**CV in English pages 1 -52**

**CV in Greek pages 53-**

**COSTAS H. VLAHOS**

**CURRICULUM VITAE**

**Personal Information**

Date of Birth: 15 January 1960

Nationality: Greek

 Marital Status : Married

Military Service: 1989-1990 ( 19 months)

**Contact Information:**  Address: University of Ioannina, Department of Chemistry, 45110 Ioannina Greece, tel +(30)2651008430, e-mail cvlahos@cc.uoi.gr

**Affiliation**

Assistant Professor at the Department of Chemistry, Physical Chemistry Sector, University of Ioannina, Greece.

**Education**

**B. Sc. Degree in Chemistry**, University of Ioannina, School of Natural Sciences July 1982

**Ph.D. in Chemistry, School of Natural Sciences, University of Ioannina 1984-1989.** Thesis: Effects of the architecture on the conformational properties of polymers in dilute solutions. Supervisor: **Marios Kosmas**

**Postdoctoral Researcher:** Chemistry Department University of Ioannina (8 months) 1991-1991.

**Postdoctoral fellow** at Universidad Complutense and UNED Madrid Spain 1991-1993 (24 months) Cooperation with **Prof. Juan Freire and Arturo Horta.**

**Postdoctoral Researcher:** Chemistry Department University of Athens 1993-2001. Cooperation with **Prof. N. Hadjichristidis**

**Academic Career**

**Lecturer,** Department of Chemistry University of Ioannina 2001-2006

**Assistant Professor** , Department of Chemistry University of Ioannina 2006-2012

**Associated Professor,** Department of Chemistry University of Ioannina 2012-

**Distinctions**

* Entrance with scholarship (IKY) in Chemistry Department , University of Ioannina.
* Post graduate scholarship (ΕΜΥ) for four years (1984-1988) University of Ioannina.
* Scholarship from Spanish Ministry of Education in the frame of the program "Estancias Temporales de Cientificos y Tecnologos Extranjeros en Espana " 1991-1993
* European Union scholarship in the frame of the program "Human Capital and Mobility Programm" for one year (Prof. Daoud Saclay France 1992. Was not used)

 **Reviewer**

* Reviewer in Journals: Macromolecules, Polymer, Langmuir, European Polymer Journal, Physical Journal E: Soft Matter, Biomacromolecules, Physical Chemistry, BBA - General Subjects

 **Research Evaluation Review**

* Ministry of Education of Poland
* GRNET

**Professional Activities**

* Director of Physical Chemistry Sector (Chemistry Department University of Ioannina) 2017-

**Professional Societies**

* Member of Greek Chemistry Association
* Member of Greek Polymer Association (ELEP)

**Languanges**

* English
* Spanish (Basic )

**Areas of Specialization**

* Conformational properties of polymers with various architectures (Renormalization Group Theory and Monte Carlo Simulations)
* Adsorption of homopolymers on impenetrable wall. (Renormalization group theory)
* Melts and blends of homopolymers with various architectures. (Renormalization group theory and Monte Carlo simulations)
* Micellization properties of copolymers and terpolymers with various architectures. ( Molecular dynamics simulation)
* Peptides conformation ( Atomistic molecular dynamics simulation)
* Polyelectrolyte micelles and inter -polyelectrolyte complexes ( Molecular dynamics simulation)
* Polyelectrolyte Brushes ( Molecular dynamics simulation)

**Research Projects**

* **Postdoctoral researcher:** Miktoarm star copolymers of the type AnBn **PENED** 1995. Chemistry Department, University of Athens.
* **Postdoctoral researcher:** Human Networks for the despersion of Scientific and technological knowledge. Polymer Network- **POLNET** 1996-1998. Chemistry Department, University of Athens.
* **Postdoctoral researcher:** Star polymers with mixed arms. Conformational properties and combatible materials. **Greek Spanish Cooperation program.** 1997-1999University of Athens Chemistry Department
* **Postdoctoral researcher:** Polymer Science and Applications **EPEAEK** 1998-1999. University of Athens Chemistry Department
* **Experienced Researcher** (Leader of the simulation group): Experimental and theoretical study of Dendritic Polymers **EPEAK II Pythagoras I** 2004-2006 University of Ioannina Chemistry Department
* **Experienced Researcher** (Leader of the simulation group): Synthesis and theoretical study of linear and ring polypeptides. **EPEAK II Pythagoras II** 2005-2006 University of Ioannina Chemistry Department
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS, “Simulation of polyelectrolytes self assembly” project ID pr001047-PolyelecSim. 2015-2016 ( Group Leader)
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS, “Simulation of polyelectrolyte star polymers” project ID pr002034- Polyelectrolyte\_Star\_Polymers.. 2016-2017 (Group Leader)
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS,” Polymer Brushes and the interaction with opposite charged micelles” project ID pr004032- Polymer\_Brushes. 2017-2018 (Group Leader)

**Publications**

1. Effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (1984),25,1607.
2. Conformational properties of regular comb polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, J. Phys. A: Math. Gen (1987),20,1471.
3. On the polydispersity of star macromolecules, M. Kosmas,

C. Vlahos, N. Hadjichristidis, Macromolecules (1991), 24, 5727.

1. Conformational properties of AxBy star copolymers, C. Vlahos, A. Horta and J. Freire, Macromolecules, (1992),25,5974.
2. Conformational properties of the diblock copolymers: Monte Carlo calculations and comparison with the renormalization group predictions, C. Vlahos, A. Horta, L. Molina and J. Freire, Macromolecules, (1994),27,2726.
3. Monte Carlo calculations of miktoarm star copolymers C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis and J. Freire, Macromolecules, (1995),28,1500.
4. Conformational properties of Ring AB diblock copolymers, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, M. Kosmas, A. Rubio and J. Freire. Macromolecules, (1995),28,6854.
5. Conformation of A2B and A3B miktoarm star copolymers in dilute solutions, C. Vlahos, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, A. Rey and J. Freire Macromolecules (1996),29,5599.
6. Second Virial Coefficient of AxBy Miktoarm Star Copolymers in Common Θ, Common Good, and Selective Solvents, C. Vlahos and N. Hadjichristidis, Macromolecules (1998),31,6691.
7. Asymmetric Star Polymers. Synthesis and Properties, N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, E. Iatrou and C. Vlahos, **invited review article**, Advances in Polymer Science (1999),142,71.
8. Sizes and Second Virial Coefficients of Miktoarm Star Polymers. A. Rubio, P. Brea, J. Freire and C. Vlahos, Macromolecules (2000),33,207
9. On the Miscibility of Chemically Identical Linear Homopolymers of Different Size, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (2003),44,503.
10. Comparison of the Stability of Blends of Chemically Identical and Different Homopolymers in the Bulk and in a Film M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys. (2003),119,4043.
11. Effective Interaction Parameter of Star/Star, Ring/Ring, and Ring/Linear Chemically Identical Blends C. Vlahos and M Kosmas Macromolecules (2004),37,9184.
12. An equation of state of melts of linear homopolymers M Kosmas C Vlahos C Tsironis European Polymer Journal (2005),41,2303.
13. Diffusion in the presence of a pole: From the continous Gaussian to a discrete Lattice model E. Bakalis, C. Vlahos and M. Kosmas Physica A (2006), 360, 1.
14. Effects of the chain architecture on the miscibility of symmetric Linear/Linear and Star/Star polymer blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Macromolecules (2006),39,4235.
15. A theoretical study of conformational properties of dendritic block copolymers of first generation M. Kosmas, C. Vlahos and A. Avgeropoulos J. Chem. Phys. (2006), 125, art no 094908
16. Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of butadiene and isoprene with different microstructures S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Eftymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas and T. Giannopoulos Polymer (2007) 48, 652.
17. Effective interaction parameter of linear/star polymer blends and comparison with that of linear/linear and star/star blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys (2007), 126, 174904
18. Monte Carlo of star/linear and star/star chemically identical blends. P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Journal of Physics Condensed Matter (2007),19,466111.
19. Conformational properties of dendritic homopolymers with interacting branching points P. Efthymiopoulos, M. Kosmas, C. Vlahos and L. Gergidis Macromolecules (2007),40,9164.
20. Off lattice Monte Carlo simulations of AB hybrid dendritic star copolymers L. Gergidis, O. Moultos, C. Georgiadis, M. Kosmas, C. Vlahos Polymer (2009),50,328.
21. Theoretical study on the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvents P. Efthymiopoulos, C. Vlahos, M. Kosmas Macromolecules (2009),42,1362.
22. Brownian dynamics simulation on self-assembly behavior of H-shaped copolymers and terpolymers. C. Georgiadis, O. Moultos, L. Gergidis and C. Vlahos Macromolecules (2010) ,43,6903.
23. Brownian Dynamics Simulations on the self-assembly behavior of AB hybrid Dendritic-Star copolymers, Georgiadis C., Moultos O., Gergidis L.N.*,*Vlahos C. Langmuir (2011) 27,835.
24. Self-Assembly Behavior of Thermoresponsive Bis-Solvophilic Linear Block Terpolymers: A simulation Study O. Moultos, L. Gergidis, C. Vlahos\*Macromolecules 2012,45,2570.
25. [Dendritic Brushes under Good Solvent Conditions: A Simulation Study L. Gergidis, A. Kalogirou and C. Vlahos Langmuir 2012, 28, 17176.](http://pc-192.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/28.pdf)
26. [Dendritic Brushes under Theta and Poor Solvent Conditions. L. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos and C. Vlahos J.Chem. Phys. 2013, 139, 044913](http://pc-192.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/29.pdf).
27. Micellization Properties of Θ-Shaped, Figure-Eight-Shaped and Linked Rings Copolymers. A. Kalogirou ,O. Moultos, L. Gergidis, and C. Vlahos Macromolecules, 2014, 47, 5851.
28. [Entropic Effects in Mixed Micelles Formed by Star/Linear and Star/StarAB Copolymers  O. Moultos, L. Gergidis, A. Kalogirou,  and C. Vlahos](http://pc194.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/31.pdf)  J. Polymer Science Part B 2015, 53, 442
29. Entropic effects, shape, and size of mixed micelles formed by copolymers with complex architectures A. Kalogirou, L. Gergidis, O. Moultos and C. Vlahos Phys. Rev. E 2015 ,92, 052601,
30. Complexation of Polyelectrolyte Micelles with Oppositely Charged Linear Chains. A. Kalogirou, L. Gergidis, K. Miliou and C. Vlahos J. Phys. Chem. B 2017 , 121, 1982-1991.
31. Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes under Theta Solvent Conditions K. Miliou, L. Gergidis,  and C. Vlahos  J. Polymer Science Part B 2017,55, 1110-1117.
32. Polyelectrolyte Micelles in Salt Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential . K. Miliou, L. Gergidis, and C. Vlahos Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2018, DOI: 10.1002/polb.24608
33. Directed Motion of a Polyelectrolyte Micelle along Tethered Chains of Oppositely Charged Polyelectrolyte Brush K. Miliou, L. N. Gergidis and C. Vlahos, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics 2019 , 57, 621-631. (Cover Image)
34. Mixed brushes consisting of oppositely charged Y-shaped polymers in salt free, monovalent and divalent salt solutions. K. Miliou, L. N. Gergidis and C. Vlahos Journal of Polymer Science 2020 DOI 10.1002/pol.20200141
35. Micellization through complexation of oppositely charged diblock copolymers: Effects of composition, polymer architecture, salt of different valency, and thermoresponsive block.Gioldasis C, Gergidis LN, Vlahos C J Polym Sci. 2021,59, 191–204.
* **Publication Νο 31 became cover in *Journal of Polymer Sci****. :****Polymer Physics Part B.***( See publications file )

**Research quality characteristics**

Impact factors according to ISI of year 2017

Macromolecules 5.835 15 publications

J. Chem. Phys. 2.965 4 publications

Polymer 3.740 4 publications

Eur. Polym J. 3.531 1 publication

J. Phys.Cond. Matter. 2.649 1 publication

Physics A: Math and Gen 1.857 1 publication

Physical Chem. B 3.177 1 publication

Physica A 2.243 1 publication

Adv. Polymer Sci. 3.141 1 publications

Langmuir 3.833 2 publications

Phys. Rev. E 2.366 1 publications

J. Polym Sci B 2.838 6 publications

Total impact factor **158,003**

Impact factor per publication **4.051**

References based on Scopus data bases

**Hirsch Index** **12**

**Citation 616**

**Symposia**

* Oral presentation of publication No 4 in the International Symposium Iberoamericano,Vigo, (Espana), June 1992.
* Presentation of publication Νο 5 in the International Symposium of Alicante,(Espana), July 1993.
* Oral presentation of publication Νο 5 in the Workshop on Polymer Science, Patras, Νovember 1993.
* Poster presentation of publication No 8 in the Greek-French Polymer Workshop, Heraklion Creta, May 1996.
* European Polymer Federation (EPF), Heraklion, Creta, Οctober 1996.
* Poster presentation of publication Νο 9 in the 4ο PanHellenic Polymer Symposium, Patras, Νovember 1997.
* Oral presentation of publication Νο 12 in the 1st Agean Physical Chemistry Days , Smirni, Turkey June 2002.
* Oral presentation of publication Νο 12 in the 5ο Symposium of Chemistry Department , U.I ,Basic and Applied Research, Ioannina , September 2002.
* Oral presentation of publication Νο 13 in the 5th Nanoscience and Nanotechnology Workshop, Sofia, Bulgaria, Νovember 2003.
* Oral presentation of publication Νο 17 in the 6ο PanHellenic Polymer Symposium , Patras, November 2006.
* Oral presentation of publication Νο 24 in the 7ο PanHellenic Polymer Symposium , Ιoannina , September 2008 (Member of Organization Comittee).
* Poster presentation of publication Νο 25 in the 8ο International Polymer Symposium (honoring to Prof. Hadjichristidis) , Hersonissos, Creta, Οctober 2010.
* Oral presentation of publications Νο 26 και 27 in the 21ο PanHellenic Chemistry Symposium. Thessaloniki 2011.
* Oral presentation of publications Νο 28 and 29 in the 4o Symposium of Chemistry Department , U.I ,Ioannina 2013.
* Oral presentation of publications Νο 34 in the 5ο Symposium of Chemistry Department , U.I ,Ioannina (40 years anniversary). Ιoannina 2017.

**Seminars**

* Polymer Theory 30 hours course. April 1993 Barcelona Spain . (Prof. Tom Witten and Prof. Joanny J.F.)

**Teaching Activities**

* Physical Chemistry Laboratory (5 semesters) and Industrial Chemistry Laboratory (1 semester) as research fellow ( ΕΜΥ) University of Ioannina 1984-1987. (Auxiliary Teaching)
* Polymer Physics I Chemistry Department University of Athens (1994-2009)
* Mathematical Methods in Chemistry, Chemistry Department University of Ioannina 2001-2005, and 2008-2011.
* Physical Chemistry ΙΙΙ (Statistical Thermodynamics) Chemistry Department University of Ioannina 2006-2007.
* Physical Chemistry Laboratory I , Chemistry Department University of Ioannina 2001-2018.
* Physical Chemistry Laboratory II , Chemistry Department University of Ioannina 2016.
* Physical Chemistry Ι (Chemical Thermodynamics and Equilibrium Electrochemistry) Chemistry Department University of Ioannina 2014-2018.

**Chapters in Books**

Co-author in the book “ Polymer Physics I, Structure, Thermodynamics and Statistical Mechanics of polymers” Athens 1998

**Awarded Degrees**

**Diploma Thesis**

* **Costas Georgiadis** «Conformational properties of Hybrid dendritic star copolymers ». Ioannina 2008
* **Othonas Moultos** «Off Lattice Monte Carlo simulation of hybrid dendritic star copolymers and comparison with Hairy Sphere model» Ioannina 2008
* **Georgia Papamitouka**  «Atomistic molecular dynamics simulation of linear and ring deka-peptides of tyrosine» Ioannina2017.
* **Pantazis Moraitis** «Atomistic molecular dynamics simulation of linear and ring co-peptide of glutamic acid and tyrosine » Ioannina 2017.
* **Myrto Panagiotopoulou**  «Atomistic molecular dynamics simulation of linear and ring peptide of glutamic acid» Ioannina 2017.

**Master Degree**

**Costas Georgiadis** «Molecular dynamics simulation of solutions of Hydrid dendritic star copolymers », Ioannina 2012

**Andreas Kalogirou** « Micellization properties of ring and multiring copolymers» , Ioannina 2015.

**Kalliopi Miliou** «Molecular dynamics simulation of polymer brushes formed by star polyelectrolytes », Ioannina 2017.

**Ph.D**

1. Panagiotis Theodorakis ¨Monte Carlo Simulation of polymer blends with various Architectures¨ Ioannina 2007. (**Co-Supervisor**).
2. **Othonas Moultos** «Molecular dynamics simulation of solutions of copolymers and terpolymers with various architectures», Ioannina 2013. (**Supervisor**)
3. **Kalliopi Miliou** «Micellization study of strong and weak polyelectrolytes» Dissertation in progress.

**Distinctions of my Postgraduate**

**Students**

1. Panagiotis Theodorakis Assistant Professor, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.
2. Othonas Moultos. Assistant Professor, Department of Process and Energy, Delft University of Technology, Delft, Netherlands.
3. Andreas Kalogirou PhD Fellow , Eduard-Zintl-Institute of Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany.

**Member in advisory committee**

1. **Tsironis Konstantinos**  «Specific Polymer Melts» Ιωάννινα 2007.
2. **Misichronis Konstantinos** Synthesis, Molecular and Morphological Characterization of Linear and Complex Architecture Block Copolymers Consisting of Poly(Cycloexadiene) Ioannina 2012.

**Analysis of published papers**

1) Effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (1984),25,1607.

The effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers have been studied. First order calculations at the critical dimensionality *d=4* yield the critical exponents of the average quantities up to first order in *ε=4-d.* We thus find the partition function, the probability of the end of a branch to reach the central core and the probability of contact of the ends of two branches. The size of the macromolecule, expressed by the mean square radius of gyration < s2 >sιar is studied in the region where the interactions between the polymeric units repel one another and in the region where the units attract one another. The results are compared with the results of previous works and with experiments.

2) Conformational properties of regular comb polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, J. Phys. A: Math. Gen (1987),20,1471.

 The conformational properties of regular comb polymers have been studied at the critical dimensionality *d* = 4 by means of first-order perturbation theory in the excluded volume parameter *u.* The critical characteristic exponents of combs for the total number of configurations *C* and the number *U* of configurations with the backbone forming a ring have been determined to order *ε.* The exponents of these two quantities decrease linearly as the number *f* of the branches of the comb increases, which expresses a freezing of the macromolecule. This freezing is less than the corresponding freezing of stars of larger compactness for which the corresponding exponents decrease as *f2*.

The critical exponent *ιι* which characterises the sizes of parts of the macromolecule in the limit of infinite lengths is the same as that of linear chains. In finite chains the presence of the branches extend the backbone and a specific branch more. The backbone οn the other hand, decreases the extension of the branches. These results found from first-order *ε* calculations describe an overall solution to the problem at the fictitious dimensionality *d* = 4 - *ε.* The value of the exponents and the prefactors admit small corrections from higher-order calculations, but the general trends in the behaviour of the comb are well described by the non-ideal solution at *d* = 4 - *ε* ( *ε* small).

The present work should stimulate further studies οn comb polymers. Synthesis of model combs with varying *ρ* and *f* will test the above results experimentally. Further studies with enumeration techniques will be able to check the properties of the macromolecule and the transition from linear-like to star-like behaviour of combs with increasing *ρ* = *Nbr/ Nbb* .

1. On the polydispersity of star macromolecules, M. Kosmas, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, Macromolecules (1991),24,5727.

 This paper answers the question of how the polydispersity in molecular weights of linear branches affects the star, or other branched polymers properties that can consists of them. The definition of mean number molecular weight and mean weight-molecular weight by means of Laplace transformations of the molecular weight distribution function of branches P (m) (for the first time in the international literature) allows the calculation of the polydispersity coefficient I, regardless of the form of P(m). The case of polydispersity in the number of branches that the star polymers contain is also examined. The analytical expressions that result and connect the polydispersity coefficient of branches I1, that of star branches If with the number f and the average number of branches <f>

  ****

are directly comparable to the experimental data. This comparison shows the large uniformity of star polymers used to validate analytical theories and Monte Carlo calculations.

1. Conformational properties of AxBy star copolymers, C, Vlahos, A. Horta and J. Freire, Macromolecules, (1992),25,5974.

The conformational properties of the AxBf-x star copolymer molecule, which incorporate the characteristics of a star homopolymer together with those of a linear ΑΒ block copolymer, are studied for various macroscopic states in terms of the number of branches and their molecular weight. By means of a perturbation theory scheme, we obtain expressions for the unit-to-unit distances, the end­ to-end distances, the radii of gyration, and the distances between the centers of mass of two homopolymers. Α limit in the extension of the homopolymer parts is observed when the size of the other homopolymer part increases, while typical non-monotonic behavior characterizes the size of the whole molecule or parts consisting of two or more branches of different homopolymers. The largest effects in the latter depend both οn the branch length fraction and οn the product of the number of different branches, which determines the intensity of the cross interactions, together with the conditions for which these interactions are balanced.

5) Cοnfοrmatiοnal prοperties οf the diblock cοpolymers : Mοnte Carlο calculatiοns and cοmparisοn with the renοrmalizatiοn grοup predictiοns. C. Vlahοs , Α. Hοrta, L.

Μοlina and J. Freire, Μacrοmοlecules (1994),27,2726.

 The conformational properties of an ΑΒ diblock copolymer chain with different kinds of interactions between the units are studied by off-lattice Monte Carlo simulation. Using the Pivot algorithm, we calculate the radii of gyration, the end-to-end square distances of the individual blocks and of the whole molecule, the distance between the two centers of masses, and other static properties for various molecular weights and different solvent conditions. From these results, we obtain the dimensionless ratios that describe the effects of the ΑΒ heterocontacts relative to the precursor homopolymers. These quantities are compared with previous theoretical predictions.

1. Monte Carlo calculations of miktoarm star copolymers C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis and J. Freire, Macromolecules, (1995),28,1500.

 The effects of the excluded volume heterointeractions between dissimilar units on the conformational properties of miktoarm star copolymers *AxBf-x* in dilute solutions are studied by means of off-lattice Monte Carlo simulations. We calculate the dimensions of the two homopolymer parts and the whole molecule, the mean square distance between the two centers of masses, and other static properties for νarious *x* and *f* and solνent conditions. From these quantities, we calculate different expansion factors relatiνe to homopolymer precursors. The results are analyzed considering recent renormalization group predictions for these copolymers. The differences with respect to preνious results for linear diblock copolymers, due to the influence of the star core effects, are also discussed.

7) Conformational properties of Ring AB diblock copolymers, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, M. Kosmas, A. Rubio and J. Freire. Macromolecules (1995),28,6854.

Ring diblock copolymers with different lengths of the Α and Β blocks have been investigated using theoretical and numerical simulation methods. The theoretical calculations are based on a first­order expansion in the parameter *ε* = 4 - *d* and extend to chain in a common Θ solvent, in a common good solvent, and in selective solvents, though only the first case is discussed in detail. The Monte Carlo calculations are performed for a common Θ solvent case with an off-lattice model of Gaussian units which interact through a Lennard-Jones potential. Averaged dimensions for each of the blocks and for the whole chain are obtained and the theoretical and simulation results are analyzed and discussed. From the results we have obtained general trends for all these different properties, and the most important differences' and similarities with linear or homopolymer chains have been identified.

1. Conformation of A2B and A3B miktoarm star copolymers in dilute solutions, C. Vlahos, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, A. Rey and J. Freire Macromolecules (1996),29,5599.

 The dimensionless ratio σ*G*, expressing quantitatively the effects of heterointeractions between unlike units on the conformational properties of copolymers, has been determined experimentally by intrinsic viscosity analysis for the A2B and A3B miktoarm stars in various solvent conditions. In the case of symmetric samples (where the lengths of A and B arms are the same) in a common good solvent, the values of the required Flory parameter Φ for homopolymer stars with three and four arms were used. For the other cases and solvent conditions, Φ was determined by extended Monte Carlo calculations which provide a lower bound of this quantity. The experimental values of σ*G* are compared with the results obtained by Monte Carlo simulations and recent renormalization group predictions.

1. Second Virial Coefficient of AxBy Miktoarm Star Copolymers in Common Θ, Common Good, and Selective Solvents, C. Vlahos and N. Hadjichristidis, Macromolecules (1998),31,6691.

The mutual second virial coefficient *A*2 between two identical ideal miktoarm star copolymer chains A*x*B*y* composed of A and B branches is determined up to the first order of the small parameter ε = 4 − *d* (*d* is the space dimensionality) by means of simple perturbation theory. Analytical expressions corresponding to various macroscopic states, as those are defined by the prevailing binary intermolecular interactions, are obtained as a function of the arm lengths *N*A, *N*B, their corresponding numbers *x*, *y*, and the interaction parameters, between units of similar or dissimilar kind *u*AA, *u*BB, and *u*AB. The effect of the copolymer architecture is also studied in detail by calculating *gA*, the ratio of the virial coefficient of a miktoarm star with respect to that of a linear diblock copolymer with the same number of A and B units; *gA* is dimensionless and experimentally accessible.

1. Asymmetric Star Polymers. Synthesis and Properties, N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, E. Iatrou and C. Vlahos, **invited review article**, Advances in Polymer Science (1999),142,71.

Living polymerization methods have been proven very efficient in preparing

asymmetric star polymers. These materials include stars having arms of differ- ent molecular weight, chemical nature or topology. Most of these products are well defined and molecularly and compositionally homogeneous, thus provid- ing the ability to correlate the molecular structure with the properties. Several theories exist that try to predict the properties of the asymmetric stars. However in most cases there are no experimental results to evaluate these theories. Partly deuterated miktoarm stars and new architectures have to be designed for this purpose. The growing interest of the industry for products involved in special applications will expand the use of asymmetric stars as adhesives, melt viscosity index modifiers, compatibilizers, impact modifiers etc.

1. Sizes and Second Virial Coefficients of Miktoarm Star Polymers. A. Rubio, P. Brea, J. Freire and C. Vlahos, Macromolecules (2000),33,207.

Off-lattice bead model with a hard-sphere potential between interacting units has been used to characterize the sizes and second virial coefficients of miktoarm star polymers A*x*B*y* using Mont e Car lo simulations. These stars are composed of *f* = *x* + *y* branches. Each arm contains *N*A units of type A or *N*B of type B. The number of units in each arm is determined by the total number of units *N*, and the compositional fraction, ΦB = *y N* B/*N* . We assume that each one of two types of units can be immersed in a good solvent (which we associate with repulsive interactions between the corresponding chain units AA or BB) or in a Θ solvent (in which case, we do not consider interaction between these units). Repulsive interactions are always used between polymer units of different types (AB). The numerical sizes and second virial coefficients are analyzed in terms of some ratios. These ratios are obtained with the values of the miktoarms and those of linear diblock copolymers with the same compositional fraction. We also analyze the interpenetration factors that combine these two different properties for a give n type of star molecule. The ratios of second virial coefficients are compared with recent theoretical estimations.

1. On the Miscibility of Chemically Identical Linear Homopolymers of Different Size, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (2003),44,503.

Using a molecular model, we found that a blend of chemically identical linear homopolymers is always miscible for any size disparity between chains, at *d* = 3; in agreement with previous theories. At *d* = 2; a novel result

was obtained, indicating a phase separation when the size disparity is higher than six times and the volume fraction of short chains is around 0.85. Increasing the size disparity the immiscibility window is increasing. This result strongly indicates that a way to observe demixing of chemically identical homopolymer is to increase the two-dimensional character of the chains like in the cases of strong adsorption or ultra-thin polymeric films. This observation will inspire further experiments of film blends of the same homopolymers having different size.

1. Comparison of the Stability of Blends of Chemically Identical and Different Homopolymers in the Bulk and in a Film M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys. (2003),119,4043.

We present a criterion of the stability of a polymeric blend of two species in terms of the three different interaction parameters between the same or different monomeric units. Long chain correlations among different chains are taken into account by including the contribution from all configurations having one loop. The special cases of chemically identical polymers of different size where all three interaction parameters become the same can be deduced and compared with that of different polymers. The stability limits of the system is analyzed in the three dimensional (3D) and in the two dimensional (2D) space in order to describe the behavior of a blend in the bulk and in a thin film where the 2D character of the chains is increased. Going from the 3D to the 2D case while the stability of a system of chemically identical homopolymers of different size decreases that of two different homopolymers increases but may decrease too.

1. Effective Interaction Parameter of Star/Star, Ring/Ring, and Ring/Linear Chemically Identical Blends C. Vlahos and M Kosmas Macromolecules (2004),37,9184.

 Using a molecular model which takes into account chain correlation between the same or different species in a polymer blend, we are able to predict the macroscopic properties of star/star, ring/ring, and ring/linear chemically identical blends. In particular, our analytical results explain the experimentally observed size expansion of the hydrogenated and deuterated ring chains in ring/ring blends and the Gaussian dimensions in linear/linear chemically identical blends. Moreover, we find that the nonmonotonic change of the effective interactions with an increase in f in star/star PB blends arises from the subtle differences in the molecular weights of the two species. Experimental indication that star/linear chemically identical blends with six arms are phase separated may be due to labeling effects. More experimental and theoretical attention should be paid to this important class of asymmetric materials.

1. An equation of state of melts of linear homopolymers M Kosmas C Vlahos C Tsironis European Polymer Journal (2005),41,2303.

We analyze the capability of the continuous Gaussian chain model to describe melts of linear homopolymer chains. We derive the equation of state of a system of *n* interacting chains by including long chain correlations by means of the one loop diagrams. These correlations which give rise to two combinations of the molecular parameters are found to be necessary for the proper quantiﬁcation of pressure–volume–temperature (*PVT*) behaviour of the melts. The adjustment of the value of the prefactor of the small density term which is in accord with the liquid character of polymeric melts lead to a complete agreement between the experimental results and the outcomes of the theory. The proper dependence on the molecular weight is also predicted and isotherms of narrow distribution polystyrenes of three diﬀerent molecular weights are used for the evaluation of the molecular parameters.

1. Diffusion in the presence of a pole: From the continous Gaussian to a discrete Lattice model E. Bakalis, C. Vlahos and M. Kosmas Physica A (2006), 360, 1.

 We have compared the continuous Gaussian model and its discrete counterpart on a lattice for the description of the 1-D diffusion of a probe molecule in the presence of a repulsive or an attractive pole. The two models show a qualitative equivalence. The structure of their properties is the same but for the quantitative approach of the two the right choice of the microscopic parameters has to be done. The discrete nature of the lattice model does not permit the average number of visits of the diffusant to the pole to increase beyond the number of steps of the walk, while in the Gaussian continuous model this increase can be unlimited. On the other hand, the weakness of the Gaussian model to be extended to higher dimension because of the non-existence of the non-ideal terms at the small-scale limit is saved in the lattice discrete model with the inherent minimum length of the lattice site. The latter is

extended to the dimension *d=* 2 where the effects of pole are found to be substantial for ﬁnite times. Extension of the application of the present lattice model to cases with interacting sets of points for description of diffusion in organized microstructures met in nanotechnology and biology is now possible.

1. Effects of the chain architecture on the miscibility of symmetric Linear/Linear and Star/Star polymer blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Macromolecules (2006),39,4235.

 The effects of chain architecture on the miscibility of polymer blends were studied by means of Monte Carlo simulations. Using the bond fluctuation model on a simple cubic lattice, we were able to simulate symmetric linear/linear and for the first timesstar/star blends with a moderate number of arms. The simulations were made at a volume fraction of occupied lattice sites *φ* = 0.5, which corresponds to dense polymer mixtures for this algorithm. In particular, we studied star/star blends with 4, 8, and 12 arms and the respective linear blends, all having the same total number of units equal to 121. The critical points for the different blends indicated that the miscibility increased greatly when the number of arms *f* was increased. Our results are in agreement with recent analytical findings.

1. A theoretical study of conformational properties of dendritic block copolymers of first generation M. Kosmas, C. Vlahos and A. Avgeropoulos J. Chem. Phys. (2006), 125, art no 094908.

We study a block copolymer dendrimer of the first generation which has different number of branches with differ- ent molecular weights in the two generations. Three different interaction parameters between the same or different monomeric units are used which affect as well the conformational properties of the polymer. The average sizes of the branches and pairs of branches have been determined and used to find three effective angles between one interior and one exterior branch in the same dendron two branches of the interior region and two exterior branches at different dendrons. The dependence of these angles which describe the penetration of the end groups in the interior and vacancies in the interior and the exterior regions on the molecular weights the number of branches and the interaction parameters is analyzed.

For repulsions while the three angles decrease on in- creasing the length *Na* of the interior branches because of their enhancing extension the increase of the length of the branches of the outside shell which do not have a common origin has as a result the increase of the three angles. Be- cause of this difference in the interior and exterior branches an opposite behavior is seen with the increase of the *ua* and *ub* repulsions also which decrease and increase the three angles, respectively. The forms of the variations of the two angles *Y* and *Z* which express angles between similar chain segments starting from the centre of the dendritic copolymer are similar and differs from that of the *X* angle between the two different kinds of branches.

1. Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of butadiene and isoprene with different microstructures S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Eftymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas and T. Giannopoulos Polymer (2007) 48, 652.

We report the synthesis of first generation dendritic homopolymers consisting of either poly(butadiene) (PB) of 1,4-microstructure or poly(isoprene) enriched in 3,4-microstructure (at least 55% PI3,4). The main aspect was the synthesis of polymers exhibiting high molecular and compositional homogeneity. The preparation of these materials was achieved via anionic polymerization techniques in combination with chlorosilane chemistry. The molecular characterization of the final dendritic materials was made via size exclusion chromatography (SEC), membrane osmometry (MO), dilute solution viscometry and 1H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, leading to the conclusion that they can be considered as model polymers. The conformational properties of the synthesized dendritic polymers were studied by means of analytical theory and Monte Carlo simulations using coarse graining models with the same number of segments. The radii of gyration and the length of the branches of zeroth and first generations were calculated via lattice, off-lattice algorithms, and renormalization group techniques. The theoretical findings were compared with the respective results of star polymers with the same functionality and equivalent branch lengths.

1. Effective interaction parameter of linear/star polymer blends and comparison with that of linear/linear and star/star blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys (2007), 126, 174904.

 In this paper, we presented the study of the microscopic parameters which control the miscibility of linearA/linearB, linearA/starB and starA/starB blends composed of two different types of units A and B. Using the Bond Fluctuation Model we were able to study linear/star and star/star blends with *4, 8,* and *12* arms and the respective linear/linear blends, all having the same total number of units *73* and *121*. We found that *χeff* interaction parameter between dissimilar units A and B is higher in the case of linear/linear blends. *χeff* has a lower value for the corresponding linearA/starB blends with the same molecular weight and also has the lowest value for the corresponding starA/starB blends with the same number of arms. By increasing the molecular weight of polymer chains, *χeff* decreases for all blends. By increasing the temperature of the system, blends come into the spinodal regime and separate in two different phases. We found that linearA/starB blends are more miscible than the corresponding linear/linear blends, which is in agreement with recent experimental and analytical results. Respectively, we found that linearA/starB mixtures are less miscible than starA/starB blends, a result which is also verified by theoretical findings. In linear/star blends, linear chains are more expanded due to the lower proportion of heterocontacts they undergo, compared to the linear chains of the corresponding linear/linear blends with the same molecular weight. On the other hand, in linearA/starB blends, star chains contract more compared to star chains in the corresponding starA/starB binary blends.

1. Monte Carlo of star/linear and star/star chemically identical blends. P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Journal of Physics Condensed Matter (2007),19,466111.

 In this paper we studied the effect of the architecture and the size asymmetry on the miscibility of chemically identical star/linear and star/star mixtures via MC simulations by using the BFM. Our results are in agreement with the findings of the analytical theories and with those obtained experimentally in the case of PS chemically identical blends. However, our findings are in disagreement with experimental results for PB mixtures. Since the only difference between PS and PB blends is the strength of the excluded volume interactions, the different behavior of PB blends may not be attributed to the architectural or the size asymmetry. The excluded volume interactions *u* between units in PB chains may be smaller due to the absence of the phenyl groups presented in PS polymers. Thus, the labeling effect and small differences in the molecular weights in PB blends may introduce a significant contribution to these smaller excluded volume interactions, and could lead to the different behavior of PB blends. Further experimental work is needed to clarify the observed differences between PS and PB blends.

1. Conformational properties of dendritic homopolymers with interacting branching points P. Efthymiopoulos, M. Kosmas, C. Vlahos and L. Gergidis Macromolecules (2007), 40, 9164.

Employing excluded volume interactions between the branching points we describe the conformational properties of dendritic homopolymers of *g* generations in terms of *g*, the molecular weight *N* of each branch, the quality of the solvent and the functionalities *fc* and *f* of the core and the branching points. In the limit of large *N* first order perturbation theory in the interaction parameter *u* is enough to describe properly the dendritic nature even for large number of generations and functionalities. The dependence on the microscopic parameters of the onset of dendritic behavior has been analyzed. The dendritic character starts earlier at smaller number of generations when the branch molecular weight *N* is smaller, when the solvent is of better quality with larger *u* or when the functionalities *fc* and *f* are larger. The interior branches are more extended and this extension is bigger for larger numbers of generations, better quality of the solvent and larger functionalities. Effective angles between symmetrical points on different dendrons are employed for the first time to the study of dendritic homopolymers and reveal that the vacancies in the interior are larger than those in the exterior, both of them increasing on increasing *g* or *u*. Increasing the functionalities of the dendritic polymer the extension of the branches becomes larger leading also to larger segregation of dendrons and vacancies. Increasing the molecular weight of each branch the total excluded volume effects become weaker and the segregation of the dendrons decreases.

1. Off lattice Monte Carlo simulations of AB hybrid dendritic star copolymers L. Gergidis, O. Moultos, C. Georgiadis, M. Kosmas, C. Vlahos Polymer (2009),50,328.

 The conformational properties of HDS copolymers, which combine the characteristics of dendrimers with those of flexible star polymers, were studied with Off Lattice Monte Carlo simulations. We found that the star units’ density profile is a concave function with respect to the distance *r* from the HDS central unit. Star monomer depletion near the dendrimer surface is not observed, as in the case of “hairy spheres”, due to the small number of generations of our dendritic blocks.

The conditions under, the star branches' free ends concentrate at distance smaller, equal to or higher than the square root of the mean square radius of gyration of the dendritic head, are defined for different macroscopic states. We also found that the number and length of the star branches has a small effect on the conformation of the dendrimer block.

The shape of the HDS copolymer changes from “tadpole like” to almost spherical when the number of star arms increases. HDS shape is more spherical in comparison with the dendritic block’s shape, for star arm lengths exceeding 30% of the total dendritic arm length.

1. Theoretical study on the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvents P. Efthymiopoulos, C. Vlahos, M. Kosmas Macromolecules (2009),42,1362.

 Our study of the conformational properties of dendritic homopolymers is extended to linear dendronized polymers (LDPs) made of a backbone and grafted dendrons of different chemical nature. The changeable shape and size of the LDPs makes them very promising to a variety of potential uses. The systematic variation of the quality of the solvent for both the dendrons and the backbone reveal important behaviors which are also affected by the rest “topological” parameters. The expansion factor and the extension of the backbone is strongly depended on the quality of the solvent of the dendrons. It is large in a common good solvent where the backbone is forced to elongate on increasing *g* and the grafting density of the dendrons. It is slightly smaller in a dendron selective solvent while in a backbone selective solvent the attractions between the dendron segments causes the collapse of LDP. The backbone spacer’s expansion factor shows a symmetrical dependence on the position along the backbone with the central spacers being more affected than the side ones. A similar behavior is observed for the grafted dendrons the extension of which give as a picture of the profile and the perpendicular diameter of the LDP. It decreases or increases by moving from the backbone’s center to the ends in a common good or in a backbone selective solvent respectively. By choosing specific structural characteristics and solvent environment we can obtain fluctuations in the longitudinal structure of the LDP. In a good solvent the LDP can be described as an elongated cylinder or a prolated ellipsoid while the extension of the dendrons is increasing on increasing *g*, *f* and *n* or on decreasing *N*b, with this expansion being much smaller than the corresponding expansion factor of the backbone. The LDP’s aspect ratio in a good solvent reveals that its cylindrical geometry is reached at smaller values of *g* for larger *f* or grafting densities. In a backbone selective solvent the LPD collapses and adopts a spherical shape after a certain value of *g* or *n*.

1. Brownian dynamics simulation on self-assembly behavior of H-shaped copolymers and terpolymers. C. Georgiadis, O. Moultos, L. Gergidis and C. Vlahos Macromolecules (2010), ,

 The micellization behavior of H-shaped copolymers and terpolymers are studied with Brownian dynamics simulations at the reduce temperature *T\*=*1.8. Our results come to promote and refine the experimental findings of Hadjichristidis group8,9 and can be summarized as follows: symmetric H-shaped copolymers with a large weight fraction of solvophobic units ( ≥ 60% ) form micelles with a preferential aggregation number. Those with smaller ( ≥ 10%) solvophobic content form micelles with varying aggregation number while the rest H-shaped copolymers with solvophobic units fraction ( ≤ 10% ) do not aggregate at this temperature. The asymmetric H-shaped copolymers form micelles with preferential aggregation number at smaller ( ≥ 50% ) solvophobic content and do not aggregate at solvophobic fraction (<< 10%). These regimes are in qualitative agreement with experiment. We found that the H-shaped terpolymers form micelles with higher aggregation numbers compared to the respective H-shaped copolymers. When the chemical mismatch between solvophilic A and C units increases the symmetric H-shaped terpolymers with long arms form Janus like micelles. Those with small arm length aggregate to micelles with a multi-compartment corona.

1. Brownian Dynamics Simulations on the self-assembly behavior of AB hybrid Dendritic-Star copolymers, Georgiadis C., Moultos O., Gergidis L.N.*,*Vlahos C. Langmuir (2011) 27,835.



The micellization behavior of amphiphilic Hybrid dendritic-star copolymers containing up to three solvophilic dendritic arms and one, two or three solvophobic linear branches was studied with Brownian dynamics simulations. For copolymers with the same total molecular weight and solvophobic/solvophilic ratio r, we found that the cmc values of hybrid dendritic-star copolymers with one solvophilic dendritic arm are proportional to the number of linear arms. cmc also increases with the increase of the number of dendritic branches. The linear diblock copolymers have the lowest cmc values in comparison with the respective ones of hybrid dendritic-star copolymers. Between copolymers with different architecture the preferential aggregation number follows the inequality Np linear A15B30 > Np linear-dendritic D1G2S2 B30 > Np linear-dendritic D1G3S1B30 > Np dendritic-star D2G2S1B30 > Np star (A4)4B30 > Np dendritic-linear-dendritic D1G2S1(B30)D1G2S1 > Np H-shaped (A4)2B30(A4)2 reflecting the difference in steric interactions between solvophilic units in the corona, and the change in the free energy *gpack*, associated with constraining the end or both of the solvophobic parts to lie on the periphery of micelle core. The simultaneous increase of the number of dendritic and linear arms leads the formation of micelles with widely distributed aggregation numbers. Aggregates with small aggregation number form spherical micelles while those with higher *Np* form worm-like micelles. The reason is that the units of the two or three solvophobic linear arms, in the latter case, can be concentrated in one, two or three aggregative domains and therefore non spherical micelles can be formed.

1. Self-Assembly Behavior of Thermoresponsive Bis-Solvophilic Linear Block Terpolymers: A simulation Study O. Moultos, L. Gergidis, C. Vlahos\* Macromolecules 2012,45,2570.

The micellization behavior of linear ABC terpolymers containing a solvophobic block in the middle, accompanied with solvophilic and thermoresponsive blocks at the ends, was studied by means of Brownian dynamics simulations. The effects of the length of the thermoresponsive moiety on the shape and size of aggregates, formed as the temperature of the solution reduces and solvent progressively becomes bad for the thermoresponsive block, were studied in detail. Analysis of the radius of gyration of the thermoresponsive block of single chain terpolymers revealed the existence of different crossover solution temperatures, *T\**=2.4 and *T\**=2.0, corresponding to the formation of loose aggregates and regular micelles. At both temperatures, as the length of thermoresponsive block increases, we found a shape transition from spherical to segmented worm-like and back to spherical loose aggregates or micelles.

Our results are in qualitative agreement with the experimental findings on star ABC terpolymers with one hydrophilic and two hydrophobic branches. Walther et al. studied similar linear ABC terpolymers and observed a shape transition of micelles from spherical to segmented worm-like, as the length of thermoresponsive block increases. Our analysis on their terpolymer Kuhn lengths, and our simulation results, may suggest that in order the PEO-PnBuA-PNiPAAm terpolymers to reach the full shape transition from spherical to segmented worm-like and back to spherical micelles, longer thermoresponsive length PNiPAAm blocks are needed.

1. Dendritic Brushes under Good Solvent Conditions: A Simulation Study L. Gergidis, A. Kalogirou and C. Vlahos Langmuir 2012, 28, 17176.

The structure of polymer brushes, formed by dendrons up to the third generation with functionalities *F*=3, 4 and different spacer lengths *S*,were studied by means of Brownian dynamics simulations under good solvent conditions. The distribution of polymer units, the free-ends, the dendrons centers of mass, the units of each dendritic generation and the radius of gyration and its components, necessary for the understanding of the internal stratification of brushes, were calculated. At high grafting densities we found that the packing of dendrons leads to a uniform plateau like distribution of the monomer unit density. This implies an intrabrush segregation of dendrons having contributions that belong to different subpopulations. For brushes formed by first gereration dendrons the first population contains dendrons with weakly extended spacers (short dendrons) and the second population contains dendrons with fully stretched spacers (tall dendrons). In addition, the enormous increase of the dendron spacer length leads to a new kind of dendron population with increased expansion along the *z*-axis. Simulation results showed that an increase of dendron generation from G1F3S10 to G2F3S10 leads to the increase of the number of dendron populations from short and tall dendrons to short, intermediate-height and tall dendrons inside the brush. In good solvent conditions we have confirmed that the span expressed by the root to end distance *R* and the height of the brush *H* obeys the following scaling laws *R~n1/3G2/3Sδ-2/3*, *H~M1/3N2/3s-1/3* as proposed by Kröger et al. and Polotsky et al. in their theoretical investigations.

29) Dendritic Brushes under Theta and Poor Solvent Conditions. L. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos and C. Vlahos J.Chem. Phys. 2013, 139, 044913.

The structure and the internal stratification of polymer brushes formed by dendrons up to the third generation with different functionalities and spacer lengths were studied for the macroscopic states of theta and poor solvents. The probabilities of finding any dendron unit, the dendron free ends, and the dendrons centers of mass at distance *z* perpendicular to the substrate surface as well as the radii of gyration distribution and the spacer back folding probabilities have been calculated for different grafting densities. For high grafting densities we observed a small decrease in the height of the brush as the solvent quality decreases. The internal stratification in theta solvent was similar to the one we found in good solvent. Namely, for brushes formed by first gereration dendrons two populations containing short dendrons with weakly extended spacers and tall dendrons with fully stretched spacers were found. In addition, the enormous increase of the dendron spacer length leads to a new kind of dendron population with increased expansion along the *z*-axis. An increase of dendron generation from G1F3S10 to G2F3S10 leads to the increase of the number of dendron populations from short and tall dendrons to short, intermediate-height and tall dendrons inside the brush. The increase of the functionality affects the number of short and collapsed dendrons leaving unaffected the types of dendrons population. The differences increase as the grafting density decreases and single dendron populations were evident in theta and poor solvent. The scaling dependence of the height of the dendritic brush at high density brushes for both solvents were found to be in good agreement with existing analytical results.

In poor solvent, the decrease of grafting density led to the following morphological patterns: (i) an inverted solvent micelle, where the solvent molecules are separated from the polymer units forming few domains (holes) inside the brush, (ii) a lamellae polymer micelle and (iii) a spherical micelle, where the grafted chains overlap and collapse in spherical groups. In addition to these structures the trivial individual mushroom micelle at very low grafting density was also observed. Phase diagrams for pinned micelles formation from scaling theory do not exist for dendritic brushes. We have verified that simple geometric arguments can predict the formation of some pinned micelles.

30) Micellization Properties of Θ-Shaped, Figure-Eight-Shaped and Linked Rings Copolymers. A. Kalogirou ,O. Moultos, L. Gergidis, and C. Vlahos Macromolecules, 2014, 47, 5851.

 The micellization behavior of double cyclic copolymers is studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. In particular, we studied Θ-shaped copolymers with one and two solvophobic subchains, homo and mikto figure-eight-shaped copolymers, where the building rings were homopolymers or symmetric diblock copolymers, and homo- and mikto-linked rings copolymers. The properties aggregation number and the shape of the micelle. We found that for the same solvophilic and solvophobic contents the Θ-shaped copolymers with two solvophobic subchains have higher cmc than the respective Θ-shaped copolymers with one solvophobic subchain. The cmc of mikto figure-eight-shaped copolymers was higher than the respective cmc value of homo figure-eight-shaped, in full agreement with the experimental findings of Isono et al.9 Similarly, the mikto-linked rings have higher cmc than the homo-linked rings copolymers, and both have higher cmc than the figure-eight-shaped and Θ-shaped copolymers. Additionally, it is shown that the Θ-shaped copolymers form micelles with preferential aggregation number. The shape of these micelles is spherical with elongated spherical cores. The homo figure-eight-shaped copolymers also form spherical micelles with preferential aggregation number and elongated spherical cores, while the mikto figure-eight-shaped and the linked rings copolymers form wormlike or super structured micelles with wide aggregation numbers. Our results were directly compared with experimental findings of Fan et al. and Isono et al. Further experimental and theoretical studies are required for the elucidation of the role of multiring architecture on the micellization properties of copolymers.

31) Entropic Effects in Mixed Micelles Formed by Star/Linear and Star/StarAB Copolymers. O. Moultos, L. Gergidis, A. Kalogirou, and C. Vlahos J. Polymer Science Part B 2015, 53, 442. (**Η Εργασία αυτή έγινε εξώφυλο στο περιοδικό**)

The entropic effects in comicellization behavior of amphiphilic AB copolymers differing in chain architecture of solvophilic A or solvophobic B parts are studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. In particular, we studied linear/star, and star/star mixtures. The properties of interest are the critical micelle concentration, the mean aggregation number, the shape of the micelle which is expressed by the shape anisotropy, the thickness of the corona and the solvophobic core radius. The simulation results revealed that the cmc for linear/star mixtures shows a positive deviation from the ideal behavior while in star/star and linear A63B30/star A63(B10)3 mixtures where the constituent copolymers differ in the architecture of solvophobic part the deviation is within the simulation uncertainty. The interaction parameters obtained from the activity coefficients could be attributed to the effective interactions between copolymers originated from the architectural asymmetry. These interactions are higher in the case of linear/star mixtures (*u*≈0.6) and lower in star/star mixtures (*u*≈0.1). These values are in qualitative agreement with Vlahos and Kosmas7-9 analytical results for chemically identical blends. The effective interactions decrease slightly the micelles preferential aggregation number in linear/star mixtures while for the other mixtures the micelles preferential aggregation number can be satisfactorily predicted by the mixing rule. The calculation of radial distribution functions and the snapshot analysis reveals that the solvophilic parts of the copolymer chains are non-randomly mixed in the corona in all mixtures. Further theoretical and experimental studies are needed to clarify the issue of effective interactions, arising from the size and architectural asymmetry, on the micelle formation.

32) Entropic effects, shape, and size of mixed micelles formed by copolymers with complex architectures A. Kalogirou, L. Gergidis, O. Moultos and C. Vlahos Phys. Rev. E 2015 ,92, 052601.

The entropic effects on the comicellization behavior of amphiphilic AB copolymers arising from the size asymmetry of solvophilic A parts were studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. In particular, we studied star(A16)4B30/star (A8)4B30 mixtures where the molecular weight of the solvophilic arm of (A16)4B30 copolymer is twice compared to the respective arm of the (A8)4B30. The properties of interest are the critical micelle concentration, the mean aggregation number, the shape of the micelle which is expressed by the shape anisotropy, the thickness of the corona and the solvophobic core radius. The simulation results revealed that the cmc values show a positive deviation from the ideal behavior. The interaction parameter *u*≈0.5 obtained from the activity coefficients could be attributed to the effective interactions between copolymers originated from the size asymmetry. This value lies between the previously findings for the effective interaction for the linear A63B30/star (A21)3B30 (*u*≈0.6) and star (A32)2B30/star (A16)4B30 (*u*≈0.1) mixtures arising only from architectural asymmetry between copolymers. The effective interactions slightly decrease the micelles’s preferential aggregation number. The calculation of radial distribution functions *g(r)* and the snapshot analysis reveal that the solvophilic parts of the copolymer chains are non-randomly mixed in the corona. In addition, we studied star/H-shaped mixtures where the individual constituents form micelles with preferential and wide aggregation numbers and homo linked-rings/linear mixtures where the individual constituents form wormlike and spherical micelles.

In the case of star (A60)2B30/H-shaped (A30)2B30(A30)2 mixtures our simulation results indicate that in mixtures with H-shaped molar fraction *[XH-shaped]*=0.75 the mass distribution remains monotonic and mixed micelles with wide aggregation numbers are formed. For mixtures having *[XH-shaped]*=0.50 the mass distribution forms almost a plateau and then decays slowly. Further decrease of H-shaped molar fraction, *[XH-shaped]*=0.25, leads the formation of micelles with preferential aggregation number.

The pure homo linked-rings solution forms wormlike micelles with high aggregation number while the smaller micelles are elongated spheres. Mixtures containing 10 and 20% linear diblock copolymers which have the same molecular weight with linked-rings copolymer form micelles similar to those of the pure linked-rings. For mixtures having *[Xlinear]*=0.50, the preferential micelles are spherical while wormlike micelles are formed for slightly higher aggregation numbers.

33) Complexation of Polyelectrolyte Micelles with Oppositely Charged Linear Chains. A. Kalogirou, L. Gergidis, K. Miliou and C. Vlahos J. Phys. Chem. B 2017 , 121, 1982-1991.

The formation of interpolyelectrolyte complexes (IPECs) from linear AB diblock copolymer precursor micelle and opposite charged linear homopolymers C was studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. Mixtures of (i) linear A18B16 diblock copolymers / C3 homopolymers (ii) linear A18B16 diblock copolymers / C5 homopolymers and (iii) linear A12B16 diblock copolymer /C5 were studied in detail for two different Bjerrum lengths. All beads of the linear polyelectrolyte (C) are charged with elementary quenched charge +1e while in diblock copolymer only the solvophilic (A) type beads have quenched charge -1e. The properties of interest were the mean aggregation number of charged micelles, the shape of the micelle, the size of the core and of the whole micelle before and after complexation. Additionally, the mean number of linear polyelectrolyte chains, lying on micelle’s corona and the density profiles both for diblock copolymer and linear polyelectrolyte units were also calculated. The ratio of positive to negative charges *Z+/-* of the mixture and the relative length of charged moieties *r* determine the size of IPECs. Our findings showed a non-monotonic variation of the IPECs size with *Z+/-* . For small *Z+/-* values the IPECs retain the size of the precursor micelle while at larger *Z+/-* values the IPECs sizes decrease due to the contraction of the corona and then increase since the aggregation number of the micelle increases. The minimum size of IPEC was obtained at lower *Z+/-* values when the length of the hydrophilic block of the linear diblock copolymer decreases. Our findings are in agreement with experimental results11. At smaller Bjerrum length we obtain the same trends but for smaller *Z+/-* values. The linear homopolymer units are distributed throughout the corona.

34) Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes under Theta Solvent Conditions K. Miliou, L. Gergidis, and C. Vlahos J. Polymer Science Part B 2017,55, 1110-1117.

The conformational properties of brushes formed by polyelectrolyte star polymer chains tethered on a planar surface under theta solvent conditions were studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. The diagram of states characterized by different degree of condensed counterions inside the brush volume, the spacer stretching, and grafting density was constructed for salt free solutions. In general there is an agreement with the respective state diagram of Borisov and Zhulina15. The only deviation is being observed in the location of the osmotic regime OB. In the state diagram produced from the present simulation study the osmotic regime appears for values of the ratio *F /* *α*-1/2 *lB* -1 much larger than unity, which is the threshold of counterion localization. In the Borisov-Zhulina state diagram the greater part of the osmotic regime OB is located below the threshold value. The theoretical results for the height of the brush *H* formed by polyelectrolyte star chains with small functionality *F* in theta solvents for the charged and the osmotic regimes follow the scaling relations *H*~ *α*2 *lB F1.88S3s-1* and *H*~ *α*1/2 *F0.44S* respectively. For the charged brush regime the simulation results fully support the theoretical values for the scaling exponents except for the star chains functionality *F* exponent. For the osmotic regime a good agreement with the scaling results was obtained for the exponent of the star chain spacer length *S*. All exponents in our simulations were obtained from star brushes having the same percentage of condensed counterions inside the brush volume.

35) Polyelectrolyte Micelles in Salt Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential. K. Miliou, L. Gergidis, and C. Vlahos Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2018, DOI: 10.1002/polb.24608

The structural and electrical characteristics of polyelectrolyte micelles formed by diblock copolymers with one charged block and one solvophobic block are studied by means of molecular dynamics simulations with Langevin thermostat. In particular, micelles formed by A5B30, A10B30 and A20B30 with varying ratio of charged A units *α*=1, 0.4, 0.2 at different Bjerrum lengths *lB*=1*σ* and 0.1*σ* were studied using the Primitive model. The properties of interest are the mean aggregation number, the shape, the electrical potential as a function of the distance of the micelle’s center of mass and the zeta potential. We have extended the traditional definitions of the inner and outer Helmholtz shells arising from the assumptions that the electric double layer is formed from sharp interfaces with fixed uniform charges in order to describe surfaces which are soft and diffuse as in the micelle corona. We found that for partially charged short A blocks the micelle mass distribution function with respect to the aggregation number *N* is at least bimodal indicating the coexistence of small and large micelles in agreement with theoretical and experimental findings12-15. The zeta potential is not a monotonic function of the length of the charged block *NA*. More complex is the behaviors of zeta potential with respect to the ratio of the charged A units *α*. For micelles formed by A5B30 and A10B30 copolymers zeta potential decreases as the ratio *α* decreases while for A20B30 copolymers the variation is not monotonic. The value of zeta potential corresponding to *α*=0.4 is the highest among the other two values *α*=0.2 and 1 for both Bjerrum lengths. From the comparison of zeta potential values between micelles formed by A5B30, A10B30 and A20B30 diblock copolymers it is verified that if the ratio between the percentages of the confined counterions is less than 1.11, then the zeta potential increases as the length of charged block increases. For values of the ratio greater than 1.11 the trend is reversed and zeta potential decreases as *NA* increases.

Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Πανεπιστημιόπολις Δουρούτης 45110 Ιωάννινα.

 Τηλ : 2651008430, Fax : 2651008798,

 E-mail : cvlahos@cc.uoi.gr

**Κωνσταντίνος Βλάχος**

**Προσωπικές**

**Πληροφορίες**

* Ημερομηνία γέννησης : 15 Ιανουαρίου 1960
* Τόπος γέννησης : Ναύπλιο
* Οικογενειακή κατάσταση : Έγγαμος, πατέρας δύο παιδιών
* Στρατιωτική Θητεία : 1989-1990 (19 μηνών ,ειδικός επιστήμονας)

**Εκπαίδευση**

* 1977-1982 Πτυχίο Χημείας από το Χημικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με βαθμό "Λίαν Καλώς"
* 1984-1989 Διδάκτορας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων με βαθμό " Άριστα"
* 1991-1991 Μεταδιδακτορικός Ερευνητής στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (8 μήνες)
* 1991-1993 Μεταδιδακτορικός Ερευνητής στα Τμήματα Φυσικοχημείας των Πανεπιστημίων UNED και COMPLUTENSE της Μαδρίτης.
* 1993- 2001 Μεταδιδακτορικός Ερευνητής στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών
* 2001- 2006 Λέκτορας στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
* 2006 - Επίκουρος Καθηγητής στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
* 2009-2012 Μόνιμος Επίκουρος Καθηγητής στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
* 2012-2018 Αναπληρωτής Καθηγητής στο Εργαστήριο Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

**Διδακτορική**

**Διατριβή**

* Επίδραση της αρχιτεκτονικής των πολυμερών στις ιδιότητες διαμόρφωσης των αραιών τους διαλυμάτων.

**Διακρίσεις**

* Εισαγωγή με Υποτροφία στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.
* Ειδικός Μεταπτυχιακός Υπότροφος (ΕΜΥ) για τέσσερα έτη (1984-1988), κατόπιν επιλογής.
* Υπότροφος της Ισπανικής Κυβέρνησης, στα πλαίσια του

προγράμματος "Estancias Temporales de Cientificos y Tecnologos Extranjeros en Espana " κατόπιν επιλογής.

* Υποτροφία από την Ευρωπαϊκή Κοινότητα για το Saclay της Γαλλίας στα πλαίσια του προγράμματος "Human Capital and Mobility Programm" (διάρκειας ενός έτους. Η υποτροφία δε χρησιμοποιήθηκε), κατόπιν επιλογής.
* Reviewer στα περιοδικά Macromolecules, Polymer, Langmuir, European Polymer Journal, Physical Journal E: Soft Matter, Biomacromolecules, Physical Chemistry, BBA - General Subjects.

 **Αξιολογητής Έρευνας**

* Ministry of Education of Poland
* GRNET

**Επαγγελματικές Δραστηριότητες**

* Διευθυντής του Τομέα Φυσικοχημείας του Τμήματος Χημείας Π.Ι 2017-

**Μέλος**

**Επιστημονικών**

**Εταιριών**

* Μέλος της Ένωσης Ελλήνων Χημικών
* Μέλος της Ελληνικής Εταιρίας Πολυμερών

**Γλώσσες**

* Αγγλικά (Πολύ Καλά)
* Ισπανικά (Μέτρια)

**Ερευνητικά**

**Ενδιαφέροντα**

* Μελέτη ιδιοτήτων διαμόρφωσης των αραιών διαλυμάτων ομοπολυμερών και κατά συστάδες συμπολυμερών με αναλυτικές μεθόδους (Renormalization Group Theory) και υπολογιστικές μεθόδους (Monte Carlo Simulations)
* Μελέτη της προσρόφησης των πολυμερών σε διαπερατές και μη διαπερατές αλληλοεπιδρώσες επιφάνειες
* Μελέτη Τηγμάτων και Μιγμάτων πολυμερών με αναλυτικές και υπολογιστικές μεθόδους.
* Μελέτη Μικκυλίων συμπολυμερών με υπολογιστικές Μεθόδους (Μοριακή Δυναμική).
* Μελέτη διαμόρφωσης πεπτιδίων με ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής).
* Μελέτη Πολυηλεκτρολυτών με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.
* Μελέτη Βουρτσών πολυμερών και πολυηλεκτρολυτών (polymer brushes) με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής.

**Ερευνητικά**

**Προγράμματα**

Συμμετοχή στα παρακάτω ερευνητικά προγράμματα

* ΠΕΝΕΔ 1995 " Μικτόκλωνα Αστεροειδή Συμπολυμερή Στυρενίου Ισοπρενίου του τύπου ΑnBn με την βοήθεια Πολυολών Καθορισμένης Γεωμετρίας".
* ΕΠΕΤ ΙΙ Ανθρώπινα Δίκτυα Διάδοσης της Επιστημονικής και Τεχνολογικής Γνώσης " Δίκτυο Πολυμερών –POLNET " 1996-1998.
* Ελληνοϊσπανική Συνεργασία. " Πολυμερή Σχήματος Αστέρα τύπου MIXED ARM. Δομική Μελέτη και Συμβατά Υλικά. " 1997-1999.
* ΕΠΕΑΕΚ " Επιστήμη Πολυμερών και Εφαρμογές της " 1998-1999.
* ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ Πυθαγόρας 1 " Πειραματική και Θεωρητική μελέτη δενδριτικών Πολυμερών " 2004-2006.
* ΕΠΕΑΕΚ ΙΙ Πυθαγόρας 2 " Σύνθεση και θεωρητική μελέτη γραμμικών και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυπεπτιδίων" 2005-2006.
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS, “Simulation of polyelectrolytes self assembly” project ID pr001047-PolyelecSim. 2015-2016 (Επιστημονικά Υπεύθυνος)
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS, “Simulation of polyelectrolyte star polymers” project ID pr002034- Polyelectrolyte\_Star\_Polymers.. 2016-2017 (Επιστημονικά Υπεύθυνος)
* Greek GRNET in the National HPC facility, ARIS,” Polymer Brushes and the interaction with opposite charged micelles” project ID pr004032- Polymer\_Brushes. 2017-2018 (Επιστημονικά Υπεύθυνος)

**Πρωτότυπες**

 **δημοσιεύσεις**

1. Effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (1984),25,1607.
2. Conformational properties of regular comb polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, J. Phys. A: Math. Gen (1987),20,1471.
3. On the polydispersity of star macromolecules, M. Kosmas,

C. Vlahos, N. Hadjichristidis, Macromolecules (1991), 24, 5727.

1. Conformational properties of AxBy star copolymers, C. Vlahos, A. Horta and J. Freire, Macromolecules, (1992),25,5974.
2. Conformational properties of the diblock copolymers: Monte Carlo calculations and comparison with the renormalization group predictions, C. Vlahos, A. Horta, L. Molina and J. Freire, Macromolecules, (1994),27,2726.
3. Monte Carlo calculations of miktoarm star copolymers C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis and J. Freire, Macromolecules, (1995),28,1500.
4. Conformational properties of Ring AB diblock copolymers, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, M. Kosmas, A. Rubio and J. Freire. Macromolecules, (1995),28,6854.
5. Conformation of A2B and A3B miktoarm star copolymers in dilute solutions, C. Vlahos, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, A. Rey and J. Freire Macromolecules (1996),29,5599.
6. Second Virial Coefficient of AxBy Miktoarm Star Copolymers in Common Θ, Common Good, and Selective Solvents, C. Vlahos and N. Hadjichristidis, Macromolecules (1998),31,6691.
7. Asymmetric Star Polymers. Synthesis and Properties, N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, E. Iatrou and C. Vlahos, **invited review article**, Advances in Polymer Science (1999),142,71.
8. Sizes and Second Virial Coefficients of Miktoarm Star Polymers. A. Rubio, P. Brea, J. Freire and C. Vlahos, Macromolecules (2000),33,207
9. On the Miscibility of Chemically Identical Linear Homopolymers of Different Size, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (2003),44,503.
10. Comparison of the Stability of Blends of Chemically Identical and Different Homopolymers in the Bulk and in a Film M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys. (2003),119,4043.
11. Effective Interaction Parameter of Star/Star, Ring/Ring, and Ring/Linear Chemically Identical Blends C. Vlahos and M Kosmas Macromolecules (2004),37,9184.
12. An equation of state of melts of linear homopolymers M Kosmas C Vlahos C Tsironis European Polymer Journal (2005),41,2303.
13. Diffusion in the presence of a pole: From the continous Gaussian to a discrete Lattice model E. Bakalis, C. Vlahos and M. Kosmas Physica A (2006), 360, 1.
14. Effects of the chain architecture on the miscibility of symmetric Linear/Linear and Star/Star polymer blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Macromolecules (2006),39,4235.
15. A theoretical study of conformational properties of dendritic block copolymers of first generation M. Kosmas, C. Vlahos and A. Avgeropoulos J. Chem. Phys. (2006), 125, art no 094908
16. Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of butadiene and isoprene with different microstructures S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Eftymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas and T. Giannopoulos Polymer (2007) 48, 652.
17. Effective interaction parameter of linear/star polymer blends and comparison with that of linear/linear and star/star blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys (2007), 126, 174904
18. Monte Carlo of star/linear and star/star chemically identical blends. P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Journal of Physics Condensed Matter (2007),19,466111.
19. Conformational properties of dendritic homopolymers with interacting branching points P. Efthymiopoulos, M. Kosmas, C. Vlahos and L. Gergidis Macromolecules (2007),40,9164.
20. Off lattice Monte Carlo simulations of AB hybrid dendritic star copolymers L. Gergidis, O. Moultos, C. Georgiadis, M. Kosmas, C. Vlahos Polymer (2009),50,328.
21. Theoretical study on the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvents P. Efthymiopoulos, C. Vlahos, M. Kosmas Macromolecules (2009),42,1362.
22. Brownian dynamics simulation on self-assembly behavior of H-shaped copolymers and terpolymers. C. Georgiadis, O. Moultos, L. Gergidis and C. Vlahos Macromolecules (2010) ,43,6903.
23. Brownian Dynamics Simulations on the self-assembly behavior of AB hybrid Dendritic-Star copolymers, Georgiadis C., Moultos O., Gergidis L.N.*,*Vlahos C. Langmuir (2011) 27,835.
24. Self-Assembly Behavior of Thermoresponsive Bis-Solvophilic Linear Block Terpolymers: A simulation Study O. Moultos, L. Gergidis, C. Vlahos\*Macromolecules 2012,45,2570.
25. [Dendritic Brushes under Good Solvent Conditions: A Simulation Study L. Gergidis, A. Kalogirou and C. Vlahos Langmuir 2012, 28, 17176.](http://pc-192.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/28.pdf)
26. [Dendritic Brushes under Theta and Poor Solvent Conditions. L. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos and C. Vlahos J.Chem. Phys. 2013, 139, 044913](http://pc-192.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/29.pdf).
27. Micellization Properties of Θ-Shaped, Figure-Eight-Shaped and Linked Rings Copolymers. A. Kalogirou ,O. Moultos, L. Gergidis, and C. Vlahos Macromolecules, 2014, 47, 5851.
28. [Entropic Effects in Mixed Micelles Formed by Star/Linear and Star/StarAB Copolymers  O. Moultos, L. Gergidis, A. Kalogirou,  and C. Vlahos](http://pc194.chem.uoi.gr/sites/default/files/cvlahos_puplications/31.pdf)  J. Polymer Science Part B 2015, 53, 442
29. Entropic effects, shape, and size of mixed micelles formed by copolymers with complex architectures A. Kalogirou, L. Gergidis, O. Moultos and C. Vlahos Phys. Rev. E 2015 ,92, 052601,
30. Complexation of Polyelectrolyte Micelles with Oppositely Charged Linear Chains. A. Kalogirou, L. Gergidis, K. Miliou and C. Vlahos J. Phys. Chem. B 2017 , 121, 1982-1991.
31. . Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes under Theta Solvent Conditions K. Miliou, L. Gergidis,  and C. Vlahos  J. Polymer Science Part B 2017,55, 1110-1117.
32. Polyelectrolyte Micelles in Salt Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential .  K. Miliou, L. Gergidis,  and C. Vlahos Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2018, DOI: 10.1002/polb.24608
33. Directed Motion of a Polyelectrolyte Micelle along Tethered Chains of Oppositely Charged Polyelectrolyte Brush K. Miliou, L. N. Gergidis and C. Vlahos, Journal of Polymer Science: Part B Polymer Physics 2019 , 57, 621-631. (Cover Image)
34. Mixed brushes consisting of oppositely charged Y-shaped polymers in salt free, monovalent and divalent salt solutions. K. Miliou, L. N. Gergidis and C. Vlahos Journal of Polymer Science 2020 DOI 10.1002/pol.20200141
35. Micellization through complexation of oppositely charged diblock copolymers: Effects of composition, polymer architecture, salt of different valency, and thermoresponsive block.Gioldasis C, Gergidis LN, Vlahos C J Polym Sci. 2021,59, 191–204.
* **Publication Νο 31 became cover in *Journal of Polymer Sci****. :****Polymer Physics Part B.***( See publications file )

**Research quality characteristics**

Impact factors according to ISI of year 2017

Macromolecules 5.835 15 publications

J. Chem. Phys. 2.965 4 publications

Polymer 3.740 4 publications

Eur. Polym J. 3.531 1 publication

J. Phys.Cond. Matter. 2.649 1 publication

Physics A: Math and Gen 1.857 1 publication

Physical Chem. B 3.177 1 publication

Physica A 2.243 1 publication

Adv. Polymer Sci. 3.141 1 publications

Langmuir 3.833 2 publications

Phys. Rev. E 2.366 1 publications

J. Polym Sci B 2.838 6 publications

Total impact factor **158,003**

Impact factor per publication **4.051**

References based on Scopus data bases

**Hirsch Index** **12**

**Citation 616**

* **Οι εργασίες 1-26 είχαν χρησιμοποιηθεί για την εκλογή μου στην βαθμίδα του Αναπληρωτή Καθηγητή**.
* **Η εργασία Νο 31 έχει γίνει εξώφυλλο στο περιοδικό *Journal of Polymer Sci****. :****Polymer Physics Part B.***( Δείτε το στο αρχείο δημοσιεύσεων )

**Συνέδρια**

* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 4 στο διεθνές συνέδριο Iberoamericano,Vigo,(Espana), Ιούνιος 1992.
* Παρουσίαση (από τον J. Freire) μέρους των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 5 στο διεθνές συνέδριο του Alicante,(Espana), Ιούλιος 1993.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 5 στο Workshop-on Polymer Science, Πάτρα, Νοέμβριος 1993.
* Παρουσίαση με poster των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης No 8 στο Greek-French Polymer Workshop, Ηράκλειο, Μάιος 1996.
* Παρακολούθηση των εργασιών του συνεδρίου της European Polymer Federation (EPF), Ηράκλειο, Οκτώβριος 1996.
* Παρουσίαση με poster των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 9 στο 4ο Πανελλήνιο συνέδριο πολυμερών Πάτρα Νοέμβριος 1997.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 12 στο 1st Agean Physical Chemistry Days Σμύρνη Ιούνιος 2002.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 12 στο 5ο Συνέδριο του Τμήματος Χημείας Π.Ι. , Βασική και Εφαρμοσμένη Χημική Έρευνα Σεπτέμβριος 2002.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 13 στο 5th Nanoscience and Nanotechnology Workshop, Σόφια Νοέμβριος 2003.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 17 στο 6ο Πανελλήνιο συνέδριο πολυμερών Πάτρα Νοέμβριος 2006.
* Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 24 στο 7ο Πανελλήνιο συνέδριο πολυμερών Ιωάννινα Σεπτέμβριος 2008 (Μέλος Οργανωτικής Επιτροπής).
* Παρουσίαση των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 25 στο 8ο Διεθνές συνέδριο της Ελληνικής Εταιρείας Πολυμερών (honoring to Prof. Hadjichristidis) Χερσόνησος Κρήτη Οκτώβριος 2010.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των δημοσιεύσεων Νο 26 και 27 στο 21ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας. Θεσσαλονίκη 2011.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των δημοσιεύσεων Νο 28 και 29 στο 4ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Σπουδών Τμήματος Χημείας. Ιωάννινα 2013.
* Προφορική παρουσίαση των αποτελεσμάτων των δημοσιεύσεων Νο 34 στο 5ο Συνέδριο Τμήματος Χημείας (40 χρόνια λειτουργίας). Ιωάννινα 2017.
* Προφορική παρουσίαση του ερευνητικού έργου του εκλιπόντα καθ. Μάριου Κοσμά και πόστερ των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 35 στο 12ο Διεθνές συνέδριο ELEP Ιωάννινα Σεπτέμβριος 2018.
* Παρουσίαση με poster των αποτελεσμάτων της δημοσίευσης Νο 38 στο 13ο Διεθνές συνέδριο ELEP Αθήνα Δεκεμβριος 2021.

Οι εργασίες από το πρόγραμμα Πυθαγόρας Ι,ΙΙ παρουσιάσθηκαν από συνεργάτες (Επιστημονικούς Υπεύθυνους των έργων) σε συνέδρια του εξωτερικού

**Επιμορφωτικά**

 **Σεμινάρια**

* Σεμινάριο θεωρίας πολυμερών διάρκειας 30 ωρών. Απρίλιος 1993 Βαρκελώνη Ισπανίας. Εισηγητές Prof. Tom Witten και Prof. Joanny J.F.

**Εκπαιδευτικό**

 **Έργο**

* Επικουρική διδασκαλία των εργαστηριακών μαθημάτων Φυσικοχημείας (5 εξάμηνα) και Βιομηχανικής Χημείας (1 εξάμηνο) στα πλαίσια του θεσμού των ΕΜΥ στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
* Διδασκαλία θεωρίας πολυμερών στους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου πολυμερών του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών (1994, 1995, 2 εξάμηνα)
* Συνδιδασκαλία του μαθήματος Φυσική Πολυμερών στο επίσημο Μεταπτυχιακό πρόγραμμα του Χημικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών με τους καθηγητές Δ. Θεοδώρου και Ι. Οικονόμου 1996- 1997.
* Συνδιδασκαλία των μαθημάτων "Φυσική Πολυμερών Ι", στο επιδοτούμενο από το Υπουργείο Παιδείας Μεταπτυχιακό πρόγραμμα "Επιστήμη Πολυμερών και εφαρμογές της " του Χημικού Τμήματος του Πανεπιστημίου Αθηνών 1998- 2009.
* Διδασκαλία Υπολογιστικών Μεθόδων Χημείας στους δευτεροετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2001-2005, και 2008-2011.
* Διδασκαλία Φυσικοχημείας ΙΙΙ (Στατιστική Θερμοδυναμική) στους τριτοετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2006-2007.
* Συνδιδασκαλία Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής Ι στους δευτεροετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2001-2018.
* Συνδιδασκαλία Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής ΙΙ στους δευτεροετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2016.
* Διδασκαλία Φυσικοχημείας Ι (Χημική Θερμοδυναμική- Ηλεκτροχημεία Ισορροπίας ) στους τριτοετείς φοιτητές του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων 2014-2018.

**Συγγραφικό**

 **Εργο**

Συγγραφή σημειώσεων περί των αραιών διαλυμάτων των πολυμερών για τις ανάγκες του μαθήματος Φυσική Πολυμερών Ι (παραδοτέο πακέτο για το ΕΠΕΑΕΚ)

**Διπλωματικές**

**Εργασίες**

* **Κων/νος Γεωργιάδης** «Ιδιότητες διαμόρφωσης δυσισταδικών υβριδικών δενδριτικών αστεροειδών συμπολυμερών». 2008 Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
* **Όθωνας Μούλτος** «Off Lattice Monte Carlo προσομοίωση υβριδικών δισυσταδικών δενδριμερών- αστεροειδών συμπολυμερών και σύγκριση με το μοντέλο Hairy Sphere.» 2008 Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
* **Γεωργία Παπαμητούκα** «Προσομοιώσεις Ατομιστικής Μοριακής Δυναμικής των Γραμμικών και Κυκλικών Δεκαπεπτιδίων της Τυροσίνης» Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2017.
* **Πανταζής Μωραίτης** «Ατομιστική Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής Γραμμικού και Κυκλικού Συμπολυμερούς Πεπτιδίου». Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2017.
* **Μυρτώ Παναγιωτοπούλου** «Ατομιστικές προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής γραμμικού και κυκλικού πεπτιδίου του γλουταμινικού οξέος» Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2017.

**Μεταπτυχικά**

**Διπλώματα**

**Ειδίκευσης**

1. **Κων/νος Γεωργιάδης** «Μοριακή Προσομοίωση διαλυμάτων Υβριδικών Δενδριτικών Αστεροειδών Συμπολυμερών», Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2012
2. **Ανδρέας Καλογήρου** « Ιδιότητες Μικκυλίωσης Κυκλικών και Πολυκυκλικών Συμπολυμερών» , Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2015.
3. **Καλλιόπη Μήλιου** « Προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής σε Ψύκτρες που σχηματίζονται από Αστεροειδείς Πολυηλεκτρολύτες σε Θήτα Διαλύτες», Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2017.

**Διδακτορικές**

**Διατριβές**

1. Συνεπιβλέπων στην εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής του **Παναγιώτη Θεοδωράκη** στο Τμήμα Υλικών με θέμα ¨Μελέτη Μιγμάτων Πολυμερών με ποικίλη Αρχιτεκτονική με προσομοίωση Monte Carlo¨ Ιωάννινα 2007. (Σε όλες τις εργασίες της Διδακτορικής Διατριβής είμαι Corresponding Author).
2. **Όθωνας Μούλτος** «Μοριακή Προσομοίωση διαλυμάτων συμπολυμερών και τριπολυμερών με ποικίλη Αρχιτεκτονική», Τμήμα Χημείας , Ιωάννινα 2013.
3. **Καλλιόπη Μήλιου** «Μελέτη της Μικκυλίωσης Ισχυρών και Ασθενών Πολυηλεκτρολυτών» Τμήμα Χημείας , Διατριβή σε εξέλιξη.

**Διακρίσεις των Μεταπτυχιακών**

 **Φοιτητών μου**

1. Παναγιώτης Θεοδωράκης Assistant Professor, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.
2. Οθωνας Μούλτος. Assistant Professor, Department of Process and Energy, Delft University of Technology, Delft, Netherlands.
3. Ανδρέας Καλογήρου Διδακτορικός φοιτητής , Eduard-Zintl-Institute of Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany.

**Συμμετοχή σε τριμελείς επιτροπές**

 **Διδακτορικών Διατριβών**

1. **Κων/νος Τσιρώνης** «Τήγματα Ειδικών Πολυμερών» Ιωάννινα 2007.
2. **Misichronis Konstantinos** Synthesis, Molecular and Morphological Characterization of Linear and Complex Architecture Block Copolymers Consisting of Poly(Cycloexadiene) Ioannina 2012.

**Ανάλυση δημοσιευμένων εργασιών**

1) Effects of the excluded volume interactions on the conformational properties of star polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (1984),25,1607.

 Στην εργασία αυτή μελετάμε την επίδραση που έχουν η θερμοκρασία και η ποιότητα του διαλύτη στις μακροσκοπικές ιδιότητες των αραιών διαλυμάτων των αστεροειδών πολυμερών. Τα αστεροειδή πολυμερή χαρακτηρίζονται από τον αριθμό των κλάδων f (μοριακού βάρους Ν έκαστος) και από το ολικό μοριακό βάρος Μ=fΝ. Επιπλέον χαρακτηριστικό μέγεθος των μακρομορίων μέσα σε ένα διαλύτη είναι η ενεργειακή παράμετρος u, που εκφράζει τη μέση ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μονάδων του μακρομορίου. Αυτή αυξάνεται με την αύξηση της ποιότητας του διαλύτη και της θερμοκρασίας.

 Εφαρμόζοντας την Reexponentiation Renormalization group διαδικασία υπολογίζουμε τις τιμές των fixed points, που περιγράφουν τις μακροσκοπικές καταστάσεις του καλού και του Θήτα διαλύτη, τη συνάρτηση επιμερισμού C που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος, την πιθανότητα το άκρο ενός κλάδου να φθάσει στο σημείο αφετηρίας καθώς και την πιθανότητα τα δύο άκρα δύο διαφορετικών κλάδων να ενωθούν μεταξύ τους. Τα μεγέθη αυτά βοηθούν στην κατανόηση της διαμόρφωσης του μακρομορίου στο χώρο. Υπολογίζουμε επίσης τη μέση απόσταση στο χώρο δύο οποιονδήποτε μονομερών, μέγεθος που βοηθά στην κατανόηση των ρεολογικών ιδιοτήτων των πολυμερών αυτών. Τέλος, υπολογίζουμε τη γυροσκοπική ακτίνα που εκφράζει το μέσο μέγεθος του μακρομορίου. Τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

α) Συγκρίνοντας αστεροειδή με γραμμικά πολυμερή του ιδίου μοριακού βάρους, βλέπουμε ότι σε καλούς διαλύτες τα αστεροειδή πολυμερή υφίστανται μεγαλύτερη διαστολή. Το μέγεθος της διαστολής των αστεροειδών πολυμερών του αυτού μοριακού βάρους αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των κλάδων f. Τα αντίθετα συμβαίνουν κάτω από συνθήκες κακής διάλυσης. Δίδονται ποσοτικές εκφράσεις των διάφορων ιδιοτήτων, καθώς και ο τρόπος μεταβολής τους με την θερμοκρασία και την ποιότητα του διαλύτη.

β) Η επίδραση του κεντρικού πυρήνα του αστεροειδούς πολυμερούς γίνετε όλο και πιο μικρή όσο το μοριακό του βάρος αυξάνεται. Η συμπεριφορά τους τότε πλησιάζει εκείνη των γραμμικών πολυμερών. Όσο περισσότεροι κλάδοι υπάρχουν, τόσο μεγαλύτερα μοριακά βάρη χρειάζονται για να προσεγγισθούν οι ιδιότητες των γραμμικών πολυμερών.

γ) Δίδεται μια εξήγηση των μέχρι τότε πειραματικών αποτελεσμάτων που ελήφθησαν από ρεολογικές και light scattering μετρήσεις σε καλούς διαλύτες και γίνεται μία πρόβλεψη για τις ιδιότητες των αστεροειδών πολυμερών σε κακούς διαλύτες.

2) Conformational properties of regular comb polymers, C. Vlahos and M. Kosmas, J. Phys. A: Math. Gen (1987),20,1471.

 Στην εργασία αυτή μελετάμε τα διακλαδισμένα πολυμερή σε σχήμα χτένας. Αυτά αποτελούνται από τον κορμό μοριακού βάρους και κλάδους μοριακού βάρους ο καθένας, τοποθετημένους σε ίσες αποστάσεις κατά μήκος του κορμού. Στο όριο των πολύ μικρών κλάδων , τα χτενωτά πολυμερή παρουσιάζουν συμπεριφορά όμοια με αυτή των γραμμικών ομοπολυμερών, ενώ στο άλλο όριο που επικρατεί ο χαρακτήρας των κλάδων, η συμπεριφορά τους ομοιάζει με αυτή των αστεροειδών.

Με την ίδια μέθοδο (Renormalization Group) υπολογίζουμε τη συνάρτηση επιμερισμού C (της οποίας ο εκθέτης γ όντως τείνει σ’ εκείνον των γραμμικών πολυμερών όταν το Νbr→ 0, και σε εκείνον των αστεροειδών – όταν το Νbb→ 0 ) και τις μέσες διαστάσεις τόσο του κορμού <R2>bb, όσο και των f διαφορετικών κλάδων <R2>br , οι οποίες περιγράφουν τις συνθήκες κάτω από τις οποίες διαστέλλονται ή συρρικνώνονται τα διάφορα τμήματα των χτενοειδών πολυμερών.

Ευρέθη ότι οι κρίσιμοι εκθέτες τόσο της C, όσο και του αριθμού των διαμορφώσεων με ενωμένα τα δύο άκρα του κορμού U, ελαττώνονται γραμμικά με την αύξηση των κλάδων f, ελάττωση που είναι μικρότερης τάξης από αυτή των αστεροειδών πολυμερών τα οποία είναι πιο συμπαγή (f2). Η αύξηση του αριθμού και του μοριακού βάρους των κλάδων έχει σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διαστολή του κορμού και αντίστροφα, αύξηση του μοριακού βάρους του κορμού, αυξάνει την διαστολή των κλάδων. Η παρουσία κάθε κλάδου συνεισφέρει στην αύξηση της διαστολής των υπολοίπων και η επίδραση αυτή είναι μεγαλύτερη πάνω στους κεντρικούς κλάδους.

Η εργασία αυτή μελέτης ενός πολύ ασύμμετρου μορίου μπορεί να βρει εφαρμογή σε προβλήματα, όπου η ασυμμετρία αυτή δημιουργεί καινούργιες μακροσκοπικές καταστάσεις, όπως στην περίπτωση των υγρών κρυστάλλων.

1. On the polydispersity of star macromolecules, M. Kosmas, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, Macromolecules (1991),24,5727.

 Η εργασία αυτή απαντά στη ερώτηση για το πώς η πολυδιασπορά στα μοριακά βάρη γραμμικών κλάδων επηρεάζει τα αστεροειδή, ή άλλα διακλαδισμένα πολυμερή που δύνανται να προκύψουν από αυτούς. Ο ορισμός των μέσων- κατά αριθμό και βάρος μοριακών βαρών με την βοήθεια μετασχηματισμών Laplace της συνάρτησης κατανομής μοριακού βάρους των κλάδων P(m) (για πρώτη φορά στην διεθνή βιβλιογραφία), επιτρέπει τον υπολογισμό του συντελεστή πολυδιασποράς **Ι**, ανεξάρτητα της μορφής της P(m). Επίσης εξετάζεται η περίπτωση της πολυδιασποράς στον αριθμό των κλάδων που απαρτίζουν τα αστεροειδή πολυμερή. Οι αναλυτικές εκφράσεις που προκύπτουν και συνδέουν το συντελεστή πολυδιασποράς των κλάδων **Ι**1 **,** αυτόν του αστεροειδούς **Ι**f με τον αριθμό f και το μέσο αριθμό των κλάδων <f>

****

είναι άμεσα συγκρίσιμες με τα πειραματικά δεδομένα. Από τη σύγκριση αυτή φαίνεται η μεγάλη ομοιομορφία των αστεροειδών πολυμερών τα οποία χρησιμοποιούνται για την επαλήθευση αναλυτικών θεωριών και Monte Carlo υπολογισμών.

4. Conformational properties of AxBy star copolymers, C, Vlahos, A. Horta and J. Freire, Macromolecules, (1992),25,5974.

Στην εργασία αυτή μελετούνται με την θεωρία ομάδας ανακανονικοποίησης (Renormalization group theory) οι ιδιότητες διαμόρφωσης των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου ΑxΒy (x κλάδοι από το ομοπολυμερές Α και y από το ομοπολυμερές Β με μοριακά βάρη ΝΑ και ΝΒ αντίστοιχα). Τα πολυμερή αυτά συνδυάζουν τις ιδιότητες των γραμμικών ΑΒ κατά συστάδες συμπολυμερών με αυτές των αστεροειδών ομοπολυμερών και παρουσιάζουν ένα εξαιρετικά μεγάλο φάσμα διαμορφώσεων. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με την αλλαγή του αριθμού των κλάδων, x ή y, που καθορίζουν την πιθανότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ ανόμοιων δομικών μονάδων, είτε με την αλλαγή του διαλύτη που καθορίζει την ένταση τους. Οι διαφορετικοί τρόποι μεταβολής των διαμορφώσεων κάνει τα πολυμερή αυτά ενδιαφέροντα υλικά, τόσο για ερευνητικούς σκοπούς όσο και για τεχνολογικές εφαρμογές.

Με πρώτης τάξης υπολογισμούς ως προς τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης uAA uΒΒ, uAΒ (μεταξύ των μονάδων Α- Α, Β- Β και Α- Β ) που έγιναν στην κρίσιμη διάσταση d=4 παρήχθησαν οι αναλυτικές εξισώσεις που περιγράφουν το μέγεθος διάφορων τμημάτων και ολόκληρου του μορίου, την απόσταση των κέντρων μαζών των δύο ομοπολυμερικών τμημάτων Α και Β από το σημείο αφετηρίας, καθώς και την μεταξύ τους απόσταση <G2> . Στο όριο των μεγάλου μήκους κλάδων, όλες οι παραπάνω ιδιότητες γίνονται εκθετικές συvαρτήσεις του μοριακού βάρους < Α > = Ν2ν και ο κρίσιμος εκθέτης ν =1/2+ε/16 που λαμβάvεται με τηv βοήθεια των fixed pοints συμφωvεί με τοv αντίστοιχο εκθέτη τωv γραμμικώv ομοπολυμερώv. Αυτό φανερώνει ότι οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε ανόμοια μονομερή Α-Β, που χαρακτηρίζουν τα συμπολυμερή, δεν επηρεάζουν τους κρίσιμους εκθέτες αλλά μόνο τους συντελεστές των διαμορφωτικών ιδιοτήτων. Οι συvτελεστές διαστολής



και άλλοι αδιάστατοι λόγοι των διαμορφωτικών ιδιοτήτων των μικτόκλωνων ή ομοπολυμερικών τμημάτων τους, ως προς τις αντίστοιχες των ισοδύναμων με τις συστάδες ομοπολυμερών (precursors), προσδιορίζονται σαν συvαρτήσεις του γραμμομοριακού κλάσματος του Β κλάδου για διάφορες μακροσκοπικές καταστάσεις. Οι λόγοι αυτοί περιγράφουν ποσοτικά τις επιδράσεις ανάμεσα σε ανόμοιες δομικές μονάδες στη συμπεριφορά τωv αλυσίδωv και μπορούν να υπολογιστούν τόσο πειραματικά όσο και με προσομοίωση με την βοήθεια υπολογιστή. H ανάλυση των αποτελεσμάτων αφορά την μακροσκοπική κατάσταση του κοιvού θήτα διαλύτη για τα δύο ομοπολυμερικά μέρη Α και Β, και απωστικές Α-Β αλληλεπιδράσεις που καθορίζεται από τις τιμές των fixed pοints u\*A=u\*B=0, u\*AB=ε/8.

Evα όριο στη διαστολή τωv ομοπολυμερικών τμημάτωv (gSA) παρατηρείται όταv το μέγεθος του άλλου πολυμερικού τμήματος αυξάνει, ενώ μία τυπική μη μονότοvη συμπεριφορά χαρακτηρίζει την απόσταση μεταξύ των δύο κέντρωv βάρους και του μεγέθους ολόκληρου του μορίου. Τα μέγιστα, στα τελευταία, εξαρτώνται από το γραμμομοριακό κλάσμα ΦΒ καθώς επίσης από το γινόμενο του αριθμού των διαφορετικώv κλάδωv, που προσδιορίζει την ένταση τωv Α-Β αλληλεπιδράσεωv μαζί με τις συνθήκες για τις οποίες οι αλληλεπιδράσεις αυτές ισοσταθμίζοvται.

Για την μακροσκοπική κατάσταση του εκλεκτικού διαλύτη δεν δίνονται αποτελέσματα (για τον gSA και τους άλλους λόγους που περιγράφουν την διαστολή των ομοπολυμερικών τμημάτων του μικτόκλωνου αστεροειδούς) διότι δεν είναι γνωστό ποια fixed points περιγράφουν τις συνθήκες διάλυσης των διαφορετικών κλάδων.

5) Cοnfοrmatiοnal prοperties οf the diblock cοpolymers : Mοnte Carlο calculatiοns and cοmparisοn with the renοrmalizatiοn grοup predictiοns. C. Vlahοs , Α. Hοrta, L.

Μοlina and J. Freire, Μacrοmοlecules (1994),27,2726.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τη μέθοδο της οff-Lattice Mοnte Carlο τωv διαμoρφωτικών ιδιοτήτωv των γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών σε διαφορετικές συνθήκες διάλυσης. Πέρα από το ξεχωριστό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα μακρομόρια αυτά καθαυτά σκοπoί μας ήταν επίσης α) ο προσδιορισμός των ενεργειακών παραμέτρων του δυvαμικού Lennard- Jones που περιγράφουν την θερμοκρασία θήτα για τις δύο πολυμερικές συστάδες όταν υπάρχουν και αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων δομικών μονάδων από μία πιο εύκολη από υπολογιστικής πλευράς (CPU time) αρχιτεκτονική, και οι οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την προσομοίωση των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών. β) Ο χονδρικός προσδιορισμός των fixed points για την μακροσκοπική κατάσταση του εκλεκτικού διαλύτη μέσω των Monte Carlo υπολογισμών ο οποίος θα μας επιτρέψει να επιλέξουμε το κατάλληλο από την συλλογή της RG θεωρίας ώστε να δώσουμε ποσοτικά συμπεράσματα από τις αναλυτικές εξισώσεις της δημοσίευσης Νο 5 τόσο για τα μικτόκλωνα όσο και για τα γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή (για πρώτη φορά στην διεθνή βιβλιογραφία). Τα γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή περιγράφοvται από σύvολα δομικώv μοvάδωv με Gaussian καταvομή, οι οποίες αλληλεπιδρούv κατά ζεύγη ή δια μέσου δυvαμικού Lennard- Jones. ΝA από τις δομικές μοvάδες θεωρούvται ως μονάδες του τύπου Α (Α ομοπολυμερές) και οι υπόλοιπες του τύπου Β. Οι ιδιότητες διαμόρφωσης αυτώv τωv μορίων ( ακτίvες περιστροφής των συστάδων και ολόκληρου του μορίου, το μήκος των συστάδωv και του μακρομορίου, οι αποστάσεις των κέvτρωv βάρους από το σημείο αφετηρίας τωv συστάδωv, και η μεταξύ τους απόσταση, καθώς και το μέσο συvημίτοvο της γωvίας μεταξύ των συστάδων.) με συνολικό αριθμό μοvάδωv Ν = 41, 6l, 81, 101, 151, 201 και αυτές των ισοδύvαμων με τις συστάδες ομοπολυμερών, (precursors) έχουv υπολογισθεί με την βοήθεια του αλγόριθμου Pivot για τις μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού θήτα, του εκλεκτικού και του κοιvού καλού διαλύτη. Οι τιμές των αδιάστατων λόγων σ και γ που περιγράφουv τη διαστολή ολόκληρου, ή μέρους του μορίου αvτίστοιχα, σε σχέση με τα πρόδρομα ομοπολυμερή (precursors) και μετρούν ποσοτικά τις Α- Β αλληλεπιδράσεις, συγκρίνονται με τους αντίστοιχους θεωρητικούς οι οποίοι λαμβάνοvται με την RG μέθοδο. Τα αποτελέσματα μας βρίσκονται σε άριστη συμφωνία με αυτά της θεωρίας ομάδας ανακανονικοποίησης (RG) πράγμα που δείχνει την δυναμικότητα και των δύο μεθόδων στην μελέτη των αραιών διαλυμάτων των συμπολυμερών. Επίσης, οι υπολογισμοί μας φανερώvουv ότι δεv υπάρχει στα αραιά διαλύματα διαχωρισμός αvάμεσα στις συστάδες, ακόμη και στηv περίπτωση που το μήκος μιας συστάδας είναι πολύ μικρότερο της άλλης.

1. Monte Carlo calculations of miktoarm star copolymers C. Vlahos, A. Horta, N. Hadjichristidis and J. Freire, Macromolecules, (1995),28,1500.

Οι αδιάστατοι λόγοι σ και γ που περιγράφουν ποσοτικά τα φαινόμενα των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ανόμοιες δομικές μονάδες των μικτόκλωνων αστεροειδών πολυμερών προσδιορίζονται με την μέθοδο off- Lattice Monte Carlo. Με την βοήθεια του αλγόριθμου Pivot στατιστικά δείγματα που περιλαμβάνουν μέχρι 400.000 αλυσίδες για κάθε μικτόκλωνο αστεροειδές του τύπου Α2Β, Α2Β2, Α2Β4, Α3Β3 και Α6Β6, και ομοπολυμερών, ισοδύναμων με τα ομοπολυμερικά τμήματα των μικτόκλωνων (precursors) με διάφορα μοριακά βάρη δημιουργούνται. Οι αδιάστατοι λόγοι προσδιορίζονται για κάθε στατιστικό δείγμα με κατάλληλες μεθόδους προέκτασης που αντιστοιχούν σε άπειρο μοριακό βάρος κλάδου. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται οκτώ φορές. Οι μέσες τιμές και οι αποκλίσεις των αδιάστατων λόγων παρουσιάζονται σε κατάλληλους πίνακες μαζί με τα αναλυτικά αποτελέσματα από την θεωρία ομάδας ανακανονικοποίησης για τις τρεις μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού θήτα, του κοινού καλού, και του εκλεκτικού διαλύτη. Για λόγους απλούστευσης τα μοριακά βάρη των κλάδων Α και Β λαμβάνονται ίσια. Τα κύρια συμπεράσματα είναι τα εξής : α) Η θήτα θερμοκρασία των γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών είναι η ίδια με αυτή των μικτόκλωνων συμπολυμερών που έχουν μέχρι 6 κλάδους όπως φαίνεται από τον εκθέτη της ακτίνας περιστροφής ενώ μεγάλες αποκλίσεις υπάρχουν στην περίπτωση του Α6Β6 όπου η επίδραση του πυρήνα του μικτόκλωνου είναι εμφανής. β) Αύξηση του αριθμού των κλάδων οδηγεί σε αύξηση της διαστολής του μικτόκλωνου η οποία είναι περισσότερο εμφανής σε θήτα διαλύτες ενώ μικραίνει σε εκλεκτικούς και παίρνει την μικρότερη τιμή σε κοινό καλό διαλύτη. Σε σύγκριση με την θεωρία ομάδας ανακανονικοποίησης οι λόγοι σ της Monte Carlo είναι μεγαλύτεροι ενώ οι γ μικρότεροι. Η εικόνα για την αύξηση του λόγου σ που παίρνουμε από την μέθοδο Monte Carlo για τα μικτόκλωνα συμπολυμερή λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανόμοιων δομικών μονάδων είναι η εξής: υπάρχει μία διαστολή κατά μήκος των κλάδων με τέτοιο τρόπο ώστε η ακτίνα περιστροφής του κάθε ομοπολυμερικού τμήματος να παραμένει περίπου σταθερή και ένα άνοιγμα της γωνίας μεταξύ ανόμοιων κλάδων. Η συνεισφορά των δύο μηχανισμών στην συνολική διαστολή είναι ισοδύναμη.

7) Conformational properties of Ring AB diblock copolymers, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, M. Kosmas, A. Rubio and J. Freire. Macromolecules (1995),28,6854.

Οι ιδιότητες διαμόρφωσης των κυκλικών κατά συστάδες συμπολυμερών με διαφορετικά μήκη συστάδων Α και Β μελετούνται με την βοήθεια αναλυτικών και υπολογιστικών μεθόδων. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί (Renormalization group theory) βασίζονται σε πρώτης τάξης θεωρία διαταραχών και τα αποτελέσματα περιγράφουν πλήρως τις μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού θήτα, του κοινού καλού και του εκλεκτικού διαλύτη μολονότι μόνο η πρώτη αναλύεται λεπτομερώς. Η προσομοίωση με την μέθοδο Monte Carlo αναφέρεται σε αλυσίδες σε διαλύτη θήτα. Η αρχική διαμόρφωση του κυκλικού ΑΒ συμπολυμερούς λαμβάνεται με στατικό αλγόριθμο σε πλέγμα διαμαντιού και κατόπιν με δυναμικό αλγόριθμο Pivot εκτός πλέγματος γίνεται η δημιουργία του στατιστικού δείγματος. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων δομικών μονάδων είναι του τύπου Lennard –Jones. Η ακτίνα περιστροφής της κάθε συστάδας και ολόκληρου του μορίου, η χορδή και η διάμετρος του δακτυλίου, που εκφράζουν τις μέσες διαστάσεις τους υπολογίζονται και με τις δύο μεθόδους. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα των γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών που θεωρούνται οι πρόδρομες αλυσίδες για τον σχηματισμό του δακτυλίου (από την πλευρά του πειράματος, Αmis et al, λόγω του διδραστικού απαρχητή πρόδρομες αλυσίδες είναι τα ΑΒΑ συμπολυμερή). Η συμφωνία μεταξύ των δύο μεθόδων είναι πάρα πολύ καλή όσον αναφορά τις διαστάσεις των συστάδων ενώ μία μικρή απόκλιση παρατηρείται στην περίπτωση του λόγου των γυροσκοπικών ακτίνων gS=<S2>ring AB/<S2>linear AB ιδίως στους συμμετρικούς δακτυλίους ( ίδιο μήκος συστάδων Α και Β) όπου ο αριθμός των ετεροαλληλεπιδράσεων (μεταξύ δομικών μονάδων Α και Β) είναι ο μέγιστος. Η απόκλιση αυτή πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη κόμπων στην αρχική αλυσίδα που χρησιμοποιήσαμε για την γενίκευση του στατιστικού δείγματος και η οποία δεν ελέγχθηκε με κατάλληλο visualization πρόγραμμα. Ένα ιδιαίτερο χαρακτηριστικό των κυκλικών ΑΒ συμπολυμερών όπως φανερώνουν οι αναλυτικές εξισώσεις είναι ότι οι διαστάσεις της μιας συστάδας δεν επηρεάζονται μόνο από το είδος του διαλύτη για αυτήν αλλά επίσης από το μήκος και τις αλληλεπιδράσεις εντός της άλλης συστάδας. Η ύπαρξη δύο κοινών επαφών μεταξύ των δύο συστάδων εισάγει μία διαστολή στη συστάδα που βρίσκεται σε συνθήκες θήτα από αυτήν που βρίσκεται σε συνθήκες καλού διαλύτη. Οι αναλυτικοί υπολογισμοί μπορούν εύκολα να επεκταθούν ώστε να περιλάβουν την συνάρτηση επιμερισμού του κυκλικού συμπολυμερούς η οποία οδηγεί στην πιθανότητα σχηματισμού δακτυλίου. Η επίδραση του διαλύτη και του μήκους των συστάδων μπορεί να δώσει πολύτιμη βοήθεια στην σύνθεση καλά καθορισμένων δακτυλίων. Προσπάθεια σύνθεσης ΑΒ κατά συστάδων κυκλικών συμπολυμερών έχει ήδη αρχίσει στο εργαστήριο μας.

1. Conformation of A2B and A3B miktoarm star copolymers in dilute solutions, C. Vlahos, Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, A. Rey and J. Freire Macromolecules (1996),29,5599.

Ο αδιάστατος λόγος  (όπου  το μέσο τετράγωνο της απόστασης μεταξύ των κέντρων βαρών των δύο ομοπολυμερικών τμημάτων Ax και By του μικτόκλωνου και , κ=Α ή Β, το μέσο τετράγωνο της απόστασης του κέντρου βάρους ενός ανεξάρτητου αστεροειδούς με τον ίδιο αριθμό κλάδων και μοριακό βάρος με αυτό του αντίστοιχου ομοπολυμερικού τμήματος του μικτόκλωνου από το σημείο αφετηρίας των κλάδων του ) που εκφράζει ποσοτικά τα φαινόμενα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ανόμοιων δομικών μονάδων στις ιδιότητες διαμόρφωσης των συμπολυμερών, προσδιορίζεται πειραματικά για τα μικτόκλωνα συμπολυμερή του τύπου Α2Β, και Α3Β που έχουν συνθεθεί στο εργαστήριο μας. Η μέθοδος εμπνέεται από την αντίστοιχη των Tanaka et al για τα γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή. Οι διαμορφωτικές ιδιότητες συσχετίζονται μέσω της ακτίνας περιστροφής <S2> με το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς βάση της γνωστής σχέσης του Flory [η]κ=Φκ<S2>3/2/Mκ . Μετά από κατάλληλους υπολογισμούς καταλήγουμε σε αναλυτικές εκφράσεις που συνδέουν τα γραμμομοριακά κλάσματα χ, τον αδιάστατο λόγο σG και τις σταθερές Φ του Flory για τα μικτόκλωνα αστεροειδή και τις πολυμερικές πρόδρομες ενώσεις με τα εσωτερικά τους ιξώδη. Για την περίπτωση των Α2Β συμπολυμερών είναι η ακόλουθη :



Για τον κοινό καλό διαλύτη και για συμμετρικά λόγω μήκους κλάδων αστεροειδή οι τιμές της σταθεράς του Flory λαμβάνονται από την βιβλιογραφία ενώ για τον εκλεκτικό διαλύτη και τα ασύμμετρα πολυμερή διορθωτικοί συντελεστές λαμβάνονται μετά από προσομοιώσεις που εκτελούμε με την lower bound μέθοδο του Fixman. Οι τιμές μας βρίσκονται σε άριστη συμφωνία με τα θεωρητικά αποτελέσματα RG και Monte Carlo που επίσης λαμβάνονται στην παρούσα εργασία για τα συγκεκριμένα πολυμερή.

1. Second Virial Coefficient of AxBy Miktoarm Star Copolymers in Common Θ, Common Good, and Selective Solvents, C. Vlahos and N. Hadjichristidis, Macromolecules (1998),31,6691.

Ο συνολικός δεύτερος συντελεστής Virial, A2 , μεταξύ δύο όμοιων μικτόκλωνων αστεροειδών αλυσίδων ΑxBy που περιγράφει τις συνολικές διαμοριακές εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις τους καθώς πλησιάζουν στο χώρο προσδιορίζεται με απλή θεωρία διαταραχών. Οι αλυσίδες θεωρούνται ιδανικές δηλαδή δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις δομικές μονάδες της ίδιας αλυσίδας. Αναλυτικές εκφράσεις του συντελεστή Virial που αντιστοιχούν στις μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού θήτα διαλύτη, του εκλεκτικού και κοινού καλού διαλύτη λαμβάνονται σαν συναρτήσεις του μοριακού βάρους των κλάδων του αριθμού τους x και y, και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ όμοιων ή ανόμοιων χημικά δομικά μονάδων uAA, uBB, uAB . Από τις εκφράσεις αυτές, και τις αντίστοιχες των γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών τα οποία έχουν τον ίδιο αριθμό δομικών μονάδων με τα μικτόκλωνα αστεροειδή υπολογίζουμε τον αδιάστατο λόγο gA=A2,μικτοκλωνου/A2,γραμμικού ο οποίος μπορεί να μετρηθεί επίσης με πειραματικές μεθόδους στο εργαστήριο. Ο λόγος αυτός εκφράζει το πόσο δραστική είναι η μείωση των αλληλεπιδράσεων των μικτόκλωνων με διαφορετικό αριθμό και μήκος κλάδων αστεροειδών ( σε σχέση με τα γραμμικά συμπολυμερή ) και δίνει πληροφορίες που βοηθούν επίσης στη κατανόηση των διαφορών των μικροφάσεων στα τήγματα. Για την βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων (υπολογισμός όρων τρίτης και άνω τάξης ως προς τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης) δύο τρόποι αναεκθετοποίησης προτείνονται. Στην περίπτωση του κοινού καλού διαλύτη όπου υπάρχουν πειραματικά αποτελέσματα η συμφωνία μαζί τους είναι πάρα πολύ καλή για μικτόκλωνα αστεροειδή που έχουν από 12 έως 128 κλάδους ενώ οι δικές μας τιμές είναι μικρότερες για αστεροειδή με λίγους κλάδους. Η μελέτη του προβλήματος με υπολογιστικές μεθόδους θα βοηθήσει στην κατανόηση των αποκλίσεων των αναλυτικών από τις πειραματικές τιμές. Οι παραπάνω αναλυτικοί υπολογισμοί μπορούν να επεκταθούν για ανόμοιες αλυσίδες πχ μικτόκλωνο με γραμμικό ομοπολυμερές ανοίγοντας τον δρόμο στην μελέτη των μικτόκλωνων ως συμβατοποιητών μιγμάτων ομοπολυμερών.

1. Asymmetric Star Polymers. Synthesis and Properties, N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, E. Iatrou and C. Vlahos, **invited review article**, Advances in Polymer Science (1999),142,71.

Άρθρο ανασκόπησης, κατόπιν πρόσκλησης, που αναφέρεται στην σύνθεση και τις ιδιότητες σε διάλυμα, αλλά και σε στερεά φάση των ασύμμετρων αστεροειδών πολυμερών. Η ασυμμετρία εισάγεται όταν ένας ή περισσότεροι κλάδοι του αστεροειδούς πολυμερούς έχουν διαφορετικό μοριακό βάρος (ασύμμετρα ομοπολυμερή) ή αποτελούνται από μονομερή με διαφορετική χημική σύσταση (μικτόκλωνα). Το άρθρο αναφέρεται στην συνολική ερευνητική προσπάθεια του εργαστηρίου πολυμερών που κατέχει σε παγκόσμια κλίμακα πρωταγωνιστικό ρόλο στην σύνθεση και μελέτη πρότυπων μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών (το όνομα με το οποίο αναφέρονται στην διεθνή βιβλιογραφία miktoarm copolymers έχει δοθεί από το εργαστήριο μας). Η συμβολή μου αναφέρεται στην ανασκόπηση της θεωρητικής μελέτης των ιδιοτήτων σε αραιά διαλύματα (που αποτελεί και την δική μου ερευνητική προσπάθεια), σε τήγματα (microphase separation) καθώς και στην χρήση των ασύμμετρων αστεροειδών πολυμερών ως συμβατοποιητών. Οι πρόσφατες εφαρμογές αυτών των υλικών δείχνουν την σπουδαιότητα τους για τις νέες τεχνολογίες.

1. Sizes and Second Virial Coefficients of Miktoarm Star Polymers. A. Rubio, P. Brea, J. Freire and C. Vlahos, Macromolecules (2000),33,207.

Το μέγεθος των μικτόκλωνων αστεροειδών πολυμερών ΑxBy τα οποία αποτελούνται από *f=x+y* κλάδους με ΝΑ και ΝΒ δομικές μονάδες τύπου Α και τύπου Β αντίστοιχα και ο δεύτερος συντελεστής Virial *Α2* της οσμωτικής πίεσης υπολογίζονται με off–lattice Monte Carlo προσομοίωση. Οι διαστάσεις των μικτόκλωνων αστεροειδών με 3,4,5,6, και 12 κλάδους υπολογίζονται από στατιστικό δείγμα που δημιουργείται με την βοήθεια του αλγόριθμου Pivot και για ειδικές τιμές του δυναμικού μεταξύ των μονάδων τη ίδιας αλυσίδας που μιμούνται τις μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού καλού διαλύτη, του κοινού Θ διαλύτη και του επιλεκτικού διαλύτη. Ο δεύτερος συντελεστής Virial  λαμβάνεται με αριθμητική ολοκλήρωση της ενέργειας των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε ζεύγη μικτόκλωνων αλυσίδων με τυχαίες διαμορφώσεις και προσανατολισμό των οποίων όμως τα κέντρα μάζας κρατούνται σε απόσταση r. *ΝAV*είναι ο αριθμός Avogadro *M* το μοριακό βάρος της αλυσίδας *U(r)* η ενέργεια αλληλεπίδρασης και *kT* ο παράγοντας Boltzmann. Τα Monte Carlo αποτελέσματα μας συγκρίνονται με αναλυτικούς υπολογισμούς (δημοσίευση 9) βάσει των αδιάστατων λόγων  ,  των συντελεστών Virial και των ακτίνων περιστροφής των μικτόκλωνων και των γραμμικών κατά συστάδες συμπολυμερών. Γενικά βρήκαμε ότι υπάρχει μία καλή ποιοτική συμφωνία ανάμεσα στην θεωρία και τις προσομοιώσεις η οποία παίρνει ποσοτικό χαρακτήρα όταν τα αναλυτικά αποτελέσματα υποστούν αναεκθετοποίηση όπως περιγράφηκε σε προηγούμενη εργασία μας. Οι λόγοι στους οποίους οφείλονται οι αποκλείσεις ανάμεσα στα δύο μοντέλα αναλύονται διεξοδικά

.

1. On the Miscibility of Chemically Identical Linear Homopolymers of Different Size, C. Vlahos and M. Kosmas, Polymer (2003),44,503.

Στην εργασία αυτή μελετούμε την επίδραση της ασυμμετρίας μεγέθους στην αναμιξιμότητα μιγμάτων τα οποία αποτελούνται από χημικά όμοιες αλυσίδες οι οποίες όμως διαφέρουν στο μοριακό βάρος (εντροπικά φαινόμενα). Σύμφωνα με την θεωρία του Flory οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε χημικά ίδιες πολυμερικές δομικές μονάδες αλληλοεξουδετερώνονται με αποτέλεσμα τα μίγματα αυτά να είναι πάντοτε αναμίξιμα. Πειραματικές μελέτες όμως έχουν δείξει ότι μίγματα γραμμικών και χτενωτών πολυεθυλενίων χωρίζουν σε δύο φάσεις. Η μελέτη των εντροπικών αυτών φαινομένων μπορεί να γίνει με την βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής. Εάν κάποιος χρησιμοποιήσει θεωρία διαταραχών σε d διαστάσεις (d=διάσταση του χώρου) για να υπολογίσει την συνάρτηση επιμερισμού του μίγματος παίρνει διαγράμματα τα οποία χωρίζονται σε τρείς κατηγορίες (ανοικτά, κλειστά και παράγωγα) ανάλογα με το αν ο αριθμός των αλληλεπιδράσεων είναι μικρότερος από τον αριθμό των αλυσίδων που περιέχονται σε αυτά , ίσος ή μεγαλύτερος. Η άθροιση όλων των ανοικτών διαγραμμάτων οδηγεί στα αποτελέσματα του Flory. Εμείς κατορθώσαμε να αθροίσουμε όλα τα κλειστά διαγράμματα της συνάρτησης επιμερισμού και να προσδιορίσουμε την ελεύθερη ενέργεια του μίγματος με μεγαλύτερη ακρίβεια. Η δεύτερη παράγωγος της ελεύθερης ενέργειας ως προς το κλάσμα όγκου των μακριών ή των κοντών αλυσίδων οδηγεί στον υπολογισμό της spinodal η οποία περιγράφει την απομάκρυνση από την ομογένεια του μίγματος. Από την συνθήκη αυτή της ευστάθειας του μίγματος μία effective παράμετρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις διαφορετικές αλυσίδες προσδιορίσθηκε. Στον τρισδιάστατο χώρο d=3 δεν παρατηρήσαμε μακροφασικό διαχωρισμό των μακριών από τις κοντές αλυσίδες για καμία τιμή του λόγου ασυμμετρίας r (=μήκος μακριών αλυσίδων/μήκος κοντών αλυσίδων ) και κλάσματος όγκου σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Αντίθετα στο πολυμερικό φίλμ d=2 υπάρχει (σύμφωνα με το μοντέλο μας) μακροφασικός διαχωρισμός όταν οι μακριές αλυσίδες είναι λίγες και περίπου 20 φορές μακρύτερες από τις κοντές. Η εξάρτηση των effective αλληλεπιδράσεων από το μοριακό βάρος το κλάσμα όγκου και το λόγο ασυμμετρίας μελετήθηκε επίσης διεξοδικά.

1. Comparison of the Stability of Blends of Chemically Identical and Different Homopolymers in the Bulk and in a Film M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys. (2003),119,4043.

Η εργασία αυτή αποτελεί γενίκευση της προηγούμενης. Η ικανότητα μας να αθροίσουμε τα κλειστά διαγράμματα (σκελετικά ) της συνάρτησης επιμερισμού στα οποία ο αριθμός των αλυσίδων είναι ίσος με τον αριθμό των επαφών μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την συνάρτηση ελεύθερης ενέργειας μιγμάτων για οποιοδήποτε μίγμα δύο πολυμερών είτε αποτελούνται από την ίδια είτε από διαφορετική δομική μονάδα. Η συνθήκη ευστάθειας του μίγματος (spinodal) και η μακροσκοπική παράμετρος αλληλεπίδρασης χeff υπολογίστηκαν συναρτήσει των μικροσκοπικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των δομικών μονάδων uAA, uBB και uAB των κλασμάτων όγκου των δύο συστατικών φΑ, φΒ, και της διάστασης του χώρου d.

Για τα μίγματα ετεροπολυμερών βρήκαμε ότι η αναμιξιμότητα αυξάνεται όσο μεταβαίνουμε από τον τρισδιάστατο χώρο προς τον δισδιάστατο (πολυμερικό φιλμ) σε συμφωνία με προηγούμενες Monte Carlo προσομοιώσεις. Μία διαισθητική ανάλυση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι στις 2 διαστάσεις λόγω περιορισμού του χώρου οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν νησίδες με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις με τις δομικές μονάδες των άλλων αλυσίδων να γίνονται μόνο κατά την περίμετρο τους συνεπώς ο συνολικός αριθμός των αλληλεπιδράσεων μειώνεται και κατ’ επέκταση η αναμιξιμότητα του μίγματος αυξάνεται. Η αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται στα χημικά ίδια αλλά ασύμμετρα λόγω μήκους αλυσίδων μίγματα. Στις δύο διαστάσεις δημιουργούνται ασύμμετρες νησίδες οι οποίες διαφέρουν σε μέγεθος. Όταν ο λόγος ασυμμετρίας αυξάνεται οι μακριές αλυσίδες τείνουν να συσσωματωθούν (εάν είναι πολύ λιγότερες από τις μικρές) ούτως ώστε ο χώρος που απελευθερώνεται να χρησιμοποιηθεί από τις μικρoύ μεγέθους αλυσίδες με αποτέλεσμα την αύξηση της εντροπίας τους σύμφωνα με την θεωρία του depletion potential των Asakura και Oosawa. Οι διορθώσεις στην παράμετρο αλληλεπίδρασης του Flory *χ* που πραγματοποιήσαμε λόγω της συνεισφοράς των σκελετικών διαγραμμάτων αποδεικνύουν ότι η γνωστή συνθήκη διαχωρισμού ετερογενούς μίγματος αλυσίδων που έχουν το ίδιο μοριακό βάρος Ν,  δεν είναι ακριβής σε συμφωνία με αποτελέσματα από πρόσφατες προσομοιώσεις Monte Carlo

1. Effective Interaction Parameter of Star/Star, Ring/Ring, and Ring/Linear Chemically Identical Blends C. Vlahos and M Kosmas Macromolecules (2004),37,9184.

Ένας άλλος παράγοντας ασυμμετρίας ο οποίος δημιουργεί θερμοδυναμικές (εντροπικές) αλληλεπιδράσεις σε ένα μίγμα που αποτελείται από χημικά ίδιες πολυμερικές αλυσίδες είναι η αρχιτεκτονική ασυμμετρία. Μίγματα αστεροειδών και γραμμικών πολυστυρενίων (PS), PB και PMMA έχουν μελετηθεί εκτενώς με την τεχνική της σκέδασης νετρονίων. Πειραματικές μελέτες χρησιμοποιώντας δευτεριωμένα γραμμικά ή αστεροειδή πολυμερή προσδιόρισαν την εξάρτηση των θερμοδυναμικών αυτών αλληλεπιδράσεων από των αριθμό των κλάδων, το μοριακό βάρος, και το κλάσμα όγκου των πολυμερών. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιώντας το θεωρητικό μοντέλο των δύο προηγούμενων εργασιών δώσαμε την αναλυτική εξάρτηση των θερμοδυναμικών αλληλεπιδράσεων *χeff* από όλες τις μικροσκοπικές παραμέτρους του συστήματος για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών, αστεροειδών /γραμμικών, κυκλικών/κυκλικών και κυκλικών/γραμμικών ίδιων χημικά πολυμερικών αλυσίδων. Για τα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με ίδιο αριθμό κλάδων f αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη βρήκαμε ότι το *χeff* αυξάνει μονότονα με τον αριθμό των κλάδων και εξηγήσαμε (αφού αναπαράγαμε τα πειραματικά δεδομένα) ότι η μη μονότονη συμπεριφορά που παρατηρείται πειραματικά οφείλεται σε μικρές διαφορές των μοριακών βαρών μεταξύ των δειγμάτων. Επίσης βρήκαμε ότι το *χeff* μειώνεται με την αύξηση του μήκους του κλάδου των αστεροειδών. Χρησιμοποιώντας μίγματα αστεροειδών με διαφορετικό αριθμό κλάδων αποδείξαμε ότι το *χeff* αυξάνεται όταν αυξάνει η διαφορά ανάμεσα στους κλάδους παίρνοντας την μέγιστη τιμή στα μίγματα γραμμικών(f=1)/αστεροειδών πολυμερών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μας διαχωρισμός φάσεων σε μίγματα γραμμικών/αστεροειδών δεν εμφανίζεται μέχρι *f=18*. Πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι 2 δείγματα αστεριών/γραμμικών με 6 και 7 κλάδους έχουν διαχωριστεί. Αυτό κατά την άποψη μας οφείλεται στην επίδραση του δευτερίου (labeling effect) και όχι σε εντροπικούς παράγοντες. Η μελέτη των κυκλικών/κυκλικών και κυκλικών/γραμμικών μιγμάτων έδωσε επίσης ενδιαφέροντα αποτελέσματα τα οποία χρειάζονται πειραματική επιβεβαίωση. Πειραματικές μελέτες για τα συστήματα αυτά δεν υπάρχουν ακόμη.

1. An equation of state of melts of linear homopolymers M Kosmas C Vlahos C Tsironis European Polymer Journal (2005),41,2303.

Στην εργασία αυτή παράγουμε την καταστατική εξίσωση ενός τήγματος το οποίο αποτελείται από n αλληλεπιδρώσες αλυσίδες μοριακού βάρους Ν. Η γνώση της καταστατικής εξίσωσης του τήγματος είναι πολύ βασική για την κατανόηση της μακροσκοπικής του συμπεριφοράς και συνδέει την πίεση του με τον όγκο και την θερμοκρασία του. Η καταστατική εξίσωση (Κ.Ε.) παράγεται με την βοήθεια της στατιστικής θερμοδυναμικής με την παραγώγιση του λογαρίθμου της συνάρτησης επιμερισμού του τήγματος ως προς τον όγκο. Η συνάρτηση επιμερισμού του τήγματος μπορεί να ληφθεί από την αντίστοιχη των μιγμάτων (εργασίες 12 και 13) θέτοντας ΝΑ=ΝΒ=Ν και uA=uB=uAB . Χρησιμοποιώντας ανηγμένες παραμέτρους καταλήγουμε στην ακόλουθη αναλυτική έκφραση για την Κ.Ε.  όπου α, x, και r είναι οι προσαρμοσμένες παράμετροι , c=(n/V)10-21 η πυκνότητα των αλυσίδων και p=(P/kT)10-22 η παράμετρος της πίεσης. Οι δύο πρώτοι όροι της καταστατικής εξίσωσης είναι ανεξάρτητοι του συστήματος ενώ ο τρίτος προέρχεται από την άθροιση των σκελετικών διαγραμμάτων και είναι απαραίτητος για το καλό fitting με πειραματικά δεδομένα. Όταν οι προσαρμοσμένες παράμετροι διαιρεθούν με το μοριακό βάρος Ν το Ν2 και το Ν3/2  αντίστοιχα συγκλίνουν σε συγκεκριμένες τιμές οι οποίες εξαρτώνται μόνο από τον τύπο του πολυμερούς. Το μεγάλο αβαντάζ του μοντέλου μας είναι ότι οι τιμές των παραμέτρων είναι οι ίδιες και στην περίπτωση μιγμάτων του πολυμερούς μας με κάποιο άλλο. Το μοντέλο μας επίσης δεν χρειάζεται άλλη τροποποίηση για να περιγράψει την Κ.Ε. μιγμάτων σε αντίθεση με άλλες προσπάθειες ερευνητών όπου άλλα μοντέλα περιγράφουν το τήγμα και άλλα το μίγμα. Ένα δεύτερο αβαντάζ του μοντέλου μας είναι ότι η προσαρμοσμένη παράμετρος *r* συνδέεται με το μέσο τετράγωνο της απ άκρου σε άκρο απόστασης (και κατά συνέπεια με την ακτίνα περιστροφής) μέσω της σχέσης  με αποτέλεσμα από την καταστατική εξίσωση να παράγουμε τις διαστάσεις των μακρομορίων χωρίς άλλες μετρήσεις. Δυστυχώς η δυναμική του μοντέλου μας δεν είναι ακόμη εμφανής διότι τα P,V,T πειραματικά δεδομένα για πρότυπα πολυμερή στα οποία έχει πειραματικά μετρηθεί η ακτίνα περιστροφής είναι απελπιστικά λίγα μέχρι στιγμής .

1. Diffusion in the presence of a pole: From the continous Gaussian to a discrete Lattice model E. Bakalis, C. Vlahos and M. Kosmas Physica A (2006), 360, 1.

Προτείνουμε ένα θεωρητικό μοντέλο που περιγράφει την κίνηση διαχεομένου μορίου σε σαφώς καθορισμένες γεωμετρικές δομές. Το μόριο αλληλεπιδρά με το περιβάλλον του μέσω δυναμικών δέλτα συνάρτησης την οποία κατά κόρον χρησιμοποιούμε στα πολυμερή για να μελετήσουμε τις αληλλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων τους. Επεκτείνουμε τα ελκτικά δυναμικά στα υπάρχοντα μοντέλα που λαμβάνουν υπόψη τις πιθανές μικροκαταστάσεις του διαχεόμενου σωματιδίου και επιπλέον να ελέγξουμε την επίδραση των χαρακτηριστικών του συστήματος, θέσεις δυναμικών και εντάσεις αλληλεπίδρασης, στην κίνηση των διαχεόμενων σωματιδίων θεωρώντας επίσης ελκτικές αλληλεπιδράσεις. Χρησιμοποιούμε ως πιθανότητα μετάβασης βήματος μία συνάρτηση Gauss με την προσθήκη δυναμικού δέλτα συνάρτησης. Η τελευταία ενεργοποιείται όταν το διαχεόμενο σωματίδιο επισκέπτεται κάποιο από τα ενεργά κέντρα, ενώ η έντασή της μπορεί να μεταβάλλεται από κέντρο σε κέντρο. Χρησιμοποιώντας ολοκληρώματα δρόμου υπολογίζουμε την συνάρτηση κατανομής πιθανότητας να βρούμε το διαχεόμενο σωματίδιο στην θέση r την χρονική στιγμή t. Το μοντέλο αυτό παρέχει αναλυτικές λύσεις για διάσταση μικρότερη του 2, ενώ για διάσταση μεγαλύτερη ή ίση του 2 η εισαγωγή μηκών αποκοπής και η ομαλοποίησής τους στη συνέχεια είναι απαραίτητη. Υπερβαίνουμε το πρόβλημα αυτό διατυπώνοντας το αρχικό πρόβλημα στο διακριτό χώρο. Συγκεκριμένα, ξεκινώντας από μία παρόμοια συνάρτηση πιθανότητας βήματος, όπου η συνάρτηση δέλτα του Dirac αντικαθίσταται από την συνάρτηση δέλτα του Kronecker, γράφουμε την συνάρτηση κατανομής πιθανότητας του διαχεομένου σωματιδίου σαν ένα άθροισμα πάνω σε όλες τις δυνατές μικροκαταστάσεις που μπορεί να βρεθεί το σωματίδιο. Καταλήγουμε σε μία αναδρομική σχέση που ισχύει σε οποιαδήποτε διάσταση και δεν υποφέρει από προβλήματα μηκών αποκοπής καθώς η έννοια αυτή εμπεριέχεται στην πλεγματική σταθερά του διακριτού χώρου που χρησιμοποιούμε. Η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για οποιαδήποτε διάσταση και για οποιοδήποτε αριθμό ενεργών κέντρων. Στην εργασία αυτή επιλύσαμε το απλούστερο δυνατό πρόβλημα της διάχυσης παρουσία ενός μόνο ενεργού κέντρου σε μία διάσταση, τόσο στον συνεχή όσο και στο διακριτό χώρο. Υπολογίζουμε την κατανομή πιθανότητας, τις πρώτες ροπές αυτής, την μέση μετατόπιση και το μέσο τετράγωνο της μετατόπισης. Συγκρίνουμε τα αποτελέσματα και παρατηρούμε ότι ποιοτικά περιγράφουν τα ίδια φαινόμενα. Ταύτιση ποσοτική δεν υπάρχει κάτι αναμενόμενο καθώς οι δύο περιγραφές δεν είναι ταυτόσημες.

1. Effects of the chain architecture on the miscibility of symmetric Linear/Linear and Star/Star polymer blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J.J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Macromolecules (2006),39,4235.

Είναι γνωστό από την θεωρία του Flory ότι τα μίγματα των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων ιδίου μοριακού βάρους που αποτελούνται από διαφορετικές δομικές μονάδες δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους όταν το γινόμενο της παραμέτρου αλληλεπίδρασης και του μοριακού βάρους της αλυσίδας είναι μεγαλύτερο του χΝ>2. Για τα μίγματα πολυμερών στα οποία η αλυσίδα έχει διαφορετική αρχιτεκτονική η θεωρία του Flory δεν δίνει διαφορετικά αποτελέσματα. Υπάρχουν όμως λίγες πειραματικές μελέτες και μία θεωρητική οι οποίες δείχνουν ότι τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών είναι λιγότερο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών με το ίδιο μοριακό βάρος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιώντας τον BFM αλγόριθμο κατορθώσαμε για πρώτη φορά να μελετήσουμε συμμετρικά μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών χρησιμοποιώντας μία συμπυκνωμένη διαμόρφωση του μίγματος κατά παράβαση των παραδοχών του BFM μοντέλου. Κατόπιν οι αλυσίδες χαλαρώνουν με κατάλληλες κινήσεις και η προσομοίωση αρχίζει. Μελετήσαμε την ολική συνάρτηση σκέδασης τις ακτίνες περιστροφής των αλυσίδων και άλλες ιδιότητες για μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών με 4, 8 και 12 κλάδους και μοριακό βάρος 121 δομικών μονάδων σε όλες τις περιπτώσεις. Επίσης μελετήσαμε μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών για σύγκριση με τα ίδια μοριακά βάρη και πυκνότητα 50% που αντιστοιχεί σε τήγμα για το BFM μοντέλο. Από την ολική συνάρτηση σκέδασης βρήκαμε ότι πράγματι τα μίγματα αστεροειδών πολυμερών είναι περισσότερο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα γραμμικά/γραμμικά και η αναμιξιμότητα αυξάνεται όσο αυξάνει ο αριθμός των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων επιβεβαιώνοντας τα πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα.

1. A theoretical study of conformational properties of dendritic block copolymers of first generation M. Kosmas, C. Vlahos and A. Avgeropoulos J. Chem. Phys. (2006), 125, art no 094908.

Τα δενδριμερή ΑΒ συμπολυμερή είναι μακρομόρια με μεγάλες τεχνολογικές εφαρμογές που πηγάζουν από τρείς κύριες ιδιότητες τους. Η ακτινικά επαναλαμβανόμενη αστεροειδής δομή τους δημιουργεί μόρια διαφορετικών γενεών με μεγάλη εξωτερική επιφάνεια και πολλά ελεύθερα άκρα που τα κάνει χρήσιμα πχ στην κατάλυση. Η ύπαρξη τριών παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των ιδίων δομικών μονάδων ΑΑ, ΒΒ και διαφορετικών ΑΒ σε συνδυασμό με τα διαφορετικά μοριακά βάρη και βαθμό διακλάδωσης δημιουργούν διακυμάνσεις πυκνότητας στο εσωτερικό τους με την δημιουργία κενών κάνοντας τα κατάλληλα για φιλοξενία άλλων μορίων. Επίσης η μεγάλη εξωτερική επιφάνεια τους και η ικανότητά της να είναι ελεγχόμενα διαπερατή οδηγεί στην χρήση τους ως μεταφορέων φαρμάκων. Οι τρείς παραπάνω ιδιότητες των δενδριμερών μπορούν να ποσοτικοποιηθούν από την μέτρηση τριών διαφορετικών γωνιών : την γωνία Χ ανάμεσα σε ένα κλάδο της μηδενικής και έναν της πρώτης γενεάς, την γωνία Υ ανάμεσα σε δύο κλάδους της μηδενικής γενεάς και την γωνία Ζ με κορυφή το σημείο αφετηρίας των κλάδων της μηδενικής γενεάς και πλευρές τα μέσα μήκη που συνδέουν το σημείο αφετηρίας και τα άκρα δύο κλάδων της εξωτερικής γενεάς που βρίσκονται σε διαφορετικά δένδρα. Η δραστικότητα των ελεύθερων άκρων του δενδριμερούς αυξάνεται όσο αυξάνεται η γωνία Χ. Ο κενός χώρος στο εσωτερικό του δενδριμερούς αυξάνει με την αύξηση της γωνίας Υ ενώ η αύξηση του μεγέθους των σωμάτων που μπορούν να εισέλθουν στο εσωτερικό του δενδριμερούς συνδέεται με την αύξηση της γωνίας Ζ. Οι παραπάνω γωνίες υπολογίσθηκαν με την βοήθεια της θεωρίας ομάδας ανακανονοικοποίησης (Renormalization group theory) που έχει περιγραφεί στην ανάλυση παλαιότερων εργασιών. Τα αποτελέσματά μας εκφράζουν την εξάρτηση των γωνιών από το διαλύτη την θερμοκρασία τον βαθμό διακλάδωσης της μηδενικής και της πρώτης γενεάς και το μοριακό βάρος των κλάδων του δενδριμερούς. Τα αποτελέσματα μας βοηθούν στην κατανόηση της διαμόρφωσης των δενδριμερών και στην σύνθεση δενδριμερών με επιθυμητά χαρακτηριστικά.

1. Synthesis, molecular characterization and theoretical study of first generation dendritic homopolymers of butadiene and isoprene with different microstructures S. Rangou, P.E. Theodorakis, L.N. Gergidis, A. Avgeropoulos, P. Eftymiopoulos, D. Smyrnaios, M. Kosmas and T. Giannopoulos Polymer (2007) 48, 652.

Στην εργασία αυτή γίνεται μία ενδελεχής μελέτη δενδριμερών ομοπολυμερών πρώτης γενεάς και βαθμού διακλάδωσης τρία. Με την βοήθεια του ανιοντικού πολυμερισμού έχουν συνθεθή πρότυπα δενδριμερή πολυβουταδιενίου 1,4 και πολυισοπρενίου με τα μήκη των κλάδων είναι πολυμερικού μήκους σε αντίθεση με άλλα δενδριμερή που οι κλάδοι τους αποτελούνται από ένα έως λίγα μονομερή. Με την βοήθεια του C και των μοριακών βαρών κατά αριθμό υπολογίστηκε ο αριθμός των δομικών μονάδων που αποτελούνται οι κλάδοι και το συνολικό μόριο. Χρησιμοποιώντας τα στοιχεία αυτά μελετήσαμε με θεωρία ομάδας ανακανονοικοποίησης τις ιδιότητες διαμόρφωσης των συγκεκριμένων δενδριμερών. Συγκεκριμένα υπολογίσαμε τις τρεις γωνίες Χ, Υ, Ζ που περιγράψαμε στην προηγούμενη εργασία και τα μέσα τετράγωνα της απόστασης από άκρη σε άκρη των κλάδων της μηδενικής και της πρώτης γενεάς καθώς επίσης και τα αντίστοιχα μήκη κλάδων των αστεροειδών πολυμερών με μοριακά βάρη κλάδων ίσων με αυτών της μηδενικής γενεάς και αστεροειδών με μήκος ίσο με το άθροισμα δύο διαδοχικών κλάδων του δενδριμερούς για λόγους σύγκρισης. Οι γωνίες και η ακτίνα περιστροφής της μηδενικής γενεάς, της πρώτης γενεάς και ολόκληρου του δενδριμερούς υπολογίστηκαν με προσομοιώσεις Monte Carlo χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς αλγόριθμους τον Pivot και τον BFM. Βρήκαμε ότι οι εσωτερικοί κλάδοι σε καλούς διαλύτες είναι περίπου 15% ποιο εκτεταμένοι από τους εξωτερικούς. Η δραστικότητα των άκρων του δενδριμερούς αυξάνει με την αύξηση του αριθμού διακλάδωσης φτάνοντας σε πλατό το οποίο εξαρτάται απλό το μήκος των κλάδων. Ο κενός χώρος στο εσωτερικό του δενδριμερούς είναι επίσης μη μονότονος συνάρτηση του βαθμού διακλάδωσης. Στο όριο των πολύ μακριών κλάδων ο χαρακτήρας της δενδριτικής αρχιτεκτονικής εξαφανίζεται και το μόριο συμπεριφέρεται σαν μία μακριά αλυσίδα. Ο λόγος των υδροδυναμικών ακτίνων περιστροφής του δενδριμερούς πολυισοπρενίου με κλάδο 30 δμ και του τρίκλωνου αστεροειδούς με κλάδο 60 δμ βρέθηκε ισος με 1.351 ενώ ο Pivot και ο BFM έδωσαν τις τιμές 1.362 και 1.288 αντίστοιχα. Αυτό δείχνει ότι τα θεωρητικά μας αποτελέσματα είναι αξιόπιστα και μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια τις ιδιότητες διαμόρφωσης των δενδριμερών.

1. Effective interaction parameter of linear/star polymer blends and comparison with that of linear/linear and star/star blends P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos J. Chem. Phys (2007), 126, 174904.

Συνεχίζοντας την μελέτη μιγμάτων πολυμερών με ποικίλη αρχιτεκτονική εξετάζουμε για πρώτη φορά και μίγματα γραμμικών/ αστεροειδών πολυμερών. Η προσομοίωση Monte Carlo βασίζεται στον BFM αλγόριθμο. Τα μοριακά βάρη των αλυσίδων στα μίγματα είναι ίσα ανεξάρτητα από την αρχιτεκτονική της αλυσίδας και αποτελούνται από 73 και 121 δομικές μονάδες. Διαφορετικά μίγματα που περιέχουν αστεροειδή πολυμερή με 4 , 8 και 12 κλάδους μελετήθηκαν. Για λόγους σύγκρισης και τα αντίστοιχα μίγματα γραμμικών/γραμμικών και αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών προσομοιώθηκαν. Τα κλάσματα όγκου των αλυσίδων τύπου Α και τύπου Β είχαν τις τιμές φ=0.1, 0.35, 0.50, 0.65 και 0.90. Η δραστική παράμετρος αλληλεπίδρασης χeff μεταξύ δύο διαφορετικών δομικών μονάδων Α και Β έχει υπολογιστεί. Όσο μικρότερη είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης (για τα ίδια μοριακά βάρη και κλάσματα όγκου) τόσο ποιο αναμίξιμο είναι το μίγμα. Τα αποτελέσματά μας δείχνουν ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης έχει την μεγαλύτερη τιμή στα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών μικρότερη τιμή στα μίγματα γραμμικών/αστεροειδών πολυμερών και την ποιο μικρή στα μίγματα αστεροειδών/αστεροειδών πολυμερών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μας αυτό συμβαίνει γιατί οι εξωτερικές δομικές μονάδες στις αστεροειδής αλυσίδες λειτουργούν ως ασπίδα προστασίας για τις εσωτερικές δομικές μονάδες. Έτσι ο αριθμός αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στις γραμμικές και τις αστεροειδής αλυσίδες στο μίγμα είναι μικρότερος στα μίγματα αυτά σε σχέση με τα μίγματα γραμμικών/γραμμικών πολυμερών και φυσικά οι αλληλεπιδράσεις παίρνουν την μικρότερη τιμή στα μίγματα αστεροειδών πολυμερών.

1. Monte Carlo of star/linear and star/star chemically identical blends. P.E. Theodorakis, A. Avgeropoulos, J. J. Freire, M. Kosmas and C. Vlahos Journal of Physics Condensed Matter (2007),19,466111.

Σε προηγούμενες εργασίες μας δείξαμε με αναλυτική θεωρία ότι τα χημικά ίδια μίγματα πολυμερών που αποτελούνται από το ίδιο μονομερές αλλά διαφέρουν στην αρχιτεκτονική της αλυσίδας ή στα μοριακά τους βάρη είναι λιγότερο αναμίξιμα από τα αντίστοιχα χημικά ίδια μίγματα των γραμμικών πολυμερών. Αυτό συμβαίνει για καθαρά εντροπικούς λόγους λόγω του depletion potential που αναπτύσσεται ανάμεσα σε ίδια σώματα διαφορετικού μεγέθους. Πειραματικές μελέτες με πολυβουταδιένια έδειξαν διαφορετική συμπεριφορά από τα πολυστυρένια ενώ σε ένα μίγμα Pbd με αστεροειδή πολυμερή με 7 κλάδους παρατηρήθηκε διαχωρισμός σε 2 φάσεις. Τις διαφορές ανάμεσα στα πειραματικά αποτελέσματα των Pbd και PS και την θεωρία ερχόμαστε να ελέγξουμε με Monte Carlo προσομοιώσεις βασιζόμενοι στον BFM αλγόριθμο. Υπολογίσαμε τον μέσο αριθμό ετεροεπαφών ανά θέση πλέγματος. Όταν ο αριθμός των ετεροεπαφών είναι μεγάλος σημαίνει ότι διαφορετικού τύπου αλυσίδες έρχονται κοντά με αποτέλεσμα το μίγμα μας να γίνεται περισσότερο αναμίξιμο. Επίσης υπολογίσαμε και την συνάρτηση ολικής σκέδασης Scol. Η προέκταση της ευθείας 1/Scol ως προς q2 μας δείχνει εάν το σύστημα αποτελείται από μία ή δύο φάσεις. Στα χημικά ίδια μίγματα αστεροειδών Α/γραμμικών Β το κλάσμα όγκου είναι ίσο με φΑ=0.2. Τα μοριακά βάρη των γραμμικών αλυσίδων μεταβάλλονται από 6 σε 144 δομικές μονάδες ενώ τα αστεροειδή περιέχουν 73 δμ και βαθμούς διακλάδωσης 6, 8 και 12 κλάδους. Στα μίγματα αστεροειδών Α/αστεροειδών Β οι Α αλυσίδες έχουν μοριακό βάρος 121 και οι Β 73. Ο βαθμός διακλάδωσης επίσης έχει τις τιμές 4,8 και 12. Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα συμφωνούν με τα θεωρητικά και τα αντίστοιχα πειραματικά για τα πολυστυρένια. Σε καμία περίπτωση δεν παρατηρήσαμε μακροφασικό διαχωρισμό. Τα αποτελέσματά μας ενδυναμώνουν παλαιότερο συμπέρασμα μας ότι λόγω του ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης χeff στο πολυβουταδιένιο είναι μικρή σε σχέση με την αντίστοιχη του πολυστυρενίου το labeling effect και μικρές διαφορές στα μοριακά βάρη δημιουργούν τις πρόσθετες αλληλεπιδράσεις που με την σειρά τους δημιουργούν τις διαφορές με την συμπεριφορά των πολυστυρενίων.

1. Conformational properties of dendritic homopolymers with interacting branching points P. Efthymiopoulos, M. Kosmas, C. Vlahos and L. Gergidis Macromolecules (2007), 40, 9164.

Κατά την σύνθεση των δενδριμερών πολυμερών οι κλάδοι συνδέονται με ενώσεις οι οποίες διαφέρουν από τις επαναλαμβανόμενες μονομερικές ομάδες και συνήθως είναι χλωροσιλάνια. Ακόμα και σε Θήτα διαλύτες για το πολυμερές οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα χλωροσιλάνια παραμένουν απωστικές και μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες διαμόρφωσης των δενδριμερών. Την επίδραση των απωστικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σημείων διακλάδωσης στην περίπτωση των δενδριμερών όταν το μήκος των κλάδων, ο βαθμός διακλάδωσης κάθε γενεάς και ο αριθμός των γενεών μελετάμε σε αυτήν την εργασία. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήσαμε είναι αναλυτική θεωρία βασισμένη στην θεωρία ομάδας ανακανονοικοποίησης και off lattice Monte Carlo προσομοίωση με την χρήση του αλγόριθμου Pivot. Τα Μonte Carlo αποτελέσματα περιορίζονται σε δενδριμερή μέχρι 4ης γενεάς με βαθμό διακλάδωσης 3 και μήκη κλάδων 5,10,15 και 20 δομικών μονάδων. Οι ιδιότητες που υπολογίσαμε είναι το μέσο τετράγωνο της απ άκρο σε άκρο απόστασης των κλάδων διαφορετικών γενεών, το μέσο τετράγωνο των διαμέτρων της κάθε γενεάς, το μέσο τετράγωνο των αποστάσεων που συνδέουν το σημείο αφετηρίας της μηδενικής γενεάς με τα άκρα των διαμέτρων της κάθε γενεάς καθώς και η ακτίνα περιστροφής των ελεύθερων άκρων του δενδριμερούς. Η σύγκριση με τα Monte Carlo αποτελέσματα έγινε για την τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης που στο binary cluster intergral με Lennard Jones δυναμικό διάμετρο δομικής μονάδας σ=0.8 και ε=0.1/ΚΤ. Γενικά υπάρχει πάρα πολύ καλή συμφωνία ανάμεσα στα Monte Carlo και τα αναλυτικά αποτελέσματα. Η γενική τάση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι η απότομη αύξηση μιας ιδιότητας που περιγράφει τον δενδριτικό χαρακτήρα του μορίου συμβαίνει γρηγορότερα σε μικρότερη γενεά όσο το μήκος του κλάδου μικραίνει, όταν ο βαθμός διακλάδωσης του δενδριμερούς αυξάνεται ή όταν η τιμή της παραμέτρου αλληλεπίδρασης επίσης αυξάνει.

1. Off lattice Monte Carlo simulations of AB hybrid dendritic star copolymers L. Gergidis, O. Moultos, C. Georgiadis, M. Kosmas, C. Vlahos Polymer (2009),50,328.

Το κύριο μειονέκτημα των δενδριμερών κατά συστάδες συμπολυμερών είναι ότι στα διαλύματα τους σχηματίζονται μονομοριακά μικκύλια. Ο μόνος τρόπος να υπερκεραστεί αυτό το πρόβλημα είναι η δημιουργία νέων υβριδικών μακρομορίων τα οποία θα συνδυάζουν τα δενδριμερή με τα γραμμικά ή τα αστεροειδή πολυμερή. Συνήθως στα πολυμερή αυτά η γραμμική ή η αστεροειδής αλυσίδα παίζει τον ρόλο του σολβόφοβου τμήματος του υπερμακρομορίου. Επιπρόσθετα τα υβριδικά μακρομόρια ομοιάζουν με μαλλιαρές σφαίρες μοντέλο το οποίο έχει μελετηθεί αρκετά και παίζει καθοριστικό ρόλο στην κατανόηση των μικκυλίων πολυμερών. Τις ιδιότητες των μακρομορίων αυτών τις μελετήσαμε με προσομοιώσεις Monte Carlo εκτός πλέγματος χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο Pivot. Η συνάρτηση αυτοσυσχέτησης δείχνει ότι ο αλγόριθμος Pivot είναι πολύ δραστικός και χαλαρώνει το μακρομόριο πολύ γρήγορα. Συγκεκριμένα υπολογίσαμε την κατανομή της πυκνότητας των κλάδων των αστεροειδών αλυσίδων, την κατανομή των κέντρων μαζών των κλάδων και την κατανομή των τελικών τους δομικών μονάδων και η μορφή των κατανομών αυτών συγκρίθηκε με προηγούμενα Monte Carlo αποτελέσματα του μοντέλου της μαλλιαρής σφαίρας. Επιπρόσθετα μελετήσαμε την επίδραση του μήκους και του αριθμού των κλάδων στις ιδιότητες διαμόρφωσης του δενδριμερούς για τις διαφορετικές μακροσκοπικές καταστάσεις του κοινού καλού διαλύτη, του κοινού Θήτα και του εκλεκτικού διαλύτη. Τέλος μελετήσαμε το σχήμα του δενδριμερούς και του υβριδικού μακρομορίου μέσω του προσδιορισμού της asphericity και της acylindricity βρίσκοντας την μεταβολή του σχήματος των συγκεκριμένων μακρομορίων που προκύπτουν από την συστηματική αλλαγή των μοριακών τους χαρακτηριστικών.

1. Theoretical study on the size and the shape of linear dendronized polymers in good and selective solvents P. Efthymiopoulos, C. Vlahos, M. Kosmas Macromolecules (2009),42,1362.

Μία άλλη υβριδική δομή η οποία συνδυάζει τις ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών με τα γραμμικά πολυμερή είναι τα γραμμικά δεντρωμένα πολυμερή LDP (linear dendrinized polymers). Αυτά αποτελούνται από μία γραμμική αλυσίδα μοριακού βάρους Νb , τον κορμό, και από n τον αριθμό δένδρα g γενεάς βαθμού διακλάδωσης f με μήκος κλάδων Νd κατανεμημένα σε ίσες αποστάσεις επάνω σε αυτόν. Tα LDP ανάλογα με τον αριθμό των δένδρων και τον αριθμό των γενεών μπορούν να συμπεριφέρονται σαν εύκαμπτες αλυσίδες ή σαν άκαμπτα αντικείμενα (ράβδοι) χρήσιμα για εφαρμογές νανοτεχνολογίας. Επίσης έχει παρατηρηθεί πειραματικά αλλά και με την βοήθεια ατομιστικών προσομοιώσεων ότι η αύξηση του αριθμού των δένδρων δεν αυξάνει μόνο την ακαμψία του κορμού αλλά οργανώνει τα δένδρα σε ελικοειδή δομή γύρω από αυτόν. Στην παρούσα εργασία ασχολούμαστε με την περίπτωση των εύκαμπτων αλυσίδων. Η κατανομή των δομικών μονάδων υπακούει στην κατανομή Gauss ενώ μεταξύ των σημείων διακλάδωσης των δένδρων, μεταξύ των σημείων πρόσδεσης των δένδρων στον κορμό και ανάμεσα τους υπάρχουν εξαιρούμενου όγκου αλληλεπιδράσεις udd , ubb και udb αντίστοιχα. Θεωρούμε τον κορμό να αποτελείται από διαφορετικό είδος δομικών μονάδων από αυτές των δένδρων. Για συνθήκες εκλεκτικού και καλού διαλύτη διαλύτη υπολογίσαμε μέσο της θεωρίας ομάδας ανακανονοικοποίησης τον συντελεστή επέκτασης του κορμού σε σχέση με τις αδιατάραχτες συνθήκες ,τον συντελεστή επέκτασης των τμημάτων του κορμού ανάμεσα σε δύο διαδοχικά σημεία πρόσδεσης δένδρων και τον συντελεστή επέκτασης του μέσου τετραγώνου της απόστασης από το σημείο πρόσδεσης του δένδρου στον κορμό έως το άκρο του κλάδου της τελευταίας γενεάς. Βρήκαμε ότι ο συντελεστής επέκτασης του κορμού εξαρτάται ισχυρά από τη ποιότητα του διαλύτη των δέντρων. Είναι μεγάλος σε κοινό καλό διαλύτη όπου ο κορμός επιμηκύνεται με την αύξηση του αριθμού των γενεών g και την πυκνότητα πρόσδεσης των δέντρων στον κορμό. Η επέκταση των δένδρων είναι μεγαλύτερη για τα δένδρα που βρίσκονται στο μέσο του κορμού και μικραίνει όσο πλησιάζουμε στα άκρα του. Ο συντελεστής επέκτασης του μορίου δείχνει ότι σε καλό διαλύτη έχουμε μία κυλινδρική δομή του μορίου ενώ σε εκλεκτικούς διαλύτες για τον κορμό το μόριο παίρνει σφαιρικό σχήμα ενώ για κάποιες τιμές του g και του n συρρικνώνεται σε μία δισκοειδή δομή.

1. Brownian dynamics simulation on self-assembly behavior of H-shaped copolymers and terpolymers. C. Georgiadis, O. Moultos, L. Gergidis and C. Vlahos Macromolecules (2010), ,

Στην εργασία αυτή μελετούμε τη δημιουργία μικκυλίων από διαλύματα συμπολυμερών και τριπολυμερών με Η αρχιτεκτονική. Τα συμπολυμερή αποτελούνται από μία γέφυρα ενός μη διαλυτού πολυμερούς στα δύο άκρα του οποίου ενώνονται 4 κλάδοι (δύο από κάθε πλευρά) ενός πολυμερούς για το οποίο ο διαλύτης είναι καλός. Η μελέτη έγινε με Brownian δυναμική στην οποία η εξίσωση της κίνησης κάθε δομικής μονάδας της αλυσίδας i με μάζα mi υπακούει στην εξίσωση Langevin :

$m\_{i}\ddot{r\_{i}} \left(t\right)=-∇\sum\_{j}^{}\left[U\_{LJ}\left(r\_{ij}\right)+U\_{Bond}\left(r\_{ij}\right)\right]-m\_{i}ξ\dot{r}\_{i}\left(t\right)+F\_{i}(t)$

Ο διαλύτης εισάγεται μέσω του συντελεστή τριβής *ξ* και της τυχαίας δύναμης ***F****i* η οποία ακολουθεί την κατανομή Gauss, με μέση τιμή μηδέν και υπακούει στην εξίσωση $\left〈F\_{i}(t)∙F\_{j}(t')\right〉=6k\_{B}Tmξδ\_{ij}δ(t-t^{'})$

Δύο αλυσίδες βρίσκονται στο ίδιο μικκύλιο εάν η απόσταση δύο δομικών μονάδων τους του μη διαλυτού πολυμερούς βρίσκονται στην ίδια δεσμική απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών μονάδων της ίδιας αλυσίδας. Τρεις περιοχές βρέθηκαν ανάλογα με την επί της εκατό περιεκτικότητα σε μη διαλυτό πολυμερές. Όταν αυτή είναι μεγαλύτερη ή ίση με το 50% σφαιρικά μικκύλια με προτιμητέο αριθμό μικκυλίωσης σχηματίζονται. Για περιεκτικότητες μικρότερες του 10% δεν έχουμε σχηματισμό μικκυλίων ενώ για την ενδιάμεση περιοχή μικκύλια με έναν ευρύ αριθμό μικκυλίωσης σχηματίζονται. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με πειραματικά δεδομένα τα οποία επιβεβαιώνουν την ύπαρξη των τριών περιοχών. Στην περίπτωση των τριπολυμερών οι 2 κλάδοι που ενώνονται στο ένα άκρο του μη διαλυτού πολυμερούς είναι διαφορετικής χημικής σύστασης από τους αντίστοιχους στο άλλο άκρο. Επιπρόσθετα θεωρούμε ότι οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις είναι πολύ απωστικές. Τα αποτελέσματα μας δείχνουν ότι όσο αυξάνεται η άπωση τους ο αριθμός μικκυλίωσης μεγαλώνει. Τα μικκύλια με μικρό αριθμό μικκυλίωσης είναι τύπου Janus ενώ σε αυτά με μεγαλύτερο αριθμό μικκυλίωσης η κορώνα του μικκυλίου είναι μικτή με πολλές περιοχές ( patchy ) να καταλαμβάνονται από το ένα είδος πολυμερούς και τις υπόλοιπες από το άλλο. Η αρχιτεκτονική τύπου Η είναι ιδανική για τον σχηματισμό Janus μικκυλίων τα οποία είναι πολύ χρήσιμα για εφαρμογές κατάλυσης και στοχευμένης μεταφοράς αντικαρκινικών φαρμάκων.

1. Brownian Dynamics Simulations on the self-assembly behavior of AB hybrid Dendritic-Star copolymers, Georgiadis C., Moultos O., Gergidis L.N.*,*Vlahos C. Langmuir (2011) 27,835.

Στην εργασία αυτή μελετούμε τα μικκύλια που σχηματίζονται στα διαλύματα υβριδικών δενδριτικών- αστεροειδών συμπολυμερών. Τα υβριδικά αστεροειδή συμπολυμερή



αποτελούνται από ένα έως τρία υδρόφιλα δένδρα με μήκος κλάδου S πρώτης έως τρίτης γενεάς (G3) ενωμένα με έναν έως τρεις υδρόφοβους κλάδους Β συνολικού μήκους 30 δομικών μονάδων. Η μελέτη έγινε με τη βοήθεια της Brownian δυναμικής που περιγράφεται στην προηγούμενη δημοσίευση χρησιμοποιώντας το παράλληλο πακέτο LAMMPS. Υπολογίστηκαν η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc) ο προτιμητέος αριθμός μικκυλίωσης καθώς και το σχήμα των μικκυλίων μέσω του συντελεστή ανισοτροπίας κ2 για διαφορετικούς λόγους **r** (υδρόφοβες/υδρόφιλες) δομικών μονάδων , αριθμό δένδρων, αριθμών γενεάς και μήκους δενδριτικού κλάδου.

Για υβριδικά δενδριτικά συμπολυμερή με ένα δένδρο και με τον ίδιο συνολικό αριθμό δομικών μονάδων (Μοριακό βάρος) και λόγο **r** το cmc είναι ανάλογο του αριθμού των υδρόφοβων γραμμικών κλάδων. Το cmc επίσης αυξάνει με την αύξηση του αριθμού των δένδρων. Ανάμεσα σε πολυμερή με διαφορετική αρχιτεκτονική αλλά ίδιο μοριακό βάρος και ίδιο λόγο r ο προτιμητέος αριθμός μικκυλίωσης ακολουθεί την παρακάτω ανισότητα Np linear A15B30 > Np linear-dendritic D1G2S2 B30 > Np linear-dendritic D1G3S1B30 > Np dendritic-star D2G2S1B30 > Np star (A4)4B30 > Np dendritic-linear-dendritic D1G2S1(B30)D1G2S1 > Np H-shaped (A4)2B30(A4)2 στην οποία αντανακλάται η διαφορά ανάμεσα στις στερικές αλληλεπιδράσεις στην υδρόφιλη κορώνα των μικκυλίων και οι διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια πακεταρίσματος. Η ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των δενδριτικών και των γραμμικών κλάδων οδηγεί στο σχηματισμό μικκυλίων με ευρύ αριθμό μικκυλίωσης. Τα μικκύλια με μικρό αριθμό μικκυλίωσης έχουν σφαιρικό σχήμα ενώ αυτά με μεγαλύτερο αριθμό μικκυλίωσης σχηματίζουν μικκύλια τύπου σκουλικιού.

1. Self-Assembly Behavior of Thermoresponsive Bis-Solvophilic Linear Block Terpolymers: A simulation Study O. Moultos, L. Gergidis, C. Vlahos\* Macromolecules 2012,45,2570.

Οι ιδιότητες μικκυλίωσης των ΑBC κατά συστάδες γραμμικών τριπολυμερών τα οποία αποτελούνται από μία μη διαλυτή συστάδα Β ενωμένη στo ένα άκρο της με μία συστάδα Α για την οποία ο διαλύτης είναι καλός και μία θερμοαποκρινόμενη συστάδα C στο άλλο άκρο μελετώνται με προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής. Η ποιότητα του διαλύτη για τον θερμοαποκρινόμενο κλάδο θεωρούμε ότι μειώνεται όταν η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται. Στην ανηγμένη θερμοκρασία Τ\*=4 η συστάδα C βρίσκεται σε συνθήκες καλού διαλύτη ενώ στην θερμοκρασία Τ\*=2 σε συνθήκες κακού διαλύτη.

Μελετήσαμε κατά συστάδες τριπολυμερή Α30Β30CNC με 30 δομικές μονάδες τύπου Α, 30 δομικές μονάδες τύπου Β και μεταβαλλόμενο αριθμό δομικών μονάδων τύπου C (Nc=3,5, 10, 15, 30 και 45) ώστε το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας να είναι πολύ μικρότερο, μικρότερο, ίσο και μεγαλύτερο των υπόλοιπων συστάδων.

Στην ανηγμένη θερμοκρασία Τ\*=4 όπου η θερμοαποκρινόμενη συστάδα βρίσκεται στο καλό διαλύτη όλα τα μικκύλια που σχηματίζονται είναι σφαιρικά με αριθμό προτιμούμενης συσσωμάτωσης Νag ο οποίος μειώνεται καθώς το μήκος της θερμοαποκρινόμενης συστάδας αυξάνει. Καθώς η θερμοκρασία μειώνεται η ποιότητα του διαλύτη της στοιβάδας C μειώνεται και ο αριθμός συσσωμάτωσης αυξάνει όπως αναμένεται. Η θερμοκρασία Τ\*=2.4 είναι μεταβατική θερμοκρασία για τα τριπολυμερή ΑΒC. Η ακτίνα περιστροφής μίας ΑΒC αλυσίδας (στο αραιό διάλυμα) παρουσιάζει 3 διαφορετικές περιοχές με μεταβατικές θερμοκρασίες τις Τ\*=2.4 και 2.0. Στην θερμοκρασία Τ\*=2.4 οι αλληλεπιδράσεις γίνονται αρκετά ελκτικές. Έτσι αρχίζει μία δευτερογενής χαλαρή μικκυλίωση των ήδη υπαρχόντων σφαιρικών μικκυλίων προς το σχηματισμό σκωληκοειδών υπερδομών οι οποίες χαρακτηρίζονται από μεγάλες τιμές του συντελεστή ανισοτροπίας σχήματος κ2 όταν το μήκος του θερμοαποκρινόμενου κλάδου ΝC είναι ίσο ή μεγαλύτερο του 15. Για μικρότερες τιμές οι δημιουργούμενες συγκολλητικές περιοχές από δομικές μονάδες τύπου C στην περιφέρεια του πυρήνα του μικκυλίου προστατεύονται ικανοποιητικά από τις δομικές μονάδες τύπου Α που βρίσκονται σε συνθήκες καλού διαλύτη και δεν μπορούν να συνεισφέρουν σε δευτερογενή μικκυλίωση. Τριπολυμερή με ΝC=45 σχηματίζουν αντίστροφα σφαιρικά μικκύλια στα οποία ο πυρήνας αποτελείται από δομικές ομάδες τύπου C. Ανάλυση των στιγμιότυπων της προσομοίωσης δείχνει ότι τα αντίστροφα μικκύλια σχηματίζονται από σκωληκοειδής υπερδομές οι οποίες αναδιατάσσονται σχηματίζοντας σφαιρικά μικκύλια. Παρόμοια συμπεριφορά λαμβάνεται στην ανηγμένη θερμοκρασία Τ\*=2.0 με την διαφορά ότι υπερδομές σχηματίζονται από τριπολυμερή με μικρότερα μήκη του θερμοαποκρινόμενου κλάδου C. Τα αποτελέσματά μας βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα του Lodge και σε μερική συμφωνία με τα αποτελέσματα της ομάδας του Μuller.

28) Dendritic Brushes under Good Solvent Conditions: A Simulation Study L. Gergidis, A. Kalogirou and C. Vlahos Langmuir 2012, 28, 17176.

Μελετήσαμε τις πολυμερικές βούρτσες οι οποίες σχηματίζονται από τον εμβολιασμό δενδριτικών πολυμερών πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς σε επίπεδη επιφάνεια. Οι πολυμερικές βούρτσες έχουν πολλές εφαρμογές οι οποίες αρχίζουν από την τροποποίηση επιφανειών μειώνοντας το ιξώδες τους έως την χρήση τους ως βιοαισθητήρες. Σε μικρές πυκνότητες εμβολιασμού οι πολυμερικές αλυσίδες βρίσκονται μακριά η μία από την άλλη έχοντας σχήμα μανιταριού με ύψος ίσο με την ακτίνα περιστροφής του πολυμερούς. Όταν η πυκνότητα εμβολιασμού αυξάνει οι αλυσίδες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους ανάλογα με την ποιότητα του διαλύτη και το ύψος καθορίζεται από το ολικό μοριακό βάρος του δέντρου Μ, την μακρύτερη διαδρομή από την ρίζα μέχρι την τελική δομική μονάδα της εξωτερικής γενεάς του δένδρου Ν, και από το εμβαδό της επίπεδης επιφάνειας που αντιστοιχεί σε κάθε εμβολιασμένο δένδρο s. Για καλό διαλύτη όπου απωστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δομικών μονάδων λαμβάνουν χώρα η θεωρίες κλίμακας των Kroger και Polotsky παράγουν την ακόλουθη εξάρτηση του ύψους της βούρτσας Η~Μ2/3Ν1/3s-1/3. Χρησιμοποιώντας προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής με αδρομερές μοντέλο για δενδριμερή πολυμερή ελέγχουμε τα αποτελέσματα της αναλυτικής θεωρίας. Για δενδριμερή πρώτης, δεύτερης και τρίτης γενεάς βρήκαμε τις ακόλουθες εκθετικές σχέσεις για το ύψος της βούρτσας Η~Μ0.658Ν0.325s-0.346, Η~Μ0.658Ν0.352s-0.318 και Η~Μ0.694Ν0.360s-0.298 οι οποίες υποστηρίζουν πολύ καλά τα θεωρητικά δεδομένα. Επιπρόσθετα μελετήσαμε την εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας η οποία για τα δενδριτικά πολυμερή έχει ξεχωριστό ενδιαφέρον. Γενικά η δενδριτική αρχιτεκτονική χαρακτηρίζεται από μία «έκρηξη μάζας» μάζας καθώς ο αριθμός των κλάδων και κατά συνέπεια των δομικών μονάδων αυξάνει γεωμετρικά με την αύξηση της γενεάς. Από τις προσομοιώσεις είδαμε ότι η πυκνότητα της βούρτσας παραμένει σταθερή για μεγάλη απόσταση από την στερεή επιφάνεια εμβολιασμού. Αυτό επιτυγχάνεται με την παρουσία δύο πληθυσμών δένδρων, των κοντών στα οποία οι κλάδοι είναι αναδιπλωμένοι κατά μήκος του longest path N , και των ψηλών στα οποία οι κλάδοι είναι πολύ εκτεταμένοι.

29) Dendritic Brushes under Theta and Poor Solvent Conditions. L. Gergidis, A. Kalogirou, A. Charalambopoulos and C. Vlahos J.Chem. Phys. 2013, 139, 044913.

Η εργασία αυτή αποτελεί συνέχεια της προηγούμενης και εξετάζει την επίδραση του Θήτα και του κακού διαλύτη των δενδριτικών πολυμερών στην εσωτερική διαστρωμάτωση της βούρτσας καθώς και την εκθετική συνάρτηση του ύψους της από το μοριακό βάρος Μ, το longest path N, και το εμβαδό της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε κάθε δένδρο s. Για μεγάλες πυκνότητες εμβολιασμού παρατηρήσαμε μικρή μείωση στο ύψος της βούρτσας καθώς η ποιότητα του διαλύτη μειώνεται. Αυτό αντανακλάται και στην εκθετική εξάρτηση του ύψους από τις παραπάνω αναφερθείσες μεταβλητές. Βρήκαμε τις ακόλουθες σχέσεις στον θήτα και τον κακό διαλύτη αντίστοιχα Η~M0.49N0.49s-0.51 , H~ M0.99 s-0.89 οι οποίες βρίσκονται σε πάρα πολύ καλή συμφωνία με τα θεωρητικά αποτελέσματα του Kroger και των συνεργατών του για τον Θήτα και τον κακό διαλύτη αντίστοιχα Η~M1/2N1/2s-1/2 , H~ M1s-1.

Η εσωτερική διαστρωμάτωση στον Θήτα διαλύτη βρήκαμε ότι είναι παρόμοια με αυτή του καλού διαλύτη με δύο ή και σε μερικές περιπτώσεις διαφορετικών πληθυσμών δένδρων. Αυτοί περιλαμβάνουν τα κοντά δέντρα με ελαφρά εκτεταμένους κλάδους, ενδιάμεσου ύψους δέντρα και ψηλά δέντρα με πολύ εκτεταμένους κλάδους. Οι διαφορές αυξάνουν καθώς η πυκνότητα εμβολιασμού μειώνεται και ένας μόνο πληθυσμός με ένα είδος δέντρων εμφανίζεται. Στον κακό διαλύτη η μείωση της πυκνότητας εμβολιασμού οδηγεί στα ακόλουθα μορφολογικά μοτίβα: (1) μικκύλιο διαλύτη όπου τα μόρια του διαλύτη διαχωρίζονται από τις πολυμερικές δομικές μονάδες και σχηματίζουν ξεχωριστές περιοχές, οπές μέσα στην βούρτσα, (2) πολυμερικό μικκύλιο τύπου lamellae και (3) σφαιρικά μικκύλια όπου οι εμβολιασμένες αλυσίδες αλληλοεπικαλύπτονται και καταρρέουν σε σφαιρικές ομάδες. Μολονότι δεν υπάρχει θεωρία που να παράγει το διάγραμμα φάσεων των καρφωμένων στην επιφάνεια μικκυλίων έχουμε επαληθεύσει απλούς γεωμετρικούς κανόνες που περιγράφουν τον σχηματισμό μερικών από αυτά.

30) Micellization Properties of Θ-Shaped, Figure-Eight-Shaped and Linked Rings Copolymers. A. Kalogirou ,O. Moultos, L. Gergidis, and C. Vlahos Macromolecules, 2014, 47, 5851.

H απουσία τελικών δομικών μονάδων στα κυκλικά πολυμερή οδηγεί σε σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των γραμμικών ή διακλαδισμένων πολυμερών τόσο στα διαλύματα όσο και στα τήγματα τους. Στην παρούσα εργασία εξετάζουμε τις ιδιότητες μικκυλίωσης των πολυκυκλικών ΑΒ συπολυμερών. Συγκεκριμένα μελετούμε τα συμπολυμερή τύπου Θ, σχήματος οκτώ και συνδεδεμένων κύκλων όπως παρουσιάζονται στο ακόλουθο σχήμα όπου με κόκκινες σφαίρες παριστάνονται οι δομικές ομάδες τύπου Β και ευρίσκονται σε συνθήκες κακού διαλύτη ενώ οι μπλέ τις δομικές ομάδες τύπου Α που ευρίσκονται σε συνθήκες καλού διαλύτη. (a) Θ Α30Β10Β20 (b) Θ Α10Α20Β30 (c) homo figure eight A30B30 (d) mikto figure eight A30B30 (e)homo linked rings A30B30 (f) mikto linked rings A30B30

 

Με την βοήθεια της Μοριακής Δυναμικής υπολογίσαμε την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc ) την κατανομή μαζών των μικκυλίων και το σχήμα τους από τον παράγοντα ανισοτροπίας σχήματος κ2.

Βρήκαμε ότι για το ίδιο περιεχόμενο Α και Β δομικών μονάδων τα Θ- σχήματος συμπολυμερή με δύο μη διαλυτή συστάδα (ΑxΒyΒz) έχουν υψηλότερο cmc από τα αντίστοιχα συμπολυμερή σχήματος Θ με μία μη διαλυτή συστάδα (ΑxAyΒz). Το cmc του μικτού σχήματος-οκτώ συμπολυμερούς ήταν υψηλότερο από την αντίστοιχη τιμή cmc του όμο- σχήματος-οκτώ, σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα των Isono et al. Ομοίως, τα μικτο-συμπολυμερή του τύπου συνδεδεμένοι-δακτύλιοι έχουν υψηλότερα cmc από τα ομο-συνδεδεμένα συμπολυμερή δακτυλίων και αμφότερα έχουν υψηλότερη cmc από τα του σχήματος-οκτώ και Θ συμπολυμερή.

Επιπροσθέτως, βρήκαμε ότι τα μικύλλια που σχηματίζονται από συμπολυμερή σχήματος Θ έχουν προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Το σχήμα τους είναι σφαιρικά με επιμήκης σφαιρικούς πυρήνες. Τα συμπολυμερή όμο-σχήματος-οκτώ σχηματίζουν επίσης σφαιρικά μικκύλια με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης και επιμήκης σφαιρικούς πυρήνες, ενώ τα μικκύλια των συμπολυμερών σχήματος μικτο- οκτώ και και τα συμπολυμερή τύπου συνδεδεμένων-δακτυλίων σχηματίζουν σκουλήκια ή υπερδομές με μεγάλους αριθμούς συσσωμάτωσης. Τα αποτελέσματά μας συγκρήθηκαν με τα πειραματικά ευρήματα των Fan et al και Isono et al. Περαιτέρω πειραματικές και θεωρητικές μελέτες είναι απαιτούνται για την αποσαφήνιση του ρόλου της πολυκυκλικής αρχιτεκτονικής επί των ιδιοτήτων μικκυλίωσης των συμπολυμερών.

31) Entropic Effects in Mixed Micelles Formed by Star/Linear and Star/StarAB Copolymers. O. Moultos, L. Gergidis, A. Kalogirou, and C. Vlahos J. Polymer Science Part B 2015, 53, 442. (**Η Εργασία αυτή έγινε εξώφυλο στο περιοδικό**)

Στα μίγματα των πολυμερών που αποτελούνται από τα ίδια χημικά πολυμερή αλλά διαφέρουν στην αρχιτεκτονική της αλυσίδας τους ή στο μοριακό βάρος έχουν παρατηρηθεί πειραματικά φαινόμενα μη τυχαίας ανάμειξης έως και μακροφασικός διαχωρισμός των συστατικών τους. Στις εργασίες 12, 13,14 έχουμε περιγράψει την απόκλιση από την ιδανικότητα χημικά ίδιων μιγμάτων και την έχουμε αποδώσει σε εντροπικούς λόγους. Στην εργασία αυτή εντοπίζουμε εντροπικά φαινόμενα στα μικτά μικκύλια τα οποία σχηματίζονται από την ανάμειξη διαλυμάτων συμπολυμερών του τύπου (1) γραμμικό κατά συστάδες συμπολυμερές Α63Β30 με αστεροειδές συμπολυμερές (Α21)3Β30, (2) μικτόκλωνο αστεροειδές (Α32)2Β30 με μικτόκλωνο αστεροειδές (Α16)4Β30 και (3) γραμμικό Α63Β30 με μικτόκλωνο αστεροειδές Α63(Β10)3 όπου ο δείκτης x του Αx παριστάνει τον αριθμό των δομικών μονάδων Α που βρίσκονται σε συνθήκες καλού διαλύτη, ο δέικτης y Βy τον αριθμό των δομικών μονάδων τύπου Β που βρίσκονται σε συνθήκες κακού διαλύτη και ο δείκτης z ( A ή Β)z τον αριθμό των κλάδων τύπου Α ή Β των μικτόκλωνων αστεροειδών συμπολυμερών. Χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής υπολογίσαμε την κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης (cmc ) του μίγματος το σχήμα και τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης των μικτών μικκυλίων καθώς και την ακτινική συνάρτηση κατανομής g(r) των αποστάσεων μεταξύ των σημείων διακλάδωσης των γραμμικών – γραμμικών , αστεροειδών- αστεροειδών και γραμμικών-αστεροειδών συμπολυμερών αντίστοιχα. Με βάσει την θεωρία το cmc του μίγματος δίνεται από την σχέση $\frac{1}{C\_{M}}=\frac{\left[X\_{1}\right]}{C\_{1}}+\frac{1-\left[X\_{1}\right]}{C\_{2}}$ όπου [X1] το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού 1 στο μίγμα και CM, C1 και C2 τα cmc του μίγματατος και των συστατικών 1 και 2 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποκάλυψαν ότι το cmc για τα μίγματα γραμμικών / αστεροειδών παρουσιάζει μια θετική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά, ενώ στα μίγματα αστεροειδούς / αστεροειδούς και γραμμικών A63B30 / αστεροειδών A63(B10)3 όπου τα συστατικά συμπολυμερή διαφέρουν στην αρχιτεκτονική του δομικών μονάδων που βρίσκονται σε συνθήκες κακού διαλύτη, η απόκλιση βρίσκεται εντός της αβεβαιότητας προσομοίωσης. Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης u που λαμβάνονται από τους συντελεστές δραστικότητας μπορούν να αποδοθούν στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμπολυμερών που προέρχονται από την αρχιτεκτονική ασυμμετρία. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρότερες στην περίπτωση γραμμικών / αστεροειδών μιγμάτων (u=0.6) και ασθενέστερες σε μίγματα αστεροειδών / αστεροειδών (u=0.1). Αυτές οι τιμές βρίσκονται σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα του Vlahos και Kosmas για χημικά ίδια μίγματα. Οι αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις μειώνουν ελαφρώς τον αριθμό προτιμητέας συσσωμάτωσης των μικτών μικκυλίων σε μίγματα γραμμικών / αστεροειδών ενώ για τα άλλα μίγματα ο προτιμητέος αριθμός συσσωμάτωσης των μικτών μικκυλίων μπορεί να προβλεφθεί ικανοποιητικά από τον κανόνα ανάμιξης. Ο υπολογισμός της g(r) και της ανάλυσης των στιγμιότυπων της προσομοίωσης φανερώνει ότι τα σολβοφιλικά τμήματα των αλυσσίδων συμπολυμερούς δεν αναμιγνύονται στην κορώνα των μικκυλίων. Απαιτούνται περαιτέρω θεωρητικές και πειραματικές μελέτες για να αποσαφηνιστεί το ζήτημα των αποτελεσματικών αλληλεπιδράσεων, που προκύπτουν από την αρχιτεκτονική ασυμμετρία, των συμπολυμερών στον σχηματισμό μικτών μικκυλίων.

32) Entropic effects, shape, and size of mixed micelles formed by copolymers with complex architectures A. Kalogirou, L. Gergidis, O. Moultos and C. Vlahos Phys. Rev. E 2015 ,92, 052601.

Οι εντροπικές επιδράσεις στη συμπεριφορά μικκυλίωσης των αμφίφυλων ΑΒ συμπολυμερών που προκύπτουν από την ασυμμετρία μεγέθους των διαλυτών δομικών ομάδων Α μελετήθηκαν με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με θερμοστάτη Langevin. Συγκεκριμένα, μελετήσαμε μίγματα μικτόκλωνων αστεροειδών (Α16)4Β30 και (Α8)4Β30 όπου το μοριακό βάρος του κλάδου Α του συμπολυμερούς (Α16) 4Β30 είναι διπλάσιο από τον αντίστοιχο κλάδο του (Α8)4Β30. Οι ιδιότητες που μας ενδιαφέρουν είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικκυλίωσης cmc, ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης, το σχήμα του μικκυλίου που εκφράζεται από την ανισοτροπία σχήματος κ2, το πάχος της κορώνας και η ακτινοβολία του πυρήνα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αποκάλυψαν ότι οι τιμές του cmc δείχνουν μια θετική απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης u ≈ 0.5 που λαμβάνεται από τους συντελεστές δραστικότητας μπορεί να αποδοθεί στις αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις εξαιρούμενου όγκου μεταξύ των συμπολυμερών και προέρχονται από την ασυμμετρία μεγέθους. Η τιμή αυτή βρίσκεται μεταξύ των προηγούμενων ευρεθέντων τιμών των αποτελεσματικών αλληλεπιδράσεων των μιγμάτων γραμμικών A63B30- αστεροειδών (A21)3B30 (u ≈ 0.6) και αστεροειδών (A32)2B30- αστεροειδών (A16)4B30 (u ≈ 0.1) που προκύπτουν μόνο από την αρχιτεκτονική ασυμμετρία μεταξύ των συμπολυμερών. Οι αποτελεσματικές αλληλεπιδράσεις ελαφρώς μειώνουν τον προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης των μυκκιλίων. Ο υπολογισμός της ακτινικής συνάρτησης κατανομής g(r) και η ανάλυση των στιγμιότυπων της προσομοίωσης αποκαλύπτουν ότι οι διαλυτές δομικές μονάδες των αλυσίδων των συμπολυμερών δεν αναμιγνύονται με τυχαίο τρόπο στην κορώνα. Επιπρόσθετα, μελετήσαμε μίγματα συμπολυμερών σχήματος Η- αστεροειδών όπου τα καθαρά συστατικά σχηματίζουν μικκύλια με προτιμητέο και με ευρείς αριθμούς συσσωμάτωσης και γραμμικά μίγματα ομο-συνδεδεμένων δακτυλίων όπου τα μεμονωμένα συστατικά σχηματίζουν σκωληκοειδή και σφαιρικά μικκύλια αντίστοιχα. Στην περίπτωση των μιγμάτων αστεροειδών (A60)2B30-H (A30)2B30 (A30)2 συμπολυμερών τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν ότι σε μίγματα με γραμμομοριακό κλάσμα σχήματος Η [ΧΗ-shape] = 0.75 η κατανομή μάζας παραμένει μονότονη και μικτά μικκύλια με ευρείς αριθμούς συσσωμάτωσης σχηματίζονται. Για μίγματα με [ΧΗ-shape] = 0.50 η κατανομή μάζας σχηματίζει σχεδόν ένα πλατώ και στη συνέχεια μειώνεται αργά. Περαιτέρω μείωση του γραμμομοριακού κλάσματος των σχήματος Η συμπολυμερών, [ΧΗ-shape] = 0.25, οδηγεί στο σχηματισμό μικκυλίων με προτιμητέο αριθμό συσσωμάτωσης. Το καθαρό διάλυμα ομο-συνδεδεμένων δακτυλίων σχηματίζει σκωληκοειδή μικκύλια με υψηλό αριθμό συσσωμάτωσης ενώ τα μικρού αριθμού συσσωμάτωσης μικκύλια είναι επιμήκεις σφαίρες. Μίγματα περιέχοντα 10% και 20% γραμμικά συμπολυμερή που έχουν το ίδιο μοριακό βάρος με αυτό των συμπολυμερών με αρχιτεκτονική συνδεδεμένων δακτυλίων σχηματίζουν μικκύλια παρόμοια με αυτά των σκέτων συνδεδεμένων δακτυλίων. Στα μίγματα με [Xlinear] = 0.50, τα προτιμητέα μικκύλια είναι σφαιρικά ενώ σχηματίζονται μικκύλια τύπου σκουληκιού για ελαφρώς υψηλότερους αριθμούς συσσωμάτωσης

33) Complexation of Polyelectrolyte Micelles with Oppositely Charged Linear Chains. A. Kalogirou, L. Gergidis, K. Miliou and C. Vlahos J. Phys. Chem. B 2017 , 121, 1982-1991.

Τα σύμπλοκα των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων που σχηματίζονται από φορτισμένα κατά συστάδες συμπολυμερή με αντίθετα φορτισμένα ομοπολυμερή έχουν μεγάλη σημασία για τις βιοϊατρικές εφαρμογές και συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται για την μεταφορά φαρμάκων για την χημική και γονιδιακή θεραπεία του καρκίνου. Τα πολυηλεκτρολυτικά μικκύλια είναι ευκολότερα στην παρασκευή τους από άλλους μεταφορείς όπως είναι τα δενδριτικά πολυμερή και οι πολυηλεκτρολυτικές βούρτσες. Το μέγεθος τους επίσης μπορεί να ρυθμιστεί εύκολα αναμιγνύοντας συμπολυμερή με διαφορετικών μοριακών βαρών. Ο λόγος Ζ+/- των συνολικών φορτίων των ομοπολυμερικών πολυελεκτρολιτών ως προ το συνολικό φορτίο των συμπολυμερών είναι ο βασικός παράγοντας ο οποίος καθορίζει το μέγεθος τους. Με την βοήθεια την Μοριακής δυναμικής μελετήσαμε πολυηλεκτρολυτικά σύμπλοκα τα οποία σχηματίζονται γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή Α12Β16 και Α18Β16 τα οποία διαθέτουν μία υδρόφοβη συστάδα Β με 16 δομικές μονάδες και μία πλήρως φορτισμένη υδρόφιλη Α με 12 και 18 δομικές μονάδες αντίστοιχα. Tα αντίθετα φορτισμένα ομοπολυμερή C3, C5 αποτελούνται από 3 ή 5 δομικές μονάδες C. H συνολική συγκέντρωση των συμπολυμερών των ομοπολυμερών και των αντισταθμιστικών ιόντων ήταν 12% κ.ό. Ο αριθμός των συμπολυμερών σε όλες τις προσομοιώσεις ήταν 1000 αλυσίδες ενώ των γραμμικών ομοπολυμερών ποικίλει ανάλογα με την τιμή του λόγου Ζ+/- ο οποίος παίρνει περίπου τις τιμές 0, 0.17, 0.25, 0.5 και 0.75. Το μήκος Bjerrum που καθορίζει την ένταση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων παίρνει τις ανηγμένες τιμές 1 και 1.5σ που αντιστοιχούν στο νερό και σε κάποιο διαλύτη με μικρότερη διηλεκτρική σταθερά. Βρήκαμε μία μη μονότονη μεταβολή του μεγέθους του συμπλόκου με τον λόγο Ζ+/- . Για μικρές τιμές του λόγου Ζ+/- το σύμπλοκο διατηρεί το μέγεθος του αρχικού μικκυλίου, ενώ για μεγαλύτερες τιμές του Ζ+/- το μέγεθος του συμπλόκου μικραίνει λόγω συστολής της κορώνας (correlations induced attractions) και έπειτα για μεγαλύτερα Ζ+/- αυξάνει μιας και ο αριθμός συσσωμάτωσης του μικκυλίου αυξάνει. Το ελάχιστο μέγεθος του συμπλόκου λαμβάνεται για μικρότερες τιμές του Ζ+/- όταν το μήκος της υδρόφιλης συστάδας μειώνεται. Τα προαναφερόμενα ευρήματα βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Για μικρότερα μήκη Bjerrum παίρνουμε την ίδια συμπεριφορά αλλά για μικρότερες τιμές του λόγου Ζ+/- . Τα γραμμικά ομοπολυμερή κατανέμονται σε ολόκληρη την κορώνα και δεν σχηματίζουν συσσωματώματα.

34) Molecular Dynamics Simulation of Brushes Formed by Star Polyelectrolytes under Theta Solvent Conditions K. Miliou, L. Gergidis, and C. Vlahos J. Polymer Science Part B 2017,55, 1110-1117.

Μελετούμε με την βοήθεια της Μοριακής Δυναμικής πολυμερικές βούρτσες που σχηματίζονται από προσδεδεμένες αστεροειδείς πολυηλεκτρολυτικές αλυσίδες σε αφόρτιστη επιφάνεια. Το σημείο πρόσδεσης είναι η τελική δομική μονάδα ενός από τους f κλάδους. Η κατανόηση και ο έλεγχος της διεπιφάνειας μεταξύ βούρτσας και διαλύματος παίζει καθοριστικό ρόλο για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών από τον καθαρισμό του νερού μέχρι την αναγέννηση των ιστών. Το ύψος της βούρτσας *H* είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα και συνάρτηση του βαθμού φόρτισης της αστεροειδούς αλυσίδας *α* , του μήκους Bjerrum *lB* που καθορίζει την ένταση των ηλεκτροστατικών επιδράσεων, της πυκνότητας εμβολιασμού d=1/s (όπου s το εμβαδόν της επιφάνειας που αντιστοιχεί σε κάθε αστεροειδή αλυσίδα) , του μήκους του κλάδου *S* και του αριθμού των κλάδων *F*. Τα ωσμωτικά φαινόμενα που δημιουργούνται από τον εγκλωβισμό ενός ποσοστού ή όλων των αντισταθμιστικών ιόντων στο εσωτερικό της βούρτσας είναι ένας άλλος καθοριστικός παράγοντας που ρυθμίζει το ύψος της βούρτσας. Ανάλογα με την επέκταση της πολυμερικής αλυσίδας και το ποσοστό των εγκλωβισμένων αντισταθμιστικών ιόντων στο εσωτερικό της βούρτσας διαφορετικές μακροσκοπικές περιοχές όπως η φορτισμένη PB η ωσμωτική ΟΒ , η SSB, QnB, ISo, ISc μπορούν να προκύψουν. Προσδιορίσαμε το διάγραμμα φάσεων για αυτές τις μακροσκοπικές καταστάσεις το οποίο βρέθηκε σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της θεωρίας κλίμακας των Borisov και Zhulina εκτός από την θέση της ωσμωτικής περιοχής. Για κάθε μακροσκοπική κατάσταση η εξάρτηση του ύψους δίνεται από διαφορετική εκθετική εξάρτηση των βασικών μεταβλητών που αναφέραμε πιο πάνω. Για την ωσμωτική ΟΒ και την φορτισμένη PB περιοχή η τα αποτελέσματα μας βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την θεωρία κλίμακας. Επιπρόσθετα αποδείξαμε ότι οι εκθέτες αυτοί ισχύουν και για μικρά μήκη Bjerrum σε αντίθεση με άλλες προσομοιώσεις βουρτσών (που σχηματίζονται από γραμμικά πολυμερή) αρκεί οι εκθέτες να παράγονται από βούρτσες με το ίδιο ποσοστό φόρτισης ώστε τα ωσμωτικά φαινόμενα να είναι ίδια.

35) Polyelectrolyte Micelles in Salt Free Solutions: Micelle Size and Electrostatic Potential. K. Miliou, L. Gergidis, and C. Vlahos Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2018, DOI: 10.1002/polb.24608

Μολονότι η συμπλοκοποίηση των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων με αντίθετα φορτισμένα πολυμερή έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω των ποικίλων εφαρμογών κυρίως στις βιοιτρατρικές θεραπείες (οχήματα μεταφοράς φαρμάκων, γονιδίων) η μελέτη των πολυηλεκτρολυτικών μικκυλίων είναι ατελής. Ήδη στην εργασία 33 είδαμε ότι η αύξηση του μήκους του υδρόφιλου κλάδου δεν οδηγεί στην μείωση του προτιμητέου αριθμού συσσωμάτωσης αλλά αντίθετα στην αύξηση του κάτι που φανερώνει την σημαντική επίδραση των αντισταθμιστικών ιόντων στις ιδιότητες των μικκυλίων. Με την βοήθεια της Μοριακής Δυναμικής μελετήσαμε μικκύλια τα οποία σχηματίζονται από Α5Β30, Α10Β30 και Α20Β30 γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή με 30 υδρόφοβες δομικές μονάδες Β και διαφορετικό αριθμό υδρόφιλων μονάδων Α (5 , 10 και 20). Η μελέτη έγινε για διαφορετικά μήκη Bjerrum *lB*=0.1 και 1σ που αντιπροσωπεύουν τις ασθενείς και ισχυρές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις αντίστοιχα. Ο βαθμός φόρτισης των υδρόφιλων δομικών μονάδων α λαμβάνει τιμές α=0.2, 0.4, και 1. Οι ιδιότητες που υπολογίσαμε είναι ο μέσος αριθμός συσσωμάτωσης το σχήμα και το ηλεκτροστατικό δυναμικό σαν συνάρτηση της απόστασης από το κέντρο μάζας του μικκυλίου και το δυναμικό ζ. Έχουμε επεκτείνει τον κλασικό ορισμό της εσωτερικής και εξωτερικής διπλοστοιβάδας Helmholtz ο οποίος προέρχεται από την υπόθεση ότι η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα είναι οξύα με σταθερής θέσης φορτία με σκοπό να περιγράψουμε διπλοστοιβάδες που είναι παχιές και διαχεόμενες όπως αυτές που σχηματίζονται στην κορώνα του μικκυλίου. Βρήκαμε ότι μερικώς φορτισμένους υδρόφιλους κλάδους Α η συνάρτηση κατανομής μάζας των μικκυλίων με τον αριθμό μικκυλίωσης έχει τουλάχιστον 2 κορυφές που υποδηλώνει την συνύπαρξη 2 ή περισσότερων πληθυσμών μικκυλίων σε συμφωνία με πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα κλίμακας. Το ζ δυναμικό βρέθηκε να μην είναι μονότονη συνάρτηση του μήκους του φορτισμένου κλάδου. Ποιο σύνθετη είναι η συμπεριφορά του ζ δυναμικού ως προς τον βαθμό φόρτισης α του υδρόφιλου κλάδου Α. Για μικκύλια που σχηματίζονται από Α5Β30, Α10Β30 και Α20Β30 γραμμικά κατά συστάδες συμπολυμερή εάν ο λόγος των ποσοστών των αντισταθμιστικών ιόντων τα οποία ευρίσκονται εγκλωβισμένα στο εσωτερικό του μικκυλίου είναι μικρότερος από 1.11 το ζ δυναμικό αυξάνει καθώς το μήκος του φορτισμένου κλάδου αυξάνει. Για τιμές του λόγου μεγαλύτερες του 1.11 η τάση αντιστρέφεται και το ζ δυναμικό μειώνεται καθώς το μήκος του κλάδου αυξάνεται.