

Μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης

**Σύνθεση και χαρακτηρισμός
πολυηλεκτρολυτών με υψηλό φορτίο
ανά δομική μονάδα και σύμπλοκα
αυτών με τασιενεργές ενώσεις.**

Χρήστος Μαντζαρίδης
Χημικός

Επιβλέπων: Καθ. Γ. Φυτάς

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών
Φεβρουάριος 2008

Η τριμελής εξεταστική επιτροπή:

Γεώργιος Φυτάς (Καθηγητής)

Δημήτρης Βλασσόπουλος (Καθηγητής)

Μαρία Βαμβακάκη (Επίκουρη Καθηγήτρια)

Mens agitat molem

Vergil

Ευχαριστίες

Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί την απόπειρα ενός φοιτητή να εμβαθύνει στον κόσμο των πολυμερών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ερευνητή Στέργιο Πίσπα για την ευκαιρία που μου έδωσε αναθέτοντας μου την παρούσα εργασία αλλά και για την καθοδήγηση του καθ'όλη την διάρκεια της εργασίας αυτής. 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. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Γρηγόρη Μούντριχα , παρά τις εργαστηριακές διαφωνίες, για την σύνθεση των πολυηλεκτρολυτών αλλά και για τις συζητήσεις που βοήθησαν στην πορεία το μεταπτυχιακού. Ακόμα 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 στη διενέργεια των μετρήσεων και στην κατανόηση των παραπάνω τεχνικών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα κοντινά μου πρόσωπα που μου παρείχαν θαλπωρή και στήριξη στις δύσκολες στιγμές της ερευνητικής αυτής προσπάθειας.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες 3

1. Εισαγωγή 5

2. Ανασκόπηση 6

3. Θεωρητικό Μέρος 9

4. Υλικά και Μέθοδοι 24

5. Αποτελέσματα - Συζήτηση 28

6. Συμπεράσματα 58

1. Εισαγωγή

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι πολυμερή που περιέχουν μια ομάδα ηλεκτρολύτη σε κάθε δομική μονάδα. Αυτές οι ομάδες σε υδατικά διαλύματα δίστανται και έτσι προσδίδουν φορτίο στο πολυμερές. Τα μόνιμα αυτά φορτία προσδίδουν διαφορετικές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες στο πολυμερές.

Κατ' αρχήν η διαμόρφωση του πολυμερούς στο διάλυμα επηρεάζεται από τις απωστικές αλληλεπιδράσεις (αλληλεπιδράσεις Coulomb) των φορτίων. Το μακρομόριο υιοθετεί πιηκυμένη διαμόρφωση, ακριβώς για να ικανοποιήσει τις απωστικές αυτές δυνάμεις. Η μεταβολή αυτή επάγει αλλαγές σε σημαντικές εγγενείς ιδιότητες του πολυμερούς όπως το ιξώδες του. Στο διάλυμα είναι δυνατόν να ανασταλεί η παραπάνω αλλαγή διαμόρφωσης με την χρήση ποσότητας άλατος, τα ιόντα του οποίου θα 'προστατέψουν' τα αντίθετα φορτισμένα ιόντα του πολυμερούς και έτσι θα πάψουν οι απωστικές δυνάμεις μέσα στην αλυσίδα του πολυμερούς.

Αν αναλογιστούμε την δομή των πολυηλεκτρολυτών με τις φορτισμένες δομικές μονάδες, θα διαπιστώσουμε ότι υπάρχει αναλογία μεταξύ αυτών και βιολογικών μορίων (πρωτεΐνες, DNA), οπότε είναι κατανοητό ότι οι πολυηλεκτρολύτες είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σαν μοντέλα μακρομορίων στην βιολογία ή για εφαρμογές στην βιοτεχνολογία.

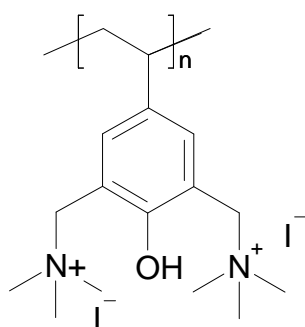
Επίσης είναι δυνατό να παρασκευαστούν σύμπλοκα των πολυηλεκτρολυτών με κατάλληλα επιλεγμένες ενώσεις. Για παράδειγμα ένας θετικά φορτισμένος πολυηλεκτρολύτης αν αναμιχθεί με ένα αρνητικά φορτισμένο μόριο σε υδατικό διάλυμα θα υπάρξει αλληλεπίδραση η οποία θα οδηγήσει σε σύμπλεξη των παραπάνω και πιθανή καταβύθιση του συμπλόκου. Τα τελευταία χρόνια οι συνθετικοί επιστήμονες έχουν καταβάλει αρκετή προσπάθεια ώστε να μιμηθεί η φύση, στις δυνατότητες αυτοοργάνωσης που διαθέτει και να δημιουργηθούν 'έξυπνα' συστήματα τα οποία αυτο-οργανώνονται υπό συγκεκριμένες συνθήκες στο διάλυμα. Σε αυτή την προσπάθεια έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι πολυηλεκτρολύτες (λόγω της ιδιότητάς τους να δημιουργούν σύμπλοκα), είτε με αντίθετα φορτισμένους πολυηλεκτρολύτες, είτε με αντίθετα φορτισμένες ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (τασιενεργές ενώσεις-surfactants).

Εκτός από τις παραπάνω πιθανές εφαρμογές, οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών στην βιομηχανία. Οι εφαρμογές τους ανάμεσα σε άλλες περιλαμβάνουν τομείς όπως την κατεργασία βιομηχανικού νερού, στην φαρμακευτική επιστήμη, στα χρώματα, στα καλλυντικά, στην

βιομηχανία τροφίμων, στην εξόρυξη πετρελαίου καθώς και σε πληθώρα άλλων εφαρμογών.

Όπως γίνεται αντιληπτό οι πολυηλεκτρολύτες αποτελούν ένα πολύ σημαντικό κομμάτι της επιστήμης των πολυμερών, αποτελώντας ένα ενδιαφέρον και υποσχόμενο πεδίο έρευνας στο τομέα της σύνθεσης αλλά και των ιδιοτήτων καινούριων πολυηλεκτρολυτών.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός σε διαλύματα πολυηλεκτρολυτών που βασίζονται στο πολυ(υδροξυ στυρένιο). Συγκεκριμένα οι πολυηλεκτρολύτες προήλθαν από την χρήση χημικών αντιδράσεων σε πρόδρομο πολυμερές πόλυ(υδροξυ στυρένιο). Η δομή των πολυηλεκτρολυτών, το ιωδιούχο άλας του τεταρτοταγούς αμμωνίου του πολυ(3,5-διμεθυλαμινο μέθυλο υδροξυ στυρένιο) φαίνεται στο σχήμα 1. Τα πολυμερή αυτά μελετήθηκαν αρχικά στο διάλυμα για την επιβεβαίωση του πολυηλεκτρολυτικού τους χαρακτήρα και εν συνεχεία έγιναν μελέτες δημιουργίας συμπλόκων αυτών με ενώσεις αντίθετου φορτίου (SDS, AOT) με στόχο την διερεύνηση των πιθανών δομών που δημιουργούνται, αλλά και την προσπάθεια αυτοργάνωσης του συστήματος αυτού με διαφορετικό τρόπο, ελέγχοντας μια παράμετρο αυτού (π.χ. συγκέντρωση). Για την μελέτη όλων των παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν κλασικές τεχνικές ιξωδομετρίας, δυναμική σκέδαση φωτός, ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό), φθορισμομετρία, τεχνική AFM αλλά και κλασικές φασματοσκοπικές τεχνικές (FTIR).



Σχήμα 1: Δομή του πολυηλεκτρολύτη

2. Ανασκόπηση

Οι συνθετικοί πολυηλεκτρολύτες είναι μια ομάδα πολυμερών που έχουν μελετηθεί ιδιαίτερος κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Προφανώς το μόνιμο φορτίο/φορτία που υπάρχουν κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας προσδίδουν στο μόριο μοναδικές ιδιότητες στην συμπεριφορά τους σε διαλύματα όσο και σε συστήματα που αλληλεπιδρούν με αυτούς μέσω ηλεκτροστατικών δυνάμεων.

Παράλληλα υπάρχει μια αντιστοιχία μεταξύ των πολυηλεκτρολυτών και των φορτισμένων βιολογικών μορίων όπως των πρωτεϊνών, των νουκλεϊκών οξέων και των πολυσακχαριτών, κάτι που έχει στρέψει το ενδιαφέρον αρκετών συνθετικών χημικών προς αυτό το πεδίο έρευνας για την κατανόηση των παραγόντων που καθορίζουν την συμπεριφορά αυτών των βιολογικών μορίων.

Αρχικά οι πολυηλεκτρολύτες είναι δυνατόν να διαχωριστούν σε δυο κύριες κατηγορίες, σε ασθενείς και ισχυρούς πολυηλεκτρολύτες. Οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες δεν δίστανται πλήρως και έχουν μια σταθερά διάστασης (k_a) που σημαίνει ότι ο βαθμός διάστασης αυτών εξαρτάται από το pH, ενώ αντίθετα στους ισχυρούς πολυηλεκτρολύτες παρατηρείται πλήρης διάσταση σε μεγάλο εύρος των τιμών pH.

Παράλληλα είναι δυνατόν να διαχωριστούν σε ακόμα δυο τύπους, ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στο τρόπο με τον οποίο δημιουργείται το φορτίο κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Υπάρχουν πολυμερή τα οποία αποκτούν παροδικά φορτία μέσω μιας αλλαγής στο pH του διαλύματος στο οποίο βρίσκονται π.χ. πολυ (ακρυλικό οξύ), πολυ (2-βινυλοπυριδίνη) και σε αυτούς που αποκτούν μόνιμα φορτία στην πολυμερική αλυσίδα και που αυτά προέρχονται από αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μετά από τον πολυμερισμό. Η παραπάνω διαδικασία προϋποθέτει μονομερή που να επιδέχονται χημείας μετά το πολυμερισμό. Πολυηλεκτρολύτες παρασκευάζονται με διάφορους τύπους πολυμερισμών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το ισοπρένιο, η 2-βινυλοπυριδίνη αλλά και γενικά μονομερή που περιέχουν άζωτο, στυρένιο κτλ.^[1,2,3,4]

Λόγω της ύπαρξης των φορτίων, η ρεολογία των πολυηλεκτρολυτών είναι ιδιαίτερη και διαφορετική από αυτή των απλών πολυμερών, κάτι που οδήγησε αρκετούς ερευνητές να την διερευνήσουν πιο επισταμένα. Αρκετές μελέτες έγιναν^[5] αλλά ακόμα δεν υπάρχει μια αποκρυσταλλωμένη άποψη, εξαιτίας των αρκετών παραμέτρων που επηρεάζουν την ρεολογία αυτών, όπως τη ιοντική ισχύς, η

πυκνότητα φορτίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, εξωτερικοί παράγοντες όπως το pH, η ευκαμψία της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.

Αρκετές εργασίες επικεντρώθηκαν στον τρόπο με τον οποίο επηρεάζουν οι παραπάνω παράμετροι την ρεολογία των πολυηλεκτρολυτών, ο Antonietti et al^[6] διερεύνησε το φαινόμενο αρκετά, αποδεικνύοντας ότι είναι αποτέλεσμα εσωτερικών αλληλεπιδράσεων παρά μιας μετάβασης της διαμόρφωσης των μακρομορίων. Παράλληλα για γραμμικούς πολυηλεκτρολύτες υπάρχουν αρκετές εργασίες που περιγράφουν την επίδραση της ιοντικής ισχύος και της πυκνότητας των φορτίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας^[5,7]. Μια αρκετά κατατοπιστική περιγραφή του ιξώδους των πολυηλεκτρολυτών, στο οποίο εμφανίζεται το φαινόμενο των πολυηλεκτρολυτών αλλά και των παραγόντων που το επηρεάζουν, παρουσιάζεται μέσα από διάφορες εργασίες και έχουν γίνει από τους Cristian Clasen και Werner-Michael Kulicke^[8]. Εκτός από τις περιπτώσεις πολυηλεκτρολυτών με ένα φορτίο για κάθε μονομερικό κατάλοιπο, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία περιπτώσεις με παραπάνω από ένα φορτίο για κάθε μονομερική μονάδα^[9,10] στις οποίες βέβαια το πολυμερές είναι αρκετά άκαμπτο.

Παράλληλα με τις αρκετές δημοσιεύσεις πάνω στο θέμα του χαρακτηρισμού του φαινομένου που παρατηρείται λόγω της ύπαρξης φορτίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, υπάρχουν πάρα πολλές που πραγματεύονται δημιουργία συμπλόκων μεταξύ των πολυηλεκτρολυτών και διαφόρων άλλων ενώσεων/ πολυμερών/ χημικών στοιχείων. Η δυνατότητα δημιουργίας συμπλόκων οφείλεται στην ύπαρξη των φορτίων, που με την σειρά τους επιτρέπουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Ιδιαίτερα στον τομέα της αυτό-οργάνωσης σε διαλύματα πλήθος εργασιών υπάρχουν. Εργασίες από τους Antonietti, Kotz, Ikkala και ten Brinke, Radeva^[7,11,12,13], περιγράφουν πλειάδα εργασιών πάνω σε συστήματα που αποτελούνται από πολυηλεκτρολύτες και χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις όπως φορτισμένες τασιενεργές ενώσεις, πολυηλεκτρολύτες και λιπίδια, πολυηλεκτρολύτες και υγρούς κρυστάλλους. Επίσης μελέτες αυτό-οργάνωσης έχουν πραγματοποιηθεί σε διαλύματα που περιέχουν δυο πολυηλεκτρολύτες που είναι αντίθετα φορτισμένοι.^[14,15]

Μέσα από αυτές τις εργασίες η αυτό οργάνωση των παραπάνω συστημάτων μελετάται με διάφορους τρόπους και γίνεται χαρακτηρισμός των ειδών που παρασκευάζονται.

Ανάμεσα στις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την μελέτη τέτοιων συμπλόκων είναι η ιξωδομετρία, σκέδαση φωτός, ηλεκτρονική μικροσκοπία, φασματοσκοπία φθορισμού, σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS), σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS), ηλεκτρονική μικροσκοπία, μετρήσεις αγωγιμότητας, που αναφέρονται ενδεικτικά. [16,17,18,19,20,21,22]

Παράλληλα μελέτες σε συστήματα που αποτελούνται από πολυηλεκτρολύτες και μέταλλα προς δημιουργία συμπλόκων έχουν αναφερθεί και μελετηθεί εκτενώς στην βιβλιογραφία. Αρκετά μέταλλα έχουν δοκιμαστεί κυρίως με το πολύ(ακρυλικό οξύ) ή κάποιο συμπολυμερές αυτού, όπως Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Eu^{+3} . Από τα παραπάνω μέταλλα έμφαση έχει δοθεί στα σύμπλοκα διαφόρων πολυηλεκτρολυτών –κυρίως διαφόρων ακρυλικών- με το ευρώπιο. [23,24,25,26]

Είναι εύκολα αντιληπτό ότι οι πολυηλεκτρολύτες είναι ένα πολύ σημαντικό πεδίο έρευνας τόσο για τις ιδιότητές τους σε διαλύματα όσο και για τις δυνατότητες αυτό-οργάνωσης που παρουσιάζουν με διάφορα άλλα χημικά είδη, καθώς παρουσιάζουν αντιστοιχία με βιολογικά μόρια και είναι αρκετά πιθανό να γίνεται να χρησιμοποιηθούν σε βιολογικές και φαρμακευτικές εφαρμογές.

3. Θεωρητικό Μέρος

Ανιοντικός Πολυμερισμός

Η τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού^[27,28,29] αποτελεί μια από τις πιο αξιόπιστες τεχνικές πολυμερισμού στην παρασκευή πολυμερών με ελεγχόμενα μοριακά βάρη, μικροδομή, αρχιτεκτονική και χαμηλό δείκτη πολυμοριακότητας. Ο έλεγχος στα διάφορα στάδια του πολυμερισμού είναι εφικτός (εν αντιθέσει με άλλα είδη πολυμερισμού) ώστε να χαρακτηρίζεται και ζωντανός ανιοντικός πολυμερισμός. Τα κύρια στάδια αυτού είναι η έναρξη, η διάδοση και ο ελεγχόμενος τερματισμός των σχηματισμένων καρβανιόντων (φορτισμένο ενδιάμεσο). Λόγω της υψηλής ευαισθησίας του πολυμερισμού σε προσμίξεις, τα μονομερή, καθώς επίσης, ο απαρχητής, η ένωση που χρησιμοποιείται για το τερματισμό των καρβανιόντων και ο διαλύτης πρέπει να καθαρίζονται από προσμίξεις και υγρασία, οι οποίες είναι δυνατόν να αντιδράσουν με το χρησιμοποιούμενο απαρχητή και τα μακροανιόντα και να αλλοιώσουν τον χαρακτήρα του πολυμερισμού. Για αυτούς τους λόγους ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ειδικές γυάλινες συσκευές (που κατασκευάζονται στο εργαστήριο με την χρήση τεχνικών υαλουργίας) μέσα στις οποίες εφαρμόζεται κενό αέρος. Ο καθαρισμός όλων των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, αλλά και των εσωτερικών τοιχωμάτων των συσκευών πολυμερισμού γίνεται ακολουθώντας συγκεκριμένα πρωτόκολλα (κρίνεται σκόπιμο να μην επεκταθούμε στην ανάλυση αυτών στην παρούσα εργασία). Τα παραπάνω στάδια καθαρισμού είναι απολύτως απαραίτητα για την επιτυχία του πολυμερισμού, διαφορετικά υπάρχει περίπτωση είτε να παραχθεί πολυμερές με διαφορετικό μοριακό βάρος από το επιθυμητό ή και να μην παραχθεί καθόλου πολυμερές.

Συνοπτικά θα αναφερθούν τα στάδια του ανιοντικού πολυμερισμού σαν γενική περιγραφή της συνθετικής πορείας που ακολουθήθηκε για την παρασκευή των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν και θα μελετηθούν στα πλαίσια της διατριβής:

- Έναρξη: Στο διαλύτη προστίθεται ο απαρχητής ο οποίος είναι ένα οργανολιθιακό αντιδραστήριο. Τυπικός απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε είναι το n-BuLi, αλλά και το s-BuLi. 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 επίτευξης της είναι γνωστός από κινητικά δεδομένα) είτε προστίθεται ένα διαφορετικό μονομερές για να παραχθεί ένα κατά συστάδες συμπολυμερές, είτε προστίθεται μια ένωση που χρησιμοποιείται για να τερματίσει το πολυμερισμό (συνήθως μεθανόλη).

Υπό τις παραπάνω συνθήκες το τελικό μοριακό βάρος του πολυμερούς μπορεί να προβλεφθεί με την ακόλουθη σχέση.

$$MW = \text{γραμμάρια μονομερούς} / \text{moles απαρχητή} \quad (1)$$

Δυναμική 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. Αν η πηγή φωτός είναι ένα laser, δηλαδή η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική και συναφής, 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 αυτής περιέχει πληροφορίες για τον χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης των σωματιδίων.^[30]

Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι εξαγωγής πληροφοριών από αυτήν την δυναμική κίνηση των σωματιδίων που οφείλεται στην κίνηση Brown. Μια εξ' αυτών είναι η δυναμική σκέδαση φωτός. Μέσω αυτής της τεχνικής οι πληροφορίες εξάγονται μέσω μιας συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ακτινοβολίας κατά την διάρκεια του πειράματος. Η δευτέρας τάξης συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (correlation function) προκύπτει από την σκεδαζόμενη ακτινοβολία ως εξής:

$$g^2(q; \tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (2)$$

όπου $g^2(q; \tau)$ είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, q το διάνυσμα σκέδασης, τ ο χρόνος καθυστέρησης και I η ένταση ακτινοβολίας. Σε μικρούς χρόνους η συσχέτιση είναι μεγάλη επειδή τα σωματίδια δεν έχουν χρόνο ώστε να κινηθούν σε μεγάλη απόσταση από αυτή από την οποία ήταν. Καθώς ο χρόνος περνάει και οι χρονικές περίοδοι μεγαλώνουν η συνάρτηση συσχέτισης φθίνει εκθετικά στο μηδέν. Αυτό σημαίνει ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της έντασης ακτινοβολίας της αρχικής κατάστασης του σωματιδίου με αυτή της τελικής μετά από αρκετό χρόνο (πάντα σχετικά με το χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης των σωματιδίων). Η εκθετική αυτή μείωση της ακτινοβολίας συσχετίζεται με την κίνηση των σωματιδίων και συγκεκριμένα με τον συντελεστή διάχυσης D . Η προσέγγιση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης γίνεται με διάφορες αριθμητικές μεθόδους. Η εξίσωση Siegert συσχετίζει την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης 2ας τάξης με αυτή πρώτης τάξης $g^1(q; \tau)$ (συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ηλεκτρικού πεδίου).

$$g^2(q; \tau) = 1 + \beta [g^1(q; \tau)]^2 \quad (3)$$

όπου β μια παράμετρος που έχει σχέση με την οργανολογία. Όταν δημιουργηθεί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης, στην συνέχεια με διάφορες μαθηματικές μεθόδους είναι δυνατό να εξαχθεί ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης D_z . Μια από τις πιο γνωστές μεθόδους εξαγωγής του συντελεστή διάχυσης είναι η μέθοδος των cummulants.

$$g^1(q; \tau) = \exp\left(-\bar{\Gamma} \tau\right) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \dots\right) \quad (4)$$

όπου Γ είναι η μέση τιμή της σταθεράς παρακμής της συνάρτησης, μ_2/Γ^2 είναι η πολυδιασπορά δευτέρας τάξης. Ο μεταφορικός συντελεστής διάχυσης D_z στην κατεύθυνση z μπορεί να προσδιοριστεί σε μια γωνία ή σε πολλές, και εξαρτάται από το διάνυσμα σκέδασης q .

$$\bar{\Gamma} = q^2 D_z \quad (5)$$

όπου το q είναι:

$$q = \frac{4\pi n_o}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6)$$

όπου λ μήκος κύματος ακτινοβολίας, n_o δείκτης διάθλασης του δείγματος και θ η γωνία που βρίσκεται ο ανιχνευτής σε σχέση με τη διεύθυνση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η κλίση του διαγράμματος $(\Gamma/q^2)/q^2$ δίνει πάντοτε τον μεταφορικό συντελεστή διάχυσης D_z .

Επίσης είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί και ο αλγόριθμος Contin ο οποίος είναι πιο κατάλληλος για συστήματα με μεγάλη πολυδιασπορά. Με αυτόν τον αλγόριθμο υπολογίζονται όλες οι πιθανές λύσεις της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης και εν συνεχεία απορρίπτονται οι πιο περίπλοκες λύσεις, ως λιγότερο πιθανές.

Γνωρίζοντας τον μεταφορικό συντελεστή διάχυσης D_z είναι δυνατό να εισαχθεί στην σχέση Stokes-Einstein (σχέση 7) και μέσω αυτής να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα των σωματιδίων. Μέσω αυτής της διαδικασίας και αφού τα πολυμερή υφίστανται κίνηση Brown είναι δυνατό να υπολογιστεί η υδροδυναμική τους ακτίνα.

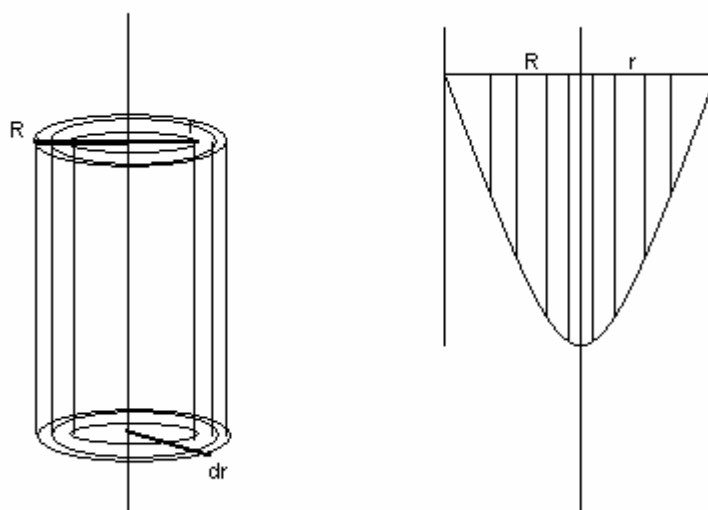
$$D = \left(\frac{kT}{6\pi\eta R}\right) \quad (7)$$

Ιξωδομετρία

Η ιξωδομετρία αποτελεί μια από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους με την χρήση της οποίας μπορούν να εξαχθούν πληροφορίες τόσο για την διαμόρφωση όσο και για τις υδροδυναμικές ιδιότητες ενός πολυμερούς σε διάλυμα^[8].

Η δομή που υιοθετούν τα μη ιοντικά πολυμερή στο διάλυμα είναι ή σπειροειδής δομή (coil-like structure). Γενικά όμως το μόριο αλλάζει διαμόρφωση λόγω θερμοδυναμικών μεγεθών και πάντα καταλαμβάνει ένα σταθερό χώρο σε συγκεκριμένο χρόνο. Επίσης, ένα μακρομόριο μπορεί να πάρει την δομή σφαιρικού σωματιδίου σε θ διαλύτη καθώς και εάν πρόκειται για ιοντικά πολυμερή να πάρει δομή γραμμικής ράβδου (linear rod-like structure).

Μέσω της ιξωδομετρίας είναι δυνατό να βρεθεί το μοριακό βάρος και η διαμόρφωση του πολυμερούς αλλά και οι ιδιότητες ροής (flow properties), οι πληροφορίες αυτές είναι σημαντικές για τα διαλύματα πολυμερών.



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση της βαθμίδας ροής κατά μήκος του κυλίνδρου

Το ιξώδες ενός πολυμερούς δεν εξαρτάται μόνο από το μοριακό βάρος όπως αναφέρθηκε παραπάνω αλλά και από την συγκέντρωση, το διαλύτη, την θερμοκρασία, την πίεση.

Το ιξώδες είναι ένα μέτρο της αντίστασης ενός υγρού στην ροή. Ας υποθέσουμε ένα καθαρό υγρό να ρέει μέσω ενός κυλινδρικού σωλήνα με αργό ρυθμό, για να αποφεύγονται οι στροβιλισμοί σε αυτό, τότε μπορούμε να θεωρήσουμε ότι το υγρό ρέει σε επάλληλα ομόκεντρα στρώματα. Τα στρώματα που βρίσκονται κοντά

στα τοιχώματα του σωλήνα κινούνται πιο αργά από αυτά που βρίσκονται στο κέντρο του σωλήνα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται λόγω της διαφοράς αυτής μια βαθμίδα ταχύτητας ροής κατά μήκος της ακτίνας του κυλίνδρου (σχήμα 2).

Η θεμελιώδης σχέση είναι :

$$\frac{F}{A} = \eta_o \left(\frac{du}{dr} \right) \quad (8)$$

όπου F είναι η δύναμη διάτμησης η οποία εξασκείται στα μόρια του υγρού κατά την ροή, A η αντίσταση λόγω τριβής ανά μονάδα επιφάνειας και μεταξύ δυο στρωμάτων του υγρού, η_o το ιξώδες του υγρού και $\frac{du}{dr}$ η βαθμίδα ταχύτητας μεταξύ των στρωμάτων του υγρού.

Όταν αποκατασταθεί σταθερή κατάσταση ροής η (8) είναι ο ορισμός του νευτονικού ιξώδους. Ο ρυθμός κατανάλωσης ενέργειας, ανά μονάδα όγκου δίνεται από την σχέση:

$$q = \eta_o \left(\frac{du}{dr} \right)^2 \quad (9)$$

Αν στο υγρό αυτό που ρέει προστεθούν σωματίδια, των οποίων το μέγεθος είναι μεγαλύτερο των μορίων του υγρού τότε αυτά θα επηρεάσουν τον τρόπο κίνησης των στρωμάτων, προκαλώντας μια αύξηση στην αντίσταση του διαλύματος για ροή. Το άμεσο αποτέλεσμα θα είναι να αυξηθεί το ιξώδες. Στην απλή περίπτωση που τα σωματίδια αυτά είναι συμπαγείς σφαίρες, η μεταβολή που επιφέρουν λόγω της παρουσίας τους προκαλεί μια επιπλέον κατανάλωση ενέργειας Δq η οποία είναι ίση

με:

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \quad (10)$$

όπου η είναι το ιξώδες του διαλύματος και ο όρος $\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o}$ ορίζεται σαν ειδικό ιξώδες η_{sp} . Για ένα αραιό διάλυμα σφαιρών στο οποίο οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους θεωρούνται αμελητέες το η_{sp} μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση του Einstein:

$$\eta_{sp} = \frac{5}{2} \phi \quad (11)$$

όπου Φ είναι το κλάσμα όγκου των σφαιρών. Στην συγκεκριμένη περίπτωση το η_{sp} εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση των σφαιρών και όχι από το μέγεθος τους. Για πιο πυκνά διαλύματα υψηλότερες τάξεις του Φ συνεισφέρουν στο η_{sp} .

Ανεξάρτητα από τον τύπο και το μέγεθος των σωματιδίων το η_{sp} μπορεί να εκφραστεί ως ανάπτυγμα ως προς Φ :

$$\eta_{sp} = \alpha_1 \phi + \alpha_2 \phi^2 + \dots \quad (12)$$

Το κλάσμα του όγκου Φ είναι ίσο με $\left(\frac{V_h}{M}\right)c$ όπου V_h είναι ο δραστικός υδροδυναμικός όγκος, M το μοριακό βάρος και c η κατά μάζα συγκέντρωση. Αν αντικαταστήσουμε το παραπάνω στην (12) τότε προκύπτει:

$$\eta_{sp} = a_1 \left(\frac{V_h}{M}\right)c + a_2 \left(\frac{V_h}{M}\right)^2 c^2 + \dots = [\eta]c + k'[\eta]^2 c^2 + \dots \quad (13)$$

όπου $[\eta]$ είναι το εσωτερικό ιξώδες, που ορίζεται σαν την οριακή τιμή $\frac{\eta_{sp}}{c}$ όταν το $c \rightarrow 0$ και αποτελεί μέτρο του δραστικού υδροδυναμικού όγκου του διαλυμένου σωματιδίου (πολυμερούς) διαιρεμένου με το μοριακό βάρος. Μια πιο εύχρηστη έκφραση της (13) είναι η:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad (14)$$

Η εξίσωση (14) είναι η εξίσωση Huggins και το k_H είναι ο συντελεστής Huggins. Ο k_H αποτελεί μέτρο των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων των διαλυμένων μακρομορίων και της ποιότητας του διαλύτη. Επίσης ο Kraemer πρότεινε μια εναλλακτική εξίσωση για τον προσδιορισμό του $[\eta]$.

$$\ln \frac{\eta_r}{c} = [\eta] + k_K [\eta]^2 c + \dots \quad (15)$$

Όπου $\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o}$ και k_K ο συντελεστής Kraemer. Οι παραπάνω εξισώσεις

αναλύθηκαν γιατί θα χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων και θεωρήθηκε σωστό να γίνει μια αναφορά .

Στο καθαρά πειραματικό μέρος οι μετρήσεις του ιξώδους πραγματοποιούνται συνήθως συγκρίνοντας το χρόνο ροής , t , του διαλύματος πολυμερούς γνωστής συγκέντρωσης μέσω τριχοειδούς σωλήνα, με τον χρόνο ροής του καθαρού διαλύτη.

Για ένα συγκεκριμένο τριχοειδή σωλήνα από τον νόμο του Poiseuille προκύπτει ότι το ιξώδες δίνεται από την σχέση:

$$\eta = A t \rho \quad (16)$$

όπου A σταθερά του ιξωδόμετρου, t ο χρόνος ροής και ρ η πυκνότητα του ρέοντος υγρού. Για αραιά διαλύματα $\rho_{\text{διαλύματος}} = \rho_{\text{διαλύτη}}$ οπότε από την σχέση για το σχετικό ιξώδες η_r έχουμε:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{A t \rho}{A t_o \rho_o} = \frac{t}{t_o} \quad (17)$$

Ενώ όπως έχουμε δει παραπάνω το ειδικό ιξώδες δίνεται από την

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \quad \text{και συνδυάζοντας αυτή με την 15 προκύπτει ότι } \eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_o}{t_o}$$

Για τον υπολογισμό του $[\eta]$ χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις Huggins και Kraemer

(δηλαδή γίνονται διαγράμματα $\frac{\eta_{sp}}{c}$ σαν συνάρτηση του c και $\ln \frac{\eta_r}{c}$ συνάρτηση του

c αντίστοιχα) και το $[\eta]$ προκύπτει από την τιμή της τεταγμένης επί της αρχής καθώς επίσης και οι συντελεστές k_H , k_K από τις κλίσεις των γραφημάτων αντίστοιχα.

Η μορφή του γραφήματος (για την εξίσωση Huggins) είναι γραμμική για πολυμερή τα οποία είναι μη φορτισμένα.

Για τους πολυηλεκτρολύτες (ιοντικά πολυμερή) τα συγκεκριμένο γράφημα είναι διαφορετικό. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην ύπαρξη των ιοντικών ομάδων και κατά συνέπεια στα φορτία αυτών. Ουσιαστικά η διαμόρφωση των πολυμερών επηρεάζεται από τον αριθμό των φορτίων που υπάρχουν στο μόριο. Η τάση που παρατηρείται σε αυτά τα γραφήματα είναι ότι το η_r καθώς μειώνεται η συγκέντρωση

μειώνεται και αυτό κάτι που είναι ανάλογο με τα κοινά πολυμερή, όμως όταν μεταφερόμαστε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μια περιοχή στο οποίο οι τιμές του η_r αυξάνονται. Εδώ ουσιαστικά είναι η διαφορά των πολυηλεκτρολυτών με τα αλλά πολυμερή.

Αυτή η συμπεριφορά παύει να ισχύει όταν στο διάλυμα προστεθεί κάποιο αλάτι (π.χ. NaCl). Ο λόγος που συμβαίνει το παραπάνω είναι επειδή οι φορτισμένες ομάδες στην αλυσίδα του πολυμερούς είναι οι περισσότερες στο εσωτερικό αυτού από ότι στο εξωτερικό μέρος και λόγω ωσμωτικής πίεσης παρατηρείται μια εξάπλωση του μορίου προς την δομή γραμμικής ράβδου (linear rod-like structure). Βέβαια σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μια μείωση της ωσμωτικής πίεσης λόγω αυξημένης διάστασης, με αποτέλεσμα να έχουμε συστολή του μορίου.

Όμως όσο αυξάνει η διάσταση έχουμε πιο έντονο το φαινόμενο των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομόσημων φορτίων με αποτέλεσμα οι διαστάσεις του πολυμερούς να τείνουν να εξαπλωθούν. Αυτές οι δυνάμεις προκαλούν την αλλαγή διαμόρφωσης του πολυμερούς και την εξάπλωση αυτού και είναι υπεύθυνες για την παρατηρούμενη αύξηση του η_r σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Όταν μειώσουμε και άλλο την συγκέντρωση το η_r μειώνεται και αυτό συμβαίνει γιατί έχουμε πλέον πολύ αραιό διάλυμα ακόμα και για πλήρως εξαπλωμένα πολυμερή.

Στις περιπτώσεις που έχουμε πολυηλεκτρολύτες και θέλουμε να υπολογίσουμε το εσωτερικό ιξώδες προσθέτουμε στο διάλυμα ποσότητα άλατος η οποία διίσταται με αποτέλεσμα να αναστέλλονται τα φαινόμενα της ωσμωτικής πίεσης καθώς επίσης και της απωστικής αλληλεπίδρασης καθώς τα φορτία 'προστατεύονται' από τα αντίστοιχα ιόντα αντίθετου φορτίου του δισταμένου άλατος. Με αυτό τον τρόπο παίρνουμε γραφήματα τα οποία είναι γραμμικά και η τεταγμένη αυτών είναι το εσωτερικό ιξώδες. Γενικά με γραφήματα πολυηλεκτρολυτών δεν μπορεί να γίνουν υπολογισμοί για το εσωτερικό ιξώδες.

Φασματοσκοπία Φθορισμού (fluorescence spectroscopy)

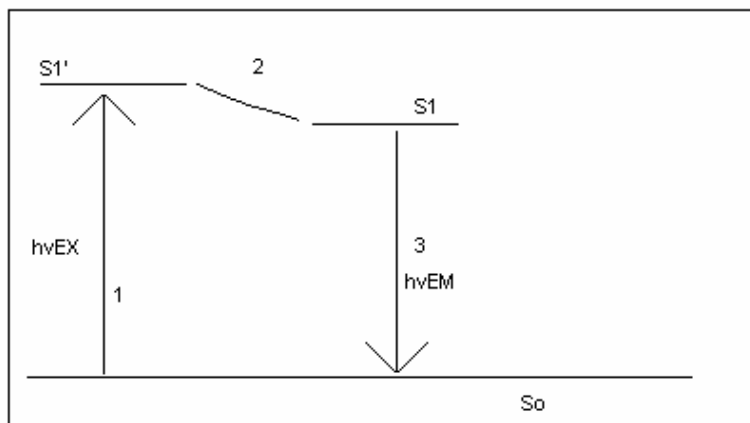
Μέσω της φασματοσκοπίας φθορισμού είναι εύκολο να ανιχνευθούν συγκεκριμένα μόρια με μεγάλη ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Η φασματοσκοπία φθορισμού αποτελεί μια πολύ σημαντική τεχνική, κυρίως στη βιολογία, αλλά τελευταία χρησιμοποιείται ευρέως και στην επιστήμη των πολυμερών. Παρακάτω θα γίνει μια περίληψη του φαινομένου του φθορισμού αλλά και της φθορισμομετρίας σαν μεθόδου.^[17]

Ο φθορισμός είναι αποτέλεσμα μια διαδικασίας τριών σταδίων: Στο 1^ο στάδιο, ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_{EX}$ προερχόμενο από εξωτερική πηγή (laser) απορροφάται από το φθορίζον μόριο και έτσι δημιουργείται μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση (S_1').

Εν συνεχεία στο 2^ο στάδιο, η διεγερμένη κατάσταση υπάρχει για περιορισμένο χρονικό διάστημα (1- 10 ns). Κατά την χρονική αυτή περίοδο το φθορίζον μόριο αλλάζει διαμόρφωση και μπορεί να αλληλεπιδράσει με πολλούς διαφορετικούς τρόπους με το περιβάλλον του. Όλες αυτές οι διαδικασίες έχουν ως αποτέλεσμα η κατάσταση S_1' να δώσει μια καινούρια διεγερμένη την S_1 από την οποία προέρχεται ο φθορισμός.

Τελικά στο 3^ο στάδιο, ένα φωτόνιο $h\nu_{EM}$ εκπέμπεται με αποτέλεσμα το φθορίζον μόριο να επιστρέψει στην βασική κατάσταση S_0 . Λόγω της ενέργειας που απελευθερώθηκε κατά την διάρκεια της διεγερμένης κατάστασης, η ενέργεια του φωτονίου $h\nu_{EM}$ είναι μικρότερη και άρα μεγαλύτερου μήκους κύματος από την $h\nu_{EX}$.

Η διαφορά αυτή στην ενέργεια ή στο μήκος κύματος ($h\nu_{EX}-h\nu_{EM}$) λέγεται Stokes μετατόπιση. Αυτή η μετατόπιση Stokes είναι πολύ βασική για την ευαισθησία της τεχνικής επειδή επιτρέπει την ανιχνεύση των φωτονίων με πολύ χαμηλό background, έχοντας απομονώσει τα φωτόνια που χρησιμοποιούνται για διέγερση.

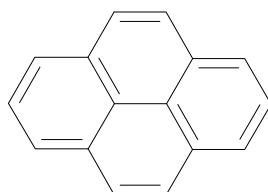


Σχήμα 3: Διάγραμμα Jablonski που περιγράφει σχηματικά τα 3 στάδια του φθορισμού

Γενικά η διαδικασία του φθορισμού είναι επαναλαμβανόμενη εκτός και εάν συντρέχουν κάποιοι λόγοι (π.χ. το φθορίζον μόριο καταστρέφεται όταν διεγείρεται), όμως γενικά το ίδιο μόριο μπορεί να διεγείρεται και να ανιχνεύεται επαναλαμβανόμενα.

Το γεγονός ότι το φθορίζον μόριο μπορεί να εκπέμπει αρκετά ανιχνεύσιμα φωτόνια είναι ένας από τους βασικούς λόγους για την υψηλή ευαισθησία της φθορισμομετρίας. Για πολυατομικά μόρια σε διάλυμα οι ηλεκτρονικές μεταβάσεις ($h\nu_{EX}, h\nu_{EM}$) μετατρέπονται σε ενεργειακά φάσματα τα οποία λέγονται φάσματα φθορισμού διέγερσης και εκπομπής αντίστοιχα. Τα φάσματα φθορισμού διέγερσης ενός φθορίζοντος μορίου σε διάλυμα είναι ακριβώς τα ίδια με αυτά των φασμάτων απορρόφησης αυτού, κάτι που ισχύει στην πλειονότητα των περιπτώσεων. Το φάσμα εκπομπής του φθορίζοντος μορίου είναι ανεξάρτητο από το μήκος κύματος του φωτονίου που το διεγείρει -λόγω της αποβολής ενέργειάς που συμβαίνει μεταξύ των καταστάσεων S_1' και S_1 -αρκεί οι συνθήκες του πειράματος να παραμένουν οι ίδιες.

Ακόμα και όταν το μόριο δεν είναι φθορίζον υπάρχει η δυνατότητα να προστεθεί στο διάλυμα αυτού κάποιο φθορίζον μόριο, το οποίο μέσω μιας αλληλεπίδρασης (χημικής ή φυσικής) να μεταφέρει πληροφορία για το μελετώμενο σύστημα. Στην επιστήμη των πολυμερών μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες ενώσεις-οδηγούς είναι το πυρένιο (σχήμα 4).



Σχήμα 4: Δομή πυρένιου

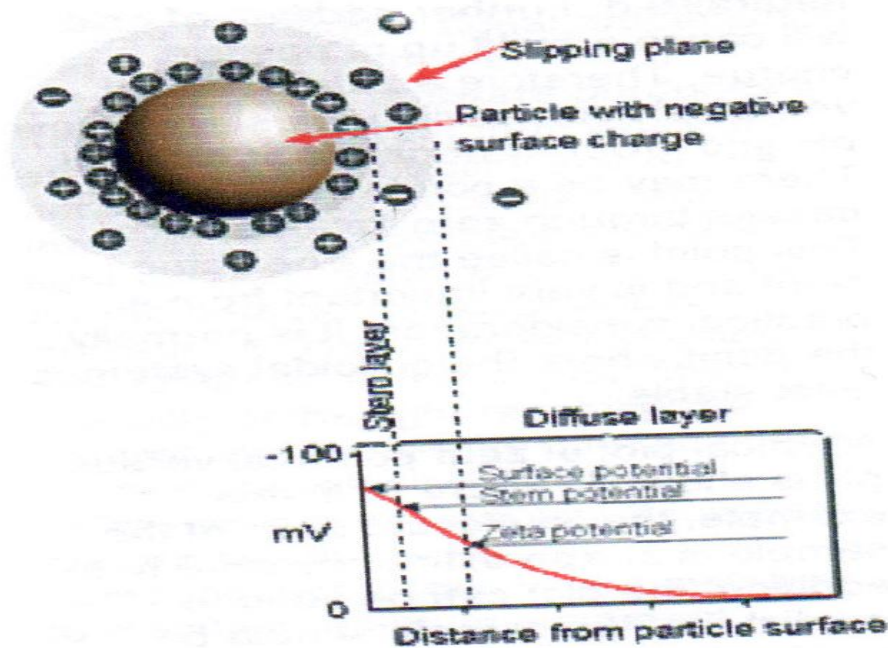
Το συγκεκριμένο φθορίζον μόριο, έχει βρεθεί ότι είναι ευαίσθητο στην αλλαγή της πολικότητας του περιβάλλοντος του. Ο λόγος των εντάσεων της πρώτης και της τρίτης δονητικής ταινίας I_1/I_3 μεταβάλλεται με την μεταβολή της πολικότητας του περιβάλλοντος του πυρενίου. Πιο συγκεκριμένα η μπάντα I_1 είναι ευαίσθητη στην μεταβολή της πολικότητας και η ένταση της μειώνεται όσο το περιβάλλον μετατρέπεται από πολικό σε άπολο. Αντίθετα η μπάντα I_3 παραμένει αμετάβλητη στις αλλαγές πολικότητας. Μέσω του λόγου I_1/I_3 , δηλαδή της μεταβολής αυτού, είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για το περιβάλλον που βρίσκεται το πυρένιο και εμμέσως για την κατάσταση που βρίσκεται το πολυμερές.

Ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός (ζ-δυναμικό)

Το ζ-δυναμικό αποτελεί ένα μέτρο της σταθερότητας ενός κolloειδούς διαλύματος. Όταν κolloειδή σωματίδια διασπαρθούν σε ένα υγρό, εμφανίζουν την τάση προς συσσωμάτωση και συνεπακόλουθα την καταβύθιση αυτών. Το παραπάνω φαινόμενο εξηγείται από τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μη πολικών σωματιδίων (Van der Waals κτλ), αλλά και την τάση που υπάρχει για μείωση της επιφάνειας που καταλαμβάνουν με την συσσωμάτωση.

Παρά την παραπάνω γενική τάση, υπάρχουν κolloειδή τα οποία είναι δυνατό να παραμείνουν διαλυμένα. Το προηγούμενο συμβαίνει κυρίως λόγω ηλεκτροαπωστικών απώσεων σε πολικούς διαλύτες.

Όταν ένα φορτισμένο σωματίδιο βρεθεί σε ένα πολικό διαλύτη, γύρω από αυτό συγκεντρώνονται ιόντα ίδιου και αντιθέτου φορτίου, λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Λόγω αυτού του φαινομένου δυο καλά καθορισμένες στοιβάδες δημιουργούνται. Η πρώτη στοιβάδα, αποκαλούμενη και στοιβάδα Stern, αποτελείται από ιόντα αντιθέτου φορτίου από το φορτίο του σωματιδίου. Αυτή η στοιβάδα είναι προσκολλημένη στο σωματίδιο και κινείται ταυτόχρονα με αυτό. Η δεύτερη στοιβάδα, η ιοντική διπλοστοιβάδα, υπάρχει περιμετρικά της στοιβάδας Stern και περιέχει ιόντα ίδιου αλλά και αντιθέτου φορτίου με αυτά του σωματιδίου (Σχήμα 5). Η δεύτερη στοιβάδα δεν είναι ισχυρά προσκολλημένη στο σωματίδιο. Εάν το σωματίδιο βρεθεί μέσα ένα ηλεκτρικό πεδίο, αρχίζει να κινείται, τότε μόνο ένας μέρος της ιοντικής διπλοστοιβάδας θα κινηθεί μαζί με αυτό. Το δυναμικό που αναπτύσσεται ονομάζεται ζ-δυναμικό και έχει άμεση σχέση με την πυκνότητα φορτίου στην επιφάνεια του κolloειδούς.



Σχήμα 5: Κολλοειδή σωματίδιο με αναπαράσταση των στοιβάδων και ορισμός του ζ-δυναμικού

Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση σε ένα κολλοειδές διάλυμα, και με την χρήση σκέδασης φωτός, υπολογίζεται η ταχύτητα με την οποία τα κολλοειδή σωματίδια πλησιάζουν τα ηλεκτρόδια.

$$V_s = \mu_e E \quad (19)$$

Όπου V_s η ταχύτητα του κολλοειδούς σωματιδίου, μ_e η ηλεκτροφορητική κινητικότητα και E η τάση που εφαρμόζεται. Πειραματικά λοιπόν είναι δυνατό να προσδιοριστεί η ηλεκτροφορητική κινητικότητα. Στην συνέχεια με την χρήση κάποιου θεωρητικού μοντέλου είναι δυνατό να συνδεθεί το παραπάνω φυσικό μέγεθος με το ζ-δυναμικό.

Δύο είναι τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του ζ-δυναμικού το μοντέλο Huckel εάν $ka \ll 1$ και το πιο συνηθισμένο για κολλοειδή το μοντέλο Smoluchowski αν $ka \gg 1$. Όπου k^{-1} το πάχος της ιοντικής διπλοστοιβάδας και a η ακτίνα της μονάδας που κινείται υπό την επίδραση του φορτίου.

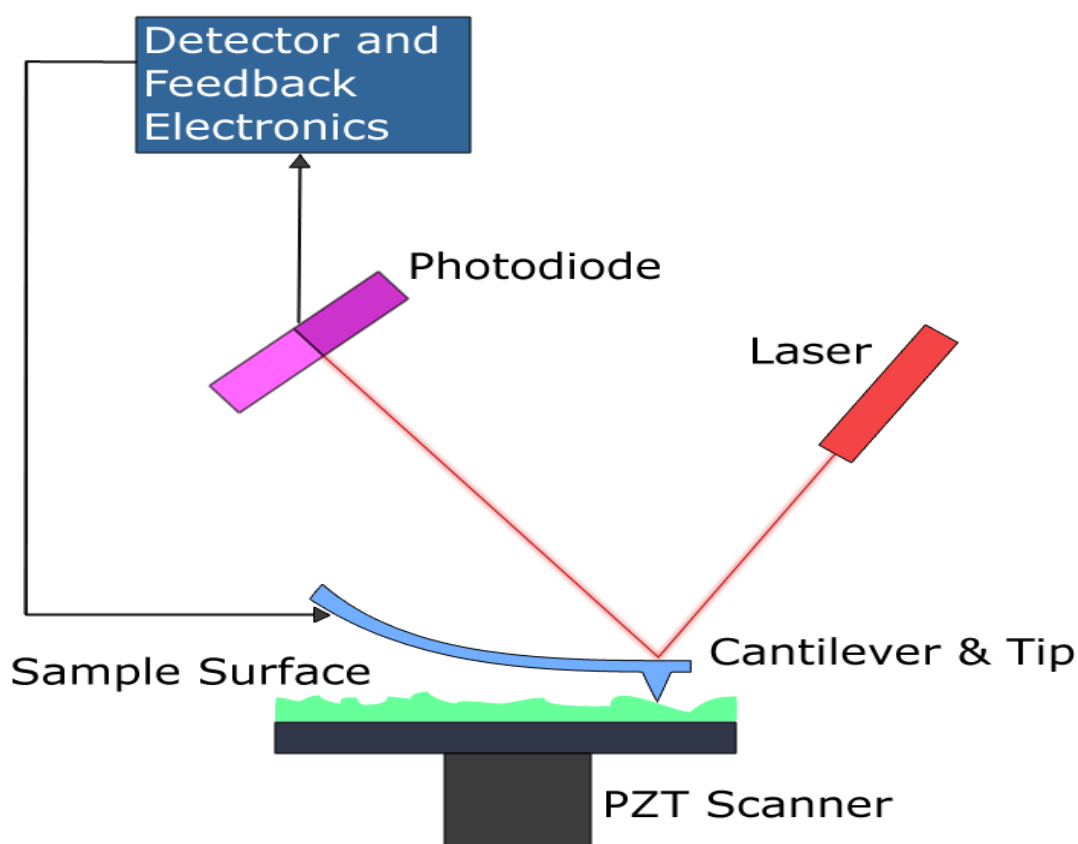
Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Smoluchowski στην οποία ισχύει:

$$\mu_e = \varepsilon \zeta / \eta \quad (20)$$

όπου ε το φορτίο του ηλεκτρονίου και η το ιξώδες του διαλύματος.

Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων

Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (atomic force microscope, AFM) είναι ένα ισχυρό αναλυτικό όργανο με υψηλή αναλυτική ικανότητα. Αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά εργαλεία για ανάλυση, απόκτηση εικόνων καθώς και χειρισμού νανοδομών. Παρακάτω ακολουθεί ένα σχήμα με τα μέρη ενός AFM:



Σχήμα 6 : Τυπική αναπαράσταση μερών ενός AFM.

Το AFM διαθέτει ένα έλασμα με μια άκρη (ειδικής κατασκευής) που χρησιμοποιείται για να σαρώσει την επιφάνεια του δείγματος. Η κεφαλή είναι συνήθως κατασκευασμένη από πυρίτιο με ακτίνα αιχμής που είναι της τάξεως των μερικών νανομέτρων. Όταν η άκρη πλησιάσει την επιφάνεια του δείγματος, αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ της αιχμής της κεφαλής του ελάσματος και του δείγματος.

Αυτές οι δυνάμεις προκαλούν εκτροπή του ελάσματος που υπακούει στο νόμο του Hooke. Ανάλογα με την περίπτωση οι δυνάμεις που είναι δυνατό να μετρηθούν μέσω της συγκεκριμένης τεχνικής είναι δυνάμεις Van der Waals, ηλεκτροστατικές δυνάμεις, τριχοειδής δυνάμεις, χημικών δεσμών, μαγνητικές δυνάμεις και αρκετές ακόμα. Όπως παρατηρούμε η τεχνική είναι ιδιαίτερα ισχύρη με ευρύ πεδίο εφαρμογών. Στην συνέχεια η εκτροπή του ελάσματος μετράται μέσω μιας ακτίνας laser που ανακλάται από την επάνω επιφάνεια του ελάσματος η οποία κατευθύνεται σε φωτοδιόδους.

Αν η κεφαλή σκάνανε την επιφάνεια του δείγματος σε σταθερό ύψος, θα ήταν πιθανό η άκρη να συγκρουστεί με το δείγμα προκαλώντας ζημιά σε αυτή. Έτσι υιοθετήθηκε ένας μηχανισμός ανάδρασης, ο οποίος διατηρεί την απόσταση από την άκρη στο δείγμα τέτοια ώστε η δύναμη που υπάρχει μεταξύ της αιχμής και του δείγματος να είναι σταθερή. Τυπικός μηχανισμός είναι η χρήση ενός πιεζοηλεκτρικού σαρωτή που κινεί την άκρη στο άξονα των z με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρείται η δύναμη σταθερή και στους άξονες x και y να κινεί το δείγμα με τέτοιο τρόπο ώστε να σκανάρεται πλήρως.

Ο χάρτης $s = f(x,y)$ που προκύπτει από αυτή την τεχνική σε μια συγκεκριμένη περιοχή αποτελεί την τοπογραφία του δείγματος. Το AFM είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί σε πλειάδα τρόπων λειτουργίας ανάλογα με το πείραμα.

Οι παραπάνω τρόποι λειτουργίας μπορούν να διαχωριστούν στους τρόπους επαφής λειτουργίας (contact mode) και σε διάφορους τρόπους δυναμικής λειτουργίας^[31].

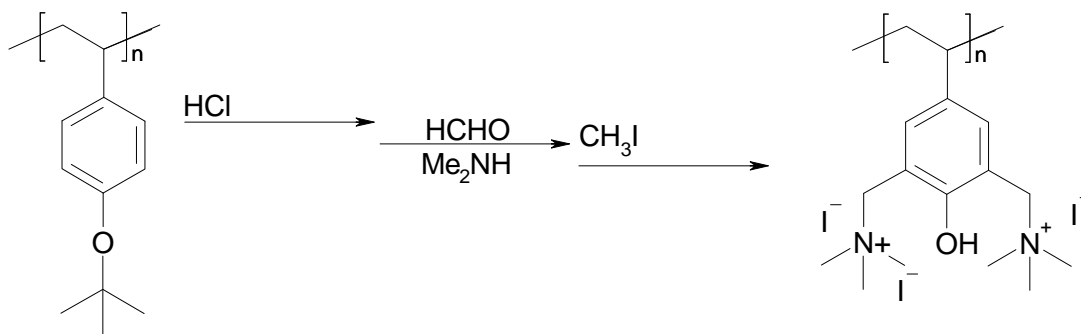
4. Υλικά και μέθοδοι

Η σύνθεση του πρόδρομου ομοπολυμερούς πολύ (τριτοταγες βουτοξυ στυρένιο) (poly(tert-butoxystyrene) (PBOS)) έγινε με την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού υψηλού κενού. Εν συνεχεία η σύνθεση του πολυηλεκτρολύτη έγινε με χρήση τυπικών χημικών αντιδράσεων στο πρόδρομο μόριο.

Η επιθυμητή ποσότητα μονομερούς (τριτοταγές βούτοξυ στυρένιο) καθαρίστηκε με υδρίδιο του ασβεστίου σε συνθήκες κενού για 24 ώρες, στην συνέχεια στο δεύτερο στάδιο καθαρισμού τοποθετήθηκε με δι-βούτυλο μαγνήσιο σε υψηλό κενό για δυο ώρες και τελικά αποστάχθηκε σε ογκομετρημένη αμπούλα.

Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες υψηλού κενού με διαλύτη τετραυδροφουράνιο στους -78°C . Αρχικά προστέθηκε το μονομερές και εν συνεχεία ο απαρχητής ο οποίος ήταν κανονικό βουτυλολίθιο. Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε σε μια ώρα. Στην συνέχεια το ζωντανό μακροανιόν τερματίστηκε με την χρήση απαερωμένης μεθανόλης. Το ομοπολυμερές απομονώθηκε με καταβύθιση αυτού σε περίσσεια μεθανόλης, η οποία αποτελεί κακό διαλύτη για αυτό.

Στην συνέχεια από το ομοπολυμερές αφαιρέθηκε η προστατευτική ομάδα τριτοταγούς βουτυλίου με υδρόλυση σε διάλυμα 5% ακετόνης στους 60°C χρησιμοποιώντας περίσσεια υδροχλωρικού οξέος. Η διάρκεια της υδρόλυσης ήταν 6 ώρες και το προϊόν πολύ (υδροξυ στυρένιο) (poly(hydroxystyrene) (PHOS)) απομονώθηκε με καταβύθιση σε περίσσεια κανονικού εξάνιου. Στην συνέχεια η μετατροπή του PHOS στο επιθυμητό προϊόν πολύ [3,5-δισ-διμεθυλο-υδροξυστυρένιο] (poly[3,5bis(dimethylaminomethylene) hydroxystyrene] (N-PHOS)) κατέστη δυνατή με μια αντίδραση τύπου Mannich. Το ομοπολυμερές διαλύθηκε σε διοξάνιο 1,4 και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 0°C . Στο διάλυμα προστέθηκε υπολογισμένη ποσότητα διμεθυλαμίνης (12 φορές περίσσεια σε σχέση με τις δομικές μονάδες) και στην συνέχεια στάγδην φορμαλδεΐδη (8 φορές περίσσεια σε σχέση με τις δομικές μονάδες). Η θερμοκρασία στην συνέχεια αυξήθηκε και το μείγμα της αντίδρασης έμεινε σε επαναροή για 24 ώρες. Το προϊόν N-PHOS απομονώθηκε με καταβύθιση σε περίσσεια κανονικού εξάνιου. Τελικά ο πολυηλεκτρολύτης προέκυψε από αντίδραση του N-PHOS με μεθυλοιωδίδιο (10 φορές περίσσεια σε σχέση με τις δομικές μονάδες) σε τετραυδροφουράνιο για 24 ώρες σε αδρανή ατμόσφαιρα (ροή αζώτου) και σε σκοτεινό μέρος. Στο σχήμα 7 φαίνεται η πλήρης συνθετική πορεία.



Σχήμα 7: Πορεία σύνθεσης των πολυηλεκτρολυτών

Τα μοριακά βάρη και η πολυδιασπορά των πολυμερών υπολογιστήκαν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC) οποία οργανολογία 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. Με διαλύτη το τετραυδροφουράνιο με ροή 1 ml/min. Το όργανο βαθμονομήθηκε με πρότυπα από πολύ (στυρένιο) με εύρος μοριακών βαρών από 2500 έως 900000.

Για τα φάσματα ¹H-NMR χρησιμοποιήθηκε ένα Bruker AC 300 στους 25° C με χρήση CDCl₃ ως διαλύτη. Για τα φάσματα μέσου υπέρυθρου (500 - 4000 cm⁻¹) χρησιμοποιήθηκε ένα φασμαφωτόμετρο Equinox 55 από την Bruker Optics.

Οι μετρήσεις ιζώδους πραγματοποιήθηκαν με ιζωδόμετρα Cannon-Ubbelohde, τοποθετημένα σε θερμοστατούμενο υδρόλουτρο ($\theta = 30 \pm 0.02$ °C). Οι χρόνοι ροής για το διαλύτη και τα διαλύματα ήταν μεγαλύτεροι των 120 δευτερολέπτων.

Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν με διάλυση προζυγισμένης ποσότητας πολυμερούς σε απιονισμένο νερό, ή σε υδατικό διάλυμα NaCl με την κατάλληλη συγκέντρωση. Οι αραιώσεις έγιναν με προσθήκη απιονισμένου νερού ή διαλύματος άλατος μέσα στο ιζωδόμετρο.

Οι μετρήσεις φθορισμού πυρενίου έγιναν σε ένα Fluorolog-3, μοντέλο FL3-21, Jobin Yvon-sprex (διέγερση στα 335 nm και καταγραφή του φάσματος εκπομπής, στην περιοχή από 350 έως 500nm). Ο δείκτης φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε ήταν το πυρένιο.

Για τις μετρήσεις σκέδασης φωτός χρησιμοποιήθηκαν δυο όργανα σκέδασης φωτός, ένα AXIOS-150/EX (Triton Hellas) στο οποίο μετρήθηκαν τα δείγματα σε 90° στους 25°C και ένα ALV/CGS-3 Compact Goniometer System (ALV GmbH, Germany) σε εύρος γωνιών από 20 έως 150 μοίρες. Στο πρώτο έγιναν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός και στο δεύτερο έγιναν κάποιες περαιτέρω μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός αλλά και μετρήσεις στατικής σκέδασης φωτός. Οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης μετρήθηκαν τουλάχιστον πέντε φορές και αναλύθηκαν με την μέθοδο των cumulants αλλά και 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 ηλεκτροφορητική σκέδαση φωτός χρησιμοποιήθηκε ένα Zeta Plus Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation) και έγιναν στους 25°C. Οι τιμές του ζ-δυναμικού προήλθαν με χρήση της εξίσωσης Smolukowski.

Τέλος για τις μετρήσεις AFM χρησιμοποιήθηκε ένα Quesant Q-Scope 250 atomic force microscope (Quesant Instrument Co., USA) στην επιλογή πειράματος tapping mode.

Τα δείγματα προετοιμάστηκαν με την εναπόθεση μιας σταγόνας διαλύματος πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (καθαρισμένο με ισοπροπανόλη) για περίπου 10 λεπτά. Στην συνέχεια απομακρύνθηκε με ειδικό χαρτί η επιπλέον ποσότητα διαλύτη και το υπόλοιπο αφέθηκε να στεγνώσει πλήρως.

5. Αποτελέσματα - Συζήτηση

Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Πολυηλεκτρολυτών

Τα πολυμερή παρασκευάστηκαν με χρήση της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού υψηλού κενού, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ο έλεγχος στο μοριακό βάρος και να υπάρχει χαμηλή πολυδιασπορά μοριακών βαρών. Τα πειραματικά προσδιορισμένα μοριακά βάρη είναι σε συμφωνία με τα υπολογισμένα (που προκύπτουν από τις ποσότητες απαρχητή και μονομερούς) και παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί. Λόγω της φύσης του ανιοντικού πολυμερισμού, που χαρακτηρίζεται και ως ζωντανός, η κατανομή μοριακών βαρών είναι πολύ στενή.

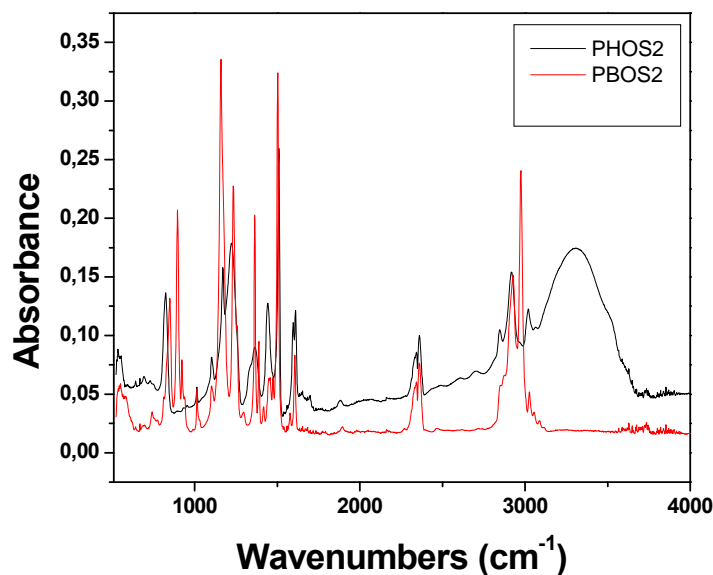
Πίνακας: Μοριακά χαρακτηριστικά πρόδρομων πολυμερών και πολυηλεκτρολυτών.

	$M_w^{(a)}$	$M_w^{(b)}$	$M_w^{(b)}$	$M_w^{(b)}$	M_w/M_n
Sample	PBOS	PHOS	N-PHOS	Q-N-PHOS	PBOS
	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	$\times 10^{-4}$	
PBOS1	1.55	1.05	2.1	4.6	1.18
PBOS2	4.60	3.15	6.15	13.5	1.08
PBOS3	12.0	8.18	16.1	35.4	1.09
PBOS4	120	81.8	160.9	354	1.30

Μοριακά χαρακτηριστικά πολυηλεκτρολυτών και πρόδρομων ομοπολυμερών. (a)

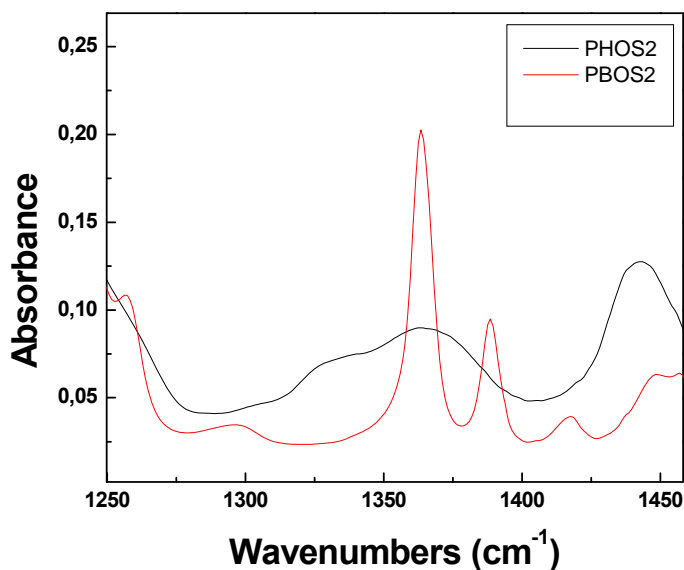
Μετρημένα απο GPC, (b) Υπολογισμένα.

Το πρόδρομο πολυμερές αποπροστατεύεται, απομακρύνεται δηλαδή η tert-butyl ομάδα, μέσω μιας αντίδρασης υδρόλυσης όπως αναφέρθηκε. Ακολουθούν τα φάσματα IR των δυο πολυμερών.



Σχήμα 7: Φάσματα IR (PBOS κόκκινη γραμμή, PHOS μαύρη γραμμή)

Στο ακόλουθο σχήμα η περιοχή που παρουσιάζεται χαρακτηριστικές ταινίες που μαρτυρούν την αποπροστασία φαίνονται σε μεγένθυση.

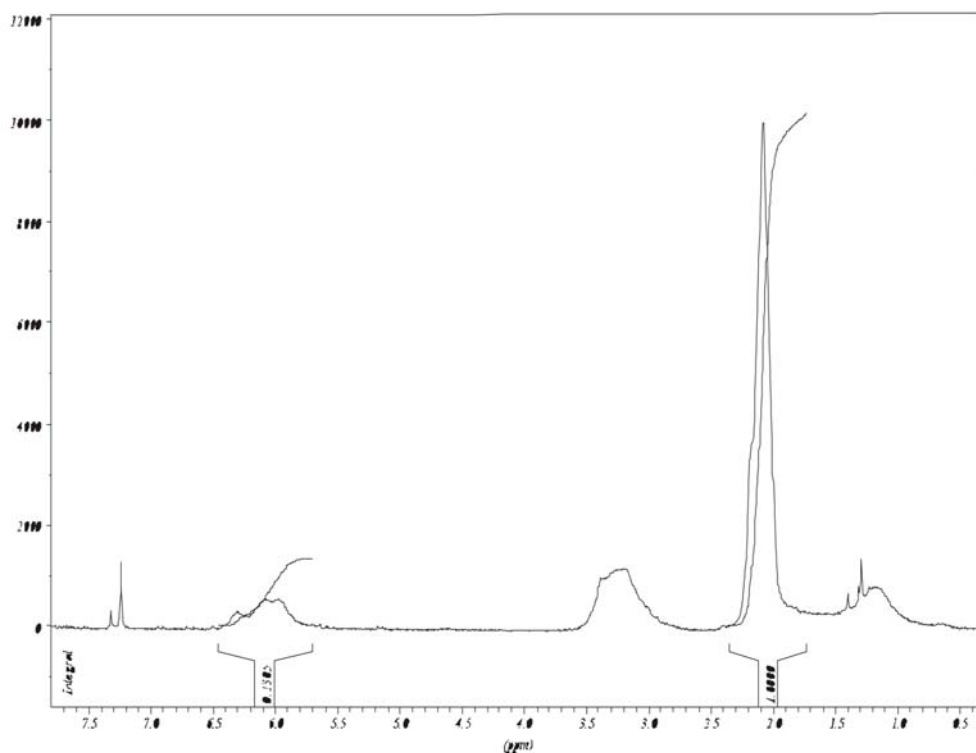


Σχήμα 8: Μεγεθυμένα φάσματα IR (PBOS κόκκινη γραμμή, PHOS μαύρη γραμμή)

Η επιβεβαίωση της αποπροστασίας είναι εμφανής στο φάσμα υπέρυθρου παραπάνω. όπου οι χαρακτηριστικές ταινίες απορρόφησης για την t-butyl ομάδα στους 1390 και 1365 κυματαριθμούς έχουν εξαφανιστεί στο προϊόν της υδρόλυσης. Το προϊόν την αντίδρασης PHOS το οποίο έχει την αναμενόμενη συμπεριφορά σε διαλύματα, όπως το ότι είναι διαλυτό σε υδατικό διάλυμα με pH=12 λόγω της

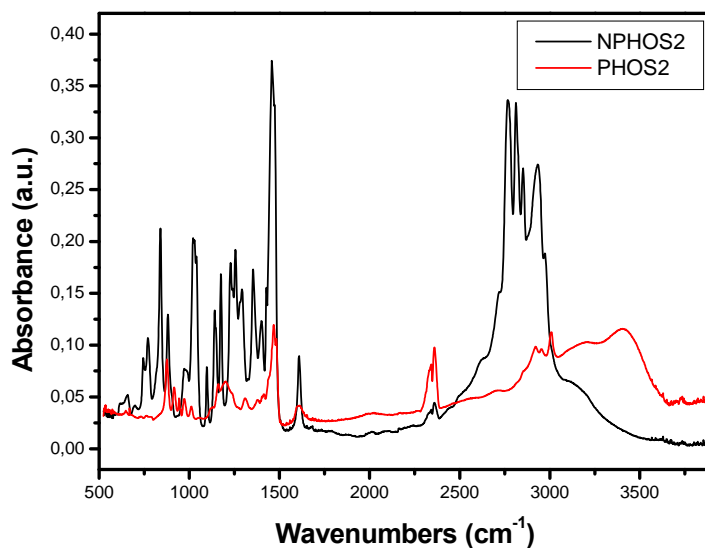
αποπρωτονίωσης του υδροξυλίου (σχηματισμός φαινολικών ειδών όπως $\text{PhO}^- \text{Na}^+$), στην συνέχεια μετατρέπετε στην άμινο μορφή του N-PHOS.

Η προσθήκη των διμεθυλάμινο ομάδων ταυτοποιείται με φάσμα $^1\text{H-NMR}$. Συγκεκριμένα από το λόγο της κορυφής στα 2,8 ppm και αυτής στα 6,8-7 ppm τα οποία αντιστοιχούν στα μεθύλια της αμίνης και στο φαινολικό πρωτόνιο αντίστοιχα. Ένα χαρακτηριστικό φάσμα $^1\text{H-NMR}$ φαίνεται παρακάτω.

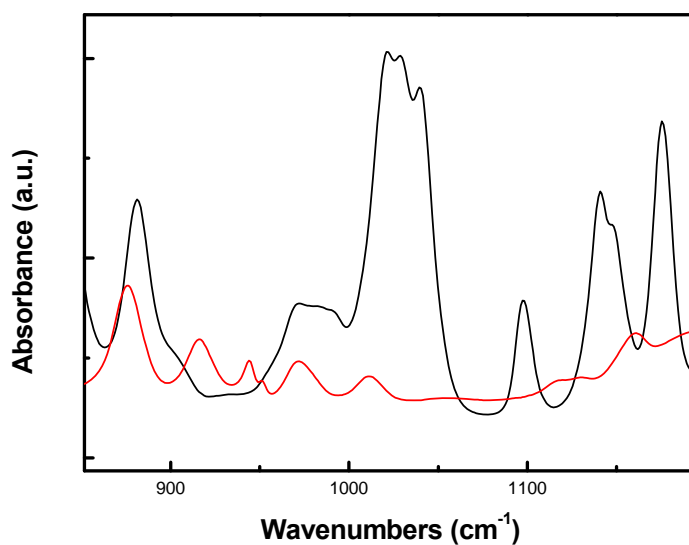


Σχήμα 9 : Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του N-PHOS

Επίσης η προσθήκη των διμεθυλάμινο ομάδων μπορεί να διαπιστωθεί και με την χρήση φάσματος υπέρυθρου.



Σχήμα 10 : Φάσμα υπέρυθρου (PHOS κόκκινη γραμμή, N-PHOS μαύρη γραμμή).



Σχήμα 11 : Φάσματα IR σε μεγένθυση (PHOS κόκκινη γραμμή, N-PHOS μαύρη γραμμή).

Στην αρχή παρατίθενται τα συνολικά φάσματα υπέρυθρου και στην συνέχεια μια μεγένθυση με την περιοχή όπου φαίνεται η προσθήκη των διμεθυλάμινο ομάδων. Σε αυτό το κομμάτι του φάσματος φαίνεται στους 1030 κυματαριθμούς να εμφανίζονται κάποιες καινούριες ταινίες απορρόφησης οι οποίες είναι χαρακτηριστικές για τις διμεθυλάμινο ομάδες.

Στο τελικό στάδιο της σύνθεσης πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση μεθυλίωσης, με μεθυλο ιωδίδιο ώστε δυο θετικά φορτία να υπάρχουν σε κάθε δομική μονάδα του πολυμερούς. Γενικά τέτοιου τύπου αντιδράσεις αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι είναι ποσοτικές.

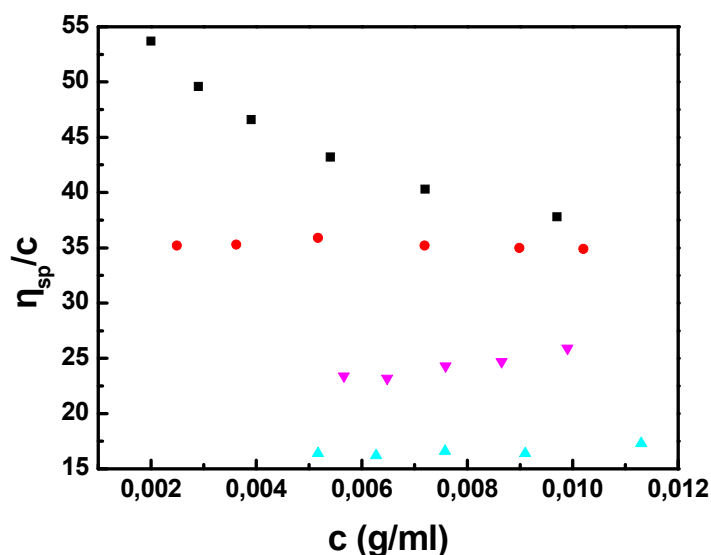
Είναι γνωστό πως τα φορτισμένα πολυμερή τείνουν να αποκτήσουν διαμορφώσεις εκτεταμένες (rigid rod like), γεγονός που οφείλεται στις απωστικές αλληλεπιδράσεις (δυνάμεις Coulomb) μεταξύ των ίδιων φορτίων που υπάρχουν στην πολυμερική αλυσίδα. Βέβαια το παραπάνω φαινόμενο γίνεται εμφανές ανάλογα με τον βαθμό της διάστασης των ιοντικών ομάδων στο πολυμερές. Η μελέτη της μεταβολής του η_{sp} σε σχέση με την συγκέντρωση, θα ήταν δυνατό να αποτελεί μια έμμεση απόδειξη της ύπαρξης των φορτίων στο πολυμερές. Παράλληλα το φαινόμενο αυτό είναι δυνατό να ανασταλεί με την προσθήκη στο διάλυμα κάποιου αλατιού, τα δισταμένα φορτία αυτού θα προστατέψουν τα αντίθετα φορτία του πολυμερούς.

Μελέτες μετρήσης του ιξώδους, των πολυμερών που συντέθηκαν στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκαν με σκοπό την εύρεση του ιξώδους και κατά συνέπεια εκτίμηση της ύπαρξης φορτίων.

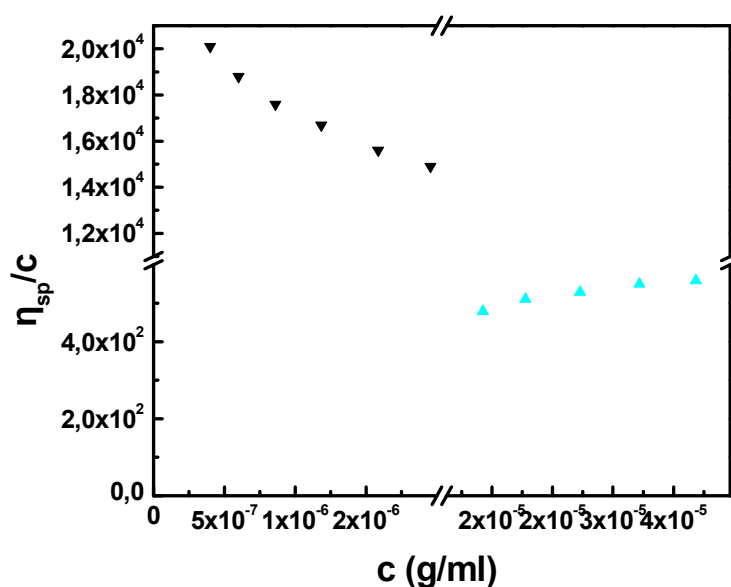
Από την ομάδα των πολυμερών δεν ήταν δυνατό να μετρηθούν τα Q-N-PHOS1A και Q-N-PHOS4 για διαφορετικούς λόγους. Για το μεν πρώτο οι χρόνοι ροής των υδατικών διαλυμάτων του ήταν ελάχιστα διαφορετικοί σε σχέση με το χρόνο ροής του διαλύτη ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις (1×10^{-2} g/mL), ενώ για το δεύτερο η διάλυση του στο νερό δεν ήταν ποσοτική με αποτέλεσμα να μην έχουμε πλήρη έλεγχο στην συγκέντρωση του με ότι συνεπάγεται αυτό. Βέβαια το μοριακό του βάρος που είναι αρκετά μεγάλο, αλλά ο αυξημένος υδρόφοβος χαρακτήρας αυτού δικαιολογούν τα παραπάνω προβλήματα. Για τα πολυμερή με τα ενδιάμεσα μοριακά βάρη, δηλαδή τα Q-N-PHOS2 και Q-N-PHOS3 δεν υπήρξαν παρόμοια προβλήματα και έτσι η μέτρηση των χρόνων ροής αυτών και κατά συνέπεια ο υπολογισμός του ιξώδους του καθενός κατέστη δυνατός.

Στην συνέχεια παρατίθεται διάγραμμα όπου φαίνεται η μεταβολή του λόγου η_{sp}/c σε σχέση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης για το πολυμερές Q-N-PHOS2 σε υδατικό διάλυμα αρχικά και εν συνεχεία με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση αλατιού NaCl. Παρατηρώντας τα δεδομένα του διαγράμματος, για την περίπτωση του πολυμερούς χωρίς προσθήκη αλατιού είναι εμφανής μια εξάρτηση του λόγου η_{sp}/c συναρτήσει της μείωσης της συγκέντρωσης. Πιο συγκεκριμένα οι τιμές του λόγου αυξάνονται με μείωση της συγκέντρωσης.

Αντίθετα και στις τρεις περιπτώσεις στις οποίες έχει προστεθεί αλάτι, σε διάφορες συγκεντρώσεις, η εξάρτηση του λόγου η_{sp}/c σε σχέση με την συγκέντρωση είναι η αναμενόμενη για ένα αφόρτιστο πολυμερές, δηλαδή με την αραιώση του να μειώνεται και ο λόγος η_{sp}/c . Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν για τον πολυηλεκτρολύτη Q-N-PHOS3 και φαίνονται στο σχήμα 13.^[5,7,8]



Σχήμα 12 : η_{sp} σε σχέση με c πολυμερούς: (■) Q-N-PHOS2 salt free, (●) 1×10^{-3} NaCl, (▼) 1×10^{-2} NaCl, (▲) 1×10^{-1} NaCl.



Σχήμα 13: η_{sp} σε σχέση με c πολυμερούς: (▼) Q-N-PHOS3 salt free, (▲) 1×10^{-5} NaCl.

Η συμπεριφορά των πολυηλεκτρολυτών είναι αντίθετη από τα κοινά πολυμερή των οποίων το ιξώδες μειώνεται με αραιώση αυτών. Αντίθετα παρατηρείται μια αύξηση του λόγου η_{sp}/c με μείωση της συγκέντρωσης. Σε υψηλές συγκεντρώσεις πολυηλεκτρολύτη, χωρίς να έχει προστεθεί αλάτι στο διάλυμα, ελάχιστες ιοντικές ομάδες είναι δισταμένες με αποτέλεσμα ο λόγος η_{sp}/c να μειώνεται με μείωση της συγκέντρωσης. Σε αυτό το σημείο η διαμόρφωση του πολυμερούς ευνοεί την ύπαρξη των αντισταθμιστικών ιόντων στο εσωτερικό αυτής. Λόγω ωσμωτικής πίεσης διαλύτης αναγκάζεται να εισέλθει στο εσωτερικό του σπειρώματος των πολυμερικών αλυσίδων, γεγονός που οδηγεί τις πολυμερικές αλυσίδες σε έκταση.

Με περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης περισσότερες ιοντικές ομάδες δίστανται με αποτέλεσμα να έχουμε μείωση του φαινομένου εισροής διαλύτη και τάση σύμπτυξης των αλυσίδων. Ωστόσο το ολοένα και αυξανόμενο ποσοστό δισταμένων ιοντικών ομάδων στις πολυμερικές αλυσίδες οδηγεί στην ύπαρξη ομοίων φορτισμένων ιόντων τα οποία με την σειρά τους οδηγούν σε αύξηση των απωστικών δυνάμεων. Ακριβώς αυτή η αύξηση των απωστικών δυνάμεων είναι ο λόγος της έκτασης της διαμόρφωσης των πολυηλεκτρολυτών και ως αποτέλεσμα παρατηρείται η σημαντική αύξηση στο λόγο η_{sp}/c .

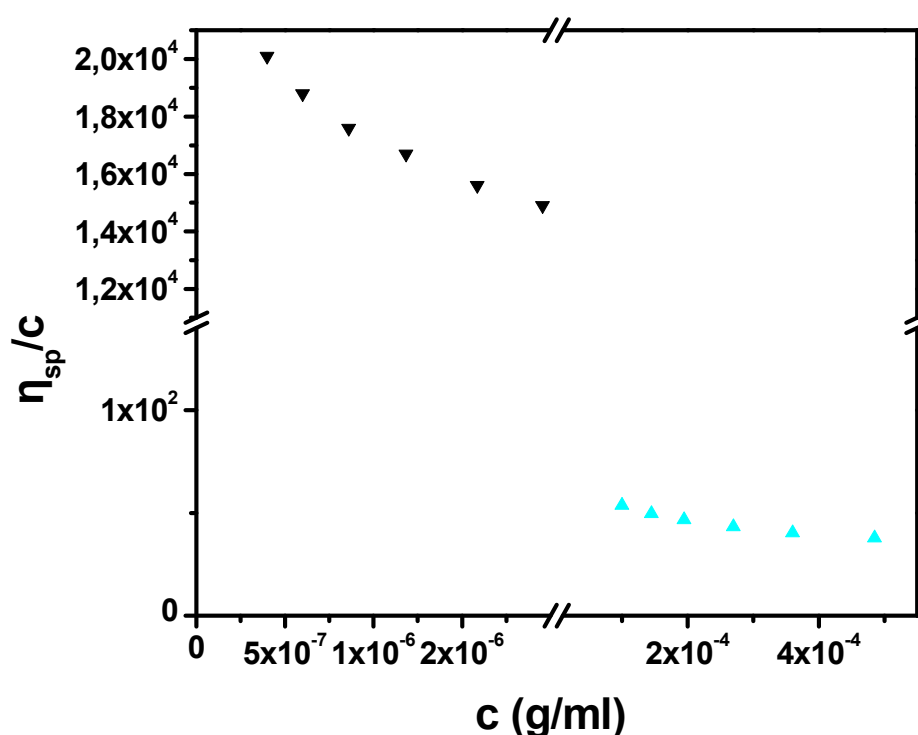
Αντίθετα και στις δυο περιπτώσεις είναι εμφανές ότι με την προσθήκη αλατιού (NaCl εν προκειμένω) το φαινόμενο που παρατηρείται παύει να υφίσταται. Το γεγονός αυτό οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αποτελεσματική προστασία των δισταμένων ιοντικών ομάδων, που οδηγεί σε συμπαγείς δομές τις πολυμερικές αλυσίδες. Επίσης λόγω της ύπαρξης ιόντων στον εξωτερικό χώρο γύρω από αυτές τις δομές δεν υπάρχει η τάση, λόγω ωσμωτικής πίεσης, διαλύτης να εισέλθει στο εσωτερικό των συμπαγών δομών και άρα υποβοηθάται η συντήρηση αυτών των δομών.

Από τα διαγράμματα που αντιστοιχούν σε διαλύματα με αλάτι, είναι δυνατό να υπολογιστεί το $[\eta]$ με από την σχέση . Μέσω του υπολογισμού αυτής είναι δυνατό να υπολογιστεί το μοριακό βάρος των πολυμερών από την εξίσωση Mark Houwnik Sakurada.

$$[\eta]=K_{[\eta]}M^a \quad (21)$$

Παράλληλα από το σχήμα που περιγράφει την συμπεριφορά του λόγου η_{sp}/c συναρτήσει του c για το πολυμερές Q-N-PHOS2 παρατηρούνται διαφορετικές τιμές του λόγου η_{sp}/c για διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος που έχουν προστεθεί. Τα

πειραματικά αυτά αποτελέσματα είναι φυσιολογικά διότι ακόμα και όταν έχουμε τυπική γραμμική εξάρτηση, έχει επιτευχθεί η προάσπιση όλων των φορτίων του πολυηλεκτρολύτη, η διαμόρφωση του σπειρώματος του πολυμερούς και ως συνέπεια αυτού και το εσωτερικό ιξώδες εξαρτώνται από την συνολική συγκέντρωση του αλατιού που έχει προστεθεί. Συγκεκριμένα η επιρροή για το ίδιο σύστημα πολυηλεκτρολύτη/διαλύτη με διαφορετική συγκέντρωση άλατος ενέχεται στον εκθέτη α της εξίσωσης Mark Houwnik Sakurada, ο οποίος μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης άλατος.



Σχήμα 14 : η_{sp}/c σε σχέση με c πολυμερούς: (▲)Q-N-PHOS2, (▼) Q-N-PHOS3

Στο επόμενο σχήμα, φαίνεται ο λόγος η_{sp}/c σε σχέση με την συγκέντρωση για τους δυο πολυηλεκτρολύτες που ήταν δυνατό να μετρηθούν χωρίς την προσθήκη άλατος. Η διαφορά στο μετρούμενο ιξώδες είναι αρκετά μεγάλη μεταξύ των δυο πολυηλεκτρολυτών. Μια πιθανή εξήγηση θα ήταν μέσω του μοριακού βάρους, αλλά για τριπλάσιο μοριακό βάρος παρατηρείται μια πολλαπλάσια διαφορά στο μετρούμενο ιξώδες. Άρα κάποιος επιπλέον παράγοντας επηρεάζει την αύξηση αυτή.

Είναι πιθανόν η υψηλή συγκέντρωση φορτίων ανά δομική μονάδα να συνεισφέρει σε αυτή την παρατηρούμενη διαφορά. Σε κάθε περίπτωση το ιξώδες για αυτή την σειρά των πολυμερών αυξάνεται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε ο εκθέτης α στην εξίσωση Mark Houwnik Sakurada πρέπει να υιοθετήσει τιμές μεγαλύτερες από το 2. Φαίνεται λοιπόν ότι αυτή η αυξημένη ποσότητα φορτίων ανά δομική μονάδα επηρεάζει αρκετά τον τρόπο ροής και κατ' επέκταση και το ιξώδες των πολυηλεκτρολυτών.

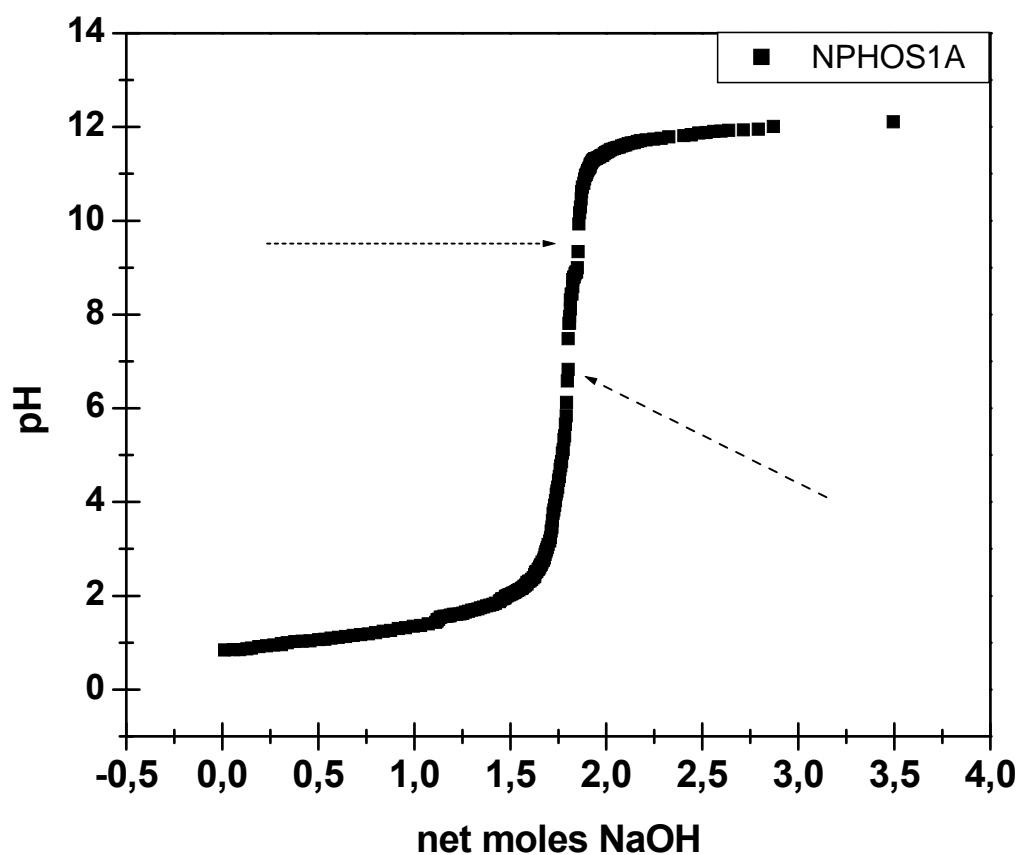
Παράλληλα η παραπάνω υπόθεση είναι δυνατό να εξηγήσει γιατί δεν ήταν δυνατή η μέτρηση του ιξώδους του πολυμερούς με το μικρότερο μοριακό βάρος Q-N-PHOS1A ακόμα και σε αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Ένας ακόμα λόγος που είναι πιθανόν να εξηγεί αυτή τη θεαματική αύξηση του ιξώδους με το μοριακό βάρος μπορεί να είναι η αυξημένη υδροφοβικότητα των παρασκευασμένων πολυηλεκτρολυτών. Η αυξημένη υδροφοβικότητα μπορεί να προκαλεί συσσωμάτωση των πολυμερικών αλυσίδων με αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους. Μια τέτοια υπόθεση είναι δυνατό να εξηγήσει και την μη πλήρη διάλυση του πολυηλεκτρολύτη με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος το Q-NPHOS4. Φαίνεται ότι το μοριακό βάρος των πολυηλεκτρολυτών επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την συμπεριφορά τους.

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφηκε η επιτυχής σύνθεση πολυηλεκτρολυτών με υψηλή συγκέντρωση φορτίου αν δομική μονάδα και πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός.

Συμπεράσματα πολυμερών N-PHOS

Ταυτόχρονα με τις παραπάνω μετρήσεις, έγιναν κάποιες μελέτες στην συμπεριφορά σε διάλυμα των πρόδρομων πολυμερών N-PHOS. Τα συγκεκριμένα πολυμερή παρ'όλο που δεν έχουν κάποιο μόνιμο φορτίο είναι δυνατόν να αποκτήσουν παροδικά φορτία μέσω πρωτονίωσης των αζώτων που υπάρχουν κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Με μια απλή ματιά τα συστήματα αυτά φαίνονται να ανταποκρίνονται σε μεταβολή του pH του διαλύματος στο οποίο υπάρχουν. Τέτοια συστήματα έχουν αρκετό ενδιαφέροντα, διότι μια παράμετρος του συστήματος είναι δυνατό να προκαλέσει μεταβολή της διαμόρφωσης του πολυμερούς.

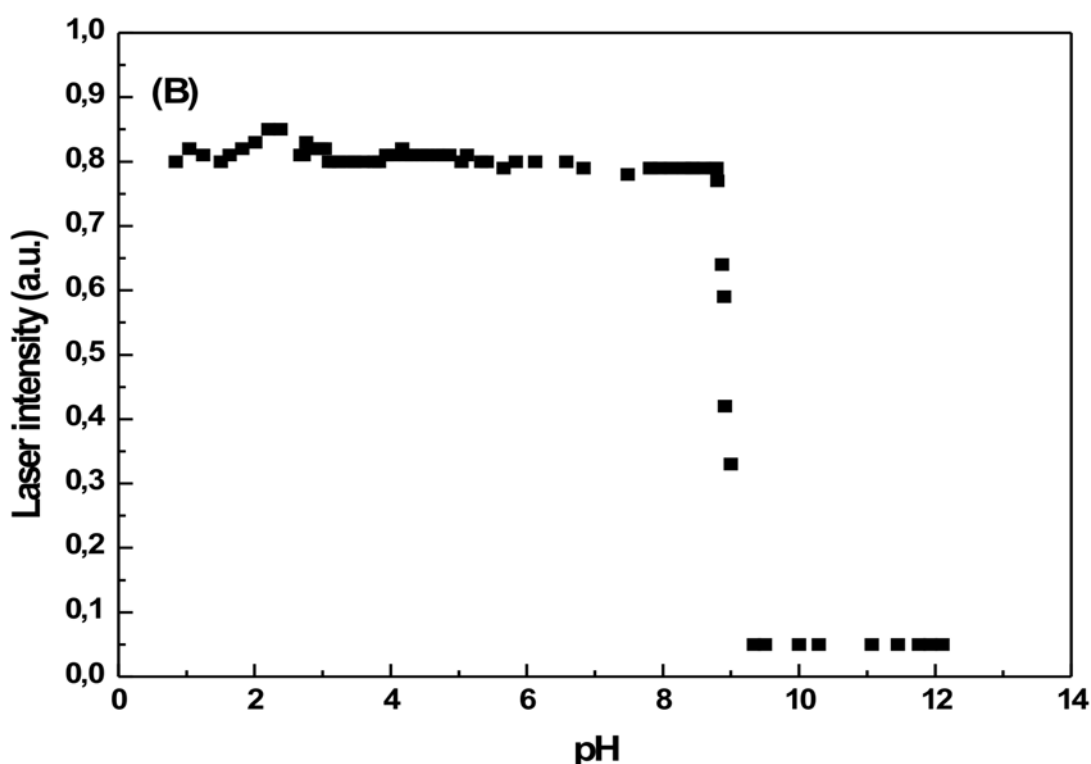
Έτσι λοιπόν αρχικά πραγματοποιήθηκε μια ποτενσιομετρική τιτλοδότηση N-PHOS1A με αρχικό pH διαλύματος 1 και με χρήση NaOH για αύξηση του pH (σχήμα 15). Στο pH=1 τα άζωτα κατά μήκος της αλυσίδας είναι πρωτονιωμένα και άρα το πολυμερές είναι διαλυτό στο νερό.



Σχήμα 15: Τιτλοδότηση N-PHOS1A με NaOH.

Καθώς το pH αυξάνεται επέρχεται αποπρωτονίωση των αζώτων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Αναμένουμε ένα ισοδύναμο σημείο στο οποίο όλα τα άζωτα πλέον θα είναι αποπρωτονιωμένα. Παρατηρώντας τα δεδομένα της τιτλοδότησης υπάρχουν δυο ισοδύναμα σημεία αρκετά κοντά. Φαίνεται πως υπάρχει και ένα δεύτερο είδος το οποίο είναι ευαίσθητο στην αλλαγή του pH. Αν παρατηρήσουμε την δομή, υπάρχει ένα υδροξύλιο το οποίο είναι δυνατό σε αυξημένα pH να αποπρωτονιωθεί. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται να συμβαίνουν και τα δυο παραπάνω ενδεχόμενα. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το πρόδρομο μόριο είναι ευαίσθητο σε αλλαγές του pH.

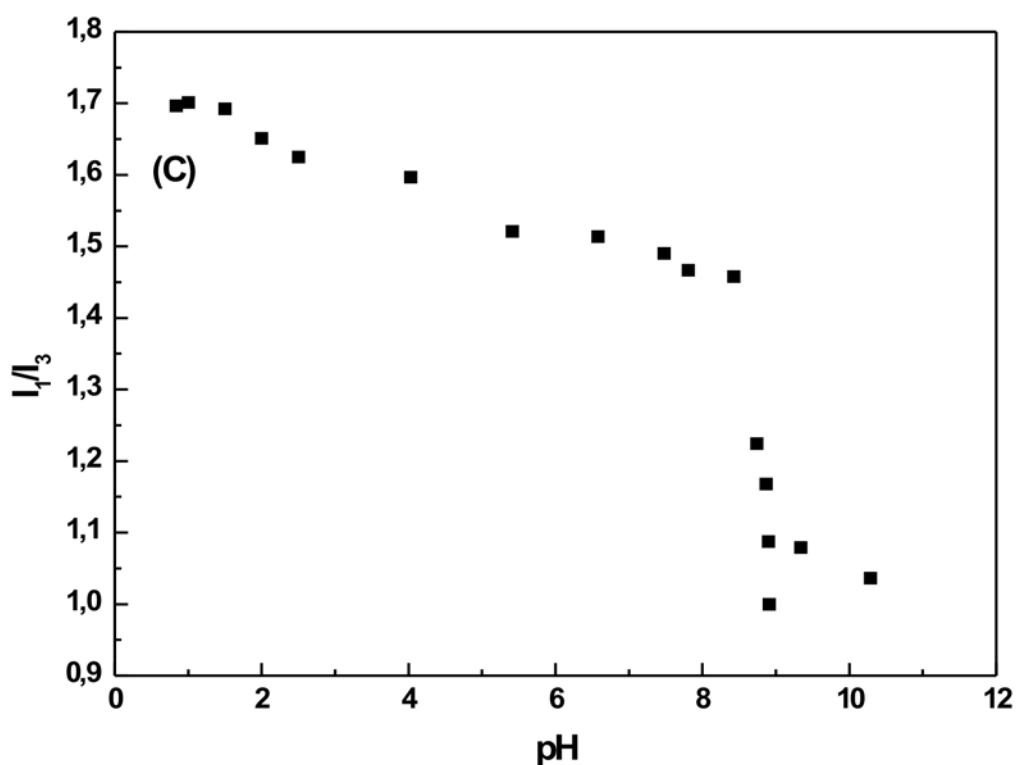
Ταυτόχρονα με την τιτλοδότηση, έγιναν κάποια πειράματα (θολωσιμετρία, φασματοσκοπία φθορισμού) στον πολυηλεκτρολύτη N-PHOS1A, ώστε πέρα από την μελέτη ευαισθησίας στο pH, να υπάρχουν δεδομένα για την μακροσκοπική συμπεριφορά του πολυμερούς στην αλλαγή του pH. Στο επόμενο σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων θολωσιμετρίας.



Σχήμα 16: Θολωσιμετρία N-PHOS1A.

Στην περιοχή pH από 1 έως 8 φαίνεται η διαπερατότητα του διαλύματος είναι σταθερή. Στην περιοχή του pH 8 φαίνεται μια πολύ γρήγορη πτώση της έντασης της διερχόμενης ακτινοβολίας. Αυτή η μεταβολή οφείλεται στην καταβύθιση του πολυμερούς από το διάλυμα. Όσο τα άζωτα αποπρωτονιώνονται το πολυμερές αρχίζει να αποκτά περισσότερο υδρόφοβο χαρακτήρα και καθώς πλησιάζει την πλήρη αποπρωτονίωση των αζώτων το πολυμερές γίνεται πλήρως υδρόφοβο με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνονται και από τις μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού. Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας φθορισμού. Παρατηρούμαι σταδιακή πτώση του λόγου I_1/I_3 καθώς το pH αυξάνεται. Συνεπώς καθώς αυξάνεται το pH έχουμε σχηματισμό υδρόφοβων περιοχών μέσα στις οποίες εισέρχεται το πυρένιο. Αυτή η πτωτική τάση του λόγου συνεχίζεται μέχρι το pH ~ 8,5.



Σχήμα 17: Φασματοσκοπία Φθορισμού λόγος I_1/I_3 σε σχέση με το pH του N-PHOS1A.

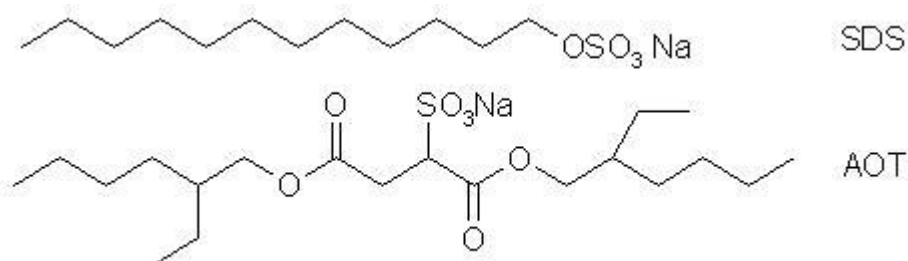
Σε αυτή την τιμή παρατηρείται μια ραγδαία μείωση του λόγου και η τιμή σταθεροποιείται στο λόγο $I_1/I_3 \sim 1,1$. Σε αυτή την τιμή του αναμένεται όλο το πυρένιο να έχει εισέλθει σε υδρόφοβες περιοχές. Ταυτόχρονα σε αυτή την τιμή έχει παρατηρηθεί η καταβύθιση του πολυμερούς. Συνεπώς όλο το πυρένιο του διαλύματος έχει εγκλωβιστεί στις υδρόφοβες περιοχές που σχηματίστηκαν με την αύξηση του pH.

Καταλήγοντας μέσω των παραπάνω πειραμάτων προκύπτει ότι το πρόδρομο πολυμερές είναι ευαίσθητο σε αλλαγές των τιμών του pH και φαίνεται να δημιουργεί υδρόφοβες περιοχές (σε τιμές $\text{pH} > 8$). Πιθανόν να δημιουργούνται κάποιου είδους συσσωματώματα. Τέτοιου είδους πολυμερή παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον.

Σύμπλοκα πολυηλεκτρολυτών με SDS και AOT

Παρασκευή διαλυμάτων

Η ιδέα δημιουργίας συμπλόκων των πολυηλεκτρολυτών με τασιενεργές ενώσεις αντίθετου φορτίου είναι μια αρκετά διαδεδομένη κατεύθυνση έρευνας τα τελευταία χρόνια. Στην παρούσα εργασία η βασική ιδέα ήταν η μελέτη της δημιουργίας των συμπλόκων, με δυο διαφορετικές τασιενεργές ενώσεις ώστε να διαπιστωθεί αν αυτή η μεταβολή επηρεάζει τα τελικά σύμπλοκα. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν το SDS και το AOT τα οποία έχουν το ίδιο φορτίο αλλά διαφορετική αλειφατική αλυσίδα (Σχήμα 18).



Σχήμα 18: Δομές των τασιενεργών ενώσεων SDS και AOT.

Εν συνεχεία δημιουργήθηκαν δυο σειρές διαλυμάτων για κάθε τασιενεργή ένωση. Κάθε σειρά είχε ακριβώς την ίδια ποσότητα πολυηλεκτρολύτη αλλά διέφερε στις συγκεντρώσεις των τασιενεργών ενώσεων. Σε κάθε περίπτωση οι τελικές συγκεντρώσεις των τασιενεργών ενώσεων ήταν ή μικρότερες της κρίσιμης μυκηλιακής συγκέντρωσης (Critical Micelle Concentration) αυτών ή μεγαλύτερες αυτών. Δηλαδή στην μια περίπτωση στο διάλυμα υπάρχουν ελεύθερες τασιενεργές ενώσεις και αλληλεπιδρούσαν με τις πολυμερικές αλυσίδες, ενώ αντίθετα στην άλλη υπήρχαν μικκύλια των τασιενεργών ουσιών που αλληλεπιδρούσαν με τις πολυμερικές αλυσίδες. Η ιδέα αυτής της μεταβολής της συγκεκριμένης παραμέτρου του συστήματος είχε ως στόχο να διερευνηθεί αν αυτή η αλλαγή επάγει την δημιουργία διαφορετικών συμπλόκων στο διάλυμα.

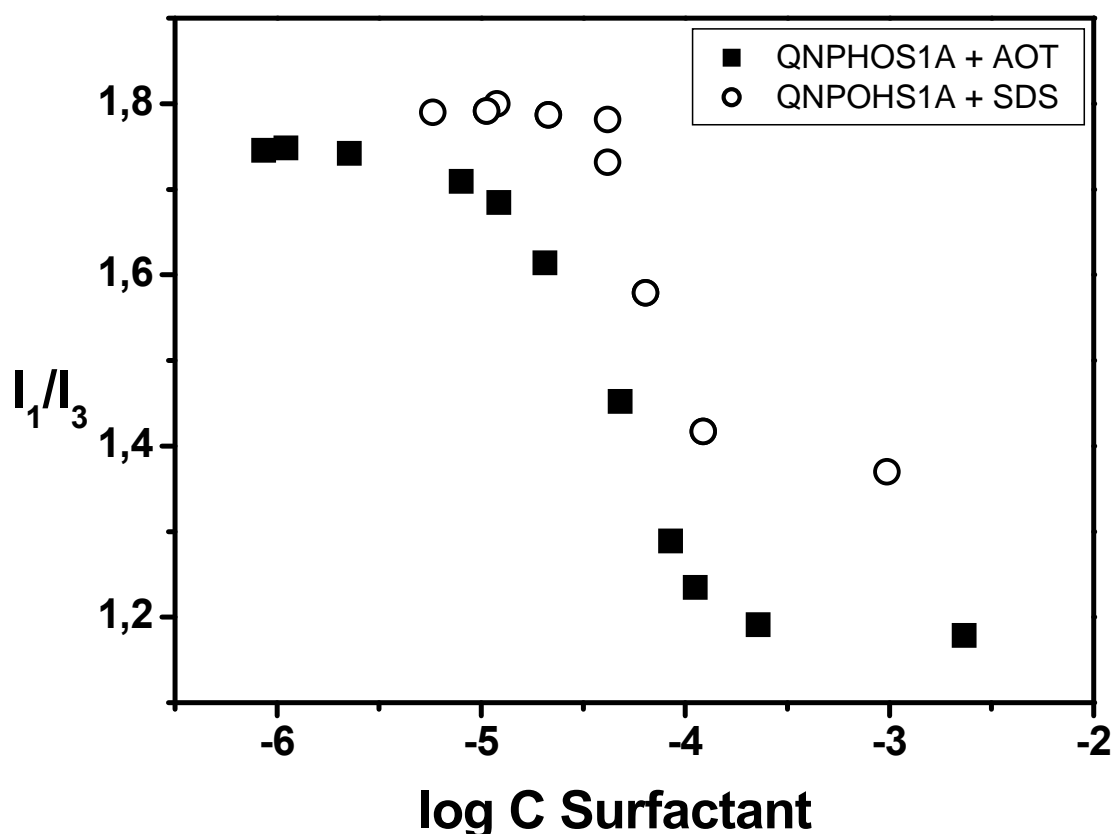
Κάθε φορά διαφορετική ποσότητα διαλύματος τασιενεργών ενώσεων προστίθενταν στο διάλυμα του πολυμερούς και το διάλυμα αραιώνονταν σε τελικό όγκο 15 ml. Σε όλα τα διαλύματα η τελική συγκέντρωση του πολυμερούς ήταν η ίδια και διέφερε η τελική συγκέντρωση των τασιενεργών ενώσεων που όμως πάντα ήταν είτε κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Below Critical Micelle Concentration) ή μεγαλύτερη από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Above Critical Micelle Concentration). Η κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση για το SDS είναι $1,5 \times 10^{-3}$ g/ml και για το AOT είναι $4,4 \times 10^{-3}$ g/ml.

Κρίσιμη Συγκέντρωση Συμπλοκοποίησης

Η κύρια αιτία δημιουργίας των συμπλόκων όπως είναι γνωστό είναι οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτίων του πολυηλεκτρολύτη με τα αντίθετα φορτία των τασιενεργών ενώσεων. Παράλληλα έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία^[7] ότι σε περιπτώσεις πολυηλεκτρολυτών με υδρόφοβες περιοχές έχει παρατηρηθεί μια ακόμα διαδικασία που συνεισφέρει στην δημιουργία των συμπλόκων. Εκτός από την ελκτική αλληλεπίδραση των φορτίων, ο σχηματισμός των συμπλόκων υποβοηθάται από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφοβων περιοχών του πολυηλεκτρολύτη και της αλειφατικής αλυσίδας των τασιενεργών ενώσεων. Έτσι λοιπόν χρησιμοποιήθηκαν οι δυο αυτές τασιενεργές ενώσεις με ίδιο φορτίο αλλά με διαφορετικές αλειφατικές αλυσίδες. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η φθορισμομετρία με δείκτη φθορισμού το πυρένιο.

Δημιουργήθηκαν διαλύματα πολυηλεκτρολυτών ίδιας συγκέντρωσης και σε αυτά προστίθενται διαφορετικές ποσότητες τασιενεργών ενώσεων σε πολύ χαμηλές τελικές συγκεντρώσεις αρχικά οι οποίες αυξάνονταν βαθμιαία. Στα τελικά διαλύματα προστέθηκε πυρένιο σαν δείκτης φθορισμού. Η ιδέα ήταν ότι όσο δεν υπήρχε αλληλεπίδραση (δηλαδή δεν υπήρχε συσσωμάτωση) μεταξύ του πολυηλεκτρολύτη και των τασιενεργών ενώσεων, το πυρένιο θα ήταν ελεύθερο στο διάλυμα και άρα ο λόγος I_1/I_3 θα ήταν γύρω στο 1,8 τυπική τιμή πυρενίου ελευθέρου στο νερό, μόλις η συγκέντρωση των τασιενεργών έφτανε την κρίσιμη συγκέντρωση συσσωμάτωσης τα πρώτα σύμπλοκα θα δημιουργούνταν και άρα κάποιες υδρόφοβες περιοχές, στις οποίες κάποια ποσότητα πυρενίου θα μπορούσε να διεισδύσει με αποτέλεσμα ο λόγος I_1/I_3 να μειώνεται

Άρα με σχετική ακρίβεια θα ήταν δυνατό να παρατηρηθεί η έναρξη δημιουργίας συμπλόκων σε κάθε περίπτωση και εφόσον υπάρξει διαφορά στην κρίσιμη συγκέντρωση σύμπλεξης να έχουμε μια έμμεση ένδειξη ότι εκτός από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις λαμβάνουν χώρα και αλληλεπιδράσεις άλλου τύπου, στην περίπτωση αυτή υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Στο σχήμα , παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα από την φασματοσκοπία φθορισμού.



Σχήμα 19: Λόγος I_1/I_3 (πυρενίου) σε σχέση με την συγκέντρωση των τασιενεργών ενώσεων. (■) QNPHOS1A με AOT (○) QNPHOS1A με SDS.

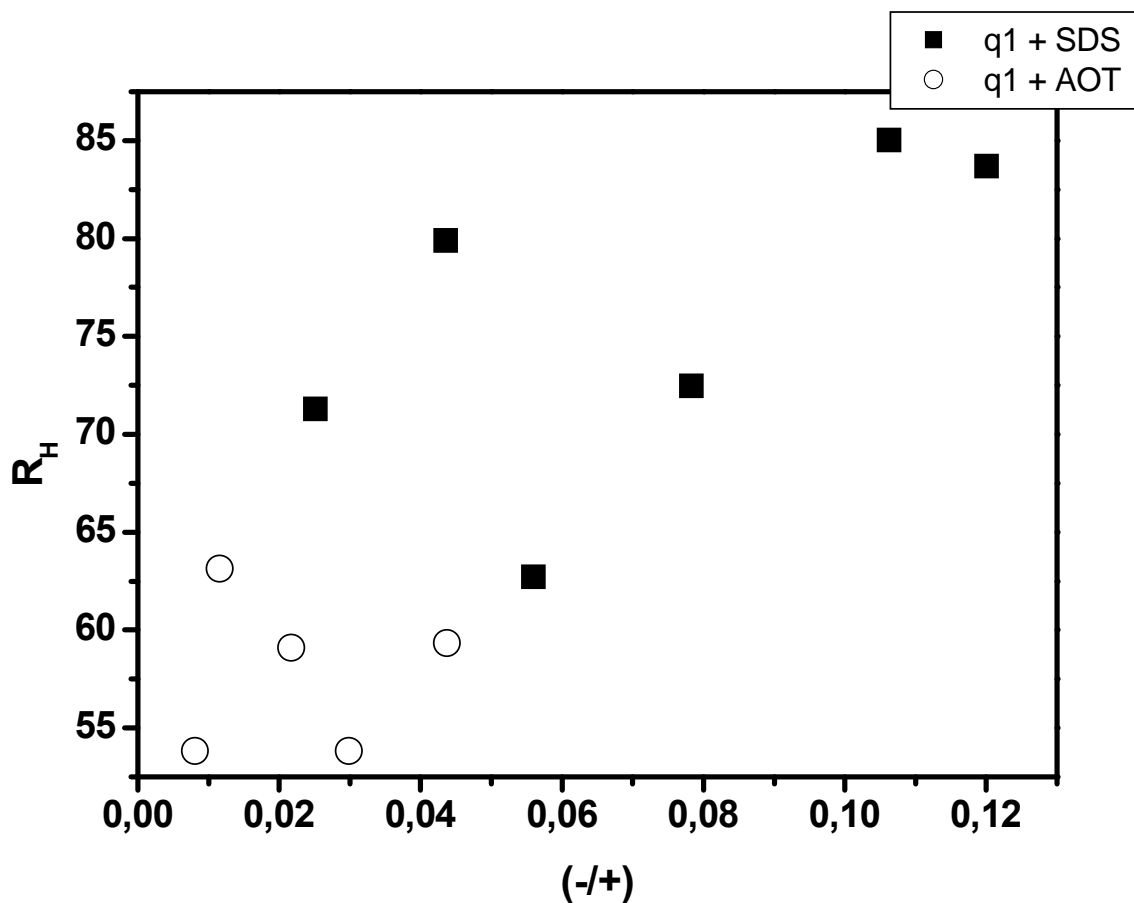
Παρατηρείται ότι η περιοχή που ο λόγος I_1/I_3 του πυρενίου αρχίζει να μειώνεται σε μικρότερη συγκέντρωση τασιενεργής ένωσης για την περίπτωση του διαλύματος QNPHOS1A με AOT σε σχέση με το διάλυμα QNPHOS1A με SDS.

Η παραπάνω διαπίστωση αποτελεί ένδειξη ότι πέρα από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, στον μηχανισμό σχηματισμού των συμπλόκων συνεισφέρουν και διαφορετικού τύπου αλληλεπιδράσεις, που σε αυτή την περίπτωση οφείλονται στην διαφορετική αλειφατική αλυσίδα των δυο τασιενεργών ενώσεων που κατ'επέκταση διαφοροποιεί την υδροφοβικότητα των δύο αυτών ενώσεων. Αυτή η παράμετρος εγείρει την παρατηρούμενη διαφορά στο διάγραμμα που παρατίθεται παραπάνω.

Δυναμική Σκέδαση Φωτός

Στα σύμπλοκα που προκύπτουν, μέσω της διαδικασίας δημιουργίας τους που περιγράφηκε στη αντίστοιχη παράγραφο, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός με σκοπό να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα τους (R_H). Μέσω του υπολογισμού της υδροδυναμικής ακτίνας και την σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ της σειράς των διαλυμάτων στα οποία η τελική συγκέντρωση της τασιενεργής ένωσης είναι κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Below Critical Micelle Concentration) σε σχέση με αυτά στα οποία η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Above Critical Micelle Concentration), είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα για το αν η μεταβολή αυτή επηρεάζει την δομή των συμπλόκων που δημιουργούνται. Είναι δόκιμο (για να απλοποιηθούν τα διαγράμματα και να είναι εμφανή τα αποτελέσματα), να εξετάσουμε ξεχωριστά τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την δυναμική σκέδαση φωτός στα σύμπλοκα που προκύπτουν με διαφορετικές τασιενεργές ενώσεις όταν η συγκέντρωση τους είναι κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση και αυτών που προκύπτουν όταν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση αυτών.

Στο διάγραμμα παρατίθενται τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις στα σύμπλοκα στα οποία η τελική συγκέντρωση της τασιενεργής ένωσης είναι κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Below Critical Micelle Concentration). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ο άξονας των x είναι ο λόγος $(-/+)$, ουσιαστικά είναι ο υπολογισμένος λόγος φορτίων, όπου $(-)$ τα συνολικά αρνητικά φορτία από την τασιενεργή ένωση και $(+)$ τα φορτία του πολυηλεκτρολύτη. Στις τιμές πέρα από αυτές που φαίνονται στο διάλυμα, δηλαδή σε μεγαλύτερες αναλογίες $(-/+)$, παρατηρήθηκε καταβύθιση ιζήματος^[32]. Από τις τιμές υδροδυναμικής ακτίνας είναι εμφανές ότι στην περίπτωση συμπλόκων που σχηματίστηκαν με το QNPHOS1A και το AOT δεν παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη τάση.



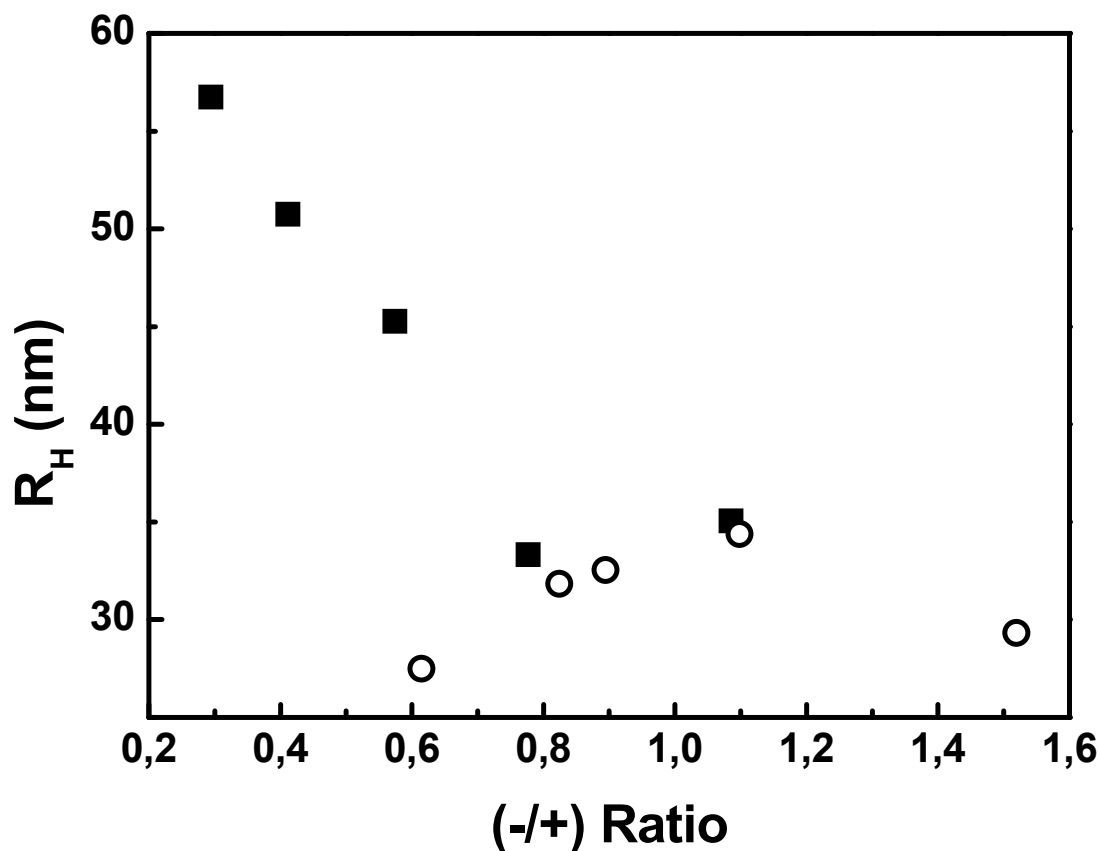
Διάγραμμα 20: Υδροδυναμική ακτίνα $R_{(H)}$ συμπλόκων σε σχέση με τον λόγο φορτίων μεταξύ τασιενεργών ενώσεων και πολυηλεκτρολύτη στα διαλύματα BCMC (■) QNPHOS1A με SDS (○) QNPHOS1A με AOT.

Οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας είναι μεταξύ 54 και 65 nm και δεν είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα. Αντίθετα για την περίπτωση QNPHOS1A με το SDS μια μικρή τάση αύξησης της υδροδυναμικής ακτίνας με την προσθήκη περισσότερων μορίων τασιενεργών είναι εμφανής. Το ενδιαφέρον στοιχείο προκύπτει από τις περιοχές καταβύθισης των δυο ζευγαριών. Στην περίπτωση του AOT είναι εμφανές ότι με πολύ μικρότερο λόγο (-/+) σε αντιστοιχία με το SDS παρατηρείται καταβύθιση. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην διαφορά υδροφοβικότητας μεταξύ SDS και AOT.

PEL	RH
QNPHOS1A	70
QNPHOS2	107

Η αναμενόμενη συμπεριφορά για την υδροδυναμική ακτίνα θα ήταν η σμίκρυνση της συνολικής υδροδυναμικής ακτίνας λόγω της εξουδετέρωσης των φορτίων του πολυηλεκτρολύτη από τις αντίθετα φορτισμένες τασιενεργές ενώσεις. Τα πειραματικά αποτελέσματα για τους πολυηλεκτρολύτες είναι 70 nm για το Q-NPHOS1A και 107 nm για το Q-NPHOS2. Να σημειωθεί ότι οι παραπάνω τιμές είναι οι ίδιες και για ελεύθερο διάλυμα πολυηλεκτρολύτη αλλά και για διάλυμα αυτού με άλας (NaCl). Για το Q-NPHOS1A παρατηρείται μια μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας κατά ένα ποσοστό αρχικά και μετά μια μικρή σταθεροποιητική έως αυξητική τάση. Πιθανόν αρχικά να έχουμε κάποια προάσπιση των θετικών φορτίων και να έχουμε σύμπτυξη της συνολικής ακτίνας των συμπλόκων. Παράλληλα παρατηρείται μια μικρή αυξητική τάση η οποία μπορεί να αποδοθεί στην αύξηση του συνολικού υδρόφοβου χαρακτήρα των συμπλόκων, αυτή η αύξηση του υδρόφοβου χαρακτήρα πιθανόν να προκαλεί μεγαλύτερες δομές που δημιουργούνται από συνένωση αρκετών πολυμερικών αλυσίδων-τασιενεργών ενώσεων μαζί.

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται και για το Q-NPHOS2 μόνο που το φαινόμενο είναι πιο εμφανές με απότομη αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας με την προσθήκη μερικών μορίων τασιενεργών και στην συνέχεια αυξητική τάση που πιθανόν να οφείλεται και αυτή σε συσσωμάτωση λόγω του αυξημένου υδρόφοβου χαρακτήρα.^[33]



Διάγραμμα 21: Υδροδυναμική ακτίνα $R_{(H)}$ συμπλόκων σε σχέση με τον λόγο φορτίων μεταξύ τασιενεργών ενώσεων και πολυηλεκτρολύτη στα διαλύματα APMC. (■) QNPHOS1A με SDS (○) QNPHOS2 με AOT.

Στο διάγραμμα 21 παρατίθεται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα σύμπλοκα στα οποία η τελική συγκέντρωση της τασιενεργής ένωσης είναι πάνω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση (Above Critical Micelle Concentration).

Στην περίπτωση του QNPHOS1A με το SDS παρατηρείται μια ισχυρή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας των σχηματισμένων συμπλόκων σε σχέση με το λόγο (-/+). Στην προκειμένη περίπτωση παρατηρείται μια μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας με αυξανόμενο ποσοστό μικκυλίων στο διάλυμα. Επίσης παρατηρείται ότι όλες οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας είναι μικρότερες από αυτήν του ελεύθερου πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα. Είναι πιθανό οι αλυσίδες του πολυηλεκτρολύτη να τυλίγονται γύρω από ένα ή περισσότερα μικκύλια με

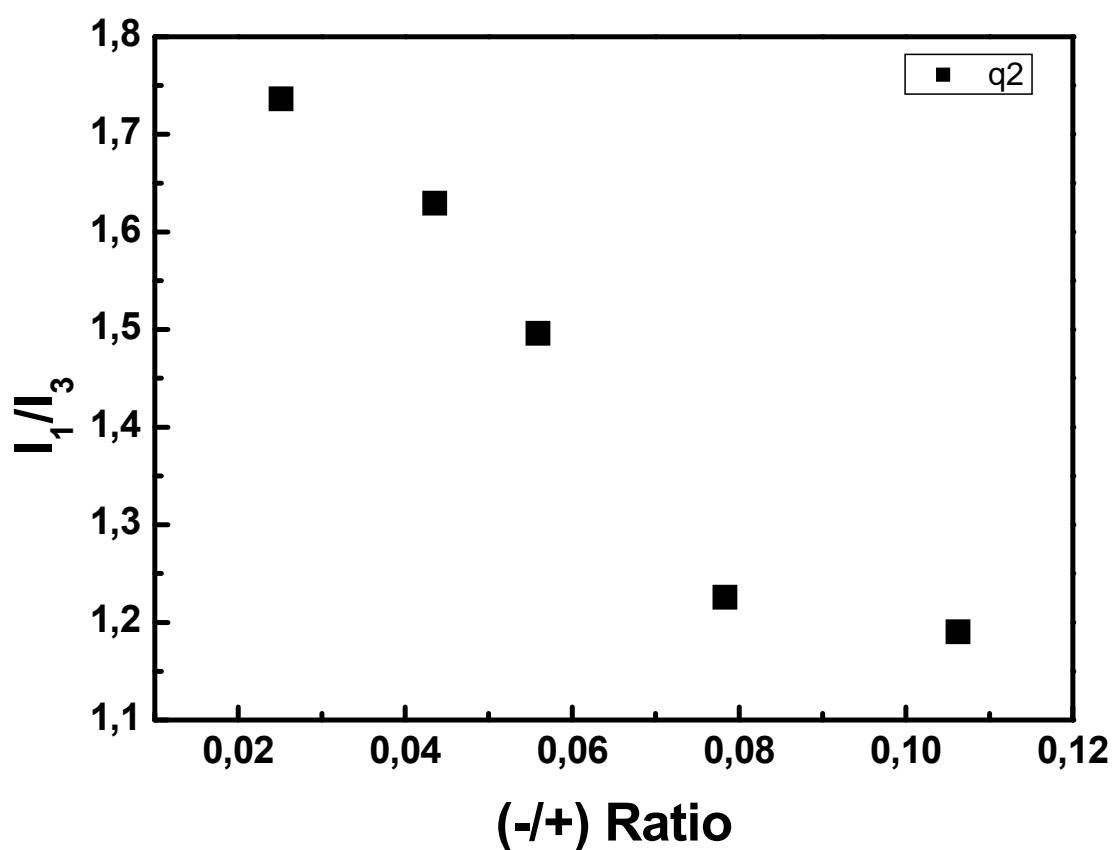
αποτέλεσμα να υπάρχει αυτή η σημαντική μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας όσο αυξάνεται ο αριθμός των μικκυλίων στο διάλυμα. Στην δεύτερη περίπτωση παρατηρείται μια μέγιστη τιμή ύστερα από σχετική αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας.

Παρ'όλο που η διακύμανση στην υδροδυναμική ακτίνα που παρατηρείται είναι πολύ μικρή, οι τιμές παραμένουν αρκετά χαμηλότερες από την υπολογισμένη τιμή της υδροδυναμικής ακτίνας που έχει παρατηρηθεί για τον πολυηλεκτρολύτη σε διάλυμα. Είναι πιθανό μια παρόμοια διαδικασία με την περίπτωση του SDS να λαμβάνει χώρα.

Μια γενική παρατήρηση από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός είναι ότι τα συστήματα που περιέχουν την τασιενεργή ένωση SDS φαίνεται να είναι πιο ευαίσθητα στην μεταβολή της συγκέντρωσης αυτού. Αντίθετα με τα σύμπλοκα που δημιουργούνται από πολυηλεκτρολύτη με το AOT τα οποία φαίνονται πιο "απαθή" σε αυτή την μεταβολή της συγκέντρωσης της τασιενεργής ένωσης και από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα σε αυτή την περίπτωση έχουν παρόμοιες υδροδυναμικές ακτίνες. Είναι πιθανό αυτή η διαφορά να οφείλεται στην διαφορά υδροφοβικότητας των δύο αυτών μορίων.

Φασματοσκοπία Φθορισμού

Σε διαλύματα με διαφορετικές αναλογίες (-/+) τασιενεργών ενώσεων και πολυηλεκτρολύτη, προστέθηκε πυρένιο. Η διαδικασία μετρήσεων είναι παρόμοια με αυτή της εύρεσης της κρίσιμης μυκηλιακής συγκέντρωσης, τα πειράματα αυτά είχαν ως σκοπό να πιστοποιηθεί η δημιουργία των συμπλόκων. Στο ακόλουθο διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή του λόγου I_1/I_3 σε σχέση με το λόγο (-/+) για την περίπτωση σχηματισμού συμπλόκων που αποτελούνται από QNPHOS2 και SDS (του οποίου η συγκέντρωση είναι κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση). Είναι εμφανής η μείωση του I_1/I_3 σε σχέση με την αύξηση του λόγου (-/+).^[34,35]

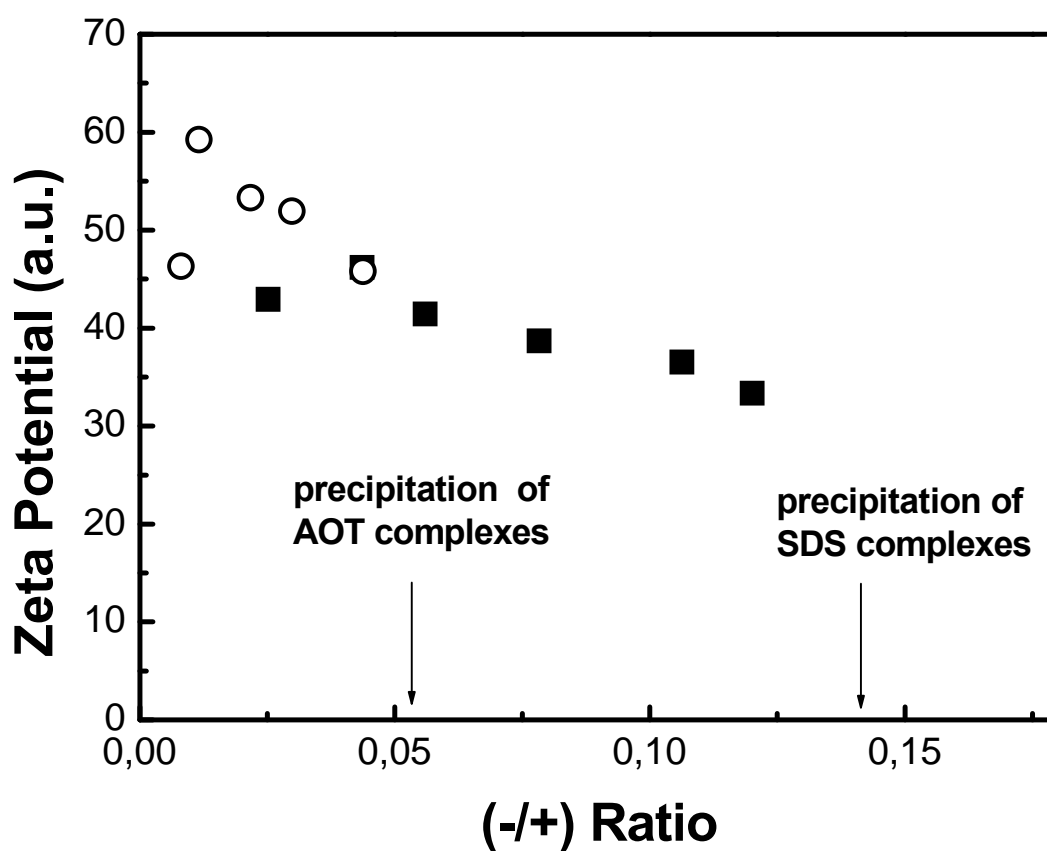


Σχήμα 22: I_1/I_3 σε σχέση (-/+) για το QNPHOS2 με SDS (BCMC).

Δηλαδή όσο προστίθενται μόρια SDS στο διάλυμα τόσο περισσότερες υδρόφοβες περιοχές σχηματίζονται με συνέπεια μόρια πυρενίου που υπάρχουν στο διάλυμα να διεισδύουν μέσα στις υδρόφοβες περιοχές. Σαν συνέπεια αυτής της διαδικασίας ο λόγος σταδιακά μειώνεται και φτάνει την ελάχιστη τιμή του στο 1,2 όπου όλα τα μόρια πυρενίου βρίσκονται μέσα σε υδρόφοβες περιοχές. Παρόμοια αποτελέσματα με φασματοσκοπία φθορισμού με δείκτη το πυρένιο, παρατηρήθηκαν για όλα τα διαλύματα που μελετήθηκαν.

Ηλεκτροφορητική Σκέδαση Φωτός (ζ-δυναμικό)

Οι μετρήσεις ηλεκτροφορητικής σκέδασης φωτός πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να βρεθεί το συνολικό φαινομενικό φορτίο των συμπλόκων που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Στο διάγραμμα αναφέρεται στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση των τασιενεργών ενώσεων είναι κάτω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση.



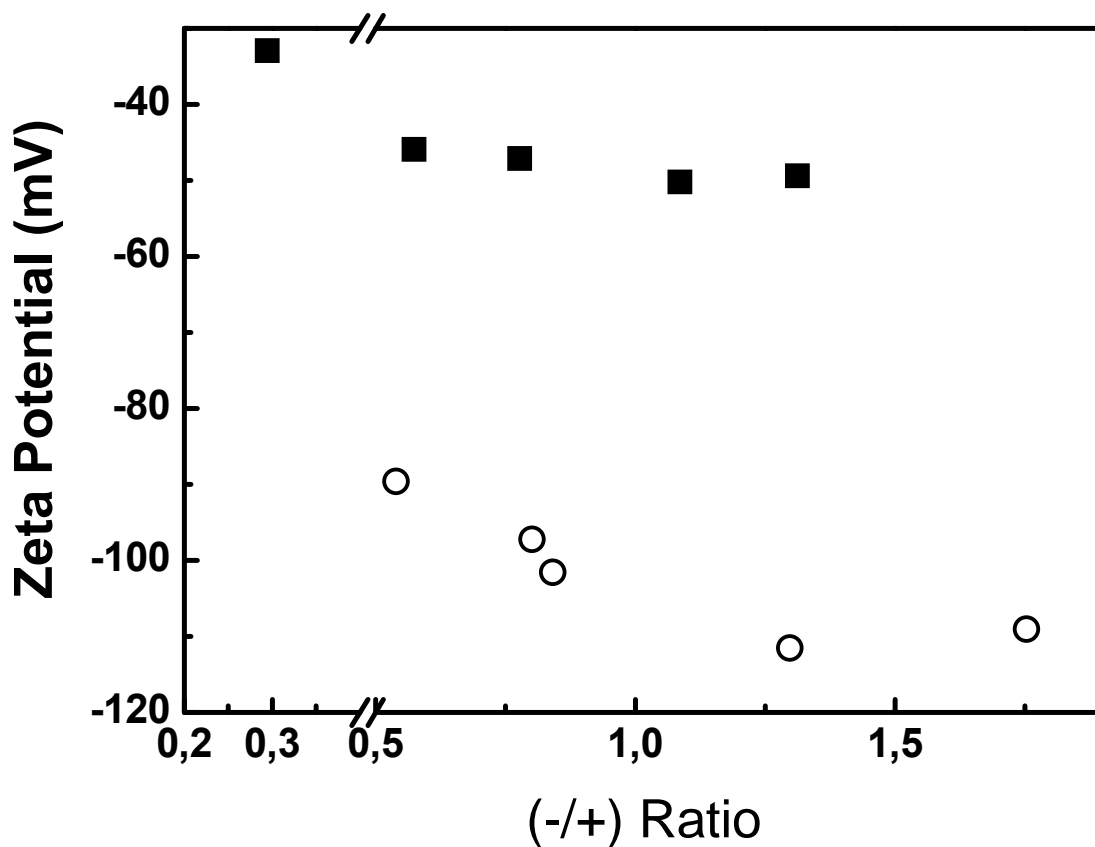
Σχήμα 23: Συνολικό φορτίο σε σχέση με το υπολογισμένο λόγο (-/+) για BCMC διαλύματα. (■) QNPHOS1A με SDS (○) QNPHOS1A με AOT.

Από το διάγραμμα είναι εμφανές ότι το συνολικό φαινομενικό φορτίο μειώνεται με την προσθήκη τασιενεργών μορίων. Η παραπάνω τάση είναι απολύτως λογική, λόγω του ότι το θετικό φορτίο του πολυηλεκτρολύτη 'εξουδετερώνεται' από το αρνητικό φορτίο της τασιενεργής ένωσης και έτσι το συνολικό φορτίο του συμπλόκου μειώνεται. Επίσης φαίνεται ότι η καταβύθιση των συμπλόκων λαμβάνει

χώρα πολύ πριν την περιοχή της πλήρους 'εξουδετέρωσης' των θετικών φορτίων του πολυηλεκτρολύτη.

Εκτός από αυτό είναι εμφανές ότι υπάρχει διαφορά και στην περιοχή που καταβυθίζεται το κάθε σύμπλοκο, ανάλογα με την τασιενεργή ένωση που χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση αυτή είναι τα σύμπλοκα με AOT που καταβυθίζονται σε μικρότερο λόγο (-/+) απ'ότι το SDS.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά είναι δυνατόν να αποδοθεί στην αυξημένη υδροφοβικότητα του συσσωματώματος πολυηλεκτρολύτη-συμπλόκου εξαιτίας της 'εξουδετέρωσης' των θετικών φορτίων του πολυηλεκτρολύτη. Σε κάποια δεδομένη αναλογία (-/+) τα εναπομείναντα μη 'εξουδετερωμένα' θετικά φορτία δεν επαρκούν ώστε το συσσωμάτωμα να παραμείνει διαλυτό και ως συνέπεια αυτού επέρχεται η καταβύθιση αυτών. Η παραπάνω διαπίστωση είναι εμφανής και στην διαφορά στο λόγο (-/+) που παρατηρείται καταβύθιση στις δυο περιπτώσεις, καθώς τα σύμπλοκα του AOT το οποίο έχει δυο αλειφατικές αλυσίδες καταβυθίζονται σε μικρότερο λόγο (-/+) απο αυτά του SDS το οποίο έχει μια αλειφατική αλυσίδα.



Σχήμα 24: Συνολικό φορτίο σε σχέση με το υπολογισμένο λόγο (-/+) για ACMC διαλύματα. (■) QNPHOS1A με SDS (○) QNPHOS1A με AOT.

Παράλληλα η καταβύθιση σε λόγους (-/+) μικρότερους από την μονάδα είναι πιθανό να οφείλεται στην υδροφοβικότητα του πολυηλεκτρολύτη αλλά και στην ύπαρξη συσσωματωμάτων. Κάτι που ενισχύεται και από τα αποτελέσματα της δυναμικής σκέδασης φωτός.

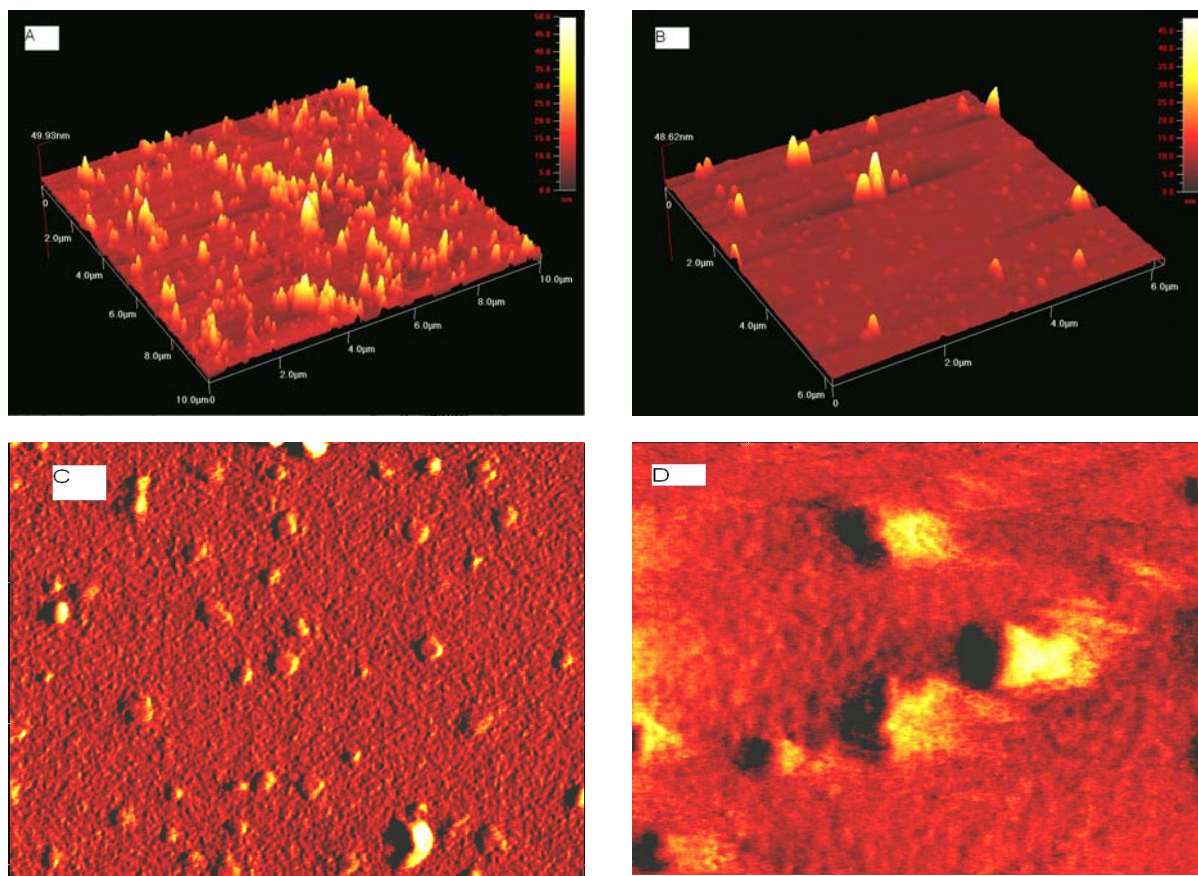
Στην περίπτωση των διαλυμάτων τα οποία είναι με τασιενεργές ενώσεις των οποίων οι συγκεντρώσεις βρίσκονται πάνω από την κρίσιμη μυκηλιακή συγκέντρωση παρατηρούνται αρνητικές τιμές ακόμα και για λόγους (-/+) μικρότερους του 1. Φαίνεται πως ο πολυηλεκτρολύτης τυλίγει γύρω από μερικά μικκύλια των τασιενεργών ενώσεων με αποτέλεσμα να μην φαίνονται καθόλου τα θετικά φορτία ακόμα και σε περιπτώσεις στις οποίες είναι περισσότερα στο διάλυμα ((-/+) ~ 0,3).

Είναι πιθανόν σύμφωνα με την θεωρία οι πολυηλεκτρολύτες να σχηματίζουν την στοιβάδα Stern γύρω από τα μικκύλια των τασιενεργών ενώσεων και διάφορα μη συμπλεγμένα μικκύλια να υπάρχουν στην ιοντική διπλοστοιβάδα, με αποτέλεσμα μέσω της τεχνικής να φαίνονται μόνο τα αρνητικά φορτία των μη συμπλεγμένων μικκυλίων που υπάρχουν σε αυτή την στοιβάδα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των μετρήσεων δυναμικής σκέδασης φωτός που οι παρατηρούμενες υδροδυναμικές ακτίνες είναι αρκετά μικρότερες από την υδροδυναμική ακτίνα των πολυηλεκτρολυτών σε διάλυμα και άρα φαίνονται να προκύπτουν πιο συμπαγείς δομές συμπλόκων.

Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy)

Με την χρήση αυτής της τεχνικής, αντλήθηκαν περαιτέρω πληροφορίες για το σχήμα και το μέγεθος των σχηματισμένων συμπλόκων. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα πυριτίου, πάνω στο οποίο απλώθηκε το διάλυμα των συμπλόκων και μετά από κατάλληλη διεργασία απομάκρυνσης του διαλύτη κατέστη δυνατό να μετρηθούν τα σύμπλοκα. Παρακάτω φαίνονται αντιπροσωπευτικές εικόνες που προέκυψαν από την ηλεκτρονική μικροσκοπία



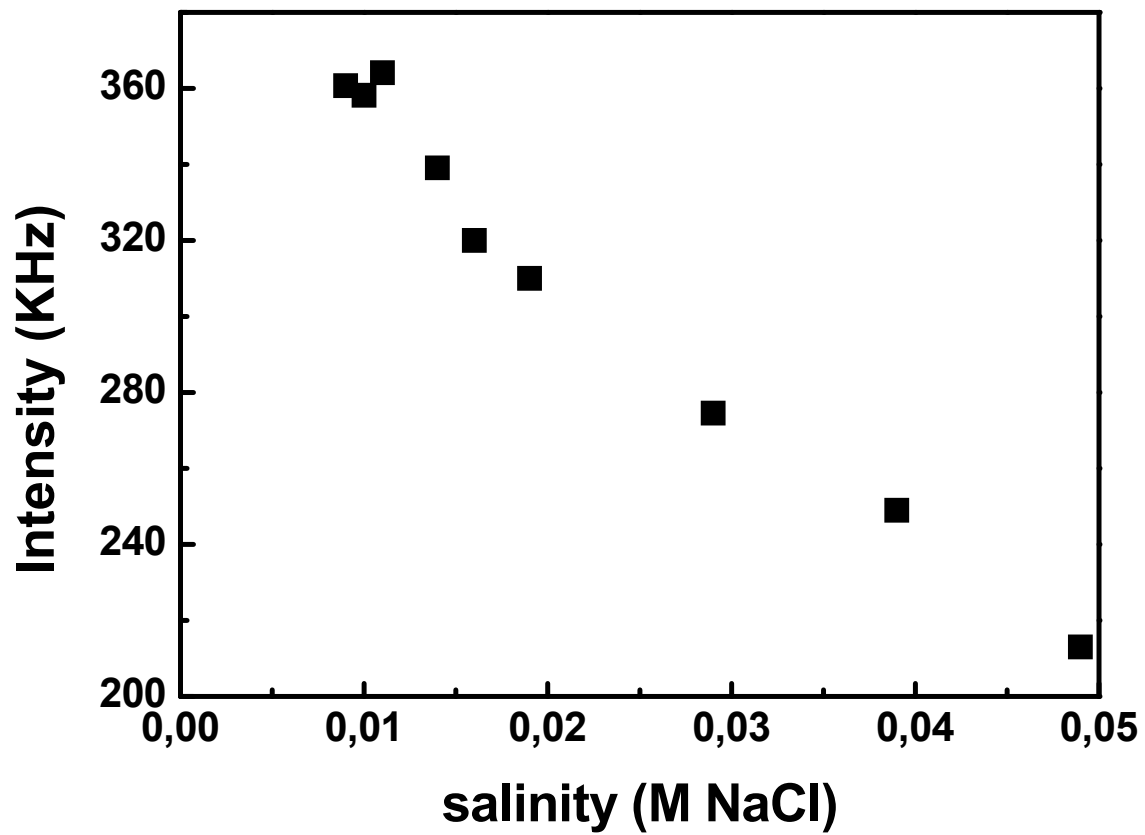
Σχήμα 25 : Εικόνες από AFM από διαλύματα συμπλόκων: a,c) Q-NPHOS1A/SDS complexes, APMC b,d) Q-NPHOS2/AOT complexes, BCMC.

Από τις εικόνες φαίνεται να υπάρχει πολυδιασπορά στα μελετώμενα συστήματα. Τα συσσωματώματα/σύμπλοκα φαίνεται να έχουν σφαιρικό σχήμα. Τα μετρώμενα μεγέθη μέσω της τεχνικής αυτής, είναι μέσα στα εύρη μεγεθών που υπολογίστηκαν από την δυναμική σκέδαση φωτός. Κάτι το οποίο σημαίνει ότι μετά από την προσρόφηση στο υπόστρωμα του πυριτίου δεν υπήρξε σημαντική παραμόρφωση των συμπλόκων και αυτό φαίνεται να οφείλεται στην δημιουργία συμπαγών δομών.

Σταθερότητα συμπλόκων σε περαιτέρω προσθήκη άλατος

Στο τελευταίο κομμάτι των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε διαλύματα συμπλόκων με διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος με σκοπό να διερευνηθεί η σταθερότητα των συμπλόκων σε αυξανόμενη ιοντική ισχύ. Χρησιμοποιήθηκε NaCl ως μέσο αύξησης της ιοντικής ισχύς και στο διάλυμα αυξανόταν βαθμιαία η συγκέντρωση του. Ταυτόχρονα δείγμα απο το διάλυμα είχε μετρηθεί με δυναμική σκέδαση φωτός έτσι ώστε να παρακολουθηθεί αν επηρεάζονται τα σύμπλοκα απο την αυξανόμενη ιοντική ισχύ.

Για την περίπτωση του QNPHOS2 και AOT αν και η υδροδυναμική ακτίνα παρέμεινε περίπου σταθερή (~90nm), εν τούτοις υπήρχε μεταβολή στην ένταση σκέδασης. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή αυτής. Αυτή η τάση μείωσης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας συνδέεται άμεσα με μείωση της μάζας του σκεδαζόντος είδους. Στην πράξη με την αύξηση της ιοντικής ισχύς είναι πιθανό να διασπώνται τα σύμπλοκα, δηλαδή να αντικαθίστανται οι τασιενεργές ενώσεις με ιόντα που προέρχονται από το αλάτι με συνέπεια οι συμπαγείς δομές των συμπλόκων να εκτείνονται λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων που πλέον είναι σημαντικές. Μέσω της παραπάνω υπόθεσης είναι δυνατό να εξηγηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα, που ενώ δείχνουν περίπου σταθερή υδροδυναμική ακτίνα, εν τούτοις δείχνουν μείωση ης σκεδαζόμενης έντασης.



Σχήμα 26 : Σκεδαζόμενη ένταση σε σχέση με την αλατότητα του διαλύματος.
QNPHOS2/AOT BCMC.

6. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρασκευάστηκαν πολυηλεκτρολύτες, διαφόρων μοριακών βαρών, με την χρήση ανιοντικού πολυμερισμού και κάποιων τυπικών χημικών αντιδράσεων.. Τα παραπάνω μακρομόρια έχουν μεγάλη πυκνότητα φορτίου σε κάθε μονομερική μονάδα και εμφάνισαν τυπική συμπεριφορά πολυηλεκτρολυτών στις μετρήσεις ιζώδους που πραγματοποιήθηκαν. Για μεταβαλλόμενο μοριακό βάρος παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στο μετρούμενο ιζώδες κάτι που πιθανόν οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση φορτίου ανα μονομερική μονάδα αλλά και στην αυξημένη υδροφοβικότητα τους.

Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν μελέτες σε πρόδρομα πολυμερή των παραπάνω πολυηλεκτρολυτών, που έδειξαν ευαισθησία σε μεταβαλλόμενο pH αλλά και την πιθανή δυνατότητα συσσωμάτωσης τους.

Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν σύμπλοκα των πολυηλεκτρολυτών με δυο διαφορετικές τασιενεργές ενώσεις. Το πρώτο σκέλος των πειραμάτων και πιο συγκεκριμένα η μέτρηση της κρίσιμης συγκέντρωσης συσσωμάτωσης, έδειξαν ότι εκτός από την κύρια ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ του αντίθετα φορτισμένου ζευγαριού (πολυηλεκτρολύτη/τασιενεργής ένωσης), ένας ακόμα μηχανισμός οι υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του σκελετού του πολυηλεκτρολύτη και της αλειφατικής αλυσίδας των τασιενεργών ενώσεων συμβάλει συνεργιστικά στην δημιουργία συμπλόκων.

Στο δεύτερο σκέλος των πειραμάτων φάνηκε πως η διαφοροποίηση της τελικής συγκέντρωσης των τασιενεργών ενώσεων (πάντα σε σχέση με τι το υπάρχει στο διάλυμα ελεύθερα τασιενεργά μόρια ή μικκύλια) έδειξε να επιδρά στην τελική μορφή και το μέγεθος των συμπλόκων κάτι που καταδεικνύει τις δυνατότητες εκλεκτικής αυτοοργάνωσης των παραπάνω συστημάτων.

Παράλληλα στις δομές που προέκυψαν φαίνεται τα σύμπλοκα του SDS να είναι πιο ευαίσθητά στις αλλαγές της συγκέντρωσης τους (όταν βρίσκονται είτε πάνω είτε κάτω από την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση). Ουσιαστικά η ποσότητα των μικκυλίων ή των ελεύθερων τασιενεργών στο διάλυμα παίζει ένα πρόσθετο ρόλο στο σχηματισμό των συμπλόκων. Αντίθετα τα σύμπλοκα με AOT φαίνεται ότι σχηματίζουν παρόμοια σύμπλοκα ανέξαρτήτως της συγκέντρωσης τους.

Παράλληλα η αυξημένη υδροφοβικότητα φαίνεται να παίζει κυρίαρχο ρόλο στην συνολική συμπεριφορά της δημιουργίας συμπλόκων. Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται φαίνεται να μην έχουν ιδιαίτερη σταθερότητα όταν αυξάνεται η ιοντική ισχύς του διαλύματος μιας και με προσθήκη άλατος επακολουθεί η διάλυση τους.

Στα μελλοντικά σχέδια είναι η πιο επισταμένη εξέταση της δομής των συμπλόκων που σχηματίζονται και με άλλες τεχνικές αλλά και οι δοκιμές με διάφορες άλλες τασιενεργές ενώσεις για περαιτέρω μελέτη του συστήματος πολυηλεκτρολύτη, τασιενεργών μορίων.

7. Βιβλιογραφία

1. J. Bohrish et all, *Adv. Polym. Sci.* 2004, 165
2. D. Schuckin, G. B. Sukhorukov, *Adv. Mat.* 2004, 16, 671
3. V. Campo Dal'Orto, G. Y. Buldain, *E. Pol. Journal* 2008, 44, 392
4. L. Van Der Does, T. Beugeling, P. E. Froehling, A. Bantjes, *J. Pol. Sci.* 1979, 66, 337
5. S. Forster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.* 1995, 120
6. M. Antonietti, A. Briel, S. Forster, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 7795
7. T. Radeva (Ed) "Physical Chemistry of Polyelectrolytes" Marcel & Dekker Inc., New York, 2001
8. W. M. Kulicke, C. Clasen, "Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes" Springer VBH, 2004
9. G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehanh, *Macromolecules* 1996, 29, 6962
10. M. Wittemann, M. Rehanh *Chem. Commun.* 1998, 623
11. M. Antonietti, C.F.J Faul, *Adv. Mater.* 2003, 15, 673
12. O. Okkala, G. Brinke, *Chem. Commun.* 2004, 19, 2131
13. J. Kotz et all, *Prog. Polym. Sci.* 2001, 26, 1199
14. G. Staikos et all, *Polymer* 2004, 45, 1563
15. P. Somasundaran, G. Kramer, *J. Col. Int. Sci.* 2004, 273, 115
16. M. O. Gallyamov, S. G. Starobutsev, A. R. Khokhlov, *Macromol. Rapid Commun.* 2006, 27, 1048
17. F. M. Winnik et all, *Coll. And Surf.* 1996, 118, 1
18. M. Hai et all, *J. Chem. Eng. Data* 2007, 52, 721
19. L. A. Bastardo et all, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 167
20. M. Bergstrom et all, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 11412
21. M. Bergstrom et all, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 1874
22. T. Helweg et all, *Coll. and Int.*, 2000, 163, 71
23. A. Guner et all, *J. Appl. Pol. Sci.* 2004, 92, 2698
24. T. Kubota et all, *Radiochim. Acta* 2000, 88, 579
25. G. Montavon, B. Grambow, *New J. Chem.* 2003, 27, 1344
26. P. Lianos, V. Bekiari, *Adv. Mat.* 2000, 12, 1603
27. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H. *Chem. Rev.* 2001, 101, 3747

28. N. Hadjichrisitidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3211
29. D. Uhrig, J. Mays, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* 2005, 43, 6179
30. N. Scharl, “*Light Scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions*”, Springer 2006 (;)
31. S. Sheiko, *Adv in Pol Sci.* 2000, 151, 61
32. J. A. Zackharova et all, *Polymer* 2007, 48, 220
33. E. D. Goddard, *Coll. And Surf.* 19, 1986, 301
34. K. Kogej J. Skerjanc, *Lagmuir* 1999, 15, 4251
35. Y. Moroi, J. Lee, *Lagmuir* 2004, 20, 4376
36. R. Jerome, *Macromolecules* 2003, 36, 2579