



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΡΔΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ - ΘΕΟΔΩΡΟΣ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2015



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΚΟΡΔΙΑΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ - ΘΕΟΔΩΡΟΣ

**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΙ
ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2015

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση :

Πολυμερή Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε στις 24/11/2015 από την εξεταστική επιτροπή :

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΒΑΘΜΙΑ

Επιβλέπων : Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

1. Γουρνής Δημήτριος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
2. Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
3. Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σ.Θ.Ε. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

Κορδιάς Παναγιώτης - Θεόδωρος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν κείμενο αποτελεί την ερευνητική εργασία για την απόκτηση Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. «Προηγμένα Υλικά» και συγκεκριμένα στην εξειδίκευση : «Πολυμερή Υλικά». Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Απόστολο Αυγερόπουλο για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την καθοδήγηση του και την βοήθειά του κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών καθώς και για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση που μου έδειξε κατά την διάρκεια της διεξαγωγής των πειραμάτων και στη συγγραφή της παρούσας εργασίας.

Ευχαριστώ τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Νικόλαο Ζαφειρόπουλο (επιβλέπων Καθηγητής, λόγω εκπαιδευτικής άδειας του κ. Απόστολου Αυγερόπουλου στο εξωτερικό κατά το ακαδημαϊκό έτος 2015-2016), Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Δημήτριο Γουρνή και τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Μιχαήλ Καρακασίδη.

Ευχαριστώ, επίσης, τον υποψήφιο διδάκτορα Καραναστάση Απόστολο για την βοήθεια του στην διεξαγωγή των πειραμάτων της δυναμικής σκέδασης φωτός.

Ακόμα θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όλους τους Υποψηφίους Διδάκτορες και Μεταπτυχιακούς φοιτητές που φοίτησαν και φοιτούν στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών, του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών για την συνεργασία, την βοήθεια, την συμπαράσταση τους και το φιλικό κλίμα μέσα και έξω από το εργαστήριο καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου για την συνεχή συμπαράσταση, το οικονομικό και ψυχικό στήριγμα που μου παρείχαν και συνεχίζουν να παρέχουν και για την υπομονή τους σε όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Ιωάννινα , Δεκέμβριος 2015

Κορδιάς Παναγιώτης - Θεόδωρος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τη μοριακή τους δομή, καθιστώντας τα ελκυστικά σε πολλούς επιστημονικούς, τεχνολογικούς και βιομηχανικούς τομείς. Η ασυμβατότητα των διαφορετικών συστάδων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών/τοπολογιών/μορφολογιών σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Όταν ένα συμπολυμερές κατά συστάδες διαλύεται σε ένα διαλύτη, που είναι καλός για τη μία συστάδα και κακός για την άλλη, συνήθως οι πολυμερικές αλυσίδες αυτό-οργανώνονται σχηματίζοντας μικκύλια. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται ιδιαίτερα στα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες, όταν διαλύονται σε έναν εκλεκτικό διαλύτη, δηλαδή έναν διαλύτη που διογκώνει τη μία συστάδα (καλός), ενώ τείνει να καταβυθίσει την άλλη (κακός).

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία αναπτύσσονται πληροφορίες όσον αφορά τα μικκύλια, καθώς και για τις διάφορες δομές και τις μορφολογίες αυτών. Επίσης, γίνεται λόγος για την αυτο-οργάνωση των αμφίφιλων πολυμερών προς τον σχηματισμό μικκυλιακών δομών, αλλά και για τον μικροφασικό τους διαχωρισμό σε διάλυμα. Στη συνέχεια, γίνεται περιγραφή της ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων και της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS), ως κατάλληλων τεχνικών για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους και της υδροδυναμικής διαμέτρου των μικκυλίων αντίστοιχα.

Επιπλέον, στη παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους για να μελετηθεί η μεταβολή του, καθώς αυξάνει η πολυπλοκότητα του μακρομορίου προς μία πιο περίπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ σε σχέση με τα αντίστοιχα αστεροειδή ομοπολυμερή του τύπου $(PS)_3$, από τα οποία και προέκυψαν.

Τέλος, με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου $PS-b-P2VP-b-PEO$ και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μικκυλιακών δομών και να προσδιοριστεί η υδροδυναμική τους διάμετρος (D_H), αλλά και η πολυδιασπορά (I). Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα σε μίγμα διαλυτών THF/H₂O, διαφόρων αναλογιών, για δεδομένες συγκεντρώσεις πολυμερούς.

ABSTRACT

Block copolymers exhibit interesting properties, which are determined by their molecular structure, making them attractive for many scientific, technological and industrial applications. The incompatibility of different blocks, results in the formation of specific structures/topologies/morphologies in bulk or in solution. When a block copolymer is dissolved in a solvent, that swells one block and does not swell the other, usually the macromolecular chains are self-organized to form micelles. This phenomenon is particularly noticeable for amphiphilic block copolymers when they are dissolved in a selective solvent, i.e. a solvent which swells one block (good), while it tends to precipitate the other (bad).

In this thesis, information concerning various structures and morphologies for specific micelles is given. Also, the self-assembly property of amphiphilic polymers to form micellar structures, as well as the microphase separation in a solution are discussed. Subsequently, an analytical description is being displayed for dilute solution viscometry and dynamic light scattering (DLS), since these are the appropriate techniques for determining the intrinsic viscosity and the hydrodynamic diameter of the micelles respectively.

Furthermore, in this project, calculations were performed in order to determine the intrinsic viscosity and its alteration as the complexity of the macromolecule is increased. The samples examined were star-type diblock copolymers of the $(PS-b-P2VP)_3$ compared to the corresponding star-type homopolymers $(PS)_3$, which were used as macroinitiators for the synthesis of the copolymers.

Finally, structural characterization analysis was performed via dynamic light scattering (DLS) for the linear triblock terpolymers $PS-b-P2VP-b-PEO$ and star-type diblock copolymers $(PS-b-P2VP)_3$ to confirm the presence of micellar structures and to determine the hydrodynamic diameter (D_H), and the polydispersity (I) as well. The measurements took place in a solvent mixture of THF/ H_2O , considering various ratios, for specific concentrations of the polymer solution.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - Ιδιότητες Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα.....	3
2.1 Αμφίφιλα Πολυμερή Κατά Συστάδες.....	3
2.2 Μικκύλια Συσταδικών Συμπολυμερών.....	4
2.3 Εφαρμογές Μικκυλιακών Συστημάτων.....	7
2.4 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα.....	7
2.5 Αυτο-Οργάνωση Αμφίφιλων Πολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα.....	10
2.6 Αυτο-Οργάνωση Αμφίφιλων Τρισυσταδικών Τριπολυμερών σε Διάλυμα.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - Ιξωδομετρία και Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	17
3.1 Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων (V).....	17
3.1.1 Προσδιορισμός του Μοριακού Βάρους από το Εσωτερικό Ιξώδες.....	21
3.1.2 Προσδιορισμός της Γυροσκοπικής Ακτίνας από το $[\eta]$ και το M_w	22
3.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS).....	28
3.2.1 Η Υδροδυναμική Διάμετρος.....	29
3.2.2 Θεωρίες Σκέδασης Φωτός.....	31
3.2.3 Η Λειτουργία ενός Οργάνου DLS.....	32
3.2.4 Η Λειτουργία ενός Συσχετιστή (Correlator).....	34
3.2.5 Συνάρτηση που περιγράφει τη Συσχέτιση.....	36
3.2.6 Εξαγωγή Πληροφοριών σχετικά με το Μέγεθος των Σωματιδίων.....	38
3.2.7 Οπτική Διάταξη ενός Οργάνου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός.....	39
3.2.8 Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά Οργανολογίας Δυναμικής Σκέδασης Φωτός.....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - Πειραματικό Μέρος.....	43
4.1 Εισαγωγή.....	43
4.2 Πειραματική Διαδικασία Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων.....	46
4.2.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων.....	46
4.2.2 Διαδικασία Μέτρησης.....	46
4.2.3 Καθαρισμός Ιξωδόμετρου.....	47
4.2.4 Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων.....	48
4.3 Πειραματική Διαδικασία Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).....	61
4.3.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων.....	61
4.3.2 Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS).....	61
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	78
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	79

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου core-shell-corona για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.	1
Σχήμα 2.1 : Σχηματικές αναπαραστάσεις δομής μικκυλίου.	4
Σχήμα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση του τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.	7
Σχήμα 2.3 : Σχηματική αναπαράσταση συσσωμάτωσης N μακρομοριακών αλυσίδων στη δομή μικκυλίου.	9
Σχήμα 2.4 : Σχηματική αναπαράσταση δομής σφαιρικών μικκυλίων.	11
Σχήμα 2.5 : Σχηματική αναπαράσταση δομής κυλινδρικών μικκυλίων.	11
Σχήμα 2.6 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με τη μορφή στοιβάδων.	11
Σχήμα 2.7 : Σχηματική αναπαράσταση ανάστροφης δομής σφαιρικών μικκυλίων.	12
Σχήμα 2.8 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με την δομή κυστιδίων.	12
Σχήμα 2.9 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων A : Μικκύλια του τύπου core-shell-corona με την συστάδα B να είναι αδιάλυτη, B : Μικκύλια του τύπου core-shell-corona με την συστάδα B να είναι διαλυτή, C : Μικκύλια με αναμίξιμο κέλυφος, D : Μικκύλια Janus και E : Μικκύλια τα οποία αποτελούνται από δύο μη αναμίξιμους πυρήνες.	13
Σχήμα 2.10 : Σχηματισμός μικκυλίων τύπου Janus από γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές.	14
Σχήμα 2.11 : Διαδικασία σχηματισμού μικκυλίων Janus σε δύο στάδια από τρισυσταδικό τριπολυμερές.	15
Σχήμα 2.12 : Αλλαγή εμφανιζόμενης μορφολογίας σε μικκύλια Janus από συμμετρικά ή μη, τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-PB-b-PMMA.	16
Σχήμα 3.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της ροής ενός υγρού μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' για τον προσδιορισμό του ιξώδους.	17
Σχήμα 3.1.2 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln n_{sp}/c$ ως προς τη συγκέντρωση πολυϊσοπρενίου σε τετραϋδροφοουράνιο στους 30 °C. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.	20
Σχήμα 3.1.3 : Σχηματική αναπαράσταση προσδιορισμού της απόστασης από άκρο σε άκρο σε r_f .	23
Σχήμα 3.1.4 : Μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής αλυσίδα.	24
Σχήμα 3.1.5 : Μακρομοριακή αλυσίδα με γωνία θ μεταξύ των ατόμων και ελεύθερη περιστροφή κατά γωνία ϕ γύρω από τους δεσμούς C-C.	25
Σχήμα 3.1.6 : Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde Cannon-Fenske No 400.	27
Σχήμα 3.2.1 : Διεύρυνση συχνοτήτων Doppler.	28
Σχήμα 3.2.2 : Θεωρητική γραφική παράσταση του λογαρίθμου της σχετικής έντασης του σκεδαζόμενου φωτός συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, σε γωνίες ανίχνευσης 173° και 90°, μιας υποθετικής ακτίνας laser μήκους κύματος 633nm.	32
Σχήμα 3.2.3 : Σχηματική αναπαράσταση ενός μοτίβου κηλίδας.	33
Σχήμα 3.2.4 : Το παρατηρούμενο σήμα εξαρτάται από το άθροισμα των διαφορετικής φάσης σκεδαζόμενων κυμάτων φωτός που φθάνουν στον ανιχνευτή (A : καταστροφική συμβολή και μείωση της έντασης στον ανιχνευτή, B : ενισχυτική συμβολή και αυξημένη ανιχνεύσιμη ένταση).	33
Σχήμα 3.2.5 : Τυπικές διακυμάνσεις της έντασης για μεγάλα και μικρά σωματίδια συναρτήσει του χρόνου.	34
Σχήμα 3.2.6 : Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ως συνάρτηση του χρόνου.	35
Σχήμα 3.2.7 : Στα αριστερά φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα συσχέτισης - χρόνου, ενός δείγματος που περιέχει μεγάλα σωματίδια, στο οποίο ο συσχετισμός του σήματος παίρνει πολύ χρόνο για να φθίνει, σε αντίθεση με τα δεξιά, όπου τα μικρά σωματίδια του δείγματος φέρουν το αντίθετο αποτέλεσμα.	36
Σχήμα 3.2.8 : Η διαφορά ανάμεσα στις ποσοστιαίες κατανομές ως προς τον αριθμό, τον όγκο και την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για μια 1:1 συλλογή νανοσωματιδίων 5 και 50nm.	39
Σχήμα 3.2.9 : Οπτική διάταξη για μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης Φωτός της σειράς Zetasizer Nano της Malvern.	40

Σχήμα 3.2.10 : Zetasizer Nano ZS της εταιρείας Malvern.	41
Σχήμα 3.2.11 : Σχηματική απεικόνιση που δείχνει τη θέση μέτρησης για (α) μικρά, ασθενώς σκεδάζοντα δείγματα και (β) για τα συμπυκνωμένα, αδιαφανή δείγματα. Η αλλαγή στη θέση μέτρησης επιτυγχάνεται με την ανάλογη μετακίνηση του φακού εστίασης.	42
Σχήμα 4.1.1 : Αντίδραση σύνθεσης αστεροειδών ομοπολυμερών στυρενίου με 3 κλάδους του τύπου (PS) ₃ και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, επίσης με 3 κλάδους, του τύπου (PS-b-P2VP) ₃ .	43
Σχήμα 4.1.2 : Αντίδραση σύνθεσης γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.	45
Σχήμα 4.2.1 : 1: δοχείο αραιώσεων, 2 : σωλήνας εισόδου δείγματος, 3 : σωλήνας με τριχοειδές, 4 : σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, 5 : υποδοχέας υπερχειλίσσης, 6 : τριχοειδής σωλήνας, 7 : υποδοχέας του προς μέτρηση υγρού.	47
Σχήμα 4.2.2 : Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde Cannon-Fenske No 400.	48
Σχήμα 4.2.3 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS) ₃ -1 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	51
Σχήμα 4.2.4 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -1 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	53
Σχήμα 4.2.5 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS) ₃ -2 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	54
Σχήμα 4.2.6 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -2 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	56
Σχήμα 4.2.7 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS) ₃ -3 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	57
Σχήμα 4.2.8 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -3 σε τολουόλιο στους 35 ⁰ C.	59
Σχήμα 4.3.1 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.	63
Σχήμα 4.3.2 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.	63
Σχήμα 4.3.3 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-2.	65
Σχήμα 4.3.4 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-2.	65
Σχήμα 4.3.5 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-3.	67
Σχήμα 4.3.6 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-3.	67
Σχήμα 4.3.7 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-4.	69
Σχήμα 4.3.8 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-4.	69
Σχήμα 4.3.9 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -1.	72
Σχήμα 4.3.10 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -1.	72
Σχήμα 4.3.11 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -2.	74
Σχήμα 4.3.12 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -2.	74
Σχήμα 4.3.13 : Μικκόλιο που απαρτίζεται από την συστάδα του πολυ(στυρενίου) στον πυρήνα και φέρει ως κορώνα την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).	75
Σχήμα 4.3.14 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -4.	77
Σχήμα 4.3.15 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP) ₃ -4.	77

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

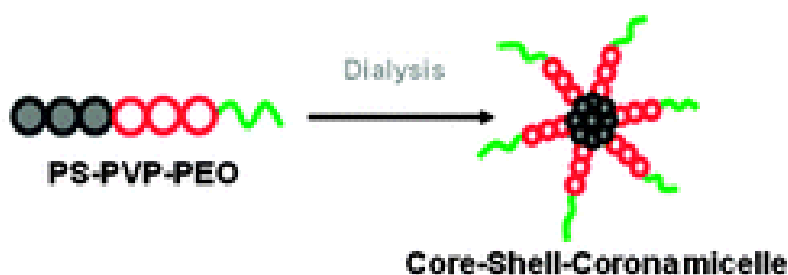
Πίνακας 2.1 : Πειραματικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των μικκυλίων.	5
Πίνακας 3.1 : Εκφράσεις Σχετικού Ιξώδους.	19
Πίνακας 4.1.1 : Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών ομοπολυμερών (PS) ₃ και δυσσταδικών αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP) ₃ που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις ιξωδομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.	44
Πίνακας 4.1.2 : Μοριακά χαρακτηριστικά όλων των δυσσταδικών αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (PS-b-P2VP) ₃ που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις ιξωδομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.	44
Πίνακας 4.1.3 : Μοριακά χαρακτηριστικά, καθώς και η τιμή του γινομένου χN , στους 25 ⁰ C και 140 ⁰ C, αντίστοιχα, για τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.	45
Πίνακας 4.2.1 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS) ₃ -1.	51
Πίνακας 4.2.2 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -1.	52
Πίνακας 4.2.3 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS) ₃ -1.	54
Πίνακας 4.2.4 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -2.	55
Πίνακας 4.2.5 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS) ₃ -3.	57
Πίνακας 4.2.6 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -3.	58
Πίνακας 4.3.1 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	62
Πίνακας 4.3.2 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	62
Πίνακας 4.3.3 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	64
Πίνακας 4.3.4 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	64
Πίνακας 4.3.5 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	66
Πίνακας 4.3.6 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	66
Πίνακας 4.3.7 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-4, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	68
Πίνακας 4.3.8 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-b-P2VP-PEO-4, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	68
Πίνακας 4.3.9 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -1, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	70
Πίνακας 4.3.10 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -1, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	71
Πίνακας 4.3.11 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -2, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	73
Πίνακας 4.3.12 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -2, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	73
Πίνακας 4.3.13 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -4, συγκέντρωσης 0.2% w/w.	75
Πίνακας 4.3.14 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-b-P2VP) ₃ -4, συγκέντρωσης 0.7% w/w.	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η χρήση μικκυλιακών συστημάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των εφαρμογών τους, εκ των οποίων οι πιο χαρακτηριστικές είναι: η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά περιβάλλοντα, η απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών συστατικών, ο διαχωρισμός εναντιομερών κ.α.

Μία από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των συσταδικών συμπολυμερών και τριπολυμερών, είναι ο μικροφασικός διαχωρισμός των αλυσίδων τους, σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Έχει παρατηρηθεί, ότι συγκεκριμένα πολυμερικά υλικά αυτό-οργανώνονται σε καλώς καθορισμένες και οργανωμένες δομές, μεγέθους μόνο μερικών νανομέτρων, συσχετιζόμενα με το γεγονός ότι ένας διαλύτης μπορεί και διαλύει τη μία τουλάχιστον συστάδα, ενώ παράλληλα αποτελεί κακό διαλύτη για κάποια άλλη συστάδα. Οι προκύπτουσες μικκυλιακές δομές χαρακτηρίζονται από μια πλειάδα μορφολογιών (π.χ. Σχήμα 1.1) και εξαρτώνται από τον λόγο της απαιτούμενης επιφάνειας για την υδρόφιλη ομάδα, ως προς τον όγκο της υδρόφοβης ομάδας, αλλά και από το μήκος της λυόφιλης και της λυόφοβης συστάδας.



Σχήμα 1.1 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίου core-shell-corona για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου *PS-b-P2VP-b-PEO*.

Αυτή η ιδιότητα, οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αλυσίδες των συστάδων και το είδος της οργάνωσης των μικροφάσεων αυτών μπορεί να ελεγχθεί με την μεταβολή του μοριακού βάρους, της σύστασης ή της αρχιτεκτονικής. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο μορφολογικός χαρακτηρισμός συμπολυμερών και τριπολυμερών χρίζει ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος και έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αρκετές μελέτες, τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές που σχετίζονται με την σχέση δομής/ιδιοτήτων διαφόρων τύπων πολυμερών.

Στη παρούσα ερευνητική εργασία για την απόκτηση μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός του εσωτερικού ιξώδους για να συγκριθεί η μεταβολή του

καθώς αυξάνει η πολυπλοκότητα του μακρομορίου προς μία πιο περίπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ σε σχέση με τα αντίστοιχα αστεροειδή ομοπολυμερή του τύπου $(PS)_3$, από τα οποία και προέκυψαν.

Επιπλέον, με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός τριών γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου $PS-b-P2VP-b-PEO$ προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μικκυλιακών δομών και να προσδιοριστεί η υδροδυναμική τους διάμετρος (D_H), αλλά και η πολυδιασπορά I σε κάθε περίπτωση. Οι μετρήσεις έγιναν σε συγκεκριμένες αναλογίες μείγματος τετραϋδροφουρανίου (THF) με νερό (H_2O) και τα αποτελέσματα προέκυψαν για δύο διαφορετικές τιμές συγκεντρώσεων πολυμερούς στο μείγμα διαλυτών.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ όσον αφορά τη συμπεριφορά τους (D_H και I) και πάλι σε μίγμα διαλυτών THF/ H_2O στις ίδιες αναλογίες και συγκεντρώσεις. Ακόμα, τα συγκεκριμένα δείγματα μελετήθηκαν λόγω της ικανότητας της P2VP να διαλύεται στο νερό εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος και να σχηματίζονται κατά αυτόν τον τρόπο μικκύλια. Η συγκεκριμένη συστάδα, συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές $pH > 5.4$ και ως υδρόφιλη σε τιμές $pH < 5.4$, λόγω της δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N) στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Η πρωτονίωση, πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μικροποσότητας υδατικού διαλύματος οξέος HCl 0,2M, χωρίς όμως να μεταβάλλεται ουσιωδώς η αναλογία διαλύτη/νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ιδιότητες Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα

2.1 Αμφίφιλα Πολυμερή Κατά Συστάδες

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τη μοριακή τους δομή, καθιστώντας τα ελκυστικά σε πολλούς επιστημονικούς, τεχνολογικούς και βιομηχανικούς τομείς. Η ασυμβατότητα των διαφορετικών συστάδων, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό συγκεκριμένων δομών/τοπολογιών/μορφολογιών σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Όταν ένα συμπολυμερές κατά συστάδες διαλύεται σε ένα διαλύτη, που είναι καλός για τη μία συστάδα και κακός για την άλλη, συνήθως οι πολυμερικές αλυσίδες αυτό-οργανώνονται σχηματίζοντας μικκύλια. Το φαινόμενο αυτό, παρατηρείται ιδιαίτερα στα αμφίφιλα συμπολυμερή κατά συστάδες, όταν διαλύονται σε έναν εκλεκτικό διαλύτη, δηλαδή έναν διαλύτη που διογκώνει τη μία συστάδα (καλός), ενώ τείνει να καταβυθίσει την άλλη (κακός).

Αμφίφιλο συμπολυμερές, είναι ένα πολυμερές, που αποτελείται από μία λυόφιλη και μία λυόφοβη συστάδα. Η λυόφιλη συστάδα έρχεται σε επαφή με τον διαλύτη, ενώ η λυόφοβη αποφεύγει οποιαδήποτε επαφή με αυτόν¹. Όταν ο διαλύτης είναι το νερό, τότε οι συστάδες αυτές καλούνται υδρόφιλες και υδρόφοβες αντίστοιχα.

Τα μικκύλια αποτελούνται από έναν περισσότερο ή λιγότερο διογκωμένο πυρήνα από το αδιάλυτο πολυμερές τον οποίο περιβάλλουν οι διαλυμένες αλυσίδες της λυόφιλης συστάδας.

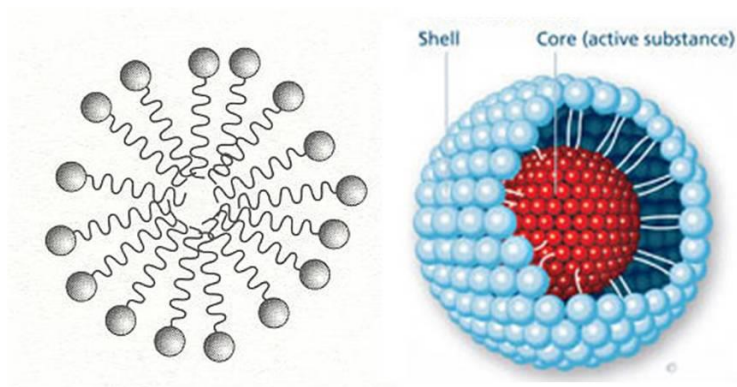
Πρώτη παρατήρηση αμφίφιλων πολυμερών αναφέρεται από τον Merret το 1954² και αφορούσε την έρευνά του σε ενοφθαλμισμένο φυσικό καουτσούκ, ακολουθούμενη από την πρωτοποριακή εργασία του Molau στα μέσα της δεκαετίας του 1960³. Μετέπειτα, η κολλοειδής συμπεριφορά των συσταδικών πολυμερών και η μελέτη των ιδιοτήτων τους σε διάλυμα, αποτέλεσε εκτεταμένο πεδίο έρευνας πολλών επιστημονικών ομάδων με τις κυριότερες να αποτελούν τις εργασίες των Price⁴, Piirma⁵, Tuzar και Kratochvil⁶, Riess⁷, Webber⁸, Alexandridis και Hatton⁹, Nace¹⁰ και τέλος του Hamley¹¹ και σχετικά άρθρα ανασκόπησης των ερευνητικών εξελίξεων πάνω στο αντικείμενο της αυτο-οργάνωσης αμφίφιλων συμπολυμερών σε διάλυμα¹².

Το ενδιαφέρον για τα μικκύλια που σχηματίζουν τα δυσυσταδικά συμπολυμερή, πηγάζει από ένα πλήθος εφαρμογών αυτών των συστημάτων. Τέτοιου είδους πολυμερή χρησιμοποιούνται για εφαρμογές στην βιοϊατρική, ως σταθεροποιητές γαλακτώματος, ως ρυθμιστές ιξώδους, τροποποιητές επιφανειών κ.λπ.¹³. Άλλες εφαρμογές αναφέρονται στον τομέα της νανοτεχνολογίας, όπου χρησιμοποιούνται ως πρότυπα αντιδραστήρια για την παραγωγή μεταλλικών ημιαγωγίμων ή μαγνητικών νανοσωματιδίων¹⁴. Χρησιμοποιούνται

επίσης ως μήτρες για σύνθετα υλικά με φάση διασποράς νανοσωματίδια μετάλλων, καθώς παρουσιάζουν αυξημένη σταθερότητα στη χημική οξείδωση των νανοσωματιδίων¹⁵.

2.2 Μικκύλια Συσταδικών Συμπολυμερών

Σε πολύ αραιά διαλύματα, τα συμπολυμερή κατά συστάδες, βρίσκονται ως μεμονωμένες ελεύθερες αλυσίδες (unimers). Όταν η συγκέντρωση του συμπολυμερούς, προσεγγίζει μία κρίσιμη τιμή σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, η οποία καλείται κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης ή μικκυλίωσης (critical micelle concentration, CMC), τα συμπολυμερή αρχίζουν να οργανώνονται και να σχηματίζουν μικκύλια με την αδιάλυτη συστάδα να αποτελεί τον πυρήνα και η ευδιάλυτη συστάδα να περιβάλλει εξωτερικά τον πυρήνα¹³. Το σχήμα των μικκυλίων θεωρείται ότι είναι σφαιρικό με στενή κατανομή μεγέθους όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1. Η CMC μπορεί να υπολογιστεί πειραματικά, με πλειάδα τεχνικών σκέδασης όπως στατική ή/και δυναμική σκέδαση φωτός, σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες κ.α.



Σχήμα 2.1 : Σχηματικές αναπαραστάσεις δομής μικκυλίου¹³.

Τα μικκύλια χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες παραμέτρους¹³ :

- Την θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ μεμονωμένων αλυσίδων και μικκυλίων.
- Την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλιοποίησης ή μικκυλίωσης (CMC) και την κρίσιμη θερμοκρασία μικκυλοποίησης (CMT).
- Την μορφολογία των μικκυλίων, η οποία στην απλούστερη περίπτωση μπορεί να είναι σφαιρική.
- Το μοριακό βάρος του μικκυλίου, M^m .
- Τον βαθμό συσσωμάτωσης, Z , που υπολογίζεται από την σχέση $Z = \frac{M^m}{M^u}$, όπου M^u το μοριακό βάρος των μεμονωμένων αλυσίδων.
- Τη γυροσκοπική ακτίνα του μικκυλίου, R_g .
- Την υδροδυναμική ακτίνα του μικκυλίου, R_h .

- Την ακτίνα του αδιάλυτου πυρήνα, R_c .
- Το πάχος της στοιβάδας γύρω από τον πυρήνα, L , που καθορίζεται από την λυόφιλη συστάδα.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μικκυλίων περιγράφονται από τη γυροσκοπική ακτίνα $\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2}$ ή R_g , η οποία ορίζεται ως η μέση απόσταση των στοιχειωδών μονάδων i μίας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της και από την υδροδυναμική διάμετρο D_H , που είναι η διάμετρος της σφαίρας που περικλείει ένα σφαιρικό μικκύλιο.

Η πιο κοινή μέθοδος παρασκευής μικκυλιακών δομών είναι η διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε έναν κοινό διαλύτη για όλες τις συστάδες και στην συνέχεια η μεταβολή των συνθηκών, όπως η θερμοκρασία ή η σύσταση του διαλύτη. Η σύσταση του διαλύτη μεταβάλλεται με την σταδιακή προσθήκη νέου διαλύτη, ο οποίος τείνει να κατακρημνίσει μία ή και περισσότερες εκ των συστάδων (στην περίπτωση τριπολυμερών ή πολυμερών με περισσότερες από τρεις συστάδες διαφορετικής χημικής σύστασης).

Η άλλη μέθοδος παρασκευής μικκυλίων, είναι η σταδιακή αλλαγή της συνολικής ποσότητας του κοινού καλού διαλύτη, από διαλύτη ο οποίος είναι εκλεκτικός μόνο για την μία συστάδα και τείνει να καταβυθίσει τις υπόλοιπες¹⁶.

Και στις δύο προαναφερόμενες περιπτώσεις, δεν επιτυγχάνεται κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας και ειδικότερα εάν ο πυρήνας σχηματίζεται από πολυμερές με υψηλή τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, με κύριο αποτέλεσμα την παρατήρηση θερμοδυναμικά “ακίνητων” μικκυλίων.

Ο σχηματισμός μικκυλίων με την πρώτη μέθοδο, οδηγεί στην εξάρτηση της μορφολογίας του δείγματος σε στερεά κατάσταση από την αλληλεπίδραση του διαλύτη με αυτήν. Για να επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας σε σύντομο χρονικό διάστημα, θα πρέπει ο εκλεκτικός διαλύτης να διογκώνει και την αδιάλυτη συστάδα, γεγονός που θεωρείται αδύνατο. Στον Πίνακα 2.1 απεικονίζονται οι τεχνικές χαρακτηρισμού των μικκυλίων καθώς και τα χαρακτηριστικά που προσδιορίζονται.

Πίνακας 2.1 : Πειραματικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό των μικκυλίων.

ΤΕΧΝΙΚΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	Μορφολογία, μέγεθος
Σκέδαση Νετρονίων ή Ακτίνων-Χ υπό Μικρές Γωνίες (SANS, SAXS)	Μοριακό βάρος, R_g , R_c
Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)	Μοριακό βάρος, R_g
Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)	R_h
Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	R_h
Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	Δυναμική αλυσίδων
Ιξωδομετρία	R_h , εσωτερικό τζώδες

Οι διαστάσεις και το μοριακό βάρος των μικκυλίων μπορούν να υπολογιστούν με αρκετές τεχνικές και κυρίως με τεχνικές σκέδασης υπό μικρές γωνίες¹⁷.

Όσο η συγκέντρωση του πολυμερούς γίνεται μεγαλύτερη, αυξάνει επίσης και η συγκέντρωση των μικκυλίων, ενώ η συγκέντρωση των ελευθέρων αλυσίδων παραμένει σταθερή και ίση με την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης, CMC.

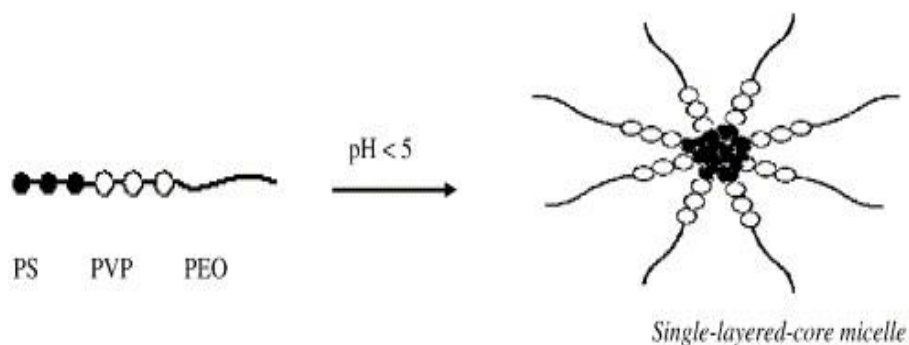
Το σχήμα του μικκυλίου εξαρτάται από τον λόγο της απαιτούμενης επιφάνειας για την υδρόφιλη ομάδα, ως προς τον όγκο της υδρόφοβης ομάδας. Όταν ο λόγος αυτός είναι μεγάλος, σχηματίζονται σφαιρικά μικκύλια ενώ σε μικρότερες τιμές προκύπτουν κυλινδρικά μικκύλια. Τέλος, αμφίφιλα συμπολυμερή με ογκώδεις υδρόφοβες ομάδες σχηματίζουν ελλειψοειδή μικκύλια^{18,19}.

Ανάλογα με το μήκος της λυόφιλης και της λυόφοβης συστάδας, στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, δύναται να σχηματιστούν δύο είδη μικκυλίων : **τα μικκύλια τύπου “crew cut”**^{20,21,22}, που αποτελούνται από έναν μεγάλο πυρήνα γύρω από τον οποίο τοποθετούνται πολύ μικρές αλυσίδες (μικρή κορώνα) και σχηματίζονται όταν η λυόφοβη συστάδα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με τη λυόφιλη, **τα μικκύλια τύπου “hairy”**, με μικρό πυρήνα και μεγάλη κορώνα, τα οποία σχηματίζονται όταν η λυόφοβη συστάδα είναι πολύ μικρότερη από τη λυόφιλη σε διαστάσεις και μοριακά χαρακτηριστικά.

Τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-C έχουν προσελκύσει μεγαλύτερο ενδιαφέρον από τα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου A-b-B, καθώς σε σχέση με τα τελευταία, έχει παρατηρηθεί για τα πρώτα μεγάλος αριθμός διαφορετικών μορφολογιών και υιοθέτηση δομών με μοναδικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, η ύπαρξη μίας τρίτης συστάδας με διαφορετική χημική σύσταση από τις άλλες δύο, εισάγει επιπλέον παραμέτρους για τον έλεγχο των ιδιοτήτων του τελικού πολυμερούς, επηρεάζοντας σε σημαντικό βαθμό τη διαδικασία της αυτό-οργάνωσης σε διάλυμα.

Η τρίτη συστάδα μπορεί να είναι διαλυτή ή μη-διαλυτή στον διαλύτη που έχει επιλεγεί, οδηγώντας σε διαφορετικούς τύπους μικκυλίων, όπως : **τα μικκύλια τύπου “onion type”** ή **τα μικκύλια τύπου “core-shell-corona”**²³ τα οποία σχηματίζονται από τρισυσταδικά τριπολυμερή που φέρουν δύο λυόφιλες συστάδες και μία λυόφοβη και **τα μικκύλια τύπου “core-shell”** τα οποία σχηματίζονται από τρισυσταδικά τριπολυμερή που φέρουν δύο αμοιβαία συμβατές λυόφοβες συστάδες και μία λυόφιλη.

Ένα αμφίφιλο πολυμερές, το οποίο κατά τη διάλυσή του σε εκλεκτικό διαλύτη, σχηματίζει μικκύλια τύπου “core-shell-corona”, αποτελεί το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, όπου PS αναφέρεται στη συστάδα του πολυστυρενίου, P2VP στη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) και PEO στη συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 : Σχηματική αναπαράσταση του τρισταδιακού τριπολυμερούς του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO.

2.3 Εφαρμογές Μικκυλιακών Συστημάτων

Η χρήση μικκυλιακών συστημάτων παρουσιάζει συνεχή αύξηση. Αυτά τα συστήματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας των εφαρμογών που εμφανίζουν εκ των οποίων οι πιο χαρακτηριστικές είναι: η απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων από υδατικά περιβάλλοντα, η απομάκρυνση χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών συστατικών, ο διαχωρισμός εναντιομερών κ.α. Η ενισχυμένη υπερδιήθηση μέσω μικκυλίων (EYMM, micellar - enhanced ultrafiltration ή MEUF) ορίζεται ως μία τεχνική που μπορεί να διαχωρίσει τη φάση των μικκυλίων, χρησιμοποιώντας μεμβράνες με μέγεθος πόρων μικρότερο από τη διάμετρο των μικκυλίων. Σε αυτήν την διεργασία, το αμφίφιλο πολυμερές προστίθεται στο υδατικό περιβάλλον, που περιέχει τις διαλυμένες ουσίες που πρέπει να απομακρυνθούν κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους ή να ανακτηθούν και εφόσον πρόκειται για πολύ μικρού μεγέθους ουσίες συγκρατούνται από τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Όταν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλοποίησης, σχηματίζονται μικκύλια στα οποία οι προαναφερθείσες διαλυμένες ουσίες διαλυτοποιούνται. Το προκύπτον υδάτινο σύστημα διέρχεται από τη μεμβράνη με πόρους μικρότερους από το μέγεθος των μικκυλίων. Η μεμβράνη συγκρατεί τα μικκύλια που περιέχουν τις διαλυμένες ουσίες ή ρυπαντές. Διαλυμένα τοξικά οργανικά συστατικά ή βαρέα μέταλλα δύναται να απομακρυνθούν από τα υδατικά απόβλητα χωρίς να εισάγουν ή να προκαλούν τοξικότητα γεγονός που κρίνεται απαραίτητο για την σωστή χρήση και εφαρμογή τους²⁴. Σε μία παραλλαγή της ενισχυμένης υπερδιήθησης μέσω μικκυλίων, ένα στρώμα του αμφίφιλου πολυμερούς εναποτίθεται στην επιφάνεια μίας μεμβράνης λόγω φαινομένων πόλωσης ή προσρόφησης, μειώνοντας τη διαπερατότητα της αρκετά.

2.4 Μικροφασικός Διαχωρισμός Αμφίφιλων Πολυμερών σε Διάλυμα

Μία από τις πλέον χαρακτηριστικές ιδιότητες των συσταδικών συμπολυμερών, είναι ο μικροφασικός διαχωρισμός των αλυσίδων τους, σε στερεά κατάσταση ή σε διάλυμα. Έχει

παρατηρηθεί, ότι συγκεκριμένα πολυμερικά υλικά αυτό-οργανώνονται σε καλώς καθορισμένες και οργανωμένες δομές, μεγέθους μόνο μερικών νανομέτρων (10-100 nm). Αυτή η ιδιότητα, οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αλυσίδες των συστάδων και το είδος της οργάνωσης των μικροφάσεων αυτών μπορεί να ελεγχθεί με την μεταβολή του μοριακού βάρους, της σύστασης ή της αρχιτεκτονικής. Ένα δισυσταδικό συμπολυμερές, εμφανίζει διαφορετικά αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού σε σχέση με ένα μίγμα δύο ομοπολυμερών. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο μορφολογικός χαρακτηρισμός συμπολυμερών και τριπολυμερών χρίζει ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος και έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία αρκετές μελέτες, τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές που σχετίζονται με την σχέση δομής/ιδιοτήτων διαφόρων τύπων πολυμερών.

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των αμφίφιλων πολυμερών σε διάλυμα, καθορίζονται από την τάση του υδρόφοβου τμήματος της μακρομοριακής αλυσίδας, να αποφύγει την επαφή της με το νερό²⁵. Αυτή η τάση καταγράφεται ως εντροπική μεταβολή που σχετίζεται με την εμφάνιση δεσμών υδρογόνου κατά την επαφή του πολυμερούς με το νερό²⁶, ενώ οι προκύπτουσες μορφολογίες των αμφίφιλων πολυμερών σε διάλυμα, καθορίζονται από την τάση των υδρόφοβων τμημάτων να συνενωθούν, σχηματίζοντας τελικά υπερμοριακές δομές.

Όπως και στην περίπτωση του μικροφασικού διαχωρισμού σε στερεά κατάσταση, η αυτο-οργάνωση των πολυμερών σε διάλυμα καθορίζεται από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs. Ο υπολογισμός του χημικού δυναμικού, στην κατάσταση ισορροπίας, μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια από την παρακάτω σχέση (Σχέση 2.1)²⁷:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln X_i \quad (2.1)$$

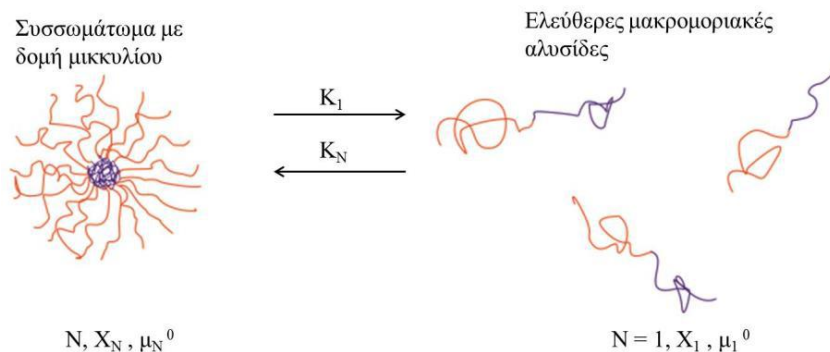
όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο υπό μελέτη σύστημα, μ_i^θ είναι σταθερά ανεξάρτητη της σύστασης του συστατικού i , R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία και X_i η γραμμομοριακή μάζα του συστατικού i .

Καθώς η αυτο-οργάνωση των αμφίφιλων πολυμερών καθορίζεται από θερμοδυναμικούς παράγοντες, οι δομές που προκύπτουν οφείλονται στο γεγονός πως κάθε μία από τις μακρομοριακές αλυσίδες προτιμά (για θερμοδυναμικούς λόγους) να βρεθεί σε κατάσταση με το χαμηλότερο χημικό δυναμικό. Το χημικό δυναμικό N δομικών μονάδων, που βρίσκονται υπό μορφή συσσωματωμάτων, υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση (Σχέση 2.2):

$$\mu = \mu_N = \mu_N^0 + \frac{KT}{n} \log\left(\frac{X_N}{N}\right) = \text{σταθερά} \quad (2.2)$$

όπου N ο αριθμός των συσσωματωμάτων, μ_N^0 είναι το χημικό δυναμικό σε N αριθμό συσσωματωμάτων και X_N η συγκέντρωση των μακρομοριακών αλυσίδων σε N αριθμό

συσσωματώματων. Για να επέλθει θερμοδυναμική ισορροπία στο σύστημα, θα πρέπει να εξισωθεί το χημικό δυναμικό όλων των όμοιων αλυσίδων, είτε πρόκειται για συσσωματώματα είτε για μη συσσωματωμένες μακρομοριακές αλυσίδες. Στο Σχήμα 2.3 απεικονίζεται σχηματικά ο τρόπος σχηματισμού μικκυλίων σε διάλυμα από N πλήθος μακρομοριακών αλυσίδων.



Σχήμα 2.3 : Σχηματική αναπαράσταση συσσωμάτωσης N μακρομοριακών αλυσίδων στη δομή μικκυλίου.

Ο απαραίτητος όρος για τον σχηματισμό συσσωματώματων, βασίζεται στη διαφορά των ενεργειών συνένωσης μεταξύ των μορίων που συμμετέχουν στο συσσωμάτωμα και των ελεύθερων μακρομοριακών αλυσίδων. Με την υπόθεση πως τα συσσωματωμένα μόρια αλληλεπιδρούν εξίσου με τα γειτονικά τους, η ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης μ_N^0 θα είναι σταθερή. Όποτε η Σχέση 2.3 που συνδέει τον βαθμό συσσωμάτωσης M , για $M = 1$ με την ενέργεια συσσωμάτωσης, μπορεί να γραφεί ως :

$$X_N = N \left\{ X_1 e^{\left[\frac{\mu_1^0 - \mu_N^0}{kT} \right]} \right\}^N \quad (2.3)$$

αλλά για $\mu_N^0 = \text{σταθερά}$ η Σχέση 2.3 μπορεί να γραφεί ως :

$$X_N = N X_1^N \quad \text{με} \quad \mu_1^0 = \mu_2^0 = \mu_3^0 = \dots = \mu_N^0 \quad (2.4)$$

Με βασική προϋπόθεση ότι $X_N < 1$, οπότε και $X_1 < 1$ με συνέπεια $X_N \ll X_1$, προκύπτει ότι ο μεγαλύτερος πληθυσμός των μακρομοριακών αλυσίδων βρίσκονται ελεύθερες στο διάλυμα.

Η απαραίτητη συνθήκη για την εμφάνιση συσσωματώματων, είναι ότι θα πρέπει πάντα $\mu_N^0 < \mu_1^0$ για κάθε τιμή του N . Η σχέση μεταξύ μ_N^0 και N καθορίζει το μέγεθος και την

πολυδιασπορά των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων. Εφόσον οι τιμές αυτών των δύο παραμέτρων μπορούν να μεταβάλλονται, αυτός είναι ο λόγος που ακόμη και σε κατάσταση ισορροπίας, μπορεί στο σύστημα να εμφανίζονται ταυτόχρονα πολλές διαφορετικές δομές²⁸.

Κατά τον σχηματισμό τρισδιάστατων δομών, όπως είναι για παράδειγμα τα σφαιρικά μικκύλια, ο αριθμός των συσσωματωμάτων N είναι ανάλογος του συνολικού όγκου των μακρομοριακών αλυσίδων που σχηματίζουν την υπερμοριακή δομή, επομένως η ελεύθερη ενέργεια μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω σχέση (Σχέση 2.5) :

$$\mu_N^0 = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha KT}{N^{\frac{1}{3}}} = \mu_\infty^0 + \frac{\alpha KT}{N^p} \quad (2.5)$$

όπου μ_∞^0 η ελεύθερη ενέργεια των μορίων σε άπειρο βαθμό συσσωμάτωσης, δηλαδή στην στερεά κατάσταση, α σταθερά που εξαρτάται από την ισχύ των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων και p αριθμός που εξαρτάται από το σχήμα του συσσωματώματος²⁸. Με αυτόν τον τρόπο γνωρίζοντας το σχήμα του συσσωματώματος, γίνονται γνωστές και οι φυσικές ιδιότητες του συστήματος, εφαρμόζοντας τους προαναφερόμενους θερμοδυναμικούς νόμους.

2.5 Αυτο-Οργάνωση Αμφίφιλων Πολυμερών σε Υδατικά Διαλύματα

Στην παραπάνω ενότητα, συζητήθηκε η αυτο-οργάνωση των αμφίφιλων πολυμερών υπό θερμοδυναμικούς όρους. Ο σχηματισμός υπερμοριακών δομών καθορίζεται από τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις των συστάδων στην μεσεπιφάνεια μεταξύ του οργανικού διαλύτη και του νερού. Η υδρόφιλη συστάδα κατά την επαφή της με το νερό, τείνει να αυξήσει την επιφανειακή περιοχή α , ανά μακρομοριακή αλυσίδα, ενώ αντίθετα οι υδρόφοβες συστάδες τείνουν να την μειώσουν. Η συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια, που οφείλεται σε ελκτικές δυνάμεις προς την επιφάνεια του νερού από την υδρόφιλη συστάδα μπορεί να εκφραστεί ως²⁹ :

$$\mu_N^0 = 2\gamma\alpha_0 + \frac{\gamma}{\alpha}(\alpha - \alpha_0)^2 \quad (2.6)$$

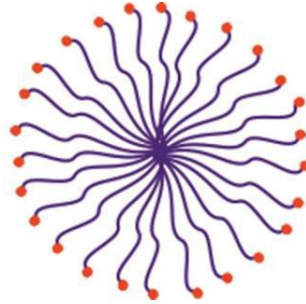
όπου με γ συμβολίζεται η επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας, χαρακτηριστική για την μεσεπιφάνεια μεταξύ διαλύτη και νερού και α_0 αποτελεί την βέλτιστη επιφάνεια ανά μακρομοριακή αλυσίδα, για την ίδια μεσεπιφάνεια.

Σημαντικές παράμετροι, για την επιτυχή περιγραφή της ακριβούς γεωμετρίας των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, αποτελούν η επιφάνεια α_0 , το κλάσμα όγκου του χρησιμοποιούμενου διαλύτη v και το κρίσιμο μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας l_c . Όλοι οι προαναφερόμενοι παράγοντες θα επηρεάσουν τον παράγοντα δομής $\frac{v}{\alpha_0 l_c} > 1$. Όλες οι

σχηματιζόμενες δομές από τα αμφίφιλα πολυμερή, αποκτούν το ελάχιστο δυνατό μέγεθος, λόγω των απαιτήσεων του συστήματος για ελαχιστοποίηση της ολικής ελεύθερης ενέργειας. Οι συνηθέστερα σχηματιζόμενες δομές παρουσιάζονται στα παρακάτω Σχήματα 2.4-2.8 ²⁸.

Σφαιρικά μικκύλια σχηματίζονται για $a_0 \gg \gg$, $v \ll \ll$ και $l_c < R_h$, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

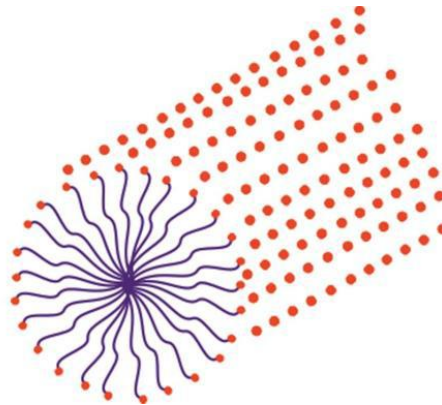
$$\frac{v}{a_0 l_c} \prec \frac{1}{3}$$



Σχήμα 2.4 : Σχηματική αναπαράσταση δομής σφαιρικών μικκυλίων.

Κυλινδρικά μικκύλια σχηματίζονται για $a > a_0$, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.5 :

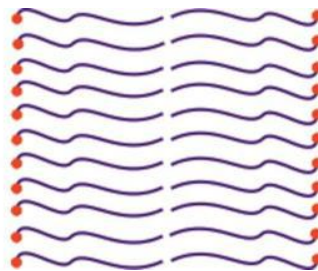
$$\frac{1}{3} \prec \frac{v}{a_0 l_c} \prec \frac{1}{2}$$



Σχήμα 2.5 : Σχηματική αναπαράσταση δομής κυλινδρικών μικκυλίων.

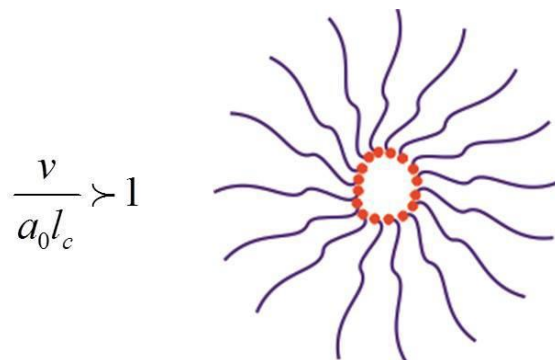
Επίσης, μπορούν να προκύψουν μικκυλιακές δομές με την μορφή στοιβάδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6 :

$$\frac{1}{2} \prec \frac{v}{a_0 l_c} \prec 1$$



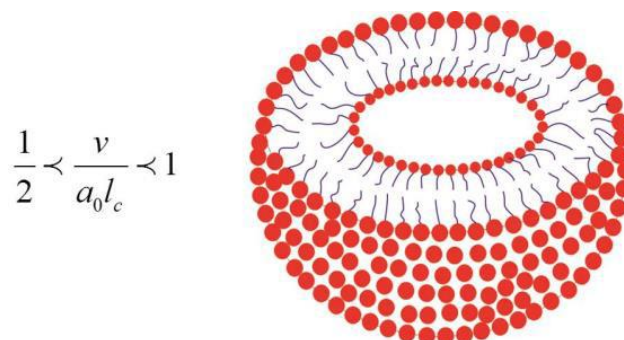
Σχήμα 2.6 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με τη μορφή στοιβάδων.

Δομές ανάστροφων μικκυλίων, δηλαδή το υδρόφιλο τμήμα να σχηματίζει τον πυρήνα και το υδρόφοβο την κορώνα επίσης μπορεί να προκύψουν όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.7 : Σχηματική αναπαράσταση ανάστροφης δομής σφαιρικών μικκυλίων.

Και τέλος, σχηματίζονται δομές κυστιδίων σύμφωνα με την σχέση και τον τρόπο που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.8 :



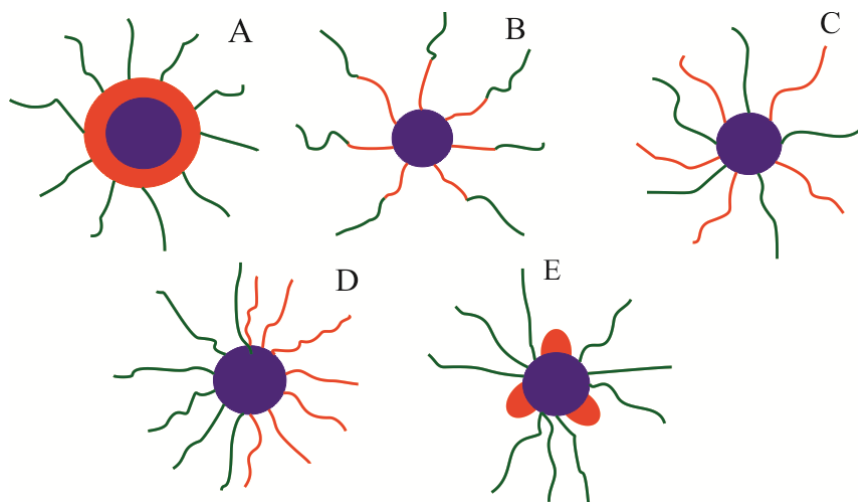
Σχήμα 2.8 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων με την δομή κυστιδίων.

Όλες οι παραπάνω σχηματιζόμενες δομές, από αμφίφιλα πολυμερή, είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε πιθανές αλλαγές των συνθηκών διεξαγωγής των πειραμάτων όπως και του περιβάλλοντος διεξαγωγής των αυτών³⁰. Μεταπτώσεις μεταξύ των παρατηρούμενων δομών, μπορούν να προκύψουν από διάφορους λόγους όπως : μεταβολή της θερμοκρασίας, παρουσία ιόντων, μεταβολή του pH ή αλλάζοντας την αρχιτεκτονική των συντιθέμενων δειγμάτων.

2.6 Αυτο-Οργάνωση Αμφίφιλων Τρισυσταδικών Τριπολυμερών σε Διάλυμα

Όπως προαναφέρθηκε, η ικανότητα των συσταδικών πολυμερών να αυτο-οργανώνονται, προκύπτει εξαιτίας των ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των δύο ή περισσότερων συστάδων. Στην περίπτωση των τρισυσταδικών τριπολυμερών, οι εμφανιζόμενες δομές σε διάλυμα επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις επιπλέον

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών συστάδων και του διαλύτη, λόγω της ύπαρξης της τρίτης συστάδας^{31,32}. Σημαντικοί παράγοντες όπως η αλλαγή της σειράς των συστάδων^{33,34}, το κλάσμα όγκου κάθε συστάδας^{35,36}, η ύπαρξη ημικρυσταλλικών^{37,38} ή αποκρίσιμων συστάδων³⁹, όπως και η κατάλληλη επιλογή διαλύτη καθορίζουν την παρατηρούμενη μορφολογία των τρισυσταδικών τριπολυμερών σε διάλυμα. Κάποιες από τις συχνά παρατηρούμενες δομές είναι μικκύλια του τύπου **core-shell-corona**, **Janus δομές**, **έλικες**, **μικκύλια με διαχωρισμένα κελύφη** κ.α., όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 2.9^{40,41}.



Σχήμα 2.9 : Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων A : Μικκύλια του τύπου **core-shell-corona** με την συστάδα B να είναι αδιάλυτη, B : Μικκύλια του τύπου **core-shell-corona** με την συστάδα B να είναι διαλυτή, C : Μικκύλια με αναμίξιμο κέλυφος, D : Μικκύλια **Janus** και E : Μικκύλια τα οποία αποτελούνται από δύο μη αναμίξιμους πυρήνες^{40,42}.

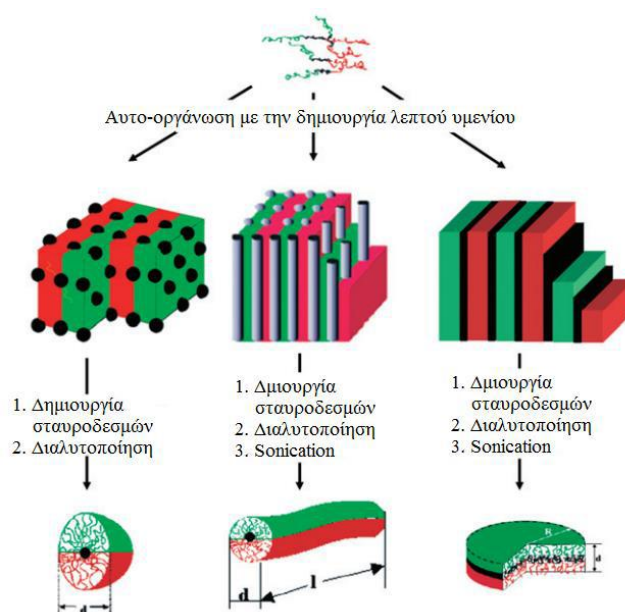
Μικκύλια Janus⁴³ σχηματίζονται όταν οι δύο από τις τρεις συστάδες του τρισυσταδικού τριπολυμερούς είναι διαλυτές στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη, ενώ από την άλλη πλευρά, όταν οι δύο συστάδες είναι αναμίξιμες σχηματίζονται **μικκυλιακές δομές με αναμίξιμα κελύφη**⁴⁴. Τέλος, είναι εφικτός ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών από δύο μη αναμίξιμους πυρήνες⁴⁵, όπου ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο διαλύτη μπορούν να σχηματιστούν μικκυλιακές δομές όπως : **core-shell-corona**⁴⁶, **soccer ball**⁴⁷ ή **μικκύλια τύπου hamburger**⁴⁷, όπως έχουν αναφερθεί και ονομαστεί στην διεθνή βιβλιογραφία. Σημαντικός παράγοντας για τις παρατηρούμενες μορφολογίες αποτελεί ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης και η εκλεκτικότητα που εμφανίζει αυτός ως προς τις τρεις διαφορετικές συστάδες. Μικκύλια του τύπου **core-shell-corona** παρατηρούνται όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για την μία από τις δύο ακραίες συστάδες (π.χ. την A αλλά όχι την C)⁴² ενώ κυστίδια σχηματίζονται όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός και για τις δύο ακραίες συστάδες⁴⁸.

Μικκύλια με αναμίξιμα κελύφη σχηματίζονται όταν το τρισυσταδικό τριπολυμερές αποτελείται από δύο συμβατές συστάδες και μία ασύμβατη ως προς τις άλλες δύο, ενώ

μικκύλια με καλά διαχωρισμένα κελύφη⁴⁹ σχηματίζονται όταν το τρισυσταδικό τριπολυμερές αποτελείται από τρεις μη αναμίξιμες συστάδες. Η μορφολογία αυτή υιοθετείται από το τρισυσταδικό τριπολυμερές, με σκοπό να αυξηθεί η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ του πυρήνα και του διαλύτη, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους του μικκυλίου^{50,51}.

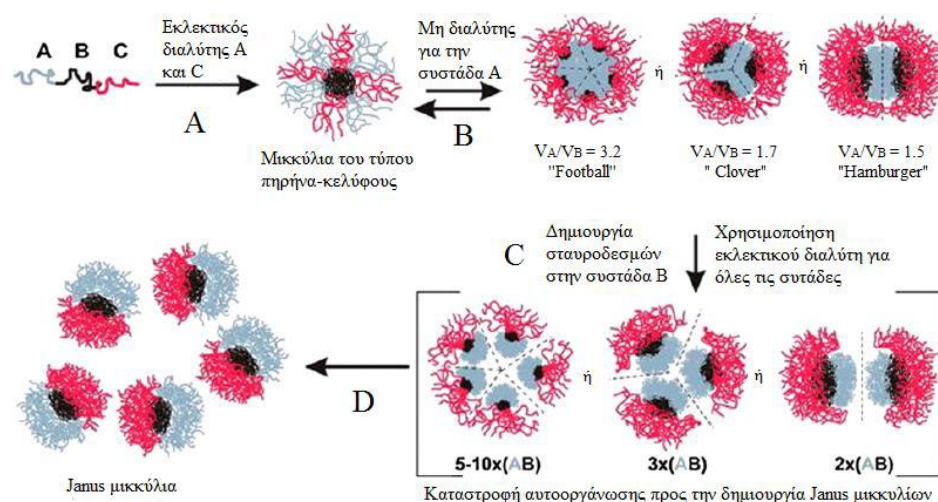
Μικκύλια με δομή έλικας σχηματίζονται με την χρήση εκλεκτικού διαλύτη για την μία ακραία συστάδα, ο οποίος είναι οριακά εκλεκτικός και για την άλλη ακραία συστάδα⁵². Βασική προϋπόθεση για την παρατήρηση τέτοιων δομών αποτελεί αρχικά η διαλυτοποίηση του τριπολυμερούς σε διαλύτη καλό και για τις τρεις συστάδες και στη συνέχεια η προσθήκη εκλεκτικού διαλύτη για μία ή και τις δύο ακραίες συστάδες. Τέλος, η αύξηση του ποσοστού του μη διαλύτη οδηγεί στην αύξηση της καμπύλωσης της σχηματιζόμενης δομής⁵³.

Ένας από τους πιο διαδεδομένους τρόπους^{54,55}, όσον αφορά στον σχηματισμό μικκυλίων τύπου Janus, αποτελεί η παρασκευή ενός υμενίου από το τρισυσταδικό τριπολυμερές, ώστε η μεσαία συστάδα να σχηματίζει σφαίρες μεταξύ της μορφολογίας των εναλλασσόμενων φύλλων των άλλων δύο συστάδων, ακολουθεί ο επιλεκτικός σχηματισμός σταυροδεσμών στην μεσαία συστάδα, ώστε να παραμείνει σταθερή η δομή, και τέλος η διαλυτοποίηση του πολυμερούς σε διαλύτη εκλεκτικό για την μία ή και για τις δύο ακραίες συστάδες. Ανάλογα με την μορφολογία στη στερεά κατάσταση, κατέστη εφικτός ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών Janus, όπως σφαίρες, κύλινδροι⁵⁶, φύλλα⁵⁷ και δίσκοι Janus⁵⁸ (Σχήμα 2.10).



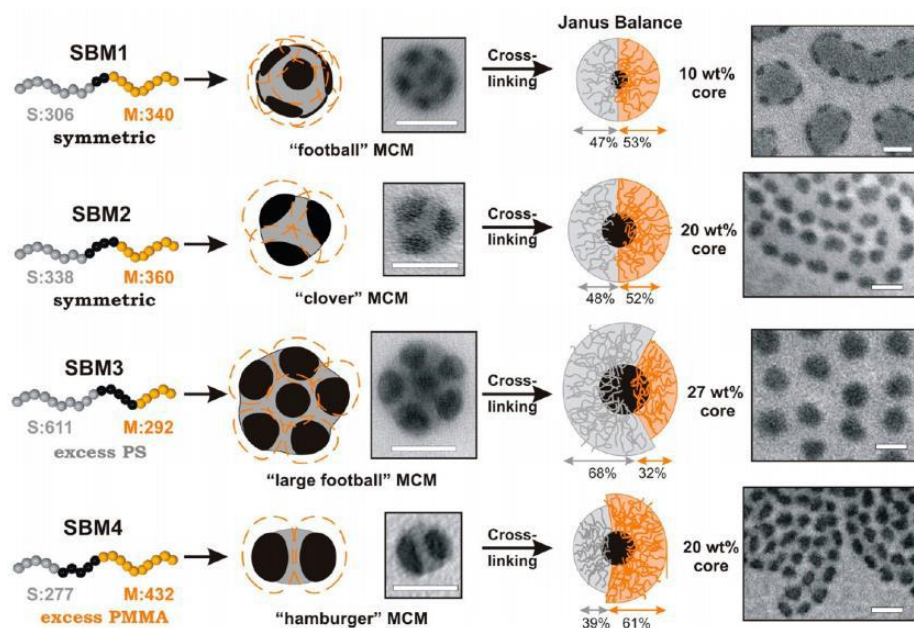
Σχήμα 2.10 : Σχηματισμός μικκυλίων τύπου Janus από γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές⁵⁹.

Επιπλέον, ένας άλλος τρόπος σχηματισμού μικκυλίων Janus, αποτελεί η διαλυτοποίηση του τρισυσταδικού τριπολυμερούς σε διαλύτη εκλεκτικό για την συστάδα A και C, ώστε να προκύψει το μικκύλιο με πυρήνα την συστάδα B και κέλυφος τις συστάδες A και C και στην συνέχεια προσθήκη διαλύτη που είναι εκλεκτικός αποκλειστικά για την συστάδα C, με αποτέλεσμα την κατακρήμνιση των υπόλοιπων δύο συστάδων. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μικκυλίων με την συστάδα A να αποτελεί τον αδιάλυτο πυρήνα, την συστάδα B να σχηματίζει αδιάλυτα τμήματα τα οποία περιβάλλουν τον πυρήνα A και την συστάδα C να αποτελεί το κέλυφος. Με τον σχηματισμό σταυροδεσμών στην συστάδα B και την διαλυτοποίηση σε διαλύτη εκλεκτικό για όλες τις συστάδες, υιοθετείται από το σύστημα η δομή των μικκυλίων Janus, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.11⁶⁰.



Σχήμα 2.11 : Διαδικασία σχηματισμού μικκυλίων Janus σε δύο στάδια από τρισυσταδικό τριπολυμερές⁶⁰.

Το κλάσμα όγκου (f) μεταξύ των συστάδων A και B οι οποίες σχηματίζουν τον πυρήνα, η εκλεκτικότητα του διαλύτη ως προς την συστάδα C καθώς και το μήκος της, αποτελούν κάποιες από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επιδρούν στις εμφανιζόμενες μορφολογίες σε μικκυλιακές δομές με δύο μη αναμίξιμους πυρήνες. Επιπλέον, ο αριθμός των τμημάτων του πυρήνα B στον πυρήνα A, αυξάνεται καθώς αυξάνεται το κλάσμα όγκου της συστάδας A (f_A) σε σύγκριση με το κλάσμα όγκου της συστάδας B (f_B). Αντίθετα, ο αριθμός αυτών των τμημάτων μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποιότητα του διαλύτη για την συστάδα C ή/και ο βαθμός πολυμερισμού της συστάδας C. Τέλος το κλάσμα f_A/f_B καθορίζει το σχήμα των μικκυλίων τύπου Janus καθώς έχει βρεθεί ότι για $f_A/f_B \neq 1$, ευνοούνται σφαιρικές ή κυλινδρικές μορφολογίες. Οι περιπτώσεις αυτές για $f_A/f_B \neq 1$ καθώς και για συμμετρικό τριπολυμερές απεικονίζονται στο Σχήμα 2.12 για τα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-PB-*b*-PMMA⁶⁰.



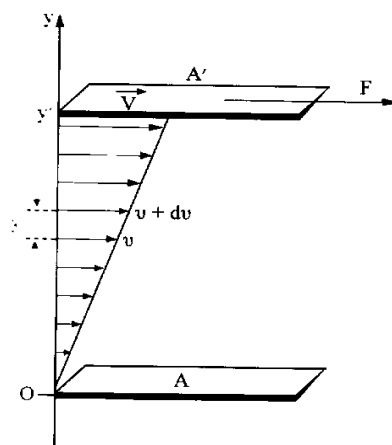
Σχήμα 2.12 : Αλλαγή εμφανιζόμενης μορφολογίας σε μικκύλια Janus από συμμετρικά ή μη, τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου $PS-b-PB-b-PMMA$ ⁶⁰.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Ιξωδομετρία και Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

3.1 Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων (V)

Η υψηλή εσωτερική τριβή που παρουσιάζουν ακόμη και τα αραιά διαλύματα των πολυμερών αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα αυτών, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία αφού σχετίζεται με το μοριακό βάρος και είναι μία από τις ευκολότερες μεθόδους προσδιορισμού του⁶¹. Εκτός από το μοριακό βάρος από την μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν και οι μοριακές διαστάσεις ενός μακρομορίου⁶². Το ιξώδες ενός υγρού η εκφράζει την αντίστασή του στην ροή. Μπορεί να προσδιοριστεί με τον ακόλουθο τρόπο (Σχήμα 3.1.1) :



Σχήμα 3.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της ροής ενός υγρού μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' για τον προσδιορισμό του ιξώδους.

Τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' απόστασεως y που κάθε ένα έχει εμβαδόν S . Το επίπεδο A' αρχίζει να κινείται με την επίδραση της δύναμης F με ταχύτητα V . Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων G' συνδέεται με την εξίσωση :

$$G = \frac{dV}{dy} = \frac{1}{n} \frac{F}{S} \quad (3.1)$$

και επομένως $\eta = \frac{F}{GS}$.

Ένας άλλος απλούστερος τρόπος προσδιορισμού ιξώδους επιτυγχάνεται με την βοήθεια της παρακάτω σχέσης του Poiseille, η οποία ισχύει για ροή υγρού μέσα από τριχοειδή σωλήνα ακτίνας r και μήκους l :

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l} \quad (3.2)$$

όπου V ο όγκος του υγρού που εξέρχεται από τον τριχοειδή σωλήνα σε χρόνο t , p είναι η υδροστατική πίεση μεταξύ των άκρων του σωλήνα, η οποία είναι ίση $p = \rho g l$, όπου ρ η πυκνότητα του υγρού και g η σταθερά βαρύτητας.

Η εξίσωση του Poiseuille για ένα δεδομένο τριχοειδή σωλήνα παίρνει τη μορφή (3.3) :

$$n = Atp \quad (3.3)$$

όπου A σταθερά που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σωλήνα και μπορεί να προσδιοριστεί με την χρήση υγρών γνωστού ιξώδους.

Για να ισχύει η εξίσωση (3.3), όλη η δυναμική ενέργεια η οποία εφαρμόζεται στον τριχοειδή σωλήνα πρέπει να χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των δυνάμεων τριβής και μόνο, δηλαδή η δυναμική ενέργεια της στήλης να μην γίνεται κινητική ενέργεια του υγρού. Φυσικά αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε, και η εξίσωση (3.3) μπορεί να γραφεί ως εξής :

$$\frac{n}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2} \quad (3.4)$$

όπου ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (3.4) διορθώνει τις μετατροπές της δυναμικής σε κινητική ενέργεια. Ο όρος B μειώνεται με την αύξηση του μήκους του τριχοειδούς, με την μείωση της ακτίνας του και τη μείωση του ύψους του διαλύματος. Επίσης με αύξηση του χρόνου ροής η (3.4) πλησιάζει την (3.3). Στην πράξη, τα εμπορικά διαθέσιμα ιξωδομέτρα είναι φτιαγμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε η σταθερά B της κινητικής ενέργειας να είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση (3.3) μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του ιξώδους αραιών διαλυμάτων πολυμερών. Εκτός από αυτήν τη προϋπόθεση, οι εξισώσεις (3.3) και (3.4) προϋποθέτουν φυλλώδη ροή με μηδενική ροή στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του τριχοειδούς, καθώς και ασυμπίεστικότητα του υγρού.

Οι συντελεστές A και B (και άρα η βαθμονόμηση) του ιξωδομέτρου προκύπτουν από την καμπύλη $n/t = f(1/t^2)$ για τουλάχιστον δύο υγρά γνωστού ιξώδους. Ο B προκύπτει από την κλίση της καμπύλης, ενώ ο A από την τεταγμένη επί την αρχή.

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιξώδες n από το ιξώδες του καθαρού διαλύτη n_0 . Η αύξηση του ιξώδους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς. Συνήθως εκφράζουμε την αύξηση του ιξώδους ενός διαλύτη λόγω της ύπαρξης του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας το σχετικό ιξώδες n_r , που ορίζεται ως :

$$n_r = \frac{n}{n_0} \quad (3.5)$$

όπου n_0 είναι το ιξώδες του καθαρού διαλύτη, και n του διαλύματος. Συνοπτικά στον Πίνακα 3.1 δίνονται οι ονομασίες του ιξώδους ανάλογα με τον τρόπο που υπολογίζεται και οι εξισώσεις από την οποία προκύπτει.

Πίνακας 3.1 : Εκφράσεις Σχετικού Ιξώδους.

Σύμβολο	Κοινή Ονομασία	Ονομασία κατά IUPAC	Διαστάσεις	Σχέση
η	Ιξώδες (Viscosity)	Συντελεστής ιξώδους (Viscosity coefficient)	$\text{Dyn}^*\text{s}/\text{cm}^2$ ή $\text{N}^*\text{s}/\text{m}^2$	-
η_{rel} ή η_r	Σχετικό Ιξώδες (Relative Viscosity)	Λόγος Ιξώδους (Viscosity Ratio)	αδιάστατο	η/η_0
η_{sp}	Ειδικό Ιξώδες (Specific Viscosity)	Ειδικό Ιξώδες (Specific Viscosity)	αδιάστατο	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
η_{red}	Ανοιγμένο Ιξώδες (Reduced viscosity)	Αριθμός Ιξώδους (Viscosity Number)	dL/g ή m^3/kg	η_{sp}/c
$[\eta]$	Εσωτερικό ιξώδες (Intrinsic Viscosity)	Οριακός Αριθμός Ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	dL/g ή m^3/kg	$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{sp}}}{c} \right), \eta \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)$
η_{inh}	Ιδιοιξώδες (Inherent Viscosity)	Λογαριθμικός Αριθμός ιξώδους (Logarithmic Viscosity Number)	dL/g ή m^3/kg	$\frac{\ln \eta_r}{c}$

Από την εξίσωση (3.5) είναι φανερό ότι :

$$n_r = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \quad (3.6)$$

όπου t_0 είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη, και ρ_0 η πυκνότητα του διαλύτη. Για πολύ αραιά διαλύματα, οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη είναι σχεδόν ίσες, και η (3.6) μετασχηματίζεται στην εξίσωση :

$$n_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.7)$$

Το ειδικό ιξώδες n_{sp} ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$n_{\text{sp}} = n_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3.8)$$

Το ειδικό ιξώδες είναι το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς. Ο λόγος n_{sp}/c είναι το μέτρο της ειδικής ικανότητας του πολυμερούς να αυξάνει το ειδικό ιξώδες και στο όριο της άπειρης αραιώσης ορίζεται σαν το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{n_{\text{sp}}}{c} \right) \quad (3.9)$$

Στην πράξη για τον προσδιορισμό του $[n]$ χρησιμοποιείται η εξίσωση Huggins :

$$\frac{n_{sp}}{c} = [n] + K_H[n]^2c \quad (3.10)$$

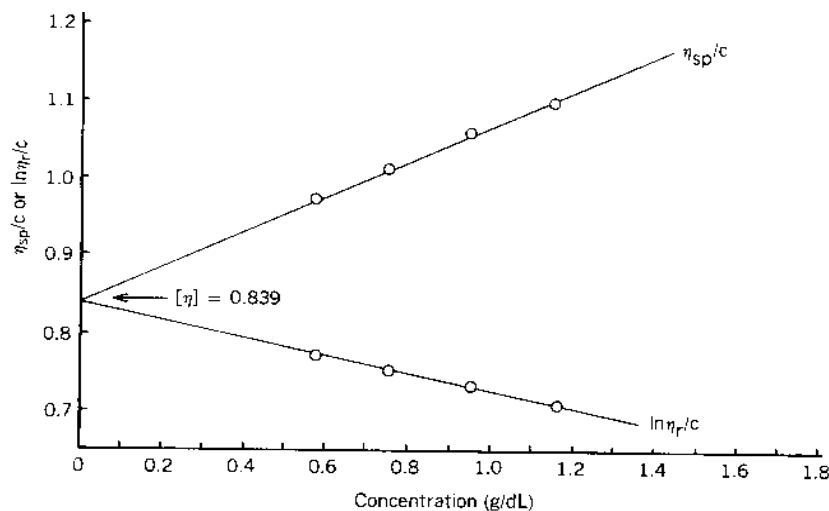
Φέρεται σε γραφική παράσταση το n_{sp}/c ως συνάρτηση της συγκέντρωσης, c . Από την ευθεία που προκύπτει προσδιορίζεται το $[n]$ (προέκταση σε $c=0$) και η K_H (κλίση $= K_H[n]^2$) είναι η σταθερά Huggins. Η K_H είναι σταθερά για ένα ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία αλλά διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη και θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 0,3 (καλός διαλύτης ή υψηλή θερμοκρασία) και 0,5 (κακός διαλύτης ή χαμηλή θερμοκρασία).

Το $[n]$ μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και από την εξίσωση του Kraemer :

$$\frac{\ln n_r}{c} = [n] + K_K[n]^2c \quad (3.11)$$

όπου K_K η σταθερά Kraemer. Το άθροισμα των δύο σταθερών $K_H + K_K = 0.5$.

Γενικά όμως, η εξίσωση (3.10) χρησιμοποιείται ευρύτερα έναντι της (3.11). Ο συνδυασμός των δύο ανωτέρω εξισώσεων απεικονίζεται σχηματικά στο Σχήμα 3.1.2.



Σχήμα 3.1.2 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln n_r/c$ ως προς τη συγκέντρωση πολυϊσοπρενίου σε τετραϋδροφουράνιο στους 30°C . Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιζώδες.

Πολλές άλλες εξισώσεις έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιζώδους. Μία από αυτές του Martin, δίνεται παρακάτω :

$$\log\left(\frac{n_{sp}}{c}\right) = \log[n] + K'''[n]c \quad (3.12)$$

Η εξίσωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν διαγράμματα n_{sp}/c παρουσιάζουν σημαντική καμπύλωση, και κατά συνέπεια είναι δύσκολο η προέκταση σε $c = 0$.

3.1.1 Προσδιορισμός του Μοριακού Βάρους από το Εσωτερικό Ιξώδες

Το 1930, ο Staudinger και ο Heuer ήταν οι πρώτοι που επιχείρησαν να συσχετίσουν το ιξώδες $[\eta]$ με το μοριακό τους βάρος M του διαλυμένου πολυμερούς μέσω της παρακάτω εξίσωσης :

$$[\eta] \propto M \quad (3.13)$$

Αργότερα, πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για δύσκαμπτα πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, με την οποία έκανε πειράματα ο Staudinger και ο Heuer. Το 1959 ο Mark έδειξε ότι για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει η παρακάτω σχέση :

$$[\eta] = KX^a \quad (3.14)$$

όπου K και a είναι σταθερές για δεδομένο πολυμερές, διαλύτη και θερμοκρασία, και X είναι ο βαθμός πολυμερισμού του εκάστοτε πολυμερούς. Η εξίσωση (3.14) είναι γνωστή σήμερα ως εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S). Γενικά, για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει :

$$0,5 \leq a \leq 0,8$$

Τιμές κοντά ή και μεγαλύτερες της μονάδας έχουν βρεθεί για λιγότερο εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες, όπως η κυτταρίνη και οι πολυηλεκτρολύτες. Κατά συνέπεια ο συντελεστής a είναι ένα μέτρο της ευκαμψίας του πολυμερούς. Οι τιμές K και a έχουν προσδιοριστεί για διάφορα πολυμερικά συστήματα, από το διάγραμμα του $\ln[\eta]$ σε συνάρτηση με το $\ln M$, για ομογενείς σειρές πολυμερικών δειγμάτων, δηλαδή πολυμερικά δείγματα που διέφεραν μόνο στο μοριακό βάρος, αλλά όχι στη δομή. (Η σταθερά K εδώ είναι διαφορετική από εκείνη της σχέσης 14, ώστε στην παρακάτω σχέση να γίνεται συσχέτιση μεταξύ εσωτερικού ιξώδους και μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος.) :

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln \bar{M}_w \quad (3.15)$$

όπου K και a προσδιορίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα. Το ανωτέρω μοριακό βάρος προκύπτει από την σχέση :

$$X = \frac{\bar{M}_w}{M_0} \quad (3.16)$$

όπου το $\bar{M}_w$ και το M_0 είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του πολυμερούς και το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας αντίστοιχα. Φυσικά, το μοριακό βάρος $\bar{M}_w$ πρέπει να έχει προσδιοριστεί με μία ανεξάρτητη μέθοδο όπως σκέδαση φωτός. Από τη στιγμή που προσδιοριστούν οι συντελεστές αυτοί, μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος ενός ομόλογου πολυμερούς από το εσωτερικό του ιξώδες.

Πρέπει να δοθεί προσοχή στη χρήση των συντελεστών M-H-S για πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ($M \leq 20.000 \text{ g/mol}$), όπου υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Στην περίπτωση αυτή οι συντελεστές M-H-S δεν ισχύουν, επειδή τα πολυμερή συμπεριφέρονται περισσότερο ως δύσκαμπτα πολυμερή, αφού το μοριακό τους βάρος δεν είναι αρκετό για να καμφθεί τουλάχιστον μία φορά η αλυσίδα, και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν Gaussian συμπεριφορά. Εκτός από τον παραπάνω λόγο, οι διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται και στην αύξηση του συντελεστή τριβής μεταξύ του μικρού μοριακού βάρους (MB) πολυμερούς και του διαλύτη. Καθώς το MB μικραίνει, πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και η τριβή δεν είναι κυρίως μεταξύ διαλύτη-πολυμερούς αλλά και πολυμερούς-πολυμερούς. Αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη τιμή του $[\eta]$. Για παράδειγμα, για πολυστυρένια με μικρή κατανομή μοριακών βαρών (παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό), η σχέση M-H-S είναι $[\eta] \propto M^{0,5}$ όταν το $M < 10000$, και $[\eta] \propto M^{0,75}$ για $25000 < M < 1,5 \times 10^6$. Για να εξασφαλίσει κανείς την ισχύ της εξίσωσης M-H-S, δεν θα πρέπει να την εφαρμόζει για μοριακά βάρη πέρα από αυτά που μετρήθηκαν για την εξαγωγή της.

Ο Flory έδειξε ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών δίνεται από τη σχέση :

$$[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} = K M_v^a \quad (3.17)$$

όπου N_i , είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος M_i , και K και a οι συντελεστές M-H-S. Για τα περισσότερα πολυμερή το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι μεταξύ του μέσου μοριακού βάρους κατ' αριθμό και του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος. Από την εξίσωση (3.15) είναι φανερό ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι πιο κοντά στο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οι τιμές του M_w αντί για το M_n , όταν χρησιμοποιούνται πρότυπα με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών.

3.1.2 Προσδιορισμός της Γυροσκοπικής Ακτίνας από το $[\eta]$ και το M_w

Η γυροσκοπική ακτίνα του διαλυμένου πολυμερούς $\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2}$ προσδιορίζεται από τη σχέση του Flory :

$$\langle \overline{S^2} \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] M_w}{\Phi} \quad (3.18)$$

όπου Φ η σταθερά του Flory.

A) Διαστάσεις Μακρομοριακών Αλυσίδων

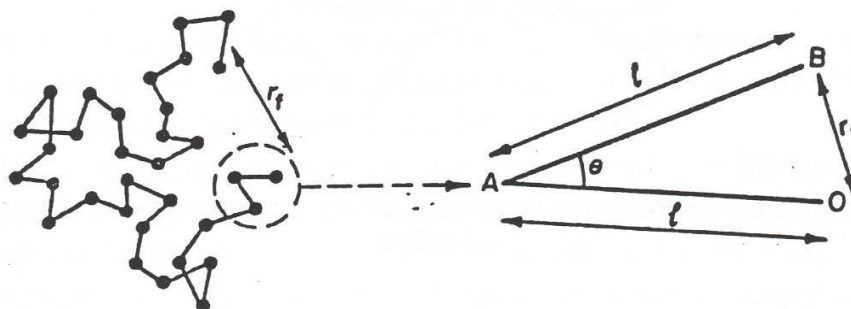
Κατά τη συνθετική διαδικασία παρασκευάζονται πολυμερή με διαφορετικά μήκη, δηλαδή χαρακτηρίζονται από κατανομές μοριακών βαρών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι κάθε πολυμερές μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο εξαιτίας των θερμικών κινήσεων σημαίνει ότι οι διαστάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν μόνο ως μέσες τιμές χρησιμοποιώντας κατάλληλη στατιστική ανάλυση.

Δύο τέτοιες χαρακτηριστικές μέσες τιμές είναι η απόσταση από άκρο σε άκρο $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ (end-to-end distance), και η μέση γυροσκοπική ακτίνα $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (radius of gyration). Ο πρώτος όρος εκφράζει την απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας. Ως διανυσματικό μέγεθος η μέση τιμή του μεγέθους είναι μηδενική, λόγω της τυχαίας κίνησης της αλυσίδας προς όλες τις διευθύνσεις. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται η μέση τιμή των τετραγώνων της απόστασης από άκρο σε άκρο. Ενώ η πρώτη μέση τιμή αντιστοιχεί στις διαφορετικές διαμορφώσεις μίας αλυσίδας, η δεύτερη μέση τιμή αντιστοιχεί στη συνολική μέση τιμή που αναφέρεται σε όλες τις αλυσίδες. Η τετραγωνική ρίζα της μέσης αυτής τιμής αντιπροσωπεύει το μέσο μέτρο της απόστασης από άκρο σε άκρο για όλες τις πολυμερικές αλυσίδες. Αποδεικνύεται ότι τα δύο μεγέθη που ορίστηκαν παραπάνω συνδέονται μεταξύ τους με την απλή σχέση :

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle S^2 \rangle^{1/2} \quad (3.19)$$

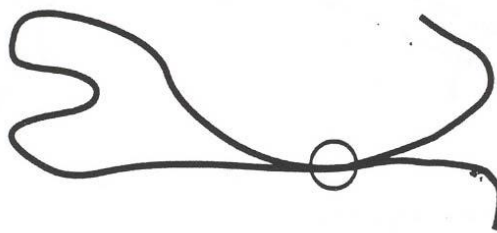
Ο θεωρητικός προσδιορισμός των διαστάσεων των μακρομορίων είναι εφικτός αν θεωρηθεί ότι η αλυσίδα αποτελείται από n στοιχειώδη τμήματα που συνδέονται με δεσμούς μήκους l . Χρησιμοποιείται το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (random walk model). Σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τις γωνίες των δεσμών ή τις περιστροφές γύρω από τους δεσμούς. Με άλλα λόγια η αλυσίδα είναι πλήρως ελεύθερη χωρίς να υπάρχουν κάποιοι περιοριστικοί παράγοντες (Σχήμα 3.1.3) και η απόσταση από άκρο σε άκρο θα δίνεται από την σχέση:

$$r_f^2 = nl^2 \quad (3.20)$$



Σχήμα 3.1.3 : Σχηματική αναπαράσταση προσδιορισμού της απόστασης από άκρο σε άκρο r_f .

Στην πραγματικότητα υπάρχουν περιορισμοί ως προς τις γωνίες μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας, ως προς τις περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς και παράλληλα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε μικρής (short range interactions) και μεγάλης εμβέλειας (long range interactions). Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας είναι αυτές που οφείλονται σε γειτονικές δομικές ομάδες και μπορεί να είναι φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, όταν υπάρχουν γειτονικές ογκώδεις ομάδες ή ηλεκτροστατικής φύσης αν υπάρχουν φορτισμένες ή πολωμένες γειτονικές ομάδες. Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας περιλαμβάνουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας μακρομοριακής αλυσίδας, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά μεταξύ τους, αλλά λόγω της κίνησης του μακρομορίου μπορεί να βρεθούν κοντά το ένα στο άλλο (Σχήμα 3.1.4). Επίσης περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας και μορίων διαλύτη.



Σχήμα 3.1.4 : Μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής αλυσίδα.

Η αύξηση των διαστάσεων των μακρομοριακών αλυσίδων οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αν λάβουμε υπόψη μόνο εκείνες μικρής εμβέλειας και θεωρώντας ως θ τη γωνία μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας τότε η εξίσωση (3.20) γράφεται ως εξής :

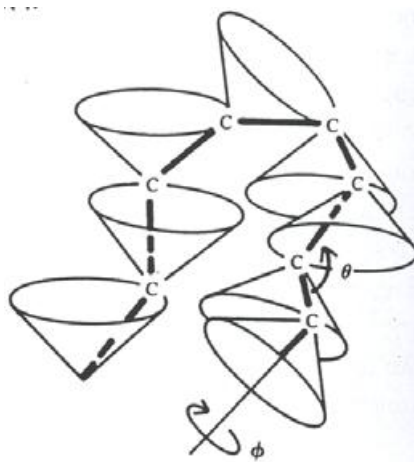
$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (3.21)$$

Σε αυτή την περίπτωση κάθε δεσμός είναι ελεύθερος να περιστραφεί στον κώνο σθένους του ατόμου της κύριας αλυσίδας κατά γωνία ϕ όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1.5 παρακάτω.

Για το πολυαιθυλένιο (PE) η γωνία μεταξύ των ατόμων C είναι γνωστό ότι είναι $\theta \approx 109^\circ$, οπότε θα ισχύει και $\cos \theta \approx -1/3$. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (3.21) προκύπτει ότι :

$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = 2nl^2 \quad (3.22)$$

Γίνεται επομένως κατανοητό ότι το PE έχει διπλάσιες διαστάσεις συγκρινόμενο με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας.



Σχήμα 3.1.5 : Μακρομοριακή αλυσίδα με γωνία θ μεταξύ των ατόμων και ελεύθερη περιστροφή κατά γωνία ϕ γύρω από τους δεσμούς C-C.

Λόγω στερεοχημικών απώσεων εμποδίζεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από ένα απλό δεσμό, οπότε ορισμένες γωνίες περιστροφής θα οδηγούν σε σταθερότερες ενεργειακά διαμορφώσεις. Αυτός ο περιορισμός μεταβάλλει και την έκφραση της απόστασης από άκρο σε άκρο ως εξής :

$$\langle \overline{r^2} \rangle = nl^2 \left(\frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (3.23)$$

ως $\langle \cos \phi \rangle$ ορίζεται η μέση τιμή του συνημίτονου της γωνίας περιστροφής ϕ . Οι διαστάσεις που προκύπτουν από την παραπάνω εξίσωση αποκαλούνται αδιατάρακτες διαστάσεις (unperturbed dimensions), είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε πολυμερικό υλικό και προκύπτουν μόνο αν θεωρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αμελητέες.

Οι σημαντικότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι εκείνες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Οδηγούν σε αύξηση των διαστάσεων εξαιτίας του φαινομένου του αποκλειόμενου όγκου (ο όγκος δηλαδή όπου δεν μπορεί να βρεθεί το κέντρο βάρους του μακρομορίου, λόγω ύπαρξης γειτονικών μακρομορίων).

Η σχέση (3.22) περιγράφει τις διαστάσεις του πολυμερούς θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα στην σχέση (3.23) έχει θεωρηθεί η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων σε μικρή απόσταση (short range interactions), δηλαδή αλληλεπιδράσεων, που οφείλονται σε ομάδες ατόμων ή άτομα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Οι διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση χαρακτηρίζονται ως αδιατάρακτες διαστάσεις. Οι συνθήκες αυτές κατά τις οποίες οι μακρομοριακές αλυσίδες υιοθετούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις αναφέρονται ως συνθήκες θ .

Εκτός όμως από τις αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση υπάρχουν και οι αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση (long range interactions), που οφείλονται σε ομάδες οι οποίες δε συνδέονται με χημικό δεσμό μεταξύ τους, αλλά απέχουν αρκετές μονομερικές μονάδες. Εδώ περιλαμβάνονται και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι αλληλεπιδράσεις τόσο περισσότερο εισχωρεί ο διαλύτης στο πολυμερικό κουβάρι προκαλώντας τη διόγκωσή του και κατ' επέκταση την αύξηση των διαστάσεων του. Όταν ο διαλύτης είναι καλός για ένα πολυμερές οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη υπερτερούν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς, οι οποίες οδηγούν σε συρρίκνωση του μακρομορίου.

Β) Προσδιορισμός των Αδιατάρακτων Διαστάσεων

Ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η ακριβέστερη μέθοδος περιλαμβάνει την ιξωδομετρία σε συνθήκες θ . Το εσωτερικό ιξώδες στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση :

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (3.24)$$

όπου η σταθερά K_{θ} δίνεται από τη σχέση :

$$K_{\theta} = \Phi_0 \left(\frac{\overline{r_0^2}}{M} \right)^{3/2} \quad (3.25)$$

Το Φ_0 είναι μία παγκόσμια σταθερά η οποία αποκαλείται σταθερά Flory. Μέσω των εξισώσεων (3.24) και (3.25) προσδιορίζεται πειραματικά η K_{θ} και στη συνέχεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Ωστόσο η μελέτη πολυμερών σε συνθήκες θ είναι δύσκολη πειραματικά και πολλές φορές είναι δύσκολο να βρεθεί διαλύτης θ , ενώ άλλες φορές η θερμοκρασία θ είναι μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Για τους παραπάνω λόγους επιδιώκεται η εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων με εργασία σε καλούς διαλύτες. Έτσι έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι που επιχειρούν να διαχωρίσουν την επίδραση του καλού διαλύτη, ώστε να προκύψουν οι αδιατάρακτες διαστάσεις. Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή που προτάθηκε από τους Stockmayer-Fixman :

$$\frac{[\eta]}{M^{1/2}} = K_{\theta} + 0,51\Phi_{\theta} B M^{1/2} \quad (3.26)$$

όπου το B είναι μία σταθερά για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και σχετίζεται με το βαθμό επέκτασης που προκαλεί στη μακρομοριακή αλυσίδα. Έτσι μέσω της γραφικής παράστασης $[\eta]M^{-1/2} = f(M^{1/2})$ μπορεί να προσδιοριστεί η K_{θ} και κατά συνέπεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων έγιναν σε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde της εταιρίας Cannon – Fenske No 400 (Σχήμα 3.1.6) με διαλύτη τολουόλιο (που θεωρείται καλός διαλύτης και για τις τρεις συστάδες) και σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρό 35°C .



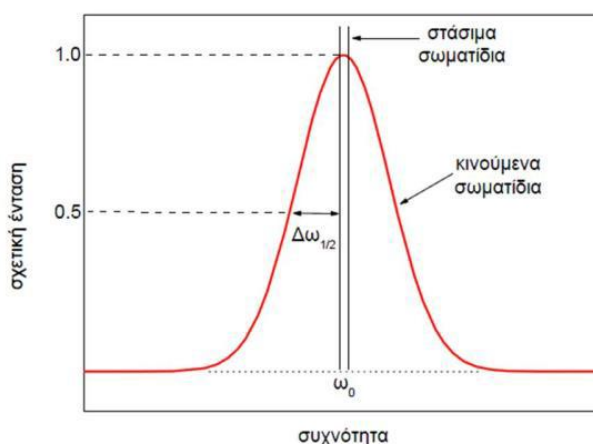
Σχήμα 3.1.6 : *Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde Cannon-Fenske No 400.*

3.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός (DLS)

Η δυναμική σκέδαση φωτός (συχνά αναφέρεται και ως φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων) είναι μία τεχνική για την μέτρηση του μεγέθους σωματιδίων, που βρίσκονται συνήθως σε περιοχή μικρότερη από αυτή των μικρομέτρων⁶³, καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγεθών, δηλαδή του δείκτη πολυδιασποράς του συστήματος (PDI).

Το DLS μετρά την κίνηση Brown των σωματιδίων και στη συνέχεια την συσχετίζει με το μέγεθος αυτών. Η κίνηση Brown είναι η τυχαία κίνηση των σωματιδίων η οποία οφείλεται στον βομβαρδισμό αυτών από τα μόρια διαλύτη που τα περιβάλλουν. Κανονικά το DLS αναφέρεται στην μέτρηση των σωματιδίων εκείνων που αιωρούνται μέσα σε ένα υγρό. Η ταχύτητα της κίνησης Brown ορίζεται από ένα μέγεθος, γνωστό ως συντελεστής αυτοδιάχυσης (συνήθως συμβολίζεται ως, D).

Η μέθοδος αυτή βασίζεται στο γεγονός ότι σε ένα διάλυμα πολυμερούς, τα μόριά του βρίσκονται σε διαρκή τυχαία κίνηση, λόγω της θερμικής ενέργειας που μεταβιβάζεται σε αυτά μέσω των συγκρούσεων με τα μόρια του διαλύτη, με αποτέλεσμα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από το διάλυμα να συνδέεται ποσοτικά με την κίνηση των μορίων. Όταν το φως σκεδάζεται από ένα κινούμενο σωματίδιο, λόγω του φαινομένου Doppler, υφίσταται μετατόπιση προς μία ελαφρώς χαμηλότερη ή υψηλότερη συχνότητα. Σε ένα σύνολο σωματιδίων τα οποία εκτελούν τυχαία κίνηση μέσα σε ένα υγρό, προκύπτει διεύρυνση της συχνότητας της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας εξαιτίας του φαινομένου Doppler, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3.2.1).



Σχήμα 3.2.1 : Διεύρυνση συχνοτήτων Doppler.

Η μετατόπιση Doppler μεταβάλλεται από μηδέν (για μηδενική γωνία σκέδασης) έως ένα μέγιστο (για γωνία σκέδασης ίση με 180°). Από το εύρος της διευρυμένης κορυφής, στο μέσο ύψος, υπάρχει συσχέτιση με το συντελεστή αυτοδιάχυσης D των σωματιδίων, η οποία δίνεται από τη σχέση :

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = D \left(\frac{4\pi}{\lambda} \times \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)$$

όπου : $\lambda = c/n_0\omega_0$ (ω_0 : η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, n_0 : ο δείκτης διάθλασης του διαλύτη και θ η γωνία σκέδασης).

Όσο, λοιπόν, μεγαλύτερο είναι ένα σωματίδιο, τόσο πιο αργή θα είναι η κίνηση Brown αυτού. Μικρότερα σωματίδια απομακρύνονται περισσότερο από τα μόρια διαλύτη και κινούνται πιο γρήγορα. Στο DLS είναι απαραίτητο να γίνεται με ακρίβεια γνωστή η θερμοκρασία, καθώς απαιτείται γνώση του ιξώδους (και αυτό γιατί το ιξώδες ενός υγρού σχετίζεται με τη θερμοκρασία του). Η θερμοκρασία πρέπει, επίσης, να είναι σταθερή, διαφορετικά, ρεύματα μεταφοράς στο δείγμα θα προκαλέσουν μη τυχαίες κινήσεις, οι οποίες θα δημιουργήσουν προβλήματα όσον αφορά τη σωστή ερμηνεία του μεγέθους των σωματιδίων.

3.2.1 Η Υδροδυναμική Διάμετρος

Το μέγεθος ενός σωματιδίου υπολογίζεται από τον συντελεστή αυτοδιάχυσης μέσω της εξίσωσης Stokes - Einstein :

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

όπου : $d(H)$ = υδροδυναμική διάμετρος

D = συντελεστής αυτοδιάχυσης

k = σταθερά του Boltzmann

T = απόλυτη θερμοκρασία

η = ιξώδες

Πρέπει να σημειωθεί ότι η διάμετρος που υπολογίζεται από τη δυναμική σκέδαση φωτός, αντιστοιχεί σε μία τιμή που αναφέρεται στο πώς ένα σωματίδιο διαχέεται μέσα σε ένα ρευστό, με αποτέλεσμα να προκύπτει ο όρος υδροδυναμική διάμετρος. Η διάμετρος που λαμβάνεται με αυτή την τεχνική είναι η διάμετρος μίας σφαίρας η οποία φέρει τον ίδιο συντελεστή αυτοδιάχυσης με εκείνον του σωματιδίου.

Ο συντελεστής αυτοδιάχυσης δεν εξαρτάται μονάχα από το μέγεθος του "πυρήνα" του σωματιδίου, αλλά ακόμα και από την οποιαδήποτε επιφανειακή δομή που αυτό φέρει, καθώς επίσης και από την συγκέντρωση αλλά και τον τύπο των ιόντων στο μέσο διάχυσης. Για τους παράγοντες⁶³ που επηρεάζουν την ταχύτητα της διάχυσης των σωματιδίων γίνεται λόγος στις ακόλουθες παραγράφους.

- Ιοντική ισχύς του μέσου

Τα ιόντα στο μέσο και η συνολική ιοντική συγκέντρωση μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα διάχυσης των σωματιδίων, μέσω της αλλαγής του πάχους της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, το ονομαζόμενο μήκος Debye (K^{-1}). Έτσι, ένα χαμηλής αγωγιμότητας μέσο παράγει μια εκτεταμένη διπλοστοιβάδα ιόντων γύρω από το σωματίδιο, μειώνοντας την ταχύτητα διάχυσης, με αποτέλεσμα να παίρνουμε μια φαινομενικά μεγαλύτερη υδροδυναμική διάμετρο. Αντιστρόφως, η υψηλή αγωγιμότητα των μέσων θα συμπίεσει την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα και κατ' επέκταση την τιμή της μετρούμενης υδροδυναμικής διαμέτρου.

Η επίδοση ενός οργάνου DLS συνήθως ελέγχεται από τη μέτρηση ενός κατάλληλου, πρότυπου λάτεξ πολυστυρενίου. Εάν αυτό το πρότυπο χρειάζεται να αραιωθεί πριν από τη μέτρηση, είναι σημαντική η αραιώση σε ένα κατάλληλο μέσο. Το Διεθνές Πρότυπο σχετικά με το DLS, υπαγορεύει πως η αραιώση οποιουδήποτε πρότυπου πολυστυρενίου θα έπρεπε να γίνει σε 10mM NaCl. Αυτή η συγκέντρωση άλατος θα συμπίεσει την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα και θα εξασφαλίσει, παράλληλα, ότι η μετρούμενη υδροδυναμική διάμετρος θα είναι η αναμενόμενη διάμετρος ή η ίδια με εκείνη την υδροδυναμική διάμετρο του πιστοποιητικού.

- Επιφανειακή δομή

Οποιαδήποτε αλλαγή στην επιφάνεια ενός σωματιδίου που επηρεάζει την ταχύτητα διάχυσης, θα αλλάξει αντιστοίχως το φαινόμενο μέγεθος αυτού. Μια προσροφημένη πολυμερική στοιβάδα, η οποία προεξέχει στο μέσο διάχυσης, θα μειώσει την ταχύτητα διάχυσης περισσότερο από ότι αν το πολυμερές φέρει επίπεδη επιφάνεια. Το είδος της επιφάνειας καθώς και το πολυμερές, όπως επίσης και η συγκέντρωση ιόντων του μέσου, μπορούν και επιδρούν στη διαμόρφωση του πολυμερούς, η οποία με τη σειρά της μπορεί να αλλάξει το φαινόμενο μέγεθος κατά αρκετά νανόμετρα.

- Μη σφαιρικά σωματίδια

Όλες οι τεχνικές προσδιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων έχουν ένα εγγενές πρόβλημα όσον αφορά τη περιγραφή του μεγέθους των μη σφαιρικών σωματιδίων. Η σφαίρα αποτελεί το μοναδικό αντικείμενο του οποίου το μέγεθος μπορεί να περιγραφεί με σαφήνεια από ένα και μόνο μέγεθος.

Διαφορετικές τεχνικές είναι ευαίσθητες σε διαφορετικές ιδιότητες του σωματιδίου (όπως π.χ. η προβαλλόμενη περιοχή, η πυκνότητα, η ένταση της σκέδασης) και γενικά θα δώσουν

διαφορετικά μέσα μεγέθη και κατανομές μεγεθών για οποιοδήποτε δεδομένο δείγμα. Είναι σημαντικό να καταλάβει κανείς ότι κανένα από αυτά τα αποτελέσματα δεν είναι εκ προοιμίου σωστό.

Συγκεκριμένα, η υδροδυναμική διάμετρος ενός μη σφαιρικού σωματιδίου είναι η διάμετρος μιας σφαίρας η οποία φέρει την ίδια ταχύτητα διάχυσης με το σωματίδιο. Έτσι, εάν το σχήμα ενός σωματιδίου αλλάζει κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να επηρεάζει την ταχύτητα διάχυσης, τότε θα αλλάξει και το υδροδυναμικό μέγεθος. Για παράδειγμα, μικρές αλλαγές όσον αφορά το μήκος ενός ραβδόμορφου σωματιδίου επηρεάζουν άμεσα το μέγεθος, ενώ αλλαγές στη διάμετρο της ράβδου επηρεάζουν ελάχιστα την ταχύτητα διάχυσης και κατ' επέκταση καθιστούν δύσκολη την ανίχνευσή τους.

Η διαμόρφωση των πρωτεϊνών και των μακρομορίων συνήθως εξαρτάται από την ακριβή φύση του μέσου διασποράς. Καθώς, λοιπόν, οι διαμορφωτικές αλλαγές θα επηρεάσουν την ταχύτητα διάχυσης, το DLS αποτελεί μια πολύ ευαίσθητη τεχνική για τον εντοπισμό αυτών των αλλαγών.

3.2.2 Θεωρίες Σκέδασης Φωτός

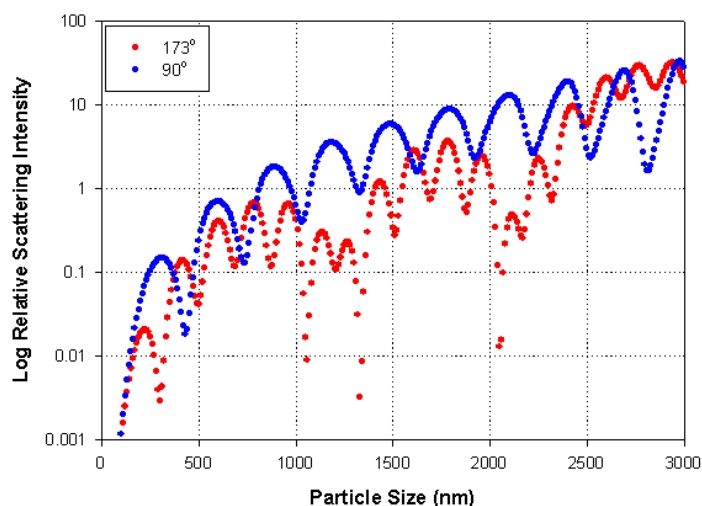
- Σκέδαση Rayleigh

Εάν τα σωματίδια είναι μικρά συγκριτικά με το μήκος κύματος του laser που χρησιμοποιείται (τυπικά μικρότερα από $d = \lambda/10$ ή γύρω στα 60nm για ένα He-Ne laser), τότε η σκέδαση από ένα σωματίδιο φωτιζόμενο από ένα κάθετα πολωμένο laser θα είναι ουσιαστικά ιστροπική, δηλαδή ίση σε όλες τις διευθύνσεις.

Η προσέγγιση Rayleigh μας λέει πως το $I \propto d^6$ και πως επίσης $I \propto 1/\lambda^4$, όπου I = η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, d = η διάμετρος του σωματιδίου και λ = το μήκος κύματος laser⁶³. Με τον όρο d^6 σημαίνει ότι ένα σωματίδιο 50nm σκεδάζει 10^6 ή ένα εκατομμύριο φορές περισσότερο φως από ένα σωματίδιο 5nm. Ως εκ τούτου, υπάρχει ο κίνδυνος το φως από τα μεγαλύτερα σωματίδια να κατακλύζει το σκεδαζόμενο φως από τα μικρότερα. Ακόμα, ο παράγοντας d^6 δείχνει πως είναι δύσκολο για το DLS να μετρήσει, ας πούμε, ένα μείγμα των 1000nm και των 10nm, καθώς η συνεισφορά στο συνολικό σκεδαζόμενο φως από τα μικρότερα σωματίδια είναι εξαιρετικά μικρή. Τώρα, η αναλογία με τον αντίστροφο του λ^4 σημαίνει ότι λαμβάνεται υψηλότερη ένταση σκέδασης, όταν το μήκος κύματος του χρησιμοποιούμενου laser μειώνεται.

- Θεωρία Mie

Όταν το μέγεθος των σωματιδίων γίνεται περίπου συγκρίσιμο με το μήκος κύματος της πηγής φωτός, τότε παρατηρείται μια πολύπλοκη συνάρτηση με μέγιστα και ελάχιστα αναφορικά με τη γωνία ανίχνευσης του σκεδαζόμενου φωτός (Σχήμα 3.2.2).



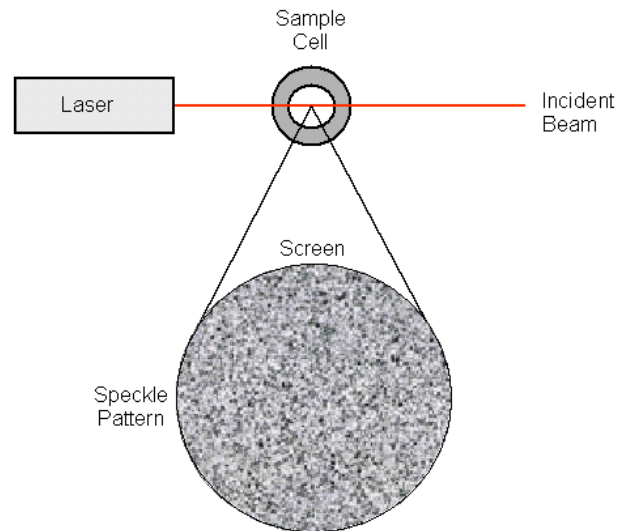
Σχήμα 3.2.2 : Θεωρητική γραφική παράσταση του λογαρίθμου της σχετικής έντασης του σκεδαζόμενου φωτός συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων, σε γωνίες ανίχνευσης 173° και 90° , μιας υποθετικής ακτίνας laser μήκους κύματος 633nm ⁶³.

Η θεωρία Mie είναι η μοναδική θεωρία που εξηγεί σωστά τα μέγιστα και τα ελάχιστα στο διάγραμμα της έντασης αναφορικά με τις διαφορετικές γωνίες σκέδασης του φωτός και δίνει τη σωστή απάντηση ανεξαρτήτως του μήκους κύματος ακτινοβολίας, των μεγεθών των σωματιδίων και των γωνιών. Η συγκεκριμένη θεωρία χρησιμοποιείται από το λογισμικό του οργάνου στο οποίο πάρθηκαν οι μετρήσεις σχετικά με την διεκπεραίωση της εργασίας μου, για την μετατροπή της κατανομής της έντασης σε όγκο⁶³.

3.2.3 Η Λειτουργία ενός Οργάνου DLS

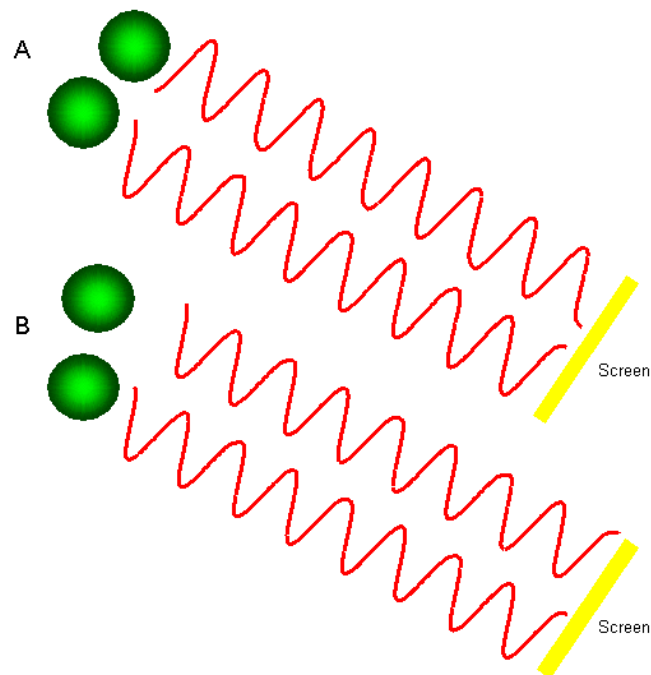
Στη δυναμική σκέδαση φωτός μετριέται η ταχύτητα με την οποία διαχέονται τα σωματίδια λόγω της κίνησης Brown. Αυτό γίνεται μετρώντας τον ρυθμό με τον οποίο αυξομειώνεται η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, όταν αυτό ανιχνεύεται μέσω κατάλληλης οπτικής διάταξης.

Στη συνέχεια, ας φανταστεί κανείς μια κυψελίδα που περιέχει ακίνητα σωματίδια, τα οποία ακτινοβολούνται από κάποια πηγή laser. Μία στιγμιαία, λοιπόν, απεικόνιση αυτών των στάσιμων σωματιδίων του δείγματος της κυψελίδας δίνεται από το κλασσικό μοτίβο της κηλίδας⁶³ (Σχήμα 3.2.3). Το συγκεκριμένο μοτίβο θα είναι σταθερό τόσο όσον αφορά το μέγεθος των κηλίδων, όσο και τη θέση αυτών, καθώς ολόκληρο το σύστημα βρίσκεται σε στάση.



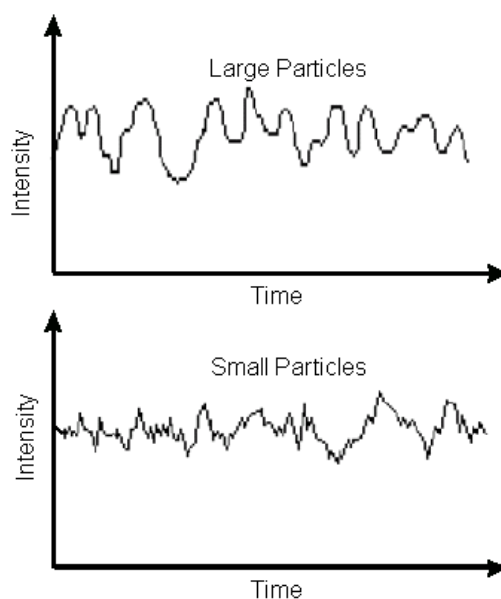
Σχήμα 3.2.3 : Σχηματική αναπαράσταση ενός μοτίβου κηλίδας⁶³.

Τα σκούρα σημεία είναι εκείνα στα οποία το άθροισμα των διαφορετικών σε φάση σκεδαζόμενων κυμάτων φωτός, οδηγεί σε καταστροφική συμβολή, όπου ακυρώνει, έτσι, κατά κάποιο τρόπο το ένα κύμα το άλλο. Οι φωτεινές, τώρα, μάζες φωτός στο μοτίβο της κηλίδας αντιστοιχούν στα σημεία εκείνα που το σκεδαζόμενο από τα σωματίδια φως φθάνει με την ίδια φάση και αλληλεπιδρά δρώντας ενισχυτικά για να σχηματίσει ένα φωτεινό σημείο (Σχήμα 3.2.4).



Σχήμα 3.2.4 : Το παρατηρούμενο σήμα εξαρτάται από το άθροισμα των διαφορετικής φάσης σκεδαζόμενων κυμάτων φωτός που φθάνουν στον ανιχνευτή (A : καταστροφική συμβολή και μείωση της έντασης στον ανιχνευτή, B : ενισχυτική συμβολή και αυξημένη ανιχνεύσιμη ένταση)⁶³.

Για ένα σύστημα, όμως, σωματιδίων που εκτελούν κίνηση Brown, παρατηρείται ένα τέτοιο μοτίβο κηλίδας στο οποίο η θέση της κάθε μίας φαίνεται να βρίσκεται σε συνεχή κίνηση. Αυτό συμβαίνει επειδή η άθροιση των διαφορετικής φάσης κυμάτων από τα κινούμενα σωματίδια εξελίσσεται διαρκώς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων μοτίβων. Ο ρυθμός με τον οποίο προκύπτουν, πλέον, αυτές οι διακυμάνσεις της έντασης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Στο Σχήμα 3.2.5 απεικονίζονται σχηματικά τυπικές αυξομειώσεις της έντασης που απορρέουν από μια διασπορά μεγάλων σωματιδίων και ένα εναιώρημα μικρών σωματιδίων. Τα μικρά σωματίδια προκαλούν ταχύτερες αυξομειώσεις στην ένταση από ό,τι τα μεγαλύτερα.



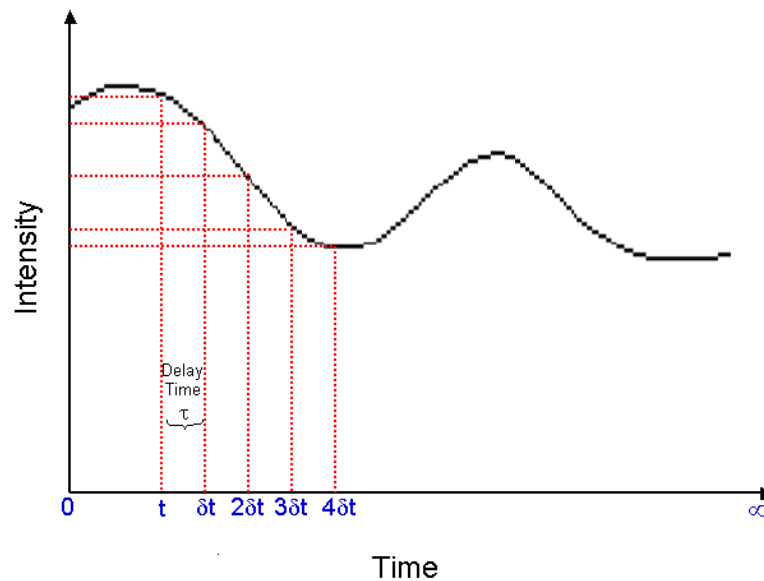
Σχήμα 3.2.5 : Τυπικές διακυμάνσεις της έντασης για μεγάλα και μικρά σωματίδια συναρτήσει του χρόνου⁶³.

Ακόμη, είναι δυνατόν να μετρηθεί απευθείας το φάσμα των συχνοτήτων που περιέχεται στις διακυμάνσεις της έντασης, οι οποίες προκύπτουν από την κίνηση Brown των σωματιδίων, αλλά κάτι τέτοιο θα ήταν αναποτελεσματικό. Ο καλύτερος τρόπος είναι να χρησιμοποιεί κανείς μια συσκευή που ονομάζεται ψηφιακός, αυτόματος συσχετιστής (digital auto correlator).

3.2.4 Η Λειτουργία ενός Συσχετιστή (Correlator)

Ένας συσχετιστής είναι κατά βάση μια συσκευή σύγκρισης σημάτων. Είναι σχεδιασμένο για να μετρά το βαθμό ομοιότητας μεταξύ δύο σημάτων ή ενός σήματος με τον εαυτό του σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα⁶³.

Εάν η ένταση ενός σήματος συγκρίνεται, αρχικά για συγκεκριμένη χρονική στιγμή και ύστερα για χρόνο πολύ αργότερα από την πρώτη φορά, τότε είναι προφανές ότι για ένα τυχαία κυμαινόμενο σήμα οι εντάσεις δεν πρόκειται να σχετίζονται με κανένα τρόπο. Δηλαδή δεν μπορεί να υπάρξει η οποιαδήποτε συσχέτιση μεταξύ των δύο αυτών σημάτων (Σχήμα 3.2.6). Η γνώση και μόνο της αρχικής έντασης του σήματος δεν συνεπάγεται πως επιτρέπει την πρόβλεψη της ίδιας έντασης σε χρόνο $t = \infty$. Κάτι τέτοιο ισχύει για οποιαδήποτε τυχαία διαδικασία, όπως είναι και η διάχυση.



Σχήμα 3.2.6 : Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ως συνάρτηση του χρόνου⁶³.

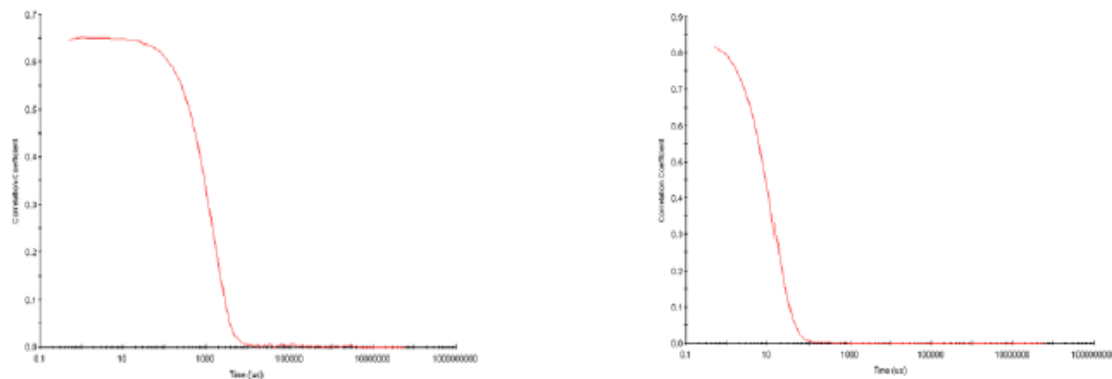
Παρόλα αυτά, αν η ένταση του σήματος σε χρόνο t συγκριθεί με την ένταση σε ένα πολύ μικρό χρονικό διάστημα αργότερα ($t + \delta t$), θα υπάρχει μια ισχυρή σχέση ή συσχέτιση μεταξύ των εντάσεων που προκύπτουν από τα δύο σήματα. Τα δύο σήματα, λοιπόν τότε, είναι ισχυρά ή καλά συσχετιζόμενα.

Σε περίπτωση, τώρα, που το σήμα είναι αποτέλεσμα μια τυχαίας διαδικασίας, όπως είναι η κίνηση Brown, και γίνει σύγκριση αυτού μεταξύ δύο χρονικών στιγμών t και $t + 2\delta t$ θα προκύψει μια λογική σύγκριση ή συσχέτιση ανάμεσα στα δύο σήματα, αλλά δεν θα είναι το ίδιο καλή όσο θα ήταν η συσχέτιση των σημάτων σε χρόνο t και $t + \delta t$. Η τελευταία μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Όσον αφορά το χρονικό διάστημα δt , είναι συνήθως πολύ μικρό, ίσως nanoseconds ή microseconds. Ο χρόνος απειρίζεται για χρονικό διάστημα της τάξης του millisecond ή μερικών δεκάδων milliseconds.

Επίσης, εάν η ένταση του σήματος σε χρόνο t συγκριθεί με τον εαυτό της, τότε υπάρχει η τέλεια συσχέτιση, καθώς τα σήματα είναι ταυτόσημα. Η καθόλα τέλεια συσχέτιση υποδεικνύεται από τη μονάδα (1,00), ενώ η μη συσχέτιση από το μηδέν (0,00).

Έτσι, αν τα σήματα σε $t + 2\delta t$, $t + 3\delta t$, $t + 4\delta t$ κ.λ.π., συγκριθούν με το σήμα σε χρόνο t , η συσχέτιση του σημάτων που φθάνουν από τυχαία πηγή, θα μειώνεται με το χρόνο μέχρι κάποια στιγμή όπου t θα ισούται με το άπειρο και δεν θα υπάρχει καμία συσχέτιση.

Παράλληλα, στην περίπτωση εκείνη που τα σωματίδια είναι μεγάλα, το σήμα θα αλλάζει σιγά-σιγά και η συσχέτιση θα συνεχίζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αν, όμως, τα σωματίδια είναι μικρά και κινούνται γρήγορα, τότε η συσχέτιση θα μειώνεται ταχύτερα (Σχήμα 3.2.7).



Σχήμα 3.2.7 : Στα αριστερά φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα συσχέτισης - χρόνου, ενός δείγματος που περιέχει μεγάλα σωματίδια, στο οποίο ο συσχετισμός του σήματος παίρνει πολύ χρόνο για να φθίνει, σε αντίθεση με τα δεξιά, όπου τα μικρά σωματίδια του δείγματος φέρουν το αντίθετο αποτέλεσμα⁶³.

Βλέποντας κανείς το διάγραμμα της συσχέτισης σε μια μέτρηση, μπορεί να εξάγει πολλές πληροφορίες όσον αφορά το δείγμα. Ο χρόνος κατά τον οποίο η συσχέτιση αρχίζει να φθίνει σημαντικά αποτελεί μία ένδειξη για το μέσο μέγεθος των σωματιδίων του δείγματος. Όσο πιο απότομη είναι η καμπύλη, τόσο πιο μονοδιάσπαρτο είναι το εν λόγω δείγμα. Αντίθετα, η εμφανώς λιγότερο ακαριαία μείωση της κλίσης στη καμπύλη υποδηλώνει μεγαλύτερη πολυδιασπορά στο δείγμα.

3.2.5 Συνάρτηση που περιγράφει τη Συσχέτιση

Όπως έχει προαναφερθεί, τα σωματίδια σε διασπορά βρίσκονται σε συνεχή, τυχαία κίνηση Brown και αυτό ακριβώς είναι που προκαλεί την αυξομείωση της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ως συνάρτηση του χρόνου. Ο correlator που χρησιμοποιείται στα PCS όργανα θα είναι αυτός που θα κατασκευάσει και τη συνάρτηση συσχέτισης $G(\tau)$ της σκεδαζόμενης έντασης :

$$G(\tau) = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle$$

όπου τ = η διαφορά χρόνου του correlator (το δt που αναφέραμε σε προηγούμενη παράγραφο).

Οι μεταβολές, λοιπόν, της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός ως συνάρτηση του χρόνου μπορούν να περιγραφούν ως συνάρτηση χρονικής συσχέτισης, η οποία στην απλή περίπτωση ενός συνόλου σφαιρικών, ομοειδών σωματιδίων που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους έχει την μορφή :

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(t)B(t-\tau)dx$$

όπου T ο χρόνος ολοκλήρωσης, t η αρχική χρονική στιγμή και τ ο χρόνος μετατόπισης.

Για την περίπτωση κατά την οποία οι συναρτήσεις A(t) και B(t) είναι η ίδια συνάρτηση, δηλαδή η B(t-τ) είναι συνάρτηση χρονικά μετατοπισμένη, τότε η χρονική συνάρτηση συσχέτισης καλείται χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης. Το όργανο καταγράφει μέσω του συσχετιστή τον αριθμό των φωτονίων που πέφτουν πάνω του, σε διαδοχικά χρονικά διαστήματα. Ο αριθμός αυτός των φωτονίων, αντιστοιχεί σε μία τιμή έντασης και αποθηκεύεται σε ένα από τα κανάλια του συσχετιστή. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται εκατοντάδες χιλιάδες φορές, για διαφορετικούς χρόνους και από τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται η συνάρτηση χρονικής αυτοσυσχέτισης, η οποία περιγράφει την απόσβεση μίας ισχυρά συσχετιζόμενης αρχικά κίνησης των σωματιδίων, σε μία ασυσχέτιστη κίνηση λόγω της διάχυσης τους. Η συνήθης μορφή της πειραματικής φθίνουσας, εκθετικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης δίνεται από την παρακάτω σχέση :

$$G(\tau) = A + |g^2(\tau)| = A + e^{-2Dq^2\tau} = A + e^{\frac{-2\tau}{\tau^*}}$$

όπου :

- D = συντελεστής αυτοδιάχυσης
- $q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\theta/2)$, με n = δείκτης διάθλασης του μέσου, λ_0 = μήκος κύματος του laser και θ = γωνία σκέδασης
- τ^* είναι ο χρόνος χαλάρωσης, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να μετατοπιστεί το σωματίδιο κατά απόσταση ίση με $1/q$.

Για δείγματα που εμφανίζουν πολυδιασπορά η εξίσωση μπορεί να γραφεί ως εξής :

$$G(\tau) = A[1 + B g_1(\tau)^2]$$

όπου :

- A = τομή ή εύρος της συνάρτησης συσχέτισης
- B = σταθερά που ορίζει το επίπεδο ευαισθησίας (baseline) του ανιχνευτή
- $g_1(\tau)$ = το άθροισμα όλων των εκθετικών πτώσεων που περιέχονται στη συνάρτηση συσχέτισης.

3.2.6 Εξαγωγή Πληροφοριών σχετικά με το Μέγεθος των Σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων λαμβάνεται από τη συνάρτηση συσχέτισης με τη χρήση διαφόρων αλγορίθμων. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις που μπορούν να ληφθούν υπ'όψιν :

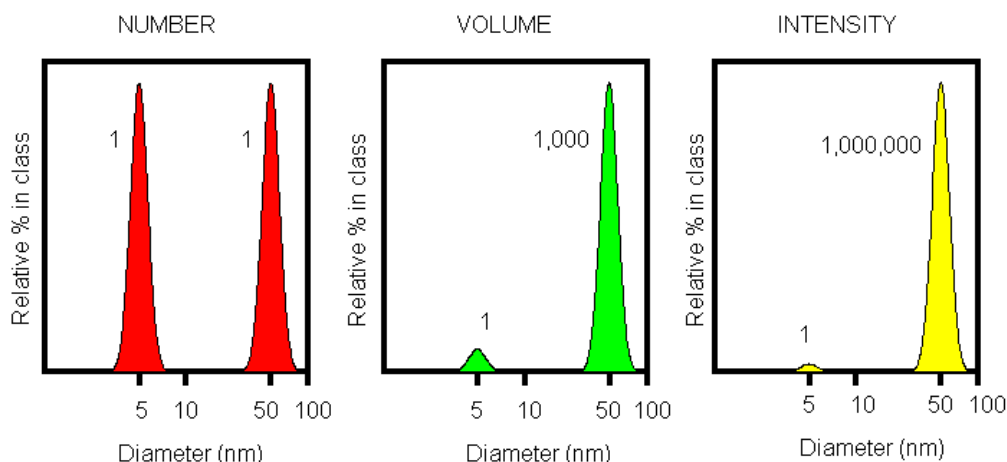
- (1) προσαρμογή εκθετικής συνάρτησης μίας μεταβλητής ως συνάρτηση συσχέτισης (Cumulants analysis, ISO 13321) για να προκύψει το μέσο μέγεθος (z-average diameter) και μία εκτίμηση του πλάτους της κατανομής (δείκτης πολυδιασποράς) και
- (2) μέσω προσαρμογής της εκθετικής συνάρτησης πολλαπλών παραμέτρων ως συνάρτηση συσχέτισης να ληφθεί η κατανομή των μεγεθών των σωματιδίων (NNLS και CONTIN algorithms)⁶³.

Η κατανομή μεγεθών που λαμβάνεται απεικονίζεται από ένα διάγραμμα της σχετικής έντασης του σκεδαζόμενου από τα σωματίδια φωτός σε διάφορες περιοχές διαστάσεων και ως εκ τούτου είναι γνωστή ως κατανομή του μεγέθους της έντασης.

Εάν η κατανομή ως προς την ένταση παρίσταται ως μια ενιαία, αρκετά ομαλή κορυφή, τότε δεν υπάρχει πρακτικά λόγος μετατροπής αυτής σε κατανομή ως προς τον όγκο μέσω της θεωρίας Mie. Έτσι, αν οι οπτικές παράμετροι είναι σωστές, κάτι τέτοιο δεν θα δώσει κάτι περισσότερο παρά μονάχα μια ελαφρώς διαφορετικά σχηματισμένη κορυφή. Ωστόσο, αν η γραφική παράσταση δείχνει μια σημαντική ουρά, ή περισσότερες από μία κορυφές, τότε η θεωρία Mie μπορεί να κάνει χρήση της παραμέτρου του δείκτη διάθλασης του δείγματος και να μετατρέψει την κατανομή ως προς την ένταση σε κατανομή ως προς τον όγκο. Αυτό θα δώσει στη συνέχεια μια πιο ρεαλιστική εικόνα της σημασίας της ουράς ή της δεύτερης κορυφής που υπάρχει. Σε γενικά πλαίσια θα φανεί ότι :

$$d(\text{ένταση}) > d(\text{όγκος}) > d(\text{αριθμός})$$

Ένας πολύ απλός τρόπος περιγραφής της διαφοράς μεταξύ της κατανομής ως προς την ένταση, τον όγκο και τον αριθμό είναι αν θεωρήσει κανείς δύο πληθυσμούς σφαιρικών σωματιδίων διαμέτρων 5nm και 50nm, παρόντα σε ίσο αριθμό μεταξύ τους (Σχήμα 3.2.8). Αν γίνει αναπαράσταση σε διάγραμμα της κατανομής ως προς τον αριθμό αυτών των δύο πληθυσμών σωματιδίων, θα προκύψει διάγραμμα αποτελούμενο από δύο κορυφές (που θα βρίσκονται στα 5 και 50nm) με αναλογία 1:1. Εάν, τώρα, η κατανομή ως προς τον αριθμό μετατραπεί σε κατανομή ως προς τον όγκο, τότε οι δύο κορυφές θα άλλαζαν, με αναλογία 1:1000 αυτή τη φορά (και αυτό επειδή ο όγκος της σφαίρας ισοδυναμεί με $4/3\pi(d/2)^3$). Αν, πάλι, αυτή μετατραπεί περαιτέρω σε κατανομή ως προς την ένταση, θα προκύψει αναλογία 1:1000000 μεταξύ των δύο κορυφών, γιατί η ένταση της σκέδασης είναι ανάλογη προς το μέγεθος d^6 (από τη προσέγγιση κατά Rayleigh). Τέλος, είναι σημαντικό το γεγονός πως στο DLS η κατανομή που λαμβάνεται από μια μέτρηση βασίζεται στην ένταση.



Σχήμα 3.2.8 : Η διαφορά ανάμεσα στις ποσοστιαίες κατανομές ως προς τον αριθμό, τον όγκο και την ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για μια 1:1 συλλογή νανοσωματιδίων 5 και 50nm⁶³.

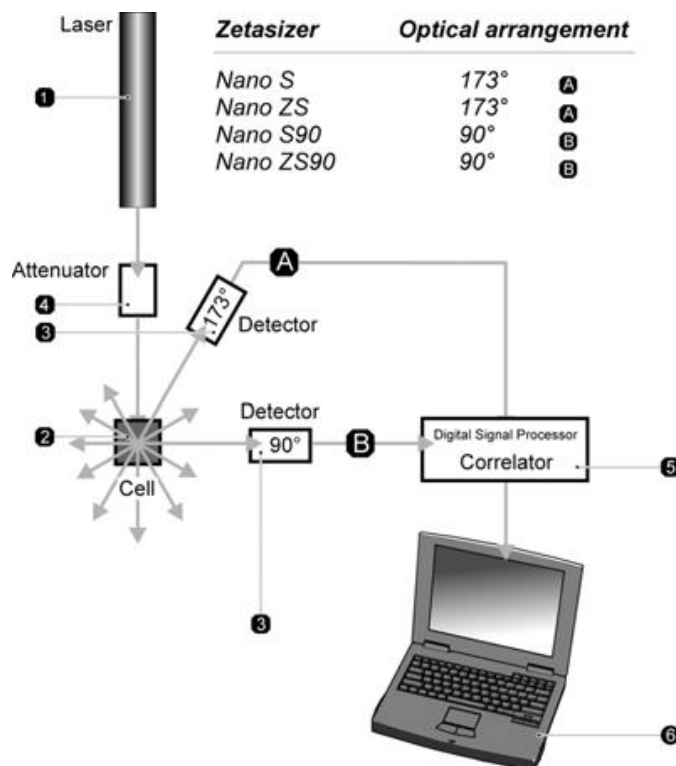
3.2.7 Οπτική Διάταξη ενός Οργάνου Δυναμικής Σκέδασης Φωτός

Η τυπική διάταξη ενός οργάνου DLS αποτελείται από έξι κύρια μέρη⁶³ (Σχήμα 3.2.9). Αρχικά, ένα laser (1) παρέχει την πηγή φωτός που χρειάζεται, ώστε να φωτιστεί το δείγμα που περιέχεται στην κυψελίδα (2). Για συγκεντρώσεις αραιών διαλυμάτων, το μεγαλύτερο μέρος της δέσμης laser περνάει μέσα από το δείγμα, με ένα μέρος αυτής να σκεδάζεται προς όλες τις γωνίες από τα σωματίδια που βρίσκονται μέσα σε αυτό. Έτσι, χρησιμοποιείται ένας ανιχνευτής (3) για τη μέτρηση του σκεδαζόμενου φωτός. Ο εν λόγω ανιχνευτής μετρά το σκεδαζόμενο φως βρισκόμενος είτε στις 173⁰ είτε στις 90⁰, ανάλογα βέβαια με τις δυνατότητες και απαιτήσεις της κάθε οργανολογίας.

Η ένταση του φωτός που προκύπτει από σκέδαση πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα σε ένα συγκεκριμένο εύρος, έτσι ώστε ο ανιχνευτής να μετρά με επιτυχία. Στην περίπτωση εκείνη που ανιχνεύεται πάρα πολύ φως, τότε ο ανιχνευτής θα κορεσθεί. Για να μην λάβει χώρα αυτός ο κορεσμός, χρησιμοποιείται συσκευή (attenuator) (4) που μειώνει την ένταση της πηγής laser, με αποτέλεσμα να εξασθενεί το σκεδαζόμενο φως που φθάνει στον ανιχνευτή. Όσον αφορά δείγματα που δεν σκεδάζουν πολύ φως, όπως πολύ μικρά σωματίδια ή δείγματα πολύ χαμηλής συγκέντρωσης, πρέπει να αυξηθεί η ποσότητα του σκεδαζόμενου φωτός. Σε αυτή την περίπτωση ο attenuator θα αφήσει να περάσει περισσότερο φως από το laser στο δείγμα.

Για δείγματα που σκεδάζουν περισσότερο φως, δηλαδή μεγάλα σωματίδια ή δείγματα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, η ένταση που προκύπτει από το σκεδαζόμενο φως πρέπει να μειωθεί. Η επιλογή της κατάλληλης θέσης του attenuator καθορίζεται αυτόματα από το λογισμικό του οργάνου και καλύπτει τη διέλευση φωτός laser εύρους 0,0003% έως και 100%.

Το σήμα της σκεδαζόμενης έντασης από τον ανιχνευτή περνάει σε μονάδα ψηφιακής επεξεργασίας που ονομάζεται correlator (5), όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενες παραγράφους. Ο συσχετιστής συγκρίνει τη σκεδαζόμενη ένταση σε διαδοχικά χρονικά διαστήματα, εξάγοντας έτσι πληροφορίες όσον αφορά τον ρυθμό με τον οποίο η ένταση μεταβάλλεται. Στη συνέχεια, αυτές οι πληροφορίες περνούν σε έναν υπολογιστή (6), όπου το λογισμικό θα αναλύσει τα δεδομένα και θα αντλήσει τις τελικές πληροφορίες για το μέγεθος των σωματιδίων.



Σχήμα 3.2.9 : Οπτική διάταξη για μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης Φωτός της σειράς Zetasizer Nano της Malvern⁶³.

3.2.8 Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά Οργανολογίας Δυναμικής Σκέδασης Φωτός

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε όργανο δυναμικής σκέδασης φωτός μοντέλο Zetasizer Nano ZS (Σχήμα 3.2.10), της εταιρείας Malvern, το οποίο διαθέτει πηγή laser He-Ne 5mW max, μήκος κύματος ακτινοβολίας 633nm, θερμοστατούμενο θάλαμο μέτρησης (20-120⁰ C), ανιχνευτή avalanche photodiode, προηγμένο σύστημα ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας και δυνατότητα τιτλοδότησης του δείγματος σε πραγματικό χρόνο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25⁰ C.



Σχήμα 3.2.10 : Zetasizer Nano ZS της εταιρείας Malvern.

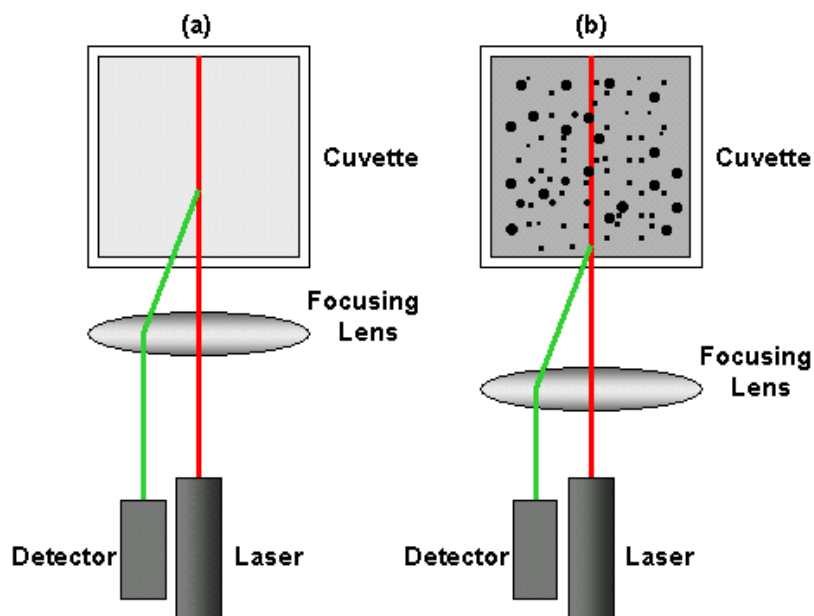
Σύστημα Ανίχνευσης Οπισθοσκεδαζόμενης Ακτινοβολίας

Το όργανο Nano ZS ανιχνεύει τη σκεδαζόμενη πληροφορία στις 173⁰. Αυτό είναι γνωστό ως ανίχνευση οπισθοσκέδασης. Επιπλέον, τα οπτικά δεν είναι σε επαφή με το δείγμα και ως εκ τούτου τα ανιχνευτικά οπτικά θεωρούνται ως non-invasive. Υπάρχουν αρκετά πλεονεκτήματα στη χρήση τέτοιου είδους ανίχνευσης οπισθοσκέδασης⁶³:

- Η δέσμη του laser δεν χρειάζεται να διαχέεται διαμέσου ολόκληρου του δείγματος. Αυτό μειώνει αισθητά το φαινόμενο της πολλαπλής σκέδασης, όπου το σκεδαζόμενο φως ενός σωματιδίου σκεδάζεται και το ίδιο από άλλα σωματίδια. Καθώς, λοιπόν, το φως διέρχεται μέσω μίας μικρότερης σε μήκος διαδρομής στο δείγμα, τότε είναι δυνατόν να μετρηθούν και υψηλότερες συγκεντρώσεις δείγματος.
- Επιβλαβείς για τη μέτρηση παράγοντες, όπως σωματίδια σκόνης μέσα στο μέσο διασποράς, είναι συνήθως μεγάλοι σε σύγκριση με το μέγεθος του δείγματος. Μεγάλα σωματίδια σκεδάζουν κυρίως προς την εμπρός κατεύθυνση. Ως εκ τούτου, με τη χρήση ενός συστήματος ανίχνευσης οπισθοσκεδαζόμενης ακτινοβολίας, οι επιπτώσεις της σκόνης μειώνονται σημαντικά.

Μεταβλητή Θέση Μέτρησης ανάλογα με το Μέγεθος των Σωματιδίων

Η θέση μέτρησης εντός της κυψελίδας του Nano ZS μπορεί να αλλάξει⁶³. Συγκεκριμένα, αυτή μπορεί και μεταβάλλεται μέσω της μετακίνησης του φακού εστίασης και καθορίζεται αυτόματα από το λογισμικό του οργάνου (Σχήμα 3.2.11).



Σχήμα 3.2.11 : Σχηματική απεικόνιση που δείχνει τη θέση μέτρησης για (α) μικρά, ασθενώς σκεδάζοντα δείγματα και (β) για τα συμπυκνωμένα, αδιαφανή δείγματα. Η αλλαγή στη θέση μέτρησης επιτυγχάνεται με την ανάλογη μετακίνηση του φακού εστίασης⁶³.

Για τα μικρά σωματίδια ή για δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων, είναι επωφέλές το να μεγιστοποιηθεί το ποσό της σκέδασης από το δείγμα. Καθώς το laser περνά διαμέσου του τοιχώματος της κυψελίδας και εντός του μέσου διασποράς, αυτό θα προκαλέσει μια "αναλαμπή". Αυτή, με τη σειρά της, μπορεί να μπερδευτεί και να επισκιάσει το σήμα που προκύπτει από τα σκεδαζόμενα σωματίδια. Έτσι, η μετακίνηση του σημείου της μέτρησης από τα τοιχώματα της κυψελίδας προς το κέντρο αυτής θα αναιρέσει αυτό το αποτέλεσμα.

Αντίθετα, μεγάλα σωματίδια ή δείγματα σε υψηλές συγκεντρώσεις σκεδάζουν πολύ περισσότερο φως. Σε αυτή την περίπτωση, μετρώντας πιο κοντά στα τοιχώματα της κυψελίδας, θα μειωθεί η επίδραση των φαινομένων πολλαπλής σκέδασης, μέσω της ελαχιστοποίησης του μήκους της διαδρομής επί την οποία το σκεδαζόμενο φως πρέπει να περάσει. Η θέση μέτρησης καθορίζεται αυτόματα μέσω ενός συνδυασμού που προκύπτει από την συνάρτηση συσχέτισης και την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματικό Μέρος

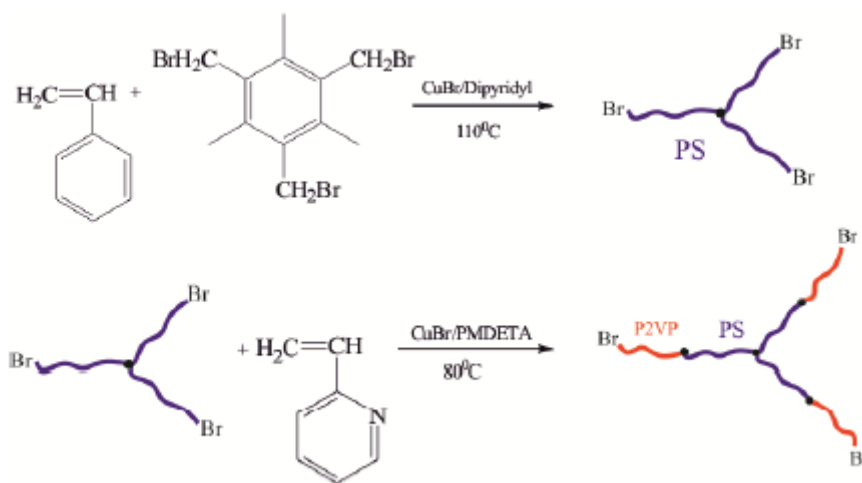
4.1 Εισαγωγή

Προτού γίνει αναφορά στο πειραματικό μέρος των μετρήσεων με ιξωδομετρία και δυναμική σκέδαση φωτός αραιών διαλυμάτων θα γίνει πρώτα μία επισήμανση στο είδος των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Τα αστεροειδή ομοπολυμερή με τρεις κλάδους του τύπου $(PS)_3$ όπως και τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ συντέθηκαν με ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (ATRP), χρησιμοποιώντας την τεχνική του υψηλού κενού, όπου PS : πολυστυρένιο και P2VP : πολυ(2-βινυλοπυριδίνη). Σε όλες τις περιπτώσεις, πραγματοποιήθηκε πολυμερισμός μάζας (χωρίς την χρήση διαλύτη), χρησιμοποιώντας τριδραστικό απαρχητή αντίστοιχα και το κατάλληλο καταλυτικό σύστημα για τον επιτυχή πολυμερισμό του στυρενίου. Τα άτομα βρωμίου, στις αναπτυσσόμενες μακρο-αλυσίδες ήταν ικανά, με την προσθήκη του νέου καταλυτικού συστήματος, να οδηγήσουν στον επιτυχή πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς και να προκύψει η συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Επιπλέον, η μία εκ των δύο συστάδων έχει επιλεγεί ώστε να είναι αποκρίσιμη σε μεταβολές του pH, όπως ισχύει στην περίπτωση της P2VP. Η συγκεκριμένη συστάδα συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές $pH > 5.4$ και ως υδρόφιλη σε τιμές $pH < 5.4$, λόγω της δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N), στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της 2-βινυλοπυριδίνης.

Οι αντιδράσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση των δειγμάτων (τα οποία αποτελούν και μέρος διδακτορικής διατριβής) απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1.1.



Σχήμα 4.1.1 : Αντίδραση σύνθεσης αστεροειδών ομοπολυμερών στυρενίου με 3 κλάδους του τύπου $(PS)_3$ και αστεροειδών δισυσταδικών συμπολυμερών, επίσης με 3 κλάδους, του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν απεικονίζονται στον Πίνακα 4.1.1 (ομοπολυμερή αστέρια με τρεις κλάδους PS και δισυσταδικά αστεροειδή συμπολυμερή με τρεις κλάδους PS-*b*-P2VP) και στον Πίνακα 4.1.2 (μόνο τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή με τρεις κλάδους PS-*b*-P2VP).

Πίνακας 4.1.1 : Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών ομοπολυμερών (PS)₃ και δισυσταδικών αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃ που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις ιξωδομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.

Δείγματα	$(\bar{M}_n)_{SEC}^{total}$ (g/mol)	I	$[(\bar{M}_w)_{LALLS}^{total}]^a$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n)_{MO}^{total}]^b$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n)_{MO}^{chain}]^c$ (g/mol)	$[(\bar{M}_n^{P2VP})_{MO}^{chain}]^c$ (g/mol)	$f_{(PS)}^{(H-NMR)}$ %(w/w)	$\Phi_{(PS)}^d$ %(v/v)	$[\eta]_{br}^e$ (dL/g)	g^f
(PS) ₃ -1	27.000	1.11	40.000	35.500	11.800	-	-	-		
PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -1	45.000	1.21	80.000	67.500	-	10.500	0.55	0.51		
(PS) ₃ -2	16.000	1.15	30.000	25.000	8.300	-	-	-	0.115	0.87
PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -2	44.000	1.40	78.000	55.000	-	10.000	0.42	0.46		
(PS) ₃ -3	60.000	1.10	78.000	69.000	23.000	-	-	-	0.31	0.86
PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -3	71.000	1.23	109.000	92.000	-	7.500	0.80	0.87		

α) Τα πειράματα LALLS διεξήχθησαν σε THF στους 25^o C, β) Τα πειράματα MO διεξήχθησαν σε THF στους 35^o C, γ) Το $[(\bar{M}_n)_{MO}^{chain}]$ υπολογίστηκε διαιρώντας το $[(\bar{M}_n)_{MO}^{total}]$ με τον αριθμό των κλάδων, όπως προέκυψε από την ωσμωμετρία μεμβράνης, δ) Το κλάσμα όγκου υπολογίστηκε από τον τύπο $\phi_{PS} = \frac{f_{PS}\rho_{P2VP}}{f_{PS}\rho_{P2VP} + (100 - f_{PS})\rho_{PS}}$, όπου $\rho_{P2VP} = 1.17$ g/ml και $\rho_{PS} = 1.06$ g/ml, ε) Το $[\eta]$ υπολογίστηκε σε τολουόλιο στους 35^o C, ς) Η τιμή g' υπολογίστηκε από τον τύπο $g' = \frac{[\eta]_{br}}{[\eta]_{lin}}$.

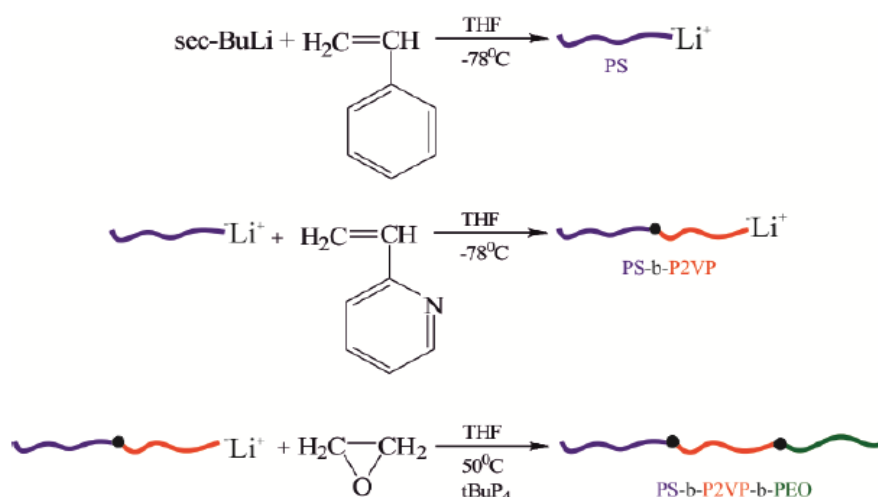
Πίνακας 4.1.2 : Μοριακά χαρακτηριστικά όλων των δισυσταδικών αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃ που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις ιξωδομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.

Δείγματα	$(\bar{M}_n^{PS})_{total}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{P2VP})_{total}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{PS})_{chain}^{MO}$ (g/mol)	$(\bar{M}_n^{P2VP})_{chain}^{MO}$ (g/mol)	$\Phi_{(PS)}$
(PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -1	35.500	32.000	11.800	10.500	0.51
(PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -2	25.000	30.000	8.300	10.000	0.46
(PS- <i>b</i> -P2VP) ₃ -4	16.500	10.000	5.500	3.300	0.64

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή, όπου η μία τουλάχιστον συστάδα είναι υδατοδιαλυτή [πολυ(αιθυλενοξείδιο) ή PEO] και οι υπόλοιπες οργανόφιλες

[πολυστυρένιο ή PS και πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) ή P2VP]. Ακόμα, η P2VP, η μία εκ των τριών συσταδών, έχει επιλεγεί και πάλι ώστε να είναι αποκρίσιμη στις μεταβολές του pH.

Για την σύνθεση των παραπάνω δειγμάτων (που ομοίως αποτελούν και μέρος διδακτορικής διατριβής), εφαρμόστηκε αποκλειστικά η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού, μέσω της τεχνικής υψηλού κενού, με διαδοχική προσθήκη μονομερών και χρήση απόλυτα καθαρών αντιδραστηρίων, ακολουθώντας συγκεκριμένη πορεία αντιδράσεων οι οποίες απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1.2.



Σχήμα 4.1.2 : Αντίδραση σύνθεσης γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 4.1.3), παρουσιάζονται τα μέσα μοριακά βάρη, το κλάσμα όγκου κάθε συστάδας, καθώς και το γινόμενο χN για τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO.

Πίνακας 4.1.3 : Μοριακά χαρακτηριστικά, καθώς και η τιμή του γινομένου χN , στους 25°C και 140°C , αντίστοιχα, για τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-b-P2VP-b-PEO, που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσης μεταπτυχιακής εργασίας, ώστε να λάβουν χώρα μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός αραιών διαλυμάτων.

Δείγματα	$\bar{M}_n^{PS}$ (g/mol)	$\bar{M}_n^{P2VP}$ (g/mol)	$\bar{M}_n^{PEO}$ (g/mol)	$\Phi(PS)^a$	$\Phi(P2VP)^a$	$\Phi(PEO)^a$	N_{ol}	$\chi N^{25^\circ\text{C}}$	$\chi N^{140^\circ\text{C}}$
PS-b-P2VP-b-PEO-1	12.000	10.000	10.000	0.41	0.30	0.29	436	115	80
PS-b-P2VP-b-PEO-2	11.000	19.000	7.000	0.32	0.49	0.19	443	116	81
PS-b-P2VP-b-PEO-3	26.000	40.000	7.000	0.37	0.53	0.10	786	207	145
PS-b-P2VP-b-PEO-4	120.000	30.000	12.000	0.77	0.17	0.06	1708	450	315

4.2 Πειραματική Διαδικασία Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων

4.2.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων

Αρχικά, γίνεται η ζύγιση του καθαρού φιαλιδίου με πώμα και στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα του πολυμερούς, η οποία ζυγίζεται και αυτή με τη σειρά της. Κατόπιν, πραγματοποιείται ζύγιση καθαρής σύριγγας, που φέρει ποσότητα διαλύτη τολουολίου ίση με 10ml. Μετά, ο περιεχόμενος σε αυτή διαλύτης αδειάζεται μέσα στο μπουκαλάκι με το πολυμερές, το οποίο και τοποθετείται υπό ανάδευση για 12 ώρες, έως ότου πραγματοποιηθεί πλήρης διάλυση του πολυμερούς.

Τέλος, ζυγίζεται η άδεια πλέον από το τολουόλιο σύριγγα και σημειώνεται το βάρος της, ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί από την πυκνότητα του τολουολίου ο ακριβής όγκος αυτού μέσα στο φιαλίδιο, αλλά και κατ' επέκταση η συγκέντρωση του διαλύματος με μέγιστη ακρίβεια (τεσσάρων δεκαδικών). Την επόμενη μέρα, ζυγίζεται όλο μαζί το φιαλίδιο, αφού πρώτα ανακινηθεί καλά το περιεχόμενο αυτού.

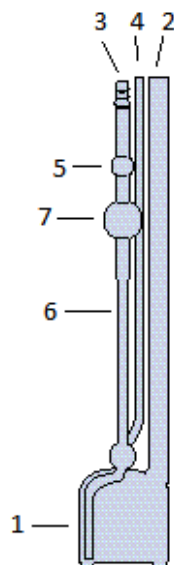
4.2.2 Διαδικασία Μέτρησης

Το ιξωδόμετρο αραιώσεως που χρησιμοποιείται φαίνεται στο Σχήμα 4.2.1. Πρώτα, τοποθετείται φίλτρο TF (τεφλόν) σε μία καινούρια σύριγγα και εισάγεται σε αυτήν το διάλυμα του πολυμερούς προσεκτικά, αφού το τελευταίο έχει πια διαλυθεί. Μετέπειτα, ζυγίζεται η γεμάτη σύριγγα μαζί με το φίλτρο και σημειώνεται η ένδειξη στο ζυγό. Στη συνέχεια, εισάγεται το πυκνό διάλυμα του πολυμερούς στο δοχείο αραιώσεων (1) του ιξωδομέτρου μέσω του σωλήνα εισόδου δείγματος (2). Τοποθετείται στο λουτρό και αφήνεται για 10 λεπτά ώστε να εξισωθεί η θερμοκρασία του διαλύματος με εκείνη του λουτρού.

Εν τω μεταξύ, ζυγίζεται η άδεια πλέον σύριγγα μαζί με το φίλτρο και σημειώνεται το βάρος της. Με την τελευταία ζύγιση καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός σε ml της τελικής ποσότητας του διαλύματος που κατέληξε στο ιξωδόμετρο, αν βέβαια θεωρηθεί η μάζα του πολυμερούς πρακτικά αμελητέα συγκριτικά με τη μάζα του τολουολίου. Έτσι λοιπόν, γίνεται πρακτικά ο υπολογισμός του αρχικού όγκου του διαλύματος στο ιξωδόμετρο.

Στην πορεία, τοποθετείται πουάρ στο σωλήνα με το τριχοειδές (3), κλείνεται ο σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης (4) και γίνεται αναρρόφηση του διαλύματος μέχρι ο μηνίσκος (μέτωπο) να φθάσει στον υποδοχέα υπερχειλίσσης (5). Κατόπιν, ελευθερώνονται οι σωλήνες εξισορρόπησης πίεσης και τριχοειδούς (6) και μετράται με χρονόμετρο ο χρόνος που χρειάζεται το μέτωπο ώστε να περάσει ανάμεσα από τις δύο ενδείξεις, που βρίσκονται πάνω και κάτω από τον υποδοχέα του προς μέτρηση υγρού (7). Ακόμα, αξίζει να σημειωθεί πως παρακολουθείται πάντα το κάτω άκρο του μηνίσκου του μετώπου του διαλύματος. Ο χρόνος

ροής σημειώνεται και η μέτρηση επαναλαμβάνεται όσες φορές χρειαστεί μέχρι να προκύψουν μετρήσεις με διαφορά μικρότερη των 5sec.



Σχήμα 4.2.1 : 1: δοχείο αραιώσεων, 2 : σωλήνας εισόδου δείγματος, 3 : σωλήνας με τριχοειδές, 4 : σωλήνας εξισορρόπησης πίεσης, 5 : υποδοχέας υπερχειλίσσης, 6 : τριχοειδής σωλήνας, 7 : υποδοχέας του προς μέτρηση υγρού.

Κατά τη διάρκεια της μέτρησης υπολογίζεται, από την ποσότητα του πυκνού διαλύματος που τοποθετήθηκε στο ιξωδόμετρο, η ποσότητα του καθαρού διαλύτη που πρέπει να προστεθεί, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να είναι το 0,8 της συγκέντρωσης του πυκνού διαλύματος. Αφού γίνει αυτό και τελειώσουν οι πρώτες μετρήσεις, στη συνέχεια ζυγίζεται σύριγγα που φέρει την ποσότητα τολουολίου που χρειάζεται για αυτόν τον σκοπό. Μετά, εισάγεται ο καθαρός διαλύτης στο ιξωδόμετρο και αφήνεται προς ανάδευση για μερικά λεπτά, μέχρις ότου επιτευχθεί η απαιτούμενη ομοιογένεια με το προϋπάρχον διάλυμα και νέα εξισορρόπηση της θερμοκρασίας του νέου διαλύματος με εκείνη του λουτρού.

Παράλληλα, ζυγίζεται και πάλι η άδεια σύριγγα και καταγράφεται το βάρος της. Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζεται η ακριβής ποσότητα τολουολίου που εισήχθη στο ιξωδόμετρο και κατά συνέπεια καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της νέας συγκέντρωσης του διαλύματος. Τέλος, μετράται ο χρόνος ροής του διαλύματος στο ιξωδόμετρο και η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για αραιώσεις 0,6, 0,4 και 0,2 της αρχικής συγκέντρωσης.

4.2.3 Καθαρισμός Ιξωδόμετρου

Είναι πολύ σημαντικό μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων να καθαρίζεται το ιξωδόμετρο, διότι εάν μείνει στερεό πολυμερές στον τριχοειδή σωλήνα είναι αδύνατον να καθαριστεί λόγω της πολύ στενής διατομής του τριχοειδούς. Αφού αδειάσει από το τελευταίο

διάλυμα που γινόταν η μέτρηση, προστίθεται 20ml καθαρού διαλύτη, ο οποίος αναρροφάται με το πουάρ στον τριχοειδή σωλήνα, όπως γινόταν και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Αφήνεται να αδειάσει ο σωλήνας, απομακρύνεται ο διαλύτης από το ιξωδόμετρο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται δύο φορές. Τελικά, προστίθεται τολουόλιο στο ιξωδόμετρο και σκεπάζονται όλοι οι γυάλινοι υποδοχείς προς αποφυγή εισαγωγής σκόνης και ακαθαρσιών.

4.2.4 Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων

Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων έγιναν σε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde της εταιρίας Cannon – Fenske No 400 (Σχήμα 4.2.2) με διαλύτη τολουόλιο (που θεωρείται καλός διαλύτης και για τις τρεις συστάδες) και σε θερμοστατούμενο υδατόλουτρό 35⁰ C. Υπολογίστηκε ο χρόνος ροής του διαλύτη στο ιξωδόμετρο και έπειτα ετοιμάστηκαν τα διαλύματα των πολυμερών με συγκέντρωση περίπου 1g/dL σε 10ml διαλύτη (τολουόλιο)^{64,65}. Η ακριβής συγκέντρωση κάθε νέου διαλύματος, που προκύπτει κατόπιν αραιώσης, υπολογίζεται από τη διαφορά μάζας εισερχόμενου διαλύτη πριν και μετά την προσθήκη.



Σχήμα 4.2.2 : Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde Cannon-Fenske No 400.

Η μελέτη της συμπεριφοράς του ιξώδους πραγματοποιήθηκε για να συγκριθεί η μεταβολή του καθώς αυξάνει η πολυπλοκότητα του μακρομορίου προς μία πιο περίπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Τα δείγματα που εξετάστηκαν είναι τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃ σε σχέση με τα αντίστοιχα αστεροειδή ομοπολυμερή του τύπου (PS)₃, από τα οποία και προέκυψαν.

Για περαιτέρω επιβεβαίωση της πολύπλοκης δομής και υπολογισμού του αριθμού των κλάδων στα συντιθέμενα πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, υπολογίστηκε η τιμή g' και έγινε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές^{66,67,68}. Είναι γνωστό ότι τα πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής εμφανίζουν μικρότερο υδροδυναμικό όγκο, με μικρότερη γυροσκοπική ακτίνα R_g , με αποτέλεσμα το εσωτερικό ιξώδες τους $[\eta]$ να εμφανίζει μικρότερες τιμές, συγκρινόμενο με αυτό των γραμμικών, ίδιας σύστασης και ίδιου μέσου μοριακού βάρους.

Πιο συγκεκριμένα, η γυροσκοπική ακτίνα χρησιμοποιείται για την σύγκριση μοριακών διαστάσεων μεταξύ γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών με ίδιο μοριακό βάρος, καθώς και για να διαπιστωθεί εάν κάποιο πολυμερές είναι διακλαδισμένο ή όχι που αποτελεί πολύ σημαντική συνεισφορά στην επιβεβαίωση της αστεροειδούς δομής των δειγμάτων τύπου (PS-*b*-P2VP)₃.

Ορίζεται η παράμετρος g σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση :

$$g = \left(\frac{(R_g)_{0,star}}{(R_g)_{0,linear}} \right)_M$$

Στην παραπάνω σχέση $(R_g)_{0,star}$ και $(R_g)_{0,linear}$ είναι οι γυροσκοπικές ακτίνες σε συνθήκες θ του αστεροειδούς και του γραμμικού πολυμερούς αντίστοιχα, με το ίδιο μοριακό βάρος M . Οι μετρήσεις της γυροσκοπικής ακτίνας σε συνθήκες θ είναι αρκετά δύσκολη διαδικασία ενώ χρησιμοποιείται η παράμετρος g' που ορίζεται από την σχέση :

$$g' = \left(\frac{[\eta]_{0,star}}{[\eta]_{0,linear}} \right) * M$$

Στην παραπάνω σχέση $[\eta]_{0,star}$ και $[\eta]_{0,linear}$ αντιστοιχούν στα εσωτερικά ιξώδη του αστεροειδούς και του γραμμικού πολυμερούς αντίστοιχα, με το ίδιο μοριακό βάρος M σε καλό διαλύτη. Για να είναι ικανοποιητική η σύγκριση διαστάσεων σε καλό διαλύτη, είναι αναγκαία προϋπόθεση η ύπαρξη σχεδόν ταυτόσημων τιμών για τους συντελεστές επέκτασης γραμμικού και αστεροειδούς πολυμερούς, γεγονός που δεν έχει αποδειχθεί πειραματικά οπότε οι τιμές των g και g' είναι πάντα μικρότερες σε καλούς διαλύτες σε σύγκριση με τις τιμές που προκύπτουν σε διαλύτες θ .

Το μέσο μοριακό βάρος των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου σε διαλύτη τολουόλιο (καλός διαλύτης για το PS), υπολογίστηκε με σκέδαση φωτός laser υπό μικρές γωνίες, ενώ το εσωτερικό ιξώδες των γραμμικών πολυστυρενίων, υπολογίστηκε από την σχέση :

$$[\eta]_{0,linear} = 9.27 \times 10^{-3} M_w^{0.734}$$

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε τολουόλιο στους 35⁰ C. Το εσωτερικό ιξώδες καθώς και οι τιμές του g' , παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 για δύο δείγματα του τύπου (PS)₃.

Οι πειραματικές τιμές του g' , για πολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με τρεις κλάδους, κυμαίνονται μεταξύ 0.81 και 0.94⁶⁹, ενώ στην περίπτωση αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους σε τολουόλιο στους 35⁰ C, κυμαίνονται μεταξύ 0.81 και 0.85. Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε συμφωνία με αυτές που υπολογίστηκαν στην περίπτωση των αστεροειδών ομοπολυμερών πολυστυρενίου με τρεις κλάδους, της παρούσης μεταπτυχιακής διατριβής, στον ίδιο διαλύτη και στην ίδια θερμοκρασία. Τέλος, οι τιμές g' , είναι ευαίσθητες στην ασυμμετρία των κλάδων, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία, για αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου με τρεις κλάδους με διαφορετικά μέσα μοριακά βάρη, εμφανίζονται αυξημένες τιμές g' (~ 0.92)⁷⁰.

Τα ζεύγη των δειγμάτων που εξετάστηκαν είναι τα εξής :

A) (PS)₃-1 και (PS-b-P2VP)₃-1

B) (PS)₃-2 και (PS-b-P2VP)₃-2

Γ) (PS)₃-3 και (PS-b-P2VP)₃-3

Για τα δείγματα αυτά γίνεται το διάγραμμα του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ συναρτήσει της συγκέντρωσης, και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (fit linear) προκύπτει η ευθεία και για τις δύο επιθυμητές σχέσεις (Huggins και Kraemer), όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο. Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή των δύο ευθειών αποτελεί το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς, και με βάση τις αντίστοιχες εξισώσεις υπολογίζονται οι σταθερές Kraemer και Huggins, το άθροισμά τους και η γυροσκοπική ακτίνα των μακρομορίων με χρήση της εξίσωσης του Flory.

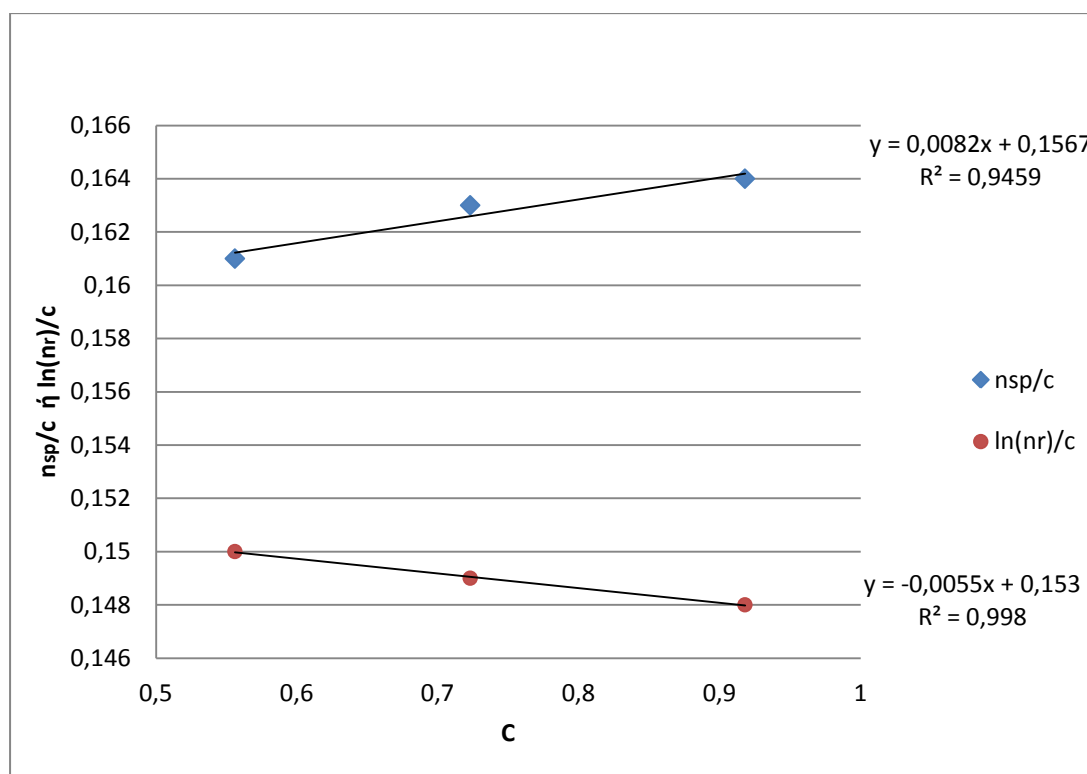
A) (PS)₃-1 και (PS-b-P2VP)₃-1

Για το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃-1 τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.1.

Πίνακας 4.2.1 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS)₃-1.

c (g/dL)	n _r	n _{sp}	ln(n _r)	n _{sp} /c (dL/g)	ln(n _r)/c (dL/g)
0,918	1,146	0,151	0,136	0,164	0,148
0,723	1,114	0,118	0,108	0,163	0,149
0,556	1,087	0,090	0,083	0,161	0,150

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.3. Η γραμμικότητα είναι 0,95 για τη μία σχέση και 0,99 για την άλλη. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,155 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 4.2.3 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS)₃-1 σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων του κεφαλαίου 3.1 με εφαρμογή των εξισώσεων των δύο ευθειών που προκύπτουν πειραματικά :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,157 + 0,0082c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,153 - 0,0055c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,333$ και $K_K = 0,235$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,568$ αντιστοιχεί σε τιμή που αποκλίνει σημαντικά από την προβλεπόμενη τιμή 0,5, η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του συστήματος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία⁶². Η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί σε πειραματικό σφάλμα.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση :

$$\langle S^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] M_w}{\Phi}$$

Όπου $\Phi \sim 2,5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, και M_w το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του δείγματος ίσο με 35.500 g/mol. Από την επίλυση της σχέσης προκύπτει :

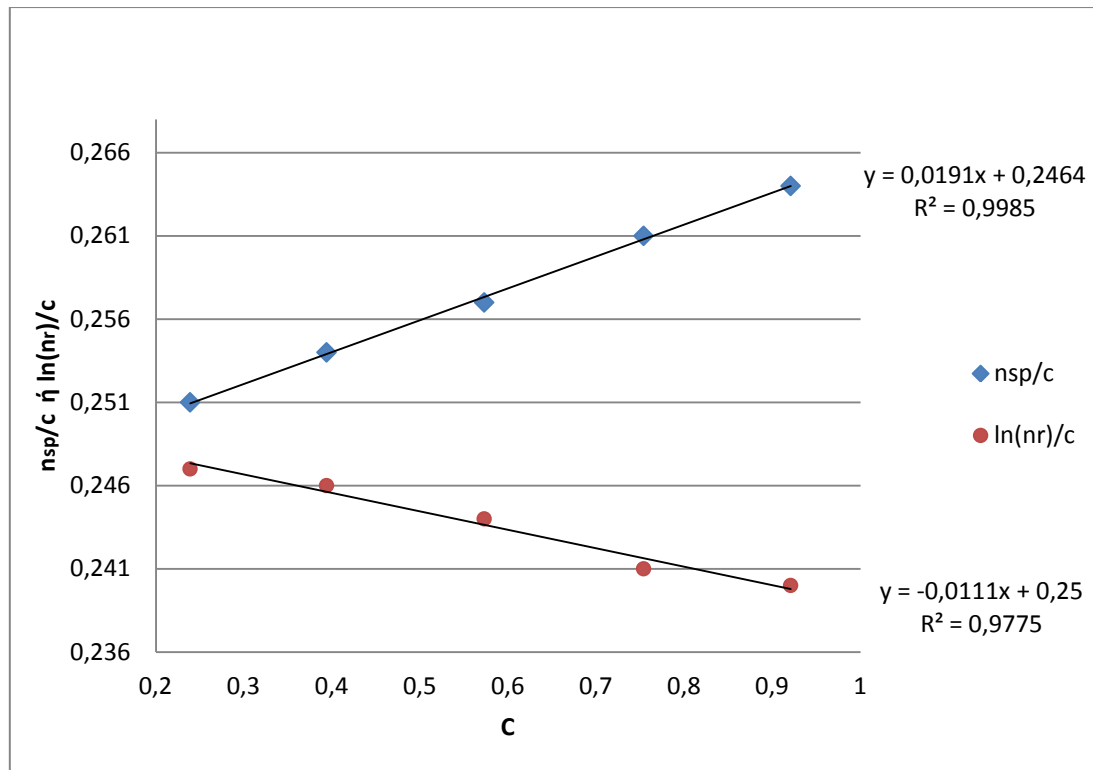
$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 28,02 \text{ nm}$$

Για το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-b-P2VP)₃-1, που συντέθηκε από το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃-1, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.2.

Πίνακας 4.2.2 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP)₃-1.

c (g/dL)	n_r	n_{sp}	$\ln(n_r)$	n_{sp}/c (dL/g)	$\ln(n_r)/c$ (dL/g)
0,921	1,247	0,243	0,221	0,264	0,240
0,754	1,200	0,197	0,182	0,261	0,241
0,573	0,150	0,147	0,140	0,257	0,244
0,394	0,102	0,100	0,097	0,254	0,246
0,239	1,061	0,060	0,059	0,251	0,247

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.4. Η γραμμικότητα είναι 0,98 για τη μία σχέση και 0,99 για την άλλη. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,248 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 4.2.4 : Τυπική καμπύλη του η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς διισσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₁ σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,246 + 0,0191c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,250 - 0,0111c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,316$ και $K_K = 0,178$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,494$ είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5 και θεωρείται πολύ καλή τιμή για χρήση καλού διαλύτη.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος σύμφωνα με τα προαναφερόμενα και για $M_w = 67.500 \text{ g/mol}$ θα ισούται με :

$$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2} = 40,61 \text{ nm}$$

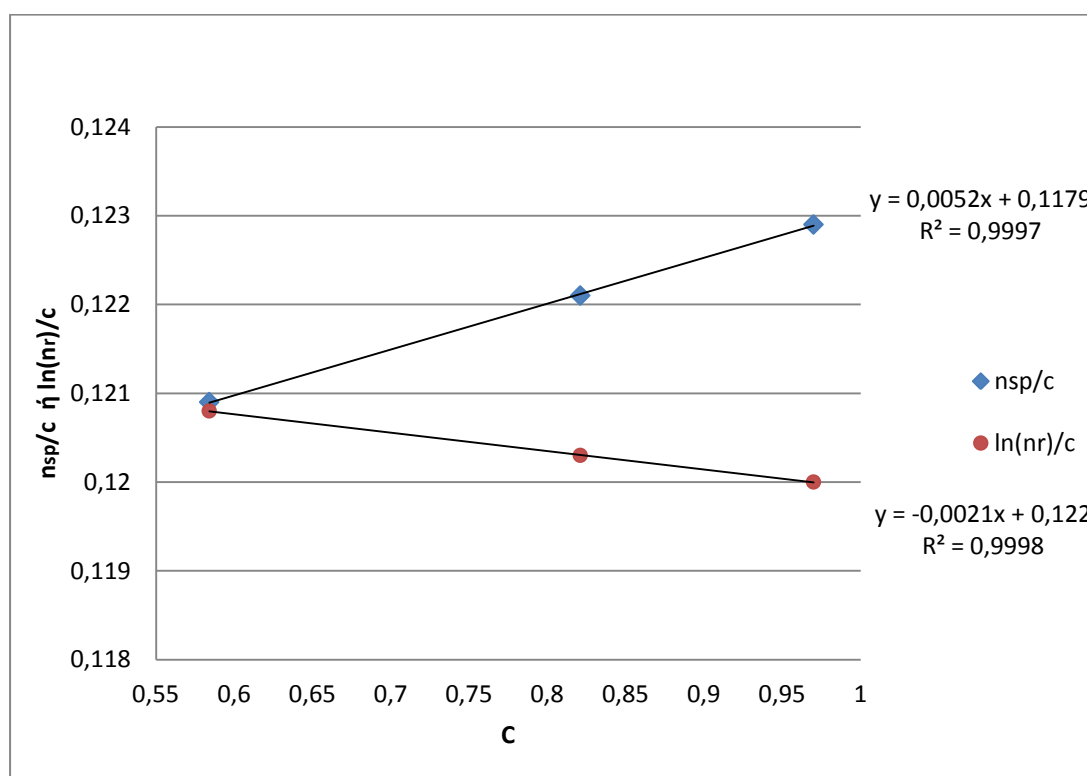
B) (PS)₃-2 και (PS-b-P2VP)₃-2

Για το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃-2 τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.3.

Πίνακας 4.2.3 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS)₃-1.

c (g/dL)	n _r	n _{sp}	ln(n _r)	n _{sp} /c (dL/g)	ln(n _r)/c (dL/g)
0,970	1,1234	0,1192	0,1164	0,1229	0,1200
0,821	1,1038	0,1002	0,0988	0,1221	0,1203
0,584	1,0730	0,0706	0,0705	0,1209	0,1208

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.5. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,120\text{dL/g}$.



Σχήμα 4.2.5 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS)₃-2 σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,118 + 0,0052c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,122 - 0,0021c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,373$ και $K_K = 0,141$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,514$ είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5, που προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Για συνολικό $M_w = 25.000$ g/mol, η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος ισούται με :

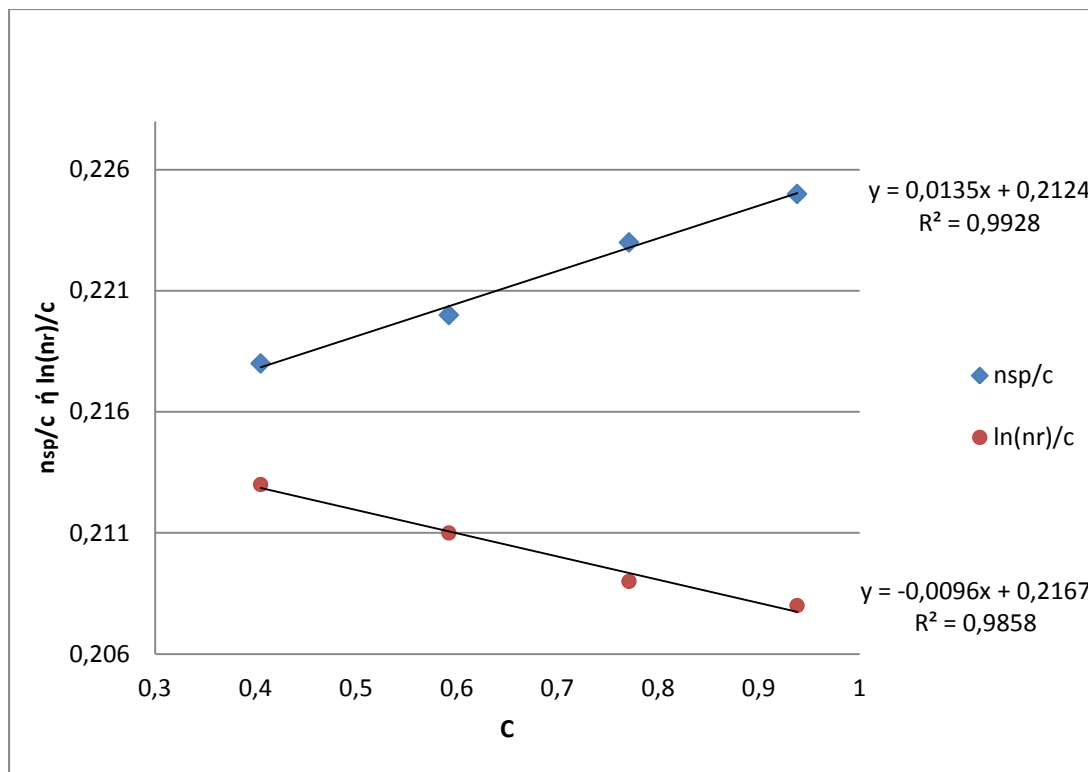
$$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2} = 22,89 \text{ nm}$$

Για το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-b-P2VP)₃₋₂, που συντέθηκε από το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃₋₂, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.4.

Πίνακας 4.2.4 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP)₃₋₂.

c (g/dL)	n _r	n _{sp}	ln(n _r)	n _{sp} /c (dL/g)	ln(n _r)/c (dL/g)
0,938	1,215	0,183	0,195	0,225	0,208
0,771	1,175	0,172	0,161	0,223	0,209
0,592	1,133	0,130	0,125	0,220	0,211
0,405	1,090	0,088	0,086	0,218	0,213

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.6. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,215 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 4.2.6 : Τυπική καμπύλη του η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-*b*-P2VP)₃-2 σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,212 + 0,0135c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,217 - 0,0096c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,300$ και $K_K = 0,204$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,504$ είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5, η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Για συνολικό $M_w = 55.500$ g/mol, η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας ισούται με :

$$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2} = 36,27 \text{ nm}$$

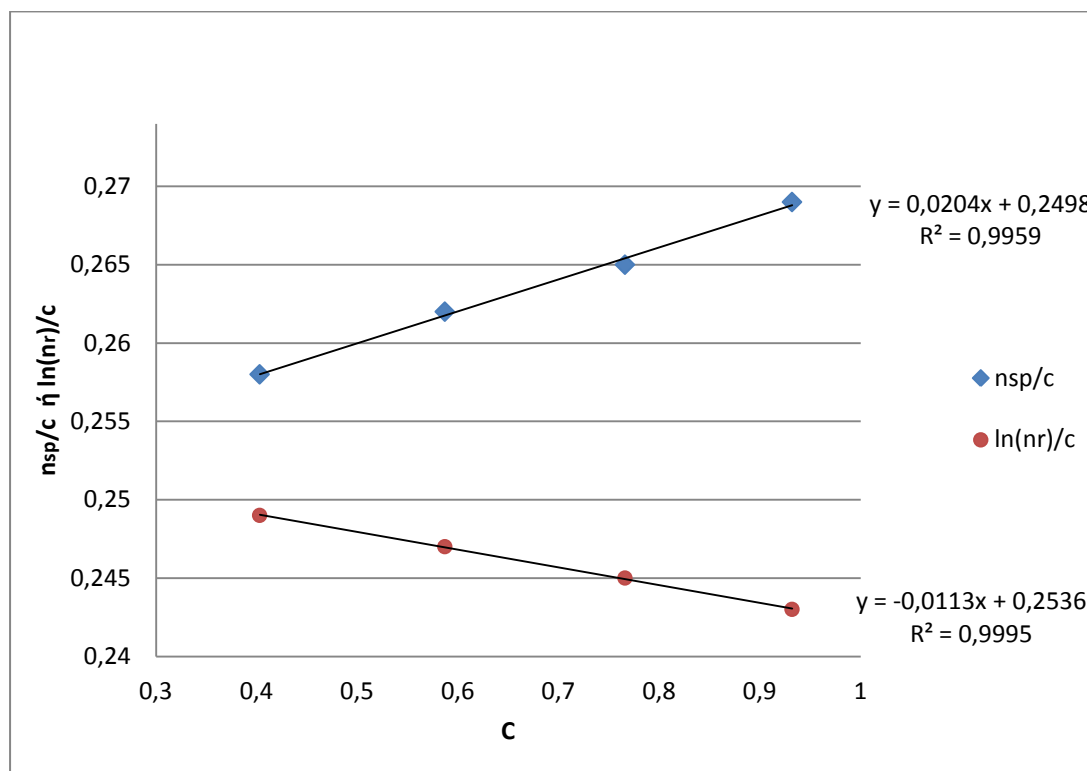
Γ) (PS)₃-3 και (PS-*b*-P2VP)₃-3

Για το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃-3 τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.5.

Πίνακας 4.2.5 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS)₃-3.

c (g/dL)	n _r	n _{sp}	ln(n _r)	n _{sp} /c (dL/g)	ln(n _r)/c (dL/g)
0,932	1,254	0,251	0,226	0,269	0,243
0,766	1,207	0,203	0,188	0,265	0,245
0,587	1,156	0,154	0,145	0,262	0,247
0,403	0,105	0,104	0,100	0,258	0,249

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.7. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta]=0,252$ dL/g.



Σχήμα 4.2.7 : Τυπική καμπύλη του n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς ομοπολυμερούς (PS)₃-3 σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,250 + 0,0204c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,254 - 0,0113c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,326$ και $K_K = 0,175$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,501$ είναι πολύ κοντά στην θεωρητική τιμή (= 0,5 για πολυμερές σε καλό διαλύτη).

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος με $M_w = 69.000 \text{ g/mol}$, ισούται με :

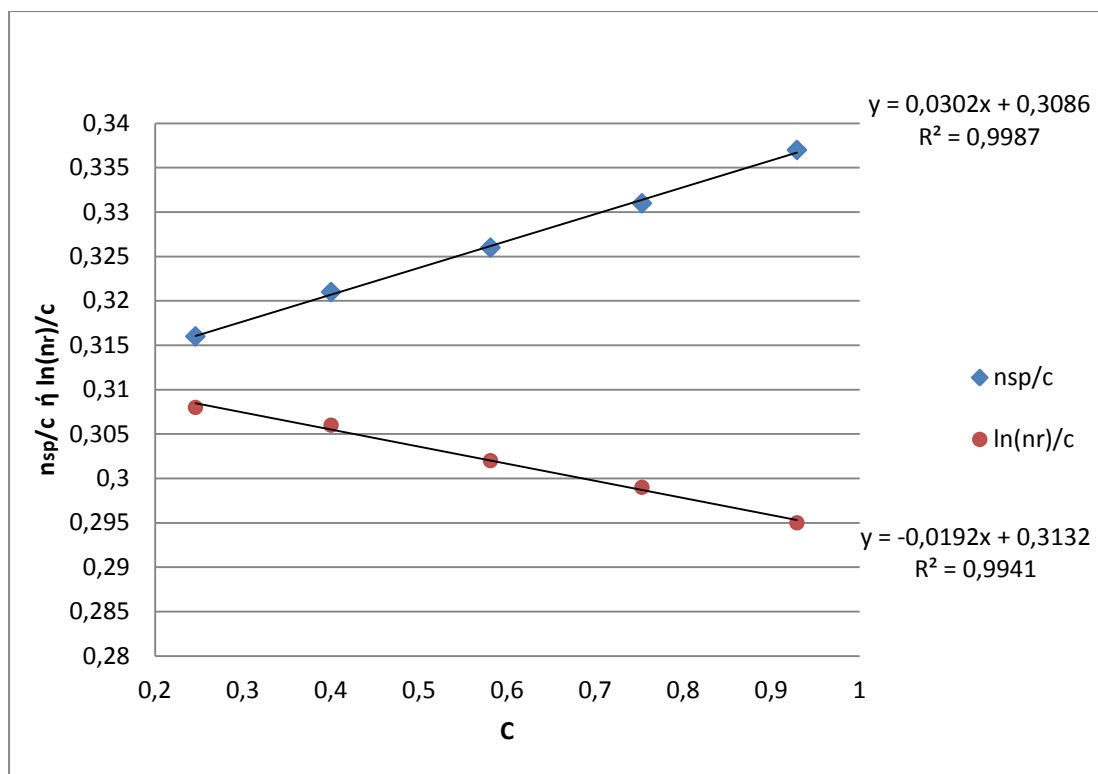
$$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2} = 41,12 \text{ nm}$$

Για το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-b-P2VP)₃₋₃, που συντέθηκε από το αστεροειδές πολυμερές (PS)₃₋₃, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 35⁰ C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2.6.

Πίνακας 4.2.6 : Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS-b-P2VP)₃₋₃.

c (g/dL)	n_r	n_{sp}	$\ln(n_r)$	n_{sp}/c (dL/g)	$\ln(n_r)/c$ (dL/g)
0,929	1,315	0,313	0,274	0,337	0,295
0,753	1,252	0,249	0,225	0,331	0,299
0,581	1,191	0,189	0,175	0,326	0,302
0,400	1,130	0,128	0,122	0,321	0,306
0,246	1,079	0,078	0,076	0,316	0,308

Το διάγραμμα n_{sp}/c και $\ln(n_r)/c$ σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.8. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για $c \rightarrow 0$ και είναι $[\eta] = 0,311 \text{ dL/g}$.



Σχήμα 4.2.8 : Τυπική καμπύλη του η_{sp}/c και $\ln(\eta_r)/c$ ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς διισσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₃ σε τολουόλιο στους 35⁰ C.

Οι τιμές των σταθερών K_H και K_K προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H[\eta]^2 c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K[\eta]^2 c$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,309 + 0,0302c \quad \text{και} \quad \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,313 - 0,0192c$$

από όπου προκύπτει $K_H = 0,316$ και $K_K = 0,196$. Το άθροισμα $K_K + K_H = 0,512$ είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5 και θεωρείται πολύ καλή τιμή για χρήση καλού διαλύτη.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος για $M_w = 92.000$ g/mol ισούται με :

$$\langle \overline{S^2} \rangle^{1/2} = 48,55 \text{ nm}$$

Να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι η τιμή της K_H είναι ίση με 1/3 σε καλούς διαλύτες, ενώ σε κακούς διαλύτες παίρνει τις τιμές 0,5-1. Κατά συνέπεια η K_H αποτελεί ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Επίσης, το μέγεθος της K_H επηρεάζεται από την κατανομή μοριακών βαρών, το μοριακό βάρος των πολυμερών, τη θερμοκρασία και την ύπαρξη διακλαδώσεων. Η κατανομή μοριακών βαρών λόγω της σύνθεσης των δειγμάτων με την μέθοδο του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου είναι μεγαλύτερη του 1.1 και συγκεκριμένα κυμαίνεται από 1.21 έως 1.40 στα τρία αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου $(PS-b-P2VP)_3$ που μελετήθηκαν.

Στα αστεροειδή ομοπολυμερή του τύπου $(PS)_3$, που και αυτά συντέθηκαν με την μέθοδο του ζωντανού ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμου, η τιμή της κατανομής μοριακών βαρών κυμαίνεται από 1.10 έως και 1.15 που είναι επίσης οριακά ίση ή μεγαλύτερη από την τιμή 1.1, που ισχύει για τα ομοπολυμερή και συμπολυμερή που συντίθενται με ανιοντικό πολυμερισμό. Επομένως, η παρέκκλιση της K_H από τη επιθυμητή τιμή 0.3 μπορεί να αποδοθεί και στην διευρυμένη κατανομή μοριακών βαρών. Γίνεται κατανοητό, λοιπόν, πως οι μεταβολές της σταθεράς K_H εξαρτώνται σημαντικά από τον τρόπο σύνθεσης των εξεταζόμενων δειγμάτων, καθώς και από το εάν ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για να διαλυθούν τα δείγματα είναι καλός διαλύτης τόσο για το πολυ(στυρένιο) όσο και για την πολυ(2-βινυλοπυριδίνη). Λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους διαλυτότητας του τολουολίου (διαλύτης) και των δύο συστάδων [$\delta_{TOL} = 8.5(\text{cal/ml})^{1/2}$ και $\delta_{PS} = 9.1(\text{cal/ml})^{1/2}$, $\delta_{P2VP} = 9.6(\text{cal/ml})^{1/2}$], φαίνεται ότι η επιλογή του τολουολίου δεν ήταν ικανοποιητική, καθώς το τελευταίο εμφανίζει μικρή εκλεκτικότητα ως προς την P2VP, αφού η διαφορά $|\delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{polymer}}|$ είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση αυτή σε σχέση με εκείνη του τολουολίου με το PS. Έτσι, κρίνεται ότι τα αποτελέσματα θα ήταν καλύτερα στην περίπτωση που θα χρησιμοποιούταν ως διαλύτης το χλωροφόρμιο [$\delta_{\text{χλωροφόρμιο}} = 9.3(\text{cal/ml})^{1/2}$] ή το τετραϋδροφουράνιο [$\delta_{THF} = 9.1(\text{cal/ml})^{1/2}$], αφού οι διαφορές $|\delta_{\text{solvent}} - \delta_{\text{polymer}}|$ θα ήταν ακόμα μικρότερες και θα υπήρχε παρόμοια σχεδόν εκλεκτικότητα και ως προς τις δύο συστάδες.

4.3 Πειραματική Διαδικασία Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)

4.3.1 Διαδικασία Παρασκευής Δειγμάτων

Τα διαλύματα παρασκευαστήκαν, διαλύοντας προζυγισμένη ποσότητα πολυμερούς σε συγκεκριμένη ποσότητα THF. Την επόμενη ημέρα, μετά την πλήρη διάλυση του πολυμερούς, προστέθηκε με πιπέτα ακριβείας η απαιτούμενη για κάθε φορά ποσότητα νερού και αφέθηκαν υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύχτας. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως όλοι οι διαλύτες είχαν καθαριστεί με φίλτρο PTFE 0.2μm, για την αποφυγή σκόνης ή ακαθαρσιών, οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν τις μετρήσεις λόγω αυξημένης ευαισθησίας της οργανολογίας.

Η αναλογία του H₂O στο μίγμα διαλυτών ήταν από 0-20% w/w, ενώ δόθηκε ιδιαίτερη σημασία στην περιοχή 5-10% w/w. Καθώς προστίθεται το νερό στο διάλυμα του THF, αυξάνεται η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , μέχρι το σημείο να προσεγγίσει την τιμή χ_c , ώστε να ξεκινήσει ο σχηματισμός των μικκυλίων. Τέλος, η συγκέντρωση του πολυμερούς στα διαλύματα ήταν 0.2% w/w και 0.7% w/w, αντίστοιχα.

4.3.2 Αποτελέσματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός (DLS)

Με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) εξετάστηκαν τρία αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃. Ακόμα, πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός και τεσσάρων γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ύπαρξη μικκυλιακών δομών και να προσδιοριστεί η υδροδυναμική τους διάμετρος (D_H). Οι δεδομένες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25⁰ C.

Προκειμένου να προσδιοριστεί η υδροδυναμική διάμετρος, παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα πολυμερών, χρησιμοποιώντας τετραϋδροφουράνιο (THF) ως οργανικό διαλύτη. Για τις μετρήσεις των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι βιβλιογραφικές τιμές, όσον αφορά στο ιξώδες και τον δείκτη διάθλασης, για το συγκεκριμένο μίγμα διαλυτών, στις συγκεκριμένες αναλογίες⁷¹.

Το THF θεωρείται “καλός” διαλύτης και για τις τρεις συστάδες του τριπολυμερούς εμφανίζοντας εκλεκτικότητα πρώτα στο PS, κατόπιν στο PEO και χαμηλότερη εκλεκτικότητα στην P2VP όπως προκύπτει από τις παραμέτρους διαλυτότητας [$\delta_{THF} = 9.1(\text{cal/ml})^{1/2}$, $\delta_{PS} = 9.1(\text{cal/ml})^{1/2}$, $\delta_{P2VP} = 9.7(\text{cal/ml})^{1/2}$, $\delta_{PEO} = 9.4(\text{cal/ml})^{1/2}$], ενώ το H₂O είναι “κακός” διαλύτης για τη συστάδα του PS, “καλός” διαλύτης για τη συστάδα του PEO, ενώ η ικανότητα της P2VP να διαλύεται στο νερό εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Η συγκεκριμένη συστάδα, συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές pH > 5.4 και ως υδρόφιλη σε τιμές pH < 5.4, λόγω της

δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N) στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Αρχικά, εξετάστηκαν τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO. Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 4.3.1 - 4.3.8), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H όπως αυτή προσδιορίστηκε από την οργανολογία και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση. Στους Πίνακες 4.3.1 και 4.3.2 οι μετρήσεις αφορούν το γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-1.

Πίνακας 4.3.1 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

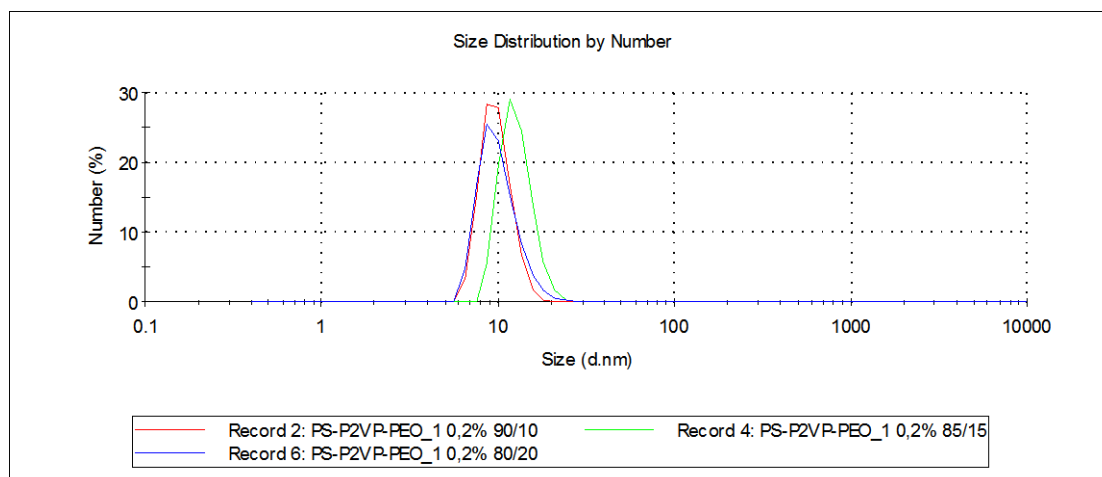
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	11,68	0,485
3.	85	15	16,11	0,182
4.	80	20	17,29	0,158

Πίνακας 4.3.2 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-1, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

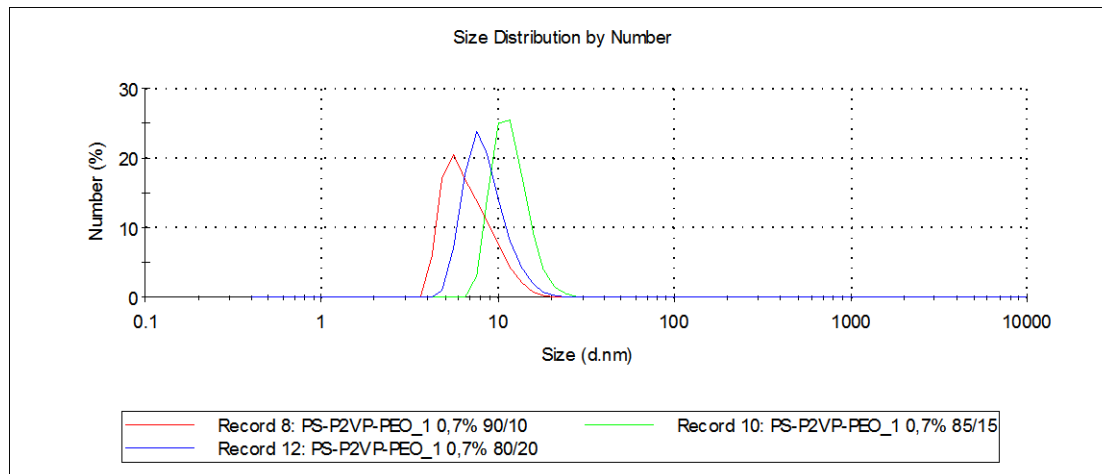
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	12,25	0,364
3.	85	15	16,97	0,128
4.	80	20	18,59	0,093

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4.3.1 - 4.3.2) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H των μικκυλίων, συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-1. Είναι εμφανές από τις τιμές που προκύπτουν ότι δεν παρατηρείται ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών κατά την προσθήκη ποσότητας νερού και κάτι τέτοιο μπορεί να δικαιολογηθεί αν παρατηρήσει κανείς την αναλογία της υδρόφιλης συστάδας του πολυ(αιθυλενοξειδίου) PEO σε σχέση με τις άλλες δύο υδρόφοβες συστάδες

που αποτελούν τον πυρήνα των μυκκιδίων. Συγκεκριμένα το μέσο μοριακό βάρος του PEO (10.000 g/mol) έχει συγκρίσιμη τιμή με το μέσο μοριακό βάρος των υδρόφοβων συστάδων του πολυ(στυρενίου) και της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (12.000 και 10.000 g/mol αντίστοιχα). Επομένως, η σημαντική περιεκτικότητα των υδρόφοβων συστάδων υπερνικά λόγω δυνάμεων συνοχής την τάση των αλυσίδων του PEO να εκτίνονται στο νερό, ώστε εν τέλη να μην προκύπτει συσσωμάτωση και αυτο-οργάνωση των πολυμερικών αλυσίδων σε μικκύλια.



Σχήμα 4.3.1 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τριυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.



Σχήμα 4.3.2 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τριυσταδικού τριπολυμερούς PS-b-P2VP-b-PEO-1.

Αναφορικά με την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, παρασκευάστηκαν τα ίδια διαλύματα, χρησιμοποιώντας τους ίδιους διαλύτες και τις ίδιες συγκεντρώσεις σε πολυμερές, από το γραμμικό τριυσταδικό τριπολυμερές PS-b-P2VP-b-PEO-2. Το εν λόγω πολυμερές, εμφανίζει σχεδόν το ίδιο μέσο μοριακό βάρος, σε σχέση με το

πολυμερές PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-1 (37.000 g/mol έναντι 32.000 g/mol) με την διαφορά του μεγαλύτερου κλάσματος μάζας για την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Παρασκευάστηκαν και σε αυτή την περίπτωση, συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2% w/w και 0.7% w/w, σε μίγμα THF και H₂O, έως 20% w/w (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.3 - 4.3.4), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε, καθώς και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 4.3.3 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	19,98	0,198
3.	85	15	21,69	0,178
4.	80	20	22,47	0,085

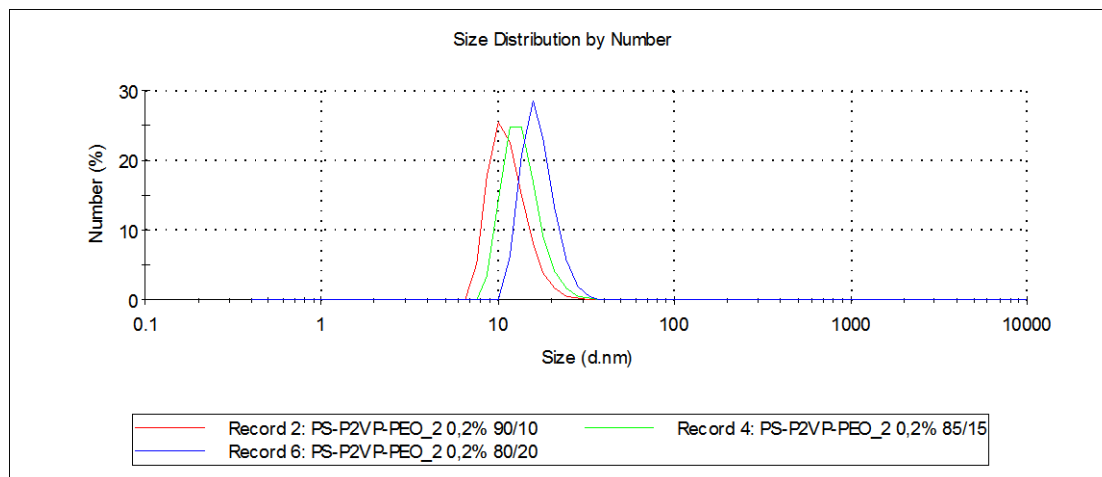
Πίνακας 4.3.4 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-2, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	20,90	0,284
3.	85	15	25,76	0,305
4.	80	20	26,27	0,197

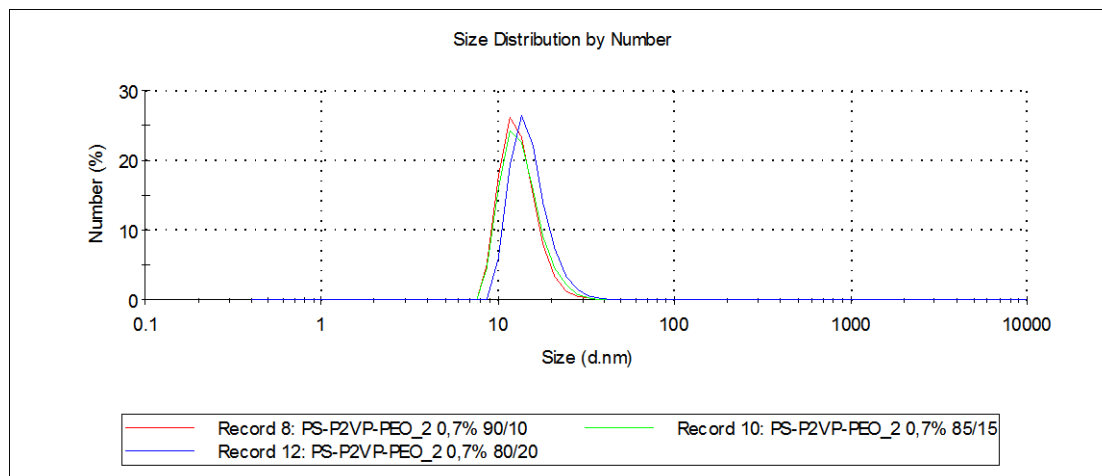
Και σε αυτήν την περίπτωση δεν παρατηρείται κάποια αξιόλογη μεταβολή στην υδροδυναμική διάμετρο σε οποιαδήποτε από τις δεδομένες αναλογίες THF/H₂O, που να μαρτυρά την ύπαρξη μικκυλιακών δομών τόσο στα διαλύματα συγκέντρωσης 0,2 % w/w όσο και σε αυτά που φέρουν συγκέντρωση διαλυμένου πολυμερούς ίση με 0,7 % w/w. Έτσι, τα αποτελέσματα φαίνεται να συμβαδίζουν με τα προαναφερόμενα για το δείγμα PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-1, αφού και τα δύο δείγματα έχουν παρόμοιο μέσο μοριακό βάρος, με παραπλήσιες αναλογίες υδρόφιλης/υδρόφοβης συστάδας και μελετήθηκαν σε ουδέτερο pH. Παρατηρείται μονάχα μια μικρή αύξηση στην υδροδυναμική διάμετρο σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα

που συμβαδίζει με την ελαφρώς αυξημένη τιμή μέσου μοριακού βάρους του δεύτερου πολυμερούς.

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4.3.3 - 4.3.4) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-2.



Σχήμα 4.3.3 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τριυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-2.



Σχήμα 4.3.4 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τριυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-2.

Το τρίτο δείγμα, εμφανίζει σχεδόν το διπλάσιο μέσο μοριακό βάρος, σε σχέση με τα δείγματα 1 και 2 (73.000 g/mol έναντι 32.000 g/mol και 37.000 g/mol). Και σε αυτή την περίπτωση, παρασκευάστηκαν συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2 % w/w και 0.7 % w/w, σε μίγμα THF και H₂O, έως 20 % w/w (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.5 - 4.3.6), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική

διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε καθώς και η πολυδιασπορά I , σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 4.3.5 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	16,32	0,307
2.	90	10	21,38	0,155
3.	85	15	23,05	0,109
4.	80	20	-	-

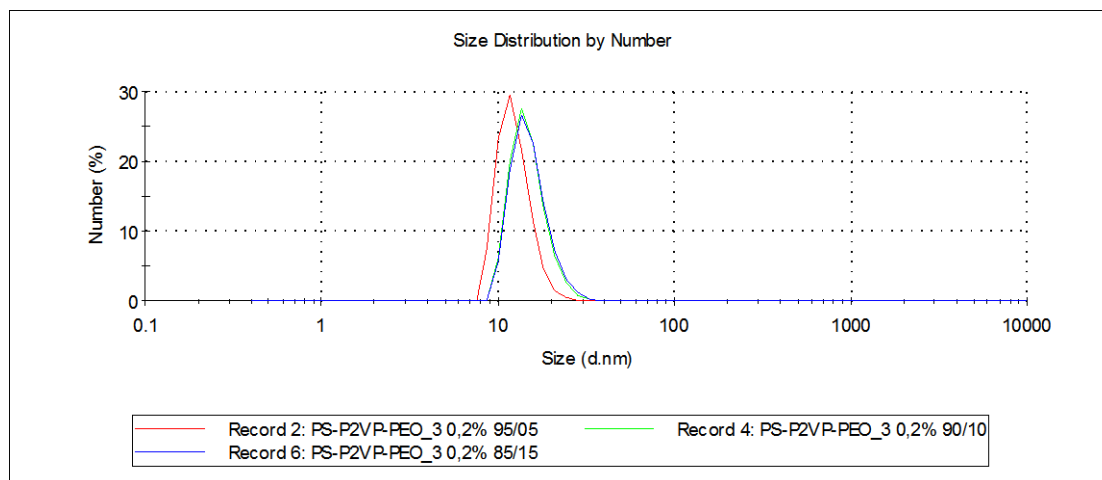
Πίνακας 4.3.6 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-3, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	19,25	0,111
2.	90	10	21,62	0,181
3.	85	15	25,08	0,104
4.	80	20	121,4	0,478

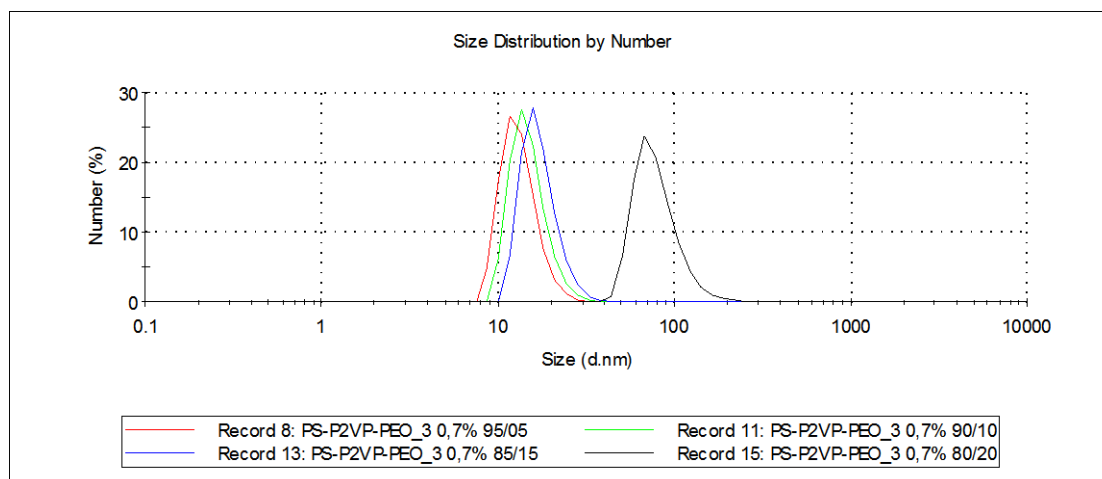
Στη περίπτωση του δείγματος αυτού, ο σχηματισμός μικκυλιακών δομών παρατηρείται στην αναλογία THF/H₂O 80/20 για συγκέντρωση 0,7 % w/w, σε αντίθεση με τα προηγούμενα δείγματα. Επιπλέον, το υδρόφοβο τμήμα PS-*b*-P2VP, σε ουδέτερο pH στην περίπτωση του δείγματος PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-3, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1.3, έχει το τριπλάσιο και διπλάσιο μέσο μοριακό βάρος σε σχέση με τα άλλα δείγματα (66.000 g/mol έναντι 22.000 g/mol και 30.000 g/mol), ενώ η συστάδα του πολυ(αιθυλενοξειδίου) έχει σχεδόν σταθερό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (κυμαίνεται από 7.000 g/mol με 10.000 g/mol) δηλαδή αρκετά μικρότερο από τις άλλες δύο συστάδες αυτή τη φορά. Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, προκύπτει μικκύλιο που αποτελείται από έναν πυρήνα σημαντικής διαμέτρου, με το κέλυφος να σχηματίζεται από αλυσίδες PEO. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση πια, δίνεται στα εμφανώς μεγαλύτερης αναλογίας υδρόφοβα τμήματα PS-*b*-P2VP σε σχέση με τα PEO, η δυνατότητα στην συγκέντρωση του 0,7 % w/w, που αυξάνεται ο αριθμός μακροαλυσίδων

ανά μονάδα όγκου διαλύτη, να πλησιάσουν αρκετά, ώστε να λάβει χώρα ο απαιτούμενος βαθμός συσσωμάτωσης των μονομερών για την αυτο-οργάνωση αυτών σε μικκυλιακές δομές. Θεωρητικά, από την πορεία των μετρήσεων σε συγκέντρωση 0,2 % w/w, ενδεχομένως να παρατηρούνταν μια όμοια συμπεριφορά σε αναλογία THF/H₂O 80/20, αλλά μια τέτοια διαπίστωση δεν κατέστη δυνατή λόγω ελλιπούς ποσότητας πολυμερούς για τη δεδομένη μέτρηση.

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 4.3.5 - 4.3.6) απεικονίζονται οι κατανομές των διαμέτρων D_H συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-3.



Σχήμα 4.3.5 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-3.



Σχήμα 4.3.6 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-3.

Το τέταρτο δείγμα με τη σειρά του φέρει υπερδιπλάσιο μέσο μοριακό βάρος σε σχέση με το προηγούμενο (162.000 g/mol έναντι 73.000 g/mol). Όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις,

έτσι και εδώ παρασκευάστηκαν συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2 % w/w και 0.7 % w/w, σε μίγμα THF και H₂O, έως 20 % w/w (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.7 - 4.3.8), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε καθώς και η πολυδιασπορά I, σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 4.3.7 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-4, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

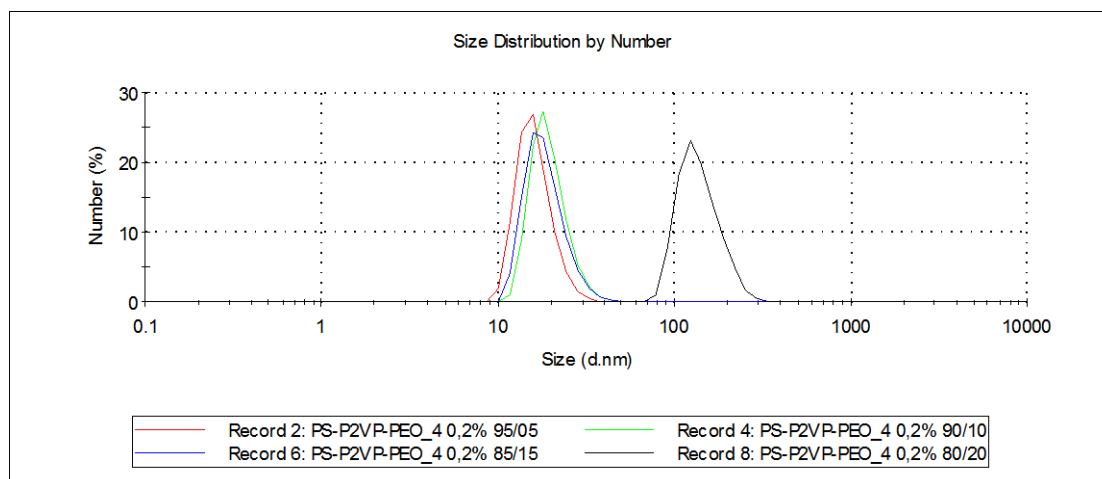
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	22,58	0,053
2.	90	10	27,92	0,055
3.	85	15	31,03	0,098
4.	80	20	170,80	0,049

Πίνακας 4.3.8 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα PS-*b*-P2VP-PEO-4, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

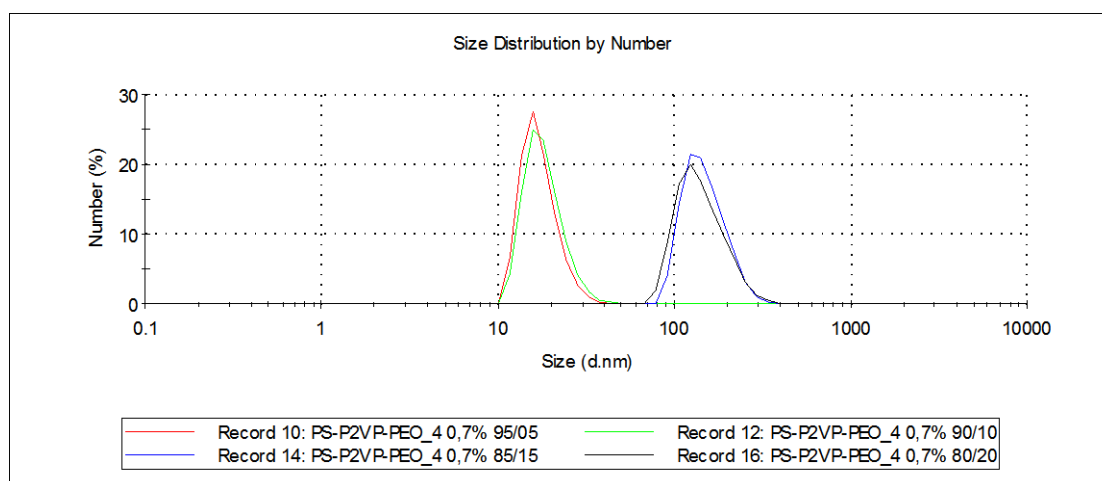
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	26,02	0,111
2.	90	10	29,11	0,093
3.	85	15	183,70	0,067
4.	80	20	189,20	0,074

Όπως προκύπτει από τα δεδομένα παρατηρείται σχηματισμός μικκυλιακών δομών στην αναλογία THF/H₂O 80/20 για συγκέντρωση 0,2 % w/w, ενώ παράλληλα κάτι τέτοιο φαίνεται να συμβαίνει για την συγκέντρωση 0,7 % w/w στην αναλογία THF/H₂O 85/15. Αυτό είναι λογικό, καθώς λαμβάνοντας υπ' όψιν το κλάσμα μάζας της υδρόφιλης συστάδας PEO στη πολυμερική αλυσίδα του δείγματος (12.000 g/mol από τα συνολικά 162.000 g/ mol) έναντι αυτού στο προηγούμενο δείγμα (7.000 g/mol από τα συνολικά 73.000 g/ mol), προκύπτει αρκετά μικρότερη αναλογία του πολυ(αιθυλενοξειδίου). Επομένως, στην τελευταία περίπτωση δίνεται στα εμφανώς μεγαλύτερης αναλογίας υδρόφοβα τμήματα PS-*b*-P2VP σε σχέση με τα PEO, η δυνατότητα στην συγκέντρωση του 0,7 % w/w, που αυξάνεται ο αριθμός μακροαλυσίδων ανά μονάδα όγκου διαλύτη, να πλησιάσουν αρκετά, ώστε να λάβει

χώρα ο απαιτούμενος βαθμός συσσωμάτωσης των μονομερών για την αυτο-οργάνωση αυτών σε μικκυλιακές δομές κιόλας από την αναλογία THF/H₂O 85/15. Επίσης, παρατηρείται η έκταση του πολυ(αιθυλενοξειδίου) προς τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου με το νερό και εν τέλει μικκυλίων και για συγκέντρωση 0,2 % w/w για αναλογία THF/H₂O 80/20, γεγονός που δείχνει ότι είναι τόσο σημαντική η διαφορά στην αναλογία υδρόφιλου/υδρόφοβου τμήματος που δεν χρειάζεται αυξημένη συγκέντρωση πολυμερούς για να έρθουν κοντά οι αλυσίδες και κατ' επέκταση να σχηματιστούν μικκύλια, αλλά κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται και για την μικρότερη τιμή συγκέντρωσης, αυτής του 0,2 % w/w. Τέλος σε κάθε περίπτωση, οι χαμηλές τιμές της πολυδιασποράς *I*, υποδηλώνουν τον σχηματισμό μονοδιάσπαρτων μικκυλιακών δομών. Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 4.3.7 - 4.3.8) απεικονίζονται οι κατανομές των διαμέτρων *D_H* συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το τρισυσταδικό τριπολυμερές του τύπου PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-4.



Σχήμα 4.3.7 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-4.



Σχήμα 4.3.8 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του γραμμικού τρισυσταδικού τριπολυμερούς PS-*b*-P2VP-*b*-PEO-4.

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα αστεροειδή δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃ όσον αφορά τη συμπεριφορά τους (D_H και I) και πάλι σε μίγμα διαλυτών THF/H₂O στις ίδιες αναλογίες και συγκεντρώσεις. Ακόμα, τα συγκεκριμένα δείγματα μελετήθηκαν λόγω της ικανότητας της P2VP να διαλύεται στο νερό εξαρτώμενη από το pH του διαλύματος και να σχηματίζονται κατά αυτόν τον τρόπο μικκύλια. Η συγκεκριμένη συστάδα, συμπεριφέρεται ως υδρόφοβη σε τιμές pH > 5.4 και ως υδρόφιλη σε τιμές pH < 5.4, λόγω της δυνατότητας πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου (N) στο βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Η πρωτονίωση, λοιπόν, πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη μικροποσότητας υδατικού διαλύματος οξέος HCl 0,2M, χωρίς όμως να μεταβάλλεται ουσιωδώς η αναλογία διαλύτη/νερού.

Αρχικά, στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.9 - 4.3.14), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H όπως αυτή προσδιορίστηκε από την οργανολογία και η πολυδιασπορά I , σε κάθε περίπτωση. Στους Πίνακες 4.3.9 και 4.3.10 οι μετρήσεις αφορούν το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-*b*-P2VP)₃-1.

Πίνακας 4.3.9 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₃-1, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

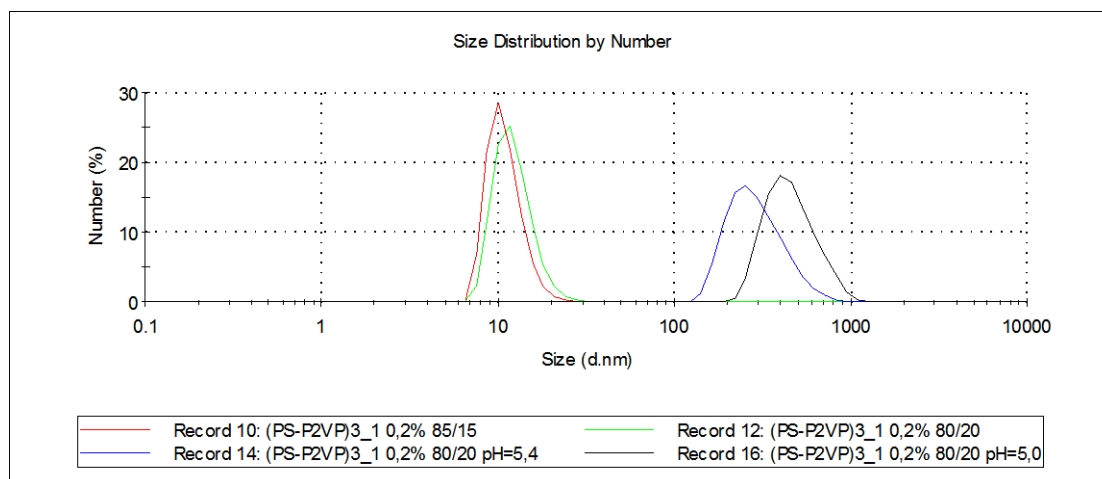
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	-	-
3.	85	15	15,94	0,193
4.	80	20	19,52	0,107
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		382,3	0,193
6.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,0		526,8	0,039

Πίνακας 4.3.10 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₃-1, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

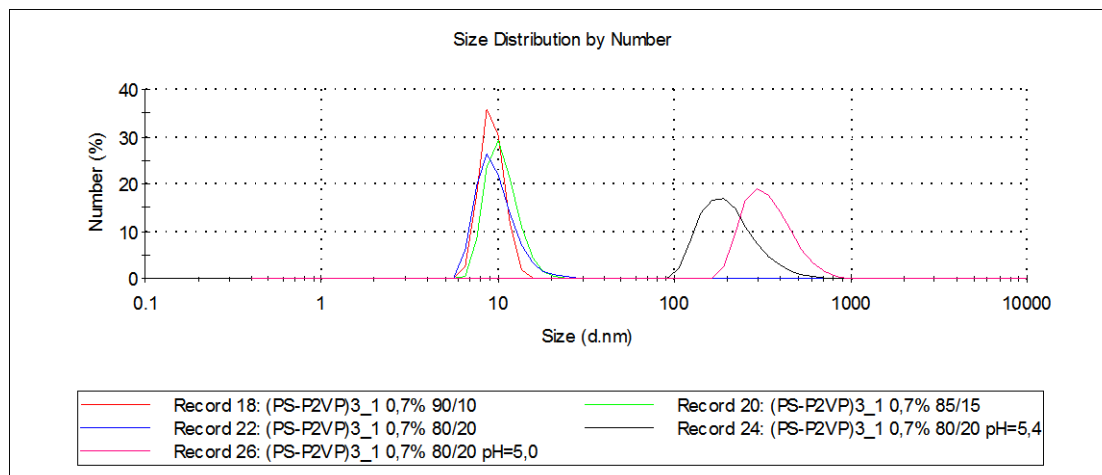
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	10,04	0,689
3.	85	15	13,71	0,342
4.	80	20	17,64	0,094
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		292,4	0,037
6.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,0		408,1	0,032

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4.3.9 - 4.3.10) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H των μικκυλίων, συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₃-1. Από τα δεδομένα που προκύπτουν τόσο για συγκέντρωση 0,2 % w/w όσο και για 0,7 %w/w λαμβάνει χώρα σχηματισμός μικκυλίων με την προσθήκη σταγόνας υδροχλωρικού οξέος και την πτώση του pH στο 5,4. Φαίνεται, λοιπόν, ότι για τη δεδομένη τιμή pH η συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) συμπεριφέρεται ως υδρόφιλη και επιτρέπει με αυτόν τον τρόπο τον σχηματισμό μικκυλιακών δομών. Ακόμα, αναμενόμενα αποτελέσματα παρατηρούνται και για τις μετρήσεις που έγιναν σε μεγαλύτερο pH, αφού όπως είναι λογικό, καμία από τις δύο συστάδες των πολυμερικών αλυσίδων δεν χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της να διαλύεται ή να προκαλεί την έκτασή της σε υδατικό περιβάλλον με αποτέλεσμα να μην σχηματίζονται μικκύλια, με τις αλυσίδες των δύο συστάδων να εμφανίζονται ως μεμονωμένες (unimers).

Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί πως παρατηρούνται μεγαλύτερες τιμές υδροδυναμικών όγκων στη συγκέντρωση 0,2 % w/w για τις ίδιες αναλογίες διαλύτη/νερού σε σχέση με τη συγκέντρωση 0,7 % w/w. Κάτι τέτοιο, εξηγείται πιθανά από το γεγονός πως σε αυξημένες συγκεντρώσεις αυξάνεται και ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων ανά μονάδα όγκου διαλύτη, αλλά και των μικκυλίων αφού αυτά σχηματίζονται, με αποτέλεσμα τα τελευταία να συμπιέζονται μεταξύ τους, να ελαττώνονται οι ενδομικκυλιακές αποστάσεις και ως συνέπεια αυτών να μειώνονται και μετρούμενες τιμές των υδροδυναμικών όγκων. Τέλος, να σημειωθεί πως η μη πραγματοποίηση των μετρήσεων για μικρές αναλογίες νερού και για τις δύο συγκεντρώσεις οφείλεται στην ελλιπή ποσότητα δείγματος που ήταν διαθέσιμη για το σκοπό αυτό.



Σχήμα 4.3.9 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₁.



Σχήμα 4.3.10 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₁.

Αναφορικά με την μελέτη των δειγμάτων με την τεχνική της δυναμικής σκέδασης φωτός, παρασκευάστηκαν τα ίδια διαλύματα, χρησιμοποιώντας τους ίδιους διαλύτες και τις ίδιες συγκεντρώσεις σε πολυμερές, από το το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές (PS-b-P2VP)₃₋₂. Το εν λόγω πολυμερές, εμφανίζει σχεδόν το ίδιο μέσο μοριακό βάρος, σε σχέση με το πολυμερές (PS-b-P2VP)₃₋₁ (78.000 g/mol έναντι 80.000 g/mol) με τη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) να βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία (Πίνακας 4.1.2).

Παρασκευάστηκαν και σε αυτή την περίπτωση, συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2% w/w και 0.7% w/w, σε μίγμα THF και H₂O, έως 20% w/w (για το νερό), και έγινε οξίνιση έως pH=5,4, όπως ακριβώς και παραπάνω. Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.11 - 4.3.12), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική

διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε, καθώς και η πολυδιασπορά I , σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 4.3.11 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-2$, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

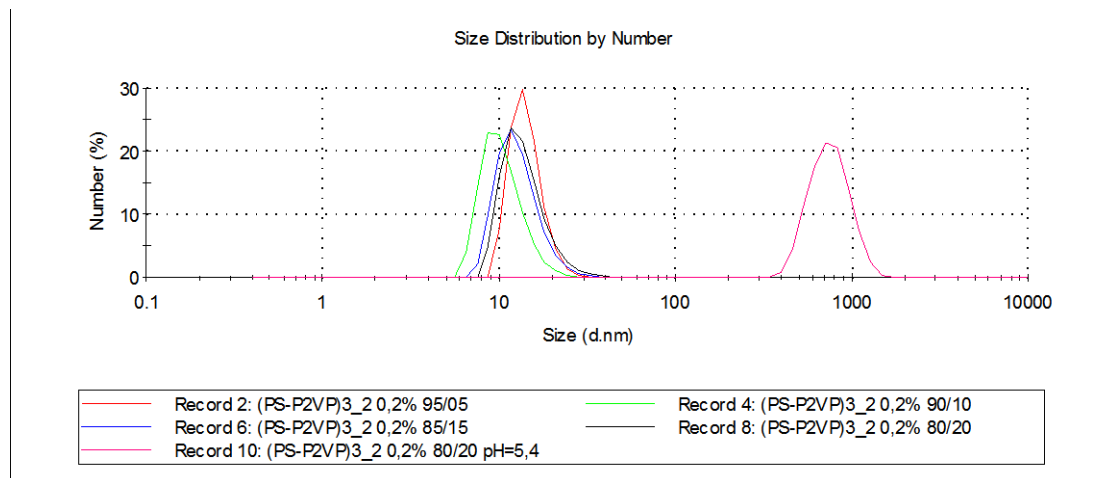
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	18,72	0,148
2.	90	10	19,13	0,132
3.	85	15	24,4	0,038
4.	80	20	31,91	0,442
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		802,4	0,020

Πίνακας 4.3.12 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-2$, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

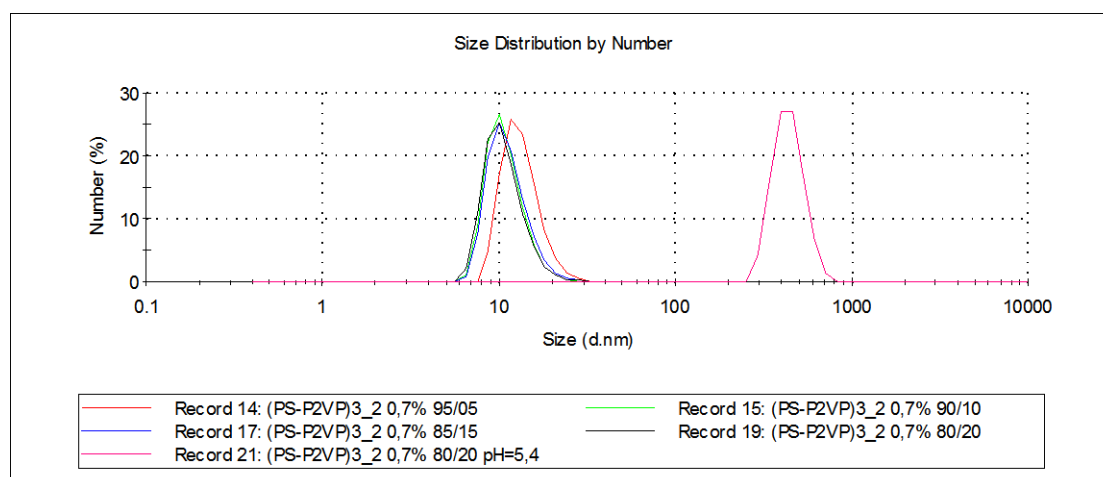
	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	20,07	0,642
2.	90	10	20,26	0,311
3.	85	15	21,13	0,356
4.	80	20	22,97	0,314
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		460,3	0,243

Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 4.3.11 - 4.3.12) απεικονίζονται οι κατανομές των υδροδυναμικών διαμέτρων D_H των μικκυλίων, συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το δείγμα $(PS-b-P2VP)_3-2$. Όπως προκύπτει λοιπόν, τόσο για συγκέντρωση 0,2 % w/w όσο και για 0,7 %w/w λαμβάνει χώρα σχηματισμός μικκυλίων με την προσθήκη σταγόνας υδροχλωρικού οξέος και την πτώση του pH στο 5,4. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι για τη δεδομένη τιμή pH η συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) συμπεριφέρεται ως υδρόφιλη και επιτρέπει με αυτόν τον τρόπο τον σχηματισμό μικκυλιακών δομών. Ακόμα, αναμενόμενα αποτελέσματα συγκριτικά και με το προηγούμενο δείγμα παρατηρούνται και για τις μετρήσεις που έγιναν σε μεγαλύτερο pH, αφού όπως είναι λογικό, καμία από τις δύο

συστάδες των πολυμερικών αλυσίδων δεν χαρακτηρίζεται από την ιδιότητα της να διαλύεται ή να προκαλεί την έκτασή της σε υδατικό περιβάλλον.



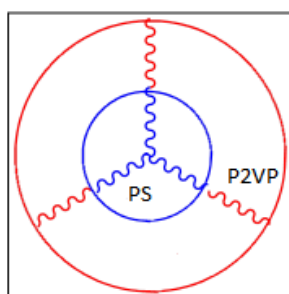
Σχήμα 4.3.11 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-*b*-P2VP)₃₋₂.



Σχήμα 4.3.12 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-*b*-P2VP)₃₋₂.

Επιπλέον, σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί πως παρατηρούνται σχετικά υψηλότερες τιμές υδροδυναμικών όγκων και στις δύο συγκεντρώσεις, τόσο για τα μη πρωτονιωμένα όσο και για τα πρωτονιωμένα δείγματα όσον αφορά την πολυ(2-βινυλοπυριδίνη), αν συγκρίνει κανείς τις μετρήσεις με το προηγούμενο δείγμα [(PS-*b*-P2VP)₃₋₁]. Έτσι, παρόλο που τα δύο πολυμερή φέρουν παρόμοιες τιμές μέσου μοριακού βάρους, κάτι τέτοιο μπορεί να αιτιολογηθεί από το γεγονός ότι στην τελευταία περίπτωση η συστάδα της P2VP βρίσκεται σε σαφώς μεγαλύτερη αναλογία. Η πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) εμφανίζει την δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με το νερό του περιβάλλοντός της, δεδομένου ότι πολυμερικές αλυσίδες αυτο-οργανώνονται με τη συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) να

έχει την τάση να σχηματίζει την κορώνα, ενώ παράλληλα η συστάδα του πολυ(στυρενίου) "προστατεύεται" σαφώς περισσότερο από το νερό και αποτελεί τον πυρήνα των σχηματιζόμενων μικκυλίων (Σχήμα 4.3.13). Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα στην P2VP να προκαλεί την έκτασή της μέσω αυτών των δεσμών υδρογόνου με το νερό, γεγονός που εξηγεί τη διαφορά στις τιμές υδροδυναμικών όγκων μεταξύ των δύο δειγμάτων πολυμερών, τα οποία ωστόσο φέρουν περίπου το ίδιο μέσο μοριακό βάρος.



Σχήμα 4.3.13 : Μικκύλιο που απαρτίζεται από την συστάδα του πολυ(στυρενίου) στον πυρήνα και φέρει ως κορώνα την συστάδα της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης).

Το τρίτο δείγμα με τη σειρά του φέρει σαφώς χαμηλότερο μέσο μοριακό βάρος σε σχέση με τα προηγούμενα (26.500 g/mol έναντι 67.500 g/mol και 55.000 g/mol). Όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και εδώ παρασκευάστηκαν συγκεντρώσεις πολυμερών ίσες με 0.2 % w/w και 0.7 % w/w, σε μίγμα THF και H₂O, έως 20 % w/w (για το νερό). Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακες 4.3.13 - 4.3.14), παρατίθενται οι αναλογίες του νερού και του THF στα διαλύματα, η υδροδυναμική διάμετρος των μικκυλίων D_H που παρατηρήθηκε καθώς και η πολυδιασπορά I , σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 4.3.13 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₃₋₄, συγκέντρωσης 0.2% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D_H (nm)	I
1.	95	5	19,45	0,408
2.	90	10	23,85	0,115
3.	85	15	28,46	0,216
4.	80	20	28,60	0,213
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		553,9	0,154
6.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,0		1009	0,032

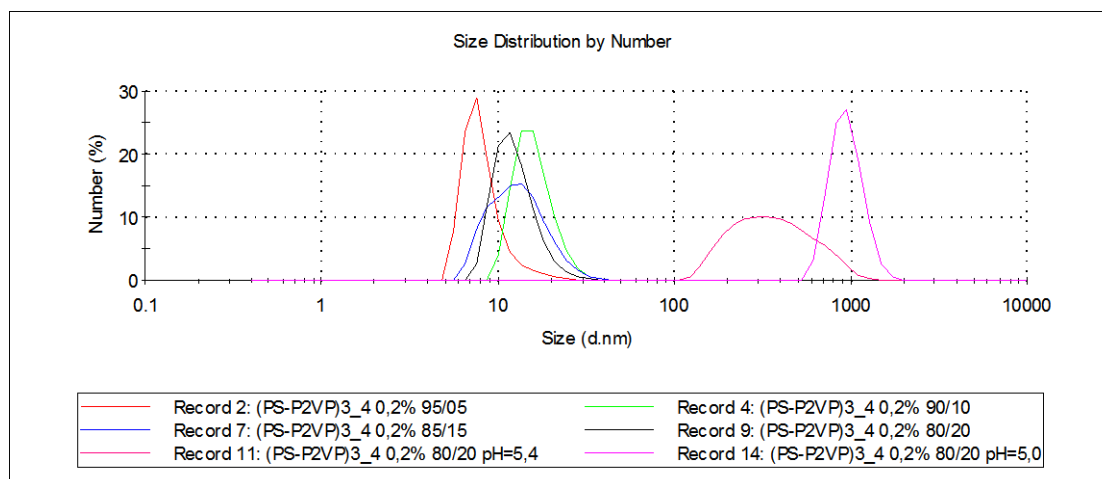
Πίνακας 4.3.14 : Υδροδυναμική διάμετρος μικκυλίων, για το δείγμα (PS-*b*-P2VP)₃₋₄, συγκέντρωσης 0.7% w/w.

	THF % w/w	H ₂ O % w/w	Υδροδυναμική διάμετρος D _H (nm)	I
1.	95	5	-	-
2.	90	10	-	-
3.	85	15	18,02	0,354
4.	80	20	19,47	0,367
5.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,4		403,5	0,122
6.	THF/H ₂ O 80/20 pH=5,0		927,6	0,152

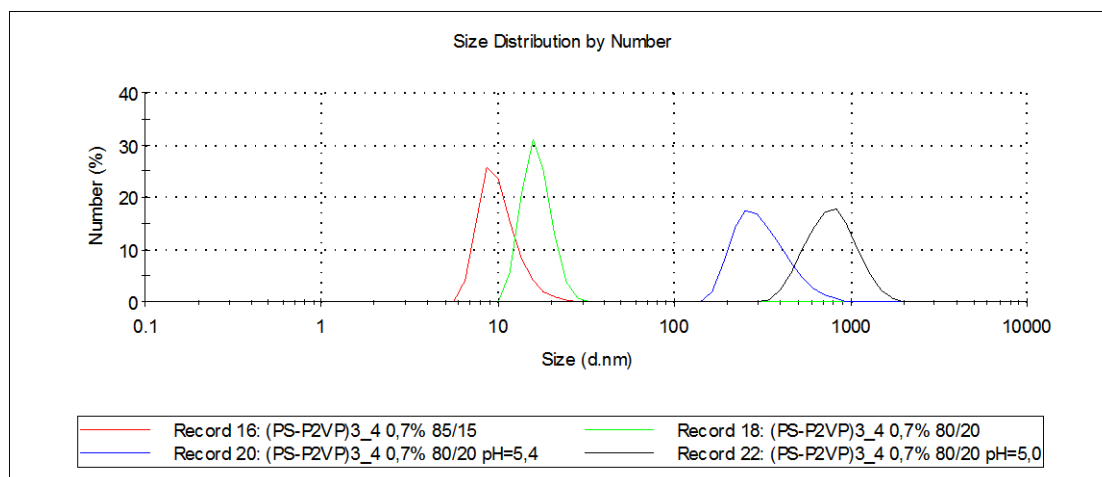
Όπως προκύπτει από τα δεδομένα παρατηρείται σχηματισμός μικκυλιακών δομών στην αναλογία THF/H₂O 80/20, τόσο για την συγκέντρωση 0,2 % w/w όσο και για την συγκέντρωση 0,7 % w/w, εφόσον βέβαια έχει προηγηθεί η οξίνιση του δείγματος με μικροποσότητα υδροχλωρικού οξέως, και συγκεκριμένα για pH=5,4. Στην συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρεί κανείς συγκρίσιμες τιμές υδροδυναμικών όγκων σε σχέση με τα δύο προηγούμενα δείγματα, παρόλο που το τελευταίο πολυμερές, όπως προαναφέρθηκε, είναι σημαντικά χαμηλότερου μέσου μοριακού βάρους. Κάτι τέτοιο μπορεί να αιτιολογηθεί στο εξεταζόμενο δείγμα από την ικανότητα των μικρότερων και πιο ευκίνητων, πλέον, πολυμερικών αλυσίδων να έρχονται πιο αβίαστα κοντύτερα μεταξύ τους, γεγονός που προκαλεί, έτσι, και την ευκολότερη αυτο-οργάνωση και συσσωμάτωση αυτών προς τον σχηματισμό μικκυλίων.

Τέλος, να σημειωθεί πως η μη πραγματοποίηση των μετρήσεων για μικρές αναλογίες νερού για την συγκέντρωση 0,7% w/w οφείλεται στην ελλιπή ποσότητα δείγματος που ήταν διαθέσιμη για το σκοπό αυτό.

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 4.3.14 - 4.3.15) απεικονίζονται οι κατανομές των διαμέτρων D_H συναρτήσει της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για το αστεροειδές δισυσταδικό συμπολυμερές του τύπου (PS-*b*-P2VP)₃₋₄.



Σχήμα 4.3.14 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.2% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₄.



Σχήμα 4.3.15 : Διαγράμματα δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS) για συγκέντρωση 0.7% w/w του αστεροειδούς δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-P2VP)₃₋₄.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Αρχικά, προκύπτει ότι θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί περαιτέρω εξέταση του αμφίφιλου χαρακτήρα των δειγμάτων που εξετάστηκαν μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός, με σκέδαση νετρονίων υπό μικρές γωνίες και cryo-TEM.

Επιπλέον, θα ήταν εποικοδομητικό τα εν λόγω δείγματα να μελετηθούν και σε διαφορετικές αναλογίες των διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν ή και πιθανά σε διαφορετικούς διαλύτες. Επίσης, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε ενδεχομένως και η αλλαγή των συγκεντρώσεων στα πολυμερικά διαλύματα.

Τέλος, όσον αφορά την ιξωδομετρία γίνεται αντιληπτό πως θα ήταν σαφώς πιο ωφέλιμο η εξέταση των δειγμάτων, στα οποία υπολογίστηκε το εσωτερικό ιξώδες και η γυροσκοπική ακτίνα, να πραγματοποιηθεί σε έναν διαφορετικό διαλύτη, με παρόμοιες παραμέτρους διαλυτότητας με εκείνες των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στα δείγματα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. G. J.François, W. Nicolas, V. Sunil, Z. J.-Xin. J. Robert, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2001**.
2. F.M. Merrett, *Trans Faraday Soc*, **1954**, 50, 759.
3. G.E. Molau, S.L. Aggarwal, *Block copolymers*, New York: Plenum Press, **1970**, 79–106.
4. C.Price, *Colloidal properties of block copolymers*. Goodman I. *Developments in block copolymers*, London: *Applied Science*, **1982**, 39–79.
5. I.Piirma, *Polymeric surfactants. Surfactant science series 42*, New York, **1992**, 1–285.
6. Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Micelles of block and graft copolymers in solution. Surface and colloid science*, 15, New York, **1993**, 1–83.
7. G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *Block copolymers, 2nd Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 2. New York Wiley, **1985**, 324–434.
8. S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, *Solvents and self-organization of polymer*, NATO ASI series, 327, **1996**, 1–509.
9. P. Alexandridis, T.A. Hatton, *Block copolymers. Polymer materials encyclopedia 1*, Boca Raton, CRC Press, **1996**, 743–754.
10. V.M. Nace, *Nonionic surfactants: polyoxyalkylene block copolymers. Surfactant science series*, New York, **1996**, 1–266.
11. I.W. Hamley, *The physics of block copolymers*, Oxford Science Publication, **1998**, 131–265.
12. I. W. Wyman, G. Liu, *Polymer*, **2013**, 54,3, 1950.
13. G. Riess, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107.
14. S. Jeon, K.Y. Jang, S. H. Lee, H.W. Park, B. H. Sohn, *Langmuir*, **2008**, 24, 11137.
15. M. Motornov, R. Sheparovych, R. Lupitsky, E. M. Williams, O. Hoy, I. Luzinov, S. Minko, *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, 17, 2307.
16. P. Munk, *Equilibrium and non-equilibrium polymer micelles. Solvents and self-organization of polymer*. NATO ASI series, series E, Applied sciences, vol. 327.
17. K. Mortensen, *Small angle scattering studies of block copolymer micelles, micellar mesophases and networks*. Amsterdam, Elsevier, 2000, 191–220.
18. C. Zhou, M.A Hillmyer, T.P. Lodge, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1635.
19. A. Walther, C. B. Kowollik, A.H.E. Müller, *Langmuir*, **2010**, 26, 12237.
20. A. Halperin, M. Tirrell, T. P. Lodge, *Adv. Polym. Sci.*, **1992**, 100, 31.
21. L. Zhang, A. Eisenberg, *Science*, **1995**, 268, 1728.
22. L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3168.
23. C.A. Fustin, V. Abetz, J. F. Gohy, *Eur. Phys. J.*, **2005**, 16, 291.
24. Β. Κοσμά.: *Διδακτορική Διατριβή*, **2009**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
25. I.W. Hamley, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1692.
26. G.P. Gladyshev, *J. Theor., Biol.*, **1980**, 83, 17.
27. C. Tandford, *Science*, **1978**, 200, 1012.
28. R. Stoenescu, *Ph. D. Thesis*, **2004**, Basel, Switzerland.
29. J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces, 2nd edition*, **1992**, Academic Press.
30. I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter, Polymer Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*, **2000**, J. Wiley & Sons, N.Y.
31. Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem Soc Rev*, **2012**, 41, 5969.
32. T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M.V. F. Merino, L.R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today*, **2008**, 3, 38.
33. A. Laschewsky, J.N. Marsat, K. Skrabania, H. von Berlepsch, C. Böttcher, *Macromol Chem Phys*, **2010**, 211, 215.
34. K. Skrabania, H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Laschewsky, *Macromolecules*, **2010**, 43, 271.
35. C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2171.

36. C.M. Fernyhough, D. Pantazis, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Eur Polym J*, **2004**, 40, 237.
37. J. Raez, I. Manners, M.A. Winnik, *J Am Chem Soc*, **2002**, 124, 10381.
38. J. Raez, I. Manners, M.A. Winnik, *Langmuir*, **2002**, 18, 7229.
39. J.H. Rodríguez, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Prog Polym Sci*, **2005**, 30, 691.
40. C. Zhou, M.A. Hillmyer, T.P. Lodge, *Macromolecules*, **2011**, 44, 1635.
41. A. Walther, C. Barner-Kowollik, A.H.E Müller, *Langmuir*, **2010**, 26, 12237.
42. I.W. Wyman, G. Liu, *Polymer*, **2013**, 58, 1950.
43. R. Erhardt, A. Boker, H. Zettl, H. Kaya, W. P. Hintzen, G. Krausch, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1069.
44. E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Macromolecules*, **2012**, 45, 4429.
45. G. Njikang, D. Han, J. Wang, G. Liu, *Macromolecules*, **2008**, 41, 9727.
46. G. Koutalas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Eur Phys J*, **2004**, 15, 457.
47. A.H. Gröschel, F.H. Schacher, H. Schmalz, O.V. Borisov, E.B. Zhulina, A. Walther, *Nat Commun*, **2012**, 3, 710.
48. R. Stoenescu, A. Graff, W. Meier, *Macromol Biosci*, 2004, 4, 930.
49. R. Erhardt, M. Zhang, A. Boker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, *J Am Chem Soc*, **2003**, 125, 3260.
50. V. Sfika, C. Tsitsilianis, A. Kiriy, G. Gorodyska, M. Stamm, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9551.
51. R. Nagarajan, K. Ganesh, *J Chem Phys*, **1989**, 90, 5843.
52. E.B. Zhulina, M. Adam, I. LaRue, S.S. Sheiko, M. Rubinstein, *Macromolecules*, **2005**, 38, 5330.
53. U. Krappe, R. Stadler, I.V. Martin, *Macromolecules*, **1995**, 28, 4558.
54. M. Zhang, A. Boker, H. Zettl, C. Abetz, P. Frederik, *J Am Chem Soc*, **2006**, 127, 3260.
55. R. Saito, A. Fujita, A. Ichimura, K. Ishizu, *J Polym Sci A Polym Chem*, **2000**, 38, 2091.
56. Liu, V. Abetz, A.H.E. Müller, *Macromolecules*, **2003**, 36, 7894.
57. K. Zhang, L. Gao, Y. Chen, *Polymer*, **2010**, 51, 2809.
58. A. Walther, M. Drechsler, A.H.E. Müller, *Soft Matter*, **2009**, 5, 385.
59. A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter*, **2008**, 4, 663.
60. A.H. Gröschel, A. Walther, T.I. Lobling, J. Schmelz, A. Hanisch, H. Schmalz, *J Am Chem Soc*, **2012**, 134, 13850.
61. Hunt B.J., James M.J., *Polymer Characterisation*, Blackie Academic & Professional **1993**.
62. Cowie J.M.G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional 2nd edition 1991.
63. <http://www.malvern.com/en/>.
64. Mark JE, *Physical Properties of polymers Handbook*, part III, chapter 16, 2nd Edition, Springer 2007.
65. Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, 3rd Edition, **1989**, Wiley-Interscience.
66. R. P. Quirk, Y. Tsai, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8016.
67. L. J. Fetters, N. Hadjichristidis, J. S. Lindner, J. W. Mays, *J Phys Chem Ref Data*, **1994**, 23, 619.
68. N. Khasat, R. W. Pennisi, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **1988**, 21, 1100.
69. B. J. Bauer, L. J. Fetters, *Rubber Chem. Technol.*, **1978**, 51, 406.
70. R. P. Quirk, T. Yoo, *Polym. Bull.*, **1993**, 31, 29.
71. M. Tejjraj Aminabhavi, B. Gopalakrishna, *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 856.

