

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΡΑΓΓΟΥ ΣΟΦΙΑ  
ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΣΗ, ΜΟΡΙΑΚΟΣ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΣ  
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΗ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ  
ΤΡΙΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΓΑΛΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΒΑΡΩΝ  
(ΜΙΚΤΟΚΛΩΝΑ – ΔΕΝΔΡΙΜΕΡΗ)

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2009

## ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής (επιβλέπων Καθηγητής)

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής

## ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Αναστασιάδης Σπυρίδων, Καθηγητής.....



Φλούδας Γεώργιος, Καθηγητής.....



Χατζηχρηστίδης Νικόλαος, Καθηγητής.....



Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής.....



Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής.....



Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής.....



Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής.....



## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Απόστολο Αυγερόπουλο του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης των Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την αμέριστη βοήθεια, καθοδήγηση και συμπαράσταση, και ιδιαίτερα για τη δυνατότητα που μου έδωσε να επισκεφτώ και να ολοκληρώσω μέρος της διατριβής σε αξιόλογα Πανεπιστήμια και Ινστιτούτα του Εξωτερικού. Τον ευχαριστώ για την ενθάρρυνση κατά τη διάρκεια επισκέψεων στο εξωτερικό και την επίβλεψή μου από μέρους του, ακόμη και κατά τη διαμονή μου σε διαφορετικά εργαστήρια. Επίσης τον ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας και των πρωτοβουλιών που μου επέτρεψε να αναπτύξω στη διάρκεια παραμονής μου στο εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Θα ήθελα επιπλέον να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Edwin Thomas και Πρόεδρο του Τμήματος Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών (Department of Materials Science and Engineering) του Τεχνολογικού Ινστιτούτου της Μασαχουσέτης (Massachusetts Institute of Technology), για την τετράμηνη συνολικά φιλοξενία στην ομάδα του, το ενδιαφέρον και τις χρήσιμες συμβουλές του κατά την διάρκεια πειραμάτων Θερμικής Ανάλυσης, Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας (TEM) και Σκέδασης Ακτίνων  $-X$  (SAXS) που πραγματοποιήθηκαν στο Τμήμα Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών, και στο Ινστιτούτο Στρατιωτικών Νανοτεχνολογιών του Τεχνολογικού Ινστιτούτου της Μασαχουσέτης. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τους φοιτητές και το ερευνητικό προσωπικό του Τμήματος Επιστήμης και Μηχανικής Υλικών, και ιδιαίτερα τους Sharlott Stewart Sloan, Jonathan Singer, Yin Fan, Amy Tatem, Steve Kooi, Yong Yang και Patric Boisvert για τις διευκολύνσεις και την παροχή οποιασδήποτε βοήθειας χρειάστηκα κατά τη διαμονή μου στο Ίδρυμα αυτό.

Περαιτέρω θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Υλικών κ. Μπέλτσιο Κωνσταντίνο και στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Υλικών κ. Γουρνή Δημήτριο που με τίμησαν με τη συμμετοχή τους στην τριμελή συμβουλευτική μου επιτροπή ως υποψήφια διδάκτορας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Καθηγητή κ. Νίκο Χατζηχρηστίδη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, για τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια συνεδρίου όταν ξεκινούσα την προσπάθεια αυτή, την παρακολούθηση της δουλειάς μου και της διακριτικής διόρθωσης λανθασμένων επιλογών και καθώς και το ότι αποτελεί μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πάρα πολύ τον Καθηγητή κ. Σπύρο Αναστασιάδη του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και τον Καθηγητή κ. Γεώργιο Φλούδα του

Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που αποτελούν μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για το ενδιαφέρον και την υποστήριξη του, τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Ζαφειρόπουλο, καθώς και για την φιλοξενία του στο Ινστιτούτο Έρευνας Πολυμερών (Leibnitz Institute for Polymer Research) στη Δρέσδη συμπληρώνοντας την επταμελή εξεταστική επιτροπή. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Manfred Stamm, για την αποδοχή του να επισκεφτώ το IPF

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους συναδέλφους μου στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών, Πολιτάκο Νικόλαο, Γεωργίου Νικόλαο, Γρανά Ευτυχία, Γεωργοπάνο Προκόπη, Μισιχρόνη Κωνσταντίνο, Ευαγγέλου Γεωργία, Ντάρα Χρήστο, Ζάψα Γεώργιο, Κωνσταντίνου Μάριο και Μοσχόβα Δημήτριο και τους υπόλοιπους μεταπτυχιακούς φοιτητές για την βοήθεια και το ευχάριστο κλίμα.

Τέλος θα ήθελα να εκφράσω την βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου για την ηθική και οικονομική υποστήριξη στην οικογένειά μου, η οποία, βρισκόταν πάντα δίπλα μου κατανοώντας τις ανησυχίες μου και επιβραβεύοντας τις προσπάθειές μου σε όλη τη διάρκεια της πορείας μου έως και σήμερα.



## Περιεχόμενα

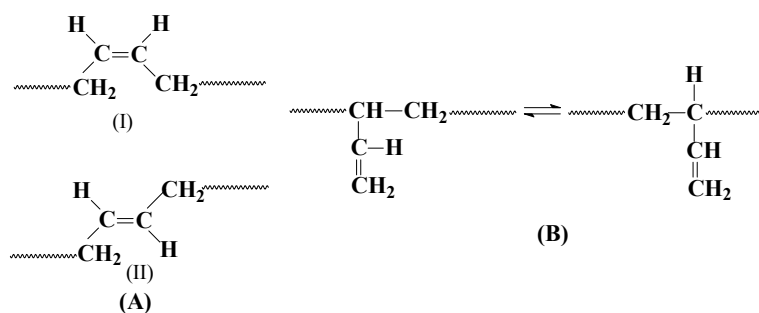
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	1
Εισαγωγή.....	1
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	9
Θεωρητικό Μέρος.....	9
2.1. Ανιοντικός Πολυμερισμός.....	9
2.2. Δενδριτικά Πολυμερή.....	14
2.2.1. Αποκλίνουσα Μέθοδος Σύνθεσης.....	16
2.2.2. Συγκλίνουσα Μέθοδος Σύνθεσης.....	17
2.2.3. Εφαρμογές Δενδριμερών.....	18
2.3. Σύνθεση Δενδριτικών Πολυμερών.....	19
2.4. Μικροφασικός Διαχωρισμός.....	28
2.4.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων σε Μίγμα δύο Ομοπολυμερών.....	28
2.4.2. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Δισυσταδικών Γραμμικών Συμμετρικών Συμπολυμερών.....	29
2.4.3. Όρια Ισχυρού και Ασθενούς Διαχωρισμού.....	33
2.4.3.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL).....	33
2.4.3.2. Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL).....	36
2.4.4. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών.....	37
2.4.5. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Μικτόκλωνων Αστεροειδών Τριπολυμερών.....	38
2.5. Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών σε Διάλυμα.....	50
2.5.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC).....	50
2.5.2. Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων (V).....	55
2.5.2.1. Προσδιορισμός του Μοριακού Βάρους από το Εσωτερικό Ιξώδες.....	58
2.5.2.2. Προσδιορισμός της Γυροσκοπικής Ακτίνας από το $[\eta]$ και το $M_w$ .....	60
2.5.3. Φασματοσκοπία Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).....	65
2.6. Χαρακτηρισμός με Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης.....	68
2.6.1. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).....	69
2.6.2. Θερμοβαρυντομετρική Ανάλυση (TGA).....	72
2.7. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών σε Στερεά Κατάσταση.....	74
2.7.1. Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS).....	74
2.7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διαπερατότητας (TEM).....	78
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	89
Πειραματικό Μέρος.....	89
3.1. Τεχνική Υψηλού Κενού.....	89

3.2. Καθαρισμός Διαλυτών .....	91
3.3. Καθαρισμός Μονομερών .....	92
3.4. Καθαρισμός Αντιδραστηρίων .....	93
3.5. Αραίωση Απαρχητή .....	94
3.6. Παρασκευή αντιδραστηρίου σύζευξης.....	94
3.7.Σύνθεση Τριπολυμερών .....	96
3.7.1 Σύνθεση Συμμετρικών Δενδριτικών Τριπολυμερών .....	98
3.7.2. Σύνθεση Ασύμμετρων Δενδριτικών Τριπολυμερών .....	104
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4</b> .....	118
Αποτελέσματα .....	118
4.1. Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού .....	118
4.1.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός Συμμετρικών ως προς τον Πυρήνα Δενδριτικών Τριπολυμερών Δεύτερης Γενεάς .....	119
4.1.2. Μοριακός Χαρακτηρισμός Ασύμμετρων ως προς τον Πυρήνα Δενδριτικών Τριπολυμερών Δεύτερης Γενεάς .....	135
4.2. Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων .....	147
4.3. Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης .....	159
4.4. Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού .....	176
<b>ΚΑΦΑΛΑΙΟ 5</b> .....	223
Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι .....	223
5.1. Συμπεράσματα.....	223
5.2. Μελλοντικοί Στόχοι.....	227
Βιβλιογραφία .....	232
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	236
<b>ABSTRACT</b> .....	238

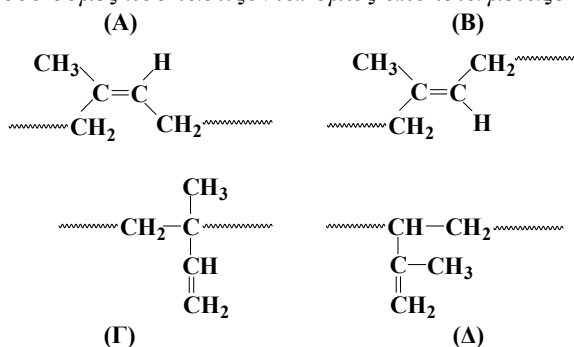
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

Στα τριπολυμερή που έχουν δύο συστάδες διενίων, [πολυ(βουταδιένιο) και πολυ(ισοπρένιο)] θα πρέπει να ληφθεί υπόψη το είδος και τα στερεοϊσομερή αυτών εφόσον η μικροδομή ή γεωμετρική ισομέρεια επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την παράμετρο αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφορετικών τμημάτων. Οι πιθανές μικροδομές της συστάδας του PB είναι 1,4-cis, 1,4-trans, και 1,2-. Αν η σύνθεση του PB γίνεται σε άπολο περιβάλλον η τελική μικροδομή είναι κυρίως 1,4- (92 %κ.β. 1,4- και 8 %κ.β. 1,2-). Στην περίπτωση του PI, λόγω της μεθυλομάδας, περισσότερες μικροδομές είναι πιθανές: cis 1,4-, trans 1,4-, 3,4 και 1,2-. Όταν ο διαλύτης είναι μη πολικός η τελική μικροδομή του PI είναι 90 %κ.β. 1,4- (70% cis και 20% trans) και 10 %κ.β. 3,4-. Οι μικροδομές –γεωμετρικές ισομέρειες, των δύο διενίων αναπαριστώνται σχηματικά στο Σχήμα 1.1.



**Σχήμα 1.1.α:** Μικροδομές PB. (A): (I) cis-1,4 μικροδομή, (II) trans-1,4 μικροδομή και (B) -1,2 μικροδομή (απεικονίζονται δύο δομές που ταυτίζονται όμως απόλυτα μεταξύ τους).

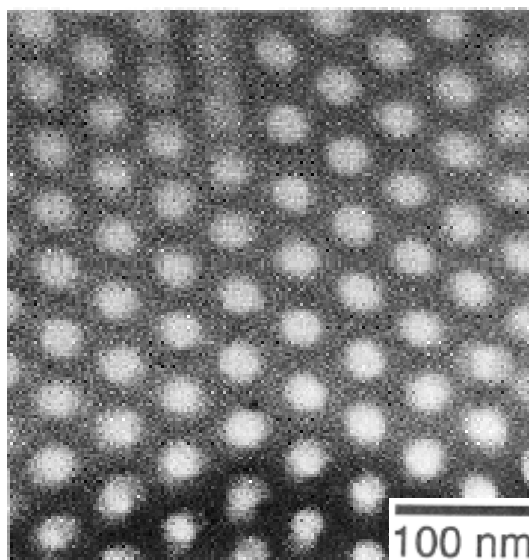


**Σχήμα 1.1.β:** Μικροδομές PI. (A): cis -1,4 μικροδομή, (B): trans -1,4 μικροδομή, (Γ): -1,2 μικροδομή και (Δ) -3,4 μικροδομή.

Υπάρχουν τέσσερις δυνατοί συνδυασμοί για τις μικροδομές PB και PI και είναι: PB/PI: 1,4-/1,4-, 1,2-/1,4-, 1,2-/υψηλή σε 3,4-, και 1,4-/υψηλή σε 3,4-, μικροδομή. Όταν η 3,4-μικροδομή του PI αυξάνεται σημαντικά (~50-60%) τότε η 1,2-μικροδομή αυξάνει επίσης (15-25%). Οι τρεις πρώτοι συνδυασμοί ζευγαριών των πολυδιενίων που προαναφέρθηκαν έχουν ήδη μελετηθεί και οι παράμετροι αλληλεπίδρασης έχουν βρεθεί ιδιαίτερα μικρές με

αποτέλεσμα αυτά να αναμιγνύονται, είτε πρόκειται για συμπολυμερή είτε πρόκειται για μείγματα των πολυδιενίων με τυπικά μοριακά βάρη. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις συστάδες για 1,4- πολυ(βουταδιένιο) και κυρίως cis-1,4- πολυ(ισοπρένιο) με ένα ή και τα δύο ομοπολυμερή έχουν ερευνηθεί. Οι Cohen και Wilfong υπολόγισαν την διαφορά διαλυτότητας των συστάδων των συμπολυμερή 1,4-PI/1,4-PB και 1,4-PI/1,2-PB αναφέροντας ότι είναι πολύ χαμηλές 0,081 και 0,048 αντίστοιχα <sup>1,2</sup>.

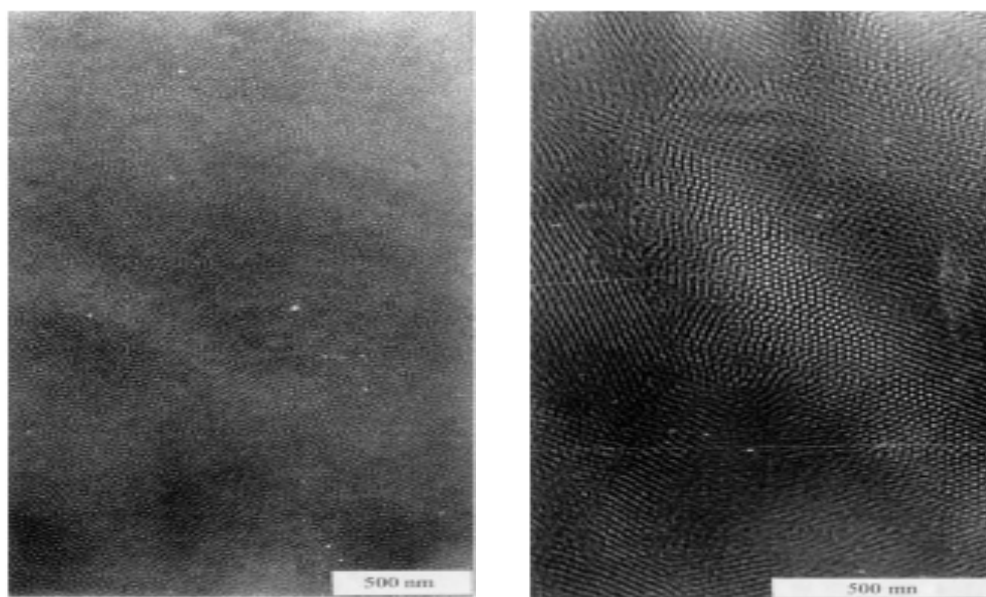
Γραμμικά και μη γραμμικά τριπολυμερή στυρενίου - διενίων [πολυστυρένιο – πολυ(ισοπρένιο) – πολυ(βουταδιένιο)] έχουν μελετηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Αρχικά οι Ιατρού, Χατζηχηρηστίδης και συνεργάτες<sup>3,4</sup> μελέτησαν το μη γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές ISB με μικροδομή PI 10% 3,4, 70% cis 1,4 και 20% trans 1,4, και μικροδομή PB ~92% 1,4-. Αποδείχτηκε τόσο κατά τον μοριακό όσο και κατά τον μορφολογικό χαρακτηρισμό ότι αυτό το υλικό συμπεριφέρεται ως αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου A<sub>2</sub>B. Τα PI και PB αναμιγνύονται πλήρως και η προκύπτουσα μορφολογία είναι κύλινδροι πολυστυρενίου σε υπόστρωμα του μείγματος των πολυδιενίων όταν λάβει χώρα ελεγχόμενος χρωματισμός με τετροξείδιο του οσμίου (OsO<sub>4</sub>) που εκλεκτικά χρωματίζει σκούρες τις πολυδιενικές συστάδες. Ταυτόχρονα η πολυπλοκότητα της αρχιτεκτονικής επηρεάζει σημαντικά την μορφολογία αφού από την αναμενόμενη μορφολογία των εναλλασσόμενων φύλλων προκύπτουν κύλινδροι λόγω της έντονης καμπύλωσης προς το συστατικό με τη μεγαλύτερη αναλογία (Σχήμα 1.2)<sup>5</sup>.



**Σχήμα 1.2:** Μικρογράφημα TEM στο οποίο απεικονίζονται οι κύλινδροι του PS στην μήτρα των αναμειγμένων πολυδιενίων<sup>4</sup>.

Επίσης, γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή στυρενίου-διενίων [πολυ(1,4-ισοπρένιο) – b – πολυ(1,2-βουταδιένιο) – b – πολυστυρένιο] μελέτησε ο Neumann και συνεργάτες<sup>6</sup>, οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα τριπολυμερή αυτού του τύπου συμπεριφέρονται ως αναμειγνυόμενες συστάδες πολυ(1,4-ισοπρένιο) / πολυ(1,2-

βουταδιενίου) οι οποίες διαχωρίζονται από το πολυστυρένιο. Επίσης με την βοήθεια της μελέτης θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης μέσω DSC (Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης), βρέθηκε ότι οι θερμοκρασίες των δύο φάσεων διαφοροποιούνται, κάτι που σημαίνει ότι το πολυστυρένιο αναμιγνύεται μερικώς και αυτό με την φάση των πολυδιενίων, με αποτέλεσμα το σύστημα να μην διαχωρίζεται πλήρως. Η μορφολογική μελέτη υπέδειξε ότι το PS δημιουργεί σφαίρες είτε εξαγωνικά διατεταγμένους κυλίνδρους στο υπόστρωμα των πολυδιενίων ανάλογα με το κλάσμα όγκου. Άρα διαπιστώνεται ότι τα τριπολυμερή συμπεριφέρονται ως συμπολυμερή του τύπου A-b-B (στυρενίου-διενίου) (Σχήμα 1.3).



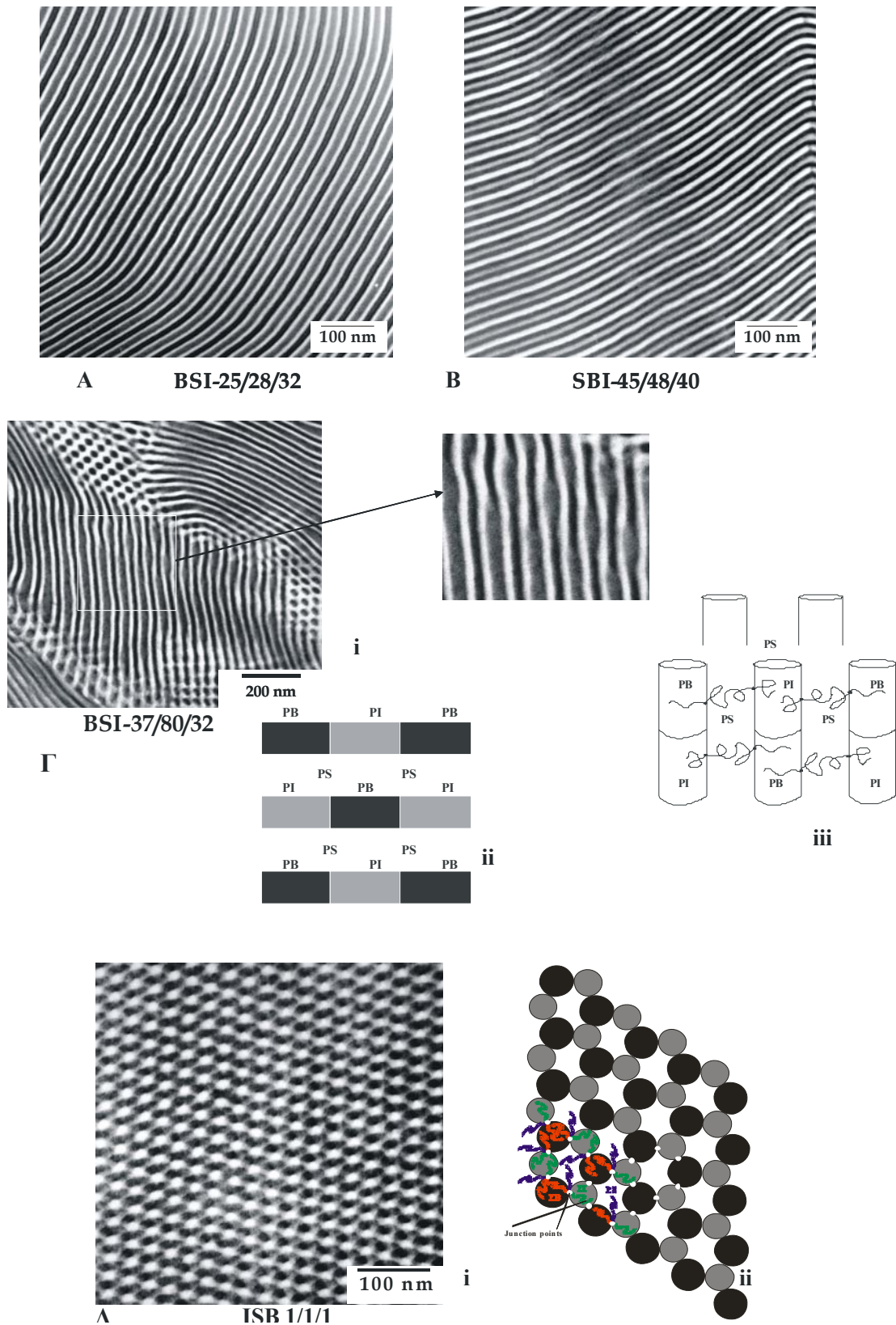
**Σχήμα 1.3:** Συμπολυμερή του τύπου IBS έδειξαν πλήρη αναμιξιμότητα των πολυδιενίων στα μικρογραφήματα TEM. Οι μαύρες περιοχές στις φωτογραφίες TEM αντιστοιχούν στην αναμειγμένη φάση των διενίων ενώ οι ανοιχτόχρωμες στη συστάδα του PS. Στο μικρογράφημα A απεικονίζονται σφαίρες του PS στη μήτρα των πολυδιενίων και στο B κύλινδροι του PS στη μήτρα των πολυδιενίων<sup>6</sup>.

Μελέτες σε γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή που αποτελούνται από δύο πολυδιένια [πολυ(ισοπρένιο) και πολυ(βουταδιένιο)] οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι ο μικροφασικός διαχωρισμός των διενίων είναι δύσκολος<sup>6</sup>. Η αναμιξιμότητα των διενίων αποδόθηκε στην χαμηλή τιμή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης Flory-Huggins και τις παραπλήσιες τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας.

Αντίθετα μικροφασικός διαχωρισμός πολυδιενίων έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία για την περίπτωση γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών τύπου πολυβουταδιενίου (μικροδομής 92% κ.β. 1,4- και 8% 1,2-), πολυστυρενίου και πολυ(ισοπρενίου) (μικροδομής 53% κ.β. 3,4-, 14% κ.β. 1,2- και 33% 1,4-)<sup>7</sup>. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο διαδοχικής προσθήκης μονομερών που οδήγησε σε πρότυπα γραμμικά τριπολυμερή χαμηλής πολυδιασποράς, τα οποία τόσο στον μοριακό όσο και στον μορφολογικό χαρακτηρισμό έδειξαν ότι πρόκειται όντως για πολύ καλά οργανωμένα υλικά που παρουσιάζουν τρεις

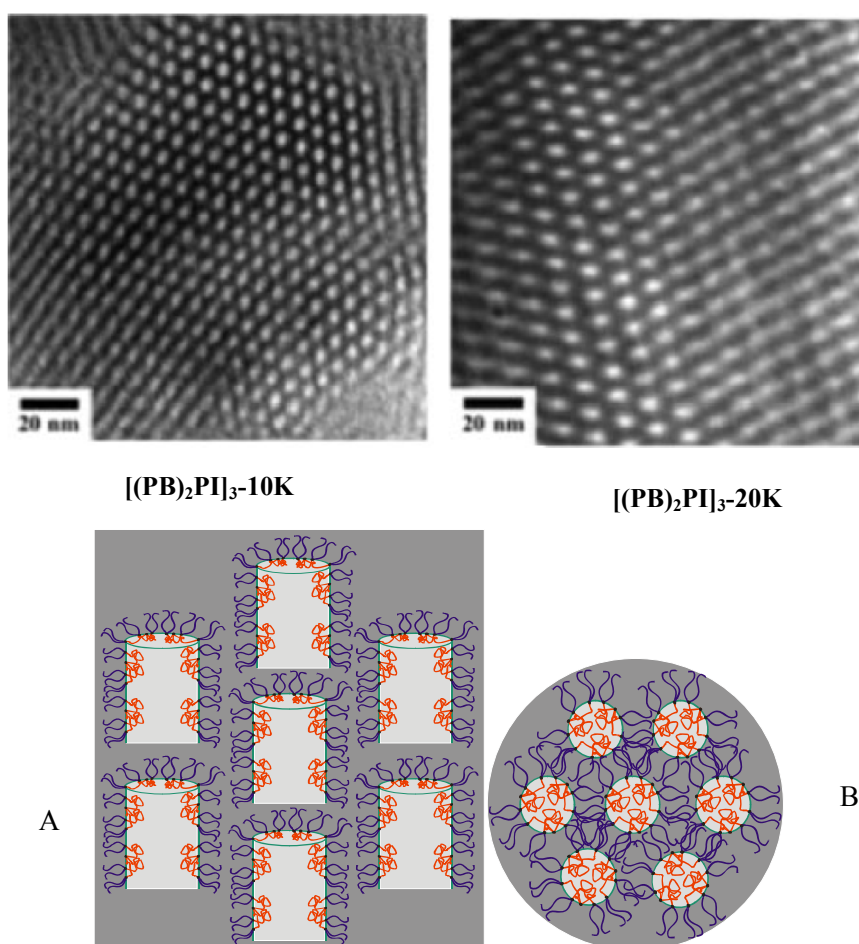
διαφορετικές μικροφάσεις. Αυτό οφείλεται στο ότι η αυξημένη περιεκτικότητα σε μικροδομή 3,4- στο πολυ(ισοπρένιο) αυξάνει την παράμετρο Flory-Huggins μεταξύ των PB και PI, και οδηγεί σε ένα καλά διαχωρισμένο σύστημα και όχι σε ένα σύστημα όπου παρατηρείται ανάμιξη τους. Το σημαντικότερο γεγονός στην μελέτη αυτή είναι ότι η αλλαγή αλληλουχίας των συστάδων δεν άλλαξε την φυλλοειδή μορφολογία (τριών φάσεων – τεσσάρων φύλλων) που προέκυψε όπως είχε θεωρητικά προβλεφθεί οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για δομή ισορροπίας (Σχήμα 1.4 A και B). Τέλος βρέθηκε μία νέα μορφολογία σε γραμμικό τριπολυμερές τύπου BSI (με στυρένιο σε μεγαλύτερο κλάσμα όγκου σε σχέση με τα διένια), η οποία είναι κυλινδρική με τα PB και PI να εναλλάσσονται στο εσωτερικό του κυλίνδρου και το PS να αποτελεί το υπόστρωμα ( Σχήμα 1.4Γi). Για την καλύτερη κατανόηση της μορφολογίας αυτής δίνεται η σχηματική αναπαράσταση της κάθετης και της αξονικής προβολής των κυλίνδρων στα Σχήματα 1.4Γii και 1.4Γiii.

Πρόσφατα συντέθηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό και κατόπιν μελετήθηκαν μορφολογικά μικτόκλινα αστεροειδή τριπολυμερή του τύπου ABC<sup>8,9</sup> όπου A: πολυστυρένιο (PS), B: πολυ(ισοπρένιο) υψηλής περιεκτικότητας σε 3,4 μικροδομή (~60%) (PI<sub>3,4</sub>) και C: πολυ(βουταδιένιο) μικροδομής 1,4 (~92%). Παρατηρήθηκαν δύο νέες μορφολογίες ισορροπίας, οι οποίες δεν είχαν παρατηρηθεί ποτέ πριν για τα μικτόκλινα αστεροειδή τριπολυμερή. Ο μορφολογικός έλεγχος έδειξε ότι προκύπτει τριφασικό σύστημα με τα συστατικά πολύ καλά διαχωρισμένα μεταξύ τους. Πρέπει να επισημανθεί ότι οι προγενέστερες θεωρητικές μελέτες συμφωνούν με τα αποτελέσματα τα οποία εξάχθηκαν<sup>10,11</sup>. Το μικρογράφημα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης και η σχηματική αναπαράσταση της μίας εκ των δύο μορφολογιών απεικονίζονται στο Σχήμα 1.4Δ i και ii αντίστοιχα. Διακρίνονται τρεις διαφορετικές αποχρώσεις οι οποίες αντιστοιχούν στις τρεις μικροπεριοχές και συγκεκριμένα PS: άσπρη, PI<sub>3,4</sub>: γκρι, PB: μαύρη, εφόσον ο χρωματισμός των λεπτών υμενίων πραγματοποιηθεί ελεγχόμενα σε υδατικό διάλυμα OsO<sub>4</sub>.



**Σχήμα 1.4:** Μικρογραφήματα TEM των γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών [BSI-25/28/32 (A), SBI-45/48/40 και (B) BSI-37/80/32 (Γ)] και του μικτόκλωνου αστεροειδούς τριπολυμερούς [ISB-1/1/1(Δ)]. Παράλληλα απεικονίζεται η διεύθυνση των πολυμερικών συστάδων σχηματικά για κάποιες από τις μορφολογίες αυτές (Γii, Γiii, και Δii).

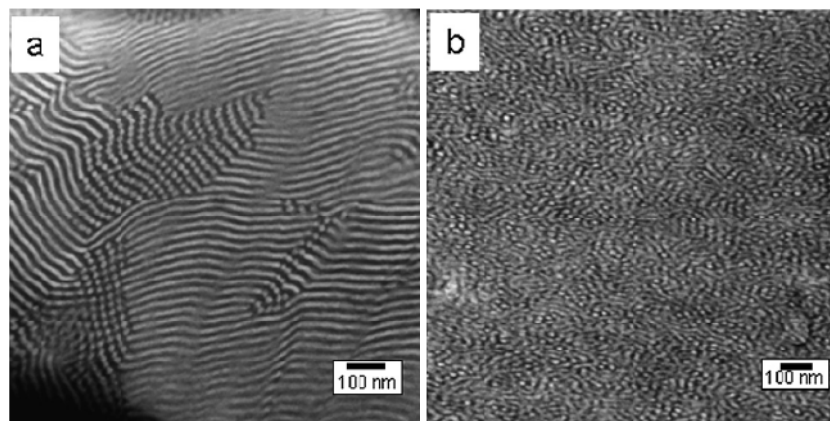
Μέχρι σήμερα δεν έχει αναφερθεί ολοκληρωμένη μελέτη (μοριακός και μορφολογικός) δενδριτικών τριπολυμερών<sup>12</sup>. Μορφολογικός χαρακτηρισμός δενδριτικών συμπολυμερών του τύπου  $[(PB)_2PI]_3$  έχει αναφερθεί για την περίπτωση δενδριτικών συμπολυμερών, μελέτη κατά την οποία αποδείχθηκε ο μικροφασικός διαχωρισμός συμπολυμερών αποτελούμενων από 100% συστάδες PB και PI συγκεκριμένης γεωμετρικής ισομέρειας ή μικροδομής. Η μορφολογία που παρατηρήθηκε μετά από πειράματα με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης(TEM), είναι κύλινδροι εξαγωνικής διάταξης του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στην μήτρα του 2<sup>ου</sup> συστατικού. Οι κύλινδροι αποτελούνται από τις πολυμερικές αλυσίδες της 1<sup>ης</sup> γενεάς (συστατικό με μικρότερο κλάσμα όγκου) σε υπόστρωμα από τις πολυμερικές αλυσίδες της 2<sup>ης</sup> γενεάς (συστατικό με μεγαλύτερο κλάσμα όγκου). Τα μικρογραφήματα TEM και σχηματικής αναπαράστασης παρατίθενται στο Σχήμα 1.5.



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική αναπαράσταση των κυλίνδρων του  $PI_{3,4}$  εξαγωνικής διάταξης (γκρι περιοχές) σε υπόστρωμα PB (σκούρο γκρι περιοχές). Δίνονται δύο όψεις της μορφολογίας η κάθετη (A), η αξονική (B). Μικρογραφήματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης που απεικονίζουν την μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων του  $PI_{3,4}$  στην μήτρα του  $PB_{1,4}$  για δενδριτικά συμπολυμερή  $[(PB)_2PI]_3$  με μοριακό βάρος κλάδου 10.000g/mol και 20.000 g/mol αντίστοιχα όταν έχει γίνει ελεγχόμενη βαφή με  $OsO_4$ <sup>13</sup>.



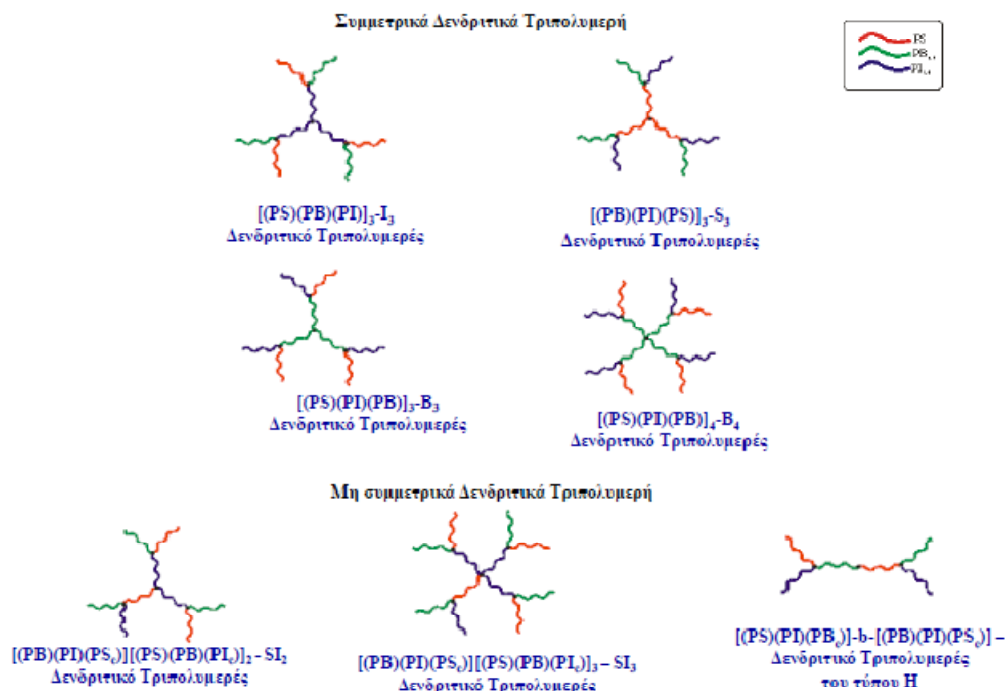
Ο ανιοντικός πολυμερισμός δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης συμπολυμερών, τριπολυμερών και μεγαλύτερης πολυπλοκότητας μακρομονομερών, ελέγχοντας τόσο το μοριακό βάρος όσο και την αναλογία των συστατικών. Οι δομές αυτές είναι αναμενόμενο να διαχωρίζονται μικροφασικά αλλά είναι βέβαιο πως η αρκετά πολύπλοκη αρχιτεκτονική θα επηρεάσει τον μικροφασικό διαχωρισμό και θα οδηγήσει πιθανώς σε νέες δομές αλλά με χαμηλότερο εύρος μικροπεριοχών και χαμηλότερο βαθμό οργάνωσης. Μία τέτοια προσπάθεια έχει γίνει σε προκαταρκτικό επίπεδο ακόμη από την ομάδα Hutchings<sup>14</sup>, έχοντας σαν αναφορά ένα τριπολυμερές κατά συστάδες του τύπου ABA (PS-*b*-PI-*b*-PS) και το αντίστοιχο δενδριτικό συμπολυμερές [που από την ομάδα ονομάζεται υπερπλέγμα (hyper-block)]. Η εξέταση των δειγμάτων αυτών με μεθόδους όπως διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης και δυναμική μηχανική ανάλυση οδηγούν στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για ένα σύστημα μικροφασικά διαχωρισμένο ενώ δυσκολότερα να ταχτοποιηθούν είναι τα αποτελέσματα από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης και σκέδασης ακτίνων  $-X$  υπό μικρές γωνίες. Κάποια πρώιμα αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης απεικονίζονται στο ακόλουθο Σχήμα 1.6. Το μικρογράφημα του Σχήματος 1.6a αντιστοιχεί στο γραμμικό τρισυσταδικό συμπολυμερές και εμφανίζει μια καλά οργανωμένη δομή: κυλίνδρους του πολυστυρενίου στη μήτρα του πολυ(ισοπρενίου). Αντίθετα το δενδριτικό τριπολυμερές (Σχήμα 1.6b) εμφανίζει μία δομή όχι οργανωμένη σε μεγάλο βαθμό όμοια με μορφολογίες που έχουν ληφθεί για πολύπλοκης αρχιτεκτονικής συμπολυμερή ονομαζόμενα “barbed wire”<sup>15</sup>.



**Σχήμα 1.6:** Μικρογραφήματα Ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διαπερατότητας a) γραμμικού τρισυσταδικού συμπολυμερούς του τύπου PS-PI-PS (macromonomer) και b) Τρισυσταδικού Υπερπλέγματος PS-PI-PS HyperBlock<sup>15</sup>.

## Σκοπός της Παρούσας Ερευνητικής Διατριβής

Σκοπός της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής είναι να πιστοποιηθεί η σύνθεση πολύπλοκων δενδριτικών τριπολυμερών  $2^{n5}$  γενεάς αποτελούμενες από 3 συστάδες: 1 στυρενική και 2 διενικές (PB και PI συγκεκριμένης γεωμετρικής ισομέρειας, ή μικροδομής). Οι δομές που συντέθηκαν αναπαριστούνται στο ακόλουθο Σχήμα 1.7.



**Σχήμα 1.7:** Απεικόνιση των δενδριτικών δειγμάτων που συντέθηκαν κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης διδακτορικής διατριβής.

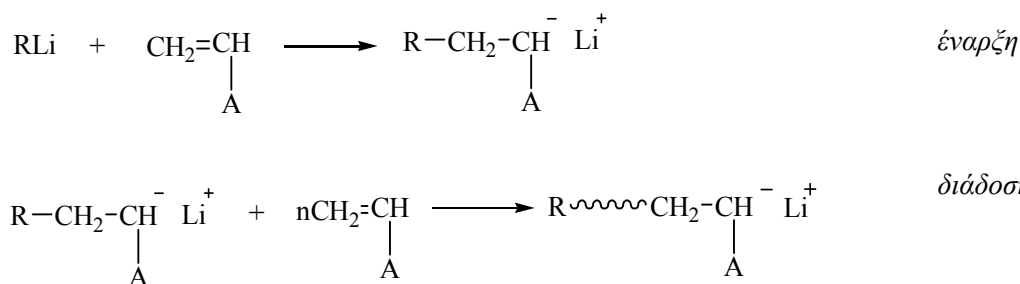
Πραγματοποιήθηκε μοριακός χαρακτηρισμός με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών [εξοπλισμένη με ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI) και σκέδασης φωτός λέιζερ υπό δύο γωνίες (DALLS)], οσμομετρία μεμβράνης (MO), ιξωδομετρία (V), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ( $^1\text{H-NMR}$ ), θερμική ανάλυση με τεχνικές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης (TGA), μορφολογικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων X υπό μικρές γωνίες (SAXS) τόσο για τα δενδριτικά τριπολυμερή  $2^{n5}$  γενεάς όσο και για τους αντίστοιχους δενδρόνες του τύπου ABC (μικτόκλωνο αστεροειδές τριπολυμερές) από τους οποίους προέκυψαν. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί ότι οι δενδρόνες, όπου αυτό ήταν εφικτό, απομονώνονταν απευθείας από τον αντιδραστήρα πολυμερισμού για άμεσα συγκρίσιμα αποτελέσματα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Θεωρητικό Μέρος

#### 2.1. Ανιοντικός Πολυμερισμός

Ο ανιοντικός πολυμερισμός με απαρχητές οργανολιθιακές ενώσεις βρίσκει εφαρμογή στην σύνθεση πρότυπων πολυμερών λόγω της απουσίας αυτόματου τερματισμού, παρέχοντας πλήρη έλεγχο των προϊόντων ως προς το μοριακό βάρος, τον βαθμό πολυμερισμού και την κατανομή μοριακών βαρών<sup>16</sup>. Ονομάζεται λόγω αυτής της ιδιότητάς του και 'ζωντανός' πολυμερισμός. Σαν ανιοντικός πολυμερισμός ορίζεται το είδος του πολυμερισμού στον οποίο οι ακραίες συστάδες της αναπτυσσόμενης πολυμερικής αλυσίδας είναι αρνητικά φορτισμένες. Μονομερή του τύπου CH<sub>2</sub>=CHA όπου A η ομάδα που σταθεροποιεί το ανιόν, μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά. Στον ανιοντικό πολυμερισμό διακρίνονται δύο στάδια, το στάδιο της έναρξης και το στάδιο της διάδοσης, και φαίνονται στη γενική αντίδραση στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.1):



**Σχήμα 2.1:** Γενικές αντιδράσεις έναρξης και διάδοσης στον ανιοντικό πολυμερισμό.

Το βασικότερο πλεονέκτημα του ανιοντικού πολυμερισμού, είναι η απουσία του σταδίου τερματισμού, ιδιότητα που παρέχει την δυνατότητα πλήρους ελέγχου των τελικών προϊόντων. Οπότε με χρήση κατάλληλων αντιδραστηρίων σύζευξης είναι δυνατή η τροποποίηση των ανιοντικών κέντρων και η σύνθεση πολύπλοκων μορίων με συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική.

Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό ( $\overline{M}_n$ ) στον ανιοντικό πολυμερισμό, είναι δυνατόν να προσδιοριστεί από τις ποσότητες του μονομερούς και του απαρχητή σύμφωνα με την σχέση:

$$\overline{M}_n = \frac{g r_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}}$$

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών ( $I = \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$ ) εξασφαλίζει την ομοιογένεια των μακροαλυσίδων που παρασκευάζονται με τη μέθοδο του ανοντικού πολυμερισμού. Αυτή διασφαλίζεται από την επιλογή του συστήματος διαλύτη, μονομερούς, απαρχητή, ώστε η

ταχύτητα έναρξης να είναι όσο το δυνατόν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ταχύτητα διάδοσης. Στον ανιοντικό πολυμερισμό όλες οι μονομερικές μονάδες πρέπει να προκαλούν σχεδόν ταυτόχρονα την έναρξη και τη διάδοση του πολυμερισμού τους εξασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό την μικρή κατανομή μοριακών βαρών.

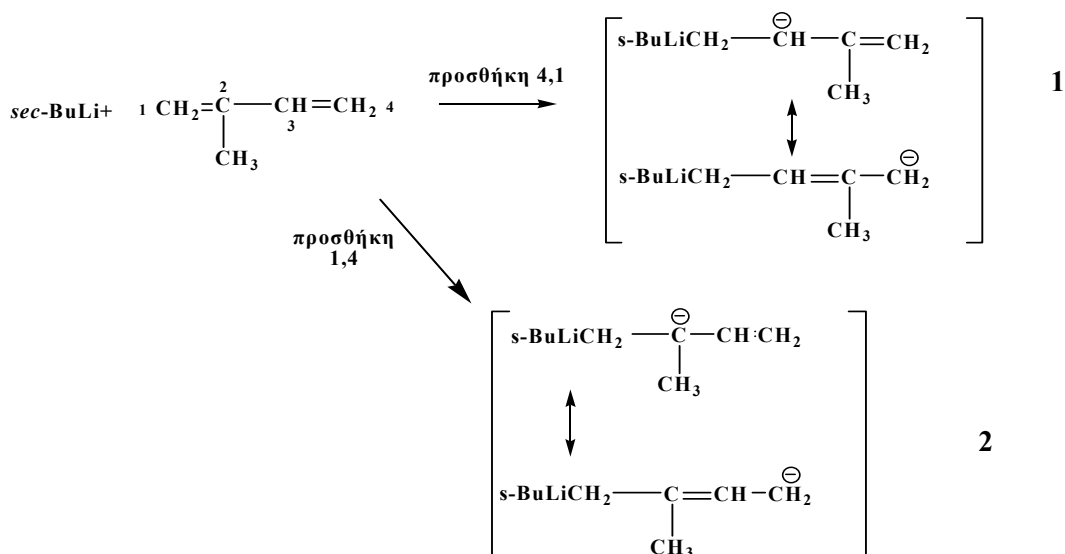
Η ταχύτητα έναρξης σε μη πολικά συστήματα εξαρτάται από τον οργανολιθιακό απαρχητή και τη φύση του διαλύτη (αρωματικός ή αλειφατικός), αφού οι οργανολιθιακές ενώσεις (που χρησιμοποιούνται ως απαρχητές) σχηματίζουν συσσωματώματα, που βρίσκονται σε ισορροπία με τη μη συσσωματωμένη μορφή, που συμβάλλει στην έναρξη του πολυμερισμού. Τόσο ο βαθμός συσσωμάτωσης όσο και η κατάσταση ισορροπίας εξαρτώνται από την φύση του διαλύτη και τη δομή της οργανολιθιακής ένωσης. Μάλιστα, όσο μικρότερος είναι ο βαθμός συσσωμάτωσης του οργανολιθιακού απαρχητή τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστηριότητά του. Παρακάτω δίνεται η σειρά δραστηριότητας διαφόρων οργανολιθιακών απαρχητών για τον πολυμερισμό διενίων σε υδρογονανθρακικούς διαλύτες και ο βαθμός συσσωμάτωσής τους:

**μεθυλολίθιο (2) > δευτεροταγές βουτυλολίθιο (sec-BuLi) (4) > ισοπροπυλολίθιο (i-PrLi) (4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολίθιο (t-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολίθιο (n-BuLi) (6)** <sup>17</sup>

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός είναι μία πολύτιμη τεχνική στην οποία με κατάλληλη επιλογή του ζεύγους απαρχητή-διαλύτη, της θερμοκρασίας και του χρόνου αντίδρασης είναι δυνατή η ελεγχόμενη σύνθεση του επιθυμητού πολυμερούς απλής και πολύπλοκης αρχιτεκτονικής.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η χρήση πολικού διαλύτη οδηγεί σε μεταβολή της μικροδομής των τελικών προϊόντων, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για πολυδιένια, όπου είναι δυνατή η επιλογή της επιθυμητής μικροδομής του παραγόμενου πολυδιενίου.

Πολλές μελέτες έχουν γίνει σχετικά με την μικροδομή (ή γεωμετρική ισομέρεια) των πολυδιενίων και διαπιστώθηκε ότι αυτή εξαρτάται τόσο από το αντισταθμιστικό μέταλλο του απαρχητή που χρησιμοποιείται, όσο και από τον διαλύτη στον οποίο γίνεται ο πολυμερισμός. Έχει αναφερθεί ότι σε μη πολικούς διαλύτες (π.χ. βενζόλιο ή κυκλοεξάνιο) με πάντα ίδιο οργανολιθιακό απαρχητή προκύπτουν πολυδιένια με υψηλό ποσοστό μικροδομής 1,4 (~93%) ενώ με προσθήκη πολικών ενώσεων στο διάλυμα πολυμερισμού [π.χ. τετραϋδροφουράνιο (THF) ή τριμεθυλαμίνη] το ποσοστό της μικροδομής 1,2 και 3,4 αυξάνεται σημαντικά και φτάνει σε υψηλά ποσοστά. Η εξήγηση που έχει δοθεί είναι ότι κατά την έναρξη του πολυμερισμού η προσθήκη του απαρχητή π.χ. του δευτεροταγούς βουτυλολιθίου (sec-BuLi) στο ισοπρένιο για παράδειγμα γίνεται σχεδόν αποκλειστικά με προσθήκη 4,1 (δηλαδή μέσω των ανθράκων 4 και 1) που οδηγεί στο σχηματισμό των σταθερότερων ενδιάμεσων τύπου **1** έναντι εκείνων τύπου **2** όπως φαίνεται στην αντίδραση που ακολουθεί:



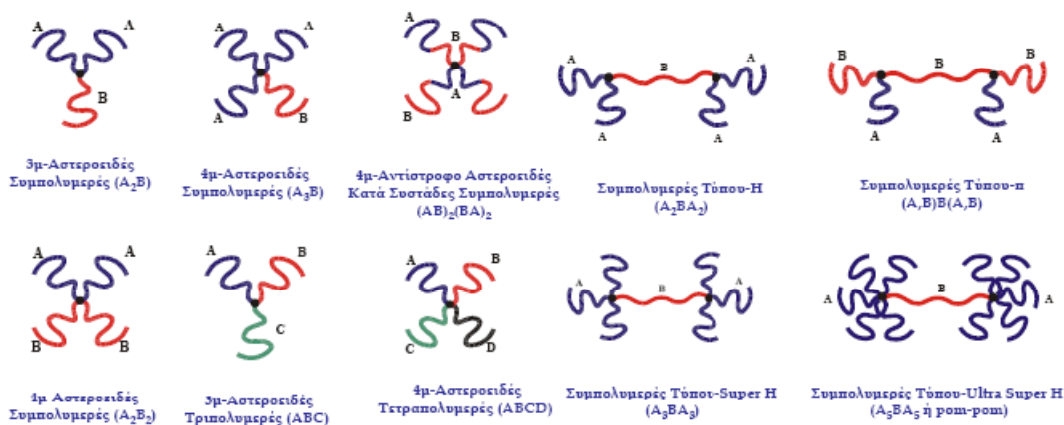
Διαπιστώθηκε ότι το αρνητικό φορτίο εντοπίζεται στον α- άνθρακα στους υδρογονανθρακικούς (μη πολικούς) διαλύτες, ενώ στους πολικούς διαλύτες υπάρχει λιγότερο εντοπισμένο φορτίο στον α- άνθρακα και περισσότερο στον γ-. Η ύπαρξη λοιπόν περισσότερου αρνητικού φορτίου στον γ- άνθρακα ευνοεί την επικράτηση του σχηματισμού 1,2 και 3,4 μικροδομής σε πολικά συστήματα. Αναφέρεται ότι ο σχηματισμός των πλευρικών βινυλικών ομάδων στις μικροδομές 1,2 και 3,4 σχετίζεται με τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού άνθρακα-μετάλλου στο άκρο της μακρομοριακής αλυσίδας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα πολικά πρόσθετα αυξάνουν τον ιοντικό χαρακτήρα του δεσμού αυτού (μέσω της διαλυτοποίησης του μεταλλοκατιόντος) και ευνοούν τον σχηματισμό αυτό.

Ο χαρακτήρας του ανιοντικού πολυμερισμού<sup>18,19</sup> οδήγησε στην σύνθεση καλώς καθορισμένων γραμμικών ομοπολυμερών και δισυσταδικών συμπολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Αργότερα, παρασκευάστηκαν οι πιο απλές από τις πολύπλοκες δομές των πολυμερών: τα αστεροειδή πολυμερή. Τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί πολυμερικά υλικά με πιο πολύπλοκες αρχιτεκτονικές<sup>20</sup>, όπως τα συμμετρικά και ασύμμετρα μικτόκλινα αστεροειδή, τύπου χτένας (comb-shaped polymers), τύπου H ή super H, κυκλικά πολυμερή και τα υπερδιακλαδισμένα (hyperbranched).

Σημαντική για τη σύνθεση πολυμερών με διαφορετική αρχιτεκτονική ήταν η χρήση χλωροσιλανίων για πρώτη φορά από τον Morton<sup>21</sup> για την παρασκευή αστεροειδών πολυμερών με τρεις και τέσσερις κλάδους. Η μέθοδος αυτή έχει αποδειχτεί η πλέον αξιόπιστη για την σύνθεση αστεροειδών πολυμερών και επιτρέπει την ελεγχόμενη προσθήκη του κάθε κλάδου. Η σύζευξη επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη αντικατάσταση των ατόμων χλωρίων του χλωροσιλανίου από τα ζωντανά μακροανιόντα. Με χρήση του τριχλωρομέθυλοσιλανίου (CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>) συντέθηκαν ομοπολυμερή σε σχήμα αστεριού του τύπου A<sub>3</sub> (όπου A: αλυσίδες του ίδιου πολυμερούς)<sup>22</sup>, μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου A<sub>2</sub>B (όπου A:PI,

B:PS) από τον Mays και συνεργάτες<sup>23</sup> και μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου  $A_2B$  (όπου A,B: όλοι οι πιθανοί συνδυασμοί των PI, PS, PB) από τον Χατζηχηρηστίδη και συνεργάτες<sup>24</sup>. Με την ίδια μέθοδο ακόμα πρόεκυψαν μικτόκλιωνα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου  $A_3B$ <sup>22</sup> (όπου A: PI, B: PS) με χρήση τετραχλωροσιλανίου ( $SiCl_4$ ), ενώ έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η σύνθεση μικτόκλιωνων αστεροειδών του τύπου  $A_5B$ <sup>23</sup> και του γενικού τύπου  $A_nB$  ( $n>3$ , umbrella polymers)<sup>27,28</sup>. Επίσης συντέθηκαν μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου  $A_2B_2$  (A: PS, B: PB<sup>29</sup> ή A: PS, B: PI<sup>30</sup> ή A: PI, B: PB<sup>28</sup>),  $A_8B_8$ <sup>32</sup>, αστεροειδή όπου οι κλάδοι είναι γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή<sup>33,34</sup> και μικτόκλιωνα αστεροειδή του τύπου ABC<sup>35</sup> (όπου A:PS, B:PI, C:PB) και ABCD<sup>36,29</sup> A:PS, B:PI, C:PB ή PDMS [πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη)], D:P4MeS [πολυ(4-μεθυλοστυρένιο) ή P2VP [(πολυ(2-βινυλοπυριδίνη))].

Με χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού και κατάλληλων χλωροσιλανίων, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχουν συντεθεί πολυμερή με ακόμα πιο πολύπλοκες δομές όπως είναι τα εμφολιασμένα (graft) συμπολυμερή (PS, PB και PI)<sup>37-39</sup>, γεφυρωμένα πολυμερή τύπου H ( $A_2BA_2$ )<sup>40</sup> και super H ( $A_3BA_3$ )<sup>41</sup>, σχήματος π ((AB)B(AB))<sup>35</sup> και κυκλικά ομοπολυμερή<sup>42,43</sup> και συμπολυμερή<sup>44,45</sup>. Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται κάποια παραδείγματα πολύπλοκων αρχιτεκτονικών.

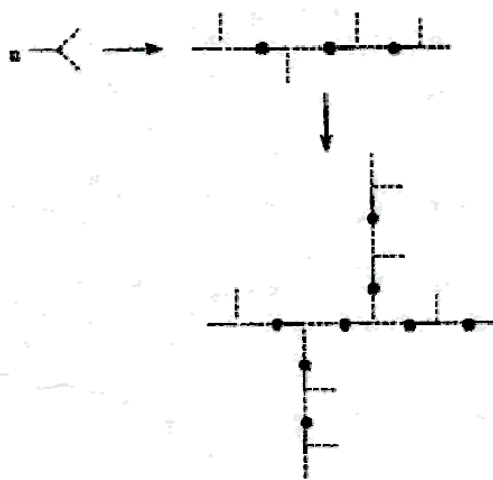


**Σχήμα 2.2:** Παραδείγματα ορισμένων πολύπλοκων αρχιτεκτονικών πολυμερών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία που έχουν συντεθεί με ανιοντικό πολυμερισμό σε συνδυασμό με χημεία χλωροσιλανίων<sup>16</sup>.

Πρόσφατα αναφέρθηκε στη βιβλιογραφία<sup>46</sup> η σύνθεση ασύμμετρων αστεροειδών τριπολυμερών τα οποία αποτελούνται από δύο (A-B), τρεις (A-B-C), τέσσερις (A-B-C-D), πέντε (A-B-C-D) και έξι (A-B-C-D-E-F) χημικά διαφορετικές αλυσίδες. Σε αυτά τα πολυμερή τα A, B, C, D, E και F αντιστοιχούν σε κλάδους πολυστυρενίου, πολυ(α-μεθυλοστυρενίου), πολυ(4-μεθυλοστυρενίου), πολυ(4-τριμεθυλοστυρενίου), πολυ(4-τριμεθυλοσιλοξάνη-στυρενίου) και πολυ(4-tert-βουτυλοδιμεθυλοσιλοξάνη-στυρενίου) το οποίο μετατρέπεται σε πολυ(4-βινυλοφαινόλη), αντίστοιχα. Η διαδικασία επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας τη δραστηριότητα του 1,3-βουταδιενίου. Σε κάθε ενεργή αλυσίδα

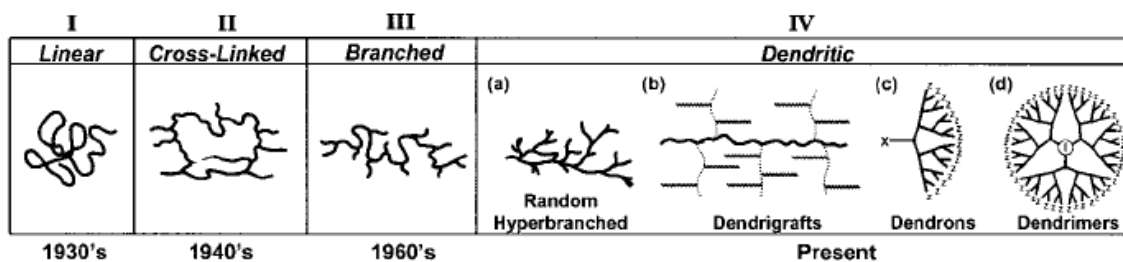
τροποποιείται το άκρο με μερικές δομικές μονάδες Bd, το άκρο αυτό αντιδρά με το 4-μεθυλενο-5-εξυλο βρωμίδιο αντίδραση που εκ νέου παράγει ανιόν Bd μετά την αντίδραση σύζευξης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω σύζευξη, ώστε να παρασκευαστούν μέχρι και έξι διαφορετικών χημικά κλάδων αστεροειδή τριπολυμερή. Στην ίδια εργασία αναφέρεται και η επίτευξη αστεροειδούς επταπολυμερούς (A-B-C-D-E-F-G), το οποίο προέκυψε με τον ανοντικό πολυμερισμό της 2-βινυλοπυριδίνης (2-VP) από το ανιοντικό άκρο του εξαπολυμερούς αστεροειδούς.

Τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί πολυμερή με περισσότερες διακλαδώσεις στο μόριό τους από τα αστεροειδή. Τα πολυδιακλαδισμένα πολυμερή<sup>47</sup> (hyperbranched polymers) παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από τα γραμμικά ανάλογά τους, τόσο σε διάλυμα όσο και σε τήγμα. Ωστόσο, όσο πιο πολύπλοκη η επιδιωκόμενη αρχιτεκτονική τόσο πιο δύσκολο είναι τα πολυμερή που θα παρασκευαστούν να έχουν καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά. Οι πρώτες προσπάθειες που έγιναν ήταν κυρίως με αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης μονομερών του τύπου  $AB_x$ <sup>48</sup>, τα οποία φέρουν δύο δραστικές ομάδες (A και B), που μπορούν να αντιδράσουν μεταξύ τους σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό. Στο Σχήμα 2.3 παρουσιάζεται η πορεία σύνθεσης ενός πολυδιακλαδισμένου πολυμερούς.



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης πολυδιακλαδισμένων πολυμερών.

Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι τα πολυδιακλαδισμένα πολυμερή ανήκουν στη γενική κατηγορία των δενδριτικών πολυμερών. Στο Σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι τέσσερις βασικές κατηγορίες μακρομοριακών αρχιτεκτονικών: γραμμικά (linear), διασταυρωμένα (cross-linked), διακλαδισμένα (branched) και δενδριτικά πολυμερή (dendritic)<sup>49</sup>.



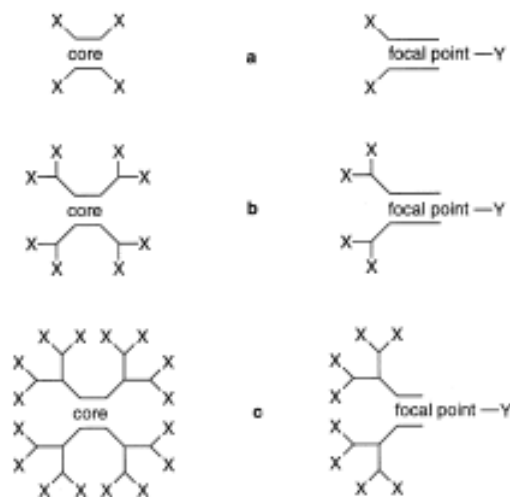
Σχήμα 2.4: Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες μακρομοριακών αρχιτεκτονικών<sup>49</sup>.

Στην κατηγορία των δενδριτικών πολυμερών περιλαμβάνονται, όπως ήδη αναφέρθηκε, τα τυχαία πολυδιακλαδισμένα (random hyperbranched) πολυμερή, δηλαδή, που δεν παρουσιάζουν καμία συμμετρία, τα εμβολιασμένα δενδριτικά (dendrigrafts) με σχετική συμμετρία, οι δενδρόνες (dendrons) που αποτελούν τμήμα ενός δενδριμερούς και τα δενδριμερή ή δενδρίτες (dendrimers) που παρουσιάζουν απόλυτη συμμετρία.

## 2.2. Δενδριτικά Πολυμερή

Τα δενδριμερή είναι μόρια με τακτικά διευθετημένες επαναλαμβανόμενες μονάδες. Άλλες ονομασίες με τις οποίες απαντώνται στη βιβλιογραφία είναι αστεροειδή, τυχαία ή υπερ- διακλαδισμένα. Όλες αυτές οι ονομασίες χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την αρχιτεκτονική των δομών αυτών όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5. Κάθε δενδριμερές φέρει ένα κέντρο συμμετρίας (πυρήνας). Το κέντρο συμμετρίας αποτελεί η κεντρική μονάδα του δενδριμερούς και συνήθως είναι το κέντρο συμμετρίας όλου του μορίου. Ο πυρήνας έχει δραστηριότητα που καθορίζει τον αριθμό των διακλαδώσεων της πρώτης γενεάς και συνήθως δεν βρίσκεται σε δεύτερο σημείο στη δομή του μορίου. (Σχήμα 2.5a). Τα επιμέρους σημεία σύνδεσης διαδραματίζουν ανάλογο ρόλο με τον πυρήνα. Ανάμεσα στον πυρήνα και τα σημεία σύνδεσης βρίσκονται οι συνδεδεμένες μονάδες των μονομερών (Σχήμα 2.5b) που αποτελούν την πρώτη γενεά του δενδριμερούς. Κάποιες φορές η πρώτη γενεά ονομάζεται και μηδενική γενεά, ανάλογα με την επιλογή της κάθε ερευνητικής ομάδας. Κάθε γενεά είναι συνδεδεμένη από το τέλος της προηγούμενης και συνήθως αλλά όχι απαραίτητα αποτελείται από ίσο αριθμό επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων (Σχήμα 2.5c). Η διαδικασία προσθήκης κλάδων μπορεί να συνεχιστεί για αρκετές ακόμη γενεές. Όμως η πολλαπλή δραστηριότητα των άκρων επιτρέπει την προσθήκη μεγαλύτερου αριθμού κλάδων, με αποτέλεσμα ο αριθμός τους να αυξάνεται εκθετικά με την αύξηση των γενεών.

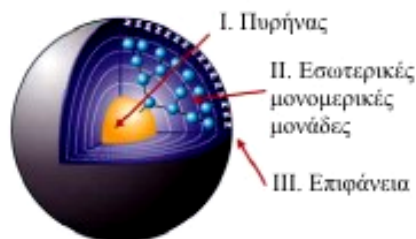




**Σχήμα 2.5:** Σχηματική αναπαράσταση διαφορετικών τμημάτων ενός δενδριμερούς. Ο σχηματισμός  $\rightarrow$  αντικαθιστά τους ενδιάμεσους κλάδους, το  $X$  παριστάνει το σημείο σύνδεσης μεταξύ των συστάδων, το  $Y$  είναι η ενεργή ομάδα του σημείου σύνδεσης και (a) είναι η απεικόνιση του πυρήνα, (b) η πρώτη γενεά και (c) το ανάλογο δενδριτικό πολυμερές. Από τον πυρήνα σε αυτή την περίπτωση η δραστηριότητα είναι τέσσερα ενώ από κάθε συστάδα συνδέονται τρεις<sup>50</sup>.

Τα δενδριμερή ή δενδρίτες, λόγω της συμμετρικής τους δομής, αποτελούν σήμερα την κατηγορία εκείνη που έχει μελετηθεί περισσότερο από τα δενδριτικά πολυμερή. Την τελευταία δεκαετία πάνω από 6000 μελέτες<sup>51</sup> ασχολούνται με τη μοναδική αυτή τάξη πολυμερών ελεγχόμενης δομής. Οι μελέτες αυτές αφορούν όλους τους τομείς της επιστήμης των πολυμερών όπως θεωρία, σύνθεση, μορφολογικός χαρακτηρισμός, ιδιότητες και εφαρμογές.

Η σύνθεση και η μελέτη τους ξεκίνησαν το 1979 από την ερευνητική ομάδα του Tomalia<sup>52</sup> και ονομάστηκαν έτσι επειδή η δομή τους μοιάζει με τη δομή των δέντρων (dendrimer: δένδρο + μέρος). Ωστόσο η γενικότερη ιδέα της επαναλαμβανόμενης ανάπτυξης κλάδων εισήχθη αρχικά από τον Buhleir<sup>53</sup> το 1978 που συνέθεσε αμίνες χαμηλού μοριακού βάρους. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η δομή ενός δενδρίτη, όπου διακρίνονται τα κύρια μέρη που τον αποτελούν: το εστιακό κέντρο ή πυρήνα (core), οι εσωτερικές μονομερικές μονάδες (interior branch cells) που διατάσσονται σε γενεές (generations) και οι ακραίες ομάδες που διαμορφώνουν την επιφάνεια (surface).



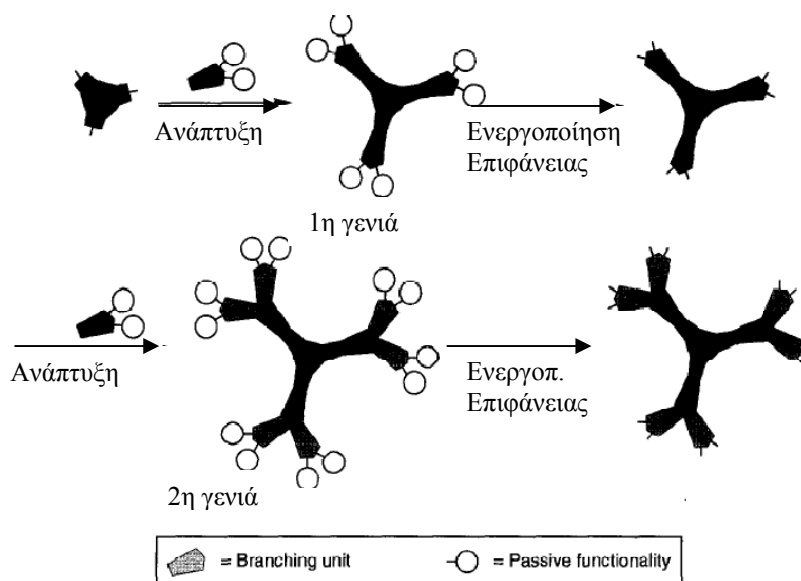
**Σχήμα 2.6:** Δομή δενδρίτη ή δενδριμερούς<sup>51</sup>.

Γενικά η σύνθεση των δενδριτών περιλαμβάνει διάφορα στάδια προστασίας και αποπροστασίας οργανικών ομάδων και έχουν αναπτυχθεί δύο τεχνικές: η αποκλίνουσα μέθοδος και η συγκλίνουσα μέθοδος<sup>48</sup>. Κατά την αποκλίνουσα μέθοδο η σύνθεση του δενδριμερούς ξεκινάει από τον πυρήνα και συνεχίζεται προς τα έξω με την προσθήκη μονομερικών μονάδων, ενώ κατά την συγκλίνουσα μέθοδο συμβαίνει το αντίθετο και η σύνθεση ξεκινάει από το εξωτερικό και συνεχίζει προς τον πυρήνα.

### 2.2.1. Αποκλίνουσα Μέθοδος Σύνθεσης

Η αποκλίνουσα μέθοδος (divergent growth approach) για τη σύνθεση δενδριμερών χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από την ομάδα του Vögtle<sup>53</sup> αλλά τροποποιήθηκε και μελετήθηκε από τον Tomalia<sup>55-56</sup> και τους συνεργάτες του. Η πρώτη σύνθεση ενός δενδριμερούς με υψηλό βαθμό διακλάδωσης και χαμηλή πολυδιασπορά παρουσιάστηκε στο 1<sup>ο</sup> Διεθνές Συνέδριο Πολυμερών της SPS (Society of Polymer Science) στην Ιαπωνία το 1984.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί η μέθοδος αυτή οδηγεί στη σύνθεση του δενδρίτη από τον πυρήνα προς τα έξω. Στο Σχήμα 2.7 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της αποκλίνουσας μεθόδου. Ο αριθμός των ακραίων δραστικών ομάδων στην περίπτωση που το μονομερές είναι του τύπου  $A_2B$  διπλασιάζεται σε κάθε βήμα, ενώ δίνεται από τη σχέση  $3 \times 2^n$  (όπου n: ο αριθμός της γενιάς). Επίσης στην περίπτωση που το μονομερές είναι του τύπου  $A_3B$ , ο αριθμός των δραστικών ομάδων δίνεται από τη σχέση  $4 \times 2^n$  ή  $2^{2n}$  (όπου n: ο αριθμός της γενιάς).

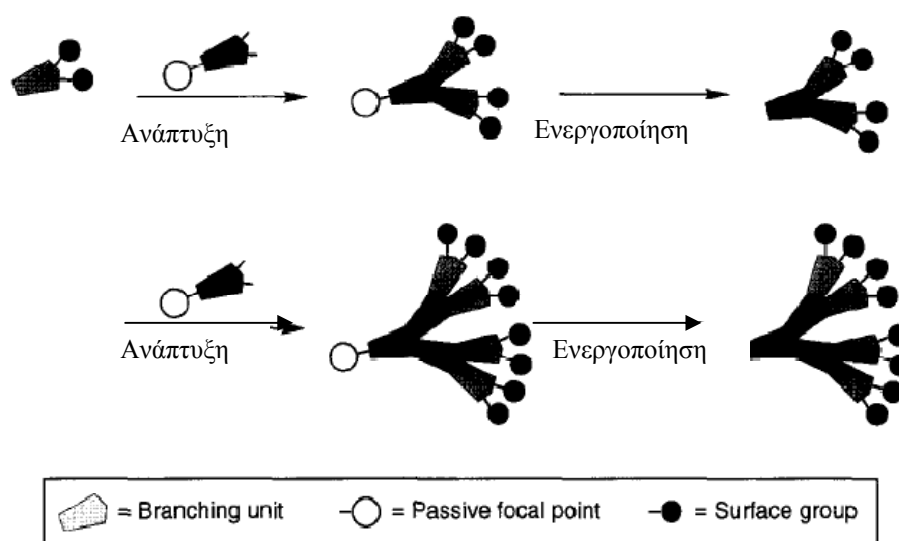


**Σχήμα 2.7:** Σύνθεση δενδρίτη  $2^{n^{\text{ς}}}$  γενιάς με την αποκλίνουσα μέθοδο. Διακρίνονται καθαρά τα στάδια προστασίας και αποπροστασίας της επιφάνειας καθώς και η ανάπτυξη των γενεών<sup>54</sup>.

Οι πρώτοι δενδρίτες που παρασκευάστηκαν είναι οι πολυαμιδοαμινικοί (PAMAM), οι οποίοι σήμερα είναι εμπορικά διαθέσιμοι και έχουν μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλο πολυμερές αυτού του τύπου. Η σύνθεσή τους βασίζεται σε μία σειρά από προσθήκες Michael<sup>57,58</sup> πρωτοταγών αμινών σε ακρυλικό μεθυλεστέρα, ενώ ακολουθεί αμινόλυση του εστέρα με περίσσεια αιθυλενοδιαμίνης. Ως «προσθήκη Michael» ορίζεται η πυρηνόφιλη προσθήκη καρβανιόντων στις  $\alpha$ ,  $\beta$  – ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις. Η ίδια συνθετική πορεία οδηγεί σε επόμενες γενιές, ενώ έχει αναφερθεί η σύνθεση τέτοιων πολυμερών  $10^{15}$  γενιάς. Αυτή η σειρά δενδριμερών PAMAM καλείται εμπορικά ως “starburst® dendrimers”.

### 2.2.2. Συγκλίνουσα Μέθοδος Σύνθεσης

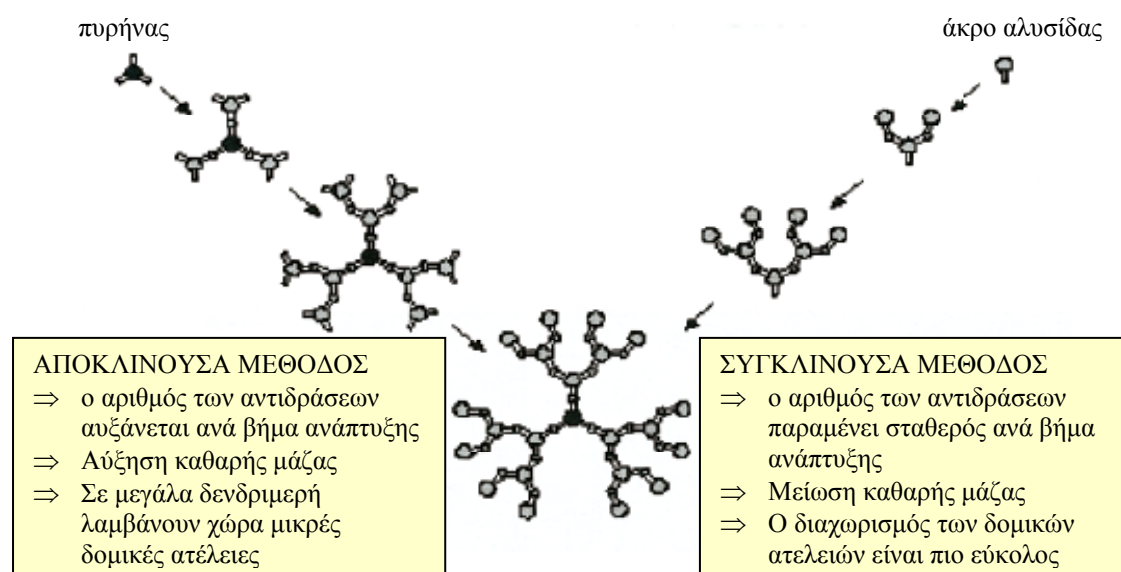
Η συγκλίνουσα μέθοδος σύνθεσης παρουσιάστηκε αρχικά από τους Frechet και Hawker<sup>59</sup> το 1989 στο Διεθνές Συμπόσιο της IUPAC, που πραγματοποιήθηκε στην Κορέα, ενώ η πρώτη αναφορά στη βιβλιογραφία<sup>60-61</sup> χρονολογείται στο 1990. Η σύνθεση δενδριτών με τη συγκλίνουσα μέθοδο ξεκινά από την περιφέρεια προς το εσωτερικό με τελικό στάδιο την αντίδραση με ένα πολυδραστικό αντιδραστήριο, το οποίο αποτελεί και τον πυρήνα. Στο Σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η συνθετική πορεία αυτής της μεθόδου.



**Σχήμα 2.8:** Σύνθεση δενδρίτη με τη συγκλίνουσα μέθοδο. Διακρίνονται καθαρά τα στάδια προστασίας και αποπροστασίας του εστιακού σημείου καθώς και η ανάπτυξη των γενεών<sup>54</sup>.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της συγκλίνουσας μεθόδου σύνθεσης δενδριτών, σε σχέση με την αποκλίνουσα μέθοδο, είναι ο περιορισμένος αριθμός (συνήθως 2) αντιδράσεων ανά μόριο στην ανάπτυξη κάθε γενιάς. Στην αποκλίνουσα μέθοδο ο αριθμός των αντιδράσεων ανά βήμα ανάπτυξης αυξάνεται ενώ στην συγκλίνουσα παραμένει σταθερός. Επίσης τα δενδριμερή που προκύπτουν από τη συγκλίνουσα μέθοδο χαρακτηρίζονται ως τέλεια, αφού τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων διαχωρίζονται με σχετική ευκολία λόγω του

διαφορετικού μοριακού βάρους, κάτι που δεν συμβαίνει με αυτά που προκύπτουν από την αποκλίνουσα μέθοδο. Στο Σχήμα 2.9 που ακολουθεί συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά των δύο μεθόδων.



**Σχήμα 2.9:** Αποκλίνουσα και συγκλίνουσα μέθοδος σύνθεσης δενδριμερών: βασικά χαρακτηριστικά<sup>49</sup>.

### 2.2.3. Εφαρμογές Δενδριμερών

Ο μεγάλος αριθμός ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει τα δενδριμερή έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχιζόμενη αύξηση των εφαρμογών τους<sup>49-62</sup>. Τα δενδριμερή εμφανίζουν ασυνήθιστες φυσικές ιδιότητες ως αποτέλεσμα της αρχιτεκτονικής τους. Μία από τις πιο συναρπαστικές παρατηρήσεις είναι η εξάρτηση του εσωτερικού ιξώδους ( $[\eta]$ ) των δενδριμερών σε σχέση με το μοριακό βάρος. Για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί ότι, όταν ο αριθμός των γενεών αυξάνεται αρκετά, το εσωτερικό ιξώδες αρχίζει να μειώνεται, αντίθετα από την συμπεριφορά των γραμμικών πολυμερών. Αυτό το φαινόμενο θεωρείται ότι οφείλεται στη σφαιρική μορφή των δενδριμερών (όταν αποτελούνται από πολλές γενιές) που τα εμποδίζει «να μπλεχτούν» μεταξύ τους, λόγω διαμοριακών και ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων, όπως συμβαίνει με τα γραμμικά πολυμερή. Εξαιτίας των φυσικών ιδιοτήτων τους τα δενδριμερή έχουν μελετηθεί για χρήση ως κόλλες, επιστρώματα και αφροί, πρόσθετα, ηλεκτρολύτες, πλαστικοποιητές και ως τροποποιητές ιξώδους σε υδάτινα σκευάσματα (π.χ. χρώματα).

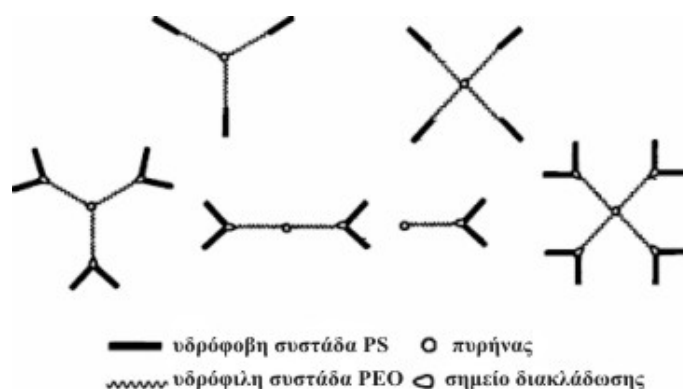
Επίσης, η συμπλοκοποίηση από τα δενδριμερή μορίων που δρουν ως ξενιστές βρίσκει πρακτικό ενδιαφέρον σε πολλούς τομείς. Έτσι τα δενδριμερή βρίσκουν εφαρμογή στη φαρμακευτική ως μεταφορείς φαρμάκων, στη χημεία περιβάλλοντος για την αυξημένη προσρόφηση και απομάκρυνση ρύπων και στη χημεία καλλυντικών για την ελεγχόμενη αποδέσμευση ουσιών. Ακόμη χρησιμοποιούνται ως μεμβράνες διαχωρισμού αερίων και σαν

καταλυτικά συστήματα ενώ μελετάται η χρήση τους σε νανοκλίμακα, και πιο συγκεκριμένα στη νανοτεχνολογία.

### 2.3. Σύνθεση Δενδριτικών Πολυμερών

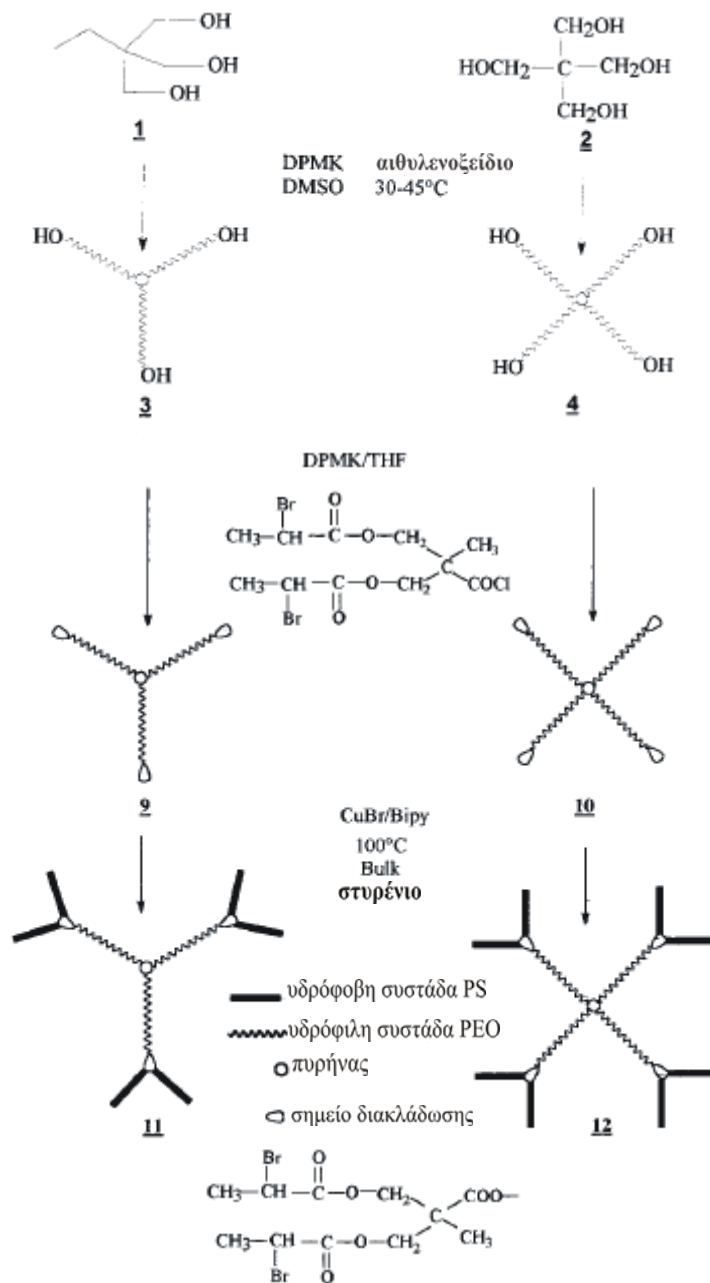
Η ερευνητική ομάδα των Six και Gnanou<sup>63</sup> ήταν οι πρώτοι που συνέθεσαν δενδριτικά πολυμερή δεύτερης γενεάς με κλάδους πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO). Η πορεία που ακολούθησαν αναλύεται σε τρία βασικά στάδια. Αρχικά πραγματοποιείται ο ανιοντικός πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου του αιθυλενοξειδίου με απαρχητή ένα τριδραστικό αλκοξείδιο ώστε να σχηματιστεί αστεροειδές ομοπολυμερές αιθυλενοξειδίου με τρεις κλάδους. Κατόπιν γίνεται τροποποίηση του ζωντανού άκρου ( $-O^{(-)}K^{(+)}$ ) κάθε κλάδου με μετατροπή του σε δύο υδροξυλο-ομάδες του τύπου  $-OH$  με τη χρησιμοποίηση της 2,2-διμεθυλο-5-αιθυλο-5-τοσυλοξυμεθυλο-1,3-διοξολάνης, υδρόλυση του δακτυλίου και ενεργοποίηση των υδροξυλομάδων με διφαινυλο-μέθυλο κάλιο. Τέλος, από τα άκρα αυτά ξεκινάει ο πολυμερισμός αιθυλενοξειδίου για τη δημιουργία της δεύτερης γενεάς.

Η ίδια ομάδα<sup>64</sup> συνέθεσε δενδριτικά συμπολυμερή 2<sup>ης</sup> γενεάς ξεκινώντας από συμπολυμερή πολύπλοκης αρχιτεκτονικής με συστάδες πολυστυρενίου και πολυ(αιθυλενοξειδίου) ακολουθώντας την ίδια συνθετική πορεία (Σχήμα 2.10). Η μόνη διαφοροποίηση στο σύστημα αυτό είναι η τροποποίηση των υδρόξυλο- άκρων των συστάδων του αστεροειδούς πολυ(αιθυλενοξειδίου) σε 2-βρωμοπροτονομένα άκρα τα οποία ακολούθως χρησιμοποιούνται ως κέντρα έναρξης για το ριζικό πολυμερισμό μεταφοράς ατόμου (Atom Transfer Radical Polymerisation - ATRP) του στυρενίου παρουσία  $CuBr/2,2$ -διπυριδίνης ως καταλύτη. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούνται από μία υδρόφιλη συστάδα [πολυ(αιθυλενοξειδίου)] και μία υδρόφοβη (πολυστυρένιο) και ο χαρακτηρισμός τους έγινε με υδρόλυση του εστερικού δεσμού που τους κλάδους του πολυ(αιθυλενοξειδίου) και του πολυστυρενίου.



**Σχήμα 2.10:** Απεικονίζονται τα είδη αρχιτεκτονικών διακλαδισμένων πολυμερών που συντέθηκαν από τους Six και Gnanou στο πολυ(αιθυλενοξειδίο) και το πολυστυρένιο. Παρουσιάζεται η τροποποίηση των ζωντανών άκρων του πολυ(αιθυλενοξειδίου) από όπου ξεκινά ο πολυμερισμός του στυρενίου με ATRP<sup>64</sup>.

Τα τελικά δενδριτικά πολυμερή εμφανίζουν μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών ( $I=1.2$ ), εξαιτίας της ταυτόχρονης μη δυνατής έναρξης όλων των ενεργών σημείων κατά τον πολυμερισμό του στυρενίου. Ακόλουθα παρουσιάζεται η συνθετική πορεία που ακολουθήθηκε (Σχήμα 2.11).

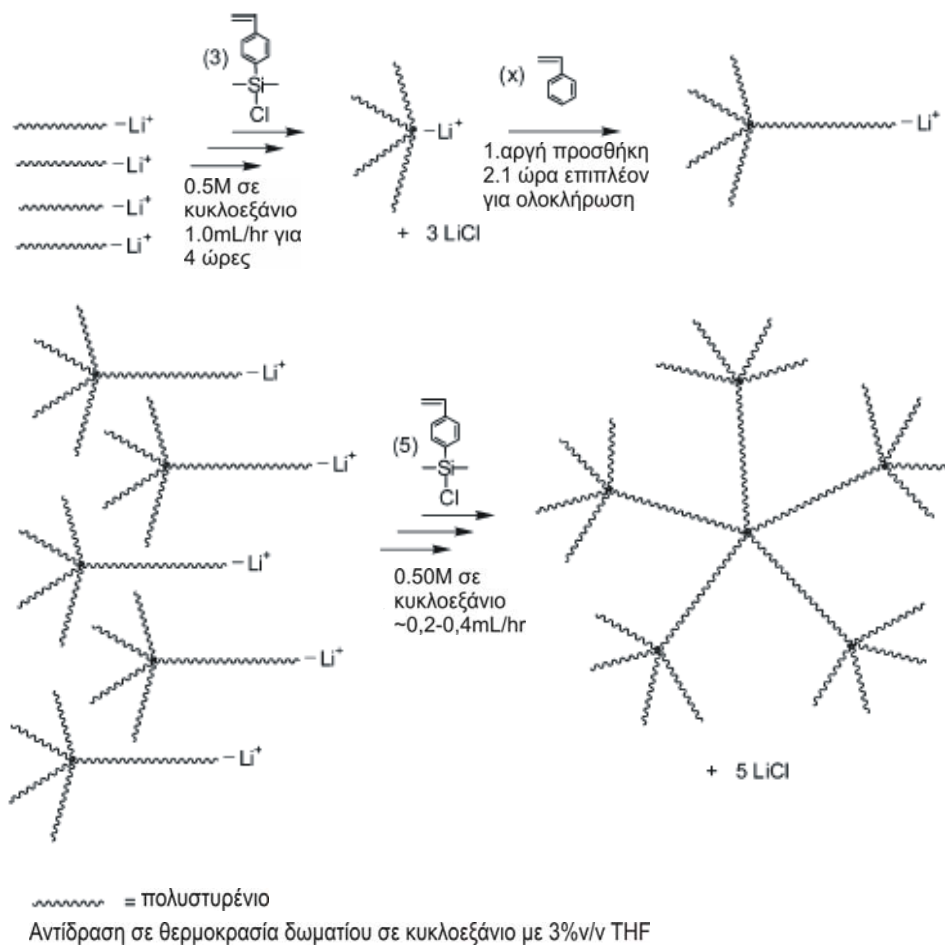


**Σχήμα 2.11:** Πορεία αντίδρασης για την σύνθεση δενδριτικών συμπολυμερών πολυ(αιθυλενοξειδίου) και πολυστυρενίου<sup>64</sup>.

Η ομάδα των Hendrick<sup>65</sup> και συνεργάτες κατάφερε να συνθέσει δενδριτικά συμπολυμερή 2<sup>ns</sup> και 3<sup>ns</sup> γενεάς με μονομερή  $\epsilon$ -καπρολακτόνης και μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας ως κέντρο έναρξης ένα εξα-υδρόξυλο- απαραίτητη για τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου της  $\epsilon$ -καπρολακτόνης,

παρουσία του δισ(όκτυλο)κασσιτέρου  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , ώστε να παραχθεί ένα αστεροειδές ομοπολυμερές με υδρόξυλο- άκρα. Ακολουθεί προστασία του ζωντανού άκρου και μετατροπή σε ενεργό βρώμο- άκρο από όπου ξεκινά ο πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα με ATRP. Η σύνθεση αυτή επαναλήφθηκε και για άλλα δενδριτικά συστήματα<sup>66-68</sup>.

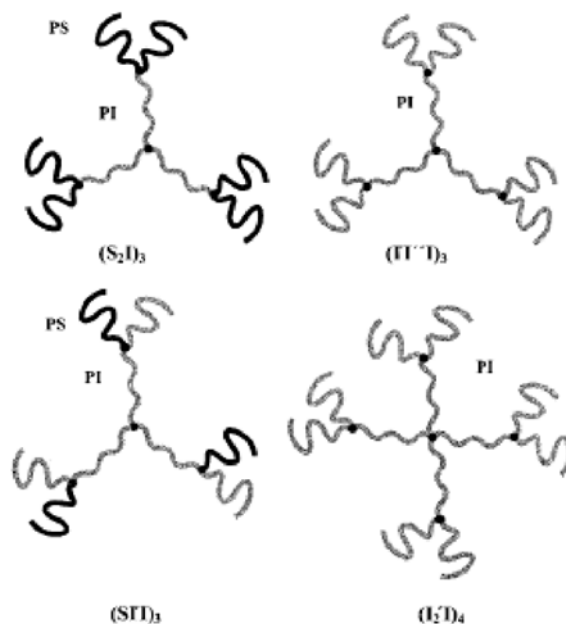
Σημαντική στην εξέλιξη της σύνθεσης δενδριτικών πολυμερών είναι η καταγραφή του 4-(χλωροδιμεθυλοσιλιλο)στυρενίου (CDMSS) ως αντιδραστήριο σύζευξης από τους Knaus και συνεργάτες<sup>69</sup>. Η ομάδα αυτή μελέτησε το αντιδραστήριο αυτό καθώς και το 4-χλωρομεθυλοστυρένιο, ως προς την σύνθεση υπερδιακλαδιαμένων πολυμερών, και εξήγησε την πορεία της αντίδρασης<sup>70-72</sup> κατά την σύνθεση δενδριτικών ομοπολυμερών πολυστυρενίου 2<sup>ης</sup> γενιάς. Η μελέτη έγινε για διάφορες αναλογίες PS και CDMSS. Προέκυψε το συμπέρασμα ότι το ζωντανό πολυστυρένιο μπορεί να πολυμερίσει το μονομερές αλλά μπορεί και να αντιδράσει με τις ομάδες  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  ή  $-\text{SiCl}$  του χλωρομέθυλοστυρενίου ή του CDMSS αντίστοιχα. Έτσι σχηματίζεται ένας δενδριτικού τύπου απαρχητής από όπου ξεκινάει ο πολυμερισμός του μονομερούς (Σχήμα 2.12).



**Σχήμα 2.12:** Σειρά αντιδράσεων για τη σύνθεση δενδριτικών ομοπολυμερών στυρενίου του τύπου  $((\text{PS})_n\text{PS})_m$ <sup>69</sup>.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η δομή των  $((PS)_nPS)_m$  μπορεί να ελεγχθεί, μεταβάλλοντας το μήκος των μακροαλυσίδων του αρχικού αστεριού, καθώς και τον αριθμό των κλάδων που θα έχει το αστέρι. Τα παραγόμενα πολυμερή δεν έχουν τέλεια δομή αλλά η σύνθεσή τους αποτελεί μία απλούστερη τεχνική από τις προαναφερόμενες.

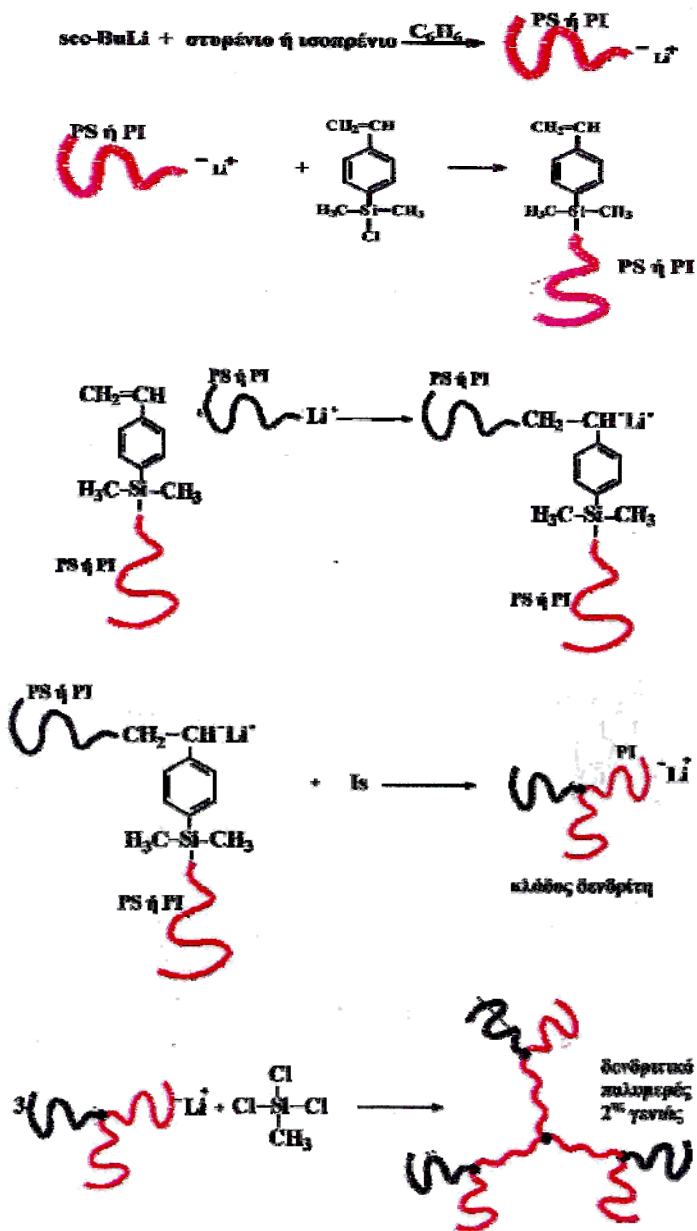
Στη σύνθεση αυτή βασίστηκε η σύνθεση δενδριτικών ομοπολυμερών και συμπολυμερών ισοπρενίου και στυρενίου τα οποία φαίνονται στο ακόλουθο Σχήμα 2.13<sup>73</sup>.



**Σχήμα 2.13:** Δενδριτικά ομοπολυμερή ισοπρενίου και δενδριτικά συμπολυμερή ισοπρενίου και στυρενίου 2<sup>ης</sup> γενεάς με διαφορετικό αριθμό δενδριτών<sup>73</sup>.

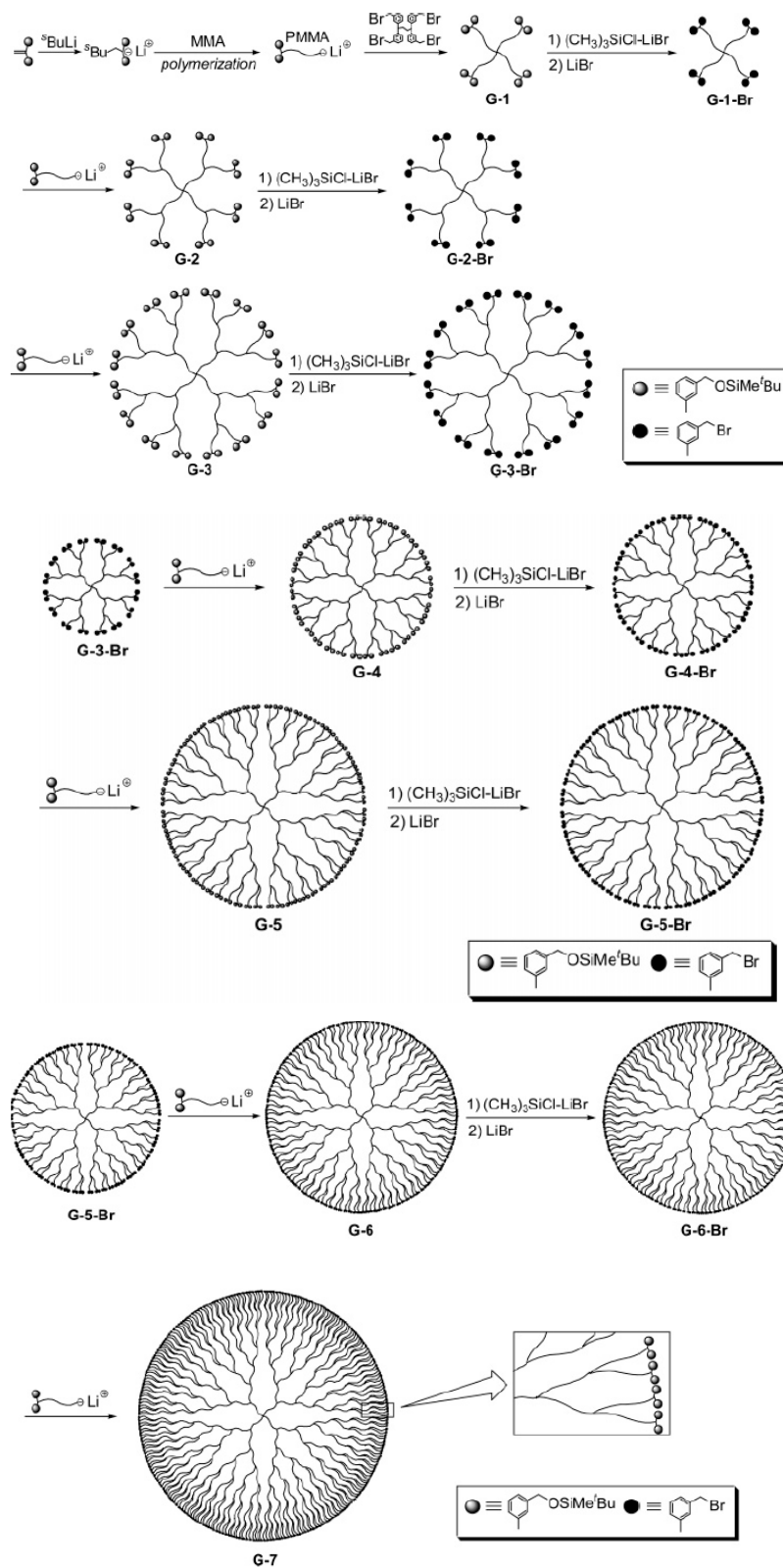
Στην συγκεκριμένη συνθετική πορεία χρησιμοποιήθηκε το CDMSS ως αντιδραστήριο σύζευξης και υιοθετήθηκε από τον Χατζηχρηστίδη και συνεργάτες<sup>73</sup>. Αρχικά συντίθενται οι ζωντανοί κλάδοι του πολυμερούς οι οποίοι συνδέονται στο αντιδραστήριο ως εξής: ο πρώτος με αντικατάσταση του  $-Cl$  του αντιδραστηρίου και ο δεύτερος με διάνοιξη του διπλού δεσμού. Το μακρομονομερές που προκύπτει είναι ενεργό και μπορεί με τη σειρά του να προκαλέσει την έναρξη του πολυμερισμού του νέου μονομερούς δημιουργώντας έτσι την εσωτερική γενεά. Η τελική σύζευξη γίνεται χρησιμοποιώντας το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο ( $Cl_3SiCH_3$ ). Η σύνθεση έγινε σταδιακά και ελεγχόμενα οδηγώντας σε δενδριτικά πολυμερή που εμφανίζουν ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος (Σχήμα 2.14).





Σχήμα 2.14: Πορεία αντίδρασης για την σύνθεση δανδρικών ομοπολυμερών πολυ(ισοπρενίου) και συμπολυμερών πολυστυρενίου και πολυ(ισοπρενίου)<sup>73</sup>.

Η ομάδα του Hirao<sup>74,75</sup> και συνεργάτες συνέθεσαν μία σειρά από ασύμμετρα και συμμετρικά δανδρική πολυμερή μεθακρυλικού μεθυλεστέρα μέχρι και 7<sup>ης</sup> γενιάς, ελέγχοντας ακριβώς τόσο την αρχιτεκτονική όσο και το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας. Η σύνθεση των δανδριμερών αυτών απεικονίζεται στο Σχήμα 2.15:

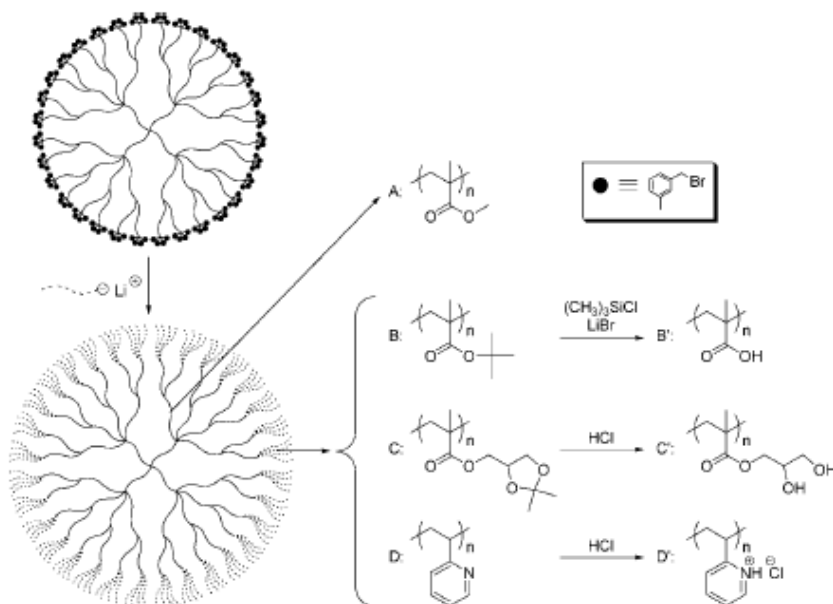


**Σχήμα 2.15:** Συνθετική πορεία για τη σύνθεση δενδριτικών ομοπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα). Είναι εμφανής η πολύ μικρή απόσταση των ομάδων στην 7<sup>η</sup> γενεά όπου είναι πλέον δύσκολη η τοποθέτηση των ομάδων<sup>74,75</sup>.

Η σύνθεση αυτή γίνεται με έμμεσο τρόπο. Αρχικά λαμβάνει χώρα ο ανιοντικός πολυμερισμός του μεθακρυλικού μεθυλεστέρα. Το ενεργό άκρο της πολυμερικής αλυσίδας από

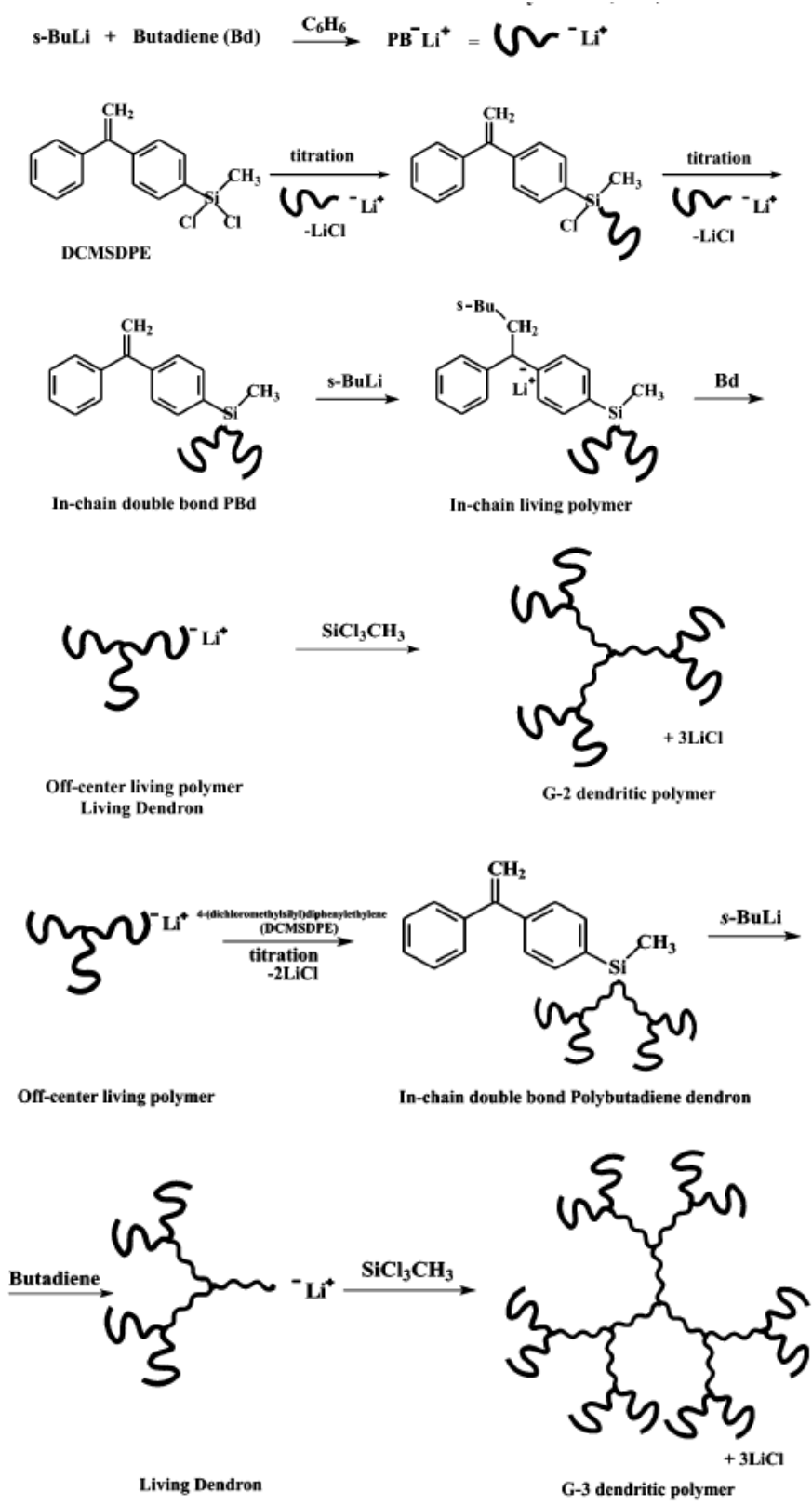
μεθακρυλικό μεθυλεστέρα μετατρέπεται σε δύο τεταρτοταγή βουτυλοδιμεθυλοσιλο-μεθυλοφαίνυλο (SMP) άκρα. Τότε γίνεται η ένωση με δύο ζωντανές αλυσίδες οι οποίες φέρουν στο ένα άκρο τους το  $-Li^+$ , με το οποίο γίνεται η ένωση, και στο άλλο άκρο τους φέρουν δύο ενεργές ομάδες βένζυλοβρωμιδίου (BnBr). Ταυτόχρονα λοιπόν με την αύξηση της γενεάς παρατηρείται και αλλαγή των ενεργών άκρων SMP σε ενεργές ομάδες BnBr. Η επίτευξη τόσο μεγάλου αριθμού γενεών έγινε με την επανάληψη των αντιδράσεων επτά φορές. Αναφέρεται από την ίδια ερευνητική ομάδα και με την ίδια μεθοδολογία η επίτευξη ασύμμετρων δενδριτικών συμπολυμερών με αλυσίδες πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) και πολυ[(2-υδροξυαιθυλο) μεθυλεστέρα].

Η ίδια ομάδα συνέθεσε επιτυχώς μία νέα σειρά δενδριτικών συμπολυμερών 4<sup>ης</sup> γενεάς (Σχήμα 2.16). Η σύνθεσή τους επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας δενδριτικά τριπολυμερή PMMA τροποποιημένα με  $-Br$  άκρα με ανιοντικά σχηματισμένους ενεργούς κλαδους *tert*-βουτυλικού μεθυλεστέρα, (2,2-διμέθυλο-1,3-διοξαν-4-ιλ)-μεθυλικού μεθυλεστέρα και 2-βινυλοπυριδίνης, αντίστοιχα. Τα τελικά συμπολυμερή τροποποιημένα με  $(CH_3)_3SiCl/LiBr$ , 2 N HCl, και 2 N HCl για να μετατραπούν οι κλάδοι σε περισσότερο πολικά και υδατοδυναλτά σε πολυ(μεθακρυλικό οξύ), πολυ(2,3-διυδροξυπροπυλ-μεθακρυλικός μεθυλεστέρας), και πολυ(2-βινύλ-πυρίδινο-υδροχλωρικό οξύ), αντίστοιχα. Από την μελέτη των δειγμάτων αυτών με βάση την εκτίμηση των  $R_h$  και  $R_g$  το μέγεθος των δενδριτικών πολυμερών αυξάνει έως και την τρίτη γενεά με σταθερό ρυθμό, αλλά αλλάζει δραματικά το μέγεθος με την εισαγωγή της τέταρτης γενεάς. Μάλιστα έγινε απομόνωση ενός μόνο μορίου κατά την παρατήρηση με Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) και βρέθηκε ότι το σχήμα του μορίου είναι ένα πεπλατυσμένο τετράγωνο, ίσως λόγω απλώματος του μορίου στο γραφικό υπόστρωμα<sup>77</sup>.



**Σχήμα 2.16:** Συνθετική πορεία για τη σύνθεση δενδριτικών συμπολυμερών πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με ενεργούς κλαδους *tert*-βουτυλικού μεθυλεστέρα, (2,2-διμέθυλο-1,3-διοξαν-4-ιλ)-μεθυλικού μεθυλεστέρα και 2-βινυλοπυριδίνης<sup>77</sup>.

Σημαντικά βήματα στη σύνθεση δενδρικών πολυμερών με ανιοντικό πολυμερισμό έχουν αναφερθεί από τον Χατζηρηστίδη και συνεργάτες<sup>78</sup>. Τα δενδρικά πολυμερή προκύπτουν με τη σύζευξη δενδρόνων  $2^{n5}$  και  $3^{n5}$  γενεάς στο  $\text{Cl}_3\text{SiCH}_3$ . Ο πολυμερισμός καθώς και οι αντιδράσεις σύζευξης έγιναν σε συνθήκες υψηλού κενού. Αρχικά συντίθενται οι δενδρόνες  $2^{n5}$  γενεάς όταν στο αντιδραστήριο σύζευξης, που είναι το 4-(δίχλωρομέθυλοσίλιλο)-διφαινυλοαιθυλένιο (DCSDPE), αντικατασταθούν τα δύο άτομα χλωρίου από ενεργές μακρομοριακές αλυσίδες ( $\text{PB}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ). Η αντικατάσταση γίνεται με τιτλοδότηση ώστε να είναι όσο δυνατόν ελεγχόμενη. Κατόπιν γίνεται ανόρθωση του διπλού δεσμού του αντιδραστηρίου με *s*-BuLi και μετατρέπεται σε μακροαπαρχητή. Από εκεί ξεκινάει εκ νέου πολυμερισμός του βουταδιενίου για το σχηματισμό του ζωντανού δενδρόνα. Οι δενδρόνες  $3^{n5}$  γενεάς σχηματίζονται με παρόμοιο τρόπο. Η μόνη τροποποίηση στη διαδικασία είναι η προσθήκη του δενδρόνα  $2^{n5}$  γενεάς στο DCMSDPE αντί του  $\text{PB}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ . Η συνθετική πορεία περιγράφεται και με αντιδράσεις στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 2.17). Τα ομοπολυμερή αυτά εμφανίζουν υψηλή ομογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος.



Σχήμα 2.17: Σύνθεση δενδρικών ομοπολυμερών βουταδιενίου 2<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> γενιάς<sup>78</sup>.

## 2.4. Μικροφασικός Διαχωρισμός

Το φαινόμενο του μικροφασικού διαχωρισμού των συστάδων των συμπολυμερών σε υψηλές θερμοκρασίες και σε οποιαδήποτε αναλογία είναι μία από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές ιδιομορφίες των μακρομορίων. Τα συμπολυμερή μπορούν να αυτοοργανώνονται σε καλώς καθορισμένες και οργανωμένες δομές με περιοδικότητα μερικών μόλις νανομέτρων (5-200 nm) ανάλογα με το μέγεθος των αλυσίδων (έλεγχος μοριακών βαρών). Αυτή η ιδιότητα οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στις αλυσίδες των συστάδων και το είδος οργάνωσης των μικροφάσεων αυτών και μπορεί να ελεγχθεί με την μεταβολή του μοριακού βάρους, της αρχιτεκτονικής και της σύστασης. Πρέπει να αναφερθεί ότι ο μορφολογικός χαρακτηρισμός συμπολυμερών και τριπολυμερών χρίζει ιδιαίτερου τεχνολογικού ενδιαφέροντος και κατά καιρούς έχουν γίνει πολλές μελέτες τόσο θεωρητικές όσο και πειραματικές.

### 2.4.1. Διαχωρισμός Μικροφάσεων σε Μίγμα δύο Ομοπολυμερών

Σε ένα διμερές σύστημα διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

- i. τα ομοπολυμερή να σχηματίζουν μόνο μία φάση οπότε και ονομάζονται συμβατά ή αναμίξιμα και
- ii. τα ομοπολυμερή να σχηματίζουν δύο φάσεις οπότε και ονομάζονται μη συμβατά ή μη αναμίξιμα.

Η αναμιξιμότητα ή μη ενός συστήματος ομοπολυμερών εξαρτάται από την τιμή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs ( $\Delta G_M$ ) που μπορεί να υπολογιστεί από την διαφορά της ενθαλπίας ανάμιξης ( $\Delta H_M$ ) και της εντροπίας ανάπτυξης ( $\Delta S_M$ ) πολλαπλασιασμένης επί την θερμοκρασία T.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

Δεδομένου ότι η  $\Delta S_M$  είναι πάντα θετική για να ικανοποιείται η παραπάνω σχέση πρέπει να ισχύει  $\Delta S_M \geq \Delta H_M / T$ . Αυτό συμβαίνει για τα περισσότερα συστήματα ουσιών με μικρό μοριακό βάρος με αποτέλεσμα την πλήρη ανάμιξή τους. Στην περίπτωση των μακρομορίων η τιμή της  $\Delta S_M$  είναι σχετικά μικρή και ο όρος  $-T\Delta S_M$  δεν μπορεί να υπερβεί κατά απόλυτη τιμή εκείνη της  $\Delta H_M$  και να γίνει αρνητική η ολική ενέργεια ( $\Delta G_M$ ). Η σχετικά μικρή τιμή της  $\Delta S_M$  ως προς την  $\Delta H_M$  οφείλεται στο ότι ενώ η ενθαλπία ανάμιξης εξαρτάται από τον αριθμό των μονομερικών στοιχείων η εντροπία ανάμιξης εξαρτάται από τον αριθμό των μακρομοριακών αλυσίδων, οι οποίες είναι πολύ λιγότερες.

Ο Flory περιέγραψε την ελεύθερη ενέργεια F, για το διαχωρισμό φάσεων δύο ομοπολυμερών A και B σύμφωνα με την σχέση (1) και προέκυψε η ακόλουθη σχέση (2):

$$\frac{F}{kT} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B) + \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (2)$$

όπου  $\phi$  είναι κλάσμα του συστατικού A ή B αντίστοιχα,  $N$  ο αριθμός των στατιστικών τμημάτων του A ή B που είναι ανάλογο του μοριακού βάρους και  $\chi$  η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins μεταξύ των ομοπολυμερών A και B. Οι δύο πρώτες παράμετροι  $\phi$  και  $N$ , σχετίζονται με τη σύσταση του πολυμερούς και επηρεάζουν την εντροπία ανάμιξης. Η παράμετρος  $\chi$ , που είναι αδιάστατη και επηρεάζει κυρίως την ενθαλπία του συστήματος, μπορεί να καθοριστεί με κατάλληλη επιλογή μονομερών και για τα περισσότερα ζεύγη έχει θετική τιμή και είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\chi = \alpha T^{-1} + \beta \quad (3)$$

όπου  $\alpha > 0$  και  $\beta$  μεταβλητές οι οποίες εξαρτώνται από τις τιμές των  $\phi$  και  $N$ <sup>79</sup>.

Στην σχέση (2) ο πρώτος και ο δεύτερος όρος αντιπροσωπεύουν την εντροπία αναμίξεως των δύο ομοπολυμερών και ο τρίτος όρος εκφράζει την ενθαλπική αλληλεπίδραση ανάμεσα στα δύο ανόμοια πολυμερή και είναι συνήθως θετικός. Από τη σχέση αυτή γίνεται αντιληπτό ότι οι εντροπικές αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από το  $1/N$  και οι ενθαλπικές από το  $\chi$  και επειδή συνήθως  $\chi \ll N$ , προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός φάσεων καθορίζεται κυρίως από το γινόμενο  $\chi N$ .

#### 2.4.2. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Δυσσταδικών Γραμμικών Συμμετρικών Συμπολυμερών

Τα συμπολυμερή κατά συστάδες διαφέρουν από τα μίγματα ομοπολυμερών γιατί έχουν τις συστάδες των ανόμοιων πολυμερικών συστατικών τους χημικά ενωμένες με ομοιοπολικό δεσμό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συμβατότητας των δύο συστάδων και έτσι ο διαχωρισμός τους είναι πιο δύσκολος θερμοδυναμικά από την περίπτωση μίγματος ομοπολυμερών. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τον διαχωρισμό φάσεων είναι οι ίδιοι όπως και στα μίγματα ομοπολυμερών, όμως στην περίπτωση αυτή ο ενθαλπικός παράγοντας καθορίζεται πλέον όχι μόνο από τον όρο ανάμιξης αλλά και από το γεγονός ότι οι αλυσίδες συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς. Επομένως στα συμπολυμερή κατά συστάδες ο διαχωρισμός μικροφάσεων καθορίζεται από:

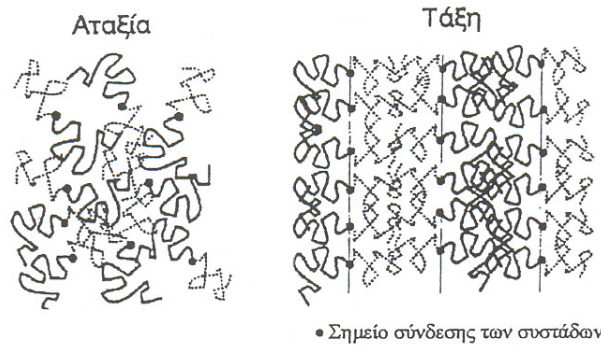
- i. την παράμετρο αλληλεπίδρασης  $\chi$
- ii. τον ολικό βαθμό πολυμερισμού  $N$  και
- iii. την αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς που καθορίζεται από το κλάσμα όγκου  $\phi$  ενός συστατικού και τον παράγοντα  $N$ .

Πρέπει να τονιστεί ότι μέχρι τώρα η μακρομοριακή αρχιτεκτονική του συμπολυμερούς έχει μελετηθεί λιγότερο σε σχέση με τις άλλες δύο παραμέτρους ( $\chi$ ,  $N$ ), λόγω της μειωμένης δυνατότητας σύνθεσης συμπολυμερών με συγκεκριμένη αρχιτεκτονική.

Στην κατάσταση ισορροπίας οι μακρομοριακές αλυσίδες τοποθετούνται κατά τέτοιο τρόπο ώστε το σύστημα να βρίσκεται στην ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Όταν η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  αυξάνεται (για παράδειγμα με μείωση της θερμοκρασίας), οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς μειώνονται. Αν ο παράγοντας  $N$  είναι αρκετά μεγάλος, οι ετεροεπαφές ελαττώνονται με μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης των αλυσίδων με αποτέλεσμα οι αλυσίδες να απομακρύνονται από τις αδιατάρακτες διαστάσεις τους. Ο τοπικός διαχωρισμός φάσεων, που προκαλείται ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι επαφές ανάμεσα στα διαφορετικά τμήματα του συμπολυμερούς, ονομάζεται διαχωρισμός μικροφάσεων (Σχήμα 2.18). Αξιοσημείωτο είναι ότι αν το  $\chi$  ή το  $N$  μειωθεί αρκετά οι εντροπικοί παράγοντες θα υπερισχύσουν έναντι των ενθαλπικών και το σύστημα θα οδηγηθεί σε ανοργάνωτη κατάσταση<sup>79</sup>. Η οργάνωση των μικροφάσεων είναι ανεξάρτητη της τάξης σε μοριακή κλίμακα, οπότε οι αλυσίδες που συμμετέχουν στην οργανωμένη δομή μπορεί να είναι είτε άμορφες είτε κρυσταλλικές. Η μορφολογία που θα εμφανίσει το πολυμερές μόλις δημιουργηθούν μικροφάσεις, εξαρτάται από τις εντροπικές και ενθαλπικές τάσεις που καθορίζουν αποκλειστικά την τιμή της ελεύθερης ενέργειας. Ο ενθαλπικός όρος ευνοεί την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας που χωρίζει τις δύο μικροφάσεις, ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί διαμορφώσεις των φάσεων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας. Για παράδειγμα, σε ένα συμμετρικό συμπολυμερές με δύο συστάδες, που δεν διαφέρουν ως προς την ευκαμψία, οι αλυσίδες εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας θα έχουν ίδιες διαστάσεις, κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό της φυλλοειδούς μορφολογίας. Όταν αυξάνεται η ασυμμετρία ανάμεσα στις συστάδες, αυξάνεται και η ασυμμετρία στις διαστάσεις των αλυσίδων, οδηγώντας στο σχηματισμό ολοένα και πιο καμπυλωμένων μεσεπιφανειών προς την πλευρά του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη περιεκτικότητα.

Για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές η μετάπτωση από την ανοργάνωτη στην οργανωμένη κατάσταση και αντίστροφα πραγματοποιείται όταν  $\chi N \sim 10,5$ . Η μετάπτωση που σχετίζεται με τη μετάβαση από μία κατάσταση αταξίας σε μία κατάσταση οργανωμένων μικροφάσεων (μείωση ετεροεπαφών) ονομάζεται μετάπτωση τάξης-αταξίας (order-disorder transition, ODT) ή μετάπτωση διαχωρισμού μικροφάσεων (microphase separation transition, MST) και η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα λέγεται θερμοκρασία διαχωρισμού μικροφάσεων ( $T_{ODT}$ ). Η μετάπτωση από την αταξία στην τάξη για ένα συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες A και B όπου  $\phi_A = \phi_B = 0,5$  η τιμή του  $\chi N$  που παρατηρείται είναι περίπου  $\chi N_{ODT} \sim 10,5$ .





**Σχήμα 2.18:** Η κατάσταση τάξης (αριστερά) και της αταξίας (δεξιά) σε ένα τμήμα συμμετρικού συμπολυμερούς κατά συστάδες. Η κατάσταση τάξης χαρακτηρίζεται από διαχωρισμένες μικροφάσεις των δύο συστατικών όπου τα σημεία σύνδεσης των συστάδων βρίσκονται πάνω στη μεσεπιφάνεια.

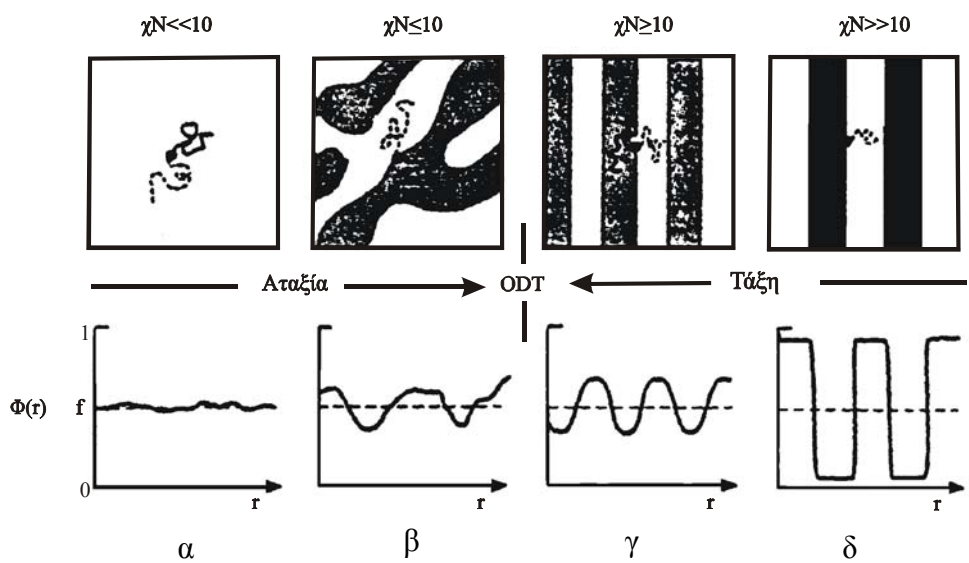
Οι διαχωρισμένες φάσεις μπορούν να οργανωθούν σχηματίζοντας ποικιλία δομών, με τις συστάδες να είναι είτε άμορφες είτε κρυσταλλικές. Το είδος της μορφολογίας που θα υιοθετηθεί από το πολυμερικό τμήμα μόλις θα σχηματιστεί ο διαχωρισμός μικροφάσεων εξαρτάται μόνο από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας.

Έχουν βρεθεί δύο περιοχές άμεσα συνδεδεμένες με το είδος του διαχωρισμού των μικροφάσεων. Η πρώτη οριακή αυτή περιοχή ονομάζεται όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit – WSL) με  $10,5 \leq \chi N \leq 12,5$ . Όταν  $\chi N \ll 10,5$  το σύστημα βρίσκεται σε ανοργάνωτη κατάσταση, στην κατάσταση αταξίας όπου η μέση συγκέντρωση καθενός από τα συστατικά είναι σταθερή σε κάθε σημείο του πολυμερικού τμήματος και ίση με το κλάσμα όγκου του συστατικού αυτού μέσα στο μόριο. Στην κατάσταση αυτή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ A και B είναι πολύ ασθενείς με αποτέλεσμα κάθε πολυμερική αλυσίδα να έχει τις αδιατάρακτες διαστάσεις. Με μείωση της θερμοκρασίας ή αύξηση του  $\chi N$ , το σύστημα διέρχεται από την αταξία στην τάξη (Σχήμα 2.19β). Κατά τη μετάπτωση αυτή οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των A και B είναι ακόμα αρκετά ασθενείς και εμφανίζεται ακόμα μεγάλο ποσοστό ανάμιξης των δύο συστατικών, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του κάθε συστατικού να διαφοροποιούνται λίγο από τη μέση συγκέντρωση του δείγματος από σημείο σε σημείο. Επομένως ο διαχωρισμός μικροφάσεων στην περιοχή αυτή εμφανίζεται σαν διακύμανση της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού στο χώρο και χαρακτηρίζεται από ευρείες σχετικά μεσεπιφάνειες μεταξύ των φάσεων. Στην περίπτωση του συμμετρικού πολυμερούς με δύο συστάδες η διακύμανση αυτή περιγράφεται σαν μία ημιτονοειδής συνάρτηση (Σχήμα 2.19γ).

Η δεύτερη οριακή περιοχή λέγεται όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit – SSL) και βρίσκεται σε περιοχές όπου  $\chi N \gg 10$  και συγκεκριμένα  $\chi N > 100$ . Στην περιοχή αυτή οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα A και B είναι τόσο ισχυρές ώστε οι αλυσίδες να διαχωρίζονται άμεσα σε σχεδόν ομογενείς μικροπεριοχές που χαρακτηρίζονται από μικρές σε πάχος μεσεπιφάνειες, όπου τοποθετούνται τα σημεία επαφής των δύο συστάδων. Κάθε

μικροφάση περιέχει αποκλειστικά και μόνο το ένα από τα δύο συστατικά και πηγαίνοντας από τη μία μικροφάση στην άλλη στην άλλη η σύσταση αλλάζει απότομα όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.19δ.

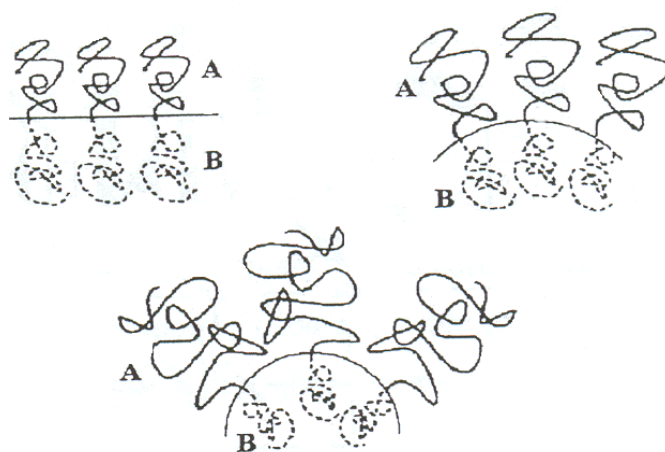
Στην περίπτωση αυτή ο ενθαλπικός όρος της ελεύθερης ενέργειας εξαρτάται από το εμβαδόν της μεσεπιφάνειας διότι μόνο εκεί υπάρχουν ετεροεπαφές και ελαχιστοποιείται με επέκταση των αλυσίδων αρκετά μακριά από τη μεσεπιφάνεια. Αποτέλεσμα αυτού, οι διαστάσεις των αλυσίδων να είναι πολύ μακριά από τις αδιατάρακτες και η αναμιξιμότητα μεταξύ των συστατικών είναι σχεδόν μηδενική.



**Σχήμα 2.19:** Σχηματική παράσταση διαχωρισμού φάσεων κατά τη μετάπτωση τάξης-αταξίας και θεωρητικά προφίλ σύστασης σε απόσταση  $r$  εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας για συμμετρικό γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες που εμφανίζει την φυλλοειδή μορφολογία.  $\Phi(r)$  είναι η σύσταση σε απόσταση  $r$  και  $f$  η μακροσκοπική σύσταση του δείγματος.

Οι διαχωρισμένες φάσεις μπορούν να οργανωθούν σχηματίζοντας ποικιλία δομών, με τις συστάδες να είναι είτε άμορφες είτε κρυσταλλικές. Το είδος της μορφολογίας που θα υιοθετηθεί από το πολυμερικό τήγμα μόλις θα σχηματιστούν οι διαχωρισμένες μικροφάσεις εξαρτάται μόνο από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας. Η μείωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας έχει ως αποτέλεσμα ο ενθαλπικός όρος να ευνοεί την ελαχιστοποίηση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας που χωρίζει τις δύο συστάδες (φάσεις), ενώ ο εντροπικός όρος ευνοεί τις διαμορφώσεις των συστάδων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας που πλησιάζουν τις αδιατάρακτες διαστάσεις. Για παράδειγμα σε ένα συμπολυμερές του οποίου οι αλυσίδες των δύο συστάδων εκατέρωθεν της μεσεπιφάνειας θα έχουν παρόμοιο κλάσμα όγκου και την ίδια περίπου ευκαμψία το σύστημα οδηγείται στον σχηματισμό της φυλλοειδούς μορφολογίας. Καθώς όμως αυξάνεται ο βαθμός ασυμμετρίας ανάμεσα στις συστάδες, αυξάνεται και η ασυμμετρία στις διαστάσεις των αλυσίδων με αποτέλεσμα την καμπύλωση της μεσεπιφάνειας προς τη μεριά του συστατικού με τη μικρότερη περιεκτικότητα (Σχήμα 2.20). Όμως στην περίπτωση που η αλυσίδα B είναι πιο άκαμπτη από την A, τότε η B θα

είναι πιο εκτεταμένη έχοντας μεγαλύτερο όγκο και υδροδυναμική ακτίνα σε σχέση με την A, η οποία θα είναι πολύ λιγότερο εύκαμπτη. Η καμπύλωση που παρατηρείται στην μεσεπιφάνεια προς την μεριά του B επιτρέπει στην αλυσίδα A να χαλαρώσει. Όσο μεγαλύτερη η ασυμμετρία διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων τόσο μεγαλύτερη θα είναι και η καμπύλωση της μεσεπιφάνειας. Έτσι η φυλλοειδής μορφολογία τείνει να μετατραπεί σε κυλινδρική (κύλινδροι του B μέσα σε μήτρα από A). Για να ευθυγραμμιστεί πάλι η μεσεπιφάνεια και να επανέλθει η φυλλοειδής μορφολογία απαιτείται μεγαλύτερο μοριακό βάρος της πολυμερικής αλυσίδας του B (μεγαλύτερο κλάσμα όγκου  $\phi_B$ ). Παρατηρείται γι' αυτό το λόγο η μετατόπιση των ορίων του διαγράμματος φάσεων σε μεγαλύτερα κλάσματα του όγκου B.



**Σχήμα 2.20.** Η επίδραση της συμμετρίας των συστάδων ενός συμπολυμερούς στην καμπύλωση της μεσεπιφάνειας. Η τοπική καμπύλωση στη μεσεπιφάνεια καθορίζει τη συνολική μορφολογία του συστήματος.

### 2.4.3. Όρια Ισχυρού και Ασθενούς Διαχωρισμού

#### 2.4.3.1. Όριο Ισχυρού Διαχωρισμού (SSL).

Οι πρώτες μελέτες, πειραματικές και θεωρητικές, που αφορούν το μικροφασικό διαχωρισμό συμπολυμερών έγιναν βασισμένες στο όριο του ισχυρού διαχωρισμού. Η περιοχή αυτή αντιστοιχεί για τιμές  $\chi N > 10$  (Σχήμα 2.21), όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω.

Ο συνδυασμός του ανιοντικού πολυμερισμού (για τη σύνθεση πρότυπων συμπολυμερών με μικρή κατανομή μοριακών βαρών) και της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διελεύσεως, οδήγησε στη λήψη θεαματικών μικρογραφημάτων οργανωμένων φάσεων<sup>78</sup>. Αρχικά διαπιστώθηκε ότι σε γραμμικά συμπολυμερή κατά συστάδες πολυστυρενίου-πολυδιενίων εμφανίζονται μικροφάσεις του συστατικού σε μικρό ποσοστό (ασυνεχής φάση) μέσα στη μήτρα του συστατικού σε μεγαλύτερο ποσοστό (συνεχής φάση). Πρέπει να τονιστεί ότι τα δείγματα, υπόκεινται ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία  $\geq 120^\circ\text{C}$  (εφόσον η μία από τις

συστάδες είναι το PS, η ανόπτηση γίνεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το  $T_{gPS}$ , και χρωματισμό με βαρέα μέταλλα (π.χ. τεταρτοξείδιο του οσμίου,  $(OsO_4)$ , για τις περιπτώσεις πολυστυρενίου-πολυδιενίων). Παρατηρήθηκαν τα ακόλουθα είδη βασικών μορφολογιών:

- **σφαίρες** του συστατικού με τη μικρότερη αναλογία οργανωμένες σε χωροκεντρωμένο (bcc, body centered cubic) πλέγμα μέσα στη μήτρα του άλλου (Σχήμα 2.21α). Η δομή παρατηρείται όταν  $\phi < 0,18$ .
- **κύλινδροι** του συστατικού με την μικρότερη αναλογία, οργανωμένοι σε δυσδιάστατη εξαγωνική δομή (hcp, hexagonal closed packed) μέσα στη μήτρα του άλλου (Σχήμα 2.21β). Η δομή παρατηρείται όταν  $0,18 < \phi < 0,27$ .
- οργανωμένη **δομή διπλού διαμαντιού** (ordered bicontinuous double diamond, OBDD) που αποτελείται από δύο ανεξάρτητα, αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα με δομή διπλού διαμαντιού, σε κυβική συμμετρία, του συστατικού σε μικρότερη αναλογία μέσα στη μήτρα του άλλου (Σχήμα 2.21γ). Η δομή παρατηρείται όταν  $0,27 < \phi < 0,34$ .
- οργανωμένη **δομή διπλού γυροειδούς** (Double Gyroid) που αποτελείται από δύο ανεξάρτητα και αλληλοεμπλεκόμενα, μη αλληλοσυνδεόμενα δίκτυα του συστατικού σε μικρότερη αναλογία με δομή έλικας μιας αριστερόστροφης και μίας δεξιόστροφης μέσα στη μήτρα του άλλου (Σχήμα 2.21δ), ενώ αποδείχτηκε ότι η δομή αυτή είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από εκείνη του διπλού διαμαντιού. Πρέπει να τονιστεί ότι μόνο ένα δείγμα εμφανίζει αυτή τη δομή OBDD με πολύπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική. Η δομή παρατηρείται όταν  $0,27 < \phi < 0,34$ .
- **εξαγωνικά διατρυπώμενα φύλλα** (hexagonally perforated lamellar-HPL) (Σχήμα 2.21ε), όταν  $0,27 < \phi < 0,34$ .
- **εναλλασσόμενα φύλλα** (altering lamellas) των δύο συστατικών (Σχήμα 2.21στ), όταν  $0,34 < \phi < 0,66$ .

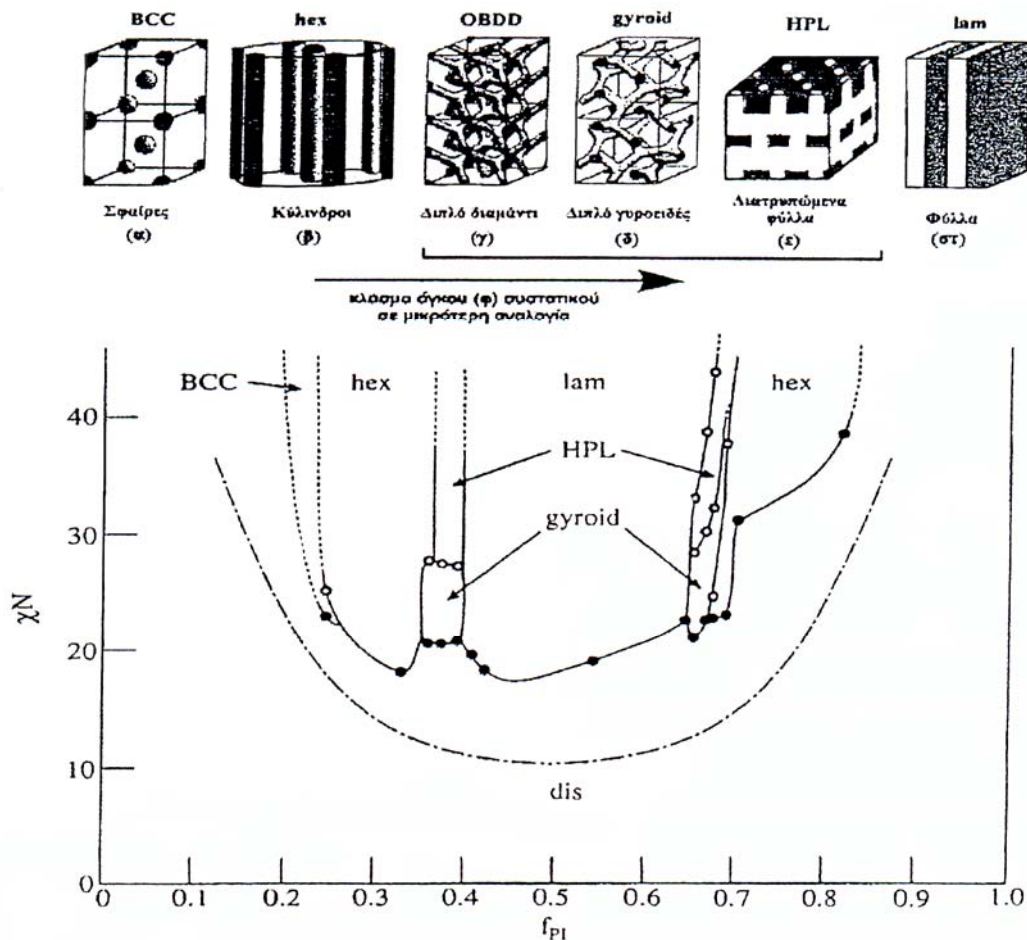
Οι αρχικές θεωρητικές μελέτες σχετικά με τη μορφολογία ισορροπίας στο όριο ισχυρού διαχωρισμού αναπτύχθηκαν κυρίως για να εξηγήσουν τις φυσικές αρχές που καθορίζουν την οργάνωση των μικροπεριοχών που σχηματίζουν τα συμπολυμερή κατά συστάδες και τη σειρά των μορφολογιών που παρατηρούνται. Οι θεωρίες που αναπτύχθηκαν κυρίως για να εξηγήσουν την όλη συμπεριφορά ήταν του Meier, των Leary και Williams και των Helfand και Wasserman.

Η πρώτη θεωρία ήταν του Meier<sup>79</sup> ο οποίος υπολόγισε θεωρητικά τις διαστάσεις των μεσεπιφανειών και τις ελεύθερες ενέργειες για τις διάφορες μικροδομές σύμφωνα με τη σχέση:

$$\Delta G = \Delta H_{mix} - T(\Delta S_j + \Delta S_{con}) \quad (4)$$

όπου  $\Delta H_{mix}$  η ενθαλπία ανάμιξης,  $\Delta S_j$  είναι η μεταβολή της εντροπίας που οφείλεται στην τοποθέτηση του σημείου σύνδεσης μεταξύ των μικροφάσεων ( $j$ : junction points, σημείο σύνδεσης) και  $\Delta S_{con}$  η μεταβολή της εντροπίας λόγω του περιορισμού διαμόρφωσης των αλυσίδων στις μικροπεριοχές ( $con$ : conformational, λόγω διαμόρφωσης). Για την πιο απλή γεωμετρικά περίπτωση των εναλλασσόμενων φύλλων ο Meier υπολόγισε το πάχος της φάσης  $A(D_A)$  είναι ανάλογο του συνολικού μοριακού βάρους όπως φαίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$D_A \sim (N_A + N_B)^{2/3} \sim N^{2/3} \quad (5)$$



**Σχήμα 2.21:** Μορφολογίες ισορροπίας που παρατηρήθηκαν πειραματικά για δισυσταδικά συμπολυμερή και πειραματικό διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PI. Στον άξονα των  $x$  δείχνεται το κλάσμα όγκου του πολυ(ισοπρενίου) και στον άξονα των  $y$  το γινόμενο  $\chi N^{78-80}$ .

Ακολούθησαν πολλές θεωρητικές μελέτες με σημαντικότερη αυτή των Helfand και Wasserman<sup>81</sup> οι οποίοι ανέπτυξαν μία θεωρία πεδίου που επιτρέπει ποσοτικό προσδιορισμό των ελεύθερων ενεργειών, των διαμορφώσεων των αλυσίδων και του θεωρητικού προσδιορισμού του πάχους καθώς και των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας. Υποστήριξαν ότι

στο όριο ισχυρού διαχωρισμού, όπου  $\chi N \gg 10$ , τρεις βασικοί παράγοντες συνεισφέρουν στην ελεύθερη ενέργεια:

- μείωση της εντροπίας διαμόρφωσης λόγω της επέκτασης των αλυσίδων ( $\Delta S_{con}$  μειώνεται),
- μείωση της εντροπίας μεταφοράς αλυσίδων λόγω της απαίτησης διάταξης των σημείων σύνδεσης πάνω στη μεσεπιφάνεια ( $\Delta S_j$  μειώνεται),
- ενθαλπία επαφής μικρών διαστάσεων μεταξύ καθαρών μικροφάσεων των δύο συστατικών ( $\Delta H_{mix}$  μειώνεται).

Η θεωρία αυτή βασίστηκε στην υπόθεση ότι τα δύο συστατικά έχουν το ίδιο στατιστικό μήκος οπότε η συμπεριφορά του συστήματος καθορίζεται αποκλειστικά από το γινόμενο  $\chi N$ <sup>82</sup>.

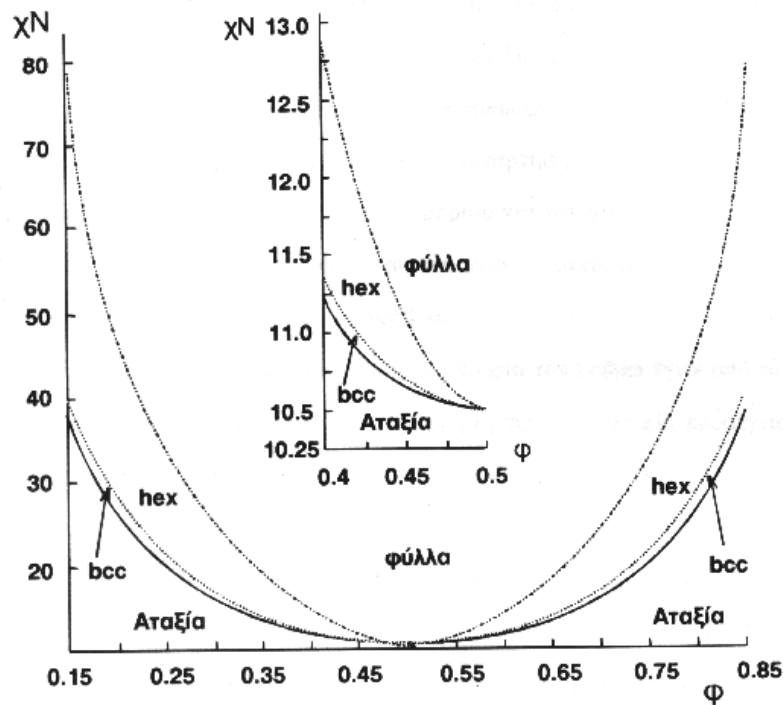
#### 2.4.3.2. Όριο Ασθενούς Διαχωρισμού (WSL)

Οι θεωρητικές μελέτες για τον διαχωρισμό φάσεων στο όριο ασθενούς διαχωρισμού επηρεάστηκαν από την μελέτη του Lieber<sup>83</sup> ο οποίος μελέτησε την περίπτωση γραμμικού συμπολυμερούς με δύο συστάδες με βαθμό πολυμερισμού  $N$ , σύσταση  $f$  και ίσα στατιστικά μήκη (παρόμοιας ευκαμνίας πολυμερικές αλυσίδες A και B). Για τους υπολογισμούς του χρησιμοποίησε μία θεωρία μέσου πεδίου βασιζόμενος σε μία γενίκευση της προσέγγισης τυχαίου περιπάτου (random phase approximation-RPA) του de Gennes θεωρώντας ότι οι αλυσίδες στην ανοργάνωτη κατάσταση ακολουθούν στατιστική Gauss. Οι υπολογισμοί του ήταν ιδιαίτερα σημαντικοί διότι κατάφερε εκτός από το διάγραμμα φάσης, να προσδιορίσει τον παράγοντα δομής [structure factor,  $S(q)$ ] ενός ομογενούς πολυμερικού τμήματος συμπολυμερούς κατά συστάδες. Ο παράγοντας δομής υπολογίστηκε σαν συνάρτηση της σύστασης, της γυροσκοπικής ακτίνας ολόκληρου του μορίου και του γινομένου  $\chi N$ .

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα (Σχήμα 2.22) αν και η αλληλουχία των φάσεων είναι παρόμοια με το SSL, τα όριά τους εμφανίζουν σημαντική καμπύλωση με το κλάσμα όγκου όσο ο διαχωρισμός γίνεται ασθενέστερος. Για ένα συμμετρικό συμπολυμερές με κλάσμα όγκου  $\phi = 0.5$ , μετάπτωση τάξης-αταξίας προβλέπεται στην τιμή  $\chi N = 10,495$ , όπου γίνεται μία μετάπτωση δευτέρας τάξεως από την ανοργάνωτη φάση κατευθείαν στη φυλλοειδή μορφολογία. Για ασύμμετρα συμπολυμερή κατά συστάδες που ισχύει  $\phi \neq 0.5$  η θεωρία αυτή προβλέπει ασθενή μετάπτωση πρώτης τάξης από την αταξία στην φάση εδροκεντρωμένων σφαιρών (bcc).

Όπως προκύπτει, το σύστημα αποκτά τη μορφολογία εδροκεντρωμένων σφαιρών πριν μεταπέσει στην αταξία. Περαιτέρω αύξηση του  $\chi N$  για το ίδιο  $\phi$  οδηγεί σε μετάπτωση πρώτα στην κυλινδρική και κατόπιν στη φυλλοειδή δομή. Σε αντίθεση με το όριο ισχυρού

διαχωρισμού η θεωρία αυτή προβλέπει μεταπτώσεις πρώτης τάξης μεταξύ στερεών φάσεων που προκύπτουν από τη μεταβολή της θερμοκρασίας.



**Σχήμα 2.22:** Διάγραμμα φάσεων για συμπολυμερές με δύο συστάδες στο όριο ασθενούς διαχωρισμού. Η μορφολογία κάθε φορά προκύπτει από την σύσταση ( $\phi$ ) την παράμετρο αλληλεπίδρασης Flory-Huggins ( $\chi$ ) και τον βαθμό πολυμερισμού ( $N$ ). Στο εσωτερικό σχήμα παρουσιάζεται σε μεγέθυνση η περιοχή κοντά σε κλάσμα όγκου 0.5.

#### 2.4.4. Διαχωρισμός Μικροφάσεων Γραμμικών Τρισυσταδικών Τριπολυμερών

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει μελέτες τόσο πειραματικές όσο και θεωρητικές στα τρισυσταδικά τριπολυμερή του τύπου ABC λόγω του αυξανόμενου ενδιαφέροντος που αυτά τα υλικά παρουσιάζουν. Η διαφοροποίηση σε σχέση με τα AB συμπολυμερή είναι ότι στα τρισυσταδικά τριπολυμερή ABC η μεσαία συστάδα B είναι συνδεδεμένη και στα δύο της άκρα με διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες που είναι τοποθετημένες σε διαφορετικές μεσεπιφάνειες των μικροπεριοχών A-B και B-C. Επομένως για την συστάδα αυτή (B) επιτρέπεται μόνο η διαμόρφωση «γέφυρας» (bridge conformation) και όχι η διαμόρφωση «αναδίπλωσης» (loop conformation). Πολύ σημαντική διαφορά είναι ότι η μορφολογία ισορροπίας και τα διαγράμματα φάσεων των τρισυσταδικών τριπολυμερών επηρεάζονται από περισσότερες παραμέτρους [δύο παράγοντες σύστασης  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  (ενώ  $\phi_C=1-\phi_A-\phi_B$ ) και τρεις παράμετροι αλληλεπίδρασης  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AC}$ ,  $\chi_{BC}$ ] από ότι τα συμπολυμερή (μία παράμετρο σύστασης  $\phi_B$  και ένα παράγοντα αλληλεπίδρασης  $\chi_{AB}$ ). Στα τμήματα γραμμικών

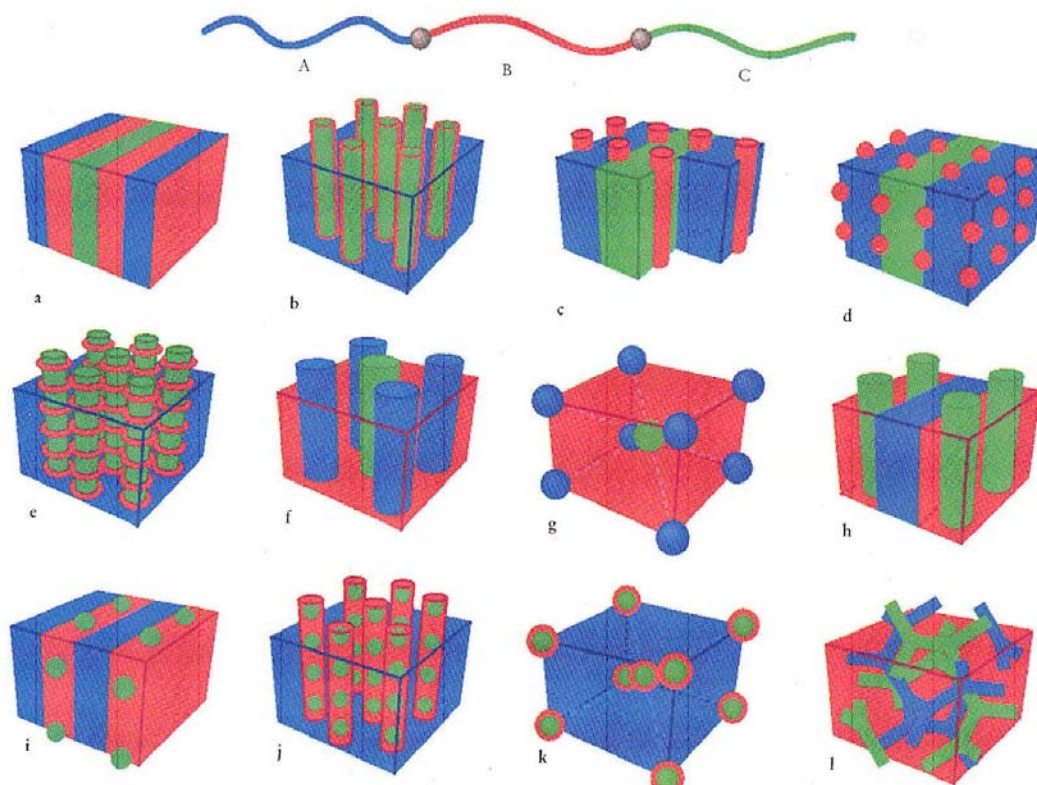


τρισταδιακών τριπολυμερών ο μορφολογικός διαχωρισμός εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- i. τον συνολικό βαθμό πολυμερισμού  $N$ ,
- ii. τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης Flory-Huggins,  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AC}$ ,  $\chi_{BC}$ ,
- iii. τα κλάσματα όγκου των δύο συστατικών  $\phi_A$ ,  $\phi_B$  (διότι  $\phi_C=1-\phi_A-\phi_B$ ),
- iv. την αλληλουχία των συστάδων (ABC, BCA, ACB).

Οι περιορισμοί αυτοί οδήγησαν σε πλήθος μορφολογιών, οι οποίες έχουν προβλεφθεί θεωρητικά<sup>83</sup> και κατόπιν επιβεβαιωθεί και πειραματικά.

Στο Σχήμα 2.23 δίνεται η σχηματική αναπαράσταση κάποιων από τις μορφολογίες που παρατηρήθηκαν πειραματικά.



**Σχήμα 2.23:** Σχηματική αναπαράσταση μερικών από τις μορφολογίες που εμφανίζουν τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή ABC. Στο μπλε χρώμα αντιστοιχεί η συστάδα A, στο κόκκινο η συστάδα B και στο πράσινο η συστάδα C. Τα σχήματα που φαίνονται δείχνουν τις εξής μορφολογίες: (a) φυλλοειδής μορφολογία, (b) ομόκεντροι κύλινδροι, (c) φύλλα - κύλινδροι, (d) φύλλα - σφαίρες, (e) κύλινδροι - δακτύλιοι, (f) κύλινδροι σε τετραγωνικό πλέγμα, (g) σφαίρες σε τετραγωνικό πλέγμα, (h) φύλλα - κύλινδροι, (i) φύλλα - σφαίρες, (j) κύλινδροι - σφαίρες, (k) ομόκεντρες σφαίρες σε bcc πλέγμα, (l) τρισυνεχές διπλό γυροειδές<sup>82</sup>.

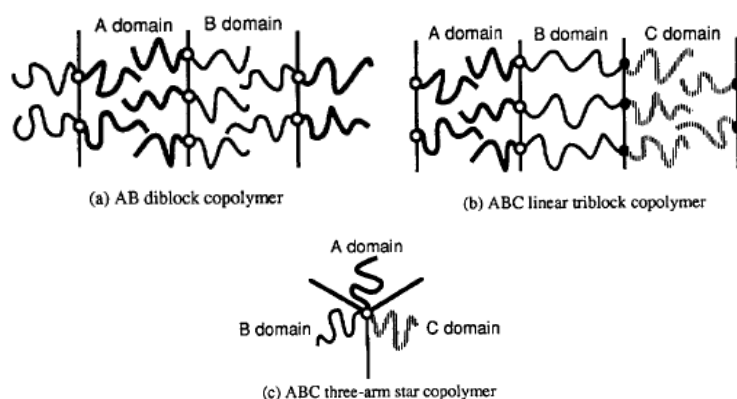
#### 2.4.5 Διαχωρισμός Μικροφάσεων Μικτόκλωνων Αστεροειδών Τριπολυμερών

Η δυσκολία σύνθεσης μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών είναι η αιτία των πολύ λίγων μορφολογικών μελετών τέτοιων συστημάτων. Έχουν γίνει πρόσφατα θεωρητικές



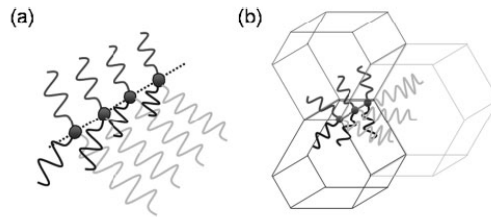
μελέτες των μικτόκλωνων αστεροειδών τύπου ABC με τις οποίες προσπάθησαν να προβλέψουν τις πιθανές διαμορφώσεις των πολυμερών.

Η μοναδική διαφορά των μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών από τα γραμμικά τρισυσταδικά τριπολυμερή είναι η ύπαρξη ενός μόνο κομβικού σημείου (ενώ τα γραμμικά τριπολυμερή έχουν δύο), με αποτέλεσμα η αλληλουχία των συστάδων να μην επηρεάζει την παρατηρούμενη μορφολογία τους. Άρα η ύπαρξη ενός μόνο κομβικού σημείου που εμφανίζεται στα αστεροειδή παίζει σημαντικό ρόλο στην χαρακτηριστική δομή που θα αποκτήσουν τελικά αυτά και μάλιστα δεν παρατηρούνται πλέον επιφάνειες αλλά και γραμμές ή και μόνο γραμμές πάνω στις οποίες είναι τοποθετημένα τα κομβικά σημεία όπως φαίνεται στο Σχήμα (Σχήμα 2.24) που ακολουθεί:



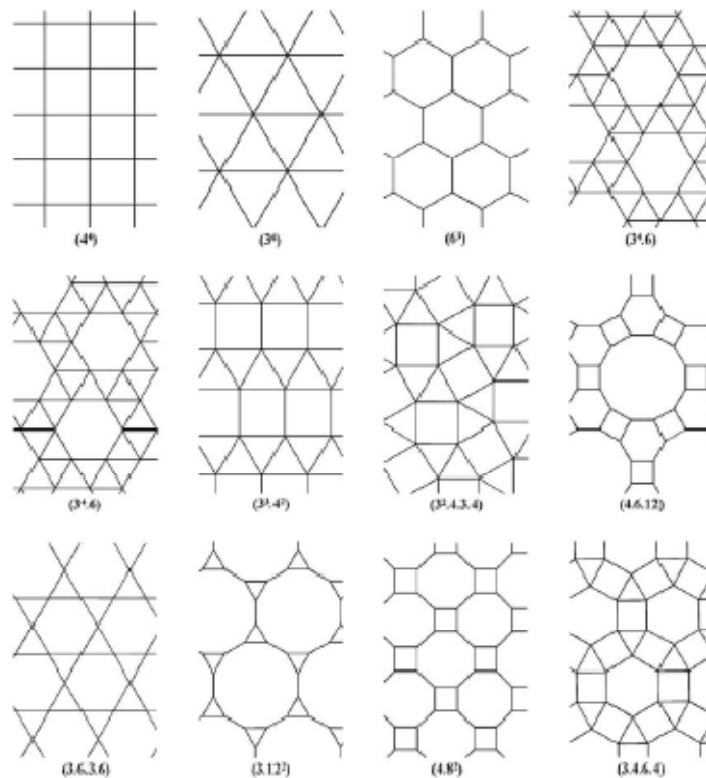
**Σχήμα 2.24:** Σχηματική αναπαράσταση της διευθέτησης συμπολυμερών. (a) AB δισυσταδικό συμπολυμερές, (b) ABC γραμμικό τρισυσταδικό τριπολυμερές, στις δύο αυτές περιπτώσεις τα κομβικά σημεία βρίσκονται στα όρια των διεπιφανειών. (c) ABC μικτόκλωνο αστεροειδές τριπολυμερές, τα κομβικά σημεία των συστάδων θα βρίσκονται σε ένα σημείο, το σύνολο των οποίων σχηματίζει μία γραμμή.

Είναι αντιληπτό πως σε ένα σύστημα τριών διαφορετικών αλυσίδων συνδεδεμένων σε ένα σημείο σύνδεσης, όπως και στην περίπτωση αστεροειδών τριπολυμερών του τύπου ABC, η διευθέτηση των αλυσίδων κατά την προετοιμασία των δειγμάτων για την μελέτη τους σε στερεά κατάσταση είναι πολύ δύσκολο να προβλεφθεί. Ο λόγος είναι ότι το κομβικό σημείο στις μορφολογίες που προκύπτουν πρέπει να βρίσκεται σε μία μονοδιάστατη γραμμή όπως έχει προαναφερθεί (Σχήμα 2.25a). Παράλληλα όταν τα μεγέθη των αλυσίδων είναι συγκρίσιμα τα κομβικά σημεία θα εκτίνονται σε σειρά σε γραμμές που οδηγεί στο σχηματισμό κυλινδρικών δομών. Συνεπώς η κάθε μικροπεριοχή θα εκτίνεται σε κυλίνδρους και η εγκάρσια τομή τους θα ορίζεται από πολύγωνα (Σχήμα 2.25b)<sup>84,85</sup>.



**Σχήμα 2.25:** Τρόπος διευθέτησης των αστεροειδών τριπολυμερών, (a) διευθέτηση κομβικών σημείων σε μία ευθεία γραμμή, (b) διευθέτηση πολυγώνων για την πλήρωση του χώρου<sup>86</sup>.

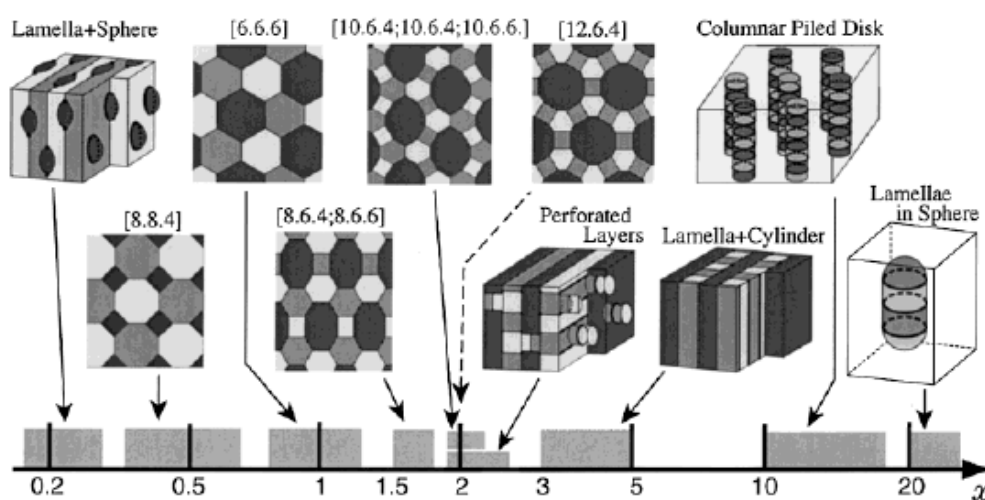
Συνεπώς οι τρεις μεσεπιφάνειες A/B, B/C και C/A θα είναι πιθανότητα επίπεδες, αφού δεν θα έχουν κομβικά σημεία. Για το λόγο αυτό η εντροπία των αλυσίδων σε σχέση με το σύνολο της ελεύθερης ενέργειας της δομής θα είναι μικρή, αναλογικά με εκείνη των συστημάτων των γραμμικών και διακλαδισμένων πολυμερών, τα κομβικά σημεία των οποίων είναι διευθετημένα σε επίπεδα δύο ή τριών διαστάσεων. Οι εγκάρσιες τομές των κυλινδρικών δομών που θα προκύψουν είναι ανισοτροπικές δομές δύο διαστάσεων με συνδυασμό πολυγώνων. Η απαίτηση σύνδεσης των δομών αυτών σε στενά πακεταρισμένα πολύγωνα οδηγεί μόνο σε δώδεκα δομές γνωστές ως “πλέγματα του Αρχιμήδη” (Archimedean tilings) που φαίνονται στο ακόλουθο Σχήμα 2.26.



**Σχήμα 2.26:** Τα δώδεκα πλέγματα του Αρχιμήδη (Archimedean tilings).

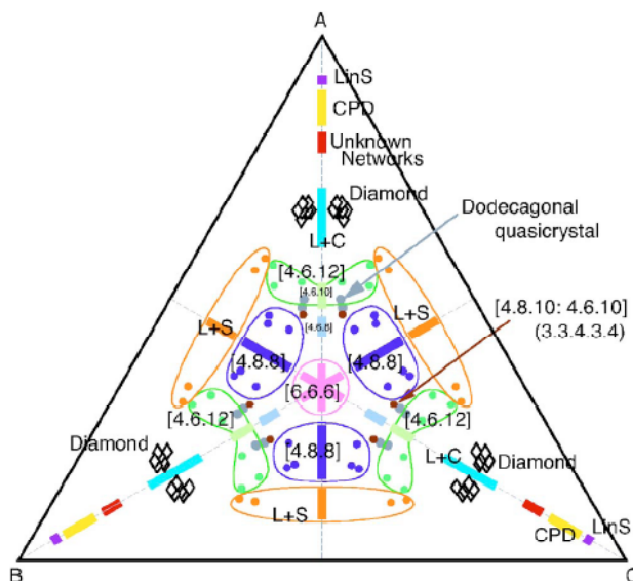
Μία από τις πρώτες και πλέον επιβεβαιωμένες μέχρι σήμερα προσπάθειες έγιναν από τον Dotera και συνεργάτες<sup>87,88</sup>. Η ομάδα αυτή έκανε προσομοίωση της συμπεριφοράς των τρισυσταδικών αστεροειδών τριπολυμερών με την υπολογιστική μέθοδο Monte Carlo. Η μέθοδος αυτή είχε χρησιμοποιηθεί και στο παρελθόν για την προσέγγιση της μορφολογίας

των AB δισυσταδικών συμπολυμερών προσθέτοντας τώρα την παράμετρο της αλυσίδας C στον κώδικα υπολογισμού. Οι δεσμοί με την μέθοδο αυτή μπορούν να τοποθετηθούν όχι μόνο στις ακμές του κυβικού πλέγματος αλλά και στις διαγώνιες κατευθύνσεις των πλευρών και του όγκου. Επιτρέπεται η διασταύρωση των δεσμών και όλες οι πιθανές κινήσεις των αλυσίδων έως τον μικροφασικό διαχωρισμό των αλυσίδων. Το κλάσμα όγκου για το οποίο έγιναν οι μελέτες είναι για αναλογία των συστατικών A:B:C, 1:1:x (x: μία μεταβλητή) που ουσιαστικά αντιστοιχεί σε αναλογία κλάσματος όγκου και λαμβάνοντας ως θεώρημα για την λειτουργία της μεθόδου ότι τα συστατικά θα σχηματίζουν πολυγωνικές περιοχές με τα σημεία σύνδεσης των συστάδων να βρίσκονται σε μία γραμμή. Στο διάγραμμα (Σχήμα 2.27) που προκύπτει παρουσιάζονται τα είδη των μορφολογιών που προέκυψαν καθώς και η σύστασή τους. Οι μορφολογίες που προκύπτουν είναι σχεδιασμένες ανάλογα με την τιμή του x.



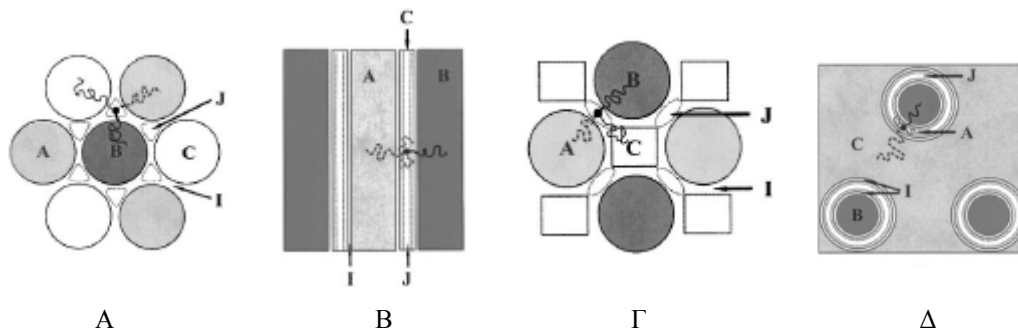
**Σχήμα 2.27:** Διάγραμμα φάσεων αστεροειδούς πολυμερούς με αναλογία συστατικών 1:1:x και με παράγοντα αλληλεπίδρασης ίδιο για κάθε ζεύγος. Οι συστάδες φαίνονται χρωματισμένες ως εξής: A (ανοιχτό γκρι), B (γκρι) και C (σκούρο γκρι). Τα σημεία σύνδεσης των συστάδων δείχνονται με έντονες μαύρες γραμμές ή συμπαγείς δακτυλίους<sup>87</sup>.

Εκτενέστερη μελέτη της ίδιας ομάδας<sup>89</sup> οδήγησε στο σχεδιασμό ενός θεωρητικού τριαδικού διαγράμματος (Σχήμα 2.28) ανάλογα με το μοριακό βάρος της κάθε αλυσίδας και θεωρώντας ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομοριακών αλυσίδων είναι όμοιες  $\chi_{AB} \approx \chi_{BI} \approx \chi_{GA}$ .



**Σχήμα 2.28:** Διάγραμμα φάσεων σαν συνάρτηση του μεγέθους της αλυσίδας ενός ABCαστεροειδούς τριπολυμερούς με συμμετρικές αλληλεπιδράσεις. Οι μορφολογίες που προέκυψαν στο κέντρο είναι πέντε κυλινδρικές δομές:  $(4.8^2)$ ,  $(6^3)$ ,  $(3^2.4.3.4)$ , dodecagonal quasicrystal και  $(4.6.22)$ . Τριών διατάξεων δομές είναι διάτρητα φύλλα (perforated layer -PL), φύλλα και κύλινδροι (lamella+cylinder - L+C), απλό διαμάντι (Diamond), δίσκοι διαμορφωμένοι σε στήλες columnar piled disk - CPD), σφαίρες μέσα σε κυλίνδρους (lamella-in-sphere - L in S), φύλλα και σφαίρες (lamella+sphere - L+S)<sup>89</sup>.

Άλλη θεωρητική προσέγγιση πραγματοποιήθηκε από την ομάδα του Pan και συνεργάτες<sup>90</sup> οι οποίοι προσπάθησαν να προσεγγίσουν υπολογιστικά μικτόκλινα αστεροειδή τριπολυμερή τύπου ABC στις τρεις διαστάσεις χρησιμοποιώντας ως υπολογιστική μέθοδο την δυναμική θεωρία συναρτησιοειδούς πεδίου (dynamic density functional theory – DDFT). Στην μέθοδο αυτή τα σημεία σύνδεσης των συστάδων είναι αναγκασμένα να διευθετούνται σε περιοδικές παράλληλες γραμμές, οι οποίες δημιουργούνται στο όριο των διαφορετικών περιοχών. Οι μορφολογίες που λήφθηκαν με τη μέθοδο αυτή φαίνονται σχηματικά (Σχήμα 2.29) στο σχήμα που ακολουθεί, ενώ είναι δύσκολο να εμφανιστεί μία πιστή αναπαράστασή τους στο χώρο.

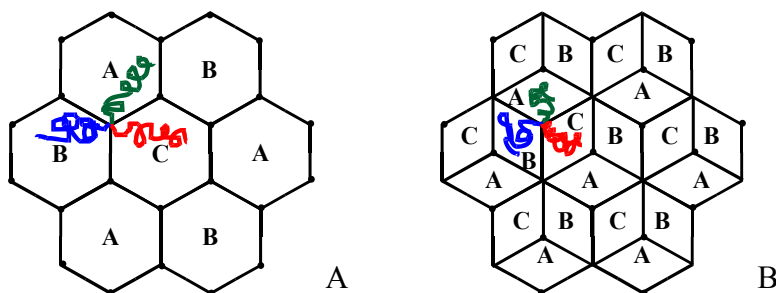


**Σχήμα 2.29:** Σχηματική αναπαράσταση μικροδομών μικτόκλιων αστεροειδούς τριπολυμερούς όπου ξεχωρίζουν οι συστάδες Α (γκρι), Β (σκουρό γκρι) και C (λευκή), ενώ τα I και J είναι οι περιοχές που περιέχουν τα μείγματα συστάδων και η περιοχές που βρίσκονται τα σημεία σύνδεσης των συστάδων, αντίστοιχα<sup>90</sup>.

Η Α μικροδομή αναπαριστά περίπου σφαιρικές μικροπεριοχές των συστατικών Α, Β και C (εξαγωνικές κυψέλες για ακρίβεια -hexagonal honeycomb) με αναλογία συστατικών  $N_A=N_B=N_C=10$  και παραμέτρους αλληλεπίδρασης  $\chi_{AB}=\chi_{AC}=\chi_{BC}=1.0$ . Η Β μικροδομή προκύπτει αλλάζοντας τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης και ισχύει,  $\chi_{AB}=1.2$  και  $\chi_{AC}=\chi_{BC}=0.667$  ( $N_A=N_B=N_C=10$ ) και το αποτέλεσμα είναι κύλινδροι των συστάδων Α και Β ενώ οι C συστάδες εμφανίζονται ως τετραγωνικά πρίσματα ανάμεσα στα Α και Β. Με μεταβολή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης προκύπτει ο διαχωρισμός σε φυλλοειδείς μικροφάσεις. Η αναλογία των συστατικών είναι ακόμη ίδια  $N_A=N_B=N_C=10$  αλλά οι παράμετροι αλληλεπίδρασης έχουν μεταβληθεί σε  $\chi_{AB}=2.0$  και  $\chi_{AC}=\chi_{BC}=0.4$  ( $\chi_{AB}\gg\chi_{AC}=\chi_{BC}$ ). Η μεταβολή των μεταβλητών που επηρεάζουν τη σύσταση με στοιχεία από τον Χατζηχρηστίδη και συνεργάτες<sup>91,92</sup> οδήγησε σε επαλήθευση των παρατηρούμενων μορφολογιών. Προέκυψε ότι για  $N_A=10$ ,  $N_B=12$ ,  $N_C=23$  και  $\chi_{AB}=0.42$ ,  $\chi_{AC}=0.14$ ,  $\chi_{BC}=0.63$  λαμβάνεται μορφολογία ομόκεντρων κυλίνδρων του Β μέσα σε κυλίνδρους του Α οι οποίοι βρίσκονται μέσα σε υπόστρωμα του C.

Ο Okamoto και συνεργάτες<sup>93</sup> πρότειναν ότι όταν τα κλάσματα όγκου των δύο συστατικών είναι ίσα ( $\phi_A=\phi_B\neq\phi_C$ ) μπορούν να προκύψουν τα αποτελέσματα που απεικονίζονται στο Σχήμα 2.30. Μελέτησαν μικτόκλωνα αστεροειδή τριπολυμερή πολυστυρενίου - πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) - πολυ(μεθακρυλικού τριτοταγή βουτυλεστέρα). Οι μορφολογίες που βρέθηκαν για τα δείγματα αυτά είναι:

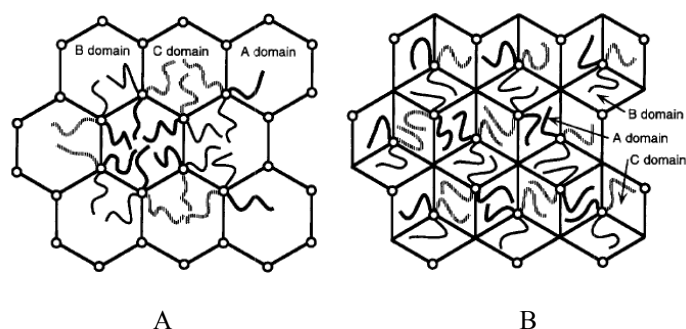
- στην πρώτη (Σχήμα 2.30.A) η κάθε φάση σχηματίζει μία εξαγωνική κολώνα, και
- στην δεύτερη (Σχήμα 2.30.B) η κάθε φάση σχηματίζει κολώνες σχήματος ρόμβου.



**Σχήμα 2.30:** Πιθανά μοντέλα μορφολογιών για ABC μικτόκλωνα αστεροειδή με ίσα κλάσματα όγκων ( $\phi_A=\phi_B=\phi_C$ ). A. κάθε μικροπεριοχή σχηματίζει εξαγωνική κολώνα, B. κάθε μικροπεριοχή σχηματίζει ρομβική κολώνα<sup>93</sup>.

Από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται ξεκάθαρα ότι τα τριπολυμερή είναι καλά καθορισμένα (μικρή πολυδιασπορά  $\approx 1.1$ ), παρατηρούνται τρεις μικροπεριοχές και τα κομβικά σημεία είναι τοποθετημένα πάνω σε ευθείες γραμμές που διαχωρίζουν τα συστατικά μεταξύ τους. Τα μοντέλα αυτά αναφέρονται σε πολυμερή με ίδιο κλάσμα όγκου και για τις

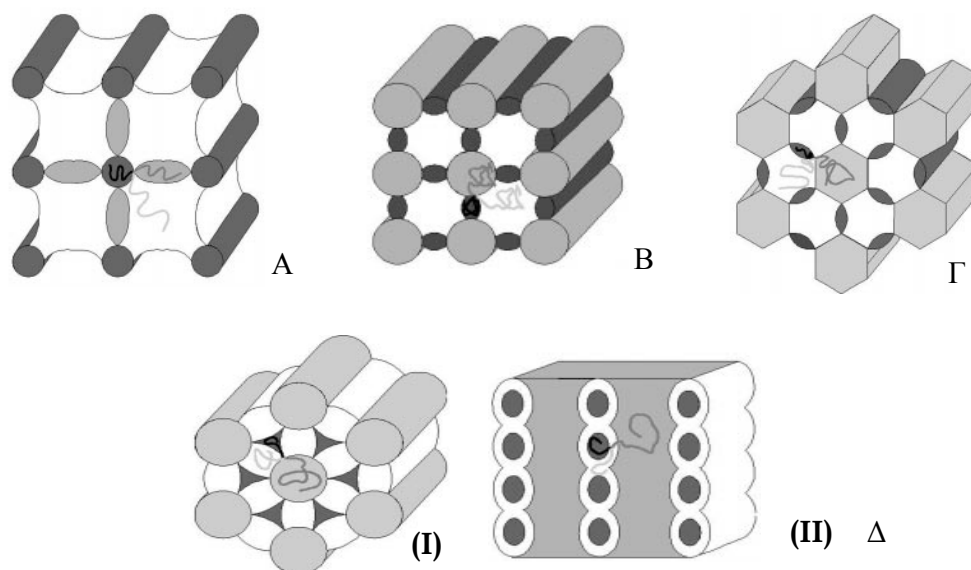
τρεις συστάδες ( $\phi_A = \phi_B = \phi_C$ ) αλλά και παρόμοιες παραμέτρους αλληλεπίδρασης  $\chi_{AB} = \chi_{AC} = \chi_{BC}$ , ώστε να ευνοείται ο σχηματισμός τριών ειδών μεσεπιφανειών ίδιου μεγέθους όπως δείχνεται στο σχήμα 2.31.



**Σχήμα 2.31:** Πιθανά μοντέλα μικροδομών για ABC τριπολυμερή με ίσα κλάσματα όγκου και των τριών συστατικών: (A) κάθε μικροδομή σχηματίζει μία εξαγωνική στήλη, (B) κάθε μικροδομή σχηματίζει ρομβοειδή στήλη. Τα κομβικά σημεία είναι βρίσκονται πάνω στο επίπεδο του χαρτιού και παριστάνονται με κύκλους, οι οποίοι σχηματίζουν μία δισδιάστατη εξαγωνική διάταξη και στις δύο περιπτώσεις<sup>93</sup>.

Στην περίπτωση που τα  $\chi_{ij}$  διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους η προκύπτουσα μορφολογία θα είναι διαφορετική ακόμα και όταν τα κλάσματα όγκου των τριών συστατικών είναι παρόμοια.

Συντέθηκαν από τους Abetz και συνεργάτες<sup>85</sup>, μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή του τύπου πολυστυρενίου – πολυ(βουταδιενίου) – πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Η μελέτη αυτή έγινε με σκοπό την παρατήρηση της πιθανής μεταβολής της μορφολογίας κατά την διαφοροποίηση των αναλογιών των συστατικών. Οι δομές που προκύπτουν για τα τριπολυμερή αυτά φαίνονται στο Σχήμα 2.32 και όπως είχε προβλεφθεί, η μορφολογία επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της σύστασης. Αυτό συμβαίνει διότι οι συστάδες του πολυ(βουταδιενίου) και της πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) έχουν μεγάλη ασυμβατότητα ( $\chi_{B/2VP} \gg 0.1$ ) οπότε το  $S_x B_y V_{1-x-y}$  τριπολυμερές θα έχει διαφορετική μορφολογία από αυτή του αντίστοιχου  $S_y B_x V_{1-x-y}$  δείγματος.

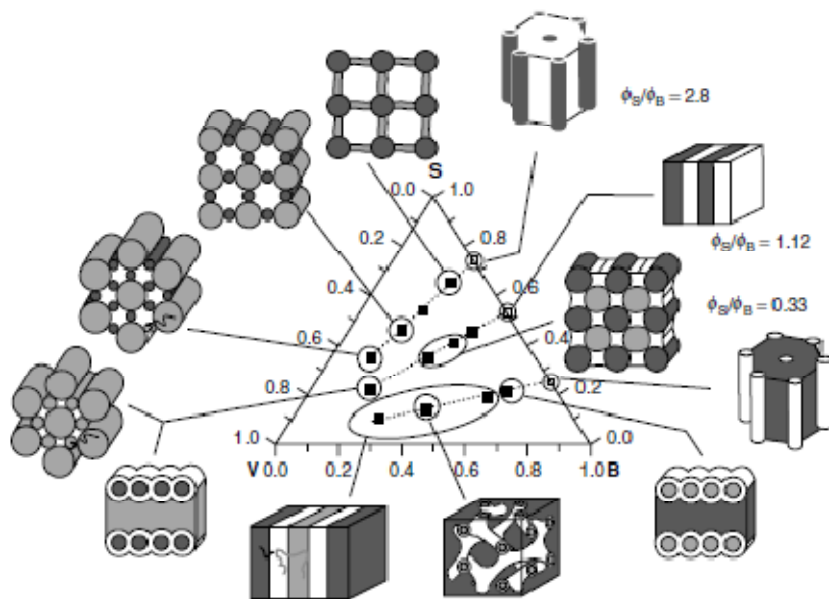


**Σχήμα 2.32:** Σχηματικές αναπαραστάσεις των μορφολογιών που βρέθηκαν για τα αστεροειδή τριπολυμερή SBV. Οι κάθε αναπαρέσταση είναι αντίστοιχα από τα: A:  $S_{65}B_{21}V_{14}^{150}$ , B:  $S_{45}B_{15}V_{40}^{217}$ , Γ:  $S_{34}B_{11}V_{55}^{288}$ , Δ:  $S_{21}B_{17}V_{62}^{188}$  (I και II οι διαφορετικές δομές που συνυπάρχουν). Οι λευκές περιοχές αποδίδονται στο πολυστυρένιο οι γκρι στην πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) και οι σκούρες γκρι στο πολυ(βουταδιένιο)<sup>85</sup>.

Αναλυτικότερα οι μορφολογίες που βρέθηκαν για το αστεροειδές τριπολυμερές SBV (οι δείκτες δείχνουν το κλάσμα όγκου του κάθε συστατικού και ο εκθέτης το συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό του πολυμερούς) είναι οι εξής:

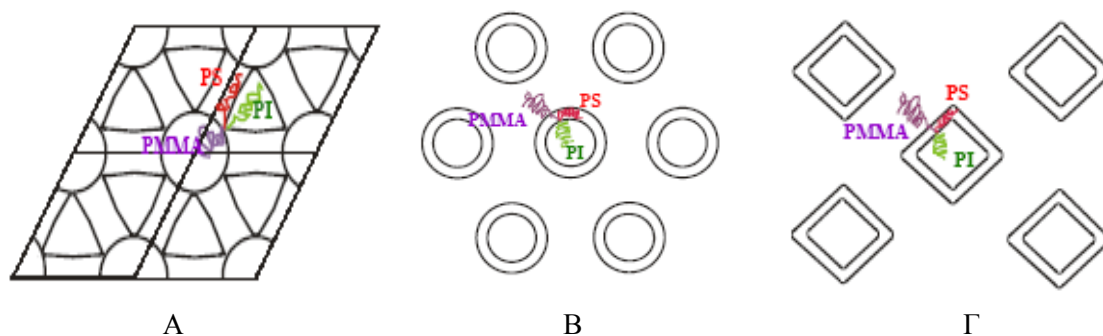
- Για το πολυμερές  $S_{65}B_{21}V_{14}^{150}$ , οι συστάδες οργανώνονται σε τετραγωνικό πλέγμα κυλίνδρων S και B ενώ η V σχηματίζει μικρές περιοχές ανάμεσα στα συστατικά χωρίς να έχουν αυτές τετραγωνική συμμετρία (Σχήμα 2.32A)
- Για το πολυμερές  $S_{45}B_{15}V_{40}^{217}$ , οι συστάδες οργανώνονται σε κυλίνδρους S οι οποίοι περιβάλλονται από τέσσερις κυλίνδρους V, και κύλινδροι B έχουν διαταχθεί έτσι ώστε να εφάπτονται στους κυλίνδρους V, (Σχήμα 2.32B)
- Για το πολυμερές  $S_{34}B_{11}V_{55}^{288}$ , οι συστάδες οργανώνονται σε εξαγωνικούς κυλίνδρους V οι οποίοι περιβάλλονται από έξι κυλίνδρους S κατά μήκος της επιφάνειας και έχουν έξι κυλίνδρους B στις ακμές τους (Σχήμα 2.32Γ)
- Στο πολυμερές  $S_{21}B_{17}V_{62}^{188}$ , υπάρχει συνύπαρξη δύο διαφορετικών μορφολογιών, η πρώτη (I) είναι εξαγωνικής συμμετρίας έξι κυλίνδρους S να εφάπτονται στις πλευρές των εξαγωνικών κυλίνδρων V και έξι κυλίνδρους B να εφάπτονται με τις ακμές των εξαγωνικών κυλίνδρων V. Οι μικροπεριοχές S γειτνιάζουν μόνο με δύο μικροπεριοχές B (Σχήμα 2.32Δ(I)), η δεύτερη (II) αποτελείται από φύλλα V και φύλλα S, και μέσα στα φύλλα S υπάρχουν B κύλινδροι (Σχήμα 2.32Δ(II)).

Η περαιτέρω μελέτη του συστήματος<sup>94-97</sup> αυτού οδήγησε στην κατασκευή τριγωνικού διαγράμματος φάσεων για την αλλαγή του μεγέθους κλάσματος όγκου των συστατικών (Σχήμα 2.33).



**Σχήμα 2.33:** Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογιών που προέκυψαν από την εξέταση δειγμάτων του τύπου SBV. Οι άσπρες περιοχές ανήκουν στο PSoI γκρι στην P2VP και οι μαύρες στο PB<sup>98</sup>.

Έχει μελετηθεί η μορφολογία πρότυπων μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών πολυστυρενίου – πολυ(ισοπρενίου) – πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα), του τύπου SIM<sup>91,92</sup> από τους Χατζηρηστίδη. Στα πολυμερή αυτά οι κλάδοι PS και PMMA παρουσιάζουν μία έντονη ασυμβατότητα προς το PI, ενώ είναι ασθενώς ασύμβατοι μεταξύ τους. Η διαφορά αυτή στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης ( $\chi_{IM} > \chi_{SI} \gg \chi_{SM}$ ) και η αστεροειδής αρχιτεκτονική δίνουν στο μη γραμμικό τριπολυμερές την ικανότητα επιλογής των κλάδων που αλληλεπιδρούν άμεσα στον μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων. Οι δομές αυτές χαρακτηρίζονται από την ελαχιστοποίηση των μη ευνοϊκών επαφών μεταξύ των φάσεων PI και PMMA. Σχηματική αναπαράσταση των μορφολογιών που προκύπτουν δίνονται στο Σχήμα 2.34.



**Σχήμα 2.34:** Σχηματική αναπαράσταση των δομών που παρατηρήθηκαν στα μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή πολυισοπρενίου, πολυισοπρενίου και πολυμεθακρυλικού μεθυλεστέρα.

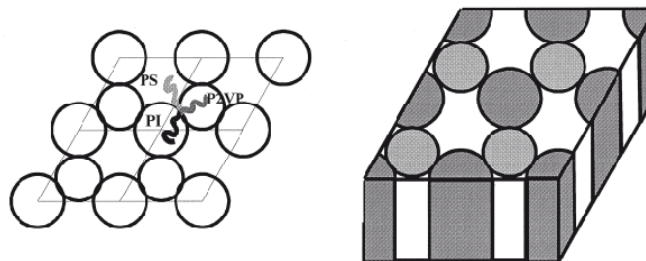
Αναλυτικότερα οι δομές που φαίνονται στο Σχήμα 2.34. έχουν ως εξής:



- A. ρομβικά πρίσματα PI που συνδέονται με ορθογωνικά πρίσματα PS σχηματίζοντας εξαγωνικές θηλιές στις οποίες βρίσκονται οι κύλινδροι του PMMA.
- B. ομόκεντροι κύλινδροι PI που περιβάλλονται από ένα κυκλικό δίσκο PS σε μήτρα PMMA,
- Γ. ομόκεντρα ρομβικά πρίσματα PI που περιβάλλονται από ένα περίβλημα PS σε μήτρα PMMA και

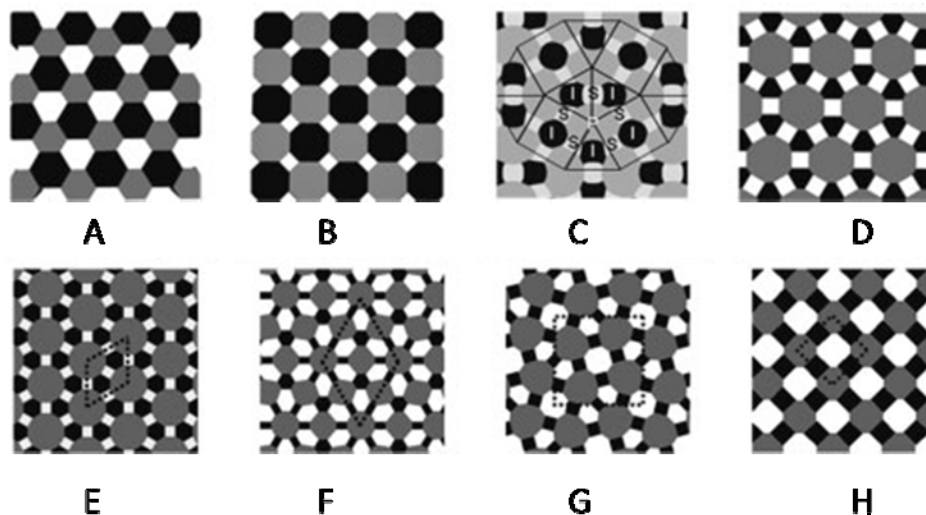
Παρατηρήθηκε για κάποια από τα δείγματα, περιοδική δομή σε δύο διαστάσεις, η οποία αποτελείται από μία εσωτερική κολώνα PI, που περιβάλλεται από ένα ‘προστατευτικό’ περίβλημα PS μέσα σε μήτρα PMMA (Σχήμα 2.32.A και B). Ανάλογα με τη σύσταση και το μοριακό βάρος των πολυμερών, οι μεσεπιφάνειες PI/PS και PS/PMMA είναι είτε κυλινδρικές (για  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1.2:2.7$  και  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1:1.2:2.3$ ) είτε μη σταθερής μέσης καμπυλότητας ρομβικά πρίσματα (για  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1.2:1.7$  και  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1.3:2.3:1$ ). Και στις δύο περιπτώσεις τα σημεία σύνδεσης των τριών κλάδων κατανέμονται πάνω στη μεσεπιφάνεια PI/PS, λόγω μερικής ανάμειξης των κλάδων PS και PMMA. Αντίθετα στα σχεδόν συμμετρικά ως προς τη σύσταση δείγματα (για  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1:1.2:1.3$  και  $\phi_{PS} : \phi_{PI} : \phi_{PMMA} = 1.3:1:1.2$ ), οι φάσεις του PI και PS σχηματίζουν εξαγωνικές διατάξεις που περιβάλλουν τα φάση του PMMA. Στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε για πρώτη φορά πειραματικά η τοποθέτηση του σημείου σύνδεσης πάνω σε παράλληλες γραμμές περιοδικά τοποθετημένες στο χώρο που ορίζονται από την τομή των επιφανειών των τριών μικροπεριοχών.

Η ίδια ερευνητική ομάδα ανέφερε την μελέτη σε δείγμα αστεροειδούς τριπολυμερούς του τύπου SIV<sup>99</sup> [S: πολυστυρένιο, I: πολυ(ισοπρένιο), V: πολυ(2-βινυλοπυριδίνη)] το οποίο εμφάνισε μορφολογία εξαγωνικά διατεταγμένων κυλίνδρων του V και I στην μήτρα του S (Σχήμα 2.35). Το μέσο μοριακό βάρος κατ’ αριθμό του πολυμερούς για τις συστάδες του S ήταν 15,000 g/mol, για τις συστάδες του I ήταν 14,000 g/mol και για τις συστάδες του V ήταν 13,000 g/mol, επομένως μπορεί να χαρακτηριστεί ως απόλυτα συμμετρικό αστεροειδές τριπολυμερές ( $\phi_S = \phi_I = \phi_V$ ).



**Σχήμα 2.35:** Σχηματική αναπαράσταση της δομής που παρατηρήθηκε στα μικτόκλινα αστεροειδή τριπολυμερή πολυστυρενίου, πολυ(ισοπρενίου) και πολυ(2-βινυλοπυριδίνης). Η λευκή περιοχή αντιστοιχεί στις μικροπεριοχές του PS η γκρι στις μικροπεριοχές του P2VP και η σκούρο γκρι στις μικροπεριοχές του PI<sup>99</sup>.

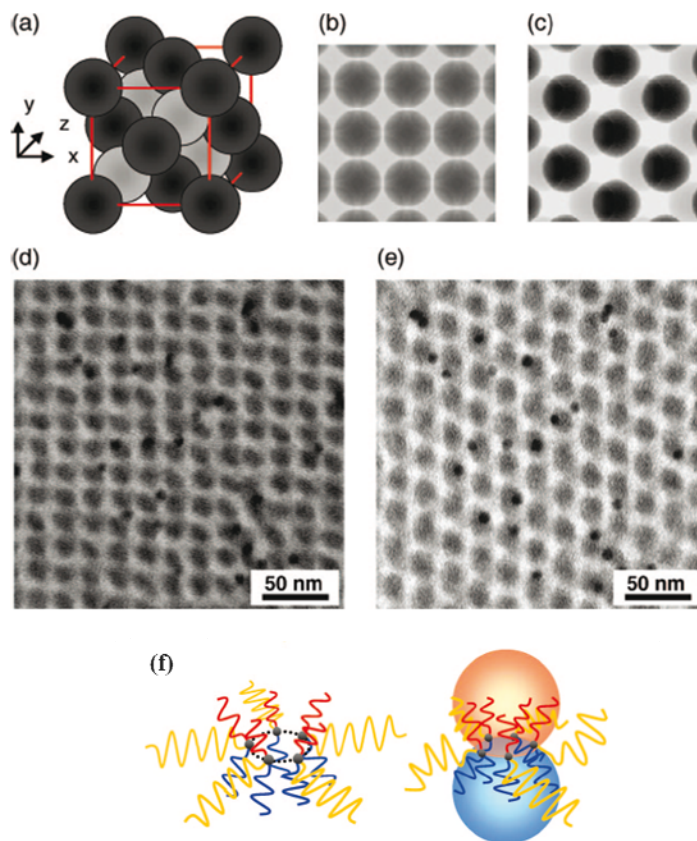
Σημαντική είναι και εκτενής είναι η μελέτη του συστήματος SIV από τη ομάδα των Matsushita και συνεργάτες<sup>100-105</sup>. Στην περίπτωση των δειγμάτων αυτού του τύπου πραγματοποιήθηκε εκτενής μελέτη. Οι μορφολογίες που προέκυψαν είναι πολύγωνα σε δωδεκαγωνικό πλέγμα (πλέγματα Αρχιμήδη) και συμφωνούν με τις θεωρητικές μελέτες της ομάδας του Dotera και συνεργατών. Οι πρώτες τέσσερις μορφολογίες (Σχήμα 2.36 A-D) προκύπτουν για αστεροειδή τριπολυμερή με σταθερό μοριακό βάρος για το PS και το PI και αυξομείωση του μοριακού βάρους της συστάδας της P2V συγκεκριμένα αν συμβολιστεί το κάθε πολυμερές ως  $I_1S_1P_X$ , οι δομές αντιστοιχούν σε πολύγωνα συμμετρίας: A. ( $6^3$ ) για  $X=0.7$ , B.  $4.8^2$ , για  $X=1,2$  C. (3.3.4.3.4) για  $X=1.3$ , και D. (4.6.12) για  $X=1.9$ . Η δεύτερη σειρά μορφολογιών (Σχήμα 2.36 E-H) προκύπτει για σταθερό ποσοστό των PI και P2VP (συγκεκριμένα 1:2 για PI προς P2VP αντίστοιχα) και αλλαγή του ποσοστού του μοριακού βάρους της συστάδας του PS. Αν συμβολιστεί το αστεροειδές τριπολυμερές ως  $I_1:S_Y:P_2$  οι μορφολογίες που αντιστοιχούν είναι κανονικά πολύγωνα με συμμετρία: E. (4.6.12), για  $Y=1.3$ , F. (3.4.6.4) για  $Y=1.8$ , G. ( $3^2$ . 4.3.4) για  $Y=2.3$ , H (4.8<sup>2</sup>) για  $Y=2.7$ .



**Σχήμα 2.36:** Δομές που έχουν παρατηρηθεί σε δείγματα αστεροειδών τριπολυμερών τύπου ISV και αντιστοιχούν σε πλέγματα Αρχιμήδη. Οι συμμετρίες που απεικονίζονται είναι: A. ( $6^3$ ) B. ( $4.8^2$ ), C. (3.3.4.3.4), D. (4.6.12), E. (4.6.12), F. (3.4.6.4), G. ( $3^2$ . 4.3.4), H ( $4.8^2$ )<sup>100</sup>.

Πρόσφατα πιστοποιήθηκε η δομή του ZnS σε αστεροειδές τριπολυμερές του τύπου  $I_1S_{2.3}P_{0.8}$ <sup>106</sup> [όπου I: πολυ(ισοπρένιο) S: πολυστυρένιο και P: πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) με δείκτες που αντιστοιχούν στην αναλογία των μοριακών βαρών των συστάδων) (Σχήμα 2.37). Η δομή αυτή είναι αποτέλεσμα των εξής παραγόντων, των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστάδων I, S και P, και της αναλογίας των μοριακών βαρών. Ο σχεδιασμός του μορίου επιτρέπει την διαμόρφωση δύο τύπων σφαιρικών δομών οι οποίες θα συνδέονται σε κάποιο σημείο τους. Παράλληλα οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς - πολυμερούς ανάμεσα στις συστάδες και το γεγονός ότι η αλληλεπιδράσεις μεταξύ του ζεύγους I/P είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη μεταξύ των I/S και P/S, ή  $\chi_{SI}, \chi_{SP} \ll \chi_{IP}$ . Συνεπώς οι μικροπεριοχές που

θα ορίζονται από τις S συστάδες θα περιβάλλουν τις μικροπεριοχές των I και P συστάδων που θα εφάπτονται σε πολύ λίγη περιοχή της επιφάνειας της δομής, ώστε να εξισώνεται η αναλογία της περιοχής όπου θα εφάπτονται οι I/P και P/S. Τέλος η δομή επιβεβαιώνεται και από την αναλογία του κλάσματος όγκου των συστάδων I και P αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.37:** (a) Διευθέτηση των μικροπεριοχών I(μαύρο) και P(γκρι) στο μοντέλο ZnS, η ακτίνα των σφαιρών της μοναδιαίας κυψελίδας είναι 0.247 και 0.232 αντίστοιχα. (b, c) Προσομοίωση των μικρογραφημάτων TEM για το δείγμα  $I_1S_{2.3}P_{0.8}$  των επιπέδων [001] (b) και [011] (c) κατευθύνσεων της κυψελίδας του ZnS. (d, e) TEM μικρογραφήματα του δείγματος  $I_1S_{2.3}P_{0.8}$  κατά την περιστροφή του δείγματος σε γωνίες  $-20^\circ$  (d) και  $25^\circ$  (e). (f) διευθέτηση των κομβικών σημείων σε κύκλο και πλήρωση του χώρου από σφαίρες των δύο συστατικών στη μήτρα του τρίτου<sup>106</sup>.

## **2.5. Μοριακός Χαρακτηρισμός Πολυμερών σε Διάλυμα**

Ο μοριακός χαρακτηρισμός αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση για την ταυτοποίηση ενός πολυμερούς υλικού. Τα πρότυπα δενδριτικά τριπολυμερή πρέπει να εμφανίζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος. Βασικός στόχος είναι ο προσδιορισμός των μέσων μοριακών βαρών και της σύστασης ώστε να καθοριστεί ο βαθμός ομοιογένειας ως προς το μοριακό βάρος και τη σύσταση.

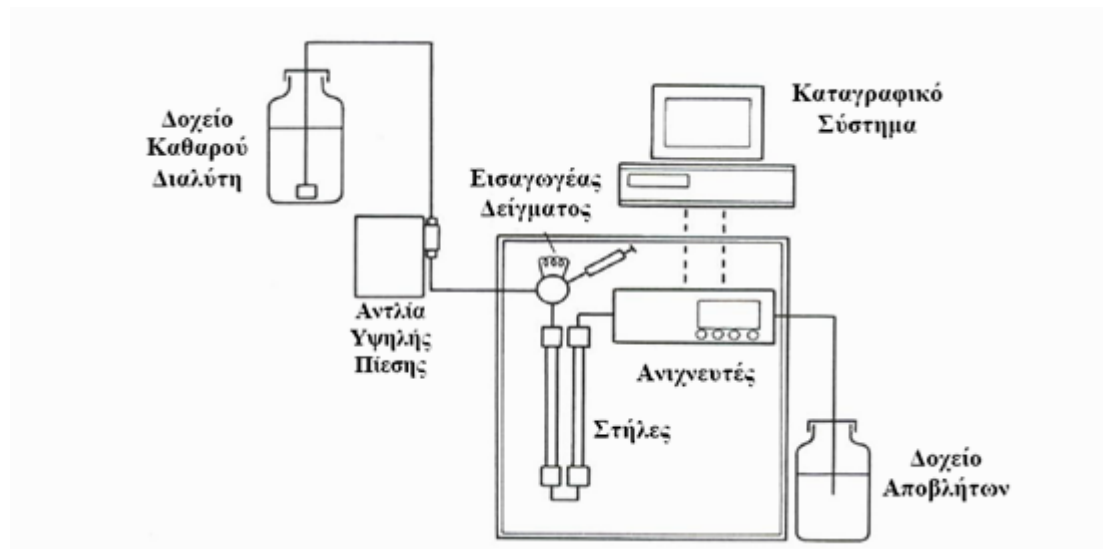
### **2.5.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) ή Χρωματογραφία μέσω Πηκτής (GPC)**

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography - SEC) ή χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography - GPC) αποτελεί την πιο γρήγορη και αξιόπιστη μέθοδο προσδιορισμού κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών<sup>107,108</sup>. Πρόκειται για υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης προσαρμοσμένη για την ανάλυση μεγαλομορίων όπως είναι τα πολυμερή. Η απλότητα της μεθόδου, η γρήγορη αναλυτική ικανότητα αλλά και η δυνατότητα εύρεσης προσεγγιστικού μέσου μοριακού βάρους τόσο κατά αριθμό όσο και κατά βάρος αποτελούν τους κυριότερους λόγους της ευρείας χρήσης της συγκεκριμένης τεχνικής. Κύριος και βασικός λόγος χρήσης της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι όχι μόνο ο προσδιορισμός των μοριακών βαρών αλλά και η παρακολούθηση των αντιδράσεων, ιδιαίτερα όταν απαιτούνται πολλά στάδια για τη σύνθεση του τελικού προϊόντος. Ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα, βασίζεται στον υδροδυναμικό όγκο των μορίων. Το σφάλμα της μεθόδου είναι συνήθως  $\pm 10\%$  σφάλμα που εξαρτάται και καθορίζεται από αρκετές παραμέτρους (π.χ. πόσο συχνά γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου, πόσο καθαρός είναι ο διαλύτης ροής το είδος του πολυμερούς που χαρακτηρίζεται καθώς και καθώς και η αρχιτεκτονική του. Στην SEC οι στήλες αποτελούνται από κατάλληλα διαμορφωμένο πορώδες υλικό, το οποίο έχει μεγάλο εύρος μεγέθους πόρων, από 50 nm έως 10<sup>5</sup> nm. Συνεπώς τα μόρια με το μικρότερο υδροδυναμικό όγκο διαχέονται μέσα σε μεγαλύτερο αριθμό πόρων, καθυστερώντας πολύ περισσότερο σε σχέση με αυτά που έχουν μεγαλύτερο μέγεθος που εισέρχονται σε λιγότερους πόρους και συνεπώς εκλούνται γρηγορότερα. Η διαδικασία χαρακτηρισμού γίνεται μέσω διάλυσης του πολυμερούς σε διαλύτη, χρησιμοποιώντας κατάλληλες χρωματογραφικές στήλες με πληρωτικό υλικό (silica gel, δικτυωμένο PS), και τα μακρομόρια εκλούνται ανάλογα με το μέγεθος και το είδος τους.

Η διαχωριστική ικανότητα μίας τέτοιας μονάδας εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, τη θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών. Παράλληλα η απλότητα της μεθόδου, η ταχύτητα ανάλυσης, αλλά και η δυνατότητα σύνδεσης της συγκεκριμένης μεθόδου με ιξωδομετρία τριχοειδούς σωλήνα ή με φωτόμετρα

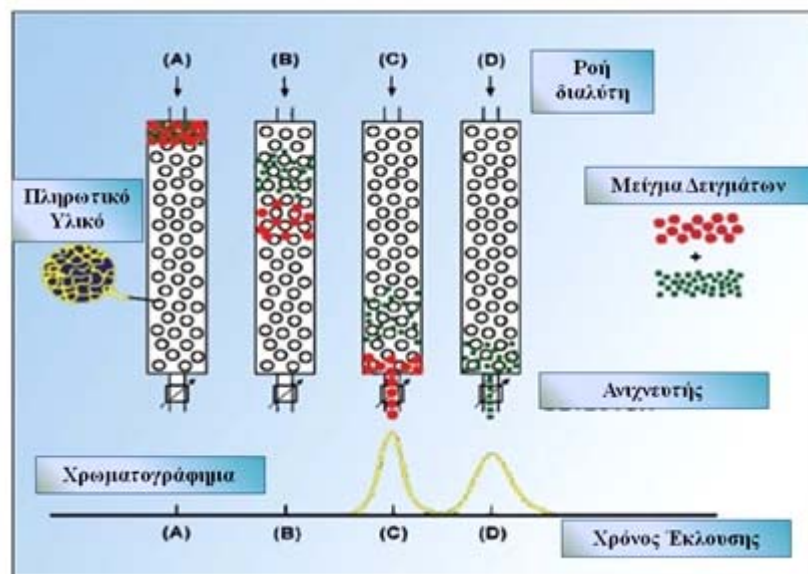
σκέδασης laser για τη λήψη περισσότερων πληροφοριών, είναι ενδεικτικά της μεθόδου και εξηγεί την σπουδαιότητα της καθώς και την ευρεία χρήση της.

Η διάταξη της συσκευής SEC δίνεται στο παρακάτω Σχήμα 2.38.



**Σχήμα 2.38:** Σχηματικό διάγραμμα συσκευής SEC όπου φαίνονται: το δοχείο διαλύτη, η αντλία διαλύτη, το σύστημα ένεσης δείγματος, η στήλη με το πορώδες υλικό, ο ανιχνευτής, τα απόβλητα και ο ηλεκτρονικός υπολογιστής.

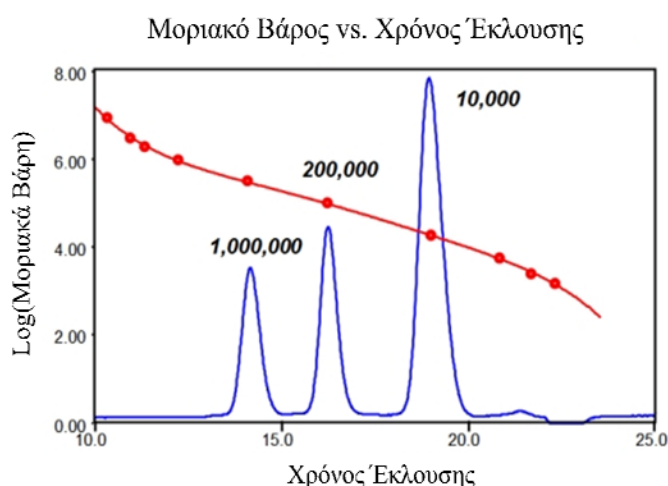
Η χρήση δύο διαφορετικών ανιχνευτών ευαίσθητων στη συγκέντρωση επιλέγονται, π.χ. ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (RI) και υπέρυθρου (UV), προκειμένου να συλλεχθούν οι περισσότερες δυνατές πληροφορίες για τη σύσταση του διαλυμένου δείγματος που εξετάζεται κάθε φορά. Η εικόνα που λαμβάνεται από τους ανιχνευτές αυτούς είναι παρόμοια με αυτή που ακολουθεί (Σχήμα 2.39):



**Σχήμα 2.39:** Τυπικό διάγραμμα χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών όπως αυτό προκύπτει μετά την ανίχνευση των εκκλούμενων μορίων μέσα από τη στήλη και αφότου αναλυθεί το σήμα του από ανιχνευτή. Στον άξονα των x φαίνεται ο χρόνος έκλουσης<sup>109</sup>.

Για να μετατραπεί η εικόνα αυτή στην επιθυμητή κατανομή μοριακών βαρών, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί μία καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα μονοδιάσπαρτα δείγματα του πολυμερούς. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η γνώση του χρόνου κατακράτησης στη στήλη μορίων συγκεκριμένου μοριακού βάρους και επομένως μπορεί να μετατραπεί ο άξονας του χρόνου ή του όγκου έκλουσης σε ισοδύναμο άξονα μοριακών βαρών.

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι μία έμμεση μέθοδος, οπότε απαιτείται βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται με τον προσδιορισμό του χρόνου έκλουσης πρότυπων δειγμάτων γνωστού μοριακού βάρους και γνωστής πολυμοριακότητας (Σχήμα 2.40). Ένα από τα προβλήματα που αντιμετωπίζεται κατά τη βαθμονόμηση είναι ότι δεν είναι πάντα διαθέσιμα μονοδιάσπαρτα δείγματα των πολυμερών που πρέπει να βαθμονομηθούν. Τότε χρησιμοποιούνται κυρίως πρότυπα δείγματα πολυστυρενίου και η βαθμονόμηση γίνεται όχι με βάση την μοριακή μάζα αλλά με βάση τον υδροδυναμικό όγκο του πολυμερούς στο διάλυμα.



**Σχήμα 2.40:** Τα μοριακά βάρη ( $MW$ ) και η κατανομή μοριακών βαρών καθορίζονται από τον μετρούμενο όγκο έκλουσης ( $RV$ ) σε σχέση με την καμπύλη βαθμονόμησης ( $\log MW$  vs.  $RV$ )<sup>109</sup>.

Όπως προαναφέρθηκε ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό υδροδυναμικό όγκο των πολυμερών στο φέροντα διαλύτη που είναι ανάλογος του γινόμενου του εσωτερικού ιξώδους  $[\eta]$  επί το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος ( $\bar{M}_w$ ). Συνεπώς ο προσδιορισμός του μοριακού βάρους πολυμερών διαφορετικής χημικής σύστασης ή αρχιτεκτονικής από αυτή των πολυμερών με τα οποία έγινε η βαθμονόμηση απαιτεί την χρήση μίας παγκόσμιας καμπύλης αναφοράς της μορφής  $\log([\eta]M) = f(V_e)$ , όπου  $[\eta]$  το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς με μοριακό βάρος  $M_v$  (ιξωδομετρικό μοριακό βάρος που συνήθως ταυτίζεται με το  $\bar{M}_w$  και όγκο έκλουσης  $V_e$ ).

Στην περίπτωση περίπλοκων αρχιτεκτονικών συμπολυμερών, όπως π.χ. στα μικτόκλιωνα αστεροειδή πολυμερή καθώς και τα δενριτικά πολυμερή δεν είναι δυνατός ο

υπολογισμός του ακριβούς μοριακού βάρους οπότε και τα αποτελέσματα είναι μόνο ποιοτικά. Με τη συγκεκριμένη τεχνική παρακολουθείται η πορεία της αντίδρασης και των ενδιάμεσων σταδίων εάν υπάρχουν. Αυτό οφείλεται στο ότι ο υδροδυναμικός όγκος των συμπολυμερών αυτών εξαρτάται τόσο από τη δομή όσο και από την σύστασή τους. Επιπλέον παρατηρείται η διατήρηση της μονομοριακότητας και χρησιμοποιείται συστηματικά στην περίπτωση που είναι απαραίτητη η κλασματοποίηση για έλεγχο της πορείας της εν λόγω διαδικασίας σε διαχωρισμού μόνο του επιθυμητού προϊόντος και των ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Η ακόλουθη εικόνα παρουσιάζει τη διαφορά του εκλουόμενου όγκου ανάμεσα σε μία γραμμική και μία διακλαδισμένη πολυμερική αλυσίδα του ίδιου μήκους αλυσίδας. Μιας και ο υδροδυναμικός όγκος είναι μικρότερος για την ίδια μάζα η πυκνότητα πρέπει να είναι μεγαλύτερη, οδηγώντας σε μεγαλύτερο εσωτερικό ιξώδες (Σχήμα 2.41).



**Σχήμα 2.41:** Μέγεθος μορίων ενός γραμμικού και ενός διακλαδισμένου πολυμερούς ίδιου μοριακού βάρους σε διάλυμα<sup>109</sup>.

Οι Zimm και Stockmayer διατύπωσαν έναν αριθμό εξισώσεων με σκοπό να ποσοτικοποιήσουν τον αριθμό των διακλαδώσεων ενός πολυμερούς ώστε αυτό να μπορεί να συγκριθεί με ένα αντίστοιχης χημικής σύστασης γραμμικό πολυμερές. Οι 3 πιο γνωστές Zimm-Stockmayer εξισώσεις για διακλαδισμένα πολυμερή είναι οι ακόλουθες:

Τυχαία διακλαδισμένο, τριδραστικό μονοδιάσπαρτο πολυμερές:

$$g_M = \left[ \left( 1 + \frac{B_M}{7} \right)^{1/2} + \frac{4B_M}{9\pi} \right]^{-1/2} \quad (6)$$

Τυχαία διακλαδισμένο, τριδραστικό πολυδιάσπαρτο πολυμερές:

$$\langle g \rangle_M = \frac{6}{\bar{n}_w} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{2 + \bar{n}_w}{\bar{n}_w} \right)^{1/2} \ln \left( \frac{(2 + \bar{n}_w)^{1/2} + \bar{n}_w^{1/2}}{(2 + \bar{n}_w)^{1/2} - \bar{n}_w^{1/2}} \right) - 1 \right] \quad (7)$$

Αστεροειδές μονοδιάσπαρτο πολυμερές:

$$g_M = \frac{6B_M}{(B_M+1) \cdot (B_M+2)} \quad (8)$$

Σε κάθε μία από αυτές τις εξισώσεις ο αριθμός των διακλαδώσεων ( $B_M$  ή  $\bar{n}_w$ ) σχετίζεται με την τιμή  $g_M$ . Συνεπώς,

$$g'_M = g^b_M \quad (9)$$

όπου  $b$  είναι ο παράγοντας δομής του πολυμερούς. Η παράμετρος  $g'$  είναι το πηλίκο του εσωτερικού ιξώδους του διακλαδισμένου πολυμερούς προς του γραμμικού πολυμερούς του ίδιου μοριακού βάρους:

$$g'_M = \frac{[\eta]_{M,br}}{[\eta]_{M,lin}} \quad (10)$$

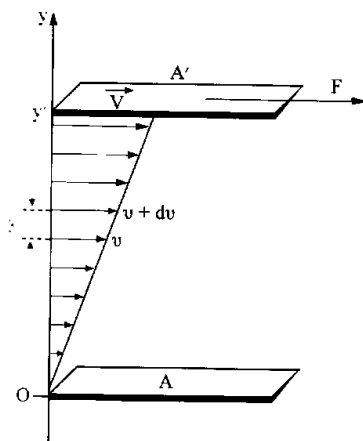
Για να προσδιοριστεί ο αριθμός των διακλαδώσεων ενός διακλαδισμένου πολυμερούς πρέπει να είναι γνωστός ο παράγοντας δομής καθώς και το εσωτερικό του ιξώδες για το αντίστοιχο μοριακό βάρος του γραμμικού πολυμερούς. Αυτό μπορεί να προσδιοριστεί είτε από τις σταθερές Mark-Houwink για το πολυμερές είτε έχοντας ως αναφορά ένα γραμμικό πολυμερές.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με οχτώ πρότυπα PS που καλύπτουν εύρος μοριακών βαρών ( $\overline{M}_w$ ) από 4.300 g/mol έως 3.000.000 g/mol. Πάντα πριν την μέτρηση της κατανομής μοριακών βαρών ή του βαθμού πολυδιασποράς εξετάζεται εκ' νέου η σταθερότητα και η ακρίβεια του μηχανήματος χρησιμοποιώντας πρότυπα PS.



## 2.5.2. Ιξωδομετρία Αραιών Διαλυμάτων (V)

Η υψηλή εσωτερική τριβή που παρουσιάζουν ακόμη και τα αραιά διαλύματα των πολυμερών αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα αυτών, η οποία έχει ιδιαίτερη σημασία αφού σχετίζεται με το μοριακό βάρος και είναι μία από τις ευκολότερες μεθόδους προσδιορισμού του<sup>108</sup>. Εκτός από το μοριακό βάρος από την μέθοδο αυτή μπορούν να προσδιοριστούν και οι μοριακές διαστάσεις ενός μακρομορίου<sup>110</sup>. Το ιξώδες ενός υγρού  $\eta$  εκφράζει την αντίστασή του στην ροή. μπορεί να προσδιοριστεί με τον ακόλουθο τρόπο (Σχήμα 2.42):



**Σχήμα 2.42:** Σχηματική αναπαράσταση της ροής ενός υγρού μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' για τον προσδιορισμό του ιξώδους.

Τοποθετείται μεταξύ δύο παράλληλων επιπέδων A και A' απόστασεως y που κάθε ένα έχει εμβαδόν S. Το επίπεδο A' αρχίζει να κινείται με την επίδραση της δύναμης F με ταχύτητα v. Η δημιουργούμενη βαθμίδα ταχυτήτων G' συνδέεται με την εξίσωση:

$$G = \frac{dV}{dy} = \frac{1}{\eta} \frac{F}{S} \quad (11)$$

και επομένως  $\eta = \frac{F}{GS}$ . Ένας άλλος απλούστερος τρόπος προσδιορισμού ιξώδους επιτυγχάνεται με την βοήθεια της παρακάτω σχέσης του Poiseuille, η οποία ισχύει για ροή υγρού μέσα από τριχοειδή σωλήνα ακτίνας r και μήκους l:

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta l_c} \quad (12)$$

όπου V ο όγκος του υγρού που εξέρχεται από τον τριχοειδή σωλήνα σε χρόνο t. p είναι η υδροστατική πίεση μεταξύ των άκρων του σωλήνα, η οποία είναι ίση  $p = \rho g l$ , όπου  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού και g η σταθερά βαρύτητας.

Η εξίσωση του Poiseuille για ένα δεδομένο τριχοειδή σωλήνα παίρνει τη μορφή:

$$n = Atp \quad (13)$$

όπου A σταθερά που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του σωλήνα και μπορεί να προσδιοριστεί με την χρήση υγρών γνωστού ιξώδους.

Για να ισχύει η εξίσωση (13), όλη η δυναμική ενέργεια η οποία εφαρμόζεται στον τριχοειδή σωλήνα πρέπει να χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση των δυνάμεων τριβής και μόνο, δηλαδή η δυναμική ενέργεια της στήλης να μην γίνεται κινητική ενέργεια του υγρού. Φυσικά αυτό δεν συμβαίνει πάντοτε, και η εξίσωση (13) μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\frac{\eta}{\rho t} = A - \frac{B}{t^2} \quad (14)$$

όπου ο δεύτερος όρος της εξίσωσης (14) διορθώνει τις μετατροπές της δυναμικής σε κινητική ενέργεια. Ο όρος  $B$  μειώνεται με την αύξηση του μήκους του τριχοειδούς, με την μείωση της ακτίνας του και τη μείωση του ύψους του διαλύματος. Επίσης με αύξηση του χρόνου ροής η (14) πλησιάζει την (13). Στην πράξη, τα εμπορικά διαθέσιμα ιζωδόμετρα είναι φτιαγμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε η σταθερά  $B$  της κινητικής ενέργειας να είναι πολύ μικρή. Στην περίπτωση αυτή η εξίσωση (13) μπορεί να εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό του ιζώδους αραιών διαλυμάτων πολυμερών. Εκτός από αυτήν τη προϋπόθεση, οι εξισώσεις (13) και (14) προϋποθέτουν φυλλώδη ροή με μηδενική ροή στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του τριχοειδούς, καθώς και ασυμπίεστοτητα του υγρού.

Οι συντελεστές  $A$  και  $B$  (και άρα η βαθμονόμηση) του ιζωδομέτρου προκύπτουν από την καμπύλη  $\eta/t = f(1/t^2)$  για τουλάχιστον δύο υγρά γνωστού ιζώδους. Ο  $B$  προκύπτει από την κλίση της καμπύλης, ενώ ο  $A$  από την τεταγμένη επί την αρχή.

Όταν ένα πολυμερές διαλυθεί σε ένα διαλύτη, τότε το διάλυμα που προκύπτει έχει μεγαλύτερο ιζώδες  $\eta$  από το ιζώδες του καθαρού διαλύτη  $\eta_0$ . Η αύξηση του ιζώδους εξαρτάται από το μέγεθος και το σχήμα του πολυμερούς.

Συνήθως εκφράζουμε την αύξηση του ιζώδους ενός διαλύτη λόγω της ύπαρξης του πολυμερούς, χρησιμοποιώντας το σχετικό ιζώδες  $\eta_r$ , που ορίζεται ως:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (15)$$

όπου  $\eta_0$  είναι το ιζώδες του καθαρού διαλύτη, και  $\eta$  του διαλύματος. Συνοπτικά στον Πίνακα 2.1 δίνονται οι ονομασίες του ιζώδους ανάλογα με τον τρόπο που υπολογίζεται και οι εξισώσεις από την οποία προκύπτει.

**Πίνακας 2.1: Εκφράσεις Σχετικού Ιξώδους**

Σύμβολο	Κοινή Ονομασία	Ονομασία κατά IUPAC	Διαστάσεις	Σχέση
$\eta$	Ιξώδες (Viscosity)	Συντελεστής ιξώδους (Viscosity coefficient)	Dyn*s/cm <sup>2</sup> ή N*s/m <sup>2</sup>	
$\eta_{rel}$ ή $\eta_r$	Σχετικό Ιξώδες (Relative Viscosity)	Λόγος Ιξώδους (Viscosity Ratio)	αδιάστατο	$\eta/\eta_0$
$\eta_{sp}$	Ειδικό Ιξώδες (Specific Viscosity)	Ειδικό Ιξώδες (Specific Viscosity)	αδιάστατο	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$
$\eta_{red}$	Ανοιγμένο Ιξώδες (Reduced viscosity)	Αριθμός Ιξώδους (Viscosity number)	dL/g ή m <sup>3</sup> /kg	$\eta_{sp}/c$
$[\eta]$	Εσωτερικό Ιξώδες (Intrinsic Viscosity)	Οριακός Αριθμός Ιξώδους (Limiting Viscosity Number)	dL/g ή m <sup>3</sup> /kg	$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \eta \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\ln \eta_r}{c} \right)$
$\eta_{inh}$	Ιδιοιξώδες (Inherent Viscosity)	Λογαριθμικός Αριθμός Ιξώδους (Logarithmic Viscosity Number)	dL/g ή m <sup>3</sup> /kg	$\frac{\ln \eta_r}{c}$

Από την εξίσωση (15) είναι φανερό ότι:

$$\eta_r = \frac{t\rho}{t_0\rho_0} \quad (16)$$

όπου  $t_0$  είναι ο χρόνος ροής του διαλύτη, και  $\rho_0$  η πυκνότητα του διαλύτη. Για πολύ αραιά διαλύματα, οι πυκνότητες του διαλύματος και του διαλύτη είναι σχεδόν ίσες, και η (16) μετασχηματίζεται στην:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (17)$$

Το ειδικό ιξώδες  $\eta_{sp}$  ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (18)$$

Το ειδικό ιξώδες είναι το μέτρο της αύξησης του ιξώδους λόγω της προσθήκης του πολυμερούς. Ο λόγος  $\eta_{sp}/c$  είναι το μέτρο της ειδικής ικανότητας του πολυμερούς να αυξάνει το ειδικό ιξώδες και στο όριο της άπειρης αραιώσεως ορίζεται σαν το εσωτερικό ιξώδες  $[\eta]$ :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (19)$$

Στην πράξη για τον προσδιορισμό του  $[\eta]$  χρησιμοποιείται η εξίσωση Huggins:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \quad (20)$$

Φέρεται σε γραφική παράσταση το  $\eta_{sp}/c$  σε συνάρτηση με  $c$ . Από την ευθεία που προκύπτει προσδιορίζεται το  $[\eta]$  (προέκταση σε  $c=0$  και η  $K_H$  (κλίση= $K_H [\eta]^2$ ) είναι η σταθερά Huggins. Η  $K_H$  είναι σταθερά για ένα ορισμένο διαλύτη και θερμοκρασία αλλά διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη και θερμοκρασία σε θερμοκρασία. Οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 0,3 (καλός διαλύτης ή υψηλή θερμοκρασία) και 0,5 (κακός διαλύτης ή χαμηλή θερμοκρασία). Το  $[\eta]$  μπορεί επίσης να προσδιοριστεί και από την εξίσωση του Kraemer:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \quad (21)$$

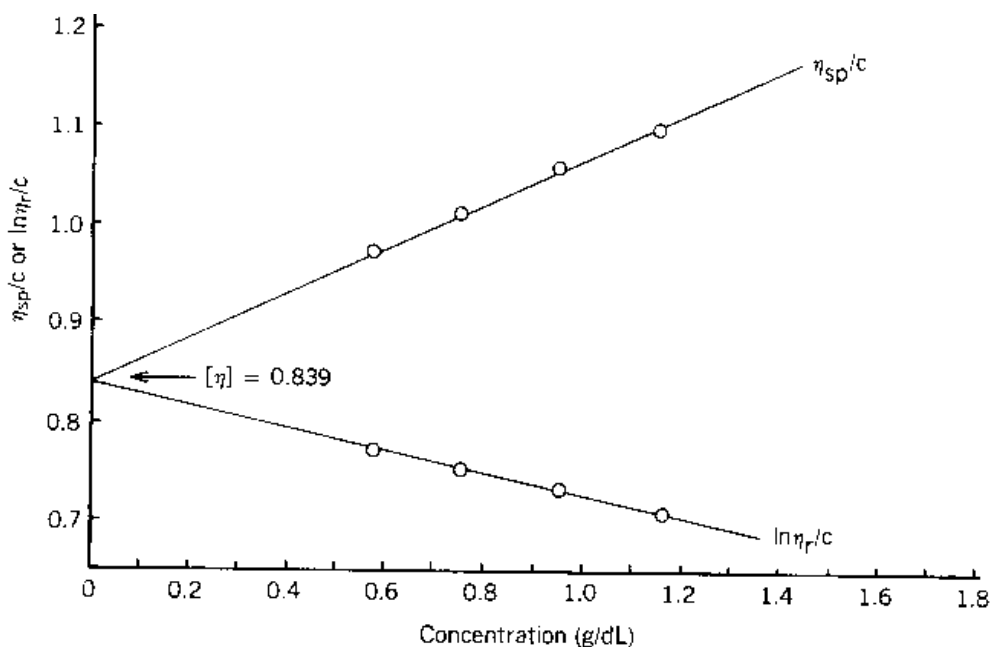
όπου  $K_K$  η σταθερά Kraemer. Το άθροισμα των δύο σταθερών  $K_H + K_K = 0,5$ .

Γενικά όμως, η εξίσωση (20) χρησιμοποιείται ευρύτερα έναντι της (21). Ο συνδυασμός των δύο ανωτέρω εξισώσεων φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 2.43.

Πολλές άλλες εξισώσεις έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό του εσωτερικού ιξώδους. Μία από αυτές του Martin, δίνεται παρακάτω:

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log[\eta] + K^m [\eta] c \quad (22)$$

Η εξίσωση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν διαγράμματα  $\eta_{sp}/c$  παρουσιάζουν σημαντική καμπύλωση, και κατά συνέπεια είναι δύσκολο η προέκταση σε  $c = 0$ .



**Σχήμα 2.43:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln \eta_{sp}/c$  ως προς τη συγκέντρωση πολυισοπρενίου σε τετραυδροφουράνιο στους  $30^\circ\text{C}$ . Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή είναι το εσωτερικό ιξώδες.

### 2.5.2.1. Προσδιορισμός του Μοριακού Βάρους από το Εσωτερικό Ιξώδες

Το 1930, ο Staudinger και ο Heuer ήταν οι πρώτοι που επιχειρήσαν να συσχετίσουν το ιξώδες  $[\eta]$  με το μοριακό τους βάρος  $M$  του διαλυμένου πολυμερούς μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$[\eta] \propto M \quad (23)$$

Αργότερα, πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η εξίσωση αυτή ισχύει μόνο για δύσκαμπτα πολυμερή, όπως η κυτταρίνη, με την οποία έκανε πειράματα ο Staudinger και ο Heuer Το 1959 ο Mark έδειξε ότι για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$[\eta] = KX^a \quad (24)$$

όπου  $K$  και  $a$  είναι σταθερές για δεδομένο πολυμερές, διαλύτη και θερμοκρασία, και  $X$  είναι ο βαθμός πολυμερισμού του εκάστοτε πολυμερούς. Η εξίσωση (24) είναι γνωστή σήμερα ως εξίσωση Mark-Houwink-Sakurada (M-H-S). Γενικά, για εύκαμπτα πολυμερή ισχύει

$$0,5 \leq a \leq 0,8$$

Τιμές κοντά ή και μεγαλύτερες της μονάδας έχουν βρεθεί για λιγότερο εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες, όπως η κυτταρίνη και οι πολυηλεκτρολύτες. Κατά συνέπεια ο συντελεστής  $a$  είναι ένα μέτρο της ευκαμψίας του πολυμερούς. Οι τιμές  $K$  και  $a$  έχουν προσδιοριστεί για διάφορα πολυμερικά συστήματα, από το διάγραμμα του  $\ln[\eta]$  σε συνάρτηση με το  $\ln M$ , για ομογενείς σειρές πολυμερικών δειγμάτων, δηλαδή πολυμερικά δείγματα που διέφεραν μόνο στο μοριακό βάρος, αλλά όχι στη δομή (Η σταθερά  $K$  εδώ είναι διαφορετική από εκείνη της σχέσης 24, ώστε στην παρακάτω σχέση να γίνεται συσχέτιση μεταξύ εσωτερικού ιξώδους και μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος):

$$\ln[\eta] = \ln K + a \ln \bar{M}_w \quad (25)$$

όπου  $K$  και  $a$  προσδιορίζονται από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή αντίστοιχα. Το ανωτέρω μοριακό βάρος προκύπτει από την σχέση:

$$X = \frac{\bar{M}_w}{M_o} \quad (26)$$

όπου το  $\bar{M}_w$  και το  $M_o$  είναι το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του πολυμερούς και το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας αντίστοιχα. Φυσικά, το μοριακό βάρος  $\bar{M}_w$  πρέπει να έχει προσδιοριστεί με μία ανεξάρτητη μέθοδο όπως σκέδαση φωτός. Από τη στιγμή που προσδιοριστούν οι συντελεστές αυτοί, μπορεί να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος ενός ομόλογου πολυμερούς από το εσωτερικό του ιξώδες.

Πρέπει να δοθεί προσοχή στη χρήση των συντελεστών M-H-S για πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος ( $M \leq 20.000$ ), όπου υπάρχουν διαφοροποιήσεις. Στην περίπτωση αυτή οι συντελεστές M-H-S δεν ισχύουν, επειδή τα πολυμερή συμπεριφέρονται περισσότερο σαν δύσκαμπτα πολυμερή, αφού το μοριακό τους βάρος δεν είναι αρκετό για να καμφθεί τουλάχιστον μία φορά η αλυσίδα, και κατά συνέπεια δεν παρουσιάζουν Gaussian συμπεριφορά. Εκτός από τον παραπάνω λόγο, οι διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται και στην αύξηση του συντελεστή τριβής μεταξύ του μικρού μοριακού βάρους (MB) πολυμερούς και του διαλύτη. Καθώς το MB μικραίνει, πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και η τριβή δεν είναι κυρίως μεταξύ διαλύτη-πολυμερούς αλλά και

πολυμερούς-πολυμερούς. Αυτό μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη τιμή του  $[\eta]$ . Για παράδειγμα, για πολυστερένια με μικρή κατανομή μοριακών βαρών (παρασκευάστηκαν με ανιοντικό πολυμερισμό), η σχέση M-H-S είναι  $[\eta] \propto M^{0.5}$  όταν το  $M < 10000$ , και  $[\eta] \propto M^{0.75}$  για  $25000 < M < 1,5 \times 10^6$ . Για να εξασφαλίσει κανείς την ισχύ της εξίσωσης M-H-S, δεν θα πρέπει να την εφαρμόζει για μοριακά βάρη πέρα από αυτά που μετρήθηκαν για την εξαγωγή της.

Ο Flory έδειξε ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta] = K \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} = K M_v^\alpha \quad (27)$$

όπου  $N_i$  είναι ο αριθμός των μορίων με μοριακό βάρος  $M_i$ , και  $K$  και  $\alpha$  οι συντελεστές M-H-S. Για τα περισσότερα πολυμερή το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι μεταξύ του μέσου μοριακού βάρους κατ'αριθμό και του μέσου μοριακού βάρους κατά βάρος. Από την εξίσωση (25) είναι φανερό ότι το μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος είναι πιο κοντά στο μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος, και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται οι τιμές του  $M_w$  αντί για το  $M_n$  όταν χρησιμοποιούνται πρότυπα με μεγάλη κατανομή μοριακών βαρών.

#### 2.5.2.2. Προσδιορισμός της Γυροσκοπικής Ακτίνας από το $[\eta]$ και το $M_w$

Η γυροσκοπική ακτίνα του διαλυμένου πολυμερούς  $\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2}$  προσδιορίζεται από τη σχέση του Flory:

$$\langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] M_w}{\Phi} \quad (28)$$

όπου  $\Phi$  η σταθερά του Flory.

#### A) Διαστάσεις Μακρομοριακών Αλυσίδων

Κατά τη συνθετική διαδικασία παρασκευάζονται πολυμερή με διαφορετικά μήκη, δηλαδή χαρακτηρίζονται από κατανομές μοριακών βαρών. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι κάθε πολυμερές μπορεί να πάρει διαφορετικές διαμορφώσεις στο χώρο εξαιτίας των θερμικών κινήσεων σημαίνει ότι οι διατάσεις μπορούν να χαρακτηριστούν μόνο ως μέσες τιμές χρησιμοποιώντας κατάλληλη στατιστική ανάλυση.

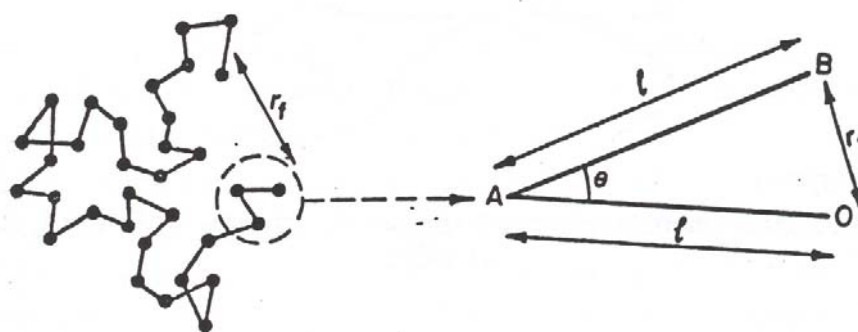
Δύο τέτοιες χαρακτηριστικές μέσες τιμές είναι η απόσταση από άκρο σε άκρο  $\langle \bar{r}^2 \rangle^{1/2}$  (end-to-end distance), και η μέση γυροσκοπική ακτίνα  $\langle \bar{s}^2 \rangle^{1/2}$  (radius of gyration). Ο πρώτος όρος εκφράζει την απόσταση μεταξύ των άκρων της αλυσίδας. Ως διανυσματικό μέγεθος η μέση τιμή του μεγέθους είναι μηδενική, λόγω της τυχαίας κίνησης της αλυσίδας προς όλες τις διευθύνσεις. Για το λόγο αυτό λαμβάνεται η μέση τιμή των τετραγώνων της

απόστασης από άκρο σε άκρο. Ενώ η πρώτη μέση τιμή αντιστοιχεί στις διαφορετικές διαμορφώσεις μίας αλυσίδας, η δεύτερη μέση τιμή αντιστοιχεί στη συνολική μέση τιμή που αναφέρεται σε όλες τις αλυσίδες. Η τετραγωνική ρίζα της μέσης αυτής τιμής αντιπροσωπεύει το μέσο μέτρο της απόστασης από άκρο σε άκρο για όλες τις πολυμερικές αλυσίδες. Αποδεικνύεται ότι τα δύο μεγέθη που ορίστηκαν παραπάνω συνδέονται μεταξύ τους με την απλή σχέση:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6} \langle s^2 \rangle^{1/2} \quad (29)$$

Ο θεωρητικός προσδιορισμός των διαστάσεων των μακρομορίων είναι εφικτός αν υποθέσουμε ότι η αλυσίδα αποτελείται από  $n$  στοιχειώδη τμήματα που συνδέονται με δεσμούς μήκους  $l$ . Χρησιμοποιούμε το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (random walk model). Σύμφωνα με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας (freely jointed chain model) δεν υπάρχει κανένας περιορισμός ως προς τις γωνίες των δεσμών ή τις περιστροφές γύρω από τους δεσμούς. Με άλλα λόγια η αλυσίδα είναι πλήρως ελεύθερη χωρίς να υπάρχουν κάποιοι περιοριστικοί παράγοντες (Σχήμα 2.44) και η απόσταση από άκρο σε άκρο θα δίνεται από την σχέση:

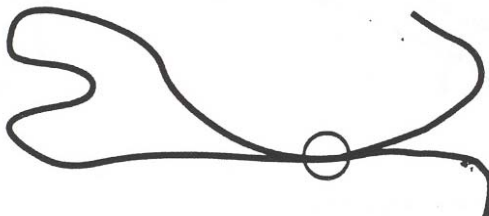
$$r_f^2 = nl^2 \quad (30)$$



**Σχήμα 2.44:** Σχηματική αναπαράσταση προσδιορισμού της απόστασης από άκρο σε άκρο  $r_f$ .

Στην πραγματικότητα υπάρχουν περιορισμοί ως προς τις γωνίες μεταξύ των ατόμων της κυρίας αλυσίδας, ως προς τις περιστροφές γύρω από απλούς δεσμούς και παράλληλα υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων ή τμημάτων αυτών. Γενικά οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να διακριθούν σε μικρής (short range interactions) και μεγάλης εμβέλειας (long range interactions). Αλληλεπιδράσεις μικρής εμβέλειας είναι αυτές που οφείλονται σε γειτονικές δομικές ομάδες και μπορεί να είναι φαινόμενα στερεοχημικής παρεμπόδισης, όταν υπάρχουν γειτονικές ογκώδεις ομάδες ή ηλεκτροστατικής φύσης αν υπάρχουν φορτισμένες ή πολωμένες γειτονικές ομάδες. Οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας περιλαμβάνουν ελκτικές ή απωστικές δυνάμεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας

μακρομοριακής αλυσίδας, τα οποία βρίσκονται αρκετά μακριά μεταξύ τους, αλλά λόγω της κίνησης του μακρομορίου μπορεί να βρεθούν κοντά το ένα στο άλλο (Σχήμα 2.45). Επίσης περιλαμβάνουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας και μορίων διαλύτη.



**Σχήμα 2.45:** Μεγάλης εμβέλειας αλληλεπιδράσεις μεταξύ τμημάτων της ίδιας πολυμερικής αλυσίδας.

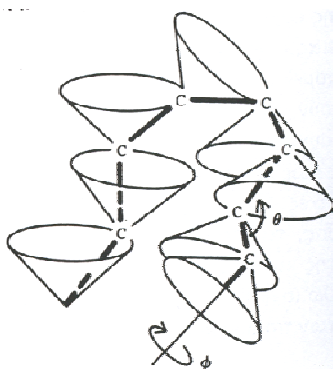
Η αύξηση των διαστάσεων των μακρομοριακών αλυσίδων οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αν λάβουμε υπόψη μόνο εκείνες μικρής εμβέλειας και θεωρώντας ως  $\theta$  την γωνία μεταξύ των ατόμων της κύριας αλυσίδας τότε η εξίσωση (30) γράφεται ως εξής:

$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = nl^2 \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \quad (31)$$

Σε αυτή την περίπτωση κάθε δεσμός είναι ελεύθερος να περιστραφεί στον κώνο σθένους του ατόμου της κύριας αλυσίδας κατά γωνία  $\phi$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.46 παρακάτω. Για το πολυαιθυλένιο (PE) η γωνία μεταξύ των ατόμων C είναι γνωστό ότι είναι  $\theta \approx 109^\circ$ , οπότε θα ισχύει και  $\cos \theta \approx -1/3$ . Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (31) προκύπτει ότι:

$$\langle \overline{r^2} \rangle_f = 2nl^2 \quad (32)$$

Γίνεται επομένως κατανοητό ότι το PE έχει διπλάσιες διαστάσεις συγκρινόμενο με το μοντέλο της ελεύθερα συνδεδεμένης αλυσίδας.



**Σχήμα 2.46:** Μακρομοριακή αλυσίδα με γωνία  $\theta$  μεταξύ των ατόμων και ελεύθερη περιστροφή κατά γωνία  $\phi$  γύρω από τους δεσμούς C-C.



Λόγω στερεοχημικών απώσεων εμποδίζεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από ένα απλό δεσμό, οπότε ορισμένες γωνίες περιστροφής θα οδηγούν σε σταθερότερες ενεργειακά διαμορφώσεις. Αυτός ο περιορισμός μεταβάλλει και την έκφραση της απόστασης από άκρο σε άκρο ως εξής:

$$\langle \overline{r^2} \rangle = nl^2 \left( \frac{1 - \cos \theta}{1 + \cos \theta} \right) \left( \frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right) \quad (33)$$

ως  $\langle \cos \phi \rangle$  ορίζεται η μέση τιμή του συνημίτονου της γωνίας περιστροφής  $\phi$ . Οι διαστάσεις που προκύπτουν από την παραπάνω εξίσωση αποκαλούνται αδιατάρακτες διαστάσεις (unperturbed dimensions), είναι χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε πολυμερικό υλικό και προκύπτουν μόνο αν θεωρήσουμε ότι οι αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι αμελητέες.

Οι σημαντικότερες από τις αλληλεπιδράσεις μεγάλης εμβέλειας είναι εκείνες μεταξύ πολυμερούς και διαλύτη. Οδηγούν σε αύξηση των διαστάσεων εξαιτίας του φαινομένου του αποκλειόμενου όγκου (ο όγκος δηλαδή όπου δεν μπορεί να βρεθεί το κέντρο βάρους του μακρομορίου, λόγω ύπαρξης γειτονικών μακρομορίων).

Η σχέση (32) περιγράφει τις διαστάσεις του πολυμερούς θεωρώντας ότι δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις. Αντίθετα στην σχέση (33) έχει θεωρηθεί η ύπαρξη αλληλεπιδράσεων σε μικρή απόσταση (short range interactions), δηλαδή αλληλεπιδράσεων, που οφείλονται σε ομάδες ατόμων ή άτομα που βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Οι διαστάσεις της μακρομοριακής αλυσίδας που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση χαρακτηρίζονται ως αδιατάρακτες διαστάσεις. Οι συνθήκες αυτές κατά τις οποίες οι μακρομοριακές αλυσίδες υιοθετούν τις αδιατάρακτες διαστάσεις αναφέρονται ως συνθήκες  $\theta$ .

Εκτός όμως από τις αλληλεπιδράσεις σε μικρή απόσταση υπάρχουν και οι αλληλεπιδράσεις σε μεγάλη απόσταση (long range interactions), που οφείλονται σε ομάδες οι οποίες δε συνδέονται με χημικό δεσμό μεταξύ τους, αλλά απέχουν αρκετές μονομερικές μονάδες. Εδώ περιλαμβάνονται και οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη. Όσο πιο ισχυρές είναι αυτές οι αλληλεπιδράσεις τόσο περισσότερο εισχωρεί ο διαλύτης στο πολυμερικό κουβάρι προκαλώντας τη διόγκωσή του και κατ' επέκταση την αύξηση των διαστάσεων του. Όταν ο διαλύτης είναι καλός για ένα πολυμερές οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη υπερτερούν των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς, οι οποίες οδηγούν σε συρρίκνωση του μακρομορίου.

## B) Προσδιορισμός των Αδιατάρακτων Διαστάσεων

Ο προσδιορισμός των αδιατάρακτων διαστάσεων μπορεί να γίνει με πολλούς τρόπους. Η ακριβέστερη μέθοδος περιλαμβάνει την ιξωδομετρία σε συνθήκες  $\theta$ . Το εσωτερικό ιξώδες στην περίπτωση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$[\eta]_{\theta} = K_{\theta} M^{1/2} \quad (34)$$

όπου η σταθερά  $K_{\theta}$  δίνεται από τη σχέση:

$$K_{\theta} = \Phi_0 \left\langle \frac{\bar{r}_0^2}{M} \right\rangle^{\frac{3}{2}} \quad (35)$$

Το  $\Phi_0$  είναι μία παγκόσμια σταθερά η οποία αποκαλείται σταθερά Flory. Μέσω των εξισώσεων (34) και (35) προσδιορίζεται πειραματικά η  $K_{\theta}$  και στη συνέχεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

Ωστόσο η εργασία σε συνθήκες  $\theta$  είναι δύσκολη πειραματικά και πολλές φορές είναι δύσκολο να βρεθεί διαλύτης  $\theta$ , ενώ άλλες φορές η θερμοκρασία  $\theta$  είναι μεγαλύτερη από το σημείο ζέσεως του διαλύτη. Για τους παραπάνω λόγους επιδιώκεται η εύρεση των αδιατάρακτων διαστάσεων με εργασία σε καλούς διαλύτες. Έτσι έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι που επιχειρούν να διαχωρίσουν την επίδραση του καλού διαλύτη, ώστε να προκύψουν οι αδιατάρακτες διαστάσεις. Η απλούστερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή που προτάθηκε από τους Stockmayer-Fixman:

$$\frac{[\eta]}{M^{\frac{1}{2}}} = K_{\theta} + 0.51\Phi_{\theta}BM^{\frac{1}{2}} \quad (36)$$

όπου το  $B$  είναι μία σταθερά για συγκεκριμένο σύστημα πολυμερούς-διαλύτη και σχετίζεται με το βαθμό επέκτασης που προκαλεί στη μακρομοριακή αλυσίδα. Έτσι μέσω της γραφικής παράστασης  $[\eta]M^{-1/2} = f(M^{1/2})$  μπορεί να προσδιοριστεί η  $K_{\theta}$  και κατά συνέπεια οι αδιατάρακτες διαστάσεις.

### 2.5.3. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)<sup>111-114</sup> αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες μεθόδους χαρακτηρισμού της δομής διαφόρων ουσιών και χρησιμοποιείται ευρέως σε σχεδόν όλους τους τομείς της χημείας. Στο χώρο των πολυμερών αποτελεί ένα πολύτιμο εργαλείο αφού με τη βοήθεια αυτής της τεχνικής είναι δυνατός ο προσδιορισμός της στερεοχημικής απεικόνισης (τακτικότητας) του πολυμερούς καθώς και της γεωμετρικής ισομέρειας, της δομής και της σύστασης των συμπολυμερών, ενώ τελευταία έχει μελετηθεί και η μελέτη της κίνησης των μακρομορίων σε διάλυμα και σε στερεά κατάσταση.

Η θεωρητική βάση για τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού προτάθηκε το 1924 από τον W. Pauli, ο οποίος ανέφερε ότι ο πυρήνας ενός ατόμου πρέπει να έχει spin και μαγνητική ροπή ώστε με έκθεση του σε μαγνητικό πεδίο να υποστούν διάσχιση οι ενεργειακές του στάθμες. Κατά τη διάρκεια της επόμενης δεκαετίας αποδείχθηκε πειραματικά η ορθότητα της προαναφερόμενης θεωρίας του Pauli. Οι Bloch και Purcell κατόρθωσαν να δείξουν ότι οι πυρήνες απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σαν αποτέλεσμα της διάσχισης των ενεργειακών τους επιπέδων εξαιτίας του μαγνητικού πεδίου.

Στα χρόνια που ακολουθούν της ανακάλυψης του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού, οι ερευνητές είδαν ότι το μοριακό περιβάλλον επηρεάζει την απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (4 έως 600 MHz) ενός πυρήνα σε μαγνητικό πεδίο και ότι αυτή η επιρροή μπορεί να συσχετισθεί με την χημική δομή. Το 1953 κατασκευάστηκε το πρώτο φασματοφωτόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού για τη μελέτη της δομής χημικών ενώσεων.

Σήμερα υπάρχουν δύο είδη φασματοφωτόμετρων: τα συνεχούς κύματος και τα παλμικά ή μετασχηματισμού Fourier. Τα συνεχούς κύματος φασματοφωτόμετρα διέπονται από την ίδια αρχή που ισχύει και για τα οπτικά φασματοφωτόμετρα στα οποία το σήμα απορρόφησης καταγράφεται ως συνάρτηση της συχνότητας της πηγής. Στα παλμικά το δείγμα δέχεται περιοδικά ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα σήμα στην περιοχή του χρόνου το οποίο φθίνει σταδιακά. Αυτό το σήμα στη συνέχεια με μετασχηματισμό Fourier μετατρέπεται σε σήμα στην περιοχή των επιθυμητών συχνοτήτων, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα φάσμα ανάλογο με αυτό που λαμβάνεται από τα συνεχούς κύματος φασματοφωτόμετρα.

Το φάσμα πρωτονίου  $^1\text{H-NMR}$ , το οποίο και χρησιμοποιείται ευρέως για την μελέτη των πολυμερών, αποτελείται από μία ομάδα φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων του δείγματος. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που προκύπτουν από ένα φάσμα:

- 1) Η θέση της φασματικής γραμμής ή όπως λέγεται η χημική μετατόπιση η οποία είναι χαρακτηριστική του είδους των σωματιδίων.
- 2) Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε φασματική γραμμή το οποίο είναι ανάλογο με τον αριθμό των σωματιδίων που υπάρχουν στο δείγμα.
- 3) Το εύρος της φασματικής γραμμής το οποίο σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον του συγκεκριμένου πρωτονίου.

Ο συντονισμός του κάθε πυρήνα σε διαφορετική συχνότητα οφείλεται στην ύπαρξη ηλεκτρονίων τα οποία τον περιβάλλουν. Τα ηλεκτρόνια αυτά δημιουργούν τοπικά μαγνητικά πεδία τα οποία τον προασπίζουν, με αποτέλεσμα ο πυρήνας να αισθάνεται πεδίο  $B_{loc}$  διαφορετικό από το εφαρμοζόμενο  $B$ , σύμφωνα με τη σχέση που

$$B_{loc} = B(1 - \sigma) \quad (37)$$

ακολουθεί:

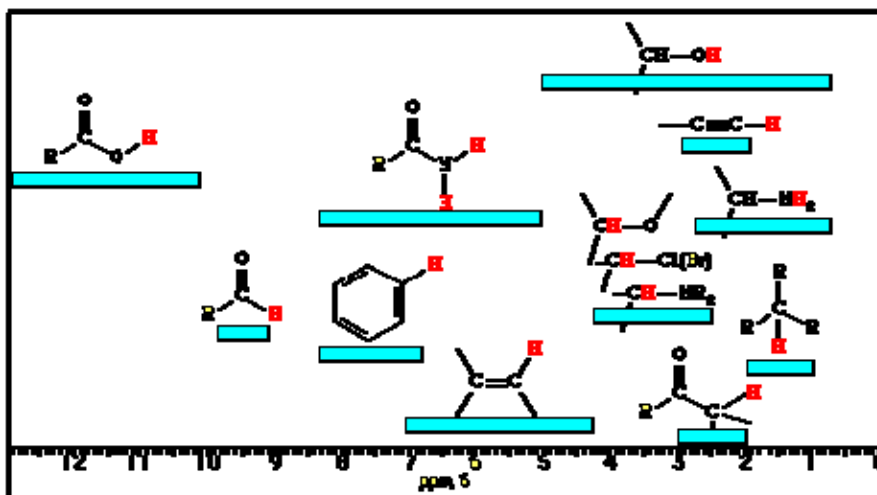
όπου  $\sigma$  είναι η σταθερά προάσπισης (shielding or screening constant), ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα και άρα και τον βαθμό προάσπισης του.

Η χημική μετατόπιση ενός πυρήνα είναι η διαφορά μεταξύ της συχνότητας συντονισμού του πυρήνα και μίας πρότυπης ουσίας αναφοράς. Η ουσία αναφοράς για το φάσμα πρωτονίου είναι το τετραμεθυλοσιλάνιο ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ), που αναφέρεται ως TMS και έχει δώδεκα ισοδύναμα και ισχυρά προασπισμένα πρωτόνια. Η χημική μετατόπιση  $\delta$  ορίζεται από τις σχέσεις:

$$\delta = \frac{B_\alpha - B_\delta}{B_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (38)$$

$$\delta = \frac{\nu_\alpha - \nu_\delta}{\nu_\alpha} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (39)$$

όπου  $B_\alpha$  και  $B_\delta$  τα πεδία συντονισμού των πυρήνων της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα, ενώ  $\nu_\alpha$  και  $\nu_\delta$  οι συχνότητες της ουσίας αναφοράς και του δείγματος αντίστοιχα. Γενικά όσο πιο προασπισμένος είναι ένας πυρήνας (μεγάλη τιμή του  $\sigma$ ) τόσο ο συντονισμός θα επιτυγχάνεται σε υψηλά εφαρμοζόμενα μαγνητικά πεδία και σε χαμηλότερη συχνότητα. Ακόλουθα δίνονται οι τιμές των χημικών μετατοπίσεων για ορισμένες χαρακτηριστικές κοινές ενεργές ομάδες (Σχήμα 2.47).



Σχήμα 2.47: Σχηματική απεικόνιση χημικών μετατοπίσεων ενεργών ομάδων με  $^1\text{H}$ NMR.

Το γεγονός ότι η περιοχή κάτω από τη φασματική γραμμή είναι ανάλογη με τον αριθμό των πρωτονίων στο δείγμα αποτελεί τη βάση της ποσοτικής ανάλυσης. Παίρνοντας το λόγο διαφορετικών φασματικών γραμμών οι οποίες οφείλονται σε διαφορετικά είδη πρωτονίων είναι δυνατόν να προσδιοριστεί η ακριβής σύσταση συμπολυμερών (Πίνακας 2.2).

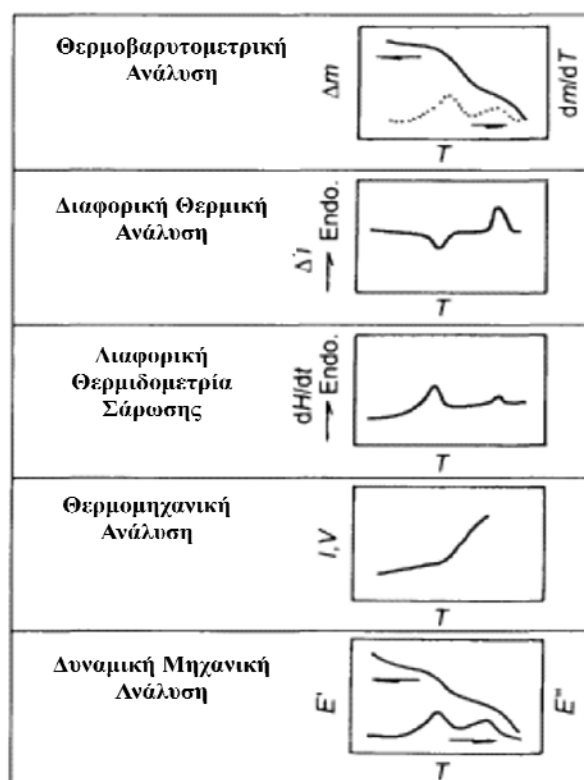
Τέλος, ο βαθμός διάσχισης της κορυφής βοηθάει στην ταυτοποίησή της. Ο αριθμός των φασματικών γραμμών που λαμβάνεται, δίνεται από τον τύπο  $(2n_x I_x + 1)$ , όπου  $n_x$  είναι ο αριθμός των ισοδύναμων γειτονικών πυρήνων και  $I_x$  το spin του πυρήνα. Στην περίπτωση του  $^1\text{H}$  και του  $^{13}\text{C}$ , όπου το spin τους είναι  $I=1/2$ , η παραπάνω σχέση ανάγεται στην  $n_x + 1$ . Οι σχετικές εντάσεις των κορυφών είναι οι συντελεστές των όρων του αναπτύγματος  $(1 + x)^n$ . Έτσι για παράδειγμα, ένας πυρήνας που διαχωρίζεται από δύο άλλους γειτονικούς θα δίνει μία τριπλή κορυφή με εντάσεις κορυφών 1:2:1.

Πίνακας 2.2. Είδος, αριθμός και χημική μετατόπιση πρωτονίων για το PB, το PI και το PS

Πολυμερές	Είδος-Αριθμός πρωτονίων	Προσθήκη	Χημική μετατόπιση (ppm)
PB	Ολεφινικά (2)	1,4	5,35
	Ολεφινικό (1)	1,2	5,60
	Ολεφινικά (2)	1,2	4,95
PI	Ολεφινικό (1)	1,4	5,12
	Ολεφινικά (2)	3,4	4,70
	Ολεφινικό (1)	1,2	5,82
	Ολεφινικά (2)	1,2	5,00
PS	Αρωματικά (5)	----	6,3-7,2

## 2.6. Χαρακτηρισμός με Τεχνικές Θερμικής Ανάλυσης

Η θερμική ανάλυση<sup>115,116</sup> αποτελείται από ένα σύνολο τεχνικών όπου οι φυσικές ιδιότητες μιας ουσίας καθορίζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθώς αυτή βρίσκεται υπό ένα σταθερό ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας. Ο όρος χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει πειραματικές τεχνικές με τις οποίες εξετάζεται η συμπεριφορά ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας. Μερικές από τις τεχνικές αυτές είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (differential scanning calorimetry - DSC), η Διαφορική Θερμική Ανάλυση (differential thermal analysis - DTA), η Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (thermo gravimetric analysis – TGA), η Θερμομηχανική Ανάλυση (thermo mechanical analysis - TMA) και η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (dynamic mechanical analysis (DMA)). Στο Σχήμα 2.48 που ακολουθεί παρουσιάζονται χαρακτηριστικές καμπύλες θερμικής ανάλυσης για τις τεχνικές που προαναφέρθηκαν.



Σχήμα 2.48: Χαρακτηριστικές καμπύλες τεχνικών θερμικής ανάλυσης<sup>115</sup>.

Τα προτερήματα της θερμικής ανάλυσης έναντι αναλυτικών μεθόδων μπορούν να συμπυκνωθούν στα εξής:

- i. Το δείγμα μπορεί να μελετηθεί για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και με συγκεκριμένο ρυθμό.
- ii. Σχεδόν όλοι οι τύποι δειγμάτων μπορούν να μελετηθούν [στερεά, υγρά, πήγματα (gels)] αφού υπάρχει μία ποικιλία τύπων δοχείων και προσθηκών να μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα συγκεκριμένα όργανα.

- iii. Μικρή ποσότητα δείγματος (0,1μg - 10 μg).
- iv. Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις μπορεί να διαμορφωθεί ανάλογα.
- v. Ο χρόνος που χρειάζεται μια μέτρηση ποικίλει από μερικά λεπτά έως αρκετές ώρες.

Στην επιστήμη των πολυμερών συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας τη θερμική ανάλυση μπορεί να γίνει ένας πρωταρχικός έλεγχος ενός δείγματος και να εξαχθούν πληροφορίες όπως οι θερμοκρασίες μετάπτωσης και χαρακτηριστικά αποικοδόμησης. Παρ' όλα αυτά η θερμική ανάλυση είναι μία έμμεση τεχνική και ακολουθείται συνήθως από εξέταση των δειγμάτων με φασματοσκοπικές μεθόδους (π.χ NMR, φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), περίθλαση ακτίνων-X), ώστε οι μοριακές ιδιότητες που προκύπτουν να συγκρίνονται ή να συμπληρώνουν τα αποτελέσματα αυτά. Μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι τα δείγματα που μετρούνται με τις τεχνικές της θερμικής ανάλυσης δεν βρίσκονται σε θερμοκρασία ισορροπίας και οι μεταβολές που προκύπτουν εξαρτώνται σημαντικά από τις παραμέτρους της μέτρησης, όπως τη μάζα του δείγματος τις διαστάσεις του, το ρυθμό παροχής ενέργειας, τη φύση, τη σύσταση του και την προηγούμενη θερμική κόπωση. Παράλληλα οι θερμικές αναλύσεις είναι λιγότερο ευαίσθητες και ακριβείς στις φυσικοχημικές μεταβολές σε σχέση με τις φασματοσκοπικές μεθόδους. Τέλος, κατά τις θερμικές μετρήσεις ιδιότητες όπως μεγάλης έκτασης κρυσταλλικότητα ενός δείγματος μπορούν να αλλάξουν, όμως μπορούν να μελετηθούν υλικά κατά την απόπτωση τη γήρανση και να βρεθεί ο τρόπος διαγραφής του θερμικού παρελθόντος τους.

### 2.6.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC)<sup>116</sup>, ανήκει στις μεθόδους θερμικής ανάλυσης και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση θερμοκρασιών και ροών θερμότητας που σχετίζονται με μεταπτώσεις υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του χρόνου. Βασίζεται στη διαφορά θερμοκρασίας που αναπτύσσεται ανάμεσα στο υλικό αναφοράς και το υπό εξέταση δείγμα η οποία παρακολουθείται με τη χρήση θερμοστοιχείων. Με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης μπορούν να ληφθούν ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος, που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες ή μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα.

Οι σημαντικότερη συνεισφορά μίας τέτοιας μέτρησης είναι η εύρεση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) που αναφέρεται σε άμορφα μέρη των πολυμερών σε κατάσταση τήγματος και σχετίζεται με κίνηση πολύ μικρών τμημάτων των αλυσίδων και της θερμοκρασία τήξεως ( $T_m$ ) που αφορά τις περιοχές που εμφανίζουν κρυσταλλικότητα και σχετίζεται με κίνηση ολόκληρου του μακρομορίου.

Στη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, το δείγμα του πολυμερούς και ένα δείγμα αναφοράς τοποθετούνται σε δύο ξεχωριστές θερμαινόμενες κυψελίδες. Όλο το σύστημα θερμαίνεται συνήθως με ρυθμό 5-10<sup>0</sup>C/min. Οι μεταβολές της θερμικής

συμπεριφοράς του δείγματος υπολογίζονται ως μεταβολές της ισχύος του ρεύματος. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται απότομη αύξηση της θερμοχωρητικότητας του υλικού, διότι τα τμήματα της αλυσίδας αρχίζουν να κινούνται πιο εύκολα, απορροφώντας μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης θεωρείται ότι είναι ένα φαινόμενο ελεύθερου όγκου, εφόσον για την κίνηση των τμημάτων μίας αλυσίδας απαιτείται κενός χώρος γύρω από της. Με την μείωση της θερμοκρασίας και επομένως την μείωση του ελεύθερου όγκου παρατηρείται περιορισμός της κίνησης των τμημάτων αυτών, μέχρις ότου στην αντίστοιχη περιοχή χρόνων παρατήρησης να μην είναι ορατές.

Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία οι τιμές του  $T_g$  για το ίδιο δείγμα εμφανίζει διαφορές της τάξης των  $5-10^{\circ}\text{C}$ , αφού η κατάσταση της υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται σε μία περιοχή θερμοκρασιών και όχι σε κάποια συγκεκριμένη καλά προσδιορισμένη θερμοκρασία. Επίσης το  $T_g$  που παρατηρείται εξαρτάται από την θερμική προϊστορία του δείγματος, το ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης, αλλά και από την μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης περιγράφεται ως θερμοδυναμική μετάπτωση, διότι υπάρχει ασυνέχεια στην ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση ( $C_p$ ), αλλά και σαν κινητικό φαινόμενο, εφόσον εξαρτάται ισχυρά από τον ρυθμό ψύξης. Γενικά γρήγορη ψύξη οδηγεί σε μεγαλύτερο  $T_g$  σύμφωνα με την βιβλιογραφία..

Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι πολυμερή με εύκαμπτα τμήματα στις αλυσίδες τους εμφανίζουν μικρό  $T_g$ , ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες αρκετά υψηλό. Η ευκαμψία εμφανίζεται όταν οι αλυσίδες αποτελούνται από αλληλουχία δεσμών που μπορούν να περιστρέφονται σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα πολυμερή με δεσμούς  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{SiOSi}-$  (π.χ. PB, PI, PDMS) να έχουν αρκετά χαμηλό  $T_g$ . Σε πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες, η παρουσία ογκωδών ακραίων ομάδων εμποδίζει την περιστροφή με αποτέλεσμα την αύξηση του  $T_g$  (π.χ. PMM, PS).

Η ευκαμψία παίζει σημαντικό ρόλο και στη θερμοκρασία τήξης,  $T_m$ , οπότε υπάρχει ικανοποιητική συσχέτιση μεταξύ των  $T_g$  και  $T_m$  για μεγάλο αριθμό πολυμερών. Για συμμετρικά πολυμερή η αναλογία  $T_g/T_m$  είναι περίπου  $1/2$ , ενώ για ασύμμετρα προσεγγίζει το λόγο  $2/3$ . Υπάρχουν πολλές εξαιρέσεις στο κανόνα αυτό. Σε γενικές γραμμές η αναλογία αυτή κυμαίνεται από  $0.5$  ως  $0.8$ , για τα περισσότερα συμπολυμερή.

Για πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη το  $T_g$  εμφανίζεται σχεδόν ανεξάρτητο του μοριακού βάρους, αλλά καθώς το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας μειώνεται παρατηρείται και μείωση στο  $T_g$ . Τα δύο άκρα της αλυσίδας έχουν δυνατότητα μετακίνησης πολύ μεγαλύτερη απ' ότι μία δομική μονάδα κατά μήκος της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι ακριανές αλυσίδες εμφανίζουν και μεγαλύτερη συνεισφορά στον ελεύθερο όγκο, προκαλώντας έτσι την πυκνότητα του πολυμερούς να μειώνεται με μείωση του μήκους της πολυμερικής αλυσίδας. Η σχέση που συσχετίζει το  $T_g$  με το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό είναι:



$$T_g = T_{g^\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (40)$$

όπου  $T_{g^\infty}$ , είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για άπειρο μοριακό βάρος και  $K$  μία σταθερά που αντιστοιχεί στον αυξημένο ελεύθερο όγκο κοντά στα άκρα της πολυμερικής αλυσίδας.

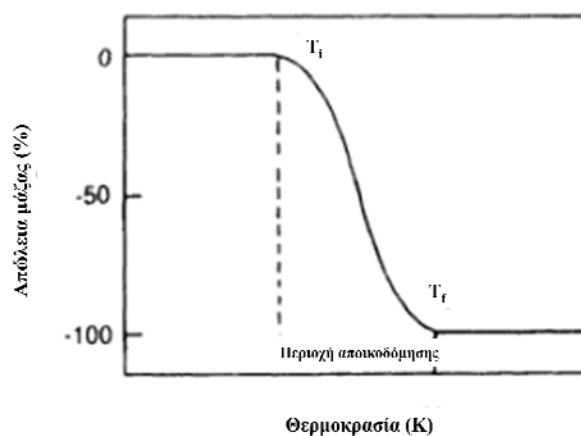
Στα συμπολυμερή κατά συστάδες που εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, το  $T_g$ , οδηγεί σε σημαντικές πληροφορίες για τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των μικροφάσεων. Έτσι λοιπόν, αν οι φάσεις των δύο συστατικών είναι καλά διαχωρισμένες εμφανίζονται δύο σημεία θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως, τα οποία είναι λίγο μετατοπισμένα σε σύγκριση με εκείνα των αντίστοιχων ομοπολυμερών. Στην περίπτωση που το σύστημα εμφανίζει ασθενή ή ενδιάμεσο διαχωρισμό, παρατηρούνται τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης, τα δύο αντιστοιχούν στα δύο συστατικά και είναι ελαφρώς μετατοπισμένα με αυτά που αναμένονται για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή και το τρίτο εμφανίζεται σε ενδιάμεση περιοχή εξαιτίας της ανάμειξης των τμημάτων των διαφορετικών αλυσίδων (όταν το κλάσμα όγκου είναι ίσο με 0,5). Όταν στα συμπολυμερή τα συστατικά εμφανίζουν μικρά μοριακά βάρη παρατηρείται μετατόπιση του  $T_g$  της μίας φάσης προς εκείνο της άλλης. Για συμπολυμερή με πλήρως αναμίξιμα τμήματα εμφανίζεται μόνο ένα  $T_g$ .

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης εφαρμόζεται η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η οποία μετράει τη διαφορά θερμοκρασίας σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας. Με τη διαδικασία αυτή παίρνουμε πληροφορίες για τις φυσικοχημικές μεταβολές του δείγματος που αφορούν ενδόθερμες και εξώθερμες διαδικασίες. Τεχνολογική εξέλιξη της τεχνικής αυτής αποτελεί η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με διαμόρφωση (Modulated Differential Scanning Calorimetry, MDSC), η οποία προκύπτει από το συνδυασμό μίας γραμμικής και μίας ημιτονοειδής μεταβολής της θερμοκρασίας. Η MDSC τεχνική που οδηγεί σε πληροφορίες για διάφορες αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές μεταβολές που γίνονται κατά την θέρμανση και την ψύξη του εξεταζόμενου δείγματος. Επομένως με την MDSC μπορεί να γίνει διαχωρισμός των σημάτων που οφείλονται στη θερμοχωρητικότητα (αντιστρεπτή μεταβολή) από εκείνα που προκαλούνται από τυχαία φαινόμενα (μη αντιστρεπτή μεταβολή).

### 2.6.2. Θερμοβαρυντομετρική Ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυντομετρική (Thermogravimetric Analysis – TGA) ανάλυση είναι μία τεχνική θερμικής ανάλυσης που εξετάζει την αλλαγή μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία και σε σχέση με το χρόνο κατά την ισόθερμη μεταβολή<sup>115</sup>. Συνήθως οι θερμικές μεταβολές δεν επιφέρουν αλλαγή στην μάζα του δείγματος (π.χ. τήξη, κρυσταλλικότητα, υαλώδης μετάπτωση). Εξαιρέση αποτελούν μεταβολές όπως η έκλυση θερμότητας, η απορρόφηση θερμότητας, η εξάχνωση, η ατμοποίηση, η οξείδωση, η υποβάθμιση και η

αποικοδόμηση. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται για να αναλύεται η θερμική σταθερότητα, η αποικοδόμηση των υλικών κάτω υπό συγκεκριμένες συνθήκες και να εξετάζονται οι φυσικοχημικές διαδικασίες που συμβαίνουν στο υπό εξέταση δείγμα. Η μεταβολή στη μάζα εξαρτάται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες. Η ποσότητα του δείγματος, το σχήμα και το είδος του καψιδίου που χρησιμοποιείται, η ατμόσφαιρα στην οποία διεξάγονται τα πειράματα, η πίεση και ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας είναι μερικές από τις παραμέτρους που καθορίζουν τα αποτελέσματα της μέτρησης. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητες δοκιμές για να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες. Τα αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης απεικονίζονται συνήθως με καμπύλες στις οποίες στον κάθετο άξονα αναπαριστάται το ποσοστό απώλειας μάζας ( $\Delta m$ ) και στον οριζόντιο άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία ( $T$ ) ή ο χρόνος ( $t$ ). Μια χαρακτηριστική καμπύλη φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 2.49.



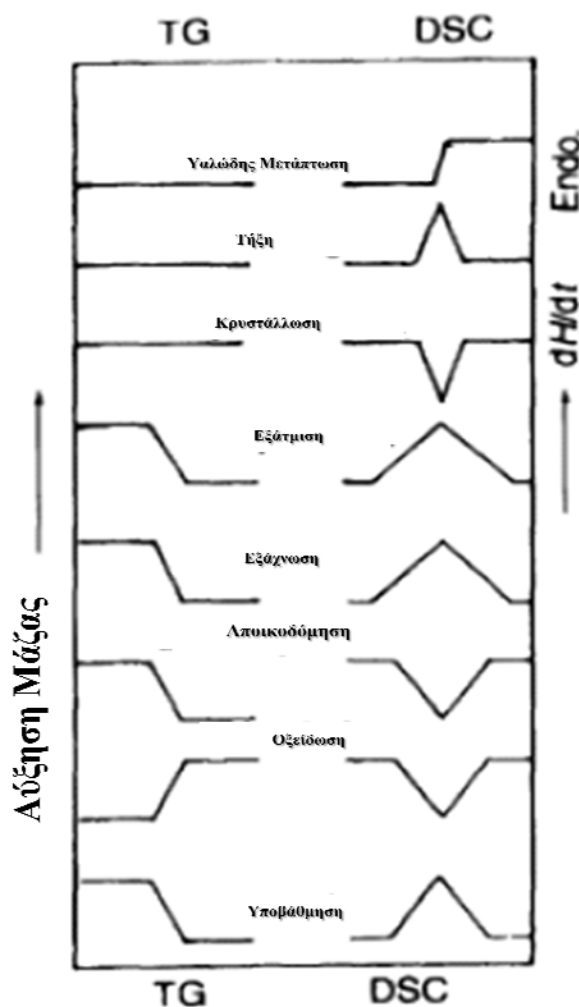
**Σχήμα 2.49:** Αναπαράσταση τυπικής καμπύλης TGA

Η περιοχή αποικοδόμησης χαρακτηρίζεται από δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες  $T_i$  και  $T_f$ , οι οποίες αποκαλούνται θερμοκρασίες έναρξης και ολοκλήρωσης της αποικοδόμησης, αντίστοιχα. Η θερμοκρασία  $T_i$  είναι η χαμηλότερη τιμή στην οποία ξεκινάει η αλλαγή της μάζας για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες. Όμοια η  $T_f$  αντιπροσωπεύει την ελάχιστη τιμή της θερμοκρασίας στην οποία η αποικοδόμηση όλης της μάζας έχει ολοκληρωθεί. Οι τιμές της  $T_i$  και  $T_f$  δεν έχουν απόλυτη τιμή όπως και η διαφορά τους ( $T_i - T_f$ ) αλλά εξαρτώνται σημαντικά από τις πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται κάθε φορά.

Οι μετρήσεις θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης γίνονται χρησιμοποιώντας ένα θερμοζυγό. Η αρχή λειτουργίας ενός αναλυτή θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης είναι ένας ηλεκτρονικός θερμοζυγός, μία κλίβανος, και ένας πρόγραμμα καταγραφής των αποτελεσμάτων του συστήματος. Εκτός από τον υψηλής ακρίβειας θερμοζυγό είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός καψιδίου (συνήθως πλατίνας) στο οποίο τοποθετείται το δείγμα. Το καψίδιο τοποθετείται στην θερμοστατούμενη κλίβανο στον οποίο υπάρχει θερμοστοιχείο για την ακριβέστερη μέτρηση της θερμοκρασίας. Η ατμόσφαιρα του κλιβάνου μπορεί να

εξαερώνεται με αδρανές αέριο ώστε να αποφεύγεται η οξείδωση των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα είναι καμπύλες της μεταβολής του βάρους σε σχέση με το χρόνο είτε τη θερμοκρασία η οποία συχνά φτάνει και τους 1000°C (ανάλογα με το υπό εξέταση δείγμα).

Όπως άλλες πειραματικές τεχνικές η TGA δεν μπορεί να δώσει ένα αναμφίβολο αποτέλεσμα για κάθε φυσικοχημικό φαινόμενο. Η σύγκριση δεδομένων από διαφορετικές τεχνικές οδηγούν σε συγκεκριμένα αποτελέσματα και συμπεράσματα. Οι τεχνικές DTA και TGA είναι εκείνες που τα αποτελέσματά τους συγκρίνονται συνήθως αφού είναι δυνατή η ταυτόχρονη διεξαγωγή τους, αλλά και μεταξύ πειραμάτων που έχουν γίνει υπό τις ίδιες συνθήκες. Το ακόλουθο Σχήμα 2.50 παρουσιάζει τις καμπύλες που προκύπτουν από μία σειρά φυσικοχημικών μεταπτώσεων όπως αυτές αποτυπώνονται για μετρήσεις με DSC και TGA τεχνικές.



**Σχήμα 2.50:** Αναπαράσταση διαφόρων καμπυλών TGA για μια ποικιλία φυσικοχημικών απεικονίσεων και των αντίστοιχων καμπυλών για όμοιες διεργασίες από μετρήσεις DSC<sup>15</sup>.

## 2.7. Μορφολογικός Χαρακτηρισμός Πολυμερών σε Στερεά Κατάσταση

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός ακολουθεί τη σύνθεση και το μοριακό χαρακτηρισμό, και δίνει πληροφορίες για την οργάνωση των αλυσίδων του πολυμερικού υλικού. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για το μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων είναι η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (Transmission Electron Microscopy), και η Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (Small Angle X-ray Scattering), η οποία δεν είναι δυνατόν να δώσει σαφή αποτελέσματα μικροφασικού διαχωρισμού εξαιτίας της σχεδόν ταυτόσημης ηλεκτρονιακής πυκνότητας των διενικών συστάδων, και λειτούργησε συμπληρωματικά στον θεωρητικό προσδιορισμό της παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins  $\chi$ . Παρακάτω αναλύονται οι αρχές των δύο προαναφερόμενων τεχνικών.

### 2.7.1. Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS)

Η σκέδαση ακτίνων X (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) υπό μικρές γωνίες αποτελεί μία από τις σημαντικότερες μεθόδους διερεύνησης της δομής των πολυμερών με διαστάσεις αλυσίδων έως 200 nm. Η σκέδαση προέρχεται από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων του δείγματος με τις ακτίνες X. Η απαραίτητη αντίθεση σκέδασης (scattering contrast) για τις ακτίνες X οφείλεται στην ύπαρξη διαφορών στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα του εξεταζόμενου δείγματος. Από την ανάλυση της γωνιακής εξάρτησης της έντασης της σκέδασης είναι δυνατόν να προκύψουν πληροφορίες για την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του δείγματος και επομένως για τις θέσεις των ατόμων στο υπό εξέταση πολυμερικό υλικό. Τα πειραματικά δεδομένα συλλέγονται με τη μορφή διαγραμμάτων σκεδαζόμενης έντασης συναρτήσει της γωνίας σκέδασης.

Στην τεχνική SAXS οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονιακών νεφών δεν λαμβάνονται υπόψη ενώ αυτές που συμβάλουν στα αποτελέσματα είναι εκείνες που προέρχονται από τις μεταβολές ανάμεσα στις υπερμοριακές δομές. Δηλαδή οι τέλει κρύσταλλοι και τα ομογενή υλικά δεν σκεδαζουν υπό μικρές γωνίες. Η σκέδαση στα πολυμερή προέρχεται από διάφορες ανομοιογένειες όπως μικροκενά, εναλλαγές στις μικροφάσεις ατέλειες που παρατηρούνται κατά την οργάνωση των συμπολυμερών. Για οργανωμένες μορφολογίες συμπολυμερών κατά συστάδες το σκεδάζων μέσω αποτελεί η μοναδιαία κυψελίδα της οργανωμένης δομής (σφαίρες, κύλινδροι, φύλλα και κυβικές δομές).

Το άνυσμα σκέδασης ορίζεται από τη σχέση  $q = k - k_0$ , όπου  $k$  και  $k_0$  τα άνυσματα της προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης αντίστοιχα. Αν η γωνία μεταξύ προσπίπτουσας και της σκεδαζόμενης δέσμης ορισθεί σαν  $2\theta$  τότε ισχύει:

$$q = 2 \sin \theta / \lambda \quad (41)$$

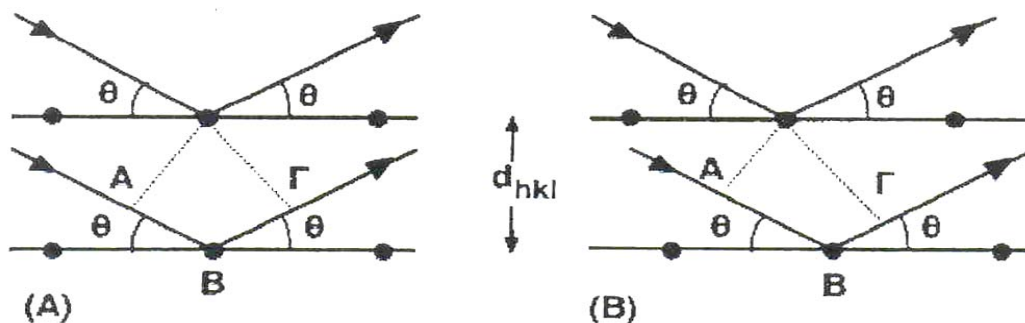
όπου  $q$  είναι το διάνυσμα της σκέδασης και  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Κατά τη σκέδαση, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος προσπίπτει υπό γωνία  $\theta$  σε κρυσταλλικό σώμα και οι εξερχόμενες ακτινοβολίες έχουν εποικοδομητικό ή καταστρεπτικό ρόλο ανάλογα με την διαφορά φάσης τους. Οι ανακλάσεις οι οποίες συμβάλλουν θετικά περιγράφονται από τον νόμο του Bragg, ο οποίος αναφέρεται στη διαφορά της οπτικής διαδρομής των ακτίνων στα διάφορα επίπεδα (hkl) ενός κρυσταλλικού πλέγματος και δίνεται από την ακόλουθη σχέση.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (42)$$

όπου  $n$  ένας ακέραιος αριθμός,  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $d_{hkl}$  η απόσταση ανάμεσα στα επίπεδα hkl και  $\theta$  η γωνία που σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτινοβολία με τα (hkl) επίπεδα. Από το νόμο του Bragg και τον ορισμό του μέτρου του ανύσματος σκέδασης (σχέση 42) είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι αποστάσεις  $d_{hkl}$  για τις επιτρεπόμενες hkl ανακλάσεις (Σχήμα 2.51) από τη σχέση:

$$d_{hkl} = n/q \quad (43)$$



**Σχήμα 2.51:** Η σχηματική αναπαράσταση αυτή δείχνει τον νόμο του Bragg για πλέγμα με ορθογώνια μοναδιαία κυψελίδα. Στην πρώτη περίπτωση (A) ισχύει  $AB=BΓ=d_{hkl} \sin \theta$  και η οπτική διαδρομή θα είναι  $(AB+AΓ)=2 d_{hkl} \sin \theta$ . Η δεύτερη περίπτωση αναφέρεται σε μία πιο γενική περίπτωση όπου  $AB \neq BΓ$ , αλλά η οπτική διαδρομή δίνεται από την ίδια σχέση με εκείνη της πρώτης περίπτωσης.

Γνωρίζοντας επομένως την γωνιακή εξάρτηση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μπορούν να υπολογιστούν οι αποστάσεις ανάμεσα στα διάφορα επίπεδα του πλέγματος και να προβλεφθεί η δομή του δείγματος. Η διαφορά στην οπτική διαδρομή μεταξύ των κυμάτων που περιθλώνται από άτομα που βρίσκονται σε γειτονικά επίπεδα hkl δίνεται από τη σχέση:

$$AB+AΓ=2 d_{hkl} \sin \theta \quad (44)$$

Για εποικοδομητική αλληλεπίδραση η οπτική διαφορά πρέπει να είναι ακέραιος αριθμός μηκών κύματος  $\lambda$  όπως φαίνεται και από την σχέση 44. Από τη σχέση αυτή είναι δυνατή η πρόβλεψη των επιτρεπόμενων ανακλάσεων από γνωστό κρυσταλλικό πλέγμα.

Η μορφή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας από ένα πολυμερικό δείγμα που έχει οργανωμένη μορφή, παρουσιάζει ουσιαστικές ομοιότητες με την ακτινοβολία που σκεδάζεται από κρυσταλλικό στερεό. Η ουσιαστική διαφορά είναι ότι οι ανακλάσεις Bragg εμφανίζονται σε μικρότερες γωνίες σκέδασης, οπότε αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη επαναλαμβανόμενη απόσταση στα υπό εξέταση δείγματα σε σχέση με τις διαστάσεις της μοναδιαίας κυψελίδας του κρυστάλλου. Οι κορυφές που παρατηρούνται στο διάγραμμα SAXS είναι περισσότερο ευρείες λόγω της μικρότερης κανονικότητας του μακροπλέγματος από το οποίο προέρχεται η σκέδαση σε σχέση με το κρυσταλλικό πλέγμα. Αυτό προέρχεται από το γεγονός ότι η οργάνωση του δείγματος γίνεται σε κόκκους με διαφορετικό προσανατολισμό, με αποτέλεσμα κατά την ακτινοβολή με ακτίνες X να σχηματίζονται δακτύλιοι αντί κηλίδες, ενώ δυνατή είναι και η εμφάνιση διάφορων τύπων παραμόρφωσης που προέρχονται από ελλιπή εξισορρόπηση του συστήματος ή μηχανικές παραμορφώσεις, οι οποίες μπορεί να παραμένουν στο μόριο εάν δεν γίνει σωστή προετοιμασία (ανόπτηση) του υπό εξέταση δείγματος. Στην περίπτωση των συμπολυμερών σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η δυνατότητα αυτοοργάνωσης και ο διαχωρισμός των μικροφάσεων. Στην περίπτωση ασθενούς ή ενδιάμεσου διαχωρισμού, δημιουργούνται μεσοφάσεις (αντί για μεσεπιφάνειες), οπότε παρατηρείται μικρή αναμιξιμότητα ανάμεσα στα συστατικά (που αντιμετωπίζεται με ανόπτηση του δείγματος), με πάχος που ποικίλει ανάλογα με την έκταση του διαχωρισμού. Η επίδραση της ύπαρξης μεσοφάσεων στη μοναδιαία κυψελίδα της δομής έχει αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται ανακλάσεις υψηλότερες της δεύτερης ή της τρίτης τάξης.

Η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας για μία οργανωμένη δομή δίνεται από τη σχέση:

$$I(q) \propto |R(q)|^2 |F(q)|^2 \quad (45)$$

όπου  $R(q)$  ο παράγοντας πλέγματος και  $F(q)$  ο παράγοντας δομής.

Ο παράγοντας δομής εξαρτάται από τη διαφορά στην ηλεκτρονική πυκνότητα ( $\rho_e$ ) μεταξύ των φάσεων σύμφωνα με τη σχέση:

$$F(q) = \int \rho_e(r) e^{iqr} d^3r \quad (46)$$

Άρα η ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας  $I(q)$  είναι ανάλογη του τετραγώνου της διαφοράς στην ηλεκτρονική πυκνότητα ( $\rho_e$ ) μεταξύ των φάσεων:

$$I(q) \propto \left| \int \rho_e(r) e^{-iqr} d^3r \right|^2 \quad (47)$$

Η ηλεκτρονική πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί από την ατομική σύσταση του δείγματος, αν σε κάθε άτομο αποδοθεί ο κατάλληλος αριθμός ηλεκτρονίων που ονομάζεται ατομικός παράγοντας σκέδασης  $f$  και είναι διαθέσιμος από τη βιβλιογραφία για τα περισσότερα εξαγόμενα μακρομόρια.

Η δυνατότητα της μελέτης του μικροφασικού διαχωρισμού συμπολυμερών ή και πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής, αποτελεί την πιο σημαντική εφαρμογή της σκέδασης ακτίνων Χ στην Επιστήμη των Πολυμερών. Αυτό οφείλεται στο ότι οι ανακλάσεις που λαμβάνονται από τη σκέδαση ακτίνων Χ σε μικρές γωνίες είναι χαρακτηριστικές για την δομή της μορφολογίας ισορροπίας. Με τη μέθοδο αυτή μπορεί να γίνει πρόβλεψη της μορφολογίας που παρουσιάζει ένα συμπολυμερές κατά συστάδες (η απλούστερη περίπτωση) από τους λόγους των θέσεων (q) που εμφανίζονται οι κορυφές, οι οποίες προκύπτουν με βάση τις επιτρεπόμενες ανακλάσεις Bragg.

Επομένως για ένα συμπολυμερές με **φυλλοειδή μορφολογία (lamellar)** οι λόγοι αυτοί είναι 1:2:3:4:5:6:7..., αφού οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι οι [100], [200], [300] κ.τ.λ. Για την **κυλινδρική δομή σε εξαγωνική διάταξη** είναι  $\sqrt{2}:\sqrt{6}:\sqrt{8}:\sqrt{24}:\sqrt{26}:\sqrt{32}.....$  ή απλούστερα 1: $\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{12}:\sqrt{13}:\sqrt{16}.....$  αφού οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι οι [110]:[221]:[220]:[321]:[330]:[222]. Για τις **σφαίρες σε χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα** ισχύει ότι 1: $\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{6}:\sqrt{7}....$  Για την **δομή του οργανωμένου δισυνεχούς διπλού διαμαντιού (OBDD)** είναι  $\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{5}:\sqrt{6}:\sqrt{7}....$  Ενώ για το **διπλό γυροειδές (DG)** είναι  $\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{8}:\sqrt{10}:\sqrt{11}....$  Οι συντελεστές προκύπτουν με βάση τις επιτρεπόμενες ανακλάσεις σύμφωνα με την ομάδα συμμετρίας ή χώρου (για τη δισδιάστατη δομή από πίνακες Θεωρίας Ομάδων και Κρυσταλλογραφίας..

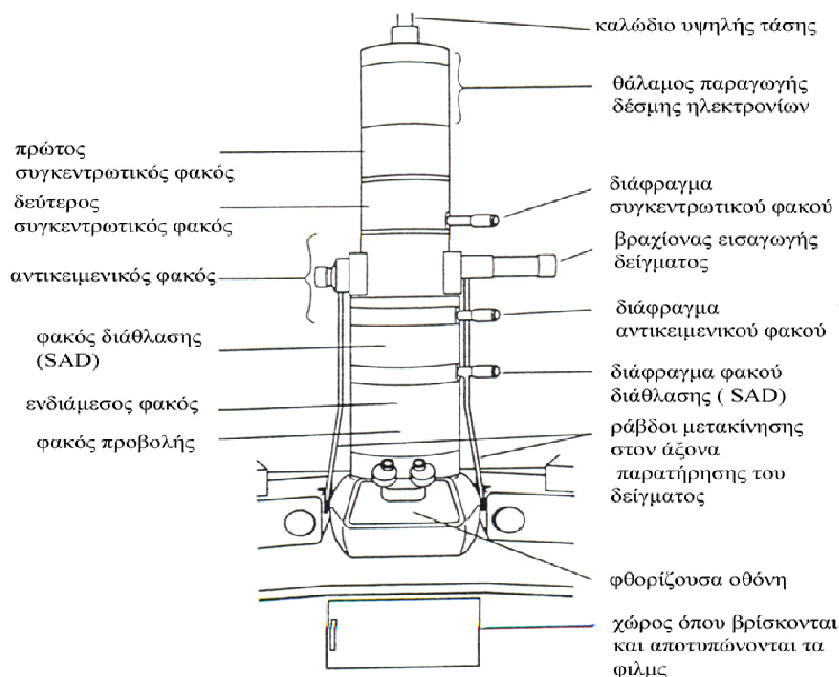
Από τη γωνία που εμφανίζεται η πρώτη επιτρεπόμενη ανάκλαση μπορεί να υπολογιστεί η μεγαλύτερη δυνατή επαναλαμβανόμενη απόσταση σε κάθε μορφολογία (από τον νόμο του Bragg). Ένδειξη για την οργάνωση του πολυμερούς αποτελεί ο αριθμός και το εύρος των κορυφών. Εάν το συμπολυμερές έχει μικρή οργάνωση και βρίσκεται στο όριο του ασθενούς διαχωρισμού στο αντίστοιχο διάγραμμα SAXS παρατηρούνται ευρείες κορυφές και λιγότερες, ενώ αντίθετα όταν το συμπολυμερές βρίσκεται στο όριο ισχυρού διαχωρισμού (μεγάλη οργάνωση), οι κορυφές σε αυτό το διάγραμμα είναι στενές και περισσότερες. Θα πρέπει να αναφερθεί εδώ ότι το μοριακό βάρος εξεταζόμενου επηρεάζει αισθητά τον αριθμό και την μορφή των παρατηρούμενων ανακλάσεων. Μικρό μοριακό βάρος οδηγεί σε μικρές διαστάσεις άρα και σε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των παρατηρούμενων κορυφών και απόλυτα ξεχωρισμένες μεταξύ τους. Το αντίθετο ισχύει για εξεταζόμενα δείγματα με μεγάλα μοριακά βάρη.

## 2.7.2. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) είναι η τεχνική που χρησιμοποιεί μία δέσμη ηλεκτρονίων για να μεγεθύνει εικόνες δειγμάτων σε μικροσκοπική κλίμακα. Οι εικόνες είναι της τάξης των nm οπότε δεν είναι ορατές με γυμνό μάτι (άρα ούτε και με οπτικό μικροσκόπιο). Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου έναντι της χρήσης δέσμης φωτός για ανάλυση, είναι ότι παρέχει αυξημένη αναλυτική ικανότητα τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγαλύτερη ανάλυση (resolution). Συγκεκριμένα η ανάλυση που παρέχει η μικροσκοπία φωτός δεν υπερβαίνει τα 200 nm, ενώ η μικροσκοπία TEM μπορεί να δώσει λεπτομέρειες της τάξης των 0.2 nm (ή ακόμη και μικρότερη ανάλογα με της προδιαγραφές του χρησιμοποιούμενου οργάνου).

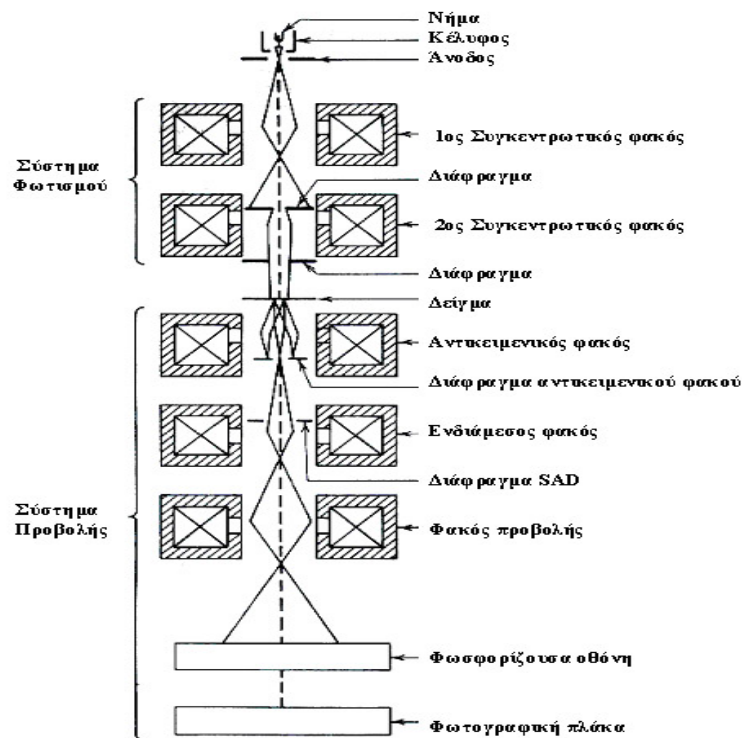
Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία το δείγμα εκτίθεται σε μία δέσμη ηλεκτρονίων και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το δείγμα λαμβάνονται πληροφορίες για τα δομικά του χαρακτηριστικά. Οι δυνατότητες που προσφέρει το TEM δεν περιορίζονται μόνο στη λήψη φωτογραφιών υψηλής ανάλυσης αλλά και στην ικανότητα δημιουργίας πολύ μικρής διαμέτρου περιοχών εξέτασης οπότε καθίσταται ιδιαίτερα εύκολο να μελετηθούν τοπικές αλλαγές στη χημική σύσταση ή την κρυσταλλική δομή των υπό εξέτασης υλικών.

Η γενική δομή του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου μοιάζει αρκετά με αυτή του οπτικού με την διαφορά ότι οι φακοί που εστιάζουν τα ηλεκτρόνια είναι επαγωγικά πηνία. Στο Σχήμα 2.52 απεικονίζεται το σχέδιο ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και σημειώνονται τα κύρια μέρη του. Μία τομή του μικροσκοπίου δίνεται ακολούθως (Σχήμα 2.53).



**Σχήμα 2.52:** Μικροσκόπιο TEM. Στην απεικόνιση το είδος των φακών δείχνεται αριστερά της στήλης TEM και τα υπόλοιπα εξαρτήματα του μικροσκοπίου στα δεξιά. Δεν φαίνονται στην εικόνα τα ηλεκτρονικά, ο ρυθμιστές των φακών και του νήματος, το σύστημα δημιουργίας κενού και οι αντλίες.





**Σχήμα 2.53:** Σχηματική αναπαράσταση (τομή) ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου όπου φαίνεται το σύστημα φωτισμού και παραγωγής εικόνας.

Η αρχή της μεθόδου της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έχει ως εξής:

Σε κάθε ηλεκτρόνιο που περνά μέσα από το στερεό δείγμα μπορούν να συμβούν τα εξής:

- α) το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το δείγμα χωρίς να αλληλεπιδράσει με αυτό,
- β) το ηλεκτρόνιο να εκτραπεί χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση), και
- γ) να χάσει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας (ανελαστική σκέδαση), με αποτέλεσμα εκπομπή δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων ή ακτίνων X.

Αν επιτραπεί σε όλους τους παραπάνω τύπους ηλεκτρονίων να μεταφερθούν στο κάτω μέρος της στήλης του μικροσκοπίου (φωσφορίζουσα οθόνη), θα συνεισφέρουν όλα τα είδη ηλεκτρονίων στην σχηματιζόμενη εικόνα με αποτέλεσμα όλες οι περιοχές του δείγματος να φαίνονται ίδιες δηλαδή να μην υπάρχει αντίθεση (*contrast*) των περιοχών λόγω διαφορετικού πάχους ή σύστασης. Για να δημιουργηθεί αντίθεση θα πρέπει να διαχωριστούν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται (τύπου β και γ) από αυτά που δεν σκεδάζονται (τύπου α).

Στο διάγραμμα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης διακρίνονται το σύστημα φωτισμού και το σύστημα παραγωγής εικόνας. Στο σύστημα φωτισμού συντελείται η παραγωγή και η επιτάχυνση μίας παράλληλης δέσμης ηλεκτρονίων με παραπλήσιες ενέργειες. Ως πηγή ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται θερμαινόμενο νήμα βοφραμίου ή εξαβοριούχου λανθανίου (το  $\text{LaB}_6$  παρέχει ισχυρότερη φωτεινότητα από το νήμα βολφραμίου) ενώ για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων χρησιμοποιείται τάση της τάξης 100-400 keV. Σήμερα μάλιστα στα μικροσκόπια νέας τεχνολογίας η τάση κυμαίνεται από 300 έως 1000 keV, επιτρέποντας έτσι την δυνατότητα εξέτασης υμενίων με μεγαλύτερο πάχος.

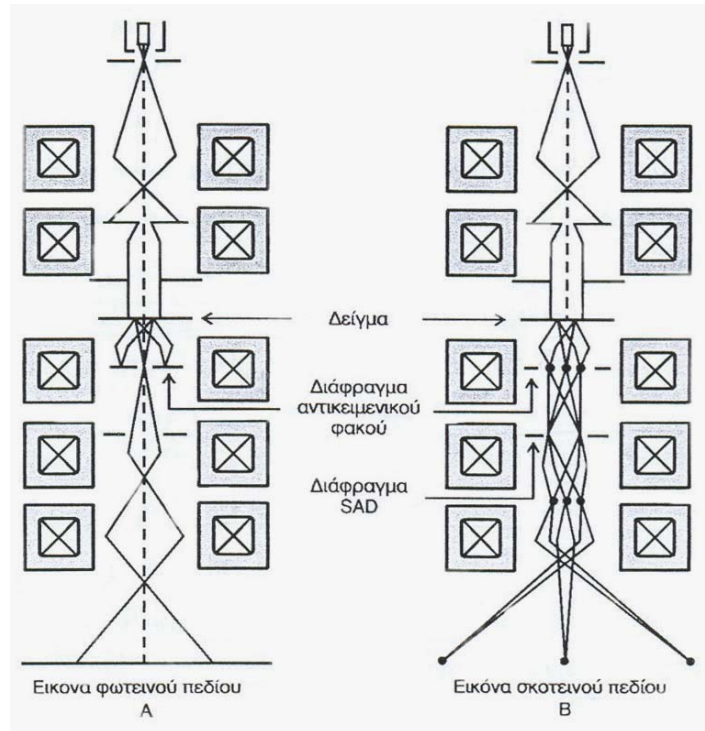
Αυτό οφείλεται στο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τάση επιτάχυνσης, τόσο μεγαλύτερη και η διεισδυτική ικανότητα. Τέλος οι συγκεντρωτικοί φακοί κατευθύνουν τη δέσμη πάνω στο δείγμα, ενώ τα διαφράγματα ρυθμίζουν την έντασή της.

Στο σύστημα παραγωγής της εικόνας συντελείται η απομάκρυνση των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων με χρήση του διαφράγματος του αντικειμενικού φακού που επιτρέπει να περάσουν μόνο εκείνα τα οποία σκεδάζονται σε γωνία μικρότερη των  $0.5^\circ$ . Επομένως, επειδή η φωτεινότητα της εικόνας που παρατηρείται είναι ανάλογη του αριθμού των μη σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων που διαπερνούν το διάφραγμα (όσο περισσότερα τα μη σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τόσο πιο φωτεινή η εικόνα), η απαιτούμενη αντίθεση γίνεται αισθητή και έτσι πραγματοποιείται η προβολή του δείγματος. Εκτός από τον αντικειμενικό φακό το σύστημα αποτελείται από τον ενδιάμεσο φακό, το φακό προβολής, τη φωσφορίζουσα οθόνη για την παρατήρηση του δείγματος και τη φωτογραφική κάμερα για την λήψη φωτογραφιών. Το σύστημα προβολής εικόνας δημιουργεί την μεγέθυνση του ειδώλου του δείγματος, εφόσον και εμφανίζει την κατάλληλη αντίθεση και βρίσκεται στην κατάλληλη εστίαση. Ο αντικειμενικός φακός αποτελεί το πιο σημαντικό μέρος του μικροσκοπίου, γιατί είναι το μέρος εκείνο που δημιουργεί το πρώτο είδωλο του αντικειμένου που εξετάζεται με κάποια μεγέθυνση. Το υπόλοιπο σύστημα μεγεθύνει το είδωλο αυτό περαιτέρω και επίσης ρυθμίζει και την οπτική του ποιότητα. Το εύρος της μεγέθυνσης που είναι χαρακτηριστικό για ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης είναι της τάξης των  $20\text{-}10^6$  φορές.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι για την παραγωγή του αντικειμένου: η μέθοδος του φωτεινού πεδίου (bright field imaging) και η μέθοδος του σκοτεινού πεδίου (dark field imaging). Η αρχή της πρώτης παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 2.54A όπου η δέσμη των ηλεκτρονίων προσπίπτει πάνω στο δείγμα σε γωνία  $90^\circ$ .

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού τοποθετείται πάνω στον οπτικό άξονα με τέτοιο τρόπο ώστε να συλλέγονται τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το δείγμα ενώ αποκλείονται αυτά που σκεδάζουν. Με τον τρόπο αυτό οι περιοχές που δεν προκαλούν σκέδαση των ηλεκτρονίων εμφανίζονται φωτεινές ενώ εκείνες που σκεδάζουν εμφανίζονται σκοτεινόχρωμες. Η μικροσκοπία φωτεινού πεδίου παρέχει πληροφορίες για τα εσωτερικά χαρακτηριστικά του δείγματος (π.χ. συμμετρία δομής κ.λ.π.)

Με τη μέθοδο του σκοτεινού πεδίου (Σχήμα 2.54B) συλλέγεται ένα μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Επειδή τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται και αυτά που σκεδάζονται παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες οι δύο μέθοδοι αυτές είναι συμπληρωματικές. Η προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων αφού αλληλεπιδράσει με το δείγμα μεταφέρει δομικές πληροφορίες στο πλάτος και τη φάση της κυματοσυνάρτησης. Η αντίθεση διαχωρίζεται ανάλογα με τις πληροφορίες που παρέχει σε αντίθεση πλάτους και αντίθεση σκέδασης.



**Σχήμα 2.54:** Σχηματική αναπαράσταση των δύο μεθόδων λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου: (A) μέθοδος φωτεινού πεδίου, (B) μέθοδος σκοτεινού πεδίου.

Η αντίθεση πλάτους (contrast πάχους μάζας) προέρχεται από τη απώλεια μερικών από τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται κατά το πέρασμά τους μέσα από το δείγμα, όταν αυτά πέφτουν έξω από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού του μικροσκοπίου. Περιοχές του δείγματος με μεγαλύτερη πυκνότητα ή πάχος καθώς και περιοχές με κρυσταλλικότητα σκεδάζουν περισσότερο και εμφανίζονται πιο σκοτεινές στο είδωλο του φωτεινού πεδίου.

Η αντίθεση σκέδασης (contrast σκέδασης) εξαρτάται από τις κρυσταλλικές περιοχές μέσα στο δείγμα και μεταβάλλεται ανάλογα με το πάχος και τη διευθέτησή τους στο χώρο.

Στην περίπτωση των άμορφων πολυμερών η σκέδαση περιγράφεται από την σχέση :

$$I(E_0, a) = I_0 \exp[-Sp(E_0, a)\rho t] \quad (48)$$

όπου  $I_0$  είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία,  $I$  η ένταση της ακτινοβολίας που συλλέγεται από το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού,  $E_0$  η ενέργεια της δέσμης,  $\rho$  η πυκνότητα του δείγματος,  $t$  το πάχος του και  $a$  το μέγεθος του διαφράγματος. Η συνάρτηση  $Sp$  ονομάζεται αποτελεσματική τομή σκέδασης μάζας (effective mass scattering cross section) και γι' αυτή χρησιμοποιούνται θεωρητικές τιμές. Από την εξίσωση (48) προκύπτει ότι η ένταση του παραγόμενου ειδώλου εξαρτάται από τους εξής παράγοντες:

- την τάση επιτάχυνσης
- το μέγεθος του διαφράγματος
- την πυκνότητα και το πάχος του δείγματος

Προκειμένου να αυξηθεί το contrast πάχους μάζας, μειώνεται η τάση επιτάχυνσης, οπότε αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις της δέσμης με το δείγμα διότι τα ηλεκτρόνια

παραμένουν περισσότερο χρόνο μέσα σ' αυτό. Μείωση όμως της τάσης επιτάχυνσης μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του δείγματος λόγω των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων με το δείγμα. Επιπλέον αύξηση της αντίθεσης επιτυγχάνεται μειώνοντας το μέγεθος διαφράγματος άρα με τον τρόπο αυτό αποκλείεται ένα μεγάλο μέρος των σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Ωστόσο μείωση των διαστάσεων του διαφράγματος προκαλεί μείωση της έντασης της ακτινοβολίας άρα και της έντασης του παραγόμενου ειδώλου.

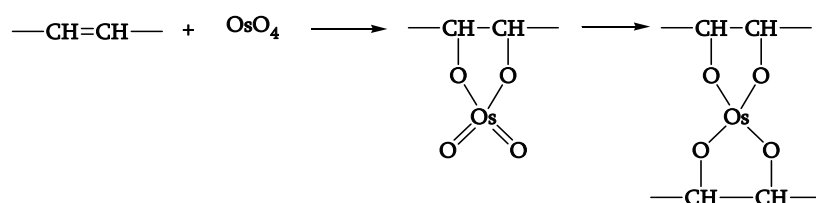
Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι αντιληπτό ότι ένα δείγμα που θα εξεταστεί με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης πρέπει να πληρεί συγκεκριμένες προϋποθέσεις: Να γίνει χρωματισμός των συστάδων για να δημιουργηθεί αντίθεση ανάμεσα στις μικροπεριοχές κατά την παρατήρηση. Παράλληλα θα πρέπει να είναι πολύ λεπτά κομμένο ώστε να διαπεραστεί από τη δέσμη των ηλεκτρονίων και η αντίθεση να είναι ικανοποιητική. Οι προϋποθέσεις αυτές εισάγουν δύο επιπλέον τεχνικές που εξελίσσονται ταυτόχρονα με την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης την τεχνική του χρωματισμού του δείγματος (*staining*) και την τεχνική της μικροτόμησης (*microtoming ή sectioning*) και συγκεκριμένα προηγούνται αυτής<sup>117</sup>.

Τα περισσότερα πολυμερή περιέχουν ενώσεις με όμοια χημικά συστατικά (κυρίως άνθρακα και υδρογόνο), με αποτέλεσμα οι πυκνότητές τους να είναι περίπου ίδιες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα πολυμερή να εμφανίζουν μειωμένη αντίθεση (βαθμός αντίθεσης φωτεινού-σκούρου), οπότε να απαιτείται η χρησιμοποίηση μίας τεχνικής για την αύξησή της. Ο χρωματισμός των συστάδων μπορεί να γίνει πριν ή μετά την κοπή των υμενίων. Με το χρωματισμό επιτυγχάνεται η επιλεκτική ενσωμάτωση ενός ατόμου με μεγάλο μαζικό αριθμό, και συνεπώς μεγαλύτερη ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε συγκεκριμένες θέσεις της δομής του πολυμερούς, είτε με χημικό (χημική αντίδραση) είτε με φυσικό τρόπο (προσρόφηση). Όταν απαιτείται πρώτα κοπή λεπτών υμενίων, το υλικό εκτίθεται απευθείας στο διάλυμα της ουσίας που θα το χρωματίσει είτε σε ατμούς αυτής. Εάν το αντιδραστήριο χρωματισμού διαχέεται αργά μέσα στο υλικό μπορεί να γίνει εγκλεισμός αυτού και κατόπιν να χρωματιστεί. Το τμήμα όπου θα γίνει η μικροτόμηση για μελέτη είναι αυτό της επιφάνειας, στο οποίο έχει γίνει σίγουρα ο χρωματισμός. Αν η μικροτόμηση προηγηθεί του χρωματισμού τότε τα υμένια μπορούν να εκτεθούν είτε σε ατμούς του αντιδραστηρίου είτε απευθείας σε διάλυμα αυτού. Η εικόνα που προκύπτει κατά τη μελέτη με TEM παρουσιάζει την αντίθεση μάζας λόγω της κατανομής του αντιδραστηρίου χρωματισμού στο υλικό. Έτσι οι περιοχές του δείγματος που αντιδρούν με το αντιδραστήριο χρωματισμού εμφανίζονται σκουρόχρωμες ενώ οι υπόλοιπες ανοιχτόχρωμες.

Μερικά από τα αντιδραστήρια χρωματισμού που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>118</sup> είναι τα: τετροξείδιο του οσμίου (osmium tetroxide), τετροξείδιο του ρουθηνίου (ruthenium tetroxide), χλωροσουλφονικό οξύ (chlorosulfonic acid), φωσφορούχο βολφραμικό οξύ (phosphotungstic acid), εβονίτης (ebonite), σουλφίδιο αργύρου (silver

sulfide), τριφθοροοξικό άλας του υδραργύρου (mercuric trifluoroacetate) και ιώδιο (iodine). Ακολούθως δίνεται ένας πίνακας (Πίνακας 2.3) που δείχνει κάποιες χαρακτηριστικές ομάδες, παραδείγματα πολυμερών που τις έχουν τις ομάδες αυτές στην δομική τους μονάδα και το αντίστοιχο αντιδραστήριο χρωματισμού που δύναται να χρησιμοποιήσει και έχει αναφερθεί ήδη στην βιβλιογραφία και χρησιμοποιείται.

Από όλα τα διαθέσιμα αντιδραστήρια χρωματισμού το τετροξείδιο του οσμίου ( $\text{OsO}_4$ ) είναι το πλέον σημαντικό και ευρέως χρησιμοποιούμενο για το χρωματισμό πολυμερικών δειγμάτων. Αποτελεί ένα από τα πιο εύχρηστα αντιδραστήρια διότι δεν παρουσιάζει ιδιαιτερότητες στην παρασκευή των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για το χρωματισμό (σε αντίθεση π.χ. με το  $\text{RuO}_4$ , που έχει δύσκολη προετοιμασία). Το  $\text{OsO}_4$  αντιδρά με τους διπλούς δεσμούς  $\text{>C=C<}$  και έτσι χρησιμοποιείται για το χρωματισμό ακόρεστων συστημάτων π.χ. πολυδιενίων, σύμφωνα με την γενική αντίδραση:



Το αντιδραστήριο αυτό ( $\text{OsO}_4$ ) προκαλεί από τη μία αύξηση της αντίθεσης, ενώ από την άλλη αυξάνει τη σταθερότητα της εύκαμπτης φάσης των πολυδιενίων στη δέσμη των ηλεκτρονίων με τη δημιουργία χημικών σταυροδεσμών. Το αποτέλεσμα του χρωματισμού είναι οι φάσεις του πολυδιενίου να εμφανίζονται σκουρόχρωμες ενώ του άλλου συστατικού, που δεν έχει χρωματιστεί ανοιχτόχρωμες. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής ιδιαίτερα για συμπολυμερή που περιέχουν και πολυστυρένιο είναι ότι δεν αντιδρά καθόλου με τη συστάδα αυτή.

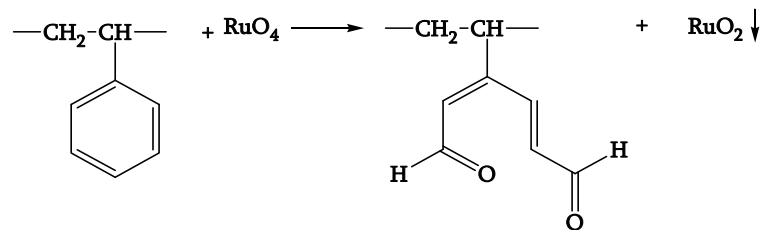
Το  $\text{OsO}_4$  επιλέχτηκε ως το πλέον κατάλληλο (σύμφωνα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου τους) για το χρωματισμό των δειγμάτων που συντέθηκαν και μελετήθηκαν μορφολογικά στα πλαίσια της συγκεκριμένης ερευνητικής εργασίας σύμφωνα και με τον Πίνακα 2.3. Πιο συγκεκριμένα στα δείγματα μας λαμβάνει χώρα χρωματισμός των πολυδιενίων με το  $\text{OsO}_4$ . Πολύ σημαντικός θεωρείται ο χρονικά εκλεκτικός χρωματισμός των πολυδιενίων<sup>7</sup> με αποτέλεσμα τελικά το PI να εμφανίζεται γκρι και το PB μαύρο. Η παρατήρηση αυτή έγινε πρόσφατα<sup>8,9</sup> και μάλιστα αποδεικνύει ότι είναι το χρονικό διάστημα που διαρκεί ο χρωματισμός ώστε να προκύψει ικανοποιητική αντίθεση. Οι συστάδες των διενίων που χρησιμοποιήθηκαν στις περιπτώσεις αυτές είναι πολυ(ισοπρένιο) υψηλής περιεκτικότητας σε 3,4 μικροδομή (~60%) ( $\text{PI}_{3,4}$ ) και πολυ(βουταδιένιο) μικροδομής 1,4 (~92%). Η συστάδα του πολυ(βουταδιενίου) είναι εκείνη που εμφανίζεται σκουρόχρωμη, και του πολυ(σοπρενίου) εκείνη που εμφανίζεται γκρι, όμοια με τα

δείγματα τις εργασίας αυτής. Ο χρωματισμός έγινε σε ατμούς υδατικού διαλύματος  $\text{OsO}_4$  για χρόνο λιγότερο από μία ώρα. Το χρονικό διάστημα βαφής εξαρτάται από το πάχος του υμενίου, την πολικότητα του μέσου βαφής και την συγκέντρωση του διαλύματος βαφής. Φάνηκε στην περίπτωση αυτή ότι η παραμονή των δειγμάτων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα οδηγεί σε ολικά σκούρες περιοχές οι οποίες δεν εμφανίζουν καμία αντίθεση, ενώ για μικρότερο διάστημα βαφής εμφανίζονται ευκρινείς οι δύο περιοχές.

**Πίνακας 2.3:** Επιλογή αντιδραστηρίου χρωματισμού ανάλογα με την χαρακτηριστική ομάδα της δομικής μονάδας του μακρομορίου, και παραδείγματα πολυμερικών κατηγοριών που ανήκουν στην κάθε περίπτωση.

Χαρακτηριστική Ομάδα	Παράδειγμα	Αντιδραστήριο Χρωματισμού
$-\text{CH}-\text{CH}-$	Κορεσμένοι υδρογονάνθρακες (PE, PP) (HDPE)	χλωροσουλφονικό οξύ, φωσφορούχο βολφραμικό οξύ, τετροξείδιο του ρουθηνίου
$-\text{C}=\text{C}-$	Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες (πολύβουταδιένιο, καουτσουκ)	τετροξείδιο του οσμίου, εβονίτης, τετροξείδιο του ρουθηνίου
$-\text{OH}$ $-\text{COH}$	Αλκοόλες, αλδεΐδες (πολυβινλική αλκοόλη)	τετροξείδιο του οσμίου, τετροξείδιο του ρουθηνίου, σουλφίδιο χρυσού
$-\text{O}-$	Αιθέρες	τετροξείδιο του οσμίου, τετροξείδιο του ρουθηνίου
$-\text{NH}_2$	Αμίνες	τετροξείδιο του οσμίου, τετροξείδιο του ρουθηνίου
$-\text{COOH}$ $-\text{COOR}$	Οξέα Εστέρες (βουτυλικός ακρυλεστέρας, πολυεστέρες, αιθυλενοβινυλεστέρας)	τετροξείδιο του οσμίου, φωσφορούχο βολφραμικό οξύ, σουλφίδιο χρυσού
$-\text{CONH}_2$ $-\text{CONH}-$	Αμίδια (νάιλον)	φωσφορούχο βολφραμικό οξύ
Αρωματικά	Αρωματικοί δακτύλιοι, αρωματικά πολυαμίδια, πολυφαινολικά οξείδια	τετροξείδιο του ρουθηνίου, σουλφίδιο χρυσού, τριφθοροοξικό άλας του υδραργύρου
Διφαινολικοί Α (βάση για εποξικά)	Εποξικές ρητίνες	τετροξείδιο του ρουθηνίου

Παρόμοια δράση έχει και το τετροξείδιο του ρουθηνίου ( $\text{RuO}_4$ ) το οποίο είναι πολύ ισχυρότερο οξειδωτικό με αποτέλεσμα να αντιδρά με συστάδες που εμφανίζουν αιθερομάδες, αρωματικούς δακτυλίους, αλκοολομάδες και αμινομάδες. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για το χρωματισμό του πολυστυρενίου σε συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολυολεφινών σύμφωνα με την ακόλουθη:



Ακολούθως δίνεται ο Πίνακας 2.4 ο οποίος δείχνει τους τρόπους χρωματισμού ορισμένων συστάδων ανάλογα με το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται (OsO<sub>4</sub> ή RuO<sub>4</sub>). Έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία και η διαδοχική χρήση διαφορετικών αντιδραστηρίων χρωματισμού (OsO<sub>4</sub> και CH<sub>3</sub>I) σε περίπτωση που κάποια από αυτά έχουν την ίδια συμπεριφορά σε μεμονωμένα μέσα χρωματισμού.

Ανάλογα με το είδος των συμπολυμερών που χρησιμοποιούνται διάφοροι τρόποι χημικού χρωματισμού έχουν αναπτυχθεί. Έχει επίσης αναφερθεί η δημιουργία αντίθεσης με την καταστροφή μίας συστάδας από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα σε συμπολυμερή πολυστυρενίου / πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) πραγματοποιείται καταστροφή της φάσης του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) από τη δέσμη των ηλεκτρονίων οπότε οι περιοχές του PMMA εμφανίζονται ανοιχτόχρωμες και αυτές του PS σκοτεινές. Το δείγμα όμως στην περίπτωση αυτή εμφανίζει παραμορφώσεις λόγω της απώλειας μίας εκ των δύο φάσεων και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι αρκετά δύσκολη, ενώ η μελέτη πρέπει να γίνεται πολύ γρήγορα, ώστε να αποφευχθεί πλήρης καταστροφή του PMMA και να εξαχθούν ορθά συμπεράσματα..

**Πίνακας 2.4:** Απόχρωση (μαύρο, άσπρο ή γκρι) διαφόρων πολυμερών ανάλογα με το αντιδραστήριο χρωματισμού.

Πολυμερές	OsO <sub>4</sub>	RuO <sub>4</sub>	OsO <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> I
Πολυστυρένιο (PS)	Άσπρο	Μαύρο	Άσπρο
Πολυ(βουταδιένιο) (PB)	Μαύρο		Μαύρο
Πολυ(ισοπρένιο) (PI)	Γκρι		
Πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA)	Άσπρο	Άσπρο	Άσπρο
Πολυ( <i>tert</i> -βουτυλικός μεθυλεστέρας) (P-t-BMA)			
Πολυ(αιθυλένιο-co-βουτυλένιο) (PEB)	Άσπρο/Γκρι	Άσπρο/Γκρι	
Πολυ(2-βινυλοπυριδίνη) (P2VP)	Άσπρο	Άσπρο	Γκρι

Η πρώτη φορά που παρατηρήθηκε αντίθεση ανάμεσα σε συστάδες πολυδιενίων αναφέρεται από τους Smith και Andries<sup>19</sup> χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του εβονίτη. Στην μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται τήγμα θείου ώστε να μετασχηματιστούν τα πολυδιένια σε εβονίτη, κάνοντας την επιφάνεια σκληρότερη. Για να γίνει το θείο ο παράγοντας σκλήρυνσης, προστίθενται καταλύτης ένα σουλφamidιο (5%) και στεατικός εστέρας

ψευδαργύρου (5%). Η επιφάνεια στην οποία έχει προσροφηθεί μεγαλύτερη ποσότητα θείου και ψευδαργύρου, εμφανίζεται πιο σκούρα από τις προσκείμενες μαλακότερες λόγω της μεγαλύτερης ανάκλασης ηλεκτρονίων των ατόμων του θείου και του ψευδαργύρου.

Η τεχνική της μικροτόμησης είναι γνωστή μέθοδος προετοιμασίας δειγμάτων για την εξέτασή τους με οπτικό μικροσκόπιο. Τα υμένια στην περίπτωση της υπερκρυομικροτόμησης κόβονται με μεταλλικό ή γυάλινο μαχαίρι και το πάχος τους κυμαίνεται από 1 ως 40  $\mu\text{m}$ . Τα υμένια πολυμερικών δειγμάτων που θα εξεταστούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης απαιτείται να έχουν ακόμη πιο μικρό πάχος. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η τεχνική της υπερμικροτόμησης (ultramicrotomy). Η διαφορά των υμενίων που προκύπτουν είναι ότι στην περίπτωση της οπτικής μικροσκοπίας λαμβάνεται μία γενική εικόνα της επιφάνειας του δείγματος ενώ στη ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης λαμβάνεται μία εικόνα της δομής του δείγματος. Στην τεχνική της υπερμικροτόμησης τα δείγματα κόβονται ώστε τα υμένια που προκύπτουν να είναι πάχους 30-100 nm. Χρησιμοποιείται για την κοπή γυάλινο ή/και αδαμάντινο μαχαίρι.

Σ' αυτή την περίπτωση το δείγμα πρέπει να είναι αρκετά σκληρό ώστε να κόβεται αμέσως χωρίς να προκαλείται κάποια μηχανική παραμόρφωση που θα είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της μορφολογίας. Τα πολυμερή σε μεγάλο βαθμό αποτελούν υλικά τα οποία είναι δύσκολο να τμηθούν, διότι δεν είναι υλικά αρκετά σκληρά ώστε η τομή τους να μην τα παραμορφώνει. Έχουν εφαρμοστεί για το λόγο αυτό διάφορες τεχνικές οι οποίες αφήνουν ανέπαφη τη μορφολογία αλλά ταυτόχρονα 'σκληραίνουν' το πολυμερικό δείγμα πριν την κοπή. Μπορεί λοιπόν να γίνει σκλήρυνση είτε χημικά είτε βάζοντας το δείγμα να ψυχθεί σε θερμοκρασία κάτω από αυτή της θερμοκρασίας δωματίου ή κάτω από την χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης των συστάδων που αποτελούν το προς εξέταση δείγμα. Ο πρώτος τρόπος επιτυγχάνεται και κατά το χρωματισμό των δειγμάτων. Ο δεύτερος αποτελεί μία τεχνική την κρυομικροτόμηση (cryosectioning) η οποία χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την κοπή μη σταθερών δειγμάτων. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται με τη βοήθεια υπερκρυομικροτόμου (ultra-cryomicrotome) ο οποίος χρησιμοποιείται για την κοπή πολύ λεπτών πολυμερικών υμενίων, σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες.

Σημαντικό ρόλο στην κοπή κατάλληλων υμενίων για παρατήρηση με ηλεκτρονική μικροσκοπία υμενίων διαδραματίζουν τα μαχαίρια που χρησιμοποιούνται στην υπερκρυομικροτόμηση. Ανάλογα με το είδος του υλικού που πρέπει να μελετηθεί χρησιμοποιούνται είτε γυάλινες είτε αδαμάντινες λεπίδες. Τα γυάλινα μαχαίρια χρησιμοποιούνται για την κοπή μεγάλων κομματιών του πολυμερικού υλικού ώστε να απομακρυνθούν μικρά τμήματα και να γίνει ομοιόμορφη η επιφάνεια (trimming). Μεγάλο πλεονέκτημά τους αποτελεί το μικρό κόστος αντικατάστασής τους. Όμως στα μειονεκτημά τους συγκαταλέγεται το γεγονός ότι δεν παραμένουν αιχμηρά για μεγάλο χρονικό διάστημα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την κοπή τμημάτων από υλικά που είναι πιο μαλακά από



το γυαλί όπως nylon ή πολυαιθυλένιο (PE). Πολύ χρήσιμες για την κοπή λεπτών υμενίων πολυμερικών υλικών είναι οι αδαμάντινες λεπίδες. Είναι πολύ αιχμηρές και όταν ακονισθούν μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολύ περισσότερο από τις γυάλινες. Επίσης είναι πολύ πιο ακριβές και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους. Είναι λοιπόν προτιμότερο να χρησιμοποιείται γυάλινη λεπίδα αρχικά και κατόπιν να κοπούν τα επιθυμητού πάχους υμένια με την αδαμάντινη λεπίδα.

Σημαντικός είναι και ο τρόπος με τον οποίο συλλέγονται τα υμένια μετά την κοπή. Τα πιο πολλά πολυμερή έχουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης χαμηλότερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, είναι πολύ μαλακά, και για να κοπούν πρέπει να ψυχθούν για να σκληρύνουν (όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και το δείγμα γίνεται υαλώδες). Όταν η θερμοκρασία για να γίνει η κοπή των δειγμάτων πέφτει στο εύρος των  $-20^{\circ}\text{C}$  ως  $-40^{\circ}\text{C}$ , πρέπει να χρησιμοποιηθούν υγρές ουσίες ως επικάλυψη πάνω στο μαχαίρι ώστε να παραμείνουν τα υμένια. Τέτοιες ουσίες υπάρχουν αρκετές, όμως όταν που η θερμοκρασία κυμαίνεται κάτω από τους  $-90^{\circ}\text{C}$  η κοπή γίνεται πιο δύσκολη. Σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες το μαχαίρι πρέπει να είναι στεγνό και τα υμένια είναι δύσκολο να μην παραμορφωθούν. Χρησιμοποιούνται μάλιστα συσκευές οι οποίες απιονίζουν τα υμένια που στην περίπτωση αυτή είναι πιθανό να ιονιστούν και να χαθούν στο χώρο του μικροτόμου. Ειδικός εξοπλισμός απαιτείται επίσης, ώστε η θερμοκρασία του μαχαιριού και του δείγματος να παραμένει ακριβώς όπως έχει καθοριστεί, διότι η θερμική διαστολή ή συστολή μπορεί να επηρεάσει το πάχος του δείγματος. Επιπλέον στον κρυομικροτόμο πρέπει να περιορίζεται η σταδιακή αύξηση του πάχους στα τοιχώματα, αφού η εμφάνιση πάχους είναι σύνηθες φαινόμενο όταν γίνονται διεργασίες σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Πρέπει στο σημείο αυτό να αναφερθεί και ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την μορφολογία του εξεταζόμενου δείγματος. Ο παράγοντας αυτός είναι το λεγόμενο casting, δηλαδή η διάλυση του πολυμερούς σε εκλεκτικό ή μη εκλεκτικό διαλύτη και κατόπιν η πολύ αργή απομάκρυνσή του με εξάτμιση. Η διαδικασία αυτή γίνεται ώστε οι αλυσίδες που αποτελούν τη δομική μονάδα του πολυμερούς να απελευθερωθούν από τις τάσεις που δημιουργούνται κατά τη σύζευξή τους και να φτάσουν στην χαμηλότερη κατάσταση ελεύθερων ενεργειών. Τότε μόνο γίνεται αναφορά σε μορφολογία ισορροπίας διαφορετικά πρέπει πάντα να προσδιορίζεται ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε. Η συμπεριφορά του συστήματος διαλύτη-πολυμερούς καθορίζεται από τις παραμέτρους διαλυτότητας των αλυσίδων σε σχέση με τον διαλύτη. Όταν ο διαλύτης είναι εκλεκτικός για κάποια από τις συστάδες (μεγάλη διαφορά στις παραμέτρους διαλυτότητας) τότε ο διαλύτης μένει περισσότερο στην συστάδα εκείνη, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε μικροπεριοχές μεγαλύτερης καμπύλωσης (λόγω των τάσεων από τις γειτονικές περιοχές οι οποίες λαμβάνουν νωρίτερα το σχήμα τους). Αντίθετα αν ο διαλύτης είναι μη εκλεκτικός για τις

συστάδες (σχεδόν ίσες παράμετροι διαλυτότητας), θα εξατιμίζεται με τον ίδιο ρυθμό από όλες τις μικροπεριοχές, με αποτέλεσμα να διαμορφώνονται οι δομές ταυτόχρονα και να μην αναπτύσσονται η μία σε βάρος της άλλης. Τα πολυμερικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εργασία αυτή έχουν διαλυθεί σε τολουόλιο που δεν είναι εκλεκτικός διαλύτης για κάποια από τις τρεις συστάδες (ίσως να εμφανίζεται μικρή εκλεκτικότητα το PS) κάτι που μας επιτρέπει την διαπίστωση ότι οι μορφολογίες που λήφθηκαν είναι τέτοιες που δεν μεταβάλλονται. Ακόλουθα δίνεται ο Πίνακας 2.5 ο οποίος δείχνει τις παραμέτρους διαλυτότητας για τα πολυμερικά υλικά που προαναφέρθηκαν καθώς και των διαλυτών για να γίνει μία πιο άμεση σύγκριση.

**Πίνακας 2.5:** Οι παράμετροι διαλυτότητας για προαναφερθέντα πολυμερικά υλικά και διαλύτες.

Πολυμερές	$\delta_{\text{πολυμερούς}}$ ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>2</sup>	Διαλύτης	$\delta_{\text{διαλύτη}}$ ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>2</sup>
Πολυστυρένιο (PS)	9,1	Τετραϋδροφουράνιο (THF)	9,1
Πολυ(ισοπρενιο) * (υψηλής 3,4-μικρο-δομής) (PI <sub>3,4</sub> )	8,2		
Πολυβουταδιένιο (95% κ.β. 1,4-μικρο-δομής) (PB <sub>1,4</sub> )	8,4	Χλωροφόρμιο (CHCl <sub>3</sub> )	9,3
92% κ.β. 1,2-μικρο-δομής) (PB <sub>1,2</sub> )	8,1		
Πολυ(μεθακρυλικος μεθυλεστέρας) (PMMA)	9,3		
Πολυ(2-βυνιλο-πυριδίνη) (P2V)	9,7	Τολουόλιο	8,3
Πολυ(αιθυλένιο-co-βουτυλένιο) (PEB)	7.85		

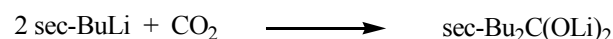
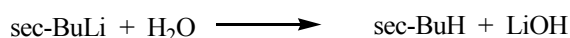
\*: Στην παρούσα εργασία το PI έχει υψηλή 3,4-μικροδομή η οποία δεν έχει υπολογιστεί πειραματικά αλλά υπολογίζεται ότι θα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του cis-1,4-PI, δηλαδή  $\delta_{3,4-PI} > 8,2$  ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ )<sup>2</sup>.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

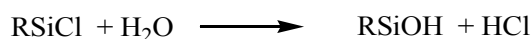
### Πειραματικό Μέρος

#### 3.1. Τεχνική Υψηλού Κενού

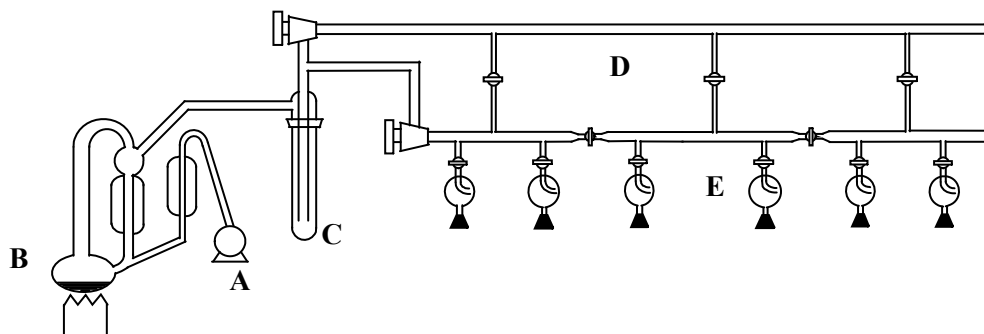
Η σύνθεση των αρχικών κλάδων, ενδιάμεσων αστεροειδών τριπολυμερών και δενδριτικών πολυμερών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού συνδυάζοντας την τεχνική του υψηλού κενού. Πριν γίνει λεπτομερής αναφορά στην σύνθεση των δεύτερης γενεάς συμπολυμερών και τριπολυμερών αναφέρεται συνοπτικά η **τεχνική γραμμής υψηλού κενού** καθώς και οι καθαρισμοί των αντιδραστηρίων<sup>16,120</sup>. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιήθηκαν έγιναν υπό υψηλό κενό, της τάξης των  $10^{-5} - 10^{-6}$  mm Hg. Η σύνθεση δενδριμερών γίνεται με την τεχνική υψηλού κενού, διότι έτσι προστατεύονται τα μονομερή, οι διαλύτες, τα αντιδραστήρια σύζευξης και με τον τρόπο αυτό από τον ατμοσφαιρικό αέρα (οξυγόνο, υγρασία, CO<sub>2</sub>, CO). Οι ακαθαρσίες που εμφανίζουν την δυνατότητα να απενεργοποιήσουν τα αντιδραστήρια και τον απαρχητή πρέπει να αποκλείονται από τις συσκευές πολυμερισμού ώστε να λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις χωρίς παραπροϊόντα. Για παράδειγμα η υγρασία και το οξυγόνο του αέρα μπορούν να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή όπως φαίνεται και στις ακόλουθες αντιδράσεις:



Τα αντιδραστήρια σύζευξης είναι δυνατόν να απενεργοποιηθούν και αυτά από την επίδραση της υγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:

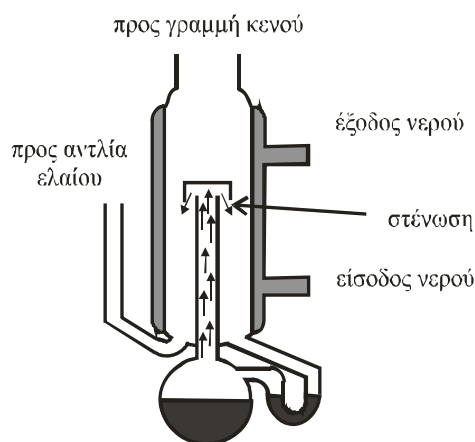


Η σχηματική αναπαράσταση μίας γραμμής υψηλού κενού φαίνεται παρακάτω (Σχήμα 3.1).



**Σχήμα 3.1.** Γραμμή υψηλού κενού. Τα κύρια μέρη της είναι: (A) αντλία ελαίου, (B) η αντλία διαχύσεως υδραργύρου, (C) παγίδα υγρού αζώτου (D) τα πάνω και (E) τα κάτω γυάλινα τμήματα που επικοινωνούν με στρόφιγγες υψηλού κενού. Όλα τα γυάλινα τμήματα είναι Pyrex προκειμένου να είναι δυνατή η συνδεσμολογία τους με φλόγα προπανίου/οξυγόνου σε υψηλές θερμοκρασίες (650~900°C).

Ο υδράργυρος που υπάρχει ήδη στην αντλία διαχύσεως θερμαίνεται με θερμομανδύα μέσα στην αντλία διαχύσεως και ατμοποιείται. Τα τοιχώματά της αντλίας ψύχονται με νερό και ο υδράργυρος αποστάζει και υγροποιείται για να θερμανθεί εκ' νέου. Μετά την απόσταξη του υδραργύρου το κενό είναι της τάξης των  $10^{-5}$  mm Hg ή  $10^{-6}$  mm Hg. Η αντλία ελαίου χρησιμοποιείται ώστε η πίεση του συστήματος να αναγκάζει τον υδράργυρο να αποστάζει. Το σχεδιάγραμμα μίας αντλίας υδραργύρου απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Καθώς τα μόρια του υδραργύρου κινούνται ανοδικά χτυπούν στα τοιχώματα και κατευθύνονται προς τα κάτω παρασύροντας μαζί τους προς την ίδια φορά τα μόρια του αέρα. Τελικά δημιουργείται διαφορά πίεσης. Η επαφή των μορίων του υδραργύρου με τα μόρια του ψυκτήρα, τα ψύχει, και επιστρέφουν στη φιάλη όπου η διαδικασία απόσταξης επαναλαμβάνεται.



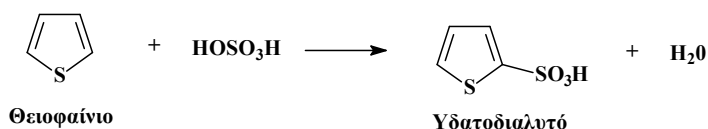
**Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση μιας απλής αντλίας διαχύσεως.

Για τη διαδικασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί για υδράργυρος και λάδι σιλικόνης που δημιουργεί κενό της τάξης των  $10^{-6}$  mm Hg. Δυστυχώς όμως το υπερβολικά μεγάλο κόστος της και η ευαισθησία της σε πτητικά συστατικά που χρησιμοποιούνται κατά τον ανιοντικό πολυμερισμό καθιστά αρκετά δύσκολη την χρήση της. Επίσης αντί για αντλία ελαίου και αντλία διαχύσεως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μία τουρμποαντλία (που όμως και αυτή εμφανίζει υψηλή ευαισθησία σε πτητικά συστατικά. Η παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για να συμπυκνώνει τις πτητικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να βρίσκονται μέσα στους γυάλινους σωλήνες, και να αποτραπεί έτσι η μόλυνση της αντλίας διαχύσεως και της αντλίας ελαίου από αυτές. Πολλές φορές χρησιμοποιείται και δεύτερη παγίδα υγρού αζώτου για να υποβοηθηθεί ακόμα περισσότερο η αποφυγή μόλυνσης και στις δύο αντλίες. Το πάνω γυάλινο τμήμα των σωλήνων διαχωρίζεται από το κάτω με στρόφιγγες Teflon υψηλού κενού και αντίστοιχες στρόφιγγες διατηρούν χωρισμένο το κάτω από το πάνω τμήμα. Με τον χωρισμό του κάτω μέρους σε περισσότερα μπορούν να γίνουν ταυτόχρονα καθαρισμοί, αποστάξεις και απαερώσεις. Αντιδραστήρες και άλλες γυάλινες συσκευές ενώνονται με τη γραμμή υψηλού κενού στο κάτω μέρος των σωλήνων μέσω εσφυρισμάτων

και ανοίγοντας την κατάλληλη κάθε φορά στρόφιγγα. Οι αποστάξεις υπό υψηλό κενό γίνονται εύκολα θερμαίνοντας ελαφρά το προς απόσταξη υγρό και ψύχοντας τον υποδοχέα με υγρό άζωτο. Για να ελέγχεται αν η γραμμή έχει επανέλθει σε υψηλό κενό, π.χ. μετά από το άνοιγμα μιας στρόφιγγας για να γίνει απόσταξη κάποιου αντιδραστηρίου, χρησιμοποιείται ένα πηνίο Tesla (Tesla coil). Όταν το κενό θεωρείται ικανοποιητικό για την ολοκλήρωση της οποιαδήποτε διαδικασίας τότε ακουμπώντας το πηνίο Tesla στο αντίστοιχο γυάλινο τμήμα της γραμμής. Αντίθετα όταν στην γραμμή υπάρχει μεγάλη ποσότητα ατμοσφαιρικού αέρα ο θόρυβος που παράγει το πηνίο Tesla είναι ο μέγιστος δυνατός.

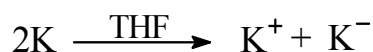
### 3.2. Καθαρισμός Διαλυτών

**Βενζόλιο (Ben ή C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):** Το βενζόλιο που λαμβάνονται από το εμπόριο είναι της κατηγορίας υψηλής καθαρότητας απουσία θειοφαινίου. Σε διαφορετική περίπτωση η οι ενώσεις θειοφαινίου θα επηρέαζαν αρνητικά τον ανιοντικό πολυμερισμό και θα μετέβαλλαν τη μικροδομή των διενίων λόγω αύξησης της πολικότητας του διαλύτη. Η απομάκρυνσή τους γίνεται σύμφωνα με τις αντιδράσεις των προσμίξεων με αντίδρασή του με πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



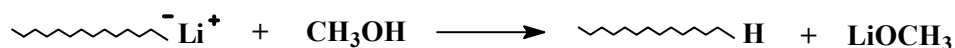
Το απαλλαγμένο από θειοφαινίο βενζόλιο αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>) ώστε να απομακρυνθούν ίχνη υγρασίας. Κατόπιν η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε ογκομετρικό κύλινδρο που περιέχει πολυστυρυλολίθιο (PS<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>). Το πολυστυρυλολίθιο έχει προκύψει από προσθήκη στον κύλινδρο St και n-BuLi σε εξάνιο και απομάκρυνση του εξανίου στη γραμμή κενού, εμφανίζει χαρακτηριστικό κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα το οποίο όταν παραμένει μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης του βενζολίου από CaH<sub>2</sub> και αποτελεί ένδειξη καθαρότητας για το διαλύτη. Από τον ογκομετρικό κύλινδρο μεταφέρονται διάφορες ποσότητες διαλύτη στις συσκευές με απόσταξη και αποτελεί συνήθως το διαλύτη του πολυμερισμού, ή μέσο αραίωσης διαφόρων αντιδραστηρίων (απαρχητή, μέσο σύνδεσης).

**Τετραϋδροφουράνιο (THF):** Το τετραϋδροφουράνιο αφήνεται υπό επαναροή παρουσία μεταλλικού νατρίου για τουλάχιστον τρεις ώρες και μεταφέρεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου. Η φιάλη τοποθετείται στη γραμμή κενού, απαερώνεται και μεταφέρεται σε νέα φιάλη που περιέχει κράμα καλίου και νατρίου σε αναλογία 3:1, όπου και αφήνεται υπό ανάδευση.



Όπως είναι γνωστό, το κάλιο επιδιαλυτώνεται στο THF και σχηματίζει διάλυμα με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα. Το χρώμα αυτό έχει προταθεί ότι προέρχεται από σύμπλοκα του καθαρού διαλύτη με αρνητικά ιόντα των μετάλλων, κυρίως του καλίου, λόγω μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσω του THF (επιδιαλυτωμένα ηλεκτρόνια).

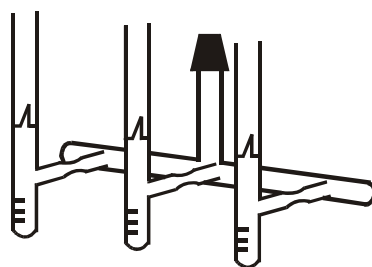
**Μεθανόλη (MeOH):** Η μεθανόλη χρησιμοποιείται ως μέσο τερματισμού της αντίδρασης του πολυμερισμού, σύμφωνα με την αντίδραση:



Παραμένει για μία νύχτα σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH<sub>2</sub>). Πριν χρησιμοποιηθεί απαερώνεται στη γραμμή κενού τουλάχιστον δύο φορές και αποστάζεται σε γυάλινες αμπούλες, που έχουν ήδη απαερωθεί και αυτές στην γραμμή υψηλού κενού.

### 3.3. Καθαρισμός Μονομερών

**Στυρένιο (S):** Το στυρένιο κατόπιν παραμονής υπό ανάδευση σε CaH<sub>2</sub> για μία μέρα, μεταφέρεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αποστάζεται σε φιάλη που περιέχει (n-Bu)<sub>2</sub>Mg (κανονικό διβουτυλομαγνήσιο) από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά το επτάνιο [ο διαλύτης του (n-Bu)<sub>2</sub>Mg]. Ένδειξη της καθαρότητας του στυρενίου αποτελεί η εμφάνιση κιτρινοπράσινου χρώματος. Στο διβουτυλομαγνήσιο το στυρένιο αφήνεται για τουλάχιστον 3 ώρες υπό ανάδευση. Κατόπιν αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Σχήμα 3.3) που φυλάσσονται στους -20<sup>0</sup>C για 2-6 μήνες. Για το καθαρισμό του στυρενίου δεν χρησιμοποιούνται οργανολιθιακές ενώσεις όπως συμβαίνει στις περιπτώσεις των διενίων, διότι αυτές το πολυμερίζουν ταχύτατα και η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι εξώθερμη.

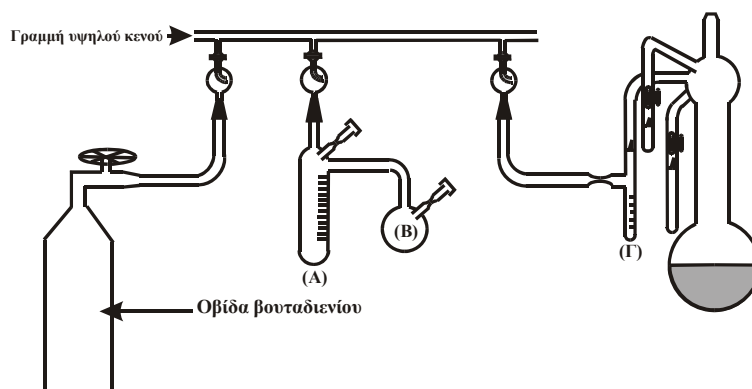


**Σχήμα 3.3.** Συσκευή για τη τοποθέτηση αντιδραστηρίων σε βαθμονομημένες αμπούλες.

**Ισοπρένιο (I):** Το ισοπρένιο αφήνεται υπό ανάδευση για μία μέρα σε CaH<sub>2</sub> και κατόπιν τοποθετείται στη γραμμή υψηλού κενού, όπου απαερώνεται και αποστάζεται σε n-BuLi, δύο φορές, και αφήνεται να αντιδράσει για 1 ώρα συνολικά στους 0<sup>0</sup>C. Απαιτείται πολύ μεγάλη προσοχή στο στάδιο αυτό, αφού αύξηση της θερμοκρασίας θα οδηγήσει σε πολυμερισμό του ισοπρενίου και αφού το n-BuLi δεν είναι μόνο μέσο καθαρισμού αλλά και απαρχητής πολυμερισμού. Το ισοπρένιο αποστάζεται τελικά σε βαθμονομημένες αμπούλες

και φυλάσσεται, όπως και το στυρένιο, στους  $-20^{\circ}\text{C}$  για μικρότερο χρονικό διάστημα (~2 μήνες).

**Βουταδιένιο (B ή Bd):** Το βουταδιένιο έχει σημείο ζέσεως:  $-6^{\circ}\text{C}$  και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι αέριο, οπότε απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή κατά τον καθαρισμό του. Προμηθεύεται σε μεταλλική οβίδα, η οποία συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω γυάλινου σωλήνα υψηλής καθαρότητας και απαερώνεται. Η διαδικασία καθαρισμού φαίνεται στο Σχήμα 3.4. Το βουταδιένο αποστάζεται σε βαθμονομημένο κύλινδρο, ο οποίος περιέχει διάλυμα n-BuLi σε εξάνιο από το οποίο έχει απομακρυνθεί ποσοτικά το εξάνιο. Το αέριο βουταδιένιο αποστάζεται στον κύλινδρο (A) χρησιμοποιώντας λουτρό ισοπροπανόλης – υγρού αζώτου, θερμοκρασίας  $-78^{\circ}\text{C}$ . Στη συνέχεια διατηρείται με τη βοήθεια αλατόνερου στους  $-10^{\circ}\text{C}$  υπό ανάδευση για περίπου μισή ώρα (ώστε να λάβει χώρα ο καθαρισμός του μέσω του n-BuLi). Το στάδιο αυτό επαναλαμβάνεται άλλη μία φορά σε άλλη φιάλη (B) που περιέχει n-BuLi, όπου και αφήνεται να αντιδράσει επίσης μισή ώρα στους  $-10^{\circ}\text{C}$ . Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στην ποσότητα του n-BuLi, που πρέπει να αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του Bd που απαιτείται να καθαριστεί. Τέλος αποστάζεται σε βαθμονομημένη αμπούλα [ $d_{\text{Bd}}(-78^{\circ}\text{C}) = 0,74\text{g/ml}$ ], η οποία είναι ενσωματωμένη στην συσκευή πολυμερισμού. Εναλλακτικά μπορεί να αποσταχτεί με λουτρό ισοπροπανόλης – υγρού αζώτου σε αμπουλοσυσκευή, να αραιωθεί σε τριπλάσιο όγκο με βενζόλιο και να διατηρηθεί στους  $-20^{\circ}\text{C}$ , για πολύ μικρό χρονικό διάστημα (< 3 μέρες).



**Σχήμα 3.4:** Καθαρισμός βουταδιενίου και απόσταξη στη βαθμονομημένη αμπούλα πριν τον πολυμερισμό.

### 3.4. Καθαρισμός Αντιδραστηρίων

**Διχλωρο-διμεθυλοσιλάνιο  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$  – Τριχλωρο-μεθυλοσιλάνιο  $(\text{CH}_3\text{SiCl}_3)$  – Τετραχλωρο-σιλάνιο  $(\text{SiCl}_4)$ :** Τα αντιδραστήρια αυτά καθαρίζονται με τον ίδιο τρόπο. Βασικό τους χαρακτηριστικό για τον ιδιότροπο καθαρισμό είναι η πτητικότητα που εμφανίζουν υπό συνθήκες υψηλού κενού. Μεταφέρονται υπό περιβάλλον αργού σε γυάλινη φιάλη που περιέχει λειοτριβιμένο υδρίδιο του ασβεστίου, σε απαγωγό, η οποία τοποθετείται ταχύτατα στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση κατά τη

διάρκεια της νύχτας. Την επόμενη ημέρα απαερώνεται εκ' νέου και μικρή ποσότητα αποστάζεται στην αμπουλοσυσκευή ώστε να απομακρυνθούν ή/και να αποικοδομηθούν προσμίξεις που θα αντιδράσουν με το σιλάνιο, μεταφέροντας τη ποσότητα αυτή σε όλα τα τμήματα της. Με τον τρόπο αυτό οι προσμίξεις μετατρέπονται σε αδρανείς ενώσεις και ότι παραμένει απομακρύνεται στη γραμμή κενού. Στη συσκευή αποστάζεται κατόπιν η απαραίτητη ποσότητα σιλανίου για τη λήψη των αμπούλων.

**4-χλωροστυρένιο:** Το 4-χλωροστυρένιο ή *π*-χλωροστυρένιο μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβμένο CaH<sub>2</sub> και αφήνεται υπό ανάδευση για μία νύχτα. Την επόμενη μέρα απαερώνεται δύο φορές και αποστάζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες, οι οποίες κατόπιν φυλάσσονται στους -20 °C για χρονικό διάστημα όχι μεγαλύτερο των έξι μηνών.

### 3.5. Αραίωση Απαρχητή

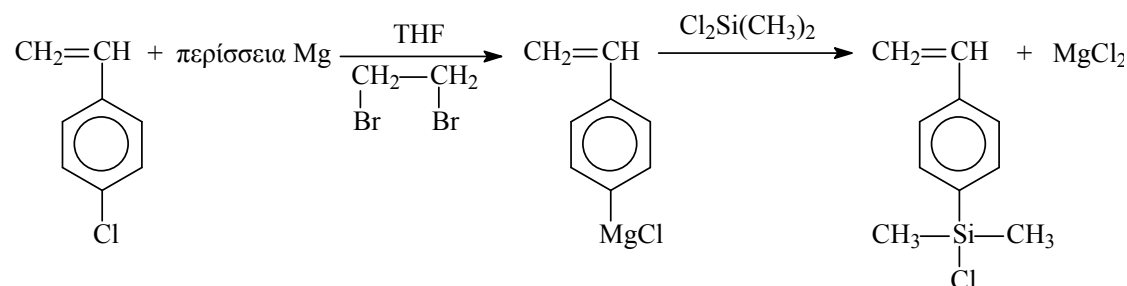
Από το πυκνό διάλυμα *sec*-BuLi (Aldrich 1,4 M σε εξάνιο), όπως έχει αγοραστεί από το εμπόριο, λαμβάνεται μικρή ποσότητα σε ml, αραιώνεται με βενζόλιο σε κατάλληλη συσκευή και διαχωρίζεται σε αμπούλες. Αυτό το διάλυμα αποτελεί τον απαρχητή που θα χρησιμοποιηθεί στους πολυμερισμούς και ο ακριβής τίτλος προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας μονομερούς (συνήθως στυρενίου). Αφού η απόδοση του ανιοντικού πολυμερισμού είναι 100%, με βάση την εξίσωση (1), είναι δυνατόν να προσδιοριστούν τα moles του απαρχητή αφού είναι γνωστή η ποσότητα του μονομερούς και το  $\bar{M}_n$  του τελικού μονομερούς PS από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών)

$$\bar{M}_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (1)$$

Είναι δυνατόν γνωρίζοντας την ποσότητα του μονομερούς και προσδιορίζοντας το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό ( $\bar{M}_n$ ) να υπολογίζονται τα moles του απαρχητή.

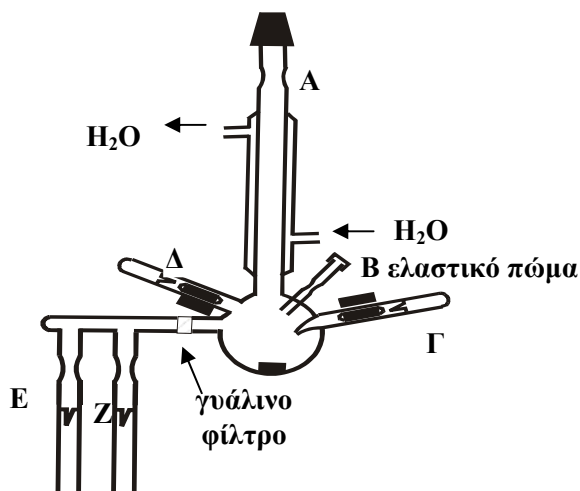
### 3.6. Παρασκευή Αντιδραστήριου Σύζευξης

Το 4-(χλωροδιμεθυλοσιλυλο)-στυρένιο (CDMSS) συντίθεται με αντίδραση του 4-χλωροστυρενίου με μαγνήσιο ώστε να παρασκευαστεί το αντίστοιχο αντιδραστήριο Grignard, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



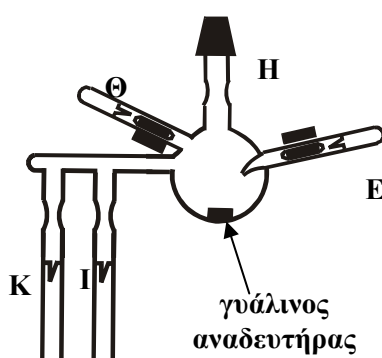


Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται σε ειδικά σχεδιασμένες συσκευές και υπό συνθήκες υψηλού κενού οι οποίες φαίνονται στα Σχήματα 3.5 και 3.6 αντίστοιχα.



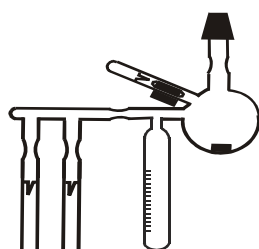
Σχήμα 3.5: Συσκευή για την παρασκευή του αντιδραστηρίου Grignard.

Ο σωλήνας B φέρει ελαστικό πώμα από το οποίο εισάγεται σκόνη μαγνησίου (0,5 g ή 20 mmol), το οποίο πριν την χρήση του έχει παραμείνει δύο ημέρες σε φούρνο κενού ( $T \approx 60^{\circ}\text{C}$ ) ώστε να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία. Η συσκευή προσαρμόζεται μέσω του εσφυρίσματος στη γραμμή υψηλού κενού απαερώνεται και απομακρύνεται το κομμάτι με το πώμα με σύντηξη. Η αμπούλα Δ περιέχει διάλυμα 1,2 διβρωμοαιθανίου σε THF. Μετά από θραύση του γυάλινου υμένα το διάλυμα εισάγεται στην φιάλη. Το μίγμα παραμένει υπό ανάδευση για μερικά λεπτά ώστε να ενεργοποιηθεί το Mg. Η αντίδραση αυτή είναι εξώθερμη και το THF διατηρείται υπό επαναροή μέσω του ψυκτήρα. Κατόπιν η συσκευή απαερώνεται και απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στο A. Η αμπούλα Γ περιέχει π-χλωροστυρένιο (2,9g ή 13 mmol), το οποίο μετά τη θραύση του γυάλινου υμένα προστίθεται στάγδην στην φιάλη αντίδρασης. Η προσθήκη διαρκεί τρεις περίπου ώρες και κατόπιν αφήνεται το μείγμα να αντιδράσει για άλλες δύο ώρες. Η απόδοση της αντίδρασης αυτής είναι περίπου 70% <sup>73</sup>. Το μίγμα μεταφέρεται μέσω του γυάλινου φίλτρου στις βαθμονομημένες αμπούλες E και Z. Κατάλληλη ποσότητα για τη διατήρηση της στοιχειομετρίας διαχωρίζεται στην αμπούλα E η οποία προσαρμόζεται στην συσκευή του Σχήματος 3.6.



Σχήμα 3.6: Συσκευή παρασκευής αντιδραστηρίου σύζευξης.

Η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή υψηλού κενού μέσω του εσφυρίσματος και αφού απαερωθεί απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο H. Η φιάλη τοποθετείται σε παγόλουτρο και θραύεται ο γυάλινος υμένας της αμπούλας Θ που περιέχει το διχλωρο-διμεθυλοσιλάνιο (2,66g, 21mmol) αραιωμένο σε 10ml THF. Κατόπιν προστίθεται σταδιακά το αντιδραστήριο Grignard. Η ποσότητα του σιλανίου είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αντιδραστηρίου (μιάμιση φορά περίπου) για να έχει η αντίδραση την μεγαλύτερη δυνατή απόδοση. Το διάλυμα μεταφέρεται στις αμπούλες K και I. Κατόπιν το CDMSS πρέπει να διαχωριστεί από τα παραπροϊόντα των αντιδράσεων. Αυτό είναι εφικτό με την τεχνική της κλασματικής απόσταξης η οποία γίνεται με χρήση της συσκευής του Σχήματος 3.7.



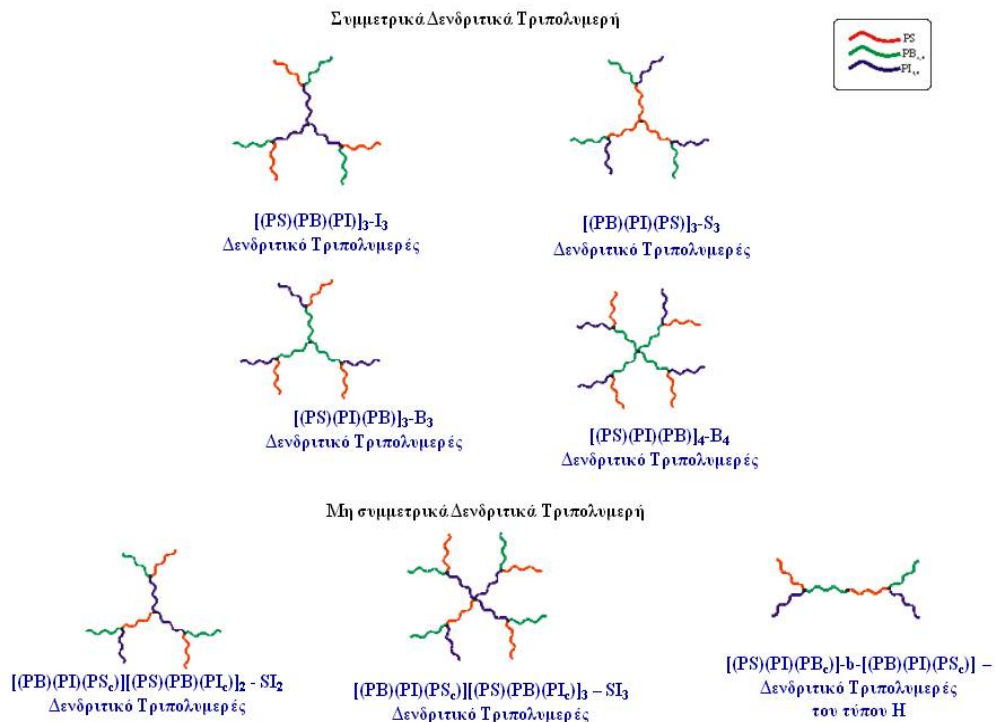
*Σχήμα 3.7: Συσκευή καθαρισμού αντιδραστηρίου σύζευξης.*

Αρχικά αποστάζονται όλα τα παραπροϊόντα μέσω της γραμμής υψηλού κενού, ενώ στο τέλος συλλέγεται το κλάσμα 120-125<sup>0</sup>C στον κύλινδρο που είναι προσαρμοσμένος στη συσκευή. Αραιώνεται με βενζόλιο που αποστάζεται μέσω της γραμμής και φυλάσσεται στους -20<sup>0</sup>C . Ταυτόχρονα πριν την διαδικασία της αμπούλας λαμβάνεται μικρή ποσότητα από το επιθυμητό κλάσμα (~1ml) και χαρακτηρίζεται με Υγρή Χρωματογραφία – Φασματοσκοπία Μάζας (GC-MS) για να πιστοποιηθεί η σύνθεση του αντιδραστηρίου CDMSS.

### **3.7. Σύνθεση Δενδριτικών Τριπολυμερών**

Σκοπός της σύνθεσης των δενδριτικών πολυμερών είναι η δημιουργία καλά καθορισμένων πολυμερικών υλικών με προβλέψιμο μοριακό βάρος, επιθυμητή δομή και μικρή κατανομή μοριακών βαρών. Στόχος είναι να εξεταστεί τόσο η λειτουργία του αντιδραστηρίου σύζευξης (CDMSS) στην περίπτωση τόσο πολύπλοκων δειγμάτων όσο και η περαιτέρω μελέτη των τελικών πολυμερών ως προς τον μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων που τα αποτελούν.

Το σύνολο των δειγμάτων που συντέθηκαν είναι επτά. Τέσσερα από αυτά είναι δενδριτικά τριπολυμερή συμμετρικά ως προς το κεντρικό κομβικό σημείο (τρία από αυτά αποτελούνται από τρεις όμοιους δενδρόνες και ένα από αυτά από τέσσερις). Τρία μη συμμετρικά δενδριτικά τριπολυμερή αποτελούμενα από δύο, τρεις και τέσσερις δενδρόνες αντίστοιχα. Στο ακόλουθο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται συνοπτικά οι δενδριτικές δομές τριπολυμερών που συντέθηκαν κατά την διάρκεια της διδακτορικής διατριβής.



**Σχήμα 3.8:** Συνοπτική παρουσίαση των δενδριτικών τριπολυμερών και ονομασία του καθενός

Ο συμβολισμός που επιλέχθηκε στην περίπτωση των δενδριτικών τριπολυμερών είναι  $[(PB)(PI)(PS)]_3$ ,  $[(PS)(PB)(PI)]_3$ ,  $[(PS)(PI)(PB)]_3$  και  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  στην περίπτωση των δενδριτικών συμμετρικών τριπολυμερών. Ο συμβολισμός αυτός επιλέχθηκε για να απεικονίσει τους τρεις (ή τέσσερις) δενδρόνες οι οποίοι έχουν τρεις διαφορετικής χημικής σύστασης κλάδους ενωμένους στο κέντρο από συστάδα του ίδιου χημικού τύπου (τελευταία κατά σειρά), και η δεύτερη γενεά αποτελείται πάντα από την εναλλαγή των άλλων δύο κλάδων (δύο πρώτες κατά τη γραφή). Εν συντομία τα δείγματα αυτά αναφέρονται και ως: δενδριτικά τριπολυμερή με πρώτη γενεά του τύπου,  $-S_3$ ,  $-I_3$ ,  $-B_3$  και  $-B_4$ .

Τα μη συμμετρικά δενδριτικά τριπολυμερή λόγω της πολυπλοκότητας της δομής τους συμβολίζονται  $[(PB)(PI)(PS_c)][(PS)(PB)(PI_c)]_2$ ,  $[(PB)(PI)(PS_c)][(PS)(PB)(PI_c)]_3$  και  $[(PS)(PI)(PB_c)]-b-[(PB)(PI)(PS_c)]$ . Το λατινικό γράμμα c χρησιμοποιείται σαν δείκτης για να καταδεικνύει τη συστάδα από την οποία γίνεται η σύνδεση στο αντιδραστήριο σύζευξης που αποτελεί τον πυρήνα (core). Για συντομία οι δομές αυτές αναφέρονται και ως  $SI_2$  δενδριτικό τριπολυμερές,  $SI_3$  δενδριτικό τριπολυμερές, κατηγοριοποιώντας τα ανάλογα με τον πυρήνα που φέρουν (για τα δύο πρώτα δείγματα), και τριπολυμερές σχήματος H, για το τρίτο.

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε είναι η συγκλίνουσα. Ξεκίνησε, δηλαδή, η σύνθεσή τους σχηματίζοντας τους δενδρόνες οι οποίοι κατόπιν ενώθηκαν με κατάλληλο αντιδραστήριο ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  ή  $\text{SiCl}_4$ ) για το σχηματισμό του τελικού δενδριμερούς.

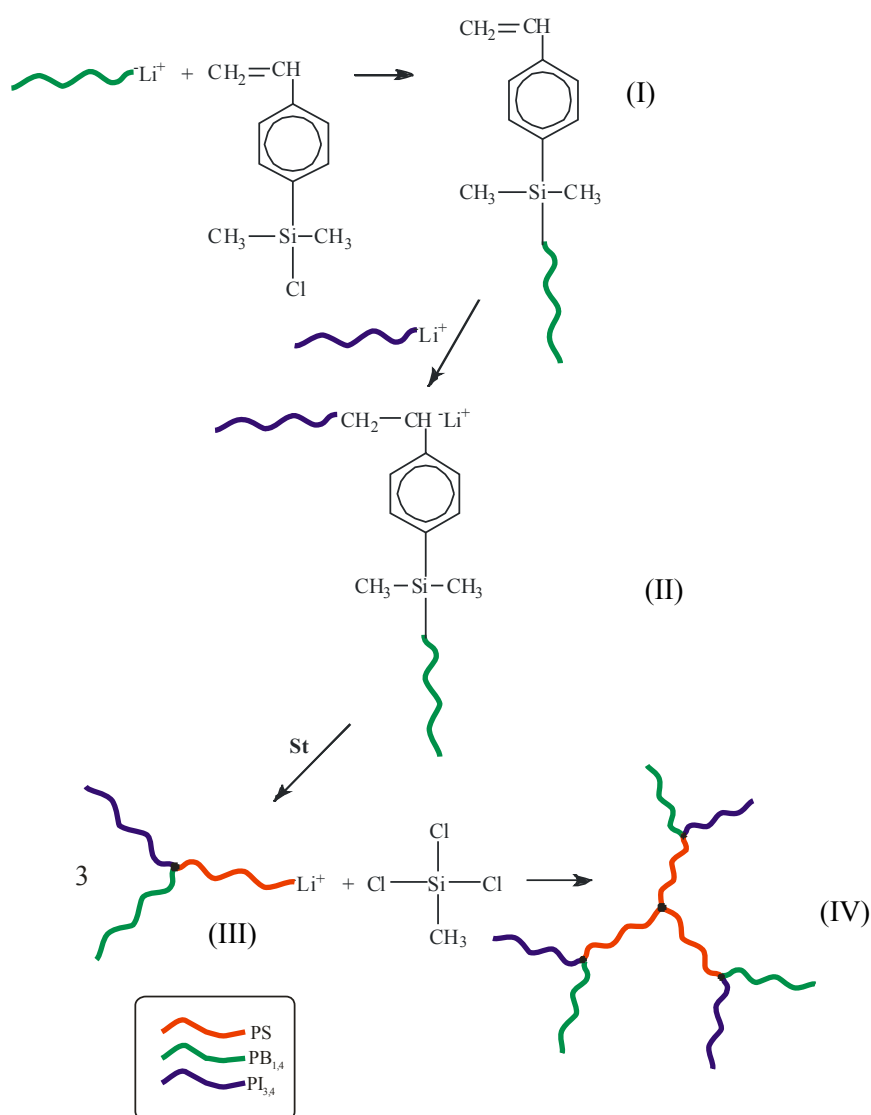
Η σύνθεση των τριπολυμερών μπορεί να χωριστεί στα συμμετρικά δενδριτικά τριπολυμερή δεύτερης γενεάς και στα μη συμμετρικά τριπολυμερή δεύτερης γενεάς.

### 3.7.1. Σύνθεση Συμμετρικών Δενδριτικών Τριπολυμερών

- Σύνθεση συμμετρικού δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς με συστάδες PS ως πρώτη γενεά -  $[(PB)(PI)(PS)]_3$ .

Αρχικά έγινε η σύνθεση των ενεργών κλάδων πολυ(ισοπρενίου) με υψηλή περιεκτικότητα σε 3,4 μικροδομή ( $\text{PI}_{3,4}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ) (~52%) και πολυ(βουταδιενίου) ( $\text{PB}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ) με υψηλή μικροδομή 1,4 (~70%), μέσω ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού. Ο πολυμερισμός του βουταδιενίου και του ισοπρενίου λαμβάνει χώρα με απαρχητή το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi). Ο πολυμερισμός των διενίων έχει μελετηθεί και έχει αποδειχθεί ότι διαρκεί κατά προσέγγιση για μία ημέρα. Στην περίπτωση της σύνθεσης του  $\text{PI}_{3,4}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  προστίθεται μικρή ποσότητα πολικού διαλύτη THF (~5%v/v), ώστε να επιτευχθεί η υψηλή περιεκτικότητα σε πολυ(ισοπρένιο) μικροδομής -3,4, όπως έχει προαναφερθεί<sup>128</sup>. Το ενεργό πολυ(βουταδιένιο) ( $\text{PB}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ) που προκύπτει σε καθαρά άπολο περιβάλλον (διαλύτη 100% βενζόλιο) αντιδρά με το αντιδραστήριο σύζευξης [4-(χλωροδιμεθυλοσιλυλο)-στυρένιο - CDMSS]. Η προσθήκη γίνεται με τιτλοδότηση, πολύ αργά ώστε να είναι κατά όσο περισσότερο ελεγχόμενη. Η διαδικασία διαρκεί τρεις ώρες. Της προσθήκης στο αντιδραστήριο σύζευξης προηγείται η προστασία του ενεργού άκρου της πολυμερικής αλυσίδας, διότι το ανιόν των διενίων ( $\text{PB}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ ) είναι πολύ ευκίνητο με αποτέλεσμα να μην ελέγχεται η αντικατάσταση του Cl στο δεσμό -SiCl. Η προστασία γίνεται προσθέτοντας 2-4 μονομερικές μονάδες στυρενίου, ώστε το άκρο να μετατραπεί σε στυρενικό ανιόν αλλά ταυτόχρονα να μην επηρεάζεται και ο μικροφασικός διαχωρισμός. Αυτό θα συνέβαινε στην περίπτωση που θα υπήρχαν πάνω από δέκα δομικές μονάδες στυρενίου όπου και έχει τεθεί το όριο από το οποίο γίνεται η μετάβαση από олиγομερές σε πολυμερές. Έχει βρεθεί ότι η αντίδραση του ανιόντος του πολυστυρενίου με μία ομάδα -SiCl είναι πολύ πιο γρήγορη από την αντίστοιχη αντίδραση με μια υποκατεστημένη πολυολεφίνη και συνεπώς προκύπτει το μακρομονομερές (I). Ο ζωντανός κλάδος εισάγεται στην φιάλη όπου υπάρχει το αραιωμένο CDMSS, ώστε να επιτευχθεί η αντικατάσταση μόνο των -Cl. Έπειτα το  $\text{PI}_{3,4}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$  αντιδρά με το διπλό δεσμό του μακρομονομερούς (I). Αυτό επιτυγχάνεται εισάγοντας το μακρομονομερές (I) στην φιάλη που βρίσκεται ο ενεργός κλάδος. Και αυτή η προσθήκη γίνεται με τιτλοδότηση και είναι σημαντικό να είναι ο ενεργός κλάδος σε περίσσεια διότι μόνο με τον τρόπο αυτό γίνεται ανόρθωση του διπλού δεσμού. Το προϊόν της τελευταίας

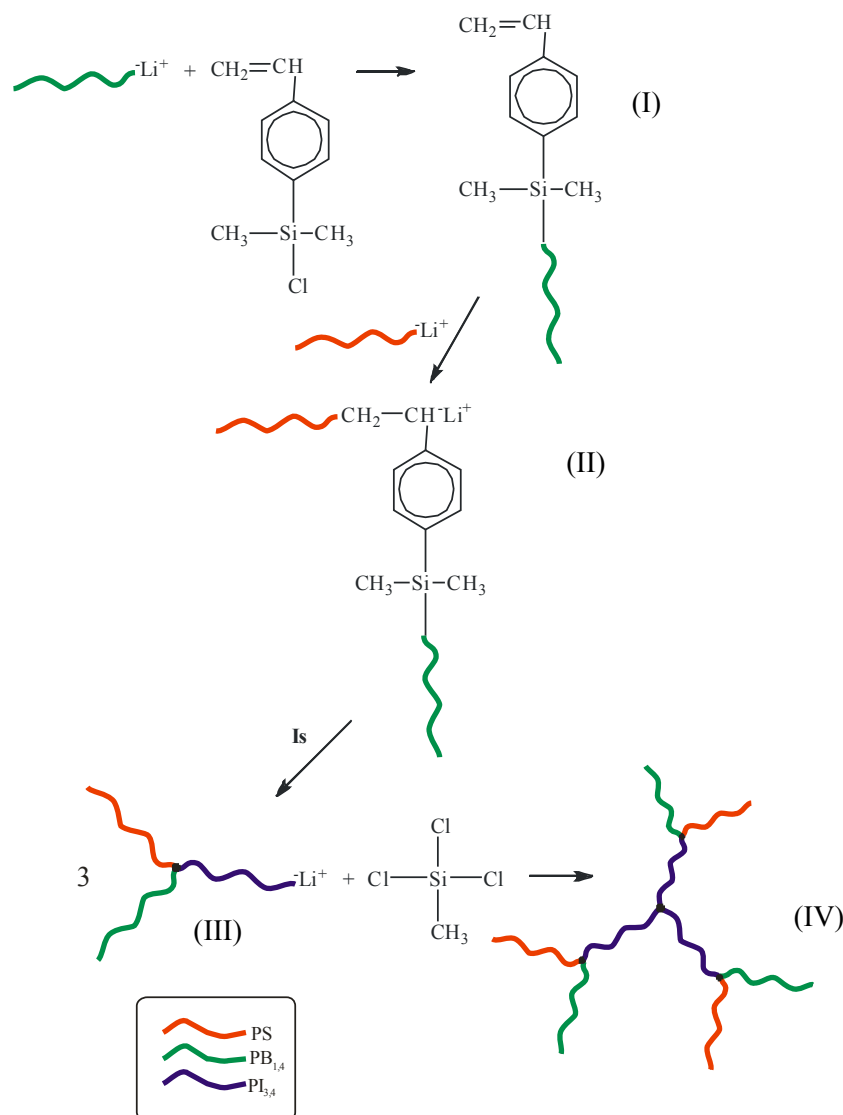
αντίδρασης, μακροαπαρχητής (II), έχει ένα ενεργό άκρο ( $\text{Li}^{+}$ ) το οποίο έχει μεταφερθεί λόγω της ανόρθωσης του διπλού δεσμού και αποτελεί τους κλάδους της δεύτερης γενεάς (G2). Η προσθήκη μονομερούς (στυρενίου) στην φιάλη του μακροαπαρχητή οδηγεί στον πολυμερισμό του μονομερούς και σύνθεση του δενδρόνα  $(\text{PB})(\text{PI})(\text{PS})\text{Li}^{+}$  με δραστικότητα στους PS κλάδους που θα αποτελούν και τον πυρήνα του τελικού δενδριτικού τριπολυμερούς [Σχήμα 3.9(III)]. Και σε αυτή την περίπτωση ο πολυμερισμός διαρκεί για μία ημέρα. Ακολουθεί η προσθήκη του μεθυλοτριχλωροσιλανίου ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) στην φιάλη όπου περιέχεται το ενδιάμεσο προϊόν (III). Η αντίδραση του δενδρόνα (III) με το μεθυλοτριχλωροσιλάνιο οδηγεί στο επιθυμητό τριπολυμερές (IV) και ολοκληρώνεται περίπου σε ένα μήνα. Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται αναλυτικά στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.9). Κάθε προϊόν (I-IV) που έχει αναφερθεί παραπάνω σημειώνεται ώστε να είναι πιο εύκολη η κατανόηση των αντιδράσεων.



**Σχήμα 3.9:** Αναλυτικές αντιδράσεις για το σχηματισμό δενδριτικών συμμετρικών τριπολυμερούς του τύπου  $[(\text{PB})(\text{PI})(\text{PS})]_3$ .

- Σύνθεση συμμετρικού δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς με συστάδες PI ως πρώτη γενεά -  $[(PS)(PB)(PI)]_3$ .

Αρχικά έγινε η σύνθεση των ενεργών κλάδων πολυστυρενίου με  $(PS^{(-)}Li^{(+)})$  είτε πολυ(βουταδιενίου)  $(PB^{(-)}Li^{(+)})$  με γεωμετρική ισομέρεια 92% κ.ο. 1,4- και 8% κ.ο. 1,2-, μέσω ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού. Ο πολυμερισμός του βουταδιενίου και του στυρενίου λαμβάνει χώρα με απαρχητή το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi) και διαλύτη βενζόλιο. Ο πολυμερισμός των βουταδιενίου έχει μελετηθεί και έχει αποδειχθεί ότι διαρκεί κατά προσέγγιση για μία ημέρα. Ο αντίστοιχος του στυρενίου διαρκεί για απαρχητή *sec*-BuLi και διαλύτη βενζόλιο μερικές ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Το ενεργό πολυ(βουταδιένιο)  $(PB^{(-)}Li^{(+)})$  που προκύπτει αντιδρά με το αντιδραστήριο σύζευξης [4-(χλωροδιμεθυλοσιλυλο)-στυρένιο - CDMSS]. Η προσθήκη γίνεται με τιτλοδότηση, πολύ αργά ώστε να είναι κατά το δυνατόν ελεγχόμενη. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια με την περίπτωση της σύνθεσης του  $[(PB)(PI)(PS)]_3$  αφού προηγηθεί και σε αυτή την περίπτωση προστασία του άκρου της πολυδιενικής αλυσίδας, προκύπτει το μακρομονομερές (I). Ακολουθεί η προσθήκη με τιτλοδότηση στην συσκευή του ενεργού κλάδου ώστε να σχηματιστεί ο μακροαπαρχητής (II). Η προσθήκη μονομερούς (ισοπρένιου) στην φιάλη του μακροαπαρχητή οδηγεί στον πολυμερισμό του μονομερούς και σύνθεση του δενδρόνα (III). Και σε αυτή την περίπτωση ο πολυμερισμός διαρκεί για μία ημέρα. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως η ποσότητα του THF που είχε εισαχθεί στο διάλυμα του ενεργού κλάδου του πολυ(βουταδιενίου) για να γίνει η προστασία με δύο δομικές μονάδες στυρενίου, είναι αρκετή ώστε να επιτευχθεί η υψηλή περιεκτικότητα σε πολυ(ισοπρένιο) μικροδομής -3,4. Ακολουθεί η προσθήκη του μεθυλοτριχλωροσιλανίου ( $CH_3SiCl_3$ ) στην φιάλη όπου περιέχεται το ενδιάμεσο προϊόν  $(PS)(PB)(PI)Li^+$  [Σχήμα 3.10 (III)]. Η αντίδραση του δενδρόνα (III) με το μεθυλοτριχλωροσιλάνιο οδηγεί στο επιθυμητό τριπολυμερές (IV) και η διάρκειά της είναι περίπου 25 ημέρες. Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται αναλυτικά στο Σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 3.10). Και εδώ σημειώνονται τα στάδια (I-IV) ώστε να είναι πιο εύκολη η κατανόηση των αντιδράσεων.



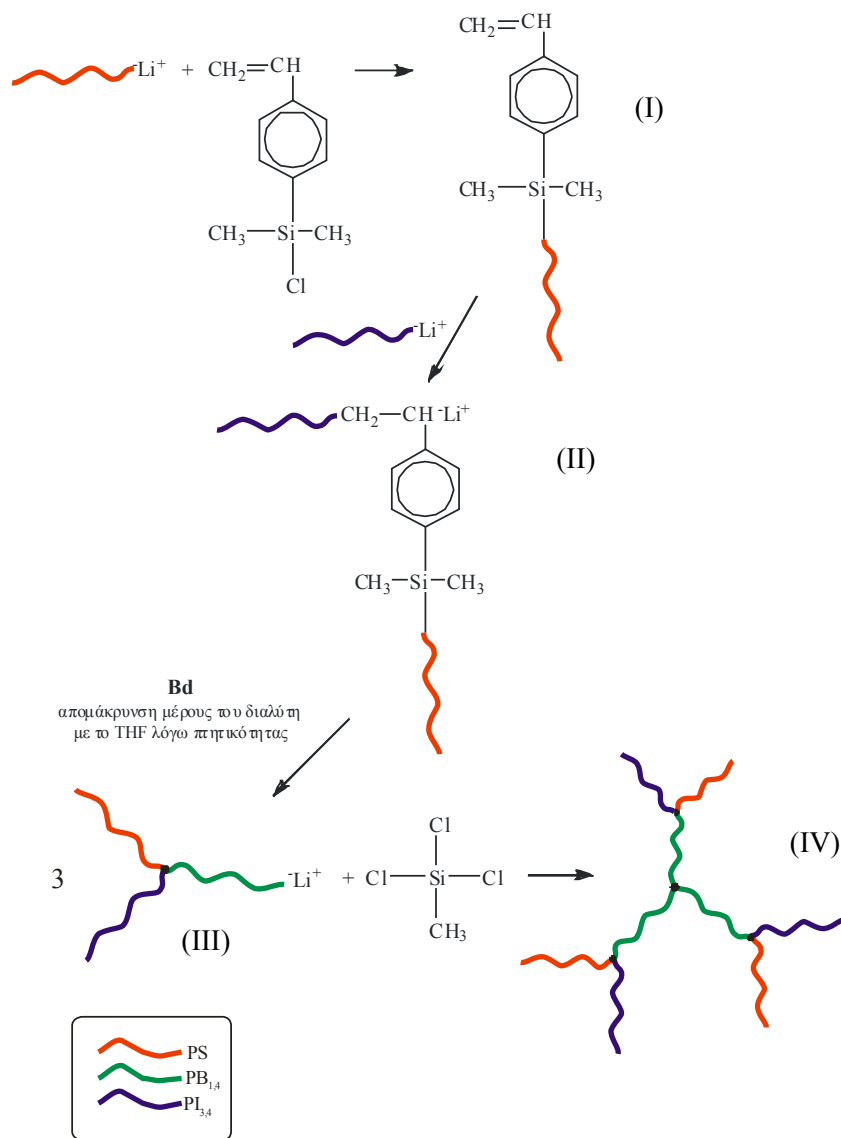
**Σχήμα 3.10:** Αναλυτικές αντιδράσεις για το σχηματισμό δενδριτικών συμμετρικών τριπολυμερών του τύπου [(PB)(PS)(PI)]<sub>3</sub>.

- Σύνθεση συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών δεύτερης γενεάς με συστάδες PB ως πρώτη γενεά - [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> και [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub>.

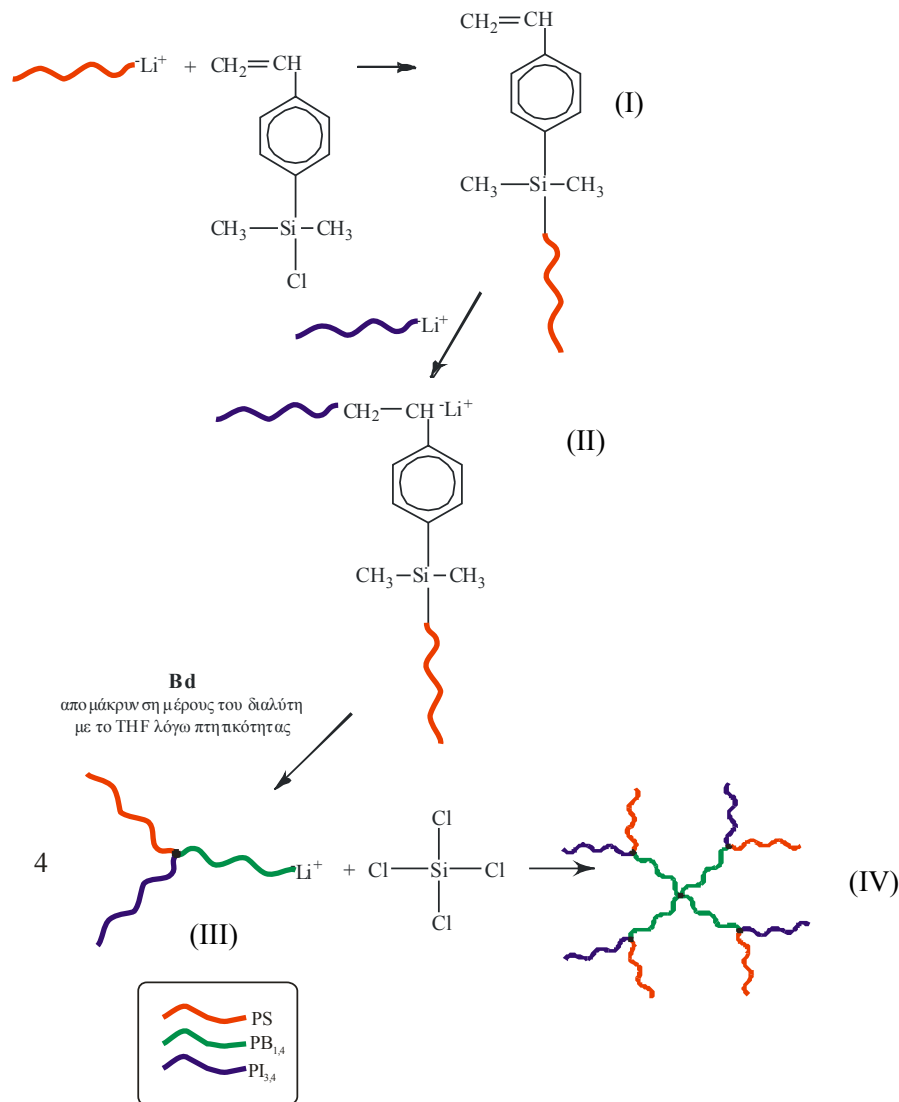
Στην κατηγορία των υλικών αυτών έλαβε χώρα η σύνθεση δύο δειγμάτων με εσωτερική γενεά συστάδες πολυ(βουταδιενίου) με τρεις και τέσσερις δενδρόνες αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή θεωρήθηκε σκόπιμη η σύνθεση των συγκεκριμένων δειγμάτων ώστε να μελετηθεί η διαφοροποίηση των ιδιοτήτων ή/και στη συμπεριφορά σε στερεά κατάσταση ενώ αυξάνει η πολυπλοκότητά τους (από τρεις σε τέσσερις παρόμοιους δενδρόνες). Αρχικά έγινε η σύνθεση των ενεργών κλάδων πολυστυρενίου (PS<sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>) είτε πολυ(ισοπρενίου) με υψηλή περιεκτικότητα σε 3,4 μικροδομή (PI<sub>3,4</sub><sup>(-)</sup>Li<sup>(+)</sup>), μέσω ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού. Ο πολυμερισμός του ισοπρενίου και του στυρενίου λαμβάνει χώρα με απαρχητή το δευτεροταγές βουτυλολίθιο (*sec*-BuLi). Όπως έχει προαναφερθεί ο πολυμερισμός του ισοπρενίου αφήνεται να ολοκληρωθεί σε 24 ώρες και του στυρενίου 12

ώρες (συνήθως κατά τη διάρκεια της νύχτας. Το ενεργό πολυστυρένιο ( $\text{PS}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ ) που προκύπτει αντιδρά με το αντιδραστήριο σύζευξης [4-(χλωροδιμεθυλοσιλυλο)-στυρένιο - CDMSS]. Η προσθήκη γίνεται με τιτλοδότηση, πολύ αργά ώστε να είναι κατά το δυνατόν ελεγχόμενη. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι όμοια με την περίπτωση της σύνθεσης του δείγματος [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> με την απουσία του σταδίου της προστασίας του ενεργού άκρου με μονάδες στυρενίου μιας και το ενεργό άκρο είναι ήδη το  $\text{PS}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ , παρασκευάζοντας το μακρομονομερές (I). Ακολουθεί η προσθήκη με τιτλοδότηση και στην συσκευή του δεύτερου ενεργού κλάδου ( $\text{PI}_{3,4}^{\ominus}\text{Li}^{\oplus}$ ) ώστε να σχηματιστεί ο μακροαπαρχητής (II). Η προσθήκη μονομερούς (βουταδιενίου) στην φιάλη του μακροαπαρχητή οδηγεί στον πολυμερισμό του μονομερούς και στην σύνθεση του τελικού δενδρόνα [Σχήμα 3.11 (III)]. Του σταδίου αυτού προηγείται η απομάκρυνση μεγάλου μέρους του διαλύτη που βρίσκεται ήδη στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή γίνεται πολύ προσεκτικά έχοντας τον αντιδραστήρα σε ήδη χαμηλή θερμοκρασία (10<sup>0</sup>C) και με τη βοήθεια υγρού αζώτου, ώστε να απομακρυνθεί κατά το δυνατό περισσότερη ποσότητα του πολικού διαλύτη THF, στον οποίο οφείλεται η αλλαγή της γεωμετρικής ισομέρειας των διενίων. Η προσεκτική απομάκρυνση του διαλύτη οδηγεί σε πολυ(βουταδιένιο) με αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε 1,4-γεωμετρική ισομέρεια (~50% όπως προκύπτει από το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR). Και σε αυτή την περίπτωση ο πολυμερισμός διαρκεί για μία ημέρα. Ακολουθεί η προσθήκη του μεθυλοτριχλωροσιλανίου ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) στην φιάλη όπου περιέχεται το ενδιάμεσο προϊόν (στην πρώτη περίπτωση [Σχήμα 3.11(III)], και τετραχλωροσιλανίου ( $\text{SiCl}_4$ ) στην δεύτερη περίπτωση [Σχήμα 3.12 (III)]. Η αντίδραση του δενδρόνα (III) με το μεθυλοτριχλωροσιλάνιο είτε του τετραχλωροσιλανίου οδηγεί στο επιθυμητό τριπολυμερές (IV) (Σχήμα 3.11 και 3.12 αντίστοιχα) και η διάρκειά της είναι περίπου ένας μήνας. Οι αντιδράσεις που έλαβαν χώρα κατά την διάρκεια των πειραμάτων φαίνονται αναλυτικά στα ακόλουθα σχήματα Σχήμα 3.11 και Σχήμα 3.12, για την περίπτωση του [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> και [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> αντίστοιχα. Και εδώ σημειώνονται τα στάδια I-IV ώστε να είναι πιο εύκολη η κατανόηση των αντιδράσεων.





**Σχήμα 3.11:** Αναλυτικές αντιδράσεις για το σχηματισμό δενδρικών συμμετρικών τριπολυμερών του τύπου  $[(PS)(PI)(PB)]_3$ .



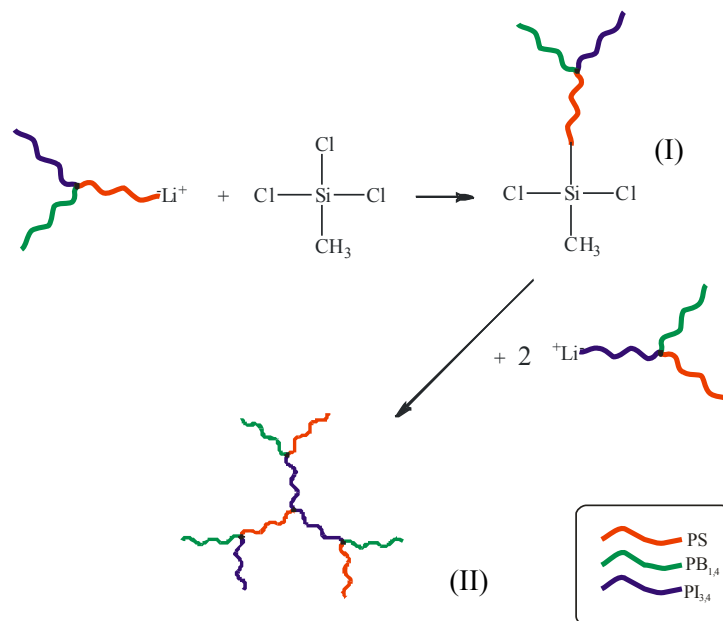
**Σχήμα 3.12:** Αναλυτικές αντιδράσεις για το σχηματισμό δενδριτικών συμμετρικών τριπολυμερών του τύπου  $[(PS)(PI)(PB)]_4$ .

### 3.7.2. Σύνθεση Ασυμμετρών Δενδριτικών Τριπολυμερών

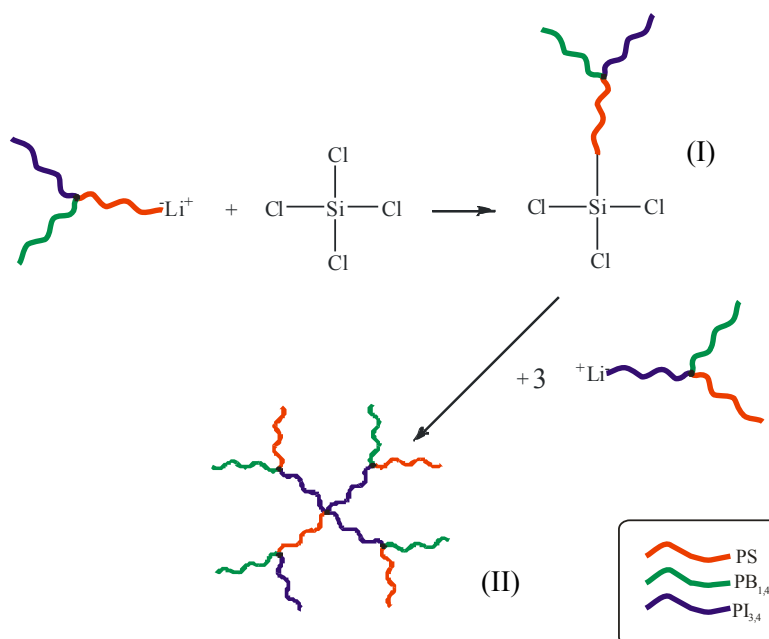
- Σύνθεση μη συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών δεύτερης γενεάς με εσωτερική γενεά που συμβολίζεται ως  $SI_2$  και  $SI_3$  -  $[(PB)(PI)(PS_\rho)][(PS)(PB)(PI_\rho)]_2$  και  $[(PB)(PI)(PS_\rho)][(PS)(PB)(PI_\rho)]_3$

Στην κατηγορία αυτή συντέθηκαν τρία δείγματα. Δύο από αυτά φέρουν ως εσωτερική (πρώτη) γενεά ένα αστέρι του τύπου  $SI_2$  ή  $SI_3$  και το τρίτο αποτελεί ένα ασύμμετρο τριπολυμερές του τύπου H. Η σύνθεση των δειγμάτων αυτών και στις τρεις περιπτώσεις γίνεται αφού πρώτα συντεθούν οι ενεργοί δενδρόνες που το απαρτίζουν. Στην περίπτωση των δύο πρώτων περιπτώσεων οι δενδρόνες είναι οι  $(PB)(PI)(PS)Li^+$  [Σχήμα 3.9 (III)] και  $(PB)(PS)(PI)Li^+$  [Σχήμα 3.10 (III)] των οποίων η σύνθεση έχει ήδη αναφερθεί και προηγουμένως. Αφότου γίνει η παρασκευή τους και προσδιοριστεί η περιεκτικότητα σε

ενεργά κέντρα (mmoles) ακολουθεί προσεκτική εισαγωγή του δείγματος στο διάλυμα του κεντρικού αντιδραστήριου σύζευξης ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  και  $\text{SiCl}_4$  αντίστοιχα) με τιλοδότηση και συνεχή λήψη δειγμάτων και εξέταση με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) για την πιστοποίηση της ικανοποιητικής πορείας της αντίδρασης. Και στις δύο περιπτώσεις γίνεται αρχικά αντικατάσταση του ενός χλωρίου του αντιδραστήριου από τον δενδρόνα που φέρει στο άκρο ενεργό κλάδο πολυστυρενίου  $[(\text{PB})(\text{PI})(\text{PS})\text{Li}^+]$ . Επιλέχθηκε το άκρο αυτό διότι αποτελεί ένα πολύ σταθερό ανιόν λόγω του ογκώδους βενζολικού δακτυλίου ανά δομική ομάδα, και επιπλέον το έντονα πορτοκαλί χρώμα που φέρει διευκολύνει την διαδικασία τιλοδότησης. Η προσθήκη στο αντιδραστήριο σύζευξης γίνεται με αναλογία mmoles ενεργού δενδρόνα  $[(\text{PB})(\text{PI})(\text{PS})\text{Li}^+]$ / αντιδραστήριο σύζευξης = 1,05 / 1 [Σχήμα 3.13(I) και Σχήμα 3.14(I)]. Ακολουθεί η προσθήκη περίσσειας του ενεργού δενδρόνα που φέρει στο άκρο ενεργό πολυ(ισοπρένιο)  $[(\text{PB})(\text{PS})(\text{PI})\text{Li}^+]$ . Οι αντίδραση των λοιπών χλωρίων του αντιδραστήριου σύζευξης με την περίσσεια του ενεργού δενδρόνα αφήνεται να ολοκληρωθεί σχεδόν ένα μήνα [Σχήμα 3.13(II) και Σχήμα 3.14(II)], ενώ παρακολουθείται ανά τακτά διαστήματα με τη λήψη δειγμάτων για χαρακτηρισμό με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών SEC. Στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς με τρεις δενδρόνες η αναλογία των mmoles ενεργού δενδρόνα  $[(\text{PB})(\text{PS})(\text{PI})\text{Li}^+]$ / αντιδραστήριου σύζευξης: 1/2,05. Στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς με τέσσερις δενδρόνες η προαναφερόμενη αναλογία των mmoles αντιδραστήριου σύζευξης / ενεργού δενδρόνα  $[(\text{PB})(\text{PS})(\text{PI})\text{Li}^+]$ : 1/3,05. Στα ακόλουθα σχήματα Σχήμα 3.13 και Σχήμα 3.14 παρουσιάζονται μόνο οι αντιδράσεις των ενεργών δενδρόνων με τα κεντρικά αντιδραστήρια σύζευξης καθώς η διαδικασία σύνθεσης των επιμέρους δενδρόνων έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως.



**Σχήμα 3.13:** Αντιδράσεις σύζευξης για τη σύνθεση του ασύμμετρου τρισταδιακού τριποπολυμερούς με πρώτη γενεά τύπου  $SI_2 - [(PB)(PI)(PS_c)][(PS)(PB)(PI_c)]_2$ .

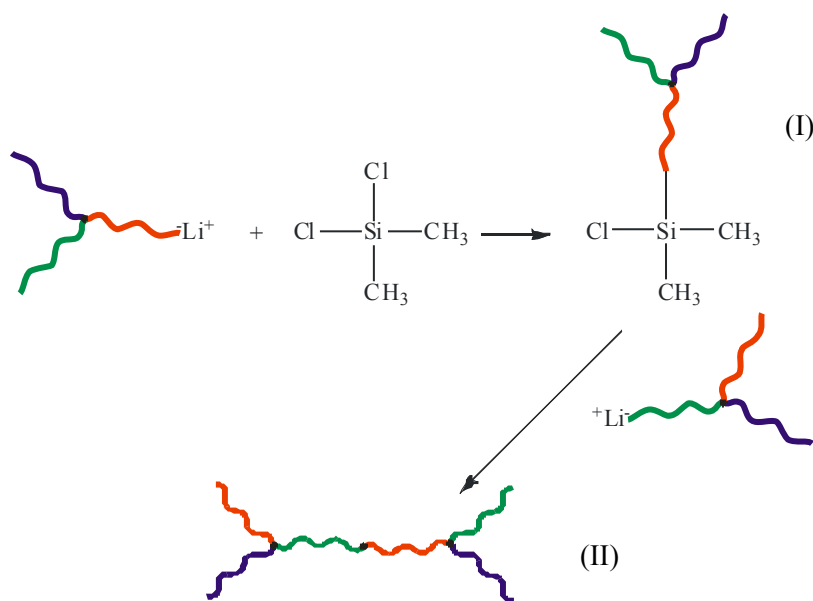


**Σχήμα 3.14:** Αντιδράσεις σύζευξης για τη σύνθεση του ασύμμετρου τρισταδιακού τριποπολυμερούς με πρώτη γενεά τύπου  $SI_3 - [(PB)(PI)(PS_c)][(PS)(PB)(PI_c)]_3$ .

- Σύνθεση μη συμμετρικού τριπολυμερούς τύπου  $[(PS)(PI)(PB_c)]-b-[(PB)(PI)(PS_c)](-H)$

Η σύνθεση του δείγματος αυτού πραγματοποιήθηκε συνδέοντας δύο διαφορετικούς ενεργούς κλάδους  $(PB)(PI)(PS)Li^+$  [Σχήμα 3.9 (III)] και  $(PS)(PI)(PB)Li^+$  [Σχήμα 3.11 (III)] με το αντιδραστήριο σύζευξης διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο  $[(CH_3)_2SiCl_2]$ . Και σε αυτή την περίπτωση γίνεται πρώτα η αντικατάσταση του πρώτου  $-Cl$  του διχλωροδιμεθυλοσιλάνιου από τον ενεργό δενδρόνα που φέρει ενεργό άκρο πολυστυρενίου αφού η διαδικασία της τιτλοδότησης είναι ευκολότερη με τον τρόπο αυτό [Σχήμα 3.15 (I)]. Η αναλογία των mmoles ενεργού

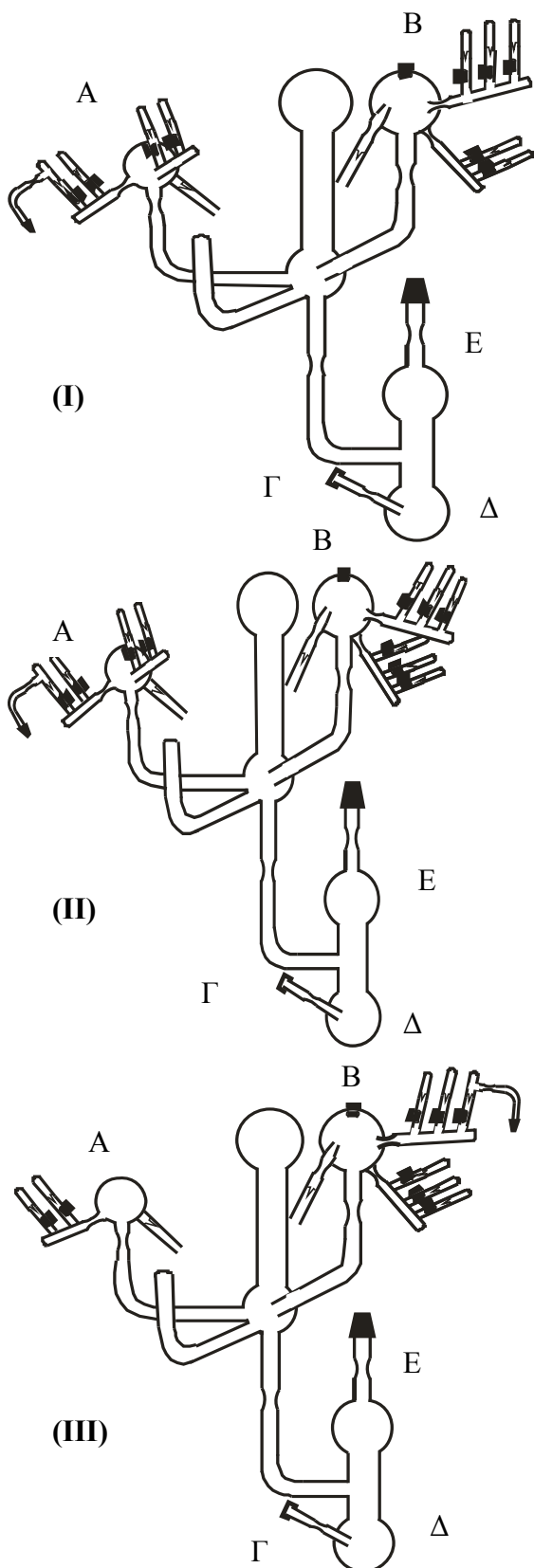
δενδρόνα ενεργού δενδρόνα/αντιδραστήριου σύζευξης είναι 1/1,05 και σε αυτή την περίπτωση, και η προσθήκη γίνεται με τιλοδότηση. Η διαδικασία εδώ γίνεται πολύ πιο αργά και λαμβάνονται δείγματα σε όλη τη διάρκεια καθώς η αντικατάσταση και του δεύτερου χλωρίου είναι ευκολότερη, εξαιτίας της μικρότερης στερεοχημικής παρεμπόδισης. Ακολουθεί η προσθήκη του δεύτερου δενδρόνα με απλή εισαγωγή του στον αντιδραστήρα σε αναλογία αντίστοιχη με την προηγούμενη δηλαδή ενεργού δενδρόνα/(I) = 1,05/1 και η αντίδραση αφήνεται να ολοκληρωθεί για 25 ημέρες. Στο Σχήμα 3.15 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνοπτικά οι αντιδράσεις σύζευξης που ακολουθήθηκαν για το σχηματισμό του ασύμμετρου τριπολυμερούς τύπου H.



**Σχήμα 3.15:** Αντιδράσεις σύζευξης για τη σύνθεση του μη συμμετρικού τριπολυμερούς τύπου H -  $[(PS)(PI)(PB_c)]\text{-}b\text{-}[(PB)(PI)(PS_c)]$ .

Όλες οι αντιδράσεις έγιναν σε ειδικά τροποποιημένες συσκευές επιλεγμένες ανάλογα με το είδος του δενδριτικού τριπολυμερούς. Οι κλάδοι σχεδιάστηκαν να συνθέτονται ανά δύο κάθε φορά. Αλλαγή στη συσκευή γίνεται τόσο για το είδος του δενδριμερούς όσο και για τη συμμετρία που θα εμφανίζει αυτό τελικά (συμμετρικό ή ασύμμετρο). Στην περίπτωση των συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών οι συσκευές που χρησιμοποιούνται δίνονται με συνοπτική περιγραφή ακόλουθα.

Για την *σύνθεση των “ζωντανών” αλυσίδων* του πολυστυρενίου, του πολυ(ισοπρενίου) και του πολυ(βουταδιενίου) κατασκευάζεται η συσκευή (I) και (II) και (III) ανάλογα με ποια σειρά θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι κλάδοι (Σχήμα 3.16) για την παρασκευή δενδριτικών τριπολυμερών του τύπου  $[(PS)(PB_{1,4})(PI_{3,4})]_3$ ,  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ ,  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_3$  ή  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_4$  αντίστοιχα. Η συσκευή αποτελείται από δύο επιμέρους συσκευές που Α και Β θα χρησιμοποιηθούν για να συντεθούν οι ενεργοί κλάδοι. Η Α είναι η αμπούλα στην οποία σχηματίζεται ο ενεργός δενδρόνας όπου θα γίνει ο πολυμερισμός του πρώτου ενεργού κλάδου που θα αντιδράσει με το CDMSS για την παρασκευή του μακρομονομερούς. Η συσκευή αυτή φέρει την αμπούλα του μονομερούς καθώς και του απαρχητή οι οποίες απομακρύνονται με σύντηξη στη στένωση που φέρει η συσκευή για να είναι πιο εύχρηστη. Στην περίπτωση που ο πρώτος ενεργός κλάδος που παρασκευάζεται είναι PB η συσκευή φέρει δύο επιπλέον αμπούλες μία με μικρή ποσότητα πολικού διαλύτη (THF) και μία με μικρή ποσότητα αραιωμένου St σε  $C_6H_6$  που θα χρησιμοποιηθεί για την προστασία του ενεργού κέντρου, όμως έχει αναφερθεί παραπάνω. Η δεύτερη αμπούλα Β έχει προσαρτημένες τις αμπούλες του δεύτερου μονομερούς, του απαρχητή, του  $CH_3SiCl_3$  (ή  $SiCl_4$ ), του μονομερούς που θα αποτελέσει μετά τον πολυμερισμό του τους κλάδους της πρώτης γενεάς και μεθανόλη για τον τερματισμό μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης σύζευξης. Όπως είναι κατανοητό από τα παραπάνω όσο και από την αναπαράσταση των συσκευών στο Σχήμα 3.16 αυτές είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες και απαιτούν εξειδικευμένη γνώση υαλοουργίας καθώς και ιδιαίτερη προσοχή κατά την χρήση τους. Οποιοδήποτε λάθος στην πορεία της αντίδρασης θα οδηγήσει σε απώλεια τουλάχιστον 1-1,5 μηνών για να επανακατασκευαστεί με την υψηλή καθαρότητα των αντιδραστηρίων που απαιτεί ο ανιοντικός πολυμερισμός.



**(I)** Αρχική συσκευή για τον σχηματισμό δενδριτικού τριπολυμερούς του τύπου  $[(PS)(PB_{1,4})(PI_{3,4})]_3$

(A) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου  $PB_{1,4}$  προστατευμένου ενεργού άκρου με St

(B) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου PS, πολυμερισμού του κλάδου που θα αποτελεί την πρώτη γενεά ( $PI_{3,4}$ ) και σύζευξης στο τελικό δενδριμερές.

**(II)** Αρχική συσκευή για τον σχηματισμό δενδριτικού τριπολυμερούς του τύπου  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$

(A) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου  $PB_{1,4}$  προστατευμένου ενεργού άκρου με St

(B) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου  $PI_{3,4}$ , πολυμερισμού του κλάδου που θα αποτελεί την πρώτη γενεά (PS) και σύζευξης στο τελικό δενδριμερές.

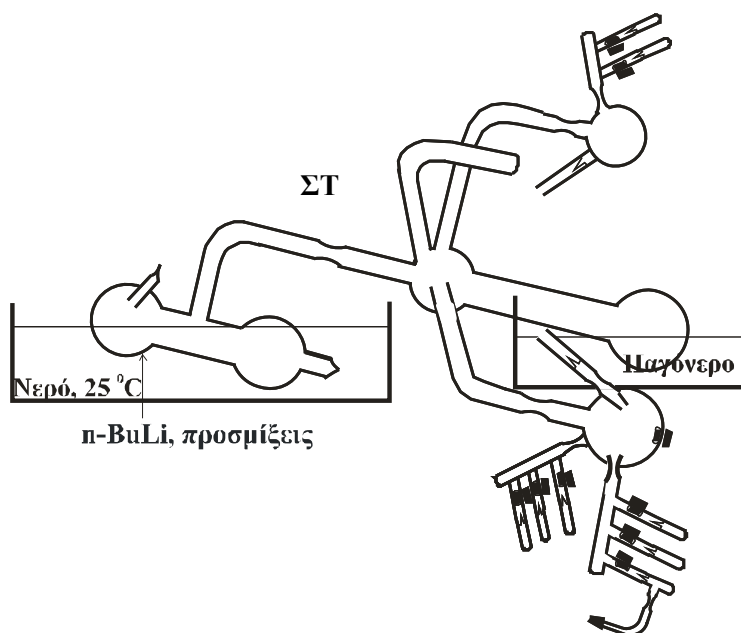
**(III)** Αρχική συσκευή για τον σχηματισμό δενδριτικού τριπολυμερούς του τύπου  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_3$  ή  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_4$

(A) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου PS

(B) αμπούλα σύνθεσης ενεργού κλάδου  $PI_{3,4}$ , πολυμερισμού του κλάδου που θα αποτελεί την πρώτη γενεά (PB) και σύζευξης στο τελικό δενδριμερές

**Σχήμα 3.16:** Αρχική συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση των “ζωντανών” κλάδων PS,  $PI_{3,4}$  και PB, για τη σύνθεση των δενδριτικών τριπολυμερών του τύπου  $[(PS)(PB_{1,4})(PI_{3,4})]_3$ ,  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ ,  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_3$  ή  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_4$ , (I), (II) και (III) αντίστοιχα.

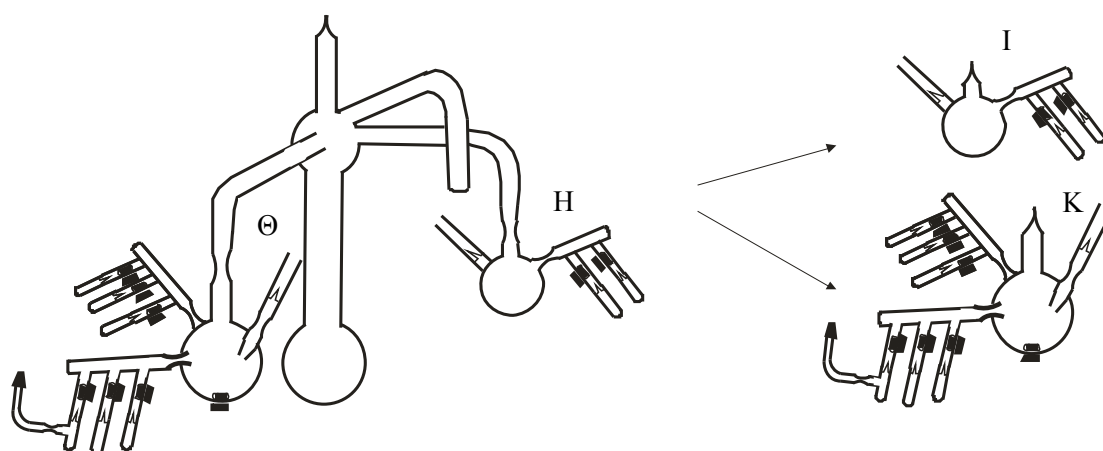
Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού και αφήνεται να απαερωθεί. Μέσω του ελαστικού πώματος και με τη βοήθεια σύριγγας, γίνεται εισαγωγή 3-4 ml *n*-BuLi σε εξάνιο και ο γυάλινος σωλήνας πάνω στον οποίο βρίσκεται το πώμα απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Γ. Παγώνοντας με υγρό άζωτο τη φιάλη Δ του τμήματος καθαρισμού, αποστάζεται μέσα σε αυτή η κατάλληλη ποσότητα βενζολίου (διαλύτης του πολυμερισμού) από τον ογκομετρικό κύλινδρο που είναι προσαρμοσμένος σε άλλο εσμύρισμα της γραμμής. Λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, το βενζόλιο στερεοποιείται και αφού η συσκευή απαερωθεί, απομακρύνεται από τη γραμμή κενού με σύντηξη στο σημείο Ε. Όταν ξεπαγώσει ο διαλύτης, πλένεται το εσωτερικό της συσκευής με το διάλυμα του *n*-BuLi σε βενζόλιο, ώστε όλες οι προσμίξεις που υπάρχουν στα τοιχώματα να αντιδράσουν με το οργανολιθιακό αντιδραστήριο. Η διαδικασία αυτή γίνεται τουλάχιστον τρεις φορές, όλο το διάλυμα μεταφέρεται στη φιάλη Δ και τοποθετείται σε όρθια θέση σε υδρόλουτρο 40-50°C. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η απόσταξη με επαναρροή του διαλύτη σε όλο τον όγκο της συσκευής, παρασύροντας έτσι τα ίχνη του *n*-BuLi και τα προϊόντα της αντίδρασής του με τις προσμίξεις, στη φιάλη Δ. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές ώστε να είναι απόλυτα σίγουρη η απομάκρυνση του *n*-BuLi και των παραπροϊόντων από τη συσκευή πολυμερισμού. Τυχόν παραμονή *n*-BuLi μπορεί να οδηγήσει σε πολυμερισμό των μονομερών, ενώ η ύπαρξη ακαθαρσιών συμβάλει στην αλλαγή της συγκέντρωσης του απαρχητή επομένως και σε ανεξέλεγκτο μοριακό βάρος. Στη συνέχεια γίνεται απόσταξη του διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στο κύριο μέρος της συσκευής πολυμερισμού όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17.



**Σχήμα 3.17:** Απόσταξη του διαλύτη στη φιάλη πολυμερισμού της συσκευής, αφού πραγματοποιηθεί το πλύσιμο των τοιχωμάτων με *n*-BuLi.



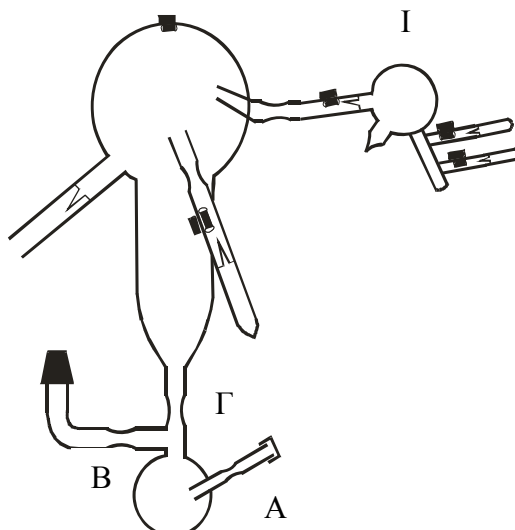
Η φιάλη του τμήματος καθαρισμού τοποθετείται σε υδατικό λουτρό 25°C, ενώ η κυρίως φιάλη της συσκευής πολυμερισμού μέσα σε παγόθερο, με αποτέλεσμα να πραγματοποιείται απόσταξη του βενζολίου εξαιτίας της ύπαρξης του υψηλού κενού. Το στάδιο αυτό είναι αρκετά επικίνδυνο και πρέπει να γίνεται με προσοχή, διότι αν περάσουν ακόμα και ίχνη *n*-BuLi, θα αλλάξει το μοριακό βάρος αλλά και η κατανομή μοριακών βαρών, αφού είναι γνωστό ότι το *n*-BuLi εμφανίζει διαφορετική κινητική έναρξης σε σχέση με το *sec*-BuLi που αποτελεί τον απαρχητή πολυμερισμού. Μετά την ολοκλήρωση της απόσταξης, το τμήμα καθαρισμού, στο οποίο έχει μείνει όλη η ποσότητα *n*-BuLi και προσμίξεων, απομακρύνεται συντήκοντας στο ΣΤ. Η συσκευή πλέον φέρει μόνο καθαρό διαλύτη ο οποίος χωρίζεται σε δύο ίσες ποσότητες και απομακρύνονται οι δύο βασικές αμπούλες από τον κορμό της συσκευής με σύντηξη στο Η και Θ αντίστοιχα όπως φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 3.18.



**Σχήμα 3.18:** Συσκευές σύνθεσης ενεργών κλάδων

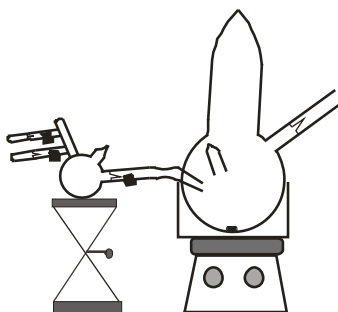
Στη φιάλη πολυμερισμού I αναμιγνύεται ο διαλύτης με το μονομερές (ισοπρένιο ή βουταδιένιο), αφού γίνει θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας με τη βοήθεια του γυάλινου μαγνήτη. Με τον ίδιο τρόπο εισάγεται και ο απαρχητής και η ανάμιξή του με το διάλυμα γίνεται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα, για να αντιδράσουν όλα τα μόρια του απαρχητή με το μονομερές αμέσως.

Όταν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός στη συσκευή I λαμβάνεται δείγμα για να επιβεβαιωθεί η πορεία της αντίδρασης και κατόπιν προσκολλάται στην συσκευή του Σχήματος 3.19. Στη συσκευή αυτή η ποσότητα του διαλύματος του εκάστοτε ενεργού κλάδου, θα χρησιμοποιηθεί για τη σύζευξη του με CDMSS (σύνθεση μακρομονομερούς).



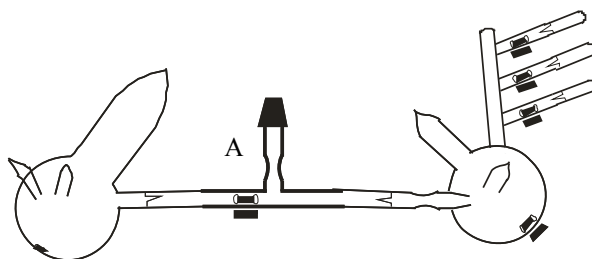
**Σχήμα 3.19:** Συσκευή σύνθεσης μακρομονομερούς.

Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή κενού μέσω του εσφυρίσματος,  $n\text{-BuLi}$  εισάγεται μέσω του ελαστικού πώματος το οποίο και απομακρύνεται με κατάλληλη σύντηξη στο σημείο A, βενζόλιο εισάγεται μέσω της γραμμής, απαιρώνεται και απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στο σημείο B. Στη συνέχεια το κανονικό βουτυλολίθιο μεταφέρεται σε όλα τα σημεία της συσκευής, η συσκευή ξεπλένεται και μικρή ποσότητα βενζολίου αποστάζεται στον κύριο αντιδραστήρα ακολουθώντας διαδικασίες όμοιες με αυτές που περιγράφονται πιο πάνω κατά τη σύνθεση του ενεργού κλάδου. Το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται με σύντηξη στο σημείο Γ και η συσκευή τοποθετείται εφαρμόζοντας έντονη ανάδευση (Σχήμα 3.20). Το διάλυμα του αντιδραστηρίου σύζευξης προστίθεται στο διάλυμα με θραύση του γυάλινου υμένα του 4-χλωροδιμεθυλοσιλυλο-στυρενίου (CDMSS) το οποίο εισάγεται στην φιάλη αντίδρασης. Αυτό γίνεται αφού προηγηθεί η προστασία των ενεργών κέντρων με τέτοιο τρόπο ώστε να ευνοείται η στάνταρ προσθήκη στην περίπτωση που ο κλάδος είναι πολυδιενικός, φέρνοντας αρχικά το THF και κατόπιν τις μονομερικές ομάδες του St σε αντίδραση με τον 'ζωντανό' κλάδο. Ακολουθεί θραύση του γυάλινου υμένα της αμπούλας του ζωντανού κλάδου, και το διάλυμα του ζωντανού πολυμερούς προστίθεται στάγδην και υπό συνεχή ανάδευση στο διάλυμα του αντιδραστηρίου σύζευξης.



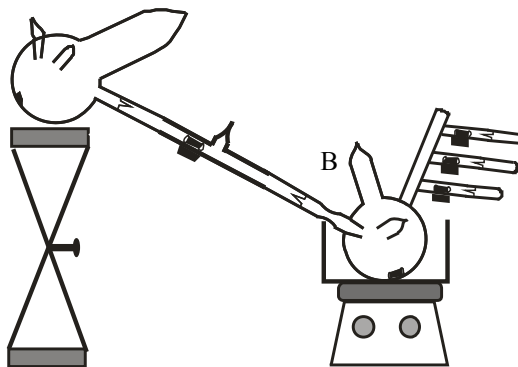
**Σχήμα 3.20:** Τελική συσκευή σύζευξης και σχηματισμού μακρομονομερών.

Η αντίδραση ελέγχεται παρατηρώντας τον αποχρωματισμό του διαλύματος. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενεργοί κλάδοι των πολυδιενίων δεν έχουν ιδιαίτερα έντονο χρωματισμό αλλά με την τεχνική της προστασίας του κλάδου, το άκρο μετασχηματίζεται σε στυρενικό, ο δείκτης διάθλασης μεταβάλλεται και το διάλυμα αποκτά έντονο πορτοκαλί χρώμα, όπως εκείνο του ενεργού κλάδου του πολυστυρυλολιθίου. Στο σημείο αυτό η εισαγωγή του κλάδου στη φιάλη πρέπει να γίνεται μόνο μετά τον αποχρωματισμό του (αντίδραση του ενεργού άκρου με το Cl και δημιουργία LiCl), για να μην παρατηρηθεί ανόρθωση του διπλού δεσμού του CDMSS εξαιτίας της μεγάλης περίσσειας. Η στάγδην προσθήκη του κλάδου διακόπτεται αμέσως μόλις στο διάλυμα εμφανιστεί έντονο κίτρινο χρώμα (στην περίπτωση περίσσειας-έναρξης της ανόρθωσης του διπλού δεσμού). Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση η σχεδόν άδεια πλέον αμπούλα που περιείχε τον ζωντανό κλάδο αποκόπτεται από τη συσκευή και η σύνθεσης του αρχικού μακρομονομερούς, συνδέεται μέσω του γυάλινου υμένα με τον αντίστοιχο γυάλινο υμένα της δεύτερης αμπούλας, στην οποία έχει εξελιχθεί ο πολυμερισμός του δεύτερου ενεργού κλάδου και έχει προηγηθεί χαρακτηρισμός για τον έλεγχο της ικανοποιητικής πορείας της αντίδρασης. Μέσω εσφυρίσματος το οποίο φέρει μία στένωση A (Σχήμα 3.21) η συσκευή προσαρμόζεται στην γραμμή για να δημιουργηθεί και σε εκείνο το κομμάτι υψηλό κενό. Κρίνεται απαραίτητη η ύπαρξη πολύ καλού κενού διότι η παρουσία υγρασίας ή προσμίξεων θα οδηγήσει στην άμεση απενεργοποίηση των ενεργών κλάδων.



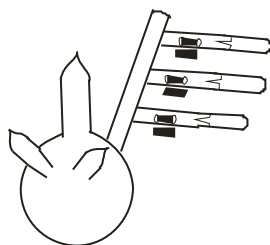
**Σχήμα 3.21:** Συσκευή σύνθεσης του μακροαπαρχητή

Αφού επιβεβαιωθεί η ύπαρξη κενού, η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή με σύντηξη στη στένωση (A). Η συσκευή τοποθετείται υπό ανάδευση κατά τον τρόπο που απεικονίζεται στο Σχήμα 3.22, θραύεται ο γυάλινος υμένας αρχικά της αμπούλας που περιέχει τον ενεργό κλάδο και κατόπιν της αμπούλας που περιέχει το μακρομονομερές.



**Σχήμα 3.22:** Τελική συσκευή σύζευξης σύνθεσης του μακροαπαρχητή.

Η αντίδραση για τον σχηματισμό του μακροαπαρχητή γίνεται με πολύ αργή έκχυση του διαλύματος του μακρομονομερούς μέσα στην φιάλη του ζωντανού κλάδου. Μάλιστα η αντίδραση αυτή έχει γίνει είτε με προστασία του ενεργού άκρου του ζωντανού κλάδου των πολυδιενίων είτε χωρίς, οδηγώντας στο ίδιο αποτέλεσμα. Αυτό γίνεται διότι το διάλυμα του μακρομονομερούς του οποίου ο διπλός δεσμός πρέπει να ανορθωθεί, εισάγεται στην περίσσεια του ενεργού κλάδου, οπότε δεν χρειάζεται επιπλέον στερεοχημική παρεμπόδιση για να κατευθυνθεί η αντίδραση προς το δραστικό διπλό δεσμό C-C του μονομερούς. Στην περίπτωση δε, όπου δεν είχε προηγηθεί η προστασία του ενεργού κλάδου (πορτοκαλί χρώμα όπως έχει προαναφερθεί) με την εισαγωγή λίγων σταγόνων του διαλύματος του μακρομονομερούς παρατηρείται έντονη αλλαγή του χρώματος του διαλύματος σε έντονο πορτοκαλί χαρακτηριστική του ανορθωμένου διπλού δεσμού. Όταν ολοκληρωθεί η αντίδραση γίνεται σύντηξη στην στένωση B και λαμβάνεται η συσκευή του Σχήματος 3.23.

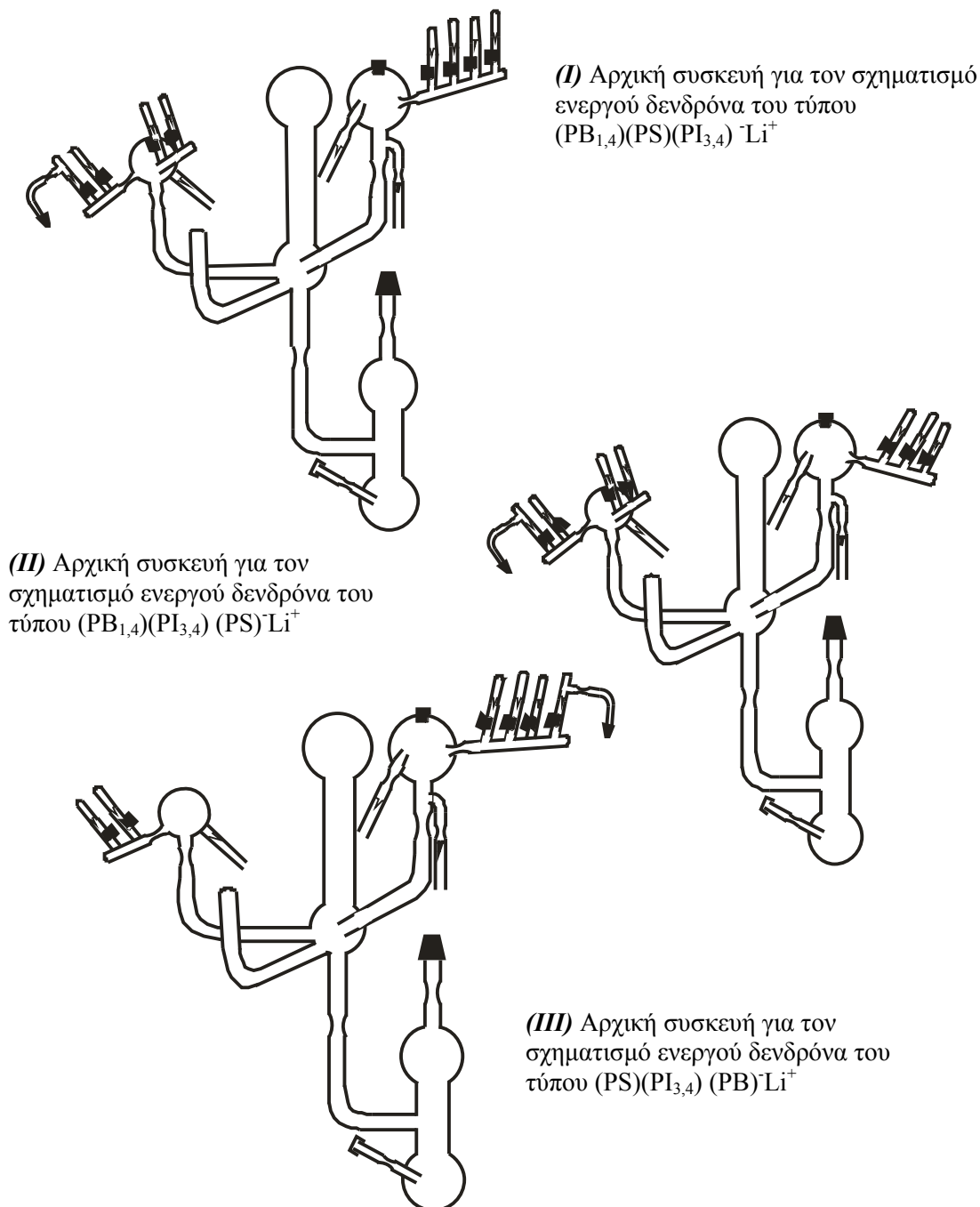


**Σχήμα 3.23:** Συσκευή πολυμερισμού για τον σχηματισμό του δενδρόνα και σύζευξης για το σχηματισμό του τελικού δενδριτικού πολυμερούς.

Έχοντας σχηματίσει τον μακροαπαρχητή ακολουθεί η θραύση του υμένα της αμπούλας που περιέχει το τρίτο μονομερές για να λάβει χώρα ο πολυμερισμός του, οδηγώντας στο σχηματισμό του δενδρόνα. Ο πολυμερισμός διαρκεί 24 ώρες και μετά το πέρας του θραύεται η αμπούλα που περιέχει το τριχλωρομεθυλοσιλάνιο, ή του τετραχλωροσιλάνιου ανάλογα με το είδος τοθ δενδριτικού πολυμερούς που είναι επιθυμητό να συντεθεί κάθε φορά. Η αντίδραση αφήνεται να ολοκληρωθεί για 25 ημέρες περίπου και κατόπιν θραύεται ο υμένας της αμπούλας της μεθανόλης για να τερματιστεί η αντίδραση. Είναι δυνατή και η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης με τη λήψη δειγματοληπτών ανά τακτά χρονικά διαστήματα και έλεγχος με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC). Να σημειωθεί ότι η δισδιάστατη απεικόνιση των συσκευών δεν δίνει τη δυνατότητα να φανούν οι δειγματολήπτες που είναι προσαρτημένοι στο πίσω μέρος των συσκευών ώστε να παρακολουθείται η πορεία των αντιδράσεων σε κάθε στάδιο ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα.

Στην περίπτωση των ασύμμετρων δενδριτικών τριπολυμερών οι συσκευές χρειάζονται τροποποιήσεις διότι ήταν απαραίτητα επιπλέον στάδια. Οι συσκευές δίνονται συνοπτικά στο ακόλουθο Σχήμα 3.24 και περιγράφονται αναλυτικά μόνο τα επιπλέον στάδια. Πλέον οι αμπούλες στις οποίες θα γίνει η σύνθεση του δενδρόνα δεν φέρουν την αμπούλα

αντιδραστηρίου σύνδεσης ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  ή  $\text{SiCl}_4$ ) ούτε αμπούλα για το μέσο τερματισμού, αλλά φέρουν μέσο σύνδεσης με γυάλινο υμένα (break seal), το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για τη σύνδεση σε φιάλη που θα φέρει τριδραστικό αντιδραστήριο σύζευξης για να λάβει χώρα η σύζευξη στο εν λόγω.

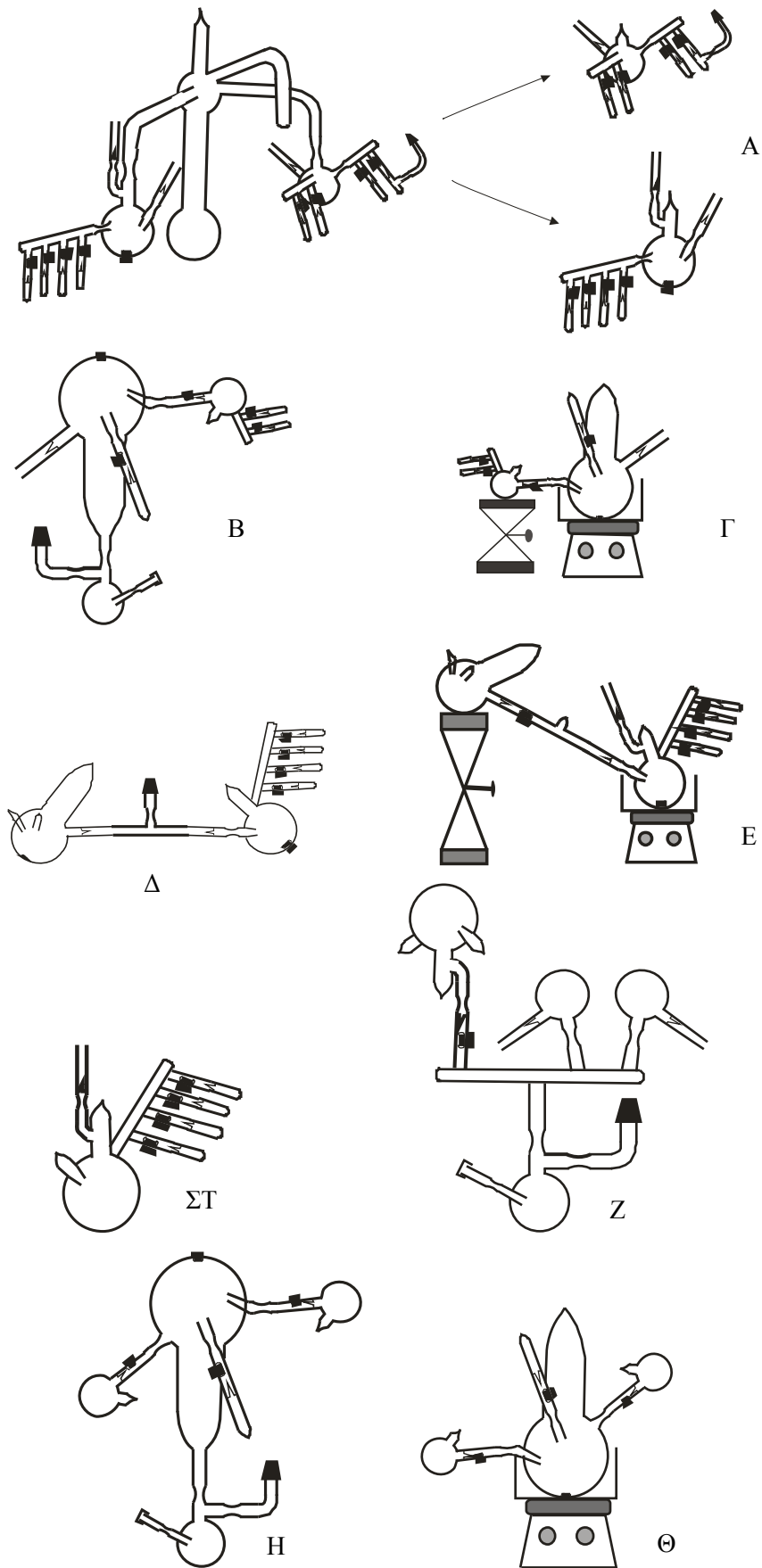


**Σχήμα 3.24:** Αρχική συσκευή πολυμερισμού για την σύνθεση των “ζωντανών” κλάδων PS,  $\text{PI}_{3,4}$  και PB, για τη σύνθεση των δενδριτικών τριπολυμερών του τύπου  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PS})(\text{PI}_{3,4})\text{Li}^+$ ,  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})\text{Li}^+$ ,  $(\text{PS})(\text{PI}_{3,4})(\text{PB})\text{Li}^+$ , (I), (II) και (III)

Συνοπτικά όλα τα στάδια σύνθεσης ενός μη συμμετρικού δενδριτικού τριπολυμερούς φαίνονται στο Σχήμα 3.25. Για τη σύνθεση ενός ασύμμετρου δενδριτικού τριπολυμερούς

είναι απαραίτητος ο σχηματισμός δύο ειδών ενεργών δενδρόνων, οπότε η απεικόνιση των βημάτων A-E γίνεται για δύο δενδρόνες ταυτόχρονα.

Αφού ολοκληρωθούν οι πολυμερισμοί στις αμπούλες του Σχήματος 3.25A ακολουθεί ο σχηματισμός του μακρομονομερούς (Σχήμα 3.25B,Γ) του μακροαπαρχητή (Σχήμα 3.25Δ,E), και ο σχηματισμός του ενεργού δενδρόνα (Σχήμα 3.25ΣΤ). Ακολουθεί ο διαχωρισμός της ποσότητας σε αμπούλες του 1/3 και 2/3 της ποσότητας αντίστοιχα (Σχήμα 3.25Ζ) και προσκόλληση των κατάλληλων ενεργών δενδρόνων σε συσκευή σύζευξης (Σχήμα 3.25Η). στο στάδιο αυτό είναι απαραίτητη η έκπλυση του εσωτερικού της συσκευής με διάλυμα n-BuLi σε βενζόλιο ώστε να απομακρυνθούν προσμίξεις που θα τερμάτιζαν τόσο τους ενεργούς δενδρόνες αλλά και τα ενεργά χλώρια των αντιδραστηρίων σύζευξης CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> ή SiCl<sub>4</sub>. Η συσκευή 3.25Ζ διευκολύνει την έκπλυση με n-BuLi και μικρή ποσότητα C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> μέσω εσφυρίσματος και ελαστικού πώματος προσαρμοσμένου σε ανάλογη φιάλη. Η διαδικασία αυτή γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή αφού οποιοδήποτε λάθος θα οδηγήσει σε όλη την πειραματική δραστηριότητα να επαναληφθεί και είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα. Η ποσότητα του αντιδραστηρίου ήταν στοιχειομετρική και η προσθήκη του ενεργού κλάδου σε αυτό γίνεται έχοντας τοποθετήσει την συσκευή σε παγωμένο λουτρό νερού. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ πτητικές και είναι πολύ εύκολο να μεταφερθούν σε κάθε σημείο της συσκευής δίνοντας ανεπιθύμητες αντιδράσεις (σύζευξη του ενεργού δενδρόνα στην φιάλη που βρίσκεται όπου η ενεργή ποσότητα). Αρχικά γίνεται η σύζευξη του πρώτου (1/3 της δομής) και κατόπιν χρησιμοποιώντας περίσσεια από τον δεύτερο ενεργό δενδρόνα η σύζευξη με τα υπόλοιπα χλώρια του αντιδραστηρίου σύζευξης.



**Σχήμα 3.25:** Συσκευές όλων των σταδίων σχηματισμού ασύμμετρου δενδριτικού τριπολυμερούς.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται ακόλουθα αποτελούν τις επιτυχημένες προσπάθειες σύνθεσης δενδριτικών τριπολυμερών δεύτερης γενεάς και έχουν χαρακτηριστεί μοριακά αλλά και μορφολογικά. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά δείγμα αρχικά ως προς τον μοριακό, την σύγκριση των αποτελεσμάτων ιξωδομετρίας, κατόπιν ως προς τη θερμική συμπεριφορά και τέλος ως προς το μορφολογικό τους χαρακτηρισμό. Ακολουθεί της ανάλυσης των δενδριτικών δειγμάτων η ανάλυση των αποτελεσμάτων των αστεροειδών τριπολυμερών τα οποία αποτελούσαν τους ενεργούς δενδρόνες.

Σημαντικό κομμάτι της διατριβής αυτής αποτέλεσε και η μελέτη των αστεροειδών τριπολυμερών (δενδρόνων) που αποτελούν τους βασικούς κλάδους τα δενδριτικά τριπολυμερή. Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ως κατά την κλασματοποίηση απομονώθηκαν ποσότητες των αστεροειδών τριπολυμερών οι οποίες μελετήθηκαν τόσο μοριακά όσο και μορφολογικά με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων που βασίζεται κυρίως στο πόσο επηρεάζει η ύπαρξη του επιπλέον κεντρικού κομβικού σημείου τον μικροφασικό διαχωρισμό των δενδρόνων.

#### 4.1. Αποτελέσματα Μοριακού Χαρακτηρισμού

Για της μετρήσεις Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) χρησιμοποιήθηκε οργανολογία εξοπλισμένη με ισοκρατική αντλία (SpectraSystem P1000), θερμοστατούμενο φούρνο (LabAlliance) σε θερμοκρασία 30°C, τρεις στήλες σε σειρά (PLgel 5 mm Mixed-C, 300×7.5 mm), ανιχνευτή δείκτη διάθλασης (RI, Shodex RI-101), ανιχνευτή απορρόφησης υπερύθρου (UV, SpectraSystem UV1000) και έχει βαθμονομηθεί με μία σειρά 8 πρότυπων δειγμάτων πολυστυρενίου (M<sub>p</sub>: 4,300 έως 3,000,000 g/mol). Σε κάθε περίπτωση πριν τον χαρακτηρισμό ενός άγνωστου δείγματος μία σειρά πρότυπων δειγμάτων εξετάζεται για να διαπιστωθεί η εγκυρότητα των μετρήσεων του οργάνου.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις <sup>1</sup>H-NMR είναι φασματοφωτόμετρο Bruker AVANCE II 250 MHz κάνοντας διαλύματα των δειγμάτων σε CDCl<sub>3</sub> στους 30°C. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε χρησιμοποιώντας το λογισμικό UxNMR (Bruker).

Συνολικά τα μοριακά χαρακτηριστικά, μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό κάθε συστάδας ( $\bar{M}_{nPS}, \bar{M}_{nPB}, \bar{M}_{nPI}$ ), μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό κάθε δενδρόνα ( $\bar{M}_{nstar}$ ) βάρος κατ' αριθμό συστάδας, συνολικό μέσο μοριακό βάρος ( $\bar{M}_{ntotal}$ ) και κατανομή μοριακών βαρών (I) των δενδριτικών δειγμάτων δίνονται ακόλουθα (Πίνακες 4.1, 4.2).



**Πινάκας 4.1:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Συμμετρικών Δενδριτικών Τριπολυμερών

Δείγμα	$\bar{M}_{nPS}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nPB}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nPI}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nstar}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{ntotal}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	<i>I</i>
[(PS)(PB)(PI)] <sub>3</sub> - I <sub>3</sub> core	18	18	30	66	198	1.08
[(PS)(PI)(PB)] <sub>3</sub> - B <sub>3</sub> core	13	13,4	11,3	37,7	113,1	1.05
[(PB)(PI)(PS)] <sub>3</sub> - S <sub>3</sub> core	14,1	11,6	15,6	41,3	123,9	1.07
[(PS)(PI)(PB)] <sub>4</sub> - B <sub>4</sub> core	14,4	18	15,7	48,1	192,4	1.08

**Πινάκας 4.2:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Ασύμμετρων Δενδριτικών Τριπολυμερών

Δείγμα	Δενδρόνας	$\bar{M}_{nPS}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nPB}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nPI}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{nstar}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	$\bar{M}_{ntotal}$ $\times 10^{-3}$ g/mol	<i>I</i>
(SI <sub>2</sub> )core - dendrimer	(PB)(PI)(PS) για SI <sub>2</sub> core	50	11,6	15,6	77,2	141,2	1.07
	(PS)(PB)(PI) για SI <sub>2</sub> core	12	10	10	32		
(SI <sub>3</sub> )core - dendrimer	(PB)(PI)(PS) για SI <sub>3</sub> core	40	13,3	14,53	67,83	214	1.07
	(PS)(PB)(PI) για SI <sub>3</sub> core	12,5	11,2	25	48,7		
(BS)core - H-shaped	(PB)(PI)(PS) για BScore	40	13,3	14,53	67,83	115,9	1.08
	(PS)(PI)(PB) για BScore	14,4	18	15,7	48,1		

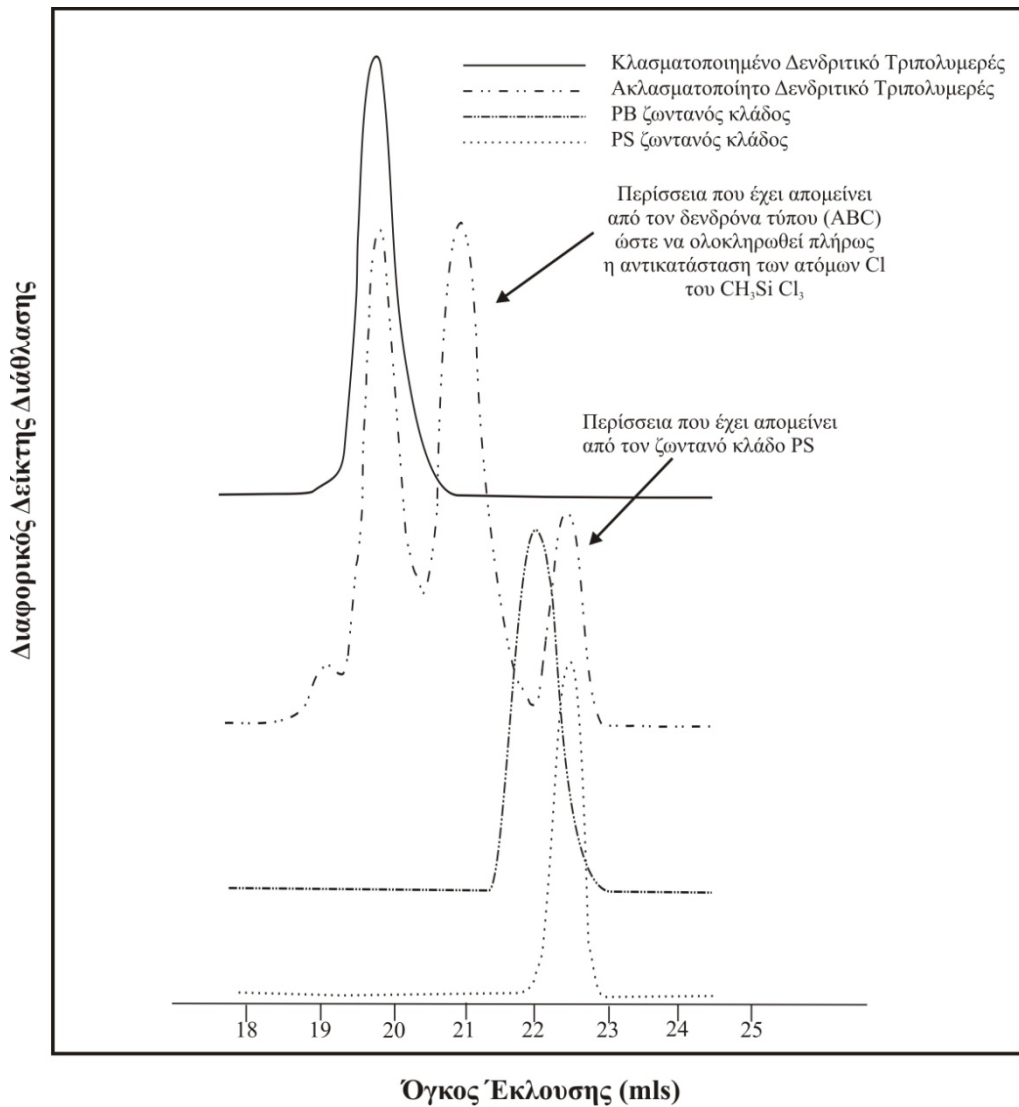
#### 4.1.1. Μοριακός Χαρακτηρισμός Συμμετρικών ως προς τον Πυρήνα Δενδριτικών Τριπολυμερών Δεύτερης Γενεάς

- Δενδριτικό Τριπολυμερές με Εσωτερική Γενεά PI, [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub> (-I<sub>3</sub>core)

Το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub> συντέθηκε υπό συνθήκες ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με τη χημεία των χλωροσιλανίων<sup>123</sup>. Αρχικά συντέθηκαν οι “ζωντανοί” κλάδοι του πολυ(βουταδιενίου) και του πολυστυρενίου και έγινε η σύζευξή τους με διχλωροδιμεθυλοσιλάνιο (CDMSS). Προστέθηκε ο προστατευμένος με δύο δομικές μονάδες στυρενίου κλάδος του πολυ(βουταδιενίου) υπό τη μορφή τιτλοδότησης. Η αντίδραση αυτή απαιτεί μεγάλη προσοχή, αφού υψηλή συγκέντρωση του “ζωντανού” κλάδου μπορεί να οδηγήσει σε ανόρθωση του διπλού δεσμού του CDMSS, τον ομοπολυμερισμό των ήδη σχηματισμένων μακρομονομερών [υποκατεστημένου πλέον πολυ(βουταδιενίου) - PBSiC<sub>10</sub>H<sub>13</sub>] και την ανεξέλεγκτη πορεία της αντίδρασης<sup>126</sup>. Επομένως η σύζευξη γίνεται με στάγδην προσθήκη αραιού διαλύματος του “ζωντανού” κλάδου σε διάλυμα του αντιδραστήριου σύζευξης. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται το γεγονός ότι το

αντιδραστήριο σύζευξης είναι πάντα σε περίσσεια σε σχέση με το “ζωντανό” πολυμερές, με αποτέλεσμα να ευνοείται ακόμη περισσότερο η αντίδραση του ανιοντικού κέντρου με το αρκετά δραστικότερο άτομο χλωρίου του σιλανίου και να αποφεύγεται η αντίδραση ανόρθωσης του διπλού δεσμού του CDMSS<sup>121,122,126</sup>. Η στάγδην προσθήκη συνεχίζεται, και όσο προχωρά γίνεται όλο και πιο αργά. Η προσθήκη του “ζωντανού” κλάδου γίνεται με γνώμονα το χρώμα του διαλύματος. Ο αποχρωματισμός του διαλύματος υποδηλώνει την πλήρη αντίδραση του “ζωντανού” κλάδου με το αντιδραστήριο σύζευξης και επομένως την περαιτέρω προσθήκη του. Στη συνέχεια το μακρομομερές (PBSiC<sub>10</sub>H<sub>13</sub>) εισάγεται με αργό ρυθμό στο διάλυμα του ενεργού πολυστυρενίου (PS·Li<sup>+</sup>). Στο σημείο αυτό είναι επιθυμητή η ανόρθωση του διπλού δεσμού του μακρομονομερούς από το Li<sup>+</sup> και ο σχηματισμός του μακροαπαρχητή (PBSiPSC<sub>10</sub>H<sub>13</sub>·Li<sup>+</sup>). Η επιτυχία της αντίδρασης έρχεται μόνο αν το μακρομομομερές εισάγεται σε διάλυμα του “ζωντανού κλάδου”. Ενδεικτικό της δημιουργίας του επιθυμητού προϊόντος είναι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από πορτοκαλί (χρώμα “ζωντανού κλάδου” PS) σε ανοιχτό πορτοκαλί που είναι αναμενόμενο λόγω της ύπαρξης του ιόντος Li<sup>+</sup> στο ενεργό άκρο του μακροαπαρχητή του οποίου το μοριακό βάρος είναι πλέον 36.000g/mol. Επίσης τα moles του μακρομονομερούς θα πρέπει να είναι στοιχειομετρικώς ίσα με τα moles του “ζωντανού κλάδου” PS, ώστε σε κάθε προσθήκη μακρομονομερούς να εισάγεται μόνο ένας κλάδος προκαλώντας την ανόρθωση του διπλού δεσμού. Η δεύτερη αντίδραση είναι γρηγορότερη της πρώτης και η εξέλιξη και των δύο ελεγχόταν με SEC. Ακολουθεί η εισαγωγή του μονομερούς στο διάλυμα του μακροαπαρχητή και αφήνεται να ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός για μία ημέρα. Η εισαγωγή γίνεται με απόσταξη του μονομερούς στον αντιδραστήρα ώστε να είναι κατά το δυνατό αμελητέα η απενεργοποίηση του μακροαπαρχητή από ακαθαρσίες που τυχόν υπάρχουν στα τοιχώματα της αμπούλας του εισερχόμενου μονομερούς. Πλέον έχει σχηματιστεί ο ενεργός δενδρόνας (PS)(PB)(PI)·Li<sup>+</sup> (με ενεργά κέντρα στην συστάδα του PI). Αφού ληφθεί δείγμα και επιβεβαιωθεί ο επιτυχής πολυμερισμός του ισοπρενίου εισάγεται στον αντιδραστήρα το τελικό αντιδραστήριο CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, που οδηγεί στη σύνδεση των ενεργών δενδρόνων στο τελικό δενδριτικό τριπολυμερές. Η εισαγωγή γίνεται κατευθείαν στο διάλυμα του ενεργού δενδρόνα διότι στην περίπτωση αυτή όλα τα άτομα Cl του αντιδραστήριου σύζευξης πρέπει να αντικατασταθούν από ενεργούς δενδρόνες ίδιου τύπου. Τα moles που χρησιμοποιούνται από το αντιδραστήριο είναι ελάχιστα λιγότερα ώστε η απόδοση σε δενδριτικές δομές να είναι κατά το δυνατό μεγαλύτερη. Συγκεκριμένα τα moles των δενδρόνων βρίσκονται σε ελαφρά περίσσεια (~5%) σε σχέση με τα moles του αντιδραστήριου σύζευξης. Κατά την εισαγωγή παρατηρείται αποχρωματισμός του διαλύματος σε ένα μεγάλο ποσοστό<sup>123</sup>. Αυτό συμβαίνει διότι η αντικατάσταση του πρώτου χλωρίου γίνεται μέσα σε λίγα λεπτά του δεύτερου σε λίγες ώρες (1-2 ανάλογα με τη στερεοχημική παρεμπόδιση των άκρων των δενδρόνων) και του τρίτου σε διάρκεια αρκετών εβδομάδων (3-4). Αφότου ολοκληρωθεί η αντίδραση σύζευξης

ακολουθεί κλασματοποίηση του διαλύματος από τα ανεπιθύμητα ενδιάμεσα παραπροϊόντα ώστε να διαχωριστεί το τελικό δενδριτικό τριπολυμερές. Πειράματα που διεξήχθησαν για την επιβεβαίωση της πορείας απέδειξαν ότι η εναλλαγή της σειράς προσθήκης των ενεργών στο αντιδραστήριο CDMSS οδηγεί μεν σε επιτυχή δημιουργία μακροαπαρχητή αλλά η κατανομή είναι μεγαλύτερη και συνεπώς μεγαλύτερη είναι και η κατανομή του ενεργού δενδρόνα. Σημαντικό ρόλο αποδείχτηκε ότι διαδραματίζει η παρουσία μικρής ποσότητας πολικού μέσου THF, κατά την προσθήκη του μακρομονομερούς στο “ζωντανό” κλάδο. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζονται τα αποτελέσματα SEC. Συγκεκριμένα απεικονίζονται τα γραφήματα από κάθε στάδιο της διαδικασίας σύνθεσης του δενδριτικού τριπολυμερούς συγκριτικά ώστε να είναι αντιληπτή η αύξηση του μοριακού βάρους με την εξέλιξη της αντίδρασης. Τα γραφήματα όπως προέκυψαν και στα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3, έχει γίνει διόρθωση σύμφωνα με τα πρότυπα δείγματα PS και την υπάρχουσα βαθμονόμηση διότι η τεχνική SEC ενδέχεται να εμφανίζει μικρές αποκλίσεις ανάλογα με την ποιότητα του διαλύτη τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Θεωρείται αναγκαίο να γίνεται μια ποιοτική εκτίμηση της απόκλισης από την καμπύλη βαθμονόμησης η οποία προκύπτει υπολογίζοντας το σφάλμα επιλέγοντας ένα από τα πρότυπα πολυμερή PS (που χρησιμοποιείται για τη βαθμονόμηση) και κατά προτίμηση το κοντινότερο στο μοριακό βάρος του άγνωστου δείγματος. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στην περίπτωση των αστεροειδών το τελικό μοριακό βάρος προκύπτει από την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης και στην περίπτωση των δενδριτικών δομών είναι περίπου 0,7 φορές μικρότερο από το πραγματικό μοριακό βάρος. Οι καμπύλες (Γ) και (Δ) προέκυψαν από την λήψη δειγματοληπτών μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού των “ζωντανών” κλάδων  $PS^-Li^+$  και  $PB^-Li^+$ . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το χρωματογράφημα (B) το οποίο λήφθηκε μετά το τέλος της αντίδρασης. Σε αυτό παρατηρούνται τρεις κορυφές. Η πρώτη σε μικρότερο χρόνο έκλυσης αντιστοιχεί στο επιθυμητό δενδριτικό τριπολυμερές. Η δεύτερη αντιστοιχεί στην περίσσεια του δενδρόνα ο οποίος δεν αντέδρασε με το αντιδραστήριο σύζευξης είτε τερματίστηκε λόγω ύπαρξης ακαθαρσιών ενώ η τρίτη αντιστοιχεί στο μακρονομερές ( $PBSiC_{10}H_{13}$ ) το οποίο δεν αντέδρασε κατά το σχηματισμό του μακροαπαρχητή ( $PBSiPSC_{10}H_{13}Li^+$ ) επειδή βρισκόταν σε μικρή περίσσεια. Το χρωματογράφημα (A) τέλος λαμβάνεται μετά τον διαχωρισμό του επιθυμητού δενδριτικού τριπολυμερούς χρησιμοποιώντας σύστημα τολουολίου (διαλύτης)/μεθανόλης (μη διαλύτης) και εφαρμόζοντας την τεχνική της κλασματοποίησης.



**Σχήμα 4.1:** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των αρχικών “ζωντανών” κλάδων, του τελικού και του κλασματοποιημένου δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub>. Κάθε χρωματογράφημα προέρχεται και από διαφορετικό βήμα της πορείας της αντίδρασης<sup>123</sup>.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά που προκύπτουν για το δείγμα αυτό απεικονίζονται συγκριτικά στον ακόλουθο Πίνακα 4.3.

Στην περίπτωση των δενδριτικών τριπολυμερών το τελικό μοριακό βάρος κατ’αριθμό υπολογίζεται από τη σχέση ισχύει:

$$\bar{M}_n(\text{ολικό}) = \bar{M}_{nPS} + \bar{M}_{nPB} + \bar{M}_{nPI} \quad (1)$$

Η σύσταση προσδιορίστηκε με <sup>1</sup>H-NMR φασματοσκοπία, αλλά και υπολογίστηκε από την ακόλουθη σχέση:

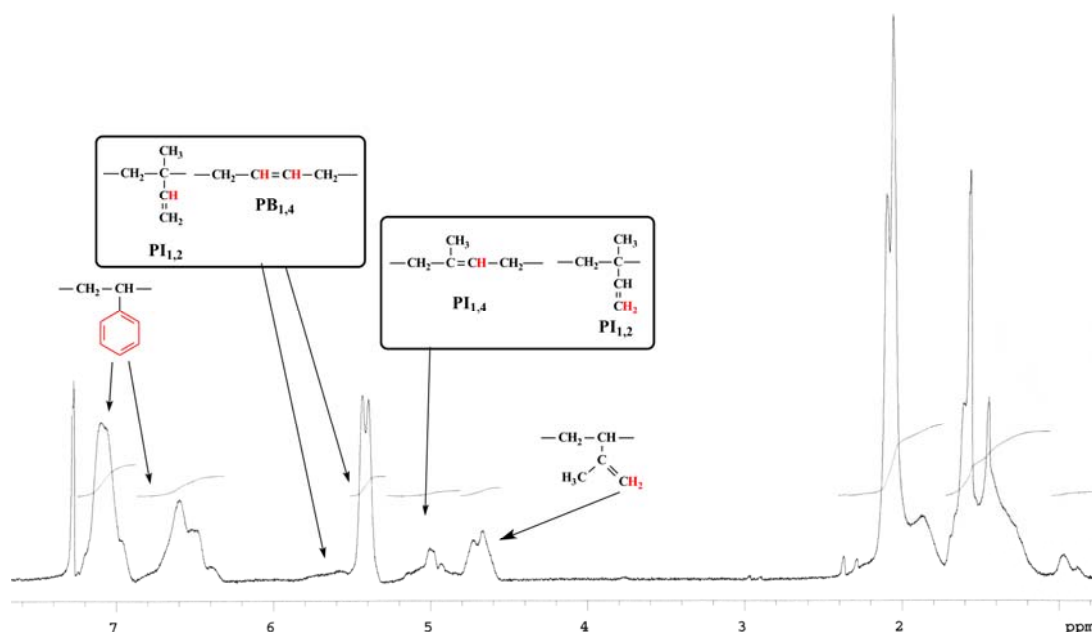
$$\%wt(PS)_{\text{δενδριτικού τριπολυμερούς}} = \frac{\bar{M}_w(PS)}{\bar{M}_w \text{δενδριτικού τριπολυμερούς}} \quad (2)$$

**Πινάκας 4.3:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δείγματος [(PS)(PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)]<sub>3</sub>

	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>
PS	18,0	1.03	18,54
PB <sub>1,4</sub>	18,0	1.05	18,9
PI <sub>3,4</sub>	30,0	1.07	32,1
<b>[(PS)(PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)]<sub>3</sub></b>	<b>198,0</b>	<b>1.08</b>	<b>213,84</b>

<sup>a</sup> Ωσμομετρία Μembrάνης (MO) σε τολουόλιο στους 35°C. <sup>b</sup> Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) σε THF στους 30°C, βαθμονόμηση σμε πρότυπα PS. <sup>c</sup> Υπολογισμένο από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων MO και SEC.

Η προσέγγιση αυτή όσον αναφορά στα αποτελέσματα στα κλάσματα μάζας ή και όγκου επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη φασμάτων <sup>1</sup>H-NMR. Η τεχνική χρησιμοποιείται για στοιχειακή ανάλυση και συνεπώς για να επιβεβαιωθεί το αποτέλεσμα που προκύπτει από τις τεχνικές της SEC και MO. Με τη μέθοδο της <sup>1</sup>H-NMR φασματοσκοπίας καθορίζεται το είδος των αλυσίδων που συμμετέχουν στο τελικό δενδριτικό τριπολυμερές και η %κ.β. σύστασή τους. Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται το φάσμα <sup>1</sup>H-NMR που λήφθηκε μετά την κλασματοποίηση του [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub>, την ξήρανση και την διάλυση του σε CDCl<sub>3</sub>.



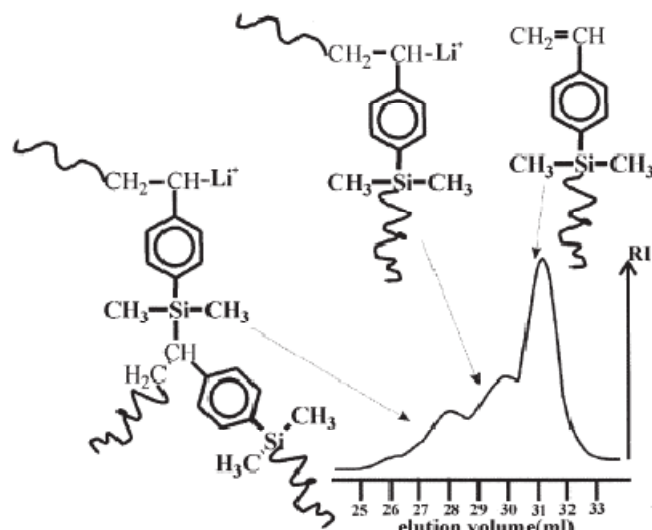
**Σχήμα 4.2:** <sup>1</sup>H-NMR φάσμα του δείγματος [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub>. Στο φάσμα απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις<sup>123</sup>.

Οι χαρακτηριστικές χημικές μετατοπίσεις που προκύπτουν αντιστοιχίζονται ως εξής: Οι κορυφές στα 6,75ppm - 7,33ppm αντιστοιχούν στα 5 αρωματικά υδρογόνα (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) του βενζολικούδακτυλίου των μονομερικών μονάδων του PS, καθώς και στα 4 αρωματικά υδρογόνα (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) της αντιδραστήριου CDMSS<sup>126</sup>. Οι κορυφές στα 4.38 ppm αντιστοιχεί στα δύο ολεφινικά πρωτόνια του PI μικροδομής -3,4, ενώ οι κορυφές στα 5,15 ppm αντιστοιχούν στα ολεφινικά πρωτόνια τόσο του PI μικροδομής -1,4 (1 πρωτόνιο) καθώς και σε εκείνα του

PI μικροδομής 1,2 (3πρωτόνια). Η διπλή κορυφή στα 5,56 ppm αντιστοιχεί τόσο στα ολεφινικά 2 πρωτόνια του PB μικροδομής 1,4 όσο και στα 2 πρωτόνια του PI με μικροδομή 1,2. Λόγω της πολύ μικρής περιεκτικότητας του PI μικροδομής 1,2, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία<sup>7</sup> [είναι περίπου 2% η περιεκτικότητα όταν προστεθεί ελάχιστος πολικός διαλύτης (1% κ.ο. THF)] το εμβασό για τις χημικές μετατοπίσεις αυτές αποδίδεται εξολοκλήρου στο 1 πρωτόνιο του PI μικροδομής -1,4 και στα 2 πρωτόνια του PB μικροδομής 1,4 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν για την %κ.β. σύσταση του δείγματος είναι: 31% κ.β. PS, 41% κ.β. PB και 28% κ.β. PI, σύμφωνα με την της τεχνικής <sup>1</sup>H-NMR έναντι 27.3% κ.β. PS, 27.3% κ.β. PB και 45.9 %κ.β. PI σύμφωνα με την τις τεχνικές SEC και MO. Η απόκλιση οφείλεται στην αδυναμία της τεχνικής <sup>1</sup>H-NMR να δώσει απόλυτα ακριβή αποτελέσματα στην περίπτωση πολύπλοκων μοριακών δομών μεγάλου μοριακού βάρους<sup>125</sup>. Στην περίπτωση των μετρήσεων με φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR ο βαθμός αλληλοεπικάλυψης των κορυφών που οφείλεται στις πολλαπλές κοντινές χημικές μετατοπίσεις των πολυμερικών αλυσίδων δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Για το λόγω αυτό η ολοκλήρωση των κορυφών των χημικών μετατοπίσεων δεν μπορεί να οδηγήσει σε σαφή προσδιορισμό του μοριακού βάρους. Αποτελεί μία πολύ χρήσιμη τεχνική από την οποία εξάγονται αποτελέσματα του είδους των αλυσίδων, όμως για τον σαφή προσδιορισμό του μοριακού βάρους υστερεί έναντι της SEC στην περίπτωση μεγάλων μοριακών βαρών όπου εκεί η μελέτη γίνεται σύμφωνα με τον εκβαλλόμενο υδροδυναμικό όγκο.

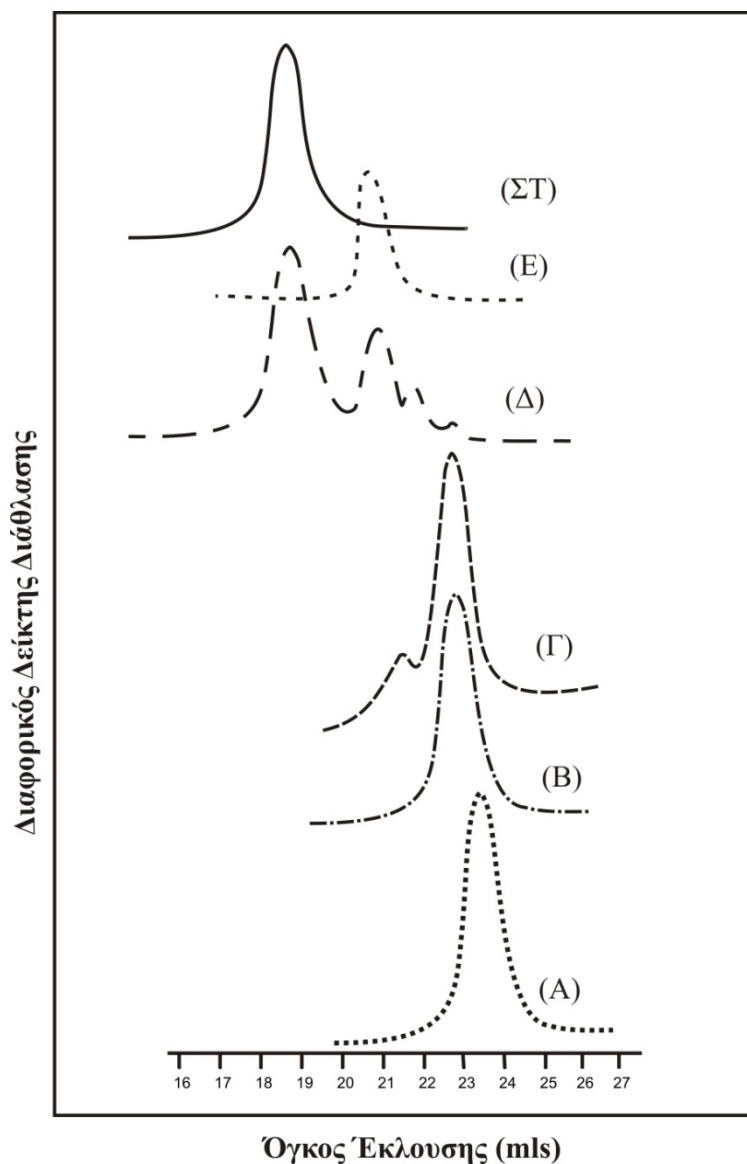
- **Δενδριτικό Τριπολυμερές με Εσωτερική Γενεά PS, [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> (-S<sub>3</sub>core)**

Όμοια με το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub> συντέθηκε και το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub>. Η πορεία σύνθεσης αυτού του τύπου δενδριτικών δομών είναι παρόμοια όμως πολύ σημαντικό ρόλο στην επιτυχή σύνθεση διαδραματίζει η προστασία του ενεργού άκρου της μακροαλυσίδας του PB·Li<sup>+</sup> πριν την μετατροπή της σε μακρομονομερές με αντικατάσταση του άκρου Li<sup>+</sup> από το Cl του αντιδραστηρίου του CDMSS. Αφού συντεθούν οι “ζωντανοί κλάδοι” PB με υψηλό ποσοστό μικροδομής 1,4 (90%) και PI υψηλής μικροδομής σε 3,4 (67%) όπως περιγράφεται στη βιβλιογραφία<sup>7</sup> ακολουθεί η προστασία του ενεργού άκρου του PB πριν την προσθήκη στο διάλυμα του CDMSS. Έχει διαπιστωθεί κατά την σύνθεση δενδριτικών ομοπολυμερών PB<sup>125</sup>, ότι κατά την προσθήκη του διαλύματος της γραμμικής αλυσίδας του PB δεν είναι εύκολος ο έλεγχος της αντίδρασης σχηματισμού του μακρομονομερούς, ενώ πιθανή είναι η ανόρθωση του διπλού δεσμού του CDMSS και συνεπώς ανεξέλεγκτων αντιδράσεων<sup>127</sup> όπως φαίνονται στο ακόλουθο Σχήμα 4.3.



**Σχήμα 4.3:** Πιθανές παράπλευρες αντιδράσεις και απεικόνιση τους σε χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών αποτέλεσμα της χαμηλής εκλεκτικότητας αντικατάστασης του  $-Cl$  του CDMSS από το ενεργό άκρο μακροαλυσίδων<sup>127</sup>.

Τα μοριακά χαρακτηριστικά που προέκυψαν μετά από μετρήσεις SEC και MO τόσο για το τελικό κλασματοποιημένο δενδριτικό τριπολυμερές όσο και για το αστεροειδές τριπολυμερές απεικονίζονται στον ακόλουθο Πίνακα 4.4. Στην περίπτωση του δείγματος αυτού απομονώθηκε και το αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί έναν από τους τρεις δενδρόνες που αποτελούν το τελικό δενδριτικό τριπολυμερές. Στο ακόλουθο Σχήμα 4.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα χρωματογραφήματα SEC, για τους κλάδους τα ενδιάμεσα προϊόντα (ABC δενδρόνες) και το τελικό δενδριτικό τριπολυμερές (ακλασματοποίητο και κλασματοποίητο αντίστοιχα). Τα χρωματογραφήματα A και B παρουσιάζουν τους αρχικούς “ζωντανούς” κλάδους του PB και του PI αντίστοιχα. Το χρωματογράφημα Γ προέρχεται από το δειγματολήπτη που λήφθηκε κατά την αντίδραση δημιουργίας του μακροαπαρχητή και όταν είχε ξεκινήσει η προσθήκη του διαλύματος του μακρομονομερους στο διάλυμα του “ζωντανού” κλάδου του PI. Στο τέλος της αντίδρασης η αναλογία των κορυφών αντιστρέφεται. Το χρωματογράφημα Δ αντιστοιχεί στο ακλασματοποίητο δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub>. Στο χρωματογράφημα αυτό η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο επιθυμητό δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub>, η δεύτερη κορυφή αντιστοιχεί στο “ενεργό” αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) ενώ οι υπόλοιπες μικρότερες σε αναλογία κορυφές αντιστοιχούν κατά σειρά στο μακροαπαρχητή, το μακρομονομερές και τον ενεργό κλάδο του PB. Η κορυφή E αντιστοιχεί στο κλάσμα του αστεροειδούς (PB)(PI)(PS) το οποίο μελετήθηκε περεταίρω. Τέλος η κορυφή ΣΤ αντιστοιχεί στο τελικό δενδριτικό τριπολυμερές που προέκυψε επίσης μετά από κλασματοποίηση σε σύστημα τολουολίου (διαλύτης) / μεθανόλης (μη διαλύτης). Τα αναλυτικά μοριακά χαρακτηριστικά των συστάδων που φαίνονται στον Πίνακα 4.4.



**Σχήμα 4.4:** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των αρχικών “ζωντανών” κλάδων (A και B), PB και PI αντίστοιχα, (Γ) στάδιο αντίδρασης δημιουργίας του μακροαπαρχητή, (Δ) του τελικού ακλασματοποιημένου προϊόντος (E), του κλασματοποιημένου αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB)(PI)(PS), (ΣΤ) του κλασματοποιημένου δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub>.

**Πίνακας 4.4:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δειγμάτων (PB)(PI)(PS) και [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub>

	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>
PS	14,1	1.08	15,2
PB <sub>1,4</sub>	11,6	1.07	12,4
PI <sub>3,4</sub>	15,6	1.08	16,8
(PB <sub>1,4</sub> )(PI <sub>3,4</sub> )(PS)	<b>41,3</b>	<b>1.07</b>	<b>44,9</b>
[(PB <sub>1,4</sub> )(PI <sub>3,4</sub> )(PS)] <sub>3</sub>	<b>123.9</b>	<b>1.07</b>	<b>132,6</b>

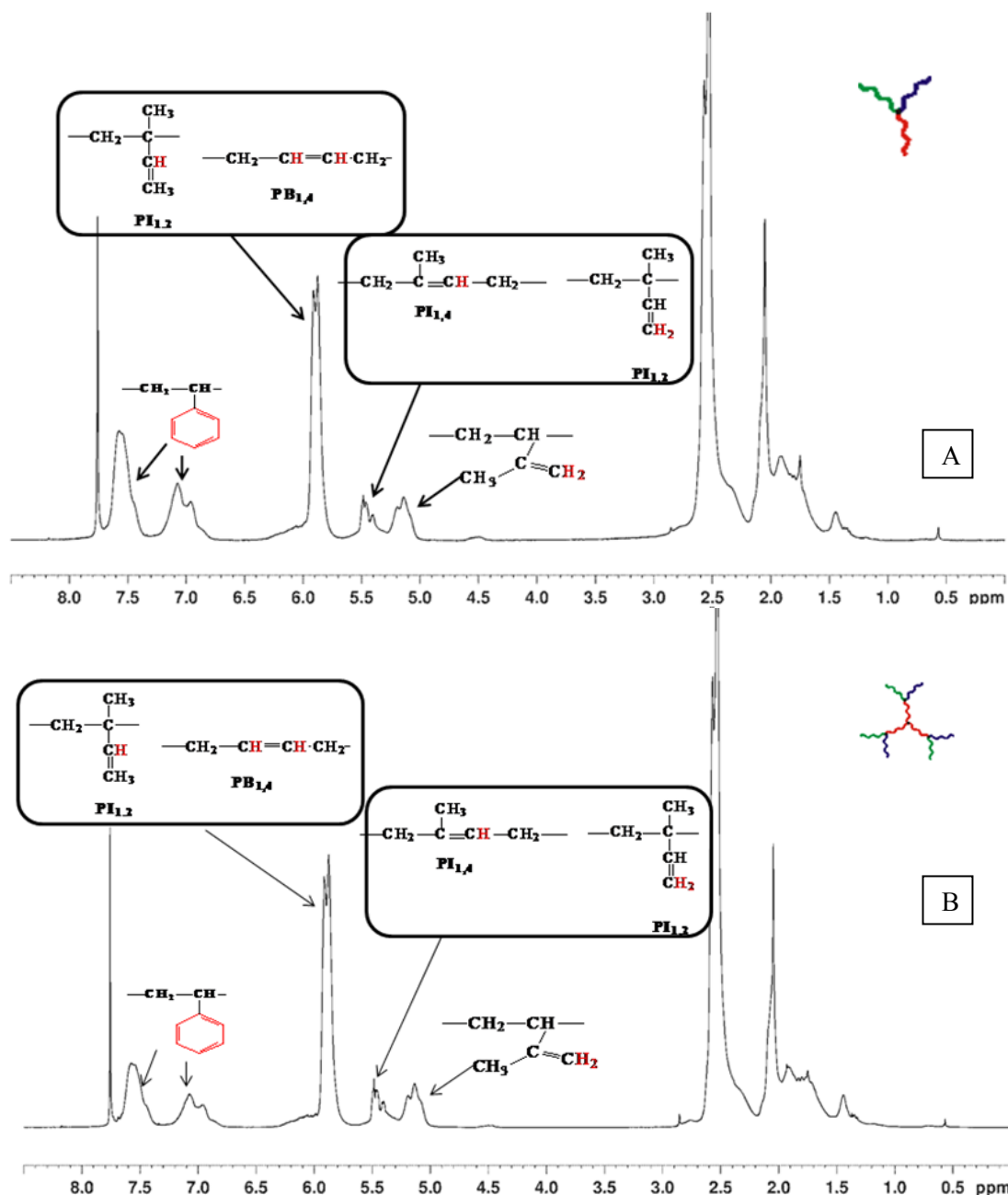
<sup>a</sup> Ωσομετρία Μεμβράνης (MO) σε τολουόλιο στους 35<sup>o</sup>C. <sup>b</sup> Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) σε THF στους 30<sup>o</sup>C, βαθμονόμηση σμε πρότυπα PS. <sup>c</sup> Υπολογισμένο από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων MO και SEC.



Σημαντικά είναι τα αποτελέσματα του μοριακού χαρακτηρισμού με την τεχνική της φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$ . Έγιναν μετρήσεις τόσο για το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})]_3$ , όσο και για το αστεροειδές τριπολυμερές  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})$  ώστε να υπάρχει σύγκριση μεταξύ των δύο δειγμάτων. Από το μοριακό χαρακτηρισμό με SEC και MO προκύπτει ότι οι %κ.β. αναλογίες περιεκτικότητας των συστάδων είναι 34.2 %κ.β. PS, 28.1 %κ.β. PB και 37.7 %κ.β. PI. Αντιστοιχίζοντας τις χημικές μετατοπίσεις όπως περιγράφεται παραπάνω και για τα δύο πολυμερικά υλικά, από τις μετρήσεις  $^1\text{H-NMR}$  προκύπτει 30.9 %κ.β. PS, 31.6 %κ.β. PB και 37,5 %κ.β. PI για την περίπτωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (Σχήμα 4.5A), όπου η πολυπλοκότητα της αρχιτεκτονικής είναι περιορισμένη. Στην περίπτωση του ιδιαίτερα περίπλοκου δενδριτικού τριςυσταδικού τριπολυμερούς  $[(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})]_3$  η αναλογία της %κ.β. σύστασης μεταβάλλεται και υπολογίστηκε ως: 22,3 %κ.β. PS, 35,7 %κ.β. PB και 43 %κ.β. PI (Σχήμα 4.5B), που θεωρείται αρκετά σημαντική απόκλιση από τα ποσοστά που προκύπτουν μέσω μοριακού χαρακτηρισμού με SEC και MO. Εξαιτίας της καλύτερης ακρίβειας

Κανείς θα ανέμενε τα ίδια αποτελέσματα όσο αναφορά τη %κ.β. σύσταση μιας και το αστεροειδές αποτελεί το 1/3 του δενδριτικού τριπολυμερούς. Αυτό οφείλεται στο ότι οι αλυσίδες του PS που αποτελούν την πρώτη γενεά είναι οι περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένες λόγω των ογκωδών φαινολικών δακτυλίων και αφετέρου εκείνες που έχουν την μικρότερη δυνατότητα έκτασης λόγω του περιορισμού τους από την εξωτερική δεύτερη γενεά των αλυσίδων PB και PI.

Για τους παραπάνω λόγους η τεχνική  $^1\text{H-NMR}$  χρησιμοποιείται και εδώ κυρίως για την στοιχειακή ανάλυση, την επιβεβαίωση της σύνθεσης των αστεροειδών και δενδριτικών τριπολυμερών και τον υπολογισμό του ποσοστού των μικροδομών των πολυδιενίων.



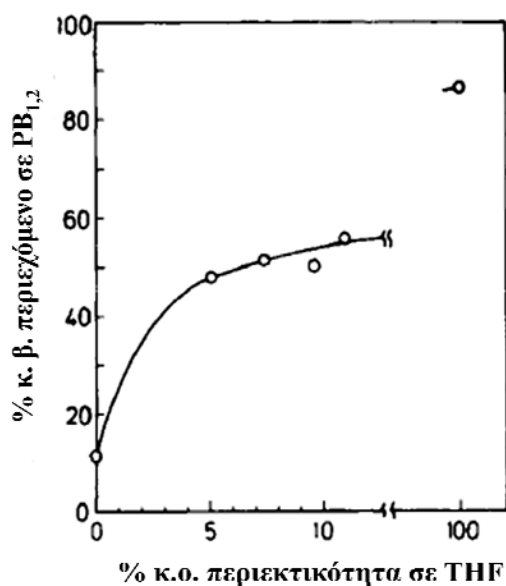
**Σχήμα 4.5:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσματα των δειγμάτων *A*. αστεροειδούς τριπολυμερούς  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})$  και *B*. δενδρικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς  $[(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})]_3$ . Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις.

- Δενδρικό Τριπολυμερές με Εσωτερική Γενεά PB,  $[(\text{PS})(\text{PI})(\text{PB})]_3$  ( $-\text{B}_3\text{core}$ ) και  $[(\text{PS})(\text{PI})(\text{PB})]_4$  ( $-\text{B}_4\text{core}$ )

*ι. Δενδρικό Τριπολυμερές με Εσωτερική Γενεά PB,  $[(\text{PS})(\text{PI})(\text{PB})]_3$  ( $-\text{B}_3\text{core}$ )*

Για τη σύνθεση του δενδρικού τριπολυμερούς  $[(\text{PS})(\text{PI})(\text{PB})]_3$  ακολουθείται όμοια πορεία με παραπάνω. Σημαντικές διαφοροποιήσεις στην πορεία αποτελούν οι δημιουργία μακρομονομερούς από την τροποποίηση του άκρου του  $\text{PS}^-\text{Li}^+$  με την αντίδραση του  $-\text{Cl}$  του αντιδραστήριου CDMSS. Η διαδικασία είναι περισσότερο ελέγξιμη σε σχέση με την

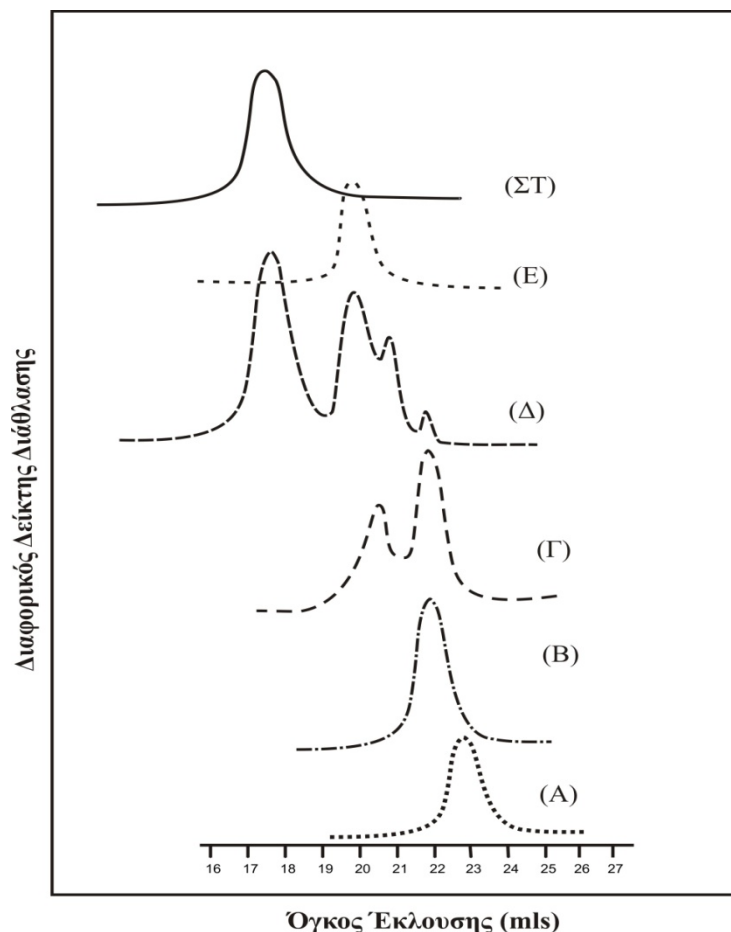
δημιουργία μακρομονομερούς από τη συστάδα του  $PB\cdot Li^+$  όμως γίνεται με πιο αργό ρυθμό. Σημαντική διαφοροποίηση στην πορεία είναι η απομάκρυνση κατά το δυνατό περισσότερου πολικού διαλύτη μετά το σχηματισμό του μακροαπαρχητή. Η ύπαρξη του πολικού διαλύτη είναι απαραίτητη για την περίπτωση σύνθεσης του ενεργού κλάδου του PI με υψηλής περιεκτικότητα σε μικροδομής 3,4<sup>128</sup>. Κατά τη σύνθεση του κλάδου του PB έστω και μικρή ποσότητα από τον πολικό διαλύτη μπορεί να οδηγήσει σε PB με μεγάλο ποσοστό μικροδομής 1,2 (>10%)<sup>129</sup> (Σχήμα 4.6) και συνεπώς σε σύστημα που δεν εμφανίζει μικροφασικό διαχωρισμό<sup>7</sup>, όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη εργασία αλλά και στην βιβλιογραφία.



**Σχήμα 4.6:** Σχηματική αναπαράσταση του % ποσοστό μετατροπής της αλυσίδας PB σε PB γεωμετρικής ισομέρειας -1,2 ανάλογα με την % κ.ο. περιεκτικότητα σε πολικό διαλύτη THF<sup>129</sup>.

Στην περίπτωση των δειγμάτων με εσωτερική γενεά μακροαλυσίδες PB είναι απαραίτητη η χρήση πολικού διαλύτη για να επιτευχθεί η PI υψηλής μικροδομής 3,4. Η ύπαρξη υπολειμμάτων πολικού διαλύτη (<1%) τόσο κατά τις προσπάθειες που έγιναν αλλάζοντας εξολοκλήρου το διαλύτη του αντιδραστήρα πριν την είσοδο του μονομερούς βουταδιενίου στο διάλυμα του μακροαπαρχητή όσο και απομακρύνοντας ένα μεγάλο μέρος του με πολύ ήπια απόσταξη ήταν αρκετή να αλλάξει την τελική μικροδομή του PB ώστε να προκύψουν υψηλά ποσοστά σε μικροδομή 1,2. Παρόλα αυτά η σύνθεση κρίνεται επιτυχής και τα μοριακά χαρακτηριστικά που προέκυψαν από το μοριακό χαρακτηρισμό με SEC και MO του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_3$  (Σχήμα 4.7) δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 4.5. Τα χρωματογραφήματα Α και Β αντιστοιχούν στους “ζωντανούς” κλάδους. Το χρωματογράφημα Γ αντιστοιχεί σε ενδιάμεσο δειγματολήπτη πριν την ολοκλήρωση του σχηματισμού του μακροαπαρχητή. Το χρωματογράφημα Δ αντιστοιχεί στο ακλασματοποιητό προϊόν μετά την ολοκλήρωση σχηματισμού του δενδρικού τριπολυμερούς. Η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο δενδρικό τριπολυμερές δεύτερης γενεάς, η δεύτερη στο αστεροειδές τριπολυμερές και η

τρίτη στον τερματισμένο από την είσοδο ακαθαρσιών παράλληλα με το μονομερές του Bd. Στο χρωματογράφημα διακρίνονται επίσης οι κορυφές από τα παραπροϊόντα προηγούμενων σταδίων. Τα χρωματογραφήματα Ε και ΣΤ αντιστοιχούν στα τελικά κλασματοποιημένα αστεροειδές και δενδριτικό τριπολυμερές αντίστοιχα.



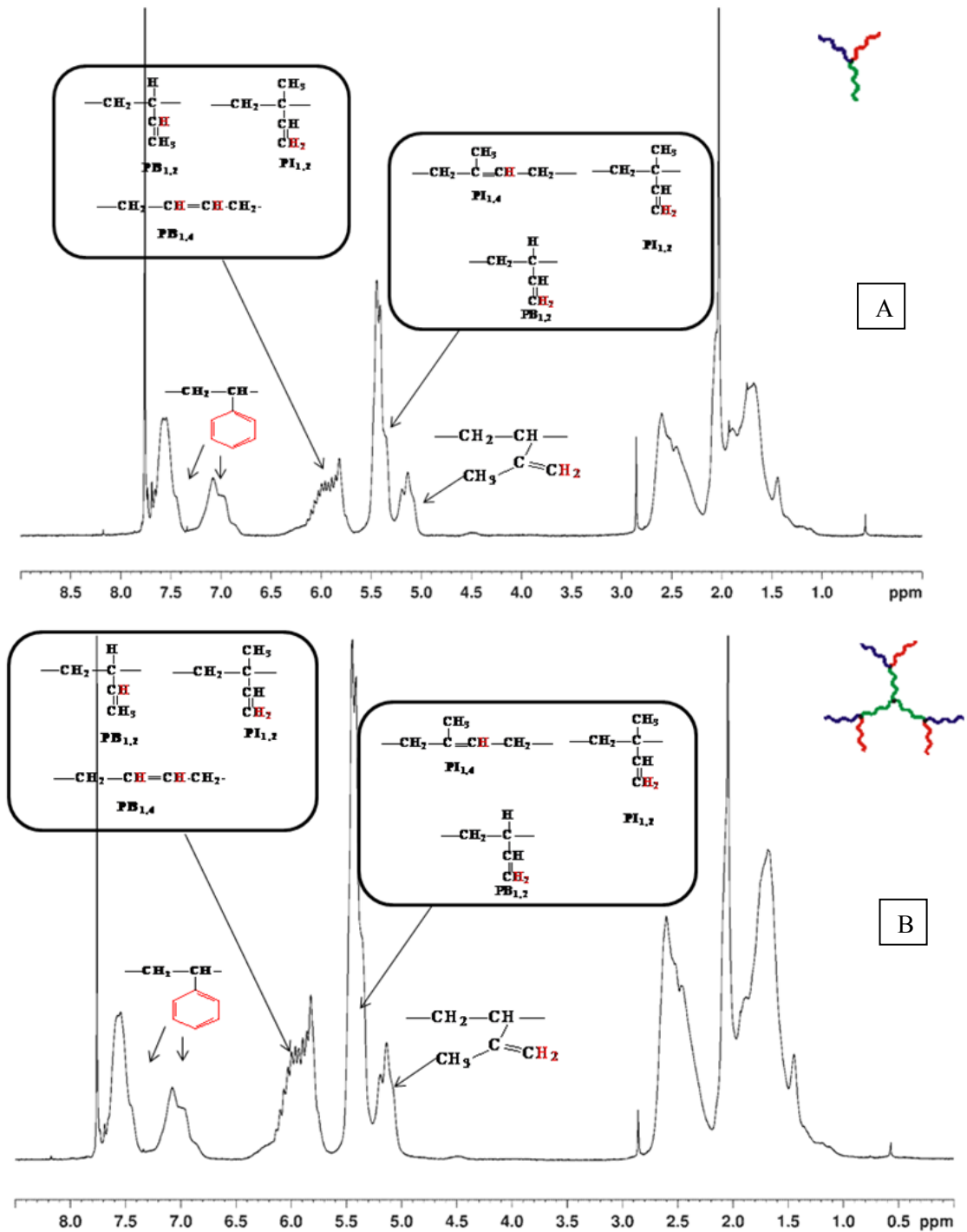
**Σχήμα 4.7:** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των αρχικών “ζωντανών” κλάδων (Α και Β), PS και PI αντίστοιχα, (Γ) στάδιο αντίδρασης δημιουργίας του μακροαπαρχητή, (Δ) του τελικού ακλασματοποιημένου προϊόντος (Ε), του κλασματοποιημένου αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI)(PB), (ΣΤ) του κλασματοποιημένου δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>.

**Πίνακας 4.5:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δειγμάτων (PS)(PI)(PB) και [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>

	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>
<b>PS</b>	13	1.04	13,5
<b>PB</b>	13,4	1.06	14,3
<b>PI<sub>3,4</sub></b>	11,3	1.04	11,7
<b>(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)</b>	<b>37,7</b>	<b>1.05</b>	<b>39,6</b>
<b>[(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub></b>	<b>113,1</b>	<b>1.05</b>	<b>118,8</b>

<sup>a</sup> Ωσομετρία Μεμβράνης (MO) σε τολουόλιο στους 35<sup>o</sup>C. <sup>b</sup> Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) σε THF στους 30<sup>o</sup>C, βαθμονόμηση σημειοτύπου PS. <sup>c</sup> Υπολογισμένο από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων MO και SEC.

Η %κ.β. αναλογία στην περίπτωση του αστεροειδούς και του δενδρικού τριπολυμερούς, (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB), [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub> αντίστοιχα, είναι 34,1% κ.β. PS, 36,1% κ.β. PB και 29,8 %κ.β. PI<sub>3,4</sub> από SEC και MO.



**Σχήμα 4.8:** <sup>1</sup>H-NMR φάσματα των δειγματος A. αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) και B. δενδρικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub>. Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις.

Από τα φάσματα <sup>1</sup>H-NMR προκύπτει ότι το ποσοστό του PB με μικροδομή 1,2 είναι όντως μεγαλύτερο από το αναμενόμενο (φτάνει το 26% όπως προκύπτει από τα φάσματα του Σχήματος 4.8) και αυτό κάνει και την κορυφή που αντιστοιχεί στο είδος των χημικών μετατοπίσεων αυτών να μετατρέπεται σε πλατύτερη και εντονότερη σε σχέση με του φάσματος του Σχήματος 4.5A όπου το ποσοστό του PB μικροδομής 1,2 δεν ξεπερνά το 5% του συνολικού ποσοστού PB στο δείγμα. Η %κ.β. αναλογία στην περίπτωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς, (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) είναι 38.3% κ.β. PS, 30,1% κ.β. PB και 31,9 %κ.β. PI<sub>3,4</sub> ενώ για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub> η % κ.β. αναλογία στην περίπτωση του αντίστοιχα, είναι 37.2% κ.β. PS, 31,2% κ.β. PB και 31.1 %κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Η διαφορά ανάμεσα στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις τεχνικές SEC και <sup>1</sup>H-NMR οφείλεται στην αδυναμία της δεύτερης, λόγω της αλληλοεπικάλυψης τόσο λόγω της δομής των μακρομορίων όσο και της αλληλοεπικάλυψης λόγω του αυξημένου μοριακού βάρους και των αναδιπλώσεων των αλυσίδων<sup>125</sup>.

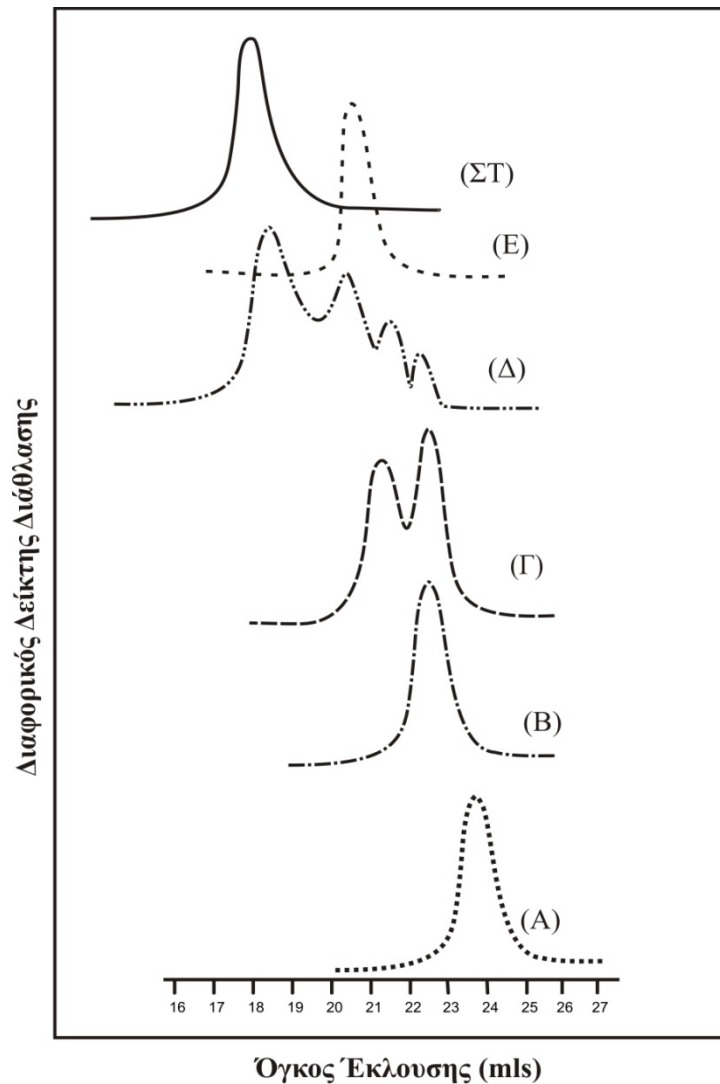
*ii. Δενδριτικό Τριπολυμερές με Εσωτερική Γενεά PB, [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> (-B<sub>4</sub>core)*

Όμοια με την σύνθεση του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> πραγματοποιείται και η σύνθεση του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub>. Μόνη διαφοροποίηση αποτελεί η προσθήκη του αντιδραστηρίου SiCl<sub>4</sub> (αντί για το CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, για την τελική προσθήκη τεσσάρων “ζωντανών” δενδρόνων για το σχηματισμό του τελικού δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς. Τα μοριακά χαρακτηριστικά που εξήχθησαν κατά το μοριακό χαρακτηρισμό με SEC (Σχήμα 4.9) και MO παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6. Βασική παρατήρηση που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι ο δενδρόνας που χρησιμοποιήθηκε για το [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> είναι διαφορετικός από εκείνον του [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>. Οπότε τα χαρακτηριστικά του δενδρόνα τελικού δενδριτικού τριπολυμερούς δεν ταυτίζονται. Έγινε προσπάθεια να μείνουν τα μοριακά βάρη όποια παρόλα αυτά για να υπάρχει μια δυνατότητα σύγκρισης.

**Πίνακας 4.6:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δειγμάτων (PS)(PI)(PB) και [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub>

	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ <sup>b</sup>	$\bar{M}_w \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>
<b>PS</b>	14,4	1.05	15,5
<b>PB</b>	18	1.08	19,6
<b>PI<sub>3,4</sub></b>	15,7	1.07	16,8
<b>(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)</b>	<b>48,1</b>	<b>1.08</b>	<b>51,9</b>
<b>[(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub></b>	<b>192,4</b>	<b>1.08</b>	<b>207,8</b>

<sup>a</sup> Ωσομετρία Μεμβράνης (MO) σε τολουόλιο στους 35<sup>o</sup>C. <sup>b</sup> Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) σε THF στους 30<sup>o</sup>C, βαθμονόμηση σμε πρότυπα PS. <sup>c</sup> Υπολογισμένο από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων MO και SEC.

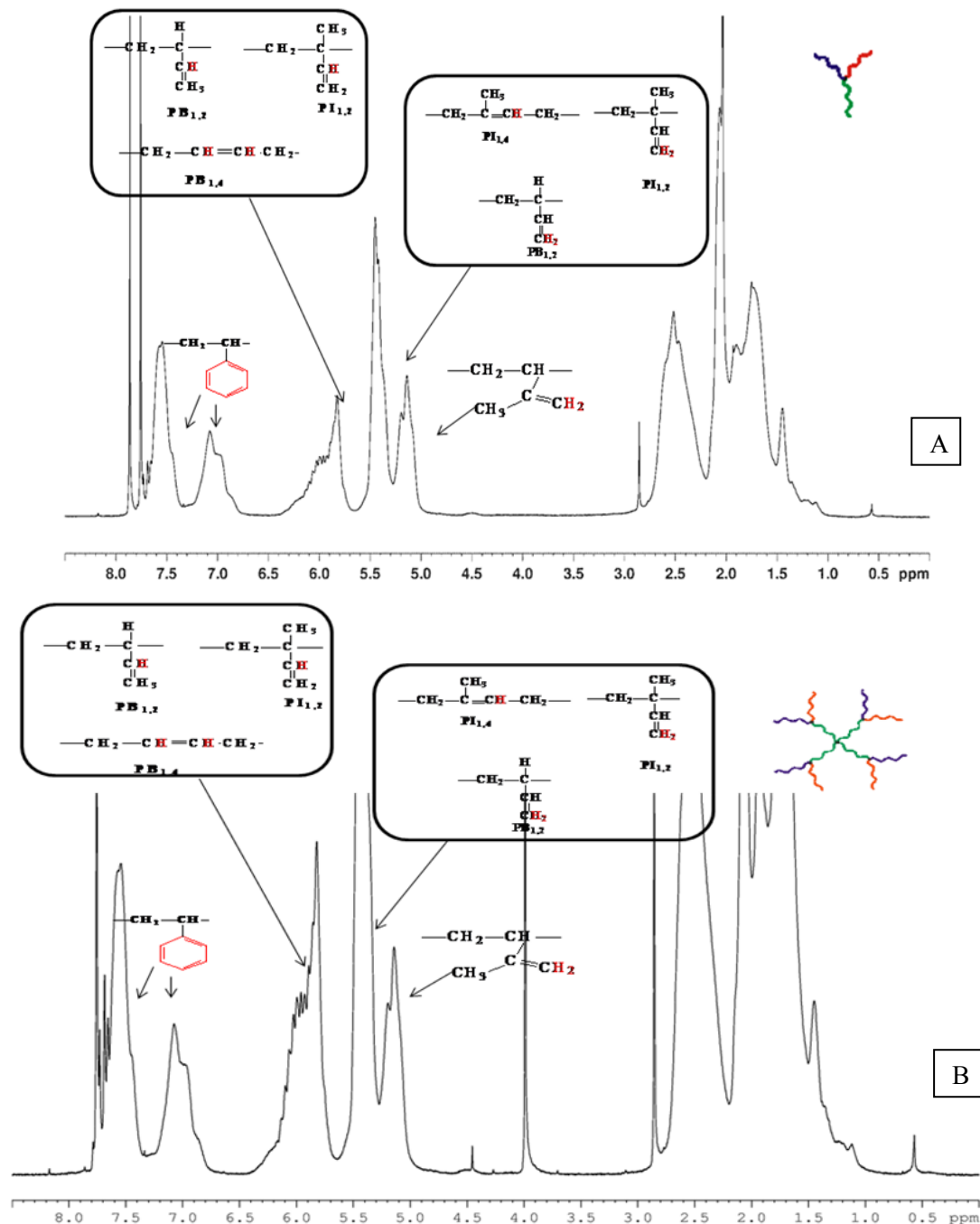


**Σχήμα 4.9:** Χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών των αρχικών “ζωντανών” κλάδων (A και B), PS και PI αντίστοιχα, (Γ) στάδιο αντίδρασης δημιουργίας του μακροαπαρχητή, (Δ) του τελικού ακλασματοποιημένου προϊόντος (E), του κλασματοποιημένου αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI)(PB), (ΣΤ) του κλασματοποιημένου δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub>.

Τα χρωματογραφήματα προέρχονται από διαφορετικά στάδια της σύνθεσης του δενδριτικού τριπολυμερούς. Τα A και B χρωματογραφήματα αντιστοιχούν στους ενεργούς κλάδους PS και PI<sub>3,4</sub> αντίστοιχα και είναι διαφορετικοί από εκείνους που χρησιμοποιήθηκαν για το [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>. Το χρωματογράφημα Γ προέρχεται από την ενδιάμεσο στάδιο δημιουργίας του μακροαπαρχητή, ενώ το Δ από το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Και εδώ η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο επιθυμητό δενδριτικό τριπολυμερές και η δεύτερη στο αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί τον ένα από τους τέσσερις δενδρόνες. Η τρίτη αντιστοιχεί στον απενεργοποιημένο μακροαπαρχητή και ακολουθούν ίχνη από τους ενεργούς δενδρόνες και το μακρομονομερές που δεν έχουν αντιδράσει ή έχουν απενεργοποιηθεί λόγω ακαθαρσιών. Η %κ.β. αναλογία που προκύπτει για το αστεροειδές και δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου

(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) και [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub> αντίστοιχα είναι 29,8 % κ.β. PS, 37,7 % κ.β. PB και 32,5 % κ.β. PI<sub>3,4</sub>, όπως προέκυψαν από την τεχνική SEC και MO.

Η % κ.β. αναλογία που προκύπτει για το αστεροειδές και δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) είναι 37,5% κ.β. PS, 30,8 %κ.β. PB και 31,7% κ.β. PI<sub>3,4</sub>, και για το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub> αντίστοιχα είναι 33,8 %κ.β. PS, 28,4 %κ.β. PB και 37,7 %κ.β. PI<sub>3,4</sub>, όπως προέκυψαν από την τεχνική <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 4.10).



**Σχήμα 4.10:** <sup>1</sup>H-NMR φάσματα των δειγματος A. αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) και B. δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub>. Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις.



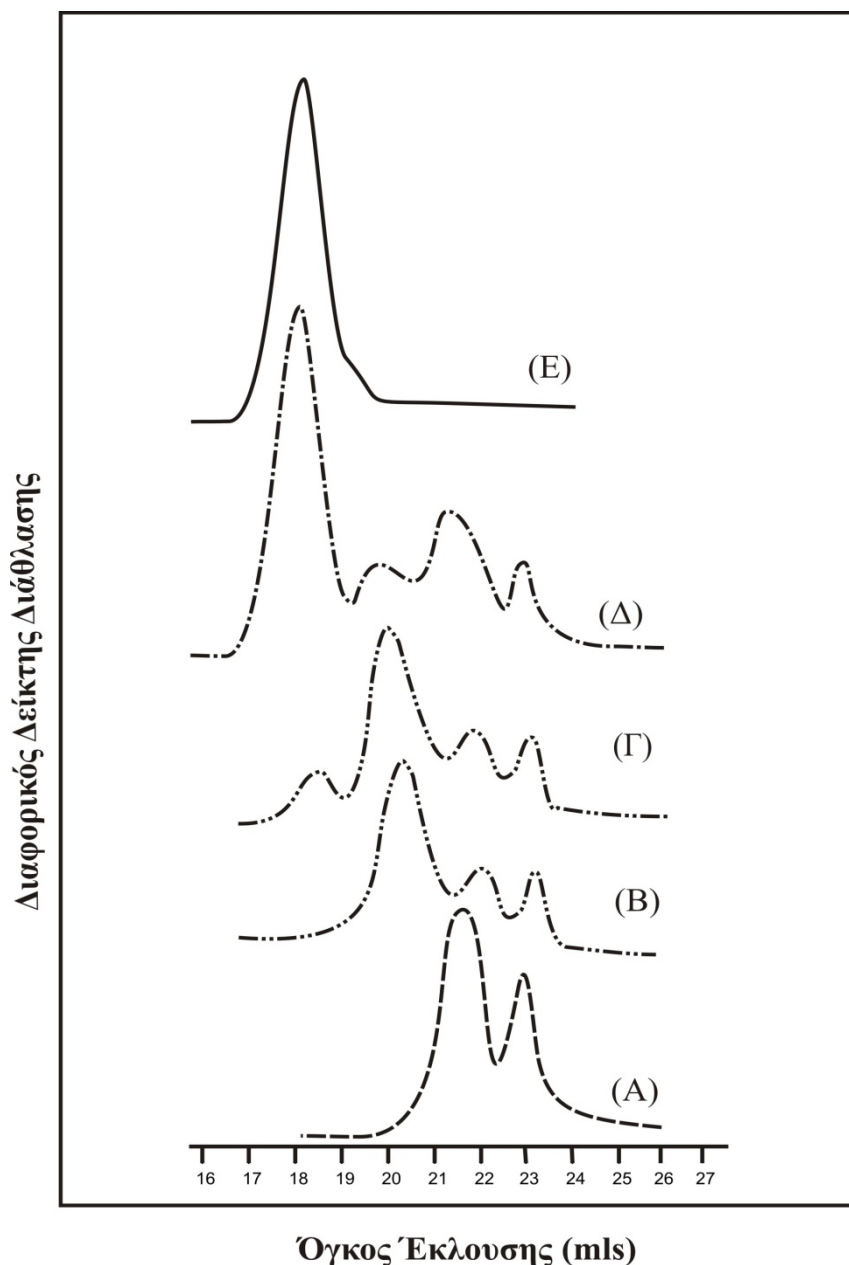
Υπάρχει μικρή διαφοροποίηση και σε αυτή την περίπτωση από τις μετρήσεις με SEC και MO για λόγους που έχουν προαναφερθεί. Το ποσοστό του PB σε μικροδομή -1,2 φτάνει το 20% για το δείγμα αυτό.

#### 4.1.2. Μοριακός Χαρακτηρισμός Μη Συμμετρικών ως προς τον πυρήνα Δενδριτικών Τριπολυμερών Δεύτερης Γενεάς

- Δενδριτικά Τριπολυμερή με Εσωτερική Γενεά  $-PS(PI)_2$  και  $-PS(PI)_3$ ,  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[ (PS)(PB)(PI_c)]_2$  ( $-SI_2$ core),  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[ (PS)(PB)(PI_c)]_3$  ( $-SI_3$ core)

Η σύνθεση των μη συμμετρικών δειγμάτων έγινε χρησιμοποιώντας κατάλληλα χλωροσιλάνια όπως και στη σύνθεση αστεροειδών τριπολυμερών<sup>124</sup> μόνο που στην περίπτωση αυτή οι ενεργές αλυσίδες έχουν αντικατασταθεί με ενεργούς δενδρόνες. Οι δενδρόνες αποτελούνται από τρεις διαφορετικής χημικής σύστασης μακροαλυσίδες (PS,  $PI_{3,4}$  και  $PB_{1,2}$ ) οι οποίες έχουν προκύψει μέσω χρήσης του αντιδραστηρίου σύζευξης CDMSS ώστε να παραμένει ενεργό το ένα τους άκρο. Η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι ιδιαίτερα σημαντική στην περίπτωση της προσθήκης “ζωντανών” κλάδων σε χλωροσιλάνια καθώς και του χρόνου για τον οποίο χρειάζεται να παραμείνει η κάθε αντίδραση έως ότου ολοκληρωθεί. Είναι γνωστό<sup>124</sup> ότι είναι ευκολότερη η αντικατάσταση των ατόμων  $-Cl$  από τις περισσότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένες αλυσίδες και δυσκολότερη από τις λιγότερο παρεμποδισμένες αντίστοιχα. Η σειρά που ακολουθήθηκε στην περίπτωση αυτή ήταν η αντικατάσταση των ατόμων χλωρίου του χλωροσιλανίου κατά σειρά, πρώτα με αλυσίδες του PS και κατόπιν από αλυσίδες του  $PI_{3,4}$ . Η προσθήκη του κλάδου του PS γίνεται με τιτλοδότηση σε στο διάλυμα του χλωροσιλανίου γνωστής συγκέντρωσης, πολύ αργά, και η αντίδραση παρακολουθείται συνεχώς με τη λήψη δειγματοληπτών και ελέγχονται με SEC. Η αλλαγή του χρώματος και ο αποχρωματισμός του (πορτοκαλί – άχρωμο) είναι ένδειξη συνέχισης της αντίδρασης. Μόλις διαπιστωθεί από το χρωματογράφημα SEC η είσοδος και δεύτερου ενεργού δενδρόνα (αυτό αποδεικνύεται με την εμφάνιση μικρής κορυφής σχεδόν διπλάσιου μοριακού βάρους στο χρωματογράφημα), εισάγεται ο ενεργός δενδρόνας με άκρο στην αλυσίδα  $PI_{3,4}$ . Η συγκέντρωση του δενδρόνα επιλέγεται να είναι διπλάσια ή τριπλάσια, για τη δημιουργία του  $SI_2$  και  $SI_3$  αντίστοιχα ανάλογα με την περίπτωση κάθε φορά. Η αντίδραση αφήνεται να ολοκληρωθεί για σχεδόν ένα μήνα για τα δύο δενδριτικά τριπολυμερή. Τα χρωματογραφήματα που ακολουθούν (Σχήμα 4.11), προέρχονται από την σύνδεση των δενδρόνων στο τελικό δενδριτικό τριπολυμερές. Δεν περιγράφεται εδώ η σύνθεση των ενεργών δενδρόνων αφού έχει ήδη περιγραφεί η συνθετική πορεία για όλους τους δυνατούς συνδυασμούς των τριών ειδών μακροαλυσίδων  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)$ ,  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$  και  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})]$ .

Το χρωματογράφημα Α αντιστοιχεί στον ενεργό κλάδο  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})Li^+$ . Διακρίνονται στο χρωματογράφημα οι τερματισμένες κατά την σύνθεση του δενδρόνα (δημιουργία του μακρομονομερούς και πολυμερισμό του  $PI_{3,4}$  από το μακροαπαρχητή) “ζωντανές” μακροαλυσίδες  $PSLi^+$  και  $PBLi^+$ . Το χρωματογράφημα Β αντιστοιχεί στον ενεργό κλάδο  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$ , διακρίνονται και εδώ στο χρωματογράφημα οι τερματισμένες κατά την σύνθεση του δενδρόνα (δημιουργία του μακρομονομερούς και πολυμερισμό του PS από το μακροαπαρχητή) “ζωντανές” μακροαλυσίδες  $PB_{1,4}Li^+$  και  $PI_{3,4}Li^+$ . Το χρωματογράφημα Γ αντιστοιχεί στο τελευταίο χρωματογράφημα που λήφθηκε κατά την αντίδραση του  $CH_3SiCl_3$  με τον ενεργό δενδρόνα  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$ . Ενδεικτική είναι η κορυφή που προηγείται της κύριας και αντιστοιχεί στην αντικατάσταση και 2<sup>ου</sup> χλωρίου από τον ενεργό δενδρόνα σε μεγαλύτερο χρόνο έκλουσης. Το χρωματογράφημα Δ αντιστοιχεί στο ακλασματοποίητο τελικό προϊόν αφού έχει ολοκληρωθεί η προσθήκη του  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})Li^+$  μετά από περίπου ένα μήνα. Εδώ είναι διακριτές τόσο οι κορυφές των δενδρόνων που δεν αντέδρασαν αλλά και των παραπροϊόντων που ήδη προϋπήρχαν. Η κλασματοποίηση με σύστημα τολουολίου (διαλύτη)/ μεθανόλης (μη διαλύτη), έχει σαν αποτέλεσμα το χρωματογράφημα Ε που είναι το επιθυμητό ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PB)(PI)(PS)_c]-[(PS)(PB)(PI)_c]_2$ . Είναι κατανοητό από τα παραπάνω ότι η συνθετική πορεία των ασύμμετρων δενδριτικών τριπολυμερών με εσωτερική γενεά του τύπου  $A_2B$  είναι αρκετά πιο δύσκολη από την περίπτωση των αντίστοιχων συμμετρικών αφού είναι απαραίτητη η σύνθεση δύο διαφορετικών ως προς το ενεργό άκρο δενδρόνων.



**Σχήμα 4.11:** Χρωματογραφήματα SEC της πορείας σύζευξης των ενεργών δενδρόνων στο τελικό  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[ (PS)(PB)(PI_c) ]_2$ . Τα χρωματογραφήματα A και B απεικονίζουν τους ενεργούς δενδρόνες  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})Li^+$  και  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$ , αντίστοιχα. Το χρωματογράφημα Γ αντιστοιχεί στο τέλος της σύζευξης του  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$  με το  $CH_3SiCl_3$  και τα Δ και Ε στο τελικό ακλασματοποίητο προϊόν και το τελικό κλασματοποιημένο  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[ (PS)(PB)(PI_c) ]_2$ , αντίστοιχα.

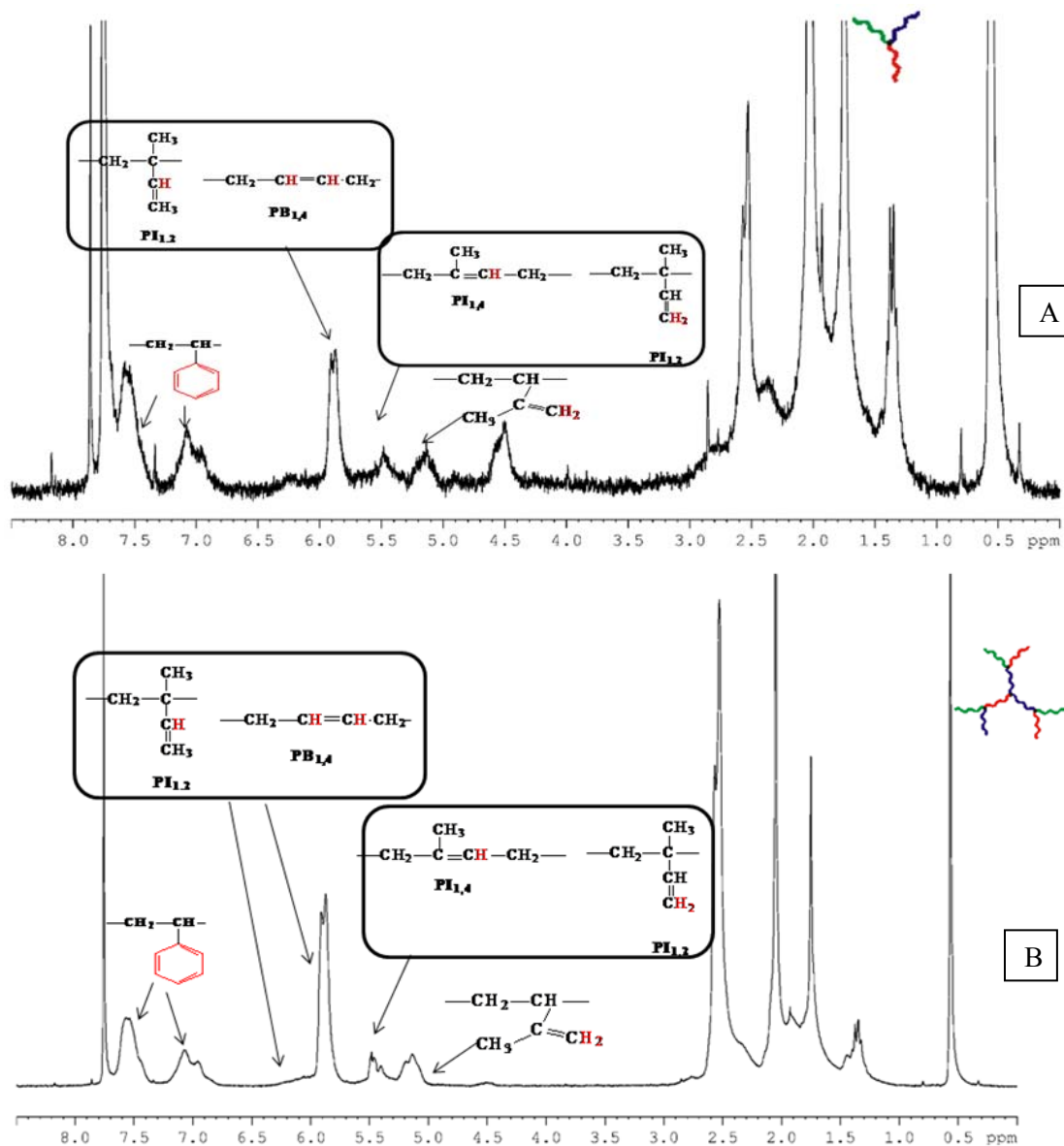
Τα μοριακά χαρακτηριστικά που προκύπτουν για το τελικό ασύμμετρο δενδρικό τριπολυμερές του τύπου  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[ (PS)(PB)(PI_c) ]_2$  δίνονται στον ακόλουθο Πίνακα 7, όπως αυτά υπολογίστηκαν από τη διόρθωση του σφάλματος του οργάνου SEC με βάση τη βαθμονόμηση και από ΜΟ.

**Πίνακας 4.7:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>

	$\bar{M}_{nPS} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPB} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPI} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{ntotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{wttotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>	<i>I</i> <sup>b</sup>
<b>(PB)(PI)(PS)</b>	50	11,6	15,6	77,2	81,8	1.06
<b>(PS)(PB)(PI)</b>	12	10	10	32	32,24	1.07
<b>SI<sub>2</sub>core-dendrimer</b>	74	31,6	35,6	141,2	151,1	1.07

<sup>a</sup> Ωσμομετρία Μεμβράνης (MO) σε τολουόλιο στους 35<sup>o</sup>C. <sup>b</sup> Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC) σε THF στους 30<sup>o</sup>C, βαθμονόμηση σμε πρότυπα PS. <sup>c</sup>Υπολογισμένο από το συνδυασμό των αποτελεσμάτων MO και SEC.

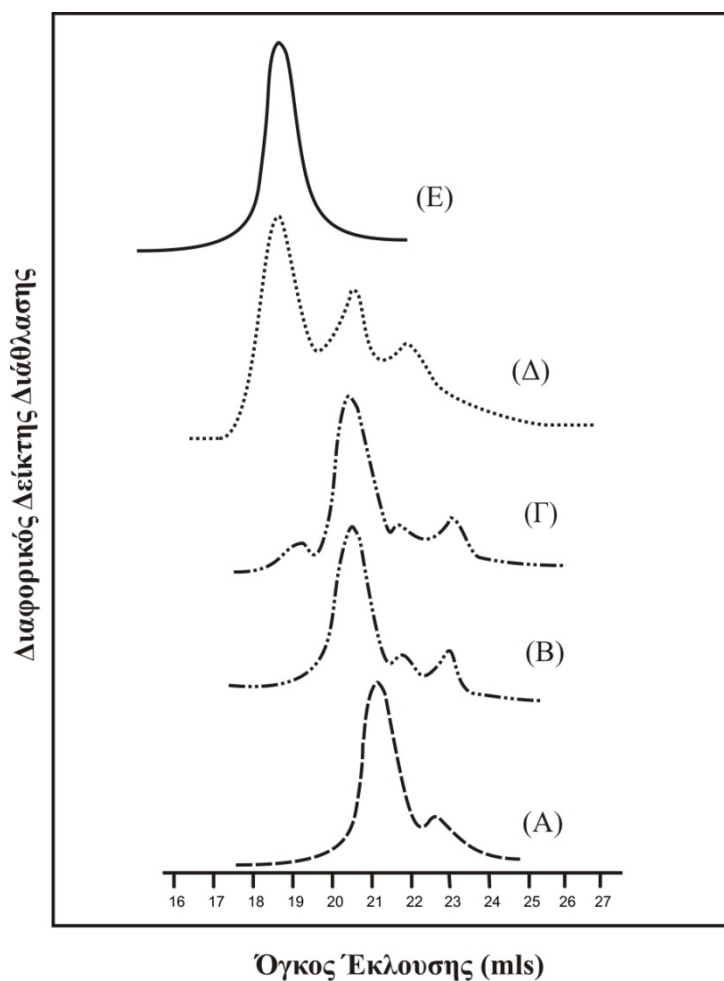
Στην περίπτωση του δείγματος αυτού δεν ήταν δυνατό να απομονωθεί ενεργός δενδρόνας του τύπου (PS)(PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>) διότι ήταν απαραίτητη η χρήση του σε περίσσεια (συγκέντρωση 2,1 φορές παραπάνω σε σχέση με την αντίστοιχη του CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>. Ήταν όμως δυνατή η απομόνωση αρκετής ποσότητας του δεύτερου δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS) για να γίνει μελέτη του και να συγκριθεί με το [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>. Από το μοριακό χαρακτηρισμό η %κ.β αναλογία που προκύπτει είναι: 64,7%κ.β.PS, 15,1%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 20,2%κ.β.PI<sub>3,4</sub> για το (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS), 52,4%κ.β.PS 22,4%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 25,2%κ.β.PI<sub>3,4</sub> για το [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>. Από τη φασματοσκοπία <sup>1</sup>H-NMR τα αποτελέσματα από τις ολοκληρώσεις των χημικών μετατοπίσεων όπως αυτές φαίνονται στο Σχήμα 4.12 προκύπτουν για την % κ.β. σύσταση τα ακόλουθα αποτελέσματα: 68%κ.β.PS, 15,9%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 16,1%κ.β.PI<sub>3,4</sub> για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS) όχι και πάλι ακριβή για τους λόγους που έχουν εξηγηθεί παραπάνω. Στην περίπτωση του [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub> % κ.β. αναλογία που προκύπτει για τα τρία είδη συστάδων είναι 36,3%κ.β.PS, 34,5%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 29,2%κ.β.PI<sub>3,4</sub>. Η αύξηση του ποσοστού του PB πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι οι συστάδες του PB βρίσκονται εξολοκλήρου στην εξωτερική γενεά είναι λιγότερο παρεμποδισμένες και συνεπώς εκτείνονται ευκολότερα μειώνοντας την αλληλοεπικάλυψη των χημικών μετατοπίσεων των μορίων τους.



**Σχήμα 4.12:** <sup>1</sup>H-NMR φάσματα των δείγματος A. αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS) και B. δενδρικού τριπολυμερούς δεύτερης γενεάς [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[ (PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>2</sub>]. Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις.

Αντίστοιχα για το δείγμα [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[ (PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>3</sub> τα χρωματογραφήματα από SEC δίνονται στο Σχήμα 4.13. Το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών A αντιστοιχεί στον ενεργό δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PS)(PI<sub>3,4</sub>)Li<sup>+</sup> και το B στον ενεργό δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS)Li<sup>+</sup>. Και στην περίπτωση της σύνθεσης των ενεργών δενδρόνων που χρησιμοποιήθηκαν για το [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[ (PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>3</sub> υπήρχαν παραπροϊόντα τα οποία όμως παρέμεναν ανενεργά και απομακρύνθηκαν κατά την κλασματοποίηση. Και εδώ η προσθήκη του ενεργού δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS)Li<sup>+</sup> ολοκληρώνεται όταν αρχίζει να αντικαθίσταται και δεύτερο άτομο Cl από το SiCl<sub>4</sub> (χρωματογράφημα Δ). Το χρωματογράφημα E αντιστοιχεί στο τελικό ακλασματωμένο προϊόν και είναι εμφανή τα παραπροϊόντα όπως οι δενδρόνες που δεν

αντέδρασαν και οι τερματισμένες ενεργές μακροαλυσίδες που είχαν χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεσή τους.



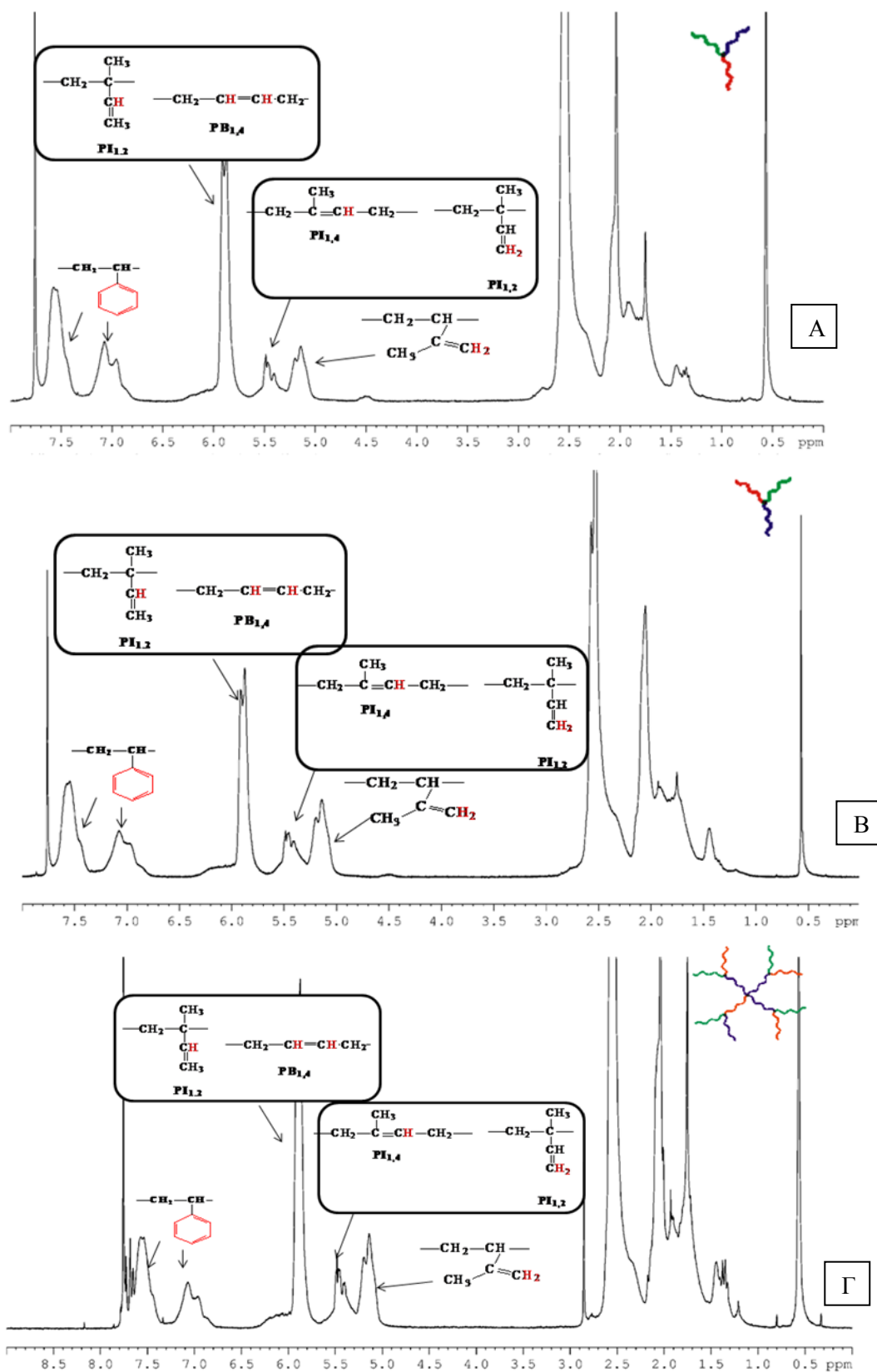
**Σχήμα 4.13:** Χρωματογραφήματα SEC της πορείας σύζευξης των ενεργών δενδρόνων στο τελικό  $[(PB)(PI)(PS)_2]-[(PS)(PB)(PI)_3]$ . Τα χρωματογραφήματα A και B απεικονίζουν τους ενεργούς δενδρόνες  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})Li^+$  και  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$ , αντίστοιχα. Το χρωματογράφημα Γ αντιστοιχεί στο τέλος της σύζευξης του  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)Li^+$  με το  $CH_3SiCl_3$  και τα Δ και Ε στο τελικό ακλασματοποιήτο προϊόν και το τελικό κλασματοποιημένο  $[(PB)(PI)(PS)_2]-[(PS)(PB)(PI)_3]$ , αντίστοιχα.

Οι κλάδοι στην περίπτωση της σύνθεσης αυτού του δείγματος είχαν απομονωθεί και έτσι ήταν δυνατός ο χαρακτηρισμός τους και με την τεχνική της φασματοσκοπία  $^1H-NMR$  για σύγκριση (Σχήμα 4.14). Τα μοριακά χαρακτηριστικά που προκύπτουν για το δείγμα αυτό συνοψίζονται στον Πίνακα 4.8.

**Πίνακας 4.8:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub>

	$\bar{M}_{nPS} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPB} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPI} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{ntotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{wttotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>	$I^b$
<b>(PB)(PI)(PS)</b>	40	13,3	14,5	67,8	71,2	1.05
<b>(PS)(PB)(PI)</b>	12,5	11,2	25	48,7	51,6	1.06
<b>SI<sub>3</sub>core-dendrimer</b>	77,5	46,9	89,5	213,9	228,8	1.07

Η %κ.β. αναλογία για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) είναι 58,3%κ.β. PS 19,2%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 22,3%κ.β. PI<sub>3,4</sub>, για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PB)(PI) είναι 24,2%κ.β. PS 21,7%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 54,1%κ.β. PI<sub>3,4</sub> και τέλος για το τελικό δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> είναι 36,2%κ.β. PS 21,9%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 41,9%κ.β. PI<sub>3,4</sub>, όπως προκύπτει από SEC και MO. Η %κ.β. αναλογία των που προκύπτει αναλύοντας το <sup>1</sup>H-NMR (Σχήμα 4.14) όπως έχει προαναφερθεί, για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PB)(PI) είναι 20% κ.β. PS 27% κ.β. PB<sub>1,4</sub> και 53% κ.β. PI. Για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) είναι 52,9% κ.β. PS 24,7% κ.β. PB<sub>1,4</sub> 22,3 %κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Για το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> η % κ.β. σύσταση που προκύπτει είναι 35,4%κ.β. PS 25 %κ.β. PB<sub>1,4</sub> και 39,6 %κ.β. PI. Στην περίπτωση του [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> και των αστεροειδών τριπολυμερών καθώς και τα αποτελέσματα από την τεχνική του <sup>1</sup>H-NMR είναι πολύ κοντά στις τιμές που προκύπτουν από το SEC και MO. Οι μικρές διαφοροποιήσεις οφείλονται στις προσεγγίσεις που γίνονται τόσο κατά την εξαγωγή των αποτελεσμάτων SEC καθώς και στην αλληλοεπικάλυψη κορυφών στο φάσμα <sup>1</sup>H-NMR.

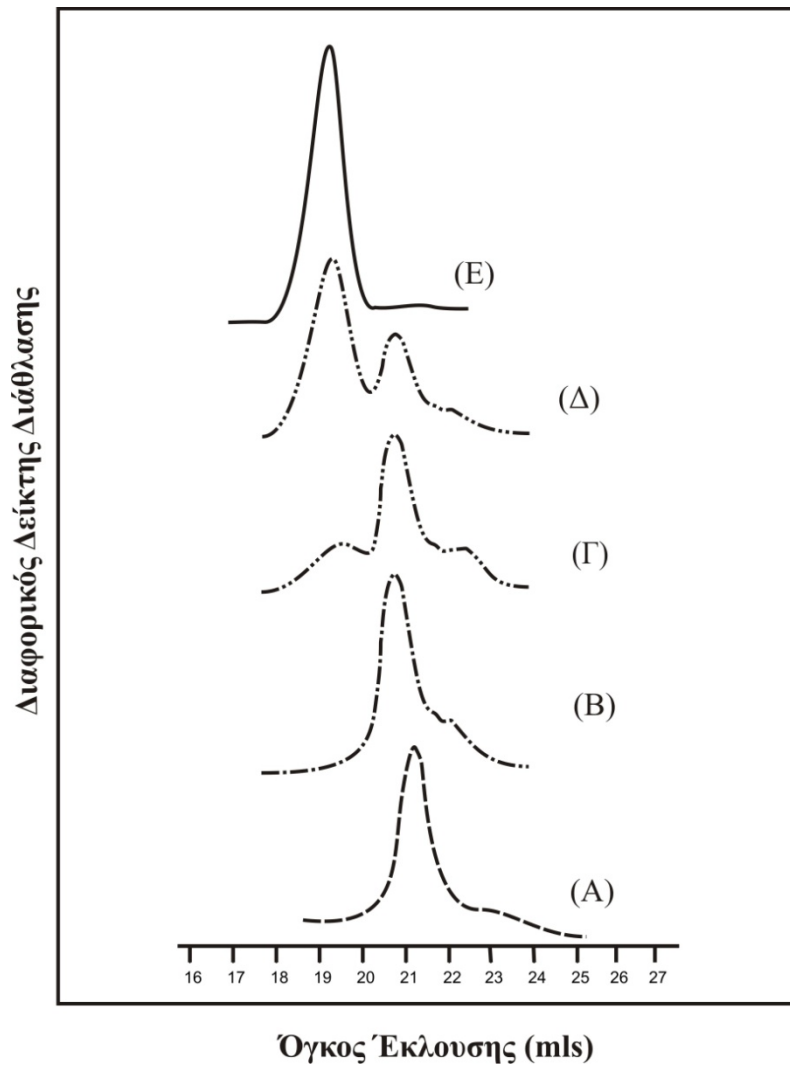


**Σχήμα 4.14:**  $^1\text{H-NMR}$  φάσματα των δειγμάτων *A.* αστεροειδούς τριπολυμερούς  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PI}_{3,4})(\text{PS})$ , *B.* αστεροειδούς τριπολυμερούς  $(\text{PB}_{1,4})(\text{PS})(\text{PI}_{3,4})$  και *Γ.* δενδριτικού τριπολυμερούς δεύτερης γενιάς  $[(\text{PB})(\text{PI})(\text{PS}_c)]-[(\text{PS})(\text{PB})(\text{PI}_c)]_3$ . Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις.



- **Ασύμμετρο Τριπολυμερές του τύπου [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-b-[(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)], (H-shaped terpolymer)**

Για το δείγμα [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-b-[(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)] τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών δίνονται στο Σχήμα 4.15. Το χρωματογράφημα αποκλεισμού μεγεθών Α αντιστοιχεί στον ενεργό δενδρόνα (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)Li<sup>+</sup> και το Β στον ενεργό δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS)<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>. Και στην περίπτωση της σύνθεσης των ενεργών δενδρόνων που χρησιμοποιήθηκαν για το [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-b-[(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)] υπήρχαν παραπροϊόντα που απομακρύνθηκαν κατά την κλασματοποίηση. Και εδώ η προσθήκη του ενεργού δενδρόνα (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS)Li<sup>+</sup> παύει όταν αρχίζει να αντικαθίσταται και δεύτερο Cl από το (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> χρωματογράφημα Δ. Το χρωματογραφήματα Ε αντιστοιχεί στο τελικό ακλασματοποίητο προϊόν και είναι εμφανή τα παραπροϊόντα όπως οι δενδρόνες που δεν αντέδρασαν και οι τερματισμένες ενεργές μακροαλυσίδες που είχαν χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία τους. Οι κλάδοι που χρησιμοποιήθηκαν στην σύνθεση είναι ο δενδρόνας (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>3,4</sub>)(PS) που αποτελεί το ¼ της δομής του [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>3</sub> και ο (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) που αποτελεί το ¼ της δομής του [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub> και ο χαρακτηρισμός τους με την τεχνική SEC, MO και με την τεχνική του <sup>1</sup>H-NMR έχει προηγηθεί. Γίνεται αναφορά στα χαρακτηριστικά τους και εδώ για να είναι ευκολότερη η σύγκρισή τους. Τα μοριακά χαρακτηριστικά που προκύπτουν για το δείγμα αυτό συνοψίζονται στον Πίνακα 4.9 και τα χρωματογραφήματα αποκλεισμού μεγεθών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.15.



**Σχήμα 4.15:** Χρωματογραφήματα SEC της πορείας σύζευξης των ενεργών δενδρόνων στο τελικό  $[(PB)(PI)(PS)_2]-[(PS)(PB)(PI)_2]_3$ . Τα χρωματογραφήματα A και B απεικονίζουν τους ενεργούς δενδρόνες  $(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})^-Li^+$  και  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)^-Li^+$ , αντίστοιχα. Το χρωματογράφημα Γ αντιστοιχεί στο τέλος της σύζευξης του  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)^-Li^+$  με το  $CH_3SiCl_3$  και τα Δ και Ε στο τελικό ακλασματοποιητό προϊόν και το τελικό κλασματοποιημένο  $[(PB)(PI)(PS)_2]-[(PS)(PB)(PI)_2]_3$ , αντίστοιχα.

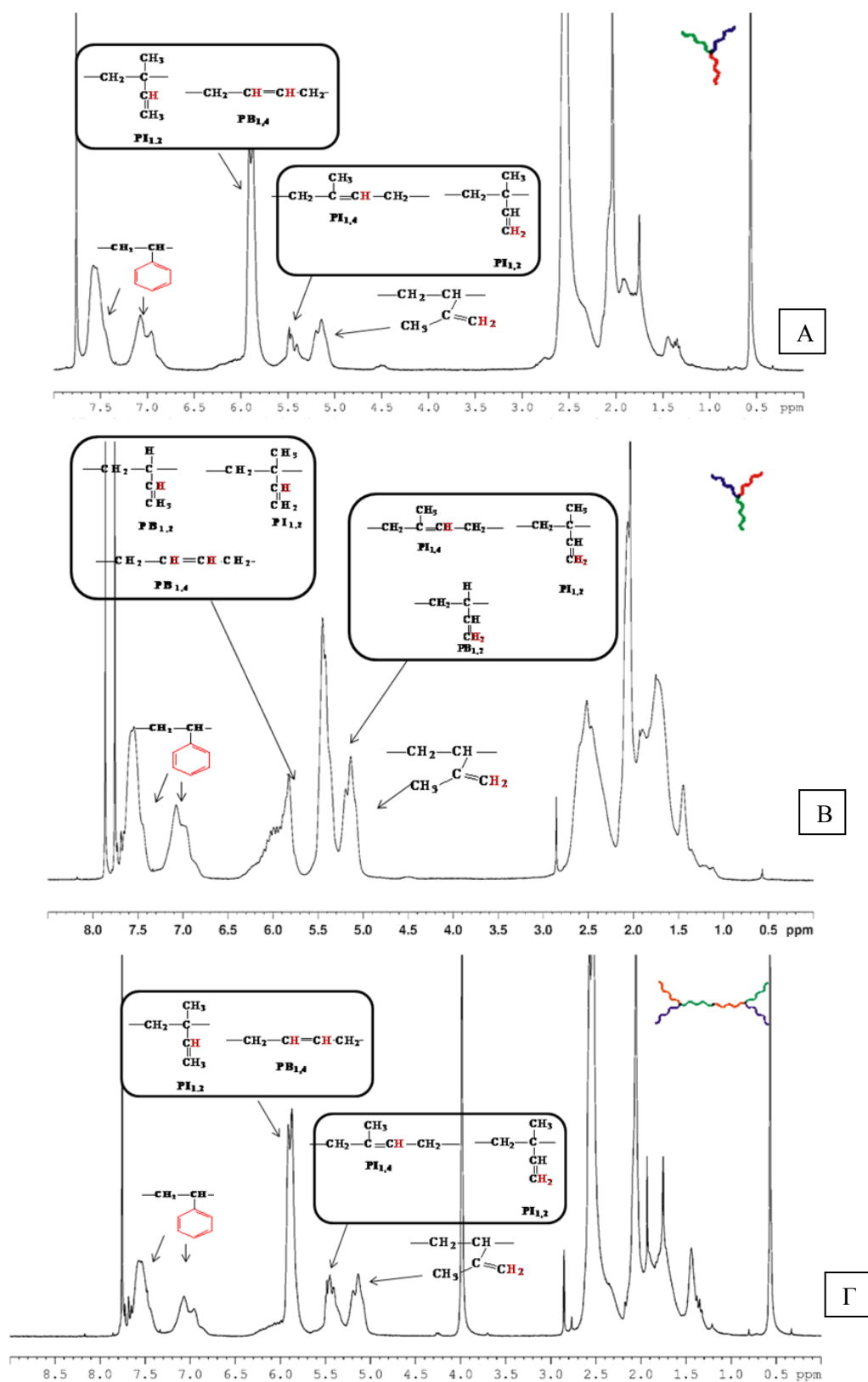
**Πίνακας 4.9:** Μοριακά Χαρακτηριστικά Δείγματος  $[(PB)(PI)(PS)_2]-b-[(PS)(PI)(PB)_2]$

	$\bar{M}_{nPS} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPB} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{nPI} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{ntotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$\bar{M}_{wtotal} \times 10^{-3}$ (g/mol) <sup>c</sup>	$I^b$
(PB)(PI)(PS)	40	13,3	14,5	67,8	71,2	1.05
(PS)(PI)(PB)	14,4	18	15,7	48,1	51,9	1.08
Τριπολυμερές σχήματος -H	54,4	31,3	30,2	115,9	125,1	1.08

Η %κ.β. αναλογία για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) είναι 58,3%κ.β. PS 19,2%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 22,3%κ.β. PI<sub>3,4</sub>, για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PI)(PB) είναι 30% κ.β. PS, 37,4% κ.β. PB και 32,6 %κ.β. PI<sub>3,4</sub> και για το ασύμμετρο σχήματος Η τριπολυμερές

$[(PB)(PI)(PS_c)]-b-[(PS)(PI)(PB_c)]$  είναι 46,9 %κ.β. PS 26,9 %κ.β.  $PB_{1,4}$  26,2 %κ.β.  $PI_{3,4}$  (Σχήμα 4.16).

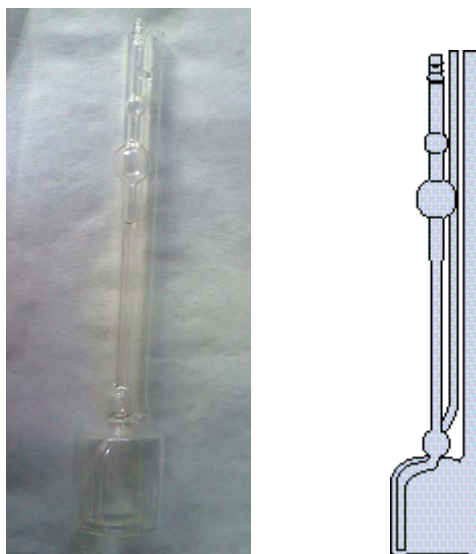
Από τα φάσματα που προέκυψαν με την τεχνική  $^1H-NMR$  (Σχήμα 4.17) οι αναλογίες των συστάδων για τα αστεροειδή τριπολυμερή είναι για το  $(PB)(PI)(PS)$ : 52,9% κ.β. PS 24,7% κ.β.  $PB_{1,4}$  22,3 %κ.β.  $PI_{3,4}$  και για το  $(PS)(PI_{3,4})(PB)$ : 37,5 %κ.β. PS, 30,8 %κ.β. PB και 31,7 %κ.β.  $PI_{3,4}$ . Ενώ για το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές σχήματος H οι αναλογίες που προκύπτουν είναι 47% κ.β. PS 25,8% κ.β.  $PB_{1,4}$  27,2 %κ.β.  $PI_{3,4}$ . Το μακρομόρια αυτού του τύπου είναι λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένο με αποτέλεσμα τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την τεχνική  $^1H-NMR$  να είναι σχεδόν ίδια με εκείνα των τεχνικών SEC και MO.



**Σχήμα 4.16:** <sup>1</sup>H-NMR φάσματα των δείγματος Α. αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB<sub>1,4</sub>)(PI<sub>1,2</sub>)(PS), αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI<sub>1,4</sub>)(PB<sub>1,2</sub>) και Γ. δενδρικού τριπολυμερούς δεύτερης γενιάς [(PB)(PI)(PS)]-b-[(PS)(PI)(PB)]. Σε κάθε φάσμα σημειώνονται οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι υπολογιζόμενες δονήσεις

## 4.2. Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας Αραιών Διαλυμάτων

Οι μετρήσεις ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων έγιναν σε ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde της εταιρίας Cannon – Fenske No 400 (Σχήμα 4.17) με διαλύτη τολουόλιο (που θεωρείται καλός διαλύτης και για τις τρεις συστάδες) και σε θερμοστατούμενο υδατλουτρό 30<sup>0</sup>C. Αρχικά υπολογίστηκε ο χρόνος ροής του διαλύτη και κατόπιν ετοιμαστήκαν διαλύματα των πολυμερών με συγκέντρωση περίπου 0,1g/dL σε 10ml διαλύτη (τολουόλιο)<sup>130-131</sup>. Η ακριβής συγκέντρωση κάθε νέου διαλύματος προκύπτει κατόπιν αραίωσης υπολογίζεται από τη διαφορά μάζας εισερχόμενου διαλύτη πριν και μετά την προσθήκη.



Σχήμα 4.17: Ιξωδόμετρο τύπου Ubbelohde Cannon-Fenske No 400.

Η μελέτη της συμπεριφοράς του ιξώδους πραγματοποιήθηκε για να συγκριθεί η μεταβολή του καθώς αυξάνει η πολυπλοκότητα του μακρομορίου. Τα ζεύγη των δειγμάτων που εξετάστηκαν είναι:

- (1) το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$  και το αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί το 1/3 της δομής  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ .
- (2) Το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_3$  και το αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί το 1/3 της δομής  $(PS)(PI_{3,4})(PB)$ .
- (3) Το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_4$  και το αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί το 1/4 της δομής  $(PS)(PI_{3,4})(PB)$ .
- (4) Το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS_c)]-[(PS)(PB_{1,4})(PI_{3,4c})]_2$  με τρεις δενδρόνες και το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS_c)]-[(PS)(PB_{1,4})(PI_{3,4c})]_3$  με τέσσερις δενδρόνες τα οποία διαφέρουν κατά έναν δενδρόνα.

Για τα δείγματα αυτά γίνεται το διάγραμμα του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln \eta_r/c$  συναρτήσεως της συγκέντρωσης, και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων (fit linear) προκύπτει η ευθεία

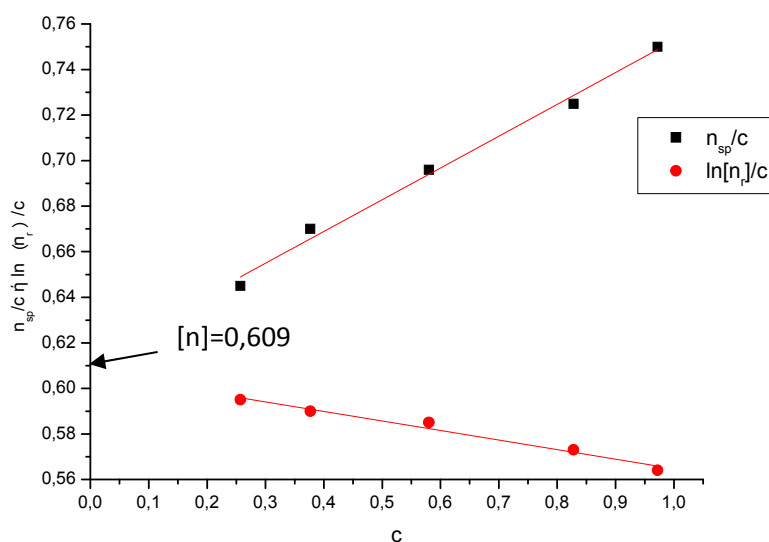
και για τις δύο σχέσεις (Huggins και Kraemer). Η κοινή τεταγμένη επί την αρχή των δύο ευθειών αποτελεί το εσωτερικό ιξώδες του πολυμερούς, και με βάση τις αντίστοιχες εξισώσεις που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος υπολογίζονται οι σταθερές Kraemer και Huggins και η γυροσκοπική ακτίνα των μακρομοριών.

(1) Για το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$  τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους  $30^{\circ}C$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.10.

**Πίνακας 4.10:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$

c (g/dL)	$n_r$	$n_{sp}$	$\ln(n_r)$	$n_{sp}/c$ (dL/g)	$\ln(n_r)/c$ (dL/g)
0,972	1,73	0,73	0,548	0,75	0,564
0,828	1,601	0,601	0,47	0,725	0,573
0,58	1,404	0,404	0,339	0,696	0,585
0,377	1,253	0,253	0,226	0,67	0,59
0,257	1,165	0,165	0,153	0,645	0,595

Το διάγραμμα  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.18. Η γραμμικότητα είναι 0,98 και για τις δύο σχέσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για  $c \rightarrow 0$  και είναι  $[\eta]=0,609$ dL/g.



**Σχήμα 4.18:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς  $[(PB)(PI_{3,4})(PS)]_3$  σε τολουόλιο στους  $30^{\circ}C$ .

Οι τιμές των σταθερών  $K_H$  και  $K_K$  προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων του κεφαλαίου 2.5.2 με εφαρμογή των εξισώσεων των δύο ευθειών που προκύπτουν πειραματικά:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,613 + 0,139c \end{array} \right. \text{ και } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,606 - 0,042c \end{array} \right.$$

από όπου προκύπτει  $K_H = 0,372$  και  $K_K = 0,114$ . Το άθροισμα  $K_K + K_H = 0,486$  που είναι πολύ κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του συστήματος σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>110</sup>.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του δείγματος προκύπτει από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\langle \bar{S}^2 \rangle^{3/2} = \frac{[\eta] M_w}{\Phi}$$

Όπου  $\Phi \sim 2,5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , και  $M_w$  το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος του δείγματος ίσο με 132.500g/mol. Από την επίλυση της σχέσης προκύπτει:

$$\langle \bar{S}^2 \rangle^{1/2} = 31,73 \text{ nm}$$

Για το αστεροειδές τριπολυμερές  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ , που αποτελεί το 1/3 της δομής του προαναφερόμενου δενδριτικού τριπολυμερούς, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από της μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 30°C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.11.

**Πίνακας 4.11:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ .

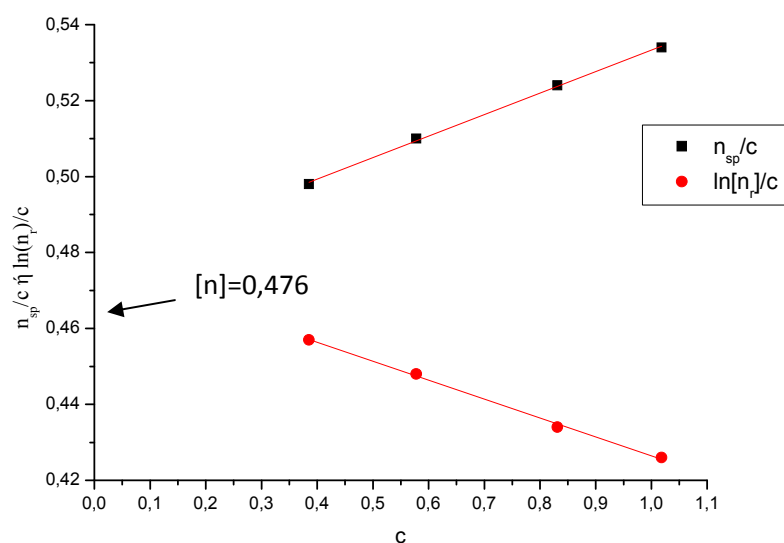
c (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\ln(\eta_r)$	$\eta_{sp}/c$ (dL/g)	$\ln(\eta_r)/c$ (dL/g)
1,018	1,544	0,544	0,434	0,534	0,426
0,831	1,435	0,435	0,361	0,524	0,434
0,578	1,295	0,295	0,259	0,51	0,448
0,385	1,192	0,192	0,176	0,498	0,457

Το διάγραμμα  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για  $c=0$  και είναι  $[\eta]=0,476 \text{ dL/g}$ .

Οι τιμές των σταθερών  $K_H$  και  $K_K$  προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,476 + 0,056c \end{array} \right. \text{ και } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,476 - 0,049c \end{array} \right.$$

από όπου προκύπτει  $K_H = 0,247$  και  $K_K = 0,217$ . Το άθροισμα  $K_K + K_H = 0,464$  που θεωρείται καλή τιμή για χρήση καλού διαλύτη.



**Σχήμα 4.19:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln\eta'/c$  ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB)(PI<sub>3,4</sub>)(PS) σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας σύμφωνα με τα προαναφερόμενα και για  $M_w$  το μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος για το αστεροειδές τριπολυμερές και ισούται με 44.200g/mol, με αποτέλεσμα να προκύπτει:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 20,28\text{nm}$$

Συνεπώς το δενδριτικό τριπολυμερές που φέρει σαν εσωτερική γενεά συστάδες πολυστυρενίου υιοθετεί διευθέτηση η οποία τείνει στο σχηματισμό σφαίρας. Λόγω του ότι το πολυστυρένιο αποτελεί ένα πολυμερές με λίγες δυνατότητες κίνησης των μακροαλυσίδων ο λόγος γυροσκοπικής ακτίνας (συνεπώς και του μεγέθους του μακρομορίου) του δενδριτικού τριπολυμερούς σε σχέση με του αστεροειδούς είναι περίπου 3/2 δηλαδή το δενδριτικό τριπολυμερές είναι περίπου 1.5 φορές μεγαλύτερο σε μέγεθος από ότι το αστεροειδές τριπολυμερές. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι οι αλυσίδες στον δένδρόνα έχουν την δυνατότητα να διευθετηθούν όσο πιο απομακρυσμένες μεταξύ τους, σε αντίθεση με το δενδριτικό τριπολυμερές όπου η εσωτερική γενεά είναι περιορισμένη τόσο λόγω του κεντρικού κομβικού σημείου όσο και λόγω των 3 περιφερειακών με αποτέλεσμα μικρότερες διαστάσεις.



(2) Για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub> τα αποτελέσματα που προέκυψαν από της μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.12.

**Πίνακας 4.12:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub>

c (g/dL)	η <sub>r</sub>	η <sub>sp</sub>	ln(η <sub>r</sub> )	η <sub>sp</sub> /c (dL/g)	ln(η <sub>r</sub> )/c (dL/g)
1,045	0,923	0,923	0,377	0,883	0,654
0,801	0,663	0,663	0,326	0,827	0,508
0,629	0,495	0,495	0,293	0,786	0,402
0,427	0,321	0,321	0,259	0,75	0,278
0,3	0,234	0,234	0,242	0,78	0,21

Το διάγραμμα η<sub>sp</sub>/c και ln[η<sub>r</sub>]/c σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.20. Η γραμμικότητα που προκύπτει είναι 0,99 και για τις δύο. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για c→0 και είναι [η]=0,66dL/g.

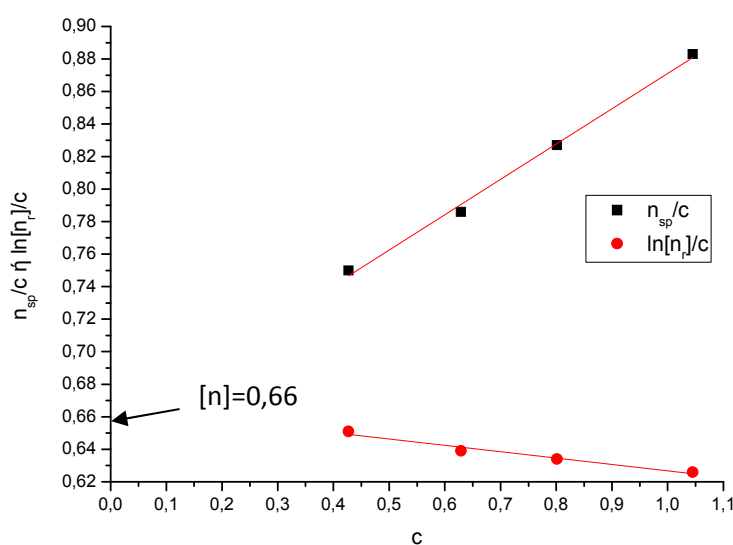
Οι τιμές των σταθερών K<sub>H</sub> και K<sub>K</sub> προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \end{cases} \text{ και } \begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,66 + 0,217c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,66 - 0,089c \end{cases}$$

από όπου προκύπτει K<sub>H</sub>= 0,497 και K<sub>K</sub>=0,089. Το άθροισμα K<sub>K</sub> + K<sub>H</sub>= 0,586 που διαφοροποιείται από την προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς, πιθανόν λόγω πειραματικού σφάλματος.

Η τιμή της γυροσκοπικής για M<sub>w</sub> = 118.800g/mol, προκύπτει:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 31,52\text{nm}$$



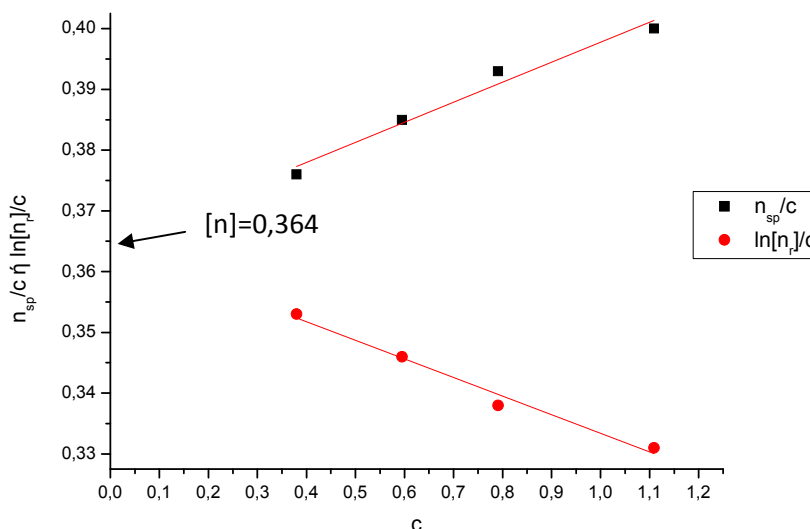
**Σχήμα 4.20:** Τυπική καμπύλη του η<sub>sp</sub>/c και lnη<sub>r</sub>/c ως προς τη συγκέντρωση του δενδριτικού τριπολυμερούς [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub> σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C.

Για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.13.

**Πίνακας 4.13:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB).

c (g/dL)	η <sub>r</sub>	η <sub>sp</sub>	ln(η <sub>r</sub> )	η <sub>sp</sub> /c (dL/g)	ln(η <sub>r</sub> )/c (dL/g)
1,109	1,444	0,444	0,367	0,4	0,367
0,791	1,311	0,311	0,271	0,393	0,271
0,595	1,229	0,229	0,206	0,385	0,206
0,38	1,143	0,143	0,134	0,376	0,134

Το διάγραμμα η<sub>sp</sub>/c και ln[η<sub>r</sub>]/c σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.21. Η γραμμικότητα είναι περίπου 0,97 και στις δύο περιπτώσεις και κρίνεται άκρως ικανοποιητική.



**Σχήμα 4.21:** Τυπική καμπύλη του η<sub>sp</sub>/c και lnη<sub>r</sub>/c ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C.

Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για c→0 και είναι [η]=0,364dL/g.

Οι τιμές των σταθερών K<sub>H</sub> και K<sub>K</sub> προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,365 + 0,033c \end{array} \right. \text{ και } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,364 - 0,031c \end{array} \right.$$

από όπου προκύπτει K<sub>H</sub>= 0,248 και K<sub>K</sub>=0,235. Το άθροισμα K<sub>K</sub> + K<sub>H</sub>= 0,482 κοντά στην προβλεπόμενη τιμή 0,5 η οποία προκύπτει για καλό διαλύτη του πολυμερούς.

Για συνολικό M<sub>w</sub>=39.600g/mol, η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας ισούται με:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 17,88\text{nm}$$

Προκύπτει λοιπόν ότι ο δενδρόνας που αποτελεί το 1/3 της δομής του δενδριτικού τριπολυμερούς [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub> είναι περίπου μισός σε διάσταση. Η εξήγηση της συμπεριφοράς αυτής είναι ότι και σε αυτή την περίπτωση το δενδριτικό τριπολυμερές τείνει στο σχήμα της σφαίρας. Αντίθετα με την περίπτωση του αντίστοιχου ζεύγους δειγμάτων (1) στην περίπτωση αυτή οι αλυσίδες που αποτελούν το εσωτερικό του πυρήνα του είναι πιο εύκαμπτες (και όχι καλά διαμορφωμένο) με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκαμπτο συνολικά το μακρομόριο και να καταλαμβάνει περισσότερο χώρο (διαφορά 2/1 έναντι 3/2 στην προηγούμενη περίπτωση).

(3) Για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub> τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.14.

**Πίνακας 4.14:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub>

c (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\ln(\eta_r)$	$\eta_{sp}/c$ (dL/g)	$\ln(\eta_r)/c$ (dL/g)
1,043	2,025	1,025	0,705	0,982	0,705
0,812	1,76	0,76	0,565	0,937	0,565
0,594	1,53	0,53	0,425	0,892	0,425
0,382	1,326	0,326	0,282	0,858	0,282
0,254	1,209	0,209	0,189	0,823	0,189

Το διάγραμμα  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.22. Η γραμμικότητα είναι 0,99 και για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για  $c \rightarrow 0$  και είναι  $[\eta]=0,774\text{dL/g}$ .

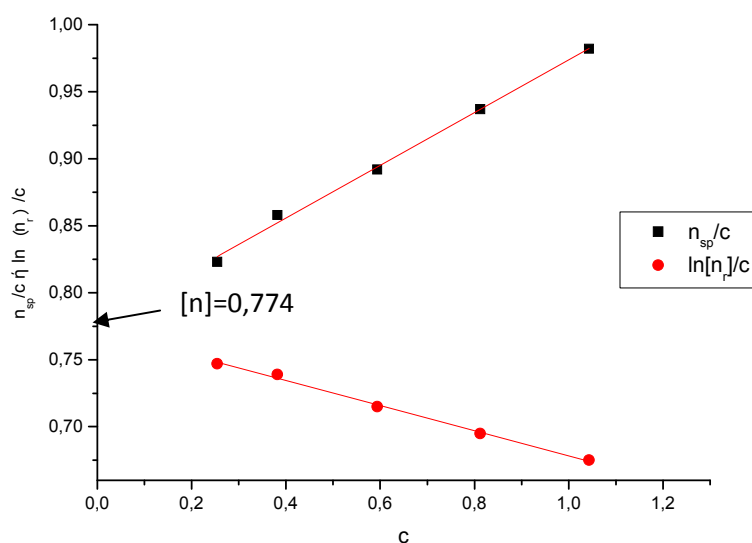
Οι τιμές των σταθερών  $K_H$  και  $K_K$  προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,777 + 0,192c \end{array} \right. \text{ και } \left\{ \begin{array}{l} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,772 - 0,093c \end{array} \right.$$

από όπου προκύπτει  $K_H=0,325$  και  $K_K=0,156$ . Το άθροισμα  $K_K + K_H=0,481$  παραπλήσια με την θεωρητικά αναμενόμενη για καλό διαλύτη πολυμερούς.

Εφόσον το συνολικό  $M_w$  του δενδριτικού τριπολυμερούς είναι 207.800g/mol, προκύπτει η γυροσκοπική ακτίνα:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 39,92\text{nm}$$



**Σχήμα 4.22:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln\eta_r/c$  ως προς τη συγκέντρωση του δενδριτικού τριπολυμερούς  $[(PS)(PI_{3,4})(PB)]_4$  σε τολουόλιο στους  $30^\circ C$ .

Για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους  $30^\circ C$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.15.

**Πίνακας 4.16:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)

c (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\ln(\eta_r)$	$\eta_{sp}/c$ (dL/g)	$\ln(\eta_r)/c$ (dL/g)
1,105	1,616	0,616	0,48	0,557	0,48
0,795	1,425	0,425	0,354	0,535	0,354
0,578	1,295	0,295	0,26	0,51	0,26
0,386	1,192	0,192	0,176	0,497	0,176

Το διάγραμμα  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.23. Και οι δύο εξισώσεις εμφανίζουν γραμμικότητα 0,99. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για  $c \rightarrow 0$  και είναι  $[\eta]=0,464 \text{ dL/g}$ .

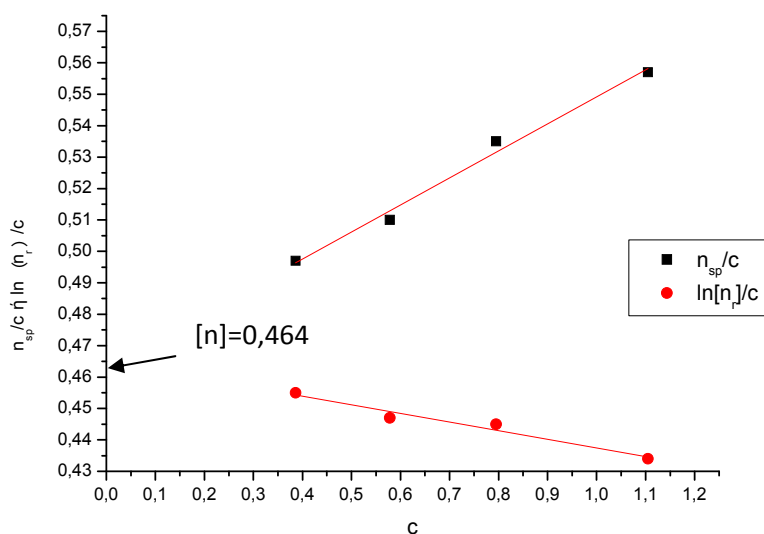
Οι τιμές των σταθερών  $K_H$  και  $K_K$  προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \end{cases} \text{ και } \begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,463 + 0,086c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,465 - 0,027c \end{cases}$$

από όπου προκύπτει  $K_H=0,401$  και  $K_K=0,125$ . Το άθροισμα  $K_K + K_H=0,526$ , που είναι σχετικά παραπλήσια με την αναμενόμενη για καλό διαλύτη (0,5)

Για  $M_w = 51.900 \text{ g/mol}$ , η γυροσκοπική ακτίνα προσδιορίζεται ίση με:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 21,21 \text{ nm}$$



**Σχήμα 4.23:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  ως προς τη συγκέντρωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB) σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C.

Η γυροσκοπική ακτίνα του δενδριτικού τριπολυμερούς με τέσσερις δενδρόνες είναι διπλάσια από την ακτίνα του αντίστοιχου δενδρόνα. Παρατηρείται με τον τρόπο αυτό καλύτερη διευθέτιση των συστάδων για το δενδριτικό τριπολυμερές στο “πακετάρισμά” του. Το δενδριτικό τριπολυμερές έχει τετραπλάσια ποσότητα πολυστυρενίου στην δομή του που θα το κάνει πολύ λιγότερο ευκίνητο με τρεις όμοιους σε σύσταση και πειραματικά μοριακά βάρη δενδρόνες. Το εσωτερικό ιξώδες του μορίου αυξάνεται σε σχέση με το δενδριτικό τριπολυμερές των τριών δενδρόνων. Τέλος το αστεροειδές τριπολυμερές που αποτελεί τον βασικό δενδρόνα του [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>4</sub> έχει μεγαλύτερο ιξώδες από το αντίστοιχο δενδριτικό τριπολυμερές που αποτελεί το [(PS)(PI<sub>3,4</sub>)(PB)]<sub>3</sub>, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε πολυστυρένιο στη δομή του.

(4) Για το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub> τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους 30<sup>0</sup>C συνοψίζονται στον Πίνακα 4.17.

**Πίνακας 4.17:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>

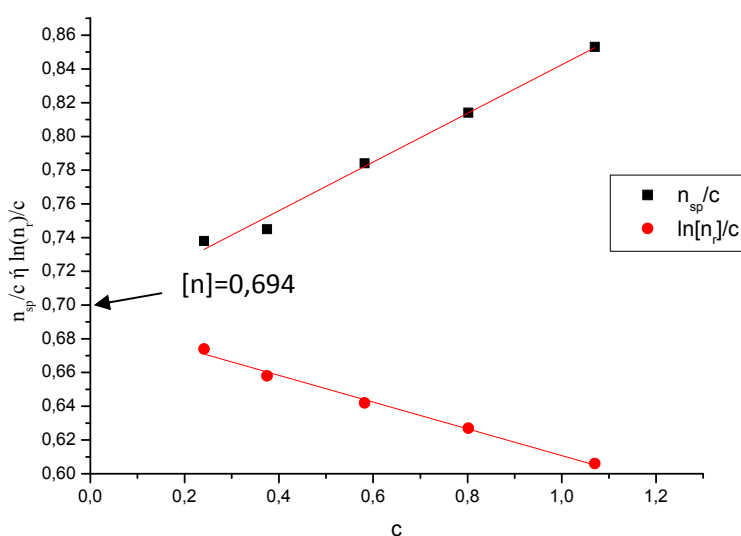
c (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\ln(\eta_r)$	$\eta_{sp}/c$ (dL/g)	$\ln(\eta_r)/c$ (dL/g)
1,07	1,913	0,913	0,853	0,648	0,606
0,802	1,653	0,653	0,814	0,503	0,627
0,582	1,454	0,454	0,784	0,377	0,642
0,375	1,28	0,28	0,745	0,247	0,658
0,241	1,178	0,178	0,738	0,163	0,674

Το διάγραμμα  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln[\eta_r]/c$  σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.24. Η γραμμικότητα είναι 0,99 για τις δύο εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για  $c \rightarrow 0$  και είναι  $[\eta]=0,694\text{dL/g}$ .

Οι τιμές των σταθερών  $K_H$  και  $K_K$  προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,698 + 0,144c \end{cases} \text{ και } \begin{cases} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,69 - 0,079c \end{cases}$$

από όπου προκύπτει  $K_H=0,295$  και  $K_K=0,166$ . Το άθροισμα  $K_K + K_H=0,461$  τιμή κοντά στη θεωρητική ( $=0,5$  για πολυμερές σε καλό διαλύτη).



**Σχήμα 4.24:** Τυπική καμπύλη του  $\eta_{sp}/c$  και  $\ln\eta_r/c$  ως προς τη συγκέντρωση του δένδριτικού τριπολυμερούς  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  σε τολουόλιο στους  $30^\circ\text{C}$ .

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας για  $M_w = 151.100\text{g/mol}$ , προκύπτει:

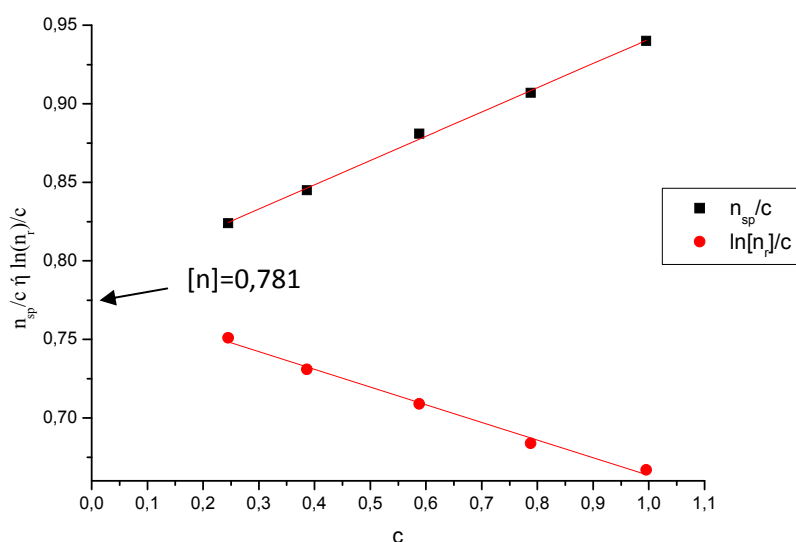
$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 34,62\text{nm}$$

Για το ασύμμετρο δένδριτικό τριπολυμερές  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις ιξωδομετρίας σε τολουόλιο στους  $30^\circ\text{C}$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.18.

**Πίνακας 4.18:** Αποτελέσματα μετρήσεων ιξωδομετρίας για το δείγμα [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[ (PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub>

c (g/dL)	η <sub>r</sub>	η <sub>sp</sub>	ln(η <sub>r</sub> )	η <sub>sp</sub> /c (dL/g)	ln(η <sub>r</sub> )/c (dL/g)
0,995	1,943	0,943	0,664	0,943	0,664
0,788	1,715	0,715	0,539	0,715	0,539
0,588	1,518	0,518	0,417	0,518	0,417
0,386	1,326	0,326	0,282	0,326	0,282
0,245	1,202	0,202	0,184	0,202	0,184

Το διάγραμμα η<sub>sp</sub>/c και ln[η<sub>r</sub>]/c σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.25. Η γραμμικότητα είναι 0,98 για τις εξισώσεις. Οι ευθείες συγκλίνουν στην τιμή του εσωτερικού ιξώδους για c→0 και είναι [η]=0,781dL/g.



**Σχήμα 4.25:** Τυπική καμπύλη του η<sub>sp</sub>/c και lnη<sub>r</sub>/c ως προς τη συγκέντρωση του δενδριτικού τριπολυμερούς [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[ (PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> σε τολουόλιο στους 30 °C.

Οι τιμές των σταθερών K<sub>H</sub> και K<sub>K</sub> προκύπτουν από τη λύση του συστήματος εξισώσεων:

$$\begin{cases} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 c \\ \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,786 + 0,155c \end{cases} \text{ και } \begin{cases} \frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + K_K [\eta]^2 c \\ \frac{\ln \eta_r}{c} = 0,776 - 0,113c \end{cases}$$

από όπου προκύπτει K<sub>H</sub>= 0,251 και K<sub>K</sub>=0,182. Το άθροισμα K<sub>K</sub> + K<sub>H</sub>= 0,433 τιμή που αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική και για καλό διαλύτη (0,5). Η απόκλιση μπορεί να αποδοθεί σε πειραματικό σφάλμα.

Η τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας του για M<sub>w</sub>= 228.800g/mol, προκύπτει:

$$\langle S^2 \rangle^{1/2} = 41,35 \text{ nm}$$

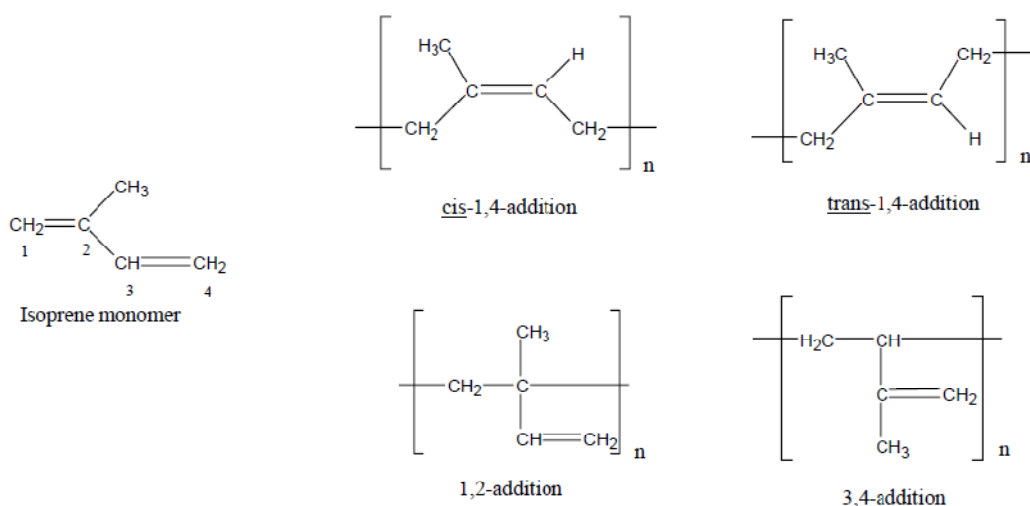
Παρόλο που τα δύο δείγματα διαφέρουν σημαντικά ως προς το μοριακό βάρος κατά βάρος μπορούν να εξαχθούν κάποια πρώιμα συμπεράσματα. Επιβεβαιώνεται όπως και στην

περίπτωση των συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών πως με την αύξηση ενός δενδρόνα, στο μακρομόριο αυξάνεται το εσωτερικό ιξώδες όμως μεγαλύτερο και σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η αύξηση του μοριακού βάρους της καλά διαμορφωμένης αλυσίδας του πολυστυρενίου. Το ποσοστό του πολυστυρενίου στην περίπτωση του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  είναι περίπου 40% έναντι 54% της περιεκτικότητας σε PS του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$ , όμως η στερεοχημική παρεμπόδιση λόγω του μεγαλύτερου αριθμού μακροαλυσίδων στην περίπτωση του  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  είναι ο λόγος που παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά στη γυροσκοπική ακτίνα. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι στα ασύμμετρα πολυμερή και η διευθέτηση των μακροαλυσίδων του PS σε σχέση με τα συμμετρικά δενδριτικά τριπολυμερή αφού το PS δεν βρίσκεται μόνο στην εσωτερική γενεά αλλά και στην εξωτερική.



### 4.3. Αποτελέσματα Θερμικής Ανάλυσης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) αποτελεί και μέτρο της ευκαμψίας ενός πολυμερούς. Πολυμερή με εύκαμπτες αλυσίδες εμφανίζουν χαμηλή τιμή  $T_g$ , ενώ εκείνα με άκαμπτες αλυσίδες υψηλή. Η ευκαμψία εμφανίζεται όταν αλυσίδες αποτελούνται από αλληλουχία δεσμών που μπορούν να περιστρέφονται σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα πολυμερή με δεσμούς  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $\text{SiOSi}-$ , να έχουν αρκετά χαμηλό  $T_g$ . Η παρουσία ενός ή περισσότερων ογκωδών υποκαταστατών εμποδίζει την περιστροφή με αποτέλεσμα την αύξηση του  $T_g$ . Συγκεκριμένα στην περίπτωση των πολυδιενίων η επιπλέον προσθήκη μίας μεθυλομάδας οδηγεί σε αύξηση του  $T_g$ , με αποτέλεσμα ενώ το πολυβουταδιένιο με 88% 1,4-μικροδομή να έχει  $T_g \approx -90^\circ\text{C}$ , το πολυισοπρένιο με 92% 1,4-μικροδομή παρουσιάζει  $T_g \approx -67^\circ\text{C}$ . Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει καθώς και το είδος της μικροδομής του διενίου και του ποσοστού με το οποίο συμμετέχει στην μακρομοριακή αλυσίδα. Η αλλαγή της μικροδομής και η μεταβολή της ευκαμψίας παρουσιάζει σημαντική εξάρτηση από την διαφοροποίηση της στεreoχημείας της αλυσίδας. Συγκεκριμένα το πολυ(ισοπρένιο) μικροδομής 1,4 σε ποσοστό 100% έχει  $T_g \approx -70^\circ\text{C}$  σε αντίθεση με το πολυ(ισοπρένιο) 3,4 που σχετίζεται στα πλαίσια της παρούσης εργασίας (~55-60%  $\text{PI}_{3,4}$ ) για το οποίο έχει βρεθεί  $T_g \approx -30^\circ\text{C}$ <sup>130</sup>. Η διαφοροποίηση αυτή προκύπτει λόγω της διακλάδωσης  $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  που η οποία κάνει την αλυσίδα περισσότερο χημικά παρεμποδισμένη σε σχέση με την γραμμική αλυσίδα του πολυ(ισοπρενίου) 1,4 (Σχήμα 4.26).



**Σχήμα 4.26:** Μονομέρες ισοπρενίου και οι τύποι των μικροδομών που προκύπτουν κατά τον πολυμερισμό του.

Στην περίπτωση του πολυ(βουταδιενίου) μικροδομής 1,4 η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης είναι ίση με  $-103^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία τήξης  $-55^\circ\text{C}$ ), θερμοκρασία που μεταβάλλεται αισθητά εξετάζοντας από τη γραμμική στην διακλαδισμένη αλυσίδα του πολυ(βουταδιενίου)

μικροδομής 1,2,  $T_g \approx 20^\circ\text{C}$  (θερμοκρασία τήξης έως και  $5^\circ\text{C}$ )<sup>132-135</sup>. Συγκεκριμένα για την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PB από τους Bahary και συνεργάτες προέκυψε η ακόλουθη σχέση 3 μετά από μακροχρόνια παρατήρηση ανάλογα με τις δομικές μονάδες του συμμετέχουν στην αλυσίδα του πολυβουταδιενίου.

$$T_g = 91V - 106 \quad (3)$$

όπου V ο αριθμός των δομικών μονάδων PB 1,2 που συμμετέχουν στην μακρομοριακή αλυσίδα PB-1,2. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι η αύξηση της κατανομής της καμπύλης υαλώδους μεταπτώσεως σχετίζεται με τους χρόνους χαλάρωσης του 1,2 πολυ(βουταδιενίου). Η διαφοροποίηση αυτή έρχεται διότι το 1,2 πολυ(βουταδιένιο) μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα συμπολυμερές πέντε διαφορετικών δομικών μονάδων διαφορετικής τακτικότητας ως προς τη γεωμετρική ισομέρεια -1,4 και -1,2.

Για πολυμερή με μεγάλα μοριακά βάρη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζεται σχεδόν ανεξάρτητη του μοριακού βάρους, αλλά καθώς το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας μειώνεται παρατηρείται και μείωση στο  $T_g$ . Η σχέση που συνδέει το μέσο κατ' αριθμό μοριακό βάρος με το  $T_g$  δίνεται από τη σχέση Fox-Frory:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (4)$$

όπου  $T_{g\infty}$  η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για πολυμερές απείρου μοριακού βάρους,  $K$  σταθερά και  $\overline{M}_n$  το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό. Η τιμή της σταθερά  $K$  εκφράζει το μέγεθος της ακαμψίας ενός πολυμερούς. Επομένως πολυμερή με άκαμπτη κεντρική αλυσίδα όπως το πολυακρυλονιτρίλιο και το πολυκυκλοεξαδιένιο έχουν μεγάλες τιμές της σταθεράς  $K$ , με αποτέλεσμα η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης να εξαρτάται ισχυρά από το μοριακό τους βάρος. Αντίθετα στην περίπτωση των πολυδιενίων, που εξετάζονται στην εργασία αυτή, η μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης δεν επηρεάζεται ισχυρά από το μοριακό βάρος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε συμπολυμερή κατά συστάδες που εμφανίζουν διαχωρισμό μικροφάσεων, το  $T_g$  οδηγεί σε σημαντικές πληροφορίες για τον ικανοποιητικό μικροφασικό διαχωρισμό. Έτσι λοιπόν, αν οι συστάδες των δύο συστατικών είναι καλά διαχωρισμένες εμφανίζονται δύο σημεία υαλώδους μετάπτωσης, τα οποία είναι λίγο μετατοπισμένα σε σύγκριση με εκείνα των αντίστοιχων ομοπολυμερών, ανάλογα με την διαχωριστική ικανότητά τους. Στην περίπτωση που το σύστημα εμφανίζει ασθενή ή ενδιάμεσο διαχωρισμό, παρατηρούνται τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης (δύο που προσεγγίζουν τις τιμές των ομοπολυμερών και μία τιμή ενδιάμεση λόγω αναμιξιμότητας των συστατικών), ενώ σε συμπολυμερή με πλήρως αναμίξιμα τμήματα εμφανίζεται μόνο ένα  $T_g$ . Στην τελευταία περίπτωση οι δομικές μονάδες παρουσιάζουν μικρό συντελεστή αλληλεπιδράσεων, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης δίνεται από την εξίσωση Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

όπου  $T_g$  η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του συμπολυμερούς,  $T_{g1}$  και  $T_{g2}$  οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των ομοπολυμερών 1 και 2 αντίστοιχα, ενώ  $w_1$  και  $w_2$  οι επί τις εκατό κατά βάρος περιεκτικότητες των συστατικών 1 και 2 αντίστοιχα.

Επομένως από τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συμπολυμερών μπορεί να γίνει μια πρώτη εκτίμηση του μικροφασικού διαχωρισμού τους. Τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα παρουσιάζονται αναλυτικά παρακάτω.

Μαζί με τα αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα θερμοβαρυτομετρικής ανάλυσης. Η θερμοβαρυτομετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis ή TGA) είναι ένας τύπος εξέτασης δειγμάτων που καθορίζει τη μεταβολή του βάρους μ την αλλαγή της θερμοκρασίας. Η ανάλυση εξαρτάται από την ακρίβεια μέτρησης τριών παραμέτρων: το βάρος, τη θερμοκρασία και την μεταβολή της θερμοκρασίας. Παρόλο που οι καμπύλες απώλειας μάζας μπορεί να θεωρηθούν όμοιες χρειάζεται προεργασία πριν αυτές μελετηθούν. Η παράγωγος της απώλειας θερμοκρασίας είναι ο πιο εύκολος τρόπος να διακρίνει κανείς σε ποιά θερμοκρασία είναι περισσότερο έντονη η απώλεια βάρους, ένδειξη σημαντικής αλλαγής στη χημική σύσταση και την συμπεριφορά κατά την αποικοδόμηση του δείγματος. Στην περίπτωση των πολυμερών η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για να προσδιοριστούν η θερμοκρασία αποικοδόμησης, το ποσοστό υγρασίας που εγκλωβίζεται σε ένα δείγμα και το ποσοστό των οργανικών και ανόργανων συστατικών.

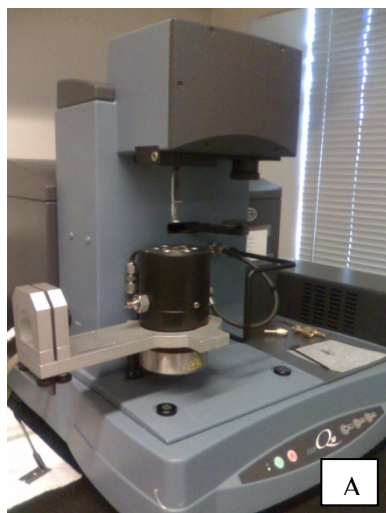
Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC τα δείγματα εμφανίζουν τόσα  $T_g$  όσα είναι και οι συστάδες των πολυμερών. Τα  $T_g$  εμφανίζονται ελαφρά μετατοπισμένα και σε κάποιες περιπτώσεις δείχνουν και μερική ανάμειξη των συστατικών αποτέλεσμα αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψη η πολυπλοκότητα της δομής, και επιβεβαιώνουν και την ύπαρξη διαφορετικών μικροδομών όπως έχει πιστοποιηθεί και αναφερθεί ήδη παραπάνω από τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας  $^1\text{H-NMR}$ .

Για τις μετρήσεις DSC χρησιμοποιήθηκε οργανολογία της εταιρίας TA Instruments μοντέλο DSC Q1000 (Σχήμα 4.27). Το όργανο αυτό είναι σχεδιασμένο να μετρά την απορρόφηση ενέργειας των εξεταζόμενων δειγμάτων καθώς αυτά υπόκεινται σε μεταπτώσεις. Το δείγμα θερμαίνεται, η ενέργεια απορροφάται, και οι κορυφές στα προκύπτοντα φάσματα αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις φάσεων των συστάδων. Οι μετρήσεις έγιναν σε όλα τα δείγματα από τους  $-100^\circ\text{C}$  έως τους  $120^\circ\text{C}$  για δύο κύκλους θέρμανσης ψύξης με βήμα  $10^\circ\text{C}$ . Η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε από κάθε δείγμα ήταν  $\sim 5\text{mg}$ , σε δειγματοφορείς (ή καψίδια) αλουμινίου.



**Σχήμα 4.27:** Οργανολογία DSC που χρησιμοποιήθηκε της εταιρίας TA Instruments μοντέλο DSC Q1000. Με δυνατότητα μετρήσεων χαμηλών θερμοκρασιών ( $-100^{\circ}\text{C}$ ) μέσω κεντρικής παροχής αερίου αζώτου σε χαμηλή πίεση.

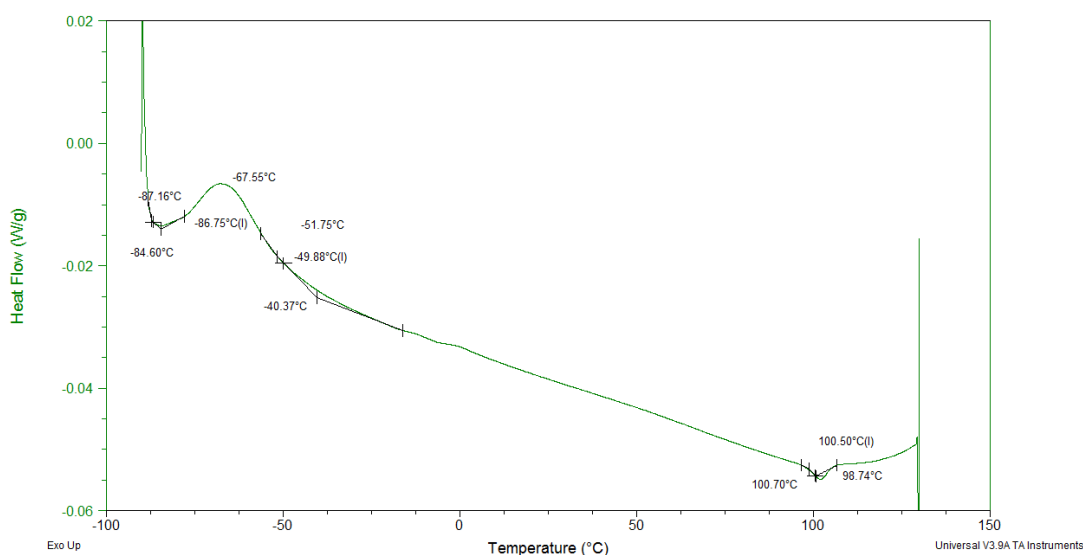
Οι μετρήσεις TGA έγιναν χρησιμοποιώντας οργανολογία της εταιρείας TA Instruments TGA Q50 (Σχήμα 4.28). Πρόκειται για ένα εύχρηστο όργανο το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πληθώρα υλικών. Έχει τη δυνατότητα μέτρησης απώλειας μάζας έως τους  $1000^{\circ}\text{C}$  χρησιμοποιώντας δείγματα μάζας μέχρι και 1000mg με ευαισθησία 0.1  $\mu\text{g}$  και ακρίβεια ζύγισης έως:  $\pm 0.1\%$ . Τέλος έχει τη δυνατότητα αλλαγής του αερίου της κλιβάνου από ατμοσφαιρικό αέρα σε He. Οι μετρήσεις έγιναν για εύρος θερμοκρασιών  $50^{\circ}\text{C}$  έως  $600^{\circ}\text{C}$  με βήμα  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .



**Σχήμα 4.28:** (A) Οργανολογία TGA που χρησιμοποιήθηκε της εταιρίας TA Instruments μοντέλο TGA Q50. (B) Δειγματοφορέας Pt κατά την ώρα της βαθμονόμησης του οργάνου.

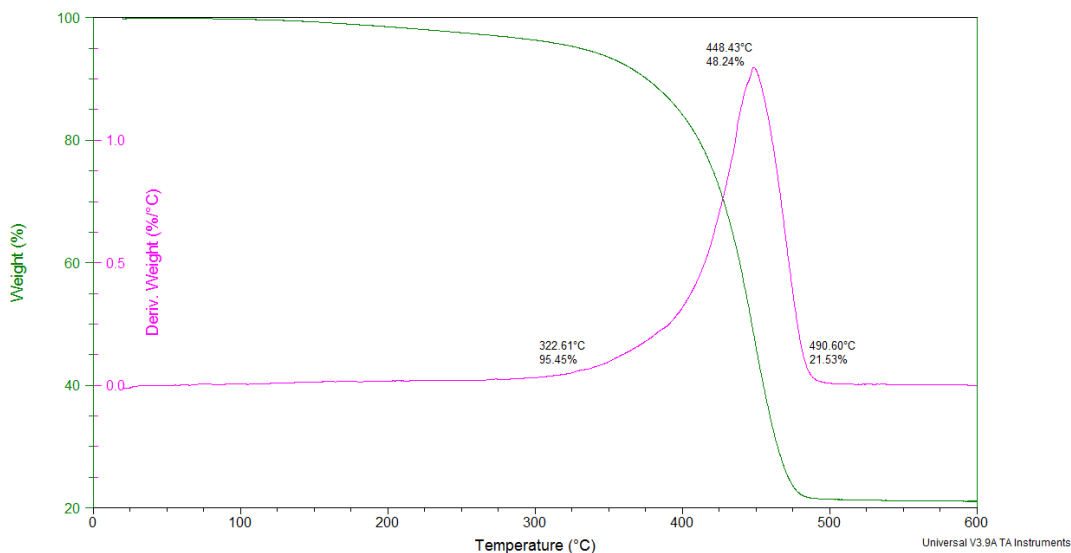
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το λογισμικό TA Instruments Universal Analysis 2000.

Συγκεκριμένα το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub> του οποίου το διάγραμμα DSC παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.29, εμφανίζει ένα πρώτο σημείο υαλώδους μετάπτωσης στους -86,5<sup>0</sup>C το οποίο αποδίδεται στη συστάδα του πολυ(βουταδιενίου) και ένα δεύτερο στους -40,37<sup>0</sup>C που αποδίδεται στη συστάδα του πολυ(ισοπρενίου). Τα σημεία υαλώδους μετάπτωσης εμφανίζονται μετατοπισμένα διότι κατά τον πολυμερισμό είναι σχηματίζονται και μικροδομές των διενίων πέρα από τις επιθυμητές (περίπου 6-8% ποσοστό PB μικροδομής 1,2 και περίπου 25% ποσοστό PI μικροδομής 1,4.) οι οποίες αλλάζουν την θερμοκρασία που αναμενόταν για τις πολυδιενικές συστάδες με 100% συγκεκριμένης μικροδομής. Το τρίτο σημείο υαλώδους μετάπτωσης προκύπτει για την θερμοκρασία 100,5<sup>0</sup>C που αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάπτωση του πολυστυρενίου. Τέλος η εξώθερμη μεταβολή που προκύπτει στους -67,55<sup>0</sup>C αντιστοιχεί στην κρυστάλλωση του 1,4 PB του οποίου ευρύνεται η κορυφή εξαιτίας της παραπλήσιας ύπαρξης υαλώδων μεταπτώσεων.



**Σχήμα 4.29:** Διάγραμμα DSC του δείγματος [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub>.

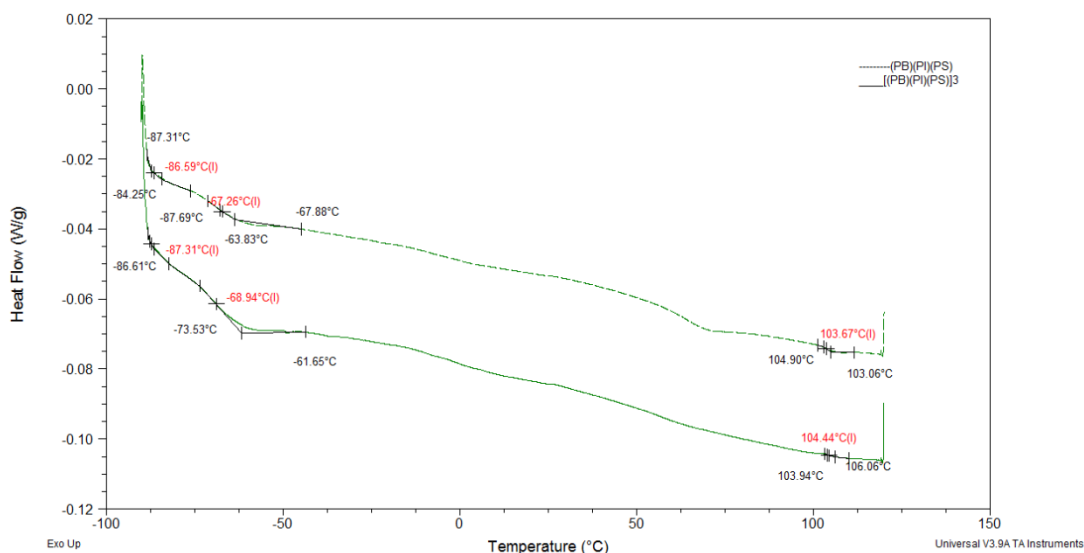
Η θερμοβαρνομετρική ανάλυση του δείγματος αυτού παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.30. Από την διαφόρηση της απώλειας μάζας προκύπτουν οι σημαντικότερες πληροφορίες. Πρόκειται για ένα δείγμα που αποικοδομείται ομογενώς χωρίς απότομη μεταβολή μάζας. Η αποικοδόμηση ξεκινά στους 300<sup>0</sup>C και μέχρι τους 322<sup>0</sup>C έχει παρατηρηθεί ~5% μεταβολή της μάζας. Μεγάλη μεταβολή παρουσιάζεται μέχρι τους 448<sup>0</sup>C όπου έχει μεταβληθεί η μάζα κατά 50% περίπου από όπου και παρατηρείται εντονότερος ρυθμός αποικοδόμησης για να ολοκληρωθεί σχεδόν πλήρης στους 600<sup>0</sup>C.



**Σχήμα 4.30:** Διάγραμμα TGA του δείγματος [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub>.

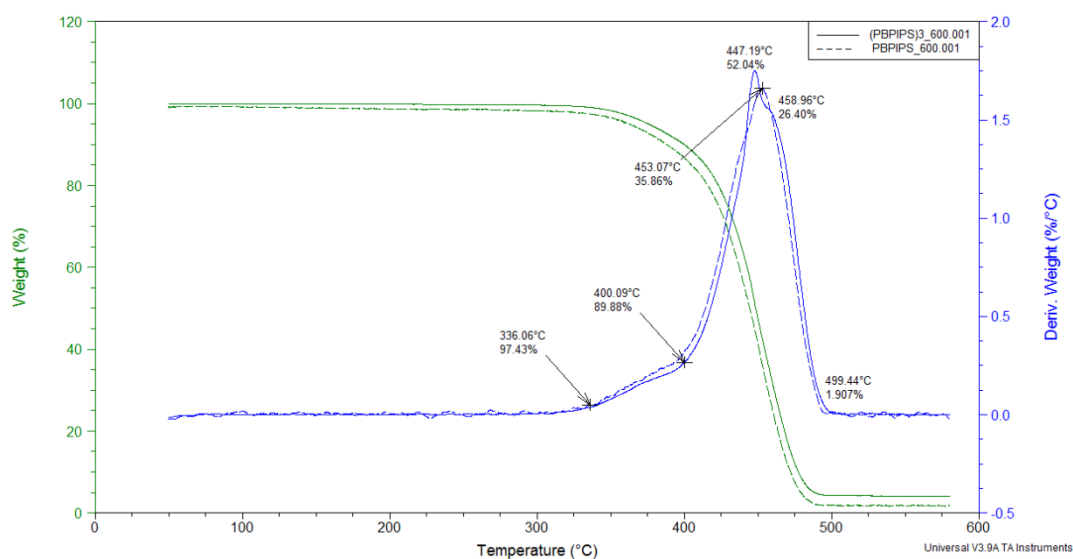
Από τη αναπαράσταση της απώλειας μάζας φαίνεται πως παραμένει το 20% της μάζας που όμως δεν ισχύει διότι από την κλίση φαίνεται πως η μάζα έχει καταναλωθεί. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται και από το γεγονός ότι η παράγωγος της απώλειας μάζας προσεγγίζει το 0%. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στην κακή βαθμονόμηση του θερμοζυγού και αδυναμία επανάληψης των πειραμάτων στο όργανο αυτό εξαιτίας σοβαρού προβλήματος του λογισμικού.

Το δείγμα του τύπου [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> επέδειξε διαφορετική συμπεριφορά τόσο στις μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Σχήμα 4.31) όσο και στις μετρήσεις θερμοβαρνομετρικής ανάλυσης (Σχήμα 4.32). Και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζονται σε παράθεση τα αποτελέσματα του αστεροειδούς τριπολυμερούς (διακεκομμένη γραμμή) και του δενδριτικού τριπολυμερούς (απλή γραμμή). Από το διάγραμμα DSC προκύπτουν και για τα δύο δείγματα τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης. Η διαφορά που προκύπτει και για τα τρία σημεία είναι της τάξης του ενός περίπου βαθμού, οπότε η τεχνική αυτή δεν επηρεάζεται σε αυτή την περίπτωση από την πολυπλοκότητα της δομής του δείγματος. Το T<sub>g</sub> που προκύπτει στους -87<sup>0</sup>C αντιστοιχεί στην μακροαλυσίδα του πολυ(βουταδιενίου) και εμφανίζεται και εδώ λίγο διαφορετικό λόγω της ύπαρξης της μικροδομής 1,2. Το T<sub>g</sub> που προκύπτει στους -68<sup>0</sup>C αντιστοιχεί στο πολυ(ισοπρένιο) με αυξημένο ποσοστό μικροδομής 3,4 και τέλος το T<sub>g</sub> στους 104<sup>0</sup>C αντιστοιχεί στη συστάδα του πολυστυρενίου. Η ενδόθερμη μεταβολή που προέκυψε στους ~70<sup>0</sup>C και στις δύο περιπτώσεις οφείλεται πιθανότατα σε μερική ανάμειξη όλων των συστατικών.



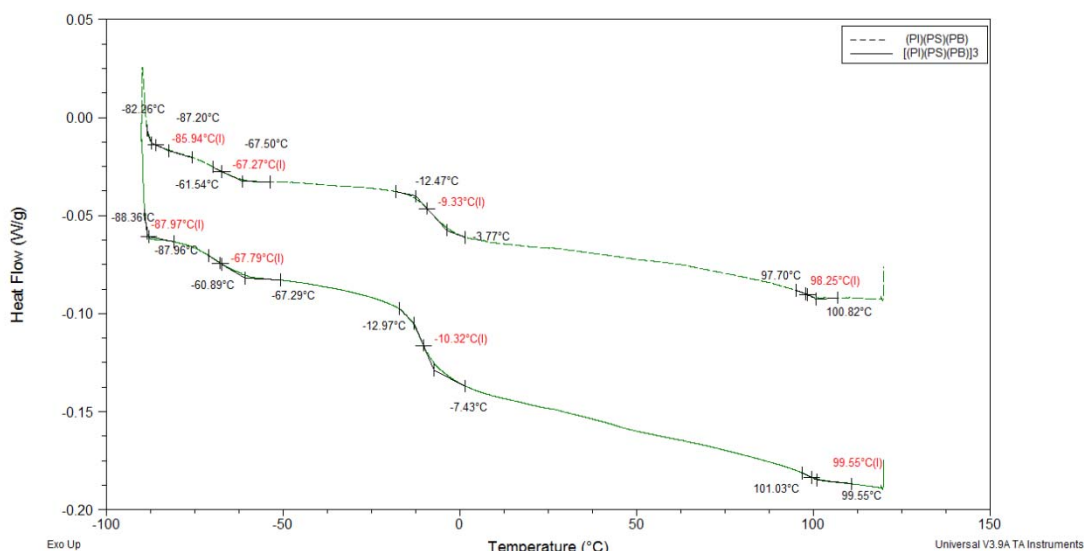
**Σχήμα 4.31:** Διάγραμμα DSC του δείγματος [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του (PB)(PI)(PS).

Από το συγκριτικό διάγραμμα TGA που προκύπτει παρατηρείται ότι σε αντίθεση με το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PS)(PB)(PI)]<sub>3</sub> το δενδριτικό δείγμα του τύπου [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> δεν αποικοδομείται ομογενώς. Ενώ το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) εμφανίζει ομαλή αποικοδόμησης η οποία ξεκινά στους 330<sup>0</sup>C στους 453<sup>0</sup>C φτάνει σε απώλεια μάζας πάνω από 60% για να ολοκληρωθεί στους 500 <sup>0</sup>C περίπου. Το δενδριτικό τριπολυμερές ξεκινά στη ίδια θερμοκρασία, όμως η μείωση της μάζας εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά αφού στην περιοχή 447<sup>0</sup>C έως 458<sup>0</sup>C παρτηρείται η απότομη απώλεια μάζας κατά 26% για να ολοκληρωθεί στην ίδια περίπου θερμοκρασία με εκείνη του αστεροειδούς τριπολυμερούς.



**Σχήμα 4.32:** Διάγραμμα TGA του δείγματος [(PB)(PI)(PS)]<sub>3</sub> σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του (PB)(PI)(PS).

Το δείγμα του τύπου [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> συμπεριφέρεται και αυτό τελείως διαφορετικά από τα δύο προηγούμενα. Από το διάγραμμα DSC (Σχήμα 4.33) προκύπτουν τέσσερις περιοχές υαλώδους μετάπτωσης και τρεις από τις οποίες αντιστοιχούν όμως και προηγούμενα έχει αναφερθεί στους -88<sup>0</sup>C στις μακρομοριακές αλυσίδες του πολυ(βουταδιενίου) στους -67<sup>0</sup>C στις μακρομοριακές αλυσίδες του πολυ(ισοπρενίου) και στους 99<sup>0</sup>C στις μακρομοριακές συστάδες του πολυστυρενίου.

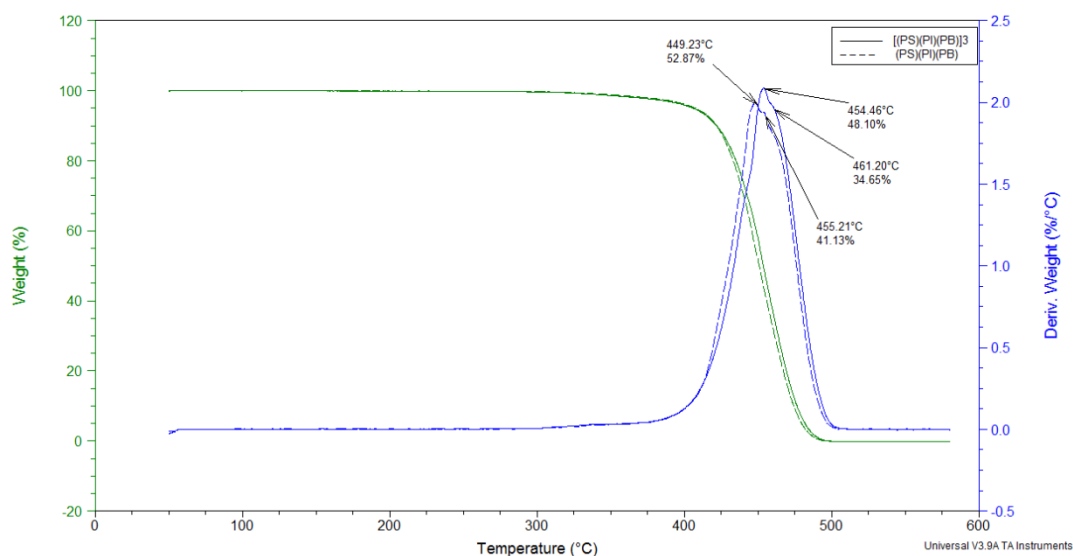


**Σχήμα 4.33:** Διάγραμμα DSC του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του (PS)(PI)(PB).

Σημαντική είναι η έντονη μετάπτωση στους -10<sup>0</sup>C η οποία οφείλεται στην ανάμειξη των δένιων λόγω της αύξησης του ποσοστού του PB -1,2 σε ποσοστό 18%, η οποία εμφανίζεται και στο αστεροειδές και στο δενδριτικό τριπολυμερές με την ίδια κλίση.

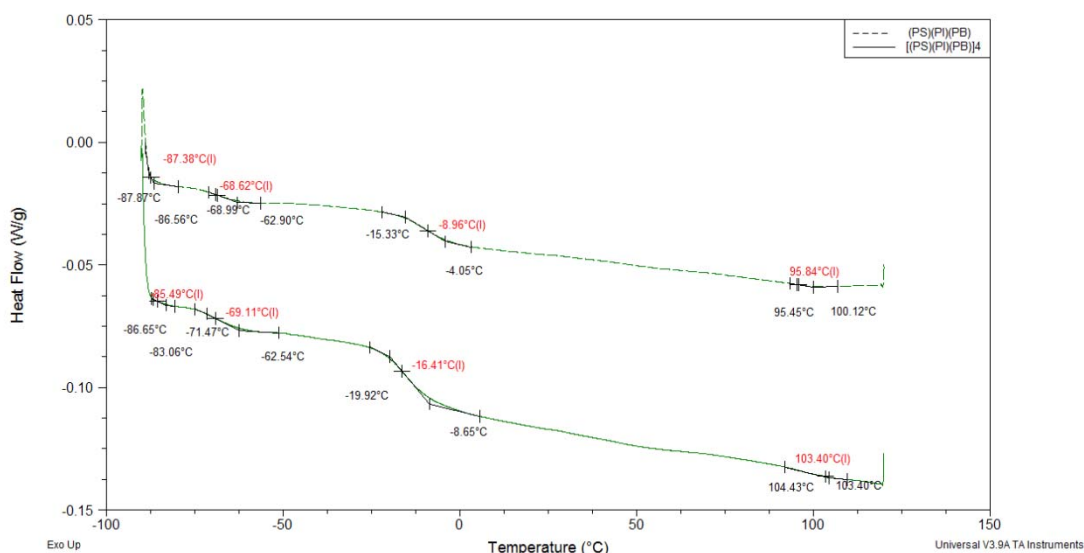
Διαφοροποίηση παρατηρείται από για την συμπεριφορά κατά την αποικοδόμηση των δύο δειγμάτων σύμφωνα με την ανάλυση TGA (Σχήμα 4.34). Το αστεροειδές τριπολυμερές και σε αυτή την περίπτωση εμφανίζει πιο ομαλή μεταβολή μάζας κατά τη θέρμανση. Και στις δύο περιπτώσεις η αποικοδόμηση ξεκινά περίπου στους 330<sup>0</sup>C και ολοκληρώνεται στους 600<sup>0</sup>C Μόνο στην περιοχή 449<sup>0</sup>C με 454<sup>0</sup>C προκύπτει μία εντονότερη μεταβολή μάζας κατά 11%. Στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς η έντονη μεταβολή προκύπτει σε μετατοπισμένη κατά 6<sup>0</sup>C στους 454<sup>0</sup>C έως τους 461<sup>0</sup>C σε ποσοστό 14%.





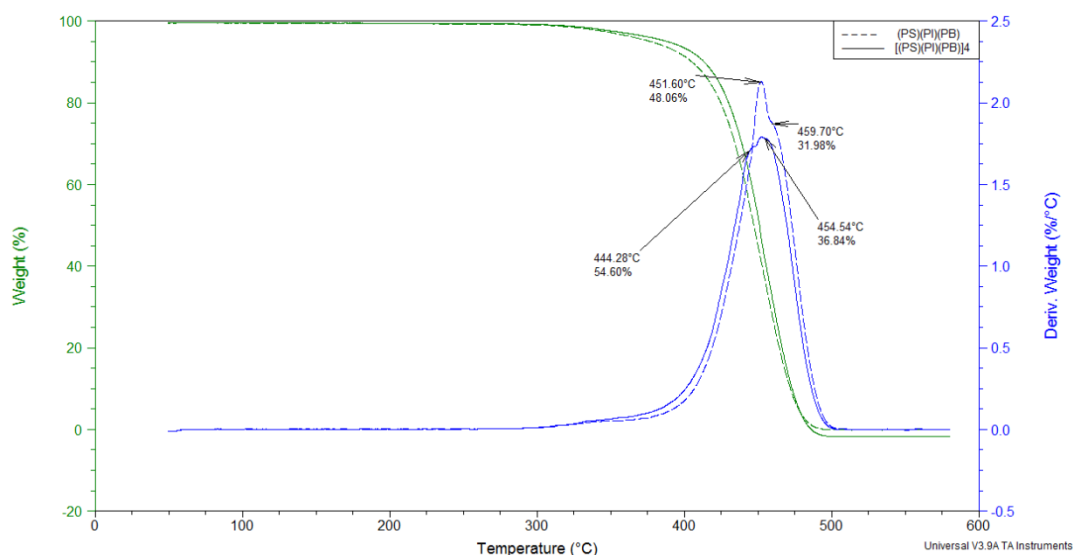
**Σχήμα 4.34:** Διάγραμμα TGA του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του (PS)(PI)(PB).

Στην περίπτωση του δενδρικού δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> και του αντίστοιχου αστεροειδούς (PS)(PI)(PB) τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι παρόμοια και τόσο κατά την ανάλυση DSC (Σχήμα 4.35) όχι όμως και κατά την ανάλυση των διαγραμμάτων TGA (Σχήμα 4.36) σε σχέση με το προηγούμενο δείγμα και στην περίπτωση του [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>. Εμφανίζεται μόνο μια μικρή απόκλιση στις θερμοκρασίες που προκύπτουν που είναι αναμενόμενο αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι το μοριακό βάρος του δείγματος αυξάνει σημαντικά. Συνοπτικά προκύπτουν για το δενδρικό τριπολυμερές τρεις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης στους -86<sup>0</sup>C, στους -69<sup>0</sup>C και στους 103<sup>0</sup>C που αντιστοιχούν στις συστάδες PB, PI, και PS. Με μικρή απόκλιση βρίσκονται και οι αντίστοιχες περιοχές του αστεροειδούς τριπολυμερούς ενώ παραμένει και στις δύο περιπτώσεις η περιοχή κοντά στους -10<sup>0</sup>C που προκύπτει από την ανάμειξη των πολυδιενίων.



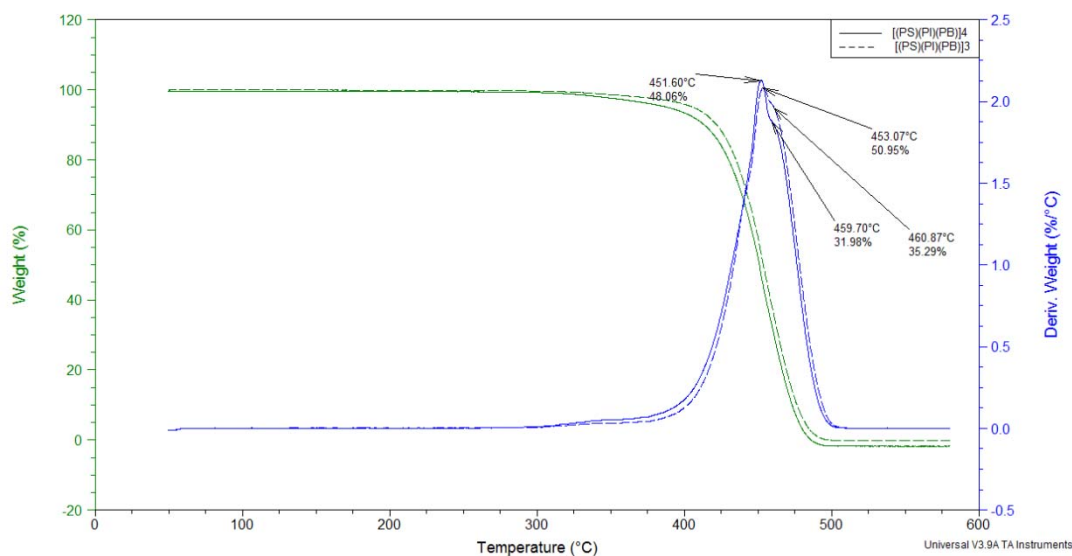
**Σχήμα 4.35:** Διάγραμμα DSC του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $(PS)(PI)(PB)$ .

Και στην ανάλυση TGA προέκυψαν αντίθετα αποτελέσματα από εκείνα που είχαν παρατηρηθεί στο ζεύγος δειγμάτων  $[(PS)(PI)(PB)]_3$  -  $(PS)(PI)(PB)$ . Το δενδριτικό τριπολυμερές  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  παρουσιάζεται να αποικοδομείται πιο ομαλά σε σχέση με το αστεροειδές τριπολυμερές  $(PS)(PI)(PB)$ . Η εντονότερη μεταβολή σε σχέση με την καμπύλη της παραγώγου της % απώλειας μάζας είναι 18% και παρουσιάζεται στην θερμοκρασία των  $444^{\circ}\text{C}$  έως  $454^{\circ}\text{C}$ . Αντίθετα για το αστεροειδές τριπολυμερές η μεταβολή είναι 17% αλλά για υψηλότερο εύρος θερμοκρασιών  $451^{\circ}\text{C}$  έως  $459^{\circ}\text{C}$ .



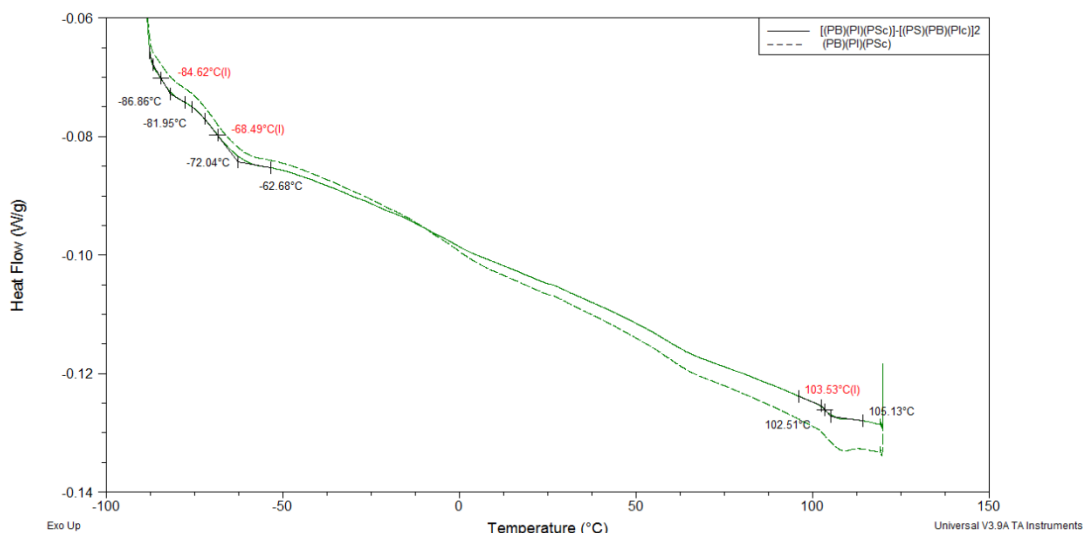
**Σχήμα 4.36:** Διάγραμμα TGA του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $(PS)(PI)(PB)$ .

Ακόλουθα δίνεται η αντιπαράθεση των δειγμάτων (Σχήμα 4.37) που φέρουν PB ως εσωτερική γενεά. Το δείγμα  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  αποικοδομείται πιο ομαλά σε σχέση με το  $[(PS)(PI)(PB)]_3$ . Και για τα δύο δείγματα οι θερμοκρασίες που προκύπτουν αντιστοιχίζονται κυρίως στην αποικοδόμησης των πολυδιενίων.



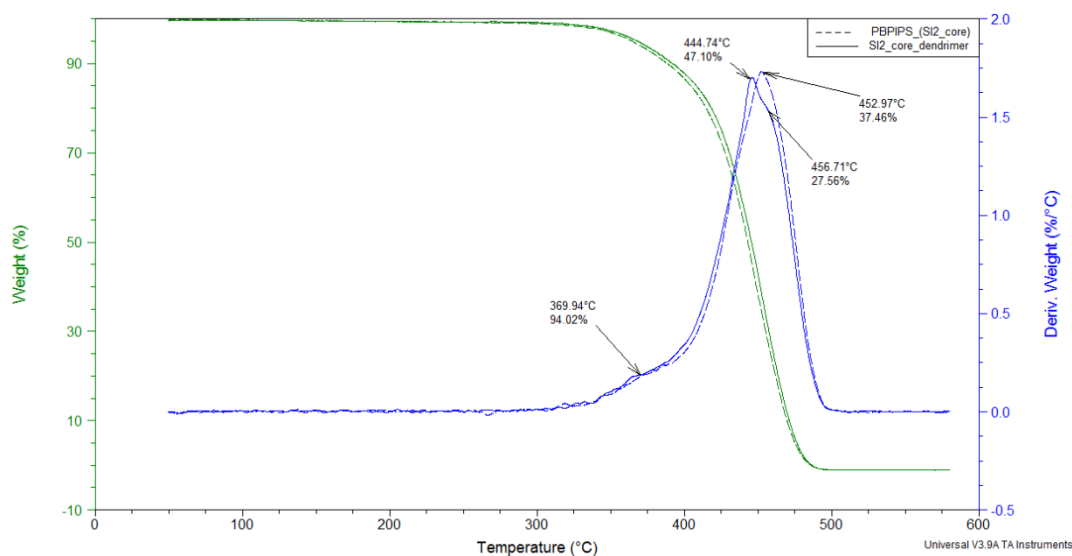
**Σχήμα 4.37:** Διάγραμμα TGA του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $[(PS)(PI)(PB)]_3$ .

Το δείγμα  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  παρουσιάζει και αυτό τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  (Σχήμα 4.38) τα οποία αντιστοιχούν στις τρεις συστάδες του πολυ(βουταδιενίου) ( $-84^{\circ}\text{C}$ ), του πολυισοπρενίου ( $-68^{\circ}\text{C}$ ) και του πολυστυρενίου ( $103^{\circ}\text{C}$ ). Ομοια συμπεριφέρεται και το αστεροειδές τριπολυμερές  $(PB)(PI)(PS)$  που αντιστοιχεί σε έναν από τους 2 δενρόνες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του δενδριτικού τριπολυμερούς. Η ποσότητα του δείγματος ήταν η ίδια στην περίπτωση αυτή ώστε τα γραφήματα να συμπίπτουν. Στο γράφημα παρουσιάζονται μεταπτώσεις για θερμοκρασία  $\sim 5^{\circ}\text{C}$  που είναι η ανάμειξη του πολυ(βουταδιενίου) και στους  $70^{\circ}\text{C}$  η ανάμειξη του πολυ(ισοπρενίου) μικροδομής 3,4 με το πολυστυρένιο λόγω της παρόμοιας διακλάδωσης που φέρουν στην κύρια αλυσίδα. Αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι στο δείγμα αυτό η αναλογία των συστατικών είναι 64,7 %κ.β. PS, 15,1 %κ.β.  $PB_{1,4}$ , 20,2 %κ.β.  $PI_{3,4}$  για το  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ , 52,4 %κ.β. PS 22,4 %κ.β.  $PB_{1,4}$ , 25,2 %κ.β.  $PI_{3,4}$  για το  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  είναι λογικό η μεταπτώσεις να είναι εντονότερες λόγω της ύπαρξης διαφορετικής αναλογίας PS και PI. Στο δενδριτικό αστεροειδές τριπολυμερές η αναλογία του PS είναι μεγαλύτερη κατά 40% ενώ στο δενδριτικό τριπολυμερές κατά 27%, άρα μεγαλύτερο ποσοστό της αλυσίδας ακινητοποιείται στο σημείο εκείνο με αποτέλεσμα την εμφάνιση εντονότερου σημείου υαλώδους μετάπτωσης.



**Σχήμα 4.38:** Διάγραμμα DSC του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $(PB)(PI)(PS)$ .

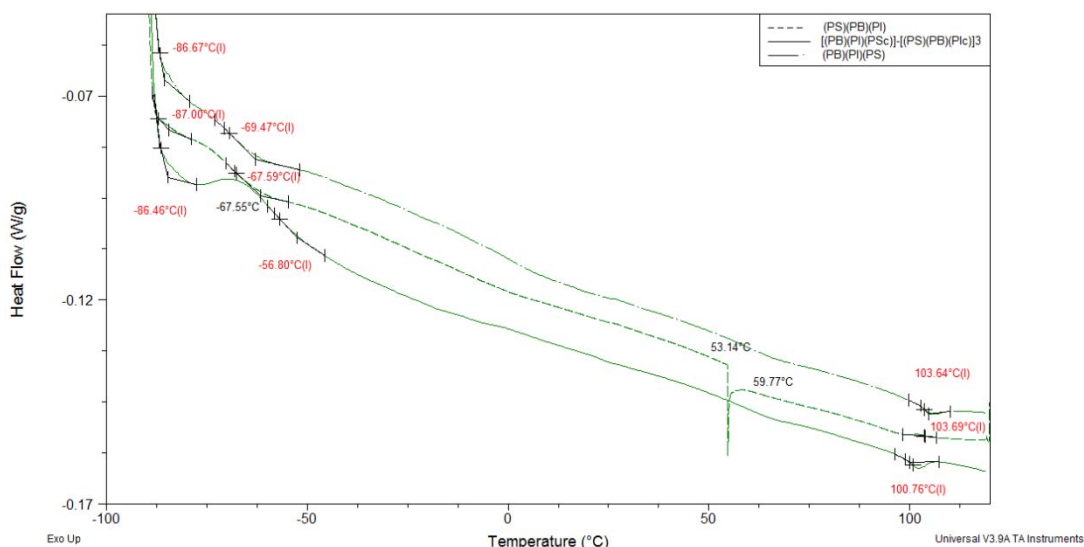
Το διάγραμμα TGA για το δείγμα  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  (Σχήμα 4.39) εμφανίζει όπως και στις προαναφερθέντες περιπτώσεις διαφοροποίηση κατά την αποικοδόμηση ανάμεσα στο αστεροειδές τριπολυμερές  $(PB)(PI)(PS)$  που αποτελεί το 1/3 του δενδριτικού τριπολυμερούς  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$ . Κατά την παρατήρηση του αστεροειδούς δείγματος παρατηρείται μία σχετικά ομαλή αποικοδόμηση με αύξηση της θερμοκρασίας. Η εντονότερη αλλαγή στην κλίση της καμπύλης στους  $365^{\circ}C$  οφείλεται στην τήξη των κρυσταλλικών περιοχών του PB-1,4. Η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας στους  $452^{\circ}C$  όπου αποδίδεται συνήθως η οξείδωση των πολυδιενίων και έχει καταναλωθεί περίπου το 73% της μάζας για να ολοκληρωθεί με εντονότερο ρυθμό μέχρι τους  $600^{\circ}C$ .



**Σχήμα 4.39:** Διάγραμμα TGA του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $(PB)(PI)(PS)$ .

Αντίθετα το διάγραμμα TGA για το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub> παρουσιάζει εντονότερες αλλαγές στον ρυθμό απώλειας μάζας. Όμοια με το αστεροειδές (PB)(PI)(PS) τριπολυμερές εμφανίζει στους 370<sup>0</sup>C διαφοροποίηση από την αναμενόμενη κλίση η οποία οφείλεται και εδώ στην αποικοδόμηση των κρυστάλλων του PB-1,4. Αντίθετα με το αστεροειδές τριπολυμερές στους 444<sup>0</sup>C έως και τους 456<sup>0</sup>C παρουσιάζει μία έντονη αλλαγή του ρυθμού απώλειας μάζας και απότομη μείωση κατά 20%. Η ανωμαλία αυτή πιθανότατα οφείλεται στην διαφορά αναλογίας των πολυδιενίων σε σχέση με το PS (52,6%κ.β. PS 47,4%κ.β. πολυδιένια) στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς έναντι του αστεροειδούς τριπολυμερούς (64,7%κ.β. PS, 24,3%κ.β. πολυδιένια).

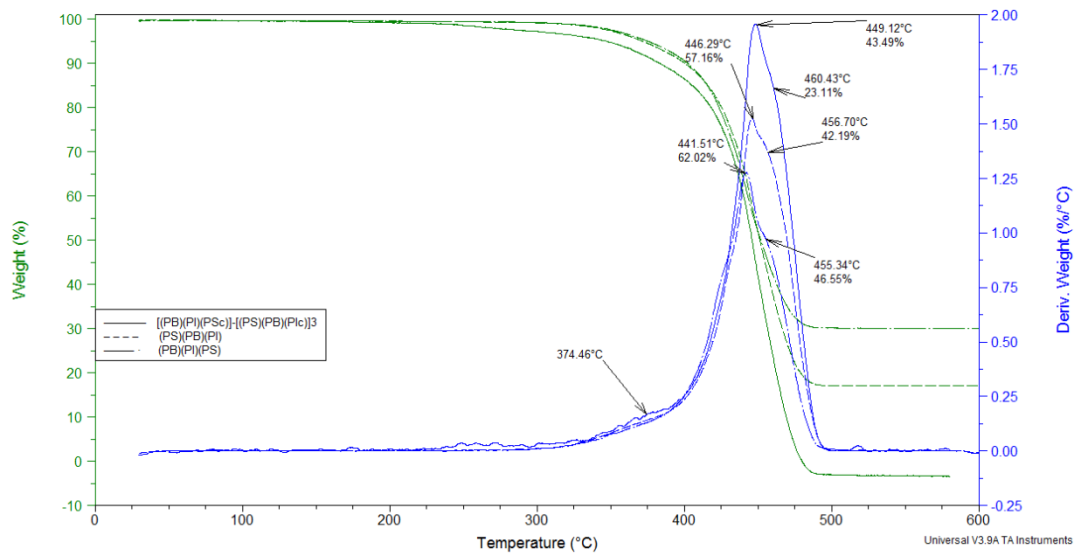
Το δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> συγκρίθηκε με τα αστεροειδή τριπολυμερή (PB)(PI)(PS) και (PS)(PB)(PI) τα οποία συζεύχθηκαν ώστε να συντεθεί. Τα αποτελέσματα DSC (Σχήμα 4.40) δείχνουν και στις τρεις περιπτώσεις τρία σημεία υαλώδους μετάπτωσης καθώς και προαναφερθέντες μεταπτώσεις. Αναλυτικότερα στην περιοχή των -87<sup>0</sup>C παρουσιάζεται το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του PB και κατόπιν κρυστάλλωση του PB-1,4 στους -67<sup>0</sup>C και την τήξη τους στους 0<sup>0</sup>C λόγω των δύο διαφορετικών μικροδομών (PB-1,2 και PB-1,4). Η δεύτερη μετάπτωση είναι κυρίως εμφανής στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς που το συνολικό κλάσμα του PB αλλάζει και είναι μεγαλύτερο και επίσης οι συστάδες του βρίσκονται όλες στην εξωτερική γενεά και αναμένονται να έχουν την μικρότερη ανάμειξη. Κοντά στους -67<sup>0</sup>C στα δύο αστεροειδή τριπολυμερή παρουσιάζεται η υαλώδης μετάπτωση των μακροαλυσίδων του PI ενώ στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς αυτή παρουσιάζεται στους -57<sup>0</sup>C. Η διαφοροποίηση αυτή ίσως οφείλεται στις πολύ κοντινές μεταπτώσεις στις οποίες είναι δύσκολο να βρεθεί η ακριβής αρχή. Τέλος στην περιοχή των 100<sup>0</sup>C παρουσιάζεται και στις τρεις περιπτώσεις η υαλώδης μετάπτωση του PS.



**Σχήμα 4.40:** Διάγραμμα DSC του δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των (PB)(PI)(PS) και (PS)(PB)(PI).

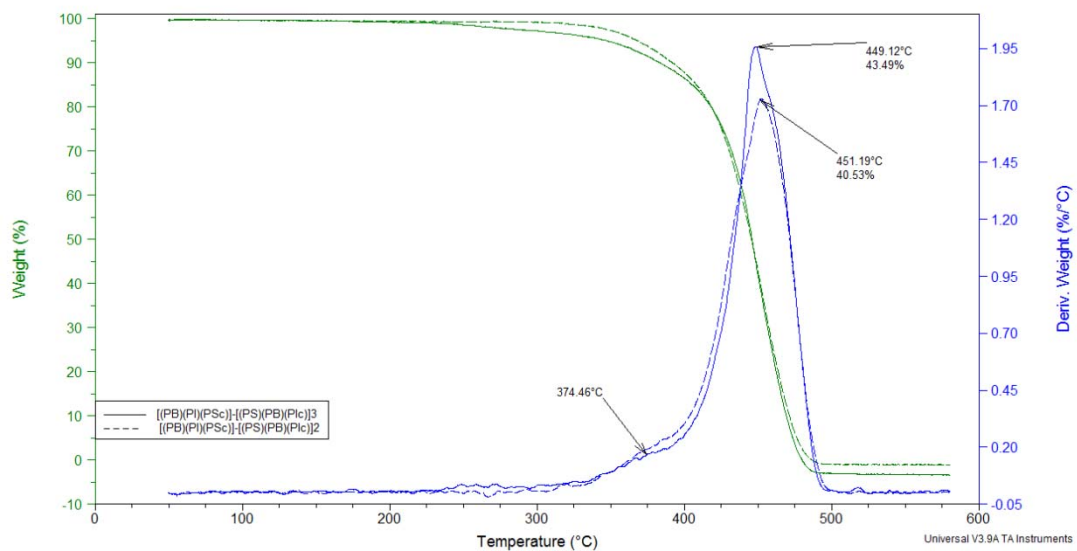
Ιδιαίτερη είναι η περίπτωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PB)(PI). Στην περίπτωση του δείγματος αυτού είναι ευδιάκριτη μία έντονη ενδόθερμη μεταβολή στην περιοχή των 53<sup>0</sup>C - 59<sup>0</sup>C η οποία αποδίδεται στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης του PI, το οποίο αποτελεί το 50% περίπου του δείγματος.

Σημαντικές πληροφορίες εξάγονται από τη ανάλυση των αποτελεσμάτων της τεχνικής TGA (Σχήμα 4.41) παρατηρώντας την παράσταση της παραγωγού της απώλειας μάζας. Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων παρατηρείται πως στις περιπτώσεις των δύο αστεροειδών τριπολυμερών οι μετρήσεις δεν ήταν απόλυτα σωστές λόγω του προβλήματος του θερμοζυγού που έχει προαναφερθεί. Παρόλα αυτά μπορούν να εξαχθούν αποτελέσματα για την μορφή της καμπύλης και την ομογενή ή μη αποικοδόμηση των πολυμερών αυτών. Την ενίσχυση αυτή ενισχύεται και από το γεγονός ότι το τρισυσταδικό τριπολυμερές αποτελείται από τα ίδια πολυμερή σε διαφορετικές αναλογίες το καθένα. Την περισσότερο ομογενή αποικοδόμηση από τα τρία δείγματα εμφανίζει το δένδριτικό τριπολυμερές. Διακρίνεται στην καμπύλη μία αλλαγή της κλίσης στην περιοχή των 370<sup>0</sup>C που οφείλεται στην τήξη των κρυστάλλων του PB-1,4 και στις τρεις περιπτώσεις. Στους 449<sup>0</sup>C παρουσιάζεται εντονότερη (απώλεια μάζας 20%) η οξείδωση των πολυδιενίων μέχρι τους 460<sup>0</sup>C περίπου και ολοκληρώνεται μέχρι τους 600<sup>0</sup>C. Όμοια και τα αστεροειδή τριπολυμερή (PS)(PB)(PI) και (PB)(PI)(PS) εμφανίζουν μία αλλαγή στην κλίση της αποικοδόμησης τους στους 370<sup>0</sup>C, στους 446<sup>0</sup>C και 441<sup>0</sup>C αντίστοιχα, παρουσιάζουν την αντίστοιχη περιοχή οξείδωσης των πολυδιενίων έως τους 456<sup>0</sup>C και 455<sup>0</sup>C (απώλεια μάζας 15% και 16% αντίστοιχα) για να ολοκληρωθούν κοντά στους 600<sup>0</sup>C.



**Σχήμα 4.41:** Διάγραμμα TGA του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των  $(PB)(PI)(PS)$  και  $(PS)(PB)(PI)$ .

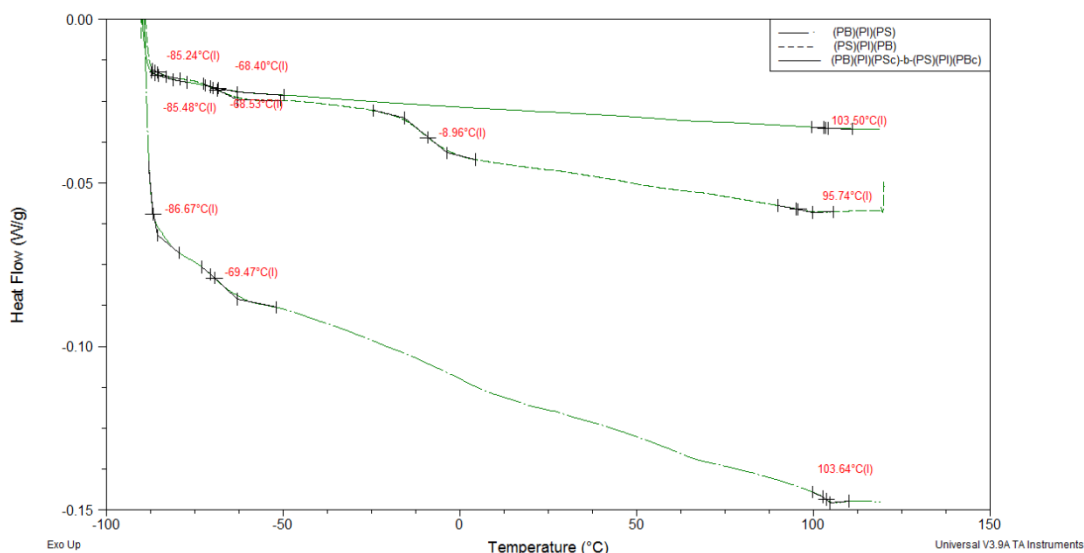
Θέλοντας να διαπιστωθεί πόσο επηρεάζει η πολυπλοκότητα των δενδρικών τριπολυμερών γίνεται το διάγραμμα του Σχήματος 4.42. Από αυτό διαπιστώνεται πως το δενδρικό τριπολυμερές  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$  αποικοδομείται γρηγορότερα και με ταχύτερο ρυθμό. Επίσης η αποικοδόμηση είναι πιο ομαλή χωρίς την ύπαρξη απότομων μεταβολών.



**Σχήμα 4.42:** Διάγραμμα TGA του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  σε αντιπαράθεση με το αντίστοιχο διάγραμμα του  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_2$ .

Τελευταίο κατά σειρά είναι το μη συμμετρικό σχήματος Η τριπολυμερές  $[(PB)(PI)(PS_c)]-b-[(PS)(PI)(PB_c)]$  το οποίο συγκρίνεται με τα αστεροειδή τριπολυμερή  $(PB)(PI)(PS)$  και  $(PS)(PI)(PB)$ , που το αποτελούν (Σχήμα 4.43 και Σχήμα 4.44). Το και τα

τρία δείγματα παρουσιάζουν σημεία υαλώδους μετάπτωσης στους  $-85^{\circ}\text{C}$  (μακροαλυσίδες PB) στους  $-69^{\circ}\text{C}$  (μακροαλυσίδες PI) και στους  $100^{\circ}\text{C}$  (μακροαλυσίδες PS). Το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PI)(PB) παρουσιάζει ένα επιπλέον σημείο  $T_g$  στους  $-9^{\circ}\text{C}$  που οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό PB-1,2.

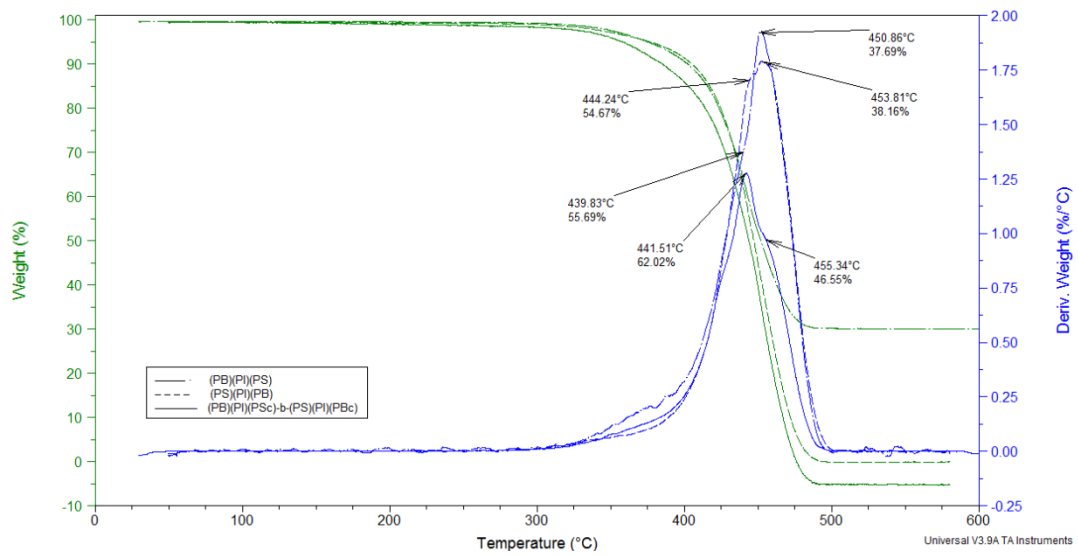


**Σχήμα 4.43:** Διάγραμμα DSC του δείγματος [(PB)(PI)(PS)]-b-[(PS)(PI)(PB)] σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των (PB)(PI)(PS) και (PS)(PI)(PB)

Στην περίπτωση του μη συμμετρικού σχήματος Η τριπολυμερούς από το Σχήμα 4.43 δεν είναι πλέον εμφανής η μετάπτωση του PB-1,2 διότι το ποσοστό του αλλάζει μιας και εισέρχεται και άλλη συστάδα, από το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) αλλάζοντας το κλάσμα μάζας.

Η ανάλυση με θερμοβαρυτομετρική ανάλυση δίνει τρεις διαφορετικούς τύπους αποικοδόμησης. Θα περίμενε κανείς η αποικοδόμηση του τριπολυμερούς να είναι παρόμοια με ένα τουλάχιστον από τα αστεροειδή τριπολυμερή. Αντίθετα η αποικοδόμηση του γίνεται πιο ομαλά και πιθανώς η σύνδεση των αστεροειδών από το ενεργό σημείο του PB και του PS αλλάζουν την συμπεριφορά τους σε σχέση με τα αποτελέσματα της ανάλυσης TGA για κάθε ένα από τα αστεροειδή τριπολυμερή. Αθροιστικά οι αναλογίες των πολυδιενικών συστάδων σε σχέση με την περιεκτικότητα κ.β. σε PS είναι σε αναλογία 50-50% με αποτέλεσμα να η αποικοδόμηση να γίνεται χωρίς απότομες κατακρημνίσεις και στους  $439^{\circ}\text{C}$  να έχει αποικοδομηθεί ένα μεγάλο μέρος της μάζας του. Από το διάγραμμα του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB)(PI)(PS) η μεγαλύτερη ποσότητα του πολυμερούς αποικοδομείται μετά τους  $400^{\circ}\text{C}$  λόγω του PS που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία (58% σε PS έναντι 42% των διενίων) ενώ για το δεύτερο αστεροειδές τριπολυμερές το ποσοστό του PS είναι 28% άρα είναι λογικό το μεγαλύτερο ποσοστό της μάζας να αποικοδομείται με την οξείδωση των πολυδιενίων.





**Σχήμα 4.44:** Διάγραμμα TGA του δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-b-[(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)] σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα διαγράμματα των (PB)(PI)(PS) και (PS)(PI)(PB).

#### 4.4. Αποτελέσματα Μορφολογικού Χαρακτηρισμού

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε συνδυάζοντας τις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) και σκέδασης ακτίνων -X υπό μικρές γωνίες SAXS αφού θεωρούνται συμπληρωματικές τεχνικές.

Όπως έχει προαναφερθεί το γινόμενο  $\chi N$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον τρόπο του διαχωρισμού των μικροφάσεων. Το όριο ασθενούς διαχωρισμού (weak segregation limit – WSL) διαμορφώνεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία μεταξύ  $10,5 \leq \chi N \leq 12,5$ . Όταν  $\chi N \ll 10,5$  το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση αταξίας όπου η μέση συγκέντρωση καθενός από τα συστατικά είναι σταθερή σε κάθε σημείο του πολυμερικού τήγματος και ίση με το κλάσμα όγκου του συστατικού αυτού μέσα στο μόριο. Το όριο ισχυρού διαχωρισμού (strong segregation limit – SSL) διαμορφώνεται αντίστοιχα για τιμές  $\chi N \gg 10$  και συγκεκριμένα  $\chi N > 100$ . Μεταξύ των ορίων ασθενούς και ισχυρού διαχωρισμού πρέπει να αναφερθεί και η περιοχή ενδιάμεσου διαχωρισμού (intermediate segregation limit) που έχει αποδειχθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Σημαντικό λοιπόν είναι να γνωρίζει κανείς την περιοχή του γινομένου  $\chi N$  ώστε να προβλέπεται αν πρόκειται για μορφολογία ισορροπίας. Στην περίπτωση των αστεροειδών τριπολυμερών όπου υπάρχουν τρεις παράμετροι αλληλεπίδρασης θα ισχύει ότι:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_A + N_B) * \chi_{AB} \\ (N_B + N_C) * \chi_{BC} \\ (N_A + N_C) * \chi_{AC} \end{cases}$$

Το γινόμενο αυτό θα είναι μια πρώτη ένδειξη της ικανότητας μικροφασικού διαχωρισμού των συστάδων ανά ζεύγος και ουσιαστικά αυτά είναι τα γινόμενα που πρέπει να υπολογιστούν στην περίπτωση των συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών (αν θεωρηθεί πως ένα δενδριτικό τριπολυμερές αποτελείται από τρεις ή τέσσερις δενδρόνες) Στην περίπτωση των ασύμμετρων δενδριτικών τριπολυμερών τα πράγματα περιπλέκονται αρκετά οπότε στην περίπτωση αυτή θα υπολογιστεί συνολικά ο μέσος βαθμός πολυμερισμού του κάθε είδους συστάδας, για να μπορέσουν να προκύψουν κατά το δυνατό απλοποιημένα γινόμενα.

##### Υπολογισμός παραμέτρου αλληλεπίδρασης Flory-Huggins ( $\chi$ )

Στην γενική της μορφή η παράμετρος  $\chi$  για την ανάμειξη ή τον διαχωρισμό μικροφάσεων δυο πολυμερών αποτελείται από ενθαλπικούς ( $\chi_0$ ) και εντροπικούς όρους ( $\chi_\alpha, \chi_\beta, \dots, \chi_\varepsilon$ ) και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\chi = \chi_0 + \chi_\alpha + \chi_\beta + \dots + \chi_\varepsilon \quad (6)$$

Ο όρος  $\chi_\varepsilon$  δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\chi_\varepsilon = \frac{\Lambda_b^3}{24\pi^3 \rho_0} \left[ \frac{1 - \varepsilon^2}{\phi + (1 - \phi)\varepsilon^2} \right]^2 \quad (7)$$

όπου  $\phi$  το κλάσμα όγκου και  $\varepsilon$  η παράμετρος ασυμμετρίας διαμόρφωσης των δύο πολυμερικών αλυσίδων. Για συμμετρικά διαμορφωμένες πολυμερικές αλυσίδες θα ισχύει  $\varepsilon = 1$  και ο όρος  $\chi_\varepsilon$  μηδενίζεται, ενώ για μη συμμετρικά διαμορφωμένες αλυσίδες ( $\varepsilon \neq 1$ ) ο όρος  $\chi_\varepsilon$  είναι μη μηδενικός οπότε σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory-Huggins  $\chi$  εξαρτάται από το κλάσμα όγκου  $\phi$  και την παράμετρο ασυμμετρίας διαμόρφωσης των πολυμερικών αλυσίδων  $\varepsilon$ <sup>136-139</sup>. Αγνοώντας την επίδραση του  $\phi$  και του  $\varepsilon$  μπορεί να πραγματοποιηθεί ένας θεωρητικός υπολογισμός του  $\chi$  λαμβάνοντας υπ' όψη μόνο τον ενθαλπικό όρο  $\chi_\theta$ , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\chi = \frac{V}{k_B T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (8)$$

όπου  $V$  ο γεωμετρικός μέσος του μοριακού όγκου της δομικής μονάδας των δύο πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνοντας υπ' όψη τις πυκνότητες των πολυμερών 1 και 2 σε θερμοκρασία  $T$  (°K),  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $\delta_1, \delta_2$  οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των πολυμερών 1 και 2 αντίστοιχα. Από την σχέση αυτή φαίνεται ότι όταν οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δύο πολυμερών είναι παραπλήσιες, τότε η τιμή του  $\chi$  είναι πολύ μικρή και ο διαχωρισμός μικροφάσεων είναι πολύ δύσκολος με αποτέλεσμα να είναι ικανοποιητικός μόνο σε πολύ υψηλές τιμές του βαθμού πολυμερισμού  $N$ . Αντίθετα όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στις τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των δυο πολυμερών, τότε η τιμή του  $\chi$  είναι μεγάλη και ευνοείται ο διαχωρισμός μικροφάσεων ακόμα και σε χαμηλά μοριακά βάρη. Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας για τα πολυμερή προσδιορίστηκαν από τη σχέση:

$$E_{coh} = \delta^2 V \quad (9)$$

όπου  $E_{coh}$  είναι η ενέργεια συνεκτικότητας της δομικής μονάδας και  $V$  ο μοριακός όγκος της δομικής μονάδας του ίδιου πολυμερούς. Η  $E_{coh}$  μίας ουσίας σε μια συμπυκνωμένη κατάσταση ορίζεται ως η αύξηση της εσωτερικής ενέργειας ανά μόριο της ουσίας αυτής όταν όλες οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι περιορισμένες [ $E_{coh} = \Delta U$  (J/mol)]. Η ενέργεια συνεκτικότητας  $E_{coh}$  καθώς και ο μοριακός όγκος των δομικών μονάδων προσδιορίστηκαν με βάση την συνεισφορά των ομάδων που αποτελούν τις δομικές μονάδες, σύμφωνα με τις θεωρητικές τιμές του Fedors<sup>139</sup>.

Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας των πολυμερών, καθώς και οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας του τολουολίου που ήταν ο διαλύτης για την παρασκευή των πολυμερικών φιλμ δίνονται στον Πίνακα 4.19. Από τις τιμές του πίνακα αυτού προκύπτει ότι το τολουόλιο είναι μη εκλεκτικός διαλύτης για όλα τα υπό μελέτη πολυμερή, εμφανίζοντας όμως μία μικρή εκλεκτικότητα ως προς το PS.

**Πίνακας 4.19:** Τιμές παραμέτρων διαλυτότητας για τις συστάδες σε σχέση με τον διαλύτη<sup>130</sup>.

	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$(\delta_1 - \delta_2)^2$ (cal/cm <sup>3</sup> )
Πολυστυρένιο (PS)	9.1	0.64
Πολυ(ισοπρένιο) (υψηλής 3,4-μικρο-δομής) (PI <sub>3,4</sub> )	8.2	0.01
Πολυβουταδιένιο (95% κ.β.1,4-μικρο-δομής) (PB <sub>1,4</sub> )	8.4	0.01
Πολυ(βουταδιένιο) 92% κ.β. 1,2-μικρο-δομής) (PB <sub>1,2</sub> )	8.1	0.01
Τολουόλιο (Tol)	8.3	

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας στην σχέση 8 και λαμβάνοντας υπ' όψη ότι:

$$V = (V_1 V_2)^{1/2} \quad (9)$$

$$\text{και } V_{1,2} = MB_{1,2} / d_{1,2} N_A \quad (10)$$

όπου  $MB_{1,2}$  και  $d_{1,2}$  το μοριακό βάρος της δομικής μονάδας και η πυκνότητα των πολυμερών 1 και 2 αντίστοιχα, προκύπτουν οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης  $\chi$  του Πίνακα 4.19.

Η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε στην σχέση 8 για τον υπολογισμό του  $\chi$  των δειγμάτων για τα διενικά είναι των 20°C (293°K). Πέρα από το είδος του πολυδιενίου σημαντική επίδραση στη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παρουσιάζει η μικροδομή του, εφόσον αλλάζει η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Η ευκαμψία εμφανίζεται όταν αλυσίδες αποτελούνται από αλληλουχία δεσμών που μπορούν να περιστρέφονται σχετικά εύκολα, με αποτέλεσμα πολυμερή με δεσμούς  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ,  $\text{SiOSi}-$ , να έχουν αρκετά χαμηλό  $T_g$ . Η παρουσία ογκώδων υποκαταστατών εμποδίζει την περιστροφή με αποτέλεσμα την αύξηση του  $T_g$ . Έτσι παρατηρείται αύξησή του με εισαγωγή ενός ή περισσότερων ογκωδών υποκαταστατών, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη ενότητα της παρούσας. Αύξηση της μικροδομής 1,4 στα πολυδιένια οδηγεί σε χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης λόγω αύξησης της ευκαμψίας, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.20.

**Πίνακας 4.20:** Επίδραση είδους και μικροδομής στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και στην ευκαμψία των πολυδιενίων<sup>131</sup>.

Πολυμερές	% 1,4	$T_g$ (°C)	$C_\infty^a$
<b>1,4-PB</b>	88	- 90	5,1
<b>1,4-PI</b>	92	- 67	5,1
<b>3,4-PI</b>	< 5	- 30	7,9

a: Χαρακτηριστικός λόγος  $C_\infty$  όπου όσο μικρότερος είναι τόσο μεγαλύτερη είναι η ευκαμψία της αλυσίδας.

Αφού η  $T_g$  για το PI-3,4 είναι μεγαλύτερη από την  $T_g$  του PB-1,4 στη θερμοκρασία αυτή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μικροφασικός διαχωρισμός. Επίσης στην σχέση 8 χρησιμοποιήθηκαν οι πυκνότητες των πολυμερών στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $d_{1,4-PB}=0.895\text{g/ml}$ ,  $d_{3,4-PI}=0.890\text{g/ml}$ ). Λαμβάνοντας ως  $d_{3,4-PI}$  την πυκνότητα του  $d_{1,4-PI}$  αφού δεν έχει αναφερθεί μέχρι τώρα στην βιβλιογραφία εκτενής μελέτη και προσδιορισμός ιδιοτήτων PI τέτοιας μικροδομής, οι τιμές της παραμέτρου  $\chi$  συνοψίζονται στον Πίνακα 4.21.

**Πίνακας 4.21: Παράμετροι αλληλεπίδρασης για τα εξεταζόμενα ζεύγη αλυσίδων<sup>12</sup>**

$\chi$	PS	1,4-PB	1,4-PI	3,4-PI
1,4-PB	0.0483 <sup>a</sup>	0		
1,4-PI	0.0706 <sup>a</sup>	0.0012 <sup>b</sup>	0	
3,4-PI	0.1109 <sup>a</sup>	0.0105 <sup>b</sup>	0.0052 <sup>b</sup>	0

a: Στους 120°C

b: Στους 20°C.

Σύμφωνα με τις τιμές αυτές και με τον βαθμό πολυμερισμού που προκύπτει σε κάθε περίπτωση έγιναν οι υπολογισμοί για μία πρώτη εκτίμηση του μικροφασικού διαχωρισμού.

Για να λάβει χώρα η μελέτη του μορφολογικού χαρακτηρισμού είναι απαραίτητο να προηγηθεί κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων η οποία και περιγράφεται συνοπτικά. Αρχικά πραγματοποιείται διαλυτοποίηση των δειγμάτων σε μη εκλεκτικό διαλύτη και για τις τρεις συστάδες. Με βάση την βιβλιογραφία<sup>123,130,139</sup> ο καταλληλότερος διαλύτης είναι το τολουόλιο αφού σύμφωνα με τον Πίνακα 4.19 παρατηρείται ότι η διαφορά ανάμεσα στις παραμέτρους διαλυτότητας  $\delta$  (υψωμένη εις το τετράγωνο) είναι παρόμοια. Αυτό σημαίνει ότι ο διαλύτης σχεδόν ταυτόχρονα αφού διαλύσει τις δύο συστάδες με τον ίδιο τρόπο και την ίδια ταχύτητα απομακρύνεται, οπότε η θερμοδυναμική μεταβολή που προκύπτει, κυρίως εντροπική, και η μετάβαση από την τάξη στην αταξία, ακολουθεί πανομοιότυπη συμπεριφορά και για τις δύο συστάδες. Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί εδώ ότι προκειμένου να επέλθει κατάσταση ισορροπίας η απομάκρυνση του διαλύτη (casting) θα πρέπει να γίνει πολύ αργά. Για τον λόγο αυτό πάντα κατά την διαδικασία αυτή προστίθεται και φιαλίδιο με καθαρό διαλύτη προκειμένου να διατηρηθεί η ατμόσφαιρα κορεσμένη με ατμούς διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα, όσο απαιτείται για την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας (θεωρητικά 5-10 ημέρες ανάλογα με το μοριακό βάρος του συμπολυμερούς).

Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα των συμπολυμερών 4-5% w/v σε τολουόλιο με σκοπό την δημιουργία λεπτών υμενίων (thin films) διαμέτρου 1.2 cm και πάχους 1 mm (κατά προσέγγιση). Η διάμετρος καθορίζεται αποκλειστικά από το κεραμικό που χρησιμοποιείται όπου θα γίνει η διαδικασία της ήπιας απομάκρυνσης του διαλύτη (casting). Βασική απαίτηση είναι να διαρκέσει η διαδικασία casting όσο μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (θεωρητικός χρόνος είναι το άπειρο) ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή θερμοδυναμική

ισορροπία και ο ικανοποιητικότερος μικροφασικός διαχωρισμός. Βέβαια, στην περίπτωση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας κάτι τέτοιο (ικανοποιητικός μικροφασικός διαχωρισμός) είναι δύσκολος λόγω των πολλών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστάδων και της αρχιτεκτονικής τους. Στην περίπτωση των αστεροειδών τριπολυμερών (ABC αστεροειδές τριπολυμερές) υπάρχουν τρεις παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των αλυσίδων ( $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{AC}$ ,  $\chi_{BC}$ ) και η απαίτηση τα κομβικά σημεία να βρίσκονται σε μία νοητή ευθεία, έχει ως αποτέλεσμα να έχουν γίνει μόνο προσεγγίσεις σε θεωρητικούς υπολογισμούς για τον προσδιορισμό της μορφολογίας που πιθανόν να επιτευχθεί ανάλογα με το κλάσμα όγκου των τριών συστάδων στο υπό εξέταση δείγμα κάθε φορά<sup>140</sup>. Στα δενδριτικά τριπολυμερή αυτής της εργασίας εκτός από τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστάδων που παραμένουν τρεις, υπάρχουν πλέον τεσσάρα κομβικά σημεία τα οποία πρέπει να διευθετηθούν κατάλληλα αυξάνοντας σημαντικά την πολυπλοκότητα των πιθανών μικροδομών.

Αφού απομακρυνθεί ο διαλύτης (και χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή προς το τέλος αφού τότε το μίγμα είναι ιδιαίτερα πυκνό και δεν πρέπει να μετακινηθεί αφού πιθανόν να προκύψουν ανεπιθύμητες παραμορφώσεις) τα υμενίων απομακρύνονται με ιδιαίτερη προσοχή από τα κεραμικά και τοποθετούνται σε φούρνο κενού εφοδιασμένο με παγίδα υγρού αζώτου. Σκοπός είναι η πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη με τοποθέτηση των δειγμάτων αρχικά σε χαμηλή θερμοκρασία (~30-40°C) ώστε να απομακρυνθούν ίχνη του διαλύτη που τυχόν υπάρχουν χωρίς την δημιουργία «φυσαλίδων» (λόγω βίαιης απομάκρυνσης του διαλύτη υπό κενό που θα αλλοιώσουν την επιφάνεια των υμενίων). Η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 120-130°C, θερμοκρασία αρκετά υψηλότερη από το  $T_g$  και των τριών συστάδων, ώστε να υποβοηθηθεί και να επέλθει η απόλυτη θερμοδυναμική ισορροπία. Σημαντικό εδώ είναι να τονιστεί ότι αφού η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi$  είναι αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας  $\{\chi=f(1/T)\}$  σε υψηλές θερμοκρασίες είναι λογικό να ελαττώνεται. Η διαδικασία αυτή αποκαλείται ανόπτηση (annealing) και διαρκεί συνήθως μία εβδομάδα. Αφού ολοκληρωθεί υπάρχουν δύο δυνατότητες: είτε να απομακρυνθούν τα δείγματα από το φούρνο στους 130°C και να ψυχθούν άμεσα σε υγρό άζωτο προς διατήρηση της δομής, είτε να λάβει χώρα μείωση της θερμοκρασίας σταδιακά μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος. Υιοθετήθηκε η δεύτερη περίπτωση, αφού η πρώτη θα χρησιμοποιούταν μόνο όταν τα υπό εξέταση και προετοιμασία δείγματα θα εντάσσονταν στο όριο ασθενούς ή ενδιάμεσου διαχωρισμού.

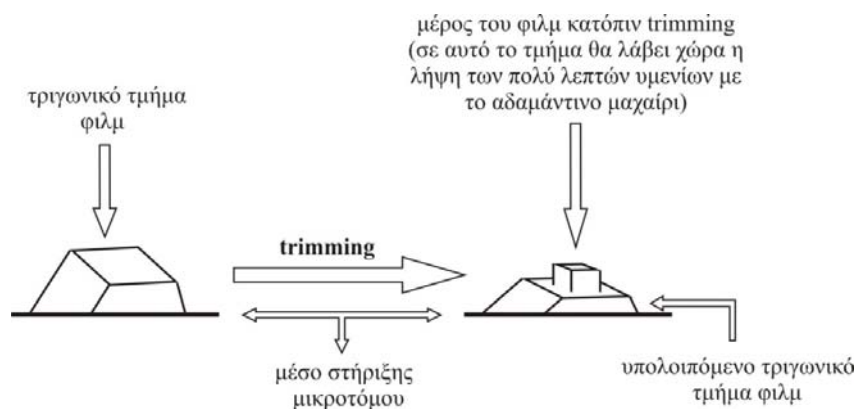
Μετά την ήπια ψύξη των υμενίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέρος τους αποκόπηκε και διατηρήθηκε για την διενέργεια πειραμάτων Σκέδασης Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS). Το υπόλοιπο τμήμα χρησιμοποιήθηκε για την λήψη πολύ λεπτών υμενίων με την τεχνική της μικροτόμησης. Η μικροτόμηση αποτελεί μία απαραίτητη τεχνική ώστε να είναι δυνατή η εξέταση των συμπολυμερών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

Διέλευσης (TEM). Όπως έχει ήδη προαναφερθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) των συστάδων του PS είναι κατά προσέγγιση  $100^{\circ}\text{C}$ , όμως αυτή των πολυδιενίων είναι ίση με  $-80^{\circ}\text{C}$  για τις συστάδες του PB και  $-30^{\circ}\text{C}$  για τις συστάδες του PI . Η μικροτόμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος καθώς και σε οποιαδήποτε θερμοκρασία άνω των  $-80^{\circ}\text{C}$  δεν είναι επαρκής απαιτείται η χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, χαμηλότερων από το μικρότερο  $T_g$ . Επιλέχθηκε να γίνει η μικροτόμηση στους  $-100^{\circ}\text{C}$ . Με τον τρόπο αυτό το δείγμα σκληραίνει και μπορεί να κοπεί εύκολα, χωρίς την δημιουργία μηχανικών παραμορφώσεων που είναι δυνατόν να οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα ή λάθος ερμηνεία των ληφθέντων εικόνων. Ο μικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου Leica EM UC6 και απεικονίζεται στο Σχήμα 4.45.



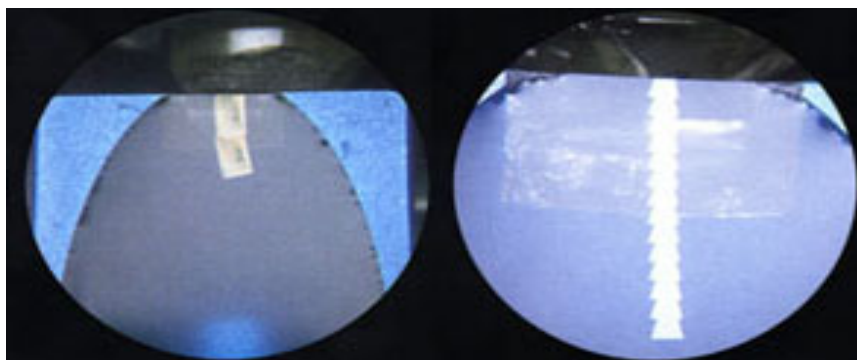
**Σχήμα 4.45:** Διαμόρφωση μικροτόμου Leica EM UC6 για χρήση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αριστερά) και για χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες (δεξιά) όπου διακρίνεται το δοχείο υγρού αζώτου συνδεδεμένο με την κεντρική μονάδα.

Για να γίνει η σωστή λήψη των λεπτών υμενίων απαραίτητη προϋπόθεση είναι να προσανατολιστεί σωστά το τμήμα του φιλμ στο μικροτόμο. Λαμβάνεται πάντα μικρό τριγωνικό φιλμ στο οποίο θα γίνει πρώτα καθαρισμός και λείανση της επιφάνειας με γυάλινο μαχαίρι. Η τεχνική αυτή αποκαλείται “trimming” και σκοπό έχει την δημιουργία λείας επιφάνειας σχήματος τραπεζίου (Σχήμα 4.46).



**Σχήμα 4.46:** Σχηματική αναπαράσταση του αρχικού τριγωνικού φιλμ (αριστερά) και του σχηματισμού της επιφάνειας «τραπεζίου» μετά την διαδικασία του “trimming” (δεξιά).

Κατόπιν γίνεται μεταφορά από το γυάλινο μαχαίρι στο αδαμάντινο μαχαίρι και ρυθμίζεται πλέον ο ρυθμός κοπής από 100-200  $\mu\text{m}$  που ήταν κατά την διάρκεια του “trimming” στα 20-25 nm για την λήψη των πολύ λεπτών υμενίων που θα χρησιμοποιηθούν για την εξέταση των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM). Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί εδώ ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο ο τρόπος λήψης των λεπτών υμενίων, ο προσανατολισμός τους καθώς και το ομοιόμορφο πάχος τους. Η ιδανική περίπτωση λήψης των υμενίων απεικονίζεται στο Σχήμα 4.47 που ακολουθεί. Σημαντική προϋπόθεση πριν την εξέταση είναι η λήψη τους σε κατάλληλα χάλκινα υποστυλώματα που αποκαλούνται “grids” και έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και δικτυώσεις που κυμαίνονται από 100-600 mesh. Όσες περισσότερες οι δικτυώσεις τόσο καλύτερα υποβαστάζεται το λεπτό ή τα λεπτά υμένια στο grid. Τα υμένια που προκύπτουν από τον μικροτόμο δεν είναι ορατά χωρίς την βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου. Η συγκεκριμένη οργάνολογία (οπτικό μικροσκόπιο) χρησιμοποιείται επίσης για να πιστοποιηθεί και η ποιότητα των λεπτών υμενίων πριν την εξέταση τους με TEM ώστε να προτιμηθούν τα λεπτότερα για εξέταση. Πολλές φορές όταν δεν παρατηρείται η ιδανική λήψη τους που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.46, προκύπτουν αναδιπλώσεις μεταξύ γειτονικών υμενίων με αποτέλεσμα την δυσκολία τόσο στη λήψη εικόνων όσο και στη σωστή ερμηνεία των εικόνων κατά την παρατήρηση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία.

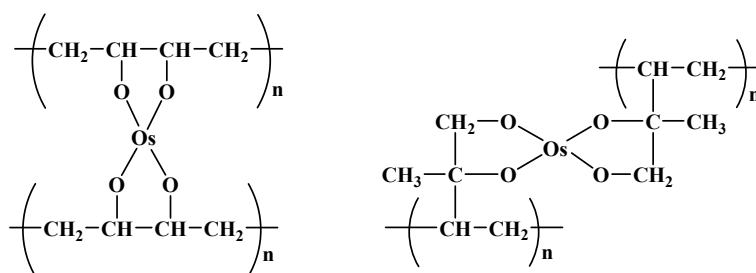


*Σχήμα 4.47: Παρατήρηση της λήψης υμενίων με την χρήση του οπτικού μικροσκοπίου με το οποίο είναι εφοδιασμένος ο μικροτόμος.*

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της μικροτόμησης τα δείγματα είναι έτοιμα προς εξέταση με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία. Προτού μελετηθεί ο μικροφασικός διαχωρισμός των πολυμερών με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM), πραγματοποιήθηκε λεπτομερέστατη εξέταση του χρωματισμού των δειγμάτων, διότι σημαντικός είναι ο χρόνος για τον οποίο γίνεται η βαφή του δείγματος με ατμούς υδατικού διαλύματος  $\text{OsO}_4$ . Ο χρωματισμός επιτυγχάνεται με έκθεση των grids σε ατμούς  $\text{OsO}_4$ . Στην περίπτωση των υπό εξέταση πολυμερών δημιουργήθηκε ένα πρόβλημα, που έγκειται στο γεγονός ότι δύο από τις συστάδες χρωματίζονται από τους ατμούς του  $\text{OsO}_4$ . Το πρόβλημα αυτό λύθηκε με την τοποθέτηση των δειγμάτων για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα σε ατμούς  $\text{OsO}_4$  και την εξέτασή τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, με στόχο τον διαφορετικό



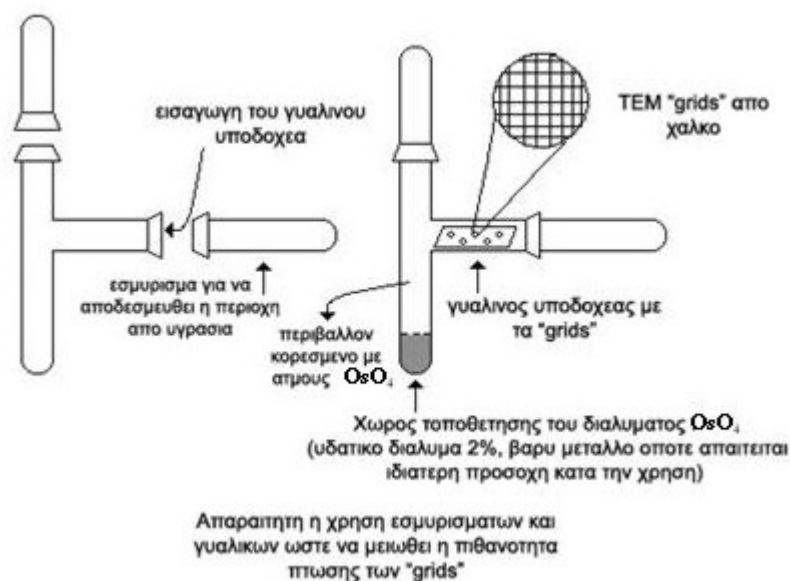
χρωματισμό των διενικών συστάδων, στηριζόμενοι στο γεγονός της στερεοχημικής παρεμπόδισης που δημιουργείται από τις μεθυλομάδες των δομικών μονάδων του PI κατά την αντίδραση του OsO<sub>4</sub> με τους διπλούς δεσμούς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πρώτα χρωματίζεται το 1,4-PB και μετά το 3,4-PI γεγονός που οδηγεί στην τελική αντίθεση μεταξύ τους (μαύρο και γκρι αντίστοιχα)<sup>7</sup>. Επίσης η εξέταση των TEM μικρογραφημάτων έδειξε ότι όταν ο χρόνος έκθεσης των διενικών πολυμερών στους ατμούς OsO<sub>4</sub> ήταν περίπου 30 λεπτά, υπήρχε εκλεκτικός χρωματισμός, ενώ για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα ο μικροφασικός διαχωρισμός των πολυμερών δεν ήταν αισθητά φανερός. Ο διαφορετικός χρωματισμός των δύο συστάδων οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση του OsO<sub>4</sub> με το διπλό δεσμό της δομικής μονάδας του PI<sub>3,4</sub> είναι πιθανότατα πιο αργή από την αντίστοιχη με το PB λόγω μεγαλύτερης στερεοχημικής παρεμπόδισης στο μόριο του PI<sub>3,4</sub> (Σχήμα 4.48).



**Σχήμα 4.48:** Χρωματισμός διενικών συστάδων PB<sub>1,4</sub> και PI<sub>3,4</sub> από OsO<sub>4</sub> και σχηματισμός δικτύου.

Σε παλαιότερες μελέτες έχει αναφερθεί ο χρωματισμός διενικών συστάδων με τη μέθοδο του εβονίτη, δηλαδή η τροποποίηση της επιφάνειας του δείγματος με τήγμα επιταχυντή σουλφamidίου / στεατικό εστέρα ψευδαργύρου / θείο με αναλογίες 90 / 5 / 5 στους 120<sup>0</sup>C για 8 ώρες στην περίπτωση συστήματος διενίων<sup>1,2</sup>. Η τεχνική αυτή εμφάνισε χρωματισμό ανάμεσα στις διενικές συστάδες ο οποίος όμως δεν ήταν ικανοποιητικός για τη μορφολογική μελέτη γι' αυτό και επιλέχθηκε το OsO<sub>4</sub> ως μέσο χρωματισμού.

Εξαιτίας της πολύ ισχυρής δράσης του μέσου βαφής είναι απαραίτητη προϋπόθεση τα “grids” που φέρουν τα λεπτά υμένα να παραμείνουν υπό την επίδραση του για μικρό χρονικό διάστημα. Η χρονική διάρκεια εξαρτάται από την παλαιότητα του μέσου βαφής. Όσο πιο παλαιό είναι τόσο περισσότερο χρόνος απαιτείται. Αντίθετα στην περίπτωση αρκετά νέου μέσου βαφής (περίπου λιγότερο από ένα μήνα) το χρονικό διάστημα έκθεσης των grids πρέπει να είναι πολύ μικρό. Συγκεκριμένα σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται και έντονος χρωματισμός αλλά και πολύ σκοτεινές περιοχές που οφείλονται στην αντίδραση της περιοχής του υμενίου με μεγάλη ποσότητα του βαρέως μετάλλου. Ο τρόπος βαφής των υμενίων με το υδατικό διάλυμα του OsO<sub>4</sub> αναπαρίσταται στο Σχήμα 4.49 που ακολουθεί.



**Σχήμα 4.49:** Σχηματική αναπαράσταση όπου απεικονίζονται τα απαραίτητα γυαλικά για αποφυγή έκθεσης του διαλύματος του  $OsO_4$  την ατμόσφαιρα, η τοποθέτηση των “grids” πάνω σε γυάλινο φορέα. Επίσης επειδή τα οξείδια βαρέων μετάλλων είναι και φωτοευαίσθητα όλη η διαδικασία χρωματισμού γίνεται σε σκοτεινό χώρο με πολύ μεγάλη προσοχή.

Είναι κατανοητό από τα προαναφερόμενα πως η διαδικασία προετοιμασίας των δειγμάτων για TEM είναι ιδιαίτερα δύσκολη, χρονοβόρα και απαιτητική. Είναι όμως απαραίτητη για την λήψη ικανοποιητικών φωτογραφιών των τελικών δομών που υιοθετούνται από τα τριπολυμερή που εξετάζονται.

Έχει ήδη προαναφερθεί ότι κατόπιν της ανόπτησης μέρος του φιλμ έχει διατηρηθεί όπως προέκυψε για να χρησιμοποιηθεί για πειράματα Σκέδασης Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες. Είναι κατανοητή η διαφορά στις δύο τεχνικές. Για την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης απαιτείται η λήψη πολύ μικρών υμενίων που δεν είναι ορατά με «γυμνό μάτι» ενώ αντίθετα για την Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες λαμβάνεται μεγάλο μέρος του υπό εξέταση δείγματος. Για το λόγο αυτό είναι σημαντικό το φιλμ να είναι ομογενές τόσο κατά το σχηματισμό του (casting-annealing) αλλά και ως προς τη σύστασή του (να εμφανίζει ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος, άρα πρότυπο πολυμερές).

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης ήταν τύπου JEOL 200CX HR-TEM (Σχήμα 4.50) αναλογικής σχεδίασης το οποίο είναι ένα γενικής χρήσης όργανο με λειτουργίας τάσης 200KV. Έχει δυνατότητα ανάλυσης έως και 0,25nm καθώς και να διεξάγει αναλυτικές μετρήσεις σε πλέγματα έως και 0.14 nm. Είναι εξοπλισμένο με γωνιόμετρο και φέρει AMT ψηφιακή κάμερα ανάλυσης 1.3 Mpix. Το μικροσκόπιο λειτουργεί με νήμα βολφραμίου το οποίο θερμαίνεται σύντομα παράγοντας την δέσμη ηλεκτρονίων αλλά εμφανίζει μειωμένο χρόνο ζωής.



**Σχήμα 4.50:** Απεικόνιση Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης (TEM) τύπου JEOL 200CX.

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε για τη Σκέδαση Ακτίνων  $-X$  υπό Μικρές και Ευρείες Γωνίες (SAXS-WAXS) (Σχήμα 4.51) έχει δημιουργηθεί από τα εργαστήρια Molecular Metrology μοντέλο ASSY 610-004378, το οποίο μπορεί να κάνει ταυτόχρονα πειράματα SAXS και WAXS δειγμάτων σε στερεά κατάσταση, υμένα, ίνες για να διαπιστωθούν οι δομικές τους ιδιότητες. Με την λειτουργία WAXS μπορούν να βρεθούν χαρακτηριστικές αποστάσεις πλεγμάτων (d-spacings) από  $1,4\text{\AA}$  έως μερικά nm, ενώ στην περίπτωση των μετρήσεων SAXS λαμβάνονται μετρήσεις για μεγαλύτερα d-spacings μέχρι και 100nm.

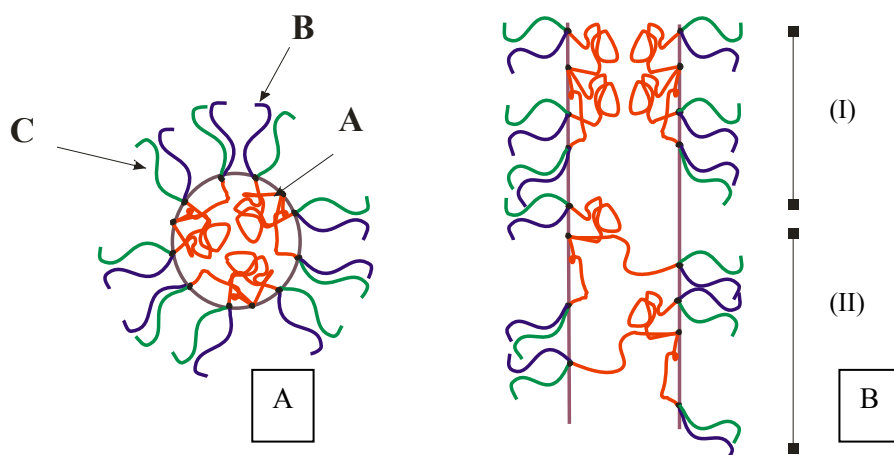


**Σχήμα 4.51:** Απεικόνιση διάταξης Σκέδασης Ακτίνων  $-X$  υπό Μικρές και Ευρείες Γωνίες (SAXS-WAXS).

Στις σελίδες που ακολουθούν αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα τόσο από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) όσο και από την Σκέδαση Ακτίνων-X υπό Μικρές Γωνίες (SAXS). Τα αποτελέσματα του μορφολογικού χαρακτηρισμού των δενδριτικών τριπολυμερών παρουσιάζονται κατά δείγμα και γίνεται η σύγκρισή τους, όπου κάτι τέτοιο είναι εφικτό με τα αποτελέσματα των αστεροειδών τριπολυμερών που τα αποτελούν. Στα μικρογραφήματα TEM η συστάδα του PS παρουσιάζεται λευκή, του PI-3,4 παρουσιάζεται γκρι ενώ το γραμμικό PB-1,4 εμφανίζεται σκούρο γκρι προς το μαύρο κατόπιν βαφής με OsO<sub>4</sub> και βασιζόμενοι σε όσα προαναφέρθηκαν για το μέσο βαφής.

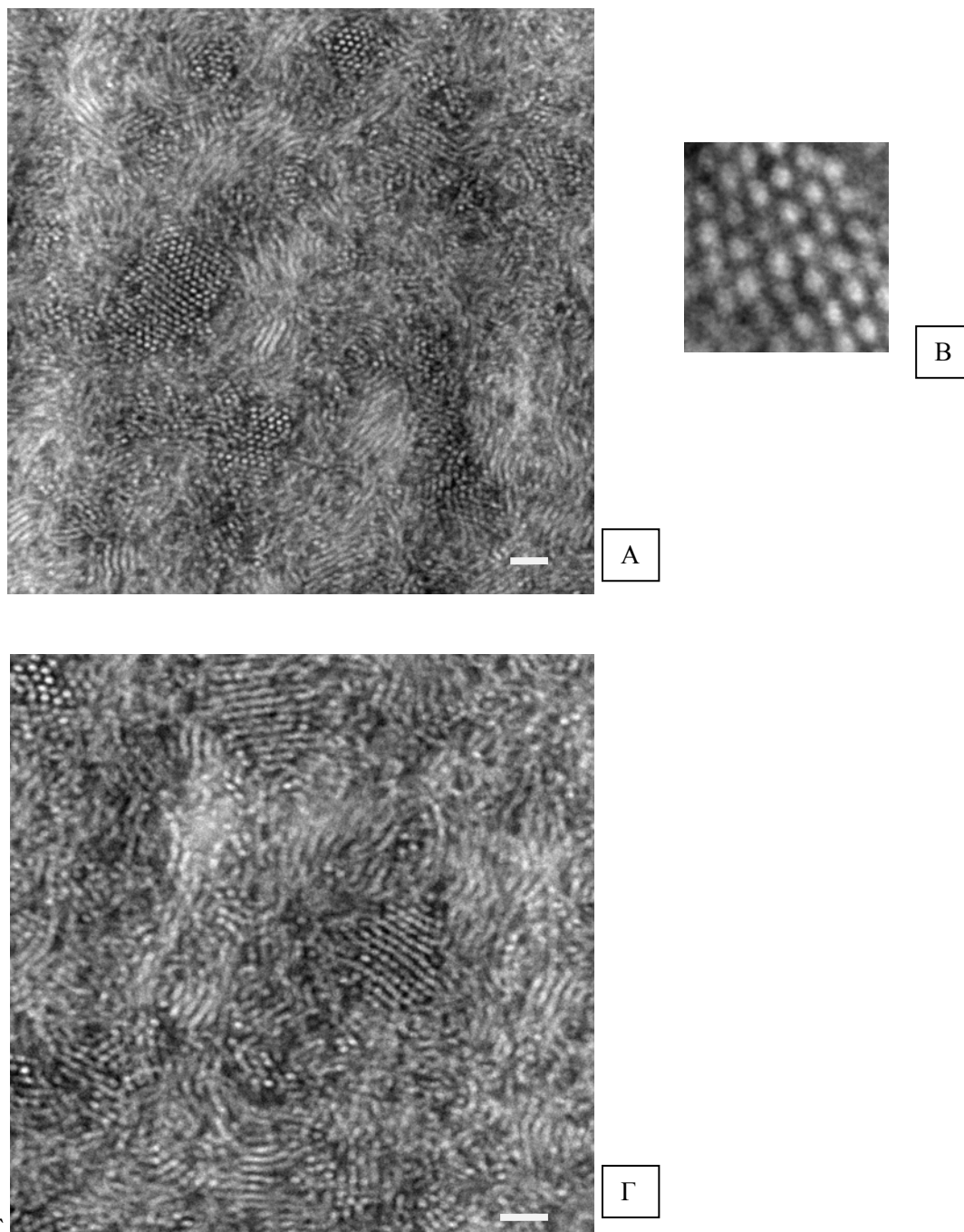
Πρέπει να τονιστεί ότι ουσιαστικό ρόλο στην αυτοργάνωση διαδραματίζει η παράμετρος αλληλεπίδρασης,  $\chi$ , Flory-Huggins, που όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο εύκολα γίνεται ο διαχωρισμός μικροφάσεων. Στην εν λόγω εργασία αυτή η παράμετρος είναι μικρή αλλά αρκετά διαφορετική από το μηδέν για την περίπτωση του ζεύγους PB<sub>1,4</sub> – PI<sub>3,4</sub>, γεγονός που πιστοποιείται από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Δυστυχώς, η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των συστάδων είναι πολύ μικρή που καθιστά την χρήση της σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες ανεπαρκή ώστε να εξαχθεί συμπέρασμα για την μορφολογία των διενικών φάσεων αλλά δρα συμπληρωματικά με τα αποτελέσματα TEM δίνοντας πληροφορίες για τη συστάδα του PS, αφού η παράμετρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα τόσο στο PS – PB<sub>1,4</sub> και PS – PI<sub>3,4</sub><sup>7,8</sup>, είναι αρκετά μεγάλη και επιτρέπει τη λήψη SAXS. Το SAXS παρουσιάζει ουσιαστικά τη μορφολογία του PS έναντι των πολυδιενικών περιοχών.

Μέχρι σήμερα έχει αναφερθεί ο επιτυχής μικροφασικός διαχωρισμός τόσο γραμμικών τρισυσταδικών τριπολυμερών τύπου πολυ(βουταδιενίου) (μικροδομής 92% κ.β. 1,4- και 8% 1,2-), πολυστυρενίου και πολυ(ισοπρενίου) (μικροδομής 53% κ.β. 3,4-, 14% κ.β. 1,2- και 33% 1,4-), όσο και αστεροειδών τριπολυμερών<sup>7,8</sup>. Αναμενόμενο ήταν λοιπόν για τα περισσότερα από τα δείγματα αυτά να υπάρχουν μορφολογικά αποτελέσματα που όμως κάποιες φορές λόγω της πολυπλοκότητας της δομής δεν οδηγούν σε σαφή αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στο παρελθόν και έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Οι διαμορφώσεις των μορίων που μπορούν να προκύψουν για την τοποθέτηση των κομβικών σημείων επάνω στη διεπιφάνεια σε μια καμπυλωμένη περιοχή και σε μια ευθεία διεπιφάνεια φαίνονται στο ακόλουθο Σχήμα 4.52. Το σχήμα αυτό έγινε για να παρουσιαστεί η διευθέτηση του κεντρικού σημείου σύνδεσης των αλυσίδων το οποίο είναι και η ουσιαστικότερη διαφορά μεταξύ των δενδριτικών και αστεροειδών τριπολυμερών. Στο Σχήμα 4.52A παρουσιάζεται η καμπύλωση που μπορεί να προκύψει λόγω της συρρίκνωσης της εσωτερικής γενεάς και στο Σχήμα 4.52B παρουσιάζεται στο (I) μέρος η διαμόρφωση αναδίπλωσης (loop-conformation) και η διαμόρφωση γέφυρας (bridge conformation) ή συνδυασμός και των δύο στο μέρος (II)



**Σχήμα 4.52:** Διευθέτηση κομβικών σημείων δενδριτικού τριπολυμερούς και διαμορφώσεις των αλυσίδων της εσωτερικής γενεάς. *A.* διευθέτηση σε καμπυλωμένη επιφάνεια και *B* διευθέτησης σε ευθεία με διαχωρισμό των διαμορφώσεων αναδίπλωσης και γεφύρωσης.

Το δενδρικό τριπολυμερές του τύπου  $[(PB)(PS)(PI)]_3$  που εμφανίζει  $\bar{M}_n=198.000\text{g/mol}$  ( $I=1.08$ ) και αναλογία συστάδων 27.3% κ.β. PS, 27.3% κ.β. PB και 45.9 %κ.β. PI κατά την παρατήρηση με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έδειξε οργάνωση σε κυλίνδρους σε εξαγωνικό πλέγμα σε μερικές μόνο περιοχές του δείγματος. Συγκεκριμένα εμφανίζονται τρεις κύλινδροι του PS (άσπρη περιοχή) να περιβάλλουν ένα κύλινδρο του PB (μαύρη περιοχή) μέσα στη μήτρα του PI-3,4 (γκρι περιοχή) (Σχήμα 4.53B). Παρατηρείται μία έντονη καμπύλωση και αναδιοργάνωση των φάσεων που απορρέει από την ύπαρξη πολλών κομβικών σημείων και πολλών αλληλεπιδράσεων στο δείγμα που προσδίδουν την καμπύλωση. Είναι ορατή και η εγκάρσια τομή των κυλίνδρων. Οι κύλινδροι παρουσιάζονται να έχουν εξαγωνική διάταξη (όπως διακρίνεται για τις περιοχές του PS, Σχήμα 4.53) η οποία δεν εκτείνεται σε μεγάλο τμήμα του υπό εξέταση δείγματος. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην καμπύλωση της μεσεπιφάνειας εφόσον το σύστημα είναι πολύπλοκο και η διευθέτηση των αλυσίδων είναι θερμοδυναμικά πολύ δύσκολη (Σχήμα 4.53 A και B).



**Σχήμα 4.53:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $[(PB)(PS)(PI)]_3$ . Η άσπρη περιοχή αντιστοιχεί στις περιοχές του PS, η μαύρη στις περιοχές του PB και οι γκρι περιοχές στο PI. Η μορφολογία που παρατηρείται είναι κύλινδροι εξαγωνικής διάταξης του PS που περικλείουν ανά τρεις κυλίνδρους του PB μέσα στη μήτρα του  $PI_{3,4}$ . (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

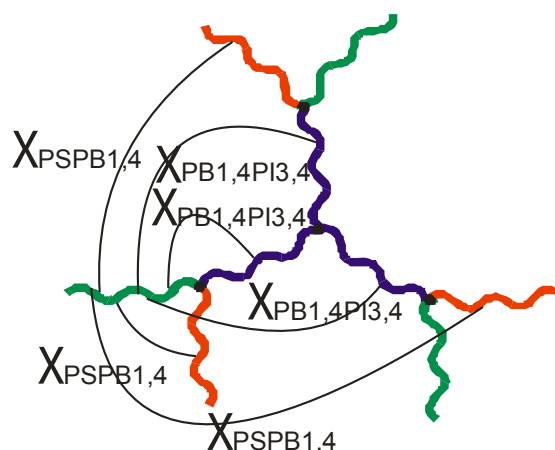
Παράλληλα όπως έχει μελετηθεί για αστεροειδή δείγματα, τα οποία αποτελούν απλούστερες δομές από τα δενδριτικά τριπολυμερή, έχει βρεθεί πως όταν τα κλάσματα όγκου των τριών συστάδων είναι παρόμοια, η αρχιτεκτονική διαδραματίζει σημαντικό ρόλο<sup>140,141</sup>. Για να μπορέσει μία τέτοια δομή να οργανωθεί όταν το γινόμενο  $\chi N$  είναι σχετικά μικρό ανάμεσα στο ένα από τα δύο ζεύγη (όπως αναμένεται για το ζεύγος  $PB_{1,4}-PI_{3,4}$ ), η συμπεριφορά

αλλάζει και γίνεται ίδια με εκείνη των γραμμικών τριπολυμερών έχοντας πλέον δύο ξεκάθαρες φάσεις και μία τρίτη αναμειγμένη φάση.

Για το συμμετρικό δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PS)(PI)]<sub>3</sub> προκύπτει για τα ζεύγη των συστάδων

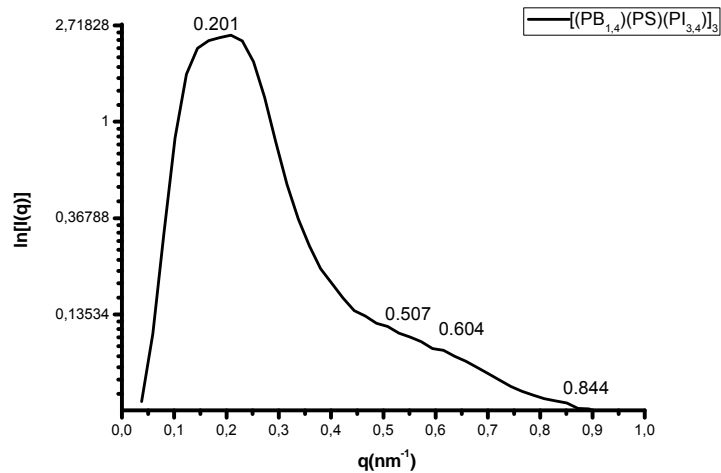
$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 24,8 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 8,1 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 68,1 \end{cases}$$

Συνεπώς οι μικρές ενδιάμεσες τιμές μεταξύ των ζευγών προϋδεάζουν για τον ασθενή διαχωρισμό ανάμεσα στις συστάδες. Παρόμοια συμπεριφορά ισχύει και για τις περιοχές όπου παρατηρείται η δομή των κυλίνδρων αξονικά (axial view) και προκύπτει βλέπουμε το πλάι των κυλίνδρων σε μια αναμειγμένη φάση των πολυδιενίων, όπου πιθανώς υπάρχει ανάμειξη λόγω πολυπλοκότητας της συνολικής δομής. Πρέπει στο σημείο αυτό να σημειωθεί πως τα ζεύγη υψηλού γινομένου  $\chi N$  είναι εκείνα των PS-PI<sub>3,4</sub> και PS-PB<sub>1,4</sub> και το ασθενέστερο εκείνο του PB<sub>1,4</sub>-PI<sub>3,4</sub>. Ο συνολικός αριθμός των αλληλεπιδράσεων των αλυσίδων με ανόμοιες γειτονικές παύει πλέον για κάθε μία να είναι 2 αλλά γίνεται πλέον 6 (Σχήμα 4.54), σε αντίθεση με την συμπεριφορά των δενδριτικών συμπολυμερών [(PB)<sub>2</sub>PI]<sub>3</sub> όπου εμφανίζεται αναδίπλωση των δενδρόνων ως προς το κεντρικό κομβικό σημείο<sup>13</sup>.



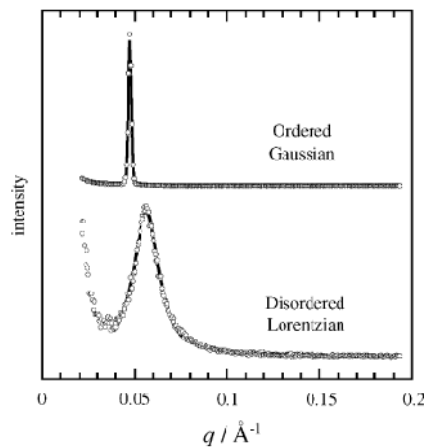
**Σχήμα 4.54:** Αλληλεπιδράσεις της μίας εκ των τριών αλυσίδων PB<sub>1,4</sub> με τις χημικά ανόμοιες αλυσίδες. Γίνεται αναπαράσταση των αλληλεπιδράσεων μιας μόνο αλυσίδας διότι η πολυπλοκότητα του σχήματος δεν θα επέτρεπε την εξαγωγή συμπερασμάτων.

Τα αποτελέσματα της σκέδασης ακτίνων -X υπό μικρές γωνίες δίνονται στο ακόλουθο Σχήμα 4.55. Στην περίπτωση των αποτελεσμάτων SAXS το συμπέρασμα που βγαίνει είναι πως πρόκειται για ένα δείγμα ασθενώς διαχωρισμένο αφού δεν είναι δυνατή η λήψη σαφών κορυφών προς ανάλυση.



**Σχήμα 4.55:** Αποτελέσματα μετρήσεων SAXS. Στην γραφική αναπαράσταση δεν είναι εμφανής η ύπαρξη κορυφών. Στην γραφική παράσταση αντιστοιχίζονται και αλλαγές στην κλίση της καμπύλης που θα μπορούσαν να αντιστοιχιστούν σε κορυφές.

Από τη βιβλιογραφία<sup>142-144</sup> έχει προσδιοριστεί πως η κατανομή Gauss που περιγράφει το Σχήμα 4.56 αποδίδεται σε ένα ισχυρά διαχωρισμένο δείγμα. Αντίθετα η κατανομή Lorenz αντιστοιχεί σε ένα ασθενώς διαχωρισμένο δείγμα. Η δεύτερη κατανομή είναι κατά πολύ ευρύτερη και είναι παραπλήσια στην κατανομή που λήφθηκε για τα αποτελέσματα SAXS του δείγματος  $[(PB_{1,4})(PS)(PI_{3,4})]_3$ . Να τονιστεί ότι υπάρχει διαφορά στην μονάδα μέτρησης των αξόνων X. Είναι μεγαλύτερο και στα δύο  $nm^{-1}$  από 0 έως  $1nm^{-1}$  και 0 έως  $0,2nm^{-1}$  για το υπό εξέταση δείγμα και την βιβλιογραφία αντίστοιχα.

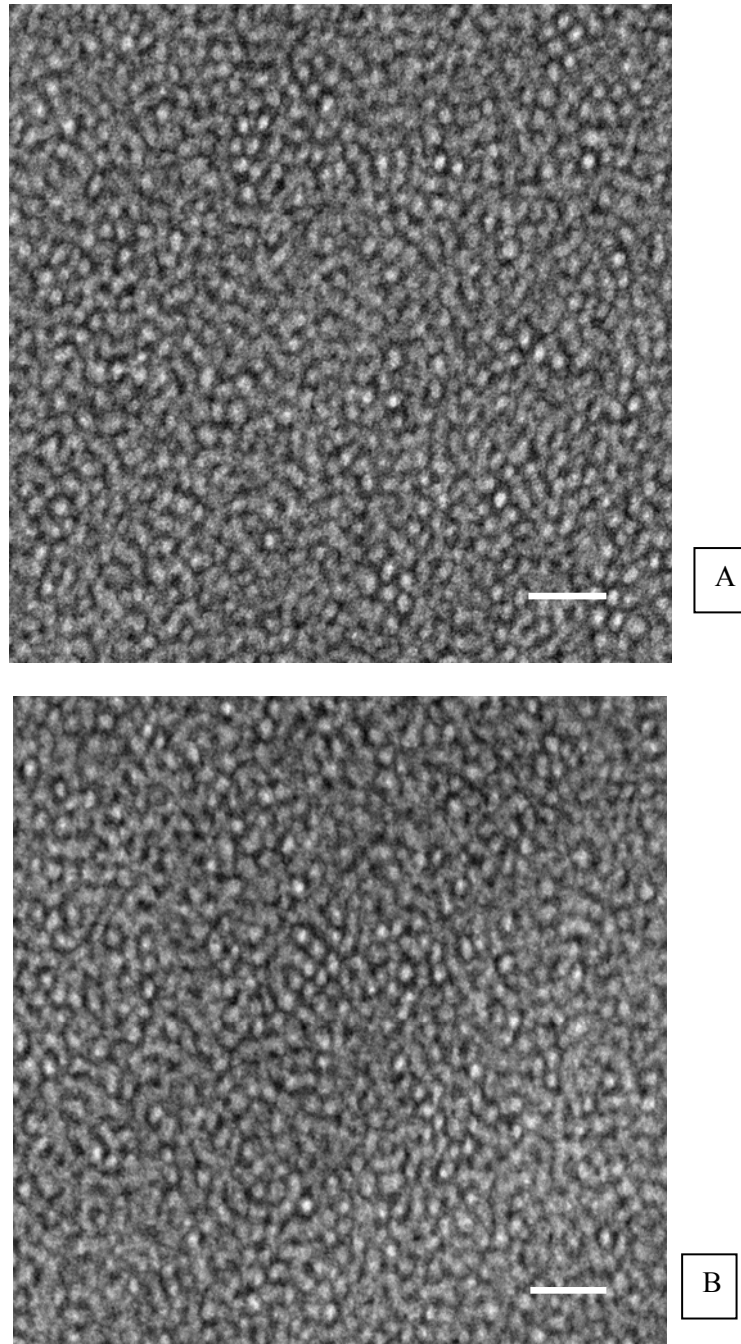


**Σχήμα 4.56:** Διαγράμματα SAXS όπως προέκυψαν στην βιβλιογραφία για συμμετρικά συμπολυμερή πάνω και κάτω από τη μετάπτωση τάξης – αταξίας αντίστοιχα.<sup>143</sup>

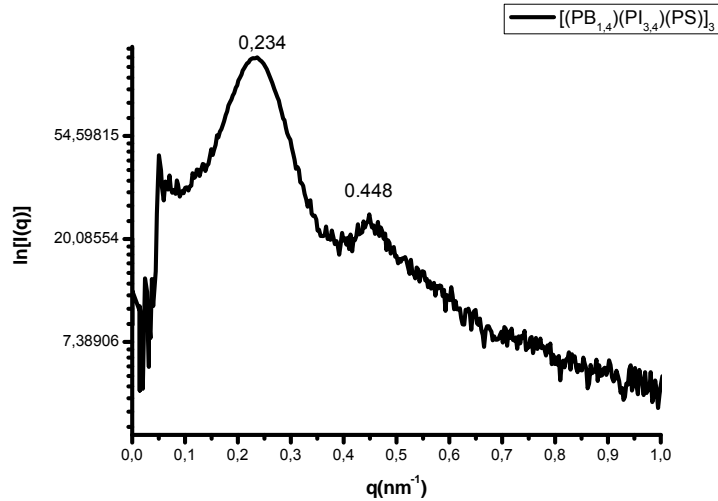


Τα αποτελέσματα μορφολογικής μελέτης του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS)]_3$ , με  $\bar{M}_n=124.000\text{g/mol}$  ( $I=1.07$ ) και αναλογία συσταδών 34.2 %κ.β. PS, 28.1 %κ.β. PB και 37.7 %κ.β. PI, παρουσιάζονται σε αντιπαράθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB)(PI)(PS) που αποτελεί το 1/3 της δομής. Στο Σχήμα 4.57 παρουσιάζονται δύο προβολές της ίδιας περιοχής του δενδριτικού τριπολυμερούς. Το μικρογράφημα Β προέρχεται από το αντίστοιχο Α μετά την περιστροφή του  $y$  άξονα κατά  $-12^\circ$  και κατά  $+25^\circ$  στον άξονα των  $x$ . Η περιστροφή έγινε για να διαπιστωθεί αν αλλάζοντας το επίπεδο στο οποίο αλληλεπιδρά η δέσμη των ηλεκτρονίων αλλάζει και η εικόνα επαναλαμβάνεται. Η μορφολογία αυτή έχει παρατηρηθεί και ονομαστεί ως “άτακτα διευθετημένες σφαιρικές μικροπεριοχές των συστατικών” από τους Funaki και συνεργάτες<sup>145</sup>. Οι σφαιρικές περιοχές σχηματίζονται από τις συστάδες του PS και του  $PI_{3,4}$  στην μήτρα του  $PB_{1,4}$ . Και σε αυτή την περίπτωση μπορούν να διακριθούν τρεις αποχρώσεις στο μικρογράφημα που αντιστοιχούν η ανοιχτόχρωμη στο PS, η γκρι στο  $PI_{3,4}$  και η σκουρόχρωμη στο  $PB_{1,4}$ . Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση σε κάποιες περιοχές εξαγωνική συμμετρία η οποία όμως είναι πολύ περιορισμένη.

Η ακανόνιστη αυτή δομή έχει αναφερθεί και στο παρελθόν σαν αποτέλεσμα των πολλών κομβικών σημείων μίας δομής και ήταν αδύνατη η μέχρι τώρα ταυτοποίησή της<sup>14,15</sup>. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη του δενδριτικού τριπολυμερούς του τύπου  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ , παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.58. Στο διάγραμμα σημειώνονται τα μήκη κύματος για τα οποία βρέθηκαν ανακλάσεις. Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ), δηλαδή  $q_n/q_1$  είναι:  $q_2/q_1 : 1,9/1$ . Οι κορυφές είναι ευρείες λόγω της αλληλοεπικάλυψης των σφαιρικών περιοχών και το d-spacing (η χαρακτηριστική απόσταση της μοναδιαίας κυψελίδας) για τις μικροπεριοχές υπολογίζεται από τον τύπο  $d_1 = 2\pi/q_1$  όπου  $q_1=0,234 \text{ nm}^{-1}$ , οπότε  $d_1=26,8\text{nm}$  ή  $268 \text{ \AA}$ . που συμφωνεί και με τα αποτελέσματα των διαστάσεων των σφαιρικών μικροδομών από το μικρογράφημα TEM που λαμβάνονται κατά προσέγγιση.



**Σχήμα 4.57:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ . Το χρωματογράφημα B προέρχεται με περιστροφή της μικροπεριοχής A κατά  $-12^\circ$  στον  $y$  άξονα και κατά  $+25^\circ$  στον  $x$  άξονα των  $x$  χωρίς να παρατηρείται διαφορά στην οργάνωση του δείγματος. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).



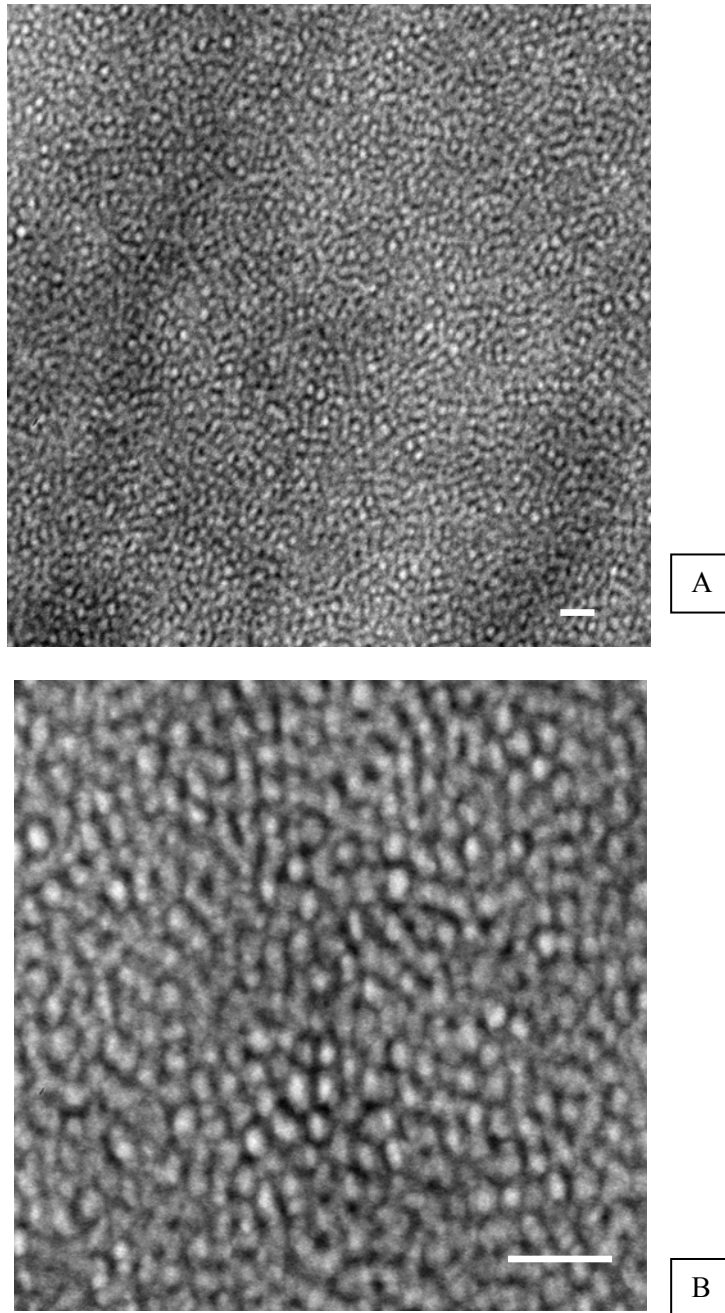
**Σχήμα 4.58:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ .

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και για το αστροειδές τριπολυμερές  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$  το οποίο αποτελεί το 1/3 της δομής του δενδριτικού τριπολυμερούς  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$ . Τα μικρογραφήματα TEM που προκύπτουν για το δείγμα αυτό φαίνονται στο Σχήμα 4.59. Τα χρωματογραφήματα που επιλέχθηκαν αυτή τη φορά να παρουσιαστούν είναι από την ίδια περιοχή σε μικρότερη (Σχήμα 4.59A) και μεγαλύτερη (Σχήμα 4.59B) μεγέθυνση. Και σε αυτή την περίπτωση η μορφολογία που προκύπτει είναι άτακτα διευθετημένες σφαιρικές περιοχές του  $PI_{3,4}$  (γκρι μικροπεριοχές) και του PS (λευκές μικροπεριοχές) σε υπόστρωμα του  $PB_{1,4}$ .

Η δομή αυτή διατηρήθηκε και στην περίπτωση που και τα δύο δείγματα υπέστησαν την διαδικασία της ανόπτησης για 7 επιπλέον ημέρες σε θερμοκρασία  $130^{\circ}\text{C}$ , ώστε να διαπιστωθεί αν αποτελεί μορφολογία ισορροπίας. Ούτε στην περίπτωση της διεργασίας αυτής παρατηρήθηκε οποιαδήποτε αλλαγή μετά από την εξέταση με TEM. Η συμπεριφορά αυτή ίσως προέρχεται από το γεγονός ότι ο βαθμός πολυμερισμού  $N$  για το  $PB_{1,4}$  είναι μικρότερο σχετικά με τα υπόλοιπα δείγματα ( $M_n=11.000\text{g/mol}$ ) και το γινόμενο  $\chi N$  είναι πολύ μικρό. Συγκεκριμένα Για το συμμετρικό δενδριτικό τριπολυμερές προκύπτει για τα ζεύγη των συστάδων του δενδρόνα:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 16,8 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 5,4 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 48,1 \end{cases}$$

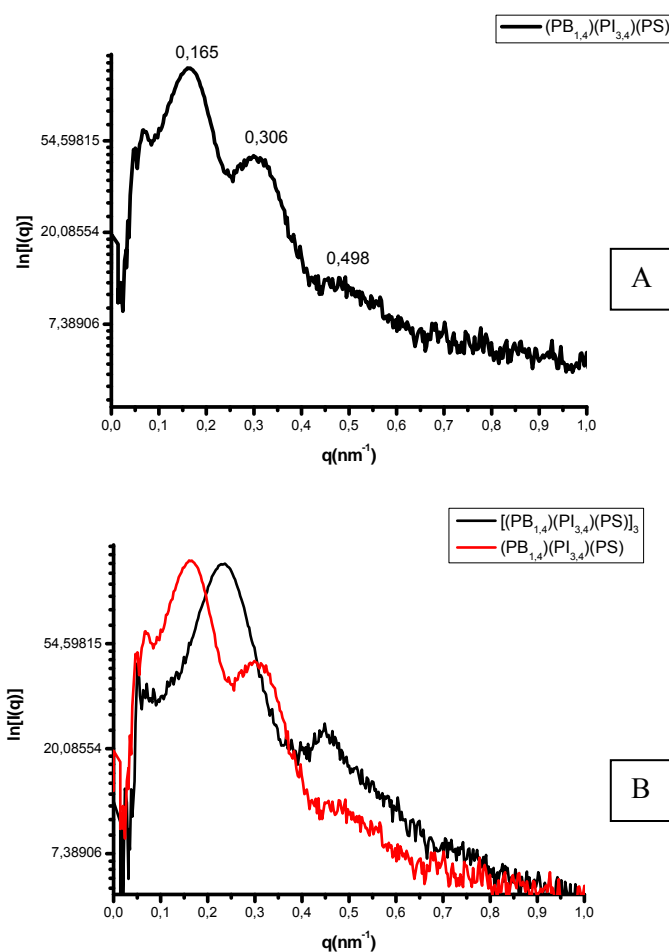
Άρα προκύπτει και εδώ το συμπέρασμα του ασθενούς διαχωρισμού, και η μορφολογία αυτή είναι αναμενόμενη τόσο για το δενδριτικό όσο και για το αστροειδές τριπολυμερές.



**Σχήμα 4.59:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ . Το μικρογράφημα A αντιστοιχεί σε μικρότερη μεγέθυνση και το B σε μεγαλύτερη. Η μορφολογία και εδώ είναι άτακτα διατεταγμένες σφαιρικές δομές του PS (άσπρο) και του  $PI_{3,4}$  (γκρι) στη μήτρα του  $PB_{1,4}$  (μαύρο) ( η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Τα αποτελέσματα SAXS για το αστεροειδές τριπολυμερές  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ , δίνονται στο Σχήμα 4.60A. Οι κορυφές που προκύπτουν για το δείγμα αυτό είναι περισσότερες και με μικρότερη κατανομή. Αυτό οφείλεται στην απλούστερη δομή του μορίου που επιτρέπει στις μακροαλυσίδες να διευθετηθούν ευκολότερα. Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_3/q_2/q_1 : 3/1,8/1$ , και το d-spacing είναι ίσο με 38nm ή 380Å.

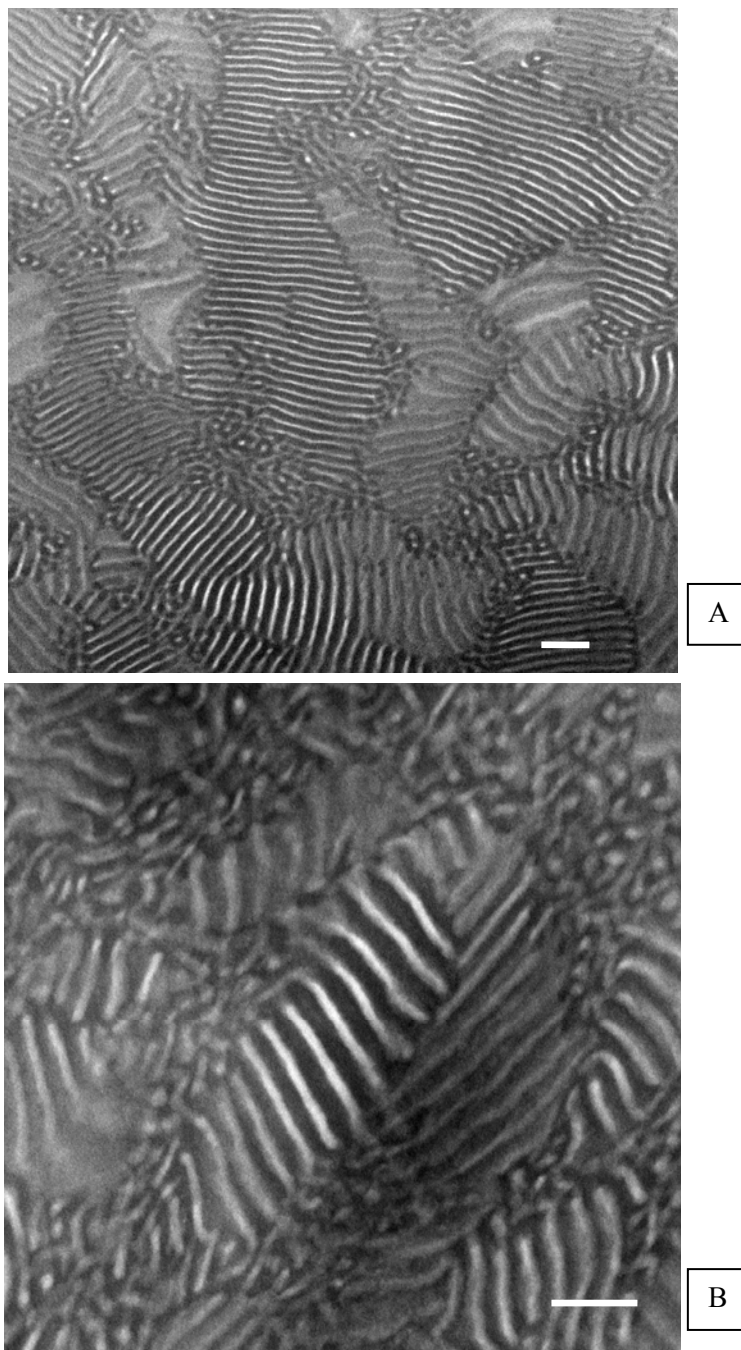
Στο Σχήμα 4.60B δίνεται το συγκριτικό γράφημα των αποτελεσμάτων SAXS μεταξύ του δενδρόνα και του δενδριτικού τριπολυμερούς. Από το γράφημα επιβεβαιώνεται η μείωση του d-spacing για την περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με την διαπίστωση που έχει προηγηθεί και αναφέρει αύξηση του d-spacing κατά τη σύγκριση ενός συμπολυμερούς του τύπου AB με ένα μικτόκλωνο αστεροειδές συμπολυμερές του τύπου  $A_2B_2$  των οποίων οι συστάδες A και B έχουν ακριβώς το ίδιο μοριακό βάρος και για τις δύο αρχιτεκτονικές<sup>146</sup>.



**Σχήμα 4.60:** (A) Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)$ , (B) Συγκριτικό διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PB_{1,4})(PI_{3,4})(PS)]_3$  και  $PB_{1,4}(PI_{3,4})(PS)$ .

Η απόκλιση αυτή πιθανώς προέρχεται από την ακανόνιστη κατανομή των μικροπεριοχών καθώς και του μεγέθους τους. Από τα μικρογραφήματα παρατηρείται πως υπάρχουν περιοχές με μικρότερη και μεγαλύτερη απόσταση σε διαφορετικές περιοχές του δείγματος οπότε τα μεγέθη των μικροπεριοχών που μπορεί να προκύπτουν ως μια στατιστική κατανομή των μεγεθών των μικροπεριοχών των επιπέδων με τα οποία αλληλεπίδρασαν οι ακτίνες -X.

Το επόμενο κατά σειρά δείγμα είναι το δενδρικό τριπολυμερές του τύπου  $[(PS)(PI)(PB)]_3$ .  $\bar{M}_n=113.000\text{g/mol}$  ( $I=1.05$ ) και αναλογία συσταδων 34.1% κ.β. PS, 36,1% κ.β. PB και 29,8 %κ.β. PI<sub>3,4</sub> (περίπου αναλογία 1/1/1). Όπως έχει προαναφερθεί το δείγμα αυτό εμφανίζει αυξημένο ποσοστό σε PB μικροδομής 1,2 που οδηγεί σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σε ανάμιξη του συστήματος των πολυδιενίων<sup>4,6,147</sup>(Σχήμα 4.61), όπως αναφέρεται στο Κεφάλαιο 1 (Εισαγωγή).

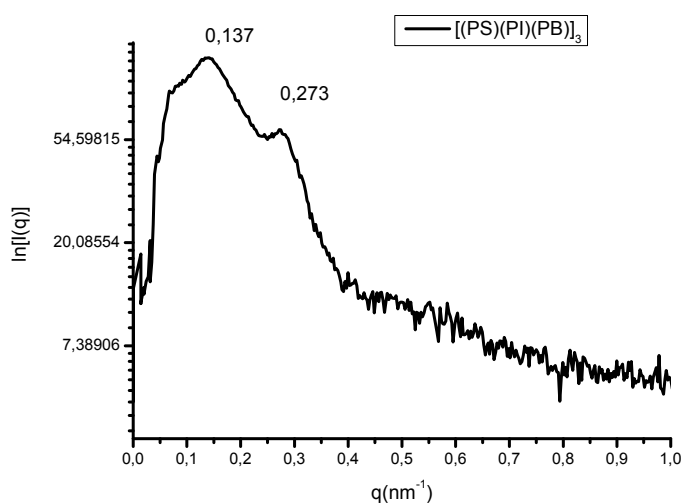


**Σχήμα 4.61:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_3$ . Το μικρογράφημα A αντιστοιχεί σε μικρότερη μεγέθυνση και το B σε μεγαλύτερη. Η μορφολογία είναι εναλλασσόμενα φύλλα του PS(άσπρο) και των πολυδιενίων (σκούρα περιοχή). ( η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm.)

Λόγω της ανάμιξης των πολυδενίων μόνο δύο αποχρώσεις είναι ορατές κατά την παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Μία ανοιχτόχρωμη που προέρχεται από το PS και μία σκουρόχρωμη η οποία προέρχεται από τα πολυδιένια. Η μορφολογία που προέκυψε είναι η φυλλοειδής (Σχήμα 4.61). Η αναλογία του μεγέθους του εύρους των συστάδων είναι περίπου 1:2 ανοιχτόχρωμο φύλλο: σκουρόχρωμο φύλλο<sup>141</sup>. Μάλιστα είναι σε συμφωνία με την αναλογία της %κ.β. περιεκτικότητας του κάθε είδους συστάδας στο δείγμα. Συγκεκριμένα η %κ.β. αναλογία είναι 34,1%κ.β. PS, 36,1%κ.β. PB και 29,8%κ.β. PI<sub>3,4</sub>, ή 34,1% PS έναντι 65,9% πολυδιένια ή ~1:2 αναλογία PS προς πολυδιένια.

Σημαντικό χαρακτηριστικό των αποτελεσμάτων TEM είναι η ύπαρξη πολλών ορίων ανακατεύθυνσης των μικροπεριοχών (grain boundaries) σε όλο το ελεγχόμενο υμένιο. Τη συμπεριφορά αυτή εξηγεί το γεγονός ότι ο όγκος των πολυδιενίων είναι σχεδόν διπλάσιος με αποτέλεσμα να καμπυλώνουν οι αλυσίδες και η επιφάνεια που ορίζουν μεταξύ τους να είναι σε κάποια σημεία ανοργάνωτη (σημεία όπου οι τάσεις μεταξύ των αλυσίδων μεγιστοποιούνται) και σε άλλα σημεία να είναι οργανωμένη απόλυτα σε εναλλασσόμενα φύλλα (ελαχιστοποίηση ενέργειας). Και στο δείγμα αυτό έγινε περεταίρω ανόπτηση σε υψηλότερη θερμοκρασία χωρίς όμως να παρουσιαστεί καμία διαφορά στα τελικά μικρογραφήματα TEM.

Στην περίπτωση του δενδριτικού δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> τα αποτελέσματα της τεχνικής TEM συμφωνούν με τα αποτελέσματα των πειραμάτων με σκέδαση ακτίνων -X (Σχήμα 4.62). Δύο είναι οι κορυφές που προκύπτουν είναι δύο. Η κατανομή των κορυφών είναι και σε αυτή την περίπτωση ανοιγμένη και αυτό οφείλεται στις διάφορες κατευθύνσεις που ακολουθούν και στο μικρό μέγεθος των οργανωμένων περιοχών. Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_2/q_1 : 2/1$ , και το d-spacing είναι ίσο με 45,8nm ή 458Å.



**Σχήμα 4.62:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub>.

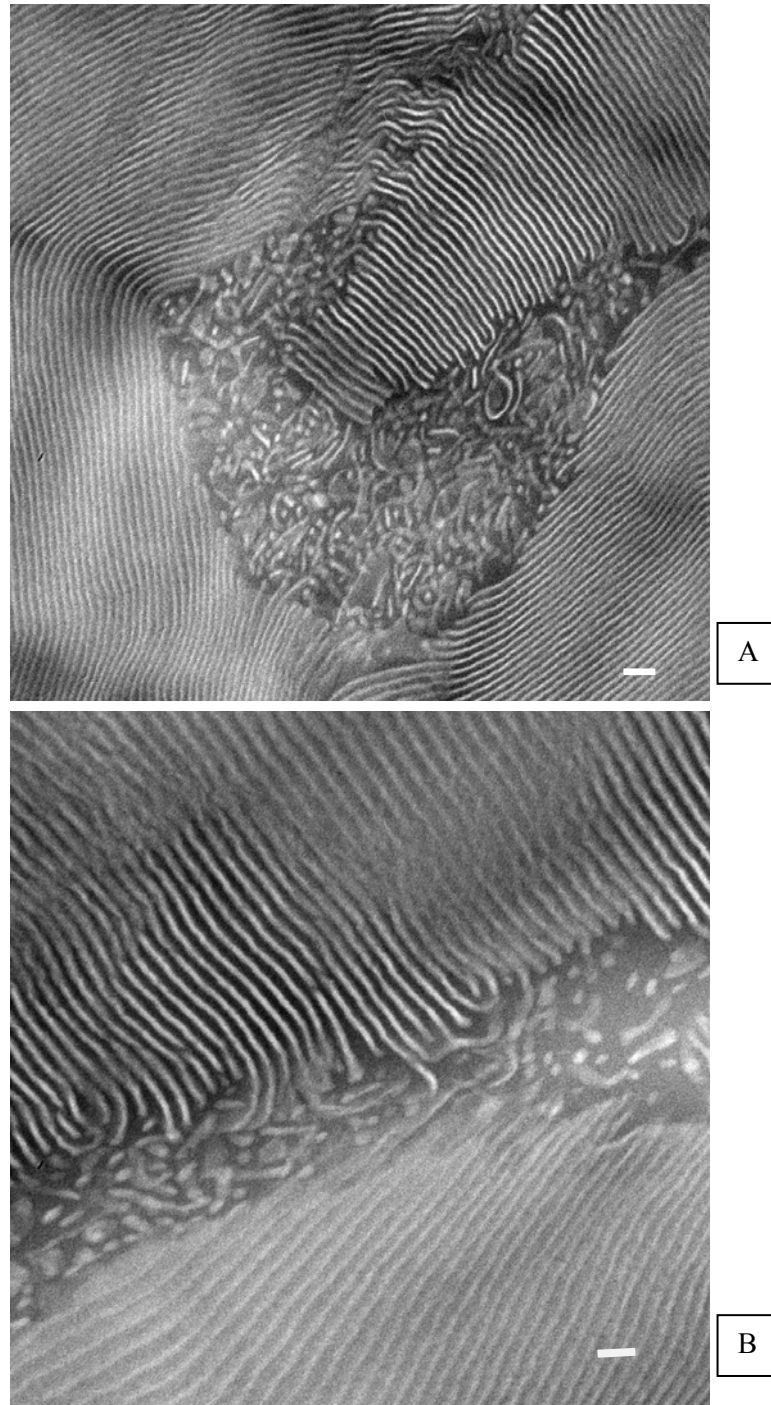
Το γεγονός ότι η αναλογία των κορυφών είναι 1:2 συμφωνεί απόλυτα και με την θεωρητική πρόβλεψη για εναλλασσόμενα φύλλα όπου η αναλογία των κορυφών είναι 1:2:3:4:... αφού οι επιτρεπόμενες ανακλάσεις είναι [100], [200], [300], [400] κ.λ.π.

Τα αποτελέσματα για το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PI)(PB) ήταν όμοιες με εκείνες του δενδριτικού τριπολυμερούς [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> του οποίου αποτελεί το 1/3 της δομής του. Από τα πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης προέκυψε και για το δείγμα αυτό φυλλοειδής μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων PS με φύλλα της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων (Σχήμα 4.63).

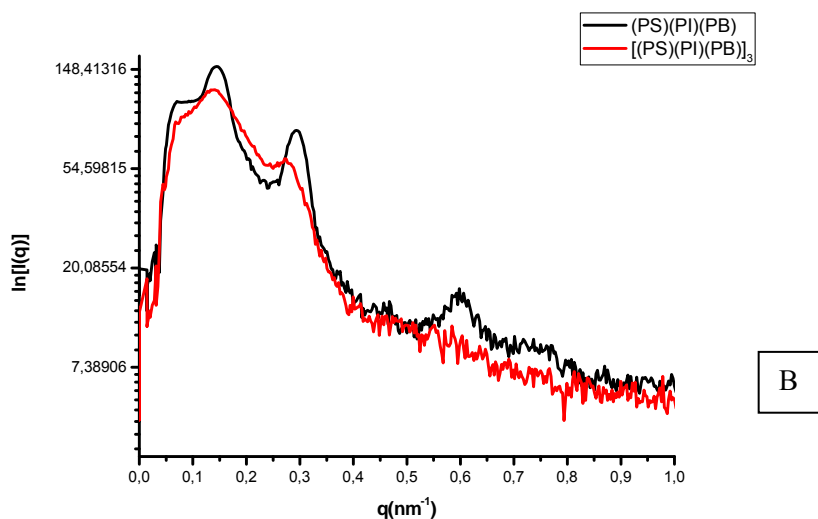
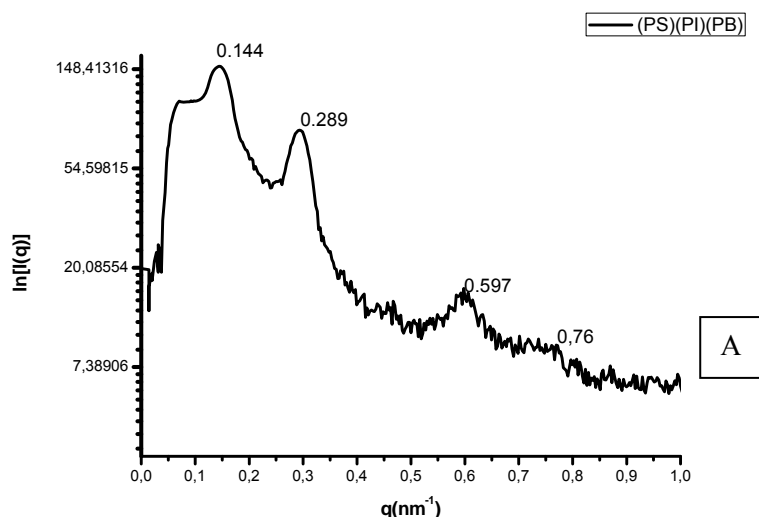
Από τα μικρογραφήματα είναι εύκολο να διαπιστωθεί πως η φυλλοειδής μορφολογία εκτείνεται σε πολύ μεγάλες περιοχές του δείγματος σε ομοιόμορφα κατευθυνόμενα φύλλα. Και εδώ το πάχος των φύλλων ταυτίζεται με την %κ.β. σύσταση του δείγματος με αποτέλεσμα τα φύλλα της αναμειγμένης πολυδιενικής φάσης (σκούρα περιοχή) να είναι διπλάσια σε πάχος από τα φύλλα του PS. Οι μεγαλύτερες μικροπεριοχές έχουν ως αποτέλεσμα τα αντιπροσωπευτικότερα αποτελέσματα από την παράσταση SAXS (Σχήμα 4.64A).

Η αναλογία των κορυφών που προκύπτουν είναι 1:2:4:5 και d-spacing ίσο με 43.611 nm ή 436Å. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>142</sup> η αναλογία των κορυφών στην περίπτωση φυλλοειδούς μορφολογίας είναι ίση με 1:2:3:4:5.....εξαιτίας του τύπου των επιτρεπόμενων ανακλάσεων που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η κορυφή που θα αντιστοιχούσε στην τρίτη ανάκλαση λείπει και αυτό θεωρείται αναμενόμενο εξαιτίας του παράγοντα δομής. Θα ήταν αναμενόμενο να λείπει η δεύτερη ανάκλαση στην περίπτωση που το δείγμα θα είχε %β αναλογία PS/διενίων 50/50 γιατί θα είχαν οι δύο μικροπεριοχές το ίδιο πάχος. Στην περίπτωση αυτή το πάχος της μικροπεριοχής του PS είναι το 1/3 άρα και η ανάκλαση που λείπει θα είναι η τρίτη λόγω της αναλογίας μεγέθους των μικροπεριοχών.





**Σχήμα 4.63:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος (PS)(PI)(PB). Το μικρογράφημα A αντιστοιχεί σε μικρότερη μεγέθυνση και το B σε μεγαλύτερη. Η μορφολογία είναι εναλλασσόμενα φύλλα του PS(άσπρο) και των πολυδιενίων (σκούρα περιοχή). ( η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

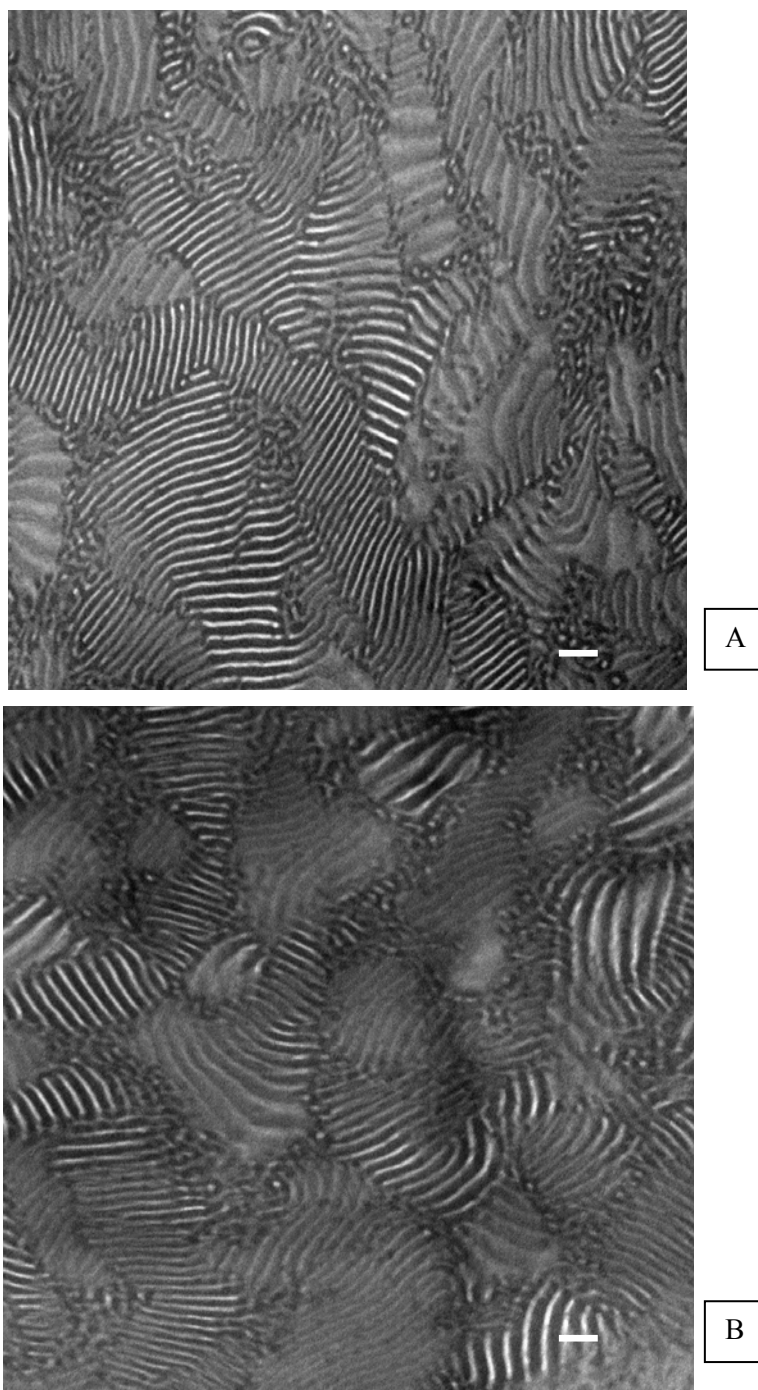


**Σχήμα 4.64:** (A) Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $(PS)(PI)(PB)$ , (B) Συγκριτικό διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PS)(PI)(PB)]_3$  και  $(PS)(PI)(PB)$ .

Τέλος στο συγκριτικό διάγραμμα (Σχήμα 4.64 B) επιβεβαιώνεται μικρή η αύξηση του d-spacing του δενδριτικού τριπολυμερούς γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία<sup>146</sup> για πέρασμα από γραμμικό συμπολυμερές σε αστεροειδές συμμετρικό συμπολυμερές.

Ακολουθεί η ανάλυση του δείγματος  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  και του αστεροειδούς τριπολυμερούς  $(PS)(PI)(PB)$  που αποτελεί το  $\frac{1}{4}$  της δομής του. Τα χαρακτηριστικά του αστεροειδούς τριπολυμερούς είναι:  $\bar{M}_n=192.000\text{g/mol}$  ( $I=1.08$ ) και αναλογία συστάδων 29,8 %κ.β. PS, 37,7 %κ.β. PB και 32,5 %κ.β.  $PI_{3,4}$ . Και στην περίπτωση αυτή ήταν αυξημένο το ποσοστό του PB μικροδομής 1,2, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν και αυτά τα δύο δείγματα μόνο δύο φάσεις. Μία προέρχεται από την αναμειγμένη φάση των πολυδιενίων (σκούρα περιοχή) και μία του PS (λεύκη). Η μορφολογία που προκύπτει είναι εναλλασσόμενα φύλλα του PS και

της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων και σε αυτή την περίπτωση (Σχήμα 4.65A,B). Η βασική διαφορά με το δενδρικό τριπολυμερές του τύπου [(PS)(PI)(PB)]<sub>3</sub> είναι τα λιγότερα αναλογικά τμήματα οργανωμένης μορφολογίας σε σχέση με τα ανοργάνωτα τμήματα.



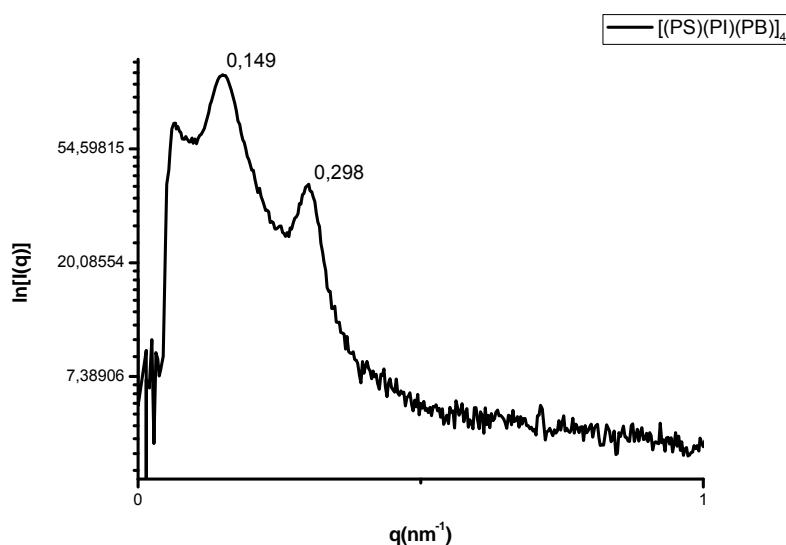
**Σχήμα 4.65:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub>. Το μικρογράφημα B αντιστοιχεί στην ίδια μικροπεριοχή με το 6A μόνο που έχει γίνει περιστροφή του άξονα x κατά +33° και -13,6 στον άξονα των y. Η μορφολογία είναι εναλλασσόμενα φύλλα του PS (άσπρο) και των πολυδιενίων (σκούρα περιοχή). (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Επίσης είναι πολύ περισσότερα και μεγαλύτερα σε μέγεθος τα όρια που χωρίζουν τις μικροπεριοχές. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη αν σκεφτεί κανείς την μεγαλύτερη

στερεοχημική παρεμπόδιση που προκύπτει λόγω της εισαγωγής ενός επιπλέον δενδρόνα. Παράλληλα αυξάνεται και η καμπύλωση των διεπιφανειών διότι πλέον οι αλυσίδες που πρέπει να διευθετηθούν είναι περισσότερες.

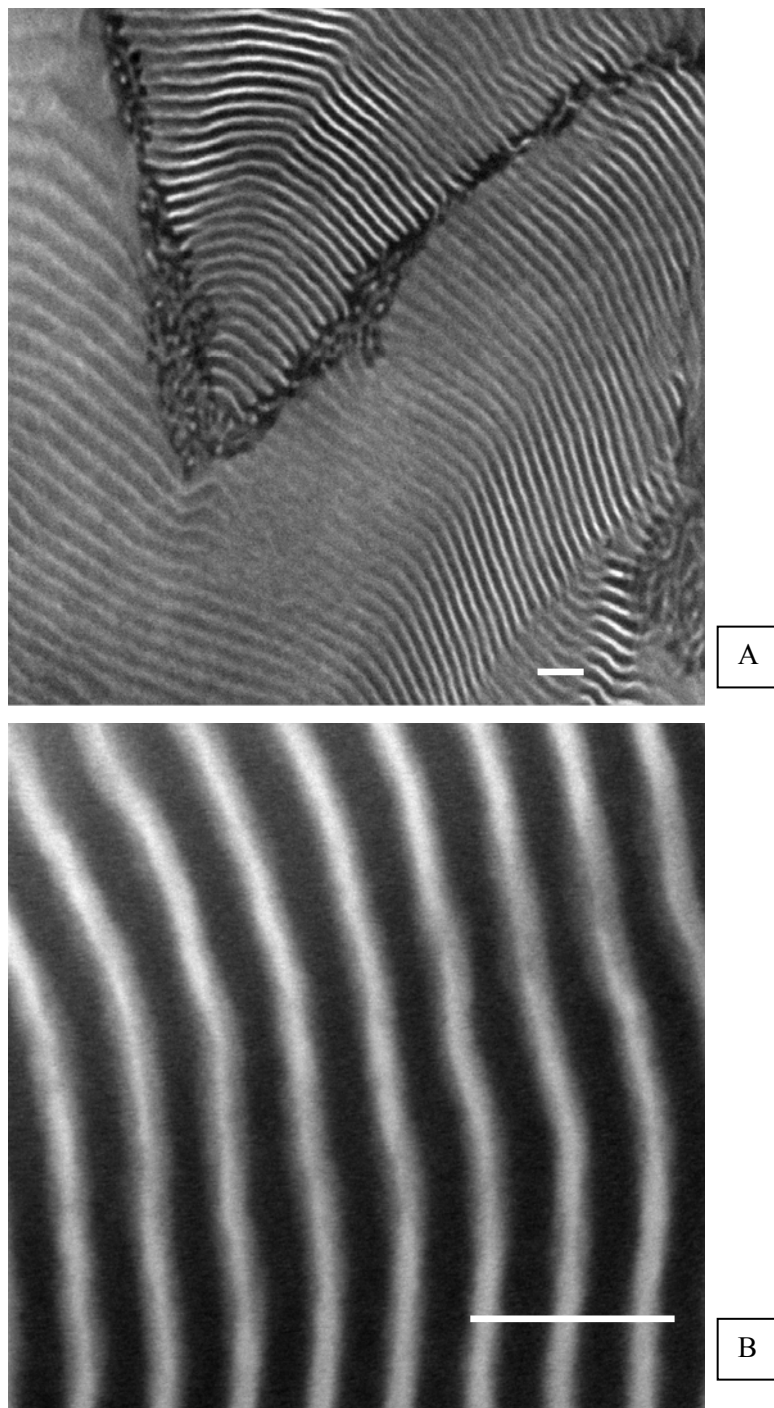
Έγινε ανόπτηση του δείγματος για μία εβδομάδα στους 130°C χωρίς να παρατηρηθεί τυχόν αλλαγή. Σκοπός ήταν όχι η παρατήρηση τρίτου είδους μικροφάσης αλλά η μείωση της ελεύθερης ενέργειας που θα οδηγούσε σε μείωση των ανοργάνωτων μικροπεριοχών. Τέλος με τη χρήση γωνιόμετρου διπλής περιστροφής (double tilt – περιστροφή και στον x και στον y άξονα) το υπό εξέταση δείγμα περιστράφηκε για ένα εύρος γωνιών χωρίς πάλι να αλλάξει κάτι κατά την παρατήρηση. Ένα από τα μικρογραφήματα φαίνεται στο Σχήμα 4.65B. Είναι η ίδια μικροπεριοχή με το Σχήμα 4.65A μόνο που έχει γίνει περιστροφή του άξονα x κατά +33° και -13,6 στον άξονα των y.

Τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις SAXS δίνονται στην παράσταση του Σχήματος 4.66. Από τα αποτελέσματα του SAXS επιβεβαιώνεται πως η παρατηρούμενη μορφολογία είναι η φυλλοειδής. Δύο είναι οι κορυφές που προκύπτουν είναι δύο. Η κατανομή των μικροπεριοχών δεν είναι πλέον τόσο ευρεία. Πρόκειται για ευδιάκριτες κορυφές οι οποίες είναι όμως μόνο δύο και αυτό οφείλεται στο γεγονός της περιορισμένης οργάνωσης σε μεγάλη κλίμακα, και ότι τα grain boundaries είναι πολλά. Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_2/q_1 : 2/1$ , και το d-spacing είναι ίσο με 42,1nm ή 421Å. Η αναλογία των συστατικών είναι 29,8%κ.β. PS, 37,7%κ.β. PB και 32,5%κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Το πάχος των φύλλων της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων είναι διπλάσιο από τα φύλλα του PS. Άρα και εδώ λόγω του παράγοντα δομής λείπει πιθανότατα η τρίτη ανάκλαση.



**Σχήμα 4.66:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PS)(PI)(PB)]_4$ .

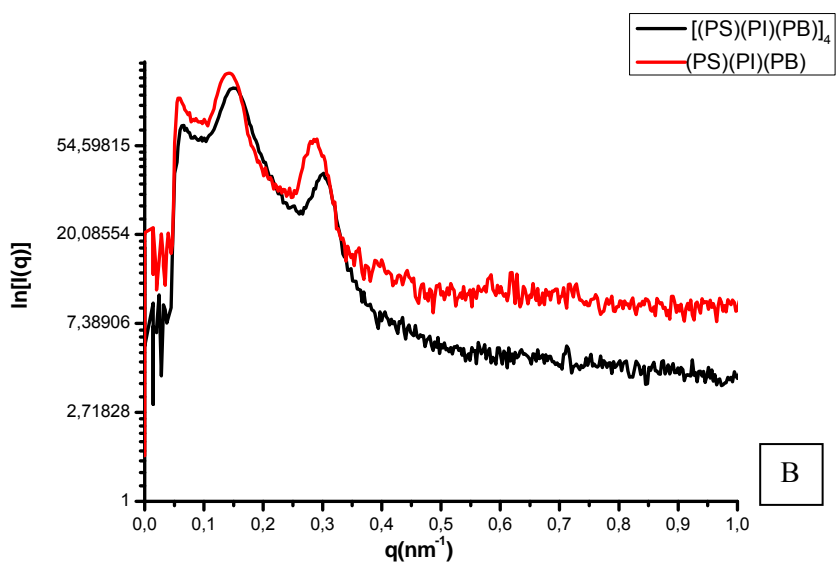
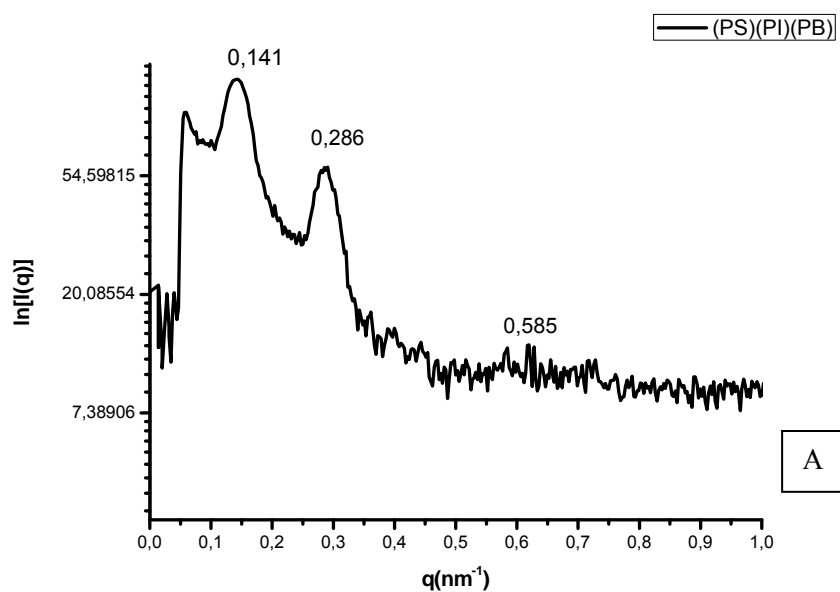
Ανάλογα με την περίπτωση του ζεύγους δειγμάτων  $[(PS)(PI)(PB)]_3$  και  $(PS)(PI)(PB)$  το δείγμα  $(PS)(PI)(PB)$  που αποτελεί το  $\frac{1}{4}$  της δομής του  $[(PS)(PI)(PB)]_4$  εμφάνισε φυλλοειδή μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων του PS (άσπρη περιοχή) με φύλλα της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων (μαύρη περιοχή) (Σχήμα 4.67).



**Σχήμα 4.67:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $(PS)(PI)(PB)$ . Το μικρογράφημα A αντιστοιχεί σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και το B σε μικρότερη. Η μορφολογία είναι εναλλασσόμενα φύλλα του PS (άσπρο) και των πολυδιενίων (σκούρα περιοχή). ( η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Η ανάμειξη και εδώ προέκυψε από το μεγάλο ποσοστό σε PB μικροδομής -1,2 η οποία προκαλεί τη μίξη των πολυδιενικών συστάδων. Η μορφολογία είναι οργανωμένη σε μεγαλύτερο εύρος σε σχέση με το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> και οι περιοχές καλά διαχωρισμένες όπως φαίνεται και στο (Σχήμα 4.67B). Οι ανοργανώτες περιοχές πλέον είναι και πάλι πολύ περιορισμένες και εκτείνονται για μικρότερα διαστήματα. Το πάχος των φύλλων των πολυδιενίων είναι διπλάσιο από εκείνα των PS.

Από το διάγραμμα του SAXS για το δείγμα (PS)(PI)(PB) (Σχήμα 4.68A) επιβεβαιώνεται η μορφολογία που παρατηρείται στα μικρογραφήματα TEM για το δείγμα. Οι κορυφές είναι ακόμη πιο οξείες λόγω των μεγαλύτερων καλά οργανωμένων περιοχών.



**Σχήμα 4.68:** (A) Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα (PS)(PI)(PB), (B) Συγκριτικό διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> και (PS)(PI)(PB).

Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_3/q_2/q_1 : 4/2/1$ , και το d-spacing είναι ίσο με 44,5nm ή 445Å. Η αναλογία των συστατικών είναι 29,8%κ.β. PS, 37,7%κ.β. PB και 32,5%κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Το πάχος των φύλλων της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων είναι διπλάσιο από τα φύλλα του PS. Άρα και εδώ λόγω του παράγοντα δομής λείπει η τρίτη ανάκλαση μιας και οι αναμενόμενες ανακλάσεις για την περίπτωση της φυλλοειδούς δομής είναι  $q_n/q_1 : \dots 5/4/3/2/1$ , εξαιτίας των επιτρεπόμενων ανακλάσεων που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

Η μορφολογία των αστεροειδών τριπολυμερών του τύπου (PS)(PI)(PB) που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή παρουσίασαν όμοια μορφολογία<sup>141</sup>. Η διαφορά στο μοριακό βάρος είναι 10,400g/mol (Πίνακας 4.22), και η αναλογία της φάσης του PS σε σχέση με τη φάση των πολυδιενίων είναι ~30%κ.β οδηγώντας σε μορφολογία ισορροπίας για τα δείγματα αυτού του τύπου.

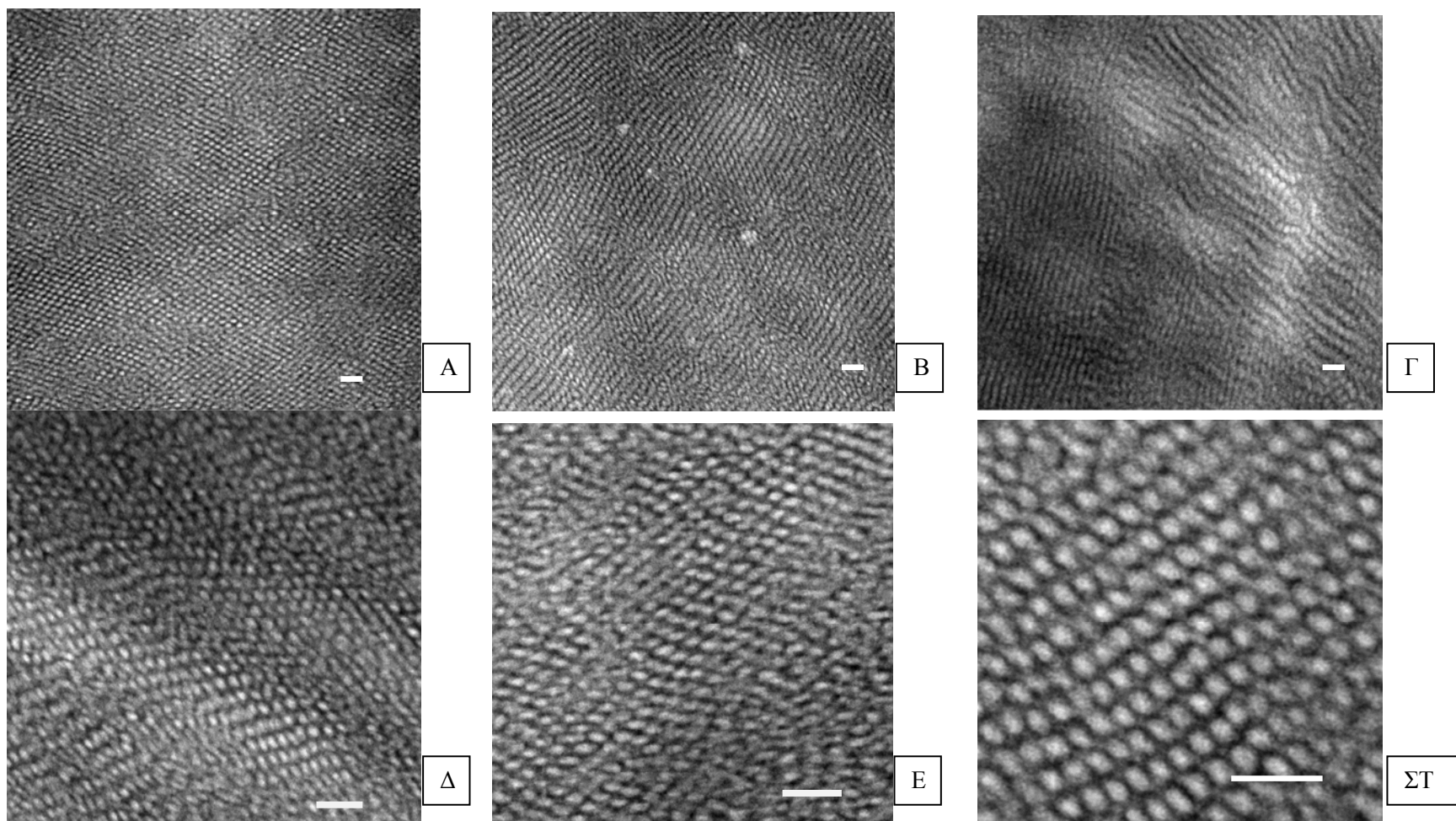
**Πίνακας 4.22:** Μοριακά Χαρακτηριστικά αστεροειδών δειγμάτων (PS)(PI)(PB)

Δείγμα	$\bar{M}_{nPS}$ $\times 10^{-3}(\text{gr/mol})^a$	$\bar{M}_{nPB}$ $\times 10^{-3}(\text{gr/mol})^a$	$\bar{M}_{nPI}$ $\times 10^{-3}(\text{gr/mol})^a$	$\bar{M}_{ntotal}$ $\times 10^{-3}(\text{gr/mol})^a$	I
(PS)(PI)(PB) για B <sub>4</sub> core	14.4	18	15,7	48,1	1.08
(PS)(PI)(PB) για B <sub>3</sub> core	13	13.4	11,3	37,7	1.05

Στο Σχήμα 4.68B δίνεται το συγκριτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων των πειραμάτων SAXS για τα δείγματα [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> και (PS)(PI)(PB). Το d-spacing του δείγματος [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> παρουσιάζεται μικρότερο κατά 24 Å. Η εξήγηση και σε αυτή την περίπτωση είναι οι πολύ μικρές σε έκταση οργανωμένες περιοχές και η περίπτωση να είναι στατιστικό το μέγεθος της απόστασης της επαναλαμβανόμενης μοναδιαίας κυψελίδας.

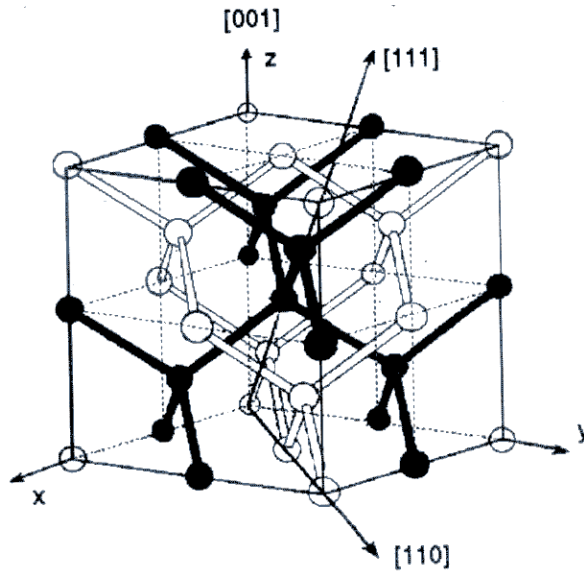
Επόμενο κατά σειρά είναι το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub> (-SI<sub>2</sub>core-δενδριμερές). Τα μοριακά χαρακτηριστικά του είναι  $\bar{M}_n=151.000\text{g/mol}$  ( $I=1.07$ ), με 36,3%κ.β.PS, 34,5%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 29,2%κ.β.PI<sub>3,4</sub>. Στην περίπτωση του δείγματος η μορφολογία που παρατηρήθηκε είναι σίγουρο ότι δεν είναι φυλλοειδής. Πρόκειται για μορφολογία που εμφανίζει τεταρτοταγή άξονα συμμετρίας (Σχήμα 4.69B) και με την ανάλογη περιστροφή μετατρέπεται σε τριτοταγή (Σχήμα 4.69A). Πιστεύεται πως πρόκειται για κυβική δομή που σχηματίζεται από μικροπεριοχές του PS (λεύκη περιοχή) και του PB (μαύρη περιοχή) και εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με εκείνα της δισυνεχούς δομής διπλού διαμαντιού (OBDD). Όμοια μορφολογία έχει παρατηρηθεί για αντίστροφα μικτόκλινα συμπολυμερή<sup>148</sup>. Στην περίπτωση εκείνη οι μικροπεριοχές που σχηματίζονταν ήταν δύο και είχαν γίνει και πειράματα διπλοδιαθλαστικότητα (ανάκλασης δέσμης σε δύο δέσμες – birefringence) τα οποία δεν είχαν δείξει μηδενικές μετρήσεις χαρακτηριστικό των κυβικών δομών ή ανοργάνωτων δομών. Προέκυψε σχεδόν μηδενική διπλοδιαθλαστικότητα που σημαίνει ότι τα δείγματα εμφανίζονται οπτικά ισότροπα και στις τρεις διαστάσεις. Ένα τέτοιο αποτέλεσμα δικαιολογείται όταν το δείγμα είναι ομογενές, δηλαδή δεν έχουν διαχωριστεί φάσεις, ή όταν παρουσιάζει κυβική συμμετρία, οπότε και οι τρεις διαστάσεις είναι οπτικά ισοδύναμες. Ήδη από την ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης έχει πιστοποιηθεί ο πολύ καλός διαχωρισμός των δύο φάσεων. Για δείγμα που εμφανίζει φυλλοειδή μορφολογία παρατηρήθηκε οπτική ανισοτροπία, δηλαδή μεγάλη τιμή διπλοδιαθλαστικότητας. Απαραίτητη για την πιστοποίηση της μεταβολής από τριτοταγή σε τεταρτοταγή άξονα συμμετρίας ήταν η χρήση του βραχίονα διπλής περιστροφής (double tilt) στο μικροσκόπιο και η λήψη πολλών μικρογραφημάτων για να πιστοποιηθεί αποτελεί η αλλαγή της συμμετρίας με περιστροφή του άξονα για ένα εύρος  $-20^\circ \leq \phi \leq 30^\circ$  τόσο στο x όσο και στον y άξονα.





**Σχήμα 4.69:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS)_2]-[(PS)(PB)(PI)_2]_2$ . Τα B και Γ προέρχονται από περιστροφή της περιοχής A κατά  $+3^\circ$  στον άξονα των x (το B) και  $+16^\circ$  στον άξονα των x και  $+30^\circ$  στον άξονα των y (το Γ). Τα Δ και E είναι περιστροφές της A κατά  $+10^\circ$  (το Δ) στον άξονα των x και  $+24^\circ$  στον άξονα των y (το E) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Το ΣΤ χρησιμοποιείται για να φανεί η δομή που προκύπτει σε μεγέθυνση. Αποτελεί περιστροφή της αρχικής κατά  $-24^\circ$  στον άξονα των x και  $17,3^\circ$  στον άξονα των y. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Στο Σχήμα 4.69 παρατίθενται εικόνες που λήφθηκαν από την ίδια ευρύτερη περιοχή του δείγματος. Η λευκή περιοχή του PS και η μαύρη του PB σχηματίζουν δύο δίκτυα που είναι συνεχή, περιοδικά και στις τρεις διαστάσεις, αλληλοεμπλεκόμενα χωρίς κοινά σημεία, μέσα στη μήτρα του PI<sub>3,4</sub> (γκρι περιοχή). Καθώς η μοναδιαία κυψελίδα επαναλαμβάνεται στο χώρο τρισδιάστατα, τα τετραεδρικά στοιχεία ενώνονται σε δύο ομάδες σχηματίζοντας τελικά τα δύο συνεχή και περιοδικά δίκτυα και προς τις τρεις διαστάσεις. Στα τετραεδρικής συμμετρίας στοιχεία τοποθετούνται οι δύο φάσεις με μικρότερη σύσταση ενώ η τρίτη φάση που βρίσκεται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα καταλαμβάνει το χώρο ανάμεσά τους ως μήτρα. Κάθε δίκτυο της μιας φάσης είναι μετατοπισμένο σε σχέση με το άλλο κατά μήκος ίσο με το μισό της διαγωνίου της κυβικής μοναδιαίας κυψελίδας (Σχήμα 4.70).



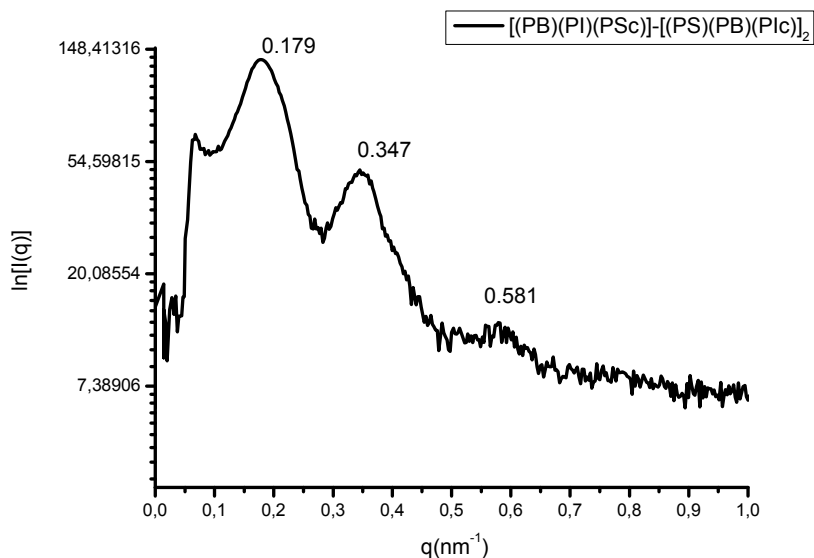
**Σχήμα 4.70:** Ολόκληρη η μοναδιαία κυψελίδα την δισυνεχή δομή διπλού διαμαντιού (OBDD). Το ένα δίκτυο εμφανίζεται μαύρο (PB<sub>1,4</sub>) και το άλλο άσπρο (PS).

Για το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές προκύπτει για τα ζεύγη των συστάδων που το αποτελούν προκύπτει ότι:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 20,7 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 3,8 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 45 \end{cases}$$

Συνεπώς οι μικρές τιμές μεταξύ των ζευγών προΐδεάζουν για τον ασθενή διαχωρισμό ανάμεσα στις συστάδες. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης  $\chi_{BI}$  έχει υπολογιστεί για θερμοκρασία 20°C και η ανόπτηση του δείγματος έχει γίνει στους 120°C οπότε δεν είναι αντιπροσωπευτικό το γινόμενο που προκύπτει για το ζεύγος συστάδων.

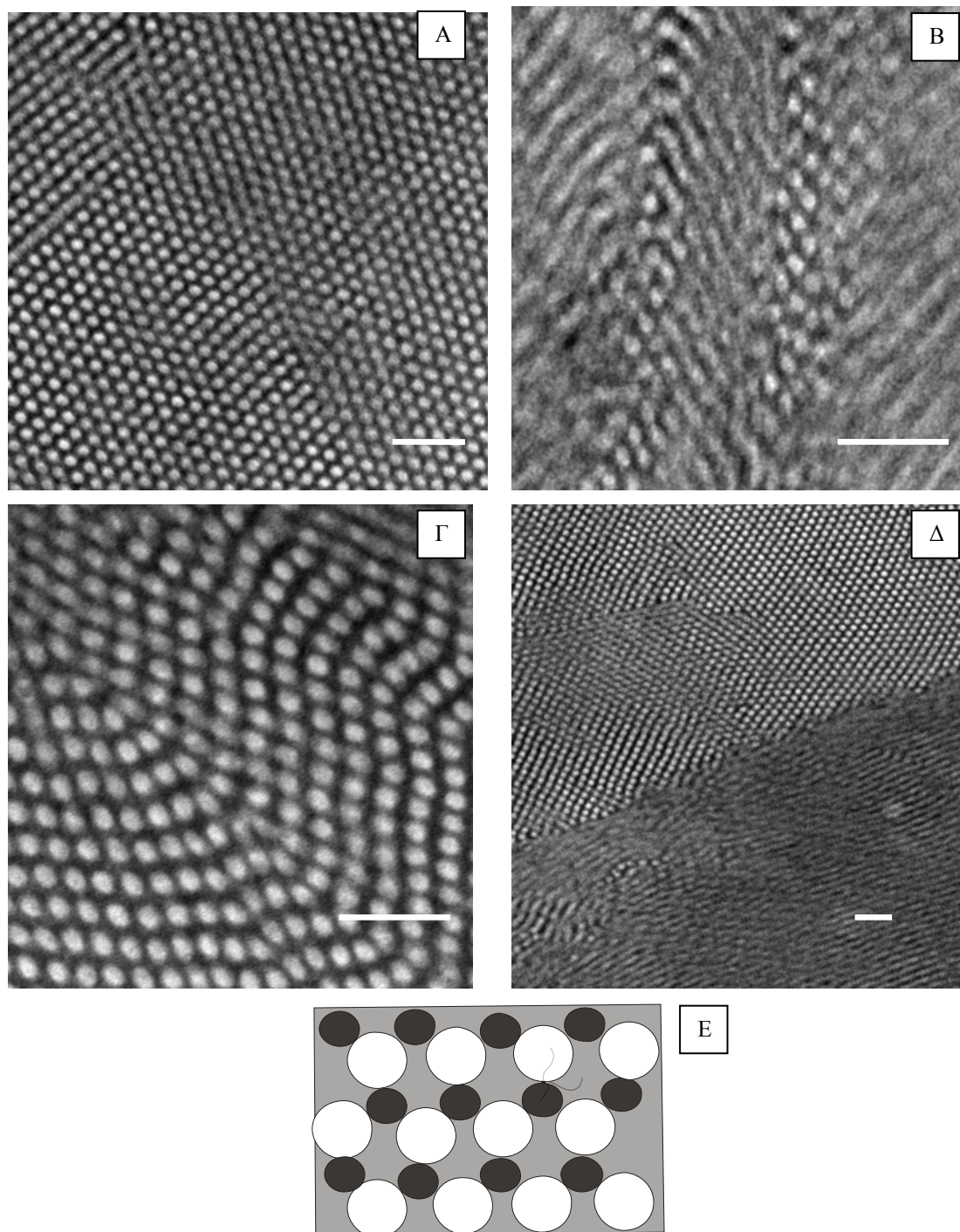
Στο Σχήμα 4.71 παρουσιάζεται το διάγραμμα SAXS που προέκυψε για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>. Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_3/q_2/q_1 : 3.24/1.9/1$  ή  $\sqrt{9}:\sqrt{4}:\sqrt{1}$  και το d-spacing είναι ίσο με 35,1nm ή 351Å.



**Σχήμα 4.71:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PB)(PI)(PSc)]-[(PS)(PB)(PIc)]_2$ .

Το χαρακτηριστικό μέγεθος d-spacing μεταβάλλεται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία<sup>148,149</sup> από την καμπύλωση των επιφανειών και την διαμόρφωση διαμορφώσεων αναδίπλωσης και γεφύρωσης. Σε μία δομή κυβική τα κομβικά σημεία έχουν κατά το δυνατό μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους που ικανοποιείται από την καμπύλωση των διεπιφανειών σε αντίθεση με τη διευθέτηση σε μία ευθεία που ικανοποιεί την περίπτωση της φυλλοειδούς μορφολογίας. Αυτή είναι και η εξήγηση για τη μείωση της χαρακτηριστικής απόστασης της μοναδιαίας κυψελίδας από  $\sim 450\text{\AA}$  σε  $351\text{\AA}$  (σχεδόν 25% μείωση).

Όμοια με το καλά οργανωμένο ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές, οργανωμένη είναι η μορφολογία που προκύπτει για τον δενδρόνα που αποτελεί το 1/3 της δομής. Το τριπολυμερές του τύπου  $(PB)(PI)(PS)$  παρουσίασε κυλινδρική μορφολογία (Σχήμα 4.72). Στα μικρογραφήματα που διακρίνονται κύλινδροι του PS (λευκοί) σε εξαγωνική διάταξη και κύλινδροι του PB (μαύροι) ενδιάμεσα σε τρεις κύλινδρους του PS στην μήτρα του PI (γκρι) (Σχήμα 4.72Γ). Στα μικρογραφήματα του Σχήματος 4.72 Α και Γ είναι εμφανής η εγκάρσια τομή των κυλίνδρων ενώ στα Β και Δ είναι εμφανής η επιμήκης τομή των κυλίνδρων. Η μορφολογία αυτή έχει προβλεφτεί θεωρητικά με διαφορετικές τεχνικές προσομοίωσης<sup>150,103</sup>, αλλά και πειραματικά<sup>99</sup> αφού η κυλινδρική μορφολογία είναι μία από τις πλέον συνηθισμένες που απαντάται στην περίπτωση μικροφασικού διαχωρισμού αστεροειδών τριπολυμερών<sup>85,88,98</sup>.



**Σχήμα 4.72:** (A-Δ) Μικρογραφήματα TEM του δείγματος (PB)(PI)(PS). Στα μικρογράφηματα A και Γ διακρίνεται η εγκάρσια τομή των κυλίνδρων του PS (λευκή περιοχή) και PB (μαύρη περιοχή) στη μήτρα του PI (γκρι περιοχή). Στα μικρογραφήματα B και Δ είναι εμφανής η επιμήκης τομή των κυλίνδρων. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm.). Το σχήμα E αντιστοιχεί στην κάθετη τομή των κυλίνδρων και έγινε για την καλύτερη κατανόηση της προτεινόμενης μορφολογίας.

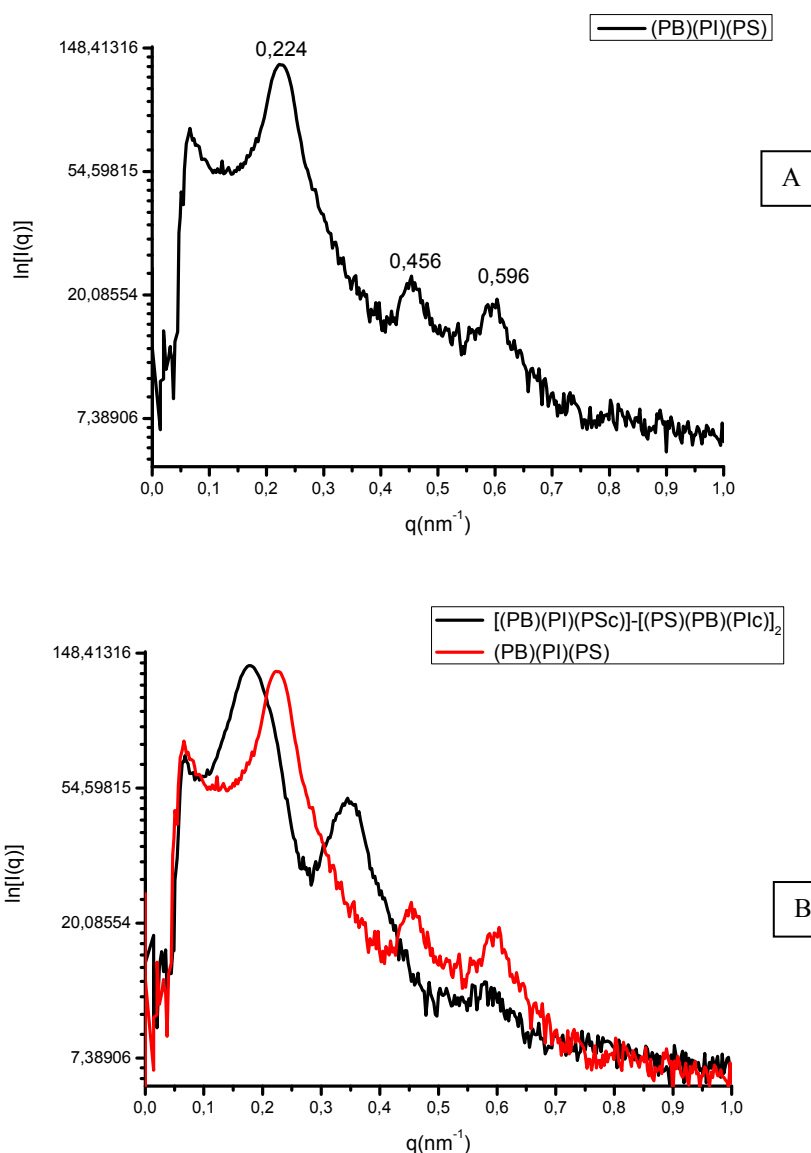
Όπως φαίνεται και από τις περιοχές με φυλλοειδή μορφολογία μόνο δύο αποχρώσεις είναι ορατές. Από το Σχήμα 4.72E γίνεται κατανοητό πως μόνο μία τομή περίπου  $45^\circ$  θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια τέτοια προβολή. Η τυχαία κλίση των μικροπεριοχών δεν έδωσε

σε καμία περίπτωση σύστημα τριών φάσεων αλλά ζευγών άσπρων και γκρι, άσπρων και μαύρων και γκρι και μαύρων φύλλων, και οφείλεται αποκλειστικά στη γωνία κοπής του δείγματος.

Η %κ.β. αναλογία στην περίπτωση του δείγματος αυτού ήταν 68%κ.β.PS, 15,9%κ.β.PB<sub>1,4</sub> και 16,1%κ.β.PI<sub>3,4</sub>. Για το γινόμενο  $\chi N$  προκύπτει:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 33 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 4,6 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 50,5 \end{cases}$$

Το διάγραμμα SAXS για το δείγμα αυτό φαίνεται στο Σχήμα 4.73. Οι κορυφές για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) προέκυψαν οξείες και ευδιάκριτες.



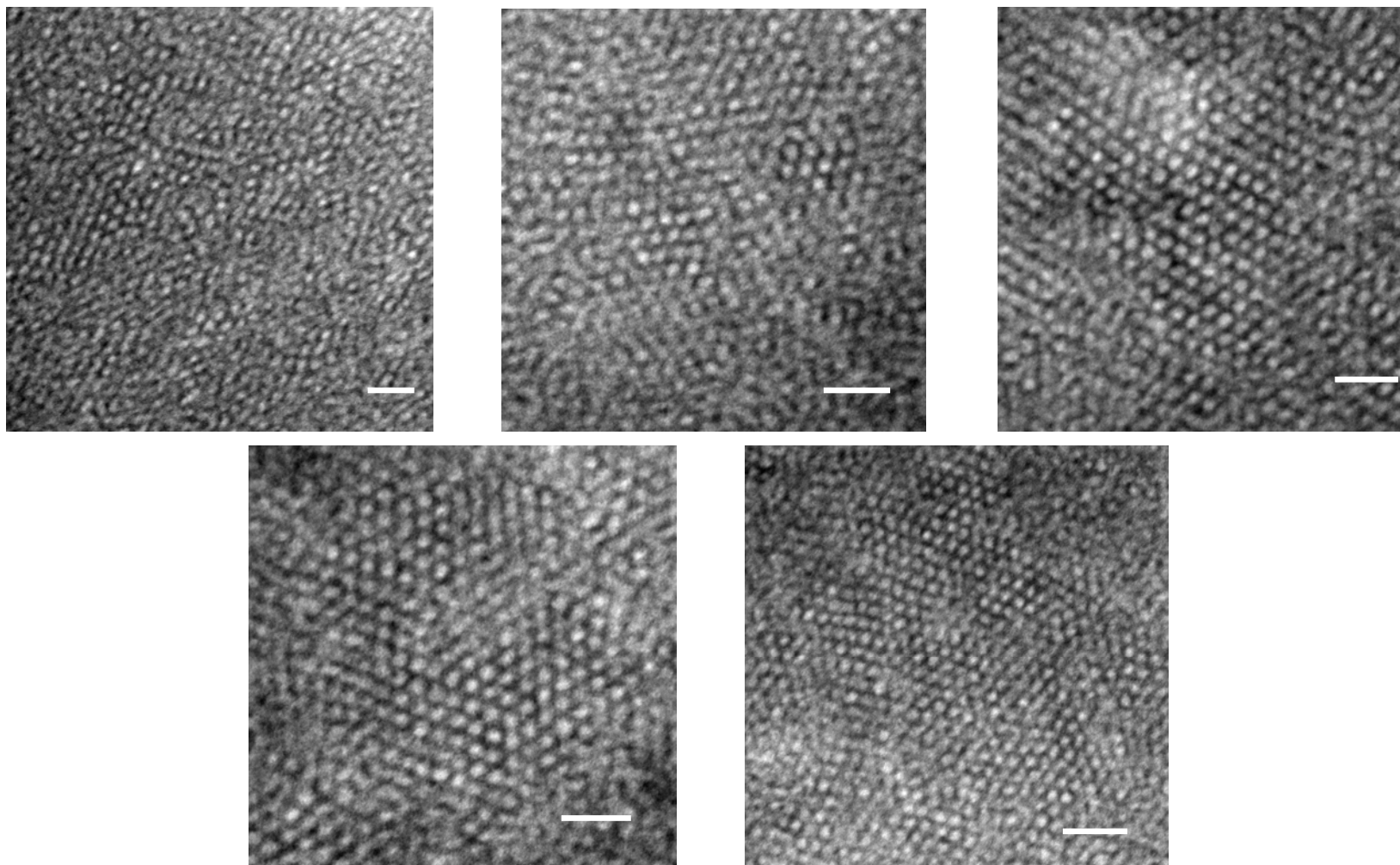
**Σχήμα 4.73:** (A) Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα (PB)(PI)(PS), (B) Συγκριτικό διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα [(PB)(PI)(PSc)]-[(PS)(PB)(PIc)]<sub>2</sub> και (PB)(PI)(PS).

Οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_3/q_2/q_1 : 2.66/2.03/1 \sqrt{7}:\sqrt{4}:\sqrt{1}$  ή και το d-spacing είναι ίσο με 28nm ή 280Å. Η αναλογία της πρώτης προς τις επόμενες κορυφές είναι  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{12} \dots$  Η κορυφή με αναλογία  $q_n/q_1 = \sqrt{3}:1$  δεν είναι εμφανής στο διάγραμμα SAXS (Σχήμα 4.73) και η έλλειψή της οφείλεται στον παράγοντα δομής. Το PS είναι περίπου τα 2/3 της μάζας του τριπολυμερούς. Η χαρακτηριστική αναλογία  $q_n/q_1 = \sqrt{7}:1$  είναι ενδεικτική της κυλινδρικής μορφολογίας εξαγωνικής διάταξης για την φάση του PS.

Η αλλαγή της μορφολογίας διαπιστώνεται και από το διάγραμμα SAXS. Η σύγκριση του μεγέθους της μοναδιαίας κυψελίδας στην περίπτωση του ζεύγους των δειγμάτων μειώνεται και για το αστεροειδές τριπολυμερές όμως μιας και δεν ήταν δυνατή η απομόνωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PB)(PI) που αποτελεί το 2/3 της δομής είναι δύσκολη η εξαγωγή συμπερασμάτων.

Αντίθετα με το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub> το ασύμμετρο δενδριτικό τριπολυμερές με τέσσερις δενδρονες [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub>,  $\bar{M}_n = 214.000 \text{g/mol}$  ( $I = 1.06$ ), με αναλογία συστάδων 36,2% κ.β. PS 21,9% κ.β. PB<sub>1,4</sub> 41,9% κ.β., δεν παρουσίασε το ίδιο οργανωμένη και ευκρινή δομή. Η μορφολογία που προέκυψε για το δείγμα αυτό είναι λιγότερο οργανωμένη, όπως διακρίνεται από τα μικρογραφήματα TEM που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.74. Οι μικροπεριοχές του PS (άσπρες περιοχές) παρουσιάζονται οργανωμένες σε τριτοταγή άξονα συμμετρίας ο οποίος φαίνεται καλύτερα όταν το υμένιο περιστραφεί κατά  $-32^\circ$  και  $+32^\circ$  στον οριζόντιο άξονα (Σχήμα 4.74 Β,Γ,Δ,Ε), και περιβάλλονται από τέσσερις μικροπεριοχές του PB (άσπρες περιοχές) στη μήτρα του PI (γκρι περιοχές). Οι εικόνες που λήφθηκαν απεικονίζουν μικροπεριοχές μικρότερες εκείνων που λήφθηκαν για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>2</sub>. Για το λόγο αυτό είναι και δυσκολότερο να αναφερθεί σαφής δομή. Επίσης η διακριτική ικανότητα του οργάνου είναι μειωμένη καθώς το επαναλαμβανόμενο μέγεθος των μικροπεριοχών ήταν της τάξης των 25nm, στο όριο της διακριτικής ικανότητας του μικροσκοπίου αυτού. Η μορφολογία αυτή προσομοιάζει της εγκάρσιας τομής κυλινδρικών μορφολογιών που έχουν προβλεφθεί για αστεροειδή δείγματα.<sup>103,151</sup> Κατά την εξέταση του δείγματος δεν βρέθηκε μικροπεριοχή φυλλοειδούς μορφολογίας που θα αποτελούσε την οριζόντια τομή των κυλίνδρων εξαγωνικής διάταξης, οπότε αποκλείστηκε η πιθανότητα να πρόκειται για κυλινδρική μορφολογία. Η αναλογία των χημικά διαφορετικών αλυσίδων είναι 36,2%κ.β. PS 21,9%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 41,9%κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Πρόσφατα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία<sup>150</sup> ανασκόπηση με αποτελέσματα θεωρητικών μελετών και για αστεροειδή τριπολυμερή τριών διαφορετικά χημικά μακροαλυσίδων.





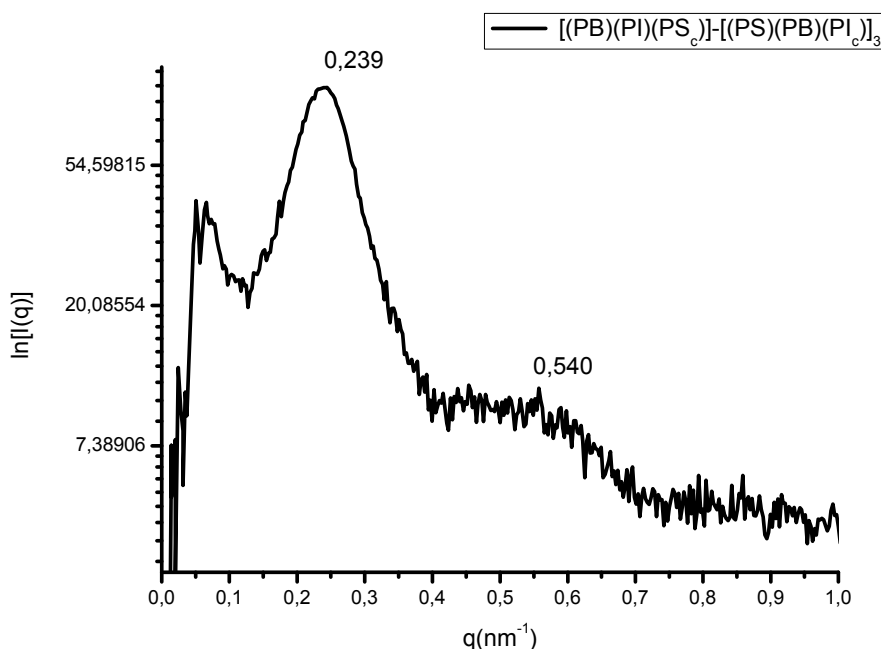
**Σχήμα 4.74:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$ . Το B προέρχεται από περιστροφή της περιοχής A κατά  $-32^\circ$  στον άξονα των x. Τα Γ, Δ και Ε προέρχονται από περιστροφή της A κατά  $+32^\circ$  στον άξονα των x, για διαφορετικές μεγεθύνσεις. Για περιστροφή του δείγματος κατά  $+32^\circ$  το δείγμα εμφάνισε την καλύτερη οργάνωση. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Στη μελέτη αυτή παρουσιάζονται τύποι πολυγώνων στα οποία μπορεί να αντιστοιχιστεί η παρατηρούμενη μορφολογία όμως απαραίτητος είναι και ο επιπλέον μορφολογικός χαρακτηρισμός με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης υψηλότερης διακριτικής ικανότητας.

Το γινόμενο  $\chi N$  για το δείγμα αυτό είναι ίσο με

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 22,8 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 5,4 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 45,3 \end{cases}$$

Για το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$  έγιναν μετρήσεις σκέδασης ακτίνων  $-X$  υπό μικρές γωνίες και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 4.75.



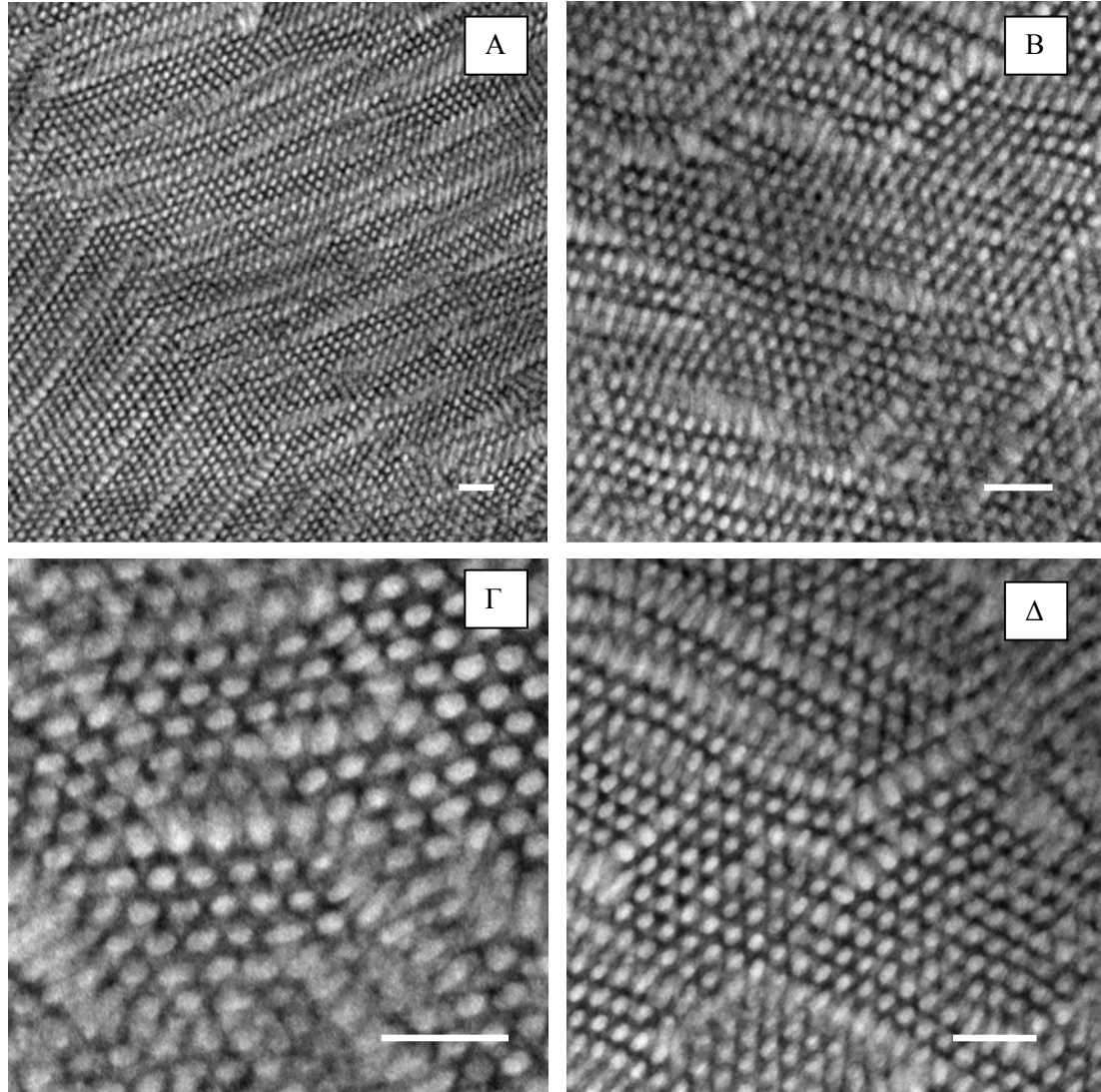
**Σχήμα 4.75:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$ .

Από το διάγραμμα SAXS δεν είναι εύκολο να ληφθούν πολλές πληροφορίες εξαιτίας των διευρυμένων κορυφών λόγω αλληλοεπικάλυψης των μικροπεριοχών αλλά και της περιορισμένης οργάνωσής του δείγματος. Παρόλα αυτά οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ )  $q_n/q_1$  είναι:  $q_2/q_1 : 2.25/1 \sqrt{5} : \sqrt{1}$  ή και το d-spacing είναι ίσο με 26.2nm ή 262Å. Το κλάσμα θέσεων των κορυφών  $\sqrt{5}:1$  είναι χαρακτηριστικό της μορφολογίας σφαιρών σε BCC πλέγμα, όμως η απουσία επιπλέον κορυφών δεν επιτρέπει την απόλυτη εξαγωγή συμπερασμάτων.

Οι δενδρόνες που αποτελούν το  $1/4$  και τα  $3/4$  της δομής του δενδριτικού τριπολυμερούς  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$ , δηλαδή τα αστεροειδή τριπολυμερή (PB)(PI)(PS) και



(PS)(PB)(PI) αντίστοιχα παρουσίασαν καλά οργανωμένες κυλινδρικές μορφολογίες. Συγκεκριμένα το αστροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS) (Σχήμα 4.76) παρουσίασε πολύ καλά οργανωμένη μορφολογία κυλίνδρων PS και PB σε εξαγωνική διάταξη μέσα στη μήτρα του PI.



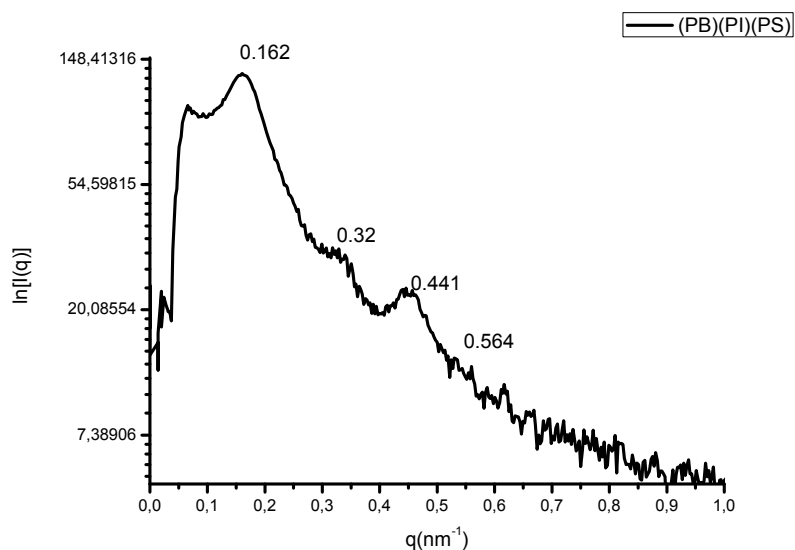
**Σχήμα 4.76:** Μικρογραφήματα TEM του δείγματος (PB)(PI)(PS). Διακρίνεται η εγκάρσια τομή των κυλίνδρων του PS (λευκή περιοχή) και PB (μαύρη περιοχή) στη μήτρα του PI (γκρι περιοχή). Στα μικρογραφήματα είναι διακριτή η αλλαγή της κατεύθυνσης των κυλίνδρων ώστε να διακρίνονται σαν επιμηκυμένες περιοχές. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Το γινόμενο  $\chi N$  για τα ζεύγη των συστάδων του δείγματος αυτού είναι ίσο με:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 30,8 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 4,7 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 66,2 \end{cases}$$

Το διάγραμμα που προέκυψε από της μετρήσεις SAXS φαίνεται στο ακόλουθο Σχήμα 4.77. Στο σχήμα παρουσιάζονται ευκρινείς κορυφές και οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:

$q_4 / q_3 / q_2 / q_1 : 3.28/2.72/1.97/1$  ή  $\sqrt{12}:\sqrt{7}:\sqrt{4}:\sqrt{1}$  και το d-spacing είναι ίσο με 38.7nm ή 387Å.



**Σχήμα 4.77:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα (PB)(PI)(PS).

Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις αναλογίες των κορυφών σε σχέση με εκείνα που περιγράφονται στην βιβλιογραφία (η αναλογία των κορυφών για την κυλινδρική μορφολογία είναι  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{12} \dots$ ), παρατηρείται ότι λείπουν οι αναλογίες των κορυφών  $\sqrt{3}$  και  $\sqrt{9}$  που δικαιολογείται λόγω του παράγοντα δομής (2/3 είναι η αναλογία του PS που υπάρχει στο δείγμα άρα πιθανότατα θα απουσιάζει λόγω της κλάσματος όγκου κάθε τρίτη κορυφή).

Η μορφολογία που προέκυψε είναι όμοια με του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PB)(PI)(PS)<sub>SI<sub>2</sub></sub> που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση του δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>2</sub>]. Στην περίπτωση αυτή οι μικροπεριοχές που προκύπτουν για το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS)<sub>SI<sub>3</sub></sub> που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό του [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)<sub>3</sub>] αναλογίες των μικροπεριοχών του PB που προκύπτουν από τα μικρογραφήματα είναι μεγαλύτερες από εκείνες του πρώτου. Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει τις αναλογίες των συστατικών στα δείγματα αυτά Πίνακας 4.23.

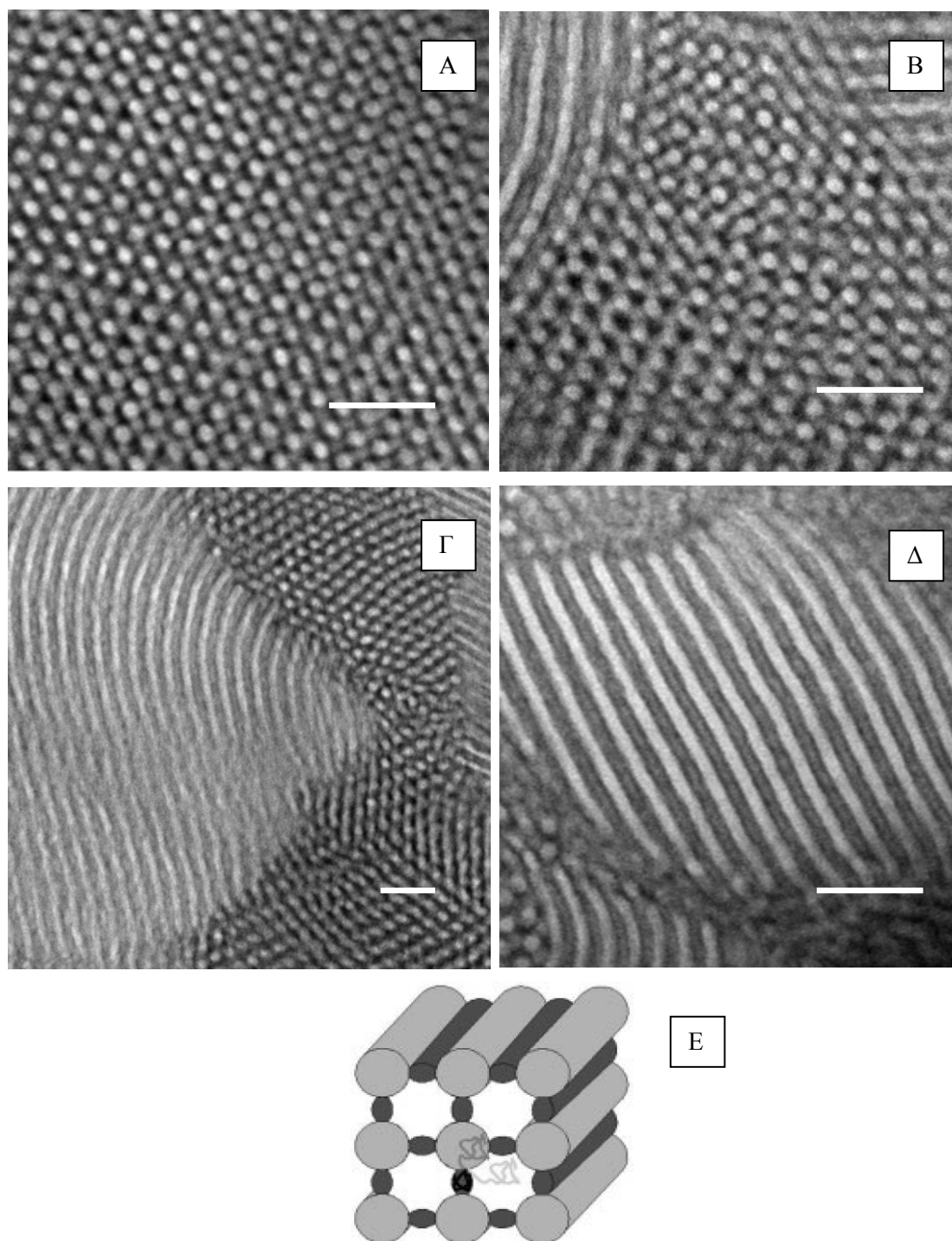
**Πίνακας 4.23:** %κ.β αναλογία των συστάδων στα δείγματα (PB)(PI)(PS)

	%κ.β. PS	%κ.β. PB	%κ.β. PI
(PB)(PI)(PS) για SI <sub>2</sub>	68	15,9	16,1
(PB)(PI)(PS)για SI <sub>3</sub>	59	19,6	21,4

Από την αναλογία των συστατικών προκύπτει ότι στην περίπτωση του δεύτερου δείγματος αν και η μορφολογία παραμένει η ίδια η περιοχή του PB γίνεται μεγαλύτερη σε σχέση με το πρώτο δείγμα και αυτό οφείλεται στην αλλαγή της αναλογίας των μακροαλυσίδων που συνδέονται.

Το αστεροειδές τριπολυμερές (PS)(PB)(PI) που αντιστοιχεί στα 3/4 της δομής του δενδριτικού

τριπολυμερούς [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> παρουσίασε κυλινδρική μορφολογία όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.78.



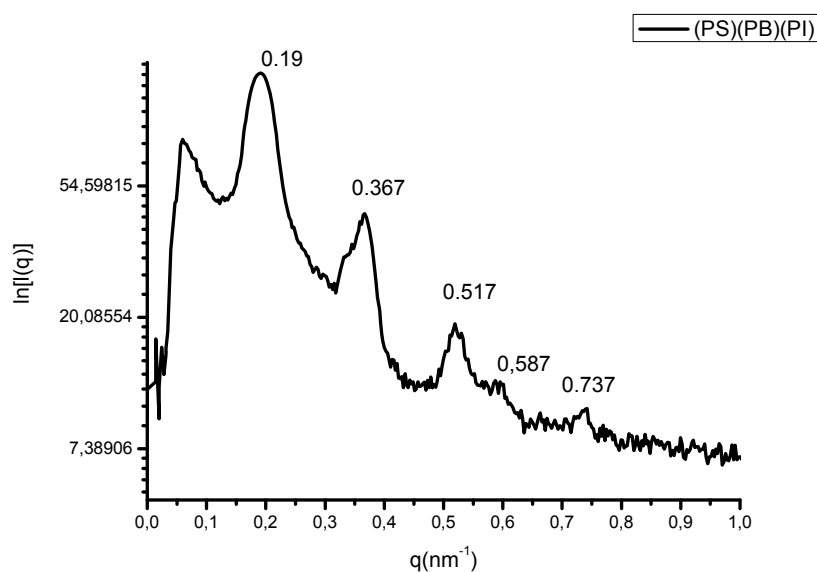
**Σχήμα 4.78:** (A-Δ) Μικρογραφήματα TEM του δείγματος (PS)(PB)(PI). Στο μικρογράφημα A διακρίνεται η εγκάρσια τομή των κυλίνδρων του PS (λευκή περιοχή) και PB (μαύρη περιοχή) στη μήτρα του PI (γκρι περιοχή). Στα μικρογραφήματα B, Γ και Δ είναι εμφανής η επιμήκης τομή των κυλίνδρων. (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm.). Το σχήμα E αντιστοιχεί σε παρόμοια μορφολογία που έχει παρατηρηθεί για δείγμα του τύπου  $S_{45}B_{15}V_{40}$ <sup>217</sup> [Macromol. Chem. Phys. 201, 296–307 (2000)].

Το δείγμα αυτό παρουσιάστηκε οργανωμένο σε κυλίνδρους του PB και του PS σε τετραγωνικό πλέγμα μέσα στη μήτρα του PI<sub>3,4</sub>. Τα χρωματογραφήματα που λήφθηκαν ήταν

ιδιαίτερα ευκρινή γεγονός που υποδηλώνει την πολύ καλή οργάνωση του δείγματος. Στο δείγμα αυτό παρατηρείται επίσης αναδιοργάνωση των κυλίνδρων και δεν προσανατολίζονται προς μία συγκεκριμένη κατεύθυνση. Η ύπαρξη διαφορετικών κατευθύνσεων έδωσε τη δυνατότητα να αποσαφηνιστεί ευκολότερα η δομή. Σε αντίθεση με το προαναφερόμενο δείγμα παρατηρήθηκε και η μορφολογία τριών φύλλων τεσσάρων φάσεων (Σχήμα 4.78Δ) (three phase-four layer lamellar morphology) σε μία από τις επιμήκεις τομές των κυλίνδρων. Παρόμοια μορφολογία έχει παρουσιαστεί για αστεροειδή δείγματα του τύπου (PS)(PB)(P2VP) με αναλογία συστατικών 45%κ.β. PS 15%κ.β. PB και 40%κ.β. P(2VP). Στην περίπτωση του αστεροειδούς τριπολυμερούς (PS)(PB)(PI) η αναλογία των συστατικών είναι ίση με 24,2%κ.β. PS 21,7%κ.β. PB<sub>1,4</sub> 54,1%κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Για το λόγο αυτό είναι διαφορετικό και το μέγεθος των μικροπεριοχών που σχηματίζονται από τα τρία συστατικά του (PS)(PB)(PI) σε σχέση με αυτά που έχουν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία για άλλα ήδη δενδεδόνων. Το γινόμενο  $\chi N$  για τα ζεύγη των συστάδων του δείγματος αυτού είναι ίσο με:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 23,3 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 6,1 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 54 \end{cases}$$

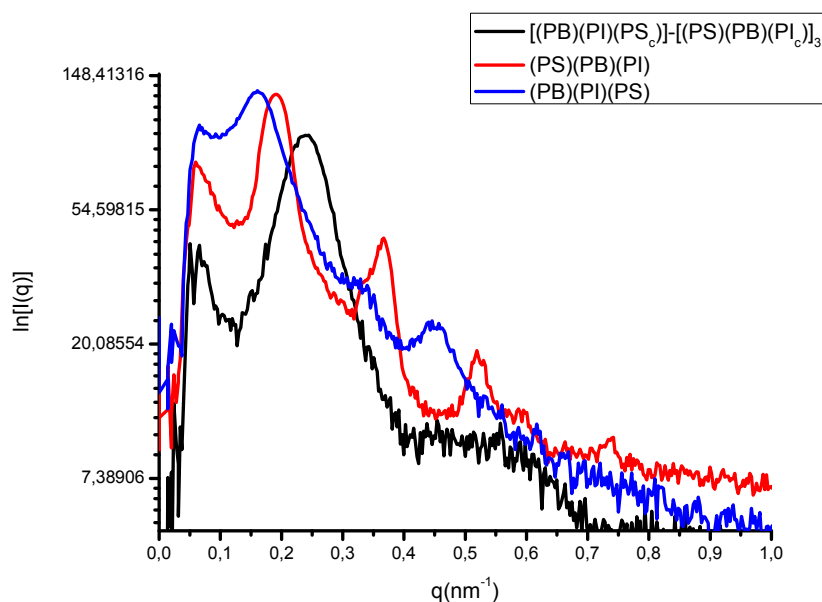
Στην βιβλιογραφία<sup>7,85</sup> αναφέρεται πως η παράμετρος αλληλεπίδρασης ( $\chi$ ) είναι πολύ ισχυρή για το ζεύγος P(2VP)/PB που οδηγεί το συμπέρασμα ότι η παράμετρος αλληλεπίδρασης ( $\chi$ ) ανάμεσα στο PB και το PI<sub>3,4</sub>, μεγαλύτερη από την θεωρητικά υπολογιζόμενη. Σε αντίθεση με το δείγμα (PS)(PB)(P2VP) τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκέδασης ακτίνων -X (Σχήμα 4.79) για το δείγμα (PS)(PB)(PI) οδήγησαν σε μεγάλο αριθμό κορυφών που πιστοποιούν την κυλινδρική μορφολογία για το δείγμα αυτό, αφού παρατηρείται άμεσα σε αντιστοίχηση τους με τα θεωρητικά επιτρεπόμενες ανακλάσεις για κυλίνδρους εξαγωνικά διευθετημένους.



**Σχήμα 4.79:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για το δείγμα (PS)(PB)(PI).

Στο διάγραμμα οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_5/q_4/q_3/q_2/q_1$ : 3.8/3.08/2.7/1.89/1 ή  $\sqrt{15}:\sqrt{9}:\sqrt{7}:\sqrt{3}:\sqrt{1}$  και το d-spacing είναι ίσο με 33,0nm ή 330Å., που επαληθεύεται και από τα μικρογραφήματα TEM του Σχήματος 4.78. Ο μεγάλος αριθμός κορυφών επαληθεύει τις περισσότερες από τις αναμενόμενες από τη βιβλιογραφία αναλογίες για την περίπτωση των κυλίνδρων που είναι  $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}:\sqrt{9}:\sqrt{12}...$  Μάλιστα λόγω της %κ.β. αναλογίας των συστάδων PS προς το συνολικό δείγμα (~1/3) στο διάγραμμα απουσιάζουν οι κορυφές  $\sqrt{3}$  και  $\sqrt{9}$  (μία κάθε τρεις κορυφές), λόγω του παράγοντα δομής.

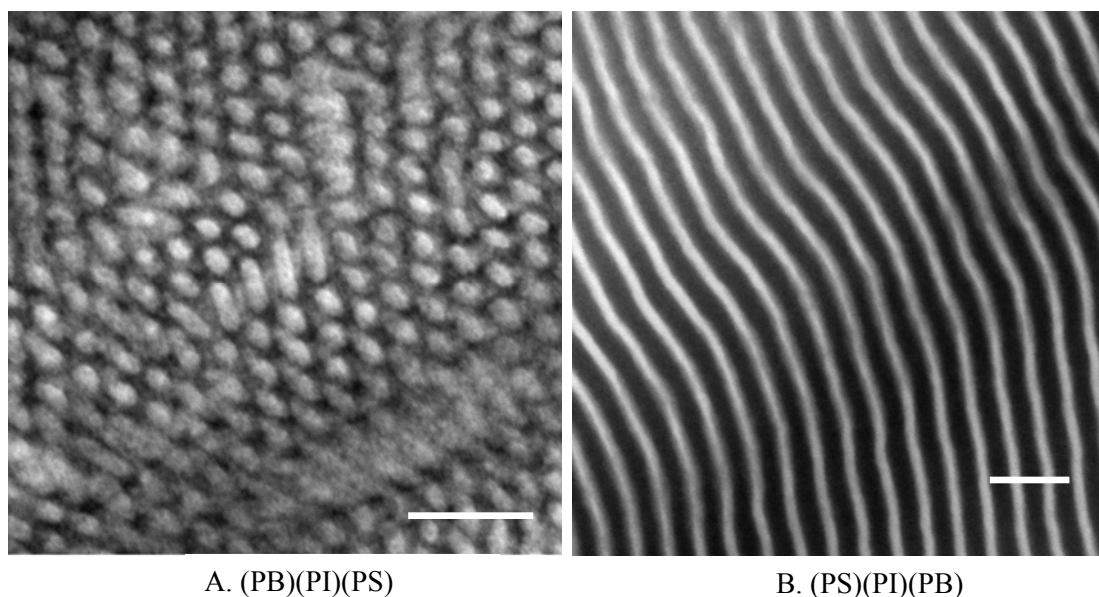
Συνοψίζοντας για το δενδριτικό τριπολυμερές του τύπου  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$ , παρόλο που ήταν εύκολη η ταυτοποίηση της μορφολογίας των δενδρόνων από τους οποίους αποτελείται η δομή του δεν ήταν εύκολη η ταυτοποίηση της μορφολογίας του δενδριτικού τριπολυμερούς. Στο Σχήμα 4.80 σε αντίθεση με τις κορυφές των αστεροειδών τριπολυμερών. Χαρακτηριστική είναι η μείωση του μεγέθους επαναλαμβανόμενων μικροπεριοχών του δενδριτικού τριπολυμερούς λόγω της αύξησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλυσίδων μιας και από τρεις που είναι συνδεδεμένες σε ένα αστεροειδές γίνονται δώδεκα στην περίπτωση του δενδριτικού τριπολυμερούς, συνεπώς αύξησης της καμπύλωσης των διεπιφανειών.



**Σχήμα 4.80:** Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για τα δείγματα  $[(PB)(PI)(PS_c)]-[(PS)(PB)(PI_c)]_3$ ,  $(PS)(PB)(PI)$  και  $(PB)(PI)(PS)$ .

Τελευταίο κατά σειρά δείγμα είναι το ασύμμετρο τριπολυμερές σε σχήμα H, μοριακά χαρακτηριστικά  $\bar{M}_n=89.300\text{g/mol}$  ( $I=1.08$ ), με αναλογία συστάδων 46,9 %κ.β. PS 26,9 %κ.β.

PB<sub>1,4</sub> 26,2 %κ.β. PI<sub>3,4</sub>. Για το δείγμα αυτό έγινε σύνδεση δύο αστεροειδών τριπολυμερών τα οποία έχουν περιγραφεί ήδη. Το πρώτο είναι το αστεροειδές τριπολυμερές (PB)(PI)(PS), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί και για τη σύνθεση του δείγματος [(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]-[(PS)(PB)(PI<sub>c</sub>)]<sub>3</sub> και η μορφολογία που προέκυψε ήταν εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι PS και PB στη μήτρα του PI (Σχήμα 4.81A). Το δεύτερο αστεροειδές τριπολυμερές είναι το (PS)(PI)(PB) το οποίο χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό του δενδριτικού τριπολυμερούς [(PS)(PI)(PB)]<sub>4</sub> και παρουσίασε μορφολογία εναλλασσόμενων φύλλων του PS και της αναμειγμένης φάσης των πολυδιενίων (Σχήμα 4.81B). Η ανάλυση των αστεροειδών τριπολυμερών έχει προηγηθεί σύγκρισης ευκολίας.

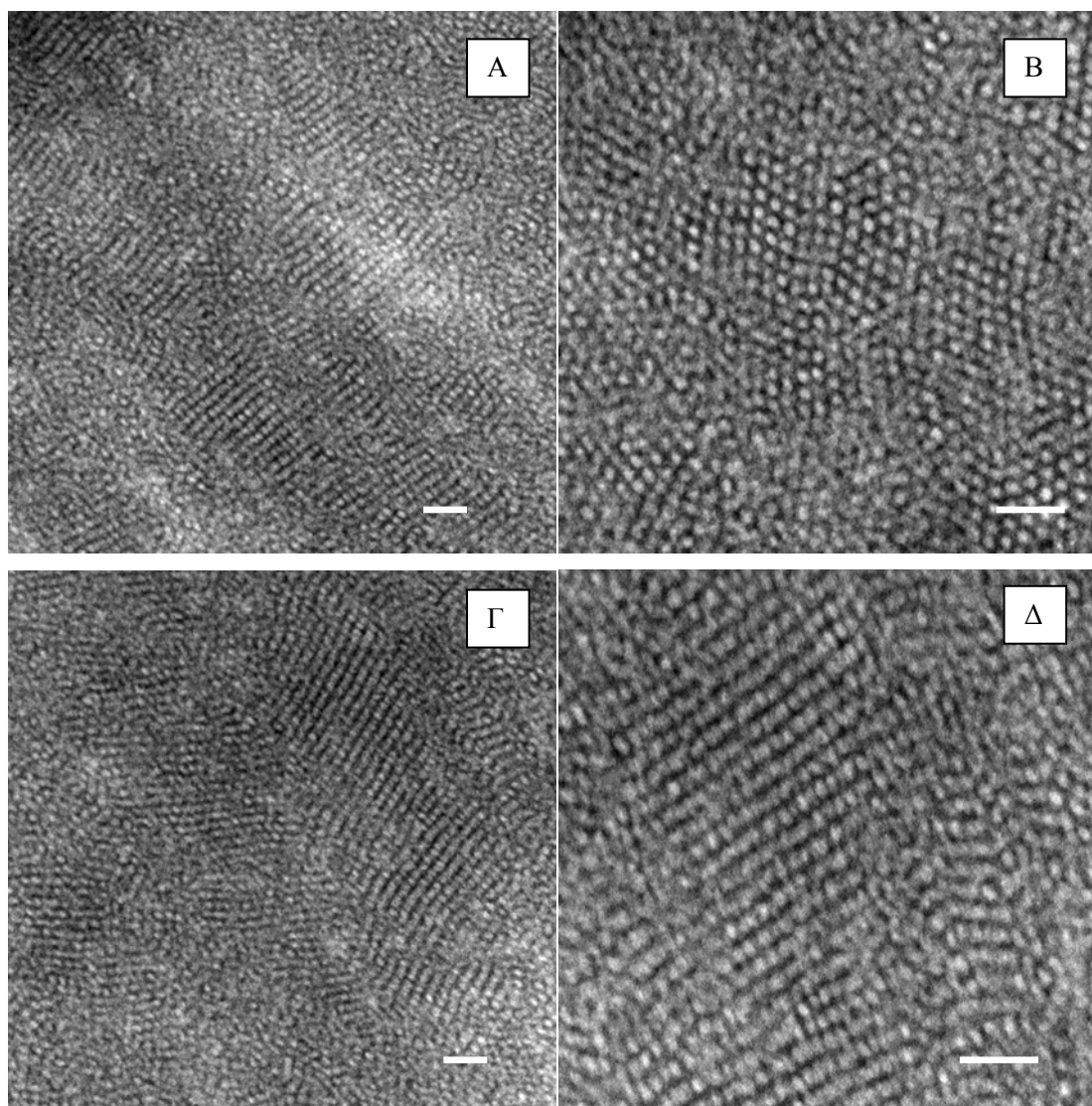


**Σχήμα 4.81:** Μικρογραφήματα TEM αστεροειδών τριπολυμερών (PB)(PI)(PS) και (PS)(PI)(PB). (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Το γινόμενο  $\chi N$  προκύπτει από τις τιμές του  $\chi$  από τον Πίνακα 4.12 και υπολογίζοντας το μέσο βαθμό πολυμερισμού για το κάθε είδος αλυσίδα, προκύπτει:

$$N * \chi_{arm} \begin{cases} (N_S + N_B) * \chi_{SB} = 22 \\ (N_B + N_I) * \chi_{BI} = 4,3 \\ (N_S + N_I) * \chi_{SI} = 53,5 \end{cases}$$

Η μορφολογία που προέκυψε είναι σφαίρες του PS και του PB μέσα στη μήτρα του PI<sub>3,4</sub> όπως προκύπτει από τα μικρογραφήματα TEM του Σχήματος 4.82. Στο Σχήμα Α και Γ είναι διακριτά τα όρια των μικροπεριοχών και αλλαγή της κατεύθυνσής του. Τα Β και Δ είναι μεγεθύνσεις των Α και Γ. Οι σφαίρες παρουσιάζονται οργανωμένες σε τετραγωνικό πλέγμα ενώ στο Β παρουσιάζονται σε εξαγωνικό πλέγμα. Περιστροφή του δείγματος οδηγεί σε αλλαγή της διευθέτησης από τετραγωνική σε εξαγωνική διευθέτηση των σφαιρών.

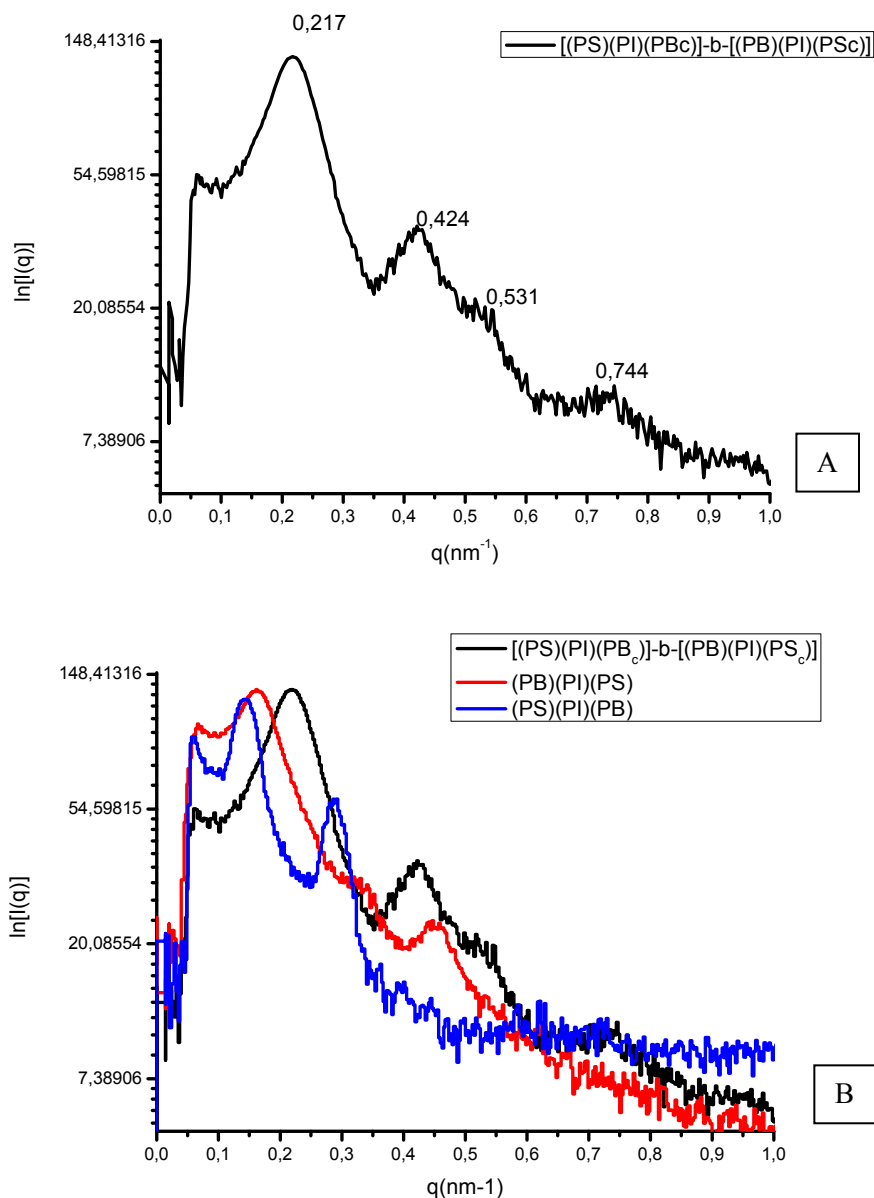


**Σχήμα 4.82:** (A-Δ) Μικρογραφήματα TEM του δείγματος [(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)]-b-[(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]. Τα μικρογραφήματα αποτελούν διάφορες μεγεθύνσεις μικροπεριοχών με διακριτές μικροπεριοχές του PS (λευκή περιοχή), του PB (μαύρη περιοχή) και του PI (γκρι περιοχή). (η άσπρη γραμμή αντιστοιχεί στην κλίμακα η οποία είναι 100nm).

Λόγω της αδυναμίας να ταυτιστεί η μορφολογία με κάποια από τις γνωστές είναι απαραίτητη η εξέταση και με σκέδαση ακτίνων  $-X$  υπό μικρές γωνίες. Στο διάγραμμα A του Σχήματος 4.83 οι θέσεις των κορυφών που αντιστοιχούν στον αντίστροφο χώρο ( $q_n$ ) προς τη θέση της πρώτης κάθε φορά κορυφής ( $q_1$ ),  $q_n/q_1$  είναι:  $q_n/q_1/q_3/q_4 : 3,43/2,44/1,95/1$  ή  $\sqrt{12}:\sqrt{6}:\sqrt{4}:\sqrt{1}$  και το d-spacing είναι ίσο με 28,9nm ή 289Å, που επαληθεύεται από τα μικρογραφήματα TEM του Σχήματος 4.82. Οι κορυφές που προκύπτουν για το δενδριτικό τριπολυμερές [(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)]-b-[(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)] είναι αρκετά ευρείες και είναι μεγάλη η πιθανότητα να υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ των ανακλάσεων Bragg για το δείγμα αυτό (Σχήμα 4.83). Παρόλο που τα δείγματα που αποτελούν το ασύμμετρο τριπολυμερές τύπου H είναι καλά οργανωμένα όπως φαίνεται από τα μικρογραφήματα TEM αλλά και από τις κορυφές τους στο Σχήμα 4.83B. Από τα μικρογραφήματα TEM του [(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)]-b-



[(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)] που δεν είναι απόλυτα ευκρινή όσο και από τις ευρείες κορυφές στο διάγραμμα A του Σχήματος 4.83, δεν είναι εύκολή η απόδοση σε συγκεκριμένη μορφολογία σε αντίθεση με προηγούμενες περιπτώσεις.



**Σχήμα 4.83:** (A) Διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs. για το δείγμα [(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)]-b-[(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)]. (B) Συγκριτικό διάγραμμα SAXS  $\ln[I(q)]$  vs.  $q$  για τα δείγματα [(PS)(PI)(PB<sub>c</sub>)]-b-[(PB)(PI)(PS<sub>c</sub>)], (PS)(PI)(PB) και (PB)(PI)(PS).

Η συμπεριφορά του δείγματος αυτού ίσως οφείλεται στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε PB<sub>1,2</sub> που υπάρχει στο δείγμα (PS)(PI)(PB) με αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων να γίνονται περισσότερες και να εμφανίζεται εύρος αλληλοεμπλοκών με αποτέλεσμα να μην μπορούν να διευθετηθούν σε μια ευκρινή, γνωστή και συγκεκριμένη μορφολογία.



## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα – Μελλοντικοί Στόχοι

#### 5.1. Συμπεράσματα

Η σύνθεση δενδριτικών τριπολυμερών αποτελούμενα από πολυστυρένιο πολυ(βουταδιένιο) μικροδομής 1,4 (PB), και πολυ(ισοπρένιο) υψηλής περιεκτικότητας σε μικροδομή 3,4 (τουλάχιστον 55%,  $PI_{3,4}$ ) είναι εφικτή και πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με τη χημεία των χλωροσιλανίων και ακολουθώντας συγκλίνουσα μέθοδο, σε αντίθεση με την πλειονότητα ερευνητικών ομάδων οι οποίες συνθέτουν ανάλογης πολυπλοκότητας μακρομόρια. Ο μοριακός χαρακτηρισμός των τελικών πολυμερικών υλικών οδήγησε στο συμπέρασμα ότι πρόκειται για πρότυπα πολυμερή, αφού παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς τη σύσταση όσο και ως προς το μοριακό βάρος. Ο μοριακός χαρακτηρισμός με διάφορες τεχνικές (χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών, οσμομετρία μεμβράνης ιξωδομετρία αραιών διαλυμάτων και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου) κρίνεται απαραίτητος για να θεωρείται απόλυτα ελεγχόμενη η συνθετική πορεία τόσο των αρχικών πολυμερών, των ενδιάμεσων προϊόντων και των τελικών δενδριτικών πολυμερικών υλικών.

Τα δενδριτικά πολυμερή αποτελούνται από δενδρόνες οι οποίοι ενώνονται σε κεντρικό κομβικό σημείο (πυρήνας). Στην παρούσα διατριβή περιγράφεται η σύνθεση τόσο συμμετρικών (τρεις ή τέσσερις όμοιοι κλάδοι 1<sup>ης</sup> γενεάς του τύπου ABC) ως προς τον πυρήνα δενδριτικών τριπολυμερών όσο και ασύμμετρων (πρώτη γενεά τύπου  $AB_2$  και  $AB_3$  όπου A: PS και B: πολυδιενική συστάδα). Από την σύνθεση των συμμετρικών και ασύμμετρων δενδριτικών τριπολυμερών εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα για την ορθή πειραματική πορεία. Οι ενεργοί κλάδοι κατά την σύζευξή τους υιοθετούν τη χημική δραστηριότητα της ενεργής μακροαλυσίδας που φέρουν.

Η σύνθεση δενδρόνων αυτού του τύπου, οι οποίοι είναι ουσιαστικά μικτόκλωνα τριπολυμερή είναι πολύ πιο γρήγορη και αποτελεσματική έναντι της κλασικής πορείας σύνθεσης παρόμοιων δομών (σύζευξης των τριών διαφορετικών κλάδων σε κατάλληλο αντιδραστήριο με δραστικές ομάδες). Η διάρκεια σύνθεσης μόνο 4 ημερών έναντι τεσσάρων εβδομάδων που διαρκεί η σύνθεση ενός αστεροειδούς τριπολυμερούς έως ότου ολοκληρωθεί αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι όσων έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα στη βιβλιογραφία.

Η μελέτη ιξωδομετρίας αραιών διαλυμάτων των δειγμάτων αυτών οδήγησε σε σημαντικά συμπεράσματα για τη συμπεριφορά τους σε διάλυμα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για διαλύτη τολουόλιο (καλός διαλύτης για τις δύο πολυδιενικές συστάδες και ελάχιστα εκλεκτικός για τη συστάδα του πολυστυρενίου) θεωρούνται πολύ ικανοποιητικά. Η

γυροσκοπική ακτίνα του δενδριτικού τριπολυμερούς με τέσσερις δενδρόνες είναι διπλάσια από την ακτίνα του αντίστοιχου δενδρόνα. Παρατηρείται επομένως με τον τρόπο αυτό καλύτερη διευθέτηση των συστάδων για το δενδριτικό τριπολυμερές στο “πακετάρισμά” του έναντι της σύγκρισης ενός δενδριτικού τριπολυμερούς με τρεις δενδρόνες προς το μέγεθος του δενδρόνα (ο δενδρόνας είναι 1,8 φορές μικρότερος έναντι του δενδριτικού τριπολυμερούς). Παράλληλα δενδριτικό τριπολυμερές με εσωτερική γενεά κλάδο πολυδιενίου είναι πολύ πιο εύκαμπτο σε σχέση με το αντίστοιχο δενδριτικό τριπολυμερές με εσωτερική γενεά συστάδες πολυστυρενίου. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και τα ασύμμετρα δενδριτικά τριπολυμερή. Συγκεκριμένα αύξηση του ποσοστού του πολυστυρενίου της εσωτερικής γενεάς δίνει αποτελέσματα παρόμοια με αύξηση της πολυπλοκότητας του πυρήνα από τύπου  $AB_2$  σε  $AB_3$ . Επιβεβαιώνεται πως στην περίπτωση των συμμετρικών δενδριτικών τριπολυμερών, με την αύξηση ενός δενδρόνα, στο μακρομόριο αυξάνεται το εσωτερικό ιξώδες όμως μεγαλύτερο και σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζει η αύξηση του μοριακού βάρους της αλυσίδας του πολυστυρενίου.

Η μορφολογική μελέτη των δενδριτικών τριπολυμερών και των αστεροειδών τριπολυμερών που αποτελούν τους κλάδους τους, οδήγησε στον μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων των διενίων, εκτός από την περίπτωση αύξησης του ποσοστού του πολυ(βουταδιενίου) μικροδομής -1,2. Τα μικρογραφήματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM), εμφανίζουν δομές που προσεγγίζουν τις θεωρητικές προβλέψεις για συστήματα μικτόκλωνων αστεροειδών τριπολυμερών. Είναι γνωστό ότι σε ένα γραμμικό συμπολυμερές με δύο συστάδες, όσο αυξάνεται η ασυμμετρία των συστάδων, τόσο η μεσεπιφάνεια έχει τη τάση να καμπυλώνεται προς τη μεριά του συστατικού που βρίσκεται σε μικρότερη αναλογία. Το ποσό της καμπύλωσης καθορίζεται από την ανάγκη για μείωση των διαστάσεων της μεσεπιφάνειας (ελαχιστοποίηση του ενθαλπικού όρου στην έκφραση της ελεύθερης ενέργειας) και μείωση του ενεργειακού κόστους από την απομάκρυνση από τις αδιατάρακτες διαστάσεις (μεγιστοποίηση του εντροπικού όρου στην έκφραση της ελεύθερης ενέργειας). Στα γραμμικά δισυσταδικά συμπολυμερή μόνο η ασυμμετρία των κλάδων καθορίζει την συμπεριφορά της μεσεπιφάνειας. Στα μικτόκλινα αστεροειδή συμπολυμερή του τύπου  $A_nB$  υπάρχει επιπλέον και ο παράγοντας εμφάνισης  $n$  αλυσίδων τύπου  $A$  πάνω στη μεσεπιφάνεια. Αν η σύσταση διατηρείται σταθερή, η προσθήκη  $n$  αλυσίδων της φάσης  $A$ , επιβαρύνει ενεργειακά το σύστημα αφού ο ίδιος χώρος καταλαμβάνεται πλέον από περισσότερες αλυσίδες. Αναγκάζεται το σύστημα να εμφανίσει μία μεσεπιφάνεια διαφορετικής καμπυλότητας απ’ ότι προηγουμένως περιορίζοντας την επέκταση των αλυσίδων. Σύμφωνα με τα παραπάνω ένα συμμετρικό δισυσταδικό συμπολυμερές θα εμφανίζει επίπεδη μεσεπιφάνεια, ενώ το αντίστοιχο  $A_2B$  και  $A_3B$ , με σύσταση 50% και για τις δύο διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες, θα παρουσιάζουν καμπυλωμένες μεσεπιφάνειες προς τη μεριά του  $B$ , ώστε να διαταχθούν καλύτερα στο χώρο οι τρεις

αλυσίδες του A. Στην περίπτωση που οι δύο παράγοντες (ασυμμετρία κλάδων-μεγάλος αριθμός κλάδων) δρουν ανταγωνιστικά, που εμφανίζεται όταν υπάρχει μεγάλη διαφορά στο κλάσμα όγκου των δύο συστατικών και θεωρηθεί ότι το B συστατικό βρίσκεται σε μικρότερο ποσοστό, η μεσεπιφάνεια εμφανίζει δύο διαφορετικές καμπυλότητες. Μία καμπύλωση προς τη μεριά του συστατικού B, λόγω διαφοράς στο κλάσμα όγκου, και μία προς την μεριά των αλυσίδων A λόγω υπερπληθυσμού. Η μορφολογία που θα εμφανίσει τελικά το μόριο θα εξαρτηθεί από τις δύο αυτές διαφορετικές καμπυλότητες

Αν όλοι οι κόμβοι προτιμούν την ίδια καμπυλότητα τότε η μορφολογία που θα εμφανίζει το συμπολυμερές, ανάλογα με το κλάσμα κατ' όγκο των φάσεων, θα είναι σφαίρες - φύλλα - κύλινδροι. Αν οι καμπυλότητες είναι αντίθετες μεταξύ τους τότε θα εμφανιστεί μία μεσεπιφάνειες “σαμαροειδούς” τύπου οδηγώντας σε μία συνεχόμενη δομή, όπως το OBDD ή το διπλό γυροειδές.

Σε ένα αστεροειδές τριπολυμερές (ABC) όπου πλέον υπάρχουν τρεις συστάδες να αλληλεπιδρούν και να “απομακρύνουν” η μία την άλλη, αλλά παρόλα αυτά είναι συνδεδεμένες σε κομβικό σημείο, και τα μεγέθη των μη αναμειγνυόμενων συστάδων διαφέρουν, η καμπύλωση των διεπιφανειών είναι εντονότερη και συνεπώς είναι ευκολότερος και αναμενόμενος ο σχηματισμός κυβικών (τρισδιάστατων δομών). Την θερμοδυναμική εξισορρόπηση του συστήματος ευνοεί η διευθέτηση των κομβικών σημείων πλέον σε ευθείες γραμμές, όπως έχει αναφερθεί στην βιβλιογραφία.

Στην περίπτωση των δενδριτικών τριπολυμερών όπου υπάρχει η ανάγκη διευθέτησης τεσσάρων (ή πέντε) κομβικών σημείων τα οποία όμως βρίσκονται στα άκρα αλυσίδων είναι θερμοδυναμική απαίτηση η επιπλέον καμπύλωση των μεσεπιφανειών άρα είτε το σύστημα θα οδηγηθεί σε αταξία είτε σε τρισδιάστατες δομές.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα υπό εξέταση υμένια προέκυψαν από διάλυμα των δενδριτικών πολυμερών σε μη εκλεκτικό διαλύτη, τολουόλιο, και έλαβε χώρα πολύ αργή απομάκρυνσή του ώστε να επιτευχθεί κατάσταση ισορροπίας. Στις συνθήκες αυτές λαμβάνει χώρα διαχωρισμός μεταξύ των συστάδων ώστε να επέλθει μετάβαση από την πλήρη αταξία (συμπεριφορά σε διάλυμα) στην τάξη (συμπεριφορά σε τήγμα). Η κατάσταση της τάξης υποβοηθείται με την τεχνική της ανόπτησης, όπου πραγματοποιείται θέρμανση του δείγματος σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης [του πολυστυρενίου είναι (100 °C), του πολυ(ισοπρενίου) με υψηλή μικροδομή 3,4 είναι κατά προσέγγιση -30°C και του πολυ(βουταδιενίου) με υψηλή μικροδομή είναι περίπου -80°C] για αρκετό χρονικό διάστημα (~5 μέρες τουλάχιστον) ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος. Πρέπει να τονιστεί ότι ουσιαστικό ρόλο στην αυτοργάνωση διαδραματίζει η παράμετρος αλληλεπίδρασης,  $\chi$ , Flory-Huggins, που όσο μεγαλύτερη είναι τόσο πιο εύκολα γίνεται ο διαχωρισμός μικροφάσεων. Στην εν λόγω εργασία αυτή η παράμετρος είναι μικρή ανάμεσα στις διενικές συστάδες (αλλά ικανή να διαχωριστούν

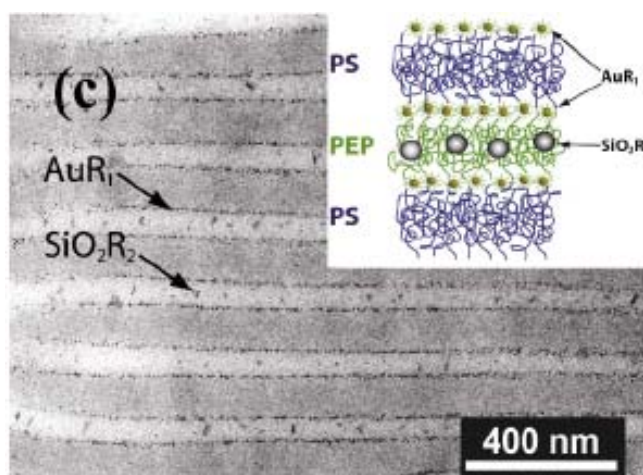
μικροφασικά τα συγκεκριμένα ήδη πολυδιενίων), και αρκετά διαφορετική για τα ζεύγη πολυστυρενίου - πολυ(ισοπρενίου) και πολυστυρενίου- πολυ(βουταδιενίου), από το μηδέν, γεγονός που πιστοποιείται από τον μορφολογικό χαρακτηρισμό με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των συστάδων δίνει πληροφορίες για την μορφολογία που υιοθετείται από το σύστημα πολυστυρενίου - πολυδιενίων με μετρήσεις σκέδασης ακτίνων-X υπό μικρές γωνίες.

Η λήψη των λεπτών υμενίων γίνεται αποκλειστικά και μόνο με κρυομικροτόμηση. Αυτό οφείλεται στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης των δύο διαφορετικών πολυδιενικών συστάδων.

Τέλος, πολύ σημαντικός είναι ο χρόνος για τον οποίο γίνεται ο χρωματισμός των υμενίων με μέσο βαφής που είναι υδατικό διάλυμα  $OsO_4$ . Επιπλέον χρόνος έκθεσης στους ατμούς υδατικού διαλύματος  $OsO_4$  οδηγεί σε δείγματα, όπου δεν μπορεί να παρατηρηθεί αντίθεση. Η συγκέντρωση και η παλαιότητα του υδατικού διαλύματος έχουν σημαντική επίδραση στην αργή και εκλεκτική δημιουργία των τελικών σταυροδεσμών που θα οδηγήσουν στην επιθυμητή αντίθεση κατά τον μορφολογικό χαρακτηρισμό.

## 5.2. Μελλοντικοί Στόχοι

Πρόσφατα η ερευνητική ομάδα του Thomas<sup>152</sup> έδειξε πολύ καλά οργανωμένες δομές σε συστήματα τριών συστατικών: δύο διαφορετικού μεγέθους νανοσωματίδια (χρυσός και  $\text{SiO}_2$ ) και ένα συμπολυμερές κατά συστάδες, που έχει προκύψει από υδρογόνωση του συμπολυμερούς PS-b-PI. Επέδειξαν ιδιαίτερη προσοχή στο μέγεθος και στις επικαλύψεις επιφάνειας των νανοσωματιδίων. Στο Σχήμα 5.1 φαίνεται αναλυτικά μέσω TEM μικρογραφία η διευθέτηση των νανοσωματιδίων μέσα στα φύλλα (πυριτιούχα σωματίδια) και πάνω στην μεσεπιφάνεια που χωρίζει τα φύλλα των δύο συστάδων του συμπολυμερούς PS-b-PEP (νανοσωματίδια χρυσού).



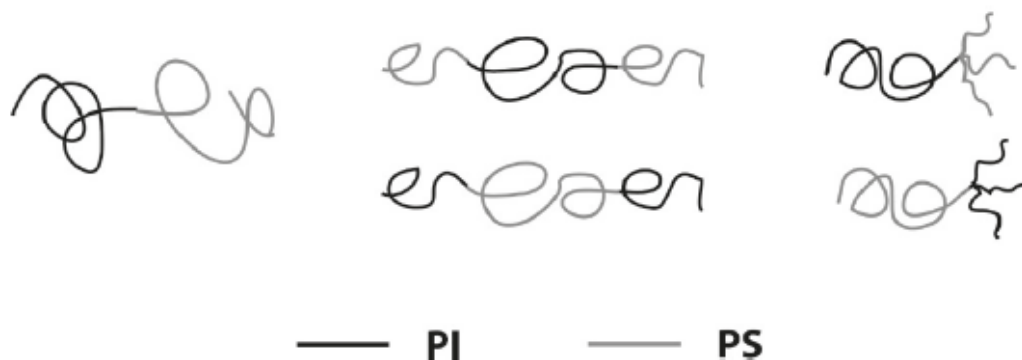
**Σχήμα 5.1:** Μικρογράφημα TEM ενός μίγματος τριών συστατικών: PS-b-PEP +  $\text{AuR}_1$  +  $\text{SiO}_2\text{R}_2$  με κλάσμα πληρότητας ανόργανων  $f = 0.02$  (για το καθένα) κατόπιν μικροτόμησης κάθετα στην κατεύθυνση των φύλλων. Οι νανοκρύσταλλοι χρυσού είναι μαύρες κηλίδες κατά μήκος της επιφάνειας, ενώ οι πυριτιούχοι διανέμονται στο κέντρο του PEP φύλλου<sup>152</sup>.

Χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα βασικά βήματα για να χρησιμοποιηθούν πολύπλοκης αρχιτεκτονικής πολυμερή ως σύνθετα υλικά με νανοσωματίδια μετάλλων (ειδικότερα χρυσού):

- i) η ανάπτυξη νέων μεθόδων σύνθεσης σύνθετων υλικών διαφόρων συστάσεων που αποτελούνται από πολυμερή και νανοσωματίδια με χρήση των τεχνικών του ανιοντικού πολυμερισμού σε συνδυασμό με την χημεία χλωροσιλανίων,
- ii) η μελέτη του μηχανισμού σχηματισμού δομής των σύνθετων υλικών από το διάλυμα σε στερεά κατάσταση και
- iii) η κατανόηση του συσχετισμού δομής-ιδιοτήτων σε υλικά που συνδυάζουν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες υλικών σε νανοδιαστάσεις με τις αντίστοιχες πιο πολύπλοκων δομών.

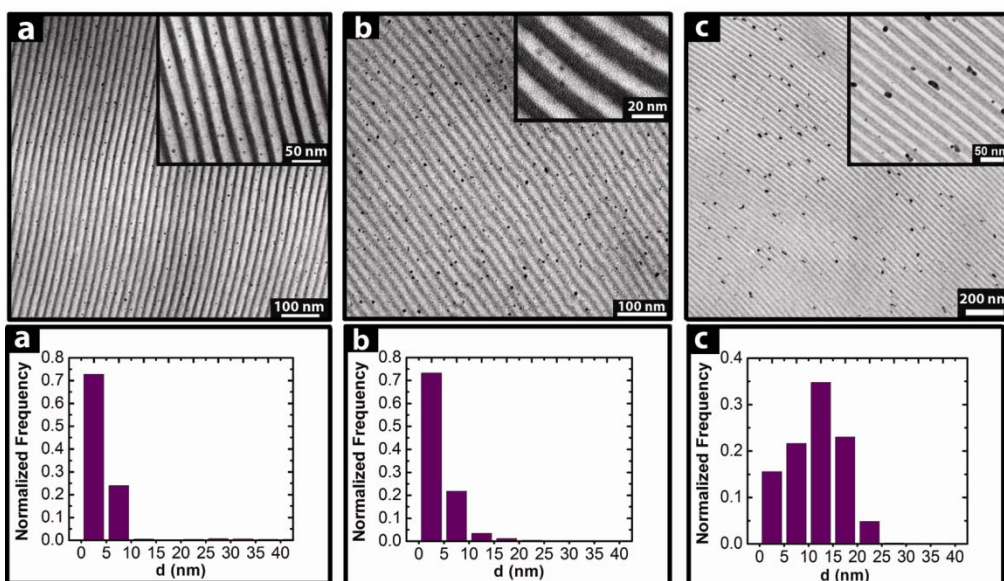
πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση μεγάλου αριθμού συμπολυμερών γραμμικών και μη των τύπων A-b-B, A-b-B-b-A, B-b-A-b-B,  $\text{A}_2\text{B}$ ,  $\text{B}_2\text{A}$ ,  $\text{A}_3\text{B}$  και  $\text{B}_3\text{A}$ , όπου A είναι το

πολυστυρένιο και Β το πολυ(ισοπρένιο)<sup>153</sup>. Η σχηματική αναπαράσταση των συμπολυμερών που συντέθηκαν απεικονίζονται στο Σχήμα 5.2 που ακολουθεί.

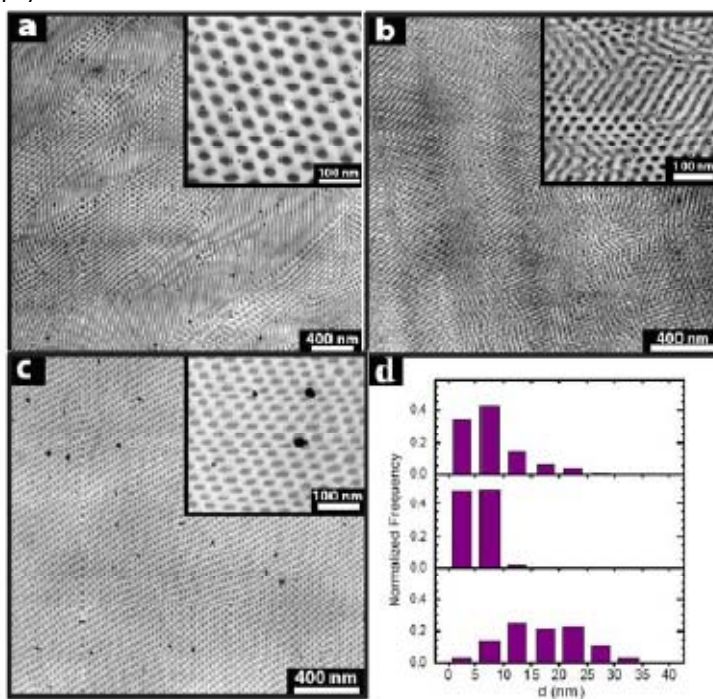


**Σχήμα 5.2:** Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών συμπολυμερών που συντέθηκαν για μελέτη της εναπόθεσης νανοσωματιδίων χρυσού<sup>153</sup>.

Συντέθηκαν νανοκρύσταλλοι χρυσού [gold (Au) nanocrystals] επικαλυμμένοι με μικρού μοριακού βάρους μακρομοριακές συστάδες PS και PI που εμφάνιζαν κατά προσέγγιση παρόμοιο μέγεθος ως προς τα σωματίδια, μοριακό βάρος πολυμερών και πυκνότητα εμβολιασμού (grafting density). Τα μικρά αυτά σε μέγεθος ολιγομερή PS εμφάνιζαν ως ακραίες ομάδες θειόλες με σκοπό να δράσουν ως μέσα σύζευξης των νανοκρυστάλλων χρυσού και είχαν βαθμό πολυμερισμού κατά προσέγγιση 10. Το μέσο μοριακό βάρος κατά αριθμό ( $\bar{M}_n$ ) είναι  $\sim 1040$  g/mol με κατανομή μοριακών βαρών 1.03. Παρόμοια χαρακτηριστικά είχαν και τα αντίστοιχα ολιγομερή πολυ(ισοπρενίου), ενώ θεωρείται απαραίτητο να αναφερθεί πως η σύνθεσή τους γίνεται επίσης με ανιοντικό πολυμερισμό, όπως και τα διαφορετικής αρχιτεκτονικής συμπολυμερή. Βασικός σκοπός ήταν η πλήρης και απόλυτη διασάφηση της επίδρασης της αρχιτεκτονικής (π.χ. δισυσταδικά έναντι τρισυσταδικών γραμμικών συμπολυμερών στην συμβατότητα των σωματιδίων, γεγονός που δεν έχει μελετηθεί ποτέ ξανά στην βιβλιογραφία). Στα Σχήματα 5.3 και 5.4 που ακολουθούν παρατίθενται τα αποτελέσματα από TEM για διάφορα δείγματα συμπολυμερών με την προσθήκη νανοσωματιδίων του τύπου AuPS.



**Σχήμα 5.3:** Μικρογραφήματα TEM φυλλοειδούς μορφολογίας συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI, PS-b-PI-b-PS και PI-b-PS-b-PI (a,b,c αντίστοιχα) με την προσθήκη νανοσωματιδίων του τύπου AuPS. Στο (c) τα νανοσωματίδια σχηματίζουν συσσωματώματα στην ενδιάμεση συστάδα του PS και είναι η πρώτη φορά που παρατηρείται κάτι τέτοιο. Στο κάτω μέρος κάθε εικόνας από TEM αναπαρίστανται οι κατανομές των μεγεθών των νανοσωματιδίων για διάφορες αλληλουχίες συμπολυμερών<sup>153</sup>.

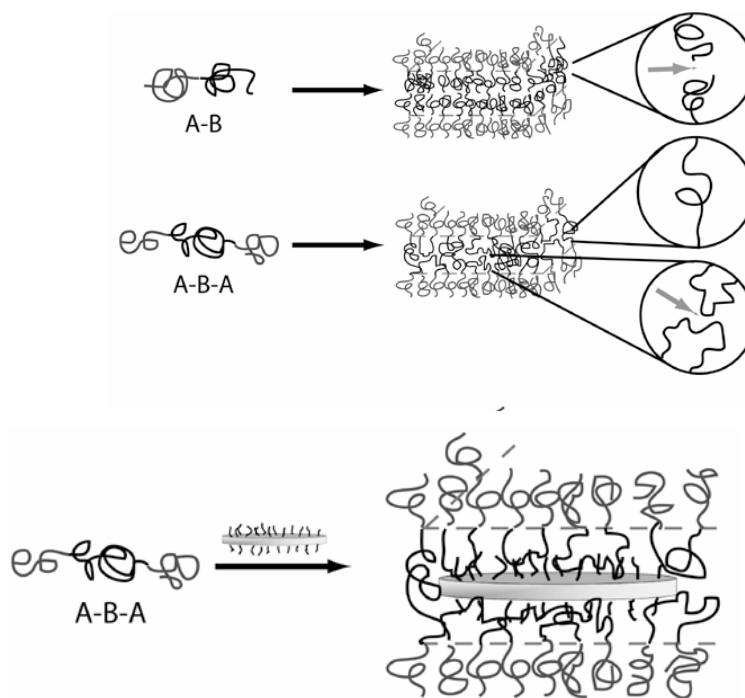


**Σχήμα 5.4:** Μικρογραφήματα TEM κυλινδρικής μορφολογίας συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI, PS-b-PI-b-PS και PI-b-PS-b-PI (a,b,c αντίστοιχα) με την προσθήκη νανοσωματιδίων του τύπου AuPS. Στο (d) αναπαρίστανται οι κατανομές των μεγεθών των νανοσωματιδίων για διάφορες αλληλουχίες συμπολυμερών<sup>153</sup>.

Αυτά τα πειράματα επέδειξαν αναμφίβολα την πιστοποίηση της άμεσης συσχέτισης των ακραίων αλυσίδων να επιτρέπουν ή/και να δέχονται άμεσα την συμβατοποίηση με τα νανοσωματίδια. Το αποτέλεσμα αυτό είναι εξαιρετικής σημασίας για τεχνολογικές

εφαρμογές συνθέτων αποτελουμένων από συμπολυμερή κατά συστάδες και σωματίδια αφού τα περισσότερα εργοστασιακά συμπολυμερή που χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση έχουν την τρισυσταδική αρχιτεκτονική και εφαρμόζονται κυρίως ως θερμοπλαστικά ελαστομερή (thermoplastic elastomers ή TPEs). Όλα τα TPEs εμφανίζουν ιδιότητες χαρακτηριστικές με εκείνες των χημικά διασταυρωμένων ελαστομερών σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες συμπεριφέρονται ως θερμοπλαστικά. Συνεπώς μπορούν να μαλακώσουν και να ρεύσουν οπότε και υποβάλλονται σε επεξεργασία με μεγάλη ταχύτητα, απόδοση και οικονομία με απαιτούμενο μόνο τον συμβατικό θερμοπλαστικό εξοπλισμό. Επιπλέον αντίθετα από τα βουλκανισμένα ελαστικά, μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, τα TPEs θεωρήθηκαν μια από τις σημαντικές ανακαλύψεις στη τεχνολογία των ελαστικών.

Τα ανωτέρω συμπεράσματα αναπαρίστανται σχηματικά και στο Σχήμα (Σχήμα 5.5) που ακολουθεί.



**Σχήμα 5.5:** Σχηματική αναπαράσταση εναπόθεσης των νανοσωματιδίων όταν αυτά φέρουν πολυμερική μήτρα ταυτόσημη με τις ακραίες αλυσίδες (A) του συμπολυμερούς (επάνω) και ταυτόσημη με την κεντρική συστάδα (B) του συμπολυμερούς (κάτω)<sup>153</sup>.

Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα που σχετίστηκαν με τα γραμμικά δισυσταδικά και τρισυσταδικά συμπολυμερή η μελέτη επεκτάθηκε περαιτέρω στην δημιουργία μορφολογιών ισορροπίας<sup>154</sup> για σύνθετα που αποτελούνται από μικτόκλωνα συμπολυμερή και τα αντίστοιχα νανοσωματίδια. Η βασική ιδέα είναι ότι ο αυξανόμενος αριθμός συστάδων του ενός συστατικού θα διευκολύνει εναπόθεση σωματιδίων σε μεγαλύτερο βαθμό από τα αντίστοιχα γραμμικά συμπολυμερή και άρα θα οδηγήσει σε δυνατότητα αύξησης της μέγιστης εναπόθεσης των μεταλλικών νανοκρυστάλλων σε σύγκριση με το αντίστοιχο



ποσοστό που ίσχυε και παρατηρήθηκε για τα γραμμικά συμπολυμερή. Τέλος άμεσος στόχος είναι και η μελέτη του τρόπου εναπόθεσης κατά την θερμοκρασία μετάπτωσης από την αταξία στην τάξη ώστε να γίνει πλήρως κατανοητός ο τρόπος επίδρασης της εναπόθεσης στην θερμοδυναμική της σχηματιζόμενης δομής.

Επομένως είναι κατανοητό το γεγονός ότι νέα πολυμερή πιο πολύπλοκης αρχιτεκτονικής και υβριδικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς κλάδους της ναυτεχνολογίας βρίσκοντας εκτεταμένες εφαρμογές.

Ένας ακόμα στόχος των τριπολυμερών που έχουν συντεθεί στην παρούσα εργασία είναι και η υδρογόνωση των πολυδιενικών συστάδων με ετερογενείς καταλύτες Pd / CaCO<sub>3</sub> ώστε να πραγματοποιηθεί αντίδραση χημικής τροποποίησης του πολυμερούς. Η υδρογόνωση της πολυδιενικής συστάδας στα τρισυσταδικά συμπολυμερή του τύπου PS-b-PB-b-PS και PS-b-P-b-I-PS χρησιμοποιείται για την παραγωγή θερμοπλαστικών ελαστομερών (Kratons) με ενισχυμένη θερμική και οξειδωτική σταθερότητα. Ποσοτική υδρογόνωση μπορεί να ολοκληρωθεί με ετερογενή, ομοιογενή ή χημική μεθοδολογία. Στην περίπτωση των τριπολυμερών που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας θα χρησιμοποιηθούν είτε ομοιογενείς καταλύτες είτε χημική μέθοδος (μη καταλυτική).

Οι ομοιογενείς καταλύτες παρουσιάζουν περισσότερη εκλεκτικότητα και απαιτούν ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης. Κατά συνέπεια είναι δυνατό να προετοιμαστούν συμπολυμερή κατά συστάδες του τύπου PE-b-PS από PB-1,4-b-PS δισυσταδικά πρόδρομα συμπολυμερή που συντίθενται με ανιοντικό πολυμερισμό. Τα PE-b-PS συμπολυμερή προκύπτουν με εκλεκτική υδρογόνωση της συστάδας PB χρησιμοποιώντας τον καταλύτη Wilkinson [Rh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl]. Άλλοι καταλύτες βασισμένοι στο Cr ή το Ni έχουν χρησιμοποιηθεί για την εκλεκτική υδρογόνωση του PB σε συμπολυμερή του τύπου PB-b-πολυ(μεθακρυλικός αλκυλεστέρας), λόγω της αυξημένης αντοχής τους στην παρουσία πολικών ομάδων (πχ. εστερική ομάδα)<sup>155</sup>.

Η υδρογόνωση των πολυδιενίων γίνεται και με μη καταλυτική (χημική) μέθοδο. Απαιτεί σχετικά ήπιες συνθήκες αντίδρασης και έχει χρησιμοποιηθεί σε διάφορες περιπτώσεις για εκλεκτική υδρογόνωση των διενικών συστάδων παρουσία συστάδων που εμφανίζουν δραστικές (πολικές) ομάδες, όπως η δραστικότητα του εστέρα στους μεθακρυλικούς αλκυλεστέρες. Εντούτοις, προσοχή πρέπει να δοθεί στην χρήση της, δεδομένου ότι υπάρχει πάντα η δυνατότητα του σχηματισμού υποκατεστημένων προϊόντων. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι και η χρήση μεγάλων ποσοτήτων των αντιδραστηρίων υδρογόνωσης καθιστώντας δύσκολη την αποβολή τους από το τελικό προϊόν. Απαιτείται επομένως ιδιαίτερη προσοχή και πρόσθετη προσπάθεια. Αντίθετα στην περίπτωση της υδρογόνωσης με χρήση καταλυτικών συστημάτων απαιτούνται μικρές ποσότητες καταλύτη που υπό κατάλληλες συνθήκες δεν αντιδρούν με το υπόστρωμα, και μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα από το προϊόν αντίδρασης.

## Βιβλιογραφία

1. Cohen R. E.; Ramos A. R. *Macromolecules* **1979**, 12, 131.
2. Cohen R. E.; Wilfong D. E. *Macromolecules* **1982**, 15, 370.
3. Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1992**, 25, 4649.
4. Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1993**, 26, 5812.
5. Milner S.T., *Macromolecules* **1994**, 27, 2333.
6. Neumann C., Abetz V., Stadler R., *Colloid Polym Sci* **1998**, 276, 19.
7. Avgeropoulos A., Paraskeva S., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *Macromolecules* **2002**, 35, 4030
8. Δούναβη Ροζάννα, 'Πρότυπα Μικτόκλωνα Αστεροειδή Τριπολυμερή PS, PB-1,4 και PI-3,4 Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Μορφολογία', Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδικευσης, Επιστήμη Υλικών και Εφαρμογές της, Αθήνα 2003.
9. Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., Thomas E. L., υπό προετοιμασία.
10. Gemma T., Hatano A., Dotera T., *Macromolecules* **2002**, 35, 3225.
11. He X., Huang L., Liang H., Caiyuan Pan *J. of Chem. Phys.* **2003**, 21, 118.
12. Ράγγου Σοφία, "Σύνθεση και Μοριακός Χαρακτηρισμός Δενδριτικών Ομο- και Συμπολυμερών Πολυ(βουταδιενίου) και Πολυισοπρενίου με Υψηλή Μικροδομή 3,4", Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδικευσης, Χημεία και Τεχνολογία Υλικών, Ιωάννινα 2006.
13. Avgeropoulos A., Rangou S., Krikorian V., Thomas E.L, *Macromol. Symp.* **2008**, 267, 16.
14. Hutchings L.R., *Soft Matter*, **2008**, 4, 2150.
15. Zhu Y. Q., Burgaz E., Gido S. P., Staudinger U., Weidisch R., Uhrig D., Mays J. W., *Macromolecules*, **2006**, 39, 4428.
16. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pispas S., Pitsikalis M. *J. Pol. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211
17. Hsieh H.L., Glaze W.H., *Rubber Chem. Tech.* **1970**, 43, 22
18. Szwarc M., *Nature* **1956**, 178, 1168.
19. Ziegler K., Jacov L., Wollthan H., Wenz A., *Ann Chem* **1934**, 511, 64
20. Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Pispas S., Iatrou H., *Chem Reviews* **2001**, 101, 3747.
21. Morton M., Helminiac L. J., Gadkary S.D., Bueche F., *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 471.
22. Pennisi R. W., Fetters L. J., *Macromolecules* **1988**, 21, 1094.
23. Mays J. W., *Polym Bull* **1990**, 23, 247
24. Iatrou H., Siakali-Koulafa E., Hadjichristidis N., Roovers J., Mays J. W., *J Polym Sci Polym Phys Ed* **1995**, 33, 1925
25. Tselikas Y., Hadjichristidis N., Iatrou H., Liang K. S., Lohse D. J., *J Chem Phys* **1996**, 105, 2456
26. Velis G., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1999**, 32, 534
27. Wang F., Roovers J., Toporowski P. M, *Macromol. Symp.* **1995**, 95, 205.
28. Wang F., J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromol. Rep.* **1995**, A32 (Suppls 5&6), 951
29. Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1993**, 26, 2479
30. Wright S. J., Young, R. N., Croucher T. G., *Polym. Int.* **1994**, 33, 123
31. Allgaier J., Young R.N., Efstratiadis V., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1996**, 29, 1794
32. Avgeropoulos A., Poulos Y., Hadjichristidis N., Roovers J., *Macromolecules* **1996**, 26, 6076
33. Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1997**, 35, 813.
34. Tsiang R. C. C., *Macromolecules* **1994**, 27, 4399
35. Gido S.P., Lee C., Pochan D.J., Pispas, S., Mays J.W., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1996**, 29, 7022
36. Iatrou H., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1992**, 25, 4649
37. Mavroudis A., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **2006**, 39, 535-540.
38. Velis G., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, 38, 1136.
39. Se K., Yamazaki H., Shibamoto T., Takano A., Fujimoto T., *Macromolecules* **1997**, 30, 1570.
40. Se K., Miyawaki K., Hirahara K., Takano A., Fujimoto T., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 3021

41. Iatrou H., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **1994**, 27, 6232
42. Roovers J., Toporowski P., *Macromolecules* **1983**, 16, 843.
43. Roovers J., Toporowski P., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1988**, 26, 1251.
44. Yin R., Hogen-Esch T. E., *Macromolecules* **1993**, 26, 6952.
45. Yin R., Amis E., Hogen-Esch T. E., *Macromol. Symp.* **1994**, 85, 217
46. Hirao A., Higashihara T., Inoue K., *Macromolecules* **2008**, 41, 3579
47. Malmstrom E., Hult A., *Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1997**, 37, 555.
48. Zilliox J. G., Rempp P., Parrod, J., *J. Polym. Sci. C* 1968, 22, 145
49. Dendrimers and Other Dendritic Polymers. - Frechet J.M.J., Tomalia D.A. (eds) (Wiley **2001**)
50. Roovers J., *Advances in Polymer Science*, Vol.142, (Springer-Verlag Berlin-Heidelberg **1999**).
51. Tomalia D. A., *Materials Today* **Mar. 2005**, 34
52. Tomalia D. A., Frechet, J. M. J., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, 40, 2719
53. Buhleier E., Wehner W., Vögtle F., *Synthesis* **1978**, 155
54. Matthews O. A., Shipway A. N., Stoddart J. F., *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1-56
55. Tomalia D. A., Dewald J. R., Hall M. R., Martin S. J., Smith P. B., *Preprints of the 1<sup>st</sup> SPSJ International Polymer Conference*, Society of Polymer Science Japan, Kyoto, **1984**, 65.
56. Tomalia D. A., Baker H., Dewald J., Hall M., Kallos G., Martin S., Roeck J., Ryder J., Smith P., *Polym. J.* **1985**, 17, 117.
57. Michael A. J., *Prakt. Chem.* **1887**, 35, 379.
58. Bergmann E. D., Gingberg D., Pappo R., *Org. React.* **1959**, 10, 179
59. Frechet J.M.J., Jiang Y., Hawker C. J., Philippides A. E., *Proceedings of IUPAC International Symposium*, Macromolecules, Seoul, Korea **1989**, p 19
60. Hawker C. J., Frechet J.M.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1010.
61. Hawker C. J., Frechet J.M.J., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7638.
62. Jang WD., Selim K., Lee CH., Kang IK., *Prog. Pol. Sci.* (**2009**), 34, 1.
63. Six J. L., Gnanou Y., *Macromol. Symp.* **1995**, 95, 137
64. Angot S., Taton D., Gnanou Y., *Macromolecules* **2000**, 33, 5418
65. Trollsas M., Hedrick J.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4644.
66. Trollsas M., Claesson H., Atthoff B., Hedrick J.L., *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 3132.
67. Trollsas M., Kelly M. A., Claesson H., Siemens R., Hedrick J. L., *Macromolecules* **1999**, 32, 4917.
68. Hedrick J. L., Trollsas M., Hawker C. J., Atthoff, B., Claesson H., Heise, A., Miller, R. D., Mecerreyes D., Jerome, R., Dubois Ph., *Macromolecules* **1998**, 31, 8691.
69. Knauss D. M., Huang T., *Macromolecules* **2003**, 36, 6036.
70. Al-Muallem, H. A., Knauss, D. M., *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* **2001**, 39, 3547.
71. Knauss, D. M., Al-Muallem, H. A., *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* **2000**, 38, 4289.
72. Al-Muallem H. A., Knauss, D. M., *J Polym Sci Part A: Polym Chem.* **2001**, 39, 152.
73. Chalari I., Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, 40, 1519.
74. Matsuo A., Watanabe T., Hirao A., *Macromolecules* **2004**, 37, 6283.
75. Hirao A., Matsuo A., Watanabe T., *Macromolecules* **2005**, 38, 8701.
76. Yoo HS, Watanabe T., Hirao A., *Macromolecules* **2009**, 42, 682
77. Orfanou K., Iatrou H., Lohse D.J., Hadjichristidis N., *Macromolecules* **2006**, 36, 4361.
78. Bates F.S., *Science* **1991**, 251, 898
79. Meier D.J., *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **1974**, 15, 171.
80. Α. Αυγερόπουλος, σημειώσεις του μαθήματος, *Πολυμερικά Υλικά*, 2002, Ιωάννινα
81. Helfand E., Wasserman Z. R., *Macromolecules*, **1976**, 9, 879
82. Bates F.S., Frederickson G.H., *Physics Today*, **1999**, Feb, 32.
83. Lieber L., *Macromolecules*, **1980**, 13, 1602.
84. Sioula S., Tselikas Y., Hadjichristidis N., *Macromolecules*, **1997**, 30, 1518.
85. Huckstadt H., Gopfert A., Abetz V., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 296.
86. Masuda J., Takano A., Nagata Y., Noro A., Matsushita Y., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, 97, 098301.
87. Gemma T., Hatano A., Dotera T., *Macromolecules*, **2002**, 35, 3225.

88. Dotera T., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 105.
89. Ueda K., Dotera T., Gemma T., *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 195122.
90. He X., Huang L., Liang H. J., Pan C. Y., *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 9861.
91. Sioula S., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *Macromolecules* **1998**, 31, 5272.
92. Sioula S., Hadjichristidis N., Thomas E. L., *Macromolecules* **1998**, 31, 8429.
93. Okamoto S., Hasegawa H., Hashimoto T., Fujimoto T., Zhang H., Kazama T., Takano A., *Polymer* **1997**, 38, 5275
94. Huckstadt H., Goldacker T., Gopfert A., Abetz V., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3757.
95. Gido SP., Schwark DW., Thomas EL., Goncalves M., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2636.
96. Huckstadt H., Goldacker T., Gopfert A., Abetz V., *Polymer*, **2000**, 41, 9089.
97. Goldacker T., *Doctoral Thesis, Bayreuth*, **1999**.
98. Abetz V., Block Copolymers – Ternary Triblocks, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol 1, **2003**, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons.
99. Zioga A, Sioula S, Hadjichristidis N., *Macromol. Symp.*, **2000**, 157, 239.
100. Takano A., Wada S., Sato S., Araki T., Hirahara K., Kazama T., Kawahara S., Isono Y., Ohno A., Tanaka N., Matsushita Y., *Macromolecules*, **2004**, 37, 9941.
101. Takano A., Kawashima W., Noro A., Isono Y., Tanaka N., Dotera T., Matsushita Y., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 2427.
102. Hayashida K., Takano A., Arai S., Shinohara Y., Amemiya Y., Matsushita Y., *Macromolecules* **2006**, 39, 9402.
103. Hayashida K., Dotera T., Takano A., Matsushita Y., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 98, 195502.
104. Matsushita, Y., *Polymer Journal*, **2008**, 40, 177.
105. Matsushita Y., Takano A., Hayashida K., Asari T., Noro A., *Polymer*, **2009**, 50, 2191
106. Hayashida K., Takano A., Dotera T., Matsushita Y., *Macromolecules*, **2008**, 41, 6269.
107. Παναγιώτου Κ., «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών» Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη, **2000**.
108. Hunt B.J., James M.J., *Polymer Characterisation*, Blackie Academic & Professional **1993**.
109. <http://www.viscotek.de/>
110. Cowie J.M.G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional 2<sup>nd</sup> edition 1991.
111. Barth H.G., Mays J.W., *Modern Methods of Polymer Characterization*, J. Willey & Sons ed., **1991**, ch. 11, pp.408.
112. Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Son ed., **1980**.
113. Brandolini AJ., Hills DD., *NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives* **2000**, Marcel Dekker Inc.
114. Skoog D.A., Leary J.J., *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. **1992**, ch. 14
115. Hatakeyama T., Quinn FX. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*, , **1999**, John Wiley & Sons Ltd.
116. Sperling L.H., *Introduction to Physical Science*, ed. 4th, **2006**, John Wiley & Sons Ltd.
117. Reid N., Beesley JE., *Practical Methods in Electron Microscopy*, vol 13, **1991**, Elsevier.
118. Linda C. Sawyer and David T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2<sup>nd</sup> ed, **1996**, Chapman & Hall.
119. Smith R. W., Andries J. C., *Rubber Chem. Technol.* **1974**, 47, 64
120. Uhrig D., Mays J.W., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 6179
121. Asami, R., Takaki, M., Hanahata, H., *Macromolecules*, **1983**, 16, 628.
122. Ma, J.J., Bronn, W.R., Silver, S.F., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, **1994**, 35, 572.
123. Rangou S., Avgeropoulos A., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 1567.
124. Hadjichristidis N., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 857.
125. Frauenrath H., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 325.
126. Rangou S., Theodorakis P. E., Gergidis L. N., Avgeropoulos A., Efthymiopoulos P., Smyrniaios D., Kosmas M., Vlahos C., *Polymer*, **2007**, 48, 652.

127. Vazaios, A.; Hadjichristidis, N. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **2005**, 43, 1038.
128. Worsfold D.J., Bywater S., *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, 42, 2884.
129. Hsiue G.H., Yang C.H., *Journal of Applied Polymer Science*, **1980**, 25, 1715.
130. Mark JE, *Physical Properties of polymers Handbook*, part III, chapter 16, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer 2007.
131. Brandrup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> Edition, **1989**, Wiley-Interscience
132. Janowska, G., Ślusarski, L., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2001** 65 205.
133. Tianbai H., Bincai L. Shoujing R., *Journal of Applied Polymer Science*, **1986**, 31, 873.
134. Sasaki T., Sungao H., Hoshikawa T., *Pol. Eng. and Sci.*, **2003**, 43, No. 3
135. Shaoru Ni, Fusheng Yu, Lianfang Shen, Baogong Qian, *Journal of Applied Polymer Science*, **1990**, 41, 13.
136. Gehlsen M.D., Bates F.S., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3611.
137. Almdal K., Hillmyer M.A., Bates, F.S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7685.
138. Cochran E.W., Bates F.S., *Macromolecules*, **2002**, 35, 7368.
139. Van Krevelen D.W., *Properties of Polymers, Elsevier, Third Edition*, **1990**, p. 200.
140. Huang Y., Han X., Xiao X., Zhou Y., Liu H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8434.
141. Birshtein T.M., Polotsky A.A., Abetz V. *Macromol. Theory Simul.*, **2004**, 13, 512.
142. Mai SM, Fairclough JPA, Terrill NJ, *Macromolecules* **1998**, 31, 8110.
143. Hamley I.W., V. Castelletto V., *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29 909.
144. Hamley I.W, *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, **2004**, John Wiley & Sons Ltd.
145. Funaki Y, Kumano K, Nakao T, Jinnai H, Yoshida H, Kimishima K, Tsutsumi K, Hirokawa Y, Hashimoto T *Polymer*, 1999, 40, 7147.
146. Matsen MW, Gardiner JM., *J Chem Phys.*, **2000**, 113, 1673.
147. Cohen R.E., Wilfong D. E., *Macromolecules*, **1982**, 15, 370.
148. Tselikas Y, Hadjichristidis N, Lescanec RL, Honeker CC, Wohlgemuth M, Thomas EL. *Macromolecules*, **1996**, 29, 3390.
149. Matsen M. W., Schick M., *Macromolecules* **1994**, 27, 187.
150. Takano A, Kawashima W, Wada S, Hayashida K, Sato S, Kawahara S, Isono Y, Makihara M, Tanaka N, Kawaguchi D, Matsushita Y, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2007**, 45, 2277.
151. Huang C.I., Fang H.K., Lin C.H., *Phys. Rev. E.*, **2008**, 77, 031804.
152. Bockstaller M. R., Lapetnikov Y., Margel S., Thomas E.L., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5276.
153. Listak J., Hakem I.F., Ryu H.J., Rangou S., Politakos N., Misichronis K., Avgeropoulos A., Bockstaller M.R., *Macromolecules*, **2009**, 42, 5766.
154. Hadjichristidis N., Iatrou H, Pitsikalis M., Pispas S., Avgeropoulos A., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 725.
155. Αυγερόπουλος Α., Σημειώσεις του Μαθήματος, *Συνθετική Χημεία και Μέθοδοι Τροποποίησης Πολυμερών*, 2003, Ιωάννινα.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η σύνθεση δενδριτικών τριπολυμερών αποτελούμενα από πολυ(βουταδιένιο) (PB) μικροδομής -1,4, πολυ(ισοπρένιο) υψηλής περιεκτικότητας σε μικροδομή -3,4 (τουλάχιστον 55%, PI<sub>3,4</sub>) και πολυστυρένιο (PS) από όμοια ή διαφορετικά ενεργούς δενδρόνες του τύπου ABC (μικτόκλιωνα αστεροειδή τριπολυμερή).

Ο κύριος σκοπός ήταν η σύνθεση πολυμερών, τα οποία θα παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς την σύσταση τους και το μοριακό βάρος. Η σύνθεση ολοκληρώθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική του ανιοντικού πολυμερισμού υπό συνθήκες υψηλού κενού σε συνδυασμό με την χημεία χλωροσιλανίων. Με την τεχνική αυτή παρατηρείται απόλυτος έλεγχος των ενδιάμεσων αντιδράσεων λόγω της απουσίας του σταδίου τερματισμού. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε για την επίτευξη της δενδριτικής δομής είναι η συγκλίνουσα, δηλαδή προηγήθηκε η δημιουργία των κλάδων και ακολούθησε η σύζευξή τους.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των τελικών δενδριτικών πολυμερών έγινε με τις τεχνικές της Χρωματογραφίας Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), της Ιξωδομετρίας (V) και της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (<sup>1</sup>H-NMR) και οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χαρακτηριστούν ως πρότυπα πολυμερή, αφού εμφάνισαν ομοιογένεια ως προς την σύσταση και το μοριακό βάρος τόσο οι δενδρόνες όσο και τα τελικά δενδριτικά τριπολυμερή <sup>2</sup>NC γενεάς.

Έλαβε χώρα η θερμική τους μελέτη με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και Θερμοβαρτομετρική Ανάλυση (TGA) ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά τους κατά την θέρμανση/ψύξη και να προσδιοριστούν χαρακτηριστικές μεταπτώσεις (υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης και τήξης και για τις τρεις διαφορετικής χημικής σύστασης συστάδες). Τα αποτελέσματα όσον αφορά στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης ήταν ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αφού προέκυψαν στις περισσότερες περιπτώσεις τρία T<sub>g</sub> με τιμές πολύ κοντά στις αναμενόμενες για τα αντίστοιχα ομοπολυμερή, υποδηλώνοντας ένα σύστημα τριών διαφορετικών φάσεων εξαιτίας της ασυμβατότητας των κλάδων.

Μορφολογικές μελέτες μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) και με χρήση Σκέδασης Ακτίνων Χ υπό Μικρές Γωνίες (SAXS) πραγματοποιήθηκαν τόσο για τους δενδρόνες όσο και για τα τελικά δενδριτικά τριπολυμερή.

Ο μοριακός χαρακτηρισμός των δενδριτικών τριπολυμερών και των αντίστοιχων δενδρόνων έδειξε ότι και τα δύο διαφορετικής αρχιτεκτονικής τριπολυμερή παρουσιάζουν ομοιογένεια τόσο ως προς τη σύσταση όσο και το μοριακό βάρος οπότε θεωρούνται πρότυπα πολυμερή.

Μορφολογικές μελέτες των δενδρόνων όσο και των δενδριτικών τριπολυμερών απέδειξαν τον μικροφασικό διαχωρισμό των συστάδων των διενίων, καθώς και την εμφάνιση

τριφασικού συστήματος στις περισσότερες περιπτώσεις. Όταν η μικροδομή του PB αυξανόταν σε ποσοστό -1,2 παρατηρήθηκε ανάμειξη των πολυδιενίων και η εμφάνιση συστήματος με δύο φάσεις έναντι των τριών που παρατηρούνται αρχικά.

Για όλα τα αποτελέσματα γίνεται αντιστοίχιση με βάση την βιβλιογραφία και θεωρητικές μελέτες που έχουν αναφερθεί για τριφασικά συστήματα πολυμερών με κύριο σκοπό την ερμηνεία των αποτελεσμάτων, ενώ συγκρίνονται παράλληλα τα αποτελέσματα για τα δύο διαφορετικού τύπου αρχιτεκτονικής πολύπλοκα μακρομόρια.

## ABSTRACT

The main purpose of this work was the synthesis of dendritic terpolymers consisting of poly(butadiene) with high 1,4 microstructure, poly(isoprene) enriched in 3,4 microstructure and polystyrene (PS) derived from the linking of identical or different molecular weight dendrons of the ABC type (miktoarm star terpolymers).

The main aspect was the synthesis of polymers exhibiting high molecular and compositional homogeneity. The preparation of these materials was achieved via anionic polymerization techniques in combination with chlorosilane chemistry under high vacuum conditions. By adopting this approach unique control of all the reactions is handled due to lack of termination reactions. The method used for synthesizing the final 2<sup>nd</sup> generation dendritic terpolymers was convergent, meaning that the dendrons were prepared initially followed by their linking with specific linking agents.

The molecular characterization of the final dendritic materials was achieved via Size Exclusion Chromatography (SEC), Dilute Solution Viscometry (V), and <sup>1</sup>H-Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy, leading to the conclusion that they can be considered model polymers since both the dendrons and the final dendritic terpolymers exhibited high molecular and compositional homogeneity.

Additionally, thermal analysis with Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) was also accomplished in order to study the behaviour during heating/cooling and to determine specific transitions (glass transition, crystallization and melting point) for the three chemically different blocks. The results were very encouraging since in most case three glass transition temperatures were observed, very close to those of the corresponding homopolymers, leading to a 3-phase separated system due to immiscibility between the blocks.

The morphological characterization was conducted via Transmission Electron Microscopy (TEM) and Small Angle X-Ray Scattering for both the dendrons and the final 2<sup>nd</sup> generation dendritic terpolymers.

The molecular characterization of the dendrons and the final dendritic materials concluded to the fact that both complex architecture materials exhibited high molecular and compositional homogeneity.

The morphological results indicated that despite the complexity of the system in most cases microphase separation of the polydienes occurred leading to 3-phase systems. When the microstructure or geometric isomerism of the PB segments was increased in 1,2- percentage compared to 1,4- mixing of the polydienes occurred and 2-phase systems were observed.

For all the results a comparison with other systems reported in the literature or with theoretical studies concerning such complex materials is included leading to interpretation of



the results, conclusions and assumptions while there is, in all cases, a comparison study between the dendrons and the corresponding 2<sup>nd</sup> generation dendritic terpolymers.