

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

1.1 Εισαγωγή

Τα ημιανόργανα πολυμερή αποτελούν μία κατηγορία υλικών η οποία τις τελευταίες δεκαετίες, και ιδιαίτερα μετά από την ανάπτυξη και εξέλιξη των τεχνικών της νανοτεχνολογίας και νανολιθογραφίας, έχουν εμφανίσει πολύ σημαντικές εφαρμογές. Ιδιαίτερη έμφαση έχει δοθεί στην επιστήμη πολυμερών στις πολυσιλοξάνες που αν και περιέχουν ανόργανο κορμό τύπου Si-O ανήκουν στην κατηγορία των ημιανόργανων πολυμερών και βρίσκουν εμπορικές εφαρμογές εδώ και αρκετές δεκαετίες.

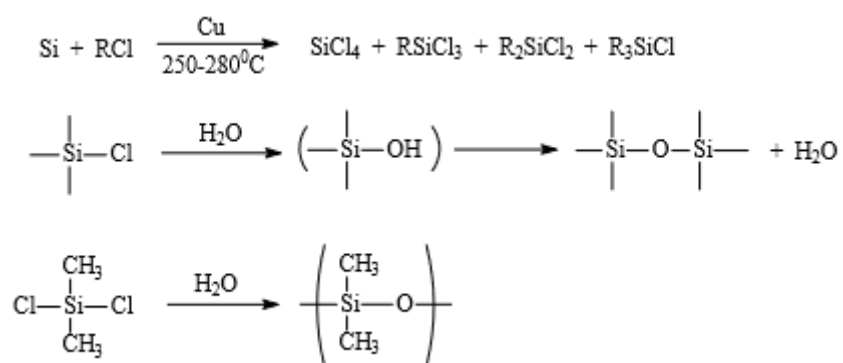
Το πυρίτιο ανήκει στην τέταρτη ομάδα του Περιοδικού Πίνακα (ομάδα άνθρακα) έχοντας οκτώ ηλεκτρόνια περισσότερα από τον άνθρακα, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα οι ιδιότητες των δύο στοιχείων να είναι εντελώς διαφορετικές. Η οξειδωτική κατάσταση του Si είναι 4 (όπως και του C καθώς εμφανίζουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους) και μπορεί να αυξήσει την κατάσταση σθένους του με χρήση διαθέσιμων τροχιακών του τύπου 3d. Πολύ σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο στοιχείων είναι ότι η ενέργεια του δεσμού Si-Si είναι αρκετά μικρότερη (30 kcal/mol) σε σχέση με εκείνη του δεσμού C-C (80 kcal/mol). Αυτό οφείλεται στο ότι τα σιλάνια που έχουν τον γενικό τύπο Si_nH_{2n+2} (κατ' αντιστοιχία με τον γενικό τύπο των αλκανίων C_nH_{2n+2}) εμφανίζουν πολύ μικρότερη σταθερότητα. Αντίθετα οι δεσμοί Si-O είναι πολύ περισσότερο σταθεροί (22 kcal/mol) από τους δεσμούς C-O (78 kcal/mol) και τα πολυμερή που εμφανίζουν τέτοιους δεσμούς όπως είναι οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται ιδιαίτερα σημαντικά και εξαιρετικής χημικής σταθερότητας πολυμερή. Παρατηρείται λοιπόν από τις τιμές της διπολικής ροπής και του μήκους δεσμού ότι τέτοιες ενώσεις εμφανίζουν μερικό χαρακτήρα διπλού δεσμού που οφείλεται κυρίως στην επικάλυψη των p τροχιακών του οξυγόνου από τα κενά d τροχιακά του πυριτίου.

Η σύνθεση των πολυσιλοξανών συνηθέστερα γίνεται με υδρόλυση αλκυλοπυριτίων ή αλογονιδίων των αρυλοπυριτίων (ομάδες με αρωματικότητα όπως για παράδειγμα ενώσεις με φαινυλομάδες). Τα πρόδρομα υλικά αποτελούνται από πυρίτιο και άλκυλο- ή άρυλο- αλογονίδια, τα οποία με θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες και ειδικότερα στους 250-280°C παρουσία κατάλληλων καταλυτών όπως είναι ο χαλκός και σύμπλοκα του αρχίζουν να σχηματίζουν με κατάλληλες αντιδράσεις τα αρχικά πρόδρομα. Χαρακτηριστικά δίνεται παρακάτω, στο Σχήμα 1.1, η αντίδραση πυριτίου με

αλκυλοχλωρίδιο όποτε και λαμβάνονται διάφορα σιλάνια όπως το τετραχλωροσιλάνιο, το τριμέθυλο άλκυλο σιλάνιο κ.λπ..

- Με την υδρόλυση των αλογονιδίων δημιουργούνται οι αντίστοιχες ασταθείς σιλανόλες που υπόκεινται σε συμπύκνωση και σχηματίζουν τελικά τον χαρακτηριστικό τύπο της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]$.
- Υδρόλυση των διχλωριδίων οδηγεί σε γραμμικά πολυμερή, για παράδειγμα ο σχηματισμός της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) από το διμεθυλοδιχλωροπυρίτιο.
- Η υδρόλυση των τριχλωριδίων οδηγεί σε διασταυρωμένες πολυσιλοξάνες.

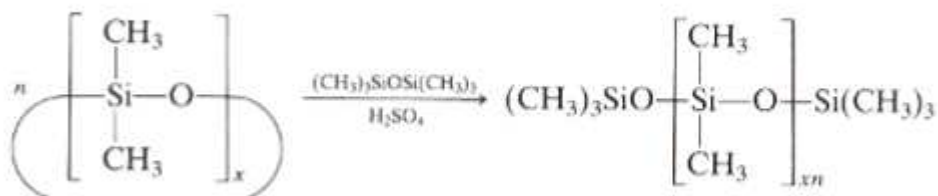
Τα τρία παραπάνω είδη αντιδράσεων παρατίθενται, ως παραδείγματα, παρακάτω:



Σχήμα 1.1:α) Αντιδράσεις σύνθεσης σιλάνιων, β) παρασκευή πολυσιλοξάνης από τριάλκυλο-χλώροσιλάνιο, γ) παρασκευή πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) από διμέθυλο-δίχλωρο-σιλάνιο.

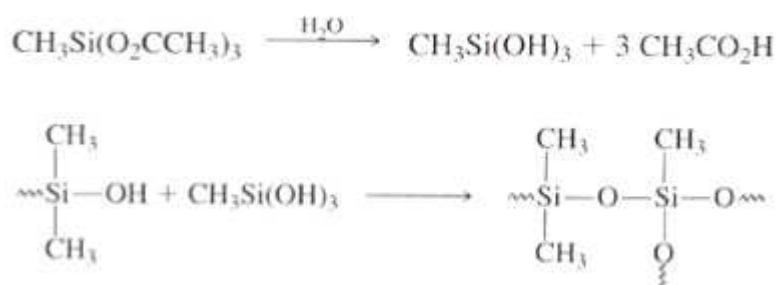
Η σύνθεση πολυσιλοξάνων (δεύτερη αντίδραση το σχήμα 1.1) με αντιδράσεις υδρόλυσης αλογονιδίων χαρακτηρίζεται από χαμηλή απόδοση. Αυτό είναι συνέπεια της ευκολίας της τάσης σχηματισμού κυκλικών σιλοξάνων (κυρίως τριμερών και τετραμερών). Για την παρασκευή πολυμερών μεγάλου μοριακού βάρους, τα κυκλικά προϊόντα καθαρίζονται με απόσταξη και πολυμερίζονται με αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίου παρουσία όξινου ή βασικού καταλύτη. Παρουσία θεικού οξέος (όξινου καταλύτη), η διάνοιξη δακτυλίου και η συμπύκνωση πραγματοποιούνται για να οδηγήσουν σε γραμμικά πολυμερή σιλοξάνων. Σιλικονούχα έλαια συντίθενται με προσθήκη μικρής ποσότητας εξαμεθυλοδισιλοξάνης κατά την διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού. Με τον τρόπο αυτό σχηματίζονται πολυσιλοξάνες με τριμεθυλοσιλόξυλο ακραίες ομάδες με ελεγχόμενο μοριακό βάρος και ιξώδες εξαιτίας του ελέγχου στην προσθήκη της ποσότητας της εξαμεθυλοδισιλοξάνης που προστίθεται κάθε φορά. Τα συγκεκριμένα πολυμερή εμφανίζουν ιδιαίτερα καλή θερμική σταθερότητα και

παρουσιάζουν μικρή μεταβολή στο ιζώδες με την θερμοκρασία, οπότε θεωρούνται ιδανικά υλικά ως λιπαντικά μέσα και υδραυλικά υγρά. Η αντίδραση σχηματισμού πολυ(σιλοξάνης) με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου παρουσία θεικού οξέος δίνεται παρακάτω στο Σχήμα 1.2.



Σχήμα 1.2: Η αντίδραση σχηματισμού πολυ(σιλοξάνης) με πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου παρουσία θεικού οξέος.

Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου των κυκλικών σιλοξάνων με βασικό καταλύτη οδηγεί σε γραμμικά ελαστομερή πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους. Συγκεκριμένα δημιουργούνται σταυροδεσμοί με διάφορους τρόπους, είτε με τη χρήση αλκυλοτριχλωροσιλανίων, είτε έπειτα από κατεργασία με υπεροξείδια, ή εναλλακτικά με την επίδραση του οξυγόνου, ταυτόχρονα με την διαδικασία της υδρόλυσης. Σημαντικό ρόλο έχει και η αντικατάσταση των μεθυλομάδων από βινυλομάδες. Η έκθεση στην υγρασία της ατμόσφαιρας οδηγεί στον σχηματισμό σιλανόλης και εν συνεχεία στον σχηματισμό διασταυρωμένου πολυμερούς μέσω της αντίδρασης των ακραίων ομάδων των αλυσίδων (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3: Αντιδράσεις σύνθεσης πολυσιλοξάνης με διασταυρώσεις.

Μεταξύ των πιο σημαντικών ιδιοτήτων των πολυσιλοξάνων είναι η πολύ χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [για την πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) είναι περίπου -127°C]. Η χαμηλή T_g είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι η γωνία, αλλά και το μήκος του

σιλοξανικού δεσμού (τύπου γέφυρας) πυριτίου οξυγόνου (Si-O-Si) είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα βινυλικά πολυμερή (C-C-C) και τους πολυαιθέρες (C-O-C), αφού στην περίπτωση των σιλοξανών το μήκος δεσμού είναι ίσο με 1.63 Å και η γωνία του δεσμού 130°, ενώ στις άλλες δύο συγκρινόμενες περιπτώσεις προκύπτουν τιμές 1.54 Å και 1.42 Å για το μήκος δεσμού και 112° και 111° για την γωνία του δεσμού αντίστοιχα.

Τα διαφορετικά πολυμερή του πυριτίου εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Η ελαστική σιλικόνη (elastic silicon rubber) χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό μέσο για ηλεκτρικά μέρη εξαιτίας της καλής θερμικής αντοχής, της αξιοσημείωτης οξειδωτικής σταθερότητας, της χημικής αντίστασης και των διηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Σημαντικές εφαρμογές βρίσκουν και οι ρητίνες σιλικόνης. Γενικώς, υπάρχουν δύο είδη ρητινών οι φυσικές και οι συνθετικές. Και στις δύο περιπτώσεις πρόκειται για ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, προερχόμενες στην περίπτωση των φυσικών από φυτά με πολυμερισμό φυσικών χημικών ουσιών (διάφορα οξέα, εστέρες κ.α.) που υπάρχουν σε αυτά και στην περίπτωση των συνθετικών από τον βιομηχανικό πολυμερισμό χημικών ουσιών. Εμφανίζουν μεγάλο ιξώδες και κολλώδη υφή. Οι ρητίνες σιλικόνης ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών ρητινών και χρησιμοποιούνται ως αντιαφρώδη υλικά, σταθεροποιητές αφρών για πολυουρεθάνες, αντικολλητικές επιφάνειες για σκεύη μαγειρικής, αδιάβροχα επικαλυπτικά μέσα κ.λπ., αλλά ακόμα και ως μέσα μεγάλης θερμικής σταθερότητας εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας αποδόμησής τους. [1]

Οι πολυσιλοξάνες χρησιμοποιούνται επίσης ως επικαλυπτικά μέσα καλωδίων, ως κόλλες αφού με την απομάκρυνση του διαλύτη προκύπτουν ισχυροί δεσμοί στις προσκολλημένες επιφάνειες με αποτέλεσμα την πολύ καλή και συνεκτική επαφή μεταξύ των επιφανειών που έρχονται σε επαφή, ως φλάντζες και ως υλικά στεγανοποίησης εξαιτίας της μεγάλης υδροφοβικότητας που εμφανίζουν, με αποτέλεσμα να απωθούν πλήρως το νερό από την επιφάνεια διαβροχής κ.λπ.. Εξαιτίας της φυσιολογικής τους αδράνειας κατά την επαφή με βιολογικούς ιστούς οι πολυσιλοξάνες θεωρούνται μοναδικό υλικό για την κατασκευή προσθετικών, επικαλυπτικών μέσων ακόμα και τεχνητών οργάνων σε διάφορα βιοσυμβατά υλικά και χειρουργικά μέσα.

1.2 Ιστορία των Πολυμερών

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή ενώσεις που αποτελούνται από μεγάλα μόρια, τα οποία με τη σειρά τους σχηματίζονται από ένα μεγάλο αριθμό ατόμων και μάλιστα με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων. Τέτοιες μακρομοριακές ενώσεις απαντώνται στη φύση ως οργανικές (π.χ. κυτταρίνη, ένζυμα, φυσικό καουτσούκ, μετάξι) ή ως ανόργανες (π.χ. πολυμερές θείο, πυριτικό οξύ), καθώς επίσης μπορούν να παρασκευαστούν συνθετικά πολυμερή (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυεστέρας, σιλικόνη). Η δομή του κάθε πολυμερούς παίζει ζωτικό ρόλο στις χαρακτηριστικές ιδιότητες που εμφανίζουν τέτοια υλικά. Το μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερών που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι συνθετικά πολυμερή.

Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες διαφόρων πολυμερών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλο, κεραμικά) ικανοποιούν ένα σημαντικό κομμάτι των τεχνολογικών απαιτήσεων της νέας εποχής, και για αυτό το λόγο οδήγησαν σε μία ευρεία χρήση. Αυτό οδήγησε στην σημερινή ευρεία περιοχή εφαρμογών των πολυμερών η οποία περιλαμβάνει μεταξύ άλλων: τη συσκευασία προϊόντων, την αντικατάσταση παραδοσιακών οικοδομικών υλικών, την περιοχή των ηλεκτρονικών μικροκυκλωμάτων και όχι μόνο, την δημιουργία συμπληρωματικών εξαρτημάτων για αυτοκίνητα και μεταφορικά μέσα, την κατασκευή οικιακών συσκευών καθώς και πολλές ακόμα.

Καθώς προχωράει όμως η τεχνολογία των υλικών σε νέες περιοχές και οι απαιτήσεις αυξάνονται, τα πολυμερή, περισσότερο ίσως από τα άλλα υλικά, δημιουργούν καινούριες περιοχές εφαρμογών, εκμεταλλευόμενα τις εξαιρετικές ιδιότητες τους καθώς και την ικανότητά τους να παρουσιάζουν συνεχώς καινούρια χαρακτηριστικά ανάλογα με τις απαιτήσεις των εφαρμογών. Έτσι στη σημερινή εποχή τα πολυμερή υλικά βρίσκουν καινοτόμες εφαρμογές στην δημιουργία ιατρικών εμφυτευμάτων και τεχνητών μοσχευμάτων, στην κατασκευή μικροαισθητήρων αερίων, στην βελτιστοποίηση κυψελών καυσίμων (fuel cells), στην κατασκευή εξ ολοκλήρου μεταφορικών επίγειων και υπέργειων μέσων (π.χ. Eurocopter) και άλλες. Βέβαια για να γίνει πραγματικότητα μία τόσο δυναμική παρουσία των πολυμερών στην παγκόσμια σκηνή των υλικών, σημαντικό ρόλο έπαιξε η συνεργασία τους με άλλα υλικά, ανόργανα κατά βάση, η οποία οδήγησε στην εφεύρεση και παραγωγή συνθέτων υλικών, τα οποία συνδυάζουν επιθυμητές ιδιότητες πολυμερών και άλλων υλικών. Η προσπάθεια βελτίωσης των ιδιοτήτων των

πολυμερών συνεχίζεται άοκνα από εταιρείες και ερευνητικές ομάδες. Μερικά παραδείγματα ιδιοτήτων είναι τα ακόλουθα:

1. η ακαμψία και η ελαστικότητα (διερεύνηση στην αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή)
2. η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες (έτσι ώστε π.χ. πολυμερή υλικά να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα θερμά τμήματα του αυτοκινήτου)
3. η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους (διερεύνηση στη χρησιμοποίηση πολυμερών με τη μορφή μεμβρανών και ιονοεναλλακτικών ρητινών π.χ στην υδρομεταλλουργία, βιοχημεία κ.λ.π.)
4. η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα (με χρησιμοποίηση πολυμερών υλικών π.χ. στην κατασκευή ελαφρών πλαστικών μπαταριών αυτοκινήτου)
5. οι φαρμακολογικές ιδιότητες (τα πολυμερή υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μεταφορείς φαρμάκων, προσφέροντας αξιόπιστη μεταφορά τους μέσα στο ανθρώπινο σώμα και ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους). [2]

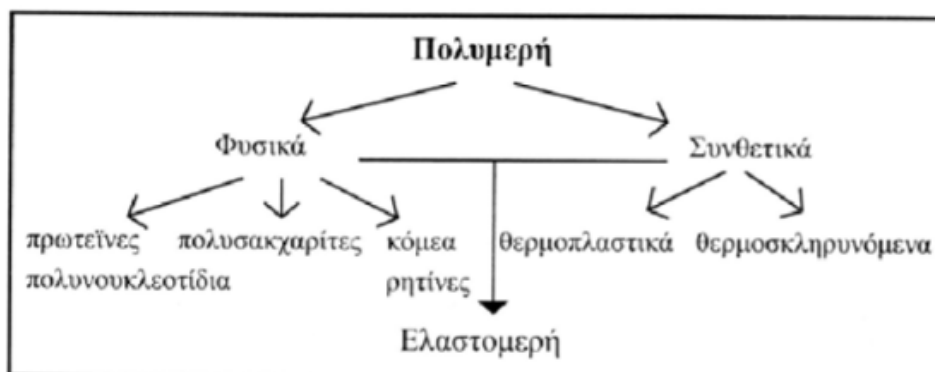
Η αρχή της παραγωγής συνθέτων πολυμερών, η οποία και σηματοδότησε την γέννηση της επιστήμης των πολυμερών, έγινε το 1811 όταν ο Henri Braconnot έκανε την πρωτοπόρα έρευνά του στην παραγωγή ενώσεων βασισμένων στην φυσική κυτταρίνη. Λίγο αργότερα, στα μέσα του 19ου αιώνα αναπτύχθηκε ο βουλκανισμός, μία χημική διεργασία που είχε σαν αποτέλεσμα την ενίσχυση των ιδιοτήτων του φυσικού ελαστικού (καουτσούκ). Το 1907 ο Leo Baekeland παρασκεύασε το πρώτο εξ ολοκλήρου συνθετικό πολυμερές, τον βακελίτη, το οποίο και πήρε το όνομα του παρασκευαστή του. Η χημική προέλευση του βακελίτη ήταν η αντίδραση φαινόλης και φορμαλδεΰδης σε αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Παρόλη την ανάπτυξη του κλάδου των πολυμερών όμως, ήταν μόνο το 1920 που έγινε η αρχή για μία εμπειριστατωμένη και πλήρη κατανόηση των ιδιοτήτων αλλά και της δομής των πολυμερών. Μέχρι τότε οι επιστήμονες υποστήριζαν ότι τα πολυμερή αποτελούνται από συσσωματώματα μικρών μορίων (τα «κολλοειδή») χωρίς καθορισμένο μοριακό βάρος και τα οποία συγκρατούνται μαζί από μία άγνωστη δύναμη. Το 1922 ο Hermann Staudinger πρότεινε τη θεωρία ότι τα πολυμερή αποτελούνται από μακριές αλυσίδες ατόμων τα οποία συγκρατούνται μαζί με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η θεωρία δεν έγινε αποδεκτή για σχεδόν μία δεκαετία, όμως τελικά απενεμήθηκε στον Staudinger το 1953το βραβείο Νόμπελ Χημείας. Την ίδια περίοδο ο Wallace Carothers έδειξε ότι τα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν με χημικές αντιδράσεις οι οποία θα περιλαμβάνουν τα αρχικά πολυμερή τους. Από εκείνη την

εποχή, μέχρι και σήμερα, η επιστήμη των πολυμερών έχει γνωρίσει ραγδαία και συνεχή εξέλιξη. Ο επίσημος ορισμός των πολυμερών (κατά IUPAC) είναι ο εξής: πολυμερές ορίζεται μία ουσία που δομείται από μόρια που σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Τα μόρια αυτά είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν ουσιαστικά με την προσθήκη ή αφαίρεση μίας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων. [2]

Ετυμολογικά προκύπτει ότι η λέξη πολυμερές αποτελείται από δύο συνθετικά, την λέξη «πόλυ» και το «μέρος». Επομένως πολυμερές είναι το υλικό εκείνο, το οποίο αποτελείται από πολλά μέρη, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς και έτσι σχηματίζεται ένα μακρομόριο. Τα μόρια που αποτελούν τις δομικές λίθους των μακρομορίων αυτών ονομάζονται μονομερή. Κατά την διαδικασία του πολυμερισμού τα μονομερή ενδέχεται να χάσουν κάποια άτομα από τα μόρια τους, με αποτέλεσμα η δομική μονάδα ενός πολυμερούς να διαφέρει από το αρχικό μονομερές. [3]

Ως μονομερές μπορεί να οριστεί κάθε απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να παραχθεί ένα πολυμερές με κάποια αντίδραση ώστε η δομική μονάδα του μονομερούς να επαναλαμβάνεται τουλάχιστον δέκα φορές (λιγότερες από δέκα δομικές μονάδες οδηγεί σε ολιγομερές). Για να μπορεί μία απλή χημική ένωση να χαρακτηριστεί ως μονομερές θα πρέπει να φέρει τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό ή δύο μονοδραστικές ομάδες, δηλαδή να έχει βαθμό δραστηριότητας τουλάχιστον δύο. [2] Οι αλυσίδες (μακρομόρια) τέλος, που σχηματίζουν τα μονομερή με την ένωσή τους, συγκρατούνται με διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες και παίζουν καθοριστικό ρόλο σε μερικές από τις μακροσκοπικές ιδιότητες του υλικού. Οι πρώτες ύλες των πολυμερών είναι κατά βάση το πετρέλαιο και τα παράγωγα αυτού, όπως επίσης και από το φυσικό αέριο και από τον ορυκτό άνθρακα. Για τη σημερινή παγκόσμια παραγωγή πολυμερών αρκούν μόνο το 4% της ποσότητας φυσικού αερίου και πετρελαίου που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως. Επομένως τα πολυμερή κρύβουν μελλοντικές δυνατότητες εξέλιξης και περαιτέρω ανάπτυξης καθώς φαίνεται ότι θα συνδράμουν σημαντικά στην ικανοποίηση υλικών αναγκών του ανθρώπου για πολλά χρόνια ακόμα. Μια πρώτη κατηγοριοποίηση των πολυμερών φαίνεται στο σχήμα 1.4. Τα φυσικά πολυμερή έχουν κατά κανόνα πιο σύνθετη δομή σε σχέση με τα συνθετικά. Τα συνθετικά με τη σειρά τους επιδέχονται περαιτέρω κατηγοριοποίηση βάση της χημικής δομής τους (ομοπολυμερή/ συμπολυμερή), της θερμικής τους συμπεριφοράς (θερμοπλαστικά/ θερμοσκληρυνόμενα) και ανάλογα με την κυρίαρχη ιδιότητά τους

(συνθετικές ίνες/ ελαστομερή/ πλαστικά). Τα ελαστομερή αποτελούν μία κοινή υποομάδα καθώς μπορεί να είναι και φυσικά και συνθετικά.



Σχήμα 1.4: Πρωτογενής διαχωρισμός πολυμερών.

1.3 Διαχωρισμός Πολυμερών[4-9]

1.3.1 Βάσει της Χημικής Δομής

Όσον αφορά το είδος των ατόμων που συνδέονται προς σχηματισμό της αλυσίδας μπορεί να είναι όμοια μεταξύ τους ή ανόμοια. Στην πρώτη περίπτωση κάνουμε λόγο για ομοαλυσωτά πολυμερή, ενώ στην δεύτερη για ετεροαλυσωτά. Εάν σε ένα πολυμερές τα μακρομόρια του αποτελούνται μόνο από ένα είδος δομικών μονάδων, το πολυμερές ονομάζεται ομοπολυμερές. Αντίθετα ως συμπολυμερές ορίζεται το πολυμερές το οποίο αποτελείται από δύο ή και περισσότερα είδη δομικών μονάδων και διακρίνονται σε:

α) Συνήθη συμπολυμερή που αποτελούνται από μικρά ομοπολυμερή τμήματα και υποδιαιρούνται σε:

- τυχαία συμπολυμερή (statistical), στα οποία οι δομικές μονάδες εναλλάσσονται τυχαία.
- εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating) στα οποία οι διαφορετικές δομικές μονάδες εναλλάσσονται στην αλυσίδα μία προς μία.

β) Αδρομερή συμπολυμερή (block), τα οποία αποτελούνται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα, που συνδέονται κατά μήκος της αλυσίδας.

γ) Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft), τα οποία αποτελούνται από ένα βασικό κορμό ομοπολυμερούς, από τον οποίο αναπτύσσονται (ενοφθαλμίσματα) από ομοπολυμερή τμήματα ενός άλλου είδους δομικών μονάδων.

Στο Σχήμα 1.5 παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες πολυμερών βάση της χημικής δομής.



Σχήμα 1.5: Διάφορες κατηγορίες πολυμερών βάση της χημικής δομής. Το (1) αντιστοιχεί σε ομοπολυμερές, ενώ τα (2) έως και (5) σε συμπολυμερή. Ειδικότερα το (2) δείχνει τη δομή ενός εναλλασσόμενου, το (3) ενός τυχαίου, το (4) ενός αδρομερούς και το (5) ενός ενοφθαλμισμένου πολυμερούς.

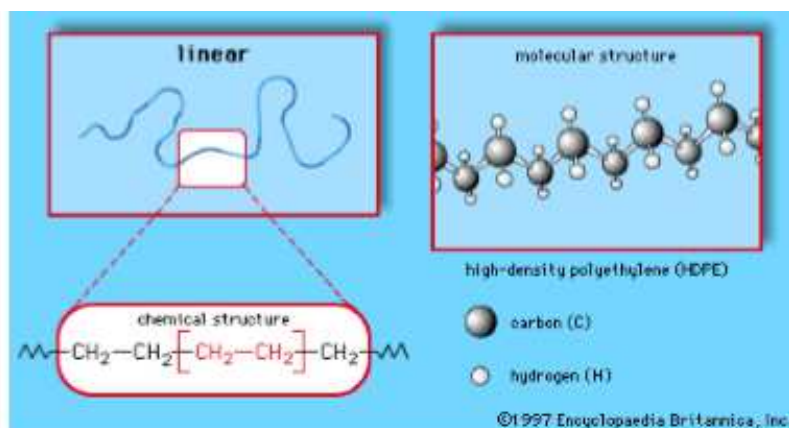
1.3.2 Βάση της δομής των μοριακών αλυσίδων

Τα μακρομόρια διαφέρουν όχι μόνο προς την σύσταση της αλυσίδας και την σύνδεση ή αντίστοιχα την διαδοχή των δομικών μονάδων, αλλά επίσης διαφέρουν και στη μοριακή αρχιτεκτονική. Η τελευταία καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται μεταξύ τους οι επί μέρους μακρομοριακές αλυσίδες. Η απλούστερη μοριακή αρχιτεκτονική αφορά μη διακλαδωμένες ή μίας διαστάσεως αλυσίδες που για ιστορικούς λόγους ονομάζονται επίσης γραμμικές αλυσίδες (linear polymers), μιας και αρχικά είχε υποθεθεί μία εντελώς τεντωμένη μορφή των αλυσίδων. Διακλαδώσεις δεν υπάρχουν στα αρχικά μονομερή, αλλά μπορεί να προκύψουν μέσα από την διαδικασία του πολυμερισμού. Σε ένα διακλαδισμένο πολυμερές (branched polymer) τα μόρια του αποτελούνται από την κύρια αλυσίδα, ή τον κορμό και από τους κλαδους, ή πλευρικές διακλαδώσεις ή πλευρικές αλυσίδες. Ως κύρια αλυσίδα χαρακτηρίζεται το μεγαλύτερο ενιαίο τμήμα της συνολικής αλυσίδας. Οι πλευρικές διακλαδώσεις μπορούν να είναι μικρών ή μεγάλων διαστάσεων. Το διακλαδισμένο μακρομόριο επομένως αναπτύσσεται σε δύο διαστάσεις του χώρου. Μία προσπάθεια γενικής κατάταξης των πολυμερών βάση

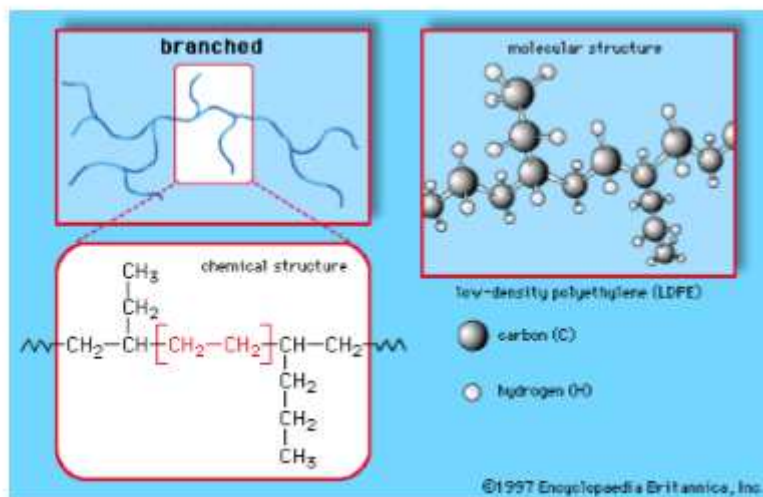
της μοριακής αρχιτεκτονικής, δηλαδή της δομής των μοριακών αλυσίδων, οδηγεί στις εξής κατηγορίες:

- Τα γραμμικά πολυμερή, τα οποία αναφέρθηκαν και προηγουμένως είναι τα πολυμερή στα οποία μονομερικές μονάδες συνδέονται μεταξύ τους από τα άκρα σε απλές αλυσίδες. Αυτές οι μακριές αλυσίδες είναι εύκαμπτες και μπορούν να γίνουν νοητά αντιληπτές σαν μία μάζα μακαρονιών. Μερικά συνήθη πολυμερή που σχηματίζουν γραμμικές δομές είναι το πολυστυρένιο, το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο, το πολυαμίδιο (nylon) και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC). [Σχήμα 1.6α]
- Τα διακλαδισμένα πολυμερή, στα οποία οι αλυσίδες του πολυμερούς συνδέονται με γειτονικές αλυσίδες, σχηματίζοντας πλευρικές αλυσίδες. Οι πλευρικές αλυσίδες θεωρούνται μέρος του κυρίως σκελετού του μορίου και προέρχονται από πλευρικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά τη σύνθεση του πολυμερούς. [Σχήμα 1.6β]
- Τα διασταυρωμένα πολυμερή (crosslinked polymers), στα οποία οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους σε διάφορες θέσεις με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η διαδικασία της διασταύρωσης επιτυγχάνεται είτε κατά την σύνθεση είτε από μία μη αντιστρεπτή χημική αντίδραση που συνήθως πραγματοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες. Τυπικό παράδειγμα είναι η σκλήρυνση των πολυεστερικών ρητινών. [Σχήμα 1.6γ]
- Τα δικτυωμένα πολυμερή (networked polymers), στα οποία οι αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατα δίκτυα τα οποία προκύπτουν από την ένωση τριδραστικών ομάδων μονομερών που φέρουν τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα πολυμερή αυτά παρουσιάζουν εξαιρετική μηχανική και θερμική συμπεριφορά. [Σχήμα 1.6δ]
- Τα δενδριμερή πολυμερή (dendrimer polymers) είναι μία υποκατηγορία διακλαδωμένων πολυμερών, η οποία χαρακτηρίζεται από δομική τελειότητα. Η τελειότητα αναφέρεται τόσο στην πολυδιασπορά όσο και στην συμμετρία του πολυμερούς. Γενικά, η δομή των δενδριμερών αποτελείται από έναν πυρήνα ο οποίος αποτελεί το κέντρο του μορίου του πολυμερούς και από αυτόν τον πυρήνα εκτείνονται διακλαδώσεις οι οποίες σχηματίζουν μία σφαιρική δομή. Η τελική μορφή του δενδριμερούς εξαρτάται από τον τύπο του πυρήνα που χρησιμοποιείται. Απαιτούν εξαιρετικά σύνθετη διαδικασία σύνθεσης. [Σχήμα 1.6ε]

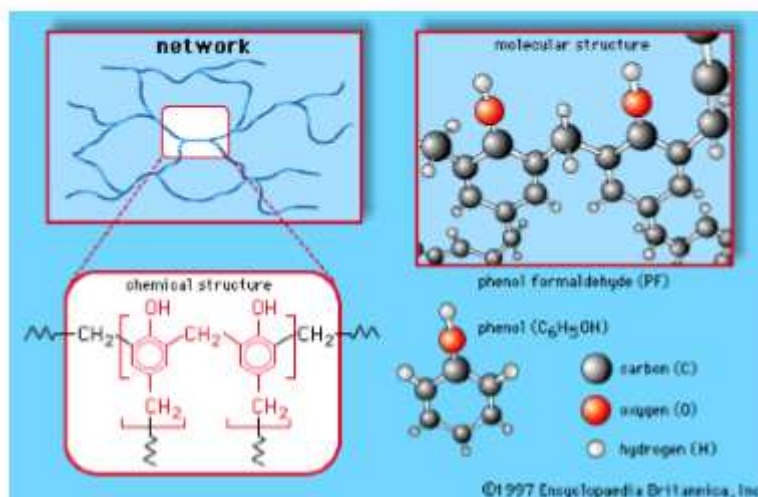
- Τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή (hyperbranched polymers) είναι μία γενικότερη ομάδα πολυμερών η οποία περιέχει και τα δενδριμερή πολυμερή. Η δομή τους είναι όμοια με των δενδριμερών, με την μόνη διαφορά ότι δεν είναι συμμετρικά ανεπτυγμένα. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των πολυμερών αυτών είναι ότι διατηρούν τις καλές ιδιότητες των δενδριμερών, χωρίς όμως να απαιτούν εξίσου επίπονη διαδικασία παρασκευής. [Σχήμα 1.6στ]



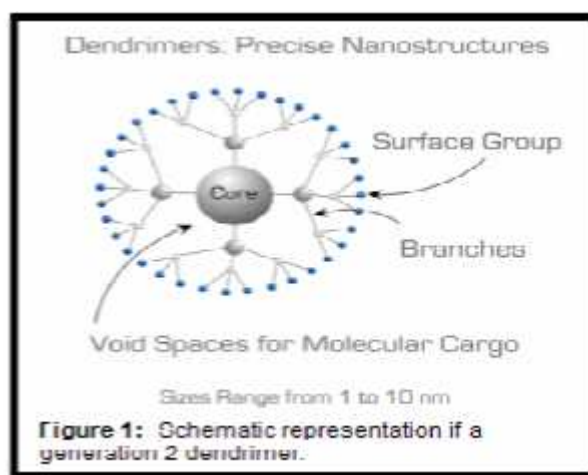
Σχήμα 1.6α: Παράδειγμα γραμμικού πολυμερούς (HDPE) [10].



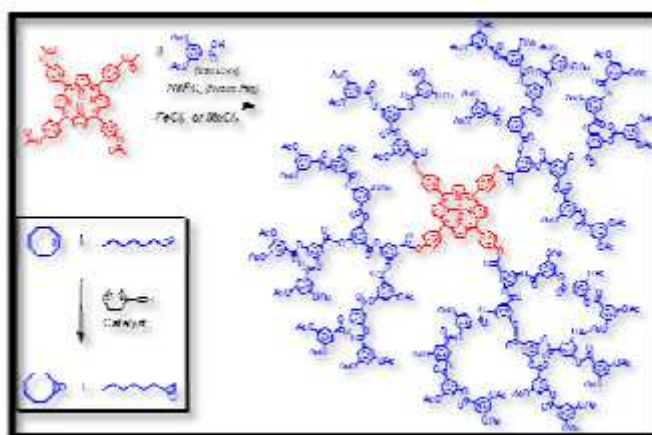
Σχήμα 1.6β: Παράδειγμα διακλαδωμένου πολυμερούς (LDPE) [10]



Σχήμα 1.6γ: Παράδειγμα δικτυωμένου πολυμερούς (PF) [10]



Σχήμα 1.6δ: Παράδειγμα δενδριμερούς πολυμερούς.[11]



Σχήμα 1.6ε: Παράδειγμα υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς [12]

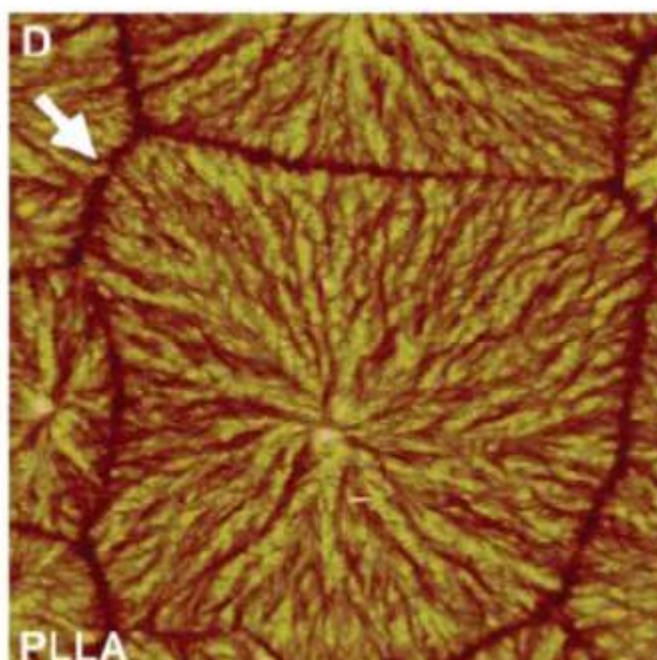
1.3.3 Βάση του Βαθμού Κρυσταλλικότητας

Η εξέταση της στερεάς κατάστασης των πολυμερών έχει σαν αφετηρία τα δύο ακραία σενάρια: το πολυμερές να αποτελείται εξ ολοκλήρου από τέλειους κρυστάλλους ή από πλήρως άμορφες περιοχές. Στην πρώτη περίπτωση υπάρχει μία τέλεια τοποθέτηση με τάξη μακρομορίων σε ιδανικούς κρυστάλλους, ενώ στη θερμοκρασία τήξεως η τάξη αυτή χάνεται καθώς οι κρύσταλλοι τήκονται και έχουμε μετάβαση σε ανοργάνωτο σύστημα.

Στην άλλη περίπτωση, τα άμορφα πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως παγωμένα τήγματα πολυμερών και είναι υαλώδη πολυμερή ή αλλιώς βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία και ξεπεράσει μία κρίσιμη θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και έχει ιδιαίτερη σημασία στην επιστήμη των πολυμερών καθώς συνδέεται με εγγενή χαρακτηριστικά του πολυμερούς, μεταβαίνει στην ιξωδοελαστική φάση, στην οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι το τήγμα πολυμερούς έχει αρχίσει να ξεπαγώνει κι έτσι έχουμε αυξημένη κινητικότητα αλυσίδων. Αυτό γίνεται αντιληπτό και μακροσκοπικά, καθώς αλλάζει η συμπεριφορά του υλικού. Στην πραγματικότητα όμως τα πιο πολλά πολυμερή βρίσκονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση και επομένως χαρακτηρίζονται ως ημικρυσταλλικά, έχοντας τόσο κρυσταλλικές περιοχές όσο και άμορφες. Πολύ λίγα είναι τα πολυμερή που εμφανίζουν ολοκρυσταλλικότητα, δηλαδή πλήρη κρυσταλλικότητα, όπως το πολυαιθυλένιο. Για τον λόγο αυτό στην πλειοψηφία των πολυμερών γίνεται χρήση ενός δείκτη κρυσταλλικότητας (χ_c) που εκφράζει το αντίστοιχο ποσοστό του όγκου του πολυμερούς που είναι σε κρυσταλλική φάση. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή έχουν συνήθως αρκετά χαμηλό δείκτη κρυσταλλικότητας και επομένως δεν μπορούν να σχηματίσουν πολυμερείς κρυστάλλους με καθορισμένα όρια, αλλά σχηματίζουν πολυμερείς κρυσταλλίτες με ακανόνιστα όρια. Οι κρυσταλλίτες είναι μικροί κρύσταλλοι που διεισδύουν στην άμορφη περιοχή. Μακρομόρια μπορούν να ανήκουν πλήρως ή μερικώς σε κρυσταλλίτη. Υπάρχουν διάφορες μορφές κρυσταλλιτών, όπως του θυσανωτού μικκυλίου που είναι συνήθως μη προσανατολισμένο, ενώ με έκταση (εφελκυσμό) σχηματίζονται παράλληλα θυσανωτά μικκύλια και ταυτόχρονα προσανατολίζονται μέχρι ενός βαθμού και τα τμήματα των μορίων που ευρίσκονται μεταξύ των μικκυλίων. Με την κρυστάλλωση αναπτύσσεται ή αυξάνει η κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Η κρυστάλλωση μπορεί να γίνεται από τήγμα πολυμερούς κατά την απόψυξή του, από πυκνό ή αραιό διάλυμα κατά την εξάτμιση του διαλύτη. Όταν η κρυστάλλωση γίνεται από τήγμα πολυμερούς τα επί μέρους φυλλίδια των

αναδιπλωμένων αλυσίδων γίνονται πυκνότερα και αναπτύσσονται σφαιρικές κρυσταλλικές περιοχές, οι οποίες ονομάζονται σφαιρουλίτες. Αυτοί αναπτύσσονται στις τρεις διαστάσεις μέχρις ότου έλθουν σε επαφή με γειτονικούς σφαιρουλίτες. Η μορφή αυτή είναι η κύρια οδός κρυστάλλωσης των συνθετικών πολυμερών από ψύξη τήγματος. Οι σφαιρουλίτες δεν είναι μονοκρύσταλλοι, αλλά είναι μονοκρυσταλλικές σφαιρόμορφες περιοχές με διάμετρο μεταξύ 0.1 μm - 1 cm ή και περισσότερο. Εάν υπάρχει υψηλή συγκέντρωση πυρήνων κρυστάλλωσης, τότε αναπτύσσεται δομή λεπτών κρυστάλλων και το υλικό είναι σχετικά διαφανές. Αντίθετα αν υπάρχει μικρός μόνο αριθμός πυρήνων κρυστάλλωσης, τότε αναπτύσσονται περισσότερο ακανόνιστες δομές και το υλικό θα είναι αδιαφανές.

Στο σχήμα 1.7 φαίνεται μία περιοχή σφαιρουλιτών σε ένα κρυσταλλικό πολυμερές (το PLLA-poly(L-lactide)) όπως φαίνεται στο οπτικό μικροσκόπιο. Όταν πάλι η κρυστάλλωση γίνεται από αραιό διάλυμα πολυμερούς σε διαλύτη, δεν έχουμε δημιουργία σφαιρουλιτών, αλλά μονοκρυστάλλων. Αυτοί μπορούν να νοηθούν σαν πλακίδια διαφόρων γεωμετρικών σχημάτων (π.χ. ρομβοεδρικών), το οποίο σχήμα εξαρτάται από το πολυμερές το οποίο κρυσταλλώνεται. Το πάχος των πλακιδίων αυτών είναι 5-10 nm.[13]



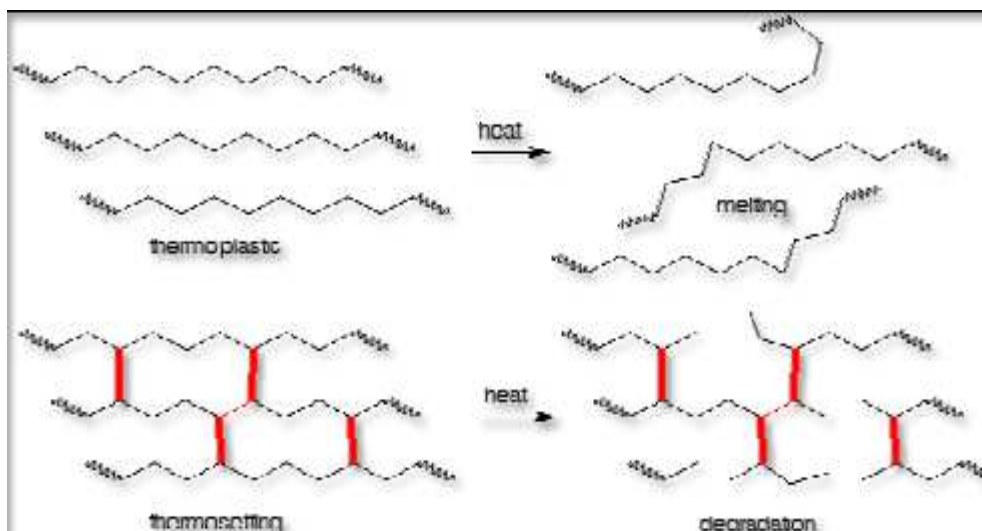
Σχήμα 1.7:Εικόνα σφαιρουλίτη από οπτικό μικροσκόπιο. Το βέλος δείχνει την συνοριακή περιοχή μεταξύ δύο γειτονικών σφαιρουλιτών.[13]

1.3.4 Βάση της Θερμικής Συμπεριφοράς

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των πολυμερικών υλικών είναι και με βάση την μηχανική απόκρισή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες επιβάλλει μία συσχέτιση με την μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά (thermoplastics), τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings) και τα ελαστομερή (elastomers). Ο διαχωρισμός σε αυτές τις απλές κατηγορίες, σημαίνει πολλά σε πρακτικό επίπεδο, καθώς συνδέεται άμεσα με την μοριακή δομή του πολυμερούς και γενικά για τη φυσική συμπεριφορά του.

- **Θερμοπλαστικά:** Είναι τα πολυμερή που αποκτούν πλαστικότητα και μορφοποιούνται με την επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσεως. Το φαινόμενο είναι αντιστρεπτό και το πολυμερές μπορεί επανειλημμένα να θερμανθεί και να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση χωρίς καμία χημική μεταβολή. Επίσης τα θερμοπλαστικά τήκονται, διαποτίζονται από διαλύτες και διαλύονται. Τα μόρια τους είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα.
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Είναι τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) κι έτσι επιτυγχάνεται υψηλή συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί ξανά στην πλαστική περιοχή. Δηλαδή η διαδικασία της θερμοσκλήρυνσης είναι μη επαναλήψιμη. Συνήθως είναι υλικά πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και διαποτίζονται πολύ λίγο από διαλύτες. Στο σχήμα 1.8 φαίνεται σχηματικά η διαφορά στη δομή ενός θερμοσκληρυνόμενου κι ενός θερμοπλαστικού πολυμερούς, όπως επίσης φαίνεται και η διαφορά στην συμπεριφορά κατά την θερμική αποικοδόμηση (degradation).
- **Ελαστομερή:** Είναι τα πολυμερή που έχουν ανεπτυγμένη την ιδιότητα της ελαστικότητας και που εφελκόμενα παρουσιάζουν μεγάλη επιμήκυνση, με ταχεία και πλήρη επαναφορά όταν παύσει η διεγείρουσα δύναμη. Τα μακρομόρια αυτών των πολυμερών εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες

συνδέσεις, που όμως δεν είναι αρκετά εκτεταμένες για να δώσουν πλέγμα. Αυτές οι συνδέσεις παίζουν τον ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών που δεν επιτρέπουν την πλαστική παραμόρφωση. Τα ελαστομερή είναι άτηκτα, αδιάλυτα, αλλά διαποτίζονται από διαλύτες. [14]



Σχήμα 1.8: Σύγκριση θερμοπλαστικού και θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς. [14]

1.4 Σύνθεση Πολυμερών [15-17]

Πολυμερισμός επομένως είναι μία επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, με την οποία τα μόρια ενός ή και περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς. Βάση του μηχανισμού και της κινητικής της αντίδρασης, οι αντιδράσεις πολυμερισμού χωρίζονται σε:

- i. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (step reaction polymerization) στις οποίες περιλαμβάνονται οι αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης και πολυπροσθήκης.
- ii. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (radical chain polymerization).

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι διαφορές σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού (Πίνακας 1.1).

Πίνακας 1.1: Διαφορές σταδιακού και αλυσωτού πολυμερισμού.

Σταδιακός πολυμερισμός	Αλυσωτός πολυμερισμός
Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ οποιωνδήποτε μοριακών ειδών που παρευρίσκονται στο μίγμα αντίδρασης και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, δηλ. μονομερές με μονομερές, μονομερές με x-μερές και x-μερές με γ-μερές.	Η αντίδραση λαμβάνει χώρα <u>μόνο</u> μεταξύ μιας αυξανόμενης πολυμερικής αλυσίδας και ενός μορίου μονομερούς
Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται γρήγορα.	Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται αργά.
Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς και απεριόριστα συναρτήσει της έκτασης της αντίδρασης.	Το μοριακό βάρος του πολυμερούς δεν επηρεάζεται από την έκταση της αντίδρασης.
Ο χρόνος επηρεάζει έκταση αντίδρασης και μοριακό βάρος πολυμερούς. Για προϊόν μεγάλου μοριακού βάρους απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης.	Ο χρόνος επηρεάζει <u>μόνο</u> την έκταση της αντίδρασης (όχι το μοριακό βάρος πολυμερούς).
Μέσα στο μίγμα αντίδρασης συνυπάρχουν όλα τα μετέχοντα και παραγόμενα μοριακά είδη σε ικανές ποσότητες και σε οποιαδήποτε έκταση αντίδρασης.	Μέσα στο μίγμα συνυπάρχουν <u>μόνο</u> μονομερές, πολυμερές και περίπου 10^8 μέρη αυξανόμενων αλυσών πολυμερούς.

Στη συνέχεια θα γίνει μία αναφορά και στις δύο αυτές κατηγορίες πολυμερισμού, καθώς και στα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων που προκύπτουν από αυτές.

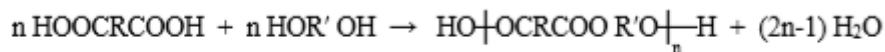
i. Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται από την αντίδραση μεταξύ οποιονδήποτε μοριακών ειδών που είναι παρόντα στο μίγμα αντιδράσεως και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους. Έτσι ένα μονομερές αντιδρά με άλλο ένα μονομερές ή ένα αναπτυσσόμενο (αυξανόμενο ως προς το μέγεθος) μόριο, καθώς επίσης και τα αναπτυσσόμενα μόρια μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους. Αναφορικά με την δραστηριότητα των μονομερών και το αποτέλεσμα που έχει αυτή στην δομή των πολυμερών μπορούμε να σχολιάσουμε πως:

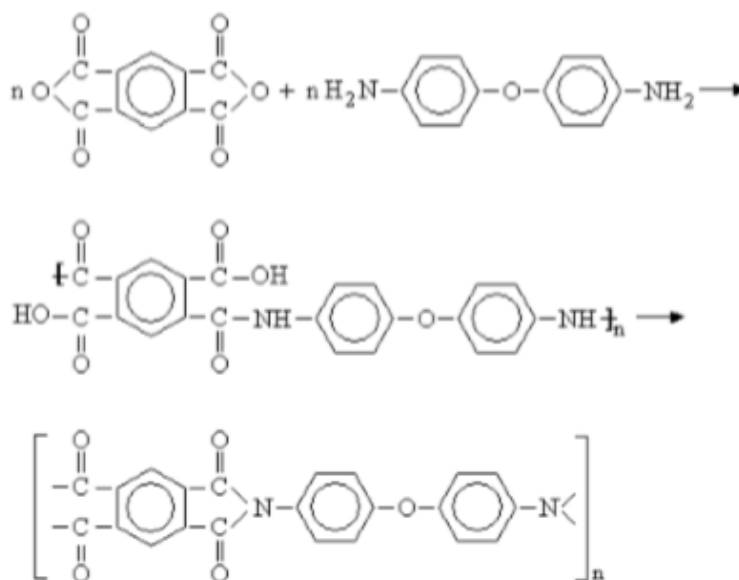
- μονοδραστικά μονομερή ή μονοδραστικά και πολυδραστικά μονομερή δίνουν προϊόντα μικρού μοριακού βάρους.
- Διδραστικά μονομερή δίνουν γραμμικά πολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους.
- Πολυδραστικά μονομερή ή διδραστικά και πολυδραστικά μονομερή δίνουν πολυμερή πλέγματος ή διακλαδωμένα πολυμερή.

Διακρίνουμε δύο είδη αντιδράσεων σταδιακού πολυμερισμού:

- Άμεσες αντιδράσεις: Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών με ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους χωρίς απαίτηση ειδικής ενεργοποίησης τους ή παρουσίας ειδικών μέσων. Τέτοιες είναι αντιδράσεις μεταξύ διβασικών οξέων και γλυκολών προς παραγωγή πολυεστέρων όπως η ακόλουθη:



- Έμμεσες αντιδράσεις: Λαμβάνουν χώρα μεταξύ μονομερών που δεν έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες ή μπορεί να έχουν ελεύθερες τις δραστικές τους ομάδες, οι οποίες όμως δεν μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους παρά μόνο μετά από ειδική ενεργοποίηση τους ή παρουσία ειδικών μέσων, όπως οι αντιδράσεις χλωριδίων και ανυδριτών οξέων (Σχήμα 1.9).

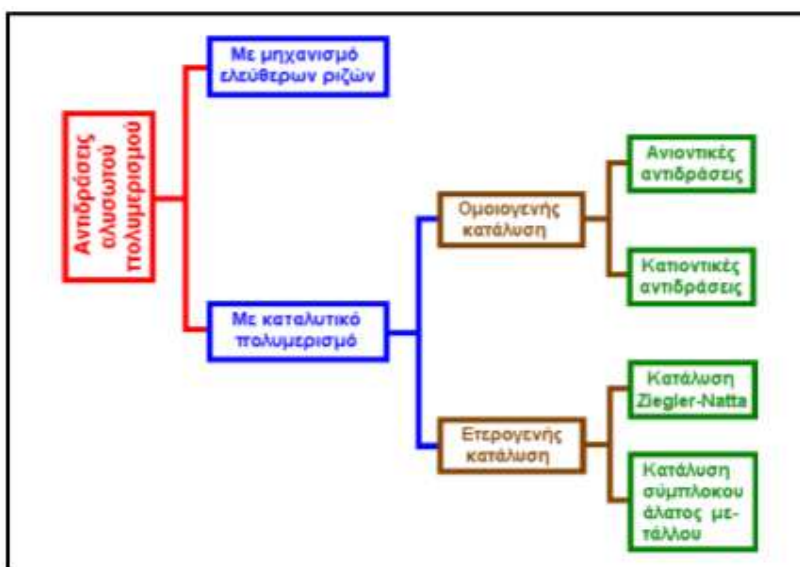


Σχήμα 1.9: Παράδειγμα έμμεσης αντίδρασης.

ii. Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού

Οι αλυσωτοί πολυμερισμοί είναι χημικές αντιδράσεις μονομερών ενώσεων που φέρουν δραστικούς διπλούς δεσμούς ή περιέχουν τέτοιους δακτυλίους και που χωρίς ή με την επίδραση απαρχητών ή εκκινήτων σχηματίζουν μακρομόρια με ταχύτατες διαδοχικές προσθήκες ενός μορίου μονομερούς κάθε φορά. Στην περίπτωση δηλαδή αυτή το μονομερές αντιδρά γενικά μόνο με την άκρη μίας αναπτυσσόμενης αλυσίδας

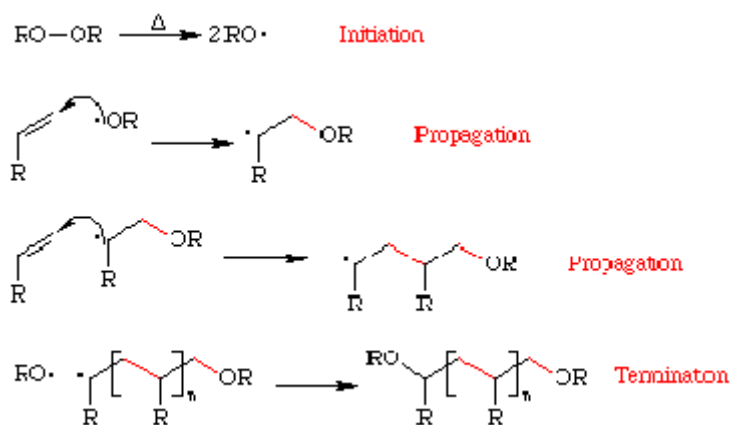
μακρομορίου. Στο σχήμα 1.10 φαίνεται η ταξινόμηση των αντιδράσεων αλυσωτού πολυμερισμού.



Σχήμα 1.10: Ταξινόμηση αντιδράσεων αλυσωτού πολυμερισμού.

1.4.1 Πολυμερισμός με Μηχανισμό Ελευθέρων Ριζών (free radical polymerisation)

Πρόκειται για ευρύτατα χρησιμοποιούμενη μέθοδο πολυμερισμού, στην οποία το δραστικό κέντρο είναι μία ελεύθερη ρίζα. Εφαρμόζεται κυρίως για την παραγωγή βινυλικών πολυμερών (πολυστυρένιο, πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας, οξικό πολυβινύλιο, διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο). Ο μηχανισμός της αντίδρασης διευκρινίστηκε από τον Flory (1937). (Σχήμα 1.11)



Σχήμα 1.11: Στάδια της αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού.

Ο ριζικός πολυμερισμός είναι ευρύτερα γνωστός αφού αποτελεί την κύρια μέθοδο σύνθεσης βασικών πολυμερικών υλικών που χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη πλαστικών καθημερινής χρήσης. Λαμβάνει χώρα, όπως και οι περισσότερες αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, σε τρία στάδια: έναρξη, διάδοση και τερματισμός. Στο στάδιο της έναρξης γίνεται η εκκίνηση του πολυμερισμού με τη βοήθεια χημικών ενώσεων που λέγονται απαρχητές (initiators) και προκαλούν ετερολυτική ανόρθωση του διπλού δεσμού του μονομερούς σχηματίζοντας τις πρωτογενείς ρίζες μέσω θερμότητας ή φωτός. Αυτές σταθεροποιούνται από τους εκάστοτε υποκαταστάτες (Ψ ή X και Ψ) του άνθρακα με το ελεύθερο e^- του μονομερούς. Απαρχητές ριζικού πολυμερισμού μπορεί να είναι οργανικά υπεροξειδία και υδροϋπεροξειδία, αζωενώσεις, υπερθειϊκά άλατα, φωτοαπαρχητές και συστήματα οξειδοαναγωγής. Στη διάδοση, μόρια μονομερούς προστίθενται με πολύ μεγάλη ταχύτητα στις πρωτογενείς ρίζες που σχηματίζονται κατά την έναρξη. Στο στάδιο του τερματισμού οι μακρόριζες που σχηματίζονται κατά την διάδοση απενεργοποιούνται ανεξέλεγκτα συνήθως, εκτός και αν παρουσία ειδικών καταλυτών ή συνθηκών αντίδρασης λάβει χώρα ο ελεγχόμενος τερματισμός είτε με συνένωση (combination) δύο μακροριζών είτε με ανακατανομή (disproportionation) δηλαδή μεταφορά υδρογόνου από μία μακρόριζα σε μία άλλη και δημιουργία διπλού δεσμού στο άκρο της.

Για τον ιοντικό πολυμερισμό είναι γνωστό ότι πρόκειται για πολυμερισμό ο οποίος λαμβάνει χώρα μέσω ιόντων. Ο ιοντικός πολυμερισμός παρουσία αρνητικά φορτισμένων ιόντων (και κατά συνέπεια αρνητικά φορτισμένου μακρομορίου) αντιστοιχεί σε ανιοντικό πολυμερισμό, ενώ η περίπτωση πολυμερισμού παρουσία θετικά φορτισμένων ιόντων (θετικά φορτισμένη μακρομοριακή αλυσίδα) ορίζεται ως κατιοντικός πολυμερισμός.

Ο κατιοντικός πολυμερισμός είναι ένα είδος πολυμερισμού όπου η διάδοση αλυσίδων επιτυγχάνεται μέσω ενός καρβοκατιόντος, που σχηματίζεται από έναν απαρχητή και το αντίστοιχο βινυλικό μονομερές. Σχεδόν όλα τα βίνυλο- και άλκενο- πυρηνόφιλα μονομερή μπορούν να πολυμεριστούν με ελεγχόμενο τρόπο, με αποτέλεσμα να προκύπτουν προβλέψιμα μοριακά βάρη και σχετικά στενές κατανομές μοριακών βαρών ($1.1 < I < 1.3$). Ακόμα είναι δυνατή η παρατήρηση της έλλειψης ή του περιορισμού του σταδίου του τερματισμού, καθώς επίσης και ο περιορισμός των αντιδράσεων μεταφοράς αλυσίδων στα συστήματα αυτά. Τα σχηματιζόμενα καρβοκατιόντα είναι πολύ δραστικά και ασταθή, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η συμμετοχή τους σε διάφορες παράπλευρες αντιδράσεις που οδηγούν στον τερματισμό του πολυμερισμού είτε με μεταφορά αλυσίδων, είτε με ανακατανομή των σχηματισμένων καρβοκατιόντων. Η σημαντικότερη αντίδραση τέτοιου

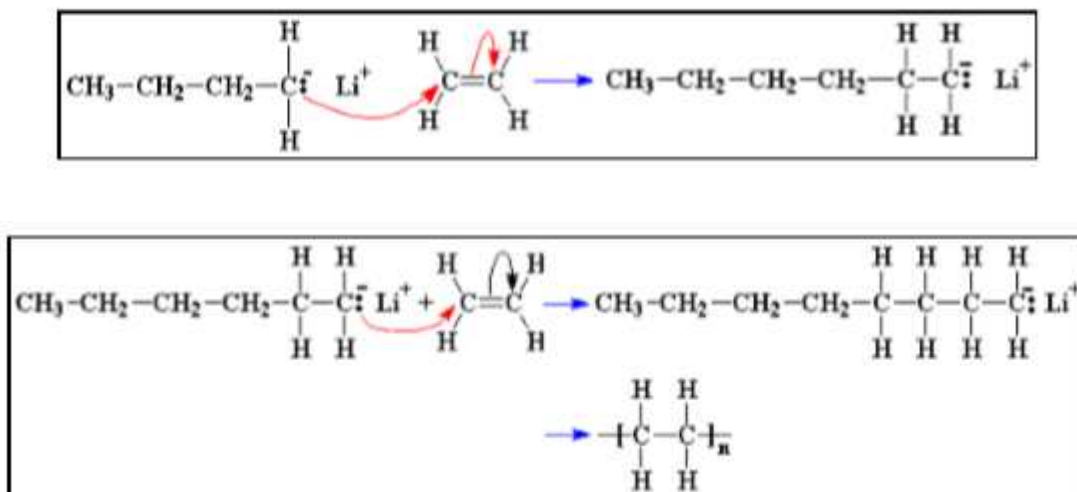
είδους είναι η μεταφορά αλυσίδων στο μονομερές. Λόγω της ύπαρξης του θετικού φορτίου στον α-άνθρακα του διπλού δεσμού, το άτομο υδρογόνου που υπάρχει στον β-άνθρακα είναι όξινο και άρα πιο εύκολα μπορεί να λάβει χώρα μεταφορά φορτίου. Η πιο επιτυχημένη μέθοδος για την αποφυγή της μεταφοράς αλυσίδων στο μονομερές είναι η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου καρβοκατιοντικού προϊόντος.[21]

1.4.2 Σύνθεση Πολυμερών με Ανιοντικό Πολυμερισμό

Η μέθοδος του ανιοντικού πολυμερισμού καλύπτει τις ανάγκες για σύνθεση πολυμερικών υλικών ικανών να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές, ιδιαίτερα απαιτητικές όσον αφορά στην ποιότητα και τις τελικά εφαρμόσιμες ιδιότητες. Επομένως για την ικανοποίηση της σύνθεσης πολυμερών με αυστηρά καθορισμένο μοριακό βάρος και στενή κατανομή μοριακών βαρών χρησιμοποιείται ο ανιοντικός πολυμερισμός υπό συνθήκες υψηλού κενού. Υφίστανται όμως και αρκετές διαφορές που προέρχονται από τη διαφορετική φύση των ενεργών κέντρων τους. Στη περίπτωση του ανιοντικού πολυμερισμού το ενεργό κέντρο (διεγέρτης) είναι ένα καρβανιόν, που διαφέρει σημαντικά από τα καρβονοκατιόντα του κατιοντικού πολυμερισμού. Στον ανιοντικό πολυμερισμό, δεν υφίσταται στάδιο τερματισμού και αντιδράσεις μεταφοράς (ειδικά όταν απουσιάζουν πολικές ενώσεις στο διάλυμα). Ο ανιοντικός πολυμερισμός δεν επηρεάζεται εύκολα από τη θερμοκρασία, οδεύει ταχύτατα σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά ικανοποιητικά και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή/και μεγαλύτερες.

Στον ανιοντικό πολυμερισμό γίνεται χρήση οργανολιθιακών απαρχητών που με την αντίδραση τους με το εκάστοτε μονομερές δίνουν αρνητικά φορτισμένη μακρομοριακή αλυσίδα. Ο πιο διαδεδομένος απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού είναι το δευτεροταγές βούτυλο-λίθιο (sec-BuLi). [18]

Τα στάδια του ανιοντικού πολυμερισμού είναι τα εξής: έναρξη και διάδοση. Η αντίδραση τερματισμού λαμβάνει χώρα με την προσθήκη κατάλληλου μέσου τερματισμού, συνήθως με την προσθήκη μίας αλκοόλης. Οι αντιδράσεις των παραπάνω σταδίων παρουσιάζονται παρακάτω (Σχήμα 1.12)



Σχήμα 1.12: Παραδείγματα των σταδίων έναρξης και διάδοσης του ανιοντικού πολυμερισμού.

1.4.3 Κατιοντικός Πολυμερισμός (cationic polymerisation)

Στην περίπτωση του κατιοντικού πολυμερισμού σημειώνεται προσβολή του μονομερούς από ηλεκτρονιόφιλες ουσίες, που προκαλούν διάσπαση του διπλού δεσμού του μονομερούς και την παραγωγή καρβοκατιόντος. Περιλαμβάνει τα εξής στάδια: έναρξη, διάδοσης και τερματισμός ενώ παρατηρείται ταχύτατη εξέλιξη.

Για την έναρξη του πολυμερισμού χρησιμοποιούνται ως απαρχητές οξέα (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) ή σε βιομηχανική κλίμακα οξέα κατά Lewis (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4). Στη δεύτερη περίπτωση απαιτείται η παρουσία ίχνους ένωσης-πρωτονιοδότη (ύδωρ, αλκοόλη, οργανικά οξέα, αλκυλαλογονίδια). Δηλαδή, το ενεργό κέντρο (διεγέρτης) I είναι ένα κατιόν A^+ . Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το διπλό δεσμό έλκεται από το κατιόν/διεγέρτη και εγκαταλείπει το διπλό δεσμό για να σχηματίσει απλό χημικό δεσμό με το απαρχητή. Ο μηχανισμός αυτός αφήνει ένα από τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού με έλλειμμα ηλεκτρονίων, δηλαδή δημιουργείται ένα νέο κατιόν, το οποίο θα αντιδράσει με ένα δεύτερο μόριο μονομερούς με τον ίδιο ακριβώς τρόπο που έκανε ο διεγέρτης με το πρώτο μόριο μονομερούς. Και ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται μέχρις ότου σχηματιστεί το επιθυμητό πολυμερές. Στο τέλος της φάση της έναρξης παράγεται ένα καρβοκατιόν.

1.4.4 Πολυμερισμός Ziegler-Natta

Ο πολυμερισμός Ziegler-Natta (ZN) ανήκει στους πολυμερισμούς ετερογενούς κατάλυσης, όπου ο καταλύτης φέρεται μέσα στο μίγμα αντίδρασης με τη μορφή στερεάς διάσπαρτης φάσης. Παρέχεται δε η δυνατότητα παρασκευής πολυμερών με συγκεκριμένη στερεοταξική διευθέτηση (τακτικότητα) που δεν είναι εφικτή με άλλο τρόπο (π.χ. γραμμικό μη διακλαδωμένο πολυαιθυλένιο και ισοτακτικό πολυπροπυλένιο). Το όνομά του οφείλεται στους Karl Ziegler και Giulio Natta (βραβείο Νόμπελ 1963), που επινόησαν τους αντίστοιχους καταλύτες. Οι καταλύτες Ziegler-Natta είναι συστήματα αποτελούμενα από αλκύλια μετάλλων των ομάδων I και III του Π.Σ. και αλογονίδια ή και άλλα παράγωγα πολυσθενών μετάλλων των ομάδων IV, VIII. Επειδή είναι πολύ ευαίσθητοι έναντι του ύδατος, εφαρμόζονται υπό άνυδρες συνθήκες. Τυπικοί καταλύτες ZN είναι συστήματα Ti/Al, με επίδραση τριαιθυλοαργιλίου $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ επί τετραχλωριούχου τιτανίου TiCl_4 σε περιβάλλον εξανίου ή με επίδραση διαιθυλομονοχλωροπαραγωγού του αργιλίου $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ επί τριχλωριούχου τιτανίου TiCl_3 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

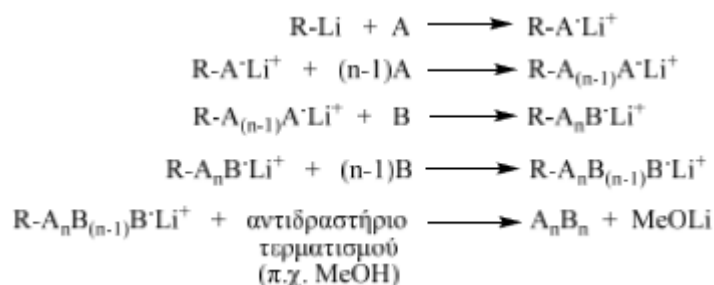
2.1 Γενικά για Συμπολυμερή Κατά Συστάδες

Στα γραμμικά συμπολυμερή με δύο συστάδες (A-b-B), δύο μακρομοριακές αλυσίδες προερχόμενες από διαφορετικά μονομερή (μονομερή διαφορετικής χημικής σύστασης) συνδέονται μεταξύ τους μέσω ενός ομοιοπολικού δεσμού (κομβικό σημείο). Για να γίνει αντιληπτό το σχήμα ενός τέτοιου είδους πολυμερούς δίνεται το Σχήμα 2.1, στο οποίο οι δύο διαφορετικής χημικής σύστασης αλυσίδες απεικονίζονται με μπλε και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα ενώ το κομβικό σημείο απεικονίζεται ως μικρή σφαίρα στο κέντρο διαχωρίζοντας τις αλυσίδες.



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση δισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου A-b-B.

Ο βασικός τρόπος με τον οποίο συντίθενται τα εν λόγω πολυμερή είναι ο πολυμερισμός μέσω διαδοχικής προσθήκης μονομερών. Οι αντιδράσεις της συνθετικής πορείας απεικονίζονται στο Σχήμα 2.2 που ακολουθεί.



Σχήμα 2.2: Αντιδράσεις συνθετικής πορείας ανιοντικού πολυμερισμού.

Η διαδικασία της σύνθεσης, ξεκινά με τον πολυμερισμό του πρώτου μονομερούς, μέσω οργανομεταλλικών απαρχητών και αφού ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός προστίθεται το δεύτερο μονομερές. Το δεύτερο μονομερές πολυμερίζεται υπό την παρουσία των οργανομεταλλικών κέντρων που έχουν σχηματιστεί από την αντίδραση του πρώτου μονομερούς με τον απαρχητή (ενεργός μακροαπαρχητής). Αφού πρόκειται για ανιοντικό πολυμερισμό, όπως έχει αναφερθεί το στάδιο τερματισμού απουσιάζει, όταν ολόκληρη η ποσότητα του δεύτερου μονομερούς αντιδράσει, επιτυγχάνεται ο τερματισμός του πολυμερισμού μέσω της προσθήκης κατάλληλων χημικών ουσιών [π.χ. μεθανόλης

(MeOH), τριμεθυλοχλωροσιλανίου ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) κ.α.], οπότε και εξουδετερώνονται όλα τα ενεργά κέντρα. Για την σύνθεση των συμπολυμερών τύπου A-b-B είναι απαραίτητο τα ενεργά κέντρα της πρώτης συστάδας να είναι ικανά να συνεχίσουν την αντίδραση του πολυμερισμού, με την προσθήκη και τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς, οπότε το πρώτο μονομερές πρέπει να είναι περισσότερο πυρηνόφιλο (πιο αρνητικά φορτισμένο). Όπως και στην περίπτωση του πολυμερισμού του μονομερούς A έτσι και για το μονομερές B η ταχύτητα της αντίδρασης έναρξης από τα μακροανιόντα του πρώτου μονομερούς, πρέπει να είναι μεγάλη και μεγαλύτερη η ίση από την ταχύτητα της αντίδρασης διάδοσης του μονομερούς B. Το αποτέλεσμα είναι να προκύψει στενή κατανομή μοριακών βαρών για την συστάδα B και κατ' επέκταση για το τελικό συμπολυμερές. Επίσης είναι σημαντικό και το γεγονός ότι με την διαδικασία αυτή αποφεύγεται η εμφάνιση ομοπολυμερούς A στο τελικό συμπολυμερές A-b-B.

Επιπρόσθετα πρέπει το μονομερές B να είναι και αυτό όπως και το μονομερές A, υψηλής καθαρότητας, καθώς από την ύπαρξη οποιουδήποτε είδους ακαθαρσίας μπορεί να προκληθούν προβλήματα στο στάδιο της έναρξης του πολυμερισμού του αλλά και στο τελικό συμπολυμερές. Συγκεκριμένα η ύπαρξη ακαθαρσιών θα οδηγήσει σε απενεργοποίηση ενεργών κέντρων του μακροαπαρχητή, και κατά συνέπεια δεν θα ληφθεί μοριακό βάρος παρόμοιο με το αναμενόμενο για την συστάδα B αλλά και για το τελικό συμπολυμερές, καθώς θα μεταβληθεί και η σύσταση μεταξύ των συστάδων A και B.

Εξίσου σημαντικός είναι και ο τρόπος με τον οποίο γίνεται η προσθήκη των μονομερών καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι δυνατόν ένα μονομερές αφού πολυμεριστεί να μην δίνει έναν αρκετά πυρηνόφιλο μακροαπαρχητή για τον πολυμερισμό του δεύτερου μονομερούς. [19]

Στα γραμμικά τρισυσταδικά συμπολυμερή ή τριπολυμερή, τρεις μακρομοριακές αλυσίδες πολυμερών είναι ενωμένες μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό. Σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν δύο κομβικά σημεία έναντι ενός στα αντίστοιχα δισυσταδικά. Είναι δυνατή η σύνθεση συμμετρικών και μη συμμετρικών γραμμικών συμπολυμερών με τρεις συστάδες του τύπου A-b-B-b-A αλλά και γραμμικών τριπολυμερών του τύπου A-b-B-b-C (Σχήμα 2.3). Η διαφορά τους είναι ότι η πρώτη περίπτωση προκύπτει από δύο μόνο διαφορετικής χημικής σύστασης μονομερή ενώ η δεύτερη από τρία.



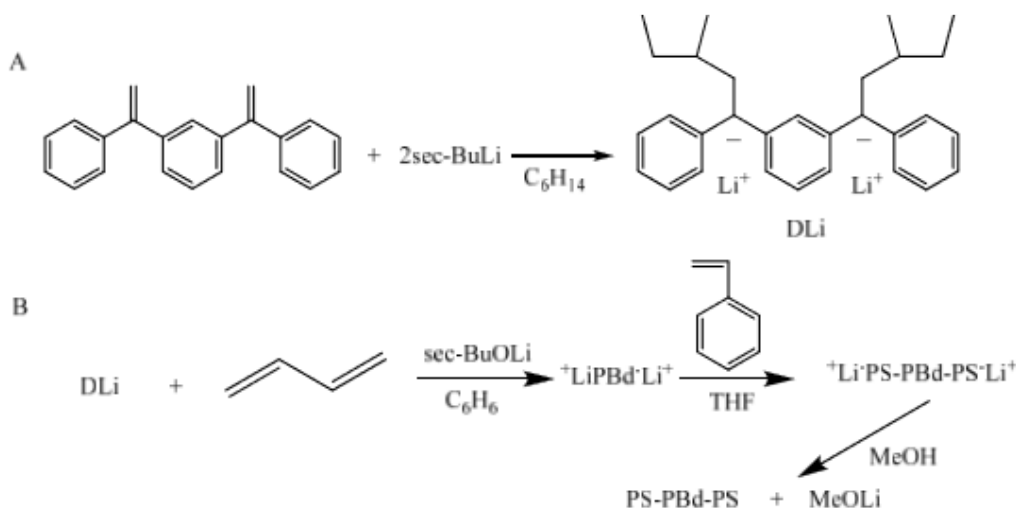
Σχήμα 2.3: Γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές και συμπολυμερές του τύπου A-b-B-b-C και A-b-B-b-A αντίστοιχα.

Για την σύνθεση γραμμικών συμμετρικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A υπάρχει μία δεύτερη συνθετική μέθοδος που ολοκληρώνεται με χρήση κατάλληλου αντιδραστήριου σύζευξης. Αρχικά γίνεται κατά τα γνωστά η σύνθεση ενός γραμμικού συμπολυμερούς του τύπου A-b-B με τα ενεργά κέντρα στην συστάδα B. Η σύνθεση πραγματοποιείται ώστε ο κλάδος B να εμφανίσει μισό μοριακό βάρος από το επιθυμητό στο τελικό συμπολυμερές και η ποσότητα του να βρίσκεται σε περίσσεια 50%. Εν συνέχεια προστίθεται ένα κατάλληλο αντιδραστήριο σύζευξης, ένωση που έχει δύο ενεργές ομάδες ικανές να αντιδράσουν με τα ενεργά ανιοντικά κέντρα δημιουργώντας ομοιοπολικούς δεσμούς. Συνηθέστερες τέτοιες ενώσεις είναι τα χλωροσιλάνια όπως το διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο (Me_2SiCl_2) που χρησιμοποιείται στην προκείμενη περίπτωση.

Για την συγκεκριμένη συνθετική πορεία η αναλογία ενεργών κέντρων προς το αντιδραστήριο σύζευξης (Me_2SiCl_2) είναι 2:1 με μικρή περίσσεια των ενεργών κέντρων ώστε να είναι απόλυτη η αντικατάσταση όλων των ομάδων -Cl (~ 5-10% περίσσεια). Η τεχνική αυτή δίνει την δυνατότητα της σύνθεσης συμμετρικών μακρομορίων αποτελούμενα από τρεις συστάδες με τις δύο ακραίες να είναι της ίδιας σύστασης, εντούτοις στα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η ανάγκη κλασματοποίησης του τελικού προϊόντος, αφού λόγω της περίσσειας του A-B/2 που χρησιμοποιείται ώστε να αντιδράσει πλήρως το αντιδραστήριο σύζευξης παραμένει έστω και μικρή ποσότητά του που δεν έχει αντιδράσει. Ακόμα ένα μειονέκτημα είναι πως η σύζευξη αποτελεί διαδικασία που απαιτεί αρκετό χρόνο ώστε να ολοκληρωθεί στο επιθυμητό ποσοστό η αντίδραση σύζευξης.

Η τρίτη μέθοδος σύνθεσης γραμμικών συμπολυμερών του τύπου A-b-B-b-A είναι η χρήση διδραστικού απαρχητή. Οι διδραστικοί απαρχητές όπως αναφέρθηκε προηγουμένως εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας και της αστάθειας τους δεν λαμβάνονται από το εμπόριο αλλά συντίθενται εργαστηριακά. Είναι οργανομεταλλικές ενώσεις με δύο άκρα ικανά να προκαλέσουν τον πολυμερισμό μονομερών έπειτα από προσθήκη τους σε δύο στάδια. Ένας τέτοιος διδραστικός απαρχητής συντίθεται μετά την αντίδραση του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου με το 1,3 διφαινυλοαιθυλενοβενζόλιο, σε διαλύτη εξάνιο. Η αντίδραση σύνθεσής του δίνεται στο Σχήμα 2.4A ενώ στο Σχήμα 2.4B

δίνεται και ένα παράδειγμα χρήσης του για πολυμερισμό με σκοπό τη σύνθεση συμμετρικού γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου πολυστυρενίου - πολυβουταδιενίου (1,4) – πολυστυρενίου (PS-b-PBd-b-PS).



Σχήμα 2.4: Αντιδράσεις σύνθεσης διδραστικού απαρχητή και χρήσης του. [17]

Τέλος, στις μεθόδους σύνθεσης συμμετρικών γραμμικών τριπολυμερών A-b-B-b-A αξίζει να αναφερθεί αυτή που αφορά τη σύζευξη της ήδη συντεθειμένης διδραστικής συστάδας του μονομερούς B με το ξεχωριστά συντεθειμένο μονοδραστικό ομοπολυμερές του μονομερούς A. Ως μέσο σύζευξης συνήθως χρησιμοποιείται και σε αυτή την περίπτωση το διμεθυλοδιχλωροσιλάνιο (Me₂SiCl₂). Αυτή η μέθοδος είναι ίσως η πιο χρονοβόρα καθώς είναι αυτή που απαιτεί περαιτέρω διαδικασίες προετοιμασίας των δειγμάτων, και χρήση πολύπλοκων συσκευών, ώστε να έρθουν σε επαφή οι ζωντανοί κλάδοι που πρόκειται και πρέπει να συζευχθούν. [1]

Πιο περίπλοκη είναι η σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών. Στη βιβλιογραφία εμφανίζονται ορισμένες μέθοδοι σύνθεσης αστεροειδών συμπολυμερών. Για την σύνθεση αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_nB_n αναφέρεται η μέθοδος του διβινυλοβενζολίου, σύμφωνα με την οποία η προσθήκη του διβινυλοβενζολίου σε διάλυμα «ζωντανού» πολυστυριλολιθίου είναι δυνατόν υπό συγκεκριμένες συνθήκες να επιτρέψει τον σχηματισμό αστεροειδών συμπολυμερών. [20,22] Μία ακόμα μέθοδος που αναφέρεται στη βιβλιογραφία είναι εκείνη κατά την οποία χρησιμοποιούνται ως μέσα σύζευξης ενώσεις παράγωγα του διφαινυλο-αιθυλενίου (διπλά διφαινυλο-αιθυλένια), ενώσεις οι οποίες επιτρέπουν τον πολυμερισμό ανιοντικά μονομερών από δύο διαφορετικά σημεία

εξαιτίας της δυνατότητας ύπαρξης στο μόριο τους δύο ενεργών κέντρων. Η μέθοδος με τα διπλά διφαινυλο-αιθυλένια ήταν εκείνη η οποία επέτρεψε την σύνθεση των αστεροειδών συμπολυμερών του τύπου A_2B_2 . [23] Και οι δύο παραπάνω τεχνικές εμφανίζουν σημαντικά προβλήματα όσον αφορά στην μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών και το σχηματισμό προϊόντων χωρίς σταθερό αριθμό κλάδων (μέθοδος του διβυνιλοβενζολίου) και επίσης περιορισμένη αρχιτεκτονική (μέθοδος των διφαινυλο-αιθυλενίων).

Τα παραπάνω προβλήματα έδειξαν να λύνονται με τη χρήση των χλωροσιλανίων διαφόρων τύπων, μέθοδος η οποία και χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των πολυμερικών υλικών της παρούσας διατριβής. Η σύνθεση αστεροειδών πολυμερών συμμετρικών και ασύμμετρων ομο- και συμπολυμερών επιτυγχάνεται με το καλύτερο αποτέλεσμα κατά τη σύζευξη των μακροανιόντων με χλωροσιλάνια που έχουν τον κατάλληλο αριθμό χλωρίων.[24] Είναι αξιόπιστη μέθοδος αφού επιτρέπει πολύ καλό έλεγχο της προσθήκης των κλάδων. Τα άτομα του χλωρίου αντικαθίστανται από τις ζωντανές αλυσίδες των πολυμερών και προκύπτουν έτσι πρότυπα ομο- και συμπολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι με στόχο την σύνθεση διαφόρων ειδών αστεροειδών συμπολυμερών. Η ερευνητική ομάδα του Fetters συνέθεσε ασύμμετρα αστεροειδή ομοπολυμερή πολυστυρενίου και πολυ(βουταδιενίου) του τύπου A_2B όπου οι δύο A κλάδοι (PB) είναι ίδιου μοριακού βάρους και ο B (PS) είναι μεγαλύτερου ή μικρότερου. Αντίστοιχα η ερευνητική ομάδα του Mays συνέθεσε μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του ίδιου τύπου με τη διαφορά ότι οι συστάδες A ήταν το πολυ(ισοπρένιο) (PI) και B το πολυστυρένιο (PS).[25]

Η ερευνητική ομάδα του Χατζηχρηστίδη συνέθεσε σχεδόν όλους τους συνδυασμούς των μικτόκλιωνων αστεροειδών του τύπου A_2B_2 με πολυστυρένιο, πολυ(ισοπρένιο) και πολυ(βουταδιένιο) καθώς επίσης παρασκευάστηκαν και μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου A_3B με τις παραπάνω συστάδες, με χρήση ανιοντικού πολυμερισμού και χημείας χλωροσιλανίων.[24] Περαιτέρω έρευνα στη μέθοδο των χλωροσιλανίων έγινε ξανά από την ίδια ερευνητική ομάδα για τη σύνθεση μικτόκλιωνων αστεροειδών του τύπου A_2B_2 , ABC και ABCD. [27,28] Χρησιμοποιήθηκε η διαφορά στη στερεοχημική παρεμπόδιση των ενεργών κέντρων, ώστε να πραγματοποιηθεί εκλεκτική αντικατάσταση των χλωρίων στα αντιδραστήρια σύζευξης από τους κατάλληλους κλάδους.

Επίσης με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων πραγματοποιήθηκε η σύνθεση μικτόκλωνων αστεροειδών του τύπου $(AB)_3$, όπου A: PS και B: PB, σύνθεση κατά την οποία αρχικά γίνεται η αντικατάσταση τριών ατόμων χλωρίου του τετραχλωροσιλανίου ($SiCl_4$) από ισομοριακές ποσότητες πολυμερούς B (διαδικασία τιτλοδότησης) και μετά γίνεται προσθήκη του συμπολυμερούς AB.

Τέλος με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων έχουν παρασκευαστεί ομοπολυμερή τύπου “H” από τους Roovers και Toporowski.[29] Η διαδικασία της σύνθεσης περιλαμβάνει την αντίδραση μονοδραστικών κλάδων πολυστυρενίου με αντιδραστήριο σύζευξης το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο, ώστε να αντικατασταθούν μόνο δύο από τα τρία χλώρια με χρήση στοιχειομετρικής ποσότητας ζωντανού κλάδου. Στην συνέχεια παρασκευάστηκε το διδραστικό πολυμερές με χρήση διδραστικού απαρχητή (ναφθαλενίδο νάτριο) και προστέθηκε στο υποκατεστημένο χλωροσιλάνιο.

Χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα διδραστικού απαρχητή αλλά ακολουθώντας διαφορετική πορεία έγινε δυνατή η σύνθεση πιο πολύπλοκων δομών όπως αυτή των super-H με τύπο A_3BA_3 , όπου A και B είναι πολυστυρένιο (PS) και πολυ(ισοπρένιο) (PI) από την ερευνητική ομάδα του Χατζηχρηστίδη.[30]

Τέλος σημαντικό επίτευγμα ήταν η σύνθεση του “Αστεριού της Βεργίνας”, ενός μικτόκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς του τύπου $(PS)_8(PI)_8$ από τους Αυγερόπουλο, Πούλο και Χατζηχρηστίδη, χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά ένα πιο ογκώδες χλωροσιλάνιο που έφερε δεκαέξι άτομα χλωρίου. [31]

Μία ακόμα κατηγορία των αστεροειδών συμπολυμερών είναι αυτή στην οποία οι κλάδοι των αστεριών δεν είναι απλά ομοπολυμερή αλλά συμπολυμερή και μπορούν να διαχωριστούν στα συμμετρικά και στα μη συμμετρικά. Βιβλιογραφική ανασκόπηση για την σύνθεση τέτοιου είδους δομών δίνει συνθετικές προσπάθειες για παρασκευή δειγμάτων του τύπου $(AB)_n$ με χρήση διβυνιλοβενζολίου αλλά και με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων από τον Price όποτε και συντέθηκαν αστεροειδή των τύπων $(AB)_3$ και $(AB)_4$ όπου A η συστάδα του πολυστυρενίου και B η συστάδα του πολυ(ισοπρενίου). Ιδίου τύπου αστεροειδή συντέθηκαν με τη μέθοδο των χλωροσιλανίων από τον Πίσπα και την ομάδα του, ενώ από την ομάδα του Mays με χρήση επίσης χλωροσιλανίων ως αντιδραστήρια σύζευξης συντέθηκαν ιδίου τύπου αστεροειδή με τη διαφορά ότι η διενική συστάδα ήταν το πολυ(κυκλοεξαδιένιο).[32]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΛΕΤΗ ΑΥΤΟ-ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

3.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Η θεωρητική και πειραματική αντιμετώπιση της συμπεριφοράς γραμμικών πολυμερών σε επιφάνειες έχει απασχολήσει πλήθος ερευνητών τα τελευταία χρόνια [32], αφενός λόγω του θεωρητικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν αυτά τα συστήματα και αφετέρου εξαιτίας των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών που βρίσκουν στο πεδίο της σταθεροποίησης κολλοειδών [33] και γενικότερα της μεταβολής των φυσικοχημικών ιδιοτήτων επιφανειών όπως π.χ. η διαβροχή, η λίπανση και η προσρόφηση.

Υπό συνθήκες υψηλής πυκνότητας του στρώματος των αγκιστρωμένων πολυμερών, οι πολυμερικές αλυσίδες εκτείνονται σε αποστάσεις από την επιφάνεια κατά πολύ μεγαλύτερες από το χαρακτηριστικό μέγεθος τους όταν βρίσκονται ελεύθερες εντός ενός ιδανικού διαλύτη. Σε αυτή την περίπτωση το σύστημα χαρακτηρίζεται ως μια πολυμερική βούρτσα (polymer brush) [34]. Τα χαρακτηριστικά αυτών των συστημάτων εξαρτώνται από το μοριακό βάρος των αλυσίδων, την πυκνότητα αγκίστρωσης τους όπως επίσης και από την ποιότητα του διαλύτη εντός του οποίου βρίσκονται.

Η έκταση του αγκιστρωμένου στρώματος οφείλεται στα φαινόμενα αποκλειόμενου όγκου (excluded volume effects) τα οποία ωθούν τις αγκιστρωμένες αλυσίδες να ελαχιστοποιήσουν τις «επαφές» τους με τις υπόλοιπες.

Μια από τις πρώτες εφαρμογές των πολυμερικών βουρτσών αποτέλεσε η σταθεροποίηση κολλοειδών συστημάτων εξαιτίας της προσρόφησης πολυμερικών αλυσίδων σε κολλοειδή σωματίδια [34-36]. Οι εφαρμογές των πολυμερικών βουρτσών επεκτείνονται ραγδαία τα τελευταία χρόνια ειδικά στο πεδίο των «αποκρίσιμων» και «έξυπνων» υλικών [37]. Για παράδειγμα επιφανειακές ιδιότητες όπως η διαβροχή και η λίπανση μπορούν να τροποποιηθούν με ελεγχόμενο τρόπο μέσω της χρήσης πολυμερικών βουρτσών. Άλλες εφαρμογές οι οποίες έχουν προταθεί τελευταία αφορούν βούρτσες οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως φορείς ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων [38], ως μεταφορείς νανοσωματιδίων (μικτές βούρτσες) [39], και για την παραγωγή βιοσυμβατών επιφανειών.

Η παρασκευή πολυμερικών βουρτσών μπορεί να γίνει με δύο διαφορετικές μεθόδους: α) μέσω της αυτοοργάνωσης (self assembly / grafting to) γραμμικών πολυμερών που στο ένα τους άκρο φέρουν κατάλληλη ενεργή ομάδα ή κατάλληλο

ολιγομερές με το οποίο αγκιστρώνονται στην επιφάνεια και β) μέσω του πολυμερισμού των αλυσίδων αρχίζοντας από κατάλληλους εκκινήτες οι οποίοι έχουν προ-εναποτεθεί επί της επιφάνειας (grafting from).[40]

3.1.1 Αυτό-οργάνωση Πολυμερικών Βουρτσών/Αστεροειδών Πολυμερών

Τα αστεροειδή πολυμερή αποτελούνται από ένα αριθμό f γραμμικών αλυσίδων (κλάδοι) συνδεδεμένων μεταξύ τους σε ένα κοινό σημείο (σχήμα 3.1). Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτεταμένη θεωρητική και πειραματική μελέτη των ιδιοτήτων των αστεροειδών πολυμερών λόγω της ενδιάμεσης πολυμερικής και κολλοειδούς συμπεριφοράς τους όπως επίσης λόγω των σημαντικών τεχνολογικών εφαρμογών τους [41].

Αξίζει να σημειωθεί πως τα αστεροειδή πολυμερή με μικρό αριθμό κλάδων $f=1,2$ παρουσιάζουν συμπεριφορά γραμμικών αλυσίδων. Αν όμως ο αριθμός αυξηθεί και ξεπεράσει το 3 τότε τα εν λόγω αστεροειδή πολυμερή συμπεριφέρονται ως κολλοειδή σωματίδια με προσροφημένες γραμμικές αλυσίδες [42]. Για παράδειγμα υδρογονωμένα αστεροειδή πολυμερή πολυ(ισοπρενίου) χρησιμοποιούνται για την ελεγχόμενη μεταβολή του ιξώδους βιομηχανικών λαδιών, ενώ αστεροειδή πολυμερή χρησιμοποιούνται σε φαρμακευτικές και ιατρικές εφαρμογές, όπως για παράδειγμα είναι η μεταφορά DNA[43].



Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση αστεροειδούς πολυμερούς με τρεις κλάδους $f=3$. Το κεντρικό σημείο αναπαρίσταται με μαύρο χρώμα.

Οι στατικές ιδιότητες (μέση διαμόρφωση των αλυσίδων) των αστεροειδών πολυμερών έχουν μελετηθεί μέσω πειραματικών τεχνικών όπως η σκέδαση φωτός, η σκέδαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS) και η σκέδαση νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS). [44] Οι δυναμικές ιδιότητες των αστεροειδών έχουν μελετηθεί κυρίως με δυναμική σκέδαση φωτός (dynamic light scattering) [44].

Η παρασκευή αστεροειδών πολυμερών όπου ο κάθε κλάδος έχει κατά προσέγγιση το ίδιο μοριακό βάρος και πολύ μικρή πολυδιασπορά (polydispersity), παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες σε σχέση με την παρασκευή γραμμικών πολυμερών (ειδικά όταν ο αριθμός των κλάδων είναι μεγάλος $f \gg 3$) και αποτελεί αυτή τη στιγμή ερευνητικό πεδίο αιχμής. Τυπική μέθοδος για την παρασκευή αστερών είναι ο ανιονικός πολυμερισμός (anionic polymerization). [43] Με τη χρήση διαφόρων παραλλαγών της τεχνικής του ανιονικού πολυμερισμού έχουν παρασκευαστεί αστεροειδή πολυμερή με κλάδους που φθάνουν μέχρι τον αριθμό $f = 128$. [46]

Όπως είναι αναμενόμενο, η ιδιαίτερη αρχιτεκτονική των αστεροειδών, δηλαδή η σύνδεση πολλών πολυμερικών αλυσίδων (κλάδων) από ένα κοινό σημείο δίνει τις ιδιαίτερες ιδιότητες των αστεροειδών πολυμερών. Κοντά στο κέντρο του αστεροειδούς πολυμερούς η συγκέντρωση των δομικών μονάδων είναι ιδιαίτερα υψηλή ενώ μακριά από το κέντρο η συγκέντρωση ελαττώνεται. Συνεπώς η κατανόηση των ιδιοτήτων των εν λόγω πολυμερών συνδέεται με τη μελέτη της μεταβολής της τοπικής συγκέντρωσης των δομικών μονάδων στις διάφορες περιοχές του αστεριού.

Οι Daoud και Cotton [47] (και στη συνέχεια η Zhulina et al. [48]) επεκτείνοντας τη θεωρία Alexander – DeGennes, υπολόγισαν τη διαμόρφωση κανονικών αστεροειδών πολυμερών εντός αραιών και ημι-αραιών διαλυμάτων. Σύμφωνα με το υπόδειγμα Daoud - Cotton για έναν απομονωμένο αστερί f κλάδων, με N μονομερή ανά κλάδο, εντός καλού διαλύτη, ο κάθε κλάδος μπορεί να θεωρηθεί ότι βρίσκεται εντός ενός ημι-αραιού διαλύματος του οποίου η συγκέντρωση $\phi(r)$ φθίνει, μακριά από το κέντρο του αστεριού. Έτσι μπορεί να θεωρηθεί ότι κάθε κλάδος αποτελείται από «*χάνδρες*» μεταβαλλόμενου μεγέθους $\xi(r)$ το οποίο εξαρτάται από την ακτινική απόσταση r από το κέντρο (σχήμα 3.2). Οι «*χάνδρες*» κοντά στο κέντρο έχουν μικρό μέγεθος λόγω της υψηλής συγκέντρωσης δομικών μονάδων ενώ οι «*χάνδρες*» στην περιφέρεια του αστεριού έχουν μεγάλο μέγεθος.



Σχήμα 3.2: Αστεροειδές πολυμερές 16 κλάδων στα πλαίσια του υποδείγματος Daoud και Cotton.[52]

3.2 Φαινόμενο Αυτο-οργάνωσης

Στο φαινόμενο της αυτο-οργάνωσης πολυμερών βασίζονται όλες σχεδόν οι συμβατικές και άλλες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας των συμπολυμερών κατά συστάδες. Άρα η ικανότητά τους να αυτο-οργανώνονται σε συγκεκριμένες νανοδομές με διαστάσεις συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των αλυσίδων καθιστά τα συμπολυμερή κατά συστάδες ιδιαίτερα χρήσιμα σε πλήθος εφαρμογών (π.χ. μέσα αποθήκευσης πληροφοριών, φωτονικούς κρύσταλλους, μέσα μεταφοράς φαρμάκων, νανοτεχνολογία). Αλλάζοντας το μοριακό βάρος, την χημική δομή (διαφορετικές συστάδες), την αρχιτεκτονική (γραμμικά έναντι μη γραμμικών συμπολυμερών ή/και τριπολυμερών) και τη σύστασή τους (διαφορετικά κλάσματα όγκου) μπορεί να ελεγχθεί και να καθοριστεί απόλυτα το μέγεθος, ο βαθμός και ο τρόπος οργάνωσης (long range order ή οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα) καθώς επίσης και τα χαρακτηριστικά των νανοδομών που υιοθετούνται σε κάθε περίπτωση.

Η εξασφάλιση της οργάνωσης σε μεγάλη κλίμακα (δηλαδή έλλειψη ατελειών) και η δυνατότητα εμφάνισης διαφορετικών διαμορφώσεων στον τομέα της νανοτεχνολογίας μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας δύο βασικές μεθόδους: “top-down” και “bottom-up” οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

Μέθοδοι οργάνωσης “top-down”: Είναι γεγονός ότι ο σχηματισμός νανοδομών που εμφανίζουν οργάνωση σε μεγάλη κλίμακα είναι ιδιαίτερα σημαντικός στους τομείς της

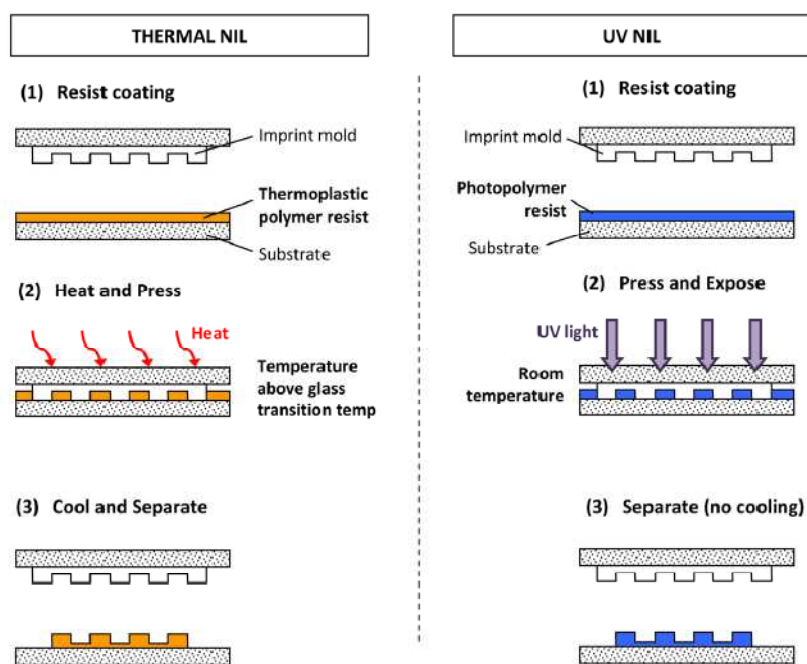
νανοτεχνολογίας αφού δίνει την δυνατότητα κατεύθυνσης προς μικρότερες διαστάσεις και πιο συγκεκριμένα στην κατασκευή πολύ μικρών δραστικών συσκευών (ηλεκτρονικά κυκλώματα), μικρές αποστάσεις διάχυσης προς βελτίωση της οργάνωσης κ.ά. [49]

Νέες προηγμένες τεχνολογίες επιτρέπουν την συρρίκνωση των πλευρικών διαστάσεων σε τιμές αρκετά μικρότερες των 100nm. Μία από αυτές τις τεχνολογίες είναι η λιθογραφία που υπό συγκεκριμένες συνθήκες και προϋποθέσεις οδηγεί στις προαναφερόμενες διαστάσεις. Όλες σχεδόν οι λιθογραφικές τεχνικές υπακούουν σε μία κοινή αρχή. Η έκθεση ενός υλικού σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (UV ή ακτίνες-X) οδηγεί στην αποτύπωση σχήματος/διαφοράς (π.χ. διαφορά στη διαλυτότητα) μέσα στο υλικό ως αποτέλεσμα χημικών αλλαγών στην μοριακή δομή του. Η εικόνα που προκύπτει αντιστοιχεί σε μονοδιάστατη ή δισδιάστατη δομή μέσω λιθογραφίας επιλεκτικής εγχάραξης με ακτίνες-X ώστε να εξασφαλιστούν διαστάσεις μικρότερες των μικρομέτρων.

Πολύ σημαντική μέθοδο για φωτολιθογραφία αποτελεί το οπτικό μικροσκόπιο σάρωσης κοντινού πεδίου (NSOM). Η τεχνική αυτή δεν περιορίζεται λόγω περίθλασης συνεπώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επίτευξη πολύ μικρών χαρακτηριστικών μεγεθών σε διαστάσεις νανομέτρων. Οι μέθοδοι που βασίζονται στην εγχάραξη με φορτισμένα σωματίδια (ηλεκτρόνια ή ιόντα) συνήθως επιτυγχάνουν το ίδιο αποτέλεσμα με αυτές που χρησιμοποιούν δέσμη σάρωσης ή εικόνας που προβάλλεται από ενεργειακά σωματίδια αντί για φωτόνια. Η εναπόθεση (deposition) στην επιθυμητή επιφάνεια προκύπτει είτε από παρεμβολή μίας μάσκας μεταξύ της πηγής ακτινοβολίας και του υλικού ή από την σάρωση εστιασμένης δέσμης στην επιφάνεια του υλικού. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται μάσκες τότε η εικόνα που προκύπτει είναι δισδιάστατη. Οι απαιτούμενες νανοδιαστάσεις προκύπτουν επίσης και από σχετικά νέες λιθογραφικές τεχνικές όπως είναι η λιθογραφία εστιασμένης δέσμης ιόντων (focus edion beam lithography) και η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam lithography) [49][51][52].

Μία ακόμη τεχνική σάρωσης είναι η dip-pen νανολιθογραφία η οποία χρησιμοποιεί μία ακίδα μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) που καλύπτεται από μελάνι και κινείται σε ένα στερεό υπόστρωμα (για παράδειγμα επιφάνεια χρυσού) ώστε να λάβει χώρα η αποτύπωση της δομής. [47][51][52] Η μεταφορά των μορίων από την ακίδα προς το στερεό υπόστρωμα γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να πραγματοποιείται απευθείας εγγραφή της επιθυμητής δομής σε διαστάσεις αρκετά μικρότερες του μικρόμετρου.

Μία ιδιαίτερα σημαντική τεχνική λιθογραφίας είναι η λιθογραφία νανοαποτύπωσης (nanoimprint lithography) που αποτελεί μία πολύ απλή και οικονομική μέθοδο με σημαντικές εφαρμογές ήδη στις βιομηχανίες ημιαγωγών και εύκαμπτων ηλεκτρονικών (flexible electronics). Στο Σχήμα 3.3 δίνονται σχηματικά οι διαφορές ανάμεσα στις δύο διαφορετικές μεθόδους της λιθογραφίας νανοαποτύπωσης είτε θερμικής (thermalNIL) είτε με χρήση UV ακτινοβολίας (UVNIL).



Σχήμα 3.3 :Τυπική σχηματική αναπαράσταση των δύο τύπων λιθογραφίας νανοαποτύπωσης είτε με χρήση θερμότητας (thermalNIL) ή με χρήση UV ακτινοβολίας (UVNIL) [54]

Μέθοδοι “bottom-up” ή μέθοδοι αυτο-οργάνωσης: Η χρήση του φαινομένου της αυτο-οργάνωσης για τον σχηματισμό των επιθυμητών διατάξεων στην κλίμακα των νανομέτρων εφαρμόζοντας την μέθοδο “bottom-up” έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και εφαρμογών σε εργαστηριακή και βιομηχανική κλίμακα αντίστοιχα. Το φαινόμενο αυτό συναντάται στην φύση όπως για παράδειγμα στις πρωτεΐνες που η κύρια δομή της αλληλουχίας των αμινοξέων κατά μήκος της πολυπεπτιδικής αλυσίδας αναπτύσσεται μέσω δευτεροταγών αλληλεπιδράσεων (δεσμοί VanderWaals) σχηματίζοντας δομές έλικας (DNA), ινώδεις και σφαιρικές. Οι ινώδεις πρωτεΐνες συνδέονται μεταξύ τους υπό μορφή λεπτών ινών με δεσμούς υδρογόνου. Είναι αδιάλυτες στο νερό, και αυτή η μη διαλυτότητα

μαζί με τις πολύ ισχυρές ενδομοριακές δυνάμεις κάνει τις πρωτεΐνες αυτές ιδανικά δομικά υλικά για τους ιστούς των ζώων. Τυπικές τέτοιες πρωτεΐνες είναι η κερατίνη (μαλλιά, νύχια, φτερά, κέρατα), το κολλαγόνο (συνδετικοί ιστοί), η μυοσίνη (μύες) και η πρωτεΐνη μεταξιού (fibroin). Οι σφαιρικές πρωτεΐνες αναδιπλώνονται και είναι πιο συμπαγείς από τις ινώδεις. Το σχήμα τους προκύπτει κυρίως από συνδυασμό δευτερευουσών ενδομοριακών δεσμικών δυνάμεων και οι περισσότερες πολικές ομάδες προσανατολίζονται προς την εξωτερική επιφάνεια, με αποτέλεσμα την διαλυτότητα στο νερό και σε άλλα διαλύματα αλάτων. Λόγω της διαλυτότητας αυτής οι συγκεκριμένες πρωτεΐνες σχετίζονται με σωματικές λειτουργίες που απαιτούν κινητικότητα των πρωτεϊνικών μορίων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα ένζυμα και οι ορμόνες.

Πολλές προσπάθειες περιορίζονται στον σχηματισμό ή/και στην προσομοίωση αυτό-οργανωμένων νανοϋλικών που αποτελούνται από περιορισμένο αριθμό ατόμων ή μορίων. Η βιομιμητική, βασίζεται στην υπόθεση ότι μπορεί να προσομοιώσει σε πολύ μικρές διαστάσεις μοντέλα πραγματικών διαστάσεων χωρίς μεταβολή ή/και αλλαγή των ιδιοτήτων τους. Συνεπώς μπορούν να κατασκευαστούν νανοϋλικά με πολλές ομοιότητες με τα βιοϋλικά μέσω της αυτο-οργάνωσης και της αποτύπωσης των επιθυμητών διατάξεων (patterns).

3.2.1 Κατευθυνόμενη Αυτο-οργάνωση (DSA)

Η αυτο-οργάνωση των συμπολυμερών και η δυνατότητα ελέγχου του προσανατολισμού/κατεύθυνσης αποτελεί μία πολύ σημαντική μέθοδο με πολλές εφαρμογές αφού καθιστά εφικτή την κατασκευή νανοδομημένων υλικών συγκεκριμένων διαστάσεων και προσανατολισμού. Για την επίτευξη του επιθυμητού προσανατολισμού και πλευρικής διάταξης των μικροπεριοχών των συμπολυμερών κατά συστάδες εφαρμόζονται μέθοδοι που συνδυάζουν *top-down* προσεγγίσεις δηλαδή λιθογραφικές διαδικασίες, με *bottom-up* τεχνικές δηλαδή αυτό-οργανωμένα συμπολυμερή. Η νανοτεχνολογία βασίζεται σε συμπολυμερή με χαρακτηριστικά μεγέθη από 10-50 nm των οποίων οι χημικές ιδιότητες μπορούν να τροποποιηθούν. Επομένως για μικρά χαρακτηριστικά μεγέθη, το ελάχιστο δυνατό χαρακτηριστικό επιτεύξιμο μέγεθος για ένα συμπολυμερές καθορίζεται από το γινόμενο χN που θα πρέπει να λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από μία κρίσιμη τιμή η οποία είναι ~ 10.5 για συμμετρικά γραμμικά συμπολυμερή ($\phi=0.5$). Ανόργανα-υβριδικά συμπολυμερή κατά συστάδες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε μελέτες αυτο-οργάνωσης. Στις περιπτώσεις αυτές η παράμετρος αλληλεπίδρασης χ μεταξύ των συστάδων είναι μεγαλύτερη από εκείνη των οργανικών

συμπολυμερών ενώ η ύπαρξη ατόμων πυριτίου ή μετάλλου στις δομικές μονάδες μίας εκ των δύο συστάδων ευνοεί την αύξηση της αντίθεσης μεταξύ των δύο συστάδων κατά την εγχάραξη (etch contrast). Τέτοια δισυσταδικά συμπολυμερή είναι για παράδειγμα: PS-*b*-PDMS, PS-*b*-PMAPOSS και PMMA-*b*-PMAPOSS κ.ά., όπου PS: πολυστυρένιο, PDMS: πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη), PMMA: πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) και PMAPOSS: πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) εμβολιασμένος με POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane).

Σε αντίθεση με τις τρέχουσες φωτολιθογραφικές τεχνολογίες που χρησιμοποιούν δέσμη φωτός για τη μεταφορά της δομής, η φωτολιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beamlithography) μπορεί να παράγει χαρακτηριστικά τόσο μικρά σε διαστάσεις (της τάξης του νανομέτρου) και αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη τεχνική για άμεση αποτύπωση της επιθυμητής δομής σε μία επιφάνεια ή υπό προϋποθέσεις να προκαλεί τον σχηματισμό επιφανειών για κατευθυνόμενη αυτο-οργάνωση των γραμμικών δισυσταδικών συμπολυμερών.

Η αυτο-οργάνωση συμπολυμερών από την άλλη πλευρά, παρέχει ομοιόμορφα χαρακτηριστικά στη εκάστοτε δομή, το μέγεθος των οποίων επηρεάζεται σημαντικά από το συνολικό μοριακό βάρος. Ωστόσο, ο αυθόρμητος σχηματισμός μικροπεριοχών μπορεί να είναι τυχαίος σε όλη την επιφάνεια με αποτέλεσμα τα πλέγματα που σχετίζονται με διαφορετικές συστοιχίες μικροπεριοχών δεν μπορούν να καταγραφούν, οδηγώντας σε ένα λεπτό υμένιο με σημαντικό αριθμό ατελειών.

Ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων έχει αναπτυχθεί για τον έλεγχο των πλεγματικών επιπέδων των οργανωμένων μικροδομών αλλά και για την επίτευξη ικανοποιητικού προσανατολισμού μεγάλης κλίμακας συμπεριλαμβανομένων ηλεκτρικών πεδίων, διάτμησης, ζώνης χύτευσης, ελεγχόμενων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, τοπογραφίας της επιφάνειας και χημικών διαμορφώσεων της τελικής δομής. Οι δύο τελευταίες στρατηγικές συνδυάζουν τις προσεγγίσεις *top-down* με την αυτο-οργάνωση των BCPs για την επίτευξη ικανοποιητικού προσανατολισμού των οργανωμένων μικροδομών σε μεγάλο μέρος της επιφάνειας εναπόθεσης.

3.2.2 Μέθοδοι Κατευθυνόμενης Αυτο-οργάνωσης (DSA)

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν, είναι κατανοητή πλέον η εξαιρετικά μεγάλη χρησιμότητα των συμπολυμερών κατά συστάδες που βασίζεται στον κατευθυνόμενο προσανατολισμό της αυτο-οργάνωσής τους. Πέρα από τα χαρακτηριστικά παραδείγματα κατευθυνόμενης αυτο-οργάνωσης (DSA) που προαναφέρθηκαν, στην συγκεκριμένη

υποενότητα παρατίθεται μία σύντομη περίληψη των μεθόδων που εφαρμόζονται για την εξασφάλιση της κατευθυνόμενης αυτό-οργάνωσης (DSA). Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) παρουσιάζονται συνοπτικά οι περισσότερες μέθοδοι κατεύθυνσης της αυτο-οργάνωσης, οι φυσικές αρχές και οι εφαρμογές των τελικών υλικών για στερεά κατάσταση και για λεπτά υμένια [55].

Όπως φαίνεται παρακάτω επομένως, πρώτα συνοψίζονται τεχνικές ευθυγράμμισης σε λεπτά φιλμ ή συμπολυμερή στερεάς κατάστασης. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση σε πεδία δυνάμεων όπως διάτμηση, ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, κατευθυνόμενη κρυστάλλωση και τεχνικές βαθμιαίας/σταδιακής θερμοκρασίας.

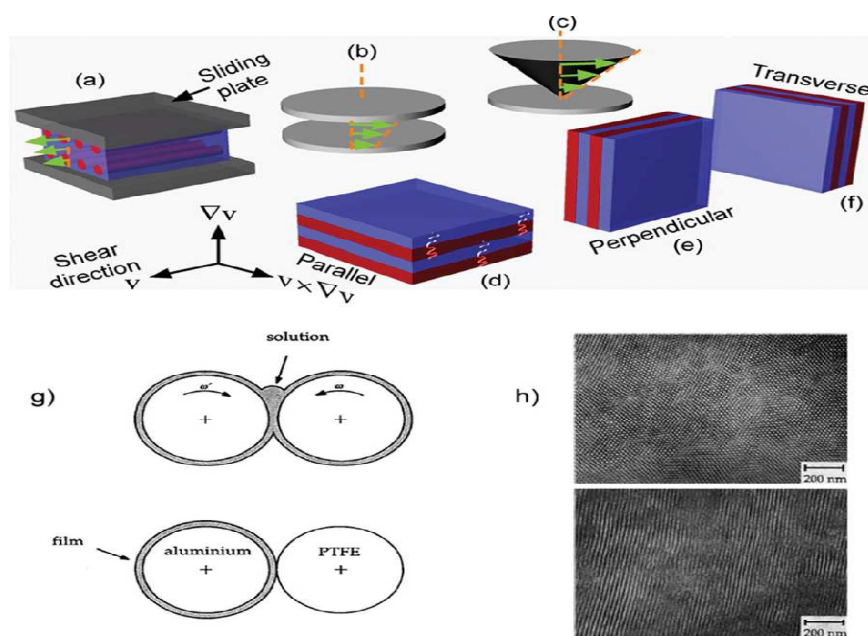
Πίνακας 3.1: Βασικές μέθοδοι για την κατεύθυνση της αυτό-οργάνωσης των συμπολυμερών, φυσικές αρχές, βασικά χαρακτηριστικά τους και υλικά που μπορούν να εφαρμοσθούν [55]

DSA method	Physical principles	Process characteristics	Bulk/thin film
Shear alignment	Difference in mechanical properties or viscoelasticity	Various forms (compression-molding, elongational flow, oscillatory shear, roll-casting, etc.), commercial rheometers and shear stages. Quick manual shearing between two glass slides is often performed	Bulk
Electric field alignment	Minimization of orientation dependent electrostatic energy which arises due to contrast in dielectric permittivity between constituent blocks	Rapid alignment is possible, especially in concentrated solutions; dielectric breakdown is a concern. Typically used in ca. 1-10 μm thick samples	Bulk; efficacy in thin films may be limited due to surface interactions
Magnetic field alignment	Minimization of orientation dependent magnetostatic energy which arises due to anisotropy in magnetic susceptibility	Scales readily to large areas. Space pervasive, permits sample manipulation during alignment; molecular weight (viscosity) constraints, magnetic field > 2 T (often superconducting magnets are used)	Bulk; efficacy in thin films may be limited due to surface interactions
Zone annealing	Directional ordering (hot zone annealing) or orientation dependent growth kinetics due to the thermal gradient (cold zone annealing)	Somewhat complex instrumentation for motion and positional control; compatible with roll-to-roll processes, although throughput is an issue	Bulk
Directional solidification	Templating of microdomains by solvent crystallization front	Fast solidification, strong dependence on crystallization kinetics	Bulk
Interfacial interactions	Application of neutral wetting layers that screen interfacial preferences	Out-of-plane morphology possible. Interfacial layer chemistry is specific to the BCP. Thermal annealing is required	Thin
Solvent vapor annealing	Solvent modification of interfacial wetting condition	Rapid; simple to perform but difficult to precisely control process parameters	Thin
Pattern templated assembly	Commensurability between surface heterogeneity (chemical or topographical) and polymer periodicity	Often involves lithography to write the pattern; high degree of lateral order can be obtained; pattern rectification and density multiplication are possible	Thin
Zone casting	Orthogonal field of solvent evaporation/ordering front and casting solution flow	Long range ordering, temperature-dependent orientation; continuous processing	Thin
Electrospray deposition	Continuous equilibration of slowly deposited material with substrate	Equilibrated/epitaxial growth; substrate-independent morphology, continuous processing	Thin

3.3 Τεχνικές Επίτευξης Κατευθυνόμενης Αυτό-οργάνωσης (DSA) σε Στερεά Κατάσταση (Bulk)

Η πρώτη τεχνική που αφορά σε στερεά κατάσταση είναι η ευθυγράμμιση υπό διάτμηση η οποία έχει χρησιμοποιηθεί ως μία πρότυπη τεχνική ευθυγράμμισης τηγμάτων συμπολυμερών και πυκνών διαλυμάτων. Ευθυγράμμιση υπό διάτμηση προέρχεται από διαφορές που οφείλονται σε μηχανικές ιδιότητες ή την ιξωδοελαστικότητα των περιοχών των συμπολυμερών και την αποφυγή των συστάδων να αναμιχθούν. Η απόκριση σε διάτμηση εξαρτάται από την αρχιτεκτονική του πολυμερούς, το μοριακό βάρος, την

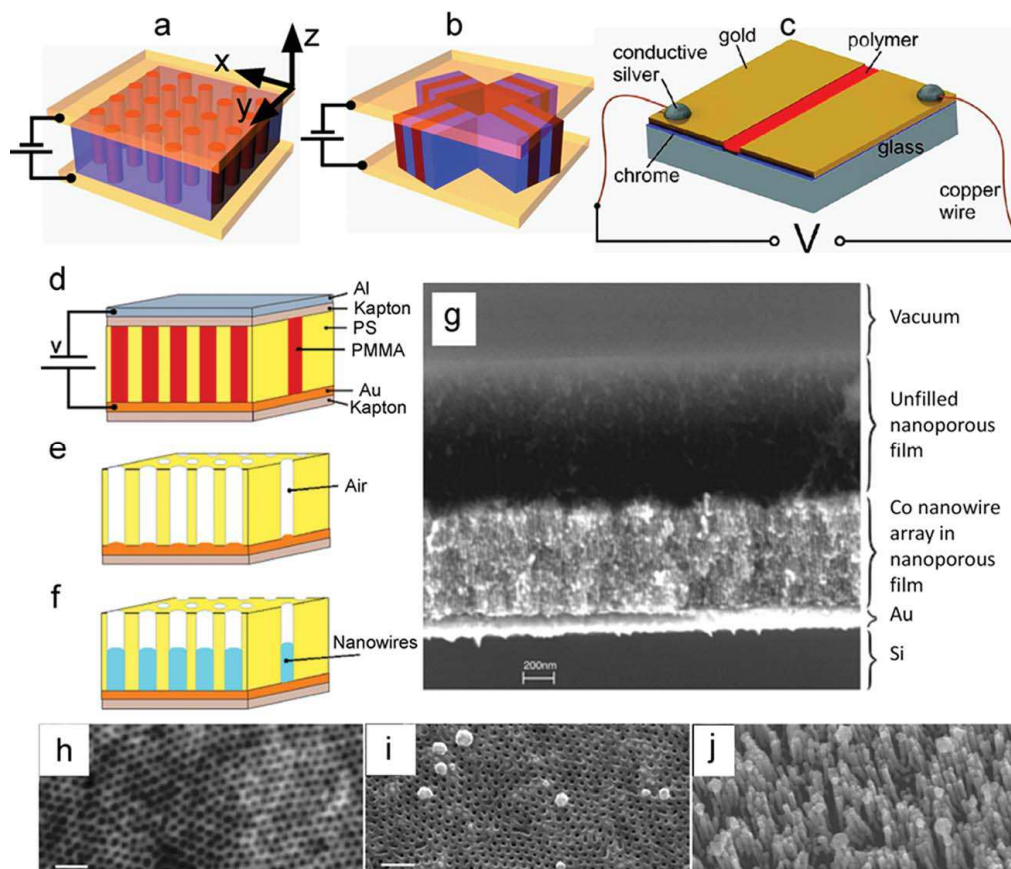
δύναμη του διαχωρισμού, τη θερμοκρασία, το χρονοδιάγραμμα της διατμητικής παραμόρφωσης (ρυθμός διάτμησης σε σταθερή ροή ή η συχνότητα σε δυναμική διάτμηση) και το πλάτος της παραμόρφωσης. Οι μορφολογίες που μπορούν να ευθυγραμμιστούν με αυτή την τεχνική είναι φυλλοειδείς, κυλινδρικές και σφαιρικές με την διαφορά ότι η διατμητική ευθυγράμμιση των σφαιρικών μορφολογιών είναι πιο περίπλοκη από τις άλλες δύο περιπτώσεις. Αυτό που δεν προκαλεί εντύπωση είναι το γεγονός ότι σε φυλλοειδή και κυλινδρικά συστήματα συχνά εμπλέκεται ευθυγράμμιση της φυλλοειδούς μορφολογίας και τους άξονες των κυλίνδρων της κυλινδρικής μορφολογίας παράλληλα με την κατεύθυνση της διάτμησης, όπως φαίνεται και στο παρακάτω Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4: (a-c) Κοινές γεωμετρίες που προκύπτουν από την διατμητική ευθυγράμμιση όπου (a) απλή γεωμετρία συρόμενης πλάκας που δείχνει τις κυλινδρικές μικροπεριοχές που είναι ευθυγραμμισμένες στην κατεύθυνση της διάτμησης (b) παράλληλες πλάκες και (c) γεωμετρίες τύπου κώνου που αφορούν διάτμηση η οποία δημιουργείται από στρέψη (στροφή) (d) έως (f) είναι πιθανές διαμορφώσεις φύλλων υπό ροή όπου v είναι η κατεύθυνση της ροής ∇v είναι η βαθμίδα της ταχύτητας και $\nabla \times v$ είναι η κατεύθυνση του στροβιλισμού (e) κάθετη διεύθυνση: τα φύλλα είναι κατά μήκος του άξονα στροβιλισμού (f) εγκάρσια: τα φύλλα είναι κατά μήκος του άξονα ροής (g) σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας rollcasting όπου ένα πυκνό πολυμερικό διάλυμα τοποθετείται μεταξύ δύο κυλίνδρων που περιστρέφονται (άνω). Τότε σχηματίζεται ένα υψηλά προσανατολισμένο υμένιο στην μεταλλική επιφάνεια όταν εξατμίζεται ο διαλύτης (κάτω) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό υψηλά προσανατολισμένων εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων PS[55].

Στην τεχνική αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα απλά εργαλεία και δεν υπάρχει ιδιαίτερος περιορισμός στο είδος των συμπολυμερών. Επομένως, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμβατικά εμπορικά ρεόμετρα για τον έλεγχο τάσης ή παραμόρφωσης αλλά και τις τιμές παραμόρφωσης υψηλή αξιοπιστία. Η διατμητική ευθυγράμμιση ενδείκνυται για δείγματα στερεάς κατάστασης (bulk) όπου είναι επιθυμητή η παράλληλη ευθυγράμμιση προβάλλοντας μια διαφορετική σημασία για την DSA.

Περνώντας σε μία ακόμη τεχνική, αυτή της ευθυγράμμισης ηλεκτρικού πεδίου, αναφέρεται ότι η μέθοδος αυτή διέπεται από την ελαχιστοποίηση του προσανατολισμού που εξαρτάται από την ενέργεια του πεδίου που προκύπτει λόγω της διαφοράς στην διηλεκτρικότητα δηλαδή την ικανότητα πολωσιμότητας από ένα ηλεκτρικό πεδίο, των συστάδων του συμπολυμερούς. Η κινητήριος δύναμη για την ευθυγράμμιση ηλεκτρικού πεδίου είναι ευθέως ανάλογη με $[(\Delta\epsilon)^2/\langle\epsilon\rangle]\cdot E^2$ όπου $\Delta\epsilon$ είναι η διαφορά των διηλεκτρικών σταθερών των δύο συστάδων, $\langle\epsilon\rangle$ η μέση (αριθμητική) διηλεκτρική σταθερά και E η ισχύς του ηλεκτρικού πεδίου. Το ενεργειακό penalty που πραγματοποιήθηκε από τις διεπιφάνειες των συστάδων, προσανατολίζεται κάθετα στις γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου. Κατά αυτόν τον τρόπο η φυλλοειδής επιφάνεια είναι κάθετη στο πεδίο και οι άξονες των κυλίνδρων είναι παράλληλα στο πεδίο. Σχηματικά, η παραπάνω διευθέτηση, απεικονίζεται στο Σχήμα 3.5 όπου στο (a) και (b) για τις κυλινδρικές περιοχές οδηγεί σε παραγωγή μιας μακροσκοπικής μονο-περιοχής όπως για παράδειγμα στο σημείο που όλες οι μικροπεριοχές έχουν τον ίδιο προσανατολισμό ενώ για φυλλοειδή οδηγεί σε μία εκφυλισμένη περίπτωση όπως τα κανονικά φύλλα (lamellar normal) που είναι χωρίς περιορισμό πάνω στο επίπεδο που είναι κάθετο στο πεδίο. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η ευθυγράμμιση ηλεκτρικού πεδίου αναφέρεται για την ευθυγράμμιση φιλμ συμπολυμερών σε τετηκυϊα κατάσταση στο επίπεδο καθώς και στην μέσω πάχους κατεύθυνση.



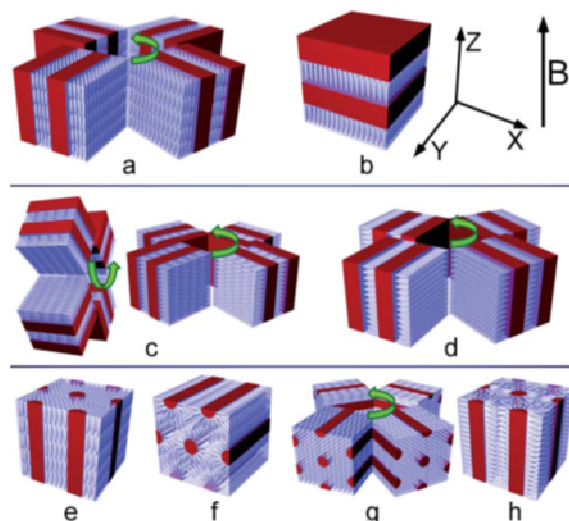
Σχήμα 3.5: (a) Μονοαξονικός προσανατολισμός των κυλινδρικών μικροπεριοχών κατά τη διεύθυνση του επιβαλλόμενου πεδίου (άξονας z). (b) Εκφυλλισμός του προσανατολισμού της φυλλοειδούς μορφολογίας στο επίπεδο x,y (c) Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του ηλεκτροδίου για την επίπεδη ευθυγράμμιση του συμπολυμερούς. (d-f) Σχηματικές απεικονίσεις νανοσυρμάτων υψηλής πυκνότητας που προέκυψαν από πρότυπο συμπολυμερές. (d) Ασύμμετρο φιλμ του συμπολυμερούς PS-b-PMMA που έχει ευθυγραμμιστεί από την επιβολή ηλεκτρικού πεδίου με παράλληλα προσανατολισμένους κυλίνδρους προς αυτό το πεδίο (e) Η συστάδα PMMA απομακρύνθηκε επιλεκτικά μέσω UV-etching οδηγώντας σε ένα νανοπορώδες πρότυπο. (f) Υψηλής πυκνότητας νανοσύρματα Co που έχουν εναποτεθεί ηλεκτρικά (electrodeposit) ενός των πόρων. (g) Εικόνα SEM στην οποία φαίνονται τα νανοσύρματα (h-j) Παρουσίαση μίας παρόμοιας διαδικασίας ανάπτυξης νανοσυρμάτων χρησιμοποιώντας soft-etchable PFS-PLA όπου (h) εικόνα AFM του ευθυγραμμισμένου πεδίου στο πορώδες υπόστρωμα PFS (i) εικόνα SEM του δείγματος έπειτα από ηλεκτο-εναπόθεση (electrodeposition) (j) Ελεύθερα νανοσύρματα έπειτα από την αφαίρεση της μήτρας PFS μέσω ακτινοβολίας UV [55].

Τρίτη και εξίσου ενδιαφέρουσα τεχνική που συμβάλλει στην DSA μέθοδο είναι η ευθυγράμμιση μαγνητικού πεδίου. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την ευθυγράμμιση ηλεκτρικού πεδίου. Ενώ στην περίπτωση της ευθυγράμμισης του ηλεκτρικού πεδίου η ηλεκτροστατική ενέργεια προσδιορίζεται από την γωνία που εξαρτάται από την διαφορά στη διηλεκτρικότητα $\Delta\epsilon$, στην ευθυγράμμιση μαγνητικού πεδίου η κινητήρια δύναμη είναι η γωνία που εξαρτάται από την μαγνητοστατική ενέργεια του συστήματος που προέρχεται από την ανισοτροπία στην μαγνητική επιδεκτικότητα ($\Delta\chi$) της δομής των αυτό-οργανωμένων συμπολυμερών κατά συστάδες. Η επιδεκτικότητα

δεν χρειάζεται να προέρχεται από σιδηρο- ή σιδηρομαγνητική συμπεριφορά αλλά μπορεί να προέρχεται και από διαμαγνητική ή παραμαγνητική φύση.

Είναι σύνηθες το γεγονός ότι η διαμαγνητική (inorganic) πυκνότητα της μαγνητοστατικής ενέργειας μεταβάλλεται με την δεύτερη δύναμη της ισχύος του μαγνητικού πεδίου όπως γίνεται άλλωστε και στο ηλεκτρικό πεδίο. Στην προκειμένη, ωστόσο, η σχέση $\Delta\chi = \chi_{\text{παρ.}} - \chi_{\text{καθ.}}$ είναι η ογκομετρική μαγνητική ανισοτροπία. Ενώ σχεδόν κάθε πολυμερές θα έχει μαγνητική ανισοτροπία τοπικά όπως για παράδειγμα τμήματα εντός των αλυσίδων που είναι πιο κοντά από persistence μήκος, η τυχαία τύπου σπείρας φύση του υψηλού μοριακού βάρους των πολυμερών οδηγεί σε απώλεια ανισοτροπίας στο επίπεδο της αλυσίδας. Η μαγνητική ανισοτροπία μπορεί να προέλθει από την αντίθεση στις ισότροπες μαγνητικές επιδεκτικότητες των δύο συστάδων που περιπλέκονται με την ανισοτροπία σχήματος των μικροπεριοχών του συμπολυμερούς. Η παρουσία ισχυρά ανισότροπων τμημάτων με μοριακή μαγνητική ανισοτροπία προσδένονται στην πολυμερική αλυσίδα ή η κρυστάλλωση της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας παρέχει ωστόσο, επαρκή ανισοτροπία ώστε να προκαλέσει ευθυγράμμιση σε κατάλληλη ένταση του πεδίου. Η κατευθυνόμενη αυτό-οργάνωση μέσω μαγνητικού πεδίου έχει ήδη αποδειχθεί ότι λαμβάνει χώρα και στις πλευρικές αλυσίδες υγρών κρυστάλλων συμπολυμερούς [56-63], σε συμπολυμερή τύπου rod-coil [64], ημικρυσταλλικά υλικά [65], ακόμα και σε επιφανειοδραστές μεσοφάσεις όπου όλα βασίζονται στην ανισοτροπία της μαγνητικής επιδεκτικότητας. Σε συστήματα υγρών κρυστάλλων η ευθυγράμμιση των συμπολυμερών προσδιορίζεται από την ένδειξη της μαγνητικής ανισοτροπίας του mesogen και του προσανατολισμού του mesogen σχετικά με την διεπιφάνεια της συστάδας (Σχήμα 3.6).

Τέλος, μία ακόμη μελέτη έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας μαγνητική ευθυγράμμιση για την διερεύνηση της ανισότροπης αγωγιμότητας σε λεπτά υμένα αποτελούμενα από κυλινδρικές μικροπεριοχές οι οποίες εμπεριέχουν και Li, ενώ ταυτόχρονα η χρήση μαγνητικών πεδίων μπορεί να συνεισφέρουν αποτελεσματικά και στην κατεύθυνση της αυτό-οργάνωσης σε νανοσύνθετα [66-68].



Σχήμα 3.6: Στα σχήματα (a-d) απεικονίζεται η φυλλοειδής μορφολογία ενώ στα (e-h) παρουσιάζονται οι προσανατολισμοί παρουσία μαγνητικού πεδίου όπως έχει ήδη περιγραφεί από την μαγνητική ανισοτροπία και την συνθήκη αγκύρωσης (anchoring) των mesogens στην διεπιφάνεια της συστάδας. Το πεδίο εφαρμόζεται κάθετα. Συγκεκριμένα (a) εκφυλλισμός που σχετίζεται με θετική ανισοτροπία και ομογενή ή επίπεδη αγκύρωση (b) θετική ανισοτροπία και ομοιότροπη ή κάθετη αγκύρωση που οδηγεί σε μια μη εκφυλλισμένη κατάσταση (c) αρνητική ανισοτροπία με ομογενή αγκύρωση η οποία οδηγεί σε εκφυλλισμένους προσανατολισμούς στους άξονες x και y (d) αρνητική ανισοτροπία με ομοιότροπη αγκύρωση με εκφυλλισμό στον άξονα z . Σημειώνεται ότι για κυλινδρικά συστήματα μπορεί να επιτευχθεί μη εκφυλλισμένη διεύθυνση για θετική ανισοτροπία με ομογενή αγκύρωση (e) αφορά σε αρνητική ανισοτροπία ομοιότροπη αγκύρωση (f) περίπτωση όπου μπορεί να συμπεριλαμβάνει σημαντική ελαστική παραμόρφωση της LC μεσοφάσης. Αντίστοιχα ομογενής αγκύρωση και αρνητική ανισοτροπία μπορεί να οδηγήσει σε ισο-ενεργειακές καταστάσεις στο επίπεδο xy (g), (h) θετική ανισοτροπία σε συνδυασμό με ομοιότροπη αγκύρωση μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη αποτυχία καθώς η αγκύρωση και το πεδίο ορίζουν γεωμετρικές οι οποίες δεν μπορούν να ικανοποιηθούν σε ολόκληρο το υλικό [55].

Πολύ σημαντική για την κατεύθυνση της αυτό-οργάνωσης είναι και η τεχνική της ζώνης ανόπτησης (zone annealing). Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει την αργή κίνηση ενός δείγματος σε σχέση με μία προσεκτικά σχεδιασμένη θερμική ζώνη. Αυτό δημιουργεί μια αιχμή (sharp) στην κλίση της θερμοκρασίας όπου ενεργοποιείται η τοπική τήξη που ακολουθείται έπειτα από στερεοποίηση κατά την έξοδο από την ζώνη. Αυτή η κατευθυνόμενη στερεοποίηση εμφανίζει έναν μηχανισμό για τον καθαρισμό και την ανάπτυξη μεμονωμένων κρυστάλλων σε σκληρά υλικά. Ο μηχανισμός δράσης των συμπολυμερών κατά συστάδες είναι πιο λεπτός. Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά από τον Hashimoto και τους συνεργάτες του θερμαίνοντας και ψύχοντας πάνω από την θερμοκρασία T_{ODT} σε ένα φυλλοειδές δισυσταδικό συμπολυμερές PS-b-PI.[55]

Η ευθυγράμμιση των φύλλων με τα όμοια τους γίνεται παράλληλα όσο το δείγμα θερμαίνεται και έπειτα ψύχεται κάτω από την T_{ODT} κατά τη διάρκεια μετάβασης της ζώνης θερμότητας. Οι κύλινδροι αντίθετα ευθυγραμμισμένοι με τους άξονες τους, εκφυλλίζονται σε επίπεδο κάθετο στην κλίση. Σημειώνεται ότι μπορεί να γίνει και επίκληση ενός

μηχανισμού που βασίζεται στον αρχικό επιφανειακό προσανατολισμό που διαδίδεται από προσανατολισμένες σε μη προσανατολισμένες περιοχές κατά τη διέλευση μέσω της ζώνης. Από την άλλη πλευρά έχει εισαχθεί η ψυχρή ζώνη ανόπτησης (CZA), όπου χρησιμοποιήθηκε μόνο η θέρμανση κάτω από την T_{ODT} . Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη αφού η T_{ODT} συχνά είναι απρόσιτη χωρίς την υποβάθμιση σε πολλά συμπολυμερή με υψηλά μοριακά βάρη κατ' αριθμό και υψηλό χ . Μια μίξη ενός επιπέδου και κάθετα ευθυγραμμισμένων μορφολογιών παράχθηκε με προτίμηση προς το ένα ή το άλλο εξαρτώμενο από την πραγματική θερμοκρασία και το μέγεθος θερμικής κλίσης. Ενισχυμένη κινητική προσανατολισμού παρατηρείται σχετικά με τον στατικό φούρνο ανόπτησης. Στην ίδια λογική με αυτό, έχει αναφερθεί ότι οι συναρτήσεις CZA, μειώνοντας το φράγμα ενεργοποίησης για την ανάπτυξη κόκκου, με ευθυγράμμιση που προκύπτει από προσανατολισμό που εξαρτάται από την κινητική της ανάπτυξης λόγω θερμικής κλίσης. Σε ό,τι αφορά τη διάταξη που απαιτείται για την εφαρμογή της τεχνικής της ζώνης ανόπτησης, τα πειράματά της μπορούν να εκτελεστούν με ένα σχετικά απλό τρόπο χρησιμοποιώντας κοινώς διαθέσιμο εξοπλισμό για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τον καθορισμό της κλίσης του δείγματος μετά το πέρας της θερμικής ζώνης. [55]

Η τελευταία και εξίσου σημαντική τεχνική κατευθυνόμενης αυτό-οργάνωσης είναι η μέθοδος κατευθυνόμενης στερεοποίησης. Το συμπολυμερές διαλύεται σε αυξημένη θερμοκρασία σε ένα οργανικό υγρό όπως το βενζοϊκό οξύ. Το διάλυμα συγκρατείται σε υπέρψυκτη κατάσταση μεταξύ των πλακών υάλου τέτοια ώστε να επικοινωνεί με την ανώτερη πλάκα. Η ραγδαία κατευθυνόμενη ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι αποτέλεσμα της εναπόθεσης ενός ευθυγραμμισμένου πολυμερικού υμενίου από την απόρριψη του πολυμερούς σε τμήματα μεταξύ των αναπτυσσόμενων κρυστάλλων. Η σοβαρή απαίτηση για αυτή τη μέθοδο είναι ότι το συμπολυμερές πρέπει να είναι διαλυτό σε οργανικό υγρό το οποίο μπορεί κατευθυντικά να στερεοποιηθεί και να αναπτυχθεί κατάλληλα προκαλώντας την ευθυγράμμιση του συμπολυμερούς. Όταν το συμπολυμερές είναι ημικρυσταλλικό, τότε ίσως υπάρξει πρόσθετη δομή (ή γενικά διαφοροποίηση στη δομή) λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ του συμπολυμερούς και των οργανικών κρυστάλλων.

3.4 Μέθοδοι Κατευθυνόμενης Αυτό-οργάνωσης (DSA) Συμπολυμερών σε Λεπτά Υμένια

3.4.1 Μη Διαμορφωμένα Υποστρώματα

Σε ό,τι αφορά τις συνθήκες διαβροχής πρέπει να τονισθεί ότι η μορφολογία των συμπολυμερών σε λεπτά υμένια επηρεάζεται ισχυρά από την παρουσία διεπιφανειών και την συμπεριφορά σε διαβροχή που διαθέτουν αυτές οι διεπιφάνειες. Μη τροποποιημένες επιφάνειες έχουν την τάση να αλληλεπιδρούν πιο ευνοϊκά με μια από τις συστάδες του δυσσταδικού συμπολυμερούς γεγονός που οδηγεί σε επιλεκτική διαβροχή της επιφάνειας από τη συστάδα αυτή. Το γεγονός αυτό δίνει αφορμή για επίπεδους προσανατολισμούς για φυλλοειδή και κυλινδρικά συστήματα στην εγγύς επιφανειακή περιοχή. Αντιστρόφως, το υπόστρωμα εάν δεν είναι προτιμητέο ή «φυσικό» οδηγεί στην τάση και για τις δύο συστάδες να είναι παρούσες στην διεπιφάνεια προκύπτοντας σε μία εκτός σχεδίου, κατακόρυφη προσανατολισμένη μορφολογία. Σημειώνεται ότι ο όρος «μη προτιμητέες επιφάνειες» χρησιμοποιείται για να γίνει πιο κατανοητό το γεγονός ότι η επιφάνεια προτιμάται για ένα μίγμα πολυμερών όμοιο με την σύσταση του συμπολυμερούς.

Φυσική διαβροχή μπορεί να επέλθει από ένα τροποποιημένο υπόστρωμα πριν την εναπόθεση του συμπολυμερούς ή από την παρουσία επιφάνειας δραστικών παραγόντων που αναμιγνύονται πάνω στο συμπολυμερές. Κάθετα προσανατολισμένες μορφολογίες προκύπτουν από θερμική ανόπτηση των πολυμερικών υμενίων μετά την εναπόθεση, συνήθως με τεχνική εναπόθεσης spin-casting. Η DSA, από τον έλεγχο των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, έχει αναπτυχθεί πολύ καλά στο συμπολυμερές τύπου PS-b-PMMA και σε μικρότερο βαθμό στο PS-b-PEO. Τέλος, η τροποποίηση του υποστρώματος μπορεί να γίνει με διαβροχή του υποστρώματος, που είναι και η πιο κοινή μέθοδος τροποποίησης είτε για την παραγωγή φυσικής διαβροχής με εναπόθεση ενός τυχαίου συμπολυμερούς παρόμοιας σύστασης με το συμπολυμερές είτε με ελεύθερη επιφανειακή διαβροχή [55].

3.4.2 Ανόπτηση Ατμών Διαλύτη και Εξάτμιση Διαλύτη

Η τεχνική της ανόπτησης ατμών διαλύτη (SVA) χρησιμοποιείται για να δεσμεύσει/παγιδεύσει κινητικά, μορφολογίες μη ισορροπίας που είναι εκτός σχεδίου έναντι της επιδίωξης κάθετου προσανατολισμού μορφολογιών σε ισορροπία σε τροποποιημένες επιφάνειες. Η τεχνική SVA μπορεί να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην κλίμακα νανομέτρων έναντι της θερμικής ανόπτησης. Αυτό οφείλεται στην σημαντική βελτίωση της κινητικότητας των αλυσίδων, που ενισχύεται από την παρουσία

πλαστικοποιημένων τμημάτων διαλύτη στο φιλμ του συμπολυμερούς έναντι της θερμικής δραστηριοποίησης της κίνησης της αλυσίδας σε ξηρό τήγμα. Εκτός από την επιταχυνόμενη δυναμική, ο διαλύτης μπορεί να εμφανίσει ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα παράγοντας μία φυσική επιφάνεια ή προκαλώντας επιλεκτική διαβροχή, επιβάλλοντας την ανάπτυξη καθέτων ή πλάγιων μορφολογιών αντίστοιχα για το συμπολυμερές.

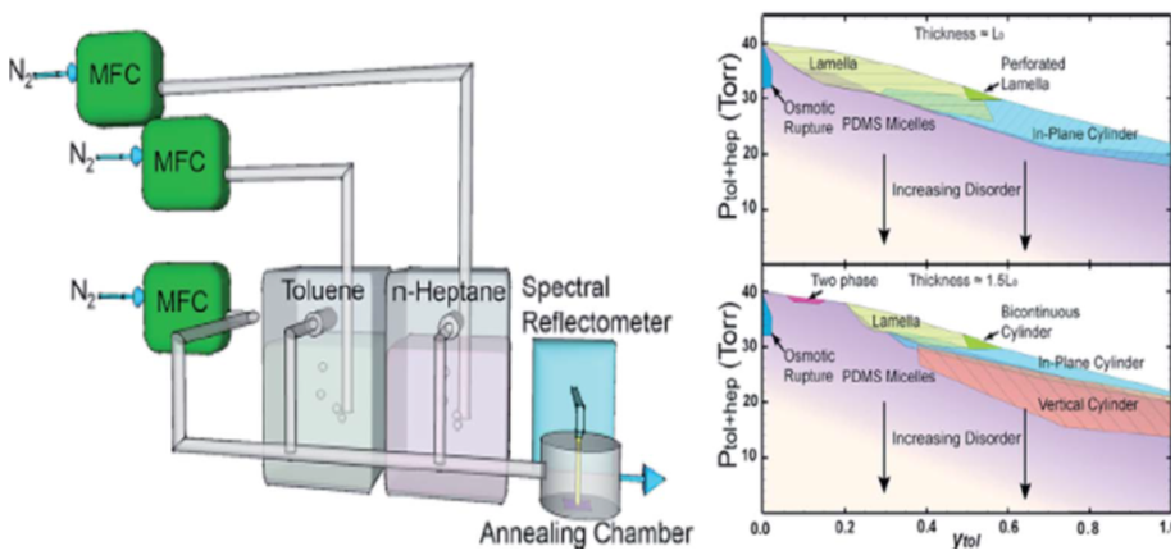
Η αποτελεσματικότητα της τεχνικής SVA περιορίζεται στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιείται περισσότερο σε λεπτά υμένα πολύ μικρού πάχους (μικρότερα από 1μm). Μία ενδιαφέρουσα διαφοροποίηση της SVA είναι η τεχνική SVP δηλαδή η τεχνική διεύθυνσης ατμών διαλύτη η οποία εφαρμόζεται για μηχανικά εύρωστα (robust) στερεά υμένα (bulk) με πάχος μεγαλύτερο από 100μm. Η τεχνική SVP περιλαμβάνει την ευθυγράμμιση της μικροδομής κατά τη διάρκεια της πίεσης – κατευθυνόμενης μεταφοράς των ατμών του διαλύτη μέσω του συμπολυμερούς. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την ευθυγράμμιση σε μεγάλη κλίμακα, των διεπιφανειών των μικροπεριοχών παράλληλα με τη ροή των ατμών του διαλύτη.

Γυρνώντας πάλι στην τεχνική SVA, σημειώνεται ότι μπορεί να εφαρμοσθεί κλείνοντας το δείγμα σε ένα θάλαμο που περιέχει μία μικρή δεξαμενή με υγρό διαλύτη (μέθοδος “bell-jar”). Η εφαρμογή αυτής της τεχνικής μπορεί να είναι εξαιρετικά αποτελεσματική αλλά μπορεί να δώσει επίσης και ασυνεπή αποτελέσματα σε απογοητευτικό βαθμό. Η μορφολογία που θα προκύψει εξαρτάται από έναν μεγάλο αριθμό παραμέτρων μέσα στις οποίες είναι και ο χρόνος ανόπτησης, η θερμοκρασία, το είδος του διαλύτη, ο ρυθμός αναδίπλωσης και επέκτασης των πολυμερικών αλυσίδων, ο λόγος αναδίπλωσης και το πάχος του υμενίου. Η μέθοδος αυτή έχει ήδη εφαρμοσθεί σε συμπολυμερή κατά συστάδες όπως είναι το PS-b-PEO, PS-b-PVP, PS-b-PMMA, PS-b-PDMSκ.α [56]

Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει ξεκάθαρο το γεγονός ότι η ανάπτυξη της δομής μέσω της SVA τεχνικής είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη διαδικασία. Ο ακριβής έλεγχος της διαδικασίας της ανόπτησης για την εξασφάλιση της συνοχής και αναπαραγωγιμότητας παραμένει μια μεγάλη πρόκληση για τις πραγματικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, η μη διαβροχή εμπλέκεται συχνά στην ανόπτηση στην περίπτωση που η πίεση του διαλύτη αυξάνει πολύ γρήγορα παρ' όλο που όταν ελέγχεται μπορεί να οδηγήσει σε προσανατολισμένες ιεραρχικές δομές. Βέβαια, νέες πολλά υποσχόμενες διαφοροποιήσεις της τεχνικής SVA περιλαμβάνουν την προσεκτική χρήση των θερμοκρασιακών προφίλ και

τους ρυθμούς αναδίπλωσης του διαλύτη για την εξασφάλιση ικανοποιητικών αποτελεσμάτων. Κάποιες πιο ποσοτικές και συστηματικές μελέτες της τεχνικής SVA παρήγαγαν μορφολογίες ως συνάρτηση της πίεσης ατμών του διαλύτη, των ρυθμών αναδίπλωσης του φιλμ και των ρυθμών απομάκρυνσης του διαλύτη. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7 η μορφολογία του PS-b-PDMS σε λεπτά υμένια μπορεί να χαρτογραφηθεί ως συνάρτηση του λόγου αναδίπλωσης και την πίεση ατμών του τολουολίου και επτανίου χρησιμοποιώντας μία ρύθμιση στη ροή η οποία επιτρέπει ανεξάρτητα τον έλεγχο της πίεσης των ατμών του διαλύτη. Η βαθμιαία ανόπτηση ατμών διαλύτη χρησιμοποιεί μία συσκευή μικρο-ροϊκής (microfluidic) ανάμιξης που επιτρέπει μια πιο αποτελεσματική εξέταση των εξαιρετικά ευρείων παραμέτρων της τεχνικής SVA. [56]

Η Raster SVA είναι μία ακόμη πρόσφατη ανακάλυψη η οποία επιτρέπει τον χωρικό έλεγχο της διαδικασίας SVA και την βελτίωση της κινητικής έναντι της συμβατικής “bell-jar” μεθόδου. Τέλος, πρόσφατα αναφέρεται στην βιβλιογραφία ένας συνδυασμός της SVA με ήπια διάτμηση που επιβάλλεται από την παρουσία ενός ελαστομερικού αποτυπώματος PDMS με διαφορετική συμπεριφορά δίπλωσης και αναδίπλωσης από αυτή που έχει το συμπολυμερές. [69]



Σχήμα 3.7: Αριστερά του σχήματος: Σχηματική απεικόνιση της συσκευής για την ανόπτηση διαλύτη. Η διόγκωση του υμενίου παρακολουθείται απευθείας. Δεξιά του σχήματος: Διαγράμματα φάσεων των μορφολογιών που παράγονται από την ανόπτηση ατμών διαλύτη του φιλμ PS-PDMS ($45\text{kg/mol}f_{\text{PDMS}} = 0.32$) υπό διαφορετικές μερικές πιέσεις τολουολίου και επτανίου. Το πάχος του φιλμ του συμπολυμερούς είναι $\sim L_0$ (η κάτω πλευρά) και $\sim 1.5L_0$ (η επάνω πλευρά). Σημειώνεται ότι ο προσανατολισμός βελτιώνεται όσο αυξάνεται η πίεση των ατμών [70].

3.4.3 Πρότυπη Αυτό-οργάνωση σε Διαμορφωμένα Υποστρώματα

Η χημική και τοπογραφική διαμόρφωση προβάλλει ενδιαφέρουσες βελτιώσεις σε ό,τι αφορά στην προσέγγιση της μηχανικής των διεπιφανειών της μεθόδου DSA. Σ' αυτή την τεχνική γίνεται λόγος ουσιαστικά για ψευδο-επιταξιακούς και γραφο-επιταξιακούς μηχανισμούς αντίστοιχα για τον έλεγχο της δομής. Οι χημικές και τοπογραφικές διαμορφώσεις μπορούν να δημιουργηθούν χρησιμοποιώντας μεθόδους φωτολιθογραφίας και με αυτή την έννοια η μέθοδος DSA σε συμπολυμερή κατά συστάδες σε διαμορφωμένα υποστρώματα αντικαθιστά τις bottom-up και top-down μεθόδους.

Έχοντας διαμορφωμένα υποστρώματα, η ισομετρία του πλέγματος του συμπολυμερούς και οι διαστάσεις της διαμόρφωσης του υποστρώματος σε πλάγια κατεύθυνση είναι δύο κομβικά σημεία ενώ η ισομετρία του πάχους σε μη διαμορφωμένα υποστρώματα δεν έχει ιδιαίτερη σημασία για την φυσική διαβροχή. Υπάρχει μια πληθώρα παραμέτρων με τις οποίες ρυθμίζεται η δομή του συμπολυμερούς σε διαμορφωμένα υποστρώματα ιδιαίτερα όταν συνδυάζονται με την SVA τεχνική. Δύο είναι τα θέματα που έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον: η διόρθωση της διαμόρφωσης (pattern rectification) και η πυκνότητα πολλαπλασιασμού (density multiplication). Τα ζητήματα αυτά αναφέρονται αντίστοιχα, στην ανοχή που έχει το συμπολυμερές για σφάλματα ή κάποιες μικρές αναντιστοιχίες μεταξύ του τοπικού (native) πλέγματός του και της διαμόρφωσης του υποστρώματος. Το γεγονός ότι η διαμόρφωση του υποστρώματος δεν χρειάζεται να ταιριάζει με την κύρια χωρική συχνότητα του συμπολυμερούς δε σημαίνει ότι δε μπορεί να είναι αποτελεσματική χρησιμοποιώντας υψηλότερες συχνότητες, όπως για παράδειγμα αντί για 1:1 αντιστοιχία της δομής του συμπολυμερούς, η μία από τις δύο ή η μία από τις 3 αντιστοιχίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καθοδήγηση του συμπολυμερούς.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της πολυπλοκότητας και του χρόνου που απαιτείται για την παραγωγή καθοδηγούμενων διαμορφώσεων οι οποίες συχνά κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας τεχνικές top-down λιθογραφίας υψηλής ανάλυσης με υψηλό, όμως, οικονομικό κόστος (όπως είναι για παράδειγμα η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων).

3.4.4 Τοπογραφικές Διαμορφώσεις (Topographic Patterns)

Εκτός από την ισομετρία και τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις, η τραχύτητα του υποστρώματος και η αναλογία (aspect ratio) της επιβαλλόμενης (deliberately) παραγόμενης επιφανειακής διαμόρφωσης είναι πολύ σημαντικοί παράγοντες που αξίζει

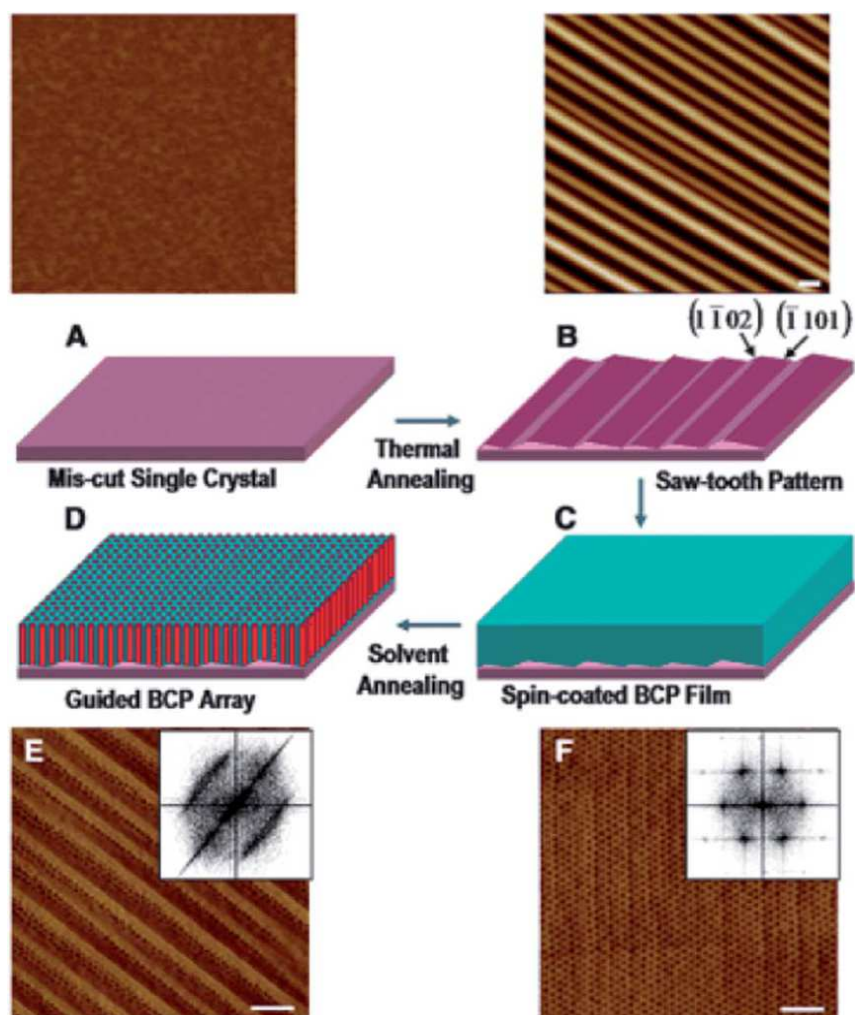
να σχολιαστούν. Για την σχεδίαση των τοπογραφικών διαμορφώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ορθογώνια αυλάκια που παράγονται μέσω της συμβατικής φωτολιθογραφίας και έπειτα μέσω τροποποίησης των πλευρικών και κάτω τοιχωμάτων των αυλακιών (trenches). Στη μέθοδο αυτή δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη απαίτηση για το συμπολυμερές που θα χρησιμοποιηθεί. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα συμπολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί ως τώρα είναι PS-b-P2VP, PS-b-PMMA, PS-b-PDMS και PS-b-PFS (όπου PFS: polyferrocenylsilane).

Για το πρώτο συμπολυμερές που έχει ήδη μελετηθεί, έχει βρεθεί ότι στη δημιουργία μονοκρυσταλλικών υμενίων PS-b-P2VP εμπεριέχονταν σφαιρικές μικροπεριοχές. Αντίστοιχα για το δεύτερο συμπολυμερές, έχει επιτευχθεί εντυπωσιακά μεγάλη κλίμακα σε λεπτά υμένια σε δείγματα με σταθερό ή διαμορφωμένο πλάτος ενώ έχει διερευνηθεί και η επίδραση της τοπολογίας του υποστρώματος. Συγκεκριμένα, για το συμπολυμερές PS-b-PFS επιλέχθηκε - και ξεχώρισε - για την υψηλή του αντίθεση σε πρόσδεση (etching contrast) όπου διευκολύνει τη μεταφορά της διαμόρφωσης και την πρότυπη κατασκευή προσανατολισμένων νανοδομών σε άλλα υλικά.

Η τροποποίηση του υποστρώματος, χρησιμοποιώντας τυχαία συμπολυμερή, μπορεί να εφαρμοσθεί για την δημιουργία φυσικών συνθηκών για τα πλάγια και κάτω τοιχώματα της επιφάνειας για την ενίσχυση του κάθετου προσανατολισμού για κυλινδρική αλλά και φυλλοειδή μορφολογία PS-b-PMMA. Αυτά τα υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν για την καθοδήγηση της αυτό-οργάνωσης PS-b-PEO υμενίων τα οποία αποδείχθηκε ότι έχουν υψηλή ανοχή στην διαμόρφωση των ατελειών. Κυλινδρικές μικροπεριοχές του PEO προσανατολίστηκαν κανονικά στην επιφάνεια του υμενίου με ημικρυσταλλικό προσανατολισμό σε μεγάλη κλίμακα. Κάθετα προσανατολισμένες συστοιχίες κυλίνδρων διαμέτρου 3nm και με απόσταση από κέντρο σε κέντρο κυλίνδρου 6.9 nm δίνουν την δυνατότητα δημιουργίας αξιοσημείωτων χωρικών πυκνοτήτων των 10 Terrabit ανά τετραγωνική ίντσα από την μεταφορά της διαμόρφωσης. Η ανοικοδόμηση της επιφάνειας προσφέρει μια πολύ ελκυστική επιλογή για τον πειραματιστή που αναζητά ένα φθινό μέσο δημιουργίας διαμορφώσεων του υποστρώματος στην κλίμακα των νανομέτρων έστω και χωρίς την ικανότητα ελέγχου της συμμετρίας και των διαστάσεων των διαμορφώσεων που παράχθηκαν.

Τέλος, στην κατηγορία μεθόδων DSA που μελετάται σε αυτή την υποενότητα ανήκει μια ακόμα ενδιαφέρουσα μελέτη έχει πραγματοποιηθεί η οποία συμπεριλαμβάνει την τροποποίηση της επιφάνειας με φωτοευαίσθητη πολυμερική βούρτσα PS-b-PDMS για

την εξασφάλιση υψηλής πυκνότητας προσανατολισμένα πολλαπλά μονοστρώματα σφαιρών της PDMS που σχηματίστηκαν από το συμπολυμερές PDMS-b-PS (έχει ήδη αναλυθεί στο Σχήμα 3.8). Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι η συχνότητα εμφάνισης συγκεκριμένων διαμορφώσεων του πλέγματος του συμπολυμερούς σε σχέση με τη θέση του πλέγματος θα μπορούσε να εξηγηθεί εύλογα χρησιμοποιώντας ένα από μοντέλο περιγραφής του ενεργειακού penalty που συνδέεται με την παραμόρφωση του πλέγματος του συμπολυμερούς για να διατηρήσει την ισομετρία.



Σχήμα 3.8: Σχηματική απεικόνιση της δημιουργίας κυλινδρικών μικροπεριοχών του συμπολυμερούς σε υψηλά προσανατολισμένες κρυσταλλικές όψεις σε μία μονοκρυσταλλική επιφάνεια. Το επίπεδο M του ζαφειριού (σχήμα A) υπέστη ανόπτηση σε ατμόσφαιρα αέρα προκειμένου να εξασφαλιστούν διαμορφώσεις τύπου πριονιού (sawtooth). Έπειτα από θερμική ανόπτηση, η επίπεδη επιφάνεια του επιπέδου M του ζαφειριού (σχήμα B) ανακατασκευάζεται σε όψεις με τα επίπεδα να βρίσκονται σε απέναντι άκρα. Στο σχήμα (C) απεικονίζονται λεία λεπτά υμένα $PS-b-PEO$ που προέκυψαν από την τεχνική spincoating πάνω επιφάνειες μετά από ανόπτηση σε ατμούς o -xylene όπως φαίνεται στο (D), υψηλά προσανατολισμένες κυλινδρικές μικροπεριοχές οι οποίες είναι κανονικά προσανατολισμένες την επιφάνεια του υμενίου ενώ οι εικόνες από AFM που δείχνουν το ύψος του υποστρώματος σε κάθε βήμα παρουσιάζονται στο πάνω μέρος. Στα σχήματα (E) και (F) εμφανίζονται οι εικόνες AFM για τις φάσεις που αναπτύσσονται έπειτα από ανόπτηση ατμών διαλύτη του συμπολυμερούς $PS-b-PEO$ με πάχος 24nm (E σχήμα) και 34nm αντίστοιχα (F σχήμα). (Κλίμακα 200nm) [55]

3.4.5 Χημικά Καθορισμένη Διαμόρφωση

Η εισαγωγή της έννοιας της χημικής ετερογένειας στην επιφάνεια είναι μία επίσης αποτελεσματική μέθοδος ευθυγράμμισης των μικροπεριοχών του συμπολυμερούς που αποδεικνύει ότι το μήκος της κλίμακας της επιφανειακής ετερογένειας είναι πολύ κοντά σε αυτό της περιοδικότητας των μικροπεριοχών. Μία πρόσφατη έρευνα μελέτησε την αυτό-

οργάνωση φυλλοειδούς μορφολογίας PS-b-PMMA σε ετερογενή επιφάνεια απογυμνωμένη/απαλλαγμένη (striped) από οξειδία και μέταλλα. Το αποτέλεσμα αυτής της μελέτης ήταν η παρατήρηση ευδιάκριτων διαφορετικών ευθυγραμμισμένων μικροπεριοχών σαν συνάρτηση του βαθμού ισομετρίας. Μία ακόμη έρευνα πραγματοποίησε έναν μεγάλο αριθμό εκτενών μελετών της καθοδηγούμενης αυτό-οργάνωσης σε χημικά διαμορφωμένα υποστρώματα κατασκευασμένα με προηγμένες λιθογραφικές διαδικασίες.

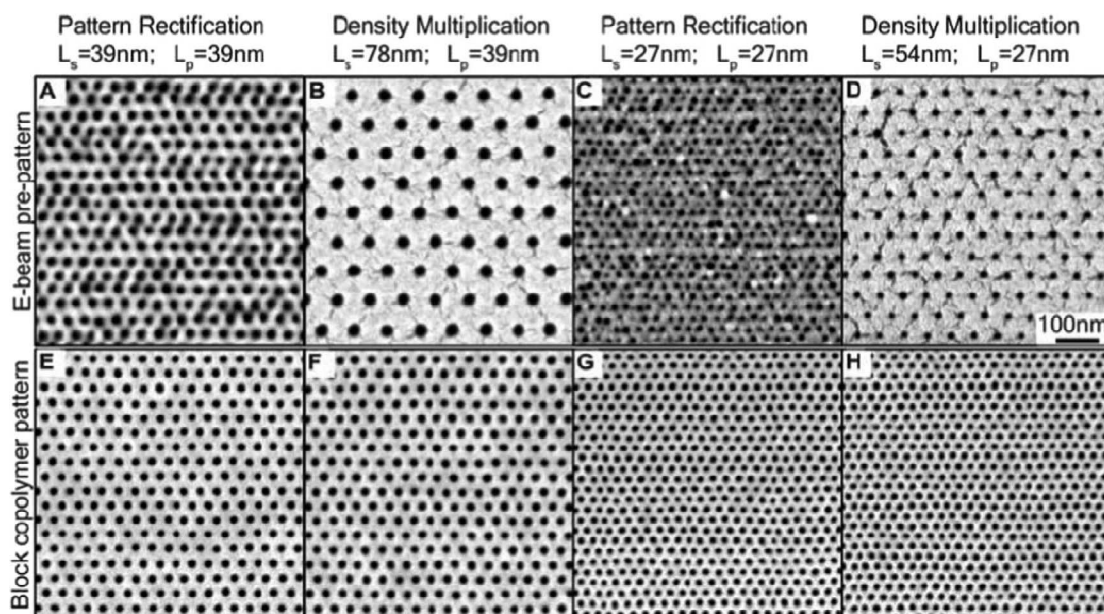
Χημικά νανοδιαμορφωμένα υποστρώματα μπορούν να προκύψουν από την τεχνική EUV-IL (extreme ultraviolet interferometric lithography) αυτό-οργανωμένων μονοστρωμάτων ή από εναπόθεση τυχαίων συμπολυμερών στην επιφάνεια ενός υποστρώματος ακολουθούμενη από ήπια ακτινοβολία ακτινών-X ή plasma etching. Στην περίπτωση που απαιτείται υψηλή ανάλυση, χρησιμοποιείται η λιθογραφία ακτινών-X για την χημική διαμόρφωση των υποστρωμάτων. Η μορφολογία που προκύπτει από τα λεπτά υμένα των συμπολυμερών κατά συστάδες προσδιορίζεται από το μέγεθος και την ποιότητα της λιθογραφικά καθορισμένης διαμόρφωσης. Η επιταξιακή αυτό-οργάνωση της φυλλοειδούς μορφολογίας PS-b-PMMA επιτυγχάνεται όταν η κλίση (the pitch) της διαμόρφωσης ισούται με την περιодικότητα του πολυμερούς. Η πολύπλευρη χρήση της λιθογραφικής διαδικασίας για διάφορες παραμέτρους (της διαμόρφωσης) εξασφαλίζει μια λεπτομερή μελέτη της συμπεριφοράς της αυτό-οργάνωσης των συστάδων των συμπολυμερών. Γενικά, ο κάθετος προσανατολισμός της φυλλοειδούς μορφολογίας απαιτεί το μέγεθος της διαμόρφωσης L_s να είναι πολύ κοντά με τη φυσική περιодικότητα L_o μέσα σε περίπου 5%. Ο κάθετος προσανατολισμός πραγματοποιείται σε υποστρώματα που παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά μεταξύ L_s και L_o περίπου 20%. Αντί για τη χρήση διαμόρφωσης με κλίση παρόμοια με αυτή του πολυμερούς, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαμορφώσεις με την μισή περιодικότητα (διπλάσια κλίση) για την επίτευξη κατευθυνόμενης αυτό-οργάνωσης των κυλίνδρων που σχηματίζονται από PS-b-PMMA.

Όπως φαίνεται πιο κάτω, στο Σχήμα 3.9, καταδεικνύεται ότι το πολυμερές ταιριάζει τέλεια με τα προ-διαμορφωμένα τμήματα της εξαγωνικής συστοιχίας με την φυσική του περιодικότητα έχοντας σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας των χημικών διαμορφώσεων κατά ένα παράγοντα τέσσερα.

Είναι ξεκάθαρο, πλέον, το γεγονός ότι η χρήση των τοπογραφικών και χημικών διαμορφώσεων προσφέρει εξαιρετικό έλεγχο της μορφολογίας των συμπολυμερών κατά συστάδες σε λεπτά υμένα εξασφαλίζοντας τη δυνατότητα καθορισμού όχι μόνο της

επίπεδης προς την κατακόρυφη ευθυγράμμιση αλλά και για να κατασκευάσει αλλαγές, τοπικά, στη μορφολογία.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η δυνατότητα συνδυασμού τοπογραφικής και χημικής διαμόρφωσης, γεγονός που παρουσιάζει εξαιρετικά αποτελέσματα στην ιεραρχική νανοδιαμόρφωση όπως έχει ήδη αποδειχθεί και σε πρόσφατη έρευνα [71] σύμφωνα με την οποία η επιταξιακή αυτό-οργάνωση συνδυάζεται με άλλες μεθόδους για να είναι επιτρεπτή η λιθογραφία σε μεγάλη κλίμακα.



Σχήμα 3.9:(A) έως(D) Παρουσιάζονται εικόνες από SEM develop edge-beam resist με $L_s = 39, 78, 27$ και 54nm αντίστοιχα. (E) έως (H) παρουσιάζονται εικόνες SEM από το φιλμ του συμπολυμερούς στην κορυφή της προ-διαμόρφωσης που καθορίζεται από e-beam pattern above. Το ύψος/κλίση του πλέγματος των δειγμάτων των συμπολυμερών είναι $L_p=39, 39, 27$ και 27nm αντίστοιχα.[59]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

4.1. Βασικές Έννοιες

Ο όρος νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους από 1 έως 100 nm, της τάξεως δηλαδή του 10^{-9} m. Οι διαστάσεις γίνονται ευκολότερα αντιληπτές αναφέροντας πως ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μίας ανθρώπινης τρίχας. Αν και το πεδίο της νανοτεχνολογίας σχετικά πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά, οι δυνατότητες της είχαν αρχίσει να γίνονται εμφανείς ήδη από την εποχή που ο φυσικός Richard Feynman ανέφερε σε ομιλία του τα μεγάλα περιθώρια που αφήνουν οι νόμοι της φύσης για τον έλεγχο της ύλης σε ατομικό επίπεδο.

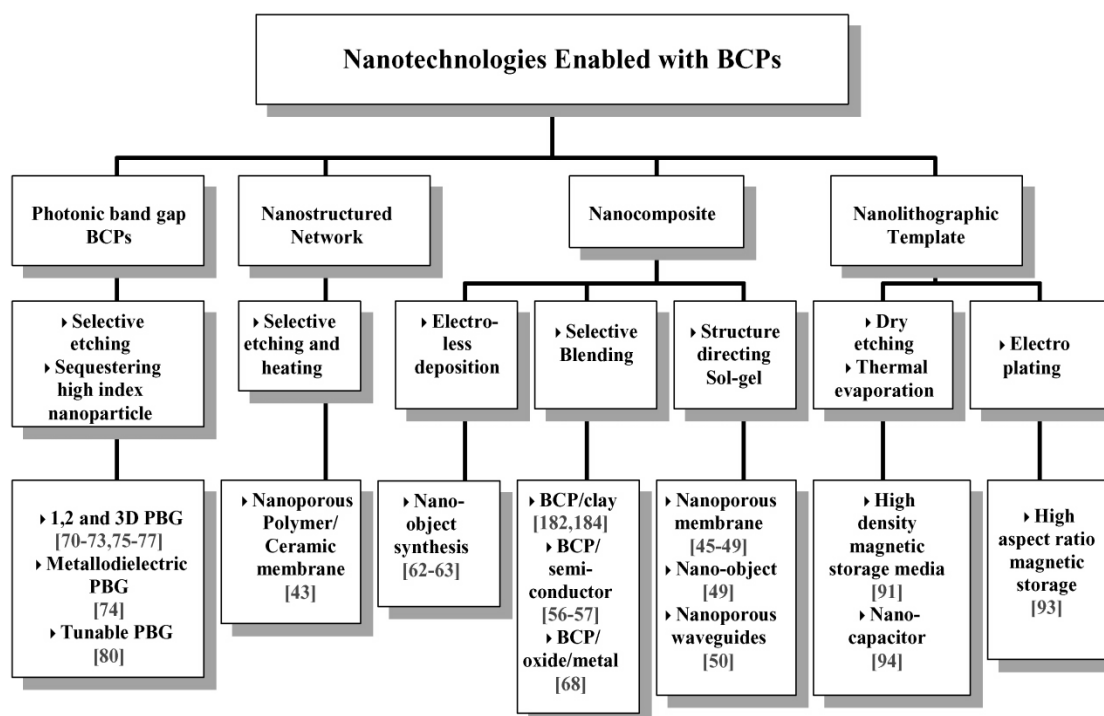
Στη μέχρι τώρα ανάπτυξη της σημαντικό ρόλο έπαιξαν η βελτίωση και ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων ενώ σημαντικό γεγονός είναι οι ανακαλύψεις νέων δομών άνθρακα (φουλερένια, νανοσωλήνες άνθρακα, οξείδιο του γραφενίου και γραφένιο). Ο όρος νανοτεχνολογία χαρακτηρίζεται από μεγάλη ευρύτητα όντας πολύ γενικός για να περιγράψει οτιδήποτε συμβαίνει στις διαστάσεις του νανομέτρου. Κατά συνέπεια, μπορεί να χωριστεί σε πιο ειδικά θέματα όπως αυτό της νανοηλεκτρονικής, των νανοϋλικών καθώς και άλλων. Οι εφαρμογές της νανοτεχνολογίας είναι αναρίθμητες ενώ οι επιπτώσεις γίνονται αντιληπτές σε πολλούς τομείς. Για παράδειγμα η κατάλυση, είναι ένας επιστημονικός τομέας της χημείας που ανέκαθεν χαρακτηριζόταν από αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε νάνο διαστάσεις, και αποτελεί επιστημονικό κλάδο που αναπτύσσεται πολλές δεκαετίες, απλά δεν ήταν δυνατόν να παρατηρηθούν όλα αυτά σε τέτοιο επίπεδο διαστάσεων από κάποιο μικροσκόπιο.

Γενικότερα, ολόκληρα επιστημονικά πεδία στη χημεία, τη βιολογία, και ειδικότερα στην επιστήμη υλικών, ανέκαθεν εφαρμόζονταν σε τέτοιες διαστάσεις παρόλο που ο όρος νανοεπιστήμη προέκυψε πρόσφατα. Τα περισσότερα θέματα που περικλείονται στον όρο νανοτεχνολογία προκύπτουν ως λογική συνέπεια της εξέλιξης της ικανότητας της επιστήμης και της τεχνολογίας να ερευνά και να εργάζεται σε όλο και μικρότερη κλίμακα.[72]

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο το εύρος των εφαρμογών που καλύπτουν τα συστατικά συμπολυμερή είναι μεγάλο κυρίως τα τελευταία χρόνια. Παρά το μεγάλο ακαδημαϊκό ή βιομηχανικό ενδιαφέρον όμως είναι ελάχιστες εκείνες οι εφαρμογές που έχουν εμπορευματοποιηθεί ως τώρα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό (~0.6%) επίπεδο κατανάλωσης των συμπολυμερών κατά συστάδες στη συνολική παγκόσμια

κατανάλωση πολυμερών. Η συνεχής έρευνα και μελέτη των πιθανών εφαρμογών των συμπολυμερών κατά συστάδες οδήγησε στο γεγονός ότι μπορούν να εφαρμοσθούν με μεγάλη αποτελεσματικότητα εκτός από την νανοτεχνολογία, στην αποθήκευση πληροφοριών, μεταφορά φαρμάκων, σε φωτονικούς κρυστάλλους και αλλά και γενικά σε άλλες προηγμένες τεχνολογίες (Σχήμα 4.1).

Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές από τις πλέον εμπορευματοποιημένες εφαρμογές μεταξύ των οποίων είναι και η χρήση ως θερμοπλαστικά συμπολυμερή (TPEs) με χαρακτηριστικό παράδειγμα τις πολυολεφίνες, διάφορα στυρενικά TPEs(π.χ. PS-b-PI), πολυεστερικά TPEs κλπ. Σημειώνοντας ότι οι ιδιότητες όλων των TPEs είναι παρόμοιες με αυτές των χημικά διασταυρωμένων ελαστομερών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως θερμοπλαστικά.



Σχήμα 4.1: Συνοπτικό διάγραμμα που περιλαμβάνει διάφορες νανοτεχνολογίες που σχετίζονται με τα συμπολυμερή.

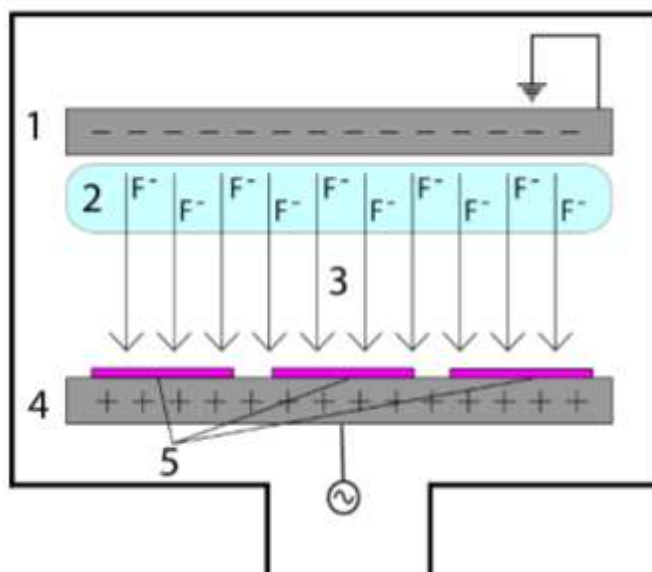
4.2. Νανολιθογραφία

Εξαιτίας του πολύ μικρού μεγέθους των ηλεκτρονικών, οπτοηλεκτρονικών, και μαγνητικών συσκευών, η διαμόρφωση της κλίμακας των νανομέτρων για τα υλικά είναι ένας σημαντικός στόχος της επιστήμης και τεχνολογίας στην σύγχρονη εποχή. Συμπολυμερή κατά συστάδες, που έχουν τη δυνατότητα να αυτοργανώνονται σε περιοδικές οργανωμένες μικροδομές, αποτελούν υποψηφίους για τη διαμόρφωση νανοδομών. Η ανάπτυξη της χημείας

πολυμερών, αποτελεί το εναρκτήριο λάκτισμα για την σύνθεση πολύ καλά οργανωμένων πολυμερών τα οποία είναι δυνατόν να έχουν πλήρη ελεγχόμενη σύνθεση, με την χρήση ολοένα καινούργιων και καινοτόμων συνθετικών μεθόδων, και ειδικά του ανιοντικού πολυμερισμού. Είναι δυνατόν λοιπόν να συντεθούν πολυμερή με απόλυτα ελεγχόμενο μοριακό βάρος και συγκεκριμένα μονομερή τα οποία κατ' επέκταση δίνουν απόλυτα ορισμένες και οργανωμένες δομές ως προς το μέγεθος και τον τύπο τους.

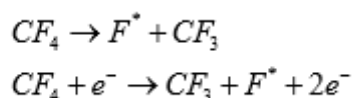
Η νανοδιαμόρφωση (nanopatterning) είναι πολύ σημαντική για τη λιθογραφία. Νανοδιαμορφώσεις μικρότερες από ~150 nm μπορούν σχετικά εύκολα να παραχθούν με τεχνικές φωτολιθογραφίας (photolithography). Το ελάχιστο μέγεθος που μπορεί να επιτευχθεί με την φωτολιθογραφία καθορίζεται από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται κατά την έκθεση στο φως. Η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam lithography) χρησιμοποιείται συνήθως για να προσεγγιστούν μεγέθη μεταξύ 150 nm και 30 nm. Εντούτοις, μεγέθη μικρότερα από τα 30 nm δεν λαμβάνονται εύκολα μέσω της τυπικής μεθόδου της λιθογραφίας.

Ένας τρόπος να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό είναι με την χρήση των συμπολυμερών κατά συστάδες, και συγκεκριμένα με την κατάλληλη κατεργασία των πολυμερών με τη ξηρή μέθοδο νανολιθογραφίας δραστικής ιοντοανταλλακτικής εγχάραξης παρουσία όζοντος, RIE / O₃ (reactive ion etching / ozonolysis). Η διαδικασία της νανολιθογραφίας με τη μέθοδο RIE είναι ευρέως διαδεδομένη και αποτελεί μία στεγνή μέθοδο νανολιθογραφίας όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η διάταξη της απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2. Αποτελείται από δύο ηλεκτρόδια (1 και 4) που δημιουργούν το ηλεκτρικό πεδίο (3) ικανό να ιονίζει το αέριο και να επιταχύνει τα ιόντα (2), που κινούμενα από τον θετικό (+) προς τον αρνητικό πόλο (-), προσπίπτουν πάνω στην επιφάνεια του δείγματος (5) με αποτέλεσμα να το χαράζουν αφού τα ιόντα αντιδρούν με ομάδες της επιφάνειάς του με εκλεκτικό τρόπο.[73,74]



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα διάταξης δραστηκής ιοντοανταλλακτικής εγχάραξης (RIE). [73]

Οι αντιδράσεις που περιγράφουν τον ιονισμό του τετραφθοράνθρακα (CF_4) με αποτέλεσμα την δημιουργία του πλάσματος που δίνει και την εγχάραξη του υλικού είναι αυτές που απεικονίζεται στο ακόλουθο Σχήμα (Σχήμα 4.3):

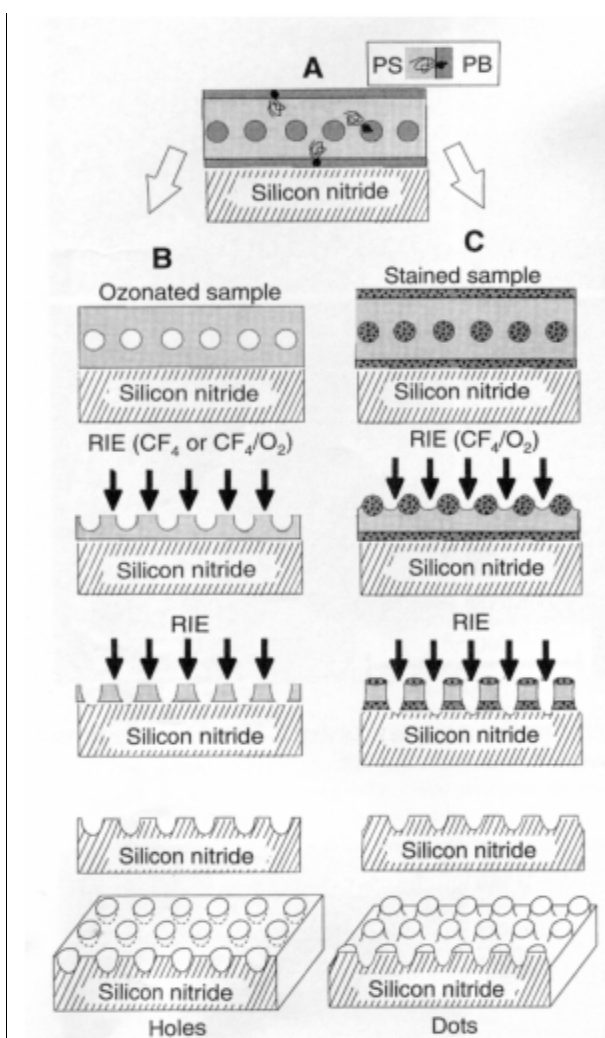


Σχήμα 4.3: Αντιδράσεις δημιουργίας πλάσματος από τον ιονισμό του CF_4 .

Πυκνές, περιοδικές σειρές οπών έχουν κατασκευαστεί σε δισκία πυριτίου που είναι επικαλυμμένα με νιτρίδιο πυριτίου χρησιμοποιώντας συμπολυμερή κατά συστάδες που αποτελούνται από πολυστυρένιο και πολυ(βουταδιένιο) ($PS-b-PB$). [74,75] Το μοριακό βάρος του PS ήταν 36,000 g/mol και του PB ήταν 11,000 g/mol. Σε στερεά κατάσταση το συμπολυμερές διαχωρίζεται μικροφασικά εμφανίζοντας κυλινδρική μορφολογία σχηματίζοντας εξαγωνικά διαταγμένους κυλίνδρους PB σε μήτρα του PS. Ένα λεπτό φιλμ του συμπολυμερούς εναποτίθεται χρήση της τεχνικής περιστροφικής επικάλυψης (spincoating) σε υπόστρωμα πυριτίου με τους κυλίνδρους να είναι παράλληλοι στο υπόστρωμα. Οι κύλινδροι της συστάδας του PB αποικοδομούνται με την μέθοδο RIE, με ενεργά ιόντα πλάσματος αερίου (RIE, reactive ion etching) που βασίζεται στο πλάσμα που προκύπτει από τον αέριο τετραφθοράνθρακα (CF_4) παρουσία όζοντος, οπότε και σχηματίζεται υπόστρωμα PS. Από το υπόστρωμα PS με τα σφαιρικά κενά χρησιμοποιήθηκε

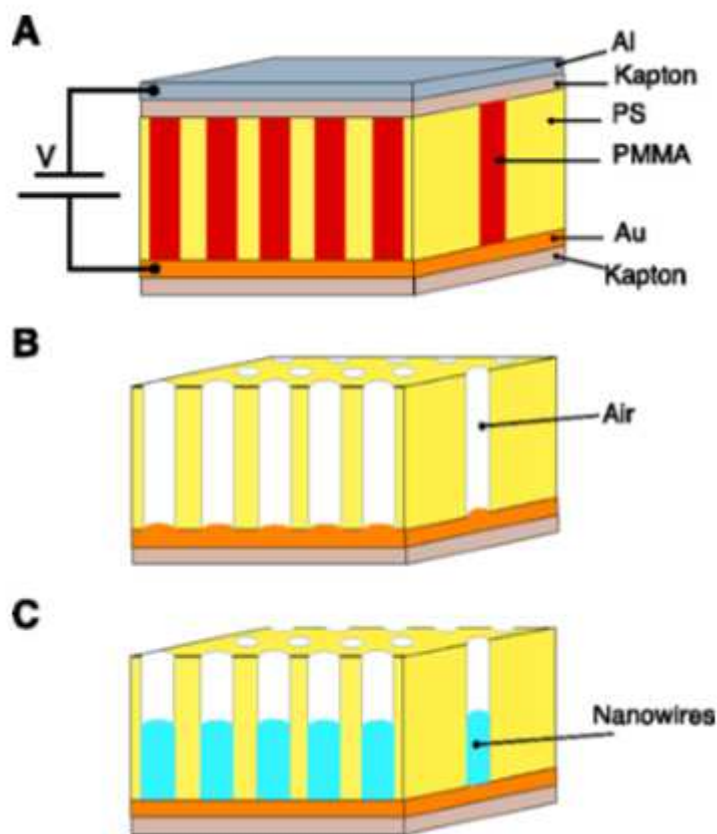
για να κατασκευαστεί ένα πλέγμα οπών. Αυτή η τεχνική αντιστοιχεί σε μέγεθος (οπές 3×10^{12} περίπου για 20 nm εύρος, χωρισμένος κατά διαστήματα 40 nm, και ομοιόμορφα διαμορφωμένος σε δισκίο 3 in) που δύσκολα προσεγγίζεται από τη συμβατική λιθογραφία και ανοίγει νέες διόδους για δημιουργία νανοδομών.

Παραλλαγή των παραπάνω αποτελεί η χρήση τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) για τον εκλεκτικό χρωματισμό της συστάδας του PB (αντιδρά με τον διπλό δεσμό). Οι χρωματισμένες συστάδες του PB γίνονται περισσότερο ανθεκτικές στη χάραξη από το πλάσμα συγκριτικά με το PS. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να σχηματιστούν σημεία αντί για οπές, που έχουν τις ίδιες νανοδιαστάσεις με τις διαστάσεις μικροδομών του συμπολυμερούς κατά συστάδες. Αυτός ο σχηματισμός σημείων ή οπών σε εξαγωνική διάταξη αναπαρίσταται σχηματικά στο Σχήμα 4.4.



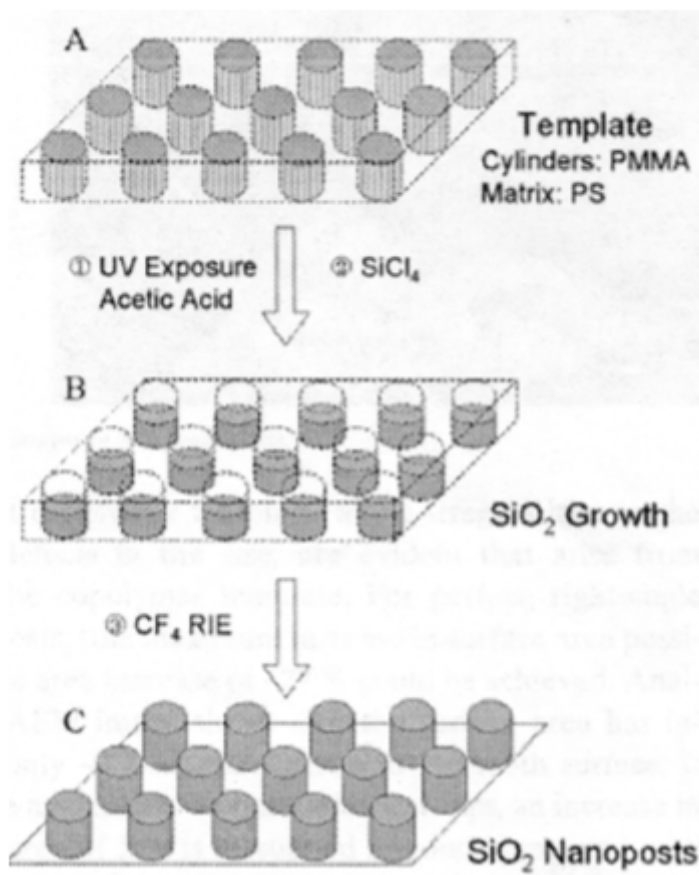
Σχήμα 4.4: Εφαρμογή νανολιθογραφικών τεχνικών σε συμπολυμερές του τύπου PS-b-PB, που έχει εναποτεθεί με spin coating σε υπόστρωμα νιτριδίου του πυριτίου (Si_3N_4), A) Αρχικό δείγμα πάνω στο υπόστρωμα, B) Η περίπτωση που το δείγμα έχει υποστεί κατευθείαν εγχάραξη με πλάσμα, C) Η περίπτωση όπου το δείγμα έχει υποστεί αρχικά casting σε διάλυμα OsO_4 . [74]

Με χρήση της ίδιας τεχνικής, διάφορα πυκνά υποστρώματα μεγέθους nm μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας συμπολυμερή κατά συστάδες. Παραδείγματος χάριν, παράλληλες γραμμές μπορούν να παραχθούν είτε από ένα φιλμ φυλλοειδούς δομής, που είναι προσανατολισμένο κάθετα στο υπόστρωμα, ή από κυλίνδρους που τοποθετούνται παράλληλα στην επιφάνεια. Συμπολυμερή με δύο συστάδες στυρενίου και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα (PS-*b*-PMMA) χρησιμοποιήθηκαν για να προκύψουν πρότυπα υποστρώματα για πυκνές σειρές νανοσυρμάτων (nanowires).[77] Το κλάσμα όγκου του στυρενίου (71%) και το συνολικό μοριακό βάρος (39,600 g/mol) του δισυσταδικού συμπολυμερούς επιλέχθηκαν προκειμένου να παραχθούν κύλινδροι πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) PMMA συγκεκριμένης διαμέτρου 14 nm που διατάσσονται εξαγωνικά σε μήτρα PS με πλέγμα σταθερό 24 nm. Φιλμ (~1 μm πάχος) σχηματίστηκαν από περιστροφική απομάκρυνση (spincast) του τολουολίου επάνω σε αγωγίμο υπόστρωμα (πυρίτιο, πυρίτιο επικαλυμμένο με χρυσό, ή επαργυρωμένο Karton). Ανόπτηση του φιλμ για 14 ώρες στους 165 °C, πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και των δύο συστατικών, υπό εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, αναγκάζει τις κυλινδρικές μικροδομές να προσανατολιστούν κάθετα στην επιφάνεια. Το φιλμ ψύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου προτού αφαιρεθεί το ηλεκτρικό πεδίο. Μεγάλη UV έκθεση (25 J/cm² δόση) αποικοδομεί τις περιοχές PMMA και ταυτόχρονα προκαλεί σταυροδεσμούς στη μήτρα PS. Το αποικοδομμένο PMMA αφαιρείται με ξέπλυμα με οξικό οξύ. Το προκύπτων νανοπορώδες φιλμ του PS είναι οπτικά διαφανές και περιέχει πόρους διαμέτρου 14 nm. Οι σειρές νανοσυρμάτων κοβαλτίου και χαλκού, με πυκνότητες μεγαλύτερες από 1.9x10¹¹ καλώδια ανά τετραγωνικό εκατοστό, παρασκευάστηκαν με άμεση τρέχουσα ηλεκτροεναπόθεση. Η αρχή δημιουργίας αυτών των υλικών αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.5: Εφαρμογές νανοτεχνολογίας σε συμπολυμερές του τύπου *PS-b-PMMA*, για κατασκευή νανοκαλωπιών που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για εναπόθεση μετάλλων και δημιουργία νανοκαλωδίων. [77]

Διαφορετική εκμετάλλευση της παραπάνω δομής έχει γίνει με πλήρωση των πόρων με τετραχλωρίδιο του πυριτίου, όπου με υδρόλυση με ίχνη νερού (nanoreactor = νανοαντιδραστήρας), προκύπτει μία σειρά δομών τύπου στήλης (posts) οξειδίων του πυριτίου σε μία οργανική μήτρα.[78] Σε αυτήν την περίπτωση η οργανική μήτρα υποστήριξης αφαιρείται χρησιμοποιώντας RIE. Ένα σχηματικό διάγραμμα των διαφορετικών σταδίων που χρησιμοποιούνται για να κατασκευαστούν SiO_2 νανοστήλες (nanoposts) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.6. Τέτοιες τραχείς επιφάνειες έχουν τεράστια πιθανή εφαρμογή ως διαχωριστικά μέσα αισθητήρων και ολοκληρωμένων κυκλωμάτων (chips).

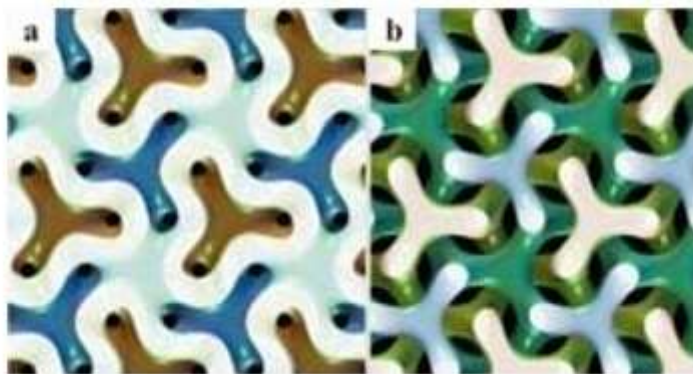


Σχήμα 4.6: Σχηματισμός νανοστηλών από SiO_2 πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 με τη χρήση συμπολυμερούς PS-*b*-PMMA. A) Αρχικά έχει επικαλυφθεί με spin coating η επιφάνεια ενός υποστρώματος SiO_2 , B) στη συνέχεια αφαιρείται η συστάδα του PMMA που είναι οι διατεταγμένοι κύλινδροι και προστίθεται το SiCl_4 και τέλος C) με RIE αφαιρείται η οργανική συστάδα του PS. [77]

Με χρήση συμπολυμερών κατά συστάδες νανοπορώδη και νανοανάγλυφα κεραμικά φιλμ μπορούν να προετοιμαστούν με σημαντικές εφαρμογές ως εκλεκτικές μεμβράνες διαχωρισμού, καταλύτες επόμενης γενεάς και φωτονικά υλικά. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται η σύνθεση δύο καλά καθορισμένων τρισταδιακών συμπολυμερών του τύπου ABA, όπου A είναι το PI και B είναι το πολυ(πενταμεθυλοδισιλοστυρένιο) [P(PMDSS)]. Ένα από αυτά είχε τον συνδυασμό 24/100/26 (kg/mol), όσον αφορά τα μοριακά βάρη των τριών συστάδων και εμφάνισε την δομή του διπλού γυροειδούς με δίκτυα του PI (κλάσμα όγκου του PI 33%) σε μήτρα του P(PMDSS) και αποτέλεσε τον πρόδρομο για την νανοπορώδη δομή. Το δεύτερο τριπολυμερές που αναφέρεται έχει αναλογίες 44/168/112 (kg/mol) και σχηματίζει την αντίστροφη δομή του διπλού γυροειδούς με δίκτυα του P(PMDSS) [κλάσμα όγκου P(PMDSS):51%] σε μήτρα του PI και μπορεί να μετατραπεί σε νανοανάγλυφη δομή. Τα φιλμ των υλικών αυτών που προέκυψαν από περιστροφική απομάκρυνση του διαλύτη (spincasting), υπέστησαν ανόπτηση για 2 ημέρες στους 1200°C

και εκτέθηκαν σε ατμόσφαιρα O₃ 2% καθώς επίσης και σε ακτινοβολία UV μήκους κύματος 254 nm φωτός ταυτόχρονα για 1 ώρα.

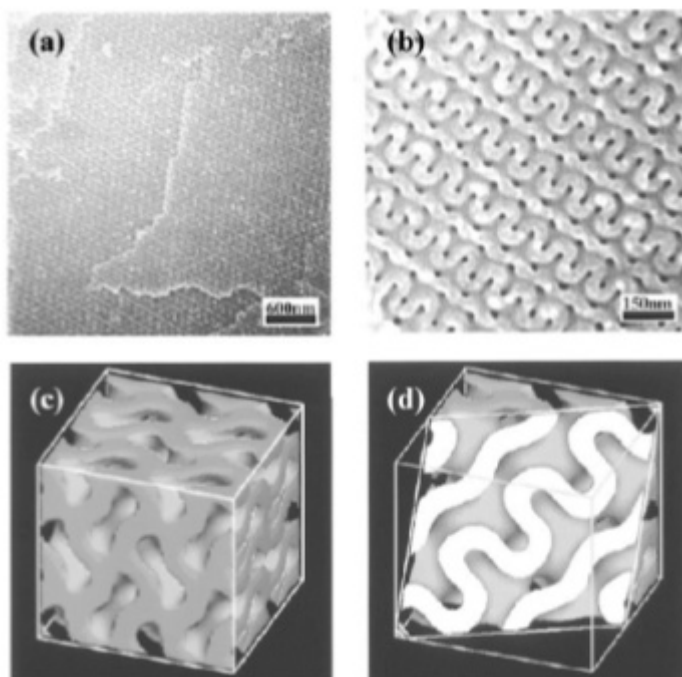
Κατόπιν ενυδατώθηκαν με απιονισμένο νερό κατά την διάρκεια της νύκτας. Με την έκθεση αυτή απομακρύνθηκαν εκλεκτικά οι συστάδες του PI και το P(PMDSS) μετατράπηκε σε οξυκαρβίδιο του πυριτίου, όπως αποδείχθηκε με ελλειψομετρία, με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) και με μελέτες οπισθοσκέδασης Rutherford (Rutherford backscattering). Το κεραμικό που σχηματίστηκε εμφανίζει χημική σταθερότητα και διατήρηση των διαστάσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι νανοδομές θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές όπου απαιτείται η σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες ή/και περιπτώσεις όπου απαιτείται αντίσταση σε χημική διάβρωση από διαλύτες. Για παράδειγμα, το πρώτο δείγμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως υψηλής θερμοκρασίας μεμβράνη με προσαρμοσμένους ενδοεμπλεκόμενους μονοδιάσπαρτους πόρους. Το πρόσθετο πλεονέκτημα αυτών των υψηλής θερμοκρασίας μεμβρανών είναι ότι η περίσσεια των αλληλοεμπλεκόμενων δικτύων, χαρακτηριστικό της δομής του διπλού γυροειδούς, μειώνει ουσιαστικά την πιθανότητα απόφραξης της μεμβράνης από το διήθημα. Μεταβάλλοντας το μοριακό βάρος της συστάδας του πολυ(πενταμεθυλοδιισιλιλοστυρένιου) είναι δυνατόν να κατασκευαστούν νανοπορώδη διαφόρων μεγεθών πόρων, παρουσιάζοντας δυνατότητα για εφαρμογές κατάλυσης. Η κεραμική δομή δικτύων που προέρχεται από το δεύτερο αναφερόμενο συμπολυμερές έχει σημαντικές εφαρμογές εξαιτίας της χαμηλής διηλεκτρικής σταθεράς, της σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες, και της δυνατότητας επιλεκτικής χάραξης χωρίς κάποια ιδιαίτερη τεχνική. Οι περιοδικές και αλληλοεμπλεκόμενες δομές με την εναλλαγή από υψηλό διηλεκτρικό (κεραμικό τμήμα) σε χαμηλό διηλεκτρικό (κενό με αέρα) έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για παράδειγμα ως φωτονικά υλικά (Σχήμα 4.7).



Σχήμα 4.7: Οι δύο αναφερόμενες περιπτώσεις δομών από το τριπολυμερές του τύπου $PI-b-P(PDMSS)-b-PI$, A) τριπολυμερές με αναλογίες 24/100/26 και B) τριπολυμερές με αναλογίες 44/168/112.[33]

Η αμφισυνεχής δομή που σχηματίζεται μέσω του διαχωρισμού μικροφάσεων του συμπολυμερούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή νανοκαναλιών. Η διεργασία αυτή που αποτελεί αντικείμενο της νανοτεχνολογίας, περιλαμβάνει την εκλεκτική “απομάκρυνση” μίας εκ των αμφισυνεχών μικροπεριοχών (οι οποίες και σχηματίζονται λόγω αυτό-οργάνωσης) με οζονόλυση, ώστε να προκύψουν κενά δίκτυα (συνεχή, τρισδιάστατα και με μορφή έλικας) με διάμετρο στην κλίμακα των nm και επιμετάλλωση της επιφάνειας των νανοκαναλιών με νικέλιο. Στην προκειμένη περίπτωση γίνεται αναφορά σε δυαδικό μίγμα συμπολυμερούς κατά συστάδες $PS-b-PI$ και ομοπολυμερούς PS με προκύπτουσα δομή αυτή του διπλού γυροειδούς.

Νανοκανάλια έχουν παρασκευαστεί και σε περιπτώσεις μορφολογιών όπως φυλλοειδής και κυλινδρική σε εξαγωνική διάταξη, αλλά η περίπτωση των νανοκαναλιών από κυβική δομή διπλού γυροειδούς είναι αρκετά καινοτόμος εξαιτίας της τρισδιάστατης αμφισυνεχούς δομής και της πολύ ικανοποιητικής οργάνωσης που εμφανίζει (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8: Εικόνες SEM μετά από οζονόλυση (a,b) και προσομοίωση του διπλού γυροειδούς σε H/Y (c,d). Στην περίπτωση (d) εμφανίζεται τομή του υλικού στη μοναδιαία κυψελίδα στο επίπεδο (212). [33]

Κατά την οζονόλυση το φιλμ του μίγματος εκτίθεται σε ατμόσφαιρα όζοντος σε θερμοκρασία δωματίου για 24 ώρες οπότε ανοικοδομούνται οι διπλοί δεσμοί του PI. Το PI απομακρύνεται από τους νανοπόρους με χρήση αιθανόλης (καταβύθιση). Συγκεκριμένα το ποσοστό απομάκρυνσης του PI είναι ~100%, για φιλμ πάχους 100 μm. Η απομάκρυνση του PI πιστοποιείται από πειράματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$) όσον αφορά την έλλειψη των χαρακτηριστικών χημικών μετατοπίσεων για το πολυδιένιο και επίσης από την διαφορά βάρους πριν και μετά την οζονόλυση. Το φιλμ υφίσταται στην συνέχεια μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με νικέλιο, χρησιμοποιώντας κοινά αντιδραστήρια επιμετάλλωσης. Συνήθως η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την επικάλυψη της επιφάνειας πολυμερικών υλικών και την αύξηση της αντοχής τους στην διάβρωση. Η εξωτερική επιφάνεια του πολυμερούς καλύπτεται από το στρώμα του μετάλλου με σκοπό την εμφάνιση καταλυτικών ιδιοτήτων οπότε να είναι δυνατή η χρήση του υλικού σαν μεμβράνη και σαν αντιδραστήρας.

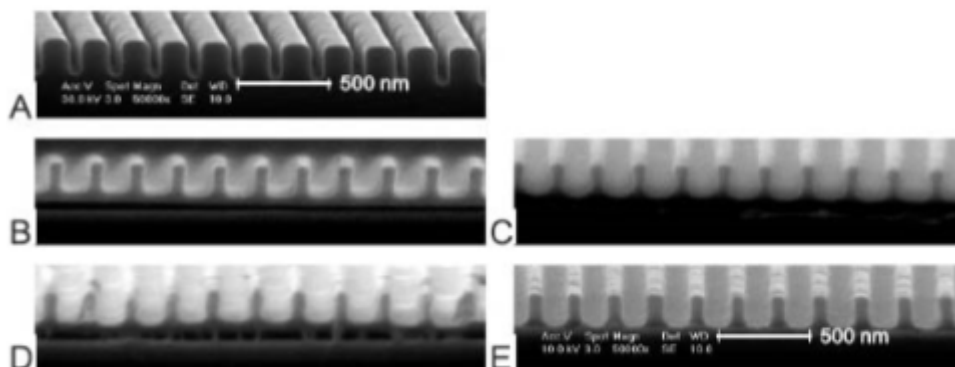
Για την παρασκευή των μεμβρανών ως μήτρες χρησιμοποιούνται άμορφα πολυμερή που επιμεταλλώνονται με νικέλιο αλλά και με παλλάδιο ή χρυσό. Το νανοϋβρίδιο που σχηματίζεται θα έχει χρήση ως υψηλής απόδοσης μεμβράνη-αντιδραστήρας, λόγω της μεγάλης επιφάνειας που καλύπτεται από τα μόρια του μετάλλου που έχουν εναποτεθεί στα τοιχώματα των νανοκαναλιών. Πρόσθετο ενδιαφέρον

εμφανίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες ή τα εμβολιασμένα συμπολυμερή με την πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) ως σπονδυλική στήλη ή κύρια αλυσίδα.[79]

Σε αντίθεση με τον πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) (PMMA) και τα οργανικά πολυμερή γενικά, τα σιλοξανικά συμπολυμερή έχουν ιδιαίτερες δυνατότητες εξαιτίας της ιδιαίτερα ανοικτής, εύκαμπτης, και κινητής σπονδυλικής στήλης εξαιτίας των δεσμών Si-O-Si. Αυτές οι ιδιότητες είναι η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια, το χαμηλό T_g , και η υψηλή θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, είναι γνωστό ότι αυτά τα συμπολυμερή εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, γεγονός που οφείλεται στην αρνητική ενθαλπία ανάμιξης των συστάδων. Όταν τοποθετείται σε ένα υπόστρωμα υψηλής ενέργειας επιφάνειας όπως το υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου, ή υπόστρωμα αλουμινίου, το συμπολυμερές εμφανίζει ένα χαμηλής επιφανειακής ενέργειας τμήμα στα σημεία επαφής των δύο συστατικών (PDMS) εμπλουτισμένο σε αέρα, και ένα υψηλής επιφανειακής ενέργειας τμήμα (οργανική συστάδα) πάνω από το τμήμα αυτό. Ο αναφερόμενος διπλός χαρακτήρας της επιφάνειας κάνει αυτά τα συμπολυμερή άριστα υλικά για εφαρμογές νανολιθογραφίας αφού εμφανίζουν ταυτόχρονα και καλό διαχωρισμό των δύο συστάδων (χαμηλότερη επιφανειακή ενέργεια) και πολύ καλή προσκόλληση στο υπόστρωμα (υψηλότερη επιφανειακή ενέργεια). Αυτή η δυαδικότητα δεν είναι δυνατή στην περίπτωση μείγματος ομοπολυμερών. Τα σιλοξανικά συμπολυμερή έχουν ένα ακόμα πλεονέκτημα σε σχέση με τα ομοπολυμερή όσον αφορά στις εφαρμογές νανολιθογραφίας, αφού εμφανίζουν πολύ καλή αντίσταση εγχάραξης.

Όταν εκτίθεται σε πλάσμα όζοντος, το πυρίτιο αντιστέκεται στην οξείδωση, επιβραδύνοντας δραστικά το ποσοστό εγχάραξης του πολυμερούς. Αυτό είναι σε πλήρη αντίθεση με τα οργανικά συμπολυμερή, ειδικότερα το PMMA, και η λιθογραφία διεπιπέδων είναι μία κοινή εφαρμογή τέτοιων πολυμερικών συστημάτων. Ενδεικτικά αναφέρονται συστήματα που έχουν ερευνηθεί και περιλαμβάνουν δυσυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PDMS, PDMS-g-PMMA, και PDMS-g-PMA-co-PIA όπου PMA είναι ο πολυ(μεθακρυλικός ακρυλεστέρας) και PIA ο πολυ(ισοβορνιλικός ακρυλεστέρας). Η σύγκριση με περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται το ομοπολυμερές τύπου PMMA είναι πολύ σημαντικές, αφού έχουν εμφανιστεί πολύ σημαντικές βελτιώσεις στην αποτύπωση δειγμάτων μεγάλων οργανωμένων περιοχών. Η οπτική διακριτική ικανότητα όσον αφορά την αντίσταση σε εγχάραξη στα συστήματα PDMS δίνονται στο Σχήμα 4.8. Το μικρότερο μέγεθος χαρακτηριστικών σημείων στο υπόστρωμα είναι 60 nm. Η μάσκα που χρησιμοποιείται για να αποτυπώσει την δομή παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9A, στο

οποίο φαίνονται οπές 60 nm σε έκταση 225 nm, πάνω σε ένα στρώμα νιτριδίου του πυριτίου σε υπόστρωμα πυριτίου. Στο Σχήμα 4.9B-D παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά σημεία της τάξης των 72 nm που λαμβάνονται με χρήση διάφορων σιλοξανικών συμπολυμερών που εμφανίζουν καλή αντίσταση στην εγχάραξη. Η απόκλιση όσον αφορά τις διαστάσεις οφείλεται σε κάποια φυσική επιμήκυνση που δημιουργήθηκε μετά την διαδικασία την νανοαποτύπωσης. Για να μειωθεί η επιφανειακή ενέργεια το υλικό επικαλύφθηκε με ένα μονό επίπεδο φθορίου με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατμών. Η μέθοδος εναπόθεσης ατμών ακολουθείται από ανόπτηση για να παραχθεί ένα σταθερό επίστρωμα το οποίο να μην απαιτεί οποιαδήποτε συντήρηση πέρα από καθαρισμό με διαλύτη μετά από κάθε νανολιθογραφική διαδικασία. Οι τομές επιπέδων που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.9B-D είναι από συμπολυμερή PDMS-g-PMA-co-PIA, PDMS-g-PMMA, και PS-b-PDMS αντίστοιχα. Τα συμπολυμερή διαλύθηκαν σε προπυλογλυκυλομεθυλαιθυλικό ακρυλεστέρα (PGMEA) και με περιστροφική εναπόθεση (spin coating) τοποθέτηθηκαν επάνω σε καθαρά υποστρώματα πυριτίου. Διαπιστώθηκε ότι διάλυμα πολυμερούς 4% κατά βάρος παρήγαγε περίπου 100 nm για κάθε αντιστάτη εγχάραξης. Μετά από το επίστρωμα, τα δείγματα ανοπτήθηκαν για να αφαιρεθεί οποιοδήποτε ίχνος διαλύτη, ώστε να αποτραπεί οποιαδήποτε ατέλεια από εξάτμιση του διαλύτη κατά τη διάρκεια της αποτύπωσης. Τα δείγματα αποτυπώθηκαν έπειτα σε συνθήκες θερμοκρασίας 170 °C και πίεσης 600 psi για 5 λεπτά. Αυτές οι παράμετροι νανολιθογραφίας δεν είναι περιοριστικές, εντούτοις ένα δείγμα PDMS-g-PMA-co-PIA που αποτυπώθηκε στους 170 °C και 200 psi για 30 λεπτά παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9E. Οι παράμετροι της νανολιθογραφικής διαδικασίας είναι δυνατόν να προσαρμοστούν σε συγκεκριμένα μεγέθη επιφέροντας ανάλογα αποτελέσματα. Η μορφολογία γωνίας των εμβολιασμένων συμπολυμερών σιλοξάνης δίνει δομές με περισσότερο καμπυλομένες ακμές από ότι τα συμπολυμερή κατά συστάδες, δείχνοντας τη διαφορετική ρεολογική συμπεριφορά μεταξύ των δύο διαφορετικών συμπολυμερών κατά την διαδικασία της νανοαποτύπωσης.



Σχήμα 4.9: Εγχαραγμένα συστήματα πολυμερών που περιέχουν συστάδες PDMS. [85]

Το PMMA δεν μπορεί να εμφανίσει πολύ ισχυρή δύναμη προσκόλλησης στο υπόστρωμα της μάσκας και έτσι η απόδοσή του σε μεγάλης-περιοχής νανοαποτύπωση θεωρείται αρκετά δύσκολο να ληφθεί από το ομοπολυμερές. Στην πραγματικότητα, στα πειράματα της εν λόγω εργασίας, η ισχυρή δύναμη προσκόλλησης κατά την αποτύπωση μεγάλων περιοχών (π.χ. τέσσερις φορές το μέγεθος των υποστρωμάτων) πυκνότητας σε περιοδικές νανογραμμές περίπου 200 nm, με την χρήση PMMA θα προκαλούσε είτε ανάμειξη των επιπέδων είτε καταστροφή του υποστρώματος κατά την διάρκεια του διαχωρισμού. Για να μετρηθεί η ικανότητα διαχωρισμού στην περίπτωση του PDMS, συγκρίθηκαν οι δυνάμεις που απαιτήθηκαν για να λάβει χώρα ο διαχωρισμός από το επίπεδο του PMMA και του PDMS-g-PMA-co-PIA. Η μέση δύναμη απελευθέρωσης για το συμπολυμερές ήταν 6.09 N/cm², ενώ η δύναμη απελευθέρωσης για PMMA ήταν 8 N/cm², το οποίο είναι σχεδόν 1.5 φορά μεγαλύτερο. Τα ποσοστά εγχάραξης με τις τεχνικές RIE παρουσία οξυγόνου ή φθορίου για συμπολυμερή με τη μία συστάδα να είναι PDMS δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Ποσοστά εγχάραξης για τα εξεταζόμενα συμπολυμερή. [85]

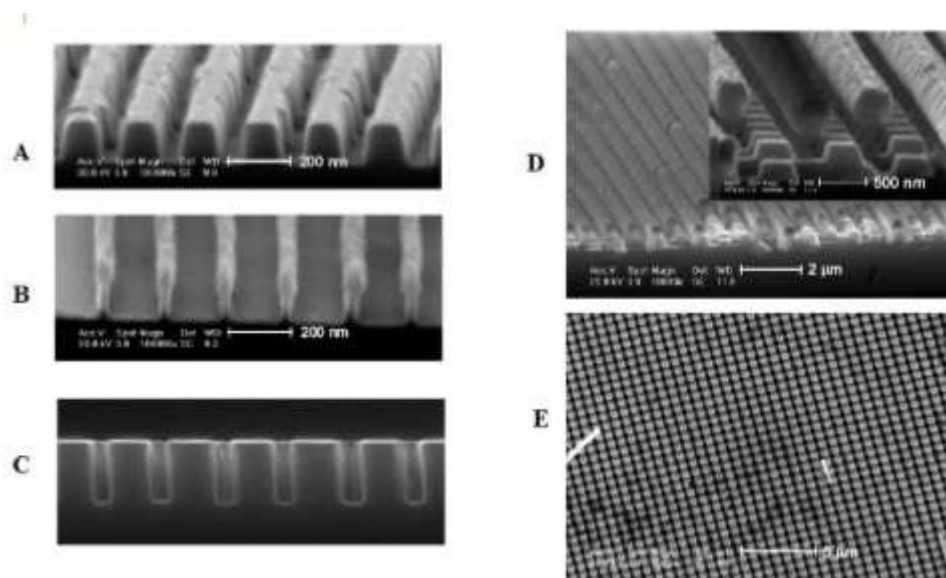
Polymer	Si [wt%]	T _g [°C]	CHF ₃ [nm min ⁻¹]	O ₂ [nm min ⁻¹]
PS- <i>b</i> -PDMS	18.92	-127,100	13	0.98
PDMS- <i>g</i> -PMA- <i>co</i> -PIA	7.57	54-64	19	18
PDMS- <i>g</i> -PMMA	7.57	105	26	29
PDMS	37.84	-127	26	1.2
PMMA	0	105	20	110

Χρησιμοποιώντας διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) παρατηρήθηκαν δύο τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως (T_g) για την περίπτωση του συμπολυμερούς PS-*b*-PDMS, ένα T_g που αντιστοιχεί στη συστάδα του PS (T_g=100 °C) και ένα που αντιστοιχεί στο PDMS (T_g= -127 °C). Η παρουσία δύο θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς δείχνει την ικανότητα διαχωρισμού (μη ανάμειξη μεταξύ των 2 συστάδων), ο οποίος επιβεβαιώνεται με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) (φυλλοειδής μορφολογία με περιοδικότητα 35 nm με φιλμ που προέκυψαν από διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF) και για το μικροτομημένο φιλμ η περιοδικότητα ήταν 17.4 nm).

Τα ποσοστά εγχάραξης των συμπολυμερών στο πλάσμα φθορίου είναι όλα κατά προσέγγιση ισοδύναμα. Εντούτοις, υπάρχει μία μεγάλη αντίθεση εγχάραξης στη περίπτωση χρήσης πλάσματος οξυγόνου. Το PS-*b*-PDMS, με την υψηλότερη συγκέντρωση του πυριτίου, παρουσιάζει χαμηλότερο ποσοστό εγχάραξης, σε αναλογία 13:1 με την περίπτωση εγχάραξης με χρήση CHF₃ / RIE, και μεγαλύτερη για αναλογία 100:1 στη περίπτωση εγχάραξης PMMA με πλάσμα O₂ / RIE. Αυτή η συμπεριφορά αναμένεται για τα συμπολυμερή που περιέχουν συστάδα PDMS. Στη περίπτωση του PDMS-*g*-PMMA και PDMS-*g*-PMA-*co*-PIA, και τα δύο με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις του πυριτίου, έχουν αντίστοιχα τις χαμηλότερες αντιστάσεις στο O₂ / RIE. Σχετικά χαμηλότερη αντίσταση στην εγχάραξη εμφανίζει το PDMS-*g*-PMA-*co*-PIA έναντι του PDMS-*g*-PMMA εξαιτίας του ισοδύναμου περιεχόμενου πυριτίου και αποδίδεται στην μεγαλύτερη αναλογία C/H της ισοβόρνηλο ομάδας .

Τέλος, η χρήση νανολιθογραφίας για την περίπτωση χρήσης συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PDMS δίνεται στο Σχήμα 4.10. Στο Σχήμα 4.10A-C παρατηρείται η αρχική κατεργασία του συμπολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα, οπότε και στην περίπτωση C έχει γίνει η

επικάλυψη με το μέταλλο στην επιφάνεια του υποστρώματος. Στο Σχήμα 4.10D παρουσιάζει το υπόστρωμα αφότου εναποτέθηκε και δεύτερο στρώμα του μετάλλου, χωρίς όμως να έχει αφαιρεθεί το υπόστρωμα και τέλος το προκύπτον πλέγμα μετάλλων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10E.



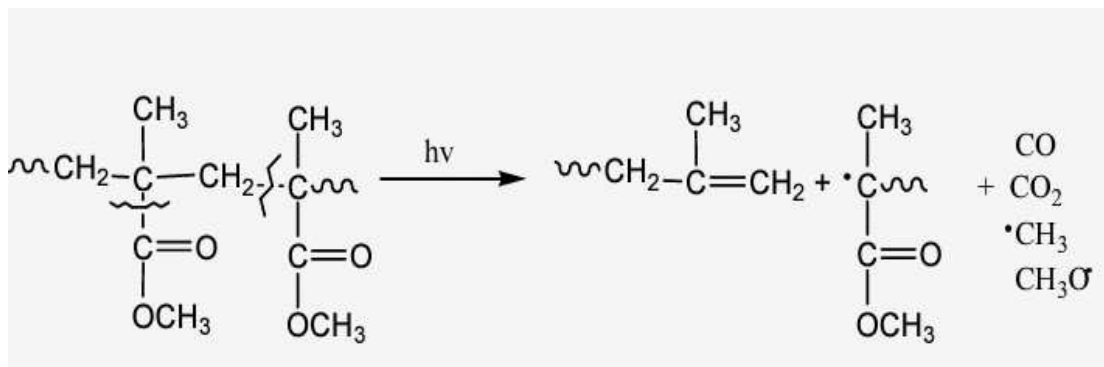
Σχήμα 4.10: Νανολιθογραφία σε συμπολυμερές τύπου *PS-b-PDMS*. [85]

4.2.1: Συμπολυμερή ως Υλικά Νανολιθογραφίας

Σε προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκαν, γενικά φωτοευαίσθητα λιθογραφικά υλικά τα οποία κατά κύριο λόγο είναι πολυμερή. Πέρα από τις απαιτήσεις που πρέπει να ικανοποιούν αυτά τα υλικά είναι χρήσιμο να αναφερθεί ότι διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: στα συμβατικά λιθογραφικά υλικά και στα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης.

Σε ό,τι αφορά τα συμβατικά υλικά της λιθογραφίας λέγεται ότι είναι τα φωτοευαίσθητα υλικά εκείνα στα οποία δεν απαιτείται χημική ενίσχυση. Ουσιαστικά είναι τα πρώτα υλικά που εισήχθησαν στην λιθογραφία και χρησιμοποιούνται κυρίως σε μήκη κύματος από 350 έως 450nm. Το πιο κλασσικό υλικό για λιθογραφία θετικού τόνου που χρησιμοποιείται σε αυτή την περιοχή μήκους κύματος είναι η πονολακ-διαζωναφθοκινόνη (DNQ). Παρ' όλα αυτά το πλέον αντιπροσωπευτικό πολυμερές που χρησιμοποιείται ως λιθογραφικό υλικό θετικού τόνου είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστερας) όπου η αλλαγή της διαλυτότητας προέρχεται από τη διάσπαση της κύριας αλυσίδας του πολυμερούς (Σχήμα 4.11). Το υλικό αυτό απαρτίζεται από ένα μόνο συστατικό (δηλαδή το πολυμερές) το οποίο

παίζει και τον ρόλο του φωτοευαισθητοποιητή. Έπειτα από την έκθεσή του στο βαθύ υπεριώδες οι καρβόνυλο ομάδες των δομικών μονάδων του πολυμερούς απορροφούν την ακτινοβολία με αποτέλεσμα να διασπάται ο δεσμός C-C ως προς το καρβονύλιο. Το πλεονέκτημα αυτού του υλικού είναι η μεγάλη διακριτική ικανότητα που διαθέτει ενώ το μεγάλο του μειονέκτημα είναι ότι παρουσιάζει χαμηλή ευαισθησία (συνέπεια: μεγάλοι χρόνοι έκθεσης) αλλά και περιορισμένη αντοχή στην εγχάραξη με πλάσμα.

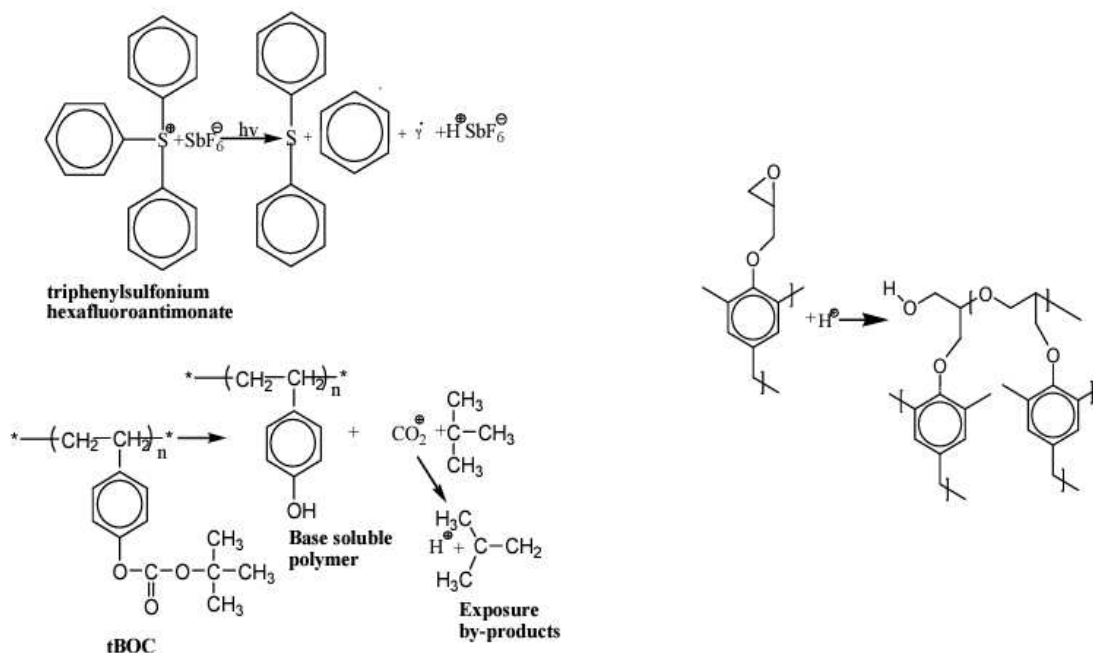


Σχήμα 4.11: Φωτοδιάσπαση της κύριας αλυσίδας του PMMA (ομολυτική σχάση δεσμών).[85]

Τέλος, τα πιο χαρακτηριστικά υλικά αρνητικού τόνου στα οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί είναι υλικά τα οποία βασίζονται στη φωτοχημεία αζιδίων. Οι συμβατικές ρητίνες επίσης χρησιμοποιούνται ως λιθογραφικά υλικά αρνητικού τόνου αλλά το σημαντικό μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι η διόγκωση των δομών λόγω του αποτυπωτή όπου συνήθως είναι ένας οργανικός διαλύτης, ο οποίος παρόλο που δεν διαλύει τις εκτεθειμένες περιοχές καταφέρνει και εισέρχεται σε κάποιο βαθμό σε αυτές. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να διορθωθεί είτε με τη χρήση διαλυμάτων βάσης είτε με την αύξηση της πυκνότητας των σταυροδεσμών.

Η δεύτερη κατηγορία φωτοευαίσθητων λιθογραφικών υλικών περιλαμβάνει τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για λιθογραφία σε μήκη κύματος μικρότερα από 350nm. Τα υλικά αυτά διαθέτουν μία φωτοχημική ουσία η οποία, παρουσία υπεριώδους φωτός, παράγει συνήθως ένα ισχυρό οξύ το οποίο με τη σειρά του καταλύει ή εκκινεί αντιδράσεις που οδηγούν σε αλλαγή της διαλυτότητας του πολυμερούς. Η κβαντική απόδοση των περισσότερων συμβατικών φωτοπολυμερών είναι χαμηλότερη από 1.0 ενώ απαιτείται και χρήση μικρών χρόνων έκθεσης. Οι αντιδράσεις στις οποίες βασίζονται τα υλικά μηχανισμού χημικής ενίσχυσης είναι οι εξής(Σχήμα 4.12): (α)

δημιουργία σταυροδεσμών μέσω κατιοντικού πολυμερισμού μίας πλευρικής ομάδας για αρνητική λιθογραφία, (β) οξεοκαταλύσιμη αποπροστασία μίας πλευρικής ομάδας έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η αλλαγή της διαλυτότητας τόσο για θετική όσο και για αρνητική λιθογραφία, (γ) οξεοκαταλύσιμη διάσπαση της βασικής αλυσίδας για θετική λιθογραφία.



Σχήμα 4.12: (A) Χημεία θετικού τόνου με οξεοκαταλύσιμη αντίδραση αποπροστασίας του υδροξυλίου του πολυμερούς iBOC. (B) Χημεία αρνητικού τόνου με οξεοκαταλύσιμη αντίδραση κατιοντικού πολυμερισμού μεταξύ των εποξειδικών δακτυλίων του μερικώς εποξειδωμένου πολυμερούς κρεσόλης-φορμαλδεΐδης. [75]

Οι φωτοευαισθητοποιητές αποτελούν ένα βασικό κομμάτι της σύστασης των χημικά ενισχυμένων πολυμερικών υλικών διότι παράγουν φωτοχημικά ισχυρό οξύ κατά την έκθεσή τους, το οποίο μπορεί να καταλύσει μία σειρά από οργανικές αντιδράσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα φωτοευαισθητοποιητών είναι μεταξύ άλλων, τα άλατα σουλφονίου (π.χ. τριάρυλοσουλφονίου) ενώ σημειώνεται ότι τα τελευταία χρόνια έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς σε οξεοκαταλύσιμες αντιδράσεις αλλαγής διαλυτότητας χημικώς ενισχυμένων υλικών όπως στην δημιουργία σταυροδεσμών εποξειδικών πολυμερών, στην αποπροστασία προστατευμένων πλευρικών υδροξυλομάδων κ.ά.. Το πρώτο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στην μικροηλεκτρονική αποτελούνταν από το πολυ(4-τ-βουτοξυκαρβονυλοξυστυρένιο) (tBOC) και το εξαφθοροαντιμονικό τριφαινυλοσουλφόνιο που παίζει το ρόλο του φωτοευαισθητοποιητή. Κατά την έκθεση δημιουργείται οξύ το οποίο

με τη θέρμανση διαχέεται και μετατρέπει τις tBOC ομάδες σε πολικές φαινολικές ομάδες. Οι εκτεθειμένες περιοχές απομακρύνονται συνήθως με έναν πολικό διαλύτη ή μπορούν να παραμείνουν χρησιμοποιώντας έναν μη πολικό διαλύτη. Τέλος, ένα ακόμη παράδειγμα συστημάτων αρνητικού τόνου είναι τα υλικά που αποτελούνται από ένα πολυμερές με δραστικά κέντρα για αντιδράσεις διασταύρωσης, έναν φωτοευαίσθητοποιητή για την παραγωγή οξέως και από έναν παράγοντα διασταύρωσης που ενεργοποιείται με οξύ. Το οξύ καταλύει την αντίδραση ανάμεσα στο πολυμερές και τον παράγοντα διασταύρωσης σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο το πολυμερικό δίκτυο το οποίο είναι σε σημαντικό βαθμό αδιάλυτο σε σύγκριση με το πολυμερές που δεν έχει αντιδράσει. Στο στάδιο της θέρμανσης που πραγματοποιείται μετά την έκθεση, η αντίδραση συμπύκνωσης ολοκληρώνεται αυξάνοντας την απόδοση του πολυμερικού δικτύου. Με τον τρόπο αυτό αυξάνει η ευαισθησία και βελτιώνεται η αντίθεση της απεικόνισης ενώ διευκρινίζεται ότι το στάδιο της θέρμανσης κρίνεται απαραίτητο εξαιτίας της μεγάλης ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης συμπύκνωσης.

4.3: Εφαρμογή PDMS σε Συστήματα Μικροροών (Microfluidics)

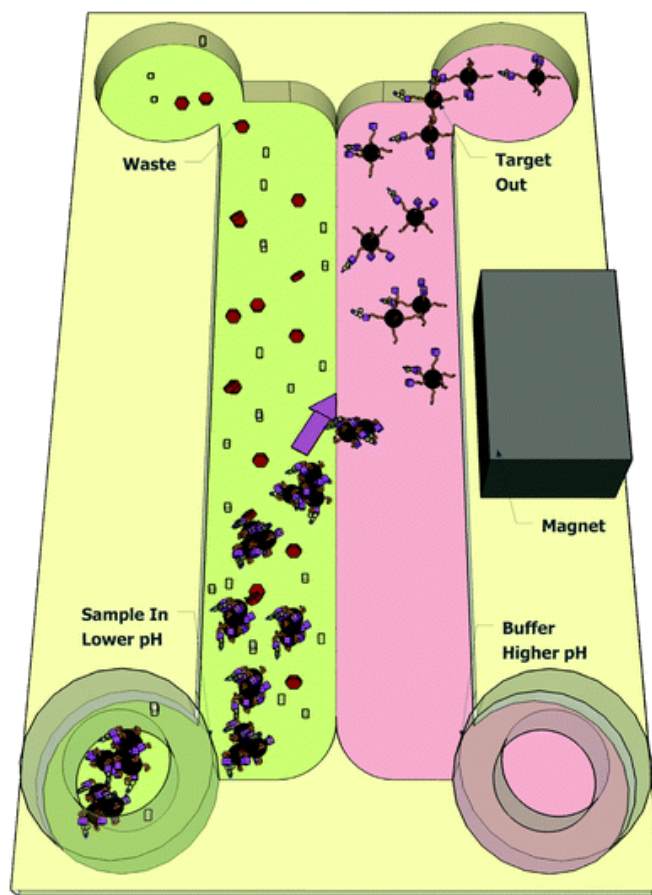
4.3.1 Εισαγωγή

Τα συστήματα μικροροής (microfluidics) είναι ένα βασικό τμήμα των εργαστηριακών μικροσκοπικών συστημάτων (lab-on-a-chip). Ο διαχωρισμός του δείγματος, ο καθαρισμός, η εισαγωγή αντιδραστηρίων, η βελτίωση της συγκέντρωσης των αντιδραστηρίων και η αναλυτική ανίχνευση του στοιχείου-στόχου, προορίζονται για να ενσωματωθούν σε μικροσκοπικές δομές.

Η ροή, σε οποιαδήποτε δομή μικροκλίμακας, είναι δύσκολο να συζευχθεί με τους σωλήνες και τις αντλίες της παραδοσιακής κλίμακας. Οι σύγχρονες μικροαντλίες, ωστόσο, για ροές που προκαλούνται υπό πίεση, όπως αυτές που βασίζονται σε πιεζοηλεκτρική παραμόρφωση, σε μονάδες πεπιεσμένου αέρα, σε ηλεκτροστατικά επαγόμενα φορτία ή για ροές που παράγονται από ηλεκτρο-όσμωση, καταδεικνύουν την πρόοδο που έχει συντελεστεί στη σχετική τεχνολογία αντλιών. Ένα μικρο-ροϊκό κανάλι παρουσιάζει σχετικά υψηλό λόγο επιφάνειας ως προς το μαζικό όγκο δείγματος, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο στα αντιδραστήρια που είναι τοποθετημένα στα τοιχώματα του καναλιού, να αντιδρούν πολύ αποτελεσματικά με τις ουσίες του διαλύματος, διευκολύνοντας έτσι λειτουργίες όπως η δέσμευση και η κατάλυση. Αυτές οι υψηλές αλληλεπιδράσεις επιφάνειας-όγκου διευκολύνουν επίσης τις χρωματογραφικές τεχνικές διαχωρισμού του δείγματος. Η

εφαρμογή των πεδίων φορτίου έχει ήδη επιτρέψει τον ηλεκτροφορητικό διαχωρισμό των μακρομορίων σε μικροκανάλια. [80]

Επίσης μέσω της εξασφάλισης στρωτής ροής στο μικροροϊκό σύστημα, τα ζεύγη ροών στα μικροκανάλια μπορούν να εκτελούνται παράλληλα, χωρίς μεταφερόμενη ανάμειξη. Εδώ, ο τρόπος οποιασδήποτε ανταλλαγής είναι μέσω διάχυσης.



Σχήμα 4.13: Απεικόνιση συστήματος *microfluidics*. [80]

Μία στρωτή ροή προστασίας πάνω σε ένα βιοισθητήρα επιτρέπει επίσης τη δημιουργία ενός καλά ελεγχόμενου περιβάλλοντος μέτρησης για το βιοισθητήρα. Έτσι, είναι εφικτή η επίτευξη σταθερών τιμών για το pH, τις ιοντικές δυνάμεις, το ιζώδες, τη σύνθεση του διαλύματος και των ελεγχόμενων προσθηκών στα αντιδραστήρια, χωρίς να διαταράσσεται το παράλληλο ρεύμα ροής του δείγματος, το οποίο μπορεί να παραμείνει σε μεγάλο βαθμό άθικτο και να χρησιμοποιηθεί και για μετέπειτα ανακύκλωση. Χρησιμοποιώντας την ίδια αρχή, είναι δυνατή η λειτουργία μίας συσκευής με υδατική ροή τοποθετημένη παράλληλα σε ένα ρεύμα οργανικού διαλύτη. Αυτό θα μπορούσε να επιτρέψει τη χρήση των βιοισθητήρων σε στενή γειτνίαση με περιβάλλοντα μετουσίωσης οργανικών διαλυτών. [80]

4.3.2 : Εφαρμογές της Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) (PDMS)

Χάρη στις ταχείες προόδους στην εξέλιξη των μικροηλεκτρονικών συστημάτων (MEMS) για το σχεδιασμό ροϊκών συστημάτων (microfluidics) μεγάλης ακρίβειας, με κύριο υλικό το πυρίτιο έως τώρα, οι ερευνητές έχουν καταφέρει να δημιουργήσουν δομές ροής ρευστών που προσφέρουν τη δυνατότητα ακριβούς παράδοσης του δείγματος σε θέσεις-στόχους, μέσω ροϊκών μονοπατιών, ελεγχόμενων από βαλβίδες. Τα ρευστά, ωστόσο, πέρα από φαινόμενα που οφείλονται στην αλλαγή μεγέθους, παρουσιάζουν και πολύ διαφορετικές δυναμικές υπό μικρο-ροϊκές συνθήκες. Εδώ κυριαρχούν ιξώδεις δυνάμεις και κάθε αναταραχή στο σχέδιο ροής πρέπει να εξομαλύνεται, ώστε να επιτυγχάνεται στρωτή ροή, με ακριβή και ποσοτικά προσδιορισμένα πλάνα μεταφοράς του διαλύματος μέσα σε ολόκληρη την έκταση του μικροκαναλικού δικτύου, ανεξάρτητα από τις καναλικές διασυνδέσεις και τη συνολική γεωμετρία. Έτσι, ένα μικροκανάλι αποτελεί ένα ειδικό όχημα παράδοσης, για την αυτόνομη και άριστα ελεγχόμενη έκθεση του δείγματος στην επιφάνεια ενός βιοαισθητήρα, μέσω συγκεκριμένου τρόπου ροής. [80]

Αυτό καθιστά τη μικροτεχνολογία ένα άριστο εργαλείο για τις κυτταροβασισμένες εφαρμογές και για τη θεμελιώδη μελέτη της κυτταρικής βιολογίας. Τα διάφορα τμήματα του μικρο-ροϊκού συστήματος μπορούν να συνδεθούν για να αποτελέσουν ένα ολοκληρωμένο σύστημα, πραγματοποιώντας πολλαπλές λειτουργίες σε ένα μοναδικό chip. Αυτή η ολοκλήρωση ωστόσο, αποτελεί πρόκληση, αν μη τι άλλο λόγω της δυσκολίας στην ταυτόχρονη ολοκλήρωση των ρευστών, των οπτικών, των ηλεκτρονικών και βιολογικών τμημάτων, σε ένα μοναδικό chip.

Αυτές οι συσκευές προβλέπεται ότι θα γίνονται ολοένα και περισσότερο εφαρμόσιμες στην εφαρμοσμένη και βασική βιοϊατρική έρευνα, κυρίως επειδή η μαλακή λιθογραφία έχει θέσει τα microfluidics σε βιολογικού ενδιαφέροντος ακαδημαϊκά εργαστήρια. Τα ελαστομερή υλικά που χρησιμοποιούνται στη μαλακή λιθογραφία, τυπικά poly(dimethylsiloxane) (PDMS) είναι σχετικά εύκολο να κατασκευαστούν και είναι συμβατά με τις περισσότερες βιολογικές εργασίες. Οι συσκευές που βασίζονται στη μικροκατασκευή πυριτίου απαιτούν πρόσβαση σε προηγμένες εγκαταστάσεις καθαρού δωματίου, παρόμοιων με αυτές που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική. Αυτό συνήθως συνεπάγεται υψηλότερο κόστος, αλλά έχει μοναδικά πλεονεκτήματα για εξειδικευμένες εφαρμογές, όπως για την ηλεκτροφόρηση σε γυάλινες συσκευές. [80]

4.4: Συμπολυμερή Κατά Συστάδες σε Στερεά Κατάσταση (Bulk) με Εφαρμογή στην Νανοτεχνολογία

Όπως έχει ήδη τονισθεί στην παρούσα εργασία, η ικανότητα των πολυμερών κατά συστάδες να αυτο-οργανώνονται σε οργανωμένες περιοδικές μικροδομές τα καθιστούν εξαιρετικά σημαντικά για τη διαμόρφωση νανοδομών. Λαμβάνοντας υπόψη το πολύ μικρό μέγεθος των ηλεκτρονικών, οπτο-ηλεκτρονικών και μαγνητικών συσκευών η διαμόρφωση της κλίμακας nm είναι σημαντικό επίτευγμα της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών. Αλλάζοντας τη χημική φύση, το μοριακό βάρος, την αρχιτεκτονική και τη σύσταση του συμπολυμερούς δύναται να ελεγχθεί το μέγεθος και ο τύπος της οργάνωσης. Πάνω σε αυτή τη δυνατότητα στηρίζονται πολλές εφαρμογές νανοδιαμορφώσεων (nanopatterning) των συμπολυμερών κατά συστάδες.

Λιθογραφία Μαλακής Ύλης (Soft Lithography) [81,82,83,84]

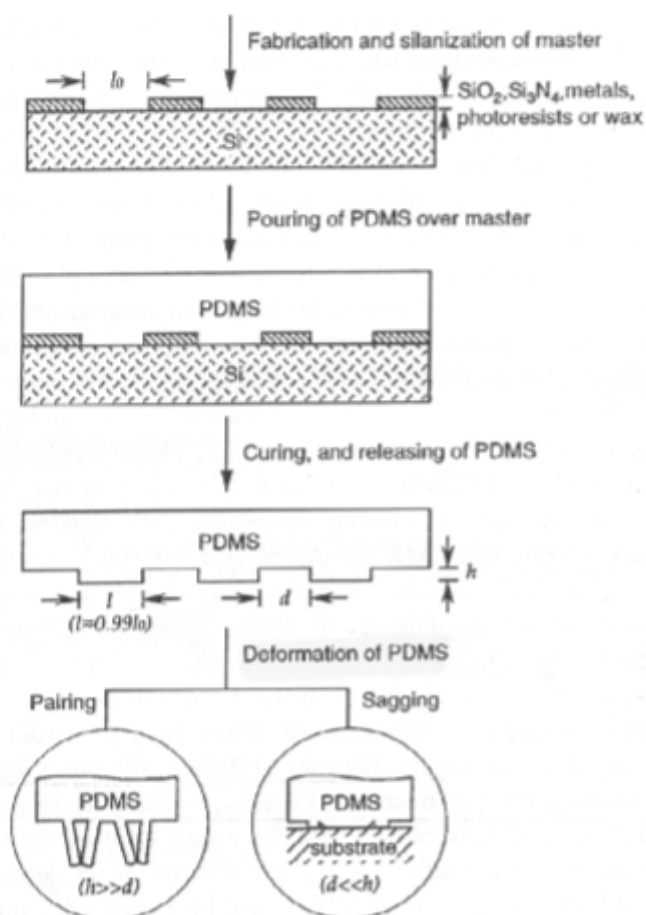
Η μέθοδος της λιθογραφίας μαλακής ύλης είναι μια μη φωτολιθογραφική διαδικασία και βασίζεται στην αυτο-οργάνωση (self-assembly) και αντιγραφή προτύπου (replica molding) για την παρασκευή μικρο(νανο)δομών ακόμη και τριών διαστάσεων. Παράλληλα, αποτελεί μια εύκολη, αποτελεσματική και χαμηλού κόστους μέθοδο για το σχηματισμό των εν λόγω δομών. Η αρχή λειτουργίας της λιθογραφίας μαλακής ύλης βασίζεται σε μία ελαστομερική μάσκα, η οποία φέρει στην επιφάνειά της ένα ανάγλυφο πρότυπο και χρησιμοποιείται για να παράγει δομές με εύρος μεγέθους 30 nm έως 100 μm. Βασικό στοιχείο αυτής της λιθογραφίας αποτελεί το ελαστομερικό συμπολυμερές. Το πολυμερές που συνήθως χρησιμοποιείται είναι πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS), αν και για αυτό το σκοπό έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες ομάδες ελαστομερών, όπως πολυουρεθάνες, πολυιμίδια και διασταυρωμένες ρητίνες Novolac™ (πολυμερές φαινόλης φορμαλδεύδης).

Το PDMS χρησιμοποιείται ευρέως, λόγω του ιδανικού συνδυασμού ιδιοτήτων στη δομή του, που απορρέουν από την παρουσία του ανόργανου σκελετού της σιλικόνης και των οργανικών μεθυλομάδων που προσκολλώνται στο πυρίτιο. Επιπλέον, έχει χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, γεγονός που το καθιστά ρευστό στη θερμοκρασία δωματίου. Τα υγρά υλικά μπορούν να μετατραπούν άμεσα σε στερεά ελαστομερή μέσω σταυροδεσμών. Στην διεργασία της λιθογραφίας η ελαστομερική σφραγίδα σχηματίζεται μέσω ρίψης σε κάποια μήτρα. Με έγχυση προπολυμερικού διαλύματος πάνω σε ένα καλούπι,

το οποίο έχει ανάγλυφη δομή στην επιφάνειά του και μετά από κατάλληλη κατεργασία αποκολλάται. Το καλούπι σχηματίζεται με τη διαδοχική χρήση μικρολιθογραφικών μεθόδων και πυριτιώνεται μέσω έκθεσης στην αέρια φάση της $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ για τριάντα λεπτά περίπου· ένα από τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα υλικά για τη διεργασία προτυποποίησης είναι η SU-8.

Στην επιστήμη των μικρών διαστάσεων, η παραγωγή τρισδιάστατων δομών απαιτεί την ύπαρξη παχιών στρωμάτων ικανά για υψηλή ανάλυση και υψηλό λόγο δυο διαστάσεων (aspect ratio). Η SU-8 αποτελεί ένα από αυτά τα υλικά, σχεδιάστηκε για συγκεκριμένες λειτουργίες της μικρομηχανικής και μπορεί να απλωθεί σε στρώμα υμενίου με spin-coating, δίνοντας πάχος (πάνω από 500 μm) και παράλληλα να έχει εξαιρετική ευαισθησία, υψηλή ανάλυση, χαμηλή οπτική απορρόφηση, υψηλό aspect ratio και καλή θερμική και χημική σταθερότητα. Ανακαλύφθηκε πρώτα από την IBM, που παρατήρησαν ότι φωτοαπαρχητές μπορούν να πολυμερίσουν εποξειδικές ρητίνες χαμηλού κόστους. Όχι μόνο στο UV, για εύρος 365-436 nm, αλλά και ηλεκτρόνια και ακτίνες -X , εισάγουν σε αυτή υψηλή πυκνότητα σταυροδεσμών, μετατρέποντας την φωτοεποξειδική SU-8 σε ισχυρότερο πολυμερές με θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g μεγαλύτερη των 200 $^\circ\text{C}$. Το χαμηλό μοριακό της βάρος [$\sim 7000 \pm (1000)$] και η πολυδραστική της φύση, ως εποξική, προσδίδει υψηλή τάση δημιουργίας σταυροδεσμών, μειώνοντας έτσι τη διόγκωση που μπορεί να εισαχθεί από το διαλύτη και είναι τυπική για ουσίες αρνητικού τύπου. Το χαμηλό μοριακό βάρος συνεισφέρει επιπλέον, στο υψηλό contrast και την υψηλή διαλυτότητα (σε διαλύτη MIBK). Λόγω της τελευταίας ιδιότητας, μπορούν να σχηματιστούν πολύ πυκνές μορφοποιηθείσες προστατευτικής ουσίας SU-8, καθιστώντας με αυτό τον τρόπο πλεονεκτική την επίστρωση παχιών και επίπεδων στρωμάτων ιδιαίτερης τοπογραφίας. Η υψηλή συγκέντρωση εποξειδικών συστατικών συμβάλλει στην υψηλή πρόσφυση σε πολλών τύπων υποστρώματα και επίσης καθιστά το υλικό ιδιαίτερα ευαίσθητο στην έκθεση στη ακτινοβολία UV. Επιπλέον, aspect ratio της τάξεων του 25 μπορούν να σχηματιστούν για σχήματα γραμμών και καναλιών με λιθογραφία επαφής. Για μήκος κύματος 365 nm η ουσία είναι περισσότερο ευαίσθητη και η ολική απορρόφηση του προσπίπτοντος φωτός φτάνει βάθος 2mm. Περαιτέρω, μετά τη σχηματοποίηση της μήτρας, ακολουθεί η αναπαραγωγή του προτύπου σε ελαστομερές υλικό. Το σύνηθες ελαστομερές είναι το PDMS (μετά την ανάμιξη της υγρής προπολυμερικής φάσεως και του καταλύτη), το οποίο ρίπτεται πάνω στο καλούπι και θερμαίνεται με διαβάθμιση θερμοκρασιών. Κατά τη θερμική κατεργασία, γίνεται μετάβαση φάσεως του πολυμερούς από την υγρή στη στερεή κατάσταση. Η μετάβαση

αυτή οφείλεται στους σταυροδεσμούς που φέρει στη δομή του το πολυμερές· η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται μέσα σε λίγες ώρες μέσω της αντίδρασης υδροπυριτίωσης μεταξύ των βινυλικών ομάδων ($\text{SiCH}=\text{CH}_2$) και των ομάδων υδροσιλάνης (SiH), λεπτομερής απεικόνιση της διαδικασίας παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.14.



Σχήμα 4.14: Σχηματική επεξήγηση της διαδικασίας σχηματισμού σφραγίδας PDMS από ένα πρότυπο που έχει ανάγλυφη δομή στην επιφάνειά του. [82]

Τα ελαστομερή είναι ιδανικά για αυτή τη μέθοδο, λόγω της ευκολίας επαφής που παρουσιάζουν με τις επιφάνειες (ακόμη και με μη επίπεδες επιφάνειες, στη βαθμίδα των μικρομέτρων) για σχετικά μεγάλες περιοχές επιπλέον, μπορούν εύκολα να αποκολληθούν από το πρότυπο. Πέρα από την ελαστικότητα, το PDMS έχει και άλλες σημαντικές ιδιότητες που το καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο στη λιθογραφία μαλακής ύλης:

- Η επιφάνειά του PDMS εμφανίζει χαμηλή ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης διεπιφανειών και καλή χημική σταθερότητα.
- Το PDMS δεν είναι υδροσκοπικό (δεν διογκώνεται με την υγρασία).
- Η μεμβράνη του είναι ευκόλως διαπερατή από αέρια.
- Έχει καλή θερμική σταθερότητα (τα προπολυμερή του που υπόκεινται σε προτυποποίηση υποβάλλονται σε θερμική κατεργασία).
- Είναι οπτικά διαπερατό κάτω από τα 300nm (στα προπολυμερή προτυποποίησης δημιουργούνται σταυροδεσμοί με έκθεση στο UV).
- Το ελαστομερές είναι ισοτροπικό και ομοιογενές.
- Είναι ανθεκτικό όταν χρησιμοποιείται ως σφραγίδα.
- Οι ιδιότητες της διεπιφάνειας του ελαστομερούς μεταβάλλονται, αλλάζοντας είτε τα προπολυμερή, είτε με κατάλληλη κατεργασία με πλάσμα, που συνοδεύεται με σχηματισμό σιλικόνης SAMs' προσδίδοντας έτσι τις κατάλληλες αλληλεπιδράσεις διεπιφανειών με υλικά που έχουν ευρύ φάσμα ελευθέρων ενεργειών.

Τεχνικές λιθογραφίας μαλακής ύλης: Για τη λιθογραφία αυτή αναπτύχθηκαν πολλές τεχνικές που στην βασική ιδέα μοιάζουν μεταξύ τους και αναφέρονται παρακάτω: η Αποτύπωση μικρο-επαφής (Microcontact printing: μ CP), η Αντιγραφής προτύπου (Replica molding: REM), η Μικρομεταφοράς προτύπου (Microtransfer molding: μ TM), η τεχνική Μικροαποτύπωσης σε κανάλια (Micromolding in capillaries: MIMIC) και η Μικροαποτύπωση υποβοηθούμενη από διαλύτη (Solvent-assisted micromolding: SAMIM για τις οποίες γίνεται μια σύντομη αναφορά παρακάτω.

- Αποτύπωση μικρο-επαφής (Microcontact printing: μ CP): Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιείται ένα ανάγλυφο πρότυπο στην επιφάνεια της σφραγίδας του πολυμερούς (π.χ PDMS), ώστε να σχηματιστούν πρότυπα αυτοδιευθετημένων μονοστρωμάτων πάνω σε επιφάνειες υποστρωμάτων μέσω επαφής τους με τη

σφραγίδα. Η διαφοροποίηση αυτής της τεχνικής από άλλες μεθόδους αποτύπωσης, έγκειται στην παρουσία αυτοδιευθέτησης (self-assembly) για τη σχηματοποίηση μικροπροτύπων και μικροδομών ποικίλων υλικών.

- Μικρομεταφοράς προτύπου (Microtransfer molding: μ TM): Κατά την τεχνική αυτή, γίνεται εφάπλωση ενός λεπτού στρώματος προπολυμερούς σε μια προτυποποιημένη μήτρα πολυμερούς και το πλεονάζον υγρό αφαιρείται μέσω απόξεσης του μέρους του πολυμερούς ή μέσω ροής αζώτου. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μήτρα να γεμίσει με το προπολυμερές. Στη συνέχεια η μήτρα καθίσταται σε επαφή με την επιφάνεια ενός υποστρώματος και το προπολυμερές μετατρέπεται σε στερεό, είτε μέσω έκθεσης της μήτρας σε ακτινοβολία υπεριώδους UV, είτε με θέρμανση και την προσεκτική απομάκρυνση της μήτρας.
- Μικροαποτύπωση σε κανάλια (Micromolding in capillaries: MIMIC): Στη μέθοδο MIMIC, η μήτρα του πολυμερούς τοποθετείται στην επιφάνεια υποστρώματος, ώστε μεταξύ μήτρας και υποστρώματος να σχηματίσει ένα δίκτυο άδειων καναλιών. Ένα προπολυμερές χαμηλού ιξώδους εισάγεται από τα ανοικτά άκρα των καναλιών και τα γεμίζει. Μετά την μετατροπή του προπολυμερούς σε στερεό, η μήτρα του πολυμερούς αφαιρείται εμφανίζοντας προτυποποιημένες μικροδομές πολυμερούς, ενδιαφέρον παρουσιάζουν κανάλια τα οποία έχουν ανοικτά άκρα και γεμίζουν με κάποιο αέριο· το συγκεκριμένο αέριο διαφεύγει μέσω διάχυσης εντός του πολυμερούς.
- Μικροαποτύπωση υποβοηθούμενη από διαλύτη (Solvent-assisted micromolding: SAMIM): Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, σχηματίζονται προτυποποιημένες δομές ενός υλικού χρησιμοποιώντας ένα καλό διαλύτη, ο οποίος μπορεί να διαλύσει ένα υλικό χωρίς να αλλοιώσει τη μήτρα του πολυμερούς. Η μήτρα πολυμερούς διαβρέχεται με το διαλύτη και τίθεται σε επαφή με την επιφάνεια υποστρώματος (τυπικά ένα οργανικό πολυμερές). Ο διαλύτης διαλύει (αλλοιώνει) το λεπτό στρώμα του υποστρώματος και το παραγόμενο ρευστό ή τζελ προτυποποιείται εντός των ανάγλυφων δομών της μήτρας. Όταν ο διαλύτης εξατμιστεί, το ρευστό στερεοποιείται και σχηματίζει προτυποποιημένη δομή συμπληρωματική αυτής της επιφάνειας της μήτρας.
- Φωτοευαίσθητες Σιλικόνες ως Υλικά Λιθογραφίας για την Κατασκευή Πολυμερικών Μικρορευστονικών Διατάξεων. Οι σιλικόνες είναι ελκυστικές για εφαρμογές πολυστρωματικής λιθογραφίας. Η πρώτη χρήση των οργανοπυριτικών πολυμερών και πιο συγκεκριμένα του PDMS σε συστήματα διστρωματικής λιθογραφίας έχει

δημοσιευθεί από την ομάδα του M. Hatzakis στην IBM 41-45 (διστρωματική λιθογραφία = λεπτό φωτοευαίσθητο οργανοπυριτικό υλικό πάνω σε παχύ οργανικό υλικό). Αυτές οι τεχνικές προσφέρουν υψηλή ανάλυση και ευαισθησία, από την απεικόνιση ενός μόνο λεπτού υμενίου ευαίσθητο στην ακτινοβολία και μεταφορά αυτού του σχήματος (pattern) σε ένα υποκείμενο επίπεδο του οργανικού πολυμερικού υμενίου. Ενώ τα συμπολυμερή του PDMS με βινυλικές ομάδες είναι ευαίσθητα στο βαθύ υπεριώδες (DUV), λεπτά υμένια ($< 1 \mu\text{m}$) από PDMS χωρίς βινυλικές ομάδες (alone) είναι ευαίσθητα στα 193 nm, στο VUV και στο e-beam και επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν resist στην διστρωματική λιθογραφία. Οπότε θα ήταν έτσι χρήσιμο να αναπτυχθούν διεργασίες φωτοσχηματοποίησης για παχύτερα υμένια από PDMS, ευαίσθητα στα 254 nm, καθώς και στα 300 - 400 nm ακτινοβολία και να χρησιμοποιηθούν τα υμένια αυτά στην κατασκευή μικρο-ηλεκτρομηχανικών συστημάτων (MEMS) και μικρορευστονικών διατάξεων, ως μια εναλλακτική λύση του διασταυρωμένου με θέρμανση PDMS, δεδομένου ότι πολλά εργαστήρια κατέχουν DUV ή I-line ευθυγραμμιστές μασκών. Ιδανικά, κάποιος θα επιθυμούσε να χρησιμοποιήσει το ίδιο υλικό PDMS και για τη διασταύρωση με θέρμανση και για τη φωτοδιασταύρωση. Πρόσφατα διάφορες εταιρείες πρόσφεραν φωτοευαίσθητα πολυμερικά υλικά που περιέχουν πυρίτιο: οι σιλικόνες WL-5351 και WL-5150 από την εταιρεία Dow Corning για εφαρμογές στην ηλεκτρονική συσκευασία, οι φωτοευαίσθητες ρητίνες Cyclotene από τη εταιρεία Dow Chemical, (προερχόμενες από το μονομερές Benzocyclobutene (BCB)) ως διηλεκτρικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Συνοψίζοντας, με βάση όσα προαναφέρθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορεί να γίνει κατανοητό το εύρος των εφαρμογών των συμπολυμερών στην νανοτεχνολογία. Είναι ιδιαίτερα εντυπωσιακή και ραγδαία η εξέλιξη αυτού του κλάδου και τα αποτελέσματά της καλύπτουν τις προσδοκίες των επιστημόνων που μελετούν τη σύνθεση, τον χαρακτηρισμό και την εφαρμογή των συμπολυμερών κατά συστάδες.

Η επιτυχής σύνθεση των συμπολυμερών και η εξασφάλιση της ομοιογένειάς τους σε σύσταση και μοριακό βάρος αλλά και η δοκιμή σύνθεσης πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικών οδηγεί στην επίτευξη σημαντικών ιδιοτήτων. Η μορφολογική μελέτη των συμπολυμερών, μπορεί να πιστοποιήσει την εξασφάλιση αυτών των ιδιοτήτων όπως μπορεί επίσης να εξηγήσει την συμπεριφορά των συμπολυμερών, γεγονός χρήσιμο για διάφορες εφαρμογές τους. Αξιοσημείωτη είναι και η ικανότητα της αυτό-οργάνωσης η οποία αυξάνει το εύρος των εφαρμογών όπως για παράδειγμα την δημιουργία νανοκαναλιών SiO_2 για χρήση στην νανολιθογραφία.

Τέλος, είναι σαφές πως η μελέτη των εφαρμογών των συμπολυμερών κατά συστάδες στην νανοτεχνολογία δεν τελειώνει εδώ αφού είναι ένας κλάδος που παρουσιάζει συνεχή εξέλιξη. Ως μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να τεθεί η παρασκευή νανοσυρμάτων και περεταίρω εργασία σε ό,τι αφορά τον μετασχηματισμό μικροδομών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αυγερόπουλος, Α.; Σημειώσεις Μαθήματος: «Πολυμερικά Υλικά: Ειδικά Θέματα», Ιωάννινα, 2003. 2 Krickeldorf, H.Z.; Silicon in Polymer Synthesis, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1996.
2. Σμιτζής, Ιωάννης. "Πολυμερή". Αθήνα : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 1994..
3. Παναγιώτου, Κ. "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών". Θεσσαλονίκη : Πήγασος, 2000.
4. Brandrup, J. and Immergut, E.H., eds., Polymer Handbook, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989.
5. • Odian, G. Principles of Polymerization, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
6. • Allcock, H.R.; Lampe, F.W. Contemporary Polymer Chemistry, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.
7. • Rempp, P.; Merrill, E.W. Polymer Synthesis, 2nd ed., Huthig & Wepf, Basel, 1991.
8. • Hiemenz, P.C. Polymer Chemistry: The Basic Concepts, Marcel Dekker, NY, 1984.
9. • Cowie, L.M.G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, 2nd ed., Chapman & Hall, Padstow, Cornwall, UK, 1998.
11. Britannica. Britannica-online encyclopedia. www.britannica.com. [Ηλεκτρονικό] <http://www.britannica.com/>.
12. Sigma-Aldrich. Sigma-Aldrich. www.sigmaaldrich.com. [Ηλεκτρονικό]
13. Polymer and Biomaterials Chemistry Laboratories. Polymer and Biomaterials Chemistry Laboratories. www.biopolymer.group.she.ac.uk. [Ηλεκτρονικό]
14. Jr, Simon C. G. "Imaging cells on polymer spherulites". Journal of Microscopy. 2004, Τόμ. part 2, 216, σσ. 153-155.
15. Web, Chemistry Education-World Wide. Chemistry Education-World Wide Web. chemisrty2.csudh.edu. [Ηλεκτρονικό] chemisrty2.csudh.edu.
16. <http://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM128/%CE%A3%CE%97%CE%9C%CE%95%CE%99%CE%A9%CE%A3%CE%95%CE%99%CE%A3%20%CE%95%CE%A0%CE%99%CE%A3%CE%A4%CE%97%CE%9C%CE%97%CE>

- E%A3%20%CE%A0%CE%9F%CE%9B%CE%A5%CE%9C%CE%95%CE%A1%CE%A9%CE%9D.pdf
17. http://www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Technologia_Polymerwn_I.pdf
 18. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A3_Polimeri_Polimerismos.pdf
 19. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3211..
 20. HadjichristidiBlockCopolymers, 2003, Springer
 21. Eschwey, H.; Burchard, W.; *Polymer*, 1975, *16*, 180.
 22. Tsitsillianis, C.; Chaumond, P., Rempp, P.; *Makrom. Chem.*, 1990, *191*, 2319. \
 23. Tsitsillianis, C.; Graff, S., Remp P.; *Eur. Polym. J.*, 1991, *27*, 243.
 24. Quirk, R. P.; Yoo, T.; Lee, B.; J. M., S.; *Pure Appl. Chem.*, 1994, *A31*, 911
 25. Morton, M.; Helminiak, T. E.; Gadkary, S. D.; Bueche, F.; *J. Polym. Sci.*, 1962, *57*, 471.
 26. Iatrou, H.; Siakali-Kioulafa, E.; Hadjichristidis, N.; Roovers, J.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1995, *33*, 1925.
 27. Tselikas, Y.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, 1997, *30*, 1518.
 28. Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, 1992, *25*, 4649.
 29. Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, 1993, *26*, 2479.
 30. Roovers, J.; Toporowski, P.; *Macromolecules*, 1981, *14*, 1174.
 31. Iatrou, H.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N.; *Macromolecules*, 1994, *27*, 6232.
 32. *Macromolecules*, 1996, *29*, 6076
 33. Α.Αυγερόπουλος, Σημειώσεις μαθήματος «Πολυμερικά και Συναφή Υλικά Ελεγχόμενης Μορφολογίας» (Avgeropoulos, Science 1999)
 34. Hong, K; Wan, Y.; Mays, J. W; *Macromolecules*, 2001, *34*, 2482.
 35. Fler, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. In *Polymers at interfaces*. Eds.; Chapman & Hall: Bristol, 1993.
 36. Advincula, Rigoberto C., Brittain, William J., Caster, Kenneth C., Rühle, Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications. Eds.; Willey, 2004
 37. Napper DH. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London: Academic Press, 1983

38. Lyklema J., *Fundamentals of Interface and Colloid Science* vol. 2, Academic Press 1995
39. Milner S. T., *Science* 1991, 251, 905.
40. Anastasiadis, S. H.; Retsos, H.; Pispas, S.; Hadjichristidis, N.; Neophytides, S. *Macromolecules* 36, 1994-1999 (2003)
41. Imanishi Y., Ito Y., *Pure & Appl. Chem.* 1995, 67, 2015.
42. Santer S., Ruhe J., *Polymer* 2004, 45, 8279
43. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* 2000, 25, 677.
44. Likos C., *Phys. Rep.* 2001 348, 267-439.
45. Napper DH. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*. London: Academic Press, 1983
46. Grest G.S., Fetters L. J., Huang J.S., Richter D., *Adv. Chem. Phys.* XCIV 1996, 67
47. Vlassopoulos D., Fytas G., Pakula T., Roovers J., *J. Phys: Condens. Matter.* 2001, 13, R855-R876.
48. Hadjichristidis N., Pispas S., Pitsikalis M., *Prog. Polym. Sci.* 1999, 24, 875-915.
49. Roovers J., Zhou L.-J., Toporowski P. M., van der Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* 1993 26, 4324
50. Daoud, M.; Cotton, J. P. J. *Physique* 1982 43, 531
51. Birshstein T. M., Zhulina E. B., *Polymer* 1984 25, 1453
52. Kyosung Koo, Hyungju Ahn, Sang-Woo Kim, Du Yeol Ryu and Thomas P. Russell, « Directed self-assembly of block copolymers in the extreme: guiding microdomains from the small to the large », *Soft Matter*, 2013, 9, 9059–9071 | 9061
53. Chia-Cheng Chao, Rong-Ming Ho, Prokopios Georgopoulos, Apostolos Avgeropoulos and Edwin L. Thomas, « Silicon oxy carbide nanorings from polystyrene-b-polydimethylsiloxane diblock copolymer thin films » *Soft Matter*, 2010, 6, 3582–3587 | 3583
54. Christophe Sinturel, Marylène Vayer, Michael Morris, and Marc A. Hillmyer, «Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films», *Macromolecules* 2013, 46, 5399–5415
55. Chia-Cheng Chao, Tzu-Chung Wang, Rong-Ming Ho, Prokopios Georgopoulos, Apostolos Avgeropoulos, and Edwin L. Thomas, «Robust Block Copolymer Mask for Nanopatterning Polymer Films», *AcsNANO*, Vol 4, No. 4, 2088–2094, 2010 | 2091

56. Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films Christophe Sinturel, Marylène Vayer, Michael Morris, and Marc A. Hillmyer
57. Dipu Borah , Sozaraj Rasappa, Mathieu Salaun, Marc Zellsman, Olivier Lorret ,George Lontos , Konstantinos Ntetsikas , Apostolos Avgeropoulos , and Michael A. Morris, «Soft Graphoepitaxy for Large Area Directed Self-Assembly of Polystyrene- block Poly(dimethylsiloxane) Block Copolymer on Nanopatterned POSS Substrates Fabricated by Nanoimprint Lithography», *Adv. Funct. Mater.* 2015, 25, 3425–3432
58. "DPN - Northwestern - Intro". Northwestern University. Retrieved 7 May 2013. Nazrin K., M. Khairudin, T. P. Lee, Ooi S. G. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9, 320
59. Hanqiong Hu, Manesh Gopinadhan† and Chinedum O. Osuji: «Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter» *Soft Matter*, 2014, 10, 3867–3889 | 3867
60. M. Gopinadhan, P. W. Majewski, Y. Choo and C. O. Osuji, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110, 078301.
61. M. Gopinadhan, P. W. Majewski and C. O. Osuji, *Macromolecules*, 2010, 43, 3286–3293.
62. P. W. Majewski, M. Gopinadhan, W.-S. Jang, J. L. Lutkenhaus and C. O. Osuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 17516–17522.
63. H. Tran, M. Gopinadhan, P. W. Majewski, R. Shade, V. Steffes, C. Osuji and L. M. Campos, *ACS Nano*, 2013, 7, 5514–5521.
64. B. Xu, R. Piñol, M. Nono-Djamen, S. Pensec, P. Keller, P.-A. Albouy, D. Lévy and M.-H. Li, *Faraday Discuss.*, 2009, 143, 235–250.
65. I. W. Hamley, V. Castelletto, Z. B. Lu, C. T. Imrie, T. Itoh and M. Al-Hussein, *Macromolecules*, 2004, 37, 4798–4807.
66. B. McCulloch, G. Portale, W. Bras, J. A. Pople, A. Hexemer and R. A. Segalman, *Macromolecules*, 2013, 46, 4462–4471.
67. T. Grigorova, S. Pispas, N. Hadjichristidis and T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules*, 2005, 38, 7430–7433.
68. K. W. Gotrik, A. F. Hannon, J. G. Son, B. Keller, A. Alexander-Katz and C. A. Ross, *ACS Nano*, 2012, 6, 8052–8059.

69. J. X. Weiyin Gu, J.-K. Kim, S. W. Hong, X. Wei, X. Yang, Y. Kim Lee, S. David Kuo, S. Xiao and T. P. Russell, *Adv.Mater.*, 2013, 25, 3677–3682.
70. J. N. L. Albert, W. S. Young, R. L. Lewis, T. D. Bogart, J. R. Smith and T. H. Epps, *ACS Nano*, 2012, 6, 459–466.
71. C. Park, C. De Rosa and E. L. Thomas, *Macromolecules*, 2001, 34, 2602–2606.
72. M. Brinkmann and J. C. Wittmann, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 860–863.
73. J. K. Yang, Y. S. Jung, J.-B. Chang, R. Mickiewicz, A. Alexander-Katz, C. Ross and K.K. Berggren, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, 5, 256–260.
74. Rossto ACSNano, 2012
75. <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/09/blog-post.html>
76. I. Bitá, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas and K. K. Berggren, *Science*, 2008, 321, 939–943
77. C. B. Tang, A. Tracz, M. Kruk, R. Zhang, D. M. Smilgies, K. Matyjaszewski and T. Kowalewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6918–6919.
78. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanotechnology>
79. http://en.wikipedia.org/wiki/Reactive_ion_etching
80. http://utdallas.edu/research/cleanroom/documents/eRIE_Etch_Tool.pdf
81. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *Science*, 1997, 276, 1401.
82. Harrison, C.; Park, M.; Chaikin, P.M.; Register, R.A.; Adamson, D.H.; *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1996, 16, 544.
83. Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G.A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C.T.; Tuominen, M.T.; Russell, T.P.; *Science*, 2000, 290, 2126.
84. Kim, H.-C.; Jia, X.; Stafford, C.M.; Ha Kim, D.; McCarthy T.J., Tuominen, M.; Hawker, C.J.; Russell, T.P.; *Adv Mater*, 2001, 13, 795
85. Choi, P.; Fu, P.-F.; Guo, L.J.; *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 65
86. BiomemsforDiagnostics, Σανούδος-Δραμαλιώτης Βασίλειος, EMBIOMHXANIKH - BIOĪATPIKH TEXNOΛOΓIA
87. N. Giordano, J-T Cheng, “Microfluid mechanics: progress and opportunities”, *J.Phys.: Condens. Matter*, (13), R271-R295, 2001.

88. R.Ruhmann, K. Pfeiffer, M. Falenski, F. Reuther, R. Engelke and G. Grützner, "SU-8 a high performance material for MEMS applications", POLYMERS IN MEMS, pp. 45-46, 2002
89. J. Cooper Mc Donald, D.C. Anderson, D. T. Chiu, H. Wu, O.J.A. Schueller, G.M. Whitesides, "Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)", Electrophoresis, (21), pp.27-40, 2000.
90. J.A. Rogers, R.G. Nuzzo, "Recent progress in Soft Lithography", Materials today, 8(2), pp. 50-56, 2005.