοσωματίδια χρυσού.

Παρατηρείται ότι για την περίπτωση του πολυμερούς PI-P2VP-1 και στις τρεις αναλογίες χρυσού (1-1, 1-2, 1-4) με τις ομάδες της 2-βινυλοπυριδίνης υπάρχει σχηματισμός νανοσωματίδων χρυσού.

Από το μήκος κύματος της απορρόφησης είναι δυνατό να υποτεθεί ότι σχηματίζονται σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού. Παράλληλα η απορρόφηση ακολουθεί την αναμενόμενη τάση αύξησης με την αύξηση της συγκέντρωσης του χρυσού. Εν αντιθέσει με τα παραπάνω για την περίπτωση του πολυμερούς PI-P2VP-2 δεν παρατηρείται σχηματισμός νανοσωματίδιων χρυσού όπως φαίνεται στην εικόνα 44. Το γεγονός αυτό είναι δυνατό να αποδοθεί στην πολύ μικρή συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης που υπάρχει σε αυτό το συμπολυμερές (9% σε σχέση με το PI-P2VP-1 που έχει 16%) με συνέπεια να μην είναι δυνατός ο σχηματισμός των αρχικών συσσωματωμάτων μέσω της αλληλεπίδρασης με HAuCl_4 .



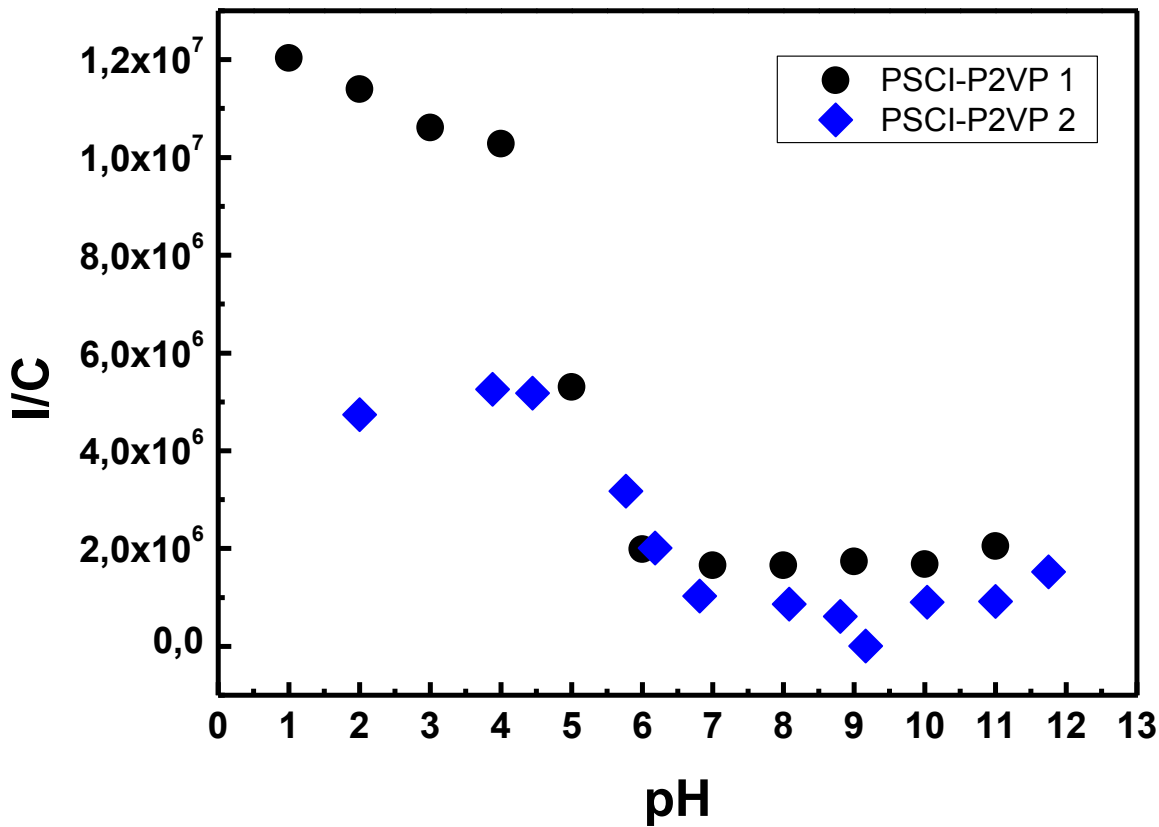
Εικόνα 45: Φάσματα UV-VIS πολυμερών PI-P2VP-1 σε THF με νανοσωματίδια χρυσού μετά την πάροδο μιας εβδομάδας.

Στην εικόνα 45 φαίνονται τα UV-VIS φάσματα των παραπάνω νανοσυστημάτων μετά από μια εβδομάδα, καθώς και τα αρχικά για να είναι δυνατή η σύγκριση. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι η απορρόφηση των ίδιων υλικών μετά από μια εβδομάδα έχει υποχωρήσει και στις τρεις περιπτώσεις. Όπως αναφέρθηκε ο μεταλλικός χρυσός, δηλαδή τα νανοσωματίδια, δεν έχει την ίδια αλληλεπίδραση με τις ομάδες 2-βινυλοπυριδίνης όπως ο ιοντικός.

Ενδεχομένως ένα μέρος των συσσωματωμάτων έχει διαλυθεί με το μεταλλικό χρυσό να συσσωματώνεται και να καθιζάνει. Παρόλα αυτά ένα κομμάτι των αρχικών συσσωματωμάτων παραμένει στην αρχική του κατάσταση, δηλαδή υπάρχει μια ασθενής αλληλεπίδραση των νανοσωματιδίων με την 2-βινυλοπυριδίνη, που διατηρεί τα συσσωματώματα στο αιώρημα. Φαίνεται από τα φάσματα UV-VIS όπου η απορρόφηση παραμένει στο ίδιο μήκος κύματος το οποίο αντιστοιχεί σε σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού.

Μελέτη σχηματισμού νανοδομών πολυαμφολύτη σε μεταβαλλόμενο pH και αντιστρεψιμότητας των δομών αυτών

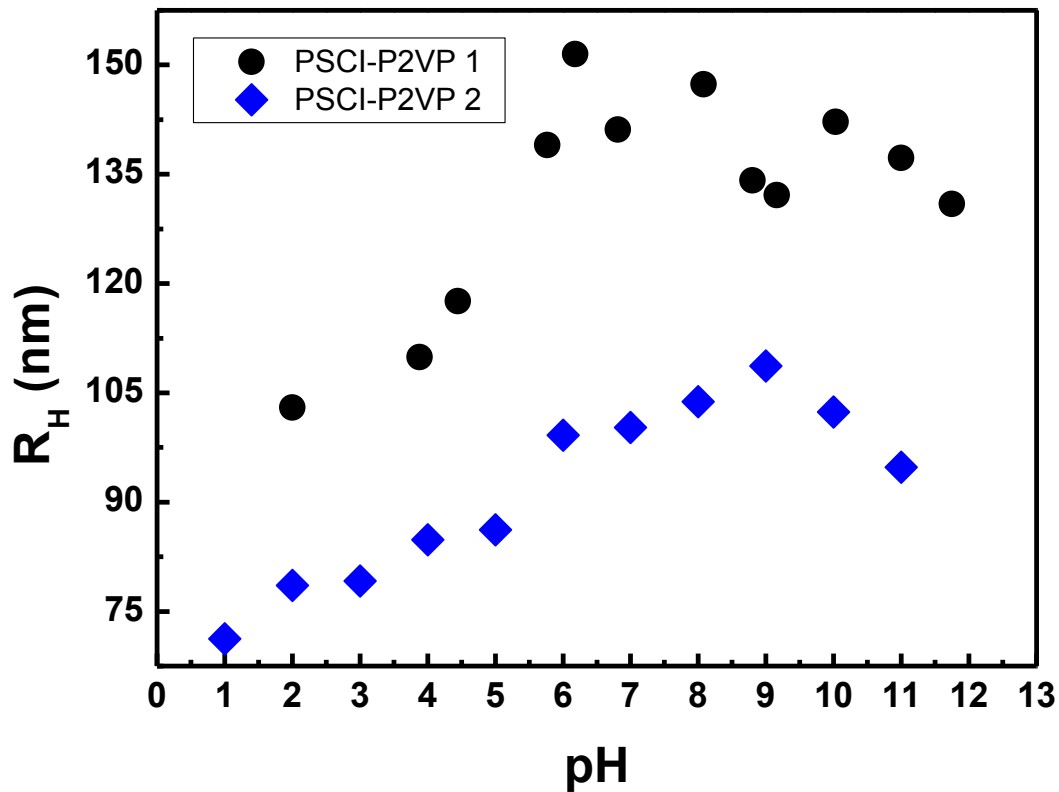
Όπως έχει αναφερθεί και στο κομμάτι της σύνθεσης, οι πολυαμφολύτες που παρασκευάστηκαν είναι πολύ ενδιαφέροντα μακρομόρια διότι παρόλο που διατηρούν την ευαισθησία τους στο μελετώμενο φαινόμενο αλληλεπίδρασης πολυμερών με ακτίνες λέιζερ, υπάρχει η δυνατότητα με μεταβαλλόμενο pH να δημιουργούν διαφορετικές νανοδομές χάρη στα παροδικά φορτία που δημιουργούνται κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Αυτά τα παροδικά φορτία είναι δυνατόν να αλλάζουν τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και παράλληλα τη διαμόρφωσή των πολυμερικών συστάδων. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω ενδέχεται να παράγονται διαφορετικές νανοδομές στο διάλυμα. Στην προκειμένη περίπτωση αφού οι πολυαμφολύτες διαλύθηκαν σε υδατικό διάλυμα του οποίου το pH ήταν ρυθμισμένο στην τιμή 2 (συγκέντρωση πολυμερούς 10^{-3} g/ml), στην συνέχεια με προσθήκη υδατικού διαλύματος NaOH) μεταβαλλόταν η τιμή του pH μέχρι και την τιμή 12. Στις ενδιάμεσες τιμές pH έγιναν μετρήσεις σκέδασης φωτός έτσι ώστε να υπάρχει μια ποσοτική εικόνα για την συμπεριφορά αλλά και τις μεταβολές που συμβαίνουν στο σύστημα. Στο εικόνα 46 φαίνεται η σκεδαζόμενη ένταση από διαλύματα των πολυαμφολυτών καθώς μεταβάλλεται το pH.



Εικόνα 46: Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με την μεταβολή της τιμής του pH.

Παρατηρείται ότι σε χαμηλές τιμές pH υπάρχει μεγάλη ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από τους πολυαμφολύτες στο διάλυμα ενώ όσο αυξάνονται οι τιμές του pH παρατηρείται μια βαθμιαία μείωση. Τελικά υπάρχει ένα πλατό στην τιμή της σκεδαζόμενης έντασης σε υψηλά pH. Αρχικά η υψηλή τιμή της σκεδαζόμενης έντασης είναι δυνατόν να αποδοθεί σε είδη που είναι πολύ μεγάλης μάζας, ενώ στην συνέχεια παρατηρείται μείωση της έντασης σκέδασης.

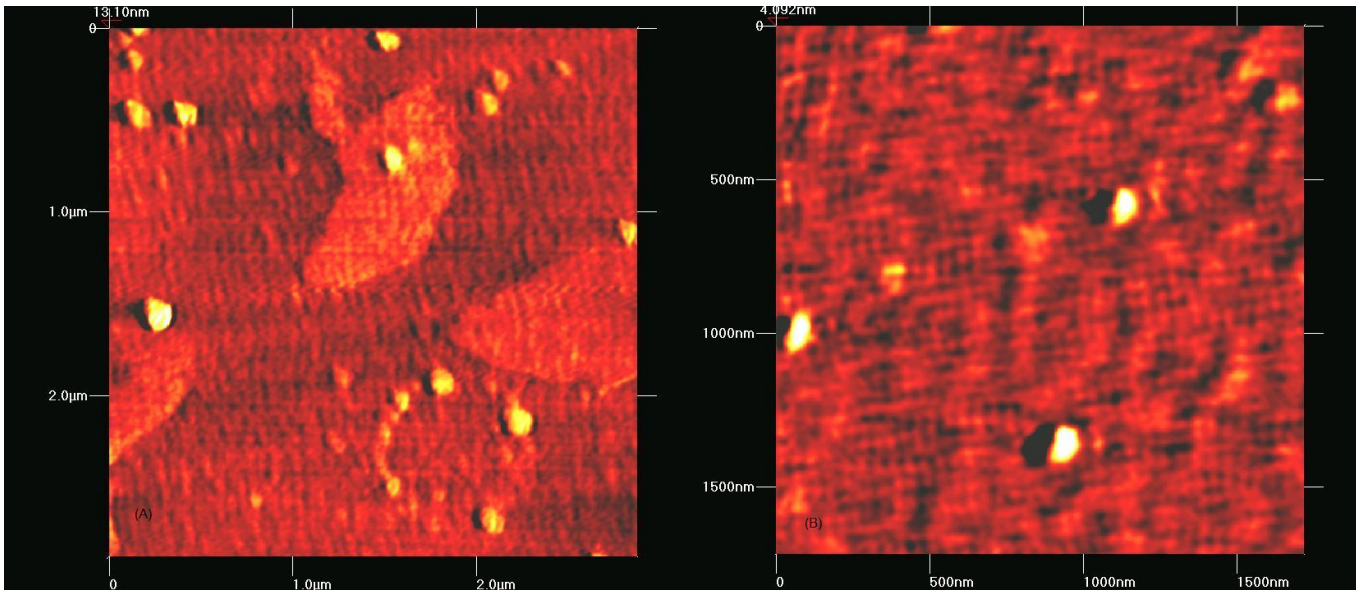
Κατά συνέπεια η σκεδαζόμενη ένταση προκύπτει από αυτό-οργανωμένες δομές μικρότερης μάζας σε υψηλές τιμές pH (η ένταση της σκέδασης φαίνεται να παραμένει αμετάβλητη συναρτήσει της τιμής του pH σε αυτή την περιοχή pH, δηλαδή σε $\text{pH} > 7$).



Εικόνα 47: Υδροδυναμική ακτίνα των πολυαμφολυτών σε συνάρτηση με την μεταβολή των τιμών του pH.

Παράλληλα με την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξετάστηκε και η μεταβολή της υδροδυναμικής ακτίνας των νανοδομών που σχηματίζονται από τους πολυαμφολύτες και πως

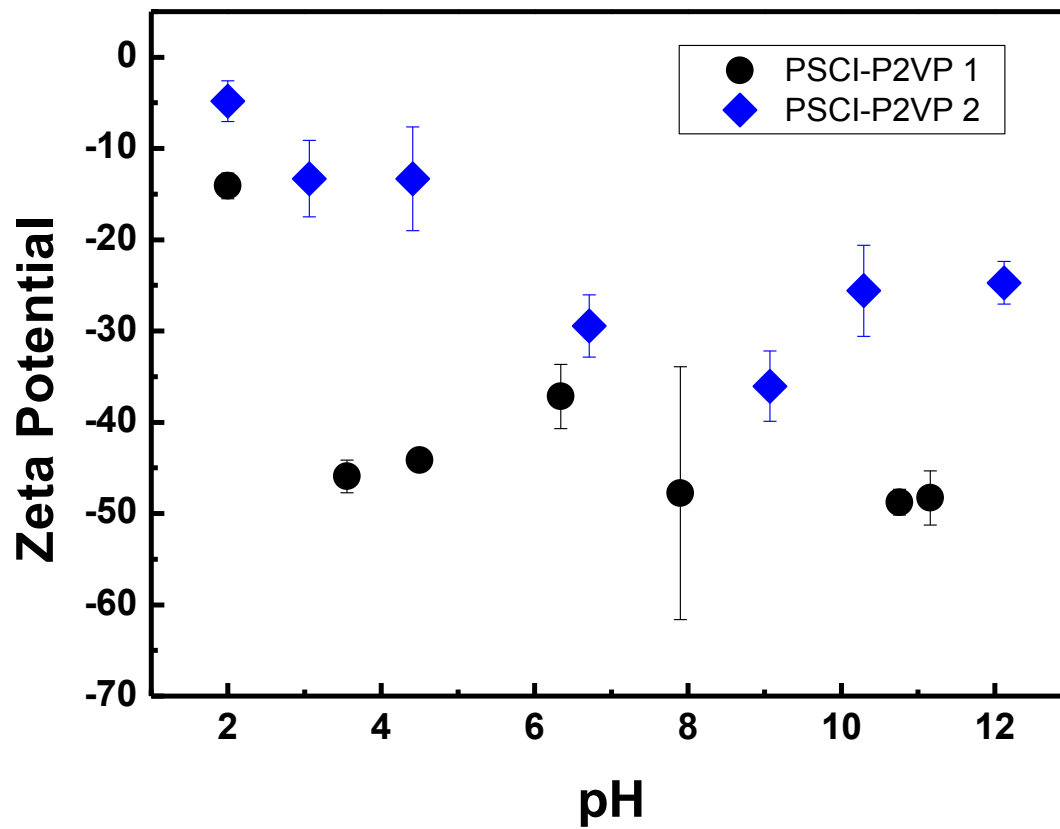
αυτή μεταβάλλεται σε σχέση με την μεταβολή του pH. Όπως φαίνεται από την εικόνα 47 και στις δυο περιπτώσεις οι πολυαμφολύτες εμφανίζουν μια τάση αύξησης της υδροδυναμικής ακτίνας καθώς μεγαλώνει το pH του διαλύματος. Οι τιμές της ακτίνας φτάνουν μια μέγιστη τιμή και στην συνέχεια μειώνονται μερικώς. Παρατηρείται ότι η περιοχή του pH που υπάρχει η μέγιστη τιμή στις υδροδυναμικές ακτίνες είναι η περιοχή κατά την οποία υπάρχει η μετάβαση στο διάγραμμα της έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Στην περιοχή χαμηλών τιμών του pH, αναμένεται να υπάρχουν διάφορα φορτία (θετικά και αρνητικά) στις πολυμερικές αλυσίδες και στις δύο συστάδες, γεγονός που συνεισφέρει στην μεγαλύτερη συσσωμάτωση των πολυαμφολυτών λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (ένδο και διαμοριακή συμπλοκοποίηση) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται συσσωματώματα με μεγάλη μάζα και μικρό σχετικά μέγεθος. Σε μεγαλύτερες τιμές pH οι πολυαμφολύτες έχουν μόνο αρνητικά φορτία με αποτέλεσμα να υπάρχει αποσύμπλεξη και να παρατηρείται η δημιουργία δομών πυρήνα-κελύφους με πυρήνα τις υδρόφοβες συστάδες P2VP. Οι μεγάλες τιμές R_h οφείλονται στην έκταση των συστάδων PSCI που αποτελούν την κορώνα. Τα μικκύλια αυτά φαίνεται να έχουν μικρότερη μάζα.



Εικόνα 48: Εικόνες AFM για το PSCI-P2VP2.

Παράλληλα με τα πειράματα σκέδασης φωτός για τον προσδιορισμό της δομής/σχήματος και του μεγέθους των νανοδομών χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική απεικόνισης AFM. Δυο χαρακτηριστικές εικόνες για τον πολυαμφόλυτη PSCI-P2VP2 φαίνονται παραπάνω (εικόνα 48), η αριστερά για τιμή του pH ίση με 2 και η δεξιά για τιμή του pH ίση με 10. Παρόλο που η συγκεκριμένη τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση των νανοδομών σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου μετά την εξάτμιση του διαλύτη και δεν απεικονίζει τον πραγματικό μέγεθος των νανοδομών στο διάλυμα, είναι δυνατό να δώσει ένα εκτιμώμενο μέγεθος και ταυτόχρονα μια εικόνα του σχήματος των συσσωματωμάτων.

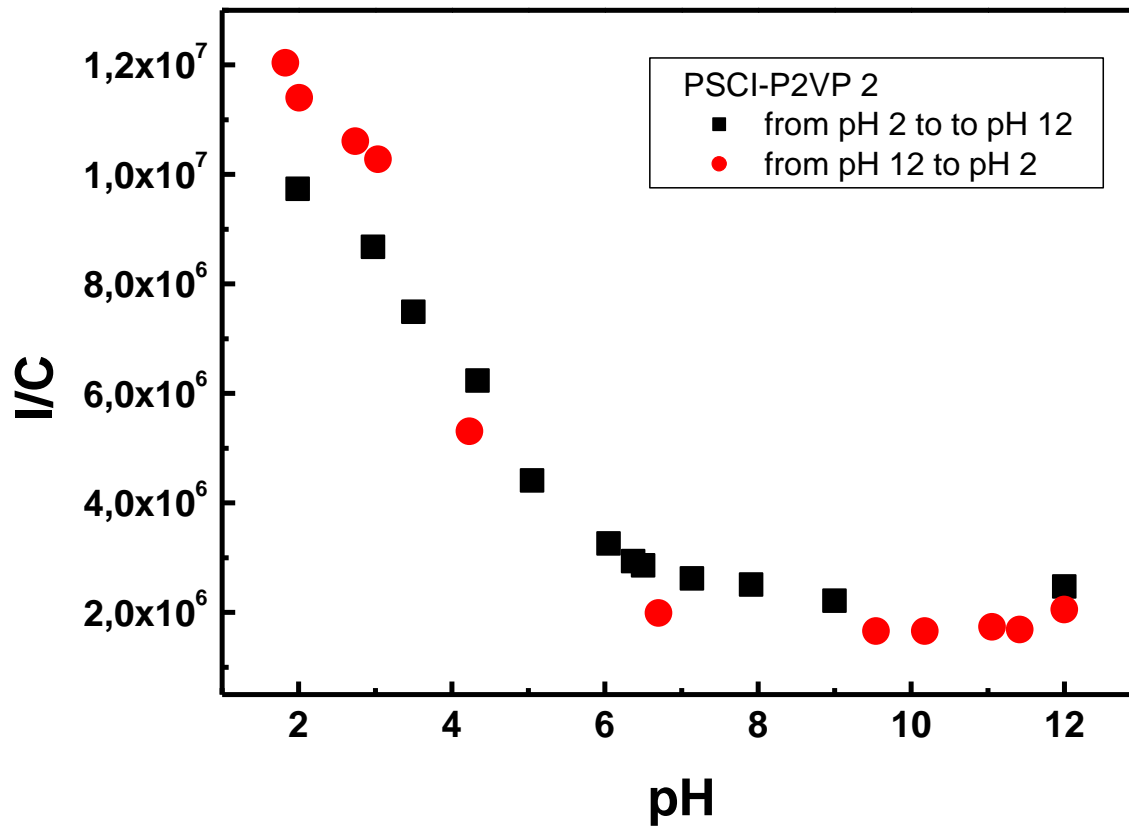
Από τις εικόνες, το υπολογιζόμενο μέγεθος των συσσωματωμάτων είναι περίπου στα ίδια επίπεδα με το υπολογιζόμενο μέγεθος από την δυναμική σκέδαση φωτός (~90 nm για pH=3 και ~110 nm για pH=10) ενώ φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διασπορά μεγεθών. Παράλληλα τα σχηματιζόμενα συσσωματώματα φαίνεται ότι υιοθετούν σφαιρικά σχήματα. Εκτός από τις μετρήσεις σκέδασης φωτός, πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις ηλεκτροφορητικής σκέδασης φωτός από τις οποίες είναι δυνατό να εξαχθούν πληροφορίες για το φαινομενικό φορτίο των νανοδομών των πολυηλεκτρολυτών καθώς μεταβάλλεται το pH του διαλύματος καθώς και για την σταθερότητα των συσσωματωμάτων. Στην εικόνα 49 φαίνονται οι τιμές ζ δυναμικού που προσδιορίστηκαν και για τους δυο πολυαμφολύτες που παρασκευάστηκαν στο μελετώμενο εύρος τιμών pH.



Εικόνα 49: Τιμές ζ δυναμικού για διαλύματα πολυαμφολυτών σε συνάρτηση με την μεταβολή του pH.

Παρατηρείται ότι σε όλο το εύρος των τιμών του pH και για τους δυο πολυαμφολύτες οι τιμές του φαινομενικού φορτίου είναι αρνητικές και παράλληλα υπάρχει μια τάση αύξησης του αρνητικού φορτίου με αύξηση του pH.

Τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα αν ληφθεί υπόψιν η χημική δομή των μακρομορίων, όπως αναφέρθηκε οι πολυαμφολύτες έχουν ένα μόνιμο αρνητικό φορτίο (από τις ομάδες SO_3), παράλληλα δημιουργούνται παροδικά φορτία σε διαφορετικές τιμές του pH από τις καρβοξυλικές, πυριδινικές και τις αμινομάδες που υπάρχουν στις σουλφαμινικές ομάδες. Φαίνεται λοιπόν ότι τα παροδικά θετικά φορτία, που δεν είναι αρκετά ώστε να επιτευχθεί το ισοηλεκτρικό σημείο, λόγω της χημικής σύστασης των συμπολυμερών, αλλάζουν το συνολικό φαινομενικό φορτίο και την νανοδομή χωρίς να υπάρχει καταβύθιση των συσσωματωμάτων των πολυαμφολυτών. Οι παραπάνω μετρήσεις επιβεβαιώνουν και την εκτίμηση για την συμπεριφορά των φορτίων που σχηματίζονται σε διαφορετικά pH με βάση τη χημική δομή των συμπολυμερών. Παράλληλα οι τιμές του ζ-δυναμικού συνηγορούν στο ότι στο μεγαλύτερο εύρος τιμών του pH τα συσσωματώματα θα παραμείνουν σταθερά και διασπαρμένα στο διάλυμα. Μόνο στα όξινα διαλύματα που το ζ-δυναμικό έχει τιμές που πλησιάζουν το ισοηλεκτρικό σημείο, ενδέχεται σε βάθος χρόνου να υπάρχει περαιτέρω συσσωμάτωση και σαν αποτέλεσμα καταβύθιση των συσσωματωμάτων. Παράλληλα πειράματα σε επιλεγμένα διαλύματα πολυαμφολύτη (αρχικό pH = 2) όπου αυξήθηκε το pH (με προσθήκη διαλύματος NaOH) μέχρι την τιμή 12 και αμέσως μετά με αντίστοιχο μέσο (διάλυμα HCl) μειώθηκε ξανά το pH στην αρχική του τιμή, με σκοπό να παρατηρηθεί αν υπάρχει επαναληψιμότητα της έντασης σκεδαζόμενης ακτινοβολίας των νανοδομών που σχηματίζονται. Στην εικόνα 50 φαίνονται τα αποτελέσματα από ένα τυπικό πείραμα.

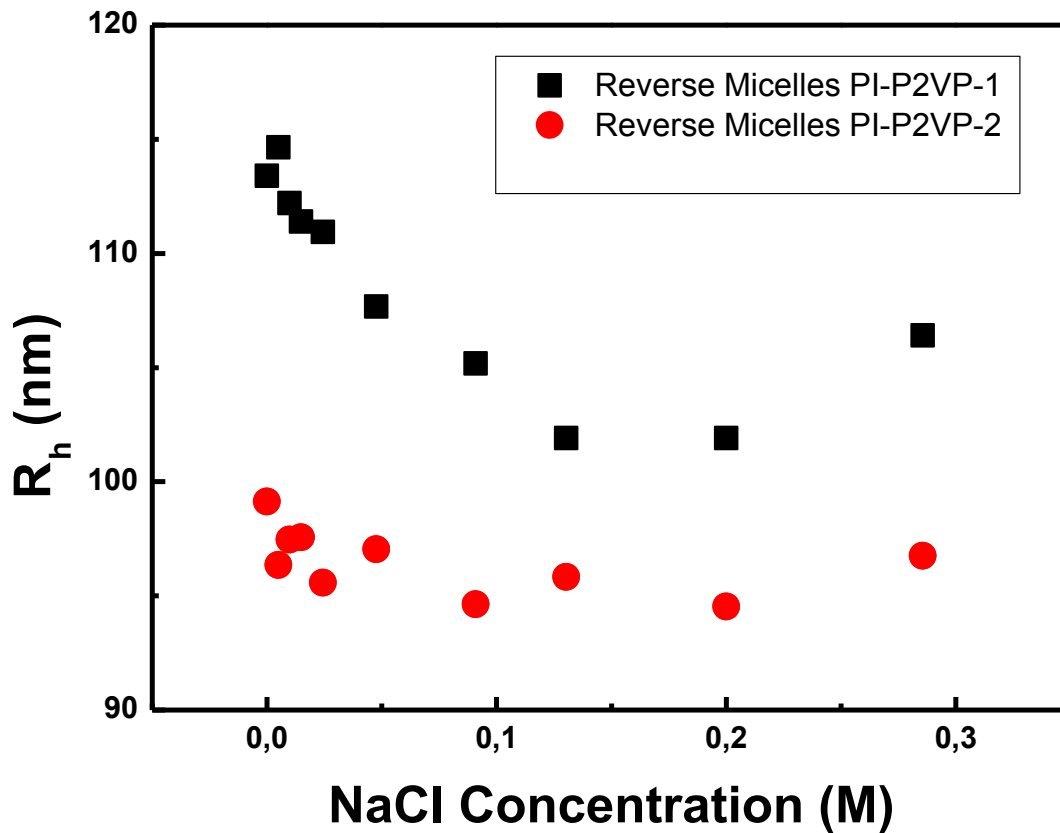


Εικόνα 50: Ένταση σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από διάλυμα του PSCI-P2VP-2 σε ένα πλήρη κύκλο μεταβολής του pH σε συνάρτηση με την μεταβολή του pH.

Όπως παρατηρείται από τις μετρήσεις για τον πολυαμφολύτη PSCI-P2VP 2, για την μελέτη μεταβολής της έντασης σκεδάσεως από pH 2 σε 12 και αντίστροφα, υπάρχει ελάχιστη διαφορά στην ένταση σκέδασης των δομών που σχηματίζονται στα δύο σκέλη του κύκλου. Ανεξάρτητα της πορείας μεταβολής του pH παρατηρείται ότι νανοδομές που σχηματίζονται έχουν παρόμοιο προφίλ έντασης σκεδάσεως, επομένως αναμένεται να έχουν την ίδια μάζα. Παράλληλα οι τιμές που προκύπτουν είναι παρόμοιες με το απλό πείραμα της μέτρησης των εντάσεων σκέδασης των σχηματιζόμενων νανοδομών που προαναφέρθηκε. Αν συνδυαστούν οι παρατηρήσεις που προκύπτουν από τις παραπάνω μετρήσεις είναι δυνατό να προταθεί ένα μοντέλο που περιγράφει την συμπεριφορά των νανοδομών που σχηματίζονται στο διάλυμα. Το συγκεκριμένο μοντέλο απεικονίζεται στην εικόνα 51. Σε μικρές τιμές του pH υπάρχουν νανοδομές που σχηματίζονται από συμπλοκοποίηση μεταξύ πολλών αλυσίδων των πολυαμφολυτών που έχουν μεγάλη μάζα, αλλά είναι αρκετά σφιχτά τοποθετημένες στο χώρο με τα αρνητικά φορτία, τα οποία βρίσκονται στην περιφέρεια αυτών των νανοδομών, που είναι πάντα σε πλεόνασμα, να κρατούν τα σύμπλοκα διαλυτά σε υδατικά διαλύματα.. Παράλληλα όσο το pH αυξάνεται υπάρχει μια αποσυμπλοκοποίηση των αλυσίδων καθώς τα θετικά φορτία μειώνονται και από ένα σημείο και μετά παύουν να υφίστανται.

Ανάστροφα μικκύλια από συμπολυμερή PI-P2VP σε υδατικά διαλύματα

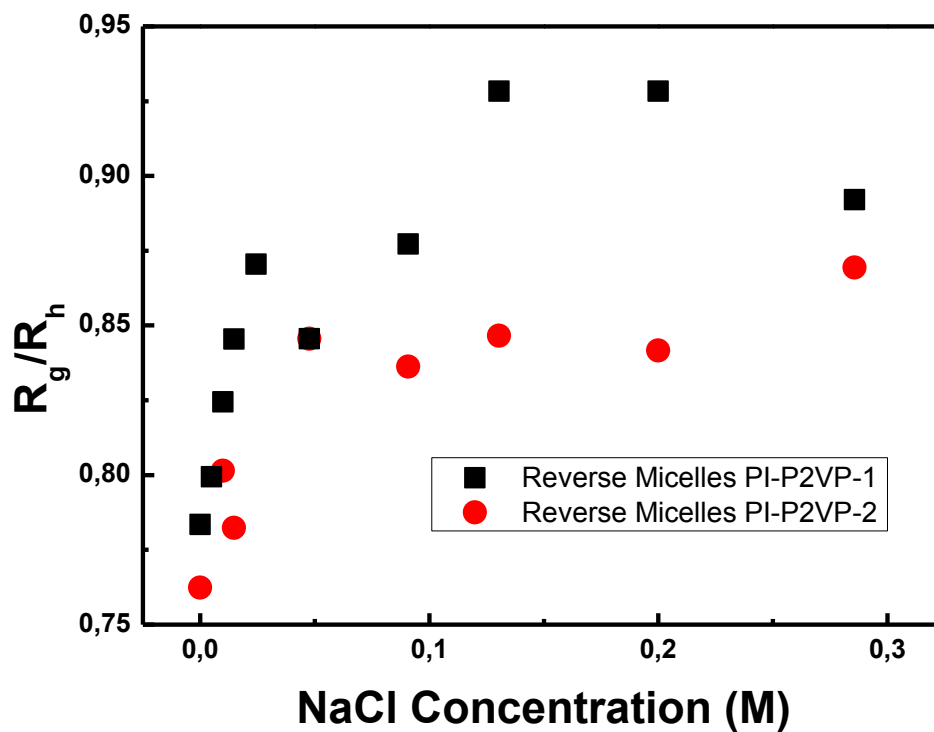
Παράλληλα με την δημιουργία μικκυλίων σε οργανικούς διαλύτες, πραγματοποιήθηκε προσπάθεια δημιουργίας ανάστροφων μικκυλίων των πολυμερών PI-P2VP με τον πυρήνα αυτών να αποτελείται από την συστάδα του ισοπρενίου και την κορώνα να αποτελείται από την φορτισμένη συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης σε υδατικά διαλύματα με όξινο pH, έγινε προσπάθεια ώστε να μικκύλια να υιοθετήσουν τη δομή των “crew cut” μικκυλίων. Η διαδικασία προετοιμασίας αναφέρθηκε στο κεφάλαιο υλικά και μέθοδοι. Λόγω του μικρού μήκους της συστάδας της P2VP σε σχέση με εκείνης του PI τα ανάστροφα μικκύλια αναμένονται Στην εικόνα 52 φαίνονται τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός για τα συγκεκριμένα μικκύλια σε σχέση με την συγκέντρωση άλατος (NaCl) που προστέθηκε. Επειδή τα μικκύλια έχουν μικρού μήκους φορτισμένη κορώνα κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η υδροδυναμική ακτίνα σε διαλύματα χωρίς αλάτι και εν συνεχεία σε διαλύματα με αυξανόμενη συγκέντρωση άλατος και έμμεσα να μελετηθεί και η σταθερότητά τους σε αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι η προσθήκη άλατος επηρεάζει την μετρούμενη υδροδυναμική ακτίνα, πιθανόν λόγω της επιτυχούς προστασίας των φορτίων της κορώνας.



Εικόνα 52: Υδροδυναμική ακτίνα ανάστροφων μικκυλίων συμπολυμερών PI-P2VP σε σχέση με την συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα.

Φαίνεται ότι υπάρχει μια μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας με αυξανόμενη συγκέντρωση άλατος, αλλά η μείωση αυτή είναι πιο έντονη για την περίπτωση των μικκυλίων από το συμπολυμερές PI-P2VP2. Παράλληλα για όλα τα παραπάνω μικκύλια υπολογίστηκε ο λόγος R_g/R_h ο οποίος δίνει μια εκτίμηση του σχήματος των σχηματιζόμενων μικκυλίων. Παρατηρείται στην εικόνα 53 ότι όλοι οι υπολογισμένοι λόγοι είναι στην περιοχή από 0,75 έως 0,93 που αντιστοιχούν σε μικκύλια που έχουν σχεδόν σφαιρικό σχήμα.

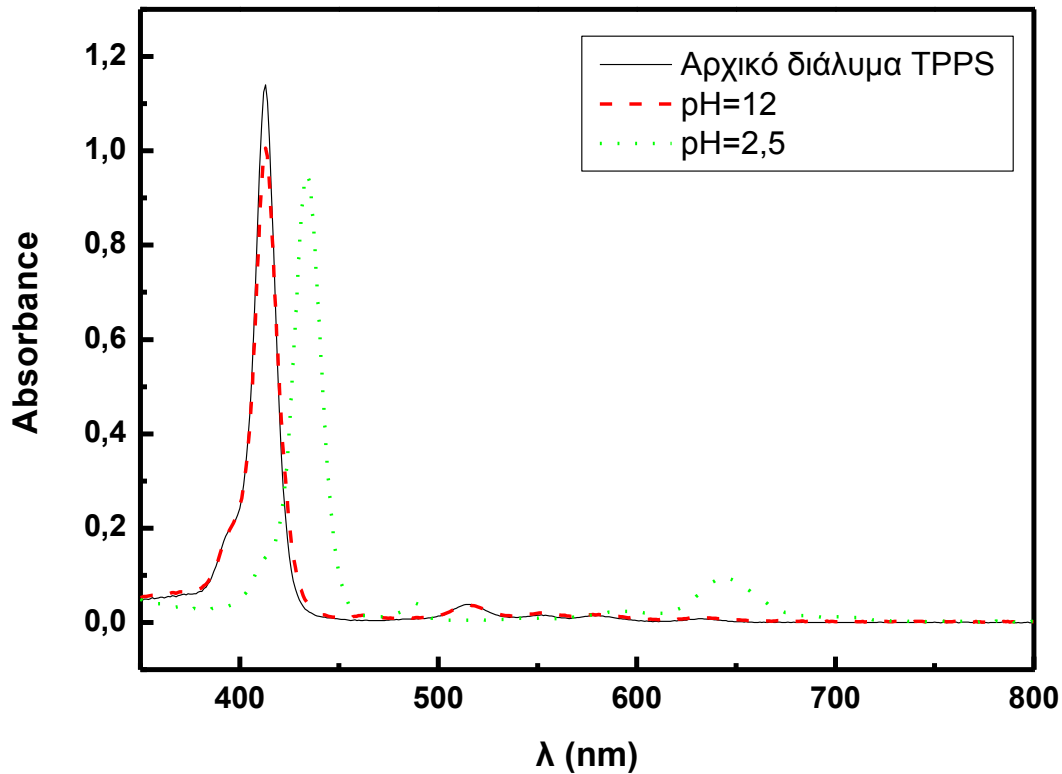
Παράλληλα υπάρχει μια αύξηση του λόγου όσο αυξάνεται η συγκέντρωση άλατος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αλλαγή της εσωτερικής δομής των μικκυλίων λόγω της συρρίκνωσης της κορώνας.



Εικόνα 53: Λόγος R_g/R_h ανάστροφων μικκυλίων PI-P2VP σε σχέση με την συγκέντρωση άλατος στο διάλυμα.

Νανοσυστήματα από ανάστροφα μικκύλια PI-P2VPH+ και ανιοντική πορφυρίνη TPPS

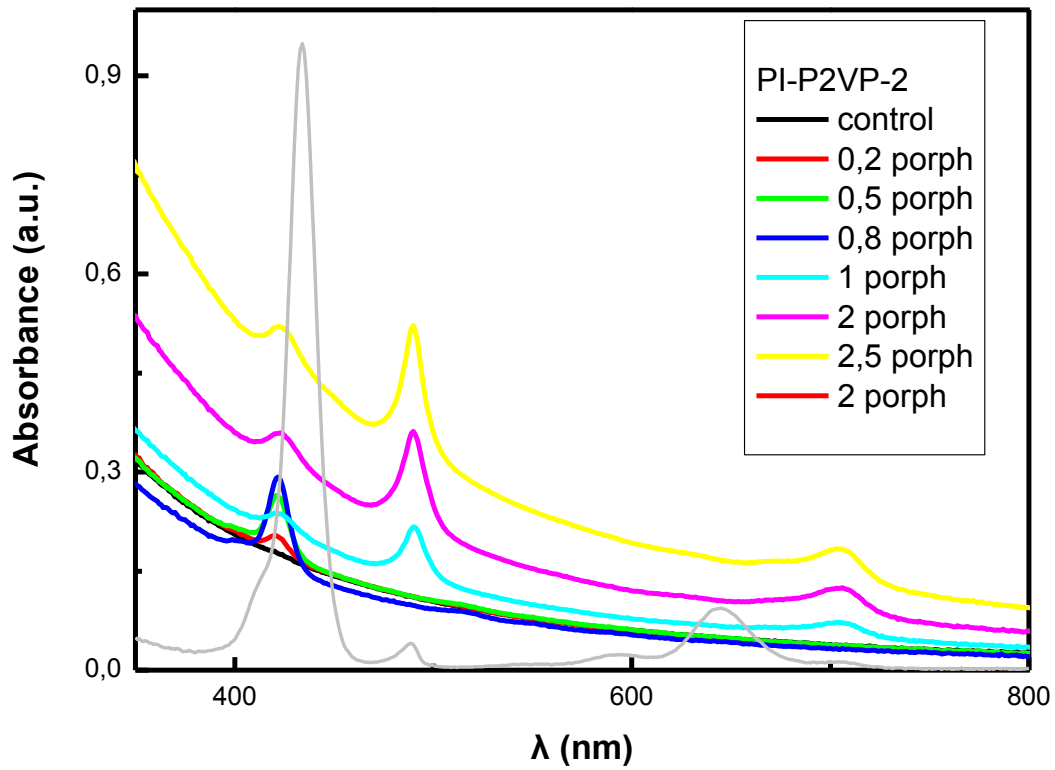
Στο παρόν κομμάτι της διατριβής μελετήθηκε η πιθανή αλληλεπίδραση των ανάστροφων μικκυλίων PI-P2VP με την ανιοντική πορφυρίνη TPPS. Όπως αναφέρθηκε στα υλικά και μέθοδοι προετοιμάστηκε αρχικό διάλυμα πορφυρίνης. Σε δυο διαλύματα που προέκυψαν από το προηγούμενο ρυθμίστηκε το pH σε όξινο (pH=2,5) και βασικό (pH=8) με την χρήση HCl και NaOH αντίστοιχα. Το χρώμα του όξινου διαλύματος της πορφυρίνης έγινε κίτρινο ενώ του βασικού κόκκινο. Στα παραπάνω διαλύματα μετρήθηκαν τα οπτικά τους φάσματα τα οποία φαίνονται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 54: Φάσματα ορατού υπεριώδους πορφυρίνης TPPS.

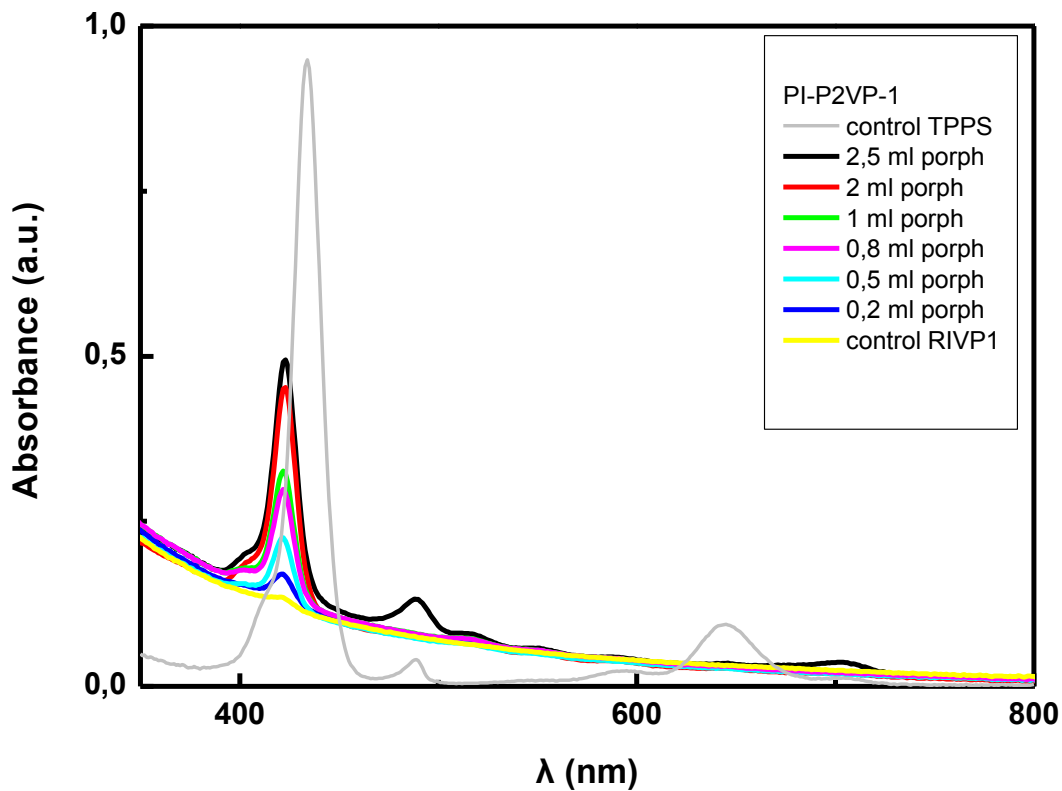
Παρατηρείται από τα φάσματα ότι η απορρόφηση του αρχικού διαλύματος είναι ταυτόσημη με την απορρόφηση του διαλύματος που περιείχε πορφυρίνη και το pH είχε ρυθμιστεί στην τιμή 12. Ενώ για το διάλυμα που η πορφυρίνη βρίσκεται διαλυτή σε όξινο περιβάλλον υπάρχει μια μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μεγαλύτερα μήκη κύματος. Σε όξινα διαλύματα η συγκεκριμένη πορφυρίνη αυτο-οργανώνεται στα λεγόμενα J συσσωματώματα.[70-72]

Στην περίπτωση που μελετήθηκε η αλληλεπίδραση μεταξύ της πορφυρίνης και των ανάστροφων μικκυλίων χρησιμοποιήθηκε πορφυρίνη της οποίας το pH ήταν όξινο, άρα στο διάλυμα υπήρχαν τα J συσσωματώματα. Όπως έχει περιγράψει στο κεφάλαιο για τα υλικά και τις μεθόδους, διαλύματα που περιείχαν τα ανάστροφα μικκύλια των δυο πολυμερών αναμείχθηκαν με διαφορετικές ποσότητες του αρχικού διαλύματος πορφυρίνης (0,5...2,5ml). Για όλα τα παραπάνω διαλύματα μετρήθηκαν τα οπτικά τους φάσματα. Στην εικόνα 55 φαίνονται τα οπτικά φάσματα για την σειρά διαλυμάτων που προετοιμάστηκε από τα ανάστροφα μικκύλια του συμπολυμερούς PI-P2VP-2, με μεταβαλλόμενη ποσότητα πορφυρίνης. Για λόγους σύγκρισης έχει προστεθεί και το οπτικό φάσμα του όξινου διαλύματος πορφυρίνης. Παράλληλα το πολυμερές δεν απορροφά σε όλο το εύρος του οπτικού φάσματος. Παρατηρείται ότι η αλληλεπίδραση των ανάστροφων μικκυλίων και της πορφυρίνης, έχει επιφέρει αλλαγές στα οπτικά φάσματα της πορφυρίνης. Η κύρια ταινία απορρόφησης στα 434 νανόμετρα (Soret band) έχει μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος και η απορρόφηση έχει μειωθεί ενώ παράλληλα η απορρόφηση στα 640 νανόμετρα έχει μετατοπιστεί σε μεγαλύτερα μήκη κύματος, αλλά μόνο για τα τρία διαλύματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση πορφυρίνης, ενώ για τα υπόλοιπα φαίνεται ότι έχει εξαφανιστεί ή είναι μειωμένη στα επίπεδα θορύβου κάτι που ενδέχεται να οφείλεται και στην μειωμένη συγκέντρωση.



Εικόνα 55: Οπτικά φάσματα ανάστροφων μικκυλίων με PI-P2VP-2 με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση πορφυρίνης TPPS.

Το ίδιο φαινόμενο αλλά χωρίς την μετατόπιση φαίνεται να συμβαίνει στην απορρόφηση που φαίνεται στα 488 nm. Τα αντίστοιχα αποτελέσματα των πειραμάτων, που προέκυψαν για τα διαλύματα που προετοιμάστηκαν με τα ανάστροφα πολυμερή PI-P2VP-1 φαίνονται στο σχήμα 56.

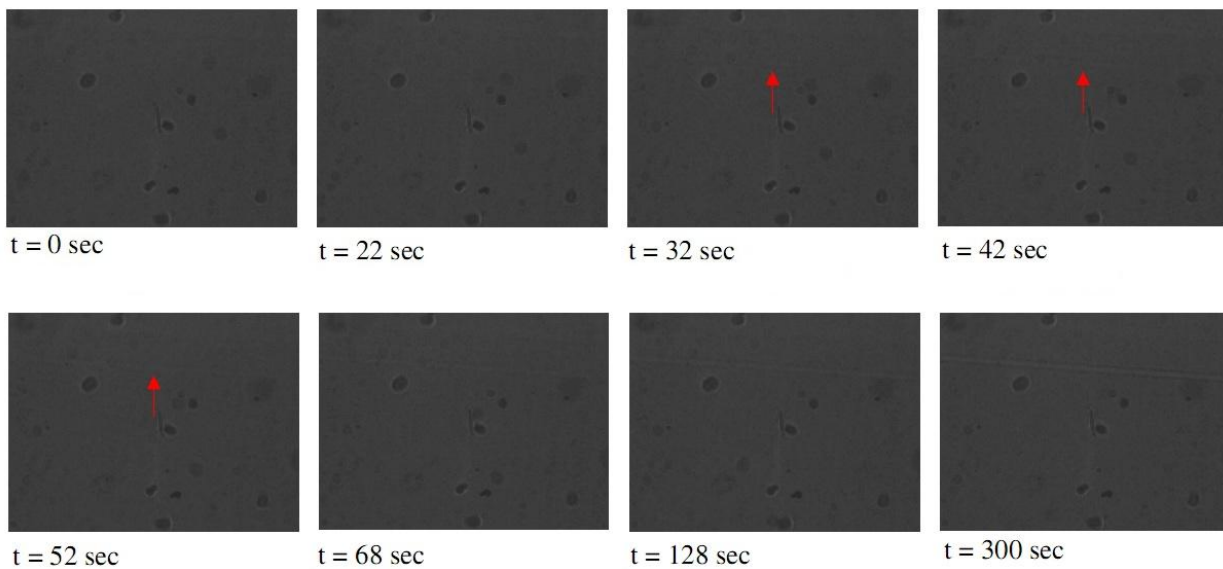


Εικόνα 56: Οπτικά φάσματα ανάστροφων μικκυλίων με PI-P2VP-1 με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση πορφυρίνης.

Παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση το φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης έχει αλλάξει, αλλά οι αλλαγές που έχουν επέλθει είναι διαφορετικές από την προηγούμενη περίπτωση. Η κύρια ταινία στα 434 nm έχει μετατοπιστεί σε μικρότερα μήκη κύματος και παράλληλα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της πορφυρίνης στα διαλύματα με τα ανάστροφα μικκύλια η ταινία γίνεται πιο ευρεία. Η ταινία απορρόφησης στα 488 νανόμετρα εμφανίζεται μόνο στο διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση σε πορφυρίνη, ενώ η ταινία στα 640 νανόμετρα φαίνεται να μην υπάρχει σε κανένα από τα καινούρια οπτικά φάσματα ή να είναι στα επίπεδα θορύβου. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι όχι μόνο είναι δυνατή η μεταβολή του οπτικού φάσματος της πορφυρίνης TPPS μέσω αλληλεπιδράσεων με τα ανάστροφα μικκύλια, αλλά και ότι η διαφορετική σύσταση των συμπολυμερών οδηγεί και σε διαφορετικές μετατροπές του οπτικού φάσματος της πορφυρίνης. Η τελευταία παρατήρηση μπορεί να συνδέεται και με την εσωτερική δομή των ανάστροφων μικκυλίων, κυρίως με το μέγεθος/όγκο της κορώνας και τη διαμόρφωση των αλυσίδων σε αυτή μιας και αυτός είναι ο διαθέσιμος χώρος σύμπλεξης για την πορφυρίνη. Ο όγκος της κορώνας πρέπει να είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση των μικκυλίων από το συμπολυμερές PI-P2VP1 λόγω του μεγαλύτερου μήκους της συστάδας P2VP. Σημειωτέον ότι η TPPS βρίσκεται με τη μορφή συσσωματωμάτων στα αρχικά διαλύματα και οι φασματικές αλλαγές προφανώς σχετίζονται και με την αλλαγή στη δομή των συσσωματωμάτων της TPPS λόγω σύμπλεξης, αλλά και στις αλλαγές στο περιβάλλον των μορίων της πορφυρίνης γενικότερα όπως έχει προταθεί παλαιότερα.²²⁻²⁴

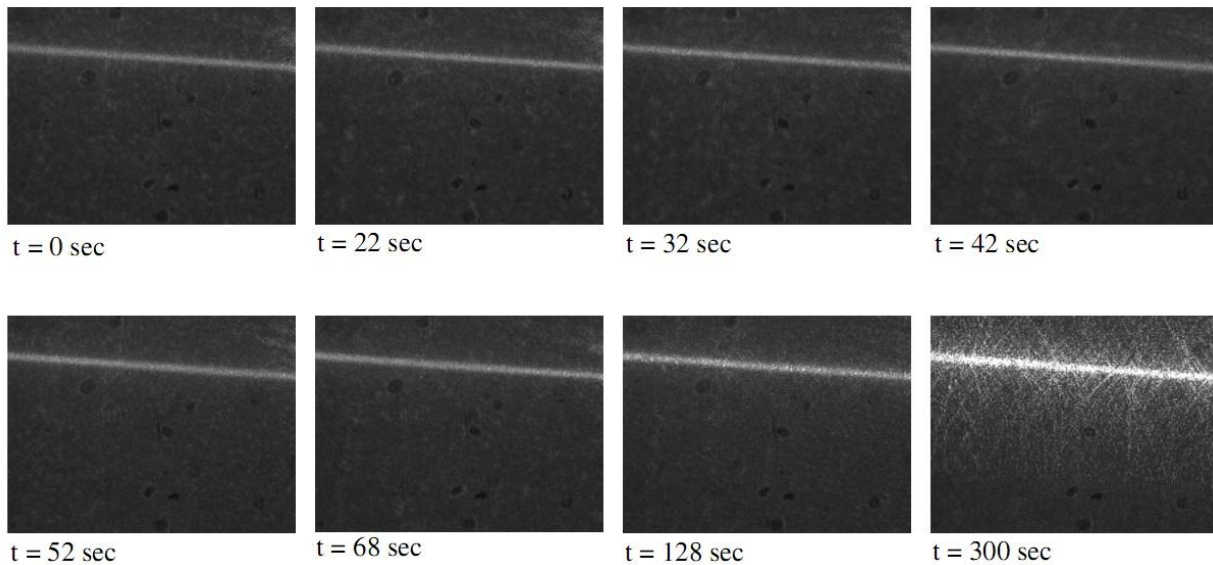
Κεφάλαιο 5 - Φαινόμενο Κυματοδότησης

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη περιγραφή κάποιων πειραμάτων που αφορούν την δημιουργία δομών με την χρήση cis 1,4 —πολύ(ισοπρένιο) από πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από την ομάδα του κ. Φυτά στο ινστιτούτο ηλεκτρονικής δομής και λέιζερ. Εάν ο αναγνώστης ενδιαφέρεται για πιο εις βάθος ανάλυση προτείνεται το διδακτορικό δρ Μάνου Ανυφαντάκη. Από τις ακόλουθες φωτογραφίες φαίνεται η έναρξη και την χρονική εξέλιξη του φαινομένου όταν το διάλυμα ακτινοβολείται από δέσμη λέιζερ ($P=85\text{mW}$) και εστιακή απόσταση $f=35\mu\text{m}$.



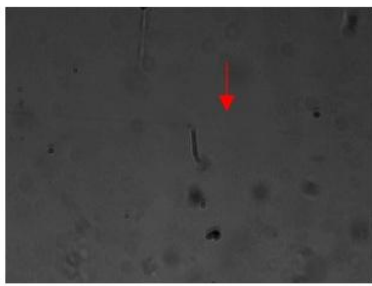
Εικόνα 57: Έναρξη και διάδοση του φαινομένου.

Απ' ότι φαίνεται από τις φωτογραφίες, η εγγραφή φαίνεται να ξεκινά από χρόνο $t = 32 \text{ sec}$, όπου αρχίζουν και φαίνονται κάποιες διαφορές στο δείκτη διάθλασης (και συνεπώς στην ένταση) της εικόνας. Καθώς ο χρόνος περνάει, τα αποτελέσματα της εγγραφής είναι όλο και πιο εμφανή, και η τελική δομή μετά από 5 min φωταγώγησης του διαλύματος είναι μία ίνα. Πληροφορίες για την έναρξη και την εξέλιξη της εγγραφής είναι δυνατό να εξαχθούν από την παρατήρηση της σειράς εικόνων της σκεδαζόμενης από το διάλυμα έντασης, σε γωνία σκέδασης $\Theta = 90^\circ$.

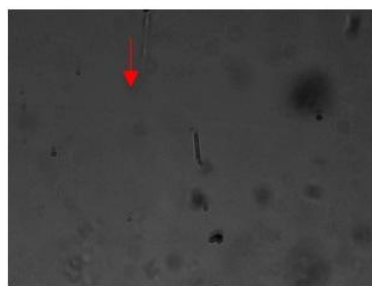


Εικόνα 58: Σκέδαση στις 90 μοίρες.

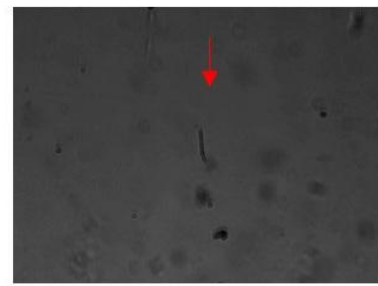
Παράλληλα μελέτη για την πιθανή χαλάρωση των δομών πραγματοποιήθηκε. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η χαλάρωση μιας γραμμής που έχει δημιουργηθεί με ακτινοβολία του δείγματος cis 1,4 —πολύ(ισοπρένιο) διαλυμένο σε δεκάνιο, με συγκέντρωση $c = 6.64 \% v_1$, για $t = 50 \text{ sec}$, με τη χρήση φακού με $f = 35 \text{ mm}$ και ισχύ της δέσμης $P = 85 \text{ mW}$. Παρατηρώντας τη χαλάρωση της βραχυπρόθεσμα εγγεγραμμένης ίνας, φαίνεται ότι η αντίθεσή της ξεθωριάζει όσο περνά ο χρόνος, με αποτέλεσμα μετά την πάροδο περίπου μίας ώρας να μην είναι πλέον διακριτή με το οπτικό μικροσκόπιο. Αυτό πιθανότατα σημαίνει ότι η ίνα επαναδιαλύεται, καθιστώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τη διαδικασία εγγραφής αντιστρεπτή. Καθώς ήταν επιθυμητή και η μελέτη τον μηχανισμού 'διαγραφής' των εγγεγραμμένων δομών, μελετήθηκε η διαδικασία χαλάρωσης των δομών μετά την εγγραφή.



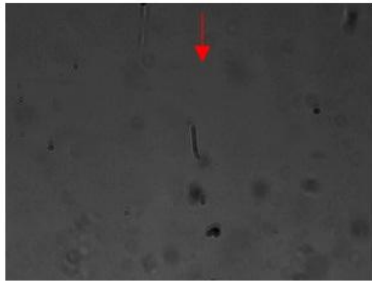
t = 0 min



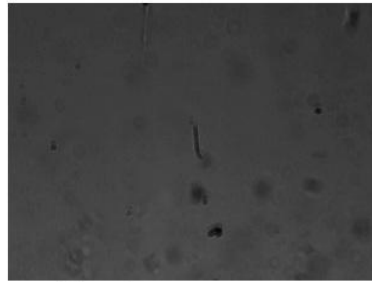
t = 15 min



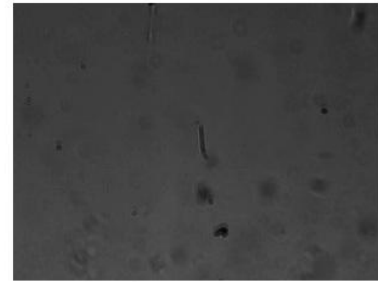
t = 30 min



t = 45 min



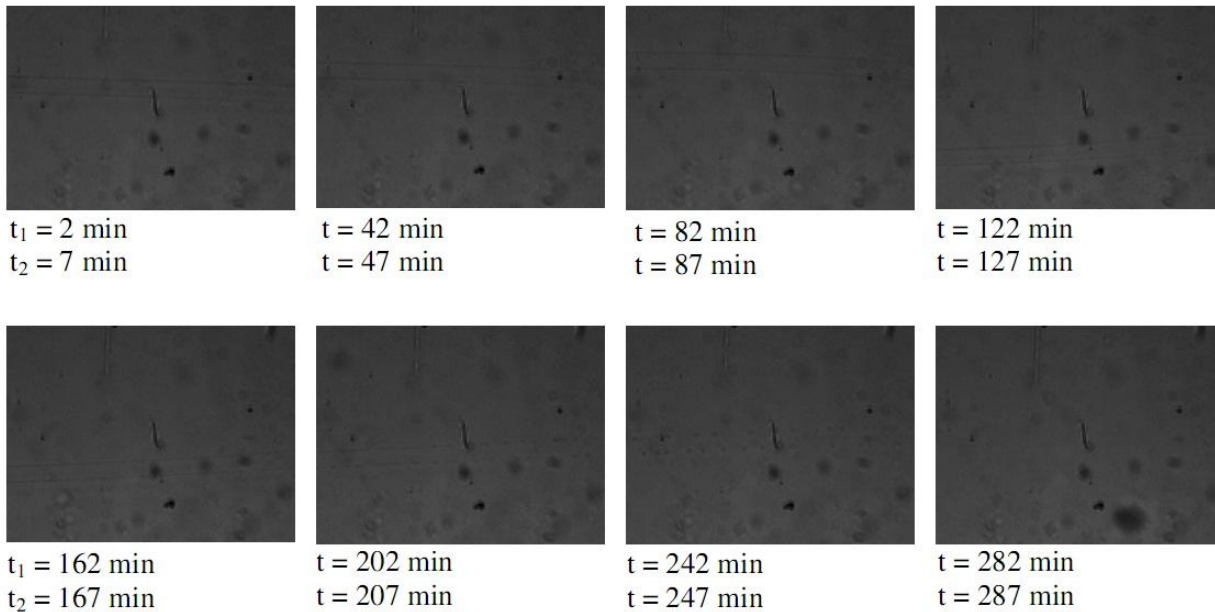
t = 60 min



t = 75 min

Εικόνα 59: Χαλάρωση δομών.

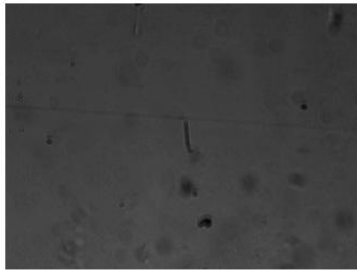
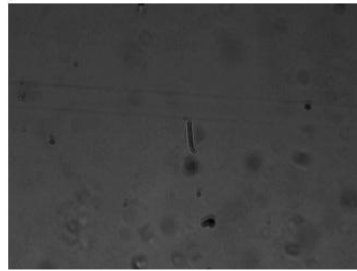
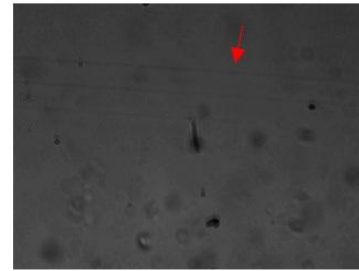
Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται η συμπεριφορά των ινών σε διάφορους χρόνους. Και οι δύο δομές δημιουργήθηκαν με ακτινοβόληση του διαλύματος cis 1,4 -πολυ-(ισοπρένιο) (1.1×10^6 g/mol) διαλυμένο σε δεκάνιο, με συγκέντρωση $c = 6.64$ % wt για χρόνο εγγραφής ίσο με 120 sec, η μοναδική διαφορά είναι ότι δημιουργήθηκαν με διαφορά 5 min η μία από την άλλη, με την πάνω γραμμή να έχει εγγραφεί πρώτη.



Εικόνα 60: Χαλάρωση δομών.

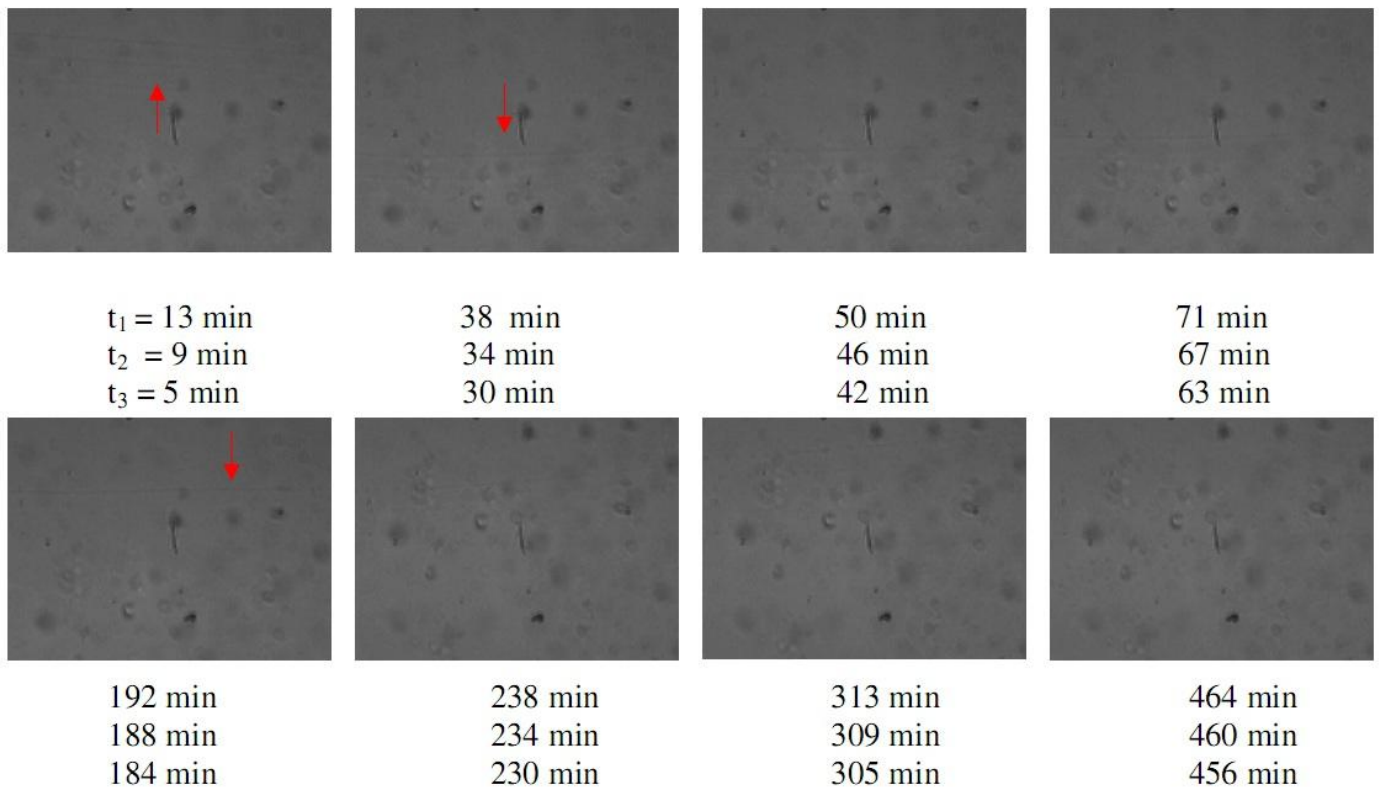
Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε είχε $f = 35 \text{ mm}$ και η ισχύς της δέσμης ήταν $P = 85 \text{ mW}$. Από τις εικόνες φαίνεται ότι οι και οι δυο γραμμές συμπεριφέρονται με ανάλογη συμπεριφορά, λαμβάνοντας υπ' όψιν τη χρονική διαφορά που υπήρχε κατά την εγγραφή τους: εκτός από το ότι λυγίζουν και μετακινούνται (λόγω αφενός της βαρύτητας και αφετέρου της ροής), καθώς περνά ο χρόνος αρχικά τεμαχίζονται σε κάποια αδύναμα σημεία τους, και αφού στη συνέχεια κοπούν, τα τμήματα σχηματίζουν σφαιρικές δομές οι οποίες ακολούθως φαίνεται να έχουν κάποια χωρική συσχέτιση, καθώς κινούνται όλες μαζί με ομοιόμορφο τρόπο.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της έντασης στο φαινόμενο της εγγραφής, διεξήχθησαν πειράματα για τεσσέρις διαφορετικές εντάσεις. Ο φακός που χρησιμοποιήθηκε για την εστίαση της δέσμης είχε $f = 35 \text{ mm}$, και οι εγγραφές διήρκεσαν για $t = 90 \text{ sec}$. Οι εικόνες φαίνονται παρακάτω

 $I_1 = 85.1 \text{ mW}$  $I_2 = 60.3 \text{ mW}$  $I_3 = 38.7 \text{ mW}$

Εικόνα 61: Διαφορετικές εντάσεις laser.

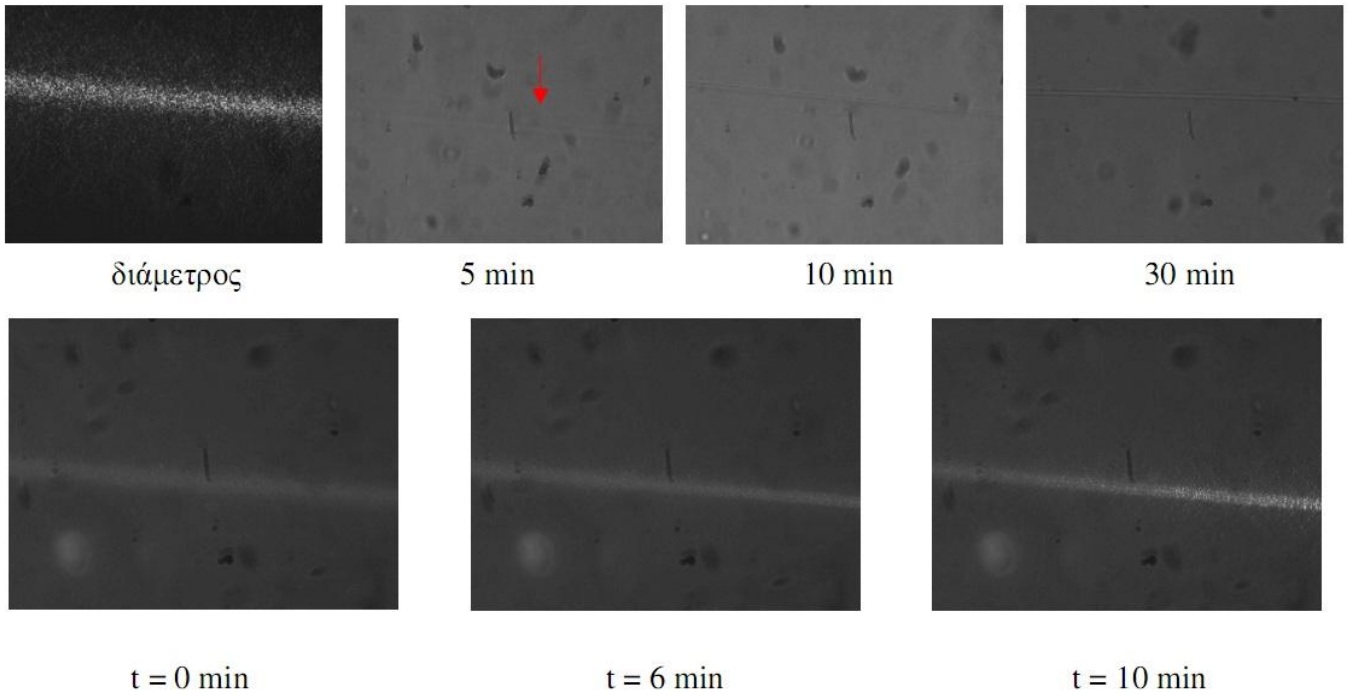
Φαίνεται ξεκάθαρα ότι η αλλαγή στο δείκτη διάθλασης, και συνεπώς στην αντίθεση (contrast) της κάθε γραμμής είναι μεγαλύτερη με αυξανόμενη την ένταση της δέσμης εγγραφής. Επίσης, για τη χαμηλότερη ένταση $I_4 = 1.6 \text{ mW}$ που έγινε δοκιμή για εγγραφή, δε σχηματίζεται καμία δομή στο διάλυμα. Με σκοπό να ελεγχθεί το πώς χαλαρώνουν οι δομές με το χρόνο σε σχέση με τη χρησιμοποιούμενη ισχύ της δέσμης εγγραφής, εξετάστηκε η χαλάρωση και των 3 παραπάνω ινών μαζί. Αυτό φαίνεται στην παρακάτω σειρά εικόνων.



Εικόνα 62: Χαλάρωση δομών που δημιουργήθηκαν με διαφορετικές εντάσεις.

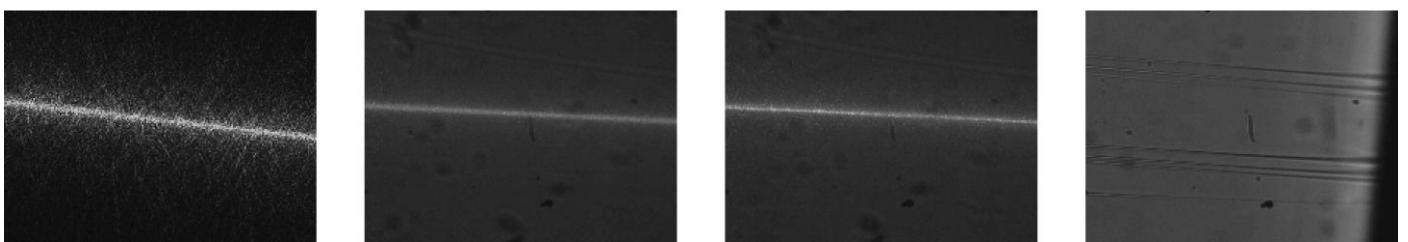
Από τις εικόνες φαίνεται ότι η τρίτη γραμμή (χαμηλότερη ισχύς δέσμης) αρχίζει να 'ξεθωριάζει' από τα πρώτα περίπου 30 min, για να χαθεί σχεδόν πλήρως μετά από περίπου μία ώρα μετά από την εγγραφή της. Η γραμμή 2 φαίνεται να αρχίζει να

τεμαχίζεται σε κομμάτια περίπου 46 min μετά την εγγραφή της, κάτι που επίσης συμβαίνει στη γραμμή 1 σε περίπου 160 min αντίστοιχα . Περίπου μετά το πέρας 188 min, τα τμήματα της γραμμής 2 αρχίζουν να σχηματίζουν σφαιρικά συσσωματώματα και το ίδιο γίνεται και στα τμήματα της ίνας 1 σε 238 min. Πριν το τεμάχισμα των ινών, αξίζει να σημειωθεί ότι αυτές λυγίζουν προς τα πάνω αλλά και προς τα κάτω, ανταποκρινόμενες στη ροή που υπάρχει στο διάλυμα. Παράλληλα, τα σφαιρικά συσσωματώματα που δημιουργούνται από τις ίνες κινούνται στο διάλυμα με ομοιόμορφο τρόπο. Φαίνεται ότι για χαμηλή ισχύ εγγραφής, η χαλάρωση της ίνας ('ξεθώριασμα' και η συνακόλουθη εξαφάνιση) φαίνεται να ακολουθεί φαινομενικά τον ίδιο μηχανισμό που ακολουθεί και η χαλάρωση των ινών οι οποίες δημιουργούνται για μικρούς χρόνους ακτινοβολήσης (όπως για $t = 50$ sec που αναφέρθηκε παραπάνω). Αντίθετα, για μεγάλους χρόνους εγγραφής ή για μεγάλες τιμές ισχύς ακτινοβολίας, ο μηχανισμός χαλάρωσης περιλαμβάνει τεμαχισμό των ινών και σχηματισμό σφαιρικών ομών από τα τμήματα που προκύπτουν. Μία άλλη παράμετρος που έπρεπε να ελεγχθεί, είναι πώς επηρεάζεται η εξέλιξη της εγγραφής, αλλά και το τελικό μέγεθος των ινών από τη διάμετρο της εισερχόμενης δέσμης. Η διάμετρος της δέσμης κοντά στο εστιακό σημείο με τη χρήση του φακού με $f = 100$ mm είναι 46.5 μm και φαίνεται στην πρώτη πιο κάτω εικόνα. Στις υπόλοιπες τρεις εικόνες φαίνονται τα στάδια της εγγραφής με αυτόν το φακό. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός μιας γραμμής πλάτους 3 μm , πολύ μικρότερο από τη διάμετρο της δέσμης. Στις παρακάτω εικόνες φαίνεται το πώς αλλάζει η σκεδαζόμενη ένταση σε $\Theta = 90^\circ$ από τη δομή που αρχίζει να σχηματίζεται



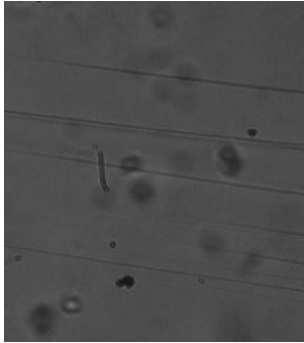
Εικόνα 63: Δομές με φακό $f=100\text{nm}$.

Με τη χρήση του φακού με $f = 35 \text{ mm}$, η δέσμη κοντά στο εστιακό σημείο έχει διάμετρο $13 \mu\text{m}$, όπως φαίνεται από την πιο κάτω αριστερή εικόνα. Στις υπόλοιπες εικόνες που παρατίθενται, φαίνεται η σκεδαζόμενη κατά $\Theta = 90^\circ$ ένταση στην αρχή και στο τέλος της διαδικασίας εγγραφής, καθώς και το αποτέλεσμα, δηλαδή οι τελικές ίνες μετά από κάποιο αριθμό εγγραφών (αριστερό άκρο). Διάμετρος.



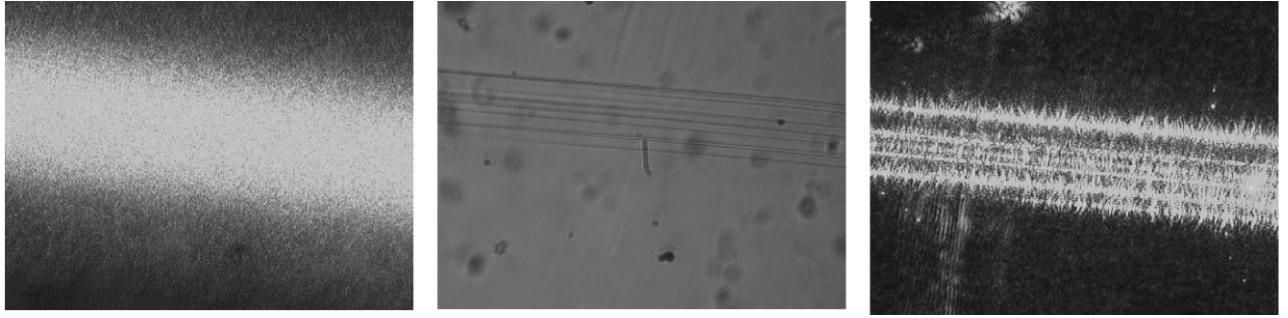
Εικόνα 64: Δομές με φακό $f=35 \text{ nm}$.

Φαίνεται ότι οι επαγόμενες δομές έχουν μέγεθος μικρότερο από τη διάμετρο της δέσμης. Για να επιτευχθεί μεγαλύτερη διάμετρο δέσμης, χρησιμοποιήθηκε φακός με $f = 100 \text{ mm}$, μετά από τον οποίο σε απόσταση ακριβώς ίση με την εστιακή τον απόσταση τοποθετήθηκε φακός με $f = 35 \text{ mm}$.



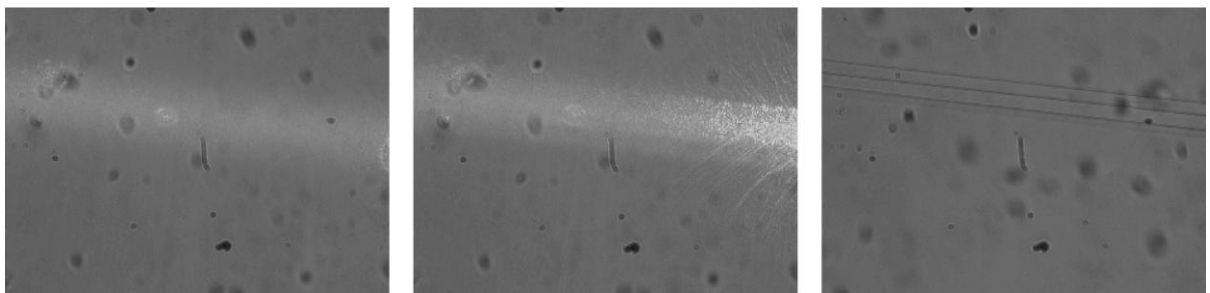
Εικόνα 65: Δομές με φακό $f=100 + 35 \text{ nm}$.

Η διάμετρος της δέσμης είναι περίπου $300 \mu\text{m}$. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε απόσταση 35 mm από το δεύτερο φακό. Το δείγμα ακτινοβολείται για περίπου 4 ώρες, και το τελικό αποτέλεσμα ήταν η εγγραφή πολλαπλών γραμμών, όπως φαίνεται στις παρακάτω εκόνες: οι γραμμές έχουν το ίδιο εύρος πλατών, από 3 έως $4 \mu\text{m}$, μεγέθη σαφώς μικρότερα από τη διάμετρο της δέσμης εγγραφής. Ένας άλλος τρόπος για να έχουμε μεγάλη διάμετρο δέσμης, ήταν να χρησιμοποιηθεί φακός με $f = 140 \text{ mm}$, αλλά σε απόσταση από το δείγμα μικρότερη από την εστιακή. Έτσι, έγινε εγγραφή σε απόσταση $d = 115 \text{ mm}$ από το φακό. Η διάμετρος της δέσμης ήταν ίση με $180 \mu\text{m}$ (πρώτη εικόνα) και ο χρόνος εγγραφής ήταν 150 min . Το αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία και πάλι πολλαπλών γραμμών, πλάτους $2.5 \mu\text{m}$, όπως φαίνεται πιο κάτω:



Εικόνα 66: Δομές με φακό $f=140$ nm.

Ένα επίσης ενδιαφέρον στοιχείο αποκαλύπτεται στην τρίτη εικόνα. Φαίνεται ότι μετά τη δημιουργία των γραμμών, αυτές λειτουργούν στη συνέχεια ως κυματοδηγός (waveguide) και το μεγαλύτερο μέρος τον φως καθοδηγείται μέσα από αυτές, ενώ ανάμεσά τους υπάρχουν σχεδόν σκοτεινές περιοχές. Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, εκτός από την απόσταση φακού-δείγματος (και κατά συνέπεια τη διάμετρο της δέσμης). Ελέγχθηκαν οι αποστάσεις 110, 115, 130 και 135 nm, και σε όλες τις περιπτώσεις υπήρξε δημιουργία πολλαπλών γραμμών. Ακόμα, σε μια περίπτωση τοποθετήθηκε το δείγμα ακριβώς στην εστιακή απόσταση του φακού, και το αποτέλεσμα ήταν να δημιουργηθούν και πάλι πολλαπλές γραμμές, 3 αυτή τη φορά, όπως φαίνεται από την Τρίτη εικόνα παρακάτω. Στις πρώτες δύο εικόνες φαίνεται η σκεδαζόμενη ένταση για $\Theta = 90^\circ$:



t=0 min

t=48 min

t=63 min

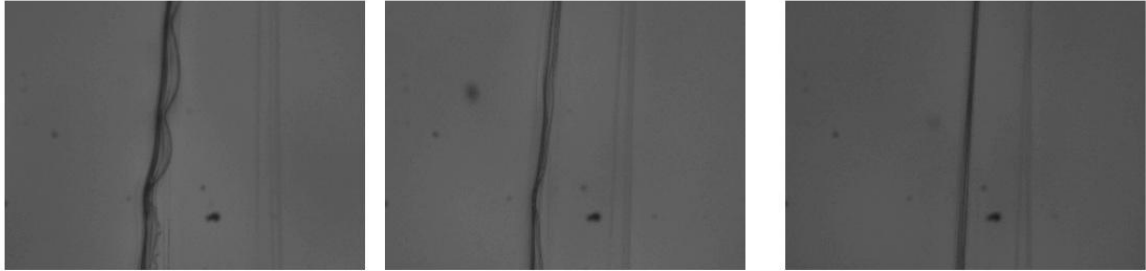
Εικόνα 67: Σχηματισμός πολλαπλών δομών.

Ένα πολύ ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των πολλαπλών γραμμών είναι το ότι η διάμετρος τους, δε σχετίζεται με τη διάμετρο της δέσμης εγγραφής, αλλά φαίνεται να υπάρχει ένα προτιμητέο μέγεθος των επαγόμενων ινών, το οποίο κυμαίνεται στο εύρος 2.5- 5 μm . Οι πολλαπλές εγγεγραμμένες ίνες παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά κατά τη χαλάρωσή τους, όπως και οι απλές ίνες (πο έχουν εγγραφεί για αρκετό χρόνο, δηλαδή πάνω από ένα λεπτό). Αυτό φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες:

Απόπειρα εγγραφής με μη εστιασμένη δέσμη

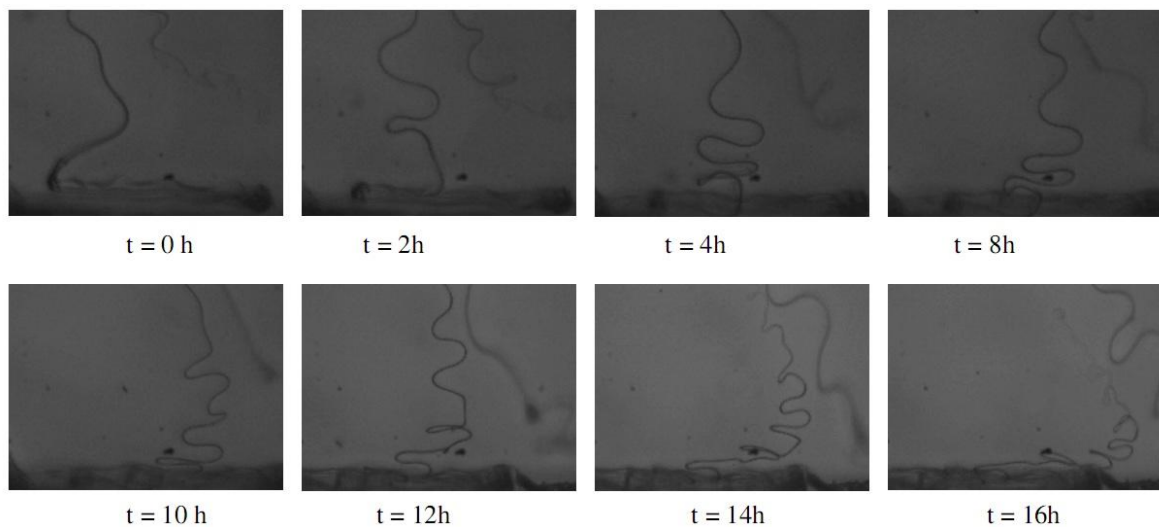
Γνωρίζοντας από όλα τα προηγούμενα πειράματα ότι είναι δυνατός ο σχηματισμός δομών στο διάλυμα ακόμα και αν ακτινοβολείτε με δέσμη πολύ μεγάλου πλάτους (δηλαδή ασθενώς εστιασμένη), στην συνέχεια ακτινοβολήθηκε το διάλυμα με τη μη εστιασμένη δέσμη διαμέτρου 1.1 mm, χωρίς να χρησιμοποιηθεί κάποιο φακός. Το διάλυμα παρέμεινε εκτεθειμένο καθ' όλη τη διάρκεια της νύχτας σε πλήρη ισχύ δέσμης, και μετά από 22 περίπου ώρες, δεν παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κάποιας δομής. Από το αποτέλεσμα αυτού του πειράματος, είναι δυνατό να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι χρειάζεται κάποια —έστω και ασθενής- εστίαση της δέσμης για να υπάρχει εγγραφή. Έτσι, επιβεβαιώνεται η υπόθεση ότι χρειάζεται κάποια βαθμίδα ηλεκτρικού πεδίου για να υπάρξει αποτελεσματική εγγραφή. Όλες οι προαναφερθείσες εγγεγραμμένες δομές, είχαν μήκος ίσο με την απόσταση των τοιχωμάτων της εκάστοτε κυψελίδας. Επιθυμώντας να διερευνηθεί η πιθανότητα δημιουργίας μιας αρκετά μεγάλης σε μήκος ίνας, δοκιμάστηκε να ακτινοβοληθεί με τη δέσμη ένα διάλυμα cis 1,4 —πολύ(ισοπρένιο) διαλυμένο σε δεκάνιο με

συγκέντρωση $c = 7.47 \% v_1$, τοποθετημένο σε μια τετραγωνική κυψελίδα μήκους 45 cm με επίπεδο πυθμένα, περνώντας τη δέσμη κατά μήκος της κυψελίδας.



Εικόνα 68: Εγγραφή δομών μεγάλου μήκους.

Παράλληλα έγιναν μελέτες χαλάρωσης της σχηματισμένης αυτής δομής, και η κάμερα εστιάστηκε στον πυθμένα της κυψελίδας (αρχή της δομής) και η χαλάρωση βιντεοσκοπήθηκε και παρακάτω φαίνονται χαρακτηριστικές φωτογραφίες από την διαδικασία της χαλάρωσης



Εικόνα 69: Χαλάρωση δομών μεγάλου μήκους.

Φαίνεται ότι η διαδικασία χαλάρωσης είναι αρκετά αργή, καθώς η χαλάρωση έχει χρόνους της τάξης αρκετών ωρών και η δύναμη που αναγκάζει την δομή να χαλαρώσει είναι το βάρος της. Παράλληλα οι αναδιπλώσεις φαίνεται να ακολουθούν κάποιο μοτίβο κάτι που πιθανόν να οφείλετε σε κάποιο χαρακτηριστικό μήκος ευκαμψίας.

Κεφάλαιο 6 - Συμπεράσματα

Η παρούσα διατριβή αφορούσε την ανάπτυξη υλικών που θα έχουν ως ένα από τα δομικά τους στοιχεία το πολύ(ισοπρένιο) για την μελέτη και αξιοποίηση του φαινομένου κυματοδήγησης καθώς και την ανάπτυξη περαιτέρω νανοδομών με την χρήση των πολυμερών που προετοιμάστηκαν.

Στο πρώτο κομμάτι της διατριβής προετοιμάστηκαν μια πλειάδα ομοπολυμερών και συμπολυμερών κατά συστάδες που είχαν ως δομικό συστατικό το πολύ(ισοπρένιο) και πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός του με μια πληθώρα τεχνικών. Όπως φαίνεται τα πολυμερή είχαν καλή κατανομή μοριακών βαρών, καθώς και το απαιτούμενο εύρος μοριακών βαρών που χρειαζόταν για την μελέτη του φαινομένου. Στο δεύτερο σκέλος της διατριβής αποτελείται από την ανάπτυξη νανοδομών και υλικών που προήλθαν από την χρήση των ομοπολυμερών και των συμπολυμερών κατά συστάδες που προετοιμάστηκαν. Αρχικά μέσω της φασματοσκοπίας ορατού υπεριώδους έγινε η επαλήθευση δημιουργίας νανοσωματιδίων χρυσού με την χρήση των συμπολυμερών κατά συστάδες όχι μόνο σε περιπτώσεις που υπήρχαν καλά καθορισμένα μικκύλια όπως έχει μελετηθεί διεξοδικά στην βιβλιογραφία, αλλά και σε περιπτώσεις που δεν υπήρχαν μικκύλια στο διάλυμα. Στην δεύτερη περίπτωση διαπιστώθηκε ότι απαιτείται ένα ελάχιστο μέγεθος της συστάδας που αλληλεπιδρά με το HAuCl_4 ώστε να υπάρχει σχηματισμός νανοσωματιδίων χρυσού και ότι ανάλογα με την αναλογία συγκέντρωσης χρυσού προς την συγκέντρωση της 2-βινυλοπυριδίνης παρατηρούνται και μερικώς διαφορετικά -ως προς το μέγεθος- είδη νανοσωματιδίων χρυσού που σχηματίζονται. Παράλληλα ένα μέρος των αρχικών νανοσωματιδίων χρυσού που υπάρχουν στα επαγόμενα μικκύλια παραμένει στο διάλυμα μετά το πέρας μιας εβδομάδας, παρόλο που η αλληλεπίδραση με την συστάδα της 2-βινυλοπυριδίνης με τα νανοσωματίδια χρυσού δεν είναι το ίδιο ισχυρή.

Με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας παρατηρήθηκε η επιτυχής δημιουργία νανοσωματιδίων χρυσού σε πολυμερικές μήτρες και ο εγκλεισμός των συστημάτων αυτών σε μεγαλύτερα μικκύλια. Με αυτόν τον τρόπο οι σχηματισμένες νανοδομές έχουν μια μεγάλη συστάδα πού(ισοπρενίου) που όπως είχε φανεί από τα αρχικά πειράματα μελέτης του φαινομένου είναι απαραίτητη για την παρατήρηση του. Με την χρήση κάποιων απλών αντιδράσεων χημικής τροποποίησης προετοιμάστηκαν πολυαμφολύτες που έχουν δομικές ομάδες που επηρεάζονται με την μεταβολή του pH. Με μετρήσεις ζ-δυναμικού φαίνεται ότι οι πολυαμφολύτες δεν έχουν ισηλεκτρικό σημείο και παράλληλα μελέτες στα υδατικά διαλύματα πολυαμφολυτών έδειξαν μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά των νανοδομών που σχηματίζουν στο διάλυμα. Ενώ σε χαμηλά pH παρατηρούνται σύμπλοκα με υψηλή μάζα, όσο το pH αυξάνει παρατηρείται μια μεταστροφή των νανοδομών σε πιο καλά καθορισμένες δομές μικρότερου μεγέθους, όπως φαίνεται και από τις εικόνες AFM. Παράλληλα με δυναμική σκέδαση φωτός φαίνεται ότι οι νανοδομές που σχηματίζονται στο διάλυμα είναι παρόμοιες και ανεξάρτητες του τρόπου που αυξάνει ή ελαττώνεται το pH. Με δυναμική σκέδαση φωτός έγινε ο χαρακτηρισμός των ανάστροφών μικκυλίων των συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP. Τα ανάστροφα μικκύλια παραμένουν σταθερά για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα ακόμα και μετά την προσθήκη άλατος στο διάλυμα. Με φασματοσκοπία ορατού υπεριώδους παρατηρήθηκε η αλλαγή του οπτικού φάσματος της ανιοντικής πορφυρίνης TRPS ύστερα από την αλληλεπίδραση με τα ανάστροφα μικκύλια των συμπολυμερών κατά συστάδες PI-P2VP, κάτι ενδέχεται να οφείλεται στην μερική αναδιάταξη των συσσωματωμάτων της πορφυρίνης που υπάρχουν στο διάλυμα λόγω της αλληλεπίδρασης αυτής.

Στα μελλοντικά σχέδια, περιλαμβάνεται μια πιο ενδελεχής μελέτη της αλληλεπίδρασης της πορφυρίνης με τα σχηματισμένα ανάστροφα μικκύλια, καθώς τα συστήματα αυτά είναι αρκετά 'νέα' στην βιβλιογραφία. Με ποιο ακριβώς μηχανισμό πραγματοποιείται η αλληλεπίδραση αλλά και αν πραγματικά υπάρχει αναδιάταξη των συσσωματωμάτων όπως αυτή φαίνεται να αποτυπώνεται στα φάσματα ορατού υπεριώδους. Παράλληλα η χρήση των πολυαμφολυτών ως πολυμερικές μήτρες για τον σχηματισμό νανοσωματιδίων χρυσού αλλά και αργύρου. Η δημιουργία πιο καλά καθορισμένων νανοσωματιδίων χρυσού με την χρήση της επαγόμενης μικκυλίωσης και η επιμήκυνση της σταθερότητας των δομών αυτών στο διάλυμα.

Βιβλιογραφία

1. Ashkin, A., Dziedzic, J.M., Yamane, T, Nature, 1987. 330: p. 769.
2. Ashkin, A., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1997. 94: p. 4853.
3. Chu, S., Science, 1991. 253: p. 861.
4. McCann, L.I., Dykman, M., Golding, B, Nature, 1999. 402: p. 785.
5. Sigel, R., Fytas, G., Vainos, N., Pispas, S., Hadjichristidis, N, Science, 2002. 297: p. 67 - 69.
6. Loppinet, B., Somma, E., Vainos, N., Fytas G, J. AM. CHEM. SOC. , 2005. 127: p. 9678 - 9679.
7. Matthews, F.E., Strange, E. H, Brit. Pat., 1910. 24: p. 790.
8. Harries, C.H., Ann., 1911. 383: p. 157.
9. Ziegler, K., Dersch, F., Willthan, H, Ann., 1934. 511: p. 13.
10. Ziegler, K., Jacob, L., Willthan, H., Wenz, A, Ann., 1934. 511: p. 64.
11. Higginson, W.S.E., Wooding, N.S J. Chem. Soc., 1952. 760.
12. Robertosn, R.E., Marion, L, Can. J. Res., 1948. 26B: p. 657.
13. Stavely, F.W.e.a., Ind. Eng. Chem., 1956. 48: p. 778.
14. Hadjichristidis, N., , Iatrou, H., Pispas, S. , Pitsikalis, M., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000. 38: p. 3211 - 3234.
15. Schlenk, W., Appenrodt, J., Michael, A., Thal, A, Chem. Ber., 1914. 47: p. 479.
16. schlenk, W., Bergmann, E, Ann., 1928. 463: p. 91.
17. Scott, N.D., Walker, J.F., Hansley, V.L, J. Am. Chem. Soc, 1936. 58: p. 2442.
18. Lipkin, D., Paul, D.E., Townsend, J., Weissman, S.I, Science, 1953. 117: p. 534.
19. Paul, D.E., Lipkin, D., Weissman, S.I, J. Am. Chem. Soc, 1956. 78: p. 116.
20. Milkv, R., Levy, M., Szwarc, M, J. Am. Chem. Soc, 1956. 78: p. 2656.
21. Szwarc, M., Science, 1956. 178: p. 1168.
22. O'Driskoll, K.F., Tobolsky, A.V, J. Polym. Sci., 1959. 37: p. 363.
23. Morton, M., Fetters, L. J., Rubber Reviews, 1975. 48.
24. Uhrig, D., Mays, J. W. , Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005. 43: p. 6179 - 6222.
25. Fetters, L.J., J. Polym. Sci.: Part C, 1969. 26: p. 1 - 35.
26. Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S. , Iatrou, H, Chem. Rev., 2001. 101(12): p. 3747 - 3792.
27. Hadjichristidis, N., Pispas, S., Floudas, G, *Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications*. 2003: John Willey & Sons, Inc.
28. Kudaibergenov, S., Ciferri, A, Macromol. Rapid Commun, 2007. 28: p. 1969 - 1986.
29. Ezell, R.G., McCormick, C. L, J. Appl. Polym. Sci., 2006. 104: p. 2812 - 2821.
30. Alfrey, T., Morawetz, H., Fitzgerald, E.B., Fuoss, R.M, J. Am. Chem. Soc, 1950. 72: p. 1864.
31. Dobrynin, A.V., Colby, R.H., Rubinstein, M, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004. 42: p. 3513 - 3538.
32. Dobrynin, A.V., Rubinstein, M., Joanny, J. F, Macromolecules, 1997. 30: p. 4332.
33. Dobrynin, A.V., Rubinstein, M. , J Phys II 1995. 5: p. 677.
34. Bratko, D., Chakraborty, A. K, J Phys Chem 1996. 100: p. 1164.
35. Higgs, P.G., Joanny, J.-F, J Chem Phys, 1991. 94: p. 1543.
36. Ciferri, A., Kudaibergenov, S, Macromol. Rapid Commun, 2007. 28: p. 1953 - 1968.
37. Ma, Y., Tang, Y., Billingham, N.C., Armes, S.P., Lewis, A.L., Lloyd A.W., Salvage J.P, Macromolecules, 2003. 36: p. 3475 - 3484.

38. Bories-Azeau, X., Armes, S.P., van den Haak H.J.W, *Macromolecules*, 2004. 37: p. 2348 - 2352.
39. Sfika, V., Tsitsilianis, C, *Macromolecules*, 2003. 36: p. 4983 - 4988.
40. Daniel, M.-C., Astruc, D., *Chem. Rev.*, 2004. 104.
41. Eustis, S., A. El - Sayed, M. , *Chem. Soc. Rev.*, 2006. 35: p. 209 - 217.
42. Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H., El-Sayed, M. A, *Acc. Chem. Res.*, 2008. 41(12): p. 1578 - 1586.
43. Hao, E., Schatz, G. , Hupp, J, *J. Fluoresc.*, 2004. 14: p. 331.
44. Kelly, K.L., Coronado, E., Zhao, L.L., Schatz, G.C, *J. Phys.Chem. Ber.*, 2003. 107: p. 668 – 677.
45. Pileni, M.P., *Langmuir*, 1997. 13: p. 3266 – 3276.
46. Koetz, J., Kosmella, S., *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Springer Laboratory Manuals in Polymer Science. 2005: Springer.
47. Hsieh, H.H., Quirk, R. P. , *Anionic Polymerization: Principles and practical application*. 1996: Marcel Dekker, Inc.
48. Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 1973: Blackie Academic & Professional.
49. Nikos Hadjichristidis, H.I., Stergios Pispas, Marinos Pitsikalis, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000. 38: p. 3211 - 3234.
50. Pasch, H., Trathnigg, B., *HPLC of Polymers*. 1998: Springer.
51. Trathnigg, B., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2000: John Willey and Sons, Inc.
52. Schartl, W., *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Spinger Laboratory Manuals in Polymer Science. 2007: Springer.
53. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 1975: Academic Press, Inc.
54. Radeva, T., *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*. ed. 2001: Marcel Dekker, Inc.
55. Dyball, C.J., Worsfold, D. J., Bywater, S.,, *Macromolecules*, 1979. 12(5): p. 819 - 822.
56. Bywater, S., Mackerron, D.H., Worsfold, D. J.,, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1985. 23: p. 1997 - 2003.
57. Antkowiak, T.A., Oberster, A. E., Halasa, A. F., Tate, D. P., *Journal of Polymer Science: Part A*, 1972. 10: p. 1319 - 1331.
58. Van Der Does, L., Beugling, T., Froehling P. E., Bantjes, A., *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 1979. 66: p. 337 - 348.
59. Gebelein, C.G., Murphy, D., *Advances in Biomedical Polymers*, 1985. 35: p. 277 - 284.
60. Riess, G., *Progress in Polymer Science*, 2003. 28: p. 1107 - 1170.
61. Mantzaridis, C., Pispas, S., *Macromolecular Rapid Communications*, 2008. 29: p. 1793-1797.
62. Sheng, D., Palaniswamy R., Kam Chiu, T, *Soft Matter*, 2008. 4: p. 435 - 449.
63. Liu, J., Raveendran, P., Shervani, Z., Ikushima, Y., Hakuta, Y, *Chem. Eur. J.*, 2005. 11: p. 1854.
64. Spatz, J.P., Herzog, T., Mossmer, S. , Ziemann, P., Moller, M, *Adv. Mater.*, 1999. 11: p. 149.
65. Spatz, J.P., Roescher, A., Moller, M, *Adv. Mater.*, 1996. 8: p. 337.
66. Mossmer, S., Spatz, J. P., Moller, M., Aberle, T., Schmidt, J., Burchard, W, *Macromolecules*, 2000. 33: p. 4791.
67. Liu, X., He, X., Jiu, T., Yuan, M., Xu, J. LV, J., Liu, H., Li, Y., *Chem PhysChem* 2007. 8: p. 906.

68. Guoling, H., Zhu, L., Chen, D., Jiang, M, *Macromolecules*, 2007. 40: p. 2134 - 2140.
69. Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., Fernig D.G, *Anal. Chem.*, 2007. 79: p. 4215 - 4221.
70. Castriciano, M.A., Romeo, A., Villari, V., Micali, N., Scolaro, L. M, *J. Phys. Chem. B.*, 2003. 107(34): p. 8765 - 8771.
71. Lizhi, Z., Rujiang, M., Junbo, Li., Yan, L., Yingli, A., Linqi S, *Biomacromolecules*, 2008. 9(10): p. 2601 - 2608.
72. Micali, N., Mallamace, F., Romeo, A., Purrello, R., Scolaro L. M, *J. Phys. Chem. B.*, 2000. 104(25): p. 5897 - 5904.