

# ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

# ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΕΞΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΒΟΥΡΤΣΕΣ ΚΑΙ ΜΙΚΚΥΛΙΑ ΜΕΣΩ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ

ΓΙΟΛΔΑΣΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

# ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Βλάχος Κωνσταντίνος**, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων) Γεργίδης Λεωνίδας, Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γκάμας Απόστολος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

# ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

**Βλάχος Κωνσταντίνος**, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Επιβλέπων). Γεργίδης Λεωνίδας, Καθηγητής Τμ. Μηχανικών Επιστήμης Υλικών Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Γκάμας Απόστολος, Αν. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Μούλτος Όθωνας**, Αν. Καθηγητής Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Delft University of Technology, Netherlands.

**Θεοδωράκης Παναγιώτης**, Av. Καθηγητής Institute of Physics - Polish Academy of Sciences, Poland.

Καλαμπούνιας Άγγελος, Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκαρμούτσος Ιωάννης, Επ. Καθηγητής Τμ. Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

# Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	ii
Περίληψη	vi
Abstract	viii
Κατάλογος Σχημάτων	X
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγικές Έννοιες Στα Πολυμερή	1
1.1 Χημική δομή των πολυμερών	1
1.2 Αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων	
1.3 Συμπολυμερή	4
1.4 Το μοντέλο της ηλεκτρικά ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας	5
1.4.1 Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών	6
1.4.2 Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας	7
1.4.3 Η ιδανική αλυσίδα	8
1.4.4 Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn	11
1.4.5 Χαρακτηριστικός λόγος $C\infty$	
1.4.6 Πραγματική αλυσίδα	
1.5 Πολυμερισμός	
1.5.1 Πολυμερισμός RAFT	
Κεφάλαιο 2 Πολυηλεκτρολύτες	21
2.1 Εισαγωγικές έννοιες στους πολυηλεκτρολύτες	
2.2 Το μοντέλο του Flory	
2.3 Συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων	
Κεφάλαιο 3 Μοριακή Δυναμική-Δυναμική Brown	
3.1 Εισαγωγή	
3.2 Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin	

3.3 Προσομοιώσεις δυναμικής Brown	
3.4 Δυναμικά	37
3.4.1 Lennard-Jones	37
3.4.2 FENE	
3.5 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις	39
3.5.1 Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεω	v(PPPM)
3.5.2 Γεωμετρία Πλάκας	43
3.6 Διάχυση	44
3.7 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μέσω του Lammps	46
Κεφάλαιο 4 Μικκύλια	48
4.1 Μικκύλια συμπολυμερών	48
4.2 Εφαρμογές χρήσης μικκυλίων από συμπολυμερή	49
Κεφάλαιο 5 Πολυμερικές Βούρτσες	52
5.1 Προσδεμένες αλυσίδες	52
5.2 Βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες	54
5.2.1 Αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες	54
5.2.2 Πολυηλεκτρολυτικές πολυμερικές βούρτσες	56
Κεφάλαιο 6 Χειροποίητος Αλγόριθμος Επεξεργασίας Δεδομένων Για Την Εύρε Ιδιοτήτων Των Μικκυλίων	:ση Των 59
6.1 Εισαγωγή	59
6.2 Γενική Μεθοδολογία για την Αναγνώριση των Μικκυλίων	59
6.2.1 Αλγόριθμος επεξεργασίας με κώδικα Fortran	59
6.2.2 Αλγόριθμος επεξεργασίας με κώδικα Python	61
6.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων των μικκυλίων	62
6.3.1 Υπολογισμός του αριθμού συσσωμάτωσης	62
6.3.2 Υπολογισμός του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής	62

6.3.3 Υπολογισμός της ανισοτροπικής παραμέτρου σχήματος <b>κ2</b> 6.	3
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ6	5
Κεφάλαιο 7 Σύμπλεξη Πολυηλεκτρολυτικών Βουρτσών Με Αντίθετα Φορτισμένο Δισυσταδικά Συμπολυμερή. Οι Βούρτσες Τύπου Zipper	α 6
7.1 Εισαγωγή	6
7.2 Μέθοδος	8
7.3 Αποτελέσματα	2
7.3.1 Σύμπλεξη PEBs με (+)Α60Β120 δισυσταδικά συμπολυμερή	2
7.3.2 Σύμπλεξη της PEB με (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή84	4
7.4 Επίδραση της ταχύτητας σύμπλεξης δισυσταδικών συμπολυμερών με ΡΕΒ92	2
7.5 Σύγκριση με τα πειράματα9	5
7.6 Συμπεράσματα90	6
7.7 Παράρτημα97	7
Κεφάλαιο 8 Χημική Ανατροφοδότηση της αντίδρασης και της σύμπλεξη	ς
πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων παρουσία εκμαγείου. Μια μελέτη μοριακής προσομοίωση	ς
για την κινητική και τα συσσωματώματα100	6
8.1 Εισαγωγή100	6
8.2 Μοντέλο109	9
8.2.1 Ανάλυση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής	9
8.2.2 Μοντελοποίηση του πολυμερισμού112	2
8.2.3 Ανάλυση συσσωματωμάτων114	4
8.3 Αποτελέσματα11:	5
8.3.1 Ταχύτητα πολυμερισμού11	5
8.3.2 Μοριακά βάρη και πολυδιασπορά122	2
8.3.3 Μέγεθος και σχήμα των μικκυλίων124	4
8.4 Συμπεράσματα	9
8.5 Παράρτημα130	0
· · · ··	

Κεφάλαιο 9 Επίδραση της Αρχιτεκτονικής του Συμπολυμερούς στην Αποσάθρωση του
Μικκυλίου και την Απελευθέρωση Φορτίου μέσω του από άκρο εις άκρο αποπολυμερισμού
υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων135
9.1 Εισαγωγή
9.2 Μοντέλο
9.2.1 Αποπολυμερισμός και ανάλυση των συσσωματωμάτων
9.3 Αποτελέσματα
9.3.1 Μικκυλίωση και ενθυλάκωση του φορτίου142
9.3.2 Κινητική του αποπολυμερισμού145
9.3.3 Αποσάθρωση του Μικκυλίου152
9.3.4 Κινητική της απελευθέρωσης φορτίου156
9.4 Συμπεράσματα
9.5 Παράρτημα162
Αναφορές
Γενικά Συμπεράσματα
Ευχαριστίες

# Περίληψη

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της σύμπλεξης, του πολυμερισμού και του αποπολυμερισμού πολυμερικών βουρτσών και μικκυλίων, μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Έγινε θεωρητική μελέτη των μικκυλίων λόγο των εξαιρετικών εφαρμογών που παρουσιάζουν ως μεταφορείς φορτισμένων ενώσεων DNA και RNA, ως μεταφορείς φαρμάκων με ελεγχόμενη απελευθέρωση καθώς και ως καθαριστές λυμάτων λόγο της ιδιότητας τους να μεταφέρουν φορτισμένους ρύπους. Επίσης όταν εμβολιάζονται πυκνά πολυμερικές αλυσίδες σε μια επίπεδη επιφάνεια, έχουμε την σύνθεση μιας πολυμερικής βούρτσας. Οι πολυμερικές βούρτσες παρουσιάζουν εφαρμογές στην μείωση της τριβής μεταξύ επιφανειών , στην αντιμικροβιακή τους επικάλυψη, ως βαλβίδες καρδίας καθώς και για ελεγχόμενη τροποποίηση επιφανειών.

Αρχικά μελετήθηκε η εσωτερική διαστρωμάτωση ενός πολυηλεκτρολύτη (βούρτσα τύπου zipper) που σχηματίζεται από την σύμπλεξη μιας ανιοντικά φορτισμένης πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας (polyelectrolyte brush, PEB) με κατιονικά-ουδέτερες δισυσταδικές συμπολυμερικές αλυσίδες, που περιέχουν ένα πολύ μεγάλο ουδέτερο κλάδο. Παρατηρήσαμε ότι ο λόγος των εξουδετερωμένων δομικών μονάδων της PEB στο μείγμα αυξάνεται, καθώς ο λόγος των φορτισμένων δομικών μονάδων της ΡΕΒ αυξάνει για υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού. Η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού του ΡΕΒ οδηγεί στην πλήρη εξουδετέρωση της βούρτσας τύπου zipper. Λόγο της εξουδετέρωσης του φορτίου της αρχικής βούρτσας μέσω της σύμπλεξης, επιλέγοντας το κατάλληλο κατιονικό-ουδέτερο συμπολυμερές, η ουδέτερη βούρτσα μπορεί να έγει πυκνότητα εμβολιασμού μικρότερη ίση ή και πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη PEB. Η προσθήκη μονοσθενούς άλατος στο μείγμα οδηγεί στην μείωση της σύμπλεξης των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων, έτσι η αρχική PEB ανακτάται σχεδόν πλήρως. Τα ευρήματά μας συμφωνούν πλήρως με υπάρχουσες πειραματικές έρευνες και παρέχουν νέες ενδιαφέρουσες πληροφορίες για τη δομή και το σχήμα του συσσωματώματος. Το συσσωμάτωμα αλλάζει προοδευτικά από πυκνή μεμβράνη, σε διάτρητη μεμβράνη, σε φύλλα, σε πακτωμένα μικκύλια και σε στοίβες, όσο αλλάζει ο λόγος φορτίων, η πυκνότητα εμβολιασμού και η μοριακή μάζα της PEB και των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων.

Η χημική ανατροφοδότηση μεταξύ των δομικών στοιχείων στον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου, των δισυσταδικών συμπολυμερών και η ταυτόχρονη μικκυλίωση τους μελετήθηκε για πρώτη φορά μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Χρησιμοποιώντας ένα στοχαστικό μοντέλο πολυμερισμού, μπορέσαμε να αναπαράγουμε τα πειραματικά ευρήματα σχετικά με την επίδραση της χημικής ανατροφοδότησης στην ταχύτητα του πολυμερισμού σε χαμηλές και υψηλές συγκεντρώσεις διαλύματος. Το μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας ένα νέο χειροποίητο λογισμικό ανάλυσης δεδομένων γραμμένο σε γλώσσα Python, αξιοποιώντας την θεωρία γράφων. Οι προσομοιώσεις μας έδειξαν ότι τα μικκύλια που σχηματίζονται από την μικκυλίωση με εκμαγείο είναι πιο σφαιρικά και έχουν χαμηλότερη ακτίνα περιστροφής, από αυτά που σχηματίζονται από την παραδοσιακή μέθοδο μικκυλίωσης δύο σταδίων και είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Το πλεονέκτημα της μοριακής προσομοίωσης έναντι των παραδοσιακών κινητικών μοντέλων είναι ότι με την προσομοίωση, μελετάται λεπτομερώς ο ετερογενής πολυμερισμός παρουσία του αντίθετου φορτισμένου εκμαγείου και επίσης λαμβάνεται υπόψη η ασυμβατότητα μεταξύ των αντιδρώντων που επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία της αντίδρασης.

Εξερευνήσαμε τη δυναμική της αποσάθρωσης και της απελευθέρωσης φορτίου από μικκύλια, αποτελούμενα από γραμμικά και μικτόκλωνα συμπολυμερή, τα οποία διαθέτουν μία, δύο ή τρείς υδρόφοβες συστάδες ή κλάδους, κάθε μια από τις οποίες είναι ικανές για από άκρο εις άκρο αποπολυμερισμό. Τα ευρήματά μας αποκάλυψαν ότι, υπό στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης ως προς τον αριθμό των αποπολυμεριζόμενων στοιβάδων, τα μικτόκλωνα με τρεις κλάδους παρουσίασαν σταθερά ταχύτερο αποπολυμερισμό σε σύγκριση με αυτά με δύο κλάδους και τα γραμμικά συμπολυμερή αντίστοιχα. Αντίθετα, σε σταθερές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης, η ταχύτητα αποπολυμερισμού των συμπολυμερών εμφάνισαν πιο σύνθετη συμπεριφορά, επηρεαζόμενοι από δύο αντίθετους παράγοντες. Την περίσσεια μορίων πυροδότησης, η οποία αυξανόταν με τη μείωση του αριθμού των υδρόφοβων κλάδων ή συστάδων και τον ταυτόχρονο από άκρο εις άκρο αποπολυμερισμό, ο οποίος ενισχύονταν με την αύξηση του αριθμού των κλάδων. Η μελέτη μας δίνει απαντήσεις για την αλληλεπίδραση μεταξύ της αρχιτεκτονικής του συμπολυμερούς, των συγκεντρώσεων των μορίων πυροδότησης και της δυναμικής αποπολυμερισμού, παρέχοντας πολύτιμες πληροφορίες για τον σχεδιασμό αμφίφιλων συμπολυμερών με ρυθμιζόμενες ιδιότητες αποσάθρωσης του μικκύλιου και απελευθέρωσης του φορτίου που περικλείεται στα μικκύλια αυτά.

#### Abstract

In this study, the complexation, polymerization, and depolymerization of polymer brushes and micelles were investigated through molecular dynamics simulations. A theoretical study of micelles was conducted due to their exceptional applications as carriers of charged DNA and RNA compounds, as drug delivery systems with controlled release, and as wastewater purifiers due to their ability to carry charged pollutants. Additionally, when densely grafting polymer chains onto a flat surface, a polymer brush is synthesized. Polymer brushes have applications in lubricants, antimicrobial coatings, heart valves, and controlled surface modification.

The internal stratification of a polyelectrolyte complex (zipper brush) formed by mixing of an anionic charged polyelectrolyte brush (PEB) with cationic-neutral diblock copolymers bearing a very long neutral block is studied by means of molecular dynamics simulations. We found that the fraction of the neutralized PEB units in the mixture increases as the fraction of the PEB charged units increases for high grafting densities. The decrease of the PEB grafting density leads to the complete neutralization of the zipper brush. Due to the charge neutralization condition, from the initial PEB through the complexation with the appropriate choice of a cationic-neutral copolymer, neutral brush having grafting density lower, equal, or much higher than that of the PEB were obtained. The addition of monovalent salt in the mixture leads to a reduction in complexed diblock copolymer chains and practically the initial PEB is recovered. Our findings are in full agreement with existing experimental predictions and provide new insights into the structure and the shape of the coacervate. The latter progressively changes from a dense film to perforated film, to lamella, to pinned micelles, to stacks as charge ratio, grafting density and the molecular weights of the PEB and diblock copolymer blocks are altered.

The chemical feedback between building blocks in templated polymerization of diblock copolymers and their consecutive micellization was studied for the first time by means of coarse-grained molecular dynamics simulations. Using a stochastic polymerization model, we were able to reproduce the experimental findings on the effect of chemical feedback on the polymerization rates at low and high solution concentrations. The size and shape of micelles were computed using a newly development software in python conjugated with graph theory. In full agreement with the experiments, our simulations revealed that micelles formed by the templated micellization are more spherical and have lower radius of gyration than those formed by the traditional two-step micellization method. Understanding the underlying mechanisms in

templated reaction/assembly of polymers will help for rational design of new synthetic supramolecular materials.

Utilizing molecular dynamics simulations, we explored the demicellization and cargo release dynamics of linear and miktoarm copolymers, featuring one, two and three hydrophobic block or branches, each capable for head-to-tail depolymerization. Our findings revealed that, under stoichiometric trigger molecule concentrations, miktoarms with three branches exhibited consistently faster depolymerization rates than those with two branches and linear copolymers. Conversely, at constant trigger molecule concentrations, the depolymerization rates of copolymers exhibited more complex behavior influenced by two opposing factors: the excess of trigger molecules, which increased with a decrease in the number of hydrophobic branches or blocks, and simultaneous head-to-tail depolymerization, which intensified with an increasing number of branches. Our study elucidates the intricate interplay between copolymer architecture, trigger molecule concentrations, and depolymerization dynamics, providing valuable insights for the rational design of amphiphilic copolymers with tunable demicellization and cargo release properties.

# Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Πολυμερική αλυσίδα. Με Ο συμβολίζεται η κάθε δομική μονάδα
Σχήμα 1.2 Η δομική μονάδα του πολυαιθυλενίου
Σχήμα 1.3 Αντίδραση του πολυπροπυλενίου
Σχήμα 1.4 Αντίδραση σχηματισμού του πολύ(ω-υδροξυλαυρικού οξέος)
Σχήμα 1.5 Απεικονίσεις πολυμερών: (α) γραμμικό, (β) δικτυωμένο, (γ) κτενωτό, (δ) διακλαδισμένο και (ε
αστεροειδές4
Σχήμα 1.6 Κατηγορίες συμπολυμερών: α) εναλλασσόμενα συμπολυμερή, β) κατά συστάδες, γ) τυχαία και δ
εμβολιασμένα
Σχήμα 1.7 Απεικόνιση των : (α) δισυσταδικών συμπολυμερών, (β) τρισυσταδικών συμπολυμερών και (γ τριπολυμερών
Σχήμα 1.8 Το μοντέλο μιας πολυμερικής αλυσίδας αποτελούμενη από N σκελετικά τμήματα
Σχήμα 1.9 Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, τοπικές και μη τοπικές
Σχήμα 1.10 Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης μιας ιδανικής αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων με σταθερά
μήκος σκελετικών δεσμών Ι. Στην εικόνα διακρίνεται το διάνυσμα από άκρο σε άκρο r
Σχήμα 1.11 Αναπαράσταση του μηχανικού μοντέλου ελατηρίων
Σχήμα 1.12 Εμφανίζεται μια πολυμερική αλυσίδα στην οποία διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (b <sub>K</sub> ) και ο
πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους <i>Ι</i>
Σχήμα 1.13 Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας N σκελετικών δεσμών μήκους l. Διακρίνονται οι γωνίες μεταξι
των δεσμών (θ) αλλά και η γωνία περιστροφής τους (φ)
Σχήμα 1.14 Το κέντρο της σφαίρας Β δεν επιτρέπει να διεισδύσει στην σφαιρική περιοχή (διακεκομμένη γραμμή
με ακτίνα $d_{\rm HS}$ , λόγω της σφαίρας Α14
Σχήμα 1.15 Τα στάδια του RAFT πολυμερισμού
Σχήμα 2.1 Αναπαράσταση πολυηλεκτρολύτη μέσα σε διάλυμα. Η αλυσίδα περιτριγυρίζεται από το
αντισταθμιστικά ιόντα ( counter ions )
Σχήμα 2.2 Αναπαράσταση μιας φορτισμένης πολυμερικής αλυσίδας με την αρχιτεκτονική σφαιρικού θύλακα, με
μέγεθος $\xi_e$
Σχήμα 3.1 Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Lennard-Jones
Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σφαιρικής αποκοπής
Σχήμα 3.3 Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής PPPM. (a) Παρουσίαση ενός συστήματος μα
φορτισμένα σωματίδια, (b) Παρεμβολή των φορτίων σε ένα δισδιάστατο πλέγμα, (c) Χρήση FFT για του
υπολογισμό του δυναμικού και των δυνάμεων στα πλεγματικά σημεία, (d) Παρεμβολή των δυνάμεων πίσω σε
σωματίδια και ανανέωση των συντεταγμένων τους41
Σχήμα 3.4 Δημιουργία δύο φύλλων με αντίθετα φορτία λόγω των περιοδικών συνθηκών στις κατευθύνσεις x κα
y. Στην κατεύθυνση z δεν υπάρχει περιοδικότητα
Σχήμα 3.5 Το σύστημα που παρουσιάσαμε στην εικόνα 3.4, το οποίο με την βοήθεια εισαγωγής πλάκας κενού
αντιμετωπίζεται με περιοδικές συνθήκες στον άξονα z44
Σχήμα 3.6 Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) για διαφορετικούς τύπους ανώμαλης διάχυσης. Υπερ-διάχυση
κανονική διάχυση και υπο-διάχυση

Σχήμα 4.1 Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια
υδρόφιλη συστάδα (γκρι χρώμα)
Σχήμα 4.2 Απεικόνιση μικκυλίων μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Διακρίνονται οι υδρόφοβοι πυρήνες στο
εσωτερικό των μορίων καθώς και οι υδρόφιλες κορόνες τους
Σχήμα 4.3 Γραφιστική αναπαράσταση της φόρτωσης των φαρμάκων σε ένα μικκύλιο συμπολυμερών
Σχήμα 5.1 Προσδεμένες αλυσίδες (a) πολυ-διακλαδισμένο πολυμερές (αστέρι), (b) πολυμερικό μικκύλιο, (c)
αλυσίδες εμβολιασμένες σε επιφάνεια
Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση εμβολιασμένων αλυσίδων (a) mushrooms, (b) brush
Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας: (a) τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να
βρίσκονται σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος της βούρτσας (h>>H), (b) τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται
μέσα στον όγκο της βούρτσας (h ${\approx} \rm H).$
Σχήμα 6.1 Αναπαράσταση τριών υποθετικών μικκυλίων με αριθμούς συσσωμάτωσης 7, 3 και 1 αντίστοιχα(Μπλέ
N=7, πράσινο N=3 και πορτοκαλί N=1) . Κάθε κύκλος αποτελεί μια ολόκληρη πολυμερική αλυσίδα και
εφαρμόζεται το κριτήριο του Stillinger ( $R \le 1.5\sigma$ )60
<b>Σχήμα 6.2</b> Σχηματική αναπαράσταση του αλγορίθμου αναγνώρισης μικκυλίων
Σχήμα 7.1 Γραφιστική αναπαράσταση από μείγμα που αποτελείται από: α) μια αρνητικά φορτισμένη ΡΕΒ που
περιέχει 4 PE αλυσίδες με 6 τύπου S δομικές μονάδες και ποσοστό φόρτισης α=0.33 και συμβολίζεται ως (-
) S6a0.33. Το εμβαδόν ανά εμβολιασμένη ΡΕ αλυσίδα είναι $s = \delta^2$ , β) θετικά φορτισμένα AB δισυσταδικά
συμπολυμερή με 2 τύπου Α θετικά φορτισμένες δομικές μονάδες και 8 ουδέτερες τύπου Β δομικές μονάδες και
συμβολίζονται ως (+)A2B8. Τα αντισταθμιστικά ιόντα εικονίζονται με μπλε και κόκκινο χρώμα, ενώ τα
μονοσθενή άλατα εικονίζονται με πορτοκαλί και μωβ χρώμα αντίστοιχα
Σχήμα 7.2 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας απόστασης z για κατιονικές A, ουδέτερες B και ανιοντικές S
τύπου δομικές μονάδες, κατανομή των ελεύθερων άκρων των ανιοντικών εμβολιασμένων και των ουδέτερων
αλυσίδων, των αντισταθμιστικών ιόντων της PEB, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των
δισυσταδικών συμπολυμερών και κατανομή του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για
μείγματα (α) (-)S160a0.2 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή (β) για μείγμα με (-)S160a0.4 PEB με (+)A60B120
συμπολυμερή και (γ) για μείγμα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή. Σε όλες τις περιπτώσεις η
πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με $d = 0.049 \sigma^{-2}$
Σχήμα 7.3 Απεικονίσεις της προσομοίωσης που παρουσιάζει το συσσωμάτωμα της σύμπλεξης και το ουδέτερο
στρώμα πάνω από το συσσωμάτωμα που σχηματίζεται από μείγματα (α) (-)S160a0.2 PEB με (+)A60B120
συμπολυμερή (β) (-)S160a0.4 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή και (γ) (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120
συμπολυμερή. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με d = $0.049\sigma^{-2}$
Σχήμα 7.4 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια, των ανιοντικών εμβολιασμένων δομικών μονάδων <z>, των</z>
κατιονικών δομικών μονάδων των συμπολυμερών <z+>, των ουδέτερων δομικών μονάδων των συμπολυμερών</z+>
<zneutral>, του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper <z>zipper, και των ανιοντικών δομικών</z></zneutral>
της PEB δηλαδή της βούρτσας πριν την σύμπλεξη <z>peb συναρτήσει του ποσοστού φόρτισης a των</z>
εμβολιασμένων αλυσίδων
Σχήμα 7.5 Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής των ανιοντικών εμβολιασμένων
αλυσίδων $<\!\!R_g^2\!\!>^{1/2}$ , των κατιονικών συστάδων των συμπολυμερών $<\!\!R_g^2\!\!>^{1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των

συμπολυμερών  $< R_e^{2} > ^{1/2}$  neutral και των εμβολιασμένων αλυσίδων πριν την σύμπλεξη  $< R_e^{2} > ^{1/2}$  μεσυναρτήσει του Σχήμα 7.6 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της z για τις κατιονικές Α, τις ουδέτερες Β και τις τύπου S δομικές μονάδες, τα κέντρα μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών και του συνόλου των δομικών μονάδων που αποτελούν την βούρτσα τύπου zipper για μείγματα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή για πυκνότητες εμβολιασμού (α)  $d = 0.024\sigma^{-2}$  (β)  $d = 0.012\sigma^{-2}$  και (γ)  $d = 0.006\sigma^{-2}$ .....82 Σχήμα 7.7 Η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις ανιονικές εμβολιασμένες αλυσίδες  $<\!\!R_g^2\!\!>$ ., των κατιονικών συστάδων των συμπολυμερών  $<\!\!R_g^2\!\!>_+^{1/2}$  και των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $< R_g^2 > \frac{1}{2}_{neutral}$ , για μείγμα με (-)S160*a*0.8 PEB με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με Σγήμα 7.8 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια για τις ανιοντικές εμβολιασμένες αλυσίδες <z.>, για τις κατιονικές συστάδες των συμπολυμερών, των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών <z<sub>neutral</sub>> και του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper <z>zipper, για μείγματα αποτελούμενα από (-)S160a0.8 Σχήμα 7.9 Απεικονίσεις από την προσομοίωση των βουρτσών τύπου zipper, του ουδέτερου στρώματος καθώς και του συσσωματώματος για μείγματα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή με (a)  $d = 0.024\sigma^{-2}$ Σχήμα 7.10 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια για τις ανιοντικές δομικές μονάδες των εμβολιασμένων αλυσίδων  $<z_->$ , για τις κατιονικές δομικές μονάδες των συμπολυμερών  $<z_+>$ , των ουδέτερων δομικών μονάδων των συμπολυμερών  $\langle z_{\text{neutral}} \rangle$ , του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper  $\langle z \rangle_{\text{zipper}}$  και των ανιοντικών δομικών μονάδων της PEB πριν την σύμπλεξη <z>PEB συναρτήσει του κλάσματος φόρτισης a. .....85 **Σγήμα 7.11** Η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις ανιοντικές δομικές μονάδες  $\langle R_g^2 \rangle$ .  $^{1/2}$ , τις κατιονικές δομικές μονάδες του συμπολυμερούς  $<\!\!R_g^{-2}\!\!>_+^{1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων του συμπολυμερούς  $< R_g^{2} > ^{1/2}_{neutral}$  και των ανιοντικών δομικών μονάδων της PEB πριν την σύμπλεξη  $< R_g^{2} > ^{1/2}_{PEB}$  συναρτήσει του Σχήμα 7.12 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της απόστασης z για τις κατιονικές Α, ουδέτερες Β και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των ελεύθερων άκρων των εμβολιασμένων αλυσίδων της PEB αλλά και των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών και του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για μείγματα με (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή με (α) (-)S160a0.2 (β) (-)S160a0.4 (γ) (-)S160a0.8 και (δ) (-)S160a1 PEB. Σε όλες τις περιπτώσεις Σχήμα 7.13 Απεικονίσεις της προσομοίωσης που δείχνουν την βούρτσα τύπου zipper και το συσσωμάτωμα που σχηματίζεται από μείγματα με (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή με (α) (-)S160a0.2 PEB (β) (-)S160a0.4 PEB (γ) (-)S160a0.8 PEB και (δ) (-)S160a1 PEB. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση  $\mu\epsilon d = 0.012\sigma^{-2}.$ Σχήμα 7.14 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της απόστασης z για τις κατιονικές δομικές μονάδας Α, τις ουδέτερες δομικές μονάδες Β, τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των ελεύθερων άκρων των ουδέτερων συστάδων των αλυσίδων, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών και των δομικών μονάδων ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper, που αποτελείται από (+)A30B240 με (-)S80a0.8 PEB με 

Σγήμα 7.15 Απεικόνιση της προσομοίωσης της βούρτσας τύπου zipper και του συσσωματώματος που προκύπτει από την σύμπλεξη των (+)A30B240 δισυσταδικών συμπολυμερών με (-)S80a0.2 PEB με πυκνότητα εμβολιασμού Σχήμα 7.16 Ο αριθμός των (+)Α60Β120 δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων που κάνουν σύμπλεξη με Σχήμα 7.17 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της μέσης απόστασης z για τις κατιονικές τύπου Α, τις ουδέτερες τύπου Β και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων και ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper για μείγμα με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με (-)S160a0.8 PEB για Σχήμα 7.18 Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα x και y άξονες για το άκρο εις άκρο διάνυσμα των εμβολιασμένων αλυσίδων της βούρτσας τύπου zipper για την περίπτωση της πλήρους εξουδετέρωσης δηλαδή για μείγμα με the (-)S160a0.2 με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή για πυκνότητα εμβολιασμού d = 0.049 $\sigma^{-2}$ . Σχήμα 7.19 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας για την μέση απόσταση z για τις κατιονικές τύπου Α, τις ουδέτερες τύπου Β και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες αλλά και για το σύνολο των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για την πλήρως εξουδετερωμένη βούρτσα αποτελούμενη από μείγμα με (-)S160a0.2 PEB και (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με πυκνότητα εμβολιασμού d =  $0.049\sigma^{-2}$ .....104 Σχήμα 7.20 Η απεικόνιση του συστήματος μετά την 3x3 αντιγραφή του στους άξονες x και y για βούρτσα τύπου zipper που αποκτήθηκε από μείγμα με (-)A160a0.8 PEB και (+)A60B120 για διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού Σχήμα 7.21 Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα x και y άξονες για το άκρο εις άκρο διάνυσμα των εμβολιασμένων αλυσίδων της βούρτσας τύπου zipper αποτελούμενη από μείγμα με (-)S160a0.8 PEB με (+)Α60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή για πυκνότητα εμβολιασμού  $d = 0.025 \sigma^{-2}$  που πάρθηκε με την αργή Σχήμα 7.22 Ο αριθμός των προσροφημένων (λόγο της σύμπλεξης) (+)Α60Β120 συμπολυμερών ανά μονάδα Σχήμα 8.1 Γραφική αναπαράσταση των συζευγμένων αντιδράσεων στον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου. Τα βέλη μονής κατεύθυνσης παρουσιάζουν τον πολυμερισμό των μονομερών. Τα βέλη διπλής κατεύθυνσης παρουσιάζουν την ανταλλαγή των μονομερών και των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των δύο αντιδράσεων(γημική ανατροφοδότηση). Με πράσινο γρώμα είναι οι ουδέτερες δομικές μονάδες, με κίτρινο είναι ο απαρχητής της αντίδρασης, με κόκκινο είναι οι αρνητικά φορτισμένες δομικές μονάδες του ομοπολυμερούς και Σχήμα 8.2 Γραφιστική αναπαράσταση της Monte Carlo "bond/create" ρουτίνας, (a) απόσταση αποκοπής για την bond / create ρουτίνα (b) η ενεργοποίηση της άκρης της ουδέτερης αλυσίδας με την προσθήκη του απαρχητή (c) Σχήμα 8.3 Ψευδοπρώτης τάξης διάγραμμα της κινητικής της αντίδρασης με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο για μείγματα με  $A_{51}B_{20}$  δισυσταδικά συμπολυμερή για διαφορετικές συγκεντρώσεις (a) [Φ]=0.04, 0.12 (b) [Φ]=0.24, 0.36. και (c) ο λόγος των σταθερών της αντίδρασης της αντίδρασης με εκμαγείο και της αντίστοιχης χωρίς, για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το εκμαγείο αποτελούνταν από αλυσίδες C20. Οι γραμμές σφάλματος παρουσιάζουν την τυπική απόκλιση......116

<b>Σχήμα 8.4</b> Η ακτινική κατανομή της συνάρτησης της $g_{BC}(r)$ ανάμεσα στις δομικές μονάδες του εκμαγείου C και
των μονομερών B για διαφορετικές συγκεντρώσεις [ $\varPhi$ ] για μείγματα με $A_{51}B_{20}$ δισυσταδικά συμπολυμερή. Το
εκμαγείο αποτελείται από αλυσίδες C20. Οι γραμμές σφάλματος παρουσιάζουν την τυπική απόκλιση
Σχήμα 8.5 Η μεταβολή του λόγου της τοπικής συγκέντρωσης μονομερών μεταξύ του πολυμερισμού με εκμαγείο
και χωρίς εκμαγείο με τη συνολική συγκέντρωση του διαλύματος [ $\varPhi$ ] για τη σύνθεση των συμπολυμερών $ m A_{51}B_{20}.$
Το εκμαγείο είναι μια αλυσίδα C20
Σχήμα 8.6 Διάγραμμα της ψευδοπρώτης τάξης κινητικής της αντίδρασης με και χωρίς εκμαγείο για τη σύνθεση
των δισυσταδικών συμπολυμερών Α51Β20, για αλληλεπιδράσεις που παραπέμπουν σε καλό και θήτα διαλύτη
μεταξύ των δομικών μονάδων του εκμαγείου τύπου C και των μονομερών τύπου B. Η συνολική συγκέντρωση
του διαλύματος είναι [Φ]=0.24. Το πρότυπο είναι μια αλυσίδα $C_{20}$ 119
Σχήμα 8.7 Διάγραμμα ψευδοπρώτης τάξης κινητική της αντίδρασης με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο για μείγματα
με A <sub>51</sub> B <sub>20</sub> δισυσταδικά συμπολυμερή και για εκμαγείο με διαφορετικά μήκη αλυσίδων C <sub>20</sub> , C <sub>40</sub> , C <sub>80</sub> και C <sub>125</sub> . Η
συνολική συγκέντρωση του μείγματος είναι [Φ]=0.24120
Σχήμα 8.8 Διάγραμμα της ψευδοπρώτης τάξης της κινητικής της αντίδρασης του πολυμερισμού με και χωρίς
εκμαγείο για την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με στόχος μήκους B20 για μείγματα με ουδέτερες
συστάδες με διαφορετικό μήκος $A_{25}$ , $A_{50}$ , and $A_{100}$ . Η συνολική συγκέντρωση του διαλύματος είναι [ $Φ$ ]=0.04. Το
εκμαγείο είναι μια αλυσίδα C20
Σχήμα 8.9 Κατανομή μάζας των συστάδων τύπου Β που συντέθηκαν, με επιθυμητό μήκος Β20 για πολυμερισμό
με εκμαγείο των $A_{51}B_{20}$ συμπολυμερών με συνολική συγκέντρωση [Φ] (a) 0.04, (b) 0.12, (c) 0.24. Για την
περίπτωση των (d), (e) και (f) παρουσιάζουν την κατανομή μάζας των τύπου B συστάδων για συγκέντρωση
[Φ]=0.04, 0.12 και 0.24 αντίστοιχα. N είναι το μοριακό βάρος της συστάδας τύπου Β
Σχήμα 8.10 Η μεταβολή των PDI <sub>B</sub> και $M$ w (a), (d) με τη συνολική συγκέντρωση διαλύματος [ $Φ$ ] για την
πολυμερισμό με εκμαγείο (μαύρο) και χωρίς εκμαγείο (κόκκινοι κύκλοι) των συμπολυμερών A <sub>51</sub> B <sub>20</sub> . (b), (e) σε
σχέση με τον αριθμό των δομικών μονάδων της ουδέτερης συστάδας τύπου A. (c), (f) με την πιθανότητα
αντίδρασης. Το εκμαγείο είναι αλυσίδες $C_{20}$ και η συγκέντρωση είναι [ $Φ$ ]=0.04
Σχήμα 8.11 Κατανομή μάζας των μικκυλίων σε σχέση με τον αριθμό συσσωμάτωσης N για τον πολυμερισμό
PIESA για τα ακόλουθα συστήματα (a) A <sub>26</sub> B <sub>20</sub> + C <sub>20</sub> , (b) A <sub>51</sub> B <sub>20</sub> + C <sub>20</sub> , και (c) A <sub>101</sub> B <sub>20</sub> + C <sub>20</sub> . Κατανομή μάζας
για τα μικκύλια που σχηματίζονται με την μέθοδο δύο σταδίων για τα ακόλουθα συστήματα: (d) $A_{26}B_{20} + C_{20}$ , (e)
$A_{51}B_{20} + C_{20}$ and (f) $A_{101}B_{20} + C_{20}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση ορίστηκε ίση με [Φ]=0.04125
Σχήμα 8.12 Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής για τα μικκύλια που σχηματίζονται με την μέθοδο
PIESA απεικονίζεται με μαύρο χρώμα και με την μέθοδο δύο σταδίων όπου παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα
για μείγματα με: (a) $A_{26}B_{20} + C_{20}$ , (b) $A_{51}B_{20} + C_{20}$ και (c) $A_{101}B_{20} + C_{20}$ συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης.
Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση126
Σχήμα 8.13 Η μέση παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ <sup>2</sup> των μικκυλίων που σχηματίζονται από την PIESA
(μαύροι κύκλοι) και τη μέθοδο δύο σταδίων (κόκκινοι κύκλοι) από μείγματα: (α) A26B20 + C20, (β) (a) A <sub>26</sub> B <sub>20</sub>
$+ C_{20}$ , (b) $A_{51}B_{20} + C_{20}$ και (c) $A_{101}B_{20} + C_{20}$ συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης $N$ . Οι γραμμές σφάλματος
αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση
Σχήμα 8.14 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μείγματα από A <sub>101</sub> B <sub>20</sub> + C <sub>40</sub> συναρτήσει του
αριθμού συσσωμάτωσης N για (a) την μέθοδο PIESA, (b) την μέθοδο δύο σταδίων για [ $Φ$ ]=0.04, RP=0.125. Ο
λόγος των αρνητικά φορτισμένων δομικών μονάδων ως προς τα αντίστοιχα θετικά ορίστηκε 2:1

**Σχήμα 9.1** Γραφιστική αναπαράσταση του (a) γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς  $A_6B_6$ , (b) μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς  $A_6(B_2)_3$  με μία, δύο και τρείς προστατευτικές δομικές μονάδες που απεικονίζονται με πορτοκαλί χρώμα. Οι δομικές μονάδες του μορίου πυροδότησης που είναι τύπου T αναπαρίστανται με μωβ χρώμα και οι αλυσίδες του φορτίου C<sub>2</sub> με πράσινο. Οι υδρόφιλες δομικές μονάδες τύπου A και οι υδρόφοβες δομικές μονάδες τύπου B αναπαρίστανται με μπλε και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα.

 Σχήμα 9.17 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από γραμμικά συμπολυμερή Α<sub>30</sub>Β<sub>30</sub> για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b) t=9100τ, 0.17, c) t=13500τ, 0.32, d) t=18000τ, 0.44, e) t= 27000τ, 0.61, f) t= 36500τ, 0.74. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις Σχήμα 9.18 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=4500\tau, 0.10, c$ )  $t=9000\tau$ , 0.24, d) t=18000τ, 0.45, e) t= 27000τ, 0.59, f) t= 45000τ, 0.76. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T = RP_B = 10^{-3}$ .....166 Σχήμα 9.19 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b) t=4500τ, 0.11, c) t=13500τ, 0.34, d) t=22500τ, 0.49, e) t= 36000τ, 0.63, f) t= 63000τ, 0.76. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T = RP_B = 10^{-3}$ ......167 Σχήμα 9.20 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από γραμμικά συμπολυμερή Α<sub>30</sub>Β<sub>30</sub> για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b) t=4500τ, 0.27, c) t=6000τ, 0.41, d) t=7500τ, 0.55, e) t= 9000τ, 0.68, f) t= 10500τ, 0.80. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις Σχήμα 9.21 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=3000\tau, 0.30, c$ )  $t=4000\tau$ , 0.45, d) t=6000τ, 0.67, e) t= 7500τ, 0.78, f) t= 9000τ, 0.86. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=10^{-2}$  και  $RP_B=10^{-3}$ ......168 Σχήμα 9.22 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{10})_3$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=3000\tau, 0.37, c)$   $t=4500\tau, 0.37, c)$ 0.56, d) t=6000τ, 0.68, e) t= 7500τ, 0.74, f) t= 9000τ, 0.80. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T = 10^{-2}$  και  $RP_B = 10^{-3}$ ......169 Σχήμα 9.23 Διάγραμμα του λόγου της απελευθέρωσης των μορίων φορτίου συναρτήσει του χρόνου για μείγματα με συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$ , με σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης της αντίδρασης. Για πιθανότητες a)  $RP_T=10^{-2}$ ,  $RP_B=10^{-3}$  και b)  $RP_T=10^{-3}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ ,  $[C_3]_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση των μορίων φορτίου και  $[C_3]_t$ είναι η συγκέντρωση τους την δεδομένη χρονική στιγμή......170 Σγήμα 9.24 Διάγραμμα που απεικονίζει το λογάριθμο του λόγου των απελευθερωμένων μορίων φορτίου συναρτήσει του λογαρίθμου του χρόνου για α) γραμμικά συμπολυμερή Α30B30, β) μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και γ) για μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>. Οι γραμμές προσαρμογής, η σταθερά k και το n αντιστοιχούν στην εξίσωση Korsmeyer-Peppas. Η συγκέντρωση των μορίων πυροδότησης 

# ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### Κεφάλαιο 1 Εισαγωγικές Έννοιες Στα Πολυμερή

Τα πολυμερή αποτελούν χημικές ενώσεις που κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες: τα φυσικά πολυμερή και τα συνθετικά. Τα φυσικά πολυμερή αποτελούν θεμελιώδη στοιχεία για την ύπαρξη της ζωής, καθώς περιλαμβάνουν το DNA, το RNA, τις πρωτεΐνες, την κυτταρίνη, την κερατίνη και άλλα. Από την άλλη πλευρά, τα συνθετικά πολυμερή έχουν μετασχηματίσει τον τρόπο ζωής του σύγχρονου ανθρώπου, έχοντας ευρεία χρήση στη βιομηχανία, τη βιοϊατρική, τη νανοτεχνολογία και γενικότερα στην καθημερινή ζωή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών είναι τα πλαστικά, τα λιπαντικά, τα ελαστικά αυτοκινήτων, καθώς και διάφορα αντικείμενα που συμβάλλουν στην υγεία και την ποιότητα ζωής, όπως οι φακοί επαφής.

## 1.1 Χημική δομή των πολυμερών

Το πολυμερές, ή αλλιώς μακρομόριο, είναι ένα μεγάλο μόριο που προκύπτει από την επανάληψη μικρών χημικών ενώσεων, γνωστών ως δομικές μονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους μέσω ομοιοπολικών δεσμών<sup>1–3</sup> (Σχήμα 1.1).

Σχήμα 1.1 Πολυμερική αλυσίδα. Με Ο συμβολίζεται η κάθε δομική μονάδα.

Μια απλή μορφή πολυμερούς είναι το πολυαιθυλένιο(Polyethylene PE), στο οποίο ο σκελετός του αποτελείται από μια σειρά ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2 Η δομική μονάδα του πολυαιθυλενίου

Ο όρος "πολυμερές" αναφέρεται σε μόρια που έχουν τουλάχιστον δέκα δομικές μονάδες. Τα μόρια που αποτελούνται από λιγότερες από δέκα δομικές μονάδες χαρακτηρίζονται ως ολιγομερή. Τα μονομερή που συνθέτουν ουσιαστικά τα πολυμερή, διαφέρουν από τις δομικές μονάδες είτε στον αριθμό των ατόμων που περιλαμβάνουν, είτε στον τρόπο σύνδεσης αυτών. Αυτή η διαφορά μπορεί να κατανοηθεί μέσω των σχημάτων (Σχήμα 1.3 και 1.4).

Στο σχήμα 1.3 παρατηρούμε ότι το μονομερές περιλαμβάνει έναν διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα, ο οποίος σπάει κατά τη διαδικασία δημιουργίας του πολυμερούς. Ως αποτέλεσμα, το πολυμερές που σχηματίζεται από τη σύνδεση των μονομερών αποτελείται μόνο από απλούς (μονούς) δεσμούς.

$$(\alpha) \qquad (\beta) \qquad (\gamma)$$

$$n CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{\pi \circ \lambda \upsilon \mu} \cdots \left| CH(CH_3)CH_2 + CH(CH_3)CH_2 + CH(CH_3)CH_2 \right| \cdots$$

Σχήμα 1.3 Αντίδραση του πολυπροπυλενίου.

Στο σχήμα 1.4 παρατηρούμε την διαφορά μεταξύ του αριθμού των ατόμων του μονομερούς (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>) και της δομικής μονάδας του πολυμερούς η οποία έχει (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Δηλαδή, η δομική μονάδα του πολυμερούς περιέχει 2 λιγότερα υδρογόνα (Η) και 1 λιγότερο οξυγόνο (Ο), τα οποία απομακρύνονται ως νερό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας πολυμερισμού.



Σχήμα 1.4 Αντίδραση σχηματισμού του πολύ(ω-υδροξυλαυρικού οξέος).

Ο αριθμός των μονομερών που απαρτίζουν ένα πολυμερές ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού, συμβολίζεται με N (Σχήμα 1.1) και υπολογίζεται ως ο λόγος του μοριακού βάρους του πολυμερούς προς το μοριακό βάρος του μονομερούς. Ο βαθμός πολυμερισμού συνήθως έχει τιμές μεταξύ 10<sup>4</sup> και 10<sup>5</sup> μονομερών. Λόγω του μεγάλου βαθμού πολυμερισμού, τα πολυμερή μοιράζονται πολλές κοινές ιδιότητες που διαφέρουν από εκείνες των μικρών μορίων. Η διαφοροποίηση στη χημική δομή των μονομερών παίζει δευτερεύοντα ρόλο και συνήθως εκφράζεται μέσω διαφόρων παραμέτρων της κάθε φυσικής ιδιότητας.

# 1.2 Αρχιτεκτονική των πολυμερικών αλυσίδων

Τα πολυμερή έχουν μεγάλη ποικιλομορφία ως προς την γεωμετρία και την αρχιτεκτονική τους<sup>2,3</sup>. Οι κυριότερες κατηγορίες είναι οι εξής:

- Γραμμικά (linear)
- Διακλαδισμένα (branched)
- Δικτυωμένα (cross-linked)

Τα γραμμικά πολυμερή (Σχήμα 1.5α) αποτελούνται από μονομερή που είναι διατεταγμένα σε σειρά, δημιουργώντας μια συνεχόμενη αλυσίδα χωρίς διασταυρώσεις, στην οποία κάθε μονομερές συνδέεται μόνο με τα δύο γειτονικά του. Αυτές οι αλυσίδες παρουσιάζουν ευκαμψία. Αντίθετα, τα διακλαδισμένα πολυμερή περιέγουν μονομερή που συνδέονται γημικά και πλευρικά της κύριας πολυμερικής αλυσίδας, δημιουργώντας διακλαδώσεις (Σχήμα 1.5δ). Μπορούν να θεωρηθούν ως γραμμικές αλυσίδες με πλευρικές διακλαδώσεις. Μια σημαντική υποκατηγορία διακλαδισμένων πολυμερών είναι τα αστεροειδή πολυμερή (Σχήμα 1.5ε), τα οποία έχουν ένα σύνολο γραμμικών αλυσίδων με κοινό σημείο αφετηρίας, το οποίο ονομάζεται κέντρο του αστεριού<sup>4-7</sup>. Οι ιδιότητες των πολυμερών επηρεάζονται από τον αριθμό και το μοριακό βάρος των κλάδων τους. Για παράδειγμα, τα αστεροειδή πολυμερή με πολλούς κοντούς κλάδους γαρακτηρίζονται από πολυάριθμα ελεύθερα άκρα και έναν πυρήνα με αυξημένη πυκνότητα. Αντίθετα, αν έχουν λίγους και μακριούς κλάδους, το κέντρο του πολυμερούς δεν επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητές του<sup>4,6</sup>. Μια άλλη δομή είναι τα κτενωτά πολυμερή (Σγήμα 1.5γ), όπου μια γραμμική αλυσίδα λειτουργεί ως σκελετός και πλευρικά συνδέονται άλλες αλυσίδες<sup>8</sup>. Τέλος, τα δικτυωμένα πολυμερή γαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλα μοριακά βάρη και παρουσιάζουν σταυροδεσμούς μεταξύ των αλυσίδων και σχηματίζουν κλειστούς βρόχους (Σχήμα 1.5β). Τα σημεία σύνδεσης των αλυσίδων ονομάζονται σημεία διασταύρωσης. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα δικτυωμένων πολυμερών είναι τα ελαστικά των αυτοκινήτων.



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

# 1.3 Συμπολυμερή

Όταν ένα πολυμερές αποτελείται αποκλειστικά από έναν τύπο μονομερών, ονομάζεται ομοπολυμερές. Αντίθετα, όταν περιλαμβάνει περισσότερους από έναν τύπους μονομερών, ονομάζεται συμπολυμερές<sup>9–12</sup>. Αναλόγως την μέθοδο πολυμερισμού και τα κλάσματα των μονομερών, η αλληλουχία των μονομερών κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων μπορεί να παρουσιάζει διαφορετικές διατάξεις. Στο σχήμα 1.6 παρουσιάζονται ορισμένες από αυτές τις διατάξεις.



Σχήμα 1.6 Κατηγορίες συμπολυμερών: α) εναλλασσόμενα συμπολυμερή, β) κατά συστάδες, γ) τυχαία και δ) εμβολιασμένα

Όταν μια πολυμερική αλυσίδα σχηματίζεται από δύο διαφορετικά μονομερή με τυχαία αλληλουχία, ονομάζεται συμπολυμερές τυχαίας δομής ή στατιστικό συμπολυμερές (Σχήμα 1.6α). Αν τα μονομερή εναλλάσσονται με συγκεκριμένη σειρά, τότε πρόκειται για εναλλασσόμενο συμπολυμερές (Σχήμα 1.6β). Στα συμπολυμερή κατά συστάδες (block copolymers), παρόμοιες ομάδες μονομερών συγκεντρώνονται σε μεγάλα, ομοιογενή τμήματα κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. (Σχήμα 1.6γ). Ένα άλλο παράδειγμα είναι το εμβολιασμένο συμπολυμερές (grafted), όπου μια κύρια αλυσίδα έχει πλευρικές αλυσίδες προσκολλημένες σε αυτήν (Σχήμα 1.6δ).

Στα κατά συστάδες πολυμερή περιλαμβάνονται τα δισυσταδικά συμπολυμερή (diblock copolymers). Μια αλυσίδα χαρακτηρίζεται ως Α-Β δισυσταδικό συμπολυμερές όταν αποτελείται από δύο διακριτά τμήματα, το καθένα αποτελούμενο από διαφορετικά μονομερή, Α και Β (Σχήμα 1.7α). Αντίστοιχα, ένα τρισυσταδικό συμπολυμερές Α-Β-Α (triblock copolymer) περιλαμβάνει τρία διακριτά τμήματα στη σειρά, με μονομερή Α, Β και Α (Σχήμα 1.7β). Επιπλέον, υπάρχουν και οι δομές των τριπολυμερών (terpolymers), οι οποίες αποτελούνται από τρία διαφορετικά είδη μονομερών, όπως Α-Β-C (Σχήμα 1.7γ).

Αυτές οι αρχιτεκτονικές γίνονται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες σε συνθήκες εκλεκτικού διαλύτη, όπου ο διαλύτης μπορεί να είναι καλός για τη συστάδα Α και κακός αντίστοιχα για τη συστάδα Β. Αυτή η συμπεριφορά τους κάνει να έχουν παρόμοια συμπεριφορά με τις επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) και τους επιτρέπει να αυτοοργανώνονται σε μεσοσκοπικά αντικείμενα, γνωστά ως μικκύλια, τα οποία θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο.



Σχήμα 1.7 Απεικόνιση των : (α) δισυσταδικών συμπολυμερών, (β) τρισυσταδικών συμπολυμερών και (γ) τριπολυμερών.

# 1.4 Το μοντέλο της ηλεκτρικά ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας

Τα πολυμερή που εμφανίζουν ευκαμψία μπορούν να προσομοιωθούν με μοντέλα που δεν απαιτούν λεπτομερή περιγραφή της χημικής σύστασης των μονομερών που απαρτίζουν την αλυσίδα. Αυτά τα μοντέλα επιτρέπουν μια ποιοτική περιγραφή των ιδιοτήτων των πολυμερών, όπως οι μηχανικές, θερμοδυναμικές, ελαστικές, ρεολογικές, δομικές και πολλές άλλες ιδιότητες<sup>2,13–15</sup>. Παρόλο που η χημική δομή, η οποία είναι μοναδική για κάθε πολυμερές, παίζει σημαντικό ρόλο στα φυσικοχημικά φαινόμενα, μια γενικότερη φυσική προσέγγιση βασισμένη σε νόμους κλίμακας υποστηρίζει ότι πολλές βασικές ιδιότητες μπορούν να κατανοηθούν χωρίς να εξεταστούν οι λεπτομέρειες της αλυσίδας. Αυτή η γενική προσέγγιση οδηγεί σε απλές και γενικές σχέσεις, κατάλληλες για την περιγραφή πολλών ομάδων μακρομορίων. Αυτή η προσέγγιση έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διάφορων αδροποιημένων μοντέλων αλυσίδας, που περιγράφουν επιτυχώς τις μακροσκοπικές ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων.

#### 1.4.1 Βασικές έννοιες της θεωρίας πολυμερών

Η πολυμερική αλυσίδα μπορεί να βρεθεί σε πολλές διαφορετικές διαμορφώσεις, με τον αριθμό αυτών των διαμορφώσεων να ποικίλει σημαντικά, καθώς εξαρτάται από το μοριακό βάρος και συνεπώς από τον βαθμό ελευθερίας της αλυσίδας. Για να περιγραφεί στατιστικά αυτή η πολυπλοκότητα, η αλυσίδα διαχωρίζεται σε N τμήματα(δομικές μονάδες) (σχήμα 1.8), όπου  $\overrightarrow{R_0}, \overrightarrow{R_1}, ..., \overrightarrow{R_N}$  είναι τα διανύσματα θέσης των σκελετικών τμημάτων και  $\overrightarrow{l_1}, \overrightarrow{l_2}, ..., \overrightarrow{l_N}$  είναι τα διανύσματα δεσμών που τα συνδέουν. Αυτοί οι δεσμοί είναι "ισοδύναμοι δεσμοί", οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την προσεγγιστική περιγραφή της μακρομοριακής αλυσίδας. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για τις διαμορφώσεις της πολυμερικής αλυσίδας δίνεται ως εξής:

$$\Psi(\vec{l_1}, \vec{l_2}, \dots, \vec{l_N}) = \Psi(\{\vec{l_l}\})$$
(1.1)



Σχήμα 1.8 Το μοντέλο μιας πολυμερικής αλυσίδας αποτελούμενη από N σκελετικά τμήματα.

Οι αλληλεπιδράσεις που καθορίζουν την αλυσίδα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Διαμοριακές αλληλεπιδράσεις (intermolecular)
- Ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις (intramolecular)

Στην πρώτη κατηγορία, οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις επηρεάζονται σημαντικά από το περιβάλλον της αλυσίδας, παράδειγμα από τον διαλύτη ή από άλλες πολυμερικές αλυσίδες. Στη δεύτερη κατηγορία, οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αφορούν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών που συνθέτουν την ίδια αλυσίδα. Οι ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις είναι αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας και διακρίνονται σε τοπικές(local) και μη τοπικές (nonlocal). Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 1.9, οι τοπικές αλληλεπιδράσεις περιλαμβάνουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών τμημάτων, ενώ οι μη τοπικές αλληλεπιδράσεις αφορούν τμήματα που είναι τοπολογικά απομακρυσμένα αλλά πλησιάζουν στον χώρο. Συχνά χρησιμοποιείται η επίδραση του περιβάλλοντος για να δημιουργηθεί ένα δυναμικό "ισοδύναμων αλληλεπιδράσεων" (potential of mean force), που ρυθμίζει την αλυσίδα.



Σχήμα 1.9 Τα δύο είδη ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, τοπικές και μη τοπικές.

Σε ορισμένες περιπτώσεις και σε συγκεκριμένες συνθήκες του περιβάλλοντος της αλυσίδας η αλυσίδα μπορεί να μην καταλαβαίνει καθόλου αλληλεπιδράσεις. Στην περίπτωση αυτή η αλυσίδα ονομάζεται αδιατάρακτη. Η διαμόρφωση μιας αδιατάρακτης αλυσίδας είναι ιδιαίτερα απλή στην μαθηματική της περιγραφή. Για μια τέτοια αλυσίδα περιμένουμε μια συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητα της μορφής:

$$\Psi(\{\vec{l}_{l}\}) = \prod_{n=1}^{N} \Psi(\vec{l}_{l}, \overrightarrow{l_{l+1}}, \dots, \overrightarrow{l_{l+n}})$$
(1.2)

# 1.4.2 Οι διαστάσεις της πολυμερικής αλυσίδας

Για να περιγραφεί το μέγεθος μιας πολυμερικής αλυσίδας, χρησιμοποιούμε την από άκρο εις άκρο απόσταση της αλυσίδας (Σχήμα 1.8) που ορίζεται από το διάνυσμα:

$$\vec{r} = \overrightarrow{R_N} - \overrightarrow{R_0} \tag{1.3}$$

Η μέση τιμή της απόστασης  $\vec{r}$  λόγω της ελεύθερης περιστροφής της αλυσίδας γίνεται μηδενική. Γι' αυτόν τον λόγο, ορίζουμε το μέσο τετράγωνο της απόστασης από άκρο εις άκρο ως μέτρο του συνολικού μεγέθους της αλυσίδας:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = \langle \left( \overrightarrow{R_N} - \overrightarrow{R_0} \right)^2 \rangle \tag{1.4}$$

Ένα ακόμα πολύ χρήσιμο μέτρο της διάστασης μιας αλυσίδας είναι το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής (  $\langle Rg^2 \rangle$ ) το οποίο ορίζεται ως το μέσο τετράγωνο της απόστασης κάθε μονομερούς από το κέντρο μάζας του μορίου  $\overrightarrow{R_{cm}}$ . Το κέντρο μάζας της αλυσίδας και η μέση τετραγωνική ακτίνα δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις<sup>14</sup>.

$$\overrightarrow{R_{cm}} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^{N} \overrightarrow{R_i}$$
(1.5)

$$\langle Rg^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^{N} \langle (\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_{cm}})^2 \rangle$$
 (1.6)

# 1.4.3 Η ιδανική αλυσίδα

Η "ιδανική αλυσίδα" (ideal chain) ορίζεται ως μια αλυσίδα όπου δεν έχει αλληλεπιδράσεις<sup>2,13,14</sup>. Αυτή η απουσία καθιστά τη μοντελοποίηση τέτοιων αλυσίδων ιδιαίτερα απλή. Στο σχήμα 1.10, μια ιδανική αλυσίδα απεικονίζεται με δεσμούς σταθερού μήκους  $|\vec{l_n}| = l$ , των οποίων οι κατευθύνσεις είναι εντελώς τυχαίες και ανεξάρτητες μεταξύ τους. Αυτή η αλυσίδα αναφέρεται ως "αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων" (free jointed chain). Ως αποτέλεσμα, μια τέτοια αλυσίδα μπορεί να θεωρηθεί ως μια διαδρομή τυχαίου περιπάτου με μήκος βήματος *l*.



**Σχήμα 1.10** Σχηματική απεικόνιση της διαμόρφωσης μιας ιδανικής αλυσίδας ελευθέρων συνδέσμων με σταθερό μήκος σκελετικών δεσμών *l*. Στην εικόνα διακρίνεται το διάνυσμα από άκρο σε άκρο *r*.

Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας για μια ιδανική πολυμερική αλυσίδα δίνεται από την σχέση:

$$\Psi(\{\vec{l_n}\}) = \prod_{n=1}^{N} \Psi(\vec{l_n})$$
(1.7)

Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόσταση υπολογίζεται από τη σχέση<sup>14</sup>

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N l^2 \tag{1.8}$$

Η κλιμάκωση (scaling)  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$ οφείλεται στην απουσία μη τοπικών αλληλεπιδράσεων και αποτελεί χαρακτηριστικό όλων των αδιατάρακτων αλυσίδων (για N >>1). Σημειώνεται επίσης ότι οποιαδήποτε αδιατάρακτη αλυσίδα με κατανομή διαμορφώσεων όπως αυτή της σχέσης 1.1 εμφανίζει ασύμπτωτη κατανομή του διανύσματος από άκρο εις άκρο, η οποία έχει γκαουσιανή (Gaussian) μορφή για αλυσίδες άπειρου μοριακού βάρους, δηλαδή:

$$\Phi(\vec{r},N) = \left(\frac{3}{2\pi\langle \vec{r}^2 \rangle}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2\langle \vec{r}^2 \rangle}\right) \quad \gamma \iota \alpha \ N \gg 1$$
(1.9)

Επίσης μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να αποτελείται από δεσμούς οι οποίοι δεν έχουν σταθερό μήκος , αλλά ακολουθούν μια γκαουσιανή κατανομή η οποία έχει την παρακάτω μορφή:

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

Όπου  $\langle \overrightarrow{l_n} \rangle = 0$ και  $\langle \overrightarrow{l_n}^2 \rangle = l^2$ , άρα:

$$\Psi\left(\left\{\vec{l_n}\right\}\right)\prod_{n=1}^{N}\Psi(\vec{l_n}) = \left(\frac{3}{2\pi l^2}\right)^{3N/2}\exp\left(-\sum_{n=1}^{N}\frac{3(\vec{R_n}-\vec{R_{n-1}})^2}{2l^2}\right)$$
(1.11)

Συχνά, στην κατανομή  $\Psi\{\vec{l}_n\}$ μιας γκαουσιανής αλυσίδας, το *n* θεωρείται ως συνεχής μεταβλητή, μετατρέποντας το περίγραμμα της αλυσίδας (contour) σε μια συνεχή καμπύλη  $\vec{R}(n)$ . Σε αυτή την περίπτωση, η ποσότητα  $\vec{R_n} - \vec{R_{n-1}}$  αντικαθίσταται από τη μερική παράγωγο  $\partial \vec{R}/\partial n$ . Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της διαμόρφωσης, γνωστή ως κατανομή Wiener, περιγράφεται από τη σχέση:

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

Αλλη μια φυσική αναπαράσταση που περιγράφει καλά τη γκαουσιανή αλυσίδα είναι το μηχανικό μοντέλο ελατηρίων (bead-spring model), το οποίο χρησιμοποιείται εκτενώς σε προσομοιώσεις πολυμερικών αλυσίδων στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές. Στο σχήμα 1.11 απεικονίζεται μια τέτοια αλυσίδα ελατηρίων, η οποία αποτελείται από N σκελετικά τμήματα που συνδέονται μέσω αρμονικών ελατηρίων. Αυτά τα ελατήρια,  $N_S = N - 1$  στον αριθμό, έχουν σταθερά ελατηρίου  $k_{sp} = \frac{3K_BT}{l^2}$ , που σημαίνει ότι είναι εντροπικά (entropic springs).



Σχήμα 1.11 Αναπαράσταση του μηχανικού μοντέλου ελατηρίων

Η ολική δυναμική ενέργεια της αλυσίδας, η οποία προέρχεται από την ελαστική ενέργεια των διαδοχικών επιμέρους ελατηρίων, είναι η εξής:

$$U(\{\overrightarrow{l_n}\}) = \frac{3k_BT}{2l^2} \sum_{n=1}^{N} (\overrightarrow{R_n} - \overrightarrow{R_{n-1}})^2$$
(1.13)

Μια ακόμη αξιοσημείωτη ιδιότητα του συγκεκριμένου μοντέλου είναι ότι η κατανομή του διανύσματος  $\overrightarrow{R_n} - \overrightarrow{R_m}$  που αντιστοιχεί στη διαφορά θέσης μεταξύ δύο οποιωνδήποτε μονομερών (όπως το μονομερές *n* και το μονομερές *m*), έχει γκαουσιανή μορφή. Αυτό συνεπάγεται ότι:

$$\Phi\left(\overrightarrow{R_n} - \overrightarrow{R_m}, n - m\right) = \left(\frac{3}{2\pi l^2 |n - m|}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\left(\overrightarrow{R_n} - \overrightarrow{R_m}\right)^2}{2l^2 |n - m|}\right)$$
(1.14)

Άρα προκύπτει ότι

$$\langle (\overrightarrow{r_n} - \overrightarrow{r_m})^2 \rangle = |n - m|l^2$$
(1.15)

#### 1.4.4 Μήκος στατιστικού τμήματος Kuhn

Το στατιστικό μήκος Kuhn (Kuhn length) είναι μια βασική αρχή στη θεωρία μοντελοποίησης πολυμερών<sup>2,13,15</sup>. Οι τοπικές αλληλεπιδράσεις, που εξαρτώνται από τις χημικές ιδιότητες της αλυσίδας, δημιουργούν συσχετίσεις μεταξύ των διευθύνσεων γειτονικών δεσμών. Καθώς η απόσταση μεταξύ των δεσμών αυξάνεται κατά μήκος της αλυσίδας, οι συσχετίσεις μειώνονται, με αποτέλεσμα για μεγάλες αλυσίδες να έχουμε  $\langle \vec{r}^2 \rangle \propto N^1$ . Εισάγοντας ένα ισοδύναμο τυχαίο περίπατο (ισοδύναμη αλυσίδα ελευθέρων συνδέσμων), το οποίο ομαδοποιεί τα πραγματικά σκελετικά τμήματα της αλυσίδας σε στατιστικά ισοδύναμα τμήματα, τις λεγόμενες δομικές μονάδες Kuhn, επιτυγχάνεται η πλήρης απουσία συσχετίσεων μεταξύ αυτών των μονάδων. Κάθε δομική μονάδα Kuhn μπορεί να στραφεί σε οποιαδήποτε τυχαία κατεύθυνση στο χώρο, ανεξάρτητα από τις άλλες μονάδες και χωρίς να επηρεάζεται από δυνάμεις. Έτσι, μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα που αποτελείται από N δεσμούς μήκους l μπορεί να περιγραφεί από N<sub>K</sub> στατιστικές δομικές μονάδες Kuhn με μήκος b<sub>K</sub> (βλ. σχήμα 1.12). Από αυτό προκύπτει ότι το μήκος L μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας μπορεί να υπολογιστεί με τον εξής τύπο:

$$L = N_K b_K \tag{1.16}$$

11

Επίσης το μέσο τετράγωνο της απόστασης της σχέσης 1.8 μπορεί να γραφεί χρησιμοποιώντας το στατιστικό μήκος Kuhn ως εξής :

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N_K b_K^2 \tag{1.17}$$

Ανακεφαλαιώνοντας, η αναπαράσταση μιας αλυσίδας από στατιστικά τμήματα Kuhn μας επιτρέπει να περιγράψουμε πολυμερικές αλυσίδες, ακόμα και με υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας στη δομή τους, χρησιμοποιώντας μοντέλα όπως το τυχαίο περίπατο.



**Σχήμα 1.12** Εμφανίζεται μια πολυμερική αλυσίδα στην οποία διακρίνονται τα στατιστικά μήκη Kuhn (*b*<sub>K</sub>) και οι πραγματικοί σκελετικοί δεσμοί μήκους *l*.

# 1.4.5 Χαρακτηριστικός λόγος $C\infty$

Το μέσο τετράγωνο της απ' άκρο εις άκρο απόστασης για μια αλυσίδα με ελεύθερα περιστρεφόμενους, N σκελετικούς δεσμούς με μήκους l και γωνία μεταξύ τους  $\theta$ , όπως του σχήματος 1.13, μπορεί να υπολογισθεί από την εξής σχέση<sup>13</sup>:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = N l^2 \left( \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} \right) \left( \frac{1 + \langle \cos \hat{\varphi} \rangle}{1 - \langle \cos \hat{\varphi} \rangle} \right)$$
(1.18)

όπου το (cos  $\hat{\varphi}$ ) είναι το μέσο συνημίτονο της γωνίας στροφής  $\varphi$ . Το μήκος μιας πλήρως εκτεταμένης αλυσίδας θα είναι



**Σχήμα 1.13** Σχηματική αναπαράσταση αλυσίδας *N* σκελετικών δεσμών μήκους *l*. Διακρίνονται οι γωνίες μεταξύ των δεσμών (θ) αλλά και η γωνία περιστροφής τους (φ).

Όπως προκύπτει , για μια αδιατάρακτη αλυσίδα ισχύει  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N$  όταν  $N \gg 1$ . Έτσι μπούμε να θέσουμε

$$C_{\infty} = \left(\frac{1+\cos}{1-\cos}\right) \left(\frac{1+(\cos^{2})}{1-(\cos\hat{\varphi})}\right)$$
(1.20)

όπου το  $C_{\infty}$ ονομάζεται χαρακτηριστικός λόγος (characteristic ratio) και η σχέση 1.18 γίνεται

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = C_{\infty} N l^2 \tag{1.21}$$

Από τις παραπάνω σχέσεις, καθώς και από τις πειραματικά υπολογισμένες τιμές του C<sub>∞</sub> σε αδιατάρακτες συνθήκες για διάφορα πολυμερή, μπορούμε να προσδιορίσουμε τόσο τον αριθμό όσο και το μήκος των τμημάτων Kuhn που αντιστοιχούν σε μια πραγματική πολυμερική αλυσίδα. Αυτό καθιστά δυνατή τη μοντελοποίηση της αλυσίδας στον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

#### 1.4.6 Πραγματική αλυσίδα

Παρατηρήσαμε στην παράγραφο 1.4.3 ότι σε μια ιδανική αλυσίδα απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις και ισχύει η σχέση κλιμάκωσης  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1$ . Ωστόσο, ο Kuhn και αργότερα ο Flory ανακάλυψαν ότι οι μη τοπικές αλληλεπιδράσεις τροποποιούν ποιοτικά τις στατιστικές ιδιότητες μιας πολυμερικής αλυσίδας. Όταν λαμβάνονται υπόψη αυτές οι αλληλεπιδράσεις, η

κλιμάκωση ακολουθεί τη σχέση  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ , όπου *ν* είναι ο εκθέτης του Flory. Έτσι, μπορούμε να αναφερόμαστε πλέον σε πραγματικές αλυσίδες<sup>13–15</sup>.

## 1.4.6.1 Το φαινόμενο του εξαιρούμενο όγκου

Μέρος των μη τοπικών αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνει τη στερεοχημική άπωση που αναπτύσσεται όταν δύο μονομερή πλησιάσουν πολύ κοντά το ένα στο άλλο. Αυτού του είδους οι αλληλεπιδράσεις είναι γνωστές ως αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου (excluded volume), που σημαίνει ότι τα δύο τμήματα δεν μπορούν να καταλάβουν την ίδια θέση στον χώρο. Ως αποτέλεσμα των απωστικών μη τοπικών αλληλεπιδράσεων, παρατηρείται διόγκωση (swelling) της αλυσίδας σε σχέση με τις αδιατάρακτες συνθήκες.

Αυτή η διόγκωση ευθύνεται για τη μη ιδανική συμπεριφορά της αλυσίδας, καθιστώντας την περισσότερο ρεαλιστική. Για την κατανόηση του φαινομένου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια γεωμετρική προσέγγιση. Εξετάζονται δύο ίδιες συμπαγείς σφαίρες (hard spheres), Α και Β, οι οποίες εφάπτονται μεταξύ τους (βλ. σχήμα 1.14). Η απόσταση μεταξύ των κέντρων των σφαιρών Α και Β δεν μπορεί να είναι μικρότερη από d<sub>HS.</sub> Αυτό σημαίνει ότι η Β "αποκλείεται" από την Α, δημιουργώντας έναν κενό χώρο γύρω από το κέντρο της πρώτης, που έχει ακτίνα d<sub>HS</sub>. Παρατηρούμε ότι ο όγκος που εξαιρείται είναι οκτώ φορές μεγαλύτερος από τον όγκο της αρχικής σφαίρας, δηλαδή:

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



Σχήμα 1.14 Το κέντρο της σφαίρας Β δεν επιτρέπει να διεισδύσει στην σφαιρική περιοχή (διακεκομμένη γραμμή) με ακτίνα *d*<sub>Hs</sub>, λόγω της σφαίρας Α.

# 1.4.6.2 Οι διαστάσεις της πραγματικής αλυσίδας

Οι μη τοπικές αλληλεπιδράσεις δεν είναι πάντα απωστικές και μπορούν να επηρεάζονται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, ο τύπος του διαλύτη και τα χαρακτηριστικά της αλυσίδας. Σε ποιοτικό επίπεδο, θεωρούμε ότι οι μη τοπικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν δύο τμήματα μονομερών *m* και *n* όταν αυτά βρίσκονται στην ίδια θέση στον χώρο<sup>13,16–18</sup>. Η ενέργεια μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης εκφράζεται ως εξής<sup>16</sup>:

$$uk_B T\delta(\vec{R}_n - \vec{R}_m) \tag{1.25}$$

όπου *u* είναι η σταθερά του εξαιρούμενου όγκου (με διαστάσεις όγκου), η οποία εξαρτάται από τις συνθήκες που έχουμε ήδη αναφέρει, και δ είναι η συνάρτηση Dirac.

Για την κατανόηση της φυσικής σημασίας της *u*, πρέπει να εξετάσουμε την ολική δυναμική ενέργεια των μη τοπικών αλληλεπιδράσεων σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο. Χρησιμοποιώντας μια συνεχή αναπαράσταση για το δείκτη *n* των μονομερικών τμημάτων, μπορούμε να εκφράσουμε την ενέργεια με τον εξής τρόπο:

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

Η τοπική συγκέντρωση μονομερών είναι:

$$C(\overrightarrow{R'}) = \langle \int_0^N dn \,\delta(\overrightarrow{R'} - \overrightarrow{R}_m) \rangle \tag{1.27}$$

όπου R'είναι η θεωρούμενη θέση των τμημάτων και επομένως περιμένουμε η σχέση 1.27 να οδηγήσει σε μία συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια

$$A = \int d^3 R'^{\frac{1}{2}} u k_B T \left[ \mathcal{C}(\overrightarrow{R'}) \right]^2$$
(1.28)

Τα τμήματα της αλυσίδας μπορούν να θεωρηθούν ως ένα αραιό αέριο μέσα στο διαλύτη. Η εξίσωση 1.28 είναι παρόμοια με την έκφραση που υπολογίζει την ενέργεια Helmholtz ενός αραιού αερίου σε σύγκριση με την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz ενός ιδανικού αερίου με την ίδια πυκνότητα, όπως προκύπτει από την καταστατική εξίσωση virial, η οποία έχει τη μορφή:

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

15

Υπάρχει, επομένως, μια αντιστοιχία μεταξύ της ποσότητας u και της ποσότητας 2B(T) όπου B(T) είναι ο δεύτερος συντελεστής virial, που περιγράφει το αραιό "αέριο" των μονομερικών τμημάτων μέσα στο διαλύτη. Βάσει των όσων έχουμε συζητήσει για τον συντελεστή B(T) αναμένουμε συνεπώς:

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

όπου το U(r) είναι ένα ισοδύναμο δυναμικό αλληλεπίδρασης ζεύγους μονομερικών τμημάτων εντός του διαλύτη (potential of mean force). Παρατηρούμε πως αν το δυναμικό αυτό περιγράφεται από μια άπωση τύπου σκληρών σφαιρών διαμέτρου  $d_{HS}$ , η σχέση 1.30 δίνει:

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

Παρατηρούμε πως καταλήγουμε στην σχέση 1.24 η οποία περιγράφει τον εξαιρούμενο όγκο μιας σκληρής σφαίρας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.14. Πιο γενικά, το δυναμικό U(r) αναμένεται να αποτελείται από ένα ισχυρό απωστικό τμήμα  $U_{HS}(r)$  και μια σχετικά ασθενή ελκτική "ουρά"  $U_{attr}(r)$ , επομένως η σχέση 1.30 δίνει:

$$\begin{split} u_e &= \int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_BT}\right) \exp\left(-\frac{U_{attr}(r)}{k_BT}\right) \right] \cong \\ &\int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_BT}\right) \left(1 - \frac{U_{attr}(r)}{k_BT}\right) \right] = \\ &\int d^3r \left[ 1 - \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_BT}\right) \right] - \int d^3r \frac{U_{attr}(r)}{k_BT} \exp\left(-\frac{U_{HS}(r)}{k_BT}\right) = \\ &\frac{4\pi}{3} d_{HS}^3 - \frac{1}{k_BT} \int d\vec{r} \, U_{attr}(r), \end{split}$$

$$|\vec{r}| > d_{HS} \tag{1.32}$$

ή

$$u = A - \frac{B}{T} = u_{HS}(1 - \frac{\theta}{T})$$
 (1.33)

όπου  $u_{HS}$  και  $\theta$  είναι παράμετροι εξαρτώμενες από το μονομερές και το διαλύτη αλλά όχι από τη θερμοκρασία.

## 1.4.6.3 Η επίδραση της ποιότητας του διαλύτη

Σε μια πειραματική μελέτη, οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται μέσα σε διαλύτη (συνήθως στο νερό, το οποίο είναι ένας εξαιρετικός διαλύτης και το κύριο συστατικό της ζωής). Για κάθε πολυμερές, ο διαλύτης εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά. Έτσι, υπάρχουν τρεις κατηγορίες διαλυτών:

- 1. Καλός διαλύτης (good solvent)
- 2.  $\Theta$  διαλύτης (theta solvent)
- 3. Κακός διαλύτης (bad solvent)

Στην περίπτωση του καλού διαλύτη, παρατηρούμε ότι οι πολυμερικές αλυσίδες τεντώνονται καθώς προσπαθούν να έρθουν σε όσο το δυνατόν περισσότερη επαφή με τα μόρια του διαλύτη. Συγκεκριμένα, όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν καλό διαλύτη, η αλληλεπίδραση U(r) είναι έντονα απωστική. Σε αυτόν τον διαλύτη, η τιμή του v (στην κλιμάκωση  $\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{2\nu}$ ) έχει υπολογιστεί θεωρητικά και είναι περίπου 0.59. Χρησιμοποιούμε προσεγγιστικά την τιμή 0.6, η οποία είναι ακριβώς όσο το 3/5. Επομένως, σε αυτή την περίπτωση διαλύτη ισχύει:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{5}{5}} \tag{1.34}$$

Αυτό δείχνει ότι οι πολυμερικές αλυσίδες τεντώνουν περισσότερο από ό,τι σε έναν θήτα διαλύτη ή σε κακό διαλύτη, λόγω των ισχυρών απωστικών αλληλεπιδράσεων με τα μόρια του διαλύτη.

Όταν το πολυμερές βρίσκεται σε έναν κακό διαλύτη, τα μονομερικά τμήματα τείνουν να συγκεντρώνονται μεταξύ τους για να μειώσουν την αλληλεπίδρασή τους με τα μόρια του διαλύτη. Η ελκτική αλληλεπίδραση είναι κυρίαρχη, με αποτέλεσμα η τιμή της δυναμικής U(r) να είναι μικρή. Σε αυτή την περίπτωση, η τιμή του ν είναι 1/3, άρα ισχύει:
$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^{\frac{2}{3}} \tag{1.35}$$

Σε μια ειδική περίπτωση κακού διαλύτη, όπου οι ελκτικές και απωστικές συνεισφορές στο δυναμικό U(r) αλληλοαναιρούνται, δηλαδή έχουμε U(r) = 0. Η συνθήκη για να συμβαίνει αυτό, σύμφωνα με τη σχέση 1.33, είναι όταν  $T = \theta$ . Στην περίπτωση αυτή οι αλυσίδες βρίσκονται σε  $\Theta$  συνθήκες και ο διαλύτης ονομάζεται  $\Theta$  διαλύτης. Όταν μια πολυμερική αλυσίδα βρίσκεται σε συνθήκες  $\Theta$  διαλύτη, οι διαστάσεις της περιγράφονται από το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (χωρίς διαταραχές). Η πολυμερική αλυσίδα υιοθετεί μια διαμόρφωση παρόμοια με εκείνη που θα είχε σε ιδανικές συνθήκες, χωρίς να διαστέλλεται ή να συσπειρώνεται υπερβολικά. με v = 1/2, άρα:

2

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \sim N^1 \tag{1.36}$$

# 1.5 Πολυμερισμός

#### 1.5.1 Πολυμερισμός RAFT

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι μια σημαντική διαδικασία χημικής αντίδρασης που χρησιμοποιείται για την σύνθεση πολυμερών. Αυτή η μέθοδος ξεκινά με τη δημιουργία ελεύθερων ριζών, ασταθών χημικά. Ο ριζικός πολυμερισμός περιλαμβάνει τρία βασικά στάδια: την έναρξη, όπου οι ελεύθερες ρίζες παράγονται μέσω θερμότητας ή ακτινοβολίας ή μέσω χημικής αλληλεπίδρασης, την επέκταση, κατά την οποία οι ρίζες αντιδρούν με τα μονομερή και επεκτείνουν την αλυσίδα του πολυμερούς, και τον τερματισμό, όπου οι ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους ή με άλλες χημικές ενώσεις, ολοκληρώνοντας την αλυσίδα.

Ο πολυμερισμός RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) είναι μία από τις πιο σύγχρονες και ελεγχόμενες μεθόδους ριζικού πολυμερισμού, που αναπτύχθηκε για την ακριβή σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Ο RAFT πολυμερισμός βασίζεται στην αλυσιδωτή αντίδραση που διέπεται από έναν μηχανισμό μεταφοράς αλυσίδας, επιτρέποντας έτσι τον έλεγχο του μοριακού βάρους και την ομοιομορφία στην κατανομή μοριακού βάρους<sup>19</sup>. Αυτή η τεχνολογία πολυμερισμού προσφέρει δυνατότητες για την παραγωγή ποικίλων αρχιτεκτονικών, όπως τα γραμμικά, τα διακλαδισμένα και τα πολυμερή τύπου χτένας, που βρίσκουν εφαρμογές σε νανοτεχνολογία, φαρμακευτικά, και σε πολλά άλλα πεδία.

Ο RAFT πολυμερισμός χαρακτηρίζεται από τη χρήση αλυσίδων μεταφοράς (chain transfer agents - CTAs), οι οποίες λειτουργούν ως παράγοντες ελέγχου στην αντίδραση πολυμερισμού. Οι παράγοντες αυτοί είναι ενώσεις που συμμετέχουν ενεργά στον μηγανισμό της αλυσιδωτής αντίδρασης, επιτρέποντας στη διαδοχική αλυσίδα να εναλλάσσεται μεταξύ ενεργής και ανενεργής κατάστασης. Η διεργασία του RAFT πολυμερισμού περιλαμβάνει πέντε κύρια στάδια<sup>20</sup>(σγήμα 1.15<sup>20</sup>). Στο πρώτο στάδιο, που είναι το στάδιο της έναρξης, ο πολυμερισμός ξεκινά με τη δημιουργία ελεύθερων ριζών μέσω ενός εκκινητή (initiator). Αυτός ο εκκινητής παράγει ενεργές ρίζες, οι οποίες στη συνέγεια αντιδρούν με τα μονομερή, δημιουργώντας έτσι τις πρώτες αναπτυσσόμενες αλυσίδες πολυμερισμού. Ακολουθεί το στάδιο της αντιστρεπτής μεταφοράς και διάδοσης, όπου η ενεργή ρίζα προστίθεται σε ένα μονομερές και δημιουργεί μια νέα ριζική αλυσίδα. Αυτή η νέα αλυσίδα έπειτα αντιδρά με τον RAFT παράγοντα μεταφοράς. Ο RAFT παράγοντας διασπάται στη συνέχεια, παράγοντας μια νέα ρίζα (R•), η οποία μπορεί να ξεκινήσει μια καινούρια αλυσίδα πολυμερισμού. Στο στάδιο της επανέναρξης, η νέα αυτή ρίζα αντιδρά με ένα μονομερές, δημιουργώντας μια νέα ενεργή ρίζα, η οποία συνεχίζει την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό το στάδιο διατηρεί τη διαδικασία "ζωντανή", επιτρέποντας στις αλυσίδες να αναπτύσσονται με ελεγχόμενο τρόπο. Έπειτα, στο στάδιο της ισορροπίας και διάδοσης, οι αλυσίδες εναλλάσσονται μεταξύ ενεργών και ανενεργών καταστάσεων μέσω αντιστρεπτής μεταφοράς με τον RAFT παράγοντα. Αυτή η ισορροπία διατηρεί τον έλεγγο του μοριακού βάρους των αναπτυσσόμενων πολυμερών αλυσίδων, επιτρέποντας την ομοιόμορφη αύξηση του πολυμερούς με το πέρασμα του χρόνου. Το τελικό στάδιο είναι το στάδιο του τερματισμού. Η αντίδραση πολυμερισμού σταματά όταν οι ενεργές ρίζες δεν έχουν διαθέσιμα μονομερή για να συνεχίσουν τον πολυμερισμό ή όταν ο RAFT παράγοντας σταματά να είναι δραστικός. Σε αυτό το σημείο, οι πολυμερικές αλυσίδες παύουν να αυξάνονται και παραμένουν σταθερές, διατηρώντας τις ιδιότητές τους. Με αυτόν τον τρόπο, ο RAFT πολυμερισμός επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο του μοριακού βάρους και της αρχιτεκτονικής των πολυμερών, καθιστώντας αυτήν τη μέθοδο ιδανική για τη σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες.



Σχήμα 1.15 Τα στάδια του RAFT πολυμερισμού

Οι RAFT CTAs είναι παράγοντες μεταφοράς που παίζουν καθοριστικό ρόλο στον έλεγχο της δομής του πολυμερούς. Αυτοί οι παράγοντες είναι κυρίως ενώσεις θειούχων με μια θειική ομάδα, που βοηθούν στην κατανομή των μονομερών και την παραγωγή διαφορετικών τύπων πολυμερών. Οι πιο διαδεδομένοι παράγοντες μεταφοράς είναι τα διθειοκαρβονικά άλατα και οι διθειοφωσφονικοί εστέρες, οι οποίοι επιλέγονται ανάλογα με τον τύπο του μονομερούς και την επιθυμητή αρχιτεκτονική του πολυμερούς. Η επιλογή του κατάλληλου RAFT παράγοντα είναι κρίσιμη για τον έλεγχο του ρυθμού και της προόδου της αντίδρασης, καθώς και για τη δημιουργία συγκεκριμένων αρχιτεκτονικών.

Ο πολυμερισμός RAFT έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση μιας ευρείας γκάμας πολυμερών με ελεγχόμενο μοριακό βάρος και χαμηλή πολυδιασπορά(1.05~1.4). Ο πολυμερισμός RAFT είναι γνωστός για τη συμβατότητά του με πολλά μονομερή σε σύγκριση με άλλες μεθόδους πολυμερισμού. Ορισμένα από τα μονομερή αυτά είναι τα styrenes, acrylates, acrylamides, και vinyl. Επιπλέον, η διαδικασία RAFT επιτρέπει τη σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένες αρχιτεκτονικές μακρομορίων, όπως τα πολυσυσταδικά, κτενωτά, βούρτσες, αστέρια, και δικτυωτά συμπολυμερή. Αυτές οι ιδιότητες καθιστούν τον πολυμερισμό RAFT χρήσιμο σε πολλές μορφές σύνθεσης πολυμερών<sup>21</sup>.

# Κεφάλαιο 2 Πολυηλεκτρολύτες

# 2.1 Εισαγωγικές έννοιες στους πολυηλεκτρολύτες

Οι πολυηλεκτρολύτες<sup>22–25</sup> (polyelectrolytes PEs) είναι μια κατηγορία μακρομορίων, όπου όταν βρεθούν σε κατάλληλο πολικό διαλύτη, όπως το νερό, εμφανίζουν στοιχειώδη φορτία κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (σχήμα 2.1<sup>26</sup>). Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες πολυηλεκτρολυτών στη φύση: τα πολυανιόντα (αρνητικά φορτισμένα μόρια) και τα πολυκατιόντα (θετικά φορτισμένα μόρια). Όταν ένα σύστημα περιέχει πολυανιόντα αλλά και πολυκατιόντα, ονομάζεται πολυαμφολύτης. Για να διατηρηθεί η ηλεκτρική ουδετερότητα στο σύστημα, υπάρχουν πάντα αντισταθμιστικά ιόντα (counter ions), ώστε το συνολικό φορτίο του συστήματος να παραμένει μηδενικό.



Σχήμα 2.1 Αναπαράσταση πολυηλεκτρολύτη μέσα σε διάλυμα. Η αλυσίδα περιτριγυρίζεται από τα αντισταθμιστικά ιόντα ( counter ions ).

Οι πολυηλεκτρολύτες είναι πολύ σημαντικοί καθώς μελετώνται και αξιοποιούνται σε διάφορες επιστήμες, όπως στη βιολογία, στη βιομηχανία τροφίμων, στα υλικά, στα ηλεκτρονικά συστήματα και στη φαρμακευτική<sup>27–30</sup>. Μια από τις πιο χαρακτηριστικές τους ιδιότητες είναι η διαλυτότητά τους στο νερό, σε αντίθεση με άλλα συνθετικά πολυμερή που είναι αδιάλυτα και εμφανίζουν υδροφοβικότητα. Αυτή η ιδιότητα των πολυηλεκτρολυτών αποτέλεσε βασικό παράγοντα για την ανάπτυξη της ζωής. Αυτό το χαρακτηριστικό τους τα καθιστά ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά. Επιπλέον, τα αντισταθμιστικά ιόντα παρουσιάζουν ευνοϊκή εντροπική συμπεριφορά στην ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης του πολυμερούς με το διαλύτη<sup>31</sup>. Αυτή η ιδιότητα, σε συνδυασμό με την τάση των αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων να σχηματίζουν συμπλέγματα, επιτρέπει την κατασκευή διαφόρων υλικών. Ένα παράδειγμα τέτοιων υλικών είναι οι φορείς φαρμάκων, οι οποίοι απελευθερώνουν τη δραστική ουσία σε συγκεκριμένη περιοχή όπου επικρατούν ειδικές συνθήκες, όπως αλλαγές στο pH. Επιπλέον, οι πολυηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται στην κατασκευή βιοσυμβατών εμφυτευμάτων, στη δημιουργία μεμβρανών για διαπίδυση και διήθηση, σε επιχρίσματα για φιλμ και στην εξόρυξη πετρελαίου.

Οι πολυηλεκτρολύτες διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες με βάση την προέλευσή τους: φυσικά πολυμερή (ή βιοπολυμερή), χημικά τροποποιημένα βιοπολυμερή και συνθετικά πολυμερή. Στους φυσικούς πολυηλεκτρολύτες ανήκουν πλήθος βιολογικών μορίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα περιλαμβάνουν τα πολυπεπτίδια (π.χ., η κατιονική πολυ(L-λυσίνη) και το ανιοντικό πολυ(L-γλουταμικό οξύ)), το DNA, τα νουκλεϊκά οξέα, οι πολυσακχαρίτες και όλες οι πρωτεΐνες. Στα συνθετικά πολυμερή, χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυηλεκτρολυτών είναι το πολυακρυλικό και το πολυμεθακρυλικό οξύ.

Άλλος ένας τρόπος κατηγοριοποίησης των πολυηλεκτρολυτών είναι ο διαχωρισμός τους σε ασθενείς και ισχυρούς, με βάση τον βαθμό διάστασης<sup>32</sup>. Οι ισχυροί πολυηλεκτρολύτες αποκτούν πλήρες φορτίο αμέσως μόλις βρεθούν σε καθαρό διαλύτη, ενώ οι ασθενείς πολυηλεκτρολύτες είναι μόνο μερικώς φορτισμένοι. Οι ισχυροί πολυηλεκτρολύτες ιονίζονται σε συνήθεις τιμές του pH, ενώ στους ασθενείς πολυηλεκτρολύτες το φορτίο μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με την ιοντική ισχύ, την τιμή του pH ή τη συγκέντρωση των ιόντων. Οι φυσικές ιδιότητες των διαλυμάτων πολυηλεκτρολυτών επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τον βαθμό φόρτισης.

Σε σύγκριση με τα ουδέτερα πολυμερή, οι πολυηλεκτρολύτες έχουν δύο βασικά χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους: την παρουσία σταθερών φορτίων κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας και την ύπαρξη ελεύθερων αντισταθμιστικών ιόντων εντός του διαλύματος Η αυξημένη διαλυτότητά τους, σε σχέση με τα αφόρτιστα πολυμερή, αποδίδεται στον έντονα υδρόφιλο χαρακτήρα τους. Επιπροσθέτως, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτίων οδηγούν σε συμπεριφορά των διαλυμάτων πολυηλεκτρολυτών που διαφέρει ποιοτικά από αυτή των ουδέτερων πολυμερών<sup>15,33,34</sup>. Για παράδειγμα, η ωσμωτική πίεση των πολυηλεκτρολυτών σε διαλύματα χωρίς αλάτι είναι υψηλότερη από εκείνη των ουδέτερων πολυμερών σε παρόμοιες συγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, το ιξώδες των πολυηλεκτρολυτικών διαλυμάτων ακολουθεί τον νόμο του Fuoss<sup>35</sup>  $\eta~c^{\frac{14}{2}}$ , ενώ για τα ουδέτερα πολυμερή το ιξώδες είναι γραμμικά ανάλογο με τη συγκέντρωση.

Από θεωρητική σκοπιά, υπάρχει δυσκολία στην εφαρμογή θεωριών κανονικοποίησης και κλιμάκωσης σε συστήματα με μακράς εμβέλειας δυνάμεις, όπως οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις Coulomb. Η επιτυχία των θεωριών που αφορούν ουδέτερα πολυμερικά διαλύματα οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων έχουν πολύ μικρότερη εμβέλεια από την κλίμακα που καθορίζει τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος, όπως το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας. Οι θεωρίες που αναπτύχθηκαν<sup>15,33,36</sup> με βάση αυτό έχουν αποδειχθεί αρκετά καλές για την ερμηνεία πειραματικών δεδομένων ουδέτερων πολυμερικών διαλυμάτων. Τα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη πολυπλοκότητα, καθώς συνδυάζουν τόσο τις μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, όπως ο αποκλειόμενος όγκος, όσο και τις μακράς εμβέλειας ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Coulomb. Οι λεπτομέρειες της τοπικής δομής της πολυμερικής αλυσίδας διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο, επηρεάζοντας τα φαινόμενα συμπύκνωσης των αντισταθμιστικών ιόντων<sup>37</sup>. Αυτή η συμπύκνωση, με τη σειρά της, τροποποιεί τις μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, δημιουργώντας μια δυναμική αλληλεπίδραση μεταξύ τοπικής δομής και ηλεκτροστατικών δυνάμεων. Επιπλέον, οι μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις δυνάμεων.

Το πρόβλημα αυτό που παρουσιάζει η θεωρία δημιουργεί μια μεταβολή στα αποτελέσματα στην σύγκλιση των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών. Αυτό συμβαίνει γιατί οι "μικροσκοπικοί" παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν περισσότερα τα αποτελέσματα για αυτό χρειάζεται ένα πιο ακριβές μοντέλο για την μελέτη των πολυηλεκτρολυτών.

## 2.2 Το μοντέλο του Flory

Σε μια θεωρητική προσέγγιση όπου υπάρχει άπειρη αραίωση και δεν υπάρχει καθόλου αλάτι, μια πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα μπορούμε να τη φανταστούμε ως μια σειρά από φορτισμένα και μη φορτισμένα μονομερή μέσα σε ένα διηλεκτρικό κενό που αναπαριστά τον διαλύτη. Παρόλο που αυτό το μοντέλο δεν παρέχει την πιο ακριβή απεικόνιση των πολυηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, κυρίως λόγω της έλλειψης ιοντικής συμπύκνωσης και του screening (στη φυσική, το screening είναι η απόσβεση των ηλεκτρικών πεδίων λόγω της παρουσίας κινούμενων φορτισμένων σωματιδίων) - είναι χρήσιμο για την κατανόηση βασικών εννοιών των φορτισμένων πολυμερικών αλυσίδων. Η ενέργεια μιας τέτοιας απομονωμένης πολυμερικής αλυσίδας, που αποτελείται από N μονομερή, μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$H = H_0 + \frac{1}{2} k_B T \sum_{i=1,N} \sum_{j \neq i} \frac{l_B z_i z_j}{|r_i - r_j|}$$
(2.1)

όπου  $H_0$  αντιπροσωπεύει την ενέργεια της ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας, δηλαδή την ενέργεια που προκύπτει όταν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις δεν λαμβάνονται υπόψη. Το διπλό άθροισμα στο δεξί μέρος της εξίσωσης περιλαμβάνει τη συνεισφορά όλων των ζευγών μονομερών. Το  $z_i$  είναι το φορτίο του μονομερούς i, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, και  $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$  είναι το μήκος Bjerrum. Το μήκος Bjerrum είναι η απόσταση στην οποία η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο στοιχειωδών φορτίων γίνεται ίση με την θερμική ενέργεια  $k_B T$  και χαρακτηρίζει την ισχύ των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων στο διαλύτη. Εδώ,  $k_B$  είναι η σταθερά Boltzmann, e είναι το στοιχειώδες φορτίο,  $\epsilon_0$  είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού, και  $\epsilon_r$  είναι η διηλεκτρική σταθερά του μέσου.

Η ενέργεια  $H_0$  μιας ουδέτερης πολυμερικής αλυσίδας περιλαμβάνει όρους που περιγράφουν τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των μονομερών, καθώς και όρους που αντιστοιχούν σε αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, όπως ο εξαιρούμενος όγκος. Στην πιο απλή μορφή της, η  $H_0$  είναι η ελεύθερη ενέργεια μιας γκαουσιανής αλυσίδας ή μιας αλυσίδας τύπου beadspring, ένα μοντέλο που χρησιμοποιεί μηχανικά ελατήρια για να προσομοιώσει τη συμπεριφορά της αλυσίδας.

$$H_0 = \frac{3k_BT}{2b^2} \sum_{i=1,N-1} (r_i - r_{i+1})^2$$
(2.2)

Η τιμή *b* αντιπροσωπεύει το μέγεθος του μονομερούς και καθορίζεται έτσι ώστε η μέση τετραγωνική απόσταση από άκρο σε άκρο για την ουδέτερη αλυσίδα να είναι  $R_0^2 = Nb^2$ . Αυτό το μοντέλο περιγράφει μια αδύναμα φορτισμένη, εύκαμπτη αλυσίδα. Η έλλειψη αλληλεπιδράσεων εξαιρούμενου όγκου υποθέτει συνθήκες θερμοκρασίας *Θ* για την ουδέτερη αλυσίδα, οι οποίες είναι δύσκολο να επιτευχθούν πειραματικά. Ωστόσο, η θεωρία εισάγει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν τη συμπεριφορά των φορτισμένων πολυμερικών αλυσίδων χωρίς την επίδραση των ηλεκτρικών πεδίων απόσβεσης (screening): οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας και η συνδεσιμότητα των μονομερών. Αυτές οι συνεισφορές είναι οι μοναδικές που επηρεάζουν τη συνολική ενέργεια, όπως προκύπτει από την ελεύθερη ενέργεια Flory για μια αλυσίδα με *N* μονομερή και συνολικό φορτίο *αNe* (που *α* αντιπροσωπεύει το ποσοστό των φορτισμένων μονομερών και (1-*α*)*N* τα αφόρτιστα μονομερή). Η ενέργεια Flory για μια αλυσίδα με μήκος *R* είναι το άθροισμα της ελαστικής ενέργειας *k*<sub>B</sub>*TR*<sup>2</sup>/*Nb*<sup>2</sup> και της ενέργειας Coulomb *k*<sub>B</sub>*T*(*Na*)<sup>2</sup>*l*<sub>B</sub>/*R*.

$$E_{Flory} = k_B T \left(\frac{R^2}{Nb^2} + \frac{l_B (N\alpha)^2}{R}\right)$$
(2.3)

Η ανάλυση της σχέσης 2.3 αποκαλύπτει ότι το διαμορφωτικό κομμάτι της ελεύθερης ενέργειας μιας πολυμερικής αλυσίδας (πρώτος όρος), που προκύπτει από τις εντροπικές συνεισφορές, αυξάνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από το άκρο στο άκρο της αλυσίδας. Αυτή η αύξηση σχετίζεται με την απώλεια διαμορφωτικών ελευθεριών καθώς η αλυσίδα επεκτείνεται. Όταν η αλυσίδα επεκτείνεται, οι πιθανές διαμορφώσεις που μπορεί να υιοθετήσει μειώνονται, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαμορφωτικής εντροπίας. Αυτή η μείωση της εντροπίας διαμορφωτικών ελευθεριών καθώς η αλυσίδα επεκτείνεται, οι πιθανές διαμορφώσεις που μπορεί να υιοθετήσει μειώνονται, με αποτέλεσμα τη μείωση της διαμορφωτικής εντροπίας. Αυτή η μείωση της εντροπίας αυξάνει το διαμορφωτικής εντροπίας. Αυτή η μείωση της ελεύθερης ενέργειας, σύμφωνα με τη γνωστή σχέση της ελεύθερης ενέργειας, που περιλαμβάνει την εντροπία και την ενέργεια. Αντίθετα, το ηλεκτροστατικό μέρος (δεύτερος όρος) της ελεύθερης ενέργειας, το οποίο σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων μονομερών, μειώνεται με την αύξηση της απόστασης *R*. Καθώς η αλυσίδα επεκτείνεται, τα φορτισμένα μονομερή απομακρύνονται το ένα από το άλλο, γεγονός που οδηγεί σε μειωμένες ηλεκτροστατικές δυνάμεις απώσης<sup>41</sup>. Με την ελαχιστοποίηση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας και την επίλυση της σχέσης 2.3 ως προς την ακτίνα *R*, προκύπτει η εξής σχέση για το μέγεθος της αλυσίδας:

$$R \sim N \alpha^{2/3} (l_B b^2)^{1/3}$$
 (2.4)

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, που είναι απωστικές, έχουν την τάση να διογκώνουν την αλυσίδα. Συνεπώς, η ακτίνα της αλυσίδας σε περίπτωση ασθενούς φορτίου είναι μεγαλύτερη από την γκαουσιανή ακτίνα  $R_0$ . Το ελάχιστο κλάσμα φορτίου  $a_G$  που καθιστά τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις σημαντικές δίνεται από την σχέση :

$$a_G \cong N^{-3/4} (b/l_B)^{1/2} \tag{2.5}$$

Όταν το κλάσμα φορτίου *a* είναι μικρότερο από το  $a_G$  η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα εμφανίζει συμπεριφορά παρόμοια με αυτήν μιας ουδέτερης αλυσίδας με ακτίνα  $R_0$ . Σε αντίθεση με τους υπολογισμούς του Flory, η προσέγγιση του Katchalsky παρέχει μια πιο ακριβή σχέση κλιμάκωσης. Η πιο λεπτομερής ανάλυση της ηλεκτροστατικής ενέργειας, η οποία βασίζεται στην γεωμετρική προσαρμογή της αλυσίδας ως ράβδου αντί για σφαίρα, καταλήγει στη σχέση:

$$R \sim N \alpha^{2/3} (l_B b^2 \ln(N))^{1/3}$$
(2.6)

Εξαιτίας του ραβδόμορφου σχήματός της, η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα συχνά περιγράφεται ως ένα "πλήρως εκτεταμένο" αντικείμενο. Η ευκαμψία του μορίου σε μικρότερη κλίμακα δεν απαιτεί να διατηρείται "παγωμένη" σε μια τοπικά τεντωμένη διαμόρφωση για να εκδηλώνονται αυτές οι χαρακτηριστικές ιδιότητες.

Για καλύτερη κατανόηση αυτής της έννοιας, είναι χρήσιμο να εισαχθεί η έννοια της ηλεκτροστατικής σφαιρικής περιοχής που περιλαμβάνει ένα τμήμα της αλυσίδας, η οποία είναι γνωστή ως ηλεκτροστατικός θύλακας(blob)<sup>42</sup> (σχήμα 2.2). Ο ηλεκτροστατικός θύλακας αναπαριστά μια υπομονάδα της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας, μέσα στην οποία οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως μια αδύναμη διαταραχή. Το μέγεθος του θύλακα ξε και ο αριθμός των μονομερών εντός του g συνδέονται μέσω της ακόλουθης σχέσης::

$$\frac{(\alpha g)^2 l_B}{\xi_e} \approx 1 \tag{2.7}$$

Από την γκαουσιανή στατιστική παρατηρείται ότι *ξ<sub>e</sub><sup>2</sup>≅gb<sup>2</sup>* άρα αυτό μας δίνει επιπρόσθετα και τις εξής σχέσεις:

$$\xi_e \sim b(\alpha^2 \frac{l_B}{b})^{-1/3}$$

$$g \sim (\alpha^2 \frac{l_B}{b})^{-2/3}$$
(2.8)

Το μέγεθος της αλυσίδας (σχέση 2.4) είναι  $(N/g)\xi_e$ , και η αλυσίδα μπορεί να παρουσιαστεί ως μια γραμμική σειρά από "ηλεκτροστατικούς θύλακες" (σχήμα 2.2).



**Σχήμα 2.2** Αναπαράσταση μιας φορτισμένης πολυμερικής αλυσίδας με την αρχιτεκτονική σφαιρικού θύλακα, με μέγεθος ζ<sub>e</sub>

Η κατανόηση της δομής μιας φορτισμένης αλυσίδας σε διαφορετικούς διαλύτες μπορεί να απλοποιηθεί μέσω της χρήσης του μοντέλου των σφαιρικών θυλάκων. Αυτό το μοντέλο προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη συμπεριφορά των πολυμερών τόσο σε καλούς όσο και σε κακούς διαλύτες. Σε καλούς διαλύτες, η αλυσίδα παρουσιάζει διογκωμένη συμπεριφορά λόγω των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων με το διαλύτη. Για να περιγραφεί αυτή η κατάσταση, χρησιμοποιείται ένας εκθέτης  $v \neq \frac{1}{2}$  στην σχέση που συνδέει το μέγεθος του θύλακα με τον αριθμό των μονομερών σε αυτό, δηλαδή ζe~ g<sup>ν</sup>. Αυτή η σχέση δείχνει ότι το μέγεθος των θυλάκων εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερών με έναν μη γραμμικό τρόπο. Το συνολικό μήκος της αλυσίδας, R, είναι ανάλογο με  $R \sim Na^{y}$ , όπου ο εκθέτης y δίνεται από την εξίσωση  $y = \frac{2-2\nu}{2-\nu}$ . Σε κακούς διαλύτες, η αλυσίδα τείνει να καταρρεύσει λόγω των δυσμενών αλληλεπιδράσεων με το διαλύτη. Αυτή η κατάρρευση αναλύθηκε λεπτομερώς από τον Khokhlov<sup>43</sup>. Χωρίς τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, η αλυσίδα θα σχημάτιζε μια συμπαγή σφαίρα.  $\Omega$ στόσο, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις προκαλούν τον κατακερματισμό αυτής της σφαίρας σε μια σειρά από σφαιρικούς θύλακες. Το μέγεθος κάθε θύλακα καθορίζεται από την ισορροπία μεταξύ της ηλεκτροστατικής ενέργειας και της διεπιφανειακής ενέργειας που απαιτείται για την έκθεση των μονομερών στον διαλύτη.

Η ισορροπία αυτή περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{(\alpha g)^2 l_B}{\xi_e} \sim \Gamma \frac{\xi_e^2}{k_B T}$$
(2.9)

όπου Γ είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ της συμπαγούς φάσης και του διαλύτη, και l<sub>B</sub>είναι το μήκος του Bjerrum. Ο θύλακας διατηρεί μια δομή παρόμοια με αυτήν ενός μικρού τμήματος του καταρρεύσαντος πολυμερούς, με την πυκνότητα των μονομερών n να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των καταρρεύσαντων μονομερών. Αυτό δίνεται από την εξίσωση:

$$g \sim n\xi_e^3 \tag{2.10}$$

Για έναν απλό υπολογισμό, όπου ο δεύτερος και ο τρίτος συντελεστής virial μεταξύ των μονομερών είναι αντίστοιχα  $b^3(T-\theta)/T=-b^3\tau$  και  $b^6$ , και, η πυκνότητα *n* είναι ανάλογη της θερμοκρασιακής απόκλισης  $n \sim \tau b^{-3}$  και η διεπιφανειακή τάση  $\Gamma=k_BT\tau^2b^{-2}$ . Οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να αναδιατυπωθούν ως:

$$\xi_{e} \sim b(a^{2} \frac{l_{B}}{b})^{-1/3}$$

$$g \sim \tau(\alpha^{2} \frac{l_{B}}{b})^{-1}$$

$$R \sim (N/g)\xi_{e} \sim N\tau^{-1}(\alpha^{2} \frac{l_{B}}{b})^{2/3}$$
(2.11)

Αυτές οι εξισώσεις δείχνουν πώς το μέγεθος και η διάταξη των θυλάκων εξαρτώνται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών και του διαλύτη, καθώς και από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Υπάρχουν πολλές άλλες προσεγγίσεις για τη μελέτη της συμπεριφοράς των πολυμερών, όπως το μοντέλο της αλυσίδας υπό τάση και η γκαουσιανή μεταβολική μέθοδος. Αυτές οι μέθοδοι παρέχουν επιπλέον εργαλεία και προοπτικές για την κατανόηση των πολύπλοκων αλληλεπιδράσεων και της δομικής συμπεριφοράς των πολυμερών σε διαφορετικά περιβάλλοντα.

## 2.3 Συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων

Το μοντέλο του Flory, όπως περιγράφηκε σε αυτή την ενότητα, λαμβάνει υπόψη αποκλειστικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων μονομερών κατά μήκος της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας, παραβλέποντας τον ρόλο των αντισταθμιστικών ιόντων που εξουδετερώνουν τα φορτία της αλυσίδας. Στην περίπτωση ενός ισχυρά φορτισμένου πολυηλεκτρολύτη, το ηλεκτροστατικό δυναμικό κατά μήκος της αλυσίδας είναι υψηλό, με αποτέλεσμα κάποια από τα αντισταθμιστικά ιόντα να παραμένουν συνδεδεμένα με αυτήν. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων ή συμπύκνωση Manning<sup>37</sup>. Το αποτελεσματικό φορτίο είναι μικρότερο από το αρχικό φορτίο των μονομερών. Αυτή η διαδικασία μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις ακόμα και σε αραιά διαλύματα, καθώς μειώνει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών. Επιπλέον, η συγκέντρωση των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα ενδέχεται να δημιουργήσει ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών αλυσίδων, επηρεάζοντας τη συνολική συμπεριφορά του συστήματος.

Για λόγους απλότητας, μπορεί να θεωρηθεί μια αρνητικά φορτισμένη αλυσίδα σε διάλυμα που δεν περιέχει αλάτι Η αλυσίδα αυτή είναι τοπικά ραβδόμορφη, οπότε μπορεί να περιγραφεί ως μια ράβδος μήκους L, το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το χαρακτηριστικό μέγεθος του μονομερούς b. Η απόσταση ανάμεσα στα φορτία κατά μήκος της αλυσίδας ορίζεται ως A ενώ το κλάσμα του φορτίου των μονομερών είναι a=b/A. Παραλείποντας τη συνεισφορά των αντισταθμιστικών ιόντων, το ηλεκτροστατικό δυναμικό σε απόσταση r << Lαπό την αλυσίδα λαμβάνεται από το θεώρημα Gauss ως  $\psi(r)=2l_B/Aln(r)$  (εδώ  $k_BT/e=1$ ). Η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την αλυσίδα δίνεται από την στατιστική Boltzmann, για μονοσθενή αντισταθμιστικά ιόντα,  $n(r)=n_0exp-\psi(r)\approx r^{-(2l_B/A)}$ , όπου  $n_0$  είναι μια σταθερά. Ο ολικός αριθμός των αντισταθμιστικών ιόντων ανά μονάδα μήκους μέσα στην απόσταση r από την αλυσίδα είναι:

$$p(r) = \int_0^r 2\pi r' dr' n(r') = \int_0^r 2\pi n_0 r'^{(1-2l_B/A)} dr'$$
(2.12)

Όταν η παράμετρος φορτίου  $u=l_B/A$  είναι μικρότερη από τη μονάδα, το ολοκλήρωμα που καθορίζει το p(r) κυριαρχείται από το άνω όριο και το p(r) τείνει στο μηδέν καθώς η απόσταση r μειώνεται. Σε αυτή την περίπτωση, όπου το κλάσμα φορτίου είναι μικρό  $a < b/l_B$ , δεν παρατηρείται συμπύκνωση αντισταθμιστικών ιόντων στην πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Αντίθετα, όταν η παράμετρος φορτίου  $u=l_B/A>1$ , το ολοκλήρωμα που καθορίζει το p(r) κυριαρχείται από το κατώτερο όριο, υποδεικνύοντας ισχυρή συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων γύρω από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Η συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων φτάνει στο όριό της όταν η παράμετρος φορτίου είναι ίση με ένα. Σε αυτή την περίπτωση, η πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα και η περιοχή των συμπυκνωμένων αντισταθμιστικών ιόντων είναι ισοδύναμες με έναν πολυηλεκτρολύτη με απόσταση φορτίων  $A=l_B$  ή με ένα κλάσμα φορτίου  $a=b/l_B$  και τα εναπομείναντα φορτία εξουδετερώνονται από τα συμπυκνωμένα αντισταθμιστικά ιόντα.

Μία ποσότητα που επηρεάζεται σημαντικά από τη συμπύκνωση των αντισταθμιστικών ιόντων είναι η ωσμωτική πίεση του πολυηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η ωσμωτική πίεση αναφέρεται στην ελάχιστη πίεση που απαιτείται για να εμποδιστεί το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να προκληθεί μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Συχνά, η ωσμωτική πίεση στα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα επηρεάζεται κυρίως από τα αντισταθμιστικά ιόντα, ενώ η συνεισφορά της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας παραμένει μικρή. Όταν η συμπύκνωση Manning δεν επιτυγχάνεται, τα αντισταθμιστικά ιόντα παραμένουν ελεύθερα και δεν συμπυκνώνονται. Σε αυτή την περίπτωση, το διάλυμα μπορεί να θεωρηθεί ως ιδανικό αέριο αντισταθμιστικών ιόντων με συγκέντρωση *ac*, όπου *c* είναι η ολική συγκέντρωση μονομερών, και η ωσμωτική πίεση είναι<sup>44</sup>:

$$\pi = k_B Tac \tag{2.13}$$

Η πρώτη διόρθωση στην ιδανική συμπεριφορά του αερίου προέρχεται από την πόλωση του αερίου των αντισταθμιστικών ιόντων από την πολυηλεκτρολυτική αλυσίδα. Η ενέργεια πόλωσης υπολογίζεται με τη μέθοδο Debye-Hückel για το αέριο των αντισταθμιστικών ιόντων<sup>45</sup>. Η απόσβεση των ηλεκτρικών πεδίων (screening) προκαλείται από τα αντισταθμιστικά ιόντα, με  $\kappa^2 = 4\pi l_{Bac}$ . Το μήκος screening, που συμβολίζεται ως  $\kappa^{-1} = \lambda_D$  και ονομάζεται μήκος Debye, καθορίζει την εμβέλεια των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων ενός φορτισμένου φορέα σε διάλυμα, δηλαδή την απόσταση πέρα από την οποία αυτές οι αλληλεπιδράσεις γίνονται αμελητέες. Η ελεύθερη ενέργεια πόλωσης ανά μονάδα όγκου είναι:

$$F_{pol} = -k_B Taculn(\kappa) = -\frac{k_B T}{2} c(\frac{bl_B}{A^2}) \ln\left(\frac{4\pi l_B cb}{A}\right)$$
(2.14)

και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος δίνεται από:

$$\pi = k_B Tac(1 - u/2) \tag{2.15}$$

Σε περιπτώσεις όπου οι πολυηλεκτρολύτες είναι ασθενείς (δηλαδή όταν το Bjerrum μήκος  $l_B$  είναι περίπου ίσο με το μέγεθος του μονομερούς b, και επομένως  $u \approx a$ ), η διόρθωση στην ιδανική συμπεριφορά του αερίου είναι ελάχιστη. Για να κατανοήσουμε καλύτερα αυτή τη συμπεριφορά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον ορισμό των ιδανικών αερίων για να εκφράσουμε την ωσμωτική πίεση των α ντισταθμιστικών ιόντων σε αδύναμα φορτισμένα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Σε περιπτώσεις όπου έχουμε ασθενείς πολυηλεκτρολύτες ( $l_B \approx b$  άρα  $u \approx a$ ) η διόρθωση είναι ελάχιστη. Αξίζει στο σημείο αυτό με την βοήθεια του ορισμού των ιδανικών αερίων να εκφράσουμε την ωσμωτική πίεση των αντισταθμιστικών ιόντων σε αδύναμα φορτισμένα πολυηλεκτρολυτικά διαλύματα.

Αφότου ξεπεραστεί το όριο συμπύκνωσης Manning (u > 1), τα δεσμευμένα αντισταθμιστικά ιόντα δεν συνεισφέρουν στην ωσμωτική πίεση. Τα αντισταθμιστικά ιόντα που παραμένουν, με συγκέντρωση  $cb/l_B = ac/u$ , συμπεριφέρονται σαν ένα αέριο Debye-Hückel, το οποίο πολώνεται από μια αλυσίδα με παράμετρο φορτίου ίση με ένα. Η ωσμωτική πίεση μπορεί να εκφραστεί μέσω της σχέσης 2.14 όπου το *ac* αντικαταστάθηκε από το  $cb/l_B$  και το *u* με το ένα

$$\pi = k_B T c b / (2l_B) = k_B T a c / (2u)$$
(2.16)

Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι φυσικές ιδιότητες, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος, εξαρτώνται και από τα συμπυκνωμένα αλλά και από τα ελεύθερα αντισταθμιστικά ιόντα.

## Κεφάλαιο 3 Μοριακή Δυναμική-Δυναμική Brown

## 3.1 Εισαγωγή

Σε αυτή την ενότητα, θα ασχοληθούμε με την τεχνική που απαιτείται για την προσομοίωση συστημάτων που περιλαμβάνουν κινήσεις με διαφορετικές χρονικές κλίμακες, με κάποιες να είναι πιο γρήγορες από άλλες. Αυτό το πρόβλημα είναι γνωστό ως διαχωρισμός κλίμακας χρόνου (timescale separation) και μπορεί να δημιουργήσει προκλήσεις στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής. Ένα από τα κύρια προβλήματα είναι ότι απαιτούνται πολύ μικρά χρονικά βήματα<sup>46</sup> (time steps) για να καταγραφούν οι γρήγορες κινήσεις. Επίσης, οι προσομοιώσεις πρέπει να "τρέχουν" για μεγάλα χρονικά διαστήματα ώστε να υπολογιστούν και οι πιο αργές κινήσεις, σπαταλώντας έτσι υπολογιστικούς πόρους.

Για να κατανοήσουμε καλύτερα το πρόβλημα, ας εξετάσουμε την προσομοίωση ενός μεγάλου μορίου, όπως μιας πρωτεΐνης ή ενός πολυμερούς, που βρίσκεται σε διαλύτη. Το πρόβλημα προκύπτει κυρίως λόγω της κίνησης των μορίων του διαλύτη, η οποία καταναλώνει υπολογιστικούς πόρους χωρίς να συμβάλλει σημαντικά στη μελέτη του βασικού συστήματος. Για να εξοικονομήσουμε χρόνο στην προσομοίωση, μπορούμε να αγνοήσουμε την ύπαρξη των μορίων του διαλύτη και να τα αντικαταστήσουμε με τυχαίες δυνάμεις (random forces) και όρους τριβής (frictional terms). Με αυτόν τον τρόπο, μπορούμε να αντιμετωπίσουμε τα μόρια του διαλύτη με στατιστικό τρόπο<sup>47</sup>, όπως συμβαίνει στις προσομοιώσεις Brownian δυναμικής.

# 3.2 Προβολικοί τελεστές και η γενικευμένη εξίσωση Langevin

Η βασική θεωρία για την απλοποίηση των εξισώσεων της κίνησης και την εξάλειψη των ταχέως μεταβαλλόμενων βαθμών ελευθερίας αναπτύχθηκε από τους Zwanzig<sup>48,49</sup> και Mori<sup>50,51</sup> οι οποίοι εισήγαγαν τους τελεστές προβολής (projection operators) στις εξισώσεις κίνησης, προσφέροντας μια συνοπτική περιγραφή. Η προσέγγιση του Mori ξεκινά με τον ορισμό ενός πίνακα  $A = (A1, A2, ..., An)^T$  όπου το  $A_i$  αναπαριστά μία δυναμική μεταβλητή. Ο πίνακας A αποτελεί ένα υποσύνολο όλων των δυνατών δυναμικών μεταβλητών. Για παράδειγμα, μπορεί να περιλαμβάνει τις συντεταγμένες του χώρου φάσης για τα μόρια που μας ενδιαφέρουν, παραλείποντας τα μόρια του διαλύτη. Σκοπός της προσέγγισης είναι η διατύπωση μιας εξίσωσης κίνησης που να αφορά αποκλειστικά το σύνολο A, χωρίς να περιλαμβάνει άλλες

μεταβλητές. Κάθε μία από αυτές τις μεταβλητές εξελίσσεται με βάση την εξίσωση κίνησης του Liouville<sup>46</sup>:

$$\dot{A(t)} = iLA(t) \tag{3.1}$$

όπου L είναι ο τελεστής Liouville

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

με Η φυσικά ορίζεται η Χαμιλτονιανή του συστήματος.

Ο Mori όρισε τους τελεστές **P** και **Q** όπου **P** + **Q** = 1, ώστε να μπορεί να εξάγει οποιαδήποτε δυναμική μεταβλητή μέρη της οποίας είναι ορθογώνια και ορίζονται από τον πίνακα A. Η εξίσωση σε συνδυασμό με την χρονική εξέλιξη κατά ακρίβεια είναι :

$$\dot{A(t)} = iLA(t) = PiLA(t) + QiLA(t)$$
(3.3)

Μετά από διαδοχικά βήματα<sup>52</sup> προκύπτει μια εξίσωση κίνησης για τις δυναμικές μεταβλητές *A(t)*, η οποία συχνά αναφέρεται ως «Γενικευμένη Εξίσωση Langevin». Η εξίσωση έχει την ακόλουθη μορφή:

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

όπου <br/>  $i \pmb{\Omega}$ είναι ο πίνακας συχνοτήτων, που καλείται πίνακας μ<br/>νήμης και ισούται με

$$i\Omega = \langle \dot{A}A \rangle \langle AA \rangle^{-1} \tag{3.5}$$

και η ποσότητα A(t) ονομάζεται «τυχαία δύναμη» και είναι το μέρος της  $\dot{A}$  που είναι αρχικά ορθογώνια στο A

$$A(0) = QiLA(0) = Q\dot{A}(0)$$
 (3.6)

και έχει χρονική εξέλιξη ως

$$\mathbf{A}(t) = \exp\left(QiLt\right)\mathbf{A}(0) = \exp\left(QiLt\right)QiLA(0)$$
(3.7)

για να παραμείνει ορθογώνια στο A(0) για όλες τις χρονικές στιγμές

$$\langle A(t)A(0) \rangle = 0 \tag{3.8}$$

33

Επιπλέον ορίζεται η ποσότητα *M*(*t*), η οποία αντιπροσωπεύει τον κανονικοποιημένο πίνακα αυτοσυσχέτισης της προβεβλημένης τυχαίας δύναμης. Αυτή η ποσότητα συνήθως αναφέρεται ως πίνακας μνήμης και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$M(t) = \langle A(t)A(0) \rangle \langle AA \rangle^{-1}$$
(3.9)

Αν τώρα πολλαπλασιάσουμε την σχέση 3.4 με A(0) και ταυτόχρονα βρίσκοντας την μέση τιμή επί του στατιστικού συνόλου τότε καταλήγουμε σε μια σχέση που εμπεριέχει και τον πίνακα αυτοσυσχέτισης  $C(t) = \langle A(t)A(0) \rangle$ 

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

Η σχέση 3.10 προσφέρει έναν απλό τρόπο για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των A(t) και M(t) με βάση τις ποσότητες A(t) και C(t). Αυτές οι εξισώσεις επιτρέπουν τη μοντελοποίηση του A(t) με έναν απλουστευμένο τρόπο, ως μια στοχαστική διαδικασία με συγκεκριμένες στατιστικές ιδιότητες. Έτσι, καταλήγουμε σε μια προσεγγιστική εξίσωση κίνησης για το A(t).

# 3.3 Προσομοιώσεις δυναμικής Brown

Η χρήση των τελεστών προβολής αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν το A αντιπροσωπεύει μια συνιστώσα της ορμής, όπως η p<sub>ix</sub>(t), ενός σωματιδίου i. Σε καρτεσιανές συντεταγμένες, για λόγους απλοποίησης, οι προβεβλημένες εξισώσεις κίνησης μπορούν να διατυπωθούν στη μορφή::

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

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

Με την χρήση της συνάρτησης  $\delta$  του Dirac παίρνουμε :

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

όπου ζ είναι ο συντελεστής τριβής. Χρησιμοποιώντας την σχέση 3.12 και ολοκληρώνοντας, καταλήγουμε στην κλασική εξίσωση Langevin

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

και στην εκθετική μείωση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της ορμής

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

Ο όρος  $-\xi p_{ix}(t)$  στην σχέση 3.14 αντιπροσωπεύει μια δύναμη τριβής, ενώ ο  $F_{ix}(t)$  είναι η "τυχαία δύναμη". Η σχέση 3.14 περιγράφει την κλασική κίνηση Brown, όπως αναμένεται για ένα σωματίδιο που βρίσκεται σε υγρό και επηρεάζεται από μια γρήγορη τυχαία δύναμη, η οποία ασκείται από τα γειτονικά σωματίδια<sup>53</sup>. Αυτή η δυναμική, όμως, δεν είναι ρεαλιστική για πολύ μικρά χρονικά διαστήματα, επειδή η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ορμής δεν αποσβένει εκθετικά στο μηδέν σε ένα πραγματικό ρευστό. Επιπλέον, μια ρεαλιστική συνάρτηση μνήμης δεν έχει μικρή χρονική διάρκεια<sup>54</sup>.

Οι μοριακές τροχιές που προκύπτουν από τις σχέσεις 3.11 έως 3.15 ικανοποιούν την εξίσωση Einstein.

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

όπου ο συντελεστής τριβής <br/>  $\xi$ σχετίζεται με το συντελεστή διάχυση<br/>ςDως :

$$\xi = \frac{k_B T}{mD} \tag{3.17}$$

Για να κατανοήσουμε την εξίσωση κίνησης (σχέση 3.14) σε μια προσομοίωση, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν πλήρως οι στατιστικές ιδιότητες της τυχαίας δύναμης  $F_{ix}(t)$ που επηρεάζει το σωματίδιο *i*. Συνήθως, θεωρείται ότι το  $p_{ix}(t)$  ακολουθεί μια στοχαστική διαδικασία Gauss, και οι ροπές της καθορίζονται από την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης  $(F_{ix}(t)F_{ix}(0))^{55}$ . Η γραμμική μορφή των σχέσεων 3.11 και 3.12 οδηγεί σε μια κατανομή ταχυτήτων τύπου Maxwell. Ωστόσο, υπάρχουν κάποιες δυσκολίες στην εξίσωση Langevin που δεν είναι αρχικά εμφανείς, οι οποίες μπορούν να παρακαμφθούν χρησιμοποιώντας χρονικά ολοκληρώματα των  $F_{ix}$  αντί των ίδιων των  $F_{ix}$ . Για μια στοχαστική διαδικασία τύπου Gauss και για οποιαδήποτε συνάρτηση f(t), η μεταβλητή  $\delta p_{ia}^{G}$ , η οποία ορίζεται ως:

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

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

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

με μηδενική μέση τιμή, και διακύμανση που δίνεται από τη σχέση:

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

Για την προσομοίωση ενός συστήματος N ανεξάρτητων σωματιδίων χρησιμοποιώντας την τεχνική της δυναμικής Brown, μπορούμε να ακολουθήσουμε την πιο απλή προσέγγιση και να αθροίσουμε όλες τις δυνάμεις αλληλεπίδρασης κατευθείαν στην σχέση 3.14. Επαναδιατυπώνοντας την σχέση αυτή ως διανυσματική εξίσωση όλων αυτών και θα έχουμε:

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

με την δύναμη f να θεωρείται ότι προέρχεται από ένα δυναμικό. Ο συντελεστής τριβής μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο των μορίων, παραμένοντας όμως ανεξάρτητος από τις θέσεις και τις ορμές τους. Οι επιδράσεις που αποδίδονται στην τριβή θεωρούνται ισότροπες, με αποτέλεσμα το  $\xi$  να είναι βαθμωτό μέγεθος, ενώ οι τυχαίες δυνάμεις F(t) που επιδρούν σε διαφορετικά μόρια θεωρούνται ανεξάρτητες μεταξύ τους. Όλες οι συνιστώσες αυτών των τυχαίων δυνάμεων πρέπει να ικανοποιούν τις εξισώσεις 3.13, 3.18, 3.19 και 3.21.

## 3.4 Δυναμικά

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες ενότητες, για ένα σύστημα που αποτελείται από N ανεξάρτητα σωματίδια, προστίθεται μια επιπλέον δύναμη f στην κλασική εξίσωση Langevin (σχέση 3.14), η οποία προκύπτει από ένα δυναμικό. Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε τα δυναμικά Lennard-Jones και FENE.

### 3.4.1 Lennard-Jones

Το δυναμικό Lennard-Jones αποτελεί ένα απλό μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για να προσεγγίσει την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ουδέτερων ατόμων ή μορίων. Η πιο συνηθισμένη μορφή της εξίσωσης του δυναμικού Lennard-Jones<sup>56</sup> είναι η εξής:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \}$$
(3.22)

όπου ε είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού Lennard-Jones σε απόσταση  $r_0=2^{1/6}\sigma$  (σχήμα 3.1<sup>57</sup>).



Σχήμα 3.1 Γραφική αναπαράσταση του δυναμικού Lennard-Jones

Ο απωστικός όρος  $r^{-12}$  περιγράφει την άπωση που προκύπτει από την απαγορευτική αρχή του Pauli όταν τα άτομα βρίσκονται σε πολύ μικρές αποστάσεις, λόγω της επικάλυψης των ηλεκτρονιακών τροχιών. Από την άλλη πλευρά, ο ελκτικός όρος  $r^{-6}$  περιγράφει την ελκτική δύναμη Van der Waals που δρα σε μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων. Το Lennard-Jones δυναμικό διακρίνεται για την απλότητα του και απαιτεί σχετικά λίγους υπολογιστικούς πόρους για την εφαρμογή του.

Για να ενισχυθεί περαιτέρω η εξοικονόμηση υπολογιστικών πόρων, ορίζεται μια απόσταση αποκοπής (cutoff distance), που συνήθως λαμβάνεται ως  $r_c=2.5\sigma$ . Αυτό σημαίνει ότι για αποστάσεις μεγαλύτερες από 2.5σ, το δυναμικό θεωρείται μηδέν. Για την αποφυγή απότομων μεταβάσεων (ασυνεχειών) στο σημείο αποκοπής, το δυναμικό προσαρμόζεται ελαφρώς προς τα πάνω. Με αυτόν τον τρόπο, το νέο αποκομμένο και μετατοπισμένο δυναμικό λαμβάνει μηδενική τιμή στο  $r_c$ . Έτσι, αντί για τη σχέση 3.22, έχουμε:

$$V_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c}\right)^6 \right], \ r \le r_c \\ 0, \qquad r > r_c \end{cases}$$
(3.23)

#### **3.4.2 FENE**

Για να μελετήσουμε αλυσίδες μεγάλου μήκους (δηλαδή μεγάλου μοριακού βάρους), χρησιμοποιούμε αδρομερή μοντέλα, στα οποία ένα σύνολο ατόμων αναπαρίσταται ως μια ενιαία δομική μονάδα. Αυτές οι δομικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς τύπου FENE (finite extended non-elastic bonds)<sup>58</sup>. Το δυναμικό FENE απλοποιεί την αναπαράσταση της αλυσίδας, συνδέοντας τις διαδοχικές δομικές μονάδες με μη γραμμικά ελατήρια. Το δυναμικό FENE είναι αρμονικό κοντά στην ελάχιστη απόσταση μεταξύ διαδοχικών μονομερών, ενώ παράλληλα περιορίζει την εκτασιμότητα των δεσμών, ώστε να μην υπερβαίνουν ένα μέγιστο μήκος που καθορίζεται από την παράμετρο  $R_0$ . Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως εξής:

$$V_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 ln \left[ 1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2 \right], & r_{ij} \le R_0 \\ \infty, & r_{ij} > R_0 \end{cases}$$
(3.24)

όπου το  $r_{ij}$  είναι η απόσταση ανάμεσα στα σωματίδια *i* και *j*, το *k* είναι μια σταθερά και  $R_0$  είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού.

Αν αντικαταστήσουμε στην εξίσωση Langevin (σχέση 3.21) την δύναμη f με το άθροισμα των παραπάνω ( $F = -\nabla V$ ) έχουμε για ένα σωματίδιο *i* 

$$m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i(t) = -\boldsymbol{\nabla} \sum_j \left[ V_{LJ}(\boldsymbol{r}_{ij}) + V_{Bond}(\boldsymbol{r}_{ij}) \right] - m_i \xi \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t)$$
(3.25)

Η δυναμική Langevin παρέχει τη δυνατότητα ελέγχου της θερμοκρασίας, λειτουργώντας ως θερμοστάτης προσεγγίζοντας το κανονικό σύνολο (ensemble). Στη στατιστική μηχανική, το κανονικό ensemble είναι ένα στατιστικό σύνολο πιθανών καταστάσεων ενός μηχανικού συστήματος που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με ένα θερμικό λουτρό σταθερής θερμοκρασίας. Αν και η δυναμική Langevin μιμείται την παρουσία του διαλύτη, δεν λαμβάνει υπόψη την ηλεκτροστατική απόσβεση (screening)<sup>59</sup>.

## 3.5 Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε δύο φορτισμένα σωματίδια *q<sub>i</sub>* και *q<sub>j</sub>* ορίζεται από το νόμο του Coulomb για τα δυναμικά

$$V(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(3.26)

με *r*<sub>ij</sub> είναι η απόσταση των κέντρων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων. Ο υπολογισμός των μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεων Coulomb γίνεται με την μέθοδο PPPM για την οποία θα κάνουμε εκτενή ανάλυση στην συνέχεια.

# 3.5.1 Προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων(PPPM)

Η προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων(particle-particle particle-mesh **PPPM**) εισήχθη αρχικά από τους Hockney και Eastwood<sup>60,61</sup> και αποτελεί εξέλιξη της μεθόδου του Ewald. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο ότι στη μέθοδο PPPM οι υπολογισμοί πραγματοποιούνται σε πολύ συντομότερο χρονικό διάστημα. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της αντικατάστασης των κλασικών μετασχηματισμών Fourier, οι οποίοι είναι κρίσιμοι για τη μέθοδο Ewald, με γρήγορους μετασχηματισμούς Fourier (Fast Fourier Transforms), εισάγοντας τα φορτία σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα.

Στην μέθοδο αυτή η συνολική ηλεκτροστατική δύναμη που ασκείται σε ένα άτομο υπολογίζεται ως εξής:

$$F_i^{tot} = F_{short-range} + F_{long-range}$$
(3.27)

Η δύναμη μικρής εμβέλειας F<sub>short-range</sub> υπολογίζεται απευθείας από τις αλληλεπιδράσεις των φορτίων που βρίσκονται εντός μιας σφαίρας με κέντρο τη θέση του φορτίου *i* και ακτίνα r<sub>e</sub>. Αυτή η δύναμη μηδενίζεται πέρα από την ακτίνα r<sub>e</sub>. Εισάγεται η έννοια της σφαιρικής

αποκοπής του ηλεκτροστατικού δυναμικού για αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας, κάτι που διαφοροποιείται από τη μέθοδο Ewald, στην οποία οι αλληλεπιδράσεις ενός φορτίου *i* αφορούν όλα τα φορτία του συστήματος. Ο κύριος σκοπός αυτής της προσέγγισης είναι η επίτευξη ηλεκτρικής ουδετερότητας με την εισαγωγή μιας σφαίρας αποκοπής για τον ηλεκτροστατικό όρο και ενός διορθωτικού όρου εξουδετέρωσης, ο οποίος προστίθεται στο συνολικό ηλεκτροστατικό δυναμικό. Σύμφωνα με αυτήν τη μέθοδο, κάθε φορτίο  $q_i$  αλληλεπιδρά μόνο με ουδέτερα ζεύγη φορτίων. Για να γίνει πιο κατανοητό, σε κάθε φορτίο  $q_j$  που βρίσκεται σε απόσταση  $r_{ij}$  από ένα κεντρικό φορτίο  $q_i$ , αντιστοιχεί ένα αντίγραφο φορτίου ίδιου μεγέθους αλλά αντίθετου πρόσημου στην ακτίνα αποκοπής (σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2 Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου σφαιρικής αποκοπής.

Από την άλλη πλευρά, οι Luty και Rajagopal χρησιμοποίησαν μια κατανομή ομοιόμορφα μειωμένης πυκνότητας για την κατανομή φορτίου, η οποία περιγράφεται από την εξής σχέση:

$$\lambda(r) = \begin{cases} 48/\pi \alpha^4 (\frac{1}{2}\alpha - r), \ r < \frac{1}{2}a \\ 0, \qquad r \ge \frac{1}{2}a \end{cases}$$
(3.28)

με α μια παράμετρο που καθορίζει την συνάρτηση αυτή.

Αφού υπολογιστεί μια κατανομή φορτίου με τη βοήθεια της παραπάνω εξίσωσης για δύο ξεχωριστά φορτία, μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί το δυναμικό μικρής εμβέλειας, το οποίο υπολογίζεται με μια ακτίνα  $r_{cutoff} \approx 0.7 a$ , και δίνεται με όρους  $\zeta_{ij} = 2r_{ij}/a$  από τη σχέση:

$$\psi(\zeta_{ij})_{short} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \left( \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{70a} \sum_{n=-1}^7 C_n \zeta_{ij}^n \right) \qquad 0 \le \zeta_{ij} < 2$$
(3.29)

με

$$\begin{aligned} C_{-1,\dots,7} &= (0,208,0,-112,0,56,-14,-8,3) & 0 \leq \zeta_{ij} < 1 \\ &= (12,128,224,-448,280,-56,-14,8,-1) & 1 \leq \zeta_{ij} < 2 \end{aligned}$$

Η πιο σημαντική διαφορά μεταξύ των προαναφερθέντων μεθόδων είναι ο τρόπος υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας. Στη μέθοδο PPPM, οι μετασχηματισμοί Fast Fourier χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων σωματιδίου-πλέγματος. Τα δυναμικά μεγάλης εμβέλειας υπολογίζονται ακολουθώντας τα εξής βήματα:



Σχήμα 3.3 Δισδιάστατη σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής PPPM. (a) Παρουσίαση ενός συστήματος με φορτισμένα σωματίδια, (b) Παρεμβολή των φορτίων σε ένα δισδιάστατο πλέγμα, (c) Χρήση FFT για τον υπολογισμό του δυναμικού και των δυνάμεων στα πλεγματικά σημεία, (d) Παρεμβολή των δυνάμεων πίσω σε σωματίδια και ανανέωση των συντεταγμένων τους.

Αρχικά, αναθέτουμε το φορτίο σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα το οποίο καλύπτει όλο τον χώρο προσομοίωσης. Αυτό το βήμα δίνει την κατανομή φορτίου ρ. Το μακράς εμβέλειας δυναμικό υπολογίζεται από την σχέση

$$\hat{\psi}_{long}(k) = \hat{\rho}(k)\hat{G}(k)$$
(3.30)

Το σύμβολο " ^ " μας δείχνει ότι υπάρχει μετασχηματισμός Fourier στην συνάρτηση. Επίσης η συνάρτηση  $\hat{G}(\mathbf{k})$  δίνεται από την σχέση

$$\hat{G}(k) = \frac{\hat{\lambda}(k)}{\varepsilon_0 k^2}$$
(3.31)

Δεύτερον, εφαρμόζουμε μετασχηματισμό Fourier στο πλέγμα για να υπολογίσουμε την κατανομή πυκνότητας φορτίου  $\hat{\rho}$ . Στη συνέχεια, υπολογίζουμε το δυναμικό μακράς εμβέλειας  $\hat{\psi}_{long}(k)$  χρησιμοποιώντας τη σχέση 3.30. Εφαρμόζουμε τον αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier για να εξαγάγουμε το  $\psi_{long}(r)$ , το οποίο αξιολογείται στα σημεία του πλέγματος. Στη συνέχεια, υπολογίζουμε αριθμητικά τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις, που καθορίζονται στο πλέγμα, μέσω διαφοροποίησης των δυναμικών. Τέλος, μεταφέρουμε τα ηλεκτροστατικά πεδία (δυναμικά) από το πλέγμα στις θέσεις των σωματιδίων χρησιμοποιώντας την ίδια συνάρτηση που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο βήμα (σχήμα 3.3<sup>62</sup>).

Στη μέθοδο PPPM, ουσιαστικά επιλύουμε την εξίσωση Poisson χρησιμοποιώντας μετασχηματισμούς Fast Fourier Transform (FFT). Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει τον υπολογισμό των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και των δυναμικών στα σημεία του πλέγματος. Στη συνέχεια, μέσω της μεθόδου της παρεμβολής, υπολογίζουμε τις ενέργειες και τις δυνάμεις που δρουν σε κάθε άτομο.

Η αποτελεσματικότητα και η ακρίβεια των μεθόδων που βασίζονται σε αλγόριθμους πλέγματος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο με την οποία καθορίζεται η κατανομή των φορτίων στο πλέγμα. Οι Deserno και Holms<sup>63,64</sup> έχουν κάνει σημαντική συνεισφορά στην ανάπτυξη της μεθόδου PPPM. Αναφέρουν ότι η κατανομή της πυκνότητας φορτίου  $\rho_M$  σε κάθε σημείο  $r_p$  του πλέγματος προσδιορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho_M(r_p) = \frac{1}{h^3} \sum_{i=1}^N q_i W(r_p - r_i)$$
(3.32)

Η παράμετρος h είναι η απόσταση μεταξύ των σημείων του πλέγματος, ενώ ο αριθμός αυτών των σημείων είναι  $N_M = L/h$ . Η συνάρτηση φορτίου W χρησιμοποιείται για την τοποθέτηση των φορτίων του συστήματος στο πλέγμα και οργανώνεται με βάση την τάξη της, δηλαδή τον αριθμό των πλεγματικών σημείων μεταξύ των οποίων κατανέμεται κάθε φορτίο. Οι Deserno και Holms περιγράφουν τις απαιτούμενες ιδιότητες της συνάρτησης κατανομής φορτίου W. Επίσης, σύμφωνα με τον Darden<sup>65</sup>, η μέθοδος PPPM πλησιάζει πολύ την αυθεντική μέθοδο Ewald όταν εφαρμόζονται γκαουσιανές κατανομές φορτίου. Συμπερασματικά, η αντικατάσταση των μετασχηματισμών Fourier με τους Γρήγορους Μετασχηματισμούς Fourier (FFT) έχει ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση του υπολογιστικού χρόνου. Επίσης, αν η παράμετρος της ηλεκτροστατικής αποκοπής  $r_e$  επιλεγεί να είναι μικρή, τότε ο χρόνος υπολογισμού των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας κλιμακώνεται με αναλογία O(N). Από την άλλη πλευρά, ο απαιτούμενος χρόνος για τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας χρησιμοποιώντας FFT είναι τάξης O(NlogN). Ως εκ τούτου, ο συνολικός χρόνος εκτέλεσης του αλγορίθμου κλιμακώνεται ως O(NlogN).

## 3.5.2 Γεωμετρία Πλάκας

Στην περίπτωση των συστημάτων που είναι περιοδικά σε δύο κατευθύνσεις (π.χ., στις κατευθύνσεις x και y) αλλά όχι στην τρίτη, παρουσιάζονται δυσκολίες στον υπολογισμό των δυνάμεων μακράς εμβέλειας. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η γεωμετρία πλάκας αποδεικνύεται χρήσιμη. Ο Spohr και οι συνεργάτες του<sup>66,67</sup> εξετάζουν ένα απλό παράδειγμα που περιλαμβάνει δύο σημειακά φορτία: το ένα, με φορτίο +q, βρίσκεται στη θέση (0,0,z), ενώ το άλλο, με φορτίο -q, βρίσκεται στη θέση (0,0,0). Το σύστημα παρουσιάζει περιοδικότητα στις κατευθύνσεις x και y, με διαστάσεις κουτιού  $L_x$  και  $L_y$  αντίστοιχα, ενώ στην κατεύθυνση z είναι πεπερασμένο (σχήμα 3.4<sup>68</sup>). Η περιοδικότητα του συστήματος οδηγεί στο σχηματισμό δύο φύλλων με αντίθετα φορτία.



**Σχήμα 3.4** Δημιουργία δύο φύλλων με αντίθετα φορτία λόγω των περιοδικών συνθηκών στις κατευθύνσεις *x* και *y*. Στην κατεύθυνση *z* δεν υπάρχει περιοδικότητα.

Όταν  $z \rightarrow \infty$ , η απόσταση μεταξύ των περιοδικών εικόνων των φορτίων γίνεται μικρότερη από την απόσταση που χωρίζει τα φύλλα. Ως εκ τούτου, μπορούμε να προσεγγίσουμε την κατανομή φορτίου κάθε φύλλου ως ομοιόμορφη, με πυκνότητα  $q/(L_xL_y)$ . Σε αυτό το όριο, η δύναμη που ασκείται μεταξύ δύο σωματιδίων υπολογίζεται ως  $F_z=2\pi q^2/L_xL_y$ . Μια αποτελεσματική μέθοδος είναι η εισαγωγή ενός κενού στρώματος ανάμεσα στις πλάκες (σχήμα 3.5<sup>68</sup>).



**Σχήμα 3.5** Το σύστημα που παρουσιάσαμε στην εικόνα 3.4, το οποίο με την βοήθεια εισαγωγής πλάκας κενού αντιμετωπίζεται με περιοδικές συνθήκες στον άξονα z.

Έτσι, το συνολικό σύστημα (κενό και πλάκα) μπορεί να αντιμετωπιστεί ως ένα κανονικό περιοδικό σύστημα σε τρεις κατευθύνσεις. Στο εσωτερικό της πλάκας, οι διπολικές αλληλεπιδράσεις έχουν εξαλειφθεί, ενώ οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών έχουν απενεργοποιηθεί. Η προτεινόμενη τιμή για την αναλογία της εκτεταμένης κατεύθυνσης z προς τη φυσική διάσταση του z είναι ίση με 3. Μικρότερες τιμές ενδέχεται να εισάγουν ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πλακών.

## 3.6 Διάχυση

Η τυχαία κίνηση των σωματιδίων μέσα σε ρευστά, όπως υγρά ή αέρια, γνωστή ως κίνηση Brown, είναι αποτέλεσμα της συνεχούς σύγκρουσης τους με τα μόρια του μέσου που τα περιβάλλει. Αυτή η φαινόμενη αταξία σχετίζεται άμεσα με τις διαδικασίες διάχυσης, οι οποίες στην τυπική τους μορφή υπακούουν στους νόμους του Fick και χαρακτηρίζονται ως κανονική διάχυση(normal ή Fickian diffusion). Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου η διάχυση δεν ακολουθεί αυτούς τους νόμους, καταλήγοντας σε φαινόμενα ανώμαλης διάχυσης(anomalous ή non-Fickian diffusion). Η διάκριση μεταξύ αυτών των τύπων διάχυσης μπορεί να γίνει μέσω της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης (MSD) των σωματιδίων. Η μέση τετραγωνική μετατόπιση (Mean squared displacement MSD), είναι ένας μαθηματικός δείκτης που μετρά τη διασπορά της θέσης ενός σωματιδίου με την πάροδο του χρόνου σε σχέση με την αρχική του θέση. Ορίζεται μαθηματικά ως:

$$MSD = \left\langle \left( x(t) - x(0) \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \left( x_i(t) - x_i(0) \right)^2$$
(3.33)

όπου N είναι ο αριθμός των σωματιδίων, x(0) είναι η θέση αναφοράς για το σωματίδιο i και x<sub>i</sub>(t) είναι η θέση του σωματιδίου i σε χρόνο t. Σε κανονικές συνθήκες διάχυσης, η MSD είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου, δηλαδή:

$$MSD \propto t$$
 (3.34)

Όμως, στην περίπτωση ανώμαλης διάχυσης, η σχέση αυτή δεν είναι γραμμική και εκφράζεται μέσω του νόμου ισχύος:

$$MSD \sim Dt^a \tag{3.35}$$

όπου *D* είναι ο συντελεστής διάχυσης και ω ο εκθέτης που καθορίζει τον τύπο της διάχυσης. Στην κανονική διάχυση, όπως συμβαίνει με την κίνηση Brown, ο εκθέτης ω είναι ίσος με 1. Αν ο εκθέτης ω είναι μικρότερος από 1, τότε πρόκειται για φαινόμενο υπο-διάχυσης όπου είναι η τάση των σωματιδίων σε ένα ρευστό να μην διαχέονται λόγω τυχαίας παγίδευσης και τα σωματίδια μετακινούνται πιο αργά από το αναμενόμενο. Αντίθετα, όταν ω είναι μεγαλύτερο από 1 έχουμε υπερ-διάχυση που είναι μία μορφή διάχυσης στην οποία ο τυχαίος περίπατος των μορίων περιέχει περιστασιακά πολύ μεγάλα βήματα και η κατανομή περιέχει πολύ μεγαλύτερες μετατοπίσεις σε σχέση με την αναμενόμενοη<sup>69</sup>(σχήμα 3.6<sup>69</sup>).



Σχήμα 3.6 Μέση τετραγωνική μετατόπιση (MSD) για διαφορετικούς τύπους ανώμαλης διάχυσης. Υπερ-διάχυση, κανονική διάχυση και υπο-διάχυση.

Αυτή η μη γραμμική σχέση μεταξύ της MSD και του χρόνου είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την περιγραφή σύνθετων συστημάτων, όπως η διάχυση πρωτεϊνών μέσα στα κύτταρα ή η κίνηση σωματιδίων μέσα σε πορώδη μέσα. Στα βιολογικά συστήματα, όπως οι κυτταρικές μεμβράνες και ο κυτταρικός πυρήνας<sup>70</sup>, η ανώμαλη διάχυση μπορεί να εξηγηθεί λόγω των εμπόδιων και των αλληλεπιδράσεων που περιορίζουν ή επιταχύνουν την κίνηση των μορίων. Η ανώμαλη διάχυση εμφανίζεται επίσης σε διάφορους άλλους τομείς, όπως στη ροή υγρών μέσα από ιστούς, ακόμα και στη μεταφορά φαρμάκων μέσα από βιολογικά συστήματα. Επίσης έχει παρατηρηθεί σε διαλύματα που περιέχονται μικκύλια με σκουληλοειδή σχήμα<sup>71</sup> (worm like) Αυτά τα φαινόμενα δεν μπορούν να περιγραφούν επαρκώς από τους παραδοσιακούς νόμους της διάχυσης, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη χρήση των πιο προηγμένων μοντέλων της ανώμαλης διάχυσης. Με την κατανόηση της ανώμαλης διάχυσης και των μηχανισμών που την προκαλούν, μπορούμε να αποκτήσουμε βαθύτερη γνώση σχετικά με τη συμπεριφορά των υλικών και των βιολογικών συστημάτων, καθώς και να αναπτύζουμε νέες τεχνικές και μεθόδους για την αντιμετώπιση πρακτικών προβλημάτων, από τη στοχευμένη χορήγηση φαρμάκων μέχρι τη βελτίωση των υλικών σε διάφορες εφαρμογές.

# 3.7 Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής μέσω του Lammps

Για τη μελέτη των συστημάτων στην παρούσα εργασία έγιναν προσομοιώσεις με τη χρήση του παράλληλου λογισμικού προσομοίωσης LAMMPS<sup>72,73</sup> (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Το LAMMPS είναι μια εφαρμογή ανοιχτού κώδικα που παρέχεται δωρεάν κατόπιν ακαδημαϊκής άδειας χρήσης από τα εργαστήρια Sandia National Laboratories<sup>72</sup>. Παρά την ύπαρξη πολλών πακέτων προσομοίωσης, διάφορες μετρήσεις έχουν δείξει ότι το LAMMPS προσφέρει εξαιρετικές ταχύτητες προσομοίωσης.

Για την πραγματοποίηση μιας προσομοίωσης μέσω του πακέτου LAMMPS απαιτούνται δύο βασικά αρχεία. Το πρώτο είναι το αρχείο δεδομένων, στο οποίο καταχωρείται η αρχική διαμόρφωση του κάθε συστήματος, περιλαμβάνει δηλαδή τις αρχικές θέσεις και τα φορτία των δομικών μονάδων των μορίων των πολυμερών, των αλάτων και των αντισταθμιστικών ιόντων, τους δεσμούς που τα συνδέουν, καθώς και τις πληροφορίες για το κουτί της προσομοίωσης. Το δεύτερο αρχείο περιλαμβάνει τις παραμέτρους που απαιτούνται για την εκτέλεση της προσομοίωσης. Σε αυτό καθορίζονται με ακρίβεια τα δυναμικά αλληλεπίδρασης μεταξύ των δομικών μονάδων, ο ρυθμός ενημέρωσης των λιστών γειτόνων (neighbor lists), η θερμοκρασία του συστήματος, ο συντελεστής τριβής (ζ), το μήκος Bjerrum (*l*<sub>B</sub>), οι πιθανότητες και οι αποστάσεις αντίδρασης στις περιπτώσεις του στοχαστικού πολυμερισμού ή αποπολυμερισμού, το χρονικό βήμα (timestep) της προσομοίωσης, καθώς και ο αριθμός των βημάτων (simulation steps) και των στιγμιότυπων (snapshots) των τροχιών που θα εξαχθούν κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Επίσης, ορίζονται οι συνθήκες για τον πολυμερισμό και αποπολυμερισμό, οι οποίες θα αναλυθούν σε επόμενο κεφάλαιο. Τα αρχεία εξόδου που παράγει το LAMMPS περιλαμβάνουν αρχεία καταγραφής, στα οποία αποθηκεύονται οι τροχιές όλων των δομικών μονάδων του συστήματος για διαφορετικές χρονικές στιγμές. Επίσης εξάγουμε αρχεία που περιέχουν τους δεσμούς των δομικών μονάδων κάθε χρονική στιγμή. Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτά τα αρχεία χρησιμοποιούνται ως είσοδος για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των συστημάτων που εξετάζουμε. Για να εξαγάγουμε τις επιθυμητές πληροφορίες, τα αρχεία αυτά χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία, η οποία πραγματοποιείται με ειδικό χειροποίητο κώδικα. Η διαδικασία αυτή θα αναλυθεί αναλυτικότερα σε επόμενο κεφάλαιο.

## Κεφάλαιο 4 Μικκύλια

#### 4.1 Μικκύλια συμπολυμερών

Παρατηρείται ότι υπό συγκεκριμένες συνθήκες, οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν την ικανότητα να αυτοοργανώνονται. Αυτή η διαδικασία αυτοργάνωσης (self-assembly) των μοριακών και πολυμερικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία δομών υψηλότερης τάξης (high-order structures), οι οποίες έχουν εξαιρετικές εφαρμογές<sup>74–76</sup>. Ένα παράδειγμα τέτοιων ενώσεων είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants) και ανήκουν στην κατηγορία των αμφίφυλων μορίων<sup>77,78</sup> (amphiphiles). Αυτά τα μόρια διαθέτουν δύο διαφορετικά μέρη: ένα υδρόφιλο τμήμα, που συχνά αποκαλείται ομάδα κεφαλής (head group), και ένα υδρόφοβο τμήμα, γνωστό ως ουρά (tail). Όταν αυτά τα μόρια διαλύονται σε υδατικά διαλύματα, οργανώνονται έτσι ώστε να ελαχιστοποιούν την επαφή τους με το νερό (hydrophobic interaction) και να μεγιστοποιούν την επαφή με τα μόρια του διαλύτη<sup>79–81</sup>.

Τα συμπολυμερή, όταν βρεθούν σε κατάλληλο διάλυμα, μπορούν να συμπεριφέρονται παρόμοια με τα αμφίφυλα μόρια και να σχηματίζουν αντίστοιχες δομές. Ειδικότερα, τα αμφίφυλα συμπολυμερή παρουσιάζουν δομικές ομοιότητες με τις επιφανειοδραστικές ουσίες<sup>82–85</sup>. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μια δισυσταδική πολυμερική αλυσίδα τύπου AB, όπου το μέρος A είναι υδρόφιλο και το μέρος B υδρόφοβο. Όταν αυτές οι αλυσίδες βρεθούν σε εκλεκτικό διαλύτη, οι υδρόφοβες συστάδες τείνουν να συγκλίνουν, οδηγώντας στη δημιουργία συσσωματωμάτων. Έτσι οι υδρόφοβες συστάδες δημιουργούνε τον πυρήνα του μικκυλίου και οι υδρόφοβες συστάδες δημιουργούνε τον πυρήνα του μικκυλίου και οι υδρόφιλες συστάδες που περιβάλλουν τον πυρήνα σχηματίζουν την κορώνα του μικκυλίου. Τα μικκύλια που προκύπτουν από αμφίφυλα συμπολυμερή έχουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και ευρεία γκάμα εφαρμογών, με σημαντική παρουσία ακόμη και στην καθημερινότητά μας<sup>86</sup>.



**Σχήμα 4.1** Μικκύλιο που σχηματίζεται από γραμμικές αλυσίδες με μία υδρόφοβη (μαύρο χρώμα) και μια υδρόφιλη συστάδα (γκρι χρώμα).

Η δημιουργία μικκυλίων είναι μια συνεργατική, αυθόρμητη και αντιστρεπτή διαδικασία<sup>74,76–78,87</sup>. Αυτές οι δομές δεν είναι παγωμένες, αλλά υπόκεινται σε θερμοδυναμική επίδραση και βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία με τα ελεύθερα μόρια του διαλύματος. Στο διάλυμα, όπου έχουν σχηματιστεί μικκύλια, παρατηρείται μια συνεχή ανταλλαγή πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των μικκυλίων και του διαλύματος με την πάροδο του χρόνου. Για παράδειγμα, μια αλυσίδα μπορεί να βρίσκεται σε ένα μικκύλιο σε μια χρονική στιγμή t<sub>1</sub>, να είναι ελεύθερη στο διάλυμα σε μια στιγμή t<sub>2</sub> και στη συνέχεια να ενσωματωθεί σε ένα διαφορετικό μικκύλιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μέσος αριθμός των μορίων που απαρτίζουν ένα μικκύλιο ονομάζεται αριθμός συσσωμάτωσης(aggregation number), συμβολίζεται με N και θα το αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο. Αυτή η διαρκής ανταλλαγή αλυσίδων μεταξύ μικκυλίων και διαλύματος καταδεικνύει τη δυναμική φύση αυτών των δομών, υπογραμμίζοντας τη σημασία της θερμοδυναμικής ισορροπίας στην αυτοργάνωση τους.

# 4.2 Εφαρμογές χρήσης μικκυλίων από συμπολυμερή

Τα μικκύλια είναι δομές με σημαντικό τεχνολογικό και βιολογικό ενδιαφέρον. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματα των μικκυλίων που κατασκευάζονται από συμπολυμερή είναι η δυνατότητα ελέγχου του μήκους των συστάδων των αλυσίδων. Αυτό επιτρέπει τη ρύθμιση του λόγου μεταξύ των υδρόφοβων και υδρόφιλων μονομερών, με αποτέλεσμα να ελέγχεται η μάζα και το σχήμα των μικκυλίων. Η ευελιζία στο μήκος των συστάδων χωρίς αρνητική επίδραση στη θερμοδυναμική σταθερότητα των μικκυλίων καθιστά τα συμπολυμερή αυτά κατάλληλα για ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Αυτές οι εφαρμογές περιλαμβάνουν καθημερινά προϊόντα όπως τα λιπαντικά και τα απορρυπαντικά, καθώς και ειδικές χρήσεις όπως οι μεταφορείς φαρμάκων<sup>88,89</sup>. Η δυνατότητα προσαρμογής των ιδιοτήτων τους μέσω της τροποποίησης των μοριακών συστατικών τους καθιστά τα μικκύλια από συμπολυμερή εξαιρετικά χρήσιμα σε ποικίλες βιομηχανικές και ιατρικές εφαρμογές.



Σχήμα 4.2 Απεικόνιση μικκυλίων μέσω οπτικής μικροσκοπίας. Διακρίνονται οι υδρόφοβοι πυρήνες στο εσωτερικό των μορίων καθώς και οι υδρόφιλες κορόνες τους.

Τα μικκύλια αξιοποιούνται σε μια ποικιλία εφαρμογών, όπου η μοναδική τους δομή επιτρέπει τη διάλυση και μεταφορά υδρόφοβων ουσιών, που υπό κανονικές συνθήκες δεν θα διαλύονταν εύκολα στο νερό. Ένα από τα πιο αξιοσημείωτα παραδείγματα αυτής της χρήσης είναι η μεταφορά φαρμάκων, ιδιαίτερα στην ελεγχόμενη μεταφορά δραστικών ουσιών σε καρκινικά κύτταρα(σχήμα 4.3<sup>90</sup>). Οι δραστικές αυτές ουσίες είναι συχνά τοξικές και παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα, κάτι που περιορίζει την αποτελεσματικότητά τους. Τα μικκύλια, με την υδρόφοβη συστάδας τους, μπορούν να παγιδεύσουν αυτές τις δραστικές ουσίες και να τις μεταφορά τους στο σώμα και επιτρέποντας την ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους στα καρκινικά κύτταρα. Η αυξημένη διαλυτότητα βελτιώνει τη βιοαπορροφησιμότητα των φαρμάκων, καθώς οι δραστικές ουσίες απελευθερώνονται ακριβώς εκεί όπου χρειάζονται<sup>9,91–93</sup>. Αυτός ο μηχανισμός χρήσης των μικκυλίων στην φαρμακευτική αποτελεί μια σημαντική πρόοδο στην ιατρική, παρέχοντας έναν τρόπο να στοχεύονται συγκεκριμένα κύτταρα ή όργανα με αυξημένη ακρί-βεια και μειωμένες παρενέργειες.



Σχήμα 4.3 Γραφιστική αναπαράσταση της φόρτωσης των φαρμάκων σε ένα μικκύλιο συμπολυμερών

Τα πολυμερικά μικκύλια έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικά σε πολλές εφαρμογές, λόγω της βελτιωμένης σταθερότητας και της μειωμένης τοξικότητάς τους σε σχέση με τα μικκύλια που προέργονται από επιφανειοδραστικές ουσίες Η έντονα υδρόφιλη κορώνα τους συμβάλλει στη σταθεροποίηση των δομών αυτών μέσα στο σώμα, διευκολύνοντας την αλληλεπίδραση με πρωτεΐνες του πλάσματος και κυτταρικές μεμβράνες, ενώ παράλληλα επιτρέπει την ακριβή και ελεγγόμενη βιοδιασπορά των φαρμάκων<sup>94</sup>. Επιπρόσθετα, ο υδρόφοβος πυρήνας των πολυμερικών μικκυλίων παρέχει αυξημένη χωρητικότητα φόρτωσης, επιτρέποντας τη μεταφορά μεγαλύτερων ποσοτήτων υδρόφοβων φαρμάκων. Η ικανότητα των πολυμερικών μικκυλίων να συγκρατούν τοξικές οργανικές ενώσεις, όπως αλογονωμένα και πολυαρωματικά υδρογονάνθρακες, τα καθιστά χρήσιμα για τη μετακίνηση και απομάκρυνση αυτών των ρυπαντών από μολυσμένα ύδατα<sup>9</sup>. Ο υδρόφοβος πυρήνας του μικκυλίου φυλακίζει το οργανικό ρυπαντικό, ενώ η υδρόφιλη κορώνα το σταθεροποιεί στο νερό, επιτρέποντας την αποτελεσματική απομάκρυνση των ρυπαντών. Επιπλέον, τα μικκύλια συμπολυμερών έχουν εξεταστεί για γρήση ως λιπαντικά, καθώς το μεγαλύτερο μέγεθός τους τα καθιστά πιο κατάλληλα από τα μικκύλια επιφανειοδραστικών ουσιών. Ο μεγαλύτερος όγκος τους παρέχει μεγαλύτερες αποστάσεις από τις επιφάνειες, μειώνοντας έτσι την τριβή και τα κάνει ιδανικά για χρήση λιπαντικών<sup>95</sup>. Επίσης, τα πολυμερικά μικκύλια έχουν προταθεί για εφαρμογές κατάλυσης, αξιοποιώντας τις μοναδικές τους ιδιότητες. Η πρόοδος στις σύγχρονες τεχνικές έχει επιτρέψει τη δημιουργία συμπολυμερών με ποικιλία γεωμετρικών σχημάτων, προσφέροντας επιπλέον έλεγχο στην κατασκευή δομών μικκυλίων με μοναδικές ιδιότητες. Αυτή η εξέλιξη ανοίγει νέους δρόμους για πληθώρα εφαρμογών, επεκτείνοντας τις δυνατότητες χρήσης των μικκυλίων σε διάφορους τομείς της επιστήμης και της βιομηγανίας.

## Κεφάλαιο 5 Πολυμερικές Βούρτσες

# 5.1 Προσδεμένες αλυσίδες

Η μελέτη των πολυμερικών αλυσίδων που είναι προσδεμένες σε μικροδομές αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας<sup>96</sup>. Αυτές οι αλυσίδες, όταν συνδέονται σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια από τα άκρα τους, παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά σε σύγκριση με τις ελεύθερες αλυσίδες σε διάλυμα. Παραδείγματα αυτών περιλαμβάνουν πολύ-διακλαδισμένα πολυμερή, πολυμερικά μικκύλια και αλυσίδες που είναι εμβολιασμένες σε επιφάνειες(σχήμα 5.1). Όταν οι πολυμερικές αλυσίδες προσκολλώνται σε μια επιφάνεια, ο χώρος στον οποίο μπορούν να διαμορφωθούν περιορίζεται σημαντικά. Αυτή η περιορισμένη διαμόρφωση επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων, διαφοροποιώντας τις από τις αλληλεπιδράσεις των ελεύθερων αλυσίδων σε διάλυμα<sup>97</sup>.



Σχήμα 5.1 Προσδεμένες αλυσίδες (a) πολυ-διακλαδισμένο πολυμερές (αστέρι), (b) πολυμερικό μικκύλιο, (c) αλυσίδες εμβολιασμένες σε επιφάνεια.

Η πρόσδεση των πολυμερικών αλυσίδων μπορεί να είναι είτε αναστρέψιμη είτε μη αναστρέψιμη και να συμβαδίζει με ποικίλες γεωμετρίες επιφανειών, όπως επίπεδες ή καμπύλες. Συχνά, οι αλυσίδες συνδέονται σε πυκνές διατάξεις, με αποτέλεσμα να είναι συνωστισμένες. Στις περιπτώσεις όπου οι πολυμερικές αλυσίδες είναι εμβολιασμένες από ένα άκρο τους στην επιφάνεια, η σταθερότητα του συστήματος αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με τις πολυμερικές αλυσίδες που είναι προσροφημένες, όπου κάθε μονάδα τείνει να προσελκύεται από το υπόστρωμα. Ειδικότερα, το πολυμερές είναι εμβολιασμένο από ένα μόνο άκρο στην επιφάνεια, και τα μονομερή δεν έχουν την τάση να προσροφώνται στην επιφάνεια έτσι σταθερότητα είναι βελτιωμένη. Πειραματικά, διακρίνονται δύο κύριες μέθοδοι για την παρασκευή τέτοιων εμβολιασμένων πολυμερικών στρωμάτων: η μέθοδος grafting-from και η μέθοδος grafting-to<sup>98</sup>. Ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμόν *d*, που είναι το αντίστροφο του εμβαδού που καταλαμβάνει κάθε εμβολιασμένη αλυσίδα, μπορούμε να διακρίνουμε δύο βασικές περιοχές (σχήμα 5.2). Στην περιοχή χαμηλής πυκνότητας (*d*<*d*\*) η απόσταση εμβολιασμού *δ*=*d*<sup>-1/2</sup>, είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με το μέγεθος της αλυσίδας, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να αλληλεπιδρούν ελάχιστα μεταξύ τους. Σε αυτήν την περιοχή, τα πολυμερή σχηματίζουν καλά διαχωρισμένες δομές που μοιάζουν με μανιτάρια (mushrooms) (σχήμα 5.2a). Η πυκνότητα εμβολιασμού στην οποία αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται οι αλυσίδες προσδιορίζεται από  $d^* \sim R^{-2}$ , όπου το R είναι η τυπική ακτίνα ή το μέγεθος της αλυσίδας. Για ένα πολυμερές σε καλό διαλύτη, το  $R \sim bN^{3/5}$ , όπου N είναι ο αριθμός των μονομερών της αλυσίδας και b η διάσταση του μονομερούς, οπότε  $d^* \sim b^{-2}N^{-6/5} 97,99$ .



Σχήμα 5.2 Σχηματική αναπαράσταση εμβολιασμένων αλυσίδων (a) mushrooms, (b) brush.

Για υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού (d>d\*), οι πολυμερικές αλυσίδες αλληλεπικαλύπτονται έντονα. Σε ένα καλό διαλύτη, τα μονομερή απωθούνται το ένα το άλλο καθώς προσπαθούν να μεγιστοποιήσουν την επαφή τους με το διαλύτη και να ελαχιστοποιήσουν την επαφή τους με τις γειτονικές αλυσίδες. Όταν το ένα άκρο της αλυσίδας είναι εμβολιασμένο στην επιφάνεια, η μόνη επιλογή για τις αλυσίδες να επιτύχουν αυτή την αποφυγή είναι να τεντώνονται και να επεκτείνονται μακριά από την επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία μιας δομής που ονομάζεται πολυμερική βούρτσα(brush), με χαρακτηριστικό ύψος Η (σχήμα 5.2b). Αλλαγές στη συμπεριφορά αναμένονται αν αλλάξει ο τύπος του διαλύτη ή αν η επιφάνεια έχει συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις με τα τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας<sup>97,99</sup>. Οι δεμένες πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να συμβάλλουν στη σταθεροποίηση κολλοειδών σωματιδίων σε διάλυμα, αποτρέποντας την κροκίδωση<sup>100</sup>. Τα στρώματα που σχηματίζουν είναι χρήσιμα σε πολλές εφαρμογές, όπως στη συμβατότητα βιο-εμφυτευμάτων<sup>101</sup>, στην ανάπτυξη νέων συγκολλητικών υλικών<sup>102,103</sup>, σε λιπαντικά<sup>104</sup>, στην πρόληψη προσρόφησης πρωτεϊνών σε βιο-επιφάνειες<sup>105</sup> και στη διανομή φαρμάκων<sup>106</sup>. Οι πολυμερικές βούρτσες είναι εξαιρετικά αποτελεσματικοί τροποποιητές επιφανειών, επιτρέποντας την τροποποίηση των γαρακτηριστικών μιας επιφάνειας μέσω στρώματος πάχους μόνο μερικών νανομέτρων. Μπορούν να αλλάξουν τις ιδιότητες διαβρεξιμότητας και δέσμευσης, να λειτουργήσουν ως βαλβίδες σε μικρορευστά, ως
αντιμικροβιακές επικαλύψεις, να ελέγξουν τη μεταφορά ιόντων και να μεταδώσουν χημικά και βιοχημικά σήματα<sup>107</sup>.

Στην περίπτωση των πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων, οι πολυμερικές αλυσίδες φέρουν ιονισμένες ομάδες. Οι δεμένες πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες έχουν τα ίδια χαρακτηριστικά με τις πολυμερικές βούρτσες, αλλά εμφανίζουν επιπλέον ποιοτικές ιδιότητες λόγω των φορτισμένων μονομερών και των αντισταθμιστικών ιόντων. Αυτές οι δεμένες δομές βρίσκονται σε διάφορα βιολογικά συστήματα, όπως το προστατευτικό κάλυμμα των κυττάρων. Η φύση χρησιμοποιεί βούρτσες σε διεπιφάνειες για τον έλεγχο της διαβροχής επιφανειών, όπως στον χόνδρο των αρθρώσεων<sup>105</sup> και στις επιφάνειες του πνευμονικού ιστού, για να περιορίσει την εναπόθεση μακρομορίων (όπως πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες) σε επιφάνειες<sup>107</sup>.

#### 5.2 Βούρτσες που σχηματίζονται από γραμμικές αλυσίδες

#### 5.2.1 Αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες

Οι πολυμερικές βούρτσες σχηματίζονται όταν ένα πλήθος πολυμερικών αλυσίδων συνδέονται στενά από το ένα άκρο τους σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια. Αυτές οι αλυσίδες, λόγω των δυνάμεων που δρουν επάνω τους, παίρνουν μια επιμηκυσμένη διάταξη και η κινητικότητά τους περιορίζεται. Σε σύγκριση με τις ελεύθερες, εύκαμπτες αλυσίδες που βρίσκονται σε διάλυμα, οι πολυμερικές βούρτσες επιδεικνύουν πολύ διαφορετική συμπεριφορά όταν είναι πυκνά εμβολιασμένες σε επίπεδες ή καμπύλες επιφάνειες. Σήμερα, οι σύγχρονες μέθοδοι πολυμερισμού επιτρέπουν τη δημιουργία σύνθετων αρχιτεκτονικών πολυμερικών βουρτσών, και η ικανότητα τροποποίησης διαφόρων χαρακτηριστικών τους καθιστά αυτές τις βούρτσες κατάλληλες για ποικιλία εφαρμογών.

Οι αφόρτιστες πολυμερικές βούρτσες χαρακτηρίζονται από απλές σχέσεις κλιμάκωσης που συνδέουν την πυκνότητα εμβολιασμού και το μοριακό βάρος των αλυσίδων με το ύψος της βούρτσας. Θεμελιώδεις θεωρίες για τη δομή αυτών των βουρτσών αναπτύχθηκαν από τους Alexander<sup>108</sup> και de Gennes<sup>109</sup>, οι οποίοι εξέτασαν τη συμπεριφορά κλιμάκωσης μέσω της θεωρίας Flory. Η θεωρία Flory αναλύει τη συνολική ελεύθερη ενέργεια F της βούρτσας ως το άθροισμα της ελαστικής απόκρισης λόγω επέκτασης της αλυσίδας και της απώθησης μεταξύ των τμημάτων λόγω εξαιρούμενου όγκου. Η ελεύθερη ενέργεια δίνεται από τη σχέση:

$$F = F1 + F2 \rightarrow F = \frac{dH^2}{Nb^2} + u_2 H(\frac{dN}{H})^2$$
 (5.1)

Στην εξίσωση αυτή, d είναι η πυκνότητα εμβολιασμού, H το ύψος της βούρτσας, b το μέγεθος του μονομερούς, N το μήκος της αλυσίδας, και  $v_2$  ο δεύτερος συντελεστής virial. Η ελαχιστοποίηση της συνολικής ελεύθερης ενέργειας F ως προς το ύψος της βούρτσας H δίνεται από τη σχέση:

$$H \approx Nb(\frac{\nu_2 d}{b})^{1/3} \tag{5.2}$$

Το πάχος ή ύψος της ηλεκτρικά ουδέτερης βούρτσας αυξάνεται γραμμικά με το μήκος της αλυσίδας N, υποδεικνύοντας μια έντονη επέκταση των αλυσίδων<sup>108</sup>. Σε περίπτωση που η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με την κρίσιμη τιμή  $d^* \sim b^{-2}N^{-6/5}$ , το ύψος της βούρτσας κλιμακώνεται όπως  $H \sim N^{3/5}$ . Αυτή η συμπεριφορά είναι συμβατή με την κλιμάκωση της ακτίνας μιας αδιατάραχτης αλυσίδας σε έναν καλό διαλύτη. Το προαναφερθέν αποτέλεσμα για το ύψος της βούρτσας συμφωνεί με την πιο αναλυτική θεωρία που προτάθηκε από τον de Gennes. Σύμφωνα με την ανάλυση του, η βούρτσα μπορεί να θεωρηθεί ως μια στοίβα από σφαιρικούς θύλακες, με την στερική αλληλεπίδραση να καθορίζει τη δομή της βούρτσας<sup>109</sup>. Επομένως, για υψηλές πυκνότητες εμβολιασμού, το ύψος της βούρτσας κλιμακώνεται αναλογικά με το μήκος της αλυσίδας, αποδεικνύοντας τη στενή σχέση μεταξύ της πυκνότητας εμβολιασμού και της συνολικής διάταξης της βούρτσας.

$$H \sim d^{(1-\nu)/2\nu}$$
 (5.3)

Ο εκθέτης της πυκνότητας εμβολιασμού στα μοντέλα κλιμάκωσης του ύψους της βούρτσας διαφέρει ανάλογα με την ποιότητα του διαλύτη. Σύμφωνα με τις θεωρίες, το ύψος της βούρτσας κλιμακώνεται ως  $H \sim d^{1/3}$  σε καλό διαλύτη,  $H \sim d^{1/2}$  σε θ διαλύτη, και  $H \sim d^1$  σε κακό διαλύτη<sup>110–112</sup>. Αυτό σημαίνει ότι καθώς η ποιότητα του διαλύτη μειώνεται από καλό σε Θ και στη συνέχεια σε κακό, ο εκθέτης της πυκνότητας εμβολιασμού αυξάνεται από 1/3 σε 1/2 και τελικά σε 1. Παρόμοια αύξηση στην εξάρτηση του ύψους από την πυκνότητα εμβολιασμού μπορεί να παρατηρηθεί με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού. Σε χαμηλές πυκνότητες εμβολιασμού, όπου επικρατούν δομές τύπου μανιταριών, ο εκθέτης είναι μηδενικός, υποδεικνύοντας ότι το ύψος της βούρτσας δεν εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού<sup>110,113–116</sup>.

Στο μοντέλο των Alexander και de Gennes, για λόγους απλοποίησης, υποτίθεται ότι οι πολυμερικές αλυσίδες τεντώνονται ομοιόμορφα με τα ελεύθερα άκρα τους να βρίσκονται στην

εξωτερική άκρη της βούρτσας. Στην πραγματικότητα, η βέλτιστη κατάσταση της βούρτσας επιτρέπει τα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας να είναι κοντά στην επιφάνεια χωρίς σημαντική επίπτωση στην ελεύθερη ενέργεια. Ο Skvortsov και οι συνεργάτες του<sup>117</sup> έδειξαν ότι η πυκνότητα των τμημάτων της πολυμερικής βούρτσας ακολουθεί μια παραβολική κατανομή, με τα άκρα της αλυσίδας να κατανέμονται καθ' όλο το ύψος της βούρτσας, αντί να εστιάζουν μόνο στην κορυφή.

#### 5.2.2 Πολυηλεκτρολυτικές πολυμερικές βούρτσες

Οι πρώτες θεωρητικές προσεγγίσεις για την ανάλυση των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών αναπτύχθηκαν από τους Miklavic και Marcelja<sup>118</sup>, καθώς και από την ομάδα του Misra<sup>119</sup>. Αυτές οι μελέτες επικεντρώθηκαν στη δομή των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών, οι οποίες παρουσιάζουν διαφορές ανάλογα με την πυκνότητα εμβολιασμού, τον βαθμό φόρτισης των πολυμερικών αλυσίδων και την ιοντική ισχύ του περιβάλλοντος. Οι Pincus<sup>120</sup>, Borisov και οι συνεργάτες τους ανέπτυξαν θεωρίες κλιμάκωσης για τις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες, ειδικά για την ωσμωτική περιογή. Σε αυτή την περιογή, το ύψος της βούρτσας εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ της ελαστικότητας των αλυσίδων, η οποία προσπαθεί να μειώσει το ύψος της βούρτσας, και της ωσμωτικής πίεσης που προκαλείται από τα αντισταθμιστικά ιόντα, τα οποία τείνουν να αυξήσουν το ύψος της. Ανάλογα με την κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων, υπάρχουν δύο πιθανά σενάρια: Στο πρώτο σενάριο, τα αντισταθμιστικά ιόντα εκτείνονται έξω από την περιοχή της βούρτσας, οδηγώντας σε μια φορτισμένη ή "Pincus" περιοχή. Στο δεύτερο σενάριο, τα ιόντα παραμένουν εγκλωβισμένα μέσα στη βούρτσα, δημιουργώντας μια δομή όπου η ωσμωτική πίεση παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της πολυμερικής βούρτσας. Αυτές οι διαφορετικές συμπεριφορές καθορίζονται από την αλληλεπίδραση των πολυμερικών αλυσίδων με το περιβάλλον και τον τύπο των αντισταθμιστικών ιόντων που υπάρχουν στο σύστημα.



Σχήμα 5.3 Σχηματική αναπαράσταση πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας: (a) τα αντισταθμιστικά ιόντα μπορούν να βρίσκονται σε ύψος μεγαλύτερο από το ύψος της βούρτσας (h>>H), (b) τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται μέσα στον όγκο της βούρτσας (h ≈H).

Η ελεύθερη ενέργεια μιας πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας προκύπτει από τρεις κύριες απωστικές συνιστώσες. Πρώτον, η ωσμωτική ελεύθερη ενέργεια ( $F_{os}$ ~Nadln(Nad/h)) αντιπροσωπεύει το εντροπικό κόστος για τον περιορισμό των αντισταθμιστικών ιόντων σε ένα στρώμα πάχους h. Δεύτερον, υπάρχει η στερική άπωση μεταξύ των μονομερών ( $F_{v2}$ ~ $u_2H(dN/H)^2$ ).. Τέλος, υπάρχει μια άμεση ηλεκτροστατική συνεισφορά ( $F_{el}$ ~ $l_B(Nad)^2(H-h)^2/h$ )<sup>121</sup>, η οποία προκύπτει όταν η πολυηλεκτρολυτική βούρτσα δεν είναι τοπικά ηλεκτρικά ουδέτερη σε όλο το σύστημα. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές σε περιπτώσεις όπως αυτές που περιγράφονται στο σχήμα 5.3b, όπου τα αντισταθμιστικά ιόντα περιορίζονται εντός της βούρτσας. Αντίθετα, η ελκτική συνιστώσα της ελεύθερης ενέργειας προκύπτει από την ελαστικότητα της πολυηλεκτρολυτικής αλυσίδας και μπορεί να εκφραστεί ως  $F_{st}$ ~ $dH^2/Nb^2$ .

Όταν μια πολυηλεκτρολυτική βούρτσα αποτελείται από αλυσίδες με υψηλό βαθμό φόρτισης και είναι πυκνά εμβολιασμένη, τα αντισταθμιστικά ιόντα περιορίζονται εξ ολοκλήρου μέσα στον όγκο της βούρτσας. Αυτό συνήθως συμβαίνει όταν το μήκος Gouy-Chapman ( $\lambda_{GC}$ ), που ορίζεται ως  $\lambda_{GC}=1/(2\pi l_BNad)$  και είναι μικρότερο από το ύψος της βούρτσας (H). Το μήκος Gouy-Chapman αντιστοιχεί στο ύψος στο οποίο τα αντισταθμιστικά ιόντα συγκρατούνται αποτελεσματικά από μια επιφάνεια με πυκνότητα φορτίου  $eaNd^{120}$ . Όταν τα αντισταθμιστικά ιόντα φεύγουν εκτός του ύψους της βούρτσας (h > H), η ελαχιστοποίηση της συνεισφοράς της ωσμωτικής ελεύθερης ενέργειας ( $F_{os}$ ) και της ηλεκτροστατικής ενέργειας ( $F_{el}$ ) σε σχέση με το ύψος h των αντισταθμιστικών ιόντων, οδηγεί σε μια κατάσταση όπου για μια εξαιρετικά λεπτή βούρτσα (H = 0), το ύψος των ιόντων καθορίζεται από τη σχέση  $h \sim 3\lambda_{GC}$ . Αντίστοιχα, για μια βούρτσα με πεπερασμένο ύψος Η, η βέλτιστη κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων καθορίζεται από τη σχέση  $h \sim H + 3\lambda_{GC}/2^{122}$ .

Όταν το στρώμα των αντισταθμιστικών ιόντων φτάνει σχεδόν το ίδιο ύψος με τη βούρτσα, η ηλεκτροστατική συνεισφορά στην ελεύθερη ενέργεια γίνεται αμελητέα. Σε αυτό το πλαίσιο, υπάρχουν δύο τρόποι για να εξισορροπηθούν οι υπόλοιπες συνεισφορές της ελεύθερης ενέργειας. Ο πρώτος τρόπος είναι να θεωρηθεί η ελεύθερη ενέργεια ως το άθροισμα της ωσμωτικής ενέργειας ( $F_{os}$ ) και της ελαστικής ενέργειας της αλυσίδας ( $F_{st}$ ). Με την ελαχιστοποίηση αυτού του αθροίσματος ως προς το ύψος της βούρτσας (H), προκύπτει η σχέση κλιμάκωσης για την ωσμωτική περιοχή: Από αυτή τη σχέση φαίνεται ότι το ύψος της βούρτσας δεν εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού.

Σε πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες με πολύ υψηλή πυκνότητα εμβολιασμού, η αλληλεπίδραση εξαιρούμενου όγκου δεν μπορεί πλέον να αγνοηθεί. Εάν οι στερικές επιδράσεις υπερτερούν των ηλεκτροστατικών δυνάμεων, η ελαστική πίεση εξισορροπείται από τον δεύτερο όρο του virial, και η συμπεριφορά της ηλεκτρικά ουδέτερης βούρτσας, που σχηματίζεται από αφόρτιστα πολυμερή, επανέρχεται. Σε αυτή την περίπτωση, οι ιδιότητες κλιμάκωσης της βούρτσας εξαρτώνται έντονα από τη σχέση μεταξύ της αλληλεπίδρασης του πολυμερούς με το υδατικό περιβάλλον και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυμερών. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να επηρεαστούν από τον ανασυνδυασμό φορτίου.

Αντίθετα, αν η πυκνότητα εμβολιασμού ή ο βαθμός φόρτισης των αλυσίδων μειωθεί, το μήκος Gouy-Chapman μπορεί να ξεπεράσει το ύψος της βούρτσας (*H*). Σε αυτή την περίπτωση, η κατανομή των αντισταθμιστικών ιόντων εκτείνεται πέρα από το άκρο της βούρτσας, και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις από τα τοπικά μη αντισταθμισμένα φορτία κυριαρχούν στην επέκταση της αλυσίδας. Η ελαχιστοποίηση της ποσότητας  $F_{st} + Fel$  σε σχέση με το ύψος της βούρτσας δίνει μια σχέση κλιμάκωσης για το ύψος της βούρτσας στην φορτισμένη (ή Pincus) περιοχή<sup>120</sup>, που εξαρτάται από την πυκνότητα εμβολιασμού:

$$H \sim N^3 (ba)^2 l_B d \tag{5.5}$$

Η συμπεριφορά της πολυηλεκτρολυτικής βούρτσας μεταβάλλεται σημαντικά με την προσθήκη άλατος στο διάλυμα. Η συγκέντρωση του άλατος είναι κρίσιμη για τον έλεγχο της δομής και των ιδιοτήτων των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών. Η σχέση κλιμάκωσης δείχνει ότι το ύψος της βούρτσας μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης άλατος<sup>120</sup>:

$$H \sim Nb(\frac{da^2}{bc_s})^{1/3} \tag{5.6}$$

Οι πολυσθενείς ηλεκτρολύτες μπορούν να προκαλέσουν εντελώς διαφορετικές δομικές αλλαγές στις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες, ανάλογα με τις ιοντικές τους ιδιότητες. Αυτοί οι ηλεκτρολύτες, λόγω της ικανότητάς τους να σχηματίζουν σύνθετες διασυνδέσεις, χρησιμοποιούνται συχνά από τη φύση σε περιπτώσεις όπου απαιτείται πρόσθετη σταθερότητα<sup>123–125</sup>.

# Κεφάλαιο 6 Χειροποίητος Αλγόριθμος Επεξεργασίας Δεδομένων Για Την Εύρεση Των Ιδιοτήτων Των Μικκυλίων

## 6.1 Εισαγωγή

Η μελέτη της μικκυλίωσης των συμπολυμερών διεξάγεται σε τρία βασικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιείται προσομοίωση μοριακής δυναμικής με τη χρήση του πακέτου Lammps. Αφού ολοκληρωθεί η προσομοίωση, τα αποτελέσματα υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία, προκειμένου να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά των μικκυλίων. Στη συνέχεια, οι ιδιότητές τους αναλύονται και μελετώνται λεπτομερώς.

# 6.2 Γενική Μεθοδολογία για την Αναγνώριση των Μικκυλίων

#### 6.2.1 Αλγόριθμος επεξεργασίας με κώδικα Fortran

Για την αναγνώριση και τον χαρακτηρισμό των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, απαιτείται η χρήση ενός βασικού κριτηρίου. Βάσει αυτού του κριτηρίου, ένα μακρομόριο θεωρείται μέρος ενός μικκυλίου όταν οποιαδήποτε δομική μονάδα από το αδιάλυτο τμήμα του βρίσκεται εντός μιας προκαθορισμένης απόστασης από κάποια άλλη αδιάλυτη δομική μονάδα διαφορετικής αλυσίδας. Ο ορισμός αυτός στηρίζεται στη θεωρία του Frank H. Stillinger, η οποία ασχολείται με τις συνδέσεις μεταξύ μορίων σε συσσωματώματα. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, τα μόρια παριστάνονται ως σφαίρες και θεωρούνται μέλη του ίδιου συσσωματώματος εφόσον υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ τους. Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, η απόσταση μεταξύ των μη διαλυτών δομικών μονάδων που απαιτείται για να θεωρηθούν ότι ανήκουν στο ίδιο μικκύλιο ορίστηκε να είναι μικρότερη ή ίση με 1.5σ. Αυτή η απόσταση αντιστοιχεί στη μέγιστη επιμήκυνση των δεσμών των δομικών μονάδων σύμφωνα με το δυναμικό FENE που χρησιμοποιήθηκε.

Αναπτύξαμε ένα κώδικα χρησιμοποιώντας την γλώσσα Fortran 77/90 για την αναγνώριση αυτών των συσσωματωμάτων. Ως είσοδο ο κώδικας αυτός λαμβάνει ένα αρχείο με τις τροχιές που εξάγει το Lammps για όλες τις δομικές μονάδες του εκάστοτε πειράματος. Το αρχείο αυτό παρέχει και άλλες πληροφορίες όπως το id της κάθε δομικής μονάδας, με το οποίο μπορούμε να κατανοούμε αν πρόκειται για δομική μονάδα των πολυμερικών αλυσίδων(υδρόφοβη ή υδρόφιλη), μόρια αλάτων, μόρια απαρχητών, μόρια πυροδότησης της αντίδρασης και τα αντισταθμιστικά ιόντα. Επιπλέον ως είσοδο λαμβάνεται και ένα αρχείο το οποίο εξάγεται επίσης από το Lammps που περιέχει όλες τους δεσμούς μεταξύ των δομικών μονάδων για κάθε χρονική στιγμή, με σκοπό να ξέρουμε ποιες δομικές μονάδες αντιστοιχούν σε κάθε αλυσίδα για την περίπτωση που έχουμε ταυτόχρονο πολυμερισμό.

Η διαδικασία αναγνώρισης και χαρακτηρισμού των συσσωματωμάτων μέσα στο κουτί της προσομοίωσης βασίζεται στον έλεγγο κάθε δομικής μονάδας. Κάθε αλυσίδα διαθέτει έναν χαρακτηριστικό αριθμό που τη διαχωρίζει από τις άλλες, ενώ οι δομικές μονάδες εντός κάθε αλυσίδας έχουν ταυτότητα. Κάθε πολυμερική αλυσίδα έχει ένα σύνολο από δομικές μονάδες, οι οποίες με τις σειρά τους έχουν τροχιές στο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων(x, y, z) και μέσω αυτών των συντεταγμένων υπολογίζουμε το διάνυσμα θέσης κάθε δομικής μονάδας. Στη συνέχεια, με βάση το κριτήριο που αναφέρθηκε προηγουμένως, εντοπίζονται οι άμεσοι γείτονες κάθε αλυσίδας. Στη συνέχεια, επεξεργαζόμαστε τη λίστα των γειτόνων για κάθε αλυσίδα. Στο πρώτο στάδιο αναγνώρισης των συσσωματωμάτων, η διαδικασία εκτελείται μονοδιάστατα, με κάθε αλυσίδα i να "αναγνωρίζει" μόνο τις αλυσίδες που ακολουθούν (i < j). Για παράδειγμα, αν η αλυσίδα i βρίσκεται κοντά στην αλυσίδα j, η δεύτερη καταγράφεται ως άμεσος γείτονας της πρώτης, αλλά η αλυσίδα *j* δεν καταγράφει την *i* ως γείτονα. Στο δεύτερο στάδιο, ακολουθεί μια αναδρομική διαδικασία που εντοπίζει κοινά στοιχεία στις λίστες των γειτόνων κάθε αλυσίδας και προχωρά στη συγχώνευσή τους. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η δημιουργία μιας λίστας μικκυλίων, με διαστάσεις mic = [αριθμός μικκυλίων, πληθυσμός κάθε μικκυλίου]. Ο πίνακας mic παρέχει επομένως πληροφορίες τόσο για τον αριθμό των μικκυλίων στο σύστημα όσο και για τον αριθμό των μορίων που συνθέτουν κάθε μικκύλιο.



Σχήμα 6.1 Αναπαράσταση τριών υποθετικών μικκυλίων με αριθμούς συσσωμάτωσης 7, 3 και 1 αντίστοιχα(Μπλέ N=7, πράσινο N=3 και πορτοκαλί N=1). Κάθε κύκλος αποτελεί μια ολόκληρη πολυμερική αλυσίδα και εφαρμόζεται το κριτήριο του Stillinger ( $R \le 1.5\sigma$ ).



Σχήμα 6.2 Σχηματική αναπαράσταση του αλγορίθμου αναγνώρισης μικκυλίων.

#### 6.2.2 Αλγόριθμος επεξεργασίας με κώδικα Python

Χρησιμοποιήσαμε την θεωρία γράφων για να αναλύσουμε τα δεδομένα προσομοίωσης. Εντοπίζουμε τα μικκύλια με τον αλγόριθμο DBSCAN που υλοποιείται με την βοήθεια της βιβλιοθήκης Python Sklearn<sup>126</sup> με μέγιστη επιτρεπόμενη ακτίνα εύρεσης γειτονικών μονομερών τα 1.5σ. Για να θεωρηθεί ένα σημείο (δομική μονάδα) ως βασικό σημείο, τουλάχιστον δύο σημεία (συμπεριλαμβανομένου και του ίδιου του σημείου) πρέπει να βρίσκονται εντός της γειτονιάς(1.5σ). Χρησιμοποιούμε έναν προϋπολογισμένο πίνακα γειτόνων ως είσοδο στον αλγόριθμο DBSCAN. Για να μεταγλωττίσουμε αυτόν τον πίνακα, χρησιμοποιούμε τη δομή δεδομένων γειτόνων KDTree από τη βιβλιοθήκη Python SciPy<sup>127</sup>, και συγκεκριμένα τον αλγόριθμο Sparse Distance Matrix με τη μέγιστη απόσταση μεταξύ δύο σημείων 1.5σ (σημειώστε ότι ο αλγόριθμος πίνακα αποστάσεων αγνοεί σημεία με απόσταση μεγαλύτερη από την παράμετρο μέγιστης απόστασης). Η δομή δεδομένων του γείτονα KDTree λαμβάνει υπόψη τις περιοδικές συνθήκες και, ως εκ τούτου, η ανάλυση συσσωμάτωσης περιλαμβάνει τις περιοδικές εικόνες.

Για να αναγνωρίσουμε τις αλυσίδες πολυμερών, χρησιμοποιούμε τη βιβλιοθήκη Python NetworkX<sup>128</sup>. Κατά συνέπεια, οι δομικές μονάδες αντιπροσωπεύονται ως κόμβοι και οι δεσμοί αντιπροσωπεύονταν ως ακμές. Από το γράφημα που δημιουργήθηκε από αυτή τη βιβλιοθήκη, μπορούμε να εξαγάγουμε τις πολυμερικές αλυσίδες χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο "Connected/Components". Αυτός ο αλγόριθμος δημιουργεί συνδεδεμένα στοιχεία από ένα γράφημα, δηλαδή αλυσίδες με μηχανικό μοντέλο ελατηρίων στην περίπτωσή μας. Στη συνέχεια, οι πολυμερικές αλυσίδες ανατέθηκαν σε μικκύλια με βάση τα προηγούμενα βήματα. Για τον υπολογισμό ιδιοτήτων όπως η ακτίνα περιστροφής των μικκυλίων (πυρήνας, κορώνα και σύνολο) και η παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ<sup>2</sup> χρησιμοποιούνται οι άκοπες από τις περιοδικές συνθήκες συντεταγμένες των δομικών μονάδων. Για το σκοπό αυτό, τα μικκύλια διαχωρίστηκαν λόγω των περιοδικών συνθηκών (εσωτερικές συντεταγμένες) προσδιορίστηκαν και ενοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο συσταδοποίησης DBSCAN, τη δομή δεδομένων γειτόνων KDTree και τον αλγόριθμο Sparse Distance Matrix χωρίς περιοδικές συνθήκες.

#### 6.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων των μικκυλίων

#### 6.3.1 Υπολογισμός του αριθμού συσσωμάτωσης

Όπως αναλύσαμε στο **Κεφάλαιο 4**, ο μέσος αριθμός των μορίων που απαρτίζουν ένα μικκύλιο ονομάζεται αριθμός συσσωμάτωσης(aggregation number) και συμβολίζεται με N. Εάν ο αριθμός συσσωμάτωσης είναι N=1, το μικκύλιο ονομάζεται μονομοριακό μικκύλιο ή ελεύθερη αλυσίδα. Όταν η πλειοψηφία των μικκυλίων σε ένα σύστημα έχει έναν συγκεκριμένο αριθμό συσσωμάτωσης, αυτός ονομάζεται προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης (N<sub>P</sub>). Για να απεικονιστεί ο αριθμός συσσωμάτωσης, μπορούμε να κατασκευάσουμε το διάγραμμα της κατανομής μάζας των μικκυλίων του συστήματος. Σε αυτό το διάγραμμα, ο άξονας των τεταγμέ-νων αντιπροσωπεύει τη συχνότητα εμφάνισης των μικκυλίων μέσα στο διάλυμα, κανονικοποιημένη με τη μάζα των μορίων, ενώ ο άξονας των τετμημένων αναπαριστά τον αριθμό συσσωμάτωσης τη μέγιστη τιμή της κατανομής σε αυτόν τον αριθμό. Ο αριθμός συσσωμάτωσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως η αρχιτεκτονική και η σύσταση του συμπολυμερούς, η εκλεκτικότητα του διαλύτη, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση και άλλοι φυσικοχημικοί παράγοντες που επιδρούν στη σταθερότητα και τον σχηματισμό των μικκυλίων<sup>129</sup>.

#### 6.3.2 Υπολογισμός του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής

Όπως περιγράψαμε και στο **Κεφάλαιο 1** το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής ή γυροσκοπική ακτίνα  $\langle R_g^2 \rangle$  είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο μέτρο της διάστασης ενός μακρομορίου<sup>14</sup> και ορίζεται ως το μέσο τετράγωνο της απόστασης μεταξύ κάθε δομικής *i* από το κέντρο μάζας,  $R_{cm}$ , του μακρομορίου. Το κέντρο μάζας μίας πολυμερικής αλυσίδας και το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις αντιστοίχως:

$$\vec{R}_{cm} = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^{N} \vec{R}_i$$
(6.1)

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{1+N} \sum_{i=0}^{N} \left\langle \left( \vec{R_i} - \vec{R}_{cm} \right)^2 \right\rangle$$
(6.2)

Στην παρούσα μελέτη υπολογίσαμε το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των σχηματιζόμενων μικκυλίων τόσο στο επίπεδο ολόκληρου του μικκυλίου όσο και σε αυτή των επιμέρους μερών του όπως της διαλυτής κορώνας και του μη διαλυτού πυρήνα. Στον υπολογισμό του  $\langle R_g^2 \rangle_{micelle}$  δηλαδή ολόκληρου του μικκυλίου συμπεριλάβαμε όλες τις δομικές μονάδες των συμπολυμερών που ανήκουν σε αυτό. Ο υπολογισμός της ακτίνας περιστροφής του μη διαλυτού πυρήνα του σχηματιζόμενου μικκυλίου, δηλαδή του  $\langle R_g^2 \rangle_{core}$  συμπεριλάβαμε μόνο τις δομικές μονάδες που τον σχηματίζουν και τέλος για τον υπολογισμό της υδατοδιαλυτή κορώνας δηλαδή  $\langle R_g^2 \rangle_{corona}$  συμπεριλάβαμε αντιστοίχως μόνο τις δομικές μονάδες που σχηματίζουν την κορώνα.

# 6.3.3 Υπολογισμός της ανισοτροπικής παραμέτρου σχήματος κ<sup>2</sup>

Προχωρήσαμε στον υπολογισμό της ανισοτροπικής παραμέτρου, που μας δίνει πληροφορίες για το σχήμα, ολόκληρου του μικκυλίου, του μη διαλυτού πυρήνα και της αδιάλυτης κορώνας, δηλαδή υπολογίσαμε τις τιμές  $\kappa^2_{micelle} \kappa^2_{core}$  και  $\kappa^2_{corona}$  αντίστοιχ $a^{130-133}$ . Ο υπολογισμός έγινε με την χρήση των κύριων ιδιοτιμών του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας  $R_{g_x}^2, R_{g_y}^2, R_{g_z}^2$ , όπου  $R_{g_x}^2 > R_{g_y}^2 > R_{g_z}^2$ . Υπολογίζοντας τις δύο πρώτες αμετάβλητες  $I_1$  και  $I_2$  του τανυστή της γυροσκοπικής ακτίνας,

$$I_{1=} R_{g_x}^2 + R_{g_y}^2 + R_{g_z}^2$$
(6.3)

$$I_{2=}R_{g_{x}}^{2}R_{g_{y}}^{2} + R_{g_{y}}^{2}R_{g_{z}}^{2} + R_{g_{x}}^{2}R_{g_{z}}^{2}$$
(6.4)

Προκύπτει ότι το  $\kappa^2$  είναι ίσο με:

$$\kappa^2 = 1 - 3 \frac{\langle l_2 \rangle}{\langle l_1^2 \rangle} , \qquad (6.5)$$

Όταν το  $\kappa^2=0$  τότε το σχήμα είναι σφαιρικό, ενώ όταν  $\kappa^2=1$  το σχήμα είναι κυλινδρικό.

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

# Κεφάλαιο 7 Σύμπλεξη Πολυηλεκτρολυτικών Βουρτσών Με Αντίθετα Φορτισμένα Δισυσταδικά Συμπολυμερή. Οι Βούρτσες Τύπου Zipper.

## 7.1 Εισαγωγή

Οι πολυμερικές βούρτσες αποτελούνται από πολυμερικές αλυσίδες, των οποίων ένα από τα άκρα τους είναι εμβολιασμένο σε μια επίπεδη επιφάνεια<sup>15</sup>. Συνήθως, ο εμβολιασμός είναι αρκετά πυκνός, και οδηγεί στο τέντωμα των αλυσίδων μακριά από την επίπεδη επιφάνεια. Το πάχος της βούρτσας καθορίζεται από παράγοντες όπως η πυκνότητα εμβολιασμού<sup>134–140</sup> και από τις εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών δομικών μονάδων και μπορεί να ρυθμιστεί, είτε αλλάζοντας το μοριακό βάρος των αλυσίδων, είτε αλλάζοντας την ποιότητα του διαλύτη, είτε την πυκνότητα εμβολιασμού<sup>134–140</sup>. Οι παραπάνω παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις ιδιότητες των επιφανειών όπως ο συντελεστής τριβής, ο έλεγχος ροής, η απελευθέρωση φαρμάκων και ο έλεγχος της διαπερατότητας μιας επιφάνειας που είναι επικαλυμμένη με πολυμερική βούρτσα<sup>141,142</sup>.

Επιπλέον, σημαντικές από άποψη εφαρμογών είναι οι πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες (polyelectrolyte brushes **PEB**), οι οποίες αποτελούνται από πλήρως ή εν μέρει φορτισμένες πολυμερικές αλυσίδες<sup>143–145</sup>. Προηγούμενες μελέτες πάνω στις πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες έχουν δείξει ότι οι ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων της βούρτσας ελέγχονται κυρίως από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και την ωσμωτική πίεση που ασκούν τα αντισταθμιστικά ιόντα, και όχι τόσο από την ωσμωτική πίεση των δομικών μονάδων των αλυσίδων της βούρτσας<sup>146</sup>. Κατά την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού, παρατηρήθηκε ότι τα αντισταθμιστικά ιόντα εντοπίζονται κυρίως στο εσωτερικό της βούρτσας<sup>146–148</sup>. Έτσι, επιπλέον παράγοντες όπως το pH και η ιοντική ισχύς μπορούν να ελέγξουν τις ιδιότητες της βούρτσας , και κατά συνέπεια την απορρόφηση πρωτεϊνών<sup>142</sup> επάνω σ αυτήν.

Όταν ένα διάλυμα πολυηλεκτρολυτικών αλυσίδων(polyelectrolyte chains **PE**) έρχεται σε επαφή με μια αντίθετα φορτισμένη PEB, οι PE αλυσίδες συμπλέκονται με την βούρτσα, σχηματίζοντας έτσι ένα πολυηλεκτρολυτικό συσσωμάτωμα<sup>149,150</sup> (polyelectrolyte complex coacervate **PEC**). Στην περίπτωση που το διάλυμα έχει μικρή ιοντική ισχύ, η κινητήριος δύναμη της σύμπλεξης, είναι η αύξηση της εντροπίας λόγο της απελευθέρωσης μεγάλου αριθμού μικρών αντισταθμιστικών ιόντων στο διάλυμα, ενώ στην περίπτωση που η ιοντική ισχύς του διαλύματος είναι μεγάλη<sup>151</sup> η ενθαλπία παίζει τον καθοριστικό ρόλο(αλληλεπιδράσεις Coulomb) για την σύμπλεξη. Τα PECs παρουσιάζουν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Για παράδειγμα, έχει αποδειχθεί ότι ο συντελεστής δυναμικής τριβής σε μια PEB μειώνεται δραματικά σε διάλυμα με PE χωρίς την ύπαρξη αλατιού και έχουμε μετάβαση από λίπανση μέσω της βούρτσας, σε υδροδυναμική λίπανση<sup>152</sup> λόγο των ουδέτερων συστάδων που απαρτίζουν πλέον την κορυφή της βούρτσας. Η υδροδυναμική λίπανση συμβαίνει όταν οι πολυηλεκτρολύτες στην επιφάνεια των βουρτσών σχηματίζουν συστάδες ουδέτερων πολυμερών, μειώνοντας την αποτελεσματική πυκνότητα φορτίου και επιτρέποντας στο υγρό διάλυμα να εισχωρήσει πιο εύκολα στο στρώμα των βουρτσών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός παχύτερου υγρού φιλμ, το οποίο διαχωρίζει πλήρως τις επιφάνειες που βρίσκονται σε σχετική κίνηση, μειώνοντας δραματικά την τριβή. Έτσι, η λίπανση επιτυγχάνεται κυρίως μέσω της ροής του υγρού φιλμ, αποτρέποντας την άμεση επαφή των επιφανειών και παρέχοντας έναν ιδιαίτερα αποδοτικό μηχανισμό μείωσης της τριβής.

Πρόσφατα, προτάθηκε η μέθοδος της "βούρτσας τύπου zipper" (Σχήμα 7.1) για την σύνθεση πολύ πυκνών ουδέτερων βουρτσών, μέσω της σύμπλεξης των ΡΕΒ με δισυσταδικά συμπολυμερή, αποτελούμενα από έναν φορτισμένο και έναν ουδέτερο κλάδο<sup>151,153,154</sup> με πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος.. Λόγω της ισχυρής έλξης μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων πολυηλεκτρολυτών και του μεγάλου αριθμού φορτίων που περιέγει η βούρτσα μπορεί να ενσωματωθεί ένας μεγάλος αριθμός δισυσταδικών συμπολυμερών σε αυτήν επιτυγχάνοντας έτσι πολύ μεγάλη πυκνότητα εμβολιασμού. Ο αριθμός των συμπλεγμένων δισυσταδικών συμπολυμερών μπορεί να προσδιοριστεί μέσω της συνθήκης της πλήρους αντιστάθμισης φορτίου μεταξύ των φορτιών της βούρτσας και των αντίθετων φορτίων των προσροφημένων δισυσταδικών συμπολυμερών<sup>153</sup>. Αυτό σημαίνει ότι εύκολα μπορεί κανείς να ελέγξει την πυκνότητα εμβολιασμού των ουδέτερων βουρτσών ρυθμίζοντας την πυκνότητα, τον βαθμό πολυμερισμού των αλυσίδων που απαρτίζουν την ΡΕΒ, καθώς και από τον βαθμό πολυμερισμού της φορτισμένης συστάδας των συμπολυμερών. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα των βουρτσών τύπου zipper είναι ότι η αρχική ΡΕΒ μπορεί να ανακτηθεί πλήρως, προσθέτοντας αλάτι ή αλλάζοντας το pH στο διάλυμα. Έτσι η ΡΕΒ μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκ νέου για την παραγωγή άλλης ουδέτερης βούρτσας με διαφορετική πυκνότητα<sup>154</sup>.

Η προτεινόμενη από τους πειραματικούς δομή της βούρτσας τύπου zipper αποτελείται από ένα στρώμα στο οποίο το συμπλεγμένο συσσωμάτωμα έχει καταρρεύσει κοντά στην επιφάνεια εμβολιασμού και καλύπτεται από πάνω από μία διογκωμένη βούρτσα που σχηματίζεται από τις ουδέτερες συστάδες των δισυσταδικών συμπολυμερών. Παρόλα αυτά, η προτεινόμενη αυτή δομή δεν βασίζεται σε άμεσα πειραματικά δεδομένα<sup>154</sup> αλλά σε έμμεσες παρατηρήσεις Συγκεκριμένα, οι πολύ καλές αντιρρυπαντικές ιδιότητες που παρατηρήθηκαν πειραματικά για

τις βούρτσες τύπου zipper υποδηλώνουν ένα πολύ παγύ στρώμα ουδέτερης βούρτσας<sup>154</sup>. Επιπλέον, το πολύ μικρό δυναμικό ζήτα που μετρήθηκε στις βούρτσες τύπου zipper αποδεικνύει ένα σχεδόν πλήρως εξουδετερωμένο συσσωμάτωμα<sup>154</sup>. Μικκύλια αποτελούμενα από αντίθετα φορτισμένα δισυσταδικά συμπολυμερή είναι γνωστό ότι σχηματίζουν ουδέτερους συμπαγείς πυρήνες που καλύπτονται από τις ουδέτερες συστάδες που σχηματίζουν την κορόνα<sup>155,156</sup>. Με τον ίδιο τρόπο, το συμπλεγμένο συσσωμάτωμα μιας βούρτσας τύπου zipper αναμένεται να καλύπτεται από τις ουδέτερες συστάδες των συμπολυμερών. Ωστόσο, οι προσροφημένες αλυσίδες στις βούρτσες τύπου zipper δεν είναι ελεύθερες να κινηθούν όπως οι αντίστοιγες στο διάλυμα που σχηματίζουν τα μικκύλια. Αυτό οδηγεί στη δημιουργία διαφορών στη δομή του συμπλεγμένου συσσωματώματος στις βούρτσες τύπου zipper. Παρατηρήθηκαν δομές όπως μια συμπαγής μεμβράνη, μια διατρητή μεμβράνη, λαμέλα, καθώς και πακτωμένα μικκύλια<sup>157</sup>. Στην βιβλιογραφία δεν αναφέρονται προηγούμενες μελέτες μοριακής προσομοίωσης που να ασχολούνται με τη δομή των βουρτσών τύπου zipper. Στην εργασία αυτή πραγματοποιούμε μια ενδελεχή μελέτη προσομοίωσης μοριακής δυναμικής των βουρτσών τύπου zipper, βασισμένη σε προηγούμενες εργασίες της ομάδας του κ. Βλάχου, στις οποίες είχε μελετηθεί η σύμπλεξη μικτά φορτισμένων PEBs<sup>157</sup>, και η σύμπλεξη μικκυλίων με αντίθετα φορτισμένα δισυσταδικά συμπολυμερή<sup>158,159</sup>. Πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής χρησιμοποιώντας ένα αδροποιημένο μοντέλο<sup>157</sup> (σφαιρικές πολυμερικές δομικές μονάδες και έμμεση παρουσία διαλύτη), για να διερευνήσουμε την επίδραση του κλάσματος φόρτισης των εμβολιασμένων αλυσίδων a, της πυκνότητας εμβολιασμού d, την επίδραση των μοριακών βαρών των εμβολιασμένων αλυσίδων, και των δισυσταδικών συμπολυμερών καθώς και την επίδραση άλατος στο ύψος και στην εσωτερική διαστρωμάτωση των βουρτσών τύπου zipper. Μας ενδιαφέρει η μελέτη των κατανομών των κέντρων μάζας, των ελεύθερων άκρων, των δομικών μονάδων αλλά και των αντισταθμιστικών ιόντων των εμβολιασμένων αλυσίδων καθώς και τον δισυσταδικών συμπολυμερών. Επίσης η μέση απόσταση όλων των τύπων δομικών μονάδων από την επιφάνεια εμβολιασμού της βούρτσας και το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των εμβολιασμένων αλυσίδων αλλά και των δισυσταδικών συμπολυμερών. Τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με τα αντίστοιχα πειράματα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

#### 7.2 Μέθοδος

Χρησιμοποιήσαμε ένα αδρομερές μοντέλο για την μελέτη της σύμπλεξης των αρνητικά φορτισμένων εμβολιασμένων πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών, με θετικά φορτισμένες AB

δισυσταδικές συμπολιμερικές αλυσίδες. Ένα σύνολο ατόμων ισοδύναμο με το μήκος Kuhn προσομοιώθηκε ως μια δομική μονάδα με διάμετρο σ. Για τις αρνητικά φορτισμένες εμβολιασμένες PE αλυσίδες, ένα κλάσμα(*a*) από τυχαίες τύπου S δομικές μονάδες, είναι φορτισμένο με στοιχειώδες φορτίο ίσο με -1*e* για κάθε δομική μονάδα. Στα δισυσταδικά συμπολυμερή, η συστάδα που αποτελείται από τις τύπου A δομικές μονάδες είναι φορτισμένη και όλες οι δομικές μονάδες φέρουν στοιχειώδες φορτίο +1*e*, ενώ η συστάδα που αποτελείται από τις τύπου B δομικές μονάδες, είναι ουδέτερη. Για την ηλεκτρική ουδετερότητά του συστήματος προστίθενται αντισταθμιστικά ιόντα, με διάμετρο επίσης σ και αντίθετο φορτίο από αυτά των αλυσίδων. Το μονοσθενές (1:1) άλας προσομοιώνεται με τον ίδιο τρόπο όπως και τα αντισταθμιστικά ιόντα.

Η επιφάνεια του εμβολιασμού της ΡΕ βούρτσας είναι ένα επίπεδο που ορίζεται στους x-y άξονες, διαστάσεων L x L. Στο σύστημα μας υπάρχουν περιοδικές συνθήκες στους άξονες x και y. Το σύστημα μας αποτελείται από 64 ΡΕ αλυσίδες που είναι εμβολιασμένες στο επίπεδο και από τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα. Η απόσταση μεταξύ των εμβολιασμένων αλυσίδων είναι ίση με δ και στους δύο άξονες x, y άξονα όπως αναπαριστάτε στο σχήμα 7.1. Το εμβαδόν που αντιστοιχεί ανά εμβολιασμένη αλυσίδα υπολογίζεται ως  $s = \delta^2$  και επομένως η πυκνότητα εμβολιασμού προκύπτει από τον τύπο  $d=1/s=1/\delta^2$ . Τα AB δισυσταδικά συμπολυμερή μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα μέσα στο διάλυμα.



Σχήμα 7.1 Γραφιστική αναπαράσταση από μείγμα που αποτελείται από: α) μια αρνητικά φορτισμένη ΡΕΒ που περιέχει 4 ΡΕ αλυσίδες με 6 τύπου S δομικές μονάδες και ποσοστό φόρτισης α=0.33 και συμβολίζεται ως (-)S6a0.33. Το εμβαδόν ανά εμβολιασμένη ΡΕ αλυσίδα είναι s = δ<sup>2</sup>, β) θετικά φορτισμένα AB δισυσταδικά συμπολυμερή με 2 τύπου A θετικά φορτισμένες δομικές μονάδες και 8 ουδέτερες τύπου B δομικές μονάδες και συμβολίζονται ως (+)A2B8. Τα αντισταθμιστικά ιόντα εικονίζονται με μπλε και κόκκινο χρώμα, ενώ τα μονοσθενή άλατα εικονίζονται με πορτοκαλί και μωβ χρώμα αντίστοιχα.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων *q<sub>i</sub>* και *q<sub>j</sub>* καθορίζονται από το δυναμικό Coulomb<sup>160</sup>:

$$U(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$
(7.1)

όπου  $r_{ij}$  είναι η απόσταση μεταξύ των κέντρων των φορτισμένων σωματιδίων. Το μήκος Bjerrum  $l_B$  το οποίο καθορίζει το πόσο ισχυρές θα είναι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ορίστηκε ως  $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ , όπου  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_r$  είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα στο κενό και στον διαλύτη αντίστοιχα.

Εκτός από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, λαμβάνονται υπόψιν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων, ώστε να προσομοιωθούν οι μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίζονται με χρήση ενός δυναμικού Lennard-Jones<sup>161</sup>:

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

όπου ε είναι το βάθος του φρέατος και r<sub>cij</sub> είναι η ακτινική απόσταση αποκοπής. Οι επιφάνειες θεωρούνται ως τοιχώματα ανάκλασης. Οι δομικές μονάδες των ΡΕ αλυσίδων συνδέονται με δεσμούς που προσομοιώνονται με έναν μη γραμμικό αρμονικό ταλαντωτή (FENE) που δίνεται από την παρακάτω σχέση<sup>161</sup>.

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2\right], \ r_{ij} \le R_0 \\ \infty, \qquad r_{ij} > R_0 \end{cases}$$
(7.3)

όπου  $r_{ij}$ είναι η απόσταση μεταξύ των i και j δομικών μονάδων και  $R_0$  είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ( $R_0 = 1.5\sigma$ ). Οι παράμετροι αυτοί αποτρέπουν την αλυσίδα να τέμνεται με μέσο μήκος δεσμού τα  $0.97\sigma^{162,163}$ .

Τα μόρια του διαλύτη έχουν έμμεσα ληφθεί υπόψιν. Το μοντέλο επιτρέπει την στατιστική επεξεργασία του διαλύτη, ενσωματώνοντας την επίδραση του πάνω στο πολυμερές με την χρήση τυχαίων δυνάμεων και τριβών. Ο συντελεστής τριβής και οι τυχαίες δυνάμεις προσομοιώνονται ως ένα θερμό λουτρό, συνεπώς οι προσομοιώσεις μας υπόκεινται στους περιορισμούς του κανονικού στατιστικού συνόλου (NVT). Η σχέση που εκφράζει την κίνηση κάθε δομικής μονάδας *i* μέσα στο κουτί της προσομοίωσης δίνεται από την σχέση Langevin<sup>161</sup>:

$$m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i(t) = -\boldsymbol{\nabla} \sum_j \left[ U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) \right] - m_i \xi \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t) \quad (7.4)$$

με  $m_i$ ,  $r_i$  και  $\xi$  είναι η μάζα, το διάνυσμα θέσης και ο συντελεστής τριβής αντίστοιχα για κάθε δομική μονάδα *i*. Ο συντελεστής τριβής δίνεται από το  $\xi=0.5 \tau^I$ , με  $\tau = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης  $F_i$  ακολουθώντας μια Gaussian κατανομή, με μηδενική μέση τιμή και ικανοποιεί την σχέση:

$$\langle \mathbf{F}_i(t) \cdot \mathbf{F}_j(t') \rangle = 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t')$$
(7.5)

με k<sub>B</sub> την σταθερά του Boltzmann και Τ την θερμοκρασία.

Τα συστατικά της σύμπλεξης στις προσομοιώσεις μας ήταν α) αρνητικά φορτισμένες εμβολιασμένες PE αλυσίδες με μήκη S=160 ή S=80 δομικές μονάδες με ποσοστό φόρτισης *α*. =0.2, 0.4, 0.8 και 1 και συμβολίζονται ως (-)S160*α*0.2, (-)S160*α*0.4, (-)S160*α*0.8, (-)S160*α*1 and (-)S80*a*0.8, β) θετικά φορτισμένα AB δισυσταδικά συμπολυμερή, που αποτελούνται από 30 ή 60 πλήρως φορτισμένες τύπου A δομικές μονάδες και 120 ή 240 ουδέτερες τύπου B δομικές μονάδες και συμβολίζονται ως (+)A30B240 και (+)A60B120. Ενδεικτικά κάποιες PE αλυσίδες και δισυσταδικές συμπολιμερικές αλυσίδες εμφανίζονται στο σχήμα 7.1.

Όλες οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με την χρήση του λογισμικού LAMMPS<sup>73</sup>. Οι μακράς απόστασης ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις υπολογίσθηκαν με απόσταση αποκοπής  $r_{cij} = 5\sigma$  χρησιμοποιώντας την μέθοδο particle-particle particle-mesh (PPPM)<sup>160</sup> για την γεωμετρία πλάκας. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει στην μέθοδο PPPM να χρησιμοποιείται για συστήματα με τους άξονες x και y να έχουν περιοδικές συνθήκες, ενώ ο άξονας z όχι. Χρησιμοποιήθηκε μια εκτιμώμενη ακρίβεια 10<sup>-4</sup> για τους υπολογισμούς των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ οποιωνδήποτε φορτίων στο σύστημα. Το μήκος Bjerrum  $l_B$ , ορίστηκε ίσο με 1, μια τιμή που παραπέμπει σε υδατικό διαλύτη.

Η ανηγμένη θερμοκρασία στις προσομοιώσεις μας τέθηκε ίση με  $T^*=k_{\rm B}T/\varepsilon=3$  και παραπέμπει σε θήτα συνθήκες διαλύτη<sup>157,162</sup>. Διάφορες αποστάσεις αποκοπής χρησιμοποιήθηκαν<sup>164</sup> στο δυναμικό Lenard-Jones για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των δομικών μονάδων στα μείγματα μας. Οι S-S, A-A αλληλεπιδράσεις θεωρήθηκαν ως ελκτικές ( $r_{cij}=2.5\sigma$ ). Οι αλληλεπιδράσεις A-B, A-S, B-B, B-S, όπως και οι αλληλεπιδράσεις των αντισταθμιστικών ιόντων μεταξύ τους αλλά και μεταξύ αυτών με τα πολυμερή, θεωρήθηκαν ως απωστικές αλληλεπιδράσεις ( $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$ ). Για λόγους απλότητας, οι δομικές μονάδες, τα αντισταθμιστικά ιόντα και το αλάτι έχουν την ίδια μάζα και διάμετρο (m=1), ( $\sigma=1$ ). Σε όλες τις περιπτώσεις πήραμε το  $\varepsilon=1$ . Προσομοιώσεις με 4 διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού d = 0.0494, 0.0247 και 0.012 και 0.006 σ<sup>-2</sup> πραγματοποιήθηκαν. Η συγκέντρωση του μονοσθενούς άλατος (και τα δύο ιόντα λαμβάνονται υπόψιν) ήταν  $c_s=0.0036$ , και  $0.036\sigma^{-3}$  που αντιστοιχεί σε  $c_s=0.1$  και 1M αντίστοιχα. Το μήκος  $L_z$  του κουτιού της προσομοίωσης ήταν ίσο με 240σ και 270σ για μείγμα αποτελούμενα από (+)A60B120 και (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή αντίστοιχα. Το βήμα της προσομοίωσης ήταν  $\Delta t = 0.006 \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}$ . Το σύστημα αφέθηκε να ισορροπήσει αρχικά για 1 εκατομμύρια βήματα. Για την λήψη δεδομένων η προσομοίωση έτρεξε για τουλά-χιστον 5 εκατομμύρια βήματα και οι ιδιότητες προέκυψαν με πάνω από 1000 στιγμιότυπα προσομοίωσης των συστημάτων μας.

#### 7.3 Αποτελέσματα

#### 7.3.1 Σύμπλεξη PEBs με (+)Α60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή.

Τρία διαφορετικά μείγματα που περιέχουν ένα μεταβαλλόμενο αριθμό n+ από (+)A60B120 δισυσταδικές συμπολιμερικές αλυσίδες με πλήρως φορτισμένο τον κλάδο με τις Α δομικές μονάδες, και μια αντίθετα φορτισμένη PEB με μεταβαλλόμενο βαθμό φόρτισης a προσομοιώθηκαν για να διαλευκανθεί η επίδραση του βαθμού φόρτισης της PEB στο ύψος αλλά και στην εσωτερική διαστρωμάτωση των βουρτσών τύπου zipper που προκύπτουν. Ο αριθμός των αλυσίδων  $n_+$  επιλέχθηκε να είναι τέτοιος ώστε ο λόγος των θετικών φορτίων ως προς τα αντίστοιγα αρνητικά να είναι Z+/.=1. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για μείγματα με: (i) 34 αλυσίδες (+)A60B120 με PEB (-)S160a0.2, (ii) 68 αλυσίδες (+)A60B120 με PEB (-)S160a0.4 PEB και (iii) 136 αλυσίδες (+)A60B120 με PEB (-)S160a0.8. Η πυκνότητα εμβολιασμού σε όλα τα μείγματα ήταν  $d=0.049\sigma^{-2}$ . Στην αργική διαμόρφωση τόσο οι εμβολιασμένες αλυσίδες, όσο και οι συμπολιμερικές αλυσίδες ήταν τοποθετημένες κάθετα στην επιφάνεια εμβολιασμού, καθώς επίσης όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονται στο εσωτερικό της βούρτσας, όπως αναπαρίσταται στο σχήμα 7.1. Αρχικά, προσομοιώθηκε για πολύ μικρό χρόνο, περίπου 50.000 χρονικά βήματα με την ακτίνα αποκοπής των αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones για όλων των τύπων δομικών μονάδων να ορίζεται σε  $r_{cij}=2^{1/6}\sigma$ , για να αποτραπεί αφενός η εκβίαση του συστήματος που θα μπορούσε να προκύψει από την αρχική διαμόρφωση και αφετέρου για να διασφαλίσουμε ότι σχεδόν όλες οι δισυσταδικές συμπολιμερικές αλυσίδες παραμένουν και δεν μετακινούνται εκτός του όγκου της βούρτσας. Η μέθοδος αυτή οδήγησε σε βούρτσες τύπου zipper με υψηλό ποσοστό εξουδετέρωσης φορτίων με τα παραγόμενα αποτελέσματα να προκύπτουν από μειωμένους χρόνους προσομοίωσης σε σχέση με το να ήταν έξω από την βούρτσα και να προσροφώνταν σταδιακά. Η μέση

απόσταση <z>zipper κάθε δομικής μονάδας των συμπολυμερών, από την επιφάνεια εμβολιασμού, είναι ανάλογη με τον ύψος της βούρτσας τύπου zipper, που ορίζεται από την πρώτη ροπή της πυκνότητας πιθανότητας *P*(*z*) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty z P(z) dz}{\int_0^\infty P(z) dz} .$$
(7.6)

Oi επιμέρους μέσες αποστάσεις για των διαφόρων τύπων δομικών μονάδων  $\langle z. \rangle$ ,  $\langle z_+ \rangle$  και  $\langle z_{neutral} \rangle$  των εμβολιασμένων αλυσίδων, των φορτισμένων τύπου A και των ουδέτερων τύπου B δομικών μονάδων των συμπολυμερικών αλυσίδων ορίζονται με ανάλογο τρόπο. Για σύγκριση, λάβαμε υπόψιν τις μέσες αποστάσεις  $\langle z-\rangle_{PEB}$  και  $\langle z_{ci}\rangle_{PEB}$  των δομικών μονάδων και τον αντισταθμιστικών ιόντων της PEB αντίστοιχα, από την επιφάνεια πριν από τον σχηματισμό του συμπλόκου. Τα αποτελέσματα μας για αυτές τις ποσότητες παρατίθενται στον πίνακα 7.1 στο παράρτημα του κεφαλαίου. Οι μικρές διαφορές από 0.6 έως 0.3σ που παρατηρήθηκαν στις τιμές της  $\langle z-\rangle_{PEB}$  και στην  $\langle z_{ci}\rangle_{PEB}$  για (-)S160a0.2, (-)S160a0.4 και (-)S160a0.8 PEBs σε d= 0.049 $\sigma^{-2}$  δείχνει ότι όλα τα αντισταθμιστικά ιόντα βρίσκονταν στην ωσμωτική περιοχή<sup>148</sup>.

Στην πρώτη περίπτωση (αυτή με το μικρότερο ποσοστό φόρτισης (-)S160a0.2 PEB), ο λόγος των φορτίων που αντισταθμίζονται από την σύμπλεξη με (+)A60B120 συμπολυμερή είναι ίσος με 0.79 (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Αυτό υποδηλώνει ότι η βούρτσα τύπου zipper είναι σχεδόν πλήρως εξουδετερωμένη. Το ύψος της βούρτσας τύπου zipper σε σύγκριση με την αρχική ΡΕΒ πριν την σύμπλεξη είναι 24% μικρότερο. Η συρρίκνωση αυτή σε σχέση με την αρχική ΡΕΒ προκύπτει από την εξουδετέρωση των φορτίων των εμβολιασμένων αλυσίδων, έτσι έχουμε λιγότερες απώσεις λόγο φορτίων. Οι τιμές της μέσης απόστασης για πριν και μετά την σύμπλεξη για τις εμβολιασμένες αλυσίδες είναι  $<z->_{PEB} = 26.8$  και <z->=14.9σ αντίστοιγα. Όπως ήταν αναμενόμενο οι κατιονικές και ανιοντικές δομικές μονάδες των (+)Α60B120 αλυσίδων και των αντίστοιχων της PEB, σχηματίζουν το συσσωμάτωμα και ισορροπούν σχεδόν στην ίδια μέση απόσταση από την επιφάνεια ( $<z_+>=14\sigma$  και  $<z_->=14.9\sigma$ ). Οι ουδέτερες δομικές μονάδες των συμπολυμερικών αλυσίδων εντοπίζονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις πάνω από το συσσωμάτωμα (<zneutral>=41σ). Η εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας τύπου zipper παρουσιάζεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο σχήμα 7.2a, όπου εμφανίζονται αναλυτικά όλες οι κατανομές πυκνότητας πιθανότητας P(z) για όλων των τύπων των δομικών μονάδων που συμμετέχουν στο μείγμα. Η κατανομή της πυκνότητας πιθανότητας

των κατιονικών, των ανιοντικών και ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper δείχνει την ύπαρξη ενός παχέως στρώματος με μεγάλη πυκνότητα, για αποστάσεις κοντά στην επιφάνεια λόγο του σχηματισμού του συσσωματώματος. Ένα πιο παχύ στρώμα, όμως με μικρότερη πυκνότητα σγηματίζεται πάνω από το συσσωμάτωμα αποτελούμενο από τις ουδέτερες δομικές μονάδες των συμπολυμερικών αλυσίδων. Η κατανομή των ελεύθερων άκρων των εμβολιασμένων αλυσίδων δείχνει μια μέγιστη τιμή εξωτερικά του συσσωματώματος. Αυτό δείχνει ότι οι εμβολιασμένες αλυσίδες παραμένουν κάθετες στην επιφάνεια μετά την σύμπλεξη. Λόγο της μη πλήρους εξουδετέρωσης της PEB τα ελεύθερα άκρα των αλυσίδων βρέθηκαν σε μεγαλύτερες αποστάσεις πάνω από το συσσωμάτωμα δηλαδή στο επίπεδο που αποτελείται από τις ουδέτερες δομικές μονάδες των συμπολυμερών. Έτσι προκύπτει ότι η διεπιφάνεια μεταξύ του συσσωματώματος και των ουδέτερων κλάδων των συμπολυμερών δεν είναι τέλεια. Οι καμπύλες των κατανομών των ουδέτερων κλάδων, των ελεύθερων άκρων και των κέντρων μάζας είναι τυπικές για μια γραμμική ομοπολυμερική βούρτσα. Η κατανομή πυκνότητας των κέντρων μάζας παρουσιάζει μια μοναδική κορυφή η οποία εντοπίζεται σε απόσταση περίπου ίση με το <z<sub>neutral</sub>> και η κατανομή πυκνότητας των ελεύθερων άκρων παρουσιάζει επίσης μια μοναδική κορυφή ή οποία είναι περίπου σε ίση απόσταση στο z άξονα με το ύψος της βούρτσας. Το μεγαλύτερο μέρος των αντισταθμιστικών ιόντων εντοπίζονται διάγυτα μέσα στο διαλύτη, παρόλο αυτά, ένας μικρότερος αριθμός αυτών εντοπίζονται μέσα στο συσσωμάτωμα και κάποια ακόμη μέσα στρώμα που σχηματίζουν οι ουδέτεροι κλάδοι πάνω από το συσσωμάτωμα. Αυτό είναι λογικό να συμβαίνει μιας και δεν έχουμε πλήρη εξουδετέρωση των φορτίων των δομικών μονάδων της αρχικής PEB.

Με μια τροποποίηση της αρχικής συνθήκης της σύμπλεξης των (-)S160*a*0.2 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερών, κατορθώσαμε να κρατήσουμε όλες τις συμπολυμερικές αλυσίδες εντός του στρώματος της PEB, επιτυγχάνοντας να έχουμε μια πλήρως εξουδετερωμένη βούρτσα τύπου zipper. Στην νέα αυτή διαμόρφωση οι 34 δισυσταδικές συμπολιμερικές αλυσίδες τοποθετήθηκαν οριζόντια στον πάτο της βούρτσας. Η ισορροπία είναι ικανή να επιτευχθεί λόγο του χαμηλού ποσοστού φόρτισης των δομικών μονάδων της PEB, δίνοντας έτσι μια πολύ καλή κινητική στις αντίθετα φορτισμένες συμπολιμερικές αλυσίδες, οπότε και αποφεύχθηκε το φαινόμενο να έχουμε παγωμένες δομές. Πραγματώνοντας τα ίδια υπολογιστικά βήματα προσομοίωσης πήραμε ισορροπημένες δομές και στην περίπτωση αυτή, υπολογίστηκε μέσα από την εξίσωση αυτοσυσχέτισης C(t) που είναι η εξής:

$$C(t) = \frac{\langle r_k(t) \cdot r_k(0) \rangle}{\langle r_k^2 \rangle} , k = x \text{ or } y$$
(7.7)

Όπου τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο σχήμα 7.18 στο παράρτημα του κεφαλαίου. Το r<sub>k</sub> προκύπτει από τις συνιστώσες x και y από το άκρο εις άκρο διάνυσμα των εμβολιασμένων αλυσίδων της βούρτσας τύπου zipper.

Οι διαφορές στα μεγέθη των εμβολιασμένων και των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων, μεταξύ της μερικώς και της πλήρως εξουδετερωμένης βούρτσας τύπου zipper, υπολογίστηκαν μέσω της ακτίνας περιστροφής και παρουσιάζονται στον πίνακα 7.3. Στην περίπτωση της πλήρως εξουδετερωμένης βούρτσας τύπου zipper, το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής των εμβολιασμένων αλυσίδων  $< R_g^2 >$  μειώνεται κατά 20% σε σχέση με την μερικώς εξουδετερωμένη, αυτό συμβαίνει λόγο της μείωσης της z συνιστώσας  $\langle R_{gz}^2 \rangle_{z}$ , ενώ η αντίστοιχη για τις συνιστώσες x και  $y < R_{gxy}^2 > \pi \alpha \rho \alpha \mu \epsilon$ νει σταθερή. Το μέγεθος των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων παραμένει αναλλοίωτο. Οι κατανομές της πυκνότητας πιθανότητας των αντίθετα φορτισμένων δομικών μονάδων, που σχηματίζουν το συσσωμάτωμα στην πλήρης εξουδετερωμένη βούρτσα τύπου zipper είναι σχεδόν πανομοιότυπες (σχήμα 7.19 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές της <z> να είναι σχεδόν ίσες (z.>=13.1 και  $z_+$ >=13.3σ, πίνακας 7.3 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Η διεπιφάνεια μεταξύ του συσσωματώματος και του ουδέτερου στρώματος είναι αιχμηρή και τα ουδέτερα άκρα είναι στο άνω μέρος του συσσωματώματος. Στο σχήμα 7.3a απεικονίζεται στιγμιότυπο του κουτιού της προσομοίωσης στο οποίο απεικονίζεται η βούρτσα τύπου zipper με το ουδέτερο στρώμα στο επάνω μέρος. Αυτό που καταφέραμε με την βούρτσα τύπου zipper είναι να αντικαταστήσουμε μια φορτισμένη βούρτσα αποτελούμενη από 64 εμβολιασμένες αλυσίδες με μια ουδέτερη βούρτσα αποτελούμενη από 34 αλυσίδες, δηλαδή με την μισή πυκνότητα εμβολιασμού. Για να αυξήσουμε των αριθμό των συμπλεγμένων αλυσίδων και κατά συνέπεια την πυκνότητα της ουδέτερης βούρτσας, πρέπει να προσομοιώσουμε μείγματα στα οποία ή βούρτσα έχει μεγαλύτερο ποσοστό φόρτισης α.



a)



Σχήμα 7.2 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας απόστασης z για κατιονικές A, ουδέτερες B και ανιοντικές S τύπου δομικές μονάδες, κατανομή των ελεύθερων άκρων των ανιοντικών

εμβολιασμένων και των ουδέτερων αλυσίδων, των αντισταθμιστικών ιόντων της PEB, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των δισυσταδικών συμπολυμερών και κατανομή του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για μείγματα (a) (-)S160*a*0.2 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή (b) για μείγμα με (-)S160*a*0.4 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή και (c) για μείγμα με (-)S160*a*0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με *d* = 0.049σ<sup>-2</sup>.



Σχήμα 7.3 Απεικονίσεις της προσομοίωσης που παρουσιάζει το συσσωμάτωμα της σύμπλεξης και το ουδέτερο στρώμα πάνω από το συσσωμάτωμα που σχηματίζεται από μείγματα (a) (-)S160a0.2 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή (b) (-)S160a0.4 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή και (c) (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με d = 0.049σ<sup>-2</sup>.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης για τα μείγματα με (-)S160a0.4 και (-)S160a0.8 ΡΕΒ με (+)Α60Β120 συμπολυμερή απεικονίζονται στα σχήματα 7.2b,c, 7.4 και 7.5. Στις βούρτσες τύπου zipper που σχηματίζονται, το ποσοστό εξουδετέρωσης φορτίου είναι 0.76 και 0.86 αντίστοιχα, δηλαδή παρατηρείται μια αύξηση στην τιμή όσο το ποσοστό φόρτισης α της PEB αυξάνεται σε μεγάλο βαθμό (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Η εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας τύπου zipper που αποτελείται από (-)S160a0.4 εμβολιασμένες αλυσίδες είναι παρόμοια με την αντίστοιχη που αποτελείται από (-)S160a0.2 βούρτσα. Στην περίπτωση αυτή ένα παχύ στρώμα που αποτελείται από το συσσωμάτωμα που καλύπτεται από ένα ουδέτερο στρώμα το οποίο προέρχεται από τις συστάδες τύπου Β των 52 συμπολυμερικών αλυσίδων. Η διεπιφάνεια τους δεν είναι αιχμηρή (σχήμα 7.2b, 7.3c). Στο μείγμα που έχουμε σύμπλεξη (-)S160a0.8 PEB με 117 (+)A20B160 συμπολυμερικές αλυσίδες, το ουδέτερο στρώμα δεν καταφέρνει να σχηματίσει ένα ομογενές στρώμα πάνω από το συσσωμάτωμα και διανέμονται σε όλη την βούρτσα τύπου zipper (σχήμα 7.2b). Η κατανομή της πυκνότητας πιθανότητας των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών δείχνει ότι έχουμε 2 διαφορετικούς πληθυσμούς. Ο πρώτος πληθυσμός εντοπίζεται κοντά στην επιφάνεια και ο άλλος ψηλά πάνω στην βούρτσα τύπου zipper. Το σχήμα 7.20 στο παράρτημα του κεφαλαίου δείχνει ξεκάθαρα την παρουσία ενός διάτρητου συσσωματώματος όπου οι οπές καλύπτονται με τις ουδέτερες συστάδες των δισυσταδικών συμπολυμερών. Η μεταβολή του <z> των κατιονικών, των ανιοντικών και των ουδέτερων δομικών μονάδων που σχηματίζουν την βούρτσα τύπου zipper συναρτήσει του ποσοστού φόρτισης a παρουσιάζεται στο σχήμα 7.4. Διακρίνεται λοιπόν ότι το  $\langle z \rangle_{zipper}$  αυξάνεται γραμμικά με το a, και το ύψος της (-)S160a0.8 βούρτσας τύπου zipper γίνεται ίσο με το αντίστοιχο της βούρτσας πριν την σύμπλεξη, δηλαδή της (-)S160a0.8 PEB. Η γραμμική αυτή εξάρτιση προέρχεται από την συνεισφορά των δύο μη γραμμικών μεταβολών των  $<z_{\text{neutral}}$ , <z> και  $<z_{+}>$  με το a. To  $<z_{\text{neutral}}>$  αυξάνεται όσο αυξάνεται το a (από 0.2 έως 0.4). Αυτό οφείλεται στην αύξηση των συμπλεγμένων συμπολυμερικών αλυσίδων. Η αύξηση γίνεται μικρότερη για a=0.8, όπου ένα σεβαστό ποσό των ουδέτερων συστάδων καλύπτει την οπή που υπάρχει στο συσσωμάτωμα, και βρίσκεται πιο κοντά στην

επιφάνεια εμβολιασμού. Από την άλλη η <z> αυξάνεται σημαντικά για a=0.8 με το  $<R_g^2>^{1/2}$ να αυξάνεται. Η αύξηση του  $<R_g^2>^{1/2}$  προέρχεται από τις εξαιρούμενο όγκου απωστικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις φορτισμένες και τις αφόρτιστες δομικές μονάδες των συμπολυμερών, όπου προκαλούν την διάτρηση του συσσωματώματος καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις των αντίθετα φορτισμένων δομικών μονάδων που δημιουργούν το συσσωμάτωμα. Για την (-)S160a0.8 βούρτσα, ο αριθμός των ουδέτερων συστάδων που βρίσκονται πάνω από το συσσωμάτωμα μπορεί να υπολογισθεί μέσω της ολοκλήρωσης της αντίστοιχης κατανομής πυκνότητας πιθανότητας των κέντρων μάζας μετά από απόσταση  $z = 45\sigma$  ( η απόσταση αυτή είναι η αρχή του δεύτερου πληθυσμού των ουδέτερων συστάδων που είναι πάνω στην βούρτσα τύπου zipper) (σχήμα 7.2c). Βρήκαμε ότι το 61% ( 71 αλυσίδες) του συνόλου των ουδέτερων συ στάδων βρίσκονται στο άνω μέρος της βούρτσα τύπου zipper.



Σχήμα 7.4 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια, των ανιοντικών εμβολιασμένων δομικών μονάδων <z.>, των κατιονικών δομικών μονάδων των συμπολυμερών <z<sub>+</sub>>, των ουδέτερων δομικών μονάδων των συμπολυμερών <z<sub>neutral</sub>>, του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper <z><sub>zipper</sub>, και των ανιοντικών δομικών της PEB δηλαδή της βούρτσας πριν την σύμπλεξη <z><sub>PEB</sub> συναρτήσει του ποσοστού φόρτισης *a* των εμβολιασμένων αλυσίδων.



Σχήμα 7.5 Η τετραγωνική ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής των ανιοντικών εμβολιασμένων αλυσίδων  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των κατιονικών συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{+1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$ , των αλυσίδων πριν την σύμπλεξη  $\langle R_g^2 \rangle_{-1/2}$  συναρτήσει του ποσοστού φόρτισης *a* των εμβολιασμένων αλυσίδων.

Για την μελέτη της επίδρασης της πυκνότητας εμβολιασμού της PEB στην εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας τύπου zipper, προσομοιώσαμε 3 νέα μείγματα με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή και (-)S160a0.8 PEB με πυκνότητες εμβολιασμού ίσες με d=0.024, 0.012 και  $0.006\sigma^{-2}$ . Η ακτίνα περιστροφής των αλυσίδων της PEB πριν την σύμπλεξη (πίνακας 7.1 στο παράρτημα του κεφαλαίου) παραμένει αναλλοίωτη στην αύξηση της απόστασης του εμβολιασμού των αλυσίδων. Έτσι οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι στις περιπτώσεις με d =0.049, 0.024 και 0.012 βρισκόμαστε στην ωσμωτική περιοχή. Το συμπέρασμα αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι οι μέσες αποστάσεις των δομικών μονάδων της PEB είναι ίσες με τις αντίστοιχες των αντισταθμιστικών ιόντων, άρα τα αντισταθμιστικά ιόντα είναι παγιδευμένα στο εσωτερικό της PEB. Ο μεγαλύτερος χώρος μεταξύ των εμβολιασμένων αλυσίδων διευκολύνει την σύμπλεξη με τα (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή και έτσι το ποσοστό της εξουδετέρωσης των φορτίων ανεβαίνει από 0.86 για  $d=0.049\sigma^{-2}$  σε 1(πλήρη εξουδετέρωση) για μικρότερες πυκνότητες εμβολιασμού (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Η πλήρη εξουδετέρωση της βούρτσας τύπου zipper φαίνεται και από την συνάρτηση κατανομής πυκνότητας πιθανότητας της z των A και S τύπου δομικών μονάδων (σχήμα 7.6), όπου οι καμπύλες ταυτίζονται πλήρως για όλες τις τιμές της z. Η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις ουδέτερες και τις φορτισμένες συστάδες των συμπολυμερών παραμένουν σχεδόν αναλλοίωτη με την μείωση της πυκνότητας της PEB όπως εμφανίζεται πολύ καθαρά στο σχήμα 7.7. Αυτό μπορεί να οφείλεται από την συνεισφορά των  $<\!\!R_{gz}^2\!\!>^{1/2}$  και  $<\!\!R_{gxy}^2\!\!>^{1/2}$ 

όπου το ένα ακυρώνει το άλλο, καθώς το  $\langle R_{gz}^2 \rangle^{1/2}$  μειώνεται, ενώ το  $\langle R_{gxy}^2 \rangle^{1/2}$  (πίνακας 7.3 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Όπως αναμένονταν, η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις εξουδετερωμένες εμβολιασμένες αλυσίδες μειώνεται δραματικά με την μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού. Εφόσον το εμβαδόν της επιφάνειας των εμβολιασμένων αλυσίδων επηρεάζει το πάχος του συσσωματώματος, είναι επίσης προφανές ότι η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμόνει αντίστοιχα το πάχος του (σχήμα 7.8). Στις περιπτώσεις με τις μικρότερες πυκνότητες εμβολιασμού d = 0.012 και  $0.006\sigma^{-2}$  η μέση απόσταση των εμβολιασμένων αλυσίδων από την επίπεδη επιφάνεια  $\langle z \rangle$  γίνεται ίση με την διάμετρο του φορτισμένου κλάδου της συμπολυμερικής αλυσίδας (δύο ακτίνες περιστροφής). Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 7.6 η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών έχει 2 κορυφές που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικούς πληθυσμούς με διακριτές περιοχές.



b)

a)



Σχήμα 7.6 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της z για τις κατιονικές A, τις ουδέτερες B και τις τύπου S δομικές μονάδες, τα κέντρα μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών και του συνόλου των δομικών μονάδων που αποτελούν την βούρτσα τύπου zipper για μείγματα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή για πυκνότητες εμβολιασμού (a)  $d = 0.024\sigma^{-2}$  (b)  $d = 0.012\sigma^{-2}$  και (c)  $d = 0.006\sigma^{-2}$ .



**Σχήμα 7.7** Η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις ανιονικές εμβολιασμένες αλυσίδες  $\langle R_g^2 \rangle_{-}$ , των κατιονικών συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle_{+}^{1/2}$  και των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών  $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}_{neutral}$ , για μείγμα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού.



Σχήμα 7.8 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια για τις ανιοντικές εμβολιασμένες αλυσίδες <z->, για τις κατιονικές συστάδες των συμπολυμερών, των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών <z<sub>neutral</sub>> και του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper <z><sub>zipper</sub>, για μείγματα αποτελούμενα από (-)S160a0.8 με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή σε διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού d.



**Σχήμα 7.9** Απεικονίσεις από την προσομοίωση των βουρτσών τύπου zipper, του ουδέτερου στρώματος καθώς και του συσσωματώματος για μείγματα με (-)S160*a*0.8 PEB με (+)A60B120 συμπολυμερή με (a)  $d = 0.024\sigma^{-2}$  (b)  $d = 0.012\sigma^{-2}$  και (c)  $d = 0.006\sigma^{-2}$ .

Ο πρώτος πληθυσμός αποτελείται από συστάδες που βρίσκονται επάνω από το συσσωμάτωμα, ενώ ο δεύτερος πληθυσμός από συστάδες που εντοπίζονται κοντά στην επιφάνεια εμβολιασμού. Όσο η πυκνότητα εμβολιασμού μειώνεται το πάχος του συσσωματώματος μειώνεται αντιστοίχως και ο πληθυσμός των ουδέτερων συστάδων των αλυσίδων στην κορυφή της βούρτσας αυξάνεται. Το σχήμα του συσσωματώματος, των ουδέτερων συστάδων και ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Οι απεικονίσεις της προσομοίωσης στα σχήματα 7.3c και 7.9 δείχνουν ξεκάθαρα την μεταβολή του σχήματος της βούρτσας τύπου zipper. Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως για  $d = 0.049σ^{-2}$  το σχήμα του συσσωματώματος είναι ένα διάτρητο φιλμ (σχήματα 7.3c και 7.20 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Το συσσωμάτωμα γίνεται μια φυλλοειδής δομή κατά μήκος του z άξονα για  $d = 0.024σ^{-2}$ , μια διάτρητη φυλλοειδής δομή για  $d = 0.012σ^{-2}$  και τέλος πακτωμένα μικκύλια για  $d = 0.006σ^{-2}$ . Για την βοήθεια της κατανόησης του σχήματος του συσσωματώματος άναπαραγάγαμε τις δομές ολόκληρου του κουτιού της προσομοίωσης κατά μήκος όλων των αξόνων και εμφανίζονται στο σχήμα 7.20 στο παράρτημα του κεφαλαίου.

#### 7.3.2 Σύμπλεξη της ΡΕΒ με (+)Α30Β240 δισυσταδικά συμπολυμερή.

Όπως δείξαμε ήδη σε μεσαίες και μικρές πυκνότητες εμβολιασμού των PEBs που παράγουν τις βούρτσες τύπου zipper, έχουμε σχεδόν πλήρη εξουδετέρωση των φορτίων λόγο των σχετικά ασθενών εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών μονάδων. Ένας άλλος τρόπος να αυξήσουμε την πυκνότητα της παραγόμενης βούρτσας τύπου zipper είναι με την αντικατάσταση των (+)A60B120 δισυσταδικών συμπολυμερών, με αντίστοιχα με μικρότερο μήκος φορτισμένης συστάδας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι χρειάζονται περισσότερες συμπολυμερικές αλυσίδες για να επιτευχθεί η εξουδετέρωση φορτίου, άρα η πυκνότητα αυξάνεται. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήσαμε (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή, δηλαδή αλυσίδες με το μισό μήκος της φορτισμένης συστάδας σε σχέση με τα (+)A60B120 και με πολύ μεγαλύτερες ουδέτερες συστάδες. Τα μείγμα που προσομοιώσαμε αποτελούνταν από (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή με (-)S160a0.2, (-)S160a0.4, (-)S160a0.8 και (-

)S160a1 PEBs με μεσαία πυκνότητα εμβολιασμού  $d=0.012\sigma^{-2}$ . Τα αποτελέσματα δίνονται στους πίνακες 7.2, 7.3 (στο παράρτημα του κεφαλαίου) και στα σχήματα 7.10, 7.11, 7.12 και 7.13. Ο αριθμός των συμπλεγμένων συμπολυμερικών αλυσίδων (+)A30B240 είναι γραμμικός σε σχέση με την αύξηση του ποσοστού φόρτισης *a* των PEBs (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου) φτάνοντας μέχρι και τις 312 αλυσίδες στην βούρτσα τύπου zipper (-)S160a1 PEB. Το ποσοστό εξουδετέρωσης της αρχικής ΡΕΒ αυξάνεται με την αύξηση του a, φτάνοντας μέχρι και το 91% για την πλήρως φορτισμένη PEB (-)S160a1. Η γραμμική αύξηση στον αριθμό των αλυσίδων αυτών με την ουδέτερη συστάδα, οδηγεί σε μια γραμμική αύξηση των <z->,  $<z_+>$ ,  $\leq z_{neutral}$  και  $\leq z >_{zipper}$  όπως φαίνεται ξεκάθαρα στο σχήμα 7.10. Αυτό συμβαίνει γιατί οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων τις απωθούν μακριά από την επιφάνεια. Παρατηρούμε στο σχήμα 7.11, ότι η ακτίνα περιστροφής για τις φορτισμένες και τις αφόρτιστες συστάδες των συμπολυμερικών αλυσίδων παραμένει αμετάβλητη ενώ το α μεταβάλλεται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συμπολυμερικές αλυσίδες μπορούν να μετακινηθούν ελεύθερα μέσα στην βούρτσα τύπου zipper. Αντίθετα η ακτίνα περιστροφής των δομικών μονάδων της PEB αυξάνεται ραγδαία με τη αύξηση του a γιατί είναι εμβολιασμένες από το ένα άκρο τους. Η αύξηση αυτή είναι πού υψηλότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη που υπολογίσαμε για το μείγμα (-)S160a0.8 /(+)A60B120 με ίδια πυκνότητα εμβολιασμού. Αυτό εξηγεί και το λόγο γιατί η <z> στο μείγμα (-)S160a0.8 / (+)A30B240 είναι 3 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη για μείγμα (-)S160a0.8 / (+)A60B120 (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου).



Σχήμα 7.10 Η μέση απόσταση από την επιφάνεια για τις ανιοντικές δομικές μονάδες των εμβολιασμένων αλυσίδων <z, για τις κατιονικές δομικές μονάδες των συμπολυμερών <z, των ουδέτερων δομικών μονάδων των συμπολυμερών <zneutral, του συνόλου των δομικών

μονάδων της βούρτσας τύπου zipper <z><sub>zipper</sub> και των ανιοντικών δομικών μονάδων της PEB πριν την σύμπλεξη <z><sub>PEB</sub> συναρτήσει του κλάσματος φόρτισης *a*.



**Σχήμα 7.11** Η ρίζα του μέσου τετραγώνου της ακτίνας περιστροφής για τις ανιοντικές δομικές μονάδες  $<\!R_g^2 > 1/2$ , τις κατιονικές δομικές μονάδες του συμπολυμερούς  $<\!R_g^2 > 1/2$ , των ουδέτερων συστάδων του συμπολυμερούς  $<\!R_g^2 > 1/2_{neutral}$  και των ανιοντικών δομικών μονάδων της ΡΕΒ πριν την σύμπλεξη  $<\!R_g^2 > 1/2_{PEB}$  συναρτήσει του κλάσματος φόρτισης των φορτισμένων εμβολιασμένων αλυσίδων *a*.

Το ύψος της βούρτσας τύπου zipper που προκύπτει είναι ανάλογο με την <z>zipper και είναι σχεδόν ίδιο με το ύψος που είχε η PEB πριν την σύμπλεξη για μικρά κλάσματα φόρτισης των εμβολιασμένων αλυσίδων, και αυξάνεται όσο το κλάσμα φόρτισης αυξάνεται.



a)



Σχήμα 7.12 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της απόστασης z για τις κατιονικές A, ουδέτερες B και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των ελεύθερων άκρων των εμβολιασμένων αλυσίδων της PEB αλλά και των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών και του συνόλου των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για μείγματα με (+)A30B240 δισυσταδικά

συμπολυμερή με (a) (-)S160a0.2 (b) (-)S160a0.4 (c) (-)S160a0.8 και (δ) (-)S160a1 PEB. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού ήταν  $d = 0.012\sigma^{-2}$ .

Παρατηρούμε στα σχήματα 7.12a και b, ότι οι κατανομές της πυκνότητας πιθανότητας των θετικά και των αρνητικά φορτισμένων δομικών μονάδων που σχηματίζουν το συσσωμάτωμα στις βούρτσες τύπου zipper από (-)S160a0.2 και (-)S160a0.4 παρουσιάζουν μονή κορυφή που βρίσκεται να είναι στην μισή απόσταση από το ύψος του στρώματος του συσσωματώματος. Στην περίπτωση των (-)S160a0.8 και (-)S160a1 αυτών δηλαδή με μεγαλύτερο κλάσμα φόρτισης η κατανομή παρουσιάζει 2 κορυφές (σχήμα 12c, d). Οι κορυφές αυτές εντοπίζονται κοντά στην επιφάνεια και πάνω από το συσσωμάτωμα όπου η πυκνότητα βρέθηκε να είναι υψηλότερη. Ακόμη και στην περίπτωση της (-)S160a0.2 βούρτσας τύπου zipper όπου έχουμε τις λιγότερες συμπλεγμένες συμπολυμερικές αλυσίδες, οι ουδέτερες συστάδες διαπερνούν το συσσωμάτωμα. Ο αριθμός των ουδέτερων δομικών μονάδων των συμπολυμερών πού εντοπίζονται στο εσωτερικό του όγκου του συσσωματώματος αυξάνονται όσο αυξάνεται το κλάσμα φόρτισης των PEBs σε (-)S160a0.4, (-)S160a0.8 και (-)S160a1. Συνεπώς, η κατανομής των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των συμπολυμερών γίνεται σύνθετη και υπολογίζει διαφορετικούς πληθυσμούς συμπολυμερικών αλυσίδων. Ωστόσο ένα σημαντικό μέρος των ουδέτερων συστάδων και τα ελεύθερα άκρα τους μπορούν να εντοπιστούν επάνω από το συσσωμάτωμα στην βούρτσα τύπου zipper.





**Σχήμα 7.13** Απεικονίσεις της προσομοίωσης που δείχνουν την βούρτσα τύπου zipper και το συσσωμάτωμα που σχηματίζεται από μείγματα με (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή με (a) (-)S160*a*0.2 PEB (b) (-)S160*a*0.4 PEB (c) (-)S160*a*0.8 PEB και (d) (-)S160*a*1 PEB. Σε όλες τις περιπτώσεις η πυκνότητα εμβολιασμού είναι ίση με  $d = 0.012\sigma^{-2}$ .

Στο σχήμα 7.13 παρουσιάζονται αντιπροσωπευτικά στιγμιότυπα της προσομοίωσης για την δομή του συσσωματώματος αλλά και ολόκληρων των βουρτσών τύπου zipper. Είναι ολοφάνερο για τις βούρτσες τύπου zipper που σχηματίζονται από (-)S160a0.2 εμβολιασμένες αλυσίδες, ότι η δομή του συσσωματώματος είναι ένα διάτρητο φιλμ με λίγες ουδέτερες δομικές
μονάδες των συμπολυμερών να διαπερνούν το συσσωμάτωμα. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με την κατανομή πιθανότητας των ουδέτερων δομικών μονάδων. Η αύξηση του κλάσματος φόρτισης των εμβολιασμένων αλυσίδων (-)S160a0.4 είναι ανάλογη με το πάχος του συσσωματώματος, το οποίο μας δίνει δομές πακτωμένων μικκυλίων λόγο του διπλασιασμού του αριθμού των ουδέτερων δομικών μονάδων που ενσωματώνονται στην βούρτσα τύπου zipper. Η επιπλέον αύξηση στο κλάσμα φόρτισης στην περίπτωση των βουρτσών τύπου zipper που σχηματίζονται από (-)S160a0.8 όπως ήδη αναφέραμε οδηγεί στην αύξηση των συμπλεγμένων αλυσίδων (σχήμα 7.11). Στην περίπτωση αυτή, το συσσωμάτωμα αποτελείται από ψηλές στοίβες από αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες. Τέλος στην περίπτωση της βούρτσας τύπου zipper που αποτελείται από (-)S160a1 εμβολιασμένες αλυσίδες, η επιπλέον αύξηση των συμπλεγμένων αλυσίδων μας δίνει ακόμα ψηλότερες στοίβες, με κάποια από αυτά να ενώνονται στην κορυφή και να μας δίνουν δομές που θυμίζουν ένα ανάποδο U.

Για την μελέτη του μήκους των εμβολιασμένων αλυσίδων στην δομή και στην εσωτερική διαστρωμάτωση των βουρτσών τύπου zipper, προσομοιώσαμε ένα νέο μείγμα αποτελούμενο από (-)S80a0.8 PEB με (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή σε πυκνότητα εμβολιασμού d=0.012 $\sigma^{-2}$ . Σε σύγκριση με το μείγμα (-)S160a0.4 PEB που αναλύσαμε νωρίτερα, η βούρτσα που σχηματίζεται από (-)S80a0.8 PEB έχει πολύ μικρότερες εμβολιασμένες αλυσίδες, που όμως έχουν τον ίδιο αριθμό αρνητικών φορτίων. Ο αριθμός των(+)A30B240 συμπολυμερικών αλυσίδων που έλαβαν μέρος στην σύμπλεξη με την (-)S80a0.8 PEB, βρέθηκε να είναι μικρότερος και το κλάσμα εξουδετέρωσης υπολογίστηκε να είναι ίσο με 0.59, ενώ το αντίστοιχο στην περίπτωση με S160a0.4 PEB ήταν ίσο με 0.7 (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Η ακτίνα περιστροφής των (+)A30B240 συμπολυμερικών αλυσίδων βρέθηκε να είναι ίδια και στα 2 μείγματα (πίνακας 7.4 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Αυτό αντανακλάται στις σχεδόν ίσες τιμές του <z>zipper για όλες τις δομικές μονάδες μιας και στις δύο περιπτώσεις οι ουδέτερες δομικές μονάδες εντοπίζονται εκτός του συσσωματώματος (σχήμα 12β, 14).



Σχήμα 7.14 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της απόστασης z για τις κατιονικές δομικές μονάδας A, τις ουδέτερες δομικές μονάδες B, τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των ελεύθερων άκρων των ουδέτερων συστάδων των αλυσίδων, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων των αλυσίδων ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper, που αποτελείται από (+)A30B240 με (-)S80a0.8 PEB με πυκνότητα εμβολιασμού  $d = 0.012\sigma^{-2}$ .



Σχήμα 7.15 Απεικόνιση της προσομοίωσης της βούρτσας τύπου zipper και του συσσωματώματος που προκύπτει από την σύμπλεξη των (+)A30B240 δισυσταδικών συμπολυμερών με (-)S80a0.2 PEB με πυκνότητα εμβολιασμού d = 0.012σ<sup>-2</sup>.

Οι υπολογισμένες τιμές των μέσων αποστάσεων των δομικών μονάδων του συσσωματώματος <z-> και <z+> ήταν και οι δύο μικρότερες από τις αντίστοιχες του (-)S160a0.4 PEB και ελαφρώς υψηλότερες από αυτές του (-)S160a0.2 PEB. Οι απεικονίσεις της προσομοίωσης στο σχήμα 7.15 δείχνουν ότι το συσσωμάτωμα αποτελείται από μικρούς θυσάνους με λίγες αλυσίδες αντίθετου φορτίου κατά μήκος του άξονα z.

Μελετήθηκε επίσης ο αντίκτυπος του μονοσθενούς αλατιού στον σχηματισμό μιας βούρτσας τύπου zipper για μείγμα με (-)S160a0.2 PEB και κατιονικά-ουδέτερα (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή που περιέγουν την λιγότερα φορτισμένη PEB(a = 0.2) με πυκνότητα εμβολιασμού  $d = 0.012\sigma^{-2}$ . Τα κλάσματα όγκου [Φ] του προστιθέμενου αλατιού ήταν 0.0036 και 0.035. Αυτές οι συγκεντρώσεις αλατιού αντιστοιχούν σε  $c_{\rm s} = 0.1$  και 1M αντίστοιχα. Θεωρήθηκε ότι το σύστημα είναι σε ισορροπία εάν δεν υπάρχει καμία αλλαγή στον αριθμό των συμπλεγμένων αλυσίδων συμπολυμερών με την ΡΕΒ μετά από τουλάχιστον 2 εκατομμύρια χρονικά βήματα προσομοίωσης. Η βούρτσα τύπου zipper που σχηματίστηκε από το μείγμα χωρίς άλας περιείχε 46 από τις 68 αλυσίδες δισυσταδικών συμπολυμερών που αντιστοιχούσαν στην πλήρη εξουδετέρωση της PEB. Στο μείγμα με  $c_s = 0.1 M$ , το 63% των αλυσίδων συμπολυμερούς παρέμεινε συμπλεγμένο (δηλαδή, 29 αλυσίδες). Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του αλατιού έως  $c_{\rm s} = 1 {\rm M}$  οδήγησε σε μείωση του ποσοστού των συμπλεγμένων αλυσίδων έως και 13% (δηλαδή, 6 αλυσίδες), (πίνακας 7.5 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Αναμένεται ότι για υψηλότερες συγκεντρώσεις αλατιού, η αρχική ΡΕΒ θα πρέπει να ανακτηθεί. Αυτό είναι το μεγάλο πλεονέκτημα της βούρτσας τύπου zipper, όπως αναφέρθηκε επίσης στην εισαγωγή: Από την αρχική ΡΕΒ μέσω της σύμπλεξης με την κατάλληλη επιλογή ενός κατιονικού-ουδέτερου συμπολυμερούς, μπορεί να προκύψει μια ουδέτερη βούρτσα με πυκνότητα εμβολιασμού γαμηλότερη, ίση ή πολύ υψηλότερη από αυτήν της αργικής PEB (π.γ., για συγκεκριμένη εφαρμογή), και τελικά, με την προσθήκη αλατιού, η αρχική ΡΕΒ μπορεί να ανακτηθεί. Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε πλήρη συμφωνία με πειραματικά ευρήματα<sup>151,153,154</sup>.

# 7.4 Επίδραση της ταχύτητας σύμπλεξης δισυσταδικών συμπολυμερών με PEB

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, οι δομικές μονάδες της ανιοντικής PEB και τα κατιονικάουδέτερα δισυσταδικά συμπολυμερή τοποθετήθηκαν αρχικά πολύ κοντά μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, η σύμπλεξη των αντίθετων φορτίων ήταν πολύ γρήγορη. Για να ερευνήσουμε εάν αυτή η γρήγορη σύμπλεξη επηρεάζει την τελική δομή του συσσωματώματος της βούρτσας τύπου zipper, πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μείγματος (-)S160*a*0.8 PEB με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή σε  $d = 0.024\sigma^{-2}$  ξεκινώντας από μια αρχική διάταξη που μιμείται όσο το δυνατόν περισσότερο την πειραματική διαδικασία. Αυτό το μείγμα επιλέχθηκε επειδή προηγουμένως με την μέθοδο της γρήγορης σύμπλεξης οδήγησε σε συσσωμάτωμα που είχε το σχήμα μιας καλά ορισμένης λαμέλας. Ξεκινήσαμε από πλήρως ισορροπημένες (-)S160*a*0.8 PEB (πίνακας 7.1 στο παράρτημα του κεφαλαίου) και (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή που ισορρόπησαν σε ξεχωριστές προσομοιώσεις. Για να διευκολυνθεί η σύμπλεξη στο μείγμα, τοποθετήθηκε ένας μεγάλος αριθμός αλυσίδων δισυσταδικών συμπολυμερών πάνω από την ισορροπημένη βούρτσα τύπου zipper. Ο λόγος του συνολικού θετικού προς συνολικό αρνητικό φορτίο του μείγματος ορίστηκε Z+/-=1.5, αντιστοιχώντας σε 200 αλυσίδες δισυσταδικών συμπολυμερών. Το μήκος του κουτιού της προσομοίωσης κατά μήκος του άξονα z ορίστηκε σε Lz =214σ. Με αυτόν τον τρόπο, ο λόγος του συνολικού όγκου όλων των δομικών μονάδων τον και των αντισταθμιστικών ιόντων στο μείγμα είναι ίδιος με αυτόν που γρησιμοποιήθηκε στη μικκυλλίωση μέσω της σύμπλεξης αντίθετα φορτισμένων δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων με  $[Φ]=0.12^{158}$ . Ο αριθμός των συμπλοκοποιημένων αλυσίδων δισυσταδικών συμπολυμερών στην βούρτσα τύπου zipper συναρτήσει του χρόνου τ παρουσιάζεται στο σχήμα 7.16. Όπως φαίνεται, ο αριθμός των συμπλοκοποιημένων αλυσίδων αυξάνεται σταδιακά με τον χρόνο, φτάνοντας ένα σε ένα πλατό που αντιστοιχεί σε 112 αλυσίδες μετά από περίπου 3.6 x  $10^4$ τ. Έτσι, με αυτήν τη μέθοδο αργής σύμπλεξης, το ποσοστό εξουδετέρωσης του PEB είναι ίσο με 0.82, ενώ με τη γρήγορη μέθοδο η παραγόμενη βούρτσα τύπου zipper είναι πλήρως εξουδετερωμένη.



Σχήμα 7.16 Ο αριθμός των (+)A60B120 δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων που κάνουν σύμπλεξη με S160*a*0.8 PEB συναρτήσει του χρόνου με  $d = 0.024\sigma^{-2}$ .



Σχήμα 7.17 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας της μέσης απόστασης z για τις κατιονικές τύπου A, τις ουδέτερες τύπου B και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες, των κέντρων μάζας των ουδέτερων συστάδων και ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper για μείγμα με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με (-)S160a0.8 PEB για πυκνότητα εμβολιασμού d = 0.012σ<sup>-2</sup>.

Όπως αναμενόταν, η μερική εξουδετέρωση των φορτίων στην βούρτσα τύπου zipper που δημιουργείται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο αργής σύμπλεξης οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές έως και 18% για όλες τις αποστάσεις  $\langle z \rangle$ ,  $\langle z_+ \rangle$ ,  $\langle z_{\text{neutral}} \rangle$  και  $\langle z \rangle_{\text{zipper}}$  σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αποστάσεις που υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τη γρήγορη μέθοδο (πίνακας 7.3 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των δομικών μονάδων PEB που παράγονται με τις δύο μεθόδους έχει δύο κορυφές (σχήματα 6a, 17). Ωστόσο, με τη χρήση της γρήγορης μεθόδου, η πυκνότητα κοντά στην επιφάνεια είναι υψηλότερη. Αντίθετα, η αργή μέθοδος παράγει μια υψηλότερη πυκνότητα στην κορυφή του συσσωματώματος. Η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας των κέντρων μάζας των αλυσίδων συμπολυμερών είναι σχεδόν ίδια σε και τις δύο μεθόδους. Ξανά, η μορφή του συσσωματώματος, όπως φαίνεται από την ανάλυση στιγμιότυπου, είναι επίσης λαμέλα αλλά κατά μήκος της διαγωνίου του κουτιού προσομοίωσης. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(t), που εικονίζεται στο σχήμα 7.21 του παραρτήματος του κεφαλαίου, αποδεικνύει τη δυσκολία των δομικών μονάδων της PEB να κινηθούν κατά μήκος των αξόνων x και y, και, συνεπώς, να "πηδήξουν" μεταξύ διαφορετικών λαμελών. Συμπερασματικά, και οι δύο μέθοδοι γρήγορης και αργής σύμπλεξης προβλέπουν τα ίδια αποτελέσματα για τη δομή του συσσωματώματος ολόκληρης της βούρτσας τύπου zipper. Ωστόσο, η αργή μέθοδος σύμπλεξης απαιτεί χρόνους προσομοίωσης που δεν είναι εφικτοί υπολογιστικά σε ένα ρεαλιστικό χρονικό πλαίσιο για να λάβουμε βούρτσες τύπου zipper που είναι πλήρως εξουδετερωμένες.

### 7.5 Σύγκριση με τα πειράματα.

Ουδέτερες βούρτσες τύπου zipper μεγάλης πυκνότητας παρασκευάσθηκαν πειραματικά μέσω της σύμπλεξης των κατιονικών-ουδέτερων P2MVP<sub>41</sub>-PEO<sub>205</sub>, P2MVP<sub>42</sub>-PEO<sub>450</sub>, P2MVP72-PEO450. PDMAEMA35-PEO120 και PDMAEMA77-PEO120 δισυσταδικών συμπολυμερών με ανιοντικές ΡΑΑ270 ή ΡΑΑ120 πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες σε διαφορετικά pH και d=0.05, 0.1, 0.2 και 0.3 nm<sup>-2</sup>. Οι δείκτες υποδεικνύουν τον αριθμό των Kuhn δομικών μονάδων στα κατιονικά-ουδέτερα τμήματα του συμπολυμερούς ή στις εμβολιασμένες PAA αλυσίδες και είναι ισοδύναμα με τον αριθμό των μονάδων τύπου Α, Β ή S που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις μας. Βρέθηκε ότι το ποσοστό εξουδετέρωσης των φορτίων στην παραγόμενη βούρτσα τύπου zipper αυξάνεται καθώς η πυκνότητα εμβολιασμού της PAA<sub>270</sub> βούρτσας μειώνεται, προσεγγίζοντας την χαμηλότερη πυκνότητα εμβολιασμού<sup>153</sup>. Αυτό είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας που παρουσιάζονται στον πίνακα 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα προέβλεψαν ότι η αύξηση του μήκους της εμβολιασμένης αλυσίδας PAA από 120 δομικές μονάδες σε 270 με d=0.1 nm<sup>-2</sup> οδήγησε σε αύξηση της σύμπλεξης των αλυσίδων P2MVP41-PEO205 δισυσταδικών συμπολυμερών<sup>154</sup>. Και πάλι, αυτό είναι πλήρως σύμφωνο με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που προέκυψαν από τα μείγματα των (-)S80a0.8 και (-)S160a0.8 PEB με (-)A30B240 συμπολυμερικές αλυσίδες (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Όσον αφορά την επίδραση του ποσοστού φόρτισης, των ΡΑΑ (ανάλογα με το pH του διαλύματος) σε σχέση με το ποσό των απορροφημένων αλυσίδων P2MVP41-PEO205, βρέθηκε ότι αυξάνεται με την αύξηση του pH<sup>153,154</sup>. Αυτά τα ευρήματα είναι επίσης πλήρως σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα μείγματα των (-)S160a0.2, (-)S160a0.4 (-)S160a0.8 και (-)S160a1 βούρτσες με (+)A60B120 ή (+)A30B240 συμπολυμερικών αλυσίδων (πίνακας 7.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Τέλος, προβλεπόταν πειραματικά<sup>154</sup> ότι το ποσό των απορροφημένων P2MVP-ΡΕΟ συμπολυμερών ανά m<sup>2</sup> σε μια PAA<sub>270</sub> βούρτσα αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της πυκνότητας εμβολιασμού και είναι σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας που εμφανίζονται στο σχήμα 7.22 στο παράρτημα του κεφαλαίου.

Λόγω των καλών αντί ρυπαντικών ιδιοτήτων των βουρτσών τύπου zipper απέναντι σε διάφορες πρωτεΐνες, αλλά και άλλες έμμεσες αποδείξεις που προκύπτουν, συμπεραίνεται ότι η εσωτερική διαστρωμάτωση τους αποτελείται από ένα πυκνό συμπαγές στρώμα συμπλεγμένου συσσωματώματος, καλυμμένο με μια διογκωμένη ουδέτερη βούρτσα<sup>154</sup>. Η πυκνότητα εμβολιασμού της διογκωμένης ουδέτερης βούρτσας προκύπτει από την συνθήκη εξουδετέρωσης των φορτίων και δίνεται από την πυκνότητα εμβολιασμού της PEB ενισχυμένη με ένα παράγοντα, ίσο με τον λόγο μεταξύ των φορτισμένων τμημάτων της PEB και του αντίστοιχου τμήματος της αλυσίδας συμπολυμερούς<sup>153,154</sup>. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης που παρουσιάζονται εδώ δείχνουν ότι η δομή του συσσωματώματος εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως τα μήκη των και των δύο συστάδων του συμπολυμερούς αλλά και της εμβολιασμένης αλυσίδας, από την πυκνότητα εμβολιασμού, το ποσοστό φορτισμένων μονάδων PEB και διαφοροποιείται από ένα πυκνό φιλμ, σε διάτρητο φιλμ, σε λαμέλα, σε πακτωμένα μικκύλια και σε θυσάνους. Έτσι, κάποιες ουδέτερες συστάδες των συμπολυμερών βρίσκονται ξεχωριστά μέσα στον όγκο του συσσωματώματος, και συνεπώς, η πυκνότητα των ουδέτερων αλυσίδων στην κορυφή της βούρτσας τύπου zipper είναι ίση ή μικρότερη από αυτή που προτείνεται από τα πειραματικά δεδομένα<sup>151,153,154</sup>.

Μια ενδιαφέρουσα επέκταση του έννοιας των βουρτσών τύπου zipper είναι να εξεταστούν οι επιπτώσεις της ακολουθίας των φορτισμένων και ουδέτερων μονομερών κατά μήκος των εμβολιασμένων και ελεύθερων αλυσίδων συμπολυμερών, ιδίως για εφαρμογές αντιρύπανσης που παρουσιάζουν. Πρόσφατα άρθρα δείχνουν τη σημασία της αλληλουχίας των μονομερών στη δομή του συσσωματώματος<sup>149,165–167</sup>.

#### 7.6 Συμπεράσματα

Η εσωτερική διαστρωμάτωση του πολυηλεκτρολυτικού συμπλόκου (βούρτσα τύπου zipper) που σχηματίζεται με ανάμιξη ανιοντικών φορτισμένων πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών (PEB) με κατιονικά-ουδέτερα δισυσταδικά συμπολυμερή (με πολύ μακριά ουδέτερη συστάδα) μελετάται μέσω προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής σε μήκος Bjerrum *l*<sub>B</sub> =1σ, που αντιστοιχούν σε υδατικό διαλύτη. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν μείγματα (+)A60B120 δισυσταδικών συμπολυμερών αποτελούμενα από 60 κατιονικά φορτισμένες και 120 ουδέτερες δομικές μονάδες με PEBs που περιλαμβάνουν 64 εμβολιασμένες (-)S160a0.2, (-)S160a0.4 και (-)S160a0.8 αλυσίδες, καθεμία από τις οποίες αποτελείται από 160 ανιονικές δομικές μονάδες με διαφορετικό λόγο φόρτισης *α*. Διαπιστώνεται ότι για την υψηλή πυκνότητα εμβολιασμού *d*=0.049σ<sup>-2</sup> ο λόγος των εξουδετερωμένων μονάδων PEB στο μείγμα αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο λόγος των φορτισμένων δομικών μονάδων της PEB. Η εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας τύπου zipper που σχηματίζεται από τα (-)S160a0.2, (-)S160a0.4 PEB αποτελείται από ένα παχύ στρώμα συσσωματώματος που καλύπτεται από μια ουδέτερη βούρτσα από συστάδες συμπολυμερούς Β με μη αιχμηρή διεπιφάνεια. Στα μείγμα του (-)S160a0.8 PEB οι ουδέτερες συστάδες των συμπλοκοποιημένων (+)A20B160 αλυσίδων συμπολυμερούς δεν μπορούν να σχηματίσουν ένα ενιαίο στρώμα και αντίθετα διανέμονται σε όλη την βούρτσα τύπου zipper. Η ανάλυση στιγμιότυπου προσομοίωσης αποκάλυψε την ύπαρξη ενός διάτρητου συσσωματώματος, όπου οι οπές γεμίζουν με τις ουδέτερες δομικές μονάδες των δισυσταδικών συμπολυμερών. Η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού σε d = 0.025, 0.012 και 0.006σ<sup>-2</sup> για το μείγμα (-)S160*a*0.8 PEB οδήγησε στην μεταβολή του σχήματος του συσσωματώματος από λαμέλα, σε διάτρητη λαμέλα και πακτωμένα μικκύλια, αντίστοιχα.

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για μείγματα δισυσταδικών συμπολυμερών (+)A30B240 με (-)S160a0.2, (-)S160a0.4, (-)S160a0.8 και (-)S160a1 PEBs με μέτρια πυκνότητα εμβολιασμού ίση με d= 0.012σ<sup>-2</sup>. Βρέθηκε ότι στις βούρτσες τύπου zipper που δημιουργήθηκαν από εμβολιασμένες αλυσίδες (-)S160a0.2, η δομή του συσσωματώματος είναι ένα διάτρητο φιλμ. Στην περίπτωση της (-)S160a0.4 δημιουργούνται πακτωμένα μικκύλια κοντά στο σημείο εμβολιασμού των PEBs, ενώ στις βούρτσες τύπου zipper που δημιουργήθηκαν από εμβολιασμέ. Στην περίπτωση της (-)S160a0.4 δημιουργούνται πακτωμένα μικκύλια κοντά στο σημείο εμβολιασμού των PEBs, ενώ στις βούρτσες τύπου zipper που δημιουργήθηκαν από εμβολιασμέ. Στην περίπτωση της (-)S160a0.4 δημιουργούνται φηλοί θύσανοι αντίθετα φορτισμένων δομικών μονάδων. Τέλος, στο μείγμα που περιέχει (-)S160a1 PEB δημιουργούνται ακόμα υψηλότεροι θύσανοι από φορτισμένες δομικές μονάδες, με ορισμένους από αυτούς να συνδέονται στην κορυφή τους, δημιουργώντας μια αντίστροφη δομή "U" σωλήνα.

Η προσθήκη μονοσθενούς άλατος σε μοριακές συγκεντρώσεις 0.1 και 1 M στο μείγμα των (-)S160a0.2 PEB με τα (+)A30B240 δισυσταδικά συμπολυμερή για d=0.012σ<sup>-2</sup> οδήγησε σε μείωση του αριθμού των συμπλεγμένων αλυσίδων δισυσταδικών συμπολυμερών έως και 91% και πρακτικά οδηγεί στην πλήρη αποκατάσταση της αρχικής PEB. Αυτό είναι και το μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής της βούρτσας τύπου zipper. Από τον αρχικό PEB μέσω της σύμπλεξης με την κατάλληλη επιλογή ενός κατιονικού-ουδέτερου δισυσταδικού συμπολυμερούς, μπορεί να προκύψει ουδέτερη βούρτσα με πυκνότητα εμβολιασμού χαμηλότερη, ίση ή πολύ υψηλότερη από εκείνη της αρχικής PEB για εφαρμογές, και τελικά με την προσθήκη αλατιού αποκαθίστανται η αρχική PEB. Τα ευρήματά μας συμφωνούν με τις υπάρχουσες πειραματικές προβλέψεις και παρέχουν νέες εισαγωγές στη δομή και το σχήμα του συσσωματώματος.

#### 7.7 Παράρτημα

**Πίνακας 7.1** Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής  $\langle R_g^2 \rangle$ - για τις εμβολιασμένες αλυσίδες, οι επιμέρους τιμές κατά μήκος του άξονα  $z \langle R_{gz}^2 \rangle$ - και για το επίπεδο  $xy \langle R_{gxy}^2 \rangle$ -, η μέση απόσταση των εμβολιασμένων τύπου S αλυσίδων αποτελούμενες από 160 δομικές μονάδες  $\langle z_- \rangle$  και η μέση απόσταση των αντισταθμιστικών ιόντων από την επιφάνεια  $\langle z_{ci} \rangle_{PEB}$  των αρνητικά φορτισμένων πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών πριν την σύμπλεξη, με διάφορους λόγους φόρτισης και πυκνότητες εμβολιασμού.

	$< R_g^2 > .$	< <b>R</b> <sub>gz</sub> <sup>2</sup> >_	$< R_{gxy}^{2} > $	< <i>z</i> -> <sub>PEB</sub>	< <sub>Zci</sub> > <sub>PEB</sub>				
grafting densi	ty <i>d</i> =0.049σ	-2							
(-) <b>S160α0.2</b>	248±2	225±2	23.6±0.2	26.8	27.6				
(-)8160α0.8	630±4	616±4	14.58±0.09	43.3	43				
grafting density $d=0.024\sigma^{-2}$									
(-)8160α0.8	587±5	569±5	18.6±0.2	41.5	41.3				
grafting density $d=0.012\sigma^{-2}$									
(-) <b>S160α0.2</b>	216±2	189±2	27.3±0.2	24.4	26.2				
(-)8160α0.8	587±4	566±4	21.3±0.1	41.4	41.3				

Πίνακας 7.2 Ο αριθμός των συμπλεγμένων κατιονικών-ουδέτερων (+)A60B120 ή (+)A30B240 δισυσταδικών συμπολυμερών αλυσίδων για μείγματα με μια ανιοντική πολυηλεκτρολυτική βούρτσα αποτελούμενη από 80 ή 160 τύπου S δομικές μονάδες με διαφορετικό λόγο φόρτισης *a* και διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού. Ο συνολικός αριθμός των δισυσταδικών συμπολυμερών που απαιτούνται για την πλήρη εξουδετέρωση της πολυηλεκτρολυ-

τικής βούρτσας και ο λόγος της εξουδετέρωσης που επιτεύχθηκε απεικονίζονται επίσης.

	Complexed (+)di-	Total(+)diblock	Neutralization frac-
	block chains	chains	tion
(+)A60B120 diblock copolyme	rs chains		
(-)S160a0.2, <i>d</i> =0.049	27	34	0.79
(Partial neutralized)			
(-)S160a0.2, d=0.049	34	34	1
(Completely neutralized)			
(-)S160a0.4, <i>d</i> =0.049	53	68	0.78
(-)S160a0.8, d=0.049	117	136	0.86
(-)S160a0.8, d=0.025	108	200	0.79
(Slow complexation)			
(-)S160a0.8, d=0.025	135	136	0.99

(Fast complexation)								
(-)S160a0.8, d=0.012	136	136	1					
(-)S160a0.8, d=0.06	136	136	1					
(+)A30B240 diblock copolymers chains								
(-)S160a0.8, d=0.025	209	272	0.77					
(-)S160a0.2, <i>d</i> =0.012	46	68	0.68					
(-)S160a0.4, <i>d</i> =0.012	95	136	0.70					
(-)S160a0.8, d=0.012	235	272	0.86					
(-)S160a1, d=0.012	312	341	0.91					
(-)S80a0.8, <i>d</i> =0.012	80	136	0.59					

**Πίνακας 7.3** Παράχθηκαν βούρτσες τύπου zipper από την σύμπλεξη της PEB με 160 δομικές μονάδες με διαφορετικούς λόγους φόρτισης *a* αλλά και διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού *d* με κατιονικά-ουδέτερα δισυσταδικά συμπολυμερή (+)A60B120. Υπολογίστηκε το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής  $\langle R_g^2 \rangle$ , αλλά και οι επιμέρους τιμές, δηλαδή το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής κατά μήκος του άξονα  $z \langle R_{gz}^2 \rangle$  αλλά και του επιπέδου  $xy \langle R_{gxy}^2 \rangle$  για τις εμβολιασμένες αλυσίδες της PEB(-) αλλά και για τις κατιονικά(+) – ουδέτερες(s) αλυσίδες δισυσταδικών συμπολυμερών.

$\langle R_{gz}^2 \rangle_{\text{neutral}} \langle R_{gyy}^2 \rangle_{\text{neutral}} \langle Z \rangle_{-} \langle Z \rangle_{+} \langle Z_{\text{neutral}} \rangle \langle Z \rangle_{\text{zipper}}$		63.7±0.7         27.3±0.3         14.9         14         41         20.3	61±1         29.5±0.6         13.1         13.3         40.2         19.9	84.2±0.8 24.6±0.2 18.9 19.2 48.6 28.5	59±5 25±2 32.8 34.1 53.4 42.3		37.3±0.5 30.6±0.5 21.3 22.0 37 28.4	42.8±0.6 31.9±0.4 22.1 22.4 38.3 29.8		44±1 31.8±0.8 10.4 10.4 26.9 18.2		32.4±0.4 35.4±0.5 7.5 7.5 20 13.4
$< R_g^2 >_{neutral}$	$d=0.049 \sigma^{-2}$	91±1	91±2	$109\pm 1$	84±7	$v d=0.025\sigma^{-2}$	68±1	75±1	$v d=0.012\sigma^{-2}$	76±2	$v d=0.006\sigma^{-2}$	$67.8 \pm 0.9$
$< R_{gxy}^2 >_+$	ting density	18.7±0.3	15.6±0.5	$13.4 \pm 0.3$	$13.3 \pm 0.7$	ting density	15.7±0.2	16.3±0.3	ting density	$17.1 \pm 0.4$	ting density	$17.5\pm0.2$
$<\!\!R_{g_{z}}^{2}\!\!>_{+}$	grafi	39.7±0.7	44±1	$39.2 \pm 0.7$	22±1	graf	14.6±0.1	15.5±0.3	graf	$11.7 \pm 0.3$	graf	$7.8 \pm 0.1$
$< R_g^2 >_+$		58±1	60±2	53±1	$36\pm 2$		30.3±0.3	31.8±0.7		$28.9 \pm 0.8$		$25.3\pm0.3$
$\langle R_{gxy}^2 \rangle$ .		30.6±0.7	<b>2</b> 8.7±0.4	27±1	$19\pm 2$		<b>41.6±0.8</b>	31±2		38±6		$39\pm1$
$\langle R_{g_z}^2 \rangle$ .		58±1	40.2±0.6	87±3	311±27		122±2	144±9		$30\pm 5$		$13.9\pm0.6$
$\langle R_g^2 \rangle$ .		88±2	69±1	$115\pm 4$	330±29		163±3	175±11		$68 \pm 11$		53±2
		(-)S160a0.2 (Partial neutralized)	(-)S160 <i>a</i> 0.2 (Completely neutralized)	(-)S160a0.4	$(-)S160\alpha0.8$		(-)S160 <i>a</i> 0.8 (Slow complexation)	(-)S160a0.8 (Fast complexation)		(-)S160a0.8		(-)S160a0.8

**Πίνακας 7.4** Παράχθηκαν βούρτσες τύπου zipper από την σύμπλεξη της PEB με 160 ή 80 δομικές μονάδες με διαφορετικούς λόγους φόρτισης *a* αλλά και διαφορετικές πυκνότητες εμβολιασμού *d* με κατιονικά-ουδέτερα δισυσταδικά συμπολυμερή (+)A30B240. Υπολογίστηκε το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής  $\langle R_g^2 \rangle$ , αλλά και οι επιμέρους τιμές, δηλαδή το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής κατά μήκος του άξονα  $z \langle R_{gz}^2 \rangle$  αλλά και του επιπέδου  $xy \langle R_{gxy}^2 \rangle$  για τις εμβολιασμένες αλυσίδες της PEB(-) αλλά και για τις κατιονικά(+) – ουδέτερες(neutral) αλυσίδες δισυσταδικών συμπολυμερών.

	$\langle R_g^2 \rangle$	$\langle R_{gz}^2 \rangle$ .	$\langle R_{gxy}^2 \rangle$ .	$<\!\!R_g^{2}\!\!>_+$	$<\!\!R_{gz}^{2}\!\!>_{+}$	$<\!\!R_{gxy}^2\!\!>_+$	$< R_g^2 >_{neutral}$	$< R_{gz}^{2}$ >neutral	$< R_{gxy}^2 >_{neutral}$	-<2>	+<2>	<zneutral></zneutral>	<z>zipper</z>
					gra	ufting density	$d=0.025\sigma^{-2}$						
(-)S160 <i>a</i> 0.8	433±33	416±32	$17\pm 1$	$13.4 \pm 0.4$	$7.5 \pm 0.2$	$5.9 \pm 0.1$	$288 \pm 50$	$240{\pm}40$	47±8	37.8	41.9	70.4	62.7
					gra	ufting density	$d=0.012\sigma^{-2}$						
(-)S160 <i>a</i> 0.2	70±2	$37\pm1$	$33 \pm 1$	$18.1 {\pm} 0.1$	$7.62 \pm 0.04$	$10.51 {\pm} 0.06$	200±8	$131 \pm 5$	69±3	11.4	9.8	34.7	22.7
(-)S160 <i>a</i> 0.4	$101 \pm 2$	$68\pm1$	$32.9 \pm 0.7$	$14.7 \pm 0.1$	$6.48 \pm 0.04$	$8.27 \pm 0.05$	$206\pm 6$	$140\pm4$	66±2	17.3	17.7	41	32.4
(-)S160 <i>a</i> 0.8	307±35	284±32	23±3	$12.7\pm0.3$	$6.1 {\pm} 0.1$	$6.6 {\pm} 0.1$	$219 \pm 35$	$158\pm 25$	$60{\pm}10$	30.8	32.2	55.0	49.5
(-)S160 <i>a</i> 1	455±44	436±42	$19\pm 2$	$12.0 \pm 0.4$	$6.1 {\pm} 0.2$	$5.9 \pm 0.2$	$223 \pm 40$	$164{\pm}29$	$59{\pm}11$	37.2	39.0	62.0	57.0
(-)S80 <i>a</i> 0.8	$61\pm3$	44±2	$16.7 \pm 0.8$	$12.4{\pm}0.1$	$5.9 \pm 0.3$	$6.5 {\pm} 0.3$	210±8	141±5	68±3	12.9	12.6	36.8	29.9

**Πίνακας 7.5** Ο αριθμός των συμπλεγμένων δισυσταδικών συμπολυμερών αλυσίδων και ο λόγος εξουδετέρωσης της PEB που σχηματίστηκε από (-)S160*a*0.2 PEB και (+)A30B240 συμπολυμερή μετά την προσθήκη μονοσθενούς άλατος σε συγκεντρώσεις *C*<sub>s</sub>=0.1 ή 1M.

(-)S160 <i>a</i> 0.2,	Complexed diblock	Total diblock	Neutralization frac-
<i>d</i> =0.012σ <sup>-2</sup>	chains	chains	tion
<i>C</i> <sub>s</sub> =0.1M	32	68	0.47
C <sub>s</sub> =1M	6	68	0.09



**Σχήμα 7.18** Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα x και y άξονες για το άκρο εις άκρο διάνυσμα των εμβολιασμένων αλυσίδων της βούρτσας τύπου zipper για την περίπτωση της πλήρους εξουδετέρωσης δηλαδή για μείγμα με the (-)S160*a*0.2 με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή για πυκνότητα εμβολιασμού d =  $0.049\sigma^{-2}$ .



Σχήμα 7.19 Κατανομή πυκνότητας πιθανότητας για την μέση απόσταση z για τις κατιονικές τύπου A, τις ουδέτερες τύπου B και τις ανιοντικές τύπου S δομικές μονάδες αλλά και για το σύνολο των δομικών μονάδων της βούρτσας τύπου zipper για την πλήρως εξουδετερωμένη βούρτσα αποτελούμενη από μείγμα με (-)S160a0.2 PEB και (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή με πυκνότητα εμβολιασμού d = 0.049σ<sup>-2</sup>.



Σχήμα 7.20 Η απεικόνιση του συστήματος μετά την 3x3 αντιγραφή του στους άξονες x και y για βούρτσα τύπου zipper που αποκτήθηκε από μείγμα με (-)A160a0.8 PEB και (+)A60B120

για διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού (a)  $d = 0.049\sigma^{-2}$  (b)  $d = 0.025\sigma^{-2}$  (c)  $d = 0.012\sigma^{-2}$  και (d)  $d = 0.006\sigma^{-2}$ .



**Σχήμα 7.21** Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης για τα x και y άξονες για το άκρο εις άκρο διάνυσμα των εμβολιασμένων αλυσίδων της βούρτσας τύπου zipper αποτελούμενη από μείγμα με (-)S160a0.8 PEB με (+)A60B120 δισυσταδικά συμπολυμερή για πυκνότητα εμβολιασμού  $d = 0.025\sigma^{-2}$  που πάρθηκε με την αργή μέθοδο.



**Σχήμα 7.22** Ο αριθμός των προσροφημένων (λόγο της σύμπλεξης) (+)A60B120 συμπολυμερών ανά μονάδα εμβαδού σ<sup>2</sup> για μείγμα με (-)S160a0.8 PEB για διάφορες πυκνότητες εμβολιασμού.

# Κεφάλαιο 8 Χημική Ανατροφοδότηση της αντίδρασης και της σύμπλεξης πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων παρουσία εκμαγείου. Μια μελέτη μοριακής προσομοίωσης για την κινητική και τα συσσωματώματα.

## 8.1 Εισαγωγή

Τα πολυηλεκτρολυτικά (polyelectrolyte **PE**) συμπλεγμένα μικκύλια (polyelectrolyte complex micelles **PCM**), τα οποία σχηματίζονται σε υδατικά διαλύματα με ανάμιξη φορτισμένων ιοντικά-ουδέτερων διπλά υδρόφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών, με αντίθετα φορτισμένα ομοπολυμερή, προσέλκυσαν πρόσφατα μεγάλο ενδιαφέρον<sup>168–173</sup> λόγω της πιθανής χρήσης τους ως νανομεταφορείς και νανοαντιδραστήρες<sup>174,175</sup>. Τα αντίθετα φορτισμένα τμήματα στο μείγμα σχηματίζουν τον πυρήνα των PCM, καθώς ο διαλύτης γίνεται κακός λόγω της εξουδετέρωσης των φορτίων<sup>158</sup>. Η κορώνα των PCM σχηματίζεται από την ουδέτερη υδρόφιλη συστάδα. Αν και η ύπαρξη αντίθετων φορτίων στα τμήματα των PE είναι απαραίτητη προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί ηλεκτροστατική σύμπλεξη, η συμβολή της ηλεκτροστατικής στην ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης Gibbs γίνεται σημαντική μόνο σε υψηλή ιοντική ισχύ. Αντίθετα, σε χαμηλή ιοντική ισχύ, η κινητήριος δύναμη της σύμπλεξης είναι η αύξηση της εντροπίας από την απελευθέρωση μεγάλου αριθμού μικρών αντισταθμιστικών ιόντων στο διάλυμα<sup>151</sup>.

Τα PCM μπορούν να συντεθούν πειραματικά με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος είναι με τη χρήση προσυντεθειμένων συμπολυμερών και την επακόλουθη σύμπλεξη τους για το σχηματισμό των PCM. Η άλλη οδός είναι η ηλεκτροστατική αυτοοργάνωση με ταυτόχρονο πολυμερισμό (polymerization induced electrostatic self-assembly **PIESA**). Στην μέθοδο PIESA<sup>176,177</sup>, ο πολυμερισμός της φορτισμένης συστάδας πολυηλεκτρολύτη του συμπολυμερούς διαμορφώνεται από την αντίθετα φορτισμένη αλυσίδα ομοπολυμερούς που δρα ως εκμαγείο με ταυτόχρονη σύμπλεξη σε αντίδραση εντός του ιδίου δοχείου. Η χωρική και χρονική συνύπαρξη της σύνθεσης και της ηλεκτροστατικής συσσωμάτωσης που εμπεριέχει τις ίδιες χημικές ενώσεις έχει ως αποτέλεσμα την ανατροφοδότηση ανάμεσα στις κύριες αντιδράσεις, δηλαδή του πολυμερισμού στο διάλυμα και στο (σχήμα 8.1). Η χημική ανατροφοδότηση στη συζευγμένη οργάνωση αντιδράσεων έχει μεγάλες επιδράσεις τόσο στην κινητική του πολυμερισμού όσο και στο τελικό μέγεθος και σχήμα των PCM.



Σχήμα 8.1 Γραφική αναπαράσταση των συζευγμένων αντιδράσεων στον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου. Τα βέλη μονής κατεύθυνσης παρουσιάζουν τον πολυμερισμό των μονομερών. Τα βέλη διπλής κατεύθυνσης παρουσιάζουν την ανταλλαγή των μονομερών και των δισυσταδικών συμπολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των δύο αντιδράσεων(χημική ανατροφοδότηση). Με πράσινο χρώμα είναι οι ουδέτερες δομικές μονάδες, με κίτρινο είναι ο απαρχητής της αντίδρασης, με κόκκινο είναι οι αρνητικά φορτισμένες δομικές μονάδες του ομοπολυμερούς και με μπλε οι αντίστοιχα θετικά φορτισμένες δομικές μονάδες μονομερών.

Ο Bos<sup>178</sup> και οι συνεργάτες του μελέτησαν τις επιδράσεις της χημικής ανατροφοδότησης στην κινητική του πολυμερισμού με αντιστρεπτή μεταφορά αλυσίδας(reversible additionfragmentation chain-transfer RAFT), θετικά φορτισμένων μονομερών vinylbenzyltrimethylammonium cloride (VBTAC) με παράγοντα μεταφοράς αλυσίδας PEG που περιέχει 220 μονομερή και poly(sulfopropylmethacrylate) (PSPMA) ως αρνητικό εκμαγείο με βαθμό πολυμερισμού (degree of polymerization **DP**) ίσο με 47. Το μήκος-στόχος της συστάδας VBTAC στο συμπολυμερές (PEG)-b-(VBTAC) ήταν 50, με την αναλογία των μονομερών ως προς τα αντίστοιχα του εκμαγείου να ορίζεται ως 1:1. Οι συγγραφείς έδειξαν ότι η ταχύτητα του πολυμερισμού αυξάνεται έντονα όταν το εκμαγείο χρησιμοποιείται σε συγκέντρωση διαλύματος [Φ]  $\approx 0.03$ . Αυτό συμβαίνει επειδή η σύνθεση των φορτισμένων μονομερών με την παρουσία του εκμαγείου, πραγματοποιείται πιο γρήγορα και αυτό οφείλεται στην αυξημένη τοπική συγκέντρωση μονομερών κοντά στο εκμαγείο σε σύγκριση με τη συγκέντρωση μονομερούς στο διάλυμα στον πολυμερισμό δύο σταδίων. Η αύξηση του [Φ] σε 0.09 αποδείχθηκε ότι δεν επηρεάζει περαιτέρω την ταχύτητα πολυμερισμού. Στην ίδια μελέτη, το μέσο μέγεθος μικκυλίου στον πολυμερισμό δύο σταδίων βρέθηκε να είναι μικρότερο από το μέγεθος των μικκυλίων που σχηματίζονται με παρουσία εκμαγείου.

Σε μια παρόμοια πειραματική μελέτη, ο Ding και οι συνεργάτες του<sup>179</sup> ανέφεραν τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα σε σχέση με την ομάδα του Bos. Στην περίπτωση του Ding τα συστήματα ήταν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από [Φ]  $\approx 0.16$  έως 0.5. Πραγματοποίησαν πολυμερισμό RAFT μονομερών 2-acrylamydo-2-methylpropanesulfonic (AMPS) acid με στόχο βαθμό πολυμερισμού DP=50 - 150. Το Poly(2-hydroxypropyl methacrylamide) (PHPMA) δρούσε ως CTA και η polyethylimine (PEI) ως εκμαγείο με DP= 232 και 44 αντίστοιχα. Στη μελέτη αυτή, ο πολυμερισμός με εκμαγείο έγινε πιο αργά σε σχέση με τον πολυμερισμό στο διάλυμα. Το κινητικό μοντέλο του Bos και της ομάδας του<sup>178</sup> δεν ήταν σε θέση να περιγράψει τα πειραματικά ευρήματα της ομάδας του Ding<sup>179</sup>. Η υπόθεση που έκαναν είναι ότι η 17 φορές μεγαλύτερη συγκέντρωση εκμαγείου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα από τους Ding και τους συνεργάτες του, προκαλεί αύξηση του ιξώδους και έτσι επιβράδυνε τη συνολική κινητική του πολυμερισμού.

Τα κινητικά μοντέλα βασίζονται στην αριθμητική επίλυση κινητικών εξισώσεων στην προσέγγιση ενός απόλυτα ομοιογενούς συστήματος, δηλαδή στην άμεση εξισορρόπηση όλων των συγκεντρώσεων όλων των συνιστωσών στο γώρο και το γρόνο<sup>180</sup>. Αντίθετα, οι μοριακές προσομοιώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη λεπτομερή μελέτη του ετερογενούς πολυμερισμού παρουσία του αντίθετου φορτισμένου εκμαγείου και επίσης λαμβάνεται υπόψη η ασυμβατότητα μεταξύ των αντιδρώντων ειδών, η οποία επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία αντίδρασης. Προσομοιώσεις πολυμερισμού RAFT που αντιπροσωπεύουν τις κύριες αντιδράσεις της πειραματικής διαδικασίας στη σύνθεση γραμμικών ομοπολυμερών πραγματοποιήθηκαν από τον Gavrilov και τους συνεργάτες του<sup>180</sup>. Χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο Monte Carlo σε συνδυασμό με την dissipative particle dynamics, διαπίστωσαν ότι εάν η αναλογία RAFT / απαρχητή είναι μεγάλη, ένα απλοποιημένο μοντέλο χωρίς τερματισμό του πολυμερισμού μπορεί να γρησιμοποιηθεί με αρκετά μεγάλη ακρίβεια. Χρησιμοποιώντας το απλοποιημένο μοντέλο, μελέτησαν τον ετερογενή πολυμερισμό με ταυτόχρονη αυτοοργάνωση(polymerization-polymerization induced self-assembly PISA). Αποδείχθηκε ότι η ασυμβατότητα μεταξύ των ειδών έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη διαφορετικών κατανομών μήκους αλυσίδας άρα και την ύπαρξη πολυδιασποράς. Το τελευταίο αλλάζει αισθητά τη συμπεριφορά του συμπολυμερούς και το μέγεθος των παραγόμενων μικκυλίων.

Λόγω της έλλειψης παρόμοιων μελετών για ένα μεγάλο φάσμα συγκεντρώσεων, η μοριακή προσομοίωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση των υποκείμενων

επιδράσεων της γημικής ανατροφοδότησης στην κινητική και το μέγεθος των παραγόμενων PCM. Για το σκοπό αυτό, εκτελούμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής γρησιμοποιώντας αδρομερές μοντέλο (coarse-grained molecular dynamics CGMD) και ένα μοντέλο στογαστικής αντίδρασης (stochastic reaction model **SRM**) για την μελέτη του πολυμερισμό της φορτισμένης συστάδας του συμπολυμερούς. Αυτή η προσέγγιση έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τη μελέτη ριζικών και ζωντανών πολυμερισμών σε διάλυμα, γύδην και σε επίπεδες επιφάνειες<sup>181,182</sup>. Επίσης, η CGMD έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τη μελέτη της συμπεριφοράς αυτοοργάνωσης των συμπολυμερών<sup>130,164,183</sup>. Στην εργασία αυτή, υπολογίζουμε τις σταθερές ταχύτητας του πολυμερισμού, τις τοπικές συγκεντρώσεις μονομερούς και την πολυδιασπορά του δισυσταδικού συμπολυμερούς που συντίθεται, τόσο για πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου, όσο και για τον πολυμερισμό δύο σταδίων, για να εξηγήσουμε τα πειραματικά ευρήματα. Υπολογίστηκε επίσης η μεταβολή αυτών των ιδιοτήτων σε σχέση με τη συνολική συγκέντρωση διαλύματος, με το μήκος της ουδέτερης συστάδας, με τον στόχο του μήκους του πολυμερισμού, με το μήκος του εκμαγείου και τις εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ του εκμαγείου και των μονομερών. Ένας νέος αλγόριθμος ανάλυσης συσσωματωμάτων αναπτύχθηκε σε Python βασισμένος στη θεωρία γράφων, για να υπολογίσει το μέγεθος και το σγήμα των μικκυλίων που προκύπτουν από συμπολυμερή με μεγάλη πολυδιασπορά στις φορτισμένες τους συστάδες και από τα εκμαγεία στην περίπτωση PIESA αλλά και τους αντίστοιγους υπολογισμούς στον πολυμερισμό δύο σταδίων, δηλαδή πραγματοποιώντας πρώτα τον πολυμερισμό και την μετέπειτα την σύμπλεξη με τα αντίθετα φορτισμένα ομοπολυμερή.

## 8.2 Μοντέλο

# 8.2.1 Ανάλυση των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής.

Όλες οι προσομοιώσεις CGMD πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό (LAMMPS<sup>73</sup>). Ορίστηκαν περιοδικές συνθήκες στο σύστημα προς όλες τις κατευθύνσεις. Το μοντέλο Murat-Grest<sup>162,163,184,185</sup> (μηχανικό μοντέλο ελατηρίου) χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει ομοπολυμερικές αλυσίδες που αποτελούνται από ουδέτερες δομικές μονάδες (τύπου A), θετικά φορτισμένες δομικές μονάδες (τύπου B), δομικές μονάδες απαρχητή (τύπου I), εκμαγείο με αρνητικά φορτισμένες δομικές μονάδες (τύπου C) και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα.

Οι ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο φορτισμένων σωματιδίων *q<sub>i</sub>* και *q<sub>j</sub>* υπολογίζεται από το δυναμικό του Coulomb:

$$U_{Coulomb}(r_{ij}) = k_B T l_B \frac{q_i q_j}{r_{q_i q_j}}$$
(8.1)

με  $r_{q_iq_j}$  να είναι η απόσταση των κέντρων των φορτισμένων δομικών μονάδων,  $k_{\rm B}$  η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία του συστήματος. Το μήκος Bjerrum ορίζεται ως  $l_B = e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_BT)$ , με  $\epsilon_0$  και  $\epsilon_r$  να είναι η ηλεκτρική σταθερά του κενού και του διαλύτη αντίστοιχα.

Πέρα από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, συμπεριλήφθηκαν και οι αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των δομικών μονάδων για να μιμηθούμε τις μακροσκοπικές καταστάσεις του διαλύτη. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές υπολογίζονται από το δυναμικό Lenard-Jones<sup>158,159</sup>

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}}\right)^{6} \right], \ r_{ij} \le r_{cij} \\ 0, r_{ij} > r_{cij} \end{cases}$$
(8.2)

όπου ε είναι το βάθος του φρέατος και *r<sub>cij</sub>* είναι η απόσταση αποκοπής. Τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους με ελαστικούς μη γραμμικούς δεσμούς FENE. Το δυναμικό FENE δίνεται από την σχέση<sup>162</sup>:

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2\right], \ r_{ij} \le R_0 \\ \infty, \ r_{ij} > R_0 \end{cases}$$
(8.3)

με  $r_{ij}$  η απόσταση μεταξύ των δομικών μονάδων i και j, το  $k = 25\varepsilon/\sigma^2$  και  $R_0$  είναι η μέγιστη απομάκρυνση του δεσμού<sup>162</sup> ( $R_0 = 1.5\sigma$ ). Αυτές οι παράμετροι αποτρέπουν την διασταύρωση των αλυσίδων, διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97σ.

Όπως ήδη αναφέραμε τα μόρια του διαλύτη λαμβάνονται έμμεσα υπόψιν στην προσομοίωση. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μικρά χρονικά βήματα που θα χρειάζονταν για να μελετήσουμε την συμπεριφορά του διαλύτη(γρήγορες κινήσεις) θα μας περιόριζαν στο να έχουμε λεπτομερή περιγραφή των κινήσεων των πιο αργών κινήσεων δηλαδή των συμπολυμερών. Έτσι στην προσομοίωση μοριακής δυναμικής με χρήση θερμοστάτη Langevin μπορούμε να υποκαταστήσουμε τα μόρια του διαλύτη με την χρήση τυχαίων δυνάμεων και τριβών. Ο συντελεστής τριβής και οι τυχαίες αυτές δυνάμεις προσομοιώνουν το σύστημα μας σαν ένα θερμό λουτρό με σταθερή θερμοκρασία και έτσι προσεγγίζει το κανονικό σύνολο (NVT). Η εξίσωση της κίνησης για κάθε δομική μονάδα *i* με μάζα *m<sub>i</sub>* εντός του κουτιού της προσομοίωσης ακολουθεί την εξίσωση του Langevin<sup>158</sup>.

$$m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i(t) = -\nabla \sum_j \left[ U_{LJ}(\boldsymbol{r}_{ij}) + U_{Bond}(\boldsymbol{r}_{ij}) + U_{Coulomb}(\boldsymbol{r}_{ij}) \right] - m_i \xi \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t) \quad (8.4)$$

όπου  $m_i$ είναι η μάζα,  $r_i$ είναι το διάνυσμα θέσης και ζείναι ο συντελεστής τριβής και είναι ξ=0.5 τ<sup>-1</sup> με τ = σ $\sqrt{m/\epsilon}$ . Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης  $F_i$  ακολουθεί γκαουσιανή κατανομή και ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\langle \mathbf{F}_{i}(t) \cdot \mathbf{F}_{i}(t') \rangle = 6k_{B}Tm\xi\delta_{ij}\delta(t-t').$$
(8.5)

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας μεταξύ των φορτισμένων σφαιρικών δομικών μονάδων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χειρισμού ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων(PPPM)<sup>160</sup> με μήκος Bjerrum  $l_{\rm B}$  =1, το οποίο παραπέμπει σε υδατικό διαλύτη. Το σημείο αποκοπής ορίστηκε σε απόσταση 5.0σ. Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές αποστάσεις αποκοπής στο δυναμικό LJ<sup>158,164</sup> για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σφαιρικών δολες οι άλλες αλληλεπιδράσεις θεωρήθηκαν απωστικές με  $r_{\rm cij}$ =2<sup>1/6</sup>σ.

Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν σε μειωμένη θερμοκρασία  $T^*=k_BT/c=2$  που αντιστοιχεί σε κακό διαλύτη<sup>162</sup> για τις αλληλεπιδράσεις C-C. Οι συνθήκες διαλύτη για τα φορτισμένα τμήματα καθορίζονται από την ισορροπία των έλξεων λόγο υδροφοβικότητας μεταξύ των δομικών μονάδων και των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των φορτίων. Για μη εξουδετερωμένα φορτία, κυριαρχούν οι ηλεκτροστατικές απώσεις, επομένως τα φορτισμένα τμήματα είναι υδρόφιλα. Αντίθετα, η εξουδετέρωση των φορτίων οδηγεί στην επικράτηση των έλξεων μεταξύ των δομικών μονάδων, καθιστώντας τα εξουδετερωμένα τμήματα υδρόφοβα. Όλοι οι τύποι των δομικών μονάδων θεωρήθηκαν ότι έχουν την ίδια μάζα (m=1).

Στις προσομοιώσεις πολυμερισμού χωρίς την παρουσία εκμαγείου λάβαμε υπόψιν μείγματα αποτελούμενα από 500 ομοπολυμερικές αλυσίδες, θετικά φορτισμένα μονομερή και τα αντίστοιχα αντισταθμιστικά ιόντα. Οι ομοπολυμερικές αλυσίδες αποτελούνταν από 25, 50 και 100 ουδέτερες δομικές μονάδες τύπου Α αντίστοιχα (A<sub>25</sub>, A<sub>50</sub>, A<sub>100</sub>). Ο αριθμός των μονομερών και των ανιόντων καθορίστηκε από το επιδιωκόμενο βαθμό πολυμερισμού που θέλαμε να επιτύχουμε, δηλαδή για μήκος συστάδας του συμπολυμερούς αποτελούμενη από 20 σφαιρικές δομικές μονάδες τύπου Β (B<sub>20</sub>). Σε όλες τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκαν 1500 δομικές μονάδες τύπου Ι. Στις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν παρουσία εκμαγείου προστέθηκαν στα μείγματα αρνητικά φορτισμένα εκμαγεία αποτελούμενα από 20, 40, 80 και 125 σφαιρικές δομικές μονάδες τύπου C (C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>80</sub>, C<sub>125</sub>). Αυτά απεικονίζονται ως κόκκινες αλυσίδες στο σχήμα 8.1. Ο λόγος των φορτισμένων μονομερών προς τις αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες των εκμαγείων καθορίστηκε ίσος με 1:1 και στις περισσότερες προσομοιώσεις, επαληθεύτηκε<sup>158,178</sup> ότι αυτό οδηγεί σε μεγάλο αριθμό μικκυλίων με μεγάλο αριθμό συσσωμάτωσης (έως N = 150). Προσομοιώσεις με λόγο 1:2 πραγματοποιήθηκαν επίσης για σύγκριση με τα πειραματικά ευρήματα<sup>178</sup>. Όλα τα διαλύματα είναι ηλεκτρικά ουδέτερα με την προσθήκη του κατάλληλου αριθμού αντισταθμιστικών ιόντων. Η συνολική συγκέντρωση όλων των τύπων δομικών μονάδων στο κουτί της προσομοίωσης ήταν ίση με [Φ] = 0.04, 0.12, 0.24 και 0.36.

Σε όλες τις προσομοιώσεις, αρχικά εκτελέστηκαν 1 εκατομμύριο χρονικά βήματα προσομοίωσης με βήμα ολοκλήρωσης  $\Delta t = 0.006\tau$  (όπου  $\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$ ), ρυθμίζοντας όλες τις ακτίνες αποκοπής ίσες με  $r_{\rm cij}=2^{1/6}$ σ για να εξαλειφθούν τυχόν εκβιασμοί του συστήματος από την αρχική διαμόρφωση. Έπειτα, τα συστήματα αφέθηκαν για μισό εκατομμύριο χρονικά βήματα ορίζοντας όλες τις αλληλεπιδράσεις. Στην συνέχει το σύστημα αφέθηκε μέχρι και 60 εκατομμύρια χρονικά βήματα μέχρι να ισορροπήσει. Ο χρόνος αυτός εξαρτήθηκε από την εξίσωση αυτοσυσχέτισης<sup>186</sup> που μάς έδωσε το πότε το σύστημα μας ισορρόπησε.

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0+t)N(t_0)\rangle - \langle N(t_0)\rangle^2}{\langle N^2(t_0)\rangle - \langle N(t_0)\rangle^2}$$
(8.6)

όπου N(t) είναι ο αριθμός των μορίων στο μικκύλιο στο οποίο βρίσκεται το συμπολυμερές στο την χρονική στιγμή t. Θεωρήσαμε όλα τα συμπολυμερή ως ιχνηλάτες, με κάθε χρονικό βήμα να λειτουργεί ως η χρονική αρχή  $t_0$ . Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης  $t_{\text{relax}}$  ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για τη C(t) να φτάσει στην τιμή 1/e = 0.37.

#### 8.2.2 Μοντελοποίηση του πολυμερισμού

Για τον στοχαστικό πολυμερισμό των θετικά φορτισμένων μονομερών ώστε να επιτευχθεί η σύνθεση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών AB που φαίνονται στο σχήμα 8.2, χρησιμοποιήθηκε η ρουτίνα "bond/create" του LAMMPS. Αυτή βασίζεται σε έναν αλγόριθμο Monte Carlo που δημιουργεί νέους δεσμούς μεταξύ ατόμων σύμφωνα με συγκεκριμένα κριτήρια. Πιθανά ζεύγη δεσμών εντοπίζονται όταν δύο μη συζευγμένες δομικές μονάδες *i* και *j* βρίσκονται εντός μιας καθορισμένης απόστασης *R*<sub>cutoff</sub> μεταξύ τους και ταυτόχρονα αυτές οι δομικές μονάδες δεν έχουν συμπληρώσει τον μέγιστο επιτρεπόμενο αριθμό δεσμών(2 για γραμμικές αλυσίδες). Αν πολλές γειτονικές δομικές μονάδες βρίσκονται εντός *R*<sub>cutoff</sub> μιας δομικής μονάδας που είναι μέρος του δισυσταδικού συμπολυμερούς, η πλησιέστερη επιλέγεται για την δημιουργία δεσμού. Αυτός ο δεσμός μπορεί να δημιουργηθεί με βάση μια προκαθορισμένη πιθανότητα αντίδρασης (Reaction Probability RP). Ο αριθμός των μέγιστων δεσμών και οι τύποι των δομικών μονάδων μπορούν να αλλάξουν μετά από μια επιτυχημένη δημιουργία δεσμού. Έλεγχος για πιθανούς νέους δεσμούς πραγματοποιείται κάθε *N*<sub>every</sub> χρονικά βήματα κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Μια σχηματική αναπαράσταση του πολυμερισμού μέσω της "bond/create" φαίνεται στο σχήμα 8.2.



Σχήμα 8.2 Γραφιστική αναπαράσταση της Monte Carlo "bond/create" ρουτίνας, (a) απόσταση αποκοπής για την bond / create ρουτίνα (b) η ενεργοποίηση της άκρης της ουδέτερης αλυσίδας με την προσθήκη του απαρχητή (c) η δημιουργία δεσμού μεταξύ του ομοπολυμερούς με το θετικά φορτισμένο μονομερές.

Τρία διαφορετικά στάδια πολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν εδώ: (a) η ενεργοποίηση του ουδέτερου άκρου του ομοπολυμερούς με την προσθήκη δομικών μονάδων απαρχητή (σχήμα 8.2b), (b) η δημιουργία δεσμού μεταξύ του ενεργού κέντρου ομοπολυμερούς και του μονομερούς (σχήμα 8.2c) και (c) η διάδοση του πολυμερισμού για τη σύνθεση της φορτισμένης συστάδας τύπου Β των συμπολυμερών. Η προσθήκη του ουδέτερου απαρχητή μεταβάλλει το μήκος της ουδέτερης συστάδας κατά μία δομική μονάδας, π.χ.  $A_{50}$  γίνεται  $A_{51}$ . Δεδομένου ότι η "bond / create" είναι ένας αλγόριθμος Monte Carlo, μόνο ένα από τα βήματα πολυμερισμού μπορεί να εκτελεστεί κάθε φορά. Αυτό σημαίνει ότι μόνο ένας δεσμός μπορεί να δημιουργηθεί ανά χρονικό βήμα. Το  $R_{cutoff}$  ορίστηκε ίσο με 1σ σε όλες τις προσομοιώσεις. Αυτός ο στοχαστικός αλγόριθμος προσεγγίζει τα επιτεύγματα του πολυμερισμού RAFT με την έννοια ότι ο κύριος στόχος του πολυμερισμού RAFT είναι να βρεθεί η κατάλληλη στοιχειομετρία (και οι κατάλληλες πιθανότητες για τα διάφορα στάδια της προσομοίωσης) προκειμένου ο πολυμερισμός της συστάδας του συμπολυμερούς να πραγματοποιηθεί κατά συντριπτική πλειοψηφία από το άκρο της ουδέτερης συστάδας<sup>180</sup>. Ο αλγόριθμός μας επιτρέπει να πραγματοποιείται ο πολυμερισμός αποκλειστικά από το άκρο της ουδέτερης συστάδας. Όπως αναφέραμε στην εισαγωγή, εάν η αναλογία RAFT/απαρχητή είναι μεγάλη, ένα απλοποιημένο μοντέλο χωρίς τερματισμό και ενδιάμεσο σχηματισμό ριζών μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αρκετά καλή ακρίβεια<sup>180</sup>. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε και στις δικές μας προσομοιώσεις, δηλαδή ένα αδρομερές μοντέλο με τον πλήρη μηχανισμό της RAFT.

#### 8.2.3 Ανάλυση συσσωματωμάτων

Στην αντίδραση με εκμαγείο, μετά την ολοκλήρωση της φάσης πολυμερισμού, η προσομοίωση συνεχίστηκε για άλλα 60 εκατομμύρια χρονικά βήματα με βήμα ολοκλήρωσης Δt=0.006τ. Η διάρκεια της προσομοίωσης καθορίστηκε από το χρόνο χαλάρωσης με την βοήθεια της συνάρτησης αυτοσυσγέτισης<sup>161,187</sup> των αλυσίδων που εμπλέκονται σε ένα μικκύλιο κάθε χρονική στιγμή. Στην αντίδραση χωρίς εκμαγείο, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, πραγματοποιούνται προσομοιώσεις με τα σχηματισμένα δισυσταδικά συμπολυμερή AB μαζί με αλυσίδες εκμαγείου και των αντίστοιχων αντισταθμιστικών ιόντων για τη μελέτη της μικκυλίωσης στις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για 15 εκατομμύρια χρονικά βήματα με Δt=0.006τ. Οι ιδιότητες υπολογίζονται από την στατιστική ανάλυση με blocking average = 10, από 2000 έως 4000 στιγμιότυπα. Σύμφωνα με το κριτήριο Stillinger<sup>188</sup>, ένα δισυσταδικό συμπολυμερές και μια αλυσίδα εκμαγείου θεωρήθηκαν ότι βρίσκονται στο ίδιο μικκύλιο εάν δύο αντίθετα φορτισμένες δομικές μονάδες Β και C, βρέθηκαν σε απόσταση μικρότερη από 1.5 σ. Στην προηγούμενη μελέτη μας<sup>158</sup> σγετικά με τη μικκυλίωση μέσω σύμπλεξης αντίθετα φορτισμένων συμπολυμερών, δείξαμε ότι δύο δομικές μονάδες με ίδιο φορτίο είναι απίθανο να βρεθούν στην απόσταση αυτή. Έτσι οι αλγόριθμοι της σύμπλεξης δεν χρειάζεται να διακρίνουν τον τύπο της δομικής μονάδας για να εφαρμόσουν το κριτήριο κα μπορούν να χρησιμοποιηθούν με ασφάλεια για τη μελέτη μικκυλίωσης των αντίθετα φορτισμένων πολυμερών.

### 8.3 Αποτελέσματα

## 8.3.1 Ταχύτητα πολυμερισμού

Η κινητική του πολυμερισμού των κατιονικών μονομερών για την σύνθεση των AB δισυσταδικών συμπολυμερών μπορεί να περιγραφεί από την ψευδοπρώτης τάξης αντίδραση σύμφωνα με την εξίσωση

$$ln\left(\frac{[B]_0}{[B]}\right) = kt \tag{8.7}$$

όπου  $[B]_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση των μονομερών, [B] η συγκέντρωση τον μονομερών μια δεδομένη χρονική στιγμή, k η σταθερά ταχύτητας του πολυμερισμού και t ο χρόνος. Για να προσδιορίσουμε την επίδραση της χημικής ανατροφοδότησης στην ταχύτητα πολυμερισμού παρουσία εκμαγείου όταν η συγκέντρωση των μονομερών, το μήκος της ουδέτερης συστάδας αλλά και άλλοι παράμετροι μεταβάλλονται, συγκρίνουμε με την αντίστοιχη ταχύτητα πολυμερισμού της αντίδρασης χωρίς εκμαγείο στην οποία δεν υπάρχει αυτοοργάνωση και κατά συνέπεια δεν υπάρχει και χημική ανατροφοδότηση. Για να προσδιορίσουμε την επίδραση της συγκέντρωσης στην χημική ανατροφοδότηση, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με μείγματα αποτελούμενα από 500 ουδέτερες ομοπολυμερικές αλυσίδες Α<sub>50</sub>, 10000 θετικά φορτισμένα μονομερή τύπου Β και 10000 αντισταθμιστικά ιόντα. Για την αντίδραση με εκμαγείο προστέθηκαν επιπλέον 500 αλυσίδες C<sub>20</sub> και αντίστοιγα 10000 αντισταθμιστικά ιόντα. Η πιθανότητα αντίδρασης RP ορίστηκε ίση με 0.125. Χρησιμοποιώντας διαφορετικά κουτιά προσομοίωσης, επιτεύχθηκαν συγκεντρώσεις [ $\Phi$ ]=0.04, 0.12, 0.24 και 0.36. Ο στόχος για το μήκος της συστάδας ορίστηκε να έχει 20 δομικές μονάδες ( $A_{51}B_{20}$ ). Τα διαγράμματα της κινητικής του πολυμερισμού που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις παρουσιάζονται στο σχήμα 8.3. Αντίστοιχα οι σταθερές ταχύτητας του πολυμερισμού παρουσιάζονται στον πίνακα 8.2 στο παράρτημα του κεφαλαίου.



Σχήμα 8.3 Ψευδοπρώτης τάξης διάγραμμα της κινητικής της αντίδρασης με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο για μείγματα με A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> δισυσταδικά συμπολυμερή για διαφορετικές συγκεντρώσεις (a) [Φ]=0.04, 0.12 (b) [Φ]=0.24, 0.36. και (c) ο λόγος των σταθερών της αντίδρασης της αντίδρασης με εκμαγείο και της αντίστοιχης χωρίς, για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Το εκμαγείο αποτελούνταν από αλυσίδες C<sub>20</sub>. Οι γραμμές σφάλματος παρουσιάζουν την τυπική απόκλιση.

Όπως παρατηρείται, η ταχύτητα πολυμερισμού στην προσομοίωση με εκμαγείο σε συγκέντρωση [Φ]=0.04 είναι πολύ ταχύτερη από ό,τι στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο (σχήματα 8.3a,c). Αυτό συμφωνεί πλήρως με τα πειραματικά αποτελέσματα των Bos και των συνεργατών του<sup>178</sup> που είχαν συστήματα με παρόμοιες συγκεντρώσεις. Η αύξηση της συγκέντρωσης σε [Φ]=0.12 αυξάνει και τις δύο ταχύτητες της αντίδρασης. Ωστόσο, ο λόγος των ταχυτήτων των δύο τύπων πολυμερισμού γίνεται πολύ μικρότερος. Περαιτέρω αύξηση σε [Φ]=0.24 και 0.36 (σχήματα 8.3b,c) οδηγεί σε αντίθετα αποτελέσματα, δηλαδή η ταχύτητα πολυμερισμού χωρίς εκμαγείο γίνεται μεγαλύτερη από τον πολυμερισμό με εκμαγείο. Αυτό συμφωνεί πλήρως με τα πειραματικά αποτελέσματα των Ding και των συνεργατών του<sup>179</sup> για συγκεντρώσεις 16% και 50% w/w (συσσωμάτωμα σε νερό). Δεδομένου ότι η πιθανότητα αντίδρασης στις προσομοιώσεις είναι σταθερή και στις δύο περιπτώσεις, η τοπική συγκέντρωση των μονομερών πριν τον πολυμερισμό μπορεί να αποτελεί το κλειδί για την μεταβολή της ταχύτητας πολυμερισμού από τη συγκέντρωση. Για να ποσοτικοποιηθεί η τοπική συγκέντρωση μονομερών στον πολυμερισμό με εκμαγείο, υπολογίστηκαν οι ακτινικές κατανομές  $g(r_{CB})$ . των δομικών μονάδων του εκμαγείου και των μονομερών από 200 στιγμιότυπα προσομοίωσης που λήφθηκαν από μια τροχιά ενός εκατομμυρίου χρονικών βημάτων μετά την αρχική εξισορρόπηση (σχήμα 8.4). Τρεις ανεξάρτητες προσομοιώσεις του μείγματος με [ $\varPhi$ ]=0.36, κάθε μία ξεκινώντας από διαφορετική αρχική διαμόρφωση, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης της  $g(r_{CB})$ . Η ολοκλήρωση της  $g(r_{CB})$  μέχρι μια ακτίνα περίπου 3.5σ αποδίδει τον αριθμό των δομικών μονάδων τύπου B που περιβάλλουν κάθε δομική μονάδα τύπου C. Από αυτόν τον αριθμό μπορεί να υπολογιστεί η τοπική συγκέντρωση των μονομερών εντός του σφαιρικού όγκου με αυτή την ακτίνα. Για τον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, ο υπολογισμός της τοπικής συγκέντρωσης των μονομερών είναι απλός, καθώς το σύστημα είναι ομοιογενές χωρίς δομικές μονάδες εκμαγείου και ισούται με την συνολική πυκνότητα των μονομερών στο κουτί της προσομοίωσης.



Σχήμα 8.4 Η ακτινική κατανομή της συνάρτησης της g<sub>BC</sub>(r) ανάμεσα στις δομικές μονάδες του εκμαγείου C και των μονομερών B για διαφορετικές συγκεντρώσεις [Φ] για μείγματα με A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> δισυσταδικά συμπολυμερή. Το εκμαγείο αποτελείται από αλυσίδες C<sub>20</sub>. Οι γραμμές σφάλματος παρουσιάζουν την τυπική απόκλιση.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.5 και στον Πίνακα 8.2(στο παράρτημα του κεφαλαίου), ο λόγος των τοπικών συγκεντρώσεων μονομερών μεταξύ των πολυμερισμών με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο μειώνεται με την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης, με παρόμοιο τρόπο όπως μειώνεται ο λόγος των σταθερών της ταχύτητας του πολυμερισμού με την αύξηση του [Φ] (σχήμα 8.3c). Αυτό δείχνει ότι η τοπική συγκέντρωση μπορεί να είναι η κύρια παράμετρος για την κατανόηση της μεταβολής της ταχύτητας πολυμερισμού όταν μεταβάλλεται η συγκέντρωση του μείγματος. Στη συγκέντρωση [Φ]=0.04, η τοπική συγκέντρωση των μονομερών κοντά στο εκμαγείο είναι διπλάσια από την αντίστοιχη του διαλύματος στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, επιταχύνοντας έτσι τον πολυμερισμό με εκμαγείο. Η διαφορά, ανάμεσα στην τοπική συγκέντρωση στον πολυμερισμό με εκμαγείο και στην συγκέντρωση στο διάλυμα στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, μειώνεται για συγκέντρωση [Φ]=0.12. Παρ' όλα αυτά, η τοπική συγκέντρωση μονομερών στον πολυμερισμό με εκμαγείο είναι πάντα υψηλότερη, οδηγώντας σε μεγαλύτερη ταχύτητα πολυμερισμού. Στα πιο πυκνά συστήματα ([Φ]=0.24 και [Φ]=0.36), οι αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones (LJ) έχουν ισχυρή επίδραση στην ταχύτητα πολυμερισμού με εκμαγείο. Οι απώσεις μεταξύ του εκμαγείου και των μονομερών δεν τους επιτρέπουν να πλησιάσουν και έτσι, τόσο η τοπική συγκέντρωση όσο και η ταχύτητα πολυμερισμού στην προσομοίωση του πολυμερισμού με εκμαγείο μειώνονται σε σχέση με αυτά της αντίδρασης χωρίς εκμαγείο.



Σχήμα 8.5 Η μεταβολή του λόγου της τοπικής συγκέντρωσης μονομερών μεταξύ του πολυμερισμού με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο με τη συνολική συγκέντρωση του διαλύματος [Φ] για τη σύνθεση των συμπολυμερών A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>. Το εκμαγείο είναι μια αλυσίδα C<sub>20</sub>.

Για να μελετηθεί η επίδραση των αλληλεπιδράσεων Lennard-Jones (LJ), πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστές προσομοιώσεις με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης LJ να ορίζονται σε  $\varepsilon_{BC}=1$ ,  $\varepsilon_{BB}=1.5$ , και  $\varepsilon_{CC}=1.5$ , για θερμοκρασία  $T^*=3.0$  και συγκέντρωση [ $\varPhi$ ]=0.24. Με αυτόν τον τρόπο, οι αλληλεπιδράσεις τύπου B-B και C-C παραπέμπουν σε κακό διαλύτη όπως προηγουμένως, αλλά οι αλληλεπιδράσεις B-C αντιστοιχούν σε συνθήκες  $\Theta$  διαλύτη για τις ουδέτερες αλυσίδες. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.6, η ταχύτητα πολυμερισμού με τη χρήση εκμαγείου γίνεται πολύ υψηλότερη από ό,τι στην περίπτωση χωρίς εκμαγείο, καθώς τόσο το εξουδετερωμένο εκμαγείο όσο και τα μονομερή προτιμούν να βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο, αυξάνοντας με αυτόν τον τρόπο την τοπική συγκέντρωση γύρω από το εκμαγείο.



Σχήμα 8.6 Διάγραμμα της ψευδοπρώτης τάξης κινητικής της αντίδρασης με και χωρίς εκμαγείο για τη σύνθεση των δισυσταδικών συμπολυμερών A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>, για αλληλεπιδράσεις που παραπέμπουν σε καλό και θήτα διαλύτη μεταξύ των δομικών μονάδων του εκμαγείου τύπου C και των μονομερών τύπου B. Η συνολική συγκέντρωση του διαλύματος είναι [Φ]=0.24. Το πρότυπο είναι μια αλυσίδα C<sub>20</sub>.

Για να μελετηθεί η επίδραση του μήκους του εκμαγείου στην ταχύτητα πολυμερισμού, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μειγμάτων αποτελούμενα από 500 ουδέτερες αλυσίδες A<sub>50</sub> και ενός μεταβαλλόμενου αριθμού αλυσίδων εκμαγείου (δηλαδή 500, 250, 125 και 80), αποτελούμενων αντίστοιχα από 20, 40, 80 και 125 δομικές μονάδες τύπου C, σε συγκέντρωση [Φ]=0.24. Το επιθυμητό μήκος των συμπολυμερικών αλυσίδων τέθηκε ως A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>. Οι αλληλεπιδράσεις B-B και C-C διατηρούνται ελκτικές, αντιστοιχώντας σε κακές συνθήκες διαλύτη (T\*=2.0), ενώ όλες οι άλλες αλληλεπιδράσεις θεωρούνται απωστικές. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.7, η ταχύτητα πολυμερισμού αυξάνεται μη γραμμικά με την αύξηση του μήκους του εκμαγείου. Στα μείγματα με το μεγαλύτερο εκμαγείο C<sub>125</sub>, η ταχύτητα πολυμερισμού προσεγγίζει την ταχύτητα του πολυμερισμού χωρίς εκμαγείο, ο οποίος είναι γενικά υψηλότερος για [Φ]>0.18. Η επιμήκυνση που παρατηρείται στις μακριές αλυσίδες εκμαγείου ευνοούν τις ελκτικές δυνάμεις με τα μονομερή αντίθετου φορτίου. Αυτό αυξάνει την τοπική συγκέντρωση των μονομερών και την ταχύτητα πολυμερισμού.



Σχήμα 8.7 Διάγραμμα ψευδοπρώτης τάξης κινητική της αντίδρασης με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο για μείγματα με A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> δισυσταδικά συμπολυμερή και για εκμαγείο με διαφορετικά μήκη αλυσίδων C<sub>20</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>80</sub> και C<sub>125</sub>. Η συνολική συγκέντρωση του μείγματος είναι [Φ]=0.24.

Μελετήθηκαν οι επιδράσεις της χημικής ανατροφοδότησης στην ταχύτητα πολυμερισμού όταν το μήκος της ουδέτερης αλυσίδας μεταβάλλεται από 25 σε 50 και 100 δομικές μονάδες τύπου Α για τις αντιδράσεις με και χωρίς εκμαγείο, για τη χαμηλότερη συγκέντρωση ([Φ]=0.04). Σε όλες τις περιπτώσεις, το επιθυμητό μήκος της συστάδας τύπου Β για τα συμπολυμερή παρέμεινε σταθερό, δηλαδή A<sub>26</sub>B<sub>20</sub>, A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> και A<sub>101</sub>B<sub>20</sub>.



Σχήμα 8.8 Διάγραμμα της ψευδοπρώτης τάξης της κινητικής της αντίδρασης του πολυμερισμού με και χωρίς εκμαγείο για την σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών με στόχος μήκους B<sub>20</sub> για μείγματα με ουδέτερες συστάδες με διαφορετικό μήκος A<sub>25</sub>, A<sub>50</sub>, and A<sub>100</sub>. Η συνολική συγκέντρωση του διαλύματος είναι [Φ]=0.04. Το εκμαγείο είναι μια αλυσίδα C<sub>20</sub>.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα 8.8, τόσο στον πολυμερισμό με εκμαγείο όσο και στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, η αύξηση του μήκους του ουδέτερου τμήματος οδηγεί σε γραμμική μείωση της ταχύτητας πολυμερισμού. Αυτό συμβαίνει επειδή οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων τύπου Α και Β εμποδίζουν τα μονομερή από το να προσεγγίσουν τις ενεργές δομικές μονάδες τύπου Β (μειωμένη συγκέντρωση μονομερών γύρω από τα ενεργά κέντρα). Η μείωση της ταχύτητας πολυμερισμού χωρίς εκμαγείο είναι εντονότερη σε σύγκριση με τον πολυμερισμό με εκμαγείο. Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, στον πολυμερισμό με εκμαγείο πολλά μονομερή προσκολλώνται στο εκμαγείο πριν ακόμη ξεκινήσει ο πολυμερισμός. Έτσι, οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις με τις συστάδες τύπου Α αφορούν έναν μικρότερο αριθμό ελεύθερων μονομερών. Αντίθετα, στον ομοιογενή πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, όλα τα μονομερή αλληλοεπιδρούν με τις εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις με τις συστάδες τύπου Α. Αυτό εμποδίζει τα μονομερή από το να έρθουν κοντά με τις ενεργές τερματικές δομικές μονάδες.

Για όλες τις προσομοιώσεις που αναλύσαμε έως τώρα, η συνολική πιθανότητα αντίδρασης πολυμερισμού ορίστηκε σε RP=0.125. Για να διερευνήσουμε την επίδραση της, στην ταχύτητα πολυμερισμού, για πολυμερισμό με και χωρίς εκμαγείο για διαφορετικές τιμές RP, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μειγμάτων αλυσίδων A<sub>50</sub> με μονομερή τύπου B σε [Φ]=0.04 για RP=0.125, 0.25 και 0.5. Ο στόχος για το μήκος του συντιθέμενου δισυσταδικού συμπολυμερούς ορίστηκε σε A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>. Τα διαγράμματα της κινητικής παρουσιάζονται στο σχήμα 8.15 στο παράρτημα του κεφαλαίου. Όπως αναμενόταν, η αύξηση της RP από 0.125 σε 0.25 οδηγεί σε αύξηση και των δύο ταχυτήτων πολυμερισμού. Στην περίπτωση του πολυμερισμού χωρίς εκμαγείο, περαιτέρω αύξηση της RP από 0.25 σε 0.5 οδηγεί σε μικρότερη αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης από ό,τι στον πολυμερισμό με εκμαγείο. Αυτό συμβαίνει επειδή η συγκέντρωση μονομερών γύρω από το εκμαγείο είναι υψηλότερη από τη συγκέντρωση των μονομερών στον ομογενή πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο σε [Φ]=0.04.

121

### 8.3.2 Μοριακά βάρη και πολυδιασπορά

Οι κατανομές μάζας των συστάδων τύπου Β των συμπολυμερών Α51 Β20 που προκύπτουν από τους δύο τύπους πολυμερισμού παρουσιάζονται στο σχήμα 8.9 για  $[\Phi]=0.04, 0.12,$ και 0.24. Χρησιμοποιήσαμε εκμαγείο C20 και η RP ορίστηκε σε 0.125. Από αυτές τις κατανομές μπορούν να υπολογιστούν τα μέσα κατά αριθμό (Mn) και τα μέσα κατά βάρος (Mw) μοριακά βάρη, καθώς και ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI=Mw/Mn). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 8.1 στο παράρτημα του κεφαλαίου. Από τις προσομοιώσεις, έχουμε επιβεβαιώσει ότι οι αλυσίδες συμπολυμερών που αποτελούνται από μία ή δύο δομικές μονάδες τύπου  $B(\delta\eta\lambda\alpha\delta\eta, A_{51}B_1, A_{51}B_2)$  δεν συμμετέχουν στη μικκυλίωση. Έτσι, αυτά τα συμπολυμερή θεωρούνται ως ακαθαρσίες και δεν υπολογίζονται στον υπολογισμό των Mw, Mn και PDI. Όπως φαίνεται στον πίνακα 8.1(στο παράρτημα του κεφαλαίου), τα Mn, Mw και PDI των συστάδων τύπου Β που προκύπτουν από τον πολυμερισμό με εκμαγείο είναι υψηλότερα από τις αντίστοιχες ποσότητες στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, ειδικά σε γαμηλές και μέτριες συγκεντρώσεις  $[\Phi]=0.04$  και 0.12. Αυτό συμβαίνει επειδή στον πολυμερισμό με εκμαγείο, όπου τα μισά μονομερή βρίσκονται κοντά στα εκμαγεία με αντίθετο φορτίο, πολλές ουδέτερες αλυσίδες παραμένουν γωρίς, με 1 ή 2 δομικές μονάδες τύπου Β. Στον πολυμερισμό γωρίς εκμαγείο, όπου τα μονομερή είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στο διάλυμα, σχεδόν όλες οι αλυσίδες τύπου Α συμμετέχουν στον πολυμερισμό. Σε αυτή την περίπτωση, οι αλυσίδες έχουν παρόμοια μοριακά βάρη και χαμηλό PDI. Πειραματικά αποτελέσματα των τιμών PDI των συνολικών αλυσίδων των δισυσταδικών συμπολυμερών (PDIdiblock) και των προσυντεθιμένων ομοπολυμερών τύπου A (PDI<sub>A</sub>) έγουν αναφερθεί<sup>179</sup>. Για να εξαγθεί το PDI<sub>B</sub> και να συγκριθεί με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, χρησιμοποιείται η ακόλουθη εξίσωση<sup>189</sup>.

$$PDI_{diblock} = w_A^2 (PDI_A - 1) + w_B^2 (PDI_B - 1) + 1$$
(8.7)

όπου  $w_A$  και  $w_B$  είναι οι λόγοι του αριθμού των δομικών μονάδων των συστάδων A και B ως προς τον συνολικό αριθμό των δομικών μονάδων στο δισυσταδικό συμπολυμερές αντίστοιχα. Τα σχήματα 8.10a και 8.10d δείχνουν τα PDI<sub>B</sub> και Mw συναρτήσει της συγκέντρωσης [Φ] αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι, στην πολυμερισμό με εκμαγείο, η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί στην μείωση των PDI<sub>B</sub> και Mw. Στον ομογενή πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, παίρνουμε την αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή τα PDI<sub>B</sub> και Mw αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης [Φ]. Για [Φ]=0.24, η διαφορά μεταξύ των τιμών PDI<sub>B</sub> για τους δύο τύπους πολυμερισμού γίνεται ελάχιστη. Χρησιμοποιώντας τις πειραματικές τιμές ( $PDI_{diblock}$ =1.10 και  $PDI_A$ =1.2) του Ding και των συνεργατών του<sup>179</sup>, οι οποίες είναι ίδιες και για τους δύο τύπους πολυμερισμών για συγκέντρωση [Φ]=0.5, σύμφωνα με την σχέση 8.2, προβλέψαμε το  $PDI_B$ =1.2. Η τιμή αυτή είναι κοντά στη μέση τιμή 1.26 που βρήκαμε στην προσομοίωση μας για συγκέντρωση [Φ]=0.24.



Σχήμα 8.9 Κατανομή μάζας των συστάδων τύπου Β που συντέθηκαν, με επιθυμητό μήκος B<sub>20</sub> για πολυμερισμό με εκμαγείο των A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> συμπολυμερών με συνολική συγκέντρωση [Φ] (a) 0.04, (b) 0.12, (c) 0.24. Για την περίπτωση των (d), (e) και (f) παρουσιάζουν την κατανομή μάζας των τύπου Β συστάδων για συγκέντρωση [Φ]=0.04, 0.12 και 0.24 αντίστοιχα. N είναι το μοριακό βάρος της συστάδας τύπου Β.

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μας δείχνουν ότι η διαφορά στις τιμές PDI<sub>B</sub> μεταξύ του πολυμερισμού με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο για [Φ]=0.04 είναι σημαντική και έχουμε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα προσομοίωσης των Gavrilov και των συνεργατών του<sup>180</sup> για PISA πολυμερισμό. Στην έρευνα αυτή βρήκαν ότι η πολυδιασπορά του δισυσταδικού συμπολυμερούς ποικίλλει από 1.07 έως 2.15 καθώς η ισχύς των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων αλλάζει. Ωστόσο, δεν μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα, καθώς ο Bos και οι συνεργάτες του<sup>178</sup> δεν αναφέρουν τις τιμές PDI<sub>B</sub> για την πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο. Τα PDI και *M*w συναρτήσει του μήκους της συστάδας τύπου Α παρουσιάζονται στα σχήματα 8.10b και 8.10e, αντίστοιχα, για [Φ]=0.04. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η αύξηση του μήκους από  $A_{26}$  σε  $A_{51}$  οδηγεί σε μείωση της PDI. Αυτό συμβαίνει επειδή η μεγαλύτερη ουδέτερη συστάδα καλύπτει την ενεργή τελική δομική μονάδα της πολυμερισμένης συστάδας B, αποτρέποντας την προσέγγιση των μονομερών για να συνεχιστεί ο πολυμερισμός. Η επίδραση της RP στο PDI και το Mw παρουσιάζονται στα σχήματα 8.10c και 8.10f για [Φ]=0.04. Στην πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, η αύξηση του RP από 0.125 σε 0.25 οδηγεί σε αύξηση των τιμών Mw και PDI. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση σε 0.5 δεν έχει επιπλέον επίδραση σε αυτές, επειδή η τοπική συγκέντρωση των μονομερών γύρω από το ενεργό κέντρο πολυμερισμού δεν μπορεί να αυξηθεί περαιτέρω.



Σχήμα 8.10 Η μεταβολή των PDI<sub>B</sub> και Mw (a), (d) με τη συνολική συγκέντρωση διαλύματος [Φ] για την πολυμερισμό με εκμαγείο (μαύρο) και χωρίς εκμαγείο (κόκκινοι κύκλοι) των συμπολυμερών A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>. (b), (e) σε σχέση με τον αριθμό των δομικών μονάδων της ουδέτερης συστάδας τύπου A. (c), (f) με την πιθανότητα αντίδρασης. Το εκμαγείο είναι αλυσίδες C<sub>20</sub> και η συγκέντρωση είναι [Φ]=0.04.

#### 8.3.3 Μέγεθος και σχήμα των μικκυλίων

Οι επιδράσεις της χημικής ανατροφοδότησης στο μέγεθος και το σχήμα των μικκυλίων μελετήθηκαν για χαμηλότερες συγκεντρώσεις, δηλαδή για [Φ]=0.04. Οι προσομοιώσεις της μικκυλίωσης PIESA πραγματοποιήθηκαν για τα ακόλουθα μείγματα(a)  $A_{25} + C_{20}$ , (b)  $A_{50} + C_{20}$ , και (c)  $A_{100} + C_{20}$ .Τα επιθυμητά δισυσταδικά συμπολυμερή ήταν αντίστοιχα τα  $A_{26}B_{20}$ ,  $A_{51}B_{20}$  και  $A_{101}B_{20}$ . Για να προσομοιωθεί η μικκυλίωση δύο σταδίων, μετά το τέλος του πολυμερισμού, τα εκμαγεία  $C_{20}$  προστέθηκαν στο κουτί προσομοίωσης. Το μοντέλο της προσομοίωσης περιγράφεται λεπτομερώς στην ενότητα του μοντέλου. Οι κατανομής μάζας των μικκυλίων που υπολογίστηκαν συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης, υπολογίσθηκαν με την χρήση του νέου κώδικα χρησιμοποιώντας τις τροχιές των μορίων και παρουσιάζονται στο σχήμα 8.11.



**Σχήμα 8.11** Κατανομή μάζας των μικκυλίων σε σχέση με τον αριθμό συσσωμάτωσης N για τον πολυμερισμό PIESA για τα ακόλουθα συστήματα (a)  $A_{26}B_{20} + C_{20}$ , (b)  $A_{51}B_{20} + C_{20}$ , και (c)  $A_{101}B_{20} + C_{20}$ . Κατανομή μάζας για τα μικκύλια που σχηματίζονται με την μέθοδο δύο σταδίων για τα ακόλουθα συστήματα: (d)  $A_{26}B_{20} + C_{20}$ , (e)  $A_{51}B_{20} + C_{20}$  and (f)  $A_{101}B_{20} + C_{20}$ . Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση ορίστηκε ίση με [Φ]=0.04.

Στο σχήμα 8.11 παρατηρούμε ότι στον πολυμερισμό με παρουσία εκμαγείου τα μικκύλια που σχηματίζονται έχουν μεγαλύτερο αριθμό συσσωμάτωσης. Ανεξαρτήτως των δύο μεθόδων, η αύξηση του μήκους της ουδέτερης συστάδας στα δισυσταδικά συμπολυμερή από  $A_{26}B_{20}$  σε  $A_{51}B_{20}$  και στην συνέχεια σε  $A_{101}B_{20}$  οδηγεί σε μικρότερα μικκύλια. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο καθώς αυξάνοντας το μήκος του υδρόφιλου κλάδου παρέχεται μεγαλύτερη προστασία στους υδρόφοβους πυρήνες και τα κάνει πιο μεγάλα ως προς τον όγκο τους. Παρόλο αυτά, η κατανομές μάζας που λαμβάνουμε από την μέθοδο PIESA διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με την μέθοδο δύο σταδίων. Στην μέθοδο PIESA η κατανομές μάζας ακολουθούν μια κατανομή που παραπέμπει σε Gaussian (σχήμα 8.11b). Οι αποκλίσεις από τη Gaussian (σχήμα 8.11a και 8.11c) μπορούν να αποδοθούν στις δυσκολίες στην εξισορρόπηση που προκύπτουν από την μικρότερη ουδέτερη συστάδα και το υψηλότερο *M*w των αλυσίδων στην μέθοδο PIESA αντίστοιχα. Από την άλλη, οι κατανομές μάζας που λαμβάνονται από τη μικκυλίωση δύο σταδίων δεν δείχνουν να υπάρχει προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης<sup>158</sup> ( φθίνουσα συνάρτηση με το *N*, σχήμα 8.11d, e, f). Η εξέλιξη της κατανομής μάζας μικκυλίου
σε σχέση με το χρόνο στον πολυμερισμό με εκμαγείο παρουσιάζεται στο σχήμα 8.16 στο παράρτημα του κεφαλαίου για το μείγμα  $A_{51}B_{20} + C_{20}$ . Αρχικά σχηματίζονται μικρά μικκύλια, στη συνέχεια προοδευτικά ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικκυλίων αυξάνεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της TEM<sup>179</sup>(σχήμα 19 στην αναφορά 179) και μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού οι αναδιατάξεις του μεγέθους οδηγούν σε γκαουσιανή κατανομή που παρουσιάζεται στο σχήμα 8.11b. Στιγμιότυπα του κουτιού της προσομοίωσης παρουσιάζονται στο σχήμα 8.16 στο παράρτημα του κεφαλαίου για το ίδιο μείγμα σε συγκεντρώσεις [Φ]=0.04 και 0.36 και διαφορετικούς χρόνους προσομοίωσης τ. Φαίνεται ότι η εξέλιξη του μεγέθους του μικκυλίου με την πρόοδο του πολυμερισμού είναι σύμφωνη με τις εικόνες TEM που παρουσιάζονται στην αναφορά 179. Τα μέσα τετράγωνα των ακτινών περιστροφής  $<S^2>_{PIESA}$  και  $<S^2>_{two-step}$ , περιγράφουν το μέγεθος των μικκυλίων που παράχθηκαν με την μέθοδο PIESA και αυτή των δύο σταδίων αντίστοιχα και παρουσιάζονται στο σχήμα 8.12 συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης. Το  $<S^2>_{two-step}$  είναι πάντα μεγαλύτερο σε σχέση με το  $<S^2>_{PIESA}$ .



Σχήμα 8.12 Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής για τα μικκύλια που σχηματίζονται με την μέθοδο PIESA απεικονίζεται με μαύρο χρώμα και με την μέθοδο δύο σταδίων όπου παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα για μείγματα με : (a) A<sub>26</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub>, (b) A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub> και (c) A<sub>101</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub> συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση.

Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα του Bos και των συνεργατών του (σχήμα 1d στην αναφορά 178). όπου ο πολυμερισμός δύο σταδίων οδηγεί σε πολύ θολά δείγματα και κατά συνέπεια σε μεγαλύτερο μέγεθος συσσωματωμάτων από τον πολυμερισμό με εκμαγείο. Η απόκλιση μεταξύ  $\langle S^2 \rangle_{two-step}$  και  $\langle S^2 \rangle_{PIESA}$  μειώνεται καθώς το

μήκος της ουδέτερης συστάδας που σχηματίζει την κορώνα γίνεται πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την συστάδα του τύπου B (σχήμα 8.12b,c). Οι χαμηλότερες τιμές του  $<S^2>_{PIESA}$  μπορεί να οφείλονται στην υψηλότερη  $PDI_B$  που είναι 1.3 για την μέθοδο PIESA, σε σύγκριση με 1.1 για τη μικκυλίωση δύο σταδίων. O Van der Kooij και οι συνεργάτες του<sup>170</sup> και ο Gavrilov και οι συνεργάτες του<sup>180</sup> έχουν δείξει ότι οι αλυσίδες δισυσταδικού συμπολυμερούς με υψηλότερη PDI είγαν ως αποτέλεσμα το καλύτερο πακετάρισμα στον πυρήνα του μικκυλίου. Έτσι, η συνολική μέση τετραγωνική ακτίνα περιστροφής των μικκυλίων του συσσωματώματος πολυηλεκτρολυτών ήταν πολύ χαμηλότερη από την αντίστοιχη των μικκυλίων που σχηματίστηκαν από τα συμπολυμερή με χαμηλή PDI. Η παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος κ<sup>2158,164</sup> εμφανίζεται στο σχήμα 8.13 συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης των μικκυλίων για τα δύο συστήματα μικκυλίωσης. Από το σχήμα 8.13, είναι προφανές ότι τα μικκύλια με πολύ μικρούς αριθμούς συσσωμάτωσης (N<10) είναι επιμηκυσμένα ( $\kappa^2 > 0.1$ ). Τα μικκύλια είναι σφαιρικά  $(\kappa^2 < 0.1)$  σε μεσαίους αριθμούς συσσωμάτωσης, και είναι πάλι επιμηκυσμένα για υψηλότερους αριθμούς συσσωμάτωσης (N>90). Οι τιμές  $\kappa^2$  για τα μικκύλια με υψηλούς αριθμούς συσσωμάτωσης έχουν μεγάλη διακύμανση, καθώς ο υπολογισμός τους έχει κακή στατιστική επειδή τέτοια μεγάλα μικκύλια σγηματίζονται σπάνια στην προσομοίωση. Γενικά, τα μικκύλια με αριθμούς συσσωμάτωσης 20<Ν<80 που σγηματίζονται από τη μικκυλίωση με την μέθοδο PIESA είναι πιο σφαιρικά από αυτά που προκύπτουν από την μέθοδο δύο σταδίων για μείγματα  $A_{26}B_{20} + C_{20}$ , και  $A_{51}B_{20} + C_{20}$ . Αντίθετα, τα μικκύλια που λαμβάνονται από το μείγμα A101B20 + C20 (δηλαδή το σύστημα με την μεγαλύτερη ουδέτερη συστάδα τύπου A) έχουν παρόμοιο σχήμα και στις δύο μεθόδους μικκυλίωσης. Ο λόγος είναι ότι το σχήμα της μεγάλης κορώνας που αποτελείται από A<sub>101</sub> συστάδες καθορίζει κυρίως το συνολικό σχήμα των μικκυλίων.



Σχήμα 8.13 Η μέση παράμετρος ανισοτροπίας σχήματος  $\kappa^2$  των μικκυλίων που σχηματίζονται από την PIESA (μαύροι κύκλοι) και τη μέθοδο δύο σταδίων (κόκκινοι κύκλοι) από μείγματα: (a) A26B20 + C20, (b) (a) A<sub>26</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub>, (c) A<sub>51</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub> και (c) A<sub>101</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>20</sub> συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης N. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση.

Μέχρι στιγμής σε αυτή τη μελέτη, έχουμε επικεντρωθεί στα μικκύλια που σχηματίζονται από μείγματα στα οποία η αναλογία των φορτισμένων δομικών μονάδων του εκμαγείου προς τα αντίθετα φορτισμένα μονομερή είναι 1:1. Για να μελετήσουμε την επίδραση της χημικής ανατροφοδότησης σε μείγματα με περίσσεια αρνητικών δομικών μονάδων εκμαγείου, πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις με αναλογία 2:1. Οι κατανομές μάζας των μικκυλίων που προκύπτουν από τα μείγματα  $A_{101}B_{20} + C_{40}$  παρουσιάζονται στο σχήμα 8.14 συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης N για τις μεθόδους PIESA και των δύο σταδίων αντίστοιχα. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι, ανεξάρτητα από τη μέθοδο μικκυλίωσης, σχηματίζονται μόνο πολύ μικρά συσσωματώματα (N ≤ 7). Το εύρημα αυτό συμφωνεί πλήρως με τα πειραματικά αποτελέσματα του Bos και των συνεργατών του<sup>178</sup> και συμφωνεί και με προηγούμενες θεωρητικές προβλέψεις ότι τα PCMs σχηματίζονται μόνο όταν υπάρχει στοιχειομετρία φορτίου<sup>158</sup>.



Σχήμα 8.14 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μείγματα από Α<sub>101</sub>B<sub>20</sub> + C<sub>40</sub> συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης N για (a) την μέθοδο PIESA, (b) την μέθοδο δύο σταδίων για [Φ]=0.04, RP=0.125. Ο λόγος των αρνητικά φορτισμένων δομικών μονάδων ως προς τα αντίστοιχα θετικά ορίστηκε 2:1.

### 8.4 Συμπεράσματα

Για την κατανόηση της επίδρασης της χημικής ανατροφοδότησης, στον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου μιας φορτισμένης συστάδας και ταυτόχρονης αυτοοργάνωσης με το αντίθετα φορτισμένο εκμαγείο αλλά και στην επίδρασης στην κινητική της αντίδρασης και στο σχήμα και μέγεθος των παραγόμενων μικκυλίων πραγματοποιήσαμε GGMD προσομοιώσεις. Ο πολυμερισμός βασίστηκε σε ένα στοχαστικό μοντέλο αντίδρασης Monte Carlo. Δείξαμε ότι η χημική ανατροφοδότηση αλλάζει θεμελιωδώς τόσο τον πολυμερισμό όσο και την αυτοοργάνωση. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαλύματος [Φ], η θέση των μονομερών κοντά στα εκμαγεία επιταχύνει σημαντικά τον πολυμερισμό, ενώ σε υψηλές [Φ], η τοπική συγκέντρωση των μονομερών στα εκμαγεία γίνεται χαμηλότερη από εκείνη του διαλύματος, επιβραδύνοντας έτσι τον πολυμερισμό. Αυτό είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Τόσο η αύξηση του μήκους του εκμαγείου όσο και η μείωση του μήκους της ουδέτερης συστάδας οδήγησαν σε γραμμική αύξηση της ταχύτητας του πολυμερισμού.

Στον πολυμερισμό με εκμαγείο, οι τιμές *M*n, *M*w, και PDI της συστάδας τύπου B υπολογίστηκαν να είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες στον πολυμερισμό χωρίς εκμαγείο, ειδικά στις χαμηλές και μέτριες συγκεντρώσεις [Φ]=0.04 και 0.12. Τα μικκύλια που σχηματίζονται με τη μέθοδο PIESA έχουν υψηλότερους αριθμούς συσσωμάτωσης από αυτά που σχηματίζονται με τη μέθοδο δύο σταδίων. Ωστόσο, η  $<S^2>_{two-step}$  είναι πάντα υψηλότερη από την <S<sup>2</sup>><sub>PIESA</sub> και είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό είναι πιθανότατα αποτέλεσμα του υψηλότερου PDI των συστάδων συμπολυμερούς που προκύπτουν από τον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου και της διαφοράς στο σχήμα των παραγόμενων μικκυλίων. Τα μικκύλια με μέτριους αριθμούς συσσωμάτωσης που σχηματίζονται με τη μέθοδο PIESA είναι πιο σφαιρικά από αυτά που σχηματίζονται με τη μέθοδο δύο σταδίων και είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα. Αυτή η χρήσιμη κατανόηση της διαδικασίας στην αντίδρασης με εκμαγείο στους πολυμερισμούς που αποκτώνται από μοριακές προσομοιώσεις είναι απαραίτητη για τον ορθολογικό σχεδιασμό νέων συνθετικών υπερμοριακών υλικών.

Εδώ, εξετάσαμε μια απλή περίπτωση πολυμερισμού που περιλάμβανε μόνο απαρχητές και αντιδράσεις διάδοσης χωρίς αντιδράσεις ενεργοποίησης-απενεργοποίησης της αλυσίδας και αντιδράσεις τερματισμού, καθώς επικεντρωθήκαμε κυρίως στην επίδραση της χημικής ανατροφοδότησης στον πολυμερισμό με εκμαγείο. Για τη μελέτη άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων, όπως τα διαγράμματα φάσεων του PIESA, το βήμα τερματισμού μέσω ανασυνδυασμού είναι απαραίτητο για να περιγράψει σωστά τα πειραματικά δεδομένα<sup>190</sup>.

# 8.5 Παράρτημα

Πίνακας 8.1 Το *M*n, *M*w και το PDI της πολυμερισμένης τύπου B συστάδας για διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος [Φ], πιθανότητες αντίδρασης RP, μήκη των εκμαγείων τύπου C, μήκη των ουδέτερων συστάδων τύπου A και του της μεθόδου πολυμερισμού

	M <sub>n</sub> (B-block)	M <sub>w</sub> (B-block)	PDI <sub>B</sub>		
Templated polymerization					
$A_{51}B_{20}+C_{20}$	25.9	34.6	1.34		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}+C_{20}$	24.4	31.9	1.31		
[Φ]=0.12, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}+C_{20}$	24.2	31.3	1.29		
[Φ]=0.24, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}+C_{80}$	23.6	30.2	1.28		
[Φ]=0.24, RP=0.125					
$A_{26}B_{20}+C_{20}$	24.8	34.0	1.37		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{101}B_{20}+C_{20}$	26.1	35.8	1.37		

130

[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}+C_{20}$	26.6	37.7	1.42		
[Φ]=0.04, RP=0.25					
$A_{51}B_{20}+C_{20}$	26.8	37.4	1.39		
[Φ]=0.04, RP=0.5					
$A_{51}B_{40}+C_{40}$	47.1	68.8	1.46		
[Φ]=0.04, RP=0.5					
$A_{101}B_{40}+C_{40}$	49.5	71.9	1.45		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
Non-templated polymerization					
$A_{51}B_{20}$	20.2	22.4	1.11		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}$	21.0	25.1	1.20		
[Φ]=0.12, RP=0.125					
A <sub>51</sub> B <sub>20</sub>	21.6	26.4	1.22		
[Φ]=0.24, RP=0.125					
A <sub>26</sub> B <sub>20</sub>	20.1	22.7	1.13		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{101}B_{20}$	19.9	22.3	1.12		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{51}B_{20}$	20.2	23.2	1.15		
[Φ]=0.04, RP=0.25					
A <sub>51</sub> B <sub>20</sub>	20.3	23.4	1.15		
[Φ]=0.04, RP=0.5					
$A_{51}B_{40}$	40.0	45.6	1.14		
[Φ]=0.04, RP=0.125					
$A_{101}B_{40}$	39.9	45.5	1.14		
[Φ]=0.04, RP=0.125					



Σχήμα 8.15 Ψευδοπρώτης τάξης διάγραμμα της κινητικής για πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου και χωρίς για σύνθεση των  $A_{51}B_{20}$  δισυσταδικών συμπολυμερών με διαφορετικές πιθανότητες αντίδρασης RP= 0.125, 0.25 και 0.5. Η συνολική συγκέντρωση ισούται με [Φ]=0.04.

Πίνακας 8.2 Η τοπική συγκέντρωση μονομερών στις αντιδράσεις με εκμαγείο και χωρίς εκμαγείο πριν από την αντίδραση του πολυμερισμού (τ=0) για διαφορετικές συνολικές συγκεντρώσεις διαλύματος [Φ]

[ <b>Φ</b> ]	Local concentration in	Local concentration in	Ratio of local concen-
	templated polymeriza-	non-templated	trations
	tion	polymerization	
0.04	0.0158	0.0086	1.837
0.12	0.0289	0.0258	1.120
0.24	0.0483	0.0516	0.936
0.36	0.0689	0.0774	0.890



Σχήμα 8.16 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται στην αντίδραση με εκμαγείο για τη σύνθεση του δισυσταδικού συμπολυμερούς A<sub>51</sub>B<sub>20</sub>, υπολογισμένη από μοναδικά στιγμιότυπα για διαφορετικούς χρόνους προσομοίωσης. (a) τ = 7500 (b) τ = 15000, (c) τ = 22500, (d) τ = 30000 για συγκέντρωση [Φ]=0.04. Το εκμαγείο είναι αλυσίδα C<sub>20</sub>.





**Σχήμα 8.17** Στιγμιότυπα των μικκυλίων που σχηματίζονται στην αντίδραση αυτοοργάνωσης με εκμαγείο για τη σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών  $A_{51}B_{20}$ , για διαφορετικούς χρόνους προσομοίωσης και συγκέντρωσης: (a)  $\tau = 6000$ ,  $[\Phi]=0.04$  (b)  $\tau = 15000$ ,  $[\Phi]=0.04$  (c)  $\tau = 30000$ ,  $[\Phi]=0.04$  (d)  $\tau = 900$ ,  $[\Phi]=0.36$  (e)  $\tau = 3000$ ,  $[\Phi]= 0.36$  (f)  $\tau = 30000$ ,  $[\Phi]= 0.36$  Te κμαγείο είναι αλυσίδα C<sub>20</sub>. Η εξέλιξη του μεγέθους των μικκυλίων είναι συμβατή με τις εικόνες TEM που παρουσιάζονται στο αναφερόμενο άρθρο<sup>179</sup>.

Κεφάλαιο 9 Επίδραση της Αρχιτεκτονικής του Συμπολυμερούς στην Αποσάθρωση του Μικκυλίου και την Απελευθέρωση Φορτίου μέσω του από άκρο εις άκρο αποπολυμερισμού υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων.

## 9.1 Εισαγωγή

Τα υδρόφοβα φάρμακα και τμήματα νουκλεϊκών οξέων που χρησιμοποιούνται σε θεραπευτικές εφαρμογές αντιμετωπίζουν σημαντικές προκλήσεις, όπως χαμηλή σταθερότητα, διάσπαση μέσα στον οργανισμό και δυσκολίες στην άφιξη στο σημείο δράσης τους<sup>191</sup>. Συνεπώς, ένα αποδοτικό σύστημα μεταφοράς είναι απαραίτητο για την ασφαλή και αποτελεσματική μεταφορά αυτών των παραγόντων. Τα τελευταία γρόνια τα πολυμερικά μικκύλια έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα αποτελεσματικοί φορείς φορτίου, λόγω της βιοσυμβατότητας τους, της εύκολης παρασκευής τους, του ρυθμιζόμενου μεγέθους και σχήματος τους, της μεγάλης σταθερότητας στην κυκλοφορία του αίματος και της αυξημένης κατακράτησης στον στόχο<sup>192-196</sup>. Συνήθως, τα πολυμερικά μικκύλια αποτελούνται από προ-συντεθειμένες αλυσίδες δισυσταδικών συμπολυμερών, που περιλαμβάνουν μια υδρόφιλη και μια υδρόφοβη συστάδα, ή από ένα μείγμα διπλά υδρόφιλων δισυσταδικών συμπολυμερών με ουδέτερες και αντίθετα φορτισμένες συστάδες, που γίνονται υδρόφοβες μετά από την σύμπλεξη τους<sup>186,197</sup>. Τα υδρόφοβα τμήματα σχηματίζουν τον πυρήνα του μικκυλίου, ενώ τα υδρόφιλα τμήματα δημιουργούν την κορόνα. Τα μικκύλια αυτά προέρχονται από αραιές συγκεντρώσεις πολυμερών που υπερβαίνουν την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίων (critical micelle concentration CMC). Πρόσφατα, καινοτόμες συνθετικές τεχνικές (PISA και PIESA) έχουν επιτρέψει τη μικκυλίωση σε υψηλές συγκεντρώσεις μονομερών, συνδυάζοντας τη σύνθεση δισυσταδικών συμπολυμερών και τη μικκυλίωση σε μια ενιαία διαδικασία<sup>198,199</sup>. Η απορρόφηση των φορτίων στις αλυσίδες των συμπολυμερών οδηγεί στην ενθυλάκωση του υδρόφοβου φορτίου εντός του πυρήνα του μικκυλίου λόγω των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων με τον διαλύτη.

Τα έξυπνα πολυμερικά μικκύλια, που ανταποκρίνονται στο μικροπεριβάλλον του στόχου, μπορούν να σχεδιαστούν με την ενσωμάτωση αισθητήρων που ανταποκρίνονται σε ερεθίσματα και είτε είναι προσροφημένοι στα μικκύλια, είτε είναι ομοιοπολικά συνδεδεμένοι στις αλυσίδες συμπολυμερών. Αυτοί οι αισθητήρες που ανταποκρίνονται στο pH, στο φως, στην θερμότητα, στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και στα ένζυμα, διευκολύνουν την αποτελεσματική χορήγηση φαρμάκων<sup>200-202</sup>. Ωστόσο, μπορεί να προκύψουν προβλήματα στην επίτευξη πλήρους απελευθέρωσης του φορτίου λόγω της ατελούς διάσπασης του μικκυλίου. Μια νέα προσέγγιση είναι η δημιουργία υλικών με την ικανότητα της αποσύνθεσης με ανταπόκριση σε ερεθίσματα του περιβάλλοντος. Πολυμερή με μια προστατευτική δομική μονάδα που μπορεί να αντιδράσει με τις δομικές μονάδες των μορίων πυροδότησης και στην συνέχεια την σταδιακή αποσύνθεση τους με διαδογικές αντιδράσεις<sup>203,204</sup>. Σε αυτή την προσέγγιση, τα πολυμερή παρουσιάζουν σταθερότητα όσο η προστατευτική δομική μονάδα παραμένει άθικτη. Ωστόσο, μόλις η προστατευτική δομική μονάδα αφαιρεθεί μέσω μιας συγκεκριμένης διάσπασης δεσμού, μια δομική ομάδα εκτίθεται στο άκρο της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτή η εκτεθειμένη ομάδα πυροδοτεί μια σειρά ενδομοριακών αντιδράσεων, οδηγώντας τελικά στον πλήρη αποπολυμερισμό του υλικού από το ένα άκρο στο άλλο. Αρχικά η τεχνική αυτή δοκιμάστηκε στα δενδριτικά πολυμερή, όπου με την διαδικασία αποσύνθεσης απελευθερώνονται πολλαπλά μόρια φαρμάκων από την περιφέρεια του δενδριτικού πολυμερούς<sup>205</sup>. Αυτά τα συστήματα βελτιώθηκαν στη συνέχεια για να επιτρέψουν την ταυτόχρονη απελευθέρωση διάφορων μορίων φαρμάκων, την ενσωμάτωση εξειδικευμένων στοιχείων που σαν στόχο έχουν τους καρκινικούς όγκους και την ενσωμάτωση ευαίσθητων ομάδων είτε σε αναγωγικές αντιδράσεις είτε σε ένζυμα. Τα πολυμερικά μικκύλια με αποσυντιθέμενες αλυσίδες συμπολυμερών έγουν προσελκύσει την προσοχή για την ελεγχόμενη αλλά και την πλήρους απελευθέρωση φορτίων και την πρόληψη της συσσώρευσης των μικκυλίων στο σημείο στόγο<sup>206-208</sup>.

Σε μια μελέτη, ο Kim και οι συνεργάτες του σχεδίασαν αμφίφιλα πολυμερή poly(benzyl-ether), ικανά για επιλεκτική αποσάθρωση των μικκυλίων, μέσω αποπολυμερισμού από άκρο εις άκρο που προκαλείται από υδρόφοβα μόρια fluolid <sup>209</sup>. Μια ευαίσθητη στο fluolid προστατευτική δομική μονάδα συνδεδεμένη στο άκρο της υδρόφοβης συστάδας είναι κρυμμένη μέσα στον πυρήνα του μικκυλίου, αποτρέποντας την αποσύνδεση τους. Τα μόρια fluolid ενεργοποιούν την αποσύνδεση της προστατευτικής δομικής μονάδας στην υδρόφοβη συστάδα, μετά από την οποία ολόκληρη η αλυσίδα αποπολυμερίζεται αυθόρμητα και συνεχώς από άκρο εις άκρο χωρίς την ανάγκη επιπλέον ερεθισμάτων. Η φόρτωση doxorubicin μέσα στα μικκύλια οδήγησε στην αποσύνθεση τους σε μοριακό επίπεδο, με αποτέλεσμα την ελεγχόμενη και πλήρη απελευθέρωση των μορίων του φαρμάκου.

Ο μηχανισμός αποσύνθεσης που προκαλείται από τον αποπολυμερισμό έχει μελετηθεί κυρίως για αμφίφιλα με γραμμική αρχιτεκτονική αλυσίδας που φέρουν μια ευαίσθητη προστατευτική δομική μονάδα στο άκρο. Ο σχεδιασμός αμφίφιλων με διαφορετική αρχιτεκτονική, που φέρουν περισσότερες ευαίσθητες προστατευτικές δομικές μονάδες στα άκρα τους, μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω τον έλεγχο του αποπολυμερισμού και της απελευθέρωσης φορτίου, κάτι που είναι χρήσιμο για βιολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Λόγω της έλλειψης τέτοιων μελετών, πραγματοποιήσαμε προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με την χρήση ενός αδρομερούς μοντέλου για μικκύλια που σχηματίζονται από: a) Γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές AB με μία υδρόφιλη (τύπου A) και μία υδρόφοβη (τύπου B) συστάδα, που διαθέτει μία προστατευτική δομική μονάδα στο άκρο. b) Μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές A(B)<sub>2</sub> με μία υδρόφιλη και δύο υδρόφοβους κλάδους, εξοπλισμένο με δύο προστατευτικές δομικές μονάδες μία σε κάθε άκρο της συστάδας τύπου B, c) Μικτόκλωνο αστέρι συμπολυμερές A(B)<sub>3</sub> με τρεις υδρόφοβους κλάδους και τρεις προστατευτικές δομικές μονάδες.

Αρχικά παρέχουμε μια σύντομη εισαγωγή στο αδρομερές μοντέλο και τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση αμφίφιλων συμπολυμερών σε επιλεκτικούς διαλύτες. Επιπλέον, περιγράφουμε τον αλγόριθμο για τις αντιδράσεις αποπολυμερισμού που χρησιμοποιείται για τη μελέτη της μικκυλίωσης, της ικανότητας φόρτωσης και της απελευθέρωσης φορτίου. Στην ενότητα των αποτελεσμάτων, παρουσιάζουμε υπολογισμούς των κατανομών μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από διαφορετικά συμπολυμερή, τόσο πριν όσο και μετά τη φόρτωση των μικκυλίων με το φορτίο. Επιπλέον, αναλύουμε την κινητική του αποπολυμερισμού από άκρο εις άκρο των υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων, καθώς και την κινητική της απελευθέρωσης φορτίου που προκαλείται από μικρά υδρόφοβα μόρια. Τέλος, συνοψίζουμε τα ευρήματά μας.

## 9.2 Μοντέλο

Τα αμφίφιλα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή AB, τα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή και τα μόρια του φορτίου είναι αλυσίδες που μοντελοποιούνται με την χρήση του μηχανικού μοντέλου ελατηρίου των Murat-Grest<sup>210</sup>. Σε όλες τις προσομοιώσεις, οι αλυσίδες των συμπολυμερών αποτελούνται συνολικά από 30 υδρόφιλες δομικές μονάδες τύπου A και 30 υδρόφοβες δομικές μονάδες τύπου B. Στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή AB, που συμβολίζονται ως A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, οι υδρόφιλες και υδρόφοβες δομικές μονάδες είναι κατανεμημένες σε μία συστάδα η καθεμία. Στα μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή με 3 και 4 κλάδους, που συμβολίζονται ως A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> and A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, οι 30 υδρόφοβες δομικές μονάδες είναι κατανεμημένες σε 2 ή 3 κλάδους, αντίστοιχα. Η ελεύθερη δομική μονάδα στο άκρο της υδρόφοβης συστάδας ή κλάδου χαρακτηρίζεται ως προστατευτική δομική μονάδα στο άκρο. Τα μόρια φορτίου αποτελούνται από γραμμικές αλυσίδες που περιέχουν 3 υδρόφοβες δομικές μονάδες τύπου C, σημειώνονται ως C<sub>3</sub>. Το μόριο πυροδότησης αποτελείται από μία υδρόφοβη δομική μονάδα τύπου T με διάμετρο σ. Όλες οι αλυσίδες των συμπολυμερών, συμπεριλαμβανομένων αυτών με γραμμική και αστεροειδή αρχιτεκτονική, καθώς και τα μόρια φορτίου και της ενεργοποίησης, απεικονίζονται στο σχήμα 9.1.



Σχήμα 9.1 Γραφιστική αναπαράσταση του (a) γραμμικού δισυσταδικού συμπολυμερούς A<sub>6</sub>B<sub>6</sub>, (b) μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς A<sub>6</sub>(B<sub>3</sub>)<sub>2</sub> και μικτόκλωνου αστεροειδούς συμπολυμερούς A<sub>6</sub>(B<sub>2</sub>)<sub>3</sub> με μία, δύο και τρείς προστατευτικές δομικές μονάδες που απεικονίζονται με πορτοκαλί χρώμα. Οι δομικές μονάδες του μορίου πυροδότησης που είναι τύπου T αναπαρίστανται με μωβ χρώμα και οι αλυσίδες του φορτίου C<sub>2</sub> με πράσινο. Οι υδρόφιλες δομικές μονάδες τύπου A και οι υδρόφοβες δομικές μονάδες τύπου B αναπαρίστανται με μπλε και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα.

Στην παρούσα μελέτη, οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για μείγματα που περιλαμβάνουν a)  $A_{30}B_{30}$  με  $C_3$  b)  $A_{30}(B_{15})_2$  με  $C_3$  και c)  $A_{30}(B_{10})_3$  με  $C_3$ , συνολικά περιέχονται 1000 αλυσίδες συμπολυμερών και 2000 ή 4000 μόρια φορτίου. Σε όλες τις περιπτώσεις, η συνολική συγκέντρωση των δομικών μονάδων (συμπεριλαμβανομένων των συμπολυμερών και των δομικών μονάδων φορτίου) ορίστηκε ίση με [Φ]=0.12, όπου σχηματίζονται τα περισσότερα μικκύλια.

Οι εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις λήφθηκαν υπόψιν για να μιμηθούν τις μακροσκοπικές συνθήκες του διαλύτη. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το δυναμικό Lennard-Jones<sup>197,211</sup>:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6} - \left(\frac{\sigma}{r_{cij}}\right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{cij}}\right)^{6} \right], \ r_{ij} \le r_{cij} \\ 0, r_{ij} > r_{cij} \end{cases}$$
(9.1)

όπου ε είναι το βάθος του φρέατος δυναμικού και  $r_{cij}$  η ακτίνα αποκοπής του δυναμικού (cutoff radius). Οι διάφορες δομικές μονάδες των συμπολυμερών θεωρήθηκαν συνδεδεμένες με δεσμούς τύπου FENE(finitely extensible nonlinear elastic bonds). Το δυναμικό FENE εκφράζεται ως <sup>197</sup>

$$U_{Bond}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR_0^2 ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0}\right)^2\right], \ r_{ij} \le R_0 \\ \infty, \ r_{ij} > R_0 \end{cases}$$
(9.2)

όπου το  $r_{ij}$  είναι η απόσταση ανάμεσα στις δομικές μονάδες i και j,  $k = 25\varepsilon/\sigma^2$  και  $R_0$  είναι η μέγιστη επιμήκυνση του δεσμού ( $R_0 = 1.5\sigma$ ). Αυτές οι παράμετροι αποτρέπουν την διασταύρωση των αλυσίδων, διασφαλίζοντας ένα μέσο μήκος δεσμού ίσο με 0.97 $\sigma$ .

Τα μόρια του διαλύτη είναι ωσεί παρόντα μέσα στο κουτί προσομοίωσης, υπονοείται δηλαδή η ύπαρξή τους (implicit solvent). Αυτό συμβαίνει γιατί τα μικρά χρονικά βήματα που θα χρειάζονταν για να μελετήσουμε την συμπεριφορά του διαλύτη(γρήγορες κινήσεις) θα μας περιόριζαν στο να έχουμε λεπτομερή περιγραφή των κινήσεων των πιο αργών κινήσεων δηλαδή των συμπολυμερών. Έτσι στην προσομοίωση μοριακής δυναμικής με χρήση θερμοστάτη Langevin μπορούμε να υποκαταστήσουμε τα μόρια του διαλύτη με την χρήση τυχαίων δυνάμεων και τριβών. Ο συντελεστής τριβής και οι τυχαίες δυνάμεις προσομοιώνουν το σύστημα μας σαν ένα θερμό λουτρό με σταθερή θερμοκρασία και έτσι προσεγγίζει το κανονικό σύνολο (NVT). Η εξίσωση της κίνησης για κάθε δομική μονάδα *i* με μάζα *m<sub>i</sub>* εντός του κουτιού της προσομοίωσης ακολουθεί την εξίσωση του Langevin<sup>159</sup>

$$m_i \ddot{\boldsymbol{r}}_i(t) = -\boldsymbol{\nabla} \sum_j \left[ U_{LJ}(r_{ij}) + U_{Bond}(r_{ij}) + U_{Coulomb}(r_{ij}) \right] - m_i \xi \dot{\boldsymbol{r}}_i(t) + \boldsymbol{F}_i(t)$$
(9.3)

όπου  $m_i$ είναι η μάζα,  $r_i$ είναι το διάνυσμα θέσης και ζείναι ο συντελεστής τριβής και είναι ξ=0.5 τ<sup>-1</sup> με τ =  $\sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Το διάνυσμα της τυχαίας δύναμης  $F_i$  ακολουθεί γκαουσιανή κατανομή και ικανοποιεί την εξίσωση:

$$\langle \mathbf{F}_{i}(t) \cdot \mathbf{F}_{j}(t') \rangle = 6k_{B}Tm\xi\delta_{ij}\delta(t-t').$$
(9.4)

όπου k<sub>B</sub> είναι η σταθερά Boltzman και T είναι η θερμοκρασία.

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε κυβικό κουτί με περιοδικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας το λογισμικό LAMMPS<sup>212</sup>. Η ανηγμένη θερμοκρασία της προσομοίωσης *T*\* ορίστηκε σε *T*\*=*k*<sub>B</sub>*T/ε*=1.8 (*ε*=1), η οποία αντιστοιχεί σε κακό διαλύτη<sup>197</sup>. Διάφορες αποστάσεις αποκοπής και παραμέτρων έψιλον στο δυναμικό Lennard-Jones χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων του συμπολυμερούς. Οι αλληλεπιδράσεις B-B, B-C και C-C θεωρήθηκαν ελκτικές. Συγκεκριμένα, οι αλληλεπιδράσεις B-B αντιστοιχούσαν σε *T*\* = 1.8 ενώ οι B-C και C-C αλληλεπιδράσεις ήταν ακόμα πιο ελκτικές, αντιστοιχώντας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (*T*\* = 1.8, 1.4 και *T*\* = 1.8, 1.6, 1.5 και 1.4 αντίστοιχα) με απόσταση αποκοπής *r*<sub>cij</sub> ίση με 2.5σ (ε<sub>BB</sub>=1, ε<sub>ij</sub>= *T*\*/1.8, για *i*, *j*≠B). Αντίστροφα, οι αλληλεπιδράσεις A-A, A-B και A-C θεωρήθηκαν απωστικές, με απόσταση αποκοπής *r*<sub>cij</sub> να είναι ίση με 2<sup>1/6</sup>σ. Σε αυτήν την περίπτωση, το δυναμικό Lennard Jones μετατοπίζεται κατά ε. Για απλότητα, υποθέτουμε ότι όλοι οι τύποι δομικών μονάδων έχουν την ίδια μάζα (m= m<sub>i</sub> =1) και διάμετρο (σ=1).

Σύμφωνα με το κριτήριο Stillinger <sup>213</sup>, δύο αλυσίδες θεωρούνται ότι βρίσκονται στο ίδιο μικκύλιο αν η απόσταση μεταξύ οποιωνδήποτε δύο μη συνδεδεμένων υδρόφοβων δομικών μονάδων, που ανήκουν σε διαφορετικές αλυσίδες, είναι μικρότερη ή ίση με 1.5σ.

Πραγματοποιήσαμε προσομοίωση 2 εκατομμύριων βημάτων με βήμα ολοκλήρωσης Δt = 0.006τ (τ =  $\sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$ ), θέτοντας όλες τις αποστάσεις αποκοπής ίσες με  $r_{cij}$ =2<sup>1/6</sup>σ για να εξαλείψουμε τυχόν εκβιάσεις στο σύστημα μας. Στην συνέχεια αφήσαμε ι το σύστημα για άλλα 30 εκατομμύρια βήματα. Οι ιδιότητες πάρθηκαν στην συνέχεια από προσομοιώσεις που κυμάνθηκαν από 300 έως 600 εκατομμύρια βήματα προσομοίωσης. Ο χρόνος αυτός εξαρτήθηκε από την εξίσωση αυτοσυσχέτισης<sup>186</sup> που μάς έδωσε το πότε το σύστημα μας ισορρόπησε.

$$C(t) = \frac{\langle N(t_0+t)N(t_0)\rangle - \langle N(t_0)\rangle^2}{\langle N^2(t_0)\rangle - \langle N(t_0)\rangle^2} , \qquad (9.5)$$

όπου N(t) είναι ο αριθμός των μορίων στο μικκύλιο στο οποίο βρίσκεται το συμπολυμερές στο την χρονική στιγμή t. Θεωρήσαμε όλα τα συμπολυμερή ως ιχνηλάτες, με κάθε χρονικό βήμα να λειτουργεί ως η χρονική αρχή t<sub>0</sub>. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης t<sub>relax</sub> ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για τη C(t) να φτάσει στην τιμή 1/e = 0.37. Κάθε προσομοίωση πραγματοποιήθηκε για τουλάχιστον  $10t_{relax}$  για να διασφαλιστούν 10 ανεξάρτητες διαμορφώσεις. Οι ιδιότητες που μας ενδιέφεραν υπολογίστηκαν ως μέσες τιμές από 4000 στιγμιότυπα χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μέσης τιμής με δέκα μπλοκ.

#### 9.2.1 Αποπολυμερισμός και ανάλυση των συσσωματωμάτων

Ο στογαστικός αποπολυμερισμός των υδρόφοβων μονομερών των αμφίφιλων συμπολυμερών(όπως απεικονίζεται στο σχήμα 9.2) πραγματοποιήθηκε με τον αλγόριθμο bond/react του Lammps. Ο αλγόριθμος αυτός επιτρέπει το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ των δομικών μονάδων μέσω κριτηρίων που βασίζονται στην πιθανότητα και στην απόσταση των μονομερών. Οι αλλαγές στην τοπολογία προσδιορίζονται με πρότυπα μορίων πριν και μετά την αντίδραση. Δύο διακριτά βήματα αποπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν: (a) το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ της υδρόφοβης προστατευτικής δομικής μονάδας στο άκρο και των δομικών μονάδων τύπου B, η οποία προκαλείται από την παρουσία του μορίου τύπου T εντός  $R_{cutoff} = 1\sigma$ από την προστατευτική δομική μονάδα στο άκρο, με προκαθορισμένη πιθανότητα αντίδρασης (reaction probability **RP**) (σχήμα 9.2a). (b) η αυθόρμητη διάδοση του αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων με προκαθορισμένη RP που συμβαίνει χωρίς εξωτερικά ερεθίσματα (σχήμα 9.2b). Οι RP είναι παράμετροι που μεταβάλλονται. Στις δοκιμές μας με 250, 500 και 750 αλυσίδες πολυμερών, διαφορετικοί αριθμοί συσσωμάτωσης μικκυλίων που δημιουργούνται από γραμμικά συμπολυμερή με ίδιες παραμέτρους ενέργειας αλληλεπίδρασης. Ωστόσο, όταν χρησιμοποιήθηκαν 1000 και 1250 αλυσίδες πολυμερών, επιτεύχθηκαν σταθερά αποτελέσματα, υποδεικνύοντας ότι οι 1000 αλυσίδες αποτελούν το όριο όπου οι επιδράσεις μεγέθους τελειώνουν. Ως εκ τούτου, η χρήση προσομοιώσεων με παρουσία όλων των ατόμων για τέτοια μεγάλα συστήματα είναι απαγορευτική.



Σχήμα 9.2 Γραφιστική αναπαράσταση του αλγορίθμου του αποπολυμερισμού (a) του σπασίματος του δεσμού μεταξύ της προστατευτικής δομικής μονάδας (πορτοκαλί) και της τύπου Β δομικής μονάδας (κόκκινο) που προκαλείται από την δομική μονάδα τύπου Τ(μωβ) (b) ο από άκρο εις άκρο σπάσιμο των δεσμών των τύπου Β δομικών μονάδων (κόκκινο) χωρίς την παρουσία εξωτερικών ερεθισμάτων.

# 9.3 Αποτελέσματα

### 9.3.1 Μικκυλίωση και ενθυλάκωση του φορτίου

Μελετήσαμε τη μικκυλίωση των αμφίφιλων γραμμικών  $A_{30}B_{30}$ , μικτόκλωνων αστεροειδών  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$  συμπολυμερών πριν την ενθυλάκωση του φορτίου, με  $T^*=1.8$ και [Φ]=0.12. Υπολογίσαμε την κατανομή μάζας, τον ακτίνα περιστροφής και την ανισοτροπία σχήματος των μικκυλίων. Στο σχήμα 9.3, απεικονίζεται η κατανομή μάζας των συσσωματωμάτων. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης  $N_p$  είναι υψηλότερες για τα γραμμικά συμπολυμερή και μειώνονται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων στα μικτόκλωνα συμπολυμερή, και είναι σε πλήρη συμφωνία με τα προηγούμενα αποτελέσματα προσομοιώσεων <sup>214,215</sup>.



**Σχήμα 9.3** Κατανομή μάζας μικκυλίων συναρτήσει του αριθμού συσσωμάτωσης N που σχηματίζεται από (α) συμπολυμερή (a)  $A_{30}B_{30}$ , (b)  $A_{30}(B_{15})_2$ , και (c)  $A_{30}(B_{10})_3$ . και για μείγματα: (d)  $A_{30}B_{30} + C_3$ , (e)  $A_{30}B_{30} + C_3$  και (f)  $A_{30}(B_{10})_3 + C_3$ . Σε όλες τις προσομοιώσεις η συγκέντρωση είναι [Φ]=0.12.

Η ενθυλάκωση των μορίων φορτίου μελετήθηκε για διαφορετικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των υδροφοβικών δομικών μονάδων C-C και B-C. Οι προσομοιώσεις περιλάμβαναν μείγματα που αποτελούνταν από 1000 αλυσίδες συμπολυμερών με 2000 ή 4000 μόρια φορτίου C<sub>3</sub> για συγκέντρωση  $[\Phi]=0.12$ , τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 9.1 στο παράρτημα του παρόντος κεφαλαίου. Για τα γραμμικά συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, η αύξηση των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών μονάδων C-C με την αύξηση της υδροφοβικότητας από  $T^*_{C-C}=1.8$  σε 1.4 είχε ελάχιστη επίδραση στο ποσοστό της ενθυλάκωσης των μορίων φορτίου (41% σε 43%). Ωστόσο, μια παρόμοια αύξηση στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων B-C ( $T^*_{B-B}=1.8$  και  $T^*_{B-C}=T^*_{C-C}=1.4$ ) οδηγεί σε μεγάλη αύξηση στο ποσοστό της ενθυλάκωσης των μορίων σε ποσοστό 83%, συμφωνώντας με προηγούμενες μελέτες<sup>216</sup>. Η αρχιτεκτονική των συμπολυμερών δεν επηρέασε σημαντικά την ενθυλάκωση των μορίων φορτίου, καθώς η κινητήρια δύναμη είναι η υδροφοβικότητα μεταξύ των δομικών μονάδων Β και C. Σε μείγμα αποτελούμενο από A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> με 4000 μόρια C<sub>3</sub> και ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους αντίστοιχες με  $T^*_{B-B}=1.8$  και  $T^*_{B-C}=T^*_{C-C}=1.4$ , το ποσοστό της ενθυλάκωσης των μορίων φορτίου παρέμεινε σταθερό στο 82%. Τα ελεύθερα μόρια φορτίου βρίσκονταν σε δυναμική ισορροπία με τα ενθυλακωμένα. Η ικανότητα φόρτωσης (loading capacity LC)<sup>209</sup> του μικκύλιου, ορίζεται ως το ποσοστό βάρος κατά βάρος(w/w) του φορτίου που φιλοξενείται στον φορτωμένο μικκύλιο, για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις φορτίου βρέθηκε να είναι 7.6% και 14.1%, αντίστοιχα. Η ενθυλάκωση υδρόφοβων μορίων στον πυρήνα του μικκυλίου άλλαξε την ισορροπία ανάμεσα στην υδροφιλικότητα και την υδροφοβικότητα , οδηγώντας στη αύξηση της συσσωμάτωσης των ελεύθερων αλυσίδων συμπολυμερών στα μικκύλια και κατά συνέπεια σε μεγαλύτερους αριθμούς συσσωμάτωσης για όλες τις αρχιτεκτονικές συμπολυμερών (σχήμα 9.3 και πίνακας 9.2). Ο προτιμώμενος αριθμός συσσωμάτωσης ( $N_p$ ) των φορτισμένων μικκυλίων με LC=7.6% αυξήθηκε κατά περίπου 16%, 30% και 35% για τα γραμμικά  $A_{30}B_{30}$ , τα μικτόκλωνα αστέρια  $A_{30}(B_{15})$ και  $A_{30}(B_{10})_3$ , αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση στο N<sub>p</sub> που παρατηρείται στα μικτόκλωνα συμπολυμερή υποδεικνύει ένα πιο αποτελεσματικό πακετάρισμα των δομικών μονάδων Β και C στον πυρήνα του μικκυλίου, διευκολύνοντας τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης έδειξε ότι τα μικκύλια των συμπολυμερών A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> με LC=14.1% ήταν κινητικά παγωμένα ακόμα και μετά από 600 εκατομμύρια χρονικά βήματα και δεν εξετάστηκαν περαιτέρω.



Σχήμα 9.4 Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής για (a) τα άδεια μικκύλια που σχηματίζονται από A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> (b) για τα μικκύλια που σχηματίζονται από μείγματα με 2000 μόρια φορτίου C<sub>3</sub>, συναρτήσει με τον αριθμό συσσωμάτωσης N. Η τυπική απόκλιση υποδεικνύεται από τις μπάρες σφάλματος.

Το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής  $<\!\!R_g^2\!\!>$ , χρησιμεύει ως μέτρο έκφρασης του μεγέθους τόσο των "άδειων" όσο και των φορτωμένων μικκυλίων. Ο υπολογισμός της <Rg<sup>2</sup>> επικεντρώθηκε αποκλειστικά στις δομικές μονάδες των συμπολυμερών για να επιτευχθεί η διατήρηση σταθερού μοριακού βάρους στα μικκύλια με τον ίδιο αριθμό συσσωμάτωσης N. Στην περίπτωση των μικκυλίων με τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης η < $R_{\rm g}^2$ > παρατηρήθηκε να είναι υψηλότερη στα φορτωμένα μικκύλια κατά περίπου 9%, 16% και 16% για τα συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$ , αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση μπορεί να αποδοθεί στον αυξημένο  $N_{\rm p}$  των φορτωμένων μικκυλίων, με τη διαφορά τους να γίνεται πιο έντονη στα μικτόκλωνα συμπολυμερή. Στο σχήμα 9.4 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για την  $<\!\!R_{
m g}^2\!\!>$ για τους δύο τύπους μικκυλίων με τα ίδια  $N_p$ . Για τα συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$ , η  $<\!\!R_g^2\!\!>$ . είναι ελαφρώς υψηλότερη στα φορτωμένα μικκύλια, συνέπεια των μορίων φορτίου που διογκώνουν τον πυρήνα του μικκυλίου και οδηγούν σε μικρή αύξηση στην <Rg<sup>2</sup>>. Ένα παρόμοιο φαινόμενο παρατηρείται στα μικκύλια που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> έως N=40 και 27, αντίστοιχα. Ωστόσο, για υψηλότερες τιμές N, η  $<\!\!R_{\rm g}^2\!>$  των άδειων μικκυλίων υπερβαίνει αυτή των φορτωμένων. Οι τιμές της παραμέτρου ανισοτροπίας σχήματος<sup>215,217</sup> κ<sup>2</sup>, που απεικονίζονται στο σχήμα 9.5, αποκαλύπτουν ότι τα άδεια μικκύλια παρουσιάζουν επιμηκυμένο σχήμα σε αντίθεση με το πιο σφαιρικό σχήμα των φορτωμένων μικκυλίων. Αυτή η διαφορά προκύπτει από το καλύτερο πακετάρισμα των υδρόφοβων δομικών μονάδων στον πυρήνα του μικκυλίου, οδηγώντας σε υψηλότερες τιμές  $\langle R_g^2 \rangle$  για τα άδεια μικκύλια σε σύγκριση με τα φορτωμένα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  σχηματίζουν πολύ σφαιρικά μικκύλια τόσο στην περίπτωση των άδειων όσο και στην περίπτωση των φορτωμένων μικκυλίων, ενώ οι διαφορές στις τιμές  $\kappa^2$  για τα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$  αυξάνονται με τον αριθμό των υδρόφοβων κλάδων.



Σχήμα 9.5 Η μέση τιμή του παράγοντα ανισοτροπίας σχήματος κ<sup>2</sup> για τα άδεια μικκύλια που σχηματίζονται από A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> συμπολυμερή και b) για τα φορτωμένα μικκύλια με μείγματα με 2000 C<sub>3</sub> μόρια φορτίου, συναρτήσει του N. Η τυπική απόκλιση υποδεικνύεται από τις μπάρες σφάλματος.

#### 9.3.2 Κινητική του αποπολυμερισμού

Ο αποπολυμερισμός και η επακόλουθη αποσάθρωση των φορτωμένων μικκυλίων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις υδρόφοβων μορίων πυροδότησης του αποπολυμερισμού. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε στοιχειομετρική αναλογία ανάμεσα στα μόρια πυροδότησης και στις προστατευτικές δομικές μονάδες για τα συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, δηλαδή 1000, 2000 και 3000 μόρια τύπου Τ αντίστοιχα. Στην δεύτερη περίπτωση διατηρούμε σταθερό των αριθμό των μορίων πυροδότησης να είναι ίσος με 4000 μόρια τύπου Τ για όλες τις περιπτώσεις μειγμάτων με συμπολυμερή. Αυτά τα μόρια πυροδότησης εισήχθησαν τυχαία στο κουτί προσομοίωσης, που αντιστοιχεί στο τελικό στιγμιότυπο της τροχιάς της μικκυλίωσης των συμπολυμερών και ενθυλάκωσης των μορίων φορτίου C<sub>3</sub>. Αυτή η διαμόρφωση χρησίμευσε ως αρχική κατάσταση για τη διαδικασία του αποπολυμερισμού. Η εισαγωγή των μορίων πυροδότησης οδήγησε σε προσαρμογή της συνολικής συγκέντρωσης του διαλύματος, φτάνοντας έως και [Φ]=12.6. Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων T-T, B-T και T-C αντιστοιχούσαν σταθερά σε T\*=1.8 ενώ οι αλληλεπιδράσεις T-A θεωρήθηκαν απωστικές.

Όταν τα μόρια τύπου Τ εισχωρούν στον υδρόφοβο πυρήνα του μικκυλίου, μπορούν να ξεκινήσουν τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των υδρόφοβων προστατευτικών δομικών μονάδων και των δομικών μονάδων τύπου Β αν η απόσταση του μορίου τύπου Τ είναι εντός  $R_{cutoff}$  = 1σ από την προστατευτική δομική μονάδα, ελεγχόμενη από μια προκαθορισμένη πιθανότητα αντίδρασης, RP<sub>T</sub>. Στη συνέχεια, μπορεί να συμβεί αυθόρμητος αποπολυμερισμός από άκρο εις άκρο των υδρόφοβων δομικών μονάδων τύπου Β, καθοδηγούμενη από μια προκαθορισμένη πιθανότητα πιθανότητα αντίδρασης RP<sub>B</sub> και αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα χωρίς κανένα εξωτερικό ερέθισμα. Οι προσομοιώσεις διεξήχθησαν για να διερευνηθεί η διάσπαση του δεσμού της προστατευτικής δομικής μονάδας να συμβαίνει ευκολότερα, εξίσου ή πιο δύσκολα από την διάσπαση του δεσμού B-B (με τιμές RP<sub>B</sub> 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup> και τιμές RP<sub>T</sub> 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup> και 10<sup>-4</sup>.

Τα αποτελέσματα που απεικονίζουν το ποσοστό των σπασμένων δεσμών των προστατευτικών δομικών μονάδων με  $RP_T=10^{-4}$  και  $RP_B=10^{-3}$ ,παρουσιάζονται στο σχήμα 9.6 τόσο για στοιχειομετρικές όσο και για σταθερές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης της αντίδρασης. Παρατηρείται ότι η ταχύτητα αποπολυμερισμού των προστατευτικών δομικών μονάδων στα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{10})_3$ , σε στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότησης, ξεπερνά τις αντίστοιχες που παρατηρούνται στα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}B_{30}$ . Αυτή η αύξηση αποδίδεται στο γεγονός ότι υπάρχουν διπλάσια και τριπλάσια μόρια τύπου T στα μείγματα  $A_{30}(B_{10})_3$  σε σχέση με τα αντίστοιχα μείγματα  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}B_{30}$ , αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα να βρεθούν εντός του υδρόφοβου πυρήνα. Επιπλέον, το σχήμα της επιμήκους σφαίρας (που απεικονίζεται στο σχήμα 9.5) των μικκυλίων  $A_{30}(B_{10})_3$  συμβάλλει σε μεγαλύτερη επιφάνεια πυρήνα εκτεθειμένη στον διαλύτη σε σύγκριση με άλλα συμπολυμερή. Αυτό το χαρακτηριστικό διευκολύνει τη διείσδυση των μορίων πυροδότησης, συμβάλλοντας στον ταχύτερο αποπολυμερισμό που παρατηρείται στα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{10})_3$ . Αντίθετα, παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά στη διαδικασία αποπολυμερισμού υπό σταθερή συγκέντρωση μορίων τύπου T (σχήμα 9.6b). Η περίσσεια των μορίων πυροδότησης είναι τετραπλάσια, διπλάσια και μιάμιση φορά υψηλότερη από τη στοιχειομετρική για τα μείγματα  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$  αντίστοιχα, οδηγώντας σε ταχύτερη διείσδυση των μορίων πυροδότησης άρα και τον ταχύτερο αποπολυμερισμό των γραμμικών συμπολυμερών ακολουθούμενο από τα μικτόκλωνα συμπολυμερή. Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της διάβρωσης των μικκυλίων, επηρεάζουν επίσης τη διείσδυση των μορίων πυροδότησης στον πυρήνα των μικκυλίων και στη συνέχεια τη διάσπαση των δεσμών των προστατευτικών μονάδων με τις δομικές μονάδες τύπου B. Οι υψηλότερες τιμές  $RP_T$  απλώς μειώνουν το χρόνο για την ολοκλήρωση της αφαίρεσης της προστατευτικής δομικής μονάδας χωρίς να επηρεάζουν τη σειρά αποπολυμερισμού του συμπολυμερούς τόσο σε στοιχειομετρικές όσο και σε περιπτώσεις σταθερής συγκέντρωσης (σχήμα 9.15 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Ομοίως, η αύξηση κατά x φορές των συγκεντρώσεων μορίων τύπου T σε όλα τα μείγματα συμπολυμερών οδηγεί σε ταχύτερη διάσπαση του δεσμού της προστατευτικής δομικής μονάδας χωρίς να μεταβάλλεται η θέση στην κατάταξη αποπολυμερισμού του συμπολυμερούς (σχήμα 9.16 στο παράρτημα του κεφαλαίου).





**Σχήμα 9.6** Διάγραμμα του κλάσματος αποπολυμερισμού για τις προστατευτικές δομικές μονάδες για συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$  συναρτήσει του χρόνου για α) στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότησης και β) για σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης. Η πιθανότητες των αντιδράσεων είναι  $RP_T=10^{-4}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ . Με  $[ec]_0$  συμβολίζουμε την αρχική συγκέντρωση των προστατευτικών δομικών μονάδων και με  $[ec]_t$  την αντίστοιχη για την χρονική στιγμή *t*.

Τα αποτελέσματα του αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων, αποτελούμενα από τις προστατευτικές δομικές μονάδες και τις τύπου B δομικών μονάδες, παρουσιάζονται στο σχήμα 9.7 υπό σταθερές και στοιχειομετρικές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης. Η ταχύτητα αποπολυμερισμού προσδιορίζεται από την κλίση των καμπυλών αποπολυμερισμού. Εφόσον το σπάσιμο των δεσμών των προστατευτικών δομικών μονάδων με την τύπου B δομική μονάδα είναι πιο δύσκολη από το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ των τύπου B δομικών μονάδων (RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup>, RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>), η ταχύτητα αποπολυμερισμού για τις υδρόφοβες δομικές μονάδες καθορίζεται από το πιο αργό βήμα. Ως εκ τούτου, η κατάταξη αποπολυμερισμού μεταξύ των αρχιτεκτονικών των συμπολυμερών, ευθυγραμμίζονται με εκείνες που παρατηρούνται στο σπάσιμο των δεσμών των προστατευτικών δομικών μονάδων. Συγκεκριμένα, το  $A_{30}B_{30}$  παρουσιάζει ταχύτερο αποπολυμερισμό, ακολουθούμενο από τα μείγματα  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$ (σχήμα 9.7a) για τους ίδιους λόγους που αναφέρθηκαν νωρίτερα. Ωστόσο, στην περίπτωση πιθανότητας αντίδρασης  $RP_T$ =10<sup>-2</sup> και  $RP_B$ =10<sup>-3</sup>, όπου το σπάσιμο των δεσμών μεταξύ των Β τύπου δομικών μονάδων γίνεται το πιο αργό βήμα της αντίδρασης, η μικτόκλωνη αρχιτεκτονική επηρεάζει σημαντικά τη διαδικασία αποπολυμερισμού. Ο αποπολυμερισμός των τύπου B

δομικών μονάδων από άκρο εις άκρο συμβαίνει ταυτόγρονα σε όλους τους κλάδους, με αποτέλεσμα τον ταχύτερο αποπολυμερισμό στο  $A_{30}(B_{10})_3$  με τρεις κλάδους, ακολουθούμενη από τα  $A_{30}(B_{15})_2$  and  $A_{30}B_{30}$  με δύο και έναν κλάδο αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, όταν το 65% των συνολικών δεσμών των υδρόφοβων δομικών μονάδων σπάει, η ταχύτητα αποπολυμερισμού των συμπολυμερών A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> υπερβαίνει αυτόν των A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> συμπολυμερών (σχήμα 9.7b). Αυτό αποδίδεται στην υψηλότερη περίσσεια μορίων πυροδότησης στα μείγματα  $A_{30}(B_{15})_2$ , διευκολύνοντας την ταχύτερη απομάκρυνση των προστατευτικών δομικών μονάδων από τον υδρόφοβο κλάδο. Παρομοίως, η ταχύτητα αποπολυμερισμού των συμπολυμερών  $A_{30}B_{30}$  υπερβαίνει αυτόν των συμπολυμερών  $A_{30}(B_{10})_3$  και  $A_{30}(B_{15})_2$  όταν το κλάσμα του συνολικού σπασίματος των δεσμών φτάνει το 0.85 και 0.95 αντίστοιχα. Πέρα από αυτές τις τιμές, η σειρά των ταχυτήτων αποπολυμερισμών επανέρχεται στο μοτίβο που παρατηρήθηκε στην περίπτωση με  $RP_T=10^{-4}$  and  $RP_B=10^{-3}$ . Στην πραγματικότητα, η αντιστροφή της σειράς αποπολυμερισμού συμβαίνει στην περίπτωση  $RP_T=10^{-4}$  and  $RP_B=10^{-3}$ , αλλά οι διασταυρώσεις μεταξύ των ρυθμών αποπολυμερισμού περιορίζονται σε ένα στενό εύρος, συγκεκριμένα μεταξύ 0.03 και 0.06. Όταν οι πιθανότητες αντίδρασης είναι ίδιες, δηλαδή  $RP_T = RP_B = 10^{-3}$ , η ταχύτητα αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων για τις διαφορετικές αργιτεκτονικές καθορίζεται από δύο αντίθετους παράγοντες: την περίσσεια των μορίων πυροδότησης, η οποία αυξάνεται καθώς μειώνεται ο αριθμός των υδρόφοβων κλάδων ή συστάδων, και τον ταυτόγρονο αποπολυμερισμό των δομικών μονάδων από άκρο εις άκρο, ο οποίος εντείνεται με την αύξηση του αριθμού των κλάδων. Όπως φαίνεται στο σχήμα 9.7c, η διασταύρωση των καμπυλών αποπολυμερισμού συμβαίνει εντός ενός εύρους από 0.20 έως 0.55. Πέρα από αυτό το κλάσμα, στην περίπτωση των συμπολυμερών A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> παρουσιάζει ταχύτερο αποπολυμερισμό, ακολουθούμενο από τα μείγματα  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$ .







 $RP_B=10^{-3}$ , b)  $RP_T=10^{-2}$ ,  $RP_B=10^{-3}$  και c)  $RP_T=10^{-3}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ .  $[B]_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση των υδρόφοβων δομικών μονάδων και  $[B]_t$  είναι η συγκέντρωση των υδρόφοβων δομικών μονάδων την χρονική στιγμή *t*.



Σχήμα 9.8 Διάγραμμα του κλάσματος αποπολυμερισμού για όλες τις υδρόφοβες δομικές μονάδες για συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> συναρτήσει του χρόνου για στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότησης για συστήματα με πιθανότητα αντίδρασης

RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup>, RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>. [*B*]<sub>0</sub> είναι η αρχική συγκέντρωση των υδρόφοβων δομικών μονάδων και [*B*]<sub>t</sub> είναι η συγκέντρωση των υδρόφοβων δομικών μονάδων την χρονική στιγμή *t*.

Στην περίπτωση του αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων υπό στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων τύπου Τ με τις προστατευτικές δομικές μονάδες (σχήμα 9.8), η ταχύτητα αποπολυμερισμού είναι συνεχώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, ακολουθούμενο από τα μείγματα A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> και A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στους ίδιους παράγοντες που εξηγήθηκαν προηγουμένως στο πλαίσιο του αποπολυμερισμού των προστατευτικών δομικών μονάδων, σε συνδυασμό με τον μεγαλύτερο αριθμό κλάδων που είναι πιθανόν να υπόκεινται σε ταυτόχρονο αποπολυμερισμό από άκρο εις άκρο των τύπου B δομικών μονάδων.

### 9.3.3 Αποσάθρωση του Μικκυλίου

Ο αποπολυμερισμός των υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων από άκρο εις άκρο οδηγεί σε πολυμερικές αλυσίδες που είτε είναι μικρότερες είτε στερούνται υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων. Η μείωση του υδρόφοβου περιεχομένου του συμπολυμερούς οδηγεί σε αύξηση της κρίσιμης συγκέντρωσης μικκυλίωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, την μεταφορά των αλυσίδων αυτών από το μικκύλιο στο διάλυμα, προκαλώντας τη σταδιακή αποσάθρωση των μικκυλίων στα μείγματα. Στα σχήματα 9.9, 9.10, 9.11 και 9.17 έως 9.22 (στο παράρτημα του κεφαλαίου) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σχετικά με την κατανομή μάζας των μικκυλίων σε διάφορα στάδια του σπασίματος των δεσμών μεταξύ των υδρόφοβων δομικών μονάδων (για κλάσματα περίπου 0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60, και 0.75) για στοιχειομετρικές και σταθερές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης. Οι κατανομές μάζας των μικκυλίων υπολογίστηκαν από ένα μόνο στιγμιότυπο, και η κανονικοποίηση τους βασίζεται στο συνολικό περιεχόμενο των μικκυλίων στο συγκεκριμένο στιγμιότυπο. Οι συμπολυμερικές αλυσίδες που στερούνται δομικές μονάδες τύπου Β γάνουν την ικανότητα να συμμετέγουν σε μικκύλια και εξαιρούνται από την καταμέτρηση στην κατανομή των μικκυλίων. Σε όλα τα σχήματα, είναι προφανές ότι ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικκυλίων (N) μειώνεται προοδευτικά με την πάροδο του χρόνου της προσομοίωσης. Αυτή η μείωση υποδηλώνει τη σταδιακή απώλεια συμπολυμερικών αλυσίδων από τα μικκύλια γωρίς να σπάζουν τα μικκύλια.

Στην περίπτωση των συμπολυμερών A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> με στοιχειομετρικά μείγματα μορίων πυροδότησης με τις προστατευτικές δομικές μονάδες (με πιθανότητες RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> και RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>), στο σχήμα 9.9 παρατηρούμε ότι όλες οι αλυσίδες που φεύγουν από τα μικκύλια αποτελούνται αποκλειστικά από δομικές μονάδες τύπου Α. Αυτό αποδίδεται στο γρηγορότερο αποπολυμερισμό των δομικών μονάδων τύπου Β στο αντίστοιχη συστάδα λόγω της μεγαλύτερης πιθανότητας RP<sub>B</sub> σε σύγκριση με την RP<sub>T</sub>. Αντίθετα, στην περίπτωση των μικτόκλωνων συμπολυμερών, οι αλυσίδες που εξέρχονται από τα μικκύλια αποτελούνται από κλάδους τύπου B, χαρακτηριζόμενες από μειωμένο αριθμό δομικών μονάδων τύπου B (σχήματα 9.10, 9.11). Για κλάσμα σπασίματος δεσμών 0.68, ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικκυλίων αποτελούμενα από συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  παραμένει μεγάλος. Ωστόσο, στα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  και ακόμα περισσότερο στα  $A_{30}(B_{15})_2$ , οι αριθμοί συσσωμάτωσης μειώνονται σε παρόμοιο κλάσμα σπασίματος δεσμών.



**Σχήμα 9.9** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από γραμμικά συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  σε διάφορα χρονικά σημεία και κλάσματα αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων a) t=0, 0, b) t=135000τ, 0.15, c) t=360000τ, 0.31, d) t=630000τ, 0.45, e) t= 1260000τ, 0.60, f) t= 1800000τ, 0.68. Η συγκέντρωση των μορίων πυροδότησης είναι στοιχειομετρική σε σχέση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες σε όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητες αντίδρασης είναι RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> και RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 9.10** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  σε διάφορα χρονικά σημεία και κλάσματα αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων a) *t*=0, 0, b) *t*=90000τ, 0.17, c) *t*=180000τ, 0.29, d) *t*=360000τ, 0.44, e) *t*= 720000τ, 0.60, f) *t*= 1440000τ, 0.75. Η συγκέντρωση των μορίων πυροδότησης είναι στοιχειομετρική σε σχέση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες σε όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητες αντίδρασης είναι RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> και RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 9.11** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα συμπολυμερή  $A_{30}(B_{10})_3$  σε διάφορα χρονικά σημεία και κλάσματα αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων a) t=0, 0, b) t=45000τ, 0.13, c) t=135000τ, 0.29, d) t=270000τ, 0.44, e) t= 540000τ, 0.59, f) t= 1170000τ, 0.75. Η συγκέντρωση των μορίων πυροδότησης είναι στοιχειομετρική σε σχέση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες σε όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητες αντίδρασης είναι RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> και RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>.

Οι ίδιες τάσεις παρατηρούνται στις κατανομές μάζας των μικκυλίων για μείγματα με σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης (σχήματα 9.17, 9.18, 9.19 στο παράρτημα του κεφαλαίου). Ωστόσο, για το ίδιο κλάσμα διάσπασης των δεσμών, οι αριθμοί συσσωμάτωσης είναι αισθητά μικρότεροι. Όταν οι πιθανότητες αντίδρασης και για τις δύο αντιδράσεις είναι ίσες ( $RP_T=RP_B=10^{-3}$ ), τα μικκύλια και οι μονές διαβρωμένες αλυσίδες συμπολυμερών βρίσκονται σε ισορροπία, αλλά ο αριθμός συσσωμάτωσης των μικκυλίων είναι μικρότερος σε σύγκριση με την περίπτωση  $RP_T=10^{-4}$  και  $RP_B=10^{-3}$  με σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης. Η αύξηση της πιθανότητας αντίδρασης των δεσμών των προστατευτικών δομικών μονάδων ( $RP_T=10^{-2}$  and  $RP_B=10^{-3}$ ) οδηγεί σε ακόμα μικρότερους αριθμούς συσσωμάτωσης των μικκυλίων όλων των αρχιτεκτονικών. Παρά ταύτα, τα μικκύλια που σχηματίζονται από  $A_{30}B_{30}$  συμπολυμερή παρουσιάζουν σταθερά υψηλότερους αριθμούς συσσωμάτωσης σε σύγκριση με τα  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$  για το ίδιο κλάσμα διάσπασης των δεσμών (σχήματα 9.20, 9.21, 9.22 στο παράρτημα του κεφαλαίου).

## 9.3.4 Κινητική της απελευθέρωσης φορτίου

Στο κεφάλαιο αυτό, μελετήθηκε η διάχυση των μορίων φορτίου μέσω του υπολογισμού του μέσου τετραγώνου της μετατόπισης (mean squared displacement MSD) συναρτήσει του χρόνου. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν 90 μόρια φορτίου που βρίσκονται μέσα σε ένα μικκύλιο σγηματισμένο από συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  με N=50 για μείγματα με RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> and RP<sub>B</sub>=10<sup>-</sup> <sup>3</sup>, διατηρώντας σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης. Τα αποτελέσματα για την MSD υπολογίσθηκαν ως ο μέσος όρος των ιχνηλατών φορτίου και παρουσιάζονται στο σχήμα 9.12. Ο εκθέτης α που αντιστοιχεί στην σχέση κλιμάκωσης συναρτήσει του χρόνου βρέθηκε ίσος με την μονάδα υποδηλώνοντας κανονική διάχυση στην απελευθέρωση των μορίων φορτίου. Αξίζει να σημειωθεί ότι ακόμα και πριν από την αποσάθρωση του, στο μικκύλιο που ιχνηλατήθηκε, παρατηρήθηκε σημαντική ανταλλαγή μορίων φορτίου με τα άλλα μικκύλια και το διάλυμα. Περίπου το 18% των μορίων ιχνηλατών έφυγαν από το μικκύλιο που κάναμε ιχνυλάτηση, ενώ άλλα εισήγθησαν, διατηρώντας τον αριθμό των μορίων φορτίου σχεδόν σταθερό. Καθώς τα μικκύλια υποβλήθηκαν σε αποπολυμερισμό και αποσάθρωση, ο αριθμός των ενθυλακωμένων μορίων φορτίου μειώθηκε, ενώ ο αριθμός των μορίων που απελευθερώθηκαν στο διάλυμα αυξήθηκε. Το κλάσμα των απελευθερωμένων μορίων φορτίου προς τα αρχικά ενθυλακωμένα φορτία σε όλα τα μικκύλια του μείγματος απεικονίζεται συναρτήσει του χρόνου στα σχήματα 9.13 και 9.23 (στο παράρτημα του κεφαλαίου). Ο παρατηρούμενος θόρυβος στις καμπύλες είναι αποτέλεσμα της απελευθέρωσης μορίων φορτίου ή άλλων μορίων από το διάλυμα που εισάγονται σε άλλα μικκύλια. Γενικά, οι ταχύτητες απελευθέρωσης φορτίου ταιριάζουν με τις ταγύτητες αποπολυμερισμού των συμπολυμερών. Συγκεκριμένα, σε σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης και  $RP_T=10^{-4}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ , η απελευθέρωση μορίων φορτίου είναι ταχύτερη στα γραμμικά  $A_{30}B_{30}$  ακολουθούμενα από τα  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$  μικτόκλωνα συμπολυμερή. Αντίθετα, για στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότησης με προστατευτικές δομικές μονάδες, η απελευθέρωση των μορίων φορτίου είναι ταχύτερη στα A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> ακολουθούμενα από τα A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> και τα γραμμικά A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> συμπολυμερή. Αυτή η τάση ευθυγραμμίζεται με τη μείωση των υδρόφοβων δομικών μονάδων στα μικκύλια λόγω του αποπολυμερισμού και της αποσάθρωσης των μικκυλίων, επιτρέποντας τη φιλοξενία λιγότερων υδρόφοβων μορίων φορτίου. Ωστόσο, το κλάσμα των μορίων φορτίου που απελευθερώνονται στο διάλυμα δεν είναι ανάλογο άμεσα με το κλάσμα των αποπολυμερισμένων τύπου Β δομικών μονάδων. Για μείωση σε 0.60 των υδρόφοβων μορίων, το κλάσμα απελευθέρωσης φορτίου είναι περίπου 0.34, 0.39 και 0.43 για  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$  αντίστοιχα, σε στοιχειομετρικές και σταθερές συγκεντρώσεις μορίων ενεργοποίησης με  $RP_T=10^{-4}$  and  $RP_B=10^{-3}$ . Αυτό οφείλεται στην ύπαρξη μικκυλίων με υψηλότερο N στα μείγματα με συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  σε σύγκριση με τα μείγματα μικτόκλωνων συμπολυμερών, επιτρέποντάς τους να φιλοξενούν μεγαλύτερο αριθμό μορίων φορτίου (σχήματα 9.9, 9.10, 9.11).



Σχήμα 9.12 Διάγραμμα που απεικονίζει την MSD από 90 μόρια φορτίου μέσα σε ένα μικκύλιο A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> με N=50, συναρτήσει με το χρόνο για στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότηση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες με RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> και RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>. Ο εκθέτης *a* αντιπροσωπεύει την σχέση κλίμακας του χρόνου *t*.



Σχήμα 9.13 Διάγραμμα του κλάσματος μορίων φορτίου από τα μείγματα συμπολυμερών  $A_{30}B_{30}, A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$  συναρτήσει με το χρόνο για (a) σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης και (b) στοιχειομετρική συγκέντρωση μορίων πυροδότησης με τις προστατευτικές δομικές μονάδες με  $RP_T$ =10<sup>-4</sup> and  $RP_B$ =10<sup>-3</sup>. [C<sub>3</sub>]<sub>0</sub> είναι η αρχική συγκέντρωση μορίων φορτίου, [C<sub>3</sub>]<sub>t</sub> είναι η συγκέντρωση μορίων φορτίου την χρονική στιγμή t.

Για την ποσοτική ανάλυση της απελευθέρωσης των μορίων φορτίου, χρησιμοποιήθηκε η μη γραμμική εξίσωση Korsmeyer-Peppas<sup>218,219</sup>

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = kt^n \tag{9.6}$$

Στην εξίσωση αυτή το  $M_t/M_{\infty}$  είναι ο λόγος των απελευθερωμένων μορίων φορτίου ως προς τον συνολικό, το t δηλώνει τον χρόνο απελευθέρωσης, το k είναι η κινητική σταθερά (με διαστάσεις  $\tau^{-1}$ ), και το n είναι ο εκθέτης διάχυσης για την απελευθέρωση του φορτίου (χωρίς διαστάσεις). Η σταθερά k περιέχει κυρίως πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά της διαμόρφωσης του φορτίου, ιδιαίτερα αυτά που σχετίζονται με τα μικύλλια, ενώ το n σχετίζεται με τον μηγανισμό απελευθέρωσης του φορτίου. Για τιμές 0.45<n<1, η απελευθέρωση είναι non-Fickian και τόσο η διάχυση όσο και η διάσπαση των μικυλλίων συμβάλλουν στον μηγανισμό απελευθέρωσης<sup>219</sup>. Η ανάλυση επικεντρώθηκε στο αργικό 60% της καμπύλης της απελευθέρωσης. Οι γραφικές παραστάσεις για σταθερές και στοιγειομετρικές συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης (με  $RP_T=10^{-4}$  and  $RP_B=10^{-3}$ ) παρουσιάζονται στα σχήματα 9.14 και 9.24(στο παράρτημα του κεφαλαίου), αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι ότι για σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης, οι τιμές του η παρουσιάζουν καθοδική τάση από 0.98 σε 0.97 έως 0.80 καθώς αυξάνεται ο αριθμός των υδρόφοβων συστάδων ή κλάδων, ενώ οι τιμές της σταθεράς k εμφανίζουν την αντίθετη τάση. Για τα στοιχειομετρικά μείγματα, η διακύμανση του n δεν είναι μονότονη, με τιμές που κυμαίνονται από 0.79 για το  $A_{30}B_{30}$ , 1.18 για το  $A_{30}(B_{15})_2$ , έως 0.79 για το A30(B10)3, αντίστοιχα, και το ίδιο ισχύει και για το k. Συνεπώς, τα ευρήματά μας υποδηλώνουν έντονα ότι η απελευθέρωση του φορτίου από μικύλλια που γίνεται αποσάθρωση ακολουθεί ένα non-Fickian μοτίβο, όπου τόσο η διάχυση όσο και οι μηχανισμοί διάσπασης συμβάλλουν στη διαδικασία απελευθέρωσης. Αυτή η παρατήρηση ευθυγραμμίζεται με τις σταθερές τιμές n που λήφθηκαν σε προηγούμενη μελέτη που αφορούσε την απελευθέρωση κατιονικού φαρμάκου από τετρακλωνικά αστεροειδή συμπολυμερή όπου η συμπεριφορά απελευθέρωσης κυριαρχεί λόγο της διάσπασης της αλυσίδας που προκαλείται από την ανταλλαγή ιόντων που εξαρτάται από το  $pH^{220}$ .





Σχήμα 9.14 Διάγραμμα που απεικονίζει τον λόγο των απελευθερωμένων μορίων φορτίου συναρτήσει του χρόνου για (a) γραμμικά συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, (b) μικτόκλωνα συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>και (c) μικτόκλωνα συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>. Οι γραμμές προσαρμογής, οι σταθερές *k* και οι εκθέτες n αντιστοιχούν στην εξίσωση Korsmeyer-Peppas. Η συγκέντρωση των μορίων ενεργοποίησης διατηρείται σταθερή σε όλες τις περιπτώσεις. RP<sub>T</sub>=10<sup>-4</sup> and RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>.

Τα αποτελέσματά μας παρέχουν μια ποιοτική περιγραφή της επίδρασης των αρχιτεκτονικών συμπολυμερών στη διαδικασία αποσάθρωσης των μικυλλίων και στην απελευθέρωση φορτίου μέσω αποπολυμερισμού από άκρο εις άκρο. Ωστόσο, για μια ποσοτική ανάλυση και σύγκριση με πειραματικά δεδομένα, απαιτείται η χρήση του ενός μοντέλου που να αδροποιεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πολυμερικές αλυσίδες όπως π.χ. το MARTINI force field<sup>221</sup>. Μία τέτοια προσομοίωση αποτελέσει το επίκεντρο για μελλοντικές έρευνες σε αυτό το πεδίο.

## 9.4 Συμπεράσματα

Η μελέτη μας είχε ως στόχο να διερευνήσει πώς η αρχιτεκτονική των συμπολυμερών επηρεάζει τη διαδικασία αποσάθρωσης του μικκύλιου και την απελευθέρωση φορτίου μέσω αποπολυμερισμού από άκρο εις άκρο που πυροδοτείται από συγκεκριμένα μόρια. Χρησιμοποιώντας εκτεταμένες προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής, αναλύσαμε γραμμικά
συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub> και μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> και A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, που διαφέρουν στον αριθμό των υδρόφοβων κλάδων και των προστατευτικών δομικών μονάδων. Η διαδικασία αποπολυμερισμού περιλάμβανε δύο βήματα: τη διάσπαση των δεσμών μεταξύ των υδρόφοβων προστατευτικών δομικών μονάδων και των δομικών μονάδων τύπου B, που πυροδοτήθηκε από μόρια τύπου T (με προκαθορισμένη πιθανότητα αντίδρασης RPT), τον αποπολυμερισμό ελλείψει ερεθισμάτων (με πιθανότητα αντίδρασης RP<sub>B</sub>). Η έρευνά μας κάλυψε διάφορες συγκεντρώσεις μορίων πυροδότησης σε σχέση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες, εξερευνώντας ένα εύρος τιμών πιθανοτήτων RP<sub>T</sub> και RP<sub>B</sub>.

Τα ευρήματά μας έδειξαν ότι οι προτιμητέοι αριθμοί συσσωμάτωσης των μικυλλίων  $(N_{\rm p})$  ήταν υψηλότεροι για τα γραμμικά συμπολυμερή και μειώνονταν με την αύξηση του αριθμού των κλάδων στα μικτόκλωνα συμπολυμερή. Παρόλο που η αρχιτεκτονική των συμπολυμερών δεν επηρέαζε την ικανότητα φόρτωσης των μικυλλίων(loading capacity LC), τα φορτωμένα μικύλλια παρουσίαζαν αυξημένο  $N_{
m p}$  και ακτίνα περιστροφής με μεγαλύτερο αριθμό υδρόφοβων κλάδων. Η ταχύτητα αποπολυμερισμού των υδρόφοβων δομικών μονάδων ήταν σταθερά μεγαλύτερη στα συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, ακολουθούμενος από τα μείγματα A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub> και A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>. Αυτό εξαρτιόταν από το πλεόνασμα των μορίων πυροδότησης και τον ταυτόχρονο αποπολυμερισμό από άκρο εις άκρο, με διαφορετικές γεωμετρίες συμπολυμερών να εμφανίζουν διαφορετικές τάσεις. Οι ταχύτητες απελευθέρωσης φορτίου γενικά ήταν παρόμοιες με τους ρυθμούς αποπολυμερισμού, αλλά ο λόγος του απελευθερωμένου φορτίου ως προς το συνολικό δεν ήταν ανάλογος με τις αποπολυμερισμένες δομικές μονάδες τύπου Β. Χρησιμοποιώντας την μη γραμμική εξίσωση Korsmeyer-Peppas, τα αποτελέσματά μας έδειξαν ένα non-Fickian τύπο απελευθέρωσης, όπου συνέβαλαν τόσο οι μηγανισμοί διάγυσης όσο και διάσπασης. Αυτές οι γνώσεις σχετικά με τη συμπεριφορά των συμπολυμερών μπορούν να καθοδηγήσουν τον σχεδιασμό αλυσίδων με περισσότερες ομάδες πυροδότησης, διευκολύνοντας την ανάπτυξη δομών ικανών για παράδοση φορτίου για διάφορες εφαρμογές στη βιοϊατρική και για τις επιστήμες περιβάλλοντος.

## 9.5 Παράρτημα

Πίνακας 9.1 Ο αριθμός των ενθυλακωμένων μορίων του φορτίου σε μικκύλια που σχηματίζονται από μείγματα με 1000 γραμμικές ή μικτόκλωνες συμπολυμερικές αλυσίδες, με 2000 ή 4000 μόρια φορτίου C<sub>3.</sub> Οι διαφορετικές παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των

	Total C <sub>3</sub>	encapsulated C <sub>3</sub>	Ratio
A D T = 10	2000	016	0.409
$A_{30}B_{30}, T^{*}B = 1.8$	2000	810	0.408
$T_{\rm C}^* = 1.8, T_{\rm B-C}^* = 1.8$			
$A_{30}B_{30}, T_B^*=1.8$	2000	841	0.421
$T_{\rm C}^{*} = 1.6, T_{\rm B-C}^{*} = 1.8$			
$A_{30}B_{30}, T_B^* = 1.8$	2000	860	0.430
$T_{\rm C}^{*} = 1.5, T_{\rm B-C}^{*} = 1.8$			
$A_{30}B_{30}, T_B^* = 1.8$	2000	863	0.432
$T_{\rm C}^{*} = 1.4, T_{\rm B-C}^{*} = 1.8$			
$A_{30}B_{30}, T_B^* = 1.8$	2000	1662	0.831
$T_{\rm C}^{*} = 1.4, T_{\rm B-C}^{*} = 1.4$			
$A_{30}(B_{15})_2, T_B^* = 1.8$	2000	1651	0.826
$T_{\rm C}^{*} = 1.4, T_{\rm B-C}^{*} = 1.4$			
$A_{30}(B_{10})_3, T_B^*=1.8$	2000	1625	0.812
$T_{\rm C}^{*} = 1.4, T_{\rm B-C}^{*} = 1.4$			
$A_{30}B_{30}, T_B^* = 1.8$	4000	3284	0.821
$T_{\rm C}^{*} = 1.4, T_{\rm B-C}^{*} = 1.4$			

υδρόφοβων δομικών μονάδων C-C και B-C αντιστοιχούν σε  $T^*$ =1.8,1.6, and 1.4. Η συγκέντρωση είναι ίση με [Φ]=0.12.

**Πίνακας 9.2** Ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης ( $N_p$ ), το μέσο τετράγωνο της ακτίνας περιστροφής και η ανισοτροπική παράμετρος σχήματος ( $\kappa^2$ ) των μικκυλίων που σχηματίζονται από  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$  και  $A_{30}(B_{10})_3$  συμπολυμερή, με 2000 C<sub>3</sub> μόρια φορτίου.

	Np	$< R_{\rm g}^2 >$	$\kappa^2$
A <sub>30</sub> B <sub>30</sub>	44	$115.5 \pm 0.2$	$0.0162 \pm 0.0009$
$A_{30}B_{30} + C_3$	51	$126.8\pm0.3$	$0.0126 \pm 0.0006$
A <sub>30</sub> (B <sub>15</sub> ) <sub>2</sub>	30	$91.4\pm0.2$	$0.031\pm0.001$
$A_{30}(B_{15})_2 + C_3$	39	$108.4\pm0.2$	$0.025\pm0.001$
A <sub>30</sub> (B <sub>10</sub> ) <sub>3</sub>	23	82.1 ± 0.3	$0.049\pm0.002$
$A_{30}(B_{10})_3 + C_3$	31	$97.9\pm0.4$	$0.041\pm0.002$



Σχήμα 9.15 Διάγραμμα του κλάσματος αποπολυμερισμού των προστατευτικών δομικών μονάδων των  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$ , and  $A_{30}(B_{10})_3$  συμπολυμερών συναρτήσει του χρόνου για σταθερή περίσσια μορίων πυροδότησης και πιθανότητα αντίδρασής  $RP_T=10^{-2}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ . Με  $[ec]_0$  συμβολίζουμε την αρχική συγκέντρωση των προστατευτικών δομικών μονάδων και με  $[ec]_1$  την αντίστοιχη για την χρονική στιγμή *t*.



Σχήμα 9.16 Διάγραμμα του κλάσματος αποπολυμερισμού των προστατευτικών δομικών μονάδων των A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, and A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> συμπολυμερών συναρτήσει του χρόνου για μόρια

πυροδότησης 10 φορές την στοιχειομετρική συγκέντρωση και πιθανότητα αντίδρασής  $RP_T=10^{-4}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ . Με  $[ec]_0$  συμβολίζουμε την αρχική συγκέντρωση των προστατευτικών δομικών μονάδων και με  $[ec]_t$  την αντίστοιχη για την χρονική στιγμή t.



**Σχήμα 9.17** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από γραμμικά συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=9100\tau$ , 0.17, c)  $t=13500\tau$ , 0.32, d)  $t=18000\tau$ , 0.44, e)  $t=27000\tau$ , 0.61, f)  $t=36500\tau$ , 0.74. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=RP_B=10^{-3}$ .



**Σχήμα 9.18** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) *t*=0, 0, b) *t*=4500τ, 0.10, c) *t*=9000τ, 0.24, d) *t*=18000τ, 0.45, e) *t*=27000τ, 0.59, f) *t*=45000τ, 0.76. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=RP_B=10^{-3}$ .



Σχήμα 9.19 Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub> για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) *t*=0, 0, b) *t*=4500τ, 0.11, c) *t*=13500τ, 0.34, d) *t*=22500τ, 0.49, e) *t*= 36000τ, 0.63, f) *t*= 63000τ, 0.76. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι RP<sub>T</sub>=RP<sub>B</sub>=10<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 9.20** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από γραμμικά συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=4500\tau$ , 0.27, c)  $t=6000\tau$ , 0.41, d)  $t=7500\tau$ , 0.55, e)  $t=9000\tau$ , 0.68, f)  $t=10500\tau$ , 0.80. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=10^{-2}$  και  $RP_B=10^{-3}$ .



**Σχήμα 9.21** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{15})_2$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=3000\tau$ , 0.30, c)  $t=4000\tau$ , 0.45, d)  $t=6000\tau$ , 0.67, e)  $t=7500\tau$ , 0.78, f)  $t=9000\tau$ , 0.86. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=10^{-2}$  και  $RP_B=10^{-3}$ .



**Σχήμα 9.22** Κατανομή μάζας των μικκυλίων που σχηματίζονται από μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή  $A_{30}(B_{10})_3$  για διάφορες χρονικές στιγμές και λόγους αποπολυμερισμού a) t=0, 0, b)  $t=3000\tau$ , 0.37, c)  $t=4500\tau$ , 0.56, d)  $t=6000\tau$ , 0.68, e)  $t=7500\tau$ , 0.74, f)  $t=9000\tau$ , 0.80. Τα μόρια πυροδότησης παραμένουν σε σταθερή συγκέντρωση για όλες τις περιπτώσεις. Η πιθανότητα αντίδρασης είναι  $RP_T=10^{-2}$  και  $RP_B=10^{-3}$ .



**Σχήμα 9.23** Διάγραμμα του λόγου της απελευθέρωσης των μορίων φορτίου συναρτήσει του χρόνου για μείγματα με συμπολυμερή  $A_{30}B_{30}$ ,  $A_{30}(B_{15})_2$ , και  $A_{30}(B_{10})_3$ , με σταθερή συγκέντρωση μορίων πυροδότησης της αντίδρασης. Για πιθανότητες a)  $RP_T=10^{-2}$ ,  $RP_B=10^{-3}$  και b)  $RP_T=10^{-3}$ ,  $RP_B=10^{-3}$ .  $[C_3]_0$  είναι η αρχική συγκέντρωση των μορίων φορτίου και  $[C_3]_t$  είναι η συγκέντρωση τους την δεδομένη χρονική στιγμή.





b

а

170



Σχήμα 9.24 Διάγραμμα που απεικονίζει το λογάριθμο του λόγου των απελευθερωμένων μορίων φορτίου συναρτήσει του λογαρίθμου του χρόνου για a) γραμμικά συμπολυμερή A<sub>30</sub>B<sub>30</sub>, b) μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, και c) για μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή A<sub>30</sub>(B<sub>10</sub>)<sub>3</sub>. Οι γραμμές προσαρμογής, η σταθερά k και το n αντιστοιχούν στην εξίσωση Korsmeyer-Peppas. Η συγκέντρωση των μορίων πυροδότησης διατηρούνται στοιχειομετρικά σε σχέση με τις προστατευτικές δομικές μονάδες.

с

## Αναφορές

- J. Des Cloizeaux; G. Jannink. Polymers in Solution: Their Modelling and Structure, Oxford University Press, Oxford. 1990.
- (2) Flory P. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press. 1953.
- (3) Χατζηχρηστίδης Ν. Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών, Αθήνα. 2005.
- (4) Vlahos, C. H.; Kosmas, M. K. Effects of the Excluded Volume Interactions on the Conformational Properties of Star Polymers. *Polymer (Guildf)* 1984, 25 (11), 1607–1612. https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90154-X.
- (5) Hadjichristidis, N.; Roovers, J. E. L. Synthesis and Solution Properties of Linear, Four-Branched, and Six-Branched Star Polyisoprenes. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 1974, *12* (12), 2521–2533. https://doi.org/10.1002/POL.1974.180121211.
- (6) Daoud, M.; Cotton, J. P. Star Shaped Polymers : A Model for the Conformation and Its Concentration Dependence. *Journal de Physique* 1982, *43* (3), 531–538. https://doi.org/10.1051/JPHYS:01982004303053100.
- Miyake, A.; Freed, K. F. Excluded Volume in Star Polymers: Chain Conformation Space Renormalization Group. *Macromolecules* 1983, *16* (7), 1228–1241. https://doi.org/10.1021/MA00241A035/ASSET/MA00241A035.FP.PNG\_V03.
- (8) Vlahos, C. H.; Kosmas, M. K. Conformational Properties of Regular Comb Polymers. J Phys A Math Gen 1987, 20 (6), 1471–1483. https://doi.org/10.1088/0305-4470/20/6/030.
- (9) Hadjichristidis N.; Pispas S.; Floudas G. Block Copolymers, Synthetic Strategies. In Physical Properties and Applications, Wiley-Interscience: Hoboken, NJ. 2003.
- (10) Vlahos, C. H.; Horta, A.; Freire, J. J. Conformational Properties of A<inf>x</Inf>B<inf>f-X</Inf>Star Copolymers. *Macromolecules* 1992, 25 (22), 5974–5980. https://doi.org/10.1021/ma00048a018.
- (11) Vlahos, C. H.; Horta, A.; Molina, L. A.; Freire, J. J. Conformational Properties of Diblock Copolymers: Monte Carlo Calculations and Comparison with the Renormalization Group Predictions. *Macromolecules* 1994, 27 (10), 2726–2731. https://doi.org/10.1021/ma00088a012.
- (12) Vlahos, C. H.; Horta, A.; Hadjichristidis, N.; Freire, J. J. Monte Carlo Calculations of AxBf-XMiktoarm Star Copolymers. *Macromolecules* 1995, 28 (5), 1500–1505. https://doi.org/10.1021/ma00109a022.

- (13) Θεοδώρου Δ. Ν.; Ν., Ο. Ι.; Βλάχος Κ. Φυσική Πολυμερών Ι: Μακρομοριακή
   Δομή- Θερμοδυναμική Στατιστική Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα. 1998.
- (14) Teraoka I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties, John Wiley and Sons Inc. 2002.
- (15) P.G., D. G. Scaling Concepts in Polymer Physics; Cornell University Press, 1979.
- (16) Kosmas, M. K. Configurational Properties of Dilute Polymer Solutions, Dimensionality and Perturbation Theory. J Phys A Math Gen 1981, 14 (4), 931. https://doi.org/10.1088/0305-4470/14/4/021.
- (17) Kosmas, M. K. On the Mean Radius of Gyration of a Polymer Chain. J Phys A Math Gen 1981, 14 (10), 2779. https://doi.org/10.1088/0305-4470/14/10/029.
- (18) Kosmas, M. K. Partition Function of an Isolated Polymer with Excluded Volume Interactions in Dimension Four. J Phys A Math Gen 1982, 15 (5), 1667. https://doi.org/10.1088/0305-4470/15/5/026.
- (19) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* 1998, *31* (16), 5559–5562. https://doi.org/10.1021/MA9804951.
- (20) Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization A User Guide. Macromolecules 2017, 50 (19), 7433–7447. https://doi.org/10.1021/ACS.MACRO-MOL.7B00767/ASSET/IMAGES/LARGE/MA-2017-00767N\_0008.JPEG.
- (21) Perrier, S.; Takolpuckdee, P. Macromolecular Design via Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT)/Xanthates (MADIX) Polymerization. *J Polym Sci A Polym Chem* 2005, 43 (22), 5347–5393. https://doi.org/10.1002/POLA.20986.
- (22) Ichiro Nda; Yoshio Muroga. Polyelectrolytes (Solution Properties), Polymeric Materials Encyclopedia CRS-Press. 1996.
- (23) Esen A. Becturov; L.A. Bimendina; S.E. Kudaibergenov. Polyelectrolytes (Chain Models of Polyions), Polymeric Materials Encyclopedia CRS- Press. 1996.
- (24) Shintarova Sugai. Hydrophobic Polyelectrolytes (Conformational Transitions), Polymeric Materials Encyclopedia CRS- Press.; 1996.
- (25) Polymeric Materials Encyclopedia (Polyelectrolytes).; Vol. 11.
- (26) Neitzel, A. E.; De Hoe, G. X.; Tirrell, M. V. Expanding the Structural Diversity of Polyelectrolyte Complexes and Polyzwitterions. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2021, *25*(2), 100897. https://doi.org/10.1016/J.COSSMS.2020.100897.

- (27) Chen L. A.; Carbonell R. G.; Serad G. A. Water. Res.; 2000; Vol. 34.
- (28) Park M. S; Eanes E. D.; Antonucci J. M; Skrtic D. Dent. Mater; 1998; Vol. 14.
- (29) Yang X; Han X.; Zhu Y. Colloids Surf.; 2005; Vol. 264.
- (30) Baran, A. Z.; Ivantsov, A. A.; Saletsky, A. M.; Tkachev, A. M. J Lumin 1998, 76–77, 420–423.
- (31) Mandel, M. Polyelectrolytes. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 11*.
- (32) Raphael, E.; Joanny, J. F. . Europhys Lett 1990, 13, 623.
- (33) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Clarendon Press: Oxford, 1989.
- (34) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press: New York, 2003.
- (35) Fuoss, R. M. Viscosity Function for Polyelectrolytes. *Journal of Polymer Science* 1948, 3, 603.
- (36) des Cloizeaux, J.; Jannink, G. Les Polymères En Solution, Leur Modélisation et Leur Structure; Editions de Physique: Paris, 1985.
- (37) Manning, G. S. Journal of Chemical Physics 1969, 51, 954.
- (38) Odijk, T. . Journal of Polymer Science 1977, 15, 477.
- (39) Skolnick, J.; Fixman, M. . Macromolecules 1977, 10, 944.
- (40) Odijk, T.; Houwaart, A. C. . Journal of Polymer Science 1978, 16, 627.
- (41) Dobrynina, A. V; Rubinstein, M. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces. *Prog Polym Sci* 2005, *30*, 1049–1118.
- (42) de Gennes, P. G.; Pincus, P.; Velasco, R. M.; Brochard, F. . *Journal of Physique* 1976, 37, 1461.
- (43) Khokhlov, A. R. . Journal of Physics A 1980, 13, 979.
- (44) Joanny, J. F.; Pincus, P. . Polymer (Guildf) 1980, 21, 274.
- (45) Landau, L.; Lifchitz, E. M. *Physique Statistique*; Mir: Moscow, 1967.
- (46) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Computer Simulation of Liquids; Clarendon Press: Oxford, 1987.
- (47) Rudisill, J. W.; Cummings, P. T. . J Nonnewton Fluid Mech 1992, 41, 275.
- (48) Zwanzig, R. . Journal of Chemical Physics 1960, 33, 1338.
- (49) Zwanzig, R. Statistical Mechanics of Irreversibility. In *Lectures in Theoretical Physics*;
   Brittin, W. E., Downs, B. W., Downs, J., Eds.; Interscience: New York, 1961; Vol. 3, pp 106–141.
- (50) Mori, H. . Progress of Theoretical Physics 1965, 33, 423.

- (51) Mori, H. . Progress of Theoretical Physics 1965, 34, 399.
- (52) McQuarrie, D. A. Statistical Mechanics; Harper and Row: New York, 1976.
- (53) Chandrasekhar, S. . *Rev Mod Phys* 1943, *15*, 1.
- (54) Hansen, J. P.; McDonald, I. R. *Theory of Simple Liquids (2nd Ed.)*; Academic Press: New York, 1986.
- (55) Wang, M. C.; Uhlenbeck, G. E. . Rev Mod Phys 1945, 17, 323.
- (56) Lennard-Jones, J. E. On the Determination of Molecular Fields. *Proceedings of the Royal Society A* 1924, *106*, 463–477.
- (57) Liu, G.; Wang, M.; Xu, J.; -, al; Yang, Z.; Scott Weil, K.; Paxton, D. M.; Cao, G.-H.; Zhu, Z.-W.; Maghfiroh, C. Y.; Arkundato, A.; Maulina Fisika, W.; Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, F.; Jember Jl Kalimantan No, U. Parameters (σ, ε) of Lennard-Jones for Fe, Ni, Pb for Potential and Cr Based on Melting Point Values Using the Molecular Dynamics Method of the Lammps Program. *J Phys Conf Ser* 2020, *1491* (1), 012022. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1491/1/012022.
- (58) Shi, J.; Lance, R. C. Dynamics of Dissolved Polymer Chains in Isotropic Turbulence. *New J Phys* 2007, *9*, 360.
- (59) Schlick, T. Molecular Modeling and Simulation; Springer: New York, 2002.
- (60) Hockney, R.; Eastwood, J. Computer Simulation Using Particles; McGraw-Hill: New York, 1981.
- (61) Hockney, R.; Eastwood, J.; Lawrence, D. . Comput Phys Commun 1980, 19, 215.
- (62) Toukmaji, A. Y.; Board, J. A. . Comput Phys Commun 1996, 95, 73.
- (63) Deserno, M.; Holm, C. . Journal of Chemical Physics 1998, 109, 7695.
- (64) Deserno, M.; Holm, C. . Journal of Chemical Physics 1998, 109, 7679.
- (65) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. . Journal of Chemical Physics 1993, 98, 10090.
- (66) Spohr, E. Journal of Chemical Physics 1994, 107, 6342.
- (67) Crozier, P. S.; Rowley, R. L.; Spohr, E.; Henderson, D. . Journal of Chemical Physics 2000, 112, 9253.
- (68) Frenkel, D.; Smit, B. Understanding Molecular Simulation; Academic Press, 2002.
- (69) Ortega Arroyo, J. Anomalous Diffusion Due to Interleaflet Coupling and Molecular Pinning. 2018, 59–79. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77095-6 4.
- (70) Saxton, M. J. A Biological Interpretation of Transient Anomalous Subdiffusion. I. Qualitative Model. *Biophys J* 2007, *92* (4), 1178–1191. https://doi.org/10.1529/bio-physj.106.092619.

- (71) Regner, B. M.; Vučinić, D.; Domnisoru, C.; Bartol, T. M.; Hetzer, M. W.; Tartakovsky, D. M.; Sejnowski, T. J. Anomalous Diffusion of Single Particles in Cytoplasm. *Biophys J* 2013, *104* (8), 1652–1660. https://doi.org/10.1016/j.bpj.2013.01.049.
- (72) LAMMPS. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator.
- (73) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. J Comput Phys 1995, 117 (1), 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.
- (74) Tuzar, Z. Solvents and Self-Organization of Polymers; Munk, P., Ed.; Kluwer Academic Publishers: The Netherlands, 1996.
- (75) Lehn, J. M. . Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1993, 69, 1.
- (76) Zana, R. Dynamics of Surfactant Self-Assemblies; Taylor and Francis Group, 2005.
- (77) Hartley, G. S. Aqueous Solutions of Paraffinic-Chain Salts: A Study of Micelle Formation; Herman: Paris, 1936.
- (78) Mittal, K. Micellization, Solubilization and Microemulsions; Plenum Press: New York.
- (79) Tanford, C. The Hydrophobic Effect; John Wiley and Sons: New York, 1980.
- (80) Chandler, D. . Nature 2002, 417, 491.
- (81) Lum, K.; Chandler, D.; Weeks, J. . J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4570.
- (82) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. . Colloids Surf. A. 1995, 96, 1.
- (83) Yu, G.; Yang, Z.; Ameri, M.; Attwood, D.; Collett, J. H.; Price, C.; Booth, C. J. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 4394.
- (84) Jada, A.; Hurtrez, G.; Siffert, B.; Riess, G. . Macromol. Chem. Phys. 1996, 197, 3697.
- (85) Zhang, L.; Eisenberg, A. . *Macromolecules* 1996, 29, 8805.
- (86) Alexandridis, P.; Lindman, B. Amphiphilic Block Copolymers; Elsevier: Amsterdam, 2000.
- (87) Mukerjee, P. . Adv. Colloid Interface Sci. 1967, 1, 241.
- (88) Goldstein, R. J. . Chem. Phys. 1986, 84, 3367.
- (89) Leibler, L.; Orland, H.; Wheeler, J. J. Chem. Phys. 1983, 79, 3550.
- (90) Xu, W.; Ling, P.; Zhang, T. Polymeric Micelles, a Promising Drug Delivery System to Enhance Bioavailability of Poorly Water-Soluble Drugs. *J Drug Deliv* 2013, 2013 (1), 340315. https://doi.org/10.1155/2013/340315.
- (91) Rodriguez-Hernandez, J.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. . *Prog. Polym. Sci.* 2005, *30*, 691.
- (92) Varma, M. V; Panchagnula, R. . Eur. J. Pharm. Sci. 2005, 25, 445.
- (93) Bromberg, L. . J. Control Release 2008, 128, 99.
- (94) Peng, X.; Zhang, L. . Langmuir 2007, 23, 10493.

- (95) Zheng, R.; Liu, G.; Devlin, M.; Hux, K.; Jao, T. . Tribology Transactions 2010, 53, 97.
- (96) Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. . Adv. Polym. Sci. 1991, 100, 31.
- (97) Szleifer, I.; Carignano, M. A. Tethered Polymer Layers; 1996.
- (98) Zhao, B.; Brittain, W. J. . Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 677.
- (99) Kumar, N. A. Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes; 2006.
- (100) Napper, D. H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions; Academic Press: N. Y, 1983.
- (101) Ward, R. S. . IEEE Eng. Med. Biol. Mag. 1989, 6, 22.
- (102) Ji, H.; de Gennes, P. G. . Macromolecules 1993, 26, 520.
- (103) Raphael, E.; de Gennes, P. G. . J. Phys. Chem. 1992, 96, 4002.
- (104) Joanny, J.-F. . Langmuir 1992, 8, 989.
- (105) Amiji, M.; Park, K. . J. Biomater. Sci. Polymer Ed. 1993, 4, 217.
- (106) Lee, R. J.; Low, P. S. . J. Biol. Chem. 1994, 269, 3198.
- (107) Chen, W. L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. . Macromolecules 2017, 50, 4089.
- (108) Alexander, S. . J. Phys. 1977, 28, 977.
- (109) de Gennes, P. G. . Macromolecules 1980, 13, 1069.
- (110) Birshtein, T. M.; Zhulina, E. B. . Polymer (Guildf) 1984, 25, 1453.
- (111) Halperin, A.; Zhulina, E. B. . Macromolecules 1991, 24, 5393.
- (112) Halperin, A. . J. Phys. (Paris) 1988, 49, 547.
- (113) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V; Pryamitsyn, V. A.; Birshtein, T. M. . *Macromolecules* 1991, 24, 140.
- (114) Lai, P. Y.; Halperin, A. . Macromolecules 1991, 24, 4981.
- (115) Wu, T.; Efimenko, K.; Vlček, P.; Šubr, V.; Genzer, J. . Macromolecules 2003, 36, 2448.
- (116) Moh, L. C. H.; Losego, M. D.; Braun, P. V. . Langmuir 2011, 27, 3698.
- (117) Skvortsov, A. M.; Pavlushkov, I. V; Gorbunov, A. A.; Zhulina, Y. B.; Borisov, O. V; Pryamitsyn, V. A. . *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1988, *30*, 1706.
- (118) Miklavic, S. J.; Marcelja, S. . J. Phys. Chem. 1988, 92, 6718.
- (119) Misra, S.; Varanasi, S.; Varanasi, P. P. . Macromolecules 1989, 22, 4173.
- (120) Pincus, P. . Macromolecules 1991, 24, 2912.
- (121) Csajka, F. S.; Netz, R. R.; Seidel, C.; Joanny, J.-F. . Eur. Phys. J. E 2001, 4, 505.
- (122) Ahrens, H.; Forster, S.; Helm, C. A.; Kumar, N. A.; Naji, A.; Netz, R. R.; Seidel, C. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16870.
- (123) Monahan, J.; Wilker, J. . Chem. Commun. 2003, 0, 1672.
- (124) Wen, Q.; Janmey, P. A. . Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2011, 15, 177.

- (125) Brettmann, B.; Pincus, P.; Tirrell, M. . Macromolecules 2017, 50, 1225.
- (126) Pedregosa, F.; Varoquaux, G.; Gramfort, A.; Michel, V.; Thirion, B.; Grisel, O.; Blondel, M.; Prettenhofer, P.; Weiss, R.; Dubourg, V.; Vanderplas, J.; Passos, A.; Cournapeau, D.; Brucher, M.; Perrot, M.; Duchesnay, É. Scikit-Learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research* 2011, *12*.
- (127) Virtanen, P.; Gommers, R.; Oliphant, T. E.; Haberland, M.; Reddy, T.; Cournapeau, D.; Burovski, E.; Peterson, P.; Weckesser, W.; Bright, J.; van der Walt, S. J.; Brett, M.; Wilson, J.; Millman, K. J.; Mayorov, N.; Nelson, A. R. J.; Jones, E.; Kern, R.; Larson, E.; Carey, C. J.; Polat, İ.; Feng, Y.; Moore, E. W.; VanderPlas, J.; Laxalde, D.; Perktold, J.; Cimrman, R.; Henriksen, I.; Quintero, E. A.; Harris, C. R.; Archibald, A. M.; Ribeiro, A. H.; Pedregosa, F.; van Mulbregt, P.; Vijaykumar, A.; Bardelli, A. Pietro; Rothberg, A.; Hilboll, A.; Kloeckner, A.; Scopatz, A.; Lee, A.; Rokem, A.; Woods, C. N.; Fulton, C.; Masson, C.; Häggström, C.; Fitzgerald, C.; Nicholson, D. A.; Hagen, D. R.; Pasechnik, D. V; Olivetti, E.; Martin, E.; Wieser, E.; Silva, F.; Lenders, F.; Wilhelm, F.; Young, G.; Price, G. A.; Ingold, G. L.; Allen, G. E.; Lee, G. R.; Audren, H.; Probst, I.; Dietrich, J. P.; Silterra, J.; Webber, J. T.; Slavič, J.; Nothman, J.; Buchner, J.; Kulick, J.; Schönberger, J. L.; de Miranda Cardoso, J. V.; Reimer, J.; Harrington, J.; Rodríguez, J. L. C.; Nunez-Iglesias, J.; Kuczynski, J.; Tritz, K.; Thoma, M.; Newville, M.; Kümmerer, M.; Bolingbroke, M.; Tartre, M.; Pak, M.; Smith, N. J.; Nowaczyk, N.; Shebanov, N.; Pavlyk, O.; Brodtkorb, P. A.; Lee, P.; McGibbon, R. T.; Feldbauer, R.; Lewis, S.; Tygier, S.; Sievert, S.; Vigna, S.; Peterson, S.; More, S.; Pudlik, T.; Oshima, T.; Pingel, T. J.; Robitaille, T. P.; Spura, T.; Jones, T. R.; Cera, T.; Leslie, T.; Zito, T.; Krauss, T.; Upadhyay, U.; Halchenko, Y. O.; Vázquez-Baeza, Y. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. Nat Methods 2020, 17 (3). https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2.
- (128) Hagberg, A. A.; Schult, D. A.; Swart, P. J. Exploring Network Structure, Dynamics, and Function Using NetworkX. In 7th Python in Science Conference (SciPy 2008); 2008.
- (129) Πιτσικάλης, Μ.; Χατζηχρηστίδης, Μ. Εργ. Βιομηχανικής Χημείας, Ειδικά Θέματα Επιστήμης Πολυμερών; 2010.
- (130) Suek, N. W.; Lamm, M. H. Computer Simulation of Architectural and Molecular Weight Effects on the Assembly of Amphiphilic Linear-Dendritic Block Copolymers in Solution. *Langmuir* 2008, 24 (7), 3030–3036. https://doi.org/10.1021/la703006w.

- (131) Gergidis, L. N.; Moultos, O.; Georgiadis, C.; Kosmas, M.; Vlahos, C. Off Lattice Monte Carlo Simulations of AB Hybrid Dendritic Star Copolymers. *Polymer (Guildf)* 2009, *50* (1), 328–335. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.10.055.
- (132) Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Shape of Unperturbed Linear Polymers: Polypropylene. *Macromolecules* 1985, *18* (6), 1206–1214. https://doi.org/10.1021/ma00148a028.
- (133) Zacharopoulos, N.; Economou, I. G. Morphology and Organization of Poly(Propylene Imine) Dendrimers in the Melt from Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecules* 2002, 35 (5), 1814–1821. https://doi.org/10.1021/MA010953X.
- (134) Halperin, A. COLLAPSE OF GRAFTED CHAINS IN POOR SOLVENTS. Journal de physique Paris 1988, 49 (3), 547–550. https://doi.org/10.1051/jphys:01988004903054700.
- (135) Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. Theory of the Grafted Polymer Brush. *Macromolecules* 1988, 21 (8), 2610–2619. https://doi.org/10.1021/ma00186a051.
- (136) Rossi, G.; Elliott, I. G.; Ala-Nissila, T.; Faller, R. Molecular Dynamics Study of a MAR-TINI Coarse-Grained Polystyrene Brush in Good Solvent: Structure and Dynamics. *Macromolecules* 2012, 45 (1), 563–571. https://doi.org/10.1021/ma201980k.
- (137) Zhulina, E. B.; Leermakers, F. A. M.; Borisov, O. V. Theory of Brushes Formed by Ψ-Shaped Macromolecules at Solid-Liquid Interfaces. *Langmuir* 2015, *31* (23), 6514– 6522. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00947.
- (138) Kröger, M.; Peleg, O.; Halperin, A. From Dendrimers to Dendronized Polymers and Forests: Scaling Theory and Its Limitations. *Macromolecules* 2010, *43* (14), 6213–6224. https://doi.org/10.1021/ma100861b.
- (139) Merlitz, H.; Cui, W.; Wu, C. X.; Sommer, J. U. Semianalytical Mean-Field Model for Starlike Polymer Brushes in Good Solvent. *Macromolecules* 2013, 46 (3), 1248–1252. https://doi.org/10.1021/ma302417j.
- (140) Gergidis, L. N.; Kalogirou, A.; Charalambopoulos, A.; Vlahos, C. Dendritic Brushes under Theta and Poor Solvent Conditions. J Chem Phys 2013, 139 (4), 44913. https://doi.org/10.1063/1.4816709.
- (141) Ma, S.; Zhang, X.; Yu, B.; Zhou, F. Brushing up Functional Materials. *NPG Asia Mater* 2019, *11* (1), 24. https://doi.org/10.1038/s41427-019-0121-2.
- (142) Advincula, R. C.; Brittain, W. J.; Caster, K. C.; Ruhe, J. Polymer Brushes : Synthesis, Characterization, Applications; Wiley-VCH, 2004.
- (143) Ross, R. S.; Pincus, P. The Polyelectrolyte Brush: Poor Solvent. *Macromolecules* 1992, 25 (8), 2177–2183. https://doi.org/10.1021/ma00034a018.

- (144) Chen, L.; Merlitz, H.; He, S.; Wu, C.-X.; Sommer, J.-U. Polyelectrolyte Brushes: Debye Approximation and Mean-Field Theory. *Macromolecules* 2011, 44 (8), 3109–3116. https://doi.org/10.1021/ma1024413.
- (145) Leermakers, F. A. M.; Ballauff, M.; Borisov, O. V. Counterion Localization in Solutions of Starlike Polyelectrolytes and Colloidal Polyelectrolyte Brushes: A Self-Consistent Field Theory. *Langmuir* 2008, 24 (18), 10026–10034. https://doi.org/10.1021/la8013249.
- (146) Borisov, O. V; Zhulina, E. B. Brushes of Dendritically Branched Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2015, 48 (5), 1499–1508. https://doi.org/10.1021/ma502157r.
- (147) Shusharina, N. P.; Linse, P. Oppositely Charged Polyelectrolytes Grafted onto Planar Surface: Mean-Field Lattice Theory. *European Physical Journal E* 2001, 6 (2), 147– 155. https://doi.org/10.1007/s101890170016.
- (148) Miliou, K.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes under Theta Solvent Conditions. *J Polym Sci B Polym Phys* 2017, 55 (14), 1110–1117. https://doi.org/10.1002/polb.24363.
- (149) Sethuraman, V.; McGovern, M.; Morse, D. C.; Dorfman, K. D. Influence of Charge Sequence on the Adsorption of Polyelectrolytes to Oppositely-Charged Polyelectrolyte Brushes. *Soft Matter* 2019, *15* (27), 5431–5442. https://doi.org/10.1039/c9sm00581a.
- (150) Synatschke, C. V; Löbling, T. I.; Förtsch, M.; Hanisch, A.; Schacher, F. H.; Müller, A. H. E. Micellar Interpolyelectrolyte Complexes with a Compartmentalized Shell. *Macromolecules* 2013, *46* (16), 6466–6474. https://doi.org/10.1021/ma400934n.
- (151) van der Gucht, J.; Spruijt, E.; Lemmers, M.; Stuart, M. A. C. Polyelectrolyte Complexes: Bulk Phases and Colloidal Systems. *J Colloid Interface Sci* 2011, *361* (2), 407–422. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.080.
- (152) Igata, K.; Sakamaki, T.; Inutsuka, Y.; Higaki, Y.; Okajima, M. K.; Yamada, N. L.; Kaneko, T.; Takahara, A. Cationic Polymer Brush/Giant Polysaccharide Sacran Assembly: Structure and Lubricity. *Langmuir* 2020, *36* (23), 6494–6501. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c00854.
- (153) de Vos, W. M.; Kleijn, J. M.; de Keizer, A.; Cohen Stuart, M. A. Ultradense Polymer Brushes by Adsorption. *Angewandte Chemie International Edition* 2009, *48* (29), 5369– 5371. https://doi.org/10.1002/anie.200902189.
- (154) de Vos, W. M.; Meijer, G.; de Keizer, A.; Stuart, M. A. C.; Kleijn, J. M. Charge-Driven and Reversible Assembly of Ultra-Dense Polymer Brushes: Formation and Antifouling

Properties of a Zipper Brush. *Soft Matter* 2010, 6 (11), 2499–2507. https://doi.org/10.1039/b926017j.

- (155) Burgh, S. Van Der; Keizer, A. De; Stuart, M. A. C. Complex Coacervation Core Micelles . Colloidal Stability and Aggregation Mechanism. *Langmuir* 2004, 20 (5), 1073– 1084.
- (156) Voets, I. K.; Moll, P. M.; Aqil, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Waard, P. De; Keizer, A. De; Stuart, M. A. C. Temperature Responsive Complex Coacervate Core Micelles with a PEO and PNIPAAm Corona. *Journal of Physical Chemistry B* 2008, *112* (35), 10833–10840. https://doi.org/10.1021/jp8014832.
- (157) Miliou, K.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Mixed Brushes Consisting of Oppositely Charged Y-Shaped Polymers in Salt Free, Monovalent, and Divalent Salt Solutions. *Journal of Polymer Science* 2020, 58 (13), 1757–1770. https://doi.org/10.1002/pol.20200141.
- (158) Gioldasis, C.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Micellization through Complexation of Oppositely Charged Diblock Copolymers: Effects of Composition, Polymer Architecture, Salt of Different Valency, and Thermoresponsive Block. *Journal of Polymer Science* 2021, 59 (2), 191–204. https://doi.org/10.1002/pol.20200754.
- (159) Miliou, K.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Directed Motion of a Polyelectrolyte Micelle along Tethered Chains of Oppositely Charged Polyelectrolyte Brush. J Polym Sci B Polym Phys 2019, 57 (10), 621–631. https://doi.org/10.1002/polb.24818.
- (160) Ni, R.; Cao, D.; Wang, W.; Jusufi, A. Conformation of a Spherical Polyelectrolyte Brush in the Presence of Oppositely Charged Linear Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2008, *41* (14), 5477–5484. https://doi.org/10.1021/ma800827x.
- (161) Kalogirou, A.; Gergidis, L. N.; Miliou, K.; Vlahos, C. Complexation of Polyelectrolyte Micelles with Oppositely Charged Linear Chains. *Journal of Physical Chemistry B* 2017, *121* (8), 1982–1991. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.6b12709.
- (162) Murat, M.; Grest, G. S. Molecular Dynamics Study of Dendrimer Molecules in Solvents of Varying Quality. *Macromolecules* 1996, 29 (4), 1278–1285. https://doi.org/10.1021/ma951219e.
- (163) Moultos, O.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Self-Assembly Behavior of Thermoresponsive Bis-Solvophilic Linear Block Terpolymers: A Simulation Study. *Macromolecules* 2012, 45 (5), 2570–2579. https://doi.org/10.1021/ma2025573.

- (164) Miliou, K.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Polyelectrolyte Micelles in Salt-Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential. *J Polym Sci B Polym Phys* 2018, *56* (12), 924– 934. https://doi.org/10.1002/polb.24608.
- (165) Bayati, S.; Bergquist, K. E.; Zhu, K.; Nyström, B.; Pedersen, J. S.; Galantini, L.; Schillén, K. Mixed Micelles of Oppositely Charged Poly(N-Isopropylacrylamide) Diblock Copolymers. J Polym Sci B Polym Phys 2017, 55 (19), 1457–1470. https://doi.org/10.1002/polb.24403.
- (166) Sing, C. E. Micro- To Macro-Phase Separation Transition in Sequence-Defined Coacervates. *Journal of Chemical Physics* 2020, 152 (2), 244902. https://doi.org/10.1063/1.5140756.
- (167) Rumyantsev, A. M.; Jackson, N. E.; Yu, B.; Ting, J. M.; Chen, W.; Tirrell, M. V; Pablo, J. J. De. Controlling Complex Coacervation via Random Polyelectrolyte Sequences. *ACS Macro Lett* 2019, *8* (10), 1296–1302. https://doi.org/10.1021/acsmacro-lett.9b00494.
- (168) Magana, J. R.; Sproncken, C. C. M.; Voets, I. K. On Complex Coacervate Core Micelles: Structure-Function Perspectives. *Polymers*. 2020. https://doi.org/10.3390/POLYM12091953.
- (169) Harada, A.; Kataoka, K. Polyion Complex Micelle Formation from Double-Hydrophilic Block Copolymers Composed of Charged and Non-Charged Segments in Aqueous Media. *Polymer Journal*. 2018. https://doi.org/10.1038/pj.2017.67.
- (170) Kooij, H. M. Van Der; Spruijt, E.; Voets, I. K.; Fokkink, R.; Stuart, M. A. C.; Gucht, J. Van Der. On the Stability and Morphology of Complex Coacervate Core Micelles: From Spherical to Wormlike Micelles. *Langmuir* 2012, *28* (40), 14180–14191. https://doi.org/10.1021/la303211b.
- (171) Shah, S.; Leon, L. Structural Dynamics, Phase Behavior, and Applications of Polyelectrolyte Complex Micelles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2021. https://doi.org/10.1016/j.cocis.2021.101424.
- (172) Advances in the Structural Design of Polyelectrolyte Complex Micelles. Journal of Physical Chemistry B. 2021. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c01258.
- (173) Wu, H.; Ting, J. M.; Yu, B.; Jackson, N. E.; Meng, S.; Pablo, J. J. De; Tirrell, M. V. Spatiotemporal Formation and Growth Kinetics of Polyelectrolyte Complex Micelles with Millisecond Resolution. ACS Macro Lett 2020, 9 (11). https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00543.

- (174) Anraku, Y.; Kishimura, A.; Kamiya, M.; Tanaka, S.; Nomoto, T.; Toh, K.; Matsumoto, Y.; Fukushima, S.; Sueyoshi, D.; Kano, M. R.; Urano, Y.; Nishiyama, N.; Kataoka, K. Systemically Injectable Enzyme-Loaded Polyion Complex Vesicles as in Vivo Nanoreactors Functioning in Tumors. *Angewandte Chemie - International Edition* 2016, *55* (2). https://doi.org/10.1002/anie.201508339.
- (175) Yoon, H.; Dell, E. J.; Freyer, J. L.; Campos, L. M.; Jang, W. D. Polymeric Supramolecular Assemblies Based on Multivalent Ionic Interactions for Biomedical Applications. *Polymer*. 2014. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.038.
- (176) Li, C.; Magana, J. R.; Sobotta, F.; Wang, J.; Stuart, M. A. C.; van Ravensteijn, B. G. P.;
   Voets, I. K. Switchable Electrostatically Templated Polymerization. *Angewandte Chemie - International Edition* 2022, *61* (39). https://doi.org/10.1002/anie.202206780.
- (177) Ni, J.; Wan, Y.; Cai, Y.; Ding, P.; Stuart, M. A. C.; Wang, J. Synthesis of Anionic Nanogels for Selective and Efficient Enzyme Encapsulation. *Langmuir* 2022, *38* (10). https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03325.
- (178) Bos, I.; Terenzi, C.; Sprakel, J. Chemical Feedback in Templated Reaction-Assembly Networks. *Macromolecules* 2020, 53 (23). https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01915.
- (179) Ding, Y.; Zhao, Q.; Wang, L.; Huang, L.; Liu, Q.; Lu, X.; Cai, Y. Polymerization-Induced Self-Assembly Promoted by Liquid-Liquid Phase Separation. ACS Macro Lett 2019, 8 (8). https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00435.
- (180) Gavrilov, A. A.; Chertovich, A. V. Simulation of the RAFT Polymerization in 3D: Steric Restrictions and Incompatibility between Species. *Polym Chem* 2022, *13* (15). https://doi.org/10.1039/d1py01624e.
- (181) Genzer, J. In Silico Polymerization: Computer Simulation of Controlled Radical Polymerization in Bulk and on Flat Surfaces. *Macromolecules* 2006, *39* (20). https://doi.org/10.1021/ma061155f.
- (182) Turgman-Cohen, S.; Genzer, J. Computer Simulation of Concurrent Bulk- and Surface-Initiated Living Polymerization. *Macromolecules* 2012, 45 (4). https://doi.org/10.1021/ma202679r.
- (183) Cheng, L.; Cao, D. Effect of Tail Architecture on Self-Assembly of Amphiphiles for Polymeric Micelles. *Langmuir* 2009, 25 (5), 2749–2756. https://doi.org/10.1021/la803839t.

- (184) Georgiadis, C.; Moultos, O.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Brownian Dynamics Simulations on the Self-Assembly Behavior of AB Hybrid Dendritic-Star Copolymers. *Langmuir* 2011, 27 (2), 835–842. https://doi.org/10.1021/la104188q.
- (185) Kalogirou, A.; Gergidis, L. N.; Moultos, O.; Vlahos, C. Entropic Effects, Shape, and Size of Mixed Micelles Formed by Copolymers with Complex Architectures. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 2015, 92 (5). https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.052601.
- (186) Gioldasis, C.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Micellization through Complexation of Oppositely Charged Diblock Copolymers: Effects of Composition, Polymer Architecture, Salt of Different Valency, and Thermoresponsive Block. *Journal of Polymer Science* 2021, 59 (2), 191–204. https://doi.org/10.1002/pol.20200754.
- (187) Kalogirou, A.; Moultos, O. A.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Micellization Properties of Θ-Shaped, Figure-Eight-Shaped and Linked Rings Copolymers. *Macromolecules* 2014, 47 (16), 5851–5859. https://doi.org/10.1021/ma501053d.
- (188) Stillinger, F. H. Rigorous Basis of the Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium. J Chem Phys 1963, 38 (7). https://doi.org/10.1063/1.1776907.
- (189) Ayoubi, M. A.; Zhu, K.; Nyström, B.; Olsson, U.; Almdal, K.; Khokhlov, A. R.; Piculell, L. Morphological Investigation of Polydisperse Asymmetric Block Copolymer Systems of Poly(Styrene) and Poly(Methacrylic Acid) in the Strong Segregation Regime. J Polym Sci B Polym Phys 2013, 51 (23). https://doi.org/10.1002/polb.23389.
- (190) Petrov, A.; Chertovich, A. V; Gavrilov, A. A. Phase Diagrams of Polymerization-Induced Self-Assembly Are Largely Determined by Polymer Recombination. *Polymers* (*Basel*) 2022, *14* (23). https://doi.org/10.3390/polym14235331.
- (191) Kulkarni, J. A.; Witzigmann, D.; Thomson, S. B.; Chen, S.; Leavitt, B. R.; Cullis, P. R.; van der Meel, R. The Current Landscape of Nucleic Acid Therapeutics. *Nature Nanotechnology*. 2021. https://doi.org/10.1038/s41565-021-00898-0.
- (192) Sinani, G.; Durgun, M. E.; Cevher, E.; Özsoy, Y. Polymeric-Micelle-Based Delivery Systems for Nucleic Acids. *Pharmaceutics*. 2023. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15082021.
- (193) Tanbour, R.; M. Martins, A.; G. Pitt, W.; A. Husseini, G. Drug Delivery Systems Based on Polymeric Micelles and Ultrasound: A Review. *Curr Pharm Des* 2016, 22 (19). https://doi.org/10.2174/1381612822666160217125215.
- (194) Negut, I.; Bita, B. Polymeric Micellar Systems—A Special Emphasis on "Smart" Drug Delivery. *Pharmaceutics*. 2023. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15030976.

- (195) Li, Z.; Liu, M.; Ke, L.; Wang, L. J.; Wu, C.; Li, C.; Li, Z.; Wu, Y. L. Flexible Polymeric Nanosized Micelles for Ophthalmic Drug Delivery: Research Progress in the Last Three Years. *Nanoscale Advances*. 2021. https://doi.org/10.1039/d1na00596k.
- (196) Sun, C.; Lu, J.; Wang, J.; Hao, P.; Li, C.; Qi, L.; Yang, L.; He, B.; Zhong, Z.; Hao, N. Redox-Sensitive Polymeric Micelles with Aggregation-Induced Emission for Bioimaging and Delivery of Anticancer Drugs. *J Nanobiotechnology* 2021, *19* (1). https://doi.org/10.1186/s12951-020-00761-9.
- (197) Suek, N. W.; Lamm, M. H. Computer Simulation of Architectural and Molecular Weight Effects on the Assembly of Amphiphilic Linear-Dendritic Block Copolymers in Solution. *Langmuir* 2008, 24 (7), 3030–3036. https://doi.org/10.1021/la703006w.
- (198) Ding, Y.; Zhao, Q.; Wang, L.; Huang, L.; Liu, Q.; Lu, X.; Cai, Y. Polymerization-Induced Self-Assembly Promoted by Liquid-Liquid Phase Separation. ACS Macro Lett 2019, 8 (8). https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00435.
- (199) György, C.; Armes, S. P. Recent Advances in Polymerization-Induced Self-Assembly
   (PISA) Syntheses in Non-Polar Media. *Angewandte Chemie International Edition*. 2023. https://doi.org/10.1002/anie.202308372.
- (200) Kim, J. H.; Li, Y.; Kim, M. S.; Kang, S. W.; Jeong, J. H.; Lee, D. S. Synthesis and Evaluation of Biotin-Conjugated PH-Responsive Polymeric Micelles as Drug Carriers. *Int J Pharm* 2012, 427 (2). https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.01.034.
- (201) Yadav, S.; Ramesh, K.; Reddy, O. S.; Karthika, V.; Kumar, P.; Jo, S. H.; Yoo, S. I. I.; Park, S. H.; Lim, K. T. Redox-Responsive Comparison of Diselenide and Disulfide Core-Cross-Linked Micelles for Drug Delivery Application. *Pharmaceutics* 2023, *15* (4). https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15041159.
- (202) Alvarez-Lorenzo, C.; Bromberg, L.; Concheiro, A. Light-Sensitive Intelligent Drug Delivery Systems. *Photochemistry and Photobiology*. 2009. https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.2008.00530.x.
- (203) DeWit, M. A.; Gillies, E. R. A Cascade Biodegradable Polymer Based on Alternating Cyclization and Elimination Reactions. J Am Chem Soc 2009, 131 (51). https://doi.org/10.1021/ja905343x.
- (204) Phillips, S. T.; Dilauro, A. M. Continuous Head-to-Tail Depolymerization: An Emerging Concept for Imparting Amplified Responses to Stimuli-Responsive Materials. ACS Macro Letters. 2014. https://doi.org/10.1021/mz5000784.

- (205) Amir, R. J.; Pessah, N.; Shamis, M.; Shabat, D. Self-Immolative Dendrimers. Angewandte Chemie - International Edition 2003, 42 (37). https://doi.org/10.1002/anie.200351962.
- (206) Park, J.; Jo, S.; Lee, Y. M.; Saravanakumar, G.; Lee, J.; Park, D.; Kim, W. J. Enzyme-Triggered Disassembly of Polymeric Micelles by Controlled Depolymerization via Cascade Cyclization for Anticancer Drug Delivery. ACS Appl Mater Interfaces 2021, 13 (7). https://doi.org/10.1021/acsami.0c22644.
- (207) Sirianni, Q. E. A.; Liang, X.; Such, G. K.; Gillies, E. R. Polyglyoxylamides with a PH-Mediated Solubility and Depolymerization Switch. *Macromolecules* 2021, 54 (22). https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01796.
- (208) Liu, G.; Wang, X.; Hu, J.; Zhang, G.; Liu, S. Self-Immolative Polymersomes for High-Efficiency Triggered Release and Programmed Enzymatic Reactions. *J Am Chem Soc* 2014, 136 (20). https://doi.org/10.1021/ja5030832.
- (209) Kim, J. W.; Kim, H. J.; Park, J.; Chae, J. A.; Song, H. W.; Choi, E.; Kim, H. Self-Immolative and Amphiphilic Poly(Benzyl Ether)-Based Copolymers: Synthesis and Triggered Demicellization via Head-to-Tail Depolymerization. *Macromolecules* 2022, 55 (14). https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00615.
- (210) Murat, M.; Grest, G. S. Molecular Dynamics Study of Dendrimer Molecules in Solvents of Varying Quality. *Macromolecules* 1996, 29 (4), 1278–1285. https://doi.org/10.1021/ma951219e.
- (211) Miliou, K.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Polyelectrolyte Micelles in Salt-Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential. *J Polym Sci B Polym Phys* 2018, *56* (12), 924– 934. https://doi.org/10.1002/polb.24608.
- (212) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. J Comput Phys 1995, 117 (1), 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.
- (213) Stillinger, F. H. Rigorous Basis of the Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium. J Chem Phys 1963, 38 (7). https://doi.org/10.1063/1.1776907.
- (214) Cheng, L.; Cao, D. Effect of Tail Architecture on Self-Assembly of Amphiphiles for Polymeric Micelles. *Langmuir* 2009, 25 (5), 2749–2756. https://doi.org/10.1021/la803839t.
- (215) Georgiadis, C.; Moultos, O.; Gergidis, L. N.; Vlahos, C. Brownian Dynamics Simulations on the Self-Assembly Behavior of AB Hybrid Dendritic-Star Copolymers. *Langmuir* 2011, 27 (2), 835–842. https://doi.org/10.1021/la104188q.

- (216) Hwang, D.; Ramsey, J. D.; Kabanov, A. V. Polymeric Micelles for the Delivery of Poorly Soluble Drugs: From Nanoformulation to Clinical Approval. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2020. https://doi.org/10.1016/j.addr.2020.09.009.
- (217) Theodorou, D. N.; Suter, U. W. Shape of Unperturbed Linear Polymers: Polypropylene. *Macromolecules* 1985, *18* (6), 1206–1214. https://doi.org/10.1021/ma00148a028.
- (218) Peppas, N. A.; Sahlin, J. J. A Simple Equation for the Description of Solute Release. III.
   Coupling of Diffusion and Relaxation. *Int J Pharm* 1989, 57 (2).
   https://doi.org/10.1016/0378-5173(89)90306-2.
- (219) Ritger, P. L.; Peppas, N. A. A Simple Equation for Description of Solute Release II. Fickian and Anomalous Release from Swellable Devices. *Journal of Controlled Release* 1987, 5 (1). https://doi.org/10.1016/0168-3659(87)90035-6.
- (220) He, E.; Yue, C. Y.; Tam, K. C. Binding and Release Studies of a Cationic Drug from a Star-Shaped Four-Arm Poly(Ethylene Oxide)-b-Poly(Methacrylic Acid). *J Pharm Sci* 2010, 99 (2), 782–793. https://doi.org/10.1002/jps.21871.
- (221) Marrink, S. J.; Monticelli, L.; Melo, M. N.; Alessandri, R.; Tieleman, D. P.; Souza, P. C. T. Two Decades of Martini: Better Beads, Broader Scope. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. 2023. https://doi.org/10.1002/wcms.1620.

## Γενικά Συμπεράσματα

Η μελέτη ανέδειξε τη δυναμική της σύμπλεξης, του πολυμερισμού και του αποπολυμερισμού σε συστήματα πολυμερικών βουρτσών και μικκυλίων, προσφέροντας πολύτιμες πληροφορίες για τον σχεδιασμό προηγμένων πολυμερικών υλικών. Η ανάλυση της εσωτερικής διαστρωμάτωσης των πολυηλεκτρολυτικών βουρτσών τύπου zipper έδειξε ότι η πυκνότητα εμβολιασμού και η φόρτιση των δομικών μονάδων επηρεάζουν άμεσα τη δομή του συσσωματώματος και τις ιδιότητες της βούρτσας. Επιπλέον, η προσθήκη μονοσθενούς άλατος επιτρέπει την αποκατάσταση της αρχικής βούρτσας, προσφέροντας δυνατότητες ελέγχου για εξειδικευμένες εφαρμογές. Στον πολυμερισμό παρουσία εκμαγείου, η τοπική συγκέντρωση των μονομερών κατά μήκος του εκμαγείου αποδείγθηκε καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει την ταχύτητα πολυμερισμού και τη δομή των τελικών μικκυλίων. Οι προσομοιώσεις ανέδειξαν την αποτελεσματικότητα της μεθοδολογίας PIESA στη δημιουργία μικκυλίων με σταθερές δομές με πλήρη συμφωνία με πειραματικά δεδομένα, παρέχοντας χρήσιμες πληροφορίες για τη σύνθεση υπερμοριακών υλικών. Στη διαδικασία αποπολυμερισμού και απελευθέρωσης φορτίου, η αρχιτεκτονική των συμπολυμερών έπαιξε σημαντικό ρόλο, με τα μικτόκλωνα συμπολυμερή να επιδεικνύουν υψηλότερη αποτελεσματικότητα αποπολυμερισμού και καλύτερο έλεγγο της απελευθέρωσης φορτίου. Η ταχύτητα αποπολυμερισμού επηρεάστηκε από την ποσότητα και τη γεωμετρία των υδρόφοβων δομικών μονάδων, ενώ οι μηχανισμοί διάχυσης και διάσπασης συνέβαλαν από κοινού στον τρόπο απελευθέρωσης, προσφέροντας ένα μηγανισμό που μπορεί να αξιοποιηθεί για εφαρμογές όπως η στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων καθώς και για περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συνολικά, τα αποτελέσματα προσφέρουν σημαντική κατανόηση των μηγανισμών που διέπουν την αυτοοργάνωση και τη δυναμική των πολυμερικών συστημάτων, ανοίγοντας τον δρόμο για την ανάπτυξη έξυπνων υλικών με ελεγχόμενες ιδιότητες και λειτουργικότητα.

## Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κ. Βλάχο Κωνσταντίνο για την καθοδήγηση, την στήριξη, την βοήθεια καθώς και για όλες τις εποικοδομητικές συζητήσεις που είχαμε, ως επιβλέπων καθηγητής όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γεργίδη Λεωνίδα για την πολύτιμη βοήθεια του στην ανάλυση των δεδομένων αλλά και για την παρουσία ως μέλος του στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή. Ακόμη ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γκάμα Απόστολο για την συνεισφορά του για το νέο αλγόριθμο ανάλυσης δεδομένων καθώς και για την παρουσία του ως μέλος στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Mechanical, Maritime and Materials Engineering, Draft University of Technology (Ολλανδία) κ. Μούλτο Όθωνα για την εξαιρετική συνεργασία και την συνεισφορά του, καθώς και για την συμμετοχή του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής μου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Institute of Physics-Polish Academy of Sciences (Πολωνία) κ. Θεοδωράκη Παναγιώτη, τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Καλαμπούνια Άγγελο και τον Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων μίου Ιωαννίνων κ. Σκαρμούτσο Ιωάννη για τις πολύτιμες συμβουλές τους αλλά και για την παρουσία τους ως μέλη στην επταμελή συμβουλευτική μου επιτροπή. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Μελισσά

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου. Στον πάτερα μου Γιώργο, την μητέρα μου Σοφία και την αδερφή μου Ιωάννα για την αγάπη τους, την συμπαράσταση τους καθώς και για την αμέτρητη υποστήριξη τους σε όλες μου τις προσπάθειες. Αφιερώνω την εργασία αυτή στον ανιψιό μου Βασίλη.

Η εργασία αυτή υποστηρίχθηκε με υπολογιστικό χρόνο από το Εθνικό Δίκτυο Υποδομών Τεχνολογίας και Έρευνας (ΕΔΥΤΕ) μέσω της υπολογιστικής δομής ARIS με τα έργα pr010042–Zipper\_Brushes, pr012043–PIESA\_Simulation και pr014023–PISSA\_Depolymerization. Υποστηρίχθηκε επίσης από το έργο «Διώνη: Υπολογιστική Υποδομή Επεξεργασίας και Ανάλυσης Μεγάλου Όγκου Δεδομένων» (MIS Ap. 5047222), που συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΤΠΑ) και την Ελλάδα μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία», ΕΣΠΑ 2014-2020.

Τα ερευνητικά αποτελέσματα είναι δημοσιευμένα σε έγκριτα επιστημονικά περιοδικά:

- Complexation of a Polyelectrolyte Brush with Oppositely Charged AB Diblock Copolymers: The Zipper Brushes. Gioldasis C, Gergidis LN, Vlahos C. Macromolecular Theory and Simulations 2022 <u>https://doi.org/10.1002/mats.202200011</u>
- Chemical Feedback in Templated Reaction-Assembly of Polyelectrolyte Complex Micelles: A Molecular Simulation Study of the Kinetics and Clustering. C. Gioldasis, A. Gkamas, O. Moultos, C.Vlahos, Polymers 2023, 15(14), 3024, https://doi.org/10.3390/polym15143024
- Impact of Copolymer Architecture on Demicellization and Cargo Release via Headto-Tail Depolymerization of hydrophobic blocks or branches. C. Gioldasis, A. Gkamas, C.Vlahos, Polymers 2024, 16(8), 1127, <u>https://doi.org/10.3390/polym16081127</u>