

ΑΣΚΗΣΗ 6^η

ΚΑΤΩΤΑΤΗ ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΑΚΡΟΜΟΡΙΩΝ

Σκοπός

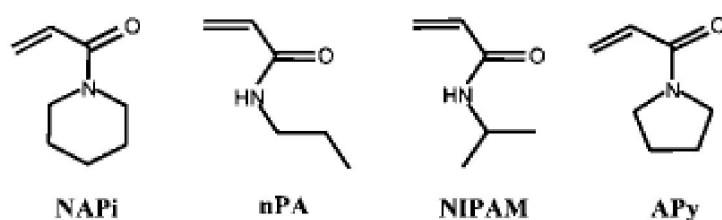
Σκοπός του πειράματος είναι η μελέτη της κατώτατης κρίσιμης θερμοκρασίας διαλυτοποίησης (Lower Critical Solution Temperature, LCST) του πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιου) (PNIPAM) στο νερό, καθώς και της επίδρασης, υδρόφοβων και υδρόφιλων συμονομερών στην LCST του πολυμερούς. Για το λόγο αυτό, προσδιορίζεται η LCST στα παρακάτω πολυμερή: α) στο πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAM), β) σε ένα τροποποιημένο με υδρόφοβες ομάδες συμπολυμερές, το πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο)-*co*-πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PNIPAM-*co*-PMMA) και γ) σε ένα τροποποιημένο με υδρόφιλες ομάδες συμπολυμερές το πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο)-*co*-πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (PNIPAM-*co*-PMAA)

Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια τα «έξυπνα» πολυμερικά υλικά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Με τον όρο αυτό, χαρακτηρίζονται τα υλικά που έχουν την ικανότητα να αποκρίνονται με αξιοσημείωτες αλλαγές στις ιδιότητες τους, σε ήπιες εξωτερικές αλλαγές, όπως η θερμοκρασία, το pH, η ιοντική ισχύς, το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο, το φως, κ.α. Τέτοια υλικά βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς που σχετίζονται με το περιβάλλον, τη βιοατρική και τη μικροηλεκτρονική. Μερικές από τις εφαρμογές αυτές είναι τα συστήματα μεταφοράς φαρμάκων, οι θερμοευαίσθητες επιφάνειες, οι έξυπνοι καταλύτες, και οι βιοαισθητήρες.

Μια από τις κατηγορίες των έξυπνων υλικών είναι τα θερμοευαίσθητα πολυμερή, που αποκρίνονται μεταβάλλοντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες σε υδατικό διάλυμα σε συνάρτηση της θερμοκρασίας. Ως αποτέλεσμα τα πολυμερή αυτά είναι υδρόφιλα και διαλυτά στο νερό κάτω από μία ορισμένη κρίσιμη τιμή της θερμοκρασίας ενώ όταν το διάλυμα τους θερμανθεί πάνω από αυτή τη θερμοκρασία γίνονται υδρόφοβα και καταβυθίζονται στο νερό. Η τιμή αυτή της θερμοκρασίας στην οποία καταβυθίζεται το

πολυμερές είναι γνωστή ως κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης (Lower Critical Solution Temperature, LCST). Τα πιο συνηθισμένα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή είναι αυτά που βασίζονται σε παράγωγα του ακρυλαμιδίου (Σχήμα 1). Το χαρακτηριστικό αυτών των πολυμερών είναι ότι περιέχουν τόσο υδρόφοβες όσο και υδρόφιλες ομάδες. Μεταξύ των θερμοαποκρινόμενων πολυμερών συγκαταλέγεται η πολυ(N-ακρυλοπιπεριδίνη) (PNAPi), το πολυ(N-προπυλακρυλαμίδιο) (PnPA), το πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAM) και η πολυ(N-ισοπροπυλακρυλοπυριλιδίνη) (PAPy) με LCST σε νερό στους 5 °C, 22 °C, 32 °C και 55 °C αντίστοιχα.

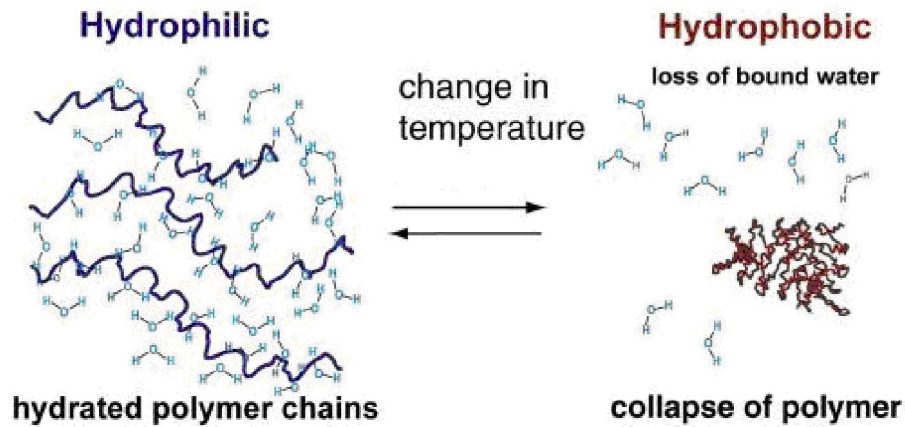


Σχήμα 1: Μονομερή που δίνουν θερμο-αποκρινόμενα πολυμερή

Από τα παραπάνω πολυμερή αυτό που έχει προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι το πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAM) γιατί παρουσιάζει LCST στο νερό γύρω στους 32 °C, θερμοκρασία ελάχιστα χαμηλότερη από αυτή του ανθρώπινου οργανισμού. Το πολυμερές αυτό παρουσιάζει καλά καθορισμένη μετάβαση φάσης από υδρόφιλο σε υδρόφοβο στην LCST. Συγκεκριμένα, κάτω από αυτή τη θερμοκρασία οι πολυμερικές αλυσίδες είναι εκτεταμένες, οπότε το πολυμερές είναι υδρόφιλο και υδατοδιαλύτο. Ενώ, πάνω από τη θερμοκρασία αυτή οι πολυμερικές αλυσίδες συρρικνώνονται, το πολυμερές γίνεται υδρόφοβο και μη υδατοδιαλύτο. (Σχήμα 2). Η μετάβαση αυτή από την εκτεταμένη στην ελικοειδή διαμόρφωση είναι αντιστρεπτή και λαμβάνει χώρα στην κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης.

Η υδροφιλικότητα και άρα η υδατοδιαλυτότητα του PNIPAM κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία αποδίδεται στους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του νερού και των αμινομάδων των πλευρικών αλυσίδων του πολυμερούς. Η μετάβαση από την εκτεταμένη στην ελικοειδή κατάσταση (υδρόφιλο-υδρόφοβο) που συμβαίνει στην κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης μπορεί να αποδοθεί στο σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου πολυμερούς-νερού και στην εκτόπιση μορίων νερού από

τις αλυσίδες, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό φάσεων και την καταβύθιση του πολυμερούς (Σχήμα 2)



Σχήμα 2: Διαχωρισμός φάσης σε θερμοαποκρινόμενα πολυμερή

Σε πολλές εφαρμογές των θερμικά αποκρινόμενων πολυμερών ο ακριβής έλεγχος και η ικανότητα ρύθμισης της κατώτατης θερμοκρασίας διαλυτοποίησης τους, είναι απαραίτητα. Ένας τρόπος ελέγχου και ρύθμισης της LCST στα υλικά αυτά, είναι η χημική τροποποίηση των πολυμερών με υδρόφοβες ή υδρόφιλες ομάδες ή συμονομερή. Γενικά, ενσωμάτωση υδρόφοβων και υδρόφιλων συμονομερών οδηγεί σε μικρότερη και μεγαλύτερη LCST καθώς μειώνεται και αυξάνεται η υδροφιλικότητα του πολυμερούς αντίστοιχα.

Προσδιορισμός της κατώτατης κρίσιμης θερμοκρασίας διαλυτοποίησης (LCST)

Ο προσδιορισμός της LCST μπορεί να γίνει με απλή παρατήρηση της διαύγειας του διαλύματος του πολυμερούς, αφού στη θερμοκρασία αυτή λαμβάνει χώρα διαχωρισμός φάσης και καταβύθιση. Για πιο ακριβείς όμως μετρήσεις, απαιτούνται πιο αξιόπιστες μέθοδοι. Μια εύκολη και γρήγορη μέθοδος προσδιορισμού της LCST είναι η μέτρηση της διαπερατότητας (T) του διαλύματος του πολυμερούς σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, με την χρήση φασματοσκοπίας ορατού. Με τη μέθοδο αυτή καταγράφεται η διαπερατότητα του διαλύματος σε συγκεκριμένο μήκος κύματος στο ορατό καθώς

αυξάνεται η θερμοκρασία. Από τη γραφική παράσταση της διαπερατότητας ως προς την θερμοκρασία, προσδιορίζεται το σημείο στο οποίο παρατηρείται απότομη αλλαγή της διαπερατότητας του πολυμερικού διαλύματος, το οποίο αντιστοιχεί στην LCST.

Πειραματικό Μέρος

Αντιδραστήρια

Πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (PNIPAM)

Πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο)-*co*-πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PNIPAM-*co*-PMMA)

Πολυ(N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο)-*co*-πολυ(μεθακρυλικό οξύ) (PNIPAM-*co*-PMAA)

Διαλύτες

Απιονισμένο νερό

Πειραματική Διαδικασία

Για τον προσδιορισμό της κατώτατης κρίσιμης θερμοκρασίας διαλυτοποίησης των παραπάνω πολυμερών χρησιμοποιείται φασματοφωτόμετρο ορατού-υπεριώδους, που περιέχει σύστημα ελέγχου και μέτρησης της θερμοκρασίας του δείγματος. Για το λόγο αυτό παρασκευάζονται αρχικά τρία υδατικά διαλύματα των PNIPAM, PNIPAM-*co*-PMMA και PNIPAM-*co*-PMAA, 5 ml το καθένα και συγκέντρωσης 1 %w/w. Το πρώτο διάλυμα τοποθετείται προσεκτικά στη γυάλινη κυψελίδα, εφαρμόζεται ο αισθητήρας της θερμοκρασίας και ξεκινάμε τη θέρμανση του δείγματος. Στη συνέχεια καταγράφεται η διαπερατότητα (T), σε μήκος κύματος $\lambda = 500$ nm, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Το θερμοκρασιακό εύρος μέτρησης της διαπερατότητας του υδατικού διαλύματος του PNIPAM είναι από 25-70 °C. Από τις παραπάνω μετρήσεις κατασκευάζεται το διάγραμμα της διαπερατότητας ως προς τη θερμοκρασία. Το σημείο στον άξονα της θερμοκρασίας όπου παρατηρείται απότομη αλλαγή της διαπερατότητας αντιστοιχεί στην κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία του πολυμερούς. Στη συνέχεια η διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τα άλλα δύο διαλύματα πολυμερών.

Ερωτήσεις

1. Από τις μετρήσεις διαπερατότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας υπολογίστε την κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλυτοποίησης για τα τρία πολυμερικά υλικά.
2. Εξηγήστε τις διαφορές που παρατηρείτε στην τιμή της LCST για τα τρία πολυμερή.
3. Ποιο χαρακτηριστικό των συμπολυμερών αναμένετε επηρεάζει την LCST και πώς;
4. Εκτός από τα θερμοαποκρινόμενα πολυμερή είναι γνωστά και πολυμερή που αποκρίνονται σε μεταβολές του pH. Εξηγήστε τη συμπεριφορά που θα περιμένατε από αυτά τα πολυμερή.

Βιβλιογραφία

1. Schild H. G., *Prog. Polym. Sci.* 17, 163-249, 1992
2. Vladimir A, Hietalaa S., Laukkanena A. Nuopponena M. Confortinib O., Du Prezb F., Tenhu H., *Polymer*, 46, , 7118-7131, 2005
3. Ju X., Chu L.-Y., Mi P., Song H., Lee Y., *Macromolecular Rapid Communications* 2072-2077, 2006.