

Μελέτη της Αντίδρασης Δικτύωσης Δραστικών Πολυμερικών Αλυσίδων προς Παρασκευή Υδρογελών και Μεμβρανών με Βιοστατική Δράση

Θ. Δημητρά^{1*}, Π. Ζαγορίτη¹, Γ. Μπόκας^{1,2}

¹ Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR-26504, Πάτρα, Ελλάδα

² ΙΤΕ / ΙΕΧΜΗ, GR-265 04, Ρίο Πάτρας

(*chem3401@upnet.gr)

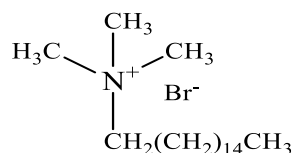
ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία έγινε προσπάθεια μελέτης της αντίδρασης δικτύωσης σε υδατικό μέσο, με την χρήση υδατοδιαλυτού συμπολυμερούς του μεθακρυλικού γλυκιδυλεστέρα (GMA) με το N, N- διμεθυλακρυλαμίδιο (DMAm) και εξουδετερωμένα παράγωγα του πολυ(ακρυλικού οξέος) διαφορετικών μοριακών βαρών. Η μελέτη γίνεται μέσω πειραμάτων ρεολογίας σε διαλύματα μιγμάτων των συμπληρωματικών πολυμερών. Ακόμη, παρασκευάζονται βιοστατικές μεμβράνες μέσω εξάτμισης διαλυμάτων με ακόλουθη θερμική κατεργασία. Στις προσπάθειες αυτές ως βιοστατικός παράγοντας εισήχθη το κατιόν του βρωμιούχου δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB), το οποίο και συνδέεται ηλεκτροστατικά με τον πολυηλεκτρολύτη. Τέλος, καθώς τα υλικά αναμένεται να λειτουργούν μέσω απελευθέρωσης του βιοστατικού παράγοντα, η απελευθέρωση εκτιμάται μέσω μετρήσεων αγωγιμότητας στα διαλύματα που τα υλικά βυθίζονται, αλλά και μετρήσεων του ολικού άνθρακα (TOC) και ολικού αζώτου (TN) στα διαλύματα αυτά.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η έρευνα με επίκεντρο τα αντιμικροβιακά πολυμερικά υλικά έχει σημειώσει αξιοσημείωτα βήματα προόδου. Γέλες, μεμβράνες και υλικά για επικαλύψεις επιφανειών με αντιμικροβιακή δράση είναι πλέον σε θέση να παράγονται μέσω απλών συνθετικών πορειών, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν ευρέως σε βιομηχανική κλίμακα [1]. Μία σημαντική έρευνα που γίνεται στο εργαστήριο μας είναι η χρήση πολυμερών με συμπληρωματικές δραστικές πλευρικές ομάδες προς παρασκευή δικτυωμένων αλυσίδων. Παράδειγμα τέτοιων ομάδων αποτελούν ο εποξειδικός δακτύλιος που βρίσκεται στον μεθακρυλικό γλυκιδυλεστέρα (GMA) και το καρβοξύλιο του ακρυλικού οξέος (AA). Οι αντιδράσεις αυτές συνήθως γίνονται σε οργανικό διαλύτη ή σε στερεά κατάσταση μετά την εξάτμιση του διαλύτη, παρουσία βιοστατικού παράγοντα, όπως είναι το βρωμιούχο δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίο (CTAB) (**Σχήμα 1**), που βασίζεται στην δράση τεταρτοταγούς αμμωνιακού άλατος [2,3].

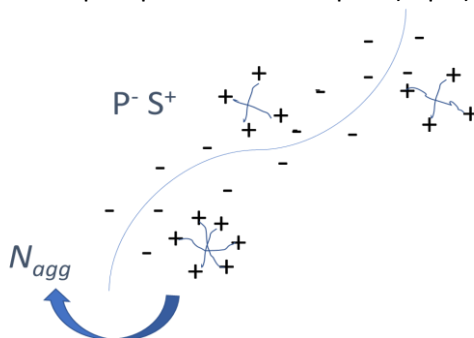
CTAB



Σχήμα 1. Χημική δομή του βιοστατικού παράγοντα βρωμιούχου δεκαεξυλοτριμεθυλαμμωνίου (CTAB)

Παρά την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των αντίθετα φορτισμένων ομάδων της επιφανειοδραστικής ένωσης και του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη, όταν η επιφανειοδραστική ένωση βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις δεν υπάρχει συνεργατική αλληλεπίδραση με τον πολυηλεκτρολύτη. Η αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη παραμένει εκτεταμένη λόγω των ηλεκτροστατικών απώσεων που αναπτύσσονται [4]. Η σχηματική αναπαράσταση του **Σχήματος 2** αρχίζει να υπάρχει στο διάλυμα όταν η συγκέντρωση της θετικά φορτισμένης επιφανειοδραστικής ένωσης (S^+) ξεπεράσει μία κρίσιμη συγκέντρωση, η οποία αναφέρεται ως CAC και είναι η κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικτών συσσωματωμάτων. Τότε είναι που η ουσιαστική δέσμευση ξεκινάει, οπότε και σχηματίζονται μικτά συσσωματώματα μεταξύ της S^+ και του ανιοντικού πολυηλεκτρολύτη (P^-). Γενικά, η κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικτών συσσωματωμάτων (CAC) είναι μικρότερη της κρίσιμης συγκέντρωσης μικυλλιοποίησης (CMC), καθώς η παρουσία του P^- επάγει την αυτό-οργάνωση της S^+ [5]. Στην συνέχεια, και αφού καλυφθεί όλη η αλυσίδα του πολυηλεκτρολύτη από τα θετικά φορτισμένα είδη, επέρχεται κορεσμός της και μηδενισμός του καθαρού φορτίου του συμπλόκου. Αν παρ' όλα αυτά η συγκέντρωση της S^+ συνεχίσει να αυξάνεται, αρχικά θα υπάρξουν και πάλι ελεύθερα ιόντα της στο διάλυμα, τα οποία και θα κινηθούν στην επιφάνεια του, ενώ στην συνέχεια θα δημιουργηθούν ελεύθερα μικύλλια της S^+ [6,7]. Έχει διαπιστωθεί ότι η CAC δεν εξαρτάται από το μοριακό βάρος του

εκάστοτε πολυμερούς, ενώ δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα, στον βαθμό που αυτά δεν μεταβάλλονται σε ακραίες τιμές [6,7,8].



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση της αλληλεπίδρασης πολυηλεκτρολύτη με επιφανειοδραστική ένωση (κατηγορία PS^+).

Μία μεγάλη πρόκληση τόσο για περιβαλλοντικούς λόγους όσο και για οικονομικούς λόγους, είναι η περαιτέρω απλοποίηση της διεργασίας παραγωγής των παραπάνω υλικών μέσω της αντικατάστασης των οργανικών διαλυτών με το νερό, κατά τα περισσότερα στάδια παραγωγής. Κάτι τέτοιο μπορεί να καταστεί εφικτό με την χρήση υδατοδιαλυτών πολυμερών, αλλά και με τον συμπολυμερισμό υδρόφοβων μονομερών με άλλα υδρόφιλα προς διασφάλιση της υδατοδιαλυτότητας του τελικού προϊόντος. Στόχος της εργασίας είναι η παρασκευή δικτυωμένων γελών και μεμβρανών μέσω ανάμιξης εξουδετερωμένων παραγώγων του πολυ(ακρυλικού) οξέος, στα οποία βρίσκονται ηλεκτροστατικά προσδεμένα κατιόντα CTA^+ , και συμπολυμερή με μία συμπληρωματική ομάδα προς τα καρβοξύλια, όπως είναι ο εποξειδικός δακτύλιος του GMA. Προς διατήρηση της υδατοδιαλυτότητας το GMA συμπολυμερίζεται με ένα υδρόφιλο μονομερές, το N,N-διμεθυλακρυλαμίδιο (DMAm). Η δικτύωση εξακριβώνεται μέσω ρεολογικών μετρήσεων πριν και μετά τον σχηματισμό υδρογέλης. Τα υλικά αυτά αναμένεται να είναι σε θέση να απελευθερώνουν σταδιακά τον βιοστατικό παράγοντα, όταν εμβαπτιστούν σε υδατικά διαλύματα.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύνθεση συμπολυμερούς P(DMAm-GMA20)/ Πολυμερισμός Ελευθέρων Ριζών (FRP): Σφαιρική φιάλη τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα και συνδέεται με ψυκτήρα ο οποίος είναι συνδεδεμένος με γραμμή αργού, αντλία κενού. Κατ' αρχήν εισάγεται ο διαλύτης, τετραυδροφουράνιο (THF). Εν συνεχεία γίνονται κύκλοι αργού-κενού προς επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας εντός της φιάλης. Αφού προστίθενται τα μονομερή (συγκέντρωση 10%(w/v)), με γραμμομοριακή αναλογία σε GMA ίση με 20% (mol/mol), επαναλαμβάνονται οι κύκλοι αργού-κενού, προστίθεται ο εκκινητής, αζωδισοβουτυρονιτρίλιο (AIBN, 1%(mol/mol)) σε μορφή σκόνης και επαναλαμβάνονται ακόμη μία φορά οι κύκλοι προς επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας. Η θερμοκρασία τίθεται στους 60°C περίπου σε συνθήκες επαναροής. Αφήνεται υπό αργό ολονύχτια. Για την παραλαβή του προϊόντος αρχικά συμπυκνώνεται και καταβυθίζεται σε αιθέρα. Παραλαμβάνεται ένα λευκό στερεό με διήθηση υπό κενό βρύσης, μετά από εκπλύσεις με κρύο αιθέρα. Ακολουθεί ξήρανση σε ξηραντήρα υπό κενό αντλίας ολονύχτια στους 60°C.

Ακόμη, γίνεται μερική (20%, 50%, 67%) ή ολική εξουδετέρωση του PAA με M.B.= 250.000 και του PAA με M.B.=100.000 με NaOH μέσω υδατικών διαλυμάτων. Η τελική παραλαβή προϊόντος γίνεται μετά από καθαρισμό με μεμβράνη διαπίδυσης και λυοφιλίωση.

Ο χαρακτηρισμός προϊόντων έγινε μέσω φασματοσκοπίας ATR-FTIR με την χρήση του οργάνου Platinum ATR Bruker συνδεδεμένο με το υπολογιστικό πρόγραμμα OPUS. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε φασματοσκοπία 1H NMR μέσω του φασματογράφου Bruker Avance DPX 400MHz. Για τη διάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο ($CDCl_3$)

Οι γέλες σχηματίζονται μέσω ανάμιξης υδατικών διαλυμάτων 10%(w/v) και μετά από θέρμανση μελετώνται ρεολογικά με την χρήση ρεόμετρου (5332-0370 TA instruments) παραλλήλων πλακών (flat plate) ή κωνικής γεωμετρίας (cone diameter 20mm, cone angle 1deg). Το λογισμικό που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι το TRIOS.

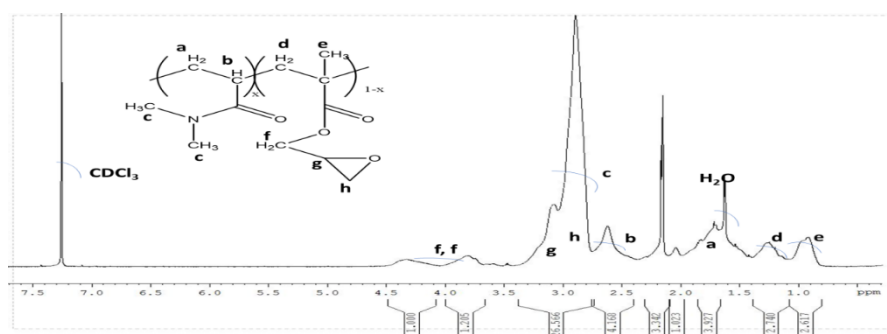
Για την μελέτη σχηματισμού μικτών συσσωματωμάτων μετράται η επιφανειακή τάση των διαλυμάτων μέχρι $C_{TAB}=1mM$ με το Sigma Tensiometer 702. Οι μετρήσεις έγιναν με το DuNouy ring. Οι μετρήσεις γίνονται σε ηρεμία αφού έχει προηγηθεί ολιγόλεπτη ανάμιξη στον ενσωματωμένο μαγνητικό αναδευτήρα. Επίσης,

γίνονται μελέτες ιχνηθέτησης με φθορίζοντα ιχνηθέτη. Παρασκευάζεται μητρικό διάλυμα Nile Red (φθορίζων ιχνηθέτης) σε THF ($C_{\text{Nile Red}}=0,001\text{mM}$). Παρασκευάζονται μίγματα με 2,5ml από κάθε διάλυμα προς μελέτη και 2,5μl διαλύματος Nile Red. Σε αυτά προσδιορίζεται το φάσμα εκπομπής μετά από διέγερση στα 550nm και σάρωση από 570 έως 800nm. Για τον προσδιορισμό αξιοποιείται η ένταση στο μέγιστο εκπομπής για κάθε δείγμα.

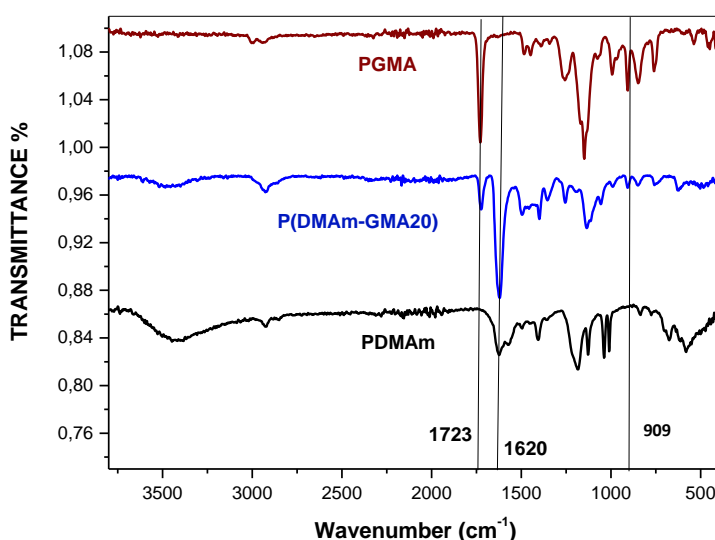
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σύνθεση P(DMAm-GMA20)

Συντίθενται το τυχαίο συμπολυμερές P(DMAm-GMA20) και ταυτοποιείται μέσω φασματοσκοπίας ^1H NMR και ATR-FTIR. Παρουσιάζεται στο **Σχήμα 3** το φάσμα ^1H NMR του P(DMAm-GMA20) σε CDCl_3 με την αντιστοίχιση των κορυφών. Από τα εμβαδά των κορυφών f και b προκύπτει και το ποσοστό του GMA στο συμπολυμερές σε 20% (mol/mol). Το συμπολυμερές είναι υδατοδιαλυτό. Στο **Σχήμα 4** φαίνονται τα φάσματα ATR-FTIR του ίδιου συμπολυμερούς σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή. Οι κορυφές που ξεχωρίζουν στο συμπολυμερές είναι αυτή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου του GMA στους 1720cm^{-1} , αυτή που οφείλεται στη δόνηση τάσης του καρβονυλίου του DMAm στους 1620cm^{-1} , και αυτή που οφείλεται στην δόνηση κάμψης του εποξειδικού δακτυλίου του GMA στους 909cm^{-1} . Η αναλογία των εμβαδών των δύο κορυφών που οφείλονται στις δονήσεις τάσεις των καρβονυλίων των δύο μονομερών είναι σε συμφωνία με την αναλογία που προκύπτει από το NMR.



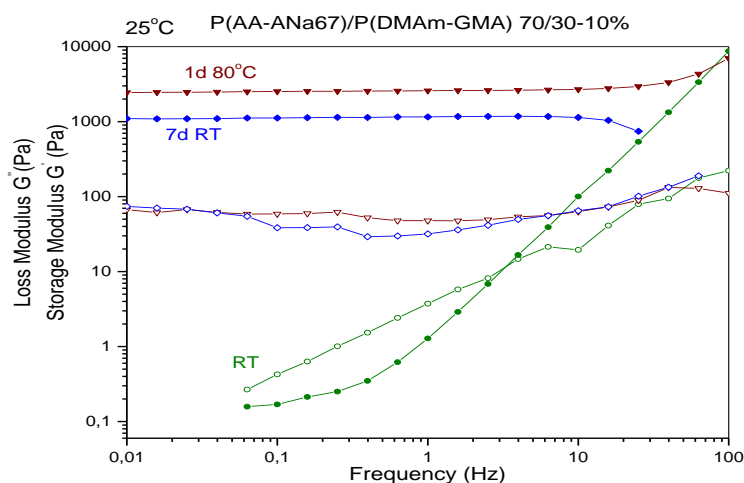
Σχήμα 3. Φάσμα ^1H NMR του P(DMAm-GMA20)



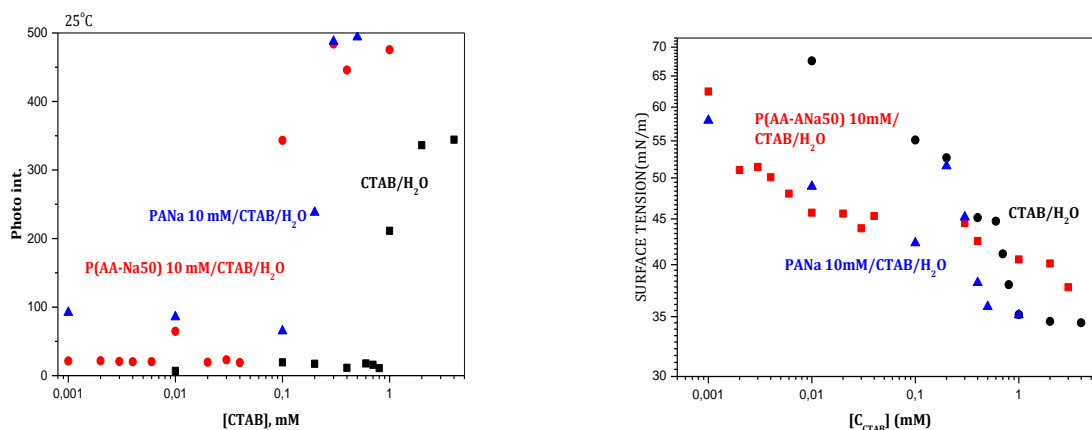
Σχήμα 4. Φάσμα ATR-FTIR του συμπολυμερούς P(DMAm-GMA20) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα καθαρά ομοπολυμερή

Μελέτη Δικτύωσης μεταξύ Πολυμερών με Συμπληρωματικές Δραστικές Ομάδες

Μίγμα P(AA-ANa67)/P(DMAm-GMA20) παρασκευάζεται μέσω ανάμιξης υδατικών διαλυμάτων και αφού υποστεί θερμική κατεργασία στους 80°C έχουμε τον σχηματισμό γέλης, η οποία αρχικά πιστοποιείται λόγω απουσίας ροής στον πωματισμένο σωλήνα με αναστροφή του. Προς επιβεβαίωση της οπτικής αυτής παρατήρησης, παρασκευάζονται τα μίγματα P(AA-ANa20)/P(DMAm-GMA20), P(AA-ANa50)/P(DMAm-GMA20), P(AA-ANa67)/P(DMAm-GMA20), και PANA/P(DMAm-GMA20). Τα μίγματα αυτά μελετώνται ρεολογικά πριν και μετά την θερμική τους κατεργασία. Ακόμη, μελετώνται ρεολογικά και τα διαλύματα των αντίστοιχων καθαρών πολυμερών. Ενδεικτικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το μίγμα P(AA-ANa67)/P(DMAm-GMA20) σε αναλογία 70/30 (w/w). Στο **Σχήμα 5** παρουσιάζονται οι μετρήσεις των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών του διαλύματος του μίγματος σε διάφορες συνθήκες, συναρτήσει της συχνότητας. Αρχικά αμέσως μετά την ανάμιξη φαίνεται ότι το διάλυμα έχει μία ιξωδοελαστική συμπεριφορά, με το μέτρο αποθήκευσης να υπερέχει σε υψηλότερες συχνότητες ενώ το μέτρο απωλειών σε χαμηλότερες. Και τα δύο έχουν πτωτική τάση με την μείωση της συχνότητας. Μετά από 7d σε RT ή ολονύχτια θέρμανση, τα δύο μέτρα φαίνονται ανεξάρτητα της συχνότητας και το μέτρο αποθήκευσης προηγείται σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Το γεγονός αυτό πιστοποιεί τον σχηματισμό γέλης και κατ' επέκταση την αντίδραση δικτύωσης είτε με πολυήμερη παραμονή σε RT είτε με θερμική κατεργασία.



Σχήμα 5. Δυναμικό πείραμα προσδιορισμού του μέτρου απωλειών και του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας διαλύματος 10%(w/v) του μίγματος P(AA-ANa67)/P(DMAm-GMA20) 70/30 (w/w).

Φυσικοχημική Αλληλεπίδραση PANA/CTAB

α

β

Σχήμα 6. α. Ιχνηθέτηση με φθορίζοντα ιχνηθέτη Nile Red σε διαλύματα PANA 10mM/ μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB, P(AA-ANa50)/μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB και υδατικών διαλυμάτων

μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB. **β.** Μετρήσεις Επιφανειακής τάσης διαλυμάτων PANa/ μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB, P(AA-ANa50)/ μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB και υδατικών διαλυμάτων μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB

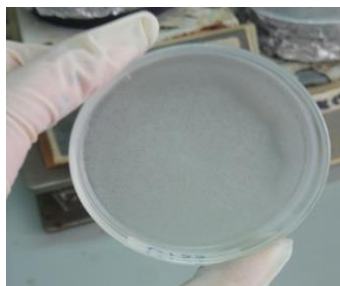
Στο **Σχήμα 6 β.** παρουσιάζονται οι μετρήσεις της έντασης εκπομπής του ιχνηθέτη Nile Red εντός διαλυμάτων του πολυηλεκτρολύτη με βαθμό εξουδετέρωσης 50% και 100%, με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση CTAB αλλά και εντός διαλυμάτων καθαρού CTAB διαφορετικών συγκεντρώσεων. Αρχικά οι μετρήσεις της έντασης κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, καθώς ο υδρόφοβος ιχνηθέτης δεν διαλυτοποιείται στο υδρόφιλο περιβάλλον. Περίπου σε συγκέντρωση 0,04-0,1mM CTAB με τον πολυηλεκτρολύτη και 0,9mM CTAB όταν απουσία πολυηλεκτρολύτη, η επιφανειοδραστική ένωση αρχίζει να αυξάνει την ένταση του φθορισμού του Nile Red, και όσο η συγκέντρωση επιφανειοδραστικής ένωσης αυξάνεται από αυτή την τιμή και άνω η ένταση παρουσιάζει απότομη αύξηση. Αυτό συμβαίνει καθώς σε εκείνες τις τιμές αρχίζει η δημιουργία μικυλλίων στο διάλυμα ή μικτών συσσωματωμάτων όταν έχουμε την παρουσία πολυηλεκτρολύτη, οπότε και η υδρόφοβη ένωση Nile Red εισέρχεται στον υδρόφοβο πυρήνα τους, διαλυτοποιείται και φθορίζει εντονότερα. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται μία σύγκριση των διαφορετικών διαλυμάτων με και χωρίς πολυηλεκτρολύτη και εξάγεται ως συμπέρασμα η συνεισφορά του πολυμερούς στο διάλυμα. Τα διαλύματα, σε κάθε βαθμό εξουδετέρωσης του πολυηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται, είναι σε μικρές αναλογίες κατιόντων CTA⁺ προς το πολυμερές διαυγή, ενώ ήδη από αναλογία μαζών 30% (w/v) εμφανίζεται θόλωση στα διαλύματα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται τόσο μέσω οπτικής παρατήρησης όσο και μέσω μετρήσεων θολομετρίας με απότομη αύξηση της οπτικής πυκνότητας. Από αναλογία μαζών 60% (w/w) παρατηρείται καταβύθιση αδιάλυτου ιζήματος οπότε και παύει το σύστημα να είναι υδατοδιαλυτό.

Στο **Σχήμα 6 α.** παρουσιάζονται οι μετρήσεις επιφανειακής τάσης διαλυμάτων PANa 10mM/ μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB και υδατικών διαλυμάτων μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης CTAB. Αρχικά, αναφορικά με τα υδατικά διαλύματα CTAB, φαίνεται ότι μειώνουν την επιφανειακή τάση του νερού (70mN/m) λόγω προσρόφησης επιφανειοδραστικής ένωσης στην διεπιφάνεια νερού/αέρα. Στην συνέχεια η επιφανειακή τάση σταθεροποιείται σε μία χαμηλότερη τιμή, επιδεικνύοντάς την έναρξη του σχηματισμού μικυλλίων. Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει CMC=0,9mM σε καλή συμφωνία με την βιβλιογραφία [9]. Για το πολυπλοκότερο σύστημα με τον πολυηλεκτρολύτη, η αρχική τιμή επιφανειακής τάσης ήταν χαμηλότερη καθώς μέσα στο διάλυμα υπάρχει και το πολυμερές. Και πάλι η επιφανειακή τάση μειώνεται με προσθήκη επιφανειοδραστικής ένωσης. Όμως, τώρα, η σταθεροποίηση επέρχεται όταν σχηματίζονται μικτά συσσωματώματα μεταξύ του πολυηλεκτρολύτη και της επιφανειοδραστικής ένωσης. Η CAC, κρίσιμη συγκέντρωση που αρχίζουν να σχηματίζονται τα προαναφερθέντα συσσωματώματα, προκύπτει κοντά στο 0,1m.

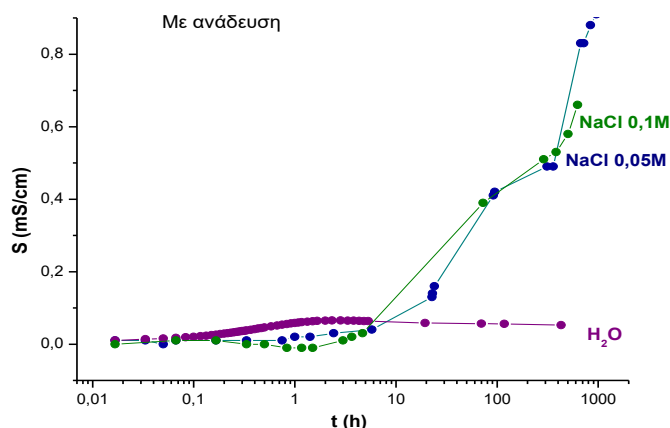
Παρασκευή Βιοστατικής Μεμβράνης και Μελέτη Απελευθέρωσης

Για την παρασκευή μεμβρανών παρασκευάζεται το P(AA-ACTA67) μέσω ανάμιξης των υδατικών διαλυμάτων P(AA-ANa67) και CTAB και επακόλουθη καταβύθιση του προϊόντος. Λόγω υψηλού ποσοστού CTA⁺ το υλικό είναι μόνο οργανοδιαλυτό και όχι υδατοδιαλυτό όπως και αναμένεται με βάση την φυσικοχημική μελέτη. Λόγω αυτού του περιορισμού οι μεμβράνες προκύπτουν μέσω εξάτμισης διαλυμάτων CHCl₃. Παρασκευάζεται μεμβράνη αυτού με το συμπολυμερές P(DMAm-GMA20) σε διάφορες αναλογίες, με μεγαλύτερη ομοιογένεια και καλύτερη ποιότητα αυτές σε αναλογία πολυμερών 50/50 (w/w) και 80/20 (w/w) (**Σχήμα 7. α.**)

Με βάση τις μετρήσεις ολικού άνθρακα και ολικού αζώτου (TOC/TN) στα διαλύματα που η μεμβράνη ήταν βυθισμένη συμπεραίνουμε ότι στο καθαρό νερό έχει απελευθερωθεί μόνο CTAB, καθώς η αναλογία του N/C είναι ακριβώς και αυτή που υπάρχει στο μόριο του CTAB (1/19). Το ίδιο συμπέρασμα μπορούμε να εξάγουμε και για το διάλυμα του NaCl 0,05M καθώς ο λόγος προκύπτει σε τιμή αρκετά κοντινή. Ακόμη, από τις μετρήσεις αγωγιμότητας που παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7. β.** φαίνεται πως όταν η μεμβράνη βρίσκεται σε υδατικά διαλύματα άλατος απελευθερώνει κατιόντα του CTA⁺ με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας του διαλύματος. Αυτό δεν συμβαίνει όταν είναι εμβαπτισμένη σε υπερκάθαρο νερό, οπότε και μένει σχετικά σταθερή. Σε όλες τις περιπτώσεις από τις μετρήσεις έχει αφαιρεθεί η αγωγιμότητα του καθαρού διαλύτη προκειμένου να εξάγεται καλύτερα η συμπεριφορά του είδους.



α.



β.

Σχήμα 7. **α.** Φωτογραφία βιοστατικής μεμβράνης P(AA-ACTA67)/P(DMAm-GMA20) 80/20 (w/w) μετά από ανάμιξη, εξάτμιση διαλυμάτων CHCl₃ 10%(w/v) και θερμική κατεργασία στους 80°C. **β.** μετρήσεις αγωγιμότητας της μεμβράνης P(AA-ACTA67)/P(DMAm-GMA20) 80/20 (w/w) σε νερό και NaCl 0,05M, 0,1M.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έγινε επιτυχής σύνθεση του τυχαίου συμπολυμερούς P(DMAm-GMA20). Η αντίδραση έχει καλή απόδοση και το προϊόν παρέμεινε υδατοδιαλυτό. Αυτό σημαίνει ότι ο εποξειδικός δακτύλιος με τις αντιδράσεις που μπορεί να δώσει μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε υδατικό μέσο. Για τον λόγο αυτό ερευνήθηκε η αντίδραση δικτύωσης μεταξύ της καρβοξυλομάδας και του εποξειδικού δακτυλίου μέσω ρεολογίας σε νερό. Καταλήξαμε στο ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα κατά την αύξηση της θερμοκρασίας και μετά από 1d στους 80°C σχηματίζεται ισχυρή γέλη (διάλυμα 10%(w/v)).

Εν συνεχεία, μελετήθηκε η φυσικοχημεία του CTAB ως επιφανειοδραστική ένωση, οπότε και προσδιορίστηκε η CMC=0,9mM. Σε δεύτερο πλάνο μελετήθηκε η αλληλεπίδραση του CTAB με το πολυ(ακρυλικό νάτριο) (σε βαθμό εξουδετέρωσης 50% και 100%), με το οποίο σχηματίζει μικτά συσσωματώματα και προσδιορίζεται CAC=0,1mM. Θόλωμα εμφανίστηκε από αναλογία μαζών 30% και σε αναλογία μαζών 60% έχουμε μακροφασικό διαχωρισμό (ίζημα). Μέσω ανάμιξης διαλυμάτων παρασκευάστηκε το υλικό P(AA-ACTA67) το οποίο δεν είναι υδατοδιαλυτό, όπως και αναμενόταν. Με τη χρήση αυτού και του τυχαίου συμπολυμερούς που είχε αρχικά συντεθεί έχουμε την επιτυχή παρασκευή βιοστατικής μεμβράνης μέσω ανάμιξης διαλυμάτων σε CHCl₃, εξάτμισης του και μετέπειτα θερμικής κατεργασίας. Μελετήθηκε η απελευθέρωση του βιοστατικού παράγοντα σε διαλύματα άλατος μέσω μετρήσεων TOC/TN και αγωγιμομετρίας οπότε και επιβεβαιώθηκε η απελευθέρωση του. Μελλοντικός στόχος είναι η παρασκευή ανάλογων μεμβρανών μέσω ανάμιξης και εξάτμισης υδατικών διαλυμάτων προς αποφυγή οργανικών διαλυτών. Πρόκληση αποτελεί η διατήρηση των υψηλών επιπέδων βιοστατικού παράγοντα CTAB με διατήρηση της υδατοδιαλυτότητας του συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Y. Xue, H. Xiao, Y. Zang, Inter. Journal of Mol. Science, 16, 3626-3655 (2015)
- [2] D. Druvari, N.D. Koromilas, G. Lainioti, G. Bokias, G. Vasilopoulos, A. Vantarakis, I. Baras, N. Dourala, J.K. Kallitsis, ACS Applied Materials & Interfaces 8, 35593 (2016)
- [3] D. Druvari, N. D. Koromilas, Vl. Bekiari, G. Bokias, J. K. Kallitsis, Coatings, 8, 8 (2018)
- [4] H. Ritacco, D. Kurlat, D. Langevin, Journal of Physical Chemistry B, 107, (2003) 9146-9158,
- [5] M. Almgren, P. Hansson, E. Mukhtar and J. van Stam, Langmuir, 8, (1992) 2405-2412
- [6] T. Nylander, Y. Samoshina, B. Lindman, Coll. Interface Sci., 105, (2006) 123-126
- [7] N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, Langmuir, 20, (2004) 8496-8503
- [8] K. Thalberg, B. Lindman, K. Bergfeldt, Langmuir, 7, (1991) 2893-98
- [9] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, B. Lindman, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley & Sons, Ltd, 2002