



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО**

инж. Еми Радославова Халаджова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

СТАБИЛИЗИРАНИ ПОЛИМЕРНИ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦИ ИЗГРАДЕНИ ОТ АМФИФИЛНИ ПОЛИ(СТИРЕН-СЛ-ДИЕН)-БЛ-ПОЛИЕТЕР БЛОКОВИ СЪПОЛИМЕРИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност
„Химия на високомолекулните съединения”

Научни ръководители: доц. д-р Христо Новаков
 проф. д-тн Николай Дишовски

Научно жури: 1. доц. д-р Маргарита Симеонова, председател
 2. проф. д-хн Румяна Величкова, рецензент
 3. доц. д-р Даринка Христова
 4. доц. д-хн Станислав Рангелов
 5. проф. д-тн Николай Дишовски

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 109 страници и съдържа 40 фигури, 28 схеми и 8 таблици. Цитирани са 204 литературни източника. Резултатите са публикувани в 4 научни статии и са представени на 5 научни форума.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 21.07.2010г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 12.07.2011 г. от 14.00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

ПЕО – полиоксиетилен

ПГ – полиглицидол

ПС – полистирен

ПД – полидиен

ПИ – полиизопрен

ПБ – полибутадиен

ЕО – етилен оксид

ЕЕГЕ - етоксietилглицидилов етер

ПЕЕГЕ – полиетоксиетилглицидилов етер

ТМЕДА – тетраметилен диамин

-сл - - съполимер със случайно разпределение на мономерните звена

-бл- - блоков съполимер

ЯМР – ядреномагнитен резонанс

ГПХ – гелпроникваща хроматография

СРС – статично разсейване на светлината

ДРС – динамично разсейване на светлината

СЕМ – сканираща електронна микроскопия

ТЕМ – трансмисионна електронна микроскопия

ТХФ – тетраhydroфуран

ДО – диоксан

ДМФ - диметилформамид

УВ – ултравиолетов

ИЧ – инфрачервен

Въведение

Бързото развитие на модерните технологии провокира необходимостта от създаване на нови материали с уникални свойства. Това дава началото на една нова научна област, набираща сили през последните години. Това е областта на нанотехнологиите, която позволява да се получават структури на молекулно, макромолекулно и надмолекулно ниво с наноразмери.

Наночастиците предизвикват интерес тъй като притежават по-различни свойства от микрочастиците (магнитни, механични, оптични и др. свойства), изградени от една и съща материя. Това позволява приложението им в различни сектори на индустрията (медицина, информационни технологии и др.).

Напоследък особено внимание се обръща на полимерните наночастици, които предлагат една добра възможност за получаване на нови и разнообразни материали. Интересът на изследователите, фирмите и спонсорите към полимерните наноматериали се дължи на успешното им приложение в различни сфери на стопанството и най-вече във фармацията, биотехнологиите и електрониката. Полимерните наночастици предизвикаха истинска революция в технологиите за пренос и освобождаване на лекарствени вещества, олигонуклеотиди, олигопептиди, РНК и ДНК, което води до много по-ефективни методи на лечение.

Полимерните наночастици (мицели) представляват асоциати/агрегати от амфибилни макромолекули свързани помежду си посредством слаби кооперативни взаимодействия: хидрофобни, йонни, диполни или образуване на водородни връзки. По тази причина тези наночастици са способни да дисоциират до изходните съставляващи ги макромолекули („унимери“), което за много приложения е нежелателно. Затова и въпросът за тяхното стабилизиране е приоритетен в изследванията в момента.

Чрез контролиране на състава на синтезираните полимери могат да се предвидят свойствата на получаваните от тях материали и/или да се контролират характеристиките на формиращите се в разтвор асоциати. Известно е, че формата и размерите на агрегатите зависят от типа и дължината на

отделните блокове в съполимера, както и от условията в които се намира системата.

Синтезирани са огромен брой амфифилни блокови съполимери с най-разнообразни състав и структура. На тяхна основа са получени наночастици с различна морфология. Въпреки това контролът върху размерите, формата и стабилността на получените агрегати все още не е усъвършенстван. Стабилизиране на желаните структури е търсено чрез омережване на някоя от съставните части на формираните мицели, като по този начин се цели наночастиците да запазят характеристиките си.

Очевидна е необходимостта от нови изследвания върху стабилизирането на получените наноструктури. Интерес представляват и опитите за получаване на кухи наноструктури чрез разграждането на вътрешния обем на полимерните мицели.

Теза, цел и задачи на дисертационната работа

Основната **цел** на дисертационния труд е изследване възможностите за получаване на стабилизирани полимерни наночастици с желана морфология на основата на амфифилни блокови съполимери. Като амфифилен блоков съполимер беше избран широко изследвания полистирен-бл-полиоксидан.

За изграждане на хидрофилния блок решихме да използваме два представителя на полиоксиданите - полиоксиетилен и полиглицидол. Искане: 1) да се изследва влиянието на близките по химичен строеж полиоксидани ПЕО и ПГ върху характеристиките на получаваните в разтвор полимерни частици. 2) наличието на хидроксилната група предоставя възможности за последващо допълнително функционализиране на съполимерите в зависимост от конкретната цел на приложение.

За стабилизиране на наночастиците получавани в разтвор (органичен или смеси с вода) избрахме следния *оригинален подход*: към полистиреновия блок да се включат къси участъци от полидиен (бутадиенови или изопренови мономерни звена) по случайно разпределение, което би позволило

стабилизирането на вече образуваните нано- или микро-агрегати чрез химическо или радиационно омрежване.

За изпълнението на така формулираната цел си поставихме следните **задачи**:

1. Да се синтезират две серии от амфифилни блокови съполимери: полистирен-сл-диен-бл-полиоксиетилен и полистирен-сл-диен-бл-полиглицидол. Съполимерите да се охарактеризират по молекулни маси, молекулно-масово разпределение, съдържание и структура на диеновите звена.
2. Да се получат полимерни нано- и микрочастици с разнообразна форма и размери в зависимост от състава на съполимера, природата на разтворителя и начина (протокола) на получаването.
3. Да се проведе омрежване на така получените нано- и микрочастици под въздействие на УВ светлина в присъствие на фотоинициатор или чрез радиационно облъчване.

Резултати и обсъждане

I. Получаване на амфифилни блокови съполимери изградени от хидрофобен полистирен-съ-полидиен и хидрофилен полиетерен блок.

1. Синтез на ПС-сл-ПД предполимери носещи хидроксилна или бензил бромидна крайни функционални групи

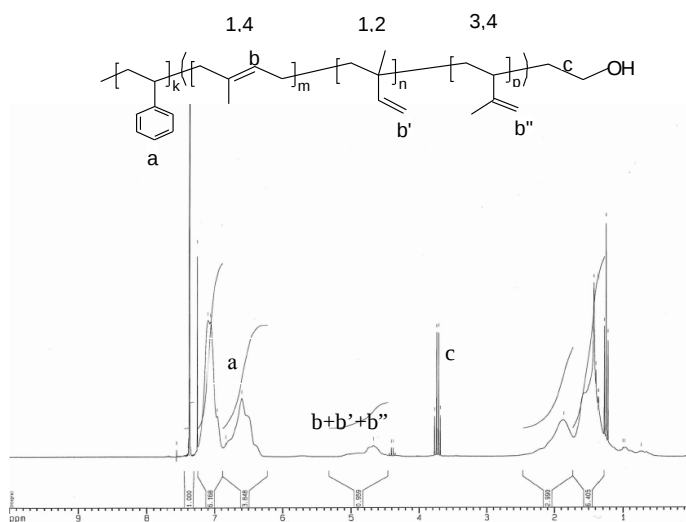
Чрез анионна полимеризация на стирен и диенови мономери (изопрен и бутадиен) бяха синтезирани няколко на брой предполимера със случаен състав. Полимеризацията беше проведена в бензен с инициатор олигостириллитий и в присъствието на ТМЕДА с цел получаване на блоков съполимер със случайно съдържание на диеновите звена.

За функционализиране на краищата на веригите с хидроксилна група към реакционната смес беше добавен етиленов оксид.

ПС-сл-ПД предполимера с крайна бензилбромидна група е получен от ПС-сл-ПИ прекурсор със защитна трет-бутилдиметилсилоксиметилфенилова

група, която в последствие е освободена в присъствието на $(C_4H_9)_4NF$. След реакция със смес от еквимолни количества трифенилфосфин и тетрахлорометан е получен предполимера, функционализиран с крайна бензил бромидна група.

Молекулните маси и полидисперсността на получените предполимери бяха определени чрез ГПХ и СРС анализ (таб. 1). Съотношението стирен/диен и начина на включване на диеновите звена бяха определени с помощта на 1H ЯМР. Характерен спектър на ПС-сл-ПД-ОН е представен на фигура 1. Данните представени в таблица 1 бяха определени от съотношението на интензитетите за характерните сигнали на бензеновото ядро на стирена ($\delta=6,4\div7,2$ ppm) и на метиленовите протони на двойната връзка от диеновите звена ($-C=CH_2-$, $\delta=4,8\div5,2$ ppm). Както се вижда, съдържанието на диенови звена в състава на предполимерите варира от 7-25%. Такова количество не променя съществено физикохимичните характеристики на ПС блок, но го функционализира, чрез включването на двойни връзки (1,4-, 1,2 или 3,4-присъединяване на диеновите звена), посредством които да бъде възможно последващо стабилизиране чрез химическо омережване на образувани полимерни частици.



Фигура 1. 1H ЯМР спектър на ПС-сл-ПД-ОН предполимер, снет в $CDCl_3$.

Таблица 1. Молекулно масови характеристики на ПС-сл-ПД предполимери.

Код	Състав на съполимера	ПС/ПД ¹ H ЯМР (mol %)	Вид свързване на ПД ¹ H ЯМР (%)		$\overline{M}_n$ ГПХ (g/mol)	$\overline{M}_w$ СРС (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ГПХ
			1,4	1,2+3,4			
SI1	ПС-сл-ПИ-ОН	93/7	44	56	12 500	14 700	1.15
SI2	ПС-сл-ПИ-ОН	86/14	37	63	13 500	18 000	1.12
SI3	ПС-сл-ПИ-Br	87/13	41	59	12 500	14 000	1.04
SB1	ПС-сл-ПБ-ОН	85/15	8	92	16 400	21 400	1.13
SB2	ПС-сл-ПБ-ОН	75/25	45	55	20 100	23 000	1.18

2. Синтез на амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПЕО блокови съполимери

Получаването на крайните амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПЕО блокови съполимери беше осъществено по два метода: а) купелуване на предполимера с крайна бензилбромидна функционална група с търговски полиетиленгликоли и б) чрез използване на предполимерите с крайна хидроксилна група като макроинициатори за полимеризация на етиленов оксид.

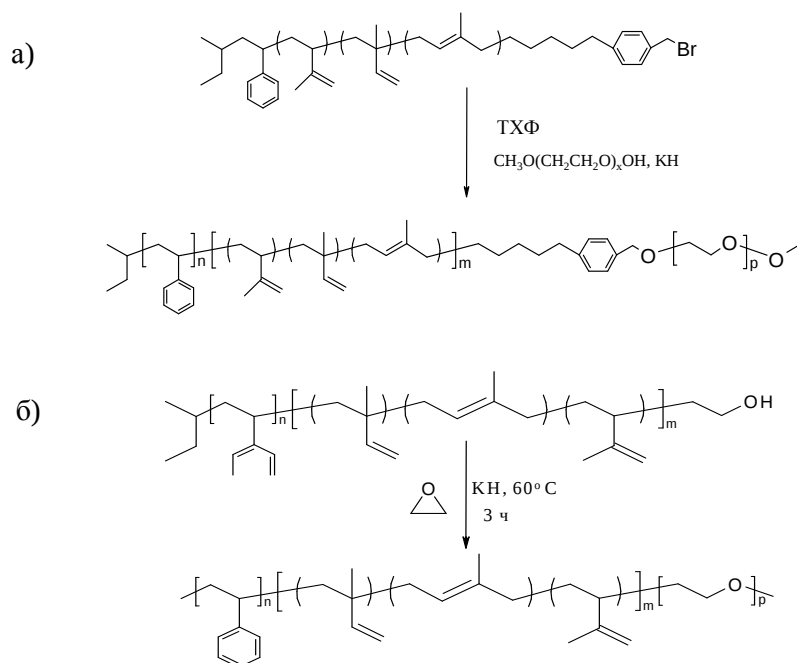


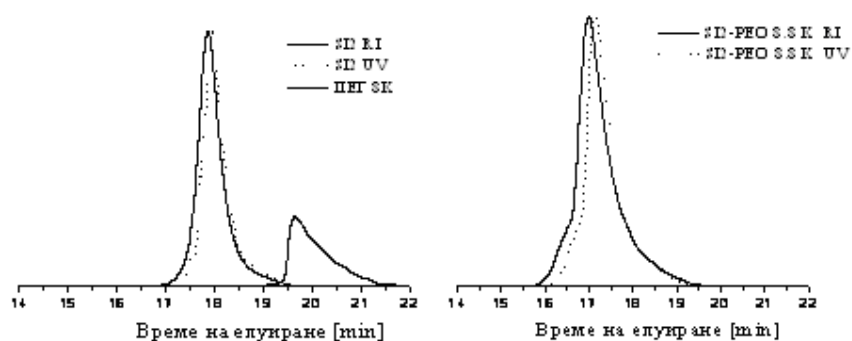
Схема 1. Получаване ПС-сл-ПД-бл-ПЕО съполимер чрез а) купелуване; б) анионна полимеризация на ЕО.

Първият метод позволява лесно получаване на блокови съполимери с точно определена дължина на полиоксиетиленовия (ПЕО) блок (750, 2000 и 5000 Da). Бензилбромидната група на предполимера реагира с алкоксидната група на търговския продукт по реакция на Williamson (сх. 1a).

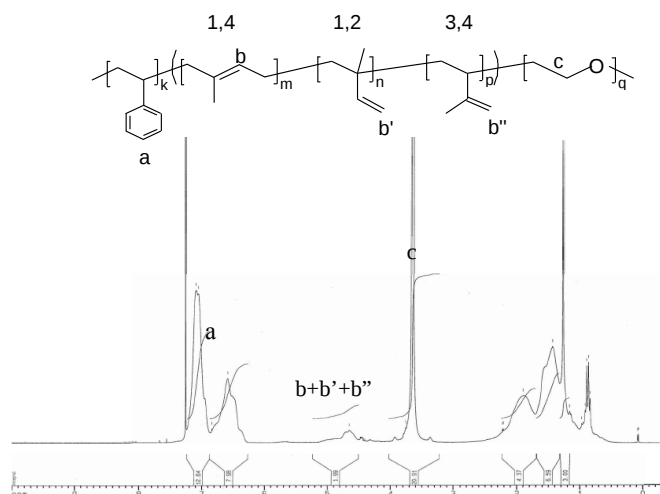
Тъй като търговско достъпните полиетиленгликоли (ПЕГ) са ограничени по отношение на предлагани молекулни маси, полимерите с по-дълъг полиоксиетиленов блок са получени чрез анионна полимеризация на етиленов оксид. Желаната молекулна маса на полиоксиетиленовият блок е постигната чрез стехиометричността на реакцията и зависи от степента на превръщане на мономера (сх. 1б).

За проследяване на полимеризационния процес е използвана ГПХ. Ясно се вижда от фигура 2 разликата във времето на елуиране на изходния SI2 предполимер (а) и получения SI2-PEO блоков съполимер (б). На фигурата (2а) е показана моделно насложена елуограма на смес от изходния предполимер и търговски полиетилен гликол с молекулна маса близка до тази на желания полиоксиетиленов блок (2а), както и на полученият блоков съполимер (2б).

Получените продукти са охарактеризирани и с помощта на ^1H ЯМР (фиг. 3) откъдето е определена молекулната маса на получения ПЕО блок (таб. 2). Стойностите за дължината на ПЕО блока представени в таблица 2 са определени от отношението на интензитетите на характерните сигнали на бензеновото ядро на стирена ($\delta=6,4\div 7,2$ ppm) и оксиетиленовите протони ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ $\delta=3,2\div 3,8$ ppm).



Фигура 2. ГПХ криви на а) моделна смес от изходния SI2 предполимер с търговски ПЕГ 8К и б) синтезиран SI2-PEO 8.8 К блоков съполимер.



Фигура 3. ^1H ЯМР спектър на блоков съполимер SI2-PEO 8.8 K, снет в CDCl_3

Таблица 2. Молекулно масови характеристики на ПС-сл-ПД-бл-ПЕО блокови съполимери.

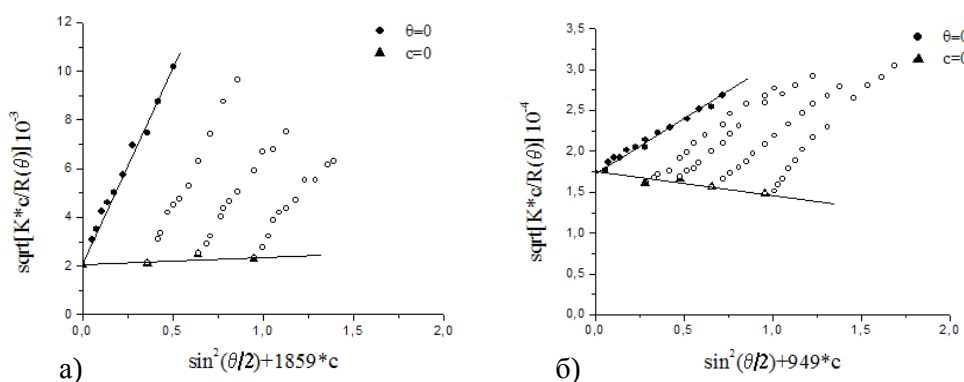
Състав на съполимера	ПЕО блок	Блоков съполимер			
	$\overline{M}_n$ ^1H ЯМР (g/mol)	$\overline{M}_n^*$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ ГПХ (g/mol)	$\overline{M}_w$ CPC (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ГПХ
SI3-PEO 0.75 K	400	12 900	12 800	15 000	1.06
SI3-PEO 2 K	1 800	14 300	13 200	19 000	1.07
SI3-PEO 5 K	4 400	16 900	14 100	23 000	1.09
SI2-PEO 8.8 K	8 800	22 300	19 200	60 000	1.17
SB2-PEO 14 K	14 000	37 000	32 500	27 000	1.26

$\overline{M}_n^*$ - теоретично изчислена като сума от $\overline{M}_n$ на предполимерите и $\overline{M}_n$ на ПЕО блока определен от ^1H ЯМР спектър.

Трябва да отбележим че средните бройни молекулни маси на блоковите съполимери определени чрез ГПХ анализ, $\overline{M}_n$, са с по-ниски стойности в сравнение с теоретично изчислените, $\overline{M}_n^*$, (сума от $\overline{M}_n$ на изходните предполимери, определени от ГПХ анализ и $\overline{M}_n$ на ПЕО блока, определена чрез ^1H ЯМР). Разликата нараства пропорционално с нарастване на дължината на оксиетиленовия блок. Известно е, че с увеличаване молекулната маса на ПЕО блока неговата разтворимост в ТХФ намалява. Той започва да се свива, като едновременно с това ПС-сл-ПД блока претърпява междумолекулна асоциация.

Този процес води до намаляване на хидродинамичния обем на мицелите. Като резултат се наблюдава отместване на пика към по ниски молекулни маси в ГПХ елюограмите и респективно води до получаването на по-ниски молекулни маси на съполимерите, в сравнение с теоретично очакваните.

Стойностите за средна масова молекулна маса, $\overline{M}_w$, бяха определени с помощта на СРС чрез използване метода на Zimm. За целта са проследени ъгловата и концентрационна зависимости на величината $Kc/R(\theta)$ както на предполимерите така и на блоковите съполимери (фиг. 4а и б) в разтвор.



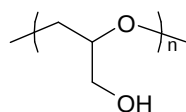
Фигура 4. Zimm диаграма на а) SI2 предполимер и б) SI2-PEO блоков съполимер в ТХФ в концентрационен интервал $1.10^{-3} \div 1.10^{-4} \text{ g.ml}^{-1}$.

Тъй като ТХФ е добър разтворител за предполимерите, положителният наклон на кривата е в съответствие с очакванията (фиг. 4а). Определените молекулни маси на предполимерите както и на блоковите съполимери с къс ПЕО блок също отговарят на определените чрез ГПХ анализа (таб. 2). Изключение прави съполимерът с молекулна маса на ПЕО блок 8,8К. Получената за него твърде висока стойност на $\overline{M}_w^{app}$ се дължи на използвания разтворител – ТХФ. При тази дължина на ПЕО блока в следствие от по-ниската му разтворимост започва междумолекулна асоциация и установяване на равновесие между агрегати и унимери. При съполимера с още-по дълъг полиоксиетиленов блок, 14К, наблюдаваме вече отрицателен наклон на кривата (фиг. 4б). Както се вижда от таблица 2, определената чрез СРС молекулна маса е с по-ниска стойност в сравнение с определената чрез ГПХ. Обяснението е, че

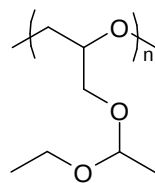
ПЕО блок с такава дължина не може да се разтвори напълно в ТХФ, което води до частичното му утаяване и фазово разделяне в системата.

3. Синтез на амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери

Синтезиране на линейни и строго дефинирани блокови съполимери съдържащи полиглицидолов (ПГ) блок е възможно чрез анионна полимеризация на глицидол със защитена хидроксилна група. Ние използвахме етоксиетилова (ЕЕ) защитна група, тъй като тя е стабилна в алкална среда, каквито са условията на анионната полимеризация. Етоксиетилглицидиловият етер (глицидол защитен с етоксиетилова група) беше получен от глицидол и етилвинилов етер в присъствие на *p*-толуенсулфонова киселина.



полиглицидол



полиетоксиетилглицидилов етер
(защитен глицидол)

Анионната полимеризация на ЕЕГЕ беше проведена в маса. Смес от ПС-сл-ПД-ОН предполимер, калиев хидрид (КН) и ЕЕГЕ (сх. 2) бе полимеризирана при $T=60^{\circ}\text{C}$ в продължение на 24 ч.

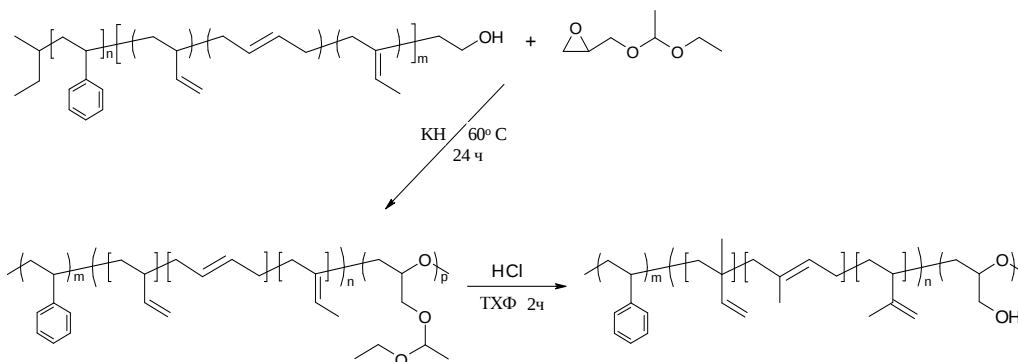


Схема 2. Получаване на ПС-сл-ПБ-бл-ПГ блокови съполимер.

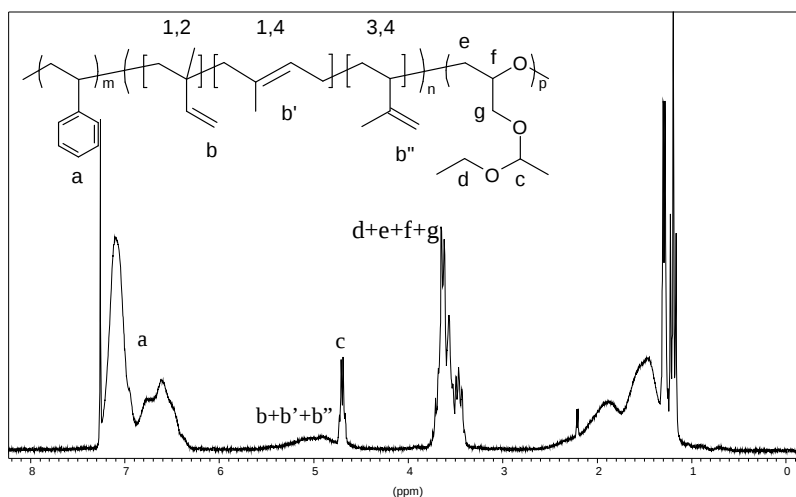
Молекулно-масовите характеристики и структурата на съполимерите бяха определени отново с помощта на ГПХ и ^1H ЯМР. В таблица 3 са представени данните за синтезираната от нас серия от съполимери, състоящи се от постоянен ПС-сл-ПД блок и ПЕЕГЕ блок с различна дължина. За разлика от съполимерите съдържащи ПЕО блок, при ПС-сл-ПД-бл-ПЕЕГЕ съполимерите стойностите за молекулните маси, $\overline{M}_n$, определени от ГПХ анализа отговарят на теоретично изчислените, $\overline{M}_n^*$. Това се дължи на добрата разтворимост в ТХФ и на двата блока изграждащи съполимера.

Таблица 3. Молекулно-масови характеристики на ПС-сл-ПД-бл-ПЕЕГЕ блокови съполимери.

Състав на съполимера	ПЕЕГЕ блок	Блоков съполимер		
	$\overline{M}_n$ ^1H ЯМР (g/mol)	$\overline{M}_n^*$ (g/mol)	$\overline{M}_n$ ГПХ (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ГПХ
SI1-PEEGE 2.7 K	2 700	15 200	15 000	1.25
SI1-PEEGE 3.5 K	3 500	16 000	17 300	1.21
SI1-PEEGE 6.9 K	6 900	19 400	20 000	1.20
SI2-PEEGE 0.55 K	550	14 050	20 100	1.20
SB1-PEEGE 1.7 K	1 700	23 100	22 800	1.19
SB1-PEEGE 3.7 K	3 700	25 100	25 600	1.22
SB1-PEEGE 7.8 K	7 800	29 200	30 000	1.21
SB2-PEEGE 7.6 K	7 600	30 600	26 900	1.24

$\overline{M}_n^*$ - теоретично изчислена като сума от $\overline{M}_n$ на предполимерите и $\overline{M}_n$ на ПЕЕГЕ блока, определен от ^1H ЯМР спектър.

Молекулната маса на ПЕЕГЕ блокове беше определена с ^1H ЯМР. Стойностите, представени в таб. 3, са изчислени от отношението на интензитетите характерни за сигналите на бензеновото ядро на стирена ($\delta=6,4\div 7,2$ ppm) и за протоните съответстващи на етоксietiловата група ($\delta=3,4\div 3,8$ ppm). На фигура 5 е показан типичен ^1H ЯМР спектър на ПС-сл-ПД-бл-ПЕЕГЕ блоков съполимер.

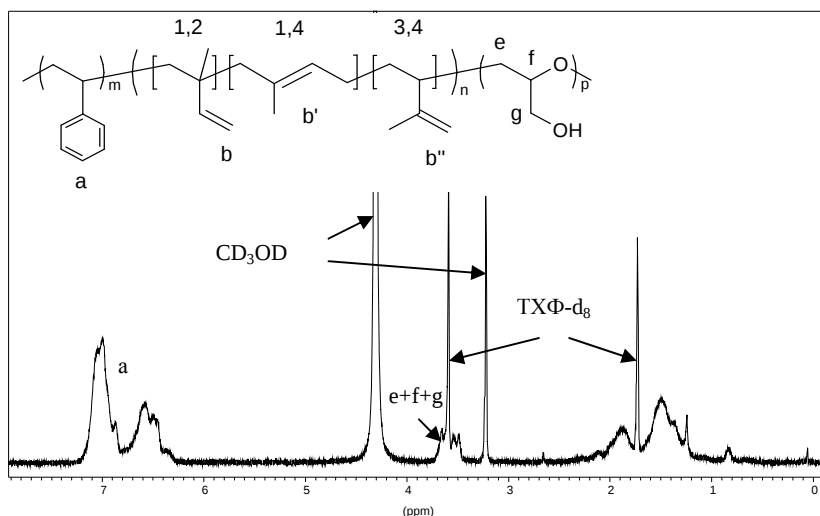


Фигура 5. ^1H ЯМР спектър на PS-*sl*-PD-*bl*-PEEGE блоков съполимер, снет в CDCl_3 .

Получената серия PS-*sl*-PD-*bl*-PEEGE блокови съполимери беше превърната в серия от амфифилни PS-*sl*-PD-*bl*-ПГ блокови съполимери, чрез освобождаване на защитната ЕЕ група*. Освобождаването на ЕЕ групи е осъществено в ТХФ след добавяне на солна киселина (сх. 2). Образоването на утайка в разтвора е признак за протичане на реакцията на освобождаване, тъй като ПГ е разтворим само в много силно полярни разтворители (вода, ДМФ, ДМСО и нисши алкохоли).

Превръщането на PEEGE в ПГ е доказано с помощта на ^1H ЯМР, както в CDCl_3 , така и в смес от ТХФ- d_8 / CD_3OD (фиг. 6). В CDCl_3 сигналите, характерни за протоните на защитната група при 3.4-3.8 ppm и 4.7 ppm не се наблюдават, тъй като ПГ не е разтворим в този разтворител. ^1H ЯМР спектър на същия съполимер в смес от ТХФ- d_8 / CD_3OD показва наличието на сигнал характерен за протоните e, f и g на ПГ при 3.4-3.8 ppm (фиг. 6).

* След освобождаване на защитната група, кода на съполимерите е променен от SI1-PEEGE 2.7K на SI1-PG 2.7K и т.н. аналогично за всички съполимери.



Фигура 6. ^1H ЯМР спектър на блоков съполимер SB1-PG 7.6 K, снет в ТХФ- $\text{d}_8/\text{CD}_3\text{OD}$ (в молно съотношение 2/1).

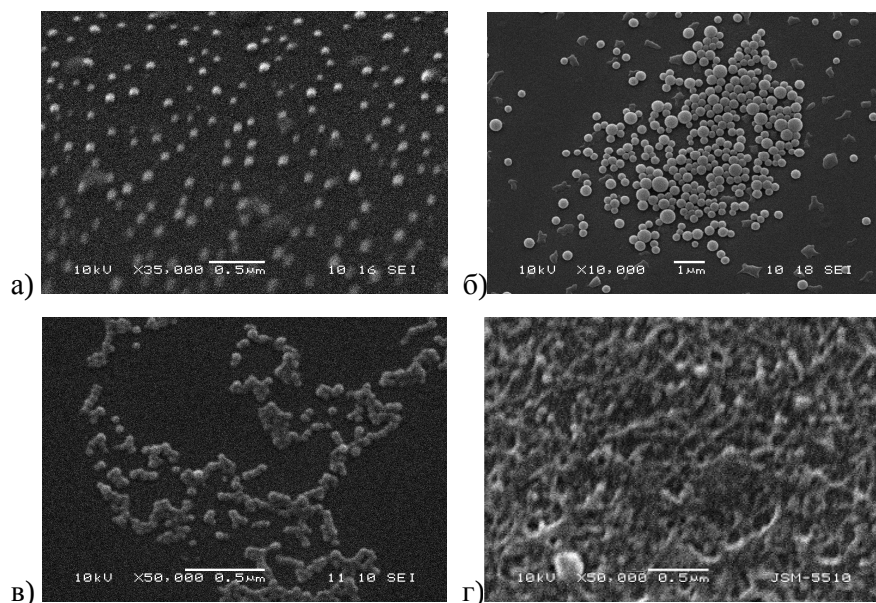
II. Получаване и стабилизиране на полимерни нано- и микрочастици от амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПЕО блокови съполимери.

Със синтезираните от нас ПС-сл-ПД-бл-ПЕО амфифилни блокови съполимери бяха проведени опити за получаване на полимерни частици с различни размер и форма в органични и смесени с вода органични разтвори. Бяха изследвани и преходите между различните структури при промяна на някои от параметрите на системата.

1. Агрегиране в органичен разтворител

Полимерните агрегати/мицели бяха получени при разтваряне на ПС-сл-ПД-бл-ПЕО амфифилни блокови съполимери в различни органични разтворители (ТХФ, ДО, толуен) при стайна температура. В зависимост от дължината на ПЕО блока и вида на използвания разтворител, след изпаряване на органичния разтворител бяха получени частици с различни размер и форма. Тяхната морфология беше наблюдавана с помощта на СЕМ.

На фигура 7 са показани СЕМ изображения на агрегати получени при разтваряне в ТХФ на съполимери с различна дължина на ПЕО блока.



Фигура 7. СЕМ снимки от разтвори на PS-сл-ПД-бл-PEO съполимери в ТХФ и концентрация $1 \cdot 10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$, снети след изпаряване на разтворителя: а) SI3-PEO 0.75 K; б) SI3-PEO 2 K; в) SI2-PEO 8.8 K; г) SB2-PEO 14 K.

Както се вижда на фигура 7а, съполимерът с най-къс ПЕО блок асоциира в сферични мицели. С увеличаване на количеството на ПЕО в състава на съполимера, респективно дължината на хидрофилния блок, сферичните мицели нарастват от 50-60 nm при SI3-PEO 0.75 K до 100-120 nm при SI3-PEO 2 K. При съполимерът с още по-дълъг ПЕО блок (8.8 K) получените частици започват да се слепват и реорганизируют в удължени агрегати (фиг 7в). Съполимерът съдържащ най-дълъг ПЕО блок (14K) образува агрегати изградени от отделни елипсоидни или пръчковидни структури (фиг. 7г).

Промяна в структурата на получените агрегати в зависимост от дължината на ПЕО блока е наблюдавана и при разтварянето на серията съполимери и в други органични разтворители. В диоксан напр., съполимерите с къс ПЕО блок също образуват сферични частици. Съполимерът с най-дълъг ПЕО блок и с най-голямо съдържание на диенови звена (SB2-PEO 14 K) асоциира в сферични и цилиндрични агрегати с голям размер. Големината на агрегатите нараства с увеличаване на дължината на ПЕО блока. Очевидно причината за образуване на големи агрегати е, че ПЕО блока има не добра разтворимост в ДО.

Толуенът е още по-лош разтворител за ПЕО, поради което при разтваряне на съполимерите в него бяха наблюдавани големи по размер недефинирани структури.

Очевидно е, че големината и формата на агрегатите се определят в голяма степен от разтворимостта на ПЕО в съответния органичен разтворител. Тъй като разтворимостта на ПЕО намалява в реда ТХФ, ДО, толуен, в ТХФ наблюдавахме образуване на сферични структури с малък размер, докато в ДО и толуен агрегатите бяха с по-големи размери.

Размерите на частиците наблюдавани в СЕМ изображенията (след изпаряване на разтворителя) се различават от данните получени от ДРС, при всички изследвани системи и еднаква концентрация на съполимерния разтвор. Определените стойности за хидродинамичния радиус са значително по-ниски или изобщо не се регистрират в разтвора. Вероятно по-големите агрегати наблюдавани на СЕМ изображенията са образувани в следствие от допълнително агрегиране на частиците в процеса на изпаряване на органичния разтворител.

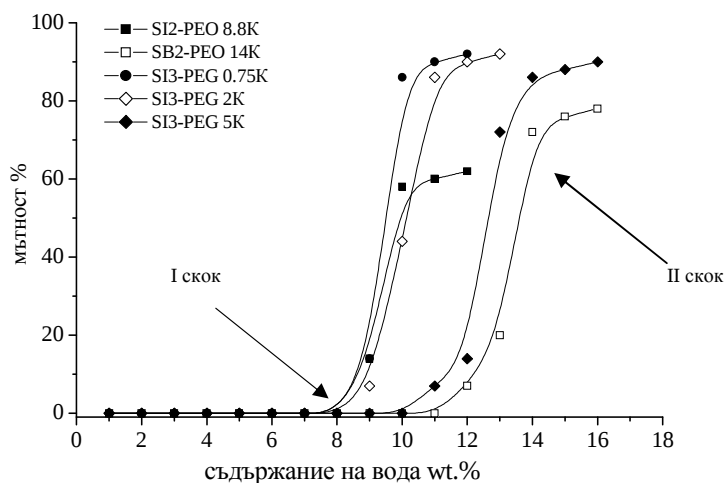
2. Агрегиране в смес от органичен разтворител и вода.

Добавянето на вода към органичния разтвор на съполимерите променя размера и формата на получените агрегати, независимо от хидрофилно-хидрофобния баланс в състава на съполимера.

Бързото и рязко увеличаване на водното съдържание в системата органичен разтворител/вода обаче, може да причини “замразяване” на неравновесните структури. Затова агрегатите бяха формирани чрез бавно добавяне на малки порции вода. След всяка порция добавена вода системата е кондиционирана за определен период от време до достигане на равновесие.

Образуването на полимерни агрегати беше регистрирано с УВ спектроскопски измервания на помътняването на съполимерните разтвори. За целта блоковите съполимери бяха разтваряни в органичен разтворител (ТХФ или ДО), след което се добавяше на капки (0.2 wt.%/min) бидестилирана вода. Измерванията са направени след всяко добавя на 1 wt.% вода и кондициониране в продължение на 20 минути. На фигура 8 е показана зависимостта на степента

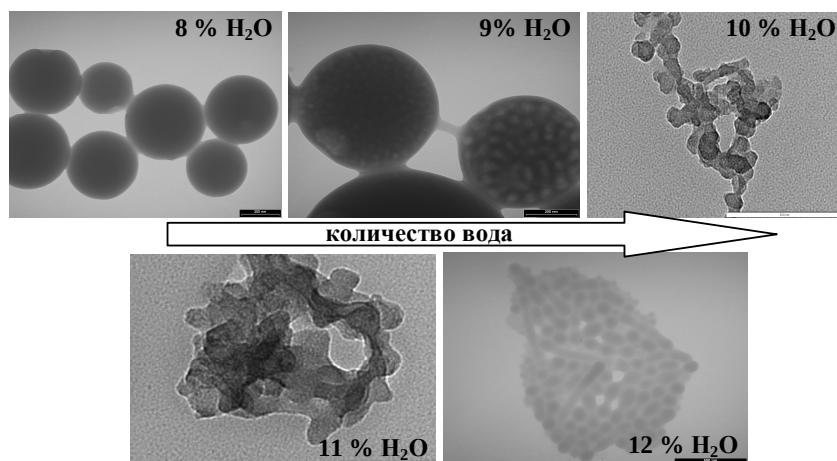
на помътняване на съполимерните разтвори от количеството добавена в ТХФвода.



Фигура 8. Зависимост на степента на помътняване от количеството вода на разтвори на ПС-сл-ПД-бл-ПЕО съполимери в ТХФ и концентрация $1.10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$.

От фигура 8 се вижда, че в хода на кривите се наблюдават два скока. Тези промени в хода на турбидиметричните криви съответстват на промяна в структурата на агрегатите - от неагрегирали макромолекули в сферични наночастици (I скок) и от сферични наночастици в цилиндрични микрочастици (II скок). Както може да се очаква, тези преходи силно зависят от дължината на хидрофилния блок. С увеличаване на дължината на ПЕО блока, скока съответстващ на промяна в структурата на агрегатите, се осъществява при по-високо съдържание на вода в системата.

Промяната в структурата на агрегатите, в следствие от добавената вода, е визуализирана и чрез ТЕМ анализи. На фигура 9 са показани микроскопски снимки на получени агрегати от SI2-PEO 8.8K блоков съполимер в смес от ТХФ/вода. С увеличаване на водното съдържание в системата, сферичните мицели започват да се сливат и да се образуват продълговати недефинирани структури. Такова реорганизиране на частиците съответства и на хода на турбидиметричните криви. Промяната на формата от сферична в цилиндрична съответства на втория преход, наблюдаван на турбидиметричните криви в интервала 8-11 wt% водно съдържание в системата (фиг. 8).



Фигура 9. ТЕМ изображения на SI2-PEO 8.8K блоков съполимер в смес от ТХФ/вода, направени при постепенно увеличаване на водното съдържание.

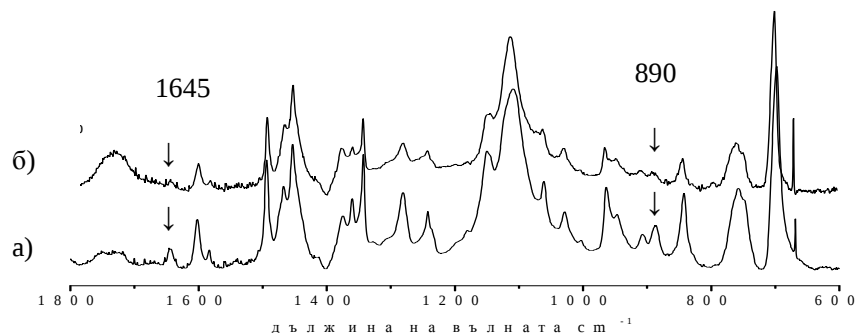
3. Стабилизиране на получените частици

Една възможност за получаване на стабилни по форма и размери мицели/агрегати формирани от съполимерите в разтвор е чрез омрежване на тяхното ядро или корона.

Реакцията на омрежване беше извършена чрез облъчване на съполимерните разтвори с УВ светлина в присъствие на фотоинициатор. Използваният фотоинициатор беше 4-бензоилбензил триметиламониев хлорид в количество 2% спрямо двойните връзки на диеновия блок.

Процесът на омрежване на частиците беше изследван с ^1H ЯМР, ИЧ-спектроскопия и СЕМ. ^1H ЯМР спектър на SI2-PEO 8.8K съполимер след УВ облъчване показва отсъствието на сигналите характерни за протоните на двойната връзка ($\delta=4.7\div 5.6$ ppm) на изопреновите звена.

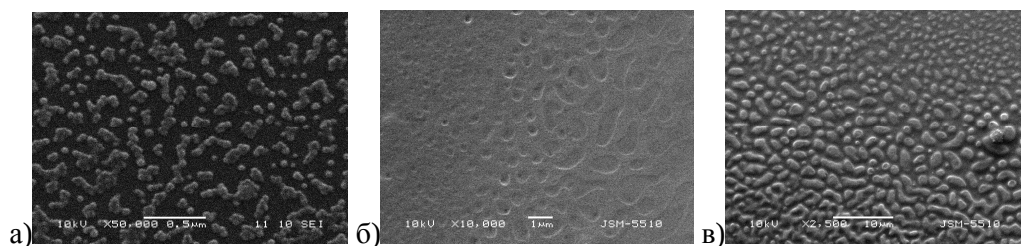
Намаляване на количеството на двойните връзки е наблюдавано и с помощта на ИЧ спектроскопия по промяна в интензитета на сигналите при 1645 cm^{-1} и 890 cm^{-1} . На фигура 10 са представени спектрите на SI2-PEO 8.8K, респективно преди (10 а) и след (10 б) облъчване с УВ светлина.



Фигура 10. ИЧ спектри на SI2-PEO 8.8K преди (а) и след (б) УВ облъчване.

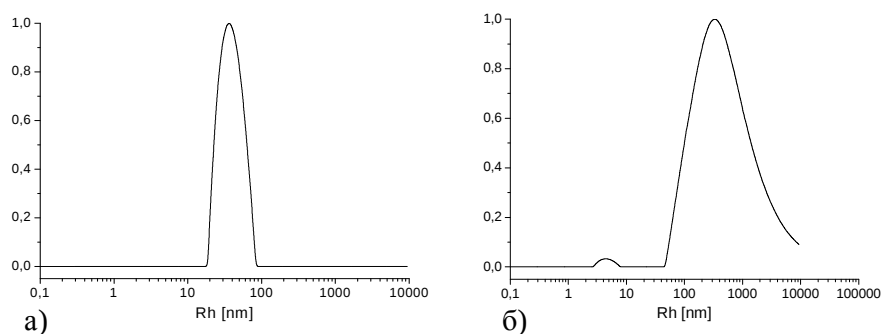
Посочените сигнали при 890 cm^{-1} и 1645 cm^{-1} са характерни за двойните връзки в изопреновите звена на продукт получен при реакция на 3,4-присъединяване. Сигналите при 840 cm^{-1} и 1665 cm^{-1} пък съответстват на 1,4-транс и 1,4-цис присъединяване. От фигурата се вижда, че реакцията на омережване протича главно с участието на изопреновите звена в 3,4 положение, за което се съди по изчезване на съответните сигнали в спектъра след облъчване (фиг. 10б). Резултатът е в съответствие с много по-високата реакционна способност на страничните двойни връзки (получени при 3,4-присъединяване), в сравнение с двойните връзки включени в основната полимерна верига (1,4-транс и 1,4-цис присъединяване).

Стабилизацията на агрегатите беше наблюдавана и със СЕМ. На фигура 11 са показани изображения на SB2-PEO 14K блоков съполимер преди и след облъчване с УВ светлина. Частиците показани на фигура 11а са получени в смес от ТХФ/вода. След облъчване на този разтвор, разтворителя беше изпарен, а продуктът беше разтворен в добър и за двата блока (ПС-сл-ПД и ПЕО) разтворител – дихлорометан (фиг. 11в). В дихлорометан беше разтворен и продукт, който не е подлаган на облъчване с УВ светлина (фиг. 11б). Както може да се очаква, нестабилизирани агрегати се разтварят напълно в дихлорометан (фиг. 11б), докато в разтвора на омережен под действие на УВ светлина съполимер, агрегатите са стабилни, за което се съди по наличието на частици в СЕМ снимката (фиг. 11в). Формата на стабилизирани структури съответства на тази получена от същия продукт в смес от ТХФ/вода (фиг. 11а).



Фигура 11. СЕМ снимки на частици от SB2-PEO 14K в: а) ТХФ/вода; б) CH_2Cl_2 преди УВ облъчване; в) CH_2Cl_2 след УВ облъчване, получени след изпаряване на разтворителя.

Съполимерните разтвори използвани за СЕМ анализите бяха изследвани и с помощта на ДРС (фиг. 12).



Фигура 12. Разпределение по хидродинамичен радиус на частици получени при разтваряне на SB2-PEO 14K блоков съполимер в смес от ТХФ/вода, измерен при ъгъл 90° , $T=25^\circ\text{C}$ и концентрация $1.10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$, а) преди УВ облъчване и б) след УВ облъчване.

Както се вижда от фигура 12 размерът на частиците след облъчване с УВ светлина, определен от ДРС анализа, се различава от този определен преди те да бъдат стабилизирани. Полученото разпределение по размери на облъчения продукт наблюдавано на СЕМ снимките (фиг. 11в) се потвърждава от ДРС (фиг. 12б). Очевидно наблюдаваните на СЕМ изображения частици (фиг. 11в) са получени по време на реакцията на омрежване, а не в следствие от вторично агрегиране при изпаряване на разтворителя, както при нестабилизирани продукти (виж гл. II, т. 1.).

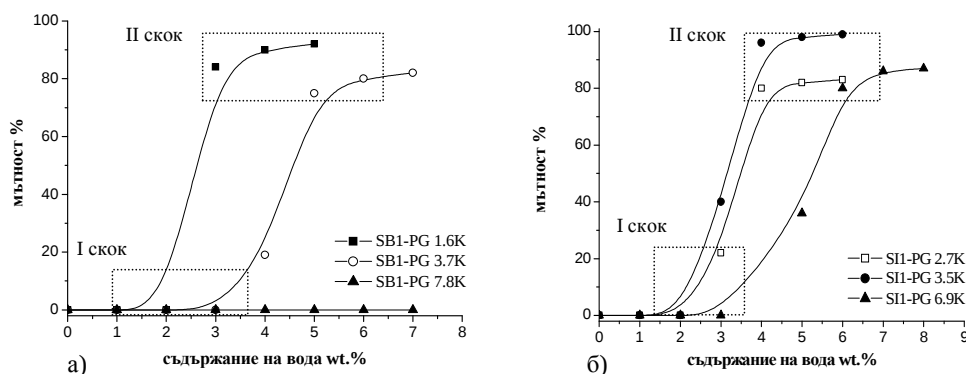
III. Получаване и стабилизиране на полимерни нано- и микрочастици от амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери.

Получаването на частици от ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери е осъществено по два метода: 1) разтваряне на блоковите съполимери в добър и за двата блока разтворител с последващо добавяне на съразтворител към системата или 2) директно разтваряне на блоковите съполимери в селективен за единия блок разтворител.

1. Агрегиране в смес от органичен разтворител и вода.

При получаване на частици по първия метод, съполимерите бяха разтворени в ДМФ (добър и за двата блока разтворител), след което към системата е добавена вода (селективен разтворител за ПГ блок).

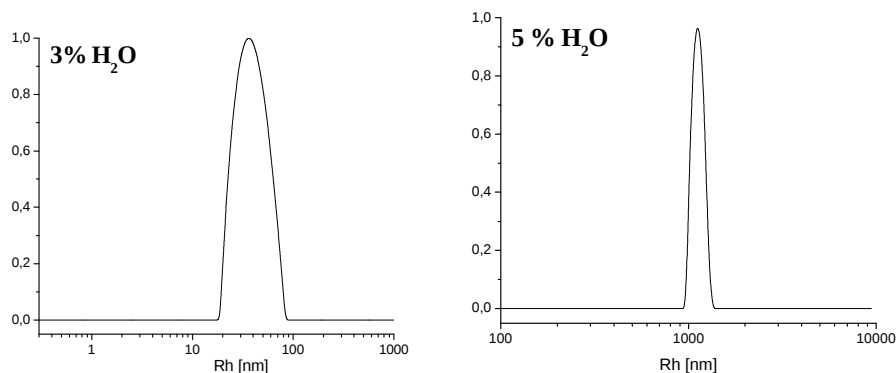
Образуването на частици в следствие от добавения селективен разтворител беше проследено с помощта на турбидиметрични измервания на съполимерните разтвори в процеса на постепенното му добавяне. Измерванията на пропускливостта на разтворите са направени аналогично на описаните в част II. На фигура 13 е показана зависимостта на степента на помътняване на полимерните разтвори от количеството добавена вода. Както се вижда, образуването на частици в системата се характеризира с промяна в хода на кривите (I скок). Тази промяна отразява формирането на мицели/агрегати в следствие от добавянето на селективен разтворител. Очаквано, с увеличаване на дължината на ПГ блок този скок се осъществява при добавяне на по-голямо количество вода.



Фигура 13. Зависимост на степента на помътняване от количеството вода на разтвори на а) ПС-сл-ПБ-бл-ПГ и б) ПС-сл-ПИ-бл-ПГ блокови съполимери в смес от ДМФ/вода, при начална концентрация $1.10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$.

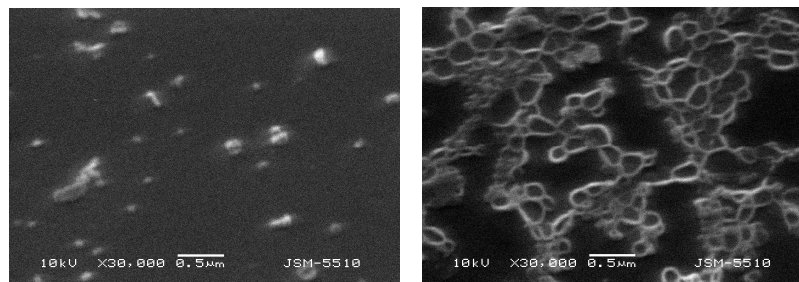
Наблюдаваната втора промяна в хода на кривите (II скок) съответства на промяна в структурата и размерите на вече образуваните агрегати. Както може да се очаква, аналогично на поведението на съполимерите съдържащи ПЕО блок, тези промени в хода на кривите силно зависят от дължината на ПГ блока. С увеличаване на дължината на ПГ блок, II скок, съответстващ на промяна в структурата на агрегатите, се осъществява при по-голямо количество вода в системата. Изключение прави съполимерът SB1-PG 7.8K, при който прехода се осъществява при значително по-голямо водно съдържание в системата (извън изследвания интервал показан на фиг. 13а). За разлика, обаче, от съполимерите съдържащи ПЕО блок (при които прехода се осъществява при 9-13 wt% съдържание на вода), при съполимерите с ПГ блок промяната в хода на кривите се осъществява при по-ниско съдържание на вода в системата (2-5 wt%). Това поведение вероятно се дължи на структурните разлики между ПЕО и ПГ, на хидрофилно-хидрофобния баланс в структурата на съполимерите, както и на различния общ разтворител-ДМФ. Направените ДРС анализи показват, че съполимерите съдържащи изопренови звена, образуват агрегати в доста широк интервал от размери (100-2000 nm), в зависимост от дължината на ПГ блок. Освен това размерът на частиците нараства и с увеличаване на количеството селективен разтворител в системата (фиг. 14). Трябва да се отбележи, че размерът на частиците показан на фигура 14 е измерен след двата прехода регистрирани при турбидиметричните измервания (виж фиг. 13б). Конкретно за

SI1-PG 2.7K съполимера те са съответно при 3% и 5% вода. Както се вижда от графиките, след първия преход частиците са с размер около 100 nm, докато след втория преход размерът им е значително по-голям – 2000 nm.



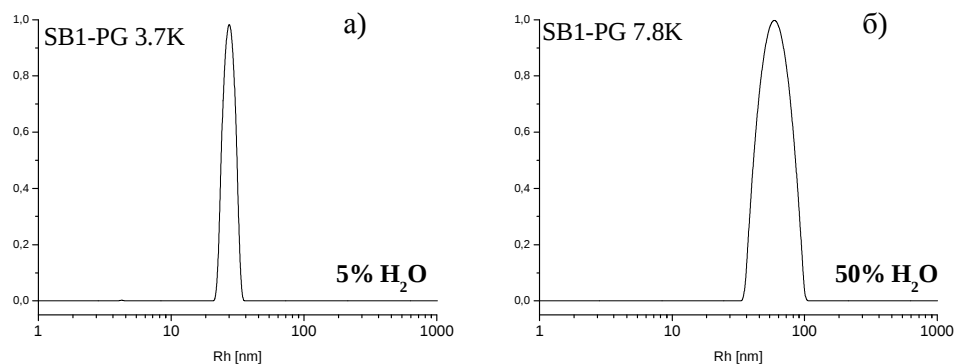
Фигура 14. Разпределение по хидродинамичен радиус на частици получени SI1-PG 2.7K блоков съполимер в смес от ДМФ/вода и начална концентрация $1.10^{-3} \text{ g.ml}^{-1}$.

Влиянието на количеството вода върху размера на получените частици е наблюдавано и с помощта на СЕМ. На фигура 15 са представени СЕМ снимки на агрегати получени от ПС-сл-ПИ-бл-ПГ блокови съполимери с различна дължина на ПГ блок в смес от ДМФ/вода. Количеството вода е съобразено с турбидиметричните криви на блоковите съполимери (фиг. 13). Показаните СЕМ снимки са направени при I и II промяна в хода на турбидиметричните криви, отговарящи съответно на образуване на частиците и промяна в размера и формата им. Както се вижда от фигура 15 (3% H₂O) при I скок наблюдаваме сферични частици с размер до 100 nm, което напълно съответства на резултатите от ДРС анализа на съполимерите проведен в разтвор със същата концентрация (фиг. 14 - 3% H₂O). След втория скок сферичните частиците са променили формата си (фиг. 15 - 5% H₂O). Наблюдава се формиране на удължени структури, което отговаря на получения голям размер (2000 nm) за хидродинамичния радиус получен от ДРС измерванията на съполимерните разтвори (фиг. 14 – 5% H₂O).



Фигура 15. СЕМ снимки от разтвори на SI1-PG 2.7K в смес от ДМФ/вода и концентрация на разтворите 1.10^{-3} g/l, снети след изпаряване на разтворителя.

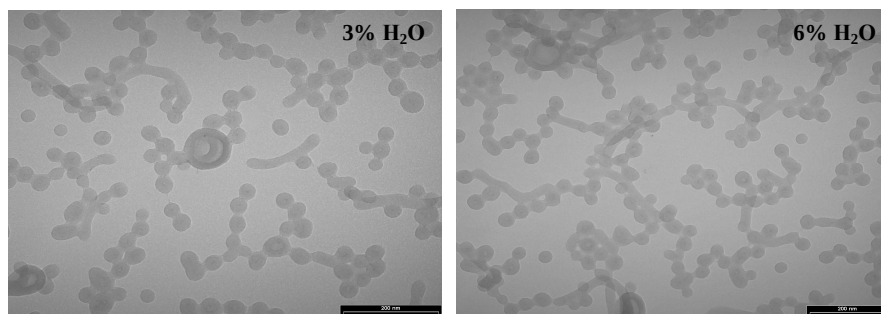
Резултатите за хидродинамичния радиус получени от ДРС измерванията представени на фигура 16 показват, че от съполимерите съдържащи бутадиенови звена се получават частици с постоянен наноразмер (~ 100 nm), независимо от дължината на ПГ блок и количеството на добавената вода към системата. Вероятно по-гъвкавите вериги на съполимера с бутадиенови звена в хидрофобния блок стабилизират по-лесно агрегатите и от по-къс хидрофилен ПГ блок. Затова при съполимера с най-дълъг ПГ блок (7.8 K), за да се наблюдава преход в турбидиметричните криви е необходимо добавяне на голямо количество вода - над 50%.



Фигура 16. Разпределение по хидродинамичен радиус на частици получени от а) SB1-PG 3.7K и б) SB1-PG 7.8K блоков съполимер в смес от ДМФ/вода.

ТЕМ не показва съществена промяна в размера и формата на агрегатите формирани при разтваряне на съполимерите съдържащи бутадиенови звена в хидрофобния блок. Показаните на фиг. 17 изображения са направени при съдържание на вода съответно 3% и 6%, отговарящи на двете промени в хода на

турбодиметричните криви (виж фиг.13). Забелязва се започващ процес на сливане на частиците.



Фигура 17. ТЕМ снимки от разтвор на SB1-PG 3.7K блоков съполимер, с начална концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ g/l, в смес от ДМФ/вода.

Трансформацията на сферичните частици в големи дълговерижни структури могат да бъдат обяснени на основата на приетия модел за агрегиране при добавяне на селективен разтворител. Водата е лош разтворител (утаител) за ПС-сл-ПД блок и нейното добавяне към разтвора на съполимера в ДМФ води до формирането на агрегати от типа ядро-корона. Ядро е изградено от неразтворимия ПС-сл-ПД блок, заобиколено от корона от разтворимия ПГ блок. В случая размерите на ядрото са по-големи от тези на короната (ПГ блок е значително по-къс). Самоасоциирането на такива асиметрични блокови съполимери води до образуване на т.нар. „crew-cut“ мицели. Демонстрирано е и от други автори, че такива системи асоциират с образуване на структури с нееднородна морфология. От друга страна тези комплексни структури могат да са в резултат от образуването на Н-връзки между ПГ сегменти или с водните молекули.

2. Агрегиране в селективен разтворител

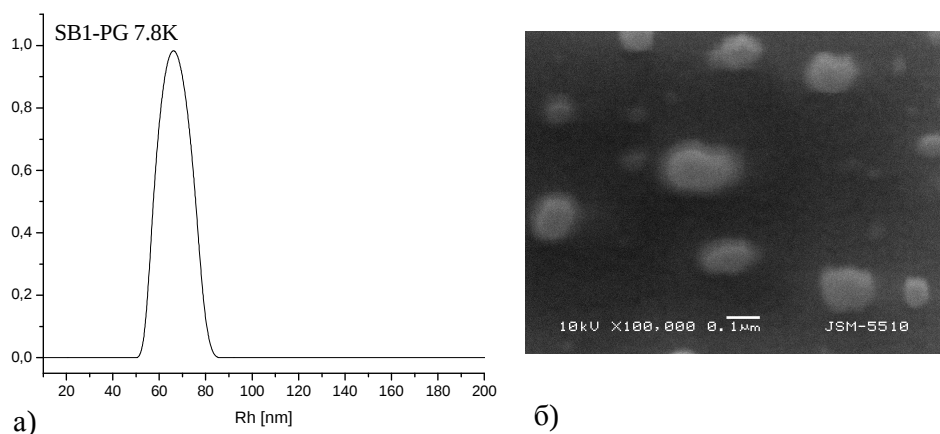
Агрегирането беше постигнато чрез разтваряне на блоковите съполимери в селективен за ПС-сл-ПД блок разтворител. Използваните разтворители бяха диоксан и тетраhydroфуран.

Размерът на получените частици е определен чрез ДРС и наблюдаван с помощта на СЕМ. С цел доказване на предполагаемата структурата на частиците – ядро/корона, както и нейното насочване в желана посока чрез промяна в параметрите на системата (добавяне на съразтворител), бяха

проведени и редица ^1H ЯМР експерименти в различни разтворители и техни смеси (ДО/ H_2O ; ТХФ/ CH_3OH).

Всички получени в ДО и в ТХФ частици, бяха със сферична форма и размер от 60-120 nm, независимо от дължината на ПГ блок.

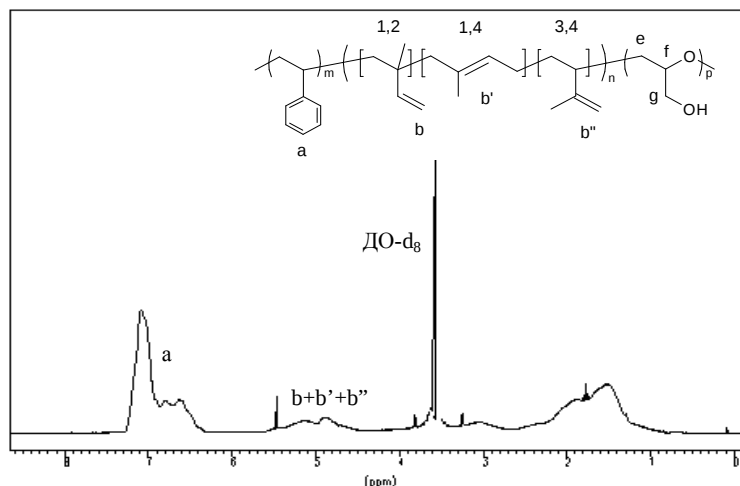
Мицелите се образуват в резултат от асоцииране на неразтворимия ПГ блок и са стабилизиращи в ДО поради взаимодействието между ПС блок и разтворителя. Размерът на ПГ ядро, обаче, е много по-малък от този на ПС корона (ПС-сл-ПД блок е по-дълъг от ПГ блок). При такова съотношение на размерите се образуват сферични мицели. На показаните СЕМ снимки на фигура 18 ясно се вижда образуването именно на частици със сферична форма.



Фигура 18. а) Разпределение по хидродинамичен радиус и б) СЕМ снимка на частици получени от SB1-PG 7.8 К блоков съполимер в разтвор на ДО с концентрация 1.10^{-3} g/l.

Направените анализи с помощта на ^1H ЯМР в ДО- d_8 са в подкрепа на предположения модел на агрегиране. Както се вижда на фигура 19, характерните сигнали за протоните на ПГ блок ($3.4\div 3.8$ ppm) не се наблюдават, за разлика от протоните от бензеновото ядро на ПС блок ($6.4\div 7.2$ ppm). Спектрите снети в ТХФ- d_8 показват същата структура на получените частици. Тъй като короната на мицела е с по-голяма площ от ядрото, взаимодействието между веригите ѝ е много силно, което не позволява нарастване на агрегационното число. Това е причината и да не се наблюдава промяна в

размера и формата на агрегатите, независимо от дължината на ПГ блок в серията съполимери



Фигура 19. ^1H ЯМР спектър на SB1-PG 7.8 К блоков съполимер снет в $\text{D}_2\text{O}-d_8$.

Добавянето на разтворител, селективен за ПГ блок (H_2O или CH_3OH) би трябвало да доведе до обръщане на структурата на частиците, както схематично е илюстрирано на предложениния модел на схема 3.

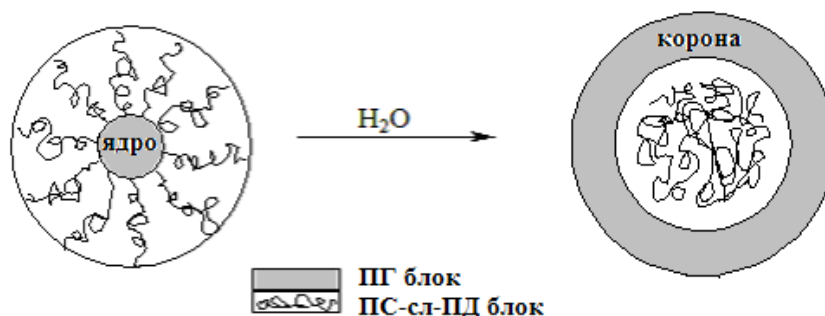
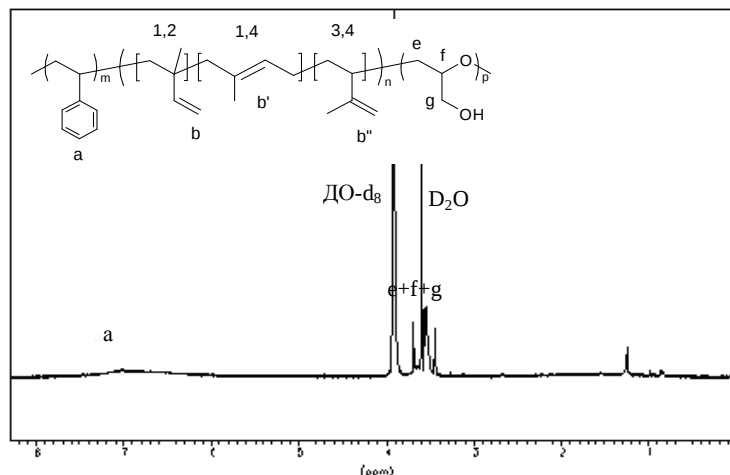


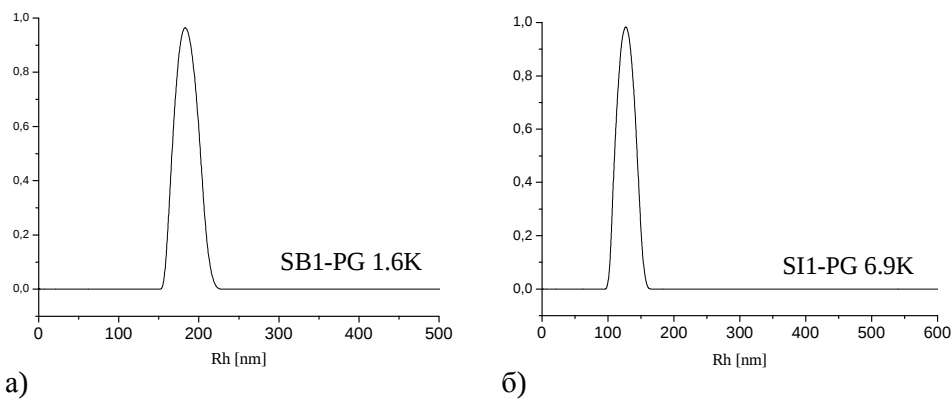
Схема 3. Модел на обръщане структурата на мицел

Нашето предположение беше потвърдено с направените ^1H ЯМР анализи в смес от $\text{D}_2\text{O}-d_8/\text{D}_2\text{O}$ и $\text{TXF}-d_8/\text{CD}_3\text{OD}$. От фигура 20 се вижда, че сигналите характерни за бензеновото ядро на ПС, наблюдавани на фиг. 19 ($6.4\div 7.2$ ppm) изчезват, а се появяват характерните за ПГ блок при $3.4\div 3.8$ ppm.



Фигура. 20. ^1H ЯМР спектър на SB1-PG 7.8 К блоков съполимер, снет в смес от $\text{DO-d}_8/\text{D}_2\text{O}$ (10%).

Според анализите направени с помощта на ДРС, обърнатите частици са увеличили своя размер до около 350 nm (фиг. 21). СЕМ изображенията ни показват, че въпреки това те са запазили сферичната си форма.

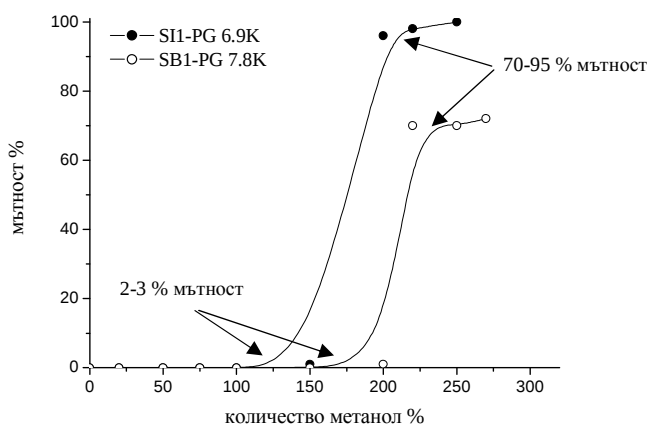


Фигура 21. а) Разпределение по хидродинамичен радиус на частици получени в а) $\text{DO}/\text{H}_2\text{O}$ 8%; б) $\text{TXF}/\text{CH}_3\text{OH}$ 150%.

Увеличаването размера на частиците от 150 nm до 350 nm вероятно е резултат от процеса на реорганизация на тяхната структура. При първоначалното разтваряне на ПС-сл-ПД-бл-ПГ съполимерите в селективен за ПС-сл-ПД блок разтворител, по-късия ПГ блок образува ядрото, тъй като е неразтворим в използвания разтворител. Разтворимият по-дълъг ПС-сл-ПД блок изгражда короната на частиците. След обръщането на структурата на частиците

при добавянето на селективен за ПГ блок разтворител, ядрото е вече изградено от по-дългия ПС-сл-ПД блок, в който вероятно остава разтворител, като допринася за общия по-голям размер на частиците.

Обръщането на структура на частиците е проследено и посредством турбидиметрични измервания. Блоковите съполимери са разтваряни в ТХФ и към получените разтвори е добавян метанол - по 20 wt.%/min. При турбидиметричните измервания на съполимерите в смес от ДМФ/вода (виж фиг. 13) бяха наблюдавани два скока в хода на кривите, отговарящи на образуване на частици и последваща промяна в структурата им. В разглежданата система ТХФ/ CH_3OH отчитаме скок (около 2-3% помътняване на разтворите) при добавяне на значително количество селективен разтворител $\sim 100\%$, при който вероятно се извършва обръщането на структурата на частиците (фиг. 22). Добавяне на допълнително количество метанол води до окрупяване на получените структури и накрая до фазово разделяне в системата.



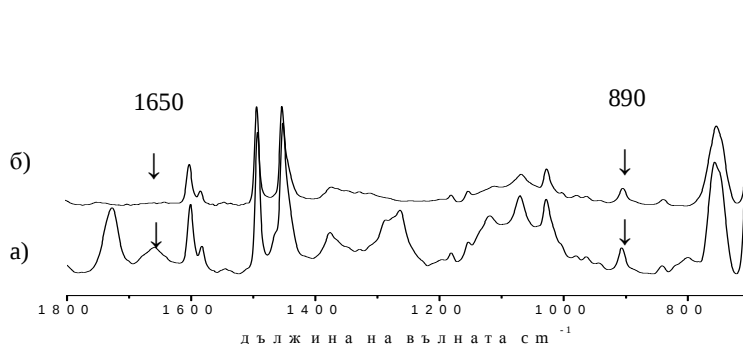
Фигура 22. Зависимост на степента на помътняване от количеството добавен метанол към разтвори на ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери в смес от ТХФ/ CH_3OH .

3. Стабилизиране на получените частици

Стабилизиране на получените в разтвор агрегати от ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери бе осъществено чрез омрежване на ядрото или короната на частиците. Колоидните разтвори на съполимерите в чист ТХФ, ДО или ДМФ, както и смесите им с вода или метанол, бяха облъчвани с УВ светлина, в

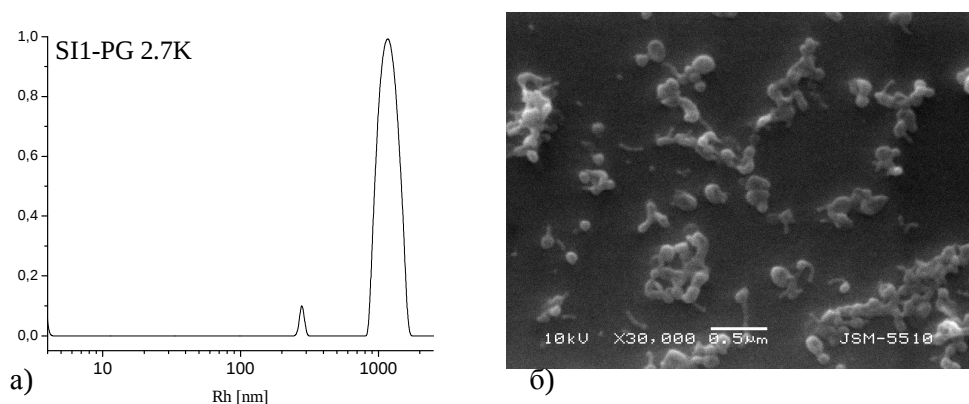
присъствие на фотоинициатор. Получени бяха сферични частици с омрежена корона (в ТХФ и ДО) или „screw-cut“ мицели с омрежено ядро (в ДО/вода или ТХФ/CH₃OH).

Както при стабилизирането на частиците изградени от ПС-сл-ПД-бл-ПЕО, реакцията на омрежване е проследена с помощта на ИЧ спектроскопия. В спектрите показани на фигура 23 е наблюдаван сигналът характерен за двойните връзки от диеновите звена (890 cm^{-1} и 1645 cm^{-1} за 3,4 присъединяване и 840 cm^{-1} и 1665 cm^{-1} за 1,4-цис и 1,4-транс присъединяване). Както се вижда в спектъра на необлъчения продукт се наблюдават всички сигнали отговарящи на двойните връзки от диеновите звена. В спектъра на продукта след облъчване, сигналите отговарящи на 3,4 присъединяване не се наблюдават (1650 cm^{-1}) или са с значително по-нисък интензитет (890 cm^{-1}). Очевидно, реакцията на омрежване протича главно с участието на изопреновите звена в 3,4 положение.



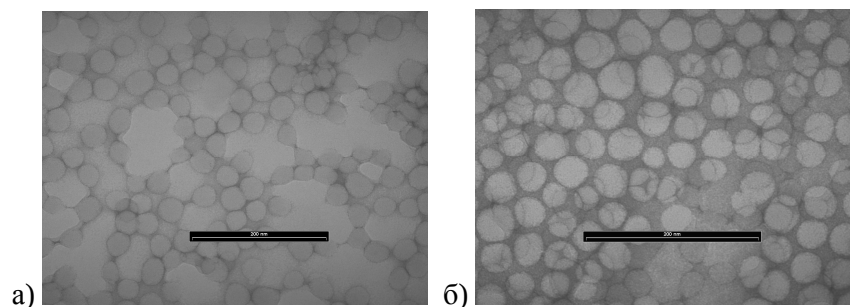
Фигура 23. ИЧ спектри на SI1-PG 3.7K преди (а) и след (б) облъчване с УВ светлина.

Възможностите на избраната от нас методика за стабилизиране на получените частици още по-добре проличават при анализиране на облъчените продукти в добър и за двата блока разтворител (ДМФ). ДРС и СЕМ анализите проведени след облъчване с УВ светлина показват присъствие на нано- и микроразмерни частици (фиг. 24а и б) за разлика от разтворите на необлъчените продукти, където такива не бяха наблюдавани.



Фигура 24. а) Разпределение по хидродинамичен радиус и б) СЕМ снимка на частици получени от SI1-PG 2.7K блоков съполимер в разтвор на ДМФ след облъчване с УВ светлина.

От друга страна добавянето на бензофенон като фотоинициатор в процеса на омрежване, може да причини допълнителна агрегация на частиците. Това предположение се поткрепя от ТЕМ. На представената снимка на фигура 25а се вижда, че получените частици представляват всъщност агрегати изградени от по-малки по размер частици. При съполимерите съдържащи ПЕО блок беше наблюдавана допълнителна агрегация при изпаряване на разтворителя (виж гл. II т.3). За разлика от тях, при получаването на частици от съполимерите с ПГ блок, след отстраняване на разтворителя размерът им намалява (фиг. 24б). Този факт може да е следствие от по-голямата хидрофилност на ПГ в сравнение с тази на ПЕО. В следствие от образуването на междумолекулни и вътрешномолекулни водородни връзки, в разтвора се образуват агрегати (фиг. 25а), които се разрушават при изпаряване на разтворителя (фиг. 25б).



Фигура 25. ТЕМ снимки от разтвори на SI1-PG 2.7K блоков съполимер в ДМФ преди (а) и след (б) облъчване с УВ светлина.

Изводи

- ✓ Синтезирани и охарактеризирани са две серии амфифилни блокови съполимери с добре дефинирани състав и структура. Всяка серия е съставена от постоянен хидрофобен блок, изграден от полистирен (ПС) и различен по дължина хидрофилен блок, изграден от полиетер – полиоксиетилен (ПЕО) или полиглицидол (ПГ). Хидрофобният ПС блок е функционализиран с двойни връзки, чрез включване на диенови звена (Д) (изопрен (И) или бутadiен (Б)) по случаен начин във веригата.
- ✓ Получени са различни по размер и форма полимерни нано- и микрочастици изградени от ПС-сл-ПД-бл-ПЕО и ПС-сл-ПД-бл-ПГ амфифилни блокови съполимери. Частиците са получени при разтваряне в селективен за един от блоковете разтворител или при постепенното му добавяне към общ за блоковете такъв.
- ✓ Намерена е зависимост на формата и размерите на получените агрегати/мицели от съдържанието на хидрофилен компонент (ПЕО или ПГ) в състава на съполимера. При постоянна дължина на хидрофобния блок в състава на съполимерите с увеличаване на дължината на хидрофилния блок размера на агрегатите нараства, а формата им се променя от сферична в по-сложна структура.
- ✓ Наблюдавана е зависимост на размерите и формата на агрегатите получени от ПС-сл-ПД-бл-ПЕО съполимерите от вида на използвания общ разтворител. С намаляване на неговата полярност формата на агрегатите се

променя от сферична в по-сложна и нееднородна, което е съпроводено с нарастване на размера им.

- ✓ Показано е, че съдържанието на селективен разтворител в системата оказва влияние върху размера и формата на агрегатите получени от ПС-сл-ПД-бл-ПЕО съполимерите. С увеличаване на водното съдържание в системата сферичните агрегати започват да се сливат и да образуват продълговати структури с по-големи размери.
- ✓ Получени са частици от ПС-сл-ПД-бл-ППГ блокови съполимери в общ за двата блока разтворител (ДМФ) с добавяне на селективен за ППГ блок разтворител (вода). Установено е, че съполимерите съдържащи ПБ звена формират частици с постоянен наноразмер, независимо от дължината на ППГ блок и от количеството дабавен селективен разтворител.
- ✓ Демонстрирани са възможностите за обръщане структурата (ядро↔корона) на частиците получени от ПС-сл-ПД-бл-ППГ съполимери в желана посока, чрез добавяне на подходящия селективен за избран блок от съполимерите разтворител. В селективен за ПС-сл-ПД блок разтворител са получени сферични звездовидни мицели. Чрез добавяне на селективен за ППГ блок разтворител успешно са формирани обърнати „crew-cut“ мицели.
- ✓ Чрез облъчване с УВ светлина в присъствие на фотоинициатор е постигнато стабилизиране на нано- и микрочастиците с желана морфология директно в разтвор. Доказано е, че процесът на стабилизация е в резултат от омрежване на ядрото или короната на частиците, протичащо с участието на двойните връзки в диеновите звена на хидрофобния ПС-сл-ПД блок на съполимерите.

Резултатите от дисертацията са отразени в следните публикации:

1. Ch. P. Novakov, E. Haladjova, N. Dishovsky, L. Vinogradova, Ch. B. Tsvetanov, Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences, 2007, 60, 6, 653. “*Amphiphilic poly(styrene-r-diene-b-ethylene oxide) copolymers. Synthesis, characterization and morphological behaviour in dilute organic media*”

2. Ch. P. Novakov, E. Haladjova, N. Dishovsky, A. Hirao, W. Meier Ch. B. Tsvetanov, Colloids and polymer science, 2010, 288, 7, 795. “ *Stabilized amphiphilic poly(styrene-co-diene)-b-poly(ethylene oxide) aggregates*”

3. E. Haladjova, N. Dishovsky, Ch. B. Tsvetanov, Ch. P. Novakov, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2010, 45, 3, “*Stabilized poly(styrene-co-diene)-b-polyether based nano- and micro-sized particles of tailored morphology*”.

4. E. Haladjova, N. Dishovsky, W. Meier, Ch. B. Tsvetanov, Ch. P. Novakov, “*Poly(St-co-D)-b-PG block copolymers. Self-association and Stabilization of polymer aggregates*” - изпратена за печат.

Резултати от дисертацията са представени като научни съобщения на:

1. VII Национална конференция по химия за студенти и докторанти, организирана от ХФ на СУ, фондация “Александър фон Хомболдт” и фондация “Еврика”, София, 20-22 май 2008г – доклад.

2. XVI национален симпозиум “Полимери”, София, 11-13 септември 2008г - постер.

3. I постерна сесия “*Младите учени в света на полимерите*” организирана по Договор № 51/17.06.2008 “*Подкрепа за развитие и реализация на докторанти, пост-докторанти и млади учени в областта на полимерната химия, физика и инженерство*” по схема за безвъзмездна помощ BG051PO001/07/3.3.-02, ОП “Развитие на човешките ресурси”, Европейски социален фонд, София, 4 юни 2009г – постер.

4. VII научна постерна сесия за млади учени “проф. д-р. Асен Златаров”, София, 19 май 2010г – постер.

5. II постерна сесия *“Младите учени в света на полимерите”* организирана по Договор № 51/17.06.2008 *“Подкрепа за развитие и реализация на докторанти, пост-докторанти и млади учени в областта на полимерната химия, физика и инженерство”* по схема за безвъзмездна помощ BG051PO001/07/3.3.-02, ОП *“Развитие на човешките ресурси”*, Европейски социален фонд, София, 3 юни 2010г – постер.

Участие в проекти и договори:

1. *“Strengthening and expert knowledge accumulation and dissemination through high quality research on self-assembled polymeric nanotubes (POLYTUBE)”* Швейцарски фонд за научни изследвания, 2005-2008.

2. *“Кухи полимерни наносфери и наноцилиндри”* Национален фонд за научни изследвания, 2005-2008.

3. *“Полимерни наноразмерни носители за съхранение и транспорт на биологични макромолекули”* Национален фонд за научни изследвания, 2008-2010.

4. Договор № 51/17.06.2008 *“Подкрепа за развитие и реализация на докторанти, пост-докторанти и млади учени в областта на полимерната химия, физика и инженерство”* по схема за безвъзмездна помощ BG051PO001/07/3.3.-02, ОП *“Развитие на човешките ресурси”*, Европейски социален фонд, 2008-2010.