

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΟΛΙΤΑΚΟΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΟΛΥΠΛΟΚΗΣ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗΣ  
ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΚΑΤΑ ΣΥΣΤΑΔΕΣ ΟΠΟΥ Η ΜΙΑ  
ΣΥΣΤΑΔΑ ΕΙΝΑΙ ΠΟΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗ Ή  
ΠΟΛΥΔΙΕΝΙΟ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΔΟΜΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2010

## ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

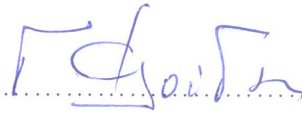
Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων Καθηγητής)

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής

## ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής



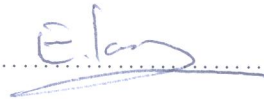
Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής



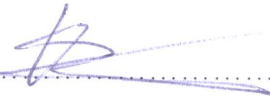
Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής



Ιατρού Ερμόλαος, Αναπληρωτής Καθηγητής



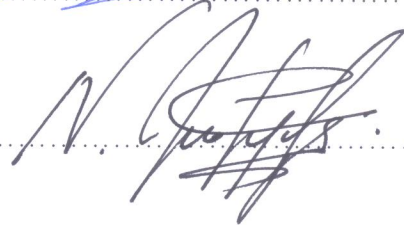
Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής



Πιτσικάλης Μαρίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής



Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Απόστολο Αυγερόπουλο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και συμπαράσταση. Ιδιαίτερα για την δυνατότητα που μου έδωσε να επισκεφτώ και να ολοκληρώσω μέρος της διατριβής σε αξιόλογα Πανεπιστήμια και Ινστιτούτα του εξωτερικού. Τον ευχαριστώ για την ενθάρρυνση κατά την διάρκεια των επισκέψεων στο εξωτερικό και την επίβλεψη μου από μέρους του, ακόμη και κατά την διαμονή μου σε διαφορετικά εργαστήρια. Επίσης τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο προσωπό μου σε όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Jimmy Mays και τον Ερευνητή Δρ. Jamie Messman του Oakridge National Laboratory, για την δίμηνη φιλοξενία στα εργαστήρια του Center for Nanophase Materials Science (CNMS) και τις πολυτίμες συμβουλές, γνώσεις και εμπειρία που απέκτησα. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Chris Ober και τον Dr. Craig Weinman του Τμήματος Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών του Πανεπιστημίου Cornell, για την παραμονή μου ένα μήνα στο εργαστήριο τους και την χρήση των εγκαταστάσεών τους. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Νίκο Χατζηχριστίδη για την φιλοξενία στο εργαστήριο Πολυμερών του Τμήματος Χημείας του Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών και Ιδιαίτερα τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μαρίνο Πιτσικάλη, που είναι και μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, για την βοήθειά του στις μετρήσεις Διαφορικής θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC).

Περαιτέρω, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Μάριο Κοσμά του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την τιμή που μου έκαναν να είναι στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή ως υποψήφιος διδάκτορας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Φλούδα Γεώργιο του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Ερμόλαο Ιατρού του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης

Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που αποτελούν μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) του Δικτύου Οριζόντιων Εργαστηριακών Μονάδων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και ιδιαίτερα τον Κωνσταντίνο Τζιαφούλη, υπάλληλο Ι.Δ.Α.Χ, για την βοήθεια στην λήψη των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$ . Επίσης τον Υποψήφιο Διδάκτορα Κουτσοκέρα Λουκά του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την βοήθειά του στις μετρήσεις της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), καθώς και την Μεταπτυχιακή Ευμορφία Διαμαντή για την βοήθειά της στις θερμοβαρυτομετρικές μετρήσεις (TGA).

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Σοφία Ράγγου για τις πολύτιμες συμβουλές της κατά την διάρκεια της διατριβής αλλά και στα μέλη του εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών του Τμήματος Μηχανικών Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων: Κωνσταντίνο Μισιχρόνη, Προκόπη Γεωργοπάνο, Γρανά Ευτυχία, Ζάψα Γεώργιο, Μοσχόβα Δημήτριο, Λιόντο Γεώργιο, Ντέτσικα Κωνσταντίνο, Κατσιγανόπουλο Δημήτριο, Στρατή Κατερίνα, Ντάρα Χρήστο και Ευαγγέλου Γεωργία για την βοήθεια τους και το ευχάριστο κλίμα.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την οικονομική και ηθική υποστήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1</b>	1
<b>Εισαγωγή</b>	1
<b>Κεφάλαιο 2</b>	7
<b>Θεωρητικό Μέρος</b>	7
2.1 Θεωρία Πολυμερών	7
2.1.1 Ιστορικά Στοιχεία-Βασικές Έννοιες	7
2.1.2 Δομή Μακρομορίων	11
2.1.3 Προσδιορισμός Μέσων Μοριακών Βαρών	12
2.1.4 Φυσικά Πολυμερή	14
2.1.5 Διαλύματα Πολυμερών	16
2.1.6 Αντιδράσεις Πολυμερισμού	17
2.1.7 Αλυσωτοί Πολυμερισμοί-Ανιοντικός Πολυμερισμός	18
2.1.8 Πολυμερή Αλυσωτού Πολυμερισμού	25
2.1.9 Υποβάθμιση – Σταθερότητα Πολυμερών	30
2.1.10 Εφαρμογές Πολυμερών και Συμπολυμερών	31
2.2 Πολυπεπτίδια - Πρωτεΐνες	35
2.2.1 Φυσικά Αμινοξέα - Πρωτεΐνες	35
2.2.2 Προστασία Δραστικών Ομάδων Αμινοξέων	44
2.2.3 Σύνθεση Ειδικών Πεπτιδίων	45
2.2.4 Μέθοδοι Σύνθεσης	48
2.2.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν τον Πολυμερισμό των Αμινοξέων	58
2.2.6 Ερευνητικές Προσπάθειες Σύνθεσης Πολυπεπτιδίων	59
2.3 Χημικές Τροποποιήσεις	64
2.4 Ερευνητικές Προσπάθειες Σύνθεσης Πολυμερών-Πολυπεπτιδίων	67
2.5 Διαχωρισμός Μικροφάσεων – Στερεά Κατάσταση	78
2.5.1 Διαχωρισμός Μικροφάσεων	78
2.5.2 Κρυστάλλωση Πολυμερών	83
2.5.3 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης	86

<b>Κεφάλαιο 3</b>	92
<b>Μοριακός – Μορφολογικός Χαρακτηρισμός</b>	92
3.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός	92
3.1.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	92
3.1.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)	94
3.1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ( <sup>1</sup> H-NMR και <sup>13</sup> C-NMR)	100
3.1.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	104
3.1.5 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA) – Θερμοβαρυτομετρική Ανάλυση (TGA)	108
3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	110
3.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	110
3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	113
3.2.3 Σκέδαση Ακτίνων Χ υπό Μικρές και Ευρείες Γωνίες (SAXS και WAXS)	120
<b>Κεφάλαιο 4</b>	124
<b>Πειραματικό Μέρος</b>	124
4.1 Γενικά Περί Ανιοντικού Πολυμερισμού – Τεχνική Υψηλού Κενού	124
4.2 Καθαρισμοί Χημικών Αντιδραστηρίων	126
4.2.1 Καθαρισμοί Διαλυτών	126
4.2.1.1 Καθαρισμός Βενζολίου	126
4.2.1.2 Καθαρισμός Τετραυδοφουρανίου	127
4.2.1.3 Καθαρισμός Εξανίου	128
4.2.1.4 Καθαρισμός Οξικού Αιθυλενεστέρα	129
4.2.1.5 Καθαρισμός N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου	129
4.2.1.6 Χρησιμοποίηση Άλλων Διαλυτών	130
4.2.2 Καθαρισμοί Απαρχητών ή Εκκινητών, Μέσων Τερματισμού και Αντιδραστηρίων Σύζευξης -Τροποποίησης Γεωμετρικής Ισομέρειας	130
4.2.2.1 Αραίωση Απαρχητή sec-BuLi	130
4.2.2.2 Καθαρισμός και Αραίωση 1,6 – Εξαμεθυλενοδιαμίνης	131
4.2.2.3 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού (Μεθανόλης)	132
4.2.2.4 Καθαρισμός Διππεριδινοαιθανίου (dipip)	133
4.2.2.5 Καθαρισμός Φωσγενίου – Τριφωσγενίου	134

4.2.2.6 Αντιδραστήρια που Χρησιμοποιήθηκαν για την Χημική Τροποποίηση της Συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου)	135
4.2.3 Καθαρισμός Μονομερών	135
4.2.3.1 Καθαρισμός Στυρενίου	135
4.2.3.2 Καθαρισμός Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης (D <sub>3</sub> )	136
4.2.3.3 Καθαρισμός Ισοπρενίου	138
4.2.3.4 Καθαρισμός Βουταδιενίου	138
4.2.3.5 Πορεία Σύνθεσης Ανυδριτών	139
4.2.3.6 Καθαρισμός NCAs (Ανυδριτών Αμινοξέων)	142
4.3 Σύνθεση Δισυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου – Πολυ(βουταδιενίου) PS-b-PB <sub>1,2</sub>	144
4.4 Χημική Τροποποίηση Συμπολυμερών PS-b-PB <sub>1,2</sub> με Οργανικά Χλωρίδια Διαφόρων Οξέων	150
4.5 Σύνθεση Γραμμικών και Κυκλικών Πολυπεπτιδίων Τυροσίνης και Προστατευμένης Τυροσίνης	154
4.6 Σύνθεση Συμπολυμερών A-b-B (Πολυμερών – Πολυπεπτιδίων)	160
4.7 Σύνθεση Συμπολυμερών A-b-B-b-A (Πολυμερών – Πολυπεπτιδίων)	167
<b>Κεφάλαιο 5</b>	172
<b>Αποτελέσματα – Ανάλυση</b>	172
5.1 Αποτελέσματα Μοριακού και Μορφολογικού Χαρακτηρισμού για τα Συμπολυμερή PS-b-PB <sub>1,2</sub> και τα Χημικώς Τροποποιημένα Ανάλογά τους	172
5.1.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός	172
5.1.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	173
5.1.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ( <sup>1</sup> H-NMR) και Άνθρακα ( <sup>13</sup> C-NMR)	179
5.1.1.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)	189
5.1.1.4 Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης (DSC και TGA/DTA)	193
5.1.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	197
5.1.2.1 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)	198
5.1.2.2 Αποτελέσματα Σκέδασης Ακτίνων Χ υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)	204

5.2 Χαρακτηρισμός Γραμμικής Πολυτυροσίνης (Προστατευμένης και Απροστάτευτης) και Κυκλικής Προστατευμένης Πολυτυροσίνης	210
5.2.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός	210
5.2.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	210
5.2.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ( $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ )	216
5.2.1.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)	231
5.2.1.4 Αποτελέσματα Θερμικού Χαρακτηρισμού με DSC και TGA/DTA	235
5.2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	239
5.3 Αποτελέσματα Συμπολυμερών, Δομών του Τύπου A-B και A-B-A Πολυδιενίων [Πολυ(βουταδιένιο), Πολυ(ισοπρένιο)] και Πολυ(σιλοξάνης) με Πολυπεπτίδια [Πολυ(λευκίνη) και Πολυ(τυροσίνη) (Προστατευμένη και Απροστάτευτη)]	244
5.3.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός	244
5.3.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)	245
5.3.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Μαγνητικού Πυρηνικού Συντονισμού Πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ) και Άνθρακα ( $^{13}\text{C-NMR}$ )	256
5.3.1.3 Αποτελέσματα από την Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)	283
5.3.1.4 Αποτελέσματα Θερμικών Αναλύσεων DSC και TGA/DTA	285
5.3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός	309
<b>Κεφάλαιο 6</b>	319
<b>Συζήτηση – Μελλοντικοί Στόχοι</b>	319
6.1 Συμπολυμερή PS-b-PB <sub>1,2</sub> και τα Χημικώς Τροποποιημένα Ανάλογά τους	319
6.2 Γραμμικά και Κυκλικά Ομοπολυπεπτίδια	321
6.3 Αποτελέσματα Συμπολυμερών, του Τύπου A-B και A-B-A Πολυδιενίων [Πολυ(βουταδιένιο), Πολυ(ισοπρένιο)] και Πολυ(σιλοξάνης) με Πολυπεπτίδια [Πολυ(λευκίνη) και Πολυ(τυροσίνη) (Προστατευμένη και Απροστάτευτη)]	322
<b>Βιβλιογραφία</b>	326
<b>Περίληψη</b>	331
<b>Abstract</b>	333





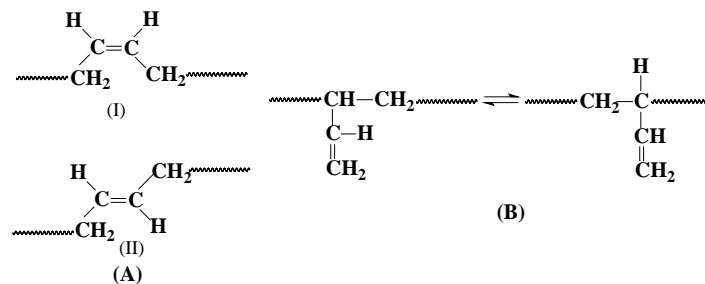
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

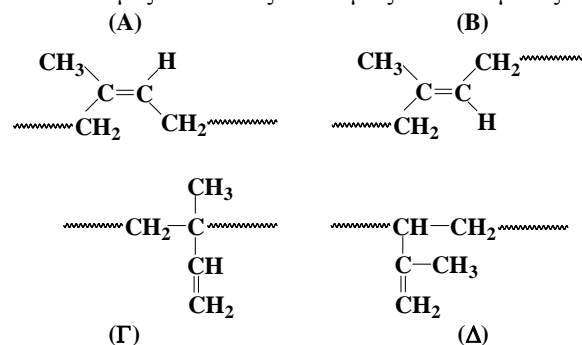
Η παρούσα ερευνητική διατριβή απαρτίζεται από ουσιαστικά δύο τύπους πολυμερών που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες υψηλού κενού με γνωστές διαδικασίες που οδηγούν σε τελικά δείγματα που εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος (πρότυπα πολυμερή).

Οι δύο αυτές κατηγορίες είναι οι εξής:

1. Γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB<sub>1,2</sub>, όπου PS συμβολίζεται το πολυστυρένιο και PB το πολυ(βουταδιένιο). Ο δείκτης 1,2 στον σύμβολο PB υποδηλώνει την γεωμετρική ισομέρεια ή μικροδομή που εμφανίζουν τα πολυδιένια στην τελική τους μορφή. Αυτές οι δομές τόσο για το PB όσο και για το Πολυ(ισοπρένιο) (που συμβολίζεται ως PI) δίνονται στο Σχήμα 1.1.
2. Γραμμικά ομοπολυπεπτιδία τυροσίνης και λευκίνης και τα αντίστοιχα κυκλικής αρχιτεκτονικής ομόλογά τους, καθώς και γραμμικά συμπολυμερή δύο και τριών συστάδων των τύπων A-b-B και A-b-B-b-A, όπου το A αντιστοιχεί σε συμβατικές συστάδες πολυμερών [όπως PB, PI και PDMS: Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)] και το B σε συστάδες πολυπεπτιδίων όπως P Tyr και P Leu (πολυτυροσίνη και πολυλευκίνη) αντίστοιχα. Να σημειωθεί ότι στην κατηγορία όπου χρησιμοποιήθηκε PB ή PI με το πολυπεπτιδίο ήταν ποικίλων γεωμετρικών ισομερειών εξαρτώμενες από την χρήση ή όχι πολικών μέσων για την σύνθεση της πολυδιενικής συστάδας.



**Σχήμα 1.1.α:** Μικροδομές PB. (Α): (I) cis-1,4 μικροδομή, (II) trans-1,4 μικροδομή και (B) -1,2 μικροδομή (απεικονίζονται δύο δομές που ταυτίζονται όμως απόλυτα μεταξύ τους).

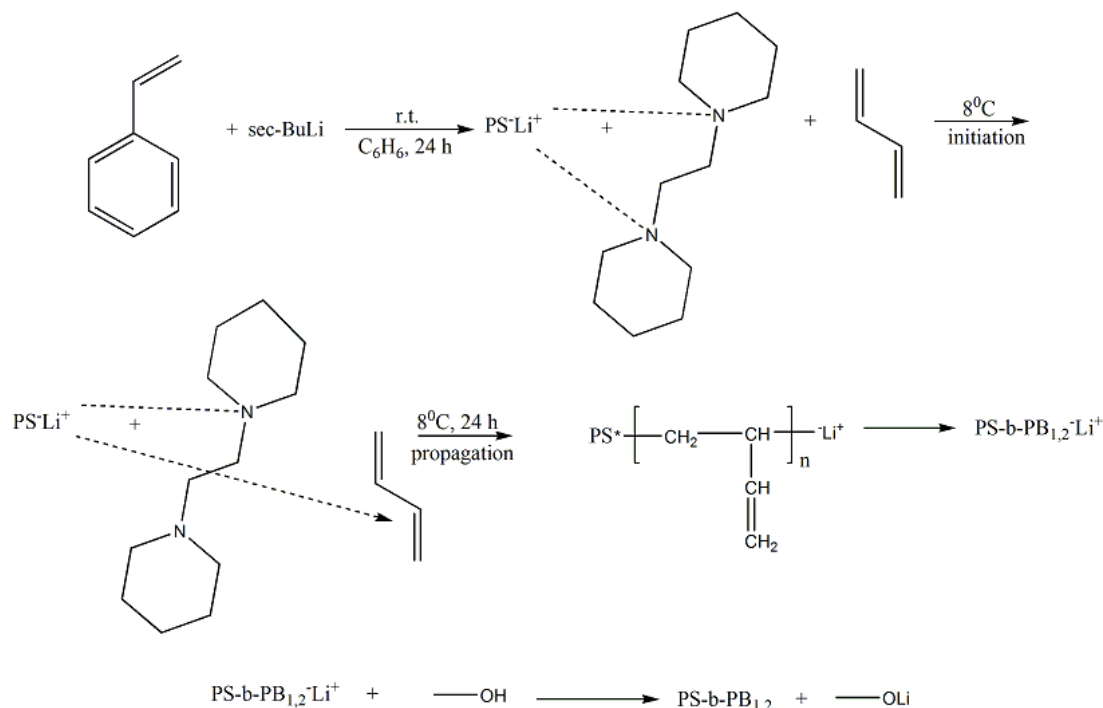


**Σχήμα 1.1.β:** Μικροδομές PI. (Α): cis-1,4 μικροδομή, (B): trans-1,4 μικροδομή, (Γ): -1,2 μικροδομή και (Δ) -3,4 μικροδομή.

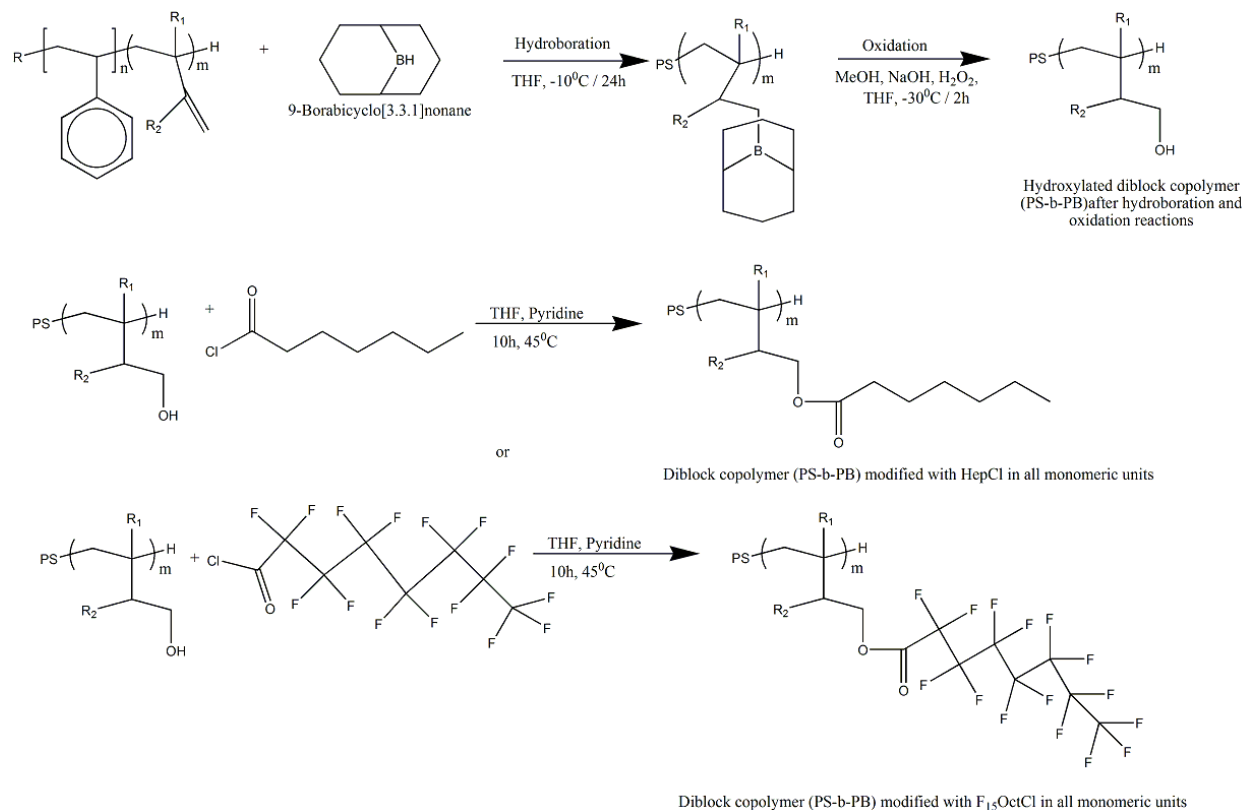
Όσον αφορά στην πρώτη κατηγορία δειγμάτων αυτά παρασκευάστηκαν για να μελετηθεί η δυνατότητα μεταβολής της συστάδας PB με συγκεκριμένες αντιδράσεις χημικής τροποποίησης σε άλλη που φέρει μεγάλου μεγέθους πλευρικές ομάδες ανά δομική μονάδα καθώς και πλήρως φθοριωμένες ομάδες για να μελετηθεί η αλλαγή συμπεριφοράς τους και η πιθανή εφαρμογή τους ως αισθητήρες εξαιτίας των ηλεκτρικών και θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων αλλά και λόγω της χαμηλής επιφανειακής τους τάσης. Επίσης είναι δυνατόν να αυξήσουν την ιδιότητα της υδροφοβικότητας που εμφανίζουν αλλά και την αντίστασή τους σε διόγκωση και να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες υγρασίας, η ακόμα να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή μεμβράνων που να έχουν την ιδιότητα να μεταφέρουν υγρά (π.χ. NH<sub>3</sub>).

Τέτοιου τύπου φθοριωμένα πολυμερή έχουν εφαρμοστεί ως οπτικοί κυματοδηγοί και στην επιστήμη της βιοτεχνολογίας ή ακόμα και ως υλικά διάδοσης του μπλε φωτός με υψηλή θερμική σταθερότητα.

Απαραίτητη προϋπόθεση για να επιτευχθούν τα ανωτέρω είναι να λάβει χώρα η σύνθεση της συστάδας PB αποκλειστικά με γεωμετρική ισομέρεια -1,2 (σε ποσοστό 100%), γεγονός που επιτυγχάνεται με την χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων όπως είναι το 1,1-διπτεριδιναιθάνιο. Η τροποποίηση έγινε με χρήση κατάλληλων χλωριδίων οργανικών οξέων όπως το επτανουλχλωρίδιο και το δεκαπεντεφθοροοκτανουλχλωρίδιο, μέσω υδροβορίωσης και οξειδωσης που οδήγησε σε ενδιάμεσες απόλυτα υδροξυλυομένες συστάδες PB. Η όλη συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2.



**Σχήμα 1.2.α:** Σύνθεση συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PB<sub>1,2</sub>, όπου το PB λόγω της χρήσης του 1,1-διπτεριδιναιθάνιου είναι σε ποσοστό 100% γεωμετρικής ισομέρειας -1,2, οπότε ο διπλός δεσμός μεταξύ των δύο πλευρικών ατόμων άνθρακα εμφανίζεται ως παράπλευρη ομάδα.



**Σχήμα 1.2.β:** Αντίδραση τροποποίησης του συμπολυμερούς του τύπου PS-b-PB<sub>1,2</sub>, μέσω υδροβορίωσης, οξείδωσης, μετατροπής της PB συστάδας με -OH πλευρικές ομάδες και τελικής μετατροπής σε νέο συμπολυμερές μερικώς τροποποιημένο με μεγάλες μήκους υδρογονανθρακικές ή αναθρακοφοθιωμένες ογκώδεις πλευρικές ομάδες.

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στην φύση για την δημιουργία δομικών πρωτεϊνών, όπως η ελαστίνη που υπάρχει στο καρδιαγγειακό σύστημα των θηλαστικών ή ο ιστός της αράχνης που είναι πιο ανθεκτικός από συνθετικά κατασκευασμένες ίνες. Βασίζουν τις καταπληκτικές ιδιότητές τους στην ακριβή και ελεγχόμενη αλληλουχία και σύνθεση τους από τα αμινοξέα που τα αποτελούν. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά για την συνθετική παρασκευή τους, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές για διάφορες τεχνολογίες αιχμής όπως: βιοτεχνολογία (ως τεχνητοί ιστοί και εμφυτεύματα), βιομηχανική τεχνολογία (ως προσανατολισμένα ανόργανα υποστρώματα) και ανάλυση (ως βιοαισθητήρες και σε ιατρικές διαγνώσεις).

Για να θεωρηθούν επιτυχείς οι διαδικασίες αυτές, πρέπει τα συγκεκριμένα υλικά να έχουν την ικανότητα να αυτό-οργανώνονται σε ακριβείς ιεραρχημένες δομές. Τα πολυπεπτίδια έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή να δημιουργούν ιεραρχημένες δομές. Αυτή η ιδιότητά τους προκύπτει από το γεγονός ότι οι πρωτεϊνικές αλυσίδες έχουν ακριβή δομή, συγκεκριμένο μοριακό βάρος, πολύ μικρή πολυδιασπορά, στερεοκανονικότητα αλληλουχία και σύνθεση σε επίπεδο μονομερούς. Ανάλογα με τον υποκαταστάτη τα πολυπεπτίδια μπορούν να οργανωθούν σε α-έλικες και β-φύλλα.

Σημαντική πρόκληση στην σύνθεση των πολυπεπτιδίων είναι η αυτοοργανωσή τους σε δομές που δεν παρατηρούνται στα φυσικά πολυπεπτίδια (πρωτεΐνες). Η παρασκευή συνθετικών πολυπεπτιδίων δεν θεωρείται καινοτόμος, αφού η σύνθεσή τους έχει αναφερθεί και πιο παλαιότερα. Πάντως νέες μέθοδοι, βιολογικές και χημικές, έχουν οδηγήσει σε πολύπλοκες αλληλουχίες συγκεκριμένου μοριακού βάρους με ιδιότητες που ξεπερνούν αυτές των ομοπολυμερών. Οι βιολογικές μέθοδοι παράγουν πρότυπα πολυπεπτίδια, δηλαδή συγκεκριμένη αλληλουχία και ακριβή μοριακά βάρη. Αυτά τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που ακόμα και η θέση του υποκαταστάτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, αφού επηρεάζει τις πιθανές διαμορφώσεις σε μοριακό επίπεδο. Οι χημικές μέθοδοι εμφανίζουν το πλεονέκτημα της ενσωμάτωσης αμινοξέων τεχνικά κατασκευασμένων που δεν μπορούν να παραχθούν από τις βιολογικές μεθόδους. Πολυπεπτίδια που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό εμφανίζουν, την συμπεριφορά συμπολυμερών κατά συστάδες, οδηγώντας σε υλικά που πιθανώς να εφαρμόζονται ως αντιαφριστικά, μικκύλια, μεμβράνες και ελαστομερή. Συμπολυμερή με μία συστάδα υδρόφιλη και την άλλη υδρόφοβη δημιουργούν μικύλια (παρουσία νερού), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φαρμακευτική ή στην γενετική-γονιδιακή τεχνολογία.

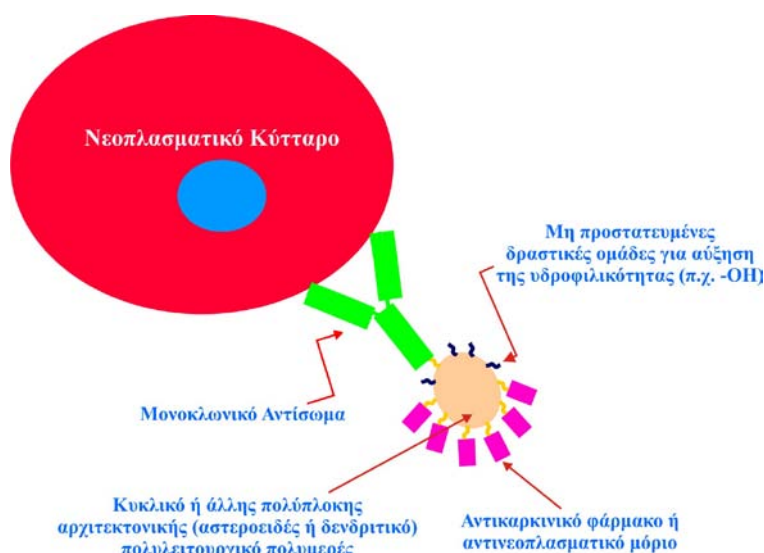
Στον πολυμερισμό των NCAs χρησιμοποιούνται ως απαρχητές αρκετά αντιδραστήρια όπως διαφόρων ειδών πυρηνόφιλες ενώσεις και βάσεις, από υδρόξυ και αλκόξυ ανιόντα ως οργανομεταλλικά σύμπλοκα και απαρχητές που βασίζονται σε αμίνες. Η επιτυχία της δράσης του κάθε απαρχητή σχετίζεται με δύο σημαντικούς παράγοντες την πυρηνοφιλικότητα/βασικότητα και ποιο θα είναι το αμινοξύ που πρόκειται να πολυμεριστεί. Οι συνθήκες πολυμερισμού ποικίλουν για τα διαφορετικά μονομερή τύπου NCAs και αυτό ίσως να οφείλεται στις διαφορετικές ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων μονομερών.

Η εισαγωγή φαρμάκων μοριακής στόχευσης την τελευταία 10ετία στη θεραπευτική του καρκίνου αναζωπύρωσε ελπίδες για μια πιο αποτελεσματική θεραπευτική παρέμβαση η οποία όμως αποδείχθηκε αρκετά περιορισμένη μετά από κλινική εμπειρία σχετικά λίγων χρόνων. Η αδυναμία απόκλισης ικανού κλινικού οφέλους από την χρήση των νέων «στοχευμένων» θεραπευτικών παραγόντων αποδίδεται και σε μεγάλο βαθμό στη μη εκλεκτική στόχευση κυτταροτοξικών μορίων που δίνονται σε συνδυασμό με θεραπευτικά μονοκλωνικά σε διάφορους τύπους καρκίνου και την ανεπαρκή δραστική συγκέντρωσή τους στην θέσεις των όγκων. Ως εκ τούτου η ανάπτυξη συμπλόκων φαρμακευτικών παραγόντων επιλεκτικής στόχευσης αποτελεί διεθνώς αναγνωρισμένη και κλινικά πιεστική ανάγκη και στρατηγική πολλαπλασιαστικής αύξησης του θεραπευτικού οφέλους σε σχέση με την ασύζευκτη συγχορήγηση δραστικών φαρμάκων. Σήμερα η ανάπτυξη πολυμερών μακρομορίων ως βιοσυμβατές πλατφόρμες σύνδεσης μονοκλωνικών και κυτταροτοξικών

ουσιών και βέλτιστης απελευθέρωσής τους στο στις θέσεις καρκινικών όγκων αποτελεί προτεραιότητα της έρευνας στο χώρο θεραπείας του καρκίνου.

Σε αυτό το πλαίσιο η ανάπτυξη πρό των πολυμερών με την ικανότητα να δεσμεύουν επαρκή μεγέθη κυτταροτοξικών και μονοκλωνικών αντισωμάτων αποτελεί μία αρκετά φιλόδοξη ιδέα-στόχο της βιοτεχνολογικής φαρμακολογίας που αναμένεται να έχει ευρύ, σημαντικό και κοινωνικό αντίκτυπο. Τέτοιες πολύπλοκες δομές θεωρείται πως θα οδηγήσουν στην παρασκευή επαρκούς και στοχευμένης μεταφοράς δραστικών αντικαρκινικών μορίων σε κύτταρα που αποτελούν τα μόρια στόχευσης.

Αναφορικά με την αποδοτική σύζευξη των μονοκλωνικών αντισωμάτων με τα κυτταροτοξικά μόρια, η πρόοδος της νανοτεχνολογίας επιτρέπει την ανάπτυξη νέων πολυμερικών υλικών με ικανότητα αποτελεσματικής διπλής θεραπευτικής στόχευσης με μονοκλωνικά αντισώματα και κυτταροτοξικούς παράγοντες. Εάν ένας τέτοιος στόχος επιτευχθεί θα οδηγήσει σε σημαντικές βελτιώσεις και θα παρουσιάσει σημαντικό αντίκτυπο στην θεραπευτική του καρκίνου. Μία σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου τελικού στόχου δίνεται στο Σχήμα 1.3.



**Σχήμα 1.3:** Επιθυμητή διάταξη συμπλέγματος μεταξύ του μονοκλωνικού αντισώματος και του φαρμάκου με το κυκλικό ή άλλης αρχιτεκτονικής πολυπεπτίδιο ή αμφίφιλο συμ- και τριπολυμερές ή δενδριτικό πολυλειτουργικό πολυμερές με εκλεκτική στόχευση προς κύτταρο νεοπλασματικό.

Για όλα τα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε τόσο μοριακός όσο και μορφολογικός χαρακτηρισμός. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) σε κλασική θερμοκρασία (50<sup>0</sup>C) και υψηλών θερμοκρασιών (120<sup>0</sup>C) για συμβατικές συστάδες και για τα συνθετικά πολυπεπτίδια αντίστοιχα, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR και DEPT <sup>13</sup>C-NMR), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), θερμοβαρυστομετρική ανάλυση (TGA/DTA), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και

σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS). Να σημειωθεί ότι οι δύο τελευταίες τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν μόνο για την πρώτη κατηγορία δειγμάτων (πρόδρομα και τροποποιημένα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB). Προέκυψαν από όλες τις τεχνικές Πολυσημαντικά αποτελέσματα και συμπεράσματα όπως θα διαπιστωθεί στα επόμενα Κεφάλαια (Κεφάλαια 4, 5 και 6).

Τέλος, είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί και η οικονομική ενίσχυση που χρησιμοποιήθηκε για την διεκπεραίωση της όλης ερευνητικής δραστηριότητας, η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω των ακόλουθων φορέων:

1. **Χρηματοδοτούμενο από ΕΠΕΑΕΚ πρόγραμμα ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ II** (Πρόγραμμα «ΠΥΘΑΓΟΡΑΣ: Ενίσχυση ερευνητικών ομάδων στα Πανεπιστήμια») (1/4/2005-31/12/2008) με τίτλο: “Σύνθεση και Θεωρητική Μελέτη Γραμμικών και Πολυπλοκής Αρχιτεκτονικής Πολυπεπτιδίων”
2. **Χρηματοδοτούμενο Πρόγραμμα με τίτλο:** “Characterization in Solution and in Bulk of Linear and Cyclic Low Molecular Weight Homopolypeptides and Copolypeptides for Biomedical Applications” (1/1/2008 έως 29/2/2008) για χρήση εξειδικευμένης οργανολογίας προς πιστοποίηση της σύνθεσης των κυκλικών ομοπολυπεπτιδίων από Center for Nanophase Materials Science, Oakridge National Laboratory, Oakridge, TN, USA
3. **Χρηματοδοτούμενο από την Γενική Γραμματεία Έρευνας & Τεχνολογίας, Διμερής Πρόταση Ελλάδας-Η.Π.Α. (24 μήνες, 1/4/2006-31/3/2008) με τίτλο:** “Structure Formation and Structure-Property Relations in Self-Organized Block Copolymer/Nanoparticle Composite Materials”
4. **Χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια της ανακοίνωσης Call identifier: FP7-NMP-2007-LARGE-1 με κωδικό προγράμματος Proposal No: CP-IP 213939-1 POCO (48 μήνες, 1/11/2008-31/10/2012) με τίτλο:** “Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites” και ακρωνύμιο “POCO”

## Κεφάλαιο 2

### Θεωρητικό Μέρος

#### 2.1 Θεωρία Πολυμερών

##### 2.1.1 Ιστορικά Στοιχεία-Βασικές Εννοιες

Το 1926 ο Staudinger θεμελίωσε ικανοποιητικά την έννοια των πολυμερών, εισάγοντας την έννοια των μακροκύκλων ώστε οι ακραίοι άνθρακες των μακρομορίων να είναι πλέον τετρασθενής. Ο Flory όμως το 1937 απέδειξε ότι το τέταρτο σθένος των ακραίων ατόμων άνθρακα συμπληρώνεται από ομάδες R που προέρχονται από τον εκκινητή ή απαρχητή εξακριβώνοντας τον μηχανισμό του πολυμερισμού προσθήκης. Από αυτό το χρονικό διάστημα η βιομηχανία των πλαστικών παρήγαγε υλικά από συνθετικά πολυμερή σε διάφορες μορφές όπως κόλλες, επιχρίσματα, πλαστικά και ίνες, με ιδιότητες που δεν υπάρχουν σε φυσικά υλικά. Πολυ σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι μετά την δεκαετία του 1950 τα παραδοσιακά υλικά σε καθημερινές εφαρμογές, αντικαταστάθηκαν μερικώς ή ολοκληρωτικά από τα πολυμερή και τα παράγωγά τους. Αυτό οφείλεται στις πραγματικά σπουδαίες ιδιότητες τους όπως η ελαστικότητα, το χαμηλό ειδικό βάρος, η αντοχή στην διάβρωση, η χαμηλή θερμική, ηλεκτρική και ηχητική αγωγιμότητα και το σχετικά χαμηλό κόστος.

Θα μπορούσε κανείς να χωρίσει την επίδραση των πολυμερών στην κοινωνία και στις καθημερινές βιοποριστικές δράσεις σε τρεις χρονικές περιόδους: Στην πρώτη περίοδο πριν το 1839, τα φυσικά πολυμερή χρησιμοποιούνταν καθημερινά, χωρίς όμως να γνωρίζει κανείς την ακριβή τους δομή και ιδιότητες. Στην κατηγορία αυτή των φυσικών πολυμερών ανήκουν το βαμβάκι, το λινό, το μαλλί, το μετάξι, το δέρμα, το χαρτί, το γυαλί, το καουτσούκ και η γουαταπέρκα.

Η δεύτερη περίοδος (1839-1907), είναι μία μεταβατική περίοδος στην ιστορία των πολυμερών. Το 1839 είναι μία χρονική στιγμή σταθμός, όπου ανακαλύπτεται ο βουλκανισμός του φυσικού ελαστικού. Εμφανίζεται πλέον η δυνατότητα το να μπορεί κανείς να τροποποιήσει την δομή των ήδη υπάρχοντων πολυμερών με σκοπό να αλλάξει κάποια ή κάποιες από τις πρωταρχικές ιδιοτητές τους. Παρασκευάζεται η πρώτη συνθετική ίνα Rayon (τεχνητό μετάξι) το πρώτο θερμοπλαστικό υλικό ο κελλουλοΐτης, νέες υφάνσιμες ίνες πρωτεϊνικής φύσης (λανιτάλη) όπως και ένα σκληρό πλαστικό υλικό ο γαλάλιθος. Σε αυτήν την περίοδο λανθασμένα ο άνθρωπος θεωρεί την δομή των πολυμερών σαν την δομή των κολλοειδών υλικών, με σκοπό να διακριθούν από τα κρυσταλλικά υλικά (1881, Graham).

Η τρίτη χρονικά περίοδος ξεκινάει από το 1907 και συνεχίζει μέχρι και σήμερα. Παρατηρήθηκε και παρατηρείται μεγάλη κινητικότητα όσο αφορά στην σύνθεση νέων πολυμερών, καθώς και στην κατανόηση της δομής και των ιδιοτήτων τους. Το πρώτο



συνθετικό πολυμερές συντίθεται το 1907 από τον Baekeland και είναι ο βακελίτης (προκύπτει από την σύνθεση φορμαλδεΐδης και φαινόλης σε αλκαλικό περιβάλλον και αποτελεί την πρώτη ρητίνη που αναφέρεται βιβλιογραφικά. Χρησιμοποιείται ως μονωτής στις ηλεκτρικές και θερμικές ενώσεις). Σε αυτήν την χρονική περίοδο οργανώθηκαν διεθνή συνέδρια που συνέβαλλαν στην πρόοδο της επιστήμης των πολυμερών [1]. Στον Πίνακα 2.1, αναφέρονται κάποιες σημαντικές χρονολογίες στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών.

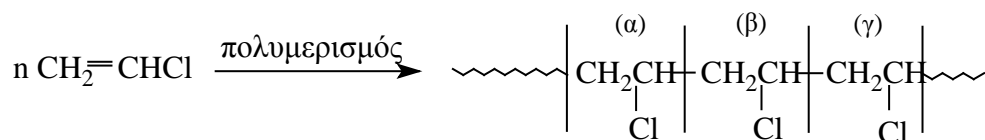
**Πίνακας 2.1:** Χρονολογικά ορόσημα στην επιστήμη των πολυμερών

Έτος	Πολυμερές	Ερευνητής
1839	Βουλκανισμένο καουτσούκ	Goodyear, Hancock
1868	Κελλουλοΐτης	Hyatt
1890	Ένες ραιγιόν	Despeisses
1907	Βακελίτης	Baekeland
1930	Πολυστυρένιο	Staudinger
1931	Πολυβινυλοχλωρίδιο	Klatte, Semon
1939	Νάιλον 6,6	Carothers
1941	Τεφλον	Plunkett
1943	Νάιλον 6	Schlack
1943	Σιλκόνες	Rochow, Hyde, Andrianov
1944	Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	Whinfield, Dickson
1946	Ρητίνες ABS	-
1956	Γραμμικό πολυαιθυλένιο	Ziegler, Hogan
1957	Πολυπροπυλένιο	Natta
1964	Πολυμίδια	Sroog
1967	Αραμίδια	Morgan

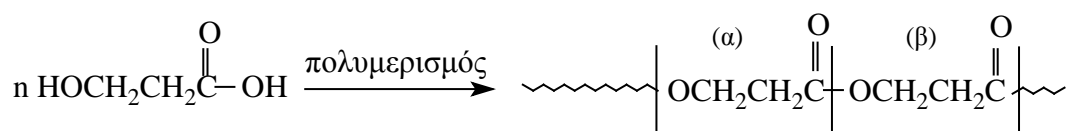
Κάτι πολύ σημαντικό όσο αφορά στην εμπορική σημασία των πολυμερικών υλικών είναι η μεγάλη παραγωγή τους ανά την υφήλιο. Υπολογίζεται ότι παράγονται 45 εκ τόνοι συνθετικών πολυμερών κάθε χρόνο στις Η.Π.Α. Ο ρυθμός παραγωγής συνεχώς αυξάνεται σε σχέση με άλλες βιομηχανίες. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σε πολλά καθημερινά είδη που χρησιμοποιεί ο μέσος άνθρωπος. Υπολογίζεται επίσης ότι το 40-60% των χημικών ανά τον κόσμο ασχολείται με την επιστήμη των πολυμερών. Επίσης πάνω από το 60% της χημικής βιομηχανίας στις Η.Π.Α ασχολούνται με τα πολυμερή (ο κονομικά αλλά και με εργατικό δυναμικό) [2].

Οι απλές χημικές συνήθειες οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των πολυμερών καλούνται μονομερή. Η διαδικασία μετατροπής ενός μονομερούς ή μίγματος μονομερών σε πολυμερές καλείται πολυμερισμός.

Το πολυμερές ως έννοια ορίζεται ως ένα μεγάλο μόριο που προκύπτει από την επανάληψη μικρών μορίων συνδεδεμένων μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς (αριθμός μικρών μορίων >10). Τα μόρια αυτά μικρού μοριακού βάρους ονομάζονται δομικές μονάδες ή μονομερική μονάδα. Διαφέρουν στην αλυσίδα του πολυμερούς είτε στον τρόπο σύνδεσης των ατόμων(Σχήμα 2.1α) είτε στον αριθμό των ατόμων(Σχήμα 2.1β).



**Σχήμα 2.1 α:** Παράδειγμα ενός πολυμερισμού πολυπροσθήκης.



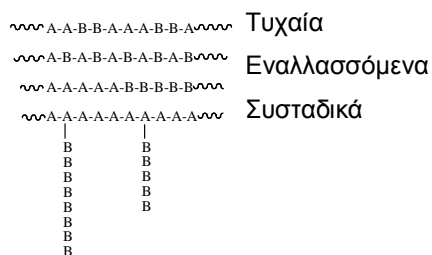
**Σχήμα 2.1 β:** Παράδειγμα πολυμερισμού συμπύκνωσης.

Μελετώντας τους μηχανισμούς των αντιδράσεων πολυμερισμού ο Flory κατέταξε τις αντιδράσεις πολυμερισμού συμπτυσωντάς τις σταδιακές αντιδράσεις, όπου όλα τα μόρια των μονομερών συμμετέχουν στην αντίδραση από την αρχή. Χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι ότι δύο μικρού μήκους αλυσίδες μπορούν να αντιδράσουν και να σχηματίσουν μία μεγαλύτερη αλυσίδα. Η δεύτερη κατηγορία αντιδράσεων είναι οι αλυσωτές αντιδράσεις που αντιστοιχούν πλέον στις αντιδράσεις πολυμερισμού προσθήκης όπου ο πολυμερισμός γίνεται με την βοήθεια μικρών ενώσεων οι οποίες ονομάζονται απαρχητές ή εκκινητές.

Τα πολυμερή που αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων ονομάζονται ομοπολυμερή. Εάν το μακρομόριο αποτελείται από δύο είδη δομικών μονάδων ονομάζεται συμπολυμερές. Τα συμπολυμερή ανάλογα με την κατανομή των μονομερών στη μακρομοριακή αλυσίδα χωρίζονται σε:

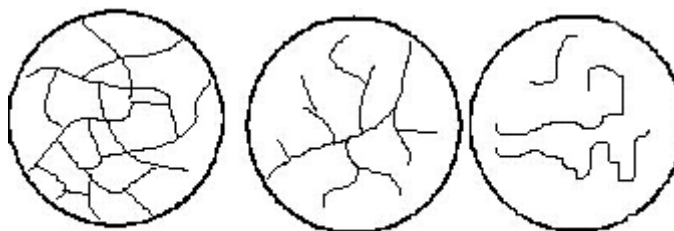
- Τυχαία
- Εναλλασσόμενα
- Συσταδικά ή αδρομερή
- Εμβολιασμένα ή ενοφθαλμισμένα

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται οι τέσσερις κατηγορίες συμπολυμερών, βάση την κατανομή των μονομερών στην μακρομοριακή αλυσίδα.



**Σχήμα 2.2:** Σχηματική απεικόνιση των τεσσάρων βασικών κατηγοριών συμπολυμερών.

Τα πολυμερή επίσης διακρίνονται σε γραμμικά (linear), διακλαδισμένα (branched) και διασταυρωμένα (cross-linked). Στο Σχήμα 2.3 δίνεται μία σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω δομών. Ειδική κατηγορία πολυμερών η οποία αναπτύχθηκε από τους Tomalia και Frechet είναι τα δενδριτικά πολυμερή, τα οποία ταξινομούνται σε δενδροειδή, δενδριμερή και υπερδιακλαδισμένα.



**Σχήμα 2.3:** Αναπαράσταση διασταυρωμένης, διακλαδισμένης και γραμμικής δομής.

Τα πολυμερή μπορούν επίσης να ταξινομηθούν και στις ακόλουθες κατηγορίες ανάλογα με το ποιά χαρακτηριστική ιδιότητα αναφέρεται κάθε φορά:

- Ανάλογα με την χημική σύσταση
- Ανάλογα με το πεδίο εφαρμογών
- Ανάλογα με την προέλευση τους
- Ανάλογα με κάποια χαρακτηριστική ιδιότητα τους
- Ανάλογα με τον τρόπο μορφοποίησής τους

Με βάση την χημική σύσταση μπορούν να διακριθούν σε οργανικά πολυμερή, όπου η κύρια αλυσίδα περιλαμβάνει άτομα άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου ή αζώτου. Η δεύτερη κατηγορία είναι τα ανόργανα πολυμερή, όπου στην κύρια αλυσίδα περιέχονται άτομα δισθενών ή πολυσθενών στοιχείων.

Με βάση το πεδίο εφαρμογών η διάκριση γίνεται με βάση την εφαρμογή τους ή την χρήση τους π.χ πλαστικά, ελαστομερή, ίνες, κόλλες και επιχρίσματα.

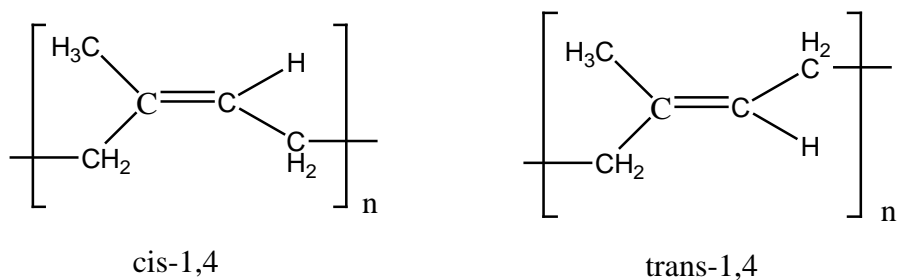
Όσο αφορά στην προέλευση τους τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά πολυμερή π.χ. κυτταρίνη, άμυλο, πρωτεΐνες και καουτσούκ, σε τροποποιημένα φυσικά πολυμερή όπως οξική και νιτρική κυτταρίνη και αναγεννημένη κυτταρίνη. Τέλος υπάρχουν και τα συνθετικά πολυμερή, που προέκυψαν σε ερευνητικό ή/και βιομηχανικό επίπεδο.

Με βάση κάποια χαρακτηριστική τους ιδιότητα τα πολυμερή χωρίζονται σε υγροκρυσταλλικά πολυμερή (liquid crystalline polymers), φωτονικά πολυμερή (photonics), αγωγιμα και φωτοαγωγιμα πολυμερή (conductive and photoconductive polymers), θερμοανθεκτικά πολυμερή (heat-resistant polymers) και υδατοδιαλυτά πολυμερή (water-soluble polymers).

Τελευταία κατηγορία είναι η κατάταξη με βάση το ν τρόπο μορφοποίησης. Εδώ αναφέρονται δύο κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Η διαφορά τους έγκειται στην συμπεριφορά τους στην μορφοποίηση μετά την εφαρμογή θέρμανσης και πίεσης [1].

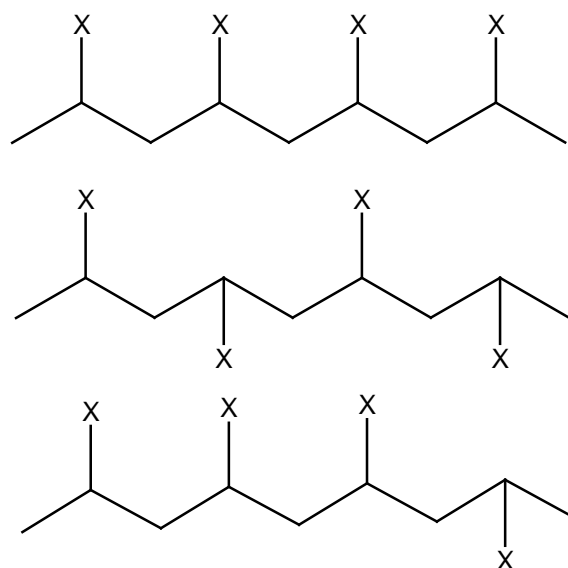
### 2.1.2 Δομή Μακρομορίων

Τα πολυμερή όπως και άλλες χημικές ενώσεις εμφανίζουν το φαινόμενο της συντακτικής ισομέρειας, όπου αν και εμφανίζουν την ίδια χημική σύσταση, παρατηρείται η δυνατότητα του διαφορετικού τρόπου σύνδεσης των ατόμων ή ομάδων ατόμων. Ένα άλλο είδος ισομέρειας είναι η στερεοϊσομέρεια, όπου στην περίπτωση αυτή παρατηρείται διαφορετική διεύθετηση των ατόμων ή των υποκαταστατών του μακρομορίου στο χώρο. Δύο πολυμερή είναι στερεοϊσομερή με ίδια χημική σύσταση και συντακτικό τύπο αλλά με διαφορετική στερεοχημική αναπαράσταση. Ειδικά στα πολυδιένια η στερεοϊσομέρεια, που προέρχεται από τη διαφορετική διεύθετηση των υποκαταστατών ενός διπλού δεσμού, χαρακτηρίζεται ως cis-trans γεωμετρική ισομέρεια. Στο Σχήμα 2.4 φαίνεται αυτού του είδους η ισομέρεια για το πολυ(ισοπρένιο) 1,4.



**Σχήμα 2.4:** Γεωμετρική ισομέρεια του πολυ(ισοπρενίου) 1,4.

Ο τρόπος με τον οποίο τοποθετούνται οι υποκαταστάτες ως προς το επίπεδο των βασικών ατόμων άνθρακα της δομικής μονάδας χαρακτηρίζει την τακτικότητα (tacticity) του πολυμερούς. Το είδος αυτής της στερεοϊσομέρειας καλείται στερεοκανονικότητα. Υπάρχουν τρεις διαμορφώσεις, η ισοτακτική (οι υποκαταστάτες των δομικών μονάδων βρίσκονται στην ίδια πλευρά), η συνδιοτακτική (οι υποκαταστάτες βρίσκονται εναλλάξ στην ίδια πλευρά) και η ατακτική (η κατανομή των υποκαταστατών είναι τυχαία). Στο Σχήμα 2.5 απεικονίζονται οι τρεις βασικές διαμορφώσεις:



**Σχήμα 2.5:** Αναπαράσταση ισοτακτικής, συνδιτακτικής και ατακτικής δομής.

Στις περιπτώσεις ισομέρειας για να μετατραπεί η μία ισομερής μορφή σε μία άλλη, απαιτείται σπάσιμο συγκεκριμένων χημικών δεσμών και δημιουργία νέων. Είναι δυνατόν το μακρομόριο να πάρει και άλλες μορφές, λόγω της συστροφικής περιστροφής των σκελετικών απλών δεσμών, χωρίς να αλλάξει όμως η θέση των υποκαταστατών στο χώρο. Οι προσωρινές αυτές μορφές του μακρομορίου ονομάζονται διαμορφώσεις. Ως γενική αρχή το μακρομόριο τείνει να αποκτήσει την διαμόρφωση εκείνη στην οποία οι διάφορες στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων ή ομάδων του να είναι οι μικρότερες δυνατές (η μικρότερη δυνατή απαιτούμενη ενέργεια) [1,3,4].

### 2.1.3 Προσδιορισμός Μέσων Μοριακών Βαρών

Για να προσδιοριστεί το μέσο μοριακό βάρος ενός πολυμερούς, απαιτείται η διάλυση του πολυμερούς σε έναν διαλύτη. Η διαλυτότητα αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς είναι από τις πιο σημαντικές φυσικές ιδιότητες των πολυμερών. Ο πιο βασικός παράγοντας που επηρεάζει την διάλυση ενός πολυμερούς είναι η χημική του δομή, καθώς και η μορφολογία αλλά και το μέγεθος των μακρομοριακών αλυσίδων. Επίσης η κρυσταλλικότητα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα του εκάστοτε πολυμερούς. Γενικά τα πολυμερή διαλύονται (είτε είναι ομοπολυμερή είτε είναι συμπολυμερή) σε οργανικούς ή ανόργανους διαλύτες. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα διασταυρωμένα (συνήθως θερμοσκληρυνόμενα) που απλά διογκώνονται σε συγκεκριμένους διαλύτες.

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των διαφορετικών μέσων μοριακών βαρών διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες μεθόδους. Στον Πίνακα 2.2

απεικονίζονται οι μέθοδοι προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών, το εύρος των μοριακών βαρών ανάλογα με την αξιοπιστία σε κάθε περίπτωση.

**Πίνακας 2.2:** Μέθοδοι προσδιορισμού διαφορετικών μέσων μοριακών βαρών

Μέθοδος	Μέσο Μοριακό βάρος	Εύρος μοριακών βαρών (g/mol)
Μείωση τάσης ατμών	Κατά αριθμό	-40.000
οσμωμετρία	Κατά αριθμό	10.000-1.000.000
Σκέδαση φωτός	Κατά βάρος	10.000- άπειρο
MALDI-TOF MS	Κατά αριθμό	-500.000
Ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων	Μέσο ιξωδομετρικό	-
GPC/SEC	Κατά αριθμό & βάρος	-

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά αριθμό είναι η οσμωμετρία λόγω του μεγάλου εύρους της και το ότι πολλά εμπορικά πολυμερή κυμαίνονται σε αυτό το εύρος. Επίσης από τις προαναφερθείσες μεθόδους η σκέδαση φωτός είναι Πολυ σημαντική μέθοδος, λόγω του ότι είναι αρκετά ακριβής για τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος αλλά και άλλων παραμέτρων του πολυμερούς όπως η γυροσκοπική ακτίνα και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Μία Πολυ βασική μέθοδος είναι και η φασματοσκοπία MALDI-TOF όπου στο διάλυμα του πολυμερούς, προστίθεται μία χημική ουσία που απορροφά στο υπεριώδες, σε μεγαλύτερη αναλογία από το πολυμερές. Η μέτρηση γίνεται υπό κενό, άρα ο διαλύτης εξατμίζεται, το δείγμα ακτινοβολείται από δέσμη λέιζερ η οποία απορροφάται από την ένωση αλλά παράλληλα ενεργοποιεί και τα μακρομόρια του πολυμερούς, τα οποία τροποποιούνται σε ιόντα. Αυτά τα ιόντα μετατρέπονται σε αέρια φάση, στην συνέχεια ένα ηλεκτρικό πεδίο κατευθύνει τα μακρομόρια προς τον ανιχνευτή όπου και αποφορτίζονται δίνοντας ηλεκτρικό σήμα. Μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί η μικρή ποσότητα ουσίας που χρειάζεται.

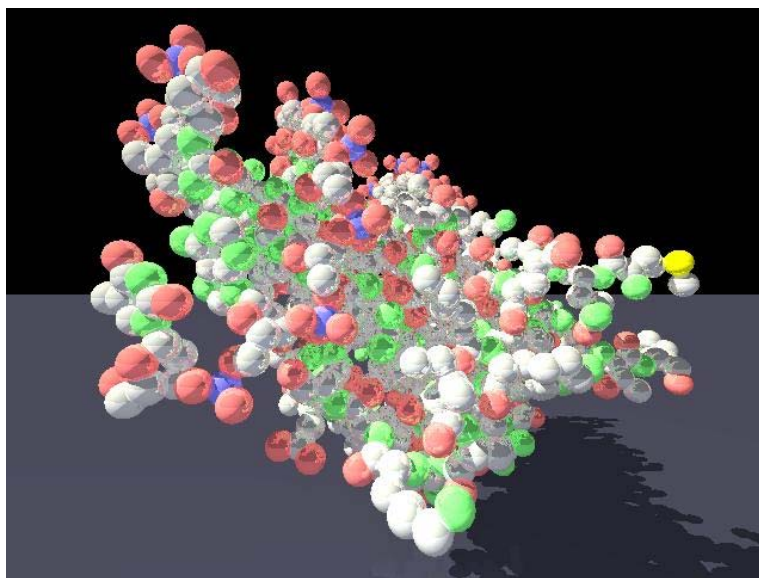
Όσο αφορά στην ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων, η ιδιότητα που δίνει πληροφορίες είναι το εσωτερικό ιξώδες το οποίο προσδιορίζεται ως η χαρακτηριστική τιμή του ιξώδους σε άπειρη αραιώση ως προς την συγκέντρωση. Από το εσωτερικό ιξώδες προσδιορίζεται έμμεσα το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος με την εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada.

Μία πολλή σημαντική έμμεση μέθοδος είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) που βασίζεται στον διαχωρισμό λόγω του διαφορετικού μεγέθους των μακρομορίων. Με αυτήν την μέθοδο είναι δυνατόν σχετικά γρήγορα και απλά να υπολογιστεί άμεσα η κατανομή μοριακών βαρών και έμμεσα, εάν έχει πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση του οργάνου, τα μοριακά βάρη κατά αριθμό και κατά βάρος [1].

#### 2.1.4 Φυσικά Πολυμερή

Βασικές κατηγορίες των φυσικών πολυμερών απο ελούν οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες και τα νουκλεϊκά οξέα που αποτελούν βασικά συστατικά όλων των ζωντανών οργανισμών. Οι υδατάνθρακες είναι τα ενεργειακά αποθέματα των οργανισμών, οι πρωτεΐνες χρησιμοποιούνται σε όλες τις διαδικασίες των ζωντανών οργανισμών και τα νουκλεϊκά οξέα μεταφέρουν τις πληροφορίες, όπου απαιτείται και μεγαλύτερη σταθερότητα. Οι διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών Πολυμερών είναι πάρα πολλές, κυρίως ως προς τις ιδιότητες και τα πεδία εφαρμογών. Πολλά από τα φυσικά πολυμερή συντίθεται σε υδατικό περιβάλλον υπό συνθήκες πολυμερισμού πολυσυμπύκνωσης.

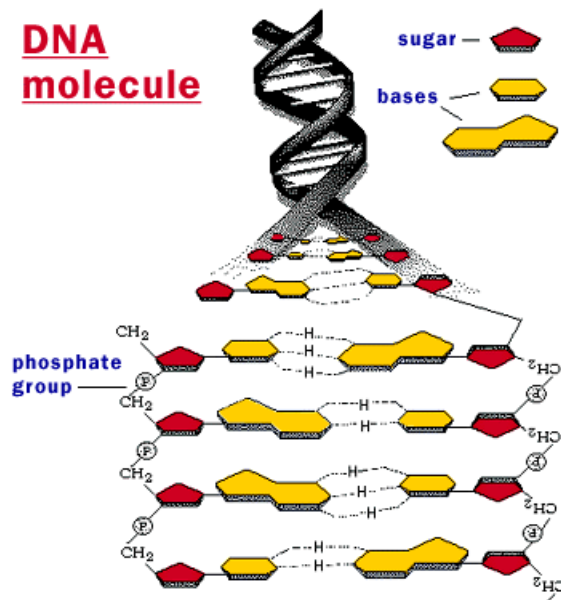
Οι πρωτεΐνες είναι τα πολυαμίδια της φύσης και προέρχονται από συμπύκνωση συγκεκριμένων αμινοξέων (20 α,ω-L-αμινοξέα). Με διαφορετικές αλληλουχίες των αμινοξέων σχηματίζονται οι διάφορες πρωτεΐνες. Κάθε πρωτεΐνη έχει συγκεκριμένη αλληλουχία γεγονός που την χαρακτηρίζει μοναδική σε σχέση με τα συνθετικά πολυαμίδια. Τα μοριακά βάρη των πρωτεϊνών κυμαίνονται από 6.000 g/mol και μπορούν να φτάσουν ως και 40.000.000 g/mol (ως υπερμοριακά συσσωματώματα). Τα αμινοξέα έχουν συγκεκριμένες ιδιότητες που ανάλογα με την συνθετική πορεία των πρωτεϊνών αποδίδουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και επηρεάζουν ανάλογα την δομή τους. Στο Σχήμα 2.6 απεικονίζεται η δομή μίας πρωτεΐνης.



Σχήμα 2.6: Αναπαράσταση δομής μίας πρωτεΐνης.

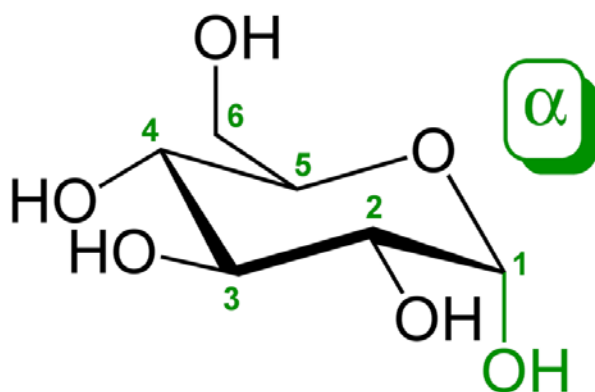
Τα πολυνουκλεοτίδια ή νουκλεϊκά οξέα αποτελούν την προσθετική ομάδα των νουκλεοπρωτεϊδίων. Τα νουκλεοπρωτεΐδια όταν υδρολυθούν οδηγούν στον σχηματισμό των νουκλεϊκών οξέων. Τα νουκλεϊκά οξέα διαδραματίζουν μεγάλο ρόλο στην ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών, αφού είναι αυτά που μεταφέρουν γενετικές πληροφορίες. Το

απλούστερο τμήμα της μακρομοριακής αλυσίδας των νουκλεϊκών οξέων χαρακτηρίζεται ως μονονουκλεοτίδιο, χωρίς να συμπίπτει όμως με την δομική μονάδα του πολυμερούς. Τα βασικά μέρη του μονονουκλεοτιδίου είναι: ένα μόριο φωσφορικού οξέος (δομική μονάδα), μία πεντόζη (δομική μονάδα) και μία ετεροκυκλική οργανική βάση (πλευρική ομάδα). Στο Σχήμα 2.7 απεικονίζεται η αναπαράσταση του DNA (διοξυριβονουκλεϊκό οξύ).



Σχήμα 2.7: Αναπαράσταση της δομής του DNA (διοξυριβονουκλεϊκό οξύ).

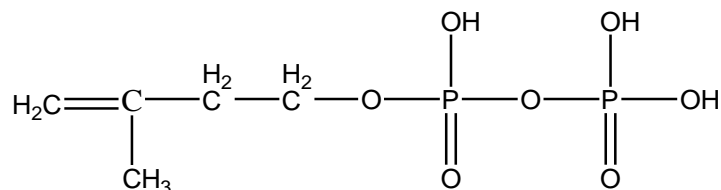
Οι πολυσακχαρίτες είναι φυσικά πολυμερή συμπύκνωσης απλών μορίων σακχάρων όπως α-D-γλυκόζη, η β-D-γλυκόζη και η 2-ακεταμιδο-2-δεοξυ-D-γλυκόζη. Με συμπύκνωση η φύση δημιουργεί κυκλογραμμικούς πολυαιθέρες μεγάλου μοριακού βάρους. Η συμπύκνωση γίνεται μέσω των υδροξυλίων, οπότε προκύπτουν τα πολυσακχαρίδια κύριοι εκπρόσωποι των οποίων είναι η κυτταρίνη, το άμυλο, το γλυκογόνο, η χιτίνη και η χιτοζάνη. Στο Σχήμα 2.8 φαίνεται η χημική δομή α-D-γλυκόζης.



Σχήμα 2.8: Αναπαράσταση της χημικής δομής της α-D-γλυκόζης.



Στα φυσικά πολυμερή συγκαταλλάγεται και το φυσικό ελαστικό που είναι ουσιαστικά πολυϊσοπρένιο ή Πολυ(2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο) το οποίο παράγεται συνήθως από τα δέντρα καουτσούκ που απο ελούν τροπικά φυτά (cis-1,4-PI). Να σημειωθεί ότι η λέξη καουτσούκ σημαίνει «ξύλο που ρέει» σε μια τοπική διάλεκτο των ιθαγενών του Ισημερινού. Το cis-1,4-πολυϊσοπρένιο είναι ένα εύκαμπτο πολυμερές που λαμβάνεται από τομές που γίνονται στον κορμό του φυτού **Hevea brasiliensis**. Το αρχικό μονομερές που παράγεται στο φυτό και πολυμερίζεται μέσω κατάλληλων ενζύμων έχει τον ακόλουθο συντακτικό τύπο (Σχήμα 2.9) [1].



**Σχήμα 2.9:** Αρχικό μονομερές το οποίο αφού πολυμεριστεί ενζυματικά δίνει το φυσικό ελαστικό.

### 2.1.5 Διαλύματα Πολυμερών

Η αλληλεπίδραση των μακρομορίων με τους διαλύτες έχει τεράστια θεωρητική και πρακτική σημασία. Για γραμμικά και διακλαδισμένα πολυμερή είναι σχετικά εύκολο να βρεθεί ένας διαλύτης που να τα διαλύει πλήρως, σε αντίθεση με τα δικτυωμένα πολυμερή τα οποία δεν διαλύονται αλλά μόνο απλά διογκώνονται. Διάκριση πρέπει να γίνει στους διαλύτες των πολυμερών σε καλούς και κακούς. Ένας διαλύτης είναι καλός για το πολυμερές όταν είναι ισχυρά συμβατό με το πολυμερές. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις καλού διαλύτη-πολυμερούς οδηγούν σε τυχαίο σπείρωμα των μακρομοριακών αλυσίδων του πολυμερούς. Οι διαμορφώσεις των μακρομορίων είναι σχετικά εκτεταμένες. Αντίθετα στον κακό διαλύτη οι αλληλεπιδράσεις είναι Πολυ μικρές και το πολυμερές επιλέγει συμπαγείς διαμορφώσεις, αποκλείοντας τον διαλύτη από την μάζα του, με αποτέλεσμα να καταβυθίζεται πλήρως.

Η διάλυση ενός πολυμερούς σε κάποιον διαλύτη θεωρείται διεργασία δύο σταδίων. Αρχικά το πολυμερές βρίσκεται σε στερεά κατάσταση και είναι περιορισμένο σε μία από τις πιθανές διαμορφώσεις του. Όταν εισέρχεται στο διάλυμα αποκτά ικανοποιητική ελευθερία και αλλάζει μεταξύ πλήθους ισο-ενεργειακών διαμορφώσεων σχετικά εύκολα, ανάλογα με την ευκαμψία της αλυσίδας και τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Στο πρώτο στάδιο η αλυσίδα από την προσανατολισμένη κατάσταση περνά σε μία κατάσταση αταξίας, όπου της παρέχεται η απαραίτητη ελεύθερη ενέργεια για τυχαία διεύθετη της στο χώρο. Στο δεύτερο στάδιο οι εύκαμπτες μακρομοριακές αλυσίδες αναμειγνύονται με τα μόρια του διαλύτη.

Μία ακόμα σημαντική παράμετρος όσο αφορά στην διαλυτότητα αποτελούν οι συνθήκες θ. Σε αυτήν την κατάσταση οι αλληλεπιδράσεις μακράς εμβέλειας με τον διαλύτη δεν έχουν επίδραση στο μέγεθος του σπειρώματος. Πάνω από την θερμοκρασία θ γίνεται διαστολή του τυχαίου σπειρώματος λόγω των ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τον διαλύτη. Κάτω από την θερμοκρασία θ τα τμήματα πολυμερούς-πολυμερούς έλκονται μεταξύ τους με αποτέλεσμα το τυχαίο σπείρωμα να τείνει να συρρικνωθεί για να αποφύγει τις αλληλεπιδράσεις με το διαλύτη, κάτι το οποίο οδηγεί σε διαχωρισμό φάσεων, σε διάλυμα και άρα το πολυμερές καταβυθίζεται στον διαλύτη [5].

### 2.1.6 Αντιδράσεις Πολυμερισμού

Ο πρώτος διαχωρισμός των αντιδράσεων πολυμερισμού πραγματοποιήθηκε από τον Carothers σε πολυμερή προσθήκης και πολυμερή συμπύκνωσης. Ωστόσο αυτή η διαίρεση δεν κρίθηκε αρκετά ικανοποιητική αφού κάποια πολυμερή ενώ συμπεριφέρονταν ως προϊόντα πολυμερισμού συμπύκνωσης ήταν ουσιαστικά πολυμερή προσθήκης. Αργότερα ο Flory αφού μελέτησε την κινητική των πολυμερισμών προσθήκης και τον μηχανισμό τους, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα πολυμερή χωρίς περαιτέρω προ βληματισμούς διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες : σταδιακούς και αλυσωτούς.

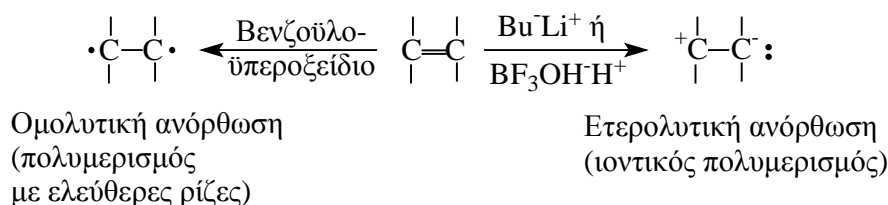
Ως σταδιακός χαρακτηρίζεται ο πολυμερισμός όπου το μοριακό βάρος των μακρομορίων αυξάνει αργά και σταδιακά με την πάροδο του χρόνου. Ο πολυμερισμός στην περίπτωση αυτή γίνεται λόγω των δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μονομερές. Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα είναι η πολυεστεροποίηση ενός υδρόξυ-καρβονικού οξέος.

Ο αλυσωτός πολυμερισμός πραγματοποιείται παρουσία μίας μικρής ένωσης που ονομάζεται απαρχητής ή εκκινητής. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του πολυμερισμού αποτελεί η σύνθεση μακρομορίων σχετικά μεγάλο υ μοριακού βάρους και σε μερικές περιπτώσεις χωρίς να έχει αντιδράσει όλο το μονομερές. Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί ο πολυμερισμός του αιθυλενίου.

Μερικές διαφορές μεταξύ των δύο ειδών πολυμερισμού είναι ότι στον σταδιακό πολυμερισμό το μέγεθος του μακρομορίου αυξάνεται αργά και σταδιακά σε αντίθεση με τον αλυσωτό πολυμερισμό, όπου η αύξηση του μεγέθους γίνεται αμέσως μόλις εμφανιστεί ένα κατάλληλο ενεργό κέντρο. Στον σταδιακό πολυμερισμό το μοριακό βάρος αυξάνεται αργά, ενώ στον αλυσωτό πολυμερισμό το μοριακό βάρος μπορεί να είναι από την αρχή μεγάλο, ανάλογα με το πόσο γρήγορη είναι η αντίδραση διάδοσης και συγκεκριμένα πόσο μεγάλη η μικρή είναι η τιμή του  $t_{1/2}$ , του χρόνου δηλαδή για να καταναλωθεί η μισή συγκέντρωση του μονομερούς. Τέλος στον σταδιακό πολυμερισμό το μονομερές εξαντλείται σχεδόν αμέσως μόλις αρχίσει ο πολυμερισμός, σε αντίθεση με τον αλυσωτό πολυμερισμό όπου κάποια ποσότητα του μονομερούς είναι δυνατόν να παραμένει ανενεργή [1].

### 2.1.7 Αλυσωτοί Πολυμερισμοί-Ανιοντικός Πολυμερισμός

Με αλυσωτές αντιδράσεις μπορούν να πολυμερίσουν κυρίως τα βινυλικά ( $\text{CH}_2=\text{CX}\Psi$ ) και τα διενικά μονομερή ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CX}=\text{CH}_2$ ). Ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με την βοήθεια ορισμένων χημικών ενώσεων που ονομάζονται απαρχητές ή εκκινήτες. Οι απαρχητές μπορούν να προκαλέσουν είτε ομολυτική ανόρθωση του διπλού δεσμού (κάθε άνθρακας του μονού πλέον δεσμού λαμβάνει από ένα  $\pi$ -ηλεκτρόνιο) είτε ετερολυτική ανόρθωση του διπλού δεσμού (ο ένας από τους δύο άνθρακες του μονού πλέον δεσμού λαμβάνει και τα δύο  $\pi$ -ηλεκτρόνια, δημιουργώντας περίσσεια ηλεκτρονίων) κάτι το οποίο φαίνεται στο Σχήμα 2.10. Το είδος της ανόρθωσης εξαρτάται από το μονομερές και το είδος του απαρχητή.

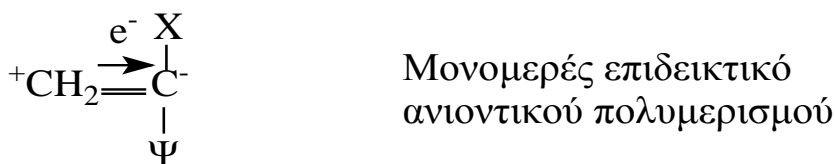


**Σχήμα 2.10:** Ανόρθωση διπλού δεσμού, είτε ομολυτική (αριστερά) είτε ετερολυτικά (δεξιά).

Η εκλογή του απαρχητή εξαρτάται από τους υποκαταστάτες X και Ψ, καθώς και από την φύση του διπλού δεσμού [3]. Στην περίπτωση των κυκλικών μονομερών (π.χ. αιθυλενοξειδίο) λαμβάνει χώρα η διάνοιξη του κυκλικού δακτυλίου [6-9]. Στα βιομηχανικά μονομερή ο υποκαταστάτης X είναι συνήθως -H ή -CH<sub>3</sub> άρα το Ψ τελικά καθορίζει κυρίως τον απαρχητή που κρίνεται κατάλληλος να χρησιμοποιηθεί. Γενικά πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη τα εξής:

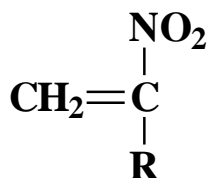
- Η ηλεκτρονιακή συμπεριφορά του Ψ, αν είναι δέκτης ή δότης ηλεκτρονίων
- Η πιθανότητα συντονισμού του Ψ με τον διπλό δεσμό

Αν ο υποκαταστάτης Ψ είναι δέκτης ηλεκτρονίων π.χ. -NO<sub>2</sub>, -CN, -OR, -CONH<sub>2</sub> τότε ενοείται ο ανιοντικός πολυμερισμός. Γενική σχηματική αναπαράσταση της συμπεριφοράς αυτής απεικονίζεται στο Σχήμα 2.11.



**Σχήμα 2.11:** Μονομερές επιδεικτικό ανιοντικού πολυμερισμού.

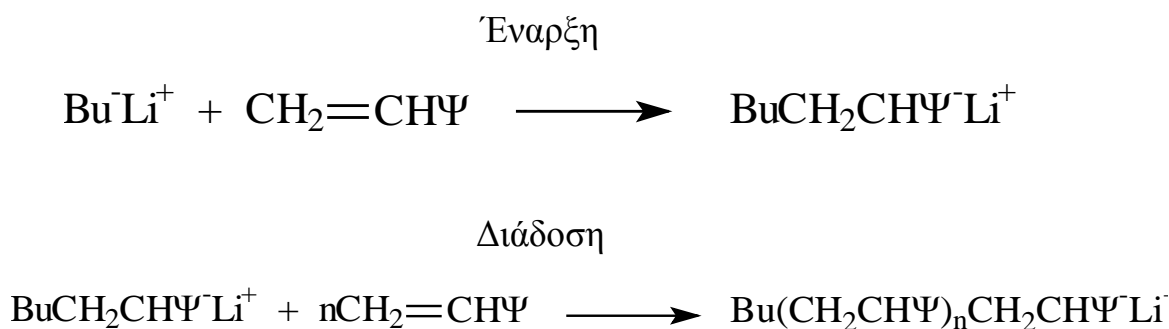
Τα 1-νίτρο-1-αλκένια πολυμερίζονται μόνο με ανιοντικό, διότι η τάση της ομάδας  $-\text{NO}_2$  να είναι δέκτης  $e^-$ , εξουδετερώνει το φαινόμενο συντονισμού της  $-\text{NO}_2$  με τον διπλό δεσμό, καθώς και την τάση της ομάδας  $-\text{R}$  να δίνει  $e^-$ .



**Σχήμα 2.12:** Παράδειγμα του 1-νίτρο-1-αλκένιου που είναι επδεκτικό ανιοντικού πολυμερισμού.

Ο ανιοντικός πολυμερισμός απο ελεί την κυρίαρχη μέθοδο σύνθεσης πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος [10]. Αυτό οφείλεται στην απουσία του σταδίου τερματισμού, γεγονός το οποίο τον έχει χαρακτηρίσει και ως ζωντανό πολυμερισμό [11].

Ανιοντικός πολυμερισμός είναι το είδος του πολυμερισμού στο οποίο οι ακραίες δομικές μονάδες της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας είναι αρνητικά φορτισμένες. Παρατηρούνται μόνο δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.13.



**Σχήμα 2.13:** Στάδια ανιοντικού πολυμερισμού.

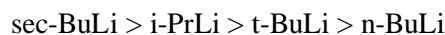
Η απουσία του σταδίου τερματισμού είναι το βασικότερο πλεονέκτημα, επηρεάζοντας τον πλήρη έλεγχο των προϊόντων ως προς το μοριακό βάρος, την σύσταση και την κατανομή των μοριακών βαρών [12-14]. Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό των πολυμερών προκαθορίζεται με ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την σχέση που ακολουθεί:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{γραμμάρια μονομερούς}}{\text{moles sec - BuLi}}$$

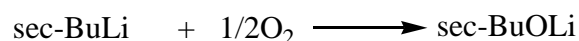
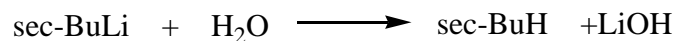
Οι απαρχητές που χρησιμοποιούνται στον ανιοντικό πολυμερισμό είναι ενώσεις που εμφανίζουν μικρό μοριακό βάρος με δυνατότητα να προκαλέσουν έναρξη πολυμερισμού. Οι πιο διαδεδομένοι απαρχητές είναι οι οργανομεταλλικές ενώσεις του Li, δηλαδή καρβανιόντα με μεταλλικά αντισταθμιστικά ιόντα Li. Τα πλεονεκτήματα αυτών των απαρχητών είναι :

- Εύκολη σύνθεση
- Διάθεση στο εμπόριο
- Διαλυτότητα σε πολλούς διαλύτες
- Μεγάλη αποτελεσματικότητα, δηλαδή η ταχυτητα αντίδρασης τους με το μονομερές στο βήμα έναρξης του πολυμερισμού είναι πιο γρήγορη σε σχέση με την αντίστοιχη στο βήμα διάδοσης.

Οι συγκεκριμένοι απαρχητές εμφανίζουν μεγάλη χρήση λόγω του ότι ο δεσμός C-Li έχει ιδιότητες ομοιοπολικού δεσμού και ετεροπολικού δεσμού [15,16]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το λίθιο εμφανίζει, συγκριτικά με άλλα αλκάλια, την μικρότερη ατομική ακτίνα, την μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα και το μεγαλύτερο δυναμικό ιονισμού. Λόγω του ομοιοπολικού χαρακτήρα του δεσμού παρατηρείται η υψηλή διαλυτότητα αυτών των απαρχητών σε πλήθος υδρογονανθράκων. Η σειρά δραστηριότητας διαφόρων οργανολιθιακών απαρχητών για πολυμερισμό διενίων σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες φαίνεται παρακάτω [14,17].



Εξαιτίας της μεγάλης δραστηριότητας των ανιοντικών κέντρων (που σχηματίζονται) προς την υγρασία, το O<sub>2</sub> και το CO<sub>2</sub> πρέπει να χρησιμοποιηθούν ειδικές συνθήκες ώστε να αποφευχθούν οι αντιδράσεις τερματισμού των ενεργών αυτών κέντρων. Αυτές οι αντιδράσεις που μπορούν να συμβούν παρουσία O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O δίνονται στο Σχήμα 2.14.



**Σχήμα 2.14:** Αντιδράσεις απαρχητή με συστατικά του ατμοσφαιρικού αέρα.

Για τον λόγο αυτό οι αντιδράσεις πολυμερισμού γίνονται υπό υψηλό κενό μέσα σε κατάλληλα διαμορφωμένους γυάλινους αντιδραστήρες και με αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας.

Τα γραμμικά συμπολυμερή με δύο συστάδες (A-b-B) είναι οι απλούστερες δομές συμπολυμερών, όπου δύο μακρομοριακές αλυσίδες με διαφορετική χημική σύσταση συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός κοινού κομβικού σημείου, που είναι ομοιοπολικός δεσμός.

Η πιο γενική μέθοδος σύνθεσης είναι η διαδοχική προσθήκη μονομερών. Σε αυτήν την μέθοδο ένα από τα μονομερή έχει ήδη πολυμεριστεί και μετά την πλήρη κατανάλωσή του προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα του δεύτερου μονομερούς και συνεχίζεται ο πολυμερισμός μέχρι ολοκλήρωσής του. Στο τέλος προστίθεται ένα κατάλληλο μέσο τερματισμού ώστε το συμπολυμερές να μπορεί να απομονωθεί (τεχνική καταβύθισης σε έναν μη διαλύτη του συμπολυμερούς).

Οι πιο σημαντικές συνθήκες που πρέπει να ληφθούν υπ'όψη για σύνθεση καλών καθορισμένων δισυσταδικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B είναι:

1. Το καρβανιόν που σχηματίζεται από το δεύτερο μονομερές πρέπει να είναι περισσότερο ή τουλάχιστον εξίσου σταθερό με εκείνο που προέρχεται από το πρώτο μονομερές (δηλαδή το πρώτο μονομερές να είναι ικανό να αρχίσει τον πολυμερισμό του δεύτερου).
2. Η ταχύτητα αντίδρασης έναρξης του πολυμερισμού του δεύτερου μονομερούς (B) από το ανιόν του πρώτου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα διάδοσης του μονομερούς B. Έτσι επιτυγχάνεται στενή κατανομή MB και απουσία ομοπολυμερούς A.
3. Η καθαρότητα του δεύτερου μονομερούς πρέπει να είναι υψηλή. Διαφορετικά είναι δυνατόν ο μερικός τερματισμός ενεργών κέντρων του μονομερούς A, οδηγώντας σε εμφάνιση ομοπολυμερούς A [18,19].

Η σύνθεση των συμπολυμερών με διαδοχική προσθήκη μονομερών είναι πολύ διαδεδομένη και όσο αφορά στο βουταδιένιο και στο ισοπρένιο έχουν χρησιμοποιηθεί είτε ως δεύτερο μονομερές (Corbin 1976 & Quirk 1992) είτε ως πρώτο μονομερές (Matsushita 1986, Forster 1999, Almdal 1996 & Balsamo 1998) [18,19].

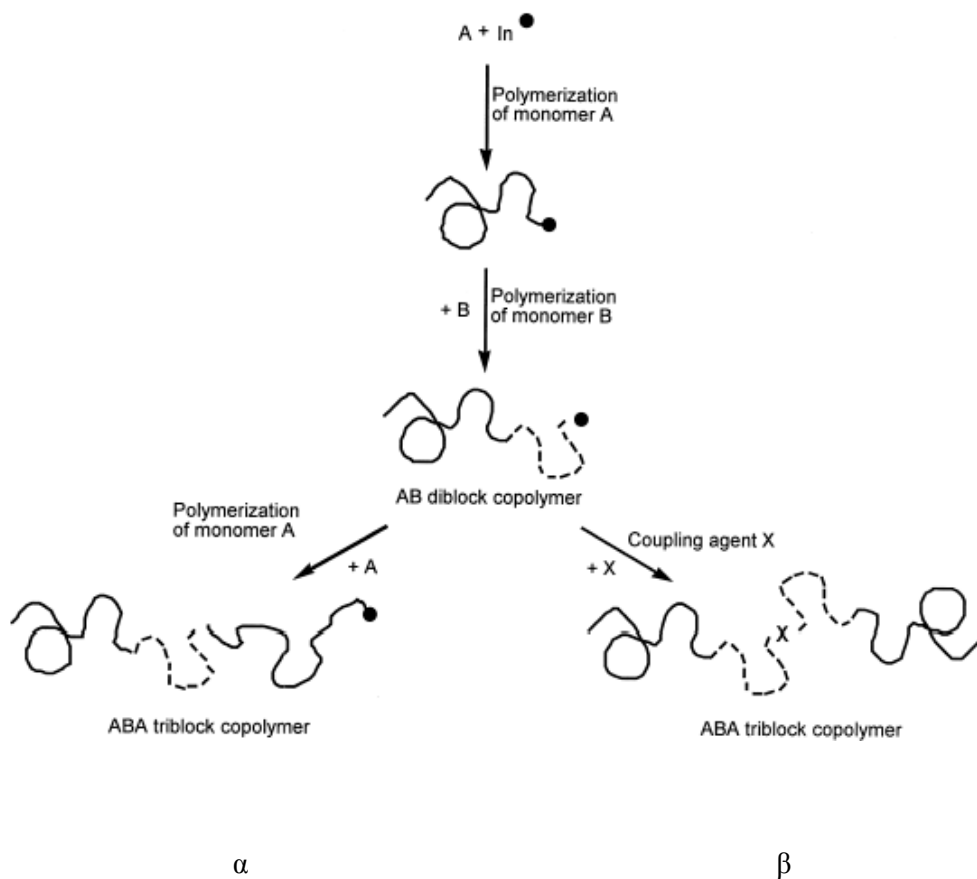
Πιο πολύπλοκης δομής από τα γραμμικά συμπολυμερή τύπου A-b-B αποτελούν τα συμπολυμερή τύπου A-b-B-b-A και τα γραμμικά τριπολυμερή του τύπου A-b-B-b-C. Αυτά τα συμπολυμερή αποτελούνται από τρεις ακολουθίες μονομερών τύπου ABA και ABC αντίστοιχα. Υπάρχουν τρεις πιθανοί τρόποι για να συντεθούν τέτοιας αλληλουχίας πολυμερή:

1. Διαδοχική προσθήκη μονομερών

2. Σύζευξη ενεργών αλυσίδων AB(με κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης)
3. Χρήση διδραστικού απαρχητή

Στην διαδοχική προσθήκη μονομερών πολυμερίζεται το πρώτο μονομερές και ακολουθεί ο πολυμερισμός του δεύτερου. Μετά την κατανάλωση του δεύτερου μονομερούς η απαραίτητη ποσότητα του πρώτου μονομερούς προστίθεται ώστε να επιτευχθεί η σύνθεση του συμπολυμερούς τύπου ABA. Επειδή εδώ υπάρχουν τρεις προσθήκες μονομερών η πιθανότητα του μερικού τερματισμού των αναπτυσσόμενων αλυσίδων είναι αυξημένη εξαιτίας πιθανών ακαθαρσιών. Βασικό στοιχείο σ' αυτήν την μέθοδο είναι η ικανότητα του μακροανιόντος B που προέκυψε να προκαλέσει έναρξη πολυμερισμού του μονομερούς A (2.15 α).

Στην περίπτωση σύζευξης ενεργών αλυσίδων το συμπολυμερές των δύο συστάδων AB με ενεργά κέντρα στο B, που έχει την ίδια σύσταση ως προς το κλάσμα όγκου αλλά το μισό μισό μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό από το τελικό συμπολυμερές ABA (με το μισό μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας B), συντίθεται με την μέθοδο της διαδοχικής προσθήκης των μονομερών. Κατόπιν με εισαγωγή απαραίτητης ποσότητας αντιδραστήριου σύζευξης (δηλαδή μίας ένωσης που εμφανίζει δύο ενεργές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τα ενεργά ανιόντα δημιουργώντας ομοιοπολικούς δεσμούς). Λαμβάνει χώρα η αντίδραση των πολυμερικών ενεργών κέντρων και αντικατάσταση των ιόντων λιθίου από την χαρακτηριστική ένωση σύζευξης, συνήθως σιλάνιο και το λίθιο δεσμεύεται ως LiCl. Αυτή η τεχνική έχει το πλεονέκτημα πως συντίθεται ένα ABA συμπολυμερές με απόλυτα ταυτόσιμο μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό των ακριανών συστάδων. Είναι αρκετά χρονοβόρα διαδικασία (παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται δύο αντί τριών βημάτων) και πρέπει να δωθεί προσοχή στην στοιχειομετρία της αντίδρασης σύζευξης (Σχήμα 2.15β). Έχουν υπάρξει αρκετά παραδείγματα τέτοιου τύπου πολυμερών με μονομερή στυρένιο, βουταδιένιο και ισοπρένιο (Pitsikalis 1999 & Morton 1983) [18,19].



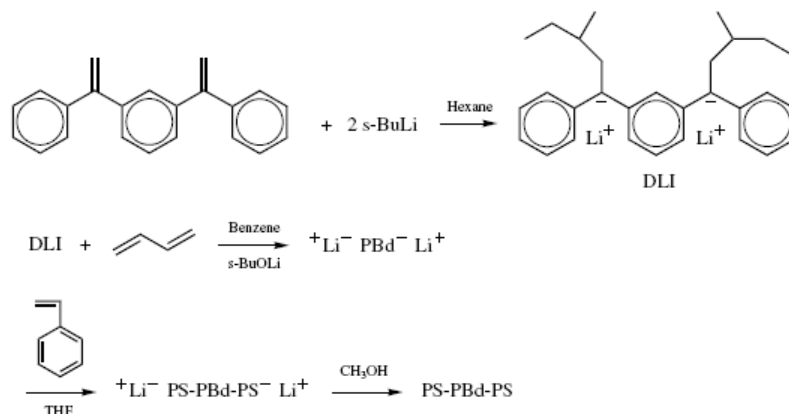
**Σχήμα 2.15α και 2.15β:** Δημιουργία συμπολυμερούς ABA με διαδοχική προσθήκη μονομερών και σύζευξη ενεργών αλυσίδων AB .

Τέλος στην μέθοδο που χρησιμοποιείται ο διδραστικός απαρχητής το συμμετρικό συμπολυμερές συντίθεται με την χρήση μίας οργανομεταλλικής ένωσης που έχει δύο άκρα ικανά να προκαλέσουν εξίσου έναρξη του πολυμερισμού, σε μία προσθήκη δύο βημάτων των μονομερών. Η κεντρική συστάδα B σχηματίζεται πρώτη ακολουθούμενη από τον πολυμερισμό του μονομερούς A. Σε αυτήν την διαδικασία πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στα εξής:

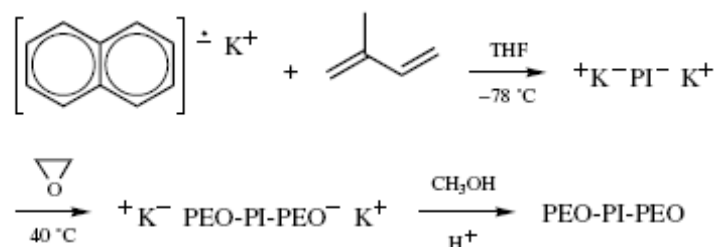
- Στην ποιότητα του διδραστικού απαρχητή που χρησιμοποιείται.
- Στην υψηλή καθαρότητα των μονομερών ώστε να αποφευχθεί η απενεργοποίηση του ενός ή και των δύο ενεργών κέντρων [18,19].

Εδώ υπάρχουν επίσης παραδείγματα με την εσωτερική συστάδα να είναι πολυδιένιο (πολυβουταδιένιο ή πολυισοπρένιο), ενώ οι εξωτερικές συστάδες μπορεί να είναι κάποιο άλλο μονομερές όπως στυρένιο (Lo 1994, Quirk 1991 & Cunningham 1972), μεθακρυλικοί εστέρες (Yu 1997), αιθυλενοξειδίο (Batra 1997) και 4-βινυλοπυριδίνη (Li 2000) [18,19]. Στα Σχήματα 2.1.6 και 2.1.7, απεικονίζονται δύο συνθέσεις με διδραστικό απαρχητή, όπου η κεντρική συστάδα είναι PB (στην πρώτη περίπτωση) και PI (στην δεύτερη περίπτωση).



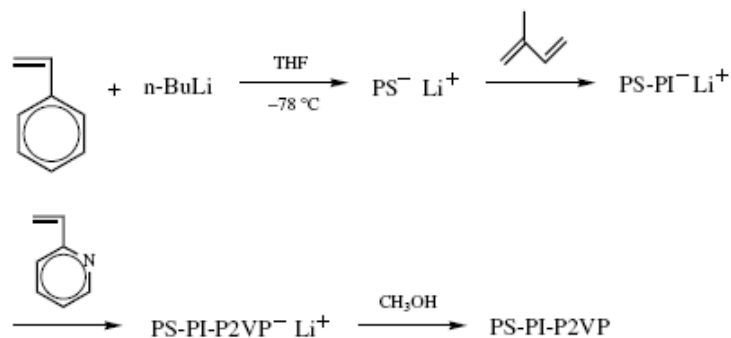


**Σχήμα 2.16:** Χρήση διδραστικού απαρχητή [1,3-δισ(1-φαινυλαιθενυλο) βενζολίου ή PEB] για την σύνθεση του τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PB-b-PS.

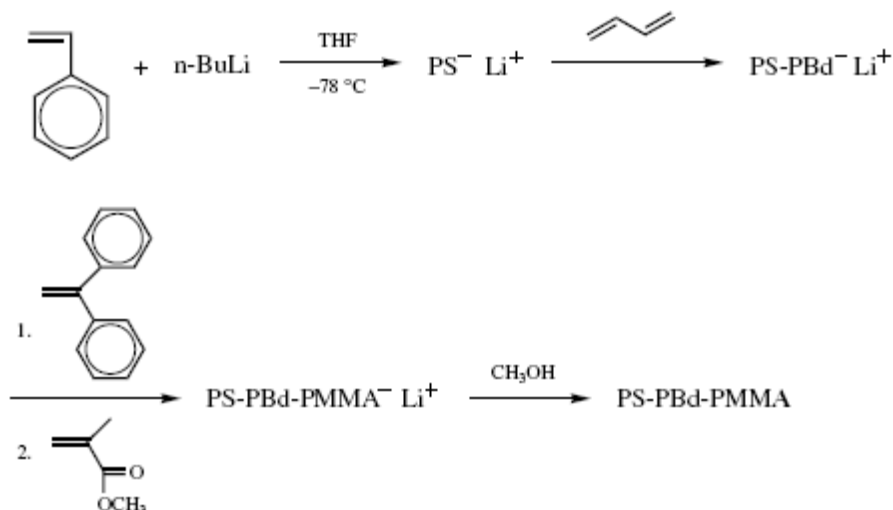


**Σχήμα 2.17:** Χρήση διδραστικού απαρχητή (ναφθαλενιδοκαλίου) για την σύνθεση τριπολυμερών συμπολυμερών PEO-PI-PEO.

Επίσης έχει αναφερθεί και η σύνθεση τριπολυμερών με τρία διαφορετικά μονομερή με διαδοχική προσθήκη μονομερών. Η δυσκολία εδώ έγκειται στην απαιτούμενη Πολυ υψηλή καθαρότητα των μονομερών που προστίθενται, ώστε να αποφευχθεί πιθανώς τερματισμός των ενεργών κέντρων και η ύπαρξη ομοπολυμερούς στο τελικό προϊόν. Σημαντικό μέρος αυτής της μεθοδολογίας είναι η σειρά και ο τρόπος προσθήκης τους. Στα Σχήματα 2.18 και 2.19 φαίνεται η συνθετική πορεία για τα τριπολυμερή του τύπου PS-b-PI-b-P2VP και PS-b-PB-b-PMMA αντίστοιχα [18,19].



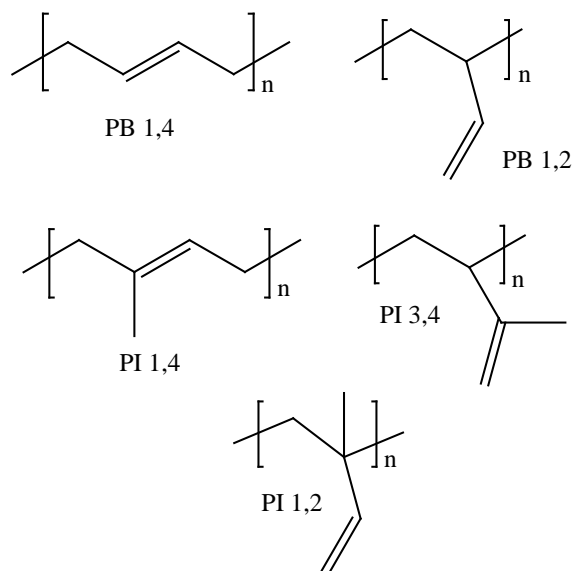
**Σχήμα 2.18:** Σύνθεση τρισυσταδικού τριπολυμερούς του τύπου PS-b-PI-b-P2VP με διαδοχική προσθήκη μονομερών.



**Σχήμα 2.19:** Σύνθεση τρισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PB-b-PMMA με διαδοχική προσθήκη μονομερών.

### 2.1.8 Πολυμερή Αλυσωτού Πολυμερισμού

Δύο Πολυ σημαντικά πολυμερή που εμφανίζουν μεγάλη εμπορική εφαρμογή αποτελούν το πολυ(βουταδιένιο) (PB) και το πολυ(ισοπρένιο) (PI). Το πρώτο έχει δύο μικροδομές ή γεωμετρικές ισομέρειες την 1,4 και την 1,2. Το πολυ(ισοπρένιο) έχει τρεις μικροδομές ή γεωμετρικές ισομέρειες την 1,4 την 1,2 και την 3,4. Στο Σχήμα 2.20 απεικονίζονται οι μικροδομές των πολυδιενίων. Στον Πίνακα 2.3, αναφέρονται κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες μεταξύ του PB-1,2 και PB-1,4. Τέλος στον Πίνακα 2.4, αναφέρονται κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες του 1,4 PI [20].



**Σχήμα 2.20:** Αναπαράσταση των μικροδομών ή γεωμετρικών ισομερειών για τα δύο σημαντικά πολυδιένια (PB και PI).

**Πίνακας 2.3:** Ιδιότητες Πολυ(βουταδιενίου)

	<b>PB-1,2</b>	<b>PB-1,4</b>
<b>Πυκνότητα</b>	92% (1,2) <u>0,902</u> g cm <sup>-3</sup>	99% (1,4) <u>0,93-0,97</u> g cm <sup>-3</sup>
<b>Θερμοκρασία T<sub>g</sub></b>	<u>269</u> K	<u>172</u> K
<b>Δ (παράμετρος Διαλυτότητας)</b>	90% (1,2) <u>17,4</u> (MPa) <sup>1/2</sup>	<u>14,6—17,6</u> (MPa) <sup>1/2</sup>
<b>n (εσωτερικό Ιξώδες)</b>	Toluene 30°C <u>1,40</u> dl g <sup>-1</sup> (M <sub>w</sub> =20.000)	Toluene 25°C <u>2,52</u> dl g <sup>-1</sup>
<b>Tensile strength</b>	<u>11,2</u> Mpa	<u>14-17</u> MPa
<b>Επιμύκηση</b>	<u>650</u> %	<u>450</u> %

Κάποιες άλλες παράμετροι του πολυ(βουταδιενίου) είναι η θερμική του αγωγιμότητα που ισούται με 0,22 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> στους 20°C και ο δείκτης διάθλασης που είναι 1,51.

**Πίνακας 2.4:** Ιδιότητες Πολυ(ισοπρενίου)

	<b>PI 1,4</b>
<b>Πυκνότητα</b>	<u>0,91-0,96</u> g cm <sup>-3</sup>
<b>Θερμοκρασία T<sub>g</sub></b>	<u>201-205</u> K
<b>Δείκτης διάθλασης</b>	<u>1,51-1,52</u>
<b>δ (παράμετρος διαλυτότητας)</b>	<u>16,6</u> (MPa) <sup>1/2</sup>

Οι οργανολιθιακοί απαρχητές χρησιμοποιήθηκαν για τον πολυμερισμό των διενίων, ιδιαίτερα για το ισοπρένιο, ώστε να αντικατασταθεί το μέταλλο του λιθίου. Οι οργανολιθιακές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είχαν άλκυλο ή άρυλο υποκαταστάτες, μέθυλ-, αίθυλ-, n-πρόπυλ-, ισοπρόπυλ-, n-βούτυλ-, t-βούτυλ-, n-έξυλ-, βένζυλ- και φαίνυλ-. Στην περίπτωση των δύο τελευταίων η αντίδραση ήταν Πολυ αργή. Σε κάθε περίπτωση το ποσοστό γεωμετρικής ισομέρειας -1,4 κυμαινόταν από 90%-96%. Εφόσον απουσιάζουν πιθανές ακαθαρσίες και δεν υπάρχει μερική απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων των μακρομοριακών αλυσίδων [21].

Η χρήση αρκετών αλκαλικών μετάλλων που φέρουν οργανικό μέρος ή μόνο μέταλλο εφαρμόστηκε επίσης για το ισοπρένιο. Χρησιμοποιήθηκαν λίθιο, νάτριο, κάλιο, ρουβίδιο και καίσιο σε διαλύτη πεντάνιο. Οι συγκεκριμένοι πολυμερισμοί έδωσαν διάφορα ποσοστά για τις μικροδομές του ισοπρενίου. Το μέταλλο που οδήγησε σε μεγαλύτερο ποσοστό για την 1,4 γεωμετρική ισομέρεια ήταν το λίθιο (94,4%). Για την περίπτωση της γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 ήταν το ρουβίδιο, το καίσιο και το κάλιο αντίστοιχα. Τέλος για την περίπτωση της -3,4 ήταν το νάτριο (54,4%) [22]. Το λίθιο θεωρήθηκε ως η καλύτερη λύση για τους πολυμερισμούς εξαιτίας της μικρής του ακτίνας και την μεγάλη ικανότητά του να προκαλεί

εύκολα υβριδισμό των s & p τροχιακών. Στον Πίνακα 2.5 απεικονίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των αλκαλίων [22].

**Πίνακας 2.5:** Ιδιότητες των αλκαλίων

	Ιοντικός χαρακτήρας (%)	Ιοντική ακτίνα (Å <sup>0</sup> )	Υβριδικός χαρακτήρας p (%) (μέταλλο)	Υβριδικός χαρακτήρας p (%) (μόριο)
<b>Li</b>	43	0,475	41	14
<b>Na</b>	47	0,875	27	7
<b>K</b>	52	1,185	26	6
<b>Rb</b>	52	1,320	26	5
<b>Cs</b>	57	1,445	28	6

Ο πολυμερισμός του ισοπρενίου πραγματοποιήθηκε και σε διαλύτη κυκλοεξάνιο με απαρχητή n-βουτυλολίθιο. Μελετήθηκε και η επίδραση πολικού μέσου στο διάλυμα όπως το τετραυδροφουράνιο (THF) το οποίο έδωσε διαφορετικά ποσοστά γεωμετρικών ισομερειών 3,4 και 1,2 και αρκετά αυξημένα σε σχέση με την περίπτωση 1,4. Επίσης παρατηρήθηκε αυξημένη ταχύτητα διάδοσης του πολυμερισμού λόγω της παρουσίας του πολικού μέσου. Συγκεκριμένα σε διάλυμα κυκλοεξάνιου η 1,4 μικροδομή ήταν 95 % σε σχέση με 5 % της 3,4, με προσθήκη 2mole THF τα ποσοστά τροποποιήθηκαν σε 87 % της 1,4 και 13 % η 3,4. Με την προσθήκη 15 mole THF τα ποσοστά διαμορφώθηκαν σε 69 % της 1,4 και 31 % η 3,4. Τέλος για 10% ποσοστό του THF σε σχέση με το κυκλοεξάνιο τα ποσοστά που προέκυψαν ήταν 26 % για 1,4, 66 % για 3,4 και 9 % για 1,2. Είναι ξεκάθαρο πως η αύξηση της ποσότητας του πολικού μέσου, οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού γεωμετρικής ισομέρειας -3,4 και -1,2 [23]

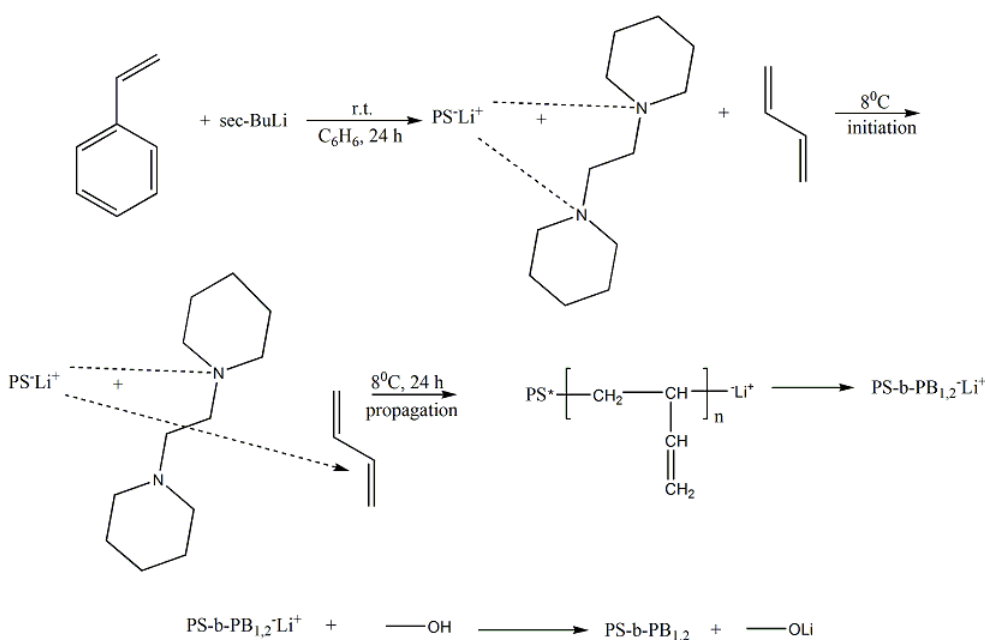
Το ισοπρένιο πολυμερίστηκε με sec-βουτυλολίθιο σε δύο διαλύτες βενζόλιο και κυκλοεξάνιο. παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά στους δύο διαλύτες, αφού εμφανίζεται διαφορετικός βαθμός συσσωμάτωσης σε αρωματικούς και αλειφατικούς διαλύτες [24].

Ο χρόνος ημιζωής (δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για την κατανάλωση του 50% της ποσότητας του μονομερούς) των πολυδιενίων σε σχέση με τον αντίστοιχο του πολυστυρενίου σε διαλύτες υδρογονάνθρακες είναι αρκετά διαφορετικός αφού για το πολυστυρένιο είναι 15 min ενώ για τα πολυδιένια είναι 1 h και 4 h (για PI και PB αντίστοιχα). Επίσης διαφορετικός είναι και ο βαθμός συσσωμάτωσης αφού για το πολυστυρένιο είναι 2 ενώ για τα πολυδιένια κυμαίνεται μεταξύ 4-6 για άπολους υδρογονανθρακικούς διαλύτες [25].

Επίσης έχουν γίνει πειράματα για την ταχύτητα πολυμερισμού του βουταδιενίου από ανιόν πολυστυρενίου και την αντίστοιχη ταχύτητα πολυμερισμού του στυρενίου από ανιόν

πολυβουταδιενίου. Βρέθηκε η ταχύτητα να είναι Πολυ πιο γρήγορη σε σχέση με την δεύτερη. Δηλαδή ο πολυμερισμός του βουταδιενίου (και γενικά των διενίων) προχωρά πιο γρήγορα εάν αυτό αποτελεί το δεύτερο μονομερές [26]. Ενδιαφέροντα αποτελέσματα για τον πολυμερισμό των διενίων (ισοπρένιο και βουταδιένιο) σε συμπολυμερή με στυρένιο έχουν παρατηρηθεί με διαλύτες κυκλοεξάνιο και βενζόλιο, ενώ οι απαρχητές ήταν n-βουτυλολίθιο και sec-βουτυλολίθιο [27,28].

Η επίδραση του 1,2-διπτεριδινιοαιθανίου (dirip) έχει μελετηθεί για την περίπτωση των πολυδιενίων, ώστε να προκύψει υψηλή γεωμετρική ισομέρεια του τύπου -1,2 για το πολυ(βουταδιένιο) και -3,4 & -1,2 για το πολυ(ισοπρένιο). Η αναλογία των moles μεταξύ απαρχητή και πολικού μέσου (dirip), βρέθηκε να είναι 1:2 [για το πολυ(βουταδιένιο)] και 1:3 [για το πολυ(ισοπρένιο)] γεγονός που υποδηλώνει περίσσεια του πολικού μέσου. Στην περίπτωση που ο λόγος ήταν μικρότερος, τότε και το ποσοστό των συγκεκριμένων ισομερειών ήταν μικρότερο. Σε μεγαλύτερους λόγους έχει παρατηρηθεί ότι το ποσοστό δεν αλλάζει, αφού πλέον προσεγγίζει το 100% 1,2 για το πολυβουταδιένιο [29-31]. Στο Σχήμα 2.21 φαίνεται η αντίδραση συμπολυμερισμού του στυρενίου με το βουταδιένιο, με συμμετοχή του πολικού μέσου.



**Σχήμα 2.21:** Συνθετική πορεία του συμπολυμερούς PS-b-PB<sub>1,2</sub> παρουσία του 1,2-διπτεριδινιοαιθανίου.

Επίσης έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία ο συμπολυμερισμός στυρενίου και βουταδιενίου με καταλυτικά συστήματα μετάλλων σπάνιων γαιών όπως: Nd(naph)<sub>3</sub>, Al(i-Bu)<sub>3</sub>, Al(i-Bu)<sub>2</sub>Cl, Ni(acac)<sub>2</sub> και Co(acac)<sub>3</sub> [32,33].

Με τον αλυσωτό πολυμερισμό και ιδιαίτερα με τον ανιοντικό πολυμερισμό ειδικά πολυμερίζονται αρκετά μονομερή μερικά από τα οποία αναφέρονται στον Πίνακα 2.6 [1].

**Πίνακας 2.6:** Πολυμερή αλυσωτού πολυμερισμού (ρυθμός θέρμανσης 20<sup>0</sup>C/min)

Πολυμερές	Συντομογραφία	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Μέθοδοι πολυμερισμού
Πολυαιθυλένιο	PE	-120	130	Ριζικός/Ziegler-Natta
Πολυπροπυλένιο	PP	-15	170	Ziegler-Natta
Πολυισοβουτένιο	PIB	-73	128	Κατιοντικός
Πολυστυρένιο	PS	95	240	Ριζικός/ανιοντικός/κατιοντικός
Πολυβινυλοχλωρίδιο	PVC	81	227	Ριζικός
Πολυβινυλοδιχλωρίδιο	PVDC	-19	190	Ριζικός
Πολυβινυλοφθορίδιο	PVF	40	200	Ριζικός
Πολυβινυλοδιφθορίδιο	PVDF	-30	171	Ριζικός
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	Teflon	120	327	Ριζικός
Πολύ(ακρυλικό οξύ)	PAAc	106	-	Ριζικός
Πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας)	PMA	10	-	Ριζικός
Πολυ(μεθακρυλικό οξύ)	PMAA	-	-	Ριζικός
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)	PMMA	95	200	Ριζικός/ανιοντικός
Πολυακρυλονιτρίλιο	PAN	104	317	Ριζικός
Πολυφορμαλδεύδη	POM	-17	180	Ανιοντικός/κατιοντικός
Πολυαιθυλενοξειδίο	PEO	-	-	Ριζικός

Οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται εξαιρετικά εύκαμπτα μόρια εξαιτίας της δυνατότητας ελεύθερης περιστροφής των δεσμών Si-O και Si-C. Ανάμεσα στις πολυσιλοξάνες την μεγαλύτερη ευκαμψία παρουσιάζει η PDMS [πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)] η αλυσίδα της οποίας έχει μικρούς υποκαταστάτες όσο αφορά στην διευκόλυνση περιστροφής των δεσμών. Αυτή η ελευθερία κίνησης οδηγεί σε μεγαλύτερες διαμοριακές αποστάσεις και χαμηλότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα αρκετά χαμηλό T<sub>g</sub> (<-120<sup>0</sup>C). Επίσης εμφανίζει το συγκεκριμένο πολυμερές χαμηλή επιφανειακή τάση και χαμηλό τξώδες.

Ο περιορισμός των διαμοριακών δυνάμεων αιτιολογεί την χαμηλή διηλεκτρική σταθερά. Η PDMS είναι επίσης διαπερατή στο ορατό και UV φως, πολύ ανθεκτική σε οξόνολυση, καθώς εμφανίζει χημική και φυσική αδράνεια.

Ο δεσμός Si-O είναι ένας από τους πιο θερμικά σταθερούς δεσμούς που σχηματίζει το Si. Το μήκος του δεσμού είναι 1,6Å. Μελέτες έδειξαν ότι ο δεσμός Si-O είναι περίπου 50% ιοντικός, μέγεθος που τον καθιστά ευαίσθητο σε πολικά σύμπλοκα όπως ισχυρά οξέα και βάσεις, αποτελώντας μειονέκτημα για τα τελικά πολυμερή.

Η θερμική σταθερότητα της PDMS κυμαίνεται μεταξύ 35-400°C σε αδρανή ατμόσφαιρα και 400°C παρουσία αέρα. Η μεγάλη διαφορά στην σταθερότητα οφείλεται στους διαφορετικούς μηχανισμούς αποικοδόμησης που προκαλούνται παρουσία ή απουσία του οξειδωτικού περιβάλλοντος.

Απουσία αέρα, η αποικοδόμηση παρατηρείται εξαιτίας της ανακατανομής των δεσμών σιλοξάνης που οδηγεί σε χαμηλού μοριακού βάρους χημικές ενώσεις. Παρουσία αέρα η οξείδωση του δεσμού C-H γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες που συγχρόνως αποδυναμώνουν τους δεσμούς Si-C οδηγώντας σε αποικοδόμηση.

Μεταβολή των μεθυλομάδων που αποτελούν τους υποκαταστάτες στην δομική μονάδα του PDMS οδηγεί, όπως είναι αναμενόμενο σε διαφορετικές ιδιότητες. Αντικαθιστώντας τις μεθυλομάδες με άκυκλο ομάδες παρατηρούνται καλύτερες λιπαντικές ιδιότητες και καλύτερη συμβατότητα με οργανικά σύμπλοκα. Επειδή οι δεσμοί C-C δεν είναι τόσο σταθεροί θερμικά ή οξειδωτικά όπως ο δεσμός Si-C, οι άκυκλο υποκαταστάτες μειώνουν την θερμική απόδοση.

Αντικαθιστώντας με φαινύλιο ομάδες, βελτιώνεται η θερμική και οξειδωτική σταθερότητα σε σχέση με την PDMS. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της εγγενούς σταθερότητας του δακτυλίου και γιατί το φαινύλιο ενισχύει τον δεσμό της σιλοξάνης. Η πολυ(διφαινύλιο σιλοξάνη) έχει υψηλότερο Tg και ιξώδες από την PDMS λόγω της μειωμένης κινητικότητας των φαινυλίων (εξαιτίας στερεοχημικής παρεμπόδισης). Αυτό το πολυμερές όμως παρουσιάζει υψηλότερη διαλυτότητα εξαιτίας των μεγαλύτερων διαμοριακών αλληλεπιδράσεων [34].

### 2.1.9 Υποβάθμιση-Σταθερότητα Πολυμερών

Τα πολυμερή, όπως και τα περισσότερα υλικά παρουσιάζουν υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους με την πάροδο του χρόνου. Αυτό οφείλεται συνήθως στο περιβάλλον όπου χρησιμοποιούνται και ποιά ήταν η αρχική εφαρμογή. Μερικές φορές η επιλεκτική αποικοδόμηση πολυμερικών υλικών είναι επιθυμητή (π.χ βιοδιασπώμενα πολυμερή). Βασική απαίτηση στην περίπτωση αυτή είναι να γίνεται ελεγχόμενη αποικοδόμηση με βάση τον χρόνο, ενώ το υλικό είναι ακόμα σε χρήση. Παράγοντες που επηρεάζουν το πολυμερές και συνεπώς τις ιδιότητές του είναι:

- Θερμοκρασία
- Οξυγόνο
- Όζον
- UV ακτινοβολία-φώς
- Υγρασία
- Ακτινοβολία (γ ή X)

- Χημικοί παράγοντες

Πολλές φορές παραπάνω από μία παράμετρος συμμετέχουν στην υποβάθμιση των ιδιοτήτων των πολυμερών. Στον Πίνακα 2.7 αποτυπώνονται παράγοντες από τους οποίους επηρεάζουν και υποβαθμίζουν τις ιδιότητες ορισμένων γνωστών πολυμερών [35].

**Πίνακας 2.7:** Υποβάθμιση πολυμερών από διάφορους παράγοντες.

Παράγοντας	Πολυμερή
<b>Οργανικά υγρά</b>	Πολυστυρένιο/Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)
<b>Υγρασία</b>	Πολυεστέρες/πολυαμίδια/πολυουρεθάνες
<b>Όζον</b>	Πολυ(ισοπρένιο)/Πολυ(βουταδιένιο)
<b>Ηλιακό φώς</b>	Πολυακετάλες/πολυανθρακικά
<b>Βιοδιάσπαση</b>	Πολυουρεθάνες
<b>Ιονίζουσα ακτινοβολία</b>	Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)/Πολυ(προπυλένιο)/Πολυ(ισοβουτυλένιο)

Η θερμική υποβίθμιση των πολυμερών μπορεί να συμβεί Πολυ εύκολα για τα βινυλικά πολυμερή, με διάσπαση της κύριας αλυσίδας δημιουργώντας ρίζες. Επίσης, με εξαίρεση τα φθοροπολυμερή, τα περισσότερα πολυμερή επηρεάζονται από το όζον και το μοριακό οξυγόνο υποβοηθούμενα από το ηλιακό φώς (οζονόλυση και φωτόλυση). Τα υλικά αυτά χάνουν τις μηχανικές τους ιδιότητες καθώς και το χρώμα τους. Το οξυγόνο ή το όζον αντιδρά με τον διπλό δεσμό των πολυδιενίων και δημιουργεί δεσμούς, οι οποίοι αργότερα καταστρέφονται οδηγώντας σε μικρότερου μοριακού βάρους αλυσίδες (υποβάθμιση μηχανικών ιδιοτήτων). Επίσης, η παρουσία χημικών υγρών (π.χ. διαλύτες) με τα πολυμερή μπορεί τελικά να οδηγήσει σε υποβίθμιση των ιδιοτήτων τους, εξαιτίας της παρόμοιας σύστασης μεταξύ τους. Το νερό είναι άλλος ένας παράγοντας που μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα ειδικά υπό όξινες συνθήκες. Η χημική σύσταση και η φυσική κατάσταση ενός πολυμερούς σχετίζονται με το πόσο εύκολα αυτό υδρολύεται. Ακτινοβολία γ, ηλεκτρονίων και ακτίνων X μπορούν να δημιουργήσουν φυσικούς σταυροδεσμούς στα πολυμερή, μεταβάλλοντας πλήρως τις φυσικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες τους. Έχει παρατηρηθεί ότι τα πολυμερή με αρωματικούς δακτυλίους έχουν μεγάλη αντοχή στην ακτινοβολία. Τέλος η χρησιμοποίηση των πολυμερών σε διάφορες συνθήκες που απαιτούν μηχανική καταπόνηση, εν τέλει υποβαθμίζει τις ιδιότητες τους με την πάροδο του χρόνου [35].

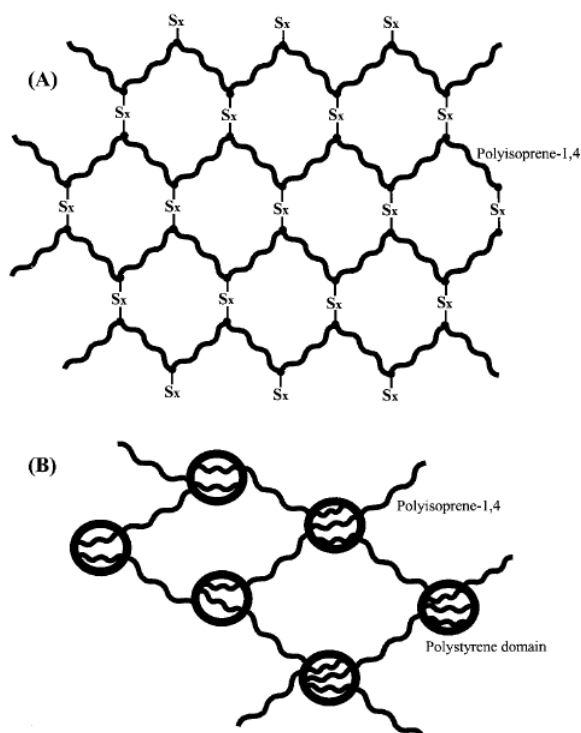
#### 2.1.10 Εφαρμογές Πολυμερών και Συμπολυμερών

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες που έχουν συντεθεί μέσω ανιοντικού πολυμερισμού έχουν πάρα πολλές αναφορές παγκοσμίως στην βιβλιογραφία, όμως εμφανίζουν Πολυ περιορισμένα άρθρα εμπορικών εφαρμογών. Στην παγκόσμια κατανάλωση πολυμερών



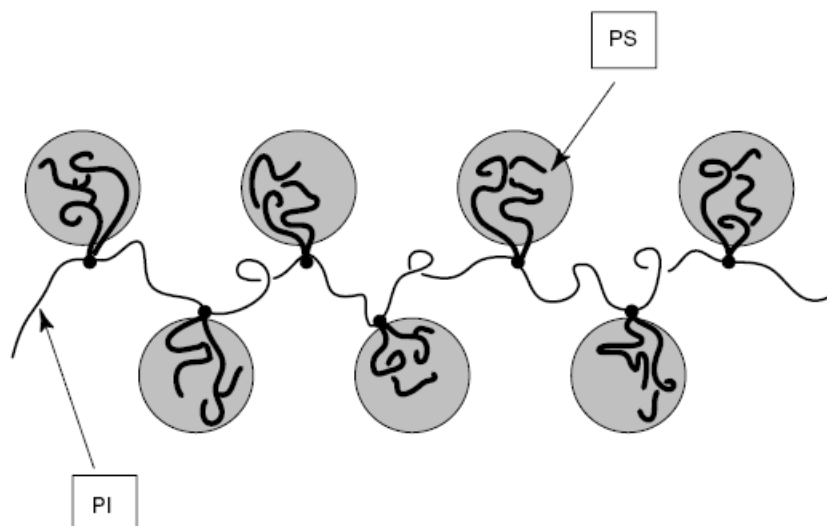
περίπου 0,6 % είναι εφαρμογές συμπολυμερών κατά συστάδες. Στις προηγμένες τεχνολογίες συγκαταλέγονται εφαρμογές όπως αποθήκευση πληροφοριών, μεταφορά φαρμάκων και φωτονικοί κρύσταλλοι. Τα συμπολυμερή κατά συστάδες βασίζονται στην ικανότητα της αυτοοργάνωσης σε συγκεκριμένες νανοδομές. Αλλάζοντας το μοριακό βάρος, την χημική δομή, την αρχιτεκτονική και την σύσταση των διαφορετικών συστάδων στα συμπολυμερή, είναι δυνατός ο καθορισμός αυτών των νανοδομών.

Η πιο σημαντική εφαρμογή των συμπολυμερών είναι ως θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPEs). Είναι Πολυ ευπροσάρμοστα υλικά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν επικαλύψεις, σε καλώδια οπτικών ινών, σε κόλλες και στην τεχνολογία οργάνων [18,36]. Η Shell το 1965 εισήγαγε στην αγορά τα Kraton τα οποία εμφανίζουν συστάδες πολυστυρενίου, Πολυ(βουταδιενίου) ή Πολυ(ισοπρενίου) και συντίθεται με ανιοντικό πολυμερισμό. Υπήρξαν και άλλα θερμοπλαστικά ελαστομερή μεταγενέστερα βασισμένα σε πολυεστέρες και πολυαμίδια. Όλα αυτά τα υλικά εμφανίζουν χαρακτηριστικές ιδιότητες των χημικά διασταυρωμένων ελαστομερών σε θερμοκρασία δωματίου. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως θερμοπλαστικά. Σε αντίθεση με τα βουλκανισμένα ελαστικά, αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά. Η διαφορά μεταξύ βουλκανισμένων ελαστικών και στυρενικών TPEs απεικονίζεται στο Σχήμα 2.22. Οι σταυροδεσμοί στα TPEs είναι φυσικοί παρά χημικοί, όπως στην περίπτωση του βουλκανισμένου ελαστικού. Με τον τρόπο αυτόν όταν το υλικό θερμαίνεται ή διαλύεται σε καλό διαλύτη οι σκληρές περιοχές μειώνουν την δραστηριότητα τους [18,36].



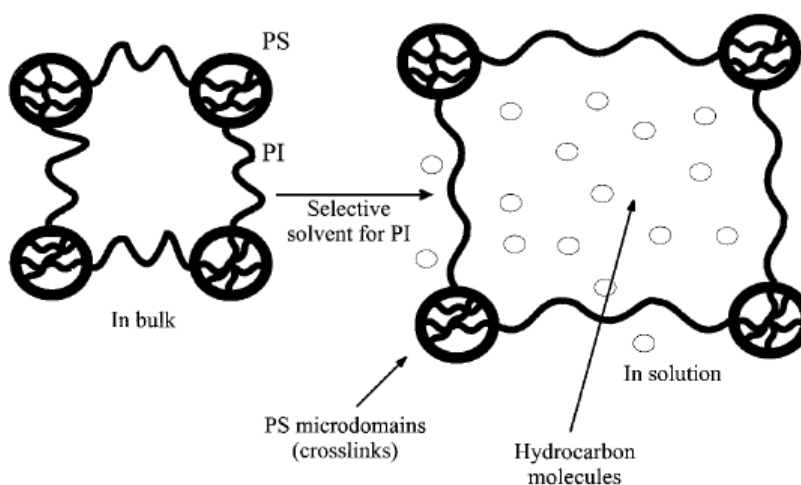
**Σχήμα 2.22:** Σχηματική αναπαράσταση του βουλκανισμένου ελαστικού (A) και των TPEs (B).

Πρόσφατα αποτελέσματα για τετραδραστικά πολυδιακλαδισμένα συμπολυμερή (Iatrou 1998, Beyer 2000 & Weidish 2001) αποτελούνται από σπονδυλική στήλη πολυ(ισοπρένιο) και σε συγκεκριμένα σημεία εμφανίζονται ως διακλαδώσεις δύο κλάδοι πολυστυρενίου. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα και αντοχή υπό την εφαρμογή υψηλής πίεσης. Η δομή του υλικού δίνεται στο Σχήμα 2.23.



**Σχήμα 2.23:** Δομή του τετραδραστικού πολυδιακλαδισμένου συμπολυμερούς.

Άλλη μία ενδιαφέρουσα ιδιότητα των υλικών Kraton είναι ως αντιδραστήρια πήξης σε οργανικά υγρά. Οι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου διαλυτοποιούν την μεσαία συστάδα [πολυ(βουταδιένιο) ή πολυ(ισοπρένιο)] αλλά όχι τις εξωτερικές πολυστυρενικές συστάδες, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτόν ένα πήκτωμα (πολυμερικό δίκτυο). Όπως στην περίπτωση των θερμοπλαστικών ελαστομερών οι διασταυρώσεις είναι οι περιοχές πολυστυρενίου που δεν είναι διαλυτές στο υγρό. Στο Σχήμα 2.24 απεικονίζεται η αρχή λειτουργίας του υλικού [18,36].



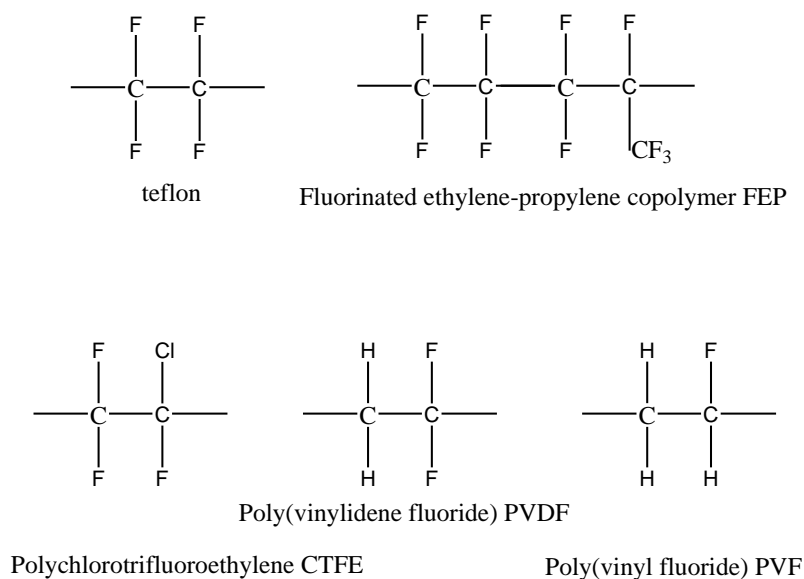
**Σχήμα 2.24:** Αναπαράσταση της λειτουργίας των Kraton σε υδρογονάνθρακες.

Μία άλλη εφαρμογή των πολυμερών βασίζεται στην ιδιότητά τους να εμφανίζουν αγωγιμότητα. Πριν το 1970 μοναδικό πολυμερές που είχε βρεθεί ότι εμφανίζει αγωγιμότητα ήταν το νιτρίδιο του θείου  $(SN)_n$  με τιμές να κυμαίνονται στα  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ . Έχουν αναπτυχθεί διάφορες δομές πολυμερών με αγωγιμότητα, οι οποίες και αναφέρονται στον Πίνακα 2.8, σε συνδυασμό με την τιμή της αγωγιμότητας που προκύπτει [35].

**Πίνακας 2.8:** Ημιαγώγιμα-Αγώγιμα πολυμερή και τιμές αγωγιμότητας

Όνομασία πολυμερούς	Αγωγιμότητα ( $\text{S cm}^{-1}$ )
Πολυανιλίνη	200
trans-πολυακετυλένιο	$10^4$
Πολυπυρόλιο	500-7500
Πολυ(p-φαινυλένιο)	$10^3$
Πολυθειοφαίνιο	$10^3$
Πολυ(3-άλκυλο-θειοφαίνιο)	$10^3-10^4$

Πολυ σημαντικές ιδιότητες εμφανίζουν τα φθοριομένα πολυμερή. Ένα από τα πιο γνωστά είναι το Teflon το οποίο είναι υλικό υψηλής πυκνότητας με  $d=2,1-2,3 \text{ g*cm}^{-3}$ , εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά και χημική αδράνεια. Επίσης είναι πολυμερές υψηλής κρυσταλλικότητας με υψηλό σημείο τήξης ( $T_m=327^\circ\text{C}$ ). Χρησιμοποιείται για επικάλυψη σε επιφάνειες όπου απαιτείται θερμική σταθερότητα. Ακόμα έχει χρησιμοποιηθεί με άλλα φθοροπολυμερή ή ως συμπολυμερές (με το αιθυλένιο) μία εφαρμογή ως ηλεκτρικός μονωτής. Στο Σχήμα 2.25 αναπαριστώνται τα πιο σημαντικά φθοροπολυμερή και η χημική τους δομή [35].



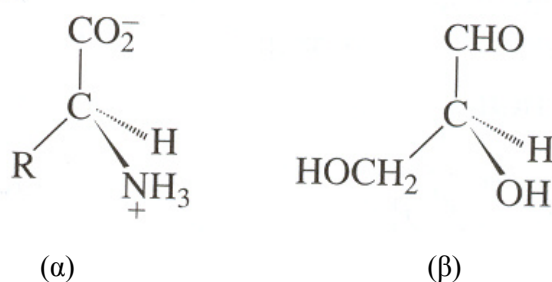
**Σχήμα 2.25:** Χημικές δομές φθοριωμένων πολυμερών.

Πέρα από τις ήδη υπάρχουσες εφαρμογές πολυμερών και συμπολυμερών, αναφέρονται και εφαρμογές όπως α) ομοπολυμερών και συμπολυμερών για την απελευθέρωση φαρμάκων σε κύτταρα στόχους, όπου βασική προϋπόθεση αποτελεί η ανάγκη υδατοδιαλυτότητας των συστάδων π.χ PEO-b-PPO-b-PEO [όπου PEO (Πολυ(αιθυλενοξείδιο) και PPO Πολυ(προπλενοξείδιο)]. β) η χρήση τους για την απομάκρυνση ουσιών από μολυσμένα ύδατα, μέσω μικκυλίων πολυ(μεθακρυλικών εστέρων) και πολυ(μεθακρυλικού οξέος). γ) Ως υλικά νανοαπορρόφησης για λιθογραφία, όπου η μία συστάδα μπορεί να είναι πολυστυρένιο και η άλλη Πολυ(βουταδιένιο) το οποίο απομακρύνεται με οξονόλυση ή πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) το οποίο μπορεί να απομακρυνθεί με έκπλυση με οξικό οξύ [19, 36].

## 2.2 Πολυπεπίδια-Πρωτεΐνες

### 2.2.1 Φυσικά Αμινοξέα-Πρωτεΐνες

Ο όρος “πεπίδιο” προέρχεται από την λέξη πέψη ή πεπτόνη (πέψη προϊόντων των πρωτεϊνών) και αναφέρεται σε μικρές ενώσεις, που είναι αρκετά όμοιες με τις πρωτεΐνες. Οι τελευταίες έχουν ουσιαστική διαφορά με τα πεπίδια στο γεγονός ότι αποτελούν ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους, από τις οποίες προκύπτουν τα πεπίδια με διάσπαση υπό την επίδραση ειδικών ενζύμων σε συγκεκριμένα αμινοξέα που ήδη υπάρχουν στην κύρια αλυσίδα. Τα αμινοξέα με μοναδική εξαίρεση την γλυκίνη (δεν περιέχει στερεογενές άτομο άνθρακα στην κύρια αλυσίδα), είναι όλα οπτικώς δραστικά και εμφανίζουν την L-διαμόρφωση σύμφωνα με την δομή της L-γλυκεριναλδεΐδης Σχήμα 2.26.

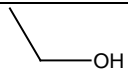
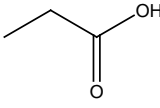
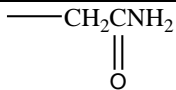
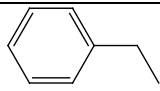
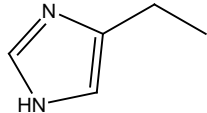


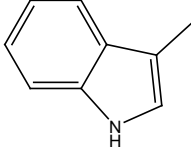
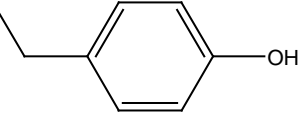
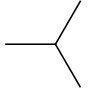
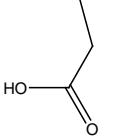
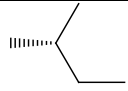
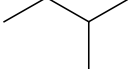
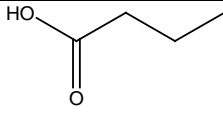
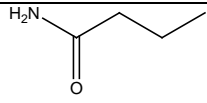
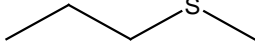
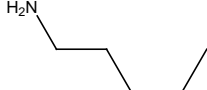
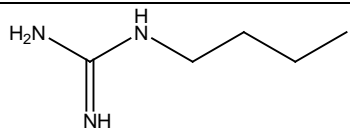
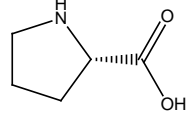
**Σχήμα 2.26:** (α) L-διαμόρφωση του γενικού τύπου των αμινοξέων (υπό μορφή διπόλων) και (β) η διαμόρφωση της L-γλυκεριναλδεΐδης.

Τα αμινοξέα απομονώθηκαν από φυσικές πηγές, η ασπαργίνη (Asp) από φυτά, η κυστεΐνη από πέτρες του ουροποιητικού συστήματος κατά την πρώτη δεκαετία του περασμένου αιώνα και έγιναν γνωστά αργότερα σαν συστατικά των πρωτεϊνών. Ο πεπτιδικός δεσμός όμως σαν το χαρακτηριστικό γνώρισμα της δομής των πρωτεϊνών αναγνωρίστηκε τον 20<sup>ο</sup> αιώνα (Hofmeister 1902; E.Fischer 1906). Πέρασαν αρκετές δεκαετίες μέχρι να διευκρινιστεί η σειρά των αμινοξέων. Το σημείο καμπής σημειώθηκε με τον προσδιορισμό της δομής της ινσουλίνης (Sniger et al. 1953). Η επακόλουθη ανάπτυξη της αυτόματης

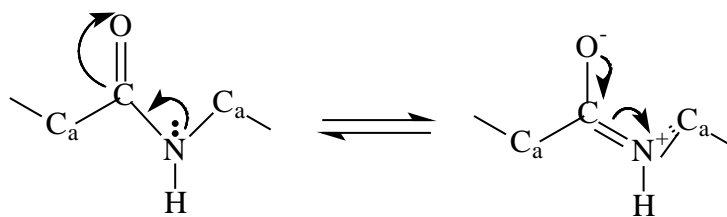
ανάλυσης αμινοξέων (Spackmann, Stein και Moore 1958) και της εύρεσης της σειράς των αμινοξέων (Edman και Begg 1967) μετέτρεψαν τον προσδιορισμό της πρωτοταγούς δομής (συχρότητα της εμφάνισης των αμινοξέων) των πεπτιδίων και πρωτεϊνών σε καθημερινή δραστηριότητα και μόνο η εύρεση της τρισδιάστατης απεικόνισης (δομή, γεωμετρία, αρχιτεκτονική) θεωρείται σήμερα ουσιώδης αντικείμενο έρευνας. Οι πρωτεΐνες δημιουργούν αρκετά σταθερές γεωμετρικές δομές, ιδιαίτερα εκείνες που επιτρέπουν τον σχηματισμό σε μεγάλο βαθμό δεσμών υδρογόνου (δευτεροταγής δομή). Καταρχήν πιο γρήγορα αναπτύχθηκε η μεθοδολογία της πεπτιδικής σύνθεσης από ότι ο προσδιορισμός της δομής. Οι πρώτοι τρόποι σχηματισμού πεπτιδικού δεσμού που βρέθηκαν από τους Curtius (1901) και Fischer (1902) στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα έδωσαν εντυπωσιακά, αλλά όχι και πρακτικά αποτελέσματα. Η εισαγωγή της αμινο-προστατευτικής βενζυλοκαρβονυλο ομάδας (Bergmann και Zervas 1932) οδήγησε σε μία νέα εξέλιξη της πεπτιδικής σύνθεσης. Βελτιώσεις στις μεθόδους σχηματισμού του πεπτιδικού δεσμού, (ιδιαίτερα η ανακάλυψη των μικτών ανυδριτών με ένα καρβονικό οξύ (Wieland και Bernhard 1951, Boissonas 1951)) έδωσαν νέα ώθηση στην πεπτιδική σύνθεση και το 1953η μεθοδολογία προχώρησε στην σύνθεση πεπτιδικής ορμόνης, της οξυτοκίνης, από την ερευνητική ομάδα του V. du Vigneaud. Ακολούθησε σημαντική εξέλιξη με αξιοσημείωτα αποτελέσματα και εφαρμογές. Στον Πίνακα 2.9 δίνονται κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες των αμινοξέων.

**Πίνακας 2.9:** Ιδιότητες αμινοξέων [1,36]

Αμινοξύ	Συντομογραφία	Χαρακτηριστική ομάδα	Συμπεριφορά	Περιστροφή
Γλυκίνη	Gly	—H	Υδρόφιλη	
Αλανίνη	Ala	—CH <sub>3</sub>	Υδρόφοβη	(+)
Σερίνη	Ser		Υδρόφιλη	(-)
Κυστεΐνη	Cys	—CH <sub>2</sub> SH	Υδρόφιλη	(-)
Ασπαργινικό οξύ	Asp		Όξινη	(+)
Ασπαργίνη	Asn	—CH <sub>2</sub> CNH <sub>2</sub> 	Υδρόφιλη	(+)
Φαινυλαλανίνη	Phe		Υδρόφοβη	(-)
Ιστιδίνη	His		Υδρόφιλη	(-)

Θρυπτοφάνη	Trp		Υδρόφοβη	(-)
Τυροσίνη	Tyr		Υδρόφιλη	(-)
Βαλίνη	Val		Υδρόφοβη	(+)
Θρεονίνη	Thr		Υδρόφιλη	(-)
Ισολευκίνη	Ile		Υδρόφοβη	(+)
Λευκίνη	Leu		Υδρόφοβη	(-)
Γλουταμινικό οξύ	Glu		Όξινη	(+)
Γλουταμίνη	Gln		Υδρόφιλη	(+)
Μεθειονίνη	Met		Υδρόφοβη	(-)
Λυσίνη	Lys		Βασική	(+)
Αργινίνη	Arg		Βασική	(+)
Προλίνη	Pro		Υδρόφοβη	(-)

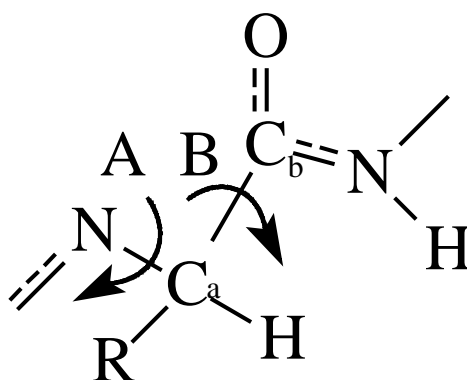
Ο δεσμός μεταξύ του ατόμου άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας και του πεπτιδικού αζώτου έχει εν μέρει χαρακτηριστικά διπλού δεσμού, που είναι δυνατόν να αποδοθούν στο φαινόμενο του συντονισμού. Σχήμα 2.27.



**Σχήμα 2.27:** Απεικόνιση φαινομένου συντονισμού για τον πεπτιδικό δεσμό.

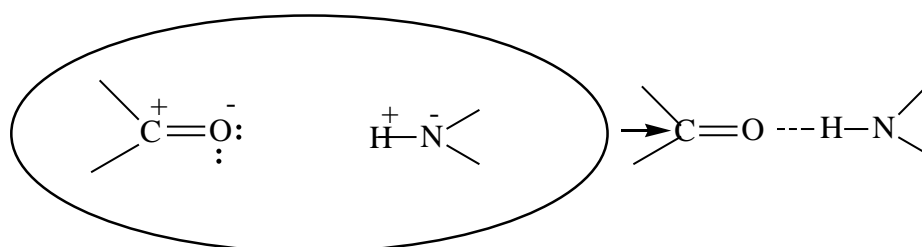
Επομένως, τα άτομα άνθρακα και οξυγόνου του καρβονυλικού δεσμού, το άζωτο και το υδρογόνο και τα δύο παρακείμενα α-άτομα άνθρακα ( $C_\alpha$ ) βρίσκονται κατά προσέγγιση στο ίδιο επίπεδο. Πειραματικά αποτελέσματα κυρίως από κρυσταλλογραφία ακτίνων X, υποστηρίζουν το γεγονός αυτό για όλα τα έξι άτομα του πεπτιδικού βασικού σκελετού και αποδεικνύουν σχετικά μικρή απόσταση μεταξύ του καρβονυλικού άνθρακα και του αζώτου. Το καρβονυλικό οξυγόνο και το πεπτιδικό υδρογόνο βρίσκονται στο ίδιο κατοπτρικό επίπεδο, αντιδιαμετρικά ως προς τον εν μέρει διπλό δεσμό, τουλάχιστον στους περισσότερους πεπτιδικούς δεσμούς. Η cis διάταξη είναι λιγότερο σταθερή οπότε εξαιτίας του αξιοσημείωτου φράγματος ενέργειας μεταξύ των cis και trans διατάξεων, γενικά επικρατεί η trans.

Ο εν μέρει χαρακτήρας διπλού δεσμού κάθε τρίτου δεσμού του πεπτιδικού σκελετού ήταν δυνατόν να προκαλέσει περιορισμό των πιθανών γεωμετριών της αλυσίδας, αλλά αυτός ο μόνος του δεν είναι ικανός να προσδιορίζει κάθε φορά την πιθανή διαμόρφωση. Μία πλήρως καθορισμένη αρχιτεκτονική χρειάζεται επιπλέον περιοριστικούς παράγοντες που μπορούν να προέλθουν εξαιτίας του περιορισμού περιστροφής γύρω από τους δεσμούς  $N-C_\alpha$  και  $C_\alpha-C$ . Αρνητικές (αποθητικές) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παράπλευρων αλυσίδων των γειτονικών αμινοξέων εμποδίζουν την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τους συγκεκριμένους δεσμούς και οι διεδρες γωνίες A και B, (Σχήμα 2.28) που αντιστοιχούν στην περιστροφή εκτός του επιπέδου γύρω από τους δεσμούς  $N-C_\alpha$  και  $C_\alpha-C_b$  αντιστοίχως λαμβάνουν συγκεκριμένες μόνο τιμές.



**Σχήμα 2.28:** Γωνίες περιστροφής των δεσμών  $N-C_\alpha$  και  $C_\alpha-C_b$  (A και B αντίστοιχα).

Η πολικότητα της καρβονυλικής ομάδας έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη μερικού αρνητικού φορτίου στο άτομο του οξυγόνου, αφού αυτό είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το άτομο του άνθρακα. Στον δεσμό N-H το άζωτο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, οπότε μερικό θετικό φορτίο υπάρχει στο υδρογόνο. Εάν οι ομάδες  $-C=O$  και  $-N-H$  βρίσκονται αρκετά κοντά (γίνεται αναφορά σε τμήματα διαφορετικού πεπτιδικού δεσμού και όχι σε μέρη αυτούσιου τέτοιου δεσμού), θετική (ελκτική) αλληλεπίδραση μεταξύ τους έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία δεσμού υδρογόνου (Σχήμα 2.29,) στον οπο ό ένα από τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων του ατόμου του οξυγόνου οδηγεί στην εμφάνιση ασθενούς δεσμού της τάξεως των λίγων Kcal/mole.



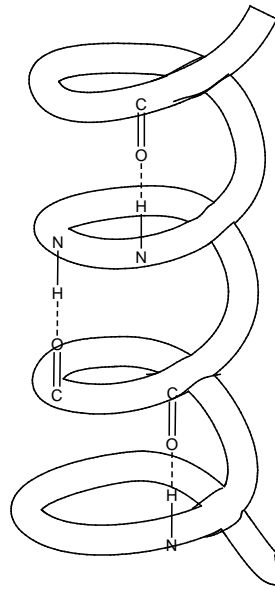
**Σχήμα 2.29:** Πολικότητα καρβονυλικής ομάδας και η εμφάνιση ασθενούς δεσμού υδρογόνου.

Στο δεσμό υδρογόνου το άτομο υδρογόνου ανήκει, σε κάποιο βαθμό, και στα δύο ηλεκτραρνητικά άτομα (οξυγόνο και άζωτο). Εκτός από τα συγκεκριμένα είδη ατόμων τα άτομα του θείου και του φθορίου μπορούν να δώσουν δεσμούς υδρογόνου. Οι δεσμοί υδρογόνου έχουν μεγάλη σημασία για την τρισδιάστατη δομή πεπτιδίων και πρωτεϊνών. Το συσσωρευμένο αποτέλεσμα πολλών ασθενών ελκτικών δυνάμεων κατά μήκος του πεπτιδικού σκελετού δημιουργεί καλά καθορισμένες γεωμετρίες και οι δομές που σταθεροποιούνται από δεσμούς υδρογόνου καλούνται “**δευτεροταγείς δομές**”.

Παλιότερες μελέτες των Pauling, Corey και Branson (1951) που περιλαμβάνουν εξέταση της δομής με ακτίνες X μικρών πεπτιδίων και πειραματισμοί με μοριακά μοντέλα είχαν ως αποτέλεσμα την πρόβλεψη αρκετών γεωμετρικών μοντέλων των πρωτεϊνών. Από αυτά οι α-έλικες και τα β-φύλλα βρέθηκε ότι αποτελούν τα κύρια αρχιτεκτονικά χαρακτηριστικά σε πολυάριθμες πρωτεΐνες. Μεταγενέστερα αναφέρθηκαν επίσης οι λεγόμενες δομές “στροφών” (γ-στροφές) (Venkatachalam 1968), οι οποίες αναγνωρίστηκε μετά ότι συνεισφέρουν στη διαμόρφωση των πεπτιδίων και πρωτεϊνών.

Η α-έλικα αποτελεί μια σπειροειδή δομή που σταθεροποιείται με ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των καρβονυλικών οξυγόνων και των πεπτιδικών αζώτων που εμφανίζονται κατά τέσσερα αμινοξέα μακριά, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.30:

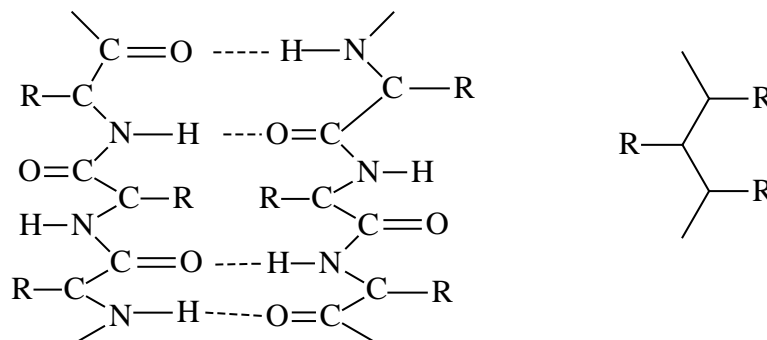




**Σχήμα 2.30:** Μορφή α-έλικας και εμφάνιση δεσμών υδρογόνου.

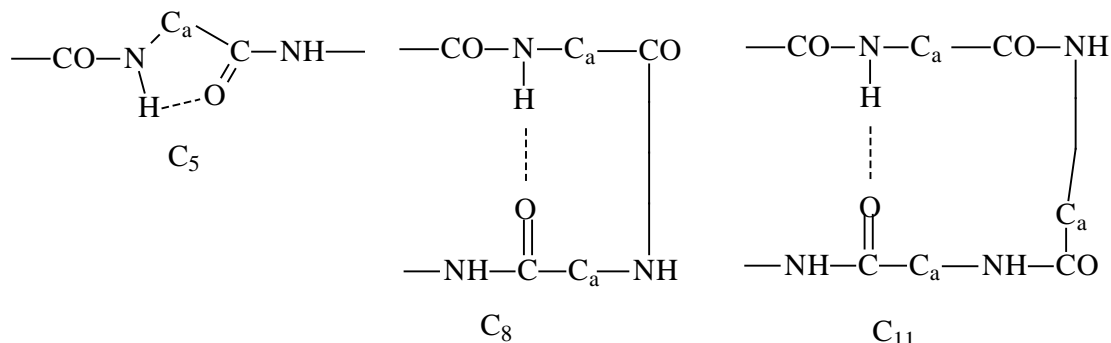
Οι δεσμοί υδρογόνου είναι παράλληλοι ως προς τον άξονα της έλικας και κάθε φορά εσωκλείουν ένα δακτύλιο 14 ατόμων συμπεριλαμβανομένου και του υδρογόνου. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν 3 ή αμινοξέα σε κάθε στροφή της έλικας, της οποίας το βήμα (απόσταση μεταξύ των στροφών) είναι  $5,4 \text{ \AA}$ . Επομένως μία απόσταση  $5,4 : 3,6 = 1,5 \text{ \AA}$  παρατηρήθηκε με μεθόδους περίθλασης ακτίνων X σκόνης για ορισμένα πολυαμινοξέα με διαμόρφωση α-έλικας και επίσης για πρωτεΐνες με υψηλό ποσοστό α-έλικας. Αυτή η χαρακτηριστική απόσταση υποδηλώνει ότι οι ίδιες ομάδες (CO, NH) υπάρχουν κατ' επανάληψη με απόσταση  $1,5 \text{ \AA}$  μεταξύ όμοιων ομάδων.

Πεπτιδικές αλυσίδες (ή δυο τμήματα από την ίδια αλυσίδα) που συνδέονται μεταξύ τους με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου σχηματίζουν τα λεγόμενα β-φύλλα. Οι αλυσίδες που συμμετέχουν μπορεί να είναι παράλληλες ή αντιπαράλληλες μεταξύ τους. Το Σχήμα 2.31 απεικονίζει ένα αντιπαράλληλο φύλλο και η τομή κατά μήκος του επιπέδου του φύλλου, που υποδηλώνει τον πτυχωτό του χαρακτήρα.



**Σχήμα 2.31:** Το αντιπαράλληλο φύλλο και η τομή κατά μήκος του επιπέδου του φύλλου.

Στις στροφές η απότομη αλλαγή κατεύθυνσης του πεπτιδικού σκελετού σταθεροποιείται με ενδομοριακό δεσμό υδρογόνου μεταξύ ενός καρβονυλικού οξυγόνου και ενός γειτονικού πεπτιδικού αζώτου. Ο δακτύλιος που σχηματίζεται μπορεί να περιέχει 5 ή 8 ή 11 κλπ. άτομα και επομένως η δομή υποδηλώνεται ως C<sub>5</sub> ή C<sub>8</sub> ή C<sub>11</sub> (Σχήμα 2.32).



**Σχήμα 2.32:** Διάφορες δομές στροφών για πολυπεπτίδια που περιέχουν 5,8 και 11 άτομα άνθρακα

Εάν ένα από τα αμινοξέα σε μία στροφή εμφανίζει διαφορετική διαμόρφωση από εκείνη των άλλων αμινοξέων, τότε ο σχηματιζόμενος δεσμός υδρογόνου είναι πιο σταθερός.

Η σταθεροποίηση της δομής με πολλαπλούς δεσμούς υδρογόνου αποτελεί ένα *συνεργατικό φαινόμενο*. Η διάσπαση ενός μόνο δεσμού υδρογόνου δεν είναι αρκετή για να προκαλέσει αποσταθεροποίηση, αλλά η δευτεροταγής δομή καταστρέφεται εάν διασπαστεί μεγάλο μέρος των δεσμών υδρογόνου. Εάν προστεθούν, σε υδατικό διάλυμα των πεπτιδίων ή πρωτεϊνών, ενώσεις όπως η ουρία, η οποία είναι ικανή να ανταγωνισθεί τους ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου, η δευτεροταγής δομή καταστρέφεται. Η αλλαγή δεν συμβαίνει βαθμιαία, αλλά σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση, παρατηρείται καταστροφή της δομής ή καλύτερα η δομή “τήκεται”. Στον Πίνακα 2.10 αναφέρονται οι σχετικές συχνότητες εμφάνισης κατάλοιπων αμινοξέων (%) στη δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών [37].

**Πίνακας 2.10:** Σχετικές συχνότητες εμφάνισης κατάλοιπων αμινοξέων στη δευτεροταγή δομή των πρωτεϊνών [37].

Αμινοξύ	α-έλικα	β-πτυχή	β-στροφή
Αλανίνη	1,29	0,90	0,78
Κυστεΐνη	1,11	0,74	0,80
Λευκίνη	1,30	1,20	0,59
Μεθειονίνη	1,47	0,97	0,93
Γλουταμινικό	1,44	0,75	1,00
Γλουταμίνη	1,27	0,80	0,97
Ιστιδίνη	1,22	1,08	0,69
Λυσίνη	1,23	0,77	0,96
Βαλίνη	0,91	1,49	0,47
Ισολευκίνη	0,97	1,45	0,51
Φαινυλαλανίνη	1,07	1,32	0,58
Τυροσίνη	0,72	1,25	1,05
Θρυπτοφάνη	0,99	1,14	0,75
Θρεονίνη	0,82	1,21	1,03
Γλυκίνη	0,56	0,92	1,64
Σερίνη	0,82	0,95	1,33
Ασπαργινικό	1,04	0,72	1,41
Ασπαργίνη	0,90	0,76	1,28
Προλίνη	0,52	0,64	1,91
Αργινίνη	0,96	0,99	0,88

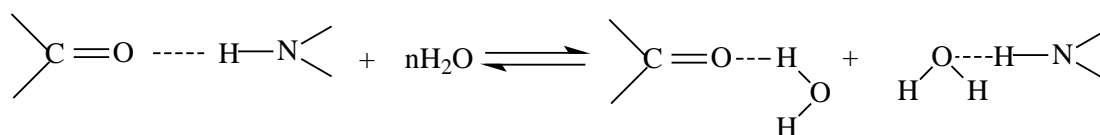
### Τριτοταγής δομή

Η αναδίπλωση μίας πεπτιδικής αλυσίδας καλείται τριτοταγής δομή. Οι σταθεροποιούμενες με δεσμό υδρογόνου στροφές μπορεί να συνεισφέρουν στην αναδίπλωση, αλλά δεν είναι η πρωτεύουσα αιτία τους. Ένας πιο σημαντικός παράγοντας αναγνωρίστηκε στις μη πολικές αλληλεπιδράσεις, που συχνά περιγράφεται ως “υδρόφοβος δεσμός” (Kauzmann 1959).

Όταν πλησιάζουν μεταξύ τους ογκώδεις παράπλευρες αλυσίδες αλειφατικών ή αρωματικών αμινοξέων θα αναμενόταν αρνητική αλληλεπίδραση (άπωση) μεταξύ τους. Σε υδατικά διαλύματα, εντούτοις, παρατηρείται θετική αλληλεπίδραση (έλξη), η οποία μπορεί να εξηγηθεί με την απομάκρυνση μορίων νερού από τον κλωβό που σχηματίζεται από τις μη πολικές περιοχές. Μέσα σε έναν τέτοιο κλωβό τα μόρια του νερού συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους, αλλά προφανώς όχι με τις περιβάλλουσες μη πολικές παράπλευρες αλυσίδες των αμινοξέων. Τα μόρια αυτά του νερού βρίσκονται σε αρκετά οργανωμένη κατάσταση η οποία μπορεί να αυξηθεί εάν εξέλθουν από τον κλωβό και ενωθούν με τα άλλα μόρια του νερού που βρίσκονται ήδη έξω. Αφού το τελικό αποτέλεσμα είναι η μείωση της

τάξεως (αύξηση της εντροπίας) οι μη πολικές παράπλευρες αλυσίδες συγκρατούνται μεταξύ τους με “υδρόφοβο δεσμό”.

Η σημασία των μη πολικών αλληλεπιδράσεων δεν πρέπει να υπερτονιστεί. Οι δεσμοί υδρογόνου που σταθεροποιούν τις δευτεροταγείς δομές δε θα υπήρχαν σε υδατικά διαλύματα πεπτιδίων και πρωτεϊνών. Παρουσία μεγάλου αριθμού μορίων νερού η ισορροπία αναμένεται να μετατοπισθεί προς τα δεξιά και οι δεσμοί υδρογόνου μεταξύ καρβονυλικών ανθράκων και πεπτιδικών αζώτων θα διασπαστούν (Σχήμα 2.33) Επίσης, οι μη πολικές αλληλεπιδράσεις δημιουργούν “υδρόφοβα θυλάκια”, στα οποία δεν φαίνεται να υπάρχει ανταγωνισμός μορίων νερού για τους δεσμούς υδρογόνου.



**Σχήμα 2.33:** Δημιουργία δεσμών υδρογόνου παρουσία μορίων νερού και μετατόπιση της ισορροπίας, είτε προς τα αριστερά είτε προς τα δεξιά ανάλογα με τις συνθήκες.

Στην μία πλευρά της έλικας βρίσκονται τυπικά μη πολικά αμινοξέα με τις παράπλευρες αλυσίδες τους σε επαφή με άλλα υδρόφοβα αμινοξέα που ακολουθούν παρακάτω κατά μήκος του πεπτιδικού σκελετού. Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τέτοιων μη πολικών ομάδων οδηγούν σε γενική αναδίπλωση της αλυσίδας που αποτελεί την “τριτοταγή δομή”. Η υδρόφοβη περιοχή που δημιουργήθηκε από τις μη πολικές αλληλεπιδράσεις μέσα στην αναδιπλούμενη περιοχή συνεισφέρει στη σταθερότητα της έλικας. Βασιζόμενοι σε αυτό το συμπέρασμα θα μπορούσε κανένας να θεωρήσει ότι οι εκφράσεις “δευτεροταγής δομή” και “τριτοταγής δομή” θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από τον όρο “δευτεροταγής – τριτοταγής σύνταξη”. Αυτή η αλληλεξάρτηση των δύο αυτών δομών εκτείνεται και σε άλλες σταθεροποιούμενες από δεσμούς υδρογόνου δομές, τα β-φύλλα καθώς και τις στροφές. Εντούτοις, σταθεροποίηση της δευτεροταγούς δομής με μη πολικές αλληλεπιδράσεις μπορεί να γίνει επίσης και χωρίς αναδίπλωση. Με τον τρόπο αυτό οι υδρόφοβοι δεσμοί βρίσκονται όχι μόνο μεταξύ δύο τμημάτων της ίδιας αλυσίδας, αλλά και μεταξύ δύο ξεχωριστών αλυσίδων. Περαιτέρω, η ενδομοριακή σταθεροποίηση μπορεί να επηρεασθεί και από άλλα μόρια εκτός των πεπτιδίων. Σε πολυάριθμα πεπτίδια οι έλικες δημιουργούνται με προσθήκη ουσιών όπως: μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη, χλωροαιθανόλη, τριφθοροαιθανόλη ή εξαφθοροϊσοπροπανόλη.

#### Τεταρτοταγής δομή

Η έκφραση “τεταρτοταγής δομή” χρησιμοποιείται συνήθως μόνο για τις πρωτεΐνες. Τα μεγάλα τους μόρια που περιέχουν εκατοντάδες ή ακόμα περισσότερα ομοιοπολικώς συνδεδεμένα μεταξύ τους αμινοξέα μπορούν να συσσωματωθούν σε μεγαλύτερες δομές, στις

οποίες δύο ή περισσότερες υπομονάδες συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου εμφανίζονται πολικές ή μη πολικές αλληλεπιδράσεις. Φαίνεται ότι τουλάχιστον μερικά πεπτίδια έχουν την τάση να αυτοσυσσωματώνονται.

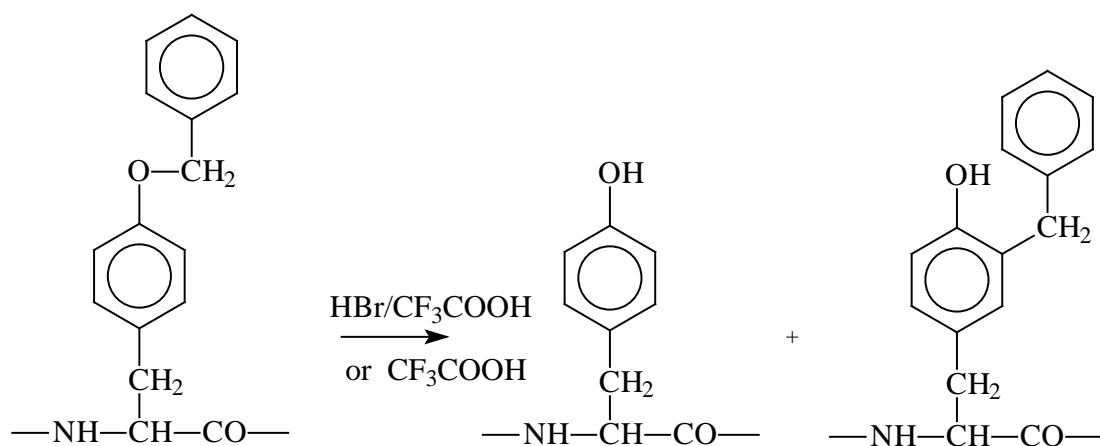
Η αυτοσυσσωμάτωση έχει άμεση σχέση με το βαθμό της δομικής ελευθερίας. Μικρότερα πεπτίδια με καλώς καθορισμένη αρχιτεκτονική, δεν έχουν παρατηρηθεί σε συσσωματωμένες μορφές. Αντίθετα πολλά ογκώδη ενδιάμεσα παράγωγα της πεπτιδικής σύνθεσης παρουσιάζουν μεγάλη δυσδιαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες, εξαιτίας της τάσης τους για συσσωμάτωση υπό την μορφή των β-φύλλων (Tonioio et al, 1985).

### 2.2.2 Προστασία Δραστικών Ομάδων Αμινοξέων

Οι δραστικές ομάδες των αμινοξέων αρκετές φορές πρέπει να προστατευθούν διότι αποτελούν ομάδες ευαίσθητες σε διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις. Αυτές οι ομάδες που προστατεύονται είναι συνήθως οι αμινομάδες, η καρβοξυλική ομάδα και οι υδροξυλομάδες.

Η φαινολική υδροξυλομάδα της παράπλευρης αλυσίδας της τυροσίνης είναι σχετικά αδρανής και αφήνεται συχνά χωρίς προστασία ακόμα και σε μεγαλύτερες συνθέσεις. Το φαινολικό ανιόν όμως που δημιουργείται παρουσία βάσης είναι καλό πυρηνόφιλο που μπορεί να συναγωνιστεί με την αμινομάδα για την δημιουργία του ακυλιωτικού μέσου. Αν το τελευταίο χρησιμοποιείται σε περίσσεια, τότε η προστασία της παράπλευρης αλυσίδας της τυροσίνης είναι πραγματικά επιθυμητή. Η συχνά χρησιμοποιούμενη βενζυλομάδα απομακρύνεται ήπια με καταλυτική υδρογόνωση, ενώ η όξινη υδρόλυση μπορεί να οδηγήσει σε παράπλευρη αντίδραση. Ενώ το υδροβρώμιο (HBr) σε οξικό οξύ είναι συγχρόνως αποτελεσματικό και αβλαβές, το HBr σε τριφθορικό οξύ οδηγεί εκτός από την εμφάνιση της μητρικής παράπλευρης αλυσίδας και στην σύνθεση του 3-βένζυλο παραγώγου της.

Η αλκυλίωση του αρωματικού πυρήνα οφείλεται εν μέρει σε ενδομοριακή μετάθεση της βενζυλομάδας αλλά τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό, προκαλείται από τον τριφθοροξικό βενζυλεστέρα που προκύπτει κατά την αντίδραση διάσπασης. Σαφώς η υδρογόνωση και η όξινη υδρόλυση με HBr σε οξικό οξύ είναι οι μέθοδοι που προτιμώνται για την απομάκρυνση των Ο-βενζυλομάδων από τα αμινοξέα της τυροσίνης (Σχήμα 2.34).



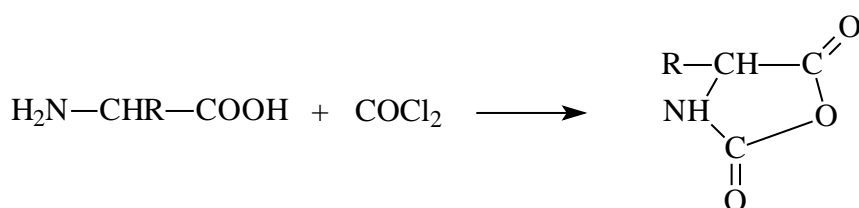
**Σχήμα 2.34:** Απομάκρυνση της βενζυλομάδας και η παράπλευρη αντίδραση σχηματισμού του 3-βένζυλο παραγώγου.

### 2.2.3 Σύνθεση Ειδικών Πεπτιδίων

#### Πολυαμινοξέα και Πολυπεπτίδια με Επαναλαμβανόμενη Αλληλουχία

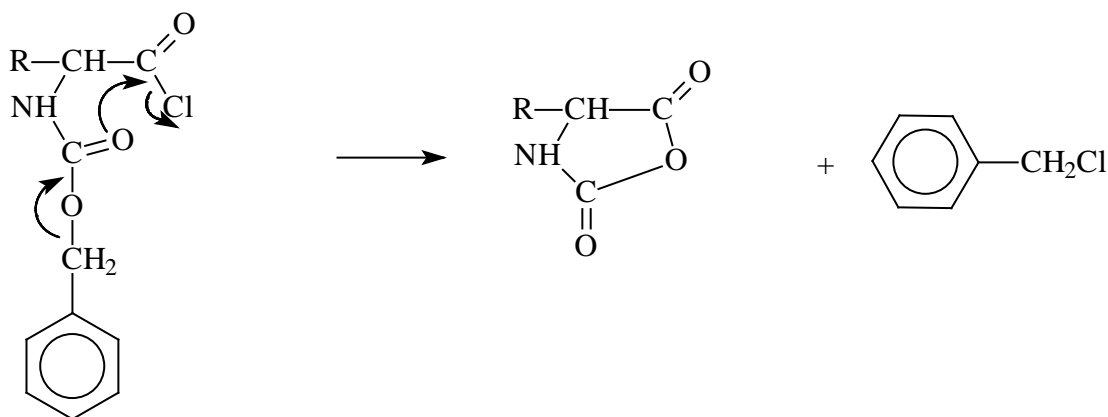
Προϊόντα με μεγάλα μοριακά βάρη προκύπτουν από αρκετά αμινοξέα ιδιαίτερα από γλυκίνη, σε υψηλές θερμοκρασίες. Πρέπει να αναφερθεί πως περίπλοκα μόρια που μοιάζουν με πρωτεΐνες παράγονται από μίγματα αμινοξέων με θέρμανση ή με την βοήθεια διαφόρων πηγών ενέργειας, όπως είναι η υπεριώδης ακτινοβολία ή ο βομβαρδισμός με νετρόνια.

Η παρασκευή των πολυαμινοξέων δια μέσου N-καρβοξυανυδριτών (NCA ή ανυδρίτες Leuchs) αποτελεί μία κλασική πορεία σύνθεσης. Αυτές οι ενώσεις, οι οξαζολιδινο-2,5-διόνες παρασκευάζονται εύκολα από τα αμινοξέα κατόπιν κατεργασίας με φωσγένιο σε απρωτικούς διαλύτες με θέρμανση (Σχήμα 2.35).



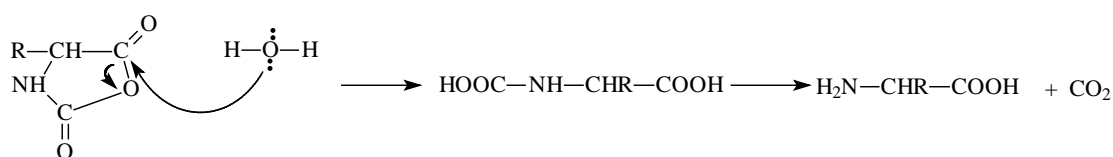
**Σχήμα 2.35:** Σύνθεση N-καρβοξυανυδριτών (NCAs) με χρήση φωσγενίου.

Εναλλακτικά παρασκευάζονται από τα χλωρίδια των αλκοξυκαρβονυλοαμινοξέων δια μέσου θερμικής απόσπασης αλκυλοχλωριδίου, σύμφωνα με την αντίδραση που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.36.



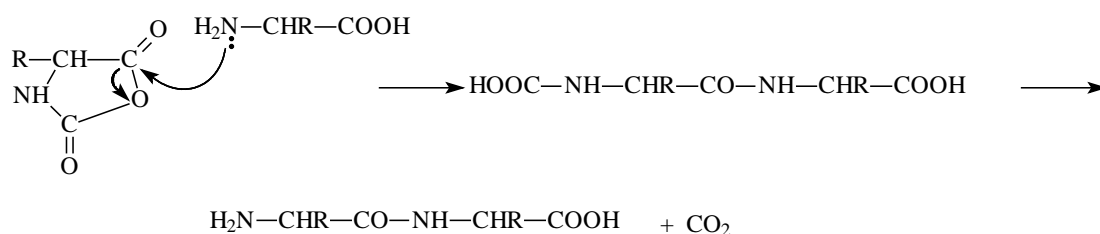
**Σχήμα 2.36:** Σύνθεση N-καρβοξυανυδριτών (NCAs) από χλωρίδια των αλκοξυκαρβονυλοαμινοξέων.

Η αντίδραση της πολυσυμπύκνωσης Πολυ δραστικών ενδιάμεσων (όπως των NCAs) περιγράφεται συνήθως με απλό τρόπο. Πιο συγκεκριμένα η διάνοιξη του δακτυλίου από ίχνη νερού εκ νέου οδηγεί σε ένα καρβαμικό οξύ που κατόπιν αποδεσμεύει διοξείδιο του άνθρακα και αναπαράγει το αμινοξύ (Σχήμα 2.37).



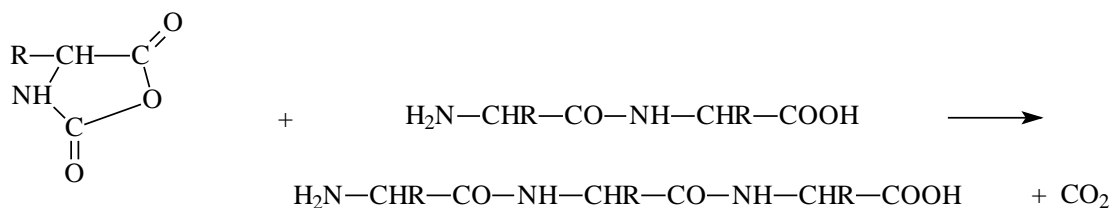
**Σχήμα 2.37:** Αντίδραση πολυσυμπύκνωσης NCAs παρουσία νερού.

Η αμινομάδα του αμινοξέος προσβάλλει τη δραστικότερη καρβονυλομάδα ενός δεύτερου μορίου ανυδρίτη και η αντίδραση σύζευξης ακολουθείται από αποκαρβοξυλίωση για να οδηγήσει στον σχηματισμό ενός διπεπτιδίου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.38.



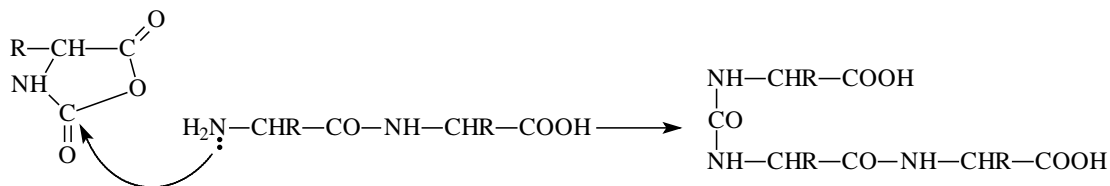
**Σχήμα 2.38:** Σχηματισμός διπεπτιδίου από τον αρχικό ανυδρίτη NCA.

Η πορεία συνεχίζεται δια μέσου της προσβολής της αμινομάδας του διπεπτιδίου σε ένα νέο μόριο ανυδρίτη και σχηματίζονται κατά αυτόν τον τρόπο πολυπεπίδια σχετικά μεγάλου μοριακού βάρους, εφόσον είναι επιθυμητό (Σχήμα 2.39).



**Σχήμα 2.39:** Δημιουργία πολυπεπτιδίων (ουσιών μεγάλου μοριακού βάρους).

Στην πραγματικότητα πάντως κατά τον πολυμερισμό παράγεται ένα μίγμα πεπτιδικών αλυσίδων με ποικίλα μήκη. Η κατανομή των μοριακών βαρών του προϊόντος ποικίλει σύμφωνα με τις συνθήκες της αντίδρασης και δεν ελέγχεται εύκολα. Ένα επιπλέον πρόβλημα στη σύσταση του προϊόντος πολυμερισμού προκύπτει από την προσβολή του πυρηνόφιλου στη λιγότερο δραστική καρβonyλομάδα, γεγονός που αποτελεί μία δευτερεύουσα αλλά όχι αμελητέα παράπλευρη αντίδραση προκαλώντας τον σχηματισμό ουριών (Σχήμα 2.40). Τα παραπροϊόντα αυτά κάνουν τα συνθετικά μόρια που προκύπτουν να μοιάζουν λιγότερο με τις πεπτιδικές αλυσίδες των πρωτεϊνών.

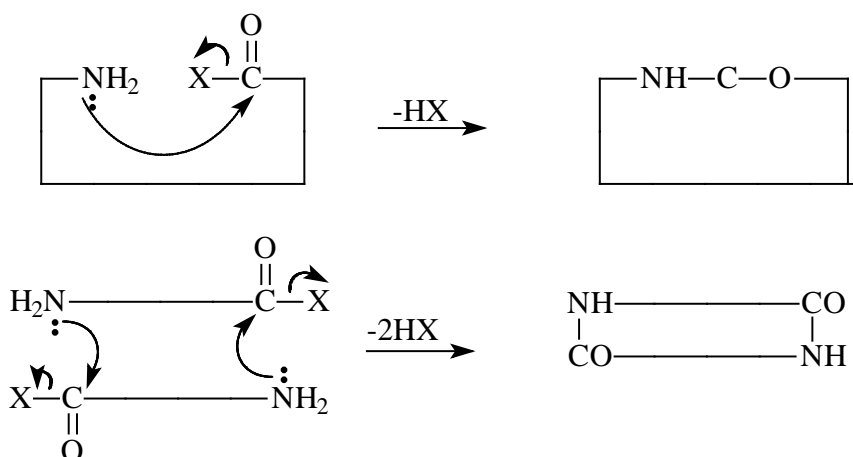


**Σχήμα 2.40:** Παράπλευρη αντίδραση που οδηγεί στον σχηματισμό προστατευμένων ουριών.

### Κυκλικά Πεπτίδια

Τα πεπτίδια μπορούν να σχηματίσουν δύο είδη κυκλικών δομών. Τα *ομοδετικά* κυκλικά πεπτίδια όπου μόνο πεπτιδικοί δεσμοί συμμετέχουν στο σχηματισμό δακτυλίου, ενώ στα *ετεροδετικά* κυκλικά πεπτίδια μια -S-S- γέφυρα, ένας δεσμός εστέρα (λακτόνη) ή ένας θειοαιθέρας διαδραματίζουν τον ρόλο του συνδετικού κρίκου μεταξύ δύο σημείων της πεπτιδικής αλυσίδας (Σχήμα 2.41). Κατά τη σύνθεση και των δύο ειδών κυκλικών πεπτιδίων εμφανίζεται ένα γενικό πρόβλημα. Η κυκλοποίηση απαιτεί δύο δραστικές ομάδες μέσα στην ίδια πεπτιδική αλυσίδα και αυτές μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους ενδομοριακά για να σχηματίσουν την κυκλική ένωση, αλλά μπορούν επίσης να αντιδράσουν κατά ένα διαμοριακό μηχανισμό σχηματίζοντας διμερή ή πολυμερή τρόπο για να δώσουν διμερή ή πολυμερή.





**Σχήμα 2.41:** Αναπαράσταση κυκλικών πεπτιδίων με αντίδραση των δραστικών ομάδων.

Κατά την παρασκευή ετεροδετικών κυκλικών πεπτιδίων το κλείσιμο του δακτυλίου πραγματοποιείται με τον σχηματισμό πεπτιδικού δεσμού. Με τον τρόπο αυτό μία αλυσίδα, η οποία εκτός από τους πεπτιδικούς δεσμούς περιέχει και έναν εστερικό δεσμό (δεσμιπεπίδια) μπορεί να κυκλοποιηθεί με τις μεθόδους που περιγράφηκαν για ομοδετικά πεπτιδία. Πάντως, είναι δυνατόν να σχηματιστεί ο εστερικός δεσμός κατά την πορεία της κυκλοποίησης.

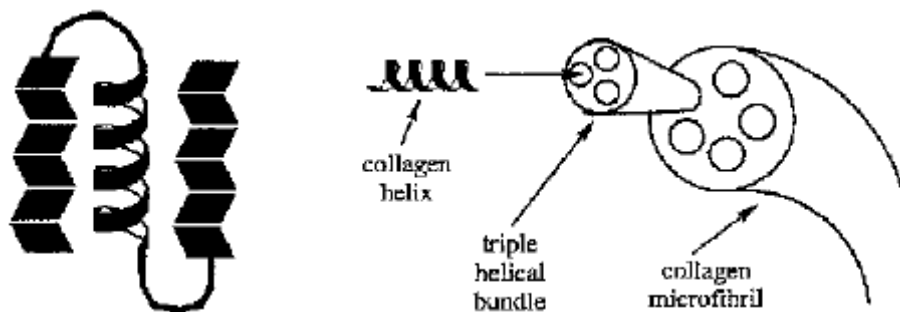
#### 2.2.4 Μέθοδοι Σύνθεσης

Υπάρχουν πολλά παραδείγματα στην φύση για την δημιουργία *δομικών πρωτεϊνών*, όπως η ελαστίνη που εμφανίζεται στο καρδιαγγειακό σύστημα των θηλαστικών ή ο ιστός της αράχνης που είναι πιο ανθεκτικός από συνθετικά κατασκευασμένες ίνες [38]. Βασίζουν τις καταπληκτικές ιδιοτητές τους στην ακριβή και ελεγχόμενη αλληλουχία και σύνθεση τους από τα αμινοξέα που τα αποτελούν. Υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά ως προς την κατασκευή τους, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές όπως: *βιοτεχνολογία* (τεχνητοί ιστοί, εμφυτεύματα), *βιομημητική τεχνολογία* (προσανατολισμένα ανόργανα υποστρώματα) και *ανάλυση* (βιοαισθητήρες και ιατρική διάγνωση).

Για να θεωρηθούν επιτυχείς οι διαδικασίες αυτές, πρέπει τα συγκεκριμένα υλικά να έχουν την ικανότητα να αυτοοργανώνονται σε ακριβείς ιεραρχημένες δομές. Τα πολυπεπίδια έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή να δημιουργούν ιεραρχημένες δομές. Αυτή η ιδιότητά τους προκύπτει από το γεγονός ότι οι πρωτεϊνικές αλυσίδες έχουν ακριβή δομή, συγκεκριμένο μοριακό βάρος, Πολυ μικρή πολυδιασπορά, στερεοκανονικότητα αλληλουχία και σύνθεση σε επίπεδο μονομερούς. Ανάλογα με τον υποκαταστάτη τα πολυπεπίδια μπορούν να οργανωθούν σε α-έλικες, β-φύλλα, στροφές (δευτεροταγείς δομές) (Σχήμα 2.42) και σε τριτοταγείς δομές (Σχήμα 2.43) όπου παρατηρείται συνδυασμός των παραπάνω καθώς και τεταρτοταγείς δομές (όπως μεγάλες πρωτεΐνες π.χ. κολλαγόνο) (Σχήμα 2.43).



Σχήμα 2.42: Αναπαράσταση πρωτοταγών δομών (α-έλικες, β-φύλλα κα στροφές-γ).



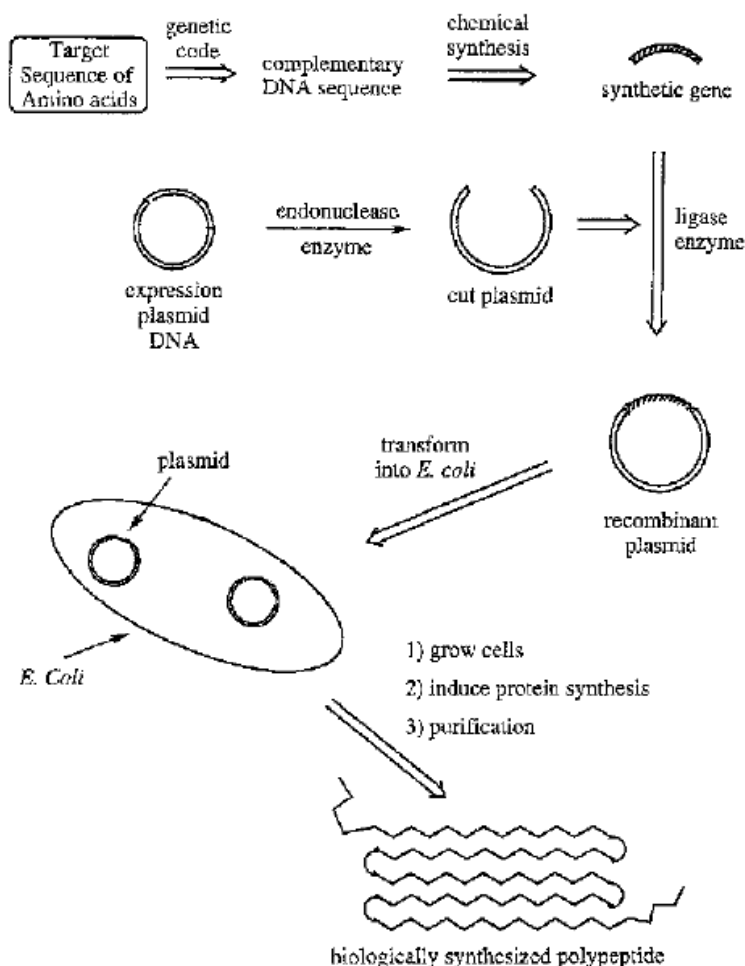
Σχήμα 2.43: Αναπαράσταση τριτοταγούς και τεταρτοταγούς δομής (κολλαγόνο).

Μία πρόκληση στην σύνθεση των πολυπεπτιδίων είναι η αυτοοργάνωσή τους σε δομές που δεν παρατηρούνται στα φυσικά πολυπεπίδια (πρωτεΐνες). Η δημιουργία συνθετικών πολυπεπτιδίων δεν είναι κάτι εντελώς καινούργιο, αφού η συνθεσή τους έχει αναφερθεί και πιο παλιά [39]. Πάντως νέες μέθοδοι **βιολογικές** και **χημικές** έχουν καταφέρει να οδηγήσουν σε Πολυπλοκες αλληλουχίες συγκεκριμένου μοριακού βάρους με ιδιότητες που ξεπερνούν αυτές των ομοπολυμερών. Οι βιολογικές μέθοδοι παράγουν πολυπεπίδια “καθαρά”, εννοώντας ότι έχουν συγκεκριμένη αλληλουχία και ακριβή μοριακά βάρη. Αυτά τα πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές που ακόμα και η θέση του υποκαταστάτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, αφού επηρεάζει τις διαμορφώσεις από μοριακό επίπεδο. Οι χημικές μέθοδοι έχουν το πλεονέκτημα της ενσωμάτωσης αμινοξέων τεχνικά κατασκευασμένων που δεν μπορούν να παραχθούν από τις βιολογικές μεθόδους. Πολυπεπίδια που κατασκευάζονται με τον τρόπο αυτό εμφανίζουν, την συμπεριφορά συμπολυμερών κατά συστάδες, οδηγώντας σε υλικά που πιθανώς να εφαρμόζονται ως αντιαφριστικά, μικκύλια, μεμβράνες και ελαστομερή [40]. Συμπολυμερή με μία συστάδα υδρόφιλη και την άλλη υδρόφοβη δημιουργούν μικύλια (παρουσία νερού), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φαρμακευτική ή στην γενετική-γονιδιακή τεχνολογία [41].

#### Βιολογικές Συνθέσεις Πολυπεπτιδίων

Υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι βιολογικής σύνθεσης πολυπεπτιδίων: (α) αυτή που σχετίζεται με τον κλωνισμό μίας γενετικής ακολουθίας ενός γονιδίου από έναν οργανισμό που παράγει μία συγκεκριμένη πρωτεΐνη και ενσωμάτωσης αυτού σε έναν ξενιστή οργανισμό

και (β) αυτή που σχετίζεται με τον σχεδιασμό μίας τεχνητής αλληλουχίας γονιδίου και κατόπιν δημιουργία ενός “μονομερούς” DNA που μπορεί να αποκρυπτογραφήσει την συγκεκριμένη αλληλουχία. Αυτές οι αλληλουχίες ενσωματώνονται σε ένα βακτήριο όπου γίνεται η μετάφραση και τελικά η σύνθεση του πολυπεπτιδίου [42]. Στο Σχήμα 2.44 αναπαρίσταται η δεύτερη μέθοδος της βιολογικής σύνθεσης πολυπεπτιδίων.



**Σχήμα 2.44:** Αναπαράσταση της δεύτερης τεχνητής βιολογικής σύνθεσης πολυπεπτιδίων.

### Χημικές Συνθέσεις Πολυπεπτιδίων

Οι χημικές μέθοδοι παρασκευής πολυπεπτιδίων έχουν κάποια πλεονεκτήματα όσο αφορά στις βιολογικές μέθοδοι που αναφέρονται ως εξής:

1. Δεν χρειάζεται διαδικασία καθαρισμού των ουσιών που παράγονται, όπως γίνεται με τις βιολογικές μεθόδους.
2. Δεν απαιτείται η χρονο βόρα και ακριβή σύνθεση των γενετικών αλληλουχιών που είναι απαραίτητες για την κωδικοποίηση των πρωτεϊνών.
3. Δεν χρειάζεται η ενσωμάτωση ογκώδων αμινοξέων για την σύνθεση Πολυπλοκων πολυπεπτιδίων.
4. Δημιουργία πολυπεπτιδίων από φτηνά σχετικά υλικά (αμινοξέα).

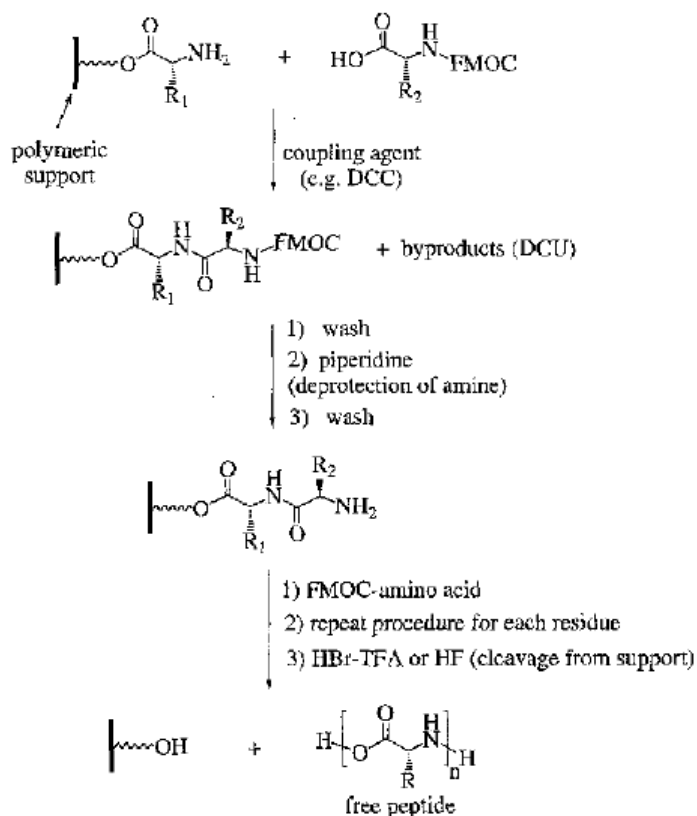
Οι χημικές μέθοδοι διακρίνονται σε τρεις βασικές διαδικασίες :

- Σύνθεση στερεής φάσης
- Σύζευξη φάσεων με πολυμερισμό σε διάλυμα
- Πολυμερισμός *N*-καρβόξυανδριτών (NCAs) των  $\alpha,\omega$ -αμινοξέων

Η μέθοδος που έχει την ικανότητα να δώσει πολυπεπίδια υψηλού μοριακού βάρους είναι η τρίτη μέθοδος των (NCAs). Σε αυτήν την μέθοδο προκύπτει υψηλή απόδοση σε προϊόν και δεν λαμβάνει χώρα ρακεμοποίηση στα χειραλικά κέντρα. Παρακάτω αναφέρονται συνοπτικά οι χημικές μέθοδοι σύνθεσης πολυπεπτιδίων [43].

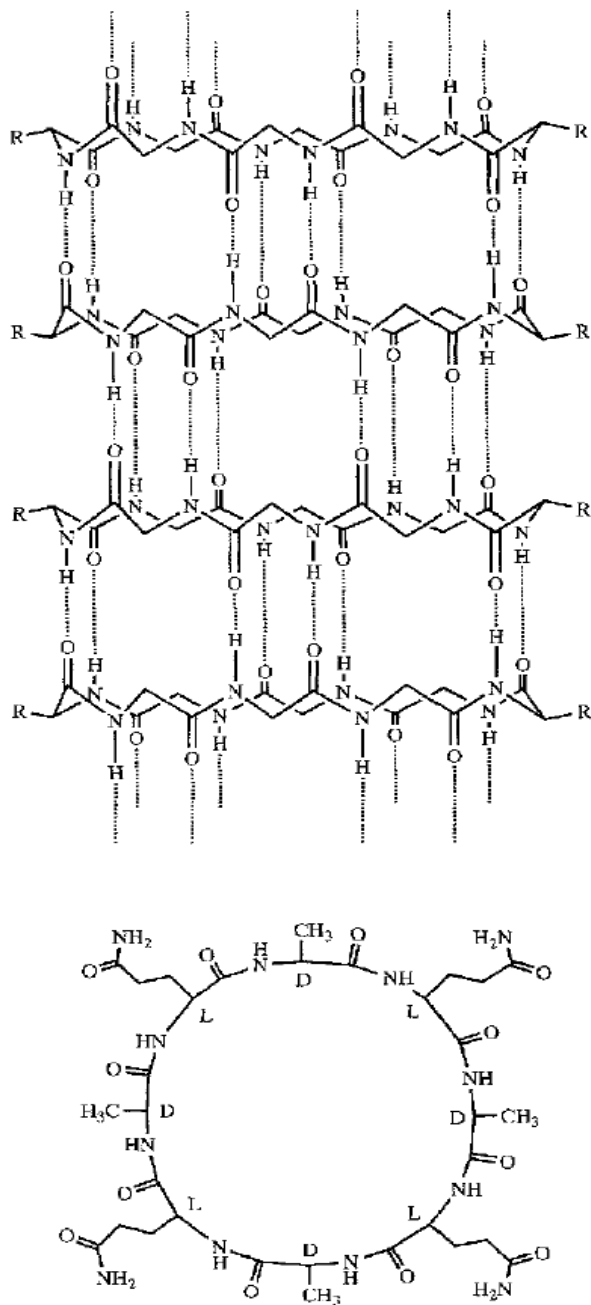
### 1) Σύνθεση Στερεής Φάσης

Η βασική αρχή αυτής της τεχνικής σχετίζεται με την προσθήκη *N*-προστατευμένων αμινοξέων σε μία πεπτιδική αλυσίδα, που είναι προσκολλημένη σε ένα κατάλληλο υπόστρωμα (Σχήμα 2.45) [42]. Τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης μπορούν αργότερα να διαχωριστούν ως “καθαρά” υλικά. Χρειάζονται τουλάχιστον τέσσερα βήματα στην προσθήκη κάθε μονομερικής μονάδας για την απομάκρυνση των παραπροϊόντων και την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Ένα βασικό μειονέκτημα της όλης συνθετικής πορείας είναι ό **τ** τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι αρκετά ακριβά, ειδικά για την προστασία των αμινοξέων και για την σύζευξη. Η μέθοδος αυτή θεωρείται Πολυ καλή για την παρασκευή πεπτιδίων ή πολυπεπτιδίων με μικρές αλληλουχίες.



Σχήμα 2.45: Αναπαράσταση της μεθόδου στερεής φάσης.

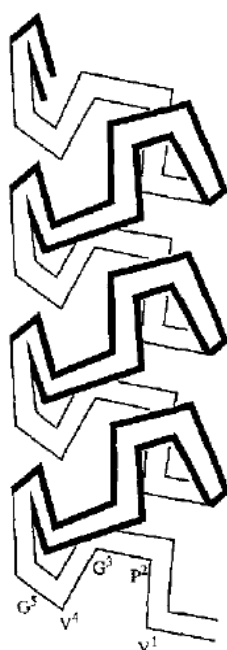
Ένα πρόσφατο παράδειγμα τέτοιας σύνθεσης αναφέρεται από την ομάδα του Ghadiri στον τομέα των νανοσύνθετων υλικών [44]. Συγκεκριμένα μία πεπτιδική αλληλουχία μικρού μήκους παρασκευάστηκε, απομακρύνθηκε από το πολυμερικό υπόστρωμα και κατόπιν κυκλοποιήθηκε. Αυτές οι κυκλικές πεπτιδικές αλληλουχίες σχημάτισαν εύκολα σωληνοειδή δομή, με την βοήθεια δεσμών υδρογόνου (Σχήμα 2.46).



**Σχήμα 2.46:** Αναπαράσταση του πεπτιδικού δακτυλίου και της σωληνοειδής δομής που σχηματίζει.

## 2) Σύζευξη Φάσεων με Πολυμερισμό σε Διάλυμα

Σε αυτήν την μέθοδο ως βασική αρχή χρησιμοποιείται η συμπίκνωση μικρών πεπτιδικών αλληλουχιών (που έχουν παρασκευαστεί με διάφορες τεχνικές) σε μία ανάπτυξη βήμα προς βήμα προς μεγαλύτερες συστάδες πολυπεπτιδίων [42]. Μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος αλλά και η δυσκολία σύνθεσης συγκεκριμένων πεπτιδικών αλληλουχιών. Ένα παράδειγμα αυτής της τεχνικής είναι τα πολυπεπτίδια που σαν μονομερική μονάδα φέρουν την παρακάτω αλληλουχία πεπτιδίων:  $-(\text{Val-Pro-Gly-Val-Gly})-$ , (όπου Val:Βαλίνη, Pro:Προλίνη, Gly:Γλυκίνη) η οποία οδηγεί σε δομή τύπου “κορδέλας” (Σχήμα 2.47) με στροφές γύρω από την ακολουθία των πεπτιδίων. Σημαντική ιδιότητα στην περίπτωση αυτή είναι η δυνατότητα έκτασης έως και 300% κατά την εκτέλεση πειραμάτων εφελκυσμού (τάσης-επέκτασης) [45].



**Σχήμα 2.47:** Αναπαράσταση της δομής κορδέλας.

## 3) Πολυμερισμός των N-καρβοξυανυδριτών (NCAs) Αμινοξέων

Ο πολυμερισμός των NCAs (με τον τρόπο αυτόν θα αναφέρονται από εδώ και στο εξής οι N-καρβοξυανυδριτών (NCAs) των  $\alpha,\omega$ -αμινοξέων) είναι η πιο κοινή μέθοδος για την σύνθεση πολυπεπτιδίων. Μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι ορισμένες ανεπιθύμητες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού, που οδηγούν σε παράπλευρες αντιδράσεις όπως τερματισμός αλυσίδων, μεταφορά αλυσίδων, μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών, ανεξέλεγκτο μοριακό βάρος και ό χ καλά καθορισμένες αλληλουχίες του πολυπεπτιδίου. Εξουδετέρωση αυτών των αντιδράσεων θα οδηγήσει στην δυνατότητα σύνθεσης πολυπεπτιδίων με πιο Πολυπλοκές αρχιτεκτονικές, που μπορούν να

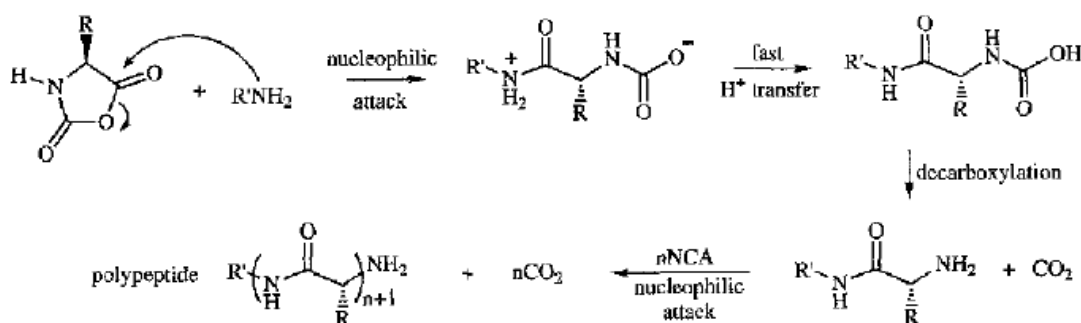
μιμηθούν την πολυπλοκότητα των φυσικών πρωτεϊνών. Μία πιθανή εφαρμογή έχει να κάνει με την δημιουργία τριπολυπεπτιδίων με αλληλουχία υδρόφοβης-υδρόφιλης-υδρόφοβης συστάδας. Αυτά τα υλικά είναι ικανά παρουσία νερού να δημιουργήσουν φυσικά διασταυρωμένα δίκτυα, τα οποία στην συνέχεια μπορούν να οδηγήσουν σε πορώδη δίκτυα, που είναι δυνατόν να λειτουργήσουν ως μήτρες για ανάπλαση ιστών σε τραύματα [38].

Επειδή η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για την σύνθεση πολυπεπτιδίων θα λάβει χώρα μία πιο αναλυτική αναφορά.

### 3.1) Ελεγχόμενος Πολυμερισμός των NCAs

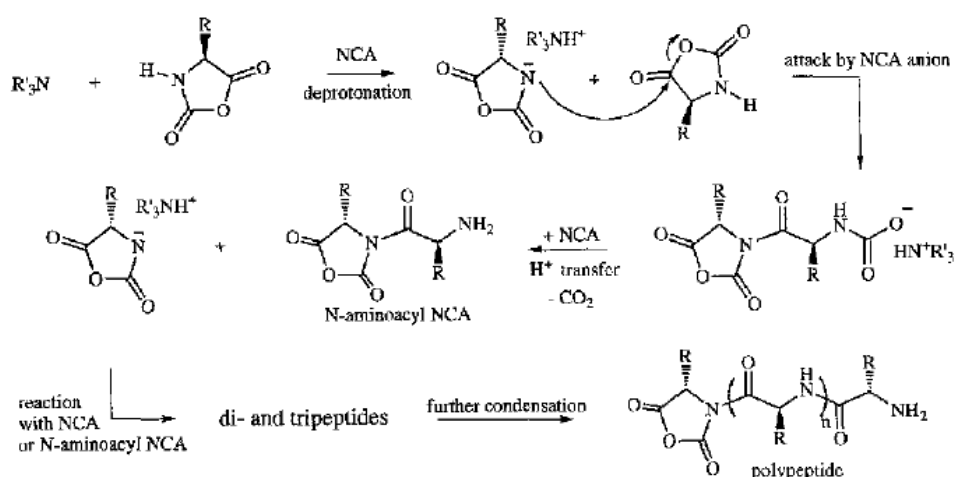
Στον πολυμερισμό των NCAs χρησιμοποιούνται ως απαρχητές αρκετά αντιδραστήρια όπως διαφόρων ειδών πυρηνόφιλες ενώσεις και βάσεις, από υδρόξυ και αλκόξυ ανιόντα ως οργανομεταλλικά σύμπλοκα και απαρχητές που βασίζονται σε αμίνες [43]. Η επιτυχία της δράσης του κάθε απαρχητή σχετίζεται με δύο σημαντικούς παράγοντες την πυρηνοφιλικότητα/βασικότητα και ποιο θα είναι το αμινοξύ που πρόκειται να πολυμεριστεί. Οι πρωτοταγείς αμίνες είναι καλοί απαρχητές, αλλά δεν μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλα μοριακά βάρη σε σχέση με τριτοταγείς αμίνες [46,47]. Οι συνθήκες πολυμερισμού ποικίλουν για τα διαφορετικά μονομερή τύπου NCAs και αυτό ίσως οφείλεται στις διαφορετικές ιδιότητες των μονομερών.

Δύο γενικές κατευθύνσεις σύνθεσης που χρησιμοποιούνται είναι: η “**άμινο μέθοδος**” και η “**μέθοδος του ενεργού μονομερούς**” [43]. Η πρώτη μέθοδος βασίζεται σε ένα μηχανισμό μέσω αμινών, μίας απλής πυρηνόφιλης διάνοιξης δακτυλίου, ενώ η ανάπτυξη συνεχίζει γραμμικά, χωρίς παράπλευρες αντιδράσεις (Σχήμα 2.48).



**Σχήμα 2.48:** Αναπαράσταση του πρώτου μηχανισμού, δηλαδή της μεθόδου μέσω αμίνης (Deming T.J., Adv Mater, 1997, 9, 299).

Στην δεύτερη μέθοδο λαμβάνει χώρα στην αρχή αποπρωτονίωση ενός NCA προκαλώντας έναρξη του πολυμερισμού και συνεπώς διάδοσή του, ακόμα και για μεγάλα μοριακά βάρη (Σχήμα 2.49) Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι ότι η πρώτη μέθοδος είναι παράπλευρη αντίδραση για την δεύτερη και το αντίθετο.



**Σχήμα 2.49:** Αναπαράσταση του δεύτερου μηχανισμού δηλαδή της μεθόδου του ενεργού μονομερούς.

### 3.2) Πολυμερισμός με Χρήση Οργανομεταλλικών Συμπλόκων ως Απαρχητές

Ένα βασικό πρόβλημα του πολυμερισμού των NCAs είναι ότι δεν παρατηρείται ικανοποιητικός έλεγχος κατά την διάρκεια της διάδοσης του πολυμερισμού. Μόλις η αμίνη αντιδράσει στην έναρξη του πολυμερισμού, δεν έχει κάποιο ενεργό ρόλο κατόπιν στην διάδοση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ανιόν του NCA να μπορεί να συμμετέχει σε άλλες χημικές αντιδράσεις που πιθανόν να συμβαίνουν (παράπλευρες αντιδράσεις) που δεν οδηγούν στην σύνθεση του τελικού επιθυμητού πολυμερούς.

Μια σημαντική μελέτη έχει πραγματοποιηθεί και σχετίζεται με την εξάλειψη των παράπλευρων αντιδράσεων, μέσω χρήσης απαρχητών που περιέχουν ως μέταλλα στοιχεία μεταπτώσεως. Η χρήση τέτοιων απαρχητών οδήγησε στα ακόλουθα αποτελέσματα :

1. Έλεγχο ως προς το μοριακό βάρος
2. Έλεγχο ως προς την κατανομή μοριακών βαρών
3. Έλεγχο ως προς τον τερματισμό των ενεργών αλυσίδων
4. Έλεγχο ως προς την τακτικότητα
5. Έλεγχο ως προς την διαμόρφωση

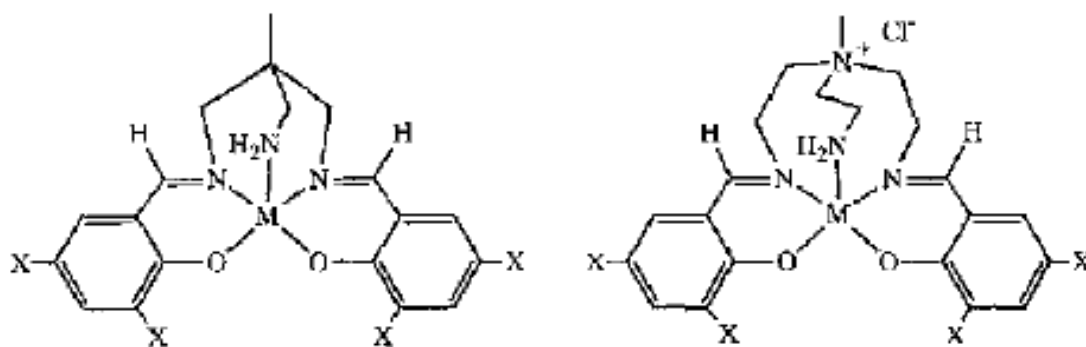
Γενικά οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε οργανομεταλλικούς απαρχητές που ουσιαστικά λειτουργούν ως ισχυρές βάσεις [48]. Ως παράδειγμα αναφέρεται ο διάλυκοψευδάργυρος ( $ZnR_2$ ) και το τριάλκυλοαλουμίνιο ( $AlR_3$ ) που οδήγησαν σε κάπως καλύτερα αποτελέσματα. Άλλη προσπάθεια πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως απαρχητές ετερογενή μίγματα τριβουτυλοφωσφίνης με μέταλλα. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν Ni, Co, Cr, Cd και Mg, ενώ η αναλογία ήταν  $P(Bu)_3$ : μέταλλο = 40 : 1 [49,50]. Το μέταλλο που έδειξε να οδηγεί σε υψηλά μοριακά βάρη ήταν τελικά το νικέλιο. Αποτελέσματα έδειξαν ότι το μέταλλο συμμετέχει ενεργά στον πολυμερισμό και στην στερεοεκλεκτικότητα της πολυμερικής αλυσίδας. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου έγκεινται



στην ανομοιογένεια του μίγματος του απαρχητή καθώς και στην μικρή απόδοση του απαρχητή, αφού μόνο μικρός αριθμός μεταλλικών κέντρων μπορούν να θεωρηθούν ενεργοί απαρχητές.

### 3.3) Πολυμερισμός NCAs με Οργανομεταλλικά Σύμπλοκα Αμινών

Με την χρησιμοποίηση αυτών των συμπλόκων η σπουδαία ιδιότητα, του ελέγχου της διάδοσης του πολυμερισμού, μεταφέρεται από το ενεργό μεταλλικό κέντρο στην ομάδα της αμίνης (Σχήμα 2.5 0.) Αυτού του είδους οι απαρχητές θα οδηγήσουν πιθανώς σε καλώς καθορισμένα πολυπεπίδια. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν μέταλλα μεταπτώσεως όπως : Ni, Cu, Pd, Co και Zn. Αυτά τα μέταλλα επιλέχθηκαν για την αντοχή τους σε πολικούς διαλύτες (δεν μεταβάλλεται εύκολα η δομή τους σε τέτοιους διαλύτες) προς δημιουργία ομοιογενών διαλυμάτων, καθώς και για την υψηλή χημική συγγενεία τους με την ομάδα της αμίνης, κάτι που είναι σημαντικό για την διάδοση του πολυμερισμού [51].



Σχήμα 2.50: Αναπαράσταση των οργανομεταλλικών συμπλόκων με αμίνη που χρησιμοποιούνται.

Συντέθηκαν αρκετοί οργανομεταλλικοί απαρχητές και δοκιμάστηκαν με μονομερές το LBG (L-βενζυλο-γ-γλουταμινικό οξύ). Προέκυψε πολυμερές αλλά με μικρή σχετικά απόδοση, με την διάδοση να εμφανίζει αργή κινητική σε σχέση με απαρχητές όπου αμίνη χρησιμοποιείται αποκλειστικά. Αυτό μάλλον σχετίζεται με μείωση της ενεργότητας της αμίνης από την στιγμή που ενώνεται με το μέταλλο. Όταν χρησιμοποιήθηκε νικέλιο και χαλκός παρατηρήθηκε μέτρια απόδοση αλλά με κατανομές μοριακών βαρών  $\neq 2$ , γεγονός που επιδεικνύει ότι δεν υπήρξε ικανοποιητικός έλεγχος του πολυμερισμού [52].

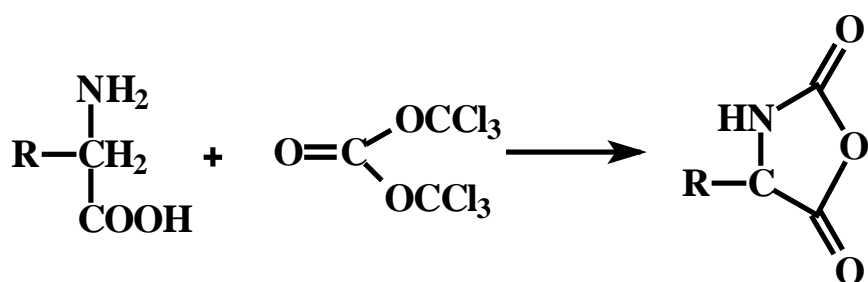
Η εισαγωγή υποκαταστατών αζώτου και φωσφόρου σε αυτά τα σύμπλοκα οδήγησε σε πιο ελεγχόμενη αντίδραση πολυμερισμού, με μικρότερη πολυδιασπορά ( $I=1.1-2.0$ ) και μεγαλύτερη απόδοση σε πολυμερές. Αυτοί οι υποκαταστάτες μετριάζουν την ενεργότητα του μετάλλου και σταθεροποιούν την δομική γεωμετρία του συμπλόκου.

Μία ακόμα παράμετρος που μελετήθηκε ήταν και ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε, αφού η πολικότητα του διαλύτη διαπιστώθηκε ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Χρησιμοποιώντας πιο πολικούς διαλύτες όπως διμεθυλοσουλφίδιο (DMSO) και διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε καθόλου ο έλεγχος του πολυμερισμού. Αυτό οφείλεται στο ότι κάποιοι υποκαταστάτες του συμπλόκου έστω και παροδικά άλλαξαν θέση λόγω των μορίων του πολικού διαλύτη. Αυτό είναι αρκετά σημαντικό αφού πολλά πολυπεπίδια και συμπολυπεπίδια είναι διαλυτά μόνο σε αυτούς τους διαλύτες, γεγονός που μπορεί να επιφέρει καταβύθιση του υλικού πριν ολοκληρωθεί η αντίδραση. Η αντιμετώπιση του μειονεκτήματος αυτού έγινε μέσω σχεδιασμού νέων συμπλόκων που να εμποδίζεται ή έστω να μειώνεται στο ελάχιστο η αντίδραση των υποκαταστατών με τα μόρια του διαλύτη [52].

#### 3.4) Παρασκευή Ανυδριτών των Αμινοξέων (NCAs)

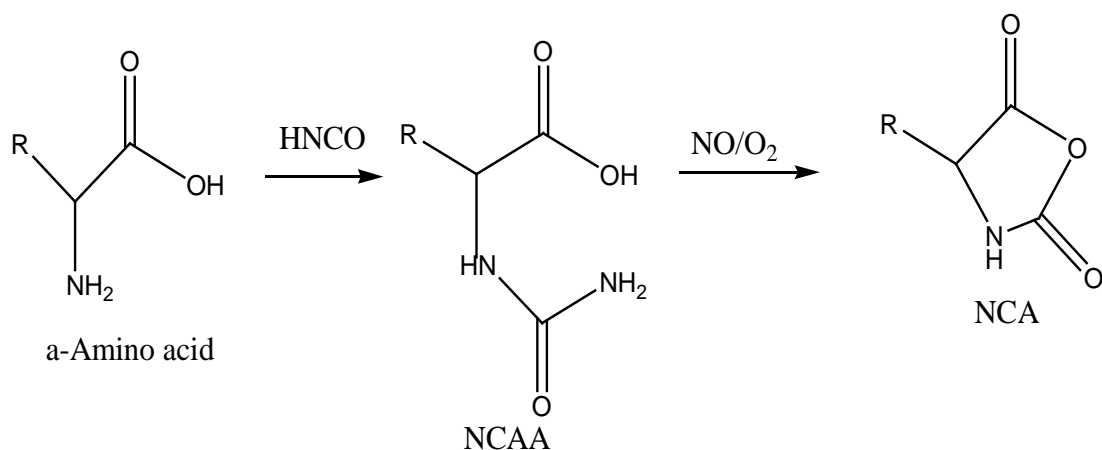
Η προτεινόμενη σύνθεση των NCAs ήταν η αντίδραση κατάλληλης ποσότητας φωσγενίου με το α,ω-αμινοξύ, οδηγώντας γρήγορα στα επιθυμητά προϊόντα και χωρίς ρακεμοποίηση των NCAs [53]. Μία εναλλακτική λύση αντί του αερίου φωσγενίου, ήταν η χρήση διαλύματος φωσγενίου σε βενζόλιο, κάτι το οποίο μειώνει αρκετά την ποσότητα του τοξικού αερίου του φωσγενίου. Όμως παρατηρείται η παρασκευή παραπροϊόντων, που μπορούν να οδηγήσουν σε πολυμερισμό των NCAs [54,55]. Το τριφωσγένιο είναι μία κρυσταλλική λευκή ένωση (σημείο τήξης = 80°C, σημείο βρασμού = 260°C), η οποία αποθηκεύεται και μεταφέρεται εύκολα. Το τριφωσγένιο έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε αντιδράσεις με πρωτοταγείς αλκοόλες προς σχηματισμό εστέρων, με αμμωνία και ανιλίνη, προς σχηματισμό ουρίας και με αλδεϋδών [56].

Η ανάμειξη του αμινοξέος με υψηλής καθαρότητας τετραϋδοφουρανίου (THF) και το τριφωσγένιο (Σχήμα 2.51) (αμινοξύ : τριφωσγένιο=1:3 moles), συνήθως οδηγεί σε ομοιογενές διάλυμα του σχηματισμένου NCA σε χρονικό διάστημα 1-3 ωρών. Τυπικά για 1gr του αμινοξέος απαιτούνται ~ 10ml THF. Το μίγμα του αμινοξέος θερμαίνεται στους 50°C και κατόπιν προστίθεται το τριφωσγένιο, και σε περίπτωση που σε διάστημα ~1 ώρας δεν παρατηρείται ομοιογενές διάλυμα προστίθεται εκ νέου ελάχιστο ακόμα τριφωσγένιο. Μετά από τρεις ώρες το διάλυμα καταβυθίζεται σε κανονικό εξάνιο (n-hexane) (για 10ml THF~30ml εξάνιο) και αφήνεται να σχηματιστούν οι επιθυμητοί κρύσταλλοι στους -20°C. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για αρκετά αμινοξέα όπως : γ-στεαρύλ-L-γλουταμινικό οξύ σε απόδοση 90%, DL-2-αμινοστεαρικό οξύ σε απόδοση 82%, γ-βένζυλ-L-γλουταμινικό οξύ σε απόδοση 86%, ο-βένζυλ-L-τυροσίνη σε απόδοση 89%, L-φαινυλαλανίνη σε απόδοση 83%, L-λευκίνη σε απόδοση 67%, L-αλανίνη σε απόδοση 59% και DL-βαλίνη σε απόδοση 83% [57].



Σχήμα 2.51: Αντίδραση του α-αμινοξέος με το τριφωσγένιο.

Μία άλλη μέθοδος παρασκευής σχετίζεται με νίτρωση και καρβαμυλίωση, ξεκινώντας από το αμινοξύ και κατόπιν νίτρωσης του ενδιάμεσου NCAA προς παρασκευή του τελικού NCA (Σχήμα 2.52). Η μέθοδος αυτή δεν οδήγησε σε επικίνδυνα παραπροϊόντα παρά μόνο σε  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , και  $\text{N}_2$ . Προέκυψαν κυρίως ανυδρίτες του γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξέος και  $\text{N}_\epsilon$ -προστατευμένη-L-λυσίνη [58].



Σχήμα 2.52: Αναπαράσταση της αντίδρασης μέσω νίτρωσης και καρβαμυλίωσης.

### 2.2.5 Παράγοντες που Επηρεάζουν τον Πολυμερισμό των Αμινοξέων

Ο πρώτος παράγοντας που επηρεάζει τον πολυμερισμό των αμινοξέων είναι ο απαρχητής που χρησιμοποιείται (ουσιαστικά η φύση του απαρχητή). Οι πρωτοταγείς αμίνες οι οποίες χρησιμοποιούνται έδιναν δύο σταθερές ταχύτητες ψευδοπρώτης τάξης, ένα αργό στάδιο αρχικά, σχηματισμός περίπου 8 αμινοξέων και κατόπιν ένα γρήγορο στάδιο. Η αλλαγή στην ταχύτητα σχετίζεται με την αλλαγή στην διαμόρφωση της αλυσίδας από πλήρη αταξία σε α-έλικα. Σε αντίθεση οι πολυμερισμοί με ισχυρές βάσεις ήταν πιο γρήγορες αλλά οδηγούν σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Αντίθετα η προσθήκη μονομερούς μετά το πέρας του πολυμερισμού, οδηγεί σε πολυμερές με το ίδιο αρχικό μοριακό βάρος.

Ο διαλύτης διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στον πολυμερισμό. Στο βενζόλιο η ταχύτητα αντίδρασης είναι δέκα φορές πιο γρήγορη από ότι στη διοξάνη. Αυτό γιατί το βενζόλιο ευνοεί τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων προκαλώντας υψηλότερη ταχύτητα. Σε πολικούς διαλύτες ο συναγωνισμός με τον ανυδρίτη μειώνει την ταχύτητα. Το διμέθυλοφορμαμίδιο, είναι ένας Πολυ καλός διαλύτης για τα πολυπεπτιδία αφού εμποδίζει την διαμοριακή συσσωμάτωση και ευνοεί την διαμόρφωση των α-ελίκων.

Όσο αφορά στην θερμοκρασία η αύξηση της (ιδίως σε πολυμερισμούς με ισχυρές βάσεις) δημιουργεί αλυσίδες με μικρό μοριακό βάρος. Η υψηλή θερμοκρασία βοηθά να καταστραφούν τα συσσωματώματα που σχηματίζει ο απαρχητής με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται πολλές αλυσίδες με μικρότερο μοριακό βάρος.

Η επίδραση του μονομερούς διαμορφώνει επίσης σημαντικό ρόλο στην κινητική και στην ταχύτητα του πολυμερισμού. Αν το μονομερές ευνοεί την διαμόρφωση α-έλικας τόσο μικρότερο είναι το μοριακό βάρος, όπου γίνεται η μετάβαση από το αργό στο γρήγορο στάδιο. Επίσης η παράπλευρη ομάδα παίζει σημαντικό ρόλο αφού οι δότες ηλεκτρονίων μειώνουν την ηλεκτρονιοφιλικότητα του ανυδρίτη και μειώνουν την ταχύτητα πολυμερισμού [59-62].

### **2.2.6 Ερευνητικές Προσπάθειες Σύνθεσης Πολυπεπτιδίων**

#### Σύνθεση Συμπολυμερών και Τριπολυμερών γ-Βενζυλο-L-Γλουταμινικού Οξέος, L-Λευκίνης και L-Βαλίνης

Σε αυτήν την μελέτη παρασκευάστηκαν δείγματα τύπου ABA καθώς και ομοπολυμερή αυτών των τριών αμινοξέων: γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξέος (G), L-Λευκίνη (L) και L-Βαλίνη (V). Τα δύο πρώτα αμινοξέα είναι γνωστό ότι σχηματίζουν α-έλικες ενώ η βαλίνη β-φύλλα, οπότε διαφορετικοί συνδυασμοί αυτών θα οδηγήσουν πιθανότατα σε διαφορετικές διαμορφώσεις [63].

Η Σύνθεση των ανυδριτών των α,ω-αμινοξέων βασίζεται στην χρήση του φωσγενίου. Αέριο φωσγένιο προστέθηκε σε ένα διάλυμα του αμινοξέος σε THF στους 50°C και σε 10-15 λεπτά προέκυψε διαυγές διάλυμα δημιουργήθηκε. Κατόπιν αέριο άζωτο προστέθηκε για 2 ώρες και το διάλυμα συμπυκνώθηκε παρουσία ελαίου στους 40°C με χρήση περιστρεφόμενου αποστακτήρα (rot vap). Το λάδι διαλύθηκε σε υψηλής καθαρότητας οξικό αιθυλεστέρα δημιουργώντας κρυστάλλους του ανυδρίτη. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές για την καλύτερη απομάκρυνση της περίσσειας του φωσγενίου. Οι τελικοί κρύσταλλοι διαλύθηκαν σε οξικό αιθυλεστέρα θερμοκρασίας 60°C και κατόπιν καταβυθίστηκαν σε n-εξάνιο, παρέμειναν στους -5°C για 24 ώρες και οι σχηματισμένοι κρύσταλλοι συλλέχθηκαν με την τεχνική του φιλτραρίσματος. Μετά την ξήρανσή τους έγινε εκ νέου μία ακόμα

ανακρυστάλλωση σε σύστημα διαλύτη/μη διαλύτη με τους παραπάνω διαλύτες. Η απόδοση κυμάνθηκε σε ποσοστό 80-85%.

Η δημιουργία του τριπολυμερούς ABA (αντίστοιχα GLG) ολοκληρώθηκε ως εξής: Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα βενζολίου/διοξανίου με απαρχητή n-εξυλαμίνη. Σε διάστημα 6-24 ωρών προέκυψε ~90% μετατροπή. Κατόπιν μέσω φίλτρου πραγματοποιήθηκε η εισαγωγή του δεύτερου κλάδου, της λευκίνης και σε χρονικό διάστημα 12-36 ωρών υπήρξε μετατροπή ~80% ενώ χρειάστηκαν συνολικά 4-7 μέρες για την ολοκλήρωση του πολυμερισμού. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι όταν η λευκίνη έφτασε σε μήκος περίπου το ίδιο με τον πρώτο κλάδο το διάλυμα θόλωσε, οπότε το συμπολυμερές ουσιαστικά καταβυθίστηκε και απομακρύνθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου με φιλτράρισμα. Κατόπιν προστέθηκε και ο τρίτος κλάδος το G. Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε μετά από 7-14 μέρες, και το πολυμερές τελικά καταβυθίστηκε σε μεθανόλη. Μετά την ξήρανση η απομάκρυνση των ομοπολυμερών που υπήρχαν πραγματοποιήθηκε με κλασματοποίηση (με χρήση κατάλληλου συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη).

Η παρασκευή δείγματος του δείγματος LG-GL έγινε διαφορετικά από την προηγούμενη μέθοδο. Τα άκρα αποτελούμενα από το G δεν είχαν το ίδιο μήκος. Εδώ ο πολυμερισμός της κεντρικής συστάδας έγινε πρώτα, με χρήση ενός διάμινου απαρχητή (1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη). Ο απαρχητής ήταν διαλυμένος σε βενζόλιο ενώ ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν πάλι μίγμα βενζολίου/διοξανίου. Ο πολυμερισμός διήρκησε από 7-14 ημέρες.

Διάφορα δείγματα παρασκευάστηκαν με αλληλουχίες τύπου: LGL, GL-LG, GVG και VG-GV. Οι πολυμερισμοί έγιναν όπως και προηγουμένως, μόνο που λόγω προβλημάτων διαλυτότητας το μίγμα διαλυτών βενζολίου/διοξανίου διατηρήθηκε σε αναλογία 19/1.

Επίσης η σύνθεση τυχαίων συμπολυμερών GV και GL έλαβε χώρα με χρήση τριαιθυλαμίνης ως απαρχητή και διοξανίου ως διαλύτη. Ο πολυμερισμός ολοκληρώθηκε μόλις η μετατροπή προσέγγισε το ποσοστό ~40%<sup>(6)</sup>.

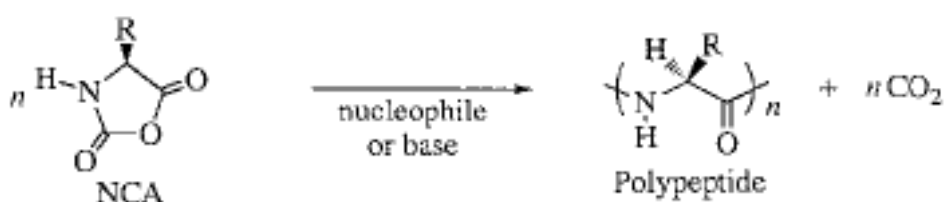
Μειονέκτημα είναι η δυσδιαλυτότητα της βαλίνης και της λευκίνης στους συγκεκριμένους διαλύτες γεγονός που δυσκολεύει ιδιαίτερα την παρασκευή αυτών των συστάδων.

#### Συμπολυμερή A-B-A με Διαδοχικό Πολυμερισμό Ανυδριτών Γλουταμικού, Λευκίνης και Βαλίνης

Για την σύνθεση τρισυσταδικών τριπολυμερών χρησιμοποιήθηκε η α,ω-διαμίνη ως απαρχητής. Ο διαλύτης ήταν διοξάνη-βενζόλιο, σε διάφορες αναλογίες ανάλογα με την διαλυτότητα των συστάδων και ποιο θα ήταν το δεύτερο μονομερές. Αποδείχθηκε ότι το Πολυ(γλουταμινικό) και η Πολυ(λευκίνη) λαμβάνουν διαμόρφωση α-έλικας, ενώ η βαλίνη β-πτυχές [64].

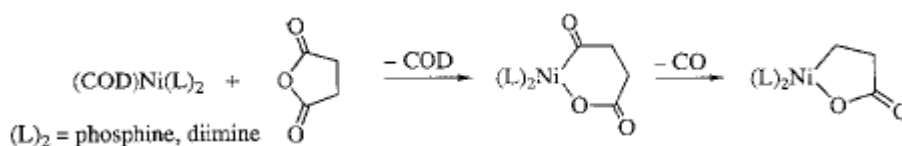
### Σύνθεση Συμπολυπεπτιδίων Λυσίνης (Ly), Λευκίνης (Le), Πρωλίνης (Pr) και γ-βένζυλ-Γλουταμινικό οξύ (G)

Στην παρούσα εργασία τα δείγματα παρασκευάστηκαν με την χρήση οργανοκελλικών απαρχητών, αποφεύγοντας αντιδράσεις μεταφοράς και τερματισμού. Αυτή η σύνθεση οδηγεί σε πολυπεπίδια με νέες δομές, που μπορούν να απαρτίσουν την βάση για νέα βιοϋλικά με πιθανές εφαρμογές στην μεταφορά φαρμάκων, στην ανάπλαση ιστών και στην βιομηχανική σύνθεση. Η γενική αντίδραση για την παραγωγή πολυπεπτιδίων υψηλού μοριακού βάρους βασίζεται στην διάνοιξη δακτυλίου των ανυδριτών NCAs (Σχήμα 2.53) [65].



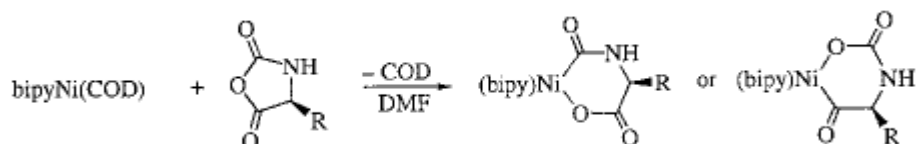
**Σχήμα 2.53:** Γενική αντίδραση πολυμερισμού NCAs με διάνοιξη δακτυλίου.

Πολυπεπίδια τα οποία έχουν συντεθεί με χρήση άμινο απαρχητών έχουν παρουσιάσει προβλήματα με παράπλευρες αντιδράσεις και πολλές φορές στην σύνθεση συμπολυπεπτιδίων παρατηρείται και μόλυνση από ομοπολυμερές. Η χρησιμοποίηση ενός οργανοκελλικού απαρχητή οδήγησε σε πολυπεπίδια με στενές κατανομές μοριακών βαρών και σχετικά ικανοποιητικό έλεγχο του μοριακού βάρους. Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο  $\text{bipyNi}(\text{COD})$  όπου  $\text{bipy}$ = 2,2-διπυρίδυλο ενώ  $\text{COD}$ =1,5 κυκλοοκταδιένιο. Αυτή η αντίδραση είναι παρόμοια με την οξειδωτική προσθήκη που οδηγεί τους κυκλικούς ανυδρίτες στον σχηματισμό μεταλλοκυκλικών συμπλόκων (Σχήμα 2.54)



**Σχήμα 2.54:** Παρασκευή του μεταλλοκυκλικού συμπλόκου.

Όμως οι ανυδρίτες NCAs είναι ασύμμετροι, οπότε με την χρήση του συγκεκριμένου απαρχητή δημιουργούνται δύο ισομερή (Σχήμα 2.55).



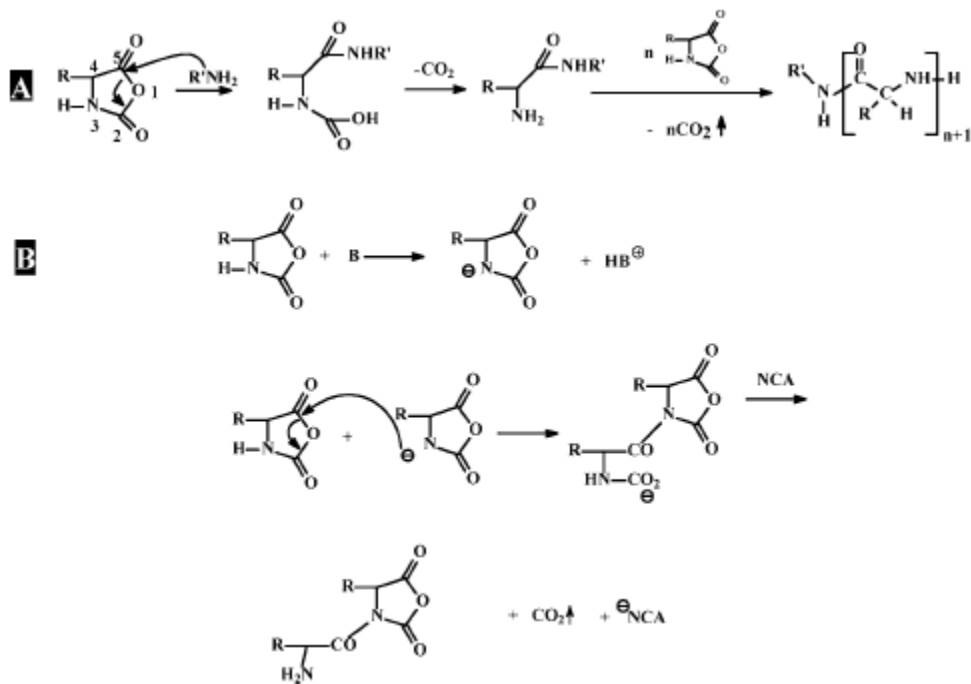
**Σχήμα 2.55:** Αντίδραση του οργανομεταλλικού απαρχητή με NCAs προς παραγωγή των δύο ίδιων ισομερών.

Βέβαια η χημική προσθήκη του νικελίου στα NCAs είναι στερεοεκλεκτική ως προς τον δεσμό του δακτυλίου O-C<sub>5</sub>. Τα δείγματα που έγιναν ήταν συμπολυπεπίδια του τύπου: Ly-G, G-Ly, Ly-Le, G-Pt και G-Le. Τα δείγματα εμφάνισαν μοριακά βάρη πρώτης συστάδας από 15.000-57.600 g/mol, ενώ η κατανομή μοριακών βαρών κυμαινόταν από 1.07 - 1.30. Για τα τελικά συμπολυπεπίδια τα μοριακά βάρη κυμάνθηκαν από 34.000-86.000g/mol και κατανομή μοριακών βαρών από 1.13-1.21. Οι πολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε DMF [65].

Ομοπολυμερή Πολυ(γ-Βένζυλ-L-Γλουταμινικού Οξέος) και Συμπολυμερή Πολυπεπτιδίων με Συστάδες Πολυ(γ-Βένζυλ-L-Γλουταμινικού Οξέος) PBLG, Πολυ(ε-Καρβοβενζυλόξυ-L-Λυσίνη) PZLL, Πολυ(Γλυκίνη) PGLY, Πολυ(L-Τυροσίνη) PTYR και Πολυ(L-Λευκίνη) PLEU

Σε αυτήν την εργασία ασύμβατες χημικά πολυμερικές αλυσίδες ενώθηκαν σε συμπολυμερή με την ιδιότητα να αυτο φγανώνονται, με την προοπτική των πιθανών εφαρμογών σε νανοτεχνολογία, καθώς και με εφαρμογές όχι μόνο στον τομέα των πρωτεϊνών αλλά και στον τομέα των αισθητήρων, στην βιομιμητική, στην ανάπλαση ιστών και στην φαρμακολογία [66].

Καλά καθορισμένα συμπολυμερή είναι δυνατόν να συντεθούν με την χρήση τεχνικών υψηλού κενού, όπου όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι απαλλαγμένα από πιθανές ακαθαρσίες (Σχήμα 2.56). Επίσης το περιβάλλον όπου ολοκληρώνεται ο πολυμερισμός πρέπει να είναι χωρίς ακαθαρσίες ώστε να μην προκύπτουν παράπλευρες αντιδράσεις.



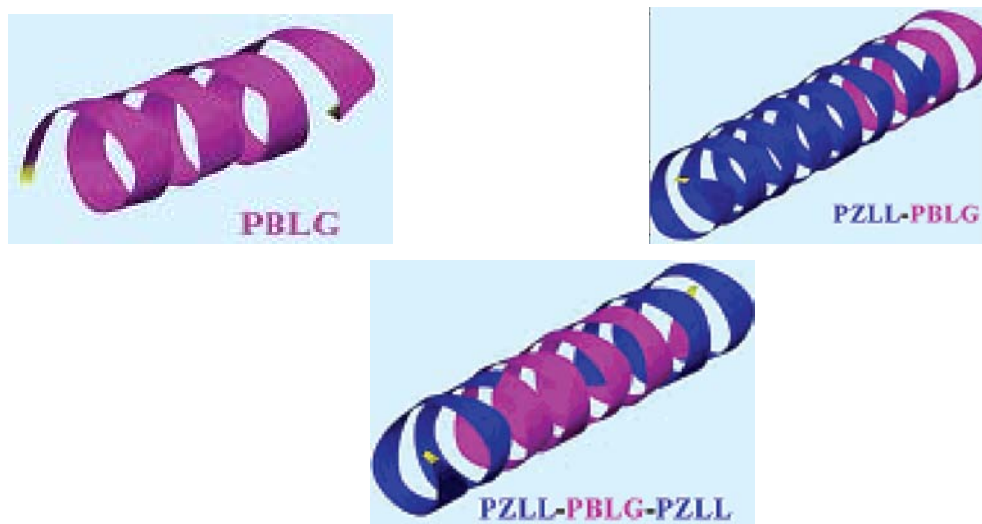
**Σχήμα 2.56:** Η αντίδραση πολυμερισμού από τον μηχανισμό με απαρχητή αμίνη (A) και η αντίδραση πολυμερισμού με την επίδραση ισχυρής βάσης (B).

Τα μονομερή συντέθηκαν από α,ω-αμινοξέα και τριφωσγένιο παρουσία οξικού αιθυλεστέρα με θέρμανση στους 7 °C. Ότι δεν αντέδρασε μαζί με το υδρο χλώριο που προκύπτει απομακρύνθηκε μέσω έκπλυσης με υδατικό αλκαλικό διάλυμα και νερό. Ο τελικός ανυδρίτης εισήχθη σε κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή, όπου με χρήση τριών ανακρυσταλλώσεων επέρχεται καθαρισμός του μονομερούς. Αφού αποσταχθεί ο διαλύτης (οξικός αιθυλεστέρας) από την γραμμή υψηλού κενού, πραγματοποιούνται τρεις ανακρυσταλλώσεις στους -8°C χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μη διαλύτη.

Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι οι αντιδραστήρες για τον πολυμερισμό των μονομερών σχεδιάστηκαν ώστε να είναι τρεις φορές μεγαλύτεροι, λόγω της έκλυσης διοξειδίου του άνθρακα, κατά την διάρκεια του πολυμερισμού.

Προέκυψαν δείγματα ομοπολυμερών PBLG με μοριακά βάρη από 13.000-166.000 g/mol και κατανομή μοριακών βαρών από 1.02-1.40. Επίσης συντέθηκαν συμπολυμερή του τύπου PBLG-PZLL, PBLG-PGLY, PBLG-PTYR, PBLG-PLEU, PZLL-PBLG και ένα τρισυσταδικό τριπολυμερές της μορφής ABA με συστάδες PZLL-PBLG-PZLL (Σχήμα 2.57). Στις περιπτώσεις των συμπολυμερών τα μοριακά βάρη κυμάνθηκαν από 36.000-103.000 g/mol και οι κατανομές μοριακών βαρών από 1.05-1.20 [66].





**Σχήμα 2.57:** Εμφάνιση των δομών του ομοπολυμερούς, του συμπολυμερούς τύπου A-B και του συμπολυμερούς τύπου A-B-A .

Τα αμινοξέα έχουν συνδιαστεί μεταξύ τους σε ποικίλες αρχιτεκτονικές και με διάφορες αλληλουχίες, ώστε να δώσουν διαφορετικό τύπο δομών. Κάποια παραδείγματα παρακάτω: Ελικοειδείς υπερδομές αμφίφυλλων συμπολυμερών με πρώτη συστάδα γ-βένζυλ-L-γλουταμινικό οξύ (BLG) και δεύτερη συστάδα L-γλουταμινικό οξύ (LGA) [67], εμβολιασμός συμπολυμερών κατά συστάδες του γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξέος και του γ-μέθυλο-L-γλουταμινικού οξέος σε επιφάνειες [68,69], δομές που μελετήθηκαν για συμπολυμερή του τύπου Πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμινικό οξύ)-b-Πολυ(γλυκίνη) [70], σύνθεση κρυστάλλων Πολυ(L-λυσίνης) [71]. Αναφέρονται και πιο σύνθετες δομές από πολυπεπίδια όπως: Υπερδιακλαδισμένη Πολυ(λυσίνη) [72], σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών πολυπεπτιδίων [73], σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους χρησιμοποιώντας πολυδραστικούς αμινο απαρχητές [74]. Η προστατευμένη τυροσίνη (o-Bn-L-Tyr) έχει πολυμεριστεί σχηματίζοντας ομοιογενή πολυπεπίδια με στενή κατανομή μοριακών βαρών και χαρακτηρίστηκε από MALDI-TOF ώστε να προσδιοριστεί στην περίπτωση αυτή πόσο καλά καθορισμένο είναι το τελικό πολυμερές. Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν 1,6-εξαμεθυλενοδιαμίνη [75]. Η σύνθεση PBLG-P(L-lysine) έχει δώσει κάποιες ενδιαφέροντες δομές rod-coil [76].

### 2.3 Χημικές Τροποποιήσεις

Πολλά μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν εάν κάποιος χρησιμοποιήσει κάποιο είδος πολυμερισμού (ανιοντικός, ριζικός και κατιοντικός) ή και συνδυασμός των παραπάνω. Παρόλα αυτά παρατηρούνται σημαντικοί περιορισμοί στο εύρος των μονομερών, ειδικά όταν πρόκειται για μονομερή που περιέχουν δραστικές ομάδες. Είναι δυνατόν να λάβει χώρα πολυμερισμός κάποιων μονομερών με μερική προστασία αυτών. Η απαίτηση όμως των

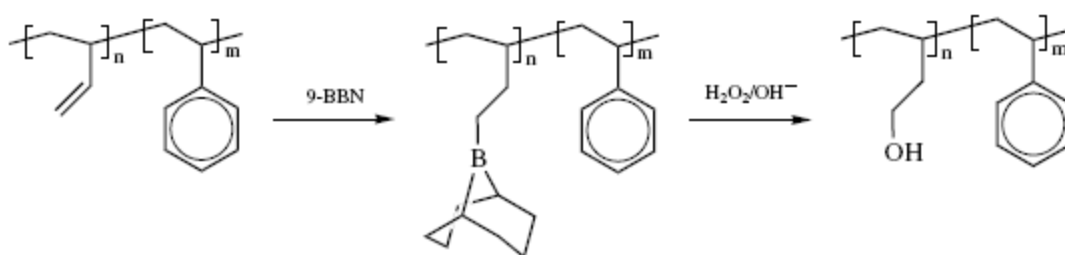
ζωντανών πολυμερισμών για την επιβεβαιωμένη υψηλή καθαρότητα μονομερών είναι μερικές φορές ασυμβίβαστη με τη φύση του μονομερούς ή της σύνθεσης που χρησιμοποιείται για την σύνθεση ομοπολυμερών ή/και συμπολυμερών κατά συστάδες.

Η χημική τροποποίηση αποτελεί μία μεθοδολογία όπου ένα κατάλληλο επιλεγμένο πρόδρομο πολυμερές μετασχηματίζεται χημικά σε κάποιο παράγωγο του με τη χρήση γνωστών οργανικών αντιδράσεων. Η χημική φύση του πολυμερούς μεταβάλλεται και ουσιαστικά τροποποιούνται οι ιδιότητές του πρόδρομου πολυμερούς. Όταν το δείγμα είναι συμπολυμερές κατά συστάδες, μπορεί επιλεκτικά να τροποποιηθεί μόνο η μία συστάδα ή αν απαιτείται και όλες οι συστάδες του συμπολυμερούς.

Ο βασικός σκοπός αυτής της μεθόδου είναι η ανάπτυξη ήπιων και αποτελεσματικών συνθηκών αντίδρασης. Μεγάλη προσοχή απαιτείται και πρέπει να δίνεται στις συνθήκες της αντίδρασης, ώστε να μην λάβουν χώρα αποικοδόμηση, δικτύωση ή κάποια άλλη παράπλευρη αντίδραση. Οι πιο βασικές αντιδράσεις χημικής τροποποίησης είναι:

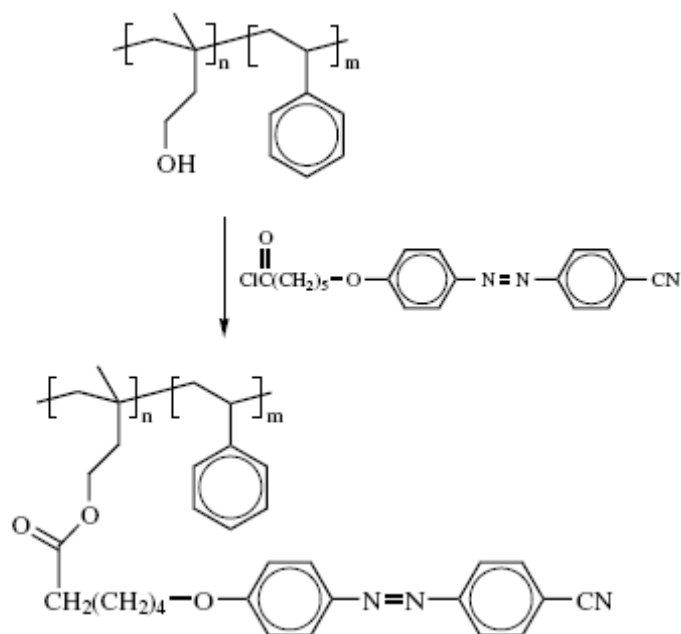
- Υδρογόνωση (ομογενής ή ετερογενής)
- Υδρόλυση
- Μετατροπή σε τεταρτοταγές άτομο (quaternization) και αναφέρεται συνήθως σε μονομερή που εμπεριέχουν άτομα N
- Επίδραση θεικού οξέος
- Υδροβορίωση/οξειδωση
- Εποξείδωση
- Χλωρο/βρωμομεθυλίωση
- Υδροπυριτίωση

Μία από τις πιο βασικές χημικές τροποποιήσεις είναι η υδροβορίωση/οξειδωση. Αρχικά εισάγεται ομάδα υδροξυλίου στους διπλούς δεσμούς της διενικής συστάδας, ξεκινώντας με υδροβορίωση των διπλών δεσμών χρησιμοποιώντας το αντιδραστήριο του 9-BBN [9-borabicyclo [3.3.1] nonane]. Ακολουθεί οξείδωση με  $H_2O_2/NaOH$ . Οι ομάδες OH μπορούν να εστεροποιηθούν με κατάλληλο χλωρίδιο οξέος ή με οξικούς ανυδρίτες μίας άλλης ένωσης, καθιστώντας πιθανή τη σύνδεση άλλων δραστικών δευτερευουσών ομάδων στην κύρια αλυσίδα του πολυμερούς [18,19]. Στο Σχήμα 2.58 φαίνεται η υδροβορίωση και η οξείδωση των διενικών συστάδων.



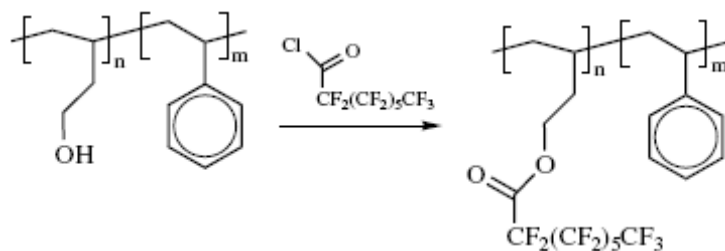
**Σχήμα 2.58:** Υδροβορίωση και οξείδωση των πολυδιενικών συστάδων.

Ένα παράδειγμα τέτοιου τύπου χημικής τροπείσης αποτελεί η σύνδεση υδροκρυσταλλικών ομάδων στην διενική συστάδα του συμπολυμερούς (Iyengar 1996 & Gronski 1997). Η αντίδραση που πραγματοποιείται απεικονίζεται στο Σχήμα 2.59 [77,78].



**Σχήμα 2.59:** Αντίδραση υδροκρυσταλλικών ομάδων με πολυδιενική συστάδα.

Ακόμα είναι δυνατόν να λάβει χώρα αντίδραση με υπερφθοριωμένα αλκύλια, οδηγώντας συστάδες με υδρόφοβο χαρακτήρα (Antonietti 1997). Η αντίδραση φαίνεται στο Σχήμα 2.60 [79].



**Σχήμα 2.60:** Αντίδραση με υπερφθοριωμένα αλκύλια.

Η εισαγωγή των φθοριωμένων ομάδων σε συστάδες του Πολυ(ισοπρενίου) έχει μελετηθεί για συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI (Ober 1997). Οι ομάδες φθορίου προσανατολίζονται στην επιφάνεια δημιουργώντας επιφάνειες με Πολυ χαμηλή επιφανειακή τάση (8 mN/m) [80].

## 2.4 Ερευνητικές Προσπάθειες Σύνθεσης Πολυμερών-Πολυπεπτιδίων

Στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί κάποιες προσπάθειες σύνθεσης και συνδυασμού πολυπεπτιδίων και πολυμερών κυρίως για Πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμικό) (PBLG) και για πολυμερή πολυστυρένιο (PS) και Πολυ(βουταδιένιο) (PB). Από τις πρώτες ερευνητικές προσπάθειες ήταν του Nakajima (1979). Σύνεθεσε δομές τύπου A-B-A, όπου η μεσαία συστάδα ήταν το πολυβουταδιένιο (PB) ενώ η ακριανές συστάδες ήταν PBLG. Το PB ως μεσαία συστάδα εμπεριέχει τον διπλό δεσμό στον οποίο μπορεί να λάβει χώρα κάποια χημική τροποποίηση. Οι συστάδες του πολυπεπτιδίου έχουν μορφή α-έλικας, ενώ του πολυμερούς συμπεριφέρονται ως τυχαίο σπείρωμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βιολογική μεμβράνη με το άμορφο πολυμερές να περικυκλώνεται από τις κρυσταλλικές περιοχές των α-ελίκων του πολυπεπτιδίου [81].

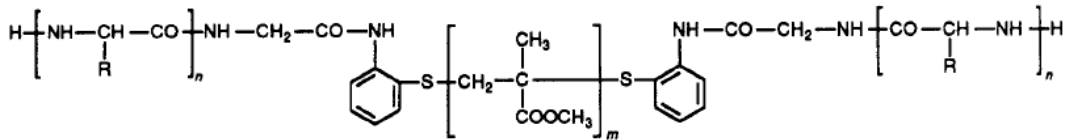
Το 1982 συντέθηκαν επίσης από την ίδια ομάδα δείγματα A-B-A όπου πάλι η μεσαία συστάδα ήταν το PB, ενώ οι ακριανές συστάδες ήταν πολυ(ε-N-βενζυλόξυκαρβονυλ-L-γλουταμικό) και τα δείγματα αυτά ελέγχθηκαν για την χρήση τους ως μεμβράνες [82].

Ο Tanaka το 1985 συνέθεσε συμπολυμερή του τύπου A-B, όπου η πρώτη συστάδα είναι πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA) ή PS, ενώ τα πολυπεπτιδία ήταν η Ζ-γλουταμικό και το ο-βένζυλ-γλουταμικό [83].

Ακόμα συντέθηκαν από την ομάδα του Sisido το 1987 δείγματα όπου η μεσαία συστάδα είναι πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη) (PDMS) και πολυ(προπυλενοξείδιο) (PPO), ενώ οι πολυπεπτιδικές συστάδες ήταν πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμικό). Αυτά τα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την αντιθρομβωτικότητα τους και έδειξαν καλά αποτελέσματα. Επίσης στο νερό έδειξαν διπλάσια απορρόφηση στο οξυγόνο σε σχέση με το απλό PBLG [84].

Άλλη μία ομάδα που συνέθεσε A-B-A ήταν του Samyn το 1990. Στην περίπτωση αυτή η μεσαία συστάδα είναι πολυστυρένιο, ενώ η πολυπεπτιδική συστάδα είναι πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμικό). Εξαιτίας της ετερομικροφασικής διαφοράς των δειγμάτων, αυτά μελετήθηκαν ως προς την αντιθρομβωτικότητα τους, η οποία αυξήθηκε με χημική τροποποίηση των ακριανών συστάδων (πολυπεπτιδίο) με 2-αμινοαιθανόλη, αφού το δείγμα έγινε πιο υδρόφιλο [85].

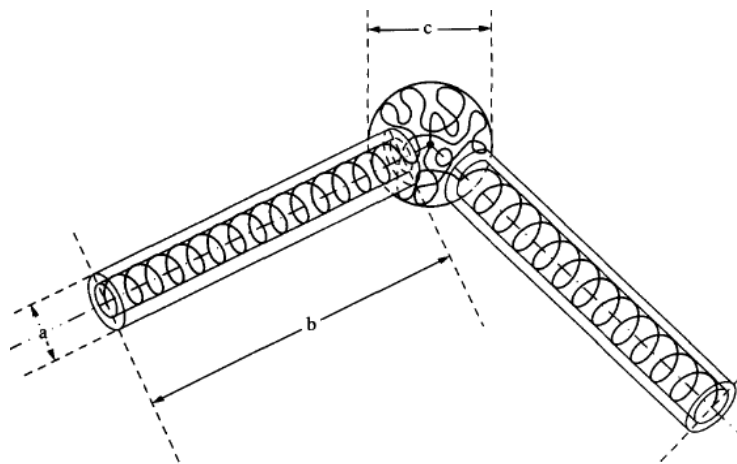
Η σύνθεση τριπολυμερών ABA με A: γ-βένζυλ-L-γλουταμικό οξύ (LBG) και B: πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρας) (PMMA), οδηγεί σε υγροκρυσταλλικές πολυμερικές δομές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεμβράνες. Υπό την παρουσία ένζυμων μπορούν να υποστούν επιλεκτική βιοαποικοδόμηση (Σχήμα 2.61).



**Σχήμα 2.61:** Αναπαράσταση της δομής του ABA, όπου A: PLBG και B: PMMA.

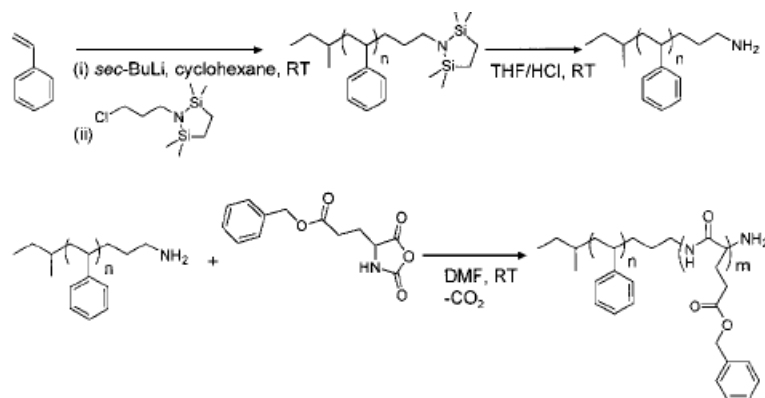
Πρώτα λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός του διδραστικού  $\text{NH}_2\text{-PMMA-NH}_2$ . Ο πολυμερισμός του MMA πραγματοποιήθηκε με χρήση ριζικού πολυμερισμού. Η ενεργοποίηση των άκρων του PMMA έλαβε χώρα μέσω της χρήσης ενός συγκεκριμένου αντιδραστηρίου του δις(ο-(γλυκυλαμινο)φαινύλο) δισουλφιδίου. Οι ανυδρίτες παρασκευάστηκαν με χρήση φωσγενίου και ο πολυμερισμός αυτών ολοκληρώθηκε σε διοξάνιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο πολυμερισμός διήρκησε από 2 έως 7 μέρες [86].

Για αντιθρομβωτική δράση μελετήθηκαν και τα δείγματα A-B-A από την ομάδα του Hayashi το 1994, τα πολυπεπτίδια ήταν πάλι οι δύο ακριανές συστάδες του πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμικού) ενώ το πολυμερές ως μεσαία συστάδα ήταν Πολυ(ισοπρένιο) (PI) υψηλής γεωμετρικής ισομέρειας -1,4, στο Σχήμα 2.62 φαίνεται η διαμόρφωση του δείγματος [87].



**Σχήμα 2.62:** Αναπαράσταση του δείγματος A-B-A (PBLG-PI-PBLG).

Επίσης έχουν συντεθεί δομές A-B όπου η πρώτη συστάδα είναι ολιγομερές πολυστυρενίου (~ 1200 g/mol), ενώ το πολυπεπτίδιο ήταν πολυ(γ-βένζυλ-L-γλουταμικό). Η σύνθεση αυτή πραγματοποιήθηκε από τους Klok & Lecommandoux το 2000. Αποδείχτηκε ότι παρόλο τα μικρά μοριακά βάρη του πολυστυρενίου λόγω της διαμόρφωσης rod-coil, σε αντίθεση με την διαμόρφωση coil-coil, παρατηρείται μεγαλύτερη παράμετρος Flory-Huggins  $\chi$  και το γινόμενο  $\chi N$  είναι ικανό ώστε να παρατηρηθεί διαχωρισμός σε μικροφάσεις. Στο Σχήμα 2.63 φαίνεται η πορεία σύνθεσης [88].



**Σχήμα 2.63:** Πορεία σύνθεσης του PS-PBLG.

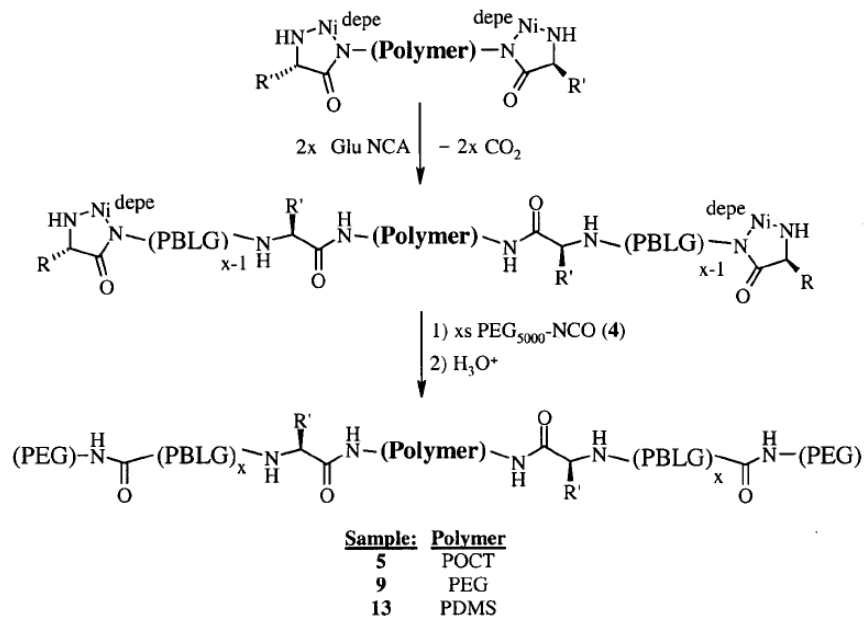
Ακόμα η σύνθεση δομών A-B με A την πολυ(αιθυλενο γλυκόλη) και B την πολυλυσίνη, αναφέρεται το 2000 από τον Deng, ώστε να μελετηθούν οι ιδιότητες διαλυτότητας των δειγμάτων σε οργανικούς διαλύτες [89].

Στην εργασία του Deming το 2002 με την βοήθεια Πολυπλοκής οργανικής χημείας συντέθηκαν τριπολυμερή και πενταπολυμερή με πολυπεπτιδικές συστάδες του γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξέος (PBLG) και άλλες συστάδες όπως πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) πολυ(αιθυλένο γλυκόλη) (PEG) καθώς και πολυ(οκτανομερή) (POCT). Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση ήταν DMF και THF και καθαρίστηκαν με διάφορες μεθόδους. Η βασική αρχή είναι η δημιουργία ενός αμινο τερματισμένου πολυμερούς που δρά ως διδραστικός απαρχητής, αφού όμως προσκολληθεί σε αυτόν (με κατάλληλη χημεία) ένα οργανομεταλλικό σύμπλοκο νικελίου, που θα δράσει τελικά ως απαρχητής για το πεπτίδιο.

Συντέθηκαν αρκετά δείγματα τριπολυμερών με το μοριακό βάρος της κεντρικής συστάδας να κυμαίνεται από 2.000-3.300 g/mol. Ενώ το μοριακό βάρος των ακριανών συστάδων κυμάνθηκε από 11.900-117.000 g/mol και οι τελικές κατανομές μοριακών βαρών κυμάνθηκαν από 1.1-2.0. Η απόδοση των τελικών συμπολυμερών προσδιορίστηκε στο εύρος από 75%-90%.

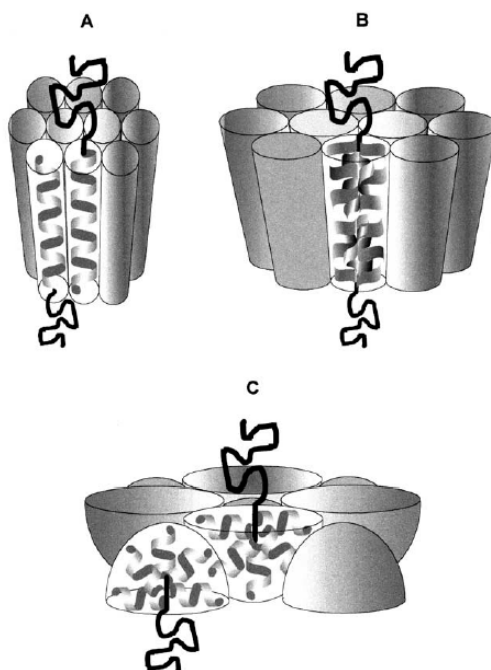
Για την παρασκευή των πενταπολυμερών ακολουθήθηκε διαφορετική προσέγγιση. Τα άκρα των πολυπεπτιδίων (από διαδικασία με οργανομεταλλικούς καταλύτες) εμφάνισαν αμινοδραστικά άκρα οπότε είναι δυνατή η χρήση αντιδραστηρίου σύζευξης από όπου συνεχίζεται ο πολυμερισμός.

Τα πενταπολυμερή αυτά είχαν ικανοποιητικές πολυδιασπορές ~1.4 και η δομή μπορεί να παρομοιαστεί ως σπείρα-ράβδος-σπείρα-ράβδος-σπείρα (coil-rod-coil-rod-coil) (Σχήμα 2.64). Επίσης οι παράπλευρες ομάδες των πολυπεπτιδικών τμημάτων μπορούν να απομακρυνθούν με κατάλληλες διαδικασίες [90].



**Σχήμα 2.64:** Αντίδραση σχηματισμού του πενταπολυμερούς.

Στην περίπτωση της εργασίας του Schlaad το 2002 προέκυψαν δείγματα με την μία συστάδα να είναι πολυστυρένιο (βινυλική) συστάδα και την δεύτερη συστάδα να είναι πολυ(Z-L-λυσίνη) (πεπτιδική) συστάδα. Βασική παράμετρος για τις μορφολογίες διαδραματίζει η δευτεροταγής δομή της πεπτιδικής αλυσίδας, στις σύνθετες δομές αστεροειδών συμπολυμερών, που δημιουργήθηκαν από εμβολιασμό της δεύτερης συστάδας σε πολυδραστικούς απαρχητές πολυστυρενίου. Το αν θα προκύψει ελικοειδής διαμόρφωση για την πεπτιδική αλυσίδα, εξαρτάται από το μήκος της κάθε πεπτιδικής αλυσίδας του αστεροειδούς. Μόλις προκύψει μικρό μήκος στην πεπτιδική αλυσίδα, δεν παρατηρείται ελικοειδής διαμόρφωση και το τελικό συμπολυμερές διαμορφώνει κυλίνδρους. Αντιθέτως όταν το μήκος της πεπτιδικής αλυσίδας αυξηθεί αρκετά προκύπτει η μορφή της έλικας, αλλά όσο αφορά στην μορφολογία προκύπτει μία “περίεργη δομή” που παρομοιάζεται ως πάτος μπουκαλιού εμβολιασμένου στην άλλη αλυσίδα (Σχήμα 2.65).



**Σχήμα 2.65:** Απεικόνιση του γραμμικού συμπολυμερούς (Α)-(Β), του αστεροειδούς με μικρό μήκος πεπτιδικής αλυσίδας (C) και της περιέργης δομής του εμβολιασμένου που παρομοιάζεται με τον πάτο μπουκαλιού [91].

Ο συμπολυμερισμός της πεπτιδικής αλυσίδας πραγματοποιήθηκε με την χρήση πολυστερενίου με τροποποιημένα άμινο άκρα και διάνοιξη δακτυλίου του ανυδρίτη της λυσίνης. Στο Σχήμα 2.66 απεικονίζονται οι δομές του αστεροειδούς και του γραμμικού δείγματος [91].



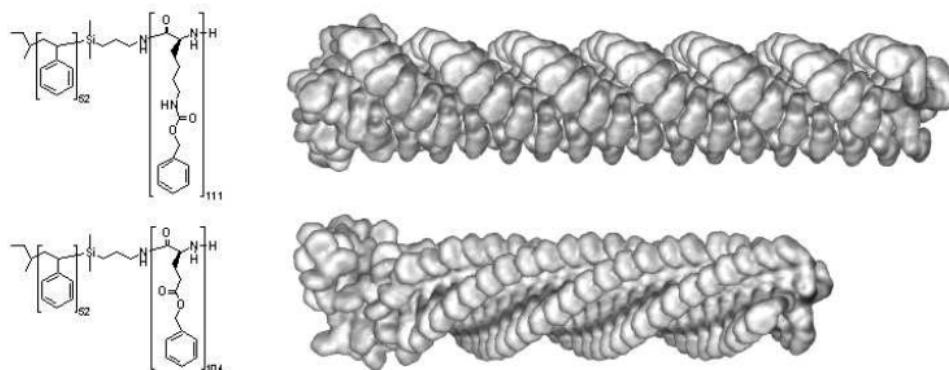
**Σχήμα 2.66:** Σχηματική αναπαράσταση της δομής του αστεροειδούς συμπολυμερούς και του γραμμικού συμπολυμερούς.

Συμπολυμερή με δομή τύπου ράβδου-σπείρα έχουν αρκετό ενδιαφέρον, εξαιτίας της πολυπλοκότητας κατά την οποία αυτοοργανώνονται και της συμπεριφοράς φάσεων που εμφανίζονται για αυτό και έχουν λάβει χώρα αρκετές προσπάθειες σύνθεσης. Με το ένα μέρος να είναι πολυπεπίδιο πιθανώς τα συγκεκριμένα συμπολυμερή να έχουν τεράστιο ενδιαφέρον σε εφαρμογές όπως στην φαρμακολογία και βιομημητική.



Το κλάσμα όγκου για τα συγκεκριμένα συμπολυμερή δεν φαίνεται να παρουσιάζει σπουδαίο ρόλο, διότι σχεδόν πάντα παρατηρείται η εξαγωνική-φυλλοειδής μορφολογία. Εξαγωνικά διατεταγμένες έλικες οργανώνονται σε φύλλα, ανάμεσα σε φύλλα του άλλου συστατικού. Ο παράγοντας που κυριαρχεί στην δημιουργία της δομής είναι η κρυσταλλικότητα της πεπτιδικής αλυσίδας. Το πάχος των φύλλων εξαρτάται από το πόσες φορές μπορεί να αναδιπλωθεί η πεπτιδική αλυσίδα.

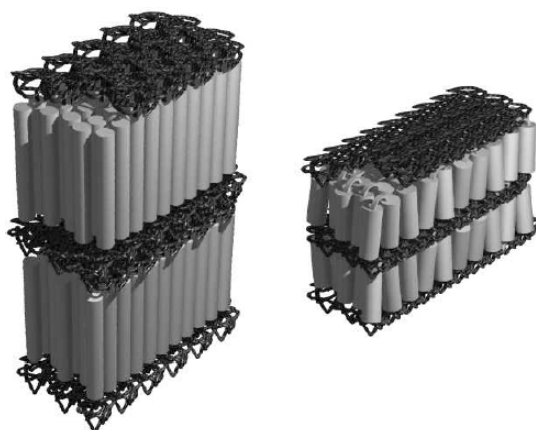
Παρατηρήθηκε πως η απουσία διαλύτη κατόπιν υπολογιστικών προσομοιώσεων οι έλικες του PBLG σχηματίζουν περισσότερο σκληρές και πιο συμπαγείς έλικες (Σχήμα 2.67).



**Σχήμα 2.67:** Αναπαράσταση μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων της πιθανής δομής του PS-PZLL (πάνω) και του PS-PBLG (κάτω).

Η σύνθεση των συμπολυμερών πραγματοποιήθηκε με την χρήση μακροαπαρηχτή του τύπου PS-NH<sub>2</sub>, σε διαλύτη DMF. Το πολυστυρένιο είχε στενή πολυδιασπορά ~1.03, ενώ το τελικό συμπολυμερές είχε πολυδιασπορά της τάξεως ~1.3.

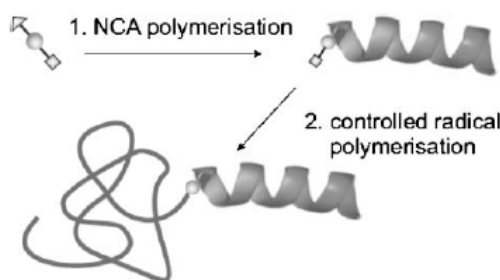
Τα αποτελέσματα για τα δύο είδη συμπολυμερών ήταν ικανοποιητικά. Το ποσοστό ελίκων ήταν ~90% και στα δύο δείγματα, ενώ το πάχος του φύλλου της πεπτιδικής συστάδας ήταν 21nm για το δείγμα PS-PZLL και 19nm για το δείγμα PS-PBLG. Στα αποτελέσματα φάνηκε ότι το πάχος των φύλλων του PBLG είναι τρεις φορές μικρότερο από το αντίστοιχο του PZLL. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι ό αν ο ι έλικες του PZLL είναι πλήρως εκτεταμένες, οι έλικες του PBLG πρέπει να αναδιπλωθούν τουλάχιστον δύο φορές για να εισχωρήσουν στο φύλλο (Σχήμα 2.68). Η αναδίπλωση των ελίκων εξαρτάται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους και μεταξύ των μορίων του διαλύτη και των ελίκων [92].



**Σχήμα 2.68:** Αναπαράσταση του PS-PZLL (αριστερά) και του PS-PBLG (δεξιά) [92].

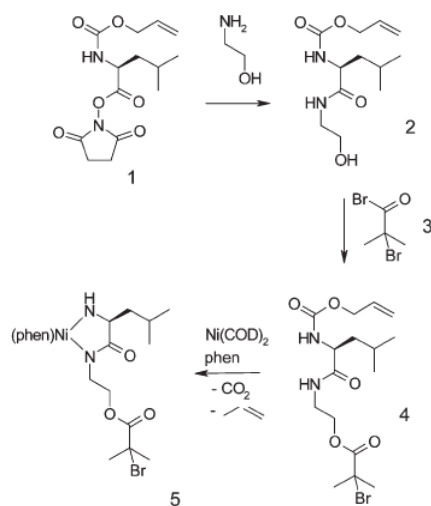
Πολυμερή τύπου ράβδου-σπείρα (rod-coil) έχουν συντεθεί και με ζωντανό ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμων (ATRP) το 2005 και περιλαμβάνουν μία ελικοειδή συστάδα πολυπεπτιδίου και μία ευέλικτη υδρογονανθρακική συστάδα. Αυτού του τύπου τα πολυμερή έχουν σπουδαίο ενδιαφέρον όσο αφορά στην λειτουργία τους και στην δομή τους. Σε αντίθεση με τα πολυμερή τύπου σπείρα-σπείρα (coil-coil), η αυτοοργάνωση δεν συμβαίνει μόνο λόγω του διαχωρισμού μικροφάσεων. Βασικό χαρακτηριστικό είναι ο διαχωρισμός που παρατηρείται οφείλεται στην τάση των άκαμπτων κομματιών να δημιουργούν ανισότροπες υγρές κρυσταλλικές δομές.

Σε αυτήν την εργασία αναφέρεται η σύνθεση ενός διδραστικού απαρχητή που θα πολυμερίσει πρώτα το NCA (με βάση το νικέλιο) και κατόπιν θα πολυμεριστεί η βινυλική συστάδα με την τεχνική ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμων (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP) (Σχήμα 2.69).



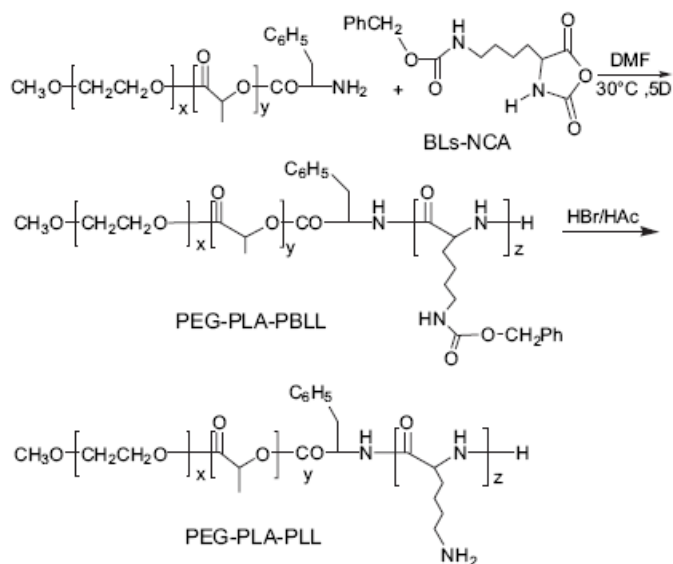
**Σχήμα 2.69:** Αναπαράσταση της δημιουργίας του rod-coil πολυμερούς με τον διδραστικό απαρχητή.

Το πιο βασικό στάδιο αυτής της μελέτης ήταν η σύνθεση του διδραστικού απαρχητή, που είχε απόδοση όταν ετοιμάστηκε ~23% (Σχήμα 2.70). Ο τελικός απαρχητής περιέχει στην δομή του σύμπλοκο του νικελίου που μπορεί να πολυμερίσει τα NCA και συγχρόνως ομάδα βρωμίου που μπορεί να πολυμερίσει με ATRP τον μεθακρυλικό μεθυλεστέρα [93].



**Σχήμα 2.70:** Διαδικασία σύνθεσης του διδραστικού απαρχητή.

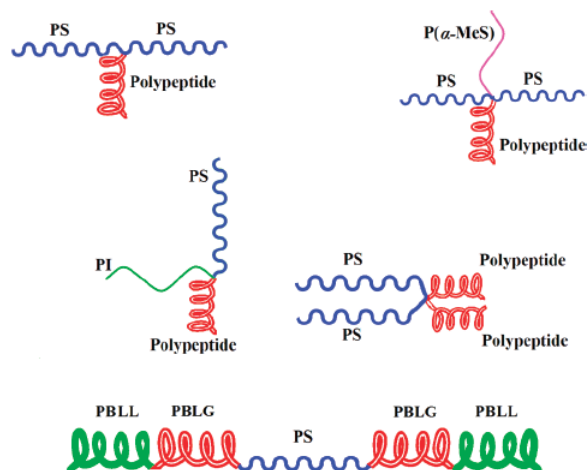
Άλλη μία εργασία έχει δημοσιευτεί από την ομάδα του Xiabin το 2006, όπου σκοπός ήταν η παρασκευή βιοδιασπώμενου τριπολυμερούς με σκοπό την μελλοντική χρήση τους στην μεταφορά φαρμάκων ή ακόμα και σε μεταφορά γονιδίων. Το τριπολυμερές που συντέθηκε ήταν πολυ(αιθυλενο γλυκόλη)-πολυ(L-λακτίδιο)-πολυ(ε-βενζυλόξυκαρβονυλο-L-λυσίνη), το οποίο αργότερα με κατεργασία από οξέα αποπροστατεύτηκε η λυσίνη δίνοντας το τελικό βιοδιασπώμενο τριπολυμερές. Στο Σχήμα 2.7.1 φαίνεται η αντίδραση του τριπολυμερούς [94].



**Σχήμα 2.71:** Πορεία της αντίδρασης σύνθεσης του τριπολυμερούς.

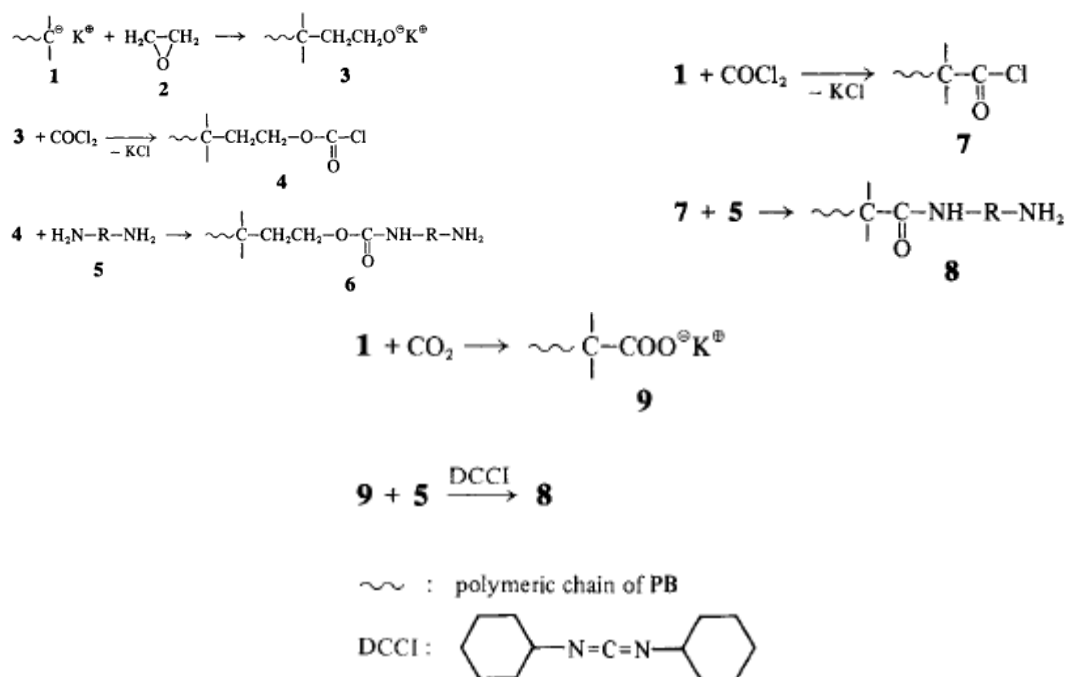
Η ομάδα του Χατζηρησιτίδη το 2008 συνέθεσε δύσκολες αρχιτεκτονικές με συνδυασμό πολυμερών-πολυπεπτιδίων (ονομάζονται χαρακτηριστικά πολυμερικές χίμαιρες). Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι πολυστυρένιο, πολυ(ισοπρένιο) και πολυ(α-

μέθυλο στυρένιο), ενώ τα πολυπεπτίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πολυ(ε-τερτ-βουτυλόξυκαρβόνυλ-L-λυσίνη) και πολυ(γ-βενζυλ-L-γλουταμικό). Σκοπός ήταν η σύνθεση νέων νανοδομών μεταξύ των πολυπεπτιδίων και πολυμερών. Στο Σχήμα 2.72 αναπαρίσταται αυτές οι σύνθετες δομές [95].



Σχήμα 2.72: Αναπαράσταση των πολυμερικών χημειρών [95].

Ιδιαίτερη μνεία πρέπει να αποδοθεί στην ερευνητική ομάδα του Gallot η οποία έχει συνθέσει μεγάλη ποικιλία δειγμάτων με πολυπεπτιδικές και βινυλικές αλυσίδες, του τύπου A-B & A-B-A. Το 1976 έγινε η πρώτη συνθετική απόπειρα με δομές A-B, όπου η πρώτη συστάδα ήταν το Πολυ(βουταδιένιο) πολυμερισμένο με κουμυλοκάλιο, ενώ η δεύτερη συστάδα ήταν το PBLG ή το πολυ(N-υδροξυπροπυλ-γλουταμινικό). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι σύνθεσης. Στην πρώτη μέθοδο εισάγονται στην ζωντανή αλυσίδα λίγες δομικές μονάδες αιθυλενοξειδίου, κατόπιν εισάγεται φωσγένιο, ώστε το άκρο του πολυμερούς να έχει πλέον άτομο χλωρίου, στο τρίτο βήμα γίνεται η αντίδραση με μία διαμίνη, έτσι ώστε να παρασκευαστεί ο μακροαπαρχητής που αργότερα θα πολυμερίσει τον ανυδρίτη του πεπτιδίου. Μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι τα πολλά βήματα της αντίδρασης, καθώς και η «ευθραυστότητα» του δεσμού μεταξύ των δύο συστάδων, αφού πλέον είναι ευαίσθητος σε χημικές τροποποιήσεις. Στην δεύτερη μέθοδο προστίθεται το φωσγένιο απευθείας στην ζωντανή αλυσίδα του Πολυ(βουταδιενίου) και κατόπιν γίνεται η αντίδραση με την διαμίνη. Στην περίπτωση αυτή μπορεί να προκύψει πιθανή απενεργοποίηση των ενεργών άκρων από ακαθαρσίες που προέρχονται από το φωσγένιο. Τέλος στην τρίτη μέθοδο η τροποποίηση των άκρων γίνεται με εισαγωγή CO<sub>2</sub> στην ζωντανή αλυσίδα, ενώ αργότερα προστίθεται ένα αμινο-αντιδραστήριο (παράγοντας σύζευξης). Μεγάλο μειονέκτημα είναι η χρονική διάρκεια της αμίνωσης και οι δύσκολες αντιδράσεις αμίνωσης. Στο Σχήμα 2.73 φαίνονται οι τρεις διαφορετικές συνθέσεις των συγκεκριμένων δειγμάτων [96].

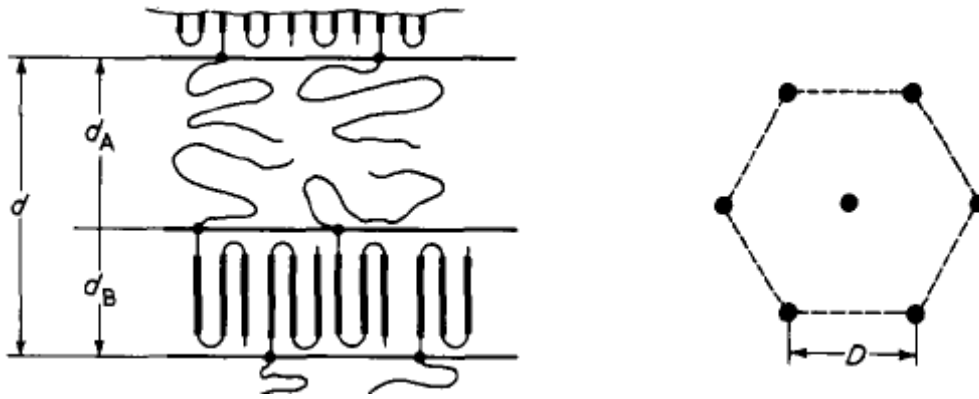


**Σχήμα 2.73:** Αναπαράσταση των τριών μεθόδων σύνθεσης.

Ακόμα, από την ίδια ομάδα συντέθηκαν δείγματα το 1976 με πρώτη συστάδα το πολυστυρένιο ή το Πολυ(βουταδιένιο?) και δεύτερη συστάδα την πολυ(L-λυσίνη) [97] ενώ το 1977 συντέθηκαν δείγματα πολυστυρενίου και πολυ(βουταδιενίου) με πολυ(καρβοβενζόξυ-L-λυσίνη) [98].

Σε αυτή την μελέτη της ίδιας ομάδας το 1982 συντέθηκαν δείγματα με την πρώτη συστάδα να είναι πολυβινυλική ενώ η δεύτερη να είναι πολυπεπτιδίο. Παρασκευάστηκαν δείγματα όπου η πρώτη συστάδα ήταν πολυστυρένιο και η δεύτερη γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξύ [δηλαδή αλληλουχία τύπου (SG)]. Ακόμα, παρασκευάστηκε δείγμα με πρώτη συστάδα πολυστυρένιο και δεύτερη συστάδα την ε-καρβοβενζυλόξυ-L-λυσίνη (SL), καθώς και δείγματα με πρώτη συστάδα Πολυ(βουταδιένιο) και δεύτερη γ-βένζυλ-L-γλουταμινικού οξύ (BG). Αυτά τα δείγματα θα μελετηθούν ως προς την μορφολογία και ως προς το πώς διαμορφώνονται ή/και αναδιπλώνονται οι αλυσίδες στα όρια των μεσεπιφανειών (Σχήμα 2.74).

Η επιλογή αυτού του προτύπου συμπολυμερούς με βινυλική και πεπτιδική συστάδα είναι ένας συνδυασμός που μπορεί να μελετηθεί αρκετά, ιδιαίτερα ως προς τις διαμορφώσεις που μπορεί να εκλάβει η πολυπεπτιδική συστάδα. Επίσης παρατηρείται βιολογικό ενδιαφέρον για την παραγωγή μεμβρανών όπου τέτοιου είδους συμπολυμερή θα αναλαμβάνουν τον ρόλο της πρωτεΐνης, ενώ η πεπτιδική αλυσίδα ίσως οδηγήσει σε βιοσυμβατότητα με το αίμα.



**Σχήμα 2.74:** Στο σκαρίφημα δεξιά αναπαριστάται η εξαγωνική διάταξη των πεπτιδικών ελίκων, ενώ  $D$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο ελίκων. Στο σχήμα αριστερά παρατηρείται η φυλλοειδής μορφή του συμπολυμερούς, με  $d_A$  το πολυβινυλικό κομμάτι ενώ με  $d_B$  να αντιστοιχείστην πολυπεπτιδική αλυσίδα.

Εκτός από την δομή μελετήθηκαν και οι παράγοντες που πρωτοστατούν στην αναδίπλωση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας.

Ο πρώτος παράγοντας σχετίζεται με την συγκέντρωση του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε στον χαρακτηρισμό (διοξάνιο). Βρέθηκε ότι το πάχος  $d_B$  καθώς και η αναδίπλωση των αλυσίδων είναι ουσιαστικά ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του διαλύτη. Ο δεύτερος παράγοντας έχει να κάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους της πολυπεπτιδικής αλυσίδας. Εδώ παρατηρήθηκε αύξηση του αριθμού των αναδιπλώσεων με αύξηση του μοριακού βάρους σε όλα τα δείγματα. Τρίτος παράγοντας αφορά στην εξάρτηση από το μοριακό βάρος της πολυβινυλικής συστάδας όπου και εδώ παρατηρείται αύξηση των αναδιπλώσεων, όταν αυξάνει το μοριακό βάρος της εν λόγω μακρομοριακής αλυσίδας. Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση αναφέρεται στην χημική σύσταση του πολυβινυλικού μέρους και βρέθηκε ότι εξαρτάται από την φύση της συγκεκριμένης συστάδας. Συγκεκριμένα, για συστάδα πολυστυρενίου παρατηρούνται περισσότερες αναδιπλώσεις από ότι για συστάδα Πολυ(βουταδιενίου). Όσο αφορά στην φύση της πολυπεπτιδικής αλυσίδας, δεν παρατηρήθηκε αλλαγή στις αναδιπλώσεις για τον ίδιο βαθμό πολυμερισμού [99].

Τέλος, από την ίδια ομάδα έχουν αναφερθεί και άλλες δομές παρόμοιων συνθέσεων, όπως πολυστυρένιο-πολυ(N-βενζυλόξυκαρβόνυλο-L-λυσίνη), ακόμα PDMS-PBLG & πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη)-πολυ(D,L-φαινυλαλανίνη). Αναφέρονται ακόμα πολυμερή του τύπου A-B-A των συστάσεων PBLG-POP-PBLG, PBLG-PEO-PBLG, PBLG-PB-PBLG, πολυ(N-βενζυλόξυκαρβόνυλο-L-λυσίνη)-PEO-πολυ(N-βενζυλόξυκαρβόνυλο-L-λυσίνη), πολυ(N-τριφθοροακετύλο-L-λυσίνη) – PB – πολυ(N-τριφθοροακετύλο-L-λυσίνη) & πολυ(N-υδροξυλοαίθυλο-L-γλουταμικό)-PB- πολυ(N-υδροξυλοαίθυλο-L-γλουταμικό). Τα παραπάνω δείγματα μπορούν να δώσουν υγρούς κρυστάλλους, λόγω του ότι είναι ασυμβατές δομές (πολυπεπτιδίο-πολυβινυλική συστάδα). Τα δείγματα αυτά έχουν ελεγχθεί ως προς την αντιθρομβωτικότητά τους. Επίσης τα δείγματα αυτά ελέγχονται για την αιμοσυμβατότητα

τους και την τοξικότητά τους (ανάπτυξη ζωντανών κυττάρων στα δείγματα). Παρατηρήθηκε αύξηση της συμβατότητας με το αίμα με την προσθήκη της πεπτιδικής αλυσίδας, γεγονός που θεωρήθηκε ιδιαίτερα ενθαρυντικό [100].

## 2.5 Διαχωρισμός Μικροφάσεων-Στερεά Κατάσταση

### 2.5.1 Διαχωρισμός Μικροφάσεων

Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στα συμπολυμερή κατά συστάδες στηρίχθηκε στο διαχωρισμό μικροφάσεων σε μείγματα διαφορετικών ομοπολυμερών. Για δύο ομοπολυμερή A και B η σχέση για την ελεύθερη ενέργεια F είναι η εξής:

$$\frac{F}{KT} = \frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B + x_{AB} f_A f_B \quad (1)$$

Όπου  $N_A$  και  $N_B$ : αριθμός στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα A και B,  $f_A$  και  $f_B$  είναι το κλάσμα όγκου των συστατικών A και B και  $\chi_{AB}$ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins. Οι παράγοντες f και N σχετίζονται με την στοιχειομετρία του συμπολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης ενώ ο παράγοντας  $\chi$  αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των ομοπολυμερών A και B, για την παράμετρο  $\chi$  ισχύει :

$$\chi = aT^{-1} + \beta \quad (2)$$

Είναι φανερό από την σχέση (2) ότι η  $\chi$  είναι αντιστρόφως ανάλογος με την θερμοκρασία, όπου  $a$  ( $a > 0$ ) και  $\beta$  σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές f και N. Από την σχέση (1) προκύπτει ότι οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το  $N^{-1}$  ενώ οι ενθαλπικές από το  $\chi$  και επειδή  $\chi \ll N$ , ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από το γινόμενο  $\chi N$  [4].

### Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Συμμετρικών Δισυσταδικών Συμπολυμερών

Η μεγαλύτερη διαφορά των μειγμάτων ομοπολυμερών από τα συμπολυμερή κατά συστάδες είναι ότι οι αλυσίδες των συμπολυμερών ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο διαχωρισμός φάσεων επηρεάζεται από τους ίδιους παράγοντες όπως και στα μίγματα ομοπολυμερών, όμως στην ελεύθερη ενέργεια ο εντροπικός παράγοντας καθορίζεται όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης αλλά και από το ότι οι αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Άρα στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός μικροφάσεων εξαρτάται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$ , τον ολικό βαθμό πολυμερισμού N και την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς που καθορίζεται από το κλάσμα όγκου του ενός συστατικού f και τον παράγοντα N.

Σε κατάσταση ισορροπίας οι μακρομοριακές αλυσίδες τοποθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να έχει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Όταν προκύπτει

αυξημένη τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης  $\chi$ , οι επαφές μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων του συμπολυμερούς μειώνονται. Αν το  $N$  είναι αρκετά μεγάλο οι ετεροεπαφές ελαττώνονται με μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων οπότε και απομακρύνονται από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους.

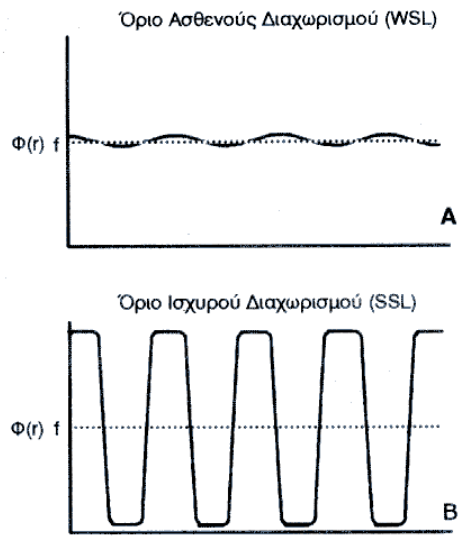
Αυτός ο τοπικός διαχωρισμός φάσεων που προκαλείται από την ελαχιστοποίηση των επαφών ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα ενός συμπολυμερούς καλείται διαχωρισμός μικροφάσεων. Εάν όμως το  $\chi$  ή το  $N$  μειωθούν αρκετά, οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν και τότε το σύστημα θα οδηγηθεί σε μία ανοργάνωτη κατάσταση. Η μετάπτωση από την οργανωμένη στην ανοργάνωτη κατάσταση επιτυγχάνεται για  $\chi N \sim 10,5$ , για συμμετρικά συμπολυμερή του τύπου A-B. Αυτή η μετάπτωση καλείται μετάπτωση τάξης-αταξίας (ODT).

Η μορφολογία που θα εμφανίσει ένα πολυμερές όταν διαχωρίσει μικροφάσεις, εξαρτάται από τις εντροπικές και τις ενθαλπικές τάσεις που καθορίζουν την τιμή της ελεύθερης ενέργειας. Ο ενθαλπικός όρος ευνοεί την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας που χωρίζει τις δύο μικροφάσεις, ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί διαμορφώσεις των φάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας. Ένα συμμετρικό γραμμικό δυσυσταδικό συμπολυμερές, οι συστάδες του οποίου έχουν την ίδια περίπου ευκαμψία, εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία.

#### Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού

Στα συμπολυμερή κατά συστάδες υπάρχουν τρεις περιοχές στο διάγραμμα φάσεων. Η μία περιοχή καλείται όριο ισχυρού διαχωρισμού (SSL) και βρίσκεται στην περίπτωση όπου  $\chi N \gg 105$ . Σε αυτήν την περιοχή η μεσεπιφάνεια που έχει σχηματιστεί έχει Πολυ μικρό πάχος και διαχωρίζει καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα. Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία περιοχή στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται απότομα όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.75 B.

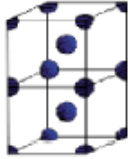
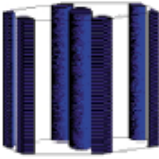
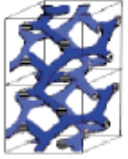
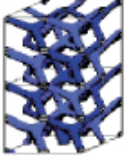





**Σχήμα 2.75A και 2.75B:** Όριο ασθενούς και ισχυρού διαχωρισμού, για συμπολυμερή κατά συστάδες του τύπου A-B.

Σε αυτήν την περίπτωση ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδό της μεσεπιφάνειας αφού εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται όταν οι αλυσίδες επεκτείνονται αρκετά μακριά από την μεσεπιφάνεια, οδηγώντας όμως σε αύξηση του εντροπικού παράγοντα. Οι διαστάσεις των αλυσίδων πλέον βρίσκονται Πολυ μακριά από τις αδιατάρακτες. Έχουν παρατηρηθεί πέντε βασικές μορφολογίες σε γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και της σκέδασης ακτίνων X υπο μικρές γωνίες (SAXS). Αυτές οι μορφολογίες είναι οι εξής και φαίνονται και στο Σχήμα 2.76 [101-104].

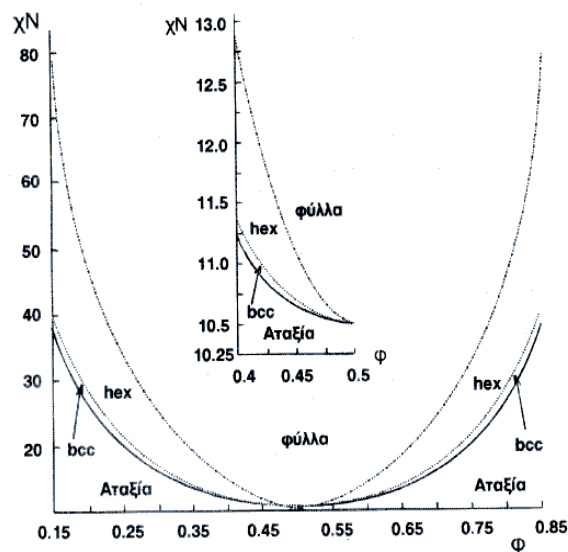
1. Σφαίρες του συστατικού με την μικρότερη αναλογία οργανωμένες σε bcc πλέγμα ( $\phi < 0,18$ )
2. Κύλινδροι του συστατικού με την μικρότερη αναλογία οργανωμένοι σε 2-D εξαγωνική δομή ( $0,18 < \phi < 0,27$ )
3. Οργανωμένη δομή διπλού διαμαντιού (OBDD) που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεδεμένα δίκτυα (έχει παρατηρηθεί σε ένα μόνο δείγμα) ( $0,27 < \phi < 0,34$ )
4. Οργανωμένη δομή διπλού γυροειδούς που αποτελείται από 2 ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεδεμένα δίκτυα με δομή έλικας μιας αριστερόστροφης και μιας δεξιόστροφης ( $0,27 < \phi < 0,34$ )
5. Εναλλασσόμενα φύλλα των δύο συστατικών ( $0,34 < \phi < 0,66$ )

Nature of patterns	Spheres (SPH) (3D)	Cylinders (CYL) (2D)	Double gyroid (DG) (3D)	Double diamond (DD) (3D)	Lamellae (LAM) (1D)
Space group	$Im\bar{3}m$	$p6mm$	$Ia\bar{3}d$	$Pn\bar{3}m$	$pm$
Blue domains: A block					
Volume fraction of A block	0-21%	21-33%	33-37%	33-37%	37-50%

Σχήμα 2.76: Οι γνωστές μορφολογίες γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών.

### Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού

Ο Leibler [105] χρησιμοποιώντας ένα γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες με βαθμό πολυμερισμού  $N$ , σύσταση  $f$ , ίσους όγκους μονομερών και στατιστικά μήκη για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας και θεωρώντας ότι οι αλυσίδες στην ανοργάνωτη κατάσταση ακολουθούν κατανομή Gauss, αποδεικνύεται ότι η μορφολογική κατάσταση συμπολυμερούς εξαρτάται από το γινόμενο  $\chi N$ . Το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς κοντά στο ODT σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου  $f$  και του γινόμενου  $\chi N$ , φαίνεται στο Σχήμα 2.77.



Σχήμα 2.77: Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες στο όριο ασθενούς διαχωρισμού.

Η σύσταση  $\phi$ , η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  και ο βαθμός πολυμερισμού  $N$  καθορίζουν την μορφολογία. Είναι σαφές από το διάγραμμα ότι ένα συμμετρικό πολυμερές ( $f=0,5$ ) αναμένεται να υποστεί μετάπτωση από την αταξία στην τάξη για  $\chi N=10,5$  αποκτώντας φυλλοειδή μορφολογία. Αντιθέτως για ασύμμετρα πολυμερή κατά συστάδες

προβλέπεται αρχικά μετάπτωση τάξης από την αταξία στις σφαίρες και στη συνέχεια μετάβαση στους κυλίνδρους και στη φυλλοειδή μορφολογία καθώς αυξάνει το  $\chi$ .

Όταν το  $\chi_N$  αυξάνεται λίγο πάνω από το 105 αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά, η ισορροπία ανάμεσα σε εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες οδηγεί σε μία μετάπτωση από την αταξία στην τάξη, όπου όμως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστάδων είναι ασθενείς, οι αλυσίδες παραμένουν αδιατάρακτες και παρατηρείται μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται σαν διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο. Ο τρόπος μεταβολής της συγκέντρωσης ως συνάρτηση της απόστασης από την μεσεπιφάνεια για το όριο ασθενούς διαχωρισμού απεικονίζεται στο Σχήμα 2.75 Α.

#### Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

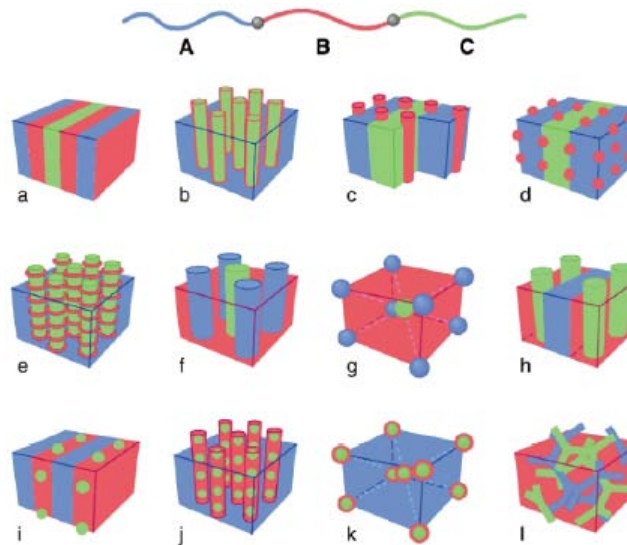
Άλλη μία περιοχή στα διαγράμματα φάσεων των πολυμερών είναι το όριο ενδιάμεσου διαχωρισμού. Εδώ οι αλληλεπιδράσεις των αλυσίδων δεν είναι ισχυρές αλλά ούτε και ασθενείς. Έχουμε μέτρια έως αμελητέα αναμιξιμότητα και μέτρια έως αμελητέο εύρος μεσεπιφάνειας. Τα όρια του είναι  $12,5 \leq \chi_N \leq 95$ .

#### Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών

Η διαφοροποίηση σε σχέση με τα δισυσταδικά συμπολυμερή τύπου AB είναι ότι στα ABC η μεσαία συστάδα είναι συνδεδεμένη και στα δύο άκρα της με ομοιοπολικό δεσμό με διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες που είναι τοποθετημένες σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες των μικροπεριοχών A-B και A-C. Πολύ σημαντική διαφορά είναι ότι η μορφολογία ισορροπίας και τα διαγράμματα φάσεων επηρεάζονται από περισσότερες παραμέτρους. Ο μορφολογικός διαχωρισμός εξαρτάται από τους εξής παράγοντες [106].

- Τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού N
- Τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης ( $\chi_{AB}, \chi_{AC}, \chi_{BC}$ )
- Το κλάσμα όγκου ( $\phi_A, \phi_B$ )
- Την αλληλουχία των συστάδων

Μερικές από τις δομές μορφολογίας που έχουν προκύψει απεικονίζονται στο Σχήμα 2.78.



**Σχήμα 2.78:** Αναπαράσταση ορισμένων μορφολογιών για τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου ABC.

### 2.5.2 Κρυστάλλωση Πολυμερών

Πριν το 1920 οι επιστήμονες δεν πίστευαν ότι τα μακρομόρια μπορούν να υπάρξουν στην μορφή κρυστάλλων. Στις αρχές του 1920 ο Haworth κατάφερε με ακτίνες-X να δείξει ότι η εκτεταμένη κελουλόζη είναι ένα κρυσταλλικό πολυμερές. Το 1925 ο Katz έδειξε το ίδιο για ένα εκτεταμένο φυσικό ελαστικό [2].

Η εμφάνιση κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές είναι κάτι Πολυ σημαντικό για τα πολυμερή, αφού έχει άμεση σχέση με της ιδιότητές τους. Προϋπόθεση για την κρυσταλλικότητα είναι να «πακετάρονται» οι αλυσίδες σε τρισδιάστατο πλέγμα. Ακόμα θα πρέπει οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων να είναι αρκετά ισχυρές, ώστε να ευνοείται η οργάνωση.

Η κρυστάλλωση είναι ουσιαστικά η μετάβαση από την κατάσταση τήγματος στην στερεά κατάσταση. Αντίστοιχο είναι και το φαινόμενο τήξης των κρυσταλλικών περιοχών. Με αύξηση της θερμοκρασίας ο ειδικός όγκος του πολυμερούς αυξάνει, αρχικά αργά. Με σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας η παρεχόμενη ενέργεια δύναται να αποδιοργανώσει τις κρυσταλλικές περιοχές. Τότε γίνεται απότομη αύξηση του ειδικού όγκου. Αυτή η θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία τήξης  $T_m$ . Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από εύρος περιοχής τήξης, εξαιτίας της συνήθους πολυμοριακότητας των πολυμερικών αλυσίδων. Οι αλυσίδες των πολυμερών δεν έχουν όλες το ίδιο μήκος, για αυτό και δεν έχουν τέλεια οργάνωση όπως τα μικρά μόρια.

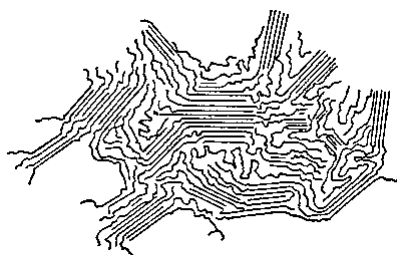
Η εισαγωγή δακτυλίων σε μία γραμμική αλυσίδα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας τήξης, λόγω μείωσης της εντροπίας διαμόρφωσης στο τήγμα.

Χαρακτηριστικές διαφορές παρατηρούνται μεταξύ αρωματικών πολυεστέρων σε σχέση με αντίστοιχες αλειφατικές τους δομές. Είναι σίγουρο και σαφές ότι η δομή των αλυσίδων επηρεάζει τη θερμοκρασία τήξης. Δύο είναι οι κύριοι παράγοντες που εμπλέκονται: η ευκαμψία της αλυσίδας και η ισχύς των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η ευκαμψία είναι ενδομοριακός παράγοντας, ενώ η ισχύς των αλληλεπιδράσεων είναι διαμοριακός παράγοντας. Όσο αυξάνει η δυσκαμψία (με εισαγωγή άκαμπτων τμημάτων όπως αρωματικοί δακτύλιοι ή ογκώδεις υποκαταστάτες) αυξάνεται η θερμοκρασία τήξης, λόγω αύξησης της δυσκαμψίας. Επίσης με αύξηση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων παρατηρείται αύξηση του σημείου τήξης.

Σημαντική είναι η ύπαρξη διακλαδώσεων στο πολυμερές, χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το LDPE (με διακλαδώσεις) και το HDPE (χωρίς διακλαδώσεις). Το διακλαδισμένο πολυμερές έχει μικρότερη θερμοκρασία τήξης. Γενικά οι ισοτακτικές δομές ευνοούν το πακετάρισμα, άρα και την κρυσταλλικότητα. Κατά την κρυστάλλωση πολυμερών σχηματίζονται διάφορα μεγέθη κρυστάλλων με αποτέλεσμα όταν τήκεται το πολυμερές να παρουσιάζει εύρος θερμοκρασίας τήξης εξαιτίας του διαφορετικού ρυθμού τήξης των διαφόρων κρυστάλλων [4].

Ο συνδυασμός άμορφων και κρυσταλλικών περιοχών σε ένα πολυμερές ποικίλει, όμως κατά την διάρκεια της ψύξης από τήγμα του πολυμερούς, υπάρχει η περίπτωση να υπάρξει μειωμένη κρυσταλλικότητα λόγω του λίγου χρόνου που έχει η πολυμερική αλυσίδα να διαταχθεί [2].

Από τις πρώτες ήδη μελέτες είχε διαπιστωθεί ότι τα πολυμερή δεν κρυσταλλώνεται σε ποσοστό 100%, αλλά ότι οι κρυσταλλικές περιοχές συνδέονται με άλλες άμορφες. Το μοντέλο που αρχικά προτάθηκε, για να περιγράψει αυτό το φαινόμενο ήταν το μοντέλο του θυσσανωτού μικκυλίου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο το ίδιο μακρομόριο διέρχεται διαδοχικά από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές. Με άλλα λόγια οι κρυσταλλικές περιοχές δημιουργούνται από διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Το μοντέλο αυτό απρρίφθηκε γιατί αδυνατούσε να εξηγήσει την απότομη μεταβολή της πυκνότητας από την κρυσταλλική στην άμορφη περιοχή. Από μελέτες κρυστάλλωσης πολυμερών σε αραιά διαλύματα διαπιστώθηκε ότι η βασική μορφολογική μονάδα είναι ο ιφυλλο αδής κρυσταλλίτες. Στο Σχήμα 2.7.9 απεικονίζεται η μορφή του θυσσανωτού μικκυλίου [4].

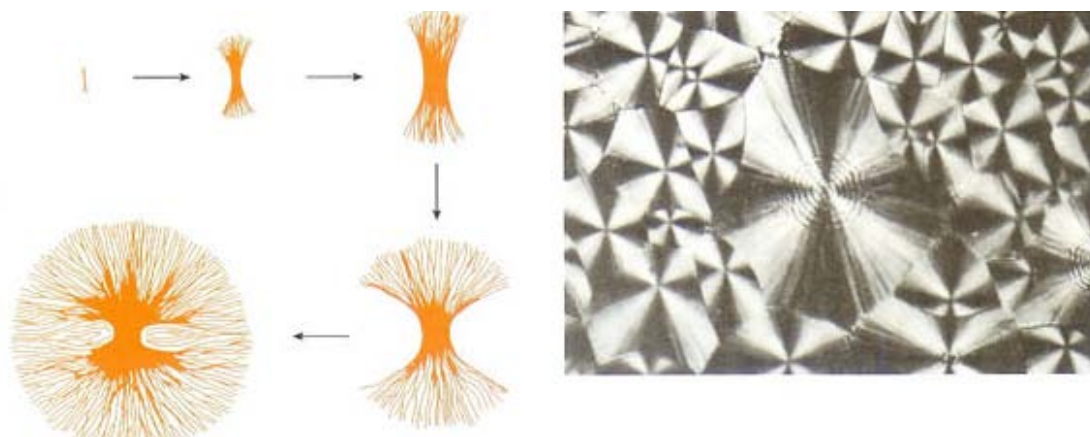


**Σχήμα 2.79:** Μοντέλο θυσσανωτού μικκυλίου, για την εξήγηση του μοντέλου κρυσταλλικότητας.

Πολλά πολυμερή οργανώνονται σε μονούς κρυστάλλους, από αραιά διαλύματα ή ακόμα και δομές διαμαντιού όπως το γραμμικό πολυαιθυλένιο [2].

Όσο αφορά στο κρυσταλλικό φυλλίδιο η μέγιστη κρυσταλλικότητα επιτυγχάνεται όταν οι αλυσίδες αναδιπλώνονται κανονικά και εισέρχονται πάλι στην κρυσταλλική δομή σε γειτονική θέση ως προς το σημείο εξόδου. Σε άλλη προσέγγιση πάνω από την επιφάνεια του φυλλιδίου υπάρχει μία άμορφη στοιβάδα από τα τμήματα των αλυσίδων που εξέρχονται.

Κατά την κρυστάλλωση των πολυμερών από τήγμα, η βασική μορφολογική μονάδα είναι το κρυσταλλικό φυλλίδιο, εδώ όμως δεν υπάρχει διαλύτης και τα φυλλίδια οργανώνονται περαιτέρω σε μεγαλύτερη κλίμακα. Δηλαδή στο πρώτο στάδιο παρατηρείται μία παράλληλη διεύθετηση των φυλλιδίων σε συγκροτήματα (crystal stacks). Αυτές οι δομές οργανώνονται ακόμα περισσότερο σε ακτινική διεύθετηση που ονομάζονται σφαιρουλίτες (spherulites). Η ιεράρχηση των δομών κατά την κρυστάλλωση από τήγμα είναι κρυσταλλικά φυλλίδια με αναδίπλωση αλυσίδων, συγκροτήματα φυλλιδίων και τελικά σφαιρουλίτες. Η ακριβής δομή και το μέγεθος των σφαιρουλιτών επηρεάζεται σημαντικά από παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος, και την θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Στο Σχήμα 2.80 απεικονίζεται η δομή ενός σφαιρουλίτη [4].



**Σχήμα 2.80:** Αναπαράσταση της δομής του σφαιρουλίτη. Απεικόνιση ανάλογη με εκείνη του συμβόλου στην σημαία της Μάλτας (σταυρός της Μάλτας).

Η ταχύτητα κρυστάλλωσης των πολυμερών δίνεται από την εξίσωση του Avrami:

$$\frac{m_t}{m_o} = e^{-kt^n}, \text{ όπου:}$$

- $m_t$  η μάζα τήγματος του πολυμερούς σε χρόνο  $t$
- $m_o$  η μάζα τήγματος στην έναρξη της κρυστάλλωσης
- $k$  η σταθερά της ταχύτητας
- $n$  ο εκθέτης Avrami, ο οποίος εξαρτάται από τον τύπο της πυρήνωσης και την διεργασία ανάπτυξης κρυστάλλων

Μία άλλη έκφραση της εξίσωσης δίνει απευθείας το κλάσμα  $\phi$  του κρυσταλλούμενου πολυμερούς  $\phi = 1 - e^{-kt^n}$ . Γενικά το  $n$  κυμαίνεται μεταξύ του 1 και 4. Την μεγαλύτερη τιμή την λαμβάνει όταν η κρυστάλλωση γίνεται λίγο χαμηλότερα από το σημείο τήξης [1].

### 2.5.3 Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης

Για να υπάρξει κρυσταλλικότητα στα πολυμερή, πρέπει οι αλυσίδες να είναι συμμετρικές και χωρίς δομικές ατέλειες, ώστε να επιτευχθεί το μέγιστο πακετάρισμα, σε οργανωμένες δομές (κρυσταλλικές). Λόγω της φύσης τους όμως υπάρχουν δομικές ατέλειες και για αυτό δεν γίνεται 100% κρυσταλλικότητα. Οι περιοχές χωρίς οργάνωση χαρακτηρίζονται ως υαλώδεις ή άμορφες. Ανάμεσα σε κρυσταλλικές και υαλώδεις περιοχές παρατηρούνται διαφορετικές ιδιότητες. Η μετάπτωση των πολυμερών από την υαλώδη κατάσταση στην ιξωδοελαστική (από την σκληρή και εύθραυστη στην μαλακή και εύκαμπτη), αποκαλείται υαλώδης μετάπτωση και η θερμοκρασία όπου συμβαίνει το φαινόμενο αυτό είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$ . Στον Πίνακα 2.11 φαίνονται κάποιες χαρακτηριστικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης για πολυμερή [1,35].

**Πίνακας 2.11:** Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, για συγκεκριμένα πολυμερή

Πολυμερές	T <sub>g</sub> (°C)
Πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη)	-123
Πολυαιθυλένιο	-120
Πολυ(cis-βουταδιένιο)	-100
Πολυισοβουτυλένιο	-73
Πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο)	-73
Πολυ(cis-ισοπρένιο)	-72
Πολυ(αιθυλενοξειδίο)	-67
Πολυ(trans-βουταδιένιο)	-60
Πολυ(trans-ισοπρένιο)	-53
Πολυ(αδιπικός αιθυλενεστέρας)	-50
Πολυ(μεθυλένο οξειδίο)	Από -80 έως -30
Πολυ(ακρυλικός αιθυλενεστέρας)	-24
Πολυχλωροπρένιο	-20
Πολυπροπυλένιο	Από -10 έως -18
Πολυ(ακρυλικός μεθυλεστέρας)	10
Nylon 6,10	50
Nylon 6,6	Από 45 έως 57
Nylon 6	Από 46 έως 60
Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	80
Πολυβινυλοχλωρίδιο	87
Πολυστυρένιο	100
Πολυακρυλονιτρίλιο	100
Πολυ(p-χλωροστυρένιο)	110
Nylon 3	111
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)	Από 105 έως 126
Πολυ(μεθακρυλικό οξύ)	130
Πολυ(α-βίνυλο ναφθαλίνο)	135
Πολυσουλφόνη	190
Πολυ(διφαινύλο σιλοξάνη)	230

Όταν ένα δείγμα από την στερεά κατάσταση περνάει στην υγρή κατάσταση, τότε η θερμική ενέργεια που έχει δεχτεί είναι αρκετή για να υπερνικήσει τις διαμοριακές δυνάμεις, (θερμοκρασία τήξης T<sub>m</sub>). Στις πολυμερικές αλυσίδες όταν αυξάνεται η θερμοκρασία κάποια τμήματα κινούνται, όχι όλα, οπότε συνολικά η αλυσίδα θεωρείται ακίνητη. Αυτές οι τμηματικές κινήσεις είναι τοπικές και χαρακτηρίζονται ως ενδογενείς κινήσεις Brown. Αυξάνοντας την θερμοκρασία η κατάλληλη ενέργεια δίνεται στο σύστημα και ολόκληρες αλυσίδες κινούνται. Αυτού του είδους η κίνηση ονομάζεται μοριακή κίνηση, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν ενεργοποιηθεί όλες οι μοριακές κινήσεις και το πολυμερές ρέει. Ανάμεσα στην στερεά ακίνητη κατάσταση και την υγρή πλήρως κινούμενη κατάσταση του



πολυμερούς, υπάρχει μία ενδιάμεση κατάσταση. Σε αυτήν την κατάσταση ενεργοποιημένες είναι μόνο οι τμηματικές καταστάσεις και όχι οι μοριακές. Έτσι επιμέρους τμήματα της αλυσίδας κινούνται, ενώ συνολικά οι αλυσίδες είναι ακίνητες. Αυτή η κατάσταση συνδυάζει την στερεή με την υγρή κατάσταση και θεωρείται ως ελαστομερής κατάσταση (rubbery state). Όταν ασκούνται εξωτερικές δυνάμεις σε ένα πολυμερικό υλικό σε αυτή την κατάσταση, συμπεριφέρεται και ως ιξώδες υγρό αλλά και ως ελαστικό στερεό, δηλαδή εμφανίζει ιξωδοελαστικές ιδιότητες.

Το κρυσταλλικό υλικό έχει αδυναμία κίνησης των μορίων αλλά οργανωμένη δομή σε αντίθεση με το υγρό. Η ενδιάμεση αυτή κατάσταση που έχει προαναφερθεί εμφανίζεται εξωτερικά ως στερεό, λόγω αδυναμίας κίνησης αλλά μπορεί να κρυσταλλωθεί ώστε να αποκτήσει μία περιοδική δομή. Έτσι ουσιαστικά η υαλώδης κατάσταση είναι μία κατάσταση όπου οι μοριακές κινήσεις έχουν «παγώσει».

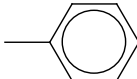
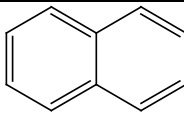
Όταν ένα πολυμερές δεν έχει τις προϋποθέσεις για να σχηματίσει κρυσταλλικές περιοχές τότε θα μπορεί να βρίσκεται στην υαλώδη, ελαστομερή ή υγρή κατάσταση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τόσο η τμηματική όσο και η μοριακή κίνηση είναι παγωμένες, δηλαδή το πολυμερές βρίσκεται σε υαλώδη κατάσταση. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται μετάπτωση από την υαλώδη στην ελαστομερική κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Εάν το πολυμερές θερμανθεί περαιτέρω σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$  τότε σε κάποιο σημείο θα ενεργοποιηθούν και οι μοριακές κινήσεις με αποτέλεσμα το δείγμα να ρέει. Η θερμοκρασία στην οποία γίνεται η μετάπτωση από την ελαστομερική στην υγρή κατάσταση ονομάζεται σημείο ροής ή θερμοκρασία ροής,  $T_f$ . Ένα πολυμερές που δεν εμφανίζει κρυσταλλικές περιοχές δεν παρουσιάζει θερμοκρασία τήξης, παρά μόνο  $T_g$  και  $T_f$ .

Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει πολυμερές το οποίο να είναι 100 % κρυσταλλικό. Ανάμεσα στις κρυσταλλικές δομές υπάρχουν άμορφες περιοχές. Έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, λόγω των άμορφων περιοχών, αλλά και θερμοκρασία τήξης λόγω των κρυσταλλικών δομών. Κάτω από το  $T_g$  οι άμορφες περιοχές βρίσκονται στην υαλώδη κατάσταση και οι κρυσταλλικές δομές μένουν ανεπηρέαστες. Στο  $T_g$  οι άμορφες περιοχές μεταπίπτουν στην ελαστομερική κατάσταση, χωρίς να παρατηρείται κάποια επίδραση στις κρυσταλλικές δομές. Με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας στο  $T_m$  τήκονται οι κρυσταλλίτες και όλο το δείγμα μεταβαίνει στην υγρή κατάσταση. Την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης την επηρεάζουν κάποιοι παράμετροι που έχουν άμεση σχέση με την δομή του πολυμερούς αλλά και με το εξωτερικό περιβάλλον του.

### Ευκαμψία Μακρομοριακής Αλυσίδας

Η πιο σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Πρόκειται για την ικανότητα της αλυσίδας να περιστρέφεται γύρω από τους δεσμούς που την συγκροτούν. Όσο πιο εύκαμπτη η πολυμερική αλυσίδα τόσο πιο εύκολα πραγματοποιούνται οι τμηματικές κινήσεις και άρα τόσο μικρότερη θα είναι η λαμβανόμενη τιμή της  $T_g$ . Στα συμμετρικά πολυμερή η ευκαμψία των μακρομορίων καθορίζεται από την φύση των δεσμών της κύριας αλυσίδας. Πολυμερή που έχουν αλληλουχίες δεσμών, όπου η περιστροφή είναι εύκολη, όπως στο πολυαιθυλένιο, πολυαιθυλενοξείδιο και στις σιλοξάνες χαρακτηρίζονται από Πολυ χαμηλές τιμές υαλώδους μετάπτωσης. Με την εισαγωγή κατά μήκος της αλυσίδας άκαμπτων ομάδων εισάγονται υψηλά ενεργειακά φράγματα περιστροφής με αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών  $T_g$ . Σε ασύμμετρα πολυμερή όπως στα βινυλικά  $-(CH_2-CHX)-$  η ομάδα X, εισάγει ενεργειακά φράγματα που παρεμποδίζουν την περιστροφή, έτσι η ευκαμψία μειώνεται και αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Εάν υπάρχουν δύο υποκαταστάτες στο ίδιο άτομο άνθρακα, η ευκαμψία μειώνεται ακόμα περισσότερο και αυξάνεται η  $T_g$ . Το πολυστυρένιο έχει  $T_g = 100^\circ C$  ενώ το πολυ(α-μέθυλο στυρένιο) έχει  $T_g = 175^\circ C$  [4]. Στον Πίνακα 2.12 φαίνεται το πώς αλλάζει η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης με βάση τον πλευρικό υποκαταστάτη που εμφανίζουν ορισμένα πολυμερή [35].

**Πίνακας 2.12:** Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης με βάση τον πλευρικό υποκαταστάτη βινυλικού μονομερούς

Πολυμερές	Υποκαταστάτης R	$T_g$ ( $^\circ C$ )
Πολυαιθυλένιο	-H	-125
Πολυπροπυλένιο (ατακτικό)	-CH <sub>3</sub>	-20
Πολυβινυλοχλωρίδιο	-Cl	89
Πολυακρυλονιτρίλιο	-CN	100
Πολυστυρένιο		100
Πολυ(α-βίνυλο-ναφθαλίνο)		135

### Ισχύς Διαμοριακών Δυνάμεων

Οι διαμοριακές δυνάμεις επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι δυνάμεις τόσο μεγαλύτερη ενέργεια πρέπει να δοθεί για να λάβει χώρα ενεργοποίηση των τμηματικών κινήσεων. Σε υδρογονανθρακικά

πολυμερή αυτές οι δυνάμεις είναι Van der Waals, δηλαδή αρκετά ασθενείς. Αυξάνοντας την πολικότητα των ομάδων της πολυμερικής αλυσίδας, αυξάνουν και οι διαμοριακές δυνάμεις, άρα και το  $T_g$ . Το  $T_g$  του nylon-6 είναι 52°C Πολυ πιο υψηλό από τους -120°C του πολυαιθυλενίου όπου υπάρχουν μόνο δυνάμεις Van der Waals.

### Πίεση

Με την άσκηση εξωτερικής πίεσης στο πολυμερές σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της  $T_g$  ο ελεύθερος όγκος μειώνεται και κατά συνέπεια το πολυμερές είναι πιο κοντά στην υαλώδη μετάπτωση.

### Μοριακό βάρος

Η επίδραση είναι σχεδόν ίδια για όλα τα πολυμερή. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος, αυξάνεται το  $T_g$  μέχρι κάποια οριακή τιμή μοριακού βάρους (συνήθως ~ 20.000 g/mol). Πάνω από αυτή την τιμή δεν αλλάζει η  $T_g$ .

### Τακτικότητα

Η επίδραση της τακτικότητας στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να είναι Πολυ σημαντική σε ορισμένες περιπτώσεις. Η ενεργοποίηση των τμηματικών κινήσεων στη συνδιοτακτική δομή απαιτεί υψηλότερη ενέργεια από ότι στην ισοτακτική δομή, λόγω κυρίως της δυσκολίας περιστροφής στην πρώτη περίπτωση.

### Βαθμός δικτύωσης

Γενικά με την αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών μειώνεται ο ελεύθερος όγκος του δείγματος με άμεση συνέπεια την αύξηση της  $T_g$ .

### Κρυσταλλικότητα

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζει σημαντικά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, χωρίς ωστόσο να μπορούν να εξαχθούν γενικά αποτελέσματα. Ένα πολυμερές με Πολυπλοκη συμπεριφορά είναι το πολυαιθυλένιο. Διάφορες τιμές  $T_g$  έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία (-120°C, -80°C, -30°C) από μετρήσεις σε πλήθος πειραμάτων. Έχει μάλιστα αναφερθεί και περίπτωση, όπου εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες  $T_g$  στο ίδιο δείγμα ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Η μικρότερη τιμή αποδίδεται στην καθαρά άμορφη φάση του πολυμερούς, ενώ η μεγαλύτερη στις άμορφες περιοχές μεταξύ των κρυσταλλιτών.

### Θερμοκρασία Υαλώδους Μετάπτωσης στα Συμπολυμερή

Τα τυχαία συμπολυμερή δύο μονομερών με διαφορετική θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζουν συνήθως μία ενδιάμεση θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η ακριβής τιμή της επηρεάζεται από τη σύσταση του συμπολυμερούς και τις τιμές των  $T_g$  των δύο καθαρών ομοπολυμερών. Η απλούστερη εξίσωση υπολογισμού του  $T_g$  του συμπολυμερούς, δίνεται από τον τύπο: 
$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$$
 Όπου οι δείκτες  $T_{g1}$  &  $T_{g2}$  είναι τα  $T_g$  των δύο ομοπολυμερών και  $W_1$ ,  $W_2$  τα κλάσματα βάρους των δύο συστατικών στο συμπολυμερές.

Διαφορετική συμπεριφορά εμφανίζεται στα κατά συστάδες συμπολυμερή του τύπου A-B. Αν οι δύο συστάδες είναι μεταξύ τους ασυμβατές τότε το σύστημα θα οδηγείται σε μικροφασικό διαχωρισμό, δηλαδή θα σχηματίζονται ξεχωριστές φάσεις του A και B. Αν το μέγεθος των μικροφάσεων αυτών είναι μεγαλύτερο από μία κρίσιμη τιμή τότε κάθε μία από αυτές θα δίνει ξεχωριστή  $T_g$ . Οι επιμέρους τιμές  $T_g$  αντιστοιχούν στις τιμές των δύο ομοπολυμερών. Αν οι δύο συστάδες A και B είναι αναμειξίμες, σε μοριακή κλίμακα και σχηματίζουν μία φάση τότε το συμπολυμερές εμφανίζει μία  $T_g$  (υπάρχει και η περίπτωση σε πλήρως αναμειξίμα δείγματα η εμφάνιση δύο τιμών  $T_g$  λόγω τοπικής συγκέντρωσης του ενός συστατικού σε μια περιοχή). Κατά συνέπεια η μελέτη του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης σε συμπολυμερή, αλλά και σε μίγματα ομοπολυμερών μπορεί να δώσει απαντήσεις σχετικά με την συμβατότητα των επιμέρους συστατικών A και B [4].

## Κεφάλαιο 3

### Μοριακός-Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

#### 3.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός

##### 3.1.1 Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC), που ονομάζεται αλλιώς και χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) είναι μία έμμεση μέθοδος προσδιορισμού μοριακών βαρών. Αποτελεί μία από τις πιο γρήγορες και αξιόπιστες μεθόδους προσδιορισμού του συντελεστή κατανομής μοριακών βαρών,  $I$ . Το δείγμα μεταφέρεται από τον φέροντα διαλύτη μέσα σε στήλες πληρωμένες με πορώδες υλικό. Τα μακρομόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε περισσότερους πόρους καθυστερώντας σε αντίθεση με μόρια με μεγαλύτερο μέγεθος που εκλούνται νωρίτερα. Έτσι επιτυγχάνεται διαχωρισμός μοριακών ειδών ανάλογα με τον υδροδυναμικό όγκο. Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλους ανιχνευτές (π.χ ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) ή ανιχνευτή UV).

Επειδή ο διαχωρισμός βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς, ο προσδιορισμός του μέσου μοριακού βάρους διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής μακρομοριακών αλυσίδων από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση, απαιτείται η χρήση της παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς. Όταν τα υπό εξέταση πολυμερή είναι Πολυπλοκων αρχιτεκτονικών τα αποτελέσματα για το MB είναι μόνο ποιοτικά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο υδροδυναμικός όγκος των συμπολυμερών εξαρτάται και από την δομή και από την σύσταση. Η διαχωριστική ικανότητα εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, την θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.1.

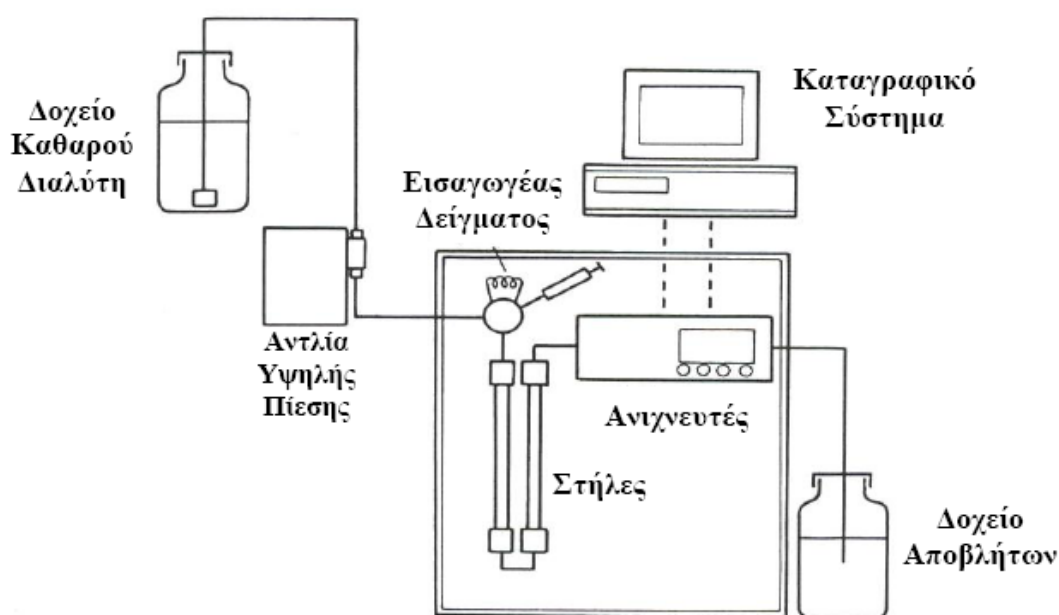
Τα βασικά τμήματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι:

- Ένα αποθηκευτικό δοχείο καθαρού διαλύτη
- Ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης
- Εισαγωγή δείγματος
- Στήλες με κατάλληλο πορώδες υλικό (τουλάχιστον 3)
- Ανιχνευτές (RI) και (UV) σε σειρά με τις στήλες
- Καταγραφικό σύστημα
- Αποθηκευτικό δοχείο αποβλήτων

Ο διαλύτης διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην SEC. Πρέπει να είναι Πολυ καλός διαλύτης για το προς εξέταση πολυμερές καθώς και να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το THF (τετραϋδοφουράνιο) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος διαλύτης στην SEC για στυρενικά, διενικά και μεθακρυλικά πολυμερή.

Χρησιμοποιώντας καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα μονοδιάσπαρτα δείγματα πολυμερούς, (π.χ πρότυπα PS) είναι γνωστός ο χρόνος κατακράτησης στη στήλη των μορίων συγκεκριμένου μοριακού βάρους και αρχιτεκτονικής, επομένως γίνεται εφικτή η μετατροπή του όγκου έκλουσης σε μοριακό βάρος.

Ο όγκος έκλουσης  $V_e$  δίνεται από την εξίσωση :  $V_e = V_0 + K_{sec} V_E$ , όπου  $V_0$  είναι ο νεκρός όγκος (ο όγκος της στήλης που δεν καταλαμβάνεται από το πορώδες υλικό) και  $K_{sec}$  είναι ο συντελεστής κατανομής του μακρομορίου  $i$  (ο λόγος της συγκέντρωσης του  $i$  στους πόρους ως προς αυτή στο νεκρό όγκο). Τέλος  $V_E$  είναι ο συνολικός εσωτερικός όγκος όλων των πόρων [4,5,19].



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της οργάνωσης SEC.

Εκτός από τον κλασικό ανιχνευτή του δείκτη διάθλασης (RI) Πολυ σημαντικός είναι και ο ανιχνευτής UV ο οποίος μπορεί να ανιχνεύσει πολυμερή που φέρουν συγκεκριμένες ομάδες (χρωμοφόρες ομάδες) ή αρωματικούς δακτύλιους. Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται για την ανάλυση, πρέπει να είναι καλός για τα προς εξέταση πολυμερή. Κάποιας φορές η αύξηση της θερμοκρασίας βοηθά στο να γίνει ο διαλύτης ακόμα καλύτερος για το πολυμερές. Επίσης τα άλατα των αλκαλίων πρέπει να αποφεύγονται διότι διαβρώνουν το σημείο εισαγωγής του δείγματος καθώς και «μολύνουν» τις στήλες [107].

Επειδή τα αποτελέσματα από αυτήν την μέθοδο βασίζονται στον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς και συνεπώς στον όγκο έκλουσής του, πρέπει να δίνεται μεγάλη σημασία στο να μην υπάρχουν αλλαγές κατά την διάρκεια της μέτρησης. Για παράδειγμα αλλαγή στον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η ροή της μέτρησης, πιθανή υποβάθμιση των στηλών, ενθαλπικές

αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με το υλικό των στηλών αποτελούν φαινόμενα που μπορούν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα.

Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθοριωμένοι διαλύτες για τον χαρακτηρισμό των πολυμερών (ιδιαίτερα για τα κρυσταλλικά nylon, εξαιτίας της υψηλής πολικότητας), όπως η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη (TFE) και εξαφθορο-2-ισοπροπανόλη (HIFP) [107]. Όσο αφορά στα φθοροπολυμερή, υπάρχουν δύο κατηγορίες, αυτά τα οποία έχουν τα άτομα φθορίου σαν παράπλευρες ομάδες και αυτά που τα έχουν στην κύρια αλυσίδα. Γενικά η πρώτη κατηγορία πολυμερών διαλύεται σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, ενώ για την δεύτερη κατηγορία υπάρχουν κάποιοι άλλοι διαλύτες όπως η n-μεθυλοπυρολιδιδόλη και το διμέθυλο ακεταμίδιο. Όσο αφορά στο φυσικό ελαστικό καθώς και στο συνθετικό ελαστικό οι κοινοί οργανικοί διαλύτες επαρκούν για τον χαρακτηρισμό σε διάλυμα. Ανάμεσα στο φυσικό και το συνθετικό ελαστικό υπάρχουν κάποιες διαφορές ειδικά στις παραμέτρους K & a. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται οι διαφορές αυτές [107].

**Πίνακας 3.1:** Παράμετροι K & a για το φυσικό και συνθετικό ελαστικό

Πολυμερές	Διαλύτης	Θερμοκρασία (°C)	$K \cdot 10^{-4}$	A
Φυσικό ελαστικό	THF	25	1.09	0.79
Πολυβουταδιένιο	THF	25	2.36	0.75
Πολυισοπρένιο	THF	25	1.77	0.735
Πολυ(διμέθυλο σιλοξάνη)	CHCl <sub>3</sub>	30	0.54	0.77

Για τον χαρακτηρισμό μέσω υγρής χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για πρωτεΐνες, οι συνθήκες είναι αρκετά διαφορετικές. Όταν το υλικό των πόρων δεν είναι σίλικα αλλά δικτυωμένο πολυστερένιο, οι πόροι της στήλης έχουν μερικό φορτίο αρνητικό, λόγω των καρβοξυλικών ομάδων. Οι πρωτεΐνες έχουν μερικώς θετικό φορτίο, άρα μπορεί να υπάρξει φυσική προσρόφηση της πρωτεΐνης στις στήλες και να δώσει λανθασμένα αποτελέσματα. Αυτή η συμπεριφορά αποφεύγεται με την εισαγωγή διαλύτη με αυξημένο ιοντικό χαρακτήρα, ώστε να εξαφανιστεί η πιθανότητα προσρόφησης. Ακόμα η αλλαγή του pH του διαλύματος είναι μία λύση αλλά πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή, διότι οι πρωτεΐνες είναι σταθερές σε συγκεκριμένες τιμές pH, οπότε αν αυτό διαφοροποιηθεί, αλλάζει και η διαμόρφωση των πρωτεϊνών [107].

### 3.1.2 Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία αποτελεί βασικό μέρος της φυσικοχημείας και ασχολείται με την μελέτη της αλληλεπίδρασης της ύλης με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η φασματοσκοπία ανήκει στις φυσικές μεθόδους ανάλυσης της ύλης, όπου μετράται η ένταση

της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος ( $\lambda$ ) ή της συχνότητας ( $\nu$ ).

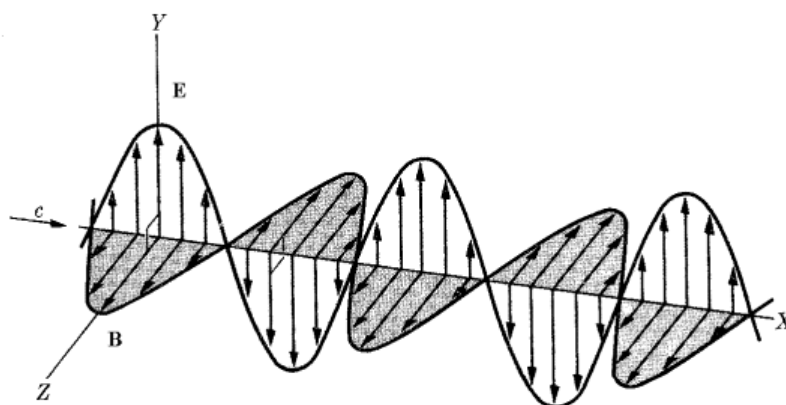
Από το φάσμα των συχνοτήτων, που περιλαμβάνει την περιοχή από τις ακτίνες  $\gamma$  μέχρι τις ραδιοσυχνότητες, η υπέρυθη φασματοσκοπία (infrared, IR spectroscopy) χρησιμοποιεί εκείνη την περιοχή του φάσματος που εκτείνεται μεταξύ 2.5-25 $\mu$  (4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ). Η υπέρυθη φασματοσκοπία βρίσκει πολλές εφαρμογές στην ανάλυση και τη δομή της ύλης και είναι μία τεχνική που εξελίσσεται ταχύτατα.

Η υπέρυθη φασματοσκοπία χρησιμοποιείται ευρύτατα στη βιομηχανία για τον έλεγχο της δομής και ανάλυσης οργανικών, ανόργανων, πολυμερών και βιολογικών υλικών.

Αποτελεί μία απλή τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση στερεών, υγρών ή αερίων υλικών, ενώ η απαιτούμενη προς ανάλυση ποσότητα του υλικού είναι Πολυ μικρή. Η νέα γενιά φασματοφωτομέτρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier έχει διευρύνει την χρήση τους και σε περισσότερο Πολυπλοκα συστήματα, όπως είναι τα υδατικά διαλύματα βιολογικών μορίων και βιοπολυμερών. Η υπέρυθη φασματοσκοπία είναι περισσότερο εύχρηστη σε σχέση με την NMR (πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού), EPR (ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού) ή την υπεριώδη φασματοσκοπία διότι δεν απαιτεί ειδικές συνθήκες ώστε να ληφθεί το φάσμα.

Ανακαλύφθηκε από τον Sir W. Hersch e το 18 0 0ε πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Η μέτρηση φασμάτων απορρόφησης καθαρών ουσιών έγινε το 1903 από τον W. Coblentz. Τέλος, το 1930η υπέρυθη φασματοσκοπία αρχίζει να χρησιμοποιείται στην Οργανική Χημεία για την ταυτοποίηση των ενώσεων, ενώ αργότερα η βιομηχανία χρησιμοποιεί την μέθοδο αυτή για ποσοτική ανάλυση.

Η ηλεκτρομαγνητική ενέργεια μεταφέρεται με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα και επιτρέπει την παρατήρηση των φασμάτων απορρόφησης (absorption spectra). Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα αποτελούνται από δύο εναλλασσόμενα κύματα, τα ηλεκτρικά και τα μαγνητικά, που έχουν την ίδια συχνότητα, ενώ τα πεδία τους είναι κάθετα μεταξύ τους προς την κατεύθυνση μετάδοσης της ακτινοβολίας (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.2: Αναπαράσταση του ηλεκτρομαγνητικού κύματος.



Τα ηλεκτρικά και μαγνητικά κύματα είναι δυνατόν να διαχωρισθούν μεταξύ τους. Την φασματοσκοπία ενδιαφέρουν κυρίως τα φαινόμενα που προκαλούνται από τις μεταβολές του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου κατά την αλληλεπίδραση του με τα μόρια της ύλης.

Σύμφωνα με την ατομική θεωρία το φως εκπέμπεται όταν τα διεγερμένα φωτόνια μεταπίπτουν από ατομικά τροχιακά υψηλής ενέργειας σε εσωτερικά τροχιακά με μικρότερη ενέργεια, πλησιάζοντας προς τον πυρήνα. Το 1900 ο Max Planck (Nobel 1918) απέδειξε ότι η ενέργεια ενός σώματος είναι ασυνεχής (κβαντισμένη) και υπολογίζεται από την σχέση:  $E = h\nu$  όπου  $h$  είναι η σταθερά του Planck ίση προς  $6.625 \cdot 10^{-27}$  erg.s ή  $6.626 \cdot 10^{-34}$  J.s και  $\nu$  η συχνότητα της ακτινοβολίας ανά δευτερόλεπτο ( $s^{-1}$ ) ή Hertz (Hz). Ο A. Einstein το 1905 (Nobel 1929) γενίκευσε την εξίσωση εφαρμόζοντας την και για την περίπτωση φωτεινής ακτινοβολίας και διατύπωσε το νόμο της ισοδυναμίας της μάζας και ενέργειας,  $E = mc^2$ , όπου  $E$  είναι η ενέργεια σε erg,  $m$  είναι η μάζα του σώματος σε g και  $c$  η ταχύτητα του φωτός.

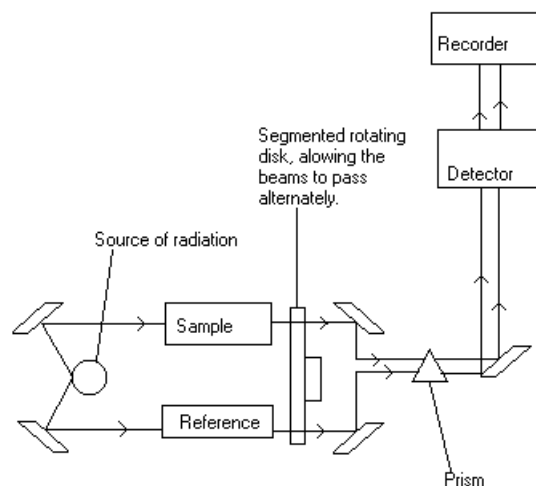
Ο L. de Broglie το 1925 (Nobel 1929) διατύπωσε ότι η ορμή  $p = m \cdot u(c)$  μπορεί να συσχετισθεί με το μήκος  $\lambda$  μίας διακύμανσης βάσει των μετασχηματισμών  $E = h\nu$  και

$$E = mc^2. \quad \nu = \frac{mc^2}{h} = \frac{(mc)c}{h} = \frac{pc}{h} \quad \text{όμως } \nu = c/\lambda \text{ οπότε } \frac{1}{\lambda} = \frac{p}{h} \text{ επομένως: } \lambda = \frac{h}{p}.$$

Ο L. de Broglie με βάση αυτήν την σχέση κατόρθωσε να ερμηνεύσει την ταυτόχρονη ύπαρξη σωματιδίου και κύματος και η θεωρία του επεκτάθηκε για κάθε σώμα μάζας  $m$ . Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε πειραματικά από τους Davinson και Germer (Nobel 1937) με την τεχνική της περίθλασης ηλεκτρονίων.

Αν θεωρηθούν οι ενεργειακές στάθμες  $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$  ενός μορίου τότε το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για την μετάβαση από την κατάσταση  $E_1$  στην  $E_2$  απορρόφηση παρέχεται από την εξίσωση:  $\Delta E = h\nu$ . Αν όμως στο σύστημα υπάρχει μία διεγερμένη κατάσταση  $E_4$  τότε το μόριο κατά την μετάβαση του στη στάθμη 3, δηλαδή σε μία στάθμη με μικρότερη ενέργεια, θα εκπέμψει ακτινοβολία με συγκεκριμένη συχνότητα.

Η γενική αρχή για την μελέτη ενός φάσματος εκπομπής (Σχήμα 3.3) στηρίζεται στην ανάλυση, από ένα πρίσμα, της ακτινοβολίας μίας πηγής η οποία στη συνέχεια προσπίπτει στο προς ανάλυση δείγμα. Η φασματοσκοπία εκπομπής στηρίζεται στην μέτρηση της διαφοράς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο σύστημα και της εξερχόμενης από αυτό.



**Σχήμα 3.3:** Αναπαράσταση φασματογράφου εκπομπής.

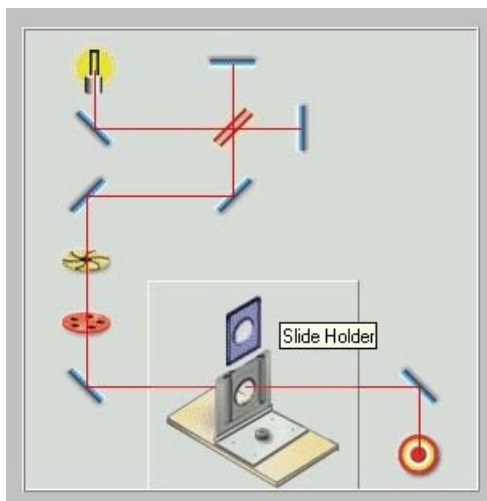
Τα φασματοφωτόμετρα υπέρυθρου απορρόφησης διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς (dispersive spectrophotometers) και τα φασματοφωτόμετρα με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) (Σχήμα 3.4).

Τα φασματοφωτόμετρα διασποράς ή κλασικά αποτελούνται από την πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, τον χώρο του δείγματος, τον μονοχρωμάτορα που αναλύει την ακτινοβολία στα μήκη κύματος από τα οποία αποτελείται και τον ανιχνευτή ακτινοβολίας. Η παραγόμενη από την πηγή ακτινοβολία με σύστημα επίπεδων κάτοπτρων, που βρίσκονται σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, διαχωρίζεται σε δύο δέσμες εκ των οποίων η μία διέρχεται από το δείγμα, ενώ η άλλη από το σύστημα αναφοράς. Ένα σύστημα παλλόμενων κάτοπτρων επιτρέπει την περιοδική διέλευση της δέσμης μέσω του δείγματος και της αναφοράς για να προσπέσει τελικά στον μονοχρωμάτορα. Τέλος η δέσμη διέρχεται από έναν πολλαπλασιαστή και καταλήγει στο καταγραφικό ως κύμανση.

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία με μετασχηματισμό Fourier είναι μία ενδιαφέρουσα τεχνική όπου ένα φάσμα, το οποίο θεωρείται απεριοδική κυματομάδα, λαμβάνεται στο σήμα εξόδου αφού υποστεί ολοκλήρωση κατά Fourier. Το πλεονέκτημα στηρίζεται στο γεγονός ότι το συμβολόμετρο επεξεργάζεται συγχρόνως ολόκληρη την φασματική περιοχή, σε αντίθεση με τα κλασικά φασματοφωτόμετρα όπου η επεξεργασία γίνεται σε μικρά χρονικά διαστήματα για κάθε φασματικό στοιχείο.

Το συμβολόμετρο αποτελείται από δύο κάτοπτρα  $M_1$  και  $M_2$  εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό, το άλλο κινείται, ενώ τα επιπεδά τους παραμένουν κάθετα. Ανάμεσα από τα δύο κάτοπτρα υπάρχει ο διαχωριστής δέσμης  $50/50$  (beam splitter) και χωρίζει την προσπίπτουσα ακτινοβολία σε δύο δέσμες ίσης έντασης. Η μία δέσμη προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ η άλλη στο κινητό. Μετά την ανάκλαση τους στα αναφερόμενα

κάτοπτρα επιστρέφουν στο διαχωριστή δέσμης όπου συμβάλλουν. Τέλος συμβολή τμήματος της ακτινοβολίας οδηγείται στο χώρο του δείγματος, ενώ το υπόλοιπο τμήμα επιστρέφει στην πηγή της ακτινοβολίας.



Σχήμα 3.4: Αναπαράσταση ενός FT-IR.

Η διαφορά διαδρομής των δύο φωτεινών δεσμών είναι  $2 \cdot (OM_1 - OM_2) = \delta$ . Αν το κινητό κάτοπτρο κινείται υπό μορφή βημάτων και η διαφορά διαδρομής είναι μηδέν ή ακέραια πολλαπλάσια του μήκους κύματος της φωτεινής ακτίνας ( $\delta = n \cdot \lambda$ ) παρατηρείται ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αν η διαφορά  $\delta = (n+1/2) \cdot \lambda$  τότε προκύπτει απόσβεση και η ακτινοβολία επιστρέφει στην πηγή. Στην περίπτωση όπου το κινητό κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα το σήμα μεταβάλλεται στον ανιχνευτή ημιτονοειδώς. Τότε η ένταση του σήματος ως συνάρτηση της καθυστέρησης  $I'(\delta)$  δίνεται από τον τύπο:  $I'(\delta) = 0.5 \cdot I(\nu) \cdot (1 + \cos 2\pi\nu\delta)$ . Η ένταση  $I'(\delta)$  είναι γινόμενο της σταθεράς  $0.5 \cdot I(\nu)$  και της μεταβλητής  $(1 + \cos 2\pi\nu\delta)$  η οποία ονομάζεται συμβολογράφημα (interferogram),  $I(\delta): I(\delta) = 0.5 I(\nu) \cos 2\pi\nu\delta$ . Αυτή η εξίσωση είναι η ιδανική, στην πραγματικότητα όμως απαιτείται ένας συντελεστής διόρθωσης  $H(\nu)$  που είναι συνάρτηση του κυματαριθμού.  $I(\delta) = 0.5 H(\nu) I(\nu) \cos 2\pi\nu\delta \Rightarrow I(\delta) = 0.5 B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta$ , όπου ο παράγοντας  $B(\nu)$  συμβολίζει την ένταση της πηγής στον κυματαριθμό  $\nu$ , όπως τροποποιείται κάθε φορά με βάση τα χαρακτηριστικά του οργάνου.

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο του συμβολόμετρου κινείται με σταθερή ταχύτητα  $\nu$  τότε άμεσου ενδιαφέροντος είναι η μεταβολή του συμβολογραφήματος με τον χρόνο  $I(t)$ . Η υστέρηση  $\delta$  με τον χρόνο από την μηδενική θέση δίνεται από την σχέση:  $\delta = 2\nu t$ .

Η μέγιστη τιμή της έντασης θα εμφανίζεται όταν η καθυστέρηση θα ισούται με ακέραιο πολλαπλάσιο του  $\lambda$ . Αν το κινητό και το σταθερό κάτοπτρο απέχουν ίσα από τον διαχωριστή δέσμης ( $\delta=0$ ) τότε οι δύο δέσμες συμβάλλουν με ενίσχυση. Στην περίπτωση αυτή

η ένταση της ακτινοβολίας που φθάνει στον ανιχνευτή ισούται με το άθροισμα των εντάσεων των συμβαλλόμενων δεσμών.

Τα φάσματα απορρόφησης υπερύθρου εμφανίζονται όταν η προσπίπτουσα υπέρυθρη ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με την συχνότητα δόνησης του μορίου.

Για να ληφθούν τα φάσματα, η φωτεινή δέσμη όλων των συχνοτήτων διέρχεται μέσα από το προς μελέτη υλικό και μετράται η διαπερατότητα επί το  $\varphi$  εκατό (%T) ή η απορροφητικότητα (A). Για τον σκοπό αυτό το δείγμα, αν είναι διάλυμα, τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα που επιτρέπει την διέλευση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Συνήθως χρησιμοποιούνται κυψελίδες από NaCl, KBr. Στην περίπτωση της άπω υπερύθρου περιοχής δεν χρησιμοποιούνται αυτά τα υλικά γιατί είναι αδιαφανή, αλλά κυψελίδες από πολυαιθυλένιο. Το πάχος της κυψελίδας κυμαίνεται από 0.01-5mm και εξαρτάται από την συγκέντρωση και το είδος του προς μελέτη υλικού.

Για την λήψη φασμάτων στερεών υλικών συνήθως το υλικό αναμιγνύεται με σκόνη KBr και σχηματίζονται υπό πίεση διαφανείς παστίλιες (pellets) [108].

Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι τα εξής:

1. Γρήγορη και φθηνή τεχνική σε σχέση με άλλες τεχνικές
2. Πολύ ακριβής για συγκεκριμένες ομάδες
3. Πολύ ευαίσθητη για συγκεκριμένες ομάδες
4. Ικανότητα γενικού «αποτυπώματος» της ουσίας

Τα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι:

1. Απαιτούνται ειδικά κελιά μέτρησης
2. Συχνά απαιτείται η διάλυση του δείγματος
3. Δεν υπάρχει καλή ποσοτικοποίηση για τα στερεά

Πολύ σημαντικό είναι ότι η παρουσία του νερού στο δείγμα μπορεί να προκαλέσει λανθασμένα αποτελέσματα, ενώ η παρουσία διαλύτη στην ένωση μπορεί να προκαλέσει αλληλεπίδραση με το προς εξέταση δείγμα. Επίσης δείγματα όπως τα πολυμερή λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους μπορεί να δώσουν συγκεχυμένα σήματα [109]. Για το πολυβουταδιένιο 1,4 και 1,2 παρόλο που έχουν την ίδια χημική δομή αυτές εμφανίζουν κάποιες διαφορές στα φάσματα. Για την μικροδομή 1,4 εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές στα: 3000, 1400, 950 και 750  $\text{cm}^{-1}$  (διευρημένη). Ενώ για την μικροδομή 1,2 εμφανίζονται στα: 3000, 1750, 1400, 1000 και 900  $\text{cm}^{-1}$  [110].

### 3.1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού ( $^1\text{H-NMR}$ και $^{13}\text{C-NMR}$ )

Η λήψη ενός καλού φάσματος NMR απαιτεί την εφαρμογή σταθερού εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Επιπλέον, το τοπικό μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του δείγματος θα πρέπει να είναι ομοιογενές, δηλαδή όλη η ποσότητα του δείγματος θα πρέπει να υφίσταται την ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. Δυστυχώς η σημερινή τεχνολογία των μαγνητών δεν παρέχει υψηλό βαθμό ομοιογένειας με αποτέλεσμα την ασύμμετρη παραμόρφωση των κορυφών απορρόφησης.

Βελτίωση της ομοιογένειας του πεδίου επιτυγχάνεται με την χρήση βοηθητικών πηνίων, το καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από αυστηρώς καθορισμένη γεωμετρία. Πολλά από τα πηνία αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και συνεπώς αρκετές επαναλαμβανόμενες προσπάθειες απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί ο μέγιστος βαθμός ομοιογένειας.

Στη διάρκεια λήψης του σήματος, το δείγμα περιστρέφεται μηχανικά γύρω από τον άξονα Z με ταχύτητα 15-30 στροφές ανά δευτερόλεπτο. Στο βαθμό που η περιστροφή είναι αρκετά γρήγορη σε σχέση με την κλίση του πεδίου κατά πλάτος του δείγματος, η ανομοιογένεια του πεδίου στο επίπεδο XY εξαλείφεται. Παρ'όλα αυτά, δεν συμβαίνει το ίδιο και στην περίπτωση ανομοιογένειας κατά μήκος του άξονα Z, η οποία παραμένει ανεπηρέαστη.

Η επιλογή δευτερομένου διαλύτη είναι αναγκαία για την αποφυγή εξαιρετικά έντονων απορροφήσεων του διαλύτη. Στα πειράματα NMR παρατηρείται έντονο ενδιαφέρον κυρίως για τις διαφορές σταθερών προστασίας μεταξύ ατόμων του ίδιου είδους πυρήνα διαφορετικών ενώσεων και όχι για τις απόλυτες τιμές  $\sigma$ . Τέτοιες διαφορές που αναμένεται να είναι Πολυ μικρά κλάσματα του συνολικού φαινομένου της προστασίας, μπορούν να εκτιμηθούν από το ολικό εύρος των χημικών μετατοπίσεων για ένα δεδομένο πυρήνα που καθορίζει το εύρος και την ευαισθησία της προστασίας. Η εξίσωση συντονισμού δίνεται από τον τύπο:  $\nu_j = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_j)$ , όπου οι παράγοντες  $\nu_j$  και  $\sigma_j$  αναφέρονται στη συχνότητα συντονισμού (Larmor) και σταθερά προστασίας του πυρήνα j αντίστοιχα. Μεταβολές στις τιμές  $\sigma$  επομένως, δημιουργούν μεταβολές στις συχνότητες συντονισμού οι οποίες είναι και η αιτία της εμφάνισης χημικών μετατοπίσεων. Οι μετρήσεις χημικών μετατοπίσεων θα πρέπει να βασίζονται, φυσικά στη θέση συντονισμού του γυμνού πυρήνα για τον οποίο δεν υπάρχει προστασία οπότε  $\sigma = 0$ .



**Σχήμα 3.5:** Φωτογραφία του μαγνήτη για την λήψη φασμάτων NMR.

Επειδή όμως αυτό είναι πρακτικά αδύνατο, είναι απαραίτητο να διαλεχθούν συγκεκριμένες ενώσεις αναφοράς, για κάθε πυρήνα και να υπολογιστεί η θέση συντονισμού του πυρήνα σε διαφορετικό χημικό περιβάλλον σε μέρη ανά εκατομμύριο ως εξής:

$$\delta(ppm) = \frac{B_j - B_{ref}}{B_{ref}} 10^6 = (\sigma_{ref} - \sigma_j) 10^6, \text{ όπου οι παράγοντες } B_j \text{ και } \sigma_j \text{ αναφέρονται στο}$$

αποτελεσματικό πεδίο και στην αντίστοιχη σταθερά προστασίας του πυρήνα  $j$  ( $\sigma_{ref}$  είναι ελάχιστο συγκρινόμενο με την μονάδα). Μία σχηματική αναπαράσταση NMR φασματοσκοπίας απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5.

Μία ένωση αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί με δύο τρόπους. Είτε περιέχεται μέσα στο ίδιο διάλυμα, οπότε αποκαλείται εσωτερική ένωση αναφοράς, είτε περιέχεται εξωτερικά σε τριχοειδή σωλήνα, οπότε καλείται εξωτερική ένωση αναφοράς. Η χρήση εξωτερικής ένωσης αναφοράς έχει το πλεονέκτημα ότι δεν αλληλεπιδρά με την υπό μελέτη ένωση, έχει όμως το βασικό μειονέκτημα ότι δεν αντιλαμβάνεται το ίδιο μαγνητικό πεδίο με το δείγμα, εξαιτίας των διαφορετικών τιμών μαγνητικής επιδεκτικότητας. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται εσωτερική ένωση αναφοράς δεν απαιτείται διόρθωση των τιμών της χημικής μετατόπισης λόγω μαγνητικής επιδεκτικότητας, θα πρέπει όμως να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις πιθανές αλληλεπιδράσεις της ένωσης αναφοράς με το δείγμα. Μία ένωση αναφοράς θα πρέπει να έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: α) Να περιέχει μόνο έναν τύπο μαγνητικού πυρήνα με ισοδύναμο χημικό περιβάλλον έτσι ώστε το φάσμα το οποίο θα ληφθεί να έχει μία μόνο κορυφή. β) Να περιέχει πολλούς σε αριθμό ισοδύναμους πυρήνες ώστε η ένταση του σήματος να είναι μεγάλη ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί σε μικρή ποσότητα. γ) Να είναι χημικά αδρανής, ώστε να μην αλληλεπιδρά με το διαλύτη ή τη διαλυμένη ένωση του δείγματος [111].

Η φασματοσκοπία  $^{13}\text{C}$ -NMR αποτελεί μία εξαιρετικά χρήσιμη μεθοδολογία για μελέτη των διαφόρων ενώσεων διότι παρέχει λεπτομερή εικόνα της μοριακής και ηλεκτρονικής δομής των διαφόρων ενώσεων. Ο παραμαγνητικός παράγοντας προστασίας, είναι αυτός που κυριαρχεί στη σταθερά προστασίας του πυρήνα, εκτός από την περίπτωση του  $^1\text{H}$ . Ο παραμαγνητικός όρος αυξάνεται με την μείωση της ενέργειας ηλεκτρονικής διέγερσης, καθώς και με την ελάττωση του αντίστροφου κύβου της απόστασης των 2 p ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Επιπλέον, ο παράγοντας αυτός εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν τα p τροχιακά και την πολλαπλότητα του δεσμού. Η σημαντική επίδραση που ασκείται από την ενέργεια ηλεκτρονικής διέγερσης στη χημική μετατόπιση του  $^{13}\text{C}$  φαίνεται στη μεγάλη αποπροστασία που χαρακτηρίζει τις καρβονυλικές ενώσεις σε σύγκριση με τις αρωματικές ενώσεις, αλκένια και αλκάνια.

Γενικά, οι χημικές μετατοπίσεις σχετίζονται με κάποιες τυπικές ιδιότητες του ατόμου του άνθρακα στις διάφορες ενώσεις. Για παράδειγμα, ο υβριδισμός του άνθρακα καθορίζει σε μεγάλο βαθμό το πεδίο τιμών χημικής μετατόπισης μέσα στο οποίο συντονίζεται ο  $^{13}\text{C}$ . Με τον τρόπο αυτόν οι άνθρακες  $sp^3$  απορροφούν σε χαμηλές συχνότητες και ακολοθούν οι  $sp$  και  $sp^2$  άνθρακες που συντονίζονται σε Πολυ υψηλότερες τιμές συχνότητων [111].

Το κύριο πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας NMR έγκειται στο γεγονός ότι τα φάσματα που καταγράφονται είναι εκείνα των πεπτιδίων σε διάλυμα. Επομένως οι αλληλεπιδράσεις που σταθεροποιούν την αρχιτεκτονική είναι κυρίως ενδομοριακές. Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που θα μπορούσαν να αλλάξουν τη δομή είναι δυνατόν να ελατωθούν με μείωση της συγκέντρωσης του διαλυμένου πεπτιδικού μορίου.

Ένα πρόβλημα που συχνά συναντάται κατά την καταγραφή φασμάτων NMR προστατευμένων πεπτιδίων είναι να βρεθεί ο κατάλληλος διαλύτης (εκτός αν μελετηθούν φάσματα σε στερεή κατάσταση). Αν και το δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ( $\text{CDCl}_3$ ) μπορεί να χρησιμοποιηθεί επαρκώς για μικρά προστατευμένα πεπτίδια τα περισσότερα των δειγμάτων δεν διαλύονται επαρκώς στον διαλύτη αυτό.

Τα αποπροστατευμένα πεπτίδια είναι συνήθως διαλυτά στο νερό. Για τον λόγο αυτό το δευτεριωμένο νερό ( $\text{D}_2\text{O}$ ) είναι ένας πρακτικός διαλύτης για την καταγραφή των NMR φασμάτων τους. Εάν είναι αναγκαίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και το δευτεριωμένο οξικό οξύ ( $\text{CD}_3\text{COOD}$ ). Στην περίπτωση που ένα δείγμα είναι αδιάλυτο και στο νερό και στο οξικό οξύ, τότε μια λύση στο πρόβλημα είναι η χρήση μίγματος  $\text{D}_2\text{O}$  και  $\text{CD}_3\text{COOD}$ .

Όσο αφορά στα πολυδιένια: πολυβουταδιένιο και πολυισοπρένιο, ανάλογα με τον πολυμερισμό, τα πολυδιένια μπορούν να δώσουν διάφορες γεωμετρικές μικροδομές [1,4 & 1,2 για Πολυ(βουταδιένιο)] και [1,4, 1,2 & 3,4 για Πολυ(ισοπρένιο)]. Αυτές οι διαφορετικές μικροδομές δίνουν και διαφορετικές χημικές μετατοπίσεις στα φάσματα πρωτονίου αλλά και άνθρακα. Για το πολυ(βουταδιένιο) οι τιμές που προκύπτουν για το φάσμα πρωτονίου είναι:

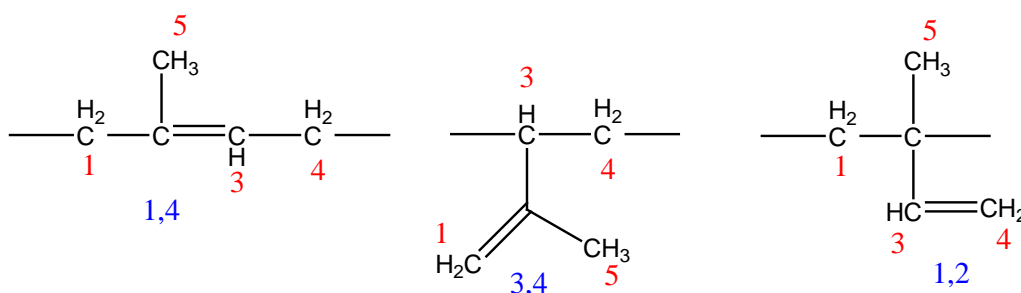
- 5.6-5.8 ppm 1,2 γεωμετρική ισομέρεια
- 5.4 ppm 1,4 γεωμετρική ισομέρεια
- 4.9 ppm 1,2 γεωμετρική ισομέρεια
- 2.0 ppm 1,4 & 1,2 γεωμετρική ισομέρεια
- 1.3-1.5 ppm 1,2 γεωμετρική ισομέρεια

Για να βρεθεί το ποσοστό της % γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 & -1,4 σε ένα δείγμα, πρέπει να υπολογιστούν οι σχετικές πυκνότητες στις περιοχές 4.9 ppm (1,2) και 5.4 ppm (1,4), στον παρακάτω τύπο φαίνονται οι τύποι για να υπολογιστούν αυτά τα ποσοστά [112].

$$1,2\% = \frac{I_{4.9}}{I_{4.9} + I_{5.4}} * 100$$

$$1,4\% = \frac{I_{5.4}}{I_{4.9} + I_{5.4}} * 100$$

Όσο αφορά στο πολυ(ισοπρένιο) υπάρχουν τρεις γεωμετρικές ισομέρειες που η σχηματική τους αναπαράσταση δίνεται στο παρακάτω Σχήμα 3.6 και από τις οποίες προκύπτουν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις, ενώ στον Πίνακα 3.2 απεικονίζονται οι διάφορες χημικές μετατοπίσεις των μικροδομών, ενώ στους τύπους παρακάτω φαίνονται πως υπολογίζονται τα σχετικά ποσοστά των μικροδομών.



**Σχήμα 3.6:** Αναπαράσταση των γεωμετρικών μικροδομών του πολυισοπρενίου.

**Πίνακας 3.2:** Χημικές μετατοπίσεις του πολυισοπρενίου

Χημική μετατόπιση (ppm)	Μικροδομή	Αριθμός υδρογόνου
5.9	1,2	3
5.4	1,4	3
5.0	1,2	4
4.8	3,4	1
2.3	1,4 & 3,4	1 & 4 / 3
1.7	1,4	5
1.6	1,4 & 3,4	5
1.4	3,4 & 1,2	4 / 1
1.2	1,2	5



$$1,4\% = \frac{I_{5.4}}{I_{5.4} + \frac{I_{5.0}}{2} + \frac{I_{4.8}}{2}} * 100$$

$$3,4\% = \frac{\frac{I_{4.8}}{2}}{I_{5.4} + \frac{I_{5.0}}{2} + \frac{I_{4.8}}{2}} * 100$$

$$1,2\% = \frac{\frac{I_{5.0}}{2}}{I_{5.4} + \frac{I_{5.0}}{2} + \frac{I_{4.8}}{2}} * 100$$

### 3.1.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

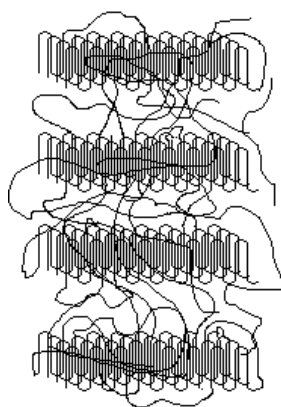
#### Μεταπτώσεις Πολυμερών - Μοντέλα Κρυστάλλωσης των Πολυμερών

Για την κατανόηση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων των πολυμερών είναι απαραίτητη η κατανόηση πρώτα των διαφόρων τύπων μεταπτώσεων (transitions) που προκύπτουν στην φυσική κατάσταση αυτών των υλικών. Οι μεταπτώσεις αυτές συντελούνται καθώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η εξωτερική μηχανική τάση ή η κλίμακα χρόνου του πειράματος που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της κάθε μετάπτωσης. Σε αυτές περιλαμβάνονται: η τήξη κρυστάλλων, οι κρυσταλλικές μεταπτώσεις πρώτης τάξης, οι υαλώδεις μεταπτώσεις και οι δευτερεύουσες υαλώδεις μεταπτώσεις. Σχεδόν όλες οι μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών καθορίζονται πρωταρχικά απ' αυτές τις μεταπτώσεις και τις θερμοκρασίες στις οποίες συμβαίνουν.

Ήδη το 1957 οι Till & Keller παρήγαγαν απλούς κρυστάλλους πολυαιθυλενίου (PE) μέχρι 10 μm σε μία διάσταση. Από τότε έχουν παραχθεί μονοκρύσταλλοι για πολλά άλλα πολυμερή. Η εκπληκτική ιδιομορφία των περισσότερων από αυτούς τους κρυστάλλους είναι ότι ο άξονας των ομοιοπολικών δεσμών των μακρομοριακών αλυσίδων είναι κάθετος προς την πλευρά των μεγαλύτερων διαστάσεων του κρυστάλλου. Η εξήγηση αυτής της ιδιομορφίας η οποία συμβιβάζεται και με τα δεδομένα των ηλεκτρονικών μικρογραφημάτων, είναι η πολλαπλή αναδίπλωση της μακρομοριακής αλυσίδας με τυπικό μήκος διπλώματος μέσα στο κρυσταλλικό δίκτυο περίπου εκατό άτομα (ή εκατό δεσμούς) της κυρίας αλυσίδας. Το πάχος του κρυστάλλου αυξάνει με την θερμοκρασία κατά την κρυστάλλωση ή κατά την γήρανση (annealing) σε μία υψηλότερη θερμοκρασία.

Μία κινητική εξήγηση της αναδίπλωσης των μακρομοριακών αλυσίδων κατά την κρυστάλλωση είναι η σημαντική αύξηση του ρυθμού κρυστάλλωσης με τον τρόπο αυτό. Βέβαια, κρύσταλλοι με κανονικά διευθετημένες πλήρως εκτεταμένες συστάδες θα ήταν θερμοδυναμικά σταθερότερες αλλά ο σχηματισμός τους εμποδίζεται για καθαρά κινητικούς λόγους, όταν αυτές είναι Πολυ μεγαλύτερου μήκους.

Το παραπάνω μοντέλο της αναδιπλωμένης μακρομοριακής αλυσίδας γίνεται αποδεκτό και για την περίπτωση των μερικά κρυσταλλικών πολυμερών (Σχήμα 3.7). Στην περίπτωση πολυμερών χαμηλού βαθμού κρυσταλλικότητας, μπορεί να θεωρηθεί ότι οι διάσπαρτοι κρυσταλλίτες συμπεριφέρονται ως ογκώδεις σταυροδεσμοί, οι οποίοι δίνουν στο δείγμα ένα χαρακτήρα ελαστοελαστικότητας αλλά και ένα βαθμό αυξημένης διαστατικής σταθερότητας. Σε αντίθεση όμως με τους συνήθεις σταυροδεσμούς, που είναι ομοιοπολικό δεσμοί, οι παραπάνω σταυροδεσμοί τήκονται όταν το δείγμα υπόκειται σε τάση εφελκυσμού πέραν ενός σημείου διαρροής στην ασκούμενη τάση. Στην περίπτωση δείγματος με υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας, αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως σχεδόν καθαρός κρύσταλλος αλλά με πολυάριθμες αταξίες.

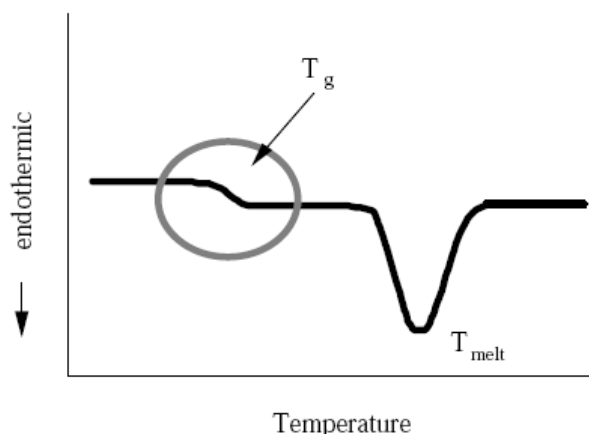


**Σχήμα 3.7:** Αναπαράσταση ημικρυσταλλικού μοντέλου πολυμερούς.

### Υαλώδης Μετάπτωση

Μερικά υγρά μπορεί να αποψυχθούν και να μετατραπούν σε ύαλο χωρίς να λάβει χώρα κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Σε στενή περιοχή θερμοκρασιών, γύρω από μία χαρακτηριστική θερμοκρασία  $T_g$ , μερικές ιδιότητες των υλικών αυτών, όπως: ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής κλπ, υφίσταται απότομη αλλαγή, ενώ άλλες ιδιότητες όπως: όγκος, ενθαλπία, εντροπία, αλλάζουν βαθμιαία. Αυτή η θερμοκρασία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους «μετάπτωσης» (Σχήμα 3.8).

Ανάλογα με την τακτικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων, τα πολυμερή μπορούν να εμφανίζουν κρυσταλλικότητα ποικίλου βαθμού, εξαρτώμενου σε σημαντικό βαθμό από τις συνθήκες κρυστάλλωσης.

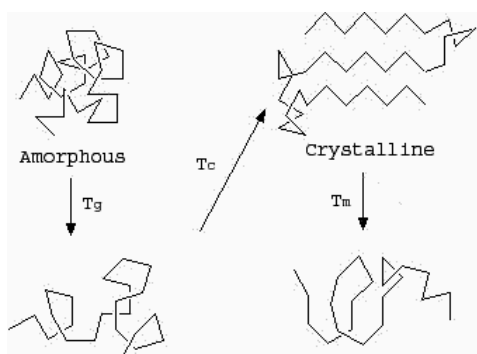


**Σχήμα 3.8:** Αναπαράσταση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης σε σχέση με την θερμοκρασία.

### Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διάταξη DSC “σαρώνει” μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πως αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται (Σχήμα 3.9). Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου: το ένα περιέχει το δείγμα του πολυμερούς και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό.

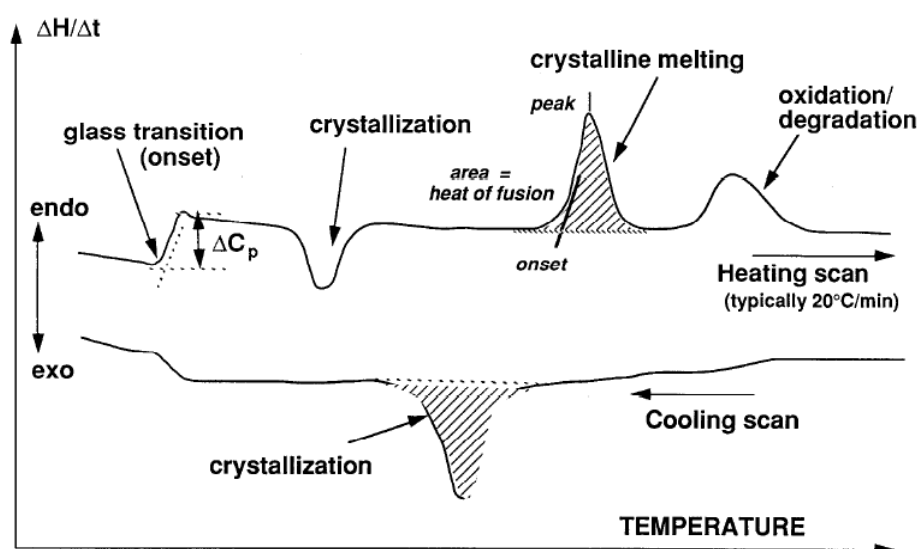
Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο υπολογιστής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια με την βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του υπολογιστή είναι η διατήρηση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο καψιδιών. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους. Το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με το καψίδιο αναφοράς. Σε ένα τέτοιο πείραμα υπολογίζεται με ακρίβεια το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας  $q/t$  απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με το καψίδιο αναφοράς. Αυτό που λαμβάνεται σε ένα διάγραμμα είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας ως προς την θερμοκρασία.



**Σχήμα 3.9:** Μορφές της μακρομοριακής αλυσίδας ανάλογα με την θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται.

Μετά από κάποια θερμοκρασία το διάγραμμα μεταβάλλεται, λόγω απότομης αύξησης στη ροή θερμότητας, γεγονός που οφείλεται προφανώς στην απότομη αύξηση της ειδικής θερμότητας του πολυμερούς. Στην περίπτωση που το πολυμερές που μελετάται είναι κρυσταλλώσιμο, συνεχίζοντας την θέρμανση των υποδοχέων θα υπάρξει κάποια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχθεί και από άμορφο να γίνει (ημι)κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση, όμως, είναι μία εξώθερμη διεργασία. Αφού το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης. Με τον τρόπο στο διάγραμμα λαμβάνεται μία μορφή κοιλότητας. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κορυφής θεωρείται ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης του πολυμερούς  $T_c$ . Το εμβαδό της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς.

Περαιτέρω θέρμανση των υποδοχέων δίνει μία άλλη θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, την τήξη του ημικρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, η θερμοκρασία δεν θα ανέβει προτού τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει Πολυ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό τον ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς. Η λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μπορεί να υπολογιστεί από το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Η θερμοκρασία στην κορυφή της καμπύλης είναι η θερμοκρασία τήξης του πολυμερούς  $T_m$  (Σχήμα 3.10).



**Σχήμα 3.10:** Τυπική μορφή διαγράμματος DSC όπου φαίνονται οι τρεις χαρακτηριστικές θερμοκρασίες [109].

Φυσικά αν το πολυμερές είναι άμορφο το διάγραμμα θα εμφανίζει μόνο την πρώτη περιοχή. Η τεχνική αυτή (Σχήμα 3.1.1) εκτός το ότι παρέχει πληροφορίες για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού μέρους σε ένα πολυμερικό δείγμα [5].



**Σχήμα 3.11:** Απεικόνιση τυπικής διάταξης DSC.

Στα διαγράμματα του DSC υπάρχουν διάφορες μορφές στις διάφορες καταστάσεις μεταπτώσεων (υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση και τήξη), ανάλογα με τις ουσίες που μπορεί να υπάρχουν ή με την καθαρότητα της ουσίας που θερμαίνεται. Όσο αφορά στην τήξη υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις εκτός από τον πολυμερικό κρύσταλλο, να υπάρχει κάποια ακαθαρσία η οποία να τήκεται ευτηκτικά, να γίνεται τήξη και παράλληλα αποσύνθεση του δείγματος, ενώ τέλος οι υγροί να κρυσταλλοποιούνται διαφορετικά. Κατά την κρυστάλλωση πάλι, οι περιπτώσεις είναι οι εξής: εκτός από την πρώτη κρυστάλλωση να γίνεται και μία δεύτερη, ακόμα πιθανή κρυστάλλωση μιας ακαθαρσίας που τήκεται ευτηκτικά, καθώς και κρυστάλλωση ενός υγρού κρυστάλλου.

### **3.1.5 Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)-Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA)**

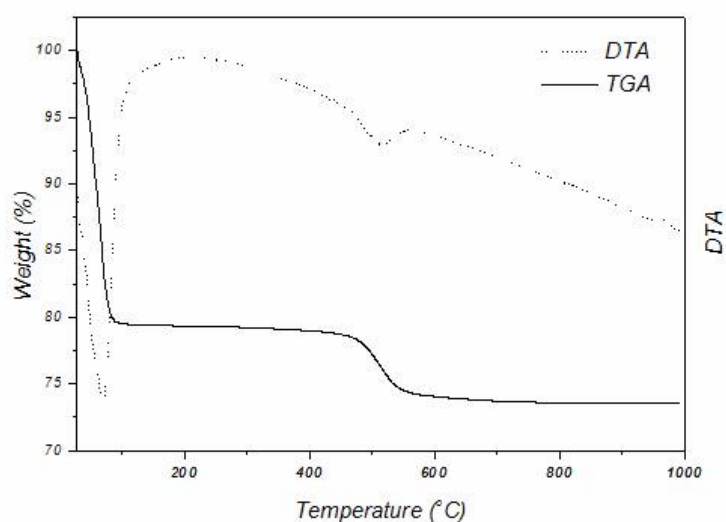
Οι θερμικές αναλύσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να χαρακτηριστούν οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες ενός συστήματος κάτω από συνθήκες που προσομοιώνουν αληθινές συνθήκες [109].

Μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές είναι η διαφορική θερμική ανάλυση όπου μετράται η διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ), ανάμεσα στο δείγμα και σε ένα υλικό αναφοράς, θερμικά αδρανές σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Στην τεχνική DSC το υπό μελέτη δείγμα είναι σε ξεχωριστή αγωγίμη θερμικά βάση από το υλικό αναφοράς. Τέλος στην θερμοβαρτομετρική ανάλυση καταγράφεται αυτόματα η μεταβολή του βάρους του δείγματος σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Για την τεχνική DTA το προς εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς (συνήθως αλουμίνια) υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή ψύξης, το οποίο είναι γραμμικό σε σχέση με τον χρόνο. Όσο δεν υπάρχει κάποια φυσική ή χημική μεταβολή στο δείγμα, τότε η θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ δείγματος αναφοράς και δείγματος είναι μηδενική. Όταν συμβεί κάποια διεργασία, τότε αναπτύσσεται διαφορά θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ).

Στην διάρκεια μιας ενδόθερμης μεταβολής (π.χ τήξη ή αφυδάτωση) η θερμοκρασία του δείγματος είναι μικρότερη από το υλικό αναφοράς. Όμως αυτή η κατάσταση είναι μεταβατική, μόλις ολοκληρωθεί επανέρχεται η μηδενική θερμοκρασιακή διαφορά. Από ένα θερμογράφημα μπορεί να υπολογιστεί η θερμοότητα μιας αντίδρασης, η αναλογία φάσεων σε αυτό [113]. Η αλλαγή φάσεων (π.χ από κρυσταλλικό σε άμορφο), η κρυσταλλικότητα καθώς και η μορφολογικά διαφορετικές δομές [111].

Στην θερμοβαρτομετρική ανάλυση TGA, παρατηρείται η μάζα του υλικού που χάνεται. Υπολογίζεται η μεταβολή του βάρους σε περιπτώσεις οξειδωσης, διάσπασης κ.τ.λ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Είναι γνωστό ότι οι θερμικές αλλαγές που συμβαίνουν σε ένα υλικό, συνοδεύονται από μεταβολές στη μάζα, όπως στις διεργασίες της εξάχνωσης, της προσρόφησης και της εξάτμισης. Μπορεί λοιπόν κάποιος να υπολογίσει την χημική σύσταση και η αναλογία των φάσεων σε κάποιο στερεό δείγμα ακόμα και η κινητική μετασχηματισμού των φάσεων. Παρέχονται ποιοτικές πληροφορίες για την θερμική αποικοδόμηση του πολυμερούς καθώς και για τον χρόνο ζωής του δείγματος. Οι καμπύλες TGA καταγράφονται με θερμοζυγό. Τα βασικά μέρη του είναι: μια ηλεκτρονική μικροζυγαριά, ένας φούρνος, ένα πρόγραμμα ελέγχου και μεταβολής της θερμοκρασίας, ένα όργανο ρύθμισης της ατμόσφαιρας, και ένα όργανο καταγραφής των δεδομένων [113]. Στο Σχήμα 3.12 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα DTA & TGA.



**Σχήμα 3.12:** Τυπική αναπαράσταση ενός διαγράμματος DTA & TGA.

## 3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

### 3.2.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) δίνει πληροφορίες για την μορφολογία και την τοπογραφία των σωματιδίων, όπως το μέγεθος, το σχήμα και την υφή. Επίσης μπορεί να φανεί η συσσωμάτωση των σωματιδίων. Αυτού του είδους τα μικροσκόπια παρουσιάζουν διαφορά από τα οπτικά στο μέσο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της εικόνας. Τα οπτικά μικροσκόπια χρησιμοποιούν φως σε αντίθεση με την δέσμη ηλεκτρονίων που χρησιμοποιεί το SEM. Σε αυτήν την τεχνική βασικά χαρακτηριστικά είναι:

- Πηγή ηλεκτρονίων
- Κατεύθυνση στο δείγμα λόγω θετικού δυναμικού
- Εστίαση με την βοήθεια μεταλλικών διαφραγμάτων και μαγνητικών φακών
- Ανίχνευση οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Ενέργεια δέσμης 5-20 keV

Στον Πίνακα 3.3 φαίνονται συγκεντρωτικά τα χαρακτηριστικά ανάμεσα στην οπτική μικροσκοπία, την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και διέλευσης.

Πίνακας 3.3: Γενικά χαρακτηριστικά μικροσκοπίων

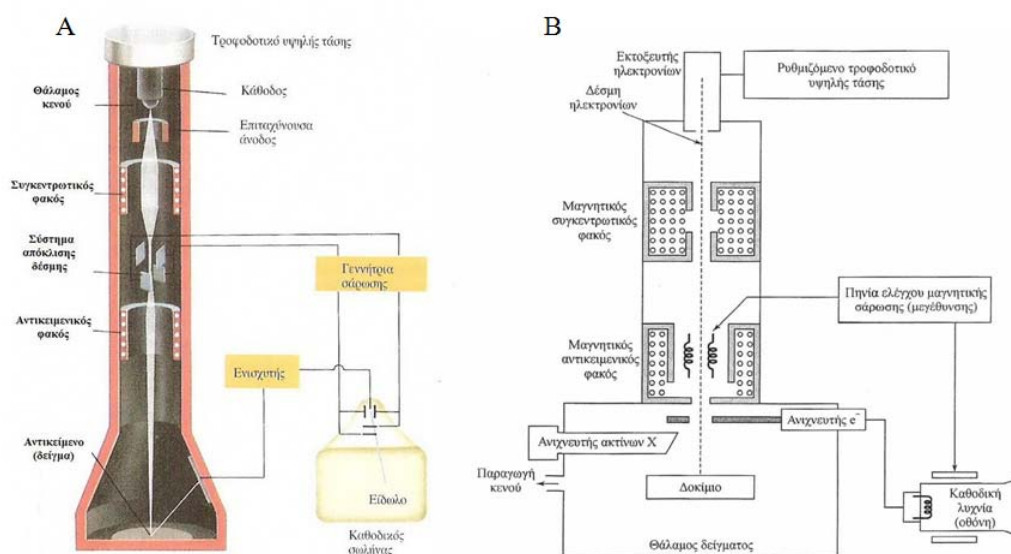
	Οπτική μικροσκοπία	TEM	SEM
Γενική χρήση	Επιφανειακή μορφολογία (1-40μm)	Τμήματα (40-150 nm)	Επιφανειακή μορφολογία
Πηγή	Ορατό φως	Δέσμη ηλεκτρονίων	Δέσμη ηλεκτρονίων
Ανάλυση	200 nm	0.2 nm	3-6 nm
Μεγέθυνση	10-1,000	500-500,000	20-150,000
Βάθος πεδίου	0.002-0.05 mm	0.004-0.006 mm	0.003-1 mm
Τύποι φακών	Υάλινοι	Ηλεκτρομαγνητικοί	Ηλεκτρομαγνητικοί

Η τεχνική SEM χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1965 θεωρείται μια καλή τεχνική για την μελέτη της μορφολογίας επιφάνειας. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για την μεγάλη χρησιμοποίηση αυτής της τεχνικής, όπως το ότι έχει μεγάλο βάθος πεδίου σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο. Μπορεί να κάνει αρκετή μεγέθυνση σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο, καθώς και ανάλυση. Βασικό πλεονέκτημα σε σχέση με την τεχνική της διέλευσης (TEM) είναι η ευκολία παρασκευής των δειγμάτων.

Τα βασικά μέρη μίας οργανολογίας ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης φαίνονται στο Σχήμα 3.13 και είναι:

- Εκτοξευτής ηλεκτρονίων

- Μαγνητικός συγκεντρωτικός φακός
- Μαγνητικός αντικειμενικός φακός
- Πηνία ελέγχου μαγνητικής σάρωσης
- Ανιχνευτής ακτίνων X
- Ανιχνευτής ηλεκτρονίων
- Θάλαμος κενού
- Σύστημα απόκλισης δέσμης
- Επιταχύνουσα άνοδος
- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης

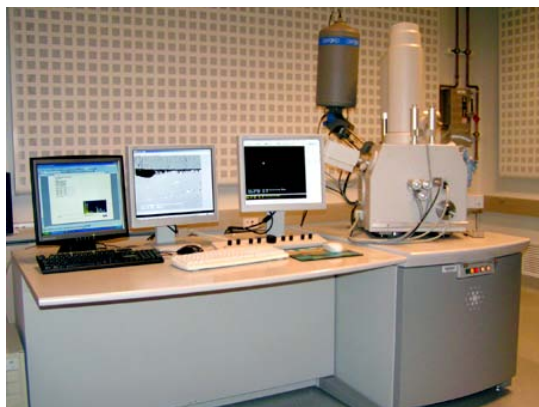


**Σχήμα 3.13:** Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής SEM (σε τομή).

Όταν τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια εισέρχονται σε ένα στερεό, σκεδάζονται ελαστικά (από ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις με τον πυρήνα) και ανελαστικά (από αλληλεπιδράσεις από τα ατομικά ηλεκτρόνια). Οι περισσότερες σκεδάσεις είναι σε γωνίες μικρότερες των  $90^\circ$ , ένα μέρος όμως σκεδάζεται σε γωνίες πάνω από  $90^\circ$ . Εξαιτίας της υψηλής κινητικής ενέργειας, αυτά τα ηλεκτρόνια έχουν την πιθανότητα να αφήσουν το δείγμα και να επανέλθουν στον χώρο του κενού και τελικά να συλληθούν. Η ανελαστική σκέδαση γίνεται σε μικρές γωνίες οπότε δεν συνισφέρει στα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται στις μεγάλες γωνίες. Παρόλο που αλληλεπιδρούν με τα άλλα ηλεκτρόνια τελικά διεισδύουν στο υλικό. Το πόσο βαθειά εισέρχονται στο υλικό αποκαλείται βάθος διείσδυσης. Ο ατομικός αριθμός του προς εξέταση υλικού εξαρτάται από την αλληλεπίδραση που θα έχει με την δέσμη των ηλεκτρονίων. Αυξάνοντας τον ατομικό αριθμό ( $Z$ ) μικραίνει η αλληλεπίδραση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που συλλέγονται. Ακόμα το εύρος αυτής της



αλληλεπίδρασης μικραίνει με την μείωση της ενέργεια της δέσμης. Στο Σχήμα 3.14 απεικονίζεται η εικόνα ενός οργάνου SEM.



**Σχήμα 3.14:** Εικόνα της τεχνικής SEM.

Οι ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης, είναι αυτές που παράγουν κυρίως την εικόνα στην τεχνική του SEM. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια προέρχονται κυρίως από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα ηλεκτρόνια της τροχιάς του δείγματος. Η μέση ενέργεια αυτών των ηλεκτρονίων είναι  $\sim 3-5$  eV, Πολυ μικρή, άρα εύκολο να ανιχνευθεί αφού το κελί Faraday έχει θετικό δυναμικό 300 V. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των ηλεκτρονίων ανιχνεύεται. Αν και από όλο το δείγμα αναπαράγονται τέτοια δευτερογενή ηλεκτρόνια, μόνο αυτά που είναι κοντά στην επιφάνεια του δείγματος μπορούν να διαφύγουν από το δείγμα και να ανιχνευτούν (εξάλου αυτά έχουν και μικρότερη διαδρομή να διανύσουν). Το βάθος διαφυγής για τα μέταλλα είναι 5nm, ενώ για τους μονωτές είναι 50nm. Για βιολογικά μόρια, γίνεται συνήθως επικάλυψη με 10-20nm με μέταλλο, για να αποκτήσει το δείγμα το ίδιο βάθος διαφυγής με το μέταλλο. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (από την ελαστική σκέδαση με τον πυρήνα) διατηρούν ένα ποσοστό 60-80% της αρχικής ενέργειας της δέσμης και έτσι ένα μικρό ποσοστό ανιχνεύεται. Παρόλα αυτά και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια συνεισφέρουν στην ανάλυση, αλλά σε μικρότερο ποσοστό και ανάλυση. Υπάρχουν άλλα δύο είδους δευτερογενή ηλεκτρόνια. Αυτά που προσκρούουν στους φακούς και δίνουν δευτερογενή ηλεκτρόνια και αυτά που διαφεύγουν από την αρχική δέσμη. Οι δύο αυτοί τύποι συνεισφέρουν μόνο ως θόρυβος στο όργανο και υποβαθμίζουν την ανάλυση. Ο ανιχνευτής δεν μπορεί να διαχωρίσει τα τέσσερα είδη δευτερογενών ηλεκτρονίων που παράγονται και αυτό είναι ένα μειονέκτημα. Επίσης πιθανές ανωμαλίες στην επιφάνεια του δείγματος, δίνουν περισσότερα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Ένα δείγμα με ατομικό αριθμό 7 (τυπικό για βιολογικό υλικό) σκεδαάζει περί του 5% της αρχικής δέσμης. Ενώ ένα δείγμα με ατομικό αριθμό 47 (π.χ άργυρος) σκεδαάζει περίπου

40%. Άρα τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην ανίχνευση διαφόρων ατομικών αριθμών (δηλαδή στοιχείων) στο δείγμα. Επίσης υπάρχουν και κάποιιοι άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάλυση της εικόνας της τεχνικής και είναι:

1. Οι συγκεντρωτικοί φακοί
2. Το μέγεθος της σχισμής (πριν το δείγμα)
3. Η απόσταση του δείγματος από την σχισμή
4. Το δυναμικό επιτάχυνσης

Όσο αφορά στην προετοιμασία του δείγματος, είναι Πολυ απλή, ειδικά σε σχέση με την τεχνική TEM. Σε αυτήν την τεχνική δεν χρειάζεται ιδιαίτερη προετοιμασία, ούτε να είναι Πολυ λεπτό το δείγμα. Ίσως μερικές φορές απαιτείται μεταλλική επικάλυψη (ιδιαίτερα για βιολογικό υλικό), ώστε να αυξηθεί η πυκνότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Ένα ίσως μειονέκτημα είναι η τραχύτητα της επιφάνειας, όμως αυτό μπορεί να ελεγχθεί με την τάση που χρησιμοποιείται για την δέσμη [114, 115, 116].

### 3.2.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), είναι μία τεχνική απεικόνισης κατά την οποία μία δέσμη ηλεκτρονίων διαδίδεται μέσα από ένα υλικό, η εικόνα δημιουργείται, μεγεθύνεται και από εκεί αναπαριστάται σε μία φθορίζουσα οθόνη ή σε μία κάμερα. Είναι γνωστό από τις αρχές της οπτικής ότι για τέτοιου είδους αναλύσεις (μικρότερες του ορατού φωτός), χρειάζονται μικρότερα μήκη κύματος. Η υπεριώδης ακτινοβολία δεν βολεύει διότι απορροφάται έντονα από τα υλικά, όσο για τις ακτίνες X αυτές διαπερνούν την ύλη με μικρή πιθανότητα να αλληλεπιδράσουν με αυτήν. Τα ηλεκτρόνια είναι ο ιδανικός υποψήφιος, γιατί έχουν την διπλή φύση σωματιδίου και κύματος (υλόκυμα) και με κατάλληλες επιταχυντές μπορεί το μήκος κύματος να γίνει Πολυ μικρό. Έτσι λοιπόν μία δέσμη από επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια ανάλογα το εμπόδιο που θα βρεί στον δρόμο της, θα σκεδαστεί και πιο έντονα (π.χ ένα βαρύ άτομο).

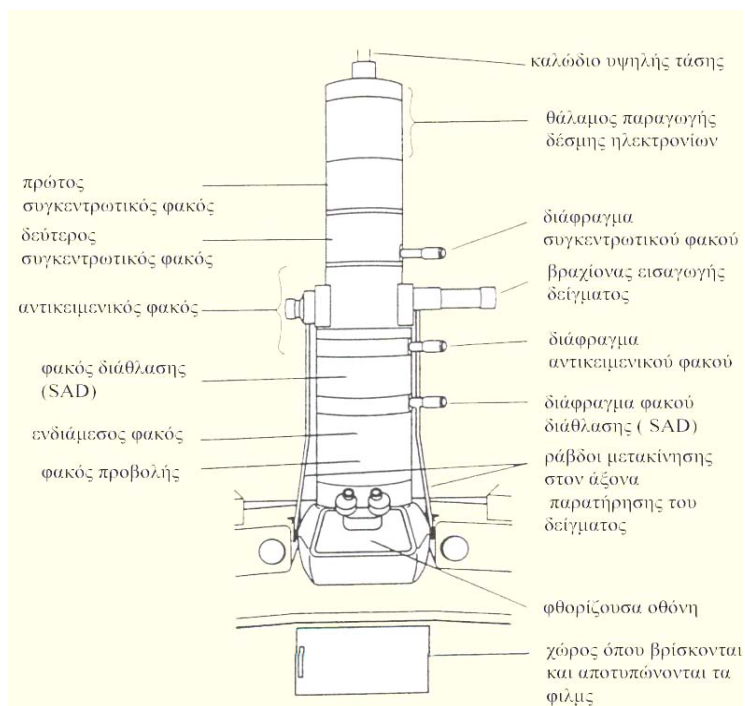
Τα ηλεκτρόνια που εισάγονται στο δείγμα μπο ρύν να μην έχουν καμία αλληλεπίδραση με αυτό, να έχουν ελαστική σκέδαση ή ανελαστική σκέδαση. Εάν όλα τα ηλεκτρόνια περάσουν στην στήλη, όλες οι περιοχές του δείγματος θα φαίνονται ίδιες, δηλαδή δεν θα παρατηρηθεί μεταβολή στην αντίθεση λόγου πάχους ή σύστασης. Άρα είναι αναγκαίος ο διαχωρισμός των ηλεκτρονίων που σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά. Αυτό γίνεται με την ύπαρξη του αντικειμενικού φακού. Η αντίθεση λόγου πάχους συμβαίνει στην απώλεια ηλεκτρονίων όταν αυτά σκεδάζονται καθώς διαπερνούν το δείγμα. Περιοχές με μεγάλο πάχος ή πυκνότητα σκεδάζουν περισσότερο και εμφανίζονται πιο σκούρες.

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται τόσο στην επιστήμη των υλικών όσο και στις βιολογικές επιστήμες. Χρειάζεται να υπάρχουν Πολυ λεπτά δείγματα ώστε να διαπερνούνται

από την δέσμη, αλλά και ικανά να αντέξουν στο υψηλό κενό. Για βιολογικά δείγματα το πάχος είναι  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Το υψηλό κενό είναι απαραίτητο λόγω του ότι ο αέρας σκεδάζει τα ηλεκτρόνια. Οι εικόνες σκοτεινού πεδίου εμφανίζουν υψηλότερη αντίθεση αλλά είναι λιγότερο πυκνές. Για τα πολυμερικά δείγματα χρειάζεται προσοχή γιατί είναι ευαίσθητα στην δέσμη των ηλεκτρονίων, η οποία μπορεί να καταστρέψει την κρυσταλλική δομή τους, να δημιουργηθούν σταυροδεσμοί, να υπάρξει απώλεια μάζας ή ακόμα και αλλαγή στις διαστάσεις. Αυτά τα μειονεκτήματα ξεπερνούνται εν μέρει με αύξηση της επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων.

Μία πειραματική διάταξη της τεχνικής TEM είναι αρκετά Πολυπλοκη και περιλαμβάνει τα εξής μέρη που απεικονίζονται στο Σχήμα 3.15:

- Τροφοδοτικό υψηλής τάσης
- Θάλαμος παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Πρώτος συγκεντρωτικός φακός
- Δεύτερος συγκεντρωτικός φακός
- Διάφραγμα συγκεντρωτικού φακού
- Αντικειμενικός φακός
- Βραχίονας εισαγωγής δείγματος
- Διάφραγμα αντικειμενικού φακού
- Φακός διάθλασης (SAD)
- Διάφραγμα φακού διάθλασης
- Ενδιάμεσος φακός
- Φακός προβολής
- Ράβδοι μετακίνησης στον άξονα παρατήρησης του δείγματος
- Φθορίζουσα οθόνη
- Χώρος όπου αποτυπώνονται τα φιλμ



**Σχήμα 3.15:** Σχηματική λεπτομερής αναπαράσταση μίας διάταξης TEM.

Με βάση τα προαναφερόμενα μέρη είναι δυνατόν να διακριθούν τα τμήματα του TEM σε έξι βασικές περιοχές.

Στην πρώτη περιοχή δημιουργείται η δέσμη των ηλεκτρονίων (electron gun). Εκεί τα ηλεκτρόνια δημιουργούνται με υψηλή κινητική ενέργεια, ικανά να διαπεράσουν το λεπτό δείγμα. Η ηλεκτρονική πηγή είναι μια κάθοδος με υψηλό αρνητικό δυναμικό και ένα θάλαμο επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων.

Η δεύτερη σημαντική περιοχή είναι το σημείο όπου επιταχύνονται τα ηλεκτρόνια αποκτώντας την τελική κινητική τους ενέργεια. Αυτό επιτυγχάνεται με παράλληλα ηλεκτρικά πεδία στον οπτικό άξονα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ηλεκτρονίων απορροφούνται από την άνοδο, περίπου 1% περνάει από την αρχική εκπομπή της δέσμης, έτοιμο να αλληλεπιδράσει με το δείγμα.

Πολύ σημαντικοί είναι και οι συγκεντρωτικοί φακοί, οι οποίοι ουσιαστικά είναι υπεύθυνοι για την στοχευμένη συγκέντρωση της δέσμης σε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη επιφάνεια του δείγματος.

Το επόμενο σημαντικό σημείο της διάταξης είναι η περιοχή εισαγωγής του δείγματος, όπου πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο σταθερό, γιατί και η παραμικρή ανατάραξη μπορεί να προκαλέσει την αλλαγή της εικόνας. Η εισαγωγή γίνεται με ειδικά σχεδιασμένο αεραγωγό, χωρίς να επιτρέπεται η εισαγωγή αέρα στην οργανολογία, που λειτουργεί υπό κενό.

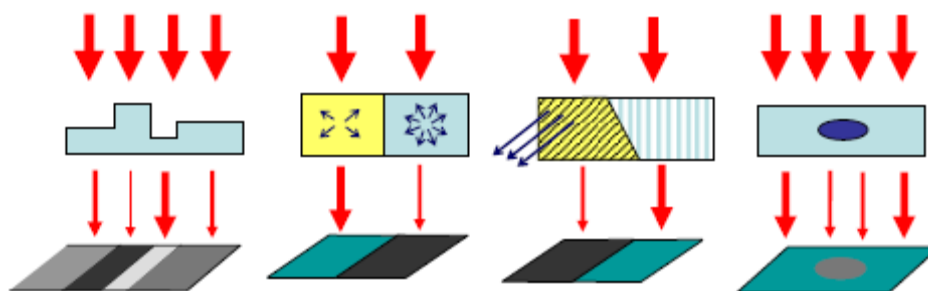
Οι αντικειμενικοί φακοί είναι εξίσου σημαντικοί αφού αυτοί τελικά μεγεθύνουν την εικόνα που συλλέγεται από την δέσμη των ηλεκτρονίων. Η ποιότητα αυτών των φακών είναι Πολυ σημαντική αφού αυτό θα παίζει ρόλο και στην ποιότητα της εικόνας.

Τέλος ειδική μνεία πρέπει να αποδοθεί και στο πως επιτυγχάνεται υψηλό κενό, αφού είναι από τα πιο βασικά μέρη της τεχνικής, ώστε να αποφεύγονται προβλήματα στην δέσμη από τα μόρια των αερίων και του αέρα.

Αναφέρεται ότι η ένταση του παραγόμενου ειδώλου εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- Την τάση επιτάχυνσης
- Το μέγεθος του διαφράγματος
- Την πυκνότητα και το πάχος του δείγματος

Προκειμένου να αυξηθεί η αντίθεση μειώνεται η τάση επιτάχυνσης, οπότε αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης με το δείγμα διότι τα ηλεκτρόνια παραμένουν περισσότερο χρόνο μέσα σ' αυτό. Μείωση όμως της τάσης επιτάχυνσης μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του δείγματος λόγω αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων με το δείγμα. Επιπλέον αύξηση της αντίθεσης επιτυγχάνεται μειώνοντας το μέγεθος διαφράγματος διότι με τον τρόπο αυτόν αποκλείεται ένα μεγάλο μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Ωστόσο μείωση των διαστάσεων του διαφράγματος προκαλεί μείωση της έντασης της ακτινοβολίας άρα και της έντασης του παραγόμενου ειδώλου. Στο Σχήμα 3.16 φαίνονται κάποιοι παράγοντες που επηρεάζουν την αντίθεση της εικόνας. Στο Σχήμα 3.17 δίνεται η φωτογραφία μίας πειραματικής διάταξης της τεχνικής TEM.



**Σχήμα 3.16:** Διαφορά στην αντίθεση λόγω πάχους, ατομικού αριθμού, προσανατολισμού και ατέλειας.



**Σχήμα 3.17:** Φωτογραφία πειραματικής διάταξης TEM.

Από τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται, αυτά τα οποία σκεδάζονται ανελαστικά δίνουν την εικόνα, ειδικά για δείγματα με μικρό ατομικό αριθμό. Για δείγματα με μεγάλο πάχος αυξάνει η σκέδαση, αλλά εμφανίζονται χρωματικά είδωλα (οπτικές ανωμαλίες) που μειώνουν την ανάλυση. Στα κρυσταλλικά δείγματα η σκέδαση γίνεται σε συγκεκριμένες αποστάσεις και διευθύνσεις, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. Η σχισμή του αντικειμενικού φακού, διαδραματίζει Πολυ σημαντικό ρόλο, αφού όσο πιο μικρό το άνοιγμα, συνεπάγεται αύξηση της αντίθεσης, αφού πολλά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (ελαστικά σκεδαζόμενα) δεν συνεισφέρουν στην εικόνα. Ακόμα μείωση στην επιτάχυνση των ηλεκτρονίων, συνεπάγεται αύξηση στην αντίθεση. Αυτό συμβαίνει διότι τα ηλεκτρόνια κινούνται στο δείγμα με μικρή ενέργεια, άρα αλληλεπιδρούν πιο Πολυ και με πιο πολλά άτομα από το δείγμα, όμως αυτό αυξάνει και τα χρωματικά είδωλα. Τελικά στην εικόνα συνεισφέρουν όλοι οι φακοί από τους οποίους συγκεντρώνονται πληροφορίες, δηλαδή από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού, το διάφραγμα του φακού διάθλασης, τον ενδιάμεσο φακό και τον φακό προβολής. Τέλος όσο αφορά στην εικόνα σκοτεινού πεδίου, αυτή αποδίδεται ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, αλλά και αυτά τα οποία δεν σκεδάζονται καθόλου από το δείγμα.

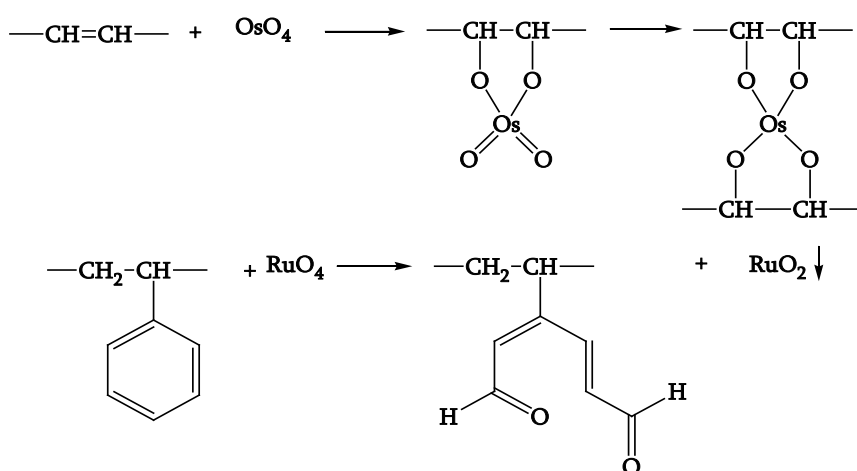
Πριν την μέτρηση του δείγματος με την τεχνική TEM υπάρχουν τρία σημαντικά βήματα που πρέπει να γίνουν πριν την μέτρηση. Η απομάρυνση του διαλύτη (casting), η τεχνική της μικροτόμησης (microtomy) και χρωματισμός του δείγματος (staining). Για τα πολυμερή ειδικά πρέπει οι αλυσίδες που αποπελούν τη δομική μονάδα του πολυμερούς να

απελευθερωθούν από τις τάσεις που δημιουργούνται κατά τη σύζευξή τους και να φτάσουν στην χαμηλότερη κατάσταση ελεύθερων ενεργειών. Πρέπει να είναι Πολυ λεπτά κομμένο ώστε να διαπεραστεί από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η αντίθεση να είναι ικανοποιητική. Είναι απαραίτητη η παρουσία διαφοράς στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα των συστάδων για να δημιουργηθεί αντίθεση ανάμεσα στις μικροπεριοχές κατά την παρατήρηση. Μετά την απομάκρυνση του διαλύτη το επόμενο βήμα είναι η μικροτόμηση του δείγματος. Πολλές φορές για πολυμερικά δείγματα που είναι μαλακά στην θερμοκρασία δωματίου επιλέγεται να κοπούν με υπερκρυομικροτομία, ώστε να αποφευχθούν πιθανές μηχανικές παραμορφώσεις από την κοπή. Πριν την κοπή, ένα τριγωνικό κομμάτι (~4mm πλάτος και ~6mm ύψος) τοποθετήθηκε στην ειδική βάση κρυομικροτόμου. Τα υμένια που κόπηκαν με χρήση αδαμάντινου μαχαιριού έχουν πάχος 35-100 nm. Είναι δυνατόν να γίνει και κοπή με υάλινο μαχαίρι. Η κοπή έγινε σε θερμοκρασίες -100°C. Κατόπιν το δείγμα τοποθετήθηκε σε ειδικά χάλκινα δικτυωτά δισκία (grids). Οι γυάλινες λεπίδες χρησιμοποιούνται συνήθως για κοπή μεγάλων υμενίων, τα πλεονεκτήματά τους είναι η φθηνή αντικατάστασή τους, ενώ μειονέκτημα τους είναι ότι χάνουν την αιχμηρότητά τους με την συχνή χρήση. Όσο αφορά τα αδαμάντινα μαχαίρια είναι πιο Πολυ ακριβή, μειονέκτημα το μεγάλο κόστος αντικατάστασής τους ενώ πλεονεκτούν ότι είναι αρκετά αιχμηρά. Τα μειονεκτήματα της υπερκρυομικροτόμησης είναι ότι είναι χρονοβόρα και ότι χρειάζεται ειδικός εξοπλισμός και συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας.

Το επόμενο βήμα πριν τον χαρακτηρισμό είναι η εισαγωγή βαρέων μετάλλων στο δείγμα στην περίπτωση που δεν εμφανίζουν μεγάλη αντίθεση, εξαιτίας του χαμηλού ατομικού αριθμού τους ή τις παρόμοιες πυκνότητες των συστάδων τους (στην περίπτωση των πολυμερών). Η επιλογή του αντιδραστηρίου βαφής γίνεται συνήθως με τις χαρακτηριστικές ομάδες των πολυμερών που πρέπει να εμφανίσουν την μεγαλύτερη πυκνότητα. Στον Πίνακα 3.4 απεικονίζονται τα μέσα χρωματισμού με χαρακτηριστικές ομάδες. Ενώ στο Σχήμα 3.18 η αντίδραση χημικής βαφής με πολυμερή.

**Πίνακας 3.4:** Χαρακτηριστικές ομάδες και μέσα βαφής

Χαρακτηριστική Ομάδα	Παράδειγμα	Αντιδραστήρια Χρωματισμού
$-\text{CH}-\text{CH}-$	Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (PE, PP) (HDPE)	χλωροσουλφονικό οξύ, φωσφορούχο βολφραμικό οξύ, τετροξειδίο του ρουθηνίου
$-\text{C}=\text{C}-$	Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (πολύβουταδιένιο, καουτσουκ)	τετροξειδίο του οσμίου, εβονίτης, τετροξειδίο του ρουθηνίου
$-\text{OH}$ $-\text{COH}$	Αλκοόλες, αλδεύδες (πολυβινλική αλκοόλη)	τετροξειδίο του οσμίου, τετροξειδίο του ρουθηνίου, σουλφίδιο χρυσού
$-\text{O}-$	Αιθέρες	τετροξειδίο του οσμίου, τετροξειδίο του ρουθηνίου
$-\text{NH}_2$	Αμίνες	τετροξειδίο του οσμίου, τετροξειδίο του ρουθηνίου
$-\text{COOH}$ $-\text{COOR}$	Οξέα Εστέρες (βουτυλικός ακρυλεστέρας, πολυεστέρες, αιθυλενοβινυλεστέρας)	τετροξειδίο του οσμίου, φωσφορούχο βολφραμικό οξύ, σουλφίδιο χρυσού
$-\text{CONH}_2$ $-\text{CONH}-$	Αμίδια (νάιλον)	φωσφορούχο βολφραμικό οξύ
Αρωματικά	Αρωματικοί δακτύλιοι, αρωματικά πολυαμίδια, πολυφαινολικά οξείδια	τετροξειδίο του ρουθηνίου, σουλφίδιο χρυσού, τριφθοροοξικό άλας του υδραργύρου
Διφαινολικοί Α (βάση για εποξικά)	Εποξικές ρητίνες	τετροξειδίο του ρουθηνίου



**Σχήμα 3.18:** Αντίδραση πολυδιενικών συστάδων με τετροξειδίο του οσμίου και αρωματικών δακτυλίων με τετροξειδίο του ρουθηνίου.



Οι τεχνικές SEM & TEM είναι Πολυ σημαντικές για την μελέτη της μορφολογίας πολλών δειγμάτων αλλά και σημαντικών διαφορετικών ιδιοτήτων τους. Στον Πίνακα 3.5 ακολουθεί μία σύγκριση μεταξύ των δύο τεχνικών [114,115, 116].

**Πίνακας 3.5:** Σύγκριση SEM & TEM

Ιδιότητες	TEM	SEM
Ανάλυση	Καλή $\sim 5 \text{ \AA}^0$	Μέτρια $\sim 100 \text{ \AA}^0$
Βάθος πεδίου	Μικρό	Μεγάλο
Ειδική επεξεργασία δείγματος	Ναι (Πολυ λεπτά δείγματα)	Ναι
Ζημιά στο δείγμα	Πιθανή (βιολογικά δείγματα)	Μικρή
Τρισδιάστατη εικόνα	Όχι	Όχι
Απαιτήση κενού	Ναι	Ναι (όμως και παραλαγή ESEM)
Διαστάσεις δείγματος	$< 1 \text{ cm}^3$	mm * mm
Ταχύτητα	Μεγάλη	Μεγάλη
Αντίθεση	Εξαρτάται από πολλούς παράγοντες	

### 3.2.3 Σκέδαση Ακτίνων X Υπό Μικρές και Ευρείς Γωνίες (SAXS και WAXS)

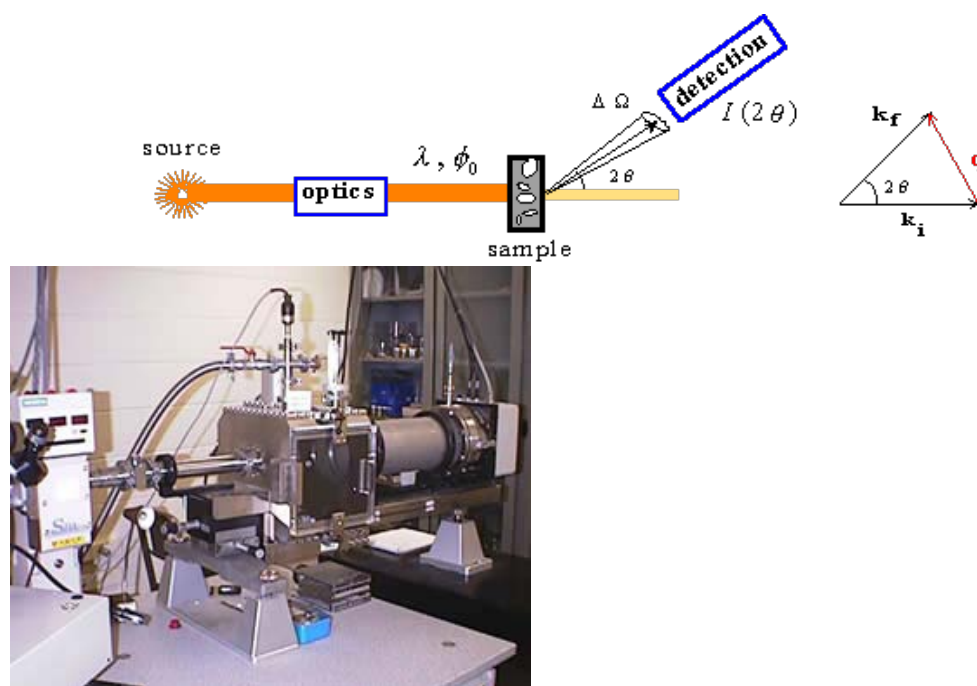
Η σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες απο **π**λεί μία σημαντική μέθοδο διερεύνησης της δομής των υλικών και ειδικά για τα πολυμερή. Χρησιμοποιείται για μελέτη δομών από 20-200  $\text{\AA}^0$ . Η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε διάφορες περιοχές του υλικού, δημιουργεί την απαραίτητη αντίθεση σκέδασης. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων του δείγματος με τις ακτίνες X ουσιαστικά δίνει τις απαραίτητες σκεδάσεις. Από την ανάλυση της γωνιακής εξάρτησης της έντασης της σκέδασης δύναται να εξαχθούν συμπεράσματα και πληροφορίες για την γεωμετρική διεύθυνση του δείγματος. Βασικό χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι ότι η γωνίες που γίνονται οι μετρήσεις είναι μικρότερες από  $2^\circ$ . Σε αντίθεση στην τεχνική WAXS οι γωνίες είναι Πολυ μεγαλύτερες και χαρακτηρίζονται με την τεχνική αυτή κρυσταλλικές δομές. Οι διάφορες κορυφές που εμφανίζονται στο συγκεκριμένο διάγραμμα σχετίζονται με τις διαφορετικές κρυσταλλικές περιοχές του δείγματος.

Για συστήματα τα οποία είναι απομονωμένα δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σημείων που δίνουν σκέδαση. Με τον τρόπο αυτόν η σκέδαση δίνεται μόνο από το σχήμα του σωματιδίου (παράγοντας δομής, form factor). Όμως σε πυκνά συστήματα οι

αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι έντονες και εξαρτάται από την διεύθυνση των σωματιδίων στ χώρο (παράγοντας πλέγματος).

Η σκέδαση στα πολυμερή προέρχεται από διάφορες ανομοιογένειες όπως μικροκενά και εναλλαγές στις μικροφάσεις και ατέλειες που παρατηρούνται κατά την οργάνωση των συμπολυμερών.

Για οργανωμένες μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες το σκεδάζον αντικείμενο αποτελεί η μοναδιαία κυψελίδα της οργανωμένης δομής. Κατά την σκέδαση, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτει υπο γωνία  $\theta$  σε κρυσταλλικό σώμα και οι εξερχόμενες ακτινοβολίες έχουν εποικοδομητικό ή καταστρεπτικό ρόλο ανάλογα με την διαφορά φάσης τους. Οι ανακλάσεις οι οποίες συμβάλλουν θετικά περιγράφονται από τον νόμο του Bragg ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ). Η μορφή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα πολυμερικό δείγμα που έχει οργανωμένη μορφή, παρουσιάζει ουσιαστικές ομοιότητες με την ακτινοβολία που σκεδάζεται από κρύσταλλο. Η δυνατότητα της μελέτης του μικροφασικού διαχωρισμού συμπολυμερών αποτελεί σημαντική εφαρμογή των ακτίνων X. Στο Σχήμα 3.19 αναπαρίσταται η πειραματική διάταξη SAXS καθώς και μια εικόνα από πειραματική διάταξη.



**Σχήμα 3.19:** Πειραματική διάταξη σκέδασης ακτίνων X υπο μικρές γωνίες (SAXS).

Στην περίπτωση του τέλειου κρυστάλλου πρέπει να ορισθεί η ηλεκτρονιακή πυκνότητα  $\rho_e(\chi)$ . Πρώτα πρέπει να ορισθεί ο παράγοντας που προσδιορίζει το σχήμα του κρυστάλλου και της κατανομής της ύλης στον κρύσταλλο (η οποία είναι ομογενής και άπειρη)  $\sigma(\chi)$ . Επειδή οι πραγματικοί κρύσταλλοι έχουν τρεις διαστάσεις, έτσι και η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι τριπλά περιοδική με τρία βασικά διανύσματα  $a, b, c$  στα οποία

βασίζεται η έννοια της μοναδιαίας κυψελίδας. Το διάνυσμα στο κρυσταλλικό πλέγμα δίνεται από την σχέση:  $\chi_{ijk} = ia + jb + kc$ . Η ηλεκτρονική πυκνότητα όλου του κρυστάλλου προκύπτει από την μεταφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας της μοναδιαίας κυψελίδας σε όλες τις μετακινήσεις του  $\chi_{ijk}$ . Ο παράγοντας της δομής προκύπτει από μετασχηματισμό Fourier της ηλεκτρονικής πυκνότητας και δίνεται από τον τύπο:  $F_{crystal}(q) = F_{unit}(q) \sum_{ijk} \delta^3(q - R_{ijk})$ . Όπου  $F_{unit}(q)$  είναι ο παράγοντας δομής της μοναδιαίας κυψελίδας, ενώ το  $R_{ijk}$  είναι τα δυνατά διανύσματα στο αντίστροφο πλέγμα. Για την ικανοποίηση του προηγούμενου μετασχηματισμού Fourier πρέπει να ικανοποιείται ανάμεσα στα διανύσματα πραγματικού και αντίστροφου χώρου η σχέση:  $R_{ijk} \chi_{nml} = 2\pi n$ . Η προηγούμενη σχέση είναι ισοδύναμη της σχέσης Bragg.

Για ένα δείγμα με οργανωμένη δομή όπως τα συμπολυμερή κατά συστάδες η σκέδαση είναι παρόμοια με αυτήν ενός κρυσταλλικού στερεού, όπως και η μορφή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η διαφορά εδώ έγκειται στο γεγονός ότι οι ανακλάσεις Bragg εμφανίζονται σε μικρότερες γωνίες, γιατί έχουν μεγαλύτερη επαναλαμβανόμενη απόσταση σε σύγκριση με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας. Επίσης οι κορυφές στο SAXS είναι φαρδύτερες λόγω της μικρότερης κανονικότητας του πλέγματος από όπου προέρχεται η σκέδαση. Ο λόγος είναι ότι η οργάνωση του δείγματος γίνεται σε κόκκους με διαφορετικούς προσανατολισμούς, έτσι εμφανίζονται δακτύλιοι αντί για κηλίδες. Όταν το δείγμα έχει ενδιαμέσο ή ασθενή διαχωρισμό τότε δεν δημιουργούνται μεσεπιφάνειες αλλά μεσοφάσεις με μεταβαλλόμενο πάχος το οποίο εξαρτάται από το εύρος διαχωρισμού. Το να υπάρχουν μεσοφάσεις στην μοναδιαία κυψελίδα επηρεάζει τον παράγοντα δομής και συγκεκριμένα τον μειώνει σε συνάρτηση με το  $q$  και τη μη εμφάνιση ανακλάσεων υψηλής τάσης.

Εάν το φάσμα σκέδασης είναι γνωστό γίνεται συσχέτιση με την συμμετρία της κρυσταλλικής δομής και κατασκευάζεται πλέγμα που περιλαμβάνει όλα τα ανύσματα σκέδασης που δίνουν μέγιστο στο φάσμα και ονομάζεται αντίστροφο πλέγμα.

Οι ανακλάσεις από την σκέδαση ακτίνων X είναι φυσικά χαρακτηριστικές της δομής της μορφολογίας ισορροπίας. Για την φυλλοειδή μορφολογία αναμένονται ανακλάσεις όπου οι λόγοι των αποστάσεων  $q$  σε σχέση με την πρώτη ανάκλαση έχουν τιμές 1 2:3 4 ... . Η περιοδικότητα της φυλλοειδούς δομής είναι σε μία διάσταση και στον αντίστροφο αλλά και στον πραγματικό χώρο. Ο παράγοντας δομής για την φυλλοειδή μορφολογία δίνεται από την σχέση:  $I_n \sim \left[ \frac{\sin(nf\pi)}{n} \right]^2$ , όπου  $f$  το κλάσμα όγκου του συστατικού με την μικρότερη αναλογία. Για κυλινδρική μορφολογία το πλέγμα των κυλίνδρων (εξαγωνικό) είναι δυσδιάστατο και στον αντίστροφο αλλά και στον πραγματικό. Τα δυνατά διανύσματα του

αντίστροφου χώρου δίνονται από τον τύπο:  $R_{ij} = \frac{4\pi}{\sqrt{3d}} (i^2 + j^2 + ij)^{1/2}$ , όπου d η

περιοδικότητα της δομής. Οι λόγοι των κορυφών για τις επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι:

$1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7} : \sqrt{9} \dots$ . Η ένταση των επιτρεπόμενων ανακλάσεων προκύπτει από τον

παράγοντα δομής που δίνεται από τον τύπο:  $I_{ij} = \left[ \frac{J_1 \left\{ (2\pi\sqrt{3}f)^{1/2} m \right\}}{(2\pi\sqrt{3}f)^{1/2} m} \right]^2$ , όπου f το κλάσμα

όγκου του συστατικού σε μικρότερη αναλογία,  $m=i^2+j^2+ij$ , ενώ  $J_1$  είναι η πρώτη συνάρτηση

Bessel. Όσο αφορά την μορφολογία των σφαιρών η περιοδικότητα του πλέγματος είναι και

στις τρεις διαστάσεις, ενώ οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις για σφαίρες σε bcc πλέγμα είναι:

$1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{5} : \sqrt{6} \dots$ . Η ένταση των ανακλάσεων δίνεται από τον παράγοντα δομής,

σύμφωνα με την σχέση:  $I_m \propto \left[ \frac{\sin \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\} - \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\} \cos \left\{ m(3\pi^2 f)^{1/3} \right\}}{3\pi^2 f^3} \right]^2$ .

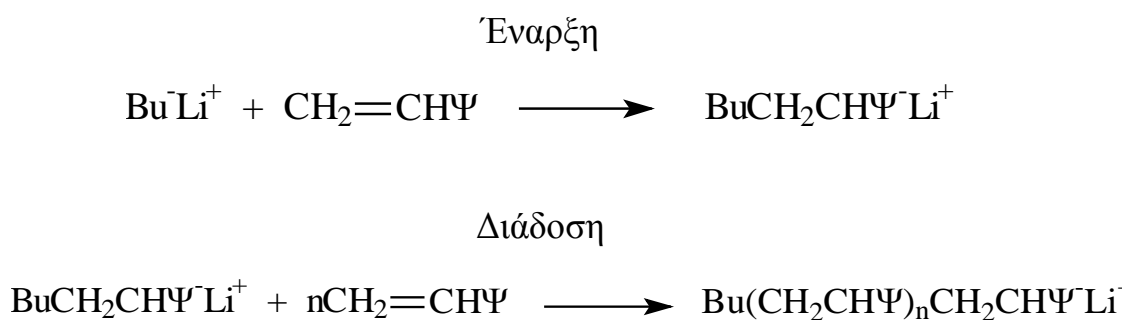
## Κεφάλαιο 4

### Πειραματικό Μέρος

#### 4.1 Γενικά Περι Ανιοντικού Πολυμερισμού-Τεχνική Υψηλού Κενού

Ο ανιοντικός πολυμερισμός απο ελεί την κυρίαρχη μέθοδο σύνθεσης πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος [10]. Αυτό οφείλεται στην απουσία του σταδίου τερματισμού, γεγονός το οποίο τον έχει χαρακτηρίσει και ως “ζωντανό πολυμερισμό” [11].

Ανιοντικός πολυμερισμός είναι το είδος του πολυμερισμού στο οποίο οι ακραίες δομικές μονάδες της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας είναι αρνητικά φορτισμένες. Παρατηρούνται μόνο δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης τα οποία απεικονίζονται στο Σχήμα 4.1.



Σχήμα 4.1: Στάδια έναρξης και διάδοσης ανιοντικού πολυμερισμού.

Η απουσία του σταδίου τερματισμού είναι το βασικότερο πλεονέκτημα, σε σχέση με τον ριζικό και κατιοντικό πολυμερισμό επηρεάζοντας τον πλήρη έλεγχο των προϊόντων ως προς το μοριακό βάρος, την σύσταση και την κατανομή των μοριακών βαρών [117, 118, 119]. Το μέσο MB κατά αριθμό  $\overline{M}_n$  των πολυμερών προ καθορίζεται με απόλυτη ακρίβεια από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την σχέση που ακολουθεί:

$$\overline{M}_n = \frac{\text{γραμμάρια μονομερούς}}{\text{moles sec - BuLi}}$$

#### Τεχνική Υψηλού Κενού

Τα πολυμερή της παρούσας εργασίας συντέθηκαν με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού χρησιμοποιώντας την τεχνική υψηλού κενού και γνωστές μεθόδους

καθαρισμού αντιδραστηρίων. Ο σκοπός αυτής της τεχνικής είναι η απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών όπως δραστικές προσμίξεις στα αντιδραστήρια, (π.χ. ατμοσφαιρικό οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και υγρασία) που μπορούν να αντιδράσουν με τον απαρχητή και τα ζωντανά μακροανιόντα. Όλες οι διαδικασίες καθαρισμού των αντιδραστηρίων καθώς και οι διαδικασίες σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν μέσω της γραμμής υψηλού κενού (Σχήμα 4.2) (όπου παρατηρούνται τα βασικά της μέρη).

Η γραμμή υψηλού κενού αποτελείται από:

Μία αντλία ελαίου με την οποία δημιουργείται κενό της τάξης του  $10^2$  mmHg. Εξαιτίας αυτού του κενού είναι δυνατή η απόσταξη του υδραργύρου ο οποίος βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία. Η λειτουργία της αντλίας διαχύσεως βασίζεται στην διέλευση ατμών υδραργύρου μέσα από μία στένωση, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό υποπίεση, σύμφωνα με τον νόμο του Bernoulli, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται τελικό υψηλό κενό της τάξεως  $10^6$ - $10^7$ , ίσο με την τάση ατμών υδραργύρου. Κατά την επαφή του με τα τοιχώματα του ψυκτήρα ο υδράργυρος συμπυκνώνεται και επιστρέφει στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας απ' όπου και επαναποστάζει.

Για να προστατευθεί η αντλία διαχύσεως και η αντλία ελαίου από τα πτητικά συστατικά που μπορεί να περιέχονται στο εξεταζόμενο σύστημα χρησιμοποιείται η παγίδα υγρού αζώτου. Η αντλία διαχύσεως συνδέεται με το κύριο μέρος της γραμμής κενού, που αποτελείται από γυάλινους σωλήνες και στρόφιγγες υψηλού κενού.

Με τις στρόφιγγες αυτές κατευθύνεται το κενό σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής, ενώ είναι δυνατή η απομόνωση συγκεκριμένων μερών της. Η σύνδεση με την γραμμή κενού γίνεται με την βοήθεια εσφυρισμάτων μέσω των οποίων προσαρμόζονται οι γυάλινες συσκευές και γίνεται η απόσταξη διάφορων ουσιών. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται σχετικά εύκολα, θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) [10].

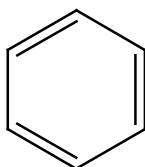


**Σχήμα 4.2:** Φωτογραφία γραμμής υψηλού κενού, που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολυμερών της παρούσας εργασίας.

## 4.2 Καθαρισμοί Χημικών Αντιδραστηρίων

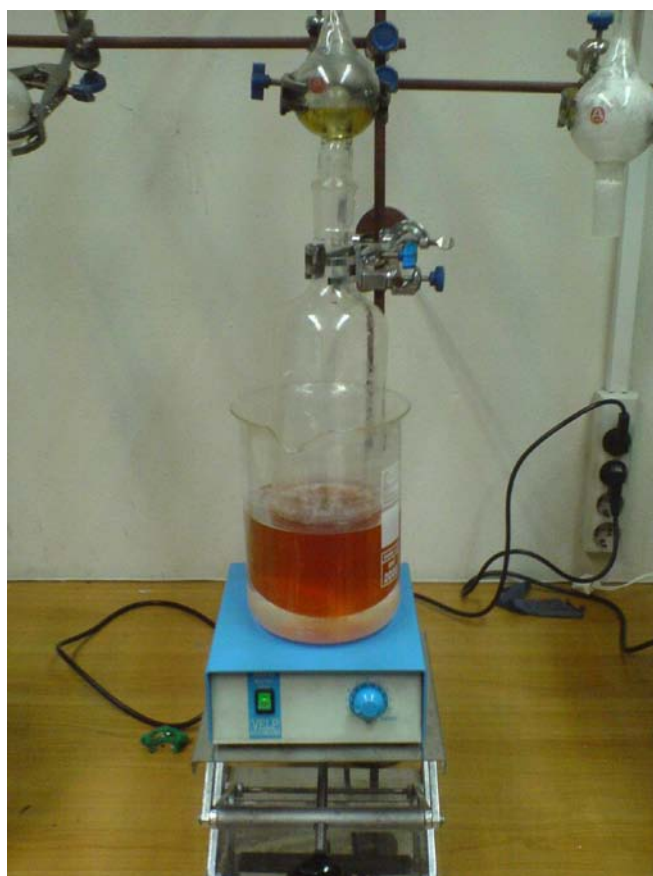
### 4.2.1 Καθαρισμοί Διαλυτών

#### 4.2.1.1 Καθαρισμός Βενζολίου ( $C_6H_6$ )



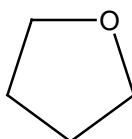
Το βενζόλιο απουσία θειοφαινίου μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ίχνων υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια η φιάλη τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού, απεραώνεται και αποστάζεται σε νέα φιάλη που περιέχει  $n-BuLi$ , όπου αφήνεται υπό ανάδευση για μία ακόμα ημέρα, ώστε να εξουδετερωθούν και τα τελευταία ίχνη προσμίξεων. Με την απαέρωση απομακρύνονται όλα τα αέρια που υπάρχουν στην φιάλη όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, το βενζόλιο αφού απερωθεί, αποστάζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο που περιέχει πολυστυρολίθιο ( $PS^{-}Li^{+}$ ) το οποίο προκύπτει από προσθήκη στυρενίου και  $n-BuLi$ . Το πολυστυρολίθιο έχει ένα χαρακτηριστικό κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη (Σχήμα 4.3). Εάν αυτό το χρώμα διατηρηθεί και κατά την απόσταξη του διαλύτη

από το  $\text{CaH}_2$ , τότε από τον ογκομετρικό κύλινδρο μεταφέρονται με απόσταξη διάφορες ποσότητες βενζολίου στις συσκευές πολυμερισμού [117, 120, 121, 122].



**Σχήμα 4.3:** Κύλινδρος με  $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  και  $\text{C}_6\text{H}_6$ , όπου είναι εμφανές το έντονο χρώμα που υποδηλώνει υψηλή καθαρότητα για τον συγκεκριμένο διαλύτη.

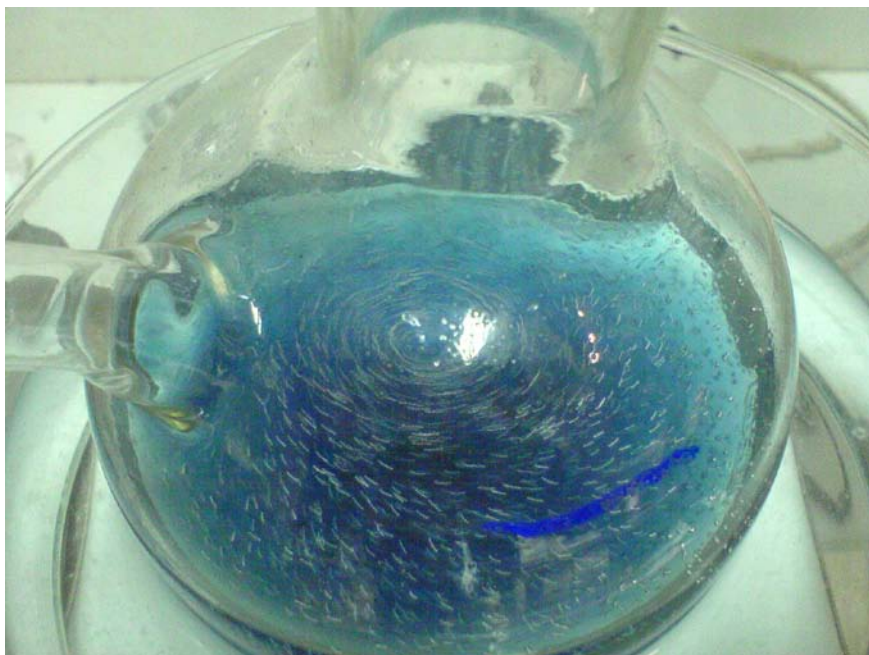
#### 4.2.1.2 Καθαρισμός Τετραϋδοφουρανίου (THF) ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )



Το THF μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $\text{CaH}_2$ ) κατόπιν αποσταξής του από λεπτά διαμερισμένο νάτριο. Τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση κατά την διάρκεια της νύχτας. Κατόπιν νέας απαέρωσης μεταφέρεται σε σειρά φιαλών όπου έχουν σχηματιστεί καθρέφτες νατρίου ( $\text{Na}$ ) (με εξάχνωση νατρίου κατόπιν θέρμανσης). Όταν ο καθρέφτης δεν καταστρέφεται με την προσθήκη του THF, τότε αποστάζεται σε φιάλη με κράμα  $\text{Na}:\text{K}$  (1:3). Μετά από λίγη ώρα παρατηρείται βαθύ μπλε χρώμα αντίστοιχα αυτού που απεικονίζεται στο



Σχήμα 4.4, και αποτελεί ένδειξη υψηλής καθαρότητας που οφείλεται στην αντίδραση:  
 $2K \rightleftharpoons K^+ + K^-$  [117, 120, 121, 122].



**Σχήμα 4.4:** Φωτογραφία THF υψηλής καθαρότητας υπό κενό, είναι χαρακτηριστική η διασπορά του κράματος που υποδηλώνει την προαναφερόμενη αντίδραση.

#### 4.2.1.3 Καθαρισμός Εξανίου ( $C_6H_{12}$ )

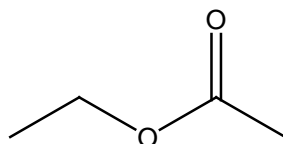


Το n-εξάνιο μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Η συγκεκριμένη φιάλη τοποθετείται στην γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε νέα φιάλη που περιέχει n-BuLi. Με την απαέρωση απομακρύνονται όλα τα αέρια που υπάρχουν στην φιάλη όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και μονοξείδιο του άνθρακα. Τέλος, το n-εξάνιο αφήνεται υπό ανάδευση και έχει ένα χαρακτηριστικό πορτοκαλί-κίτρινο χρώμα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της καθαρότητας του διαλύτη (Σχήμα 4.5). Εάν το χρώμα αυτό διατηρηθεί και κατά την απόσταξη του διαλύτη από το  $CaH_2$ , τότε από την φιάλη αυτή μεταφέρονται με απόσταξη διάφορες ποσότητες n-εξανίου σε κατάλληλα διαμορφωμένες συσκευές [117, 120, 121, 122].



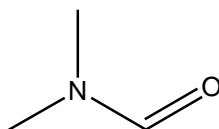
**Σχήμα 4.5:** Φωτογραφία n-εξανίου υψηλής καθαρότητας σε γραμμή υψηλού κενού, είναι ενδεικτική η παρουσία έντονου πορτοκαλί χρώματος που αποδεικνύει αρκετά ικανοποιητική καθαρότητα.

#### 4.2.1.4 Καθαρισμός Οξικού Αιθυλεστερά (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)



Ο οξικός αιθυλεστεράς χρησιμοποιείται ως διαλύτης για την ανακρυστάλλωση της λευκίνης. Παραμένει υπό ανάδευση σε λειοτριβημένο CaH<sub>2</sub> για μία ημέρα. Στην συνέχεια απερόνεται στην γραμμή υψηλού κενού και αποστάζεται σε νέα φιάλη με στρόφιγγα από όπου αποστάζονται οι επιθυμητές ποσότητες στις συσκευές με την διαδικασία της απόσταξης [117, 122].

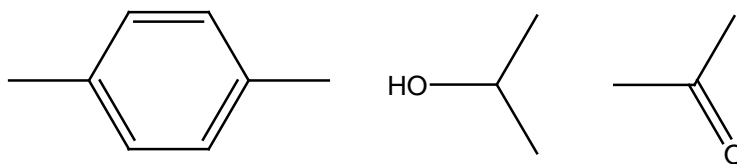
#### 4.2.1.5 Καθαρισμός N,N-Διμεθυλοφορμαμίδιου (DMF) (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON)



Το διμεθυλοφορμαμίδιο χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης του απαρχητή εξαμεθυλενοδιαμίνη. Ο καθαρισμός γίνεται σε κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή όπου εφαρμόζεται η τεχνική της απόσταξης μικρών αποστάξεων (short path distillation) λόγω του υψηλού σημείου βρασμού του στους 153<sup>o</sup>C. Αρχικά ο διαλύτης αφήνεται υπό ανάδευση σε λειοτριβημένο CaH<sub>2</sub>, για μία ημέρα. Στην συνέχεια αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει κάτοπτρο νατρίου για την πλήρη απομάκρυνση της υγρασίας αλλά και ακαθαρσιών όπως

πρωτοταγείς αμίνες που εμπεριέχονται στο διμέθυλο φορμαμίδιο, κυρίως ως σταθεροποιητές. Τέλος αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες, αφού απομακρυνθεί το πρώτο κλάσματης απόσταξης λόγω ακαθαρσιών [117,122].

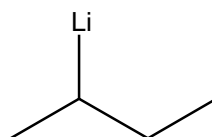
#### 4.2.1.6 Χρησιμοποίηση Άλλων Διαλυτών



Χρησιμοποιήθηκαν ακόμα μίγμα ξυλενίων, ακετόνης και ισοπροπανόλης για την δημιουργία λουτρών χαμηλής θερμοκρασίας.

### 4.2.2 Καθαρισμοί Απαρχητών ή Εκκινητών, Μέσων Τερματισμού και Ανιδραστηρίων Σόζευξης - Τροποποίησης Γεωμετρικής Ισομέρειας

#### 4.2.2.1 Αραιώση Απαρχητή sec-BuLi, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li)



Ο απαρχητής που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των συμπολυμερών ήταν το δευτεροταγές βουτυλολίθιο sec-BuLi. Η ένωση αυτή είναι Πολυ δραστική με τα συστατικά του αέρα όπως η υγρασία, το διοξείδιο του άνθρακα και το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Οι ανεπιθύμητες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση των ενεργών κέντρων. Εάν αυτό συμβεί προκύπτει μεταβολή το υ επιθυμητού μοριακού βάρους που πρόκειται να συντεθεί. Η διαδικασία αραιώσης, σύνθεσης και προσδιορισμού της ακριβούς συγκέντρωσης πρέπει να γίνει υπό ελεγχόμενες συνθήκες προκειμένου να απενεργοποιηθούν οι όποιες ακαθαρσίες. Η συσκευή με τις αμπούλες του απαρχητή φαίνεται στο Σχήμα 4.6.

Το αραιωμένο αυτό διάλυμα είναι ο τελικός απαρχητής του πολυμερισμού και ο ακριβής τίτλος του προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρένιο). Επειδή η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, η ποσότητα του πολυμερούς που προκύπτει ισούται με το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε. Προσδιορίζοντας το μέσο μέσο μοριακό βάρος κατ'αριθμό του παραγόμενου πολυστερενίου και γνωρίζοντας τη ποσότητα του μονομερούς που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό, υπολογίζονται τα moles του απαρχητή από την σχέση :

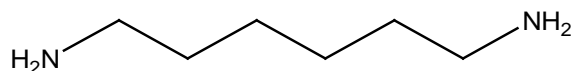
$$\overline{M}_n = \frac{\text{γραμμάρια μονομερούς}}{\text{moles sec - BuLi}}$$

Με αναγωγή υπολογίζεται η συγκέντρωση του διαλύματος του αραιωμένου απαρχητή με μεγαλύτερη ακρίβεια εφ'όσον η ποσότητα του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό είναι γνωστή [117, 120, 121, 122].



Σχήμα 4.6: Φωτογραφία της αμπουλοσυσκευής με τον απαρχητή σε αραιώση.

#### 4.2.2.2 Καθαρισμός και Αραιώση 1,6-Εξαμεθυλενοδιαμίνης ( $C_6H_{16}N_2$ )

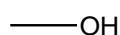


Λόγω της μορφής της συγκεκριμένης ουσίας (στερεή), η διαδικασία που ακολουθείται είναι οι διαδοχικές εξάχνώσεις της ουσίας σε αμπούλες, με σκοπό να παραμένουν σε κάθε βήμα μόνο ακαθαρσίες μετά την ολοκλήρωση της κάθε εξάχνωσης. Στην τελική αμπούλα γίνεται και η απόσταξη της απαραίτητης ποσότητας διαλύτη (DMF) ώστε να ληφθεί η επιθυμητή συγκέντρωση. Η διαδικασία της διαδοχικής εξάχνωσης γίνεται πάντα παρουσία ελαιόλουτρου, εξαιτίας του υψηλού σημείου ζέσεως της συγκεκριμένης ουσίας. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως κάθε φορά κατόπιν ενός σταδίου εξάχνωσης λαμβάνει χώρα απαέρωση, ενώ κατόπιν της προσθήκης του διαλύτη η τελική αμπουλοσυσκευή απομακρύνεται από την γραμμή υψηλού κενού με σύντηξη και φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}C$ . Στο Σχήμα 4.7 απεικονίζεται η διαδικασία της διαδοχικής εξάχνωσης.



**Σχήμα 4.7:** Φωτογραφία της διαδοχικής εξάχνωσης για τον καθαρισμό του απαρχητή, όπου παρατηρείται και η τελική αμπουλοσυσσκευή.

#### 4.2.2.3 Καθαρισμός Μέσου Τερματισμού (Μεθανόλης) (CH<sub>4</sub>O)



Η μεθανόλη αποτελεί το μέσο ελεγχόμενου τερματισμού του ανιοντικού πολυμερισμού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Σχήμα 4.8). Μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>), αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια μεταφέρεται στην γραμμή υψηλού κενού όπου και απερόνεται τουλάχιστον δύο φορές. Τελικά αποστάζεται σε αμπούλες όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.9. Η ποσότητα που αποστάζεται στις αμπούλες δεν υπερβαίνει το 1ml και είναι αρκετή για τον ικανοποιητικό τερματισμό των ενεργών κέντρων του πολυμερούς [117, 120, 121, 122].

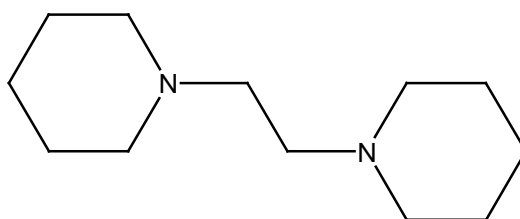


**Σχήμα 4.8:** Αντίδραση τερματισμού των ενεργών μακροανιόντων με μεθανόλη.



**Σχήμα 4.9:** Φωτογραφία αμπουλοσυσσκευής για απόσταξη μεθανόλης (δεξιά). Αριστερά παρατηρείται η φιάλη της μεθανόλης σε  $\text{CaH}_2$  και έχει ήδη απαερωθεί τουλάχιστον 2 φορές.

#### 4.2.2.4 Καθαρισμός Διπυριδινιοιθάνιου (dipir) ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2$ )

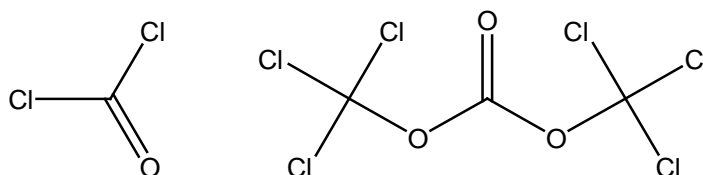


Αυτό το χημικό αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε για την επίτευξη της αποκλειστικής γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 του Πολυ(βουταδιενίου) αλλά και για τις γεωμετρικές ισομέρειες -1,2 και -3,4 του Πολυ(ισοπρενίου). Τοποθετήθηκε σε φιάλη κατάλληλη ποσότητα dipir με  $\text{CaH}_2$  και έπειτα από μία απαέρωση αφήνεται υπό ανάδευση για περίπου 12 ώρες. Έπειτα πραγματοποιούνται τρεις απαερώσεις ανά μισή ώρα υπό ανάδευση. Στην συνέχεια πραγματοποιείται απόσταξη του dipir σε αμπούλα ακολουθεί σύντηξη της αμπούλας με το dipir και στην συνέχεια σε φιάλη στην οποία έχει αποσταχθεί κατάλληλη ποσότητα βενζολίου, θραύεται η αμπούλα του dipir και απαερώνεται. Έπειτα, γίνεται σύντηξη της αμπούλας με το dipir και το βενζόλιο. Σε φιάλη με κάτοπτρο νατρίου (ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία), πραγματοποιείται ανάδευση για 1,5 ώρα του μίγματος dipir και βενζολίου. Μέσω φίλτρου λαμβάνεται το dipir με το βενζόλιο σε κατάλληλη διαμορφωμένη αμπουλοσυσσκευή. Να σημειωθεί ότι το φίλτρο τοποθετείται για την αποφυγή λήψης ιχνών υγρασίας μεταλλικού νατρίου (Na) που είναι γνωστό από την βιβλιογραφία ότι αποτελεί απαρχητής του ανιοντικού πολυμερισμού, ιδιαίτερα για τα διένια. Στο Σχήμα 4.10 φαίνεται η συσκευή καθαρισμού του dipir με το κάτοπτρο νατρίου.



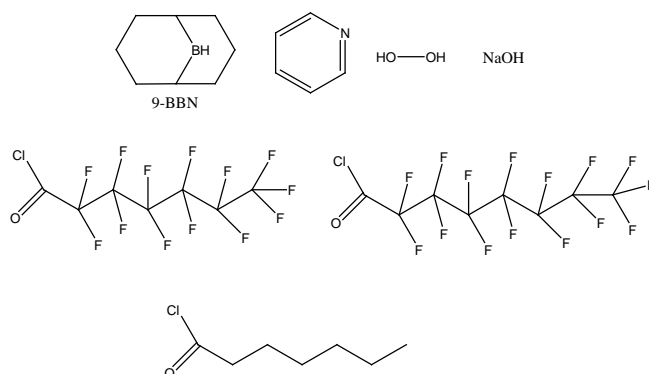
**Σχήμα 4.10:** Απεικόνιση του σταδίου καθαρισμού του diir με το κάτοπτρο νατρίου.

#### 4.2.2.5 Καθαρισμός Φωσγενίου ( $\text{COCl}_2$ ) και Τριφωσγενίου ( $\text{C}_3\text{O}_3\text{Cl}_6$ )



Το φωσγένιο που χρησιμοποιήθηκε προήλθε από εμπορική συσκευασία που το είχε διαλυμένο σε τολουόλιο. Σε κατάλληλη αμπουλοσυσκευή προστίθεται η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος φωσγενίου. Η ποσότητα αυτή απαερώνεται τρεις φορές στην γραμμή. Στο επόμενο στάδιο αποστάζεται επιθυμητή ποσότητα βενζολίου ως διαλύτης αραίωσης και ξανααπαερώνεται το διάλυμα. Το τριφωσγένιο χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του ανυδρίτη κάθε φορά. Υπό αδρανή ατμόσφαιρα εισάγεται σε κατάλληλα διαμορφωμένη αμπούλα και απαερώνεται στην γραμμή κενού, όπου και συλλέγεται τελικά αμπούλα, έτοιμη προς χρήση.

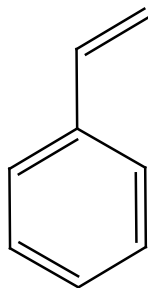
#### 4.2.2.6 Αντιδραστήρια που Χρησιμοποιήθηκαν για την Χημική Τροποποίηση της Συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου)



Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την χημική τροποποίηση της συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου) δεν καθαρίστηκαν περαιτέρω και λήφθησαν όπως προήλθαν από το εμπόριο, (αφού η αντίδραση τροποποίησης πραγματοποιήθηκε υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας και ό χ υπό συνθήκες υψηλού κενού). Η πυριδίνη χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης της υδροξυλιωμένης συστάδας κατά την χημική τροποποίηση (από το στάδιο της υδροβορίωσης στο στάδιο του ενοφθαλμισμού του οξέος). Το υπεροξείδιο του υδρογόνου χρησιμοποιήθηκε για την οξείδωση της συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου). Το 9-BBN [9-Borabicyclo (3.3.1) nonane] χρησιμοποιήθηκε ως το μέσο της υδροβορίωσης της Πολυδιενικής συστάδας. Το υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιήθηκε ως ρυθμιστής του pH. Τέλος τα οξέα που χρησιμοποιήθηκαν για τον ενοφθαλμισμό τους στους διπλούς δεσμούς των τελικών συστάδων του Πολυ(βουταδιενίου) ήταν το α) τριδεκαφθοροεπτάνυλο χλωρίδιο, το β) υπερφθοροοκτάνυλο χλωρίδιο και γ) το επτάνυλο χλωρίδιο.

#### 4.2.3 Καθαρισμός Μονομερών

##### 4.2.3.1 Καθαρισμός Στυρενίου, St (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)



Το στυρένιο αφήνεται υπό ανάδευση σε λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>), για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια τοποθετείται στην γραμμή κενού, απαερώνεται δύο φορές και αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει (n-Bu)<sub>2</sub>Mg (κανονικό διβουτυλομαγνήσιο) σε επτάνιο. Απομακρύνεται το επτάνιο μέσω της γραμμής. Το στυρένιο αφήνεται στο διβουτυλομαγνήσιο για μερικές ώρες, (3-4) και στη συνέχεια αφού απαερωθεί ξανά, αποστάζεται σε αμπούλες και φυλάσσεται στους -20<sup>0</sup>C.

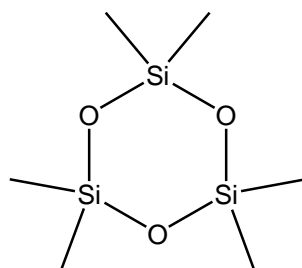


Το διβουτυλομαγνήσιο χρησιμοποιείται για την απενεργοποίηση των προσμίξεων του στυρενίου οι οποίες θα μπορούσαν να σταματήσουν τον πολυμερισμό. Στην περίπτωση του στυρενίου δεν χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις γιατί το πολυμερίζουν ταχύτατα με εξώθερμη αντίδραση. Στο Σχήμα 4.11 απεικονίζεται ο καθαρισμός του στυρενίου, στο κανονικό διβουτυλομαγνήσιο, πριν την απόσταξη σε κατάλληλες βαθμονομημένες αμπούλες [117, 120, 121, 122].



**Σχήμα 4.11:** Απεικόνιση του καθαρισμού στυρενίου κατά την αντίδραση με το διβουτυλομαγνήσιο.

#### 4.2.3.2 Καθαρισμός Εξαμεθυλοκυκλοτρισιλοξάνης, $D_3$ ( $C_6H_{18}Si_3O_3$ )



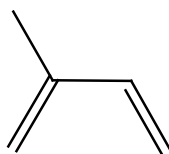
Η ποσότητα της  $D_3$  μεταφέρεται σε μία φιάλη με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου ( $CaH_2$ ), αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια αποστάζεται βενζόλιο στην φιάλη και κατόπιν αποστάζεται όλο το περιεχόμενο σε κατάλληλη βαθμονομημένη φιάλη. Πολυ(στυρυλολίθιο) συντίθεται σε μία αμπούλα (από μικρή ποσότητα στυρενίου και  $n\text{-BuLi}$  σε βενζόλιο) και σε μία μεγάλη φιάλη αναμιγνύεται η αμπούλα του Πολυ(στυρυλολιθίου) και το διάλυμα της  $D_3$  με το βενζόλιο. Το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για δύο ώρες σε θερμοκρασία δωματίου εκτός γραμμής υψηλού κενού. Η διαδικασία με το Πολυ(στυρυλολίθιο) επαναλαμβάνεται ακόμα μία φορά. Μετά η  $D_3$  αποστάζεται μαζί με το βενζόλιο σε άλλη μία μεγάλη αμπούλα

και φυλάσσεται στους  $-20^{\circ}\text{C}$ . Ετοιμάζεται αμπουλοσυσκευή με βαθμονομημένες αμπούλες απ' όπου αποστάζονται ποσότητες  $\text{D}_3$  μαζί με το βενζόλιο σε επιθυμητές ποσότητες. Η όλη διαδικασία είναι Πολυ δύσκολη και πρέπει να γίνει Πολυ προσεκτικά ώστε να μην χαθούν ποσότητες απο την  $\text{D}_3$  κατά την διάρκεια των διαφόρων σταδίων καθαρισμού. Πολυ σημαντικό είναι το στάδιο της επαφής της  $\text{D}_3$  και του πολυστυρολιθίου όπου πιθανές ακαθαρσίες αντιδρούν με το πολυστυρολιθίο [123]. Στο Σχήμα 4.12 φαίνεται ο καθαρισμός της εξαμεθυλενοκυκλοτρισιλοξάνης με το Πολυ(στυρολιθίο).



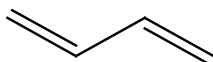
**Σχήμα 4.12:** Αναπαράσταση της συσκευής καθαρισμού κατά την απαέρωση στην γραμμή υψηλού κενού και κατά την αντίδραση της  $\text{D}_3$  με το Πολυ(στυρολιθίο).

#### 4.2.3.3 Καθαρισμός Ισοπρενίου, Is (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)

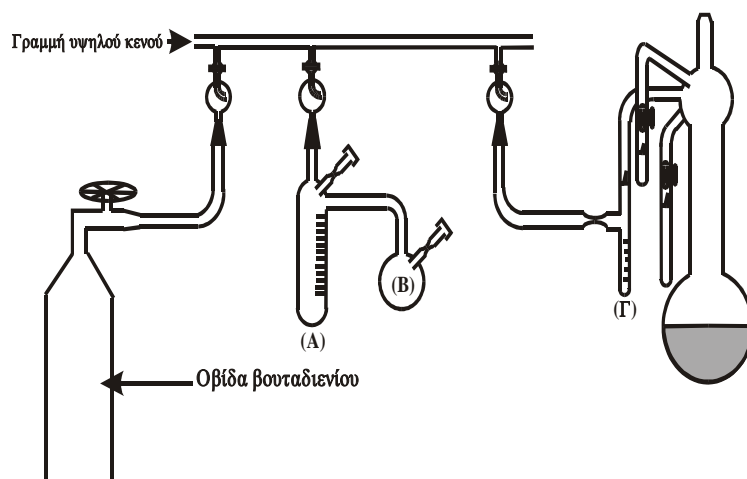


Το ισοπρένιο αφήνεται υπό ανάδευση σε λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>) για μία ημέρα με σκοπό απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια τοποθετείται στην γραμμή κενού, απεαρώνεται δύο φορές και αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει n-BuLi (κανονικό βουτυλολίθιο) σε εξάνιο. Απομακρύνεται το εξάνιο μέσω της γραμμής. Το ισοπρένιο αφήνεται στο κανονικό βουτυλολίθιο για μισή ώρα, στους 0<sup>0</sup>C (γιατί σε θερμοκρασία δωματίου πολυμερίζεται το ισοπρένιο από το n-BuLi, αφού αποτελεί οργανολιθιακό απαρχητή). Στη συνέχεια αφού απεαρωθεί ξανά, αποστάζεται σε νέα φιάλη με κανονικό βουτυλολίθιο και επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία. Τέλος αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες και φυλάσσεται στους -20<sup>0</sup>C, για περίπου δύο μήνες.

#### 4.2.3.4 Καθαρισμός Βουταδιενίου, Bd (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>)



Το βουταδιένιο προμηθεύεται σε μεταλλική οβίδα η οποία συνδέεται μέσω σωλήνα στην γραμμή υψηλού κενού και απεαρώνεται. Στην συνέχεια αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο που περιέχει κανονικό βουτυλολίθιο (αφού έχει απομακρυνθεί το εξάνιο του διαλύματος του βουτυλολίθιου). Η απόσταξη γίνεται με λουτρό ισοπροπανόλης – υγρού αζώτου, δηλαδή στους -78<sup>0</sup>C. Το βουταδιένιο παραμένει υπό ανάδευση στους -10<sup>0</sup>C με την βοήθεια αλατόνευρο, για περίπου μισή ώρα. Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται άλλη μία φορά πάλι για μισή ώρα και στην συνέχεια αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα η οποία είναι προσαρμοσμένη στην συσκευή πολυμερισμού. Στο Σχήμα 4.13 αναπαρίσταται το στάδιο καθαρισμού του βουταδιενίου [117, 122]. Πρέπει να τονιστεί ότι ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στο στάδιο αντιδράσεως του βουταδιενίου με το n-BuLi στους -10<sup>0</sup>C, αφού εάν ανέβει η θερμοκρασία πάνω από τους -6<sup>0</sup>C το βουταδιένιο γίνεται αέριο και δημιουργούνται σημαντικά προβλήματα, όπως καταστροφή της συσκευής και απώλεια της ποσότητας του μονομερούς.

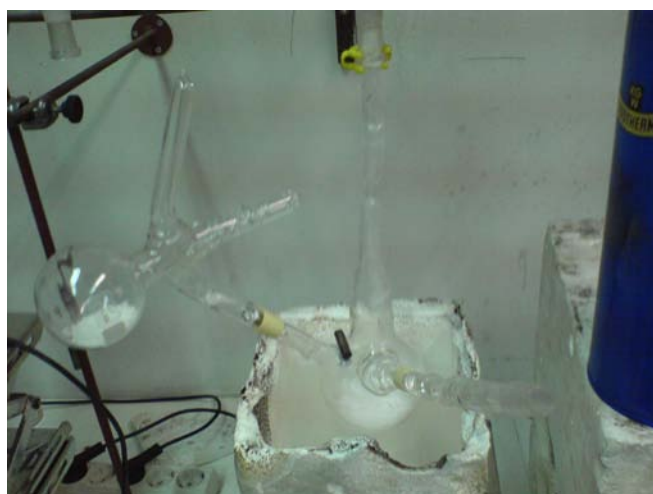


Σχήμα 4.13: Αναπαράσταση του καθαρισμού του βουταδιενίου.

#### 4.2.3.5 Πορεία Σύνθεσης Ανυδριτών (NCAs)

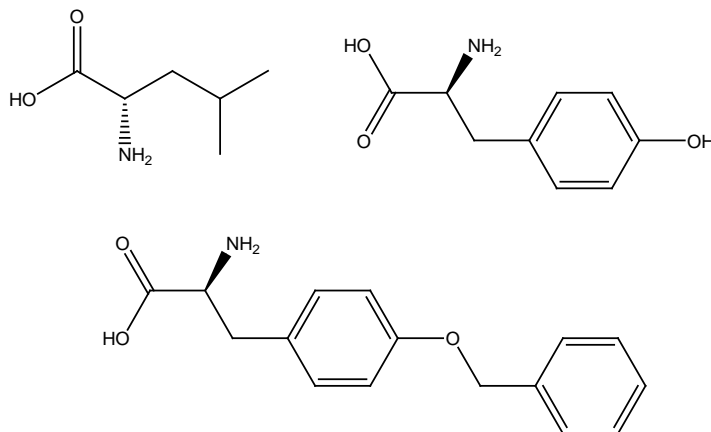
Για την παρασκευή του ανυδρίτη του εκάστοτε αμινοξέος χρησιμοποιήθηκε ως αντιδραστήριο το τριφωσγένιο ( $C_3Cl_6O_3$ ) με μοριακό βάρος 296.75 g/mol και m.p. :75-80°C. Κατάλληλα διαμορφωμένη συσκευή χρησιμοποιήθηκε για την εισαγωγή του αντιδραστηρίου υπό αδρανή ατμόσφαιρα Ar (λόγω του ότι το συγκεκριμένο αντιδραστήριο αντιδρά με την ατμόσφαιρα και με την υγρασία). Η συσκευή απαερώθηκε στην γραμμή υψηλού κενού και κατόπιν απομακρύνθηκε με σύντηξη. Η αμπούλα του τριφωσγενίου προσαρμόστηκε σε κατάλληλη συσκευή, όπου ήδη είχε γίνει η εισαγωγή του αμινοξέος, απαερώθηκε στην γραμμή υψηλού κενού και αποστάχθηκε η επιθυμητή ποσότητα διαλύτη (THF) για τα αμινοξέα της τυροσίνης και της προστατευμένης τυροσίνης. Όσο αφορά στο αμινοξύ της λευκίνης ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο οξικός αιθυλενεστέρας. Κατόπιν απαέρωσης εκ νέου, η συσκευή απομακρύνθηκε με σύντηξη. Η αναλογία είναι περίπου 1 gr

αμινοξέος προς 10ml διαλύτη. Η αναλογία της ποσότητας του τριφωσγενίου σε σχέση με την αντίστοιχη του αμινοξέος είναι κατά προσέγγιση 3:1 (moles).



**Σχήμα 4.14:** Φωτογραφία της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του ανυδρίτη κατά την διαδικασία απαέρωσης στην γραμμή υψηλού κενού.

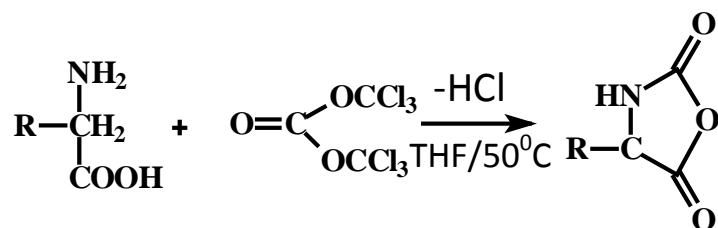
Παρασκευάστηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι ανυδρίτη από τρία διαφορετικά αμινοξέα που η μοριακή τους δομή αναπαριστάται στο Σχήμα 4.15 [L-Τυροσίνη ( $C_9H_{11}NO_3$ ), ο-βένζυλ-L-τυροσίνη ( $C_{16}H_{17}NO_3$ ) και λευκίνη ( $C_6H_{13}NO_2$ )].



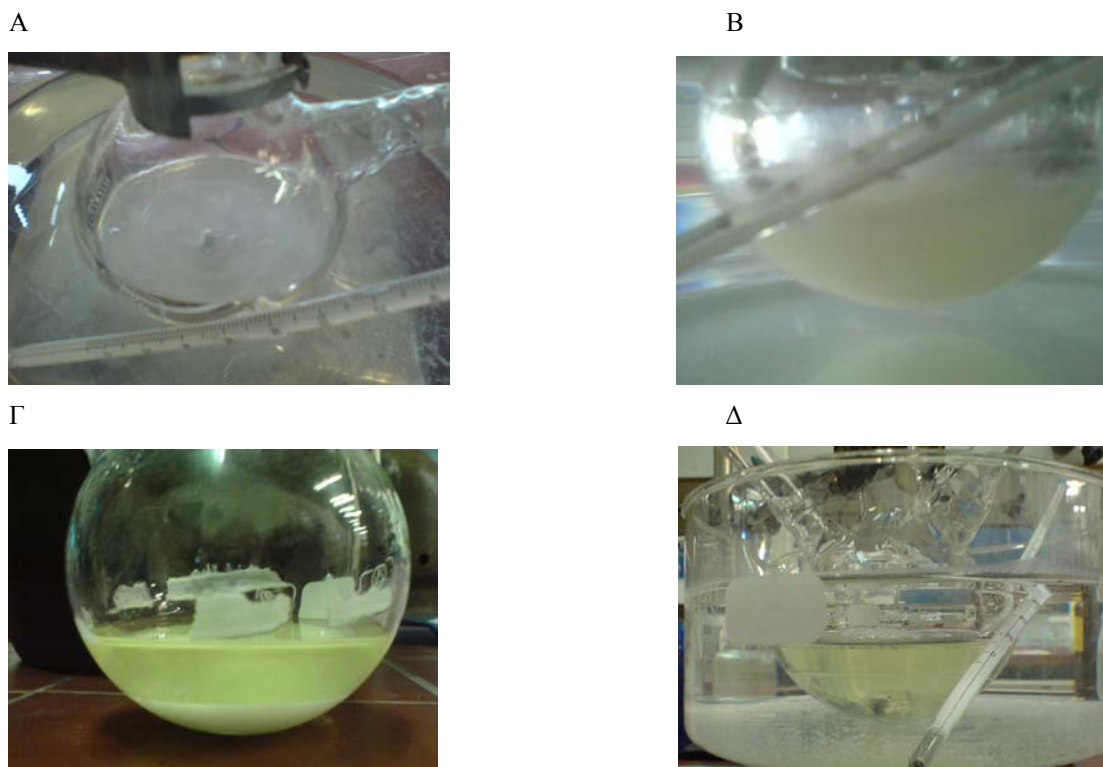
**Σχήμα 4.15:** Αναπαράσταση της Λευκίνης (πάνω αριστερά), L-Τυροσίνης (πάνω δεξιά) και της προστατευμένης τυροσίνης (κάτω).

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την δημιουργία του ανυδρίτη τοποθετείται σε υδατόλουτρο  $50^{\circ}C$  και μόλις το διάλυμα προσεγγίσει την επιθυμητή θερμοκρασία, θραύεται η αμπούλα του τριφωσγενίου μέσω της τεχνικής break-seal (ουσιαστικά θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας). Στην αρχή τα 2/3 της ποσότητας του τριφωσγενίου προστίθενται στο διάλυμα, ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση στους  $50^{\circ}C$  υπό ανάδευση. Αφού περάσουν 30 λεπτά με μία ώρα παρατηρείται ότι το διάλυμα έχει ουσιαστικά ομογενοποιηθεί και η

αντίδραση προχωράει κανονικά. Εάν δεν παρατηρηθεί ομογενοποίηση σε διάστημα 2 ωρών προστίθεται και η υπόλοιπη ποσότητα της ουσίας. Η όλη διαδικασία διαρκεί συνολικά κατά προσέγγιση 3 ώρες. Η αντίδραση προχωράει μέσω απελευθέρωσης υδροχλωρίου (HCl) ώστε να λάβει χώρα η δημιουργία του ανυδρίτη (Σχήμα 4.16). Στο τέλος το διάλυμα καταβυθίζεται σε έναν μη διαλύτη που στην προκειμένη περίπτωση είναι το n-εξάνιο. Τελικά το διάλυμα τοποθετείται στους  $-20^{\circ}\text{C}$  ώστε να καταβυθιστούν οι κρύσταλλοι του ανυδρίτη. Η διαδικασία διαρκεί κατά προσέγγιση 12 ώρες. Φωτογραφίες από τα στάδια της διαδικασίας σχηματισμού του ανυδρίτη από τα διάφορα αμινοξέα απεικονίζονται στο Σχήμα 4.17.



**Σχήμα 4.16:** Αντίδραση της παρασκευής ανυδρίτη από αμινοξύ με την βοήθεια του τριφωσγενίου.



**Σχήμα 4.17:** Φωτογραφίες της δημιουργίας του ανυδρίτη της L-τυροσίνης, Α) κατόπιν έναρξης Β) στα 30 λεπτά Γ) ύστερα από 1 ώρα και Δ) ύστερα από 3 ώρες.

#### 4.2.3.6 Καθαρισμός NCAs (Ανυδριτών Αμινοξέων)

Οι ανυδρίτες των αμινοξέων, καθαρίστηκαν με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή με τρεις διαδοχικές ανακρυσταλλώσεις του ανυδρίτη σε ένα σύστημα διαλύτη/μη διαλύτη. Για τα αμινοξέα της τυροσίνης ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τετραϋδοφουράνιο (THF), ενώ ο μη διαλύτης ήταν το κανονικό εξάνιο. Για την λευκίνη ο μη διαλύτης ήταν πάλι το εξάνιο, ενώ ο διαλύτης ήταν ο οξικός αιθυλενεστέρας. Η επιλογή του διαλύτη για κρυστάλλωση για μία ουσία είναι Πολυ σημαντικό, αφού πρέπει να τηρούνται κάποιες παράμετροι. Η φύση της ουσίας (πολική ή μη πολική) επηρεάζει και την φύση του διαλύτη που χρησιμοποιείται. Η θερμοκρασία είναι Πολυ σημαντική παράμετρος αφού συνήθως με αύξηση της, αυξάνεται και η διαλυτότητα της ουσίας. Η ανακρυστάλλωση μίας ουσίας μπορεί να γίνει με έναν διαλύτη, αλλά με την θερμοκρασία να διαδραματίζει Πολυ σημαντικό ρόλο. Επίσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με σύστημα διαλύτη/μη διαλύτη, όπου τον ρόλο για την παρασκευή των κρυστάλλων διαμορφώνει η αλληλεπίδραση διαλύτη/μη διαλύτη με την ουσία.

Η πυρηνοποίηση που συμβαίνει μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής. Στην ομογενή πυρηνοποίηση γίνεται αυτόματα η παρασκευή των κρυστάλλων από το πικέ διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Όσο αφορά στην ετερογενή, η αρχή γίνεται από εξωγενείς παράγοντες (π.χ τα τοιχώματα του δοχείου). Επίσης έχει παρατηρηθεί πυρηνοποίηση με την εισαγωγή ξένων κρυστάλλων, που δρουν ως κέντρα πυρηνοποίησης. Η κινητήρια δύναμη που δημιουργεί τους κρυστάλλους είναι η ελεύθερη ενέργεια. Υπάρχει συγκεκριμένη ακτίνα, η κρίσιμη ακτίνα για ένα σωματίδιο, πάνω από την οποία δύναται να δημιουργηθεί κρύσταλλος [124].

Για την ανακρυστάλλωση του διαλύτη χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη συσκευή με εσμύρισμα και στρόφιγγα υψηλού κενού, ώστε να μπορεί να συνδέεται με την γραμμή υψηλού κενού. Ο ανυδρίτης αφού έχει ξηραθεί εισάγεται στην συσκευή καθαρισμού και απαερώνεται στην γραμμή κενού. Κατόπιν αποστάζεται κατάλληλη ποσότητα διαλύτη (THF αν είναι τυροσίνη το αμινοξύ και οξικός αιθυλενεστέρας αν το αμινοξύ είναι η λευκίνη). Μετά την απαέρωση της συσκευής καθαρισμού η συσκευή απομακρύνεται από την γραμμή υψηλού κενού μέσω της στρόφιγγας. Γίνεται ομογενοποίηση του διαλύματος, ώστε να διαλυθεί καλά ο ανυδρίτης. Στη συνέχεια το διάλυμα απαερώνεται ξανά και αποστάζεται ο μη διαλύτης σε τριπλάσια ποσότητα από τον διαλύτη, δηλαδή το εξάνιο και το διάλυμα απαερώνονται εκ νέου. Πλέον το διάλυμα είναι διφασικό λόγω του συστήματος διαλύτη/μη διαλύτη, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.18.

Το διάλυμα τοποθετείται στους  $-10^{\circ}\text{C}$ , για 2 4 ώρες, ώστε να υποβοηθηθεί η ανακρυστάλλωση λόγω χαμηλότερης θερμοκρασίας. Με το πέρας των 24 ωρών η συσκευή

απαερώνεται στην γραμμή υψηλού κενού και σε διπλανή φιάλη απομακρύνονται οι διαλύτες. Η συσκευή απαερώνεται ξανά και επαναλαμβάνεται η διαδικασία της ανακρυστάλλωσης ξανά με απόσταξη διαλύτη και μη διαλύτη διαδοχικά. Οι ανακρυσταλλώσεις που γίνονται είναι συνολικά τρείς.

Μετά την τελευταία ανακρυστάλλωση, αποστάζεται τελικά διαλύτης και αφού ομογενοποιηθεί το διάλυμα, σε αμπούλες της συσκευής μοιράζονται οι ποσότητες κατά προσέγγιση σε ίσα μέρη. Από τις αμπούλες απομακρύνεται ο διαλύτης με απόσταξη στην κύρια συσκευή πολυμερισμού. Οι αμπούλες που φέρουν τον ανυδρίτη στερεό (η παρουσία του διαλύτη μαζί με τον ανυδρίτη μακροχρόνια, μπορεί να αποικοδομήσει την μορφή του ανυδρίτη και να επηρεάσει τον πολυμερισμό) πλέον απομακρύνονται από την συσκευή με σύντηξη και είναι έτοιμες να χρησιμοποιηθούν για πολυμερισμό.

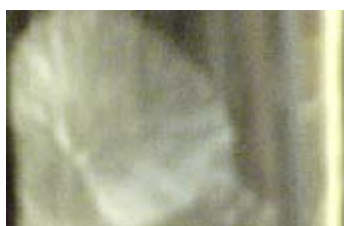
A



B



Γ



**Σχήμα 4.18:** Φωτογραφίες των δύο φάσεων κατά την διάρκεια της ανακρυστάλλωσης A) της L-τυροσίνης και B) της λευκίνης. Στην εικόνα Γ) φαίνεται η μορφή του ανυδρίτη μετά τις ανακρυσταλλώσεις στο εσωτερικό της αμπούλας.



### 4.3 Σύνθεση Διυσταδικών Συμπολυμερών Πολυστυρενίου-Πολυ(βουταδιενίου) PS-PB<sub>1,2</sub>

Μετά τον επιτυχή καθαρισμό όλων των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των παραπάνω συμπολυμερών, προσαρμόζονται οι κατάλληλες αμπούλες των μονομερών, του απαρχητή, του πολικού μέσου και του μέσου τερματισμού σε ειδικά διαμορφωμένη συσκευή. Με την χρήση κατάλληλου εσφυρίσματος η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού και ελέγχεται για την ύπαρξη οπών με την βοήθεια του σπινθηριστή Tesla. Μετά την επίτευξη υψηλού κενού η συσκευή θερμαίνεται ελαφρά (με την χρήση πυρσού), για απομάκρυνση ιχνών υγρασίας αλλά και πτητικών συστατικών.

Στη συνέχεια εισάγεται στην συσκευή μέσω ελαστικού πόματος ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) σε εξάνιο. Ανάλογα την ποσότητα διαλύτη (βενζόλιο) που θα χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό χρησιμοποιείται και ανάλογη ποσότητα από το μέσο καθαρισμού. Κατόπιν ακολουθεί απομάκρυνση του εξανίου προς την παγίδα υγρού άζωτου. Μετά την πλήρη απομάκρυνση του εξανίου, πραγματοποιείται απόσταξη κατάλληλης ποσότητας διαλύτη, στην συγκεκριμένη περίπτωση βενζόλιο. Ολοκληρώνοντας την αποστάξη του διαλύτη το διάλυμα απαερώνεται. Μετά την απαέρωση πραγματοποιείται σύντηξη της συσκευής σε κατάλληλο σημείο και απομακρύνεται από την γραμμή.

Μετά την απομάκρυνση της συσκευής, ξεπαγώνεται το διάλυμα στην φιάλη του τμήματος καθαρισμού, κατόπιν ξεπλένεται όλη η συσκευή με το διάλυμα βενζολίου/κανονικού βουτυλολιθίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε απομακρυνθούν οι πιθανές ακαθαρσίες από την συσκευή. Στη συνέχεια απαιτείται η απομάκρυνση του αντιδραστηρίου καθαρισμού, από την κύρια συσκευή πολυμερισμού και από τα break-seal των αμπούλων των αντιδραστηρίων. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα μεταφέρεται στο τμήμα καθαρισμού. Η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας 30-40°C, στη συνέχεια οι γυάλινες μύτες (break-seal) από τις αμπούλες ψύχονται με υγρό άζωτο, ώστε καθαρός διαλύτης να αποσταχθεί και όλα τα γυάλινα μέρη να ξεπλυθούν από το αντιδραστήριο καθαρισμού. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε να εξαλειφθούν τυχόν ίχνη από το κανονικό βουτυλολιθίο (το οποίο μπορεί να προκαλέσει έναρξη πολυμερισμού στο στυρένιο). Τέλος γίνεται απόσταξη του διαλύτη από την φιάλη του τμήματος καθαρισμού στη φιάλη του τμήματος πολυμερισμού. Αυτό γίνεται με το τμήμα καθαρισμού να είναι σε λουτρό με χλιαρό νερό, ενώ το τμήμα πολυμερισμού να είναι σε λουτρό πάγου. Με το πέρας όλης της ποσότητας του καθαρού διαλύτη στο τμήμα πολυμερισμού, απομακρύνεται το τμήμα καθαρισμού με σύντηξη σε στένωση σε κατάλληλο

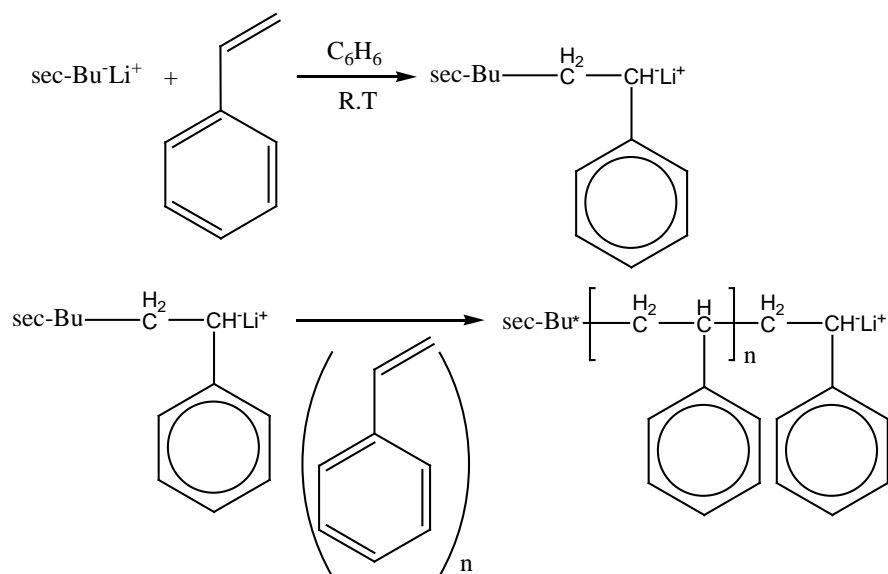
σημείο της συσκευής. Στο Σχήμα 4.19 απεικονίζεται η συσκευή πολυμερισμού στο λουτρό κατά την απόσταξη του διαλύτη.



**Σχήμα 4.19:** Απεικόνιση της συσκευής πολυμερισμού των συμπολυμερών PS-PB κατά την διάρκεια της απόσταξης του διαλύτη.

#### Πολυμερισμός Στυρενίου

Μετά τον πλήρη καθαρισμό της συσκευής, θραύεται η αμπούλα του στυρενίου πρώτα και κατόπιν η αμπούλα του απαρχητή, οπότε και γίνεται η έναρξη πολυμερισμού. Θραύεται πρώτα η αμπούλα του στυρενίου διότι πιθανή ακαθαρσία μπορεί να καταστρέψει κάποια ενεργά κέντρα του απαρχητή. Οι αντιδράσεις πολυμερισμού φαίνονται στο Σχήμα 4.20. Μετά την θραύση της αμπούλας του απαρχητή το διάλυμα λαμβάνει ένα πορτοκαλί χρώμα, το οποίο σχετίζεται με τον βαθμό συσσωμάτωσης του στυρενίου στον συγκεκριμένο διαλύτη, (Σχήμα 4.21).



**Σχήμα 4.20:** Έναρξη και διάδοση του πολυμερισμού στυρενίου.



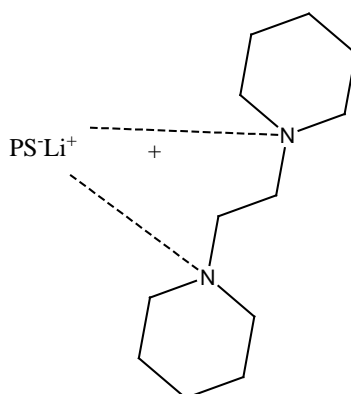
**Σχήμα 4.21:** Αναπαράσταση του χρώματος του Πολυ(στυρυλολιθίου), ( $\text{PSLi}^+$ ) σε διαλύτη βενζόλιο κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου.

#### Συμπολυμερισμός του Βουταδιενίου

Μετά τον καθαρισμό του δεύτερου μονομερούς, του βουταδιενίου, θραύεται η αμπούλα του πολικού μέσου (1,2 διπτεριδινοαιθάνιο). Το χρώμα του διαλύματος από πορτοκαλί μεταβάλλεται σε κίτρινο, καθώς το πολικό μέσο αντιδρά με τα ενεργά κέντρα του πολυ(στυρυλολιθίου). Η διαφορά αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 4.22, ενώ στο Σχήμα 4.23 δίνεται η αντίδραση του πολυ(στυρυλολιθίου) με το dirip.



**Σχήμα 4.22:** Αλλαγή χρωματισμού του διαλύματος του Πολυ(στυρυλολιθίου)  $PSLi^+$  (Σχήμα 4.21) μετά την αντίδραση με το dirip.



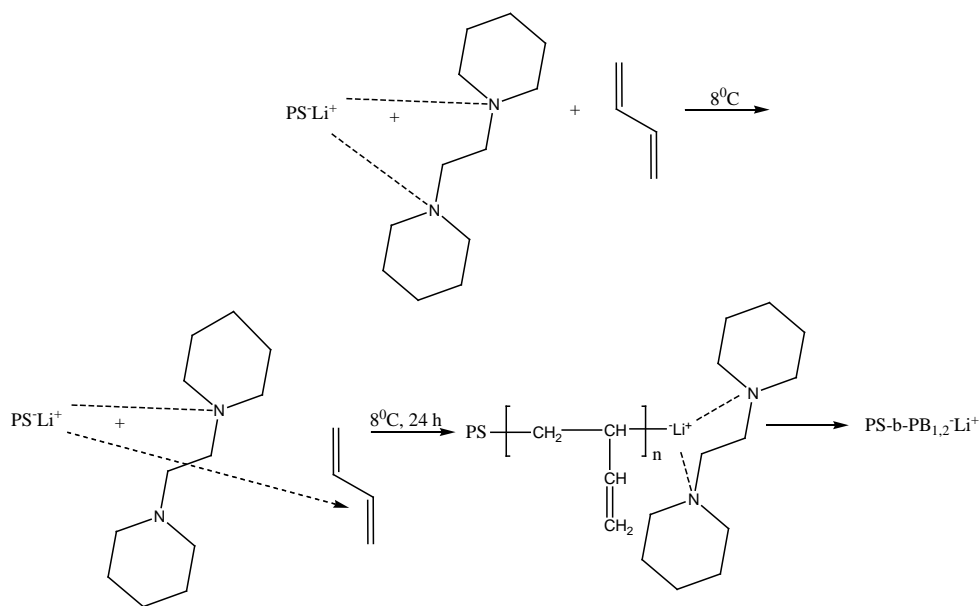
**Σχήμα 4.23:** Συμπλοκοποίηση του Πολυ(στυρυλολιθίου) με το πολικό μέσο.

Κατά την διάρκεια της συμπλοκοποίησης του πολυ(στυρυλολιθίου) με το dirip, η συσκευή συνδέεται στην γραμμή κενού, όπου έχει καθαριστεί το βουταδιένιο λίγο πιο πριν. Το βουταδιένιο αποστάζεται μέσω της γραμμής κενού από την συσκευή καθαρισμού στην αμπούλα στην συσκευή πολυμερισμού με την χρήση λουτρού ισοπροπανόλης/αζώτου. Η συσκευή απομακρύνεται από την γραμμή με σύντηξη σε κατάλληλο σημείο και θραύεται η αμπούλα του βουταδιενίου και αποστάζεται το μονομερές στην συσκευή πολυμερισμού, όπου αρχίζει ο πολυμερισμός του. Μετά την πλήρη απόσταξη του βουταδιενίου στο διάλυμα το χρώμα γίνεται υποκίτρινο, χαρακτηριστικό της γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 για το πολυ(βουταδιένιο) (μεταβάλλεται ο βαθμός συσσωμάτωσης). Να τονιστεί ότι στην περίπτωση που το PB ήταν ~ 90% -1,4 τότε το διάλυμα εμφανίζεται σχεδόν άχρωμο. Η εμφάνιση κίτρινου ή υποκίτρινου χρώματος διάλυμα οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του ποσοστού σε -1,2 γεωμετρική ισομέρεια. Η αλλαγή αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 4.24.



**Σχήμα 4.24:** Χαρακτηριστικό υποκίτρινο χρώμα της γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 στον συμπολυμερισμό του βουταδιενίου.

Πριν την εισαγωγή του βουταδιενίου στην συσκευή πολυμερισμού το σύμπλοκο σχηματίζεται μεταξύ του  $PS^{\cdot}Li^+$  και του  $dirip$ . Μετά την εισαγωγή του βουταδιενίου μεταβάλλεται η συμπλοκοποίηση και ουσιαστικά το βουταδιένιο υποχρεούται να πολυμεριστεί μέσω των ατόμων άνθρακα 1 και 2, λόγω της παρουσίας του  $dirip$ . Καθώς διαδίδεται ο πολυμερισμός του βουταδιενίου το  $dirip$  συμμετέχει ενεργά, δίνοντας 100% -1,2 γεωμετρική ισομέρεια λόγω του συμπλόκου του  $dirip$  με το άκρο της αλυσίδας, δηλαδή με τον δεσμό C-Li. Αμέσως μετά την έναρξη του πολυμερισμού του βουταδιενίου η συσκευή τοποθετείται στους  $8^{\circ}C$  για περίπου 24 ώρες. Η χαμηλή θερμοκρασία επιλέγεται εξαιτίας της κινητικής του  $dirip$ , το οποίο δρα πιο αργά και με μείωση της θερμοκρασίας, μειώνεται και η συνολική κινητική της αντίδρασης. Στο Σχήμα 4 2 5 απεικονίζεται η αντίδραση και η συμπλοκοποίηση του  $PS^{\cdot}Li^+$  με το βουταδιένιο.



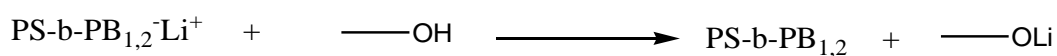
**Σχήμα 4.25:** Αντίδραση συμπολυμερισμού του βουταδιενίου παρουσία dirip.

#### Τερματισμός Συμπολυμερούς PS-PB<sub>1,2</sub>

Μετά την πάροδο του χρόνου για την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του βουταδιενίου θραύεται η αμπούλα του μέσου τερματισμού που είναι η μεθανόλη στην συγκεκριμένη περίπτωση. Κατά τον τερματισμό το διάλυμα αποχρωματίζεται και γίνεται διαφανές. Στο Σχήμα 4.26 φαίνεται η εικόνα του τερματισμένου δείγματος. Ενώ στο Σχήμα 4.27 φαίνεται η αντίδραση τερματισμού του συμπολυμερούς.



**Σχήμα 4.26:** Τερματισμός συμπολυμερούς PS-PB<sub>1,2</sub> με μεθανόλη.



**Σχήμα 4.27:** Αντίδραση τερματισμού του συμπολυμερούς.

Μετά τον τερματισμό η συσκευή ανοίγεται και το συμπολυμερές καταβυθίζεται σε περίσσεια σταθεροποιημένης μεθανόλης και στη συνέχεια ξηραίνεται, ώστε να είναι έτοιμο προς χημική τροποποίηση. Πρέπει να τονιστεί ότι λαμβάνεται κατάλληλος δειγματολήπτης πριν τον συμπολυμερισμό του βουταδιενίου, για μοριακό χαρακτηρισμό της πρώτης συστάδας (πολυστυρενίου). Επίσης λίγο πριν την καταβύθιση συλλέγεται πάλι δείγμα για μοριακό χαρακτηρισμό του συμπολυμερούς. Στο Σχήμα 4.28 απεικονίζεται η καταβύθιση του συμπολυμερούς στον μη διαλύτη, την μεθανόλη.

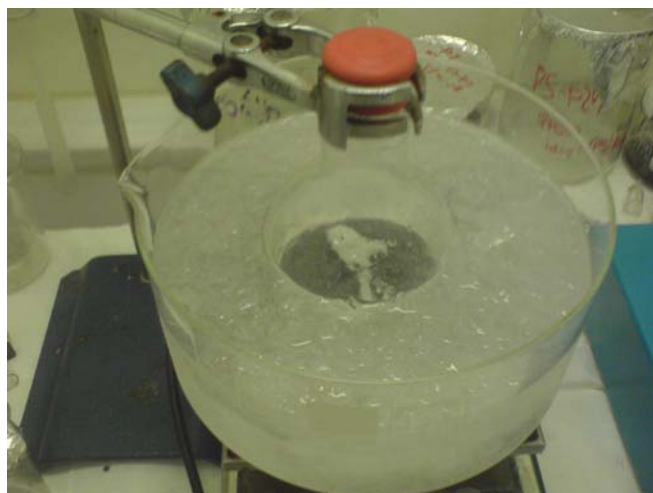


Σχήμα 4.28: Καταβύθιση του συμπολυμερούς σε μεθανόλη.

#### 4.4 Χημική Τροποποίηση Συμπολυμερών PS-PB<sub>1,2</sub> με Οργανικά Χλωρίδια Διαφόρων Οξέος

##### Υδροβορίωση της Συστάδας PB

Αφού το συμπολυμερές ξηραθεί σε φούρνο κενού, λαμβάνεται ποσότητα για να υποστεί χημική τροποποίηση. Η αντίδραση γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού (Ar) σε φιάλη κατάλληλα διαμορφωμένη με ελαστικό πάωμα. Σε αυτήν την φιάλη έχει προστεθεί το συμπολυμερές, όπου αφού δημιουργηθεί αδρανής ατμόσφαιρα, προστίθεται τετραϋδοφουράνιο (THF) και το δείγμα διαλύεται υπό ανάδευση σε λουτρό πάγου/ακετόνης. Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται για την υδροβορίωση είναι το 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN). Η αντίδραση πραγματοποιείται σε θερμοκρασία μικρότερη από  $-10^{\circ}\text{C}$  για 24 ώρες. Στο Σχήμα 4.29 φαίνεται η διάλυση του δείγματος κατά την αντίδραση της υδροβορίωσης.



**Σχήμα 4.29:** Διάλυση του συμπολυμερούς κατά την αντίδραση της υδροβορίωσης.

#### Οξείδωση της Συστάδας του PB

Για την οξείδωση της συστάδας του υδροβοριωμένου πολυβουταδιενίου, χρησιμοποιούνται υπεροξείδιο του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ), το υδροξείδιο του νατρίου ( $NaOH$ ) και μεθανόλη ( $CH_3OH$ ). Το υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται για αποφυγή σχηματισμού διασταυρώσεων κατά την αντίδραση της οξείδωσης.

Πρώτα προστίθεται η μεθανόλη, αφήνεται υπό ανάδευση για λίγη ώρα και κατόπιν προστίθεται το υδροξείδιο του νατρίου και αφήνεται υπό ανάδευση για ~ 20 λεπτά. Τέλος προστίθεται το οξειδωτικό μέσο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η φιάλη παγώνεται στους  $-30^{\circ}C$  χρησιμοποιώντας λουτρό ξυλενίου/αζώτου. Η αντίδραση της οξείδωσης φαίνεται στο Σχήμα 4.30.

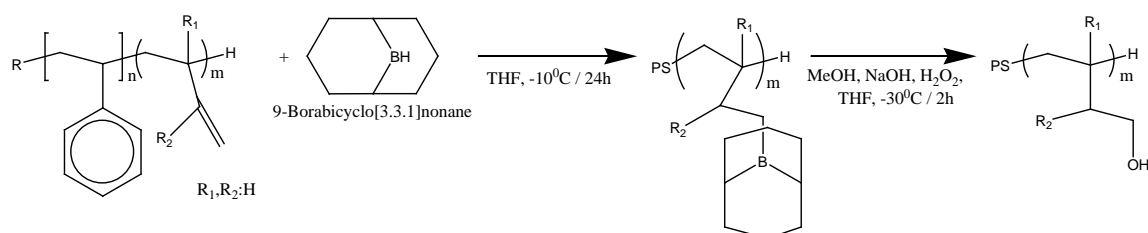


**Σχήμα 4.30:** Φωτογραφία της αντίδρασης της οξείδωσης της συστάδας του υδροβοριωμένου πολυβουταδιενίου κατά το λουτρό ξυλενίου/αζώτου.



Η αντίδραση συνεχίζεται για δύο ώρες υπό ανάδευση. Κατόπιν η θερμοκρασία αυξάνεται στους 55°C για μία ώρα. Με το πέρας της μίας ώρας το διάλυμα αφήνεται να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Στον τερματισμό της αντίδρασης το διάλυμα παγώνει σε λουτρό ισοπροπανόλης/αζώτου. Στην συνέχεια το οξειδωμένο συμπολυμερές καταβυθίζεται σε διάλυμα απεσταγμένου νερού/υδροξειδίου του νατρίου (το ποσοστό του υδροξειδίου το νατρίου, εξαρτάται από το μέγεθος της οξειδωμένης συστάδας του πολυβουταδιενίου). Αφήνεται υπό ανάδευση για 12 ώρες και μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος, ακολουθεί η διαδικασία ξεπλυμάτων.

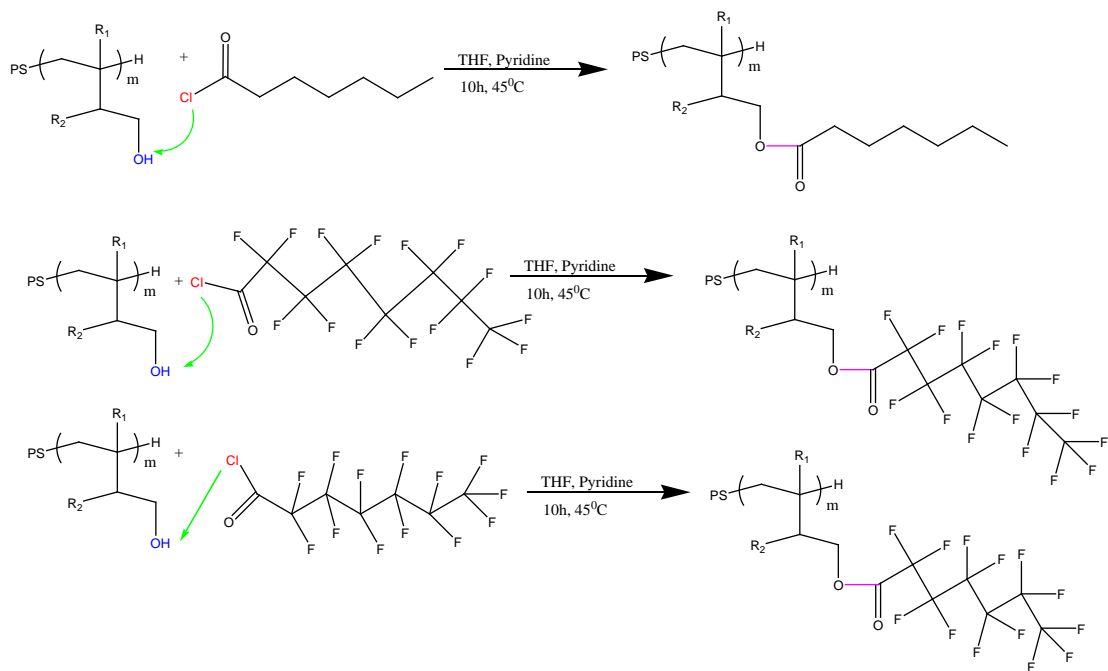
Η διαδικασία των ξεπλυμάτων πραγματοποιείται για να απομακρυνθούν τυχόν παραπροϊόντα από τις αντιδράσεις. Τα ξεπλύματα γίνονται σε ηθμό Buhner με φίλτρο πάχους 0.2μm. Μετά το πρώτο ξέπλυμα το πολυμερές συλλέγεται σε φιάλη, όπου και διαλύεται σε THF και ξανακαταβυθίζεται σε νερό/NaOH και αφήνεται υπό ανάδευση για μία ώρα. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλες δύο φορές, όπου το τελικό οξειδωμένο συμπολυμερές συλλέγεται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού. Στο Σχήμα 4.31 φαίνεται συνολικά η αντίδραση υδροβορίωσης/οξείδωσης του Πολυ(βουταδιενίου) PB<sub>1,2</sub> του συμπολυμερούς.



**Σχήμα 4.31:** Αντίδραση υδροβορίωσης/οξείδωσης του πολυ(βουταδιενίου) του συμπολυμερούς.

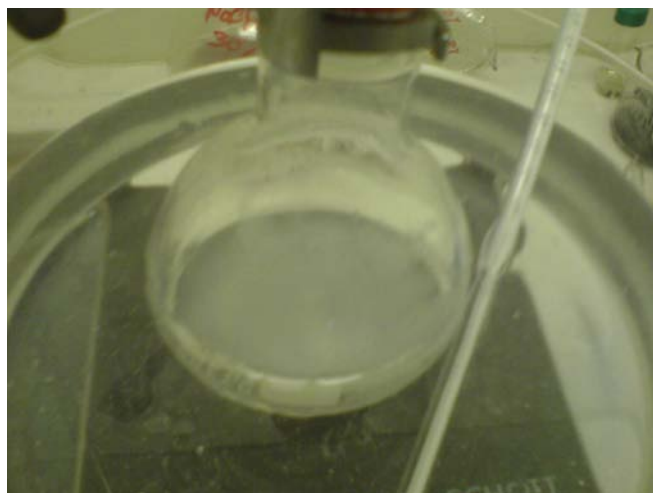
#### Εμβολιασμός Χλωριδίου του Οξέος στην Υδροξυλιωμένη Συστάδα του PB

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με εμβολιασμό ενός χλωριδίου του οξέος στην υδροξυλιωμένη συστάδα του πολυ(βουταδιενίου). Στην συγκεκριμένη εργασία τα χλωρίδια του οξέος που χρησιμοποιήθηκαν είναι το τριδεκαφθοροεπτάνυλο χλωρίδιο, το υπερφθοροοκτάνυλο χλωρίδιο και το επτάνυλο χλωρίδιο. Οι αντιδρασεις που πραγματοποιούνται δίνονται για κάθε περίπτωση στο Σχήμα 4.32.



**Σχήμα 4.32:** Αντίδραση των χλωριδίων των οξέων με την υδροξυλιωμένη συστάδα του πολυ(βουταδιενίου) (~100% -1,2 γεωμετρική ισομέρεια).

Το ξηραμένο πολυμερές τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη υπό αργό, όπως και στην υδροβορίωση/οξειδωση. Εισάγονται οι απαραίτητες ποσότητες από το τετραϋδοφουράνιο και την μεθανόλη καθώς και πυριδίνη (εισάγεται για να βοηθήσει στην διάλυση του υδροξυλιωμένου πολυ(βουταδιενίου). Στο επόμενο βήμα εισάγεται η απαραίτητη ποσότητα του χλωριδίου του οξέος, το οποίο είναι διαλυμένο σε THF. Με την εισαγωγή του οξέος το διάλυμα θολώνει, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι το οξύ αντιδρά με το υδροξυλιωμένο τμήμα του συμπολυμερούς, κάτι το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 4.33. Η ποσότητα του οξέος είναι σε ελαφρά περίσσεια σε σχέση με το υδροξυλιωμένο πολυ(βουταδιένιο). Η αντίδραση πραγματοποιείται στους 45<sup>0</sup>C για ~1 2 ώρες. Μετά το πέρας της αντίδρασης, γίνεται τερματισμός της με την εισαγωγή μεθανόλης στο διάλυμα, όπου και το διάλυμα γίνεται διαγνές. Στην συνέχεια το διάλυμα καταβυθίζεται σε διάλυμα 1:1 μεθανόλης/απεσταγμένου νερού και ακολουθούνται ξεπλύματα όπως και για το οξειδωμένο πολυμερές, για απομάκρυνση πιθανόν παραπροϊόντων. Τέλος το φθοριωμένο συμπολυμερές συλλέγεται και ξηραίνεται σε φούρνο κενού. Πρέπει να αναφερθεί ότι ανάλογα τον τύπο του οξέος που χρησιμοποιήθηκε (ειδικά για το φθοριωμένο οξύ), Πολυ σημαντικό ρόλο διαδραματίζει ο αριθμός ατόμων F που έχει το οξύ υποκατάστασης. Έχει παρατηρηθεί ότι για έξι ομάδες -CF<sub>2</sub>- οι υγροκρυσταλλικές δομές έχουν κρίσιμη επιφανειακή τάση 10,8 mN/m και σχηματίζονται σμεκτικές δομές τύπου A. Στην περίπτωση που οι ομάδες αυτές είναι οκτώ η επιφανειακή τάση είναι 8 mN/m και σχηματίζονται σμεκτικές δομές τύπου B [80,125].



**Σχήμα 4.33:** Αντίδραση του υδροξυλιωμένου πολυμερούς με το χλωρίδιο του οξέος (υπερφθοροοκτάνυλο χλωρίδιο).

## **4.5 Σύνθεση Γραμμικών και Κυκλικών Πολυπεπτιδίων Τυροσίνης και Προστατευμένης Τυροσίνης**

### Γραμμικά Ομοπολυπεπτιδία

Συντέθηκαν γραμμικά ομοπολυπεπτιδία της τυροσίνης (L-Tyr) και της προστατευμένης τυροσίνης (o-Bn-L-Tyr). Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν δύο αμπούλες, η αμπούλα του ανυδρίτη υπο κενό σε ξηρή μορφή και η αμπούλα της εξαμεθυλενοδιαμίνης (απαρχητής). Η συσκευή πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε, είναι μία σχετικά απλή συσκευή που φέρει στρόφιγγα υψηλού κενού. Η στρόφιγγα είναι αναγκαία για να απομακρύνεται το CO<sub>2</sub> το οποίο δημιουργείται κατά τον πολυμερισμό των ανυδριτών των αμινοξέων. Η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού μέσω του εσφυρίσματος της στρόφιγγας της συσκευής. Αφού απαερωθεί, αποστάζεται διαλύτης, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι τετραϋδοφουράνιο. Μετά την απαέρωση της συσκευής με τον διαλύτη, απομακρύνεται από την γραμμή μέσω της στρόφιγγας. Στο Σχήμα 4.34 φαίνεται η απεικόνιση της συσκευής για τον πολυμερισμό των γραμμικών ομοπολυπεπτιδίων.



**Σχήμα 4.34:** Φωτογραφία της συσκευής πολυμερισμού, κατά την διαδικασία της απαέρωσης.

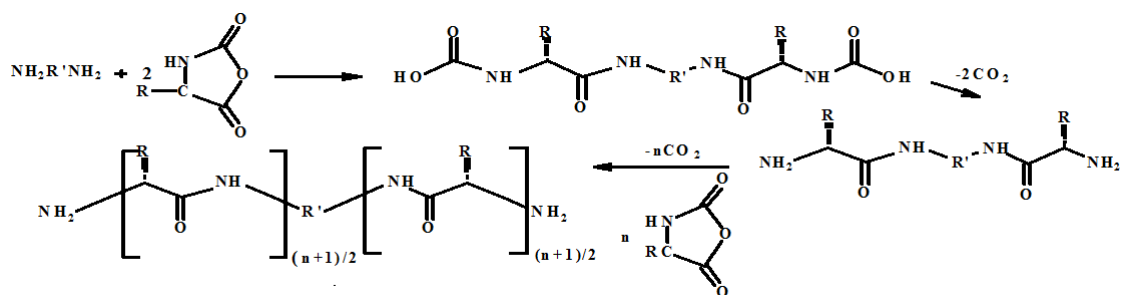
Στην συνέχεια θραύεται η αμπούλα του ανυδρίτη και αναμειγνύεται με τον διαλύτη, ώστε να σχηματιστεί ένα ομοιογενές διάλυμα, στην συνέχεια θραύεται η αμπούλα του απαρχητή και ο πολυμερισμός ξεκινά με την εμφάνιση φυσσαλίδων, ένδειξη ότι δημιουργείται διοξείδιο του άνθρακα από την έναρξη της αντίδρασης όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.35.



**Σχήμα 4.35:** Εμφάνιση φυσσαλίδων, κατά τον πολυμερισμό, ένδειξη απελευθέρωσης CO<sub>2</sub>.

Με το πέρας κατά προσέγγιση είκοσι ωρών, η αντίδραση τερματίζεται, ανοίγοντας την στρόφιγγα. Το διάλυμα καταβυθίζεται σε διαιθυλεθέρα, αφού πρώτα συλλεχθεί ποσότητα

για μοριακό χαρακτηρισμό. Στο Σχήμα 4.36 απεικονίζεται η αντίδραση που ακολουθείται για τον πολυμερισμό των γραμμικών ομοπολυπεπτιδίων.



Σχήμα 4.36: Αντίδραση πολυμερισμού για την σύνθεση των γραμμικών ομοπολυπεπτιδίων.

### Κυκλικά Ομοπολυπεπτιδία

Για τα κυκλικά ομοπολυπεπτιδία που συντέθηκαν, χρησιμοποιήθηκε ο ανυδρίτης της προστατευμένης τυροσίνης. Πραγματοποιήθηκε και μελέτη κινητικής για ένα δείγμα, λαμβάνοντας δειγματολήπτες, καθημερινά για μία εβδομάδα. Έχει αναφερθεί η κυκλοποίηση δύο αμινοξέων, του  $\gamma$ -βένζυλ-γλουταμινικού οξέος και της φαινυλαλανίνης στην βιβλιογραφία. Η κυκλοποίηση έγινε χρησιμοποιώντας σαν απαρχητή ιμιδιαζόλη και με την βοήθεια αντιδράσεων συμπύκνωσης το διδραστικό πεπτιδίο (με τον συγκεκριμένο απαρχητή), μπορεί είτε να αυξηθεί σε μέγεθος ή να κυκλοποιηθεί, κάτι το οποίο εξαρτάται από την κινητικότητα των πεπτιδικών αλυσίδων (συνήθως είναι ένα μίγμα και των δύο) [126].

Για την σύνθεση χρησιμοποιήθηκαν τρεις αμπούλες, η αμπούλα του ανυδρίτη υπό κενό σε ξηρή μορφή η αμπούλα του απαρχητή (εξαμεθυλενοδιαμίνη) και η αμπούλα του μέσου κυκλοποίησης (σε αυτήν την περίπτωση είναι το φωσγένιο (σε διάλυμα)). Η συσκευή πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε, είναι ταυτόσημη με εκείνη που ήδη αναφέρθηκε για τα γραμμικά ομοπολυπεπτιδία. Η στρόφιγγα υπάρχει για να απομακρύνεται το  $\text{CO}_2$  το οποίο δημιουργείται κατά τον πολυμερισμό των ανυδριτών των αμινοξέων. Η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού μέσω του εσφυρίσματος της στρόφιγγας της συσκευής. Αφού απαερωθεί καλά, αποστάζεται διαλύτης, στην συγκεκριμένη περίπτωση τετραϋδοφουράνιο. Μετά την απαέρωση της συσκευής με τον διαλύτη, απομακρύνεται από την γραμμή μέσω της στρόφιγγας.

Στην συνέχεια θραύεται η αμπούλα του ανυδρίτη αναμειγνύεται με τον διαλύτη, ομογενοποιείται, θραύεται η αμπούλα του απαρχητή και ο πολυμερισμός ξεκινά με την εμφάνιση φυσαλίδων, ένδειξη ότι δημιουργείται διοξείδιο του άνθρακα από την αντίδραση του πολυμερισμού όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.37. Στο Σχήμα 4.38 φαίνεται το διάλυμα του πολυμερούς μετά το πέρας των είκοσι ωρών.



**Σχήμα 4.37:** Φωτογραφία της έναρξης πολυμερισμού της προστατευμένης τυροσίνης.



**Σχήμα 4.38:** Φωτογραφία του πολυμερισμού με το πέρας είκοσι ωρών.

Στην συνέχεια συλλέγεται δειγματολήπτης από την συσκευή πολυμερισμού και απαερώνεται μέσω της στρόφιγγας της στην γραμμή υψηλού κενού. Στο Σχήμα 4.39 φαίνεται η συσκευή κατά την απαέρωση στην γραμμή.



**Σχήμα 4.39:** Φωτογραφία της συσκευής πολυμερισμού κατά την απαέρωση μετά το πέρας του πολυμερισμού.

Μετά τον πολυμερισμό, το διάλυμα του πολυπεπτιδίου έχει λάβει ένα πορτοκαλί χρώμα, πιθανώς λόγω του βαθμού συσσωμάτωσης των πεπτιδικών αλυσίδων στο τετραϋδοφουράνιο. Μετά την απαέρωση της συσκευής και αφού συλλέχθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό, έγινε θραύση της αμπούλας του φωσγενίου για να αρχίσει η κυκλοποίηση των πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Το φωσγένιο επιλέχτηκε λόγω του ότι είναι Πολυ δραστικό σαν μόριο και οι αλυσίδες του πολυπεπτιδίου είναι μικρού μοριακού βάρους. Το άτομο του χλωρίου μπορεί να αντιδράσει Πολυ γρήγορα με ένα άμινο άκρο της πολυπεπτιδικής αλυσίδας και σε σύντομο χρονικό διάστημα να έρθει σε επαφή το άλλο άτομο χλωρίου με το άλλο άμινο άκρο. Η αντίδραση πραγματοποιήθηκε σε μία ημέρα. Παρατηρήθηκε πως από την πρώτη ώρα το δείγμα άρχισε να αποχρωματίζεται (πιθανή ένδειξη ότι προχωράει η αντίδραση με το φωσγένιο). Μετά από 24 ώρες το δείγμα είχε σχεδόν αποχρωματιστεί. Στο Σχήμα 4.40 φαίνεται η αντίδραση μετά από μία ώρα, ενώ στο Σχήμα 4.41 η αντίδραση μετά από 24 ώρες. Μετά το τέλος της αντίδρασης η στρόφιγγα ανοίχτηκε, ώστε να τερματιστεί η αντίδραση, ενώ το δείγμα καταβυθίστηκε σε διαιθυλεθέρα, αφού συλλέχθηκε δείγμα για χαρακτηρισμό. Στο Σχήμα 4.42 δίνεται η αντίδραση κυκλοποίησης. Πρέπει να αναφερθεί ότι για την περίπτωση του πειράματος της κινητικής, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, με την συσκευή να απεαρώνεται πριν από κάθε δειγματολήπτη.

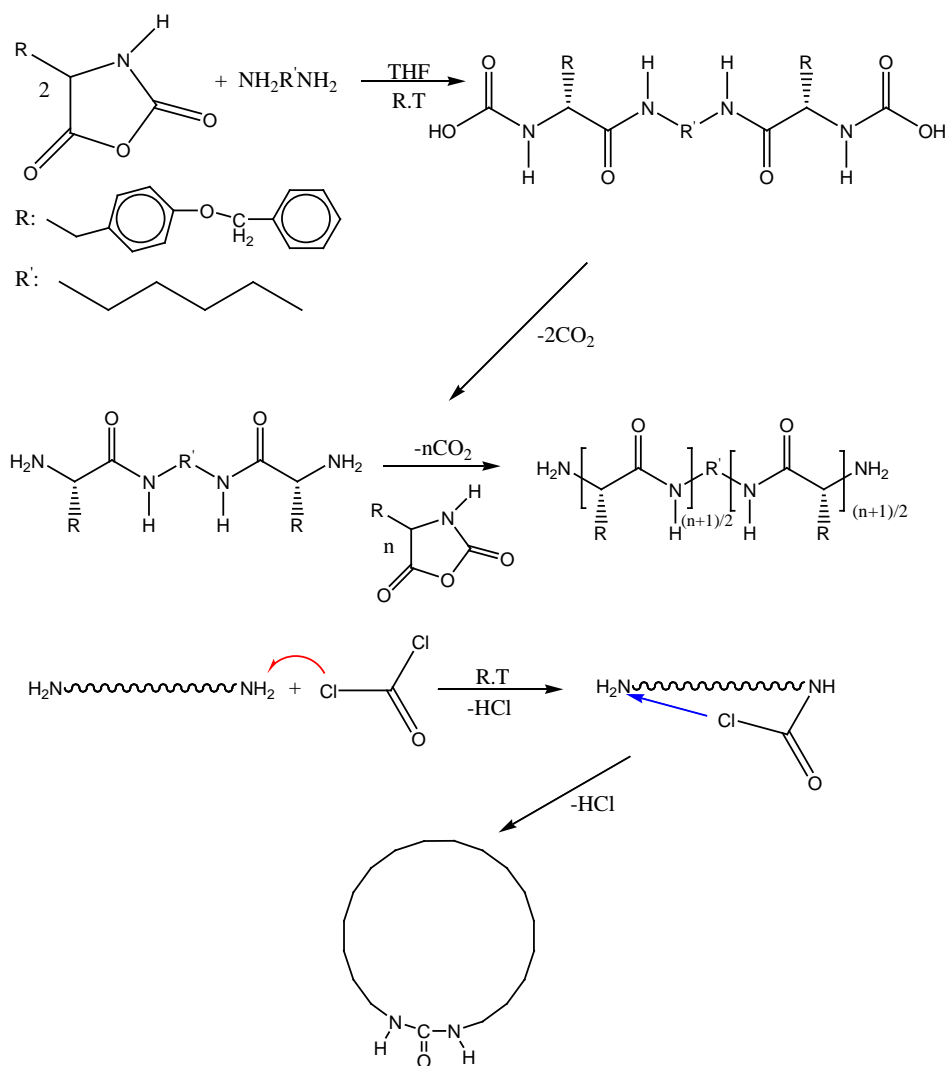


**Σχήμα 4.40:** Απεικόνιση της αντίδρασης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας με το φωσγένιο την πρώτη ώρα της αντίδρασης.



**Σχήμα 4.41:** Φωτογραφία της φιάλης όπου λαμβάνει χώρα η αντίδραση κυκλοποίησης μετά από 24 ώρες.





Σχήμα 4.42: Απεικόνιση της αντίδρασης κυκλοποίησης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας με φωσγένιο.

#### 4.6 Σύνθεση Συμπολυμερών A-b-B (Πολυμερών-Πολυπεπτιδίων)

Για την σύνθεση των συγκεκριμένων δομών, η πρώτη συστάδα είναι το πολυδιένιο (PB ή PI) διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών [ή πολυ(διμέθυλοσιλοξανη)], ενώ η δεύτερη συστάδα είναι το πολυπεπτίδιο (τυροσίνη, προστατευμένη τυροσίνη και λευκίνη). Δηλαδή, η δομή που συντίθεται κάθε φορά θα έχει συμπεριφορά αντίστοιχη με εκείνη του τύπου coil-rod. Το τυχαίο σπείρωμα είναι η πρώτη συστάδα, δηλαδή το πολυδιένιο ή το PDMS ενώ η σχετικά άκμπτη δομή, τύπου ράβδου είναι το πολυπεπτίδιο. Συντέθηκαν τα εξής δείγματα:

1.  $\text{PB}_{1,2}\text{-P(L-Tyr)}$
2.  $\text{PI}_{3,4/1,2}\text{-P(L-Tyr)}$
3.  $\text{PDMS-P(L-Tyr)}$

4. PB<sub>1,2</sub>-P(o-Bn-L-Tyr)
5. PB<sub>1,4</sub>-P(o-Bn-L-Tyr)
6. PI<sub>3,4/1,2</sub>-P(o-Bn-L-Tyr)
7. PI<sub>1,4</sub>-P(o-Bn-L-Tyr)
8. PB<sub>1,2</sub>-P(Leu)
9. PB<sub>1,4</sub>-P(Leu)
10. PI<sub>3,4/1,2</sub>-P(Leu)
11. PI<sub>1,4</sub>-P(Leu)

Για την σύνθεση των πρώτων συστάδων τύπου A χρησιμοποιήθηκαν η αμπούλα του μονομερούς (Is ή Bd ή D<sub>3</sub>), η αμπούλα του απαρχητή (sec-BuLi), η αμπούλα του πολικού μέσου (dipir) στην περίπτωση που συντέθηκαν γεωμετρικές ισομέρειες -1,2 για PB και -1,2/-3,4 για PI. Επίσης η τροποποίηση της πολυμερικής αλυσίδας έγινε στην ίδια συσκευή με την χρήση πρώτα της αμπούλας του φωσγενίου σε διάλυμα και κατόπιν με την χρήση της εξαμεθυλενοδιαμίνης, ώστε το τελικό άκρο να εμφανίζει άμινο άκρα (PB-NH<sub>2</sub> ή PI-NH<sub>2</sub> ή PDMS-NH<sub>2</sub>) και να είναι σε θέση να εκκινήσει τον πολυμερισμό για τον ανυδρίτη.

Με την χρήση κατάλληλου εσφυρίσματος η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού και ελέγχεται για την ύπαρξη οπών με την βοήθεια του σπινθηριστή Tesla. Μετά την επίτευξη υψηλού κενού η συσκευή θερμαίνεται ελαφρά (με την χρήση πυρσού), για απομάκρυνση ιχνών υγρασίας αλλά και πτητικών συστατικών.

Στη συνέχεια εισάγεται στην συσκευή μέσω ελαστικού πώματος ποσότητα κανονικού βουτυλολιθίου (n-BuLi) σε εξάνιο. Ανάλογα με την ποσότητα διαλύτη (εξάνιο ή στην περίπτωση της σιλοξάνης βενζόλιο) που χρησιμοποιείται για τον πολυμερισμό χρησιμοποιείται και ανάλογη ποσότητα από το μέσο καθαρισμού. Κατόπιν ακολουθεί απομάκρυνση του εξανίου από το διάλυμα του n-BuLi προς την παγίδα υγρού άζωτου. Μετά την πλήρη απομάκρυνση του εξανίου, πραγματοποιείται απόσταξη κατάλληλης ποσότητας διαλύτη, στην συγκεκριμένη περίπτωση εξάνιο ή βενζόλιο. Ολοκληρώνοντας την αποστάξη του διαλύτη το διάλυμα απαερώνεται. Μετά την απαέρωση πραγματοποιείται σύντηξη της συσκευής σε κατάλληλο σημείο και απομακρύνεται από την γραμμή.

Μετά την απομάκρυνση της συσκευής, ξεπαγώνεται το διάλυμα στην φιάλη του τμήματος καθαρισμού, κατόπιν ξεπλένεται όλη η συσκευή με το διάλυμα διαλύτη/κανονικού βουτυλολιθίου. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε απομακρυνθούν οι πιθανές ακαθαρσίες από την συσκευή. Στη συνέχεια απαιτείται η απομάκρυνση του αντιδραστήριου καθαρισμού, από την κύρια συσκευή πολυμερισμού και από τα break-seal των αμποουλών των αντιδραστήριων. Για τον λόγο αυτό το διάλυμα μεταφέρεται στο τμήμα καθαρισμού. Η συσκευή τοποθετείται σε λουτρό θερμοκρασίας 30-40<sup>0</sup>C, στη συνέχεια τα γυάλινα μέρη της συσκευής ψύχονται εξωτερικά με υγρό άζωτο, ώστε καθαρός διαλύτης να

αποσταχθεί και να ξεπλυθούν εσωτερικά από το αντιδραστήριο καθαρισμού. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, ώστε να εξαλειφθούν τυχόν ίχνη από το κανονικό βουτυλολίθιο.

Τέλος, γίνεται απόσταξη του διαλύτη από την φιάλη του τμήματος καθαρισμού στη φιάλη του τμήματος πολυμερισμού. Αυτό γίνεται με το τμήμα καθαρισμού να είναι σε λουτρό με χλιαρό νερό, ενώ το τμήμα πολυμερισμού να είναι σε λουτρό πάγου. Όταν αποσταχθεί όλη η ποσότητα του καθαρού διαλύτη στο τμήμα πολυμερισμού, απομακρύνεται το τμήμα καθαρισμού με σύντηξη σε στένωση σε κατάλληλο σημείο της συσκευής. Στο Σχήμα 4 4 3 απεικονίζεται η συσκευή κατά την διαδικασία επίτευξης υψηλού κενού για δείγμα βουταδιενίου. Στο Σχήμα 4 4 4 απεικονίζεται η συσκευή κατά την απόσταξη του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στο τμήμα πολυμερισμού για το ισοπρένιο.



**Σχήμα 4.43:** Συσκευή πολυμερισμού της συστάδας Α κατά την απαέρωση στην γραμμή υψηλού κενού.



**Σχήμα 4.44:** Συσκευή πολυμερισμού για το ισοπρένιο κατά την απόσταξη του διαλύτη στο τμήμα καθαρισμού.

Μετά την απόσταξη του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στο τμήμα πολυμερισμού, ο διαλύτης χωρίζεται σε δύο ισόποσα μέρη στις δύο φιάλες που υπάρχουν στην κύρια συσκευή. Με τον τρόπο αυτό θα γίνουν δύο ξεχωριστοί πολυμερισμοί για κάθε μονομερές, δηλαδή για το ισοπρένιο και το βουταδιένιο, παρουσία ή απουσία του πολικού μέσου (dipip) αντίστοιχα. Θραύεται πρώτα η αμπούλα του μονομερούς, όπου στα διένια, γίνεται απόσταξη του μονομερούς στην φιάλη πολυμερισμού και κατόπιν απομάκρυνση της αμπούλας του μονομερούς με σύντηξη. Κατόπιν θραύεται η αμπούλα του απαρχητή και ξεκινάει ο πολυμερισμός. Τα δείγματα με πολικό μέσο (dipip) πολυμερίζονται στους 8°C. Στην περίπτωση της σιλοξάνης το μονομερές αφήνεται να αντιδράσει για 17 ώρες, ώστε να εισαχθούν δυο με τρεις δομικές μονάδες διμεθυλοσιλοξάνης (εδώ ο διαλύτης είναι βενζόλιο), κατόπιν θραύεται η αμπούλα του τετραϋδοφουρανίου (THF) που είναι προσαρμοσμένη στην συσκευή, ώστε να αλλάξει η πολικότητα και να συνεχιστεί ο πολυμερισμός μέχρι μετατροπή της D<sub>3</sub> σε PDMS σε ποσοστό 50%. Μετά από ανάδευση 3 ωρών η συσκευή τοποθετείται υπό ανάδευση στους -20°C για 10 ημέρες προς μετατροπή 100% σε PDMS. Η χαμηλή θερμοκρασία επιλέγεται για να μην εμφανιστούν παράπλευρες αντιδράσεις (δηλαδή backbitting και redistribution).

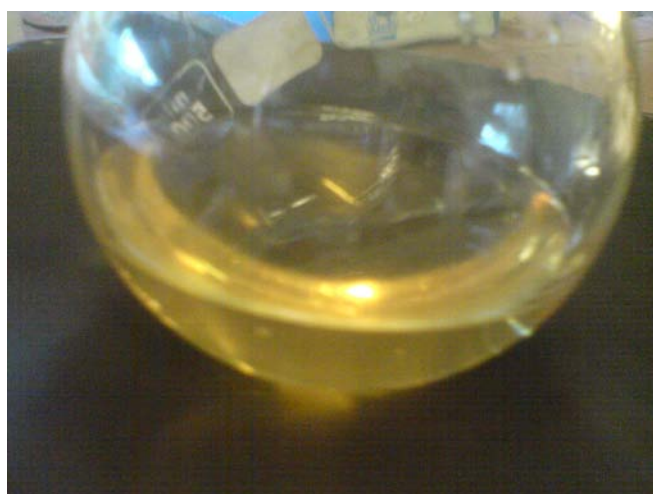
Με την ολοκλήρωση του πολυμερισμού λαμβάνεται δειγματολήπτης για μοριακό χαρακτηρισμό της συστάδας A. Κατόπιν θραύεται η αμπούλα του φωσγενίου, ώστε να τροποποιηθεί το άκρο του λιθίου σε άκρο χλωρίου, αφήνεται να γίνει η αντίδραση για μερικές ώρες (αφού το χλωριωμένο αντιδραστήριο αντιδρά αμέσως με το λίθιο). Πρέπει να τονιστεί ότι το φωσγένιο βρίσκεται σε ελαφρά περίσσεια σε σχέση με την ποσότητα των ζωντανών άκρων. Με την θραύση της αμπούλας το υ φωσγενίου το διάλυμα παίρνει ένα πορτοκαλί χρώμα, λόγω της αντικατάστασης του λιθίου από το χλώριο. Μετά από λίγες ώρες θραύεται η αμπούλα της εξαμεθυλενοδιαμίνης και αφήνεται να αντιδράσει με το άκρο χλωρίου για περίπου 24 ώρες. Με την θραύση αυτής της αμπούλας το χρώμα γίνεται πιο έντονο και πιο θολό αφού πλέον τα άκρα γίνονται άμινο και αλλάζει η διαλυτότητα τους στο εξάνιο. Στην περίπτωση αυτή η αντίδραση προχωράει πιο αργά κινητικά και για αυτό τον λόγο αφήνεται να αντιδράσει περισσότερο χρονικό διάστημα. Ο χρωματισμός και το θόλωμα παρατηρούνται έντονα σε όλα τα δείγματα, ανεξάρτητα από το αν είναι πολική μικροδομή ή μη πολική μικροδομή. Επίσης δειγματολήπτης συλλέχθηκε μετά την τροποποίηση από την αμίνη. Στα Σχήματα 4.45, 4.46, 4.47 απεικονίζονται οι αλλαγές αυτές κατά τα στάδια της τροποποίησης για το Πολυ(βουταδιένιο) -1,4, ενώ στο Σχήμα 4.48 φαίνεται η εικόνα του «μακροαπαρχητή» για το Πολυ(ισοπρένιο) -3,4/-1,2, όπως συλλέχθηκε στην φιάλη μετά την τροποποίηση, για να χρησιμοποιηθεί για τον πολυμερισμό του ανυδρίτη του εκάστο ε αμινοξέος.



**Σχήμα 4.45:** Διάλυμα  $PB_{1,4}$  πριν την τροποποίηση.



**Σχήμα 4.46:** Χρωματισμός του διαλύματος του  $PB_{1,4}$  μετά την εισαγωγή του φορμαλίνου.



**Σχήμα 4.47:** Χρωματισμός του διαλύματος  $PB_{1,4}$  μετά και την εισαγωγή της εξαμεθυλενοδιαμίνης.



**Σχήμα 4.48:** Μακροαπαρχητής του πολύ(ισοπρενίου) μετά την τροποποίηση, ώστε να αποκτήσει άμινο άκρα.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την τελική σύνθεση των συμπολυμερών τύπου A-B, είναι παρόμοια με την συσκευή για την σύνθεση των πολυπεπτιδίων, με στρόφιγγα προσαρμοσμένη στην συσκευή για απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. Πάνω στην συσκευή είναι προσαρμοσμένες δύο αμπούλες, η μία του ανυδρίτη (σε ξηρή μορφή) και ο μακροαπαρχητής με το άμινο τροποποιημένο άκρο. Η συσκευή απαερώνεται και αποστάζεται διαλύτης, τετραϋδοφουράνιο (THF) σε τριπλάσια ποσότητα από τον διαλύτη του μακροαπαρχητή, ώστε η περίσσεια του διαλύτη να είναι τετραϋδοφουράνιο για να επιβεβαιωθεί σχεδόν άμεσα ο πολυμερισμός του ανυδρίτη. Στο Σχήμα 4.49 απεικονίζεται η συσκευή του συμπολυμερισμού, στην γραμμή υψηλού κενού κατά την απαέρωση του διαλύτη.

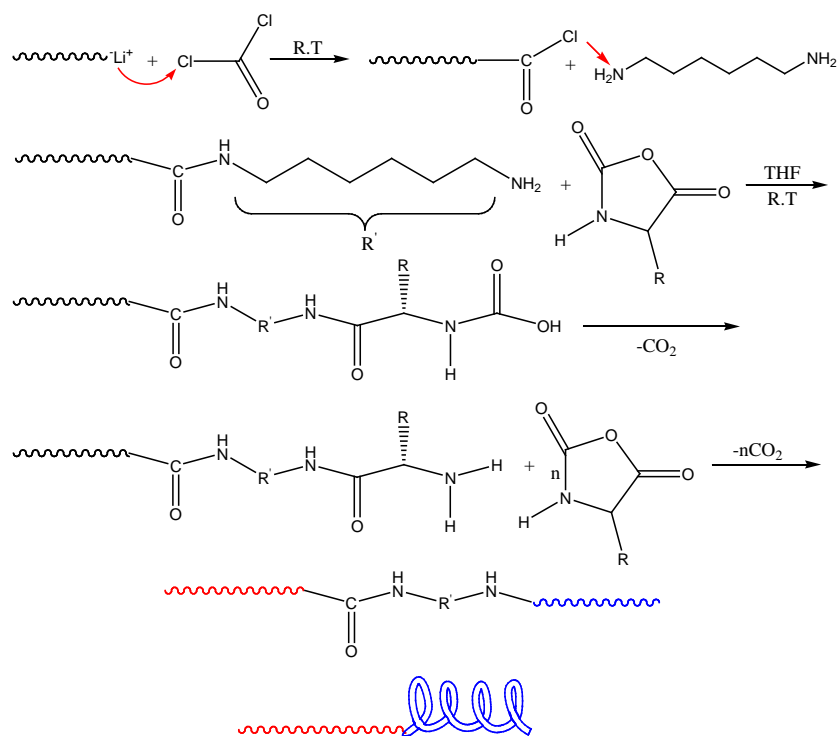


**Σχήμα 4.49:** Συσκευή συμπολυμερισμού για τα δείγματα A-b-B, κατά την απαέρωση στην γραμμή κενού.

Μετά την απαέρωση του διαλύτη στην γραμμή, η συσκευή απομακρύνεται με την χρήση της στρόφιγγας. Ξεπαγώνεται ο διαλύτης, θραύεται η αμπούλα του ανυδρίτη και γίνεται ομογενοποίηση με τον διαλύτη. Στο επόμενο βήμα θραύεται η αμπούλα του μακροαπαρητητή και γίνεται εκ νέου ομογενοποίηση. Ο πολυμερισμός ξεκινά με απομάκρυνση CO<sub>2</sub>, ενώ η στρόφιγγα ανοίγεται περιοδικά για απομακρυνσή του διοξειδίου του άνθρακα που σχηματίζεται. Στο Σχήμα 4.50 φαίνεται ο συμπολυμερισμός για την πεπτιδική αλυσίδα, όπου το χρώμα του διαλύματος έχει αλλάξει, ένδειξη ότι προχωράει ο συμπολυμερισμός. Η αντίδραση συνεχίζει για περίπου 24 ώρες, ενώ με το τέλος του συμπολυμερισμού συλλέγεται δείγμα για χαρακτηρισμό. Το διάλυμα καταβυθίζεται και συλλέγεται σε ξηρή μορφή. Στο Σχήμα 4.51 φαίνεται η συνολική αντίδραση για την σύνθεση A-b-B.



Σχήμα 4.50: Συμπολυμερισμός του δείγματος A-b-B.



Σχήμα 4.51: Αντίδραση συμπολυμερισμού για τα δείγματα A-b-B τύπου coil-rod.

## 4.7 Σύνθεση Συμπολυμερών A-b-B-b-A (Πολυμερών-Πολυπεπτιδίων)

Για την σύνθεση των συγκεκριμένων δομών, η συστάδα A είναι το πολυδιένιο διαφορετικών μικροδομών, ενώ η μεσαία συστάδα είναι το πολυπεπτίδιο (προστατευμένη τυροσίνη και λευκίνη). Δηλαδή η συγκεκριμένη δομή στην περίπτωση αυτή είναι του τύπου coil-rod-coil. Το τυχαίο σπείρωμα είναι η συστάδα A, δηλαδή το πολυδιένιο, ενώ η σχετικά άκαμπτη δομή, τύπου ράβδου είναι το πολυπεπτίδιο, δηλαδή η μεσαία συστάδα B. Συντέθηκαν τα εξής δείγματα:

1.  $PB_{1,2}-P(o-Bn-L-Tyr)-PB_{1,2}$
2.  $PB_{1,4}-P(o-Bn-L-Tyr)-PB_{1,4}$
3.  $PI_{3,4/1,2}-P(o-Bn-L-Tyr)-PI_{3,4/1,2}$
4.  $PI_{1,4}-P(o-Bn-L-Tyr)-PI_{1,4}$
5.  $PB_{1,2}-P(Leu)-PB_{1,2}$
6.  $PB_{1,4}-P(Leu)-PB_{1,4}$
7.  $PI_{3,4/1,2}-P(Leu)-PI_{3,4/1,2}$
8.  $PI_{1,4}-P(Leu)-PI_{1,4}$

Για την σύνθεση των συστάδων χρησιμοποιήθηκαν η αμπούλα του μονομερούς (Is, Bd), η αμπούλα του απαρχητή (*sec*-BuLi) και η αμπούλα του πολικού μέσου (drip) για την περίπτωση συγκεκριμένων γεωμετρικών ισομερειών. Σε αντίθεση με τα δείγματα A-B, όπου η τροποποίηση γίνεται στην αλυσίδα του πολυδιενίου, εδώ το φωσγένιο αντιδρά με το πολυπεπτίδιο, και η πολυπεπτιδική αλυσίδα εμφανίζει άκρα χλωρίου στα οποία και γίνεται η σύζευξη με το εκάστοτε «ζωντανό» πολυδιένιο.

Χρησιμοποιείται συσκευή και διαδικασία ανάλογη με αυτή που αναφέρθηκε στα δείγματα τύπου A-B. μοναδική διαφορά αποτελεί η αντίδραση με το φωσγένιο που γίνεται με το πολυπεπτίδιο αντί με το πολυδιένιο.

Στο Σχήμα 4.52 απεικονίζεται η κατάλληλη συσκευή για την σύνθεση των πολυδιενίων.





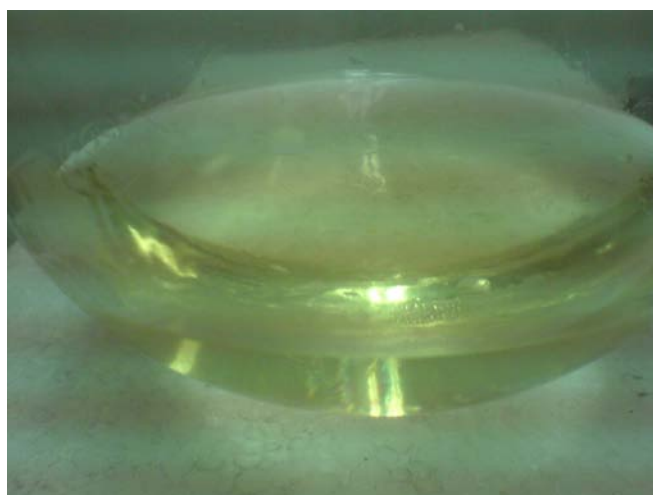
**Σχήμα 4.52:** Φωτογραφία της συσκευής για την σύνθεση των πολυδιενίων, στην συγκεκριμένη περίπτωση για το PI -1,4 και για το PI -1,2/-3,4.

Για τον πολυμερισμό του ανυδρίτη του αμινοξέος χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή παρόμοια με την συσκευή της σύνθεσης των ομοπολυπεπτιδίων. Η χρήση της στρόφιγγας είναι και εδώ απαραίτητη για την απομάκρυνση του διοξειδίου του άνθρακα. Στην συσκευή είναι προσαρμοσμένες οι αμπούλες του ανυδρίτη σε ξηρή μορφή, της εξαμεθυλενοδιαμίνης (απαρχητής) και του φωσγενίου που θα χρησιμοποιηθεί για την τροποποίηση του άμινου άκρου σε χλώριο άκρο. Επίσης υπάρχει και μια άδεια φιάλη, όπου εκεί θα συλλεχθεί το τελικό πολυπεπτιδίο μετά την τροποποίηση. Αποστάζεται κατά τα γνωστά ποσότητα THF, θραύεται η αμπούλα του ανυδρίτη, της εξαμεθυλενοδιαμίνης και η αντίδραση αφήνεται για 24 ώρες.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού η συσκευή απαερώνεται και συλλέγεται δειγματολήπτης. Κατόπιν η αμπούλα του φωσγενίου θραύεται για να γίνει η τροποποίηση του άκρου σε χλώριο. Πράγματι με την προσθήκη του φωσγενίου το θολό διάλυμα σχεδόν αμέσως λαμβάνει διαυγή μορφή και ένα ανοιχτό πρασινοκίτρινο χρώμα παρατηρείται, ένδειξη ότι τα άκρα πιθανόν τροποποιούνται από άμινο σε χλώριο. Μετά από λίγες ώρες συλλέγεται το διάλυμα του πολυπεπτιδίου στην άδεια φιάλη, αφού πρώτα απαερωθεί στην γραμμή, ώστε να είναι έτοιμο για την σύζευξη με την ζωντανή αλυσίδα του πολυδιενίου. Στα Σχήματα 4.53 & 4.54 φαίνεται η αντίδραση πριν την εισαγωγή του φωσγενίου και μετά την εισαγωγή του φωσγενίου.



**Σχήμα 4.53:** Πολυμερισμός της λευκίνης με εξαμεθυλενοδιαμίνη.



**Σχήμα 4.54:** Αλλαγή των άκρων από άμινο σε χλώρο με την εισαγωγή του φωσγενίου.

Στην επόμενη φάση γίνεται ουσιαστικά σύζευξη του ζωντανού κλάδου με το πολυπεπτίδιο (το οποίο έχει ήδη τροποποιηθεί σε χλώρο άκρο). Η συσκευή ουσιαστικά αποτελείται από τις δύο φιάλες, του ζωντανού κλάδου και του πολυπεπτιδίου και με κατάλληλο εσμύρισμα προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού. Αφού απαερωθεί καλά η συσκευή, απομακρύνεται με σύντηξη σε κατάλληλο σημείο. Στο Σχήμα 4.55 απεικονίζεται η συσκευή σύζευξης για τη συγκεκριμένη δομή A-B-A.

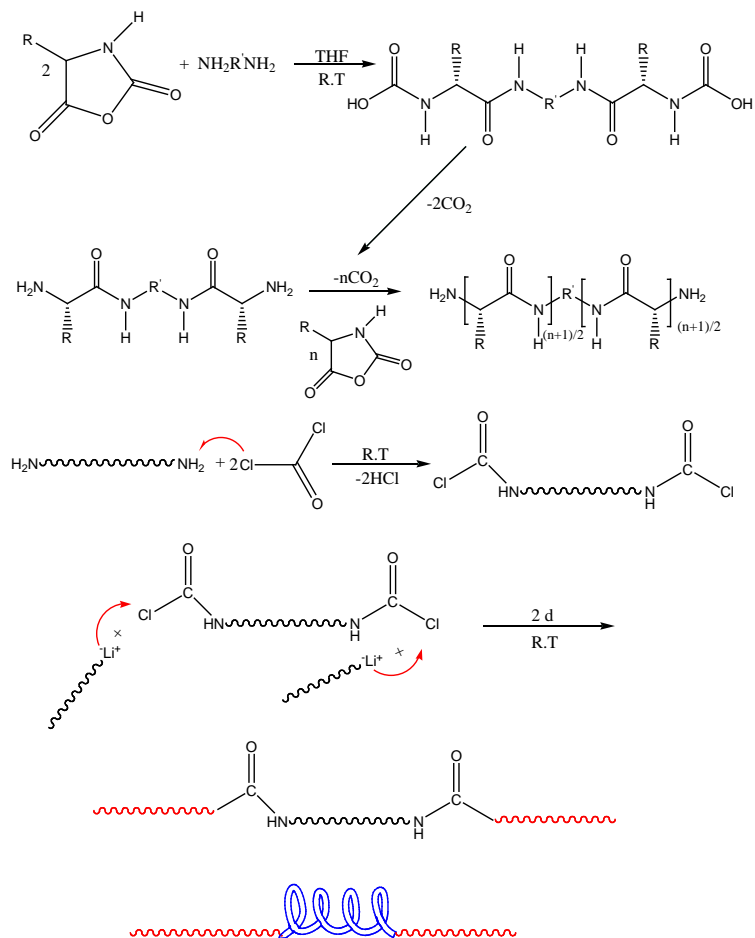


**Σχήμα 4.55:** Συσκευή για την σύζευξη του ζωντανού κλάδου (πολυδιένιο), (δεξιά) με το πολυπεπτίδιο (αριστερά), κατά την διάρκεια της απαέρωσης στην γραμμή.

Πρώτα θραύεται η αμπούλα του ζωντανού κλάδου, ώστε τυχόν ακαθαρσία που μπορεί να υπάρξει να μην απενεργοποιήσει το πολυπεπτίδιο που φέρει τα άκρα  $-Cl$ . Κατόπιν θραύεται η αμπούλα του πολυπεπτιδίου και γίνεται η ανάμειξη. Η αντίδραση αφήνεται για δύο μέρες (κατόπιν μελέτης κινητικής) για να ολοκληρωθεί η σύζευξη και κατόπιν τερματίζεται με χρήση μεθανόλης. Το δείγμα καταβυθίζεται σε μεθανόλη και συλλέγεται. Στο Σχήμα 4.56 απεικονίζεται η συσκευή κατά τη σύζευξη, η οποία σταδιακά χάνει το χρώμα της. Στο Σχήμα 4.57 δίνεται η αντίδραση της σύζευξης.



**Σχήμα 4.56:** Σύζευξη του ζωντανού κλάδου με το πολυπεπτίδιο.



Σχήμα 4.57: Αντίδραση σύζευξης για τα δείγματα A-B-A.

## Κεφάλαιο 5

### Αποτελέσματα - Ανάλυση

#### 5.1 Αποτελέσματα Μοριακού και Μορφολογικού Χαρακτηρισμού για τα Συμπολυμερή PS-b-PB<sub>1,2</sub> και τα Χημικώς Τροποποιημένα Ανάλογά τους

##### 5.1.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός

Τα συμπολυμερή και τα χημικώς τροποποιημένα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν χαρακτηρίστηκαν με διάφορες μεθόδους μοριακού χαρακτηρισμού. Χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ώστε να υπάρξει μια πρώτη απεικόνιση των μοριακών χαρακτηριστικών τους, που είναι η πολυδιασπορά (I),

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n},$$
 καθώς και τα επιμέρους μοριακά βάρη, δηλαδή:  $\overline{M}_n, \overline{M}_w$ , (μέσο μοριακό

βάρος κατά αριθμό και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος αντίστοιχα). Το σφάλμα της μεθόδου σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι  $\pm 10\%$  για την συγκεκριμένη τεχνική. Η μεγάλη απόκλιση στα αποτελέσματα της χρωματογραφίας αντιμετωπίζεται με καθημερινή επιβεβαίωση της καμπύλης βαθμονόμησης με χρήση πρότυπων πολυστυρενίων (PS). Συνήθως λαμβάνεται ορθά μόνο η κατανομή μοριακών βαρών (I) και τα  $\overline{M}_n, \overline{M}_w$  για ομοπολυμερή PS (που αποτελούν και τους πρώτους κλάδους στα συγκεκριμένα συμπολυμερή).

Άλλη μία τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR). Το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR αποδείχτηκε Πολυ χρήσιμο ώστε να προσδιοριστεί η επιτυχής σύνθεση των αρχικών συμπολυμερών και να επιβεβαιωθεί η γεωμετρική ισομέρεια -1,2 της συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου). Χρησιμοποιήθηκε και μετά την χημική τροποποίηση ώστε να πιστοποιηθεί η επιτυχής εκτέλεση της χημικής τροποποίησης, λόγω της προσκόλλησης των ατόμων φθορίου και γενικά του οξέος στην συστάδα του πολυ(βουταδιενίου). Επίσης το φάσμα <sup>13</sup>C-NMR χρησιμοποιήθηκε ως μία μεγαλύτερη επιβεβαίωση της χημικά τροποποιημένης τελικής δομής των συμπολυμερών PS-b-PB<sub>1,2</sub>.

Χρησιμοποιήθηκε επίσης η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Με την βοήθεια αυτής της τεχνικής είναι δυνατόν να μελετηθούν και να πιστοποιηθούν δεσμοί διαφόρων τύπων ή

χαρακτηριστικές χημικές ομάδες που υπάρχουν στην κάθε συστάδα ή στο κάθε στάδιο της σύνθεσης και ουσιαστικά να επιβεβαιώσει την παρασκευή αυτών των συμπολυμερών.

Τέλος χρησιμοποιήθηκε και η μέθοδος της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, η οποία εφαρμόζεται για την εύρεση μεταπτώσεων των πολυμερών. Με αυτή την τεχνική προσδιορίζονται θερμοκρασίες χαρακτηριστικών μεταπτώσεων (υαλώδης μετάπτωση, κρυστάλλωση, τήξη) που θεωρούνται σημαντικές για κάθε στάδιο, αφού η ύπαρξη ή η απουσία κάποιας θερμοκρασίας οδηγεί σε ουσιώδη συμπεράσματα για την επιτυχή σύνθεση των υπό εξέταση δειγμάτων. Υπολογίζονται θερμοκρασίες όπως  $T_g$  (θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης),  $T_c$  (θερμοκρασία κρυστάλλωσης) και  $T_m$  (θερμοκρασία τήξης), ενώ είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του ποσοστού κρυστάλλωσης για ημικρυσταλλικά και κρυσταλλικά πολυμερή. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και η τεχνική της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA), ώστε να επιβεβαιωθούν οι απώλειες μάζας για την κάθε συστάδα ξεχωριστά.

#### 5.1.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον πρώτο μοριακό χαρακτηρισμό των συστάδων πολυστυρενίου καθώς και του τελικού συμπολυμερούς. Χρησιμοποιήθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), ώστε να υπάρξει μία πρώτη απεικόνιση των μοριακών χαρακτηριστικών τους, που είναι η πολυδιασπορά ( $I$ ),  $I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ , καθώς και τα

επιμέρους μοριακά βάρη, δηλαδή:  $\overline{M}_n, \overline{M}_w$  (μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό και μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος αντίστοιχα). Επίσης μπορεί να επιβεβαιωθεί ότι το τελικό συμπολυμερές, μετά την χημική τροποποίηση, δεν έχει υποστεί κάποια χημική μεταβολή (π.χ. κάποια πιθανή διασταύρωση μεταξύ των συστάδων λόγω του τρόπου εμβολιασμού των χλωριδίων του οξέος). Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 που ακολουθούν αναφέρονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για έξι συμπολυμερή του τύπου PS-PB<sub>1,2</sub>.

Το δείγμα PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub> έχει τροποποιηθεί με δύο οξέα, είτε φθόρια είτε υδρογόνα στην θέση του διπλού δεσμού του Πολυ(βουταδιενίου).

**Πίνακας 5.1:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού

Δείγμα	$(\bar{M}_n)_{PS}$ g/mol	$(\bar{M}_n)_{PB}$ g/mol	$(\bar{M}_n)_{tot}$ g/mol	I	$(\bar{M}_n)_{PB_{modified}}$ g/mol	$(\bar{M}_n)_{tot_{modified}}$ g/mol
PS <sub>63</sub> -PB <sub>6</sub>	63,300	5,700	69,000	1.03	19,300	82,600
PS <sub>37</sub> -PB <sub>12</sub>	37,400	12,300	49,700	1.03	41,900	79,300
PS <sub>29</sub> -PB <sub>9</sub>	28,500	8,600	37,100	1.03	29,300	57,800
PS <sub>10</sub> -PB <sub>10</sub>	10,300	9,600	19,900	1.04	32,700 <sub>(hept)</sub> 56,500 <sub>(fluoro)</sub>	43,000 <sub>(hept)</sub> 66,800 <sub>(fluor)</sub>
PS <sub>44</sub> -PB <sub>22</sub>	43,500	22,300	65,800	1.05	76,000	119,500
PS <sub>96</sub> -PB <sub>17</sub>	95,600	16,800	112,400	1.08	157,700	253,300

**Πίνακας 5.2:** Αποτελέσματα σύστασης και προσδιορισμός του γινομένου  $\chi N$

Δείγμα	$\phi(PS)$	f (PS)	$\chi N^*$
PS <sub>63</sub> -PB <sub>6</sub>	0.902	0.917	22.9
PS <sub>37</sub> -PB <sub>12</sub>	0.718	0.753	18.8
PS <sub>29</sub> -PB <sub>9</sub>	0.735	0.768	13.9
PS <sub>10</sub> -PB <sub>10</sub>	0.474	0.520	8.9
PS <sub>44</sub> -PB <sub>22</sub>	0.620	0.661	26.6
PS <sub>96</sub> -PB <sub>17</sub>	0.850	0.781	39.4

\*Η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  προσδιορίστηκε με βάση την σχέση:

$$\chi_{SB_{1,2}(T)} = -0.0157 + \frac{18.7}{T} \text{ [130]}.$$

Τα μοριακά βάρη και η κατανομή μοριακών βαρών υπολογίστηκαν από την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών. Η οργανολογία λειτουργεί στους 30<sup>0</sup>C με ανιχνευτές RI (διαφορά στον δείκτη διάθλασης) και UV (ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας). Ο διαλύτης ήταν τετραϋδοφουράνιο (THF), η ροή σταθερή στο 1ml/min και το όργανο ήταν εξοπλισμένο με τρεις στήλες. Το κλάσμα μάζας f(PS) υπολογίστηκε από την αναλογία των μοριακών βαρών. Το κλάσμα όγκου  $\phi(PS)$  υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο :

$$\phi(\% PS) = \frac{f(\% PS)d_{PB_{1,4}}}{f(\% PS)d_{PB_{1,4}} + f(\% PB)d_{PS}}, \quad d_{PB_{1,4}} = 0.887 \text{ g/ml}, \quad d_{PS} = 1.060 \text{ g/ml}, \text{ και}$$

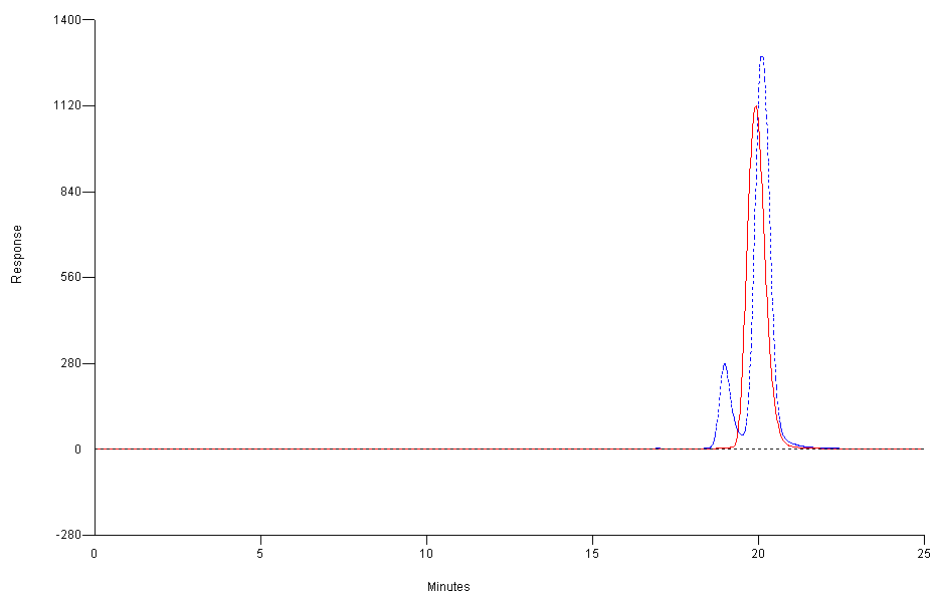
επιβαιβεώθηκε από το <sup>1</sup>H-NMR. Το γινόμενο  $\chi N$  υπολογίστηκε με το N να είναι ο συνολικός

αριθμός των δομικών μονάδων (PS και PB), ενώ η παράμετρος Flory-Huggins υπολογίστηκε από τον προηγούμενο τύπο και ισούται με:  $\chi_{SB_{1,2}(120^\circ C)} = 0.032 (120^\circ C)$  [130].

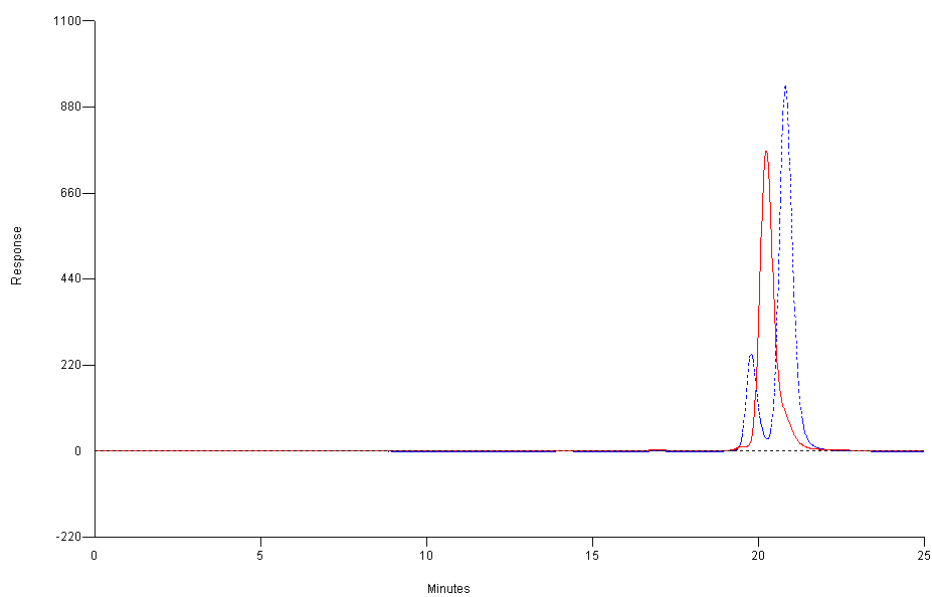
Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι για το δείγμα PS<sub>96</sub>PB<sub>17</sub>, έγιναν μετρήσεις για να υπολογιστεί η διαφορά στην γυροσκοπική ακτίνα, χρησιμοποιώντας τον ανιχνευτή δκέδασης φωτός (DALL) σε μία από τις οργανολογίες αποκλεισμού μεγεθών. Μετά την τροποποίηση μεταβάλλεται η χημική φύση του πολυμερούς, που σημαίνει ότι αλλάζει και ο τρόπος διαμόρφωσης των αλυσίδων στο διάλυμα. Το τετραϋδοφουράνιο είναι ουσιαστικά θ διαλύτης για το τροποποιημένο δείγμα. Αναμένεται να μειωθεί η γυροσκοπική ακτίνα για το συγκεκριμένο δείγμα, αφού πλέον η πολυμερική αλυσίδα, πλησιάζει τις διαμορφώσεις αυτής της ιδανικής αλυσίδας. Με την βοήθεια του ανιχνευτή Laser δύο γωνιών (45° & 90°) DALLS, μετρήθηκαν οι γυροσκοπικές ακτίνες και βρέθηκε ότι αυτή του τροποποιημένου, είναι μικρότερη. Συγκεκριμένα για το αρχικό δείγμα η γυροσκοπική ακτίνα είναι R<sub>g</sub>=18,8053 nm, σε αντίθεση με το τροποποιημένο δείγμα που είναι R<sub>g</sub>=5,6417 nm. Κάτι το οποίο συμβαίνει λόγω του ότι το τροποποιημένο δείγμα είναι στην θ κατάσταση, δηλαδή οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη θεωρούνται αμελητέες, άρα παρομοιάζονται με εκείνες της τέλει αλυσίδας.

Στα επόμενα Σχήματα 5.1- 5.6 δίνονται τα χρωματογραφήματα για τις αρχικές συστάδες του πολυστυρενίου και του τελικού συμπολυμερούς (με μπλέ χρώμα απεικονίζεται η συστάδα του πολυστυρενίου, ενώ με κόκκινο χρώμα το τελικό συμπολυμερές). Ειδικά στο Σχήμα 5.6 απεικονίζονται σε αντιπαράθεση τα τρία χρωματογραφήματα για το δείγμα PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub> του αρχικού συμπολυμερούς, του υδροξυλιωμένου συμπολυμερούς και του τελικού χημικά τροποποιημένου δείγματος. Σε όλα τα δείγματα παρατηρούνται στενές κατανομές μοριακών βαρών για τα τελικά συμπολυμερή αλλά και για τις αρχικές συστάδες του πολυστυρενίου. Στο δείγμα PS<sub>44</sub>PB<sub>22</sub> υπήρξε ένα ποσοστό διμερούς στο τελικό συμπολυμερές αλλά με την μέθοδο της κλασματοποίησης σε σύστημα διαλύτη/μη διαλύτη (τολουόλιο/μεθανόλη), απομακρύνθηκε το μεγαλύτερο ποσοστό του ανεπιθύμητου διμερούς. Επίσης στο Σχήμα 5.7 α-γ φαίνονται τα χρωματογραφήματα για τρία συμπολυμερή, μετά την χημική τροποποίησή τους που έγινε στο εξωτερικό και συγκεκριμένα στο Πανεπιστήμιο Cornell στο Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών. Είναι ξεκάθαρο ότι μετά την χημική τροποποίηση παραμένει στενή η πολυδιασπορά για τα τελικά χημικά τροποποιημένα δείγματα, κάτι το οποίο δηλώνει την επιτυχή τροποποίησή τους χωρίς παράπλευρες και ανεπιθύμητες αντιδράσεις.

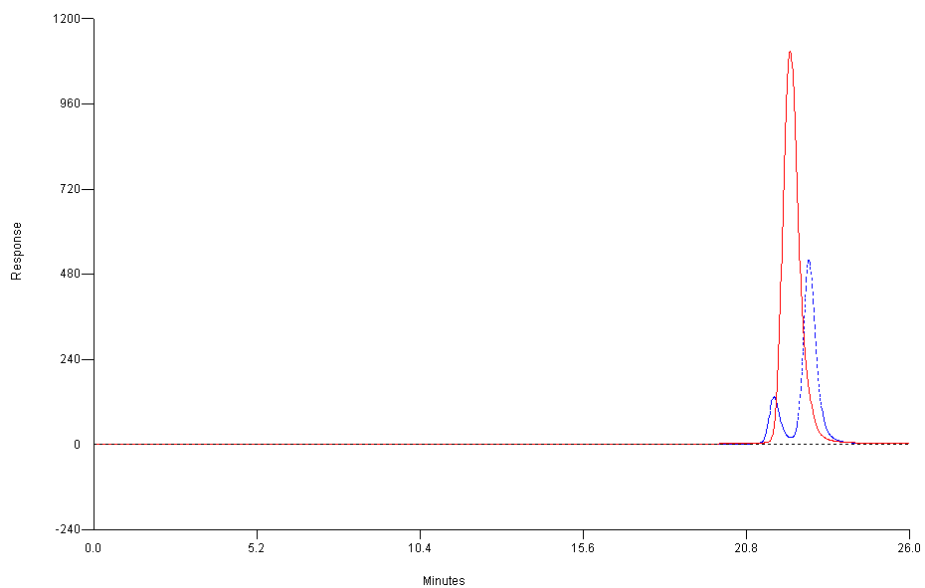




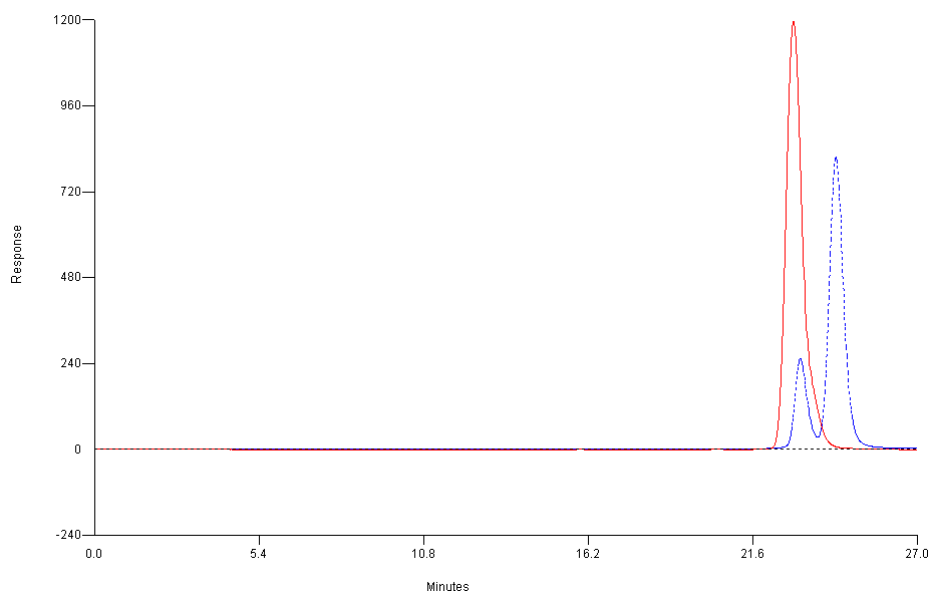
**Σχήμα 5.1:** Χρωματογράφημα από SEC για το δείγμα για το PS (μπλέ) και το συμπολυμερές PS<sub>63</sub>-PB<sub>6</sub> (κόκκινο). Η παρουσία του υψηλού ποσοστού του διμερούς στο PS αποδίδεται στο ότι ο τερματισμός έγινε σε συνθήκες περιβάλλοντος με χρήση μεθανόλης.



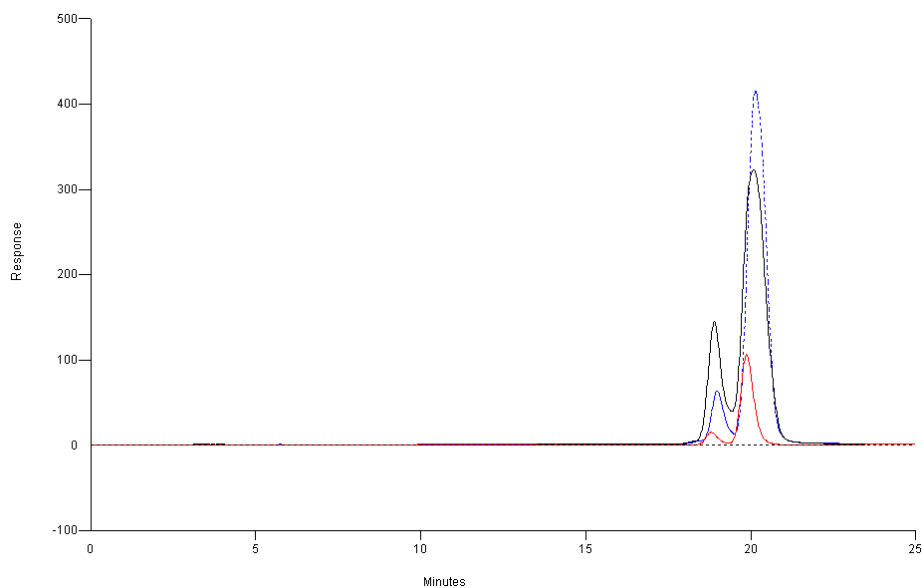
**Σχήμα 5.2:** Χρωματογράφημα SEC για το PS (μπλέ) και το συμπολυμερές PS<sub>37</sub>-PB<sub>12</sub> (κόκκινο) αντίστοιχα.



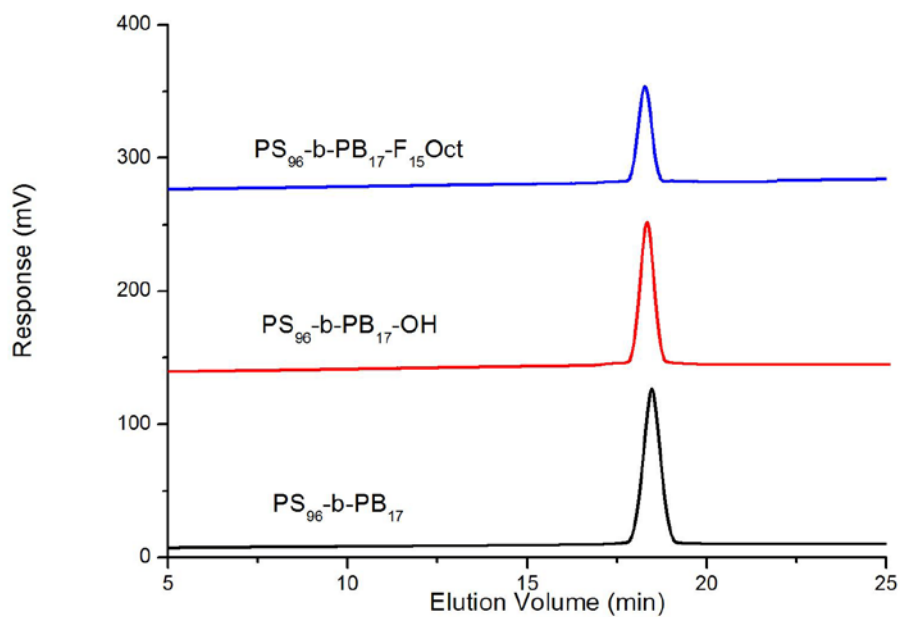
**Σχήμα 5.3:** Χρωματογράφημα SEC για το PS (μπλέ) και το συμπολυμερές PS<sub>29</sub>-PB<sub>9</sub> (κόκκινο) αντίστοιχα.



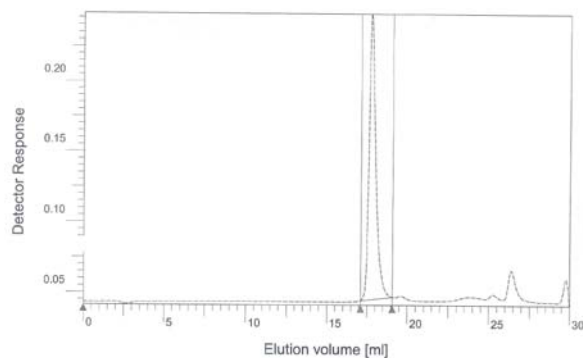
**Σχήμα 5.4:** Χρωματογράφημα SEC για το PS (μπλέ) και το συμπολυμερές PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub> (κόκκινο) αντίστοιχα.



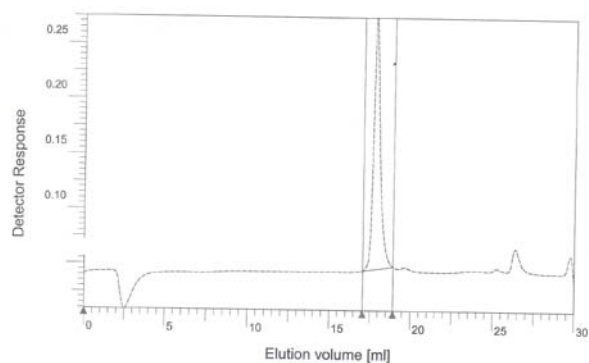
**Σχήμα 5.5:** Χρωματογράφημα SEC για το PS (μπλέ) και το συμπολυμερές PS<sub>44</sub>-PB<sub>22</sub> (κόκκινο). Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται το ακλασματοποιήτο συμπολυμερές. Είναι εμφανής η διαφορά του ακλασματοποιήτου από το κλασματοποιημένο προϊόν.



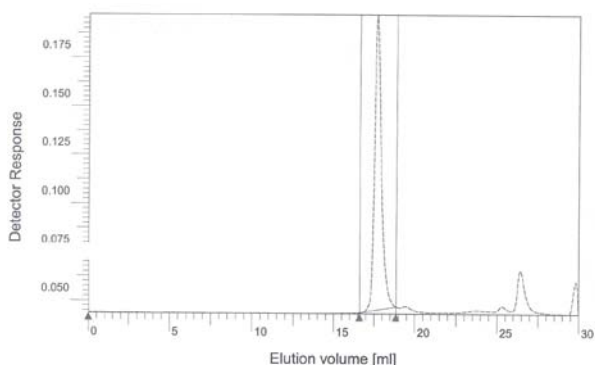
**Σχήμα 5.6:** Χρωματογράφημα SEC για το δείγμα PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub> όπου φαίνονται το τελικό συμπολυμερές (μαύρο), το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές (κόκκινο) και το τελικό χημικά τροποποιημένο συμπολυμερές (μπλέ).



(α)



(β)



(γ)

**Σχήμα 5.7 α-γ:** Χρωματογραφήματα SEC για τα χημικώς τροποποιημένα δείγματα (α) PS<sub>29</sub>PB<sub>9</sub>, (β) PS<sub>37</sub>PB<sub>12</sub> & (γ) PS<sub>63</sub>PB<sub>6</sub>, όπου ελήφθησαν υπό την οργάνολογία του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Cornell.

### 5.1.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR) και Άνθρακα (<sup>13</sup>C-NMR)

Η φασματοσκοπία μαγνητικού πυρηνικού συντονισμού χρησιμοποιήθηκε, ώστε να ταυτοποιηθούν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις, είτε αυτές αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα πρωτόνια ή συγκεκριμένους άνθρακες από το χημικά τροποποιημένο δείγμα. Από το φάσμα του πρωτονίου μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα όπως τα επι μέρους ποσοστά των πολυμερικών συστάδων. Από το φάσμα του άνθρακα μπορεί κάποιος να

ταυτοποιήσει ακόμα και το είδος του άνθρακα, δηλαδή αν είναι πρωτοταγής, δευτεροταγής, τριτοταγής ή τεταρτοταγής. Τα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε CDCl<sub>3</sub> στους 30<sup>0</sup>C, απλά για το φάσμα του άνθρακα η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από το δείγμα είναι σε μεγαλύτερη ποσότητα, εξαιτίας του δύσκολου συντονισμού των πυρήνων του άνθρακα είναι πιο δύσκολο να συντονιστεί ο πυρήνας του άνθρακα. Το φάσμα του πρωτονίου είναι Πολυ σημαντικό, διότι υπάρχουν αρκετές μεταβολές από το αρχικό συμπολυμερές, στο υδροξυλιωμένο και τελικά στο χημικά τροποποιημένο δείγμα. Παρακάτω φαίνονται οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για το αρχικό συμπολυμερές, το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές, το χημικά τροποποιημένο δείγμα [με το απλό οξύ (heptanoyl chloride ή Hept) και το φθοριωμένο οξύ]. Επίσης φαίνονται οι χημικές μετατοπίσεις στο φάσμα του άνθρακα για το χημικά τροποποιημένο δείγμα με το φθοριωμένο οξύ, στους Πίνακες 5.3 και 5.4.

**Πίνακας 5.3:** Αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για το φάσμα πρωτονίου για το αρχικό, το υδροξυλιωμένο, το τροποποιημένο με το επτανοϊκό οξύ και το τροποποιημένο με το υπερφθοροοκτάνυλο οξύ

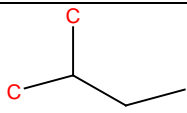
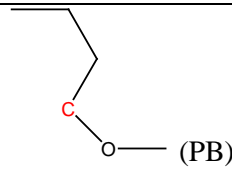
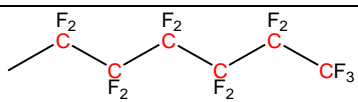
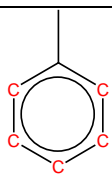
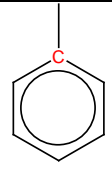
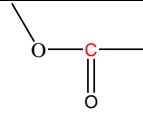
PS-PB <sub>1,2</sub>			PS-PB (OH)		
	~7 ppm	Αρωματικά H		~7 ppm	Αρωματικά H
	5,7 ppm	H στον C <sub>3</sub> του PB		3,5 ppm	H στον C <sub>4</sub> του PB
	5 ppm	H στον C <sub>4</sub> του PB		2,8 ppm	H στον C <sub>2</sub> του PS
	2,8 ppm	H στον C <sub>2</sub> του PS		2 ppm	-OH
	1-2 ppm	H (sec-BuLi, C <sub>1</sub> του PS, H του C <sub>1</sub> & C <sub>2</sub> του PB)		1-2 ppm	H (sec-BuLi, C <sub>1</sub> του PS, H του C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> & C <sub>3</sub> του PB)

PS-PB <sub>1,2</sub> (mod with Hept)			PS-PB (mod with F)		
	~7ppm	Αρωματικά H		~7 ppm	Αρωματικά H
	4,1ppm	H στον C <sub>4</sub> του PB		4,1ppm	H στον C <sub>4</sub> του PB
	2,8ppm	H στον C <sub>2</sub> του PS		2,8ppm	H στον C <sub>2</sub> του PS
	2,3ppm	H στον C <sub>1</sub> στην παράπλευρη ομάδα		1-2 ppm	H (sec-BuLi, C <sub>1</sub> του PS, H του C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> & C <sub>3</sub> του PB)
	1-2 ppm	H (sec-BuLi, C <sub>1</sub> του PS, H του C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> του PB, Παράπλευρης ομάδας)			

Για το φάσμα του άνθρακα οι χημικές μετατοπίσεις είναι διαφορετικές και μάλιστα με την εφαρμογή του DEPT-<sup>13</sup>C (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer), είναι

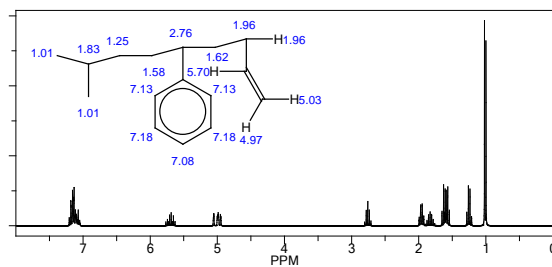
δυνατόν να καθοριστεί το είδος των ατόμων άνθρακα ( $1^{η5}$ ,  $2^{η5}$ ,  $3^{η5}$  και  $4^{η5}$ ). Πιο συγκεκριμένα ανάλογα με την γωνία που ανιχνεύεται ο κάθε άνθρακας, μπορεί να ταυτοποιηθεί το είδος του. Οι  $1^{η5}$  και  $3^{η5}$  άνθρακες εμφανίζονται προς τα πάνω, οι  $2^{η5}$  άνθρακες εμφανίζονται προς τα κάτω στο φάσμα, ενώ οι  $4^{η5}$  δεν εμφανίζονται καθόλου.

**Πίνακας 5.4:** Αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για το χημικά τροποποιημένο συμπολυμερές από το υπερφθοροοκτάνυλο οξύ.

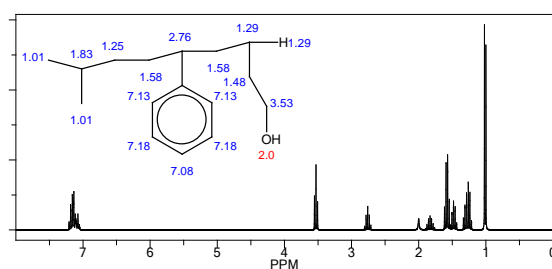
PS-PB (mod with F)		
25 ppm	$1^{η5}$ (X 2)	 (sec-BuLi)
25-45 ppm	$2^{η5}$ & $3^{η5}$	Sec-BuLi, $C_1$ & $C_2$ PS, $C_1$ , $C_2$ & $C_3$ PB)
65 ppm	$2^{η5}$	 (PB)
105-125 ppm	$4^{η5}$ (X 6)	 (παράπλευρη ομάδα)
125-130 ppm	$3^{η5}$ (X 5)	 (PS)
140 ppm	$4^{η5}$	 (PS)
165 ppm	$4^{η5}$	 (σύνδεση της παράπλευρης ομάδας)

Για τα δείγματα που έχουν τροποποιηθεί με το επτανοϊκό οξύ οι χημικές μετατοπίσεις που εμφανίζονται στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  στην περιοχή 1-2 ppm είναι πιο έντονες, αφού στην περιοχή αντιστοιχίζονται σε χημικές μετατοπίσεις πρωτονίων που είναι προσκολλημένα στους άνθρακες του επτανοϊκού οξέος. Σε αντίθεση η χημική τροποποίηση με το φθοροοκτανοϊκό οξύ έχει λιγότερες μετατοπίσεις σε αυτήν την περιοχή αφού οι άνθρακες του φθοροοκτανοϊκού οξέος δεν φέρουν πρωτόνια, αλλά άτομα φθορίου. Στο Σχήμα 5.8 φαίνονται τα θεωρητικά φάσματα πρωτονίου για δείγμα PS-PB, για το (α) αρχικό δείγμα, (β)

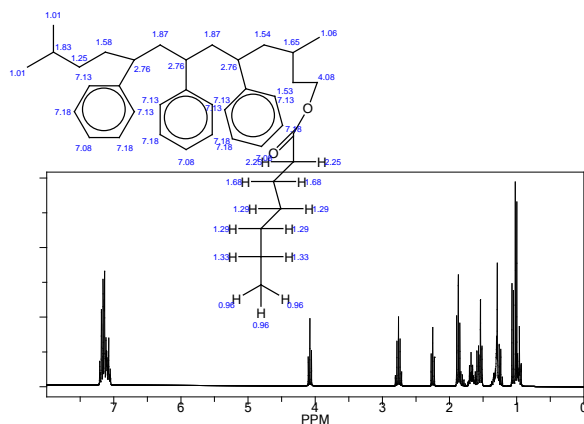
υδροξυλιωμένο, (γ) τροποποιημένο με το επτανοϊκό οξύ και (δ) τροποποιημένο με φθοροοκτανοϊκό οξύ.



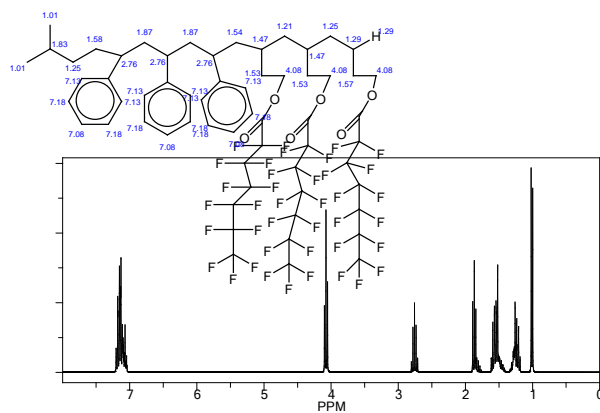
(α)



(β)



(γ)

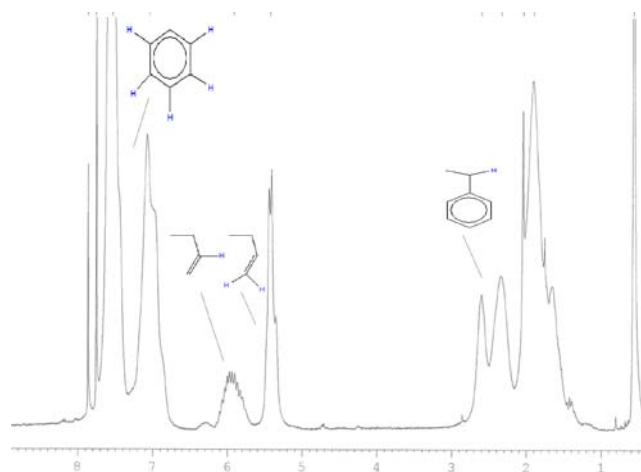


(δ)

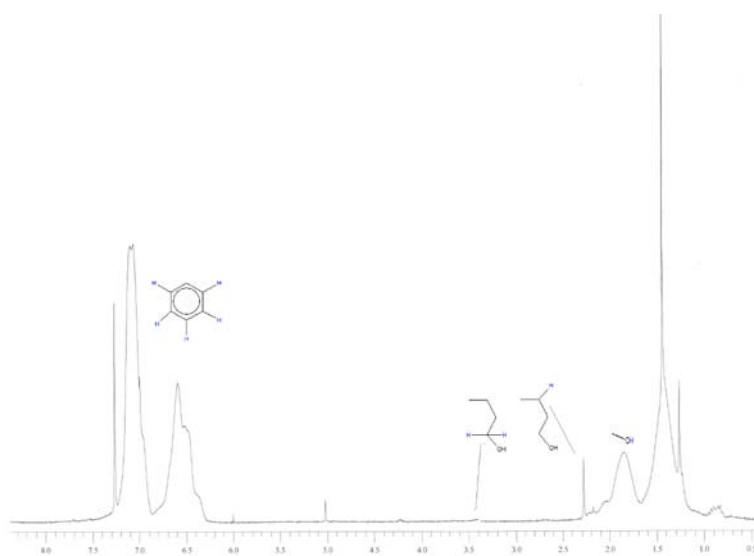
Σχήμα 5.8 : Θεωρητική αναπαράσταση για το  $^1\text{H-NMR}$  (α) αρχικό συμπολυμερές, (β) υδροξυλιωμένο, (γ) τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ, και (δ) τροποποιημένο με το φθοροοκτανοϊκό οξύ.

Με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές έγινε η αντιστοίχιση και στα φάσματα που λήφθηκαν για τα συμπολυμερή. Στο Σχήμα 5.9 δίνονται τα φάσματα πρωτονίου για το δείγμα PS<sub>63</sub>PB<sub>6</sub> για το (α) αρχικό δείγμα, (β) το υδροξυλιωμένο και (γ) το χημικά τροποποιημένο με το επτανοϊκό οξύ. Είναι φανερή η ομοιότητα των πειραματικών δεδομένων με τα θεωρητικά προβλεπόμενα, που δηλώνει την επιτυχή σύνθεση των τροποποιημένων δειγμάτων. Πολύ σημαντικές μετατοπίσεις είναι αυτές που δηλώνουν την ύπαρξη της -1,2 γεωμετρικής ισομέρειας στα 5,7 ppm, που μετά την υδροξυλίωση έχουν ουσιαστικά εξαφανιστεί, αφού πλέον δεν υπάρχει διπλός δεσμός, λόγω της υδροξυλίωσης η σχεδόν σίγουρη εξαφάνιση που υποδηλώνει την τροποποίηση σε μεγάλο ποσοστό. Εμφανίζεται νέα χημική μετατόπιση στα 2ppm, όπου αναγνωρίζεται το πρωτόνιο του υδροξυλίου. Μετά την χημική τροποποίηση με το οξύ, η χημική μετατόπιση της υδροξυλομάδας ουσιαστικά εξαφανίζεται, ενώ εμφανίζεται μετατόπιση στα 2,3 ppm, που αντιστοιχίζεται στο ζεύγος των δύο πρώτων υδρογόνων της παράπλευρης ομάδας (επτανοϊκό οξύ) που έχει εμβολιαστεί στην συστάδα του Πολυ(βουταδιενίου). Επίσης παρατηρείται σημαντική αύξηση των κορυφών στην περιοχή 1-2 ppm εξαιτίας των υδρογόνων της παράπλευρης ομάδας. Στο (γ) φάσμα, κάποιες ασθενείς χημικές μετατοπίσεις ~ 5 ppm, αποδίδονται στους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν κατά τα ξεπλύματα του τροποποιημένου δείγματος και την μη καλή τελική ξήρανση του.

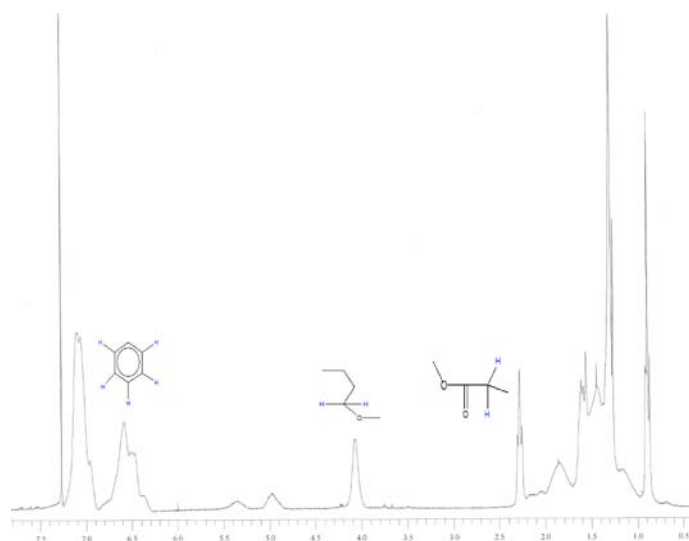




(α)



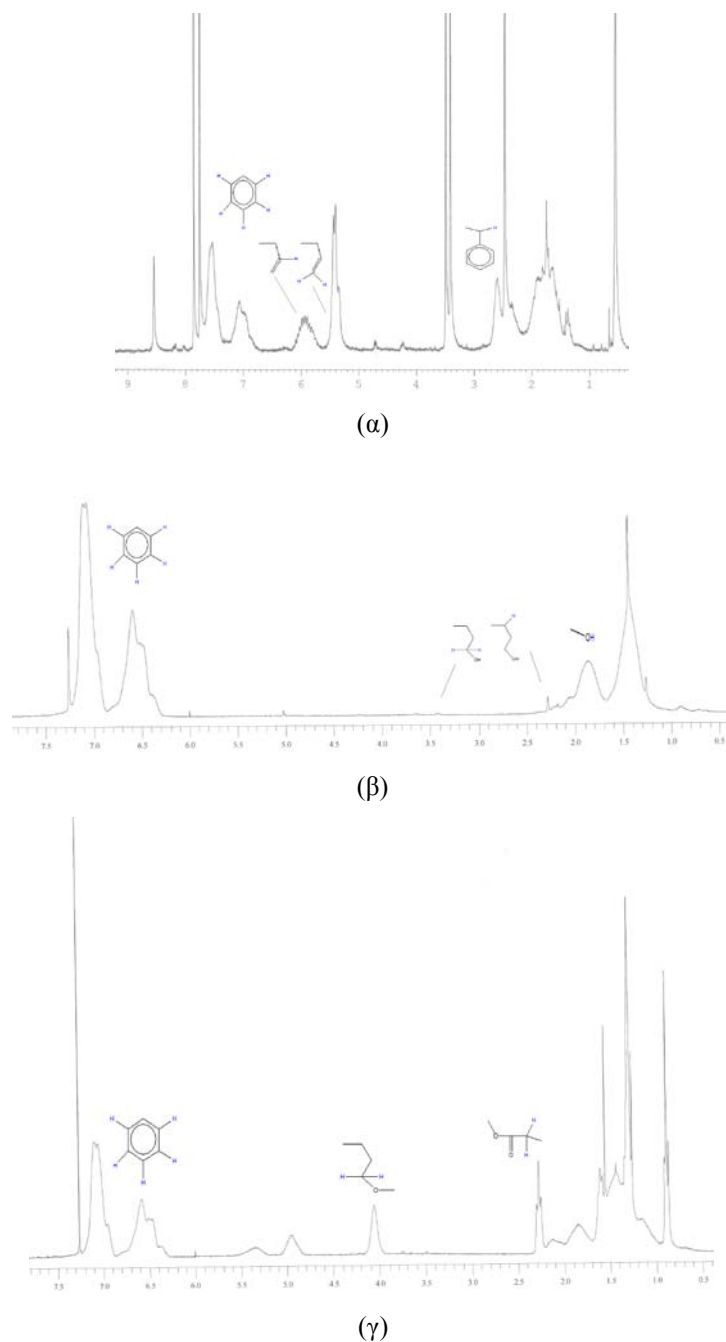
(β)



(γ)

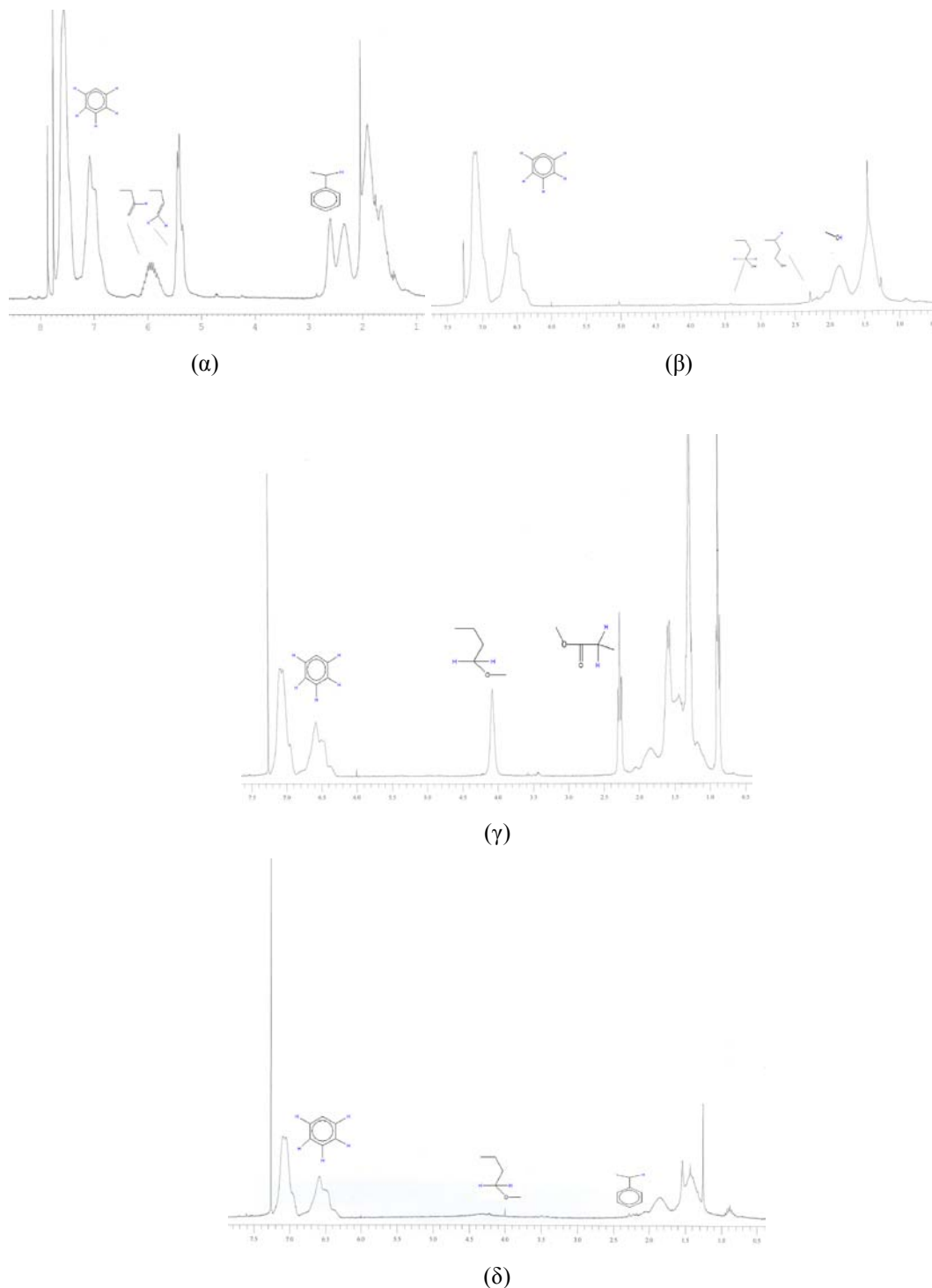
**Σχήμα 5.9 :** Πειραματικά δεδομένα της φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PS}_{63}\text{PB}_6$ , για το (α) αρχικό συμπολυμερές, (β) το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και (γ) για το τροποποιημένο με το επτανοϊκό οξύ.

Για το δείγμα PS<sub>37</sub>PB<sub>12</sub>, έχουν ληφθεί ανάλογα φάσματα με ανάλογες περίπου χημικές μετατοπίσεις. Όπως και για το δείγμα PS<sub>63</sub>PB<sub>6</sub> και στην περίπτωση αυτή η τροποποίηση πραγματοποιήθηκε με επτανοϊκό οξύ. Στο Σχήμα 5.10 δίνονται τα αποτελέσματα για το αρχικό, το υδροξυλιωμένο και το χημικά τροποποιημένο δείγμα. Επίσης στο χημικά τροποποιημένο δείγμα εμφανίζονται στην περιοχή 5 ppm κάποιες ασθενείς μετατοπίσεις λόγω της διαδικασίας των ξεπλυμάτων του τελικού δείγματος και αποδίδονται στην παρουσία διαλυτών (όπως αναφέρθηκε προηγουμένως).



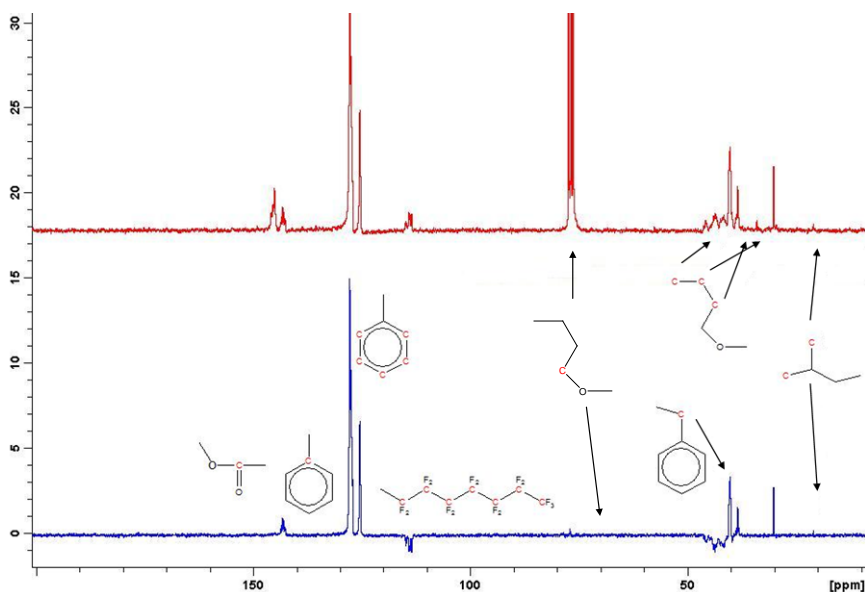
**Σχήμα 5.10 :** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR για (α) αρχικό συμπολυμερές, (β) το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και (γ) το χημικά τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ για το δείγμα PS<sub>37</sub>PB<sub>12</sub>.

Το επόμενο δείγμα το οποίο χαρακτηρίστηκε με  $^1\text{H-NMR}$  ήταν το  $\text{PS}_{10}\text{PB}_{10}$ , στο οποίο μάλιστα έγινε τροποποίηση από δύο οξέα, το επτανοϊκό οξύ και το φθοροοκτανοϊκό οξύ. Στο Σχήμα 5.11 δίνονται τα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  και αντίστοιχα οι χημικές μετατοπίσεις για τα τέσσερα φάσματα, με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για συγκεκριμένα είδη πρωτονίων.



**Σχήμα 5.11:** Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PS}_{10}\text{PB}_{10}$ , (α) αρχικό, (β) υδροξυλιωμένο, (γ) τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ και (δ) τροποποιημένο με το φθοροοκτανοϊκό οξύ.





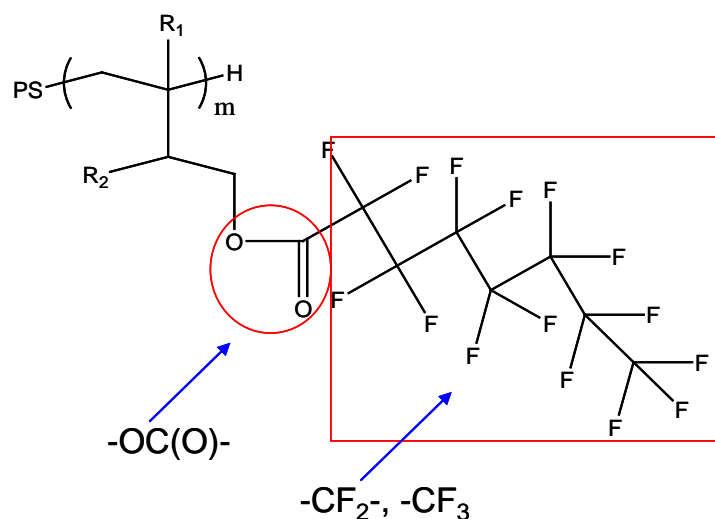
**Σχήμα 5.13 :** Πειραματική αναπαράσταση του φάσματος  $^{13}\text{C-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PS}_{96}\text{PB}_{17}$ . Με κόκκινο αντοιχίζεται το απλό φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  ενώ με μπλέ το  $\text{DEPT-}^{13}\text{C-NMR}$ , διαπιστώνοντας το είδος των ανθράκων.

Από το παραπάνω Σχήμα 5.13 μπορούν να αναγνωριστούν βασικές χημικές μετατοπίσεις. Συγκεκριμένα στα 25 ppm αντιστοιχίζονται οι πρωτοταγείς άνθρακες του απαρχητή του δείγματος. Στην περιοχή 25-45 ppm υπάρχουν χημικές μετατοπίσεις για τον απαρχητή και για τους άνθρακες της κύριας αλυσίδας του πολυστυρενίου ( $2^{\text{ης}}$  και  $3^{\text{ης}}$  στα 42 ppm). Αντίστοιχα γίνεται προσπάθεια αντιστοίχισης βασικών ανθράκων για το Πολυ(βουταδιένιο) ( $\text{C}_1$   $2^{\text{ης}}$  40 ppm,  $\text{C}_2$   $3^{\text{ης}}$  30 ppm &  $\text{C}_3$   $2^{\text{ης}}$  35 ppm). Στα 65 ppm πρέπει να εμφανιστεί ο  $\text{C}_4$   $2^{\text{ης}}$  αλλά στην ίδια περιοχή εμφανίζεται και ο διαλύτης. Στην περιοχή 105-125 ppm εμφανίζονται οι χημικές μετατοπίσεις για τους άνθρακες οι οποίοι είναι στην παράπλευρη ομάδα, που έχει προσαρτηθεί στο συμπολυμερές. Στα 125-130 ppm βρίσκονται οι 5 αρωματικοί τριτοταγείς άνθρακες της συστάδας του πολυστυρενίου. Τέλος στην περιοχή των 150 ppm βρίσκονται δύο τεταρτοταγείς άνθρακες, ο ένας είναι αρωματικός και αυτός ο οποίος βρίσκεται στην σύνδεση της παράπλευρης ομάδας με το Πολυ(βουταδιένιο). Επειδή είναι και ο  $1^{\text{ος}}$  τεταρτοταγείς δεν εμφανίζονται στο μπλε φάσμα. Αν και θεωρητικά ο άνθρακας ο οποίος βρίσκεται στο σημείο της σύνδεσης εμφανίζεται πιο μετά στα 165 ppm, όμως είναι ασθενής η χημική μετατόπιση του θα χρειαζόταν περισσότερη ώρα να γίνει η ομογενοποίηση. Από το φάσμα  $\text{DEPT-}^{13}\text{C-NMR}$  (μπλε φάσμα), μπορεί να αναγνωρίσει το είδος των ανθράκων, οι πρωτοταγείς και τριτοταγείς άνθρακες εμφανίζονται, προς τα πάνω, οι δευτεροταγείς εμφανίζονται προς τα κάτω, ενώ οι τεταρτοταγείς δεν εμφανίζονται καθόλου. Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατός ο αμιγός προσδιορισμός του είδους άνθρακα κάθε φορά.

### 5.1.1.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR spectroscopy) χρησιμοποιείται ευρέως για την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων. Οι χημικές ομάδες που βρίσκονται σε μία ένωση δίνουν συγκεκριμένες απορροφήσεις, οπότε μπορεί να ταυτοποιηθεί εάν κάποιος χημικός δεσμός βρίσκεται στην ουσία που μελετάται ανα πάσα στιγμή. Η ένταση της κορυφής συνδέεται με την “ποσότητα” της εκάστοτε χημικής ένωσης που μπορεί να υπάρχει στο υπό εξέταση δείγμα. Το εύρος της κορυφής σχετίζεται με το χημικό περιβάλλον γύρω από το οποίο βρίσκεται ένας δεσμός ή μία χημική ομάδα, καθώς και το είδος του διαλύτη που ίσως έχει αφήσει υπολείμματα στην ουσία, π.χ. υγρασία από το αδρανές υλικό KBr.

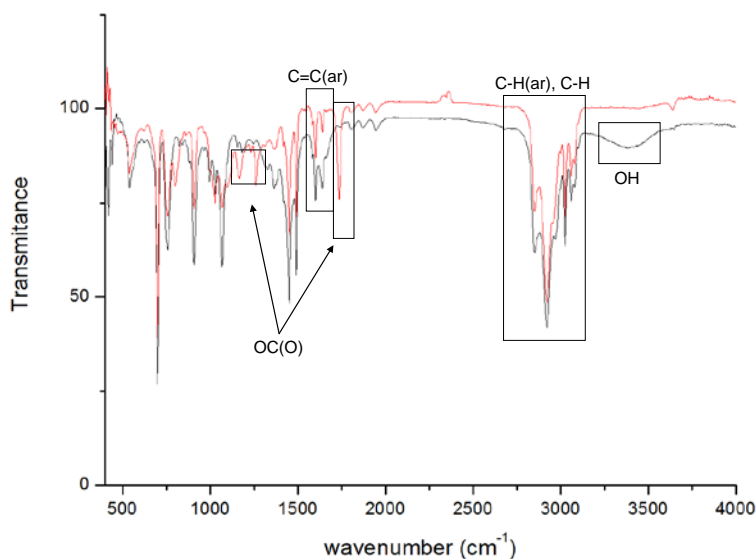
Για τα δείγματα των συμπολυμερών με βάση τις απορροφήσεις στο IR στις διάφορες περιοχές αναγνωρίστηκαν ορισμένα βασικά είδη δεσμών που υπάρχουν στα εν λόγω δείγματα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5 που ακολουθεί. Υπάρχουν οι θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για συγκεκριμένες ομάδες που βρίσκονται στα συμπολυμερή πριν και μετά την χημική τροποποίηση. Ειδικά για το δείγμα από την υδροξυλίωση και μετά την τροποποίηση με τα οξέα, βασική απορρόφηση που εξαφανίζεται μετά την χημική τροποποίηση είναι αυτή του υδροξυλίου. Ακόμα νέες απορροφήσεις παρατηρούνται, όπως αυτές των δεσμών φθορίου με τα άτομα του άνθρακα. Τέλος βασική απορρόφηση αποδίδεται και στο δεσμό του άνθρακα με τα οξυγόνα στο σημείο ένωσης του οργανικού οξέος με την υδροξυλιωμένη συστάδα του πολυβουταδιενίου.



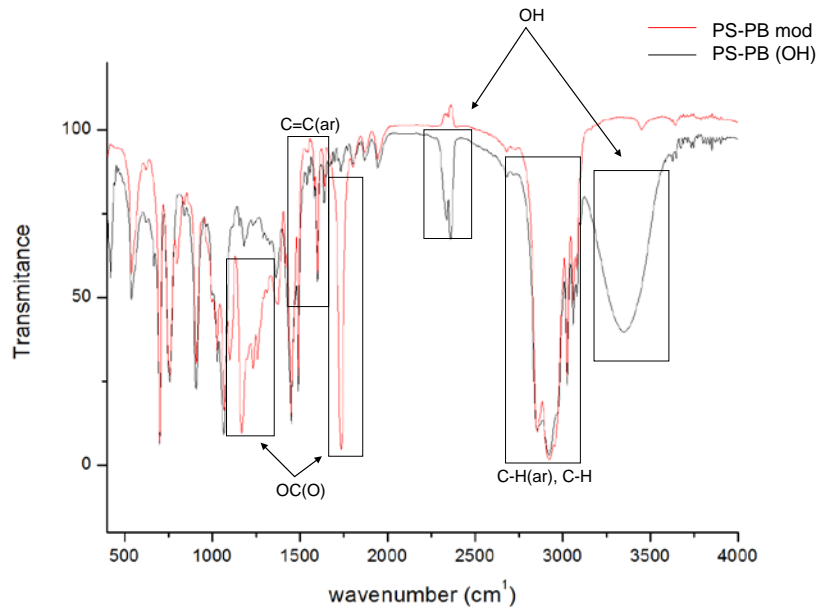
**Πίνακας 5.5:** Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για βασικά είδη δεσμού των συμπολυμερών, των ενδιάμεσων δομών και των τελικών χημικώς τροποποιημένων συμπολυμερών PS-PB.

Είδη δεσμών	Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές (cm <sup>-1</sup> )
-OH	3500, 2300
-CF <sub>2</sub> -, -CF <sub>3</sub>	1750, 1150-1350
-C=C- (ar)	1650
-C-H (ar), -C-H	2900-3100
-OC(O)-	1280, 1750

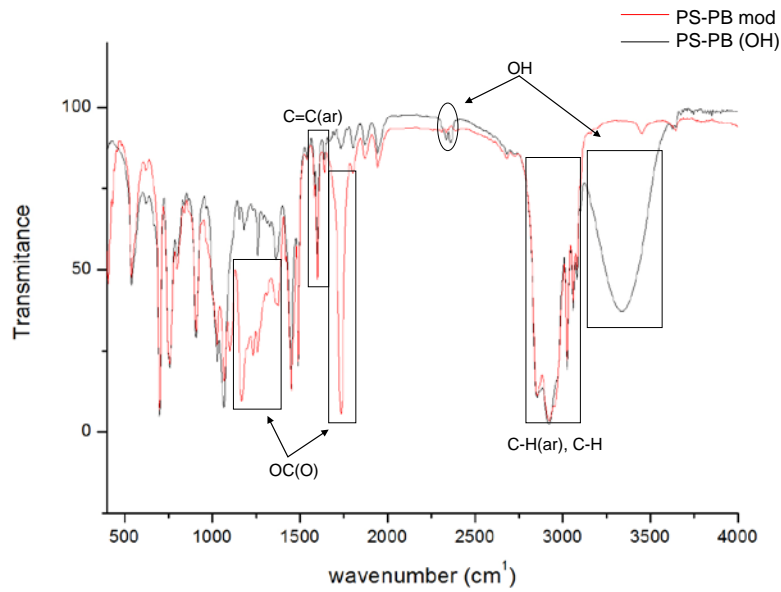
Στα επόμενα Σχήματα 5.14 - 5.19 εμφανίζονται τα αποτελέσματα για τις υδροξυλιωμένες δομές των συμπολυμερών καθώς και για τα τροποποιημένα συμπολυμερή, είτε είναι με χλωρίδιο οξέος με φθόρο άκρα ή με άκρα υδρογόνου. Πολυ βασική παρατήρηση είναι η εξαφάνιση της απορρόφησης του υδροξυλίου από την υδροξυλιωμένη συστάδα στην τροποποιημένη και η εμφάνιση νέων κορυφών όπως του -OC(O)-, που δείχνει την σύνδεση της συστάδας του πολυβουταδιενίου με την συστάδα του χλωριδίου του οξέος. Επίσης στα συμπολυμερή που έγινε τροποποίηση με φθοριωμένα οξέα, εμφανίζονται χαρακτηριστικές κορυφές των δεσμών του φθορίου με τον άνθρακα.



**Σχήμα 5.14:** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του επτανοϊκού οξέος του δείγματος PS<sub>63</sub>-PB<sub>6</sub>, με κόκκινο χρώμα το χημικώς τροποποιημένο συμπολυμερές.

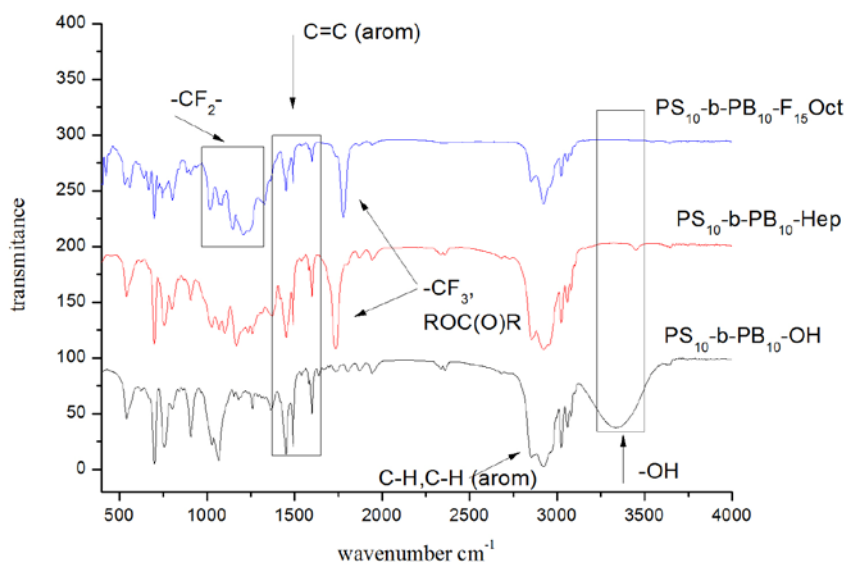


**Σχήμα 5.15:** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του επτανοϊκού οξέος του δείγματος PS<sub>37</sub>-PB<sub>12</sub>.

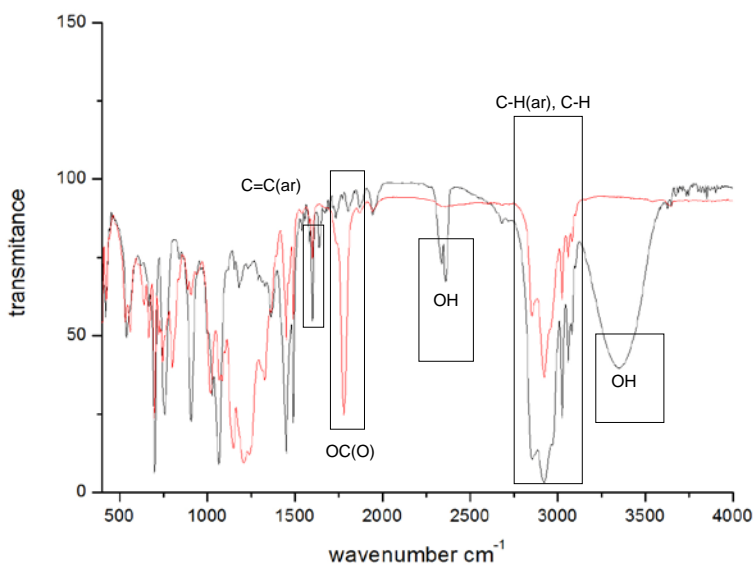


**Σχήμα 5.16:** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του επτανοϊκού οξέος του δείγματος PS<sub>29</sub>-PB<sub>9</sub>.

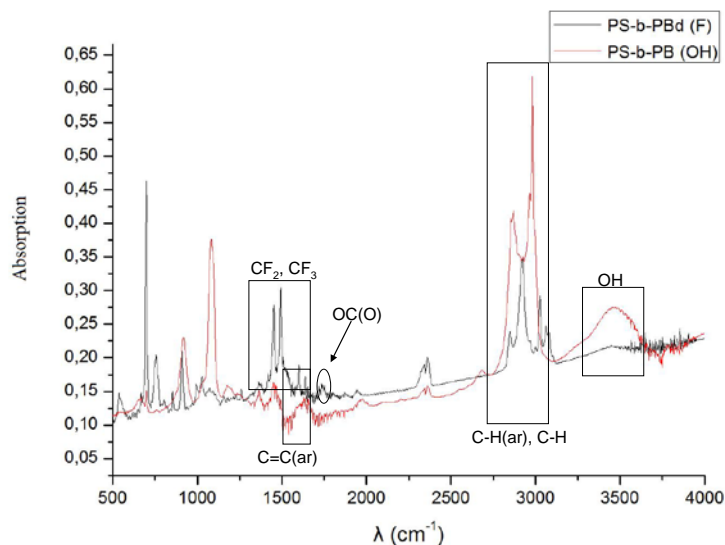




**Σχήμα 5.17:** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του επτανοϊκού οξέος αλλά και του τροποποιημένου με το χλωρίδιο του φθοριομένου οξέος του δείγματος PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub>.



**Σχήμα 5.18:** Αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του επτανοϊκού οξέος του δείγματος PS<sub>44</sub>-PB<sub>22</sub>, με κόκκινο χρώμα το χημικώς τροποποιημένο συμπολυμερές.



**Σχήμα 5.19:** Αποτελέσματα IR για το υδροξυλιωμένο συμπολυμερές και το τροποποιημένο με χλωρίδιο του φθοριομένου οξέος του δείγματος PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub>.

#### 5.1.1.4 Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης (DSC & TGA/DTA)

Από τις θερμικές αναλύσεις των πολυμερικών δειγμάτων μπορούν να εξαχθούν σημαντικά αποτελέσματα. Η πιο βασική ιδιότητα που μπορεί να εξαχθεί από την τεχνική DSC είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζει η τμηματική κίνηση κάποιων τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Αποτελεί μέτρο προσδιορισμού της ευκαμψίας των πολυμερών. Τα πολυμερή με άκαμπτες αλυσίδες έχουν υψηλό  $T_g$  σε αντίθεση με τα εύκαμπτα πολυμερή, όπου εκεί γίνεται εύκολα η περιστροφή των δεσμών. Οι ο κώδεις υποκαταστάτες δημιουργούν προ βήματα στην περιστροφή των δεσμών και άρα αυξάνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πολυμερή με ετεροάτομα ή απλούς δεσμούς άνθρακα περιστρέφονται εύκολα και έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  και  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ). Συγκεκριμένα για τα πολυδιένια η γεωμετρική ισομέρεια διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο, αφού η προσθήκη μίας μεθυλομάδας αυξάνει την δυσκαμπτότητα.

Έτσι λοιπόν για τα πολυδιένια ανάλογα με την γεωμετρική ισομέρεια εμφανίζονται και συγκεκριμένες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Για το πολυ(βουταδιένιο) -1,4  $T_g \sim 100^\circ\text{C}$ , ενώ για το πολυ(βουταδιένιο) -1,2  $T_g \sim 40^\circ\text{C}$  [128-132]. Όσον αφορά στο πολυ(ισοπρένιο) ανάλογα με την γεωμετρική ισομέρεια, εμφανίζει διαφορετικές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και πιο συγκεκριμένα για το πολυ(ισοπρένιο) -1,4  $T_g \sim 70^\circ\text{C}$ , ενώ για την -3,4  $T_g \sim 30^\circ\text{C}$  [133]. Είναι ξεκάθαρο ότι για το πολυ(βουταδιένιο) -1,4 και

για το πολυ(ισοπρένιο) -1,4 που η μόνη διαφορά τους είναι ένα μεθύλιο, διαφοροποιείται αισθητά η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Στα πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ανεξάρτητη του μοριακού βάρους. Όμως για μικρά μοριακά βάρη, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Η σχέση που σχετίζει την υαλώδη μετάπτωση με το μοριακό βάρος δίνεται από τον τύπο:  $T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n}$ . Όπου  $T_{g\infty}$ , η θερμοκρασία υαλώδους

μετάπτωσης πολυμερούς απείρου μοριακού βάρους,  $K$  σταθερά και  $\overline{M}_n$  μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό. Η σταθερά  $K$  σχετίζεται με την ακαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Δύσκαμπτα πολυμερή με μεγάλες τιμές  $K$  έχουν ισχυρή εξάρτηση από το μοριακό βάρος, όσο αφορά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης.

Με την τεχνική αυτή μπορεί να αναγνωριστεί σε έναν βαθμό η αναμειξιμότητα των συσταδών, και αυτό γίνεται μέσω του προσδιορισμού των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης. Για μη αναμείξιμα δείγματα με δύο συστατικά, αναμένονται δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης που προσεγγίζουν τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των καθαρών συστατικών. Για μερικώς αναμείξιμα συστάδες αναμένονται τρεις θερμοκρασίες, δύο που προσεγγίζουν τα καθαρά ομοπολυμερή και μία ενδιάμεση, λόγω της μερικής ανάμειξης των συστατικών. Για τελείως αναμείξιμα δείγματα εμφανίζεται μία θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η οποία είναι ανάμεσα στις δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο συστατικών. Η τιμή της τελικής θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εξαρτάται από το ποσοστό του κάθε συστατικού και δίνεται από τον τύπο:  $\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}}$ . Άρα είναι

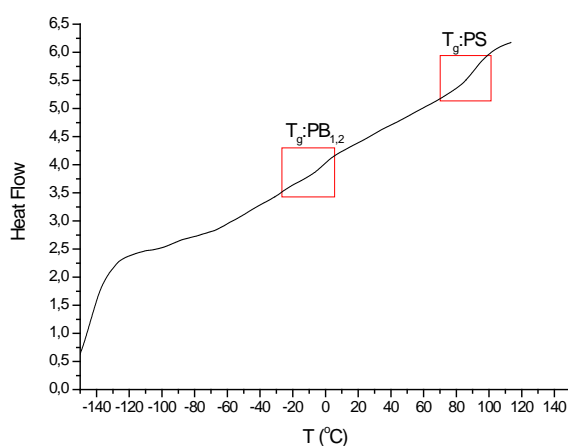
δυνατόν να γίνει μία πρώτη εκτίμηση της αναμειξιμότητας των συστατικών.

Από τα αποτελέσματα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης, γίνεται εκτίμηση της μεταβολής του βάρους με την μεταβολή της θερμοκρασίας. Για ακριβή αποτελέσματα είναι απαραίτητο να υπάρχει ακρίβεια στην προσδιοριζόμενη μεταβολή του βάρους, στην μεταβολή της θερμοκρασίας και στην θερμοκρασία. Από την παράγωγο της απώλειας θερμοκρασίας διακρίνεται σε ποιά θερμοκρασία παρατηρείται έντονη απώλεια μάζας. Με την τεχνική αυτή γίνεται εκτίμηση για την απώλεια μάζας, εξαιτίας της αλλαγής της χημικής σύστασης κατά την αποικοδόμηση του δείγματος.

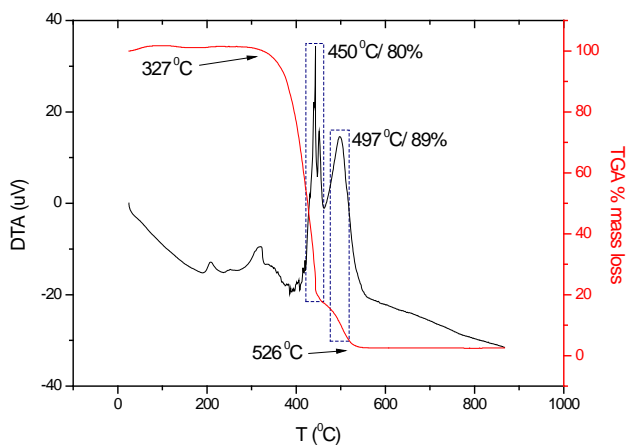
Για την διαδικασία μέτρησης της τεχνικής DSC παρασκευάστηκαν δείγματα σε ειδικά καψίδια αλουμινίου και ποσότητας ~10mg. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 2910 Modulated DSC της TA instruments. Πρέπει να τονιστεί ότι η μέτρηση έγινε υπό αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και με ρυθμό 10<sup>0</sup>C/min από τους -150<sup>0</sup>C έως τους +150<sup>0</sup>C. Στην αρχή έγινε μία θέρμανση για να εξαφανιστεί η προϊστορία του δείγματος, μετά ψύξη μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία και κατόπιν θέρμανση μέχρι την τελική θερμοκρασία. Στην

τελευταία θέρμανση έγινε και η καταγραφή των αποτελεσμάτων. Με παρόμοιο τρόπο έγιναν και οι μετρήσεις για την τεχνική TGA, απλά εδώ αλλάζει το εύρος θερμοκρασιών, που κυμαίνεται από 25<sup>0</sup>C-800<sup>0</sup>C ενώ η παρουσία του αδρανούς αερίου ήταν πάλι απαραίτητη. Παρακάτω αναφέρονται τα αποτελέσματα για το δείγμα PS<sub>96</sub>PB<sub>17</sub>, καθώς και για το αντίστοιχο τροποποιημένο του με κατάλληλα οξέα.

Στα παρακάτω Σχήματα 5.20 - 5.21 στα οποία αναπαριστώνται τα θερμογραφήματα από τις τεχνικές DSC και TGA/DTA για το δείγμα PS<sub>96</sub>PB<sub>17</sub>.



**Σχήμα 5.20:** Διάγραμμα DSC του δείγματος PS<sub>96</sub>PB<sub>17</sub>.

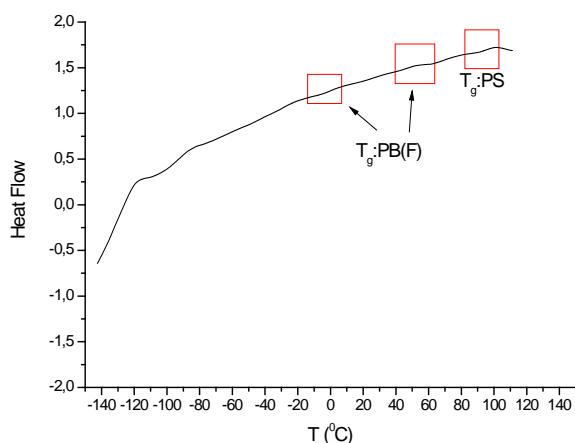


**Σχήμα 5.21:** Διάγραμμα TGA/DTA του δείγματος PS<sub>96</sub>PB<sub>17</sub>.

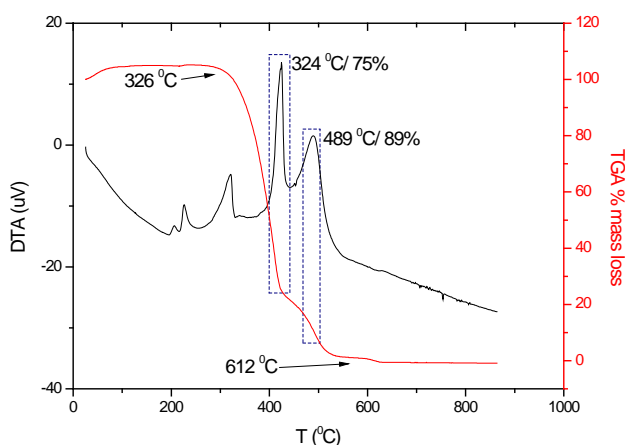
Από το διάγραμμα DSC μπορεί να διακριθεί η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης για τις δύο συστάδες. Για το πολυ(βουταδιένιο) γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 η θερμοκρασία αυτή είναι στους -20<sup>0</sup>C, ενώ για το πολυστυρένιο στους 93<sup>0</sup>C. Λόγω του μεγάλου μοριακού βάρους του συμπολυμερούς θα περίμενε κανείς το συμπολυμερές να είναι ουσιαστικά μη αναμίξιμο. Εμφανίζονται μόνο δύο T<sub>g</sub> των δύο συστατικών, αλλά λίγο μετατοπισμένα από τις

τιμές των καθαρών ομοπολυμερών τους ( $-40^{\circ}\text{C}$  &  $100^{\circ}\text{C}$ ). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μερική ανάμειξη των δύο συστατικών. Από το διάγραμμα TGA φαίνονται οι θερμοκρασίες που αρχίζει το δείγμα να αποσυντίθεται και που ολοκληρώνεται η αποσύνθεση του, με παράλληλη απώλεια μάζας. Εδώ η αποσύνθεση ξεκινάει στους  $327^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $526^{\circ}\text{C}$ . Αν και από το διάγραμμα TGA φαίνεται ότι παραμένει ένα μικρό ποσοστό μάζας, αυτό δεν ισχύει οπότε και πράγμα αυτό αποδίδεται σε κακή βαθμονόμηση του θερμοζυγού. Κατά την διάρκεια της αποικοδόμησης εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες όπου αρχικά χάνεται το 80% της μάζας στους  $450^{\circ}\text{C}$  και αργότερα στους  $497^{\circ}\text{C}$  φαίνεται ότι έχει χαθεί το 89% της μάζας. Αυτή η διαφορά έχει να κάνει με το ότι πρώτα αποικοδομείται το Πολυ(βουταδιένιο) και κατόπιν το πολυστυρένιο.

Στο Σχήμα 5.2.2 και 5.2.3 δίνονται τα αποτελέσματα για το αντίστοιχο χημικά τροποποιημένο δείγμα που προέκυψε από το πρόδρομο  $\text{PS}_{96}\text{PB}_{17}$  με φθοροοκτανοϊκό οξύ.



**Σχήμα 5.22:** Διάγραμμα DSC του χημικά τροποποιημένου δείγματος  $\text{PS}_{96}\text{PB}_{17}$ , με φθοροοκτανοϊκό οξύ.



**Σχήμα 5.23:** Διάγραμμα TGA/DTA του χημικά τροποποιημένου δείγματος  $\text{PS}_{96}\text{PB}_{17}$ , με φθοροοκτανοϊκό οξύ.

Το DSC εμφανίζει διαφορές σε σχέση με το αρχικό δείγμα. Δεν παρατηρείται θερμοκρασία υαλώδους που να αντιστοιχεί στην γεωμετρική ισομέρεια -1,2 του Πολυ(βουταδιενίου). Πλέον υπάρχουν δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης στους  $-3^{\circ}\text{C}$  και στους  $52^{\circ}\text{C}$  και η κλασική θερμοκρασία για το πολυστυρενίου στους  $92^{\circ}\text{C}$ . Οι δύο πρώτες θερμοκρασίες αντιστοιχούν στις συστάδες του χημικά τροποποιημένου Πολυ(βουταδιενίου). Η πρώτη θερμοκρασία σχετίζεται με την κίνηση των τμημάτων  $-\text{CH}_2-$ , ενώ η υψηλότερη θερμοκρασία αντιστοιχεί στα τμήματα  $-\text{CF}_2-$ , που βρίσκονται στην παράπλευρη ομάδα. Όσο αφορά στο διάγραμμα TGA η αποσύνθεση ξεκινάει στους  $326^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $612^{\circ}\text{C}$ . Σε σχέση με το αρχικό δείγμα φαίνεται να υπάρχει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στο χημικά τροποποιημένο από ότι στο αρχικό υλικό. Μέχρι τους  $424^{\circ}\text{C}$  έχει αποκοδομηθεί το 75 % της κύριας μάζας του δείγματος, ενώ στους  $489^{\circ}\text{C}$ , έχει αποκοδομηθεί το 89% της κύριας μάζας του δείγματος. Το ότι δεν παρατηρείται ομογενής αποικοδόμηση σχετίζεται άμεσα με την φύση του δείγματος. Τα μέρη της παράπλευρης ομάδας αποικοδομούνται αργότερα, άρα αυτά είναι που προσδίδουν την μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα του χημικά τροποποιημένου δείγματος. Κάποιες κορυφές που παρατηρούνται και αντιστοιχούν σε απώλεια μάζας νωρίτερα από την πρώτη θερμοκρασία, ουσιαστικά σχετίζονται με την προσροφούμενη υγρασία στο δείγμα που απομακρύνεται σταδιακά από τα δείγματα. Να αναφερθεί ότι η απώλεια μάζας για αυτές τις κορυφές δεν ξεπερνάει το 1% της συνολικής μάζας.

### 5.1.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν τρεις μέθοδοι, η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), για να ταυτοποιηθούν οι μορφολογίες σε κατάσταση ισορροπίας των συμπολυμερών πριν και μετά την χημική τροποποίηση. Με αυτήν την τεχνική μπορούν να ελεγχθούν οι αλλαγές των μορφολογιών κάθε φορά που αλλάζει το μοριακό βάρος της συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου), μετά τον εμβολιασμό από το χλωρίδιο του οξέος. Επίσης αλλάζει και η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των εκάστοτε συστάδων (παράμετρος Flory-Huggins  $\chi$ ). Αυτά συντελούν στην διαφοροποίηση της μορφολογίας από το πρώιμο συμπολυμερές στο χημικώς τροποποιημένο. Η δεύτερη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Σκέδαση Ακτίνων X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για να επιβεβαιώσει τα αποτελέσματα από TEM ώστε μέσα από την σκέδαση των ακτίνων X να ταυτοποιηθούν οι δομές των πρώιμων συμπολυμερών και των χημικώς τροποποιημένων.

### 5.1.2.1 Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM)

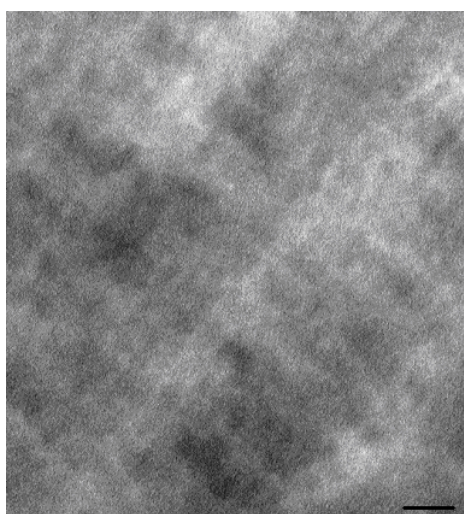
Η συγκεκριμένη τεχνική, μπορεί να δώσει αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα για τις μορφολογίες των συμπολυμερών κατά συστάδες. Για να συμβεί όμως αυτό πρέπει οι συστάδες των συμπολυμερών να αποκτήσουν την ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια, ώστε να δώσουν σταθερές δομές ισορροπίας. Ίσως το πιο δύσκολο μέρος της μελέτης με TEM είναι η προετοιμασία του δείγματος από την τεχνική της απομάκρυνσης του διαλύτη από το δείγμα (casting), έως και την μικροτόμηση για παρατήρηση με το μικροσκόπιο.

Η προετοιμασία του δείγματος, ξεκινάει με την δημιουργία 0.8mm πάχους φιλμ από το συμπολυμερές (αρχικό και τροποποιημένο) με την τεχνική casting από διάλυμα ~4% κατά βάρος σε τολουόλιο. Ο διαλύτης επιλέχθηκε να είναι τολουόλιο, δηλαδή ένας διαλύτης μη εκλεκτικός και για τις δύο συστάδες [134]. Η διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη πραγματοποιήθηκε σε περίοδο τουλάχιστον επτά ημερών, ώστε ο διαλύτης να εξατμίζεται όσο το δυνατόν με πιο σταθερό ρυθμό και από τις δύο συστάδες. Για την παρατήρηση σταθερών δομών ισορροπίας έγινε η διαδικασία ανόπτησης του δείγματος σε θερμοκρασίες πάνω από το  $T_g$  των συστάδων, ~120°C, σε φούρνο κενού για περίοδο επτά ημερών. Για την τελική παρατήρηση των δειγμάτων κρυομικροτομήθηκαν μέρη από τα δείγματα πάχους 50-100nm. Για την παρατήρηση των δομών, έπρεπε να λάβει χώρα και η διαδικασία της βαφής της μίας από τις δύο συστάδες, αφού και οι δύο συστάδες εμφανίζουν παρόμοιες ηλεκτρονιακές πυκνότητες. Στην περίπτωση βαφής της συστάδας του πολυ(βουταδιενίου) επιλέχθηκε υδατικό διάλυμα 4% w/w OsO<sub>4</sub>. Ο χρόνος βαφής επιλέγεται ανάλογα με την παλαιότητα του αντιδραστηρίου βαφής. Για τα τροποποιημένα συμπολυμερή επιλέχθηκε υδατικό διάλυμα 2% w/w RuO<sub>4</sub>, για λιγότερο από δέκα λεπτά. Στην περίπτωση αυτή η συστάδα που βάφεται είναι του πολυστυρενίου. Πρέπει να τονιστεί ότι τα αρχικά δείγματα βάφτηκαν και με τα δύο αντιδραστήρια, ώστε να ελεγχθούν τυχόν διαφορές στις μικροδομές λόγω του φαινομένου της βαφής ή εξαιτίας πιθανών διασταυρώσεων. Οι μετρήσεις έγιναν σε όργανο της εταιρείας JEOL 2010F με φίλτρο GIF.

Τα αποτελέσματα της μορφολογίας ελέγχθηκαν με βάση το γινόμενο  $\chi N$  που έχει ήδη υπολογιστεί παραπάνω, από τον εντροπικό παράγοντα  $N$  και τον ενθαλπικό παράγοντα  $\chi$ . Το  $\chi$  υπολογίστηκε από τον τύπο:  $\chi = 0.0157 + \frac{18.7}{T}$ , για θερμοκρασία 120°C όπου έλαβε χώρα η ανόπτηση. Προέκυψε ότι το  $\chi$  ισούται με την τιμή 0.032H χρήση του πολυμελετημένου διαγράμματος για το συμπολυμερές PS-b-PI (διάγραμμα Fredrickson-Bates)[135], επιλέχθηκε στο να βοηθήσει στην αντιπαραβολή των μορφολογιών για τα συγκεκριμένα δείγματα.

#### Δείγμα PS<sub>63</sub>-PB<sub>6</sub>

Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  προέκυψε 22,9 το οποίο είναι σχετικά μικρό για αυτό και δεν παρατηρήθηκαν δομές ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το κλάσμα όγκου του PB ισούται με  $\phi_{(PB)}=0,098$ . Για μεγαλύτερα γινόμενα ( $\chi N > 40$ ) θα μπορούσε να προκύψει δομή των σφαιρών, σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων για τα συμπολυμερή PS-PI. Στην περίπτωση μεγαλύτερων μοριακών βαρών με την ίδια αναλογία θα προέκυπτε η μορφολογία των σφαιρών. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του οξέος μεταβάλλεται όπως είναι αναμενόμενο η παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της τροποποιημένης συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων. Μετά την τροποποίηση παρατηρήθηκε η αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Η βαφή έγινε με  $\text{RuO}_4$ , οπότε με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου. Στο Σχήμα 5.24 απεικονίζονται τα εναλλασόμενα φύλλα για το τροποποιημένο δείγμα με scale κλίμακα  $1\text{cm}=100\text{nm}$ .



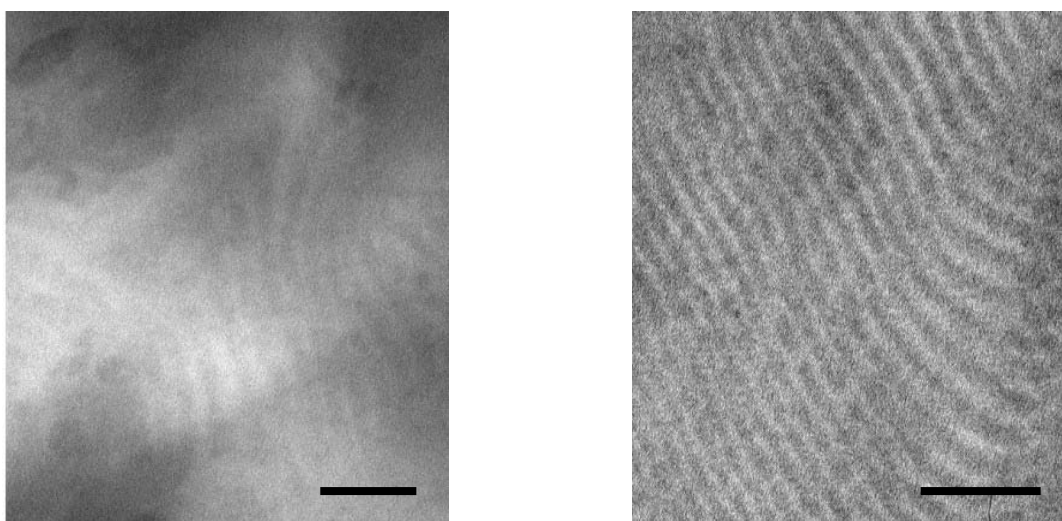
**Σχήμα 5.24:** Μορφολογία εναλλασόμενων φύλλων του τροποποιημένου δείγματος PS<sub>63</sub>-PB<sub>6</sub>.

#### Δείγμα PS<sub>37</sub>-PB<sub>12</sub>

Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  ήταν 18,8 το οποίο είναι επίσης μικρό για αυτό και δεν παρατηρήθηκαν δομές ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το  $\phi_{(PB)}=0,222$ . Για μεγαλύτερα γινόμενα ( $\chi N > 40$ ) θα μπορούσε κάποιος να παρατηρήσει την δομή των εξαγωνικών διατεταγμένων κυλίνδρων. Στην περίπτωση μεγαλύτερων μοριακών βαρών με την ίδια αναλογία θα προέκυπτε η μορφολογία των κυλίνδρων. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του οξέος αλλάζει η



παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων. Παρατηρήθηκε αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Βάφοντας με  $\text{OsO}_4$  τους διπλούς δεσμούς των διενίων θα εμφανίζονται σκουρόχρωμα. Δεν προέκυψε κάποια συγκεκριμένη σταθερή δομή φύλλων, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι έχει γίνει η τροποποίηση σε ποσοστό  $\sim 100\%$ . Η βαφή πραγματοποιήθηκε με  $\text{RuO}_4$  αλλά και με  $\text{OsO}_4$  ώστε να επιβεβαιωθεί η επιτυχής τροποποίηση. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου, όταν έχει γίνει βαφή με το  $\text{RuO}_4$ . Στο Σχήμα 5.25 απεικονίζονται η οργανωμένη δομή των εναλλασόμενων φύλλων για το τροποποιημένο δείγμα το οποίο έχει βαφτεί με  $\text{RuO}_4$  κλίμακα (μαύρη γραμμή) αντιστοιχεί σε 100nm.

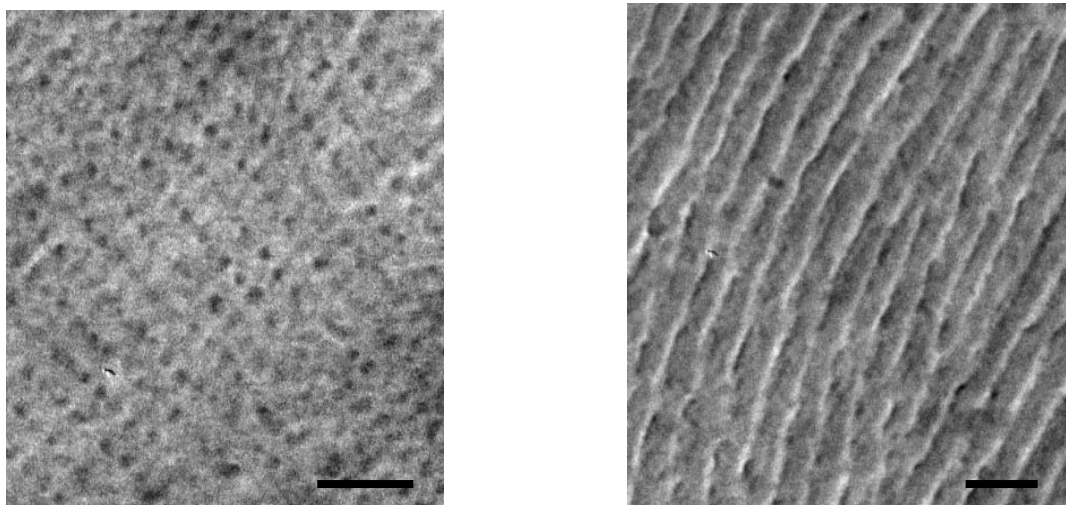


**Σχήμα 5.25:** Εναλλασόμενα φύλλα του τροποποιημένου δείγματος  $\text{PS}_{37}\text{-PB}_{12}$  βαμμένο με  $\text{RuO}_4$  (δεξιά) και των αγνών ανοργάνωτων φύλλων του δείγματος βαμμένο με όσμιο με  $\text{OsO}_4$  (αριστερά).

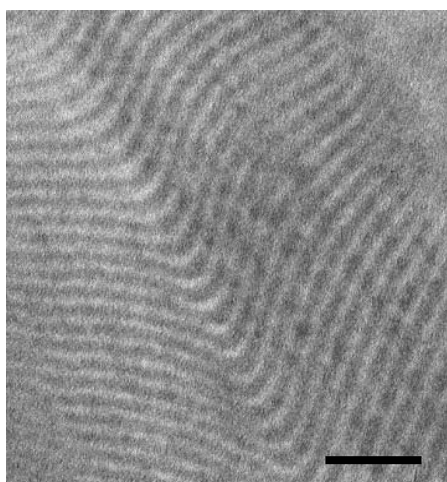
#### Δείγμα $\text{PS}_{29}\text{-PB}_9$

Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  ήταν 13,9 το οποίο είναι σχετικά μικρό αλλά παρατηρήθηκαν δομές ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το  $\phi_{(\text{PB})}=0,245$  (πιθανώς λόγω του υψηλότερου ποσοστού του συστατικού σε μεγαλύτερη αναλογία). Η δομή που παρατηρήθηκε ήταν κύλινδροι εξαγωνικής διάταξης, ενώ η βαφή έγινε με  $\text{OsO}_4$  οι μαύρες περιοχές αντιστοιχούν στις συστάδες του πολυ(βουταδιενίου). Στο Σχήμα 5.26 φαίνεται και η δομή των κυλίνδρων από την πλευρά τους. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του οξέος αλλάζει η παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων, και παρατηρήθηκε η αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Η βαφή έγινε με  $\text{RuO}_4$ , οπότε με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου. Στο

Σχήμα 5.27 απεικονίζονται τα εναλλασόμενα φύλλα για το τροποποιημένο δείγμα με κλίμακα για όλες τις εικόνες 100nm.



**Σχήμα 5.26 :** Αναπαράσταση της δομής των εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων για το αρχικό υλικό (αριστερά) και της πλαινής όψης τους (δεξιά).

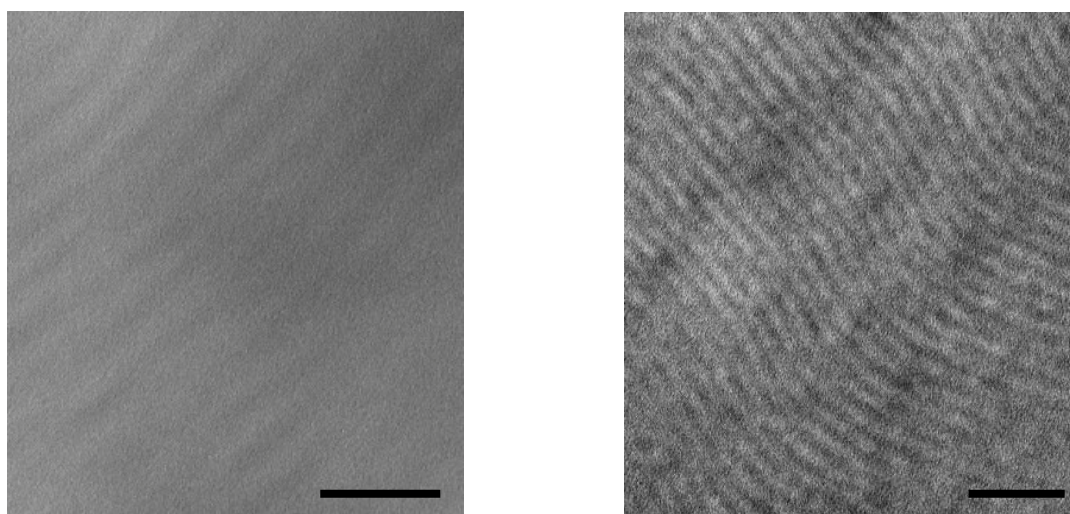


**Σχήμα 5.27 :** Αναπαράσταση της δομής των εναλλασόμενων φύλλων για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>29</sub>-PB<sub>9</sub>.

#### Δείγμα PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub>

Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  ήταν 8,9 το οποίο είναι σχετικά μικρό και κάτω από το όριο 10.5 (το οποίο ισχύει για τα PS-PI) για αυτό και δεν παρατηρήθηκαν δομές ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το  $\phi_{(PB)}=0,526$ . Η δομή που θα προέκυπτε εάν η συμπεριφορά ήταν ανάλογη των PS-PI θα ήταν αυτή των εναλλασόμενων φύλλων. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του οξέος,

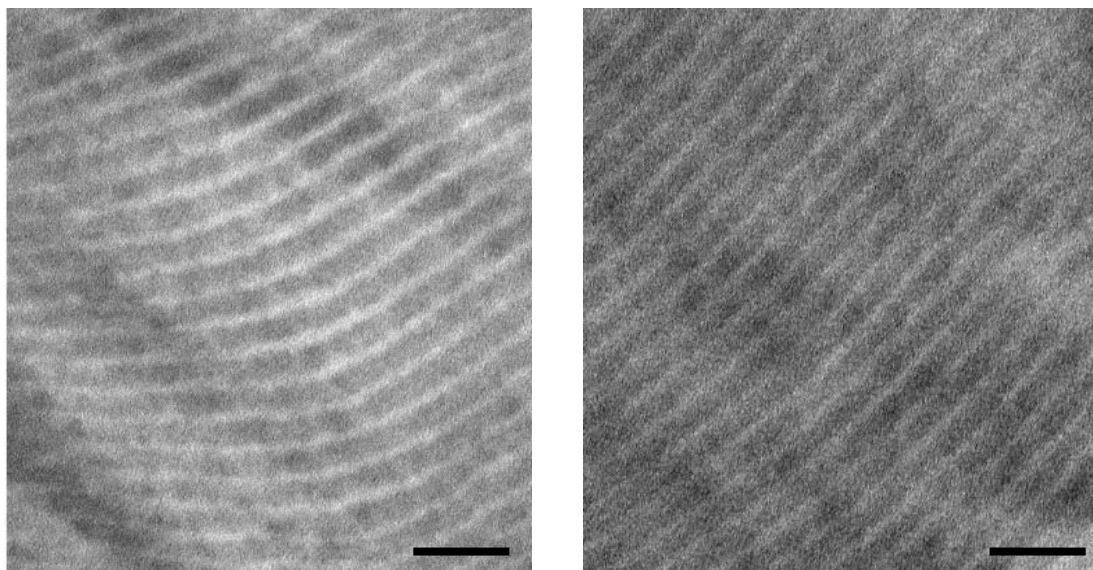
αλλά και του φθοριομένου οξέος αλλάζει η παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων. Μετά την τροποποίηση παρατηρήθηκε η αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Η βαφή έγινε με  $\text{RuO}_4$ , οπότε με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου. Στο Σχήμα 5.28 απεικονίζονται τα εναλλασόμενα φύλλα για τα τροποποιημένα δείγματα με τα δύο είδη οξέων, με κλίμακα 100nm. Πρέπει εδώ να τονιστεί ότι υπάρχει μία ασυμφωνία της εικόνας του TEM σε σχέση με τα αποτελέσματα SAXS για το δείγμα που προέκυψε με τροποποίηση με το φθοριομένο οξύ. Ίσως γιατί η εικόνα από το TEM συλλέγεται από μία μικρή μόνο περιοχή σε σχέση με τα αποτελέσματα που συλλέγονται από την τεχνική SAXS (με βάση το SAXS διάγραμμα, η δομή ταιριάζει πιο πολύ σε κύλινδρους παρά σε φύλλα).



**Σχήμα 5.28:** Απεικόνιση της δομής εναλλασόμενων φύλλων για το τροποποιημένο δείγμα με το φθοριομένο οξύ (αριστερά) και εναλλασόμενων φύλλων για τροποποίηση με το απλό οξύ (δεξιά).

#### Δείγμα $\text{PS}_{44}\text{-PB}_{22}$

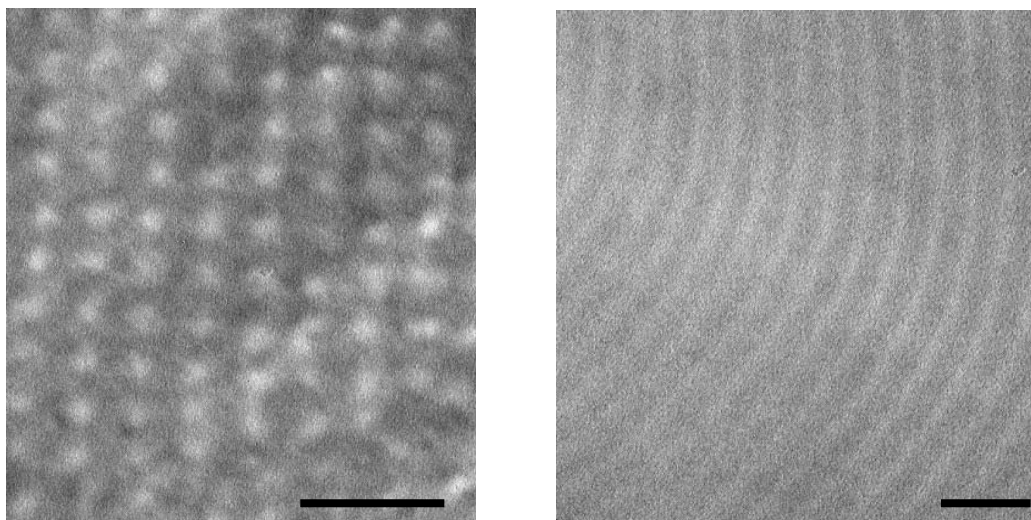
Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  ήταν 26,6 το οποίο είναι σχετικά μικρό για αυτό και δεν παρατηρήθηκαν δομές ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το  $\phi_{(\text{PB})}=0,380$ . Το δείγμα δεν εμφάνισε λεία επιφάνεια μετά την διαδικασία της ανόπτησης και παρουσίαζε σπασίματα. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του οξέος αλλάζει η παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων. Μετά την τροποποίηση παρατηρήθηκε η αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Η βαφή έγινε με  $\text{RuO}_4$ , ώστε με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου. Στο Σχήμα 5.29 απεικονίζονται τα εναλλασόμενα φύλλα για το τροποποιημένο δείγμα, με κλίμακα 100nm.



**Σχήμα 5.29:** Αναπαράσταση των εναλλασόμενων φύλλων για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>44</sub>-PB<sub>22</sub>.

#### Δείγμα PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub>

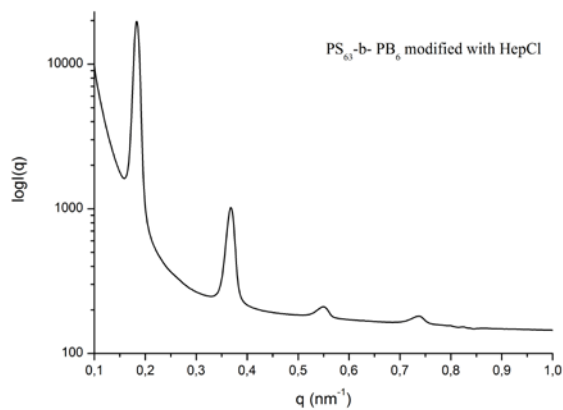
Για το συγκεκριμένο δείγμα το γινόμενο  $\chi N$  ήταν 39,4 το οποίο είναι μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα δείγματα για αυτό και παρατηρήθηκε δομή ισορροπίας για το αρχικό υλικό, του οποίου το  $\phi_{(PB)}=0,150$ . Η δομή που παρατηρήθηκε ήταν σφαίρες σε διάταξη fcc (εδροκεντρωμένο πλέγμα σφαιρών), ενώ στο Σχήμα 5.30 απεικονίζεται η διάταξη των σφαιρών για το αρχικό υλικό. Μετά την τροποποίηση των συστάδων του πολυ(βουταδιενίου) με το χλωρίδιο του φθοριομένου οξέος αλλάζει η παράμετρος  $\chi$ , ενώ μεγαλώνει και το μοριακό βάρος της συστάδας χωρίς να αλλάξει ο αριθμός των δομικών μονάδων. Παρατηρήθηκε η αλλαγή της μορφολογίας σε εναλλασόμενα φύλλα. Η βαφή έγινε με RuO<sub>4</sub>, ώστε με μαύρο χρώμα απεικονίζονται οι περιοχές του πολυστυρενίου. Στο Σχήμα 5.30 απεικονίζονται τα εναλλασόμενα φύλλα για το τροποποιημένο δείγμα, με κλίμακα 100nm.



**Σχήμα 5.30** : Αναπαράσταση της μορφολογίας σφαιρών για το αρχικό υλικό (αριστερά) και εναλλασόμενων φύλλων για το τροποποιημένο με το φθοριομένο οξύ (δεξιά).

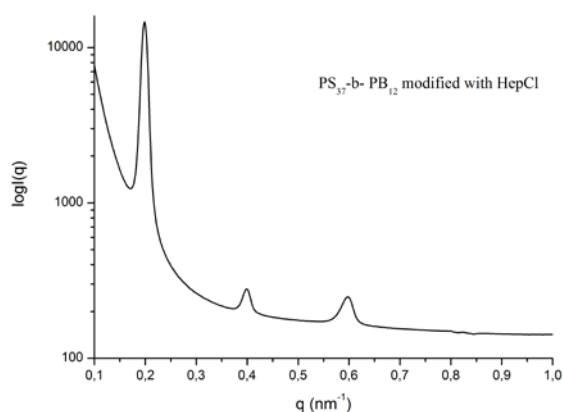
#### 5.1.2.2 Αποτελέσματα Σκέδασης Ακτίνων Χ υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε ώστε να με την βοήθεια της τεχνικής TEM να αλληλοσυμπληρώνονται και να αλληλοεπιβεβαιώνονται σε ότι αφορά στην ταυτοποίηση των δομών των συμπολυμερών, είτε αυτά είναι τα αρχικά υλικά ή ακόμα και τα τροποποιημένα. Χρησιμοποιήθηκαν μεγάλα τμήματα από υμένια που χρησιμοποιήθηκαν για την λήψη μικρού μέρους τους για να προκύψουν τα υμένια για την μελέτη TEM. Τα πειράματα έγιναν στο υψηλής ενέργειας σύγχροτρο του Πανεπιστημίου Cornell (CHESS). Η δέσμη που χρησιμοποιήθηκε ήταν υψηλής ενέργειας 10keV ( $10^{13}$  φωτόνια/sec/mm<sup>2</sup>). Σε όλα τα πειράματα που έγιναν για τα παραπάνω δείγματα επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις εικόνες της τεχνικής TEM. Σε δύο μόνο περιπτώσεις υπάρχει μία διαφοροποίηση μεταξύ TEM και SAXS και πρόκειται για εκείνες του τροποποιημένου δείγματος PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub> κατόπιν κατεργασίας με το φθοριομένο οξύ και για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>29</sub>PB<sub>9</sub>. Όπως έχει ήδη εξηγηθεί η ασυμφωνία αυτή (η εικόνα TEM δίνει φύλλα ενώ τα αποτελέσματα SAXS δίνουν κυλίνδρους), σχετίζεται με το γεγονός ότι στην περίπτωση της σκέδασης των ακτίνων Χ παρατηρείται πολύ μεγαλύτερη περιοχή σε σχέση με την εικόνα του TEM. Για την μικροδομή των φύλλων οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι 1:2:3:4:5..., για την μικροδομή των κυλίνδρων οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι 1: $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ : $\sqrt{7}$ : $\sqrt{9}$ ....., ενώ για τις σφαίρες οι ανακλάσεις που επιτρέπονται είναι 1: $\sqrt{2}$ : $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ : $\sqrt{5}$ : $\sqrt{6}$ .... Στα Σχήματα 5.31 - 5.39 φαίνονται τα αποτελέσματα για την τεχνική SAXS για τα αρχικά και τα τροποποιημένα υλικά. Για τις γραφικές παραστάσεις των αποτελεσμάτων SAXS οι άξονες είναι log(I) vs. q (nm<sup>-1</sup>).



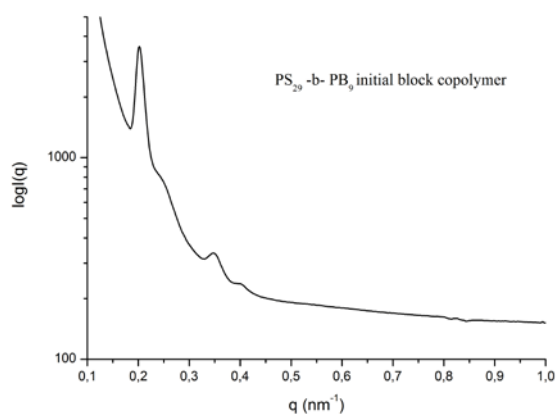
Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.181	.181	1
.367	.362	2
.547	.543	3
.734	.724	4

**Σχήμα 5.31:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>63</sub>-PB<sub>6</sub> τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ.



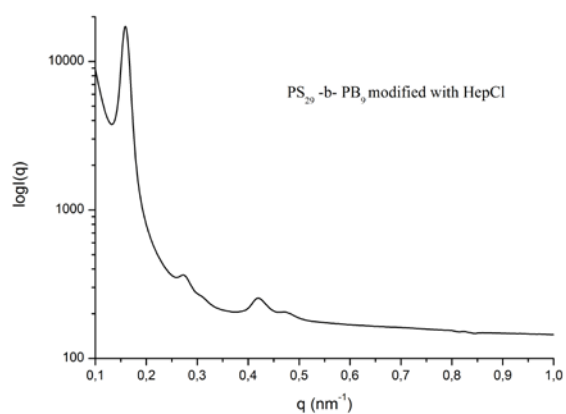
Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.197	.197	1
.398	.394	2
.595	.591	3

**Σχήμα 5.32:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>37</sub>-PB<sub>12</sub> τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ.



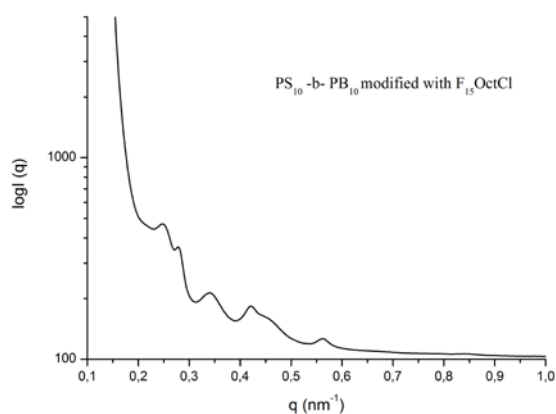
Πειραματική θέση(nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση(nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.201	.201	1
.346	.348	$\sqrt{3}$
.398	.402	2

Σχήμα 5.33 : Αποτελέσματα SAXS για το αρχικό δείγμα PS<sub>29</sub>-PB<sub>9</sub>.

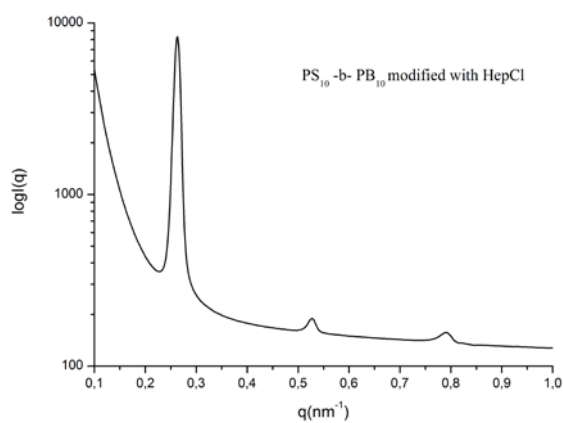


Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.156	.156	1
.268	.270	$\sqrt{3}$
.312	.311	2
.416	.412	$\sqrt{7}$
.471	.467	3

Σχήμα 5.34 : Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>29</sub>-PB<sub>9</sub> τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ.



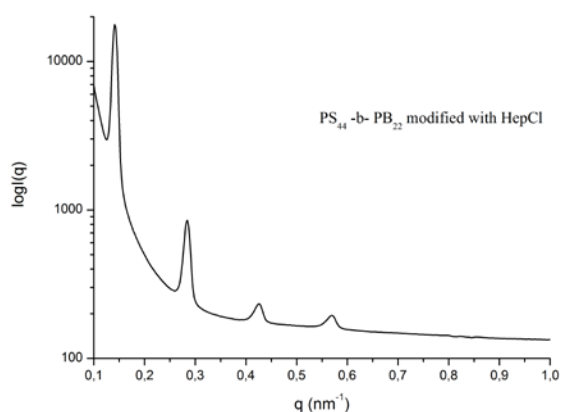
**Σχήμα 5.35:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub> τροποποιημένο με φθοριομένο οξύ.



Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση(nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.262	.262	1
.526	.524	2
.789	.786	3

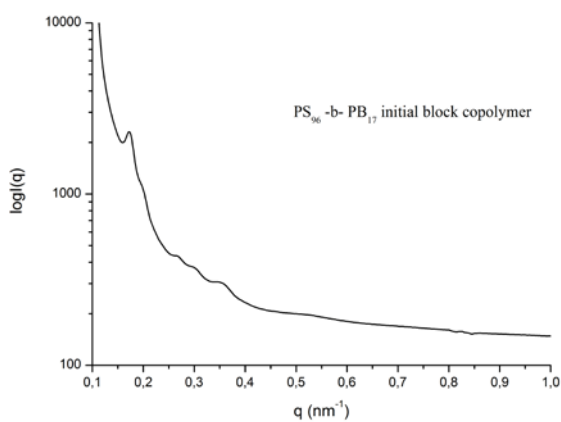
**Σχήμα 5.36:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>10</sub>-PB<sub>10</sub> τροποποιημένο με επτανοικό οξύ.





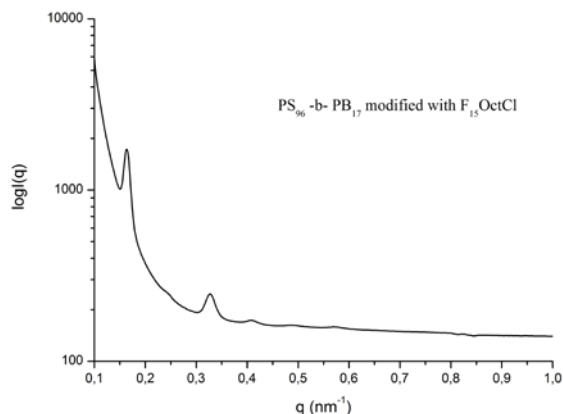
Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.140	.140	1
.282	.280	2
.422	.420	3
.567	.560	4

**Σχήμα 5.37:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>44</sub>-PB<sub>22</sub> τροποποιημένο με επτανοϊκό οξύ.



Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
.098	.167	1
.170	.170	$\sqrt{3}$
.200	.196	2
.261	.259	$\sqrt{7}$
.299	.294	3
.361	.354	$\sqrt{12}$

**Σχήμα 5.38:** Αποτελέσματα SAXS για το αρχικό δείγμα PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub>.



Πειραματική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Θεωρητική θέση (nm <sup>-1</sup> )	Λόγος
	.081	1
.161	.162	2
.237	.243	3
.325	.324	4
.407	.405	5
.486	.486	6

**Σχήμα 5.39:** Αποτελέσματα SAXS για το τροποποιημένο δείγμα PS<sub>96</sub>-PB<sub>17</sub> τροποποιημένο με φθοριομένο οξύ.

Στον Πίνακα 5.6 φαίνονται συνοπτικά τα αποτελέσματα συγκριτικά με τις δύο τεχνικές, την τεχνική TEM καθώς και την τεχνική SAXS.

**Πίνακας 5.6:** Συγκριτικά αποτελέσματα ανάμεσα στις δύο τεχνικές TEM & SAXS

Δείγμα	TEM Αρχικού υλικού	TEM Τροποποιημένου υλικού	SAXS Αρχικού υλικού	SAXS Τροποποιημένου υλικού
PS <sub>63</sub> PB <sub>6</sub>	-	Εναλλασσόμενα φύλλα	-	Εναλλασσόμενα φύλλα
PS <sub>37</sub> PB <sub>12</sub>	-	Εναλλασσόμενα φύλλα	-	Εναλλασσόμενα φύλλα
PS <sub>29</sub> PB <sub>9</sub>	Εξαγωνικοί κύλινδροι	Εναλλασσόμενα φύλλα	Εξαγωνικοί κύλινδροι	Εξαγωνικοί κύλινδροι
PS <sub>10</sub> PB <sub>10</sub>	-	Εναλλασσόμενα φύλλα (mod with Hept) Εναλλασσόμενα φύλλα (mod with fluoro)	-	Εναλλασσόμενα φύλλα (mod with Hept) Εξαγωνικοί κύλινδροι (mod with fluoro)
PS <sub>44</sub> PB <sub>22</sub>	-	Εναλλασσόμενα φύλλα	-	Εναλλασσόμενα φύλλα
PS <sub>96</sub> PB <sub>17</sub>	Σφαίρες fcc	Εναλλασσόμενα φύλλα	Σφαίρες fcc	Εναλλασσόμενα φύλλα

## 5.2 Χαρακτηρισμός Γραμμικής Πολυτυροσίνης (Προστατευμένης και Απροστάτευτης) και Κυκλικής Προστατευμένης Πολυτυροσίνης

### 5.2.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός

Για τον χαρακτηρισμό των ομοπολυμερών που συντέθηκαν της πολυτυροσίνης (γραμμικών και κυκλικών), επιλέχθηκαν διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού. Καταρχήν επιλέχθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ώστε να βρεθούν τα μοριακά βάρη καθώς και η κατανομή μοριακών βαρών. Τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν και με φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (πρωτονίου και άνθρακα), με σκοπό να επιβεβαιωθεί η δομή από συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις συγκεκριμένων πρωτονίων αλλά και ανθράκων. Κατά την μελέτη με  $^{13}\text{C}$ -NMR είναι δυνατόν και η λήψη DEPT- $^{13}\text{C}$ -NMR όποτε είναι δυνατόν να διαχωριστούν οι πρωτοταγείς, οι δευτεροταγείς, οι τριτοταγείς και οι τεταρτοταγείς άνθρακες στην δομή των γραμμικών και κυκλικών πολυμερών.

Χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), ώστε βασικές ομάδες και είδη δεσμών να αναγνωρισθούν καθώς και να προσδιοριστεί τυχόν διαφοροποιήσεις σε χαρακτηριστικά είδη δεσμών μεταξύ γραμμικής και κυκλικής αρχιτεκτονικής. Το εύρος της κορυφής σε χαρακτηριστικούς κυματάρθμους σχετίζεται με το χημικό περιβάλλον του δεσμού ή/και την χημική ομάδα καθώς και το είδος του διαλύτη που ίσως εμφανίζει υπολείμματα στο υπό εξέταση δείγμα.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας (DSC) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Με αυτές τις τεχνικές προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες αποσυντίθεται το δείγμα, χάνεται ουσιαστικά μέρος ή ολόκληρη η μάζα του.

#### 5.2.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Για τον χαρακτηρισμό των γραμμικών και κυκλικών πολυπεπτιδίων με την μέθοδο της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών στην οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε ο φέρων διαλύτης ήταν το διμέθυλο φορμαμίδιο (DMF), ο οποίος έρεε σε σταθερή θερμοκρασία  $70^{\circ}\text{C}$ . Αυξάνοντας την θερμοκρασία επιτυγχάνεται πιο εύκολη η ροή του διαλύματος, αφού το ιξώδες ελατώνεται. Για να πραγματοποιηθεί η μελέτη αυτή σε υψηλές θερμοκρασίες ( $70^{\circ}\text{C}$ ) χρησιμοποιήθηκε η οργανολογία του εργαστηρίου Πολυμερών του TMEY τύπου PL 120-SEC της Polymer Labs που έφερε ανιχνευτή RI υψηλών θερμοκρασιών και 3 στήλες PL-gel 5 $\mu\text{m}$  Mixed C 300 X 7.5 mm. Η συγκεκριμένη οργανολογία μπορεί να προσεγγίσει και πιο υψηλές θερμοκρασίες έως  $120^{\circ}\text{C}$  και είναι δυνατή η χρήση της για

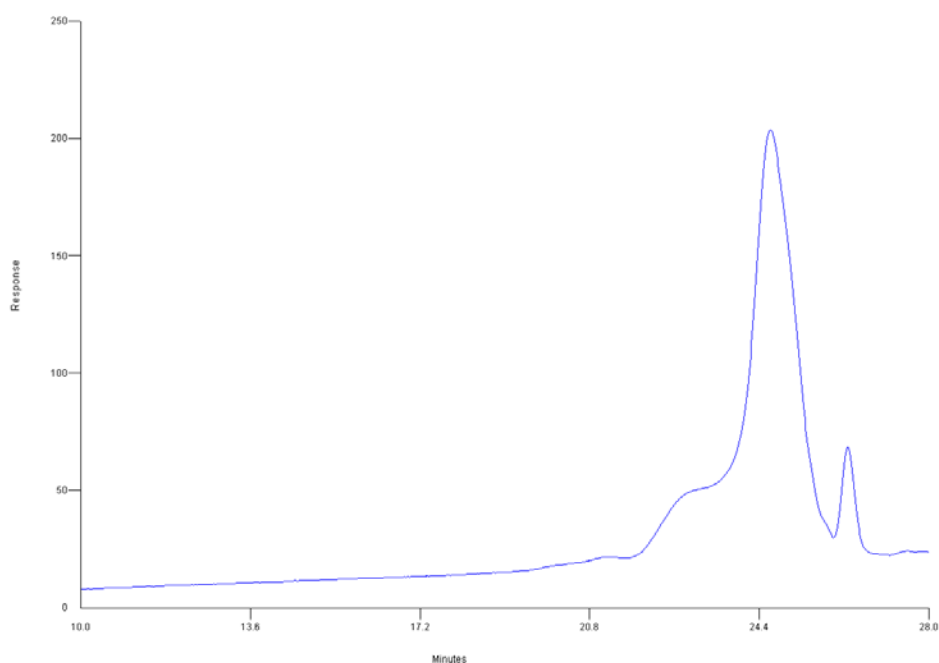
πολυμερή διασπασμένα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Επίσης στον φέρον διαλύτη έχει διαλυθεί και ποσότητα LiBr σε μικρή συγκέντρωση (~0.5%), για να αποφευχθεί κατά το δυνατόν η συσσωμάτωση των πολυπεπτιδίων. Τέτοια συμπεριφορά βασίζεται στο γεγονός ότι τα πολυπεπτιδία εμφανίζουν φορτίο και μπορούν να προσκολληθούν στο πληρωτικό υλικό των στηλών οδηγώντας σε παραπλανητικά αποτελέσματα.

Στον Πίνακα 5.7 δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για ένα γραμμικό ομοπολυμερές της απροστάτευτης τυροσίνης και για δύο γραμμικά ομοπολυμερή προστατευμένης τυροσίνης. Στα δύο γραμμικά της προστατευμένης τυροσίνης η διαφορά (εκτός από την ποσότητα), έγκειται στο ότι το δεύτερο δείγμα προέκυψε από πολυμερισμό σε ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή του δωματίου.

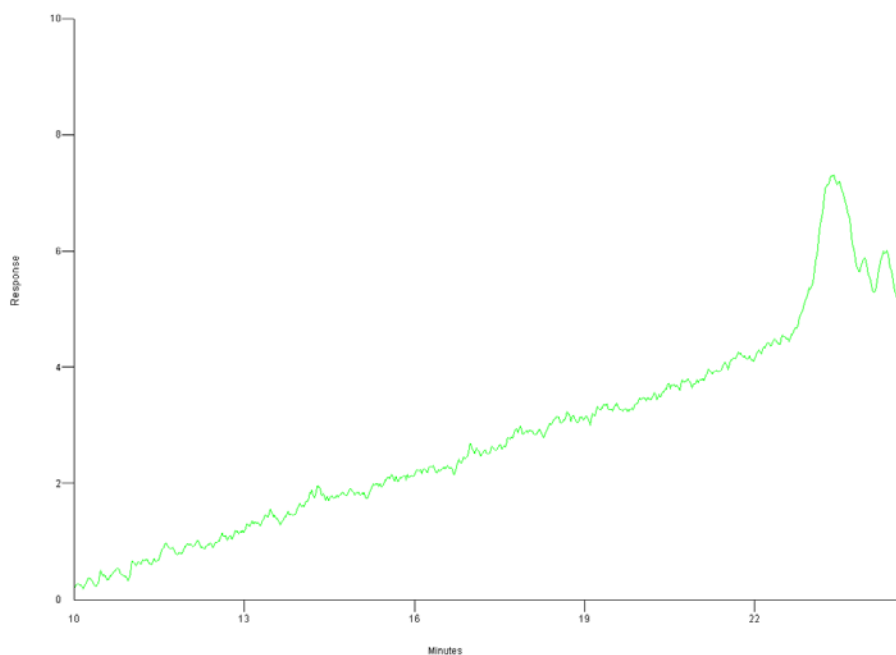
**Πίνακας 5.7:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα γραμμικά πολυπεπτιδία [(προστατευμένα και μη προστατευμένα της P(L-Tyr)]

Δείγμα	$\overline{M}_n(SEC)$	$\overline{M}_n(^1H-NMR)$	$I = \overline{M}_n / \overline{M}_w$	Αριθμός δομικών μονάδων (SEC)	Αριθμός δομικών μονάδων ( $^1H-NMR$ )
P(o-Bn-L-Tyr)-1	4.580	4.630	1,06	18	18
P(o-Bn-L-Tyr)-2	4.019	5.831	1,04	16	23
P(L-Tyr)	3.000	2.840	1,05	18	17

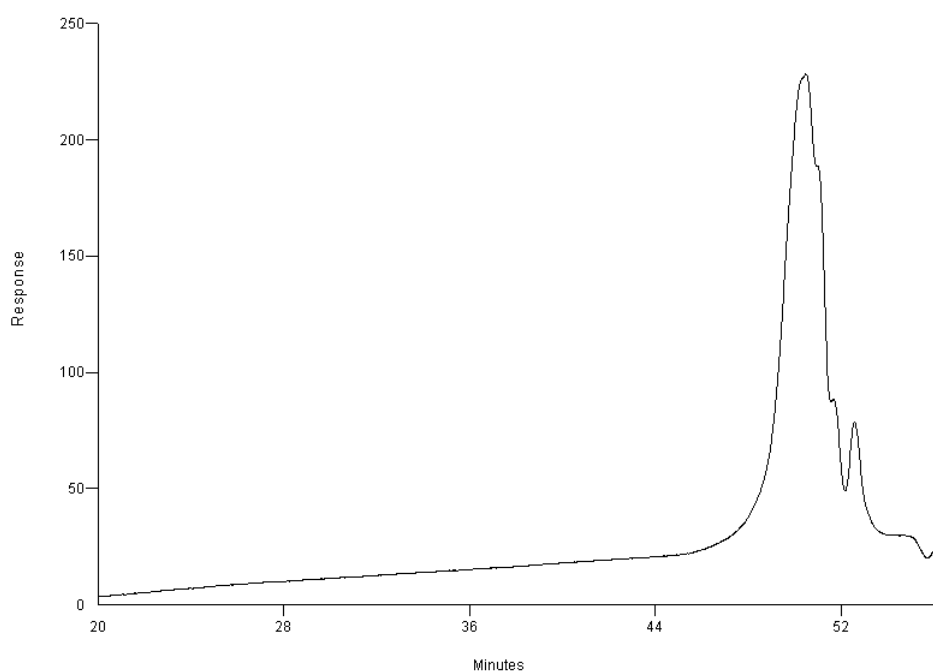
Στα Σχήματα 5.40 - 5.41 που ακολουθούν εμφανίζονται τα τρία χρωματογραφήματα για τα γραμμικά δείγματα της προστατευμένης και της απροστάτευτης τυροσίνης.



**Σχήμα 5.40:** Χρωματογράφημα της γραμμικής προστατευμένης Πολυ(τυροσίνης), P(o-Bn-L-Tyr)-1.



**Σχήμα 5.41:** Χρωματογράφημα της γραμμικής προστατευμένης Πολυ(τυροσίνης), P(o-Bn-L-Tyr)-2.



**Σχήμα 5.42:** Χρωματογράφημα της γραμμικής μη προστατευμένης Πολυ(τυροσίνης), P(L-Tyr).

Από τα χρωματογραφήματα φαίνεται ότι η κατανομή μοριακών βαρών μπορεί για συγκεκριμένο εύρος όγκου έκλουσης να θεωρηθεί στενή γεγονός που δηλώνει ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος. Επίσης για το δεύτερο γραμμικό δείγμα της προστατευμένης τυροσίνης, δεν παρατηρείται Πολυ σταθερή βασική γραμμή (baseline) του οργάνου, εξαιτίας της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται στο όργανο. Πιο

συγκεκριμένα συγκρίνοντας τα τρία χρωματογραφήματα παρατηρείται διαφοροποίηση στο δείγμα P(o-Bn-L-Tyr)-2, όπου εμφανίζεται έντονος θόρυβος στο χρωματογράφημα και ανοδική πορεία του γραφήματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της περιορισμένης διαλυτότητας του συγκεκριμένου δείγματος στον φέρων διαλύτη του οργάνου άρα και μικρότερη συγκέντρωση του συγκεκριμένου δείγματος σε σχέση με τα άλλα δύο. Η δεύτερη κορυφή που εμφανίζεται αντιστοιχίζεται στους διαλύτες, αφού τα μοριακά βάρη των συγκεκριμένων γραμμικών είναι αρκετά μικρά και προσεγγίζουν το ελάχιστο όριο της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου (μικρότερο  $\overline{M}_n$  για PS πρότυπα 1000 g/mol). Στο πρώτο και δεύτερο γραμμικό δείγμα εμφανίζεται και μία κορυφή που αποδίδεται στην δυνατότητα συσσωμάτωσης του πολυπεπτιδίου, που σημαίνει ότι η προσθήκη του LiBr δεν ήταν απόλυτα επιτυχής στον φέρων διαλύτη. Βέβαια η διεξαγωγή ίδιων μετρήσεων απουσία του LiBr οδηγεί σε σχεδόν αναστροφή των κορυφών, γεγονός που υποδηλώνει ότι το LiBr δρα ικανοποιητικά τελικά στο περιορισμό (όσο το δυνατόν) της δυνατότητας συσσωμάτωσης. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι χαρακτηρισμός των πολυπεπτιδίων σε διάλυμα αποδείχτηκε επίπονη διαδικασία. Αυτό γιατί οι πεπτιδικές αλυσίδες είναι φορτισμένες (σε αντίθεση με τις κλασικές πολυμερικές αλυσίδες) και αυτό είναι δυνατόν να δημιουργήσει φυσική προσρόφηση στο πληρωτικό υλικό των στηλών και να επηρεάσει το τελικό αποτέλεσμα. Τέλος στο τρίτο δείγμα, αυτό της απροστάτευτης γραμμικής Πολυ(τυροσίνης) το διάγραμμα εμφανίζει έντονες ανωμαλίες, λόγω εντονότερου φαινομένου συσσωμάτωσης, αφού στην περίπτωση αυτή υπάρχει η υδροξυλομάδα, που προσδίδει επιπλέον φορτίο άρα και πιο έντονη συσσωμάτωση.

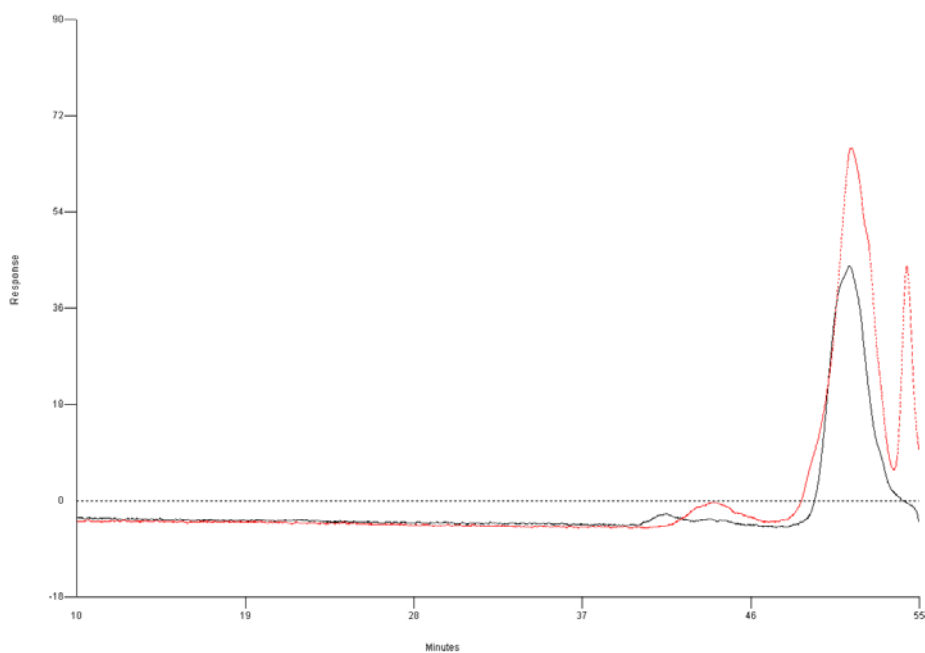
Συνδυάζοντας τις δύο μεθόδους χαρακτηρισμού Με βάση τις δύο μεθόδους χαρακτηρισμού (SEC και  $^1\text{H-NMR}$ ), είναι δυνατόν να εξαχθούν ουσιώδη συμπεράσματα για τα μέσα μοριακά βάρη των πολυπεπτιδικών αλυσίδων. Όπως είναι εμφανές από τον Πίνακα 5.7 τα μέσα μοριακά βάρη κατά αριθμό που προκύπτουν από SEC και  $^1\text{H-NMR}$  εμφανίζουν τιμές σχεδόν όμοιες γεγονός που ξεκάθαρα πλέον υποδηλώνει την ομοιογένεια των πολυπεπτιδίων ως προς το μοριακό βάρος.

Στον Πίνακα 5.8, δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τα τρία κυκλικά δείγματα της προστατευμένης πολυτυροσίνης. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι στο πρώτο δείγμα έγινε η κυκλοποίηση για μία ημέρα, στο δεύτερο για 6 ημέρες και στο τρίτο για δύο ημέρες.

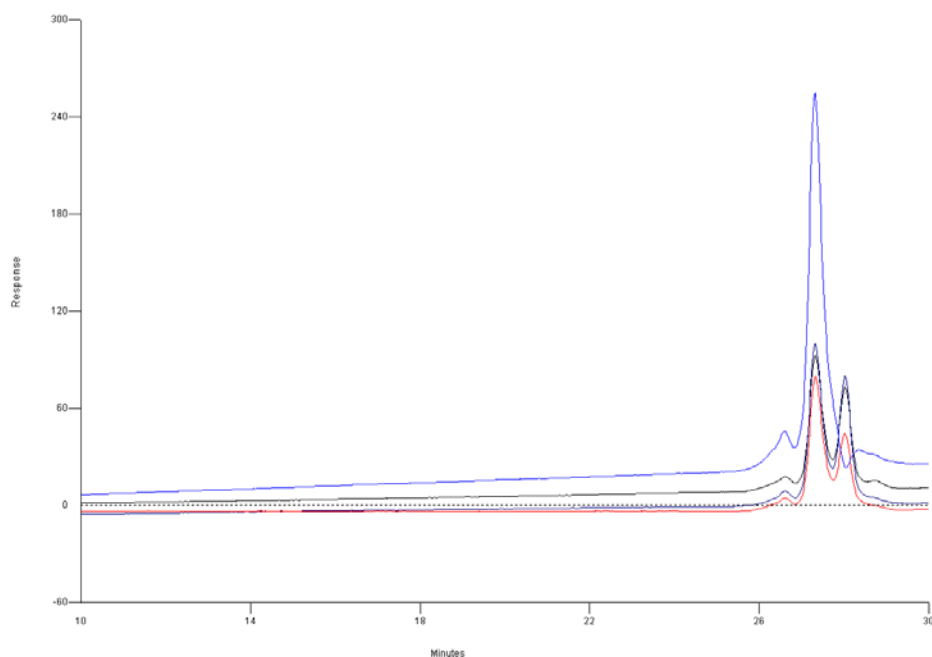
**Πίνακας 5.8:** Μοριακά χαρακτηριστικά για τα τρία κυκλικά δείγματα της προστατευμένης πολυτυροσίνης

Δείγμα	Γραμμικό $\overline{M}_n, I$	$\overline{M}_n$ SEC	$\overline{M}_n$ ( <sup>1</sup> H-NMR)	$I = \overline{M}_n / \overline{M}_w$	Αριθμός δομικών μονάδων (SEC)	Αριθμός δομικών μονάδων ( <sup>1</sup> H-NMR)
Κυκλικό 1	2.600(SEC) 3.480(H-NMR) I=1,06	2.610	3430	1,06	10	13
Κυκλικό 2	1.900(SEC) I=1,03	1.930	1.610	1,04	8	6
Κυκλικό 3	1.860(SEC) I=1,03	1.840	900	1,03	7	3

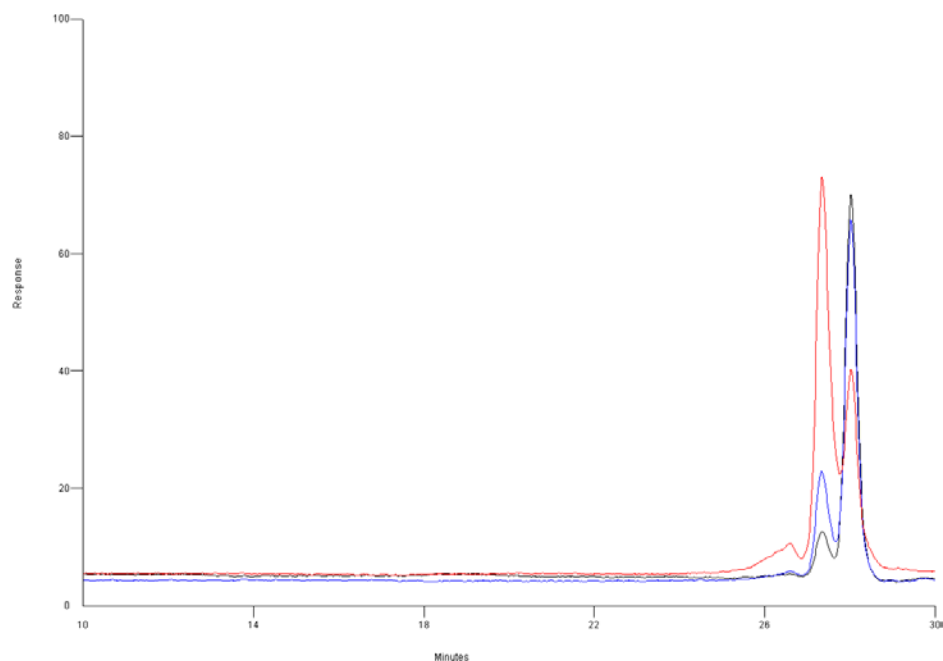
Στα Σχήματα 5.44 - 5.46 απεικονίζονται τα χρωματογραφήματα SEC για τα τρία κυκλικά δείγματα, καθώς και τα αντίστοιχα πρόδρομα γραμμικά. Στις περιπτώσεις 2 και 3 δίνονται και τα αποτελέσματα από τους δειγματολήπτες για τα κυκλικά που ελήφθησαν ανά χρονικά διαστήματα.



**Σχήμα 5.44:** Χρωματογράφημα για το κυκλικό 1 (μαύρο χρώμα) και το αντίστοιχο γραμμικό του (κόκκινο χρώμα).



**Σχήμα 5.45:** Χρωματογράφημα για το κυκλικό 1 (μπλέ ανοκτό χρώμα) και το αντίστοιχο γραμμικό του (κόκκινο χρώμα), τα δύο ενδιάμεσα χρωματογραφήματα είναι για απόπειρα κυκλοποίησης στις 2 & 4 ημέρες.



**Σχήμα 5.46:** Χρωματογράφημα για το κυκλικό 1 (κόκκινο χρώμα) και το αντίστοιχο γραμμικό του (μπλέ χρώμα), ενώ με μπλέ ανοικτό είναι ο δειγματολήπτης την πρώτη μέρα.

Στις περιπτώσεις των κυκλικών δειγμάτων το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι πιο έντονο από ότι στα αντίστοιχα γραμμικά. Λόγω της παρουσίας του οξυγόνου και των ατόμων αζώτου στο σημείο κυκλοποίησης δημιουργούνται ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ



των κυκλικών μακρομοριακών αλυσίδων. Τα κυκλικά πολυπεπίδια εξαιτίας της έλλειψης ελευθέρων άκρων έχουν περιορισμένη δυνατότητα κίνησης και δημιουργίας ενδοεμπλοκών μεταξύ τους σε διάλυμα σε αντίθεση με τα αντίστοιχα γραμμικά. Επίσης όσο αφορά στους υδροδυναμικούς όγκους μεταξύ κυκλικού και γραμμικού πολυπεπτιδίου, αυτοί δεν είναι ιδιαίτερα διαφορετικοί για δύο κυρίως λόγους: α) τα μοριακά βάρη είναι ιδιαίτερα χαμηλά β) γίνεται συννένωση των δύο άκρων του γραμμικού (που είναι ίδιο μοριακό βάρος) προς την τελική αρχιτεκτονική του κυκλικού. Στην αρχιτεκτονική αυτή παρατηρούνται ταυτόσημα μοριακά βάρη με τα γραμμικά και η ουσιαστική διαφορά έγκειται στον τρόπο σύνδεσης και μόνο.

Στο δείγμα κυκλικό-1 παρατηρεί κανείς από το χρωματογράφημα SEC λιγότερο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης σε σχέση με τα άλλα δύο αντίστοιχα δείγματα αν και εμφανίζεται σε όλες τις περιπτώσεις μία κορυφή που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη (μικρότεροι χρόνοι έκλουσης) σε σχέση με την κύρια κορυφή του πολυπεπτιδίου. Το γεγονός ότι η βασική κορυφή του χρωματογραφήματος στα δείγματα κυκλικό-1, κυκλικό-2 και κυκλικό-3 παρουσιάζει διαχωρισμό σε δύο άλλες που την αποτελούν, είναι δυνατόν να αποδοθεί στο φαινόμενο της συσσωμάτωσης. Το να αποδοθεί η κορυφή σε μεγαλύτερους χρόνους έκλουσης να αποδίδεται στο αντίστοιχο γραμμικό δεν ισχύει αφού το μοριακό βάρος είναι αρκετά διαφορετικό από εκείνο που έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως. Επίσης, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.8 και στα δύο κυκλικά δείγματα παρατηρείται ικανοποιητική αντιστοιχία μεταξύ των μέσων μοριακών βαρών κατά αριθμό που προκύπτουν από SEC και <sup>1</sup>H-NMR φασματοσκοπία που δηλώνει και πάλι ομοιογένεια ως προς το μοριακό βάρος (όπως και στα γραμμικά).

Όπου έχει υπολογιστεί το μέσο μοριακό βάρος από το φάσμα NMR πρωτονίου, έγινε πρώτα ταυτοποίηση των άκρων και ολοκλήρωση για κάθε πρωτόνιο. Κατόπιν προσδιορίζονται οι επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, με την ολοκλήρωση συγκεκριμένων πρωτονίων χαρακτηριστικών για την δομική μονάδα και με συνδυασμό χρήσης της ολοκλήρωσης από τα πρωτόνια των άκρων. Τέλος το τελικό μοριακό βάρος υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\overline{M}_n = (MB_{end-group}) + (MB_{repeat-unit})Xrepeat - unit$$

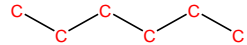
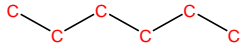
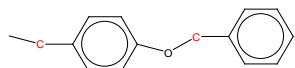

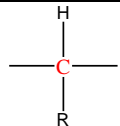
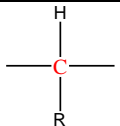
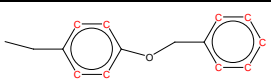
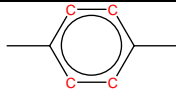
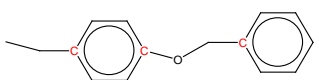
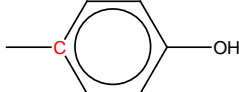
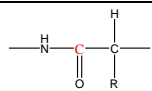
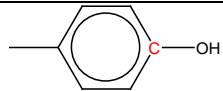
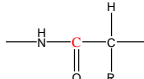
### 5.2.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR) και (<sup>13</sup>C-NMR)

#### Γραμμικά Ομοπολυπεπίδια

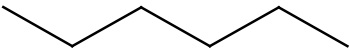
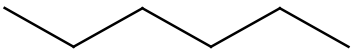
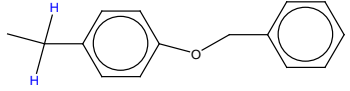
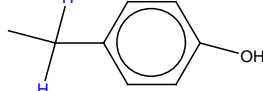
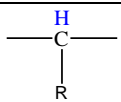
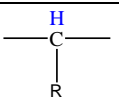
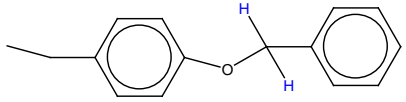
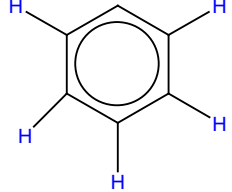
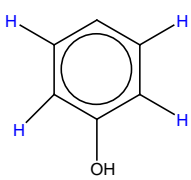
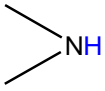
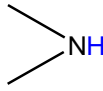
Για την λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε όργανο της Εταιρείας Bruker με μαγνήτη των 250 MHz. Τα διαλύματα προέκυψαν από διάλυση των δειγμάτων σε

δευτεριωμένο διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO). Να τονιστεί ότι για τα φάσματα του άνθρακα, η ποσότητα ήταν περισσότερη από αυτήν για το φάσμα του πρωτονίου. Στον Πίνακα 5.9, αναπαριστώνται οι θεωρητικά αναμενόμενες τιμές των χημικών μετατοπίσεων για τα φάσματα του άνθρακα και στον Πίνακα 5.10 οι αντίστοιχες τιμές για το φάσμα του πρωτονίου για τα γραμμικά με την προστατευμένη τυροσίνη και την απροστάτευτη τυροσίνη.

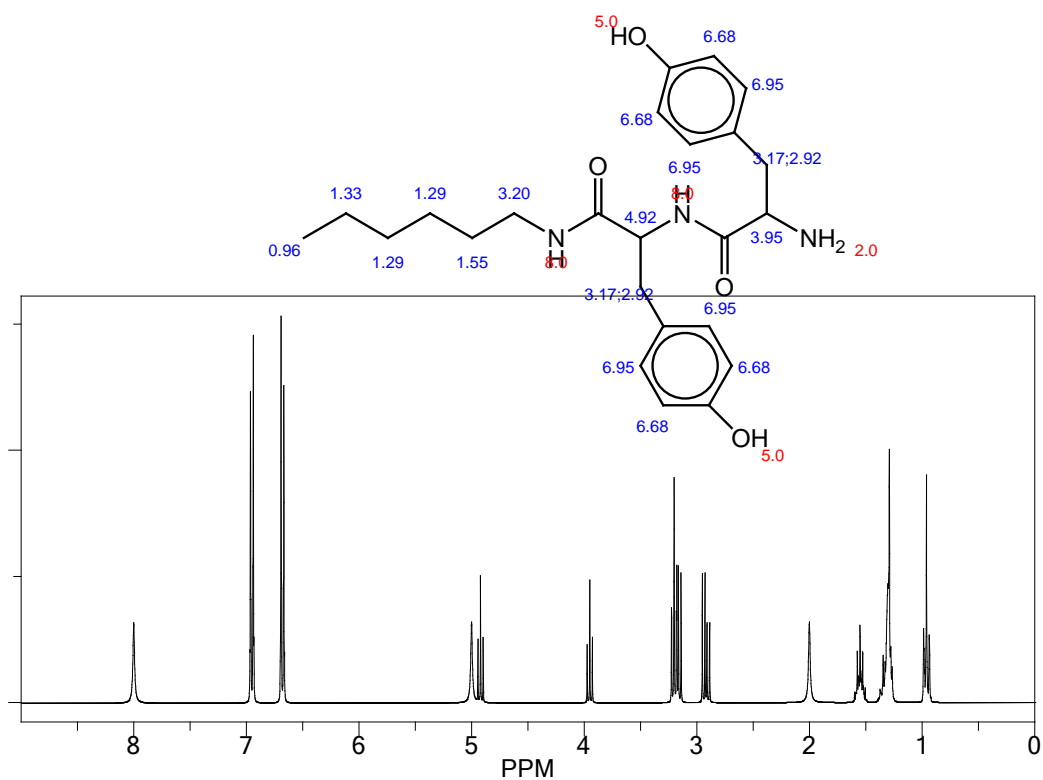
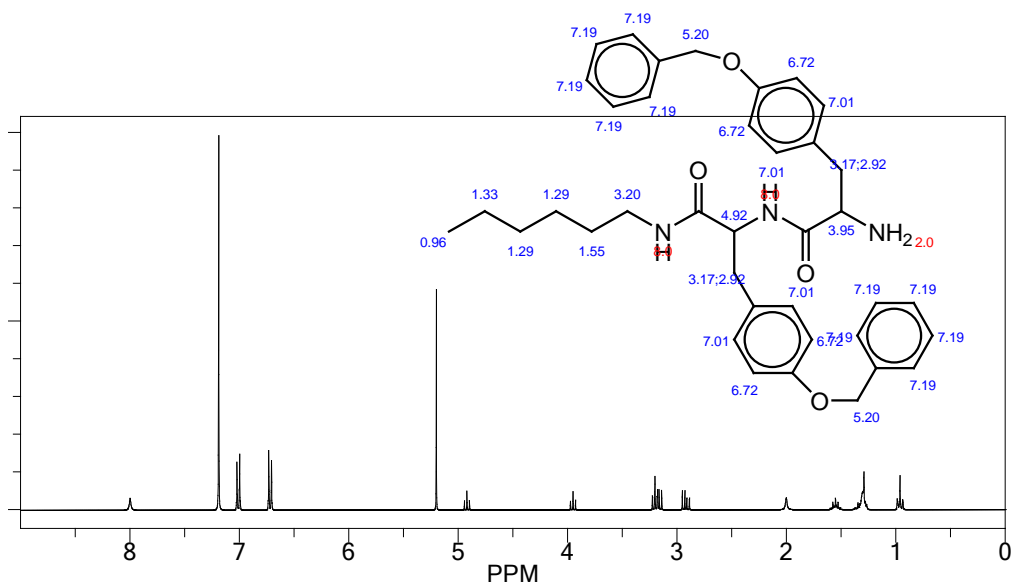
**Πίνακας 5.9:** Θεωρητικές αναμενόμενες τιμές χημικών μετατοπίσεων για τα φάσματα άνθρακα για τα γραμμικά δείγματα

P(o-Bn-L-Tyr)			P(L-Tyr)		
Ppm	Είδος άνθρακα	Είδος Ομάδας	ppm	Είδος άνθρακα	Είδος Ομάδας
20-40	2 <sup>ης</sup> (X5)&1 <sup>ης</sup>	 (εξαμεθυλενοδιαμίνη)	15-40	2 <sup>ης</sup> (X5)&1 <sup>ης</sup>	 (εξαμεθυλενοδιαμίνη)
40,70	2 <sup>ης</sup> (X2)		38	2 <sup>ης</sup>	
55	3 <sup>ης</sup>		55	3 <sup>ης</sup>	
115-130	3 <sup>ης</sup> (X9)		115-130	3 <sup>ης</sup> (X4)	
130,140,160	4 <sup>ης</sup> (X3)		132	4 <sup>ης</sup>	
170	4 <sup>ης</sup>		155	4 <sup>ης</sup>	
			170	4 <sup>ης</sup>	

**Πίνακας 5.10:** Θεωρητικά αναμενόμενες τιμές χημικών μετατοπίσεων για το φάσμα πρωτονίου για τα γραμμικά δείγματα

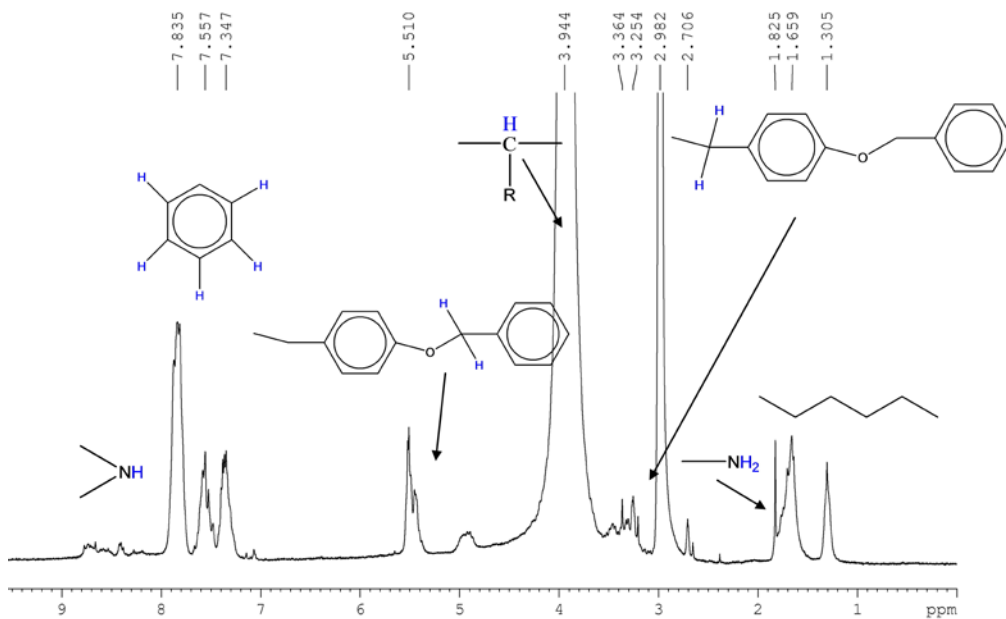
P(o-Bn-L-Tyr)		P(L-Tyr)	
Ppm	Είδος Ομάδας	ppm	Είδος Ομάδας
1	-CH <sub>3</sub>	1	-CH <sub>3</sub>
1,2-1,5 & 2,5		1,2-1,5 & 2,5	
2	-NH <sub>2</sub>	2	-NH <sub>2</sub>
3		3	
4,5		4 & 4,9	
5,2		5	-OH
6,5-7,2		6,5-7,2	
>8		>8	

Με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές, για τα φάσματα πρωτονίου και άνθρακα και με βάση τα θεωρητικά φάσματα που προκύπτουν (Σχήμα 5.47) αναγνωρίστηκαν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις πρωτονίων των γραμμικών πολυπεπτιδίων (δύο για την προστατευμένη τυροσίνη και ένα για την απροστάτευτη). Παρακάτω απεικονίζονται οι δομές και τα χαρακτηριστικά φάσματα για τις δύο πολυτυροσίνες.

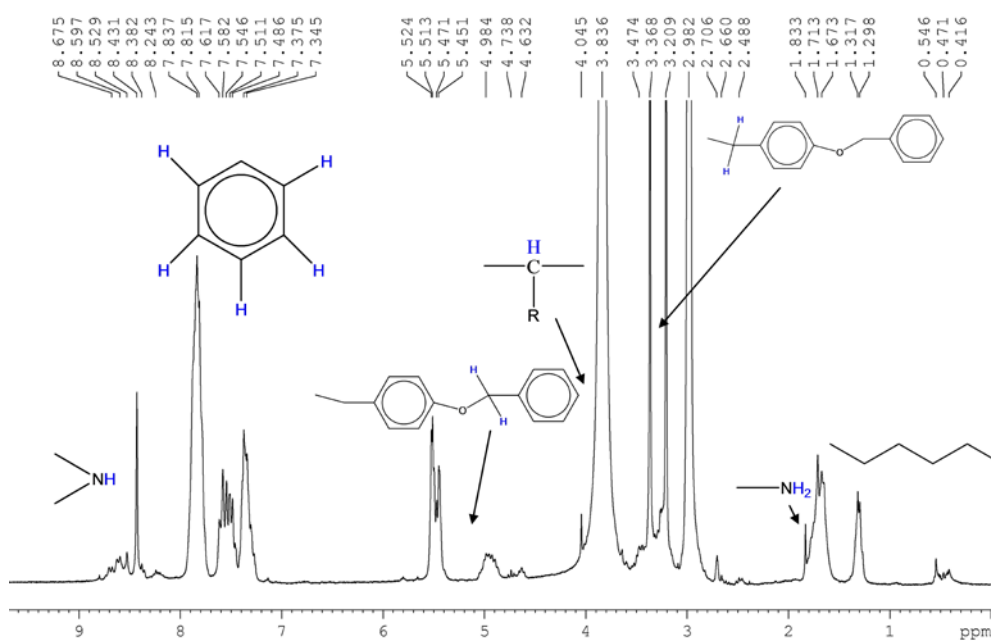


**Σχήμα 5.47:** Θεωρητικές αναπαραστάσεις φασμάτων πρωτονίου για τα γραμμικά πολυπεπίδια της προστατευμένης (πάνω) και της απροστάτευτης τυροσίνης (κάτω).

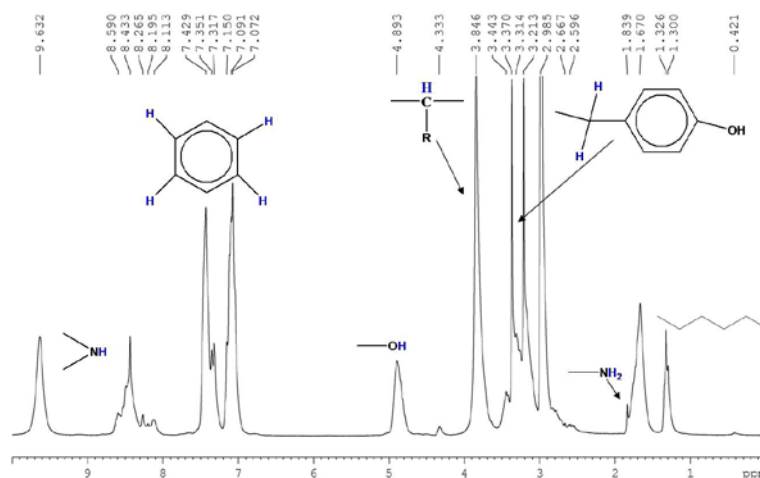
Με βάση όλα τα παραπάνω αναγνωρίστηκαν στα πειραματικά φάσματα οι αναμενόμενες κορυφές. Στα Σχήματα 5.48 - 5.50 δίνονται στα φάσματα οι χαρακτηριστικές ομάδες σε συγκεκριμένες περιοχές.



Σχήμα 5.48: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το γραμμικό δείγμα P(o-Bn-L-Tyr)-1.

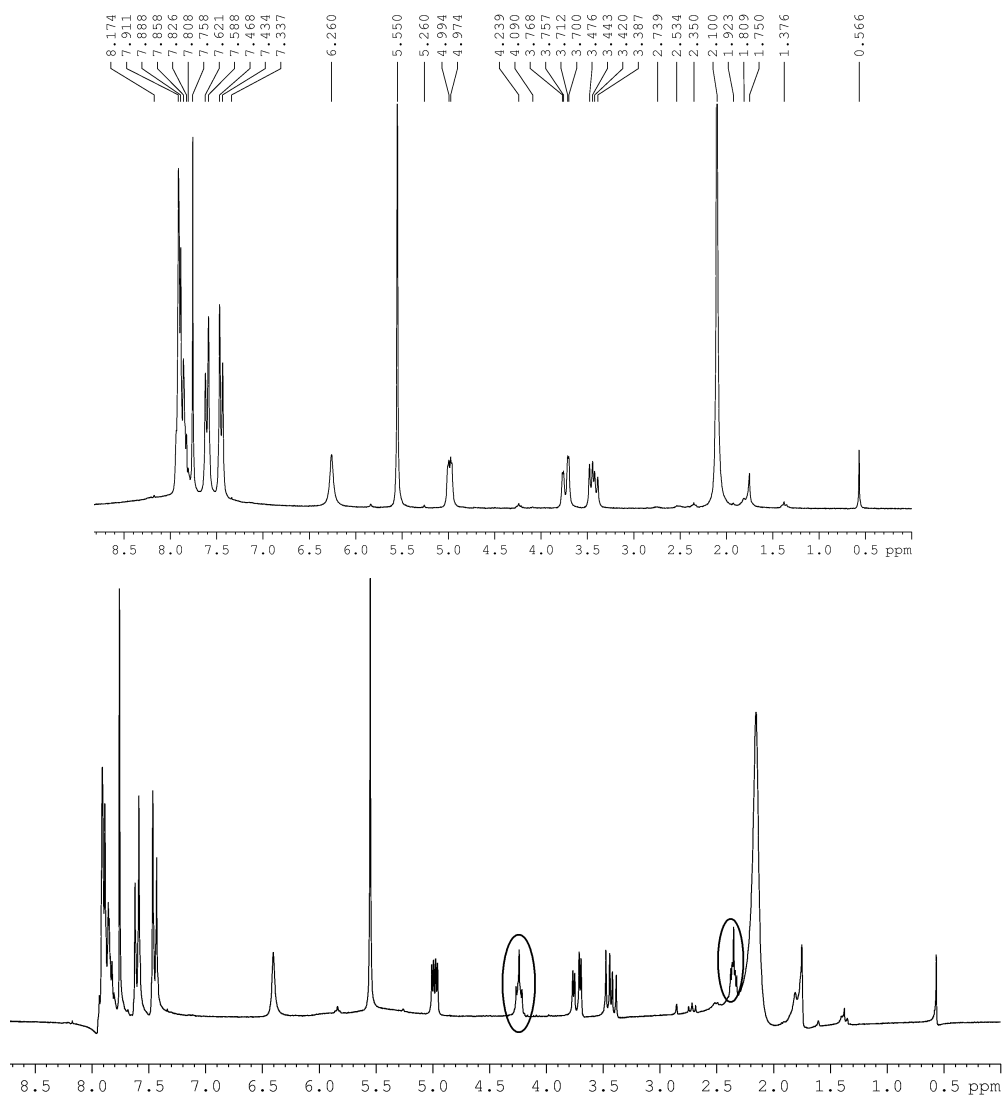


Σχήμα 5.49: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το γραμμικό δείγμα P(o-Bn-L-Tyr)-2.



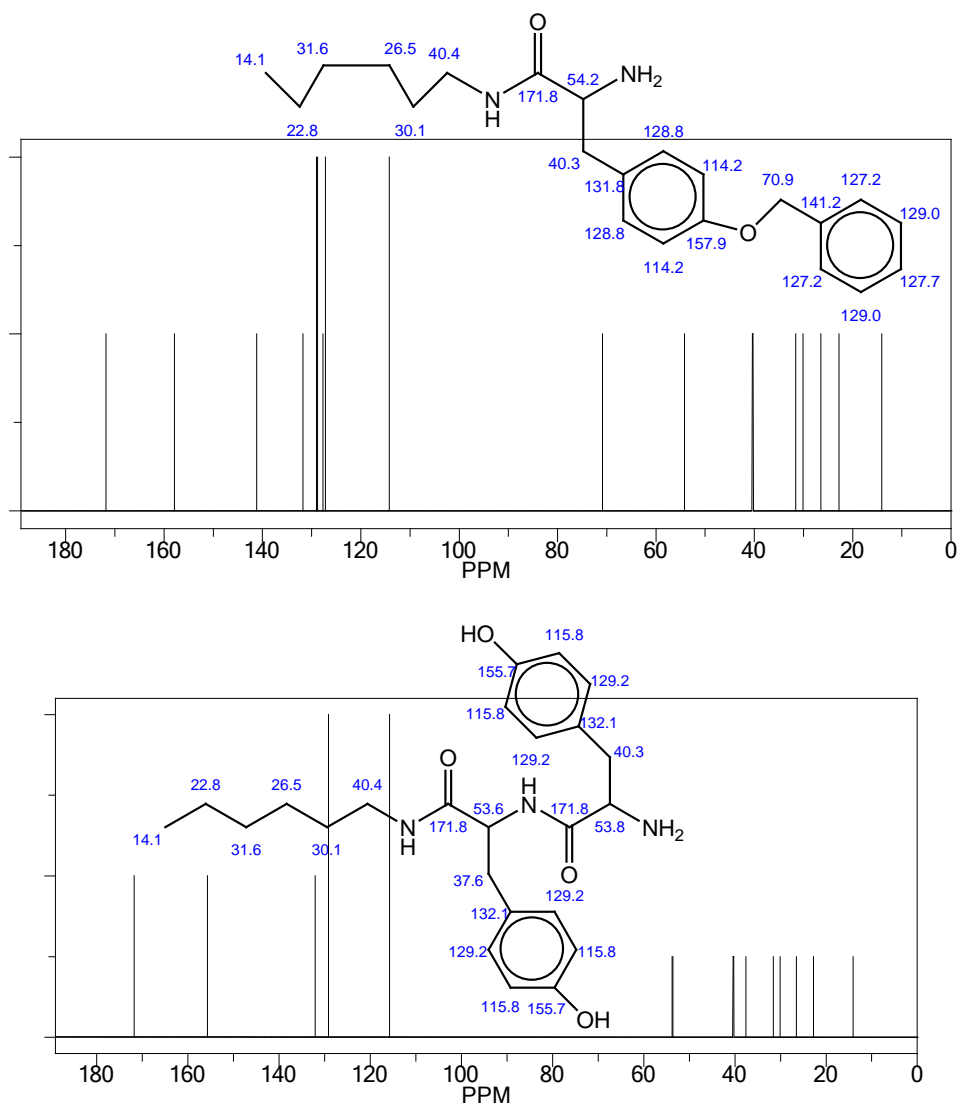
**Σχήμα 5.50:** Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το γραμμικό δείγμα P(L-Tyr).

Με βάση τα συγκεκριμένα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  έγιναν οι υπολογισμοί για να βρεθούν τα μοριακά βάρη των υπό εξέταση πολυπεπτιδίων. Εδώ πρέπει να υπενθυμιστεί ότι πριν θραυστεί η αμπούλα του ανυδρίτη, αυτός βρισκόταν σε στερεή κατάσταση εξαιτίας της αποφυγής αλληλεπίδρασης του ανυδρίτη με τον διαλύτη. Στο Σχήμα 5.51 απεικονίζονται δύο φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για ανυδρίτη μετά τις ανακρυσταλλώσεις και για ανυδρίτη μετά τις ανακρυσταλλώσεις ο οποίος όμως έμεινε σε επαφή με τον διαλύτη αρκετό χρόνο (συγκεκριμένα τουλάχιστον 1 ημέρα). Τα φάσματα είναι σχεδόν ταυτόσημα με την διαφορά ότι στο δεύτερο φάσμα (αυτό του ανυδρίτη, που ήταν σε επαφή με τον διαλύτη), εμφανίζονται δύο κορυφές που δεν μπορούν να αποδοθούν στην κανονική μορφή του ανυδρίτη. Οι δύο αυτές χημικές μετατοπίσεις εμφανίζονται στα 2.3 και 4.3 ppm που περιβάλλονται με ελλείψεις στο Σχήμα 5.51. Για αυτό και προτιμήθηκε ο ανυδρίτης σε στερεή μορφή.



**Σχήμα 5.51:** Φάσμα πρωτονίου για τον NCA ανυδρίτη σε στερεά μορφή (πάνω) και για τον ανυδρίτη μετά την επαφή του με διαλύτη (κάτω).

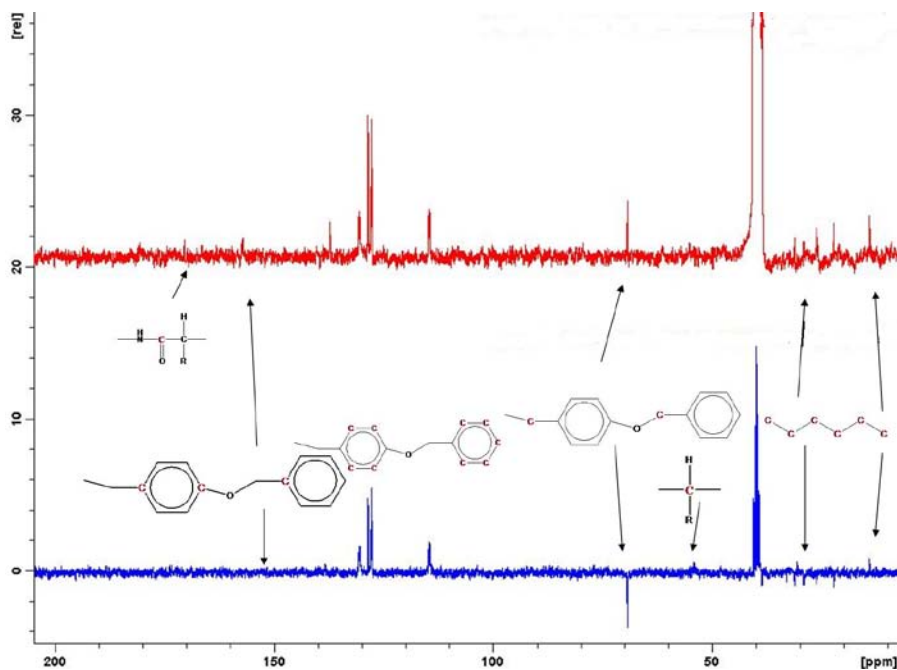
Για όλα τα δείγματα λήφθηκαν και φάσματα <sup>13</sup>C-NMR, ώστε να επιβεβαιωθούν συγκεκριμένες δομές ανθράκων στο φάσμα ώστε να προκύψει περαιτέρω πιστοποίηση. Στο Σχήμα 5.52 απεικονίζονται τα θεωρητικά αναμενόμενα φάσματα <sup>13</sup>C-NMR για την γραμμική προστατευμένη πολυτυροσίνη και για την απροστάτευτη.



**Σχήμα 5.52:** Θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος  $^{13}\text{C}$ -NMR για την προστατευμένη πολυτυροσίνη (πάνω) και για την απροστάτευτη πολυτυροσίνη (κάτω).

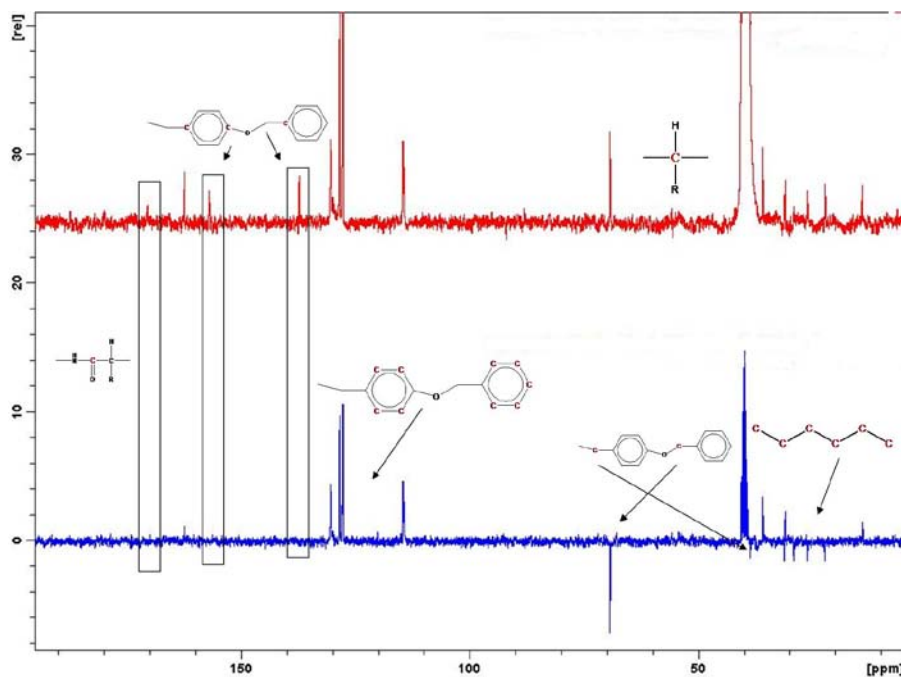
Με βάση τις θεωρητικές προσεγγίσεις αναλύθηκαν και τα φάσματα άνθρακα, ως προς την περιοχή που περιμένει κάποιος τον χαρακτηριστικό άνθρακα, αλλά και το είδος του άνθρακα. Στα Σχήματα 5.53 -5.55 απεικονίζονται τα πειραματικά φάσματα  $^{13}\text{C}$ -NMR σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα DEPT- $^{13}\text{C}$ -NMR για να ταυτοποιηθεί και το είδος του άνθρακα για τα τρία γραμμικά δείγματα.





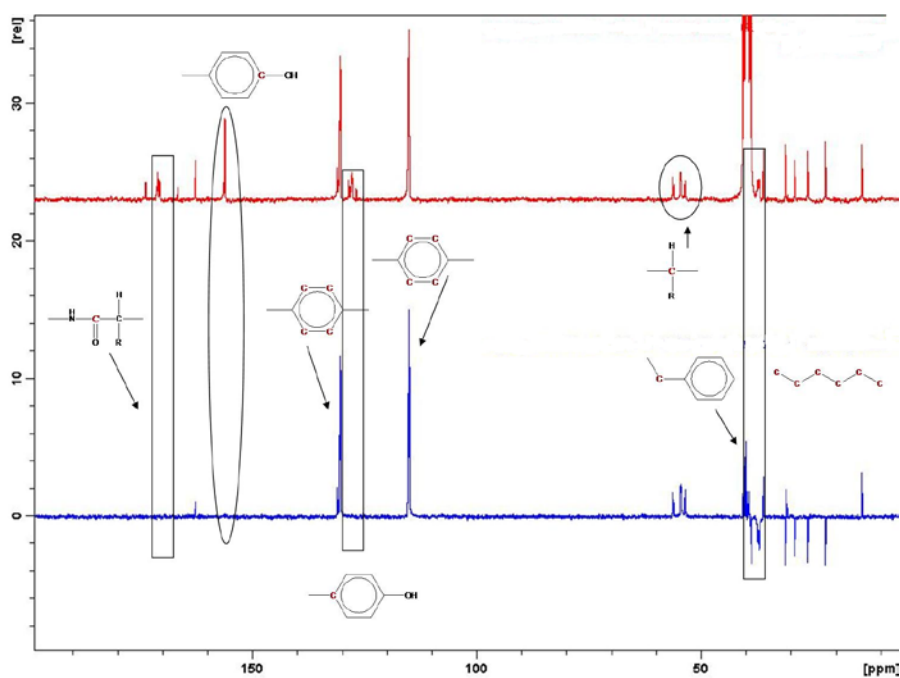
Σχήμα 5.53: Φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  για το γραμμικό P(o-Bn-L-Tyr)-1.

Είναι φανερό ότι από τα δύο φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  εμφανίζονται οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις για τα άτομα άνθρακα, ενώ αντιστοιχίζεται και το είδος τους. Ειδικά διακρίνονται οι άνθρακες που εντοπίζονται στην κύρια αλυσίδα του πολυπεπτιδίου, οι αρωματικοί άνθρακες, τριτοταγής και τεταρτοταγής που διακρίνονται μετά τα 100 ppm.



Σχήμα 5.54: Φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  για το γραμμικό P(o-Bn-L-Tyr)-2.

Στο Σχήμα 5.54 διακρίνονται χαρακτηριστικά οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις. Δεν διακρίνεται Πολυ έντονα η μετατόπιση του άνθρακα στα 55 ppm που αντιστοιχεί στον άνθρακα όπου συνδέεται η παράπλευρη ομάδα της τυροσίνης. Βασική παρατήρηση στο συγκεκριμένο δείγμα είναι ότι παρατηρείται πεντακάθαρα στο  $^{13}\text{C}$ -NMR και DEPT- $^{13}\text{C}$ -NMR το τεταρτοταγές άτομο άνθρακα της κύριας αλυσίδας στα 170 ppm ενώ δεν ήταν ξεκάθαρη η παρουσία του στο προηγούμενο δείγμα. Ολοι οι υπόλοιποι άνθρακες φαίνονται στην επιθυμητή περιοχή και με το σωστό είδος για τον καθένα ( $1^{\text{ης}}$ ,  $2^{\text{ης}}$ ,  $3^{\text{ης}}$  και  $4^{\text{ης}}$ ).



Σχήμα 5.55: Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR και DEPT- $^{13}\text{C}$ -NMR για το γραμμικό P(L-Tyr).

Σε αυτό το δείγμα παρατηρούνται επίσης οι άνθρακες στην κύρια αλυσίδα (55 ppm τριτοταγής, 170 ppm τεταρτοταγής). Επίσης διακρίνονται οι αρωματικοί άνθρακες ιδιαίτερα εκείνοι που συνδέονται με την ομάδα  $-\text{OH}$ , καθώς και οι άνθρακες του απαρχητή σε χημικές μετατοπίσεις μικρότερες των 50 ppm.

#### Κυκλικά Ομοπολυπεπτιδία

Σε αυτά τα δείγματα όπως και στα αντίστοιχα γραμμικά πιστοποιήθηκαν οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για άτομα υδρογόνων και ανθράκων στις περιοχές όπου θεωρητικά αναμένονταν. Στον Πίνακα 5.11 δίνονται οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για το φάσμα του πρωτονίου και το φάσμα του άνθρακα.

**Πίνακας 5.11:** Θεωρητικά αναμενόμενες τιμές χημικών μετατοπίσεων για άτομα H και C για τα κυκλικά δείγματα.

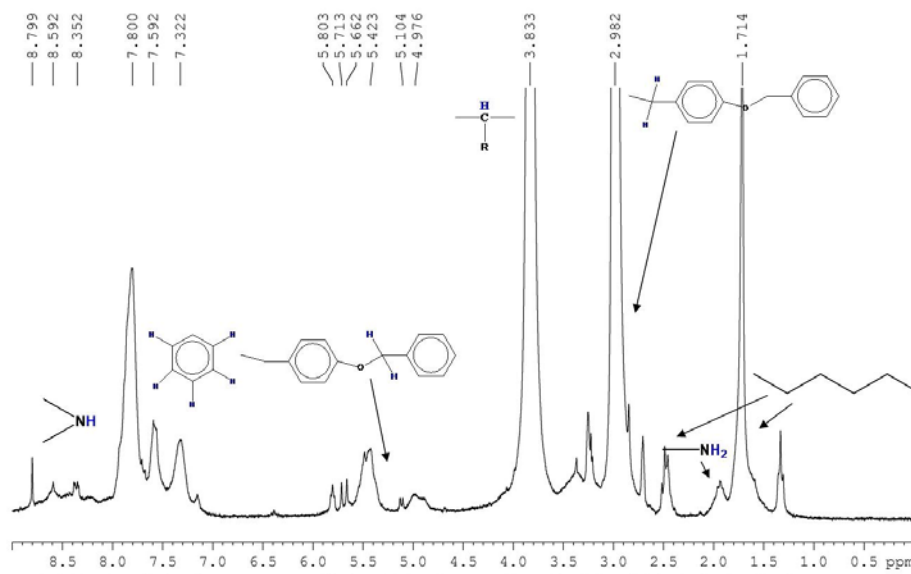
ppm	Είδος Ομάδας	ppm	Είδος άνθρακα	Είδος Ομάδας
1,2-1,4 & 2,5		20-45	2 <sup>ης</sup> (X6)	 (εξαμεθυλενοδιαμίνη)
3		34,70	2 <sup>ης</sup> (X2)	
5		62	3 <sup>ης</sup>	
5,2		115-130	3 <sup>ης</sup> (X9)	
6		130,140, 160	4 <sup>ης</sup> (X3)	
6,5-7,2		158	4 <sup>ης</sup>	 (σημείο σκυκλοποίησης)
>8		175	4 <sup>ης</sup>	

Στα Σχήματα 5.56 και 5.57 δίνονται τα θεωρητικά φάσματα για την κυκλική προστατευμένη Πολυ(τυροσίνη) του <sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR αντίστοιχα. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι διαφορές ανάμεσα στο φάσμα πρωτονίου του γραμμικού και του κυκλικού είναι κυρίως τρεις:

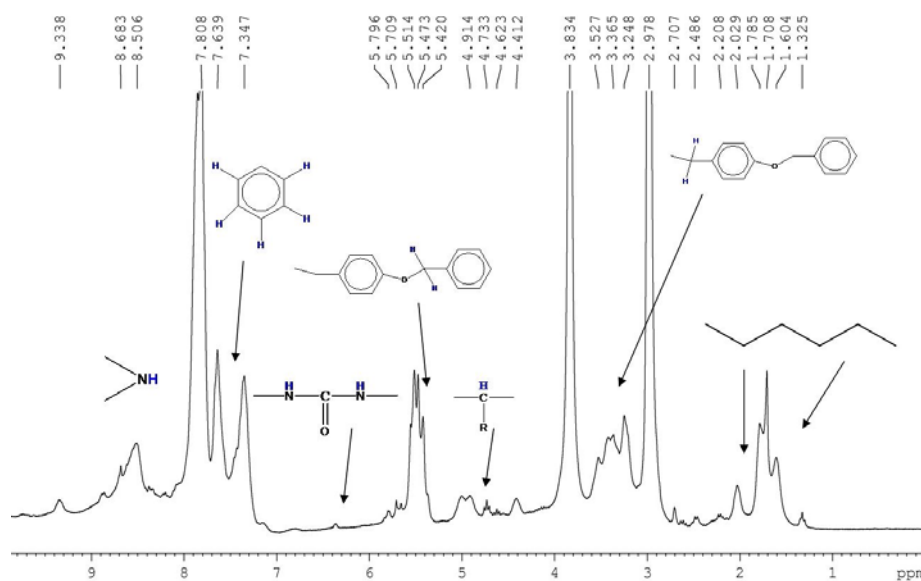
- Η χημική μετατόπιση στα 6 ppm, που αντιστοιχεί στα πρωτόνια της κυκλοποίησης
- Η εξαφάνιση της χημικής μετατόπισης στα 2 ppm που αντιστοιχίζεται στα πρωτόνια των άμινο άκρων (-NH<sub>2</sub>)
- Η μεταφορά της χημικής μετατόπισης του πρωτονίου του άνθρακα ο οποίος είναι ενωμένος με την παράπλευρη ομάδα στα 5 ppm



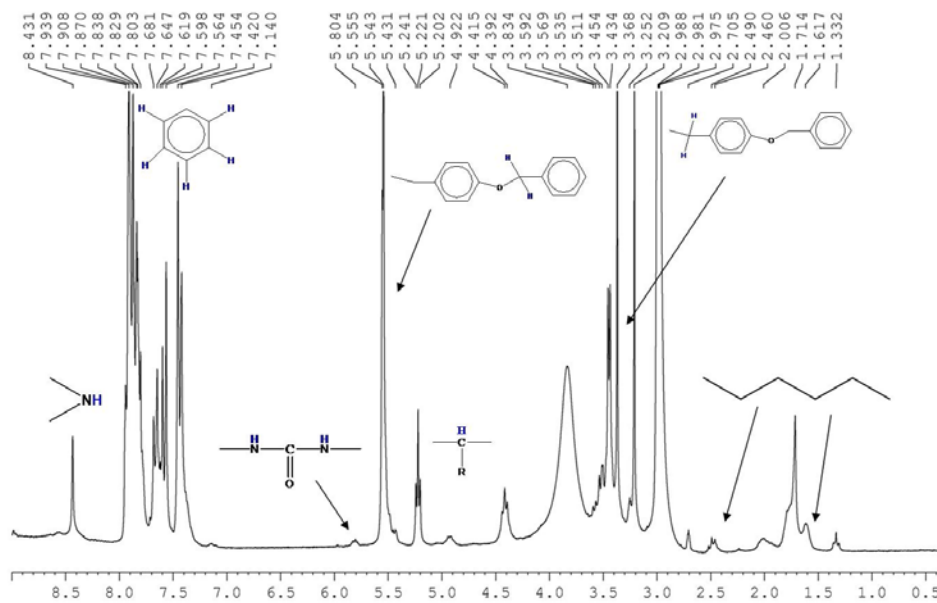
οποία αντιστοιχούν χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις τόσο στα γραμμικά όσο και στα τρία κυκλικά.



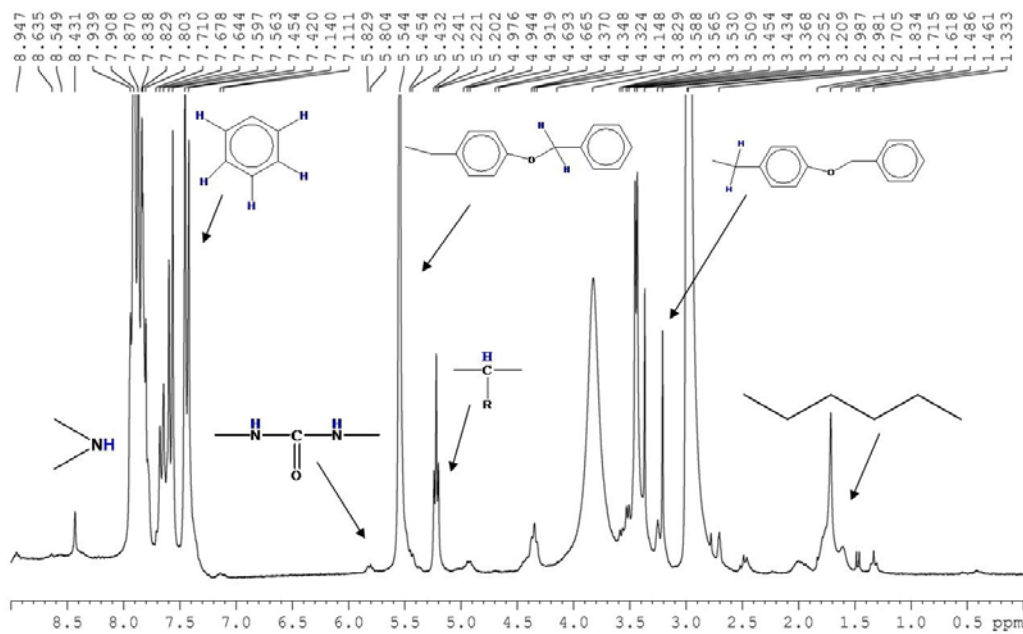
Σχήμα 5.58: Πειραματικό φάσμα πρωτονίου για το γραμμικό πρόδρομο του κυκλικού-1.



Σχήμα 5.59: Πειραματικό φάσμα πρωτονίου για το κυκλικό-1.



Σχήμα 5.60: Πειραματικό φάσμα πρωτονίου για το κυκλικό-2.

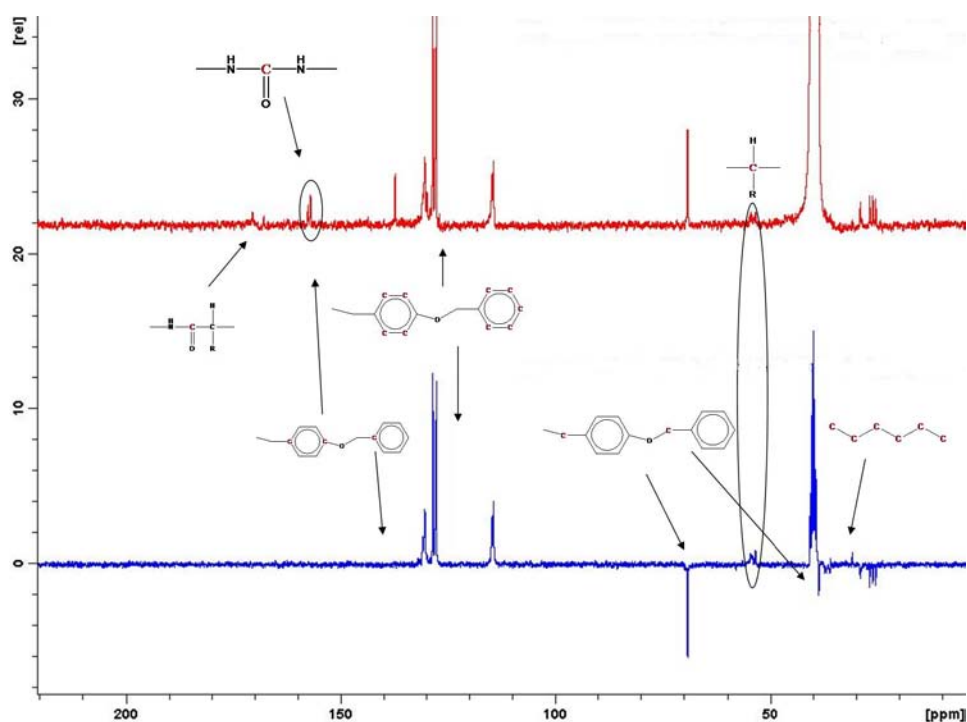


Σχήμα 5.61: Πειραματικό φάσμα πρωτονίου για το κυκλικό-3.

Για όλα τα κυκλικά δείγματα πρέπει να αναφερθεί ότι παρατηρείται μεταφορά των χημικών μετατοπίσεων προς μεγαλύτερα ppm (π.χ. διακρίνεται καθαρά η μετατόπιση των αρωματικών πρωτονίων) στα 7.5 ppm από τα 7 ppm που αναμένεται. Αυτό επηρεάζει την ανάλυση όλου του φάσματος, ειδικά τις χημικές μετατοπίσεις που εντοπίζονται στην περιοχή 5-6 ppm. Ιδιαίτερα ενθαρυντικό για την επιτυχή κυκλοποίηση αποτελεί η αύξηση του αριθμού των κορυφών στην περιοχή των 8.0 ppm όπου αντιστοιχίζεται το πρωτόνιο του αζώτου στην κύρια αλυσίδα. Επίσης βασική θεωρείται η τριαδά χημικών μετατοπίσεων που εμφανίζεται με την ίδια μορφή στην περιοχή των 6 ppm. Αντιστοιχίζεται μια μικρή κορυφή

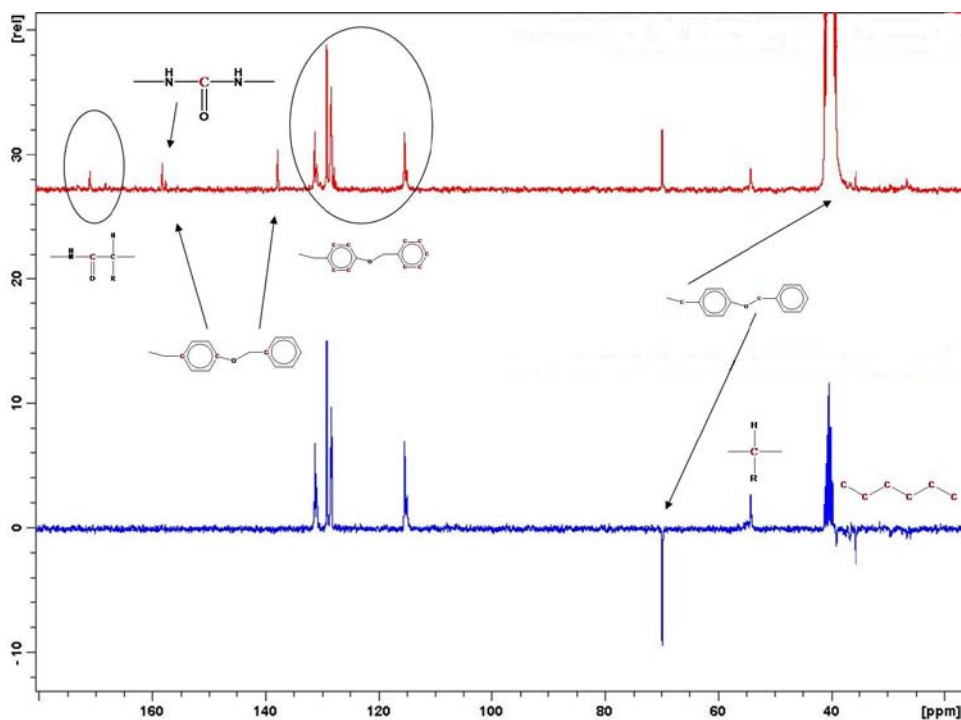
στα 5 ppm που αναφέρεται στο πρωτόνιο του άνθρακα στον οποίο είναι συνδεδεμένη η παράπλευρη ομάδα. Μία μεγαλύτερη χαρακτηριστική κορυφή στα 5,2 ppm που αντιστοιχίζεται στα δύο από τα πρωτόνια της παράπλευρης ομάδας. Ενώ παρατηρείται και μικρή δυσδιάκριτη χημική μετατόπιση αμέσως μετά ~6 ppm που αποδίδεται στα πρωτόνια του αζώτου στο σημείο σύνδεσης. Στην περιοχή 1-2,5 ppm, είναι δύσκολο να πιστοποιηθεί η πλήρης εξάλειψη των αμινο άκρων (που αντιστοιχεί στο γραμμικό) και αυτό γιατί στην περιοχή αυτή εμφανίζονται και τα πρωτόνια του απαρχητή. Με βάση και την μετατόπιση του φάσματος στην περιοχή 2 ppm δεν αντιστοιχίζονται κάποιες ιδιαίτερες χημικές μετατοπίσεις.

Στην συνέχεια αναφέρονται τα φάσματα για τον άνθρακα για τα κυκλικά δείγματα 1 και 2, ενώ πάνω στα φάσματα έχουν σημειωθεί χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις, αποδίδοντας και το είδος του άνθρακα. Στα Σχήματα 5.62 και 5.63 αναπαρίσταται τα δύο φάσματα για τα κυκλικά 1 και 2.



**Σχήμα 5.62:** Φάσμα  $^{13}\text{C}$ -NMR και DEPT- $^{13}\text{C}$ -NMR άνθρακα για το κυκλικό-1.

Από τα δύο αυτά φάσματα φαίνονται ξεκάθαρα οι επιθυμητές χημικές μετατοπίσεις και το είδος των ανθράκων που αναμένονται για τα κυκλικά δείγματα. Πολύ βασικές χημικές μετατοπίσεις αντιστοιχίζονται από τους αρωματικούς άνθρακες, στην περιοχή μετά τα 100 ppm, όπου διακρίνεται και ο τριτοταγής άνθρακας της κύριας αλυσίδας. Ο άνθρακας στο σημείο της κυκλοποίησης εμφανίζεται σε παρόμοια χημική μετατόπιση με έναν άλλο τεταρτοταγή άνθρακα αρωματικό, στα 158 ppm, παρόλα αυτά φαίνονται ξεκάθαρα και οι δύο στο φάσμα και επιβεβαιώνεται η τεταρτοταγής δομή τους. Επίσης εμφανίζεται αχνά στα 170 ppm ο τεταρτοταγής άνθρακας της κύριας πολυπεπτιδικής αλυσίδας.



Σχήμα 5.63: Φάσμα άνθρακα & depth άνθρακα για το κυκλικό-2.

Στο Φάσμα του κυκλικού-2 εμφανίζονται οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις, όπως με πριν καθώς και το είδος των ανθράκων που αναμένεται. Εδώ αντιστοιχίζονται αρκετά πιο καθαρά οι τεταρτοταγείς άνθρακες που αναμένονται στο σημείο κυκλοποίησης, ο τεταρτοταγής αρωματικός άνθρακας και ο τεταρτοταγής άνθρακας στην κύρια αλυσίδα. Είναι λοιπόν αρκετά ελπιδοφόρο το γεγονός ότι μεταξύ των γραμμικών και των αντίστοιχων κυκλικών ομοπολυπεπτιδίων παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στα φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  που υποδηλώνει πιθανότητα την επιτυχή σύνθεση του κυκλικού ομοπολυπεπτιδίου.

### 5.2.1.3 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)

Για τον χαρακτηρισμό των ομοπολυπεπτιδίων (γραμμικών και κυκλικών) κατασκευάστηκαν αδρανείς παλέτες από KBr, στις οποίες ουσιαστικά είχε διασπαρθεί ποσότητα από το υλικό προς εξέταση. Γενικά για τα γραμμικά δείγματα αναμένονται περίπου ίδιες απορροφήσεις, λόγω της παρόμοιας φύσης τους. Στο γραμμικό δείγμα της Πολυ(L-τυροσίνης) εμφανίζεται η ομάδα του  $-\text{OH}$  που βρίσκεται στην παράπλευρη ομάδα του αμινοξέος, αν και στην ίδια περιοχή εμφανίζονται ομάδες όπως αμιδικοί δεσμοί  $-\text{NH}_2$  που βρίσκονται στα άκρα των γραμμικών πολυπεπτιδίων. Παρόλα αυτά η περιοχή όπου εμφανίζεται η ομάδα  $-\text{OH}$  για το συγκεκριμένο γραμμικό δείγμα είναι πιο έντονη, αφού εκεί συμβαδίζουν και οι αμιδικοί δεσμοί. Στον Πίνακα 5.12 δίνονται οι θεωρητικές προβλέψεις

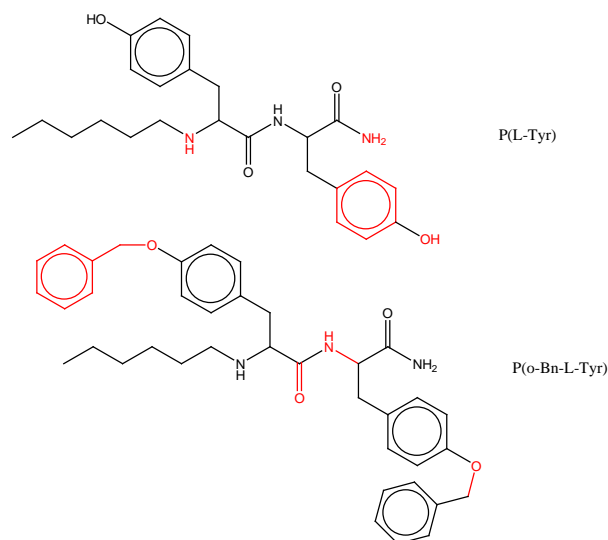


για τα διάφορα είδη δεσμών και ομάδων για τα γραμμικά δείγματα. Πρέπει ακόμα να αναφερθεί ότι από την φασματοσκοπία υπερύθρου μπορούν να εξαχθούν κάποια πρώτα συμπεράσματα για την δευτεροταγή διαμόρφωση των πολυπεπτιδικών αλυσίδων από συγκεκριμένες απορροφήσεις. Είναι δυνατόν να γίνει μία πρώτη εκτίμηση για την διαμόρφωση των α-ελίκων καθώς και για την εκτεταμένη β-διαμόρφωση. Για τις α-έλικες εμφανίζονται χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 1080, 1117, 1550 και 1655  $\text{cm}^{-1}$ . Αντίστοιχα για την εκτεταμένη β-διαμόρφωση εμφανίζονται χαρακτηριστικές απορροφήσεις στα 1525 και 1630  $\text{cm}^{-1}$  [136]. Στο φάσμα IR είναι αρκετά δύσκολο να αντιστοιχιστούν απόλυτα αυτές οι απορροφήσεις για αυτό και πρόκειται για μία πρώτη εκτίμηση όπως έχει προαναφερθεί.

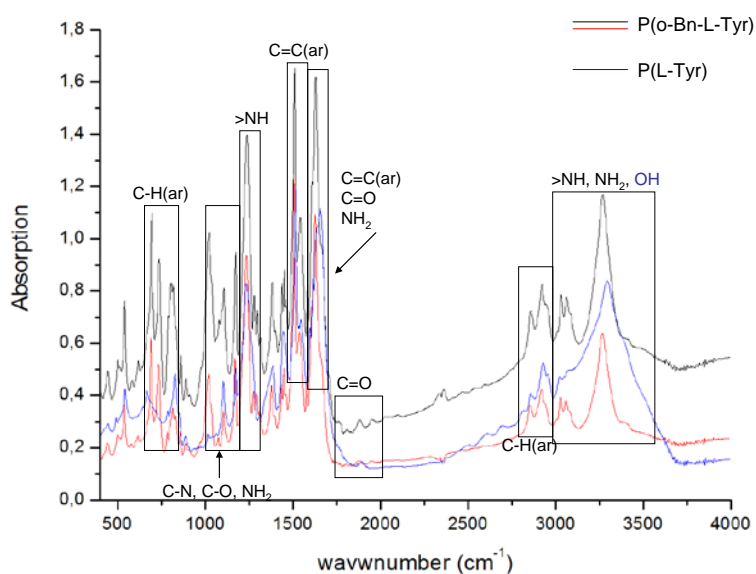
**Πίνακας 5.12:** Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές κυματαριθμών χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών για τα γραμμικά πολυπεπτίδια

Είδη δεσμών/ομάδων	Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ( $\text{cm}^{-1}$ )
>N-H	650-900, 1000-1250, 1580-1650, 3300-3500
-C-N	1180-1360
-C=O	1600-1850
C=C (ar)	1500, 1600
-C-O	950-1300
-C-H (ar)	675-870, 3000-3100
-OH	3200-3600
-NH <sub>2</sub>	1000-1200, 1600, 3200-3600
Ar-O-CH <sub>2</sub> -	1600-1650, 1000-1050

Με βάση τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές τα τρία γραμμικά δείγματα (δύο όπου η τυροσίνη είναι προστατευμένη και ένα χωρίς προστασία), έδωσαν τα αναμενόμενα πειραματικά αποτελέσματα. Αναγνωρίστηκαν βασικές ομάδες στην κύρια αλυσίδα της πολυτυροσίνης, στην παράπλευρη ομάδα και στα άμινο άκρα. Στο Σχήμα 5.64 απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες των δύο δομών τυροσίνης, ενώ στο Σχήμα 5.65 απεικονίζονται τα φάσματα για τα τρία γραμμικά δείγματα με σημειωμένες τις περιοχές όπου έχουν αναγνωριστεί οι χαρακτηριστικές ομάδες. Για τα γραμμικά δείγματα αναγνωρίστηκε η απορρόφηση στα 1630  $\text{cm}^{-1}$ , η οποία αντιστοιχεί σε εκτεταμένη διαμόρφωση, κάτι το οποίο αναμένεται για την πολυτυροσίνη, αφού λόγω της χημικής δομής της εμφανίζει υψηλά ποσοστά τέτοιας διαμόρφωσης.



**Σχήμα 5.64:** Χαρακτηριστικές ομάδες των γραμμικών πολυπεπτιδίων της απροστάτευτης τυροσίνης (πάνω) και της προστατευμένης τυροσίνης (κάτω).



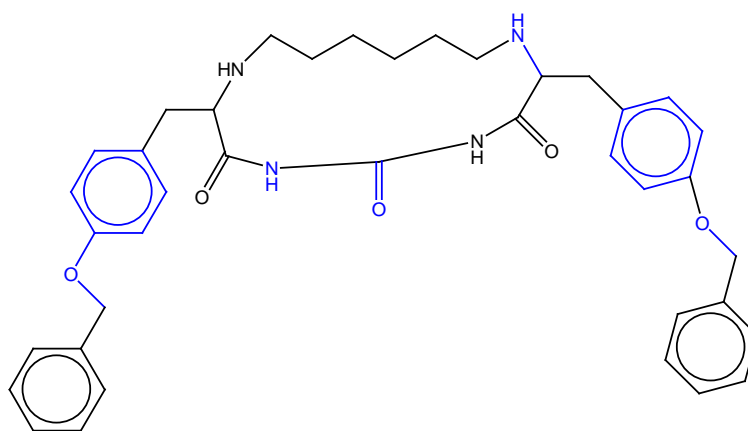
**Σχήμα 5.65:** Πειραματικά αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για τα τρία γραμμικά πολυπεπτιδία της τυροσίνης.

Για τα τρία κυκλικά δείγματα, έγινε η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων, ώστε να αναγνωριστούν οι χαρακτηριστικές ομάδες, των οποίων οι θεωρητικές προβλεπόμενες δίνονται στον Πίνακα 5.13. Με βάση τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ελέγχθηκαν και τα πειραματικά δεδομένα. Στο Σχήμα 5.66 απεικονίζεται η δομή της κυκλικής προστατευμένης πολυτυροσίνης, με όλες τις χαρακτηριστικές τις ομάδες και δεσμούς. Τα τρία δείγματα έχουν σχεδόν ίδια διαγράμματα, ενώ αναγνωρίστηκαν οι βασικές ομάδες της δομής. Στο Σχήμα 5.67 φαίνονται τα πειραματικά δεδομένα για τα τρία κυκλικά δείγματα με τις χαρακτηριστικές περιοχές των χαρακτηριστικών ομάδων τους. Για τα τρία κυκλικά δείγματα

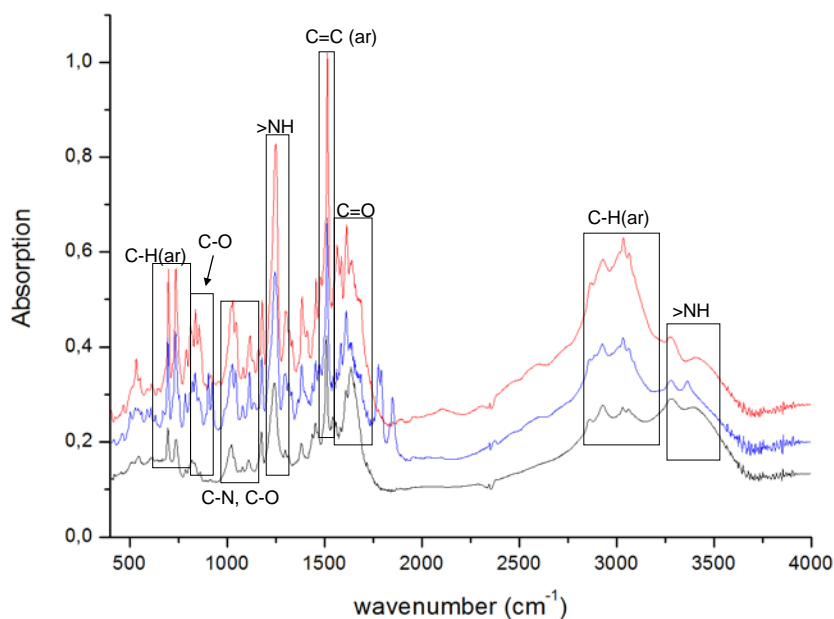
φαίνεται ότι η διαμόρφωση αλλάζει από εκτεταμένη σε  $\alpha$ -έλικες αφού εμφανίζονται απορροφήσεις στις περιοχές για τις  $\alpha$ -έλικες, δηλαδή στα 117, 1550, 1655  $\text{cm}^{-1}$ , για το πρώτο κυκλικό δείγμα. Για τα υπόλοιπα δύο κυκλικά δείγματα εμφανίζεται μόνο η απορρόφηση στα 1080 και 1117  $\text{cm}^{-1}$ , που είναι χαρακτηριστική της  $\alpha$ -έλικας. Βέβαια πρέπει να τονιστεί ότι τα δύο αυτά δείγματα είναι μεγαλύτερου μοριακού βάρους και ίσως για αυτό οι άλλες απορροφήσεις να μην εμφανίζονται. Φαίνεται πάντως ότι τα γραμμικά με  $\beta$ -εκτεταμένες διαμορφώσεις, καταλήγουν σε  $\alpha$ -έλικες μετά την κυκλοποίηση τους. Πιθανώς γιατί οι εκτεταμένες διαμορφώσεις αποκτούν πιο Πολυ ενέργεια για να διατηρηθούν, κάτι το οποίο διευκολύνεται όταν είναι γραμμική αρχιτεκτονική, αλλά όταν γίνεται κυκλοποίηση του πολυπεπτιδίου οι δομικές μονάδες είναι Πολυ κοντά μεταξύ τους. Εκεί λοιπόν δεν συμφέρει ενεργειακά η εκτεταμένη διαμόρφωση, αλλά πιθανότατα οι  $\alpha$ -έλικες.

**Πίνακας 5.13:** Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές κυματαριθμού χαρακτηριστικών ομάδων και δεσμών για τα κυκλικά πολυπεπτίδια

Είδη δεσμών/ομάδων	Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ( $\text{cm}^{-1}$ )
>N-H	650-900, 1000-1250, 1580-1650, 3300-3500
-C-N	1180-1360
-C=O	1600-1850
C=C (ar)	1500, 1600
-C-O	950-1300
-C-H (ar)	675-870, 3000-3100
Ar-O-CH <sub>2</sub> -	1600-1650, 1000-1050



**Σχήμα 5.66:** Χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμοί των κυκλικών πολυπεπτιδίων.

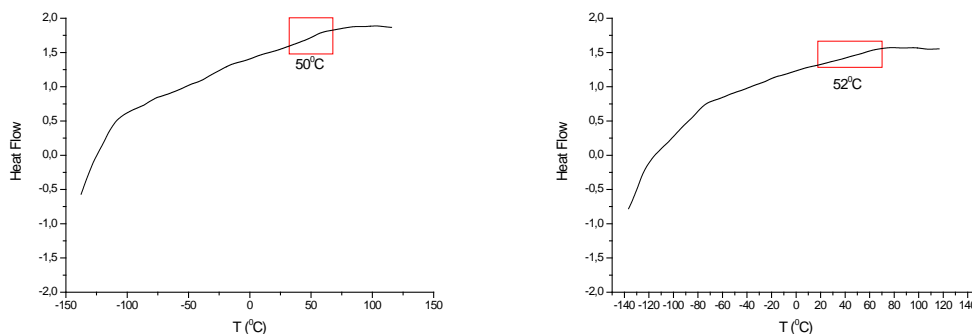


**Σχήμα 5.67:** Πειραματικά αποτελέσματα φασματοσκοπίας IR για τα τρία κυκλικά πολυπεπίδια της τυροσίνης.

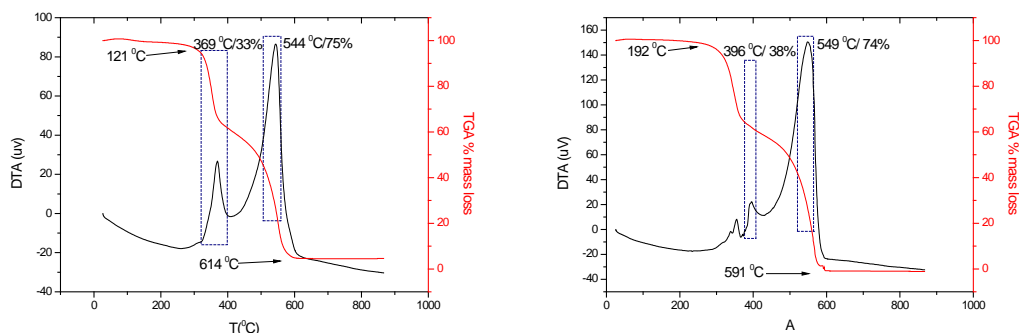
#### 5.2.1.4 Αποτελέσματα Θερμικού Χαρακτηρισμού με DSC και TGA/DTA

##### Γραμμικά Δείγματα

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο (5.1) κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός και ο θερμικός χαρακτηρισμός των πολυμερικών δειγμάτων. Στα Σχήματα που ακολουθούν παρατίθεται τα αποτελέσματα για τα γραμμικά δείγματα της προστατευμένης και της απροστάτευτης πολυτυροσίνης καθώς και των δύο κυκλικών δειγμάτων. Τα πρώτα διαγράμματα αναφέρονται στα αντίστοιχα γραμμικά δείγματα της προστατευμένης τυροσίνης (Σχήματα 5.68 και 5.69 φαίνονται τα αποτελέσματα για τα δύο γραμμικά δείγματα της προστατευμένης πολυτυροσίνης).



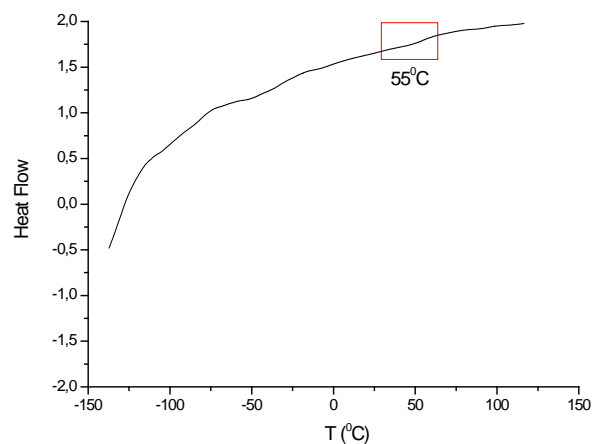
**Σχήμα 5.68:** Διάγραμμα DSC για τα δύο γραμμικά δείγματα της προστατευμένης P(L-Tyr).



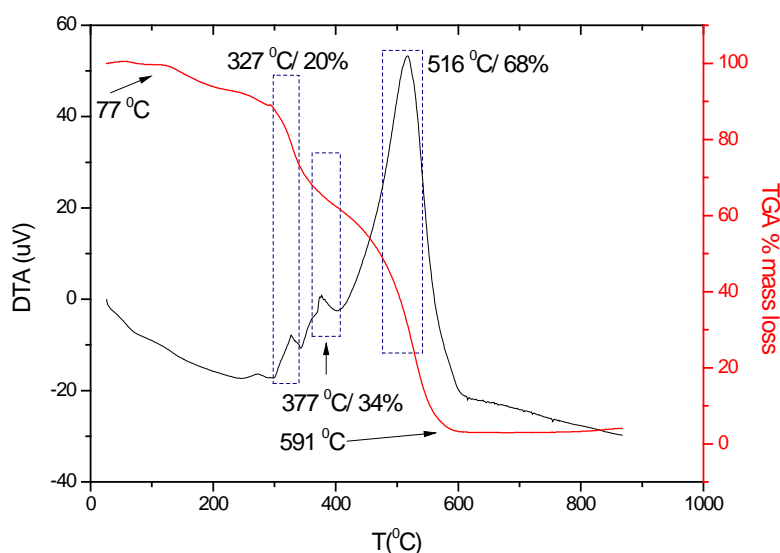
**Σχήμα 5.69:** Διάγραμμα TGA/DTA για τα δύο γραμμικά δείγματα της προστατευμένης P(L-Tyr).

Από τα διαγράμματα προκύπτει καταρχήν μία ομοιογένεια μεταξύ των δύο δειγμάτων, όσο αφορά και στις δύο τεχνικές. Για την τεχνική του DSC προκύπτει μία θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης στους  $50^{\circ}\text{C}$  για το πρώτο δείγμα και στους  $52^{\circ}\text{C}$  για το δεύτερο δείγμα. Η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης είναι αρκετά υψηλή σε σχέση με άλλα πολυαμινοξέα αφού η παράπλευρη ομάδα είναι αρκετά ογκώδης (δύο βενζολικοί δακτύλιοι). Για την πολυτυροσίνη προκύπτει από την βιβλιογραφία ότι η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης κυμαίνεται στους  $50$  και  $60^{\circ}\text{C}$  και το σημείο τήξης είναι πάνω από τους  $180^{\circ}\text{C}$  [137]. Όσο αφορά στην αποικοδόμηση των δειγμάτων από το διάγραμμα του TGA, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά αφού ξεκινάει η αποικοδόμηση στους  $121^{\circ}\text{C}$  και στους  $192^{\circ}\text{C}$  για τα δείγματα 1 και 2 αντίστοιχα. Η διαφορά έγκειται στο διαφορετικό μοριακό βάρος των δύο δειγμάτων. Η τελική θερμοκρασία αποικοδόμησης για τα δύο δείγματα προσδιορίζεται στους  $614^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 1) και  $591^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 2). Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες παρατηρούνται δύο στάδια αποικοδόμησης στους  $369^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 1) και  $396^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 2) με απώλεια μάζας  $33\%$  και  $38\%$  αντίστοιχα, ενώ στους  $544^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 1) και  $549^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 2) προκύπτει απώλεια μάζας  $75\%$  και στα δύο δείγματα. Το πιο πιθανό είναι να υπάρχει διαφορετική αποικοδόμηση σε δύο θερμοκρασίες λόγω διαφορετικής δευτεροταγής δομής από την πολυτυροσίνη (δηλαδή  $\alpha$ -έλικες και  $\beta$ -φύλλα), με τις  $\alpha$ -έλικες να αποικοδομούνται πρώτα και να ακολουθούν τα  $\beta$ -φύλλα.

Στην συνέχεια φαίνονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από DSC και TGA/DTA στα Σχήματα 5.7.0 και 5.7.1 για το τρίτο γραμμικό δείγμα το οποίο είναι η απροστάτευτη πολυτυροσίνη.



**Σχήμα 5.70:** Διάγραμμα DSC για το γραμμικό δείγμα της απροστάτευτης P(L-Tyr).



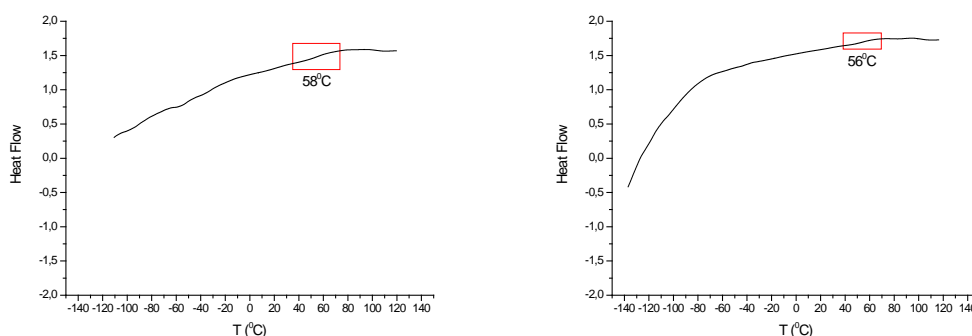
**Σχήμα 5.71:** Διάγραμμα TGA/DTA για το γραμμικό δείγμα της P(L-Tyr).

Για το δείγμα αυτό η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται στους 55<sup>0</sup>C λίγο μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές για τα δύο δείγματα της προστατευμένης P(L-Tyr). Παρόλο που η παράπλευρη ομάδα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της προστατευμένης τυροσίνης υπάρχουν περισσότεροι δεσμοί υδρογόνου διότι εκτός από τους αμιδικούς δεσμούς (που διαθέτουν και τα δύο είδη δειγμάτων), εδώ προκύπτουν και δεσμοί υδρογόνου εξαιτίας της ομάδας -OH. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση φαίνεται ότι η P(L-Tyr) αρχίζει να αποικοδομείται σε μικρό φρη θερμοκρασία από την αντίστοιχη προστατευμένη στους 77<sup>0</sup>C, ενώ ολοκληρώνεται η αποικοδόμηση στους 598<sup>0</sup>C. Ενδιάμεσα παρατηρούνται τρεις περιοχές αποικοδόμησης, στους 327<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 20 %, στους 377<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 34 % και στους 516<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 68 %. Το συμπέρασμα που

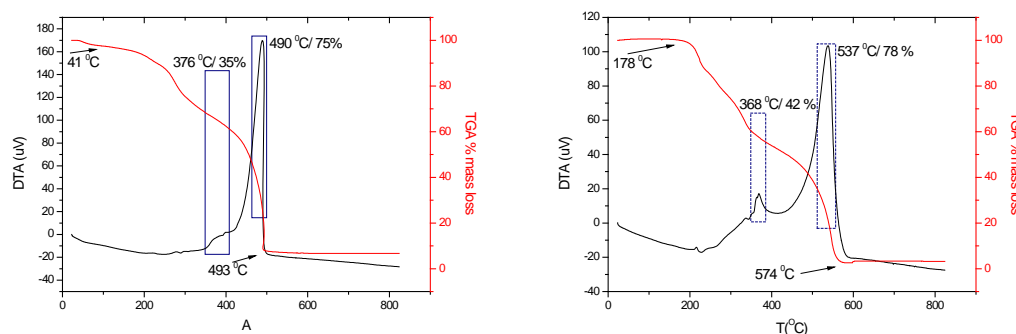
προκύπτει είναι ότι δεν λαμβάνει χώρα ομοιογενή αποικοδόμηση αφού προκύπτουν τρεις διαφορετικές περιοχές, γεγονός που αποδίδεται στις διαφορετικές δευτεροταγείς δομές που μπορεί να εμφανίσει η πολυτυροσίνη αλλά και στους δεσμούς υδρογόνου που προκαλούνται τελικά εξαιτίας της δραστηκότητας της ομάδας του –OH.

### Κυκλικά Δείγματα

Για τα δύο κυκλικά δείγματα που μελετήθηκαν με τις δύο τεχνικές DSC και TGA/DTA τα διαγράμματα παρατηρούνται στα Σχήματα 5.72 και 5.73



**Σχήμα 5.72:** Διαγράμματα DSC για τα δύο κυκλικά δείγματα 1 (αριστερά) και 2 (δεξιά).



**Σχήμα 5.73:** Διαγράμματα TGA/DTA για τα δύο κυκλικά δείγματα 1 (αριστερά) και 2 (δεξιά).

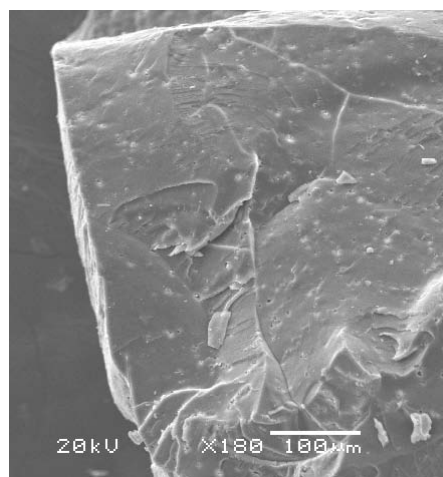
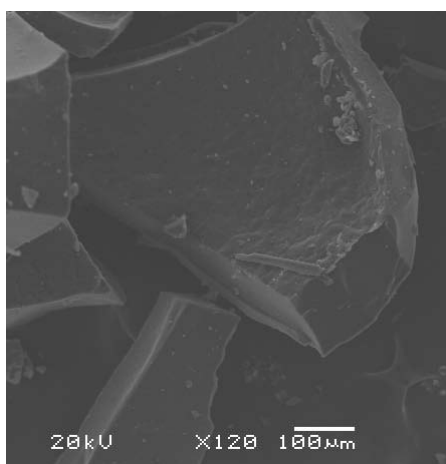
Για τα δύο κυκλικά δείγματα υπάρχουν πάλι κοινά δεδομένα και από τις δύο τεχνικές. Από το DSC οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζονται σε κάπως υψηλότερες τιμές από τα αντίστοιχα γραμμικά (50-52<sup>0</sup>C), δηλαδή στην θερμοκρασία των 58<sup>0</sup>C (δείγμα 1) και 56<sup>0</sup>C (δείγμα 2). Η κυκλική αρχιτεκτονική εμφανίζει περιορισμένες διαμορφώσεις σε σχέση με την αντίστοιχη γραμμική δομή, για αυτό μεταβάλλεται και αλλάζει ελάχιστα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση φαίνεται η απώλεια του βάρους να ξεκινάει από τους 40<sup>0</sup>C για το πρώτο δείγμα, αλλά δεν φαίνεται από το διάγραμμα να είναι ιδιαίτερα σταθερό το όργανο. Στο δεύτερο

δείγμα η αποικοδόμηση ξεκινά στους  $170^{\circ}\text{C}$ , ενώ για τα δύο δείγματα φαίνεται να ολοκληρώνεται στους  $493^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 1) και στους  $574^{\circ}\text{C}$  (δείγμα 2) αντίστοιχα. Επίσης και στα δύο δείγματα εμφανίζονται δύο περιοχές αποικοδόμησης ενδιάμεσα από την αρχική και τελική τιμή αποικοδόμησης, περίπου στις ίδιες θερμοκρασίες και για ταυτόσιμα ποσοστά απώλειας μάζας. Για το πρώτο δείγμα στους  $378^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας  $35\%$  ενώ για το δεύτερο δείγμα στους  $368^{\circ}\text{C}$  και απώλεια μάζας  $42\%$ . Ενώ η δεύτερη περιοχή είναι στους  $490^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας  $75\%$  και για το δεύτερο δείγμα στα  $537^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας  $78\%$ . Οι δύο αυτές περιοχές αντιστοιχούν πιθανώς σε διαφορετικές δευτεροταγείς δομές που υιοθετούν τα κυκλικά πολυπεπίδια.

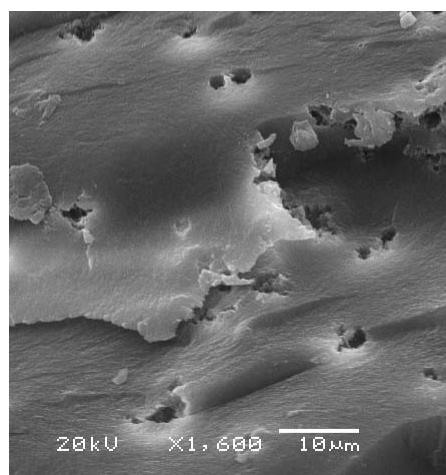
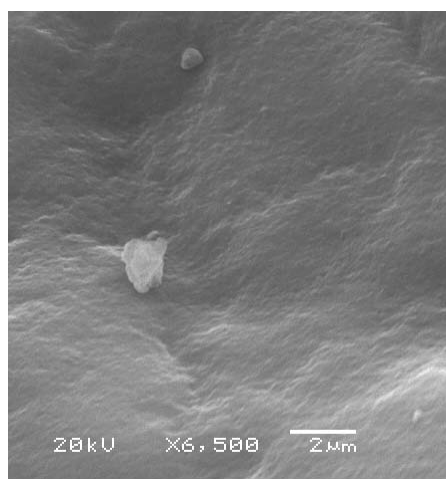
### 5.2.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός έγινε με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Στα δείγματα έγινε προστασία από άτομα χρυσού με την τεχνική sputtering, ώστε να μην υπάρχουν αλλοιώσεις από την δέσμη των ηλεκτρονίων αλλά και για να αυξηθεί η αγωγιμότητα των δειγμάτων παρουσία της δέσμης των ηλεκτρονίων για αύξηση της διακριτικής ικανότητας. Αυτά τα δείγματα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην δέσμη, ηλεκτρονίων και αρχικά έγινε προσπάθεια να μελετηθούν χωρίς επικάλυψη αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν τα αναμενόμενα. Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες σάρωσης για τα γραμμικά δείγματα (δύο με την προστατευμένη τυροσίνη και δύο με την απροστάτευτη τυροσίνη) σε διάφορες μεγεθύνσεις. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για να γίνει εμφανής η μορφολογία της επιφάνειας ενός δείγματος. Ανάμεσα στα δύο γραμμικά, της προστατευμένης και της απροστάτευτης P(L-Tyr), υπάρχουν διαφορές που ουσιαστικά ξεχωρίζουν τις δύο δομές. Επίσης για τα δύο γραμμικά της προστατευμένης τυροσίνης φαίνονται παρόμοιες εικόνες, ακόμα και σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Στα Σχήματα 5.7.4, 5.7.5 και 5.7.6 απεικονίζονται οι εικόνες για τα δύο γραμμικά της προστατευμένης τυροσίνης, αλλά και για την απροστάτευτη πολυτυροσίνη. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως εξετάστηκαν τα δείγματα όπως προέκυψαν από την διαδικασία πολυμερισμού κατόπιν καταβύθισης σε μη διαλύτη και ξηρανσή τους υπό κενό.

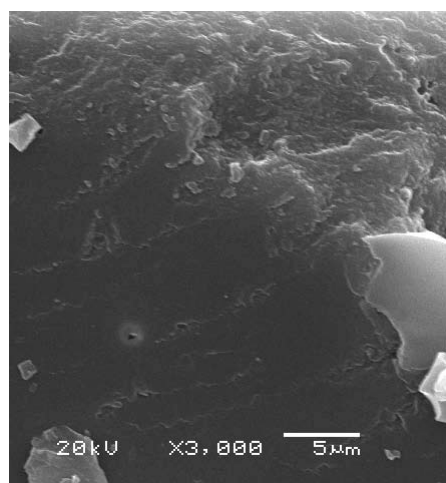
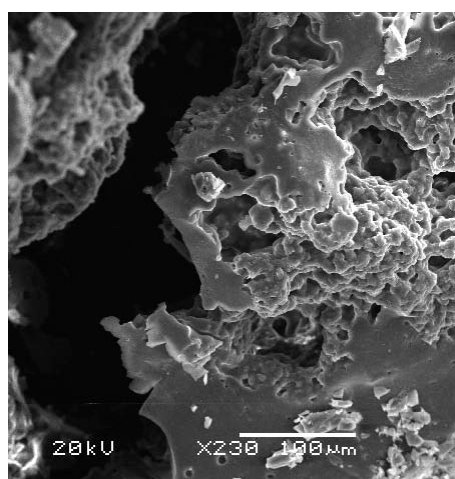




**Σχήμα 5.74:** Απεικονίσεις SEM των δύο γραμμικών της προστατευμένης τυροσίνης.



**Σχήμα 5.75:** Απεικονίσεις SEM των δύο γραμμικών της προστατευμένης τυροσίνης σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

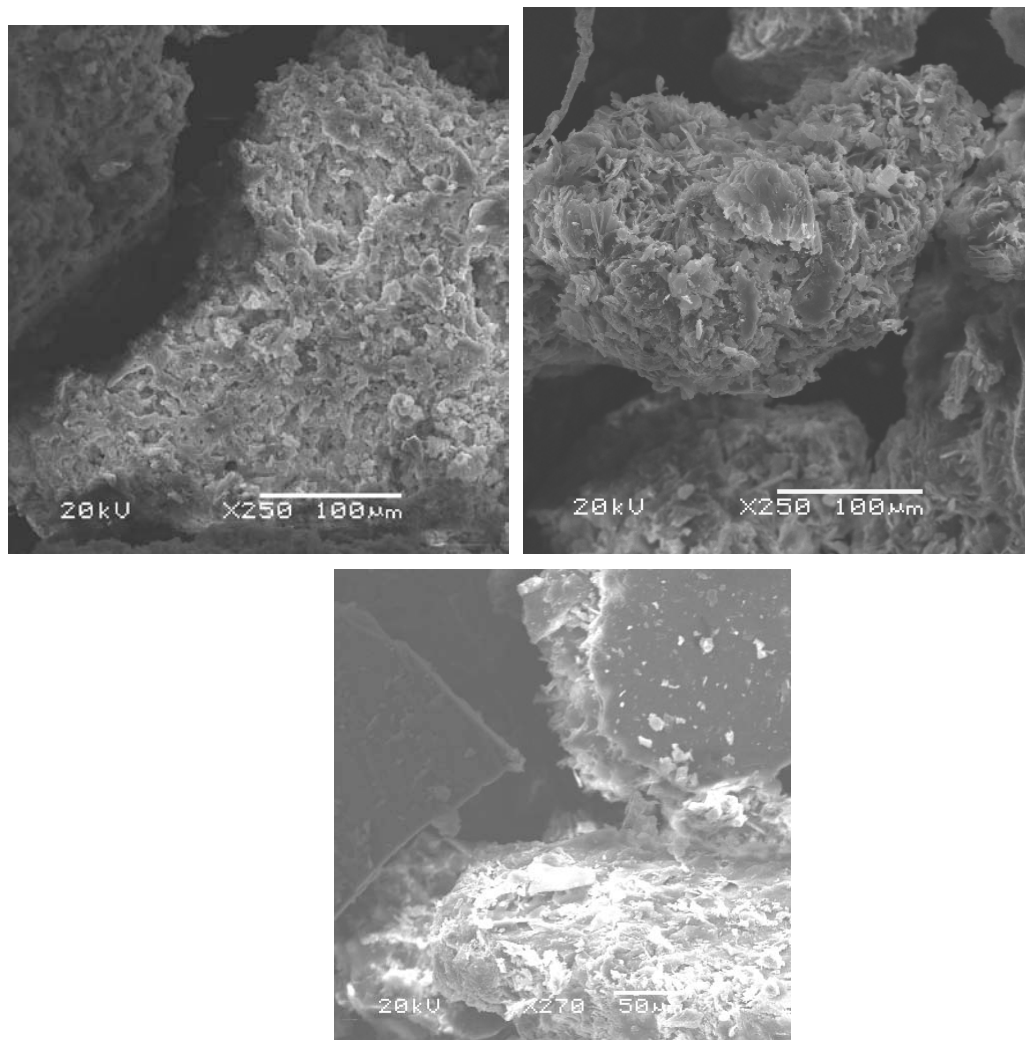


**Σχήμα 5.76:** Απεικονίσεις SEM της γραμμικής απροστάτευτης πολυτυροσίνης σε διάφορες μεγεθύνσεις.

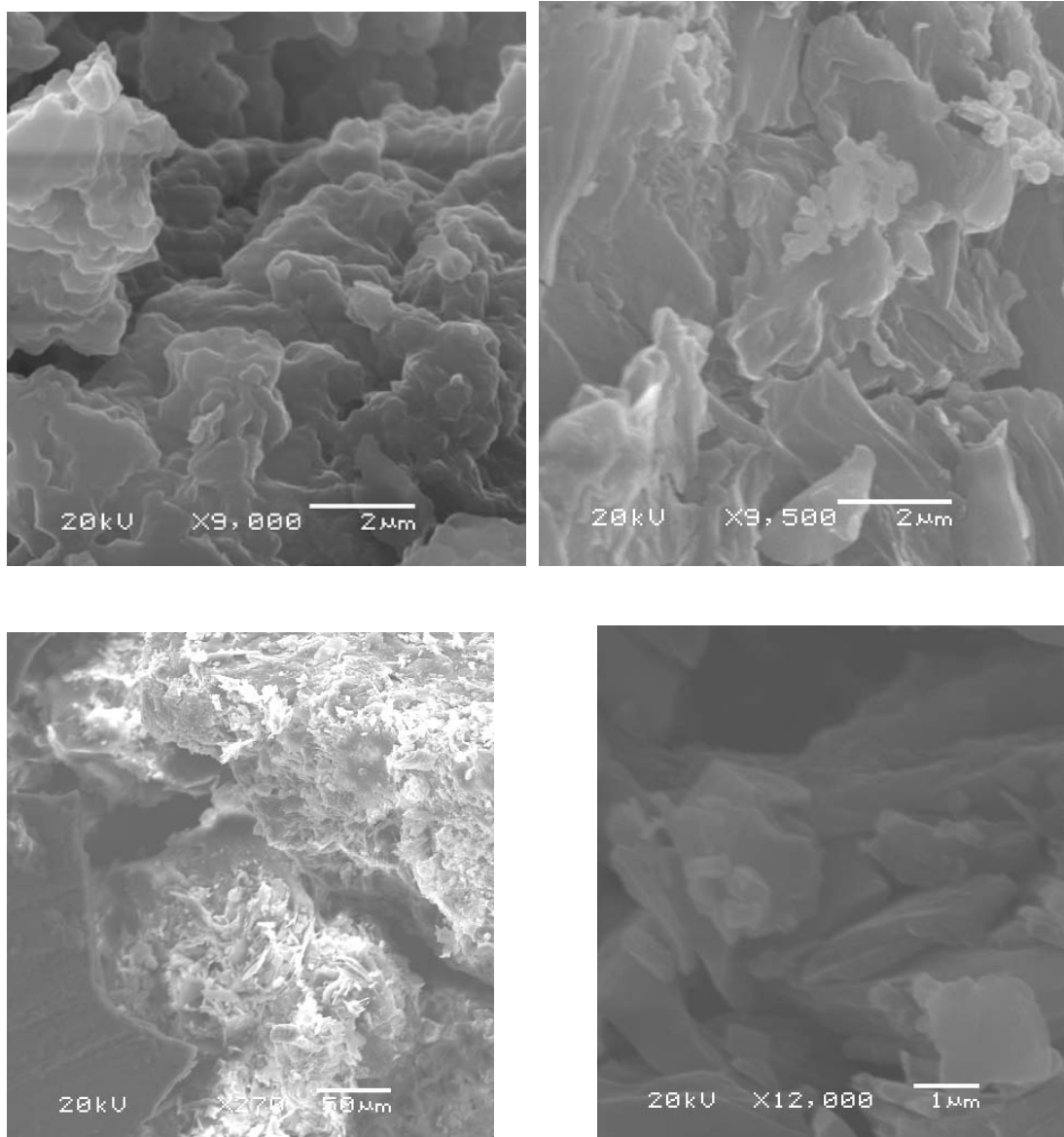
Είναι φανερή από τα τις φωτογραφίες η διαφορά μεταξύ των δύο γραμμικών δειγμάτων. Αν και τα μοριακά βάρη στις τρεις περιπτώσεις είναι παρόμοια, η διαφορά

σχετίζεται κυρίως με την χημική δομή της πολυτυροσίνης. Η απροστάτευτη πολυτυροσίνη έχει στην παράπλευρη ομάδα το υδροξύλιο, σε αντίθεση με την προστατευμένη. Η παρουσία του υδροξυλίου προσδίδει μια διαφορά στην επιφάνεια του δείγματος, λόγω των αλληλεπιδράσεων του υδροξυλίου. Η δομή της προστατευμένης P(L-Tyr) εμφανίζεται να έχει δομή με πιο έντονες γωνίες, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι πιο συμπαγής, σε αντίθεση με την απροστάτευτη P(L-Tyr) όπου η παρουσία του υδροξυλίου της προσδίδει μια πιο σπογγώδη δομή, η οποία αποδίδεται στις απώσεις λόγω των  $-OH$ . Επίσης οι πιο μεγάλες μεγεθύνσεις υποδεικνύουν ότι η προστατευμένη πολυτυροσίνη έχει πιο ομοιόμορφη δομή (άρα και πιο πυκνή) σε αντίθεση με την απροστάτευτη πολυτυροσίνη, που φαίνεται πιο κατακερματισμένη η δομή.

Στις επόμενες φωτογραφίες στα Σχήματα 5.77 και 5.78 απεικονίζονται φωτογραφίες από τα τρία κυκλικά δείγματα, σε διάφορες μεγεθύνσεις.



**Σχήμα 5.77:** Φωτογραφίες SEM των τριών κυκλικών δειγμάτων.



**Σχήμα 5.78:** Φωτογραφίες SEM των τριών κυκλικών δειγμάτων σε μεγαλύτερη μεγέθυνση.

Με βάση αυτές τις φωτογραφίες φαίνεται ότι και στα τρία δείγματα παρατηρείται παρόμοια επιφανειακή εικόνα. Στις εικόνες του Σχήματος 5.77, τα τρία δείγματα φαίνονται αρκετά διαφορετικά σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά τους. Η διαφοροποίηση αυτή που παρατηρείται στην μορφολογία είναι ιδιαίτερα ενθαρυντική, αφού φαίνεται ξεκάθαρα διαφορά στην δομή της επιφάνειας μεταξύ γραμμικών και κυκλικών. Ουσιαστικά είναι το ίδιο δείγμα από άποψη χημικής σύστασης, αλλά από άποψη το πώς διαμορφώνεται η επιφάνεια τους η συμπεριφορά είναι τελείως διαφορετική. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γραμμικών και κυκλικών δειγμάτων. Φαίνεται πιο σπογγώδης η δομή στα κυκλικά σε σχέση με τις απότομες γωνίες που εμφανίζονται στα αντίστοιχα γραμμικά. Στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις παρατηρείται μια ομοιομορφία στα δείγματα, που

όμως πάλι διαφέρει από τις μεγάλες μεγεθύνσεις των γραμμικών. Η σπογγώδης αυτή δομή φαίνεται και στις μεγάλες μεγεθύνσεις, που πάλι είναι σε αντίθεση με την λεία επιφάνεια που παρουσιάζουν οι αντίστοιχες εικόνες των γραμμικών.

### **5.3 Αποτελέσματα Συμπολυμερών, Δομών του Τύπου A-B και A-B-A, Πολυδιενίων [Πολυ(βουταδιένιο), Πολυ(ισοπρένιο)] και Πολυ(σιλοξάνης) με Πολυπεπτίδια [Πολυ(λευκίνη) και Πολυ(τυροσίνη) (Προστατευμένη και Απροστάτευτη)]**

#### **5.3.1 Μοριακός Χαρακτηρισμός**

Για τον χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων υλικών που αποτελούνται από πολυδιένιο (η πολυσιλοξάνη) και πολυπεπτίδια, επιλέχθηκαν διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού, κυρίως μοριακού (για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό υιοθετήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, SEM). Καταρχήν επιλέχθηκε η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, ώστε να προσεγγιστούν τα μοριακά βάρη καθώς και να ελεγχθεί η κατανομή μοριακών βαρών των ενδιάμεσων προϊόντων. Επίσης τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν και με την μέθοδο της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (πρωτονίου και άνθρακα), ώστε να επιβεβαιωθούν οι δομές κάθε φορά, από τις χημικές μετατοπίσεις συγκεκριμένων πρωτονίων αλλά και ανθράκων. Επίσης από το φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$ , θα είναι δυνατόν να αναγνωριστούν οι πρωτοταγείς, οι δευτεροταγείς, οι τριτοταγείς και οι τετεροταγείς άνθρακες στην δομή τόσο των συμβατικών πολυμερών όσο και των πολυπεπτιδίων.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR), ώστε βασικές ομάδες και είδη δεσμών να αναγνωρισθούν. Οι χημικές ομάδες που πιθανόν να βρίσκονται στο κάθε δείγμα δίνουν συγκεκριμένες απορροφήσεις σε συγκεκριμένους κυματάριθμους, οπότε μπορεί να ταυτοποιηθεί εάν κάποιος χημικός δεσμός εμπεριέχεται στο δείγμα που εξετάζεται. Η ένταση της απορρόφησης συνδέεται με την “ποσότητα” της εκάστοτε ομάδας που μπορεί να υπάρχει στο υπό εξέταση δείγμα. Το εύρος της κορυφής σχετίζεται με το χημικό περιβάλλον γύρω από το οποίο βρίσκεται ένας δεσμός ή μία χημική ομάδα, καθώς και το είδος του διαλύτη που ίσως έχει αφήσει υπολείμματα στην ουσία, π.χ. υγρασία από το αδρανές υλικό KBr.

Επίσης χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας (DSC) και της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA). Με αυτές τις τεχνικές είναι δυνατόν να αναγνωρισθούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, ανάμεσα σε δύο αταίριαστες συστάδες, καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες αποσυντίθενται τα δείγματα, δηλαδή σε εκείνο το σημείο που χάνει ουσιαστικά μέρος της μάζας της κάθε συστάδας.

### 5.3.1.1 Αποτελέσματα Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Δείγματα με A: PB, PI (γεωμετρικές ισομέρειες με πολικό μέσο), PDMS και B:P(L-Tyr)

Για τον χαρακτηρισμό αυτών των δειγμάτων με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών χρησιμοποιήθηκε ως φέρων διαλύτης τετραϋδοφουράνιο (THF), αλλά στο δείγμα που χαρακτηριζόταν κάθε φορά εισαγόταν ελάχιστη ποσότητα από το διμέθυλο σουλφοξείδιο (DMSO), για να επιτευχθεί καλύτερη διαλυτότητα για την πολυπεπτιδική συστάδα. Για τα δείγματα αυτά, όπου η μία συστάδα είναι πολυδιένιο και η δεύτερη συστάδα είναι πολυ(τυροσίνη) (και συγκεκριμένα απροστάτευτη), είναι δεδομένη η ασυμβατότητα τους. Εξαιτίας της διαφορετικής φύσης τους, αυτό σχετίζεται με το φορτίο που διαθέτουν οι πολυπεπτιδικές αλυσίδες, όχι μόνο στην κύρια αλυσίδα τους, αλλά και στην παράπλευρη ομάδα τους [το υδροξύλιο στην περίπτωση της απροστάτευτης πολύ(τυροσίνης)]

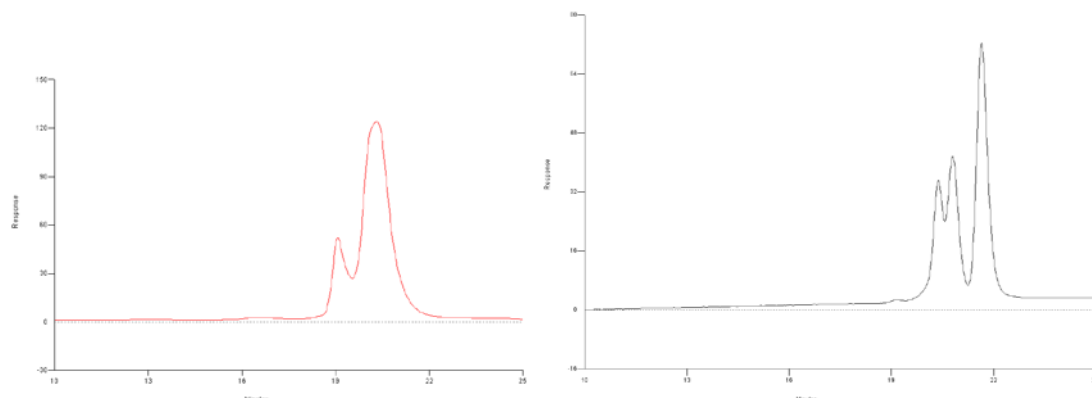
Για την περίπτωση αυτή οι δομές αυτές ονομάζονται rod-coil όπου το coil, αντιστοιχίζεται στο τυχαίο σπείρωμα για τις πολυδιενικές συστάδες, ενώ το rod αναφέρεται στην «άκαμπτη» ράβδο για την πολυ(τυροσίνη). Είναι γεγονός ότι όταν ένα δείγμα που χαρακτηρίζεται, διαλύεται σε μίγμα διαλυτών (THF/DMSO), είναι πιο δύσκολο να γίνει ο χαρακτηρισμός ειδικά όταν ο ένας από τους δύο διαλύτες είναι θ. Το DMSO δεν είναι πολύ καλός διαλύτης για το πολυδιένιο, οδηγώντας σε δυσκολίες κατά τον χαρακτηρισμό. Από την μία πλευρά εμφανίζεται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης λόγω των φορτίων των πολυπεπτιδίων και από την άλλη η χρήση του DMSO για αυξημένη διαλυτότητα του πολυπεπτιδίου που όμως δεν είναι πολύ καλός διαλύτης για το πολυδιένιο.

Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι η θερμοκρασία του οργάνου είναι στους 40°C για να βελτιωθεί η διαλυτότητα. Δεν χρησιμοποιήθηκε διμέθυλο φορμαμίδιο όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα 5.2 για την περίπτωση του χαρακτηρισμού των γραμμικών και κυκλικών πολυπεπτιδίων, αφού είναι κακός διαλύτης για τα πολυδιένια και ο χαρακτηρισμός θα ήταν αδύνατος. Ακόμα η υψηλή θερμοκρασία όπου γίνεται ο χαρακτηρισμός με το DMF (60°C), μπορεί να προκαλούσε πρόβλημα αποικοδόμησης στα πολυδιένια. Στον Πίνακα 5.14, δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τρία δείγματα του τύπου PB-PTyr, PI-PTyr και PDMS-PTyr με απροστάτευτη πολυτυροσίνη και συντομογραφία BT(OH), IT(OH) και ST(OH) αντίστοιχα.

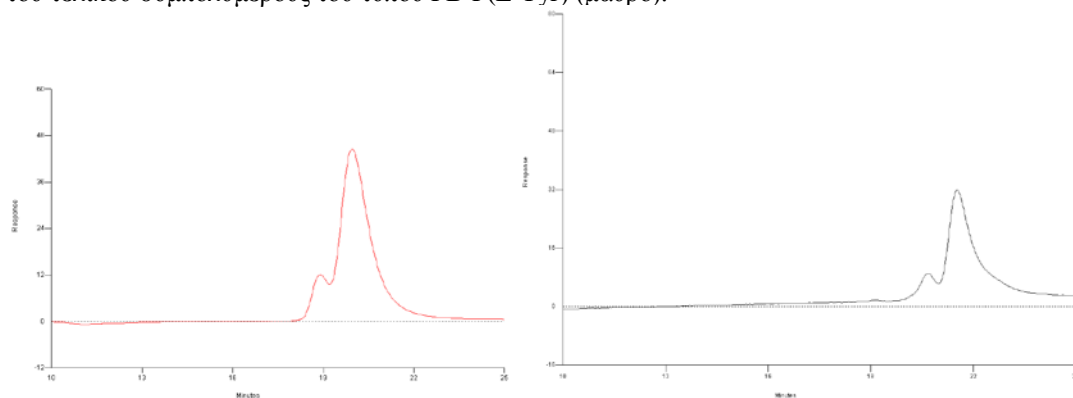
**Πίνακας 5.14:** Μοριακά χαρακτηριστικά για τα δείγματα με την L-Tyr και το Bd, Is, σιλοξάνη

Δείγμα	$\overline{M}_n$	I	$\overline{M}_n$	I	f(%)
	1 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας
BT(OH)	21.590	1,03	19.330	1,05	53
IT(OH)	21.670	1,03	21.350	1,06	50
ST(OH)	12.150	1,02	5.780	1,04	68

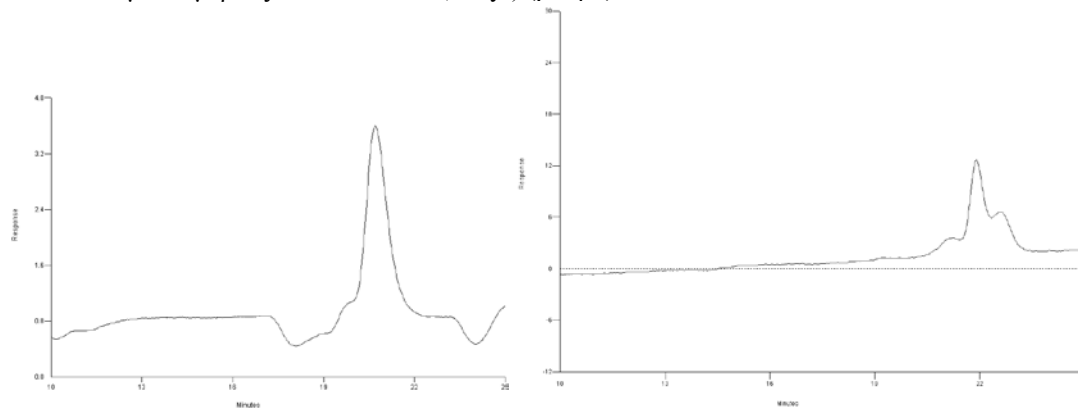
Στα Σχήματα 5.79 - 5.81 απεικονίζονται τα χρωματογραφήματα SEC για τους αρχικούς κλάδους και για τις τελικές δομές. Το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι αρκετά έντονο και αυτό φαίνεται από τις κορυφές που εμφανίζονται στα μεγάλα μοριακά βάρη σε όλα τα χρωματογραφήματα SEC για τα τελικά συμπολυμερή. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι μόνο στα τελικά δείγματα προστέθηκε DMSO αφού εκεί υπήρχε πολυπεπτιδική αλυσίδα. Στα δείγματα του πρώτου κλάδου ο χαρακτηρισμός έγινε μόνο με THF. Αυτό σίγουρα επηρεάζει τα χρωματογραφήματα.



**Σχήμα 5.79:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του Πολυ(βουταδιενίου) (κόκκινο) και του τελικού συμπολυμερούς του τύπου PB-P(L-Tyr) (μαύρο).



**Σχήμα 5.80:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του Πολυ(ισοπρενίου) (κόκκινο) και του τελικού συμπολυμερούς του τύπου PI-P(L-Tyr) (μαύρο).



**Σχήμα 5.81:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (αριστερά) και του τελικού συμπολυμερούς του τύπου PDMS-P(L-Tyr) (δεξιά).

Πρέπει ακόμα να αναφερθεί ότι για τα δείγματα των πολυδιενίων, οι γεωμετρικές ισομέρειες είναι αυτές που προκύπτουν από πολικό μέσο, δηλαδή αυξημένη -1,2 για το πολυ(βουταδιένιο) και αντιστοίχως -3,4/-1,2 για το πολυισοπρένιο. Για το δείγμα της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης τα χρωματογραφήματα SEC προέκυψαν από αρκετά αραιά διαλύματα λόγω δυσκολιών κατά την διάλυση. Ακόμα εξαιτίας του διαφορετικού υδροδυναμικού όγκου της πολυ(τυροσίνης), χρησιμοποιήθηκε διορθωτικός συντελεστής για την εύρεση του τελικού μοριακού βάρους, αφού τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση του οργάνου ήταν πρότυπα πολυστυρένια.

Δείγματα του Τύπου A-B, όπου A (PB PI διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) και P(Leu)]

AB δείγματα όπου A (PB ή PI) και B (P(o-Bn-L-Tyr)), συντέθηκαν συνολικά τέσσερα δείγματα. Δύο δείγματα πολυ(βουταδιενίου) με διαφορετικές γεωμετρικές ισομέρειες και B συστάδα την προστατευμένη πολυτυροσίνη και άλλα δύο δείγματα πολυ(ισοπρενίου) με διαφορετικές μικροδομές και B συστάδα την προστατευμένη τυροσίνη. Ο χαρακτηρισμός μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα συγκεκριμένα δείγματα είναι αρκετά δύσκολος όπως έχει ήδη αναφερθεί, αφού το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι έντονο. Στον Πίνακα 5.15 που ακολουθεί εμφανίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τα τέσσερα αυτά δείγματα.

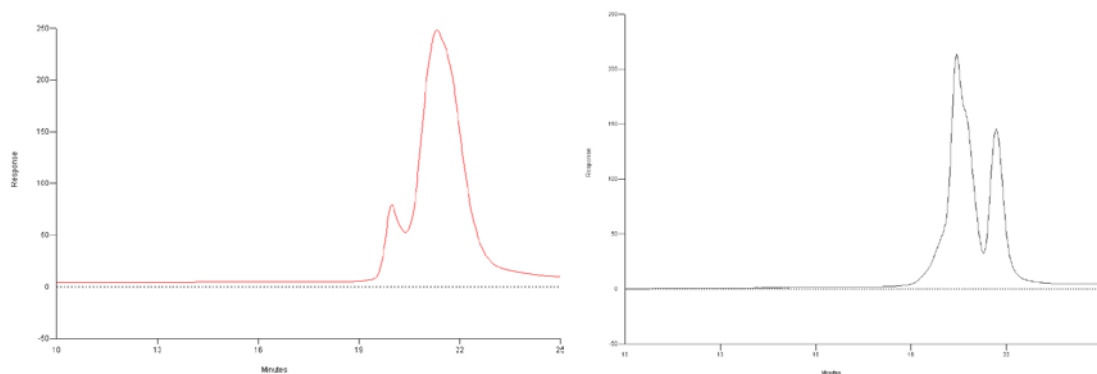
**Πίνακας 5.15:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα δείγματα τύπου AB: όπου A πολυδιένιο διαφορετικής γεωμετρικής ισομέρειας και B προστατευμένη Πολυ(τυροσίνη)

Δείγμα	$\overline{M}_n$	I	$\overline{M}_n$	I	f(%)
	1 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας
<b>BT p</b>	22.100	1,05	20.420	1,06	52
<b>BT np</b>	15.401	1,04	15.590	1,05	50
<b>IT p</b>	16.390	1,05	13.170	1,07	56
<b>IT np</b>	14.300	1,07	18.380	1,08	44

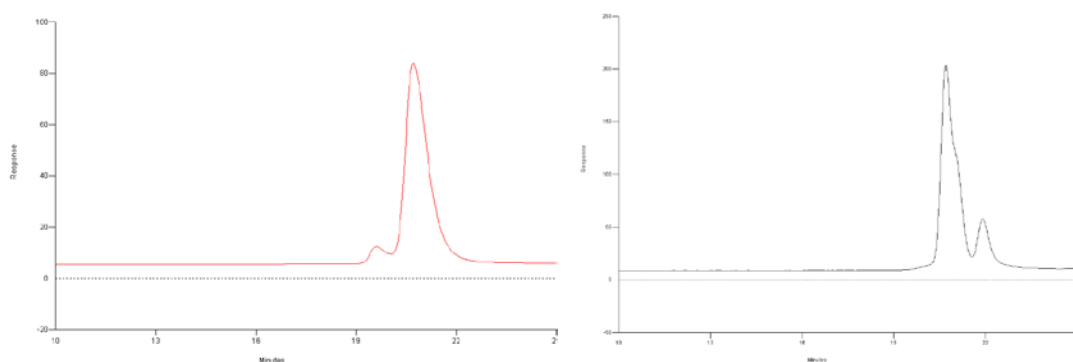
Στα παρακάτω Σχήματα 5.82 – 5.85 δίνονται τα χρωματογραφήματα SEC για τα τέσσερα δείγματα, όπου το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι ιδιαίτερα έντονο, για τους λόγους που έχουν αναφερθεί. Το πρόβλημα της διαλυτότητας προκύπτει από την δυσκολία διάλυσης του πολυδιενίου στο DMSO το οποίο εισάγεται υποχρεωτικά στο δείγμα για αύξηση της διαλυτότητας του πολυπεπτιδίου σε συνδυασμό με την δυνατότητα



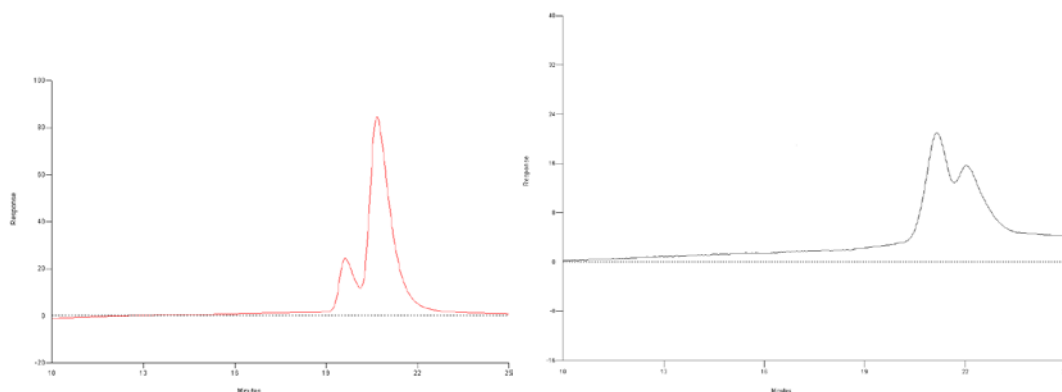
συσσωμάτωσής τους. Η συντομογραφία p και np αναφέρεται αντίστοιχα με την χρήση πολικού μέσου (p) ή χωρίς την χρήση πολικού μέσου (np).



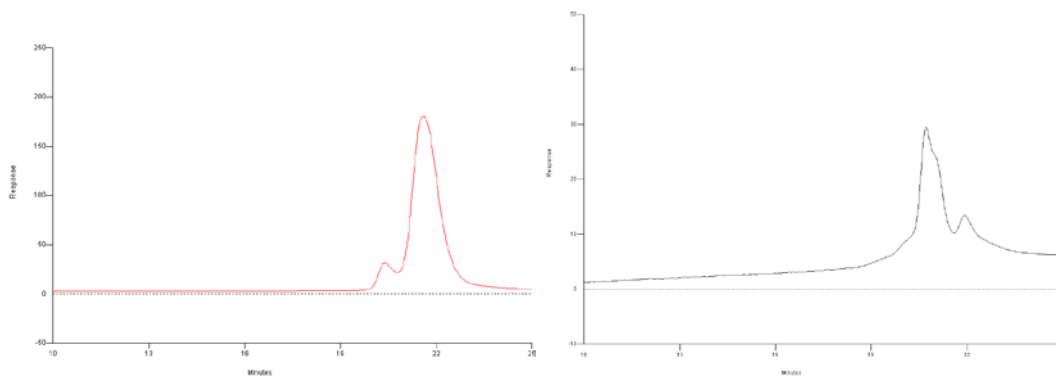
**Σχήμα 5.82:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του PB υψηλής μικροδομής -1,2 (κόκκινο) και του τελικού δείγματος PB<sub>1,2</sub>P(o-Bn-L-Tyr).



**Σχήμα 5.83:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του PB υψηλής μικροδομής -1,4 (κόκκινο) και του τελικού δείγματος PB<sub>1,4</sub>P(o-Bn-L-Tyr).



**Σχήμα 5.84:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του PI υψηλής μικροδομής -1,2 και -3,4 (κόκκινο) και του τελικού δείγματος PI<sub>3,4/1,2</sub>P(o-Bn-L-Tyr).



**Σχήμα 5.85:** Χρωματογραφήματα SEC της πρώτης συστάδας του PI υψηλής μικροδομής -1,4 (κόκκινο) και του τελικού δείγματος  $PI_{1,4}P(o-Bn-L-Tyr)$ .

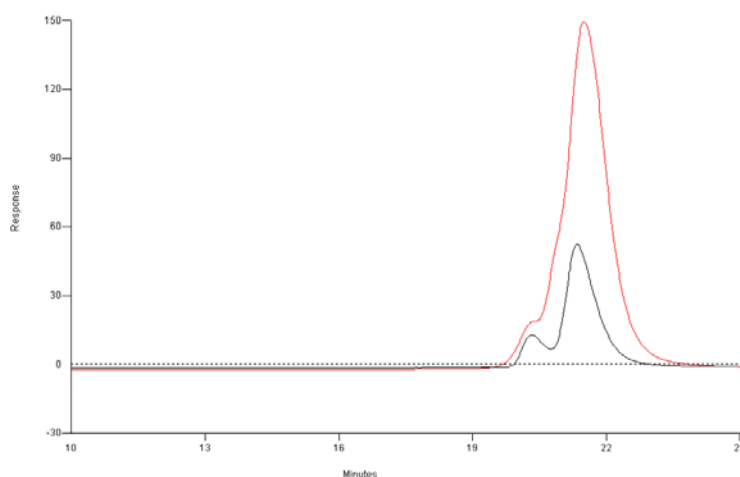
Όπως φαίνεται και από τα χρωματογραφήματα οι κατανομές μοριακών βαρών για τους πρώτους κλάδους είναι στενές και συγκεκριμένα μικρότερες από 1,1. Να σημειωθεί ότι η δεύτερη μικρότερη σε ύψος κορυφή που εμφανίζεται σε όλα τα χρωματογραφήματα SEC των πρώτων κλάδων, οφείλεται στον τρόπο τερματισμού του δειγματολήπτη, όχι υπό κενό αλλά στο περιβάλλον με μεθανόλη. Η κορυφή αντιστοιχεί σχεδόν στο διπλάσιο μοριακό βάρος εξαιτίας της ευκολίας διμερισμού των ενεργών κέντρων κατά τον τερματισμό με την μεθανόλη. Στα τελικά δείγματα φαίνεται έντονο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι το τελικό συμπολυμερές έχει διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται ανάμεσα στις δύο συστάδες (είτε αυτές είναι μεταξύ των συστάδων, είτε μεταξύ των συστάδων και του διαλύτη). Δηλαδή ένα συμπολυμερές αποτελούμενο από συστάδες μόνο πολυδιενικές θα έχει μεγαλύτερο υδροδυναμικό όγκο από ένα συμπολυμερές όπου η μία συστάδα του είναι πολυ(πεπτιδίο). Στην δεύτερη περίπτωση το μακρομόριο είναι πιο συρικνωμένο, λόγω των αλληλεπιδράσεων της αλυσίδας με τον διαλύτη.

Για τα δείγματα AB όπου A (PB ή PI) και B (P(Leu), συντέθηκαν επίσης τέσσερα δείγματα. Δύο δείγματα πολυ(βουταδιενίου) με διαφορετικές γεωμετρικές ισομέρειες και B συστάδα την πολυλευκίνη και άλλα δύο δείγματα πολύ(ισοπρενίου) με διαφορετικές μικροδομές και B συστάδα την Πολυ(λευκίνη) αντίστοιχα. Ο χαρακτηρισμός μέσω της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών για τα συγκεκριμένα δείγματα είναι αρκετά δύσκολος όπως έχει ήδη αναφερθεί, αφού το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι έντονο και μάλιστα στις περιπτώσεις αυτές είναι ακόμα πιο έντονο, αφού η πολυ(λευκίνη) είναι πιο δυσδιάλυτη από την πολυ(τυροσίνη). Στον Πίνακα 5.16 που ακολουθεί δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τα τέσσερα αυτά δείγματα.

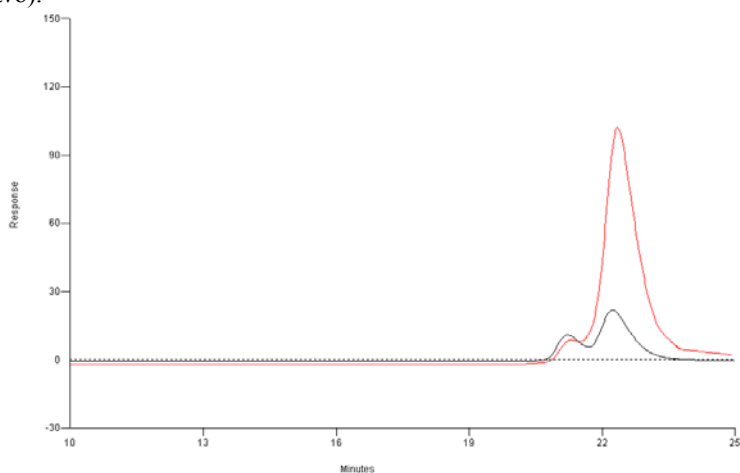
**Πίνακας 5.16:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα δείγματα τύπου AB όπου Α πολυδιένιο διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών και Β Πολυ(λευκίνη). Οι συντομογραφίες p και np αντιστοιχούν στην χρησιμοποίηση πολικών μέσων ή όχι αντίστοιχα

Δείγμα	$\overline{M}_n$ 1 <sup>ης</sup> συστάδας	I 1 <sup>ης</sup> συστάδας	$\overline{M}_n$ 2 <sup>ης</sup> συστάδας	I 2 <sup>ης</sup> συστάδας	F(%) 1 <sup>ης</sup> συστάδας
<b>BL p</b>	13.910	1,06	13.430	1,04	51
<b>BL np</b>	6.240	1,05	7.070	1,05	47
<b>PL p</b>	12.000	1,08	13.340	1,06	47
<b>PL np</b>	12.200	1,06	15.590	1,04	44

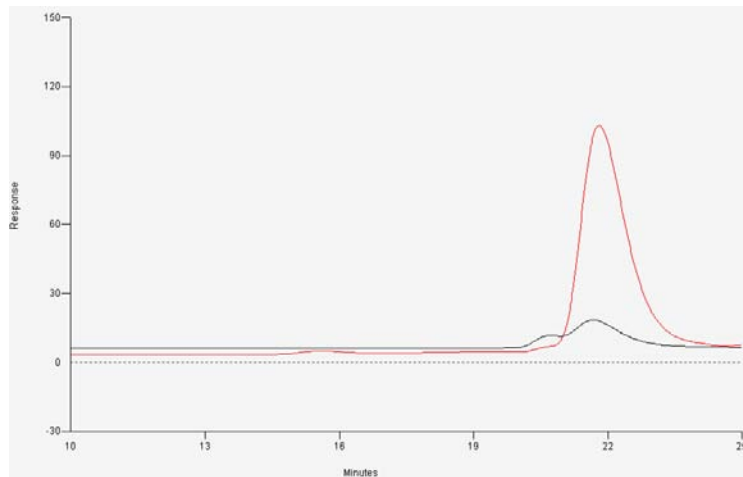
Στα χρωματογράφημα SEC (Σχήματα 5.86 - 5.89) που ακολουθούν δίνονται τα τέσσερα δείγματα, όπου με κόκκινο εμφανίζεται η πρώτη συστάδα και με μαύρο το τελικό συμπολυμερές αντίστοιχα. Όπως προηγουμένως έτσι και εδώ υπάρχει έντονο το φαινόμενο της συσσωμάτωσης, για το τελικό συμπολυμερές.



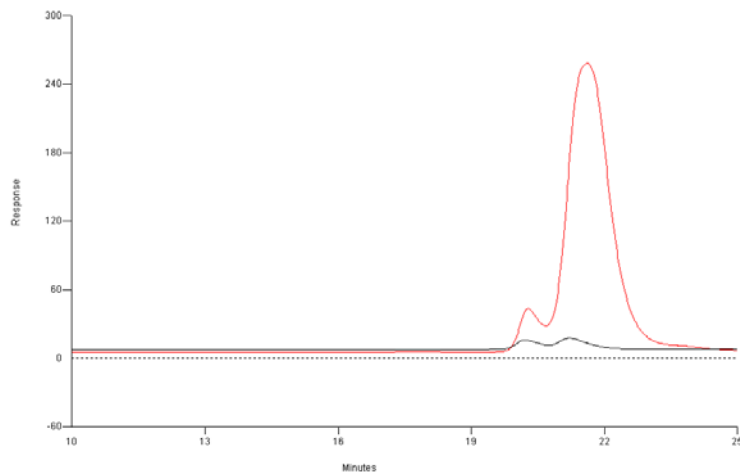
**Σχήμα 5.86:** Χρωματογράφημα SEC του τελικού συμπολυμερούς PB<sub>1,2</sub>P(Leu) (μαύρο) και της πρώτης συστάδας (κόκκινο).



**Σχήμα 5.87:** Χρωματογράφημα SEC του τελικού συμπολυμερούς PB<sub>1,4</sub>P(Leu) (μαύρο) και της πρώτης συστάδας (κόκκινο).



**Σχήμα 5.88:** Χρωματογράφημα SEC του τελικού συμπολυμερούς  $PI_{1,2/3,4}P(Leu)$  (μαύρο) και της πρώτης συστάδας (κόκκινο).



**Σχήμα 5.89:** Χρωματογράφημα SEC του τελικού συμπολυμερούς  $PI_{1,4}P(Leu)$  (μαύρο) και της πρώτης συστάδας (κόκκινο).

Τα χρωματογραφήματα των συμπολυμερών και στα τέσσερα δείγματα είναι αρκετά αραιά αφού είναι πολύ δύσκολο να διαλυθούν τελείως από το χρησιμοποιούμενο μίγμα των διαλυτών. Να σημειωθεί ότι έγινε πρώτα πειράματα εξέτασης της διαλυτότητας των συμπολυμερών σε μίγματα διαφόρων διαλυτών και σε διαφορετικές αναλογίες και από αυτά επιλέχθηκαν τα καλύτερα αποτελέσματα. Όπως και προηγουμένως παρουσιάζεται ίδια συμπεριφορά, όσο αφορά στην συσώματωση παρόμοια του πολυπεπτιδίου στα τελικά συμπολυμερή. Επίσης για τον υπολογισμό των συστάδων της πολυλευκίνης χρησιμοποιήθηκε διορθωτικός συντελεστής, αφού η πολυ(λευκίνη), όπως και η πολυτροσίνη εμφανίζει διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο από τα πρότυπα πολυστυρένια που χρησιμοποιήθηκαν για την βαθμονόμηση της SEC.

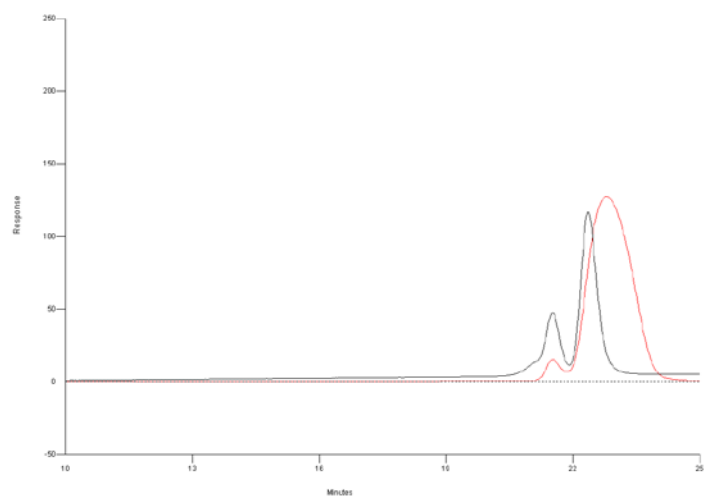
Δείγματα του τύπου A-B-A, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B (P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu))

Ο χαρακτηρισμός για αυτά τα δείγματα έγινε πάλι με τον ίδιο τρόπο που εφαρμόστηκε για τα δείγματα τύπου A-B, σε διαλύτη THF, στους 40°C. Πάλι για το τελικό δείγμα χρησιμοποιήθηκε ποσότητα DMSO, ώστε να επιτευχθεί καλύτερη διαλυτότητα για την συστάδα του πολυπεπτιδίου. Στον Πίνακα 5.17 που ακολουθεί δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τα δείγματα BTB p, BTB np, ITI p και ITI np, και εδώ η συντομογραφίες εδώ p και np αντιστοιχούν στην χρήση πολικού (p) ή όχι (np) για την σύνθεση του εκάστοτε πολυδιενίου.

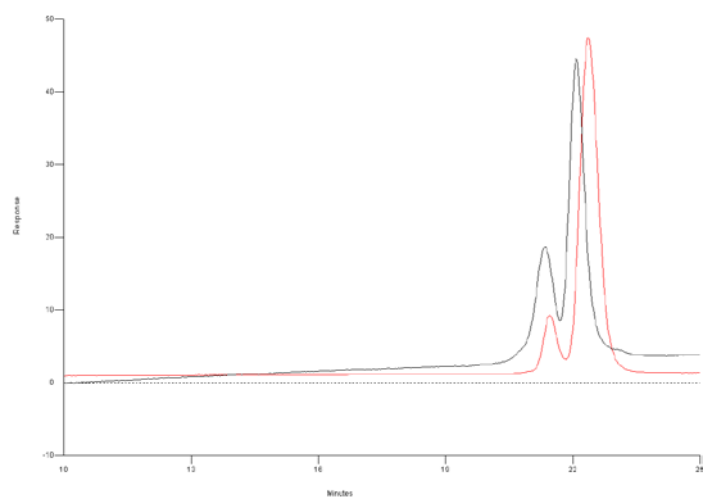
**Πίνακας 5.17:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα δείγματα του τύπου ABA (όπου A πολυδιένιο διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών και B προστατευμένη πολυτυροσίνη)

Δείγμα	$\overline{M}_n$ 1 <sup>ης</sup> συστάδας	I 1 <sup>ης</sup> συστάδας	$\overline{M}_n$ 2 <sup>ης</sup> συστάδας	I Τελικό	f(%) 1 <sup>ης</sup> συστάδας
<b>BTB p</b>	9.070	1,08	7.180	1,04	72
<b>BTB np</b>	13.230	1,03	7.180	1,04	79
<b>ITI p</b>	11.400	1,05	3.680	1,06	86
<b>ITI np</b>	7.750	1,04	3.680	1,06	81

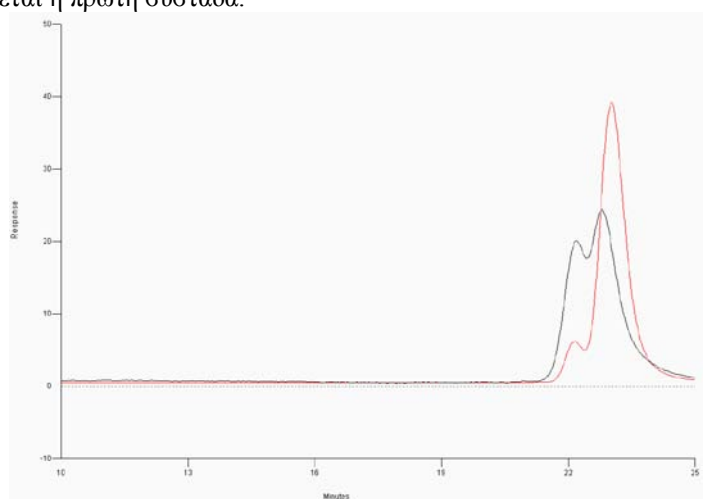
Από τα χρωματογραφήματα που ακολουθούν στα Σχήματα 5.90 - 5.93 φαίνεται ξεκάθαρα, ότι η κορυφή για το τελικό συμπολυμερές αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης από την αρχική συστάδα του. Επίσης το φαινόμενο της συσσωμάτωσης είναι μειωμένο σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα τύπου A-B. Εδώ πλέον η μεσαία συστάδα είναι το πολυπεπτίδιο, ενώ τα άκρα είναι το πολυδιένιο, για αυτό και υπάρχει καλύτερη διαλυτότητα. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει πως όταν το πολυπεπτίδιο βρίσκεται ως κεντρική συστάδα εξαιτίας της μη εμφάνισης ελεύθερων άκρων που δύναται να επηρεάσουν την διαλυτότητα σε μεγάλο βαθμό. Αντίστοιχα τα πολυδιένια (είτε PB είτε PI) εμφανίζουν καλή διαλυτότητα στο THF που είναι ο φέρων διαλύτης της οργανολογίας.



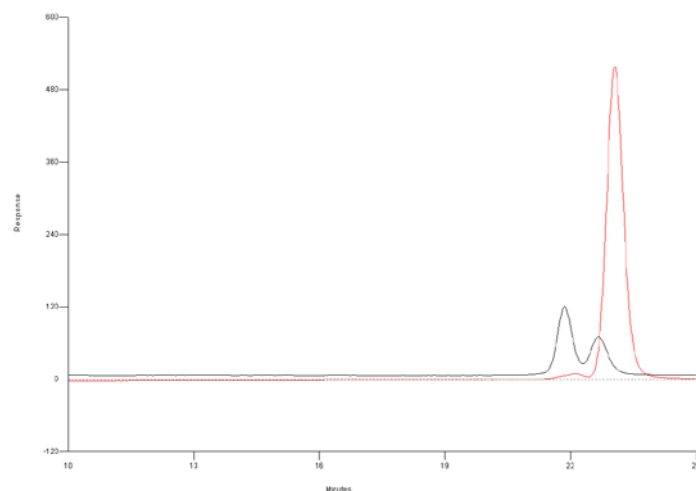
**Σχήμα 5.90:** Χρωματογραφήματα SEC του τελικού συμπολυμερούς τύπου BTB p (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.



**Σχήμα 5.91:** Χρωματογραφήματα SEC του τελικού συμπολυμερούς τύπου BTB pr (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.



**Σχήμα 5.92:** Χρωματογραφήματα SEC του τελικού συμπολυμερούς του τύπου ITI p (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.



**Σχήμα 5.93:** Χρωματογραφήματα του τελικού συμπολυμερούς του τύπου ITI nr (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.

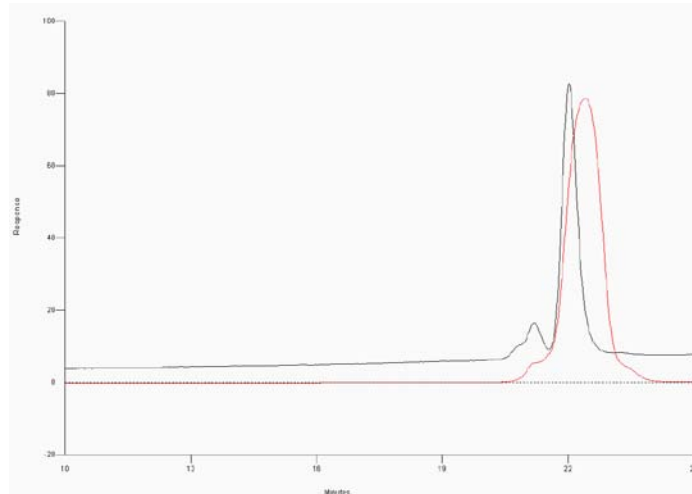
Από τα χρωματογραφήματα διαπιστώνεται η επιτυχής σύζευξη εάν εξαιρέσει κανείς την πρώτη κορυφή που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερα μοριακά βάρη (μικρούς χρόνους έκλουσης) και αντιστοιχεί στα συσσωματώματα των αλυσίδων, που εμφανίζονται να είναι λιγότερα σε σύγκριση με τα δείγματα τύπου AB. Δεν εμφανίζεται άλλη κορυφή, η οποία να αντιστοιχεί στην αρχική πρώτη συστάδα του πολυδιενίου.

Στον Πίνακα 5.18 που ακολουθεί εμφανίζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά για τα δείγματα BLB p, BLB nr, ILI p & ILI nr.

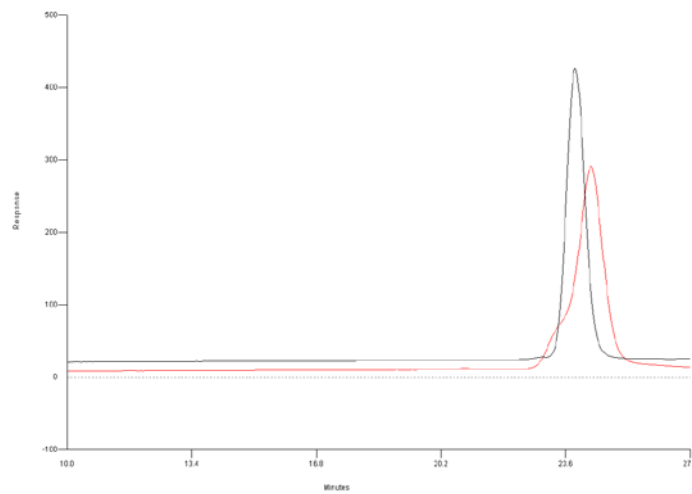
**Πίνακας 5.18:** Αποτελέσματα μοριακού χαρακτηρισμού για τα δείγματα του τύπου ABA, όπου Α πολυδιένιο διαφορετικών μικροδομών και Β Πολυ(λευκίνη)

Δείγμα	$\overline{M}_n$	I	$\overline{M}_n$	I	f(%)
	1 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	2 <sup>ης</sup> συστάδας	1 <sup>ης</sup> συστάδας
<b>BLB p</b>	12.400	1,08	2.600	1,06	90
<b>BLB nr</b>	10.000	1,04	2.600	1,05	88
<b>ILI p</b>	8.790	1,06	4.400	1,06	80
<b>ILI nr</b>	8.490	1,04	4.400	1,05	79

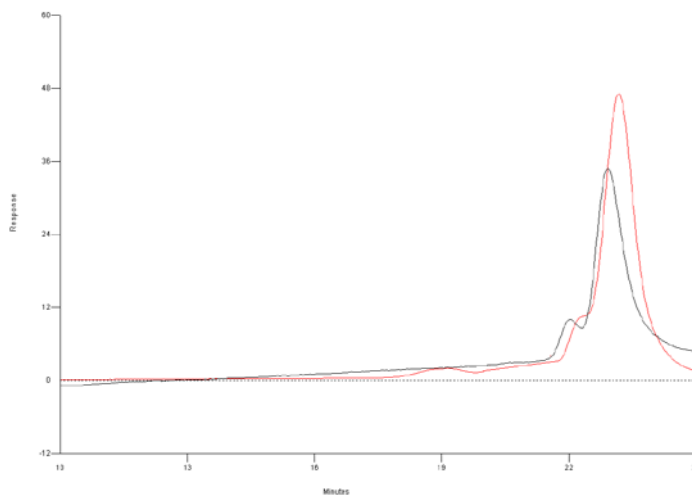
Στα Σχήματα 5.94 - 5.97 που ακολουθούν δίνονται τα χρωματογραφήματα SEC για τα τέσσερα δείγματα, BLB p, BLB nr, ILI p και ILI nr. Με μαύρο χρώμα αναπαρίσταται το χρωματογράφημα SEC για το τελικό δείγμα, ενώ με κόκκινο χρώμα εμφανίζεται η αρχική πρώτη συστάδα.



**Σχήμα 5.94:** Χρωματογραφήματα SEC του τελικού συμπολυμερούς του τύπου BLB p (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.

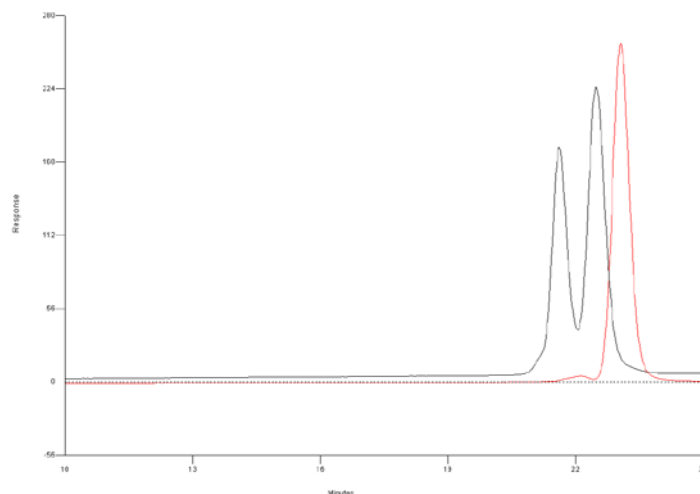


**Σχήμα 5.95:** Χρωματογραφήματα SEC του τελικού συμπολυμερούς του τύπου BLB hp (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.



**Σχήμα 5.96:** Χρωματογραφήματα του τελικού συμπολυμερούς του τύπου ILI p (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.





**Σχήμα 5.97:** Χρωματογραφήματα του τελικού συμπολυμερούς του τύπου PI I<sub>n</sub> (μαύρο), ενώ με κόκκινο απεικονίζεται η πρώτη συστάδα.

Από τα χρωματογραφήματα SEC είναι ξεκάθαρο ότι τα δείγματα θεωρούνται επιτυχημένα, αφού όπως και στην προηγούμενη αλληλουχία δεν παρατηρείται κορυφή σε μικρούς χρόνους έκλουσης που να αντιστοιχίζεται πολυδιένιο.

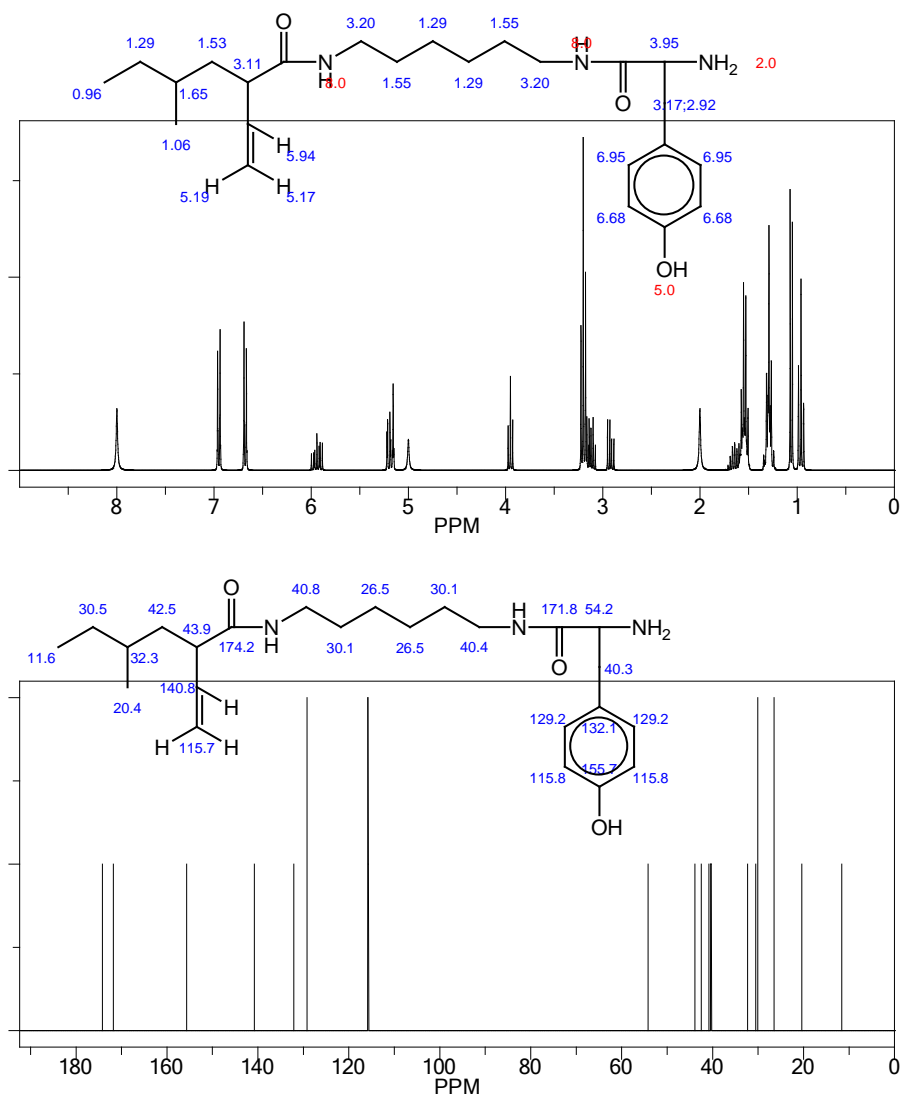
### 5.3.1.2 Αποτελέσματα Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (<sup>1</sup>H-NMR) & Άνθρακα (<sup>13</sup>C-NMR)

#### Δείγματα με PB ή PI (γεωμετρικές ισομέρειες με πολικό μέσο) ή PDMS με P(L-Tyr)

Λόγω της ιδιότυπης φύσης αυτών των δειγμάτων, για τον χαρακτηρισμό σε διάλυμα με την συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιήθηκε μίγμα από δύο δευτεριωμένους διαλύτες ένας που να προσδίδει ικανοποιητική διαλυτότητα για κάθε συστάδα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (για τα πολυδιένια ή την PDMS) και δευτεριωμένο DMSO για την πολυ(τυροσίνη). Δεν επιτεύχθηκε η μέγιστη διαλυτότητα των συστάδων, οπότε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αντιστοιχούν σε μια ποιοτική αναπαράσταση των χημικών μετατοπίσεων που αναμένονται (είτε αυτό είναι φάσμα πρωτονίου είτε άνθρακα). Ο ποσοτικός χαρακτηρισμός δεν ήταν εφικτός όσο αφορά αυτήν την μέθοδο χαρακτηρισμού, αφού πιθανώς κάποιες μετατοπίσεις χάνονται στο τελικό φάσμα λόγω μη ικανοποιητικής διάλυσης. Παρακάτω εμφανίζεται ο Πίνακας 5.19 με χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για το δείγμα του τύπου PB<sub>1,2</sub>-P(L-Tyr) τόσο για το φάσμα του πρωτονίου όσο και για το φάσμα του άνθρακα. Στο Σχήμα 5.98 παρατηρούνται οι θεωρητικά αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις (<sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR) για αυτού του τύπου τα δείγματα.

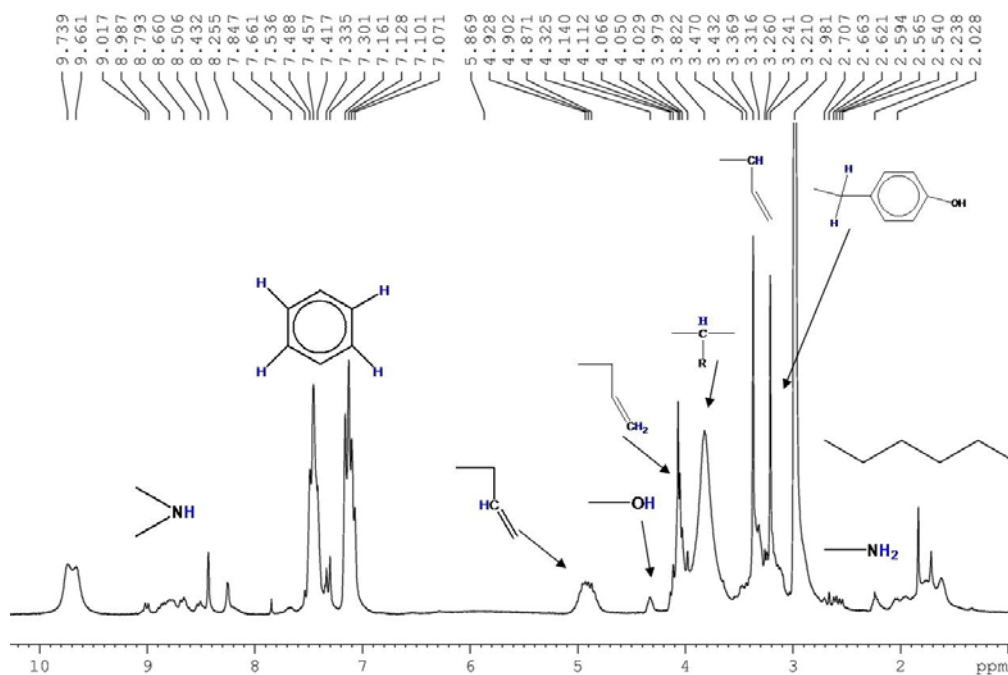
**Πίνακας 5.19:** Θεωρητικά αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις (πρωτονίου & άνθρακα) για το δείγμα PB<sub>1,2</sub>-P(L-Tyr)

ppm	Είδος Ομάδας	ppm	Είδος άνθρακα	Είδος Ομάδας
1-3	Πρωτόνια απαρχητή, Εξαμεθυλενοδιαμίνης, C <sub>1</sub> PB	10-40	1 <sup>ης</sup> (X2) 2 <sup>ης</sup> (X7) 3 <sup>ης</sup>	Άνθρακες απαρχητή, Εξαμεθυλενοδιαμίνης
2		40-45	C <sub>1</sub> 2 <sup>ης</sup> & C <sub>2</sub> 3 <sup>ης</sup> (PB) C 2 <sup>ης</sup> :R	
3		55	3 <sup>ης</sup>	
3,1		115-130	3 <sup>ης</sup> (X4) C <sub>4</sub> 2 <sup>ης</sup>	
4		130	4 <sup>ης</sup>	
5		140	C <sub>3</sub> 3 <sup>ης</sup>	
5,2		155	4 <sup>ης</sup>	
6		170	4 <sup>ης</sup>	
6,6-7				
8				

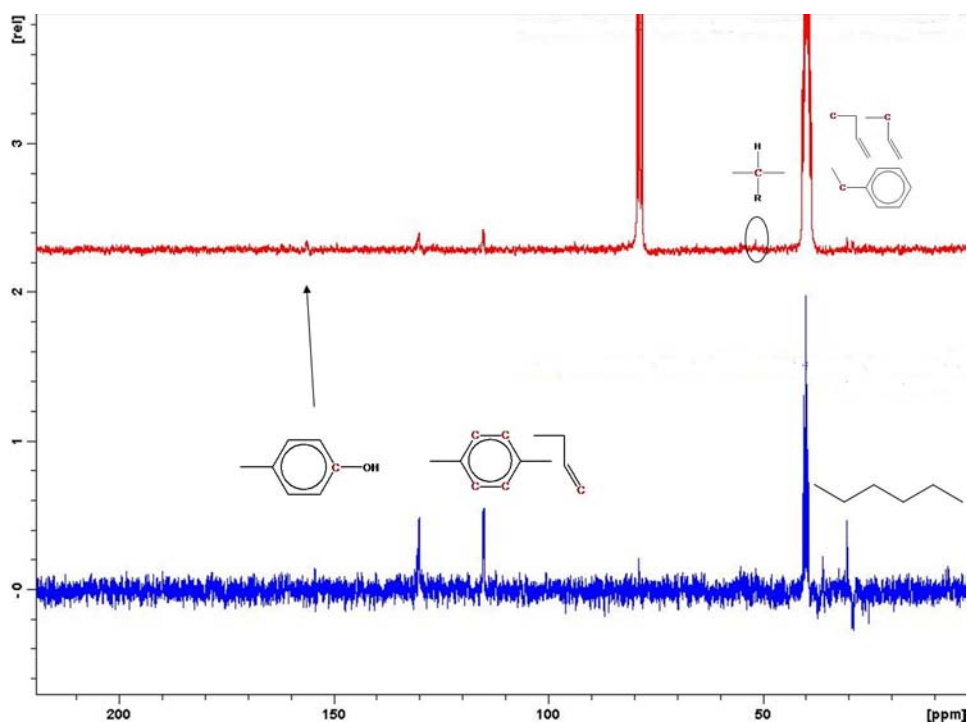


**Σχήμα 5.98:** Θεωρητική αναπαράσταση των φασμάτων  $^1\text{H-NMR}$  (πάνω) και  $^{13}\text{C-NMR}$  (κάτω).

Στα δύο επόμενα Σχήματα 5.99 και 5.100 δίνονται τα πειραματικά φάσματα για  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$ , με τις χαρακτηριστικές ομάδες να συμβολίζονται στις αντίστοιχες χημικές μετατοπίσεις.



Σχήμα 5.99: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PB}_{1,2}\text{-P(L-Tyr)}$ .



Σχήμα 5.100: Φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$  (πάνω) και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  (κάτω) για το δείγμα  $\text{PB}_{1,2}\text{-P(L-Tyr)}$ .

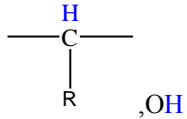
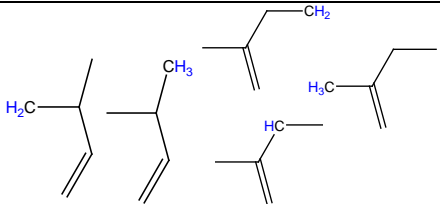
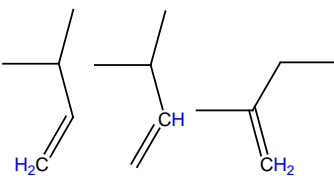
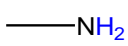
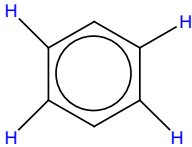
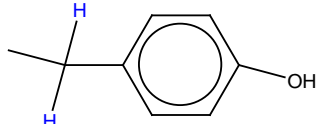
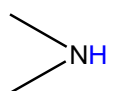
Με βάση τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές για τα φάσματα πρωτονίου και άνθρακα, έγιναν οι αντιστοιχίσεις με τα πειραματικά δεδομένα για τα αντίστοιχα φάσματα. Από το φάσμα πρωτονίου, αν και παρατηρείται μια μεταβολή στα ppm εμφανίζονται οι αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις, κυρίως των αρωματικών πρωτονίων (λόγω της παράπλευρης ομάδας της πολυτυροσίνης), αλλά και από το πολυ(βουταδιένιο) (κυρίως για τα πρωτόνια των ανθράκων 3 και 4). Επίσης εμφανίζονται και τα πρωτόνια από την κύρια

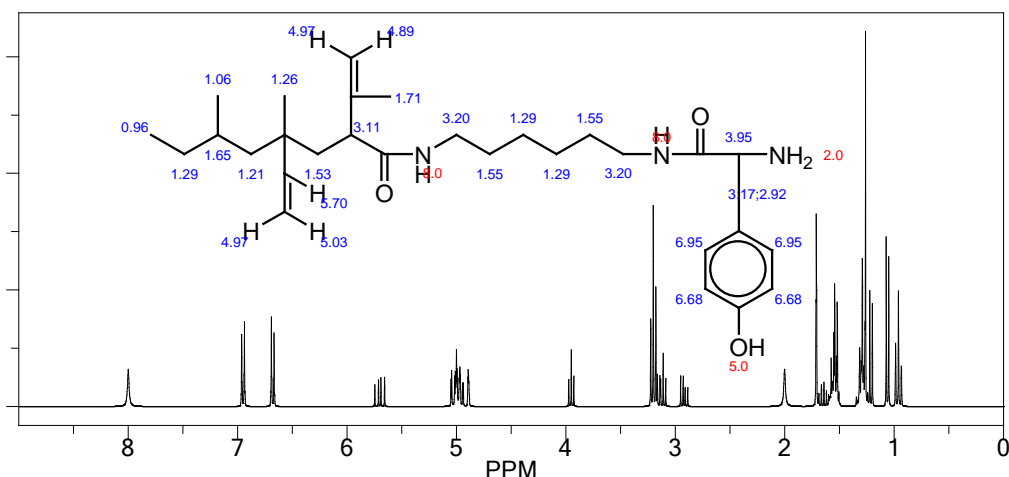
αλυσίδα της πολυτυροσίνης. Το φάσμα άνθρακα δεν έδωσε πολύ καλές πληροφορίες. Όμως εξάχθηκαν ικανοποιητικά συμπεράσματα κυρίως για τους άνθρακες του απαρχητή, τους αρωματικούς, ορισμένους του πολυ(βουταδιενίου) και για ένα από την κύρια αλυσίδα της πολυτυροσίνης. Λόγω της δυσκολίας διαλυτότητας των δύο συστάδων ίσως κάποιες χημικές μετατοπίσεις να μην εμφανίζονται ξεκάθαρα. Αυτό ισχύει και για τα δύο φάσματα, πρωτονίου και άνθρακα.

Επίσης όσο αφορά στα πρωτόνια των άκρων (απαρχητή sec-BuLi, αλλά και τα άμινο άκρα) αυτά φαίνεται να είναι στην ίδια αναλογία. Δηλαδή όσα άκρα είναι άμινο, άλλα τόσα αντιστοιχούν και στα βούτυλο άκρα του απαρχητή με τον οποίο έγινε ο πολυμερισμός των διενίων ή της σιλοξάνης. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει πιθανότα ότι για κάθε συστάδα πολυ(βουταδιενίου), αντιστοιχίζεται μια συστάδα πολυ(τυροσίνης). Επίσης με βάση τα αρωματικά πρωτόνια της πολυ(τυροσίνης) και τα πρωτόνια από τους άνθρακες 3 και 4 του πολυ(βουταδιενίου), προκύπτει μία πρώτη ένδειξη για τα σχετικά mole των δύο συστάδων. Κάνοντας τους απαραίτητους υπολογισμούς προκύπτει ότι τα moles του πολυ(βουταδιενίου) είναι 56% κ.β ενώ της πολυ(τυροσίνης) είναι 44% κ.β.

Το επόμενο δείγμα από το οποίο εξήχθησαν συμπεράσματα ήταν το PI<sub>3,4/1,2</sub>-P(L-Tyr). Στον Πίνακα 5.20, που ακολουθεί δίνονται οι θεωρητικές τιμές για το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR ενώ στο Σχήμα 5.101 εμφανίζεται το θεωρητικό φάσμα για το συγκεκριμένο δείγμα.

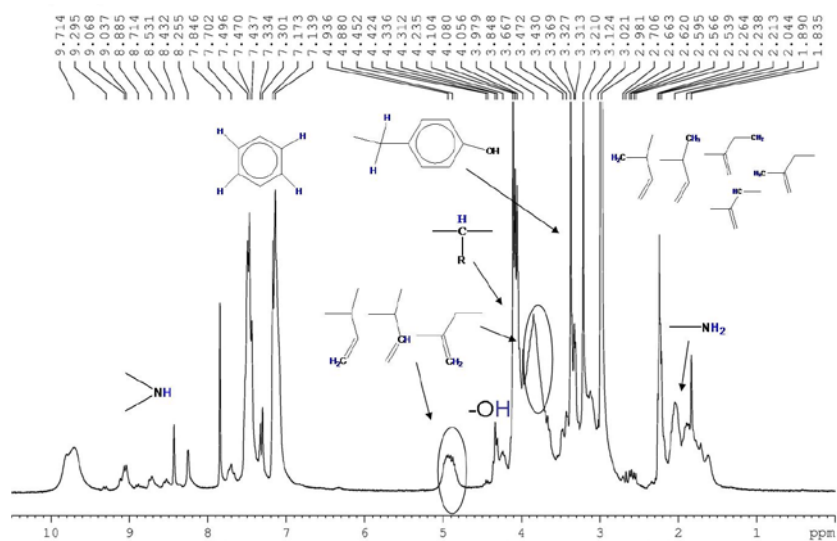
**Πίνακας 5.20:** Θεωρητικά αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις (πρωτονίου & άνθρακα) για το δείγμα PI<sub>1,2/3,4</sub>-P(L-Tyr)

ppm	Είδος Ομάδας	ppm	Είδος Ομάδας
1-3,2	Sec-BuLi, Εξαμεθυλενοδιαμίνη	4,5	
1,2-3		4,9-5,7	
2		6,6-7	
3		8	



Σχήμα 5.101: Θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PI}_{3,4/1,2}\text{-P(L-Tyr)}$ .

Στο Σχήμα 5.102 αναπαρίσταται το πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συγκεκριμένο δείγμα, στο οποίο έχουν αναγνωριστεί συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις.



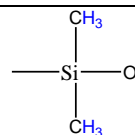
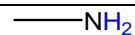
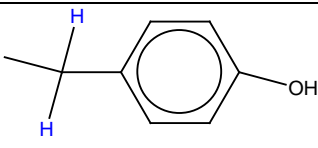
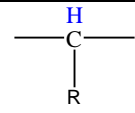
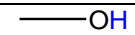
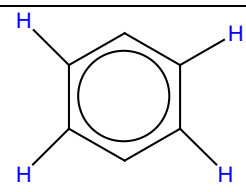
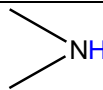
Σχήμα 5.102: Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα  $\text{PI}_{3,4/1,2}\text{-P(L-Tyr)}$ .

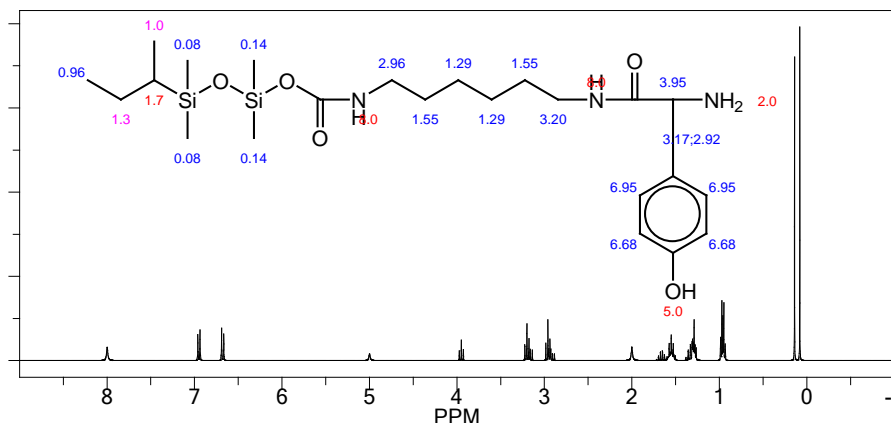
Από το φάσμα πρωτονίου, με βάση τις θεωρητικές προβλέψεις αναγνωρίστηκαν χαρακτηριστικά πρωτόνια των συστάδων. Ιδίως τα αρωματικά από την παράπλευρη ομάδα της πολυτυροσίνης, του πολυ(ισοπρενίου) (και των δύο μικροδομών 1,2 και 3,4), καθώς και πρωτόνια από την κύρια αλυσίδα της πολυτυροσίνης. Επίσης με βάση τα άκρα φάνηκε, ότι όσα άκρα αντιστοιχούν σε άμινο, αντιστοιχούν και σε βούτυλο άκρα. Χρησιμοποιώντας τα αρωματικά πρωτόνια και τα πρωτόνια από τις μικροδομές 1,2 και 3,4 του πολυ(ισοπρενίου) (από την -1,2 τα πρωτόνια των ανθράκων 3 και 4, ενώ από την -3,4 τα πρωτόνια του άνθρακα 1), βρέθηκε η αναλογία των moles. Για το πολυ(ισοπρένιο) προέκυψε 53% κ.β και για την

πολυτυροσίνη 47%κ.β. Πρέπει ακόμα να ανφερθεί ότι στην περιοχή όπου δίνει χημική μετατόπιση η ομάδα του -OH, εμφανίζουν χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις και πρωτόνια των πο υδιενίων. Για αυτό και πιθανότατα η χημική μετατόπιση της υδροξυλομάδας επικαλύπτεται.

Για το δείγμα PDMS-P(L-Tyr), προσδιορίστηκαν οι θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις που αναμένονται και απεικονίζονται στον Πίνακα 5.21. Στο Σχήμα 5.103 δίνεται η θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος <sup>1</sup>H-NMR του συγκεκριμένου δείγματος.

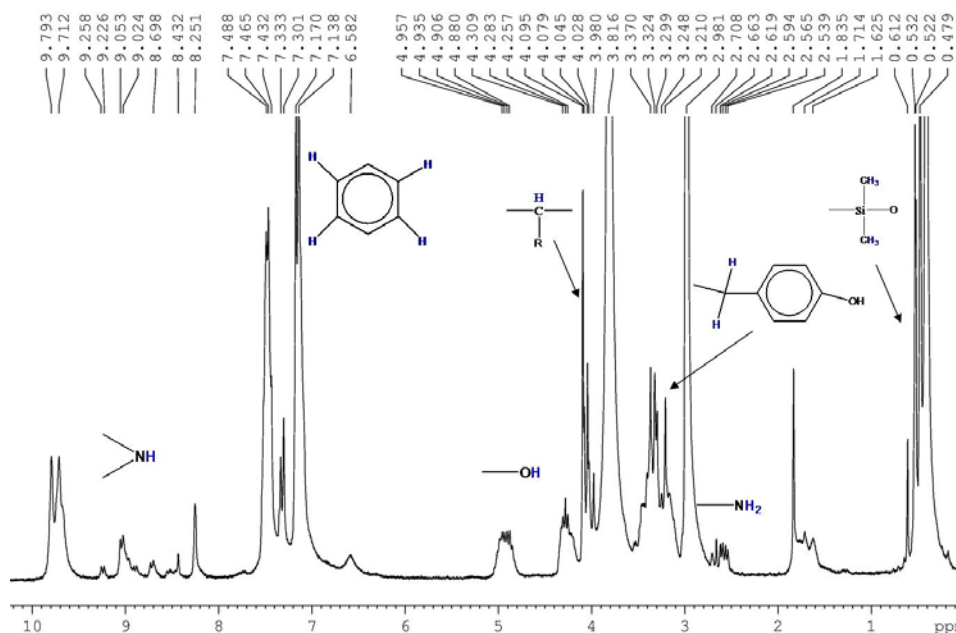
**Πίνακας 5.21:** Θεωρητικές τιμές για το φάσμα πρωτονίου για το δείγμα PDMS-P(L-Tyr)

ppm	Είδος ομάδας
0,5	
1-3,2	sec-BuLi, εξαμεθυλενοδιαμίνη
2	
3	
4	
5	
6,6-7	
8	



**Σχήμα 5.103:** Θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα PDMS-P(L-Tyr).

Στο Σχήμα 5.104 παρουσιάζεται το πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα PDMS-P(L-tyr), με τις συγκεκριμένες περιοχές ταυτοποιημένες ανάλογα με το είδος του πρωτονίου πάνω στο φάσμα.



**Σχήμα 5.104:** Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα PDMS-P(L-Tyr).

Με βάση τις θεωρητικές και αναμενόμενες χημικές μετατοπίσεις αναγνωρίστηκαν στο φάσμα χαρακτηριστικά πρωτόνια από την συγκεκριμένη δομή. Επίσης από τα άκρα πάλι βρέθηκε ότι συμμετέχουν και τα δύο το ίδιο στην χημική δομή, άρα δεν προκύπτει περίσσεια στα άμινο άκρα (π.χ ελεύθερο πολυπεπίδιο ή πολυμερές με άμινο άκρα που δεν αντέδρασε) ή βούτυλο άκρα (που επίσης δεν αντέδρασαν). Προσδιορίστηκε όπως και προηγουμένως η αναλογία των moles κ.β για τις δύο συστάδες. Για την Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) χρησιμοποιήθηκαν τα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δύο μεθυλίων της, ενώ για την

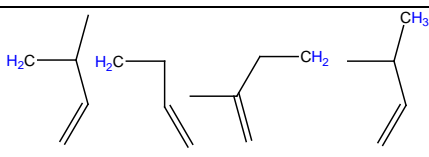
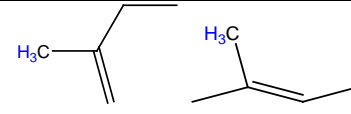
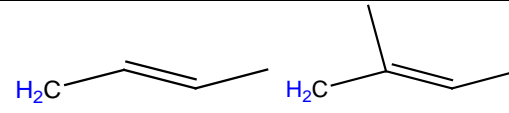
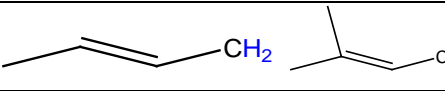
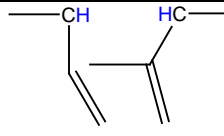
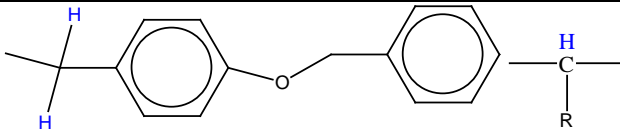
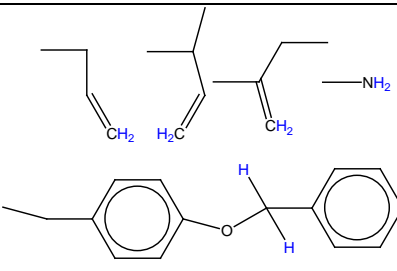
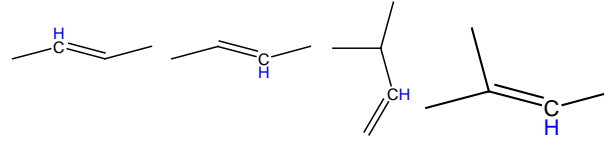
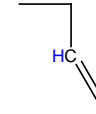
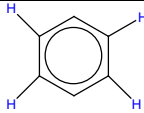



πολυ(τυροσίνη) τα αρωματικά πρωτόνια. Βρέθηκε λοιπόν ότι τα moles της PDMS είναι 60% κ.β, ενώ για την πολυτυροσίνη είναι 40% κ.β.

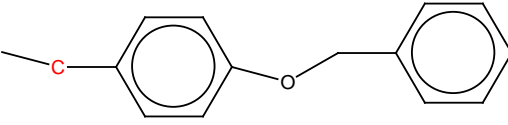
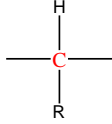
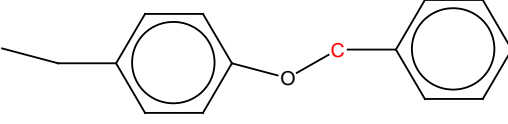
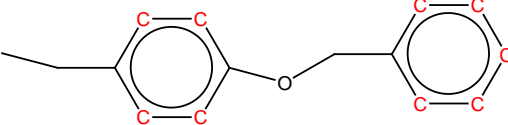
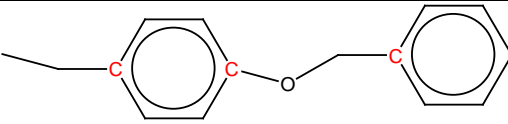
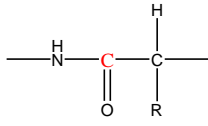
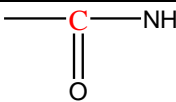
Δείγματα του Τύπου A-B, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu)]

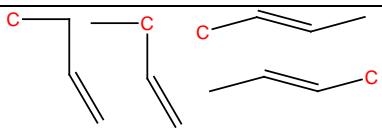
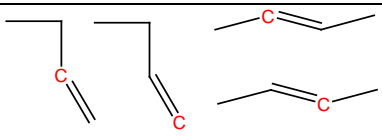
Φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  αναλύθηκαν για όλα τα δείγματα, ενώ τα φάσματα  $^{13}\text{C-NMR}$  ελήφθησαν μόνο στα δείγματα PB και PB nr, με σκοπό να επιβεβαιωθεί η σύνθεση των τελικών συμπολυμερών. Στην συνέχεια ακολουθεί Πίνακας 5.22 όπου αναφέρονται όλες οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για το φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για πρωτόνια του πολυ(βουταδιενίου), πολυ(ισοπρενίου) (διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών ή μικροδομών) καθώς και της προστατευμένης πολυ(τυροσίνης). Επίσης δίνονται στον Πίνακα 5.23 οι θεωρητικές χημικές μετατοπίσεις για το φάσμα  $^{13}\text{C-NMR}$ , για το πολυ(βουταδιένιο) (διαφορετικών μικροδομών) και της προστατευμένης πολυ(τυροσίνης).

**Πίνακας 5.22:** Θεωρητικές προβλέψεις για τις χημικές μετατοπίσεις πρωτονίου που αντιστοιχούν στο Πολυ(βουταδιένιο), Πολυ(ισοπρένιο) (διαφορετικών μικροδομών) και στη προστατευμένη Πολυ(τυροσίνη)

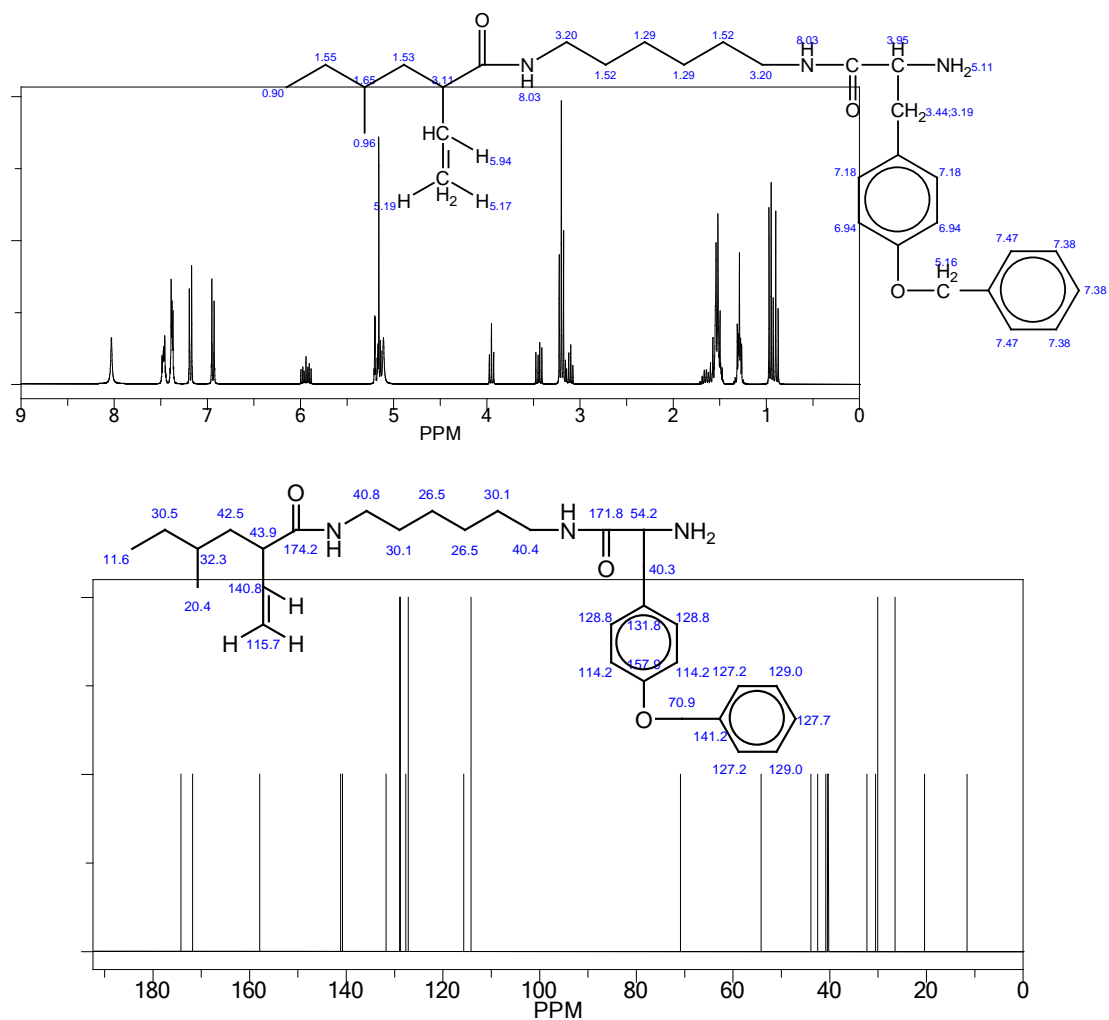
Χημικές μετατοπίσεις ppm	Χαρακτηριστική ομάδα
1-1,5 & 3,2	Sec-BuLi, εξαμεθυλενοδιαμίνη
1,5	
1,8	
2	
2,8	
3,1	
3,4	
5-5,2	
5,6-5,7	
6	
6,5-7,5	
8	

**Πίνακας 5.23:** Θεωρητικές προβλέψεις για τις χημικές μετατοπίσεις άνθρακα που αντιστοιχούν στις δομές Πολυ(βουταδιενίου), (διαφορετικών μικροδομών) και στη προστατευμένη Πολυ(τυροσίνη)

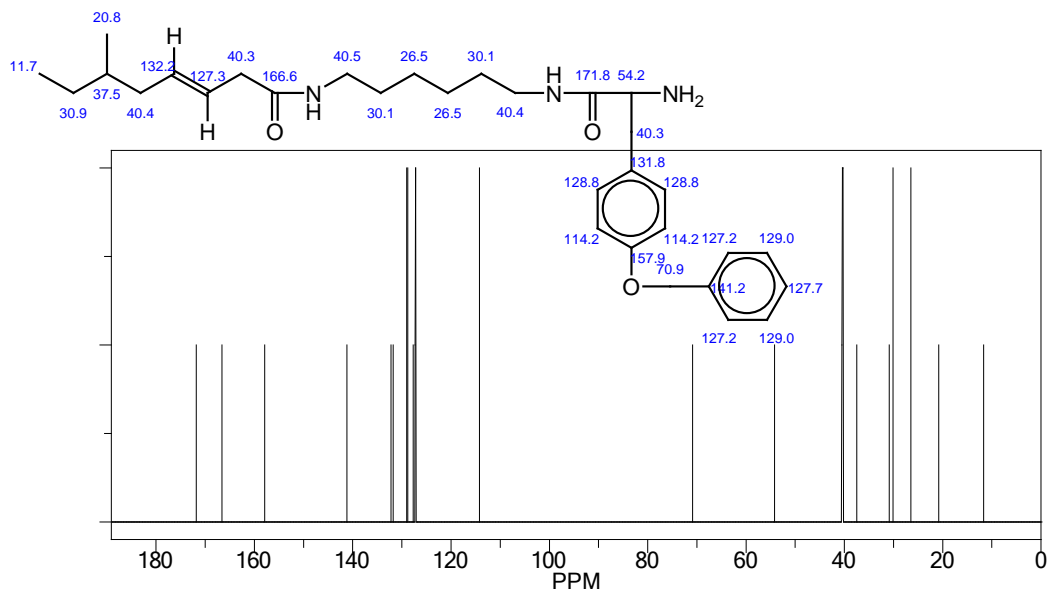
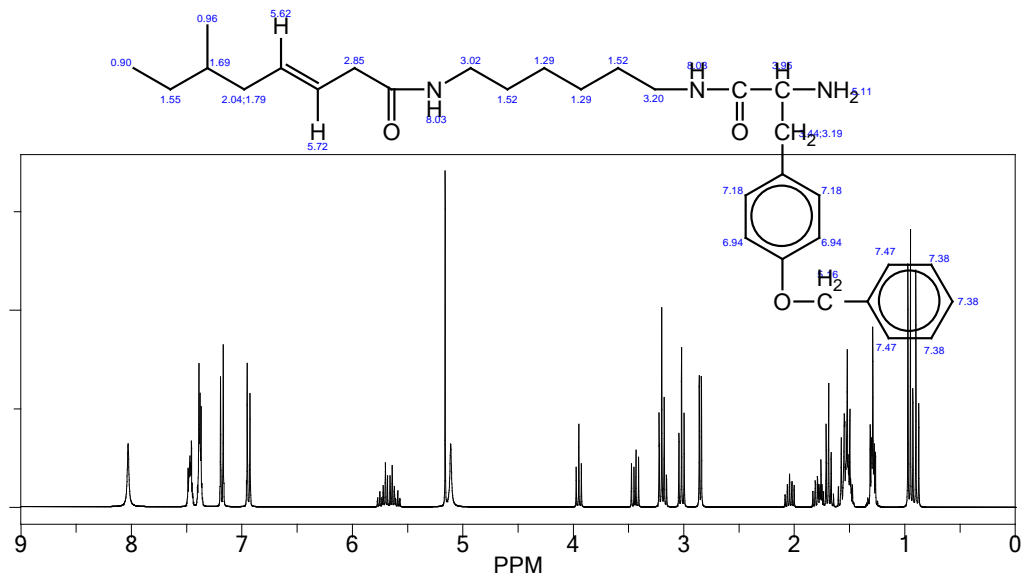
ppm	Είδος Άνθρακα	Είδος χημικής Ομάδας
10-40	1 <sup>ης</sup> (X2), 2 <sup>ης</sup> (X8)	Sec-BuLi, εξαμεθυλενοδιαμίνη
40	2 <sup>ης</sup>	
55	3 <sup>ης</sup>	
70	2 <sup>ης</sup>	
115-130	3 <sup>ης</sup> (X9)	
132, 140, 158	4 <sup>ης</sup> (X3)	
170	4 <sup>ης</sup>	
175	4 <sup>ης</sup>	 (σημείο σύνδεσης πολυβουταδιενίου με Εξαμεθυλένοδιαμίνη)

ppm	Είδος άνθρακα	Είδος χημικής Ομάδας
40-45	2 <sup>ης</sup> (X3) 3 <sup>ης</sup>	
115-140	3 <sup>ης</sup> (X4)	

Στα Σχήματα 5.10 και 5.11 που ακολουθούν απεικονίζονται τα θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$  για τα δείγματα BT p & BT ηρ (όπου p αντιστοιχεί στην χρήση πολικού μέσου και ηρ αντιστοιχεί στην μη χρησιμοποίηση πολικού μέσου).

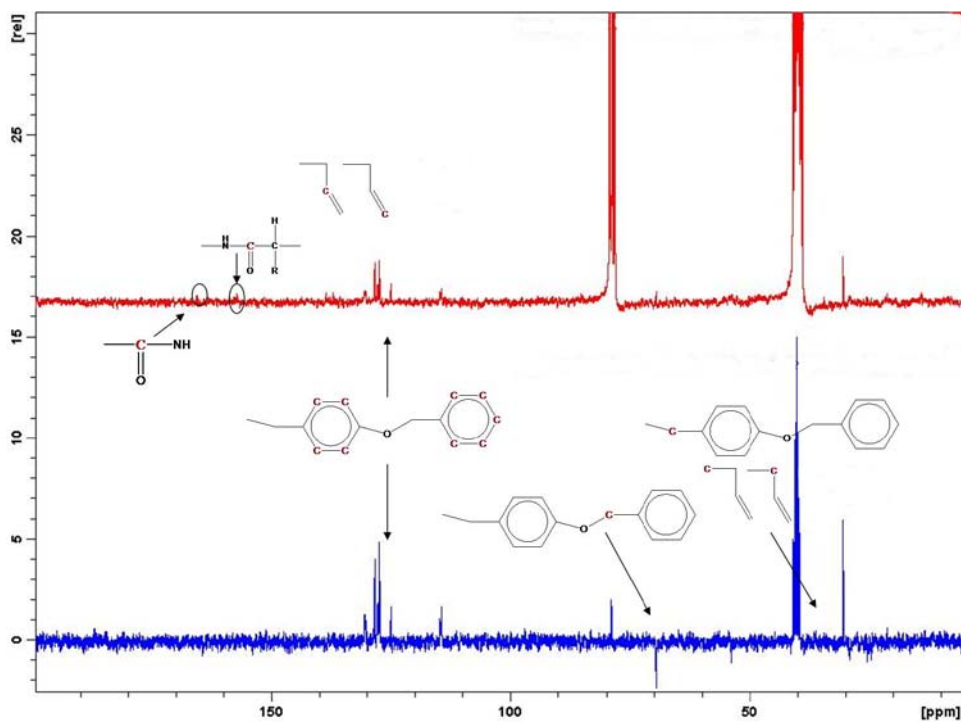
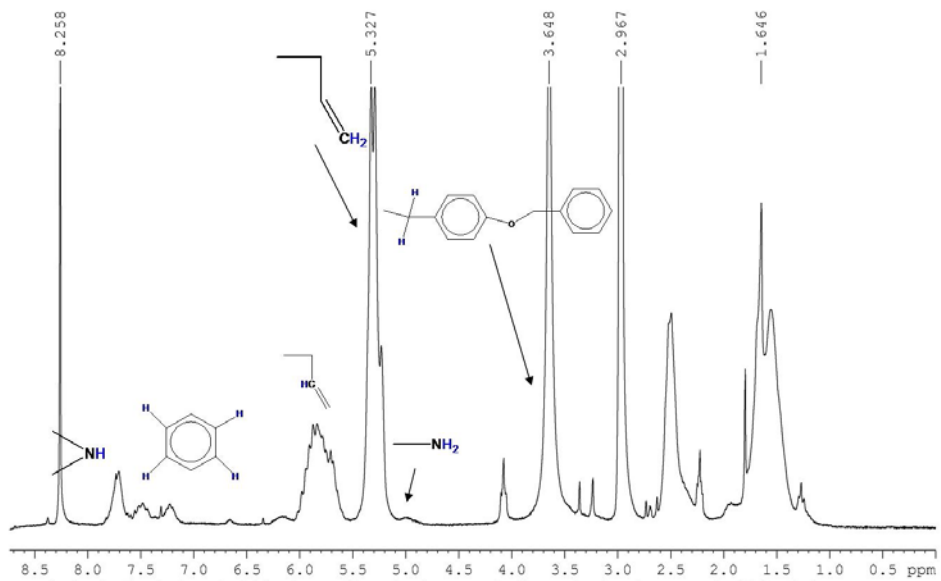


Σχήμα 5.105: Θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$  για το δείγμα BT p.

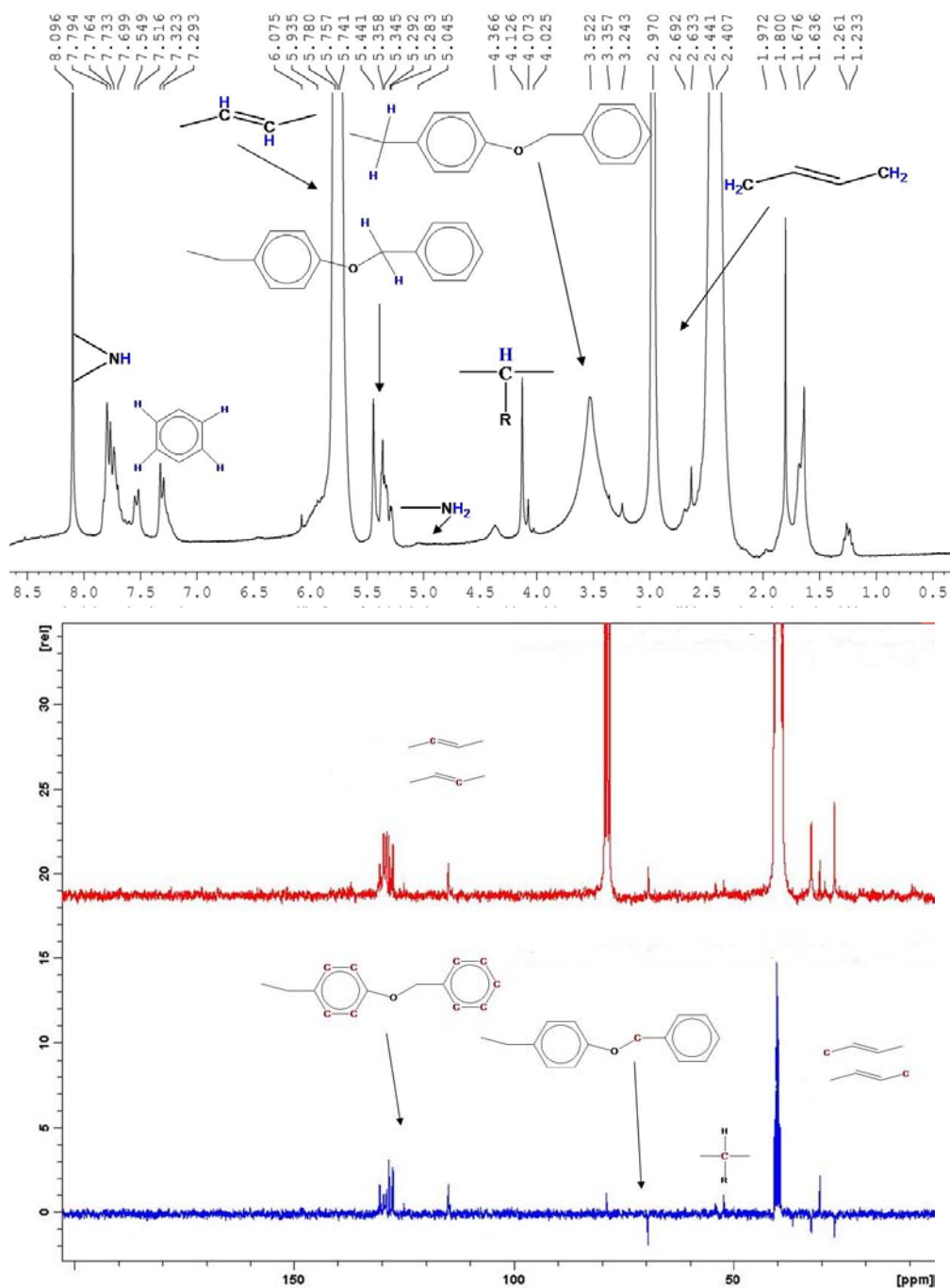


**Σχήμα 5.106:** Θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$  για το δείγμα BT nr.

Στα πειραματικά φάσματα που ακολουθούν φαίνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες πάνω στις διάφορες περιοχές του κάθε φάσματος για τα δείγματα BT p & BT nr (πρωτονίου και άνθρακα)



Σχήμα 5.107 : Πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  για το δείγμα ΒΤ ρ.

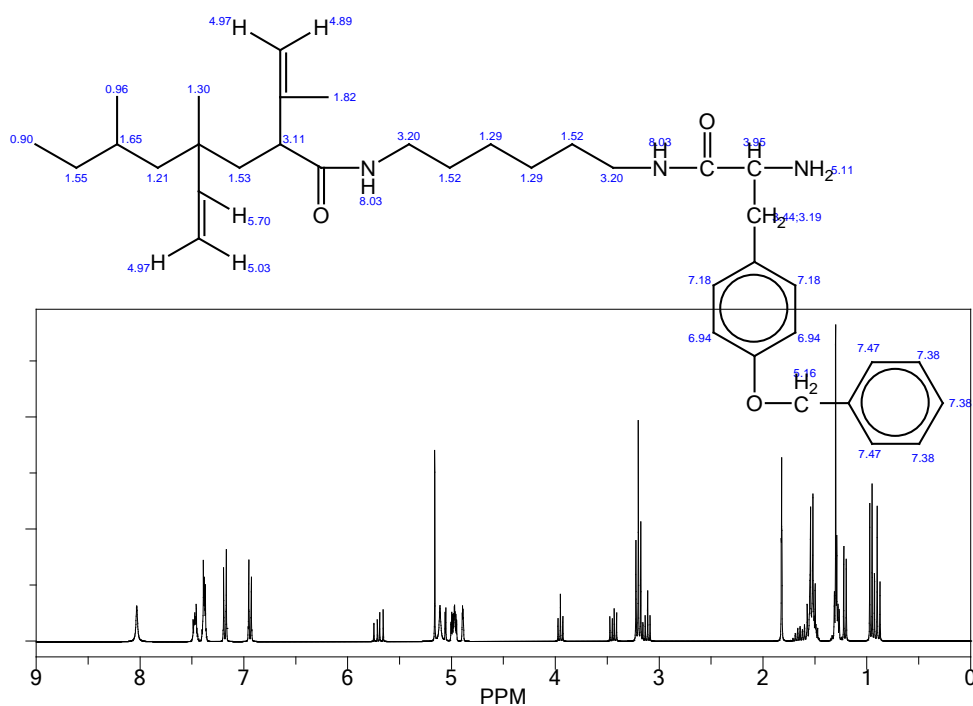


Σχήμα 5.108: Πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT- $^{13}\text{C-NMR}$  για το δείγμα BT ηρ.

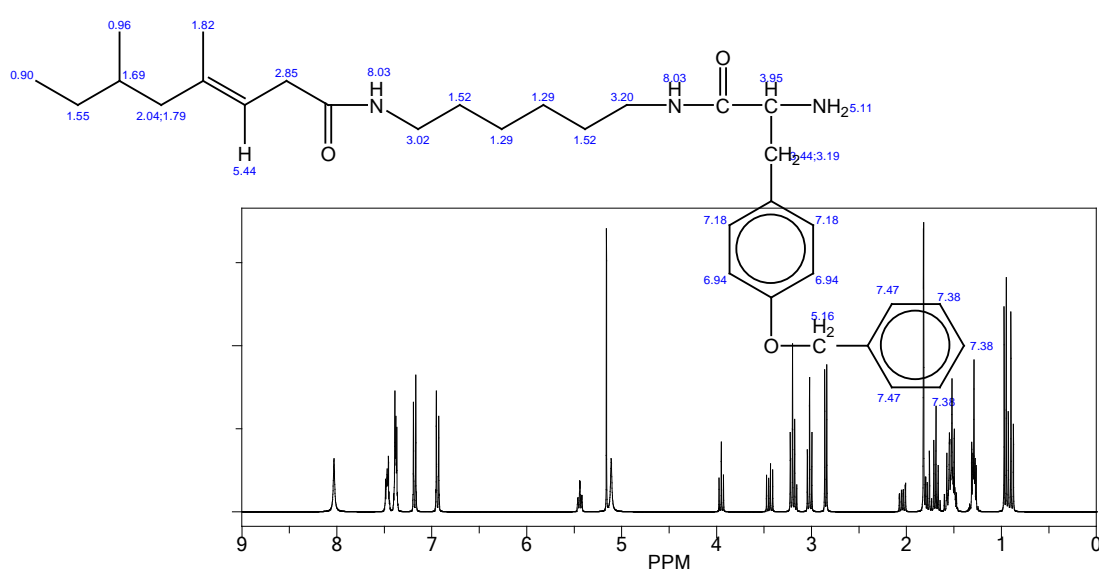
Από τα φάσματα πρωτονίου για τα συμπολυμερή του πολυ(βουταδιενίου) με την πολυ(τυροσίνη), απεικονίζονται στα Σχήματα οι συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις που αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικά πρωτόνια των δύο αυτών συστάδων. Από την ολοκλήρωση των άκρων για τα βούτυλο άκρα (του απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε για τον πολυμερισμό των διενίων) και για τα άμινο άκρα, φαίνεται και εδώ ότι δεν υπάρχει κάποιο από τα δύο σε περίσσεια, που δηλώνει την ομοιογένεια ανάμεσα στα δύο άκρα των αλυσίδων. Από τα

φάσματα άνθρακα, απεικονίζονται κάποιες χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις και από τις δύο συστάδες, αλλά λόγω της χρήσης δύο δευτεριωμένων διαλυτών, δεν παρατηρείται και η καλύτερη ευκρίνεια λόγω περιορισμένης διαλυτότητας κάποιες χημικές μετατοπίσεις μετά τα 150 ppm δεν εμφανίζονται.

Στα επόμενα Σχήματα 5.109 - 5.112 φαίνονται τα θεωρητικά και τα πειραματικά φάσματα για τα δείγματα IT p και IT np, με τις χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις.



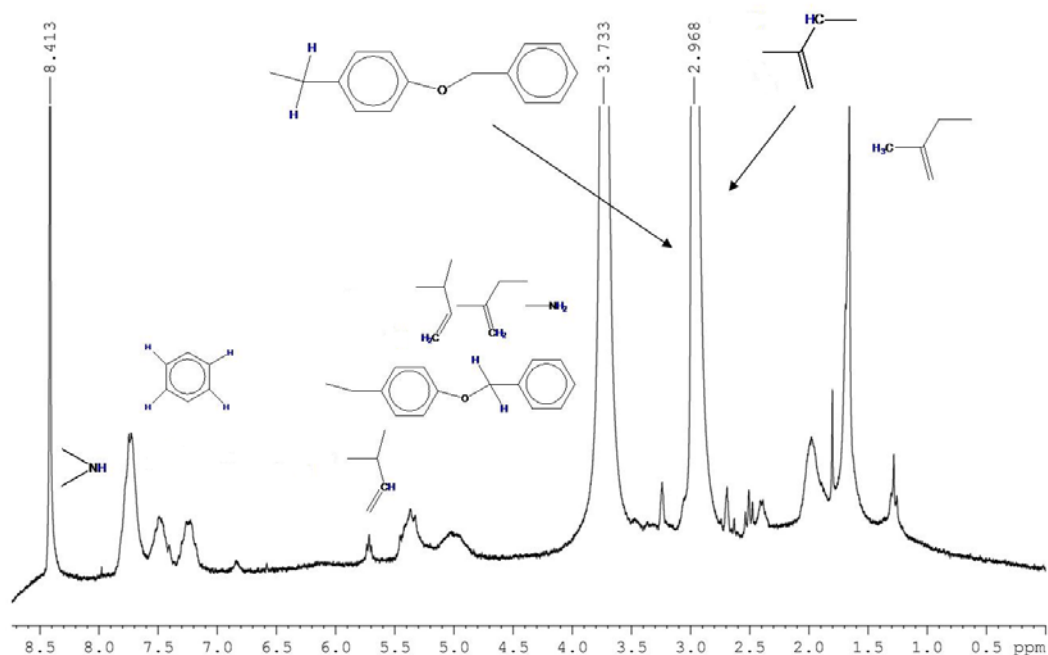
Σχήμα 5.109: Θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IT p.



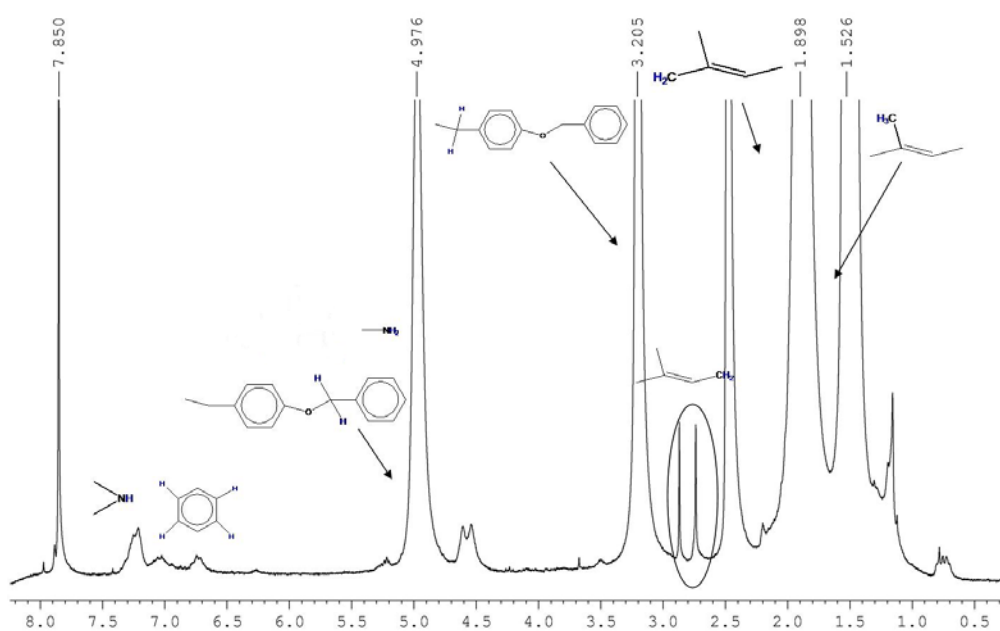
Σχήμα 5.110: Θεωρητική αναπαράσταση του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IT np.



Στα επόμενα δύο Σχήματα 5.11.1 και 5.11.2 που ακολουθούν απεικονίζονται τα πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα δύο δείγματα με τις ευδιάκριτες χημικές μετατοπίσεις να υποδηλώνονται και από χαρακτηριστικά πρωτόνια ομάδων και δεσμών.



Σχήμα 5.111: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IT π.



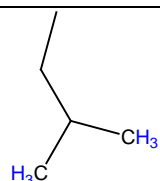
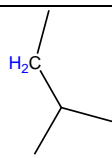
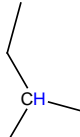
Σχήμα 5.112: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IT πρ.

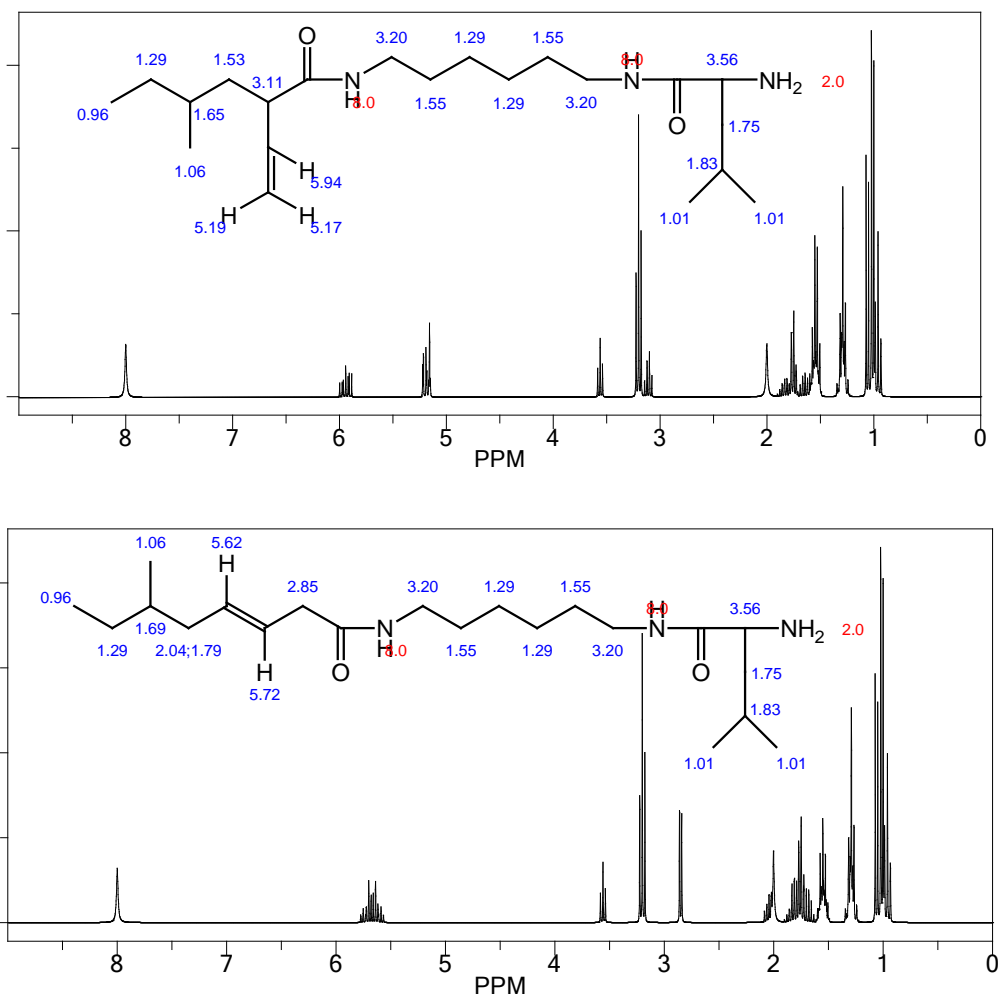
Με βάση τα πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  τις θεωρητικά αναμενόμενες τιμές από τους Πίνακες 5.22 και 5.23 και τα θεωρητικά φάσματα, αναγνωρίστηκαν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις και στα δύο δείγματα. Παρατηρείται όμως ότι εξαιτίας της

περιορισμένης διαλυτότητας του συμπολυμερούς δεν είναι εμφανείς χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις του PI.

Στην συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας 5.24 όπου αναφέρονται οι χημικές μετατοπίσεις για την πολυ(λευκίνη), που πλέον είναι η δεύτερη συστάδα. Οι χημικές μετατοπίσεις των πολυδιενίων παραμένουν στις ίδιες περιοχές. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι τα άμινο άκρα βρίσκονται πλέον στα 2 ppm από 5,1 που ήταν όταν η συστάδα Β ήταν η πολυ(τυροσίνη). Επίσης παρακάτω στο Σχήμα 5.113 δίνονται τα θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  εξαιτίας διαφορετικής της δομής για τα δείγματα όπου η συστάδα Α είναι πολυ(βουταδιένιο) και η συστάδα Β είναι πολυ(λευκίνη).

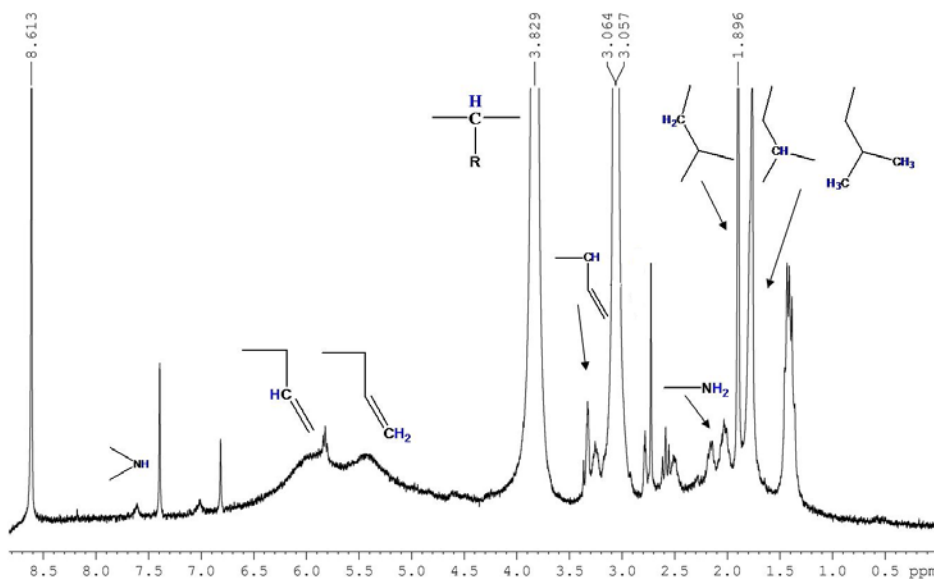
**Πίνακας 5.24:** Χημικές μετατοπίσεις για P(Leu)

Χημική μετατόπιση ppm	Χαρακτηριστική ομάδα
1	
1,75	
1,8	

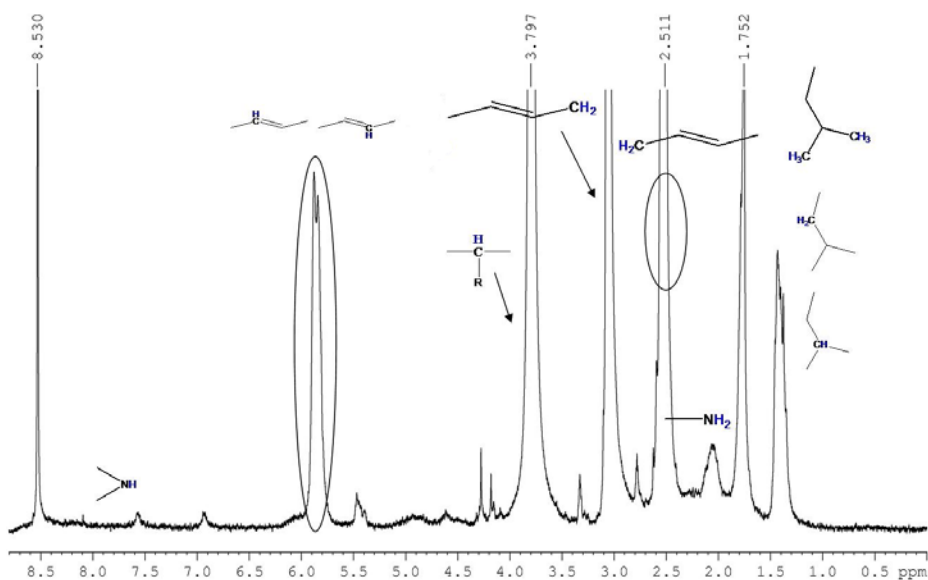


**Σχήμα 5.113:** Θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα δείγματα BL p (πάνω) και BL nr (κάτω).

Στα Σχήματα 5.114 και 5.115 που ακολουθούν απεικονίζονται τα πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα δείγματα BL p και BL nr. Έχουν αναγνωριστεί στις συγκεκριμένες περιοχές τα διάφορα χαρακτηριστικά πρωτόνια από τις δύο συστάδες.



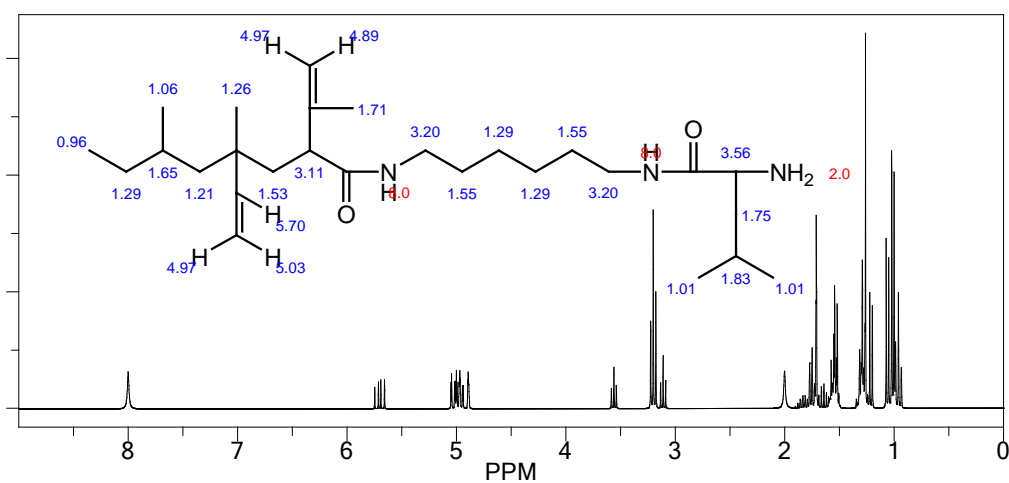
Σχήμα 5.114: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα BL p.



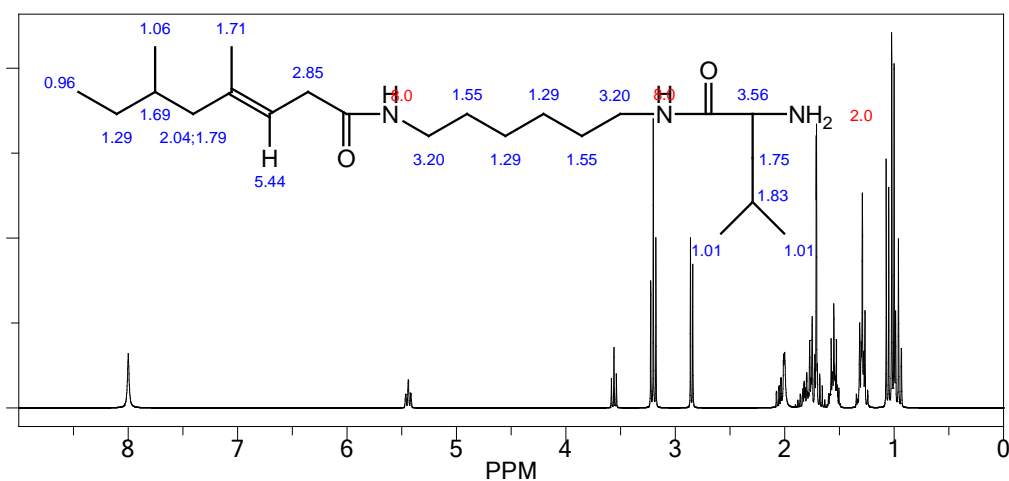
Σχήμα 5.115: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα BL np.

Από τα φάσματα πρωτονίου για τα συγκεκριμένα δείγματα, φάνηκαν αρκετές χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις από τις δύο συστάδες. Σημαντικό θεωρείται το γεγονός της έλλειψης χημικών μετατοπίσεων στην περιοχή των 6 ppm όπου εμφανίζονται τα αρωματικά πρωτόνια. Όπως έχει ήδη αναφερθεί αυτά τα δείγματα είναι αρκετά δυσδιάλυτα, για αυτό και ίσως κάποιες μετατοπίσεις να μην εμφανίζονται ευκρινή. Ειδικά στο δείγμα με την γεωμετρική ισομέρεια -1,2 δεν φαίνονται ξεκάθαρα οι μετατοπίσεις πρωτονίων του Πολυ(βουταδιενίου), για αυτό και δεν ήταν εφικτό να υπολογιστούν το πόσο συνεισφέρουν τα πρωτόνια των άκρων. Ακόμα πρέπει να αναφερθεί ότι στην περιοχή που εμφανίζονται τα άκρα, εμφανίζονται και τα πρωτόνια του sec-BuLi αλλά και της εξαμεθυλενοδιαμίνης.

Στα Σχήματα 5.116 και 5.117 δίνονται τα θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα δείγματα IL p και IL np, με την χαρακτηριστική δομή του καθενός αλλά και συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις.

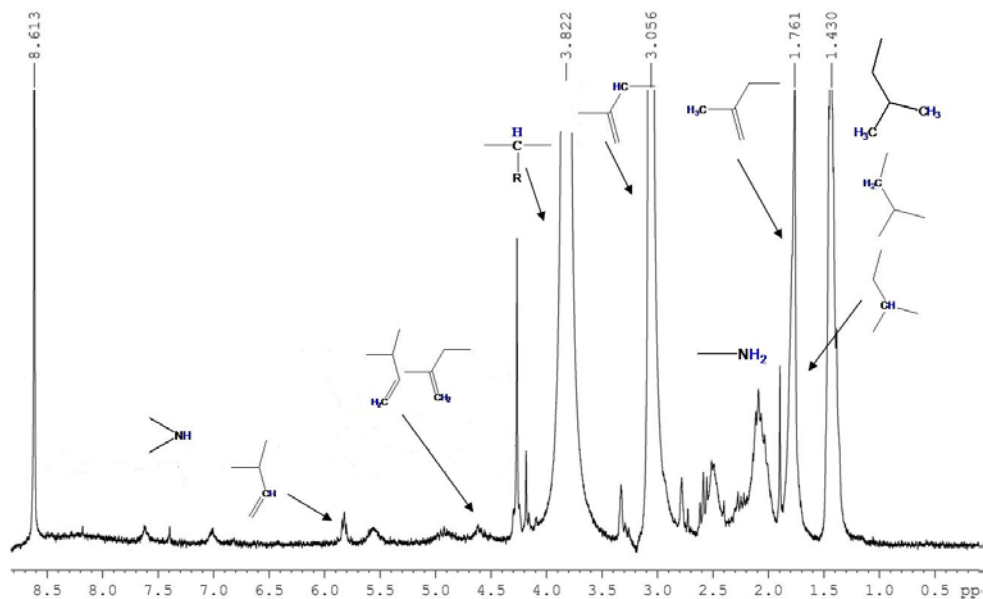


Σχήμα 5.116: Θεωρητικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IL p.

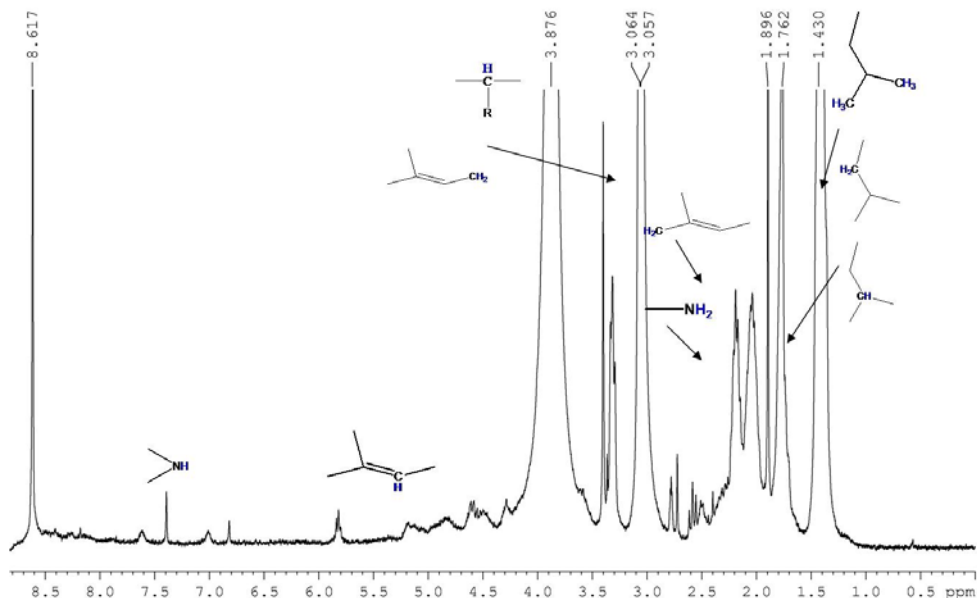


Σχήμα 5.117: Θεωρητικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IL np.

Στα επόμενα Σχήματα 5.118 και 5.119 απεικονίζονται τα πειραματικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$  για τα δύο δείγματα και πάνω σε κάθε φάσμα είναι αναγνωρισμένα χαρακτηριστικά πρωτόνια των δύο συστάδων.



Σχήμα 5.118: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IL p.



Σχήμα 5.119: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το δείγμα IL np.

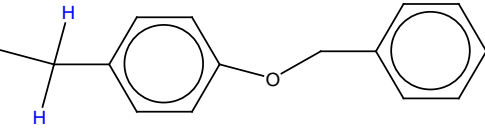
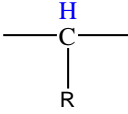
Με βάση τα θεωρητικά φάσματα  $^1\text{H-NMR}$ , αναγνωρίστηκαν οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις, για τα διάφορα πρωτόνια του PI και για την πολυ(λευκίνη). Όπως και στην περίπτωση του PB, κάποιες σημαντικές χημικές μετατοπίσεις δεν εμφανίζονται, λόγω του μίγματος δευτεριωμένων διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Επίσης στην περιοχή 1-2 ppm εμφανίζονται πολλές χημικές μετατοπίσεις λόγω του βούτυλου (του απαρχητή για το ισοπρένιο), της εξαμεθυλενοδιαμίνης, αλλά και της χαρακτηριστικής ομάδας της λευκίνης. Για αυτό και σε σύγκριση με τα δείγματα, όπου η πολυπεπτιδική συστάδα είναι PTrg, αυτή η περιοχή εμφανίζει λιγότερες χημικές μετατοπίσεις. Ο περιορισμός αυτός έχει ως αποτέλεσμα

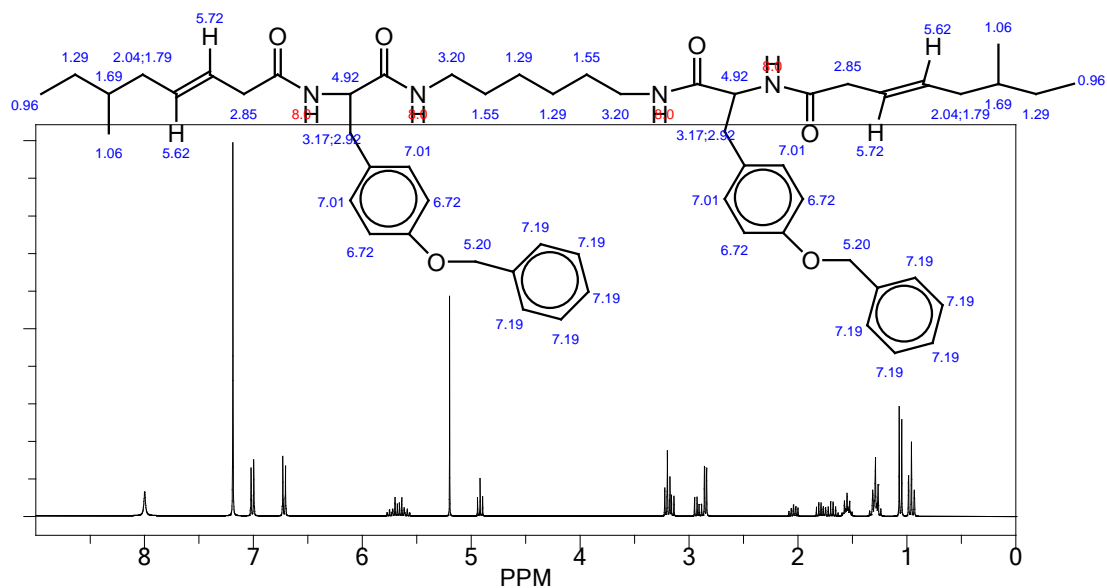
την δυσκολία ολοκληρώσεων ώστε να υπολογιστεί η αναλογία μεταξύ των άκρων και να πιστοποιηθεί η έλλειψη ή η περίσσεια των άκρων.

Δείγματα τύπου A-B-A, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu)]

Αυτά τα δείγματα χαρακτηρίστηκαν επίσης με  $^1\text{H-NMR}$ . Αυτά τα δείγματα δεν εμφανίζουν μεγάλες διαφορές σε σχέση με αντίστοιχα A-B. Οι διαφοροποιήσεις έγκειται κυρίως στα άκρα, τα οποία δεν είναι άμινο, αλλά είναι sec-βούτυλο. Αναμένεται εξαφάνιση αυτών των άκρων (5,1 ppm όταν το πολυπεπτίδιο είναι προστατευμένη PTyr και 2 ppm όταν το πολυπεπτίδιο είναι PLeu) και ενίσχυση των χημικών μετατοπίσεων στην περιοχή 1-2 ppm όπου εμφανίζονται τα πρωτόνια του sec-βούτυλο άκρου. Επίσης αναμένεται μετατόπιση σε κάποια πρωτόνια της αλυσίδας του πολυπεπτιδίου. Στον Πίνακα 5.25 φαίνονται οι διαφορές αυτές ανάμεσα στα A-B και A-B-A και στο Σχήμα 5.120 αναπαρίσταται το θεωρητικό φάσμα για ένα δείγμα τύπου A-B-A.

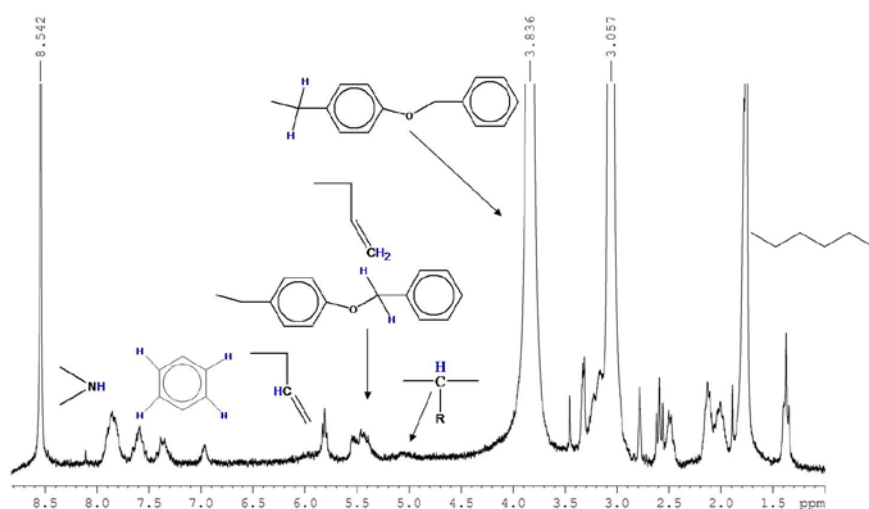
**Πίνακας 5.25:** Διαφορές στις χημικές μετατοπίσεις του φάσματος  $^1\text{H-NMR}$  για τα δείγματα τύπου A-B και A-B-A

Χημική μετατόπιση A-B ppm	Χημική Μετατόπιση A-B-A ppm	Χαρακτηριστική Ομάδα
0,9/ 5,1 & 2	0,9	Άκρα BuLi/ NH <sub>2</sub>
3	3,2	 (στην περίπτωση της πολυτυροσίνης)
4 (πολυτυροσίνη) 3,5 (πολυλευκίνη)	4,9 (πολυτυροσίνη) 4,5 (πολυλευκίνη)	



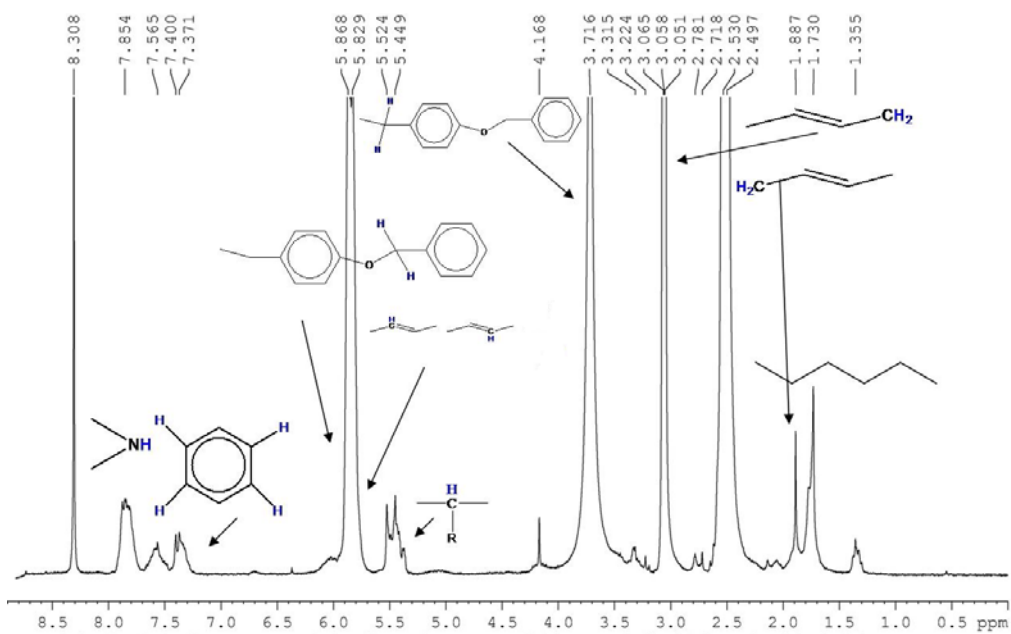
**Σχήμα 5.120:** Θεωρητικό Φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για ένα A-B-A δείγμα (συγκεκριμένα για το BTB nr).

Με βάση τις ήδη προβλεπόμενες χημικές μετατοπίσεις για τα πρωτόνια των πολυδιενίων και των πολυπεπτιδίων, σε κάθε φάσμα  $^1\text{H-NMR}$ , εμφανίζονται χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις στις διάφορες περιοχές. Παρακάτω δίνονται τα Σχήματα 5.121 - 5.124 για τα δείγματα BTB p, BTB nr, ΙΤΙ p και ΙΤΙ nr.

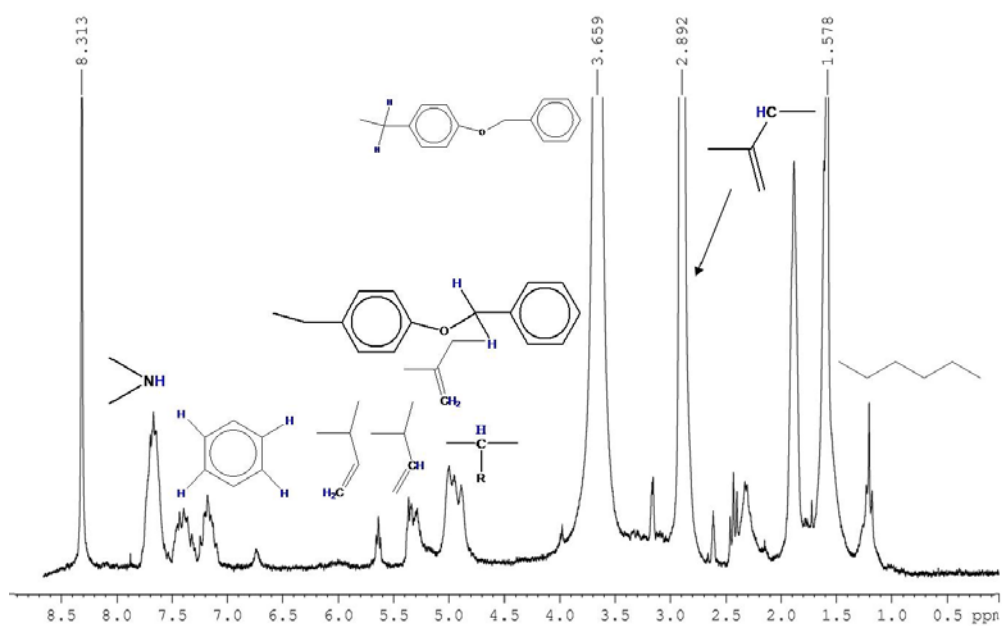


**Σχήμα 5.121:** Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές τύπου BTB p.

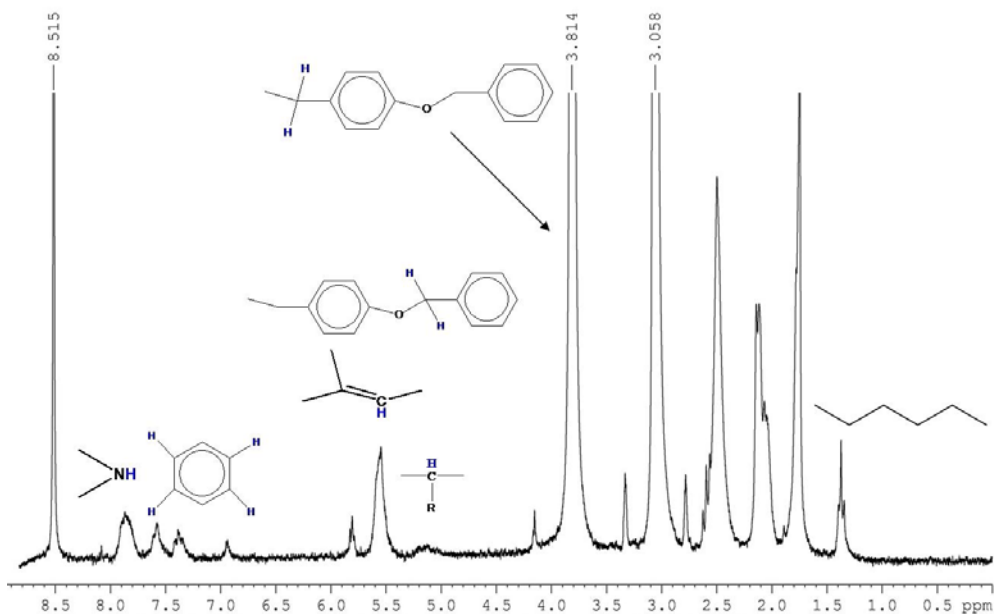




Σχήμα 5.122: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές τύπου ΒΤΒ ηρ.



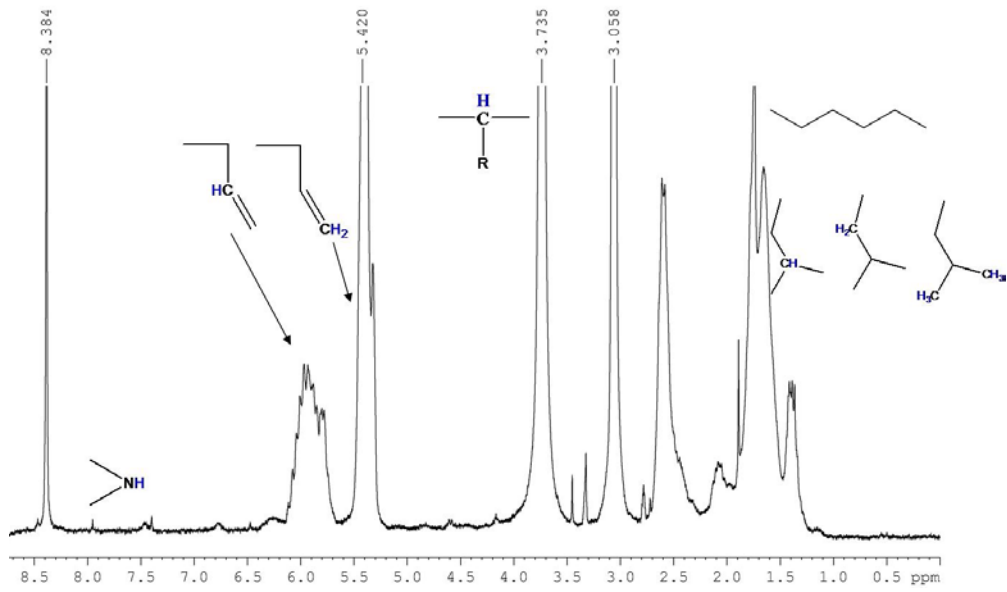
Σχήμα 5.123: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές τύπου ΙΤΙ ρ.



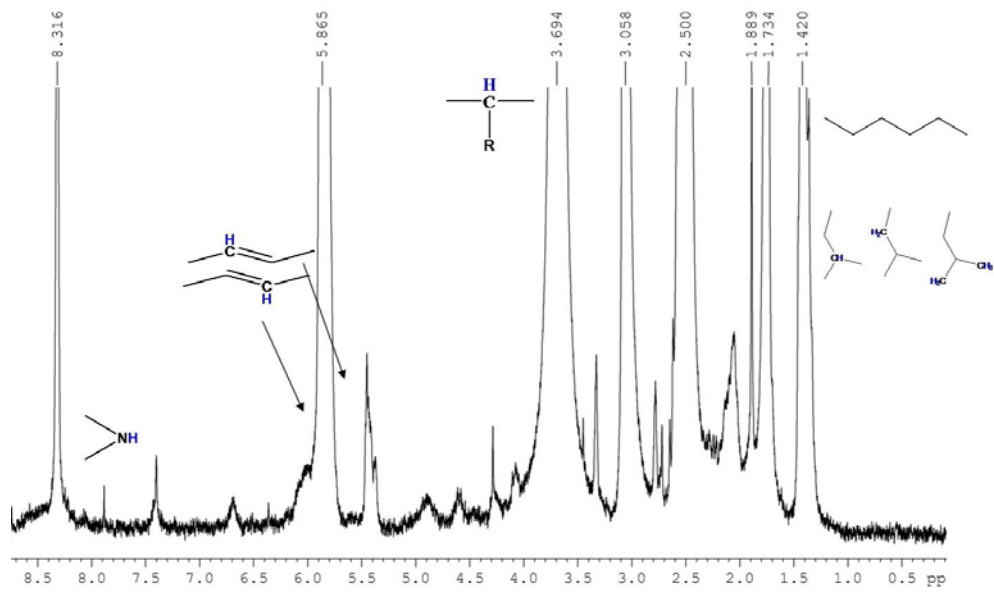
**Σχήμα 5.124:** Πειραματικό φάσμα <sup>1</sup>H-NMR για το συμπολυμερές τύπου ΙΠΙ ηρ.

Από τα φάσματα πρωτονίου για τα δείγματα A-B-A, εξάγονται πολλά δεδομένα. Στην περιοχή 2-3 ppm εμφανίζονται αρκετές χημικές μετατοπίσεις, εκτός των πρωτονίων του απαρχητή και της εξαμεθυλενοδιαμίνης, εμφανίζονται και χαρακτηριστικές για πρωτόνια των πολυδιενίων. Επίσης στην περιοχή των 3 ppm εμφανίζονται και πρωτόνια της εξαμεθυλενοδιαμίνης. Στα 4 ppm εμφανίζονται τα πρωτόνια από την παράπλευρη ομάδα της πολυτυροσίνης. Βέβαια υπάρχει και η σκέψη ότι στα 3 ppm εμφανίζονται αυτά τα πρωτόνια της παράπλευρης ομάδας και στα 4 ppm αντιστοιχίζεται το πρωτόνιο της κύριας αλυσίδας του πολυπεπτιδίου. Επίσης είναι δύσκολο να γίνει πιστοποίηση των άκρων όπως στα προηγούμενα δείγματα διότι στην περιοχή των 5 ppm βρίσκονται πολλές χαρακτηριστικές ομάδες και από το πολυπεπτίδιο, αλλά και από το πλήθος των γεωμετρικών ισομερειών των πολυδιενίων.

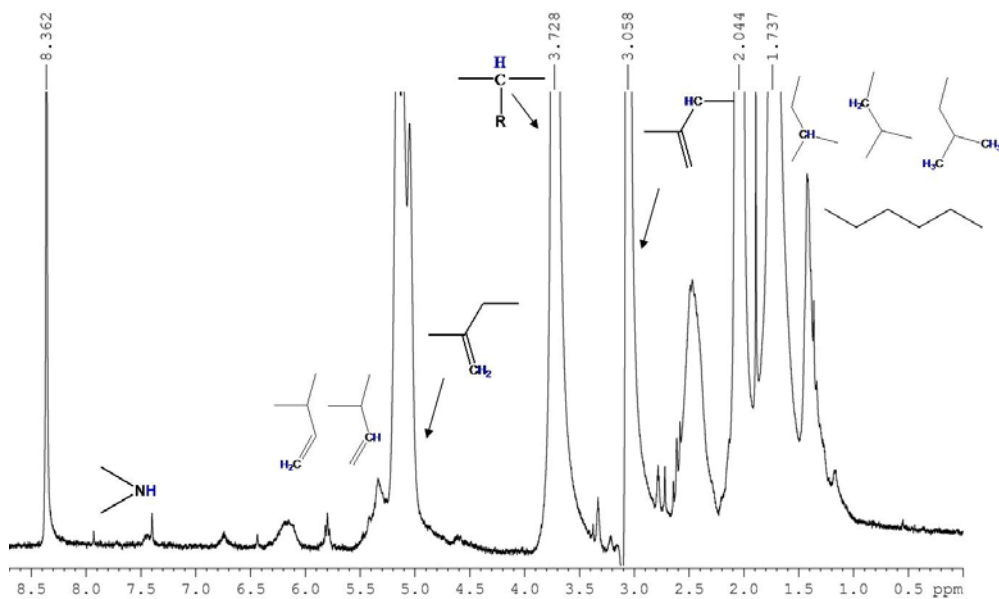
Στα Σχήματα 5.125 - 5.128 απεικονίζονται τα πειραματικά φάσματα για τα τέσσερα τελευταία δείγματα με μεσαία συστάδα την πολυ(λευκίνη), δηλαδή για τα δείγματα BLB ηρ, BLB ηρ, ΙΠΙ ηρ και ΙΠΙ ηρ αντίστοιχα.



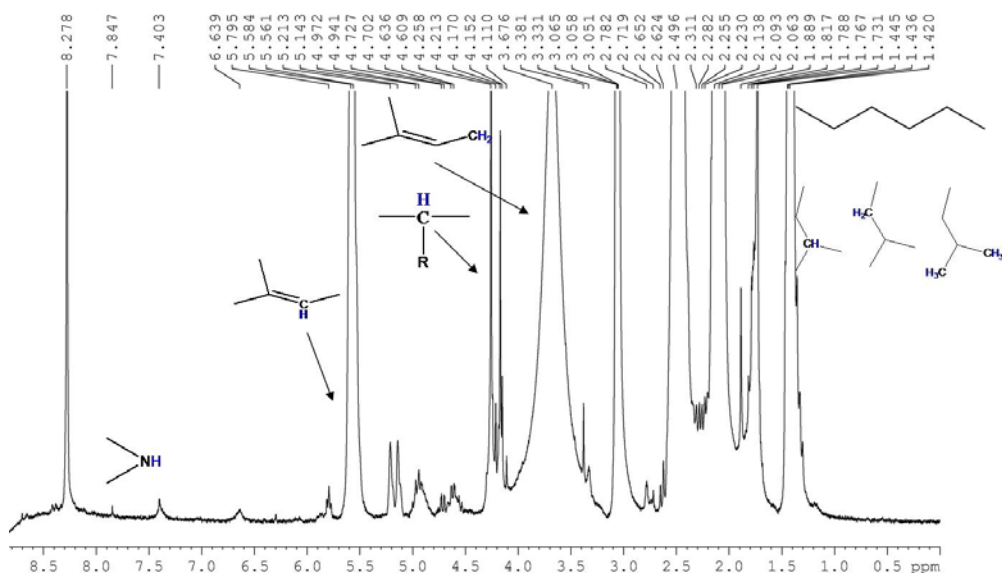
Σχήμα 5.125: Πειραματικό φάσμα <sup>1</sup>H-NMR για το συμπολυμερές τύπου BLB ρ.



Σχήμα 5.126: Πειραματικό φάσμα <sup>1</sup>H-NMR για το συμπολυμερές τύπου BLB ηρ.



Σχήμα 5.127: Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές τύπου ILI r.



Σχήμα 5.128 : Πειραματικό φάσμα  $^1\text{H-NMR}$  για το συμπολυμερές τύπου ILI nr.

Από τα φάσματα πρωτονίου για τα δείγματα A-B-A με μεσαία συστάδα την πολυ(λευκίνη), εξάγονται επίσης πολλά δεδομένα αντίστοιχα με αυτά που ανφέρθηκαν ήδη στην προηγούμενη συστάδα στα δείγματα συμπολυμερών τύπου ABA με μεσαία συστάδα την PLTyg.

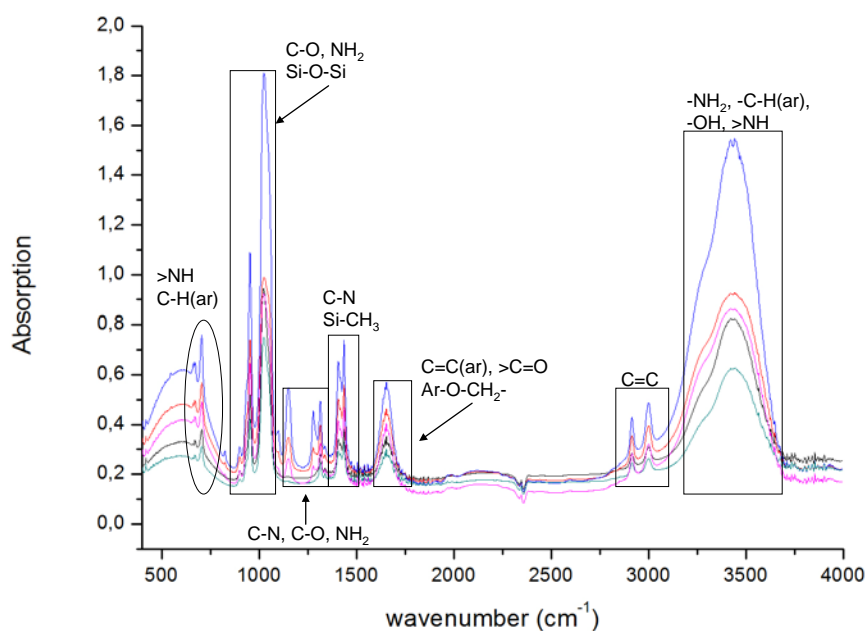
### 5.3.1.3 Αποτελέσματα από την Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Για να γίνουν οι μετρήσεις κατασκευάστηκαν πελέτες από το αδρανές υλικό KBr, μόνο που εδώ λόγω της φύσης των υλικών έγιναν διαλύματα των συμπολυμερών παρόμοια συγκέντρωσης. Κατόπιν μικρή ποσότητα από το διάλυμα τοποθετούνταν σε κάθε μία από τις

πελέτες και αφηνόταν να εξατμιστεί ο διαλύτης. Στην συνέχεια η πελέτα εξεταζόταν υπό τις γνωστές συνθήκες. Στον Πίνακα 5.26 δίνονται οι θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για συγκεκριμένα είδη δεσμών και χαρακτηριστικών ομάδων. Είναι παρόμοια με τα προηγούμενα δείγματα. Ουσιαστικά διαφορά είναι στο ότι εμφανίζονται και απορροφήσεις που αφορούν στους πυριτικούς δεσμούς για το συμπολυμερές με την πολυσιλοξάνη. Στο Σχήμα 5.129 ενδεικτικά εμφανίζονται κάποια από τα πειραματικά αποτελέσματα, αφού οι ομάδες και οι δεσμοί που εμφανίζονται σε αυτά τα δείγματα είναι λίγο πολύ οι ίδιες. Η διαφορά έγκειται στο πόσο έντονες είναι αυτές οι απορροφήσεις. Βασικό είναι ότι σε όλα τα δείγματα αναγνωρίστηκαν οι κύριοι δεσμοί και ομάδες που αναμένονταν και θεωρητικά. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι για πολυπεπτιδία πάνω από ένα συγκεκριμένο μοριακό βάρος τα φάσματα απορρόφησης τους είναι παρόμοια και δεν μπορούν να αναγνωριστούν οι διαμορφώσεις των α-ελίκων ή των β εκτεταμένων διαμορφώσεων [136]. Στα δείγματα τα οποία περιέχουν την πολυ(λευκίνη) ως το πολυπεπτιδικό τμήμα φαίνεται πιο έντονα σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα η διαμόρφωση για τις α-έλικες στα 1655  $\text{cm}^{-1}$ . Παρόλα αυτά δεν μπορεί να εξαχθούν ουσιαστικά συμπεράσματα για τις διαμορφώσεις των πολυπεπτιδίων σε αυτά τα δείγματα.

**Πίνακας 5.26:** Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές για τα συμπολυμερή (πολυμερή-πολυπεπτιδία) του τύπου A-B και A-B-A αντίστοιχα

Είδη δεσμών/ομάδων	Θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ( $\text{cm}^{-1}$ )
>N-H	650-900, 1000-1250, 1580-1650, 3300-3500
-C-N	1180-1360
-C=O	1600-1850
C=C (ar)	1500, 1600
-C-O	950-1300
-C-H (ar)	675-870, 3000-3100
-OH	3200-3600
-NH <sub>2</sub>	1000-1200, 1600, 3200-3600
Ar-O-CH <sub>2</sub> -	1600-1650, 1000-1050
C=C	650-1000, 1650-1700, 3000-3100
Si-O-Si	1000-1150
Si-CH <sub>3</sub>	1300-1400



**Σχήμα 5.129:** Αναπαράσταση πειραματικών φασμάτων IR των συμπολυμερών του τύπου A-B και A-B-A, όπου A: PB ή PI ή PDMS και B: PTyr ή PLeu.

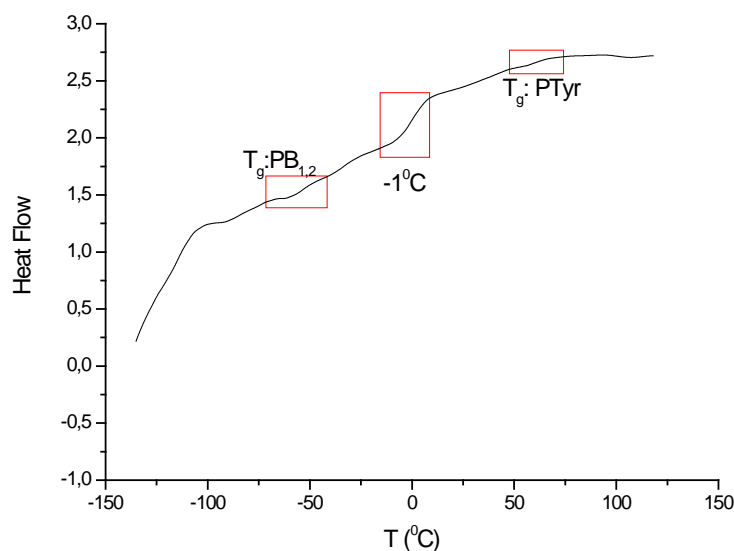
Από το προηγούμενο Σχήμα προκύπτουν τα συμπεράσματα ότι οι διαφορές μεταξύ των δειγμάτων δεν είναι αισθητά μεγάλες. Η κύρια διαφοροποίηση τους είναι στο ύψος των κορυφών και ελάχιστα στο σχήμα τους. Το ύψος σχετίζεται με την πυκνότητα τους, οπότε όταν συσσωρεύονται πολλές απορροφήσεις σε μία συγκεκριμένη περιοχή, το ύψος αυξάνεται. Για παράδειγμα στην περιοχή  $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  αποτελούν απορροφήσεις από τις ομάδες C=C, NH<sub>2</sub>, C-H (ar), OH, και >NH. Έτσι όταν υπάρχουν διπλοί δεσμοί αρωματικοί και μη, αμιδικές ομάδες, ομάδες υδροξυλίου και πιθανή υγρασία, τότε η απορρόφηση στην εκάστοτε περιοχή είναι έντονη. Το ίδιο ισχύει με όλες τις περιοχές του φάσματος.

### 5.3.1.4 Αποτελέσματα Θερμικών Αναλύσεων DSC και TGA/DTA

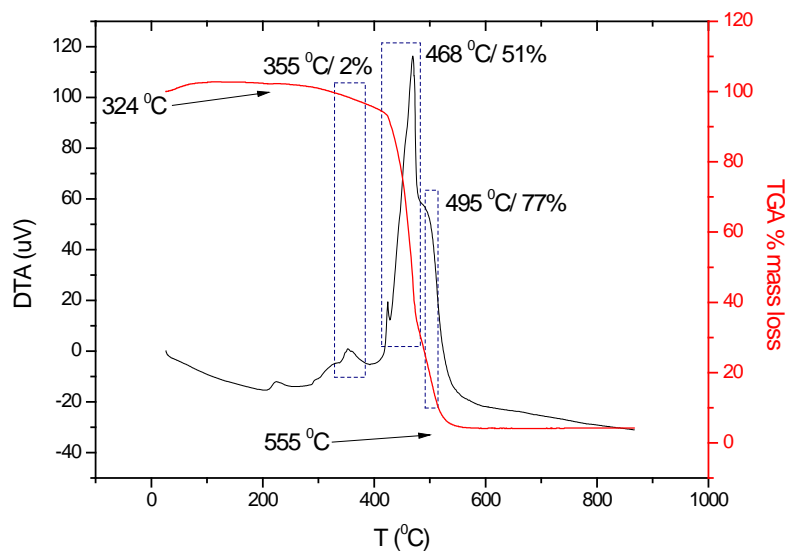
Δείγματα τύπου AB, A:PB, PI (μικροδομές με πολικό μέσο) και PDMS και B:P(L-Tyr)

Για αυτά τα δείγματα έγιναν επίσης μετρήσεις με DSC και TGA/DTA, ώστε να αναγνωριστούν οι χαρακτηριστικές μεταπτώσεις για τα πολυδιένια και για την πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη), καθώς και για την απροστάτευτη PLTyr. Επίσης από τα DSC γραφήματα είναι δυνατόν να πιστοποιηθεί (εφ'όσον) μερική αναμιξιμότητα μεταξύ των δύο συστάδων με την εμφάνιση  $T_g$  ανάμεσα στις δύο θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο καθαρών συστάδων.

Για το δείγμα BT(OH), [PB με γεωμετρική ισομέρεια -1,2 και απροστάτευτη PLTyr)] στα Σχήματα 5.130 και 5.131 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το DSC και για το TGA/DTA αντίστοιχα.



Σχήμα 5.130: Διάγραμμα DSC για το δείγμα BT (OH).

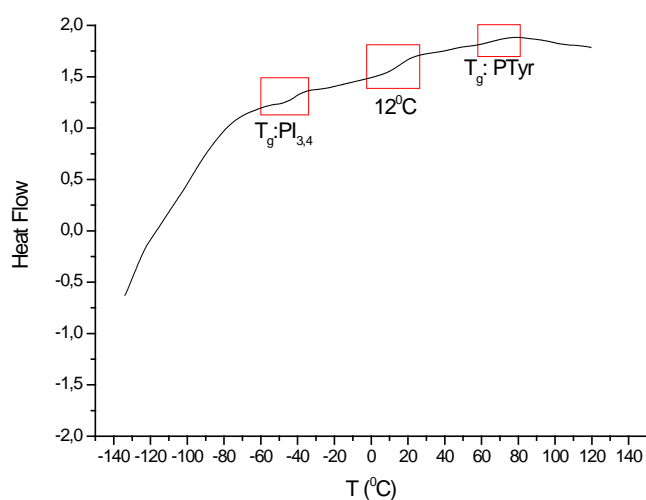


Σχήμα 5.131: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BT (OH).

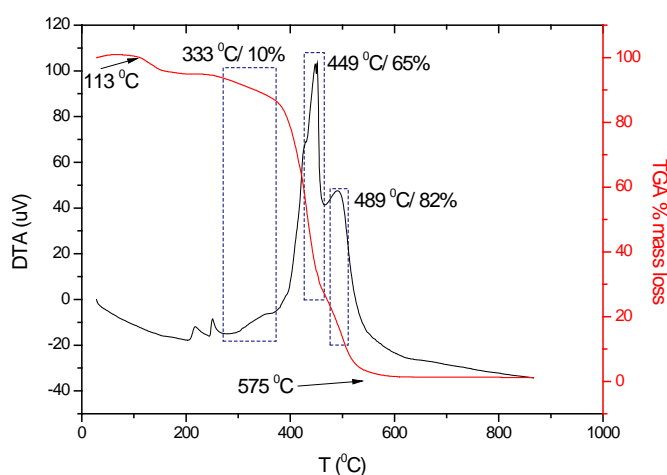
Για το συγκεκριμένο δείγμα εμφανίστηκαν οι χαρακτηριστικές μεταπτώσεις για το πολυβουαδιένιο γεωμετρικής ισομέρειας 1,2 στους  $-55^{\circ}\text{C}$ , ενώ στους  $5^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται η υαλώδης μετάπτωση για την συστάδα της απροστάτευτης Πολυ(τυροσίνης). Επίσης παρατηρείται μετάπτωση στον  $-1^{\circ}\text{C}$ , που αποδίδεται στην ανάμειξη των δύο συστάδων,

δηλαδή του PB και της απροστάτευτης PLTyg. Για το διάγραμμα της τεχνικής TGA/DTA η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους 324<sup>0</sup>C και ολοκληρώνεται στους 555<sup>0</sup>C. Ανάμεσα σε αυτές τις τιμές θερμοκρασίας εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές περιοχές αποικοδόμησης στους 355<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 2 %, στους 468<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 51% και τέλος στους 495<sup>0</sup>C με απώλεια μάζας 77 % Στην αρχή αποικοδομείται από το δείγμα ένα μέρος του PB, στην συνέχεια το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος αποικοδομείται, με συνεχή απώλεια μάζας και από τις δύο συστάδες. Τέλος μετά τους 495<sup>0</sup>C ουσιαστικά παρατηρείται απώλεια μάζας από την συστάδα της Πολυ(τυροσίνης), μέχρι πλήρη αποικοδόμηση στους 555<sup>0</sup>C.

Για το δείγμα IT (OH) εμφανίζονται τα αποτελέσματα για το DSC και για το TGA/DTA στα Σχήματα 5.132 και 5.133.



**Σχήμα 5.132:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα IT (OH).

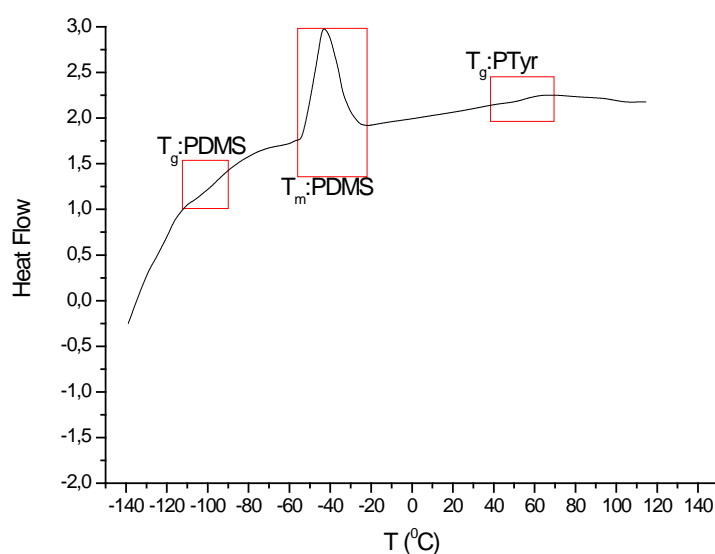


**Σχήμα 5.133:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα IT (OH).

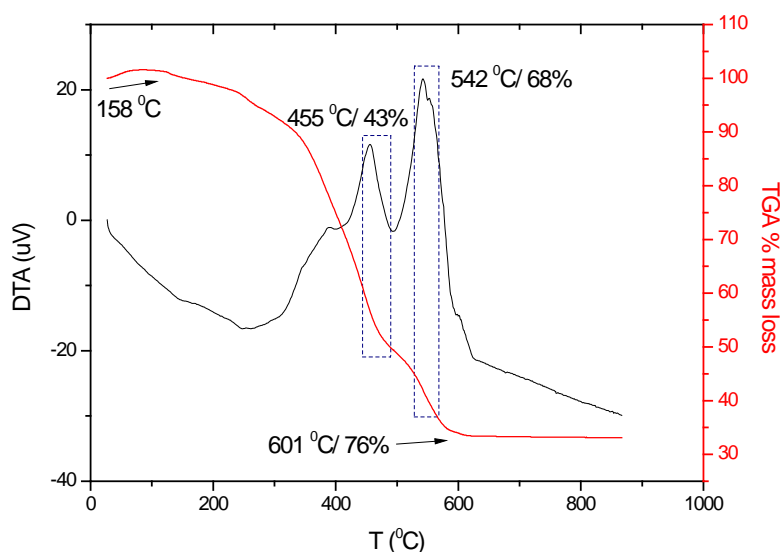


Για το συγκεκριμένο δείγμα προέκυψαν οι χαρακτηριστικές μεταπτώσεις για το PI γεωμετρικής ισομέρειας -3,4 στους  $-40^{\circ}\text{C}$ , ενώ στους  $6^{\circ}\text{C}$  εμφανίζεται η υαλώδης μετάπτωση για την συστάδα της απροστάτευτης PLTyg. Επίσης προκύπτει μια μετάπτωση στον  $12^{\circ}\text{C}$ , που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των δύο συστάδων, δηλαδή του PI και της απροστάτευτης PLTyg. Για το διάγραμμα της τεχνικής TGA/DTA η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $113^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $575^{\circ}\text{C}$ . Ανάμεσα σε αυτές τις τιμές θερμοκρασίας εμφανίζονται τρεις χαρακτηριστικές περιοχές αποικοδόμησης στους  $333^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας 10 %, στους  $449^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας 65% και τέλος στους  $489^{\circ}\text{C}$  με απώλεια μάζας 82%. Στην αρχή αποικοδομείται από το δείγμα ένα μέρος του PI, στην συνέχεια το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος αποικοδομείται, με συνεχή απώλεια μάζας και από τις δύο συστάδες. Τέλος μετά τους  $495^{\circ}\text{C}$  ουσιαστικά υπάρχει απώλεια μάζας από την συστάδα της PLTyg, μέχρι πλήρη αποικοδόμηση στους  $575^{\circ}\text{C}$ .

Για το δείγμα ST (OH) εμφανίζονται τα αποτελέσματα για το DSC και για το TGA/DTA στα Σχήματα 5.134 και 5.135.



**Σχήμα 5.134:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα ST (OH).



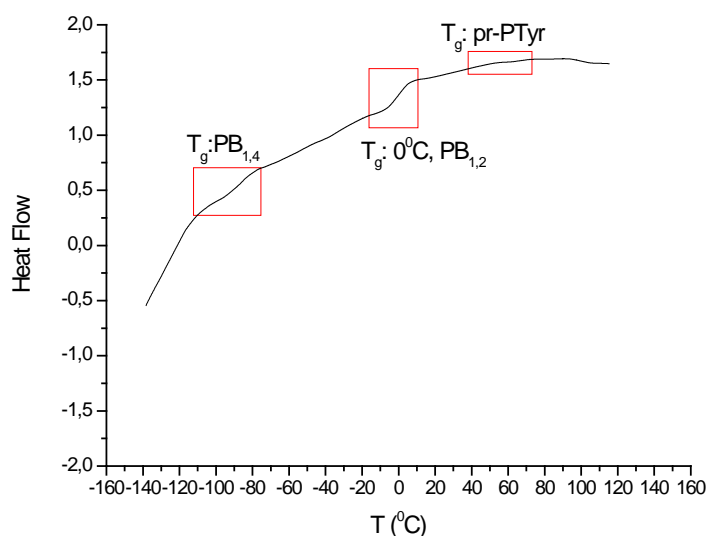
**Σχήμα 5.135:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα ST (OH).

Για το δείγμα ST (OH) από το διάγραμμα DSC είναι ξεκάθαρη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για την συστάδα της Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS) σε  $\theta < -100^{\circ}\text{C}$  (δεν προσδιορίζεται με απόλυτη ακρίβεια λόγω έλλειψης σταθεροποίησης των μετρήσεων για θερμοκρασίες μικρότερες από τους  $-100^{\circ}\text{C}$ , θα πρέπει η τιμή της PDMS να είναι μεταξύ  $-128^{\circ}\text{C}$  έως  $-124^{\circ}\text{C}$ ), ενώ στους  $-43^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται η θερμοκρασία τήξης για την PDMS. Τέλος στους  $54^{\circ}\text{C}$  προκύπτει η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για την συστάδα της απροστάτευτης PLTyr. Δεν διακρίνεται κάποια άλλη θερμοκρασία που να αποδίδεται σε μερική ανάμειξη των δύο συστάδων. Ίσως βέβαια αυτή η θερμοκρασία να βρίσκεται στην περιοχή όπου παρατηρείται η θερμοκρασία τήξης του κλάδου της PDMS και να επικαλύπτεται. Όσο αφορά στα αποτελέσματα από το TGA/DTA, η θερμοκρασία αποικοδόμησης ξεκινά από τους  $158^{\circ}\text{C}$  και ουσιαστικά δεν ολοκληρώθηκε, αφού στους  $601^{\circ}\text{C}$  υπάρχει αρκετή ακόμα μάζα περί το 34 %. Η μάζα αυτή οφείλεται στο πυρίτιο που έχει η συστάδα του PDMS και χρειάζεται μεγαλύτερες θερμοκρασίες για να αποικοδομηθεί. Πριν από αυτήν την θερμοκρασία παρατηρείται η αρχική αποικοδόμιση των μεθυλίων της PDMS κατόπιν στους  $542^{\circ}\text{C}$  γίνεται και η αποικοδόμιση της PLTyr με περαιτέρω απώλεια μάζας 68 %. Η απώλεια μάζας συνεχίζεται μέχρι να μείνει μόνο το πυρίτιο με υπόλειμα μάζας 34 %.

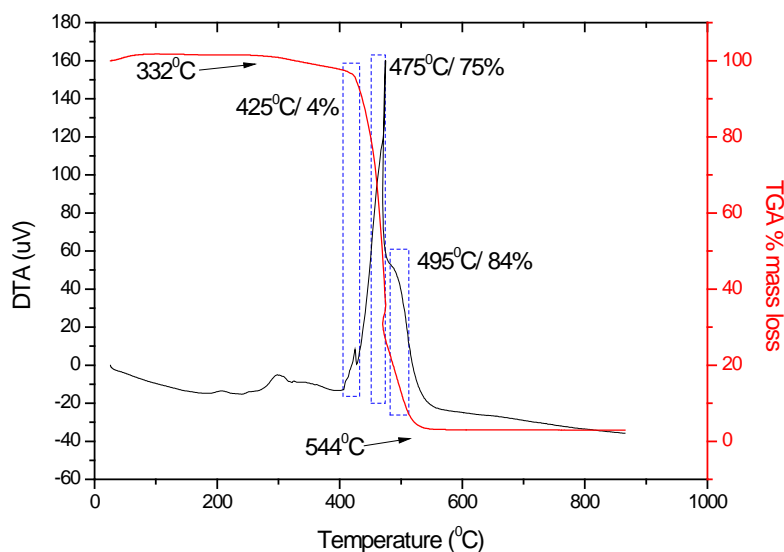
Δείγματα τύπου A-B, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu)]

Για αυτά τα δείγματα επίσης έγινε χαρακτηρισμός με τις δύο τεχνικές θερμικών αναλύσεων, δηλαδή με DSC και TGA/DTA. Στα Σχήματα παρακάτω παρατίθενται τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα δείγματα A-B.

Στο Σχήμα 5.136 και 5.137 αναπαρίστανται τα αποτελέσματα από το δείγμα BT p με τις τεχνικές DSC και DTA/TGA.



Σχήμα 5.136: Διάγραμμα DSC για το δείγμα BT p.

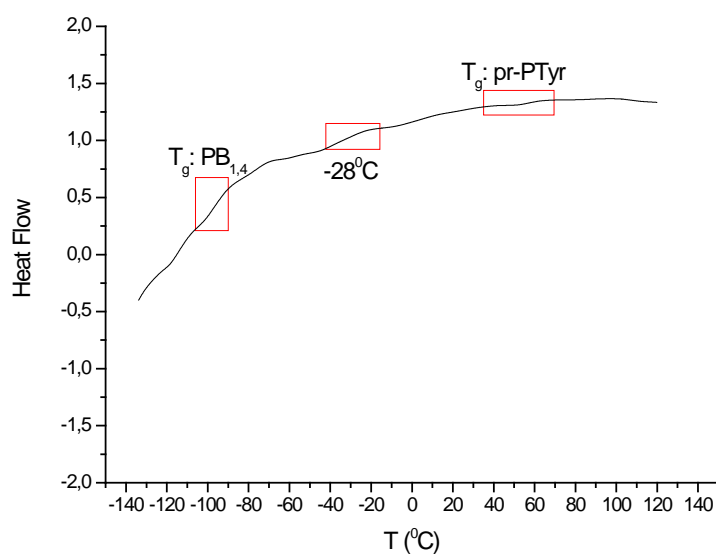


Σχήμα 5.137: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BT p.

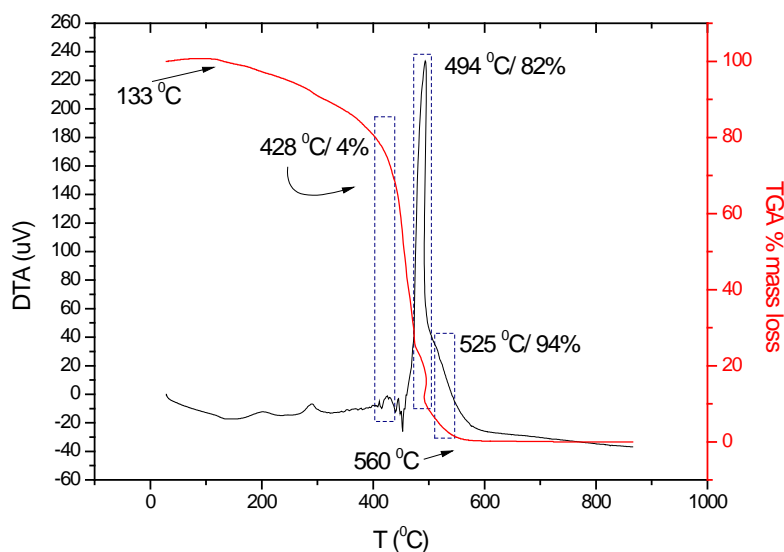
Από το διάγραμμα του DSC εξάγονται αρκετά συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Αρχικά στους  $-80^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PB, γεωμετρικής ισομέρειας -1,2. Για την PLTyr η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται στους  $55^{\circ}\text{C}$  (όχι όμως πολύ ξεκάθαρη μετάπτωση), ενώ υπάρχει και μία μετάπτωση στους  $0^{\circ}\text{C}$  που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο

συστατικών. Από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους 33<sup>o</sup>C και ολοκληρώνεται στους 544<sup>o</sup>C. Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους 425<sup>o</sup>C όπου αρχίζει να αποικοδομείται ένα τμήμα του PB (απώλεια μάζας 4%), στους 475<sup>o</sup>C όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και παρατηρείται απώλεια μάζας 74%. Τέλος στους 49<sup>o</sup>C υπάρχει και η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 84%. Όμως η κύρια μάζα του δείγματος αποικοδομήθηκε σχεδόν ταυτόχρονα κοντά στους 475<sup>o</sup>C.

Στο Σχήμα 5.138 και 5.139 φαίνονται τα αποτελέσματα για το δείγμα BT ηρ με τις τεχνικές DSC και TGA/DTA.



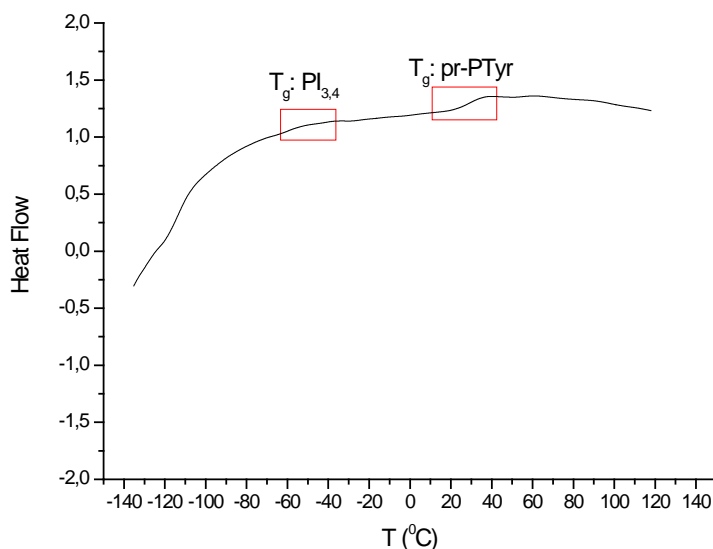
Σχήμα 5.138 : Διάγραμμα DSC για το δείγμα BT ηρ.



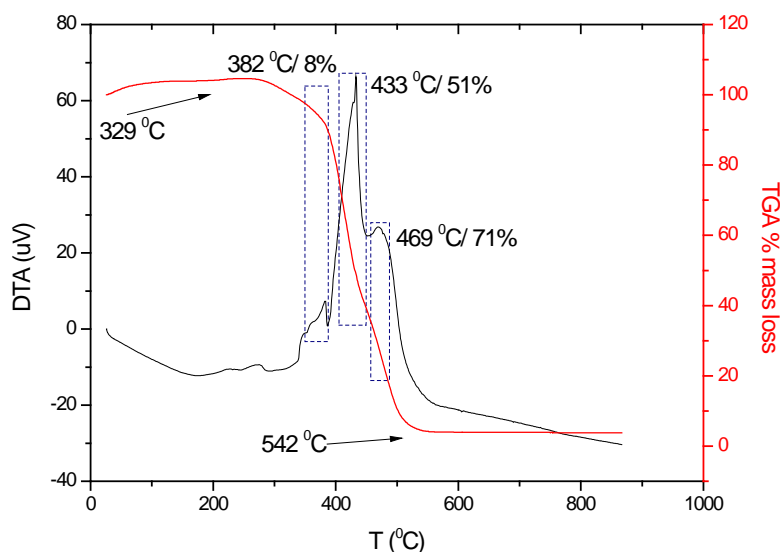
Σχήμα 5.139 : Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BT ηρ.

Από το διάγραμμα του DSC εξάγονται αρκετά συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Αρχικά στους  $-96^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PB, γεωμετρικής ισομέρειας -1,4. Για την PLTyr η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται στους  $57^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρατηρείται και μία μετάπτωση στους  $-28^{\circ}\text{C}$  που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $133^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $560^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν και εδώ τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $428^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PB (απώλεια μάζας 4%), στους  $494^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και παρατηρείται απώλεια μάζας 82 %, στους  $525^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLTyr με απώλεια μάζας 94%. Όμως η κύρια μάζα του δείγματος αποικοδομήθηκε σχεδόν ταυτόχρονα κοντά στους  $494^{\circ}\text{C}$ .

Για το επόμενο δείγμα IT p αναπαρίστανται παρακάτω τα αντίστοιχα διαγράμματα για τις δύο θερμικές μελέτες (Σχήματα 5.160 και 5.161).



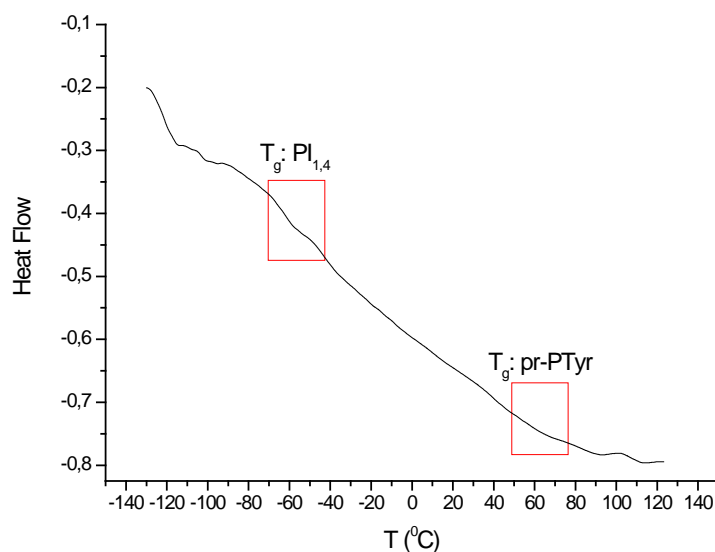
**Σχήμα 5.160:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα IT p.



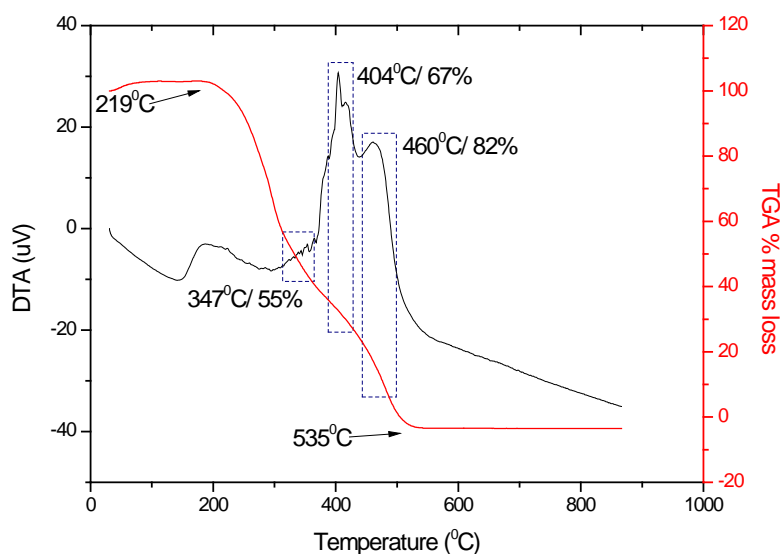
**Σχήμα 5.161:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα IT p.

Από το διάγραμμα DSC εξάγονται αρκετά συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Αρχικά στους  $-55^{\circ}\text{C}$  προσδιορίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας -3,4. Για την PLTyg η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι στους  $30^{\circ}\text{C}$ , ενώ δεν υπάρχει ενδιάμεση μετάπτωση που να αποδίδεται σε μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $329^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $542^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $382^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος από το PI (απώλεια μάζας 8%), στους  $433^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και υπάρχει απώλεια μάζας 51%. Τέλος στους  $469^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 71%. Εδώ φαίνεται ότι η κύρια μάζα του δείγματος δεν αποικοδομείται ταυτόχρονα, αλλά πρώτα αποικοδομείται το PI μετά η κύρια μάζα του δείγματος και τελικά η PLTyg, όμως όπως φαίνεται και από το DSC διάγραμμα, δεν υπάρχει ανάμειξη, για αυτό και αυτή η διαφορά στην απώλεια μάζας ανάμεσα στα δύο συστατικά.

Για το επόμενο δείγμα IT ηρ αναπαρίστανται παρακάτω τα αντίστοιχα διαγράμματα για τις δύο θερμικές μελέτες (Σχήματα 5.162 και 5.163).



Σχήμα 5.162: Διάγραμμα DSC για το δείγμα IT ηρ.

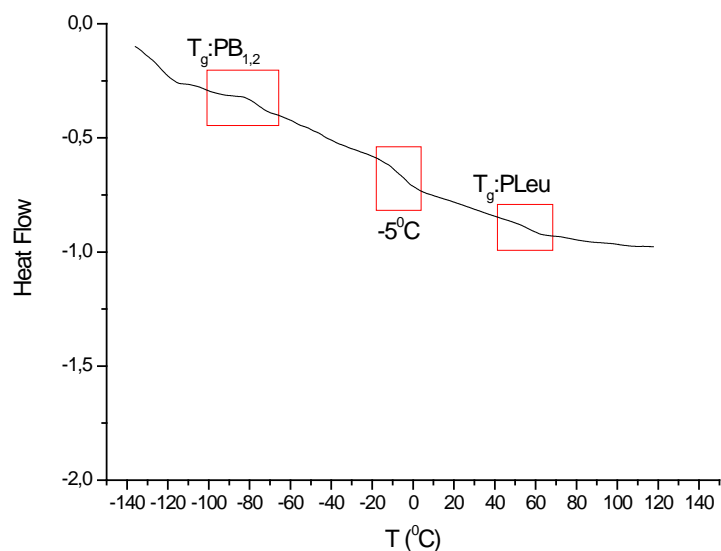


Σχήμα 5.163: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα IT ηρ.

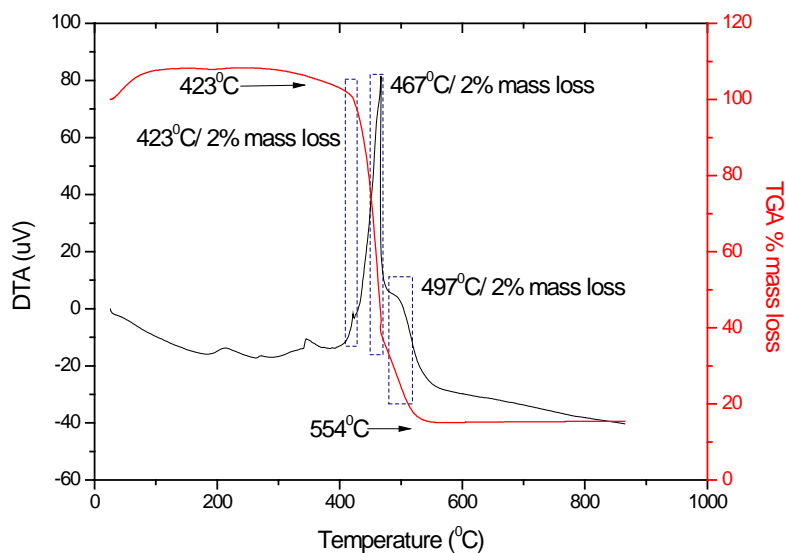
Από το διάγραμμα του DSC στους  $-63^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας  $-1,4$ . Για την PLTyr η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται στους  $40^{\circ}\text{C}$ , ενώ δεν υπάρχει ενδιάμεση μετάπτωση που να αποδίδεται σε μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $219^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $535^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $347^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος από το PI (απώλεια μάζας 55%), στους  $404^{\circ}\text{C}$  όπου

αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και υπάρχει απώλεια μάζας 67% και στους 460°C αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 82%.

Για το δείγμα BL p στα Σχήματα 5.164 και 5.165 αναπαρίσταται τα διαγράμματα για το DSC και το TGA/DTA.



Σχήμα 5.164: Διάγραμμα DSC για το δείγμα BL p.



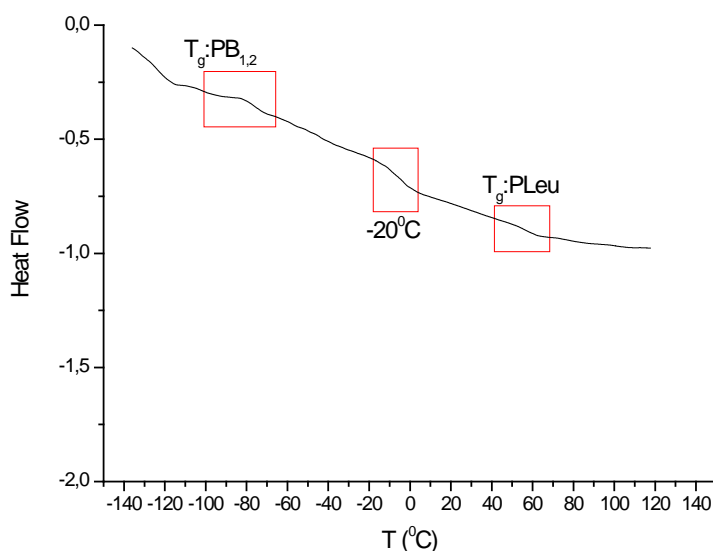
Σχήμα 5.165: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BL p.

Από το διάγραμμα του DSC εξάγονται αρκετά συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Αρχικά στους -77°C αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PB, γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 (με κάποιο ποσοστό γεωμετρικής ισομέρειας -1,4). Για την

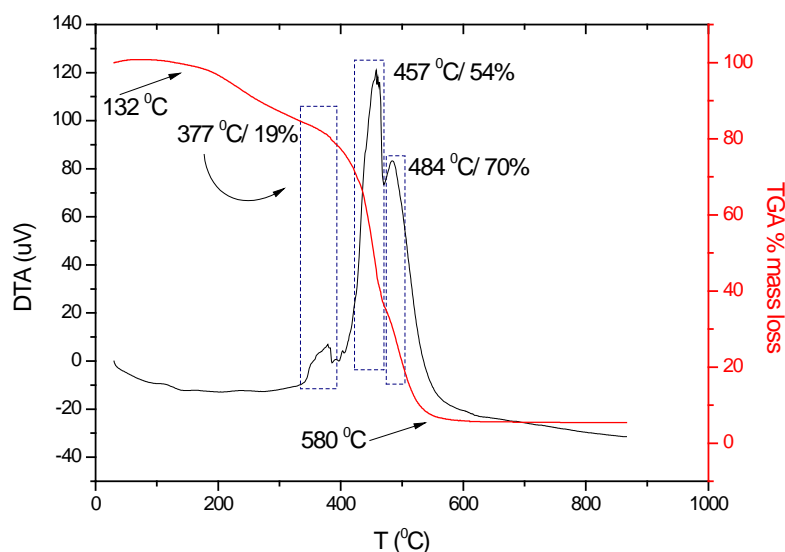


PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αντιστοιχίζεται στους 51°C, ενώ υπάρχει μετάπτωση που να αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στην θερμοκρασία -5°C. Από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποκοδόμηση ξεκινάει από τους 42°C και ολοκληρώνεται στους 554°C. Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους 428°C όπου ξεκινάει η αποικοδόμηση μέρους του PB (απώλεια μάζας 2%), στους 467°C όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και υπάρχει απώλεια μάζας 61%. Τέλος στους 490°C αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLeu με απώλεια μάζας 74%. Σε αυτό το δείγμα υπάρχει μερική ανάμειξη για αυτό και η αποικοδόμηση γίνεται πιο ομαλά σε σχέση με προηγούμενα δείγματα.

Για το δείγμα BL nr στα Σχήματα 5.166 και 5.167 δίνονται τα διαγράμματα για το DSC και το TGA/DTA.



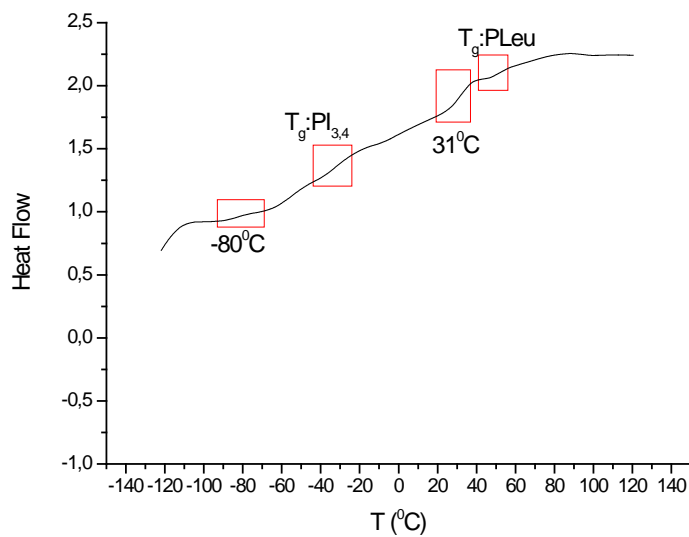
**Σχήμα 5.166:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα BL nr.



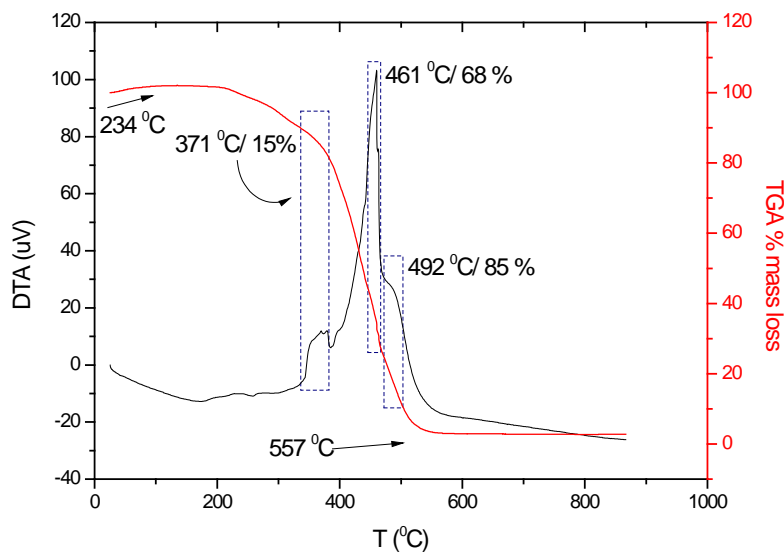
Σχήμα 5.167: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BL nr.

Από το διάγραμμα του DSC εξάγονται αρκετά συμπεράσματα για τις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Αρχικά στους  $-87^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του PB, γεωμετρικής ισομέρειας -1,4. Για την PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι στους  $55^{\circ}\text{C}$ , ενώ υπάρχει μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συσταδών των δύο συστατικών στους  $-20^{\circ}\text{C}$ . Αυτό πιστοποιείται και από το γεγονός της μερικής αύξησης του  $T_g$  του PB από  $-95^{\circ}\text{C}$  στους  $-87^{\circ}\text{C}$ . Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $132^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $580^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα προκύπτουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $377^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος από το PB (απώλεια μάζας 19%), στους  $457^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος και υπάρχει απώλεια μάζας 54 % και στους  $484^{\circ}\text{C}$  διαπιστώνεται αποικοδόμηση της PLeu με απώλεια μάζας 70%.

Το επόμενο δείγμα για το οποίο έγινε θερμική ανάλυση, είναι το IL p και στα Σχήματα 5.168 και 5.169 αναπαρίστανται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



**Σχήμα 5.168:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα IL p.

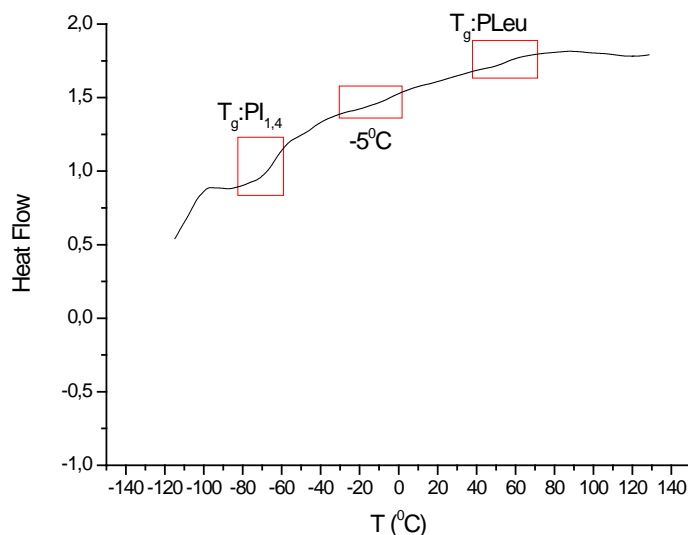


**Σχήμα 5.169:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα IL p.

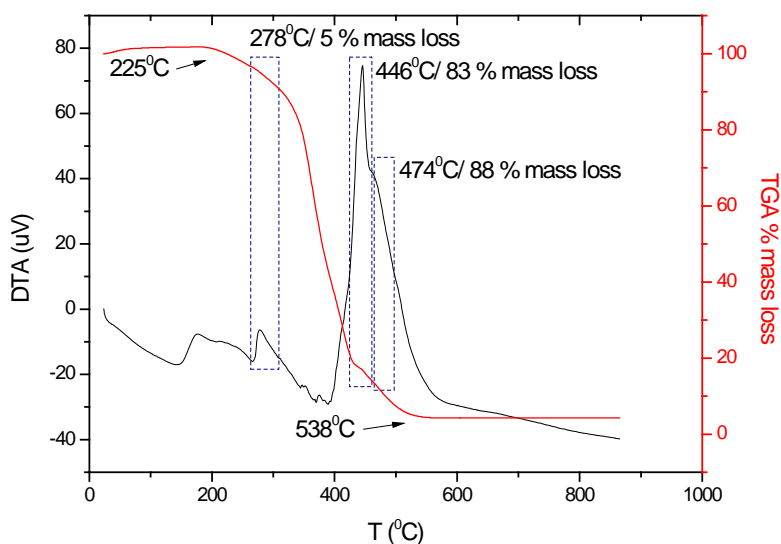
Από το διάγραμμα του DSC αντιστοιχίζεται στους  $-31^{\circ}\text{C}$  το  $T_g$  για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας 3,4. Για την PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι στους  $54^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρατηρείται μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους  $31^{\circ}\text{C}$ . Από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $234^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $557^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα προκύπτουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $371^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PI (απώλεια μάζας 15%), στους  $461^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η

κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 68%) και στους 492<sup>0</sup>C αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLeu με απώλεια μάζας 85%.

Το επόμενο δείγμα για το οποίο έγινε θερμική ανάλυση, είναι το IL nr, στα Σχήματα 5.170 και 5.171 αναπαρίστανται τα αντίστοιχα διαγράμματα.



**Σχήμα 5.170:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα IL nr.



**Σχήμα 5.171:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα IL nr.

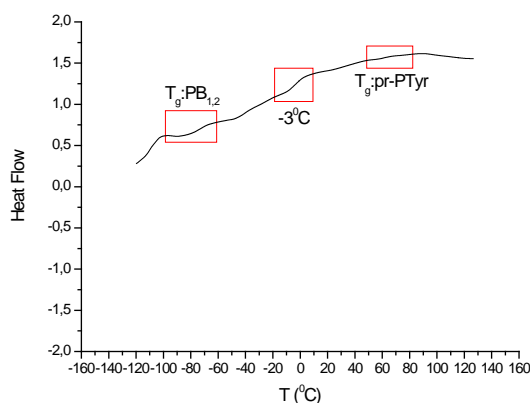
Από το διάγραμμα του DSC αντιστοιχίζεται στους -64<sup>0</sup>C το T<sub>g</sub> για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας 1,4. Για την PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι στους 55<sup>0</sup>C, ενώ παρατηρείται μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους -5<sup>0</sup>C. Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του

δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους 225<sup>0</sup>C και ολοκληρώνεται στους 538<sup>0</sup>C. Ενδιάμεσα προκύπτουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους 278<sup>0</sup>C όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PI (απώλεια μάζας 5%), στους 446<sup>0</sup>C όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 83 %) και στους 474<sup>0</sup>C αντιστοιχίζεται η αποικοδόμηση της PLeu με απώλεια μάζας 88%. Από τα διάγραμμα της θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης προκύπτει ότι το δείγμα αποικοδομείται σχεδόν ομοιόμορφα αφού το μεγαλύτερο μέρος της μάζας του ουσιαστικά αποικοδομείται στην ίδια θερμοκρασία.

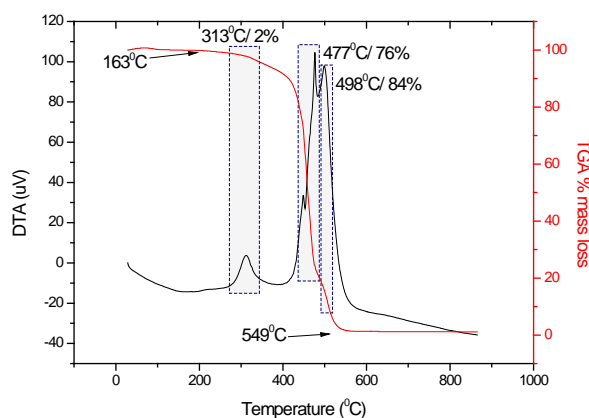
Δείγματα του τύπου A-B-A, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) & P(Leu)]

Για τα συμπολυμερή του τύπου A-B-A πραγματοποιήθηκαν θερμικές αναλύσεις με τις τεχνικές DSC και TGA/DTA. Στα Σχήματα παρακάτω εμφανίζονται τα αντιπροσωπικά διαγράμματα για τα δείγματα A-B-A.

Για το δείγμα BTB p απεικονίζονται τα διαγράμματα για τις δύο προαναφερόμενες τεχνικές (Σχήματα 5.172 και 5.173).



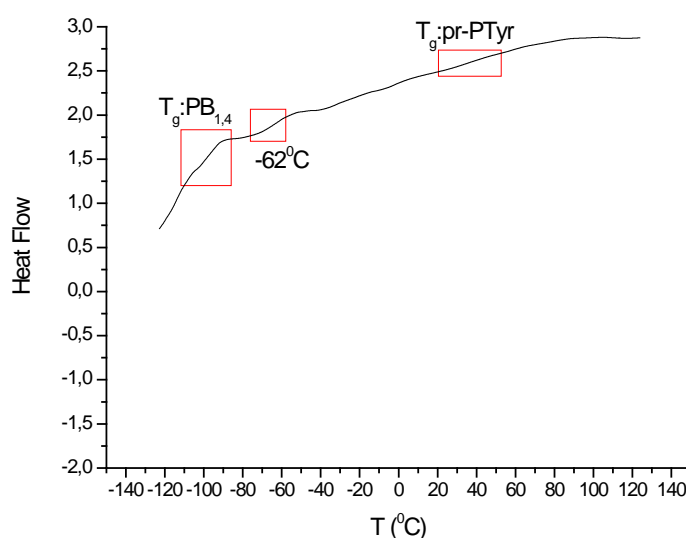
**Σχήμα 5.172:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα BTB p.



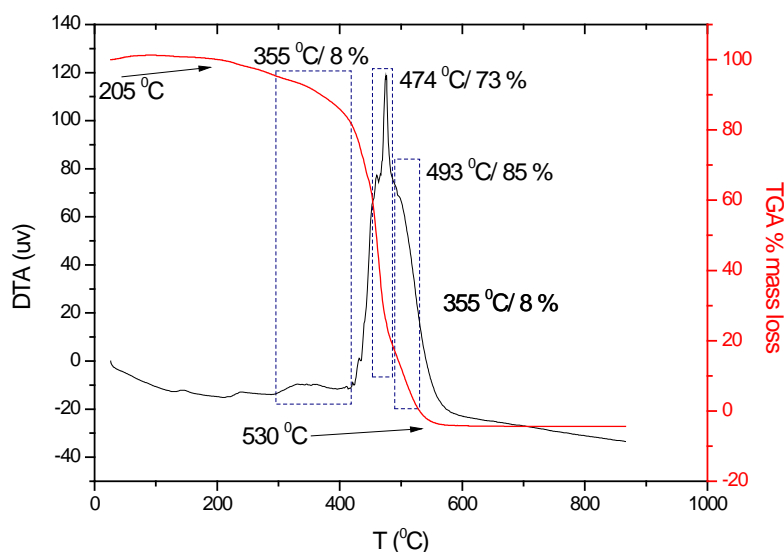
**Σχήμα 5.173:** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BTB p.

Από το διάγραμμα του DSC αντιστοιχίζεται στους  $-70^{\circ}\text{C}$  το  $T_g$  για την συστάδα του, γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 (με πιθανή ύπαρξη ποσοστού γεωμετρικής ισομέρειας -1,4). Για την PLTyg η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προκύπτει στους  $60^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρατηρείται μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους  $-3^{\circ}\text{C}$ . Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $163^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $549^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης και συγκεκριμένα στους  $313^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PB (απώλεια μάζας 2%), στους  $47^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 76%) και στους  $498^{\circ}\text{C}$  υπάρχει και η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 84%.

Για το δείγμα BTB η απεικονίζονται τα διαγράμματα για τις δύο προαναφερόμενες τεχνικές (Σχήματα 5.174 και 5.175).



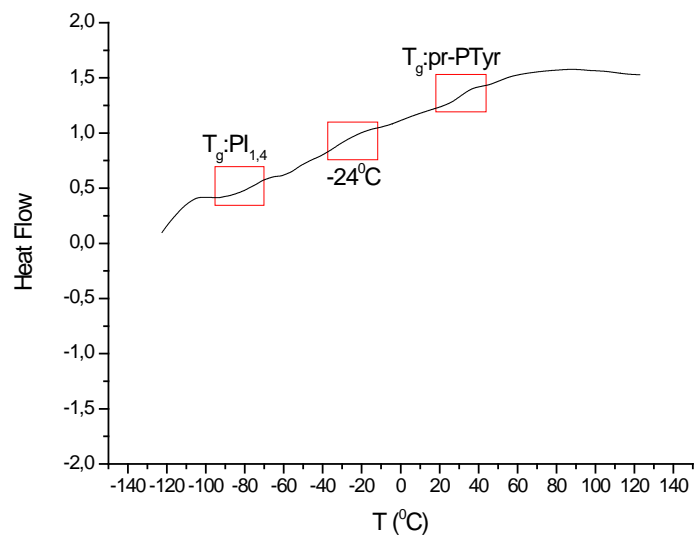
**Σχήμα 5.174:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα BTB ηρ.



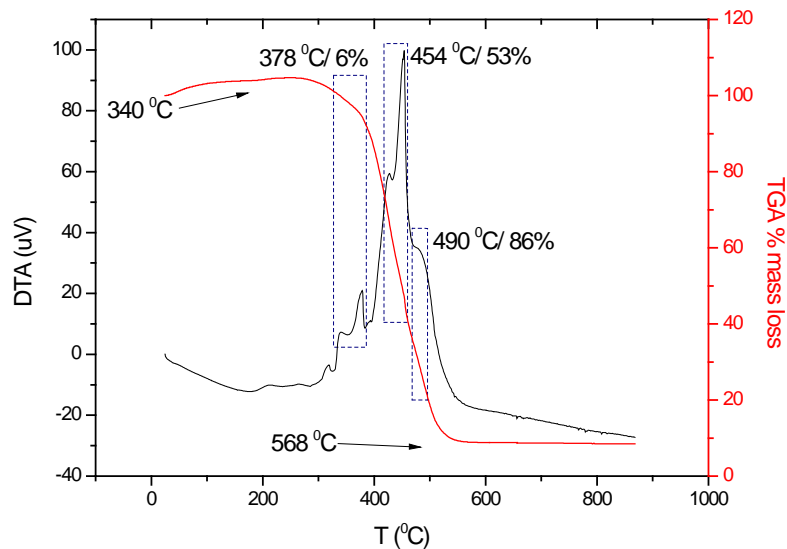
Σχήμα 5.175: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα BTB ηρ.

Από το διάγραμμα του DSC αντιστοιχίζεται στους  $-100^{\circ}\text{C}$  το  $T_g$  για την συστάδα του PB, γεωμετρικής ισομέρειας 1,4. Για την PLTyg η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προκύπτει στους  $37^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρατηρείται μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους  $-62^{\circ}\text{C}$  (αν και αυτή η θερμοκρασία πιθανολογείται να αντιστοιχεί σε αλυσίδες PB γεωμετρικής ισομέρειας 1,2). Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ό τ η αποκοδό μιση ξεκινάει από τους  $205^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $530^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $355^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος από το PB (απώλεια μάζας 8%), στους  $474^{\circ}\text{C}$  όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 73 %) και στους  $493^{\circ}\text{C}$  προκύπτει η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 85%.

Το επόμενο δείγμα που αναλύθηκε είναι το ΙΤΙ ρ, στα Σχήματα 5.176 και 5.177 αναπαρίστανται οι θερμικές αναλύσεις για το δείγμα.



Σχήμα 5.176 : Διάγραμμα DSC για το δείγμα ITI ρ.



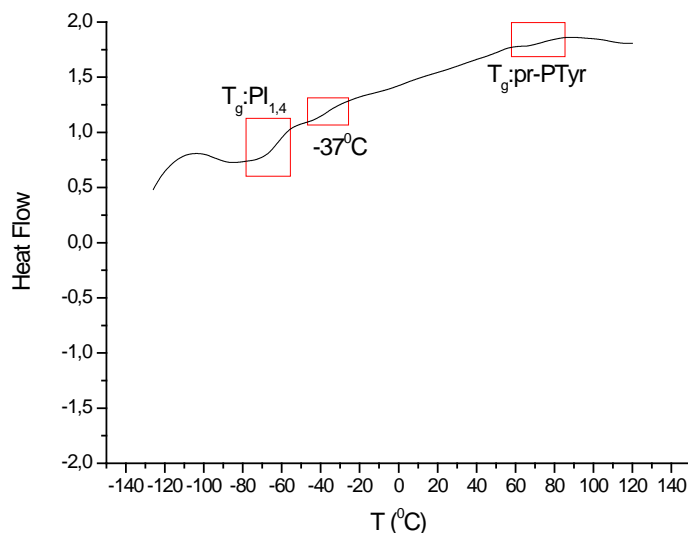
Σχήμα 5.177: Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα ITI ρ.

Από το διάγραμμα του DSC στους  $-65^{\circ}\text{C}$  είναι το  $T_g$  για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας 1,4. Για την PLTyg η θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης προκύπτει στους  $32^{\circ}\text{C}$  (αρκετά μικρότερη σε σχέση με τα άλλα δείγματα), ενώ υπάρχει μετάπτωση που αποδίδεται στην γεωμετρική ισομέρεια -3 4, του PI στους  $-24^{\circ}\text{C}$ . Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $340^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $568^{\circ}\text{C}$ . Ενδιάμεσα φαίνεται να υπάρχουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους  $378^{\circ}\text{C}$  όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PI (απώλεια μάζας

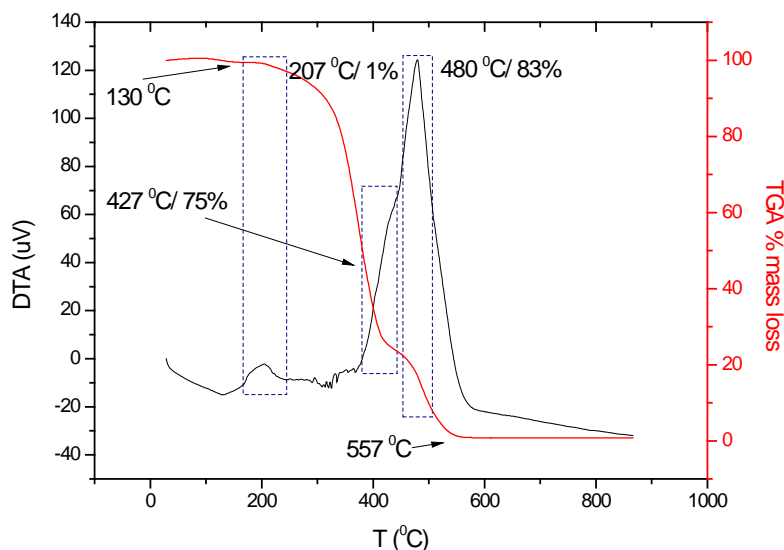


6%), στους 454<sup>0</sup>C όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 53 %), στους 490<sup>0</sup>C παρατηρείται η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 76%.

Στα Σχήματα 5.178 και 5.179 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το δείγμα ΙΤΙ nr.



**Σχήμα 5.178 :** Διάγραμμα DSC για το δείγμα ΙΤΙ nr.

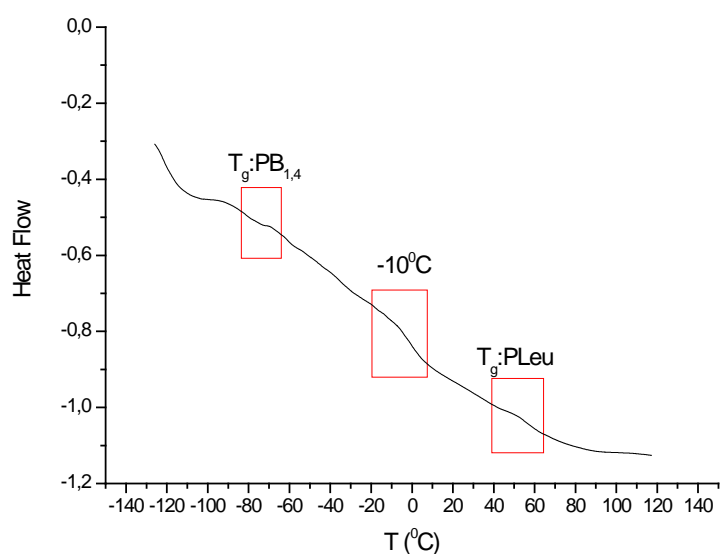


**Σχήμα 5.179 :** Διάγραμμα TGA/DTA για το δείγμα ΙΤΙ nr.

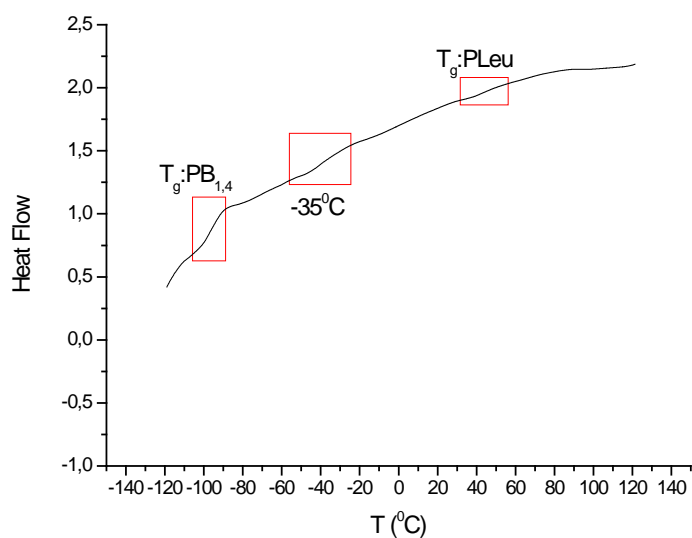
Από το διάγραμμα του DSC στους -65<sup>0</sup>C είναι το T<sub>g</sub> για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας 1,4. Για την PLTyg η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι στους 72<sup>0</sup>C, ενώ παρατηρείται μετάπτωση και αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους -37<sup>0</sup>C (πιθανός να είναι και θερμοκρασία υαλώδους

μετάπτωσης για αλυσίδες PI 3,4). Από την θερμοβαρυτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους 130<sup>0</sup>C και ολοκληρώνεται στους 557<sup>0</sup>C. Ενδιάμεσα προκύπτουν τρία στάδια αποικοδόμησης, στους 207<sup>0</sup>C όπου αρχίζει να αποικοδομείται μέρος του PI (απώλεια μάζας 1%), στους 427<sup>0</sup>C όπου αποικοδομείται η κύρια μάζα του δείγματος (απώλεια μάζας 75 %) στους 48<sup>0</sup>C υπάρχει και η αποικοδόμηση της PLTyg με απώλεια μάζας 83%.

Για τα δείγματα BLB p και BLB np, έγιναν μόνο μετρήσεις με την τεχνική DSC και στα Σχήματα 5.180 και 5.181 απεικονίζονται τα δύο γραφήματα.



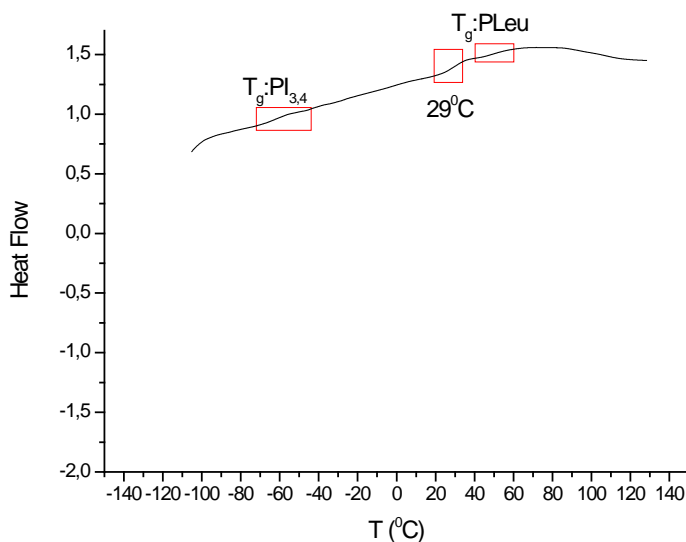
**Σχήμα 5.180:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα BLB p.



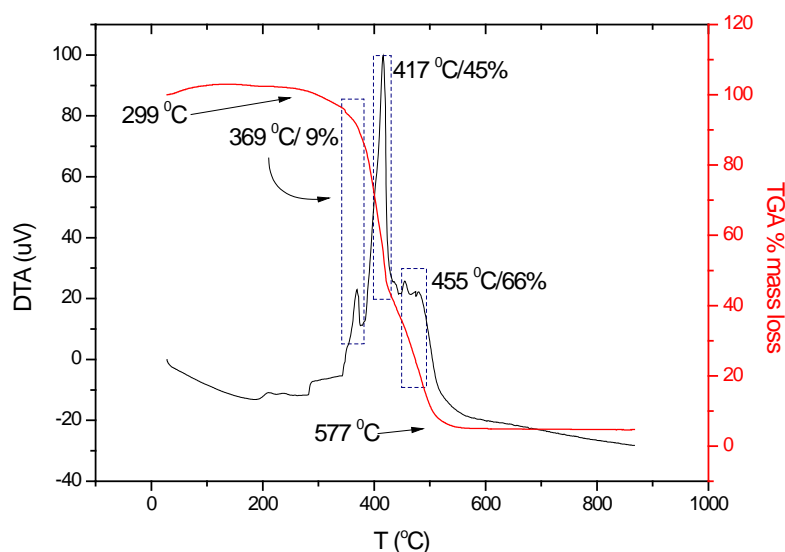
**Σχήμα 5.181:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα BLB np.

Για το δείγμα BLB p η θερμοκρασία στους  $-71^{\circ}\text{C}$  είναι από συστάδες PB γεωμετρικής ισομέρειας 1,4, ενώ στους  $-10^{\circ}\text{C}$  είναι οι αλυσίδες του PB γεωμετρικής ισομέρειας 1,2. Η PLeu δίνει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στους  $54^{\circ}\text{C}$ , σε αυτό το δείγμα δεν φαίνεται να υπάρχει ανάμειξη των συστατικών. Όσο αφορά το δείγμα BLB p η θερμοκρασία στους  $-97^{\circ}\text{C}$  είναι από συστάδες PB γεωμετρικής ισομέρειας 1,4, ενώ στους  $-35^{\circ}\text{C}$  είναι οι αλυσίδες του PB γεωμετρικής ισομέρειας -1,2. Η PLeu δίνει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στους  $47^{\circ}\text{C}$ , σε αυτό το δείγμα επίσης δεν φαίνεται να υπάρχει ανάμειξη των συστατικών.

Στα Σχήματα 5.182 και 5.183 αναπαρίσταται τα αποτελέσματα θερμικού χαρακτηρισμού για το δείγμα ILI p.



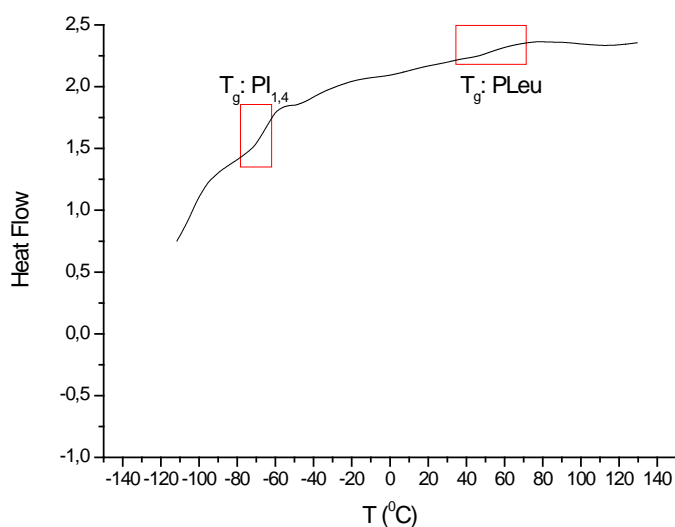
**Σχήμα 5.182:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα ILI p.



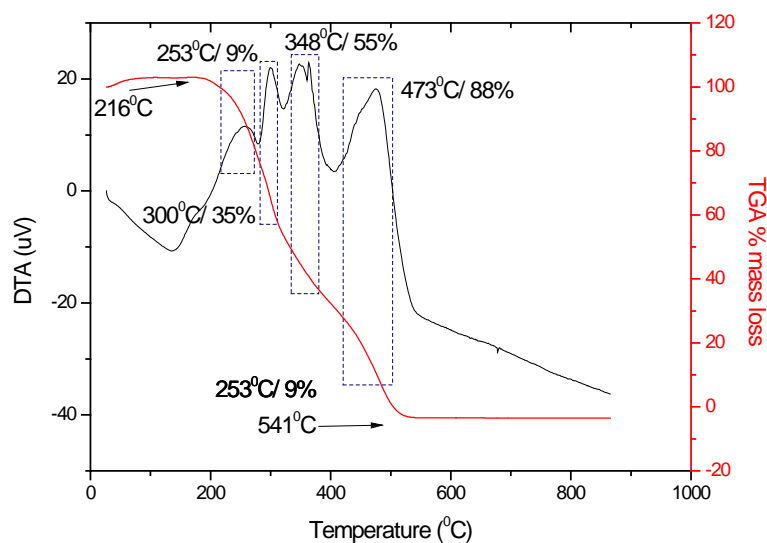
**Σχήμα 5.183:** Διάγραμμα TGA/DSC για το δείγμα ILI p.

Από το διάγραμμα του DSC στους  $-53^{\circ}\text{C}$  αντιστοιχίζεται το  $T_g$  για την συστάδα του πολυισοπρενίου, γεωμετρικής ισομέρειας 3,4 (αλλά η ύπαρξη ποσοστού μικροδομής 1,4 δεν αποκλείεται). Για την PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προκύπτει στους  $52^{\circ}\text{C}$ , ενώ παρατηρείται μετάπτωση που αποδίδεται στην μερική ανάμειξη των συστάδων των δύο συστατικών στους  $29^{\circ}\text{C}$ . Από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $299^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $577^{\circ}\text{C}$ .

Στα Σχήματα 5.184 και 5.185 αναπαρίστανται τα αποτελέσματα θερμικού χαρακτηρισμού για το δείγμα ILI np.



**Σχήμα 5.184:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα ILI np.



**Σχήμα 5.185:** Διάγραμμα DSC για το δείγμα ILI nr.

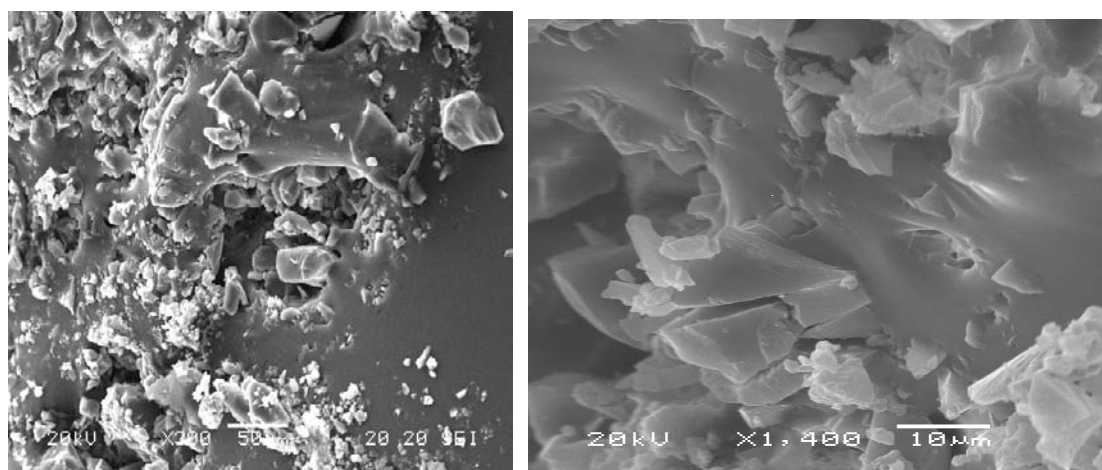
Από το διάγραμμα του DSC στους  $-65^{\circ}\text{C}$  είναι το  $T_g$  για την συστάδα του PI, γεωμετρικής ισομέρειας 1,4. Για την PLeu η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης προσδιορίζεται στους  $54^{\circ}\text{C}$ . Ενώ δεν φαίνεται να υπάρχει μερική ανάμειξη των συστάδων. Από την θερμοβαρτομετρική ανάλυση του δείγματος προκύπτει ότι η αποικοδόμηση ξεκινάει από τους  $216^{\circ}\text{C}$  και ολοκληρώνεται στους  $541^{\circ}\text{C}$ . Όμως από το διάγραμμα της θερμοβαρτομετρικής ανάλυσης φαίνεται ότι όταν αποικοδομείται τελείως το δείγμα η ποσοστιαία απώλεια μάζας είναι αρνητική, κάτι που δεν γίνεται να ισχύει και οφείλεται στην κακή βαθμονόμηση του θερμοζυγού (γεγονός που παρατηρήθηκε και σε άλλα δείγματα). Άρα το πρώτο στάδιο που φαίνεται να αρχίζει η αποικοδόμηση με απώλεια μάζας 9% στους  $216^{\circ}\text{C}$  πιθανώς να μην έχει ξεκινήσει η απώλεια μάζας πραγματικά, αλλά φαινομενικά. Άρα τα επόμενα στάδια είναι ουσιαστικά αυτά που δίνουν τις πραγματικές απώλειες μάζας. Αρχικά αποικοδομείται το PI, κατόπιν η κύρια μάζα του δείγματος και τελικά η PLeu.

### 5.3.2 Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

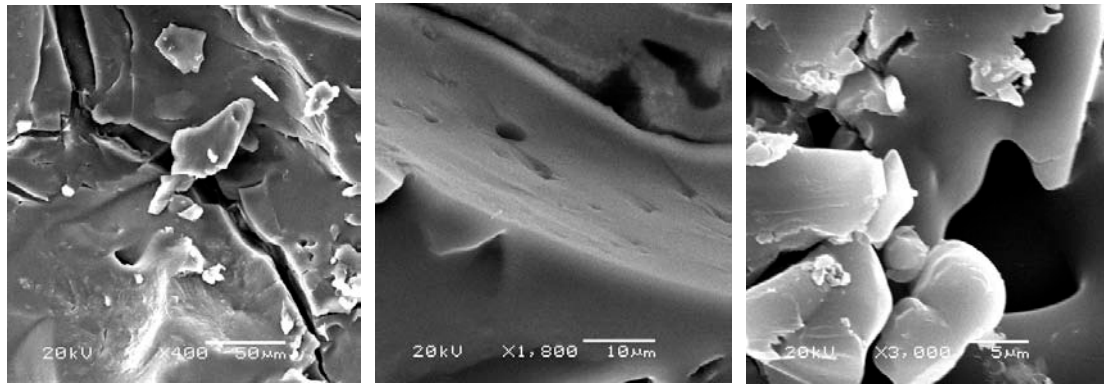
Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε για να ελεγχθεί η μορφολογία της επιφάνειας των δειγμάτων. Ειδικά στα δείγματα όπου η μία συστάδα είναι πολυδιενική και η άλλη πολυπεπτιδίο, προκύπτουν διαφορετικές μορφολογίες. Θεωρητικά ανάμεσα στις διαφορετικές μικροδομές των πολυδιενίων εμφανίζονται αλλαγές στην μορφολογία. Η 1,4 μικροδομή είναι πιο ελαστομερής (δηλαδή πιο μαλακή σαν φάση) σε αντίθεση με τις μικροδομές που προκύπτουν μετά την προσθήκη πολικού μέσου (όπως η -3,4 και η -1,2.) Τυχόν διαφορές μεταξύ των πολυπεπτιδικών αλυσίδων της PLTyg (προστατευμένης και απροστάτευτης) και της PLeu οδηγεί σε διαφορετικές τελικές μορφολογίες επιφανείας. Ανάμεσα σε αυτά τα δύο πολυπεπτιδία, παρατηρείται μεγάλη διαφορά, εξαιτίας των παράπλευρων ομάδων (χημική σύσταση αλλά και όγκου). Σκοπός είναι να μελετηθούν το πώς φαίνονται οι φάσεις των πολυπεπτιδίων στην φάση των πολυδιενίων (ανεξαρτήτου γεωμετρικής ισομέρειας).

#### Δείγματα με PB, PI (μικροδομές με πολικό μέσο), PDMS με P(L-Tyr)

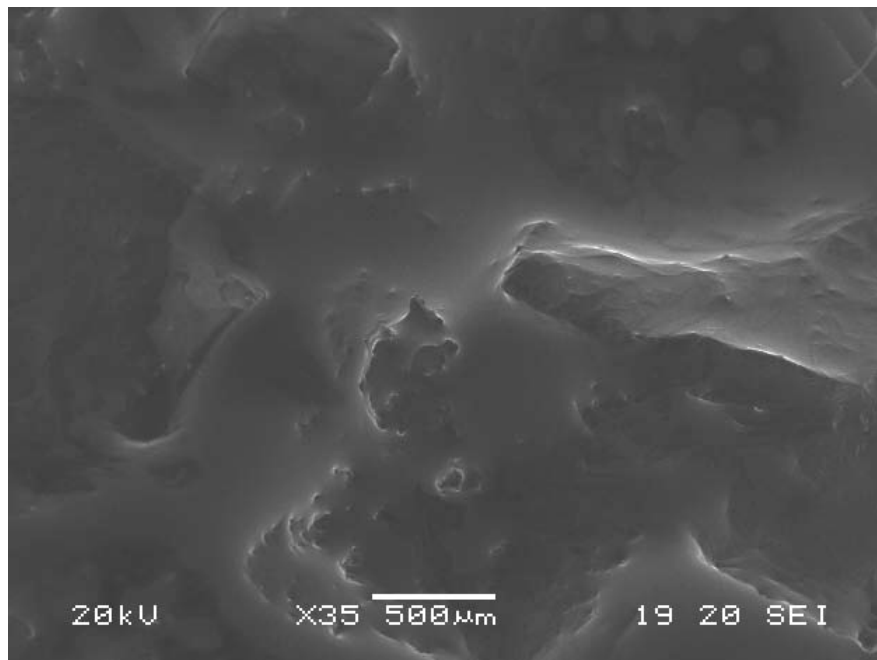
Σε αυτά τα τρία πρώτα δείγματα οι μικροδομές για τα πολυδιένια είναι κυρίως 1,2 για το PB και 1,2/3,4 για το PB. Το πολυπεπτιδίο είναι απροστάτευτη PLTyg, ώστε η παρουσία των υδροξυλομάδων στην δομή του πολυπεπτιδίου θα οδηγήσει σε διαφορετική υφή επιφανείας. Στα Σχήματα 5.186 - 5.188 φαίνονται οι εικόνες για τα τρία αυτά δείγματα σε διαφορετικές μεγεθύνσεις.



**Σχήμα 5.186:** Εικόνες SEM σε δύο μεγεθύνσεις του δείγματος PB<sub>1,2</sub>-P(L-Tyr). Η κύρια μάζα του δείγματος δίνεται στην αριστερή εικόνα, ενώ δεξιά η μεγέθυνση είναι μεγαλύτερη.



**Σχήμα 5.187:** Εικόνες SEM σε τρεις μεγεθύνσεις του δείγματος  $PI_{1,2/3,4}-P(L-Tyr)$ . Η κύρια μάζα του δείγματος δίνεται στην αριστερή εικόνα, ενώ στην κεντρική εικόνα και δεξιά οι μεγεθύνσεις είναι μεγαλύτερες.



**Σχήμα 5. 188:** Εικόνα SEM σε μια μεγέθυνση του δείγματος  $PDMS-P(L-Tyr)$ , όπου φαίνεται η κύρια μάζα του δείγματος.

Από τις προηγούμενες εικόνες εξάγονται αρκετά αποτελέσματα για την υφή της επιφανείας. Στο δείγμα με το PB παρατηρείται η διασπορά της PLTyg στην «πιο μαλακή» φάση του πολυδιενίου. Στην συγκεκριμένη εικόνα φαίνονται καθαρά οι δύο φάσεις των δύο συστάδων καθώς και η ασυμβατότητα που έχουν μεταξύ τους. Σε μια μεγαλύτερη μεγέθυνση της εικόνας παρατηρείται η PLTyg να είναι αναμεμειγμένη με την φάση του PLTyg, σε μια τυχαία διασπορά στην μαλακή φάση του διενίου.

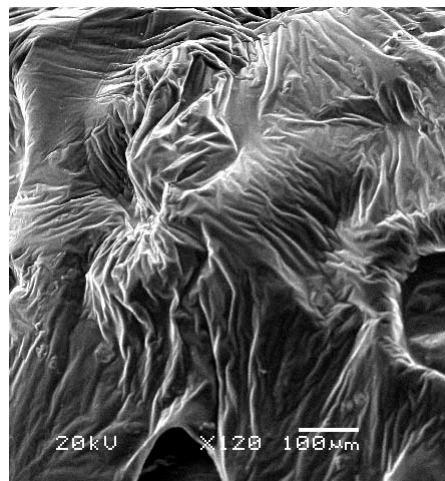
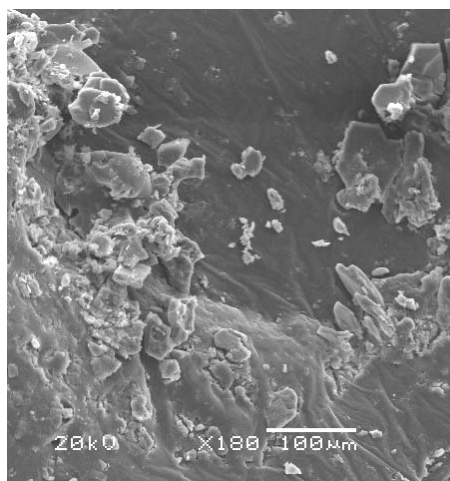
Κάτι παρόμοιο φαίνεται και στις εικόνες για το δείγμα με το PI όπου και εδώ στην μαλακή φάση του πολυδιενίου φαίνονται διασπαρμένη η φάση της PLTyg. Σε μεγαλύτερη

μεγέθυνση είναι εμφανής μόνο η φάση του πολυδιενίου, ενώ σε διαφορετική περιοχή σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση μπορεί να διακριθούν οι δύο φάσεις, του PI και της PLTyg.

Τέλος έγινε προσπάθεια για την λήψη εικόνας για το δείγμα με την Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) και την PLTyg. Εδώ το δείγμα φαινόταν να είναι ακόμα πιο ευαίσθητο στην δέσμη των ηλεκτρονίων. Για αυτό και η μοναδική φωτογραφία που συλλέχθηκε δεν είναι σε μεγάλη μεγέθυνση και δείχνει την κύρια μάζα του δείγματος. Παρόλα αυτά στην εικόνα μπορεί κάποιος να διακρίνει την μαλακή φάση της PDMS (ακόμα πιο ελαστομερές από τα πολυδιένια, αφού στην φυσική της μορφή είναι σχεδόν υγρή, λόγω του χαμηλού σημείου υαλώδους μετάπτωσης), ενώ σε κάποια σημεία διακρίνονται σφαιρικές δομές που αποδίδονται στην PLTyg.

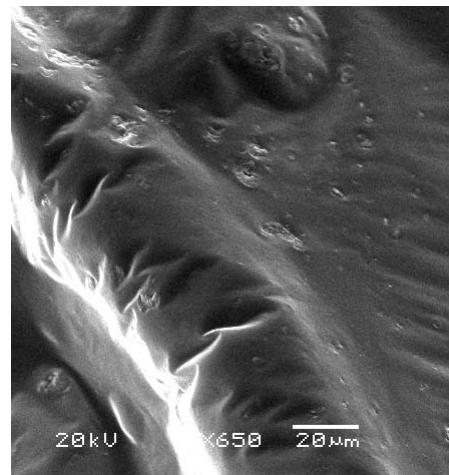
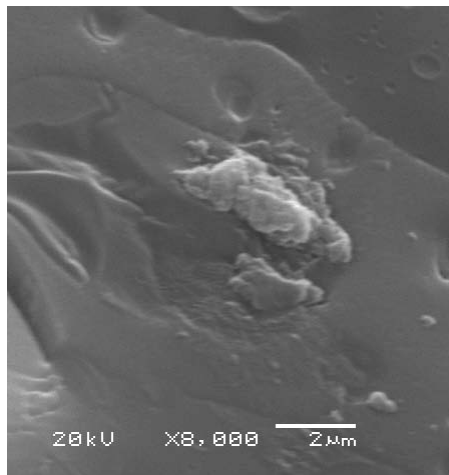
#### Δείγματα τύπου A-B, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu)]

Όλα τα δείγματα ελέγχθηκαν με την τεχνική SEM, ώστε να παρατηρηθούν τυχόν μεταβολές στην υφή της επιφάνειας, ανάμεσα στα δείγματα. Δηλαδή διαφορές ανάμεσα στις διαφορετικές μικροδομές των διενίων, αλλά και ανάμεσα στα διαφορετικά πολυπεπτίδια (προστατευμένη πολυτυροσίνη και πολυλευκίνη). Στις παρακάτω εικόνες (Σχήματα 5.189 – 5.191) αναπαρίσταται οι δομές για τα δείγματα με συστάδα A το PB και συστάδα B την προστατευμένη πολυτυροσίνη και την πολυλευκίνη, σε διάφορες μεγεθύνσεις.

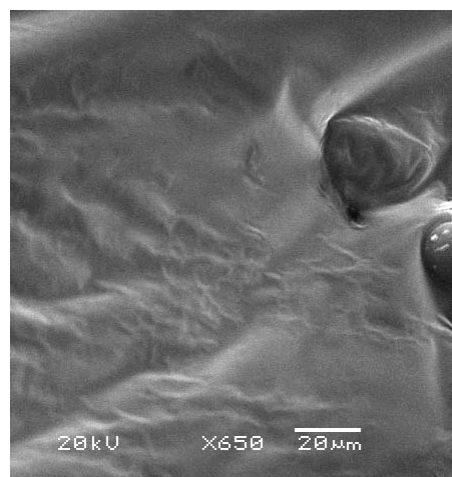
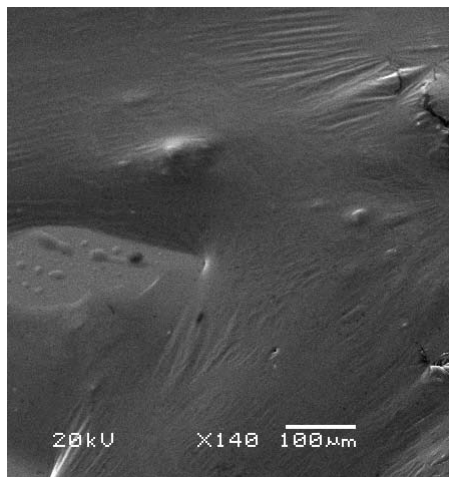


**Σχήμα 5.189:** Εικόνες SEM της κύριας μάζας για τα δύο δείγματα BT p (αριστερά) και BL p (δεξιά).



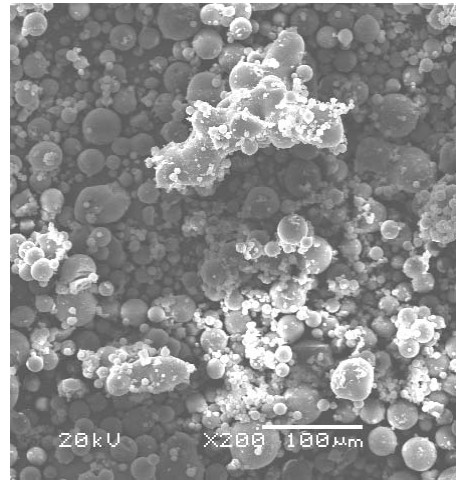
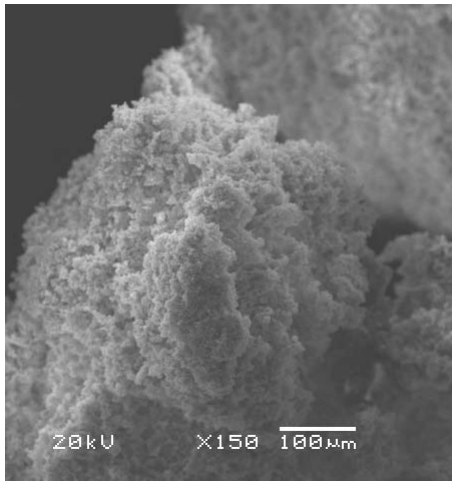


**Σχήμα 5.190:** Εικόνες SEM μεγαλύτερης μεγέθυνσης για τα δύο δείγματα BT p (αριστερά) και BL p (δεξιά).

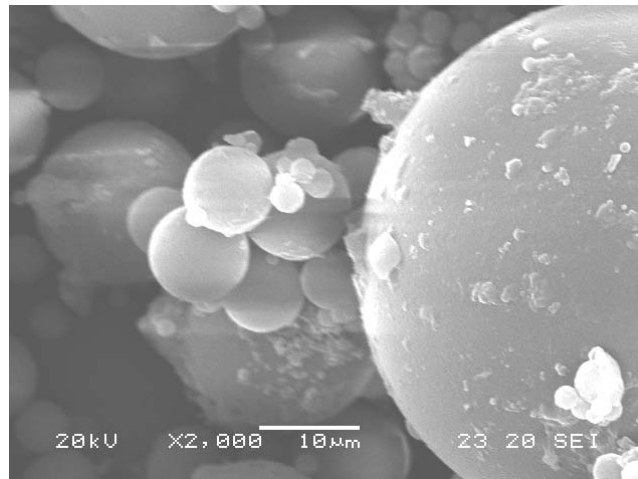


**Σχήμα 5.191:** Εικόνες SEM κύριας μάζας (αριστερά) και μεγαλύτερης μεγέθυνσης (δεξιά) για το δείγμα BL p.

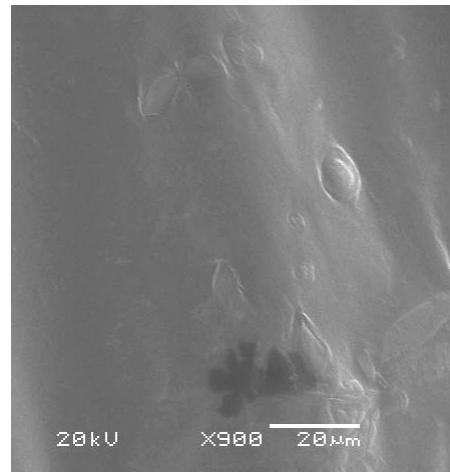
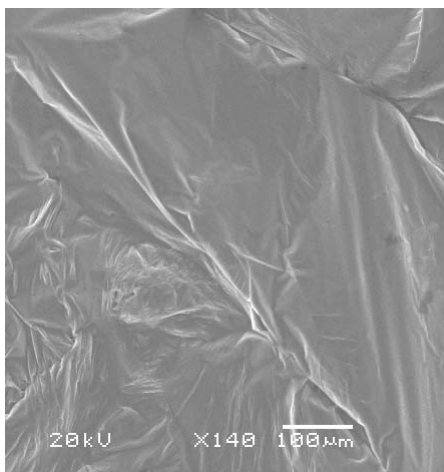
Από τις φωτογραφίες φαίνεται πόσο διαφορετική είναι η υφή της επιφανείας, για τα δείγματα με τις μικροδομές 1,2 για το PB και την προστατευμένη PLTyg και PLeu. Αυτό φαίνεται στις εικόνες της κύριας μάζας και στην μεγαλύτερη μεγέθυνση. Φαίνεται ξεκάθαρα η φάση του πολυδιενίου (μια πιο μαλακή φάση), ενώ παρατηρείται πιο διασπαρμένη η φάση του πολυπεπτιδίου της PLTyg σε σχέση με την PLeu. Αυτό ισχύει και στην μεγαλύτερη μεγέθυνση, αφού τα σωματίδια της PLTyg είναι μεγαλύτερα και φαίνεται να μην είναι αναμειγμένα καλά με την φάση του PB. Σε αντίθεση η PLeu φαίνεται να έχει μικρότερα σωματίδια και να είναι πιο ενσωματωμένα στην κύρια μάζα του δείγματος. Όσο αφορά στα δείγματα με την μικροδομή 1,4 του PB, για το δείγμα με την PLTyg δεν φάνηκε κάτι αξιόλογο σχολιασμού, παρά μόνο η μαλακή φάση του πολυδιενίου. Στο δείγμα με την PLeu φαίνεται μια σχεδόν ομοιογενή φάση, με την PLeu να έχει ενσωματωθεί καλά στην κύρια μάζα και σε κάποια σημεία να διακρίνεται η φάση της PLeu.



**Σχήμα 5.192:** Εικόνες SEM της κύριας μάζας για τα δύο δείγματα IT p (αριστερά) & IL p (δεξιά).



**Σχήμα 5.193:** Εικόνες SEM μεγαλύτερης μεγέθυνσης το δείγμα IL p.



**Σχήμα 5.194:** Εικόνες SEM κύριας μάζας (αριστερά) και μεγαλύτερης μεγέθυνσης (δεξιά) για το δείγμα IL p.

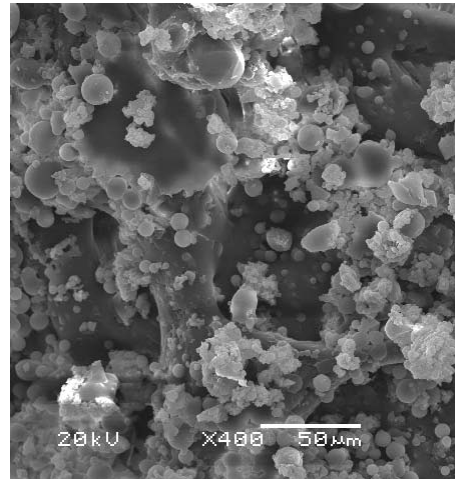
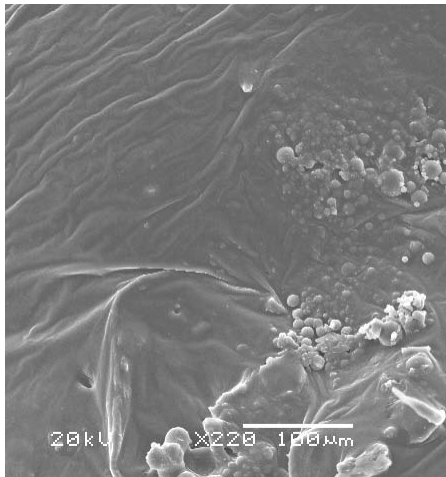
Στα δείγματα με το PI (1,2,3,4 μικροδομές και 1,4 μικροδομή) και με την PLTyr/PLeu προκύπτουν επίσης διαφορές στην επιφανειακή υφή (Σχήματα 5.192 – 5.194). Για το δείγμα του PI μικροδομής 1,2/3,4 με την PLTyr η δομή φαίνεται να είναι διαφορετική σε σχέση με αυτήν όπου η PLeu είναι το δεύτερο πολυπεπίδιο. Στην μεν πρώτη περίπτωση παρατηρείται μια πιο σπογγώδης δομή, ενώ στην περίπτωση με την PLeu η δομή φαίνεται να είναι κυρίως σωματίδια. Ειδικά στην μεγαλύτερη μεγέθυνση αυτά προσδιορίζεται να έχουν διάμετρο από 5μm-20μm. Επίσης τα σφαιρικά αυτά σωματίδια δείχνουν να φέρουν πάνω στην επιφανειά τους άλλη δομή, πιθανώς από την PLeu. Εδώ κάνοντας μια αντίστοιχη σύγκριση με τα αντίστοιχα δείγματα με το PB, υπάρχουν πάλι διακριτές διαφορές, στις δομές αντίστοιχες με το PI, αφού αυτές με το PB, φαίνονται πιο σφαιρικές με τα πολυπεπίδια να έχουν ενσωματωθεί καλύτερα στην φάση του διενίου. Σε αντίθεση στα δείγματα με το PI, απεικονίζονται πιο διακριτές οι φάσεις των πολυπεπτιδίων.

Όσο αφορά στο δείγμα με το PI να είναι κυρίως μικροδομής 1,4 για την PLTyr δεν φάνηκε τίποτα, παρά μόνο η φάση του PI (όπως και στην αντίστοιχη περίπτωση του PB 1,4 με την PLTyr). Ενώ με την PLeu, φαίνεται ξεκάθαρα η φάση του PI 1,4 αλλά σε κάποια σημεία διακρίνεται η PLeu, που όμως είναι πιο ενσωματωμένη στην φάση του PI 1,4 από του αντίστοιχου PI 3,4/1,2. Επίσης στα δείγματα με την PLeu διακρίνεται μία σφαιρικότητα για την PLeu και μεγαλύτερη ενσωμάτωση στις φάσεις των πολυδιενίων. Αυτό ίσως να σχετίζεται με την χημική δομή της PLeu που μοιάζει με αυτήν του PI και του PB, αφού η παράπλευρη ομάδα της είναι ουσιαστικά 4 άνθρακες.

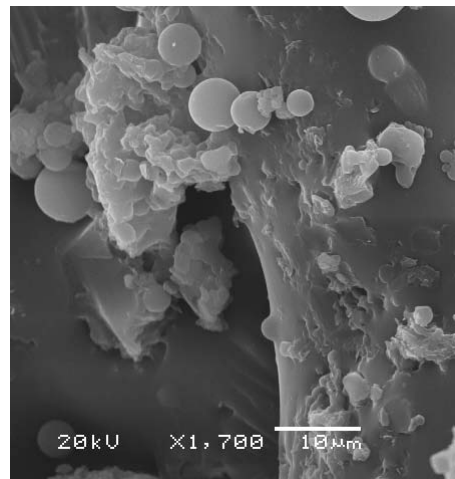
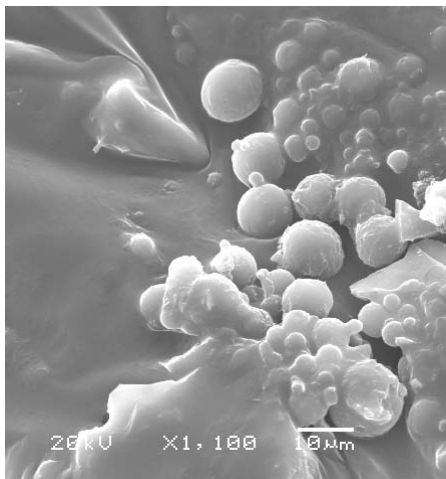
#### Δείγματα τύπου A-B-A, όπου A (PB ή PI διαφορετικών μικροδομών) και B [P(o-Bn-L-Tyr) ή P(Leu)]

Για αυτά τα δείγματα επίσης συλλέχθηκαν εικόνες SEM, για όλες τις περιπτώσεις, ενώ και εδώ έγινε επικάλυψη των δειγμάτων με σωματίδια χρυσού. Πρέπει να αναφερθεί ότι για τα δείγματα με την μικροδομή του διενίου σε μεγαλύτερο ποσοστό -1,4, δεν υπήρξαν αξιόλογες εικόνες, αφού μόνο η φάση του πολυδιενίου ήταν ξεκάθαρη. Όπως και στα προηγούμενα δείγματα με μη πολικές μικροδομές, έτσι και εδώ δεν φάνηκε κάτι ιδιαίτερο στις εικόνες. Μόνο σε ένα δείγμα φαίνεται κάτι (ILI np) το οποίο και σχολιάζεται παρακάτω.

Στα Σχήματα 5.195 και 5.196 παρουσιάζονται οι εικόνες από τα δείγματα BTB p και ITI p σε διάφορες μεγεθύνσεις.



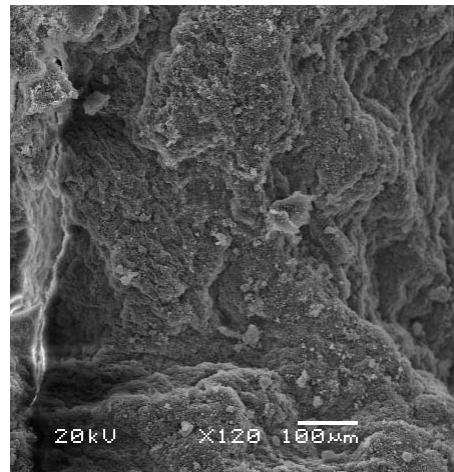
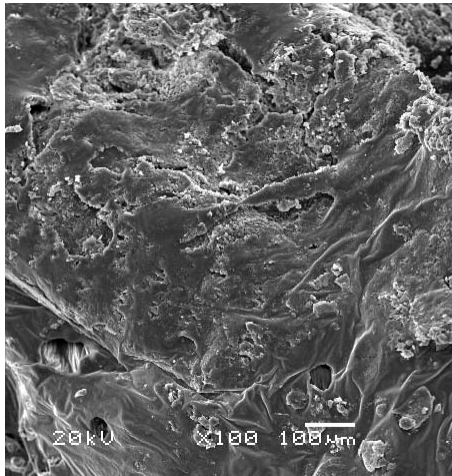
**Σχήμα 5.195:** Εικόνες SEM της κύριας μάζας των δειγμάτων BTB p (αριστερά) και ITI p (δεξιά).



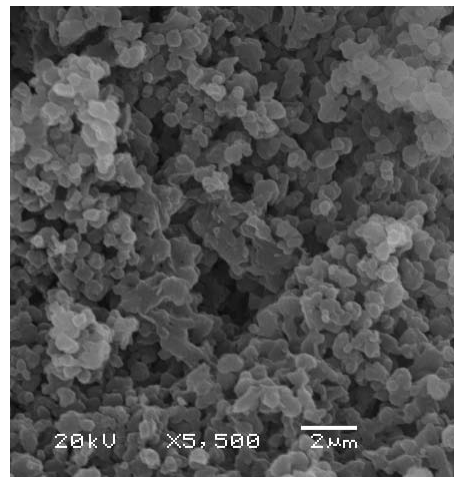
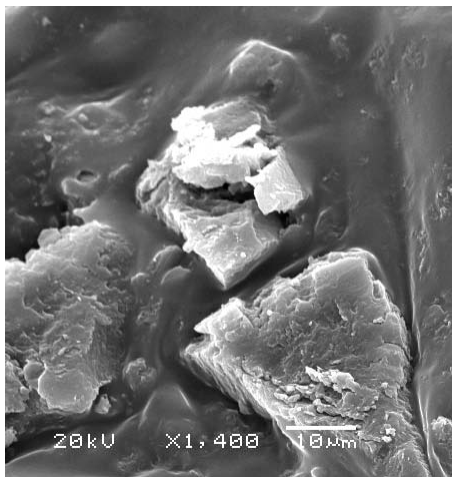
**Σχήμα 5.196:** Εικόνες SEM μεγαλύτερης μεγέθυνσης των δειγμάτων BTB p (αριστερά) και ITI p (δεξιά).

Για τα δείγματα A-B-A με μεσαία συστάδα την προστατευμένη PLTyg και A συστάδα PB -1,2 ή PI 1,2/3,4, παρατηρούνται διαφορές και κάποιες ομοιότητες. Στην κύρια μάζα του PB φαίνονται τα σωματίδια της PLTyg ως κυκλικά, ενώ στην μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνεται ξεκάθαρα η σφαιρικότητα της PLTyg. Στο δείγμα με το PI στην κύρια μάζα φαίνονται πολλά συσσωματώματα της PLTyg στην μάζα της μαλακής φάσης του PI. Στην μεγαλύτερη μεγέθυνση φαίνεται ξεκάθαρα η σφαιρικότητα αυτών των σωματιδίων. Υπάρχει διαφορά στην μορφολογία επιφανείας μεταξύ των αντιστοιχών δειγμάτων A-B και A-B-A, αφού στα πρώτα δείγματα δεν προέκυψε σφαιρικότητα, παρά μόνο μία σπογγώδης δομή για το δείγμα του PI με την PLTyg. Ενώ για το δείγμα με το PB δεν φαίνεται ξεκάθαρα η φάση του πολυπεπτιδίου.

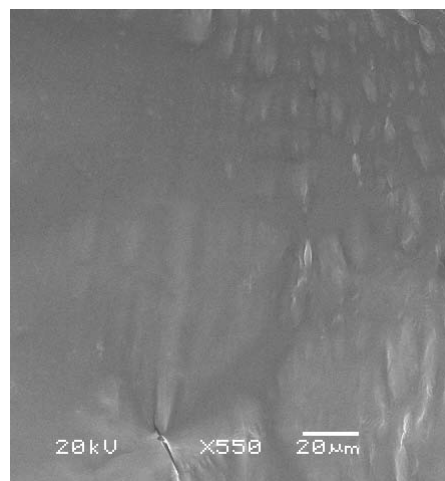
Στα επόμενα Σχήματα 5.197 – 5.199 παρουσιάζονται οι εικόνες για τα δείγματα BLB p, ILI p και ILI np.



**Σχήμα 5.197:** Εικόνες SEM της κύριας μάζας των δειγμάτων BLB p (αριστερά) & ILI p (δεξιά).



**Σχήμα 5.198:** Εικόνες SEM μεγαλύτερης μεγέθυνσης των δειγμάτων BLB p (αριστερά) & ILI p (δεξιά).



**Σχήμα 5.199:** Εικόνα SEM της κύριας μάζας του δείγματος ILI np.

Για τα δείγματα BLB p, ILI p και ILI np, η υφή της επιφανείας είναι αρκετά διαφορετική από τα αντίστοιχα A-B-A με την PLTyg αλλά και με τα αντίστοιχα A-B. Βέβαια εμφανίζονται ομοιότητες για τα δείγματα του PI με την PLeu για του τύπου A-B και A-B-A, δηλαδή σφαιρικότητα των σωματιδίων. Για το δείγμα BLB p η διαφορά έγκειται στην υφή των σωματιδίων που εδώ δεν έχουν σφαιρική μορφή, φαίνεται όμως να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένα στην μάζα του PB. Για το δείγμα ILI np παρατηρείται η μαλακή φύση του PI, και στην κύρια μάζα του εμφανίζονται κάποιοι δακτύλιοι, πιθανώς από την PLeu, που σχηματίζει συσσωματώματα.

Πρέπει ακόμα να αναφερθεί ότι για όλα τα δείγματα A-B και A-B-A, έγινε στοιχειακή ανάλυση με βάση το SEM. Η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε για να ανιχνευθεί κάποια σχετική ποσότητα από τα άτομα χλωρίου. Θυμίζεται ότι το χλώριο βρίσκεται στα άκρα της πολυδιενικής συστάδας αν τελικά δεν έγινε η συζευξη του ή ο πολυμερισμός με το πεπτίδιο. Με βάση την στοιχειακή ανάλυση, μόνο σε τρία δείγματα βρέθηκε ποσότητα του στοιχείου χλωρίου, στο IT(OH), BLB p και BTB p. Πρέπει να ξεκαθαριστεί ότι η ποσότητα χλωρίου που βρέθηκε δεν είναι σε συνάρτηση με τα άτομα άνθρακα, αζώτου και οξυγόνου (βασικά στοιχεία των δομών που παρουσιάστηκαν) και αυτό γιατί η περιοχή που ανιχνεύονται αυτά τα στοιχεία είναι πολύ κοντά και δεν μπορούν να ξεχωρίσουν από τον φυσιολογικό θόρυβο κατά την ανάλυση. Στα τρία δείγματα που βρέθηκε σχετική ποσότητα χλωρίου, συσχετίστηκε με τα άτομα χρυσού που έγινε η επικάλυψη και δίνουν ξεκάθαρες κορυφές στην στοιχειακή ανάλυση. Σε αυτήν την περίπτωση τα άτομα του χρυσού ήταν σε περίσσεια σε σχέση με τα άτομα χλωρίου 90-95% με 10-5% και μόνο σε ένα δείγμα (στο IT(OH)) ήταν σε αναλογία 50%. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι σε αυτήν την στοιχειακή ανάλυση δεν υπολογίζονται στον ανιχνευτή τα στοιχεία του άνθρακα, του οξυγόνου και του αζώτου που είναι έτσι και αλλιώς σε περίσσεια. Στο μόνο δείγμα που μπορούσε να γίνει μια πιο ποιοτική ανάλυση ήταν σε αυτό με πρώτη συστάδα το PDMS, εξαιτίας της ύπαρξης του πυριτίου. Στο συγκεκριμένο δείγμα λοιπόν το Si ήταν σε περιεκτικότητα 98%, ο Au 1,5% και το Cl 0,5%. Βέβαια η παρουσία ή απουσία του χλωρίου δεν είναι κάτι το οποίο δίνει τις απαραίτητες εξηγήσεις για την τελική παρουσία του χλωρίου, όμως η απουσία του σίγουρα είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό για την επιτυχή σύνθεση συγκεκριμένων δειγμάτων

Πρέπει να αναφερθεί ότι ρόλο στην μορφολογία διαδραματίζει και το μοριακό βάρος των συστάδων, το οποίο είναι σημαντικός παράγοντας για το πώς θα συσσωματωθούν τελικά τα σωματίδια μέσα στις διάφορες φάσεις. Ειδικά αναφέρεται το μοριακό βάρος του πολυπεπτιδίου το οποίο αλλάζει από τα A-B στα A-B-A. Επίσης η αρχιτεκτονική παρουσιάζει Πολυ σημαντικό ρόλο, αφού στην περίπτωση των A-B το πολυπεπτίδιο είναι πιο ελεύθερο σε σχέση με τις δομές A-B-A όπου αποτελεί την μεσαία συστάδα και αναγκάζεται

να πάρει κάποιες δομές και διαμορφώσεις. Στον Πίνακα 5.27 που ακολουθεί φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις εικόνες SEM για τα προηγούμενα δείγματα.

**Πίνακας 5.27:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα για όλα τα δείγματα που μελετήθηκαν με SEM

<b>Δείγμα</b>	<b>Κύρια μάζα (μεγέθυνση)</b>	<b>Είδος σωματιδίων (μεγέθυνση)</b>	<b>Μέγεθος σωματιδίων (διάμετρος μm)</b>
<b>BT(OH)</b>	Διάσπαρτα συσσωματώματα X300	Πολυγωνικά συσσωματώματα X1.400	2-50
<b>IT(OH)</b>	Φολιδοειδής X400	Φόλλιδες X3.000	2-50
<b>ST(OH)</b>	Πιθανές σφαιρικές δομές X35	-	-
<b>BT p</b>	Διάσπαρτα συσσωματώματα X180	Πολυγωνικά συσσωματώματα X8.000	1-50
<b>BL p</b>	Διάσπαρτοι δακτύλιοι X120	Δακτύλιοι X650	2-20
<b>BL np</b>	Πιθανές σφαιρικές δομές X140	Σφαίρες X650	10
<b>IT p</b>	Σπογγώδης δομή X150	-	-
<b>IL p</b>	Σφαιρικά συσσωματώματα X200	Σφαίρες X2.000	2-40
<b>IL np</b>	X140	Δακτύλιοι X900	10
<b>BTB p</b>	Σφαιρικά συσσωματώματα X220	Σφαίρες X1.100	1-10
<b>ITI p</b>	Σφαιρικά συσσωματώματα X400	Σφαίρες X1700	1-10
<b>BLB p</b>	Φολιδοειδής δομή X100	Φόλλιδες X1.400	10
<b>ILI p</b>	Σπογγώδης δομή X120	Μικροσφαιρίδια X5.500	0,5-2
<b>ILI np</b>	Επιμηκνόμενοι δακτύλιοι X550	-	2

## Κεφάλαιο 6

### Συζήτηση-Μελλοντικοί Στόχοι

#### 6.1 Συμπολυμερή PS-b-PB<sub>1,2</sub> και τα Χημικώς Τροποποιημένα Αναλογά τους

Για τα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν αρκετές μέθοδοι μοριακού και μορφολογικού χαρακτηρισμού, έτσι ώστε με την βοήθεια πλειάδας τεχνικών να επιβεβαιωθεί η χημική δομή των πρόδρομων, αλλά και των χημικώς τροποποιημένων τελικών συμπολυμερών. Για να προκύψει η χημική τροποποίηση σε μεγάλο ποσοστό (~100%) στην πολυδιενική συστάδα κρίνεται απαραίτητο τα πρόδρομα συμπολυμερή να εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος, αλλά και να επιτευχθεί συγκεκριμένη γεωμετρική ισομέρεια (-1,2 για το PB σε ποσοστό 100%). Η επιτυχής σύνθεση με αυτές τις απαιτήσεις επιβεβαιώθηκε από τον πρώτο μοριακό χαρακτηρισμό με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), αλλά και μέσω της φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR, όπου επιβεβαιώθηκαν τα μοριακά χαρακτηριστικά, οι μικρές κατανομές μοριακών βαρών, η σύσταση, δομές των συμπολυμερών και ιδιαίτερα η σχεδόν απόλυτη έλλειψη της γεωμετρικής ισομέρειας -1,4 (πριν και μετά την χημική τροποποίηση). Επιπλέον η χρήση της φασματοσκοπίας <sup>13</sup>C-NMR, απέδωσε ως τεχνική δίνοντας χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις για τους άνθρακες της συστάδας του PS, του PB αλλά και της παράπλευρης ομάδας (του οργανικού οξέος), που προσκολλήθηκε στην συστάδα του PB.

Μετά την χημική τροποποίηση τα συμπολυμερή ελέγχθηκαν με την χρήση SEC, ώστε να υπάρξει πλήρης επιβεβαίωση ότι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα βήματα της δεν προκάλεσε κάποια διασταύρωση ή αποικοδόμηση στα συμπολυμερή. Επίσης με την χρήση της φασματοσκοπίας IR, ελέγχθηκε η επιτυχής υδροξυλίωση μετά την οξείδωση του PB, η εξαφάνιση της ομάδας του -OH και η εμφάνιση νέων απορροφήσεων κατόπιν της τροποποίησης με τα χλωρίδια οργανικών οξέων (ιδιαίτερα στην περίπτωση του φθοριωμένου)

Περαιτέρω χαρακτηρισμός υλοποιήθηκε με την χρήση DSC, TGA/DTA για να προσδιοριστούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης πριν και μετά την χημική τροποποίηση, αλλά και το πώς αποικοδομείται τελικά το κάθε δείγμα. Φάνηκε ότι μετά την τροποποίηση η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μεταβάλλεται για την συστάδα του PB αφού πλέον είναι εμβολιασμένη μία ογκώδης παράπλευρη ομάδα με άτομα φθορίου. Αυτή η μεταβολή της δομής προκαλεί δυσκαμψία στην αλυσίδα λόγω φυσικά στερεο χημικής



παρεμπόδισης των αναδιπλώσεων για αυτό και εμφανίζονται δύο  $T_g$ , ένα που οφείλεται στα τμήματα  $-CH_2-$  του PB και ένα που οφείλεται στα τμήματα  $-CF_2-$  της παράπλευρης ομάδας που έχει προσκολληθεί στην συστάδα του πολυδιενίου. Τα χημικά τροποποιημένα δείγματα προέκυψαν πιο θερμικά σταθερά από τα αρχικά συμπολυμερή.

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός, αφού με την χημική τροποποίηση μεταβάλλονται κάποιες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπ' όψη. Εξαιτίας της προσκόλλησης ογκώδων ομάδων στις δομικές μονάδες της συστάδας του PB μεταβάλλεται σημαντικά το μοριακό βάρος των εν λόγω μακρομορίων αφήνοντας όμως αμετάβλητο τον συνολικό αριθμό πολυμερισμού  $N$ . Ταυτόχρονα εξαιτίας της αύξησης του μοριακού βάρους τροποποιείται ραγδαία το κλάσμα όγκου του PB σε σχέση με το αμετάβλητο PS άρα θα μεταβάλλεται σημαντικά και η παρατηρούμενη μορφολογία. Είναι λογικό επίσης ότι αφού τα νέα συμπολυμερή φέρουν ογκώδεις ομάδες ως υποκαταστάτες ανά δομική μονάδα του PB να μεταβάλλεται και ο ενθαλπικός όρος  $\chi$  (η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins) που δηλώνει την ευκολία ή μη της ανάμειξης. Οι ογκώδεις ομάδες είναι λογικό να αυξάνουν την ασυμβατότητα των συστάδων (PS και τροποποιημένο PB) άρα το  $\chi$  αυξάνεται επίσης (και περισσότερο στην περίπτωση του φθοριωμένου υποκαταστάτη). Με βάση όλα τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι το γινόμενο  $\chi N$  θα αυξηθεί και διαφορετικές μορφολογίες θα παρατηρηθούν στα τροποποιημένα σε σχέση με τα πρόδρομα συμπολυμερή. Μελετώντας πολύ λεπτά υμένα των συμπολυμερών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) πριν και μετά την τροποποίηση προκύπτει ότι: α) μεταβάλλεται αισθητά η λαμβανόμενη μορφολογία αφού από ανοργάνωτες δομές των προδρόμων συμπολυμερών προκύπτουν στην μεγάλη πλειοψηφία εναλλασσόμενα φύλλα για τα τροποποιημένα και β) τα αρχικά γινόμενα  $\chi N$  στα περισσότερα δείγματα είναι μεγαλύτερα του 10.5, όμως το κλάσμα όγκου είναι διαφορετικό του 0.5 με αποτέλεσμα τα πρόδρομα συμπολυμερή να βρίσκονται στην αταξία ενώ με την τροποποίηση προκύπτει μικροφασικός διαχωρισμός (ODT). Με την απαραίτητη τεχνική σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS), οι μορφολογίες αυτές επιβεβαιώθηκαν κατά γενική ομολογία, οδηγώντας σε ασφαλή συμπεράσματα για τις τελικές δομές μορφολογίας.

Στους μελλοντικούς στόχους για τα συγκεκριμένα δείγματα συγκαταλλέγονται:

- Η χημική τροποποίηση με διαφορετικά οξέα, που να φέρουν άλλες παράπλευρες ομάδες, εκτός φθορίου, όπως π.χ. βρωμίου. Με τον τρόπο αυτόν θα γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες δομές τροποποιημένες με φθόριο. Επιθυμητή είναι και η χρήση οργανικών χλωριδίων οξέων του φθορίου με διαφορετικό αριθμό ατόμων άνθρακα (μεγαλύτερο ή μικρότερο από αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία). Έχει ήδη αναφερθεί ότι ανάλογα με τον αριθμό των ομάδων φθορίου, προκύπτει

διαφορετικός προσανατολισμός τους στην επιφάνεια, δίνοντας διαφορετικές σμεκτικές φάσεις A και B.

- Η χημική τροποποίηση συμπολυμερών PS-b-PB<sub>1,2</sub> με διαφορετικές αναλογίες των δύο συστάδων, όπου θα παρατηρηθεί πλήρης αναστροφή της μορφολογίας από το αρχικό υλικό στο χημικά τροποποιημένο.
- Η χημική τροποποίηση συμπολυμερών PS-b-PI<sub>3,4/1,2</sub> με παρόμοια οργανικά οξέα, ώστε να ελεγχθούν οι νέες μορφολογίες και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες αυτές του PS-b-PB<sub>1,2</sub>.
- Η σύνθεση συμπολυμερών του τύπου A-b-B (όπου A: PB και B: PI) ώστε να εξεταστεί η δομή τους μορφολογικά.
- Η χημική τροποποίηση τριπολυμερών του τύπου A-b-B-b-C, όπου οι τρεις συστάδες μπορούν να είναι PS, PI και PB, σε διαφορετικές αλληλουχίες, γεωμετρικές ισομέρειες και αναλογίες των συστάδων.
- Τέλος η σύνθεση διαφορετικών αρχιτεκτονικών με συστάδες PS, PB και PI και η χημική τροποποίηση τους, ώστε να ελεγχθούν οι ιδιότητες τους, αλλά και να γίνει σύγκριση με τις αντίστοιχες των απλούστερων γραμμικών συμπολυμερών.

## 6.2 Γραμμικά και Κυκλικά Ομοπολυπεπίδια

Τα γραμμικά και κυκλικά ομοπολυπεπίδια χαρακτηρίστηκαν με διάφορους τρόπους μοριακού χαρακτηρισμού, ώστε να επιβεβαιωθεί η ομοιογένεια των συγκεκριμένων δειγμάτων. Με βάση την τεχνική SEC ελέγχθηκαν ως προς την ομοιογενειά τους, σε συνδυασμό με τις τεχνικές φασματοσκοπίας <sup>1</sup>H-NMR και <sup>13</sup>C-NMR. Επίσης, από την φασματοσκοπία NMR, επιβεβαιώθηκαν συγκεκριμένες χημικές μετατοπίσεις για τα γραμμικά και τα αντίστοιχα κυκλικά δείγματα και αναγνωρίστηκαν οι διαφορές μεταξύ γραμμικών και κυκλικών δειγμάτων. Ιδιαίτερα ενθαρυντικό ήταν και η ταυτοποίηση του μοριακού βάρους από την τεχνική του <sup>1</sup>H-NMR και για τις δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές.

Ειδικά με την χρήση <sup>13</sup>C-NMR φάνηκαν ξεκάθαρα συγκεκριμένοι άνθρακες της δομής, ειδικά ο άνθρακας που βρίσκεται στο σημείο κυκλοποίησης, γεγονός που αποτελεί επιβεβαίωση της προτεινόμενης δομής. Με την βοήθεια της τεχνικής φασματοσκοπίας DEPT-<sup>13</sup>C-NMR, εντοπίστηκαν τα είδη των ανθράκων της δομής (πρωτοταγής, δευτεροταγής, τριτοταγής και τεταρτοταγής).

Η χρήση της τεχνικής IR βοήθησε σημαντικά στο να αναγνωριστούν συγκεκριμένες ομάδες και δεσμοί των γραμμικών και κυκλικών δειγμάτων.

Επίσης πραγματοποιήθηκε και θερμική μελέτη των δειγμάτων με τις τεχνικές DSC και TGA/DTA, ώστε να επιβεβαιωθούν οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, τόσο για τα

γραμμικά όσο και για τα κυκλικά. Τα κυκλικά εμφάνισαν λίγο μεγαλύτερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι λιγότερο ελεύθερα σε σχέση με τα γραμμικά και δεν μπορούν να αναδιπλωθούν εύκολα λαμβάνοντας πλήθος διαμορφώσεων. Επίσης μελετήθηκε ο ρυθμός αποκοδόμησης τους και φάνηκε ότι διαφέρει, αφού αλλιώς αποικοδομούνται οι α-έλικες και διαφορετικά τα β-φύλλα.

Τέλος αναφέρθηκε και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων αυτών με την τεχνική SEM, ώστε να παρατηρηθούν διαφορές στην επιφανειακή υφή μεταξύ των γραμμικών και κυκλικών. Τα κυκλικά δείγματα φάνηκε να έχουν πιο σπογγώδη δομή από τα αντίστοιχα γραμμικά που εμφανίστηκαν δείγματα ιδιαίτερα συμπαγή με πιο απότομες γωνίες.

Στους μελλοντικούς στόχους περιλαμβάνονται:

- Κυκλοποίηση άλλων υδρόφιλων α,ω-αμινοξέων, όπως π.χ. η λυσίνη, για να μελετηθούν αντίστοιχα οι ιδιότητες τους.
- Χημική τροποποίηση των κυκλικών δειγμάτων της προστατευμένης PLTyg, ώστε να αποχωρήσει η ομάδα προστασίας και η παράπλευρη ομάδα να τροποποιηθεί σε πιο υδρόφιλη, λόγω της παρουσίας της ομάδας του -OH.
- Ο έλεγχος της βιοσυμβατότητας αυτών των υλικών, ώστε εάν είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν ως μεταφορείς αντικαρκινικών φαρμάκων σε επιλεγμένα κύτταρα στόχους.
- Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με την τεχνική 2D-NMR, ώστε να πιστοποιηθεί περισσότερο η δομή, αφού με αυτήν την τεχνική θα φανούν οι αλληλεπιδράσεις H-H, C-C, αλλά και H-C που όλες είναι σε άμεση σύζευξη.
- Τέλος ο χαρακτηρισμός με την τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας και την τεχνική σκέδασης ακτίνων X υπό ευρείες γωνίες (WAXS), ώστε να προσδιοριστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι δευτεροταγείς δομές των συγκεκριμένων πολυμερών.

### **6.3 Συμπολυμερή του Τύπου A-B και A-B-A, Πολυδιενίων [Πολυ(βουταδιένιο), Πολυ(ισοπρένιο)] και Πολυ(σιλοξάνης) με Πολυπεπτίδια [Πολυ(λευκίνη) και Πολυ(τυροσίνη) (Προστατευμένη και Απροστάτευτη)]**

Τα δείγματα αυτά χαρακτηρίστηκαν μοριακά κυρίως με SEC,  $^1\text{H-NMR}$   $^{13}\text{C-NMR}$  αλλά και με IR. Με την βοήθεια των τεχνικών αυτών επιβεβαιώθηκε η ομοιογένεια των υλικών ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος. Ακόμα με την χρήση των φασματοσκοπιών βρέθηκαν οι χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμοί όπου αναμένονταν. Η

χρήση της φασματοσκοπίας  $^{13}\text{C}$ -NMR σε κάποια δείγματα, προσέδωσε σημαντικές πληροφορίες για συγκεκριμένους άνθρακες της δομής. Επίσης με την χρήση της τεχνικής  $^1\text{H}$ -NMR, σε κάποια δείγματα ήταν δυνατόν να ελεγχθούν τα άκρα τους, ώστε να εξαληφθεί η περίπτωση περίσσειας κάποιων άκρων (άμινο για το πολυπεπτίδιο ή βούτυλο για το πολυδιένιο). Με τον τρόπο αυτό έγινε ταυτοποίηση τόσο των πολυπεπτιδικών αλυσίδων όσο και των πολυδιενικών. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με τις τεχνικές αυτές ήταν ιδιαίτερα δύσκολος, εξαιτίας της ασυμβατότητας των συστάδων, κάτι που οδηγούσε σε δυσκολία διαλυσής τους, άρα και εύκολου χαρακτηρισμού τους. Δοκιμάστηκαν πολλά είδη και μίγματα διαλυτών που να μπορούσαν να διαλύσουν ικανοποιητικά και τις δύο συστάδες.

Από τις θερμικές μελέτες προέκυψαν σημαντικά ευρήματα, όσο αφορά στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των πολυδιενίων αλλά και των πολυπεπτιδίων, καθώς και σημαντικές πληροφορίες για την αναμειξιμότητα των υλικών αυτών. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης επιβεβαιώθηκαν για όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που δεν υπήρχε αναμειξιμότητα, (κυρίως για δείγματα του τύπου AB), αφού για τα δείγματα τύπου ABA η μεσαία συστάδα του πολυπεπτιδίου έχει ως άκρα ουσιαστικά πολυδιένια, τα οποία είναι πλέον πιο εύκολο να αναμειχθούν μαζί της. Στα δείγματα με μερική ανάμειξη προέκυψε μία μετατόπιση των  $T_g$  για τις δύο συστάδες κάτι που αναμενόταν. Επίσης παρατηρήθηκε περισσότερη ανάμειξη μεταξύ των συστάδων πολυδιενίων-PLeu, παρά με την PLTyg, αφού η PLeu έχει δομή που δύναται να ταυτιστεί με αυτήν των πολυδιενίων. Ειδικά για PB και PI με γεωμετρικές ισομέρειες 1/2 και 3/4 παρατηρείται περρισσότερη ανάμειξη αφού οι συγκεκριμένες μικροδομές, είναι ακόμα πιο κοντά από χημικής πλευράς στην δομή της PLeu. Αυτή η αναμειξιμότητα επιβεβαιώνεται και από τον τρόπο αποικοδόμησής τους, αφού τα δείγματα με μερική αναμειξιμότητα αποικοδομούνται πιο ομοιόμορφα με την απώλεια μάζας να παρατηρείται σε μεγάλο ποσοστό σχεδόν σε μία θερμοκρασία.

Από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα, κυρίως για το πώς αναμειγνύονται μεταξύ τους οι συστάδες των συμπολυμερών αυτών. Αφού για τα δείγματα με την PLeu παρατηρείται καλύτερη ομοιογένεια στην επιφάνειά τους, σε σχέση με τα δείγματα της PLTyg, όπου εκεί προκύπτει ως δύο ξεχωριστές φάσεις σε σχέση με την φάση του πολυδιενίου.

Στους μελλοντικούς στόχους εντάσσονται:

- Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων με την τεχνική 2D-NMR, ώστε να πιστοποιηθεί περισσότερο η δομή, αφού με αυτήν την τεχνική θα προσδιοριστούν οι αλληλεπιδράσεις H-H, C-C, αλλά και H-C που είναι σε άμεση σύζευξη.

- Ο χαρακτηρισμός με διηλεκτρική φασματοσκοπία και WAXS, για να επιβεβαιωθούν το πώς είναι διατεταγμένα τα πολυπεπίδια για τα δείγματα τύπου AB και ABA αντίστοιχα και για τις δύο περιπτώσεις πολυπεπτιδίων.
- Η προσπάθεια χαρακτηρισμού με την τεχνική ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM), ώστε να παρατηρηθούν οι διαφορές στην μορφολογία για τα δείγματα τύπου AB και ABA.
- Η απόπειρα κυκλοποίησης δειγμάτων ABA, με μεσαία συστάδα το πολυπεπίδιο και ακραίες συστάδες πολυδιένια, ώστε να μελετηθούν οι διαφορές τους με τα αντίστοιχα γραμμικά.
- Η σύνθεση πολυμερών-πολυπεπτιδίων με την χρήση δομικών μονάδων διαφορετικών μονομερών ως συμβατικές αλυσίδες πολυμερών και διαφορετικών α,ω-αμινοξέων.
- Ο έλεγχος βιοσυμβατότητας αυτών των υλικών για πιθανή χρήση τους ως βιολογικές μεμβράνες, κάτι που προϋποθέτει την δυνατότητα χρήσης των συγκεκριμένων υλικών ως μεμβράνες.
- Η σύνθεση τριπολυμερών με δύο συστάδες να είναι τυπικά πολυμερή, π.χ δύο πολυδιένια (διαφορετικών γεωμετρικών ισομερειών) ή δύο διαφορετικά πολυπεπίδια.
- Η σύνθεση διαφορετικών αρχιτεκτονικών με δύο συστάδες ή ακόμα και με τρεις συστάδες, με διαφορετική αλληλουχία, αναλογία συστάδων και γεωμετρικών ισομερειών εάν είναι πολυδιένιο.



## Βιβλιογραφία

1. «Χημεία Πολυμερών», Καραγιαννίδης Γ. Π., Σιδερίδου Ε.Δ., Εκδόσεις Ζήτη, 2006
2. “Introduction to Polymer Chemistry”, Carraher C.E.Jr., Taylor & Francis, 2006
3. «Σημειώσεις Χημείας Πολυμερών», Χατζηχριστίδης Ν. Ε.Κ.Π.Α, 1992
4. «Σημειώσεις Πολυμερικά Υλικά», Αυγερόπουλος Α., Ιωάννινα, 2002
5. «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών», Παναγιώτου Κ., Εκδόσεις Πήγασσος, 2000
6. Rempp P., Franta E., Herz J. E., Adv Polym.Sci, 86, (1988), p 145
7. Morton M., Anionic Polymerization: Principles and practice, Academic Press: New York (1983)
8. Riess G., Hurtrez G., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2<sup>nd</sup> Edition, Kroschwitz J.I., Wiley: New York (1985), Vol.2, p.324
9. Jerome R., Fayt R., Ouhadi T., Prog. Polym. Sci., 10, (1984), p 87
10. Morton M., Fetters L.J., Rubber Chem. Tech., 48, (1975), 3, p 359
11. Szwarc M., Nature, 178, (1956), p 1168
12. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 38, (2000), p 3211
13. Young R.N., Quirk R.P., Fetters L.J., Adv. Polym. Sci., 56, (1984), p 1
14. Hsieh H. L., Quirk R.P., «Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications», Marcel Dekker Inc., New York., (1996)
15. Lambert C., von Rague Schleyer P., Angew Chem. Int. Ed. Engl., 33, (1994), p 1129
16. Schade C., von Rague Schleyer P., Adv Organomet. Chem., 27, (1987), p 169
17. Hsieh H. L., Glaze W. H., Rubber Chem. Technol. 43, (1970), p 22
18. «Block Copolymers, Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications», Hadjichristidis N., Pispas S., Floudas G., John Wiley & Sons Inc, 2003
19. «Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών», Αυγερόπουλος Α., Ιωάννινα, 2004
20. Polymer Handbook, Oxford University Press, Inc, 1999
21. Diem H. E., Tucker H., Gibbs C. F., Rubber Chemistry and Technology, (1957), p 191
22. Stearns R. S., Forman L. E., Journal of Polymer Science, 41, (1959), p 381
23. Worsfold J. D., Bywater S., Canadian Journal of Chemistry, 42 (1964) p 2884
24. Bywater S., Worsfold J. D., J. Organometal. Chem., 10 (1967) p 1
25. Worsfold J. D., Bywater S., Macromolecules, 5, (1972), p 393
26. Johnson F. A., Worsfold J. D., Die Makromolekulare Chemie, 85 (1965) p 273
27. Johnson F. A., Worsfold J. D., Journal of Polymer Science : part A, 3 (1965) p 449
28. Worsfold J. D., Journal of Polymer Science Part A-1, 5 (1967) p 2783
29. Worsfold J. D., Bywater S., Makromol Chem Rapid Commun, 3 (1982) p 239
30. Bywater S., Mackerron H. D., Worsfold J. D., Journal of polymer science: polymer chemistry edition, 23 (1985) p 1997
31. Bres P., Viguier M., Sledz J., Schue F., Black E. P., Worsfold J. D., Bywater S., Macromolecules, 19 (1986) p 1325

32. Zhang Q, Li W, Shen Z., *European Polymer Journal*, 38 (2002), p 869
33. Kobayashi E, Furukawa J, Ochiai M, Tsujimoto T., *European Polymer Journal*, 19 (1983) p 871
34. Mecham J., *Master of Science in Chemistry.*, (1997)
35. "Polymer Science and Technology", Fried J.R., Prentice-Hal, Inc, 1995
36. «Πολυμερικά και Συναφή Υλικά Ελεγχόμενης Μορφολογίας», Αυγερόπουλος Α., Ιωάννινα, 2003
37. T.E Creghton *Proteins: Structures and Molecular Properties*(W.H. Freeman 1983), p 235
38. Deming J. T., *Adv Mater*, 9, (1997), p 299.
39. Fasman G., *Poly  $\alpha$ -Amino Acids*, Dekker, New York, 1967.
40. Nosbay J. A, McGrath A., *Block Copolymers*, Academic Press, New York, 1977.
41. Sidman K. R, Schope A. D, Steber W. D. Rudolph S. B. Poulin J., *Membr Sci*, 7, (1980), p 277.
42. Bondanzsky M. Bondanzsky A, *Practice of Peptide Synthesis*, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer, New York, 1994
43. Kricheldorf H. R,  *$\alpha$ -Amino Acids-N-Carboxyanhydrates and related materials*, Springer, New York, 1987
44. Ghadiri M. R, Grandja J. R, Milligan R. A, Mc Ree D. E, Khazanovich N., *Nature*, 366, (1993), p 324.
45. Urry D. W, *J Protein Chem*, 7, (1988), p 1.
46. Wessely F, *Z. Physiol. Chem*, 146, (1925), p 72
47. Blout E. R, Krlson R. H, *J Am Chem Soc*, 78, (1956), p 941.
48. a) Freireich S, Gertner D, Zilkha A, *Eur Polym J*, 10, (1974), p 439. b) Tsuruta T, Matsuura K, Inoue S, *Makromol Chem*, 86, (1965), p 289. c) Makino T, Inoue S, Tsuruta T, *Makromol Chem*, 251, (1971), p 137.
49. a) Matsuura K, Inoue S, Tsuruta T, *Makromol Chem*, 103, (1967), p 140. b) Makino T, Inoue S, Tsuruta T, *Makromol Chem*, 131, (1970), p 147.
50. Yamashita S, Tani H, *Macromolecules*, 7, (1974), p 406.
51. Cotton F. A, Wilkinson G, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed, Wiley, New York 1988.
52. Deming J. T, *Polym Prepr*, 37, (1996), p 235
53. Shaltin Y, *N-Carboxy- $\alpha$ -Amino Acid Anhydrites in ring opening polymerization*, 2, (1969), p 421
54. Fuller W. D, Velandar M. S, Goodman M. *Biopolymers*, 15, (1976), p 1869
55. Block H, *Poly( $\gamma$ -Benzyl-L-glutamate) and other Glutaminic Acid Containing Polymers*, *Polymer Monographs*, Gordon and Breach, New York, 1983, 23
56. Eckert H, Foster B, *Angew Chem Int Ed Engl*, 26, (1987), p 894
57. Daly W. H, Poche D, *Tetrahedron Letters*, 29, (1988), p 5859
58. Vayaboury W, Gianni O, Collet H, Commeyras A, Schue F, *Amino Acids*, 27, (2004), p 161
59. Lundberg R.D., DotyP., *JACS*, 79, (1957), p 3961
60. Doty P., Lundberg R.D., *Communications to the editor*, 79, (1957), p 2338



61. Idelson M., Blout E.R., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, (1958), p 2387
62. Shaltin Y., Katchalski E., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, (1960), p 1630
63. Walton A. G., Blackwell J., "Biopolymer", 1973, Academic Press, New York
64. Hayashi T., Walton A.G., Anderson J.M., *Macromolecules*, 10 (1977) p 346
65. Deming, T. J., *Nature*, 390, (1997), p 386.
66. Aliferis T., Iatrou H., and Hadjichristidis N., *Biomacromolecules* 5, (2004), p 1653.
67. (a) Cha, X.; Ariga, K.; Onda, M.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* 117, (1995), p 1833. (b) Cha, X.; Ariga, K.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* 118, (1996), p 9545. (c) Ariga, K.; Kamino, A.; Cha, X.; Kunitake, T. *Langmuir* 15, (1999), p 3875
68. R. H. Wieringa, E. A. Siesling, P. J. Werkman, E. J. Vorenkamp, and A. J. Schouten, *Langmuir*, 17, (2001), p 6491
69. Wieringa, R. H.; Siesling, A. E.; Geurts, P. F. M.; Vorenkamp, E. J.; Werkman, P. J.; Erb, V.; Stamm, M.; Schouten, A. J. *Langmuir*, companion paper in this issue (part 1)
70. P. Papadopoulos and G. Floudas, I. Schnell, T. Aliferis, H. Iatrou, and N. Hadjichristidis, *Biomacromolecules*, 6, (2005), p 2352
71. Honggang Cui, Vahik Krikorian, Jeffery Thompson, Andrew P. Nowak, Timothy J. Deming, and Darrin J. Pochan, *Macromolecules*, 38, (2005), p 7371
72. Juan Rodríguez-Hernández, Marco Gatti, and Harm-Anton Klok, *Biomacromolecules*, 4, (2003), p 249
73. Aliferis T., Iatrou H., Hadjichristidis N., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, (2005), p 4670
74. Aliferis T., Iatrou H., Hadjichristidis H., Messman J., Mays J., *Macromol. Symp.* 240, (2006), p 12
75. Pickel D.L., Politakos N., Avgeropoulos A., Mesman J.M., *Macromolecules*, 42 (2009), p 7781
76. Hanski S., Houbenov N., Ruokolainen J., Chondronicola D., Iatrou H., Hadjichristidis N., Ikkala O., *Biomacromolecules*, 7, (2006), p 3379
77. Iyengar D. R., Perutz S. M., Dai C. A., Ober C. K., Kramer E. J., *Macromolecules*, 1996, 29, p 1229
78. Gronski W., Sanger J., *Makromol chem Rapid Commun*, 1997, 18, p 59
79. Antonietti M., Forster S., Hartmann J., Oestreich S., *Macromolecules*, 29 (1996) p 3800
80. Wang J., Ober C. K., Kramer J. K., *Macromolecules*, 30 (1997) p 1906
81. Nakajima A., Hayashi T., Kugo K., Shinada K., *Macromolecules*, 12, (1979), p 840
82. Kugo K., Hayashi T., Nakajima A., *Polym J*, 14, (1982), p 391
83. Tanaka M., Mori A., Imanishi Y., Bamford C.H., *Int. J. Biol. Macromol*, 7, (1985), p 173
84. Kang I.K., Ito Y., Sisido M., Imanishi Y., *Polym J*, 19, (1987), p 1329
85. Jansen K., Beylen V. M., Samyn C., Scherrenberg R., Reynaers H., *Makromol. Chem.*, 191, (1990), p 2777
86. N. N. Ulyanova, I. A. Baranovskaya, S. Ya. Liubina, M. A. Bezrukova, G. D. Rudkovskaya, B. M. Shabsels, G. P. Vlasov, and V. E. Eskin, *Macromolecules*, 24, (1991), p 3324

87. Yoda R., Hirokawa Y., Hayashi T., Eur. Polym J., 30, (1994), p 1397
88. Klok H. A., Langenwalter J. F., Lecommandoux S., Macromolecules, 33, (2000), p 7819
89. Yuan M., Deng X., Eur. Pol. J., 37, (2001), p 1907
90. Krystyna R. Brzezinska, Scott A. Curtin, and Timothy J. Deming, *Macromolecules* 35, (2002), p 2970
91. Schlaad H., Kukula H., Smarsly B., Antonietti M., Pakula T., Polymer, 43, (2002), p 5321
92. M. Losik, S. Kubowicz, B. Smarsly, and H. Schlaad, Eur. Phys. J. E, 15, (2004), p 407
93. Simone Steig, Frauke Cornelius, Peter Witte, Bastiaan B. P. Staal, Cor E. Koning, Andreas Heise and Henning Menzel, Chem. Commun., (2005), p 5420
94. Chao D., Xuesi C., Haijun Y., Jing S., Tiancheng L., Xiabin J., Polymer, 48, (2007), p 139
95. Karatzas A., Iatrou H., Hadjichristidis N., Inoue K., Sugiyama K., Hirao A., *Biomacromolecules*, 9, (2008), p 2072
96. Perly B., Douy A., Gallot B., *Macromol. Chem.*, 177, (1976), p 2569
97. Billot J-P., Douy A., Gallot B., *Macromol. Chem.*, 178, (1977), p 1641
98. Billot J-P., Douy A., Gallot B., *Macromol. Chem.*, 177, (1976), p 1889
99. Douy A., Gallot B., *Polymer*, 23, (1982), p 1039
100. Gallot B., *Prog. Polym. Sci.*, 21, (1996), p 1035
101. Hasegawa H.; Tanaka H.; Yamasaki K.; Hashimoto T.; *Macromolecules* (1987), p 1651
102. Herman D.S; Kinning D.J. *Macromolecules* 20, (1987), p 2940
103. Winey K.I; Thomas E.L.; Fetters L.J.J. *Chem. Phys.* 95, (1991), p 9367
104. Winey K.I; Thomas E.L.; Fetters L.J.J. *Macromolecules* 25, (1992), p 422
105. Liebler L. *Macromolecules* 13, (1980), p 1602
106. Park C.; Yoon J.; Thomas E.L. *Polymer* 44, (2003), p 6725
107. Chi-san Wu., "Handbook of size exclusion chromatography" Marcel Dekker INC, 1995
108. Χατζηλιάδης Ν., "Φασματοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι", Ιωάννινα, 1999
109. Cheremisinoff P. N., "Polymer Characterization, Laboratory Techniques and Analysis" Noyes publications, 1996
110. Crompton R. T., "Analysis of Polymers, an Introduction" Pergamon Press, 1989
111. Χατζηλιάδης Ν., "Εργαστήριο Φασματοσκοπικών και Φυσικοχημικών Τεχνικών", Ιωάννινα, 1999
112. Hatada K., Kitayama T., "NMR Spectroscopy of Polymers", Springer, 2004
113. Καρακασίδης Μ., Γουρνής Δ., «Σημειώσεις για το μάθημα: Εργαστήριο Υλικών Ι» Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2003
114. Sawyer C. L., Grubb T. D., "Polymer Microscopy", Chapman & Hall, 1996
115. Flegler L. S., Heckman W. J., Klomparens L. K., "Scanning and Transmission Electron Microscopy, an Introduction", W.H. Freeman and Company, New York, 1993
116. Egerton E. R., "Physical Principles of Electron Microscopy, an Introduction to TEM, SEM and AEM", Springer, 2005

- 117.Hadjichristidis N.;Iatrou, H.; Pispas S.; Pitsikalis, M. ; J Polym. Sci. Part A : Polym. Chem 38, (2000), p 3211
- 118.Young R.N. ;Quirk R.P.,Fetters L.J, Adv. Polym. Sci. 56, (1984), p 1
- 119.Hsieh H. L., Quirk R.P, 1996, Anionic Polymerization :Principles and Practical Applications, Marcel Dekker Inc., New York
- 120.Αυγερόπουλος Α. “Διδακτωρική διατριβή”, Πανεπιστήμιο Αθηνών 1997
- 121.Hong K, Park S., Journal of Applied Polymer Science, 78, (2000), p 894.
- 122.Uhring D., Mays J.W., Polym Sci Part A: Polym Chem, 43, (2005), p 6179
- 123.Bellas V.; Iatrou H.; Hadjichristidis N. Macromolecules 33, (2000), p 6993
- 124.Mullin J. W., “Crystallization, fourth edition”, Elsevier, 2001
- 125.Ober C.K., Wang J. G., Mao G. P., Abstract of 35 IUPAC Macromolecules, Soel, August 1996
- 126.Kricheldorf R. H., Macromol. Rapid. Commun., 30, (2009), p 1371
- 127.Balsara N.P., “Thermodynamics of Polymer Blends”, in Physical Properties of Polymer Handbook, J.E. Marc Editor, Air Press, New York, 1996
- 128.Tianbal H., Bincal Li., Shoujing R., Journal of Applied Polymer Science, 31, (1986), p 873
- 129.Janowska G., Slusarski L., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry., 65, (2001), p 205
- 130.Tianbai H., Bincai L., Shoujing R., Journal of Applied Polymer Science, 31, (1986), p 873
- 131.Sasaki T., Sungao H., Hoshikawa T., Pol. Eng. And Sci. 43, (2003) No. 3
- 132.Shaoru N., Fusheng Y., Lianfang S., Baogong Q., Journal if Applied Polymer Science, 41, (1990), p 13
- 133.Mark J.E., Physical Properties of Polymers Handbook, part III, chapter 16, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer, 2007
- 134.Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Polymer Handbook, 4th, Edition, 1999, Wiley-Interscience, III/55
- 135.Fredrickson G.H., Bates F.S., Ann. Rev. Mater. Sci., 26, (1996), p 501
- 136.Blout E.R., Asadourian A., JACS, 78, (1956), p 955
- 137.Mungara P.M., Gonsalves K.E., Journal of Macromolecular Science, Part A, 33(5), 1996, p:541

## Περίληψη

Η παρούσα ερευνητική διατριβή απαρτίζεται από ουσιαστικά δύο τύπους πολυμερών που παρασκευάστηκαν υπό συνθήκες υψηλού κενού με γνωστές διαδικασίες που οδηγούν σε τελικά δείγματα που εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος (πρότυπα πολυμερή).

Γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB<sub>1,2</sub>, όπου PS συμβολίζεται το πολυστυρένιο και PB το πολυ(βουταδιένιο) είναι η πρώτη κατηγορία. Ο δείκτης 1,2 στον συμβολισμό PB υποδηλώνει την γεωμετρική ισομέρεια ή μικροδομή που εμφανίζουν τα πολυδιένια στην τελική τους μορφή.

Γραμμικά ομοπολυπεπίδια τυροσίνης και λευκίνης και τα αντίστοιχα κυκλικής αρχιτεκτονικής ομόλογά τους, καθώς και γραμμικά συμπολυμερή δύο και τριών συστάδων των τύπων A-b-B και A-b-B-b-A, όπου το A αντιστοιχεί σε συμβατικές συστάδες πολυμερών [όπως PB, PI και PDMS: πολύ(διμεθυλοσιλοξάνη)] και το B σε συστάδες πολυπεπτιδίων όπως P<sub>Tyr</sub> και P<sub>Leu</sub> (πολυτυροσίνη και πολυλευκίνη) αντίστοιχα, αποτέλεσαν την δεύτερη κατηγορία πολυμερών. Να σημειωθεί ότι στην κατηγορία όπου χρησιμοποιήθηκε PB ή PI με το πολυπεπίδιο ήταν ποικίλων γεωμετρικών ισομερειών εξαρτώμενες από την χρήση ή όχι πολικών μέσων για την σύνθεση της πολυδιενικής συστάδας.

Όσον αφορά στην πρώτη κατηγορία δειγμάτων αυτά παρασκευάστηκαν για να μελετηθεί η δυνατότητα μεταβολής της συστάδας PB με συγκεκριμένες αντιδράσεις χημικής τροποποίησης σε άλλη που φέρει μεγάλο μεγέθους πλευρικές ομάδες ανά δομική μονάδα καθώς και πλήρως φθοριωμένες ομάδες για να μελετηθεί η αλλαγή συμπεριφοράς τους και η πιθανή εφαρμογή τους ως αισθητήρες εξαιτίας των ηλεκτρικών και θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων αλλά και λόγω της χαμηλής επιφανειακής τους τάσης.

Σημαντική πρόκληση στην σύνθεση των πολυπεπτιδίων είναι η αυτοοργανωσή τους σε δομές που δεν παρατηρούνται στα φυσικά πολυπεπίδια (πρωτεΐνες). Πολυπεπίδια που προκύπτουν με τον τρόπο αυτό εμφανίζουν, την συμπεριφορά συμπολυμερών κατά συστάδες, οδηγώντας σε υλικά που πιθανώς να εφαρμόζονται ως αντιαφριστικά, μικκύλια, μεμβράνες και ελαστομερή. Συμπολυμερή με μία συστάδα υδρόφιλη και την άλλη υδρόφοβη δημιουργούν μικκύλια (παρουσία νερού), τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην φαρμακευτική ή στην γενετική-γονιδιακή τεχνολογία.

Για όλα τα δείγματα της παρούσας διδακτορικής διατριβής πραγματοποιήθηκε τόσο μοριακός όσο και μορφολογικός χαρακτηρισμός. Συγκεκριμένα, για τον μοριακό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών (SEC) σε κλασική θερμοκρασία (50<sup>0</sup>C) και υψηλών θερμοκρασιών (120<sup>0</sup>C) για συμβατικές συστάδες και για τα συνθετικά πολυπεπίδια αντίστοιχα, φασματοσκοπία πυρηνικού

μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου και άνθρακα ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  και DEPT  $^{13}\text{C-NMR}$ ), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (TGA/DTA) οδηγώντας σε αξιόλογα αποτελέσματα και σημαντικές παρατηρήσεις όσον αφορά στην επιτυχή σύνθεση όλων των δειγμάτων. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδαση ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) εφαρμόστηκαν για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό. Να σημειωθεί ότι οι δύο τελευταίες τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν μόνο για την πρώτη κατηγορία δειγμάτων (πρόδρομα και τροποποιημένα δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB).

## Abstract

The present research work involves two different types of polymers which were synthesized under high vacuum conditions with known procedures leading to final materials with molecular and compositional homogeneity (model polymers).

Linear diblock copolymers of the PS-*b*-PB<sub>1,2</sub> type, where PS is polystyrene and PB corresponds to polybutadiene, were the first type of copolymers synthesized. The sub index 1,2 in the PB describes the geometric isomerism or microstructure that all polydienes are exhibiting in their final structure.

Linear homopolypeptides of tyrosine and leucine and the corresponding cyclic architectures, as well as linear diblock and triblock of the A-*b*-B and A-*b*-B-*b*-A types, where A corresponds to conventional polymer segments [PB, PI and PDMS: polydimethylsiloxane] and B to polypeptide chains like PTyr and PLeu (polytyrosine and polytyrosine) respectively, were the second polymer type. It should be indicated that in this category of samples in all case when PB or PI were used they consist of various types of geometric isomerisms depending on the use or not of polar media for the synthesis of the various polydienes.

The first set of samples were synthesized in order to study the possibility of modifying the PB segments with various organic reactions for chemical modifications in to new chains consisting of large side groups per monomeric unit as well as groups consisting exclusive of fluorine atoms in order to study their change in behavior and its potential application as sensors due to their electric and thermodynamic properties and their very low surface tension.

A very straightforward challenge in the synthesis of polypeptides is their ability to self-assemble in structures that are not existing in natural such materials (proteins). Such polypeptides exhibit identical behavior with block copolymers and therefore can be applied as antifoaming media, membranes, micelles and elastomers. Actually copolymers exhibiting one segment hydrophilic and the other hydrophobic form micelles (in the presence of water) and therefore could be used in pharmaceutical applications and in genetic-gene technology.

In order to verify the homogeneity in composition and molecular weight for all samples and also the successful synthesis it was necessary to make molecular and morphological characterization studies. Specifically, for the molecular characterization size exclusion chromatography (SEC) in conventional (50<sup>0</sup>C) and high temperatures (120<sup>0</sup>C) for usual segments and the polypeptides respectively, proton and carbon nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR και DEPT <sup>13</sup>C-NMR), infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA/DTA) were used leading to very interesting results and observations concerning the successful

synthesis of all samples. Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and small angle X-ray scattering (SAXS) were employed for the morphological characterization. It should be noted that the last two techniques were thoroughly used only for the first set of samples (initial and modified diblock copolymers of the PS-*b*-PB type).