



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΚΑΙ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ
ΠΟΙΚΙΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ**

**ΟΘΩΝ Α. ΜΟΥΑΤΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΟΡΙΑΚΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ
ΚΑΙ ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ
ΠΟΙΚΙΛΗ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ**

**ΟΘΩΝ Α. ΜΟΥΛΤΟΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

”Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής
Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των
γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2”

Ημερομηνία **αίτησης** του κ. Όθωνα Μούλτου: 17-4-2013

Ορισμός **Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής** από την Γ.Σ.Ε.Σ.: 738^A/8-4-2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Βλάχος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη:

Μελισσάς Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γεργίδης Λεωνίδας, Λέκτορας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία **ορισμού θέματος**: 844^A/6-4-2012 (Διεύρυνση Θέματος)

Θέμα: «Μοριακή Προσομοίωση Διαλυμάτων Συμπολυμερών και Τριπολυμερών με Ποικίλη Αρχιτεκτονική»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 865^A/ 5-4-2013

1. Βλάχος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
2. Μελισσάς Βασίλειος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. Γεργίδης Λεωνίδας, Λέκτορας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
4. Θεοδώρου Δώρος, Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβείου Πολυτεχνείου
5. Οικονόμου Ιωάννης, Καθηγητής του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Texas A&M University at Qatar
6. Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
7. Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 15-4-2013

Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας

Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής

Η Γραμματέας του Τμήματος

Ελένη Αδαμαντίου

Περιεχόμενα

Κατάλογος σχημάτων	v
Κατάλογος πινάκων	xi
Περίληψη	xiii
1 Εισαγωγικές Έννοιες	1
1.1 Η χημική δομή του πολυμερούς	1
1.2 Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας	2
1.3 Συμπολυμερή	4
1.4 Μοντελοποίηση την πολυμερικής αλυσίδας	7
1.4.1 Βασικές έννοιες	7
1.4.2 Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας	8
1.4.3 Ιδανική αλυσίδα	9
1.4.4 Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn	12
1.4.5 Χαρακτηριστικός λόγος C_∞	13
1.4.6 Πραγματική αλυσίδα	14
1.4.6.1 Το φαινόμενο του εξαιρουμένου όγκου	15
1.4.6.2 Οι διαστάσεις της πραγματικής αλυσίδας σε διάφορες συνθήκες διαλύτη	16
Βιβλιογραφία	18
2 Μικκύλια	21
2.1 Μικκύλια Επιφανειοδραστικών Ενώσεων	21
2.2 Μικκύλια Συμπολυμερών	21
2.3 Μοριακή Θεωρία Μικκυλίωσης	23
2.4 Εφαρμογές των Μικκυλίων Συμπολυμερών	23
Βιβλιογραφία	26
3 Brownian Δυναμική	29
3.1 Εισαγωγή	29
3.2 Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin	30
3.3 Προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής	31
3.4 LAMMPS	33

Βιβλιογραφία	33
4 Αλγόριθμος Αναγνώρισης και Χαρακτηρισμού των Μικκυλίων	35
4.1 Εισαγωγή	35
4.2 Αναγνώριση των μικκυλίων	35
4.3 Ιδιότητες μικκυλίων	37
4.3.1 Αριθμός Συσσωμάτωσης	40
4.3.2 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης	40
4.3.3 Μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής	41
4.3.4 Μεγέθη περιγραφής του σχήματος του μικκυλίου: Asphericity, Acylindricity και κ^2	42
Βιβλιογραφία	42
5 Μελέτη της Συμπεριφοράς Συσσωμάτωσης Συμπολυμερών και Τρι- πολυμερών τύπου H	44
5.1 Εισαγωγή	44
5.2 Μοντέλο	46
5.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	50
5.3.1 Συμπολυμερή τύπου H	50
5.3.1.1 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης	50
5.3.1.2 Το σχήμα και το μέγεθος των μικκυλίων	54
5.3.1.3 Σύγκριση με αποτελέσματα προσομοιώσεων άλλων ερευνητικών ομάδων	59
5.3.2 Τριπολυμερή τύπου H	60
5.4 Συμπεράσματα	62
Βιβλιογραφία	62
6 Μελέτη της Συμπεριφοράς Συσσωμάτωσης Θερμοαποκρινόμενων Γραμμικών κατά Συστάδες Τριπολυμερών με Δύο Διαλυτές Συστά- δες	70
6.1 Εισαγωγή	70
6.2 Μοντέλο	72
6.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	75
6.3.1 Τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{15}$	75
6.3.2 Τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{30}$	81
6.3.3 Θερμοκρασία Διαλύματος $T^* = 2.4$	85
6.3.4 Θερμοκρασία Διαλύματος $T^* = 2.0$	85
6.4 Σύγκριση με Πειραματικές Μελέτες	88
6.5 Άλλες Προσεγγίσεις για την Μελέτη των Θερμοαποκρινόμενων Πολυμερών	90
6.6 Συμπεράσματα	91
Βιβλιογραφία	92

7	Μελέτη της Συμικκυλίωσης Αμφίφυλων κατά Συστάδες Συμπολυ- μερών με Διαφορετική Αρχιτεκτονική	96
7.1	Εισαγωγή	96
7.2	Μοντέλο	98
7.3	Αποτελέσματα και Συζήτηση	101
7.3.1	Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης	101
7.3.2	Το μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων	108
7.4	Συμπεράσματα	116
	Βιβλιογραφία	117
	Γενικά Συμπεράσματα	121
	Ευχαριστίες	123

Κατάλογος σχημάτων

1.1	Πολυμερική αλυσίδα: Με X αναπαρίστανται τα μονομερή.	1
1.2	Δομική μονάδα πολυαιθυλενίου	1
1.3	Αντίδραση σχηματισμού πολυβινυλοχλωριδίου.	2
1.4	Αντίδραση σχηματισμού πολυαιθυλεστέρα	2
1.5	Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (α') γραμμικό, (β') δικτυωμένο, (γ') διακλαδισμένο, (δ') αστεροειδές και (ε') κτενωτό.	3
1.6	Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (α) τύπου H και (β) τύπου $super-H$	4
1.7	Σκαρίφημα δενδριμερούς 2ης γενιάς.	5
1.8	Χημική φόρμουλα συμπολυμερούς (α') τυχαίας δομής πολυ(ισοπρένιο-co-στυρένιο), (β') εναλλασσόμενης δομής πολυ(ισοπρένιο-alt-στυρένιο), (γ') κατά συστάδες πολυ(ισοπρένιο-b-στυρένιο) και (δ') εμβολιασμού πολυ(στυρένιο-g-ισοπρένιο). Στο σχήμα χρησιμοποιείται η χημική φόρμουλα του πολύ-cis-1,4-ισοπρενίου.	6
1.9	Σχηματική αναπαράσταση: (a) diblock copolymer, (b) triblock copolymer, και (c) terpolymer.	7
1.10	Μοντέλο πολυμερικής αλυσίδας αποτελούμενο από N σκελετικά τμήματα.	8
1.11	Τα δύο είδη ενδορμοριακών αλληλεπιδράσεων: τοπικές και μη τοπικές.	9
1.12	Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης μιας ιδανικής αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών, l . Διακρίνεται το απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα $\vec{r}$	10
1.13	Σχηματική αναπαράσταση του μηχανικού μοντέλου.	12
1.14	Στο κομμάτι αυτής της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (b_K) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους l	13
1.15	Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας N σκελετικών δεσμών μήκους l . Διακρίνονται οι γωνίες μεταξύ των δεσμών (θ) αλλά και η γωνία περιστροφής τους (ϕ).	14

1.16	Το κέντρο της σφαίρας B δεν επιτρέπεται να διεισδύσει στην σφαιρική περιοχή (διακεκομμένη γραμμή) με ακτίνα d_{HS} , λόγω της σφαίρας A	15
2.1	Σχηματική αναπαράσταση ενός μικκυλίου από επιφανειοδραστικές ουσίες.	22
2.2	Εικόνα μικκυλίων όπως λαμβάνεται από οπτική μικροσκοπία. Διακρίνονται οι υδρόφοβοι πυρήνες στο εσωτερικό των μορίων και οι υδρόφιλες κορόνες περιμετρικά.	24
2.3	Σχηματική απεικόνιση ενός μικκυλίου που "φυλακίζει" ένα ξένο μόριο.	25
4.1	Σχηματική αναπαράσταση συσσωματωμάτων (physical clusters) βάσει του κριτηρίου του F. Stillinger.	36
4.2	Σχηματική αναπαράσταση τριών υποθετικών μικκυλίων με αριθμούς συσσωμάτωσης 11, 2 και 1(α , β και γ αντίστοιχα). Κάθε κύκλος συμβολίζει μία πολυμερική αλυσίδα ενώ οι κύκλοι σε επαφή είναι αυτή που ικανοποιούν το κριτήριο της απόστασης $R \leq 1.5$	38
4.3	Σχηματική αναπαράσταση του αλγορίθμου αναγνώρισης μικκυλίων.	38
4.4	Κατανομή μάζας μικκυλίων ενός υποθετικού συστήματος. Διακρίνεται ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης N_P	40
4.5	Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[C]$	41
5.1	Σκαρίφημα του (a) συμπολυμερούς τύπου $H(A_2)_2B_{30}(A_4)_2$, (b) μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς $(A_2)_2(A_4)_2B_{30}$ και (c) τριπολυμερούς τύπου $H(A_7)_2B_{30}(C_7)_2$	48
5.2	Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης συμπολυμερών $[C]$ για διαφορετικά συμπολυμερή τύπου H.	51
5.3	Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης συμπολυμερών $[C]$ για διαφορετικά αστεροειδή συμπολυμερή.	54
5.4	Διάγραμμα της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης, c_{mc} , σαν συνάρτηση του λόγου των αδιάλυτων μονάδων προς τις διαλυτές, r , για τα συμμετρικά τύπου H και αστεροειδή συμπολυμερή.	55
5.5	Κατανομή μάζας των μικκυλίων για διάφορα συμπολυμερή τύπου H: (a) μικκύλια που εμφανίζουν κατανομή σε σχήμα καμπάνας (bell-shaped distribution) και (b) μικκύλια που δεν εμφανίζουν κατανομή σε σχήμα καμπάνας (non bell-shaped distribution).	56

5.6	Κατανομή μάζας των μικκυλίων για διάφορα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή με: (a) ισομήκεις κλάδους και (b) ασύμμετρους κλάδους.	58
5.7	Κατανομή μάζας των μικκυλίων για τα τριπολυμερή τύπου H: (a) $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης του δυναμικού Lennard-Jones, (b) $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ και (c) $(A_{60})_2B_{30}(C_{60})_2$. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται και το αντίστοιχο συμπολυμερές.	61
5.8	Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από: (a) το $(A_{60})_2B_{30}(C_{60})_2$ με αριθμό συσσωμάτωσης $N_P = 2$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC} = 0.5$, (b) το $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ με $N_P = 7$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC} = 0.6$ και (c) το $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ με $N_P = 11$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC}0.7$	63
6.1	Σκαρίφημα του $A_5B_5C_5$ τριπολυμερούς.	73
6.2	Κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων για το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές, σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος T^*	77
6.3	Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g^2 \rangle$ κανονικοποιημένη με το μοριακό βάρος M της θερμοαποκρινόμενης συστάδας για διάφορα ABC τριπολερή (ελεύθερες αλυσίδες) συναρτήσει της θερμοκρασίας διαλύματος T^*	79
6.4	Στιγμιότυπα συσσωματωμάτων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές, στη θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.4$, με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 15$, (b) $N_{ag} = 31$, (c) $N_{ag} = 62$, (d) $N_{ag} = 92$, (e) $N_{ag} = 171$ και (f) $N_{ag} = 171$ με τις αδιάλυτες δομικές μονάδες να έχουν εξαιρεθεί για λόγους ευκρίνειας.	80
6.5	Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 50$ στην $T^* = 2.0$, (b) $N_{ag} = 50$ στην $T^* = 2.0$ με τις αδιάλυτες δομικές μονάδες να έχουν εξαιρεθεί για λόγους ευκρίνειας και (c) $N_{ag} = 76$ στην $T^* = 1.8$	82
6.6	Κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων για το $A_{30}B_{30}C_{30}$ τριπολυμερές, σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος T^*	83
6.7	Στιγμιότυπα συσσωματωμάτων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{30}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 122$ στην θερμοκρασία $T^* = 2.4$	84
6.8	Κατανομή μάζας συσσωματωμάτων για διάφορα ABC τριπολυμερή σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.4$	86
6.9	Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το (a) $A_{30}B_{30}C_{60}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 144$ και (b) $A_{30}B_{30}C_{90}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 66$ στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$	87

6.10	Κατανομή μάζας συσσωματωμάτων για διάφορα ABC τριπολυμερή σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$	88
6.11	Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{10}$ τριπολυμερές με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 20$ και (b) $N_{ag} = 66$ στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$	89
6.12	Κρίσιμος εκθέτης, ν , της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας ($\langle S^2 \rangle \sim N^{2\nu}$) για μία μεμονωμένη πολυμερική αλυσίδα συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας διαλύματος, T^*	91
7.1	Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ και αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών.	103
7.2	Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ και αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ συμπολυμερών.	103
7.3	Οι τιμές του cmc για το μίγμα των γραμμικών/αστεροειδών συμπολυμερών που υπολογίσθηκαν κατά την προσομοίωση και η σύγκρισή τους με τις αναμενόμενες βάσει του κανόνα της βιβλιογραφίας (Σχέση 7.10).	106
7.4	Η παράμετρος χ_{eff} σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου της αστεροειδούς αλυσίδας τύπου A για διάφορα μίγματα χημικώς ίδιων αστεροειδών ομοπολυμερών A/B. Τα μοριακά βάρη των μορίων είναι $M_A = 1800$ και $M_B = 3600$ και το πλήθος των κλάδων περιγράφεται από τα f_A και f_B . [23]	107
7.5	Οι τιμές του cmc για το μίγμα a) αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$, b) αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ με τα τύπου H $(A_{30})_2B_{30}$ $(A_{30})_2$ συμπολυμερή και c) γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $A_{63}(B_{10})_3$ που υπολογίσθηκαν κατά την προσομοίωση και η σύγκρισή τους με τις αναμενόμενες βάσει του κανόνα της βιβλιογραφίας (Σχέση 7.10).	109
7.6	Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ και αστεροειδών $A_{63}(B_{10})_3$ συμπολυμερών.	110
7.7	Κατανομή μάζας των μικκυλίων για το δυαδικό μίγμα a) γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, b) $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και c) $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$	111
7.8	Απεικόνιση του προτιμητέου αριθμού συσσωμάτωσης N_P για το δυαδικό μίγμα a) γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συναρτήσει του μοριακού κλάσματος του πρώτου, b) αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και c) γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$. Διακρίνονται και οι αντίστοιχες θεωρητικά αναμενόμενες τιμές βάσει του κανόνα ανάμιξης.	112

- 7.9 Κατανομή μάζας των μικκυλίων για το δυαδικό μίγμα αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ / τύπου-H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ 113
- 7.10 Η μεταβολή του $\langle \kappa^2 \rangle$ του μικκυλίου με τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης για τα δυαδικά μίγματα που προσομοιώθηκαν συναρτήσει του μοριακού κλάσματος του ενός συστατικού. Διακρίνονται και οι θεωρητικά αναμενόμενες τιμές για ιδανικά μίγματα. 116
- 7.11 Το μοριακό κλάσμα αλυσίδων ενός συστατικού στο προτιμητέο μικκύλιο για κάθε δυαδικό μίγμα συναρτήσει της "πραγματικής" συμμετοχής των αλυσίδων σε αυτό. 117

Κατάλογος πινάκων

4.1	Οι λίστες nbs και mic όπως διαμορφώνονται για τα υποθετικά μικκύλια του Σχήματος 4.2.	39
5.1	Οι τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης, c_{mc} , για διάφορα συμπολυμερή τύπου H και τα αντίστοιχα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή	52
5.2	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για διάφορα συμπολυμερή τύπου H (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	64
5.3	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για διάφορα αστεροειδή συμπολυμερή (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	65
5.4	Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης c_{mc} , προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης N_P και ανισοτροπία σχήματος κ^2 , για συσσωματώματα που προέκυψαν από δισυσταδικά γραμμικά - δενδριτικά, δισυσταδικά γραμμικά, τύπου H και μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	66
5.5	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για τριπολυμερή τύπου H (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	67
6.1	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα για το τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{15}$ (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	76
6.2	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα για το τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{30}$ (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	93
6.3	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του μικκυλίου, για διάφορα τριπολυμεροί ABC (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)	93
7.1	Οι τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης, c_{mc} , για τα δυαδικά μίγματα συμπολυμερών που προσομοιώθηκαν.	104

7.2	Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για τα δυαδικά μίγματα συμπολυμερών που προσομοιώθηκαν (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις).	115
-----	---	-----

Περίληψη

Τα αμφίφυλα συμπολυμερή σε εκλεκτικούς διαλύτες, ομοίως με τις επιφανειοδραστικές ουσίες μικρού μοριακού βάρους, αυτοργανώνονται και σχηματίζουν μικκύλια και άλλες οργανωμένες δομές. Το μη διαλυτό μέρος του μορίου σχηματίζει τον πυρήνα της δομής ενώ το διαλυτό την εξωτερική κορόνα. Το φαινόμενο της μικκυλίωσης μελετάται εδώ και πολλές δεκαετίες, τόσο από θεωρητική όσο και πειραματική σκοπιά, λόγω των πιθανών εφαρμογών των μικκυλίων σε τομείς τεχνολογικής αιχμής όπως τα απορρυπαντικά, τα λιπαντικά, η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμακευτικών ουσιών, η διάλυση μη διαλυτών ουσιών κ.α. Στη παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε σε βάθος η συμπεριφορά συσσωμάτωσης συμπολυμερών και τριπολυμερών με ποικίλη αρχιτεκτονική με προσομοιώσεις Brownian δυναμικής. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στις αλυσίδες σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων και όρων τριβής. Η επιλογή της Brownian δυναμικής έγινε ακριβώς επειδή εξαιρεί τα μόρια του διαλύτη δίνοντας μας τη δυνατότητα να κινηθούμε σε μεγαλύτερη κλίμακα χρόνου από ό,τι αν χρησιμοποιούσαμε κλασική μοριακή δυναμική.

Αρχικά μελετήσαμε τις ιδιότητες μικκυλίωσης των συμπολυμερών και τριπολυμερών τύπου H υπό το πρίσμα ιδιοτήτων όπως η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης, η κατανομή μάζας και το σχήμα των μικκυλίων συναρτήσει του κλάσματος μάζας των μη διαλυτών δομικών μονάδων. Καταλήξαμε πως σε ό,τι αφορά την κατανομή της μάζας των μικκυλίων διακρίνονται τρεις περιοχές. Τα συμπολυμερή τύπου H που αποτελούνται από $\geq 50\%$ δομικές μονάδες μη διαλυτού μέρους σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Εκείνα που αποτελούνται από $<< 10\%$ δομικές μονάδες μη διαλυτού πολυμερούς δε συσσωματώνονται στη θερμοκρασία της προσομοίωσης ενώ τα συμπολυμερή τύπου H με ενδιάμεσες περιεκτικότητες σε μη διαλυτό πολυμερές παρουσιάζουν αριθμούς συσσωμάτωσης με ευρεία κατανομή. Οι περιοχές αυτές είναι σε ποιοτική συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά ευρήματα για τα συγκεκριμένα μόρια. Τα τριπολυμερή τύπου H σχηματίζουν μικκύλια με αριθμούς συσσωμάτωσης μεγαλύτερους από τα αντίστοιχα συμπολυμερή. Σε ό,τι αφορά στο σχήμα των τριπολυμερών παρατηρήθηκε ο σχηματισμός μικκυλίων τύπου Janus αλλά και με πολυτμηματικές κορόνες.

Το δεύτερο σύστημα που προσομοιώθηκε αποτελείται από ABC κατά συστάδες τριπολυμερή που αποτελούνται από ένα διαλυτό μέρος (A), ένα μη δια-

λυτό (B) και ένα θερμοαποκρινόμενο (C). Μελετήθηκε λεπτομερώς η επίδραση του μήκους του θερμοαποκρινόμενου τμήματος στο σχήμα και το μέγεθος των μικκυλίων που σχηματίζονται καθώς η θερμοκρασία διαλύματος μειώνεται και ο διαλύτης προοδευτικά γίνεται κακός για το μέρος αυτό. Παρατηρήθηκαν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, οι $T^* = 2.4$ και $T^* = 2.0$. Η πρώτη αντιστοιχεί στον σχηματισμό χαλαρών συσσωματωμάτων ενώ η δεύτερη κανονικών μικκυλίων. Βρέθηκε πως και στις δύο θερμοκρασίες, καθώς το θερμοαποκρινόμενο τμήμα της αλυσίδας μεγαλώνει, λαμβάνει χώρα μία μετάβαση στο σχήμα των μικκυλίων από σφαιρικά σε σκωληκοειδή και πάλι σε σφαιρικά μικκύλια ή χαλαρά συσσωματώματα. Τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με πρόσφατα πειραματικά ευρήματα για αντίστοιχα συστήματα.

Τέλος έγινε η μελέτη της συμικκυλίωσης δυαδικών μιγμάτων αμφίφυλων συμπολυμερών με διαφορετική αρχιτεκτονική. Πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μιγμάτων γραμμικών AB /αστεροειδών A_3B , αστεροειδών A_2B /αστεροειδών A_4B , αστεροειδών A_2B / τύπου-Η A_2BA_2 και γραμμικών AB / αστεροειδών AB_3 συμπολυμερών συναρτήσει των μοριακών τους κλασμάτων στο διάλυμα. Υπολογίσαμε ποσότητες όπως η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης και η κατανομή μάζας των μικτών μικκυλίων και τις συγκρίναμε με τις αναμενόμενες τιμές για ιδανικά μίγματα αμφίφυλων μορίων. Τα αποτελέσματα για την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης έδειξαν απόκλιση από την ιδανικότητα μόνο για το μίγμα γραμμικών AB /αστεροειδών A_3B συμπολυμερών ενώ φάνηκε πως σε ό,τι αφορά στην κατανομή μάζας των μικτών μικκυλίων όλα τα συστήματα ακολουθούν τον γραμμικό κανόνα ανάμιξης που προτείνεται στη βιβλιογραφία.

Η διάρθρωση του κειμένου της παρούσας διατριβής γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο. Στα πρώτα κεφάλαια (1-4) θίγονται ακροθιγώς κάποια θεωρητικά ζητήματα για την μοντελοποίηση των πολυμερικών αλυσίδων, το φαινόμενο της μικκυλίωσης, τη μέθοδο προσομοίωσης Brownian Δυναμικής κλπ. Τα τρία τελευταία κεφάλαια (5-7) αφορούν στα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας, η παρουσίαση των οποίων γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε κάθε κεφάλαιο να αποτελεί αυτοτελές επιστημονικό κείμενο. Για το λόγο αυτό και για να κρατηθεί η συνοχή του κειμένου σκοπίμως επαναλαμβάνεται ο ορισμός κάποιων σημαντικών εννοιών αλλά και η περιγραφή του μοντέλου της προσομοίωσης.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγικές Έννοιες

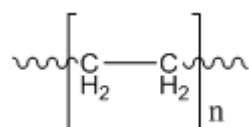
1.1 Η χημική δομή του πολυμερούς

Πολυμερές ή μακρομόριο καλείται ένα μεγάλο μόριο που δημιουργείται από την επανάληψη μικρών χημικών ενώσεων, τις δομικές μονάδες (repeating units), οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (Σχήμα 1.1) [1], [2], [3]. Η πιο απλή πολυμερική δομή είναι αυτή του πολυαιθυλενίου (PE), του



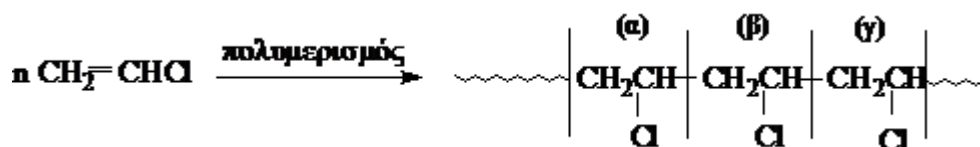
Σχήμα 1.1: Πολυμερική αλυσίδα: Με X αναπαρίστανται τα μονομερή.

οποίου ο σκελετός αποτελείται από μία σειρά ατόμων άνθρακα συνδεδεμένων μεταξύ τους. Το PE συμβολίζεται όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2.

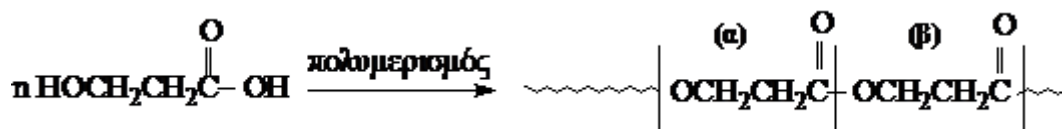


Σχήμα 1.2: Δομική μονάδα πολυαιθυλενίου

Συνήθως ο όρος “πολυμερές” αφορά σε μόρια που αποτελούνται από δέκα δομικές μονάδες ή περισσότερες. Τα μόρια εκείνα που αποτελούνται από λιγότερες των δέκα δομικών μονάδων καλούνται олиγομερή. Οι ενώσεις από τις οποίες προέρχονται τα πολυμερή ονομάζονται μονομερή (monomers) και διαφέρουν από τις δομικές μονάδες είτε στον αριθμό των ατόμων τους είτε στον τρόπο σύνδεσης αυτών. Αυτό γίνεται σαφές με τα παραδείγματα που φαίνονται στα Σχήματα 1.3 και 1.4. Στο Σχήμα 1.3 παρατηρούμε πως το μονομερές περιέχει ένα διπλό δεσμό άνθρακα - άνθρακα ενώ στο πολυμερές που προκύπτει από αυτό η σύνδεση των δομικών μονάδων γίνεται εξ’ ολοκλήρου με απλούς



Σχήμα 1.3: Αντίδραση σχηματισμού πολυβινυλοχλωριδίου.



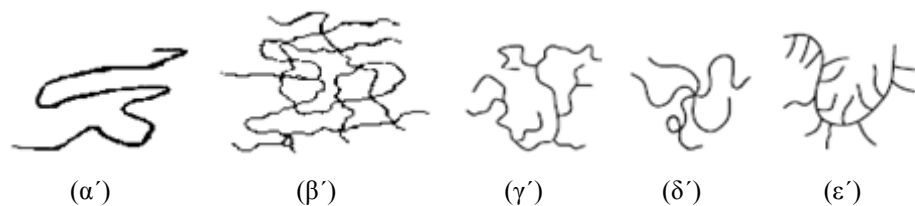
Σχήμα 1.4: Αντίδραση σχηματισμού πολυαιθυλεστέρα

(μονούς) δεσμούς. Στο Σχήμα 1.4 παρατηρούμε διαφορά μεταξύ του αριθμού των ατόμων του μονομερούς ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) και της δομικής μονάδας ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$). Σε μερικές περιπτώσεις άλλα άτομα όπως αυτά των αζώτου και οξυγόνου μπορεί να αποτελούν μέρος του σκελετού του πολυμερούς. Υπάρχουν ακόμη και περιπτώσεις όπου ο σκελετός δεν περιέχει καθόλου άτομα άνθρακα, όπως στην περίπτωση της πολυ-διμεθυλο-σιλοξάνης (PDMS) όπου ο άνθρακας έχει αντικατασταθεί από πυρίτιο.

Ο αριθμός των δομικών μονάδων ενός πολυμερούς καλείται βαθμός πολυμερισμού, συμβολίζεται με X (Σχήμα 1.1) και ισούται με το λόγο του μοριακού βάρους του πολυμερούς προς το μοριακό βάρος του δομικής μονάδας. Ο X συνήθως παίρνει τιμές της τάξεως των 10^4 με 10^5 . Επειδή ακριβώς ο βαθμός πολυμερισμού είναι μεγάλος σε όλα τα πολυμερή πολλές από τις ιδιότητές τους είναι κοινές αλλά απέχουν από αυτές των μικρών μορίων, ενώ δευτερεύοντα ρόλο παίζει η διαφοροποίηση στη χημική δομή των μονομερών. Αυτή η διαφοροποίηση εκφράζεται συνήθως με διάφορες παραμέτρους της εκάστοτε φυσικής ιδιότητας.

1.2 Αρχιτεκτονική πολυμερικής αλυσίδας

Τα πολυμερή μπορούν να απαντηθούν σε ποικίλες μορφές βάσει της αρχιτεκτονικής που τα διέπει [2], [3]. Τρεις μεγάλες κατηγορίες είναι τα γραμμικά (linear), τα διακλαδισμένα (branched) και τα δικτυωμένα (cross-linked) πολυμερή (Σχήμα 1.5). Ωστόσο αυτές οι κατηγορίες περιέχουν υποκατηγορίες που παρουσιάζουν ξεχωριστό ενδιαφέρον η κάθε μία. Τα γραμμικά πολυμερή αποτελούνται από μονομερή που είναι διατεταγμένα το ένα μετά το άλλο σχηματίζοντας μία συνεχή, χωρίς διασταυρώσεις αλυσίδα. Αυτές οι μακριές αλυσίδες είναι εύκαμπτες και μπορούν να γίνουν αντιληπτές σα μια μάζα μακαρο-



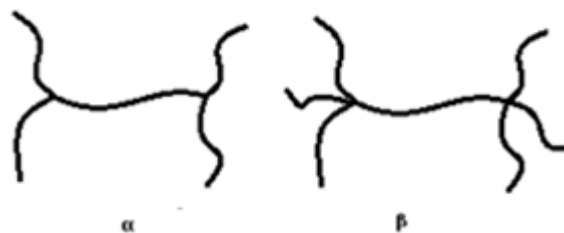
Σχήμα 1.5: Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (α') γραμμικό, (β') δικτυωμένο, (γ') διακλαδισμένο, (δ') αστεροειδές και (ε') κτενωτό.

νιών. Τα διακλαδισμένα ή διακλαδωμένα πολυμερή διαφέρουν από τα γραμμικά διότι περιέχουν μονομερή τα οποία ενώνονται χημικά, πλευρικά στα μονομερή της κύριας πολυμερικής αλυσίδας (σημεία διακλάδωσης) σχηματίζοντας διακλαδώσεις ενώ τα δικτυωμένα πολυμερή αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία διότι σε αυτά παρατηρούνται διασταυρώσεις (σταυροδεσμοί) μίας ή περισσοτέρων αλυσίδων σχηματίζοντας κλειστούς βρόχους. Τα σημεία ένωσης των αλυσίδων καλούνται σημεία διασταύρωσης και εξαιτίας αυτών συνήθως τα δικτυωμένα πολυμερή εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερα μοριακά βάρη από τα υπόλοιπα πολυμερή.

Δίνοντας έμφαση στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών μπορούμε να αναφερθούμε σε κάποιες σημαντικές υποκατηγορίες. Μία εξ' αυτών είναι η αστεροειδής δομή (star) (Σχήμα 1.5(δ')) η οποία αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες (κλάδοι αστεριού) που έχουν κοινό σημείο αφετηρίας το οποίο ονομάζουμε κέντρο του αστεριού [4], [5], [6], [7]. Γίνεται εύκολα κατανοητό ότι ένα αστεροειδές πολυμερές αποτελούμενο από δύο κλάδους είναι ουσιαστικά ένα γραμμικό πολυμερές. Οι ιδιότητες των πολυμερών αυτών εξαρτώνται άμεσα από το πλήθος και το μοριακό βάρος των κλάδων τους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούνται από πολλούς κλάδους με μικρό μοριακό βάρος (κοντοί κλάδοι) έχουμε δομές με πολλά ελεύθερα άκρα αλλά με ένα κινητικό αργό κέντρο που παρουσιάζει υψηλή πυκνότητα γύρω του, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, των μακριών αλλά λίγων κλάδων, ο πυρήνας του πολυμερούς δεν παίζει μεγάλο ρόλο στις ιδιότητές του [4], [6]. Επιπροσθέτως ένα αστεροειδές πολυμερές με τρεις κλάδους έχει διαφορετική συμπεριφορά μικκυλίωσης σε σχέση με ένα των τεσσάρων κλάδων (μεγαλύτερος αριθμός συσσωμάτωσης [8]). Ακόμη να σημειώσουμε πως οι αστεροειδείς δομές μπορούν να γίνουν ακόμη πιο περίπλοκες αφού ο κάθε κλάδος μπορεί να έχει διαφορετικό μήκος άρα και διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού. Άλλη δομή διακλαδισμένου πολυμερούς είναι αυτή των κτενωτών (comb) πολυμερών (Σχήμα 1.5(ε')) η οποία σχηματίζεται από μία γραμμική αλυσίδα ως σκελετό στην οποία ενώνονται πλευρικά άλλες αλυσίδες [9]. Για να δημιουργηθούν αυτές οι διακλαδώσεις συχνά χρησιμοποιούνται χημικές ομάδες, όπως το χλωροσιλάνιο (H_3ClSi), διαφορετικές από τα μονομερή της αλυσίδας. Αν τα σημεία διακλάδωσης είναι τυχαία διεσπαρμένα στο γραμμικό σκελετό τότε

έχουμε μία άλλη πολυμερική δομή που ονομάζεται Τυχαία Διακλαδισμένη αλυσίδα (random-branched). Η κάθε διακλαδισμένη αλυσίδα μπορεί με τη σειρά της να διακλαδίζεται εκ νέου αν και μια τέτοια πιθανότητα είναι σχετικά μικρή. Όταν η συχνότητα διακλάδωσης είναι μεγάλη τότε τα πολυμερή που προκύπτουν ονομάζονται Υπερ-Διακλαδισμένα (hyper-branched).

Η πρόοδος στην σύνθεση των πολυμερών έχει επιτρέψει την κατασκευή αρκετών σύνθετων δομών που εμπίπτουν στην κατηγορία των διακλαδισμένων πολυμερών όπως αυτή των δενδριμερών (dendrimers) [10], [11], των πολυμερών τύπου H (H-shaped) [12] και τύπου super H (super H-shaped) [13] κ.π.α. Τα πολυμερή τύπου H αποτελούνται από μία γραμμική αλυσίδα που ονομάζεται γέφυρα (bridge) στο κάθε άκρο της οποίας ενώνονται δύο (H-shaped) ή τρεις (super H-shaped) γραμμικές αλυσίδες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.6α και β αντίστοιχα. Ομοίως με τα αστεροειδή πολυμερή η πολυπλοκότητα των πολυμερών τύπου H μπορεί να ποικίλει εφόσον ο κάθε κλάδος μπορεί να αποτελείται από διαφορετικό πολυμερές (H-shaped copolymer και H-shaped terpolymers) ή και να έχει διαφορετικό μοριακό βάρος.

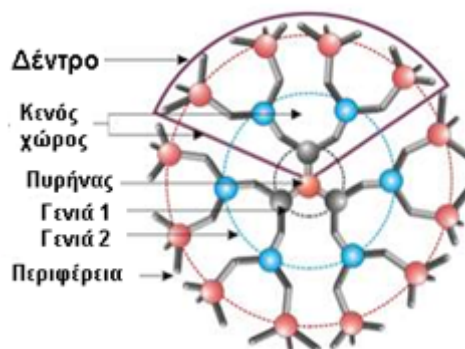


Σχήμα 1.6: Σχηματικές αναπαραστάσεις πολυμερών: (α) τύπου H και (β) τύπου super-H.

Τα δενδριμερή είναι μόρια που σχηματίζονται με μια διαδικασία πολλών συνθετικών βημάτων στην νανοκλίμακα (Σχήμα 1.7). Κάθε συνθετικό βήμα έχει ως αποτέλεσμα μια νέα «γενιά» (generation, G). Κάθε νέα γενιά παρουσιάζει μοριακό βάρος πολλαπλάσιο της προηγούμενης ανάλογα με τον αριθμό διακλάδωσης (functionality, f) του δενδριμερούς (π.χ. για $f = 2$, το μοριακό βάρος κάθε γενιάς είναι διπλάσιο της προηγούμενης, για $f = 3$, τριπλάσιο κ.ο.κ). Όσο οι γενεές αυξάνονται τόσο πιο απαιτητική είναι η συνθετική διαδικασία αφού αυξάνεται κατά πολύ η πολυπλοκότητα του μορίου. Ένα δενδριμερές πρώτης γενεάς είναι το πιο απλό στη σύνθεση ενώ ένα δέκατης είναι τόσο σύνθετο που μπορεί να χρειαστεί μήνες για να παρασκευαστεί.

1.3 Συμπολυμερή

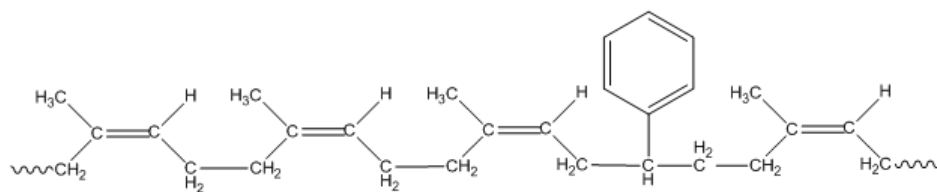
Όταν ένα πολυμερές, όπως αυτά που είδαμε πιο πάνω, αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ένα είδος δομικών μονάδων ονομάζεται ομοπολυμερές ενώ όταν



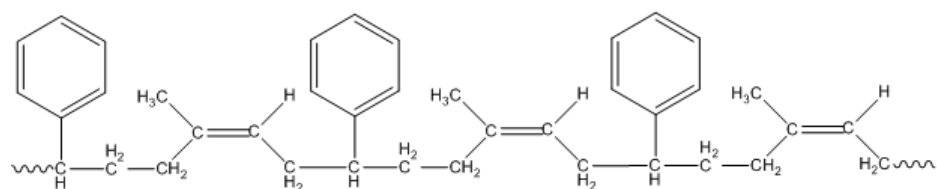
Σχήμα 1.7: Σκαρίφημα δενδριμερούς 2ης γενιάς.

στην πολυμερική αλυσίδα συνυπάρχουν δύο είδη δομικών μονάδων τότε έχουμε το συμπολυμερές [14], [15], [16], [17]. Ανάλογα με τη διαδικασία πολυμερισμού και τα σχετικά κλάσματα του είδους των ομάδων μονομερών, είναι δυνατές διαφορετικές διευθετήσεις στην αλληλουχία κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Στο Σχήμα 1.8 φαίνονται μερικές από αυτές τις διευθετήσεις. Όταν τα δύο διαφορετικά μονομερή διασπείρονται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας το συμπολυμερές που προκύπτει ονομάζεται συμπολυμερές τυχαίας δομής ή στατιστικό συμπολυμερές (random copolymer) (Σχήμα 1.8(α')). Σε ένα εναλλασσόμενο συμπολυμερές, όπως υποδηλώνει και το όνομα, έχουμε απόλυτη εναλλαγή των μονομερών κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (Σχήμα 1.8(β')). Ένα κατά συστάδες συμπολυμερές (block copolymer) είναι εκείνο στο οποίο ομοειδείς ομάδες μονομερών συντάσσονται μαζί σε μεγάλα ομοιογενή τμήματα (blocks) κατά μήκος της αλυσίδας (Σχήμα 1.8(γ')). Ακόμη, πλευρικές αλυσίδες ενός είδους πολυμερούς μπορούν να εμβολιαστούν σε μια κύρια αλυσίδα αποτελούμενη από διαφορετικό είδος μονομερών. Αυτό το συμπολυμερές ονομάζεται εμβολιασμένο ή ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές (grafted) (Σχήμα 1.8(δ')).

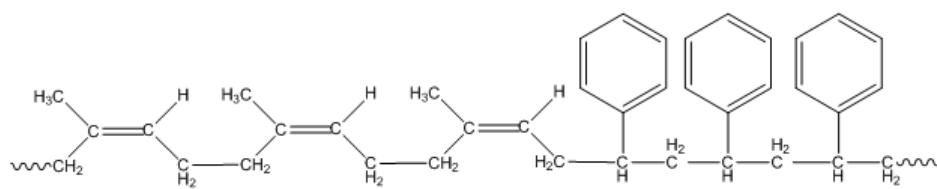
Από τα κατά συστάδες συμπολυμερή μπορούμε να ξεχωρίσουμε τα δισυσταδικά συμπολυμερή (diblock copolymers). Μια αλυσίδα θεωρείται A-B diblock copolymer όταν αποτελείται από δύο διακριτά μέρη, κάθε ένα με διαφορετικά μονομερή A και B (Σχήμα 1.9a). Ομοίως, ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές (triblock copolymer) A-B-A είναι αυτό του οποίου οι αλυσίδες αποτελούνται από τρεις διακριτές συστάδες (blocks) στη σειρά, αποτελούμενες από A, B και A μονομερή αντιστοίχως (Σχήμα 1.9b). Οι αρχιτεκτονικές αυτές έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού όταν βρεθούν σε συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη (selective solvent) -ένας διαλύτης που π.χ. μπορεί να είναι καλός για τη συστάδα A αλλά κακός για τη B- παρουσιάζουν ομοιότητες με τις επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) και αυτοργανώνονται (self-assemble) δημιουργώντας μεσοσκοπικά αντικείμενα (mesoscopic objects) που ονομάζονται τα μικκύλια (micelles). Στα τελευταία θα αναφερθούμε εκτενώς στα κεφάλαια που ακολουθούν.



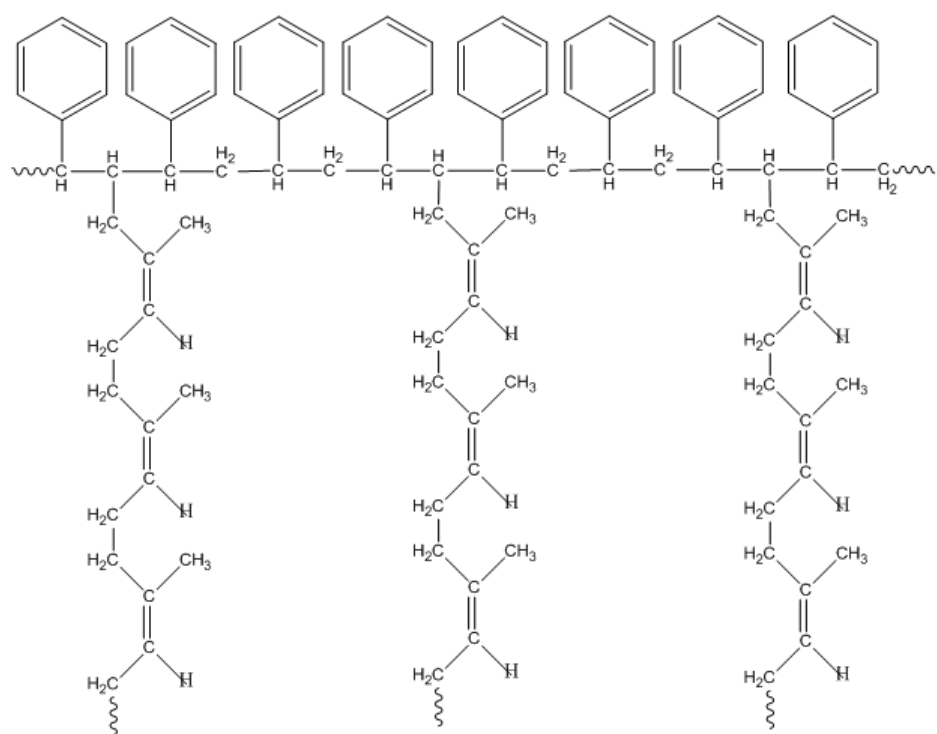
(α')



(β')

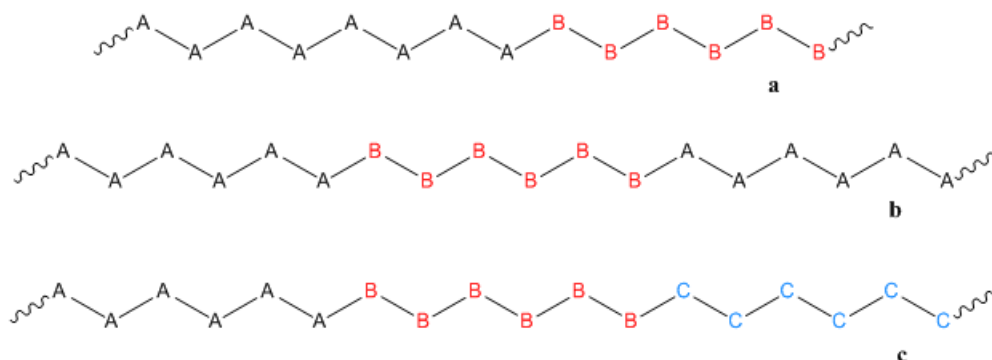


(γ')



(δ')

Σχήμα 1.8: Χημική φόρμουλα συμπολυμερούς (α') τυχαίας δομής πολυ(ισοπρένιο-co-στυρένιο), (β') εναλλασσόμενης δομής πολυ(ισοπρένιο-alt-στυρένιο), (γ') κατά συστάδες πολυ(ισοπρένιο-b-στυρένιο) και (δ') εμβολιασμού πολυ(στυρένιο-g-ισοπρένιο). Στο σχήμα χρησιμοποιείται η χημική φόρμουλα του πολύ-cis-1,4-ισοπρενίου.



Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση: (a) *diblock copolymer*, (b) *triblock copolymer*, και (c) *terpolymer*.

Τέλος μπορούμε να ξεχωρίσουμε τις δομές των τριπολυμερών (*terpolymers*), που όπως φανερώνει και η ονομασία, είναι πολυμερικές δομές αποτελούμενες από τρία διαφορετικά είδη μονομερών (π.χ A-B-C, Σχήμα 1.9c) και παρουσιάζουν και αυτά, μεταξύ άλλων, φαινόμενα αυτοργάνωσης κάτω από κατάλληλες συνθήκες διαλύτη.

1.4 Μοντελοποίηση την πολυμερικής αλυσίδας

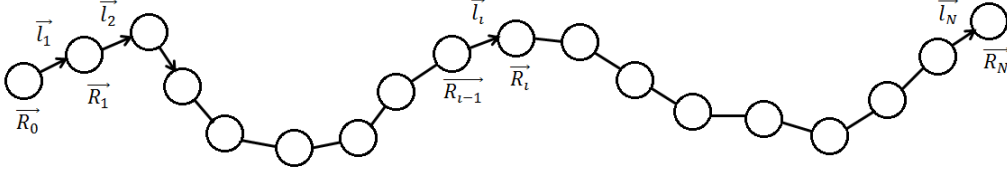
Τα εύκαμπτα πολυμερή μπορούν να περιγραφούν ικανοποιητικά από μοντέλα που δε βασίζονται σε λεπτομέρειες της χημικής τους δομής, αλλά ωστόσο περιγράφουν πολύ καλά τις φυσικές τους ιδιότητες [2], [18], [19], [20]. Παρόλο που φαίνεται λογικό ότι η χημική δομή, η οποία είναι ιδιαίτερη για κάθε πολυμερές, είναι σημαντική στα φυσικοχημικά φαινόμενα, μια πιο γενική φυσική προσέγγιση βασισμένη στην ανάπτυξη γενικών ιδεών πάνω σε νόμους κλίμακας θεωρεί ότι μεγάλο μέρος των βασικών ιδιοτήτων μπορεί να κατανοηθεί από μια γενική προσέγγιση στην οποία οι λεπτομέρειες της αλυσίδας έχουν παραληφθεί. Έτσι διατυπώνονται σχέσεις απλές και γενικές, οι οποίες είναι κατάλληλες για να περιγράψουν πολυάριθμες ομάδες μακρομορίων. Κατά αυτόν τον τρόπο προέκυψαν τα διάφορα μοντέλα αλυσίδας (αδροποιημένα), που περιγράφουν επιτυχώς τις μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων.

1.4.1 Βασικές έννοιες

Ο αριθμός πιθανών διαμορφώσεων μιας πολυμερικής αλυσίδας είναι τεράστιος και δημιουργεί την ανάγκη μιας στατιστικής περιγραφής. Στο Σχήμα 1.10 απεικονίζεται ένα μοντέλο αλυσίδας αποτελούμενο από N σκελετικά τμήματα, όπου $(\vec{R}_0), (\vec{R}_1), \dots, (\vec{R}_N)$ είναι τα διανύσματα θέσης των σκελετικών τμημάτων και $(\vec{l}_1), (\vec{l}_2), \dots, (\vec{l}_N)$ τα διανύσματα δεσμών που τους ενώνουν. Οι δεσμοί

αυτοί είναι "ισοδύναμοι δεσμοί" που χρησιμοποιούνται ώστε να περιγράψουν προσεγγιστικά τη μακρομοριακή αλυσίδα. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τις διαμορφώσεις της αλυσίδας δίνεται ως εξής:

$$\Psi(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N) = \Psi(\{\vec{l}_i\}) \quad (1.1)$$



Σχήμα 1.10: Μοντέλο πολυμερικής αλυσίδας αποτελούμενο από N σκελετικά τμήματα.

Οι αλληλεπιδράσεις, που διέπουν την αλυσίδα, χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη αφορά στις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (intermolecular), δηλαδή σε αυτές της αλυσίδας με άλλες πολυμερικές αλυσίδες ενώ η δεύτερη κατηγορία είναι οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις (intramolecular), δηλαδή αυτές της αλυσίδας με τον εαυτό της. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις διακρίνονται στις τοπικές (local) και στις μη τοπικές (non local). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.11, ως τοπικές λογίζονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τοπολογικά γειτονικών σκελετικών τμημάτων ενώ μη τοπικές αυτές μεταξύ τοπολογικά απομακρυσμένων σκελετικών τμημάτων τα οποία πλησιάζουν στο χώρο.

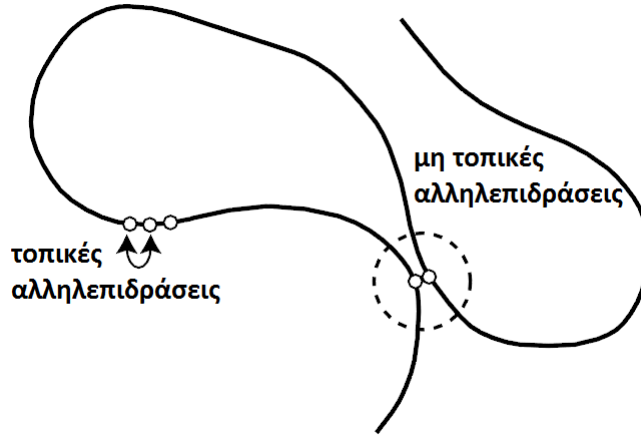
Υπό ορισμένες συνθήκες περιβάλλοντος, μια αλυσίδα μπορεί να συμπεριφέρεται σαν να μην αισθάνεται καθόλου αλληλεπιδράσεις. Υπό αυτές τις συνθήκες η αλυσίδα ονομάζεται αδιατάρακτη (unperturbed). Η διαμόρφωση μιας αδιατάρακτης αλυσίδας στη μαθηματική της περιγραφή είναι ιδιαίτερα απλή. Για μια τέτοια αλυσίδα περιμένουμε μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της μορφής:

$$\Psi(\{\vec{l}_i\}) = \prod \Psi(\vec{l}_i, \vec{l}_{i+1}, \dots, \vec{l}_{i+n}) \quad (1.2)$$

1.4.2 Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας

Ένα μέγεθος που περιγράφει τις διαστάσεις της αλυσίδας στο χώρο είναι η απ' άκρο εις άκρο απόσταση ή διάνυσμα (end-to-end distance ή vector) $\vec{r}$. Βάσει της γραμμικής αλυσίδας του Σχήματος 1.10 είναι βολικό να ορίσουμε την απ' άκρο εις άκρο απόσταση ως:

$$\vec{r} = \vec{R}_N - \vec{R}_0 \quad (1.3)$$



Σχήμα 1.11: Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων: τοπικές και μη τοπικές.

Η απόσταση $\vec{r}$ είναι διαφορετική για κάθε διαμόρφωση της αλυσίδας και παρά το γεγονός ότι δεν αντιπροσωπεύει πάντα το μέγιστο μήκος που λαμβάνει στο χώρο, το μέσο μήκος της είναι ένα καλό μέτρο για το συνολικό μέγεθος της αλυσίδας. Το μέσο $\langle \rangle$ τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης ορίζεται ως εξής:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \langle (\vec{R}_N - \vec{R}_0)^2 \rangle \quad (1.4)$$

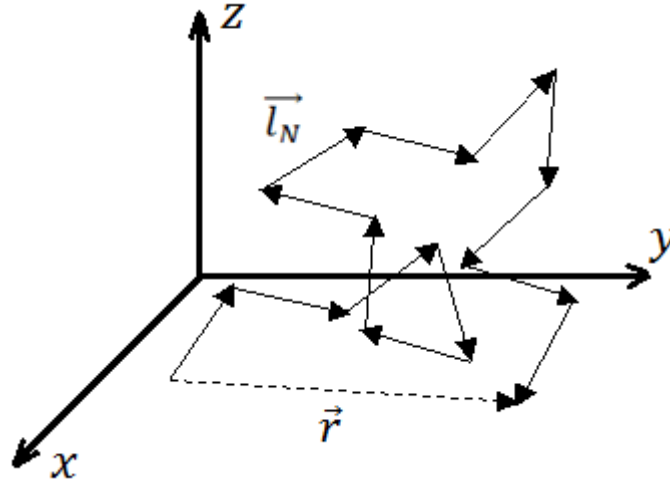
Ένα άλλο, ευρέως χρησιμοποιούμενο, μέτρο της διάστασης της αλυσίδας είναι η μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής ή γυροσκοπική ακτίνα $\langle S^2 \rangle$ και ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ κάθε μονομερούς από το κέντρο μάζας, $\vec{R}_{cm}$, του μορίου. Το κέντρο μάζας της αλυσίδας και η γυροσκοπική ακτίνα δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις αντιστοίχως:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \vec{R}_i \quad (1.5)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle \quad (1.6)$$

1.4.3 Ιδανική αλυσίδα

Η ιδανική αλυσίδα [2], [19], [18] είναι, όπως προαναφέρθηκε, η αλυσίδα στην οποία απουσιάζουν οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις. Για αυτό το λόγο η μοντελοποίηση της είναι η απλούστερη δυνατή. Στο Σχήμα 1.12 απεικονίζεται μια ιδανική αλυσίδα αποτελούμενη από δεσμούς ίδιου μήκους, $|\vec{l}_n| = l$, με τις διευθύνσεις τους να είναι τυχαίες στο χώρο (πλήρης απουσία συσχέτισης



Σχήμα 1.12: Σχηματική αναπαράσταση διαμόρφωσης μιας ιδανικής αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών, l . Διακρίνεται το απ' άκρο εις άκρο διάνυσμα $\vec{r}$.

μεταξύ διευθύνσεων δεσμών). Αυτή η αλυσίδα ονομάζεται και αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων (freely jointed chain). Γίνεται λοιπόν σαφές ότι μια διαμόρφωση αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων είναι ένας τυχαίος περίπατος (random walk) μήκους βήματος l . Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για μια ιδανική αλυσίδα δίνεται από την σχέση:

$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) \quad (1.7)$$

Η μέση τετραγωνική απ' άκρο εις άκρο απόσταση δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \quad (1.8)$$

Η κλιμάκωση (scaling) $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$, προέρχεται από την απουσία αλληλεπιδράσεων και είναι χαρακτηριστική όλων των αδιατάρακτων αλυσίδων (για $N \gg 1$). Ακόμη να σημειώσουμε πως οποιαδήποτε αδιατάρακτη αλυσίδα με κατανομή διαμορφώσεων όπως της Σχέσης 1.1 χαρακτηρίζεται από μια ασυμπτωτική κατανομή του απ' άκρου εις άκρο διανύσματος που είναι γκαουσιανής (Gaussian) μορφής για αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους, δηλαδή:

$$\Phi(\vec{r}, N) = \left(\frac{3}{2\pi \langle \vec{r}^2 \rangle} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2 \langle \vec{r}^2 \rangle} \right) \quad (1.9)$$

για $N \gg 1$. Να σημειώσουμε εδώ πως η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να αποτελείται από δεσμούς που δεν έχουν σταθερό μήκος, όπως πιο πάνω, αλλά ακο-

λουθούν μία γκαουσιανή κατανομή της μορφής:

$$\Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\vec{l}_n^2}{2l^2}\right) \quad (1.10)$$

όπου $\langle \vec{l}_n \rangle = 0$ και $\langle \vec{l}_n^2 \rangle = l^2$ και επομένως

$$\Psi(\{\vec{l}_n\}) = \prod_{n=1}^N \Psi(\vec{l}_n) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3N/2} \exp\left(-\sum_{n=1}^N \frac{(\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2}{2l^2}\right) \quad (1.11)$$

Πολλές φορές, στην κατανομή $\Psi(\vec{l}_n)$ μιας γκαουσιανής αλυσίδας, το n λαμβάνεται ως συνεχής μεταβλητή κι έτσι το περίγραμμα (contour) της αλυσίδας γίνεται μιας συνεχής καμπύλη $\vec{R}_n$ και η ποσότητα $\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1}$ αντικαθίσταται από την παράγωγο $\partial \vec{R} / \partial n$. Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της διαμόρφωσης γίνεται

$$\Psi(\vec{R}(n)) = A \exp\left[-\frac{3}{2l^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial n}\right)^2\right] \quad (1.12)$$

η οποία είναι γνωστή ως κατανομή Wiener στην οποία το A είναι μια σταθερά.

Μια πολλή καλή φυσική αναπαράσταση (μηχανικό ανάλογο) της γκαουσιανής αλυσίδας είναι το μηχανικό μοντέλο ελατηρίων (bead-spring model) και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται συχνά στις προσομοιώσεις των πολυμερικών αλυσίδων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.13, η bead-spring αλυσίδα αποτελείται από N σκελετικά τμήματα που ενώνονται μέσω $N_S = N - 1$ αρμονικών ελατηρίων, που έχουν σταθερά ελατηρίου $k_{sp} = \frac{3k_B T}{l^2}$ (entropic springs). Η ολική δυναμική ενέργεια της αλυσίδας, που προέρχεται από στην ελαστική ενέργεια των ελατηρίων, δίνεται από την σχέση που ακολουθεί:

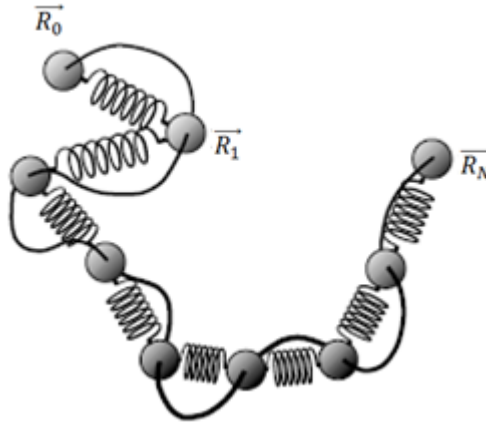
$$U(\{\vec{l}_n\}) = \frac{3k_B T}{l^2} \sum_{n=1}^N (\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1})^2 \quad (1.13)$$

Μια σημαντική ιδιότητα του μοντέλου αυτού είναι ότι η κατανομή του διανύσματος $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ μεταξύ δύο οποιονδήποτε μονομερικών τμημάτων (π.χ n και m) είναι γκαουσιανής μορφής, δηλαδή,

$$\Phi(\vec{R}_n - \vec{R}_m, n - m) = \left(\frac{3}{2\pi l^2 |n - m|}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3(\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2}{2l^2 |n - m|}\right) \quad (1.14)$$

και επομένως,

$$\langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle = l^2 |n - m| \quad (1.15)$$



Σχήμα 1.13: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανικού μοντέλου.

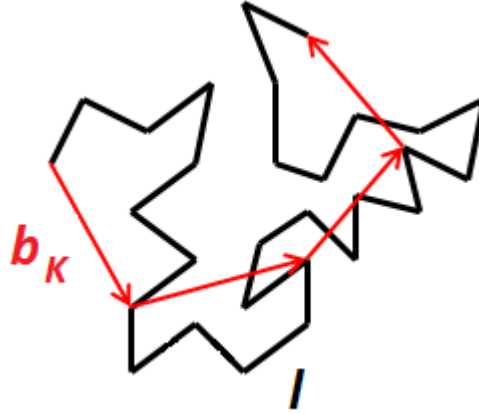
1.4.4 Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn

Το στατιστικό μήκος Kuhn (Kuhn length) αποτελεί μια πολύ χρήσιμη θεωρητική έννοια στη μοντελοποίηση των πολυμερών [2], [18], [20]. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις, που εξαρτώνται από τις χημικές λεπτομέρειες μιας αλυσίδας, δημιουργούν συσχετίσεις ανάμεσα στις διευθύνσεις γειτονικών δεσμών. Οι συσχετίσεις αυτές φθίνουν γρήγορα καθώς αυξάνεται η απόσταση μεταξύ των δεσμών κατά μήκος του περιγράμματος, έτσι ώστε για αρκετά μακριές αλυσίδες έχουμε $\langle \vec{r}^2 \rangle \propto N^1$. Ορίζοντας, λοιπόν, έναν ισοδύναμο τυχαίο περίπατο (ισοδύναμη αλυσίδα ελευθέρων τμημάτων) που ομαδοποιεί τα πραγματικά σκελετικά τμήματα της αλυσίδας σε ισοδύναμα στατιστικά τμήματα, τα Kuhn segments, πετυχαίνουμε την πλήρη απουσία συσχέτισης μεταξύ των στατιστικών τμημάτων αυτών. Έτσι κάθε τμήμα Kuhn μπορεί να ακολουθήσει οποιαδήποτε κατεύθυνση στο χώρο, απαλλαγμένο από την επίδραση οποιασδήποτε δύναμης και ανεξάρτητο από την κατεύθυνση την οποία ακολουθούν τα υπόλοιπα τμήματα Kuhn. Επομένως, μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα αποτελούμενη από N σκελετικούς δεσμούς με μήκος l , μπορεί να περιγραφεί από N_K στατιστικά τμήματα (Kuhn segments), μήκους b_K (Σχήμα 1.14). Βάσει των προαναφερθέντων μπορούμε να σημειώσουμε πως το μήκος L μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας θα είναι

$$L = N_K b_K \quad (1.16)$$

και πως η Σχέση 1.8, που εκφράζει το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης, για την αλυσίδα που ικανοποιεί το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου πλέον μπορεί να γραφεί και ως εξής:

$$\langle r^2 \rangle = N_K b_K^2 \quad (1.17)$$



Σχήμα 1.14: Στο κομμάτι αυτής της πολυμερικής αλυσίδας διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (b_K) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους l .

Συνοψίζοντας, η δημιουργία μιας αλυσίδας που αποτελείται από στατιστικά τμήματα Kuhn μας δίνει τη δυνατότητα να περιγράψουμε σύνθετες πολυμερικές αλυσίδες με απλά μοντέλα όπως αυτό του τυχαίου περιπάτου.

1.4.5 Χαρακτηριστικός λόγος C_∞

Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης για μια αλυσίδα N σκελετικών δεσμών μήκους l και γωνία μεταξύ τους θ , όπως του Σχήματος 1.15, μπορεί να υπολογισθεί από την εξής σχέση:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = Nl^2 \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (1.18)$$

όπου το $\langle \cos \phi \rangle$ είναι το μέσο συνημίτονο της γωνίας στροφής ϕ . Το μήκος μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας θα είναι

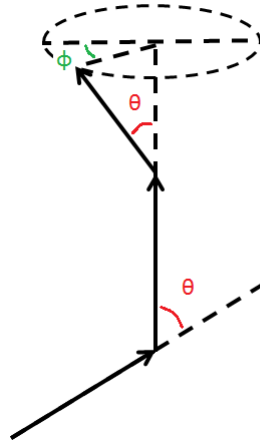
$$L = Nl \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (1.19)$$

Όπως είδαμε πιο πάνω, για μια αδιατάρακτη αλυσίδα ισχύει $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N$ όταν $N \gg 1$. Θέτουμε

$$C_\infty = \left(\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left(\frac{1 + \langle \cos \phi \rangle}{1 - \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (1.20)$$

όπου το C_∞ ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος (characteristic ratio) και η σχέση 1.18 γίνεται

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_\infty Nl^2 \quad (1.21)$$



Σχήμα 1.15: Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας N σκελετικών δεσμών μήκους l . Διακρίνονται οι γωνίες μεταξύ των δεσμών (θ) αλλά και η γωνία περιστροφής τους (ϕ).

Ο χαρακτηριστικός λόγος C_∞ είναι ένα πολύ σημαντικό μέτρο της δυσκαμψίας της αλυσίδας και εξαρτάται από τη φύση των τοπικών αλληλεπιδράσεων, δηλαδή από τις μοριακές λεπτομέρειες της αλυσίδας (χημική σύσταση, τακτικότητα κλπ). Συνδυάζοντας τη μέση απ' άκρο εις άκρο απόσταση και το μήκος της πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας για την πραγματική και την ισοδύναμη αλυσίδα παίρνουμε τις εξής σχέσεις:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_\infty N l^2 = N_K b_K^2 \quad (1.22)$$

και

$$L = N l \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) = N_K b_K \quad (1.23)$$

Από τις σχέσεις αυτές αλλά και τις τιμές του C_∞ , που έχουν υπολογισθεί πειραματικά σε αδιατάρακτες συνθήκες για τα διάφορα πολυμερή, μπορούμε να υπολογίσουμε τον αριθμό και το μήκος των τμημάτων Kuhn που αντιστοιχούν σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα έτσι ώστε να προβούμε στην μοντελοποίησή της στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

1.4.6 Πραγματική αλυσίδα

Όπως είδαμε στην Παράγραφο 1.4.3 από την ιδανική αλυσίδα απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις και ακολουθείται η σχέση κλίμακωσης $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$. Από πολύ νωρίς οι Kuhn και Flory αναγνώρισαν πως οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας αλλάζουν ποιοτικά τις στατιστικές ιδιότητες μιας πολυμερικής αλυσίδας. Εφόσον οι αλληλεπιδράσεις αυτές λαμβάνονται υπόψιν ακολουθούμε την

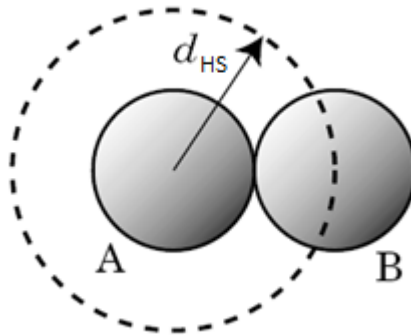
σχέση κλιμάκωσης $\langle r^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ (όπου το ν είναι ο εκθέτης του Flory) και μπορούμε να μιλάμε πλέον για πραγματικές αλυσίδες [18], [19], [20].

1.4.6.1 Το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου

Μέρος της μη τοπικής αλληλεπίδρασης είναι η στερική άπωση που αναπτύσσεται όταν δύο μονομερικά τμήματα έρθουν πολύ κοντά μεταξύ τους. Αυτού του είδους η αλληλεπίδραση είναι γνωστή σαν φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου (excluded volume effect) και υπαγορεύει πως τα δύο τμήματα αυτά δεν μπορούν να καταλαμβάνουν την ίδια θέση στο χώρο. Έτσι λόγω των απωστικών μη τοπικών αλληλεπιδράσεων προκαλείται η διόγκωση (swelling) της αλυσίδας συγκριτικά με τις αδιατάρακτες συνθήκες.

Όπως είδαμε, το φαινόμενο του εξαιρούμενου όγκου είναι αυτό που κάνει την αλυσίδα να συμπεριφέρεται ως πραγματική. Για να γίνει πιο κατανοητό το φαινόμενο αυτό θα το περιγράψουμε υιοθετώντας μία γεωμετρική προσέγγιση. Θεωρούμε δύο ίδιες εφαπτόμενες συμπαγείς σφαίρες (hard spheres), A και B (βλέπε Σχήμα 1.16). Η απόσταση που χωρίζει τα κέντρα των δύο σφαιρών (A και B) δεν μπορεί να είναι μικρότερη από d_{HS} . Έτσι η σφαίρα B “αποκλείεται” από την A και ο κενός χώρος μέχρι το κέντρο της πρώτης είναι μία άλλη σφαίρα με ακτίνα d_{HS} . Παρατηρούμε πως ο όγκος που εξαιρείται είναι οκτώ φορές μεγαλύτερος από αυτόν της σφαίρας αρχικής σφαίρας, δηλαδή,

$$u_e = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 \quad (1.24)$$



Σχήμα 1.16: Το κέντρο της σφαίρας B δεν επιτρέπεται να διεισδύσει στην σφαιρική περιοχή (διακεκομμένη γραμμή) με ακτίνα d_{HS} , λόγω της σφαίρας A .

1.4.6.2 Οι διαστάσεις της πραγματικής αλυσίδας σε διάφορες συνθήκες διαλύτη

Οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας δεν είναι κατ' ανάγκην απωστικές αλλά εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως η φύση της αλυσίδας, ο διαλύτης και η θερμοκρασία. Μένοντας σε απλούς ποιοτικούς συλλογισμούς θεωρούμε πως η αλληλεπίδραση μακράς εμβέλειας επενεργεί μεταξύ δύο τμημάτων m και n όταν αυτά συμπίπτουν στο χώρο.[18], [21], [22], [23] Η ενέργεια μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης εκφράζεται σαν

$$uk_BT\delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.25)$$

όπου u είναι η σταθερά του εξαιρούμενου όγκου (με διαστάσεις όγκου), η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες που προαναφέρθηκαν, και δ είναι η συνάρτηση Dirac. Για τη διερεύνηση της φυσικής σημασίας της u είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε την ολική δυναμική ενέργεια των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας σύμφωνα με αυτό το μοντέλο. Χρησιμοποιώντας μια συνεχή αναπαράσταση για το δείκτη n των μονομερικών τμημάτων έχουμε,

$$U = \frac{1}{2}uk_BT \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \quad (1.26)$$

Η τοπική συγκέντρωση μονομερών είναι

$$C(\vec{R}') = \langle \int_0^N dn \delta(\vec{R}' - \vec{R}_n) \rangle \quad (1.27)$$

όπου R' είναι η θεωρούμενη θέση των τμημάτων και δ η συνάρτηση Dirac, επομένως περιμένουμε η Σχέση 1.27 να οδηγήσει σε μία συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια

$$A = \int d^3R' \frac{1}{2}uk_BT [C(\vec{R}')]^2 \quad (1.28)$$

Τα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να παρομοιασθούν με ένα αραιό αέριο μέσα στο διαλύτη. Η Σχέση 1.28 μοιάζει με την έκφραση που δίνει την ενέργεια Helmholtz ενός αραιού αερίου εν αναφορά προς την ενέργεια Helmholtz ενός ιδανικού αερίου της ίδιας πυκνότητας, που από την καταστατική εξίσωση virial, είναι

$$A = NB(T)k_BT\rho = \int R' B(T)k_BT\rho^2 \quad (1.29)$$

Υπάρχει λοιπόν μια αντιστοιχία ανάμεσα στην ποσότητα u και την ποσότητα $2B(T)$, όπου $B(T)$ είναι ο δεύτερος συντελεστής virial, που χαρακτηρίζει το αραιό "αέριο" μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη. Σύμφωνα με τα όσα έχουμε πει για το συντελεστή $B(T)$, περιμένουμε λοιπόν:

$$u = \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U(r)}{k_BT}\right) \right] \quad (1.30)$$

όπου το $U(r)$ είναι ένα ισοδύναμο δυναμικό μέσου πεδίου μέσα στο διαλύτη. Παρατηρούμε πως αν το δυναμικό αυτό συνίσταται απλώς σε μία άπωση τύπου σκληρών σφαιρών διαμέτρου d_{HS} , η εξίσωση 1.30 δίνει:

$$u = \int_0^{d_{HS}} r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 = u_e \quad (1.31)$$

Παρατηρούμε πως καταλήγουμε στην σχέση 1.24 που είναι ο αποκλειόμενος όγκος από μία σκληρή σφαίρα όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.16. Πιο γενικά, περιμένουμε το δυναμικό $U(r)$ να έχει ένα σκληρό απωστικό τμήμα $U_{HS}(r)$ και μια σχετικά ασθενή ελκτική «ουρά» $U_{attr}(r)$, επομένως η Σχέση 1.30 δίνει:

$$\begin{aligned} u &= \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_{attr}(r)}{k_B T}\right) \right] \\ &\simeq \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \left(1 - \frac{U_{attr}(r)}{k_B T}\right) \right] \\ &= \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \right] - \int d^3r \frac{U_{attr}(r)}{k_B T} \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_B T}\right) \\ &= \frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 - \frac{1}{k_B T} \int d^3r U_{attr}(r), \quad |\vec{r}| \geq d_{HS} \end{aligned} \quad (1.32)$$

ή

$$u = A - \frac{B}{T} = U_{HS} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \quad (1.33)$$

όπου U_S και θ είναι παράμετροι εξαρτώμενες από το μονομερές και το διαλύτη αλλά όχι από τη θερμοκρασία. Βάσει αυτού του απλού μοντέλου των αλληλεπιδράσεων που περιγράφηκε, η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας μιας γκαουσιανής αλυσίδας που υπόκειται σε αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου γίνεται

$$\Psi(\vec{R}(n)) = \Psi_0 \exp \left[-\frac{3}{2l^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial n} \right)^2 - \frac{1}{2} u \int_0^N dn \int_0^N dm \delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \right] \quad (1.34)$$

Για μια ειδική περίπτωση κακού διαλύτη οι ελκτικές και απωστικές συνεισφορές στο δυναμικό $U(r)$ αλληλοαναιρούνται και έχουμε $U(r) = 0$. Η συνθήκη για να συμβαίνει αυτό, από την Σχέση 1.33, είναι $T = \theta$. Σε αυτή την περίπτωση λέγεται ότι οι αλυσίδες βρίσκονται σε συνθήκες θ και ο διαλύτης ονομάζεται θ -διαλύτης. Όταν μία πολυμερική αλυσίδα βρίσκεται σε συνθήκες θ διαλύτη, οι διαστάσεις της περιγράφονται από το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (αδιατάρακτες συνθήκες) και ισχύει $\nu = \frac{1}{2}$ άρα

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1 \quad (1.35)$$

Όταν το πολυμερές βρίσκεται υπό συνθήκες καλού διαλύτη (good solvent conditions) η αλληλεπίδραση $U(r)$ είναι ισχυρά απωστική με αποτέλεσμα η

αλυσίδα να φουσκώνει και να διογκώνεται. Ισχύει ότι $T > \theta$ και έτσι ο αποκλειόμενος όγκος u είναι θετικός και μεγάλος, με τιμή κοντά στο U_{HS} . Στον καλό διαλύτη η τιμή του ν (στην κλιμάκωση $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{2\nu}$) έχει υπολογισθεί θεωρητικά και είναι περίπου ίση με 0.59. Προσεγγιστικά χρησιμοποιούμε την τιμή 0.6 που είναι ακριβώς $\frac{3}{5}$. Οπότε σε αυτή την περίπτωση διαλύτη ισχύει

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{6}{5}} \quad (1.36)$$

Όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν κακό διαλύτη (bad solvent conditions) τα μονομερικά τμήματα έχουν την τάση να προσκολλώνται το ένα στο άλλο και να αποφεύγουν τα μόρια του διαλύτη. Η ελκτική αλληλεπίδραση είναι σημαντική και η τιμή του $U(r)$ μικρή. Σε αυτή την περίπτωση ισχύει $T < \theta$ και $\nu = \frac{1}{3}$ άρα

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{2}{3}} \quad (1.37)$$

Βιβλιογραφία

- [1] J. D. Cloizeaux, G.Jannick, *Polymers in Solution: Their Modeling and Structure*, (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- [2] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, (Cornell University Press, 1953).
- [3] Ν. Χατζηχρηστίδης, *Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών*, (Αθήνα, 2005).
- [4] C. Vlahos, M. Kosmas, *Polymer*, 25, 1607 (1984).
- [5] N. Hadjichristidis, J. F. L. Roovers, *Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, 12, 2521 (1974).
- [6] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Phys. (Paris)*, 43, 531 (1982).
- [7] A. Miyake, K. Freed, *Macromolecules*, 16, 1228 (1983).
- [8] O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Macromolecules*, 43, 6903 (2010).
- [9] C. Vlahos, M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen*, 20, 1471 (1987).
- [10] J. Frechet, D. Tomalia, *Dendrimers and other Dendritic Polymers*, (John Wiley and Sons Inc, 2001).
- [11] P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825 (2006).
- [12] S. Pispas, N. Hadjichristidis, J. Mays, *Macromolecules*, 29, 7378 (1996).
- [13] H. Iatrou, L. Willner, N. Hadjichristidis, A. Halperin, D. Richter, *Macromolecules*, 29, 581 (1996).
- [14] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [15] C. Vlahos, A. Horta, J. Freire, *Macromolecules*, 25, 5974 (1992).
- [16] C. Vlahos, A. Horta, L. Molina, J. Freire, *Macromolecules*, 27, 2726 (1994).

-
- [17] C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis, J. Freire, *Macromolecules*, 28, 1500 (1995).
- [18] Δ. Ν. Θεοδώρου, Ι. Οικονόμου, Κ. Βλάχος, *Φυσική Πολυμερών Ι: Μακρομοριακή Δομή - Θερμοδυναμική - Στατιστική Μηχανική Πολυμερών*, (Αθήνα, 1998).
- [19] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An introduction to physical properties*, (John Wiley and Sons Inc, 2002).
- [20] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Cornell University Press, 1979).
- [21] M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 14, 931 (1981).
- [22] M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 14, 2779 (1981).
- [23] M. Kosmas, *J. Phys. A: Math. Gen.*, 15, 1667 (1982).

Κεφάλαιο 2

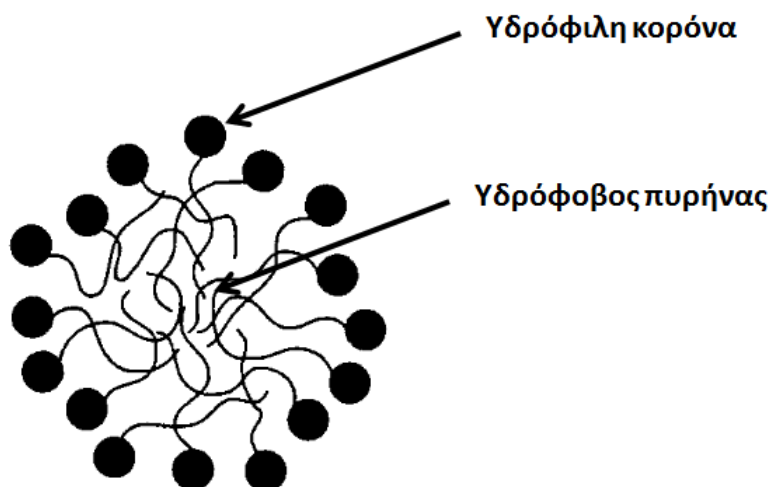
Μικκύλια

2.1 Μικκύλια Επιφανειοδραστικών Ενώσεων

Ο έλεγχος της αυτοργάνωσης (self-assembly) των μοριακών και πολυμερικών ενώσεων αποτελεί ένα πολύ ευέλικτο εργαλείο προκειμένου να δημιουργήσουμε δομές ανώτερης τάξης (high order structures) [1], [2], [3]. Οι συμβατικές επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) ανήκουν στην τάξη των συστατικών που καλούνται αμφίφυλα μόρια (amphiphiles) [4], [5]. Τα μόρια αυτά αποτελούνται από δύο διακριτά μέρη, ένα υδρόφιλο, που συνήθως αναφέρεται ως ομάδα-κεφαλή (head group) και ένα υδρόφοβο, που συνήθως αναφέρεται ως ουρά (tail). Όταν τα μόρια αυτά βρεθούν σε υδατικά διαλύματα αυτοργανώνονται έτσι ώστε να περιορίσουν τις επαφές των υδρόφοβων μερών με το νερό (hydrophobic interaction) και να μεγιστοποιήσουν τις επαφές μεταξύ των μορίων του διαλύτη [6], [7], [8]. Αυτή η αυτοργάνωση γίνεται πολλή έντονη από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση επιφανειοδραστικών ενώσεων και πάνω, η οποία είναι γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίσωσης (critical micelle concentration) ή cmc. Η cmc είναι πολύ σημαντική ιδιότητα διότι σηματοδοτεί τον σχηματισμό των δομών που ονομάζονται μικκύλια (micelles) [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12]. Τα μικκύλια είναι σφαιρικά συσσωματώματα από επιφανειοδραστικές ουσίες όπου οι υδρόφοβες ουρές τους βρίσκονται σε επαφή σχηματίζοντας έναν πυκνό υδρόφοβο πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από μία υδρόφιλη κορόνα (Σχήμα 2.1, Σχήμα 2.2). Η δομή του μικκυλίου των επιφανειοδραστικών ενώσεων είναι τέτοια ώστε να περιορίζονται στο ελάχιστο οι επαφές μεταξύ του διαλύτη και των υδρόφοβων μερών των μορίων.

2.2 Μικκύλια Συμπολυμερών

Η πιο πάνω περιγραφή των μικκυλίων μπορεί να υιοθετηθεί και σε ό,τι αφορά στα αμφίφυλα συμπολυμερή. Τα τελευταία μπορούν να συγκριθούν δομικά με τις επιφανειοδραστικές ουσίες [9], [10], [11], [12], όπως για παράδειγμα



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση ενός μικκυλίου από επιφανειοδραστικές ουσίες.

η περίπτωση των γραμμικών δισυσταδικών AB συμπολυμερών, που αποτελούνται από ένα υδρόφιλο μέρος (block A και ένα άλλο (block B) υδρόφοβο. Όταν τέτοιες αλυσίδες βρεθούν σε εκλεκτικό διαλύτη θα αρχίσουν να δημιουργούν συσσωματώματα και μόλις η συγκέντρωσή τους ξεπεράσει την cmc θα έχουμε τον σχηματισμό μικκυλίων[1]. Τα μικκύλια που σχηματίζονται από τα αμφίφυλα συμπολυμερή είναι στο επίκεντρο της έρευνας εδώ και δεκαετίες διότι παρουσιάζουν εξαιρετικές δυνατότητες για εφαρμογές[13] όπως θα εξηγήσουμε στη συνέχεια.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε πως ο σχηματισμός των μικκυλίων είναι μία συνεργατική διαδικασία, αυθόρμητη και αντιστρεπτή [1], [3], [4], [5], [14]. Τα μικκύλια δεν είναι παγιωμένες αλλά θερμοδυναμικά σταθερές δομές, ευρισκόμενες σε δυναμική ισορροπία με τα ελεύθερα μόρια στο διάλυμα. Σε ένα διάλυμα μικκυλίων, λαμβάνουν χώρα οι λεγόμενες διαδικασίες ανταλλαγής, δηλαδή διαρκείς ανταλλαγές αλυσίδων μεταξύ του μικκυλίου και του διαλύματος. Δεδομένων, λοιπόν, αυτών των διαδικασιών γίνεται κατανοητό πως μία αλυσίδα που μπορεί να είναι ελεύθερη μία χρονική στιγμή t_1 , είναι πιθανό σε μία άλλη στιγμή t_2 να αποτελεί μέρος ενός μικκυλίου A ενώ μία τρίτη χρονική στιγμή t_3 ενός άλλου μικκυλίου B. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι αν η θερμοκρασία του διαλύματος είναι πολύ χαμηλή τότε ακόμη και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της cmc δεν έχουμε σχηματισμό μικκυλίων. Η ελάχιστη θερμοκρασία κατά την οποία έχουμε το σχηματισμό μικκυλίων καλείται κρίσιμη θερμοκρασία μικκυλίωσης (critical micelle temperature) ή cmt. Σε χαμηλές cmc παρατηρούνται σταθερότερα μικκύλια και γενικώς οι διαδικασίες ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα έχουν μικρότερο ρυθμό. Τέλος να σημειώσουμε πως ο μέσος αριθμός των μορίων που απαρτίζουν ένα μικκύλιο ονομάζεται αριθμός συσσωμάτωσης και

θα τον συμβολίζουμε με N .

2.3 Μοριακή Θεωρία Μικκυλίωσης

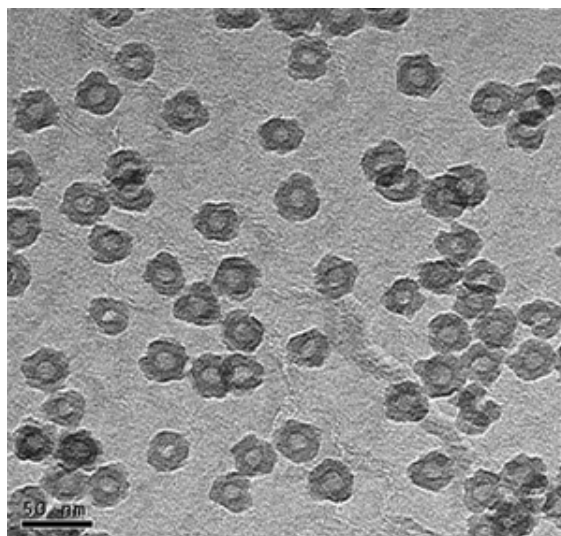
Η μοριακή θεωρία για το σχηματισμό των μικκυλίων[16] (molecular theory of micellization) μας βοηθά να κατανοήσουμε τους ενεργειακούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά την μικκυλίωση. Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία το γραμμομοριακό κλάσμα των μικκυλίων X_N με αριθμό συσσωμάτωσης N είναι ίσο με

$$X_N = X_1 \exp \left(\frac{-g_{mic}}{k_B T} \right) \quad (2.1)$$

και είναι αντιστρόφως ανάλογο του cmc. X_1 είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των ελεύθερων αλυσίδων και g_{mic} είναι η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που συνδέεται με τη μεταφορά n ελεύθερων αλυσίδων από το διάλυμα σε ένα μικκύλιο. Αυτή η ελεύθερη ενέργεια, για μη φορτισμένα συμπολυμερή, μπορεί να εκφραστεί ως το άθροισμα τεσσάρων όρων, που λαμβάνει υπόψη του, όλες τις αλλαγές στην ελεύθερη αλυσίδα που προκύπτουν κατά το σχηματισμό του μικκυλίου $g_{mic} = g_{tr} + g_{int} + g_{pack} + g_{st}$. Οι πρώτοι τρεις όροι σχετίζονται με το υδρόφοβο μέρος (μη-διαλυτό) του συμπολυμερούς ενώ ο τέταρτος με το υδρόφιλο (διαλυτό). Η ελεύθερη ενέργεια μεταφοράς (free energy of transfer) g_{tr} αντανakλά την διαφορά στην ενέργεια που σχετίζεται με την μεταφορά του αδιάλυτου μέρους της αλυσίδας από το διάλυμα στον πυρήνα του μικκυλίου. Η διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (interfacial free energy) g_{int} περιγράφει την ενεργειακή διαφορά που προκύπτει από τον σχηματισμό της διεπιφανείας μεταξύ του πυρήνα και του διαλύματος ενώ η ελεύθερη ενέργεια "πακεταρίσματος" (packing free energy) g_{pack} περιγράφει την διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια που προκύπτει κατά τον περιορισμό του ελεύθερου άκρου ή άκρων του αδιάλυτου μέρους στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου. Στον τελευταίο όρο g_{st} (free energy of steric interactions) υπολογίζεται η συνεισφορά των στερικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των υδρόφιλων μονάδων των αλυσίδων. Από τα παραπάνω γίνεται σαφές πως όταν η ενέργεια g_{mic} είναι μεγάλη τότε η τάση να εισέλθουν ελεύθερες αλυσίδες στο μικκύλιο είναι έντονη και κατά συνέπεια ο αριθμός συσσωμάτωσης N αυξάνεται.

2.4 Εφαρμογές των Μικκυλίων Συμπολυμερών

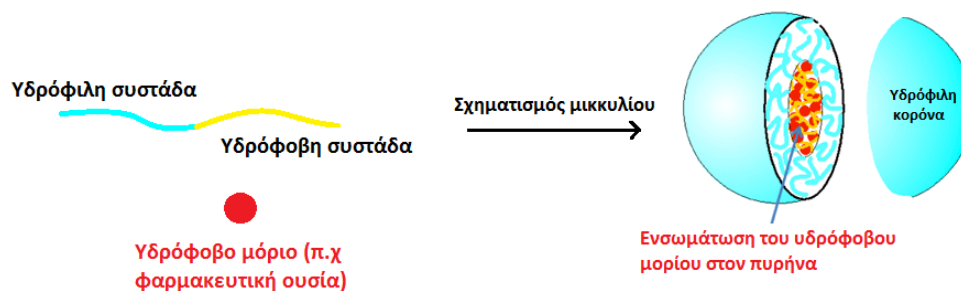
Όπως προαναφέρθηκε τα μικκύλια είναι δομές που παρουσιάζουν εξαιρετικό τεχνολογικό ενδιαφέρον μεταξύ άλλων. Ποιες όμως είναι οι διαφορές των μικκυλίων που σχηματίζονται από μακρομόρια, σε σχέση με αυτά των επιφανειοδραστικών ενώσεων και γιατί παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον; Καταρχήν κατά τη διάρκεια της σύνθεσης των κατά συστάδες συμπολυμερών μπορεί πολύ εύκολα να ελεγχθεί το μήκος της κάθε συστάδας και έτσι να ρυθμιστεί



Σχήμα 2.2: Εικόνα μικκυλίων όπως λαμβάνεται από οπτική μικροσκοπία. Διακρίνονται οι υδρόφοβοι πυρήνες στο εσωτερικό των μορίων και οι υδρόφιλες κορόνες περιμετρικά.

άμεσα ο λόγος των υδρόφοβων μονομερών προς τα υδρόφιλα. Εδώ έγκειται και το εγγενές πλεονέκτημα των δυσσταδικών συμπολυμερών σε σχέση με τις επιφανειοδραστικές ουσίες, που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Το μήκος των επιμέρους συστάδων μπορεί να ποικίλει ευρέως χωρίς όμως αυτό να έχει αντίκτυπο στην θερμοδυναμική σταθερότητα των μικκυλίων [1]. Επομένως τα δυσσταδικά συμπολυμερή καθίστανται κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθούν σε εύρος εφαρμογών που αφορούν σε λιπαντικά, απορρυπαντικά, ως μεταφορείς φαρμάκων κ.α[17], [18]. Ακόμη η δυνατότητα του ελέγχου του συνολικού μοριακού βάρους του πολυμερούς και της χημικής φύσης των συστάδων του μας δίνει ένα μεγάλο πλεονέκτημα αφού επεμβαίνοντας και καθορίζοντας τη δομή του μορίου μπορούμε και επηρεάζουμε άμεσα το μέγεθος και τη μορφολογία του μικκυλίου που θα προκύψει.

Όπως είδαμε τα μικκύλια έχουν μια χαρακτηριστική δομή με έναν πυρήνα μη διαλυτού πολυμερούς και μία κορόνα από διαλυτό. Αυτό το σχήμα επιτρέπει στα μικκύλια να χρησιμοποιηθούν ως μέσο διαλυτότητας άλλων μορίων (Σχήμα 2.3). Παραδείγματος χάριν με αυτό τον τρόπο γίνεται εφικτή η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων σε καρκινικά κύτταρα, που είναι ένα σπουδαίο ζητούμενο στις ιατρικές και φαρμακευτικές επιστήμες. Πολλές τέτοιες φαρμακευτικές ουσίες είναι τοξικές και παρουσιάζουν πολύ φτωχή διαλυτότητα στο υδατικό περιβάλλον. Έτσι μικκύλια με συμβατό μη διαλυτό μέρος (υδρόφοβο) μπορούν να δεσμεύσουν το φάρμακο στον πυρήνα και να το μεταφέρουν στο αίμα. Αυτή η αύξηση στη διαλυτότητα συνήθως προξενεί και βελτίωση στην βιοαπορροφησιμότητα των υδρόφοβων φαρμάκων[18], [19], [20], [23].



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση ενός μικκυλίου που "φυλακίζει" ένα ξένο μόριο.

Εμμένοντας στις φαρμακευτικές τους εφαρμογές, τα πολυμερικά μικκύλια παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την διάλυσή τους στον οργανισμό συγκριτικά με τα μικκύλια των επιφανειοδραστικών ενώσεων και έτσι εμφανίζουν ελάχιστη τοξικότητα. Επιπροσθέτως η ισχυρά υδρόφιλη κορόνας τους σταθεροποιεί το μικκύλιο, αλληλεπιδρά με τις πρωτεΐνες στο πλάσμα και τις κυτταρικές μεμβράνες και προκαλεί την καλά ελεγχόμενη βιοδιασπορά του φαρμάκου. Το νανο-μεγεθός τους, αισθητά μικρότερο σε σχέση με άλλους φορείς φαρμάκων, βοηθά στον αυξημένο χρόνο κυκλοφορίας του φαρμάκου στο αίμα[22]. Επίσης δεν πρέπει να προσπερνάμε και το γεγονός πως ο υδρόφοβος πυρήνας, των πολυμερικών μικκυλίων, έχει πολύ υψηλότερη χωρητικότητα (loading capacity) σε σχέση με τον αντίστοιχο πυρήνα των μικκυλίων των επιφανειοδραστικών ενώσεων και έτσι μπορεί να μεταφέρει μεγαλύτερη ποσότητα υδρόφοβου φαρμάκου. Οι πιθανές εφαρμογές των μικκυλίων δεν περιορίζονται μόνο στα προαναφερθέντα. Χρησιμοποιώντας τον χαρακτηριστικό τρόπο με τον οποίο σχηματίζονται καθίσταται πιθανή η μετακίνηση - απομάκρυνση τοξικών οργανικών ενώσεων (π.χ. αλογονομένων και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων) από μολυσμένα ύδατα [23]. Το οργανικό ρυπαντό φυλακίζεται στον υδρόφοβο πυρήνα του μικκυλίου, το οποίο σταθεροποιείται στο νερό λόγω του εξωτερικού υδρόφιλου φλοιού του (κορόνα), και απομακρύνεται. Επιπροσθέτως τα μικκύλια των συμπολυμερών έχουν εξεταστεί και για πιθανή χρήση σε λιπαντικά [24], [25] αντικαθιστώντας τα μικκύλια επιφανειοδραστικών ενώσεων λόγω μεγαλύτερου μεγέθους. Αν και η βιβλιογραφία επ' αυτού είναι περιορισμένη, τα πολυμερικά μικκύλια που περιορίζονται ανάμεσα σε κινούμενες επιφάνειες θα πρέπει, συγκριτικά με τα επιφανειοδραστικά, να είναι καλύτεροι αναστολείς της τριβής επειδή θα μπορούν να κρατούν τις επιφάνειες σε μεγαλύτερη απόσταση. Τέλος να σημειώσουμε πως τα μικκύλια των συμπολυμερών απαντώνται και σε εφαρμογές κατάλυσης [23].

Σε όλα τα παραπάνω έρχεται να προστεθεί το γεγονός πως τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σημαντική πρόοδος στη σύνθεση των πολυμερών, επιτρέποντας την δημιουργία πληθώρας νέων σύνθετων αρχιτεκτονικών συμπολυμερών όπως

αυτές των μικτόκλωνων αστεροειδών[26], των δενδριτικών[27], των υβριδικών δενδριτικών - αστεροειδών[28], των εμβολιασμένων (grafted)[29], των τύπου H (H-shaped)[30], super-H (super H-shaped)[31] και π (π -shaped)[30] κ.π.α. Η αρχιτεκτονική του πολυμερούς είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν τη δομή, το σχήμα, το μέγεθος και το cmc των μικκυλίων. Έτσι γίνεται σαφές πως η επιλογή κατάλληλης αρχιτεκτονικής οδηγεί σε μικκύλια με μοναδικές ιδιότητες και ανοίγει το δρόμο για περισσότερες εφαρμογές.

Βιβλιογραφία

- [1] Z. Tuzar, *Solvents and Self-Organization of Polymers*, (Munk P. (Eds) Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1996).
- [2] J. M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 69, 1 (1993).
- [3] R. Zana, *Dynamics of Surfactant Self-Assemblies*, (Taylor and Francis Group, 2005).
- [4] G. S. Hartley, *Aqueous Solutions of Paraffinic-Chain Salts. A Study of Micelle Formation*, (Herman, Paris, 1936).
- [5] K. Mittal, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, (Plenum Press, New York).
- [6] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect*, (John Wiley and Sons, New York, 1980).
- [7] D. Chandler, *Nature*, 417, 491 (2002).
- [8] K. Lum, D. Chandler, J. Weeks, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4570 (1999).
- [9] P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Colloids Surf. A.*, 96, 1 (1995).
- [10] G. Yu, Z. Yang, M. Ameri, D. Attwood, J. H. Collett, C. Price, C. J. Booth, *J. Phys. Chem. B*, 101, 4394 (1997).
- [11] A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, G. Riess, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 3697 (1996).
- [12] L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules*, 29, 8805 (1996).
- [13] P. Alexandridis, B. Lindman, *Amphiphilic Block Copolymers*, (Elsevier, Amsterdam, 2000).
- [14] P. Mukerjee, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 241 (1967).
- [15] A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, *Macromol. Chem Phys.*, 197, 3697 (1996).
- [16] R. Nagarajan, *Langmuir*, 1, 331 (1985).

- [17] A. Harada, K. Kataoka, *Adv. Drug Delivery Rev.*, 16, 295 (1995).
- [18] J. Rodriguez-Hernandez, Y. Gnanou, S. Lecommandoux *Prog. Polym. Sci.*, 30, 691 (2005).
- [19] M. V. Varma, R. Panchagnula, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 25, 445 (2005).
- [20] L. Bromberg, *J. Control Release*, 128, 99 (2008).
- [21] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [22] X. Peng, L. Zhang, *Langmuir*, 23, 10493 (2007).
- [23] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [24] C. Price, A. L. Hudd, C. Booth, *Polymer*, 23, 650 (1982)
- [25] R. Zheng, G. Liu, M. Devlin, K. Hux, T. Jao, *Tribology Transactions*, 53, 97 (2010).
- [26] Y. Poulos, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 31, 4177 (1998).
- [27] P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825 (2006).
- [28] L. Gergidis, O. Moulτος, C. Georgiadis, C. Vlahos, *Polymer*, 50, 328 (2009).
- [29] R. Djalali, N. Hugernberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 444 (1999).
- [30] S. Pispas, N. Hadjichristidis, J. Mays, *Macromolecules*, 29, 7378-7385 (1996).
- [31] H. Iatrou, L. Willner, N. Hadjichristidis, A. Halperin, D. Richter, *Macromolecules*, 29, 581 (1996).

Κεφάλαιο 3

Brownian Δυναμική

3.1 Εισαγωγή

Η τεχνική προσομοίωσης που θα περιγραφεί σε αυτό το κεφάλαιο έρχεται να αντιμετωπίσει φυσικά συστήματα στα οποία είναι δύσκολη η ενοποιημένη περιγραφή κινήσεων, ειδικά στην περίπτωση που κάποιες είναι αρκετά γρηγορότερες από άλλες. Αυτός ο διαχωρισμός στην κλίμακα χρόνου (timescale separation) του συστήματος μπορεί να εγείρει σημαντικές δυσκολίες στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Τα μικρά χρονικά βήματα (time-steps) [1] που απαιτούνται ώστε να διαχειριστούμε τις γρήγορες κινήσεις (fast motion) και η μεγάλη διάρκεια της προσομοίωσης (long run) ώστε να είναι εφικτή η εξέλιξη και των πιο αργών "τμημάτων" του συστήματος οδηγούν σε ασύμφορους υπολογιστικούς χρόνους. Το πρόβλημα αυτό γίνεται ακόμη πιο ενοχλητικό αν το τμήμα του συστήματος που κινείται γρήγορα δεν παρουσιάζει κάποιο ενδιαφέρον. Για να γίνει κατανοητό το πρόβλημα ας αναλογιστούμε την προσομοίωση ενός μεγάλου μορίου, όπως ένα πολυμερές, μέσα σε διαλύτη. Η κίνηση των μορίων του διαλύτη είναι ταχύτερη σε σχέση με το υπό μελέτη μακρομόριο. Επιπρόσθετα παρά το γεγονός ότι η κίνηση των σωματιδίων του διαλύτη παρουσιάζει ελάχιστο ενδιαφέρον, αυτά θα είναι παρόντα στο σύστημα σε μεγάλους αριθμούς, καθιστώντας μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής υπολογιστικά πολυδάπανη. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μπορούμε να υιοθετήσουμε μια προσεγγιστική αντιμετώπιση. Τα σωματίδια του διαλύτη θα εξαιρεθούν της προσομοίωσης και η επίδρασή τους στη διαλυμένη ουσία μπορεί να αναπαρασταθεί από ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Μπορούμε λοιπόν να πούμε πως σε μια προσομοίωση Brownian δυναμικής, τα σωματίδια του διαλύτη αντιμετωπίζονται με έναν στατιστικό τρόπο[2].

3.2 Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin

Η θεωρητική βάση για την απλοποίηση των εξισώσεων της κίνησης και την απομάκρυνση των βαθμών ελευθερίας που αλλάζουν ταχέως, δόθηκε από τους Zwanzig [3],[4],[5] και Mori [6],[7]. Αυτοί οι ερευνητές εισήγαγαν τους προβολικούς τελεστές ή τελεστές προβολής (projection operators) στις εξισώσεις κίνησης ώστε να πάρουν μία πιο συνοπτική περιγραφή. Η μεθοδολογία του Mori ξεκινά με την θεώρηση ενός πίνακα γραμμής $\mathbf{A} = (A_1, A_2, \dots, A_n)^T$, όπου το A_i αναπαριστά μία δυναμική μεταβλητή που μας ενδιαφέρει. Ο A είναι υποσύνολο όλων των πιθανών δυναμικών μεταβλητών. Παραδείγματος χάριν, ο $\mathbf{A}$ μπορεί να αποτελείται από τις συντεταγμένες του χώρου των φάσεων όλων των μορίων που μας ενδιαφέρουν, παραλείποντας τα σωματίδια του διαλύτη. Στόχος είναι μια εξίσωση κίνησης που να εμπλέκει μόνο το σύνολο $\mathbf{A}$ και όχι άλλες μεταβλητές. Κάθε μία από αυτές τις μεταβλητές εξελίσσεται χρονικά με βάση την εξίσωση κίνησης [1] Liouville:

$$\dot{\mathbf{A}} = i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) \quad (3.1)$$

όπου $\mathcal{L}$ είναι ο τελεστής Liouville

$$i\mathcal{L} = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial}{\partial r_j} - \frac{\partial H}{\partial r_j} \frac{\partial}{\partial p_j} \right] \quad (3.2)$$

και H η χαμιλτονιανή του συστήματος.

Ο Mori εισάγει τους τελεστές $\mathcal{P}$ και $\mathcal{Q}$, με $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1$, ώστε να εξάγει από οποιαδήποτε δυναμική μεταβλητή μέρη της οποίας είναι ορθογώνια στο χώρο που ορίζεται από το $\mathbf{A}$. Η ακριβής εξίσωση εξέλιξης για την $\mathbf{A}$ είναι

$$\dot{\mathbf{A}} = i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) = \mathcal{P}i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) + \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathbf{A}(t) \quad (3.3)$$

Μετά από διαδοχικά βήματα [8] καταλήγουμε σε μία εξίσωση κίνησης, για τις δυναμικές μεταβλητές $\mathbf{A}(t)$, που συχνά καλείται και "Γενικευμένη Εξίσωση Langevin" και είναι η εξής:

$$\dot{\mathbf{A}} = i\Omega\mathbf{A}(t) - \int_0^t \mathcal{M}(t')\mathbf{A}(t)dt' + \dot{\mathbf{A}}(t) \quad (3.4)$$

όπου $i\Omega$ είναι ένας πίνακας συχνοτήτων (frequency matrix), που συνήθως καλείται πίνακας μνήμης (memory matrix) και ισούται με

$$i\Omega = \langle \dot{\mathbf{A}}\mathbf{A} \rangle \langle \mathbf{A}\mathbf{A} \rangle^{-1} \quad (3.5)$$

$\mathcal{M}(t')$ και η ποσότητα $\dot{\mathbf{A}}(t)$ καλείται "τυχαία δύναμη" (random force) και είναι το μέρος της $\dot{\mathbf{A}}$ που είναι αρχικά ορθογώνιο στο $\mathbf{A}$

$$\dot{\mathbf{A}}(0) = \mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathbf{A}(0) = \mathcal{Q}\dot{\mathbf{A}} \quad (3.6)$$

και εξελίσσεται σαν

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = \exp(\mathcal{Q}i\mathcal{L}t)\dot{\mathbf{A}}(0) = \exp(\mathcal{Q}i\mathcal{L}t)\mathcal{Q}i\mathcal{L}\mathbf{A}(0) \quad (3.7)$$

ώστε να παραμείνει ορθογώνια στο $\mathbf{A}(0)$ σε όλες τις χρονικές στιγμές

$$\langle \dot{\mathbf{A}}(t) | \mathbf{A}(0) \rangle = 0 \quad (3.8)$$

Η ποσότητα $\mathcal{M}(t')$ είναι ο κανονικοποιημένος πίνακας αυτοσυσχέτισης αυτής της προβεβλημένης τυχαίας δύναμης και είναι

$$\mathcal{M}(t) = \langle \dot{\mathbf{A}}(t) | \dot{\mathbf{A}}(0) \rangle \langle \mathbf{A} \mathbf{A} \rangle^{-1} \quad (3.9)$$

Πολλαπλασιάζοντας την Εξ. 3.4 με $\mathcal{M}(0)$ και με , καταλήγουμε σε μία σχέση που εμπλέκει το $\mathcal{M}(t)$ και τον πίνακα αυτοσυσχέτισης $\mathcal{C}(t) = \langle \mathbf{A}(t) | \mathbf{A}(0) \rangle$

$$\dot{\mathcal{C}} = i\Omega\mathcal{C}(t) - \int_0^t \mathcal{M}(t')\mathcal{C}(t-t')dt' \quad (3.10)$$

Η Εξ. 3.10 καθορίζει με έναν απλό τρόπο τις ιδιότητες της $\dot{\mathbf{A}}(t)$ και $\mathcal{M}(t)$ βάσει των ποσοτήτων $\mathbf{A}(t)$ και $\mathcal{C}(t)$. Οι εξισώσεις αυτές μπορούν να μοντελοποιηθούν την $\dot{\mathbf{A}}(t)$ με ένα απλό τρόπο, σαν στοχαστική διαδικασία με συγκεκριμένες στατιστικές ιδιότητες, καταλήγοντας με αυτό τον τρόπο σε μία προσεγγιστική εξίσωση κίνησης για την $\mathbf{A}(t)$.

3.3 Προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής

Η εφαρμογή των τελεστών προβολής, που παρουσιάζει ενδιαφέρον για εμάς, είναι όταν το $\mathbf{A}$ αποτελείται από μία συνιστώσα της ορμής, $p_{ix}(t)$, ενός σωματιδίου i . Σε καρτεσιανές συντεταγμένες, χάριν απλότητας, οι προβεβλημένες εξισώσεις κίνησης παίρνουν τη μορφή

$$\dot{r}_{ix}(t) = \frac{p_{ix}(t)}{m} \quad (3.11)$$

$$\dot{p}_{ix}(t) = - \int_0^t M(t')p_{ix}(t-t')dt' + F_{ix}(t) \quad (3.12)$$

Στην προσέγγιση με τη συνάρτηση δ του Dirac έχουμε

$$\langle F_{ix}(t) | F_{ix}(0) \rangle = M(t) \langle p_{ix}^2 \rangle = 2\xi\delta(t) \langle p_{ix}^2 \rangle = 2mk_B T \xi \delta(t) \quad (3.13)$$

όπου ξ είναι ο συντελεστής τριβής. Από την Εξ. 3.12 εκτελώντας την ολοκλήρωση καταλήγουμε στην κλασική εξίσωση Langevin

$$\dot{p}_{ix}(t) = -\xi p_{ix}(t) + F_{ix}(t) \quad (3.14)$$

και στην εκθετική μείωση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ορμής

$$\langle p_{ix}(t)p_{ix}(0) \rangle = \langle p_{ix}^2 \rangle \exp(-\xi t) \quad (3.15)$$

Ο όρος $-\xi p_{ix}(t)$ στην Εξ. 3.14 είναι μια δύναμη τριβής και ο $F_{ix}(t)$ είναι η "τυχαία δύναμη". Η Εξ. 3.14, λοιπόν, απεικονίζει την κλασική κίνηση Brown, όπως αναμένεται για ένα σωματίδιο σε ένα υγρό υπό την επίδραση της γρήγορης, τυχαίας, δύναμης που ασκείται πάνω του από τα γειτονικά σωματίδια [9]. Η δυναμική σε μικρούς χρόνους είναι αφύσικη γιατί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ορμής δεν αποσβένει εκθετικά στο μηδέν σε ένα πραγματικό ρευστό. Επιπροσθέτως μία ρεαλιστική συνάρτηση μνήμης δεν είναι μικρής χρονικής διάρκειας [10]. Αξίζει να σημειωθεί πως οι μοριακές τροχιές που εκπηγάζουν από τις Εξισώσεις 3.11-3.15 ικανοποιούν την εξίσωση Einstein

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (3.16)$$

όπου ο συντελεστής τριβής ξ σχετίζεται με το συντελεστή διάχυσης D ως

$$\xi = \frac{k_B T}{mD} \quad (3.17)$$

Για να αντιληφθούμε την εξίσωση κίνησης (Εξ. 3.14) σε μία προσομοίωση, οι στατιστικές ιδιότητες της τυχαίας δύναμης $F_{ix}(t)$ που επιδρά στο σωματίδιο i πρέπει να είναι πλήρως ορισμένη. Σχεδόν πάντα η $p_{ix}(t)$ θεωρείται πως είναι μια στοχαστική διαδικασία Gauss και οι ροπές της ορίζονται από την $\langle F_{ix}(t)F_{ix}(0) \rangle$ [11]. Η γραμμική μορφή των Εξ. 3.11 και 3.12 οδηγεί άμεσα σε μία κατανομή ταχυτήτων τύπου Maxwell. Υπάρχουν κάποιες υποβόσκουσες δυσκολίες στην Εξίσωση Langevin οι οποίες μπορούν να παρακαμφθούν χρησιμοποιώντας χρονικά ολοκληρώματα των F_{ix} αντί των ίδιων των F_{ix} . Για μία στοχαστική διαδικασία τύπου Gauss και για οποιαδήποτε συνάρτηση $f(t)$, η μεταβλητή

$$\delta p_{ia}^G = \int_t^{t+\delta t} f(t') f_{ia}(t') dt' \quad (a = x, y, z) \quad (3.18)$$

είναι μια τυχαία μεταβλητή που ακολουθεί την κατανομή Gauss με συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας

$$\rho(\delta p_{ia}^G) = \frac{1}{\sigma_p(2\pi)^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\delta p_{ia}^G}{\sigma_p} \right)^2 \right] \quad (3.19)$$

με μηδενική μέση τιμή και διακύμανση που δίνεται από τη Σχέση:

$$\sigma_p^2 = 2\xi m k_B T \int_t^{t+\delta t} f^2(t') dt' \quad (3.20)$$

Για την προσομοίωση ενός συστήματος N ανεξάρτητων σωματιδίων με την τεχνική της Brownian δυναμικής μπορούμε να ακολουθήσουμε την πιο απλή προσέγγιση και να προσθέσουμε της δυνάμεις αλληλεπίδρασης απευθείας στην Εξ. 3.14. Ξαναγράφοντας την Εξ. 3.14 σαν διανυσματική εξίσωση 3 – N διαστάσεων έχουμε

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = -\xi \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t) + \mathbf{F}(t) \quad (3.21)$$

όπου η δύναμη $\mathbf{f}$ εκπηγάζει από ένα δυναμικό. Ο συντελεστής τριβής μπορεί να διαφέρει για μόρια διαφορετικού τύπου αλλά είναι ανεξάρτητος από τις θέσεις και τις ορμές τους. Οι επιδράσεις λόγω των τριβών θεωρούνται ισότροπες και έτσι το ξ είναι βαθμωτό μέγεθος, ενώ οι τυχαίες δυνάμεις $\mathbf{F}(t)$ που ασκούνται σε διαφορετικά μόρια θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους. Κάθε συνιστώσα των τυχαίων αυτών δυνάμεων πρέπει να υπακούει τις Εξισώσεις 3.13, 3.18, 3.19 και 3.21.

3.4 LAMMPS

Οι προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής των συστημάτων που μελετήθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή (περιγράφονται αναλυτικά στα κεφάλαια που ακολουθούν) πραγματοποιήθηκαν χρήσει του προγράμματος LAMMPS [12], [13]. Το LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) είναι ένα λογισμικό προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής ανοιχτού πηγαίου κώδικα (open-source software) που παρέχεται δωρεάν κατόπιν ακαδημαϊκής άδειας χρήσης από τα εργαστήρια Sandia (Sandia National Laboratories) [12]. Η επιλογή του συγκεκριμένου προγράμματος έγινε διότι παλαιότερες μελέτες στη βιβλιογραφία έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητά του στην μελέτη των αμφίφυλων συμπολυμερών [14], [15]. Για την εκκίνηση της προσομοίωσης το LAMMPS δέχεται δύο αρχεία εισόδου (input files). Το πρώτο περιέχει μία αρχική διαμόρφωση του συστήματος, δηλαδή τις αρχικές θέσεις των δομικών μονάδων των πολυμερικών αλυσίδων, τοποθετημένες σε ένα κυβικό πλέγμα, και τους δεσμούς που τα συνδέουν. Το δεύτερο αρχείο εισόδου περιέχει όλες τις παραμέτρους της προσομοίωσης. Σε αυτό το αρχείο ορίζονται με ακρίβεια τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των δομικών μονάδων, ο ρυθμός ανανέωσης των λιστών γειτόνων (neighbor lists), η θερμοκρασία του συστήματος, γίνεται ο καθορισμός του χρονικού βήματος (timestep) της προσομοίωσης και ο αριθμός των βημάτων (simulation steps) και των στιγμιotypών (snapshots) των τροχιών του συστήματος που θα εξαχθούν κατά τη διάρκειά της. Το αρχείο εξόδου του LAMMPS είναι ένα αρχείο καταγραφών (configuration file) που περιέχει τις τροχιές όλων των δομικών μονάδων του συστήματος για διάφορες χρονικές στιγμές.

Βιβλιογραφία

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [2] J. W. Rudisill, P. T. Cummings, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 41, 275 (1992).
- [3] R. Zwanzig, *J. chem. Phys.*, 33, 1338 (1960).
- [4] R. Zwanzig, *Statistical mechanics of irreversibility. Lectures in theoretical physics* (eds. W. E. Brittin, B. W. Downs, and J. Downs), Vol. 3. pp. 106-41 (Interscience, New York, 1961).
- [5] R. Zwanzig, *Phys. Rev.*, 124, 983 (1961).
- [6] H. Mori, *Prog. theor. Phys.*, 33, 423 (1965).
- [7] H. Mori, *Prog. theor. Phys.*, 34, 399 (1965).
- [8] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*, (Harper and Row, New York, 1976).
- [9] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1 (1943). Also in Selected papers on noise and stochastic processes (ed. N. Wax), Dover, New York, 1954.
- [10] J.P. Hansen, I. R. McDonald *Theory of simple liquids. (2nd ed.)*, (Academic Press, New York, 1986).
- [11] M. C. Wang, G. E. Uhlenbeck, *Rev. Mod. Phys.*, 17, 323 (1945). Also in Selected papers on noise and stochastic processes (ed. N. Wax), Dover, New York, 1954.
- [12] <http://lammmps.sandia.gov>
- [13] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19 (1995).
- [14] L. Cheng, D. Cao, *Langmuir*, 25, 2749–2756 (2009).
- [15] N. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030–3036 (2008).

Κεφάλαιο 4

Αλγόριθμος Αναγνώρισης και Χαρακτηρισμού των Μικκυλίων

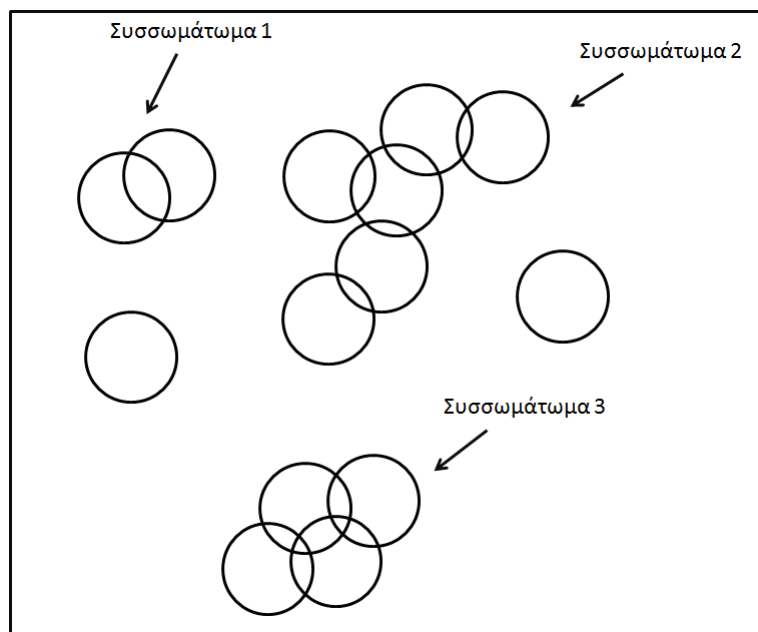
4.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της μικκυλίωσης των αμφίφυλων συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε σε τρεις φάσεις. Η πρώτη έχει να κάνει με την πραγματοποίηση της προσομοίωσης Brownian Δυναμικής, που όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο Κεφάλαιο έγινε με το πρόγραμμα LAMMPS, η δεύτερη με την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό των μικκυλίων ενώ η τρίτη με τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των μικκυλίων που μας ενδιαφέρουν. Στο Κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν με ακρίβεια το δεύτερο και τρίτο στάδιο.

4.2 Αναγνώριση των μικκυλίων

Για να αναγνωριστούν και να χαρακτηριστούν τα συσσωματώματα που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της προσομοίωσης, ένας ορισμός του συσσωματώματος ή μικκυλίου είναι απαραίτητος. Ένα μόριο θεωρείται ότι είναι μέρος ενός μικκυλίου όταν οποιοδήποτε δομική μονάδα από το μη διαλυτό του μέρος βρίσκεται σε μία προκαθορισμένη απόσταση από οποιοδήποτε άλλη αδιάλυτη δομική μονάδα κάποιας άλλης αλυσίδας. Τότε λέμε πως αυτές οι δύο πολυμερικές αλυσίδες ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο. Ο ορισμός αυτός βασίζεται στην Θεωρία του Frank H. Stillinger που αφορά στις συνδέσεις μορίων σε συσσωματώματα [1]. Με βάση τη θεωρία αυτή, τα μόρια συμβολίζονται ως σφαίρες (molecular spheres), και θεωρούνται μέλη του ίδιου συσσωματώματος (physical cluster) όταν προκύπτει αλληλοεπικάλυψη (overlap) μεταξύ τους. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζουμε ένα παράδειγμα τέτοιου συσσωματώματος. Στην περίπτωση των προσομοιώσεων που διενεργήσαμε στη παρούσα εργασία σαν κριτήριο μικκυλίωσης θεωρήθηκε μια απόσταση R , μεταξύ των μη διαλυτών δομικών μονάδων, ίση με 1.5. Η απόσταση αυτή είναι η απόσταση που αντιστοιχεί στη μέγιστη επι-

μήκυνση των δεσμών των δεσμικών δομικών μονάδων [2] βάσει της επιλογής των παραμέτρων και των δυναμικών αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήσαμε.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση συσσωματωμάτων (*physical clusters*) βάσει του κριτηρίου του F. Stillinger.

Η διαδικασία της αναγνώρισης των μικκυλίων, όπως περιγράφηκε υλοποιήθηκε με ένα κώδικα που αναπτύχθηκε στο εργαστήριό μας σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran 77/90. Ο κώδικας δέχεται ως είσοδο το αρχείο καταγραφών του LAMMPS, που περιέχει τις συντεταγμένες όλων των δομικών μονάδων των αλυσίδων για κάθε στιγμή, και αφού εντοπίσει όλες τις δομικές μονάδες που ανήκουν στο μη διαλυτό μέρος των αλυσίδων ($typeID = 2$ Σχήμα 4.3) αποθηκεύει τις συντεταγμένες τους στους πίνακες $phobic_x$, $phobic_y$, $phobic_z$ με τρόπο τέτοιο ώστε κάθε δομική μονάδα του μη διαλυτού μέρους να φέρει και την πληροφορία σε ποια αλυσίδα ανήκει αλλά και ποιον αριθμό-ταυτότητα έχει μέσα στο μόριο.

Γίνεται λοιπόν σαφές ότι υπάρχει έλεγχος σε κάθε μόριο μέσα στο κουτί αφού κάθε αλυσίδα έχει έναν γνωστό χαρακτηριστικό αριθμό που τη διαχωρίζει από τις άλλες αλλά και μέσα σε κάθε αλυσίδα οι δομικές μονάδες έχουν ταυτότητα. Έτσι παραδείγματος χάριν η ποσότητα $phobic_x[5, 14] = 3.45$ μας πληροφορεί ότι η 14η αδιάλυτη δομική μονάδα, της 5ης αλυσίδας μέσα στο κουτί της προσομοίωσης έχει συντεταγμένη στον άξονα x ίση με 3.45. Ακολούθως υπολογίζονται οι αποστάσεις μεταξύ των μη διαλυτών δομικών μονάδων και βάσει του κριτηρίου που προαναφέρθηκε εντοπίζονται οι άμεσοι γείτονες κάθε αλυσίδας

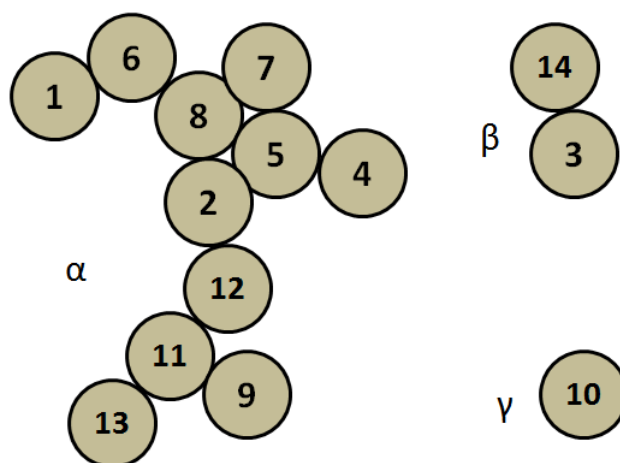
και αποθηκεύονται στον Πίνακα¹ *nbs*. Σε αυτή την πρώτη φάση αναγνώρισης των συσσωματωμάτων, η διαδικασία γίνεται μονόδρομα με την κάθε αλυσίδα *i* να "βλέπει" μόνο τις αλυσίδες που ακολουθούν ($i < j$). Πιο συγκεκριμένα αν η αλυσίδα 1 γειτνιάζει με την αλυσίδα 100 τότε η δεύτερη αποθηκεύεται σαν άμεσος γείτονας της πρώτης αλλά το αντίθετο δεν συμβαίνει, αφού για την αλυσίδα 100 η 1 είναι αόρατη. Σε δεύτερη φάση λαμβάνει χώρα μία αναδρομική διαδικασία όπου εντοπίζει τα κοινά στοιχεία των λιστών *nbs* και πραγματοποιεί τη συνένωσή τους. Έτσι ο κώδικας καταλήγει στη δημιουργία της λίστας *mic*, που έχει διαστάσεις: *αριθμός μικκυλίων* $\times$ *πληθυσμός κάθε μικκυλίου*, έτσι ο πίνακας *mic* μας πληροφορεί πόσα μικκύλια έχει το σύστημά μας αλλά και τι αριθμό συσσωμάτωσης έχει το κάθε ένα.

Για να γίνει πιο σαφής ο αλγόριθμος θα κάνουμε μια σύντομη περιγραφή του για τα υποθετικά συσσωματώματα που εμφανίζονται στο Σχήμα 4.2. Η αλυσίδα 1 έχει μόνο έναν άμεσο γείτονα, την αλυσίδα 6. Έτσι η λίστα *nbs* θα έχει δύο θέσεις που θα περιέχουν τις δύο αυτές αλυσίδες. Η αλυσίδα 2 έχει τρεις άμεσους γείτονες, τις αλυσίδες 5, 8 και 12 έτσι η λίστα *nbs* θα διαμορφωθεί έχοντας 4 θέσεις και θα περιέχει αυτές τις αλυσίδες. Ομοίως θα δημιουργηθεί και η λίστα της αλυσίδας 3 και 4. Στην περίπτωση της αλυσίδας 5, η οποία έχει 4 άμεσους γείτονες, τις αλυσίδες 2, 4, 7 και 8, οι λίστα της θα περιέχει τον εαυτό της και τις αλυσίδες 7 και 8 διότι οι 2 και 4, καθότι μικρότερες, είναι "αόρατες" προς αυτή. Στη συνέχεια, ο κώδικας, αναζητά τα κοινά στοιχεία των λιστών *nbs* με σκοπό να τις συγχωνεύσει και για αυτό το σκοπό θα συγκριθούν όλες οι λίστες μεταξύ τους. Όταν βρεθεί κοινό στοιχείο και γίνει η συγχώνευση τότε η σύγκριση ξεκινά από την αρχή ώστε η νέα λίστα που προέκυψε από αυτή τη συγχώνευση να συγκριθεί με όλες τις άλλες. Έτσι οι λίστες των αλυσίδων 1 και 6 έχουν κοινό στοιχείο την αλυσίδα 6 οπότε θα συγχωνευτούν και θα προκύψει μία νέα λίστα που θα περιέχει τις αλυσίδες 1, 6 και 8 η οποία με τη σειρά της θα βρεθεί ότι έχει κοινό στοιχείο με τη λίστα των γειτόνων της αλυσίδας 7. Η όλη διαδικασία θα συνεχισθεί μέχρι να βρεθούν όλα τα κοινά στοιχεία των λιστών. Ο νέα ανανεωμένη λίστα, *mic*, είναι αυτή που πλέον περιέχει όλα τα μικκύλια όπως προέκυψαν από την προσομοίωση. Στον Πίνακα 4.1 φαίνονται οι ποσότητες *nbs* και *mic* όπως θα διαμορφώνονταν για όλα τα μικκύλια του Σχήματος 4.2 βάσει του αλγορίθμου μας. Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται για όλα τα στιγμιότυπα του συστήματος.

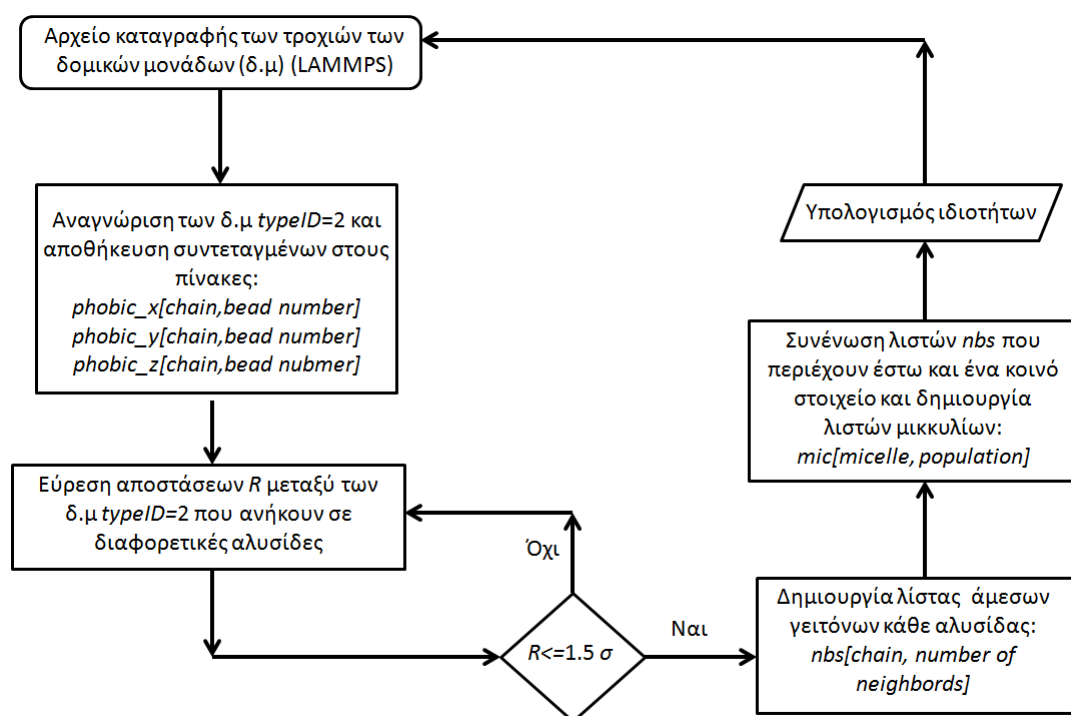
4.3 Ιδιότητες μικκυλίων

Μετά την αναγνώριση των μικκυλίων προχωρήσαμε στον υπολογισμό των ιδιοτήτων που μας ενδιαφέρουν.

¹ Οι πίνακες θα αναφέρονται και ως λίστες στο παρόν κεφάλαιο.



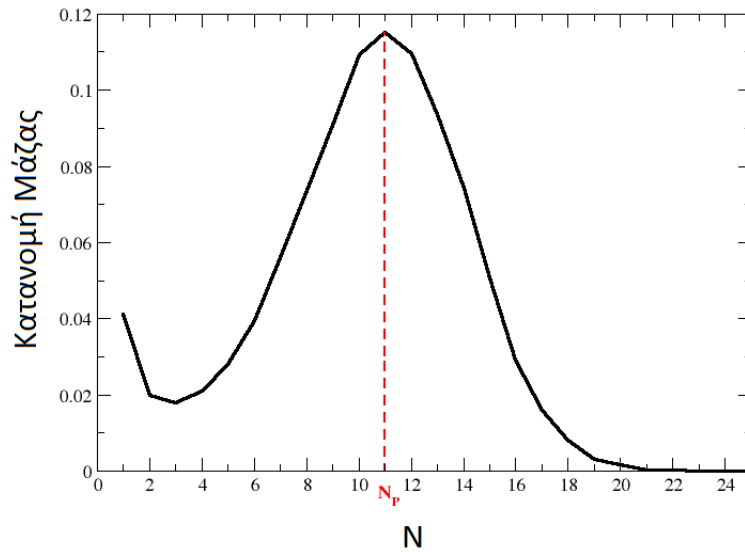
Σχήμα 4.2: Σχηματική αναπαράσταση τριών υποθετικών μικκυλίων με αριθμούς συσσωμάτωσης 11, 2 και 1 (α, β και γ αντίστοιχα). Κάθε κύκλος συμβολίζει μία πολυμερική αλυσίδα ενώ οι κύκλοι σε επαφή είναι αυτή που ικανοποιούν το κριτήριο της απόστασης $R \leq 1.5$.



Σχήμα 4.3: Σχηματική αναπαράσταση του αλγορίθμου αναγνώρισης μικκυλίων.

Λίστα <i>nbs</i>	Λίστα <i>mic</i>
$nbs[1,1]=1$	$mic[1,1]=1$
$nbs[1,2]=6$	$mic[1,2]=2$
$nbs[2,1]=2$	$mic[1,3]=4$
$nbs[2,2]=5$	$mic[1,4]=5$
$nbs[2,3]=8$	$mic[1,5]=6$
$nbs[2,4]=12$	$mic[1,6]=7$
$nbs[3,1]=3$	$mic[1,7]=8$
$nbs[3,2]=14$	$mic[1,8]=9$
$nbs[4,1]=4$	$mic[1,9]=11$
$nbs[4,2]=5$	$mic[1,10]=12$
$nbs[5,1]=5$	$mic[1,11]=13$
$nbs[5,2]=7$	$mic[2,1]=3$
$nbs[5,3]=8$	$mic[2,2]=14$
$nbs[6,1]=6$	$mic[3,1]=10$
$nbs[6,2]=8$	
$nbs[7,1]=7$	
$nbs[7,2]=8$	
$nbs[8,1]=8$	
$nbs[9,1]=9$	
$nbs[9,2]=11$	
$nbs[10,1]=10$	
$nbs[11,1]=11$	
$nbs[11,2]=12$	
$nbs[11,3]=13$	
$nbs[12,1]=12$	
$nbs[13,1]=13$	
$nbs[14,1]=14$	

Πίνακας 4.1: Οι λίστες *nbs* και *mic* όπως διαμορφώνονται για τα υποθετικά μικκύλια του Σχήματος 4.2.



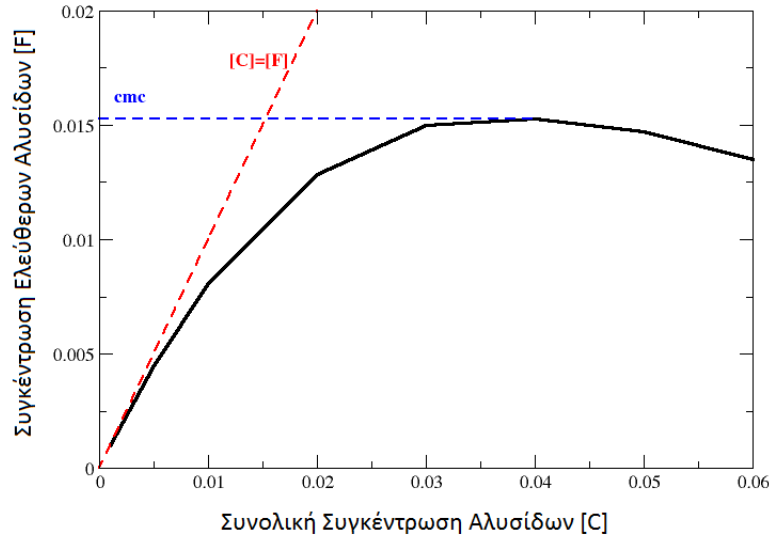
Σχήμα 4.4: Κατανομή μάζας μικκυλίων ενός υποθετικού συστήματος. Διακρίνεται ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης N_P .

4.3.1 Αριθμός Συσσωμάτωσης

Η πιο θεμελιώδης ιδιότητα ενός μικκυλίου είναι ο αριθμός συσσωμάτωσης (aggregation number), N [3]. Η ποσότητα αυτή μας πληροφορεί για τον αριθμό των μορίων που απαρτίζουν ένα μικκύλιο. Με βάση λοιπόν το παράδειγμα του Σχήματος 4.2 έχουμε τρία μικκύλια με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_\alpha = 11$, $N_\beta = 2$ και $N_\gamma = 1$. Το τρίτο μικκύλιο καλείται και μονομοριακό μικκύλιο ή ελεύθερη αλυσίδα. Όταν η πλειοψηφία των μικκυλίων σε ένα σύστημα έχει έναν συγκεκριμένο αριθμό συσσωμάτωσης τότε αυτός καλείται προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης και συμβολίζεται ως N_P . Ένα τρόπος με τον οποίο μπορούμε να απεικονίσουμε τον αριθμό συσσωμάτωσης είναι ο σχηματισμός ενός διαγράμματος της κατανομής μάζας των μικκυλίων του συστήματος όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.4. Σε μια τέτοια απεικόνιση ο άξονας των τεταγμένων θα έχει την συχνότητα εμφάνισης των μικκυλίων μέσα στο διάλυμα κανονικοποιημένο με τη μάζα των μορίων ενώ ο άξονας των τεταγμένων τον αριθμό συσσωμάτωσης. Στην περίπτωση όπου έχουμε συστήματα που παρουσιάζουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης τότε αυτός αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή της κατανομής.

4.3.2 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης

Μία άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα των μικκυλίων, όπως είδαμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2, είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης ή cmc. Ως cmc ορίζεται η συγκέντρωση εκείνη στην οποία ξεκινά ο αυθόρμητος σχηματισμός



Σχήμα 4.5: Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[C]$.

μικκυλίων μέσα στο διάλυμα και είναι ένα άμεσο μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας τους [4],[5]. Η ιδιότητα αυτή απεικονίζεται παραδοσιακά σχηματίζοντας το διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$, συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[C]$ (Σχήμα 4.5). Η συνολική συγκέντρωση των μορίων ορίζεται ως $[C] = N_W n / V$ όπου n είναι ο αριθμός των αλυσίδων συμπολυμερών, N_W ο αριθμός των δομικών μονάδων ανά αλυσίδα και V ο συνολικός όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Η μέγιστη συγκέντρωση $[F]$ ορίζει το cmc για το συγκεκριμένο σύστημα.

4.3.3 Μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής

Όπως περιγράφηκε και στο Κεφάλαιο 1 η μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής ή γυροσκοπική ακτίνα $\langle S^2 \rangle$ είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο της διάστασης ενός μορίου [6] και ορίζεται ως η μέση τετραγωνική απόσταση μεταξύ κάθε μονομερούς i από το κέντρο μάζας, $\vec{R}_{cm}$, του μορίου. Το κέντρο μάζας μίας αλυσίδας και η γυροσκοπική ακτίνα δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις αντιστοίχως:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \vec{R}_i \quad (4.1)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^N \langle (\vec{R}_i - \vec{R}_{cm})^2 \rangle \quad (4.2)$$

Στην παρούσα μελέτη μας ενδιέφερε η γυροσκοπική ακτίνα των σχηματιζόμενων μικκυλίων τόσο στο επίπεδο ολόκληρου του μικκυλίου όσο και σε αυτή των επιμέρους μερών του όπως της διαλυτής κορόνας και του μη διαλυτού πυρήνα.

4.3.4 Μεγέθη περιγραφής του σχήματος του μικκυλίου: Asphericity, Acylindricity και κ^2

Προχωρήσαμε στον υπολογισμό των ποσοτήτων asphericity ή A_{sph} και acylindricity ή A_{cyl} ώστε να περιγράψουμε το σχήμα-διαμόρφωση των μικκυλίων. Ο υπολογισμός έγινε χρησιμοποιώντας τις κύριες ιδιοτιμές του ταυυστή της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας S_x^2, S_y^2, S_z^2 [7],[8]

$$A_{sph} = \left[\langle S_x^2 \rangle - \frac{1}{2}(\langle S_y^2 \rangle + \langle S_z^2 \rangle) \right] / \langle S^2 \rangle \quad (4.3)$$

$$A_{cyl} = (\langle S_y^2 \rangle + \langle S_z^2 \rangle) / \langle S^2 \rangle \quad (4.4)$$

όπου $S_x^2 > S_y^2 > S_z^2$. Για έναν συμπαγή κύλινδρο το A_{cyl} είναι μηδέν ενώ το A_{sph} σχεδόν ένα. Για σφαίρες, και τα δύο μεγέθη προσεγγίζουν την τιμή μηδέν.

Για τον χαρακτηρισμό του σχήματος των μικκυλίων υπολογίσαμε επιπροσθέτως και την παράμετρο ανισοτροπίας σχήματος [3], [9] ή κ^2 που δίνεται ως εξής:

$$\kappa^2 = \frac{A_{sph}^2 + \frac{3}{4}A_{cyl}^2}{S^4} \quad (4.5)$$

Για μία σφαίρα το κ^2 παίρνει μηδενική τιμή ενώ για ένα κύλινδρο γίνεται ίση με ένα.

Βιβλιογραφία

- [1] F. J. Stilinger, *Chem. Phys.*, 38, 1486 (1963).
- [2] B. Smit, P. A. J. Hilbers, K. Esselink, L. A. M. Rupert, and N. M. van Os, *J. Phys. Chem.*, 95, 6361 (1991).
- [3] N. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030–3036 (2008).
- [4] R. J. Goldstein, *Chem. Phys.*, 84, 3367 (1986).
- [5] L. Leibler, H. Orland, J. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, 79, 3550 (1983).
- [6] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An introduction to physical properties*, (John Wiley and Sons Inc, 2002).
- [7] L. Gergidis, O. Moulτος, C. Georgiadis, C. Vlahos, *Polymer*, 50, 328 (2009).
- [8] D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 18, 1206 (1985).
- [9] N. Zacharopoulos, I. Economou, *Macromolecules*, 5, 1814 (2002).

Κεφάλαιο 5

Μελέτη της Συμπεριφοράς Συσσωμάτωσης Συμπολυμερών και Τριπολυμερών τύπου H

5.1 Εισαγωγή

Τα γραμμικά δισυσταδικά AB συμπολυμερή διαλυμένα σε εκλεκτικό διαλύτη παρουσιάζουν ομοιότητες με τις επιφανειοδραστικές ουσίες και σχηματίζουν μεσοσκοπικά σωματίδια. Πέρα από μία συγκεκριμένη συγκέντρωση του πολυμερούς στο διαλύτη, γνωστή ως κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc), οι πολυμερικές επιφανειοδραστικές ουσίες σχηματίζουν τα λεγόμενα μικκύλια. Ένα μικκύλιο αποτελείται από έναν πυκνό αδιάλυτο πυρήνα (solnophobic core) και μία ογκώδη διαλυτή κορόνα (solnophylic corona). Το πλεονέκτημα των δισυσταδικών συμπολυμερών σε σχέση με τις επιφανειοδραστικές ουσίες, που έχουν χαμηλό μοριακό βάρος, εντοπίζεται στο μήκος της κάθε συστάδας, που μπορεί να έχει μεγάλες διαφοροποιήσεις χωρίς τα μικκύλια που προκύπτουν να χάνουν την θερμοδυναμική σταθερότητά τους. Έτσι τα αμφίφυλα δισυσταδικά συμπολυμερή χρησιμοποιούνται για ευρεία γκάμα εφαρμογών όπως σε απορρυπαντικά, ως σταθεροποιητές διασποράς κολλοειδών, ως λιπαντικά καθώς και ως μεταφορείς υδρόφοβων φαρμάκων[1].

Οι ιδιότητες μικκυλίωσης των διαλυμάτων γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών σε εκλεκτικούς διαλύτες έχουν απασχολήσει πολλά ερευνητικά εργαστήρια τις τελευταίες δύο δεκαετίες[2]. Έχει αποδειχθεί ότι σχηματίζουν σχεδόν μονοχρωματικά μικκύλια με τον αριθμό συσσωμάτωσης (aggregation number) να μεγαλώνει όταν ο λόγος του αδιάλυτου προς το διαλυτό μέρος καθώς και το συνολικό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς αυξάνεται. Το πάχος του πυρήνα και της κορόνας επηρεάζεται από τις ίδιες παραμέτρους (μοριακό βάρος, λόγος διαλυτών προς αδιάλυτων δομικών μονάδων), επιτρέποντας την εύκολη προσαρμογή-ρύθμιση του συμπολυμερούς για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Τα δομικά χαρακτηριστικά των μικκυλίων επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες,

όπως η χημική φύση των συστάδων A και B, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και η αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς[2].

Λόγο της προόδου στην σύνθεση των πολυμερών, πρότυπα πολυμερή με σύνθετη αρχιτεκτονική, όπως τα μικτόκλωνα αστεροειδή (miktoarm star)[3], τα αστεροειδή με κάθε κλάδο να είναι ένα κατά συστάδες συμπολυμερές (starblock)[4], τα δενδριτικά[5], τα εμβολιασμένα (grafted)[6], τα τύπου H (H-shaped)[7], τα τύπου super-H (super H-shaped)[8] και τα τύπου π (π-shaped)[7] είναι διαθέσιμα και η μελέτη τους [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12] βοηθά στην περαιτέρω κατανόηση της σχέσης δομή πολυμερούς-μικκυλίου. Όντως, η πειραματική μελέτη πάνω στα διαλύματα super H-shaped συμπολυμερών[8], αποτελούμενα από μία κεντρική γραμμική συστάδα (γέφυρα) από πολυστυρένιο (PS) και δύο τρίκλωνα αστεροειδή από πολυισοπρένιο (PI), κάθε ένα συνδεδεμένο με τις ακραίες ομάδες της κεντρικής συστάδας, σε διαλύτη κανονικό δεκάνιο (n-decane), καταδεικνύουν μια εντελώς διαφορετική συμπεριφορά μικκυλίωσης συγκριτικά με τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή με το ίδιο μοριακό βάρος. Ο διαλύτης (κανονικό) δεκάνιο είναι μη-διαλύτης για το PS ενώ καλός για το PI. Τα super H-shaped συμπολυμερή με μικρό κλάσμα μάζας (14%) PS δεν συσσωματώνονται κάτω από πολλές πειραματικές συνθήκες. Εκείνα με μεγαλύτερο κλάσμα μάζας (>33%) PS σχηματίζουν μονοδιάσπαρτα σφαιρικά μικκύλια, με αριθμό συσσωμάτωσης σημαντικά μικρότερο σε σχέση με εκείνα που σχηματίζονται από γραμμικές PS/PI συστάδες. Για ενδιάμεσα κλάσματα μάζας (>14% και <33%) PS τα super H-shaped συμπολυμερή σχηματίζουν μικκύλια με έναν ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης.

Γενικά, οι αρχιτεκτονικές που ομοιάζουν με αυτή των super H-shaped συμπολυμερών, στις οποίες διαλυτά αστεροειδή τμήματα, δενδριτική ή άλλη αρχιτεκτονική είναι συνδεδεμένες στα δύο άκρα της αδιάλυτης γέφυρας, οδηγούν στον σχηματισμό μορίων ή μικκυλίων τύπου Janus¹[9]. Απαραίτητη συνθήκη για τον σχηματισμό των τελευταίων είναι η ύπαρξη ισχυρής χημικής ασυμβατότητας μεταξύ των δύο διαλυτών τμημάτων, που συνδέονται με τα άκρα της αδιάλυτης γέφυρας. Janus H-shaped τριπολυμερή (terpolymers) με ασύμβατους κλάδους από PS και πολυδιμέθυλοσιλοξάνη (PDMS) και γέφυρα από πολυβουταδιένιο (PBd) έχουν συντεθεί ήδη [9] και η συμπεριφορά μικκυλίωσής τους έχει μελετηθεί [9] με μεθόδους στατικής και δυναμικής σκέδασης φωτός (static and dynamic light scattering) σε διαλύτη μέθυλ-αίθυλ-κετόνη (MEK), έναν εκλεκτικό διαλύτη για το PS και το PDMS. Τα δείγματα με σχετικά μικρή γέφυρα από PBd, σχημάτισαν μονομοριακά (unimolecular) μικκύλια, ενώ εκείνα με μεγαλύτερο μήκος γέφυρας σχημάτισαν μικκύλια με πολύ μικρό βαθμό συσσωμάτωσης (ίσο με 2). Η χαρακτηριστική ασυμμετρία των Janus σωματιδίων (Janus Particles ή JP), που έχουν διαφορετικά ατομικά-μοριακά χαρακτηριστικά (π.χ φόρτιση, πολικότητα) και ιδιότητες (π.χ οπτικές και μαγνητικές) στα δύο απέναντι άκρα, τα καθιστά μοναδικά ανάμεσα στα νανοσωματίδια (nanoparticles).

¹Όρος που προέρχεται από την διπρόσωπη θεότητα των Ρωμαίων Ιανό, εξού και το "διπρόσωπο" σχήμα των μικκυλίων.

Προσφάτως τα JP έδειξαν εξαιρετικές δυνατότητες ως φορείς φαρμάκων (drug carriers), ως σταθεροποιητές γαλακτωμάτων και ως δομικά στοιχεία για το σχεδιασμό του ηλεκτρονικού χαρτιού (electronic paper) [13].

Παρά όμως τις προαναφερθείσες δυνατότητες για τεχνολογικές εφαρμογές, η σύνθετη αρχιτεκτονική των H-shaped συμπολυμερών και τριπολυμερών έχει περιορίσει τον αριθμό των θεωρητικών και πειραματικών μελετών που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήσαμε προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής (Brownian Dynamics)[14] για να αναδείξουμε την επίδραση της αρχιτεκτονικής τύπου H πάνω στην συμπεριφορά μικκυλίωσης. Η Brownian Δυναμική έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στη μελέτη και άλλων σύνθετων πολυμερικών αρχιτεκτονικών, όπως στα δενδριτικά[11] και στα εμβολιασμένα [12] συμπολυμερή καθώς και για τη διερεύνηση της συσσώματωσης συμπολυμερών που αποτελούνται από ένα εύκαμπτο μέρος και έναν δύσκαμπτο (rod-coil copolymers)[15] καθώς και πεπτιδίων[16]. Έτσι είναι αναμενόμενο η Brownian Δυναμική να είναι κατάλληλη και για την μελέτη των H-shaped συμπολυμερών και τριπολυμερών. Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης, ο μέσος αριθμός συσσώματωσης καθώς και το σχήμα του μικκυλίου, που εκφράζεται από τα μεγέθη asphericity, acylindricity, το πάχος της κορόνας και την ακτίνα του αδιάλυτου πυρήνα. Επιπροσθέτως παραθέτουμε άμεσες συγκρίσεις των αποτελεσμάτων από τις προσομοιώσεις μας με πειραματικά ευρήματα[11] αλλά και άλλες μελέτες προσομοίωσης παρόμοιων συστημάτων[11] που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία.

5.2 Μοντέλο

Για να αναπαραστήσουμε τα αμφίφυλα συμπολυμερή και τριπολυμερή έγινε χρήση ενός αδροποιημένου (coarse-grained) μοντέλου. Καθώς στοχεύσαμε στην ποιοτική περιγραφή της επίδρασης της αρχιτεκτονικής τύπου H στη συμπεριφορά συσσώματωσης, θεωρήσαμε ότι το μοντέλο αυτό θα είναι κατάλληλο. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε σαν ένα σφαιρικό σωματίδιο (bead), διαμέτρου σ , ενώ τα διαφορετικά σωματίδια θεωρήθηκαν συνδεδεμένα με δεσμούς τύπου FENE (flexible finite extended elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής:

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (5.1)$$

όπου το r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια i και j , $k = 25\epsilon/\sigma^2$ και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ($R_0 = 1.5\sigma$). Αυτές οι παράμετροι [11], [26] αποτρέπουν την διασταύρωση-εμβολή των αλυσίδων (chain crossing) διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ . Οι αλληλεπιδράσεις μονομερούς - μονομερούς υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) και

μετατοπισμένου (shifted) Lennard-Jones δυναμικού:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (5.2)$$

όπου ϵ_{ij} είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Τα μόρια διαλύτη είναι ωσεί παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Τα στοιχειώδη χρονικά βήματα ολοκλήρωσης (timesteps) που χρειάστηκαν για να μοντελοποιηθεί η συμπεριφορά του διαλύτη (πολύ γρήγορη κίνηση/ fast motion) περιόρισαν τις χρονικές κλίμακες της προσομοίωσης, περιορίζοντας έτσι και τις πληροφορίες που μπορέσαμε να πάρουμε για την πιο αργή κίνηση των συμπολυμερών. Η μέθοδος της Brownian Δυναμικής επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο συμπολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Ο συντελεστής τριβής (friction coefficient) και η τυχαία δύναμη συνδέει το προσομοιούμενο σύστημα με ένα θερμό λουτρό και έτσι η προσομοίωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται εντός των περιορισμών του κανονικού συνόλου (canonical ensemble ή NVT). Η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο i μάζας m μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin:

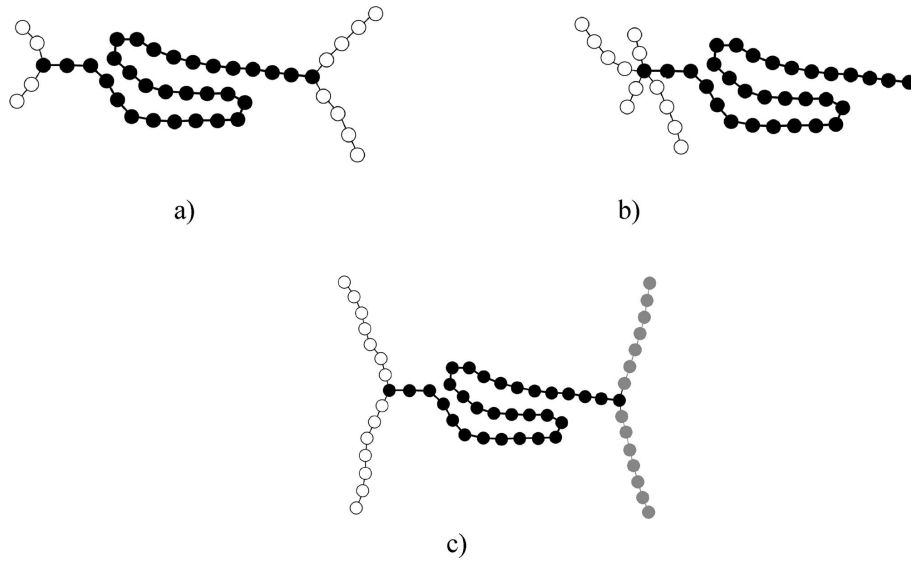
$$m\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij})] - m\xi\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (5.3)$$

όπου m_i , r_i και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντιστοίχως. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi = 0.5\tau^{-1}$, όπου $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης $\mathbf{F}_i$ θεωρείται γκαουσιανό, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (5.4)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία.

Τα πολυμερή που προσομοιώθηκαν στην παρούσα μελέτη απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1. Τα συμπολυμερή τύπου H είναι της μορφής $(A_{N_1})_2 B_{30} (A_{N_2})_2$, όπου με A αναπαρίστανται τα διαλυτά σωματίδια και με B τα αδιάλυτα N_1 είναι ο αριθμός των σωματιδίων του κάθε κλάδου, από τους δύο, που συνδέονται στο ένα άκρο της αδιάλυτης γέφυρας B και N_2 ο αριθμός των σωματιδίων του κάθε κλάδου, από τους δύο, που συνδέονται με το αντίθετο άκρο της αδιάλυτης γέφυρας B. Τα τριπολυμερή τύπου H είναι της μορφής $(A_{N_1})_2 B_{30} (C_{N_2})_2$, όπου με A και C συμβολίζονται τα διαφορετικού τύπου διαλυτά σωματίδια. Για λόγους σύγκρισης προσομοιώθηκαν επιπροσθέτως αστεροειδή συμπολυμερή, της μορφής $(A_{N_1})_2 (A_{N_2})_2 B_{30}$. Σε όλες τις προσομοιώσεις που πραγματοποιηθήκαν το αδιάλυτο μέρος των πολυμερών, B, αποτελείται από 30 σωματίδια.



Σχήμα 5.1: Σκαρίφημα του (a) συμπολυμερούς τύπου $H(A_2)_2B_{30}(A_4)_2$, (b) μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς $(A_2)_2(A_4)_2B_{30}$ και (c) τριπολυμερούς τύπου $H(A_7)_2B_{30}(C_7)_2$.

Οι προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυβικό κουτί προσομοίωσης με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, χρήσει του παράλληλου προσομοιωτή, ανοιχτού λογισμικού, LAMMPS[17], [18]. Παλαιότερες μελέτες έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητα του LAMMPS στην μελέτη των αμφίφυλων συμπολυμερών[10], [11]. Διαφορετικές ακτίνες αποκοπής στο δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιήθηκαν [10], [11] ώστε να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων όπου $\epsilon_{ij} = \epsilon$. Οι αλληλεπιδράσεις A-A και A-B θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής ίση με $2^{1/6}\sigma$ ενώ οι αλληλεπιδράσεις B-B είχαν ελκτικό δυναμικό με ακτίνα αποκοπής ίση με 2.5σ . Χάριν απλότητας, όλα τα σωματίδια - δομικές μονάδες, A,B και C, θεωρήθηκαν ίδιας μάζας ($m = 1$) και ίδιας διαμέτρου ($\sigma = 1$).

Στην παρούσα μελέτη προσομοιώθηκαν πολυμερικά συστήματα των 125 και 1000 αλυσίδων (system size). Τα αμφίφυλα μακρομόρια θεωρήθηκε ότι ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο εφόσον η απόσταση μεταξύ δύο μη συνδεδεμένων αδιάλυτων σωματιδίων B, διαφορετικών αλυσίδων, βρέθηκε ίση ή μικρότερη από 1.5σ. Αυτή η απόσταση αντιστοιχεί στη μέγιστη επιμήκυνση των δεσμών FENE[10], [11]. Η ανηγμένη θερμοκρασία (reduced temperature) T^* , της προσομοίωσης καθορίστηκε ίση με $T^* = k_B T / \epsilon = 1.8$. Η επιλογή αυτής της θερμοκρασίας επέτρεψε στα συστήματα που προσομοιώθηκαν να εμφανίζουν μικκύλια αλλά και ελεύθερες αλυσίδες[11]. Αν η θερμοκρασία γίνει πολύ μικρή, τα συστήματα εμφανίζουν μόνο συσσωματώματα και καθόλου ελεύθερες αλυσίδες ενώ αντιθέτως, αν η θερμοκρασία γίνει πολύ μεγάλη, παρατηρούνται μόνο ελεύθερες αλυσίδες και καθόλου συσσωματώματα. Ο αριθμός των αλυσίδων επιλέχθηκε

έτσι ώστε να διασφαλιστεί ότι η ακτίνα περιστροφής του μεγαλύτερου μικκυλίου δε θα ξεπερνά το ένα τέταρτο της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο πραγματοποιήσαμε πλήθος λεπτομερών, δοκιμαστικών προσομοιώσεων με διαφορετικά μήκη πλευρών για το κουτί προσομοίωσης, για χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις, διασφαλίζοντας έτσι ότι κάθε σύστημα που μελετήθηκε παρουσιάζει πανομοιότυπη κατανομή συσσωμάτωσης. Η χρήση της τιμής του ενός τετάρτου της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης αποδείχθηκε επαρκής συνθήκη ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση των αλυσίδων και των μικκυλίων με τις εικόνες τους. Έτσι, δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα εξαιτίας της πεπερασμένης διάστασης του συστήματος (finite size effects) για καμία από τις ποσότητες που υπολογίστηκαν.

Η μοντελοποίηση των τριπολυμερών ABC πραγματοποιήθηκε με παρόμοιο τρόπο. Οι διαφορετικές δομικές μονάδες θεωρήθηκαν συνδεδεμένες με δεσμούς FENE, με τις παραμέτρους του δυναμικού FENE ϵ αλλά και τη θερμοκρασία της προσομοίωσης ($T^* = 1.8$) να είναι ίδιες με την περίπτωση των ABA συμπολυμερών. Προκειμένου να δημιουργήσουμε την χημική ασυμβατότητα μεταξύ των διαλυτών πολυμερών A και C, εισήχθησαν ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μονάδων A-A και C-C. Οι συνθήκες διαλύτη για τα μέρη A και C ξεκίνησαν από θ και σταδιακά προχώρησαν μέχρι να γίνουν καλού διαλύτη. Για τις μακροσκοπικές καταστάσεις που μελετήσαμε, ο διαλύτης θεωρήθηκε κακός για τις δομικές μονάδες B ενώ οι A-C, A-B και B-C ετεροαλληλεπιδράσεις θεωρήθηκαν απωστικές. Οι έλξεις και οι απώσεις μεταξύ μη γειτονικών σωματιδίων περιγράφηκαν επίσης από το Lennard-Jones δυναμικό με διαφορετικές ακτίνες αποκοπής. Για τις απώσεις είχαμε ακτίνα αποκοπής $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$ και βάθος φρέατος $\epsilon_{ij} = \epsilon$. Για τις B-B, A-A και C-C ελκτικές αλληλεπιδράσεις, η ακτίνα αποκοπής έγινε $r_{cij} = 2.5\sigma$ όπου $\epsilon_{BB} = \epsilon$, $\epsilon_{AA} = \epsilon_{CC} = 0.7\epsilon, 0.6\epsilon, 0.5\epsilon$ κατά αντιστοιχία με τις διαφορετικές συνθήκες διαλύτη που προαναφέρθηκαν. Οι προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής που πραγματοποιήθηκαν στην ανηγμένη θερμοκρασία $T^* = 1.8$, σε γραμμικά ομοπολυμερή, αποτελούμενα από 10, 20, 40 και 80 δομικές μονάδες συνδεδεμένες με δεσμούς FENE και αλληλεπιδράσεις με δυναμικό Lennard-Jones, έδειξαν σαφώς ότι οι συνθήκες θ διαλύτη αντιστοιχούν σε $\epsilon_{ij} = 0.7\epsilon$. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, ο εκθέτης 2ν της ακτίνας περιστροφής R_g συναρτήσει του μοριακού βάρους ($R_g^2 \propto M_w^{2\nu}$) είναι ίσος με 1. Όταν η τιμή του ϵ_{AA} και ϵ_{CC} μειώνεται από 0.7ϵ σε 0.5ϵ η ποιότητα του διαλύτη μεταξύ των A και C γίνεται καλύτερη, μειώνοντας τη χημική ασυμβατότητα μεταξύ τους [19]. Σε όλες τις προσομοιώσεις θεωρήσαμε $\epsilon = 1$.

Προκειμένου να αποφευχθεί η διασταύρωση των δεσμών στην απαιτούμενη συγκέντρωση, τα μακρομόρια ABA και ABC τοποθετήθηκαν σε πλεγματικές θέσεις. Η ενέργεια της αλυσίδας ελαχιστοποιήθηκε και κατόπιν το μικροσύστημα αντιγράφηκε $N_{polymer}$ φορές, ίσες με τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων. Πραγματοποιήθηκαν ένα εκατομμύριο στοιχειώδη χρονικά βήματα, με βήμα ολοκλήρωσης $\Delta t = 0.008\tau$ και με όλες τις ακτίνες αποκοπής του δυναμικού ίσες με $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$, έτσι ώστε να αποκλειστεί οποιαδήποτε ομοιότητα

με το αρχικό σύστημα και στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για πέντε εκατομμύρια βήματα. Κατόπιν η προσομοίωση διήρκεσε για δεκαπέντε εκατομμύρια βήματα, για τα συστήματα των 125 αλυσίδων και για πάνω από 60 εκατομμύρια, για τα συστήματα των 1000 αλυσίδων. Το ακριβές μήκος της προσομοίωσης υπολογίστηκε από την ακόλουθη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (tracer autocorrelation function):

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0 + t)N(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2}{\langle N^2(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2} \quad (5.5)$$

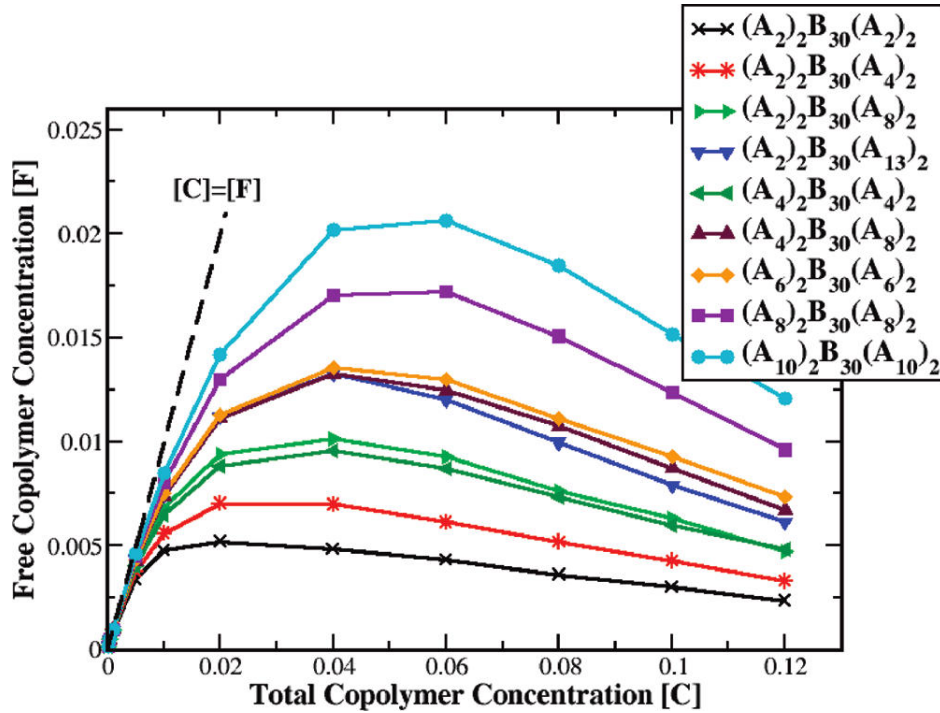
Όπου $N(t)$ είναι ο αριθμός των αλυσίδων στο μικκύλιο στο οποίο το συμπολυμερές ανήκει τη χρονική στιγμή t . Πήραμε όλες τις αλυσίδες ως ιχνηλάτες (tracers) και κάθε στοιχειώδες χρονικό βήμα σαν αρχική χρονική στιγμή t_0 . Ο χαρακτηριστικός χρόνος ισορρόπησης t_c ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε το μέγεθος $C(t)$ να φθάσει στην τιμή e^{-1} . Κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε για τουλάχιστον $10t_c$ έτσι ώστε να έχουμε 10 ανεξάρτητες διαμορφώσεις. Οι ιδιότητες που μας ενδιέφεραν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 1500 και 2000 στιγμιότυπα για τα συστήματα με 125 και 1000 αλυσίδες αντιστοίχως. Για τα μεγάλα συστήματα, των 1000 πολυμερικών αλυσίδων, κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε σε 14 επεξεργαστές Opteron 2.2 GHz, εν παραλλήλω, και χρειάστηκε περίπου 20 μέρες για την περάτωσή της.

5.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

5.3.1 Συμπολυμερή τύπου H

5.3.1.1 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης

Στα αραιά διαλύματα (dilute solutions) οι αλυσίδες συμπολυμερών, υπό συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη, σχηματίζουν συσσωματώματα. Ο λόγος είναι ότι τα συσσωματώματα έχουν πολύ μικρότερη ενέργεια και έτσι μειώνουν σημαντικά την ενέργεια του συστήματος. Η ελεύθερη ενέργεια ανά αλυσίδα στο συσσωματώμα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια της ελεύθερης αλυσίδας στο διάλυμα και αυτή η διαφορά είναι η κινητήριος δύναμη που οδηγεί στη μικκυλίωση των συμπολυμερών, στα αραιά διαλύματα, υπό σταθερή θερμοκρασία. Σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση, που καλείται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc), παρατηρείται μία απότομη αύξηση στον αριθμό των αλυσίδων που εμπλέκονται στον σχηματισμό μικκυλίων. Η απαρχή της μικκυλίωσης απεικονίζεται παραδοσιακά σχηματίζοντας το διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων (nonassociated) συμπολυμερών $[F]$, συναρτήσεως της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[C]$. Η συνολική συγκέντρωση συμπολυμερών ορίζεται ως $[C] = N_w n / V$ όπου n είναι ο αριθμός των αλυσίδων συμπολυμερών, N_w ο αριθμός των μονομερικών σωματιδίων (beads) ανά αλυσίδα και V ο συνολικός



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης συμπολυμερών $[C]$ για διαφορετικά συμπολυμερή τύπου H.

όγκος του κουτιού προσομοίωσης. Η μέγιστη συγκέντρωση $[F]$ ορίζει το cmc για το συγκεκριμένο σύστημα.

Στο Σχήμα 5.2 απεικονίζεται ένα διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων από την προσομοίωση των συμπολυμερών τύπου H, $(A_{N_1})_2B_{30}(A_{N_2})_2$, για διάφορα μήκη κλάδων N_1 και N_2 . Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων. Παρόμοιες τάσεις παρατηρήθηκαν και σε άλλες προσομοιώσεις, στην βιβλιογραφία, στις οποίες μελετήθηκε το cmc συμπολυμερών με ποικίλη αρχιτεκτονική[10], [11]. Αυτή η μείωση, που αποδεικνύεται και από πειραματικές μετρήσεις[20], δεν προβλέπεται από τις παραδοσιακές θεωρίες[21] που περιγράφουν τον σχηματισμό των μικκυλίων, εξαιρουμένης μόνο της θεωρίας Leibler[22], όπως παρατηρείται από τον Adrian et al.[23]. Αυτή η θεωρία υποστηρίζει ότι στις υψηλές συγκεντρώσεις αλυσίδων $[C]$, τα φαινόμενα εξαιρουμένου όγκου εισάγουν μια μη ιδανική (nonideal) συμπεριφορά και ότι ο προσβάσιμος όγκος μειώνεται σημαντικά οδηγώντας έτσι περισσότερες ελεύθερες αλυσίδες να συσσωματωθούν. Οι τιμές cmc που υπολογίστηκαν από το Σχήμα 5.2 δίνονται στον πίνακα 5.1.

Για να περιγραφούν ποιοτικά οι τάσεις αυτών των τιμών μπορεί να γίνει χρήση της μοριακής θεωρίας για τον σχηματισμό των μικκυλίων (molecular

συμπολυμερές τύπου H	μοριακό βάρους	αδιάλυτο περιεχόμενο (%)	cmc_H	cmc_{star}	r
$(A_2)_2B_{30}(A_2)_2$	38	78.9 %	0.0052	0.0016	3.75
$(A_2)_2B_{30}(A_4)_2$	42	71.4 %	0.007	0.0029	2.5
$(A_2)_2B_{30}(A_8)_2$	50	60 %	0.0102	0.0043	1.5
$(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$	60	50 %	0.0133	0.0071	1
$(A_4)_2B_{30}(A_4)_2$	46	65.2 %	0.0096	0.0039	1.88
$(A_4)_2B_{30}(A_8)_2$	54	55.6 %	0.0133	0.0063	1.25
$(A_6)_2B_{30}(A_6)_2$	54	60 %	0.0136	0.0066	1.25
$(A_8)_2B_{30}(A_8)_2$	62	55.6 %	0.0172	0.0088	0.94
$(A_{10})_2B_{30}(A_{10})_2$	70	48.4 %	0.0206	0.0113	0.75
$(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$	270	11.1 %			0.125

Πίνακας 5.1: Οι τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίσωσης, cmc , για διάφορα συμπολυμερή τύπου H και τα αντίστοιχα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή

theory of micellization). Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία το γραμμομοριακό κλάσμα των μικκυλίων X_n με αριθμό συσσωμάτωσης n είναι ίση με

$$X_n = X_1 \exp \left(\frac{-g_{mic}}{k_B T} \right) \quad (5.6)$$

και είναι αντιστρόφως ανάλογη του cmc [24]. X_1 είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των ελεύθερων αλυσίδων (unimers) και g_{mic} είναι η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που συνδέεται με τη μεταφορά n ελεύθερων αλυσίδων από το διάλυμα σε ένα μικκύλιο. Αυτή η ελεύθερη ενέργεια, για μη φορτισμένα συμπολυμερή, μπορεί να μοντελοποιηθεί ως το άθροισμα τεσσάρων όρων, που λαμβάνει υπόψιν του, όλες τις αλλαγές στην ελεύθερη αλυσίδα που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό του μικκυλίου $g_{mic} = g_{tr} + g_{int} + g_{pack} + g_{st}$. Οι πρώτοι τρεις όροι σχετίζονται με το αδιάλυτο μέρος του συμπολυμερούς ενώ ο τέταρτος με το διαλυτό. Η ελεύθερη ενέργεια μεταφοράς (free energy of transfer) g_{tr} αντανakλά την διαφορά στην ενέργεια που σχετίζεται με την μεταφορά του αδιάλυτου μέρους της αλυσίδας από το διάλυμα στον πυρήνα του μικκυλίου. Η διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (interfacial free energy) g_{int} περιγράφει την ενεργειακή διαφορά που προκύπτει από τον σχηματισμό της διεπιφανείας μεταξύ του πυρήνα και του διαλύματος ενώ η ελεύθερη ενέργεια "πακεταρίσματος" (packing free energy) g_{pack} περιγράφει την διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια που προκύπτει κατά τον περιορισμό του ελεύθερου άκρου ή άκρων του αδιάλυτου μέρους στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου. Στον τελευταίο όρο, g_{st} , υπολογίζεται η συνεισφορά των στερικών (steric) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαλυτών μονάδων των αλυσίδων.

Από τον Πίνακα 5.1 γίνεται φανερό ότι, σε ό,τι αφορά στα συμμετρικά συμπολυμερή τύπου H $(A_{N_1})_2B_{30}(A_{N_2})_2$ (ίσα μήκη κλάδων N_1 και N_2), οι τιμές

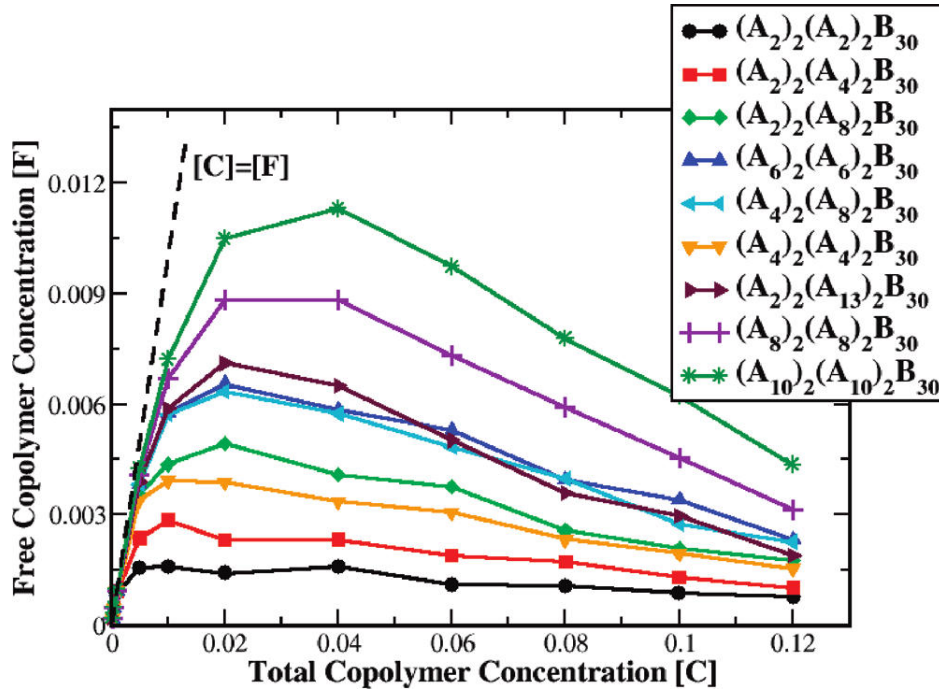
των cmc είναι ανάλογες με το μοριακό βάρος του κλάδου. Όταν γίνεται μεγαλύτερος ο διαλυτός κλάδος, γίνονται περισσότερες οι στερικές αλληλεπιδράσεις και μαζί μεγαλώνει η ενεργειακή ποινή (steric penalty), λόγω μεταφοράς των μεγάλων ομάδων μέσα στο μικκύλιο. Σύμφωνα με την Εξίσωση 7.9 η g_{mic} μεγαλώνει και ακολούθως μεγαλώνουν και οι τιμές των cmc . Σε ό,τι αφορά τα ασύμμετρα συμπολυμερή τύπου H $(A_{N_1})_2B_{30}(A_{N_2})_2$ με $N_1 = 4$, με την αύξηση του μοριακού βάρους των άλλων δύο κλάδων, $N_2 = 8, 16, 26$, έχουμε την αύξηση του cmc για παρόμοιους λόγους. Επιπροσθέτως της μοριακής θεωρίας μικκυλίωσης για τα γραμμικά συμπολυμερή AB, έχει αποδειχθεί ότι το cmc εξαρτάται και από το ισοζύγιο του αδιάλυτου με το διαλυτό μέρος [10], [11]. Η αύξηση του λόγου μοριακών βαρών του αδιάλυτου μέρους προς το διαλυτό, r , οδηγεί στην μονότονη μείωση του cmc . Στην περίπτωση των συμπολυμερών τύπου H η εξάρτηση του cmc από το r δεν εμφανίζει πάντα μονοτονία. Το συμπολυμερές $(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$ με $r = 1$ παρουσιάζει την ίδια τιμή cmc με το συμπολυμερές $(A_4)_2B_{30}(A_8)_2$ που έχει $r = 1.25$. Αυτό εξηγείται από την ενεργειακή ποινή λόγω των αυξημένων στερικών αλληλεπιδράσεων στο $(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$, εξαιτίας των μεγαλύτερων πλευρικών κλάδων ($N_2 = 13$). Από τα H τύπου συμπολυμερή $(A_4)_2B_{30}(A_8)_2$ και $(A_6)_2B_{30}(A_6)_2$, με ίσους λόγους $r = 1.25$ και σχεδόν ισομήκεις κλάδους, μεγαλύτερες τιμές cmc εμφανίζει το συμπολυμερές με τους πιο συμμετρικούς κλάδους. Ο λόγος είναι και πάλι οι μεγαλύτερες στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κλάδων. Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών με τέσσερις κλάδους, του τύπου $(A_{N_1})_2(A_{N_2})_2B_{30}$, όπου όλοι οι κλάδοι έχουν ακριβώς το ίδιο μοριακό βάρος με τους αντίστοιχους του συμπολυμερούς τύπου H $(A_{N_1})_2B_{30}(A_{N_2})_2$.

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης των αστεροειδών συμπολυμερών $[C]$. Οι τιμές για τα cmc_{star} συνοψίζονται στον Πίνακα 5.1. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι τιμές των cmc_{star} είναι πάντα χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες των συμπολυμερών τύπου H. Σύμφωνα με την μοριακή θεωρία μικκυλίωσης, η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια g_{pack} για το συμπολυμερές τύπου H, που περιορίζει τα δύο άκρα του αδιάλυτου μέρους του στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου, είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαφορά ελεύθερης ενέργειας που περιορίζει το ένα άκρο του αδιάλυτου τμήματος του μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς. Έτσι, σύμφωνα με την Εξίσωση 7.9 οι τιμές των cmc_{star} είναι πάντα μικρότερες από τις τιμές για των cmc των συμπολυμερών τύπου H. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές των cmc των συμπολυμερών και των δύο αρχιτεκτονικών, που έχουν συμμετρικούς κλάδους $N_1 = N_2$, σαν συνάρτηση του λόγου r . Η προσαρμογή (fitting) στα δεδομένα δείχνει ότι οι τιμές των cmc έχουν λογαριθμική σχέση με το λόγο των μοριακών βαρών των αδιάλυτων δομικών μονάδων προς τις αδιαλυτές, r , και μπορούν να συνοψιστούν στις εξισώσεις που ακολουθούν, για τα τύπου H και τα αστεροειδή συμπολυμερή

αντιστοίχως.

$$cmc_H = 0.02858 \exp(-0.5372r) \quad (5.7)$$

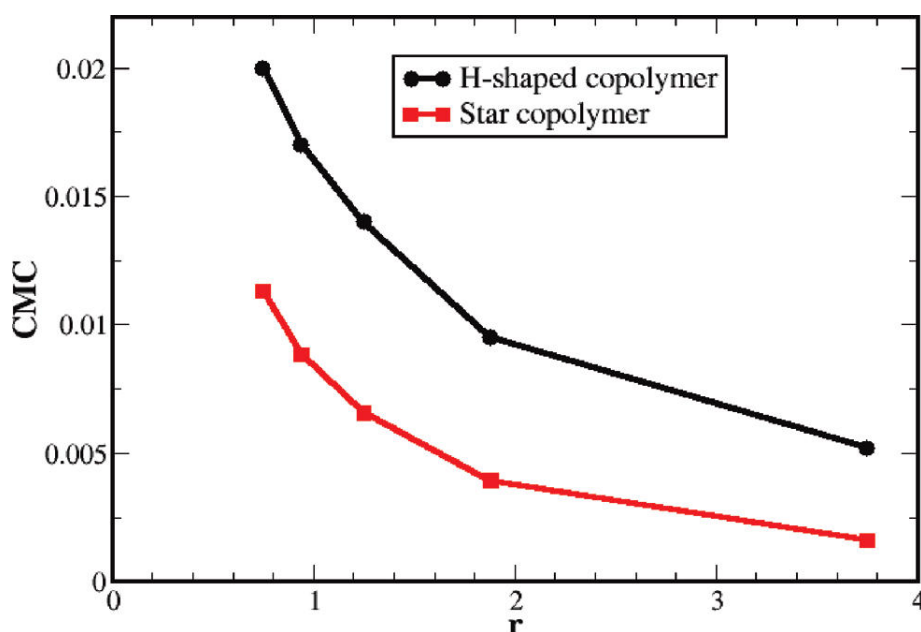
$$cmc_{star} = 0.02858 \exp(-0.8944r) \quad (5.8)$$



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης συμπολυμερών $[C]$ για διαφορετικά αστεροειδή συμπολυμερή.

5.3.1.2 Το σχήμα και το μέγεθος των μικκυλίων

Ο αριθμός συσσωμάτωσης (aggregation number), η ακτίνα περιστροφής (radius of gyration) του αδιάλυτου και διαλυτού μέρους αλλά και του συνολικού μικκυλίου, καθώς και τα αποτελέσματα για τα μεγέθη asphericity και acylindricity (επεξηγούνται παρακάτω), είναι χρήσιμα εργαλεία για τον χαρακτηρισμό των μικκυλίων που σχηματίζονται από τα αμφίφυλα συμπολυμερή. Όλες αυτές οι ιδιότητες υπολογίστηκαν στα συστήματα με την υψηλότερη συγκέντρωση $[C] = 0.12$, στην οποία σχηματίζονται τα περισσότερα συσσωματώματα. Στο Σχήμα 5.5 απεικονίζονται τα αποτελέσματά μας για την κατανομή μάζας (mass distribution) των μικκυλίων για διάφορα συμπολυμερή τύπου H. Οι τρεις διαφορετικές περιπτώσεις-περιοχές που παρατηρήθηκαν κατά την πειραματική μελέτη των συμπολυμερών τύπου super H, παρατηρούνται επίσης και

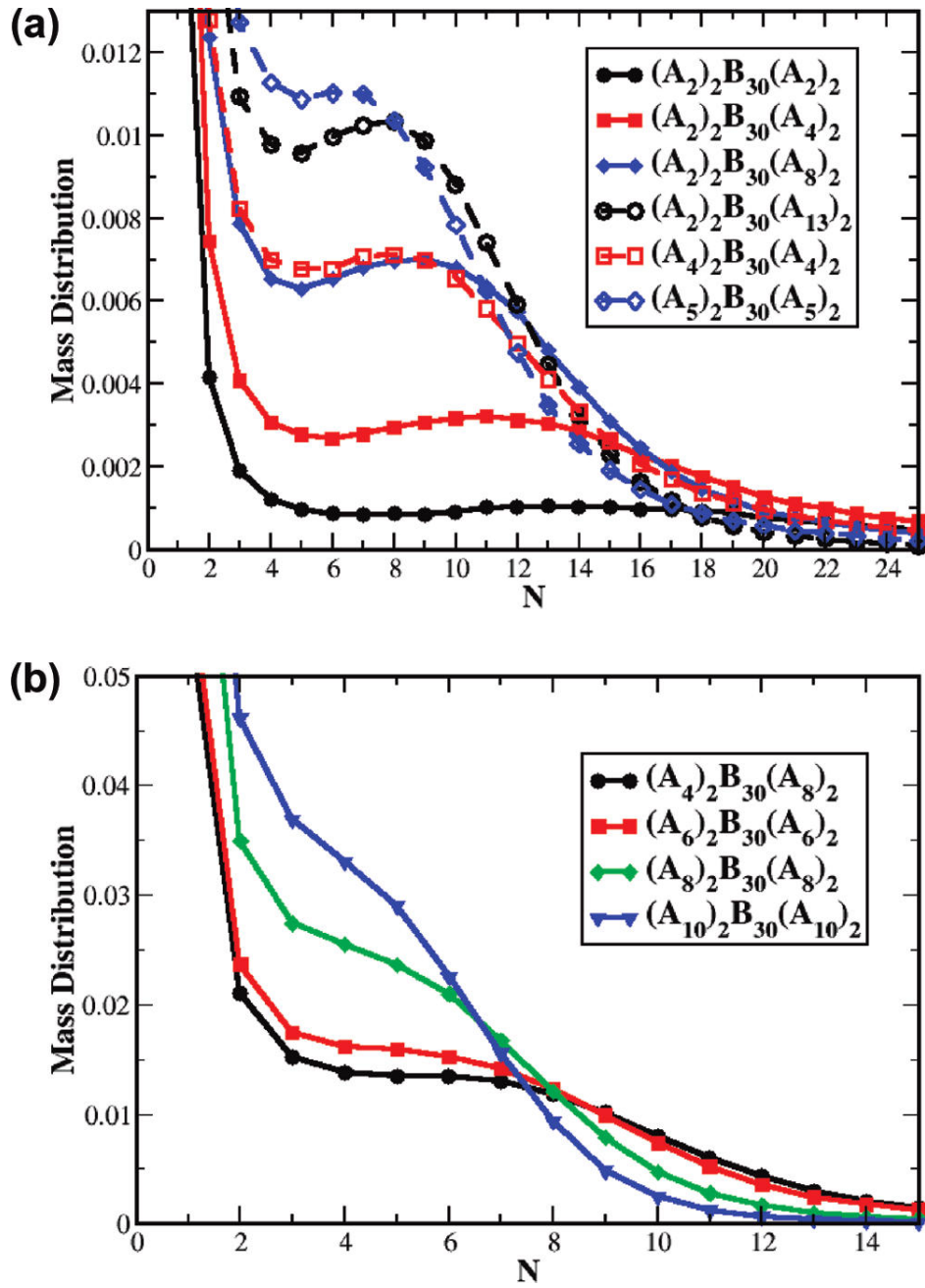


Σχήμα 5.4: Διάγραμμα της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης, cmc , σαν συνάρτηση του λόγου των αδιάλυτων μονάδων προς τις διαλυτές, r , για τα συμμετρικά τύπου H και αστεροειδή συμπολυμερή.

στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει τα συμπολυμερή τύπου H που φαίνονται στο Σχήμα 5.5a. Η μέγιστη τιμή στην κατανομή της μάζας αντιστοιχεί στον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης-μικκυλίωσης (preferential aggregation number) N_P των μικκυλίων που σχηματίστηκαν. Γίνεται φανερό ότι για τα συμμετρικά συμπολυμερή τύπου H ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης μειώνεται με την αύξηση του μήκους των κλάδων. Αυτό συμβαίνει λόγω αύξησης των στερικών αλληλεπιδράσεων στην κορόνα του μικκυλίου (Πίνακας 5.2).

Σε ό,τι αφορά τα συμμετρικά συμπολυμερή τύπου H , το συμπολυμερές $(A_5)_2 B_{30}(A_5)_2$, που αποτελείται κατά 60% από αδιάλυτες μονάδες, είναι το κάτω όριο της περιοχής αυτής. Όταν το ποσοστό των αδιάλυτων δομικών μονάδων αυξάνεται περαιτέρω, παρατηρείται η δεύτερη περιοχή, στην οποία σχηματίζονται μικκύλια με ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης (Σχήμα 5.5b). Η κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων γίνεται μονότονη συνάρτηση του αριθμού συσσωμάτωσης και έτσι μπορεί να υπολογισθεί ένας μέσος αριθμός συσσωμάτωσης (mean aggregation number) των μικκυλίων. Το συμμετρικό συμπολυμερές τύπου H $(A_{60})_2 B_{30}(A_{60})_2$ με 12% αδιάλυτες μονάδες έχει μέσο αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 1.47 και μπορεί να θεωρηθεί σαν το όριο της τρίτης περιοχής: των μονομοριακών μικκυλίων (unimolecular micelles).

Οι πρώτες δύο περιοχές γίνονται ευρύτερες σε ό,τι αφορά στα ασύμμετρα συμπολυμερή τύπου H , αφού οι στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των



Σχήμα 5.5: Κατανομή μάζας των μικκυλίων για διάφορα συμπολυμερή τύπου H: (a) μικκύλια που εμφανίζουν κατανομή σε σχήμα καμπάνας (*bell-shaped distribution*) και (b) μικκύλια που δεν εμφανίζουν κατανομή σε σχήμα καμπάνας (*non bell-shaped distribution*).

κλάδων στην κορόνα είναι πιο αδύναμες. Πραγματικά, το συμπολυμερές $(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$, που περιέχει 50% αδιάλυτες μονάδες, σχηματίζει μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 8, γεγονός που το τοποθετεί στην πρώτη περιοχή. Για λόγους σύγκρισης υπολογίσαμε τις κατανομές μάζας των μικκυλίων των αντίστοιχων αστεροειδών συμπολυμερών $(A_{N_1})_2(A_{N_2})_2B_{30}$ και τα αποτελέσματά μας περιέχονται στο Σχήμα 5.6. Σε όλες τις περιπτώσεις οι κατανομές μάζας των μικκυλίων δείχνουν να είναι της μορφής καμπάννας (bell-shaped). Οι προτιμητέοι αριθμοί συσσωμάτωσης των σχηματισμένων μικκυλίων, που καταγράφονται στον Πίνακα 5.3, είναι περίπου τέσσερις φορές μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους των συμπολυμερών τύπου H. Η αιτία είναι η ενεργειακή ποινή πακεταρίσματος (packing penalty), που συνδέεται με το αδιάλυτο μέρος στον πυρήνα του μικκυλίου, στην περίπτωση των συμπολυμερών τύπου H.

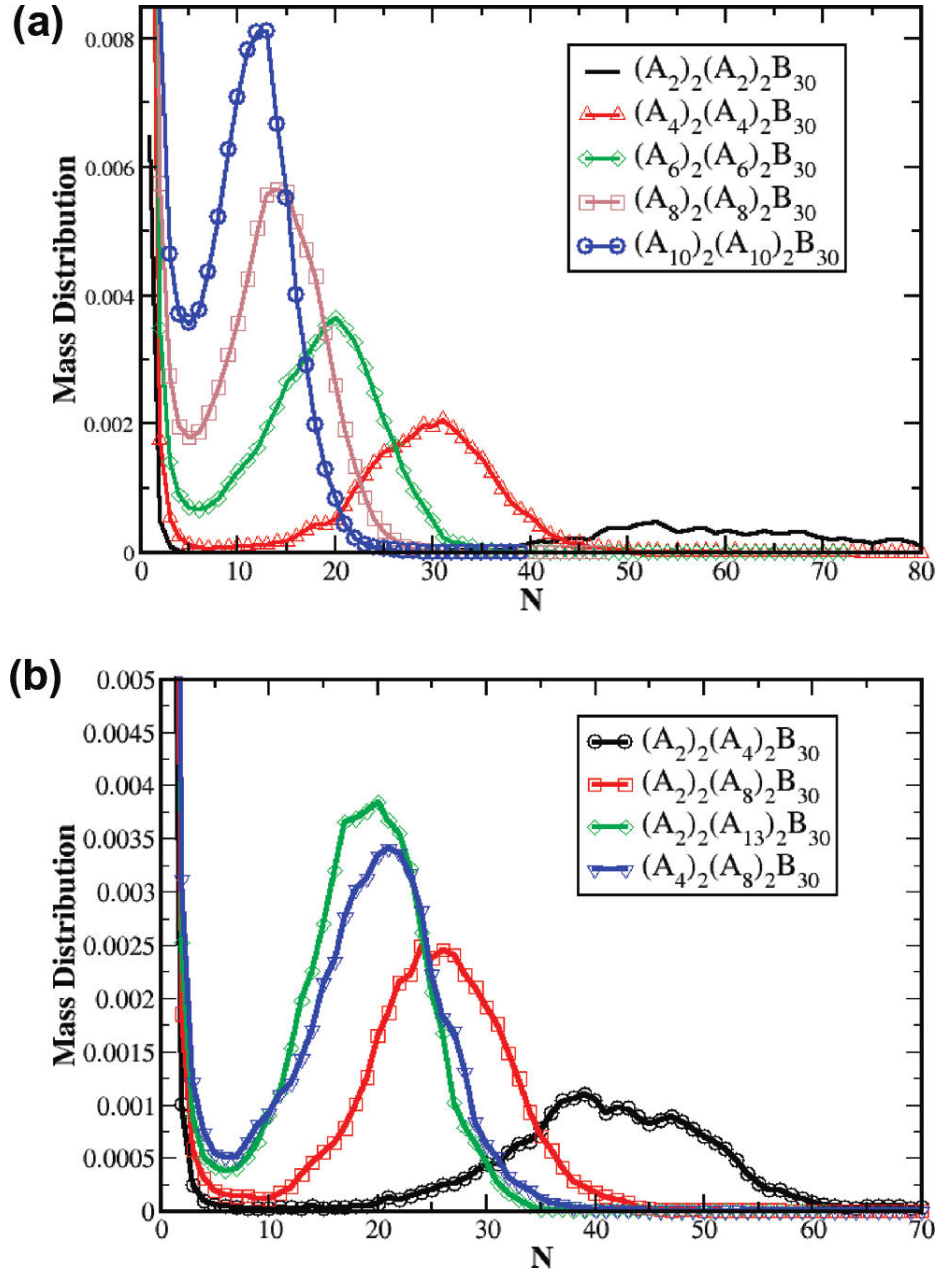
Το σχήμα-διαμόρφωση των μικκυλίων περιγράφεται από τον υπολογισμό των ποσοτήτων asphericity, A_{sph} , και acylindricity, A_{cyl} , χρησιμοποιώντας τις κύριες ιδιοτιμές (principal components), S_x^2, S_y^2, S_z^2 , του τανυστή της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας[25]

$$A_{sph} = \left[\langle S_x^2 \rangle - \frac{1}{2}(\langle S_y^2 \rangle + \langle S_z^2 \rangle) \right] / \langle S^2 \rangle \quad (5.9)$$

$$A_{cyl} = (\langle S_y^2 \rangle - \langle S_z^2 \rangle) / \langle S^2 \rangle \quad (5.10)$$

όπου $S_x^2 > S_y^2 > S_z^2$. Για έναν συμπαγή κύλινδρο το A_{cyl} είναι μηδέν ενώ το A_{sph} σχεδόν ένα. Για σφαίρες, και τα δύο μεγέθη προσεγγίζουν την τιμή μηδέν. Από τη σκοπιά των θεωριών κλιμάκωσης τρεις τύποι μικκυλίων ορίζονται βάσει του σχετικού μεγέθους της ακτίνας του πυρήνα τους R_c σε σχέση με το πάχος της κορόνας. Το μικκύλιο έχει αστεροειδή (star-like) μορφή όταν $H \gg R_c$, crew-cut² μορφή όταν η ακτίνα του πυρήνα είναι πολύ μεγαλύτερη από το πάχος της κορόνας ($R_c \gg H$), ενώ σε όλες τις άλλες περιπτώσεις θεωρείται ενδιάμεσο (intermediate)[8]. Η ακτίνα του πυρήνα, R_c , μπορεί να υπολογισθεί από την μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα βάσει της σχέσης $R_{g_{core}}^2 = (3/5)R_c^2$. Παρομοίως το πάχος της κορόνας, H , μπορεί να ορισθεί ως η διαφορά της ακτίνας ολόκληρου του μικκυλίου και αυτής του πυρήνα ($H = R_{mic} - R_c$). Στους Πίνακες 5.2 και 5.3 συνοψίζονται τα αποτελέσματά μας για το σχήμα των πιο πιθανών μικκυλίων των συμπολυμερών τύπου H. Από εκεί μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το μονομοριακό μικκύλιο που σχηματίζεται από το συμπολυμερές $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$ είναι το λιγότερο σφαιρικό. Το A_{sph} των άλλων μικκυλίων μειώνεται καθώς το μήκος των πλευρικών κλάδων μεγαλώνει, με πιο σφαιρικό μικκύλιο να είναι αυτό που σχηματίζεται από το ασύμμετρο συμπολυμερές $(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$, που έχει τους μακρύτερους πλευρικούς κλάδους. Ο

²Όρος που προέρχεται από τον τύπο ανδρικού κουρέματος κατά τον οποίο τα μαλλιά είναι κοντά στα πλάγια και πίσω αλλά λίγο μακρύτερα στην κορυφή του κεφαλιού.



Σχήμα 5.6: Κατανομή μάζας των μικκυλίων για διάφορα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή με: (a) ισομήκεις κλάδους και (b) ασύμμετρους κλάδους.

πυρήνας των μικκυλίων των συμμετρικών συμπολυμερών τύπου H γίνεται λιγότερο σφαιρικός καθώς το μήκος των πλευρικών κλάδων μεγαλώνει. Αν εξαιρεθεί το μονομοριακό μικκύλιο του συμπολυμερούς $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$, που είναι εμφανώς αστεροειδούς μορφής (star-like), όλα τα άλλα μικκύλια μπορούν να χαρακτηριστούν ως crew-cut μορφής. Τα αντίστοιχα μικκύλια που σχηματίζονται από τα αστεροειδή συμπολυμερή είναι εμφανώς πιο σφαιρικά, όπως δείχνουν οι τιμές των A_{sph} και A_{cyl} στον Πίνακα 5.3. Τα μικκύλια που λαμβάνονται από το αστεροειδές συμπολυμερές $(A_{10})_2B_{30}(A_{10})_2$ μπορούν να χαρακτηριστούν ως ενδιάμεσης μορφής (intermediate) ενώ τα άλλα έχουν crew-cut μορφή.

5.3.1.3 Σύγκριση με αποτελέσματα προσομοιώσεων άλλων ερευνητικών ομάδων

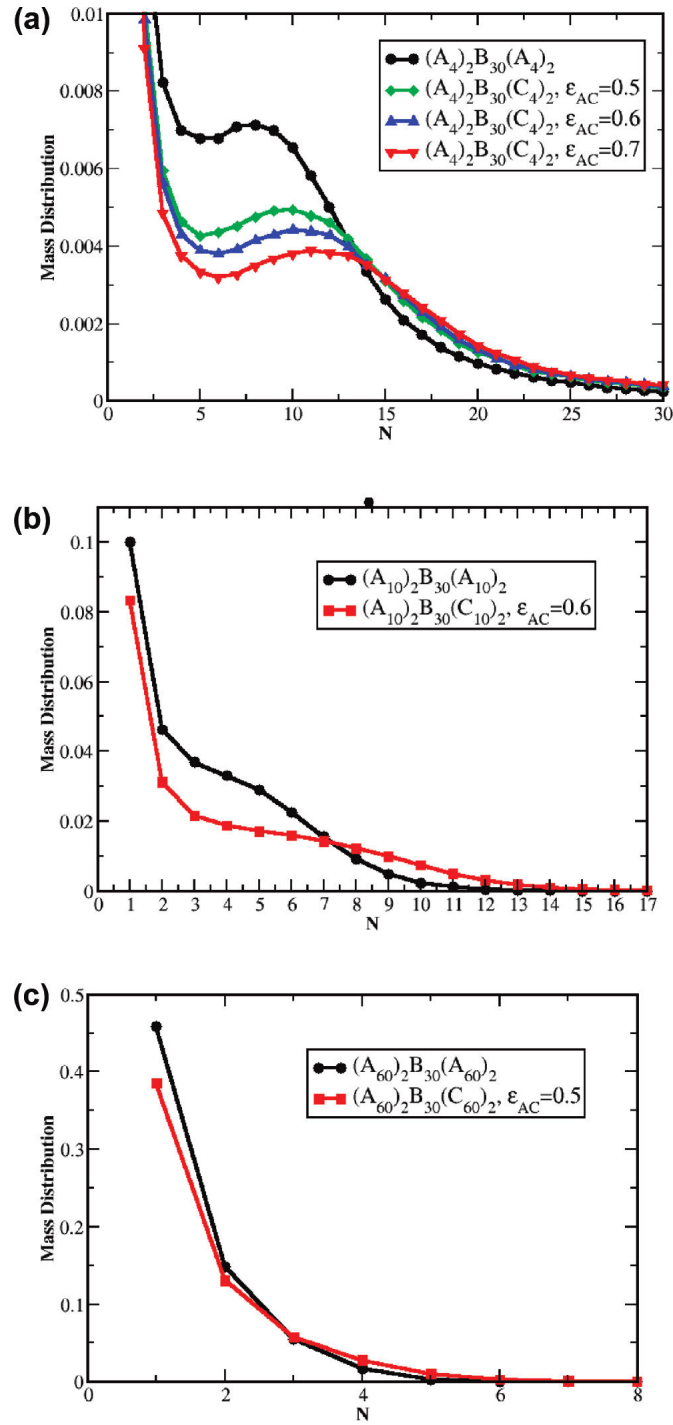
Μερικά εκ των αποτελεσμάτων μας για τα συμπολυμερή τύπου H μπορούν να συγκριθούν άμεσα με ευρήματα των προσομοιώσεων που βρίσκονται στην αναφορά [11], που αφορούν στις ιδιότητες μικκυλίωσης γραμμικών και γραμμικών-δενδριτικών δισυσταδικών συμπολυμερών. Στην μελέτη εκείνη [11], προσομοιώθηκαν γραμμικά και γραμμικά-δενδριτικά συμπολυμερή που περιείχαν 30 αδιάλυτες δομικές μονάδες, στην ανηγμένη θερμοκρασία $T^* = 1.8$, την ίδια δηλαδή που χρησιμοποιήθηκε και στη δική μας μελέτη. Ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης, το cmc και η ανισοτροπία σχήματος κ^2 [27], [28] (εμφανίζεται με τον όρο δ στην αναφορά [11]) συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4. Τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή G0D15 και G0D31 περιέχουν διαλυτό μέρος με 15 και 31 μονάδες αντιστοίχως. Τα δενδριτικά μέρη θεωρούνται διαλυτά, είναι δεύτερης (G2), τρίτης (G3) και τέταρτης (G4) γενιάς και οι κλάδοι τους είναι ίσοι με ένα (D1), δύο (D2) και τέσσερις (D4) δομικές μονάδες.

Από τα δεδομένα των προσομοιώσεων μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι τιμές των cmc για τα συμπολυμερή με διαφορετικές αρχιτεκτονικές αλλά παρόμοια μοριακά βάρη ακολουθούν την εξής ανισότητα $cmc_{linear} < cmc_{linear-dendritic} < cmc_{star} < cmc_H$. Αυτή αντανάκλα τις διαφορετικές στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυτών μονάδων στην κορόνα και την διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια που προκύπτει από τον περιορισμό του άκρου ή άκρων του αδιάλυτου μέρους στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου. Ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης N_P ακολουθεί την ανάποδη ανισότητα $N_{Plinear} > N_{Plinear-dendritic} > N_{Pstar} > N_{PH}$. Η ανισοτροπία σχήματος του πυρήνα του μικκυλίου των γραμμικών, των γραμμικών-δενδριτικών και των αστεροειδών συμπολυμερών εμφανίζουν σχεδόν πανομοιότυπες τιμές ενώ η αντίστοιχη ποσότητα για τα συμπολυμερή τύπου H έχει μεγαλύτερη τιμή, υποδεικνύοντας μια λιγότερη σφαιρική τοπολογία. Σε ό,τι αφορά στην ανισοτροπία σχήματος για το συνολικό μικκύλιο, γίνεται σαφές ότι τα περισσότερα σφαιρικά μικκύλια σχηματίζονται από τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή. Τα γραμμικά-δενδριτικά, τα αστεροειδή και τα τύπου H συμπολυμερή εμφανίζουν μία αυξανόμενη διαφοροποίηση από τη σφαιρική τοπολογία.

5.3.2 Τριπολυμερή τύπου H

Η προσομοίωση που πραγματοποιήσαμε περιλάμβανε τρία διαφορετικά τριπολυμερά τύπου H με συμμετρικούς πλευρικούς κλάδους, το $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$, το $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ και το $(A_{60})_2B_{30}(C_{60})_2$. Τα συμπολυμερή τύπου H με το ίδιο μοριακό βάρος κλάδων ανήκουν, το κάθε ένα, σε μία διαφορετική περιοχή σύμφωνα με την κατανομή μάζας των μικκυλίων τους. Το $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$ συμπολυμερές σχηματίζει μονομοριακά μικκύλια, το $(A_{10})_2B_{30}(A_{10})_2$ σχηματίζει μικκύλια με πολύ ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης ενώ το $(A_4)_2B_{30}(A_4)_2$ σχηματίζει μικκύλια με αριθμό συσσωμάτωσης ίσο με 8. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της χημικής ασυμβατότητας μεταξύ των αδιάλυτων μονάδων A και C, έγινε χρήση τριών διαφορετικών τιμών για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης A-A και C-C ($\epsilon = \epsilon_{CC} = 0.7\epsilon, 0.6\epsilon$ και 0.5ϵ με $\epsilon = 1$) στο δυναμικό Lennard-Jones. Όταν μεγαλώνουν οι τιμές των ϵ και ϵ_{CC} μεγαλώνει και η χημική ασυμβατότητα μεταξύ των A και C μονάδων. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας για τις κατανομές μάζας των μικκυλίων που σχηματίστηκαν, στην ανηγμένη θερμοκρασία $T^* = 1.8$. Από το Σχήμα 5.7 και τον Πίνακα 5.5 γίνεται κατανοητό ότι το τριπολυμερές $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ σχηματίζει μικκύλια με μεγαλύτερο αριθμό συσσωμάτωσης από το αντίστοιχο συμπολυμερές. Η μείωση της χημικής ασυμβατότητας μεταξύ των μονάδων A και C οδηγεί στη μείωση του αριθμού συσσωμάτωσης. Αυτή η τάση έρχεται σε αντίθεση με τα συμπεράσματα και τις παρατηρήσεις της πειραματικής ομάδας που μελέτησε τα συμπολυμερή τύπου *super*[8] και τα τριπολυμερή τύπου H[9]. Κατά τη γνώμη μας η αιτία αυτής της ασυμφωνίας βρίσκεται στις διαφορετικές θερμοδυναμικές συνθήκες, μεταξύ συμπολυμερών και τριπολυμερών, που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη της μικκυλίωσης. Το κανονικό δεκάνιο (*n*-decane) είναι πολύ καλός διαλύτης (*strong precipitant*) για το πολυστυρένιο σε σύγκριση με το MEK για το πολυβουταδιένιο. Τα αποτελέσματά μας αντιστοιχούν σε συστήματα με ακριβώς τα ίδια μοριακά βάρη και θερμοδυναμικές συνθήκες για όλα τα αδιάλυτα πολυμερικά τμήματα ($T^* = 1.8$).

Τα αποτελέσματά μας για το τριπολυμερές $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ είναι παρόμοια και παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7(b). Οι ελεύθερες αλυσίδες και τα μικκύλια με μικρό αριθμό συσσωμάτωσης είναι λιγότερα σε σχέση με αυτά του αντιστοίχου συμπολυμερούς ενώ τα μικκύλια με μεγαλύτερο αριθμό συσσωμάτωσης είναι εμφανώς περισσότερα. Στην περίπτωση του τριπολυμερούς $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$ (Σχήμα 5.7(c)) ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης είναι 1.63 ενώ του αντιστοίχου συμπολυμερούς είναι 1.47. Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζονται στιγμιότυπα συσσωματωμάτων (*snapshots of micelles*) από τα τριπολυμερή $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$, $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ και $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ με αριθμούς συσσωμάτωσης 2, 7 και 11 αντιστοίχως. Είναι εμφανές ότι τα μικκύλια των τριπολυμερών $(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$ είναι της μορφής Janus-like με τα A και C μέρη να διαχωρίζονται και να περιβάλλουν τον αδιάλυτο πυρήνα (B μέρος). Αυτή η εικόνα έρχεται σε συμφωνία με το Σχήμα 6 της αναφοράς [9]. Τα μικκύλια του $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ τριπολυμε-

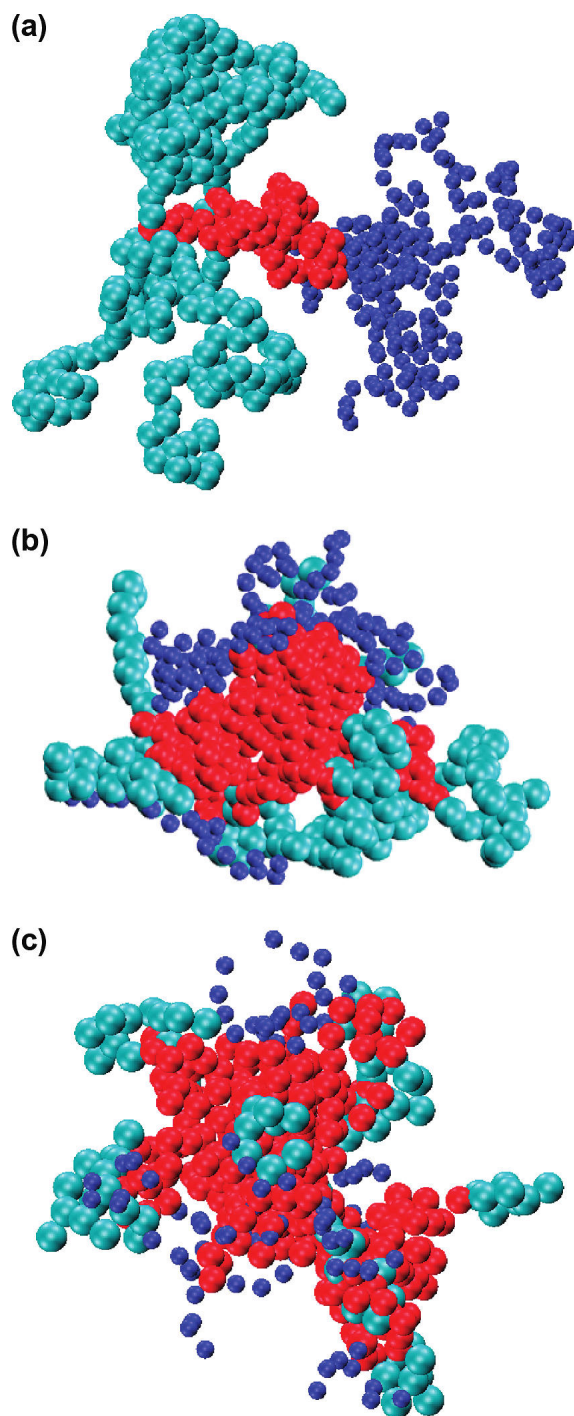


Σχήμα 5.7: Κατανομή μάζας των μικκυλίων για τα τριπολυμερή τύπου H: (a) $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ για διαφορετικές τιμές της παραμέτρου αλληλεπίδρασης του δυναμικού Lennard-Jones, (b) $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ και (c) $(A_{60})_2B_{30}(C_{60})_2$. Σε όλες τις περιπτώσεις εμφανίζεται και το αντίστοιχο συμπολυμερες.

ρούς με μικρό αριθμό συσσωμάτωσης είναι επίσης Janus-like. Τα μικκύλια με μεγάλο αριθμό συσσωμάτωσης παρουσιάζουν Janus-like διαμορφώσεις που περιέχουν τμήματα (patches) που αποτελούνται από μονάδες του αντίθετου τύπου (Στο Σχήμα 5.8(b)). Ο αριθμός των τμημάτων αυτών παρουσιάζεται αυξημένος στα μικκύλια που σχηματίζονται από τριπολυμερή με κοντούς πλευρικούς κλάδους, οδηγώντας έτσι την μορφή των συσσωματωμάτων να γίνει του τύπου πολυτμηματικής κορόνας (multicompartment corona) (Στο Σχήμα 5.8(c)). Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά μεγέθη που αφορούν στο σχήμα και το μέγεθος των πιο πιθανών συσσωματωμάτων για τα τρία τριπολυμερή που μελετήθηκαν.

5.4 Συμπεράσματα

Η συμπεριφορά μικκυλίωσης των συμπολυμερών και τριπολυμερών τύπου H μελετήθηκε με προσομοιώσεις Brownian δυναμικής στην ανηγμένη θερμοκρασία $T^* = 1.8$. Τα αποτελέσματά μας έρχονται να αναδείξουν και να ενισχύσουν τα πειραματικά ευρήματα της ερευνητικής ομάδας του καθηγητή κ. Χατζηχρηστίδη [8], [9] και μπορούν να περιγραφούν συνοπτικά ως εξής: Τα συμμετρικά συμπολυμερή τύπου H με μεγάλο κλάσμα μάζας αδιάλυτων δομικών μονάδων ($\geq 60\%$) σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Εκείνα με μικρότερο ($\geq 10\%$) αδιάλυτο περιεχόμενο σχηματίζουν μικκύλια με ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης ενώ τα υπόλοιπα συμπολυμερή τύπου H, με κλάσμα μάζας αδιάλυτων δομικών μονάδων $\leq 10\%$, δεν σχηματίζουν μικκύλια σε αυτή τη θερμοκρασία. Τα ασύμμετρα συμπολυμερή τύπου H σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης με μικρότερο περιεχόμενο αδιάλυτων δομικών μονάδων ($\geq 50\%$) ενώ δεν εμφανίζουν συσσωμάτωση όταν το κλάσμα μάζας είναι $\ll 10\%$. Αυτές οι περιοχές είναι σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Ακόμη αποδείξαμε ότι τα τριπολυμερή τύπου H σχηματίζουν μικκύλια με μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή. Όταν η χημική ασυμβατότητα μεταξύ των διαλυτών μονάδων A και C μεγαλώνει, τα συμμετρικά τριπολυμερή τύπου H με μακριούς κλάδους, σχηματίζουν Janus-like μικκύλια ενώ εκείνα με κοντούτερους κλάδους, σχηματίζουν μικκύλια με πολυτμηματική κορόνα.



Σχήμα 5.8: Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από: (a) το $(A_{60})_2B_{30}(C_{60})_2$ με αριθμό συσσωμάτωσης $N_P = 2$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC} = 0.5$, (b) το $(A_{10})_2B_{30}(C_{10})_2$ με $N_P = 7$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC} = 0.6$ και (c) το $(A_4)_2B_{30}(C_4)_2$ με $N_P = 11$ και $\epsilon_A = \epsilon_{CC}0.7$.

συμπολυμερές τύπου H	N_P	$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$	$\langle R_g^2 \rangle_{core}$	$\langle R_g^2 \rangle_{corona}$	H	R_c
$(A_2)_2B_{30}(A_2)_2$	13	32.1 (0.3)	27.5 (0.3)	49.2 (0.2)	0.54 (0.05)	6.76 (0.04)
$(A_2)_2B_{30}(A_4)_2$	11	32.9 (0.3)	25.7 (0.3)	50.7 (0.3)	0.86 (0.05)	6.54 (0.04)
$(A_2)_2B_{30}(A_8)_2$	9	36.2 (0.1)	22.9 (0.1)	55.8 (0.1)	1.59 (0.02)	6.17 (0.01)
$(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$	8	42.8 (0.1)	21.0 (0.1)	63.7 (0.2)	2.53 (0.02)	5.91 (0.01)
$(A_4)_2B_{30}(A_4)_2$	8	30.2 (0.1)	21.7 (0.1)	45.9 (0.1)	1.08 (0.02)	6.01 (0.01)
$(A_5)_2B_{30}(A_5)_2$	6	28.2 (0.1)	18.2 (0.1)	42.6 (0.1)	1.35 (0.02)	5.50 (0.02)
$(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$	1	81.4 (0.4)	5.74 (0.02)	88.8 (0.5)	8.55 (0.03)	3.090 (0.005)
συμπολυμερές τύπου H	$\langle A_{sph} \rangle_{micelle}$	$\langle A_{sph} \rangle_{core}$	$\langle A_{sph} \rangle_{corona}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{micelle}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{core}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{corona}$
$(A_2)_2B_{30}(A_2)_2$	0.303 (0.004)	0.344 (0.005)	0.235 (0.003)	0.097 (0.002)	0.105 (0.003)	0.093 (0.002)
$(A_2)_2B_{30}(A_4)_2$	0.292 (0.005)	0.351 (0.005)	0.242 (0.004)	0.096 (0.002)	0.106 (0.002)	0.09 (0.002)
$(A_2)_2B_{30}(A_8)_2$	0.270 (0.002)	0.354 (0.003)	0.250 (0.001)	0.100 (0.001)	0.108 (0.001)	0.111 (0.001)
$(A_2)_2B_{30}(A_{13})_2$	0.248 (0.002)	0.351 (0.003)	0.245 (0.001)	0.104 (0.001)	0.109 (0.001)	0.117 (0.001)
$(A_4)_2B_{30}(A_4)_2$	0.285 (0.003)	0.359 (0.003)	0.242 (0.002)	0.098 (0.001)	0.109 (0.001)	0.102 (0.001)
$(A_5)_2B_{30}(A_5)_2$	0.281 (0.002)	0.365 (0.003)	0.254 (0.001)	0.105 (0.001)	0.114 (0.001)	0.114 (0.001)
$(A_{60})_2B_{30}(A_{60})_2$	0.434 (0.001)	0.521 (0.002)	0.448 (0.001)	0.160 (0.001)	0.125 (0.001)	0.164 (0.001)

Πίνακας 5.2: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για διάφορα συμπολυμερή τύπου H (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

αστεροειδές συμπολυμερές	N_P	$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$	$\langle R_g^2 \rangle_{core}$	$\langle R_g^2 \rangle_{corona}$	H	R_c
$(A_2)_2(A_2)_2B_{30}$	53	63.5 (0.5)	52.0 (0.5)	106.7 (0.4)	0.98 (0.06)	9.30 (0.04)
$(A_2)_2(A_4)_2B_{30}$	39	60.4 (0.8)	44.3 (0.8)	100.3 (0.3)	1.4 (0.1)	8.59 (0.08)
$(A_2)_2(A_8)_2B_{30}$	24	57.1 (0.1)	33.3 (0.1)	92.5 (0.2)	2.30 (0.01)	7.44 (0.01)
$(A_2)_2(A_{13})_2B_{30}$	20	65.5 (0.2)	30.2 (0.2)	100.4 (0.2)	3.35 (0.02)	7.09 (0.02)
$(A_4)_2(A_4)_2B_{30}$	31	59.0 (0.2)	39.4 (0.1)	95.5 (0.2)	1.81 (0.02)	8.10 (0.01)
$(A_4)_2(A_8)_2B_{30}$	21	58.3 (0.1)	32.2 (0.2)	90.5 (0.2)	2.53 (0.02)	7.32 (0.02)
$(A_6)_2(A_6)_2B_{30}$	20	56.6 (0.2)	31.7 (0.02)	87.4 (0.2)	2.44 (0.03)	7.26 (0.02)
$(A_8)_2(A_8)_2B_{30}$	14	55.1 (0.2)	26.4 (0.1)	81.6 (0.2)	2.95 (0.02)	6.63 (0.01)
$(A_{10})_2(A_{10})_2B_{30}$	13	60.6 (0.3)	26.0 (0.2)	86.2 (0.3)	3.46 (0.04)	6.058 (0.03)
αστεροειδές συμπολυμερές	$\langle A_{sph} \rangle_{micelle}$	$\langle A_{sph} \rangle_{core}$	$\langle A_{sph} \rangle_{corona}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{micelle}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{core}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{corona}$
$(A_2)_2(A_2)_2B_{30}$	0.19 (0.01)	0.23 (0.01)	0.140 (0.008)	0.077 (0.005)	0.088 (0.005)	0.064 (0.003)
$(A_2)_2(A_4)_2B_{30}$	0.187 (0.006)	0.235 (0.007)	0.145 (0.004)	0.077 (0.001)	0.092 (0.002)	0.069 (0.001)
$(A_2)_2(A_8)_2B_{30}$	0.171 (0.003)	0.237 (0.004)	0.148 (0.002)	0.077 (0.001)	0.095 (0.001)	0.076 (0.001)
$(A_2)_2(A_{13})_2B_{30}$	0.159 (0.003)	0.245 (0.005)	0.145 (0.002)	0.076 (0.001)	0.097 (0.001)	0.076 (0.001)
$(A_4)_2(A_4)_2B_{30}$	0.184 (0.004)	0.242 (0.005)	0.150 (0.003)	0.076 (0.001)	0.092 (0.002)	0.071 (0.001)
$(A_4)_2(A_8)_2B_{30}$	0.178 (0.003)	0.252 (0.005)	0.157 (0.002)	0.079 (0.001)	0.096 (0.001)	0.078 (0.002)
$(A_6)_2(A_6)_2B_{30}$	0.183 (0.002)	0.255 (0.004)	0.162 (0.002)	0.080 (0.001)	0.098 (0.001)	0.079 (0.001)
$(A_8)_2(A_8)_2B_{30}$	0.189 (0.002)	0.271 (0.003)	0.176 (0.002)	0.087 (0.001)	0.101 (0.001)	0.088 (0.001)
$(A_{10})_2(A_{10})_2B_{30}$	0.186 (0.002)	0.280 (0.002)	0.175 (0.002)	0.086 (0.001)	0.103 (0.001)	0.087 (0.001)

Πίνακας 5.3: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για διάφορα αστεροειδή συμπολυμερή (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

αρχιτεκτονική	σύστημα	M_w	N_P	r	cmc	$\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{core}$
δισυσταδικό γραμμικό-δενδριτικό συμπολυμερές[11]	G2D1	37		4.3	0.0014		
	G3D1	45	38	2.0	0.0027	0.038 (0.003)	0.065 (0.006)
	G2D2	44	47	2.1	0.0027	0.038 (0.007)	0.07 (0.01)
	G4D1	61	19	0.97	0.0065	0.042 (0.008)	0.08 (0.02)
	G3D2	60	22	1.0	0.0052	0.036 (0.007)	0.08 (0.02)
	G2D4	58	27	1.1	0.0042	0.028 (0.008)	0.07 (0.02)
δισυσταδικό γραμμικό συμπολυμερές[11]	G0D15	45	62	2.0	0.0021	0.029 (0.007)	0.06 (0.01)
	G0D31	61	41	0.97	0.0034	0.0117 (0.005)	0.06 (0.02)
συμπολυμερές τύπου H	$(A_2)_2 B_{30} (A_2)_2$	38	13	3.75	0.0052	0.118 (0.003)	0.149 (0.004)
	$(A_2)_2 B_{30} (A_4)_2$	42	11	2.5	0.007	0.0112 (0.004)	0.157 (0.004)
	$(A_4)_2 B_{30} (A_2)_2$	46	8	1.88	0.0096	0.108 (0.002)	0.164 (0.003)
	$(A_2)_2 B_{30} (A_{13})_2$	60	8	1.0	0.0133	0.083 (0.001)	0.156 (0.002)
	$(A_8)_2 B_{30} (A_8)_2$	62		0.94	0.0172		
αστεροειδές συμπολυμερές	$(A_2)_2 (A_2)_2 B_{30}$	38	53	3.75	0.0016	0.050 (0.006)	0.068 (0.008)
	$(A_2)_2 (A_4)_2 B_{30}$	42	39	2.5	0.0029	0.047 (0.003)	0.073 (0.005)
	$(A_4)_2 (A_4)_2 B_{30}$	46	31	1.88	0.0039	0.0046 (0.002)	0.076 (0.003)
	$(A_2)_2 (A_{13})_2 B_{30}$	60	20	1.0	0.0071	0.035 (0.001)	0.080 (0.003)
	$(A_8)_2 (A_8)_2 B_{30}$	62	14	0.94	0.0088	0.049 (0.001)	0.096 (0.002)

Πίνακας 5.4: Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης cmc, προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης N_P και ανισοτροπία σχήματος κ^2 , για συσσωματώματα που προέκυψαν από δισυσταδικά γραμμικά - δενδριτικά, δισυσταδικά γραμμικά, τύπου H και μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

τριπολυμερές τύπου H	N_P	$\epsilon_{AA} = \epsilon_{CC}$	$\langle R_g^2 \rangle_{mic}$	$\langle R_g^2 \rangle_{core}$	$\langle R_g^2 \rangle_{corona}$	H	R_c
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	10	0.5	33.1 (0.2)	24.1 (0.2)	49.8 (0.1)	1.09 (0.03)	6.33 (0.03)
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	10	0.6	32.7 (0.2)	23.7 (0.2)	49.3 (0.2)	1.10 (0.03)	6.28 (0.03)
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	11	0.7	34.1 (0.2)	24.9 (0.3)	51.3 (0.3)	1.10 (0.05)	6.44 (0.04)
$(A_{60})_2 B_{30}(C_{60})_2$	2	0.5	88.3 (0.4)	9.4 (0.8)	97.3 (0.5)	8.2 (0.2)	4.0 (0.2)
τριπολυμερές τύπου H	N_P	$\langle A_{sph} \rangle_{mic}$	$\langle A_{sph} \rangle_{core}$	$\langle A_{sph} \rangle_{corona}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{micelle}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{core}$	$\langle A_{cyl} \rangle_{corona}$
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	10	0.278 (0.003)	0.352 (0.003)	0.230 (0.002)	0.093 (0.001)	0.106 (0.001)	0.095 (0.001)
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	10	0.272 (0.003)	0.345 (0.003)	0.226 (0.003)	0.093 (0.001)	0.106 (0.001)	0.095 (0.001)
$(A_4)_2 B_{30}(C_4)_2$	11	0.269 (0.005)	0.344 (0.005)	0.221 (0.004)	0.091 (0.001)	0.104 (0.001)	0.092 (0.001)
$(A_{60})_2 B_{30}(C_{60})_2$	2	0.332 (0.003)	0.436 (0.003)	0.328 (0.003)	0.146 (0.002)	0.138 (0.001)	0.149 (0.002)

Πίνακας 5.5: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για τριπολυμερή τύπου H (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

Βιβλιογραφία

- [1] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [2] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1107-1170 (2003).
- [3] Y. Poulos, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 31, 4177-4181 (1998).
- [4] G. Mountrichas, G. Mpiri, S. Pispas, *Macromolecules*, 38, 940-947 (2005).
- [5] P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825-7832 (2006).
- [6] R. Djalali, N. Hugernberg, K. Fischer, M. Schmidt, *Macromol. Rapid Commun.*, 20, 444-449 (1999).
- [7] S. Pispas, N. Hadjichristidis, J. Mays, *Macromolecules*, 29, 7378-7385 (1996).
- [8] H. Iatrou, L. Willner, N. Hadjichristidis, A. Halperin, D. Richter, *Macromolecules*, 29, 581-591 (1996).
- [9] S. Christodoulou, P. Driva, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 41, 2607-2615 (2008).
- [10] L. Cheng, D. Cao, *Langmuir*, 25, 2749-2756 (2009).
- [11] N. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030-3036 (2008).
- [12] K. Kim, S. Kim, J. Huh, W. Jo, *J. Chem. Phys.*, 119, 5705-5710 (2003).
- [13] S. Gangwal, O. Cayre, O. Velev, *Langmuir*, 24, 13312-13320 (2008).
- [14] K. Kremer, G. Grest, O. Velev, *J. Chem. Phys.*, 92, 5057-5086 (1990).
- [15] S. Lin, N. Numasawa, T. Nose, J. Lin, *Macromolecules*, 40, 1684-1692 (2007).
- [16] T. Shen, C. Wong, A. McCammon, *J. Biopolymers*, 70, 252-259 (2003).

- [17] <http://lammmps.sandia.gov>
- [18] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19 (1995).
- [19] J. F. Joanny, L. Leibler, R. J. Ball, *J. Chem. Phys.*, 81, 4640–4656 (1984).
- [20] I. Johnson, G. Olofsson, B. J. Jonsson, *Chem. Soc., Faraday Trans.1*, 83, 3331–3344 (1987).
- [21] R. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 84, 3367–3378 (1986).
- [22] L. Leibler, H. Orland, J. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, 79, 3550–3557 (1983).
- [23] P. Adriani, Y. Wang, W. Mattice, *J. Chem. Phys.*, 100, 7718–7721 (1994).
- [24] R. Nagarajan, *Langmuir*, 1, 331–341 (1985).
- [25] L. Gergidis, O. Moulτος, C. Georgiadis, C. Vlahos, *Polymer*, 50, 328–335 (2009).
- [26] M. Murat, G. Grest, *Macromolecules*, 29, 1278–1285 (1996).
- [27] N. Zacharopoulos, I. Economou, *Macromolecules*, 35, 1814–1821 (2002).
- [28] D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 18, 1206–1214 (1985).

Κεφάλαιο 6

Μελέτη της Συμπεριφοράς Συσσωμάτωσης Θερμοαποκρινόμενων Γραμμικών κατά Συστάδες Τριπολυμερών με Δύο Διαλυτές Συστάδες

6.1 Εισαγωγή

Ο σχηματισμός σφαιρικών ή κυλινδρικών μικκυλίων κατά την συσσωμάτωση των αμφίφυλων δισυσταδικών συμπολυμερών AB σε διάλυμα, έχει τραβήξει την προσοχή τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των πιθανών εφαρμογών τους στην νανοτεχνολογία, στην κοσμητική, στα χρώματα και στα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων [1], [2]. Η επίδραση, της αρχιτεκτονικής, του μοριακού βάρους, της ακαμψίας των συστάδων καθώς και της χημικής ασυμβατότητας μεταξύ τους, στο σχήμα και το μέγεθος του μικκυλίου έχουν μελετηθεί σε βάθος τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά και έχουν γίνει κατανοητά σε μεγάλο βαθμό [3], [4], [5], [6], [7], [8].

Καθώς ο αριθμός των διακριτών συστάδων αυξάνεται από δύο σε τρεις, όπως επί παραδείγματι στα γραμμικά ABA τρισυσταδικά συμπολυμερή και τα γραμμικά ABC τριπολυμερή (terpolymers), αυξάνεται σημαντικά τόσο η πολυπλοκότητα όσο και η ποικιλία των δομών των συσσωματωμάτων. Στην περίπτωση του γραμμικού ABA συμπολυμερούς, που αποτελείται από δύο διαλυτές συστάδες A στα άκρα και μία αδιάλυτη συστάδα B στο κέντρο, σε χαμηλές συγκεντρώσεις λαμβάνονται μικκύλια σε σχήμα λουλουδιού (flower-like) ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρείται δημιουργία γέλης (thermodynamic gelation) [9], [10]. Τα αμφίφυλα γραμμικά ABC τριπολυμερή, που περιέχουν δύο διαφορετικές διαλυτές A, C συστάδες στα άκρα και μια αδιάλυτη B συστάδα στη μέση, σχηματίζουν πληθώρα σύνθετων κυστοειδών δομών (vesicle) ή σφαιρικά μικ-

κύλια με μικτή (mixed), τμηματική (patchy) ή Janus-like κορόνα, αναλόγως με τη "ρύθμιση" των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφορετικών συστάδων αλλά των σχετικών μηκών τους[11], [12]. Τα γραμμικά τριπολυμερή της αντίθετης φύσης, που περιέχουν δηλαδή μία διαλυτή συστάδα A στο ένα άκρο και δύο συνεχόμενες αδιάλυτες συστάδες B, C, σχηματίζουν μικκύλια πολυτμηματικού (multicompartment) πυρήνα, τύπου σμέουρου (raspberry-like), σκωληκοειδή (worm-like) ή τύπου κτένας (comb-like)[13], [14].

Μια κατηγορία ABC τριπολυμερών που παρουσιάζει ξεχωριστό ενδιαφέρον είναι αυτή στην οποία η αλυσίδα περιέχει μια περιβαλλοντικά ευαίσθητη συστάδα. Αυτά τα τριπολυμερή επιδεικνύουν μεγάλες απότομες αλλαγές σαν αντίδραση στην φυσική (θερμοκρασία, διαλύτης, φως) ή χημική (pH, παρουσία ιόντων στο διάλυμα, χημική αναγνώριση) διέγερση. Οι αντιδράσεις αυτές διαφέρουν μεταξύ τους και εξαρτώνται από τη διέγερση που ασκείται και μπορεί να περιέχουν, μεταξύ άλλων, αλλαγές στο σχήμα, τον όγκο ή στις μηχανικές ιδιότητες. Αυτά τα τριπολυμερή εμπλέκονται σε ενδιαφέρουσες εφαρμογές όπως για ενθυλάκωση ουσιών (encapsulation) και ελεγχόμενη μεταφορά τους (controlled delivery) ή ως «έξυπνοι» διακόπτες (intelligent switches)[26], [16], [17], [18].

Ο Walther και οι συνάδελφοί του [19] συνέθεσαν και μελέτησαν μια σειρά από γραμμικά κατά συστάδες τριπολυμερή, με δύο διαλυτές συστάδες, που αποτελούνταν από poly(*n*-butyl acrylate) (PnBuA) ως υδρόφοβη συστάδα στη μέση και poly(ethylene oxide) (PEO) και poly(*N*-isopropylacrilamide) (PNiPAAm) ως υδρόφιλες εξωτερικές συστάδες. Το PNiPAAm είναι ένα θερμοαποκρινόμενο πολυμερές με κάτω κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (LCST), που παρουσιάζει σημείο θόλωσης (cloud points)¹ λίγο κάτω από την θερμοκρασία σώματος του ανθρώπου (32°C). Οι μετρήσεις με κρυοσκοπική ηλεκτρονική μικροσκοπία (Cryo-Tem) και σκέδαση φωτός (light scattering) έδειξαν ότι η κατακρήμνιση (collapse) της PNiPAAm συστάδας "πυροδοτεί" την συσσωματοποίηση των μικκυλίων σε υπερδομές (hyperstructures) όταν το χαρακτηριστικό μήκος περιγράμματος (contour length) της θερμοαποκρινόμενης συστάδας είναι μεγαλύτερο από αυτό της υδρόφιλης PEO συστάδας. Μετά από αρκετούς κύκλους θέρμανσης (heating cycles) από τους 25 στους 45°C φάνηκε αύξηση των μικκυλίων από μικτής κορόνας σε μικκύλια με δύο αντιδιαμετρικώς τοποθετημένα τμήματα συγκόλλησης. Αυτό δίνει το έναυσμα για τη δημιουργία των σκωληκοειδών δομών segmented worms² και μικκυλίων τύπου κτένας (comb-like). Πλήρης μετάβαση σε Janus-like μικκύλια και ακολούθως σε σφαιρικές υπερδομές (spherical superstructures) δε λαμβάνει χώρα.

¹ Ως cloud point ορίζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία ένα διάλυμα διαλυτού πολυμερούς γίνεται θολό/νεφώδες.

² Το "σώμα" της σκωληκοειδούς δομής χωρίζεται σε τμήματα (segments).

6.2 Μοντέλο

Για να αναπαραστήσουμε τα αμφίφυλα τριπολυμερή έγινε χρήση ενός αδροποιημένου (coarse-grained) μοντέλου. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε σαν ένα σφαιρικό σωματίδιο-δομική μονάδα (bead), διαμέτρου σ , ενώ τα διαφορετικά σωματίδια θεωρήθηκαν συνδεδεμένα με δεσμούς τύπου FENE (flexible finite extended elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής:

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (6.1)$$

όπου το r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια i και j , $k = 25\epsilon/\sigma^2$ και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ($R_0 = 1.5\sigma$). Αυτές οι παράμετροι [21], [22] αποτρέπουν την διασταύρωση-εμβολή των αλυσίδων (chain crossing) διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ . Οι αλληλεπιδράσεις μονομερούς - μονομερούς υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) και μετατοπισμένου (shifted) Lennard-Jones δυναμικού:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (6.2)$$

όπου ϵ_{ij} είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Τα μόρια διαλύτη είναι ωσεί παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Τα στοιχειώδη χρονικά βήματα ολοκλήρωσης (timesteps) που χρειάστηκαν για να μοντελοποιηθεί η συμπεριφορά του διαλύτη (πολύ γρήγορη κίνηση/ fast motion) περιόρισαν τις χρονικές κλίμακες της προσομοίωσης, περιορίζοντας έτσι και τις πληροφορίες που μπορέσαμε να πάρουμε για την πιο αργή κίνηση των τριπολυμερών. Η μέθοδος Brownian Δυναμικής επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο συμπολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Ο συντελεστής τριβής (friction coefficient) και η τυχαία δύναμη συνδέει το προσομοιούμενο σύστημα με ένα θερμό λουτρό και έτσι η προσομοίωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται εντός των περιορισμών του κανονικού συνόλου (canonical ensemble ή NVT). Η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο i μάζας m μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij})] - m\xi\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (6.3)$$

όπου m_i , r_i και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντιστοίχως. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi = 0.5\tau^{-1}$,



Σχήμα 6.1: Σκαρίφημα του $A_5B_5C_5$ τριπολυμερούς.

όπου $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης θεωρείται γκαουσιανό, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (6.4)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και η θερμοκρασία.

Τα γραμμικά ABC τριπολυμερή που προσομοιώσαμε είναι της μορφής $A_{N_A}B_{30}A_{N_C}$, όπου A είναι οι διαλυτές δομικές μονάδες, B οι αδιάλυτες και C οι θερμοαποκρινόμενες (Σχήμα 6.1). Σε όλες τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήσαμε το διαλυτό μέρος A και το αδιάλυτο μέρος B αποτελούνταν από 30 δομικές μονάδες έκαστο, ενώ το θερμοαποκρινόμενο μέρος είχε ποικίλο μοριακό βάρος περιέχοντας $N_C = 3, 5, 10, 15, 30$ και 45 δομικές μονάδες. Οι προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυβικό κουτί προσομοίωσης με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, χρήσει του παράλληλου προσομοιωτή, ανοιχτού λογισμικού, LAMMPS[23], [24]. Παλαιότερες μελέτες έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητα του LAMMPS στην μελέτη των αμφίφυλων συμπολυμερών[6], [7],[8], [21]. Η ανηγμένη θερμοκρασία της προσομοίωσης $T^* = k_B T / \epsilon$ πήρε τις τιμές $T^* = 4.0$ (καλός διαλύτης), $T^* = 3.0$ (Θ διαλύτης), $T^* = 2.8, 2.6, 2.4, 2.2, 2.0$ (κακός διαλύτης) και $T^* = 1.8$ (βαθιά μέσα στην διφασική περιοχή). Προκειμένου να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων του μορίου, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές ακτίνες αποκοπής και ϵ παράμετροι ($\epsilon_{BB} = T^*/1.8$, $\epsilon_{ij} = \epsilon$, για $i, j \neq B$) στο δυναμικό Lennard-Jones[21],[22]. Οι αλληλεπιδράσεις A-A, A-B, A-C και B-C θεωρήθηκαν απωστικές και χρησιμοποιήθηκε ακτίνα αποκοπής $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$ ενώ οι B-B αλληλεπιδράσεις είχαν ελκτικό δυναμικό με $r_{cij} = 2.5\sigma$. Με αυτή την επιλογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης, οι μονάδες τύπου A θα παραμείνουν υπό συνθήκες καλού διαλύτη και οι B υπό συνθήκες κακού διαλύτη ασχέτως των αλλαγών στην θερμοκρασία του συστήματος. Η θερμοαποκρινόμενη συστάδα C (C-C αλληλεπιδράσεις) βρέθηκε υπό συνθήκες διαλύτη που ποίκιλλαν από καλό σε θ και προοδευτικά σε κακό. Χάριν απλότητας όλοι οι τύποι δομικών μονάδων θεωρήθηκαν ίσης μάζας ($m = 1$) και διαμέτρου ($\sigma = 1$).

Στην παρούσα μελέτη, προσομοιώθηκαν συστήματα με 1000 πολυμερικές αλυσίδες (system size). Τα αμφίφυλα μακρομόρια, σε θερμοκρασία T^* υψηλότερη από αυτή του φασικού διαχωρισμού (order-disorder transition temperature) του θερμοαποκρινόμενου μέρους (UCST για την προσομοίωση), θεωρήθηκε ότι ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο εφόσον η απόσταση μεταξύ δύο μη συνδεδεμένων αδιάλυτων σωματιδίων B, διαφορετικών αλυσίδων, βρέθηκε ίση

ή μικρότερη από 1.5σ . Το κριτήριο αυτό επιλέχθηκε από την βιβλιογραφία για την περιγραφή της διαδικασίας μικκυλίωσης με την απόσταση αυτή (1.5σ) να αντιστοιχεί στη μέγιστη επιμήκυνση των δεσμών FENE[21]. Σε ανηγμένες θερμοκρασίες T^* , κοντά ή μικρότερες από την θερμοκρασία φασικού διαχωρισμού της θερμοαποκρινόμενης συστάδας έχουμε το φαινόμενο της δευτερεύουσας συσσωμάτωσης (secondary aggregation) όπου διαφορετικά μικκύλια συνδέονται και δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα. Επομένως, το κριτήριο του 1.5σ εφαρμόστηκε και για την απόσταση μεταξύ δύο μη συνδεδεμένων μονάδων C της θερμοαποκρινόμενης συστάδας, που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες τριπολυμερών. Η επιλογή της παραμέτρου $\epsilon_{BB} = T^*/1.8$ επιτρέπει στα προσομοιούμενα συστήματα να εμφανίζουν μικκύλια και ελεύθερες αλυσίδες[21], στις ανηγμένες θερμοκρασίες όπου δεν παρατηρείται δευτερεύουσα συσσωμάτωση λόγω του θερμοαποκρινόμενου μέρους. Αν η τιμή της ενέργειας ϵ_{BB} είναι πολύ υψηλή τότε το σύστημα περιέχει μόνο συσσωματώματα και καθόλου ελεύθερες αλυσίδες, ενώ αν είναι πολύ χαμηλή εμφανίζει μόνο ελεύθερα μόρια και καθόλου συσσωματώματα. Το μέγεθος του συστήματος (αριθμός αλυσίδων στο κουτί) επιλέχθηκε έτσι ώστε τα μεγαλύτερα μικκύλια να έχουν γυροσκοπική ακτίνα μικρότερη από το ένα τέταρτο του μήκους της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης. Η συνθήκη αυτή αποδείχθηκε επαρκής ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση των αλυσίδων και των μικκυλίων με τις εικόνες τους. Σε όλες τις προσομοιώσεις τέθηκε $\epsilon = 1$.

Προκειμένου να αποφευχθεί η διασταύρωση των δεσμών στην απαιτούμενη συγκέντρωση, τα ABC τριπολυμερή τοποθετήθηκαν σε πλεγματικές θέσεις. Η ενέργεια της αλυσίδας ελαχιστοποιήθηκε και κατόπιν το μικροσύστημα αντιγράφηκε $N_{polymer}$ φορές, ίσες με τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων. Πραγματοποιήθηκαν ένα εκατομμύριο στοιχειώδη χρονικά βήματα (timesteps), με βήμα ολοκλήρωσης $\Delta t = 0.008\tau$ και με όλες τις ακτίνες αποκοπής του δυναμικού ίσες με $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$, έτσι ώστε να αποκλειστεί οποιαδήποτε ομοιότητα με το αρχικό σύστημα και στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για 5 εκατομμύρια βήματα. Κατόπιν η προσομοίωση διήρκεσε για 100 εκατομμύρια βήματα με $\Delta t = 0.001\tau$ έως $\Delta t = 0.006\tau$. Αυτός ο χρόνος προσομοίωσης αντιστοιχεί σε 0.1 με 0.6 μs . Το μήκος της προσομοίωσης υπολογίστηκε από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (tracer autocorrelation function):

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0 + t)N(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2}{\langle N^2(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2} \quad (6.5)$$

όπου $N(t)$ είναι ο αριθμός των αλυσίδων στο μικκύλιο στο οποίο το τριπολυμερές ανήκει τη χρονική στιγμή t . Πήραμε όλες τις αλυσίδες ως ιχνηλάτες (tracers) και κάθε στοιχειώδες χρονικό βήμα σαν αρχική χρονική στιγμή t_0 . Ο χαρακτηριστικός χρόνος ισορρόπησης t_{relax} ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε το μέγεθος $C(t)$ να φθάσει στην τιμή e^{-1} . Κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε για τουλάχιστον $10t_{relax}$ έτσι ώστε να έχουμε 10 ανεξάρτητες διαμορφώσεις. Κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε σε 14 επεξεργαστές Opteron 2.2 GHz, εν παραλ-

λήλω, και χρειάστηκε περίπου τρεις με τέσσερις εβδομάδες για την περάτωσή της. Οι ιδιότητες που μας ενδιέφεραν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 1000 στιγμιότυπα (snapshots)[7], [8] σε συγκέντρωση $[X] = 0.12$, στην οποία δημιουργήθηκαν τα περισσότερα συσσωματώματα.

6.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

Όπως προαναφέρθηκε, τα συστήματα που προσομοιώθηκαν στην παρούσα εργασία αποτελούνταν από μια σειρά ABC τριπολυμερών, με μία εσωτερική αδιάλυτη συστάδα (B) και δύο εξωτερικές, την διαλυτή (A) και την θερμοαποκρινόμενη (C). Τα τριπολυμερή ήταν της μορφής $A_{30}B_{30}A_{N_C}$ με 30 διαλυτές, 30 αδιάλυτες και έναν ευρύ αριθμό θερμοαποκρινόμενων δομικών μονάδων ($N_C = 3, 5, 10, 15, 30$ και 45). Όπως φαίνεται, το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας είναι μικρότερο, συγκρίσιμο με ή μεγαλύτερο από τη διαλυτή συστάδα. Επομένως, με την επιλογή των συστημάτων που αναφέρθηκαν μπορούμε να κάνουμε μία συστηματική μελέτη της επίδρασης του μήκους της θερμοαποκρινόμενης συστάδας στο σχήμα των μικκυλίων που προκύπτουν. Βάσει των υπολογισμών μας για τα μήκη $Kuhn$ (παρουσιάζονται στην παράγραφο 6.4), τα μικκύλια με τα μεγαλύτερα μεγέθη λαμβάνονται πειραματικά από τα τριπολυμερή με θερμοαποκρινόμενο μήκος που είναι το μισό από το αντίστοιχο διαλυτό. Τα "δικά μας" αντίστοιχα τριπολυμερή είναι τα $A_{30}B_{30}A_{C_{15}}$.

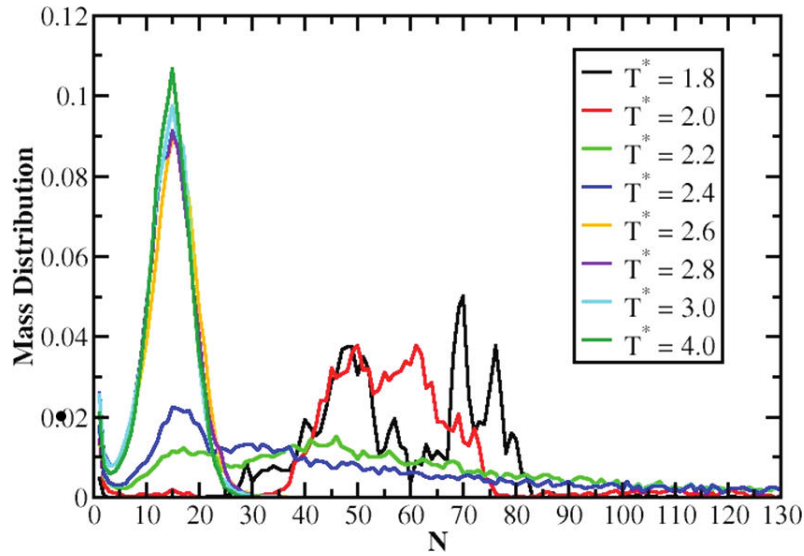
6.3.1 Τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{15}$

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας για τις κατανομές μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από τα $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερή για διαφορετικές θερμοκρασίες διαλύματος T^* απεικονίζονται στο Σχήμα 6.2. Οι ακτίνες περιστροφής και οι παράμετροι ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , του πυρήνα, των θερμοαποκρινόμενων μονάδων αλλά και ολόκληρου του μικκυλίου, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Οι ετεροαλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων A-B, A-C και B-C, σε κάθε θερμοκρασία διαλύματος που εξετάστηκε, θεωρήθηκαν απωστικές ενώ οι αλληλεπιδράσεις B-B, με $\epsilon_{BB} = T^*/1.8$, πάντα ήταν πολύ ελκτικές βαθιά μέσα στην διφασική περιοχή, όπου το B πολυμερές βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος. Στην θερμοκρασία $T^* = 4.0$, τόσο το διαλυτό μέρος A όσο και το θερμοαποκρινόμενο μέρος C βρίσκονται υπό συνθήκες καλού διαλύτη, σχηματίζοντας μικκύλια με μικτή κορόνα, με το αδιάλυτο μέρος B να αποτελεί τον πυρήνα. Στο Σχήμα 6.2, παρατηρούμε ότι η κατανομή μάζας των μικκυλίων έχει τη μορφή καμπάνας (bell-shaped distribution) με πιο πιθανό αριθμό μικκυλίωσης $N_{ag} = 15$. Το σχήμα του πιο πιθανού μικκυλίου είναι σφαιρικό με παράμετρο ανισοτροπίας σχήματος ίση με $\kappa^2 = 0.0319$.

Καθώς η θερμοκρασία διαλύματος μικραίνει σε $T^* = 3.0$, που είναι θ για την θερμοαποκρινόμενη συστάδα C, η χημική ασυμβατότητα μεταξύ των μονά-

N_{ag}	T^*	$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$	$\langle R_g^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle R_g^2 \rangle_{thermoreponsive}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{thermoreponsive}$
15	4.0	70.5 (0.2)	22.8 (0.2)	69.3 (0.1)	0.0319 (0.0008)	0.098 (0.003)	0.078 (0.002)
	3.0	72.2 (0.3)	23.9 (0.3)	68.5 (0.4)	0.0340 (0.0007)	0.105 (0.002)	0.089 (0.002)
	2.8	72.3 (0.2)	23.9 (0.1)	67.5 (0.3)	0.0345 (0.0008)	0.106 (0.003)	0.093 (0.002)
16	2.6	75.0 (0.5)	25.4 (0.4)	68.7 (0.6)	0.035 (0.001)	0.113 (0.004)	0.097 (0.003)
	2.4	153.0 (3.8)	102.4 (4.4)	129.3 (5.0)	0.24 (0.02)	0.50 (0.02)	0.29 (0.02)
	2.2	147.6 (6.3)	96.6 (6.2)	113.4 (6.2)	0.21 (0.01)	0.47 (0.02)	0.27 (0.02)
29	2.0	131.4 (5.6)	79.3 (4.3)	65.8 (11.9)	0.16 (0.03)	0.39 (0.06)	0.18 (0.06)
	2.4	245.3 (7.9)	192.5 (8.5)	216.0 (10.0)	0.28 (0.01)	0.46 (0.03)	0.35 (0.02)
	2.2	204.4 (15.3)	148.1 (16.2)	155.5 (19.7)	0.21 (0.04)	0.39 (0.05)	0.29 (0.05)
47	2.0	150.4 (1.1)	93.4 (0.7)	63.9 (4.0)	0.09 (0.01)	0.22 (0.03)	0.11 (0.02)
	2.0	155.2 (1.7)	97.7 (2.1)	65.8 (3.7)	0.08 (0.01)	0.18 (0.03)	0.11 (0.01)
	2.0	173.8 (6.9)	113.3 (7.5)	73.8	0.08 (0.02)	0.16 (0.04)	0.12 (0.05)
70	1.8	172.8 (8.3)	112.6 (9.2)	48.1 (8.9)	0.04 (0.03)	0.07 (0.04)	0.10 (0.04)
	2.4	420.5 (33.3)	365.7 (33.6)	387.2 (31.8)	0.31 (0.06)	0.41 (0.06)	0.36 (0.06)
	2.2	380.2 (33.1)	323.2 (34.4)	327.8 (38.2)	0.32 (0.06)	0.43 (0.06)	0.41 (0.05)
76	2.0	302.1 (63.9)	243.5 (68.3)	210.6 (79.3)	0.3 (0.1)	0.4 (0.1)	0.5 (0.2)
	1.8	195.1 (37.3)	133.4 (38.5)	69.7 (45.7)	0.10 (0.05)	0.10 (0.05)	0.20 (0.05)

Πίνακας 6.1: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα για το τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{15}$ (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)



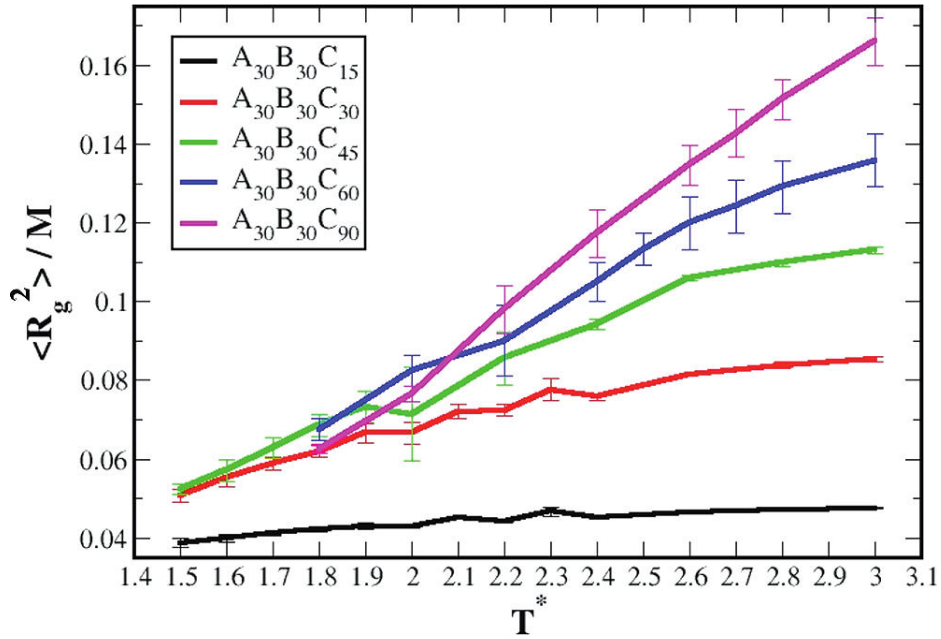
Σχήμα 6.2: Κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων για το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές, σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος T^* .

δων A και C, που εκφράζεται από την παράμετρο Flory χ_{AC} , αυξάνεται. Αυτή η αύξηση δεν είναι ικανή να αλλάξει τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης των μικκυλίων, που παραμένει ίσος με 15. Ωστόσο, η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του συνολικού μικκυλίου επηρεάζεται ελαφρώς και αυξάνεται από 70.5 σε 72.2. Αύξηση παρατηρείται και στην αντίστοιχη τιμή της παραμέτρου ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , από 0.0319 σε 0.0340. Παρόμοιες τάσεις παρατηρούνται και στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.8$. Μια μικρή αύξηση στον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης ($N_{ag} = 16$) είναι εμφανής σε χαμηλότερη θερμοκρασία $T^* = 2.6$. Η παράμετρος Flory χ_{AC} αυξάνεται περαιτέρω με αποτέλεσμα την μικρή αύξηση της συνολικής μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας του μικκυλίου ($\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$) και της αντίστοιχης ανισοτροπίας σχήματος $\kappa^2 = 0.035$.

Ενδιαφέρουσες πειραματικές μελέτες έχουν γίνει για την συμπεριφορά συσσωμάτωσης του θερμοαποκρινόμενου PEO-PNIPAAm δισυσταδικού συμπολυμερούς σε υδατικά διαλύματα κάτω της κρίσιμης θερμοκρασίας μικκυλίωσης (CMT) [25]. Εφόσον τον νερό είναι καλός διαλύτης και για τα δύο μέρη του συμπολυμερούς, σε χαμηλές θερμοκρασίες (LCST) το PEO-PNIPAAm θεωρείται ότι υπάρχει μόνο ως ελεύθερες αλυσίδες. Ωστόσο, παρατηρείται συσσωμάτωση του PEO-PNIPAAm σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασίες κάτω από το cloud point (32 °C). Η συσσωμάτωση αυτή ξεκίνησε στους 15 °C, που είναι 17 °C κάτω από το cloud point. Ο σχηματισμός χαλαρών συσσωματωμάτων (loose aggregates) μειώνει την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος αφού οι συστάδες PNIPAAm πλησιάζουν μεταξύ τους, μειώνοντας την ισχύ της αλληλεπίδρασης με τον διαλύτη και έτσι αυξάνοντας τις πιο προτιμητέες ομοαλληλεπιδράσεις

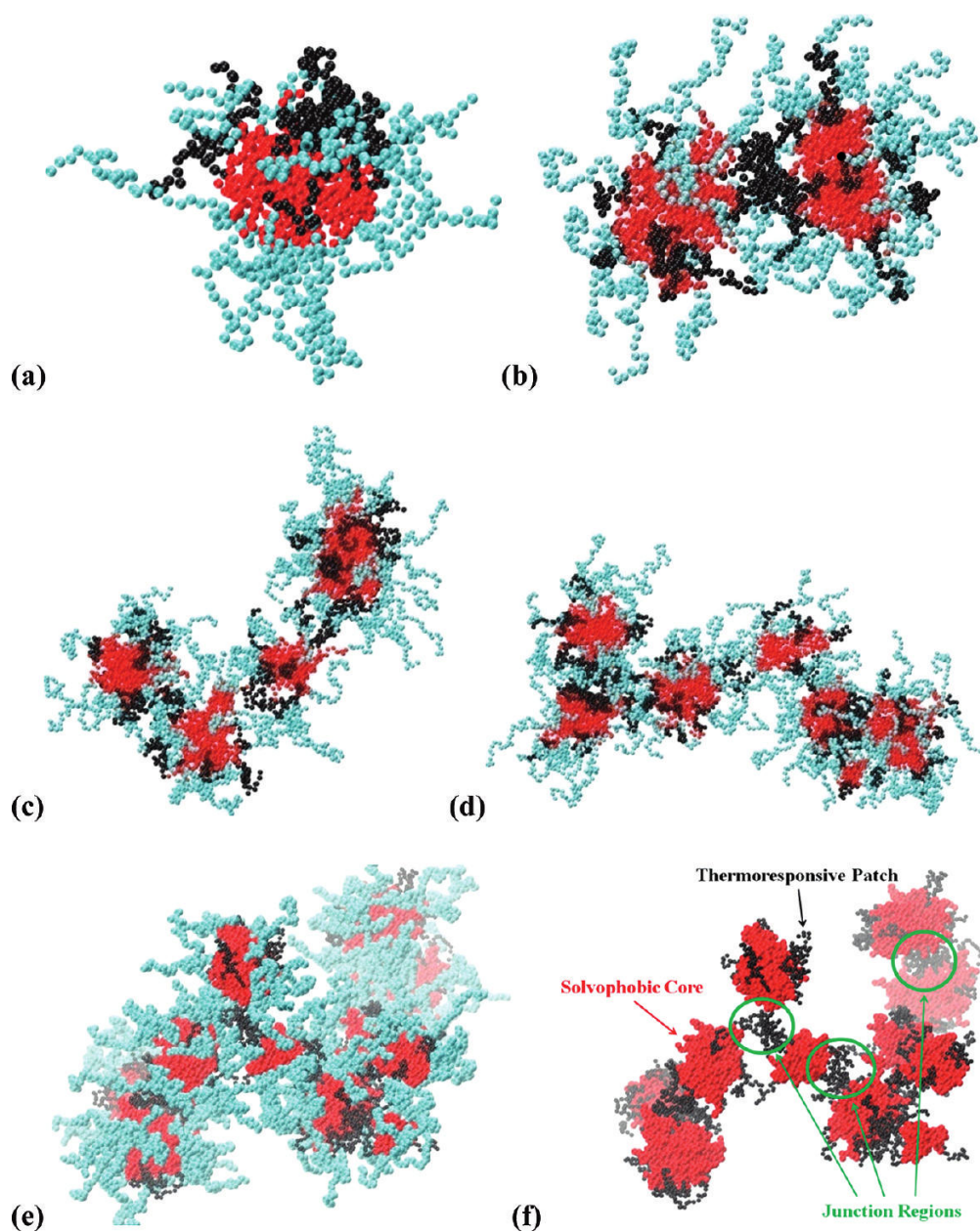
(homointeractions).

Στο Σχήμα 6.3 παρουσιάζουμε, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης Brownian Δυναμικής που διενεργήσαμε, για τη μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του θερμοαποκρινόμενου μέρους για μία αλυσίδα ABC τριπολυμερούς σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος. Όλες οι παράμετροι αλληλεπίδρασης ήταν οι ίδιες με τις αντίστοιχες των συστημάτων με τις υψηλές συγκεντρώσεις. Παρατηρήθηκαν τρεις περιοχές, με δύο θερμοκρασίες μετάπτωσης (crossover), $T^* = 2.4$ και $T^* = 2.0$. Μία πιθανή εξήγηση για την περιοχή, που ξεκίνησε στην $T^* = 2.4$, μπορεί να είναι η επίδραση της ακραίας ομάδας (end-group effect). Είναι γνωστό ότι μια υδρόφοβη ακραία ομάδα μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα και να προκαλέσει την συσσωμάτωση του υδρόφιλου πολυμερούς, κυρίως στην περίπτωση που το συνολικό μοριακό βάρος του αμφίφυλου πολυμερούς είναι σχετικά χαμηλό. Στην παρούσα μελέτη θεωρούμε πως τα χαλαρά συσσωματώματα ξεκίνησαν να σχηματίζονται σε αυτή την θερμοκρασία. Επομένως, για θερμοκρασίες διαλύματος ίσες ή χαμηλότερες από $T^* = 2.4$, τροποποιήσαμε το κριτήριο μικκυλίωσης που χρησιμοποιήθηκε για υψηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με το νέο κριτήριο, δύο αλυσίδες ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο αν η απόσταση μεταξύ δύο οποιονδήποτε μη συνδεδεμένων αδιάλυτων δομικών μονάδων B ή η απόσταση μεταξύ δύο οποιονδήποτε μη συνδεδεμένων θερμοαποκρινόμενων μονάδων C, που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, είναι μικρότερη ή ίση με 1.5σ . Στην $T^* = 2.4$ (Σχήμα 6.2) η μείωση στην διαλυτότητα της θερμοαποκρινόμενης συστάδας πυροδοτεί την συσσωμάτωση ενός μεγάλου αριθμού αρχικών μικκυλίων (Σχήμα 6.4a) σε νέες υπερδομές. Η ανάλυση των στιγμιotypών, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4, δείχνει τον σχηματισμό segmented worm-like (Σχήμα 6.4b, 6.4c, 6.4d) και comb-like (Σχήμα 6.4e) χαλαρών συσσωματωμάτων, που συνδέονται μέσω θερμοαποκρινόμενων συνδετικών - γεφυροποιών κομματιών (stickers), για συσσωματώματα με διάφορους αριθμούς συσσωμάτωσης. Οι τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας και της παραμέτρου ανισοτροπίας σχήματος επιβεβαιώνουν αυτά τα συμπεράσματα. Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα (Πίνακας 6.1) των υπερδομών με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_{ag} = 29, 47$ και 76 είναι $\langle R_g^2 \rangle = 153, 245$ και 420 αντίστοιχως δηλαδή 2, 3 και 5 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη γυροσκοπική ακτίνα του αρχικού μικκυλίου $\langle R_g^2 \rangle = 76$ με αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 15$. Η παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ^2 για το συνολικό συσσωμάτωμα έχει τιμές 0.046, 0.236, 0.285 και 0.313 για συσσωματώματα με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_{ag} = 15, 29, 47$ και 76 αντίστοιχως, υποδεικνύοντας μη σφαιρικές διαμορφώσεις. Σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.2$ περισσότερα από τα αρχικά μικκύλια ενώνονται για να σχηματίσουν υπερδομές. Για λόγους σύγκρισης υπολογίσαμε τις ιδιότητες διαμόρφωσης των χαλαρών συσσωματωμάτων με τους ίδιους αριθμούς συσσωμάτωσης με πριν ($N_{ag} = 29, 47$ και 76). Οι τιμές για τη γυροσκοπική ακτίνα ($\langle R_g^2 \rangle = 148, 204, 380$) και την παράμετρο ανισοτροπίας σχήματος ($\kappa^2 = 0.211, 0.210, 0.319$) εμφανίζονται ελαφρώς μικρότερες από τις αντίστοιχες σε θερμοκρασία $T^* = 2.4$.



Σχήμα 6.3: Η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα $\langle R_g^2 \rangle$ κανονικοποιημένη με το μοριακό βάρος M της θερμοαποκρινόμενης συστάδας για διάφορα ABC τριπολερή (ελεύθερες αλυσίδες) συναρτήσει της θερμοκρασίας διαλύματος T^* .

Στη θερμοκρασία $T^* = 2.0$, η θερμοαποκρινόμενη στοιβάδα αρχίζει να τήκεται (melt) και λαμβάνονται μικκύλια με raspberry-like πυρήνα (οι θερμοαποκρινόμενες μονάδες είναι εσωτερικά και υδρόφοβα τμήματα (patches) βρίσκονται προσκολλημένα στην περιφέρειά τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5α, β) με προτιμητέους αριθμούς συσσωμάτωσης $N_{ag} = 50$ και 61. Η ανάλυση των στιγμιотύπων αρχικά έδειξε τον σχηματισμό segmented worm-like υπερδομών, που συνδέονταν με θερμοαποκρινόμενα τμήματα συγκόλλησης (stickers). Κατόπιν, με το πέρασμα του χρόνου (time evolution) αυτά τα segmented worm-like μικκύλια αναδιπλώθηκαν και άρχισαν να λαμβάνονται νέα σφαιρικά μικκύλια με πυρήνες τύπου raspberry. Αυτή η αλλαγή στη μορφή λαμβάνει χώρα λόγω της ανακατανομής των θερμοαποκρινόμενων συστάδων στο χώρο, που σχηματίζουν το εσωτερικό του πυρήνα του μικκυλίου. Σε αυτόν τον μικτό πυρήνα τα εξωτερικά τμήματα σχηματίζονται από τις αδιάλυτες συστάδες οι οποίες περιτριγυρίζονται από την διαλυτή κορόνα. Οι τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας για τα μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 50$ και 61 είναι $\kappa^2 = 0.077$ και 0.077 αντιστοίχως, υπαγορεύοντας μια εμφανώς σφαιρική διαμόρφωση. Στην χαμηλότερη θερμοκρασία διαλύματος που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία ($T^* = 1.8$), όλα τα μικκύλια που σχηματίστηκαν ήταν σφαιρικά με πυρήνα τύπου raspberry, παρόμοια με αυτό που απεικονίζεται στο Σχήμα 6.5c. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημάνουμε ότι ο πληθυσμός των μικκυλίων με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_{ag} = 70$ και 76 ήταν σημαντικά μεγα-



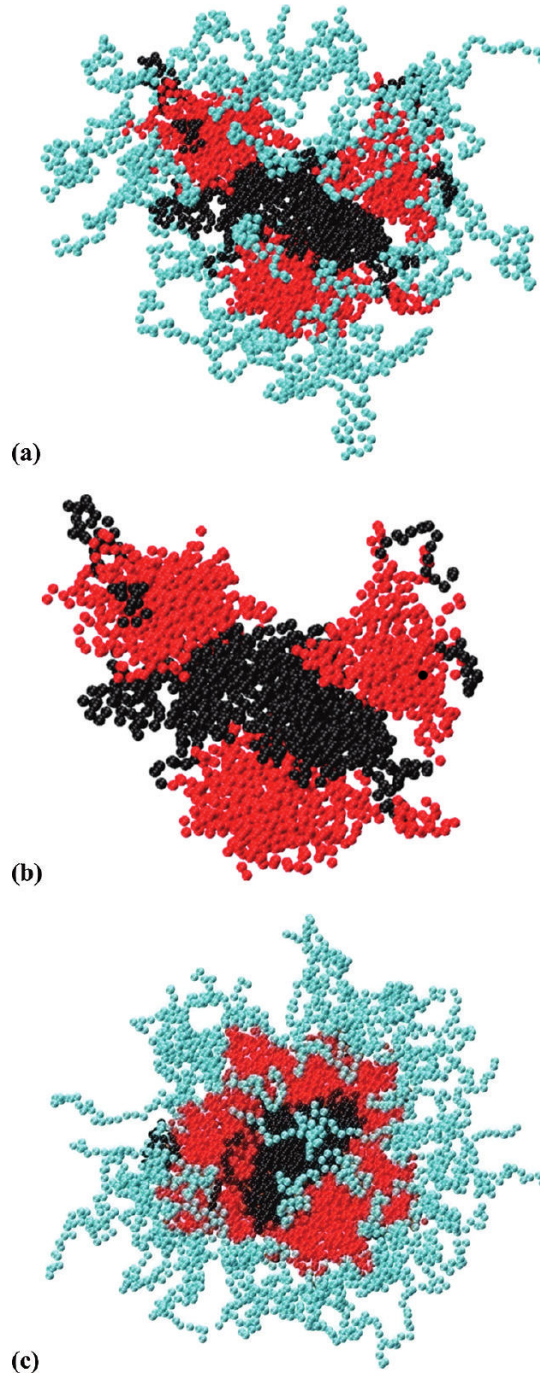
Σχήμα 6.4: Στιγμιότυπα συσσωματωμάτων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές, στη θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.4$, με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 15$, (b) $N_{ag} = 31$, (c) $N_{ag} = 62$, (d) $N_{ag} = 92$, (e) $N_{ag} = 171$ και (f) $N_{ag} = 171$ με τις αδιάλυτες δομικές μονάδες να έχουν εξαιρεθεί για λόγους ευκρίνειας.

λύτερος από εκείνον στην προαναφερθείσα θερμοκρασία $T^* = 2.0$.

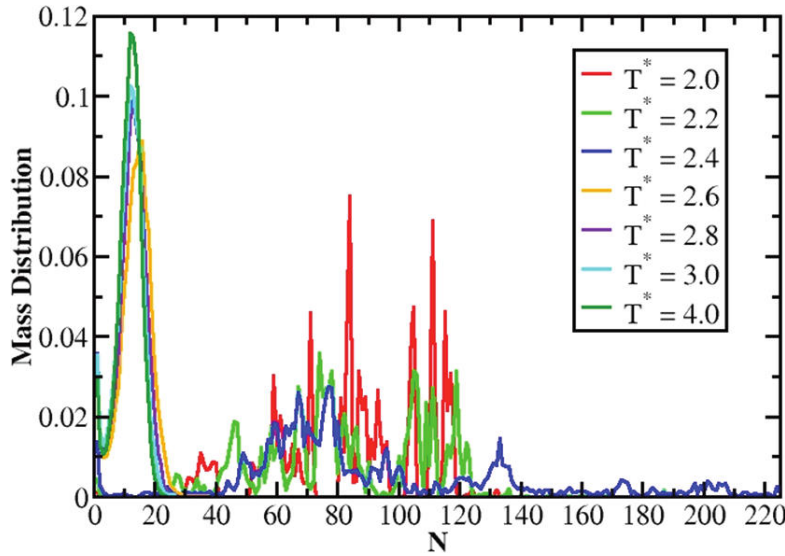
6.3.2 Τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{30}$

Το επόμενο σύστημα που μελετήσαμε ήταν αυτό των αμφίφυλων τριπολυμερών $A_{30}B_{30}C_{30}$ όπου η θερμοαποκρινόμενη συστάδα C περιείχε τον ίδιο αριθμό δομικών μονάδων με τη διαλυτή συστάδα A. Τα αποτελέσματά μας για την κατανομή μάζας απεικονίζονται στο Σχήμα 6.6 ενώ οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα και το μέγεθος βρίσκονται στον Πίνακα 6.2. Σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 4.0$, στην οποία η θερμοαποκρινόμενη συστάδα βρίσκεται υπό συνθήκες καλού διαλύτη, λαμβάνονται μόνο σφαιρικά μικκύλια ($\kappa^2 = 0.028$, $\langle R_g^2 \rangle = 74.17$) με μικτή κορόνα (που περιέχει και διαλυτές και θερμοαποκρινόμενες μονάδες) με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 12$. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι αυτός ο αριθμός συσσωμάτωσης είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο N_{ag} των τριπολυμερών $A_{30}B_{30}C_{15}$. Ο λόγος είναι ο μεγαλύτερος αριθμός στερικών αλληλεπιδράσεων μέσα στην κορόνα του μικκυλίου στην περίπτωση του $A_{30}B_{30}C_{30}$, λόγω μεγαλύτερου θερμοαποκρινόμενου μέρους. Στην θερμοκρασία $T^* = 3.0$ το μέγεθος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας μικραίνει και η παράμετρος Flory χ_{AC} , που περιγράφει την ισχύ των ετεροαλληλεπιδράσεων A-C, μεγαλώνει. Εντούτοις, αυτή η αύξηση δεν είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μεταβάλει και τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης και το συνολικό μέγεθος των μικκυλίων ($\langle R_g^2 \rangle = 74.31$).

Σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.8$ και 2.6 , όπου οι ετεροαλληλεπιδράσεις A-C γίνονται ισχυρότερες, ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης αυξάνεται σε $N_{ag} = 13$ και 15 αντιστοίχως. Σε αυτές τις θερμοκρασίες οι θερμοαποκρινόμενες συστάδες καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο λόγω της μείωσης του μεγέθους τους. Παρ' όλα αυτά, η μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα του συνολικού μικκυλίου ($\langle R_g^2 \rangle = 76.47, 80.32$) μικραίνει ελαφρώς, λόγω της αύξησης του αριθμού των αλυσίδων που συμμετέχουν στα συσσωματώματα. Στη θερμοκρασία $T^* = 2.4$ "πυροδοτείται" η συσσωμάτωση των θερμοαποκρινόμενων μονάδων, όπως περιγράφηκε στην περίπτωση των $A_{30}B_{30}C_{15}$, οδηγώντας έτσι την πλειοψηφία των τριπολυμερικών αλυσίδων να σχηματίσουν χαλαρά συσσωματώματα με N_{ag} ποικίλλοντας από 60 σε 77. Το σχήμα των μικκυλίων αυτών είναι σφαιρικό όπως φαίνεται από τις τιμές της παραμέτρου ανισotropίας σχήματος ($\kappa^2 = 0.033$ και 0.030). Η ανάλυση των στιγμιοτύπων ανέδειξε πυρήνες raspberry-like με τις θερμοαποκρινόμενες μονάδες να βρίσκονται στο εσωτερικό και τις μονάδες του αδιάλυτου πολυμερούς να εντοπίζονται, υπό την μορφή μικρών τμημάτων, στη περιφέρεια του πυρήνα. Ένας σημαντικός αριθμός των αμφίφυλων αλυσίδων, περίπου το 29%, σχηματίζει συσσωματώματα τύπου segmented worm με $N_{ag} > 100$. Αυτά τα segmented worm-like συσσωματώματα παρουσιάζουν διαφορές στην δομή (Σχήμα Figure 6.7a) από τα αντίστοιχα που σχηματίζονται από τα $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερή (Σχήμα Figure 6.4), στην ίδια θερμοκρασία διαλύματος.



Σχήμα 6.5: Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερές με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 50$ στην $T^* = 2.0$, (b) $N_{ag} = 50$ στην $T^* = 2.0$ με τις αδιάλυτες δομικές μονάδες να έχουν εξαιρεθεί για λόγους ευκρίνειας και (c) $N_{ag} = 76$ στην $T^* = 1.8$.

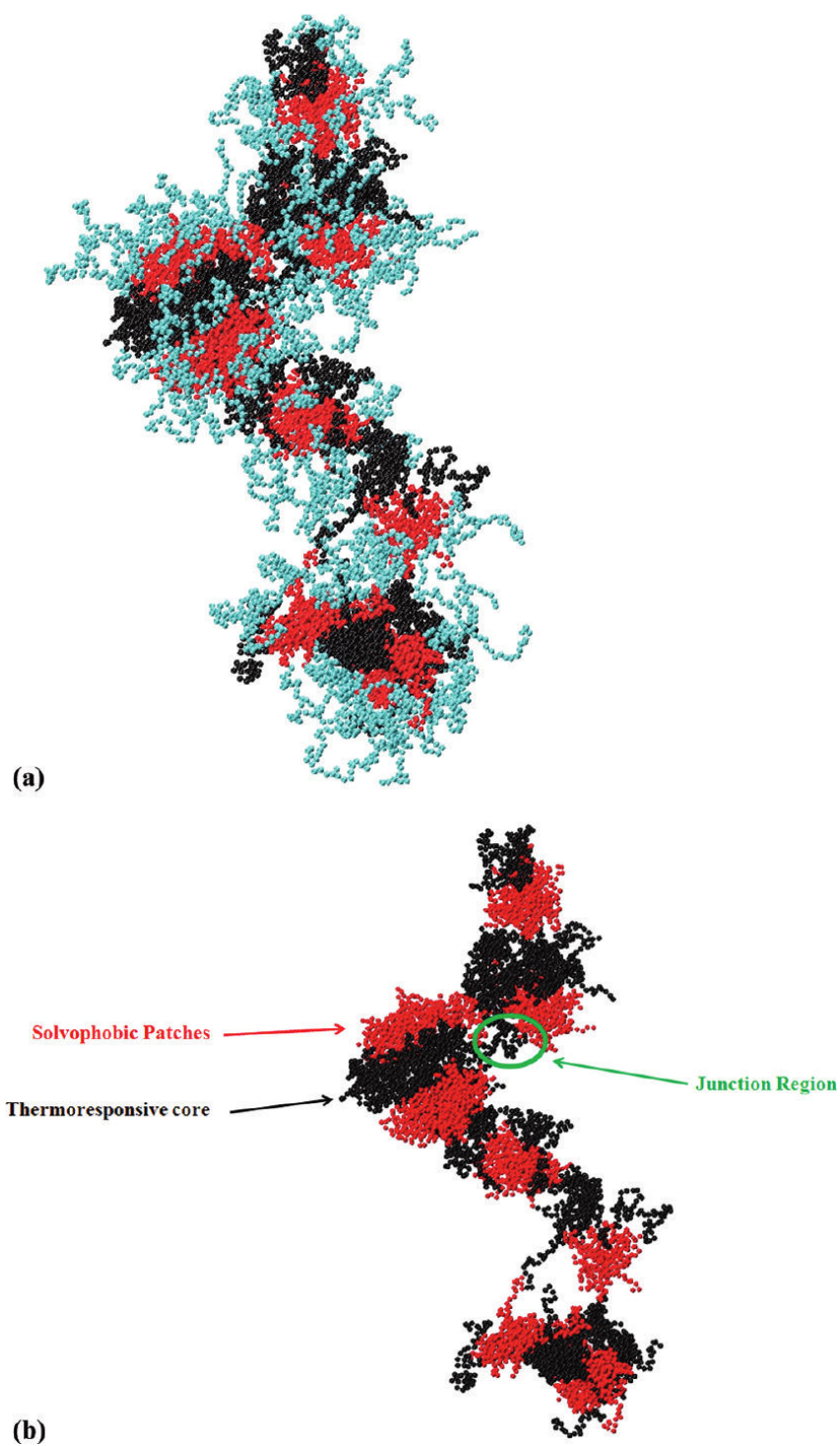


Σχήμα 6.6: Κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων για το $A_{30}B_{30}C_{30}$ τριπολυμερές, σε διάφορες θερμοκρασίες διαλύματος T^* .

Τα δομικά μέρη (segments) των segmented worm-like δομών είναι σφαιρικά μικκύλια με raspberry-like μικτό πυρήνα με τις θερμοαποκρινόμενες μονάδες να βρίσκονται στο εσωτερικό και τις αδιάλυτες μονάδες να βρίσκονται, υπό την μορφή μικρών τμημάτων, στη περιφέρεια του πυρήνα. Τα δομικά μέρη αυτά συνδέονται μεταξύ τους μέσω θερμοαποκρινόμενων τμημάτων όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7b. Στην περίπτωση των $A_{30}B_{30}C_{15}$ τριπολυμερών ο πυρήνας κάθε δομικού μέρους (segment) αποτελείται από μονάδες αδιάλυτου πολυμερούς με δύο θερμοαποκρινόμενα τμήματα συγκόλλησης σε δύο αντίθετες μεριές της περιφέρειας (Σχήμα 6.4).

Στις θερμοκρασίες $T^* = 2.2, 2.0$ και 1.8 παρατηρούνται μόνο σφαιρικά μικκύλια, με raspberry-like πυρήνες, όμοια με αυτά που σχηματίζονται στην $T^* = 2.4$. Στη θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.2$ τα πιο πιθανά συσσωματώματα είναι αυτά που περιέχουν 74 και 119 αλυσίδες, ενώ όταν η θερμοκρασία μειώνεται σε $T^* = 2.0$, ο N_{ag} γίνεται 84 και 111 αντιστοίχως. Στην $T^* = 1.8$ όλες οι αλυσίδες τριπολυμερών λαμβάνουν μέρος σε μικκύλια και έτσι δεν υπήρχαν ελεύθερες αλυσίδες στο διάλυμα. Η έλλειψη ελεύθερων αλυσίδων αντανakλάται στο σχήμα της καμπύλης της κατανομής μάζας (δεν φαίνεται στο Σχήμα 6.6) η οποία γίνεται ασυνεχής με ψευδοκορυφές (artifact) κορυφές τύπου δ του Dirac.

Προκειμένου να μελετήσουμε με λεπτομέρεια την επίδραση του μήκους της θερμοαποκρινόμενης συστάδας υπερδομές μικκυλίων επικεντρωθήκαμε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, $T^* = 2.4$ και 2.0 , στις οποίες σχηματίζονται χαλαρά συσσωματώματα και κανονικά μικκύλια αντιστοίχως.



Σχήμα 6.7: Στιγμιότυπα συσσωματωμάτων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{30}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 122$ στην θερμοκρασία $T^* = 2.4$.

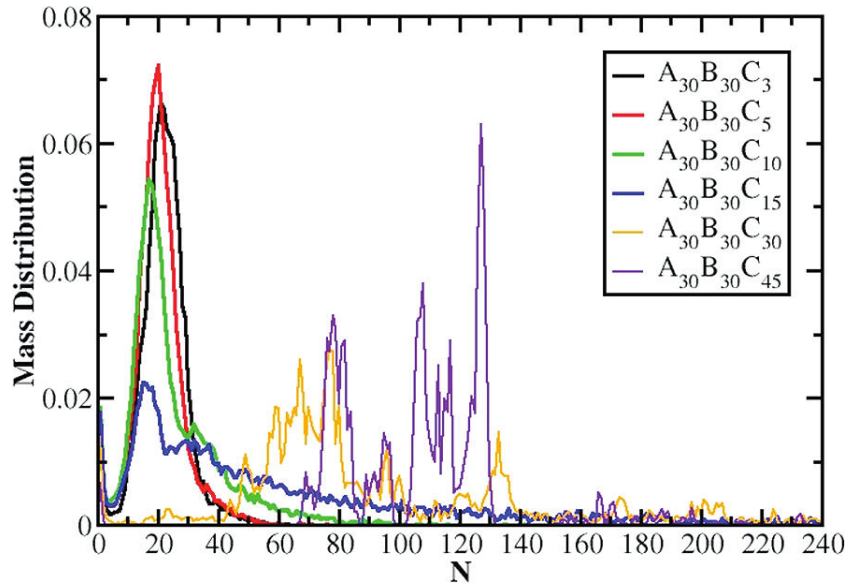
6.3.3 Θερμοκρασία Διαλύματος $T^* = 2.4$

Ακόμη, έγινε προσομοίωση των τριπολυμερών $A_{30}B_{30}C_3$, $A_{30}B_{30}C_5$, $A_{30}B_{30}C_{10}$ και $A_{30}B_{30}C_{45}$ στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.4$ και τα αποτελέσματά μας για τις κατανομές μάζας των μικκυλίων φαίνονται στο Σχήμα 6.8. Τα αποτελέσματά μας για τα μεγέθη που αφορούν στο σχήμα του μικκυλίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3. Από τον Πίνακα 6.3, παρατηρούμε πως τα τριπολυμερή $A_{30}B_{30}C_3$ σχηματίζουν μεμονωμένα σφαιρικά μικκύλια ($\kappa^2 = 0.037$, $\langle R_g^2 \rangle = 81$) με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 21$ (Σχήμα 6.8). Η ανάλυση στα στιγμιότυπα έδειξε ότι οι θερμοαποκρινόμενες συστάδες βρίσκονται στην περιφέρεια του αδιάλυτου πυρήνα, χωριστά η μία από την άλλη, σχηματίζοντας έτσι χωρία συσσωμάτωσης (aggregative domains). Οι συστάδες του διαλυτού πολυμερούς προστατεύουν πολύ καλά τις θερμοαποκρινόμενες από τον διαλύτη με αποτέλεσμα να μην λαμβάνει χώρα δευτερεύουσα συσσωμάτωση. Αυξάνοντας το μήκος του θερμοαποκρινόμενου μέρους ($A_{30}B_{30}C_5$ και $A_{30}B_{30}C_{10}$) πήραμε παρόμοια αποτελέσματα. Ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικκυλίων μειώνεται σε $N_{ag} = 20$ και 17 αντιστοίχως, ενώ παρατηρείται και μικρή μείωση στο μέγεθος ($\langle R_g^2 \rangle = 80, 77$) των σφαιρικών ($\kappa^2 = 0.040, 0.040$) μικκυλίων. Στα μικκύλια που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_5$ τριπολυμερές παρατηρήθηκε αύξηση στον αριθμό των χωρίων που περιείχαν μονάδες θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς, που ανήκαν σε διαφορετικές αλυσίδες, στην περιφέρεια του αδιάλυτου πυρήνα. Περαιτέρω αύξηση στο μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας ($A_{30}B_{30}C_{15}$) "πυροδοτεί" την δευτερεύουσα συσσωμάτωση των μεμονωμένων μικκυλίων σε segmented worm-like υπερδομές, όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο προηγουμένως. Στην περίπτωση των τριπολυμερών $A_{30}B_{30}C_{30}$ (αναλύθηκε λεπτομερώς πιο πάνω), το 70% της συνολικής μάζας συσσωμάτωσης αποτελείτο από σφαιρικά μικκύλια με raspberry-like μικτό πυρήνα, ενώ το υπόλοιπο 30% από segmented σκωληκοειδή μικκύλια.

Τα τριπολυμερή με μεγαλύτερη θερμοαποκρινόμενη συστάδα ($A_{30}B_{30}C_{45}$) σχημάτισαν σφαιρικά μικκύλια με αριθμούς συσσωμάτωσης $N_{ag} = 78, 108$ και 127 και μόνο ένα 3% εξ αυτών σχημάτισε segmented worms με τη δομή του κάθε segment να είναι παρόμοια με αυτή της περίπτωσης των $A_{30}B_{30}C_{30}$ τριπολυμερών. Οι προσομοιώσεις τριπολυμερών με ακόμη μεγαλύτερο θερμοαποκρινόμενο περιεχόμενο ($A_{30}B_{30}C_{60}$ και $A_{30}B_{30}C_{90}$) "υπέφεραν" από την απουσία ελεύθερων αλυσίδων. Μολαταύτα, η ανάλυση των στιγμιotypών (Σχήμα 6.9) έδειξε τον σχηματισμό σφαιρικών μικκυλίων με πυρήνα raspberry-like, παρόμοια με αυτά που σχηματίστηκαν στις περιπτώσεις των $A_{30}B_{30}C_{30}$ και $A_{30}B_{30}C_{45}$ τριπολυμερών αλλά με πολύ μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης.

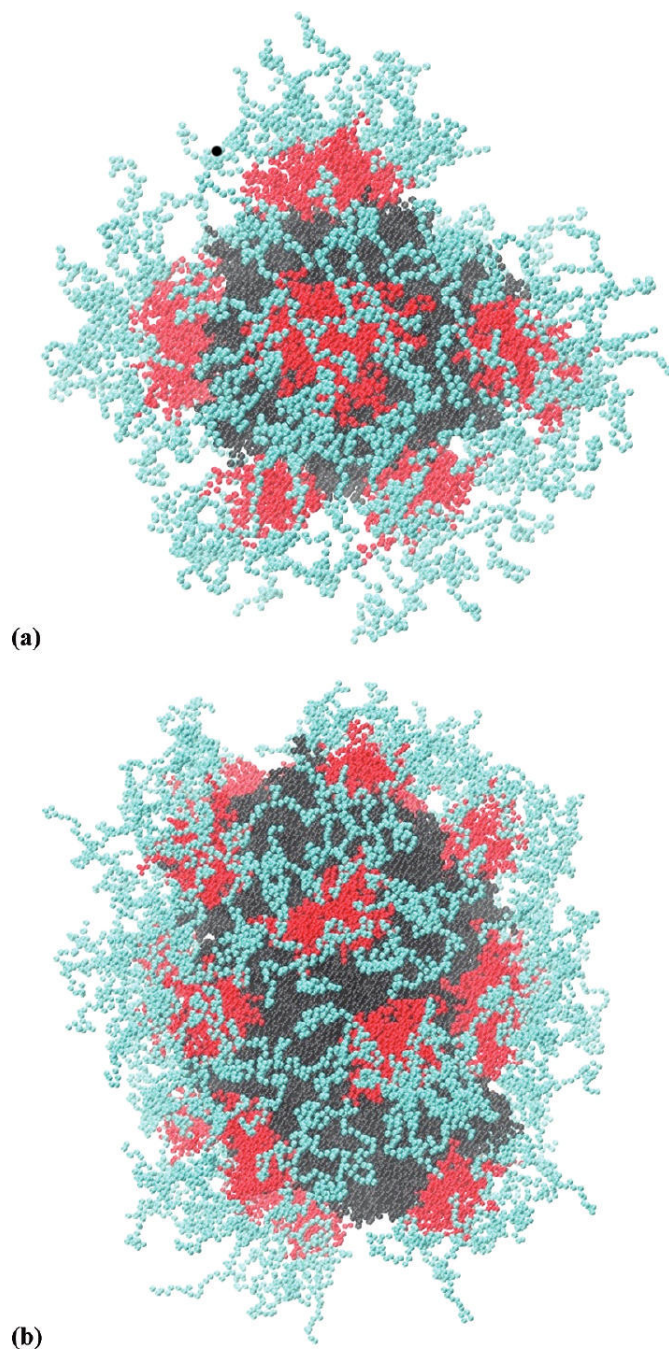
6.3.4 Θερμοκρασία Διαλύματος $T^* = 2.0$

Τα αποτελέσματά μας για τα τριπολυμερή $A_{30}B_{30}C_3$, $A_{30}B_{30}C_5$, $A_{30}B_{10}C_{10}$ και $A_{30}B_{30}C_{15}$ και $A_{30}B_{30}C_{30}$ παρουσιάζονται στα Σχήματα 6.10, 6.11 και

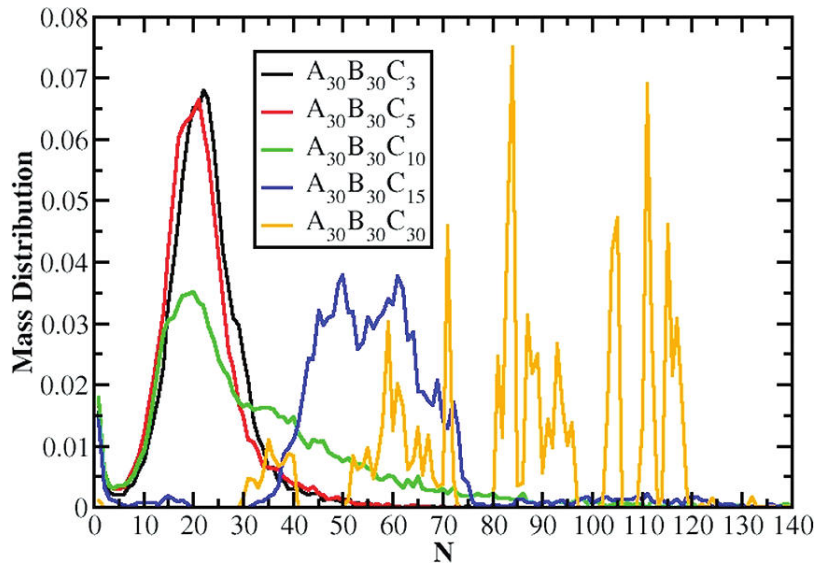


Σχήμα 6.8: Κατανομή μάζας συσσωματωμάτων για διάφορα ABC τριπολυμερή σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.4$.

στους Πίνακες 6.1, 6.2, 6.3. Από την ανάλυση των στιγμιοτύπων και τις τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας σχήματος κ^2 , παρατηρήσαμε μια παρόμοια μετάβαση στο σχήμα των μικκυλίων από σφαιρικό σε segmented worm-like υπερδομή και πάλι πίσω σε σφαιρικό, όταν το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας αυξάνεται. Η διαφορά με την $T^* = 2.4$ είναι ότι όταν η θερμοκρασία διαλύματος μειώνεται σε $T^* = 2.0$ «πυροδοτείται» ο σχηματισμός των segmented σκληροειδών υπερδομών για τα τριπολυμερή με κοντύτερους θερμοαποκρινόμενους κλάδους ($A_{30}B_{10}C_{10}$). Η σύγκριση του μεγέθους των σφαιρικών μικκυλίων που σχηματίζονται από τριπολυμερή με κοντές θερμοαποκρινόμενες συστάδες (μικρότερες από το κρίσιμο μήκος που «πυροδοτεί» τον σχηματισμό των segmented σκληροειδών υπερδομών), για παράδειγμα του $A_{30}B_{10}C_5$, με ίδιο αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 20$ στις θερμοκρασίες $T^* = 2.4$ και $T^* = 2.0$, έδειξε μια μικρή μείωση της γυροσκοπικής ακτίνας από $\langle R_g^2 \rangle = 81.5$ σε $\langle R_g^2 \rangle = 80.11$ αντιστοίχως. Για τριπολυμερή με μήκος θερμοαποκρινόμενης συστάδας μεγαλύτερο από το προαναφερθέν κρίσιμο μήκος, οι διαφορές στο μέγεθος των μικκυλίων υπήρξαν πολύ μεγαλύτερες ($A_{30}B_{10}C_{30}$ σε $T^* = 2.4$ έχει $N_{ag} = 49$, $\langle R_g^2 \rangle = 178$ και $\kappa^2 = 0.07$ ενώ σε $T^* = 2.0$ έχει $N_{ag} = 49$, $\langle R_g^2 \rangle = 159$ και $\kappa^2 = 0.05$) όπως ήταν αναμενόμενο. Επομένως, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι τα μικκύλια που σχηματίζονται στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$ είναι μικρότερα και πιο σφαιρικά.



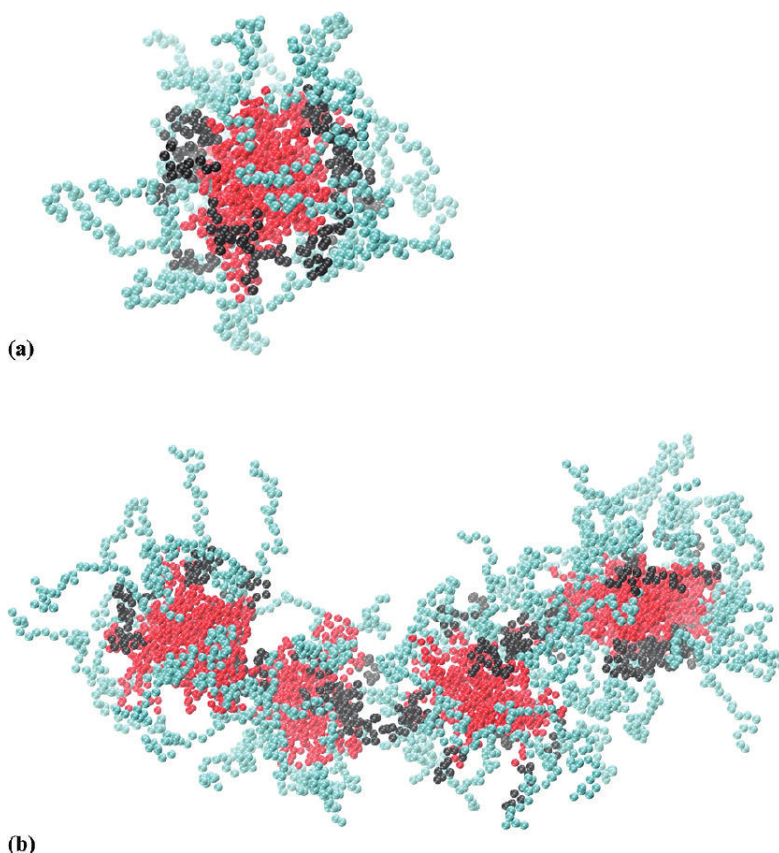
Σχήμα 6.9: Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το (a) $A_{30}B_{30}C_{60}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 144$ και (b) $A_{30}B_{30}C_{90}$ τριπολυμερές με αριθμό συσσωμάτωσης $N_{ag} = 66$ στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$.



Σχήμα 6.10: Κατανομή μάζας συσσωματωμάτων για διάφορα ABC τριπολυμερή σε θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$.

6.4 Σύγκριση με Πειραματικές Μελέτες

Όπως αναφέρθηκε στην Εισαγωγή, η ιδιότητες μικκυλίωσης των PEO – PnBuA – PNiPAAm τριπολυμερών μελετήθηκαν πειραματικά από τον Walther και τους συνεργάτες του [19] στη θερμοκρασία διαλύματος των 45 °C. Σε αυτή τη θερμοκρασία, το νερό είναι καλός διαλύτης για την PEO συστάδα και κακός διαλύτης για την PnBuA και την θερμοαποκρινόμενη PNiPAAm συστάδα. Σε όλα τα δείγματα οι συστάδες PEO αποτελούνταν από 114 μονομερή ενώ οι συστάδες PNiPAAm από ποικίλο αριθμό μονομερών ίσο με 65, 82, 116, 165, 178, 197 και 350. Μετά από απευθείας υπολογισμούς υπολογίσαμε τον αριθμό δομικών μονάδων και το μήκος $Kuhn$ της συστάδας PEO χρησιμοποιώντας το χαρακτηριστικό μέγεθος $C_\infty = 4.055$ [26], [27]. Παρομοίως υπολογίσαμε και τον αριθμό των δομικών μονάδων της PNiPAAm συστάδας χρησιμοποιώντας την τιμή του μήκους $Kuhn$ για το PNiPAAm (0.7 nm) που υπάρχει στην βιβλιογραφία[28]. Βρήκαμε ότι τα τριπολυμερή που μελετήθηκαν από τον Walther και τους συνεργάτες του [19] περιείχαν 20 δομικές μονάδες PEO, με μήκος $Kuhn$ ίσο με 1.339 nm, και 10, 21, 30, 32, 35 και 63 δομικές μονάδες PNiPAAm, με σχεδόν το μισό μήκος $Kuhn$. Επομένως, τα τριπολυμερή που μελετήθηκαν πειραματικά θα πρέπει να αντιστοιχούν με τα δικά μας $A_{30}B_xC_{10}$, $A_{30}B_xC_{21}$, $A_{30}B_xC_{30}$, $A_{30}B_xC_{32}$, $A_{30}B_xC_{35}$ και $A_{30}B_xC_{63}$, τα οποία περιέχουν θερμοαποκρινόμενες συστάδες με contour length 1.5 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της συστάδας του διαλυτού πολυμερούς. Για το τριπολυμερές $A_{30}B_xC_{10}$ βρήκαν πως η συσσωμάτωση που επάγεται από την θερμοκρασία ήταν εμφανώς απύσχα, λόγω της μεγάλης PEO συστάδας η οποία «προ-



Σχήμα 6.11: Στιγμιότυπα μικκυλίων που σχηματίστηκαν από το $A_{30}B_{30}C_{10}$ τριπολυμερές με αριθμούς συσσωμάτωσης (a) $N_{ag} = 20$ και (b) $N_{ag} = 66$ στην θερμοκρασία διαλύματος $T^* = 2.0$.

στάτευσε» επαρκώς τα τμήματα του PNiPAAm από το να συσσωματωθούν. Τα $A_{30}B_xC_{21}$ και $A_{30}B_xC_{30}$ τριπολυμερή σχημάτισαν σφαιρικά ή με μορφή πεπλατυσμένης σφαίρας (elongated sphere) συσσωματώματα και φάνηκε να έχουν γυροσκοπική ακτίνα αυξημένη κατά 15% σε σχέση με τα αντίστοιχα συσσωματώματα στη $T = 25^\circ C$ (καλός διαλύτης για το θερμοαποκρινόμενο μέρος). Τα τριπολυμερή $A_{30}B_xC_{32}$, $A_{30}B_xC_{35}$ και $A_{30}B_xC_{63}$, με μακριές θερμοαποκρινόμενες συστάδες, σχημάτισαν segmented worm-like υπερδομές. Οι συγγραφείς [19] λαμβάνοντας υπόψιν τους το μέγεθος των PEO και PNiPAAm μονομερών αντί των μηκών $Kuhn$ κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η θερμοαποκρινόμενη συστάδα ήταν 3 φορές μακρύτερη από τη διαλυτή. Συνεπώς κατέληξαν και στο γεγονός ότι δε λαμβάνει χώρα συσσωμάτωση τύπου Janus (με ένα θερμοαποκρινόμενο τμήμα συσσωμάτωσης - aggregative thermoresponsive patch) στην περίπτωση των θερμοαποκρινόμενων τριπολυμερών λόγω του ότι για τόσο μακριές θερμοαποκρινόμενες συστάδες δεν παρατηρήθηκαν σφαιρικά μικκύλια (βλέπε Σχήμα 6ε της αναφοράς [29]). Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας και

για τις δύο θερμοκρασίες $T^* = 2.0$ και 2.4 δείχνουν εμφανώς ότι υπάρχει μετάβαση στο σχήμα του μικκυλίου από σφαιρικό σε segmented σκωληκοειδές και σε σφαιρικό ξανά. Τα ευρήματά μας βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα αντίστοιχα πειραματικά για τα μικτόκλωνα ABC αστεροειδή τριπολυμερή, που αποτελούνται από δύο κλάδους αδιάλυτου πολυμερούς (poly-(ethylene), poly(-methyl-caprolactone)) και έναν διαλυτού (poly(-ethylene oxide)), που μελετήθηκαν από τον Li και τους συνεργάτες του [20]. Σύμφωνα με την εμπειρία μας το σχήμα του μικκυλίου που προκύπτει από γραμμικά και τρίκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή [6], [8] (αποτελούμενα από έναν ή δύο συστάδες αδιάλυτου πολυμερούς) ομοιάζει, διαφέροντας στον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης (μέγεθος μικκυλίου). Το γραμμικό ABC τριπολυμερές που περιέχει δύο διαδοχικές συστάδες που βρίσκονται υπό συνθήκες κακού διαλύτη συμπεριφέρεται σαν ένα γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές με μία διαλυτή και μία αδιάλυτη συστάδα. Επομένως, η μικκυλίωση των γραμμικών ABC τριπολυμερών πρέπει να είναι παρόμοια με την αντίστοιχη των αστεροειδών ABC τριπολυμερών.

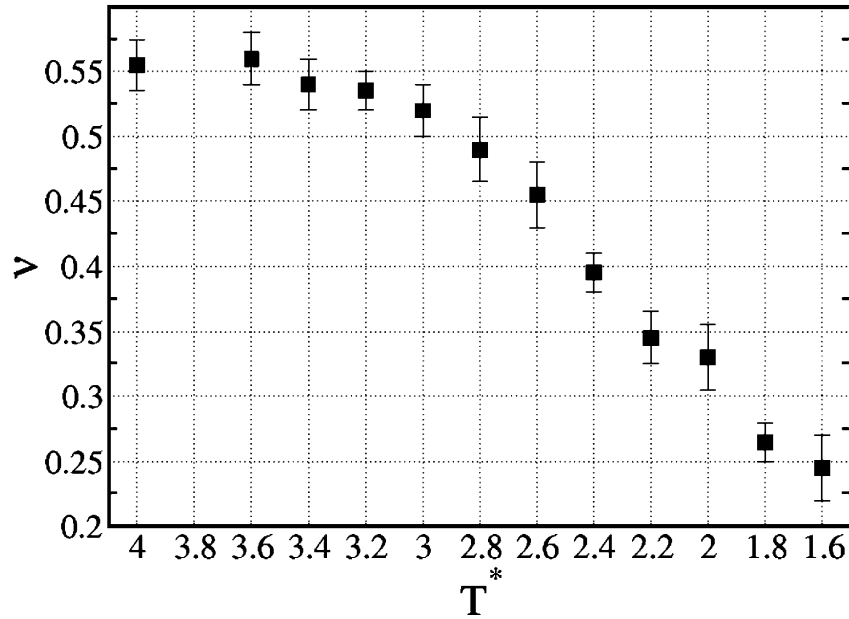
Όπως αναφέρθηκε και στην Εισαγωγή, ο Li και οι συνεργάτες του [20] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν ο poly(-methyl-caprolactone) κλάδος μεγαλώνει, λαμβάνει χώρα μια μετάβαση από σφαιρικά μικκύλια σε segmented σκωληκοειδείς υπερδομές και ξανά σε σφαιρικά μικκύλια. Εφόσον τα συστήματα που μελετήθηκαν πειραματικά είναι πολύ όμοια υπό συνθήκες κακού διαλύτη, υποθέτουμε ότι τα PEO-PnBuA-PNiPAAm τριπολυμερή με ακόμη μεγαλύτερες PNiPAAm συστάδες θα πρέπει να σχηματίζουν σφαιρικά μικκύλια, όπως φάνηκε και από τις προσομοιώσεις μας. Περαιτέρω πειραματικές μελέτες είναι απαραίτητες ώστε να αποσαφηνιστεί το συγκεκριμένο ζήτημα.

6.5 Άλλες Προσεγγίσεις για την Μελέτη των Θερμοαποκρινόμενων Πολυμερών

Η καταβύθιση (coil to globule transition³) μια αλυσίδας PNiPAAm σε πολύ αραιό υδατικό διάλυμα [30] μελετήθηκε πειραματικά με τεχνικές σκέδασης laser (laser light scattering). Η γυροσκοπική ακτίνα της PNiPAAm αλυσίδας δείχνει μια απότομη καταβύθιση, φθάνοντας την πλήρως συρρικνωμένη σφαιρική μορφή (fully collapsed globule state) πριν τη μίξη. Οι προσομοιώσεις μας για την καταβύθιση μιας μεμονωμένης πολυμερικής αλυσίδας, χρησιμοποιώντας ένα τυπικό Lennard-Jones δυναμικό, προβλέπουν σταδιακή συρρίκνωση της αλυσίδας ακόμη και μετά την μετάβαση του διαλύματος στην διφασική περιοχή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.12. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και από άλλα μοντέλα που κάνουν χρήση του τυπικού Lennard-Jones δυναμικού.

Ο Anderson και οι συνεργάτες του [31] χώρισαν τις θερμικές επιδράσεις στην κινητική θερμοκρασία και την επίδραση του διαλύτη. Έτσι μπόρεσαν, σε

³ Η μετάβαση της μορφής μιας πολυμερικής αλυσίδας από εκτεταμένη σπειροειδής σε συμπαγή σφαιρική (collapsed).



Σχήμα 6.12: Κρίσιμος εκθέτης, ν , της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας ($\langle S^2 \rangle \sim N^{2\nu}$) για μία μεμονωμένη πολυμερική αλυσίδα συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας διαλύματος, T^* .

ένα αδροποιημένο μοντέλο με διαλύτη που υπονοείται η ύπαρξή του (implicit solvent coarse grained model), να παραμετροποιήσουν την θερμοκρασία με μία παράμετρο α . Το δυναμικό που χρησιμοποίησαν για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονάδων είναι ένα τροποποιημένο Lennard-Jones

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \alpha \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (6.6)$$

Η παράμετρος α παίρνει τιμές $0 \leq \alpha \leq 1$. Με αυτό τον τρόπο η μεταβολή του κρίσιμου εκθέτη της γυροσκοπικής ακτίνας ν (Σχήμα 4 της αναφοράς [31]), για μακριές πολυμερικές αλυσίδες, μιμείται καλύτερα τα πειραματικά ευρήματα (περισσότερο απότομη καταβύθιση και σταθερές τιμές του ν μέσα στην διφασική περιοχή) και θα πρέπει να είναι επαρκής για την μελέτη των θερμοαποκρινόμενων τριπολυμερών.

6.6 Συμπεράσματα

Η συμπεριφορά μικκυλίωσης των γραμμικών ABC τριπολυμερών, που περιέχουν μία συστάδα αδιάλυτου πολυμερούς στη μέση και από μία συστάδα διαλυτού και θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς στα άκρα, μελετήθηκαν με προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής. Μελετήθηκε σε βάθος η επίδραση του μήκους

του θερμοαποκρινόμενου μέρους στο μέγεθος και το σχήμα των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται, καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται και ο διαλύτης μετατρέπεται προοδευτικά σε κακό για την θερμοαποκρινόμενη συστάδα. Η ανάλυση στην γυροσκοπική ακτίνα του θερμοαποκρινόμενου μέρους μιας μεμονωμένης αλυσίδας τριπολυμερούς ανέδειξε την ύπαρξη διαφορετικών χαρακτηριστικών θερμοκρασιών διαλύματος, $T^* = 2.4$ και $T^* = 2.0$, που αντιστοιχούν στο σχηματισμό χαλαρών συσσωματωμάτων (loose aggregates) και κοινών μικκυλίων. Δείξαμε πως και για τις δύο θερμοκρασίες όταν το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας αυξάνεται λαμβάνει χώρα μια μεταβολή στο σχήμα των συσσωματωμάτων (shape transition). Από σφαιρικά γίνονται segmented σκωληκοειδή και ξανά σφαιρικά χαλαρά συσσωματώματα ή μικκύλια. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα για τα αστεροειδή ABC τριπολυμερή, με έναν υδρόφιλο και δύο υδρόφοβους κλάδους. Ο Walther και οι συνάδελφοί του μελέτησαν παρόμοια γραμμικά ABC τριπολυμερή και παρατήρησαν μια μεταβολή στο σχήμα των μικκυλίων από σφαιρικά σε segmented σκωληκοειδή, με την αύξηση του μήκους της θερμοαποκρινόμενης συστάδας. Η δική μας ανάλυση στα μήκη Kuhn αυτών των τριπολυμερών, αλλά και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας δείχνουν πως προκειμένου τα PEO-PnBuA-PNiPAAm τριπολυμερή να φθάσουν στην πλήρη μεταβολή σχήματος, από σφαιρικά σε segmented σκωληκοειδή και ξανά σε σφαιρικά μικκύλια, απαιτούνται μεγαλύτερα μήκη για την θερμοαποκρινόμενη συστάδα PNiPAAm.

T^*	N_{ag}	$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$	$\langle R_g^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle R_g^2 \rangle_{thermoreponsive}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{thermoreponsive}$
4.0	12	74.17 (0.09)	19.87 (0.08)	89.1 (0.3)	0.0279 (0.0007)	0.097 (0.002)	0.097 (0.002)
3.0	12	74.3 (0.2)	20.7 (0.1)	83.0 (0.5)	0.0298 (0.0007)	0.104 (0.003)	0.127 (0.003)
2.8	13	76.5 (0.1)	21.8 (0.1)	81.8 (0.7)	0.0282 (0.0004)	0.106 (0.003)	0.137 (0.003)
2.6	15	80.3 (0.5)	24.1 (0.2)	75.7 (1.3)	0.026 (0.001)	0.116 (0.004)	0.152 (0.005)
2.4	67	212.2 (21.5)	172.3 (20.4)	109.3 (33.3)	0.04 (0.04)	0.07 (0.05)	0.12 (0.09)
2.4	77	221.0 (15.6)	180.5 (14.9)	106.8 (21.9)	0.03 (0.03)	0.05 (0.04)	0.11 (0.07)
2.2	74	198.6 (1.6)	162.4 (2.0)	73.3 (1.5)	0.017 (0.005)	0.030 (0.009)	0.054 (0.007)
2.2	119	258.6 (21.8)	220.7 (21.9)	108.3 (25.8)	0.020 (0.005)	0.030 (0.005)	0.09 (0.03)
2.0	84	221.6 (33.20)	187.7 (33.9)	86.3 (38.7)	0.10 (0.05)	0.10 (0.05)	0.10 (0.05)
2.0	111	235.6 (1.0)	199.9 (1.0)	80.7 (1.1)	0.008 (0.002)	0.013 (0.002)	0.041 (0.008)

Πίνακας 6.2: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα για το τριπολυμερές $A_{30}B_{30}C_{30}$ (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

τριπολυμερές	T^*	N_{ag}	$\langle R_g^2 \rangle_{mic}$	$\langle R_g^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle R_g^2 \rangle_{thermoresp}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{mic}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{solvophobic}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{thermoresp}$
$A_{30}B_{30}C_3$	2.0	22	84.3 (0.5)	32.5 (0.5)	53.8 (0.5)	0.039 (0.002)	0.125 (0.009)	0.079 (0.006)
$A_{30}B_{30}C_3$	2.4	21	81.0 (0.4)	30.5 (0.3)	52.0 (0.2)	0.037 (0.002)	0.114 (0.006)	0.075 (0.003)
$A_{30}B_{30}C_5$	2.4	20	80.1 (0.5)	30.2 (0.4)	56.7 (0.4)	0.040 (0.003)	0.123 (0.007)	0.078 (0.003)
$A_{30}B_{30}C_5$	2.0	21	83.5 (0.5)	32.1 (0.5)	58.2 (0.4)	0.041 (0.002)	0.129 (0.008)	0.080 (0.004)
$A_{30}B_{30}C_{10}$	2.0	20	85.7 (1.4)	34.6 (1.4)	65.5 (0.9)	0.052 (0.007)	0.16 (0.02)	0.105 (0.007)
$A_{30}B_{30}C_{10}$	2.4	17	76.9 (1.2)	28.6 (1.2)	62.6 (1.3)	0.041 (0.003)	0.126 (0.009)	0.091 (0.004)
$A_{30}B_{30}C_{45}$	2.4	78	226.3 (7.3)	212.8 (8.0)	103.8 (7.0)	0.019 (0.009)	0.03 (0.01)	0.06 (0.03)
$A_{30}B_{30}C_{45}$	2.4	108	266.0 (5.1)	256.3 (5.4)	123.9 (6.8)	0.012 (0.005)	0.016 (0.006)	0.05 (0.02)
$A_{30}B_{30}C_{45}$	2.4	127	287.1 (10.3)	278.3 (10.5)	137.6 (11.4)	0.030 (0.005)	0.030 (0.005)	0.12 (0.09)

Πίνακας 6.3: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του μικκυλίου, για διάφορα τριπολυμεροί ABC (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις)

Βιβλιογραφία

- [1] J. Rodriguez-Hernades, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux *Prog. Polym. Sci.*, 30, 691-724 (2005).
- [2] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [3] H. Iatrou, L. Willner, N. Hadjichristidis, A. Halperin, D. Richter, *Macromolecules*, 29, 581-591 (1996).
- [4] G. Mountrichas, G. Mpiri, S. Pispas, *Macromolecules*, 38, 940-947 (2005).
- [5] P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825-7832 (2006).
- [6] L. Cheng, D. Cao, *Langmuir*, 25, 2749-2756 (2009).
- [7] O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Macromolecules*, 43, 6903-6911 (2010).
- [8] C. Georgiadis, O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Langmuir*, 27, 835-842 (2011).
- [9] R. R. Taribagil, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Macromolecules*, 43, 5396-5404 (2010).
- [10] C. Charbonnaeau, C. Chassenieux, O. Colombani, T. Nicolai, *Macromolecules*, 44, 4487-4495 (2011).
- [11] J. Cui, W. Jiang, *J. Langmuir*, 26, 13672-13676 (2010).
- [12] M. Charlaganov, O. Borisov, F. A. M. aLeermarkers, *Macromolecules*, 41, 3668-3677 (2008).
- [13] A. Eisenberg, G. E. Yu, *Macromolecules*, 31, 5546-5549 (1998).
- [14] H. Berlpsch, C. Bottcher, K. Skrabania, A. Laschewsky, *Chem. Commun.*, 2290-2292 (2009).

- [15] L. Zhang, J. Bernard, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 123–129 (2008).
- [16] J. Gu, W. P. Cheng, J. Liu, S. Y. Lo, D. Smith, X. Qu, Z. Yang, *Biomacromolecules*, 9, 255–262 (2008).
- [17] V. Sfika, C. Tsitsilianis, A. Kiriya, G. Gorodyska, M. Stamm, *Macromolecules*, 37, 9551–9560 (2004).
- [18] J. Zhao, G. Zhang, S. Pispas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 47, 4099–4110 (2009).
- [19] A. Walther, C. Barner-Kowollik, A. H. E. Müller, *Langmuir*, 26, 12237–12246 (2010).
- [20] Z. Li, M. A. Hillmyer, T. P. Lodge, *Langmuir*, 22, 9409–9417 (2006).
- [21] N. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030–3036 (2008).
- [22] M. Murat, G. Grest, *Macromolecules*, 29, 1278–1285 (1996).
- [23] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator <http://lammps.sandia.gov>. Accessed 11/2011.
- [24] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1–19 (1995).
- [25] J. Yan, W. Ji, E. Chen, Z. Li, D. Liang, *Macromolecules*, 41, 4908–4913 (2008).
- [26] W. Zhang, S. Zou, C. Wang, X. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 104, 10258–10264 (2000).
- [27] H. Lee, R. M. Venable, A. D. Jr. MacKerell, R. W. Pastor, *Biophys. J.*, 95, 1590–1599 (2008).
- [28] L. E. Rodd, T. P. Scott, J. J. Cooper-White, G. H. McKinley, *Appl. Rheol.*, 15, 12–27 (2005).
- [29] Y. J. Sheng, C.-H. Nung, H. K. Tsao, *Appl. Rheol.*, 110, 21643–21650 (2006).
- [30] X. Wang, X. Qiu, C. Wu, *Macromolecules*, 31, 2972–2976 (1998).
- [31] A. J. Anderson, A. Travesset, *Macromolecules*, 39, 5143–5151 (2006).

Κεφάλαιο 7

Μελέτη της Συμικκυλίωσης Αμφίφυλων κατά Συστάδες Συμπολυμερών με Διαφορετική Αρχιτεκτονική

7.1 Εισαγωγή

Τα γραμμικά κατά συστάδες AB συμπολυμερή σε εκλεκτικούς διαλύτες σχηματίζουν μεσοσκοπικά συσσωματώματα που είναι γνωστά ως μικκύλια. Η συσσωμάτωση των αλυσίδων πυροδοτείται αυθόρμητα σε μία συγκέντρωση η οποία ονομάζεται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc). Αυτά τα μικκύλια είναι σχεδόν μονοχρωματικά και έχουν μία χαρακτηριστική σφαιρική δομή που αποτελείται από ένα πυκνό μη-διαλυτό πυρήνα και μία εκτεταμένη διαλυτή κορόνα. Τα δυσυσταδικά συμπολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε πλήθος εφαρμογών που αφορούν σε λιπαντικά, απορρυπαντικά, ως μεταφορείς φαρμάκων [1], [2] κ.α. Οι εκτενείς μελέτες που έχουν γίνει για τα μόρια αυτά έχουν δείξει ότι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν το cmc και τον αριθμό των αλυσίδων που συμμετέχουν στα μικκύλια (αριθμός συσσωμάτωσης - aggregation number), είναι ο λόγος r των μη-διαλυτών δομικών μονάδων προς τις διαλυτές και το συνολικό μοριακό βάρος του συμπολυμερούς. Η γενική τάση μπορεί να περιγραφεί συνοπτικά ως εξής: Ο αριθμός συσσωμάτωσης αυξάνεται με την αύξηση του λόγου r και του συνολικού μοριακού βάρους της αλυσίδας ενώ το cmc ακολουθεί την αντίθετη πορεία [3], [4], [5], [6].

Ένας επιπλέον παράγοντας που παίζει εξαιρετικά σπουδαίο ρόλο στο μέγεθος και το σχήμα του μικκυλίου είναι αυτή καθ' αυτή η αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας. Η πρόσφατη βιβλιογραφία είναι πλούσια σε εργασίες που εξετάζουν την μικκυλίωση αμφίφυλων συμπολυμερών με σύνθετες αρχιτεκτονικές όπως η μικτόκλωνη αστεροειδής [7], η δενδριτική [8], η τύπου H [9], η τύπου super H [10], η τύπου π [9] κ.π.α. Η μελέτη των μορίων αυτών έχει δείξει

πως όσο πιο ογκώδης είναι η διαλυτή κορόνα τόσο περισσότερο "προστατεύει" το μη διαλυτό πυρήνα οδηγώντας σε μικκύλια με μικρότερο αριθμό συσσωμάτωσης και μεγαλύτερο cmc [1-10]. Ακραίο παράδειγμα αποτελεί το συμμετρικό συμπολυμερές τύπου H, για το οποίο έχει αποδειχθεί ότι όταν το συνολικό μοριακό βάρος των διαλυτών κλάδων είναι μεταξύ του 40% και 90% του συνολικού μοριακού βάρους της αλυσίδας τότε τα μικκύλια που σχηματίζονται δεν έχουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης [5]. Σε πρόσφατες εργασίες αναδείχθηκε το γεγονός πως η κατάλληλη "ρύθμιση" της αρχιτεκτονικής των συμπολυμερών μπορεί να οδηγήσει στην απόκλιση από τα συνήθη σχήματα των μικκυλίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η περίπτωση των υβριδικών δενδριτικών -αστεροειδών συμπολυμερών με δύο ή περισσότερους διαλυτούς δενδριτικούς κλάδους, όπου η αύξηση του αριθμού των μη διαλυτών γραμμικών κλάδων, μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μικκυλίων με σκωληκοειδή δομή (worm like) [6]. Αυτό συμβαίνει διότι σχηματίζεται διαλυτός πυρήνας στο οποίο την περιφέρεια συσσωματώνονται σε μία, δύο ή τρεις διαφορετικές θέσεις τα μη διαλυτά τμήματα με αποτέλεσμα να συνενώνονται μεταξύ τους και να δημιουργούν σκωληκοειδείς ή δομές με πολλές διακλαδώσεις [6]. Παρόμοιες σκωληκοειδείς δομές μικκυλίων λαμβάνονται από τα αστεροειδή συμπολυμερή των οποίων ο κάθε κλάδος είναι ένα γραμμικό δισυσταδικό AB συμπολυμερές (star block copolymers) [11].

Από τα προαναφερθέντα γίνεται σαφές πως προκαθορισμένοι συνδυασμοί αρχιτεκτονικής, μοριακού βάρους και λόγων r οδηγούν σε μικκύλια με συγκεκριμένους αριθμούς συσσωμάτωσης, cmc και χαρακτηριστικού σχήματος τα οποία είναι κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Παραδείγματος χάριν το μέγεθος των μικκυλίων τα οποία χρησιμοποιούνται ως μεταφορείς αντικαρκινικών φαρμάκων πρέπει να κυμαίνεται από 20 έως 200 nm ώστε να είναι επαρκώς μεγάλα για να αποφεύγεται η καταστροφή τους από το συκώτι και αρκετά μικρά ώστε να επιτυγχάνεται η κυκλοφορία τους στα αγγεία [12]. Στην περίπτωση αυτή είναι προτιμότερη η χρήση μικτών μικκυλίων για την επίτευξη μικκυλίων αυτού του μεγέθους από τη νέα σύνθεση πολυμερών κατάλληλου μήκους η οποία απαιτεί πολύ χρόνο και εξειδίκευση. Επιπροσθέτως η θερμοδυναμική σταθερότητα των μικκυλίων και ο χρόνος παραμονής τους στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να ελεγχθεί μέσω του κατάλληλου cmc, που μπορεί να επιτευχθεί και πάλι από την ανάμιξη κατάλληλων συμπολυμερών.

Πειραματικές μελέτες σε μίγματα χημικά ίδιων γραμμικών συμπολυμερών, τα οποία έχουν ίδιο μοριακό βάρος στη διαλυτή συστάδα αλλά διαφέρουν σε αυτό της μη διαλυτής, έχουν δείξει πως καθώς επιτυγχάνεται η ισορροπία προκύπτει ο σχηματισμός μιας κατανομής με δύο κορυφές (bimodal size distribution) [13]. Ακόμη θεωρητικές εργασίες, παρόμοιων συστημάτων, απέδειξαν πως υπάρχει μία μεγάλη περιοχή του διαγράμματος φάσεων που αντιστοιχεί στη συνύπαρξη των μικτών και των καθαρών (pure) μικκυλίων στην ισορροπία και πως καθώς η συνολική συγκέντρωση των συμπολυμερών αυξάνεται, για δεδομένο κλάσμα κοντών και μακριών αλυσίδων, οι δεύτερες είναι

οι πρώτες που συσσωματώνονται και κατόπιν αυτά τα μικκύλια εμπλουτίζονται από τις πιο κοντές αλυσίδες σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από το cmc των καθαρών κοντών συμπολυμερών [14].

Μολονότι η συμμικκυλίωση γραμμικών συμπολυμερών, με διαφορετικά μοριακά βάρη διαλυτής ή μη διαλυτής συστάδας, έχει μελετηθεί εκτενώς [13], [14], [15] απουσιάζουν από τη βιβλιογραφία μελέτες συμμικκυλίωσης αλυσίδων με διαφορετική αρχιτεκτονική. Επί παραδείγματι είναι ενδιαφέρον να γνωρίζουμε ποιες αναλογίες ανάμιξης γραμμικών συμπολυμερών με συμπολυμερή τύπου Η οδηγούν σε μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Ακόμη είναι ενδιαφέρον να γνωρίζουμε πως, διαμέσου της ανάμιξης γραμμικών ή αστεροειδών συμπολυμερών με υβριδικά δενδριτικά αστεροειδή συμπολυμερή, μπορούμε να μεταβάλλουμε το σχήμα των μικκυλίων από σκωληκοειδές σε σφαιρικό.

Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε τη συμπεριφορά συσσωμάτωσης δυαδικών μιγμάτων γραμμικών συμπολυμερών με μικτόκλωνα αστεροειδή, αστεροειδών με αστεροειδή διαφορετικού αριθμού κλάδων και συμπολυμερών τύπου Η με αστεροειδή. Η μελέτη γίνεται με προσομοίωσης Brownian δυναμικής και έχει σαν σκοπό να αναδείξουμε την επίδραση της αρχιτεκτονικής στη κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης, στον αριθμό συσσωμάτωσης και στο σχήμα των μικτών μικκυλίων.

7.2 Μοντέλο

Προκειμένου να μελετήσουμε την συμμικκυλίωση των αμφίφυλων συμπολυμερών υιοθετήσαμε ένα αδροποιημένο (coarse-grained) μοντέλο. Ένα σύνολο ατόμων αναπαραστάθηκε σαν ένα σφαιρικό σωματίδιο-δομική μονάδα (bead), διαμέτρου σ , ενώ τα διαφορετικά σωματίδια θεωρήθηκαν συνδεδεμένα με δεσμούς τύπου FENE (flexible finite extended elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής:

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right], & r_{ij} \leq R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (7.1)$$

όπου το r_{ij} είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια i και j , $k = 25\epsilon/\sigma^2$ και R_0 είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ($R_0 = 1.5\sigma$). Αυτές οι παράμετροι [3], [16] αποτρέπουν τη διασταύρωση-εμβολή των αλυσίδων (chain crossing) διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ . Οι αλληλεπιδράσεις μονομερούς - μονομερούς υπολογίστηκαν βάσει του αποκομμένου (truncated) και

μετατοπισμένου (shifted) Lennard-Jones δυναμικού:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_{cij} \\ 0, & r_{ij} > r_{cij} \end{cases} \quad (7.2)$$

όπου ϵ_{ij} είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και r_{cij} η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Τα μόρια διαλύτη είναι ωσεί παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Τα στοιχειώδη χρονικά βήματα ολοκλήρωσης (timesteps) που χρειάστηκαν για να μοντελοποιηθεί η συμπεριφορά του διαλύτη (πολύ γρήγορη κίνηση/ fast motion) περιόρισαν τις χρονικές κλίμακες της προσομοίωσης, περιορίζοντας έτσι και τις πληροφορίες που μπορέσαμε να πάρουμε για την πιο αργή κίνηση των τριπολυμερών. Η μέθοδος Brownian Δυναμικής επιτρέπει την στατιστική αντιμετώπιση του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδρασή του στο συμπολυμερές σε ένα συνδυασμό τυχαίων δυνάμεων (random forces) και όρων τριβής (frictional terms). Ο συντελεστής τριβής (friction coefficient) και η τυχαία δύναμη συνδέει το προσομοιούμενο σύστημα με ένα θερμό λουτρό και έτσι η προσομοίωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται εντός των περιορισμών του κανονικού συνόλου (canonical ensemble ή NVT). Η εξίσωση κίνησης για κάθε σωματίδιο i μάζας m μέσα στο κουτί προσομοίωσης περιγράφεται από την εξίσωση Langevin:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j [U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij})] - m\xi\dot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (7.3)$$

όπου m_i , r_i και ξ είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου i αντιστοίχως. Ο συντελεστής τριβής είναι ίσος με $\xi = 0.5\tau^{-1}$, όπου $\tau = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$. Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης $\mathbf{F}_i$ θεωρείται γκαουσιανό, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την εξίσωση

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \quad (7.4)$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann και η θερμοκρασία.

Μελετήθηκαν τέσσερις περιπτώσεις δυαδικών μιγμάτων συμπολυμερών. Συγκεκριμένα οι εξής: (i) γραμμικά $A_{63}B_{30}$ με αστεροειδή $(A_{21})_3B_{30}$, (ii) αστεροειδή $(A_{32})_2B_{30}$ με αστεροειδή $(A_{16})_4B_{30}$, (iii) αστεροειδή $(A_{60})_2B_{30}$ με συμπολυμερή τύπου H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ και (iv) γραμμικά $A_{63}B_{30}$ με αστεροειδή $A_{63}(B_{10})_3$, όπου A είναι οι διαλυτές δομικές μονάδες (solnophylic) και B οι μη διαλυτές (solnophobic). Το μη διαλυτό μέρος B περιείχε 30 δομικές μονάδες ενώ το A μέρος ποίκιλε έτσι ώστε να πετύχουμε λόγο μη διαλυτών δομικών μονάδων προς τις διαλυτές r ίσο με περίπου 0.5 σε όλα τα συστήματα πλην του (iii) όπου είχαμε $r \approx 0.25$. Η επιλογή των μοριακών βαρών έγινε έτσι ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μας με άλλες θεωρητικές μελέτες που υπάρχουν στην βιβλιογραφία και αφορούν σε παρόμοια συστήματα. Επίσης τέτοιοι λόγοι r επιτρέπουν στο σύστημα να ισορροπήσει γρηγορότερα. Τα

μοριακά κλάσματα των δύο διαφορετικών τύπων μορίων, $[X_m]$ και $[X_n]$, στο διάλυμα υπολογίζονται ως εξής:

$$[X_m] = \frac{N_m}{N_m + N_n} \quad (7.5)$$

$$[X_n] = 1 - X_m \quad (7.6)$$

όπου N_m και N_n είναι οι αριθμοί των αλυσίδων των δύο διαφορετικών τύπων αρχιτεκτονικής. Σε κάθε περίπτωση που μελετήθηκε, είχαμε $[X_m] = 1, 0.75, 0.5, 0.25$ και 0 ενώ οι τιμές του $[X_n]$ καθορίζονται αντιστοίχως από την Εξίσωση 7.6. Η συνολική συγκέντρωση συμπολυμερών, $[X]$ καθορίζεται από την σχέση

$$[X] = \frac{N_m M_m + N_n M_n}{V} \quad (7.7)$$

όπου M_m και M_n είναι τα μοριακά βάρη των αλυσίδων των δύο διαφορετικών τύπων αρχιτεκτονικής και V είναι ο συνολικός όγκος του κουτιού προσομοίωσης.

Οι προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυβικό κουτί προσομοίωσης με περιοδικές συνοριακές συνθήκες, χρήσει του παράλληλου προσομοιωτή, ανοιχτού λογισμικού, LAMMPS[17], [18]. Παλαιότερες μελέτες έχουν αποδείξει την υψηλή αποδοτικότητα του LAMMPS στην μελέτη των αμφίφυλων συμπολυμερών [3], [4], [5],[6]. Η ανηγμένη θερμοκρασία της προσομοίωσης T^* ρυθμίστηκε ώστε $T^* = k_B T / \epsilon = 1.8$. Η επιλογή αυτής της θερμοκρασίας επέτρεψε στα συστήματα που προσομοιώθηκαν να εμφανίζουν μικκύλια αλλά και ελεύθερες αλυσίδες [3]. Αν η θερμοκρασία γίνει πολύ μικρή, τα συστήματα εμφανίζουν μόνο συσσωματώματα και καθόλου ελεύθερες αλυσίδες ενώ αντιθέτως, αν η θερμοκρασία γίνει πολύ μεγάλη, παρατηρούνται μόνο ελεύθερες αλυσίδες και καθόλου συσσωματώματα. Διαφορετικές ακτίνες αποκοπής στο δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιήθηκαν [3], [16] ώστε να περιγραφούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων όπου $\epsilon_{ij} = \epsilon$. Οι αλληλεπιδράσεις A-A και A-B θεωρήθηκαν απωστικές με ακτίνα αποκοπής ίση με $2^{1/6}\sigma$ ενώ οι αλληλεπιδράσεις B-B είχαν ελκτικό δυναμικό με ακτίνα αποκοπής ίση με 2.5σ . Χάριν απλότητας, όλα τα σωματίδια - δομικές μονάδες A,B θεωρήθηκαν ίδιας μάζας ($m = 1$) και ίδιας διαμέτρου ($\sigma = 1$). Τα αμφίφυλα μακρομόρια θεωρήθηκε ότι ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο εφόσον η απόσταση μεταξύ δύο μη συνδεδεμένων αδιάλυτων σωματιδίων B, διαφορετικών αλυσίδων, βρέθηκε ίση ή μικρότερη από 1.5σ . Αυτή η απόσταση αντιστοιχεί στη μέγιστη επιμήκυνση των δεσμών FENE [3], [4], [16]. Σε όλες τις προσομοιώσεις που διενεργήθηκαν θεωρήσαμε $\epsilon = 1$.

Στην παρούσα μελέτη προσομοιώθηκαν συστήματα με $N_m + N_n = 125$ αλυσίδες για τον υπολογισμό του cmc. Όλες οι άλλες ιδιότητες υπολογίστηκαν από συστήματα των $N_m + N_n = 1000$ αλυσίδων σε συνολική συγκέντρωση $[X] = 0.12$, όπου δημιουργούνται και τα περισσότερα συσσωματώματα. Το μέγεθος του συστήματος (αριθμός αλυσίδων στο κουτί) επιλέχθηκε έτσι ώστε τα

μεγαλύτερα μικκύλια να έχουν γυροσκοπική ακτίνα μικρότερη από το ένα τέταρτο του μήκους της πλευράς του κουτιού προσομοίωσης. Η συνθήκη αυτή αποδείχθηκε επαρκής ώστε να αποφευχθεί η αλληλεπίδραση των αλυσίδων και των μικκυλίων με τις εικόνες τους. Προκειμένου να αποφευχθεί η διασταύρωση των δεσμών στην απαιτούμενη συγκέντρωση, αρχικά οι αλυσίδες τύπου 1 και 2 τοποθετήθηκαν σε πλεγματικές θέσεις. Η ενέργεια των αλυσίδων ελαχιστοποιήθηκε και κατόπιν το μικροσύστημα αντιγράφηκε $N_{polymer}$ φορές, ίσες με τον αριθμό των πολυμερικών αλυσίδων. Πραγματοποιήθηκαν ένα εκατομμύριο βήματα προσομοίωσης, με βήμα ολοκλήρωσης $\Delta t = 0.008\tau$ και με όλες τις ακτίνες αποκοπής του δυναμικού ίσες με $r_{cij} = 2^{1/6}\sigma$, έτσι ώστε να εξουδετερωθεί οποιαδήποτε ομοιότητα με το αρχικό σύστημα και στη συνέχεια το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει για πέντε εκατομμύρια βήματα. Κατόπιν η προσομοίωση διήρκεσε για 10 εκατομμύρια βήματα, για τα συστήματα των 125 αλυσίδων, και για 100-500 εκατομμύρια, για τα συστήματα των 1000 αλυσίδων. Το ακριβές μήκος της προσομοίωσης υπολογίστηκε από την ακόλουθη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης (tracer autocorrelation function):

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0 + t)N(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2}{\langle N^2(t_0) \rangle - \langle N(t_0) \rangle^2} \quad (7.8)$$

όπου $N(t)$ είναι ο αριθμός των αλυσίδων στο μικκύλιο στο οποίο το συμπολυμερές ανήκει τη χρονική στιγμή t . Πήραμε όλες τις αλυσίδες ως ιχνηλάτες (tracers) και κάθε στοιχειώδες χρονικό βήμα σαν αρχική χρονική στιγμή t_0 . Ο χαρακτηριστικός χρόνος ισορρόπησης t_c ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε το μέγεθος $C(t)$ να φθάσει στην τιμή e^{-1} . Κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε για τουλάχιστον $10t_c$ έτσι ώστε να έχουμε 10 ανεξάρτητες διαμορφώσεις. Οι ιδιότητες που μας ενδιέφεραν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 1000 και 2000 στιγμιότυπα (snapshots) [5], [6] για τα συστήματα με 125 και 1000 αλυσίδες αντιστοίχως. Για τα μεγάλα συστήματα, των 1000 πολυμερικών αλυσίδων, κάθε προσομοίωση διενεργήθηκε σε 14 επεξεργαστές Opteron 2.2 GHz, εν παραλλήλω, και χρειάστηκε περίπου 1 μήνας για την περάτωσή της.

7.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση

7.3.1 Κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης

Η κινητήριος δύναμη της μικκυλίωσης των αμφίφυλων συμπολυμερών σε συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη και σταθερή θερμοκρασία είναι η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια ανά αλυσίδα στο συσσωμάτωμα που είναι μικρότερη από την αντίστοιχη ενέργεια της ελεύθερης αλυσίδας στο διάλυμα. Η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (c_{mc}) είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα διότι αποτελεί ένα μέτρο της θερμοδυναμικής σταθερότητας των μικκυλίων στο διάλυμα. Η απαρχή της μικκυλίωσης απεικονίζεται παραδοσιακά σχηματίζοντας το

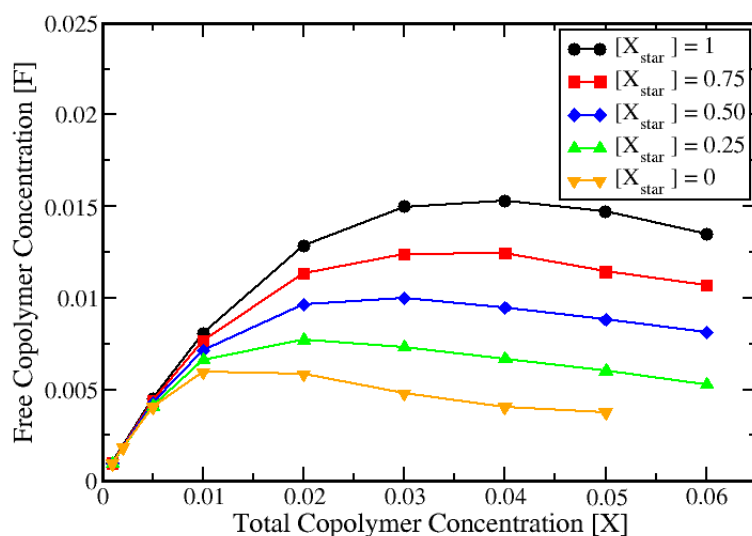
διάγραμμα της συγκέντρωσης των ελεύθερων (non associated) συμπολυμερών $[F]$, συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων $[X]$. Η μέγιστη συγκέντρωση $[F]$ ορίζει το cmc για το συγκεκριμένο σύστημα. Στο cmc μπορούμε να ισχυριστούμε πως χοντρικά το 5% των αμφίφυλων συμπολυμερών συμμετέχει σε μικκύλια.[19]

Στα Σχήματα 7.1 και 7.2 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της συγκέντρωσης των ελεύθερων αλυσίδων συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης αλυσίδων στο διάλυμα για τα δυαδικά μίγματα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών (Σχήμα 7.1) και αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ συμπολυμερών (Σχήμα 7.2). Για να περιγραφούν ποιοτικά οι τάσεις των τιμών του cmc (Πίνακας 7.1) θα κάνουμε χρήση της μοριακής θεωρίας για τον σχηματισμό των μικκυλίων (molecular theory of micellization). Σύμφωνα με αυτή τη θεωρία το γραμμομοριακό κλάσμα των μικκυλίων X_n με αριθμό συσσωμάτωσης n είναι ίση με

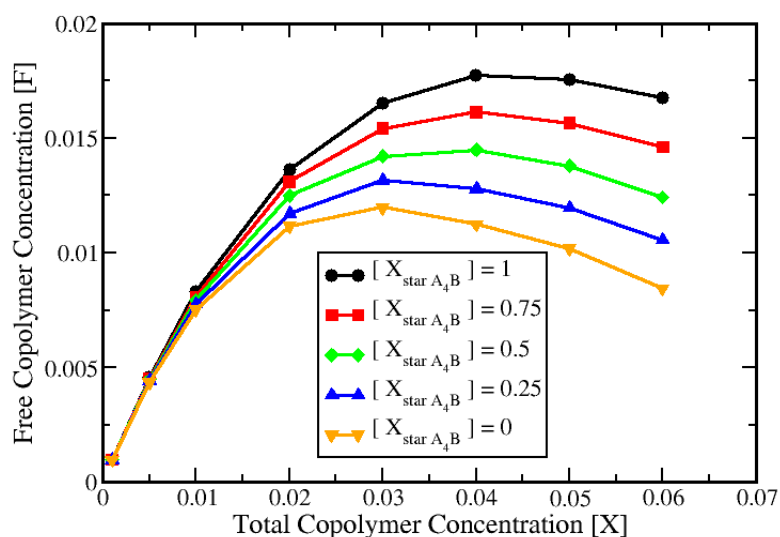
$$X_n = X_1 \exp \left(\frac{-g_{mic}}{k_B T} \right) \quad (7.9)$$

και είναι αντιστρόφως ανάλογη του cmc[20]. X_1 είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των ελεύθερων αλυσίδων (unimers) και g_{mic} είναι η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, που συνδέεται με τη μεταφορά n ελεύθερων αλυσίδων από το διάλυμα σε ένα μικκύλιο. Αυτή η ελεύθερη ενέργεια, για μη φορτισμένα συμπολυμερή, μπορεί να μοντελοποιηθεί ως το άθροισμα τεσσάρων όρων, που λαμβάνει υπόψιν του, όλες τις αλλαγές στην ελεύθερη αλυσίδα που προκύπτουν κατά τον σχηματισμό του μικκυλίου $g_{mic} = g_{tr} + g_{int} + g_{pack} + g_{st}$. Οι πρώτοι τρεις όροι σχετίζονται με το αδιάλυτο μέρος του συμπολυμερούς ενώ ο τέταρτος με το διαλυτό. Η ελεύθερη ενέργεια μεταφοράς (free energy of transfer) g_{tr} αντανακλά την διαφορά στην ενέργεια που σχετίζεται με την μεταφορά του αδιάλυτου μέρους της αλυσίδας από το διάλυμα στον πυρήνα του μικκυλίου. Η διεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια (interfacial free energy) g_{int} περιγράφει την ενεργειακή διαφορά που προκύπτει από τον σχηματισμό της διεπιφανείας μεταξύ του πυρήνα και του διαλύματος ενώ η ελεύθερη ενέργεια "πακεταρίσματος" (packing free energy) g_{pack} περιγράφει τη διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια που προκύπτει κατά τον περιορισμό του ελεύθερου άκρου ή άκρων του αδιάλυτου μέρους στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου. Στον τελευταίο όρο, g_{st} , υπολογίζεται η συνεισφορά των στερικών (steric) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαλυτών μονάδων των αλυσίδων.

Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 7.1 και τον Πίνακα 7.1, το cmc του καθαρού διαλύματος γραμμικών συμπολυμερών είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο του καθαρού διαλύματος αστεροειδών συμπολυμερών. Αυτή η διαφορά είναι αναμενόμενη και μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη θεωρία που περιγράφηκε πιο πάνω και να επιβεβαιωθεί από τις υπάρχουσες μελέτες αντίστοιχων συστημάτων στη βιβλιογραφία [3], [4], [6]. Οι μελέτες αυτές απέδειξαν πως όσο πιο εύκαμπτο είναι το διαλυτό μέρος, για σταθερό λόγο r και συνολικό μοριακό βάρος, τόσο



Σχήμα 7.1: Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ και αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών.



Σχήμα 7.2: Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ και αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ συμπολυμερών.

Μίγμα	MW	r	cmc
Γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / Αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$	93	0.48	
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 1$			0.0153
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.75$			0.0125
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.50$			0.0010
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.25$			0.0077
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0$			0.0060
Αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / Αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$	94	0.47	
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 1$			0.0178
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.75$			0.0161
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.50$			0.0145
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.25$			0.0132
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0$			0.0120
Αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ / Τύπου Η $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$	150	0.25	
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 1$			0.0426
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0.75$			0.0350
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0.50$			0.0279
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0.25$			0.0223
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0$			0.0180
Γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / Αστεροειδών $A_{63}(B_{10})_3$	93	0.48	
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 1$			0.0111
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.75$			0.0094
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.50$			0.0080
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.25$			0.0065
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0$			0.0060

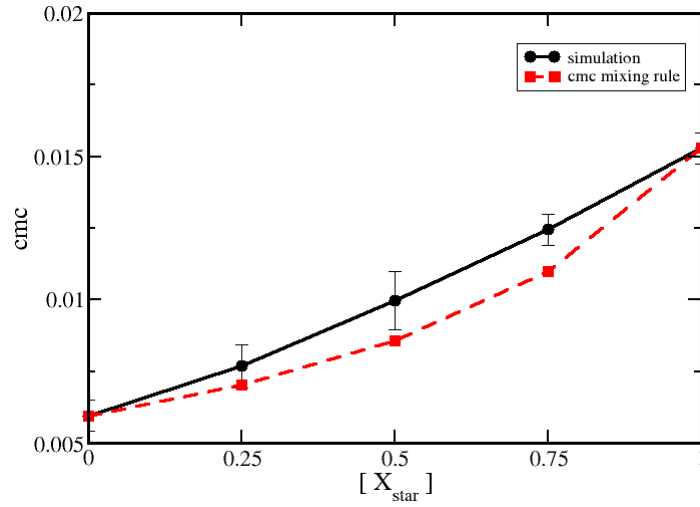
Πίνακας 7.1: Οι τιμές της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίσωσης, cmc , για τα δυαδικά μίγματα συμπολυμερών που προσομοιώθηκαν.

περισσότερο έχουμε μείωση του cmc. Ένα εύκαμπτο διαλυτό μέρος έχει υψηλότερη εντροπία διαμόρφωσης [4] (configurational entropy) και άρα μπορεί να πακεταριστεί πιο εύκολα γύρω από τον μη διαλυτό πυρήνα έχοντας μικρότερη ενέργεια g_{st} . Το ίδιο μπορούμε να επισημάνουμε και για το δυαδικό μίγμα αστεροειδούς / αστεροειδούς. Το αστεροειδές συμπολυμερές με τους 4 διαλυτούς κλάδους έχει υψηλότερο cmc (Σχήμα 7.2, Πίνακας 7.1) από αυτό με τους 2 διαλυτούς κλάδους (έχοντας πάντα το ίδιο μοριακό βάρος και λόγο r), πράγμα που δικαιολογείται απόλυτα λόγω των περισσότερων στερικών αλληλεπιδράσεων που εισάγονται στο πρώτο μόριο.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1 και τον Πίνακα 7.1 προχωρώντας στην μίξη των αρχιτεκτονικών παρατηρούμε μία σχεδόν μονότονη αύξηση της τιμής του cmc καθώς αυξάνεται το ποσοστό του αστεροειδούς συμπολυμερούς $(A_{21})_3B_{30}$ στο δυαδικό διάλυμα. Παλαιότερες μελέτες μιγμάτων επιφανειοδραστικών ενώσεων [21], [22] έχουν προτείνει τον εξής τρόπο υπολογισμού του cmc του μικτού συστήματος όταν τα cmc των καθαρών διαλυμάτων είναι γνωστά:

$$\frac{1}{C_M} = \frac{[X_m]}{f_m C_m} + \frac{[X_n]}{f_n C_n} \quad (7.10)$$

όπου C_M , C_m και C_n είναι οι τιμές των cmc του μίγματος, των καθαρών συστατικών αντίστοιχα και f_m , f_n , οι συντελεστές ενεργότητας (activity coefficients) των αμφίφυλων μορίων λαμβάνοντας υπόψη τη μη ιδανικότητα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών τύπων μορίων. Εξ ορισμού για ιδανικά μίγματα (ideal mixtures) ισχύει $f_m = f_n = 1$. Στη μελέτη μας όλα τα συστήματα θεωρούνται ιδανικά ως προς την ενθαλπία τους αφού αποτελούνται από μόρια με διαφορετική αρχιτεκτονική μεν αλλά με χημικώς ίδια μέρη (chemically identical) δε, έτσι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών τύπων μορίων είναι ίδιες (εξ 'ου και η ιδανικότητα) και επομένως αναμένουμε να ισχύει $f_m = f_n = 1$. Στο Σχήμα 7.3 μπορούμε να δούμε το διάγραμμα των τιμών του cmc που υπολογίσαμε από την προσομοίωση του μίγματος γραμμικού / αστεροειδούς συμπολυμερούς συναρτήσει του ποσοστού του δεύτερου στο διάλυμα. Επιπροσθέτως αναπαρίσταται και το ίδιο διάγραμμα όπως αναμένεται από τον κανόνα της Σχέσης 7.10. Η απόκλιση που παρατηρούμε από την ιδανικότητα δεν είναι μεγάλη αλλά πιθανότατα να οφείλεται στις στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυτών δομικών μονάδων της μικτής κορόνας. Λόγω της μεγάλης πυκνότητας του πυρήνα του μικκυλίου, ο οποίος βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος, η διαλυτή κορόνα έχει αναγκαστικά και αυτή πολύ μεγάλη συγκέντρωση από χημικά ίδια πολυμερή, που διαφέρουν στην αρχιτεκτονική ή στο μοριακό τους βάρος. Οι Vlahos και Kosmas [23], [24], [25] έχουν αποδείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ χημικά όμοιων δομικών μονάδων που ανήκουν σε αλυσίδες με διαφορετική αρχιτεκτονική, στη κατάσταση τήγματος, δεν αλληλοακυρώνονται σύμφωνα με την θεωρία του Flory [26], [27] αλλά παραμένοντας οδηγούν σε μη ιδανική ανάμιξη (non ideal mixing). Ο Polanowski και οι συνεργάτες του [28] επαλήθευσαν το φαινόμενο αυτό για διαλύματα χημικά ίδιων πολυμερών. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε πως ίσως η μη ιδανική ανάμιξη ουσιαστικά



Σχήμα 7.3: Οι τιμές του *cmc* για το μίγμα των γραμμικών/αστεροειδών συμπολυμερών που υπολογίσθηκαν κατά την προσομοίωση και η σύγκρισή τους με τις αναμενόμενες βάσει του κανόνα της βιβλιογραφίας (Σχέση 7.10).

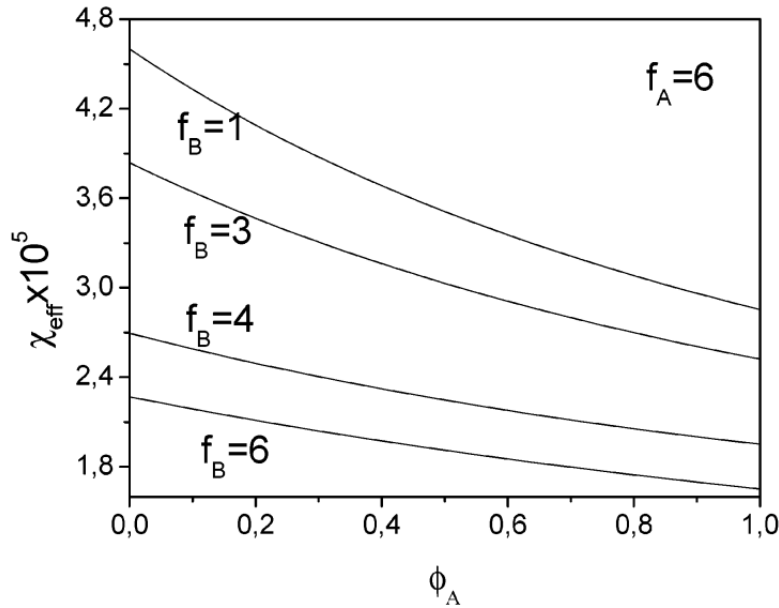
να οφείλεται στις "αποτελεσματικές" αλληλεπιδράσεις (effective interactions) που εισάγονται μεταξύ των δομικών μονάδων οι οποίες έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία μέσω της παραμέτρου χ_{eff} . [23], [24], [25] Στο Σχήμα 7.4 διακρίνονται οι τιμές της παραμέτρου χ_{eff} για διάφορα μίγματα χημικώς ίδιων αστεροειδών αλυσίδων τύπου A και B συναρτήσει του κλάσματος όγκου του A (Φ_A). Από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να παρατηρήσουμε πως οι αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις αυξάνονται όταν η διαφορά του αριθμού των κλάδων μεταξύ των διαφορετικών αρχιτεκτονικών αυξάνεται και λαμβάνουν τη μέγιστη τιμή τους όταν η μία αστεροειδής δομή γίνεται γραμμική ($f_B = 1$ στο Σχήμα 7.4).

Το χ_{eff} , μεταξύ άλλων, είναι συνάρτηση του αριθμού των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς, του μοριακού βάρους του γραμμικού πολυμερούς και της παραμέτρου αλληλεπίδρασης εξαιρούμενου όγκου [23]. Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσής μας μπορούμε να υπολογίσουμε την παράμετρο αλληλεπίδρασης εξαιρούμενου όγκου u μεταξύ των δομικών μονάδων του γραμμικού και του αστεροειδούς συμπολυμερούς από την Σχέση 7.10 και από τον ορισμό [29] των συντελεστών ενεργότητάς:

$$f_m = \exp [u(1 - [X_m])^2] \quad (7.11)$$

$$f_n = \exp [u [X_m]^2] \quad (7.12)$$

Με βάση τους υπολογισμούς μας στην περίπτωση του μίγματος γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ προκύπτει ότι $u \approx 0.606$. Αυτή η τιμή επαληθεύεται και για διαφορετικά κλάσματα μάζας $[X_m]$. Αντιστοίχως για το μίγμα των δύο αστεροειδών συμπολυμερών προκύπτει ότι $u \approx 0.05$ που όπως παρατηρούμε είναι μία τιμή περίπου 10 φορές μικρότερη από την αντίστοιχη του



Σχήμα 7.4: Η παράμετρος χ_{eff} σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου της αστεροειδούς αλυσίδας τύπου A για διάφορα μίγματα χημικώς ίδιων αστεροειδών ομοπολυμερών A/B. Τα μοριακά βάρη των μορίων είναι $M_A = 1800$ και $M_B = 3600$ και το πλήθος των κλάδων περιγράφεται από τα f_A και f_B . [23]

μίγματος γραμμικών με αστεροειδή. Αυτή η διαφορά φαίνεται και στο Σχήμα 7.5a όπου παρατηρείται σχεδόν μηδενική απόκλιση από τον κανόνα της Σχέσης 7.10. Πρακτικά αυτή η απουσία απόκλισης στο μίγμα αστεροειδούς / αστεροειδούς, βάσει της θεωρίας που αναπτύξαμε πιο πάνω, μπορεί να ερμηνευτεί από το γεγονός πως η διαφορά μεταξύ των αρχιτεκτονικών των δύο αστεριών είναι τόσο μικρή (2 κλάδοι) που δεν μπορεί να οδηγήσει σε μη ιδανική ανάμιξη στα μικτά μικκύλια. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία όπου οι αλλαγές στο χ_{eff} , που οφείλονται στη διαφορά του αριθμού των κλάδων σε μίγματα αστεροειδών / αστεροειδών, είναι τόσο μικρές που πειραματικά είναι σχεδόν αδύνατο να προσδιοριστούν [30]. Υπολογίζοντας την ποσότητα u και για το μίγμα συμπολυμερών τύπου H / αστεροειδών παίρνουμε σαν αποτέλεσμα $u \approx 0.39$ που μας τοποθετεί σε μία ενδιάμεση απόκλιση από τις δύο περιπτώσεις που εξετάσαμε πιο πάνω. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του Πίνακα 7.1 (Σχήμα 7.5b). Στο Σχήμα 7.6 φαίνονται τα cmc για το μίγμα του γραμμικού $A_{63}B_{30}$ με το αστεροειδές $A_{63}(B_{10})_3$ συμπολυμερές. Παρατηρούμε πως παρά το γεγονός πως τα δυο μόρια έχουν ίδιο διαλυτό μέρος υπάρχει διαφορά στην τιμή του cmc τους (δύο άκρα του διαγράμματος). Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και από τον Cao και τους συνεργάτες του [4], οι οποίοι μελέτησαν αμφίφυλα συμπολυμερή που είχαν ίδιο διαλυτό μέρος αλλά διαφορετικής αρχιτεκτονικής μη διαλυτό μέρος. Για το ίδιο μίγμα, από το Σχήμα 7.5c,

παρατηρούμε ότι η απόκλιση από τον κανόνα της Σχέσης 7.10 είναι ελάχιστη σε αντίθεση με το πρώτο μίγμα των γραμμικών / αστεροειδών συμπολυμερών, που διαφέρουν στην αρχιτεκτονική του διαλυτού μέρους. Για χημικά ίδια πολυμερή, που διέπονται από ελκτικές αλληλεπιδράσεις, δε υπάρχει αναλυτική θεωρία¹ οπότε δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε αν στο μίγμα αυτό υπάρχουν αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις χ_{eff} ενώ αν όντως υπάρχουν αυτές δεν μπορούμε να πούμε αν είναι απωστικές ή ελκτικές.

7.3.2 Το μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων

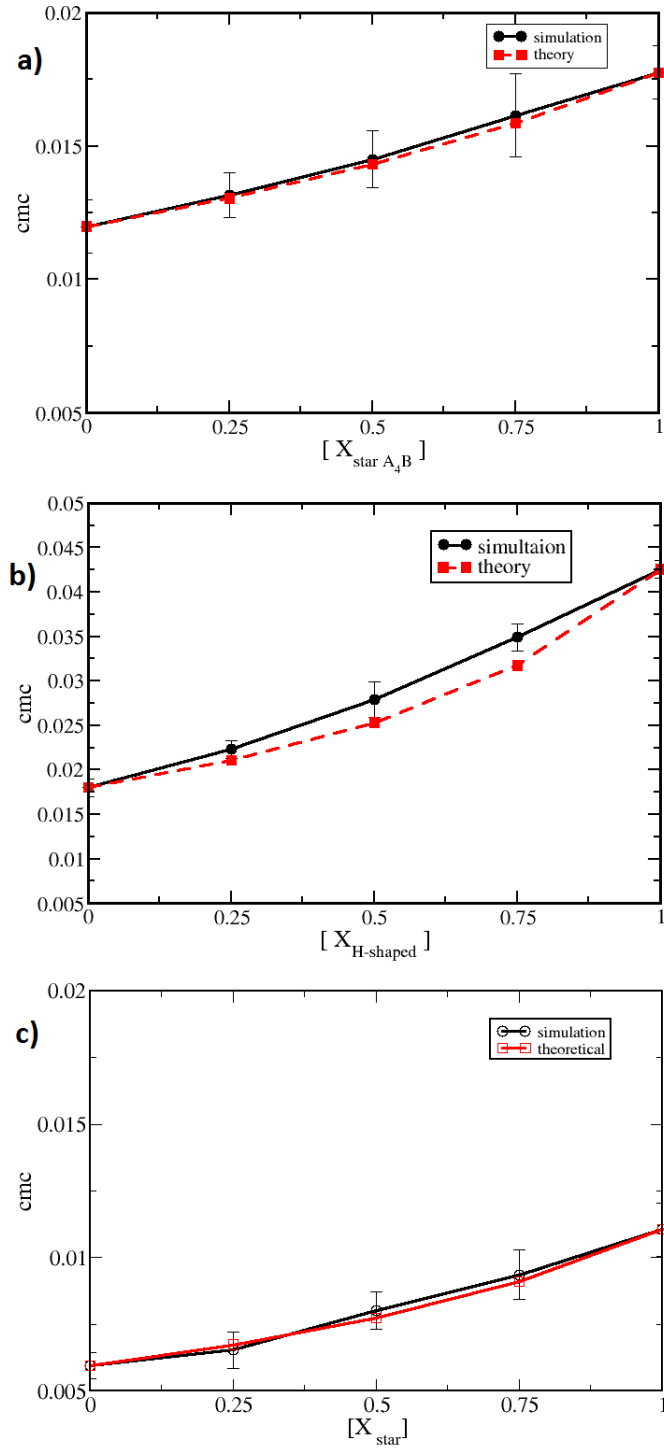
Όλα τα δυαδικά μίγματα που μελετήσαμε, πλην του μίγματος αστεροειδούς / τύπου H (με το οποίο θα ασχοληθούμε ξεχωριστά πιο κάτω), παρουσιάζουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης (N_P) όπως γίνεται σαφές και από το Σχήμα 7.7 στο οποίο απεικονίζονται οι κατανομές της μάζας των μικκυλίων των μιγμάτων γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $A_{63}(B_{10})_3$ αντιστοίχως. Από τις μελέτες μικτών συστημάτων στη βιβλιογραφία [15], [31], έχει βρεθεί πως ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης για κάθε μίγμα, με μοριακά κλάσματα $[X_m]$ και $[X_n]$ και προτιμητέους αριθμούς συσσωμάτωσης των δύο καθαρών συστατικών N_{P_m} και N_{P_n} , πρέπει να ακολουθεί τον κανόνα ανάμιξης (mixing rule):

$$N_{P_{[X_m]}} = N_{P_m} [X_m] + N_{P_n} [X_n] \quad (7.13)$$

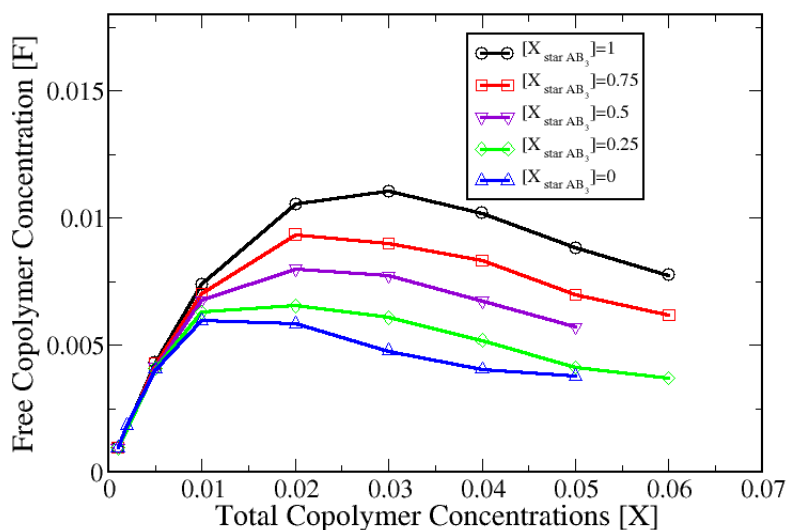
Στο Σχήμα 7.8 απεικονίζονται οι τιμές των N_P για τα συστήματα που μελετήσαμε όπως υπολογίστηκαν από την προσομοίωση αλλά και σύμφωνα με τον κανόνα ανάμιξης της βιβλιογραφίας. Στο Σχήμα 7.8a, που αφορά στο δυαδικό μίγμα $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, παρατηρούμε πως οι αριθμοί συσσωμάτωσης αποκλίνουν ελαφρώς από την ιδανική σχέση ανάμιξης. Παρατηρούμε πως η απόκλιση από την ιδανικότητα μεγαλώνει όσο αυξάνει το μοριακό κλάσμα του γραμμικού πολυμερούς. Όπως είδαμε και για το cmc του συστήματος αυτού, το φαινόμενο πιθανώς να οφείλεται στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις [23], [24], [25] που εισάγονται μεταξύ των μη διαλυτών δομικών μονάδων των αλυσίδων που έχουν διαφορετική αρχιτεκτονική. Όπως εξηγήσαμε εκτενώς στο Υποκεφάλαιο για την Κρίσιμη Συγκέντρωση Μικκυλίωσης, η παράμετρος χ_{eff} γίνεται μεγαλύτερη όσο περισσότερο διαφέρει η αρχιτεκτονική ασυμμετρία των χημικά ίδιων αλυσίδων (π.χ όσο αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων του αστεροειδούς) και όσο αυξάνει το μοριακό κλάσμα των γραμμικών πολυμερών στο μίγμα.

Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται από το γεγονός πως το δεύτερο σύστημα που μελετήσαμε ($(A_{32})_2B_{30}$ / $(A_{16})_4B_{30}$ – Σχήμα 7.8b) δεν παρουσιάζει απόκλιση από την ιδανικότητα ούτε στο ελάχιστο. Εξετάζοντας τα πιο πάνω ευρήματα με γνώμονα τους υπολογισμούς μας για το δυναμικό u , στην περίπτωση

¹ Η χαμιλτονιανή του συστήματος όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι ελκτικές ($u < 0$) απειρίζεται οπότε τα ολοκληρώματα διαμόρφωσης δεν συγκλίνουν.



Σχήμα 7.5: Οι τιμές του cmc για το μίγμα *a)* αστεροειδών $(A_{32})_2 B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4 B_{30}$, *b)* αστεροειδών $(A_{60})_2 B_{30}$ με τα τύπου *H* $(A_{30})_2 B_{30} (A_{30})_2$ συμπολυμερή και *c)* γραμμικών $A_{63} B_{30}$ / αστεροειδών $A_{63} (B_{10})_3$ που υπολογίστηκαν κατά την προσομοίωση και η σύγκρισή τους με τις αναμενόμενες βάσει του κανόνα της βιβλιογραφίας (Σχέση 7.10).

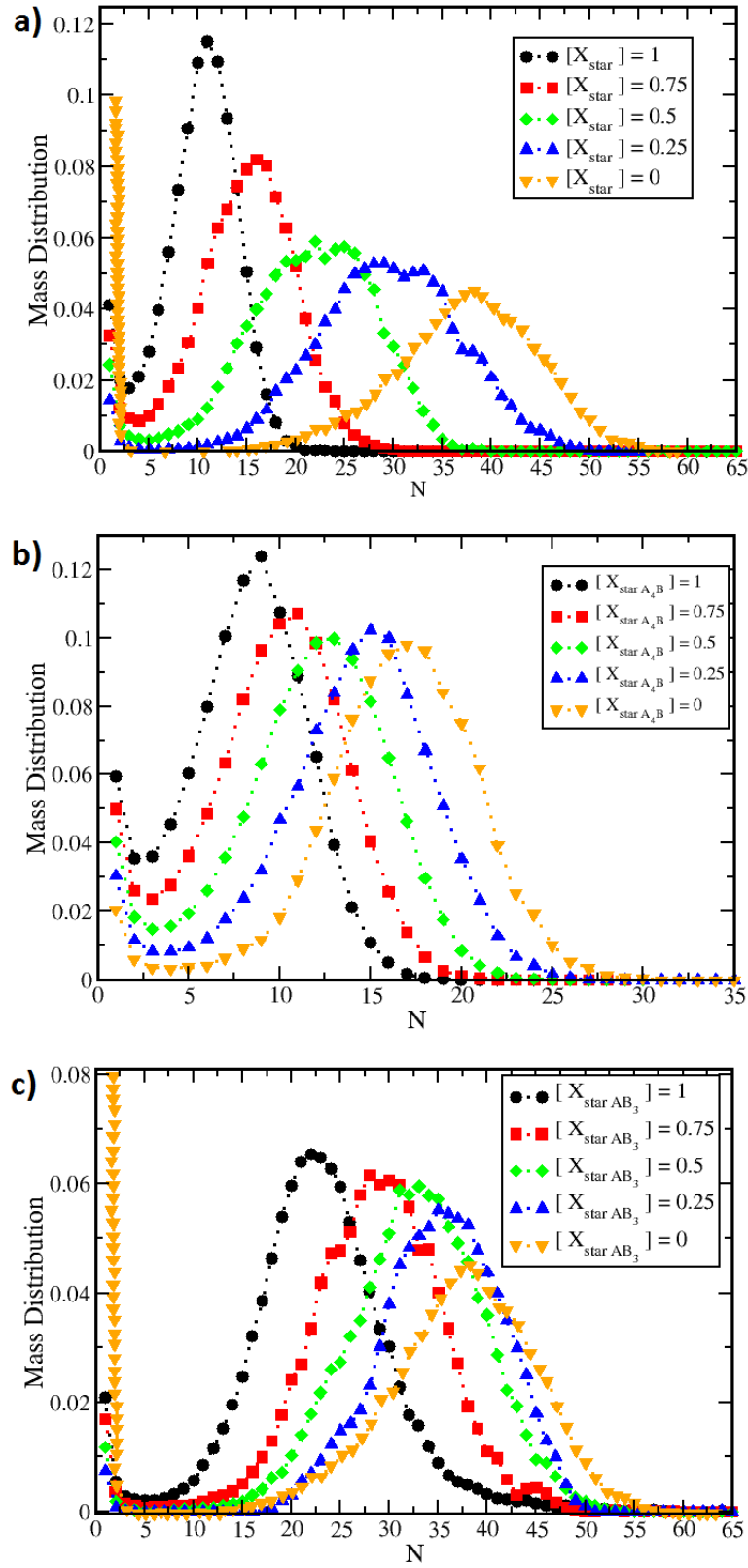


Σχήμα 7.6: Η συγκέντρωση των ελεύθερων αλυσίδων $[F]$ συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης $[X]$ για το δυαδικό μίγμα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ και αστεροειδών $A_{63}(B_{10})_3$ συμπολυμερών.

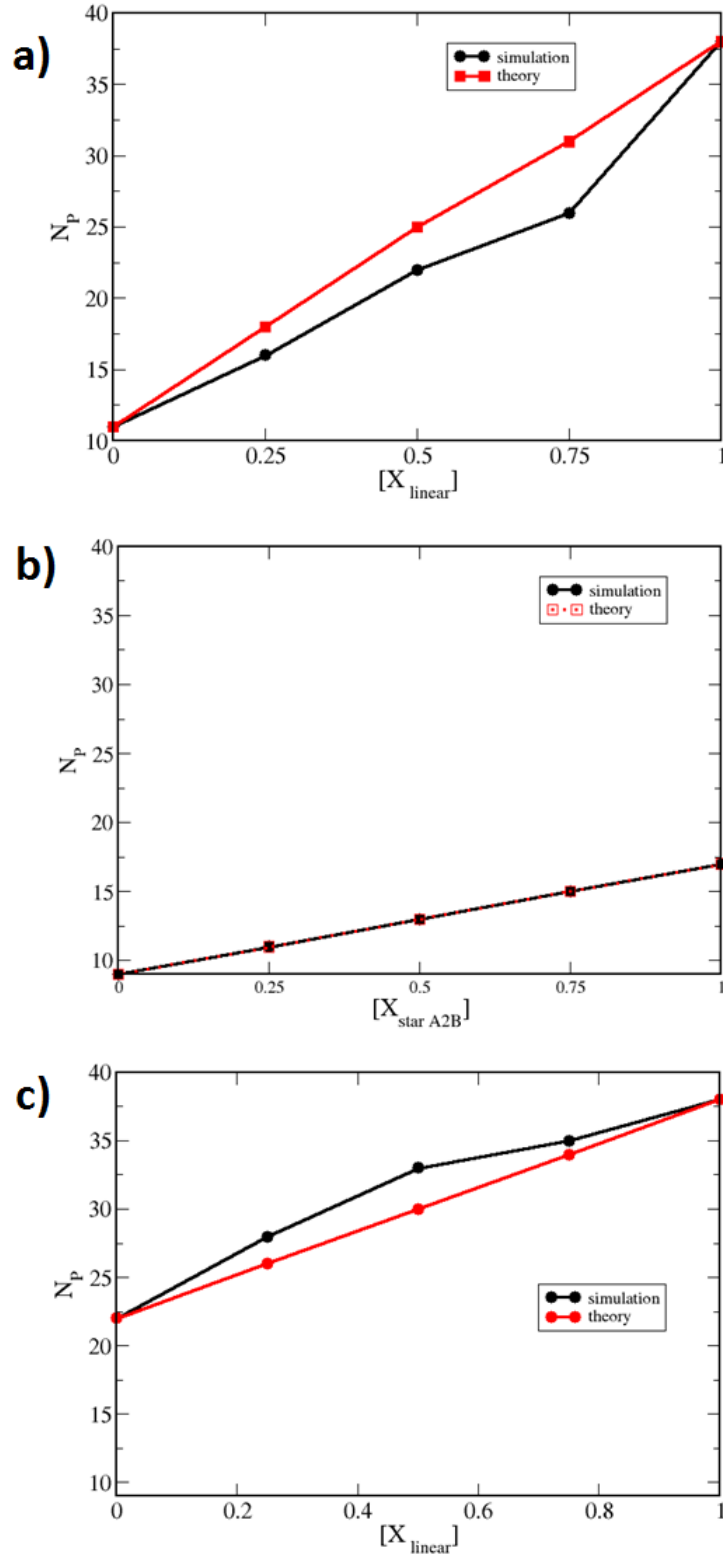
του μίγματος γραμμικών / αστεροειδών είχαμε δει ότι είναι ίσο με 0.606 ενώ για το μίγμα των δύο αστεροειδών συμπολυμερών ισχύει $u = 0.05$. Η δεύτερη τιμή είναι τόσο μικρή που ουσιαστικά μας δείχνει την μη ύπαρξη αποτελεσματικών αλληλεπιδράσεων στο μίγμα των δύο αστεροειδών.

Το μίγμα γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$ (Σχήμα 7.8c) φαίνεται να μη διαφοροποιείται από την συμπεριφορά που ακολουθούσε το cmc του ως προς την ιδανικότητα. Όπως επισημάναμε και πιο πάνω αυτή η συμπεριφορά κατά πάσα πιθανότητα δείχνει ότι μεταξύ των πολυμερών στον πυρήνα δεν λαμβάνουν χώρα ισχυρές αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις όμως η απουσία από τη βιβλιογραφία μελετών πολυμερικών τηγμάτων, αποτελούμενων από αλυσίδες διαφορετικής αρχιτεκτονικής που να διέπονται από ελκτικές αλληλεπιδράσεις, δεν μας επιτρέπει να καταλήξουμε σε ένα ασφαλές συμπέρασμα για την συμπεριφορά του μικτού πυρήνα των μικκυλίων.

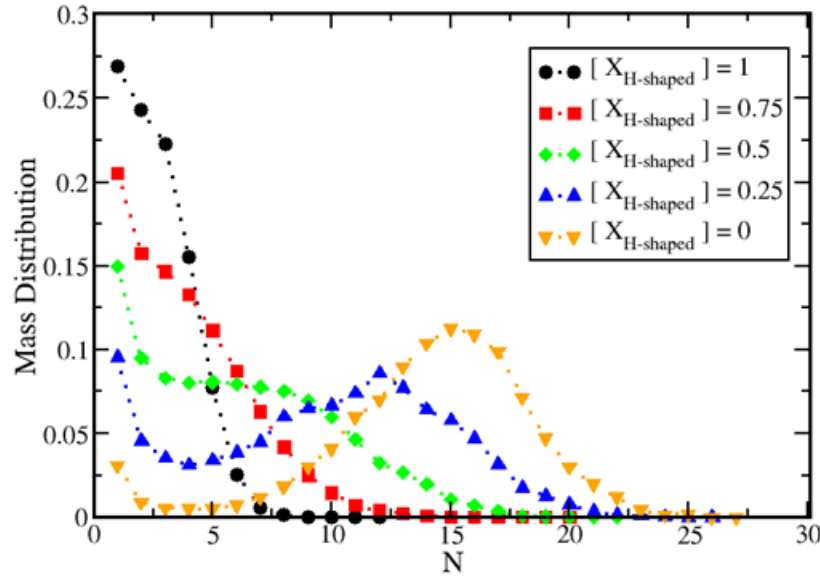
Σε προηγούμενη εργασία μας είχαμε μελετήσει διεξοδικά τις ιδιότητες μικκυλίωσης συμπολυμερών τύπου-Η [5] και είχαμε έρθει στο συμπέρασμα πως τα συμμετρικά μόρια (ίδιο μοριακό βάρος πλευρικών κλάδων) με κλάσματα μάζας μη διαλυτών μονάδων προς τις διαλυτές, $60\% \geq r \geq 10\%$, σχηματίζουν μικκύλια χωρίς προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Στην παρούσα μελέτη συμπεριλάβαμε το μίγμα αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ / τύπου-Η $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ με λόγο $r = 0.25$. Για τέτοια μοριακά βάρη οι αστεροειδής αλυσίδες αλυσί-



Σχήμα 7.7: Κατανομή μάζας των μικκυλίων για το δυαδικό μίγμα *a)* γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, *b)* $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και *c)* $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$.



Σχήμα 7.8: Απεικόνιση του προτιμητέου αριθμού συσσωμάτωσης N_P για το δυαδικό μίγμα α) γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συναρτήσεως του μοριακού κλάσματος του πρώτου, b) αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και c) γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$. Διακρίνονται και οι αντίστοιχες θεωρητικά αναμενόμενες τιμές βάσει του κανόνα ανάμιξης.



Σχήμα 7.9: Κατανομή μάζας των μικκυλίων για το δυαδικό μίγμα αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30} / \text{τύπου-}H (A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$.

δες σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης ενώ οι αλυσίδες $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ οδηγούνται σε μικκύλια με ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης [5]. Σκοπός της προσομοίωσης του συγκεκριμένου συστήματος είναι να αναδείξουμε τον τρόπο με τον οποίο επιδρά ο συνδυασμός τέτοιων μορίων στην μικτή μικκυλίωση. Στο Σχήμα 7.9 απεικονίζονται οι κατανομές μάζας των μικκυλίων για το δυαδικό μίγμα $(A_{60})_2B_{30} / (A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ για διάφορα μοριακά κλάσματα του δεύτερου. Ακολουθώντας την πορεία ανάμιξης από το καθαρό διάλυμα αστεροειδών συμπολυμερών $[X_{H-shaped}] = 0$ προς το καθαρό διάλυμα αλυσίδων τύπου-Η $[X_{H-shaped}] = 1$ παρατηρούμε σταδιακή μείωση του προτιμητέου αριθμού συσσωμάτωσης (μετακίνηση της κορυφής της κατανομής) μέχρι και το δυαδικό μίγμα $[X_{H-shaped}] = 0.5$. Για μεγαλύτερα μοριακά κλάσματα από αυτό η μικκυλίωση υιοθετεί τη συμπεριφορά των συμπολυμερών τύπου Η και έτσι η κατανομή μάζας των μικκυλίων μειώνεται μονότονα συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης χωρίς να υπάρχει προτιμητέος αριθμός N_P .

Η περιγραφή του μεγέθους και του σχήματος των μικκυλίων έγινε μέσω της ακτίνας περιστροφής του συνολικού μικκυλίου, του μη διαλυτού πυρήνα και της διαλυτής κορόνας αλλά και μέσω της παραμέτρου ανισοτροπίας σχήματος κ^2 [3], [32] που ορίζεται ως εξής:

$$\kappa^2 = \left(A_{sph}^2 + \frac{3}{4} A_{cyl}^2 \right) / S^4 \quad (7.14)$$

όπου

$$A_{sph} = \left[\langle S_x^2 \rangle - \frac{1}{2} (\langle S_y^2 \rangle + \langle S_z^2 \rangle) \right] / \langle S^2 \rangle \quad (7.15)$$

και

$$A_{cyl} = (\langle S_y^2 \rangle - \langle S_z^2 \rangle) / \langle S^2 \rangle \quad (7.16)$$

όπου S_x^2, S_y^2, S_z^2 είναι οι κύριες ιδιοτιμές του τανυστή της μέσης τετραγωνικής γυροσκοπικής ακτίνας $\langle S^2 \rangle$ [33] για τις οποίες ισχύει $S_x^2 > S_y^2 > S_z^2$. Η τιμή $\kappa^2 = 0$ αντιστοιχεί σε μία τέλεια σφαίρα ενώ η $\kappa^2 = 1$ σε έναν τέλειο κύλινδρο. Για να προσδιοριστεί λεπτομερέστερα το σχήμα των μικκυλίων υπολογίσαμε την ακτίνα του πυρήνα R_c και το πάχος της κορόνας τους. Η ακτίνα του πυρήνα, R_c , υπολογίζεται από την μέση τετραγωνική γυροσκοπική ακτίνα βάσει της σχέσης

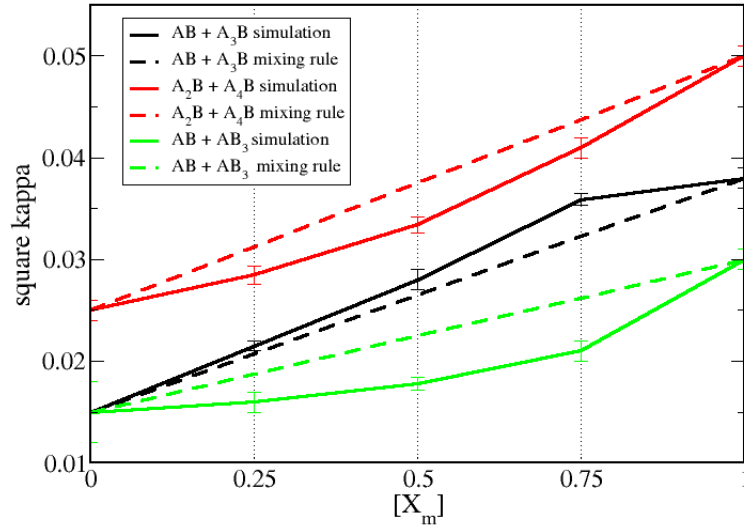
$$\langle R_{gcore}^2 \rangle = (3/5) R_c^2 \quad (7.17)$$

Παρομοίως το πάχος της κορόνας, H , μπορεί να ορισθεί ως η διαφορά της ακτίνας ολόκληρου του μικκυλίου από αυτή του πυρήνα ($H = R_{mic} - R_c$). Στον Πίνακα 7.2 παρουσιάζονται οι τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας, της παραμέτρου κ^2 του συνολικού μικκυλίου και του μη διαλυτού πυρήνα καθώς και οι τιμές των R_c και το πάχος H , για τα διαφορετικά πολυμερή της μικτής κορόνας, για τους προτιμητέους αριθμούς συσσωμάτωσης όλων των δυαδικών μιγμάτων που προσομοιώθηκαν.

Από τον Πίνακα 7.2 παρατηρούμε πως για το δυαδικό μίγμα γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ η τιμή του $\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$, που αφορά στην παράμετρο ανισοτροπίας ολόκληρου του μικκυλίου, αυξάνεται όσο πηγαίνουμε από το καθαρό γραμμικό προς το καθαρό αστεροειδές συμπολυμερές. Την ίδια συμπεριφορά υιοθετούν και τα υπόλοιπα δυαδικά μίγματα συμπολυμερών που εξετάσαμε. Στο Σχήμα 7.10 συγκρίνουμε την μεταβολή του $\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$ που προκύπτει με εκείνη που αναμένουμε από τον ιδανικό κανόνα ανάμιξης. Παρατηρούμε πως οι τιμές της ανισοτροπίας σχήματος για τα δυαδικά μίγματα αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ και γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{63})(B_{10})_3$ είναι πάντα μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες ενώ για το μίγμα γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών είναι μικρότερες. Η απόκλιση από την ιδανικότητα ερμηνεύεται από το γεγονός ότι η μίξη των συμπολυμερών στο μικκύλιο με τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης δεν ακολουθεί ακριβώς την Σχέση 7.13. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.11, το συμπολυμερές, που σαν καθαρό συστατικό έχει μεγαλύτερο αριθμό συσσωμάτωσης, εμφανίζεται πάντα να έχει αυξημένη συμμετοχή στο προτιμητέο μικκύλιο. Παραδείγματος χάριν στο μίγμα αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{16})_4B_{30}$ με $[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.5$ ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης είναι 13 αλλά το γραμμικό πολυμερές συμμετέχει με περίπου 7 αλυσίδες. Έτσι στις περιπτώσεις όλων των μιγμάτων βλέπουμε μεγαλύτερη σφαιρικότητα λόγω της συμμετοχής στο προτιμητέο μικκύλιο του συμπολυμερούς που είναι πιο σφαιρικό. Εξάιρεση αποτελεί το μίγμα γραμμικών $(A_{63})B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ στο οποίο παρατηρείται το αντίθετο φαινόμενο. Η πιθανή ερμηνεία του φαινομένου αυτού έχει να κάνει με τις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις χ_{eff} μεταξύ των πολυμερών της κορόνας. Λόγω των απώσεων αυτών, φαίνεται πως το σχήμα

Μίγμα	N_P	$\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$	$\langle R_g^2 \rangle_{core}$	$\langle R_g^2 \rangle_{corona_m}$	$\langle R_g^2 \rangle_{corona_n}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{micelle}$	$\langle \kappa^2 \rangle_{core}$	H_m	H_n	R_c
$A_{63}B_{30} / (A_{21})_3B_{30}$										
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 1$	11	77.7 (0.2)	22.4 (0.1)			0.038 (0.001)	0.106 (0.002)	5.27 (0.02)		6.11 (0.01)
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.75$	16	105.1 (0.5)	26.4 (0.2)	192.6 (2.6)	121.8 (0.3)	0.0359 (0.0006)	0.088 (0.002)	6.59 (0.04)	4.23 (0.02)	6.62 (0.03)
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.50$	22	132.6 (1.1)	30.3 (0.3)	217.7 (0.9)	138.8 (0.8)	0.028 (0.001)	0.074 (0.004)	7.75 (0.07)	4.98 (0.01)	7.1 (0.03)
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.25$	28	157.4 (0.9)	33.6 (0.2)	237.2 (1.5)	151.5 (0.5)	0.0215 (0.0005)	0.065 (0.004)	8.71 (0.05)	5.59 (0.01)	7.48 (0.02)
$[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0[3]$	38	191.4 (2.2)	39.7 (0.7)			0.015 (0.003)	0.05 (0.01)			
$(A_{32})_2B_{30} / (A_{16})_4B_{30}$										
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 1$	9	68.4 (0.3)	21.5 (0.2)			0.050 (0.001)	0.112 (0.002)	4.69 (0.04)		5.98 (0.03)
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.75$	11	78.6 (0.3)	23.2 (0.3)	98.4 (0.3)	116.1 (1.1)	0.041 (0.001)	0.109 (0.003)	5.22 (0.05)	4.38 (0.03)	6.21 (0.04)
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.50$	13	88.3 (0.3)	24.3 (0.1)	106.1 (0.3)	128.0 (0.6)	0.0334 (0.0008)	0.097 (0.003)	5.76 (0.03)	4.7 (0.02)	6.36 (0.01)
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0.25$	15	97.4 (0.3)	25.4 (0.1)	109.8 (1.8)	135.9 (0.3)	0.0285 (0.0009)	0.090 (0.002)	6.23 (0.02)	4.94 (0.02)	6.50 (0.01)
$[X_{(A_{16})_4B_{30}}] = 0$	17	106.1 (0.4)	26.3 (0.3)			0.025 (0.001)	0.082 (0.004)	6.67 (0.05)		6.62 (0.04)
$(A_{60})_2B_{30} / (A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$										
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0.50$	5	57.4 (0.4)	14.7 (0.2)	78.4 (1.9)	69.3 (0.7)	0.090 (0.002)	0.150 (0.006)	4.81 (0.05)	4.22 (0.01)	4.96 (0.03)
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0.25$	12	87.9 (0.2)	22.3 (0.1)	123.7 (0.4)	99.4 (1.3)	0.0351 (0.0009)	0.096 (0.002)	5.99 (0.01)	4.74 (0.01)	6.11 (0.02)
$[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] = 0$	15	100.3 (0.2)	24.3 (0.1)			0.0275 (0.0008)	0.084 (0.003)	6.56 (0.02)		6.36 (0.01)
$A_{63}B_{30} / A_{63}(B_{10})_3$										
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 1$	22	147.3 (0.5)	34.9 (0.4)			0.030 (0.001)	0.015 (0.005)	8.04 (0.05)		7.62 (0.04)
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.75$	28	163.5 (0.7)	36.3 (0.3)			0.021 (0.001)	0.103 (0.004)	8.72 (0.05)		7.77 (0.03)
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.50$	33	176.9 (0.3)	37.6 (0.2)			0.0178 (0.0006)	0.077 (0.003)	9.25 (0.03)		7.91 (0.002)
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0.25$	35	183.1 (1.4)	37.4 (0.3)			0.016 (0.001)	0.059 (0.005)	9.57 (0.07)		7.89 (0.03)
$[X_{A_{63}(B_{10})_3}] = 0$	38	191.4 (2.2)	39.7 (0.7)			0.015 (0.003)	0.05 (0.01)			

Πίνακας 7.2: Οι τιμές των μεγεθών που περιγράφουν το σχήμα του πιο πιθανού συσσωματώματος για τα δυαδικά μίγματα συμπολυμερών που προσομοιώθηκαν (η τυπική απόκλιση εμφανίζεται στις παρενθέσεις).



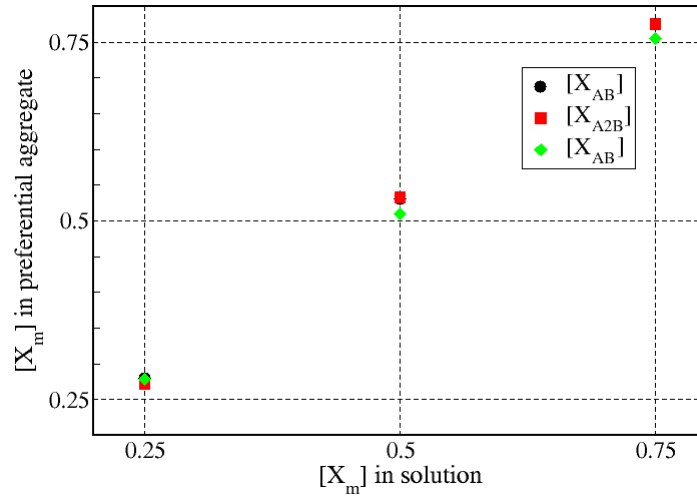
Σχήμα 7.10: Η μεταβολή του $\langle \kappa^2 \rangle$ του μικκυλίου με τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης για τα δυαδικά μίγματα που προσομοιώθηκαν συναρτήσει του μοριακού κλάσματος του ενός συστατικού. Διακρίνονται και οι θεωρητικά αναμενόμενες τιμές για ιδανικά μίγματα.

του μικκυλίου γίνεται περισσότερο κυλινδρικό από το αναμενόμενο. Ο ισχυρισμός αυτός ενισχύεται και από το γεγονός πως για το μίγμα όπου έχουμε $[X_{(A_{21})_3B_{30}}] = 0.25$, όπου οι γραμμικές αλυσίδες στο μικκύλιο είναι πολύ περισσότερες από του αστεροειδούς (όπου όπως εξηγήσαμε νωρίτερα οι αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις είναι εντονότερες), η παράμετρος $\langle \kappa^2 \rangle$ μεγαλώνει ακόμη περισσότερο.

Από τον Πίνακα 7.2 μπορούμε να παρατηρήσουμε πως αντίστοιχη συμπεριφορά υιοθετεί και η μεταβολή της παραμέτρου $\langle \kappa^2 \rangle_{core}$, που αφορά στον πυρήνα του μικκυλίου. Μία πιθανή ερμηνεία για αυτό το φαινόμενο μπορεί να είναι και πάλι η επίδραση των αποτελεσματικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των χημικά ίδιων πολυμερών της κορόνας. Οι απώσεις που εισάγονται οδηγούν τις γραμμικές αλυσίδες να διαχωρίζονται από τις αστεροειδείς αλλοιώνοντας έτσι την σφαιρικότητα των μικκυλίων.

7.4 Συμπεράσματα

Σε αυτή τη μελέτη εξετάστηκε η συμμικκυλλίωση συμπολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής με προσομοιώσεις Brownian Δυναμικής. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν δυαδικά μίγματα γραμμικών $A_{63}B_{30}$ με αστεροειδή $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερή, μικτόκλωνων αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ με $(A_{16})_4B_{30}$, αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ με συμπολυμερή τύπου H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ και γραμμικών $A_{63}B_{30}$



Σχήμα 7.11: Το μοριακό κλάσμα αλυσίδων ενός συστατικού στο προτιμητέο μικκύλιο για κάθε δυαδικό μίγμα συναρτήσει της "πραγματικής" συμμετοχής των αλυσίδων σε αυτό.

με μικτόκλωνα αστεροειδή $A_{63}(B_{10})_3$. Η μελέτη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης (cmc) έδειξε πως όλα τα συστήματα υπακούουν στον κανόνα ανάμιξης που προτείνεται στην βιβλιογραφία [21], [22] για τις επιφανειοδραστικές ουσίες. Το μόνο μίγμα που διαφοροποιείται είναι αυτό των γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών για το οποίο οι τιμές του cmc εμφανίζονται συστηματικά μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις, χ_{eff} , που εισάγονται στο σύστημα λόγω της συνύπαρξης χημικά ίδιων πολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής στην κορόνα του μικκυλίου. Οι κατανομές μάζας των μικκυλίων των δυαδικών μιγμάτων, για όλα τα συστήματα πλην του μίγματος $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, έδειξαν πως ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης ακολουθεί τον κανόνα ανάμιξης των ιδανικών μιγμάτων [15], [31]. Η απόκλιση από την ιδανικότητα του συστήματος που αναφέραμε και πάλι πιθανώς να οφείλεται στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών της διαλυτής κορόνας. Η κατανομή μάζας των μικκυλίων του μίγματος αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ με συμπολυμερή τύπου H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ έδειξε πως τα μίγματα με μοριακά κλάσματα $[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] > 0.5$ δεν παρουσιάζουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης, υιοθετώντας την συμπεριφορά των καθαρών διαλυμάτων συμπολυμερών τύπου H.

Βιβλιογραφία

- [1] J. Rodriguez-Hernades, F. Checot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux *Prog. Polym. Sci.*, 30, 691-724 (2005).
- [2] N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas, *Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications*, (Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003).
- [3] N. Suek, M. Lamm, *Langmuir*, 24, 3030–3036 (2008).
- [4] L. Cheng, D. Cao, *Langmuir*, 25, 2749–2756 (2009).
- [5] O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Macromolecules*, 43, 6903-6911 (2010).
- [6] C. Georgiadis, O. Moulτος, L. N. Gergidis, C. Vlahos, *Langmuir*, 27, 835-842 (2011).
- [7] Y. Poulos, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, 31, 4177-4181 (1998).
- [8] P. Nguyen, P. Hammond, *Langmuir*, 22, 7825-7832 (2006).
- [9] S. Pispas, N. Hadjichristidis, J. Mays, *Macromolecules*, 29, 7378-7385 (1996).
- [10] H. Iatrou, L. Willner, N. Hadjichristidis, A. Halperin, D. Richter, *Macromolecules*, 29, 581-591 (1996).
- [11] Y. Sheng, C. Nung, C. Tsao, *J. Phys. Chem. B.*, 110, 21643 (2006).
- [12] A. Attia, Z. Ong, J. Hedrick, P. Lee, P. Ee, P. Hammond, Y. Yang, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16, 182 (2011).
- [13] F. Esselink, E. E. Dormidontova, G. Hadziioannou, *Macromolecules*, 31, 4873 (1998).
- [14] A. L. Borovinskii, A. R. Khokhlov, *Macromolecules*, 31, 7636 (1998).
- [15] M. Hafezi, F. Sharif, *Langmuir*, 28, 16243-16253 (2012).

- [16] M. Murat, G. Grest, *Macromolecules*, 29, 1278–1285 (1996).
- [17] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator <http://lammps.sandia.gov>. Accessed 11/2011.
- [18] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, 117, 1-19 (1995).
- [19] C. Tanford, *J. Phys. Chem.*, 78, 2469-2479 (1974).
- [20] R. Nagarajan, *Langmuir*, 1, 331–341 (1985).
- [21] S. Puvvada, D. Blankschtein, *J. Phys. Chem.*, 96, 5579 (1992).
- [22] G. K. Bourov, A. Bhattacharya, *J. Chem. Phys.*, 123, 204712 (2005).
- [23] C. Vlahos, M. Kosmas, *Macromolecules*, 37, 9184-9190 (2004).
- [24] C. Vlahos, M. Kosmas, *Polymer*, 44, 503-507 (2003).
- [25] M. Kosmas, C. Vlahos, *J. Chem. Phys.*, 119, 4043 (2003).
- [26] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941).
- [27] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941).
- [28] P. Polanowski, J. K. Jeszka, *Langmuir*, 23, 8678-8680 (2007).
- [29] M. Zaldivar, R. G. Larson, *Langmuir*, 19, 10434-10442 (2003).
- [30] T. D. Martter, M. D. Foster, T. Yoo, S. Xu, G. Lizzaraga, R. P. Quirk, T. D. Butler, *Macromolecules*, 35, 9763-9772 (2002).
- [31] G. K. Bourov, A. Bhattacharya, *The Journal Of Chemical Physics*, 123, 204712 (2005).
- [32] N. Zacharopoulos, I. Economou, *Macromolecules*, 5, 1814 (2002).
- [33] D. N. Theodorou, U. W. Suter, *Macromolecules*, 18, 1206 (1985).

Γενικά Συμπεράσματα

Η μελέτη των πολυμερικών μικκυλίων παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω των πιθανών εφαρμογών τους σε σύγχρονες τεχνολογικές εφαρμογές στη βιοιατρική, την βιομηχανία των απορρυπαντικών και λιπαντικών κ.π.α. Με τον παρόν πόνημα και με γνώμονα τις συναφείς πειραματικές μελέτες, διερευνήσαμε σε βάθος τη σχέση της πολυμερικής αρχιτεκτονικής με το μικκύλιο και διελευκάνουμε τους μηχανισμούς βάσει των οποίων καθορίζεται το μέγεθος και το σχήμα των συσσωματωμάτων αυτών. Το σύνολο της μελέτης υλοποιήθηκε με προσομοιώσεις Brownian δυναμικής χρησιμοποιώντας το προσομοιωτή ανοιχτού λογισμικού LAMMPS, που αποδεδειγμένα παρουσιάζει πολύ υψηλή απόδοση στην μελέτη αμφίφυλων αλυσίδων.

Συγκεκριμένα μελετήθηκε η συμπεριφορά μικκυλίωσης των συμπολυμερών και τριπολυμερών τύπου H. Είδαμε πως τα συμμετρικά συμπολυμερή τύπου H με μεγάλο κλάσμα μάζας αδιάλυτων δομικών μονάδων ($\geq 60\%$) σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Εκείνα με μικρότερο ($\geq 10\%$) αδιάλυτο περιεχόμενο σχηματίζουν μικκύλια με ευρύ αριθμό συσσωμάτωσης ενώ τα υπόλοιπα συμπολυμερή τύπου H, με κλάσμα μάζας αδιάλυτων δομικών μονάδων $\leq 10\%$, δε σχηματίζουν μικκύλια σε αυτή τη θερμοκρασία. Τα ασύμμετρα συμπολυμερή τύπου H σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης με μικρότερο περιεχόμενο αδιάλυτων δομικών μονάδων ($\geq 50\%$) ενώ δεν εμφανίζουν συσσωμάτωση όταν το κλάσμα μάζας είναι $\ll 10\%$. Αυτές οι περιοχές είναι σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για τα αντίστοιχα συστήματα. Ακόμη αποδείξαμε ότι τα τριπολυμερή τύπου H σχηματίζουν μικκύλια με μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή. Όταν η χημική ασυμβατότητα μεταξύ των διαλυτών μονάδων A και C μεγαλώνει, τα συμμετρικά τριπολυμερή τύπου H με μακριούς κλάδους, σχηματίζουν Janus-like μικκύλια ενώ εκείνα με κοντούτερους κλάδους, σχηματίζουν μικκύλια με πολυτμηματική κορόνα.

Κατόπιν μελετήθηκε η συμπεριφορά μικκυλίωσης των γραμμικών ABC τριπολυμερών, που περιέχουν μία συστάδα αδιάλυτου πολυμερούς στη μέση και από μία συστάδα διαλυτού και θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς στα άκρα. Μελετήθηκε σε βάθος η επίδραση του μήκους του θερμοαποκρινόμενου μέρους στο μέγεθος και το σχήμα των συσσωματωμάτων που σχηματίζονται, καθώς η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται και ο διαλύτης μετατρέπεται προοδευτικά σε κακό για τη θερμοαποκρινόμενη συστάδα. Η ανάλυση στη γυρο-

σκοπική ακτίνα του θερμοαποκρινόμενου μέρους μιας μεμονωμένης αλυσίδας τριπολυμερούς ανέδειξε την ύπαρξη διαφορετικών χαρακτηριστικών θερμοκρασιών διαλύματος, $T^* = 2.4$ και $T^* = 2.0$, που αντιστοιχούν στο σχηματισμό χαλαρών συσσωματωμάτων και κοινών μικκυλίων. Δείξαμε πως και για τις δύο θερμοκρασίες, όταν το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας αυξάνεται λαμβάνει χώρα μια μεταβολή στο σχήμα των συσσωματωμάτων από σφαιρικά σε σκωληκοειδή και ξανά σε σφαιρικά χαλαρά συσσωματώματα ή μικκύλια. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα για τα αστεροειδή ABC τριπολυμερή, με έναν υδρόφιλο και δύο υδρόφοβους κλάδους.

Τέλος μελετήθηκε η συμικυλλίωση συμπολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής και συγκεκριμένα δυαδικών μιγμάτων γραμμικών $A_{63}B_{30}$ με αστεροειδή $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερή, μικτόκλωνων αστεροειδών $(A_{32})_2B_{30}$ με $(A_{16})_4B_{30}$, αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ με συμπολυμερή τύπου H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ και γραμμικών $A_{63}B_{30}$ με μικτόκλωνα αστεροειδή $A_{63}(B_{10})_3$. Η μελέτη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης (cmc) έδειξε πως όλα τα συστήματα υπακούουν στον κανόνα ανάμιξης που προτείνεται στη βιβλιογραφία για τις επιφανειοδραστικές ουσίες. Το μόνο μίγμα που διαφοροποιείται είναι αυτό των γραμμικών $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$ συμπολυμερών για το οποίο οι τιμές του cmc εμφανίζονται συστηματικά μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις, χ_{eff} , που εισάγονται στο σύστημα λόγω της συνύπαρξης χημικά ίδιων πολυμερών διαφορετικής αρχιτεκτονικής στην κορόνα του μικκυλίου. Οι κατανομές μάζας των μικκυλίων των δυαδικών μιγμάτων, για όλα τα συστήματα πλην του μίγματος $A_{63}B_{30}$ / αστεροειδών $(A_{21})_3B_{30}$, έδειξαν πως ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης ακολουθεί τον κανόνα ανάμιξης των ιδανικών μιγμάτων. Η απόκλιση από την ιδανικότητα του συστήματος που αναφέραμε και πάλι πιθανώς να οφείλεται στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών της διαλυτής κορόνας. Η κατανομή μάζας των μικκυλίων του μίγματος αστεροειδών $(A_{60})_2B_{30}$ με συμπολυμερή τύπου H $(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2$ έδειξε πως τα μίγματα με μοριακά κλάσματα $[X_{(A_{30})_2B_{30}(A_{30})_2}] > 0.5$ δεν παρουσιάζουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης, υιοθετώντας τη συμπεριφορά των καθαρών διαλυμάτων συμπολυμερών τύπου H.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Βλάχου. Τον ευχαριστώ θερμά διότι πέρα από εξαιρετικός συνεργάτης και καθοδηγητής, που μοιράστηκε μαζί μου τις γνώσεις και την εμπειρία του, υπήρξε ένας άνθρωπος που λόγω του ακέραιου χαρακτήρα του θα αποτελεί πάντα πρότυπο στη ζωή μου.

Ευχαριστώ θερμά τον Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Λεωνίδα Γεργίδη για την ουσιαστική βοήθεια και εμπιστοσύνη που έδειξε προς το πρόσωπό μου από την αρχή των σπουδών μου σαν προπτυχιακός φοιτητής του ΤΜΕΥ. Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Αντώνη Χαραλαμπίδου και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Βασίλειο Μελισσά για την στήριξη αλλά και τις εποικοδομητικές επιστημονικές συζητήσεις όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήταν τουλάχιστον άδικο να παραλείψω και να μην ευχαριστήσω από καρδιάς τους συμφοιτητές και φίλους κ. Κωνσταντίνο Γεωργιάδη, κ. Ανδρέα Καλογήρου και τον Δρ. Δρόσο Κουρούνη για την βοήθειά τους όταν και όπου τη χρειάστηκα. Ακόμη ευχαριστώ θερμά τους κ. κ. Καθηγητές Δώρο Θεοδώρου, Ιωάννη Οικονόμου, Γεώργιο Φλούδα και Απόστολο Αυγερόπουλο για την τιμή που μου κάνουν να συμμετέχουν ως μέλη στην Επταμελή Εξεσταστική Επιτροπή μου.

Ακόμη θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς τους γονείς μου Αλέξανδρο και Βαρβάρα Μούλτου και τον αδελφό μου π. Παναγιώτη Μούλτο για την τεράστια ηθική και οικονομική στήριξή τους. Τέλος ένα ξεχωριστό ευχαριστώ προς την σύντροφό μου Σοφία Ραπτοπούλου που χωρίς την αγάπη της δε θα είχα καταφέρει τίποτα μέχρι σήμερα.