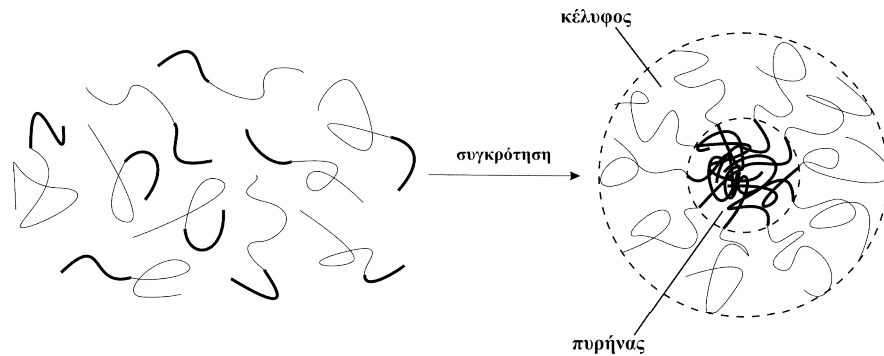


1. Μικκυλίωση Συμπολυμερών

Εισαγωγή

Όταν τα κατά συστάδες συμπολυμερή διαλύονται σε έναν εκλεκτικό διαλύτη (θερμοδυναμικά καλό διαλύτη για τη μία συστάδα του συμπολυμερούς και ταυτόχρονα μη διαλύτη για την άλλη συστάδα) οι μακρομοριακές αλυσίδες συσσωματώνονται σχηματίζοντας υπερμοριακές δομές που χαρακτηρίζονται ως μικκύλια και μοιάζουν με τις κλασικές δομές που δίνουν τα αμφίφιλα μόρια μικρού μοριακού βάρους σε υδατικά διαλύματα (Σχήμα 1). Τα μικκύλια αποτελούνται από ένα συμπαγή ή διογκωμένο πυρήνα, ο οποίος σχηματίζεται από τις αδιάλυτες συστάδες του συμπολυμερούς και από το κέλυφος, που αποτελείται από τις διαλυτές συστάδες και είναι διογκωμένο στον εκλεκτικό διαλύτη. Τα μικκύλια είναι συνήθως σφαιρικά και έχουν σχετικά μικρή κατανομή μεγεθών. Η κολλοειδής συμπεριφορά των συμπολυμερών αποτέλεσε αντικείμενο εκτεταμένων θεωρητικών και πειραματικών μελετών και οδήγησε σε πλήθος εφαρμογών.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση σχηματισμού μικκυλίου από δυσσταδικό συμπολυμερές.

Το μικκυλιακό σύστημα χαρακτηρίζεται από την ισορροπία μεταξύ ελεύθερων αλυσίδων (unimers) και μικκυλίων και την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (critical micellar concentration, cmc), η οποία είναι η μικρότερη συγκέντρωση ανίχνευσης μικκυλίων στο διάλυμα. Η cmc δεν αποτελεί μία θερμοδυναμική παράμετρο του συστήματος, γιατί η τιμή της εξαρτάται από την ευαισθησία ανίχνευσης μικκυλίων με τη χρησιμοποιούμενη πειραματική μέθοδο. Αυτό εξηγεί το γεγονός ότι χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές μεθόδους προκύπτουν διαφορετικές τιμές για τη cmc στο ίδιο εξεταζόμενο σύστημα. Αντί της cmc ορίζεται και η κρίσιμη μικκυλιακή θερμοκρασία (critical micellar

temperature, cmt), ως η μέγιστη θερμοκρασία εμφάνισης μικκυλίων σε ορισμένη συγκέντρωση διαλύματος συμπολυμερούς. Ο μέσος βαθμός συσσωμάτωσης, N_w , των μικκυλίων αποτελεί επίσης σημαντική παράμετρο, εφόσον εκφράζει το μέσο αριθμό μακρομοριακών αλυσίδων συμπολυμερών που συμμετέχουν στη μικκυλιακή δομή. Προσδιορίζεται ως ο λόγος των μοριακών βαρών των μικκυλίων και των ελεύθερων αλυσίδων. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μικκυλίων περιγράφονται με τη γυροσκοπική, R_g (προσδιορίζεται με στατική σκέδαση φωτός) και την υδροδυναμική ακτίνα, R_h (προσδιορίζεται με δυναμική σκέδαση φωτός), όπως θα περιγραφεί παρακάτω. Ομοίως ορίζονται η ακτίνα του πυρήνα, R_c καθώς και το πάχος του κελύφους, L .

1.1. Η μικκυλίωση ως πορεία συσσωμάτωσης

Η διερεύνηση της πορείας της μικκυλίωσης έγινε από τον Elias, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η μικκυλίωση είναι μία διαδικασία συσσωμάτωσης, η οποία μπορεί να περιγραφεί ως μία αμφίδρομη ισορροπία ανάμεσα σε διαφορετικά μοριακά είδη. Ειδικότερα, πρότεινε δύο ακραίους μηχανισμούς συσσωμάτωσης, την κλειστή και την ανοικτή συσσωμάτωση.

Η κλειστή συσσωμάτωση χαρακτηρίζεται από μία ισορροπία μεταξύ n διαλυμένων μονομερών (unimers) και συσσωματωμάτων (micelles). Η ισορροπία περιγράφεται ως εξής:

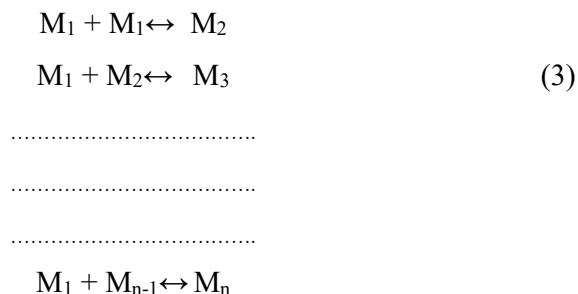


όπου $M^{(u)}$ και $M^{(m)}$ είναι τα μονομερή και τα μικκύλια, που αποτελούνται από n μονομερή αντίστοιχα. Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της συγκέντρωσης (σε $g \cdot cm^{-3}$) ως εξής:

$${}^w K = \frac{c^{(m)}}{(c^{(u)})^n} \quad (2)$$

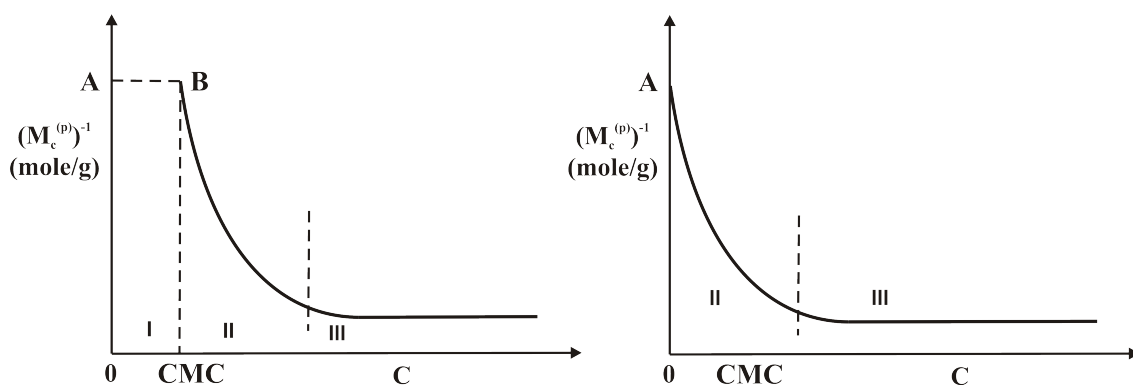
όπου $c^{(m)}$ και $c^{(u)}$ είναι οι συγκεντρώσεις κατά βάρος για τα μικκύλια και για τα μονομερή, αντίστοιχα.

Η ανοικτή συσσωμάτωση χαρακτηρίζεται από μία συνεχή κατανομή μονομερών, διμερών, τριμερών, έως και n -μερών σε μία αλληπάλληλη σειρά αντιδράσεων ισορροπίας:



Σύμφωνα με τους παραπάνω μηχανισμούς, η κλειστή συσσωμάτωση εμφανίζει μία κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση, σε αντίθεση με το μοντέλο της ανοικτής συσσωμάτωσης που δεν παρουσιάζει ανάλογη ιδιότητα.

Η εξάρτηση του αντίστροφου μοριακού βάρους συναρτήσει της συγκέντρωσης και για τα δύο είδη μηχανισμών φαίνεται στο Σχήμα 2. Η καμπύλη 2(α), που παρατηρήθηκε σε ποικιλία συμπολυμερών, είναι χαρακτηριστική της κλειστής συσσωμάτωσης. Στην περιοχή I (περιοχή των μικρών συγκεντρώσεων) υπάρχουν μόνο μονομερή (unimers), και προέκταση της ευθείας σε $c=0$ δίνει μοριακό βάρος ίσο με αυτό του μακρομορίου, γεγονός που φανερώνει ότι πιθανόν το δείγμα να βρίσκεται στη μορφή μονομοριακού μικκυλίου. Στην περιοχή III (περιοχή των υψηλών συγκεντρώσεων) υπάρχουν μόνο μικκύλια, η εξάρτηση είναι πάλι γραμμική και η προέκταση σε μηδενική συγκέντρωση δίνει το μοριακό βάρος του πολυμοριακού μικκυλίου ενώ, στην περιοχή II, όπου υπάρχουν και τα δύο είδη (ελεύθερες αλυσίδες και μικκύλια), παρατηρείται απότομη αύξηση του μοριακού βάρους και μετατόπιση της ισορροπίας στα πολυμοριακά μικκύλια. Με ακριβή γνώση αυτής της καμπύλης μπορεί να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας, ο βαθμός συσσωμάτωσης και άλλες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Στην καμπύλη 2(b) η πρώτη περιοχή δεν εμφανίζεται, γιατί σύμφωνα με το μοντέλο της ανοικτής συσσωμάτωσης στο διάλυμα υπάρχουν συνεχώς σε ισορροπία μονομερή, διμερή έως και n-μερή, όπου παρατηρείται απουσία της c_{mc} και το μοριακό βάρος του μικκυλίου αυξάνεται με τη συγκέντρωση.



Σχήμα 1.2: Εξάρτηση του αντίστροφου μοριακού βάρους συναρτήσει της συγκέντρωσης στην περίπτωση της: α) κλειστής συσσωμάτωσης και β) ανοικτής συσσωμάτωσης.

1.2. Βασική θερμοδυναμική θεώρηση της μικκυλίωσης

Αρκετές ερευνητικές ομάδες ασχολούνται με την εξαγωγή σχέσεων μεταξύ των δομικών παραμέτρων των μικκυλίων (κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση, c_{mc} , αριθμός συσσωμάτωσης, διαστάσεις πυρήνα και κελύφους) και των βασικών χαρακτηριστικών των συστατικών των κατά συστάδες συμπολυμερών (μοριακό βάρος και σύσταση). Γι' αυτό το σκοπό χρησιμοποιούν διάφορα μοντέλα και μαθηματικές προσεγγίσεις. Σε όλες αυτές τις θεωρίες η συνολική ενέργεια του Gibbs για το μικκύλιο, $G^{(mic)}$, εκφράζεται ως άθροισμα των ελευθέρων ενεργειών που αναφέρονται στον πυρήνα $G^{(core)}$, στο κέλυφος, $G^{(shell)}$ και στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους, $G^{(int)}$:

$$G^{(m)} = G^{(core)} + G^{(shell)} + G^{(int)} \quad (4)$$

Η ελαχιστοποίηση αυτής της ισότητας σε σχέση με τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν το μικκύλιο, οδηγεί σε συσχετισμούς μεταξύ των χαρακτηριστικών των συμπολυμερών και των μικκυλίων.

Στη μελέτη μικκυλιακών συστημάτων είναι χρήσιμο να υπολογιστεί η κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση, που όπως έχει ήδη αναφερθεί παρουσιάζεται ως η συγκέντρωση εκείνη κάτω από την οποία υπάρχουν μόνο ελεύθερες μονομοριακές αλυσίδες, ενώ πάνω από αυτήν βρίσκονται τα πολυμοριακά μικκύλια σε ισορροπία με τις ελεύθερες αλυσίδες.

Η c_{mc} χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών μικκυλίωσης, ΔG° , ΔS° , ΔH° . Για μικκύλια στενής κατανομής μεγέθους, η ελεύθερη ενέργεια μικκυλίωσης κατά Gibbs ΔG° ανά mole συμπολυμερούς, δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G^\circ \approx RT \ln(c_{mc}) - RT N_w^{-1} \ln([Am]) \quad (5)$$

όπου $[Am]$ η συγκέντρωση των μικκυλίων και N_w ο αριθμός συσσωμάτωσης.

Η ελεύθερη ενέργεια μικκυλίωσης ΔG° ενός συμπολυμερούς κατά συστάδες, στην περίπτωση, όπου η συγκέντρωση των μικκυλίων είναι μικρή και τα μικκύλια έχουν μεγάλο βαθμό συσσωμάτωσης ($N_w \gg 1$), δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta G^\circ \approx RT \ln(c_{mc}) \quad (6)$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία του διαλύματος.

Η ενθαλπία μικκυλίωσης ΔH° υπολογίζεται με την εξίσωση Gibbs-Helmholtz, όταν ο βαθμός συσσωμάτωσης είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας:

$$\Delta H^\circ = RT^2 (d \ln c_{mc} / dT) \quad (7)$$

Αν η ΔH° είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας τότε η (7) γίνεται:

$$\ln c_{mc} = \Delta H^\circ / RT + \text{σταθερά} \quad (8)$$

Κατόπιν, προκύπτει η εντροπία μικκυλίωσης ΔS° από την εξίσωση:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (9)$$

Από τα πειραματικά δεδομένα καταδεικνύεται ότι η μικκυλίωση των κατά συστάδες συμπολυμερών σε οργανικό διαλύτη είναι ενθαλπικά οδηγούμενη διεργασία, ενώ σε νερό είναι μία εντροπικά οδηγούμενη διεργασία.

Η μείωση της εντροπίας, $\Delta S^{\circ} < 0$, κατά τη διαδικασία της μικυλίωσης, οφείλεται αρχικά στο γεγονός ότι οι αλυσίδες των συμπολυμερών στα μικκύλια δεν είναι τόσο διογκωμένες όσο όταν είναι σε ελεύθερη κατάσταση, καθώς επίσης και στη μείωση του αριθμού των δυνατών διαμορφώσεων που λαμβάνουν οι πολυμερικές αλυσίδες.

Αρνητική τιμή της ΔH° , προκύπτει εξαιτίας της αλλαγής των αλληλεπιδράσεων από πολυμερούς / διαλύτη σε αλληλεπιδράσεις πολυμερούς / πολυμερούς και διαλύτη / διαλύτη. Η διεργασία αυτή έχει ως συνέπεια την παραγωγή θερμότητας (εξώθερμη διεργασία) και οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό των μικκυλιακών πυρήνων.

Όπως πρότεινε ο Price, κατά τη μελέτη των συμπολυμερών κατά συστάδες PS-b-PI σε δεκάνιο, ο οποίος είναι εκλεκτικός διαλύτης για τη συστάδα του ισοπρενίου, τα θερμοδυναμικά μεγέθη της μικκυλίωσης μπορούν να υπολογιστούν με τη βοήθεια της κρίσιμης θερμοκρασίας μικκυλίωσης (cmt), εφόσον ισχύει η εξίσωση:

$$d \ln (cmc) / dT^{-1} = d \ln c / d (cmt)^{-1} \quad (10)$$

1.3. Παρασκευή διαλυμάτων μικκυλίων

Υπάρχουν δύο γενικές μέθοδοι για την παρασκευή των διαλυμάτων των μικκυλίων. Σύμφωνα με την πρώτη το στερεό συμπολυμερές διαλύεται απ' ευθείας στον εκλεκτικό διαλύτη. Για την υποβοήθηση της διαλυτοποίησης το διάλυμα αναδεύεται για μεγάλο χρονικό διάστημα, θερμαίνεται ή υπόκειται σε κατεργασία εντός λουτρού υπερήχων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται συνήθως σε συμπολυμερή με σχετικά μικρό μοριακό βάρος και μικρή σχετικά περιεκτικότητα στο αδιάλυτο συστατικό του συμπολυμερούς. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή δεν εξασφαλίζει απαραίτητα την ύπαρξη μικκυλιακών δομών ισορροπίας, ιδίως στην περίπτωση κατά την οποία η συστάδα του συμπολυμερούς που βρίσκεται στον πυρήνα του μικκυλίου χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμοκρασία ναλώδους μετάπτωσης, T_g . Στην περίπτωση αυτή τα χαρακτηριστικά των μικκυλίων, που θα ληφθούν θα αντανακλούν τη μορφολογία του συμπολυμερούς στη στερεά κατάσταση. Με άλλα λόγια το διάλυμα θα είναι μία διασπορά σωματιδίων με μορφολογία όμοια με αυτή του αρχικού στερεού δείγματος παρά μία πραγματική ισορροπία μεταξύ ελεύθερων αλυσίδων συμπολυμερούς και μικκυλίων.

Η δεύτερη μέθοδος παρασκευής μικκυλιακών διαλυμάτων περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση του δείγματος σε έναν κοινό καλό διαλύτη και για τις δύο συστάδες του συμπολυμερούς. Στη συνέχεια ο σχηματισμός μικκυλίων πραγματοποιείται με αλλαγή του pH του διαλύματος, με μεταβολή της θερμοκρασίας ή με σταδιακή προσθήκη του εκλεκτικού διαλύτη. Στην τελευταία περίπτωση θα πρέπει με κάποιο τρόπο να εκδιωχθεί ο κοινός καλός διαλύτης. Αυτό μπορεί να γίνει με εξάτμιση του διαλύτη, εφόσον αυτός είναι πτητικός και ο εκλεκτικός διαλύτης έχει πολύ μεγαλύτερο σημείο ζέσεως. Ωστόσο η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή της σταδιακής αντικατάστασης του καλού διαλύτη με τον εκλεκτικό χρησιμοποιώντας μεμβράνες διαπίδυσης. Περιλαμβάνει τον εγκλωβισμό του διαλύματος του συμπολυμερούς στον καλό διαλύτη εντός της μεμβράνης και τοποθέτησή του σε λουτρό που περιέχει μεγάλη περίσσεια του εκλεκτικού διαλύτη. Σταδιακά ο εκλεκτικός διαλύτης εισέρχεται διά μέσου της μεμβράνης και αντικαθιστά τον καλό διαλύτη. Κατά διαστήματα το λουτρό ανανεώνεται με νέες ποσότητες καθαρού εκλεκτικού διαλύτη, ώστε πάντα να είναι σε μεγάλη περίσσεια σε σχέση με τον καλό διαλύτη εντός της μεμβράνης, με σκοπό την ταχεία και ποσοτική ανταλλαγή των διαλυτών. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται σχεδόν πάντα όταν ο εκλεκτικός διαλύτης είναι το νερό. Και με τη μέθοδο αυτή δεν μπορεί να αποτραπεί πλήρως η δημιουργία «παγωμένων» και πολυμοριακών δομών μικκυλίων, ανάλογα με τα μοριακά βάρη και τις συστάσεις των συμπολυμερών. Ωστόσο με την πορεία αυτή είναι ευκολότερο να προκύψουν δομές ισορροπίας μικρότερου μεγέθους καθώς και να σταθεροποιηθούν μικκυλιακές δομές από ασύμμετρα συμπολυμερή, δηλαδή συμπολυμερή που έχουν πολύ μεγάλο ποσοστό ως προς το αδιάλυτο συστατικό (crew-cut micelles).

1.4. Χαρακτηρισμός μικκυλίων

Τα χαρακτηριστικά μεγέθη και παράμετροι που μετρώνται μελετώντας τα φαινόμενα μικυλλίωσης περιλαμβάνουν κυρίως τα ακόλουθα:

- Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση, c_{mc}
- Κρίσιμη μικκυλιακή θερμοκρασία, c_{mt}
- Ολικό μέγεθος του μικκυλίου (γυροσκοπική ακτίνα του μικυλλίου $-R_{g,mic}$)
- Διαστάσεις του πυρήνα (R_c -η ακτίνα του πυρήνα του μικκυλίου) και του κελύφους (L -το πάχος του κελύφους του μικκυλίου)
- Υδροδυναμική ακτίνα του μικκυλίου $-R_h$
- Λόγος $R_{g,mic}/R_h$ που δίνει πληροφορίες για το σχήμα του μικκυλίου

- Φαινόμενο (apparent) μοριακό βάρος κατά βάρος του μικκυλίου $M_{w,app}$
- Αριθμός συσσωμάτωσης (N_w -ο αριθμός των πολυμερικών αλυσίδων ανά μικκύλιο)

Τα μεγέθη αυτά επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, η εκλεκτικότητα του διαλύτη, η σύσταση και η αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς.

Ο βαθμός συσσωμάτωσης N_w επηρεάζεται πολύ με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Σε μικρές θερμοκρασίες η ισορροπία ευνοεί τα πολυμοριακά μικκύλια και ο N_w παίρνει μεγάλες τιμές. Στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες το μοριακό βάρος του μικκυλίου μειώνεται όπως και ο βαθμός συσσωμάτωσης, ενώ στις υψηλότερες η ισορροπία μετατοπίζεται στα μονομοριακά μικκύλια. Ωστόσο υπάρχουν και μικκύλια τα οποία είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, χωρίς δηλαδή να αλλάζουν ιδιαίτερα τα μοριακά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους.

Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά των μικυλίων μελετώνται με διάφορες πειραματικές μεθόδους, όπως φαίνεται στον Πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 1.1. Πειραματικές μέθοδοι για το χαρακτηρισμό των μικκυλίων

Χαρακτηριστικά των μικκυλίων	Μέθοδος
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μοριακό βάρος M_w ▪ Γυροσκοπική ακτίνα $R_{g,mic}$ ▪ Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (cmc) 	Στατική σκέδαση φωτός <i>(SLS-Static Light Scattering)</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Μοριακό βάρος M_n ▪ Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση (cmc) 	Ωσμομετρία μεμβράνης <i>(MO-Membrane Osmometry)</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Γυροσκοπική ακτίνα $R_{g,mic}$ ▪ Ακτίνα του πυρήνα R_c ▪ Υδροδυναμική ακτίνα R_h 	Σκέδαση ακτινών X σε μικρές γωνίες <i>(SAXS-Small Angle X-Ray Scattering)</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ιξωδομετρική ακτίνα R_v 	Δυναμική σκέδαση φωτός <i>(DLS-Dynamic Light Scattering)</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ακτίνα, σχήμα και κατανομή μεγέθους 	Ιξωδομετρία <i>(VS-Viscometry)</i>
	Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας <i>(TEM-Transmission Electron Microscopy)</i>
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Αναλογία μάζας πολυμοριακών και 	Ταχύτητα καθίζησης

μονομοριακών μικκυλίων	(Sedimentation velocity)
▪ Ισορροπία και κατανομή μικκυλίων	Χρωματογραφία πηκτώματος (GPC-Gel Permeation Chromatography)
▪ Κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση, cmc	Φθορισμομετρία (SSF-Steady-State Fluorescence and TRF-Time Resolved Fluorescence)

1.4.1. Στατική σκέδαση φωτός

Η στατική σκέδαση φωτός είναι μία από τις πιο δεδομένες μεθόδους χαρακτηρισμού των μικκυλιακών συστημάτων. Με την προϋπόθεση ότι η μεταβολή του δείκτη διάθλασης με τη συγκέντρωση, dn/dc , του συστήματος πολυμερούς / διαλύτη είναι γνωστός, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος M_w και του δεύτερου συντελεστή Virial (A_2). Επιπλέον, αν η μέση μοριακή ακτίνα είναι μεγαλύτερη από $\lambda/20$, όπου λ είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, που χρησιμοποιείται στο φωτόμετρο σκέδασης, τότε είναι δυνατός και ο προσδιορισμός του τετραγώνου της μέσης γυροσκοπικής ακτίνας του πολυμερούς $\langle R_g^2 \rangle_z$, που εκφράζει τη μέση απόσταση των διαφορετικών σημείων της μακρομοριακής αλυσίδας από το κέντρο βάρους της.

1.4.2. Δυναμική σκέδαση φωτός

Η δυναμική σκέδαση φωτός οδηγεί στον υπολογισμό του μεταφορικού συντελεστή διάχυσης D_t , ο οποίος αποτελεί ένα μέτρο της ταχύτητας κίνησης των μορίων στο διάλυμα (κίνηση Brown). Από την ίδια μέθοδο προκύπτει και η υδροδυναμική ακτίνα (R_h). Η R_h αποτελεί ένα μέτρο του υδροδυναμικού όγκου του πολυμερούς στο διάλυμα όπως αυτός καθορίζεται από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη, από τη θερμοκρασία κλπ. Εκφράζει την ακτίνα μίας υποθετικής σφαίρας που έχει τον ίδιο συντελεστή διάχυσης με το υπό εξέταση μακρομοριακό σύστημα.

Το D_t^0 δίνεται από τη σχέση Stokes-Einstein:

$$D_t^0 = \frac{kT}{f} \quad (11)$$

όπου D_t^0 ο συντελεστής διάχυσης σε άπειρη αραιώση, k η σταθερά Boltzmann και f ο μοριακός συντελεστής τριβής. Για σφαιρικά μη αλληλεπιδρώντα σωματίδια ισχύει:

$$f = 3\pi\eta d \quad (12)$$

όπου η το ιξώδες του διαλύτη σε θερμοκρασία T και d η διάμετρος των σωματιδίων ($d=2R_h$).

Στην περίπτωση που υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων το D_t εμφανίζει σημαντική εξάρτηση από τη συγκέντρωση, οπότε:

$$D_t = D_t^0 (1 + k_D c + \dots) \text{ με } k_D = 2A_2 M - k_f - \frac{N_A V_1}{M} \quad (13)$$

όπου A_2 ο δεύτερος συντελεστής Virial, M το μοριακό βάρος των σωματιδίων, N_A ο αριθμός Avogadro, V_1 ο όγκος του μορίου του πολυμερούς και k_f ο συντελεστής αναλογίας στη σχέση που δίνει την εξάρτηση του μοριακού συντελεστή τριβής f του πολυμερούς από τη συγκέντρωση στο συγκεκριμένο διαλύτη, $f = f_0 (1 + k_f c)$.

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να υπολογιστεί η υδροδυναμική ακτίνα $R_h (=d_h/2)$ των μικκυλίων από την:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_t^0} \quad (14)$$

1.4.3. Ιξωδομετρία

Στην περίπτωση της ιξωδομετρίας, με τη βοήθεια των εξισώσεων Huggins και Kraemer (διαγράμματα η_{sp}/c συναρτήσει c και $\ln\eta_r/c$ συναρτήσει c, αντίστοιχα) προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ από την τιμή της τεταγμένης επί την αρχή και οι σταθερές k_H και k_K , Huggins και Kraemer αντίστοιχα από τις κλίσεις. Η εξίσωση του Huggins έχει τη μορφή :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + \dots \quad (15)$$

όπου η k_H είναι σταθερά που εκφράζει τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ξεχωριστών αλυσίδων πολυμερών. Για πολυμερή σε καλούς διαλύτες η σταθερά k_H έχει τιμή περίπου ίση με 1/3, ενώ μεγαλύτερες τιμές από 0,5-0,8 παρατηρούνται σε κακούς διαλύτες, δηλαδή η τιμή της k_H αποτελεί ένα μέτρο της ποιότητας του διαλύτη. Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση του Kraemer:

$$\frac{\ln\eta_r}{c} = [\eta] + k_K [\eta]^2 c + \dots \quad (16)$$

Για πολυμερή σε καλούς διαλύτες η τιμή της σταθεράς k_K είναι αρνητική και ισχύει $k_H + k_K = 0,5$. Η εξίσωση της Kraemer εξαρτάται λιγότερο από τη συγκέντρωση, όμως αυτή που χρησιμοποιείται πιο συχνά είναι η εξίσωση Huggins.

Επειδή το $[\eta]$ εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα των πολυμερικών αλυσίδων θα διαφέρει ανάλογα με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και το χρησιμοποιούμενο διαλύτη. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν το $[\eta]$ είναι η ευκαμψία των αλυσίδων, η πολυδιασπορά και οι διακλαδώσεις των αλυσίδων. Η σταθερά k_H επηρεάζεται από το ρυθμό διάτμησης, τη θερμοκρασία, το διαλύτη, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, τη μοριακή αρχιτεκτονική, την πολυδιασπορά και τη συσσωμάτωση του πολυμερούς. Στα σφαιρικά μικκυλιακά συστήματα οι τιμές $[\eta]$ είναι μικρές, ως αποτέλεσμα της συμπαγούς δομής. Επί πλέον οι τιμές του k_H είναι μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές που έχουν τα πολυμερή στους καλούς και Θ διαλύτες, λόγω των αυξανόμενων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων που βρίσκονται εγκλωβισμένες μέσα στα μικκύλια. Η ιξωδομετρία ως μέθοδος προσφέρει επίσης τον υπολογισμό της ιξωδομετρικής ακτίνας R_v , η οποία αναφέρεται ως η ακτίνα υποθετικής σφαίρας, που έχει το ίδιο εσωτερικό ιξώδες με το υπό εξέταση μακρομοριακό σύστημα και δίνεται από τη σχέση (17):

$$R_v = \left(\frac{3}{10\pi N_A} \right)^{1/3} ([\eta]M)^{1/3} \quad (17)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος των σωματιδίων. Σε σταθερά μικκυλιακά συστήματα θα πρέπει να ισχύει $R_v=R_h$, εφόσον και οι δύο παράμετροι σχετίζονται με την υδροδυναμική συμπεριφορά του συστήματος.

1.4.4. Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός

Η τεχνική αυτή είναι πολύ χρήσιμη για τη μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα. Η μελέτη μικκυλιακών συστημάτων με χρήση φασματοσκοπίας NMR μπορεί να πραγματοποιηθεί με σύγκριση των αντίστοιχων φασμάτων που προκύπτουν με τη χρήση ενός εκλεκτικού και ενός καλού διαλύτη για το συμπολυμερές.

Στον εκλεκτικό διαλύτη, η ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στην αδιάλυτη συστάδα είναι μειωμένη σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές του φάσματος που προκύπτει, όταν η συστάδα είναι μοριακά διαλυμένη. Όταν σχηματίζεται το μικκύλιο, μειώνεται η κινητικότητα της αδιάλυτης συστάδας επειδή βρίσκεται στον πυρήνα και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της έντασης των κορυφών που αντιστοιχούν σε αυτήν την συστάδα.

Η μεγαλύτερη ευαισθησία των φασματοσκοπικών μεθόδων, σε σχέση με τις μεθόδους σκεδάσεως, επιτρέπει τον προσδιορισμό χαμηλότερων κρίσιμων μικκυλιακών συγκεντρώσεων (cmc) και τη διερεύνηση του εσωτερικού ιξώδους του μικκυλιακού πυρήνα.

Παράλληλα, είναι δυνατή η παρατήρηση της διαλυτότητας μικρού μοριακού βάρους ενώσεων που εγκλωβίζονται στον πυρήνα του μικκυλίου. Επίσης, με την ίδια τεχνική είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες για την διαμόρφωση της διαλυτής συστάδας, καθώς και για τη μεσεπιφάνεια μεταξύ του πυρήνα και του κελύφους στο σχηματιζόμενο μικκύλιο.

1.4.5. Ωσμωμετρία μεμβράνης

Αυτή η τεχνική δεν έχει ευρεία εφαρμογή στη μελέτη της μικκυλίωσης, λόγω του περιορισμένου ανώτατου ορίου στο προσδιοριζόμενο μοριακό βάρος. Αυτό καθορίζεται από τη μέγιστη ακρίβεια μέτρησης της αναπτυσσόμενης ωσμωτικής πίεσης (η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή στη μέτρηση μοριακών βαρών που βρίσκονται στην περιοχή 10.000-500.000 g/mol) καθώς και την επιλογή συμβατών διαλυτών με τη χρησιμοποιούμενη μεμβράνη.

1.4.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας

Η τεχνική βασίζεται στην παραγωγή της αντίθεσης φάσης μεταξύ του πυρήνα και του κελύφους του μικκυλίου με εκλεκτικό χρωματισμό ενός από τα δύο μέρη της υπερμοριακής δομής.

Υπάρχουν δυο τρόποι παρασκευής του δείγματος:

1) Μία σταγόνα του διαλύματος των μικκυλίων απλώνεται σε λεπτό στρώμα γραφίτη και ο διαλύτης αφήνεται να εξατμισθεί. Κατόπιν, το στεγνό υμένιο με τα απομονωμένα μικκύλια μπορεί να παρατηρηθεί με το μικροσκόπιο. Με την κατεργασία αυτή τα μικκύλια παραμορφώνονται σε κάποιο ποσοστό, με αποτέλεσμα να μη μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για το ακριβές μέγεθος και το σχήμα τους.

2) Στην cryo-TEM τεχνική, το διάλυμα ψύχεται πολύ γρήγορα με υγρό άζωτο, χρωματίζεται και παρατηρείται κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες (χαμηλή θερμοκρασία). Στην περίπτωση αυτή δεν απαιτείται απομάκρυνση του διαλύτη, οπότε η εμφανιζόμενη εικόνα στο μικροσκόπιο είναι πιο κοντά στην πραγματική δομή του μικκυλίου στο διάλυμα.

1.4.7. Σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες

Η SAXS εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους, του μέγεθους και της δομής των μικκυλίων συναρτήσει της συγκέντρωσης και της θερμοκρασίας. Η μέθοδος

αποδίδει το ίδιο καλά τόσο σε μικρές όσο και σε μεγάλες συγκεντρώσεις μικκυλιακών διαλυμάτων και συνεπώς δίνει τη δυνατότητα μελέτης των αντιδράσεων μεταξύ των μικκυλίων καθώς και της οργάνωσης που εμφανίζουν (π.χ. συσσωματώματα μικκυλίων – clusters).

Η αρχή μεθόδου της τεχνικής βασίζεται στη διαφορά της ηλεκτρονικής πυκνότητας μεταξύ του διαλύτη και των επί μέρους τμημάτων των διαλυμένων ουσιών. Σαν αποτέλεσμα, μπορούν να βρεθούν με μεγάλη ακρίβεια οι διαφορετικές διαστάσεις του πυρήνα και του κελύφους.

1.4.8. Ταχύτητα καθίζησης

Η τεχνική της ταχύτητας καθίζησης μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για το μέγεθος των μικυλίων και την κατανομή των μεγεθών τους. Με την τεχνική αυτή μετράται η ταχύτητα με την οποία κάθε διαλυμένη ουσία εκτοπίζεται/καθιζάνει υπό την επίδραση ισχυρής φυγόκεντρου δύναμης. Η δύναμη αυτή εξαρτάται από το μοριακό βάρος, το μέγεθος και την πυκνότητα της ουσίας. Η τεχνική βρίσκει εφαρμογή για τον προσδιορισμό της ισορροπίας μεταξύ μικκυλίων και ελεύθερων αλυσίδων για πολύ μεγάλη ποικιλία κατά συστάδες συμπολυμερών σε εκλεκτικό διαλύτη ή μίγμα διαλυτών .

1.4.9. Χρωματογραφία διαπερατότητας μέσα από πήκτωμα

Η τεχνική της χρωματογραφίας πηκτώματος έχει την ικανότητα να ανιχνεύει την κατανομή υδροδυναμικών μεγεθών και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ιδιοτήτων των μικκυλίων. Τα πειράματα βασίζονται στον προσδιορισμό των ποσοστών μικκυλίων και μονομερών καθώς και της κατανομής των μεγεθών στο σύστημα. Όπως είναι γνωστό τα μεγάλα συσσωματώματα βρίσκονται σε ισορροπία με τις ελεύθερες αλυσίδες. Αυτή η ισορροπία μπορεί να διαταραχθεί σε συνθήκες μεγάλης αραιώσης στη συσκευή της χρωματογραφίας. Το πρόβλημα αυτό ελαχιστοποιείται δουλεύοντας μακριά από την κρίσιμη μικκυλιακή συγκέντρωση.

Υπάρχουν και συστήματα στα οποία μελετώνται μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών στα οποία η μία συστάδα είναι ιοντισμένη (φέρει φορτίο ή είναι πολωμένη) σε οργανικό διαλύτη, οπότε η ιοντισμένη συστάδα είναι στον πυρήνα. Στα συστήματα αυτά η μικκυλιακή-μονομερική ισορροπία είναι παγωμένη (λόγω της μικρής κίνησης του πυρήνα και της μεγάλης ασυμβατότητας με το διαλύτη, δεν πραγματοποιείται ανταλλαγή των αλυσίδων των συμπολυμερών μεταξύ των μικκυλίων και των ελεύθερων πολυμερικών αλυσίδων) με αποτέλεσμα η τεχνική να έχει μεγάλη επιτυχία.

1.4.10. Σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες

Η τεχνική της σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η μία συστάδα δείγματος κατά συστάδες συμπολυμερούς έχει επισημανθεί με δευτέριο. Χρησιμοποιώντας επίσης για τη μέτρηση δευτεριωμένους ή υδρογονωμένους διαλύτες ή κατάλληλο μίγμα διαλυτών κατά τη σκέδαση, γίνεται αόρατος είτε ο πυρήνας είτε το κέλυφος και έτσι καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός των διαστάσεων για το ορατό τμήμα των μικκυλίων, πράγμα που είναι αδύνατον να γίνει στη στατική σκέδαση φωτός λόγω του ότι στην περίπτωση αυτή απαιτείται η χρήση ισοδιαθλαστικών διαλυτών για μια από τις συστάδες του συμπολυμερούς. Το βασικότερο πρόβλημα στην τεχνική είναι η δυσκολία να βρεθούν επισημασμένα με δευτέριο δείγματα με υποκατάσταση όμως στις επιθυμητές θέσεις. Αν τα επισημασμένα δείγματα είναι διαθέσιμα πολλά από τα χαρακτηριστικά των μικκυλίων μπορούν να προσδιοριστούν: ολόκληρο το μέγεθος των μικκυλίων, το μέγεθος του πυρήνα και της κορώνας ξεχωριστά καθώς και η διόγκωση του πυρήνα από εκλεκτικό διαλύτη.

1.5. Δυναμική μικκυλίωσης

Η δυναμική του σχηματισμού και της διάσπασης των μικκυλίων έχει μελετηθεί ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, εξαιτίας των πληροφοριών που παρέχει για την πορεία της μικκυλίωσης καθώς και την ανάπτυξη πειραματικών τεχνικών, με τις οποίες μπορούν να πραγματοποιηθούν οι συγκεκριμένες μελέτες.

Όπως και στις επιφανειοδραστικές ουσίες, τα μικκύλια σχηματίζονται και διασπώνται με δύο διαφορετικές πορείες:

1. Ισορροπία μεταξύ μικκυλίων και ελευθέρων αλυσίδων, κατά την οποία οι ελεύθερες αλυσίδες συσσωματώνονται και δημιουργούν το μικκύλιο, ενώ παράλληλα ελεύθερες μονομερικές αλυσίδες απομακρύνονται από το μικκύλιο κατά τη διάρκεια της διάσπασης. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα.
2. Η δεύτερη διεργασία περιλαμβάνει συνένωση ή διάσπαση των μικκυλίων. Στην περίπτωση αυτή, είτε μικκύλια με ίδιους ή διαφορετικούς βαθμούς συσσωμάτωσης μπορούν να συσσωματώνονται για να δημιουργήσουν ένα νέο μεγαλύτερο μικκύλιο, είτε κάποιο μεγάλο μικκύλιο μπορεί να σπάσει σε άλλα

μικρότερα. Η διεργασία αυτή απαιτεί για την πραγματοποίησή της μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε σχέση με την προαναφερθείσα πορεία.

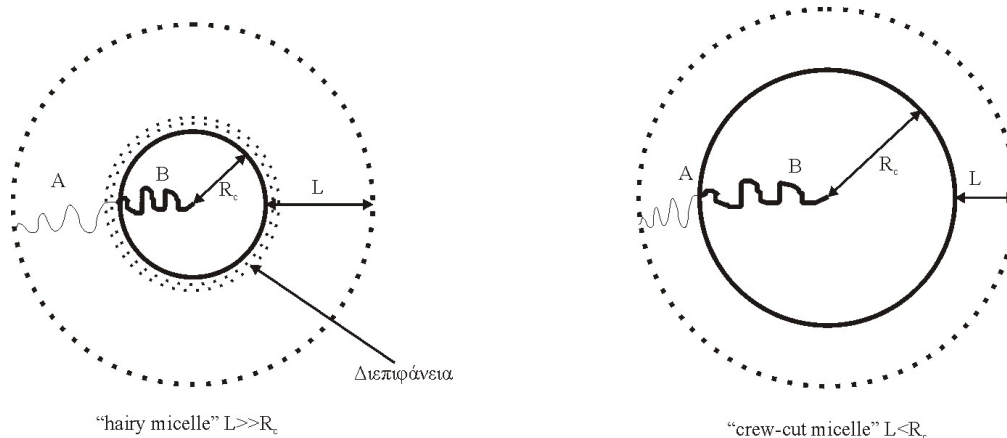
Από τα παραπάνω συνάγεται ότι η μικκυλίωση είναι μία εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία, που περιλαμβάνει ισορροπία μεταξύ μικκυλίων και ελεύθερων αλυσίδων, καθώς και μεταξύ μικκυλίων διαφορετικού μεγέθους και βαθμού συσσωμάτωσης. Η μελέτη ενός τέτοιου πολύπλοκου συστήματος απαιτεί εξειδικευμένες και ευαίσθητες τεχνικές. Οι μέθοδοι της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, δυναμικής σκέδασης φωτός, πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού και φθορισμομετρίας είναι τα κυριότερα εργαλεία για τη μελέτη της δυναμικής των μικκυλίων.

1.6. Θεωρητική προσέγγιση μικκυλίωσης

Ένας μεγάλος αριθμός από θεωρητικές μελέτες έχει προκύψει με σκοπό την πρόβλεψη μικκυλιακών παραμέτρων, όπως ο βαθμός συσσωμάτωσης, οι ακτίνες των μικκυλίων, του πυρήνα και του κελύφους κ.α. Οι θεωρίες αυτές μπορούν να διακριθούν σε δύο γενικές κατηγορίες τις κλιμακωτές θεωρίες (scaling theories) και τις θεωρίες μέσου πεδίου (mean field theories).

1.6.1. Κλιμακωτές θεωρίες.

Στόχος των θεωριών αυτών είναι, μέσα από απλά μοντέλα, να προβλέψουν συσχετίσεις ανάμεσα στα μοριακά χαρακτηριστικά των κατά συστάδες συμπολυμερών AB με παραμέτρους των μικκυλίων, όπως η ακτίνα του πυρήνα, R_c , το πάχος του κελύφους, L και ο βαθμός συσσωμάτωσης, Z . Θεωρείται ότι το κατά συστάδες συμπολυμερές AB έχει βαθμό πολυμερισμού N_A και N_B για τις συστάδες A και B αντίστοιχα. Η συστάδα B αντιστοιχεί στο αδιάλυτο συστατικό των μικκυλίων. Υπάρχουν δύο ακραίες περιπτώσεις μικκυλίων. Στην πρώτη $N_B \gg N_A$, δηλαδή ο πυρήνας των μικκυλίων είναι ιδιαίτερα εκτεταμένος με συνέπεια να είναι $R_c \gg L$. Οι μικκυλιακές αυτές δομές ονομάζονται *crew-cut* μικκύλια. Σύμφωνα με τη δεύτερη ακραία περίπτωση $N_B \ll N_A$, οπότε ο πυρήνας είναι πολύ περιορισμένος σε σχέση με το κέλυφος. Οι δομές αυτές χαρακτηρίζονται ως *hairy-micelles*. Σχηματική αναπαράσταση των ακραίων αυτών περιπτώσεων δίνεται στο σχήμα 3.



Σχήμα 1.3. Απεικόνιση των δομών hairy και crew-cut μικκυλίων.

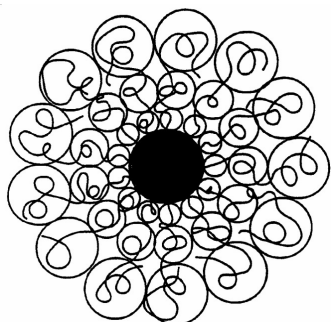
Για την περίπτωση των crew-cut μικκυλίων οι de Gennes-Alexander θεωρώντας ομοιόμορφα εκτεταμένες αλυσίδες στο κέλυφος οδηγήθηκαν στις παρακάτω συσχετίσεις:

$$R_c \sim \gamma^{1/3} N_B^{2/3} \alpha \quad (18)$$

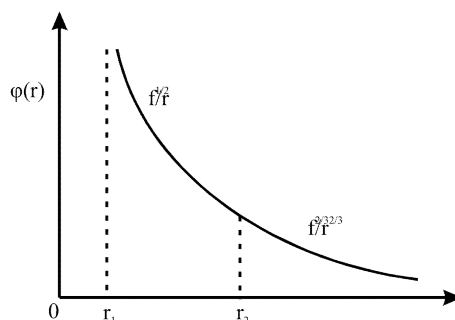
$$Z \sim \gamma^{1/3} N_B \quad (19)$$

όπου γ είναι η διεπιφανειακή τάση μεταξύ των συστάδων A/B και α το μήκος της δομικής μονάδας (segment length).

Για την περίπτωση των hairy-micelles οι Daoud και Cotton διετύπωσαν το αστεροειδές μοντέλο, σύμφωνα με το οποίο η συγκέντρωση των τμημάτων των πολυμερών, μειώνεται καθώς απομακρυνόμαστε από το κέντρο του πυρήνα. Στα επόμενα σχήματα φαίνεται το αστεροειδές μοντέλο καθώς και το προφίλ της πυκνότητας συναρτήσεως της απόστασης από το κέντρο.



Σχήμα 1.4: Απεικόνιση του αστεροειδούς μοντέλου



Σχήμα 1.5: Θεωρητικό προφίλ του μοντέλου του αστεριού κατά τους Daoud-Cotton.

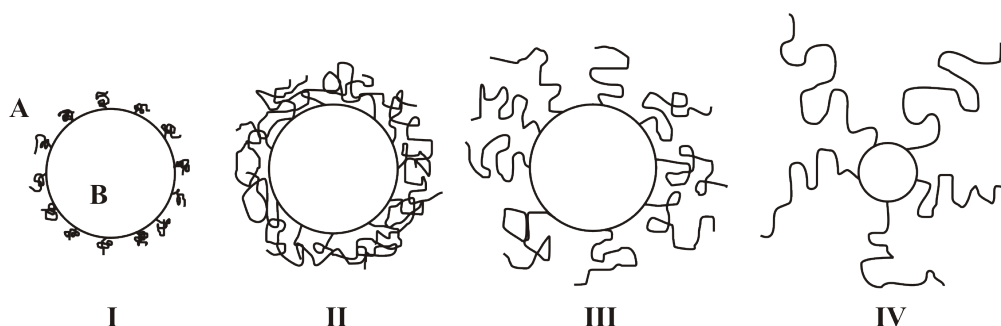
Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό η ακτίνα του μικκυλίου καθώς και το πάχος του κελύφους του εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού της διαλυτής συστάδας, N_A και τον αριθμό συσσωμάτωσης, Z . Αντίθετα ο αριθμός συσσωμάτωσης εξαρτάται μόνο από το βαθμό πολυμερισμού της αδιάλυτης συστάδας, N_B .

$$R \sim N_A^{3/5} Z^{1/5} \quad (20)$$

$$L \sim Z^{1/5} N_A^{3/5} \quad (21)$$

$$Z \sim N_B^{4/5} \quad (22)$$

Οι Zhulina και Birshtein αναγνώρισαν τέσσερεις τύπους μικκυλιακών δομών (Σχήμα 6), ανάλογα με τη σύσταση του συμπολυμερούς.



Σχήμα 1.6. Δομή των τεσσάρων τύπων μικκυλίων κατά τη θεωρία των Zhulina και Birshtein.

Οι προβλέψεις τους συνοψίζονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1.2. Προβλέψεις μικκυλιακών χαρακτηριστικών από τους Zhulina και Birshtein.

Τύπος	Σύσταση Συμπολυμερούς	R_c	L	Z
I	$N_A < N_B^{v/6}$	$N_B^{2/3}$	N_A^v	N_B
II	$N_B < N_A < N_B^{(1+2v)/6v}$		$N_A N_B^{(v-1)/6v}$	
III	$N_B^{(1+2v)/6v} < N_A < N_B^{(1+2v)/5v}$	$N_B N_A^{-2v/(1+2v)}$	$N_A^{3v/(3v+1)}$	$N_B^2 N_A^{-6v/(1+2v)}$
IV	$N_A > N_B^{(1+2v)/5v}$	$N_B^{3/5}$	$N_A^v N_B^{2(1-v)/5}$	$N_B^{4/5}$

v είναι ο εκθέτης του Flory στη σχέση μεταξύ της γυροσκοπικής ακτίνας και του μοριακού βάρους. ($v=0,5$ σε διαλύτη Θ και $0,588$ σε καλό διαλύτη)

Στο πρώτο μοντέλο I, το συμπολυμερές AB έχει πολύ μεγάλη περιεκτικότητα στο συστατικό B. Έτσι οι κλάδοι του ομοπολυμερούς A που περιέχουν N_A μονομερικά στοιχεία συμπεριφέρονται ως απομονωμένες αλυσίδες, έχοντας το ένα άκρο τους ενωμένο με τον πυρήνα. Η μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους για κάθε μονομερές σ , η ακτίνα του πυρήνα R_c

και ο αριθμός συσσωμάτωσης Z εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των μονομερικών στοιχείων του B , N_B . Στο μοντέλο II, η προηγούμενη κατάσταση παραμένει, παρόλο που παρατηρείται μία αύξηση του N_A και επομένως και του πάχους της κορώνας. Στο μοντέλο III, στο οποίο $N_A \sim N_B$, τα μονομερικά στοιχεία της A συστάδας αυξάνονται σε σχέση με τα N_B και οι μικκυλιακοί παράμετροι εξαρτώνται πλέον και από το N_A . Έτσι η παράμετρος σ αυξάνει με την αύξηση του N_A , ενώ η ακτίνα R_c και το Z ελαττώνονται με την αύξηση του N_A . Τέλος, στο μοντέλο IV, το συμπολυμερές αποτελείται κυρίως από τη συστάδα A . Έτσι τώρα, λόγω της καμπυλότητας του πυρήνα κάθε ομοπολυμερική αλυσίδα του A καταλαμβάνει μεγαλύτερη περιοχή στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την εξάλειψη της εξάρτησης των παραμέτρων R_c , σ και Z από το N_A .

Αστεροειδές μοντέλο, αντίστοιχο με αυτό των Daoud και Cotton προτάθηκε και από τον Halperin. Σύμφωνα με αυτό η ακτίνα των μικκυλίων μεταβάλλεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$R \sim N_A^{3/5} N_B^{4/25} \quad (23)$$

Στην περίπτωση αυτή η συστάδα A επηρεάζει καθοριστικά το μέγεθος των μικκυλίων.

Οι κλιμακωτές θεωρίες για τον προσδιορισμό του προφίλ της συγκέντρωσης των πολυμερών και την πρόβλεψη της ελεύθερης ενέργειας των μικκυλίων βρίσκουν εφαρμογή μόνο σε μακρομοριακές αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους σε καλούς διαλύτες. Τα μοντέλα αυτά δεν περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις πολυμερούς/διαλύτη και δεν παρέχουν απόλυτες τιμές των διαφόρων παραμέτρων των μικκυλίων, αλλά απλά περιγράφουν τον τρόπο με τον οποίο αυτές εξαρτώνται από τη σύσταση των συμπολυμερών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν πιο λεπτομερειακά μοντέλα βασισμένα σε υπολογισμούς μέσου πεδίου και προσομοιώσεις.

1.6.2. Θεωρίες μέσου πεδίου

Με τη βοήθεια των θεωριών μέσου πεδίου είναι δυνατό να υπολογιστούν τα προφίλ συγκέντρωσης των μικκυλίων. Οι Noolandi και Hong παρήγαγαν εξισώσεις για την πρόβλεψη των μικκυλιακών ιδιοτήτων ελαχιστοποιώντας την ελεύθερη ενέργεια ενός απομονωμένου σφαιρικού μικκυλίου. Χρησιμοποιώντας τα γνωστά μοριακά χαρακτηριστικά των συμπολυμερών, τη συγκέντρωση των μικκυλίων και κάνοντας μία απλή προσέγγιση της διεπιφανειακής τάσης μεταξύ πυρήνα και κελύφους του μικκυλίου κατέληξαν στις παρακάτω σχέσεις σχετικά με την ακτίνα του πυρήνα και τον αριθμό συσσωμάτωσης:

$$R_c \sim N_B^{0,64} \quad (24)$$

$$Z \sim N_B^{0,9} \quad (25)$$

Οι προβλέψεις αυτές επιβεβαιώθηκαν στα μικκύλια, που προέκυψαν από συμπολυμερή πολυστυρενίου-b-πολυβουταδιενίου σε διαλύτη επτάνιο, ο οποίος είναι εκλεκτικός για τη συστάδα του πολυβουταδιενίου. Η θεωρία αυτή τροποποιήθηκε αργότερα από τον Leibler υπολογίζοντας την ελεύθερη ενέργεια, όχι ενός απομονωμένου, αλλά ολοκλήρου του μικκυλιακού συστήματος. Επέκταση των υπολογισμών αυτών σε μίγματα συμπολυμερών και ομοπολυμερών σε εκλεκτικό διαλύτη παρουσιάστηκαν από τους Mayes και Olvera de la Cruz.

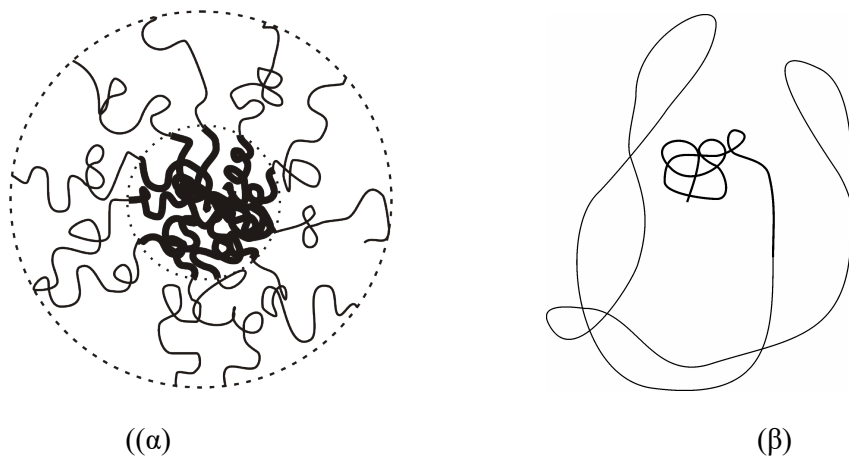
Οι Nagarajan και Ganesh θεώρησαν ότι το σύστημα συμπολυμερούς-διαλύτη συμπεριφέρεται ως ένα πολυμοριακό σύστημα το οποίο αποτελείται από μόρια του εκλεκτικού διαλύτη και μικκύλια του συμπολυμερούς διαφόρων μεγεθών που το καθένα συμπεριφέρεται σαν ένα ξεχωριστό συστατικό. Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν οι μοριακοί όγκοι του διαλύτη, v_s , και των δύο συστάδων, v_A και v_B αντίστοιχα. Σύμφωνα με τη θεώρηση αυτή οι αποτελεσματικοί αριθμοί των δομικών μονάδων δεν είναι πλέον N_A και N_B , αλλά $N_A' = v_A/v_s$ και $N_B' = v_B/v_s$. Ύστερα από πειραματικές μελέτες και λεπτομερείς υπολογισμούς εστιάζοντας κυρίως στα συμπολυμερή πολυαιθυλενοξειδίου-b-πολυπροπυλενοξειδίου, PEO-b-PPP, βρέθηκε, σε αντίθεση με τις προηγούμενες θεωρίες, ότι το κέλυφος που αποτελείται από τη συστάδα του πολυμερούς που είναι διαλυτή στο συγκεκριμένο διαλύτη, έχει ισχυρή επίδραση στις μικκυλιακές παραμέτρους και ειδικότερα όταν ο διαλύτης είναι πολύ καλός γι' αυτή τη συστάδα.

Πολλές άλλες θεωρητικές προσεγγίσεις έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία προσπαθώντας να οδηγήσουν στην περιγραφή της συμπεριφοράς συγκεκριμένων μικκυλιακών συστημάτων.

1.7. Μορφολογία μικκυλίων

Στις περισσότερες των περιπτώσεων τα μικκύλια έχουν σφαιρικό σχήμα. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί και σε προηγούμενες παραγράφους το μικκύλιο αποτελείται από δύο ομόκεντρες, σφαιρικές περιοχές, τον πυρήνα, ο οποίος σχηματίζεται από τις αλυσίδες των αδιάλυτων συστάδων και το κέλυφος, το οποίο διογκώνεται από έναν υψηλής εκλεκτικότητας διαλύτη. Τα μικκύλια μπορεί να είναι είτε πολυμοριακά (σχήμα 7α), είτε μονομοριακά (σχήμα 7β). Στην τελευταία περίπτωση, εξαιτίας διαφόρων θερμοδυναμικών και στερεοχημικών λόγων δεν ευνοείται ο σχηματισμός πολυμοριακών δομών, αλλά η

αδιάλυτη συστάδα συρρικνώνεται και περιβάλλεται από τη διαλυτή, ώστε να σταθεροποιηθεί η δομή.



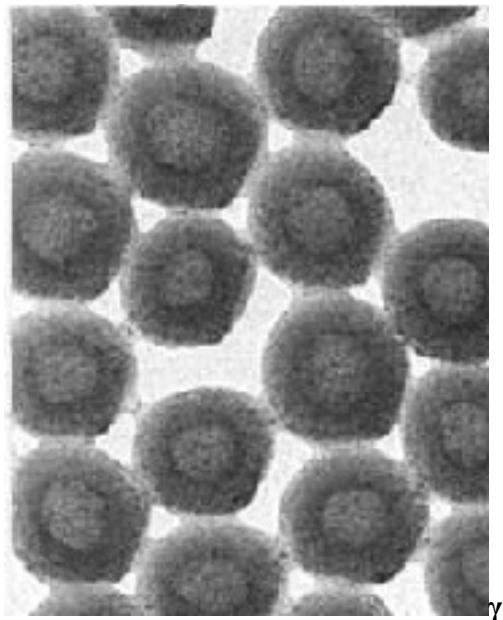
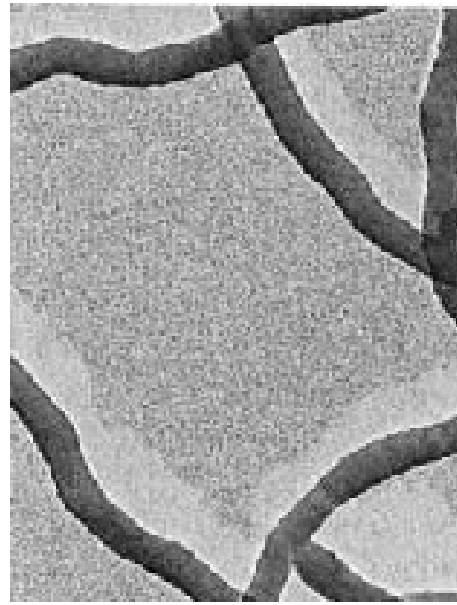
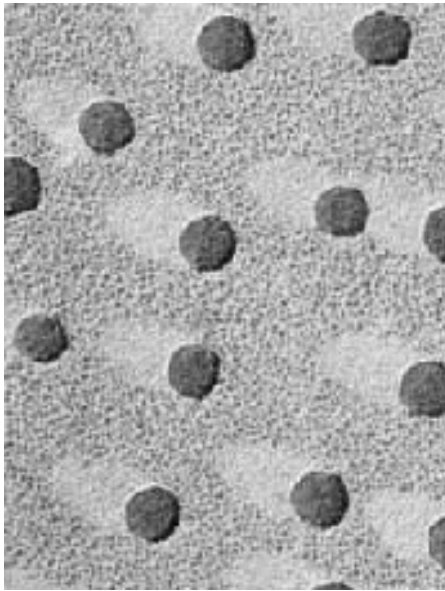
Σχήμα 1.7. Δομή (α) πολυμοριακού και (β) μονομοριακού μικκυλίου.

Εκτός από τα σφαιρικά μικκύλια έχουν παρατηρηθεί και άλλες πιο εξωτικές δομές, που εμπλουτίζουν το μορφολογικό χάρτη των μικκυλίων. Ιδιαίτερα σημαντική στο πεδίο του καθορισμού της μορφολογίας των μικκυλίων ήταν η συμβολή του Eisenberg και των συνεργατών του. Εξέτασαν μικκύλια, που προήλθαν από κατά συστάδες συμπολυμερή πολυστυρενίου, PS, και πολυ(ακρυλικού οξέος), PAA, με βαθμό πολυμερισμού για το PS σταθερό και ίσο προς 200 και για το PAA μεταβαλλόμενο από 4 ως 21. Παρατηρήθηκαν μεταπτώσεις από σφαίρες σε ράβδους (κυλίνδρους) και ακολούθως σε κυστίδια με τη σταδιακή μείωση του μήκους της συστάδας του PAA (σχήμα 8).

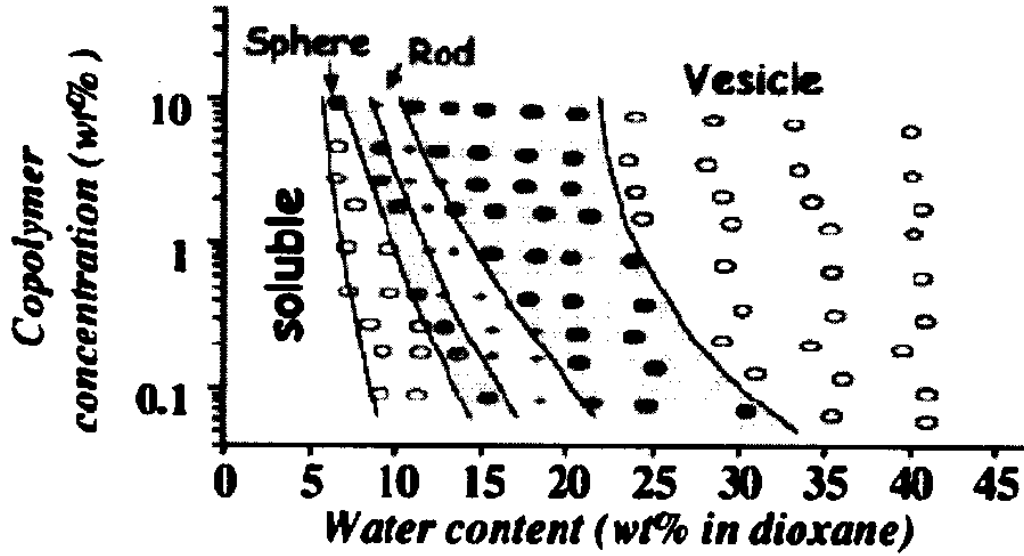
Η μορφολογία των μικκυλίων εξαρτάται από τους παρακάτω παράγοντες:

- α. το βαθμό επέκτασης των αλυσίδων του πυρήνα
- β. τη διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ πυρήνα και κελύφους και
- γ. την άπωση των αλυσίδων που σχηματίζουν το κέλυφος

Αλλαγή σε κάποια από αυτές τις παραμέτρους οδηγεί σε αλλαγή της ελεύθερης ενέργειας των μικκυλίων. Αν αυτή η αλλαγή είναι τέτοια, ώστε τα μικκύλια να είναι θερμοδυναμικά ασταθή τότε αυτά αλλάζουν τη μορφολογία τους για να προκύψουν σταθερές δομές. Η επίδραση της προσθήκης νερού σε διαλύματα συμπολυμερούς PS-b-PAA σε διοξάνιο στη μορφολογία των σχηματιζόμενων μικκυλίων με πυρήνα τις αλυσίδες του PS δίνεται στο σχήμα 9.

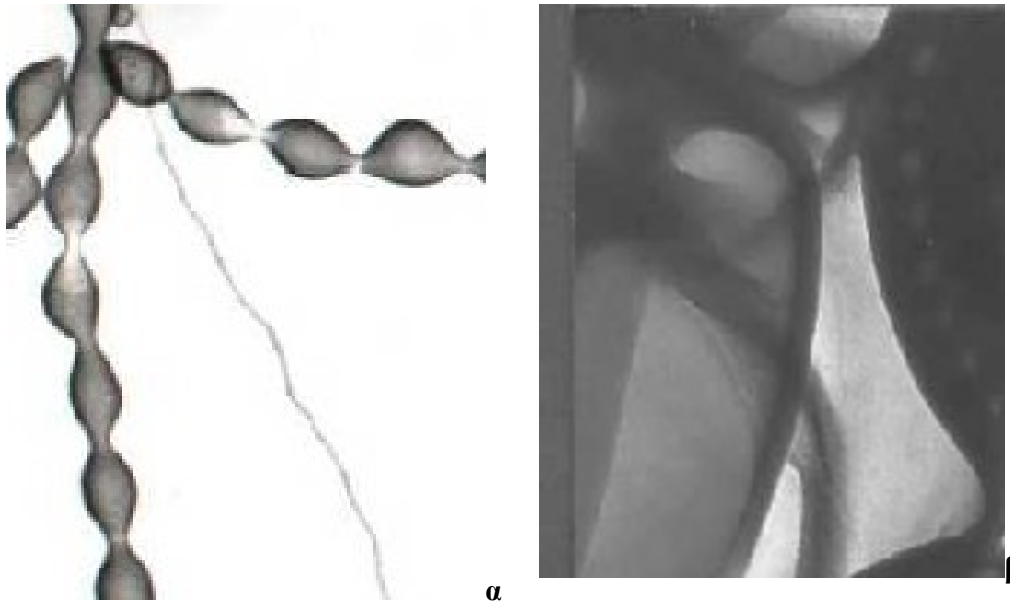


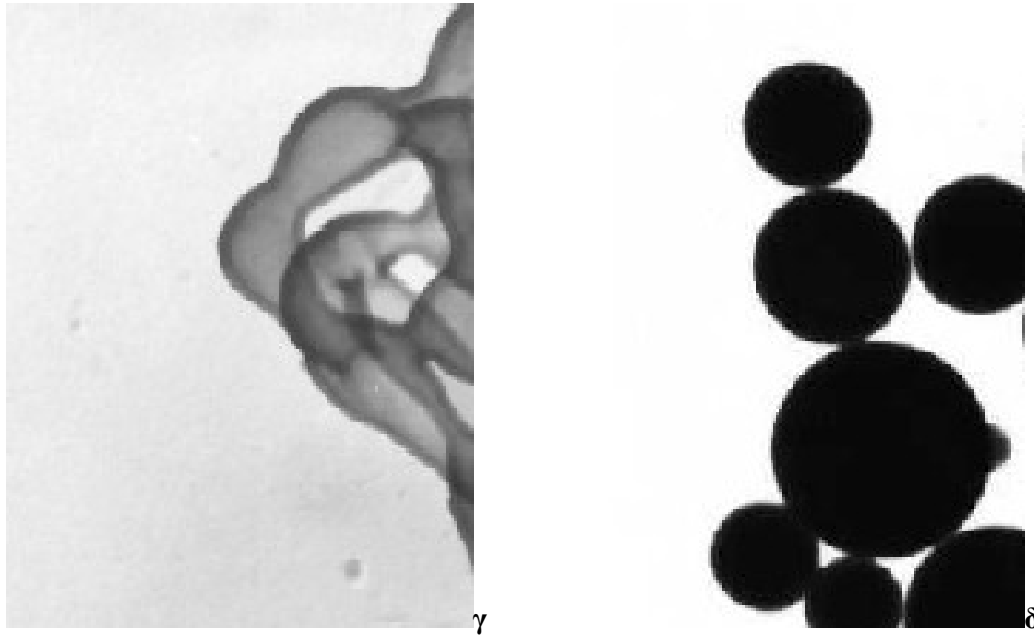
Σχήμα 1.8. Σφαιρική (α), κυλινδρική (β) και κυστιδιακή (γ) μορφολογία συμπολυμερών PS-*b*-PAA.



Σχήμα 1.9. Διάγραμμα φάσεων του συμπολυμερούς $PS_{310}\text{-}b\text{-}PAA_{52}$ (οι δείκτες είναι οι βαθμοί πολυμερισμού των συστάδων) σε μίγματα διοξάνιου/νερού. Οι σκιασμένες περιοχές μεταξύ σφαιρών και ράβδων, καθώς και μεταξύ ράβδων και κυστιδίων είναι περιοχές συνύπαρξης και των δύο μορφολογιών.

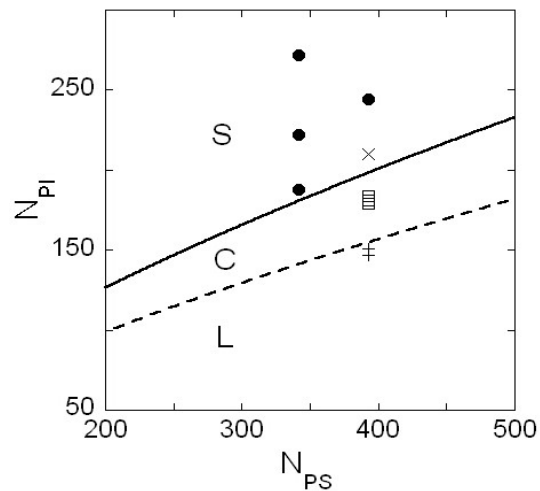
Άλλες πιο εξωτικές μορφολογίες έχουν επίσης παρουσιασθεί σε crew-cut μικκύλια, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 10.



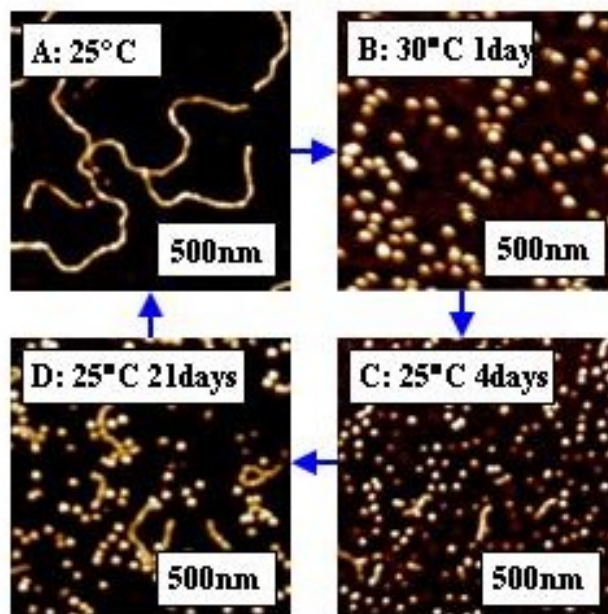


Σχήμα 1.10. Εξωτικές μορφολογίες από crew-cut μικρόλια: α. Baroclinic σωλήνες, β. κυστίδια με εξωτερικούς σωλήνες, γ. διασυνδεδεμένοι σωλήνες (ο εφιάλτης των υδραυλικών) και δ. μεγάλες μικκυλιακές δομές.

Πρόσφατα έχει αναφερθεί από τους Rubinstein και Sheiko διάγραμμα φάσεων για τα κατά συστάδες συμπολυμερή πολυστυρενίου και πολυισοπρενίου, PS-b-PI, σε επτάνιο, που είναι εκλεκτικός διαλύτης για τη συστάδα του πολυισοπρενίου. Το διάγραμμα αυτό δίνεται στο σχήμα 11 και συσχετίζει το βαθμό πολυμερισμού του πολυισοπρενίου με αυτόν του πολυστυρενίου.



Σχήμα 1.11. Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερή PS-*b*-PI σε επτάνιο. Η συνεχής γραμμή δείχνει τα όρια μεταξύ σφαιρικών και κυλινδρικών δομών, ενώ η διακεκομμένη τα όρια μεταξύ κυλινδρικών και κυστιδιακών δομών. Τα σημεία στο διάγραμμα αποτελούν πειραματικά αποτελέσματα για σφαιρικά, S, (●), κυλινδρικά, C, (□) και κυστιδιακά, L, (+) μικκύλια, καθώς και για συνύπαρξη σφαιρικών και κυλινδρικών μικκυλίων.



Σχήμα 1.12. Μετάπτωση κυλινδρικής μορφολογίας μικκυλίων σε σφαίρες με θέρμανση από τους 25 στους 30°C. Η μετάπτωση είναι αντιστρεπτή με ψύξη οι σφαίρες μετατρέπονται πάλι σε κυλίνδρους.

Τα όρια διαχωρισμού των διαφόρων μορφολογιών επηρεάζονται από τη θερμοκρασία με αποτέλεσμα να είναι δυνατές μεταπτώσεις ανάμεσα σε διαφορετικές δομές με αλλαγή της θερμοκρασίας. Έτσι στο σχήμα 12 φαίνονται από μικροσκοπικές παρατηρήσεις η μετάπτωση από κυλίνδρους σε σφαίρες με θέρμανση από τους 25 στους 30°C και αντίστροφα από σφαίρες σε κυλίνδρους με ψύξη.

1.8. Μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών σε οργανικό διαλύτη

Η μικκυλίωση των κατά συστάδες συμπολυμερών σε οργανικό διαλύτη είναι μία ενθαλπικά οδηγούμενη πορεία. Στην κατηγορία αυτή μελετώνται μικκύλια, που σχηματίζονται από συμπολυμερή με δύο υδρόφοβες συστάδες ή με μία υδρόφοβη και μία υδρόφιλη συστάδα. Στην τελευταία περίπτωση τα συμπολυμερή χαρακτηρίζονται ως

αμφίφιλα και τα μικκύλια, που σχηματίζονται ονομάζονται ανάστροφα (reverse micelles), γιατί ο πυρήνας τους σχηματίζεται από το υδρόφιλο συστατικό.

1.8.1. Μικκύλια από διπλά υδρόφοβα συμπολυμερή σε οργανικό διαλύτη

Η μικκυλιακή συμπεριφορά των διυδρόφοβων συμπολυμερών καθορίζονται από την ποιότητα του εκλεκτικού διαλύτη και τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσει με τις επιμέρους συστάδες. Αυτό το γεγονός γίνεται εύκολα αντιληπτό με την μελέτη της μικκυλιακής συμπεριφοράς των κατά συστάδες συμπολυμερών πολυστυρενίου και πολυ(μεθακρυλικού δεκαοκτυλεστέρα), PS-b-PSMA. Σε διαλύτη οξικό μεθυλεστέρα σχηματίζονται πολυμοριακά μικκύλια, ενώ σε οξικό αιθυλεστέρα υπάρχει η τάση σχηματισμού μονομοριακών μικκυλίων.

Σημαντική είναι επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας στο βαθμό που αυτή επηρεάζει την τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Αυτή η εξάρτηση καθορίζει την τιμή της CMT σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση, καθώς επίσης και την τιμή CMC σε μία ορισμένη σταθερά θερμοκρασία. Σε συμπολυμερή, στα οποία η μία συστάδα είναι πολυστυρένιο και η άλλη τυχαίο συμπολυμερές αιθυλενίου/προπυλενίου σε διαλύτη αλκάνια βρέθηκε ότι η CMC μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

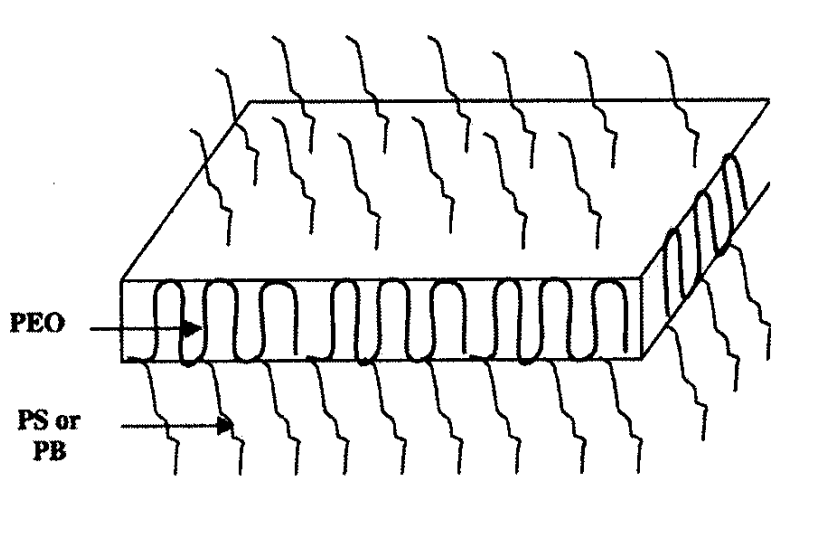
Η βιβλιογραφία στο πεδίο αυτό είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη αναφερόμενη κυρίως σε στυρενικά, διενικά και (μεθ)ακρυλικά συμπολυμερή.

1.8.2. Μικκύλια από αμφίφιλα συμπολυμερή σε οργανικό διαλύτη

Στην κατηγορία αυτή μελετώνται συμπολυμερή, τα οποία έχουν ως υδρόφιλη συστάδα πολυαιθυλενοξείδιο, PEO, πολυ(μεθακρυλικό οξύ), PMAA, πολυ(ακρυλικό οξύ), PAA, και τεταρτοταγή άλατα της πολυ(2-βινυλο πυριδίνης), P2VP ή πολυ(4-βινυλο πυριδίνης), P4VP.

Τα περισσότερα μελετημένα συστήματα περιλαμβάνουν συμπολυμερή με υδρόφιλη συστάδα το PEO, ενώ η υδρόφοβη είναι πολυστυρένιο, πολυβουταδιένιο, PB ή πολυπροπυλενοξείδιο, PPO. Χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτών των συμπολυμερών είναι ότι κατά την οργάνωση των αλυσίδων του PEO στον πυρήνα των μικκυλίων αυτές κρυσταλλώνονται. Η παράμετρος κλειδί που καθορίζει την πορεία της μικκυλίωσης είναι η ύπαρξη ή μη νερού στο διάλυμα. Έτσι συμπολυμερή PS-b-PEO σε κυκλοπεντάνιο σχηματίζουν αστεροειδή μικκύλια με βαθμό συσσωμάτωσης που κυμαίνεται από 17 ως 100 ανάλογα με τη συγκέντρωση του συμπολυμερούς και την ποσότητα νερού στο διάλυμα. Απουσία νερού οι συστάδες του PEO οργανώνονται καλύτερα σε φυλλοειδείς κρυσταλλικές

δομές με αναδίπλωση των μακρομοριακών αλυσίδων. Οι φυλλοειδείς αυτές διατάξεις περιβάλλονται από τις αλυσίδες του PS δημιουργώντας σταθερές μικκυλιακές δομές, όπως φαίνεται στο σχήμα 13. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα συμπολυμερή PB-b-PEO.



Σχήμα 1.13. Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων από συμπολυμερή PS-b-PEO ή PB-b-PEO.

Η μικκυλιακή συμπεριφορά των κατά συστάδες συμπολυμερών PS-b-PMAA και PS-b-PAA μελετήθηκε από την ομάδα του Eisenberg. Τα συμπολυμερή είχαν συνήθως συστάδες PS μεγάλου σχετικά μοριακού βάρους, ενώ οι αντίστοιχες αλυσίδες των πολυοξέων ήταν εξουδετερωμένες με αλκάλια νατρίου ή κασίου. Σε διάφορους διαλύτες, όπως τολουόλιο και τετραχλωράνθρακα σχηματίζονται σφαιρικά και σταθερά μικκύλια με ιοντικούς πυρήνες, που έχουν ακτίνα ανάλογη του $N_B^{3/5}$.

Κατά συστάδες συμπολυμερή PMMA-b-PAA με τις αλυσίδες PAA να βρίσκονται στη μορφή του οξέος έδωσαν μικκύλια σε οξικό κανονικό βουτυλεστέρα, ο οποίος είναι μη διαλύτης για το PAA και διαλύτης-Θ για το PMMA. Στην περίπτωση αυτή βρέθηκε ότι $R_h \sim N_{PMMA}^{0.5} N_{PAA}^{0.09}$.

Συμπολυμερή με υδρόφιλες συστάδες τεταρτοταγή άλατα της P2VP ή της P4VP και υδρόφοβες συστάδες PS έχουν δώσει επίσης ανάστροφα μικκύλια σε τολουόλιο, που είναι εκλεκτικός για τις αλυσίδες PS. Η ικανότητα των ομάδων της πυριδίνης να συμπλοκοποιούν μέταλλα έδωσε τη δυνατότητα σύνθεσης μεταλλικών νανοσωματιδίων.

1.9. Μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών σε υδατικό διάλυμα

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή που μπορούν να σχηματίσουν μικκύλια σε νερό διακρίνονται σε δύο διαφορετικές ομάδες, τα αμφίφιλα και τα διυδρόφιλα (ή διπλά υδρόφιλα) κατά συστάδες συμπολυμερή.

Τα αμφίφιλα συμπολυμερή αποτελούνται από μία υδρόφοβη, μη υδατοδιαλυτή συστάδα, που αυτοοργανώνεται αυθόρμητα σε υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας τον πυρήνα του μικυλλίου και από μία υδρόφιλη συστάδα που αποτρέπει την καθίζηση των συσσωματωμάτων. Η υδρόφιλη συστάδα μπορεί να είναι ιοντισμένη ή όχι.

Η δομή των διυδρόφιλων κατά συστάδες συμπολυμερών αποτελείται από δύο διαφορετικές υδρόφιλες συστάδες. Η μία συστάδα, έπειτα από φυσική ή χημική μετατροπή ουσιαστικά γίνεται αδιάλυτη στο υδατικό διάλυμα, καθώς το συμπολυμερές παραμένει εν διαλύσει εξαιτίας της υδροφιλικότητας της άλλης συστάδας.

1.9.1. Μικκύλια από αμφίφιλα μη ιοντικά κατά συστάδες συμπολυμερή σε υδατικό διάλυμα

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται συμπολυμερή που έχουν μία μη ιοντική υδατοδιαλυτή συστάδα όπως τα PEO, πολυ(μεθυλο βινυλαιθέρα), PMVE, ή πολυισοπροπυλακρυλαμίδιο, PNIPAM, και μία υδρόφοβη συστάδα, όπως PS, PI, PB, PMMA, πολυαλκυλενοξείδια κλπ.

Αναμφισβήτητα η περισσότερο μελετημένη ομάδα συμπολυμερών είναι αυτή που συνδυάζει το PEO ως υδατοδιαλυτή συστάδα και ένα πολυαλκυλενοξείδιο, συνήθως πολυπροπυλενοξείδιο, PPO, ή πολυβουτυλενοξείδιο, PBO, ως υδρόφοβη. Ειδικά για τα συμπολυμερή PEO-b-PPO έχουν γίνει μετρήσεις σε πλήθος δειγμάτων με διαφορετικές συστάσεις και μοριακά βάρη με αποτέλεσμα να έχουν προκύψει συσχετίσεις μεταξύ των μοριακών χαρακτηριστικών και των μικκυλιακών παραμέτρων, όπως οι τιμές CMC και CMT, ο βαθμός συσσωμάτωσης, το μέγεθος των μικκυλίων και η ενθαλπία μικκυλίωσης. Σε περίπτωση ύπαρξης σφαιρικών μικκυλίων οι πυρήνες του PPO περιβάλλονται από ένα πυκνό στρώμα PEO και από ένα εξωτερικό κέλυφος εύκαμπτων αλυσίδων PEO.

Τα συμπολυμερή PS-b-PEO έχουν επίσης μελετηθεί εκτενώς. Ο βαθμός συσσωμάτωσης βρέθηκε να αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους σε σταθερή σύσταση και με τη μείωση της περιεκτικότητας σε PEO υπό σταθερό μοριακό βάρος. Δύο ήταν τα κύρια χαρακτηριστικά γνωρίσματα των συγκεκριμένων μικκυλιακών συστημάτων. Το πρώτο αναφέρεται στην ύπαρξη «παγωμένων» μικκυλιακών δομών. Οι δομές αυτές δε χαρακτηρίζονται ως δομές ισορροπίας, εξαιτίας της μεγάλης θερμοκρασίας υαλώδους

μετάπτωσης των αλυσίδων PS, που βρίσκονται στον πυρήνα των μικκυλίων. Το δεύτερο χαρακτηριστικό είναι η εμφάνιση διαμικκυλιακής συσσωμάτωσης και η ύπαρξη μεγάλων συσσωματωμάτων (μικκυλιακών πλειάδων). Οι δομές αυτές σχηματίζονται από συμπύκνωση μικρότερων σφαιρικών μικκυλίων. Οι μικκυλιακές αυτές πλειάδες μπορούν να διασπαστούν με προσθήκη μικρής ποσότητας καλού διαλύτη, όπως το τολουόλιο ή με ανόργανα άλατα, τα οποία μπορούν να αλληλεπιδράσουν με τις αλυσίδες του PEO.

Συμπολυμερή PEO με άλλες υδρόφοβες συστάδες, όπως PI, πολυαμινοξέα και πολυεστέρες έχουν επίσης παρασκευασθεί και μελετηθεί ως προς την ικανότητα σχηματισμού μικκυλίων. Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα συμπολυμερή με πολυ(ε-καπρολακτόνη), PCL, γιατί είναι βιοσυμβατά και όσον αφορά τη συστάδα της PCL βιοαποικοδομίσιμα. Εξαιτίας των ιδιοτήτων αυτών τα μικκύλια από τα συμπολυμερή αυτά έχουν βρει εφαρμογή ως φορείς και συστήματα σταδιακής αποδέσμευσης φαρμάκων.

Άλλες υδρόφιλες συστάδες, όπως οι PMVE και PNIPAM έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε αμφίφιλα συμπολυμερή. Τα δύο αυτά πολυμερή εμφανίζουν μείωση της διαλυτότητάς τους στο νερό με αύξηση της θερμοκρασίας, οπότε στην περίπτωση αυτή υπάρχει τάση σχηματισμού διαμικκυλιακών συσσωματωμάτων (πλειάδες). Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό, καθώς με μείωση της θερμοκρασίας αυξάνεται και πάλι η διαλυτότητα των αλυσίδων και περιορίζεται ο σχηματισμός πλειάδων.

1.9.2. Μικκύλια από αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή που περιέχουν μία ιοντική συστάδα σε υδατικό διάλυμα

Στην κατηγορία αυτή εντάσσονται συμπολυμερή που έχουν μία ιοντική υδατοδιαλυτή συστάδα, είτε ανιοντική, όπως PMAA ή PAA, είτε κατιοντική, όπως τεταρτοταγή άλατα της P2VP, της P4VP ή πολυ(αμινο μεθακρυλικών εστέρων). Η μικκυλιακή συμπεριφορά αυτών των συμπολυμερών είναι γενικά πολύπλοκη, καθώς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το pH του διαλύματος, η ιοντική ισχύς, η ύπαρξη άλλου διαλύτη συμβατού με το νερό, ο βαθμός διάστασης των ιοντικών ομάδων κλπ.

Ιδιαίτερα μελετήθηκαν τα κατά συστάδες συμπολυμερή PS-b-PAA και κυρίως τα ασύμμετρα συμπολυμερή με μεγάλες συστάδες PS και πολύ μικρές συστάδες PAA. Τα μικκύλια που προέκυψαν από τις δομές αυτές (crew-cut μικκύλια) έδωσαν διάφορες μορφολογίες, ξεκινώντας από σφαίρες και συνεχίζοντας σε κυλίνδρους και κυστίδια, καθώς και σε άλλες πιο πολύπλοκες μορφολογίες με τη σταδιακή μείωση του λόγου PAA/PS, με την προσθήκη αλάτων ή με την αλλαγή της ποιότητας του εκλεκτικού διαλύτη.

Στα συμπολυμερή PS-b-PMAA βρέθηκε μία μεγάλη αύξηση της υδροδυναμικής ακτίνας καθώς οι τιμές του pH αυξάνονται από 5 σε 10. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στο σταδιακό ιοντισμό των καρβοξυλίων της συστάδας του PMAA και τη συνεπακόλουθη άπωση των ομώνυμα φορτισμένων συστάδων με αποτέλεσμα τη διόγκωση του κελύφους των μικκυλιακών δομών. Βρέθηκε ότι ο βαθμός ιοντισμού των αλυσίδων PMAA είναι μεγαλύτερος όσο πιο μακριά βρίσκονται οι καρβοξυλικές ομάδες από τη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους.

Στα συμπολυμερή με συστάδες PAA ή PMAA η διαδικασία μικκυλίωσης είναι ευαίσθητη στο pH του διαλύματος. Αν η ιοντική συστάδα αντικατασταθεί από άλλη, η οποία είναι ισχυρό οξύ, όπως το σουλφονωμένο πολυστυρένιο, PSS, και ο σουλφονωμένος πολυ(μεθακρυλικός γλυκιδυλεστέρας), PGMAS τότε το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει την πορεία της μικκυλίωσης.

Τα παραδείγματα αμφίφιλων συμπολυμερών με κατιοντικά φορτισμένη συστάδα είναι σχετικά περιορισμένα. Αρχικά είχαν εξεταστεί συμπολυμερή με συστάδες τεταρτοταγή άλατα της P2VP και της P4VP και πρόσφατα με συστάδες πολυ(αμινο μεθακρυλικών εστέρων). Συμπολυμερή PS-b-P4VP μετά τη μετατροπή των ομάδων πυριδίνης σε τεταρτοταγή άλατα μελετήθηκαν σε διαλύτη νερό, καθώς και σε μίγματα με μεθανόλη. Έγινε δυνατό να παρασκευαστούν crew-cut μικκύλια από συμπολυμερή με μεγάλες συστάδες PS. Τα δείγματα διαλύθηκαν σε διμεθυλοφορμαμίδιο και ακολούθησε διαπίδυση (dialysis) έναντι νερού.

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η εργασία που γίνεται χρησιμοποιώντας πολυ(μεθακρυλικούς εστέρες) με πλευρικές αμινομάδες, όπως ο πολυ(μεθακρυλικός διμεθυλαμινοαιθυλεστέρας), PDMAEMA, ο πολυ(μεθακρυλικός διαιθυλαμινοαιθυλεστέρας), PDEAEMA και ο πολυ(μεθακρυλικός N-μορφολινοαιθυλεστέρας), PMEMA. Οι συστάδες αυτές εμφανίζουν διαλυτότητα που επηρεάζεται από το pH του διαλύματος και τη θερμοκρασία με αποτέλεσμα η μικκυλιακή συμπεριφορά να επηρεάζεται έντονα από αυτές τις παραμέτρους. Τα δυσσταδικά συμπολυμερή PEO-b-PDMAEMA και PEO-b-PDEAEMA μελετήθηκαν συστηματικά. Μετρήσεις θολωσιμετρίας, έδειξαν ότι για το συμπολυμερές PEO-b-PDMAEMA (με $M_{PEO} \sim 2K$ και $M_{PDMAEMA} \sim 10K$) η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται εν διαλύσει (ονομάζεται χαμηλότερη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, Lower Critical Solution Temperature, LCST) βρίσκεται στην περιοχή θερμοκρασιών 60-80 °C. Η μεγαλύτερη τιμή της LCST του συμπολυμερούς, σε σχέση με εκείνη του ομοπολυμερούς PDMAEMA (32-53 °C), οφείλεται στην έντονη υδροφιλικότητα της συστάδας του PEO. Πριν από την καταβύθιση του συμπολυμερούς,

στους 55 °C, σχηματίστηκαν μικκύλια με σχετικά υδρόφιλους πυρήνες από PDMAEMA, όπως έδειξαν πειράματα φασματοσκοπίας NMR. Η διαδικασία της μικκυλίωσης ήταν αντιστρεπτή με τη μεταβολή της θερμοκρασίας.

Σε αντίθεση με το PEO-b-PDMAEMA, το συμπολυμερές PEO-b-PDEAEMA σχηματίζει μικκύλια σε θερμοκρασία δωματίου, με ρύθμιση της βασικότητας του υδατικού διαλύματος. Σε όξινο υδατικό διάλυμα (pH=2), το πολυμερές είναι μοριακά διαλυμένο καθώς η συστάδα του DEAEMA είναι πλήρως πρωτονιωμένη και συμπεριφέρεται ως θετικά φορτισμένος πολυηλεκτρολύτης. Εντούτοις, ρυθμίζοντας το pH του διαλύματος στην τιμή 9, η συστάδα του DEAEMA αποπρωτιώνεται με συνέπεια να γίνεται υδρόφοβη και να αποτελεί τον πυρήνα των αυθόρμητα σχηματιζόμενων μικκυλίων.

1.9.3. Μικκύλια από διπλά υδρόφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή

Διπλά υδρόφιλα ή διυδρόφιλα είναι εκείνα τα συμπολυμερή τα οποία έχουν δύο διαφορετικές υδατοδιαλυτές συστάδες. Συνεπώς είναι μοριακά διαλυτές σε υδατικό διάλυμα. Ο αμφιφιλικός χαρακτήρας τους και άρα η τάση σχηματισμού μικκυλίων εμφανίζεται υπό την επίδραση κάποιου εξωτερικού παράγοντα, όπως είναι το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς. Αλλαγή σε μία από αυτές τις παραμέτρους είναι δυνατό να μετατρέψει τη μία από τις δύο συστάδες σε υδρόφοβη επάγοντας το σχηματισμό μικκυλίων. Σχηματισμός μικκυλίων είναι δυνατό να παρατηρηθεί και μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ αντίθετα φορτισμένων αλυσίδων, μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων με επιφανειοδραστικές ουσίες ή μέσω συμπλοκοποίησης με ιόντα μετάλλων.

Μπορούν να διακριθούν δύο γενικές κατηγορίες διυδρόφιλων συμπολυμερών. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει συμπολυμερή, στα οποία η μία συστάδα είναι μη ιοντική, ενώ η δεύτερη συμπολυμερή στα οποία και οι δύο συστάδες είναι ιοντικές. Κλασικό παράδειγμα που ανήκει στην πρώτη κατηγορία είναι τα συμπολυμερή PEO-b-P2VP. Οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι μοριακά διαλυμένες σε pH<5, αλλά σχηματίζουν μικκύλια σε μεγαλύτερες τιμές pH. Σε δείγματα με μεγάλη περιεκτικότητα σε P2VP μικκυλίωση παρατηρήθηκε μόνο σε μία στενή περιοχή τιμών P2VP γύρω από το pKa της P2VP. Επίσης μελετήθηκαν μορφολογικές μεταπτώσεις από σφαίρες σε κυλίνδρους και κυστίδια κατά τη σταδιακή αποπρωτονίωση των δομικών μονάδων της P2VP και την επικράτηση του υδρόφοβου χαρακτήρα του πολυμερούς. Από τα συστήματα αυτά έχει επιτευχθεί ο

σχηματισμός γιγάντιων κυστιδίων με διαστάσεις 5-10 μm , τα οποία είναι σταθερά σε $\text{pH}>4.5$. Σε πιο όξινα διαλύματα οι κυστιδιακές δομές καταστρέφονται εφόσον αυξάνεται ο υδρόφιλος χαρακτήρας της P2VP.

Μικκυλίωση των συμπολυμερών PEO-b-P2VP και PEO-b-P4VP μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλές τιμές pH μέσω της συμπλοκοποίησης των ομάδων της πυριδίνης με μέταλλα. Η πορεία αυτή επηρεάζεται από τη φύση του μετάλλου, αλλά και το pH του διαλύματος. Έτσι, τα ιόντα Pd^{2+} απαιτούν μικρό χρονικό διάστημα (περίπου 15 λεπτά), ώστε να αντιδράσουν πλήρως με τις ομάδες της P2VP ή P4VP. Αντίθετα, όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανιοντική μορφή, όπως το Na_2PdCl_4 , η αλληλεπίδραση για την πλήρη συμπλοκοποίηση και ο σχηματισμός μικκυλίων απαιτεί περισσότερο χρόνο (ως και μερικές ημέρες).

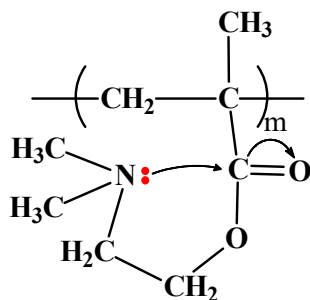
Στην ίδια κατηγορία ανήκουν και τα συμπολυμερή PEO-b-PMAA και PEO-b-PAA. Σε μικρές τιμές pH σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των μονάδων του PEO και του PMAA ή PAA. Με την αύξηση του pH ($\text{pH}>5$) οι δεσμοί υδρογόνου καταστρέφονται, εξαιτίας του ιοντισμού των καρβοξυλικών ομάδων του PMAA ή PAA με αποτέλεσμα την καταστροφή των μικκυλιακών δομών. Σε ασύμμετρο συμπολυμερές PEO-b-PMAA με μεγάλη περιεκτικότητα σε PEO τα μικκύλια σε μικρές τιμές pH θεωρούνται ότι σχηματίζονται, λόγω της ανάπτυξης διαμοριακών δεσμών υδρογόνου. Τα συμπλέγματα αυτά αποτελούν τον πυρήνα των μικκυλίων, ενώ η περίσσεια του PEO, που δε σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, αποτελεί το κέλυφος των μικκυλίων. Τα μικκύλια αυτά είναι θερμοευαίσθητα, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας σπάνε οι δεσμοί υδρογόνου με αποτέλεσμα τη διάσπαση ή και καταστροφή των μικκυλίων.

Στη δεύτερη κατηγορία διυδρόφιλων συμπολυμερών μπορούν να διακριθούν τρεις ξεχωριστές υποκατηγορίες. Οι δύο συστάδες μπορεί να έχουν το ίδιο φορτίο, δηλαδή μπορεί να είναι είτε ανιοντικές, είτε κατιοντικές, αλλά μπορεί να έχουν και διαφορετικά φορτία. Στην περίπτωση αυτή τα συμπολυμερή χαρακτηρίζονται ως πολυαμφολύτες. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης μεταξύ των αντίθετων φορτίων σχηματίζονται συσσωματώματα, τα οποία ονομάζονται πολυηλεκτρολυτικά σύμπλοκα. Αν τα συμπολυμερή αυτά είναι ασύμμετρα, δηλαδή επικρατεί η συστάδα είτε με το ανιοντικό, είτε με το κατιοντικό φορτίο τότε είναι δυνατό τα πολυηλεκτρολυτικά αυτά σύμπλοκα να παραμένουν διαλυτά σε νερό σχηματίζοντας μικκυλιακές δομές. Τα μικκύλια αυτά αναμένεται να σταθεροποιούνται έχοντας κέλυφος την ασύμπλεκτη συστάδα που βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στο αρχικό συμπολυμερές.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα πολυαμφολύτη είναι το συμπολυμερές PDMAEMA-b-PMAA. Λόγω της διαφορετικής συμπεριφοράς των δύο συστάδων η πολυαμφολυτική συμπεριφορά εκδηλώνεται σε μία μικρή μόνο περιοχή τιμών pH, όπου οι συστάδες είναι μερικώς ιοντισμένες. Σε συμπολυμερές με μεγάλη περιεκτικότητα σε PMAA βρέθηκε ότι σχηματίζονται κυστίδια σε pH=9. Τα αδιάλυτα σύμπλοκα από τις αλληλεπιδράσεις των συστάδων PDMAEMA και PMAA σχηματίζουν τον πυρήνα, ο οποίος περιβάλλεται από ασύζευκτες αλυσίδες PMAA, οι οποίες έτσι αποτελούν το κέλυφος των μικκυλίων. Άλλες περιπτώσεις πολυαμφολυτών, που έχουν μελετηθεί είναι τα συμπολυμερή PMAA-b-P2VP, PAA-b-P2VP και PSS-b-P2VP.

Τα διωδρόφιλα συμπολυμερή με δύο κατιοντικές ή ανιοντικές συστάδες αποκτούν τα τελευταία χρόνια συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το συμπολυμερές PSS-b-PSCONa, όπου η μία συστάδα είναι σουλφονομένο πολυστυρένιο και η άλλη το μετά νατρίου άλας του πολυ(p-καρβοξυ στυρενίου). Σε μικρές τιμές pH η συστάδα PSCONa είναι πρωτονιωμένη και συνεπώς λιγότερο διαλυτή στο νερό σε σχέση με την ιοντισμένη μορφή του.

Πρόσφατα έχει δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα σε συμπολυμερή που φέρουν συστάδες πολυ[μεθακρυλικού 2-(διμεθυλαμινο)αιθυλεστέρα], PDMAEMA ή πολυ[μεθακρυλικού 2-(διαιθυλαμινο)αιθυλεστέρα], PDEAEMA. Τα πολυμερή αυτά συμπεριφέρονται ως ασθενείς πολυβάσεις. Τα pK_a των ομοπολυμερών συζυγών οξέων PDEAEMA⁺ και PDMAEMA⁺ έχουν τιμή 7,3 και 7,0, αντίστοιχα. Η ισχυρότερη βασικότητα του DEAEMA, οφείλεται στο γεγονός ότι οι αμίνες με αιθυλομάδες είναι πιο βασικές από τις αμίνες με μεθυλομάδες. Ανάλογες αμίνες, όπως η τριαιθυλαμίνη, έχουν πολύ υψηλότερες τιμές pK_a που κυμαίνονται μεταξύ του 9 και 10. Η ασυνήθιστα χαμηλή pK_a του DMAEMA, σε σχέση με μικρά μόρια, έχει αναφερθεί ότι οφείλεται στη κυκλοποίηση των πλευρικών ομάδων, με την αμινομάδα να σταθεροποιείται από το καρβονύλιο της πλευρικής ομάδας που βρίσκεται στην ίδια ή διαφορετική πολυμερική αλυσίδα (Σχήμα 14). Στερικοί περιορισμοί, εξαιτίας των ογκωδέστερων αιθυλομάδων του DEAEMA, ίσως είναι η αιτία για τη διαφορά στη βασικότητα στα αντίστοιχα ομοπολυμερή.



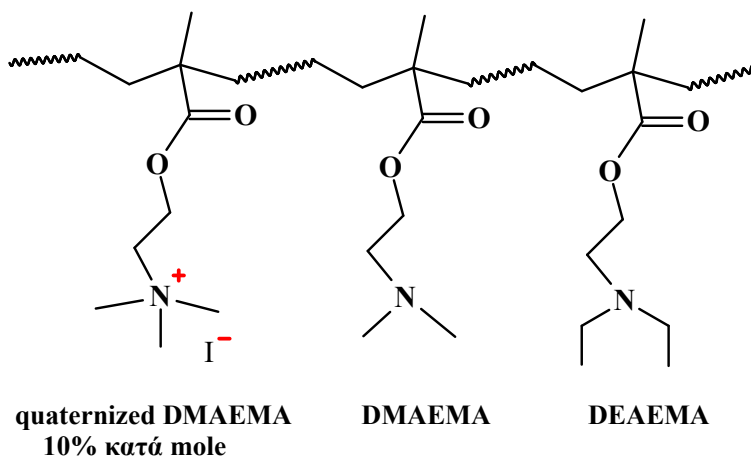
Σχήμα 1.14: Πιθανή αλληλεπίδραση της πλευρικής ομάδας του PDMAEMA.

Στη θερμοκρασία των 22 °C το ομοπολυμερές του DMAEMA παραμένει εν διαλύσει σε υδατικό διάλυμα, σε όλο το εύρος των τιμών του pH, γεγονός που υποδεικνύει ότι παραμένει υδρόφιλο ακόμα και σε κατάσταση πλήρους αποπρωτονίωσης. Παρόλα αυτά, η διαλυτότητα του εξαρτάται από την θερμοκρασία με αντιστρεπτό τρόπο. Καταβυθίζεται σε ουδέτερο ή βασικό υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία μεταξύ 32 και 53°C, ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού του DMAEMA. Αντίθετα, το ομοπολυμερές του DEAEEMA είναι μη υδατοδιαλυτό σε ουδέτερο ή βασικό υδατικό διάλυμα, ενώ καθιζάνει σε τιμές pH > 8. Τα παραπάνω, επιβεβαιώνουν ότι η αποπρωτονίωση της συστάδας του DEAEEMA προάγει το σχηματισμό μικυλλιακών πυρήνων στα συμπολυμερή του.

Οι μικυλλιακές ιδιότητες των κατά συστάδες συμπολυμερών PDMAEMA-b-PDEAEEMA εξετάστηκαν σε διαφορετικά pH, με την παρουσία ή όχι, άλατος (KCl). Αυτά τα συμπολυμερή διαλύονται μοριακά σε όξινο διάλυμα, εξαιτίας της πρωτονίωσης των αμινομάδων, αλλά σε τιμές pH 7-8 η αποπρωτονίωση των δύο συστάδων οδηγεί στο σχηματισμό μικυλλίων με υδρόφοβο πυρήνα την συστάδα του DEAEEMA και ουδέτερη (ή ασθενώς θετικά φορτισμένη) κορώνα από DMAEMA. Σε υψηλότερες τιμές pH τα μικύλλια συσσωματώνονται και καταβυθίζονται. Αποτελέσματα φθορισμομετρίας και δυναμικής σκέδασης φωτός έδειξαν ότι η προσθήκη άλατος χλωριούχου καλίου (KCl) επιτρέπει το σχηματισμό μικυλλίων σε υψηλότερο βαθμό πρωτονίωσης εξαιτίας της προάσπισης των φορτίων. Παρατηρήθηκε επίσης, ότι υψηλότερη συγκέντρωση άλατος έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερες υδροδυναμικές ακτίνες R_h , οφειλόμενες στον υψηλότερο βαθμό συσσωμάτωσης των μικυλλίων (διαμικυλλιακή συσσωμάτωση), εξαιτίας της προάσπισης των φορτίων. Σε ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις άλατος, η συσσωμάτωση των μικυλλίων οδηγεί στην καθίζηση τους στο υδατικό διάλυμα.

Σε συμπολυμερή PDMAEMA-b-PDEAEEMA μέρος της συστάδας του PDMAEMA μετετράπηκε σε τεταρτοταγή άλατα (quaternization) με αντίδραση με CH_3I , σε ποσοστό

10% κατά mole, τη (Σχήμα 15). Με προσθήκη αραιού νιτρικού οξέος (HNO_3) το συμπολυμερές διαλύθηκε μοριακά ($\text{pH}=3$) και έπειτα με σταδιακή προσθήκη μικρών ποσοτήτων καυστικού καλίου (KOH), αυξήθηκε σταδιακά το pH , έτσι ώστε να σχηματιστούν μικκύλια.

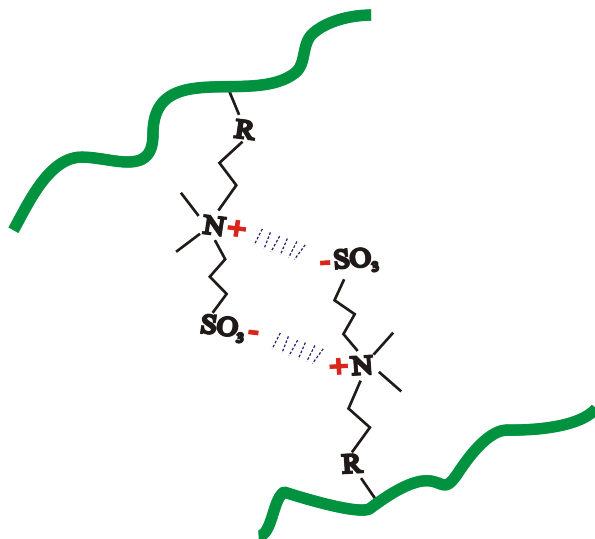


Σχήμα 1.15: Διυσταδικό συμπολυμερές του DMAEMA και DEAEMA, με μετατροπή συγκεκριμένου ποσοστού της συστάδας του DMAEMA σε τεταρτοταγή άλατα.

Σε όξινο pH , όλες οι τριτοταγείς αμίνες του συμπολυμερούς είναι θετικά φορτισμένες εξαιτίας της πρωτονίωσης που έχουν υποστεί και της μετατροπής τους σε τεταρτοταγή άλατα με CH_3I . Ως αποτέλεσμα και οι δύο συστάδες είναι υδρόφιλες και το πολυμερές είναι μοριακά διαλυμένο. Αυξάνοντας σταδιακά το pH , από την τιμή 4 στην τιμή 10, μειώνεται ο βαθμός πρωτονίωσης των αμινομάδων και οι δύο συστάδες γίνονται σταδιακά πιο υδρόφοβες. Η συστάδα του DEAEMA έχει πιο υδρόφοβο χαρακτήρα από εκείνη του DMAEMA, μία λεπτή διαφορά που γίνεται πιο έντονη με την μερική εισαγωγή φορτισμένων ομάδων, στη συστάδα του DMAEMA. Συνεπώς, σε $\text{pH} \sim 8,3$ οι αλυσίδες του πολυμερούς αρχίζουν να αυτοδιοργανώνονται αυθόρμητα προς σχηματισμό μικκυλίων, με πυρήνα τη συστάδα του DEAEMA. Επισημαίνεται, ότι με σταδιακή αύξηση του pH αυξάνονται σταδιακά και οι μικυλλιακές διαστάσεις. Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι σε $\text{pH}=8,3$ η υδροδυναμική ακτίνα των σφαιρικών μικυλίων είναι $R_h=3,5\text{nm}$, ενώ σε $\text{pH} \sim 10,0$ είναι $R_h=7,0 \text{ nm}$. Σε $\text{pH} > 10,0$ τα μικύλια συσσωματώνονται και καθιζάνουν. Η μεταβολή στις διαστάσεις με την αλλαγή του pH είναι αντιστρεπτή.

Ένας άλλος χημικός τρόπος για την μεταβολή της διαλυτότητας των αμινομάδων, στηρίζεται στην μετατροπή τους σε σουλφομεταίνες. Οι πολυσουλφομεταίνες, σε

θερμοκρασία μικρότερη από τους 25°C, συχνά εμφανίζουν μειωμένη διαλυτότητα σε υδατικά διαλύματα. Σε χαμηλή θερμοκρασία, απουσία ηλεκτρολύτη, ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων εμποδίζουν την μοριακή διάλυση του πολυμερούς στο υδατικό διάλυμα (Σχήμα 16).

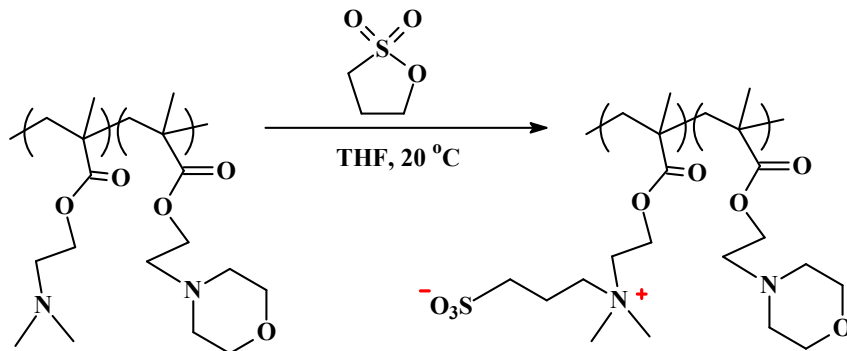


Σχήμα 1.16: Διαμοριακή ηλεκτροστατική έλξη.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η θερμική ενέργεια, είναι ικανή να σπάει αυτές τις σχετικά ασθενείς ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, και το πολυμερές καθίσταται υδατοδιαλυτό. Αυτή η διεργασία είναι πλήρως αντιστρεπτή. Εναλλακτικά, το πολυμερές μετατρέπεται σε υδατοδιαλυτό με την προσθήκη άλατος. Σε αυτήν την περίπτωση, οι πολυμερικές αλυσίδες προτιμούν να συμπλεχθούν με τον προστιθέμενο ηλεκτρολύτη, με συνέπεια την μείωση των μεταξύ τους ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Η διεργασία και πάλι είναι αντιστρεπτή, αλλά σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται η διαδικασία της διαπίδυσης (dialysis) για την απομάκρυνση των αλάτων.

Έχοντας υπόψιν τις συγκεκριμένες ιδιότητες των πολυσουλφομεταϊνών, παρασκευάστηκαν συμπολυμερή PDMAEMA-*b*-PMEMA. Ακολούθως η συστάδα του PDMAEMA μετατράπηκε εκλεκτικά σε πολυσουλφομεταϊνη με το αντιδραστήριο της 1,3-προπανοσουλτόνης (Σχήμα 17). Το σχηματιζόμενο συμπολυμερές PSBMA-*b*-PMEMA, διαλύεται μοριακά σε υδατικό διάλυμα στους 30 - 40°C, αλλά με πτώση της θερμοκρασίας κάτω από τους 20 °C, σχηματίζονται μικκύλια με πυρήνα την συστάδα του SBMA, εξαιτίας των αυξημένων ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων που αναπτύσσονται. Αντίθετα πάνω

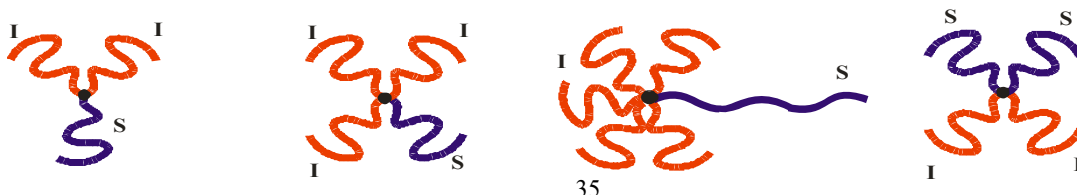
από τους 50 °C, σχηματίζονται μικκύλια με πυρήνα την υδρόφοβη συστάδα του MEMA, εξαιτίας του σπασίματος των δεσμών υδρογόνου μεταξύ του νερού και της συγκεκριμένης συστάδας.

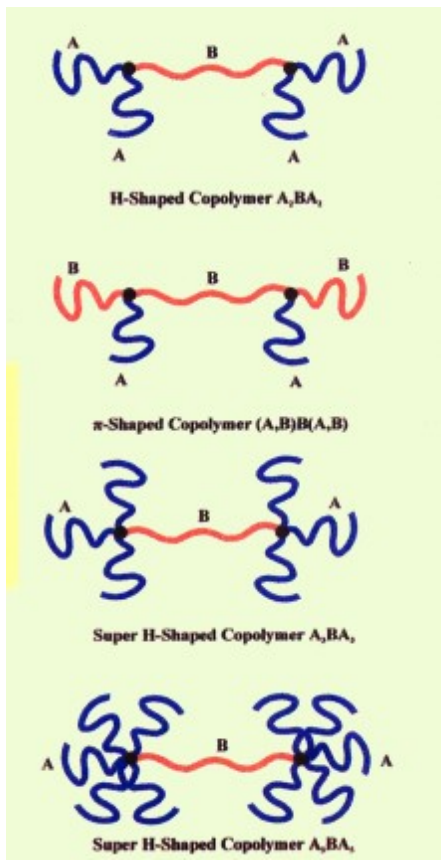
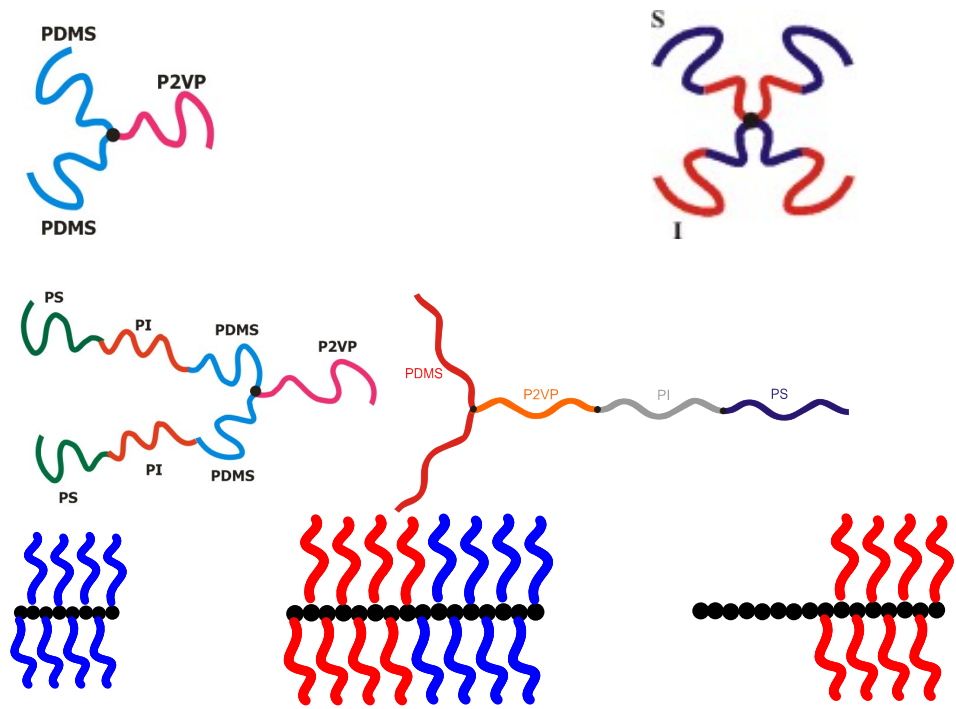


Σχήμα 1.17: Εκλεκτική μετατροπή του PDMAEMA σε PSBMA.

1.10. Επίδραση μακρομοριακής αρχιτεκτονικής

Η εξάρτηση των μικκυλιακών χαρακτηριστικών από παραμέτρους, όπως το μοριακό βάρος και η σύσταση του συμπολυμερούς, η εκλεκτικότητα του διαλύτη, η συγκέντρωση, το pH και η θερμοκρασία έχει μελετηθεί εντατικά τόσο θεωρητικά, όσο και πειραματικά. Όμως, σχεδόν όλες οι έρευνες πραγματοποιήθηκαν σε γραμμικά συμπολυμερή του τύπου A-B. Η ανάπτυξη νέων τεχνικών και μεθόδων σύνθεσης οδήγησε στην παρασκευή πολύπλοκων μακρομοριακών αρχιτεκτονικών, όπως τα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου ABA, τα γραμμικά τριπολυμερή του τύπου ABΓ, τα κατά συστάδες αστεροειδή συμπολυμερή (κάθε κλάδος είναι ένα κατά συστάδες συμπολυμερές), τα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή (αστέρια που περιέχουν κλάδους διαφορετικής χημικής δομής) διαφόρων τύπων, τα εμβολιασμένα συμπολυμερή, τα κυκλικά συμπολυμερή και άλλες πιο πολύπλοκες δομές, όπως τα κατά συστάδες εμβολιασμένα συμπολυμερή, τα βαθμωτά συμπολυμερή, τα συμπολυμερή τύπου -H, -π, super-H κλπ. Ορισμένα τέτοια παραδείγματα δίνονται στο σχήμα 18. Η ποικιλία τέτοιων δομών έδωσε το έναυσμα για τη συστηματική εξέταση της επίδρασης της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στο σχηματισμό και τις ιδιότητες των μικκυλίων.

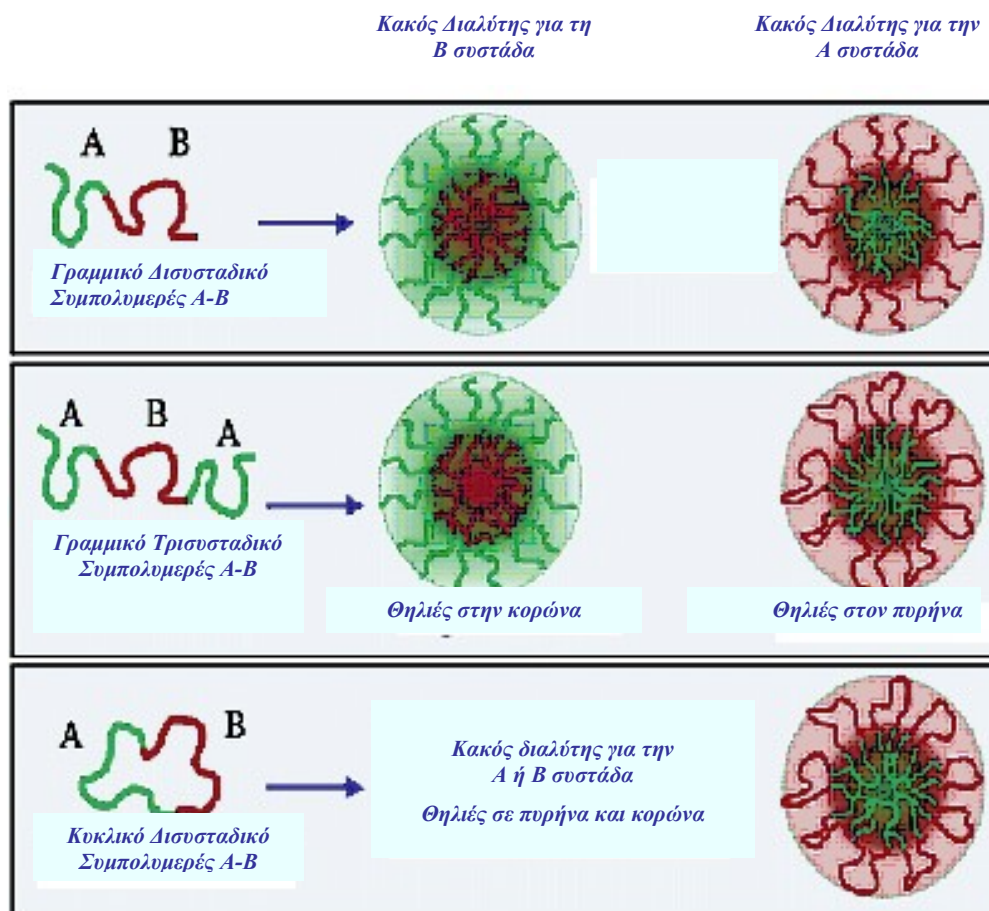




Σχήμα 1.18: Πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές

Ιδιαίτερα έχουν μελετηθεί τα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου ABA σε διαλύτες εκλεκτικούς είτε για τις συστάδες A, είτε για τη συστάδα B. Στην πρώτη περίπτωση βρέθηκε ότι οι βαθμοί συσσωμάτωσης είναι μικρότεροι από αυτούς των αντίστοιχων κατά συστάδες συμπολυμερών του τύπου AB με ίδιο συνολικό μοριακό βάρος και σύσταση. Οι θεωρητικές προβλέψεις, αλλά και τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν ότι οι τιμές N_w στα συμπολυμερή ABA είναι το $1/2$ ως $1/3$ των αντίστοιχων τιμών για τα συμπολυμερή AB. Αυτό οφείλεται στην ανάγκη να τοποθετηθούν τα δύο σημεία σύνδεσης των συστάδων A και B στη μεσεπιφάνεια μεταξύ πυρήνα και κελύφους, γεγονός το οποίο εισάγει στερεοχημικές παρεμποδίσεις στη διευθέτηση των μακρομοριακών αλυσίδων στη δομή των μικκυλίων. Ακόμα πιο έντονη είναι η επίδραση της αρχιτεκτονικής όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για τη συστάδα B. Στην περίπτωση αυτή η εσωτερική συστάδα B πρέπει να σχηματίζει το κέλυφος των μικκυλίων. Για να γίνει κάτι τέτοιο θα πρέπει να αναδιπλωθούν οι αλυσίδες B και να σχηματίσουν θηλιές, ώστε να βρεθούν στο κέλυφος των μικκυλίων, ενώ οι συστάδες A να τοποθετηθούν στον πυρήνα. Μία τέτοια διάταξη απαιτεί σημαντική μείωση της εντροπίας του συστήματος και δεν ευνοείται θερμοδυναμικά με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των βαθμών συσσωμάτωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή του τύπου AB. Όσο περισσότερο άκαμπτη είναι η αλυσίδα B τόσο δυσκολότερα σχηματίζονται οι θηλιές και άρα δεν ευνοείται ο σχηματισμός πολυμοριακών μικκυλίων. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατό να προκύψουν μονομοριακά μικκύλια. Αντίστοιχες δυσκολίες στο σχηματισμό μικκυλίων εμφανίζονται και από τα κυκλικά συμπολυμερή AB. Η δημιουργία μικκυλίων στις περιπτώσεις των γραμμικών συμπολυμερών ABA καθώς και των κυκλικών συμπολυμερών AB δίνεται στο σχήμα 19.

Τα εμβολιασμένα συμπολυμερή A-g-B με μεγάλο αριθμό κλάδων B έχουν την τάση να σχηματίζουν μονομοριακά μικκύλια σε διαλύτες εκλεκτικούς για τους κλάδους, ενώ σε διαλύτες εκλεκτικούς για την κύρια αλυσίδα A υπάρχει η τάση σχηματισμού πολυμοριακών μικκυλίων, ωστόσο με μικρότερο αριθμό συσσωμάτωσης σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή AB που έχουν ίδιο συνολικό μοριακό βάρος και σύσταση. Στην πρώτη περίπτωση τα μονομοριακά μικκύλια σχηματίζονται εξαιτίας της αυξημένης προστασίας που παρέχουν οι πλευρικές αλυσίδες στην αδιάλυτη κύρια αλυσίδα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση οι μικροί βαθμοί συσσωμάτωσης οφείλονται στις στερεοχημικές παρεμποδίσεις που επάγονται από την ανάγκη να βρεθούν οι πλευρικές αλυσίδες των εμβολιασμένων συμπολυμερών στον πυρήνα των σχηματιζόμενων μικκυλίων.



Σχήμα 1.19: Σχηματισμός των μικυλίων στο κυκλικό κατά συστάδες συμπολυμερές σε σύγκριση με το απλό γραμμικό και τρισυσταδικό συμπολυμερές.

Σημαντικά αποτελέσματα έχουν προκύψει πρόσφατα από τη μελέτη της μικκυλίωσης των αστεροειδών συμπολυμερών. Μελέτες σε κατά συστάδες αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου $(AB)_n$ έδειξαν τη τάση σχηματισμού μικκυλίων με πολύ μικρούς αριθμούς συσσωμάτωσης. Μάλιστα για μεγάλες τιμές n ($n > 6$) παρατηρήθηκε η τάση για σχηματισμό μονομοριακών μικκυλίων.

Τα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή βρέθηκε ότι εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές CMC σε σχέση με τα γραμμικά συμπολυμερή και συνεπώς παρουσιάζουν μικρότερη τάση για σχηματισμό πολυμοριακών μικκυλίων. Στα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_2B με αλυσίδες πολυστυρενίου και πολυισοπρενίου σε διαλύτη δεκάνιο, που είναι εκλεκτικός για τη συστάδα του PI, ο βαθμός συσσωμάτωσης και η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνουν με την εξής σειρά: $I_2S < S_2I < SI$. Γενικά, τα χαρακτηριστικά που καθορίζουν το

μέγεθος του μικυλλίου είναι η τοπολογία των αλυσίδων γύρω από το σημείο σύνδεσης καθώς και η έκταση των αλυσίδων του κελύφους.

Μικτόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή με τρεις κλάδους PI και έναν PS, PS(PI)₃ μελετήθηκαν σε κανονικό δεκάνιο, που αποτελεί εκλεκτικό διαλύτη για τους κλάδους του πολυισοπρενίου και σε διμεθυλοακεταμίδιο (DMA), που αποτελεί εκλεκτικό διαλύτη για τη συστάδα του πολυστυρενίου. Στο δεκάνιο, σχηματίζονται σφαιρικά μικύλλια με στενή κατανομή μεγεθών. Παρατηρείται επίσης, ότι ο βαθμός συσσωμάτωσης και το μέγεθος των μικυλλίων έχουν μικρότερες τιμές από εκείνες που προκύπτουν από τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή. Στο διμεθυλοακεταμίδιο, η συμπεριφορά των μικυλλίων είναι πιο περίπλοκη. Οι μεγάλες τιμές των βαθμών συσσωμάτωσης, της υδροδυναμικής ακτίνας καθώς και του εσωτερικού ιξώδους υπέδειξαν την ύπαρξη διαμικκυλιακής συσσωμάτωσης (clusters).

Τα αστεροειδή συμπολυμερή με 16 κλάδους και δομή (PS)₈(PI)₈ εμφάνιζαν μικρότερο βαθμό συσσωμάτωσης από τα αντίστοιχα δισυσταδικά συμπολυμερή με παρόμοιο μοριακό βάρος και σύσταση. Ενδιαφέρον ήταν το γεγονός ότι λόγω του μοναδικού σημείου σύνδεσης των κλάδων και την ύπαρξη των παρεμποδίσεων στο αστεροειδές συμπολυμερές, η περιοχή της μεσεπιφάνειας μεταξύ κελύφους και πυρήνα, η οποία καταλαμβάνεται από κάθε αλυσίδα, είναι μεγαλύτερη από εκείνη που καταλαμβάνουν οι αλυσίδες απλών δισυσταδικών συμπολυμερών. Γενικότερα στα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_nB_n όσο μεγαλύτερος ο αριθμός n τόσο μικρότερος ο βαθμός συσσωμάτωσης. Σε μεγάλες τιμές n υπάρχει η τάση σχηματισμού μονομοριακών μικυλλίων.

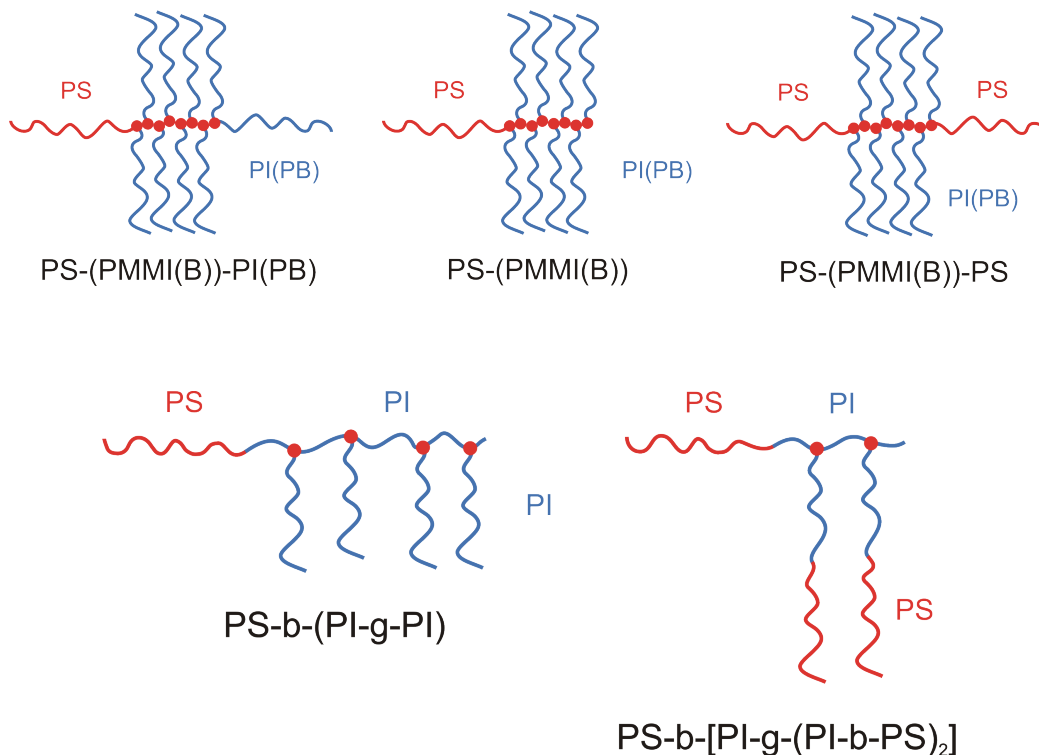
Συμπολυμερή της δομής super H, PI₃(PS)PI₃ μελετήθηκαν σε διαλύτη δεκάνιο. Ορισμένα από τα κυριότερα συμπεράσματα ήταν τα εξής:

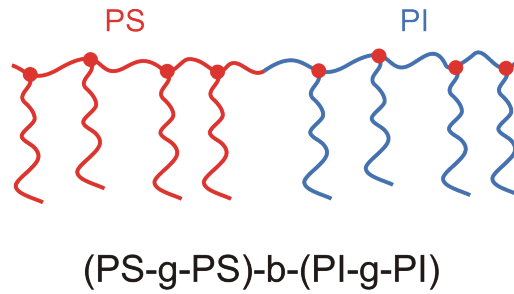
- Η αρχιτεκτονική του πολυμερούς εξασφαλίζει υψηλό αριθμό διαλυτών κλάδων, γεγονός στο οποίο οφείλεται η βελτίωση της διαλυτότητας του διακλαδισμένου πολυμερούς σε σχέση με το αντίστοιχο γραμμικό.
- Τα συμπολυμερή με μεγάλο ποσοστό του PS (≥33%), σχηματίζουν μονοδιάσπαρτα, σφαιρικά μικύλλια. Τα δείγματα με μικρότερο ποσοστό της αδιάλυτης συστάδας (≤14%) δεν συσσωματώνονται σχηματίζοντας μονομοριακά μικύλλια. Οι δομές αυτές είναι παρόμοιες ως προς τις διαστάσεις με τα πολυμοριακά μικύλλια, με βαθμό συσσωμάτωσης 6, που σχηματίζονται διαλύοντας ένα ανάλογο γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές.

Τα συμπολυμερή με αρχιτεκτονική π ((SI)I(SI)) και H (S₂IS₂) η μικκυλιακή συμπεριφορά μελετήθηκε σε διαλύτη εκλεκτικό για τη συστάδα του πολυισοπρενίου (κανονικό δεκάνιο) και για το πολυστυρένιο (οξικός αιθυλεστέρας). Από τα αποτελέσματα

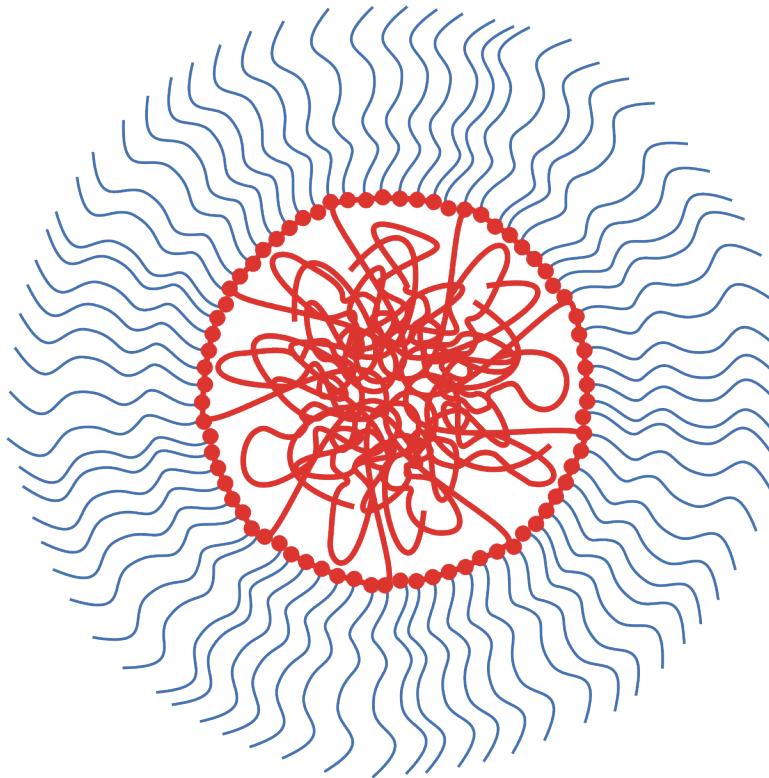
προέκυψε το συμπέρασμα ότι στα συμπολυμερή αυτά ο βαθμός συσσωμάτωσης μειώνεται σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά εξαιτίας των στερεοχημικών περιορισμών που εμφανίζονται κατά την οργάνωση των μακρομοριακών αλυσίδων ασυνήθιστης αρχιτεκτονικής στα μικκύλια, καθώς και λόγω της ύπαρξης αυξημένου αριθμού διαλυτών τμημάτων σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά μόρια.

Πολύπλοκες μη γραμμικές αρχιτεκτονικές βασισμένες σε συμπολυμερή PS και PI ή PB που περιέχουν χτενοειδείς συστάδες ή πολυμερικές βούρτσες (σχήμα 20) παρασκευάστηκαν με τεχνικές ανιοντικού πολυμερισμού και οι μικκυλιακές τους ιδιότητες μελετήθηκαν σε δεκάνιο και διμεθυλακεταμίδιο. Η πολυπλοκότητα των δομών αυτών δεν επιτρέπει την ανάπτυξη μικκυλιακών δομών με μεγάλους βαθμούς συσσωμάτωσης. Η μεγαλύτερη επίδραση της αρχιτεκτονικής γίνεται ορατή στα συμπολυμερή που περιέχουν πολυμερικές βούρτσες στις οποίες οι αλυσίδες PI ή PB έχουν ακραίες ομάδες στυρενίου. Οι ομάδες αυτές πρέπει να τοποθετηθούν στη μεσεπιφάνεια μεταξύ πυρήνα και κελύφους (σχήματα 21 και 22) οδηγώντας στην ανάπτυξη μικκυλίων με ακόμα μικρότερο βαθμό συσσωμάτωσης, μεγάλη ακτίνα πυρήνα και μεγάλο εμβαδό μεσεπιφάνειας πυρήνα-κελύφους ανά αλυσίδα.

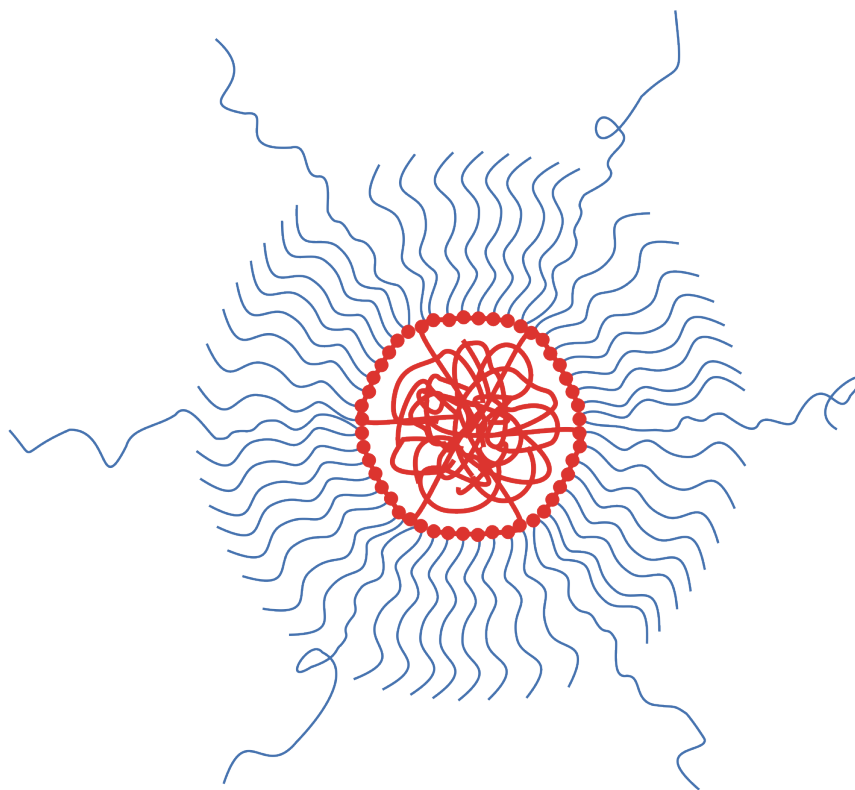




Σχήμα 1.20: Πολύπλοκες αρχιτεκτονικές χιτενοειδείς συστάδες ή πολυμερικές βούρτσες.

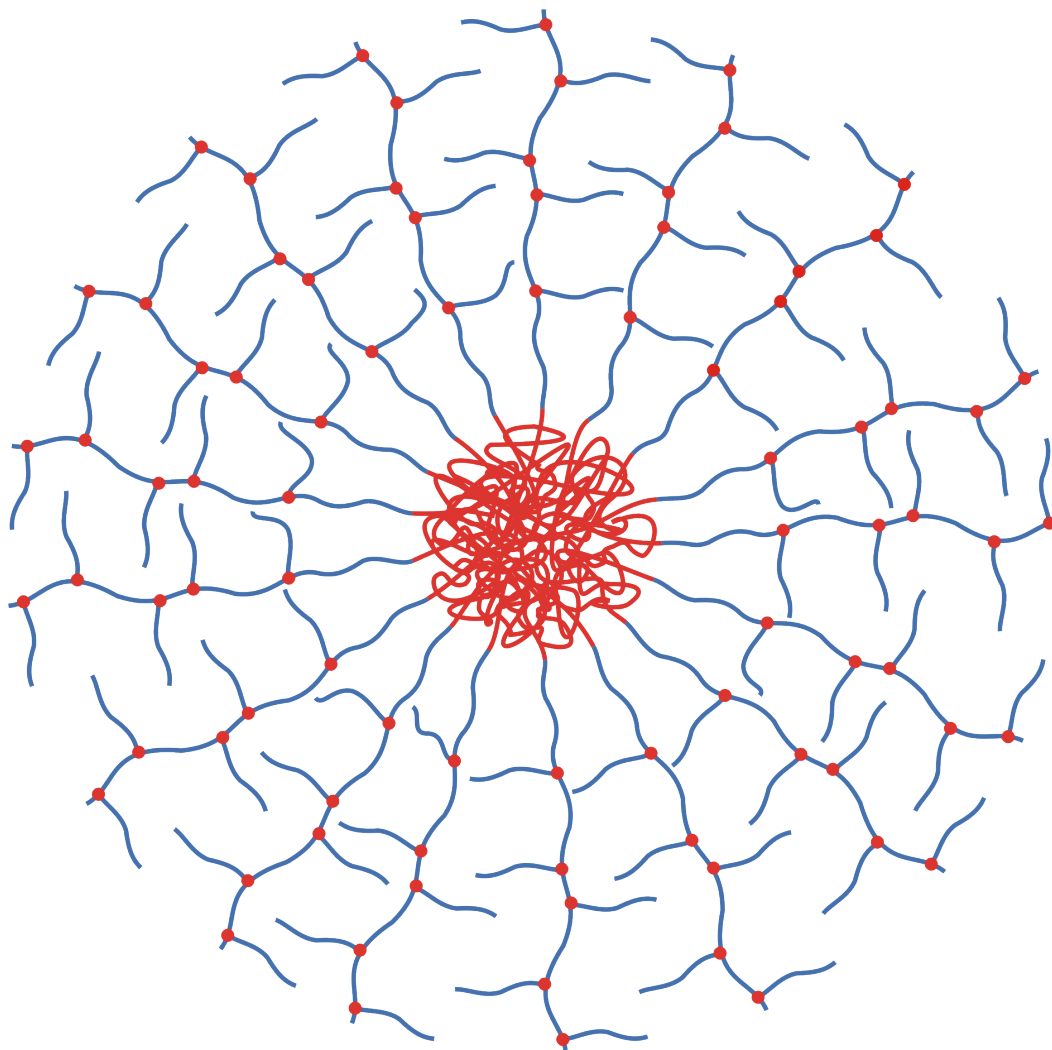


Σχήμα 1.21: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή του τύπου PS-PMMI σε διαλύτη δεκάνιο (οι αλυσίδες PS απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα και οι αλυσίδες PI με μπλε. Οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PI εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους).



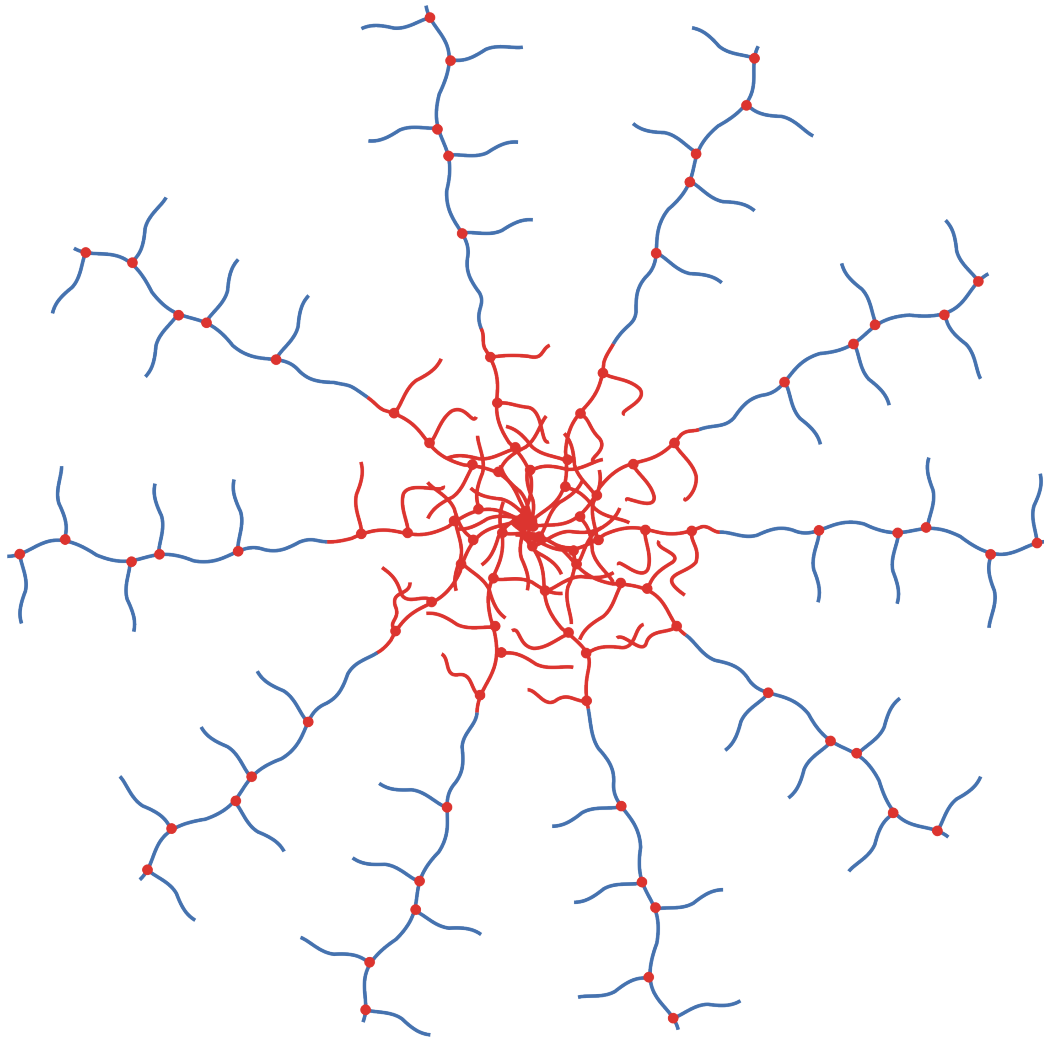
Σχήμα 1.22: Σχηματική αναπαράσταση μικυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή του τύπου PS-PMMA-PI σε διαλύτη δεκάνιο (οι αλυσίδες PS απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα και οι αλυσίδες PI με μπλε. Οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PI εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους).

Στα κατά συστάδες εμβολιασμένα συμπολυμερή PS-b-(PI-g-PI) ο πυρήνας αποτελείται από τη συστάδα του PS αποκλειστικά. Οι ακραίες ομάδες στυρενίου (κόκκινες σφαίρες στο σχήμα 23) δεν τοποθετούνται στον πυρήνα, καθώς πλέον είναι απομονωμένες σε περιβάλλον αλυσίδων PI.



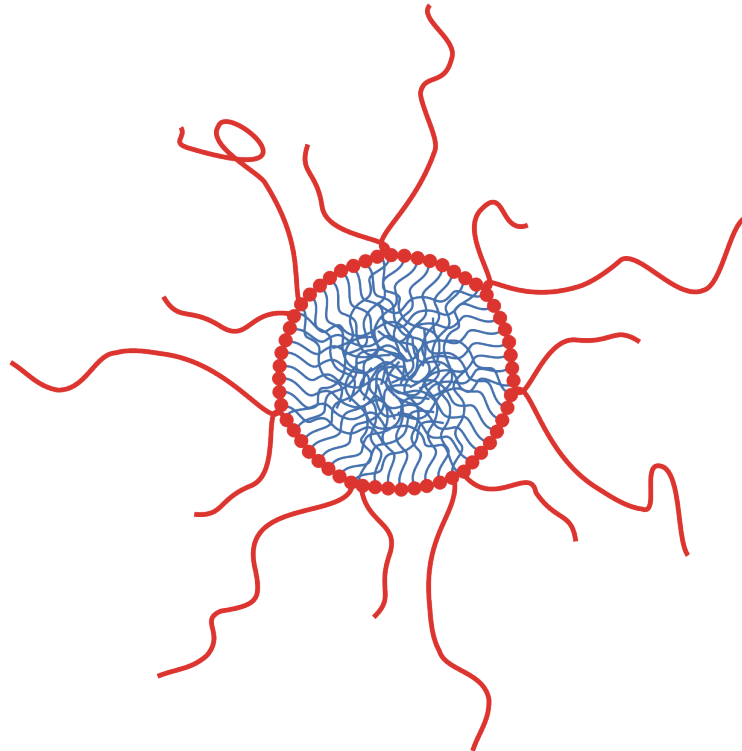
Σχήμα 1.23: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή του τύπου $PS-b-(PI-g-PI)$ σε διαλύτη δεκάνιο (οι αλυσίδες PS απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα και οι αλυσίδες PI με μπλε. Οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PI εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στο κέλυφος των μικκυλίων).

Στα διπλά εμβολιασμένα συμπολυμερή $(PS-g-PS)-b-(PI-g-PI)$ η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή των κατά συστάδες εμβολιασμένων συμπολυμερών $PS-b-(PI-g-PI)$ με τη διαφορά ότι τώρα ο πυρήνας δημιουργείται από ένα χτενοειδές πολυμερές με συνέπεια να είναι πιο εκτεταμένος, λόγω της δυσκολίας πακεταρίσματος των συστάδων $PS-g-PS$ (σχήμα 24).



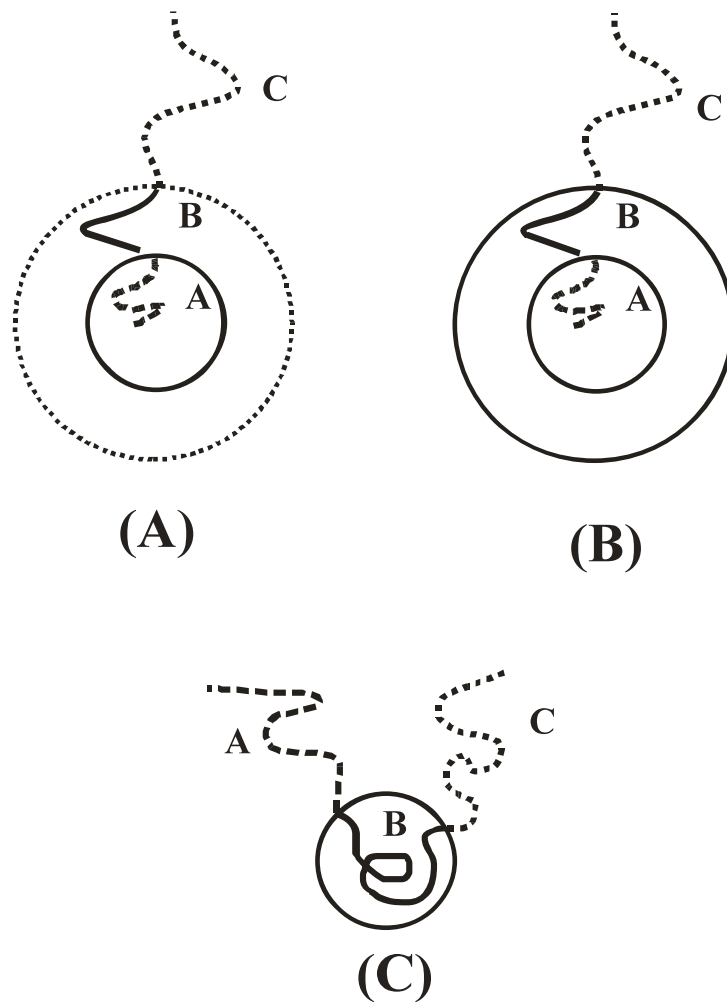
Σχήμα 1.24: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή του τύπου (PS-g-PS)-b-(PI-g-PI) σε διαλύτη δεκάνιο (οι αλυσίδες PS απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα και οι αλυσίδες PI με μπλε. Οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PI εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στο κέλυφος των μικκυλίων, ενώ οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PS εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στον πυρήνα των μικκυλίων).

Σε διαλύτη DMA τα συμπεράσματα είναι αντίστοιχα με αυτά που αναφέρθηκαν σε διαλύτη δεκάνιο. Έτσι στα συμπολυμερή PS-PMMI-PI ο πυρήνας των μικκυλίων περιλαμβάνει τις αλυσίδες PI, ενώ οι ακραίες ομάδες στυρενίου των αλυσίδων αυτών τοποθετούνται στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κελύφους (σχήμα 25).



Σχήμα 1.25: Σχηματική αναπαράσταση μικκυλίων που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή του τύπου PS-PMMI-PS σε διαλύτη DMA (οι αλυσίδες PS απεικονίζονται με κόκκινο χρώμα και οι αλυσίδες PI με μπλε. Οι ακραίες στυρενικές ομάδες των αλυσίδων PI εμφανίζονται ως κόκκινες σφαίρες στη μεσεπιφάνεια πυρήνα-κέλυφους).

Ιδιαίτερη βαρύτητα έχει δοθεί τα τελευταία χρόνια στη μελέτη των μικκυλιακών ιδιοτήτων των γραμμικών κατά συστάδες τριπολυμερών του τύπου ΑΒΓ. Η δυνατότητα χρήσης διαφορετικών πιθανών εκλεκτικών διαλυτών, καθώς και η πλειάδα συνδυασμών και σύνδεσης των τριών διαφορετικών συστάδων οδηγεί σε μεγάλη πολυπλοκότητα και ποικιλία νανοδομών. Γενικότερα μπορούν να διακριθούν οι παρακάτω περιπτώσεις: α) ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για τις συστάδες Β και Γ. Έτσι σχηματίζονται μικκύλια με πυρήνα το συστατικό Α και δύο εξωτερικά κέλυφη από τις άλλες δύο συστάδες Β και Γ (mixed corona micelles, σχήμα 26 Α), β) ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για μία από τις ακραίες συστάδες. Η συστάδα αυτή αποτελεί το κέλυφος των μικκυλίων, ενώ τα αδιάλυτα συστατικά δημιουργούν δύο στοιβάδες πυρήνα, που η μία περιβάλλει την άλλη (core-shell-corona micelles, σχήμα 26 Β), γ) ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για τις δύο ακραίες συστάδες. Στην περίπτωση αυτή η μεσαία συστάδα σχηματίζει τον πυρήνα, ενώ οι ακραίες σχηματίζουν ένα μικτό κέλυφος (σχήμα 26 Γ).

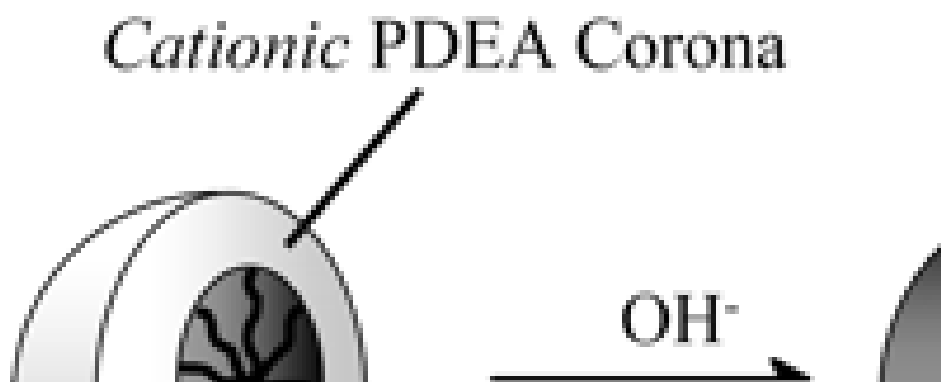


Σχήμα 1.26: Τρεις πιθανές δομές σφαιρικών μικυλίων από κατά συστάδες τριπολυμερή του τύπου $AB\Gamma$.

Σχετικά σπάνιες είναι οι περιπτώσεις μελέτης σχηματισμού μικυλίων τρισυσταδικών τριπολυμερών σε οργανικό διαλύτη. Τριπολυμερή PS-*b*-P2VP-*b*-PMMA έδωσαν σφαιρικά μικύλια σε διαλύτη τολουόλιο, ο οποίος είναι μη διαλύτης μόνο για τις συστάδες της P2VP. Έτσι προέκυψαν δομές ανάλογες με αυτές του σχήματος 26 Γ. Ο βαθμός συσσωμάτωσης και οι διαστάσεις των μικυλίων εξαρτώνται από το μοριακό βάρος τόσο των διαλυτών, όσο και της αδιάλυτης συστάδας. Σε σχέση με τα αντίστοιχα συμπολυμερή PS-*b*-P2VP τα τριπολυμερή εμφανίζουν μικρότερους βαθμούς συσσωμάτωσης, εξαιτίας της παρουσίας της ακραίας διαλυτής συστάδας PMMA.

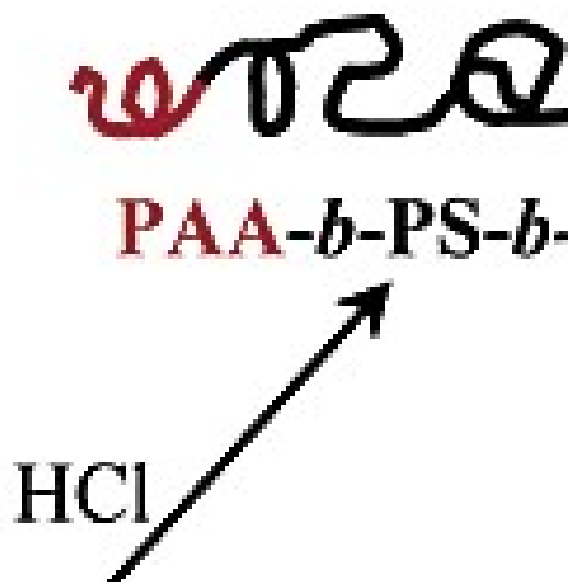
Σε υδατικό διάλυμα έχουν πραγματοποιηθεί περισσότερες μελέτες, εξαιτίας της σημασίας που έχουν τέτοια συστήματα σε βιολογικές και τεχνολογικές εφαρμογές και τις

ομοιότητες που αυτά παρουσιάζουν με φυσικά μακρομοριακά συστήματα. Μία ενδιαφέρουσα μελέτη αναφέρθηκε χρησιμοποιώντας τα τριπολυμερή PEO-b-PDEAEMA-b-PSEMA [PSEMA: poly(succinyloxyethyl methacrylate)]. Σε χαμηλές τιμές pH οι πυρήνες των μικκυλίων περιλαμβάνουν τις συστάδες PEO και PSEMA, αφού μεταξύ τους σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου. Οι θετικά φορτισμένες συστάδες PDEAEMA σχηματίζουν το κέλυφος των μικκυλίων. Σε ενδιάμεσες τιμές pH στον πυρήνα των μικκυλίων βρίσκονται οι αφόρτιστες συστάδες PSEMA και PDEAEMA, ενώ οι αλυσίδες PEO αποτελούν το κέλυφος. Σε υψηλές τιμές pH μόνο οι συστάδες PDEAEMA είναι αδιάλυτες, ενώ οι αρνητικά φορτισμένες αλυσίδες PSEMA καθώς και οι αλυσίδες PEO σχηματίζουν το κέλυφος των μικκυλίων (σχήμα 27).

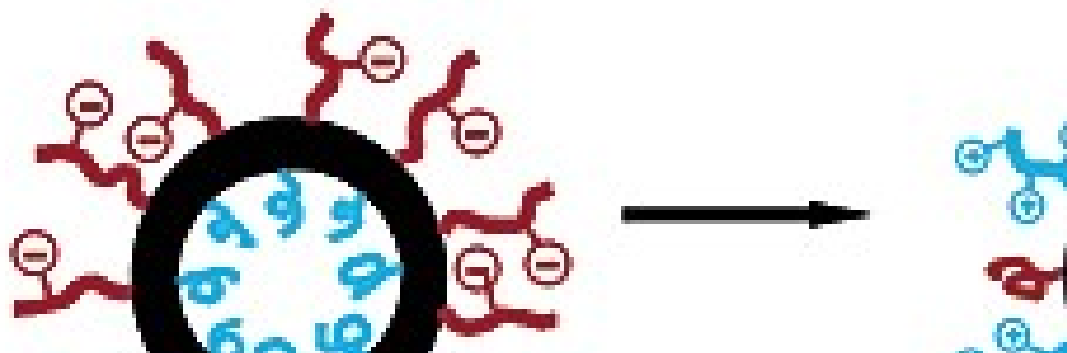


Σχήμα 1.27: Σχηματισμός μικκυλίων από τρισυσταδικά τριπολυμερή PEO-b-PDEAEMA-b-PSEMA ως συνάρτηση του pH του διαλύματος.

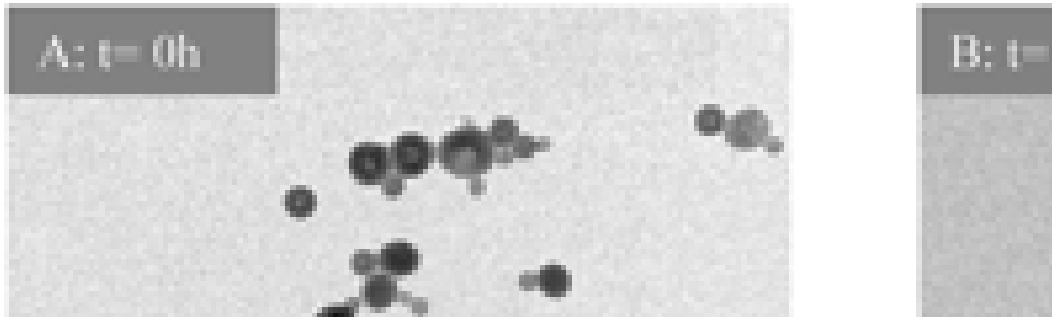
Κυστιδιακές δομές δημιουργήθηκαν από τα τριπολυμερή PAA-b-PS-b-P4VP τόσο σε υψηλές, όσο και σε χαμηλές τιμές pH σε μίγμα διαλυτών διμεθυλοφορμαμίδιο/τετραϋδροφουράνιο/νερό. Σε ενδιάμεσες τιμές pH ($3 < \text{pH} < 11$) σχηματίζονται σφαιρικά ή ελλειψοειδή συσσωματώματα. Σε χαμηλές τιμές pH οι συστάδες P4VP είναι πρωτονιομένες και σχηματίζουν την εξωτερική στοιβάδα των κυστιδίων, ενώ οι συστάδες PAA την εσωτερική. Το αντίστροφο παρατηρείται σε υψηλές τιμές pH (σχήμα 28). Με την αλλαγή του pH μπορεί να γίνει αναστροφή από μία δομή κυστιδίων σε άλλη (σχήματα 29 και 30).



*Σχήμα 1.28: Σχηματισμός κυστιδίων από τρισυσταδικά τριπολυμερή PAA-*b*-PS-*b*-P4VP σε υψηλές και σε χαμηλές τιμές pH*

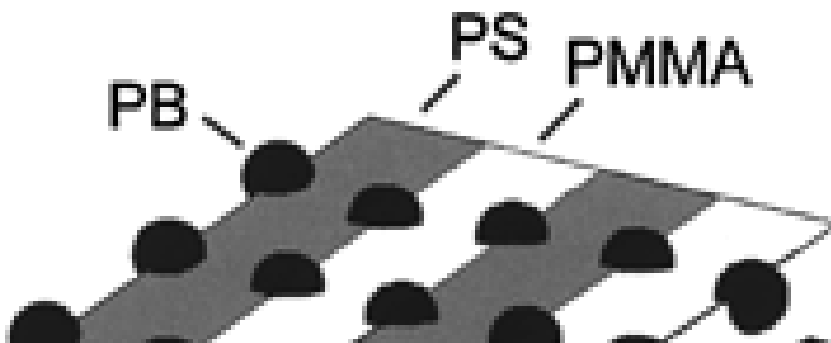


Σχήμα 1.29: Μετατροπή κυστιδίων με εξωτερικές συστάδες PAA σε κυστίδια με εξωτερικές συστάδες P4VP κατά τη σταδιακή μείωση του pH του διαλύματος.



Σχήμα 1.30: Μικρογραφήματα TEM κατά τη σταδιακή μετατροπή κυστιδίων με εξωτερικές συστάδες PAA σε κυστίδια με εξωτερικές συστάδες P4VP με μείωση του pH του διαλύματος.

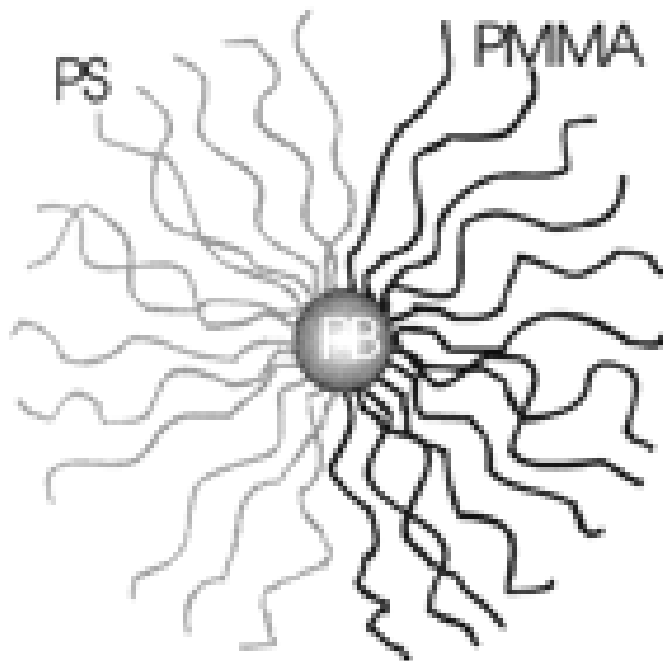
Μη συμβατικές μικκυλιακές δομές έχουν επίσης προκύψει από τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου ABΓ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα μικκύλια Ιανός (Janus micelles), τα οποία προέκυψαν από τριπολυμερή PS-b-PB-b-PMMA μετά από χημική δικτύωση των φάσεων του PB στη στερεά κατάσταση. Αρχικά τα τριπολυμερή εμφάνιζαν σφαίρες PB ανάμεσα σε παράλληλα φύλλα PS και PMMA. Μετά τη δικτύωση και τη διαλυτοποίηση προέκυψαν μικκύλια με πυρήνες το δικτυωμένο PB και ως κέλυφος δύο διαφορετικά ημισφαίρια από κάθε μία από τις διαλυτές συστάδες PS και PMMA (σχήμα 31).



Σχήμα 1.31: Σχηματισμός μικκυλίων Ιανού από τριπολυμερή PS-b-PB-b-PMMA.

Μετά από αλκαλική υδρόλυση των εστερικών ομάδων της συστάδας του PMMA προέκυψαν αμφίφιλα μικκύλια Ιανού με ξεχωριστά ημισφαίρια από τις συστάδες PS και PMAA. Όταν αυτές οι δομές βρέθηκαν σε υδατικό περιβάλλον παρουσία αλάτων βρέθηκε

ότι σχημάτισαν υπερμικκυλιακές δομές (supermicelles) εξαιτίας της συρρίκνωσης και στη συνέχεια της συσσωμάτωσης των φάσεων του PS. Το μέγεθος των υπερμικκυλιακών δομών βρέθηκε να εξαρτάται από το pH του διαλύματος (σχήμα 32).



Σχήμα 1.32: Σχηματισμός αμφίφιλων μικκυλίων Ιανού και υπερμικκυλιακών δομών σε υδατικό περιβάλλον.

1.11. Εφαρμογές μικκυλίων

Οι επιφανειοδραστικές ιδιότητες των μικκυλίων και η διαμερισματοποίηση που επιτυγχάνεται από το διαχωρισμό πυρήνα και κελύφους αποτελούν την αιτία για μία πληθώρα εφαρμογών των μικκυλιακών συστημάτων. Αναμφισβήτητα η πιο σημαντική έχει να κάνει με τη δυνατότητα εγκλωβισμού βιοδραστικών ουσιών με θεραπευτική δράση και η σταδιακή τους απελευθέρωση στα κύτταρα στόχους. Για το λόγο αυτό θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στο συγκεκριμένο πεδίο.

1.11.1. Εγκλωβισμός και ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών.

Η τεχνολογία ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμακευτικών ουσιών αποτελεί μία από τις ταχύτερα αναπτυσσόμενες επιστημονικές περιοχές, εξαιτίας των πολλαπλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους δοσολογίας. Οι φορείς φαρμάκων μακράς κυκλοφορίας χρησιμοποιούνται για να διατηρήσουν το απαιτούμενο επίπεδο της φαρμακευτικής ουσίας στο αίμα για εκτεταμένα χρονικά διαστήματα με σκοπό την αποτελεσματικότερη δράση του φαρμάκου. Τα μικροσωματίδια ή τα μακρομοριακά συσσωματώματα μακράς κυκλοφορίας συσσωρεύονται σταδιακά στις παθολογικές θέσεις (καρκινικοί όγκοι, φλεγμονές κλπ) και βελτιώνουν ή ενισχύουν την αποδέσμευση των φαρμάκων στις περιοχές αυτές. Η κυκλοφορία των δραστικών ουσιών για μακρό χρονικό διάστημα μπορεί να συντελέσει στην καλύτερη στόχευση, εφόσον αυξάνει τη συνολική ποσότητα του φορέα που συναντά το στόχο και τον αριθμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ φαρμάκου και περιοχής δράσης του.

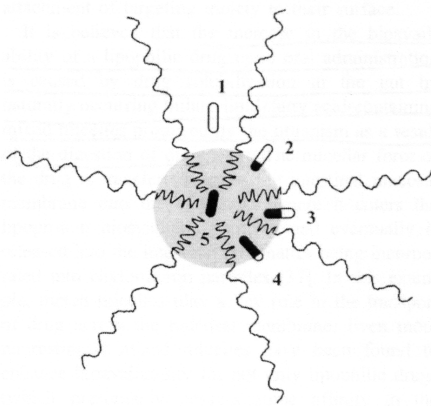
Για τη βελτίωση της εξειδικευμένης αποδέσμευσης των φαρμάκων έχουν αναπτυχθεί διάφοροι φορείς, όπως τα λιποσώματα, τα μικροσωματίδια, τα νανοσωματίδια, τα νανοσυσσωματώματα και τα πολυμερικά μικκύλια. Πρόσφατα τα πολυμερικά μικκύλια αποτέλεσαν το αντικείμενο έντονης ερευνητικής απασχόλησης. Έχουν αναδειχθεί ως δυνητικοί φορείς φαρμακευτικών ουσιών αδιάλυτων στο νερό, εξαιτίας της ικανότητάς τους να διαλυτοποιούν τις ουσίες αυτές στο πυρήνα των μικκυλίων. Τα μικκύλια, ως φορείς φαρμάκων προσφέρουν μερικά ασύγκριτα πλεονεκτήματα. Μπορούν να εγκλωβίσουν μη υδατοδιαλυτά φάρμακα, αυξάνοντας έτσι τη βιοδιαθεσιμότητά τους και έχουν μικρό σχετικά μέγεθος (<100 nm) αποτρέποντας την ενεργοποίηση των φαγοκυττάρων του ανοσοποιητικού συστήματος. Έτσι μπορούν να παραμείνουν στο αίμα για μεγαλύτερα διαστήματα παρέχοντας σταδιακή συσσωμάτωση της δραστικής ουσίας στην επιθυμητή περιοχή. Επιπλέον είναι δυνατό να παρασκευασθούν σε σχετικά μεγάλες ποσότητες εύκολα και επαναλήψιμα. Καθώς το φάρμακο είναι εγκλωβισμένο στο μικκύλιο προστατεύεται από πιθανή απενεργοποίηση με την επίδραση του βιολογικού περιβάλλοντος. Συγκρινόμενα με άλλους φορείς φαρμάκων, όπως τα λιποσώματα και τα μικροσωματίδια, τα μικκύλια χαρακτηρίζονται από μικρότερο μέγεθος, την έλλειψη εσωτερικού υδατικού διαμερίσματος, την ύπαρξη εσωτερικού υδρόφοβου διαμερίσματος και την προστασία που παρέχουν στην εγκλωβισμένη φαρμακευτική ουσία με τις εξωτερικές υδατοδιαλυτές αλυσίδες.

Η συγκέντρωση των μονομερικών αμφίφιλων μακρομορίων στην οποία εμφανίζονται τα μικκύλια ονομάζεται κρίσιμη μικυλλιακή συγκέντρωση, CMC. Στην CMC και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τα μικκύλια είναι ακόμα χαλαρά και περιέχουν αρκετό

διαλύτη στο πυρήνα τους. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των μακρομορίων η ισορροπία μονομερών:μικκυλίων μετατοπίζεται προς την πλευρά των μικκυλίων, τα οποία έτσι γίνονται πιο σταθερά, χάνουν διαλύτη από τους πυρήνες τους και μειώνουν το μέγεθός τους. Όσο μικρότερη η τιμή της CMC για ένα συμπολυμερές τόσο πιο σταθερά τα μικκύλια που σχηματίζονται. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό από φαρμακολογική άποψη, καθώς με τη συνεχή αραιώση σε μεγάλο όγκο αίματος θα υπάρχουν μόνο μικκύλια με μικρή τιμή CMC, ενώ μικκύλια με μεγάλη τιμή CMC θα διασπώνται σε μονομερή και το περιεχόμενό τους θα ελευθερώνεται πρόωρα στο αίμα.

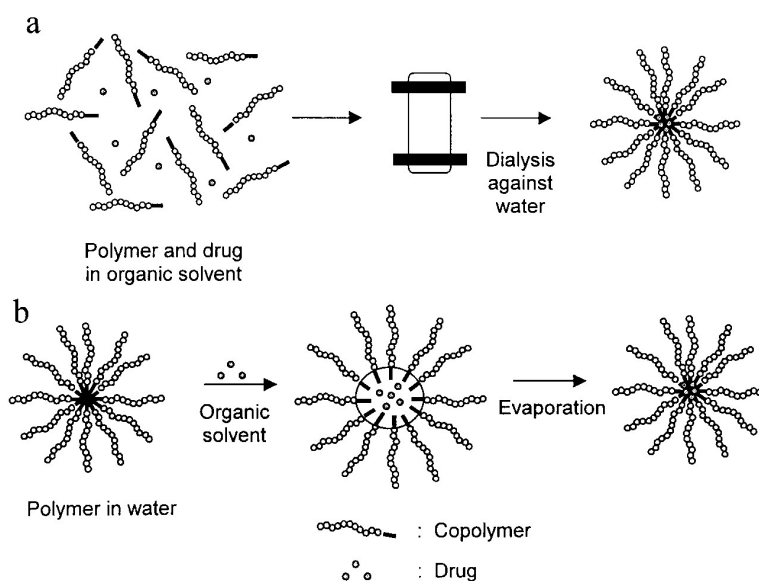
Τα πολυμερικά μικκύλια χαρακτηρίζονται από τη δομή πυρήνα-κέλυφος. Η φαρμακευτική έρευνα στα πολυμερικά μικκύλια έχει εστιαστεί σε κατά συστάδες συμπολυμερή του τύπου A-B με μία υδρόφιλη (κέλυφος) και μία υδρόφοβη (πυρήνας) συστάδα. Ο υδρόφοβος πυρήνας αποτελείται από ένα βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές, όπως poly(β -benzyl-L-aspartate), poly(DL-lactic acid), poly(ϵ -caprolactone) ή από ένα μη βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές, όπως το πολυστυρένιο και πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας). Τα τελευταία αυτά πολυμερή είναι υαλώδη προσφέροντας έτσι μεγάλη σταθερότητα στον πυρήνα των μικκυλίων. Το κέλυφος είναι υπεύθυνο για τη σταθεροποίηση της δομής των μικκυλίων και τις αλληλεπιδράσεις με τις πρωτεΐνες του πλάσματος και των κυτταρικών μεμβρανών. Συνήθως αποτελείται από υδρόφιλα, μη βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή, όπως τα PEO, πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) και οι πολυ(ακρυλικοί εστέρες).

Μία σημαντική ιδιότητα των μικκυλίων, που έχει ιδιαίτερη σημασία στη φαρμακευτική είναι η ικανότητά τους να αυξάνουν τη διαλυτότητα των ελάχιστα διαλυτών ουσιών. Τα μικκύλια έχουν μία ανισότροπη κατανομή του νερού στη δομή τους, δηλαδή η συγκέντρωση του νερού μειώνεται από την επιφάνεια προς τον πυρήνα του μικκυλίου. Εξαιτίας αυτής της ανισοτροπίας τα μικκύλια εμφανίζουν μία βαθμίδα πολικότητας από την έντονα υδρόφιλη επιφάνεια ως τον υδρόφοβο πυρήνα. Ως αποτέλεσμα η χωρική διευθέτηση ενός εγκλωβισμένου μορίου μέσα στο μικκύλιο θα εξαρτάται από την πολικότητά του. Σε υδατικά συστήματα τα μη πολικά μόρια θα διαλυτοποιούνται μέσα στο πυρήνα, τα πολικά μόρια θα προσροφώνται στην επιφάνεια του μικκυλίου, ενώ τα μόρια με ενδιάμεση πολικότητα θα κατανέμονται σε ενδιάμεσες θέσεις (σχήμα 33). Τα πολυμερικά μικκύλια έχουν βρει αρκετές φαρμακευτικές εφαρμογές, όπως την στοματική λήψη φαρμάκων, την ελεγχόμενη αποδέσμευση και την εξειδικευμένη δράση. Ωστόσο η πιο σημαντική εφαρμογή είναι η παρεντερική χορήγηση αντικαρκινικών φαρμάκων.



Σχήμα 1.33: Πιθανές διευθετήσεις των φαρμακευτικών ουσιών στο μικύλλιο ανάλογα με την υδροφοβικότητα του φαρμάκου. 1: Πλήρως υδατοδιαλυτό συστατικό, 5: Πλήρως μη υδατοδιαλυτό συστατικό, 2-4: Φαρμακευτικές ουσίες με ενδιάμεση διαλυτότητα στο νερό.

Η ενσωμάτωση των φαρμάκων στη δομή των μικκυλίων πραγματοποιείται είτε με τη μέθοδο της διαπίδυσης (dialysis), είτε με τη μέθοδο της διαλυτοποίησης (σχήμα 34). Η μέθοδος της διαπίδυσης συνίσταται στη μεταφορά του φαρμάκου και του συμπολυμερούς από έναν κοινό καλό διαλύτη σε νερό, που είναι εκλεκτικός μόνο για την υδρόφιλη συστάδα του συμπολυμερούς. Καθώς ο καλός διαλύτης αντικαθίσταται από νερό δια μέσου κατάλληλης μεμβράνης, οι υδρόφοβες συστάδες συσσωματώνονται για να σχηματίσουν τους πυρήνες των μικκυλίων ενσωματώνοντας έτσι τη φαρμακευτική ουσία. Η διαπίδυση λαμβάνει χώρα για αρκετές ημέρες, ώστε να είναι σίγουρη η πλήρης απομάκρυνση του κοινού καλού διαλύτη. Η μέθοδος της διαλυτοποίησης συνίσταται στην προετοιμασία ενός υδατικού διαλύματος του συμπολυμερούς στο οποίο προστίθεται ένα διάλυμα του φαρμάκου σε ένα μη υδατικό και πτητικό διαλύτη, ώστε να σχηματιστεί ένα γαλάκτωμα. Ο εγκλωβισμός του φαρμάκου στο μικκύλιο πραγματοποιείται με την εξάτμιση του πτητικού οργανικού διαλύτη. Αυτή η διαδικασία έχει συχνά εφαρμοσθεί στην περίπτωση των συμπολυμερών Pluronics (PEO-PPO-PEO) και σε παρόμοια συμπολυμερή. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου της διαπίδυσης είναι ότι μπορεί να αποφευχθεί η χρήση τοξικών οργανικών διαλυτών.



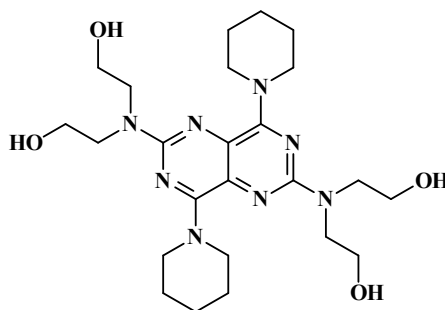
Σχήμα 1.34: Εγκλωβισμός του φαρμάκου στο μικκύλιο

Ως παράδειγμα αναφέρεται η εισαγωγή του πρότυπου καρδιαγγειακού υδρόφοβου φαρμάκου της διπυριδαμόλης (dipyridamole, DIP Σχήμα 35) στον υδρόφοβο πυρήνα των μικκυλίων, που σχηματίζονται από τα συμπολυμερή PEO-b-PDMAEMA-b-PDEAEMA. Τα συμπολυμερή αυτά σε θερμοκρασία δωματίου και όξινο υδατικό διάλυμα είναι μοριακά διαλυμένα. Όταν το pH είναι βασικό, αυτοσυγκροτούνται αυθόρμητα σε μικκύλια, με υδρόφοβο πυρήνα την μη διαλυτή συστάδα του PDEAEMA, εσωτερικό κέλυφος και κορώνα τις συστάδες των PDMAEMA και PEO, αντίστοιχα.

Το συγκεκριμένο φάρμακο είναι διαλυτό σε όξινο υδατικό διάλυμα, αλλά αδιάλυτο σε τιμές $\text{pH} > 5,8$. Η γρήγορη αλλαγή του pH στο υδατικό διάλυμα συμπολυμερούς/φαρμάκου από την τιμή 2 (με προσθήκη HCl) στην τιμή 8-9 (με προσθήκη NaOH), οδήγησε στην ενσωμάτωση του φαρμάκου. Με το συγκεκριμένο πρωτόκολλο εγκλωβισμού του φαρμάκου στο εσωτερικό των μικκυλίων, δεν χρειάστηκε η χρήση οργανικού διαλύτη για την μοριακή διάλυση συμπολυμερούς/φαρμάκου.

Η μέση υδροδυναμική ακτίνα των σφαιρικών μικκυλίων που σχηματίζονται σε $\text{pH} \sim 8$, όπως υπέδειξαν οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός στους $20\text{ }^\circ\text{C}$, ήταν εξαρτώμενη από την μοριακή σύσταση του συμπολυμερούς, τη συγκέντρωση του συμπολυμερούς και του φαρμάκου. Μεγαλύτερα μικκύλια, εμφανίστηκαν όταν η υδρόφοβη συστάδα του PDEAEMA ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του PEO. Ανάλογα, μεγαλύτερη υδρόφιλη

συστάδα ΡΕΟ οδηγεί σε μικρότερες διαστάσεις μικκυλίων, εξαιτίας της αύξησης του υδρόφιλου χαρακτήρα του συμπολυμερούς.



Σχήμα 1.35: Χημικός τύπος διπυριδαμόλης (DIP).

Πειράματα πάνω στην ελεγχόμενη αποδέσμευση, υπέδειξαν ότι τα μικκύλια με DIP στον πυρήνα δρουν ως μεταφορείς φαρμάκου, αποδεσμεύοντας το φάρμακο στο διάλυμα αργά, σε περίοδο ημερών. Γρήγορη αποδέσμευση επιτυγχάνεται με μείωση του pH, οπότε αποδιοργανώνονται άμεσα τα μικκύλια και ελευθερώνεται το φάρμακο. Τα μικκύλια με φάρμακο στο εσωτερικό τους, αποδιοργανώθηκαν σε ρυθμιστικό διάλυμα κιτρικού οξέος/κιτρικού νατρίου με pH = 3, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του φαρμάκου που έχει εγκλωβιστεί. Η συγκέντρωση του ελεύθερου στο διάλυμα DIP, προσδιορίστηκε με μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού και υπεριώδους.

1.11.2. Άλλες εφαρμογές των μικκυλίων

Τα μικκύλια έχουν εκτεταμένα χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μεταλλικών νανοσωματιδίων. Οι δομές αυτές εμφανίζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειας που παρουσιάζουν (100-3000 m²/g) και των επικείμενων εφαρμογών τους, λόγω των καταλυτικών, μη γραμμικών οπτικών, μαγνητικών και ημιαγωγών ιδιοτήτων τους. Η κλασική πορεία περιλαμβάνει την παγίδευση μεταλλικών αλάτων σε μικκύλια από κατά συστάδες συμπολυμερή. Ο εγκλωβισμός των μεταλλικών συστατικών πραγματοποιείται είτε μέσω σύμπλεξης, είτε μέσω συσσωμάτωσης στον πυρήνα των μικκυλίων, ενώ το κέλυφος σταθεροποιεί την υπερμοριακή δομή στο διάλυμα. Οι μικκυλιακές δομές μπορούν να θεωρηθούν ως νανοαντιδραστήρες, γιατί εντός αυτών επιτυγχάνεται η χημική μετατροπή των αλάτων σε μεταλλικά νανοσωματίδια. Τα συμπολυμερή επιλέγονται έτσι ώστε η μία συστάδα να μπορεί να αλληλεπιδρά με τα μεταλλικά άλατα, ενώ η άλλη να εξασφαλίζει τη

διαλυτότητα στο μέσο διάλυσης. Κλασικό παράδειγμα είναι τα συμπολυμερή PS-b-P4VP, στα οποία οι αλυσίδες της P4VP μπορούν να συμπλοκοποιήσουν μεταλλικά συστατικά, ενώ οι αλυσίδες PS διευκολύνουν τη διαλυτοποίηση σε οργανικούς διαλύτες. Με τη βοήθεια τέτοιων συμπολυμερών καθώς και συμπολυμερών P2VP-b-PEO έχουν παρασκευασθεί νανοσωματίδια Au, Cu, Pd, Pt, Rh, Co κλπ.

Τα μικκύλια μπορούν να προσροφηθούν πάνω σε μία επιφάνεια τροποποιώντας έτσι τις ιδιότητές της και παρέχοντας ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, όπως ικανότητα διαβροχής, αυξημένη βιοσυμβατότητα, δυνατότητα διασποράς και σταθεροποίησης στερεών σωματιδίων σε διάλυμα ή σε στερεά κλπ. Η αλληλεπίδραση των μικκυλίων με την επιφάνεια μπορεί να γίνει είτε μέσω φυσικής προσρόφησης των μικκυλίων, είτε μέσω χημικής αλληλεπίδρασης χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια και στις αλυσίδες που σχηματίζουν το κέλυφος των μικκυλίων. Έτσι συμπολυμερή PS-b-PMAA προσροφήθηκαν πάνω σε σωματίδια PS σε διαλυτή διοξάνιο/νερό 80:20. Στο μίγμα αυτό διογκώνεται ο πυρήνας των μικκυλίων, αλλά δεν καταστρέφονται τα μικκύλια. Φυσική προσρόφηση των πυρήνων των μικκυλίων στα σωματίδια PS έδωσε τη δυνατότητα να παρασκευασθούν σταθερές διασπορές των υδρόφοβων αυτών δομών σε υδατικό περιβάλλον, εξαιτίας της σταθεροποίησης που παρείχαν οι υδρόφιλες αλυσίδες PMAA. Αντίστοιχο αποτέλεσμα προέκυψε όταν τα σωματίδια PS είχαν επιφανειακά αμινομάδες και αλληλεπίδρασαν με τα μικκύλια των συμπολυμερών PS-b-PMAA μέσω των καρβοξυλομάδων των αλυσίδων PMAA παρουσία καρβοδιμιδίου.

Η ικανότητα των μικκυλίων να εγκλωβίζουν στον πυρήνα τους διάφορα συστατικά οδήγησε στη χρήση τους σε τεχνολογίες καθαρισμού και διαχωρισμού. Ως παράδειγμα μικκύλια από συμπολυμερή PEO-b-PPO έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απομάκρυνση ελαίων και οργανικών ρυπαντών από υδατικά διαλύματα. Επίσης με τη χρήση συμπολυμερών πολυστυρενίου και πολυφαινυλοκινολίνης έχει επιτευχθεί ο εγκλωβισμός φουλλερενίου.

Τα μικκύλια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως νανοαντιδραστήρες για την πραγματοποίηση καταλυτικών αντιδράσεων. Έτσι σε μικκύλια από συμπολυμερή PB-b-PEO ή PS-b-PEO μπορεί να πραγματοποιηθεί η αντίδραση Williamson.

Ήδη από τη δεκαετία του '80 έχει καταδειχθεί ότι τα μικκύλια μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως τροποποιητές του ιξώδους σε λάδια μηχανών, εξαιτίας της ισορροπίας μεταξύ συσσωματωμάτων και ελεύθερων αλυσίδων όπως αυτή επηρεάζεται από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Κατά συστάδες συμπολυμερή πολυ(ακρυλικών

αλκυλεστέρων) και P2VP, καθώς και PEO και πολυ(αιθυλενίου-alt-προπυλενίου) έχουν επιτυχώς χρησιμοποιηθεί για το σκοπό αυτό.

2. Μορφολογία Συμπολυμερών

Εισαγωγή

Τα κατά συστάδες συμπολυμερή αποτελούνται από διαφορετικές μακρομοριακές αλυσίδες ομοιοπολικά συνδεδεμένες μεταξύ τους. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εμφανίζουν είναι η τάση να αυτο-συσσωματώνονται σε στερεά κατάσταση σε οργανωμένες περιοδικές δομές (μορφολογίες), που έχουν διαστάσεις της τάξης των nm, εξαιτίας της ασυμβατότητας των μακρομοριακών αλυσίδων. Η διαδικασία αυτή οργάνωσης αναφέρεται ως μικροφασικός διαχωρισμός. Το σχήμα και το μέγεθος των μικροφάσεων εξαρτάται από τη σύσταση των συμπολυμερών, τη φύση των αλυσίδων που το αποτελούν, το μοριακό τους βάρος και τον τρόπο με τον οποίο αυτές συνδέονται (μακρομοριακή αρχιτεκτονική). Η μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων θεωρητικών και πειραματικών ερευνών. Μεγάλη ώθηση έδωσε η ανάπτυξη τεχνικών ζωντανού πολυμερισμού, ιδιαίτερα του ανιοντικού πολυμερισμού, εφόσον έδωσε τη δυνατότητα σύνθεσης μεγάλης ποικιλίας δομών με διαφορετικές αλληλουχίες μονομερών και αρχιτεκτονικές.

2.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων

Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στα συμπολυμερή κατά συστάδες βασίστηκε στο διαχωρισμό φάσεων που παρατηρείται σε μίγμα διαφορετικών ομοπολυμερών. Η σχέση που ισχύει για την ελεύθερη ενέργεια, F , στη περίπτωση διαχωρισμού φάσεων δύο ομοπολυμερών είναι η εξής:

$$\frac{F}{kT} = \left(\frac{f_A}{N_A} \right) \ln(f_A) + \left(\frac{f_B}{N_B} \right) \ln(f_B) + \chi_{AB} f_A f_B \quad (2.1)$$

όπου f_A και f_B είναι το κλάσμα όγκου των συστατικών A και B αντίστοιχα, N_A και N_B ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων στην αλυσίδα των A και B αντίστοιχα που είναι ανάλογα των μοριακών βαρών, χ_{AB} η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins.

Οι δύο πρώτοι παράγοντες σχετίζονται με τη στοιχειομετρία του συμπολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης. Ο παράγοντας χ_{AB} αντιπροσωπεύει την ενθαλπική αλληλεπίδραση μεταξύ των διαφορετικών ομοπολυμερών και είναι αντιστρόφως ανάλογος της θερμοκρασίας σύμφωνα με τη σχέση:

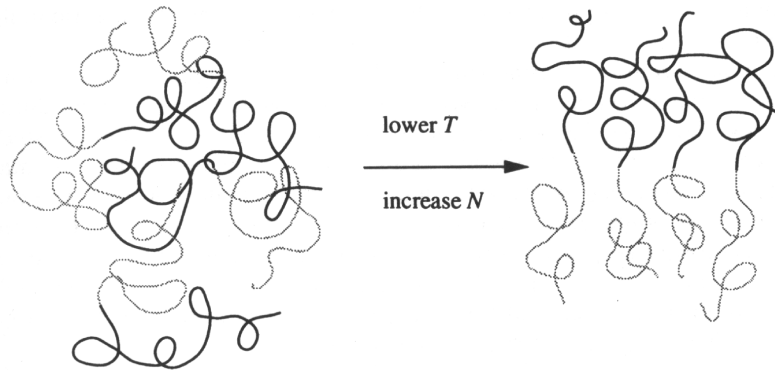
$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta \quad (2.2)$$

όπου α ($\alpha > 0$) και β σταθερές που εξαρτώνται από τις τιμές των f και N . Οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το N^{-1} και οι ενθαλπικές από το χ και επειδή το $\chi \ll N$, ο διαχωρισμός φάσεων καθορίζεται από το γινόμενο χN . Επομένως η ελεύθερη ενέργεια αποτελεί το άθροισμα ενός εντροπικού και ενός ενθαλπικού όρου.

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες, $A-b-B$, διαφέρουν από τα μίγματα ομοπολυμερών, αφού οι αλυσίδες των ανόμοιων συστατικών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το διαχωρισμό φάσεων είναι οι ίδιοι, όπως και στα μίγματα ομοπολυμερών, όμως στην ελεύθερη ενέργεια ο εντροπικός παράγοντας καθορίζεται πλέον όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης αλλά και από τη τάση των αλυσίδων να εμφανίζουν αδιατάρακτες διαστάσεις. Έτσι στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός φάσεων εξαρτάται από το παράγοντα αλληλεπίδρασης, χ , τον ολικό βαθμό πολυμερισμού N , το κλάσμα όγκου του καθ' ενός συστατικού (f) και την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς. Βέβαια λόγω των σημείων σύνδεσης σ' ένα συμπολυμερές ο διαχωρισμός φάσεων είναι της τάξης των εκατοντάδων \AA , σε αντίθεση με δομές της τάξης των δεκάδων χιλιάδων \AA που δημιουργούνται σε μίγματα ομοπολυμερών κάτω από ανάλογες συνθήκες.

Στην ισορροπία οι αλυσίδες των πολυμερών τοποθετούνται έτσι ώστε το σύστημα να αποκτά ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Όταν ο παράγοντας αλληλεπίδρασης αυξάνεται (κάτι που επιτυγχάνεται με μείωση της θερμοκρασίας), μεταβάλλεται η ενθαλπία του συστήματος και οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς μειώνονται. Επίσης 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 του συμπολυμερούς, καλείται **διαχωρισμός μικροφάσεων**. Πρέπει να τονισθεί ότι αν το χ ή το N μειωθεί αρκετά, οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν οδηγώντας τελικά σε μία ανοργάνωτη κατάσταση. Για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές η μετάπτωση ανάμεσα στις οργανωμένες και ανοργάνωτες καταστάσεις, επιτυγχάνεται όταν $\chi N \sim 10,5$. Η μετάπτωση που σχετίζεται με τη μετάβαση από μια κατάσταση αταξίας σε κατάσταση οργανωμένων μικροφάσεων (μείωση των ετεροεπαφών) καλείται μετάπτωση τάξης-αταξίας και συμβολίζεται ως ODT (order-disorder transition). Για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες η τιμή του χN που παρατηρείται το ODT είναι περίπου 10,5 ($\chi N_{\text{ODT}} \sim 10,5$), ενώ για πολυμερικό μείγμα ίδιας σύστασης είναι $\chi N \sim 2$. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην αύξηση της συμβατότητας των δύο συστάδων εξαιτίας του χημικού δεσμού μεταξύ τους.

Η οργάνωση των μικροφάσεων είναι ανεξάρτητη της τάξης σε μοριακή κλίμακα, οπότε οι αλυσίδες που συμμετέχουν στην οργανωμένη δομή μπορεί να είναι είτε άμορφες είτε κρυσταλλικές. Η μορφολογία που θα εμφανίσει το πολυμερές μόλις δημιουργηθούν μικροφάσεις, εξαρτάται από τις εντροπικές και ενθαλπικές τάσεις που καθορίζουν αποκλειστικά 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. Για παράδειγμα, σε ένα συμμετρικό συμπολυμερές με δύο συστάδες, που δεν διαφέρουν ως προς την ευκαμψία, οι αλυσίδες εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας θα έχουν ίδιες διαστάσεις, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό της φυλλοειδούς μορφολογίας. Όταν αυξάνεται η ασυμμετρία ανάμεσα στις συστάδες, αυξάνεται και η ασυμμετρία στις διαστάσεις των αλυσίδων, οδηγώντας στο σχηματισμό ολοένα και πιο καμπυλωμένων μεσεπιφανειών προς την πλευρά του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα.

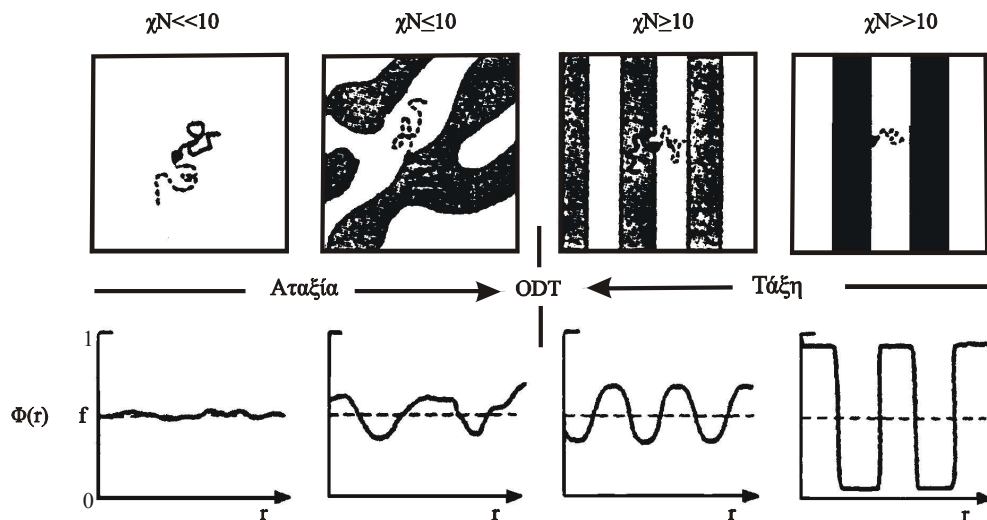


Σχήμα 2.1: Διαχωρισμός φάσεων σε γραμμικό δισυσταδικό συμπολυμερές

Δύο οριακές περιοχές έχει βρεθεί ότι υπάρχουν στο διάγραμμα φάσεων των συμπολυμερών κατά συστάδες. Όταν το χN αυξάνεται λίγο πάνω από το 10, αλλά δεν το υπερβαίνει αρκετά ($\chi N > 10$), η ισορροπία ανάμεσα σε εντροπικούς και ενθαλπικούς παράγοντες οδηγεί σε μια μετάπτωση από την αταξία στην οργάνωση. Κατά τη μετάπτωση αυτή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των A και B είναι αρκετά ασθενείς, οπότε οι αλυσίδες παραμένουν αδιατάρακτες και εμφανίζεται μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών. Ο διαχωρισμός μικροφάσεων στη περιοχή αυτή εμφανίζεται ως διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο, και στη περίπτωση του συμμετρικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες η διακύμανση αυτή περιγράφεται, όπως μία ημιτονοειδής

συνάρτηση. Αυτή η οριακή περιοχή καλείται όριο ασθενούς διαχωρισμού (Weak Segregation Limit, WSL). Πολλές θεωρίες που αφορούν το ODT στηρίζονται πάνω στην ύπαρξη αυτής της περιοχής, διότι απλοποιεί τους υπολογισμούς.

Η δεύτερη οριακή περιοχή είναι το όριο ισχυρού διαχωρισμού (Strong Segregation Limit, SSL) και ανταποκρίνεται στη περίπτωση όπου το χN είναι πολύ μεγαλύτερο του 10 ($\chi N \gg 10$). Στη περιοχή αυτή μεσεπιφάνειες πολύ μικρού πάχους δημιουργούν καλά οργανωμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών με σχεδόν μηδενική αναμιξιμότητα που εμφανίζεται στην περιοχή της μεσεπιφάνειας (Το πάχος της μεσεπιφάνειας είναι μικρό σε σχέση με τις διαστάσεις των μικροφάσεων). Κάθε μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από την μία στην άλλη η σύσταση μεταβάλλεται σχεδόν απότομα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2. Εδώ ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας, αφού εκεί μόνο υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται όταν οι αλυσίδες επεκτείνονται αρκετά μακριά από την μεσεπιφάνεια, οδηγώντας όμως έτσι σε αύξηση του εντροπικού παράγοντα. Οι διαστάσεις των αλυσίδων πλέον βρίσκονται πολύ μακριά από τις αδιατάρακτες.



Σχήμα 2.2: Σχηματική παράσταση διαχωρισμού φάσεων κατά την μετάπτωση τάξης-αταξίας και θεωρητικά προφίλ σύστασης σε απόσταση r εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για συμμετρικό συμπολυμερές που εμφανίζει φυλλοειδή μορφολογία. $\Phi(r)$ είναι η σύσταση σε απόσταση r και f η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος $(0,5)$.

Τα δύο αυτά όρια είναι θεωρητικά μοντέλα. Στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (SSL) το επαναλαμβανόμενο χαρακτηριστικό μήκος d της περιοδικής δομής εξαρτάται από το

μοριακό βάρος σύμφωνα με τη σχέση: $d \sim N^{2/3}$. Όσα προαναφέρθηκαν ισχύουν για γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή για τα οποία ισχύει ότι $\chi N \gg 10$. Αντίθετα στο όριο ασθενούς διαχωρισμού οι θεωρητικές προβλέψεις για το d δεν είναι επιβεβαιωμένες, αν και θεωρείται ότι ισχύει: $d \sim N^{1/2}$. Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες έχει προβλεφθεί και μια τρίτη περιοχή διαχωρισμού ανάμεσα στα WSL και SSL η οποία ονομάστηκε περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού (Intermediate Segregation Regime, ISR).

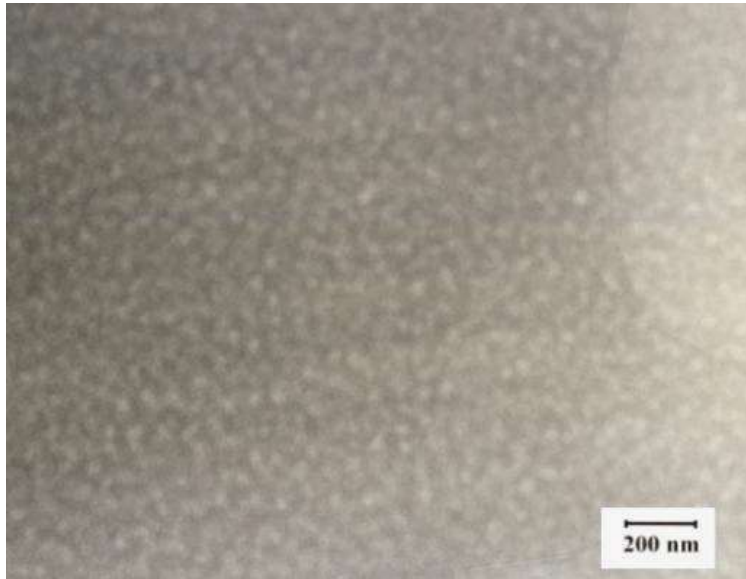
2.2. Όρια Ισχυρού, Ασθενούς και Ενδιάμεσου Διαχωρισμού

α) Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL). Η μελέτη του διαχωρισμού μικροφάσεων σε συστήματα συμπολυμερών μέχρι πριν από λίγα χρόνια ήταν εφικτή μόνο με τη χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscopy). Ο συνδυασμός του ανιοντικού πολυμερισμού για τη σύνθεση πρότυπων συμπολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών και της μικροσκοπίας διέλευσης, σε δείγματα τα οποία έχουν υποστεί ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία (120 °C) και χρωματισμό με βαρέα μέταλλα (π.χ. τετροξείδιο του οσμίου, OsO_4 , για τις περιπτώσεις συμπολυμερών στυρενίου-διενίων), οδήγησε στη λήψη θεαματικών μικρογραφημάτων οργανωμένων φάσεων. Αρχικά βρέθηκε ότι σε γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυδιενίων εμφανίζονται μικροφάσεις του συστατικού που είναι σε μικρότερο ποσοστό (ασυνεχής φάση) μέσα στη μήτρα του συστατικού με το μεγαλύτερο ποσοστό (συνεχής φάση), εκτός από την περίπτωση της φυλλοειδούς μορφολογίας που εμφανίζεται σε σχεδόν όμοια ποσοστά των συστατικών. Βρέθηκε λοιπόν ότι εμφανίζονται τρία είδη βασικών μορφολογιών:

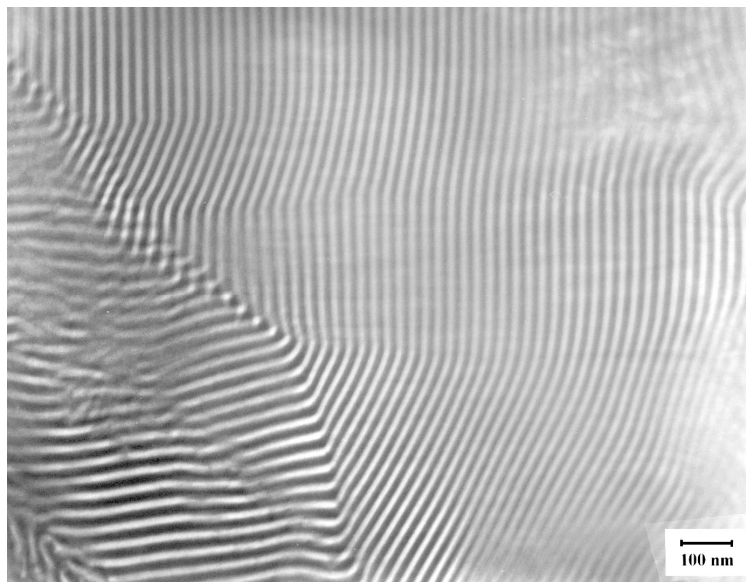
- **σφαίρες** του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου,
- **κύλινδροι** του συστατικού με μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου,
- **εναλλασσόμενα φύλλα** (φυλλοειδής μορφολογία) των δύο συστατικών.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα των μορφολογιών αυτών δίνονται στα σχήματα 2.3, 2.4 και 2.5. Ανακαλύφθηκε, κατόπιν προσεκτικής μελέτης των αποτελεσμάτων, ότι οι σφαίρες οργανώνονται σε ένα κυβικό χωροκεντρωμένο (bcc, body centered cubic) πλέγμα και οι κύλινδροι σε μια δισδιάστατη εξαγωνική δομή (hcp, hexagonal closed packed). Την τελευταία δεκαετία η δυνατότητα περαιτέρω ανάλυσης των αποτελεσμάτων έγινε με την ανάπτυξη των τεχνικών σκέδασης σε μικρές γωνίες που συμπλήρωσαν την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας και έτσι μελετήθηκε καλύτερα η θερμοδυναμική των συμπολυμερών κατά συστάδες. Οι μέθοδοι SAXS (σκέδαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες, Small Angle X-ray Scattering) και TEM χρησιμοποιήθηκαν για την ανεύρεση των

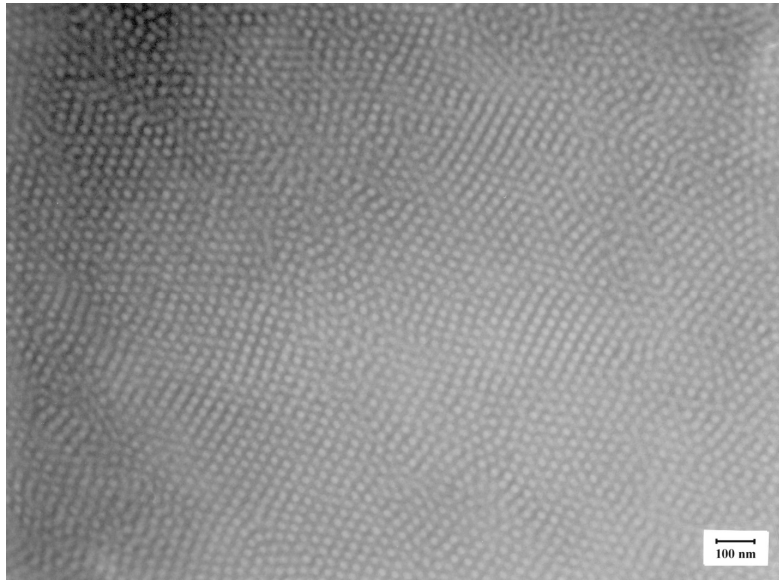
διαστάσεων των μικροφάσεων, τον τρόπο που διαμορφώνονται αυτές και το βαθμό αναμιξιμότητας χρησιμοποιώντας κυρίως πρότυπα συμπολυμερή με δύο συστάδες του τύπου PS-*b*-PI.



Σχήμα 2.3: Σφαιρική μορφολογία. TEM μικρογράφημα του γραμμικού συμπολυμερούς $P(2MP-b-B)$ ($V_{P2MP}/V_{PB}=8/92$).



Σχήμα 2.4: Φυλλοειδής μορφολογία. TEM μικρογράφημα του γραμμικού συμπολυμερούς $P(2MP-b-S)$ ($V_{P2MP}/V_{PS}=43/57$).

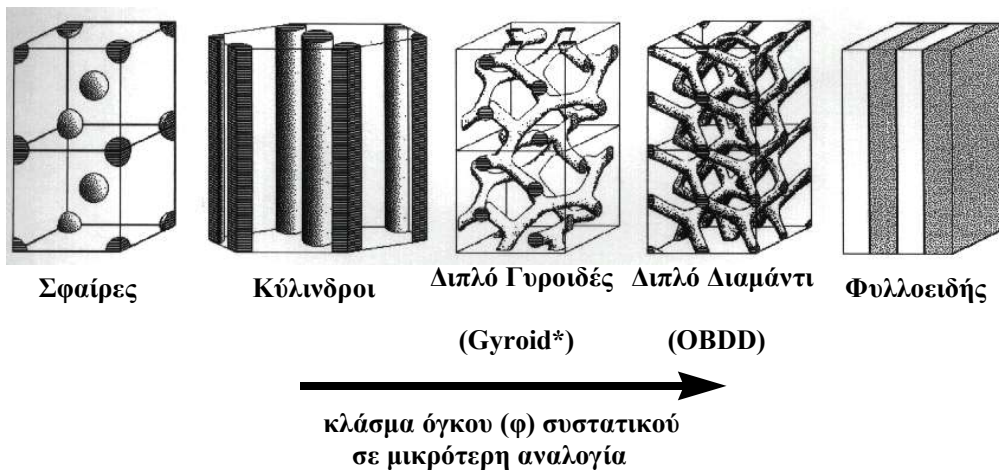


Σχήμα 2.5: Κυλινδρική μορφολογία. TEM μικρογράφημα του αστεροειδούς συμπολυμερούς $PS(P2MP)_3$ ($V_{PS}/V_{P2MP}=29/71$).

Μία από τις πιο θεαματικές ανακαλύψεις στο όριο ισχυρού διαχωρισμού οδήγησε στην ανεύρεση και τέταρτης μορφολογίας, που ονομάστηκε οργανωμένη δομή διπλού διαμαντιού (ordered bicontinuous double diamond, OBDD) και βρέθηκε σε περιοχή σύστασης ανάμεσα στη περιοχή της κυλινδρικής και φυλλοειδούς μορφολογίας. Η δομή αυτή αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα δίκτυα με δομή διπλού διαμαντιού και κυβική συμμετρία του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου. Βρέθηκε κατά την μορφολογική μελέτη αστεροειδών συμπολυμερών PS-PI, όπου το ποσοστό της %κ.β. σύστασης του PS διατηρήθηκε σταθερό και ίσο περίπου με 30% και το PS αποτελούσε την εξωτερική συστάδα των κλάδων. Η μοναδιαία κυψελίδα της OBDD έχει διαστάσεις της τάξης των μερικών εκατοντάδων Å, κυβική συμμετρία και αποτελείται από οκτώ τετραεδρικά στοιχεία, τα οποία είναι οργανωμένα ανά τέσσερα σε δύο ανεξάρτητα δίκτυα. Τα δύο αυτά δίκτυα, που αποτελούνται από το ένα πολυμερές, είναι περιοδικά σε 3 διαστάσεις και δεν έχουν κοινά σημεία, ενώ η φάση του άλλου πολυμερούς αποτελεί τη μήτρα. Νεώτερες έρευνες ανέφεραν την ύπαρξη μίας ισοδύναμης οργανωμένης φάσης που την αποκάλεσαν “δομή πλέγματος τετραπόδου”, σε γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή PS-*b*-PI, πιστοποιώντας έτσι την ύπαρξη του OBDD σε απλά συμπολυμερή (γραμμικά με δύο συστάδες). Στην μελέτη των συμπολυμερών αυτών το συστατικό σε μεγαλύτερη αναλογία ήταν το πολυστυρένιο (62-66% κατ’όγκο), οπότε τα δύο ανεξάρτητα αλληλοεμπλεκόμενα πλέγματα αποτελούνται από το πολυισοπρένιο.

Πιο προσεκτική μελέτη (κυρίως καλύτερη ανάλυση των αποτελεσμάτων από SAXS) του δείγματος που στο παρελθόν είχε χαρακτηριστεί ότι εμφανίζει την OBDD μορφολογία, έδειξε ότι η πραγματική μορφολογία είναι η συγγενική κυβική δισυνεχής γυροειδής δομή “Gyroid”. Η μορφολογία αυτή έχει διαστάσεις μερικών εκατοντάδων Å, κυβική συμμετρία και αποτελείται από δύο αλληλοεμπλεκόμενα, ανεξάρτητα, συνεχή και περιοδικά δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία με δομή έλικας μέσα στη μήτρα του άλλου. Έτσι σχηματίζονται δύο τρισδιάστατες έλικες με τριγωνική συμμετρία που στο ένα δίκτυο είναι αριστερόστροφες και στο άλλο δεξιόστροφες, παρουσιάζοντας μεταξύ τους σχέση ειδώλου-αντικειμένου.

Από κάθε σημείο σύνδεσης της γυροειδούς μορφολογίας ξεκινούν τρεις κλάδοι, ενώ της OBDD τέσσερις. Πρέπει να τονισθεί ότι και οι δύο κυβικές δομές είχαν παρατηρηθεί αρκετά νωρίτερα σε συστήματα υγρών κρυστάλλων και επιφανειακά ενεργών ουσιών. Στο σχήμα 2.6 εμφανίζεται η σειρά των μορφολογιών, συμπεριλαμβανομένου και του gyroid, καθώς αυξάνεται το κλάσμα κατ’ όγκο του ενός συστατικού (PS) σε γραμμικά συμπολυμερή με δύο συστάδες.



Σχήμα 2.6: Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρούνται σε συμπολυμερή του τύπου AB στο όριο ισχυρού διαχωρισμού.

Όπως έχει αναφερθεί η μορφολογία που επιλέγει ένα σύστημα αντιστοιχεί στην ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια, η οποία είναι το άθροισμα της διεπιφανειακής ενέργειας (ενθαλπικός όρος) και της ενέργειας επέκτασης (εντροπικός όρος). Οι δύο αυτοί παράγοντες

είναι ανταγωνιστικοί και αυτός που συνήθως επικρατεί είναι ο ενθαλπικός όρος, οδηγώντας σε αλλαγή της δομής. Έτσι κατά την μετάπτωση από τη φυλλοειδή στη κυβική μορφολογία αυτό που συμβαίνει είναι μια αλλαγή στη γεωμετρία της επιφάνειας, από επίπεδη σε μορφή “σαμαροειδούς” όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7. Η βασική αιτία της διαμόρφωσης μιας τέτοιας γεωμετρίας είναι η τάση για καμπύλωση και προς τις δύο φάσεις. Η επιφάνεια περιγράφεται από την τοπική μέση και Gaussian καμπυλότητα. Οι κύριες καμπυλότητες c_1 και c_2 μιας επιφάνειας ορίζονται σαν το αντίστροφο των ακτίμων καμπυλότητας σε κάθε σημείο. Δηλαδή ισχύει ότι:

$$c_1 = \frac{1}{R_1} \quad \text{και} \quad c_2 = \frac{1}{R_2} \quad (2.3)$$

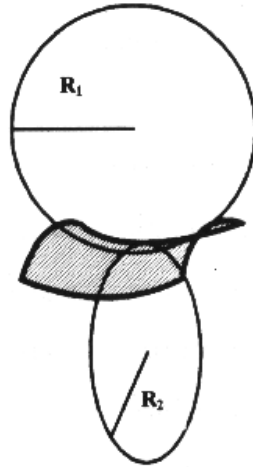
Η μέση καμπυλότητα H ορίζεται σαν το αριθμητικό μέσο των δύο κυρίων καμπυλοτήτων της επιφάνειας, οπότε ισχύει:

$$H = \frac{c_1 + c_2}{2} \quad (2.4)$$

Η Gaussian καμπυλότητα (G) ορίζεται σαν το γινόμενο των κυρίων καμπυλοτήτων, δηλαδή:

$$G = c_1 \cdot c_2 \quad (2.5)$$

Η τοπική καμπυλότητα της μεσεπιφάνειας πρέπει να είναι ίδια και προς τις δύο φάσεις. Αυτό επιτυγχάνεται είτε όταν οι κύριες καμπυλότητες μηδενίζονται (φυλλοειδή μορφολογία), είτε όταν έχουν αντίθετα πρόσημα, όπως συμβαίνει στη “σαμαροειδή” μορφή. Η επιφάνεια αυτή είναι συνεχής και περιοδική και στις τρεις διαστάσεις και εμφανίζει μεγαλύτερο εμβαδόν από την επίπεδη επιφάνεια που έχουμε στην περίπτωση της φυλλοειδούς μορφολογίας. Μεγαλύτερη επιφάνεια σημαίνει αύξηση του αριθμού των ετεροεπαφών των δύο συστατικών και επομένως αύξηση της διεπιφανικής ενέργειας. Για να ευνοείται λοιπόν μια τέτοια δομή θα πρέπει η ενέργεια επέκτασης των συστάδων να μειώνεται σημαντικά, ώστε να αντιστοιχεί στην ελάχιστη ελεύθερη ενέργεια. Έτσι με αυτή την καμπύλωση οι αλυσίδες παύουν να είναι εκτεταμένες και να είναι εφικτή η ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας.



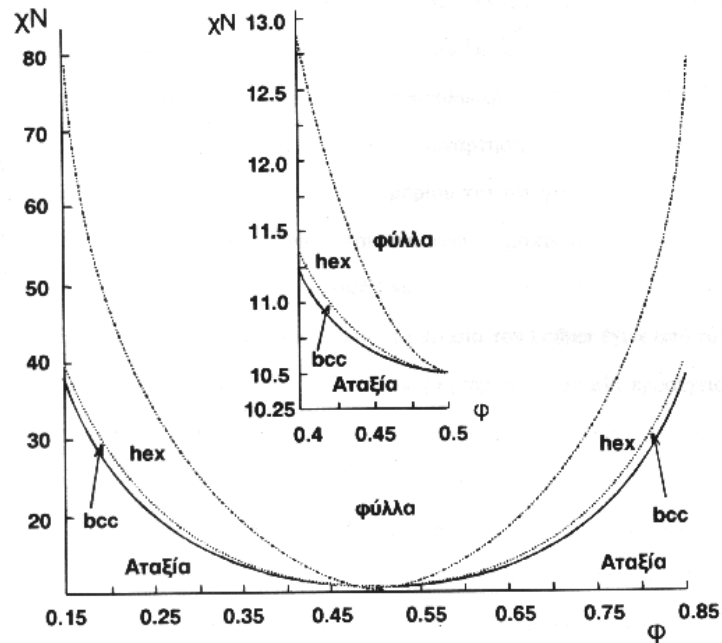
Σχήμα 2.7: Αναπαράσταση “σαμαροειδούς” επιφάνειας που αντιστοιχεί το στοιχειώδες τμήμα της επιφάνειας στις κυβικές δισυνεχείς δομές. Το “σαμαροειδές” εμφανίζει καμπύλωση και προς τις δύο μεριές του επιπέδου. R_1 και R_2 είναι οι ακτίνες καμπυλότητας.

Οι βασικές αρχές που καθορίζουν την μορφολογία ισορροπίας και τη σειρά των μορφολογιών αποτέλεσαν αντικείμενο βασικών θεωρητικών μελετών. Η πιο βασική είναι η μελέτη των Helfand και Wasserman που ανέπτυξαν μια θεωρία πεδίου που επιτρέπει ποσοτικό προσδιορισμό ελεύθερων ενεργειών, διαμορφώσεων των αλυσίδων και θεωρητικού προσδιορισμού του πάχους και των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας. Υποστήριξαν ότι στο όριο ισχυρού διαχωρισμού, όπου $\chi N \gg 10$, τρεις βασικοί παράγοντες συνεισφέρουν στην ελεύθερη ενέργεια:

- μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης λόγω επέκτασης των αλυσίδων,
- μείωση της εντροπίας μεταφοράς των αλυσίδων, λόγω απαίτησης διάταξης των σημείων σύνδεσης πάνω στη μεσεπιφάνεια,
- ενθαλπία επαφής στις μικρών διαστάσεων μεσεπιφάνειες μεταξύ καθαρών μικροφάσεων των δύο συστατικών.

β) Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL). Οι θεωρητικές προβλέψεις για το διαχωρισμό των μικροφάσεων στο όριο ασθενούς διαχωρισμού επηρεάστηκαν από μία εκτενή θεωρητική μελέτη του Leibler. Χρησιμοποίησε την περίπτωση ενός γραμμικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες, με βαθμό πολυμερισμού N , σύσταση f , ίσους όγκους μονομερών και στατιστικά μήκη για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας. Ο Leibler βασιζόμενος σε μια γενίκευση της προσέγγισης τυχαίας φάσης (Random Phase Approximation, RPA) θεώρησε ότι οι αλυσίδες στην ανοργάνωτη κατάσταση ακολουθούν

στατιστική Gauss. Ανάλυση της ελεύθερης ενέργειας έδειξε ότι η μορφολογική κατάσταση του συμπολυμερούς μπορεί να περιγραφεί από το γινόμενο χN και τη σύσταση. Έτσι ο Leibler κατάφερε να σχεδιάσει το διάγραμμα φάσεων ενός συμπολυμερούς κοντά στο ODT, σαν συνάρτηση του κλάσματος όγκου f και του γινομένου χN , όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8.



Σχήμα 2.8: Διάγραμμα φάσεων κατά Leibler για δισυσταδικό συμπολυμερές στο WSL. Η μορφολογία καθορίζεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins χ , το βαθμό πολυμερισμού N και τη σύσταση ϕ .

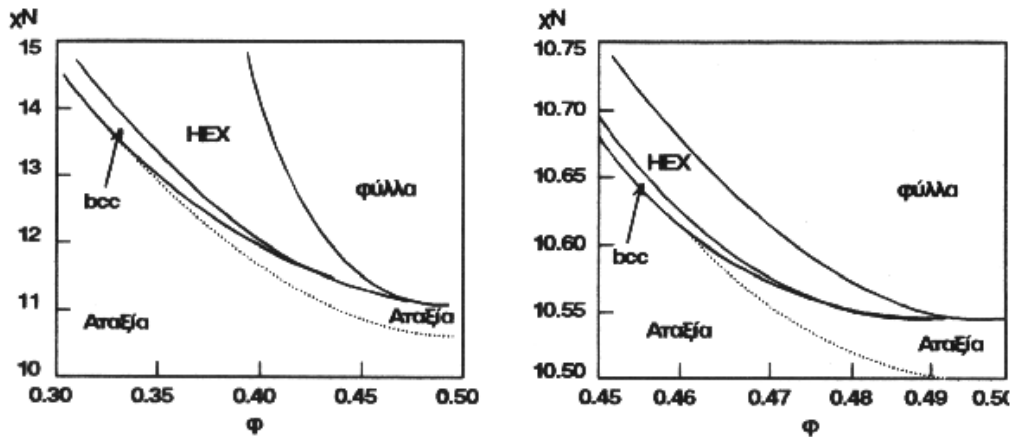
Από το διάγραμμα προκύπτει ότι για ένα συμμετρικό συμπολυμερές ($f=0,5$) αναμένεται να υποστεί μετάπτωση από την αταξία στην τάξη όταν $\chi N=10,5$. Η μετάπτωση αυτή είναι δεύτερης τάξης και το σύστημα αποκτά φυλλοειδή μορφολογία. Αντίθετα για ασύμμετρα συμπολυμερή κατά συστάδες ($f \neq 0,5$) προβλέπεται αρχικά μετάπτωση δεύτερης τάξης από την αταξία στις σφαίρες και στη συνέχεια μετάβαση στους κυλίνδρους και στη φυλλοειδή μορφολογία όσο αυξάνει η τιμή του χ . Όλες οι μεταπτώσεις μεταξύ οργανωμένων δομών είναι πρώτης τάξης.

Η θεωρία του Leibler δε συμφωνεί πάντοτε με τα πειραματικά δεδομένα, όπως συμβαίνει σε συμπολυμερή, τα οποία είναι σχεδόν συμμετρικά και τα οποία περνούν από την αταξία κατευθείαν σε φυλλοειδή μορφολογία χωρίς προηγουμένως να περάσουν από την σφαιρική.

Οι Fredrickson και Helfand προσπάθησαν να εξηγήσουν τις αποκλίσεις αυτές εισάγοντας διορθώσεις λόγω διακυμάνσεων σύστασης στη θεωρία μέσου πεδίου, μελετώντας το τήγμα συμπολυμερούς με δύο συστάδες που μελέτησε και ο Leibler. Η θεωρία αυτή προβλέπει μεταπτώσεις από την κατάσταση αταξίας στην φυλλοειδή ή στη κυλινδρική μορφολογία για παράθυρα σύστασης κοντά στο 50%. Αυτά τα παράθυρα μεγαλώνουν καθώς το μοριακό βάρος μικραίνει. Μια άλλη αλλαγή εξαιτίας των διακυμάνσεων είναι το γεγονός ότι για $f=0.5$ η μετάπτωση μπορεί να είναι πρώτης τάξης, περνώντας από την αταξία στη σφαιρική και στη κυλινδρική μορφολογία, και όχι απαραίτητα δεύτερης τάξης, όπως προέβλεπε ο Leibler. Έτσι μετά τις διορθώσεις λόγω των διακυμάνσεων της θεωρίας του μέσου πεδίου το κρίσιμο σημείο μετάπτωσης τάξης-αταξίας δίνεται από τη σχέση:

$$(\chi N)_{ODT} = 10.5 + 41.022\bar{N}^{-1/3} \quad (2.6)$$

με $\bar{N} = N\alpha^6 u^{-2}$ η παράμετρος Ginzburg, όπου το α το στατιστικό μήκος του ενός συστατικού (statistical segment length) και u ο όγκος του στοιχείου αυτού (segment volume). Στο σχήμα 2.9 παριστάνονται δύο διαγράμματα που προτάθηκαν από τους Fredrickson και Helfand για διαφορετικό βαθμό πολυμερισμού.

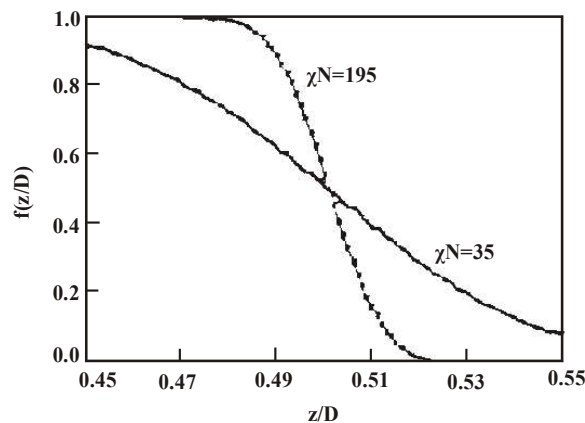


Σχήμα 2.9: Διάγραμμα φάσεων κατά Fredrickson-Helfand για δισυσταδικό συμπολυμερές στο WSL. Η μορφολογία καθορίζεται από την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ , το βαθμό πολυμερισμού N και τη σύσταση ϕ . Η διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί στη θεωρία του Leibler. Το αριστερό διάγραμμα έχει υπολογιστεί για την περίπτωση $\bar{N} \approx 10^6$ και το δεξί για $\bar{N} \approx 10^9$

γ) Όριο Ενδιάμεσου Διαχωρισμού (ISL). Όπως ήδη αναφέρθηκε, από το παρελθόν υπήρχαν ενδείξεις για μία τρίτη περιοχή διαχωρισμού μεταξύ του ασθενούς και του ισχυρού

διαχωρισμού. Πρόσφατη θεωρητική μελέτη καθόρισε τα όρια της περιοχής του ενδιάμεσου διαχωρισμού $\chi N: 12.5 < \chi N \leq 95$.

Διαπιστώθηκε από τους Melenkevitz και Muthukumar από υπολογισμούς των μεταβολών πυκνότητας σε απόσταση r από τη μεσεπιφάνεια στη φυλλοειδή μορφολογία, για διαφορετικές τιμές του χN , ότι παρατηρείται διαχωρισμός φάσεων στο ISL, ωστόσο ο βαθμός διαχωρισμού δεν είναι μεγάλος και εξαρτάται σημαντικά από την τιμή του χN . Η μεσεπιφάνεια έχει μεγάλο εύρος, διότι οι αλυσίδες των ανόμοιων συστάδων δεν έχουν ακόμα επεκταθεί αρκετά από αυτή και τα σημεία σύνδεσης των συστάδων δεν είναι εντελώς εντοπισμένα σε αυτή. Επίσης, η πυκνότητα δε μεταβάλλεται τόσο απότομα περνώντας από τη φάση του ενός συστατικού στη φάση του άλλου, μέσω μεσεπιφάνειας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10: Μεταβολή ανηγμένης πυκνότητας περνώντας από τη μία συστάδα στην άλλη μέσω της μεσεπιφάνειας. Στο SSL ($\chi N=195$) παρατηρείται απότομη μεταβολή, ενώ στο ISL ($\chi N=35$) η μεταβολή είναι λιγότερο απότομη λόγω αλληλεπίδρασης των συστάδων μεταξύ τους.

Το μέγεθος της μικροπεριοχής οργάνωσης d για την περίπτωση της φυλλοειδούς μορφολογίας εξαρτάται από το βαθμό πολυμερισμού και την παράμετρο αλληλεπίδρασης χ , σύμφωνα με τη σχέση: $d \propto N^{0.72} \chi^{0.22}$. Από τη σχέση αυτή προκύπτει ότι:

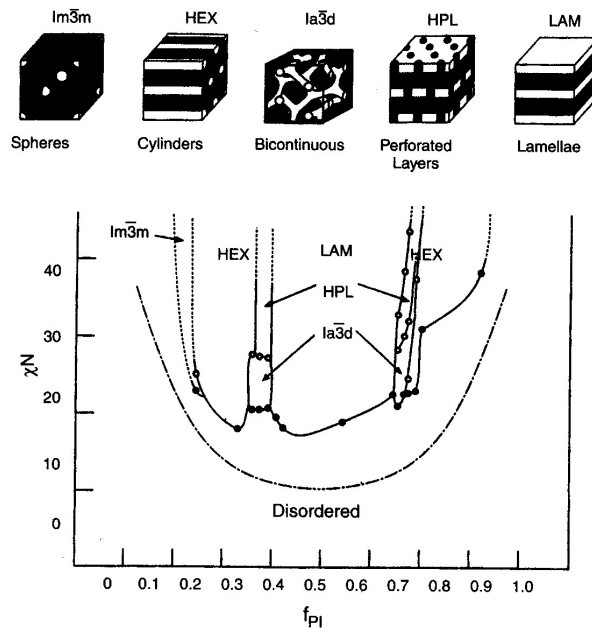
- i) το μέγεθος της μικροφάσης κάθε συστατικού αυξάνει όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός διαχωρισμού των δύο συστάδων (αύξηση του χ), καθώς οι αλυσίδες επεκτείνονται από τη μεσεπιφάνεια και
- ii) η εξάρτηση του d από το N παρουσιάζεται αυξημένη σε σχέση με το SSL, όπου $d \propto N^{2/3}$, λόγω αναμιξιμότητας των δύο συστάδων στην περιοχή της μεσεπιφάνειας.

Προκειμένου να μελετηθεί η κυλινδρική και η σφαιρική μορφολογία και να δημιουργηθεί ένα διάγραμμα φάσης για όλους τους βαθμούς διαχωρισμού στο ISL, υπολογίστηκε η μεταβολή του d συναρτήσει του γινομένου χN . Η μελέτη αυτή κατέληξε στη σχέση: $d \sim \chi^{\alpha} N^{\beta}$. Οι διαστάσεις των μικροπεριοχών οργάνωσης εξαρτώνται από το βαθμό πολυμερισμού N , σύμφωνα με τη σχέση $d \sim N^{\alpha}$. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής επαλήθευσαν τις θεωρίες του WSL και SSL και ολοκλήρωσαν το ISL. Επομένως, για το ISL σύμφωνα με τη σχέση $d \sim N^{\alpha}$ έχουμε:

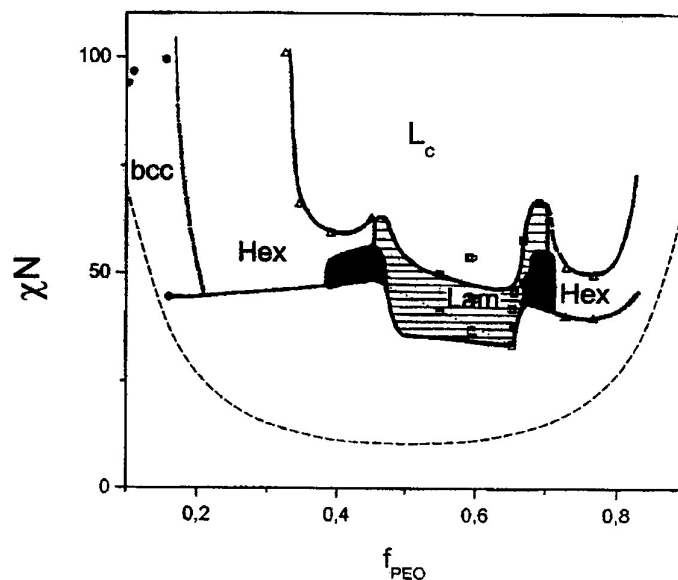
- $\alpha=0.72$ για τη φυλλοειδή μορφολογία
- $\alpha=0.74-0.78$ για την κυλινδρική μορφολογία ανάλογα με το κλάσμα όγκου
- $\alpha=0.82$ για τη σφαιρική μορφολογία

2.3. Διαγράμματα φάσεων σε κατά συστάδες συμπολυμερή

Τα περισσότερο μελετημένα συστήματα συμπολυμερών περιλαμβάνουν τα κατά συστάδες συμπολυμερή στυρενίου-ισοπρενίου, PS-*b*-PI και αιθυλενοξειδίου-ισοπρενίου, PEO-*b*-PI. Τα διαγράμματα φάσεων για τα συμπολυμερή αυτά δίνονται στα σχήματα 2.11 και 2.12 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.11: Διάγραμμα φάσεων για τα συμπολυμερή PS-*b*-PI. Οι συνεχείς γραμμές δηλώνουν τα όρια μεταξύ των οργανωμένων μικροφάσεων, ενώ η διακεκομμένη γραμμή τη θεωρητική πρόβλεψη για τη μετάπτωση τάξης-αταξίας.



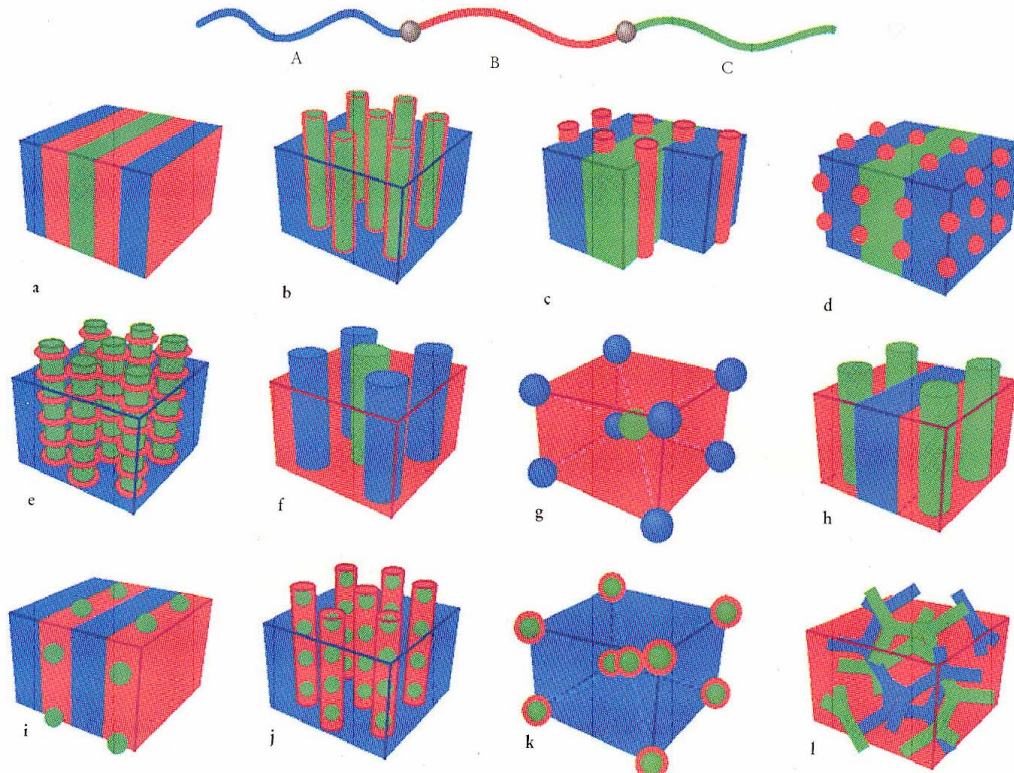
Σχήμα 2.12: Διάγραμμα φάσεων για τα συμπολυμερή PEO-b-PI. Χρησιμοποιείται ο ακόλουθος συμβολισμός: (L_c) κρυσταλλική φυλλοειδής δομή, (Lam) άμορφη φυλλοειδής δομή, (Hex) εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι, (G) δισυνεχής κυβική δομή γυροειδούς (διαγραμμισμένη περιοχή). Η διακεκομμένη γραμμή τη θεωρητική πρόβλεψη για τη μετάπτωση τάξης-αταξίας.

Είναι χαρακτηριστικό ότι και στις δύο περιπτώσεις τα διαγράμματα φάσεων δεν εμφανίζουν συμμετρία ως προς τη σύσταση. Τα συμμετρικά συμπολυμερή PS-b-PI ($f_{PI}=f_{PS}=0,50$) εμφανίζουν φυλλοειδή μορφολογία στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Όσο περισσότερο ασύμμετρα γίνονται τα συμπολυμερή ως προς τη σύσταση τόσο περισσότερο ευνοούνται δομές με μεγαλύτερη καμπύλωση στη διεπιφάνεια. Έτσι παρατηρούνται οι παρακάτω μορφολογίες ανάλογα με τη σύσταση των συμπολυμερών: $f_{PS}<0,17$ σφαίρες (BCC); $0,17<f_{PS}<0,28$ κύλινδροι; $0,28<f_{PS}<0,34$ γυροειδές; $0,34<f_{PS}<0,62$ φυλλοειδής; $0,62<f_{PS}<0,66$ γυροειδές; $0,66<f_{PS}<0,77$ κύλινδροι και $f_{PS}>0,77$ σφαίρες. Ανάμεσα στη φυλλοειδή μορφολογία και το γυροειδές παρατηρείται μία διαφορετική διαστρωματική διάταξη, που είναι γνωστή ως «διάτρητα στρώματα» (perforated layers, PL) ή ως κατενοειδές. Πρόκειται για διαδοχικά στρώματα των δύο συστατικών του συμπολυμερούς στα οποία εξαγωνικά πακεταρισμένα κανάλια του συστατικού που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία στο συμπολυμερές εκτείνονται μέσα στη φάση του άλλου συστατικού. Οι δομές αυτές δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερές, αλλά εμφανίζονται ως μετασταθερές καταστάσεις κατά τη μετάβαση από τη φυλλοειδή μορφολογία προς το γυροειδές.

Στην περίπτωση των συμπολυμερών PEO-*b*-PI χαρακτηριστικό γνώρισμα αποτελεί η ύπαρξη της κρυσταλλικής συστάδας του PEO. Έτσι εμφανίζονται οι παρακάτω δομές: κρυσταλλική φυλλοειδής (L_c), άμορφη φυλλοειδής (Lam), εξαγωνικά πακεταρισμένοι κύλινδροι (Hex) και δισυνεχής κυβική δομή γυροειδούς (G).

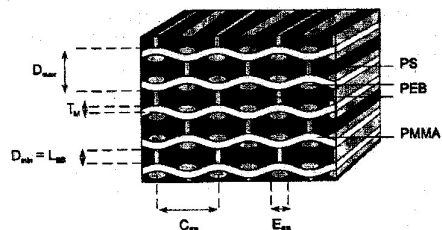
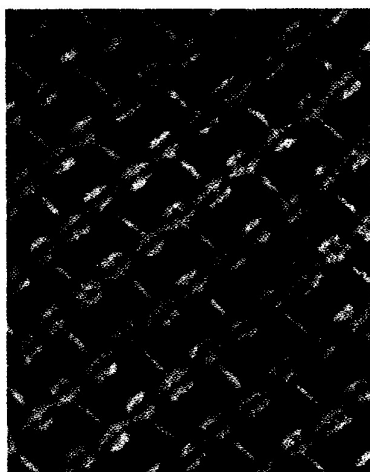
2.4. Μορφολογία τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου ABC.

Τα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου ABC εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη πολυπλοκότητα και ποικιλία μορφολογιών σε σχέση με τα απλά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου AB. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν πλέον τρεις διαφορετικές τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης (χ_{AB} , χ_{BC} , χ_{AC}) καθώς και δύο ανεξάρτητες μεταβλητές, που αφορούν τη σύσταση των τριπολυμερών (f_A , f_B) και πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν για να καθορισθεί η μορφολογία. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η σειρά σύνδεσης των επιμέρους συστάδων A, B και C, καθώς και η αρχιτεκτονική των μακρομορίων (γραμμικά ή αστεροειδή τρισυσταδικά τριπολυμερή). Στην περίπτωση των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών έχουν παρατηρηθεί οι μορφολογίες που δίνονται στο σχήμα 2.13. Σε τριπολυμερή με παρόμοιες συστάσεις στα επιμέρους συστατικά του ($f_A=f_B=f_C=1/3$) και παρόμοιες τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης ($\chi_{AB}=\chi_{BC}=\chi_{AC}$) προκύπτει φυλλοειδής μορφολογία τριών διαφορετικών φάσεων (σχήμα 2.13,α). Όταν $\chi_{AB}\ll\chi_{BC}$, δημιουργούνται κύλινδροι μέσα σε άλλους κυλίνδρους (core-shell cylinders) σε εξαγωνική διάταξη (σχήμα 2.13,β). Όταν $\chi_{AB}=\chi_{BC}\gg\chi_{AC}$ και για μικρές τιμές f_B οι στοιβάδες του συστατικού B γίνονται ασυνεχείς επιτρέποντας την αύξηση των επαφών μεταξύ των συστάδων A και C οδηγώντας στη δημιουργία κυλίνδρων (“cylinders at the wall” σχήμα 2.10,ε) ή σφαιρών του B (“spheres at the wall” σχήμα 2.13,δ) σε φυλλοειδή διάταξη των A και C, ή ακόμα σε διακοσμημένους κυλίνδρους (περιέλιξη του B γύρω από κυλίνδρους του C και όλα αυτά σε μήτρα του A, “decorated cylinders” σχήμα 2.13,ε) ανάλογα με τη σύσταση στα συστατικά A και C. Όταν $\chi_{AB}=\chi_{BC}<\chi_{AC}$ και $f_A=f_B$, μπορούν να προκύψουν οι μορφολογίες f, g, h και l. Στις περιπτώσεις αυτές γίνεται προσπάθεια να ελαχιστοποιηθούν οι μη επιθυμητές επαφές μεταξύ των συστάδων A και C οδηγώντας στο σχηματισμό κυλίνδρων σε τετραγωνική διάταξη ή τρισυνεχούς γυροειδούς μορφολογίας, που αποτελείται από δύο ανεξάρτητα δίκτυα που σχηματίζονται από τις συστάδες A και C.



Σχήμα 2.13: Μορφολογίες γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών. Οι διαφορετικές συστάδες εμφανίζονται έγχρωμες, όπως φαίνεται στη δομή του τριπολυμερούς στην κορυφή του σχήματος.

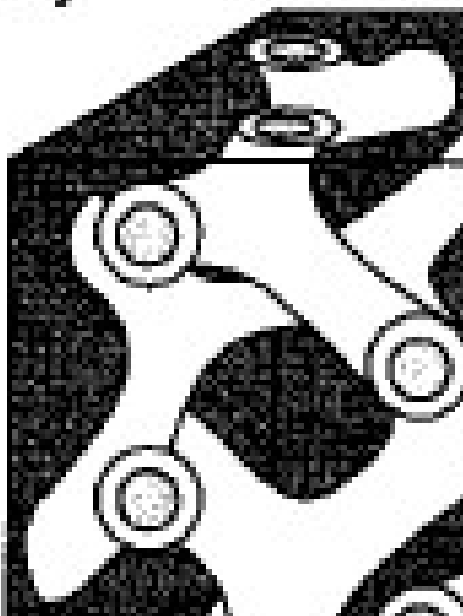
Μία μοναδική νέα μορφολογία, γνωστή ως “knitting pattern” ανακαλύφθηκε από τον Stadler και τους συνεργάτες του μετά από υδρογόνωση της συστάδας του πολυβουταδιενίου σε τρισυσταδικό τριπολυμερές πολυστυρενίου-πολυβουταδιενίου-πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), SBM, το οποίο περιέχει 27% πολυβουταδιένιο (σχήμα 2.14). Το αρχικό SBM τριπολυμερές εμφάνιζε φυλλοειδή μορφολογία. Η δομή των βρόγχων στο υδρογονωμένο πολυμερές, SEM, εντοπίζεται ανάμεσα στη φυλλοειδή δομή, όταν η μεσαία συστάδα προσπαθεί να σχηματίσει κυλίνδρους ανάμεσα στα παράλληλα φύλλα των δύο ακραίων συστάδων.



Σχήμα 2.14: TEM εικόνα δείγματος SEM (35/27/38) που έχει βαφτεί με RuO_4 (αριστερά). Σχηματική περιγραφή του “knitting pattern” (δεξιά).

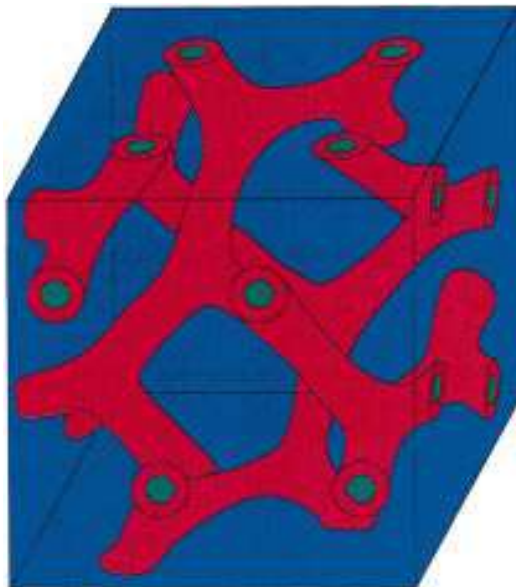
Τρισυσταδικά τριπολυμερή πολυστυρενίου-πολυβουταδιενίου 1,2-πολυ(2-βινυλοπυριδίνης), SBV, εμφανίζουν μία ενδιαφέρουσα τρισδιάστατη κυβική δομή, που χαρακτηρίζεται ως γυροειδές πυρήνα-κελύφους (core-shell gyroid) και φαίνεται στο σχήμα 2.15.

a)



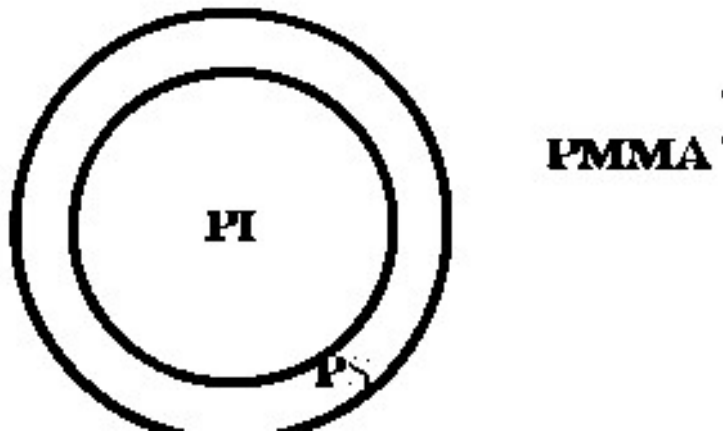
Σχήμα 2.15: α) Σχηματική αναπαράσταση του γυροειδούς πυρήνα-κελύφους. β) τοπολογική διευσθέτηση των συστάδων στη γυροειδή δομή.

Η μορφολογική μελέτη τριπολυμερών πολυισοπρενίου-πολυστυρενίου-πολυδιμεθυλοσιλοξάνης, ISD, με κλάσματα όγκου 0,40/0,41/0,9 έδωσε αντίστοιχη με το SBV δομή γυροειδούς πυρήνα-κελύφους (core-shell gyroid), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.16.



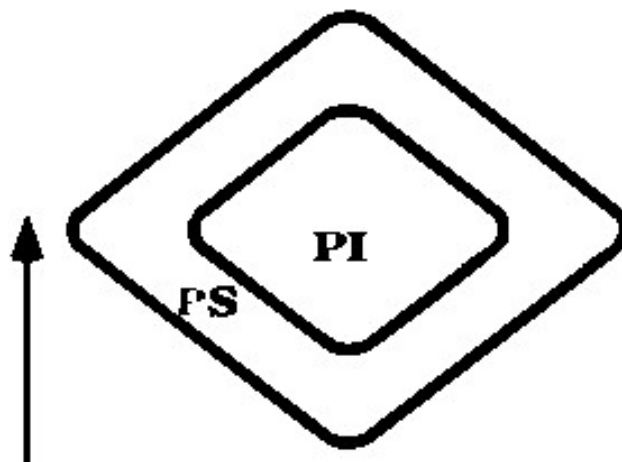
Σχήμα 2.16: Σχηματική αναπαράσταση δομής γυροειδούς πυρήνα-κελύφους σε τριπολυμερές ISD. Με μπλε, κόκκινο και πράσινο δίνονται αντίστοιχα οι συστάδες I, S και D.

Ενδιαφέροντα αποτελέσματα προέκυψαν από το μορφολογικό χαρακτηρισμό μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών που αποτελούνται από τρεις διαφορετικούς κλάδους πολυστυρενίου, PS, πολυισοπρενίου, PI και πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), PMMA. Οι κλάδοι PS και PMMA είναι έντονα ασύμβατοι με τον κλάδο PI, αλλά όχι ιδιαίτερα ασύμβατοι μεταξύ τους. Σε δείγματα με το PMMA να βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία σχηματίζονται κύλινδροι του PI κλάδου, οι οποίοι περιβάλλονται εξωτερικά από τη φάση του PS και αυτοί οι κύλινδροι τοποθετούνται σε μήτρα PMMA (σχήμα 2.17).



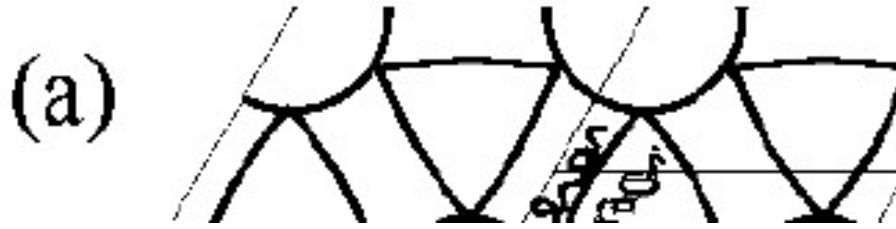
Σχήμα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας σε μικτόκλωνα αστεροειδή τριπολυμερή (PS)(PI)(PMMA), με το PMMA να βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

Όταν το συνολικό κλάσμα όγκου των PS και PI συστάδων είναι μεγαλύτερο από 0,56 τότε οι μεσεπιφάνειες μεταξύ PS και PI καθώς και μεταξύ PS και PMMA εμφανίζουν δομή πρίσματος-διαμαντιού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.18. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις το σημείο σύνδεσης των κλάδων των αστεροειδών πολυμερών εντοπίζεται στη μεσεπιφάνεια μεταξύ PS και PI. Λόγω της μερικής αναμιξιμότητας του PS με το PMMA το τελευταίο αναγκάζεται να διέλθει από τη φάση του PS για να σχηματίσει τη μήτρα των φάσεων των άλλων συστατικών.



Σχήμα 2.18: Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας σε μικτόκλωνα αστεροειδή τριπολυμερή (PS)(PI)(PMMA), όταν $(f_{PS}+f_{PI}) > 0,56$.

Σε πιο συμμετρικές δομές αστεροειδών τριπολυμερών τα σημεία σύνδεσης των κλάδων τοποθετούνται σε γραμμές αναγκάζοντας τις φάσεις των επιμέρους συστατικών να τέμνονται σύμφωνα με το σχήμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.19.



Σχήμα 2.19: Σχηματική αναπαράσταση της μορφολογίας σε μικτόκλωνα αστεροειδή τριπολυμερή (PS)(PI)(PMMA), τα οποία είναι συμμετρικά ως προς τη σύσταση.

2.5. Επίδραση της Μακρομοριακής Αρχιτεκτονικής στα Όρια του Διαγράμματος Φάσεων στο Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού. Θεωρία Milner.

Η σύνθεση πρότυπων μικτόκλωνων αστεροειδών πολυμερών του τύπου A_2B έδωσε τη δυνατότητα μελέτης της μορφολογίας συμπολυμερών με πιο πολύπλοκη αρχιτεκτονική από τα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου AB . Τα πειραματικά αποτελέσματα που ακολούθησαν έδειξαν σημαντικές αποκλίσεις στα όρια που εμφανίζονται οι μορφολογίες στο όριο ισχυρού διαχωρισμού. Το 1994 ο Milner διατύπωσε μια θεωρία προκειμένου να εξηγήσει την επίδραση της αρχιτεκτονικής στη μορφολογία.

Στη θεωρία αυτή εξετάζεται ένα μικτόκλωνα αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου A_2B . Σε κλάσμα όγκου $\phi=0.5$, οι δύο κλάδοι του A έχουν το μισό μήκος σε σχέση με τον κλάδο B . Για να σχηματίσει αυτό το συμπολυμερές στο SSL φυλλοειδή μορφολογία, η ανάγκη για διατήρηση σταθερής πυκνότητας αναγκάζει το πάχος των συστάδων να είναι το ίδιο. Για να γίνει κάτι τέτοιο θα πρέπει οι κλάδοι του A , λόγω μεγαλύτερου συνωστισμού, να επεκταθούν περισσότερο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενέργειας επέκτασης, άρα και της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος. Έτσι προτιμάται η καμπύλωση της μεσεπιφάνειας προς τη μεριά του κλάδου B , ώστε να μειωθεί ο συνωστισμός των κλάδων A . Ο βαθμός της καμπύλωσης εξαρτάται από το κλάσμα όγκου

του συμπολυμερούς και καθορίζεται από τον ανταγωνισμό μεταξύ της επιφανειακής ενέργειας και της ενέργειας επέκτασης.

Στη μελέτη αυτή έγιναν θεωρητικοί υπολογισμοί του κλάσματος όγκου στο οποίο η επιφάνεια δεν παρουσιάζει τάση καμπύλωσης. Η ολική ενέργεια των στοιβάδων συμπολυμερούς υπολογίζεται ως το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών των πολυμερικών θυσάνων που βρίσκονται εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας, θεωρώντας διπλάσιο αριθμό αλυσίδων ανά μονάδα επιφάνειας για το θύσανο Α από ότι για το θύσανο Β. Η ελεύθερη ενέργεια ανά αλυσίδα, f_{ch} , ενός έντονα επεκταμένου και καμπυλωμένου πολυμερικού θυσάνου είναι της μορφής:

$$f_{ch}(r) \approx \frac{h^2}{R^2} \left(1 + \frac{c_1 h}{r} + \dots\right) \quad (2.7)$$

όπου c_1 είναι σταθερά, h το πάχος του θυσάνου όταν είναι επίπεδος, r είναι η ακτίνα της καμπύλωσης και R η γυροσκοπική ακτίνα των αλυσίδων μέσα στο θύσανο. Η παράμετρος h δίνεται από τη σχέση:

$$h = V\sigma \quad (2.8)$$

όπου V είναι ο όγκος που καταλαμβάνεται από μία συστάδα και σ ο αριθμός των συστάδων ανά σημείο σύνδεσης.

Η ολική ελεύθερη ενέργεια ανά συμπολυμερές του τύπου A_2B με καμπυλωμένη μεσεπιφάνεια δίνεται από τη σχέση:

$$f_{A_2B}(r) \approx \frac{h_B^2}{R_B^2} \left(1 + \frac{c_1 h_B}{r} + \dots\right) + \frac{2h_A^2}{R_A^2} \left(1 - \frac{c_1 h_A}{r} + \dots\right) \quad (2.9)$$

Η μεσεπιφάνεια δεν παρουσιάζει τάση καμπύλωσης, όταν ο όρος $1/r$ μηδενίζεται. Αυτό συμβαίνει όταν:

$$V_B^3 / R_B^2 = 16V_A^3 / R_A^2 \quad (2.10)$$

Ο όρος $V_{A,B} / R_{A,B}^2 = l_{A,B}$ ονομάζεται παράμετρος ελαστικότητας, και είναι μια παράμετρος ανεξάρτητη από το μήκος των αλυσίδων, επειδή τόσο το $V_{A,B}$ όσο και το $R_{A,B}^2$ είναι ανάλογα του μήκους των αλυσίδων. Η παράμετρος ελαστικότητας αποτελεί μέτρο της ευκαμψίας της μακρομοριακής αλυσίδας.

Αν οι συστάδες Α και Β έχουν την ίδια ευκαμψία, τότε $l_A = l_B$ και η καμπύλωση των μεσεπιφανειών εξαφανίζεται όταν $V_B = 4V_A$, δηλαδή όταν το κλάσμα όγκου του συστατικού Β είναι $\phi = 2/3$. Παρατηρείται ότι υπάρχει διαφορά σε σχέση με τα γραμμικά συμπολυμερή κατά συστάδες ΑΒ, όπου το κέντρο της φυλλοειδούς μορφολογίας εμφανίζεται στην τιμή

$\phi=0.5$. Έτσι εξηγήθηκε και θεωρητικά η επίδραση της αρχιτεκτονικής στα όρια των φάσεων στο SSL.

Στη συνέχεια ο Milner γενίκευσε την θεωρία του για την περίπτωση των αστεροειδών συμπολυμερών με n_A κλάδους A και n_B κλάδους B, όπου το κλάσμα όγκου του συστατικού B είναι: $\phi_B = n_B V_B / (n_A V_A + n_B V_B)$. Οι υπολογισμοί αφορούν την περίπτωση του διαχωρισμού μικροφάσεων στο SSL, όπου οι μεσεπιφάνειες μεταξύ των A και B είναι πολύ λεπτές και η επιφανειακή τάση αρκετά μεγάλη, ώστε οι αλυσίδες να επιμηκύνονται καθώς προσπαθούν να μειώσουν την επιφάνεια επαφής ανά αλυσίδα κατά μήκος των μεσεπιφανειών.

Ακριβείς υπολογισμοί της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος για τις διάφορες δομές έγιναν με τη θεώρηση μοναδιαίων κυψελίδων τύπου «σφήνας», με τις οποίες είναι δυνατό να υπολογιστεί η θέση της μεσεπιφάνειας μέσα στην κυψελίδα και να εκφραστεί ως συνάρτηση του κλάσματος όγκου. Η ολική ελεύθερη ενέργεια ανά αλυσίδα υπολογίστηκε ως το άθροισμα της διεπιφανειακής ενέργειας και της ενέργειας επέκτασης:

$$f = f_{int} + f_{str} \quad (2.11)$$

η οποία στη συνέχεια ελαχιστοποιείται ως προς R, για τον υπολογισμό της ελάχιστης ελεύθερης ενέργειας για κάθε μορφολογία. Έτσι η ελεύθερη ενέργεια για τη φυλλοειδή μορφολογία υπολογίζεται από τον τύπο:

$$f_{lam} = [\varepsilon(1-\phi) + \phi/\varepsilon]^{1/3} \quad (2.12)$$

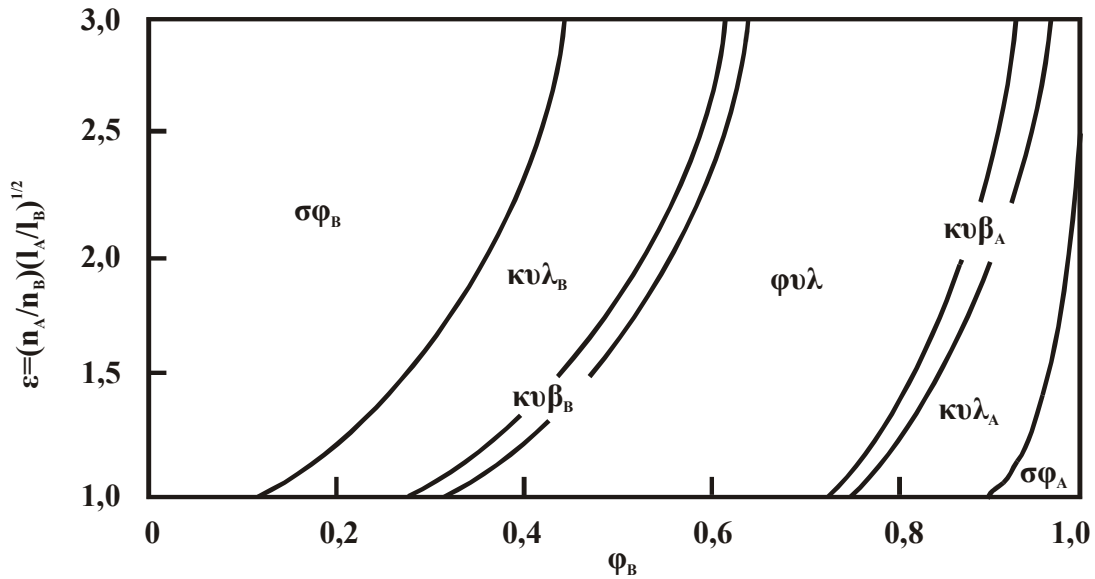
Από τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών φαίνεται ότι οι τιμές της ελεύθερης ενέργειας για τις διάφορες μορφολογίες εξαρτώνται από το κλάσμα όγκου και την παράμετρο ασυμμετρίας ε , η οποία ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\varepsilon = (n_A/n_B)(l_A/l_B)^{1/2} \quad (2.13)$$

Επισημαίνεται ότι η παράμετρος ε συμπεριλαμβάνει την επίδραση στη μορφολογία τόσο της αρχιτεκτονικής του μορίου (n_A/n_B) όσο και της ασυμμετρίας στην ελαστικότητα των συστάδων $[(l_A/l_B)^{1/2}]$.

Εξισώνοντας λοιπόν τις εκφράσεις της ελεύθερης ενέργειας των γειτονικών μορφολογιών, βρίσκονται τα όρια σύστασης ανάμεσα στα οποία αναμένεται να εμφανίζεται κάθε μορφολογία ως συνάρτηση της παραμέτρου ασυμμετρίας ε και της σύστασης. Έτσι προκύπτει το διάγραμμα φάσεων του Milner (σχήμα 2.20). Από το διάγραμμα φάσεων του Milner φαίνεται η επίδραση του αριθμού των κλάδων του κάθε συστατικού στα όρια μεταξύ των φάσεων. Για παράδειγμα για σταθερό κλάσμα όγκου $\phi=0.4$ και θεωρώντας ιδανικά ελαστικούς κλάδους, τα δισυσταδικά συμπολυμερή ($n_A=n_B=1$) σχηματίζουν φύλλα, τα

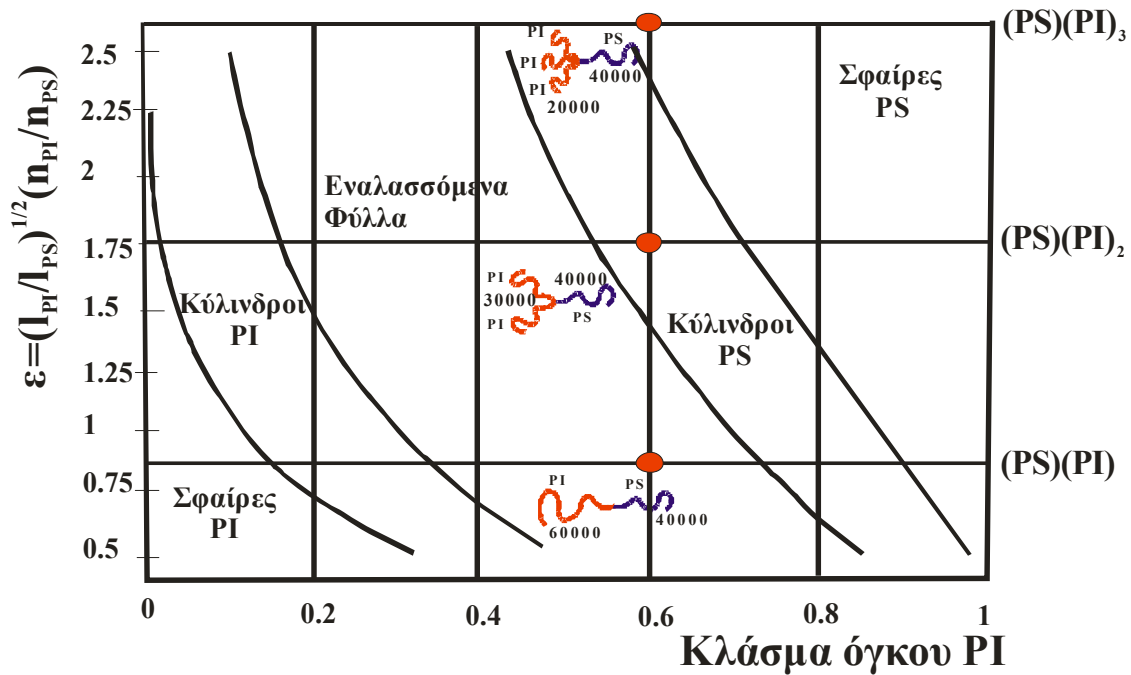
αστέρια τύπου A_2B ($n_A=2$) κυλίνδρους και αυτά του τύπου A_3B ($n_A=3$) σφαίρες. Η φάση των σφαιρών εξαφανίζεται πλήρως για τιμές $\epsilon > 2.93$.



Σχήμα 2.20: Διάγραμμα φάσεων κατά Milner στο SSL για αστεροειδή συμπολυμερή με n_A κλάδους A και n_B κλάδους B . $\sigma\phi_B$ = σφαίρες του B σε μήτρα του A , $\kappa\upsilon\lambda_B$ = κύλινδροι του B σε μήτρα του A , $\kappa\upsilon\beta_B$ =κυβικές μορφολογίες (OBDD, Gyroid*) του B σε μήτρα του A , $\phi\upsilon\lambda$ = εναλλασσόμενα φύλλα του A και του B , $\kappa\upsilon\beta_A$ = κυβικές μορφολογίες του A σε μήτρα του B , $\kappa\upsilon\lambda_A$ = κύλινδροι του A σε μήτρα του B και $\sigma\phi_A$ = σφαίρες του A σε μήτρα του B .

Η θεωρία του Milner επαληθεύτηκε πειραματικά και για την περίπτωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_3B , όπου παρατηρείται επίσης η τάση για μετατόπιση των ορίων των μορφολογιών σε μικρότερα κλάσματα του συστατικού A κατά την μετάβαση από τα A_2B συμπολυμερή στα A_3B . Η μεταβολή όμως των ορίων με την προσθήκη του τρίτου κλάδου στο σημείο σύνδεσης είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μεταβολή από την προσθήκη του δεύτερου κλάδου. Αποτέλεσμα αυτής της τάσης είναι τελικά η σταδιακή εξαφάνιση της σφαιρικής μορφολογίας του συστατικού A στην περίπτωση των A_3B συμπολυμερών.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του ελέγχου της μορφολογίας των συμπολυμερών με αλλαγή της αρχιτεκτονικής δίνεται στο σχήμα 2.21. Γραμμικό συμπολυμερές PS-b-PI με κλάσμα όγκου σε PS 40% κ.ο. εμφανίζει φυλλοειδή μορφολογία. Τα αντίστοιχα μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή $PS(PI)_2$ και $PS(PI)_3$ με ίδια σύσταση εμφανίζουν μορφολογία εξαγωνικά πακεταρισμένων κυλίνδρων και σφαιρών αντίστοιχα.



Σχήμα 2.21: Επίδραση της μακρομοριακής αρχιτεκτονικής στη μορφολογία των συμπολυμερών. Οι πειραματικά παρατηρούμενες μορφολογίες συμφωνούν με τις προβλέψεις του διαγράμματος Milner.

Όμως, αποκλίσεις μεταξύ της θεωρίας του Milner και των πειραματικών αποτελεσμάτων παρατηρήθηκαν κοντά στα όρια μεταξύ των φάσεων και για μεγάλες τιμές του n_A . Αυτές οφείλονται στην παραδοχή από τη θεωρία του Milner ότι οι αλυσίδες του A δεν είναι τοποθετημένες στο ίδιο σημείο σύνδεσης, αλλά είναι τοποθετημένες σε ίσες αποστάσεις ως προς την αλυσίδα B. Έτσι οι αλυσίδες λόγω συνωστισμού, θεωρείται ότι μπορούν να επεκταθούν πιο εύκολα μακριά από τη μεσεπιφάνεια από ότι συμβαίνει στην πραγματικότητα. Συνεπώς οι μεταπτώσεις που προβλέπονται από το διάγραμμα του Milner έχουν υπερεκτιμηθεί. Αυτή η τάση του θεωρητικού μοντέλου να υπερεκτιμά την επίδραση της αρχιτεκτονικής παρατηρήθηκε όπως ήδη αναφέρθηκε και στα A_3B αστέρια.

Έγινε επίσης προσπάθεια επαλήθευσης της θεωρίας χρησιμοποιώντας αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_2B_2 , A_4B_4 , A_6B_6 , A_8B_8 και $A_{16}B_{16}$ με σύσταση 50%. Τα συμπολυμερή αναμενόταν να εμφανίζουν τη φυλλοειδή μορφολογία κάτι που επαληθεύτηκε πειραματικά με τα TEM μικρογραφήματα που ελήφθησαν και τις μετρήσεις σκέδασης νετρονίων ή ακτίνων-X σε μικρές γωνίες.

Τέλος, η θεωρία του Milner για τα μικόκλωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A_nB_m μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την εξήγηση της μορφολογίας που παρουσιάζουν

πιο πολύπλοκες δομές όπως π.χ. τα Η-συμπολυμερή. Αυτό μπορεί να γίνει με αναγωγή της Η-αρχιτεκτονικής (A_2BA_2) στην απλούστερη δομή των A_2B αστεροειδών συμπολυμερών της ίδιας σύστασης με θεωρητική διαίρεση της αλυσίδας του Β στη μέση.

2.6. Μέθοδοι Μελέτης της Μορφολογίας των Συμπολυμερών

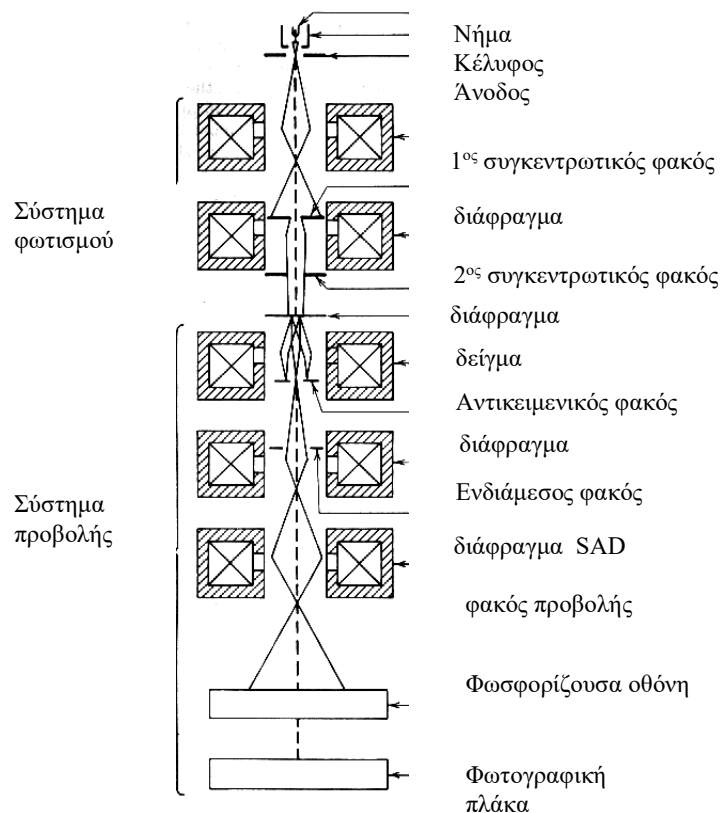
2.6.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας είναι μια τεχνική, στην οποία το δείγμα εκτίθεται σε μία δέσμη ηλεκτρονίων και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με τα άτομα του δείγματος συλλέγονται τα δομικά χαρακτηριστικά που εμφανίζει. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μοιάζει αρκετά με το οπτικό, με τη διαφορά ότι οι φακοί που εστιάζουν τα ηλεκτρόνια είναι επαγωγικά πηνία. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας μπορεί να δώσει ανάλυση της τάξης των 0,1nm. Μια τομή ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φαίνεται στο σχήμα 2.22.

Όπως φαίνεται αποτελείται από δύο βασικά συστήματα, του φωτισμού και της παραγωγής εικόνας. Το σύστημα φωτισμού παρέχει μια ισχυρή παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια παράγονται από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή LaB_6 (εξαβοριούχο λανθάνιο, που παρέχει ισχυρότερη φωτεινότητα απ' ότι το νήμα βολφραμίου). Στη συνέχεια χρησιμοποιείται μια τάση για επιτάχυνση των ηλεκτρονίων της τάξης 100-200 kV. Στα μικροσκόπια νέας τεχνολογίας η τάση κυμαίνεται από 300 ως 1000 kV, επιτρέποντας έτσι την δυνατότητα εξέτασης υμενίων μεγαλύτερου πάχους, αφού όσο μεγαλύτερη είναι η τάση επιτάχυνσης, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια έχουν τα ηλεκτρόνια και συνεπώς τόσο μεγαλύτερη διεισδυτική ικανότητα. Η αναλυτική ικανότητα (A.I.) της δέσμης εξαρτάται από το μήκος κύματος της πηγής ενέργειας, το δείκτη διάθλασης του μέσου n και από τη προσπίπτουσα γωνία α των ηλεκτρονίων πάνω στους αντικειμενικούς φακούς, όπως φαίνεται από τη παρακάτω σχέση:

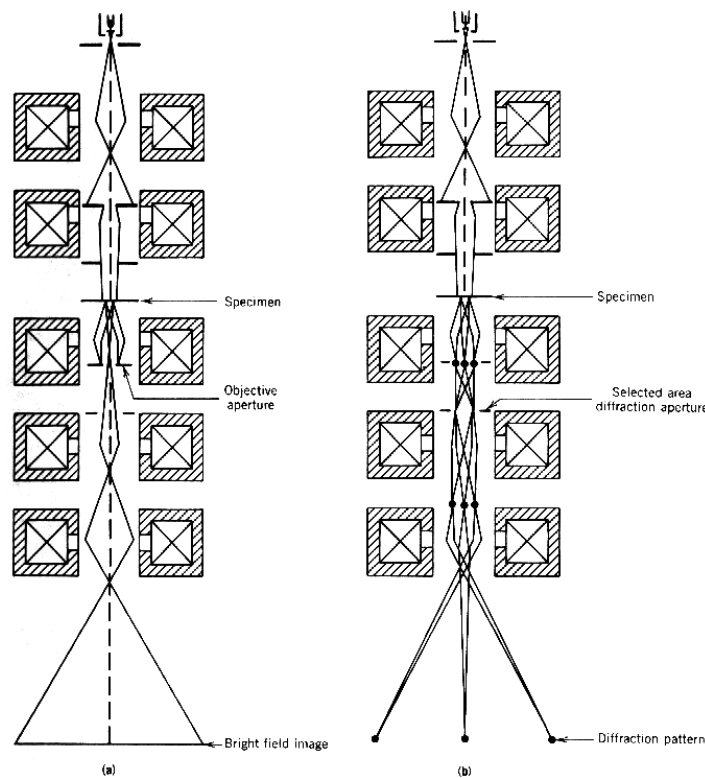
$$A.I. = 0.61 n \lambda \eta \mu \alpha \quad (2.14)$$

Οι συγκεντρωτικοί φακοί κατευθύνουν τη δέσμη πάνω στο δείγμα και ρυθμίζουν την έντασή της με μια σειρά διαφραγμάτων.



Σχήμα 2.22: Σχηματική αναπαράσταση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

Το σύστημα παραγωγής της εικόνας αποτελείται από τον αντικειμενικό φακό, τον ενδιάμεσο φακό, το φακό προβολής, την φωσφορίζουσα οθόνη όπου παρατηρείται το δείγμα και τη φωτογραφική μηχανή για τη λήψη των φωτογραφιών. Οδηγεί το σύστημα αυτό στη παρουσία μιας αρκετά μεγάλης μεγέθυνσης του δείγματος εφόσον το δείγμα εμφανίζει το κατάλληλο contrast και είναι σωστά εστιασμένο. Το πιο σημαντικό κομμάτι του μικροσκοπίου είναι ο αντικειμενικός φακός, αφού δημιουργεί την πρώτη μεγέθυνση του δείγματος. Η εικόνα αυτή μεγεθύνεται περισσότερο από το υπόλοιπο σύστημα. Το εύρος της μεγέθυνσης χαρακτηριστικό για ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι της τάξης του $20 \cdot 10^6$ φορές. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι το μέρος αυτό του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου βρίσκεται υπό κενό, γιατί η παρουσία αέρα μπορεί να προκαλέσει φαινόμενα σκέδασης στη δέσμη των ηλεκτρονίων. Επίσης η απομάκρυνση του αέρα είναι απαραίτητη για την αποφυγή απόθεσης οποιασδήποτε μοριακής ή ατομικής ουσίας πάνω στο δείγμα, τα διαφράγματα και την πηγή.



Σχήμα 2.23: Σχηματική αναπαράσταση των δύο μεθόδων λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου: (α) μέθοδος φωτεινού πεδίου και (β) μέθοδος σκοτεινού πεδίου.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την παραγωγή του ειδώλου του υπό εξέταση αντικειμένου, η μέθοδος του φωτεινού πεδίου (bright field imaging) και η μέθοδος του σκοτεινού πεδίου (dark field imaging). Στο σχήμα 2.23 α) φαίνεται η λειτουργία της πρώτης μεθόδου όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει στο δείγμα με γωνία 90° . Στη μέθοδο φωτεινού πεδίου, το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού τοποθετείται στον οπτικό άξονα ώστε να συλλέγονται τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα, ενώ αποκλείονται εκείνα που σκεδάζουν. Με το τρόπο αυτό οι περιοχές του δείγματος που δεν προκαλούν σκέδαση ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές και αυτές που σκεδάζουν είναι σκοτεινές. Στην μέθοδο σκοτεινού πεδίου ο αντικειμενικός φακός τοποθετείται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να συλλέγεται μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Με τη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι δυνατή και η εκτέλεση πειραμάτων σκέδασης ηλεκτρονίων. Αυτό είναι εφικτό όταν το πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού εστιαστεί κατευθείαν πάνω

στην οθόνη. Για κρυσταλλικά δείγματα, η μέθοδος αυτή δίνει σημαντικές πληροφορίες που εξαρτώνται όμως από το μήκος κύματος και τη γωνία της προσπίπτουσας δέσμης.

Ο σχηματισμός και η ερμηνεία του ειδώλου, όπως εμφανίζεται στην οθόνη του μικροσκοπίου εξαρτάται από την αντίθεση (contrast). Τα ηλεκτρόνια που προσπίπτουν στο δείγμα, αντιδρούν με αυτό και εξέρχονται μεταφέροντας πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης που τα περιγράφει. Οι πληροφορίες αυτές ερμηνεύονται συνήθως με χρήση του τετραγώνου του πλάτος της κυματοσυνάρτησης και η μέθοδος ονομάζεται αντίθεση πλάτους (amplitude contrast). Το contrast πάχους χαρακτηρίζεται από το contrast πάχους μάζας και το contrast σκέδασης και προέρχεται από το γεγονός της απώλειας ηλεκτρονίων από το είδωλο όταν αυτά σκεδάζονται έξω από την περιοχή του αντικειμενικού φακού. Έτσι περιοχές με αυξημένο πάχος και κρυσταλλικότητα εμφανίζονται σκοτεινές. Αύξηση του contrast πάχους μάζας επιτυγχάνεται με χημικό χρωματισμό των δειγμάτων με ενώσεις βαρέων μετάλλων, όπως τετροξείδιο του οσμίου ή ρουθηνίου και με μεταβολή της τάσης επιτάχυνσης της δέσμης. Το contrast σκέδασης επηρεάζεται από κρυσταλλικές περιοχές του δείγματος και μεταβάλλεται ανάλογα με το πάχος και τον προσανατολισμό τους. Εφόσον στα συμπολυμερή που χρησιμοποιούμε δεν εμφανίζεται κρυσταλλικότητα το contrast επηρεάζεται αποκλειστικά σχεδόν από το contrast πάχους μάζας.

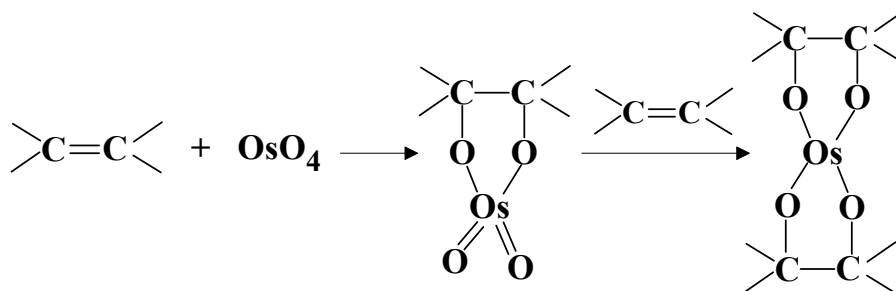
Όταν μελετούνται άμορφα δείγματα, οπότε και δεν εμφανίζονται κρυσταλλικές περιοχές για να εμφανίζεται σκέδαση, το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας I , που συλλέγεται από τον αντικειμενικό φακό δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$I(E_0, \alpha) = I_0 \exp(-Sp(E_0, \alpha)pt) \quad (2.15)$$

όπου I_0 η προσπίπτουσα ακτινοβολία, E_0 η ενέργεια της δέσμης, α το μέγεθος του διαφράγματος, ρ η πυκνότητα του δείγματος, t το πάχος, Sp συνάρτηση που λέγεται τομή σκέδασης μάζας και pt το πάχος μάζας του δείγματος. Από τη σχέση 2.15 φαίνεται ότι η ένταση εξαρτάται από τη τάση επιτάχυνσης της δέσμης των ηλεκτρονίων, το μέγεθος του διαφράγματος, την πυκνότητα και το πάχος του δείγματος. Όσο αφορά την τάση επιτάχυνσης, όταν αυτή είναι μικρή, έχουμε μειωμένη ενέργεια δέσμης, οπότε τα ηλεκτρόνια παραμένουν περισσότερο στο δείγμα οδηγώντας σε αυξημένη σκέδαση και contrast. Μειονέκτημα στη περίπτωση αυτή είναι η πιθανή καταστροφή του δείγματος, λόγω παρατεταμένης παραμονής των ηλεκτρονίων στο δείγμα που οδηγεί σε αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ηλεκτρονίων και δείγματος. Το contrast αυξάνεται με μείωση των διαστάσεων του διαφράγματος του αντικειμενικού φακού, γιατί έτσι 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. Τα σύγχρονα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διαθέτουν ένα σύστημα διαφραγμάτων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται εύρος εντάσεων ειδώλου και contrast για συγκεκριμένη μεγέθυνση.

Όπως έχει αναφερθεί, για την αύξηση του contrast χρησιμοποιούνται και μέθοδοι χρωματισμού του δείγματος με ενώσεις βαρέων μετάλλων. Χρησιμοποιούνται τέτοια μέταλλα αφού λόγω αυξημένου μαζικού αριθμού τα ηλεκτρόνια σκεδαάζουν πολύ περισσότερο. Οι μέθοδοι αυτοί είναι απαραίτητοι στα πολυμερή, γιατί αυτά αποτελούνται από χημικά συστατικά με παρόμοιες πυκνότητες, που δεν εμφανίζουν αντίθεση. Στα συμπολυμερή με συστάδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς (πολυδιένια) το συνηθέστερο μέσο χρωματισμού είναι το τετροξείδιο του οσμίου, που προστίθεται στους διπλούς δεσμούς προκαλώντας αύξηση του contrast, αλλά και σταθεροποίηση της εύκαμπτης φάσης του συμπολυμερούς στη δέσμη των ηλεκτρονίων με την δημιουργία σταυροδεσμών. Η αντίδραση που γίνεται είναι η εξής:



Το αποτέλεσμα του χρωματισμού είναι η φάση του πολυδιενίου να εμφανίζεται σκοτεινόχρωμη και του άλλου συστατικού ανοιχτόχρωμη. Το OsO₄ αντιδρά μόνο με τους διπλούς δεσμούς και καθόλου με το πολυστυρένιο.

Ανάλογα δρα και το RuO₄, που όμως αντιδρά με το PS και χρησιμοποιείται κυρίως για χρώση του PS σε συμπολυμερή PS-πολυολεφίνες. Υπάρχουν και άλλοι τρόποι χημικού χρωματισμού, όπως ατμοί ιωδίου, μίγμα χλωροσουλφονικού οξέος και οξικού ουρανίου. Στα συμπολυμερή PS-PMMA πραγματοποιείται καταστροφή της φάσης του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα από τη δέσμη των ηλεκτρονίων, οπότε οι περιοχές του PMMA εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες και αυτές του PS σκοτεινές. Το δείγμα εμφανίζει παραμορφώσεις, λόγω της απώλειας μίας εκ των δύο φάσεων και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι αρκετά δύσκολη.

Κύρια απαίτηση για την ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας αποτελεί το δείγμα να είναι αρκετά λεπτό, έτσι ώστε η δέσμη των ηλεκτρονίων να μπορεί να το διαπεράσει. Ομοιόμορφα λεπτά πολυμερικά δείγματα μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν από εξάτμιση διαλυμάτων πάνω σε μια ποικιλία υποστρωμάτων. Το πάχος του φιλμ μπορεί να καθοριστεί από την συγκέντρωση του διαλύματος και τις διαστάσεις του υποστρώματος. Η παρασκευή των δειγμάτων αυτής της εργασίας έγινε με αυτή την διαδικασία. Μια άλλη μέθοδος αποτελεί η χρήση μικροτόμου. Σ' αυτή τη περίπτωση το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά σκληρό ώστε να κόβεται αμέσως χωρίς να προκαλείται κάποια μηχανική παραμόρφωση που θα είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφολογίας. Γι' αυτό το λόγο η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται συνήθως σε χαμηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια κρυομικροτόμου.

2.6.2. Σκέδαση Ακτίνων X σε Μικρές Γωνίες

Η σκέδαση ακτίνων X σε μικρές γωνίες είναι μία τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη δομών με διαστάσεις από 20-2000 Å. Η απαραίτητη αντίθεση σκέδασης (scattering contrast) για τις ακτίνες X, οφείλεται στην ύπαρξη διαφορών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του δείγματος. Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ακτίνων X με τα ηλεκτρόνια του δείγματος. Από την ανάλυση της γωνιακής εξάρτησης της έντασης σκέδασης είναι δυνατόν να εξαχθούν πληροφορίες για τη γεωμετρική διευθέτηση και τα σχετικά μεγέθη των διαφορών ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο χώρο του δείγματος.

Η γωνιακή μεταβολή της σκεδαζόμενης έντασης προέρχεται από θετική ή αρνητική συμβολή των κυμάτων που σκεδάζονται από διάφορα σημεία του συστήματος. Όταν πρόκειται για απομονωμένα σημεία σκέδασης, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους και η σκέδαση δίνεται από τον παράγοντα δομής, ο οποίος σε αυτήν την περίπτωση εξαρτάται μόνο από το σχήμα του σημείου που σκεδάζει και ονομάζεται παράγοντας μορφής (form factor). Όταν πρόκειται για πυκνά συστήματα, υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σημείων σκέδασης, και μάλιστα η συνεισφορά των αλληλεπιδράσεων αυτών στη συνολική σκέδαση είναι σημαντική. Ο παράγοντας δομής για έναν τέλειο κρύσταλλο μπορεί να αναλυθεί σε δύο μέρη. Το ένα μέρος οφείλεται αποκλειστικά στο σχήμα των σωματιδίων (παράγοντας μορφής) και το άλλο προέρχεται από τη διευθέτηση των σωματιδίων στο χώρο (παράγοντας πλέγματος). Για οργανωμένες μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες το σκεδάζον αντικείμενο θα είναι η δομική μονάδα της μορφολογίας (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα κτλ).

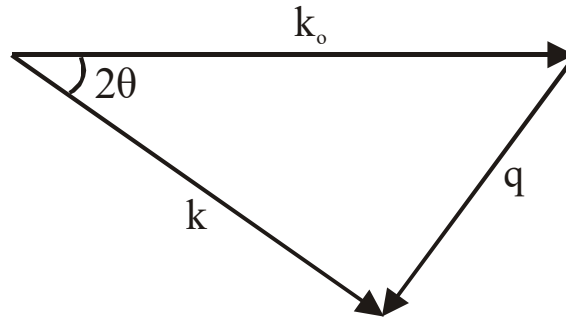
Αν k_0 και k είναι τα διανύσματα κύματος της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης ακτίνων X αντίστοιχα, ορίζεται ως διάνυσμα σκέδασης q η διανυσματική διαφορά των k_0 και k (σχήμα 2.24).

$$q = k - k_0 \quad (2.15)$$

Για ένα ισότροπο μίγμα το διάνυσμα σκέδασης μπορεί να αντικατασταθεί με το μέτρο του από τη σχέση:

$$q = 2 \sin \theta / \lambda \quad (2.16)$$

όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και 2θ η γωνία σκέδασης της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

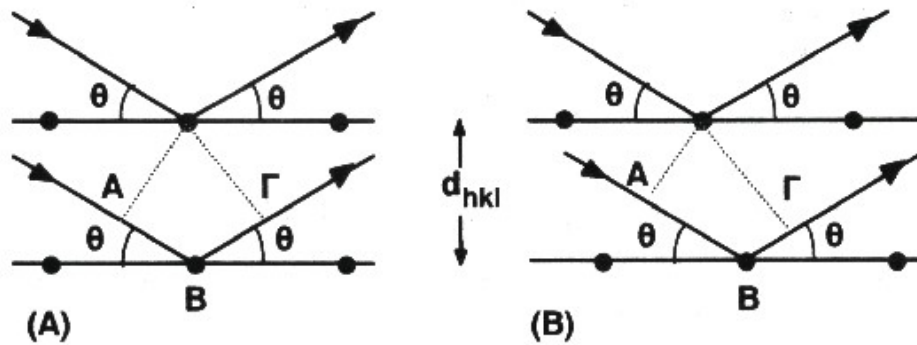


Σχήμα 2.24: Σχηματική αναπαράσταση του διανύσματος σκέδασης σε σχέση με τα διανύσματα της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας.

Όταν ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτει υπό γωνία θ σε κρυσταλλικό σώμα, οι εξερχόμενες ακτινοβολίες έχουν εποικοδομητικό ή καταστρεπτικό αποτέλεσμα. Οι ανακλάσεις με εποικοδομητικό αποτέλεσμα περιγράφονται από το νόμο του Bragg από την διαφορά στην οπτική διαδρομή των ακτίνων σε διάφορα επίπεδα (hkl) του κρυσταλλικού πλέγματος:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.17)$$

όπου n είναι ακέραιος (η τάξη ανάκλασης), λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, d_{hkl} η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα (hkl) και θ η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτινοβολία με τα επίπεδα (σχήμα 2.25).



Σχήμα 2.25: Ο νόμος του Bragg για πλέγμα με ορθογώνια μοναδιαία κυψελίδα. (A) Στην περίπτωση αυτή ισχύει $AB=AG=d_{hkl}\sin\theta$ και η οπτική διαδρομή είναι $(AB+AG)=2d_{hkl}\sin\theta$. (B) Πρόκειται για πιο γενική περίπτωση. Ισχύει ότι $AB\neq BG$, αλλά η οπτική διαδρομή δίνεται από την ίδια σχέση όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.

Η σχέση αυτή προέρχεται αν θεωρηθεί κρυσταλλικό πλέγμα, με ένα άτομο σε κάθε σημείο, όπου d_{hkl} είναι η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα hkl . Η διαφορά στην οπτική διαδρομή μεταξύ κυμάτων που σκεδάζονται από άτομα (από γειτονικά επίπεδα hkl) δίνεται από την σχέση:

$$AB + BG = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.18)$$

Για εποικοδομητική αλληλεπίδραση πρέπει η οπτική διαφορά να είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος λ . Από την εξίσωση αυτή είναι δυνατή η πρόβλεψη των επιτρεπόμενων ανακλάσεων από γνωστό κρυσταλλικό πλέγμα.

Από το νόμο του Bragg και τον ορισμό του μέτρου του ανύσματος σκέδασης είναι δυνατόν να ληφθούν οι αποστάσεις d_{hkl} για τις επιτρεπόμενες hkl ανακλάσεις από τη σχέση:

$$d_{hkl} = a/q \quad (2.19)$$

Συμπεράσματα για το είδος της μορφολογίας που παρουσιάζει ένα συμπολυμερές μπορούν να εξαχθούν από το διάγραμμα έντασης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας σε συνάρτηση με το διάνυσμα σκέδασης $[\ln I(q) = f(q)]$, ανάλογα με τους λόγους των κορυφών ως προς τη θέση της πρώτης κορυφής. Έτσι για φυλλοειδή μορφολογία αναμένονται ανακλάσεις των οποίων οι λόγοι των αποστάσεων q σε σχέση με την πρώτη ανάκλαση, έχουν τιμές $1:2:3:4\dots$, ενώ η μορφολογία αυτή είναι περιοδική σε μια διάσταση. Στην κυλινδρική μορφολογία το εξαγωγικό πλέγμα στο οποίο τοποθετούνται οι κύλινδροι είναι δισδιάστατο και οι λόγοι των θέσεων των κορυφών για τις επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}\dots$. Στις κυβικές μορφολογίες η μοναδιαία κυψελίδα έχει κυβική συμμετρία

και ακμή d και το πλέγμα εμφανίζει περιοδικότητα και στις τρεις διαστάσεις. Για την OBDD μορφολογία που ανήκει στην Pn3m ομάδα χώρου, οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις βρίσκονται σε θέσεις που ικανοποιούν την αναλογία $\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{5}:\sqrt{6}:\sqrt{8}\dots$. Η δομή του γυροειδούς ανήκει στην ομάδα χώρου Ia3d και οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις βρίσκονται σε θέσεις που ικανοποιούν την αναλογία $\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{14}:\sqrt{16}:\sqrt{20}:\sqrt{22}\dots$. Φαίνεται ότι υπάρχει ο κοινός παράγοντας $\sqrt{2}$, οπότε διαιρώντας με αυτόν προκύπτει η αναλογία $\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{8}:\sqrt{10}:\sqrt{11}\dots$. Τέλος στην σφαιρική μορφολογία, στην περίπτωση που οι σφαίρες διατάσσονται σε bcc (body centered cubic) πλέγμα οι προβλεπόμενες ανακλάσεις θα εμφανίζουν αναλογία $\sqrt{2}:\sqrt{4}:\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{10}:\sqrt{12}\dots$ ή $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{5}:\sqrt{6}\dots$. Η τάξη σε δείγματα με σφαιρική μορφολογία είναι αρκετά μικρή με αποτέλεσμα την έλλειψη αρκετών ανακλάσεων στο διάγραμμα $\ln I(q)=f(q)$.

Οι κορυφές στο διάγραμμα $\ln I(q)=f(q)$ εμφανίζονται αρκετές φορές πεπλατυσμένες ως συνέπεια μηχανικών παραμορφώσεων ή μη σωστής εξισορρόπησης του δείγματος ή ακόμα της έλλειψης τάξης σε μεγάλη απόσταση. Πολύ σημαντικός στα πειράματα σκέδασης είναι ο διαχωρισμός σε μικροφάσεις. Αν ο διαχωρισμός είναι ασθενής τότε σχηματίζονται μεταξύ των δύο φάσεων μεσοφάσεις (αντί για μεσεπιφάνειες) με μεταβαλλόμενο πάχος. Αποτέλεσμα της κατάστασης αυτής είναι η μείωση του παράγοντα δομής και η έλλειψη κορυφών στο διάγραμμα $\ln I(q)=f(q)$.

2.6.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θερμοκρασιών και ροών θερμότητας που σχετίζονται με μεταπτώσεις υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου. Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα.

Δύο πολύ σημαντικές θερμοκρασίες υπάρχουν που αντικατοπτρίζουν μεταβολές στην κινητικότητα των πολυμερικών υλικών. Είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που αναφέρεται στα άμορφα μέρη των πολυμερών στερεής κατάστασης και σχετίζεται με κίνηση πολύ μικρών τμημάτων της αλυσίδας και η θερμοκρασία τήξεως (T_m) που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με κίνηση ολόκληρου του μακρομορίου.

Στη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, το δείγμα του πολυμερούς και ένα δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε δύο ξεχωριστές θερμαινόμενες κυψελίδες. Όλο το σύστημα θερμαίνεται με ρυθμό 5-10⁰C/min. Οι μεταβολές της θερμικής συμπεριφοράς του δείγματος υπολογίζονται σαν μεταβολές της ισχύος του ρεύματος. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται απότομη αύξηση της θερμοχωρητικότητας του υλικού, διότι τα τμήματα της αλυσίδας αρχίζουν να κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης θεωρείται ότι είναι ένα φαινόμενο ελεύθερου όγκου, εφόσον για την κίνηση των τμημάτων μιας αλυσίδας απαιτείται κενός χώρος γύρω από τις αλυσίδες. Με τη μείωση της θερμοκρασίας και επομένως την μείωση του ελεύθερου όγκου παρατηρείται περιορισμός της κίνησης των τμημάτων αυτών, μέχρις ότου στην αντίστοιχη περιοχή χρόνων παρατήρησης δεν είναι ορατές.

Όπως εμφανίζεται στη βιβλιογραφία οι τιμές του T_g για το ίδιο δείγμα εμφανίζουν διαφορές της τάξης των 5-10⁰C, αφού η κατάσταση της υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε κάποια συγκεκριμένη καλά προσδιορισμένη θερμοκρασία. Επίσης το T_g που παρατηρείται εξαρτάται από την θερμική προϊστορία του δείγματος, το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, αλλά και από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περιγράφεται σαν θερμοδυναμική μετάπτωση, γιατί υπάρχει ασυνέχεια στην ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση (C_p), αλλά και σαν κινητικό φαινόμενο, εφόσον εξαρτάται ισχυρά από τον ρυθμό ψύξης. Γενικά γρήγορη ψύξη οδηγεί σε μεγαλύτερο T_g .

Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι πολυμερή με εύκαμπτα τμήματα στις αλυσίδες τους εμφανίζουν μικρό T_g , ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες αρκετά υψηλό. Η ευκαμψία εμφανίζεται όταν οι αλυσίδες αποτελούνται από αλληλουχία δεσμών που μπορούν να περιστρέφονται σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα πολυμερή με δεσμούς -CH₂CH₂-, CH₂OCH₂-, -SiOSi- να έχουν αρκετά χαμηλό T_g . Σε πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες, η παρουσία ογκωδών ακραίων ομάδων εμποδίζει την περιστροφή με αποτέλεσμα την αύξηση του T_g .

Η ευκαμψία παίζει σημαντικό ρόλο και στη θερμοκρασία τήξης, T_m , οπότε υπάρχει ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ των T_g και T_m για μεγάλο αριθμό πολυμερών. Για συμμετρικά πολυμερή η αναλογία T_g/T_m είναι περίπου 1/2, ενώ για ασύμμετρα είναι 2/3. Υπάρχουν πολλές εξαιρέσεις στο κανόνα αυτό. Σε γενικές γραμμές η αναλογία αυτή κυμαίνεται από 0.5 ως 0.8, για τα περισσότερα συμπολυμερή.

Για πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη το T_g εμφανίζεται σχεδόν ανεξάρτητο του μοριακού βάρους, αλλά καθώς το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας μειώνεται παρατηρείται και μείωση στο T_g . Τα δύο άκρα της αλυσίδας έχουν δυνατότητα μετακίνησης πολύ μεγαλύτερη απ' ό,τι μια μονομερική ομάδα μέσα στην αλυσίδα. Οι ακριανές αλυσίδες εμφανίζουν και μεγαλύτερη συνεισφορά στον ελεύθερο όγκο, προκαλώντας έτσι την πυκνότητα του πολυμερούς να μειώνεται με μείωση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας. Η σχέση που συσχετίζει το T_g με το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό είναι:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (2.43)$$

όπου $T_{g\infty}$, είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης στο όριο του άπειρου μοριακού βάρους και K μία σταθερά που αντιστοιχεί στον αυξημένο ελεύθερο όγκο κοντά στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας.

Στα συμπολυμερή κατά συστάδες που εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, το T_g , οδηγεί σε σημαντικές πληροφορίες για τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των μικροφάσεων. Έτσι λοιπόν, αν οι φάσεις των δύο συστατικών είναι καλά διαχωρισμένες εμφανίζονται δύο σημεία υαλώδους, τα οποία είναι λίγο μετατοπισμένα σε σύγκριση με εκείνα των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Στην περίπτωση που το σύστημα εμφανίζει ασθενή ή ενδιάμεσο διαχωρισμό, παρατηρούνται τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης, τα δύο αντιστοιχούν στα δύο συστατικά και είναι περίπου ίδια με αυτά που αναμένονται για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή και το τρίτο εμφανίζεται σε ενδιάμεση περιοχή εξαιτίας της ανάμειξης των τμημάτων των διαφορετικών αλυσίδων. Όταν στα συμπολυμερή τα συστατικά εμφανίζουν μικρά μοριακά βάρη παρατηρείται μετατόπιση του T_g της μίας φάσης προς εκείνο της άλλης. Για συμπολυμερή με πλήρως αναμίξιμα τμήματα εμφανίζεται μόνο ένα T_g .

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εφαρμόζεται η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η οποία μετράει τη διαφορά θερμοκρασίας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με τη διαδικασία αυτή παίρνουμε πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες. Τεχνολογική εξέλιξη της τεχνικής αυτής αποτελεί η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC), η οποία προκύπτει με το συνδυασμό μιας γραμμικής και μιας ημιτονοειδούς μεταβολής της θερμοκρασίας. Η MDSC μας δίνει πληροφορίες για διάφορες αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές μεταβολές που γίνονται κατά την θέρμανση και την ψύξη. Επομένως με την MDSC μπορεί να γίνει διαχωρισμός των

σημάτων που οφείλονται στη θερμοχωρητικότητα (αντιστρεπτή μεταβολή) από εκείνα που προκαλούνται από τυχαία φαινόμενα (μη αντιστρεπτή μεταβολή).

Περιεχόμενα

1. Μικκυλίωση Συμπολυμερών	1
Εισαγωγή	1
1.1. Η μικκυλίωση ως πορεία συσσωμάτωσης	2
1.2. Βασική θερμοδυναμική θεώρηση της μικκυλίωσης	4
1.3. Παρασκευή διαλυμάτων μικκυλίων	5
1.4. Χαρακτηρισμός μικκυλίων	6
1.4.1. Στατική σκέδαση φωτός	8
1.4.2. Δυναμική σκέδαση φωτός	8
1.4.3. Ιξωδομετρία	9
1.4.4. Πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός	10
1.4.5. Ωσμωμετρία μεμβράνης	11
1.4.6. Ηλεκτρονική μικροσκοπίας διαπερατότητας	11
1.4.7. Σκέδαση ακτίνων-Χ σε μικρές γωνίες	12
1.4.8. Ταχύτητα καθίζησης	12
1.4.9. Χρωματογραφία διαπερατότητας μέσα από πήκτωμα	12
1.4.10. Σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες	13
1.5. Δυναμική μικκυλίωσης	13
1.6. Θεωρητική προσέγγιση μικκυλίωσης	14
1.6.1. Κλιμακωτές θεωρίες	14
1.6.2. Θεωρίες μέσου πεδίου	17
1.7. Μορφολογία μικκυλίων	18
1.8. Μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών σε οργανικό διαλύτη	23
1.8.1. Μικκύλια από διπλά υδρόφοβα συμπολυμερή σε οργανικό διαλύτη	24
1.8.2. Μικκύλια από αμφίφιλα συμπολυμερή σε οργανικό διαλύτη	24
1.9. Μικκύλια κατά συστάδες συμπολυμερών σε υδατικό διάλυμα	26
1.9.1. Μικκύλια από αμφίφιλα μη ιοντικά κατά συστάδες συμπολυμερή σε υδατικό διάλυμα	26
1.9.2. Μικκύλια από αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή που περιέχουν μία ιοντική συστάδα σε υδατικό διάλυμα	27
1.9.3. Μικκύλια από διπλά υδρόφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή	29
1.10. Επίδραση μακρομοριακής αρχιτεκτονικής	35

1.11. Εφαρμογές μικκυλίων	50
1.11.1. Εγκλωβισμός και ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμακευτικών ουσιών.	51
1.11.2. Άλλες εφαρμογές των μικκυλίων	55
2. Μορφολογία Συμπολυμερών	58
Εισαγωγή	58
2.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων	58
2.2. Όρια Ισχυρού, Ασθενούς και Ενδιάμεσου Διαχωρισμού	62
2.3. Διαγράμματα φάσεων σε κατά συστάδες συμπολυμερή	71
2.4. Μορφολογία τρισυσταδικών τριπολυμερών του τύπου ABC	73
2.5. Επίδραση της Μακρομοριακής Αρχιτεκτονικής στα Όρια του Διαγράμματος Φάσεων στο Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού. Θεωρία Milner	78
2.6. Μέθοδοι Μελέτης της Μορφολογίας των Συμπολυμερών	83
2.6.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (Transmission Electron Microscopy, TEM)	83
2.6.2. Σκέδαση Ακτίνων X σε Μικρές Γωνίες	88
2.6.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης με Διαμόρφωση	91